



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 25 380 T2** 2004.08.26

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 807 853 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 25 380.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 107 779.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **13.05.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.11.1997**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **08.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.08.2004**

(51) Int Cl.7: **G03F 7/027**

B29C 33/40, C07C 271/26, C08F 222/10

(30) Unionspriorität:

14679096 **16.05.1996** **JP**

15165396 **23.05.1996** **JP**

5554297 **24.02.1997** **JP**

(73) Patentinhaber:

Teijin Seiki Co. Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,
80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

Tamura, Yorikazu, Takatsu-ku, Kanagawa-ken, JP;

Hagiwara, Tsuneo, Takatsu-ku, Kanagawa-ken, JP;

Ueno, Takakuni, Takatsu-ku, Kanagawa-ken, JP;

Ishihama, Yasushi, Wakayama-shi,

Wakayama-ken, JP; Kayanoki, Minoru,

Wakayama-shi, Wakayama-ken, JP

(54) Bezeichnung: **Lichthärtbare Zusammensetzung, Verfahren zur Herstellung eines lichtgehärteten geformten Gegenstands, Form und Verfahren zum Vakuumdruckgießen und Urethanacrylat**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft eine photohärtbare Harzmasse, ein Verfahren zur Herstellung eines geformten Gegenstands durch Photohärtung der Masse, eine Vakuumgießform als geformten Gegenstand, ein Vakuumgießverfahren unter Verwendung der oben genannten Form und ein neues Urethanacrylat, das als photohärtbare Komponente der Masse geeignet ist. Genauer gesagt, betrifft sie eine photohärtbare Harzmasse mit ausgezeichneter Dimensionsgenauigkeit und mit einem kleinen Faktor der Volumenschrumpfung beim Photohärten. Sie kann Formkörper und stereolithografierte Gegenstände wie eine Vakuumgießform mit ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich der Biegsamkeit, der elastischen Erholung und der mechanischen Eigenschaften liefern. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines geformten Gegenstands durch Photohärtung der Masse, eine Vakuumgießform mit ausgezeichneten Formtrenneigenschaften, die dazu imstande ist, Formkörper mit ausgezeichneter Dimensionsgenauigkeit und mit hoher Produktivität zu liefern. Die Erfindung betrifft schließlich ein Vakuumgießverfahren unter Verwendung der oben genannten Form sowie ein neues Urethanacrylat.

[0002] Im Allgemeinen werden flüssige photohärtbare Harzmassen im weiten Umfang als Beschichtungsmaterialien, als Photoresist, als dentale Materialien oder dergleichen eingesetzt. In den letzten Jahren hat ein Verfahren zur optischen Verformung einer photohärtbaren Harzmasse auf dreidimensionale Weise auf der Basis eines Dateninputs in ein dreidimensionales CAD-System besondere Aufmerksamkeit gefunden.

[0003] Was die optische stereolithographische Technologie betrifft, so beschreibt die JP-A-56-144478 (die Bezeichnung "JP-A", wie hierin verwendet, bedeutet eine "nichtgeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung") eine optische Stereolithographie zur Erzeugung eines stereolithographierten Gegenstands, umfassend die Stufen der Zuführung einer erforderlichen Menge von kontrollierter optischer Energie zu einem flüssigen photohärtbaren Harz, um dieses zu einer dünnen Schicht zu härten, die weitere Zuführung eines flüssigen photohärtbaren Harzes auf die Schicht, die Bestrahlung des Harzes mit Licht unter Kontrolle, um dieses zu einer dünnen Schicht zu härten, die auf die oben genannte dünne Schicht auflaminiert ist. Diese Verfahrensweise wird wiederholt, um einen stereolithographierten Gegenstand herzustellen. Ein grundlegendes, für die Praxis geeignetes Verfahren hierfür wird weiterhin in der JP-A-60-247515 vorgeschlagen. Danach sind verschiedene optische stereolithographische Technologien in JP-A-62-35966, JP-A 1-204915, JP-A 2-113925, JP-A 2-145616, JP-A 2-153722, JP-A 3-15520, JP-A 3-21432 und JP-A 3-41126 beschrieben worden.

[0004] Ein typisches Verfahren zur optischen Herstellung eines stereolithographierten Gegenstands umfasst die Stufen der selektiven Bestrahlung einer Oberfläche einer flüssigen photohärtbaren Harzmasse in einem Behälter mit Licht eines Ultraviolett lasers, kontrolliert von einem Computer, um diese zu einer vorbestimmten Dicke zu härten, so dass ein gewünschtes Muster bzw. eine gewünschte Schablone erhalten wird, der Zuführung einer Schicht der flüssigen photohärtbaren Harzmasse auf die gehärtete Schicht, ihre Bestrahlung mit Licht eines Ultraviolett lasers in ähnlicher Weise, um sie zu härten und eine kontinuierliche integrale gehärtete Schicht zu bilden, und der Wiederholung dieser Laminierungsverfahrensweise, bis ein stereolithographierter Gegenstand mit der gewünschten Endgestalt erhalten worden ist. Dieses typische Verfahren wird üblicherweise und im weiten Umfang angewendet. Da es dieses Verfahren möglich macht, den angestrebten stereolithographischen Gegenstand mit sehr komplexer Gestalt leicht und innerhalb einer relativ kurzen Zeitspanne herzustellen, hat dieses Verfahren in den letzten Verfahren viel Aufmerksamkeit gefunden.

[0005] Als photohärtbare Harzmassen, die als Beschichtungsmaterialien, als Photoresist, als Materialien für dentale Zwecke oder dergleichen verwendet werden, werden im weiten Umfang härtbare Harze wie ungesättigte Polyester, Epoxy(meth)acrylate, Urethan(meth)acrylate oder (Meth)acrylsäureestermonomere verwendet, zu denen ein Photopolymerisationsinitiator zugegeben wird.

[0006] Die bei der optischen Stereolithographie verwendeten photohärtbaren Harzmassen schließen solche ein, die mindestens eine photopolymerisierbare Verbindung wie ein photopolymerisierbares, modifiziertes Urethan, eine Verbindung auf der Basis von (Meth)acrylat, eine Verbindung auf der Basis eines Oligoesteracrylats, eine Verbindung auf der Basis eines Epoxyacrylats, eine Verbindung auf Epoxybasis, eine Verbindung auf Polyimidbasis, eine Verbindung auf Aminoalkydbasis, Verbindungen auf Vinyletherbasis und dergleichen als Hauptkomponente(n) sowie ein Photopolymerisationsinitiator umfassen. In den letzten Jahren sind in den JP-A 1-204915, JP-A 1-213304, JP-A 2-28261, JP-A 2-75617, JP-A 2-145616, JP-A 3-104626, JP-A 3-114732 und JP-A 3-1147324 verschiedene Techniken für die Verbesserung dieser Substanzen beschrieben worden.

[0007] Vom Standpunkt der Handhabungseigenschaften, der Verformungsgeschwindigkeit, der Formgenauigkeit und dergleichen ist es erforderlich, dass die bei der optischen Stereolithographie verwendeten photohärtbaren Harzmassen Flüssigkeiten sind, die eine niedrige Viskosität haben, die eine kleine Volumenschrumpfung haben, wenn sie gehärtet werden, und die einen stereolithographierten Gegenstand liefern können, der ausgezeichnete mechanische Eigenschaften bei der Photohärtung hat. In den letzten Jahren werden wegen des steigenden Bedarfs und der zunehmenden Anwendungsmöglichkeiten von optischen stereolithographier-

ten Gegenständen bei bestimmten Anwendungszwecken stereolithographierte Gegenstände gewünscht, die hohe Dehnungs-, Biegsamkeits- und elastische Erholungseigenschaften zusätzlich zu den oben genannten Eigenschaften haben. So ist es beispielsweise erforderlich, dass stereolithographierte Gegenstände, die für solche Anwendungszwecke wie Dämpfungsmaterialien, Vakuumformen und dergleichen verwendet werden, eine hohe Biegsamkeit, eine hohe Dehnung und hohe elastische Erholungseigenschaften haben.

[0008] Als Verfahren zur Herstellung eines optischen stereolithographierten Gegenstands, der Biegsamkeit hat, ist schon ein Verfahren bekannt, das die Stufen der Einarbeitung eines thermisch kohärenten polymeren Materials, umfassend pulverförmiges Vinylchloridharz, und eines Weichmachers in ein photohärtbares Harz, die Härtung des photohärtbaren Harzes zum Erhalten eines optischen stereolithographierten Gegenstands und die thermische Verklebung des so erhaltenen stereolithographierten Gegenstands umfasst (vergleiche die oben genannten JP-A 3-104626). Dieses Verfahren ist jedoch dahingehend mit Nachteilen behaftet, dass, weil ein thermisch kohärentes Polymeres in dem photohärtbaren Harz enthalten ist, die Viskosität der Harzmasse hoch wird, so dass die Handhabungseigenschaften und die Genauigkeit der Verformung verschlechtert werden. Dazu kommt noch, dass, weil ein Weichmacher verwendet wird, die Harzmasse schlechtere mechanische Eigenschaften, wie beispielsweise hinsichtlich der Reißfestigkeit, hat und dass sie mit solchen Problemen wie der Wanderung oder dem Aussickern des Weichmachers zu der bzw. auf die Oberfläche des resultierenden stereolithographierten Gegenstands behaftet ist. Daher werden durch dieses Verfahren keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten.

[0009] Zwischenzeitlich ist eine Harzmasse auf Urethanacrylatbasis, in der Caprolactoneinheiten zwischen Urethangruppen gebunden sind, bekannt geworden, bei der die Zugdehnung verbessert worden ist (vergleiche JP-A 61-185522). Ein daraus hergestelltes gehärtetes Produkt hat zwar eine etwas verbesserte Zugdehnung, ist jedoch hinsichtlich der Biegsamkeit noch immer nicht zufriedenstellend.

[0010] Ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers durch Einbringen einer Form in eine Vakuumatmosphäre (Atmosphäre eines verminderten Drucks), Einspritzen eines härtbaren Harzes, wie eines Polyurethans, in die Form und Härtung des Harzes ist als Vakuumgießverfahren vor der Einreichung der vorliegenden Anmeldung bekannt geworden. Im Falle des Vakuumgießverfahrens kann ein Formkörper mit hoher Dimensionsgenauigkeit und ohne Luftbläschen leicht erhalten werden, weil die Harzkomponente in jede Ecke der Form schnell eingespritzt wird und das Harz keine Luftbläschen enthält, wenn die Harzkomponente in die Form unter Vakuum eingespritzt wird.

[0011] Weiterhin ist, weil das Vakuumgießverfahren im Gegensatz zu dem Spritzgussverfahren keine hohen Klemmkraften erfordert, es nicht erforderlich, dass die Festigkeit der Form so hoch ist.

[0012] Daher ist eine Vakuumgießform, hergestellt aus einem Silikonkautschuk, mit ausgezeichneten Eigenschaften, wie beispielsweise hinsichtlich der Biegsamkeit, der Elastizität und der Formtrenneigenschaften, die es weiterhin gestattet, den Formkörper daraus leicht zu entfernen, im weiten Umfang als Vakuumgießverfahren angewendet worden.

[0013] In diesem Falle erfolgt die Herstellung der Vakuumgießform, hergestellt aus Silikonkautschuk, nach den folgenden Stufen und auch das Vakuumgießverfahren unter Verwendung dieser Form wird durch die folgenden Stufen durchgeführt.

- (1) Ein Mastermodell wird mechanisch und manuell unter Verwendung eines Harzes oder dergleichen hergestellt.
- (2) Das in der obigen Stufe hergestellte Mastermodell wird von einer Umhüllungsplatte, hergestellt aus einem Acrylharz oder dergleichen, umrundet und ein Trennmittel wird auf die Mastermodells und die innere Oberfläche der Umhüllungsplatte aufgebracht.
- (3) Ein härtbarer Silikonkautschuk, der, wenn erforderlich, im Voraus im Vakuum entschäumt worden ist, wird in den Raum eingespritzt, der von dem Mastermodell und der Umhüllungsplatte gebildet wird, und durch Stehenlassen, zum Beispiel bei 50°C 13 Stunden lang, gehärtet.
- (4) Der gehärtete Silikonkautschuk wird durch Schneiden mit einem Operationsmesser, wenn erforderlich, geöffnet, und von dem Mastermodell abgetrennt, um eine aus Silikonkautschuk hergestellte Vakuumgießform zu erhalten.
- (5) Die in der obigen Stufe (4) erhaltene, aus Silikonkautschuk hergestellte Vakuumgießform wird in ein Vakuumgefäß eingesetzt und ein flüssiges polymeres Material wie ein Polyurethan, das im Voraus im Vakuum entschäumt worden ist, wird, wie erforderlich, in die Form eingespritzt und gehärtet oder verfestigt.
- (6) Der Vakuumgießvorgang der obigen Stufe (5) wird, wie erforderlich, wiederholt, um eine Vielzahl von Vakuumgussformkörpern herzustellen.

[0014] Aus der obigen Beschreibung wird ersichtlich, dass im Fall des obigen Verfahrens nach dem Stand der Technik, bei dem eine aus einem Silikonkautschuk hergestellte Vakuumgießform verwendet wird, eine Reihe von komplizierten Herstellungsstufen erforderlich ist, die erhebliche Zeit und Arbeit erfordern, wie die oben genannten Stufen (1) bis (4) zur Herstellung eines Mastermodells und zur Herstellung einer aus einem Silikonkautschuk hergestellten Vakuumgießform unter Verwendung des Mastermodells, um eine Vakuumgießform

herzustellen, die aus einem Silikonkautschuk gebildet worden ist. Dazu kommt noch, dass aufgrund der Verwendung eines Mastermodells die Neigung besteht, dass Dimensionsverzerrungen während der Herstellung des Mastermodells und während der Produktion (Übertragung) der Silikonkautschukform von dem Mastermodell auftreten und dass es schwierig ist, eine aus Silikonkautschuk hergestellte Vakuumgießform mit ausgezeichneter Dimensionsgenauigkeit zu erhalten.

[0015] Es ist auch schon ein Verfahren vorgeschlagen worden, bei dem ein durch Ultraviolettlicht härtpbares Harz in eine transparente Silikonkautschukform, gebildet aus einem optisch durchlässigen Silikonkautschuk, eingespritzt wird, das bei Raumtemperatur härtpbar ist und unter Bestrahlung mit Ultraviolettlicht gehärtet wird, um einen Formkörper herzustellen (JP-A-3-114711). Dieses Verfahren benötigt jedoch eine Reihe von komplizierten Produktionsstufen, die viel Zeit und einen erheblichen Arbeitsaufwand in ähnlicher Weise wie die oben beschriebenen Stufen (1) bis (4) erfordern, weil die transparente Silikonkautschukform unter Verwendung eines Mastermodells hergestellt werden muss. Dazu kommt noch, dass die Neigung dahingehend besteht, dass eine Dimensionsverwerfung während der Produktion des Mastermodells und während der Produktion (der Übertragung) der transparenten Silikonkautschukform von dem Mastermodell auftritt und dass es schwierig ist, eine transparente Silikonkautschukform zu erhalten, die eine ausgezeichnete Dimensionsgenauigkeit hat.

Zusammenfassung der Erfindung

[0016] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine neue photohärtbare Harzmasse zur Verfügung zu stellen.

[0017] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine photohärtbare Harzmasse zur Verfügung zu stellen, die eine Flüssigkeit mit niedriger Viskosität ist, die ausgezeichnete Handhabungseigenschaften hat, die innerhalb einer kurzen Zeitspanne gehärtet werden kann und die Formkörper, stereolithographierte Gegenstände und andere gehärtete Produkte liefern kann, die eine ausgezeichnete Dimensionsgenauigkeit mit einem kleinen Faktor der Volumenschumpfung haben und die weiterhin ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich der Biegsamkeit der elastischen Erholung und der mechanischen Eigenschaften wie der Zugfestigkeit und der Zugdehnung haben, wenn sie photogehärtet worden sind.

[0018] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines stereolithographierten Gegenstands durch Photohärtung der oben genannten härtpbaren Harzmasse gemäß der vorliegenden Erfindung durch eine optische Stereolithographie zur Verfügung zu stellen.

[0019] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vakuumgießform zur Verfügung zu stellen, die durch einen einfachen Vorgang mit hoher Dimensionsgenauigkeit ohne Verwendung eines Mastermodells hergestellt werden kann.

[0020] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Vakuumgießform zur Verfügung zu stellen, die ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich der Biegsamkeit, der Dehnung und der elastischen Erholungseigenschaften hat und die transparent bzw. durchlässig ist und die den Durchgang von Ultraviolettlicht gestattet, wenn es die Gelegenheit erfordert, und aus der schließlich der Formkörper leicht nach dem Vakuumgießen herausgenommen werden kann.

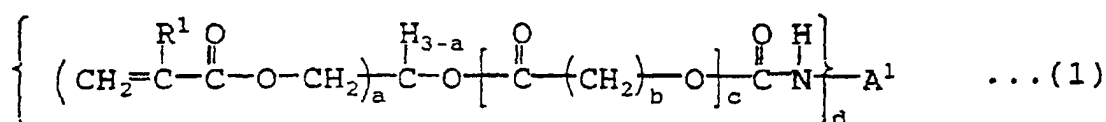
[0021] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Vakuumgießverfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem die oben genannte Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

[0022] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Urethanacrylat zur Verfügung zu stellen, das in der oben genannten photohärtbaren Harzmasse gemäß der vorliegenden Erfindung als photohärtbare Komponente verwendet werden kann.

[0023] Weitere Aufgabe und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung ersichtlich.

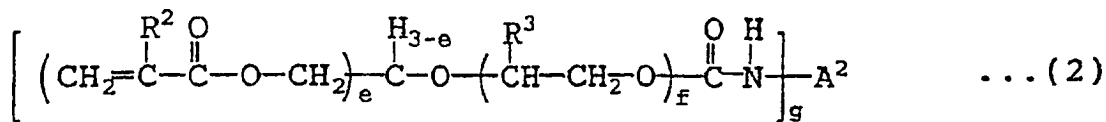
[0024] Gemäß der vorliegenden Erfindung können die obigen Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung zuerst durch eine photohärtbare Harzmasse erzielt werden, die folgendes umfasst:

(A) mindestens ein Urethanacrylat, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (a) einem ersten Urethanacrylat, angegeben durch die Formel (1):

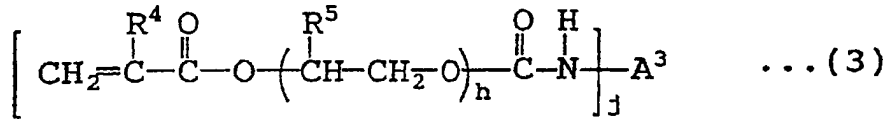


worin R¹ für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht, A¹ für eine zweiwertige oder dreiwertige substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht, a den Wert 1 oder 2 hat, b eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist, c eine ganze Zahl von 3 bis 14 ist und d den Wert 2 oder 3 hat, mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe R¹ eine Methylgruppe ist, wenn a den Wert 2 hat,

(b) einem zweiten Urethanacrylat, angegeben durch die folgende Formel (2):



worin R^2 und R^3 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen, A^2 für eine zweiwertige oder dreiwertige substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht, e den Wert 1 oder 2 hat, f eine ganze Zahl von 4 bis 20 ist und g den Wert 2 oder 3 hat, mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe R^2 eine Methylgruppe ist, wenn e den Wert 2 hat, und (c) einem dritten Urethanacrylat, angegeben durch die folgende Formel (3):



worin R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen, A^3 für eine zweiwertige substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht, h eine ganze Zahl von 4 bis 20 ist und j den Wert 2 hat,

(B) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung, die sich von dem obigen Urethanacrylat (A) unterscheidet, und

(C) einen Photopolymerisationsinitiator, wobei das Gewichtsverhältnis des Urethanacrylats (A) zu der radikalisch polymerisierbaren Verbindung 80/20 bis 10/90 beträgt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0025] Die **Fig. 1** ist eine schematische Querschnittsansicht einer Vakuumgussform, hergestellt durch ein optisches Formverfahren gemäß einem Beispiel der vorliegenden Erfindung;

[0026] die **Fig. 2** ist eine schematische Draufsicht, gesehen von der Oberfläche des Formkörpers einer Kernform der Form von **Fig. 1**; und

[0027] die **Fig. 3** ist eine schematische Draufsicht, gesehen von einer Oberfläche des Formkörpers einer Hohlraumform der Form von **Fig. 1**.

