

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4021347号
(P4021347)

(45) 発行日 平成19年12月12日(2007.12.12)

(24) 登録日 平成19年10月5日(2007.10.5)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8F 220/36 (2006.01)	CO8F 220/36	
B29C 67/00 (2006.01)	B29C 67/00	
CO8F 2/00 (2006.01)	CO8F 2/00	B
CO8F 2/44 (2006.01)	CO8F 2/44	A
CO8F 290/06 (2006.01)	CO8F 290/06	

請求項の数 13 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2003-64167 (P2003-64167)	(73) 特許権者	391064429 シーメット株式会社 神奈川県横浜市港北区新横浜2丁目5番5号
(22) 出願日	平成15年2月4日(2003.2.4)	(73) 特許権者	000190895 新中村化学工業株式会社 和歌山県和歌山市有本687番地
(65) 公開番号	特開2004-238597 (P2004-238597A)	(72) 発明者	萩原 恒夫 東京都大田区蒲田5丁目15番8号 シーメット株式会社内
(43) 公開日	平成16年8月26日(2004.8.26)	(72) 発明者	伊藤 隆 東京都大田区蒲田5丁目15番8号 シーメット株式会社内
審査請求日	平成17年12月12日(2005.12.12)		

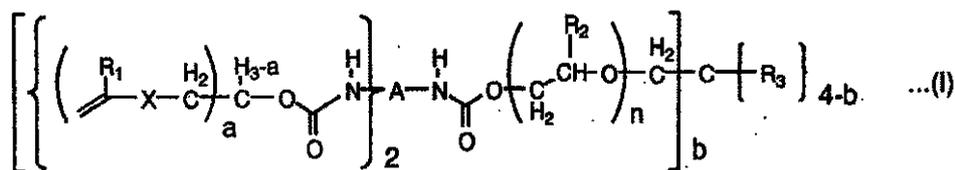
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性に優れた光硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 下記の一般式(I) ;



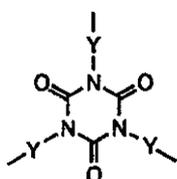
(式(I)中、aは1または2であって、aが1の時R₁は水素原子またはメチル

基、Xは $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ 及び、 $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \\ | \\ H_2 \\ | \\ H_2 \end{array}$ から選択される2価の置

換基(構造)であり、aが2の時は一方がメチル基かつ他方が水素原子、または、

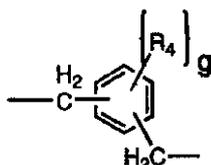
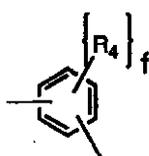
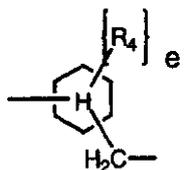
両方の R_1 がメチル基であり X は $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—}$ 及び $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}(\text{H}_2)\text{—}$ から選択される 2 個の置換基 (構造) であり、 $b=3$ または 4 の整

数であり、 $b=3$ の場合、 R_3 は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 R_2 は水素原子またはメチル基、 n は 0 ~ 20 の整数であるが同時に 0 及び / 又は 4 より大きくなることはなく、 n の総和は 4 ~ 20、 n の平均値は 1 ~ 4 である、 A は下記一般式 (II) で表される 3 個の置換基である。



... (II)

(式 (II) 中、 Y は炭素数 4 ~ 20 のアルキル基あるいは下記式群 (III) から選ばれる置換基である。



... (III)

式中、 R_4 はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基であり、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 4$ 、 $g = 0 \sim 4$ である))

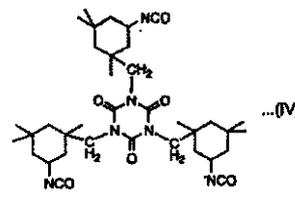
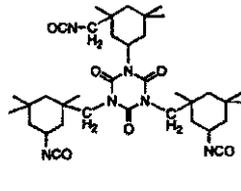
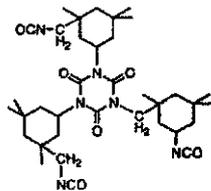
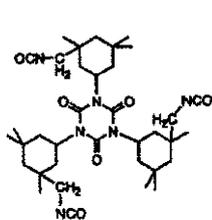
で表されるウレタン化アクリル化合物。

(ii) 前記のウレタン化アクリル化合物以外のラジカル重合性化合物および

(iii) 光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物であって、前記ウレタン化アクリル化合物：前記ラジカル重合性化合物の含有割合が重量比で 80 : 20 ~ 10 : 90 の範囲であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

上記一般式 (I) において、 A が下記式群 (IV) から選ばれる少なくとも 1 種のトリイソシアネート残基から構成されるウレタン化アクリル化合物を用いて成ることを特徴とする請求項 1 記載の光硬化性樹脂組成物。



... (IV)

【請求項 3】

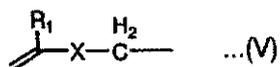
上記一般式 (I) で表されるウレタン化アクリル化合物一分子において、少なくとも下記式 (V) で表される置換基を 6 個以上を有して成ることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の光硬化性樹脂組成物。

10

20

30

40



(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基であり、 X は $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—C—H}_2\text{—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—C—C—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—}$ から少なくとも一つ以上選択される2価の

置換基(構造)である)

【請求項4】

ウレタン化アクリル化合物(I)およびラジカル重合性化合物の合計重量に基づいて、光重合開始剤の含有割合が0.1~10重量%である請求項1~3のいずれか1項の光硬化性樹脂組成物。

10

【請求項5】

固体微粒子およびウイスキーから選ばれる少なくとも1種の充填剤を更に含有する請求項1~4のいずれか1項の光硬化性樹脂組成物。

【請求項6】

固体微粒子およびウイスキーの両方を含有する請求項5記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項7】

固体微粒子が球状固体微粒子である請求項5の光硬化性樹脂組成物。

【請求項8】

径が0.01~1 μ m、長さが1~70 μ m、およびアスペクト比が5~100のウイスキーを用いる請求項5~7のいずれか1項の光硬化性樹脂組成物。

20

【請求項9】

固体微粒子およびウイスキーから選ばれる少なくとも1種の充填剤がシラン系カップリング剤で処理されている請求項5~8のいずれか1項の光硬化性樹脂組成物。

【請求項10】

固体微粒子およびウイスキーから選ばれる少なくとも1種の充填剤の合計含有量が、それら含有させる前の光硬化性樹脂組成物の容量に基づいて、3~70容量%である請求項5~9のいずれか1項の光硬化性樹脂組成物。

【請求項11】

光学的立体造形用樹脂組成物である請求項1~10のいずれか1項の光硬化性樹脂組成物。

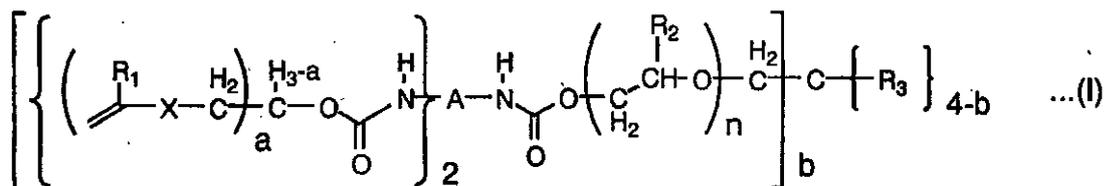
30

【請求項12】

請求項1~11のいずれか1項の光硬化性樹脂組成物を用いて、光学的立体造形法によって立体造形物を製造する方法。

【請求項13】

(i) 下記の一般式(I)；



40

(式中、 a は1または2であって、 a が1の時 R_1 は水素原子またはメチル基、 X

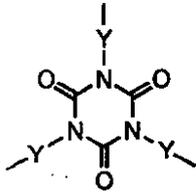
は $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—}$ 、及び $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{—C—H}_2\text{—}$ から選択される2価の置換基(構

造)であり、 a が2の時は一方がメチル基かつ他方が水素原子、または、

50

両方の R_1 がメチル基であり X は —O— 及び
 —O—C(H)—C(H)—O— から選択される 2 価の置換基 (構造) であり、 $b=3$ または 4 の整

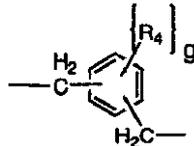
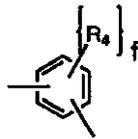
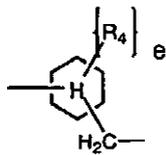
数であり、 $b=3$ の場合、 R_3 は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 R_2 は水素原子またはメチル基、 n は 0 ~ 20 の整数であるが、同時に 0 及び / 又は 4 より大きくすることはなく、 n の総和は 4 ~ 20、 n の平均値は 1 ~ 4 である、 A は下記一般式 (II) で表される 3 価の置換基である。



...(II)

10

(式 (II) 中、 Y は炭素数 4 ~ 20 のアルキル基あるいは下記式群 (III) から選ばれる置換基である。



...(III)

20

式中、 R_4 はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基であり、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 4$ 、 $g = 0 \sim 4$ である))

で表されるウレタン化アクリル化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光硬化性樹脂組成物、該光硬化性樹脂組成物を用いる立体造形物および該光硬化性樹脂組成物で用いるウレタン化アクリル化合物に関する。より詳細には、本発明は、光硬化時の体積収縮率が小さくて寸法精度に優れており、しかも熱変形温度が高くて耐熱性に優れ、透明性、引張強度などの力学的特性に優れた成形品や立体造形物などを得ることのできる光硬化性樹脂組成物、該光硬化性樹脂組成物を用いて光学的立体造形法によって成る造形物、並びに該光硬化性樹脂組成物で用いるウレタン化アクリル化合物に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

一般に、液状の光硬化性樹脂組成物は被覆剤 (特にハードコート剤)、ホトレジスト、歯科用材料などとして広く用いられているが、近年、三次元 CAD に入力されたデータに基づいて光硬化性樹脂組成物を立体的に光学造形する方法が特に注目を集めている。光学的立体造形技術に関しては、液状の光硬化性樹脂に必要な量の制御された光エネルギーを供給して薄層状に硬化させ、その上に更に液状光硬化性樹脂を供給した後に制御下に光照射して薄層状に積層硬化させるという工程を繰り返すことによって立体造形物を製造する光学的立体造形法が、特許文献 1 (特開昭 56 - 144478 号公報) によって開示され、そしてその基本的な実用方法が更に、特許文献 2 (特開昭 60 - 247515 号公報) によって提案された。そしてその後、光学的立体造形技術に関する多数の提案がなされており、例えば、特許文献 3 (特開昭 62 - 35966 号公報)、特許文献 4 (特開平 1 - 204915 号公報)、特許文献 5 (特開平 2 - 113925 号公報)、特許文献 6 (特開平 2 - 145616 号公報)、特許文献 7 (特開平 2 - 153722 号公報)、特許文献 8

