(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3705508号

(P3705508)

(45)発行日　平成17年10月12日(2005.10.12)　(24)登録日　平成17年8月5日(2005.8.5)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08F 290/06	C08F 290/06
C08G 18/67	C08G 18/67
// B29C 67/00	B29C 67/00
B29K 96:00	B29K 96:00

請求項の数 14　(全 29 頁)

(21)出願番号　特願平8-116939
(22)出願日　平成8年4月15日(1996.4.15)
(65)公開番号　特開平9-227640
(43)公開日　平成9年9月2日(1997.9.2)
審査請求日　平成15年3月28日(2003.3.28)

(73)特許権者　503405689
ナブテスコ株式会社
東京都港区海岸一丁目９番１８号
(74)代理人　100093377
弁理士　辻　良子
(72)発明者　田村　順一
神奈川県川崎市高津区坂戸３丁目２番１号
ＫＳＰ，Ｄ棟４Ｆ　帝人製機株式会社内
(72)発明者　萩原　恒夫
神奈川県川崎市高津区坂戸３丁目２番１号
ＫＳＰ，Ｄ棟４Ｆ　帝人製機株式会社内

審査官　小野寺　務

最終頁に続く

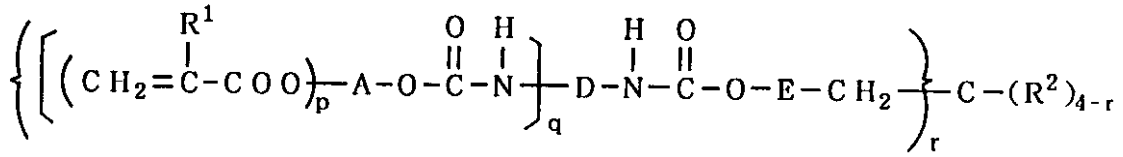
(54)【発明の名称】耐熱性に優れる光硬化性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ｉ）　下記の一般式（Ｉ）；

【化１】



（Ｉ）

{式中、R^1は水素原子またはメチル基、ｐは１または２であって、ｐが２のときは一方または両方のR^1がメチル基であり、Ａはジオールまたはトリオール残基、Ｄは２価または３価の非置換または置換された炭化水素基、Ｅは式：－（CH_2CH_2O）ｓ－（式中ｓは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）エチレンオキサイド基、式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基または式：－（CH_2CH_2O）ｕ［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｖ－（式中ｕおよびｖはそれぞれ１～３の整数であってｕとｖの合計が２～４である）で表される（ポリ）エチレンオキサイドプロピレンオキサイド基、R^2は水素原子またはアルキル基、ｑは１ま

たは２、そしてｒは３または４を示す。但し、ｐが１およびｒが３で且つＥが式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基である場合を除く。｝
で表されるウレタン化アクリル化合物の少なくとも１種；
（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（Ｉ）：前記ラジカル重合性化合物の含有割合が８０：２０～１０：９０（重量比）であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項２】
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の光硬化性樹脂組成物。

【請求項３】
固体微粒子およびウイスカ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または２の光硬化性樹脂組成物。

【請求項４】
固体微粒子およびウイスカーの両方を含有する請求項３の光硬化性樹脂組成物。

【請求項５】
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請求項４の光硬化性樹脂組成物。

【請求項６】
径が０．３～１μｍ、長さが１０～７０μｍ、およびアスペクト比が１０～１００のウイスカーを用いる請求項３～５のいずれか１項の光硬化性樹脂組成物。

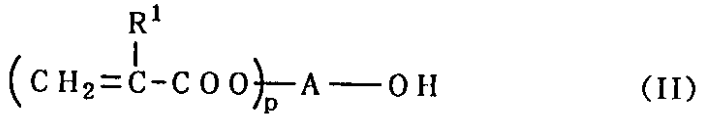
【請求項７】
固体微粒子およびウイスカーから選ばれる少なくとも１種の充填剤がシラン系カップリング剤で処理されている請求項３～６のいずれか１項の光硬化性樹脂組成物。

【請求項８】
固体微粒子およびウイスカ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％である請求項３～６のいずれか１項の光硬化性樹脂組成物。