Detaillierte Beschreibung der Ausführungsformen

[0028] Das Urethanacrylat (A), das gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, wird aus einem ersten Urethanacrylat, das durch die obige Formel (1) angegeben wird, einem zweiten Polyurethanacrylat, das durch die Formel (2) angegeben wird, und einem dritten Urethanacrylat, das durch die Formel (3) angegeben wird, ausgewählt.

[0029] In der Formel (1), die das erste Urethanacrylat angibt, steht R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und a hat den Wert 1 oder 2. Wenn a den Wert 2 hat, dann muss mindestens eine der Gruppen R^1 in den zwei Gruppen $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{CH}_2-$ eine Methylgruppe sein. Wenn a den Wert 2 in der Formel (1) hat und wenn beide Gruppen R^1 in den zwei Gruppen $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COO}-\text{CH}_2-$ jeweils ein Wasserstoffatom sind, dann wird ein Glycerindiacyrlat im Verlauf der Synthese gebildet, das extrem toxisch, karzinogen und hautreizend ist. Daher kann eine derartige Verbindung in der Praxis nicht verwendet werden.

[0030] In der Formel (1) bedeutet b eine ganze Zahl von 3 bis 6. Im Hinblick auf die Stabilität und die Leichtigkeit der Herstellung des ersten Urethanacrylats hat b vorzugsweise den Wert 5.

[0031] In der Formel (1) muss c eine ganze Zahl von 3 bis 14, vorzugsweise 3 bis 10, mehr bevorzugt 3 bis 6 sein. Wenn c einen höheren Wert als 15 hat, dann ist der Schmelzpunkt des Urethanacrylats hoch, wodurch es schwierig wird, eine photohärtbare Harzmasse zu erhalten, die eine ausgezeichnete Fließfähigkeit bei Raumtemperatur selbst dann hat, wenn eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht als radikalisch polymerisierbare Verbindung (nachstehend als "radikalisch polymerisierbare Verbindung (B)" bezeichnet) verwendet wird, hat. Weiterhin werden die Zugdehnung und die Biegsamkeit eines gehärteten Produkts, erhalten durch Photohärtung der photohärtbaren Harzmasse, verschlechtert, wodurch der angestrebte stereolithographierte Gegenstand oder Formkörper mit ausgezeichneter Biegsamkeit und ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften nicht erhalten werden kann. Wenn c einen kleineren Wert als 3 hat, dann verschlechtern sich gleichfalls die Zugdehnung und die Biegsamkeit des durch Photohärtung erhaltenen Produkts, so dass ein der angestrebte stereolithographierte Gegenstand oder Formkörper mit ausgezeichneter Biegsamkeit und ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften nicht erhalten werden kann.

[0032] In der Formel (1) muss d den Wert 2 oder 3 haben. Wenn ein erstes Urethanacrylat der Formel (1), bei

dem d den Wert 2 hat, verwendet wird, dann neigen die Biegsamkeit und die Zugdehnung eines photogehärteten Produkts wie eines stereolithographierten Gegenstands oder eines Formkörpers, erhalten aus der photohärtbaren Harzmasse gemäß der vorliegenden Erfindung, dazu, im Vergleich zu der Verwendung eines ersten Urethanacrylats der Formel (1), bei dem d den Wert 3 hat, hoch zu sein. Jedoch kann in jedem Fall ein stereolithographierter Gegenstand oder ein Formkörper mit hoher Zugdehnung und ausgezeichneter Biegsamkeit erhalten werden.

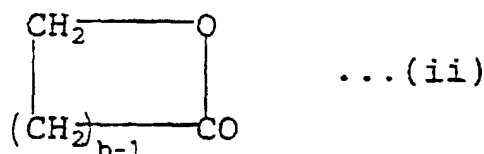
[0033] In der Formel (1) ist die Gruppe A¹ eine zweiwertige oder dreiwertige substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine substituierte oder unsubstituierte aliphatische, aromatische und/oder alicyclische zweiwertige oder dreiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 20 Kohlenwasserstoffatomen. Das erste Urethanacrylat kann vorzugsweise unter Verwendung einer Diisocyanatverbindung oder einer Triisocyanatverbindung, die durch die allgemeine Formel A¹-(NCO)_d angegeben wird (A¹ und d haben die gleichen Definitionen wie oben), hergestellt werden, wie es nachstehend beschrieben werden wird. Im Hinblick darauf ist die Gruppe A¹ vorzugsweise eine zweiwertige oder dreiwertige Restgruppe, die zurückbleibt, nachdem die Isocyanatgruppe von einer Diisocyanatverbindung oder einer Triisocyanatverbindung, die zur Herstellung des ersten Urethanacrylats verwendet worden ist, entfernt ist. Genauer gesagt, schließen bevorzugte Beispiele für die Gruppe A¹ in der Formel (1) Isophoron, Tolylen, 4,4'-Diphenylmethan, Naphthylen, Xylylen, Phenylen, 3,3'-Dichlor-4,4'-phenylmethan, Tolylen, Hexamethylen, 4,4'-Dicyclohexylmethan, hydriertes Xylylen, Triphenylenmethan, Tetramethylxylen und dergleichen ein.

[0034] Das Verfahren zur Herstellung des ersten Urethanacrylats ist auf kein bestimmtes beschränkt. Ungeachtet ihres Herstellungsverfahrens liegen die Verbindung, die durch die obige Formel (1) angegeben wird, und die diese Verbindung enthaltende photohärtbare Harzmasse im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Das erste Urethanacrylat kann vorzugsweise nach dem folgenden Verfahren hergestellt werden.

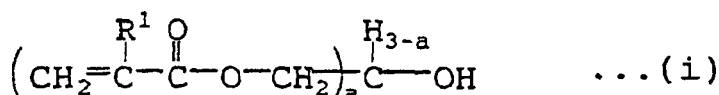
(Typisches Verfahren zur Herstellung des ersten Urethanacrylats)

[0035] Das Verfahren zur Herstellung des ersten Urethanacrylats umfasst folgende Stufen:

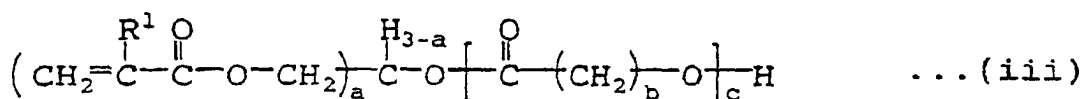
(1) die Umsetzung eines Lactons der folgenden Formel (ii):



wobei b die gleiche Bedeutung wie oben definiert hat, mit einem Mol eines Mono(meth)acrylsäureesters von Ethylenglykol oder eines Di(meth)acrylsäureesters von Glycerin, angegeben durch die folgende Formel (i):



wobei R¹ und a wie oben definiert sind, zur Herstellung einer Additionsverbindung des Lactons, die durch die folgende Formel (iii) angegeben wird:



worin R¹, a, b und c wie oben definiert sind, und dann

(2) die Umsetzung der Additionsverbindung des Lactons, die durch die obige Formel (iii) angegeben wird und die in der obigen Stufe (1) erhalten worden ist, mit einer Diisocyanatverbindung oder einer Triisocyanatverbindung, die durch die obige allgemeine Formel A¹-(NCO)_d angegeben wird, um das erste Urethanacrylat herzustellen.

[0036] Bei der obigen Reaktion (1) wird der Mono(meth)acrylsäureester von Ethylenglykol oder der Di(meth)acrylsäureester von Glycerin vorzugsweise mit dem Lacton im Allgemeinen bei 100 bis 140°C und in Gegenwart eines kationischen Katalysators, eines anionischen Katalysators oder eines organischen Zinnkatalysators (wie Dibutylzinn oder dergleichen) wie erforderlich umgesetzt, wodurch die Lactonadditionsverbindung, die durch die obige Formel (iii) angegeben wird, glatt erhalten werden kann.

[0037] Bei der obigen Reaktion (2) der Umsetzung der Lactonadditionsverbindung der obigen Formel (iii) mit der oben genannten Diisocyanatverbindung oder Triisocyanatverbindung kann, wenn beide Substanzen bei 40 bis 90°C und in Gegenwart eines herkömmlicherweise bekannten Katalysators für die Herstellung von Uretha-

nen, wie eines organischen Zinnkatalysators, eines tertiären Aminkatalysators oder dergleichen, umgesetzt werden, das angestrebte erste Urethanacrylat glatt erhalten werden kann.

[0038] Die Diisocyanatverbindung und die Triisocyanatverbindung, die durch die Formel $A^1-(NCO)_d$ angegeben werden und die bei der obigen Reaktion (2) eingesetzt werden, sind nicht auf bestimmte Arten beschränkt und alle beliebigen Diisocyanatverbindungen und Triisocyanatverbindungen, die Urethane liefern können, sind akzeptierbar.

[0039] Von diesen werden Isophorondiisocyanat, Tolylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Phenylendiisocyanat, 3,3'-Dichlor-4,4'-phenylmethandiisocyanat, Tolylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, hydriertes Xylylendiisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, hydriertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und dergleichen bevorzugt. Diese Isocyanatverbindungen können entweder allein oder in Kombination von zwei oder mehreren eingesetzt werden. Von den oben genannten Diisocyanatverbindungen werden Isophorondiisocyanat, hydriertes Xylylendiisocyanat und hydriertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat besonders bevorzugt. In diesem Fall kann ein photogehärtetes Produkt mit ausgezeichneter Biugsamkeit und hoher Zugdehnung aus den erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmassen, die das erste Urethanacrylat enthalten, erhalten werden.

[0040] In der Formel (2), die das zweite Urethanacrylat angibt, sind R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. e hat den Wert 1 oder 2. Wenn e den Wert 2 hat, dann muss mindestens eine der Gruppen R^2 in den zwei Gruppen $CH_2=C(R^2)-COO-CH_2-$ eine Methylgruppe sein. Wenn e den Wert 2 in der Formel (2) hat und beide Gruppen R^2 in den zwei Gruppen $CH_2=C(R^2)-COO-CH_2-$ Wasserstoffatome sind, dann ist das im Verlauf der Synthese gebildete Glycerindiacrylat extrem toxisch, karzinogen und hautreizend. Daher kann eine derartige Verbindung in der Praxis nicht eingesetzt werden.

[0041] In der Formel (2) muss f eine ganze Zahl von 4 bis 20, vorzugsweise 5 bis 14, mehr bevorzugt 6 bis 10 sein. Wenn f einen größeren Wert als 20 hat, dann wird der Schmelzpunkt des Urethanacrylats hoch, wodurch es erschwert wird, eine photohärtbare Harzmasse mit ausgezeichneter Fließfähigkeit bei Raumtemperatur selbst dann zu erhalten, wenn eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht als radikalisch polymerisierbare Verbindung B verwendet wird. Weiterhin verschlechtern sich die Zugdehnung und die Biugsamkeit eines Produkts, erhalten durch Photohärtung der photohärtbaren Harzmasse, wodurch kein angestrebter stereolithographierter Gegenstand oder Formkörper mit ausgezeichneten Biugsamkeits- und elastischen Erholungseigenschaften erhalten werden kann. Wenn f einen kleineren Wert als 4 hat, dann verschlechtern sich gleichfalls die Zugdehnung und die Biugsamkeit des gehärteten Produkts, das durch Photohärtung erhalten wird, wodurch kein angestrebter stereolithographierter Gegenstand oder Formkörper mit ausgezeichneten Biugsamkeits- und elastischen Erholungseigenschaften erhalten werden kann.

[0042] Weiterhin muss in der Formel (2) g den Wert 2 oder 3 haben. Wenn ein zweites Urethanacrylat der Formel (2), bei dem g den Wert 2 hat, verwendet wird, dann neigen die Biugsamkeit und die Zugdehnung eines photogehärteten Produkts, wie eines stereolithographierten Gegenstands oder eines Formkörpers, erhalten aus der erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmasse, dazu, im Vergleich zu der Verwendung eines zweiten Urethanacrylats der Formel (2), bei dem g den Wert 3 hat, hoch zu sein. Jedoch kann in jedem Fall ein stereolithographierter Gegenstand oder ein Formkörper erhalten werden, der eine hohe Zugdehnung und eine ausgezeichnete Biugsamkeit besitzt.

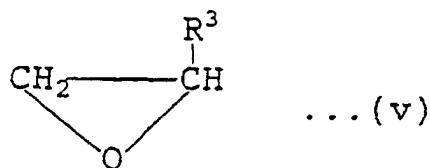
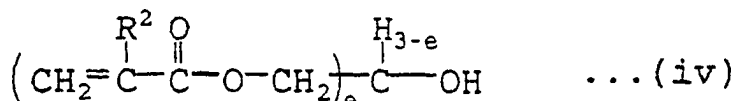
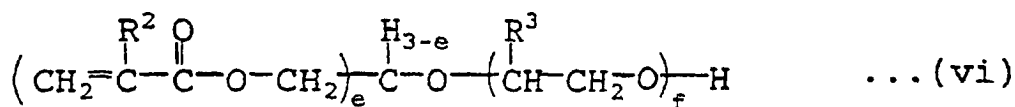
[0043] In der Formel (2) ist die Gruppe A^2 eine zweiwertige oder dreiwertige substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine substituierte oder unsubstituierte aliphatische, aromatische und/oder alicyclische zweiwertige oder dreiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 20 Kohlenwasserstoffatomen.

[0044] Das zweite Urethanacrylat kann vorzugsweise unter Verwendung einer Diisocyanatverbindung oder einer Triisocyanatverbindung, die durch die allgemeine Formel $A^2-(NCO)_g$ angegeben wird (A^2 und g haben die gleichen Definitionen wie oben), hergestellt werden, wie es nachstehend beschrieben werden wird. Im Hinblick darauf ist die Gruppe A^2 vorzugsweise eine zweiwertige oder dreiwertige Restgruppe, die zurückbleibt, nachdem die Isocyanatgruppe aus einer Diisocyanatverbindung oder einer Triisocyanatverbindung, die zur Herstellung des zweiten Urethanacrylats verwendet worden ist, entfernt ist. Genauer gesagt, schließen bevorzugte Beispiele für die Gruppe A^2 in dem zweiten Urethanacrylat Isophoron, Tolylen, 4,4'-Diphenylmethan, Naphthylen, Xylylen, Phenylen, 3,3'-Dichlor-4,4'-phenylmethan, Tolylen, Hexamethylen, 4,4'-Dicyclohexylmethan, hydriertes Xylylen, Triphenylenmethan, Tetramethylxylylen und dergleichen ein.

[0045] Das Verfahren zur Herstellung des zweiten Urethanacrylats ist auf kein bestimmtes beschränkt. Ungeachtet ihres Herstellungsverfahrens liegen die Verbindung, die durch die obige Formel (2) angegeben wird, und die diese Verbindung enthaltende photohärtbare Harzmasse im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Das zweite Urethanacrylat kann vorzugsweise nach dem folgenden Verfahren hergestellt werden.

(Typisches Verfahren zur Herstellung des zweiten Urethanacrylats)

[0046] Das Verfahren zur Herstellung des zweiten Urethanacrylats umfasst folgende Stufen:

(1) die Umsetzung von mindestens einem von Propylenoxid ($R^3=CH_3$ in der obigen Formel (v)) und Ethylenoxid ($R^3=H$ in der obigen Formel (v)) der folgenden Formel (v):wobei R^3 wie oben definiert ist, mit einem Mol eines Mono(meth)acrylsäureesters von Ethylenglykol oder eines Di(meth)acrylsäureesters von Glycerin, angegeben durch die folgende Formel (iv):worin R^2 und e wie oben definiert sind, zur Herstellung einer Additionsverbindung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, angegeben durch die folgende Formel (vi):worin R^2 , R^3 , e und f wie oben definiert sind, und dann(2) die Umsetzung der Additionsverbindung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, angegeben durch die obige Formel (vi), die in der obigen Stufe (1) erhalten worden ist, mit einer Diisocyanatverbindung oder einer Triisocyanatverbindung, angegeben durch die oben beschriebene allgemeine Formel $A^2\text{-(NCO)}_g$, um das zweite Urethanacrylat herzustellen.

[0047] Bei der obigen Reaktion (1) wird der Mono(meth)acrylsäureester von Ethylenglykol oder der Di(meth)acrylsäureester von Glycerin vorzugsweise mit dem Propylenoxid und/oder dem Ethylenoxid in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt, wodurch leicht die Additionsverbindung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, die durch die obige Formel (vi) angegeben wird, erhalten werden kann. Da die Additionsverbindung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, die durch die Formel (vi) angegeben wird, bereits bekannt ist, kann eine bekannte Verbindung als solche zum Einsatz kommen.

[0048] Bei der obigen Reaktion (2) der Umsetzung der Additionsverbindung von Propylenoxid und/oder Ethylenoxid, die durch die obige Formel (vi) angegeben wird, mit der oben genannten Diisocyanatverbindung oder Triisocyanatverbindung, die durch die allgemeine Formel $A^2\text{-(NCO)}_g$ angegeben wird, kann, wenn beide Substanzen sich miteinander bei 40 bis 90°C und in Gegenwart eines herkömmlicherweise bekannten Katalysators wie eines organischen Zinnkatalysators, eines tertiären Aminkatalysators oder dergleichen umsetzen gelassen werden, das angestrebte zweite Urethanacrylat glatt erhalten werden.[0049] Die Diisocyanatverbindung und die Triisocyanatverbindung, die durch die allgemeine Formel $A^2\text{-(NCO)}_g$ angegeben werden und die mit der Additionsverbindung, die durch die Formel (vi), angegeben wird, bei der obigen Reaktion (2) umgesetzt werden sollen, sind nicht auf bestimmte Arten beschränkt und alle beliebigen Diisocyanatverbindungen und Triisocyanatverbindungen, die Urethane liefern können, sind akzeptierbar. Von diesen werden Isophorondiisocyanat, Tolylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Phenylendiisocyanat, 3,3'-Dichlor-4,4'-phenylmethandiisocyanat, Tolylylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, hydriertes Xylylendiisocyanat, Triphenylmethantriisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, hydriertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und dergleichen bevorzugt. Diese Isocyanatverbindungen können entweder allein oder in Kombination von zwei oder mehreren eingesetzt werden. Von den oben genannten Isocyanatverbindungen werden Isophorondiisocyanat, hydriertes Xylylendiisocyanat und hydriertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat besonders bevorzugt. In diesem Fall kann ein photogehärtetes Produkt mit ausgezeichneter Biegsamkeit und hoher Zugdehnung aus den erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmassen, die das zweite Urethanacrylat enthalten, erhalten werden.[0050] In der Formel (3), die das dritte Urethanacrylat angibt, stehen R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. h muss eine ganze Zahl von 4 bis 20, vorzugsweise 5 bis 14, mehr bevorzugt 6 bis 10 sein. Wenn h einen höheren Wert als 20 hat, dann ist der Schmelzpunkt des Ure-

thanacrylats hoch, wodurch es schwierig gemacht wird, eine photohärtbare Harzmasse mit ausgezeichneter Fließfähigkeit bei Raumtemperatur selbst dann zu erhalten, wenn eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit niedrigem Molekulargewicht als radikalisch polymerisierbare Verbindung B eingesetzt wird. Weiterhin werden die Zugdehnung und die Biegsamkeit eines gehärteten Produkts, erhalten durch Photohärtung der photohärtbaren Harzmasse, verschlechtert, wodurch der angestrebte stereolithographierte Gegenstand oder Formkörper mit ausgezeichneter Biegsamkeit und ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften nicht erhalten werden kann. Wenn h einen niedrigeren Wert als 4 hat, dann verschlechtern sich gleichfalls die Zugdehnung und die Biegsamkeit eines gehärteten Produkts, das durch Photohärtung erhalten worden ist, wodurch der angestrebte stereolithographierte Gegenstand oder Formkörper mit ausgezeichneter Biegsamkeit und ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften nicht erhalten werden kann.