40

50

(特開平3-15520号公報)、特許文献9(特開平3-21432号公報)、特許文献10(特開平3-41126号公報)などには光学的立体造形法に係る技術が開示されている。

【0003】

立体造形物を光学的に製造する際の代表的な方法としては、容器に入れた液状光硬化性樹脂組成物の液面に所望のパターンが得られるようにコンピューターで制御された紫外線レーザーを選択的に照射して所定の厚みに硬化させ、次にその硬化層の上に1層分の液状樹脂組成物を供給して同様に紫外線レーザーを照射して前記と同じように硬化させて連続した硬化層を形成させるという積層操作を繰り返して最終的な形状を有する立体造形物を製造する方法が挙げられ、一般に広く採用されている。そしてこの方法による場合は、造形物の形状がかなり複雑であっても簡単に且つ比較的短時間で目的とする立体造形物を製造することが出来るために近年特に注目を集めている。

10

【0004】

被覆剤、フォトレジスト、歯科用材料などに用いられる光硬化性樹脂組成物としては、不飽和ポリエステル、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸エステルモノマーなどの硬化性樹脂に光重合開始剤を添加したものが広く用いられている。また、光学的立体造形法で用いる光硬化性樹脂組成物としては、光重合性の変性(ポリ)ウレタン(メタ)アクリレート系化合物、オリゴエステルアクリレート系化合物、エポキシアクリレート系化合物、エポキシ系化合物、ポリイミド系化合物、アミノアルキド系化合物、ビニルエーテル系化合物などの光重合性化合物の1種または2種以上を主成分としこれに光重合開始剤を添加したものが挙げられ、そして最近では、特許文献4(特開平1-204915号公報)、特許文献11(特開平1-213304号公報)、特許文献12(特開平2-28261号公報)、特許文献13(特開平2-75617号公報)、特許文献6(特開平2-145616号公報)、特許文献14(特開平3-104626号公報)、特許文献15(特開平3-114732号公報)、などには各種の改良技術が開示されている。

20

【0005】

光学的立体造形法で用いられる光硬化性樹脂組成物としては、取り扱い性、造形速度、造形精度などの点から、低粘度の液状物であること、硬化時の体積収縮が小さいこと、光硬化して得られる立体造形物の力学的特性が良好であることなどが必要とされている。そして、近年、光学的立体造形物の需要および用途が拡大する傾向にあり、それに伴って用途によっては前記した諸特性と併せて、高い熱変形温度を有して耐熱性に優れ、しかも透明性にも優れる立体造形物が求められてようになってきた。例えば、複雑な熱媒回路の設計に用いられる光学的立体造形物、複雑な構造の熱媒挙動の解析に用いられる光学的立体造形物などでは、光硬化時の体積収縮が小さく、熱変形温度が高く且つ透明性に優れるものが重要視されている。

30

【0006】

従来、耐熱性の向上した光学的立体造形物を得ることを目的として、光硬化性樹脂の分子中にベンゼン環を導入する方法や、光硬化性物における架橋密度を増加させる方法などが検討されてきた。

40

特許文献16(特開平6-128342号公報)では、ベンゼン環の代わりにより耐熱性向上を目指したイソシアヌレート環を導入することを提案している。また、特許文献17(特開平9-227640号公報)、特許文献18(特開平10-120397号公報)、特許文献19(特開2000-204125号公報)では架橋構造を特殊なものに置き換えたウレタンアクリレート樹脂を提案している。

しかし、その場合でも高荷重下における熱変形温度が高々70~80程度であり、その耐熱性は十分なものではない。しかも、光硬化物の耐熱性を向上させようとする、その一方で硬化時の体積収縮が大きくなって寸法精度の低下を招いており、耐熱性の向上および硬化時の体積収縮の低減という両方の性質を同時に満足する光硬化性樹脂組成物は未だ得られていない。

50

一般的には、光硬化性樹脂組成物における架橋密度を増加すれば耐熱性の向上が期待できるが、同時に架橋密度を増すことによって硬化時の体積収縮が大きくなるという傾向があり、耐熱性の向上と硬化時の体積収縮の低減とは二律背反の関係にある。したがって、上記したように従来から極めて多くの光硬化性樹脂組成物が提案されているが、高荷重下における熱変形温度が100を超えるような高い耐熱性を有して、しかも硬化時の体積収縮が小さく、且つ透明性や力学的特性にも優れる成形品や立体造形物を形成することのできる光硬化性樹脂組成物は未だ提供されていない。

【0007】

【特許文献1】

特開昭56-144478号公報

10

【特許文献2】

特開昭60-247515号公報

【特許文献3】

特開昭62-35966号公報

【特許文献4】

特開平1-204915号公報

【特許文献5】

特開平2-113925号公報

【特許文献6】

特開平2-145616号公報

20

【特許文献7】

特開平2-153722号公報

【特許文献8】

特開平3-15520号公報

【特許文献9】

特開平3-21432号公報

【特許文献10】

特開平3-41126号公報

【特許文献11】

特開平1-213304号公報

30

【特許文献12】

特開平2-28261号公報

【特許文献13】

特開平2-75617号公報

【特許文献14】

特開平3-104626号公報

【特許文献15】

特開平3-114732号公報

【特許文献16】

特開平6-128342号公報

40

【特許文献17】

特開平9-227640号公報

【特許文献18】

特開平10-120397号公報

【特許文献19】

特開2000-204125号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、低粘度の液状を呈していて取り扱い性に優れ、短い光硬化時間で硬化でき、光で硬化した際に体積収縮が小さくて寸法精度に優れ、しかも熱変形温度が高くて耐

50

熱性に優れ、その上透明性や引張強度などの力学的特性にも優れる成形品、立体造形物、その他の硬化物を得ることのできる光硬化性樹脂組成物を提供することである。そして、本発明の目的は、上記の光硬化性樹脂組成物を用いて光学的立体造形法によって造形物を製造する方法を提供することである。更に、本発明の目的は、上記の光硬化性樹脂組成物で用いる新規なウレタンアクリル化合物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の目的を達成すべく研究を重ねてきた。その結果、本発明者らが合成した特定の化学構造を有する新規なウレタン化アクリル化合物が上記の目的の達成に極めて有効であって、このウレタン化アクリル化合物に他のラジカル重合性化合物および光重合開始剤を加えると粘度が低くて取り扱い性に優れる液状の光硬化性樹脂組成物が得られること、そしてその光硬化性樹脂組成物に光を照射すると短い時間で硬化させることができ、硬化時の体積収縮が小さくて、所望の形状および寸法を有する立体造形物を高い寸法精度で製造することができ、しかも光硬化して得られるその立体造形物は100を超え、高い熱変形温度を有して耐熱性に優れ、その上透明性や力学的特性にも優れることを見出した。

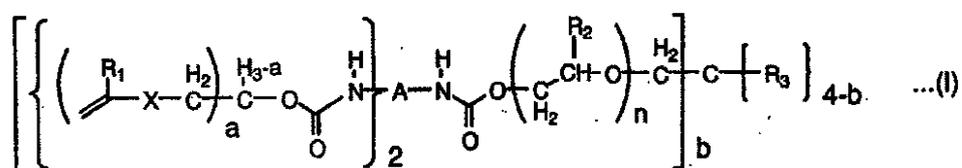
【00010】

さらに、本発明者らは、本発明者らが発明した上記した新規なウレタン化アクリル化合物を含む光硬化性樹脂組成物において、それに固体微粒子およびウイスキーから選ばれる少なくとも1種の充填剤を含有させると、それを光硬化して得られる成形品や造形物は、その良好な機械的強度を保ちながら、従来のこの種の光硬化性樹脂組成物には知られていないような極めて高い熱変形温度を示し、ものによっては200を超えるような極めて高い熱変形温度を有して、耐熱性に極めて優れること、しかも光硬化時の体積収縮が大幅に低減されて極めて高い寸法精度を有することを見出し、上記した種々の知見に基づいて本発明を完成した。

【00011】

すなわち、本発明は、

1 (i) 下記的一般式(I)；



式(I)中、aは1または2であって、aが1の時R₁は水素原子またはメチル

基、Xは $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$ 及び、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$ から選択される2価の置

換基(構造)であり、aが2の時は一方がメチル基かつ他方が水素原子、または、

両方のR₁がメチル基でありXは $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$ 及び $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$ から選択される2価の置換基(構造)であり、b=3または4の整

数であり、b=3の場合、R₃は水素原子、メチル基またはエチル基であり、R₂は水素原子またはメチル基、nは0~20の整数であるが同時に0及び/又は4より大きくなることはなく、nの総和は4~20、nの平均値は1~4である。

【00012】

10

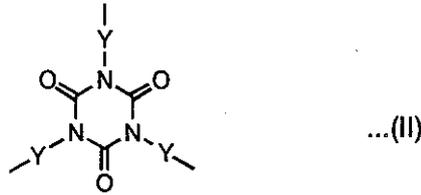
20

30

40

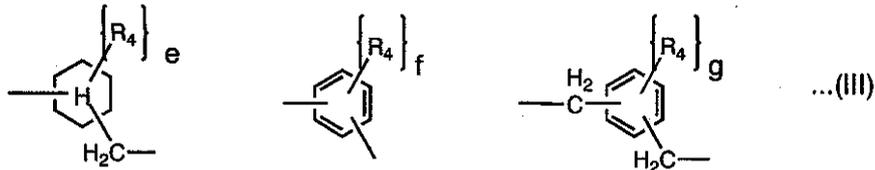
50

A は下記一般式 (I I) で表される 3 価の置換基である。



【 0 0 1 3 】

式 (I I) 中、 Y は炭素数 4 ~ 2 0 のアルキル基あるいは下記式群 (I I I) から選ばれる置換基である。



式 (I I I) 中、 R₄ はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基であり、 e = 0 ~ 1 0、 f = 0 ~ 4、 g = 0 ~ 4 である。