【請求項９】
光学的立体造形用樹脂組成物である請求項１～８のいずれか１項の光硬化性樹脂組成物。

【請求項１０】
請求項１～９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１１】
（１）　下記の一般式（II）；
【化２】



（II）

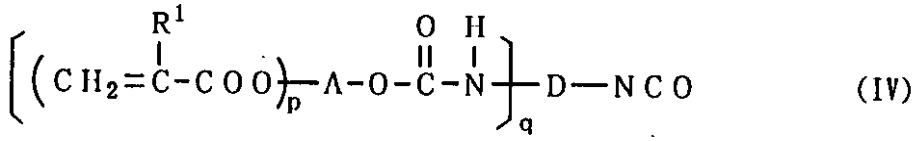
（式中、R^1は水素原子またはメチル基、ｐは１または２であって、ｐが２のときは一方または両方のR^1がメチル基であり、そしてＡはジオールまたはトリオール残基を示す）
で表される（メタ）アクリル酸エステル（II）および下記の一般式（III）；

【化３】

$$D-(NCO)_{q+1} \qquad (III)$$

（式中、Ｄは２価または３価の非置換または置換された炭化水素基、そしてｑは１または２を示す）
で表されるポリイソシアネート化合物（III）を、ポリイソシアネート化合物（III）における１個のイソシアネート基が残存するような量比で用いて、イソシアネート基に対して反応性を示さない他のラジカル重合性化合物からなる希釈剤の存在下または不存在下で、反応させて、下記の一般式（IV）；

【化４】



(IV)

（式中、R^1、Ａ、Ｄ、ｐおよびｑは、ぞれぞれ上記したと同じ基または数を示す）
で表されるモノイソシアネート化合物（IV）からなる反応生成物、または該モノイソシアネート化合物（IV）と共に前記のラジカル重合性化合物を含む反応生成物を製造する工程；

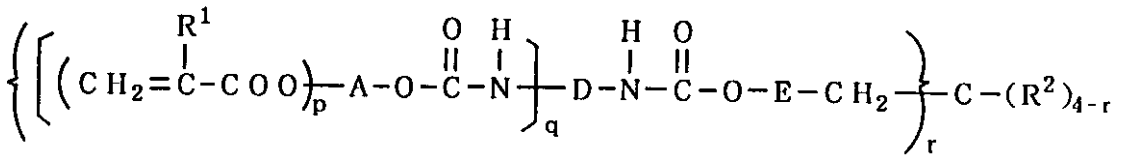
（２）　前記の工程（１）で得られる反応生成物に対して、下記の一般式(Ｖ);

【化５】

$$(H-O-E-CH_2)_r-C-(R^2)_{4-r} \qquad (V)$$

{式中、Ｅは式：－（CH_2CH_2O）ｓ－（式中ｓは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）エチレンオキサイド基、式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基、または式：－（CH_2CH_2O）ｕ［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｖ－（式中ｕおよびｖはそれぞれ１～３の整数であってｕとｖの合計が２～４である）で表される（ポリ）エチレンオキサイドプロピレンオキサイド基、R^2は水素原子またはアルキル基、そしてｒは３または４を示す}
で表されるポリオール化合物（Ｖ）を、モノイソシアネート化合物（IV）中の残存イソシアネート基とポリオール化合物（Ｖ）中の水酸基が１：１で反応する割合で混合し、反応させて［但し、一般式（IV）においてｐが１であるモノイソシアネート化合物（IV）と一般式（Ｖ）においてｒが３で且つＥが式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基であるポリオール化合物（Ｖ）の混合および反応を除く］、下記の一般式（Ｉ）；

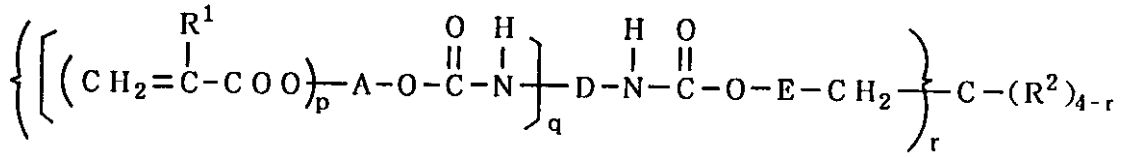
【化６】



（Ｉ）

［式中、R^1、R^2、Ａ、Ｄ、Ｅ、ｐ、ｑおよびｒはそれぞれ前記と同じ基または数を示す。但し、ｐが１およびｒが３で且つＥが式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基である場合を除く。］
で表されるウレタン化アクリル化合物（Ｉ）からなる反応生成物、または該ウレタン化ア