[0051] In der Formel (3) muss j den Wert 2 haben. Wenn ein drittes Urethanacrylat der Formel (3), bei dem j den Wert 2 hat, verwendet wird, dann neigen die Biegsamkeit und die Zugdehnung eines photogehärteten Gegenstands wie eines stereolithographierten Gegenstands oder eines Formkörpers, erhalten aus der erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmasse, im Vergleich zu der Verwendung eines dritten Urethanacrylats der Formel (3), bei dem j den Wert 3 hat, dazu, hoch zu sein.

[0052] In der Formel (3) steht die Gruppe A³ für eine zweiwertige substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine substituierte oder unsubstituierte aliphatische, aromatische und/oder alicyclische zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen.

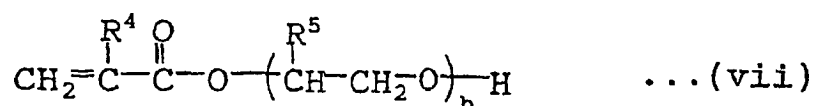
[0053] Das dritte Urethanacrylat kann vorzugsweise unter Verwendung einer Diisocyanatverbindung oder einer Triisocyanatverbindung, die durch die allgemeine Formel A³-(NCO)_j angegeben wird (A³ und h haben die oben angegebenen Definitionen) hergestellt werden, wie es nachstehend beschrieben werden wird. Im Hinblick darauf ist die Gruppe A³ vorzugsweise eine zweiwertige Restgruppe, die zurückbleibt, nachdem die Isocyanatgruppe aus einer Diisocyanatverbindung entfernt worden ist, welche bei der Herstellung des dritten Urethanacrylats verwendet worden ist. Genauer gesagt, schließen bevorzugte Beispiele der Gruppe A³ in dem dritten Urethanacrylat Isophoron, Tolylen, 4,4'-Diphenylmethan, Naphthylen, Xylylen, Phenylen, 3,3'-Dichlor-4,4'-phenylmethan, Tolylen, Hexamethylen, 4,4'-Dicyclohexylmethan, hydriertes Xylylen, Triphenylenmethan, Tetramethylxylylen und dergleichen ein.

[0054] Das Verfahren zur Herstellung des dritten Urethanacrylats ist auf kein bestimmtes beschränkt. Ungeachtet des Herstellungsverfahrens sind die Verbindung, die durch die obige Formel angegeben wird, und die diese Verbindung enthaltende photohärtbare Harzmasse im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingeschlossen. Das dritte Urethanacrylat kann vorzugsweise nach dem folgenden Verfahren hergestellt werden.

[Typisches Verfahren zur Herstellung des dritten Urethanacrylats]

[0055] Das Verfahren zur Herstellung des dritten Urethanacrylats umfasst folgende Stufen:

(1) die Umsetzung von mindestens einem von Propylenoxid und Ethylenoxid mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, um ein Additionsprodukt von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Propylenoxid und/oder Ethylenoxid herzustellen, das durch die folgende Formel (vii) angegeben wird:



worin R⁴, R⁵ und h wie oben definiert sind, und dann

(2) die Umsetzung des Additionsprodukts, das durch die obige Formel (vii) angegeben wird und das in der obigen Stufe (1) erhalten worden ist, mit einer Diisocyanatverbindung, die durch die obige allgemeine Formel A³-(NCO)_j angegeben wird, um das dritte Urethanacrylat herzustellen.

[0056] Bei der obigen Reaktion (1) werden die Acrylsäure und/oder die Methacrylsäure vorzugsweise mit dem Propylenoxid und/oder Ethylenoxid in Gegenwart eines geeigneten Katalysators umgesetzt, wodurch in glatter Weise das Additionsprodukt erhalten werden kann, das durch die obige Formel (vii) angegeben wird.

[0057] Bei der obigen Reaktion (2) zur Umsetzung des Additionsprodukts, das durch die obige Formel (vii) angegeben wird, mit der oben beschriebenen Diisocyanatverbindung, die durch die allgemeine Formel A³-(NCO)_j angegeben wird, kann, wenn beide Substanzen miteinander bei 40 bis 90°C in Gegenwart eines herkömmlicherweise bekannten Katalysators für die Produktion von Urethanen, wie eines organischen Zinnkatalysators, eines tertiären Aminkatalysators oder dergleichen, umgesetzt gelassen werden, das angestrebte dritte Urethanacrylat erhalten werden.

[0058] Die Diisocyanatverbindung, die durch die allgemeine Formel A³-(NCO)_j angegeben wird und die mit dem Additionsprodukt, das durch die Formel (vii) angegeben wird, bei der obigen Reaktion (2) umgesetzt werden soll, ist auf keine bestimmte Arten beschränkt, und alle beliebigen Diisocyanatverbindungen, die Urethane erzeugen können, sind akzeptierbar. Von diesen werden Isophorondiisocyanat, Tolylendiisocyanat, 4,4'-Diphe-

nylmethandiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Phenylendiisocyanat, 3,3'-Dichlor-4,4'-phenylmethandiisocyanat, Tolylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, hydriertes Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, hydriertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und dergleichen bevorzugt. Diese Isocyanatverbindungen können entweder allein oder in Kombination von zwei oder mehreren eingesetzt werden. Von den oben genannten Isocyanatverbindungen werden Isophorondiisocyanat, hydriertes Xylylendiisocyanat und hydriertes 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat besonders bevorzugt. In diesem Fall kann ein photogehärtetes Produkt mit ausgezeichneter Biegsamkeit und hoher Zugdehnung aus der erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmasse, die das dritte Urethanacrylat enthält, erhalten werden.

[0059] Die Eigenschaften des Urethanacrylats variieren je nach den Arten der Gruppen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , A^1 , A^2 und A^3 und den Zahlenwerten für a, b, c, d, e, f, g, h und j in den obigen Formeln (1), (2) und (3). Im Allgemeinen sind das erste Urethanacrylat, das zweite Urethanacrylat und das dritte Urethanacrylat jeweils Flüssigkeiten mit einer niedrigen bis hohen Viskosität bei normalen Temperaturen. Wenn ein solches Urethanacrylat in Kombination mit einer geeigneten Verbindung als radikalisch polymerisierbare Verbindung (B) eingesetzt wird, dann kann eine photohärtbare Harzmasse mit niedriger Viskosität hergestellt werden, die ausgezeichnete Handhabungseigenschaften hat.

[0060] Die erfindungsgemäße photohärtbare Harzmasse kann entweder nur eines von dem ersten Urethanacrylat, dem zweiten Urethanacrylat oder dem dritten Urethanacrylat oder eine Vielzahl davon enthalten.

[0061] Die photohärtbare Harzmasse gemäß der vorliegenden Erfindung enthält mindestens ein Urethanacrylat und die radikalisch polymerisierbare Verbindung (B). Die radikalisch polymerisierbare Verbindung (B) ist vorzugsweise eine radikalisch polymerisierbare Verbindung, die eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung hat, die dazu imstande ist, ein gehärtetes Produkt durch Umsetzung mit dem Urethanacrylat oder mit der radikalisch polymerisierbaren Verbindung (B) zu bilden, wenn sie mit Licht bestrahlt. Die radikalisch polymerisierbare Verbindung (B) kann entweder eine monofunktionelle oder eine polyfunktionelle Verbindung oder ein Gemisch davon sein. Weiterhin kann die radikalisch polymerisierbare Verbindung (B) ein Monomeres oder Oligomeres mit einem niedrigen Molekulargewicht oder einem etwas höheren Molekulargewicht sein, je nachdem, wie es der Fall ist. Die erfindungsgemäße photohärtbare Harzmasse kann nur eine radikalisch polymerisierbare Erfindung oder eine Mehrzahl von radikalisch polymerisierbaren Verbindungen als radikalisch polymerisierbare Verbindung (B) enthalten.

[0062] Bevorzugte Beispiele für die radikalisch polymerisierbare Verbindung schließen (Meth)acrylate wie Isobornyl(meth)acrylat, Bornyl(meth)acrylat, Dicyclopentenyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, (Poly)propylenglykolmono(meth)acrylat und t-Butyl(meth)acrylat; (Meth)acrylamide wie Morpholin(meth)acrylamid; monofunktionelle radikalisch polymerisierbare Verbindungen wie N-Vinylcaprolacton und Styrol, und polyfunktionelle radikalisch polymerisierbare Verbindungen wie Trimethylolpropan-tri(meth)-acrylat, mit Ethylenoxid modifiziertes Trimethylolpropan-(tri)methacrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykol(meth)acrylat, Triethylenglykol(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykol(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Dicyclopentenylidi(meth)acrylat, Diallylphthalat, Diallylfumarat und mit Ethylenoxid modifiziertes Bisphenol-A-diacrylat ein.

[0063] Zusätzlich zu den obigen radikalisch polymerisierbaren Verbindungen können auch Epoxyverbindungen, die herkömmlicherweise in Harzmassen für die Bildung von optischen stereolithographierten Gegenständen verwendet werden, und andere Urethanacrylate als die oben genannten ersten, zweiten und dritten Urethanacrylate, Epoxy(meth)acrylatverbindungen und andere Ester(meth)acrylate als radikalisch polymerisierbare Verbindung (B) eingesetzt werden.

[0064] Die erfindungsgemäße photohärtbare Harzmasse kann eine oder eine Mehrzahl der oben beschriebenen radikalisch polymerisierbaren Verbindungen als radikalisch polymerisierbare Verbindung (B) enthalten. Von den oben beschriebenen radikalisch polymerisierbaren Verbindungen werden vorzugsweise Morpholin(meth)acrylamid und mit Ethylenoxid modifiziertes Bisphenol-A-diacrylat in den erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmassen verwendet. In diesem Fall kann eine photohärtbare Harzmasse erhalten werden, die Formkörper, stereolithographierte Gegenstände und andere gehärtete Produkte beim Photohärten liefern können, die eine ausgezeichnete Dimensionsgenauigkeit mit einem kleinen Faktor der Volumenschumpfung haben und die ausgezeichnetere Eigenschaften hinsichtlich der Biegsamkeit, der elastischen Erholung und der mechanischen Eigenschaften haben.

[0065] In der erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmasse liegt das Gewichtsverhältnis von Urethanacrylat (A) zu der radikalisch polymerisierbaren Verbindung (B) im Bereich von 80/20 bis 10/90. Das Gewichtsverhältnis liegt vorzugsweise in dem Bereich von 65/35 bis 25/75, mehr bevorzugt 60/40 bis 35/65. Wenn dieses Gewichtsverhältnis kleiner als 10/90 wird, dann wird durch das Photohärten kein gehärtetes Produkt mit Biegsamkeit erhalten. Wenn andererseits dieses Gewichtsverhältnis höher als 80/20 ist, dann verschlechtern sich die Reißbeständigkeit und die elastischen Erholungseigenschaften des durch Photohärtung erhaltenen gehärteten Produkts mit dem Ergebnis, dass bei der Einwirkung von deformierenden Spannungen von außen

und anschließende Wegnahme dieser Spannungen das gehärtete Produkt seine ursprüngliche Gestalt nicht wieder herstellen kann. Dazu kommt noch, dass die Viskosität der photohärtbaren Harzmasse zu hoch ist, was zu dem Ergebnis führt, dass die Handhabungseigenschaften, die Verformbarkeit und die Gestaltbarkeit sich verschlechtern. Als Ergebnis kann insbesondere bei der Verwendung für die optische Stereolithographie der angestrebte stereolithographierte Gegenstand nicht glatt hergestellt werden.

[0066] Die erfindungsgemäße photohärtbare Harzmasse kann weiterhin einen Photopolymerisationsinitiator (C) enthalten.

[0067] Alle beliebigen photopolymerisierbaren Initiatoren, die in photohärtbaren Harzmassen verwendet werden, können ohne Einschränkungen eingesetzt werden. Bevorzugte Beispiele für Photopolymerisationsinitiatoren, die in den erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmassen einsetzbar sind, schließen 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Diethoxyacetophenon, Acetophenon, 3-Methylacetophenon, 2-Hydroxymethyl-1-phenylpropan-1-on, 4'-Isopropyl-2-hydroxy-2-propiofenon, 2-Hydroxy-2-methylpropiofenon, p-Dimethylaminoacetophenon, p-t-Butyldichloracetophenon, p-t-Butyltrichloracetophenon, p-Azidobenzalacetophenon, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon, Methyl-o-benzoylbenzoat, Michlers Keton, 4,4'-Bisdiethylaminobenzophenon, Xanthon, Fluorenon, Benzaldehyd, Anthrachinon, Triphenylamin, Carbazol und dergleichen ein.

[0068] Wenn eine Verbindung mit einer kationisch polymerisierbaren Gruppe wie eine Epoxygruppe sowie mit einer radikalisch polymerisierbaren Gruppe als radikalisch polymerisierbare Verbindung (B) verwendet wird, dann kann ein optischer kationischer Polymerisationsinitiator zusammen mit dem optischen radikalischen Polymerisationsinitiator eingesetzt werden. In diesem Fall ist der optische kationische Polymerisationsinitiator keinen Beschränkungen auf eine bestimmte Art unterworfen, und es können herkömmlich bekannte Substanzen zum Einsatz kommen.

[0069] Die Menge des Photopolymerisationsinitiators kann entsprechend den Arten des Urethanacrylats (A), der radikalisch polymerisierbaren Verbindung (B) und des Photopolymerisationsinitiators (C) variieren. Im Allgemeinen beträgt die Menge vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-%, mehr bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Urethanacrylat (A) und der radikalisch polymerisierbaren Verbindung (B).

[0070] Die erfindungsgemäße photohärtbare Harzmasse kann weiterhin Egalisierungsmittel, Tenside, Modifizierungsmittel für organische Polymere, organische Weichmacher, organische oder anorganische feste feine Teilchen und dergleichen wie erforderlich zusätzlich zu den oben genannten Komponenten enthalten. Illustrative Beispiele für organische feste feine Teilchen schließen feine Teilchen aus vernetztem Polystyrol, feine Teilchen aus vernetztem Polymethacrylat, feine Teilchen auf Polyethylenbasis, feine Teilchen auf Polypropylenbasis und dergleichen ein. Illustrative Beispiele für die anorganischen festen feinen Teilchen schließen Glasperlen, feine Talkteilchen, feine Siliciumoxidteilchen und dergleichen ein. Wenn organische feste feine Teilchen und/oder anorganische feste feine Teilchen in der erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmasse enthalten sein sollen, dann werden vorzugsweise solche verwendet, die mit einem Silankupplungsmittel, wie einem Aminosilan, einem Epoxysilan oder einem Acrylsilan behandelt worden sind, da diese die mechanische Festigkeit der gehärteten Produkte, erhalten durch die Photohärtung, in vorteilhafter Weise in vielen Fällen verbessern. Wenn feste feine Polyethylenteilchen und/oder feste feine Polypropylenteilchen, behandelt mit einem Silankupplungsmittel, in den photohärtbaren Harzmassen erhalten sein sollen, dann werden vorzugsweise feste feine Polyethylenteilchen und/oder feste feine Polypropylenteilchen, enthaltend 1 bis 10 Gew.-% einer Verbindung auf Acrylsäurebasis, vorzugsweise eingesetzt, da diese die Affinität für das Silankupplungsmittel in vorteilhafter Weise verbessern.

[0071] Die Viskosität der erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmassen kann entsprechend dem Anwendungszweck und der Anwendungsart eingestellt werden. Im Allgemeinen beträgt sie bei der Messung der Viskosität mit einem Viskosimeter vom rotieren B-Typ vorzugsweise etwa 100 bis 100.00 Centipoise (cp) bei normaler Temperatur (25°C), mehr bevorzugt 300 bis 50.000 cp im Hinblick auf die Handhabungseigenschaften, die Verformbarkeit und die Stereolithographie. Insbesondere dann, wenn die erfindungsgemäße photohärtbare Harzmasse für die optische Stereolithographie verwendet wird, liegt die Viskosität bei normaler Temperatur vorzugsweise in dem Bereich von 300 bis 5.000 cp, da in diesem Fall ausgezeichnete Handhabungseigenschaften bei der optischen Produktion eines stereolithographierten Gegenstands erhalten werden können und der angestrebte stereolithographierte Gegenstand mit hoher Dimensionsgenauigkeit hergestellt werden kann. Die Viskosität der photohärtbaren Harzmasse kann durch Auswahl der Arten des Urethanacrylats (A) der radikalisch polymerisierbaren Verbindung (B) und durch Kontrolle des Mischverhältnisses davon eingestellt werden.

[0072] Wenn die erfindungsgemäße photohärtbare Harzmasse bei Bedingungen gelagert wird, die dazu imstande sind, Licht abzuschirmen, dann kann sie im Allgemeinen über ausgedehnte Zeiträume von etwa 6 bis 18 Monaten bei einer Temperatur von 10 bis 40°C unter Aufrechterhaltung ihrer guten Photohärtungseigenschaften gelagert werden und Veränderungen und Polymerisationen davon werden verhindert.

[0073] Die erfindungsgemäße photohärtbare Harzmasse kann für verschiedene Anwendungszwecke eingesetzt werden, wobei von ihre charakteristischen Merkmale genutzt werden, nämlich diejenigen, dass sie Form-

körper, stereolithographierte Gegenstände und andere gehärtete Produkte mit ausgezeichneter Dimensionsgenauigkeit und einem kleinen Faktor der Volumenschrumpfung sowie mit ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich der Biegsamkeit, der elastischen Erholung und der mechanischen Eigenschaften bei der Photohärtung ergeben kann. So kann sie zum Beispiel für die Herstellung von stereolithographierten Gegenständen durch optische Stereolithographie für die Herstellung von verschiedenen Formkörpern wie filmartigen Produkten und formartigen Produkten durch ein Fließgussformverfahren oder durch Gießen, Beschichten, unter Verwendung von Vakuumgießformen und dergleichen eingesetzt werden.

[0074] Von diesen ist die erfindungsgemäße photohärtbare Harzmasse am besten für die oben genannte optische Stereolithographie geeignet. In diesem Fall können stereolithographierte Gegenstände mit ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich der Dimensionsgenauigkeit, der Biegsamkeit, der elastischen Erholung und der mechanischen Eigenschaften glatt hergestellt werden, wobei der kleine Faktor der Volumenschrumpfung zum Zeitpunkt der Photohärtung beibehalten wird.

[0075] Für die optische Stereolithographie unter Verwendung der erfindungsgemäßen Harzmasse können alle herkömmlicherweise bekannten optischen stereolithographischen Verfahren und Vorrichtungen zum Einsatz kommen.

[0076] Erfindungsgemäß wird als besonders bevorzugtes Verfahren ein Verfahren zur Herstellung eines stereolithographierten Gegenstands zur Verfügung gestellt, das folgende Stufen umfasst:

selektives Bestrahlen einer Schicht der photohärtbaren Harzmasse gemäß der vorliegenden Erfindung mit Licht mit aktiver Energie, um eine erste gehärtete Schicht mit einem gewünschten Muster zu bilden, anschließendes Bilden einer Schicht aus der erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmasse auf der oben genannten ersten gehärteten Schicht,

Bestrahlen der Schicht mit Licht mit aktiver Energie, um eine zweite gehärtete Schicht mit einem gewünschten Muster zu bilden, wobei die zweite Schicht mit der ersten gehärteten Schicht integriert ist,

Bilden einer dritten gehärteten Schicht, die mit der zweiten gehärteten Schicht integriert ist, und

Wiederholen dieser Verfahrensschritte, bis ein gewünschter stereolithographierter Gegenstand gebildet worden ist.