で表されるウレタン化アクリル化合物。

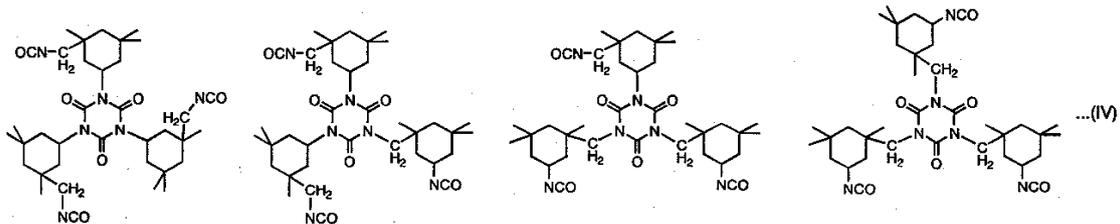
【 0 0 1 4 】

(i i) 前記のウレタン化アクリル化合物以外のラジカル重合性化合物および

(i i i) 光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物であって、前記ウレタン化アクリル化合物：前記ラジカル重合性化合物の含有割合が重量比で 8 0 : 2 0 ~ 1 0 : 9 0 の範囲であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物であり、

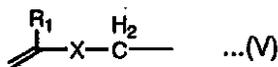
【 0 0 1 5 】

2 上記一般式 (I) において、 A が下記式群 (I V) から選ばれる少なくとも 1 種のトリイソシアネート残基から構成されるウレタン化アクリル化合物を用いて成ることを特徴とする 1 記載の光硬化性樹脂組成物であり、



【 0 0 1 6 】

3 上記一般式 (I) で表されるウレタン化アクリル化合物一分子において、少なくとも下記式 (V) で表される置換基を 6 個以上を有して成ることを特徴とする 1 または 2 の光硬化性樹脂組成物であり、



式 (V) 中、 R₁ は水素原子またはメチル基であり、 X は -O- 、 -O-C(H)=C(H)- 、 -O-C(H)=C(H)-O- から少なくとも一つ以上選択される 2 価の

置換基 (構造) である。

【 0 0 1 7 】

4 ウレタン化アクリル化合物 (I) およびラジカル重合性化合物の合計重量に基づいて、光重合開始剤の含有割合が 0 . 1 ~ 1 0 重量 % である 1 ~ 3 記載の光硬化性

10

20

30

40

50

樹脂組成物であり、

5 固体微粒子およびウイスキーから選ばれる少なくとも1種の充填剤を更に含有する

1 ~ 4 記載の光硬化性樹脂組成物であり、

6 固体微粒子およびウイスキーの両方を含有する 5 記載の光硬化性樹脂組成物であり、

7 固体微粒子が光の乱反射の少ない滑らかな表面を有する球状固体微粒子である 5 の光硬化性樹脂組成物であり、

8 径が0.01~1μm、長さが1~70μm、およびアスペクト比が5~100のウイスキーを用いる 5 ~ 7 のいずれかの光硬化性樹脂組成物であり、

9 固体微粒子およびウイスキーから選ばれる少なくとも1種の充填剤がシラン系カップリング剤で処理されている 5 ~ 8 のいずれか1項の光硬化性樹脂組成物であり

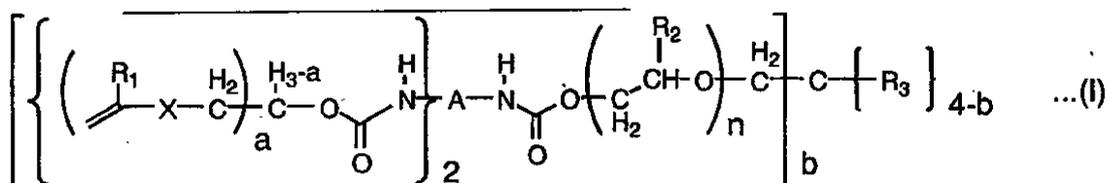
10 固体微粒子およびウイスキーから選ばれる少なくとも1種の充填剤の合計含有量が、それらを含有させる前の光硬化性樹脂組成物の容量に基づいて、3~70容量%である 5 ~ 9 のいずれかの光硬化性樹脂組成物であり、

11 光学的立体造形用樹脂組成物である 1 ~ 10 のいずれかの光硬化性樹脂組成物であり、

12 1 ~ 11 のいずれか1項の光硬化性樹脂組成物を用いて、光学的立体造形法によって立体造形物を製造する方法であり、

【0018】

13 (i) 下記の一般式(I)；



中、aは1または2であって、aが1の時R₁は水素原子またはメチル基、Xは

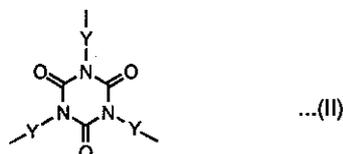
は $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O- \end{array}$ 、及び $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C-C- \\ | \quad | \\ H_2 \quad H_2 \end{array}$ から選択される2価の置換基(構

造)であり、aが2の時は一方がメチル基かつ他方が水素原子、または、

両方のR₁がメチル基でありXは $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O- \end{array}$ 及び $\begin{array}{c} O \\ || \\ -O-C-C-O- \\ | \quad | \\ H_2 \quad H_2 \end{array}$ から選択される2価の置換基(構造)であり、b=3または4の整

数であり、b=3の場合、R₃は水素原子、メチル基またはエチル基であり、R₂は水素原子またはメチル基、nは0~20の整数であるが同時に0及び/又は4より大きくなることはなく、nの総和は4~20、nの平均値は1~4である、Aは下記一般式(11)で表される3価の置換基である。

【0019】



式(II)中、Yは炭素数4~20のアルキル基あるいは下記式群(III)から選ばれる置換基である。

【0020】

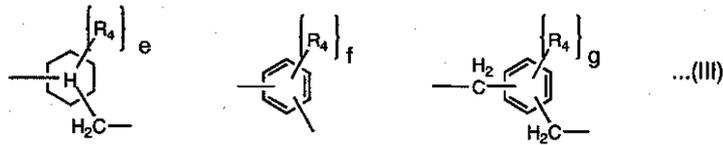
10

20

30

40

50



式(III)中、 R_4 はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基であり、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 4$ 、 $g = 0 \sim 4$ である。

で表されるウレタン化アクリル化合物である。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。まず、本発明の光硬化性樹脂組成物で用いる上記の一般式(I)で表されるウレタン化アクリル化合物(I)について説明する。上記の一般式(I)で表されるウレタン化アクリル化合物(I)において、

a は1または2であって、 a が1の時、 R_1 は水素原子またはメチル基、 X は $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ から選択される2価の置換基(構造)であり、

a が2の時は一方または両方の R_1 がメチル基であり X は $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—}$ 及び $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—}$ から選択される2価の置換基(構造)である。

【0022】

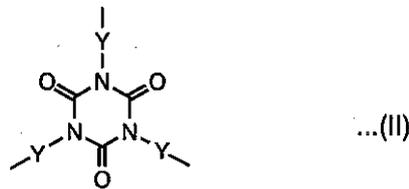
a が2であり、かつ X が $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—}$ で表される時、2個のアクリル基は； $\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}_1}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O—}$ の

様に表され、うち的一方または両方の基における基 R^1 がメチル基であることが必要である。ウレタン化アクリル化合物(I)において a が2のときに2個の基；

$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{R}_1}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O—}$ の両方の基 R^1 が水素原子であると合成上極めて有毒な、発癌性、皮膚刺激性のあるグリセリンジアクリレートを経由しなければならず、実質的に使用できず、好ましくない。

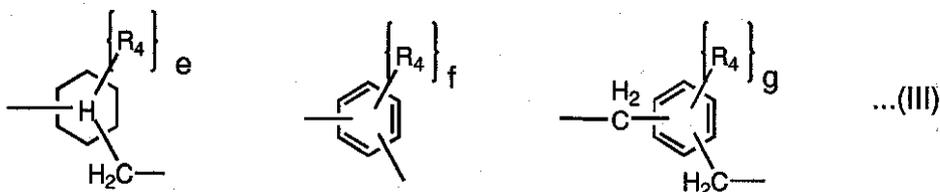
【0023】

また、ウレタン化アクリル化合物(I)において、基Aは下記一般式(II)で表される3価の置換基であり、



更に Y は炭素数4～20のアルキル基あるいは下記式群(III)から選ばれる置換基であることが望ましい。

【0024】



R_4 はそれぞれ独立に水素原子、低級アルキル基であり、 $e = 0 \sim 10$ 、 $f = 0 \sim 4$ 、 $g = 0 \sim 4$ である。

10

20

30

40

50

【0025】

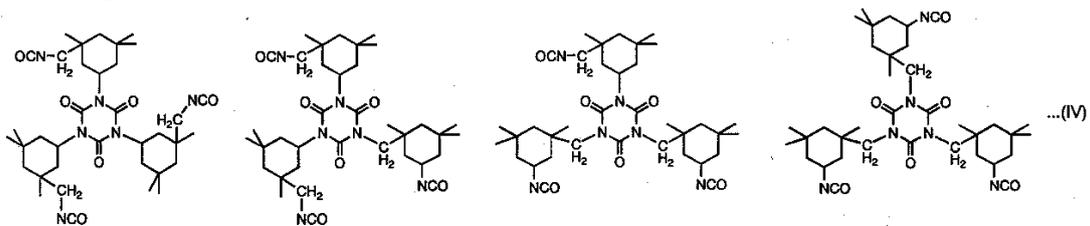
具体的には、Yがイソホロン基、トリレン基、4,4'-ジフェニルメタン基、ナフチレン基、キシリレン基、フェニレン基、3,3'-ジクロロ-4,4'-フェニルメタン基、トルイレン基、ヘキサメチレン基、4,4'-ジシクロヘキシルメタン基、水添化キシリレン基、水添化ジフェニルメタン基、トリフェニルメタン基、テトラメチルキシレン基などを挙げることができる。

その中でも、基Yがイソホロン基、トリレン基および/またはキシリレン基であるのがより好ましく、更にはイソホロン基であることがより好ましい。

即ち、イソホロンジイソシアネートの3量体から構成されるイソシアヌレート構造が好ましい。

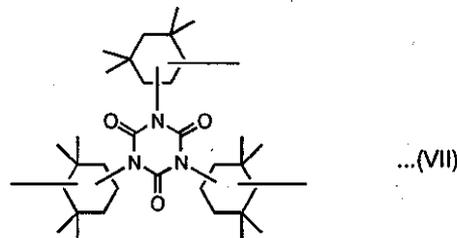
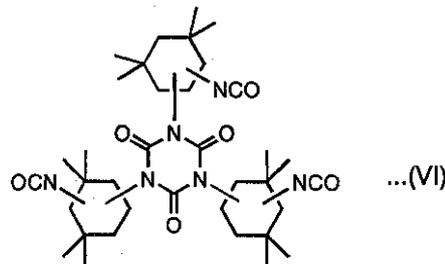
つまり、イソホロンジイソシアネートの3量体は通常4つの異性体が存在することになるが、いずれの構造でもかまわない。具体的には下記式群(IV)から選ばれる少なくとも1種のトリイソシアネート残基から構成されるウレタン化アクリル化合物が好ましい。