クリル化合物（Ｉ）と共に前記のラジカル重合性化合物を含む反応生成物を製造する工程；および
（３）　前記の工程（２）で得られる反応生成物に対して、ラジカル重合性化合物を含まない場合またはラジカル重合性化合物の含有量が少ない場合は更に前記の工程（１）で用いたのと同じかまたは異なるラジカル重合性化合物の１種以上を混合してウレタン化アクリル化合物（Ｉ）：全ラジカル重合性化合物＝８０：２０～１０：９０（重量比）にし、そして光重合開始剤を添加する工程；
からなることを特徴とする請求項１の光硬化性樹脂組成物の製造方法。
【請求項１２】
前記の工程（１）をイソシアネート基に対して反応性を示さない他のラジカル重合性化合物の存在下で行う請求項５の製造方法。
【請求項１３】
工程（３）に続いて、固体微粒子およびウイスカーから選ばれる少なくとも１種の充填剤を添加する工程を更に有する請求項１１または１２の製造方法。
【請求項１４】
　下記の一般式（Ｉ）；
【化７】



（Ｉ）

{式中、R^1は水素原子またはメチル基、ｐは１または２であって、ｐが２のときは一方または両方のR^1がメチル基であり、Ａはジオールまたはトリオール残基、Ｄは２価または３価の非置換または置換された炭化水素基、Ｅは式：－（CH_2CH_2O）ｓ－（式中ｓは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）エチレンオキサイド基、式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基、または式：－（CH_2CH_2O）ｕ［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｖ－（式中ｕおよびｖはそれぞれ１～３の整数であってｕとｖの合計が２～４である）で表される（ポリ）エチレンオキサイドプロピレンオキサイド基、R_2は水素原子またはアルキル基、ｑは１または２、そしてｒは３または４を表す。但し、ｐが１およびｒが３で且つＥが式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基である場合を除く。}
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の製造方法、該光硬化性樹脂組成物を用いる立体造形物の製造方法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る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の製造方法、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造形物を製造する方法、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。
【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、特開昭６２－３５９６６号公報、特開平１－２０４９１５号公報、特開平２－１１３９２５号公報、特開平２－１４５６１６号公報、特開平２－１５３７２２号公報、特開平３－１５５２０号公報、特開平３－２１４３２号公報、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。

【０００４】

被覆剤、ホトレジスト、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、特開平１－２０４９１５号公報、特開平１－２１３３０４号公報、特開平２－２８２６１号公報、特開平２－７５６１７号公報、特開平２－１４５６１６号公報、特開平３－１０４６２６号公報、特開平３－１１４７３２号公報、特開平３－１１４７３２４号公報などには各種の改良技術が開示されている。

【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いて耐熱性に優れ、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。

【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。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、その耐熱性は充分なものではない。しかも、光硬化物の耐熱性を向上させようとすると、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。

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いて、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】

【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およびその製造法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。

【０００８】

【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℃を超える高い熱変形温度を有していて耐熱性に優れ、その上透明性や力学的特性にも優れることを見出した。

【０００９】

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カ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いて、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た。

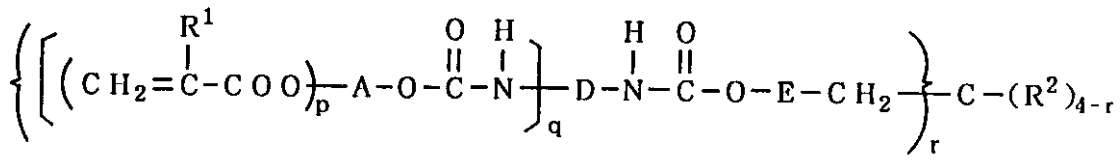
【００１０】

そして、本発明者らは、前記した光硬化性樹脂組成物は光学的立体造形法だけではなく、光照射による硬化を伴う成形品の製造や他の用途にも有効に使用できることを見出した。

また、本発明者らは、前記した光硬化性樹脂組成物の製造に当たっては、その製造の初期の反応工程を、イソシアネート基と反応しないラジカル重合性化合物を希釈剤として用いて行うと、その製造反応を極めて円滑に行うことができ、しかもそれにより得られる生成物を該希釈剤を除去することなく本発明の光硬化性樹脂組成物の調製にそのまま直接使用できることを見出し、上記した種々の知見に基づいて本発明を完成した。