[0077] Licht mit aktiver Energie, erzeugt durch einen Ar-Laser, einen He-Cd-Laser, eine Xenonlampe, eine Metallhalogenidlampe, eine Quecksilberlampe und eine Fluoreszenzlampe wird vorzugsweise als optische Energie eingesetzt, um das Harz erfindungsgemäß zu härten. Ein Laserbündel wird besonders bevorzugt. Bei Verwendung eines Laserbündels als Licht mit aktiver Energie ist es möglich, die Verformungszeit durch Erhöhung des Energieniveaus zu verkürzen und doch einen stereolithographierten Gegenstand mit hoher Formgenauigkeit zu erhalten, indem die hohe Konvergenz des Laserbündels verwendet wird.

[0078] Der so erhaltene stereolithographierte Gegenstand kann direkt zum Einsatz kommen oder durch Bestrahlung oder durch Erhitzen nachgehärtet werden, um die mechanischen Eigenschaften und die Formstabilität davon weiter zu verbessern, wie es der Fall sein kann.

[0079] Die Struktur, die Gestalt und die Größe des stereolithographierten Gegenstands sind keinen besonderen Beschränkungen unterworfen und können entsprechend dem jeweiligen Anwendungszweck festgelegt werden. Typische Anwendungsgebiete der optischen Stereolithographie gemäß der vorliegenden Erfindung schließen die Produktion von Modellen zur Verifizierung des äußeren Aussehens in der Mitte des Designs, von Modellen zur Überprüfung der Funktionalität von Teilen, von Harzformen für die Herstellung von Gießformen, von Grundmodellen für die Herstellung von Formen und von direkten Formen für die Herstellung von Formprototypen ein. Genauer gesagt, kann die Stereolithographie gemäß der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von Modellen und Prozessmodellen für Präzisionsteile, elektrische und elektronische Teile, Möbel, Gebäude, Autoteile, Behälter, Gusskörper, Formen und Mutterformwerkzeugen verwendet werden. Insbesondere kann der stereolithographierte Gegenstand gemäß der vorliegenden Erfindung wirksam auf solchen Gebieten wie Dämpfungsmaterialien mit komplexer Gestalt der Strukturen, Vakuumgießformen und dergleichen eingesetzt werden, wobei von seinen charakteristischen Eigenschaften wie der Biegsamkeit und den elastischen Erholungseigenschaften Gebrauch gemacht wird.

[0080] Erfindungsgemäß wird daher eine Vakuumgießform zur Verfügung gestellt, die aus der photohärtbaren Harzmasse gemäß der vorliegenden Erfindung durch optische Stereolithographie gebildet worden ist.

[0081] Die photohärtbare Harzmasse gemäß der vorliegenden Erfindung zur Bildung der Vakuumgießform enthält vorzugsweise ein thermisch kohärentes polymeres Material zusätzlich zu dem oben beschriebenen Urethanacrylat (A), der radikalisch polymerisierbaren Verbindung (B) und dem Photopolymerisationsinitiator (C).

[0082] Das thermisch kohärente polymere Material ist eine Kombination aus weichmachbaren Polymerteilchen und einem nichtflüchtigen flüssigen Weichmacher. Wenn dieses thermisch kohärente polymere Material verwendet wird, dann kann die thermische Kohäsion zwischen den Polymerteilchen und dem flüssigen Weichmacher, die in der Vakuumgießform enthalten sind, dadurch induziert werden, dass die erhaltene Vakuumgießform durch Nachhärten erhitzt wird, wodurch eine Vakuumgießform mit einem biegeelastischen Modul bei 50°C von nicht mehr als 5 kg/mm² und mit ausgezeichneten Eigenschaften, beispielsweise hinsichtlich der

elastischen Erholungseigenschaften, der Biessamkeit und der Streckbarkeit, erhalten wird.

[0083] Die oben genannten weichmachbaren Polymerteilchen sind Polymerteilchen, von denen bekannt ist, dass sie mit einem Weichmacher weichmachbar sind. Beispiele hierfür sind Polyvinylhalogenide, zum Beispiel Polyvinylchlorid, Polyvinylidenhalogenide, zum Beispiel Polyvinylidenchlorid, Vinylhalogenid-Vinylacetat-Copolymere, zum Beispiel Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere, Vinylidenhalogenid-Vinylacetat-Copolymere, zum Beispiel Vinylidenchlorid-Vinylacetat-Copolymere, Polyvinylacetat oder dergleichen. Die photohärtbare Harzmasse kann eine Art oder zwei oder mehrere Arten dieser polymeren Teilchen enthalten.

[0084] Der Gehalt an polymeren Teilchen in der photohärtbaren Harzmasse beträgt im Allgemeinen vorzugsweise etwa 30 bis 80 Vol.-%, mehr bevorzugt etwa 40 bis 70 Vol.-%, bezogen auf das gesamte Volumen der photohärtbaren Harzmasse.

[0085] Als der oben genannte flüssige Weichmacher können ohne irgendwelche Einschränkungen alle beliebigen bekannten Weichmacher verwendet werden, die die oben genannten polymeren Teilchen weich machen können. Illustrative Beispiele für den Weichmacher schließen Dialkylester von Phthalsäure wie n-Dioctylphthalat, Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Diheptylphthalat und Di-2-ethylhexylphthalat; Triorganoeester von Phosphorsäure wie Tributylphosphat, Tri-2-ethylhexylphosphat, Triphenylphosphat und Tricresylphosphat; Dialkylester von Adipinsäure wie Dibutyladipat und Di-n-octyladipat und dergleichen ein. Die photohärtbare Harzmasse gemäß der vorliegenden Erfindung kann einen der obigen Weichmacher oder eine Vielzahl davon enthalten.

[0086] Der Gehalt an flüssigem Weichmacher in der photohärtbaren Harzmasse beträgt vorzugsweise etwa 20 bis 80 Gew.-%, mehr bevorzugt etwa 30 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der oben genannten polymeren Teilchen.

[0087] Die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung hat einen biegeelastischen Modul bei 50°C von nicht mehr als 5 kg/mm², mehr bevorzugt von nicht mehr als 3 kg/mm² und ganz besonders bevorzugt von nicht mehr als 1 kg/mm². Wenn das Vakuumgießen unter Verwendung der Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung mit einem biegeelastischen Modul bei 50°C von nicht mehr als 5 kg/mm² durchgeführt wird, dann kann der Formkörper leicht aus der Form entfernt werden, indem die Form expandiert wird. Weiterhin kann sie, da die Form nach dem Formen ihren ursprünglichen Zustand wieder herstellt, wiederholt für das Vakuumgießen verwendet werden. Obgleich die untere Grenze des biegeelastischen Moduls bei 50°C der Vakuumgießform keinen besonderen Begrenzungen unterworfen ist, solange die Form fest genug ist, um das Vakuumgießen durchzuführen, wird dieser doch vorzugsweise unter Berücksichtigung der Handhabungseigenschaften und der Festigkeit festgelegt. Wenn der biegeelastische Modul bei 50°C der Vakuumgießform mehr als 5 kg/mm² beträgt, wenn sie für das Vakuumgießen eingesetzt wird, dann wird es schwierig, den Formkörper aus der Vakuumgießform herauszunehmen (Formtrennung) und die Form wird zerbrechen, wenn der Formkörper aus der Form mit Gewalt herausgenommen wird, wodurch es unmöglich gemacht wird, das Vakuumgießen glatt durchzuführen.

[0088] In diesem Fall kann, wenn die Zugdehnung bei 25°C der Vakuumgießform mehr als 30% beträgt, der Gusskörper vorteilhafterweise leichter aus der Vakuumgießform entfernt werden, wenn ein Formkörper mit komplexer Gestalt wie einem gewellten Teil hergestellt wird.

[0089] Weiterhin kann die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung Licht durchlassen oder nicht durchlassen. Wenn die Vakuumgießform kein Licht durchlässt, dann wird nach dem Einspritzen des Polymermaterials (des polymerisierbaren Materials) in die Form unter Vakuum dieses abgekühlt, und es verfestigt sich in der Form oder es wird durch die daraus erzeugte Hitze und/oder äußere Hitze gehärtet, wodurch es seine Form von einer flüssigen Form zu einer festen Form verändert, wodurch der angestrebte Formkörper erhalten werden kann. Wenn die Vakuumgießform Licht durchlässt und wenn die Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht bei einer Dicke von 10 mm mehr als 10% ist, kann beim Einspritzen eines mit Ultraviolettlicht härtbaren Harzes in die Vakuumgießform unter Vakuum und anschließende Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zur Härtung ein Formkörper erhalten werden.

[0090] Die hierin verwendete Bezeichnung "Vakuumgießform, erhalten aus der photohärtbaren Harzmasse durch optische Stereolithographie" soll eine Vakuumgießform bezeichnen, die durch Bestrahlung der photohärtbaren Harzmasse auf einer Bearbeitungsebene mit Lichtenergie (Lichtenergie im breiten Sinn mit Einschluss von sichtbaren Strahlen, Laserstrahlen, ultravioletten Strahlen, Elektronenbündeln, Röntgenbündeln und Partikelbündeln mit hoher Energie oder dergleichen) unter Kontrolle der Computerwerte, die für die Querschnitte der herzustellenden dreidimensionalen Vakuumgießform Indikativ sind, zur Härtung der Masse, durch weitere Laminierung einer photohärtbaren Harzmasse auf die gehärtete Schicht und Wiederholung der obigen Strahlungs-Härtungsstufen, bis eine angestrebte dreidimensionale Vakuumgießform erhalten wird, oder sie soll eine Vakuumgießform bezeichnen, die durch Wiederholen der Bestrahlungs-Härtungs-Laminierungsstufen durch eine Maske, ohne dass den obigen Computerdaten gefolgt wird, d. h. durch so genannte Lithographie, erhalten worden ist.

[0091] Die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine Überzugsschicht mit einer Dicke von 5 bis 1.000 µm auf einer Formoberfläche davon haben. Die Anwesenheit dieser Überzugsschicht verbes-

sert die Trenneigenschaften der Form zum Zeitpunkt des Vakuumgießens in bemerkenswerter Weise und sie verbessert auch stark die Beständigkeit (Betriebszeit) der Form in vorteilhafter Weise. Wenn die Dicke der Überzugsschicht auf der Formungsoberfläche der Vakuumgießform kleiner als 5 µm ist, dann wird der durch Bildung der Überzugsschicht erhaltene Effekt kaum an der Vakuumgießform zur Verfügung gestellt, während dann, wenn die Dicke größer als 1.000 µm ist, die Trenneigenschaften und die Betriebszeit der Vakuumgießform nicht mehr weiter verbessert werden und wobei es sein kann, dass die Dimensionsgenauigkeit der Form sich eher verschlechtert.

[0092] Die Überzugsschicht, gebildet auf der Formungsoberfläche der Vakuumgießform, kann eine Überzugsschicht aus einem organischen Polymer mit hohem Molekulargewicht, eine anorganische Überzugsschicht oder ein Gemisch davon sein. Eine Überzugsschicht aus einem organischen Polymeren mit hohem Molekulargewicht wird besonders bevorzugt, da sie relativ leicht gebildet werden kann.

[0093] Die Überzugsschicht aus dem organischen Polymeren mit hohem Molekulargewicht wird aus einem Polyimidharz, einem Polyamidimidharz, einem Polyimidharz, einem Polyacrylharz, einem Polyurethanharz, einem Silikonharz, einem Fluorharz, einem Epoxyharz, einem Polystyrolharz, einem Urethanacrylatharz, einem Acrylharz auf Fluorbasis oder dergleichen gebildet. Weitere Beispiele schließen Harzkomponenten, die als solche flüssig sind (wie Polyamidimidharzvorläufer, Polyimidharzvorläufer und Silikonharze), und Harze, die in einem Lösungsmittel mit relativ niedrigem Siedepunkt löslich sind (wie Polyurethanharze, Polystyrolharze, Acrylharze auf Fluorbasis, (Meth)-acrylsäureharze und dergleichen) ein. Bei Verwendung eines Acrylharzes auf Fluorbasis wie eines Perfluorooctylacrylat/ Perfluorisopropylacrylat/Methylmethacrylat-Copolymeren oder eines Urethanacrylharzes aus der Reihe der obigen Polymeren wird eine Überzugsschicht mit ausgezeichneten Trenneigenschaften und einer ausgezeichneten Haftung an der Formungsoberfläche der Form gebildet.

[0094] Um die Durchlässigkeit für ultraviolettes Licht der Vakuumgießform aufrecht zu erhalten, kann die auf der Formungsoberfläche der Vakuumgießform zu bildende Überzugsschicht aus einem Ultraviolettlicht durchlassenden Harz wie einem Polyamidharz, einem Polyamidimidharz, einem Polyimidharz, einem Polyacrylharz, einem Polyurethanharz, einem Silikonharz, einem Fluorharz, einem Epoxyharz, einem Polystyrolharz oder dergleichen gebildet werden.

[0095] Die anorganische Überzugsschicht, die auf der Formungsoberfläche der Vakuumgießform gebildet wird, ist eine Überzugsschicht, gebildet aus einem Metall wie Chrom, Nickel, Eisen, Zirkonium oder dergleichen, eine Überzugsschicht, gebildet aus einer Metalllegierung, eine Überzugsschicht, gebildet aus einem Oxid des obigen Metalls oder dergleichen. Die anorganische Überzugsschicht kann im Allgemeinen auf der Formungsoberfläche der Vakuumgießform durch Plattierung, Flammgesprühbeschichtung oder Dampfabscheidung gebildet werden.

[0096] Die Größe und die Gestalt der Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung sind keinen besonderen Beschränkungen unterworfen und sie können in geeigneter Weise je nach der Art und der Verwendung des Formkörpers festgelegt werden, der durch das Vakuumgießen hergestellt werden soll.

[0097] Nachdem die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung durch optische Formung und Nachhärtung hergestellt worden ist, wie es der Fall sein kann, wird sie, wie es erforderlich ist, spanabhebend bearbeitet, um eine Einlassöffnung für die Einspritzung eines flüssigen polymeren Materials in die Form oder ein Loch für die Anbringung einer Befestigungseinrichtung wie eines Bolzens zur Fixierung der Form zu bilden.

[0098] Von den benannten Erfindern der vorliegenden Anmeldung durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Form, gebildet durch ein optisches Verformungsverfahren und mit Eigenschaften, die denjenigen einer erfindungsgemäßen bereitgestellten Vakuumgießform äquivalent sind, und die einen biegeelastischen Modul bei 50°C von zum Beispiel nicht mehr als 5 kg/mm² hat, zur Verfügung gestellt werden kann, ohne dass die photohärtbare Harzmasse gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

[0099] Andere photohärtbare Harzmassen, die anstelle der photohärtbaren Harzmasse gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen alle beliebigen herkömmlich bekannten flüssigen photohärtbaren Harzmassen ein, die eine photopolymerisierbare Verbindung als Hauptkomponente und einen Photopolymerisationsinitiator enthalten, und die für die optische Verformungstechnologie verwendet werden können. Diese photohärtbaren Harzmassen sind keinen besonderen Beschränkungen unterworfen, und sie können das oben beschriebene thermisch kohärente polymere Material enthalten. Diese photohärtbaren Harzmassen schließen photohärtbare Harzmassen auf Acrylatbasis, photohärtbare Harzmassen auf Urethanacrylatbasis, photohärtbare Harzmassen auf Epoxybasis, photohärtbare Harzmassen auf Epoxyacrylatbasis, photohärtbare Harzmassen auf Vinyletherbasis und dergleichen ein. Beispiele für die photohärtbaren Harzmassen sind wie folgt:

(1) Beispiele für photohärtbare Harzmassen auf Acrylatbasis schließen flüssige photohärtbare Harzmassen vom radikalischen Polymerisationstyp, umfassend ein monofunktionelles oder polyfunktionelles Polyester(meth)acrylat oder Polyether(meth)-acrylat als Hauptkomponente, ein monofunktionelles (Meth)-acrylatmonomeres oder ein polyfunktionelles (Meth)acrylatmonomeres wie erforderlich und ein optischen radikalischen Polymerisationsinitiator ein.

(2) Beispiele für photohärtbare Harzmassen auf Epoxyacrylatbasis schließen flüssige photohärtbare Harz-

massen, umfassend ein monofunktionelles oder polyfunktionelles Epoxy(meth)acrylat als Hauptkomponente, ein monofunktionelles (Meth)acrylatmonomeres oder ein polyfunktionelles (Meth)acrylatmonomeres wie erforderlich, einen optischen radikalischen Polymerisationsinitiator und einen optischen kationischen Polymerisationsinitiator wie erforderlich ein.

(3) Beispiele für photohärtbare Harzmassen auf Urethanacrylatbasis schließen flüssige photohärtbare Harzmassen vom radikalischen Polymerisationstyp, umfassend ein monofunktionelles oder polyfunktionelles Urethan(meth)acrylat als Hauptkomponente, ein monofunktionelles (Meth)acrylatmonomeres oder ein polyfunktionelles (Meth)acrylatmonomeres wie erforderlich und einen optischen radikalischen Polymerisationsinitiator ein.

(4) Beispiele für die flüssigen photohärtbaren Harzmassen auf Epoxybasis schließen flüssige photohärtbare Harzmassen, umfassend mindestens ein Material von aliphatischen Diepoxyverbindungen, alicyclischen Diepoxyverbindungen und aromatischen Diepoxyverbindungen als Hauptkomponente, ein monofunktionelles (Meth)acrylatmonomeres oder ein polyfunktionelles (Meth)acrylatmonomeres wie erforderlich, einen optischen kationischen Polymerisationsinitiator und einen optischen radikalischen Polymerisationsinitiator wie erforderlich ein.

(5) Beispiele für photohärtbare Harzmassen auf Vinyetherbasis schließen flüssige photohärtbare Harzmassen, umfassend eine aliphatische Divinyletherverbindung, eine alicyclische Divinyletherverbindung, eine aromatische Divinyletherverbindung oder dergleichen als Hauptkomponente und einen optischen radikalischen Polymerisationsinitiator ein.

(6) Beispiele für Gemische von photohärtbaren Harzmassen schließen flüssige Gemische, umfassend mindestens zwei der Verbindungen auf Acrylatbasis, der Verbindungen auf Urethanacrylatbasis und der Verbindungen auf Epoxyacrylatbasis, einen optischen radikalischen Polymerisationsinitiator und einen optischen kationischen Polymerisationsinitiator wie erforderlich ein.

[0100] Zur Durchführung des Vakuumgießens unter Verwendung der Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein flüssiges Polymermaterial in die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung in einem Zustand eingespritzt (eingefüllt), bei dem die Form in einer Vakuumatmosphäre wie einem Vakuumgefäß oder einer Vakuumkammer platziert worden ist. Das Material wird gehärtet oder verfestigt, um einen Formkörper herzustellen. Da das flüssige Polymermaterial in jede Ecke der Form unter Vakuum eingefüllt wird, kann ein Vakuumgusskörper glatt erhalten werden, der ausgezeichnete Dimensionsgenauigkeit hat und der fast keine Luftbläschen enthält. In diesem Fall kann, wenn die Vakuumgießform in eine Vakuumatmosphäre eingebracht wird und das flüssige Polymermaterial, das in die Form eingespritzt werden soll, im Voraus durch Vakuumlaugen entlüftet wird, ein Formkörper erhalten werden, der eine ausgezeichneterer Dimensionsgenauigkeit und weniger Luftbläschen hat. Eine Vakuumbehandlung (Behandlung unter verringertem Druck) in einem Vakuumgefäß oder einer Vakuumkammer, in die die Vakuumgießform eingegeben worden ist, kann vor oder nach dem Eingeben der Vakuumgießform in das Vakuumgefäß oder dergleichen durchgeführt werden. Weiterhin kann der Grad des Vakuums für das Vakuumgießen in geeigneter Weise entsprechend dem Anwendungszweck der Vakuumgießform festgelegt werden, doch beträgt dieses vorzugsweise etwa 0,1 bis 10 mmHg.