【0026】



また、これら上記4つの構造から選択された場合のトリイソシアネート化合物を下記式(VI)その残基を下記式(VII)の様に表すことで定義する。

【0027】



上記に説明した基Aは、必要に応じて単独で用いてもまたは2種以上併用しても何ら問題はない。

R₂は水素原子及び/またはメチル基であり、すなわち上記式でR₂を含む()内に示される構造は、エチレングリコール残基及び/又はプロピレングリコール残基である。

nは0~20の整数であるが、全てのnが同時に0になることは無い。また、全てのnが同時に4より大きくなることはなく、nの総和は4~20、nの平均値は1~4である。ここ述べるnの平均値とは、エチレングリコール残基及び/又はプロピレングリコール残基の繰り返し単位数の総和をbで除した値である。

【0028】

nの平均値が4よりも大きいと、上記した他のラジカル重合性化合物として適当なものを選択したとしても、光硬化性樹脂組成物を用いて得られる光硬化物の熱変形温度が十分に

10

20

30

40

50

高くならず、耐熱性が所望の水準に達しない。一方、 n の平均値が1より小さいとき、あるいは n が全て0のとき、すなわちウレタン化アクリル化合物(I)がエチレンオキシド基またはプロピレンオキシド基をほとんど持たない場合は、耐熱性の向上は認められるものの、光硬化時の体積収縮が大きくて目的とする成形品や立体造形物などを高い寸法精度で製造することができず、しかもウレタン化アクリル化合物を合成する際にゲル化が生じやすくなり、また得られるウレタン化アクリル化合物の粘度が異常に高くなって、本発明の光硬化性樹脂組成物に用いることができなくなる。

【0029】

好ましいエチレングリコール残基、及び/又はプロピレングリコール残基を以下に述べると、

エチレングリコール残基は式： $-(CH_2CH_2O)_{n1}-$ （式中 $n1$ は1～4の整数を示す）で表される（ポリ）エチレンオキシド基、式： $-[CH_2CH(CH_3)O]_{n2}-$ （式中 $n2$ は1～4の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキシド基または式： $-(CH_2CH_2O)_{n3}[CH_2CH(CH_3)O]_{n4}-$ （式中 $n3$ および $n4$ はそれぞれ1～3の整数であって $n3$ と $n4$ の合計が2～4である）で表される（ポリ）エチレンオキシドプロピレンオキシド基である。

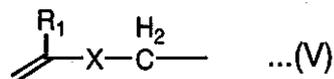
より好ましくは、（ポリ）エチレンオキシド基または（ポリ）プロピレンオキシド基では $n1$ または $n2$ がそれぞれ1～3の整数であるのが好ましい。あるいは、前記の式で表される（ポリ）エチレンオキシドプロピレンオキシド基では、 $n3$ と $n4$ の合計が2または3であるのが好ましい。

更に好ましくは、 $-[CH_2CH(CH_3)O]_{n2}-$ （式中 $n2$ は好ましくは1～3、より好ましくは1～2）で表される（ポリ）プロピレンオキシド基である場合は、熱変形温度がより高く耐熱性がより優れており、硬化時の体積収縮がより小さく、しかも比較的low粘度の光硬化性樹脂組成物を得ることができるので好ましい。

上記式中、 b は3または4の整数である。 b が3の場合、 R_3 は水素原子またはエチル基であることが好ましい。

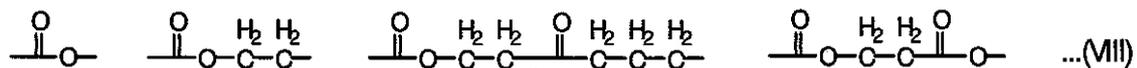
【0030】

上記一般式(I)で表されるウレタン化アクリル化合物一分子において、少なくとも下記式(V)で表される置換基を6個以上を有している。



【0031】

式中、 R_1 は上記式(I)と同義である。 X は下記式群(VIII)から選択される少なくとも1種である。



式(V)で表される置換基が6より小さいと、光硬化性樹脂組成物を用いて得られる光硬化物の熱変形温度が十分に高くならず、耐熱性が所望の水準に達しない。

式(V)で表される置換基数の上限には特に制限はないが、実際上は16個までである。

【0032】

そして、本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記したウレタン化アクリル化合物(I)と共に、ウレタン化アクリル化合物(I)以外のラジカル重合性化合物（他のラジカル重合性化合物）（以下単に「ラジカル重合性化合物」ということがある）を含有する。ラジカル重合性化合物としては、光照射を行った際にウレタン化アクリル化合物(I)と反応して、またラジカル重合性化合物同士が反応して硬化物を形成することのできる炭素-炭素間不飽和結合を有するラジカル重合性化合物であればいずれも用いることが可能であるが、アクリル系化合物、アリル系化合物および/またはビニルラクタム類が好ましく用いられ

10

20

30

40

50

る。また、ラジカル重合性化合物は単官能性化合物または多官能性化合物のいずれであってもよく、或いは単官能性化合物と多官能性化合物の両方を併用してもよい。さらに、ラジカル重合性化合物は低分子量のモノマーであっても、オリゴマーであっても、また場合によってはある程度分子量の大きいものであってもよい。そして、本発明の光硬化性樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物として1種類のラジカル重合性化合物のみを含有していてもまたは2種以上のラジカル重合性化合物を含有していてもよい。

【0033】

限定されるものではないが、本発明の光硬化性樹脂組成物でラジカル重合性化合物として用い得るラジカル重合性化合物の例としては、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)メタアクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート類、モルホリン(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類、N-ビニルカプロラクトン、スチレンなどの単官能性ラジカル重合性化合物；トリメチロプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルフマレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレートなどの多官能性ラジカル重合性化合物を挙げることができる。

【0034】

また、上記したラジカル重合性化合物以外にも、光学的立体造形用樹脂組成物などで従来から用いられているエポキシ化合物、ウレタン化アクリル化合物(I)以外のウレタン化アクリル化合物、エポキシ(メタ)アクリレート化合物、他のエステル(メタ)アクリレートなどをラジカル重合性化合物として用いることができる。

本発明の光硬化性樹脂組成物では、上記したラジカル重合性化合物を単独で用いてもまたは2種以上併用してもよい。そして、上記した種々のラジカル重合性化合物のうちでも、本発明の光硬化性樹脂組成物では、モルホリン(メタ)アクリルアミド、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、N-ビニルカプロラクタムがより好ましく用いられ、その場合には、光で硬化した際に、体積収縮率がより小さくて寸法精度により優れ、熱変形温度が高く耐熱性に優れ、しかも透明性、剛性に優れる成形品や立体造形物、更にはその他の硬化物にすることのできる光硬化性樹脂組成物が得られる。

【0035】

そして、本発明の光硬化性樹脂組成物では、ウレタン化アクリル化合物(I)：ラジカル重合性化合物の含有割合が、重量比で、80：20～10：90であることが必要であり、65：35～25：75であるのが好ましく、60：40～35：65であるのがより好ましい。光硬化性樹脂組成物において、ウレタン化アクリル化合物(I)の割合がウレタン化アクリル化合物(I)とラジカル重合性化合物の合計重量に基づいて10重量%未満であると光で硬化した際に耐熱性および剛性に優れる成形品や立体造形物などの硬化物が得られなくなり、一方80重量%を超えると光硬化時の体積収縮率が大きくなって寸法精度が低下し、しかも光硬化性樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎて、取り扱い性、成形性、造形性が低下し、特に光学的立体造形法で用いる場合に目的とする立体造形物を円滑に製造できなくなる。

【0036】

さらに、本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記したウレタン化アクリル化合物(I)および他のラジカル重合性化合物と共に、光重合開始剤を含有している。光重合開始剤としては光硬化性樹脂組成物において従来から用いられている光ラジカル重合開始剤であればい

10

20

30

40

50

ずれも使用でき特に制限されない。限定されるものではないが、本発明の光硬化性樹脂で用い得る光重合開始剤の例としては、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジエトキシアセトフェノン、アセトフェノン、3-メチルアセトフェノン、2-ヒドロキシメチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-プロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ミヒラースケトン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、キサントン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾールなどを挙げることができる。

10

【0037】

また、ラジカル重合性化合物として、ラジカル重合性の基と共にエポキシ基などのカチオン重合性の基を有する化合物を用いる場合は、上記した光ラジカル重合開始剤と共に光カチオン重合開始剤を併用してもよく、その場合の光カチオン重合開始剤の種類も特に制限されず、従来既知のものを使用することができる。光重合開始剤の使用量は、ウレタン化アクリル化合物(I)およびラジカル重合性化合物の種類、光重合開始剤の種類などに応じて変わり得るが、一般に、ウレタン化アクリル化合物(I)およびラジカル重合性化合物の合計重量に基づいて、0.1~10重量%であるのが好ましく、1~5重量%であるのがより好ましい。

20

【0038】

そして、本発明は、上記した光硬化性樹脂組成物中に固体微粒子およびウイスキーから選ばれる少なくとも1種の充填剤をさらに含有させてなる光硬化性樹脂組成物を本発明の範囲に包含する。固体微粒子およびウイスキーから選ばれる充填剤を含有する本発明の光硬化性樹脂組成物では、その光硬化時の体積収縮が一層低減されて、寸法精度に一層優れる成形品や造形物を得ることができる。しかも、固体微粒子およびウイスキーから選ばれる少なくとも1種の充填剤を含有する光硬化性樹脂組成物を光硬化して得られる成形品および造形物などは、その良好な機械的特性を保ちながら、極めて高い熱変形温度を有しており、ものによっては熱変形温度が200を超えものも得られ、耐熱性が一層優れたものとなる。