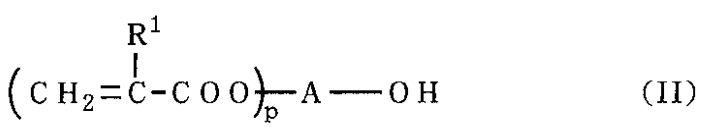
【００１１】

すなわち、本発明は、（ｉ）　下記の一般式（Ｉ）；
【００１２】
【化８】



（Ｉ）

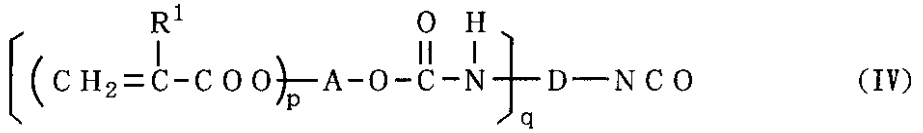
{式中、R^1は水素原子またはメチル基、ｐは１または２であって、ｐが２のときは一方または両方のR^1がメチル基であり、Ａはジオールまたはトリオール残基、Ｄは２価または３価の非置換または置換された炭化水素基、Ｅは式：－（CH_2CH_2O）ｓ－（式中ｓは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）エチレンオキサイド基、式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基または式：－（CH_2CH_2O）ｕ［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｖ－（式中ｕおよびｖはそれぞれ１～３の整数であってｕとｖの合計が２～４である）で表される（ポリ）エチレンオキサイドプロピレンオキサイド基、Ｒ２は水素原子またはアルキル基、ｑは１または２、そしてｒは３または４を表す。但し、ｐが１およびｒが３で且つＥが式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基である場合を除く。}
で表されるウレタン化アクリル化合物の少なくとも１種；
（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８０：２０～１０：９０（重量比）であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物である。
【００１３】
そして、本発明は、固体微粒子およびウイスカ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ことを特徴とうする上記の光硬化性樹脂組成物である。さらに、本発明は、上記の光硬化性樹脂組成物からなる光学的立体造形用樹脂組成物である。
また、本発明は、上記の光学的立体造形用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を包含する。
【００１４】
そして、本発明は、（１）　下記の一般式（II）；
【００１５】
【化９】



（II）

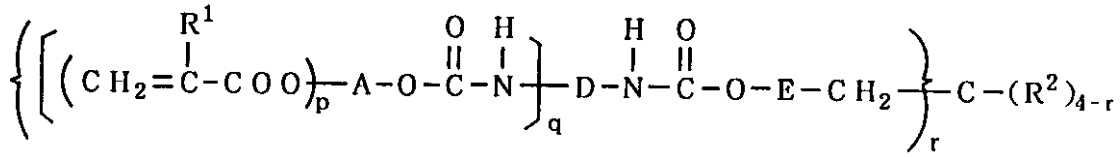
（式中、R^1、Ａ、ａおよびｐはそれぞれ上記と同じ基または数を示す）
で表される（メタ）アクリル酸エステル（II）および下記の一般式（III）；
【００１６】

【化１０】
Ｄ－（ＮＣＯ）ｑ＋１　　（III）
（式中、Ｄおよびｑは前記と同じ基または数を示す）
で表されるポリイソシアネート化合物（III）を、ポリイソシアネート化合物（III）における１個のイソシアネート基が残存するような量比で用いて、イソシアネート基に対して反応性を示さないラジカル重合性化合物からなる希釈剤の存在下または不存在下で反応させて、下記の一般式（IV）；
【００１７】
【化１１】