[0101] Illustrative Beispiele für das flüssige Polymermaterial, das für das obige Vakuumgießen geeignet ist, schließen Urethanharze, Harnstoffharze, Epoxyharze, ungesättigte Polyesterphenolharze, härtbare Silikonharze, härtbare Dicyclopentadienharze, verschiedene durch Ultraviolett härtbare Harze (wie durch Ultraviolettlicht härtbare Harze, die für die optische Verformung verwendet werden, oder andere durch Ultraviolettlicht härtbare Harze), weitere wärmehärtende Harze, thermoplastische Polymere, die durch Erhitzen zu einer Flüssigkeit aufgeschmolzen werden (wie Polymere auf Styrolbasis, Polymere auf Acrylbasis, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und Polymere auf Vinylidenchloridbasis) und dergleichen ein.

[0102] Im Fall des Vakuumgießens unter Verwendung eines wärmehärtenden Harzes (wobei das Vakuumgießen nicht von einer Bestrahlung mit ultraviolettem Licht begleitet wird) wird das wärmehärtende Harz in die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung, die in eine Vakuumatmosphäre eingebracht worden ist, eingespritzt. Danach wird das Harz durch äußere Hitze oder darin erzeugte Hitze umgesetzt und gehärtet, um einen Formkörper zu bilden, der eine Gestalt hat, welche der Innengestalt der Form folgt.

[0103] Wenn ein Formkörper unter Verwendung einer Vakuumgießform, die ultraviolettes Licht hindurchlässt, durch Einspritzen eines durch Ultraviolettlicht härtbaren Harzes in die Form unter Vakuum gebildet werden soll, dann wird das durch Ultraviolettlicht härtbare Harz in die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung, die in eine Vakuumatmosphäre gebracht worden ist, eingespritzt, mit Ultraviolettlicht bestrahlt und dann durch äußere Hitze oder durch darin erzeugte Hitze wie erforderlich umgesetzt und gehärtet, um einen Formkörper zu bilden, der eine Gestalt hat, die der inneren Gestalt der Form folgt.

[0104] Wenn ein thermisch geschmolzenes thermoplastisches Polymeres in die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung, die in eine Vakuumatmosphäre gebracht wurde, eingespritzt werden soll, dann wird das thermoplastische Polymere in die Form eingespritzt und durch Kühlen verfestigt, wodurch ein Formkörper erhalten wird.

[0105] Da die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung einen biegeelastischen Modul bei 50°C von nicht mehr als 5 kg/mm² hat und ausgezeichnete Eigenschaften wie beispielsweise hinsichtlich der Biegsamkeit, der Streckbarkeit und der elastischen Erholungseigenschaften hat, kann selbst ein Formkörper, der eine komplexe Gestalt wie einen gewellten Teil hat, leicht aus der Form entnommen werden, in dem die Form nach dem Härten oder Verfestigen des Formkörpers expandiert wird. Da die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung ihren ursprünglichen Zustand nach Entfernung des Formkörpers wieder annimmt, kann sie erneut für das Vakuumgießen zum Einsatz kommen.

[0106] Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung ausführlicher. Jedoch ist die vorliegende Erfindung selbstverständlich nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt.

Beispiel 1 [Herstellung des ersten Urethanacrylats]

(1) 400 g 2-Hydroxyethylacrylat und 1.572 g ϵ -Caprolacton wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, eingegeben und miteinander unter Rühren bei 100 bis 150°C 8 Stunden lang umgesetzt gelassen, um ein Additionsprodukt der obigen Formel (iii) [eine Verbindung der Formel (iii), bei der R¹ für Wasserstoff steht, a den Wert 1 hat, b den Wert 5 hat und c den Wert 4 hat] herzustellen.

(2) 1.976 g des in der obigen Stufe (1) erhaltenen Additionsprodukts, 0,998 g Hydrochinonmonomethylether, 0,68 g Di-n-butylzinndilaurat und 320 g Isophorondiisocyanat wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, getrennt von dem in der obigen Stufe (1) verwendeten Kolben, eingegeben und miteinander bei 40 bis 50°C 30 Minuten lang und dann weiter bei 80 bis 90°C umgesetzt gelassen. Als Ergebnis wurde ein achromatisches flüssiges Produkt erhalten, das bei normaler Temperatur (25°C) viskos war.

(3) Bei der Bestimmung der chemischen Struktur des in der obigen Stufe (2) erhaltenen Produkts wurde bei der NMR-Messung gefunden, dass das Produkt Absorptionen, die dem Lacton zugeschrieben wurden, bei 1,3839 ppm, 1,6414 ppm, 1,6539 ppm, 2,3066 ppm und 4,0505 ppm, eine Multiplett-Absorption, die der Isophorongruppe zugeschrieben wurde, bei 0,8 bis 1,8 ppm, und eine Absorption, die der Acrylatdoppelbindung zugeschrieben, bei 5,8 bis 6,5 ppm hatte. Weiterhin zeigte die IR-Messung, dass charakteristische Absorptionen auf der Grundlage der Urethanbindung bei 1.700 cm⁻¹ und 1.540 cm⁻¹ beobachtet wurden. Es wurde daher bestätigt, dass das Produkt das erste Urethanacrylat der Formel (1) war [eine Verbindung der Formel (1), bei der R¹ für ein Wasserstoffatom steht, A¹ für eine Isophorongruppe steht, a den Wert 1 hat, b den Wert 5 hat, c den Wert 4 hat und d den Wert 2 hat]. Dieses Produkt wird nachstehend als "erstes Urethanacrylat (I₁)" bezeichnet.

Beispiel 2 [Herstellung des ersten Urethanacrylats]

[0107] 1.972 g des in der obigen Stufe (1) des Beispiels 1 erhaltenen Additionsprodukts, 0,44 g Hydrochinonmonomethylether, 0,67 g Di-n-butylzinndilaurat und 250 g Tolylendiisocyanat wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, eingegeben und miteinander bei 40 bis 50°C 30 Minuten lang umgesetzt gelassen. Dann wurde die Reaktion bei 80 bis 90°C weitergeführt. Als Ergebnis wurde ein achromatisches flüssiges Produkt, das bei normaler Temperatur (25°C) viskos war, erhalten [eine Verbindung der Formel (1), bei der R¹ für ein Wasserstoffatom steht, A¹ für eine Tolylennguppe steht, a den Wert 1, b den Wert 5 hat, c den Wert 4 hat und d den Wert 2 hat]. Dieses Produkt wird nachstehend als "erstes Urethanacrylat (I₂)" bezeichnet.

Beispiel 3 [Herstellung des ersten Urethanacrylats]

(1) 400 g 2-Hydroxyethylacrylat und 2.359 g ϵ -Caprolacton wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, eingegeben und miteinander unter Rühren bei 100 bis 150°C 8 Stunden lang umgesetzt gelassen, um ein Additionsprodukt der obigen Formel (iii) [eine Verbindung der Formel (iii), bei der R¹ für ein Wasserstoffatom steht, a den Wert 1 hat, b den Wert 5 hat und c den Wert 6 hat] herzustellen.

(2) 2.819 g des in der obigen Stufe (1) erhaltenen Additionsprodukts, 0,63 g Hydrochinonmonomethylether, 0,948 g Di-n-butylzinndilaurat und 326 g Isophorondiisocyanat wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, getrennt von dem in der obigen Stufe (1) verwendeten Kolben, eingegeben und miteinander bei 40 bis 50°C 30 Minuten lang umgesetzt gelassen. Dann erfolgte eine weitere Umsetzung bei 80 bis 90°C. Auf diese Weise wurde das erste Urethanacrylat der obigen Formel (1) erhalten [eine Verbindung der Formel (1), bei der R¹ für ein Wasserstoffatom steht, A¹ für eine Isophorongruppe steht, a den Wert 1 hat, b den Wert 5 hat, c den Wert 6 hat und d den Wert 2 hat]. Dieses Produkt wird nachstehend als "erstes Urethanacrylat (I₃)" bezeichnet.

net.

Beispiel 4 [Herstellung des zweiten Urethanacrylats]

[0108] 14.92 g eines Additionsprodukts von 2-Hydroxyethylacrylat mit Propylenoxid [BLENMAR 10APE-550B von Nippon Oil and Fats Co. Ltd; eine Verbindung der Formel (vi), bei der R² für H steht, R³ für CH₃ steht, e den Wert 1 und f den Wert 9 hat], 0,63 g Hydrochinonmonomethylether, 0,51 g Di-n-butylzinndilaurat und 222 g Isophorondiisocyanat wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, eingegeben und miteinander bei 40 bis 50°C 30 Minuten lang umgesetzt gelassen. Dann wurde die Reaktion bei 80 bis 90°C weitergeführt. Auf diese Weise wurde das zweite Urethanacrylat erhalten [eine Verbindung der Formel (2), bei der R² für H steht, R³ für CH₃ steht, A² für eine Isophorongruppe steht, e den Wert 1, f den Wert 9 und g den Wert 2 hat].

Beispiel 5 [Herstellung des dritten Urethanacrylats]

[0109] 1.517 g eines Additionsprodukts von Acrylsäure mit Propylenoxid [BLENMAR AP-550 von Nippon Oil and Fats Co. Ltd; eine Verbindung der Formel (vii), bei der R⁴ für H steht, R⁵ für CH₃ steht und h den Wert 10 hat], 1,00 g Hydrochinonmonomethylether, 0,52 g Di-n-butylzinndilaurat und 222 g Isophorondiisocyanat wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, eingegeben und miteinander bei 40 bis 50°C 30 Minuten lang umgesetzt gelassen. Dann wurde die Reaktion bei 80 bis 90°C weitergeführt. Auf diese Weise wurde das dritte Urethanacrylat erhalten [eine Verbindung der Formel (3), bei der R⁴ für H steht, R⁵ für CH₃ steht, A³ für eine Isophorongruppe steht, h den Wert 10 und j den Wert 2 hat].

Beispiel 6 (Herstellung eines anderen Urethanacrylats als das erste, das zweite und das dritte Urethanacrylat)

(1) 382 g 2-Hydroxyethylacrylat und 751 g ε-Caprolacton wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, eingegeben und miteinander unter Rühren bei 100 bis 150°C 8 Stunden lang umgesetzt gelassen, um eine Verbindung mit einer ähnlichen Struktur wie diejenige des Additionsprodukts der Formel (iii) [wenn durch die obige Formel (iii) angegeben, eine Verbindung mit der Formel (iii), wobei R¹ für ein Wasserstoffatom steht, a den Wert 1 hat, b den Wert 5 hat und c den Wert 2 hat] herzustellen.

(2) 1.133 g des in der obigen Stufe (1) erhaltenen Additionsprodukts, 0,28 g Hydrochinonmonomethylether, 0,43 g Di-n-butylzinndilaurat und 305 g Isophorondiisocyanat wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, getrennt von dem in der obigen Stufe (1) verwendeten Kolben, eingegeben und miteinander bei 40 bis 50°C 30 Minuten lang umgesetzt gelassen. Dann erfolgte eine weitere Umsetzung bei 80 bis 90°C. Als Ergebnis wurde ein achromatisches flüssiges Produkt erhalten, das bei normaler Temperatur (25°C) viskos war [wenn durch die obige Formel (1) angegeben, eine Verbindung der Formel (1), bei der R¹ für ein Wasserstoffatom steht, A¹ für eine Isophorongruppe steht, a den Wert 1 hat, b den Wert 5 hat, c den Wert 6 hat und d den Wert 2 hat und die nicht in irgendeinem der ersten, zweiten und dritten Urethanacrylate gemäß der vorliegenden Erfindung eingeschlossen ist].

Beispiel 7 [Herstellung eines anderen Urethanacrylats als das erste, das zweite und das dritte Urethanacrylat]

(1) 116 g 2-Hydroxyethylacrylat und 1.710 g ε-Caprolacton wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, eingegeben und miteinander unter Rühren bei 100 bis 150°C 8 Stunden lang umgesetzt gelassen, um eine Verbindung herzustellen, die eine Struktur hatte, die derjenigen eines Additionsprodukts der Formel (iii) ähnlich war [wenn durch die obige Formel (iii) angegeben, eine Verbindung mit der Formel (iii), bei der R¹ für ein Wasserstoffatom steht, a den Wert 1 hat, b den Wert 5 hat und c den Wert 15 hat].

(2) 1.826 g des in der obigen Stufe (1) erhaltenen Additionsprodukts, 0,38 g Hydrochinonmonomethylether, 0,58 g Di-n-butylzinndilaurat und 93 g Isophorondiisocyanat wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, getrennt von dem in der obigen Stufe (1) verwendeten Kolben, eingegeben und miteinander bei 40 bis 50°C 30 Minuten lang umgesetzt gelassen. Dann wurde die Reaktion bei 80 bis 90°C weitergeführt. Als Ergebnis wurde ein achromatisches flüssiges Produkt erhalten, das bei normaler Temperatur (25°C) viskos war [wenn durch die obige Formel (1) angegeben, eine Verbindung der Formel (1), bei der R¹ für ein Wasserstoffatom steht, A¹ für eine Isophorongruppe steht, a den Wert 1 hat, b den Wert 5 hat, c den Wert 15 hat und d den Wert 2 hat und die in keinem der ersten, zweiten und dritten Urethanacrylate gemäß der vorliegenden Erfindung

eingeschlossen ist].

Beispiel 8 [Herstellung einer photohärtbaren Harzmasse]

[0110] 1.300 g des ersten Urethanacrylats (I_1), erhalten in Beispiel 1, und 1.200 g Morpholinacrylamid [NK Ester A-MO von Shin Nakamura Chemical Co. Ltd.) wurden in einen 5-Liter-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Kühlrohr und einem Tropftrichter mit einem Bypass eingebracht und die Innenseite des Kolbens wurde, unter Vakuum gesetzt, entlüftet und durch Stickstoffgas ersetzt. Danach wurden 120 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (Irgacure 651 von Ciba Geigy Co. Ltd.; ein optischer radikalischer Polymerisationsinitiator) in den Kolben unter einer vor Ultraviolettlicht geschützten Umgebung eingegeben. Das resultierende Gemisch wurde unter Rühren bei 25°C etwa 1 Stunde lang durchgemischt, bis es sich vollständig aufgelöst hatte (Zeit des Mischens/Rührens etwa 1 Stunde). Auf diese Weise wurde eine photohärtbare Harzmasse erhalten, die das erste Urethanacrylat (I_1) enthielt und die eine achromatische transparente viskose Flüssigkeit (Viskosität bei normaler Temperatur von etwa 390 cp) war.

Beispiel 9 [Herstellung einer photohärtbaren Harzmasse]

[0111] Die Verfahrensweise des Beispiels 8 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass 1.300 g des ersten Urethanacrylats (I_2), erhalten im Beispiel 2, als Urethanacrylat verwendet wurde. Auf diese Weise wurde eine photohärtbare Harzmasse erhalten, die das erste Urethanacrylat (I_2) enthielt und die eine achromatische transparente viskose Flüssigkeit (Viskosität bei normaler Temperatur von etwa 430 cp) war.

Beispiel 10 [Herstellung einer photohärtbaren Harzmasse]

[0112] Die Verfahrensweise des Beispiels 8 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass 1.300 g des ersten Urethanacrylats (I_3), erhalten im Beispiel 3, als Urethanacrylat verwendet wurde. Auf diese Weise wurde eine photohärtbare Harzmasse erhalten, die das erste Urethanacrylat (I_3) enthielt und die eine achromatische transparente viskose Flüssigkeit (Viskosität bei normaler Temperatur von etwa 600 cp) war.

Beispiel 11 [Herstellung einer photohärtbaren Harzmasse]

[0113] 1.300 g des in Beispiel 4 erhaltenen zweiten Urethanacrylats und 1.200 g des gleichen wie im Beispiel 8 verwendeten Morpholinacrylamids wurden in einen 5-Liter-Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Kühlrohr und einem Tropftrichter mit einem Bypass, eingebracht. Die Innenseite des Kolbens wurde, unter Vakuum gesetzt, entlüftet und durch Stickstoffgas ersetzt. Danach wurden 120 g des gleichen 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenons (optischer radikalischer Polymerisationsinitiator), wie im Beispiel 8 verwendet, in den Kolben unter einer vor Ultraviolettlicht geschützten Umgebung eingegeben. Das resultierende Gemisch wurde unter Rühren bei 25°C durchgerührt, bis es sich vollständig aufgelöst hatte (Zeit des Mischens/Rührens etwa 1 Stunde). Auf diese Weise wurde eine achromatische transparente viskose flüssige photohärtbare Harzmasse erhalten, die das zweite Urethanacrylat enthielt (Viskosität bei normaler Temperatur von etwa 430 cp).

Beispiel 12 [Herstellung einer photohärtbaren Harzmasse]

[0114] Die Verfahrensweise des Beispiels 11 wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass 1.300 g des in Beispiel 5 erhaltenen dritten Urethanacrylats anstelle des zweiten Urethanacrylats eingesetzt wurden. Auf diese Weise wurde eine photohärtbare Harzmasse erhalten, die das dritte Urethanacrylat enthielt und die eine achromatische transparente viskose Flüssigkeit (Viskosität bei normaler Temperatur von etwa 380 cp) war.

Vergleichsbeispiel 1 [Herstellung einer photohärtbaren Harzmasse]

[0115] Eine photohärtbare Harzmasse wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 8 mit der Ausnahme hergestellt, dass 1.300 g des im Beispiel 6 erhaltenen Urethanacrylats anstelle des ersten Urethanacrylats (I_1), das im Beispiel 8 verwendet worden war, eingesetzt wurden. Die photohärtbare Harzmasse war eine achromatische transparente viskose Flüssigkeit (Viskosität bei normaler Temperatur von etwa 400 cp).

Vergleichsbeispiel 2 [Herstellung einer photohärtbaren Harzmasse]

[0116] Eine photohärtbare Harzmasse wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 8 mit der Ausnahme hergestellt, dass 1.300 g des im Beispiel 7 erhaltenen Urethanacrylats anstelle des im Beispiel 8 verwendeten ersten Urethanacrylats (I_1) eingesetzt wurden. Die photohärtbare Harzmasse war eine dicke Paste und sie hatte

keine Fließfähigkeit.

Beispiel 13 [Herstellung eines photogehärteten Formkörpers durch ein in der Form erfolgreiches Verformungsverfahren]

(1) Eine photohärtbare Harzmasse, die das erste Urethanacrylat (I_1) enthielt und die im obigen Beispiel 8 hergestellt worden war, wurde in eine transparente Silikonform mit einem hantelförmigen Hohlraum eingespritzt. Diese entsprach der JIS-Norm 7113. Dann wurde mit Ultraviolettlicht einer 30W-Ultraviolettampe von der gesamten Oberfläche der Silikonform 15 Minuten lang bestrahlt, um die Masse zu härten. Auf diese Weise wurde ein photogehärteter Testformkörper mit Hantelform hergestellt. Beim Herausnehmen des Formkörpers (Testprobekörper mit Hantelform) aus der Form und Messung seiner Zugeigenschaften (Zugfestigkeit, Zugdehnung und Zugmodul) gemäß der JIS-Norm K 7113 wurden die in der Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

(2) Bei der Bestimmung der elastischen Erholungseigenschaften des im obigen Beispiel 1 erhaltenen hantelförmigen Probekörpers wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Bestimmung der elastischen Erholungseigenschaften des hantelförmigen Probekörpers

[0117] Der hantelförmige Probekörper (Formkörper oder stereolithographierter Gegenstand) wurde mit der Hand am Mittelteil davon in Längsrichtung vollständig gefaltet und im gefalteten Zustand 10 Minuten lang belassen und dann von diesem gefalteten Zustand freigesetzt. Der Probekörper wurde als gut (0) bezeichnet, wenn er seine ursprüngliche flache hantelförmige Gestalt wieder annahm. Er wurde als schlecht (X) bezeichnet, wenn er seine ursprüngliche flache hantelförmige Gestalt nicht wieder annahm und wenn der gefaltete Zustand aufrecht erhalten blieb oder wenn der Probekörper nicht gebogen werden konnte.