30

【0039】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、固体微粒子およびウイスキーから選ばれる充填剤のうちの1種類のみを含有していても、または2種以上を含有していてもよい。すなわち、本発明の光硬化性樹脂組成物は、1種または2種以上の固体微粒子のみを含有していても、1種または2種以上のウイスキーのみを含有していても、或いは1種または2種以上の固体微粒子と1種または2種以上のウイスキーの両方を含有していてもよい。そして、本発明の光硬化性樹脂組成物が固体微粒子とウイスキーの両方を含有する(すなわち1種または2種以上の固体微粒子と1種または2種以上のウイスキーとを含有する)場合には、光硬化時の体積収縮が一層小さくなり、しかも光硬化物の熱変形温度が極めて高くなり、寸法精度および耐熱性に一層優れる成形品や造形物などの光硬化物を得ることができる。

40

【0040】

光硬化性樹脂組成物における固体微粒子およびウイスキーから選ばれる充填剤の含有量(2種以上を含有する場合はその合計含有量)は、固体微粒子やウイスキーの種類や形態などに応じて調節し得るが、一般には、固体微粒子および/またはウイスキーを含有させる前の光硬化性樹脂組成物の容量に基づいて、3~70容量%であるのが好ましく、20~65容量%であるのがより好ましく、30~60容量%であるのが更に好ましい。特に、本発明の光硬化性樹脂組成物がウイスキーを含有せずに固体微粒子のみを含有する場合は、固体微粒子の含有量を、それを含有させる前の光硬化性樹脂組成物の容量に基づいて3~70容量%とするのが好ましい。また、本発明の光硬化性樹脂組成物が固体微粒子を含有せずにウイスキーのみを含有する場合は、ウイスキーの含有量を、それを含有させる前

50

の光硬化性樹脂組成物の容量に基づいて3～30容量%とするのが好ましい。光硬化性樹脂組成物中における固体微粒子およびウイスキアの含有量を上記した範囲にすることによって、寸法精度および耐熱性に一層優れる成形品や造形物が得られるようになる。一方、固体微粒子およびウイスキアの含有量が上記した上限範囲を超えると、光硬化性樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎて、取り扱い性、光硬化時の操作性などが不良になるので注意を要する。

【0041】

光硬化性樹脂組成物中に含有させる固体微粒子としては、滑らかな表面を有していて照射時（エネルギー線照射時）に乱反射を生じにくく、しかも光硬化して得られる成形品や造形物などの光硬化物が使用される温度で分解や変質などの生じないような無機固体微粒子および有機重合体固体微粒子が好ましく用いられる。特に、固体微粒子として、下記の数式（1）で表される真球度の相対標準偏差値が0.5以下であるような、滑らかな球状を有する固体微粒子、特に真球状の固体微粒子を使用するのが好ましい。前記した相対標準偏差値が0.5以下である固体微粒子を用いた場合には、光硬化性樹脂組成物を光硬化させる際に照射光（照射エネルギー線）が固体微粒子によって乱反射させるのが防止されて光硬化を均一に行われ、寸法精度により優れる光硬化物を得ることができ、しかも光硬化性樹脂組成物の過度の粘度上昇が防止される。

10

【0042】

また、固体微粒子は、その平均粒径が0.1～70 μm であるのが好ましく、0.2～60 μm であるのがより好ましく、1～50 μm であるのが更に好ましい。固体微粒子の平均粒径が0.1 μm 未満であると光硬化性樹脂組成物の粘度が過度に高くなり易く、一方70 μm を超えると照射時に活性エネルギーの散乱を生じて成形品や造形物などの光硬化物の寸法精度が低いものになり易い。また、固体微粒子は透明なものであっても、または不透明なものであってもよく、目的とする成形品や造形物の種類や用途などに応じて選択すればよい。耐熱性の向上をはかりながら、透明性にも優れる光硬化物を得るためには、固体微粒子をサブミクロンの極めて小さな微粒子状にして、適当な表面処理を施して光硬化性樹脂組成物中に安定に分散せしめ、光硬化性樹脂組成物の粘度の上昇を抑制するようにすることも可能である。

20

【0043】

本発明で好ましく用い得る固体微粒子としては、例えば、ガラスビーズ、タルク微粒子、酸化ケイ素微粒子などの無機固体微粒子；架橋ポリスチレン系微粒子、架橋型ポリメタクリレート系微粒子、ポリエチレン系微粒子、ポリプロピレン系微粒子などを挙げることができ、これらの固体微粒子は単独で使用しても、2種以上を併用しても、またはウイスキアと併用してもよい。

30

また、固体微粒子として、アミノシラン、エポキシシラン、アクリルシランなどのシラン系カップリング剤の1種または2種以上を用いて処理したものをを用いると、光硬化して得られる硬化物の機械的強度が向上する場合が多く好ましい。シランカップリング剤処理を施したポリエチレン系固体微粒子および/またはポリプロピレン系固体微粒子を光硬化性樹脂組成物中に含有させる場合は、アクリル酸系化合物を1～10重量%程度共重合させたポリエチレン系固体微粒子および/またはポリプロピレン系固体微粒子を用いるとシランカップリング剤との親和性が高くなるので好ましい。

40

【0044】

また、光硬化性樹脂組成物中にウイスキアを含有させる場合は、径が0.01～1 μm 、長さが1～70 μm およびアスペクト比が5～100であるウイスキアを用いるのが好ましく、径が0.03～1 μm 、長さが5～50 μm およびアスペクト比が10～90のであるウイスキアを用いるのがより好ましく、径が0.05～1 μm 、長さが5～30 μm およびアスペクト比が10～80のであるウイスキアを用いるのが更に好ましい。

ウイスキアのアスペクト比が5未満の場合は、ウイスキアを含有させたことによる機械的特性の向上効果、体積収縮の低減効果などが得られにくくなり、しかも光硬化性樹脂組成物の粘度の上昇を招き易い。一方、ウイスキアのアスペクト比が大きくなれば機械的強度

50

の教条および体積収縮の低減効果が期待されるが、アスペクト比があまり大きくなると光硬化性樹脂組成物の粘度上昇、流体弾性の上昇などを生じて、造形操作などが困難となったり、得られる光硬化物の寸法精度の低下、特に光硬化物における側面の寸法精度の低下などを生じ易くなるので、アスペクト比が100以下であるのが好ましい。

【0045】

本発明で好ましく用い得るウイスキーとしては、例えば、ホウ酸アルミニウム系化合物、水酸化硫酸マグネシウム系化合物、酸化アルミニウム、酸化チタン系化合物、酸化珪素系化合物などよりなるウイスキーを挙げることができ、これらのウイスキーは単独で使用しても、2種以上を併用しても、または上記した固体微粒子と併用してもよい。前記したもののうちでも、ホウ酸アルミニウム系化合物のウイスキーが好ましく用いられる。また、ウイスキーを、アミノシラン、エポキシシラン、アクリルシランなどのシラン系カップリング剤のうちの1種または2種以上で処理しておく、光硬化して得られる硬化物の機械的強度が向上する場合が多く好ましい。

10

【0046】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記した成分以外にも、必要に応じて、レベリング剤、界面活性剤、有機高分子改質剤、有機可塑剤などを含有していてもよい。

本発明の光硬化性樹脂組成物の粘度は、用途や使用態様などに応じて調節し得るが、一般に、回転式B型粘度計を用いて測定したときに、常温(25℃)において、その粘度が100~100000センチポイズ(cp)程度であるのが取り扱い性、成形性、立体造形性などの点から好ましく、300~50000cp程度であるのがより好ましい。特に、本発明の光硬化性樹脂組成物を光学的立体造形に用いる場合は、上記した常温における粘度を300~5000cpの範囲にしておくのが、光学的に立体造形物を製造する際に取り扱い性が良好になり、しかも目的とする立体造形物を高い寸法精度で円滑に製造することができる点から望ましい。光硬化性樹脂組成物の粘度の調節は、ウレタン化アクリル化合物(I)およびラジカル重合性化合物の種類を選択、それらの配合割合の調節などによって行うことができる。

20

【0047】

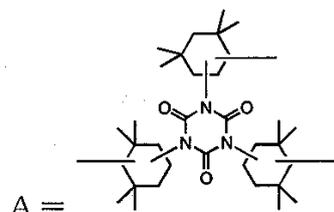
本発明の光硬化性樹脂組成物は、光を遮断し得る状態に保存した場合には、通常、10~40℃の温度で、約6~18ヶ月の長期に亘って、その変性や重合を防止しながら良好な光硬化性能を保ちながら保存することができる。

30

限定されるものではないが、本発明の光硬化性樹脂組成物で用い得るウレタン化アクリル化合物(I)の例としては、次のものを挙げることができる。

【0048】

ア) 上記の一般式(I)において $a = 2$ 、 $R_1 =$ 水素原子及びメチル基、 $X = \text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---}$ 及び $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---CH}_2\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---}$ 、



$A =$ 、 $b = 4$ 、 R_2 はメチル基、 n の総和が4、 n の平均値が

40

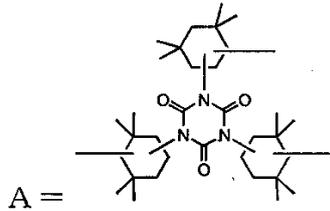
1であるウレタン化アクリル化合物であって、1個の炭素原を中心としてA基を

経てその炭素原子に対して式： $\text{---}\overset{\text{R}_1}{\text{C}}=\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\text{---X---}$ で表されるアクリレート基が16個結合

しているウレタン化アクリル化合物。

【0049】

イ) 上記の一般式 (I) において $a = 2$ 、 $R_1 =$ 水素原子及びメチル基、 $X = \text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—}$ 及び $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—CH}_2\text{CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—}$ 、



$A =$ 、 $b = 3$ 、 R_2 は水素原子、 n の総和が 3、 n の平均値が

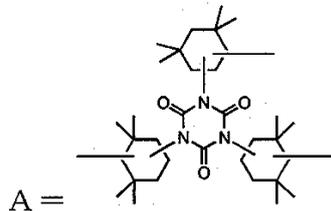
1、 R_3 はエチル基であるウレタン化アクリル化合物であって、1 個の炭素原子を中心としてその炭素原子 (すなわち残りの基 R_3 が結合している炭素原子)

に対して A 基を経て式: $\text{—}\overset{\text{R}_1}{\text{C}}=\text{C}(\text{H}_2)\text{—}$ で表されるアクリレート基が 1 2 個結合してい

るウレタン化アクリル化合物。

【0050】

ウ) 上記の一般式 (I) において $a = 2$ 、 $R_1 =$ 水素原子及びメチル基、 $X = \text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—}$ 及び $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—CH}_2\text{CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—}$ 、