（IV）

（式中、R^1、Ａ、Ｄ、ｐおよびｑは、ぞれぞれ上記したと同じ基または数を示す）
で表されるモノイソシアネート化合物（IV）からなる反応生成物、または該モノイソシアネート化合物（IV）と共に前記のラジカル重合性化合物を含む反応生成物を製造する工程；
（２）　前記の工程（１）で得られる反応生成物に対して、下記の一般式(Ｖ);
【００１８】
【化１２】
（Ｈ－Ｏ－Ｅ－CH_2）$_r$－Ｃ－（R_2）$_{4-r}$　　（Ｖ）
（式中、R^2、Ｅおよびｒはそれぞれ前記と同じ基または数を示す）
で表されるポリオール化合物（Ｖ）を、モノイソシアネート化合物（IV）中の残存イソシアネート基とポリオール化合物（Ｖ）中の水酸基が１：１で反応する割合で混合して反応させて［但し、一般式（IV）においてｐが１であるモノイソシアネート化合物（IV）と一般式（Ｖ）においてｒが３で且つＥが式：－［（CH_2CH（CH_3）Ｏ］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基であるポリオール化合物（Ｖ）の混合および反応を除く］、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）からなる反応生成物、または該ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）と共に前記のラジカル重合性化合物を含む反応生成物を製造する工程；および
（３）　前記の工程（２）で得られる反応生成物に対して、ラジカル重合性化合物を含まない場合またはラジカル重合性化合物の含有量が少ない場合は更に前記の工程（１）で用いたのと同じかまたは異なるラジカル重合性化合物の１種以上を混合してウレタン化アクリル化合物（Ｉ）：全ラジカル重合性化合物＝８０：２０～１０：９０（重量比）にし、そして光重合開始剤を添加する工程；
からなることを特徴とする上記光硬化性樹脂組成物の製造方法である。
【００１９】
そして、本発明は、上記の光硬化性樹脂組成物の製造方法において、上記の工程（３）に続いて、固体微粒子およびウイスカーのうちの少なくとも１種をさらに添加する工程を有する、光硬化性樹脂組成物の製造方法を包含する。
【００２０】
また、本発明は、下記の一般式（Ｉ）；
【００２１】
【化１３】



（Ｉ）

（式中、R^1、R^2、Ａ、Ｄ、Ｅ、ｐ、ｑおよびｒはそれぞれ上記したと同じ基または数を示す。但し、ｐが１およびｒが３で且つＥが式：－［（ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）Ｏ］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基である場合を除く。）
で表されるウレタン化アクリル化合物である。

【００２２】

【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、R^1は水素原子またはメチル基であり、そしてｐは１または２であって、ｐが２のときは２個の基；ＣＨ$_2$＝Ｃ（R^1）－ＣＯＯ－のうちの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ｐが２のときに２個の基；ＣＨ$_2$＝Ｃ（R^1）－ＣＯＯ－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】

そして、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）において、基Ａはジオールまたはトリオール残基（すなわちジオールまたはトリオールから水酸基を除いた後の基）である。基Ａとしては、炭素数２～５の脂肪族ジオール、脂環族ジオール、芳香族ジオール、脂肪族トリオール、脂環族トリオール、芳香族トリオールなどのジオールまたはトリオール残基を挙げることができる。そのうちでも、基Ａは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、エトキシ化ビスフェノールＡ、スピログリコールなどのジオール残基、グリセリン、トリメチロールプロパン、５－メチル－１，２，４－ヘプタントリオール、１，２，６－ヘキサントリオールなどのトリオール残基であるのが好ましく、エチレングリコールまたはグリセリンのアルコール残基であるのがより好ましく、グリセリンのアルコール残基であるのが更に好ましい。

【００２４

また、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）において、基Ｄは２価または３価の非置換または置換された炭化水素基であり、基Ｄが炭素原子数６～２０の非置換または置換された脂肪族、芳香族または脂環式の２価または３価の炭化水素基であるのが好ましい。

そして、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）は、下記で詳述するように、上記の一般式（II）で示した（メタ）アクリル酸エステル（II）と上記の一般式（III）で示したポリイソシアネート化合物（III）を用いて好ましく製造することができ、かかる点から、基Ｄはウレタン化アクリル化合物（Ｉ）を製造するのに用いたポリイソシアネート化合物、すなわちジイソシアネート化合物またはトリイソシアネート化合物のイソシアネート基を除いた２価または３価の残基であるのが好ましい。より具体的には、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）における基Ｄの好ましい例としては、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、トリフェニレンメタ