(3) Weiterhin wurde der Faktor der Volumenschumpfung (%) des hantelförmigen Probekörpers anhand der folgenden Gleichung (4) erhalten, indem das spezifische Gewicht (d_1) vor der Photohärtung der photohärtbaren Harzmasse, die beim Formen des Beispiels 13 verwendet worden war, und das spezifische Gewicht (d_2) der erhaltenen Formkörpers (hantelförmiger Probekörper) gemessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 untenstehend zusammengefasst.

Faktor der Volumenschumpfung (%) = $(d_1/d_2) \times 100$ (4)

Beispiel 14 [Herstellung eines stereolithographierten Gegenstands durch optische Stereolithographie]

[0118] Eine optische Stereolithographie wurde durchgeführt, wobei die im obigen Beispiel 8 erhaltene photohärtbare Harzmasse, enthaltend das erste Urethanacrylat (I_1) und ein optisches Verformungssystem mit Ultrahochgeschwindigkeit (SOLIFORM500, ein Produkt von Teijin Seiki Co., Ltd.) verwendet wurden. Die Harzmasse wurde mit Licht eines wassergekühlten Ar-Lasers (Output 500 mW; Wellenlängen 333, 354 und 364 nm) bei einer Bestrahlungsenergie von 20 bis 30 mJ/cm², einer Stückneigung (Dicke jeder Schicht) von 0,127 mm und einer mittleren Verformungszeit pro Schicht von 2 Minuten bestrahlt. Auf diese Weise wurde ein hantelförmiger stereolithographierter Gegenstand auf der Basis der JIS-Norm 7113 hergestellt. Der so erhaltene stereolithographierte Gegenstand wurde mit Isopropylalkohol gereinigt, um an dem stereolithographierten Gegenstand anhaftende ungehärtete Harzlösung zu entfernen, und dann 10 Minuten lang mit Ultraviolettlicht mit 3 KW bestrahlt, um das Harz nachzuhärten. Der resultierende stereolithographierte Gegenstand (hantelförmiger Probekörper) wurde auf seine Zugeigenschaften (Zugfestigkeit, Zugdehnung und Zugmodul) gemäß der JIS-Norm K 7113 durch Messung getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[0119] Die elastischen Erholungseigenschaften des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers (stereolithographierten Gegenstands) nach dem Nachhärten wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 13 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

[0120] Weiterhin wurden der Faktor der Volumenschumpfung (%) des hantelförmigen Probekörpers aus der obigen Gleichung (4) bestimmt, indem das spezifische Gewicht (d_1) vor der Photohärtung der photohärtbaren Harzmasse, verwendet bei der Stereolithographie des Beispiels 14, und das spezifische Gewicht (d_2) des stereolithographierten Gegenstands nach dem Nachhärten gemessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 15 [Herstellung eines stereolithographierten Gegenstands durch optische Stereolithographie]

[0121] Die optische Stereolithographie, das Reinigen des nichtgehärteten Harzes und die Nachhärtung wur-

den in der gleichen Weise wie im Beispiel 14 mit der Ausnahme durchgeführt, dass eine photohärtbare Harzmasse, die das erste Urethanacrylat (I_2) enthielt und die im obigen Beispiel 9 erhalten worden war, dazu eingesetzt wurde, um den stereolithographierten Gegenstand (hantelförmigen Probekörper) herzustellen. Die Zugeigenschaften, die Eigenschaften der elastischen Erholung und der Faktor der Volumenschrumpfung des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers (stereolithographierten Gegenstands) wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 14 gemessen oder bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 16 [Herstellung eines stereolithographierten Gegenstands durch optische Stereolithographie]

[0122] Die optische Stereolithographie, das Reinigen des nichtgehärteten Harzes und die Nachhärtung wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 14 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die photohärtbare Harzmasse, die das erste Urethanacrylat (I_3) enthielt und die im obigen Beispiel 10 erhalten worden war, dazu eingesetzt wurde, um den stereolithographierten Gegenstand (hantelförmigen Probekörper) herzustellen. Die Zugeigenschaften, die Eigenschaften der elastischen Erholung und der Faktor der Volumenschrumpfung des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers (stereolithographierten Gegenstands) wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 14 gemessen oder bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 17 [Herstellung eines photogehärteten Formkörpers durch ein in der Form erfolgreiches Verformungsverfahren]

[0123] Die im obigen Beispiel 11 erhaltene photohärtbare Harzmasse, die das zweite Urethanacrylat enthielt, wurde in eine transparente Silikonform mit einem hantelförmigen Hohlraum entsprechend der JIS-Norm 7113 in der gleichen Weise wie im Beispiel 13 eingespritzt. Die Masse wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 13 photogehärtet, wodurch ein hantelförmiger Formkörper erhalten wurde. Die Zugeigenschaften, die Eigenschaften der elastischen Erholung und der Faktor der Volumenschrumpfung des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers (Formkörpers) wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 13 erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 18 [Herstellung eines stereolithographierten Gegenstands durch optische Stereolithographie]

[0124] Die optische Stereolithographie, das Reinigen des nichtgehärteten Harzes und die Nachhärtung wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 14 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die photohärtbare Harzmasse, die das zweite Urethanacrylat enthielt und die im obigen Beispiel 11 erhalten worden war, dazu eingesetzt wurde, um einen stereolithographierten Gegenstand (hantelförmigen Probekörper) herzustellen. Die Zugeigenschaften, die Eigenschaften der elastischen Erholung und der Faktor der Volumenschrumpfung des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers (stereolithographierten Gegenstands) wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 14 gemessen oder bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 19 [Herstellung eines photogehärteten Formkörpers durch ein in der Form erfolgreiches Verformungsverfahren]

[0125] Die photohärtbare Harzmasse, die das dritte Urethanacrylat enthielt und die im obigen Beispiel 12 erhalten worden war, wurde in eine transparente Silikonform mit einem hantelförmigen Hohlraum entsprechend der JIS-Norm 7113 in der gleichen Weise wie im Beispiel 13 eingespritzt. Die Masse wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 13 photogehärtet, wodurch ein hantelförmiger Formkörper hergestellt wurde. Die Zugeigenschaften, die Eigenschaften der elastischen Erholung und der Faktor der Volumenschrumpfung des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers (Formkörpers) wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 13 erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiel 20 [Herstellung eines stereolithographierten Gegenstands durch optische Stereolithographie]

[0126] Die optische Stereolithographie, das Reinigen des nichtgehärteten Harzes und die Nachhärtung wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 14 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die photohärtbare Harzmasse, die das dritte Urethanacrylat enthielt und die im obigen Beispiel 12 erhalten worden war, dazu eingesetzt wurde, um einen stereolithographierten Gegenstand (hantelförmigen Probekörper) herzustellen. Die Zugeigenschaften, die Eigenschaften der elastischen Erholung und der Faktor der Volumenschrumpfung des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers (stereolithographierten Gegenstands) wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 14 gemessen oder bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 3 [Herstellung eines stereolithographierten Gegenstands durch optische Stereolithographie]

[0127] Die optische Stereolithographie, das Reinigen des nichtgehärteten Harzes und die Nachhärtung wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 14 mit der Ausnahme durchgeführt, dass die im obigen Vergleichsbeispiel 1 erhaltene Harzmasse dazu eingesetzt wurde, um einen stereolithographierten Gegenstand (hantelförmigen Probekörper) herzustellen. Die Zugeigenschaften, die Eigenschaften der elastischen Erholung und der Faktor der Volumenschrumpfung des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers (stereolithographierten Gegenstands) wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 14 gemessen oder bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 4 [Herstellung eines photogehärteten Formkörpers durch ein in der Form erfolgreiches Verformungsverfahren]

[0128] Die im obigen Vergleichsbeispiel 2 erhaltene dicke pastenartige photohärtbare Harzmasse wurde in eine transparente Silikonform mit einem hantelförmigen Hohlraum entsprechend der JIS-Norm 7113 in der gleichen Weise wie im Beispiel 13 eingespritzt. Die Masse wurde in der gleichen Weise wie im Beispiel 13 photogehärtet, wodurch ein hantelförmiger Formkörper hergestellt wurde. Die Zugeigenschaften, die Eigenschaften der elastischen Erholung und der Faktor der Volumenschrumpfung des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers (Formkörpers) wurden in der gleichen Weise wie im Beispiel 13 erhalten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

	Photohärtbare Harzmasse [Art des UA ¹⁾]	Hantelförmiger Probekörper (photogehärtetes Produkt)					Faktor der Volumenschrumpfung (%)
		Herstellungsverfahren	Zugfestigkeit (kg/mm ²)	Zugdehnung (%)	Zugelastischer Modul (kg/mm ²)	Eigenschaften der elastischen Erholung	
Bsp. 13	Bsp. 8 [UA(1)]	Formung in der Form	1,2	108	1,3	0	6,4
Bsp. 14	Bsp. 8 [UA(1)]	Stereolithographie	0,8	98	1,5	0	6,2
Bsp. 15	Bsp. 9 [UA(1)]	Stereolithographie	0,9	94	3,2	0	6,0
Bsp. 16	Bsp. 10 [UA(1)]	Stereolithographie	0,3	74	0,5	0	5,7
Bsp. 17	Bsp. 11 [UA(2)]	Formung in der Form	0,5	98	0,8	0	5,5
Bsp. 18	Bsp. 11 [UA(2)]	Stereolithographie	0,4	93	0,5	0	4,7
Bsp. 19	Bsp. 12 [UA(3)]	Formung in der Form	0,4	107	0,6	0	5,2
Bsp. 20	Bsp. 12 [UA(3)]	Stereolithographie	0,3	94	0,7	0	4,9
Vergl.bsp. 3	Vergl.bsp. 1 (anderes UA)	Stereolithographie	2,3	4	120	X ²⁾	7,7
Vergl.bsp. 4	Vergl.bsp. 2 (anderes UA)	Formung in der Form	0,2	2	0,3	X ³⁾	6,5

Bsp.: Beispiel, Vergl.bsp.: Vergleichsbeispiel

1): Art des UA (Art der Urethanacrylatverbindung, die in der photohärtbaren Harzmasse enthalten war)

UA(1): erstes Urethanacrylat, UA(2): zweites Urethanacrylat, UA(3): drittes Urethanacrylat
anderes UA: ein anderes Urethanacrylat als das erste, zweite und dritte Urethanacrylat

2): Es war extrem schwierig, die Biegung durchzuführen und der Probekörper zerbrach, wenn er mit Gewalt gebogen wurde.

3): Es war schwierig, den Probekörper zu biegen und dieser kehrte innerhalb von 10 Minuten nicht zu seiner ursprünglichen Gestalt zurück, wenn er mit Gewalt gebogen worden war.

[0129] Aus den Ergebnissen der obigen Tabelle 1 wird ersichtlich, dass qualitativ hochwertige Formkörper und stereolithographierte Gegenstände mit hoher Zugdehnung und ausgezeichneten Eigenschaften hinsichtlich der Biegsamkeit, der elastischen Erholung und der Zugfestigkeit mit hoher Dimensionsgenauigkeit und einem kleinen Faktor der Volumenschumpfung in den Beispielen 13 bis 20 erhalten wurden. In diesen waren die photohärtbaren Harzmassen der Beispiele 8 bis 12 verwendet worden, die die erfindungsgemäßen Urethanacrylate enthielten.

[0130] Demgegenüber wird auch ersichtlich, dass der im Vergleichsbeispiel 3 erhaltene stereolithographierte Gegenstand, bei dessen Herstellung die photohärtbare Harzmasse des Vergleichsbeispiels 1, enthaltend ein anderes Urethanacrylat als die erfindungsgemäßen Urethanacrylate, verwendet worden war, keine Biegsamkeit und eine extrem kleine Zugdehnung sowie einen hohen Faktor der Volumenschumpfung hatte. Er war auch hart und brüchig.

[0131] Es wird weiterhin aus den Ergebnissen der Vergleichsbeispiele 2 und 4 ersichtlich, dass die photohärtbare Harzmasse des Vergleichsbeispiels 2, die ein anderes Urethanacrylat als die erfindungsgemäßen Urethanacrylate enthält, wegen ihrer extrem hohen Viskosität keine Flüssigkeit darstellt. Sie wird durch ein in der Form erfolgendes Verformungsverfahren schlecht geformt und sie kann nicht für die optische Stereolithographie eingesetzt werden. Wird trotzdem ein Formkörper aus der photohärtbaren Harzmasse des Vergleichsbeispiels 2 hergestellt, dann hat er keine Biegsamkeit und eine extrem kleine Zugdehnung. Schließlich ist er brüchig und hat einen niedrigen Zugmodul.

Beispiel 21

(1) Eine Vakuumgießform, bestehend aus einer Kernform **1** und einer Hohlraumform **2** mit den in **Fig. 1** gezeigten Gestalten, wurde aus der im Beispiel 8 erhaltenen photohärtbaren Harzmasse hergestellt, wobei ein optisches Verformungssystem mit ultrahoher Geschwindigkeit angewendet wurde (SOLIFORM500, ein Produkt von Teijin Seiki Co., Ltd.). Die Harzmasse wurde mit Ar-Lasern (Licht eines wassergekühlten Output 500 mW; Wellenlänge 333, 351 und 364 nm) bei einer Bestrahlungsenergie von 20 bis 30 mJ/cm² und bei einer Stücksteigung (Dicke jeder Schicht) von 0,05 mm sowie einer mittleren Formungszeit pro Schicht von 2 Minuten bestrahlt. Die so erhaltene Vakuumgießform wurde mit Isopropylalkohol gereinigt, um an der Form anhaftende ungehärtete Harzlösung zu entfernen und mit Ultraviolettlicht mit 3 KW 10 Minuten lang bestrahlt, um das Harz bei 150°C 30 Minuten lang nachzuhärten.

[0132] Die **Fig. 1** ist eine Schnittdarstellung, geschnitten im rechten Winkel zu der Werkzeuggrenzfläche der Vakuumgießform. Die **Fig. 2** ist eine Draufsicht, gesehen von der Formungsoberfläche der Kernform **1**, und die **Fig. 3** ist eine Draufsicht, gesehen von der Formungsoberfläche der Hohlraumform **2**. In der **Fig. 1** bezeichnet das Bezugszeichen **3** einen Kernteil der Kernform **4** bezeichnet einen Hohlraumteil der Hohlraumform **2** und **5** eine Öffnung für die Einspritzung eines flüssigen polymeren Materials in die Vakuumgießform.

(2) Die in der obigen Stufe (1) erhaltene Vakuumgießform wurde in ein Vakuumgefäß, gehalten bei einer Temperatur von 50°C und einem Druck von 5 mmHg, eingebracht. Ein flüssiges Polyurethanharz vom Zweikomponententyp (Colonate 4090, ein Produkt von Nippon Polyurethane Co. Ltd.) wurde in die Vakuumgießform eingespritzt und 60 Minuten lang reagieren gelassen, um einen Polyurethanformkörper in der Form zu bilden. Danach wurde der Polyurethanformkörper aus dem Vakuumgefäß zusammen mit der Vakuumgießform herausgenommen. Er wurde von der Form entfernt, indem die Vakuumgießform expandiert wurde, während die Temperatur des Polyurethanformkörpers zwischen 50 und 60°C lag. Da die Vakuumgießform eine ausgezeichnete Biegsamkeit und Streckbarkeit hatte, konnte der Polyurethanformkörper leicht aus der Vakuumgießform entfernt werden. Weiterhin nahm die Vakuumgießform nach dem Entfernen des Polyurethanformkörpers daraus ihre ursprüngliche Gestalt aufgrund ihrer ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften wieder an, und sie konnte für das Vakuumgießen wieder eingesetzt werden. Daher konnte bei der Wiederholung des Vakuumgießens, wie oben beschrieben, bis die Vakuumgießform brach, dieser Vorgang sieben Mal durchgeführt werden, und es wurden sieben Polyurethanformkörper erhalten.

(3) Unter Verwendung des gleichen optischen Verformungssystems mit ultrahoher Geschwindigkeit wie in der obigen Stufe (1) wurde eine optische Verformung bei den gleichen Bedingungen wie in der obigen Stufe (1) durchgeführt, um einen hantelförmigen Probekörper auf der Basis der JIS-Norm 7113 herzustellen. Der hantelförmige Probekörper wurde mit Isopropylalkohol gereinigt, um eine an dem hantelförmigen Probekörper haftende Lösung von ungehärtetem Harz zu entfernen, 10 Minuten lang mit Ultraviolettlicht mit 3 KW bestrahlt und weiterhin 30 Minuten lang auf 150°C erhitzt, um das Harz nachzuhärten. Die Zugeigenschaften (Zugfestigkeit, Zugdehnung und Zugmodul) des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers wurden gemäß der JIS-Norm K 7113 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

[0133] Weiterhin wurden bei der Messung des elastischen Biegemoduls bei 50°C gemäß der JIS-Norm K 7207 des hantelförmigen Probekörpers die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse erhalten.

Beispiel 22

(1) Die optische Verformung wurde in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 21 durchgeführt, wobei die im Beispiel 9 erhaltene photohärtbare Harzmasse eingesetzt wurde, um eine Gießform herzustellen, die aus einer Kernform **1** und einer Hohlraumform **2** mit den in **Fig. 1** gezeigten Gestalten bestand. Danach wurde die so erhaltene Vakuumgießform mit Isopropylalkohol gereinigt und dann in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 22 einer Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und einer Hitzebehandlung unterworfen, um nachgehärtet zu werden.

(2) Ein Polyurethanformkörper wurde durch Vakuumgießen in der gleichen Weise wie unter (2) von Beispiel 21 hergestellt, wobei die in der obigen Stufe (1) erhaltene Vakuumgießform verwendet wurde. Danach wurde der Polyurethanformkörper zusammen mit der Vakuumgießform aus dem Vakuumgefäß herausgenommen. Er wurde aus der Form entfernt, indem die Vakuumgießform expandiert wurde, während die Temperatur des Polyurethanformkörpers zwischen 50 und 60°C lag. Da die Vakuumgießform eine ausgezeichnete Biegsamkeit und Streckbarkeit hatte, konnte der Polyurethanformkörper leicht aus der Vakuumgießform entfernt werden. Weiterhin nahm die Vakuumgießform nach dem Entfernen des Polyurethanformkörpers daraus ihre ursprüngliche Gestalt aufgrund ihrer ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften wieder an, und sie konnte für das Vakuumgießen wieder eingesetzt werden. Daher wurde das oben beschriebene Vakuumgießen wiederholt, bis die Vakuumgießform brach. Dieser Vorgang konnte fünf Mal durchgeführt werden, und es wurden fünf Polyurethanformkörper erhalten.

(3) Die optische Verformung erfolgte in der gleichen Weise wie unter (3) in Beispiel 21, um einen hantelförmigen Probekörper auf der Basis der JIS-Norm 7113 herzustellen. Der hantelförmige Probekörper wurde mit Isopropylalkohol gereinigt und durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und Erhitzen in der gleichen Weise wie unter (3) von Beispiel 21 nachgehärtet. Die Zugeigenschaften (Zugfestigkeit, Zugdehnung und Zugmodul) des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers wurden gemäß der JIS-Norm K 7113 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

[0134] Bei der Messung des elastischen Biegemoduls bei 50°C gemäß der JIS-Norm K 7207 des hantelförmigen Probekörpers nach der Nachhärtung wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Beispiel 23

(1) Die optische Verformung erfolgte in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 21, wobei die im Beispiel 10 erhaltene photohärtbare Harzmasse verwendet wurde, um eine Vakuumgießform, bestehend aus einer Kernform **1** und einer Hohlraumform **2** mit den in **Fig. 1** gezeigten Gestalten, herzustellen. Danach wurde die so erhaltene Vakuumgießform mit Isopropylalkohol gereinigt und dann in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 21 einer Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und einer Wärmebehandlung unterworfen, um nachgehärtet zu werden.