$A =$ 、 $b = 3$ 、 R_2 は水素原子、 n の総和が 9、 n の平均値が

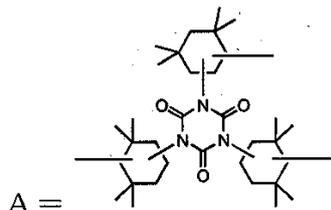
3、 R_3 はエチル基であるウレタン化アクリル化合物であって、1 個の炭素原子を中心としてその炭素原子 (すなわち残りの基 R_3 が結合している炭素原子) に

対して A 基を経て式: $\text{—}\overset{\text{R}_1}{\text{C}}=\text{C}(\text{H}_2)\text{—}$ で表されるアクリレート基が 1 2 個結合している

ウレタン化アクリル化合物。

【0051】

エ) 上記の一般式 (I) において $a = 1$ 、 $R_1 =$ 水素原子、 $X = \text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O—C}(\text{H}_2)\text{C}(\text{H}_2)\text{—}$ 、



$A =$ 、 $b = 4$ 、 R_2 はメチル基、 n の総和が 4、 n の平均値が

1 であるウレタン化アクリル化合物であって、1 個の炭素原子を中心としてその炭素原子 (すなわち残りの基 R_3 が結合している炭素原子) に対して A 基を経て

式: $\text{—}\overset{\text{R}_1}{\text{C}}=\text{C}(\text{H}_2)\text{—}$ で表されるアクリレート基が 6 個結合しているウレタン化アクリル

化合物。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、その特性、特に光で硬化した際に体積収縮率が小さくて寸法精度に優れ、しかも高い熱変形温度を有して耐熱性に優れ、かつ透明性に優れる

10

20

30

40

50

成形品、立体造形物、その他の硬化物が得られるという特性を活かして種々の用途に使用することができ、例えば、光学的立体造形法による立体造形物の製造、流延成形法や注型などによる膜状物や型物などの各種成形品の製造、被覆用などに用いることができる。

【0052】

そのうちでも、本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記した光学的立体造形法で用いるのに適しており、その場合には、光硬化時の体積収縮率を小さく保ちながら、寸法精度に優れ且つ耐熱性、剛性および透明性に優れる立体造形物を円滑に製造することができる。本発明の光硬化性樹脂組成物を用いて光学的立体造形を行うに当たっては、従来既知の光学的立体造形方法および装置のいずれもが使用できる。そのうちでも、本発明では、樹脂を硬化させるための光エネルギーとして、Arレーザー、He-Cdレーザー、キセノンランプ、メタルハライドランプ、水銀灯、蛍光灯などからは発生される活性エネルギー光線を用いるのが好ましく、レーザー光線が特に好ましく用いられる。活性エネルギー光線としてレーザー光線を用いた場合には、エネルギーレベルを高めて造形時間を短縮することが可能であり、しかもレーザー光線の良好な集光性を利用して、造形精度の高い立体造形物を得ることができる。

10

【0053】

上記したように、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いて光学的立体造形を行うに当たっては、従来既知の方法や従来既知の光造形システム装置のいずれもが採用でき特に制限されないが、本発明で好ましく用いられる光学的立体造形法の代表例としては、光エネルギー吸収剤を含有する液状の光硬化性樹脂組成物に所望のパターンを有する硬化層が得られるように活性エネルギー光線を選択的に照射して硬化層を形成し、次いでその硬化層に未硬化液状の光硬化性樹脂組成物を供給し、同様に活性エネルギー光線を照射して前記の硬化層と連続した硬化層を新たに形成する積層する操作を繰り返すことによって最終的に目的とする立体的造形物を得る方法を挙げることができる。そして、それによって得られる立体造形物はそのまま用いても、また場合によっては更に光照射によるポストキュアや熱によるポストキュアなどを行って、その力学的特性や形状安定性などを一層高いものとしてから使用するようにしてもよい。

20

【0054】

その際に立体造形物の構造、形状、サイズなどは特に制限されず、各々の用途に応じて決めることができる。そして、本発明の光学的立体造形法の代表的な応用分野としては、設計の途中で外観デザインを検証するためのモデル、部品の機能性をチェックするためのモデル、鋳型を制作するための樹脂型、金型を制作するためのベースモデル、試作金型用の直接型などの作製などを挙げることができる。より具体的には、精密部品、電気・電子部品、家具、建築構造物、自動車用部品、各種容器類、鋳物、金型、母型などのためのモデルや加工用モデルなどの製作を挙げることができる。特にその良好な耐熱性および透明性という特性を活かして、高温部品の試作、例えば複雑な熱媒回路の設計、複雑な構造に用いる熱媒拳動の解析企画用の部品の製造などに極めて有効に使用することができる。

30

【0055】

【実施例】

以下で実施例等によって本発明について具体的に説明するが、本発明は以下の例によって何ら限定されない。

40

《合成例1》

〔ウレタン化アクリル化合物(I)及びラジカル重合性化合物を含む反応生成物の製造〕
(1-1)アクリル酸ダイマー(東亜合成株式会社製アロニックスM-5600)187.2重量部及びグリシジルメタクリレート142重量部を四つ口フラスコに入れ、触媒としてトリエチルアミンを33重量部、重合禁止剤としてメチルヒドロキノン0.28重量部を添加し80~85にて攪拌しながら5時間反応を行った。

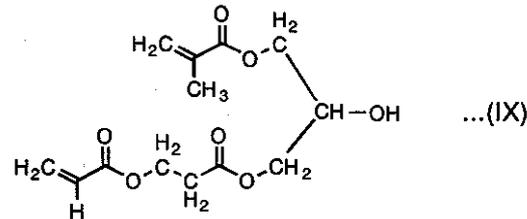
【0056】

得られた反応生成物にトルエン420重量部を加え15重量%苛性ソーダ水溶液88重量部で洗浄し次いで水100ミリリットルで洗浄を行った。次に1N塩酸300ミリリット

50

ルで洗浄しその後水100ミリリットルで中性になるまで洗浄を繰り返した。次に硫酸ナトリウムを用いて乾燥し減圧下で溶剤を除去し下記の化学式(IX)で表わされるグリセリンのアクリレートメタクリレート化合物を得た。

【0057】



10

(1-2) 攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容量1Lの三口フラスコにイソホロンジイソシアネート・イソシアヌレート・アダクト体(VESTANATT-1890/100(デグサ・ヒュルスジャパン))266.4重量部、モルホリンアクリルアミド227.9重量部、及びジブチル錫ジラウレート0.7重量部を仕込み、均一に溶解するまで攪拌した。

【0058】

(1-3) 上記(1)で得られたグリセリンのアクリレートメタクリレート化合物228.8重量部にメチルヒドロキノン0.4重量部を均一に混合溶解させた液を上記(1-2)の内容物に滴下混合して80~90℃で2時間攪拌した。

20

【0059】

(1-4) 次いで、別の滴下ポートに仕込んだペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド4モル付加物(ペンタエリスリトールの水酸基にプロピレンオキサイドをそれぞれ1モル付加したもの)36.6重量部を添加しフラスコ内容物を80~90℃で4時間反応させてウレタン化アクリル化合物(I)及びラジカル重合性化合物(モルホリンアクリルアミド)を含む反応生成物を製造した。

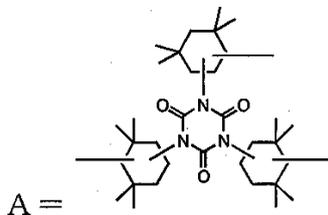
【0060】

(1-5) その結果得られた反応生成物は無色で常温(25℃)で粘稠な液状を呈していた。

この合成例1で得られた反応生成物中に含まれるウレタン化アクリル化合物(I)

30

は上記の一般式(I)において $a = 2$ 、 $R_1 =$ 水素原子及びメチル基、 $X = \text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---}$ 及び
 $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---}$ 、



、 $b = 4$ 、 R_2 はメチル基、 n の総和が4、 n の平均値が

40

1であるウレタン化アクリル化合物である。

【0061】

《合成例2》

〔ウレタン化アクリル化合物(I)及びラジカル重合性化合物を含む反応生成物の製造〕

(2-1) 攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容量1Lの三口フラスコにイソホロンジイソシアネート・イソシアヌレート・アダクト体(VESTANATT-1890/100(デグサ・ヒュルスジャパン))199.8重量部、モルホリンアクリルアミド170.6重量部、及びジブチル錫ジラウレート0.7重量部を仕込み、均一に溶解するまで攪拌した。

【0062】

50

(2-2) 合成例1の(1-1)で得られたグリセリンのアクリレートメタアクリレート化合物171.6重量部にメチルヒドロキノン0.4重量部を加え均一に混合溶解させた液を上記(2-1)の内容物に滴下混合して80~90 で2時間攪拌した。

【0063】

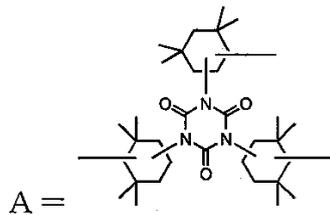
(2-3) 次いで、別の滴下ポートに仕込んだトリメチロールプロパンのエチレンオキサイド3モル付加物(トリメチロールプロパンの水酸基にエチレンオキサイドをそれぞれ1モル付加したもの)26.6重量部を滴下し、80~90 で4時間反応させてウレタン化アクリル化合物(I)及びラジカル重合性化合物(モルホリンアクリルアミド)を含む反応生成物を製造した。

【0064】

(2-4) その結果得られた反応生成物は無色で常温(25)で粘稠な液状を呈していた。

この合成例2で得られた反応生成物中に含まれるウレタン化アクリル化合物(I)

は上記の一般式(I)において $a = 2$ 、 $R_1 =$ 水素原子及びメチル基、 $X = \text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---}$ 及び $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---CH}_2\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---}$ 、



$A =$ 、 $b = 3$ 、 R_2 は水素原子、 n の総和が3、 n の平均値が

1、 R_3 はエチル基であるウレタン化アクリル化合物である。

【0065】

《合成例3》

〔ウレタン化アクリル化合物(I)及びラジカル重合性化合物を含む反応生成物の製造〕

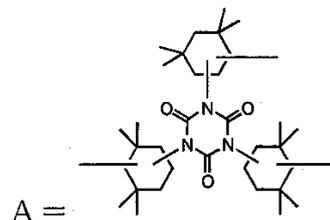
(3-1) 上記合成例2の(2-1)及び(2-2)と全く同様に行って反応物を得た。

(3-2) 次いで、別の滴下ポートに仕込んだトリメチロールプロパンのエチレンオキサイド9モル付加物(トリメチロールプロパンの水酸基にエチレンオキサイドをそれぞれ3モル付加したもの)53.0重量部を滴下し、80~90 で4時間反応させてウレタン化アクリル化合物(I)及びラジカル重合性化合物(モルホリンアクリルアミド)を含む反応生成物を製造した。

(3-3) その結果得られた反応生成物は無色で常温(25)で粘稠な液状を呈していた。

この合成例3で得られた反応生成物中に含まれるウレタン化アクリル化合物

(I)は上記の一般式(I)において $a = 2$ 、 $R_1 =$ 水素原子及びメチル基、 $X = \text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---}$ 及び $\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---CH}_2\text{CH}_2\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---}$ 、



$A =$ 、 $b = 3$ 、 R_2 は水素原子、 n の総和が9、 n の平均値が

3、 R_3 はエチル基であるウレタン化アクリル化合物である。

【0066】

《合成例4》

10

20

30

40

50

〔ウレタン化アクリル化合物 (I) 及びラジカル重合性化合物を含む反応生成物の製造〕
 (4-1) 攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容量 1 リットルの三口フラスコにイソホロンジイソシアネート・イソシアヌレート・アダクト体 (VESTANA TT-1890/100 (デグサ・ヒュルスジャパン)) 266.4 重量部、モルホリンアクリルアミド 179.24 重量部、及びジブチル錫ジラウレート 0.7 重量部を仕込み、均一に溶解するまで攪拌した。

【0067】

(4-2) 4-ヒドロキシブチルアクリレート 115.2 重量部にメチルヒドロキノン 0.4 重量部を均一に混合溶解させた液を上記 (4-1) の内容物に滴下混合して 80~90 で 2 時間攪拌した。

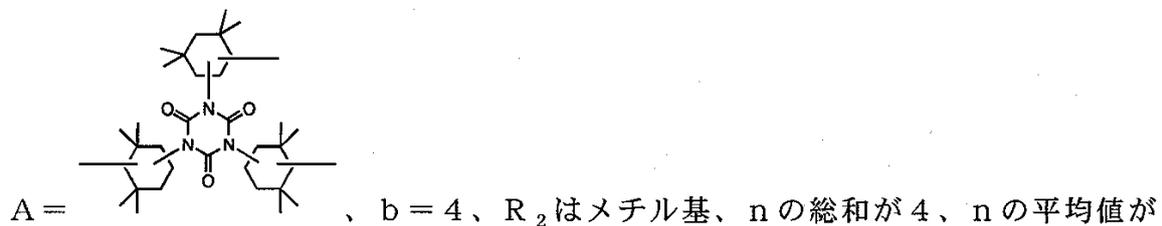
【0068】

(4-3) 次いで、別の滴下ルートに仕込んだペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド 4 モル付加物 (ペンタエリスリトールの水酸基にプロピレンオキサイドをそれぞれ 1 モル付加したもの) 36.6 重量部を添加し、80~90 で 4 時間反応させてウレタン化アクリル化合物 (I) 及びラジカル重合性化合物 (モルホリンアクリルアミド) を含む反応生成物を製造した。(4-4) その結果得られた反応生成物は無色で常温 (25) で粘稠な液状を呈していた。

【0069】

この合成例 4 で得られた反応生成物中に含まれるウレタン化アクリル化合物

(I) は上記の一般式 (I) において $a = 1$ 、 $R_1 = \text{水素原子}$ 、 $X = \text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---C}^{\text{H}_2}\text{---C}^{\text{H}_2}\text{---}$ 、



1 であるウレタン化アクリル化合物である。

【0070】

《合成例 5》

〔ウレタン化アクリル化合物及びラジカル重合性化合物を含む反応生成物の製造〕
 (5-1) 攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容量 5 L の三口フラスコにイソホロンジイソシアネート 222 重量部、モルホリンアクリルアミド 257 重量部、及びジブチル錫ジラウレート 0.7 重量部を仕込み、均一に溶解するまで攪拌した。

【0071】

(5-2) 合成例 1 の (1-1) で得られたグリセリンのアクリレートメタアクリレート化合物 286 重量部にメチルヒドロキノン 0.4 重量部を均一に混合溶解させた液を上記 (5-1) の内容物に滴下混合して 80~90 で 2 時間攪拌した。

【0072】

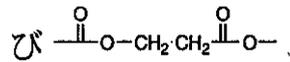
(5-3) 次いで、別の滴下ルートに仕込んだペンタエリスリトールのプロピレンオキサイド 4 モル付加物 (ペンタエリスリトールの水酸基にプロピレンオキサイドをそれぞれ 1 モル付加したもの) 91.5 重量部を滴下し、80~90 で 4 時間反応させてウレタン化アクリル化合物 (I) 及びラジカル重合性化合物 (モルホリンアクリルアミド) を含む反応生成物を製造した。

【0073】

(5-4) その結果得られた反応生成物は無色で常温 (25) で粘稠な液状を呈していた。

この合成例 5 で得られた反応生成物中に含まれるウレタン化アクリル化合物 (I)

は上記の一般式(I)において $a = 2$ 、 $R_1 =$ 水素原子及びメチル基、 $X = \text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O---}$ 及



$A =$ イソホロンジイソシアネート残基、 $b = 4$ 、 R_2 はメチル基、 n の総和が 4、 n の平均値が 1 であるウレタン化アクリル化合物である。

【0074】

《合成例6》

〔イソシアヌレート環構造を有するウレタン化アクリル化合物(特開6-128342)の製造〕

(6-1) 攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容量1リットルの三口フラスコにイソホロンジイソシアネート・イソシアヌレート・アダクト体(VESTANA TT-1890/100(デグサ・ヒュルスジャパン))102.3重量部及びジブチル錫ジラウレート0.76重量部を仕込み均一になるように加熱・攪拌した。

【0075】

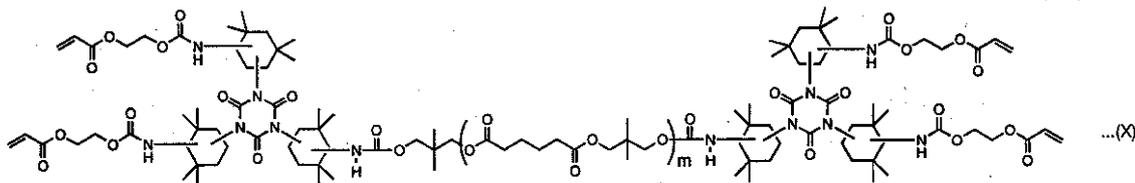
(6-2) 滴下ロートに仕込んだポリネオペンチレンアジペート(旭電化社製:アデカニューエースY9-10)42.0重量部を(6-1)のフラスコに滴下し、65で1時間反応させた。

【0076】

(6-3) フラスコの内容物を50に冷却した後、滴下ロートに2-ヒドロキシエチルアクリレート25.45重量部にメチルヒドロキノン0.9重量部を均一混合した液を仕込み、フラスコの内容物を滴下し、その後2時間攪拌下、反応を継続する。得られた反応性生物を温かいうちにフラスコから取り出した。

【0077】

(6-4) この合成例6で得られたウレタン化アクリル化合物は下記式(X)で表される構造である。



【0078】

《実施例1》[光硬化性樹脂組成物の調製]

攪拌機、冷却管および側管付き滴下ロートを備えた内容積5リットルの三口フラスコに、合成例1で得られたウレタン化アクリル化合物(I)とラジカル重合性化合物を含む反応生成物2000重量部、モルホリンアクリルアミド1500重量部およびジシクロペンタニルジアクリレート1000重量部を仕込み、減圧脱気室素置換した。次いで、紫外線を遮断した環境下に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバガイギー社製「イルガキュア-184」;光ラジカル重合開始剤)150重量部を添加し、完全に溶解するまで温度25で混合攪拌して(混合攪拌時間約1時間)、無色透明な粘稠液体である光硬化性樹脂組成物(常温における粘度約750cp)を得た。

【0079】

《実施例2~4》[光硬化性樹脂組成物の調製]

実施例1で用いた反応生成物の代わりに、合成例2~4で得られたウレタン化アクリル化合物とラジカル重合性化合物を含む反応生成物を用いた以外は実施例1と同様にして光硬化性樹脂組成物を調製したところ、無色透明な粘稠液体である光硬化性樹脂組成物がそれぞれ得られた。結果を以下表にまとめた。

【0080】

《比較例1》[光硬化性樹脂組成物の調製]

実施例 1 で用いた反応生成物の代わりに、合成例 5 で得られたウレタン化アクリル化合物とラジカル重合性化合物を含む反応生成物を用いた以外は実施例 1 と同様にして光硬化性樹脂組成物を調製したところ、無色透明な粘稠液体である光硬化性樹脂組成物がそれぞれ得られた（常温における粘度約 530 c p）。結果を以下表にまとめた。

【0081】

《比較例 2》[光硬化性樹脂組成物の調製]

ウレタン化アクリル化合物として合成例 6 で得られたウレタン化アクリル化合物 1320 g とポリエチレングリコール 200 ジアクリレート（ソマール社製：サートマー SR 259）1080 重量部及びエトキシ変性トリメチロールプロパントリアクリレート（ソマール社製：サートマー SR 454）480 重量部を仕込み、減圧脱気窒素置換した。次いで、紫外線を遮断した環境下に、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン（チバガイギー社製「イルガキュア - 651」；光ラジカル重合開始剤）120 重量部を添加し、完全に溶解するまで温度 25 で混合攪拌して（混合攪拌時間約 1 時間）、無色透明な粘稠液体である光硬化性樹脂組成物（常温における粘度約 1550 c p）を得た。

10

【0082】

《実施例 5》[光学的立体造形法による立体造形物の製造]