(2) Ein Polyurethanformkörper wurde durch Vakuumgießen in der gleichen Weise wie unter (2) von Beispiel 21 hergestellt, wobei die Vakuumgießform eingesetzt wurde, die in der obigen Stufe (1) erhalten worden war. Danach wurde der Polyurethanformkörper aus dem Vakuumgefäß zusammen mit der Vakuumgießform herausgenommen und aus der Form entfernt, indem die Vakuumgießform expandiert wurde, während die Temperatur des Polyurethanformkörpers zwischen 50 und 60°C lag. Da die Vakuumgießform eine ausgezeichnete Biegsamkeit und Streckbarkeit hatte, konnte der Polyurethanformkörper leicht aus der Vakuumgießform herausgenommen werden. Weiterhin nahm die Vakuumgießform nach dem Entfernen des Polyurethanformkörpers daraus ihre ursprüngliche Gestalt aufgrund ihrer ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften wieder an. Sie konnte für das Vakuumgießen wieder eingesetzt werden. Daher konnte dieser Vorgang, wenn das wie oben beschriebene Vakuumgießen bis zum Bruch der Vakuumgießform wiederholt wurde, zehnmal durchgeführt werden, und es wurden zehn Polyurethanformkörper erhalten.

(3) Die optische Verformung wurde in der gleichen Weise wie unter (3) von Beispiel 21 durchgeführt, um einen hantelförmigen Probekörper auf der Basis der JIS-Norm 7113 herzustellen. Der hantelförmige Probekörper wurde mit Isopropylalkohol gereinigt und durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und Erhitzen in der gleichen Weise wie unter (3) von Beispiel 21 nachgehärtet. Die Zugeigenschaften (Zugfestigkeit, Zugdehnung und Zugmodul) des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers wurden gemäß der JIS-Norm K 7113 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

[0135] Bei der Messung des biegeelastischen Moduls bei 50°C gemäß der JIS-Norm K 7207 des hantelförmigen Probekörpers wurden die in Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse erhalten.

Beispiel 24

(1) Die optische Verformung erfolgte in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 21, wobei die im Beispiel 11 erhaltene photohärtbare Harzmasse verwendet wurde, um eine Vakuumgießform, bestehend aus einer Kernform **1** und einer Hohlraumform **2** mit den in **Fig. 1** gezeigten Gestalten, herzustellen. Danach wurde die so erhaltene Vakuumgießform mit Isopropylalkohol gereinigt und dann in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 21 einer Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und einer Wärmebehandlung unterworfen, um nachgehärtet zu werden.

(2) Ein Polyurethanformkörper wurde durch Vakuumgießen in der gleichen Weise wie unter (2) von Beispiel 21 hergestellt, wobei die Vakuumgießform eingesetzt wurde, die in der obigen Stufe (1) erhalten worden war. Danach wurde der Polyurethanformkörper aus dem Vakuumgefäß zusammen mit der Vakuumgießform herausgenommen und aus der Form entfernt, indem die Vakuumgießform expandiert wurde, während die Temperatur des Polyurethanformkörpers zwischen 50 und 60°C lag. Da die Vakuumgießform eine ausgezeichnete Biegsamkeit und Streckbarkeit hatte, konnte der Polyurethanformkörper leicht aus der Vakuumgießform herausgenommen werden. Weiterhin nahm die Vakuumgießform nach dem Entfernen des Polyurethanformkörpers ihre ursprüngliche Gestalt aufgrund ihrer ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften wieder an und sie konnte für das Vakuumgießen wieder eingesetzt werden. Daher konnte dieser Vorgang, wenn das wie oben beschriebene Vakuumgießen bis zum Bruch der Vakuumgießform wiederholt wurde, zwölfmal durchgeführt werden, und es wurden zwölf Polyurethanformkörper erhalten.

(3) Die optische Verformung wurde in der gleichen Weise wie unter (3) von Beispiel 21 durchgeführt, um einen hantelförmigen Probekörper auf der Basis der JIS-Norm 7113 herzustellen. Der hantelförmige Probekörper wurde mit Isopropylalkohol gereinigt und durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und Erhitzen in der gleichen Weise wie unter (3) von Beispiel 21 nachgehärtet. Die Zugeigenschaften (Zugfestigkeit, Zugdehnung und Zugmodul) des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers wurden gemäß der JIS-Norm K 7113 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

[0136] Bei der Messung des biegeelastischen Moduls bei 50°C gemäß der JIS-Norm K 7207 des hantelförmigen Probekörpers wurden die in Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse erhalten.

Beispiel 25

(1) Die optische Verformung erfolgte in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 21, wobei die im Beispiel 12 erhaltene photohärtbare Harzmasse verwendet wurde, um eine Vakuumgießform, bestehend aus einer Kernform **1** und einer Hohlraumform **2** mit den in **Fig. 1** gezeigten Gestalten, herzustellen. Danach wurde die so erhaltene Vakuumgießform mit Isopropylalkohol gereinigt und dann in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 21 einer Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und einer Wärmebehandlung unterworfen, um nachgehärtet zu werden.

(2) Ein Polyurethanformkörper wurde durch Vakuumgießen in der gleichen Weise wie unter (2) von Beispiel 21 hergestellt, wobei die Vakuumgießform eingesetzt wurde, die in der obigen Stufe (1) erhalten worden war. Danach wurde der Polyurethanformkörper zusammen mit der Vakuumgießform aus dem Vakuumgefäß herausgenommen und aus der Form entfernt, indem die Vakuumgießform expandiert wurde, während die Temperatur des Polyurethanformkörpers zwischen 50 und 60°C lag. Da die Vakuumgießform eine ausgezeichnete Biegsamkeit und Streckbarkeit hatte, konnte der Polyurethanformkörper leicht aus der Vakuumgießform herausgenommen werden. Weiterhin nahm die Vakuumgießform nach dem Entfernen des Polyurethanformkörpers daraus ihre ursprüngliche Gestalt aufgrund ihrer ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften wieder an und sie konnte für das Vakuumgießen wieder eingesetzt werden. Daher konnte dieser Vorgang, wenn das wie oben beschriebene Vakuumgießen bis zum Bruch der Vakuumgießform wiederholt wurde, neunmal durchgeführt werden, und es wurden neun Polyurethanformkörper erhalten.

(3) Die optische Verformung wurde in der gleichen Weise wie unter (3) von Beispiel 21 durchgeführt, um einen hantelförmigen Probekörper auf der Basis der JIS-Norm 7113 herzustellen. Der hantelförmige Probekörper wurde mit Isopropylalkohol gereinigt und durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und Erhitzen in der gleichen Weise wie unter (3) von Beispiel 21 nachgehärtet. Die Zugeigenschaften (Zugfestigkeit, Zugdehnung und Zugmodul) des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers wurden gemäß der JIS-Norm K 7113 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

[0137] Bei der Messung des biegeelastischen Moduls bei 50°C gemäß der JIS-Norm K 7207 des hantelförmigen Probekörpers wurden die in Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse erhalten.

Beispiel 26

(1) Eine photohärtbare Harzmasse (Viskosität bei normaler Temperatur von etwa 400 cp), erhalten in der gleichen Weise wie im Beispiel 8 mit der Ausnahme, dass 1.300 g des im Beispiel 6 erhaltenen Urethana-crylats anstelle des im Beispiel 8 verwendeten ersten Urethanacrylats (I_1) eingesetzt wurden. Sie wurde in einen 10-Liter-Universalrührer überführt und 7.500 g feine Teilchen von Polyvinylchlorid mit einer mittleren Teilchengröße von 5 μm und 3.750 g Di-n-octyl wurden hinzugegeben und unter Rühren eine Stunde lang damit vermischt, wodurch eine trübweiße viskose flüssige photohärtbare Harzmasse (Viskosität bei normaler Temperatur von etwa 5.400 cp) erhalten wurde.

(2) Die optische Verformung wurde in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 21 durchgeführt, wobei die in der obigen Stufe (1) erhaltene photohärtbare Harzmasse eingesetzt wurde, um eine Vakuumgießform, bestehend aus einer Kernform **1** und einer Hohlraumform **2** mit den in **Fig. 1** gezeigten Gestalten, herzustellen. Danach wurde die so erhaltene Vakuumgießform mit Isopropylalkohol gereinigt und dann in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 21 einer Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und einer Hitzebehandlung unterworfen, um nachgehärtet zu werden.

(3) Ein Polyurethanformkörper wurde durch Vakuumgießen in der gleichen Weise wie unter (2) von Beispiel 21 hergestellt, wobei die in der obigen Stufe (1) erhaltene Vakuumgießform eingesetzt wurde. Danach wurde der Polyurethanformkörper aus dem Vakuumgefäß zusammen mit der Vakuumgießform herausgenommen und aus der Form entfernt, indem die Vakuumgießform expandiert wurde, während die Temperatur des Polyurethanformkörpers zwischen 50 und 60°C lag. Da die Vakuumgießform eine ausgezeichnete Biegsamkeit und Streckbarkeit hatte, konnte der Polyurethanformkörper leicht aus der Vakuumgießform herausgenommen werden. Weiterhin nahm die Vakuumgießform nach der Entfernung des Polyurethanformkörpers daraus ihre ursprüngliche Gestalt aufgrund ihrer ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften wieder an, und sie konnte für das Vakuumgießen wieder eingesetzt werden. Daher konnte, wenn das oben beschriebene Vakuumgießen bis zum Bruch der Vakuumgießform wiederholt wurde, dieser Vorgang fünfmal durchgeführt werden, und es wurden fünf Polyurethanformkörper erhalten.

(4) Die optische Verformung erfolgte in der gleichen Weise in unter (3) von Beispiel 21, um einen hantelförmigen Probekörper auf der Basis der JIS-Norm 7113 herzustellen. Der hantelförmige Probekörper wurde mit Isopropylalkohol gereinigt und durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und Erhitzen in der gleichen Weise wie unter (3) von Beispiel 21 nachgehärtet. Die Zugeigenschaften (Zugfestigkeit, Zugdehnung und Zugmodul) des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers wurden gemäß der JIS K 7113 gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

[0138] Nach der Messung des biegeelastischen Moduls bei 50°C gemäß der JIS-Norm K 7207 des hantelförmigen Probekörpers wurden die in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse erhalten.

Vergleichsbeispiel 5

(1) Die optische Verformung erfolgte in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 21, wobei die im Vergleichsbeispiel 1 erhaltene photohärtbare Harzmasse verwendet wurde, um eine Vakuumgießform, bestehend aus einer Kernform **1** und einer Hohlraumform **2** mit den in **Fig. 1** gezeigten Gestalten, herzustellen. Danach wurde die so erhaltene Vakuumgießform mit Isopropylalkohol gereinigt und durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und Erhitzen in der gleichen Weise wie unter (1) von Beispiel 21 nachgehärtet.

(2) Ein Polyurethanformkörper wurde durch Vakuumgießen in der gleichen Weise wie unter (2) von Beispiel 21 hergestellt, wobei die Vakuumgießform eingesetzt wurde, die in der obigen Stufe (1) erhalten worden war. Danach wurde der Polyurethanformkörper aus dem Vakuumgefäß zusammen mit der Vakuumgießform herausgenommen und es wurde versucht, den Formkörper aus der Form zu entfernen, indem die Vakuumgießform expandiert wurde, während die Temperatur des Polyurethanformkörpers zwischen 50 und 60°C lag. Da jedoch die Vakuumgießform keine Biegsamkeit und Streckbarkeit hatte, konnte der Polyurethanformkörper nicht glatt aus der Vakuumgießform entfernt werden. Als versucht wurde, diesen durch Zwang aus der Form zu entfernen, brach die Vakuumgießform.

(3) Die optische Verformung wurde in der gleichen Weise wie unter (3) von Beispiel 21 durchgeführt, um einen hantelförmigen Probekörper auf der Basis der JIS-Norm 7113 herzustellen. Der hantelförmige Probekörper wurde mit Isopropylalkohol gereinigt und durch Bestrahlung mit Ultraviolettlicht und Erhitzen in der gleichen Weise wie unter (3) von Beispiel 21 nachgehärtet. Die Zugeigenschaften (Zugfestigkeit, Zugdehnung und Zugmodul) des so erhaltenen hantelförmigen Probekörpers wurden gemäß der JIS-Norm K 7113 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

[0139] Bei der Messung des biegeelastischen Moduls bei 50°C gemäß der JIS-Norm K 7207 des erhaltenen hantelförmigen Probekörpers wurden die in Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse erhalten.

Tabelle 2

	Physikalische Eigenschaften des optisch geformten Produkts (hantelförmiger Probekörper)				Anzahl der Durchführungen des Vakuumgießens
	Zugfestigkeit (kg/mm ²)	Zugdehnung (%)	Zugelastischer Modul (kg/mm ²)	Biegeelastischer Modul bei 50°C (kg/mm ²)	
Bsp. 21	0,8	98	1,5	0,5	7
Bsp. 22	0,9	94	3,2	1,5	5
Bsp. 23	0,3	74	0,5	0,2	10
Bsp. 24	0,5	93	0,5	0,2	12
Bsp. 25	0,3	94	0,7	0,3	9
Bsp. 26	0,7	46	4,8	2,0	5
Vergl.bsp. 5	2,3	4	120	45	0 ¹⁾

Bsp.: Beispiel

Vergl.bsp.: Vergleichsbeispiel

1): Der Formkörper konnte aus der Vakuumgießform nicht herausgenommen werden
und es konnte kein fertiggestelltes Produkt erhalten werden.

[0140] Aus den Ergebnissen der obigen Tabelle 2 wird ersichtlich, dass die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung einen biegeelastischen Modul bei 50°C von nicht mehr als 5 kg/mm² hat und ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich der Biegsamkeit, der Streckbarkeit und der elastischen Erholungseigenschaften besitzt. Der Formkörper kann daher leicht aus der Form herausgenommen werden. Die Form nimmt ihre ursprüngliche Gestalt nach der Herausnahme des Formkörpers wieder an, und sie kann wieder zum Einsatz kommen.

[0141] Im Gegensatz dazu konnte, weil die Vakuumgießform des Vergleichsbeispiels 5 mit einem biegeelastischen Modul bei 50°C von mehr als 5 kg/mm² schlechtere Eigenschaften hinsichtlich der Biegsamkeit, der Streckbarkeit und der elastischen Erholungseigenschaften hatte, der Formkörper nicht glatt aus der Form herausgenommen (keine Formtrennung) werden, und er brach, als versucht wurde, diesen durch Zwang herauszunehmen.

Beispiel 27

(1) Eine Lösung von 30 Gewichtsteilen eines Methylmethacrylat/Perfluorpentylacrylat/Butylacrylat-Copolymeren (Molverhältnis 6/2/2), gelöst in 70 Gewichtsteilen eines Mischlösungsmittels aus Methyl-Cellosolve/Methylethylketon/Isopropylalkohol (im Gewichtsverhältnis 60/10/30), wurde auf die Formungsoberfläche der unter (2) von Beispiel 21 erhaltenen Vakuumgießform durch eine Sprühkanone aufgebracht und an der Luft eine Stunde lang getrocknet. Dann wurde die Vakuumgießform in einem auf 80°C erhitzten Ofen 30 Minuten lang wärmebehandelt, um eine Überzugsschicht (Dicke: 30 µm) des obigen Copolymeren auf ihrer Formungsoberfläche zu bilden.

(2) Ein Polyurethanformkörper wurde durch Vakuumgießen in der gleichen Weise wie unter (2) von Beispiel 21 hergestellt, wobei die Vakuumgießform mit einer Überzugsschicht eines Copolymeren auf der Formungsoberfläche eingesetzt wurde, die in der obigen Stufe (1) erhalten worden war. Danach wurde der Polyurethanformkörper aus dem Vakuumgefäß zusammen mit der Vakuumgießform herausgenommen und aus der Form entfernt, indem die Vakuumgießform expandiert wurde, während die Temperatur des Polyurethanformkörpers zwischen 50 und 60°C lag. Da die Vakuumgießform eine ausgezeichnete Biegsamkeit und Streckbarkeit hatte, konnte der Polyurethanformkörper leicht aus der Vakuumgießform entfernt werden. Weiterhin nahm die Vakuumgießform nach der Entfernung des Polyurethanformkörpers daraus ihre ursprüngliche Gestalt aufgrund ihrer ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften wieder an, und sie konnte für das Vakuumgießen wieder eingesetzt werden. Daher konnte, als das oben beschriebene Vakuumgießen bis zum Bruch der Gießform wiederholt wurde, dieser Vorgang dreißigmal durchgeführt werden, und es wurden dreißig Polyurethanformkörper erhalten.

[0142] Aus den Ergebnissen des Beispiels 27 geht hervor, dass die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung, die auf ihrer Verformungsoberfläche eine Überzugsschicht aus einem organischen Polymeren hat, weiter verbesserte Trenneigenschaften und Dauerhaftigkeit hat, und dass sie für das Vakuumgießen vielfach verwendet werden kann.

Beispiel 28

(1) Eine Lösung von 60 Gewichtsteilen eines Beschichtungsmittels auf Polyurethanbasis (Colonate L, ein Produkt von Nippon Polyurethan Co. Ltd.), gelöst in 100 Gewichtsteilen Xylol, wurde auf die Formungsoberfläche der unter (2) von Beispiel 21 erhaltenen Vakuumgießform durch eine Sprühkanone aufgebracht. Dann wurde die Vakuumgießform in einem auf 80°C erhitzten Ofen 30 Minuten lang wärmebehandelt und dann 30 Minuten lang in einem auf 150°C erhitzten Ofen erhitzt, um auf ihrer Formungsoberfläche eine Polyurethan-Überzugsschicht (Dicke: 60 µm) zu bilden.

(2) Ein Polyurethanformkörper wurde durch Vakuumgießen in der gleichen Weise wie unter (2) von Beispiel 21 hergestellt, wobei die Vakuumgießform mit einer Polyurethan-Überzugsschicht auf der Formungsoberfläche eingesetzt wurde, die in der obigen Stufe (1) erhalten worden war. Danach wurde der Polyurethanformkörper aus dem Vakuumgefäß zusammen mit der Vakuumgießform herausgenommen und aus der Form entfernt, indem die Vakuumgießform expandiert wurde, während die Temperatur des Polyurethanformkörpers zwischen 50 und 60°C lag. Da die Vakuumgießform eine ausgezeichnete Biegsamkeit und Streckbarkeit hatte, konnte der Polyurethanformkörper leicht aus der Vakuumgießform entfernt werden. Weiterhin nahm die Vakuumgießform nach der Entfernung des Polyurethanformkörpers ihre ursprüngliche Gestalt aufgrund ihrer ausgezeichneten elastischen Erholungseigenschaften wieder an, und sie konnte für das Vakuumgießen wieder eingesetzt werden. Daher konnte, als das oben beschriebene Vakuumgießen bis zum Bruch der Vakuumgießform wiederholt wurde, dieser Vorgang dreißigmal durchgeführt werden, und es wurden dreißig Polyurethanformkörper erhalten.

[0143] Aus den Ergebnissen des Beispiels 28 wird weiterhin ersichtlich, dass die Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung, die auf ihrer Verformungsfläche eine Überzugsschicht aus einem organischen Polymeren hat, weiter verbesserte Trenneigenschaften und eine weiter verbesserte Dauerhaftigkeit hat, und dass sie für das Vakuumgießen vielfach verwendet werden kann.