上記の実施例 1 で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて、超高速光造形システム（帝人製機株式会社製「SOLIFORM 500」）を使用して、半導体レーザー光（出力 100 mW；波長 355 nm）を表面に対して垂直に照射して、スライスピッチ（積層厚み）0.125 mm、1 層当たりの平均造形時間 2 分で光造形を行って、JIS 7113 に準拠するダンベル試験片形状の立体造形物を製造した。得られた立体造形物をイソプロピルアルコールで洗浄して立体造形物に付着している未硬化の樹脂液を除去した後、3 KW の紫外線を 10 分間照射してポストキュアしたところ、透明性に優れる立体造形物が得られた。その立体造形物（ダンベル形状試験片）の引っ張り特性（引張強度、引張伸度および引張弾性率）を JIS K 7113 に準拠して測定したところ、下記の表 1 に示すとおりであった。また、上記で得られたポストキュア後のダンベル形状試験片（立体造形物）の熱変形温度を実施例 4 と同様にして測定したところ、下記の表 1 に示すとおりであった。更に、この実施例 5 の立体造形法に用いた光硬化前の光硬化性樹脂組成物の比重（ d_1 ）と、ポストキュア後の立体造形物の比重（ d_2 ）をそれぞれ測定して、上記の数式（2）によりその体積収縮率（%）を求めたところ、下記の表 1 に示すとおりであった。

20

30

【0083】

《実施例 6 ~ 8》[光学的立体造形法による立体造形物の製造]

上記の実施例 2 ~ 4 で得られた光硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例 5 と同様にして光学的立体造形、未硬化樹脂の洗浄およびポストキュアを行って、透明性に優れる立体造形物（ダンベル形状試験片）を製造した。その結果得られたダンベル形状試験片（立体造形物）の引っ張り特性、熱変形温度および体積収縮率を実施例 5 と同様にして測定したところ、下記の表 1 に示すとおりであった。

【0084】

《比較例 3, 4》[光学的立体造形法による立体造形物の製造]

上記の比較例 1, 2 で得られた光硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例 5 と同様にして光学的立体造形、未硬化樹脂の洗浄およびポストキュアを行って、透明な立体造形物（ダンベル形状試験片）を製造した。その結果得られたダンベル形状試験片（立体造形物）の引っ張り特性、熱変形温度および体積収縮率を実施例 5 と同様にして測定したところ、下記の表 1 に示すとおりであった。

40

【0085】

【表 1】

例	光硬化性樹脂組成物	硬化前溶液粘度 cps	ダンベル形状試験片(光硬化物)				体積収縮率 ¹⁾ (%)	
			製造法	引張強度 (MPa)	引張伸度 (%)	引張弾性率 (MPa)		熱変形温度 (°C)
実施例 5	実施例 1	750	立体造型	25.5	1.0	2783	127	6.07
実施例 6	実施例 2	470	立体造型	27.4	1.1	2705	139	6.51
実施例 7	実施例 3	440	立体造型	27.7	1.1	2685	134	6.40
実施例 8	実施例 4	500	立体造型	23.5	0.9	2597	111	5.84
比較例 3	比較例 1	530	立体造型	31.4	1.3	2626	105	6.90
比較例 4	比較例 2	1550	立体造型	23.6	2.1	3850	59	7.02

1) 光硬化時の体積収縮率

上記の表 1 の結果から、実施例 5 ~ 8 の場合には、本発明のウレタン化アクリル化合物 (I) の範疇に包含されるウレタン化アクリル化合物を含む実施例 1 ~ 4 の光硬化性樹脂組成物を使用していることによって、そこで得られたモールド成形品および立体造形物は、110 を大幅に超える高い熱変形温度を有して耐熱性に極めて優れていること、しかも光硬化時の体積収縮率が小さくて寸法安定性にも優れており、その上引張強度および引張弾性率も高く力学的特性にも優れていることがわかる。

【0086】

それに対して、比較例 3 の場合には、上記の一般式 (I) で表されるウレタン化アクリル化合物において、基 A はイソフォロンジイソシアネート残基であって本発明のウレタン化アクリル化合物 (I) の範疇に包含されないウレタン化アクリル化合物を含む比較例 1 の光硬化性樹脂組成物を使用していることによって、そこで得られた立体造形物は、熱変形温度が 105 と低くて耐熱性に劣っていることがわかる。

【0087】

一方、本発明と同じく、構成成分としてイソシアヌレート環構造を組み入れているものの、本発明のウレタン化アクリル化合物 (I) の範疇に包含されないウレタン化アクリル化合物を含む比較例 4 の光硬化性樹脂組成物の場合は、粘度が高過ぎて、光学的立体造形法への適用には使用が著しく制限された。しかもそこで得られた立体造形物は、熱変形温度が 59 と極めて低くて耐熱性に劣っていることがわかる。

【0088】

《実施例 9》[充填剤を含有する光硬化性樹脂組成物の調整]

攪拌機、冷却管および側管付き滴下ロートを備えた内容積 5 リットルの三口フラスコに、合成例 3 で得られたウレタン化アクリル化合物 (I) とラジカル重合性化合物を含む反応生成物 777 重量部、モルホリンアクリルアミド 56 重量部およびジシクロペンタニルジアクリレート 278 重量部を仕込み、減圧脱気室素置換した。次いで、紫外線を遮断した環境下に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバガイギー社製「イルガキュア-184」; 光ラジカル重合開始剤) 37 重量部を添加し、完全に溶解するまで温度 25 で混合攪拌して (混合攪拌時間約 1 時間)、無色透明な粘稠液体である光硬化性樹脂組成物を得た。

【0089】

次に得られた光硬化性樹脂組成物 1350 重量部を万能攪拌機 (ダルトン株式会社製; 内容積 10 リットル) に入れ、これにアクリルシラン系カップリング剤 [東芝シリコン社製; (メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン] で処理したガラスビーズ [平均粒径 = 1.75 μm、上記の数式 (1) による真球度の相対標準偏差値 = 0.3] (東芝パロディーニ (株) 製「MB-10C」を 1355 重量部、および同じアクリルシラン系

10

20

30

40

50

カップリング剤で処理したホウ酸アルミニウムウイスキー（四国化成工業株式会社製「アルボレックスYS-4」；径0.5～0.7 μm 、アスペクト比50～70）を488重量部を添加し、一日攪拌し、脱泡処理して、充填剤を含有する光硬化性樹脂組成物（25における粘度約84000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）を得た。

【0090】

《比較例5》[充填剤を含有する光硬化性樹脂組成物の調整]

合成例6で得られた光硬化性樹脂組成物2590重量部、アクロイルモルホリン186重量部、及びジシクロペンタニルジアクリレート927重量部を万能攪拌機（ダルトン株式会社製；内容積10リットル）に入れ、これにアクリルシラン系カップリング剤[東芝シリコーン社製；（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン]で処理したガラスビーズ[平均粒径=1.75 μm 、上記の数式（1）による真球度の相対標準偏差値=0.3]（東芝パロディーニ（株）製「MB-10C」を4516g、および同じアクリルシラン系カップリング剤で処理したホウ酸アルミニウムウイスキー（四国化成工業株式会社製「アルボレックスYS-4」；径0.5～0.7 μm 、アスペクト比50～70）を1626gを添加し、一日攪拌し、脱泡処理して、充填剤を含有する光硬化性樹脂組成物（25における粘度約25000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）を得た。

【0091】

《実施例10》[光学的立体造形法による立体造形物の製造]

上記の実施例9で得られた光硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例5と同様にして光学的立体造形、未硬化樹脂の洗浄およびポストキュアを行って、透明性に優れる立体造形物（ダンベル形状試験片）を製造した。その結果得られたダンベル形状試験片（立体造形物）の引っ張り特性、熱変形温度および体積収縮率を実施例5と同様にして測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0092】

《比較例6》[光学的立体造形法による立体造形物の製造]

上記の比較例5で得られた光硬化性樹脂組成物を用いた以外は実施例5と同様にして光学的立体造形、未硬化樹脂の洗浄およびポストキュアを行って、透明性に優れる立体造形物（ダンベル形状試験片）を製造した。その結果得られたダンベル形状試験片（立体造形物）の引っ張り特性、熱変形温度および体積収縮率を実施例5と同様にして測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0093】

【表2】

例	光硬化性樹脂組成物	光硬化性樹脂組成物	充填剤 ¹⁾	ダンベル形状試験片（光硬化物）					体積収縮率 ²⁾ （%）
				製造法	引張強度（MPa）	引張伸度（%）	引張弾性率（MPa）	熱変形温度（℃）	
実施例10	実施例9	84000	A+B	立体造形	69	1.03	7695	180	0.9
比較例6	比較例5	80000	A+B	立体造形	59	1.0	10780	119	2.2

1) 充填剤

A：アクリルシランカップリング剤処理ガラスビーズ

B：アクリルシランカップリング剤処理ホウ酸アルミニウムウイスキー

2) 光硬化時の体積収縮率

上記の表2の結果から、本発明のウレタン化アクリル化合物（I）の範疇に包含されるでウレタン化アクリル化合物、他のラジカル重合性化合物および光重合開始剤を含み、しかも固体微粒子およびウイスキーを更に含有する実施例9の光硬化性樹脂組成物を用いて立体造形物を製造している実施例10による場合は、200に近い、高い熱変形温度を有する、耐熱性に優れる光硬化物（立体造形物）が得られること、しかも光硬化時の体積収縮率が極めて小さくて寸法精度が一層向上していること、その上引張強度も高く力学的特

10

20

30

40

50

性にも優れていることがわかる。

【 0 0 9 4 】

【 発明の効果 】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、低粘度の液状を呈していて取り扱い性に優れ、短い硬化時間で硬化できるので、光照射法による各種の成形品、立体造形物、その他の製品の製造に有効に使用することができる。そして、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いた場合には、光硬化時の体積収縮率が小さいために、寸法精度に優れる成形品や立体造形物を得ることができる。さらに、本発明の光硬化性樹脂組成物を光硬化させて得られる成形品や立体造形物などの光硬化物は、100 を超える高い熱変形温度を有して耐熱性に極めて優れており、しかも引張強度、引張弾性率などが高く、力学的特性にも優れている。そして、本発明の光硬化性樹脂組成物中に固体微粒子およびウイスキーから選ばれる少なくとも1種の充填剤を含有させたものでは、得られる光硬化物の熱変形温度が一層向上し、光硬化時の体積収縮が一層低減され、耐熱性および寸法精度の点で一層優れる成形品や造形物などの光硬化物を得ることができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 栢木 實
和歌山県和歌山市有本687番地 新中村化学工業株式会社内
- (72)発明者 中村 高之
和歌山県和歌山市有本687番地 新中村化学工業株式会社内

審査官 松浦 新司

- (56)参考文献 特開2000-204125(JP,A)
特開平09-227640(JP,A)
特開平06-128342(JP,A)
特開平07-002948(JP,A)
特開平09-169827(JP,A)
特開平10-120739(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C08F20/00~20/70
 - C08F220/00~220/70
 - C08F290/00~290/14
 - C08L33/00~33/26