Beispiel 29

(1) Herstellung einer für ultraviolettes Licht durchlässigen Vakuumgießform:

(A) Unter Verwendung einer photohärtbaren Harzmasse (Viskosität bei normaler Temperatur von etwa 390 cp), enthaltend die im obigen Beispiel 8 erhaltene erste Urethanacrylatverbindung (I_1), die eine achromatische transparente viskose Flüssigkeit war, und unter Verwendung eines optischen Verformungssystems mit ultrahoher Geschwindigkeit (SOLIFORM 500, ein Produkt von Teijin Seiki Co., Ltd.), worin die optische Verformung durch Bestrahlung der Harzmasse mit Licht eines wassergekühlten Ar-Lasers (Output 500 mW; Wellenlängen 333, 351 und 364 nm) bei einer Bestrahlungsenergie von 20 bis 30 mJ/cm² und bei einer Stückgangart (Dicke von jeder Schicht) von 0,05 mm und einer mittleren Verformungszeit pro Schicht von 2 Minuten durchgeführt. Auf diese Weise wurde eine Vakuumgießform (Hohlraum/ Kernform) mit einer Hohlraumform entsprechend einem hantelförmigen Probekörper auf der Basis der JIS-Norm K 7113 hergestellt.

(B) Die in der obigen Stufe (A) erhaltene Vakuumgießform hatte eine Wanddicke von 10 mm. Bei der Bestimmung der Durchlässigkeit für Ultravioletlicht (Energie des Ultravioletlichts 3 kW, Wellenlänge 200 bis 400 nm) durch die folgende Gleichung wurde ein Wert von 67% erhalten.

Durchlässigkeit für Ultravioletlicht der Vakuumgießform (%) = $(I/I_0) \times 100$

[0144] Darin bedeutet I_0 die Menge des Ultravioletlichts vor dem Durchgang durch die Vakuumgießform. I bedeutet die Menge des Ultravioletlichts nach dem Durchgang durch die Vakuumgießform.

(C) Eine Lösung von 30 Gewichtsteilen eines Methylmethacrylat/Perfluorpentylacrylat/Butylacrylat-Copolymeren (Molverhältnis 6/2/2), gelöst in 70 Gewichtsteilen eines Mischlösungsmittels aus Methyl-Cellosolve/Methylethylketon/Isopropylalkohol (im Gewichtsverhältnis 60/10/30), wurde auf die Formungsfläche der in der obigen Stufe (A) erhaltenen Vakuumgießform durch eine Sprühkanone aufgebracht. Es wurde eine Stunde lang an der Luft getrocknet und die Vakuumgießform wurde 30 Minuten lang in einem auf 80°C erhitzten Ofen wärmebehandelt. Auf diese Weise wurde auf ihrer Formungsfläche eine Überzugsschicht des obigen Copolymeren (Dicke: 30 µm) gebildet.

(2) Herstellung eines durch Ultravioletlicht härtbaren Harzes:

(A) 382 g 2-Hydroxyethylacrylat und 751 g ε-Caprolacton wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, eingegeben und miteinander bei 100 bis 150°C 8 Stunden lang umgesetzt gelassen, um ein Additionsprodukt der Formel (iii), worin R¹ für ein Wasserstoffatom steht, a den Wert 1 hat, b den Wert 5 hat und c den Wert 2, herzustellen.

(B) 1.133 g des in der obigen Stufe (1) erhaltenen Additionsprodukts, 0,28 g Hydrochinonmonomethylether, 0,43 g Di-n-butylzinndilaurat und 305 g Isophorondiisocyanat wurden in einen 4-Liter-Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermoregulator, einem Thermometer und einem Kondensator, getrennt von dem in der obigen Stufe (A) verwendeten Kolben eingegeben und miteinander 30 Minuten lang bei 40 bis 50°C umgesetzt gelassen. Dann wurden sie bei 80 bis 90°C weiter umgesetzt gelassen. Als Ergebnis wurde ein achromatisches Urethanacrylat der Formel (1), worin R¹ für ein Wasserstoffatom steht, A¹ für eine Isophorongruppe steht, a den Wert 1 hat, b den Wert 5 hat, c den Wert 2 hat und d den Wert 2, die eine viskose Flüssigkeit bei normaler Temperatur (25°C) war, erhalten.

(C) 150 g des in der obigen Stufe (B) erhaltenen Urethanacrylats, 90 g Morpholinacrylamid (NK Ester A-MO, ein Produkt von Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.) und 60 g der in der unten stehenden Tabelle 3 angegebenen Acrylatverbindung wurden in einen 5-Liter-Dreihalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Kühlrohr und einem Tropftrichter mit einem Bypass eingegeben. Das Innere des Kolbens wurde unter Vakuum gesetzt, entlüftet und durch Stickstoffgas ersetzt.

Tabelle 3

Abkürzung	Inhalt
AC-1	Phenoxyethylacrylat (MT10G von Shin Nakamura Chemical Co. Ltd.)
AC-2	4-t-Butylcyclohexylacrylat (A-TBC von Shin Nakamura Chemical Co. Ltd.)
AC-3	Methoxydiethylenglykolphmethacrylat (M-20 von Shin Nakamura Chemical Co. Ltd.)
AC-4	Methoxypolyethylenglykolphmethacrylat (M-40 von Shin Nakamura Chemical Co. Ltd.)
AC-5	Nonylphenoxypolyethylenglykolacrylat (NPA-5E von Shin Nakamura Chemical Co. Ltd.)

(D) Danach wurden 9 g 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (Irgacure 651, ein Produkt von Ciba Geigy Co., Ltd.; optischer radikalischer Polymerisationsinitiator) in den Kolben unter einer vor Ultraviolettlicht geschützten Umgebung eingebracht und bei Raumtemperatur (25°C) etwa eine Stunde lang damit vermischt, bis eine vollständige Auflösung erfolgt war. Auf diese Weise wurde eine photohärtbare Harzmasse hergestellt, die eine achromatische transparente viskose Flüssigkeit war.

(3) Vakuumgießen unter einer Umgebung, die vor Ultraviolettlicht geschützt war:

[0145] Ein Silikontrennmittel wurde auf die Oberfläche einer Vakuumgießform mit einer Überzugsschicht aus einem Copolymeren, erhalten unter (C) von (1) oben, aufgebracht. Die Vakuumgießform wurde in eine Vakuumgießmaschine (hergestellt von Janome Co., Ltd.), gehalten bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von 9 mmHg, eingebracht. Die unter (D) von (2) oben erhaltene, durch Ultraviolettlicht härtbare Harzmasse wurde in die Vakuumgießform eingespritzt und mit Ultraviolettlicht (3 kW, Wellenlänge 300 bis 900 nm) 10 Minuten lang bestrahlt, um die durch Ultraviolettlicht härtbare Harzmasse zu härten. Auf diese Weise wurde ein hantelförmiger Probekörper erhalten.

(4) Messung der physikalischen Eigenschaften der Formkörper:

[0146] Die Zugeigenschaften (Zugfestigkeit, Zugdehnung und Zugmodul) des in der obigen Stufe (3) erhaltenen Formkörpers wurden gemäß der JIS-Norm K 7113 gemessen. Der biegeelastische Modul bei 50°C des Formkörpers wurde gemäß der JIS-Norm K 7207 gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle 4 zusammengestellt.

[0147] Der Faktor der Volumenschumpfung wurde durch die obige Gleichung (4) errechnet, und er ist in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Versuch Nr.	Physikalische Eigenschaften des Formkörpers					Faktor der Vo-lumen- schrumpfung zum Zeitpunkt der Verfor- mung (%)
	Acrylat- verbin- dung	Zug- festig- keit (kg/mm ²)	Zug- dehnung (%)	Zug- elasti- scher Modul (kg/mm ²)	Biege- elasti- scher Mo- dul (kg/mm ²)	
1	AC-1	6,5	5,3	220	251	5,9
2	AC-2	6,2	4,7	211	255	5,9
3	AC-3	5,2	16	178	195	6,5
4	AC-4	4,2	16	159	149	5,7
5	AC-5	4,5	15	167	163	4,8

[0148] Aus den Ergebnissen der Tabelle 4 wird ersichtlich, dass selbst bei Durchführung des Vakuumgießens durch Bestrahlung der durch Ultraviolettlicht härtbaren Harzmasse mit Ultraviolettlicht bei Verwendung der Vakuumgießform gemäß der vorliegenden Erfindung, die ultraviolettes Licht durchlässt, das Harz genügend gehärtet wird und dass ein Formkörper mit ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften erhalten werden kann.

[0149] Da, wie oben beschrieben, die erfindungsgemäß photohärtbare Harzmasse eine Flüssigkeit mit niedriger Viskosität ist, hat sie ausgezeichnete Handhabungseigenschaften, und sie kann innerhalb einer kurzen Zeitspanne ausgehärtet werden. Sie kann wirksam für die Herstellung von verschiedenen Formkörpern und stereolithographierten Gegenständen durch ein optisches Bestrahlungsverfahren und für die Herstellung von Formkörpern durch ein in der Form erfolgreiches Verformungsverfahren eingesetzt werden.

[0150] Bei Verwendung der photohärtbaren Harzmasse gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein Formkörper oder ein stereolithographierter Gegenstand erhalten werden, der eine ausgezeichnete Dimensionsgenauigkeit mit einem kleinen Faktor der Volumenschrumpfung hat, wenn er nachgehärtet wird. Da weiterhin ein gehärtetes Produkt wie ein Formkörper oder ein stereolithographierter Gegenstand, erhalten aus der erfindungsgemäßen photohärtbaren Harzmasse, ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich der Biegsamkeit, der elastischen Erholungseigenschaften und der mechanischen Eigenschaften wie der Zugfestigkeit und der Zugdehnung hat, kann er wirksam für verschiedene Anwendungszwecke eingesetzt werden, wobei diese charakteristischen Eigenschaften ausgenutzt werden.

[0151] Die erfindungsgemäße Vakuumgießform kann extrem leicht durch eine optische Verformung ohne ein kompliziertes Formherstellungsverfahren unter Verwendung eines Mastermodells erhalten werden. Sie besitzt eine hohe Dimensionsgenauigkeit. Da die erfindungsgemäße Vakuumgießform ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich solcher Eigenschaften wie der Biegsamkeit, der Streckbarkeit und der elastischen Erholungseigenschaften hat, hat sie ausgezeichnete Trenneigenschaften und der durch das Vakuumgießen erhaltene Formkörper kann daher leicht aus der Form herausgenommen werden. Da sie weiterhin ihre ursprüngliche Gestalt nach dem Formprozess wieder einnehmen kann, kann sie wiederholt verwendet werden.

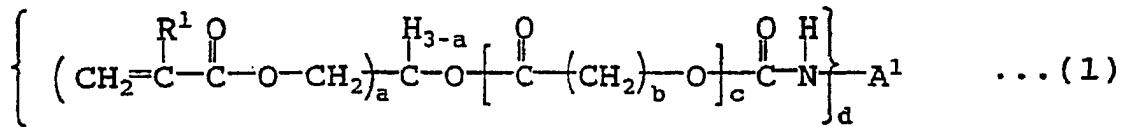
[0152] Insbesondere hat ein Vakuumgusskörper mit einer Überzugsschicht aus einem Harz, einem anorganischen Metall, einem metallischen Material oder dergleichen auf seiner Formungsoberfläche ausgezeichneter Eigenschaften hinsichtlich der Trenneigenschaften und der Dauerhaftigkeit zusätzlich zu den ausgezeichneten Biegsamkeits-, Streckbarkeits- und elastischen Erholungseigenschaften. Sie kann daher wirksam für das Vakuumgießen eingesetzt werden.

[0153] Die erfindungsgemäße Vakuumgießform kann wirksam für Vakuumgießverfahren unter Verwendung durch von Ultraviolettlicht härtbaren Harzen und anderen polymeren Materialien (polymerisierbaren Materialien) eingesetzt werden, und in jedem Fall können Formkörper mit ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften erhalten werden.

Patentansprüche

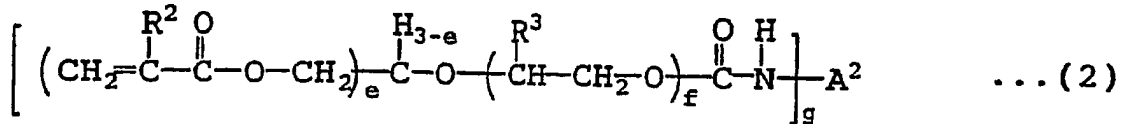
1. Photohärtbare Harzmasse, umfassend:

(A) mindestens ein Urethanacrylat, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (a) einem ersten Urethanacrylat, angegeben durch die folgende Formel (1):



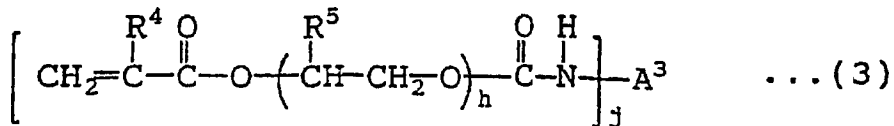
worin R¹ für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe steht, A¹ für eine zweiwertige oder dreiwertige substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht, a den Wert 1 oder 2 hat, b eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist, c eine ganze Zahl von 3 bis 14 ist und d den Wert 2 oder 3 hat, mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe R¹ eine Methylgruppe ist, wenn a den Wert 2 hat,

(b) einem zweiten Urethanacrylat, angegeben durch die folgende Formel (2):



worin R² und R³ unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen, A² für eine zweiwertige oder dreiwertige substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht, e den Wert 1 oder 2 hat, f eine ganze Zahl von 4 bis 20 ist und g den Wert 2 oder 3 hat, mit der Maßgabe, dass mindestens eine Gruppe R² eine Methylgruppe ist, wenn e den Wert 2 hat,

und (c) einem dritten Urethanacrylat, angegeben durch die folgende Formel (3):



worin R⁴ und R⁵ jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe stehen, A³ für eine zweiwertige substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffgruppe steht, h eine ganze Zahl von 4 bis 20 ist und j den Wert 2 hat,

(B) eine radikalisch polymerisierbare Verbindung, die sich von dem obigen Urethanacrylat (A) unterscheidet, und

(C) einen Photopolymerisationsinitiator, wobei das Gewichtsverhältnis des Urethanacrylats (A) zu der radikalisch polymerisierbaren Verbindung 80/20 bis 10/90 beträgt.

2. Photohärtbare Harzmasse nach Anspruch 1, wobei der Photopolymerisationsinitiator (C) in einer Verhältnismenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Urethanacrylats (A) und der radikalisch polymerisierbaren Verbindung (B), enthalten ist.

3. Verfahren zur Herstellung eines stereolithographierten Gegenstands, umfassend die Stufen:
 selektives Bestrahlen einer Schicht der photohärtbaren Harzmasse nach Anspruch 1 mit Licht mit aktiver Energie, um eine erste gehärtete Schicht mit einem gewünschten Muster zu bilden,
 Bilden einer Schicht aus der photohärtbaren Harzmasse nach Anspruch 1 auf der oben genannten ersten gehärteten Schicht,
 Bestrahlen der Schicht mit Licht mit aktiver Energie, um eine zweite gehärtete Schicht mit einem gewünschten Muster zu bilden, wobei die genannte zweite Schicht in der ersten gehärteten Schicht integriert ist,
 Bilden einer dritten gehärteten Schicht, die mit der zweiten gehärteten Schicht integriert ist, und
 Wiederholen dieser Verfahrensweise, bis ein gewünschter stereolithographierter Gegenstand gebildet worden ist.

4. Verwendung der photohärtbaren Harzmasse nach Anspruch 1 zur Herstellung eines stereolithographierten Gegenstands durch optische Stereolithographie.

5. Urethanacrylat, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem ersten Urethanacrylat, angegeben durch die obige Formel (1), einem zweiten Urethanacrylat, angegeben durch die obige Formel (2), und einem dritten Urethanacrylat, angegeben durch die obige Formel (3).

6. Vakuummießform, gebildet aus der photohärtbaren Harzmasse nach Anspruch 1 durch optische Stereolithographie.

7. Vakuumgießform nach Anspruch 6 mit einem elastischen Biegemodul bei 50°C mit nicht mehr als 5 kg/mm².
8. Vakuumgießform nach Anspruch 6 mit einer Zugdehnung bei 20°C von nicht weniger als 30%.
9. Vakuumgießform nach Anspruch 6 mit einer Durchlässigkeit für Ultraviolettlicht von nicht weniger als 10%, wenn sie eine Dicke von 10 mm hat.
10. Vakuumgießform nach Anspruch 6 mit einer Überzugschicht mit einer Dicke von 5 bis 1.000 µm auf einer Formungsoberfläche davon.
11. Vakuumgießform nach Anspruch 10, wobei die Überzugschicht eine Schicht aus mindestens einem Harz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyamidharzen, Polyamidimidharzen, Polyimidharzen, Polyacrylharzen, Polyurethanharzen, Silikonharzen, Fluorharzen, Epoxyharzen und Polystyrolharzen, eine Schicht aus mindestens einem Metall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chrom, Nickel, Eisen, Zircon und Legierungen davon, oder eine Schicht aus mindestens einem Metalloxid, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden dieser Metalle, ist.
12. Vakuumgießform nach Anspruch 6, wobei die photohärtbare Harzmasse weiterhin ein thermisch kohärentes polymeres Material enthält.
13. Vakuumgießform nach Anspruch 12 wobei das thermisch kohärente polymere Material eine Kombination aus weichmachbaren Polymerteilchen und einem nichtflüchtigen flüssigen Weichmacher ist.
14. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers, umfassend die Stufen:
Einspritzen eines flüssigen polymeren Materials in die Vakuumgießform nach einem der Ansprüche 6, 10 und 12 unter Vakuum, und
Härten oder Verfestigen des polymeren Materials in der Form zur Bildung eines Gusskörpers.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

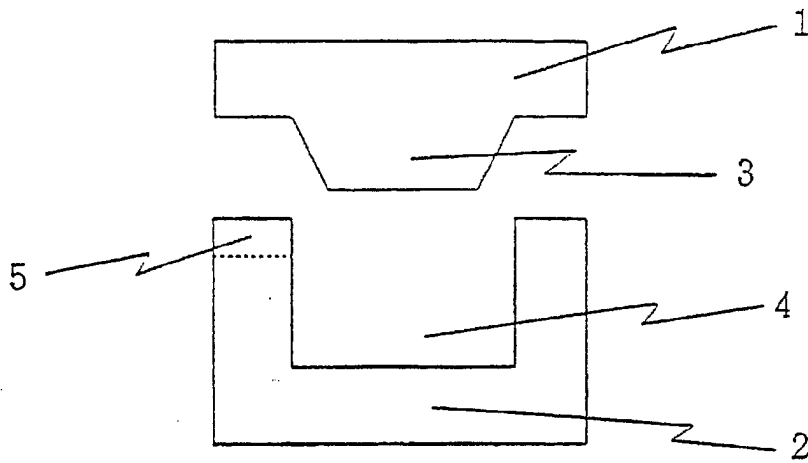


FIG. 2

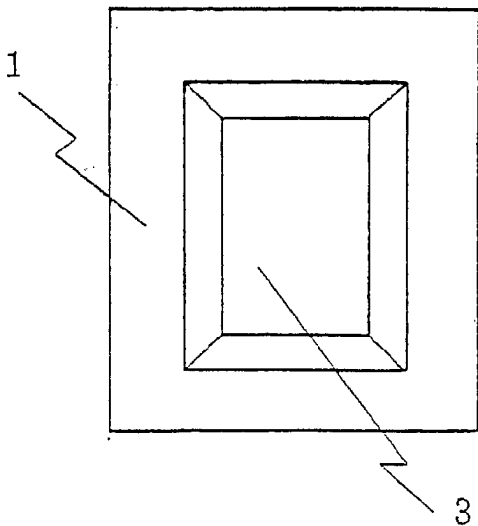


FIG. 3