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。そのうちでも、基Ｄがイソホロン基および／またはトリレン基であるのがより好ましく、
その場合にはウレタン化アクリル化合物（Ｉ）を含む本発明の光硬化性樹脂組成物から得られる立体造形物や成形品などの光硬化物の硬化時の体積収縮率と耐熱性のバランスがとり易くなる。

【００２５】

そして、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）において、基Ｄが２価の炭化水素基である場合はｑ＝１であり、また基Ｄが３価の炭化水素である場合はｑ＝２になる。すなわち、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）を調製するのに、ポリイソシアネート化合物（III）として一般式；Ｄ－（ＮＣＯ）$_2$（式中Ｄは前記と同じ）で表されるジイソシアネート化合物を用いた場合はｑ＝１となり、また一般式；Ｄ－（ＮＣＯ）$_3$（式中Ｄは前記と同じ）で表されるトリイソシアネート化合物を用いた場合はｑ＝２となる。

【００２６】

また、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）において、基Ｅは式：－（CH_2CH_2O）ｓ－（式中ｓは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）エチレンオキサイド基、式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基または式：－（CH_2CH_2O）ｕ［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｖ－（式中ｕおよびｖはそれぞれ１～３の整数であってｕとｖの合計が２～４である）で表される（ポリ）エチレンオキサイドプロピレンオキサイド基である。基Ｅ、すなわち前記の式で表される（ポリ）エチレンオキサイド基または（ポリ）プロピレンオキサイド基ではｓまたはｔがそれぞれ１～３の整数であるのが好ましく、１または２であるのがより好ましい。
また、前記の式で表される（ポリ）エチレンオキサイドプロピレンオキサイド基では、ｕとｖの合計が２または３であるのが好ましく、２であるのがより好ましい。特に、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）における基Ｅが式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは好ましくは１～３、より好ましくは１～２）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基である場合は、熱変形温度がより高くて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、しかも比較的低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。

【００２７】

上記の基Ｅにおいて、ｓおよびｔ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充分に高くならず、耐熱性が所望の水準に達しない。
一方、ｓまたはｔが０のとき、すなわちウレタン化アクリル化合物（Ｉ）がエチレンオキサイド基またはプロピレンオキサイド基を持たない場合は、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。

【００２８】

そして、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）において、基R^2は水素原子またはアルキル基、そしてｒは３または４である。基R^2は炭素数１～４の低級アルキル基であるのが好ましく、メチル基またはエチル基であるのがより好ましい。

【００２９】

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。
（ｉ） 上記の一般式（Ｉ）においてｐが１、R^1が水素原子またはメチル基、ｑが１、Ｄが２価の非置換または置換された芳香族、脂肪族、脂環族炭化水素基、ｒが４のウレタン化アクリル化合物(Ｉ)であって、１個の炭素原を中心としてその炭素原子に対して式：$CH_2=C(R^1)COO-A-OOC-NH-D-NH-COO-E-CH_2-$で表されるウレタンアクリレート基が４個結合しているウレタン化アクリル化合物。

【００３０】
（ii） 上記の一般式（Ｉ）においてｐが１、R^1およびR^2が水素原子またはメチル基、ｑが１、Ｄが２価の非置換または置換された芳香族、脂肪族、脂環族炭化水素基、ｒが３のウレタン化アクリル化合物(Ｉ)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^2が結合している炭素原子）に対して式：$CH_2=C(R^1)COO-A-OOC-NH-D-NH-COO-E-CH_2-$で表されるウレタンアクリレート基が３個結合しているウレタン化アクリル化合物［但し、一般式（Ｉ）においてｐが１およびｒが３で且つＥが式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基であるウレタン化アクリル化合物を除く］。

【００３１】
（iii） 上記の一般式（Ｉ）においてｐが２で、２個のR^1の一方が水素原子でもう一方がメチル基であり、ｑが１、Ｄが２価の非置換または置換された芳香族、脂肪族、脂環族炭化水素基、ｒが４のウレタン化アクリル化合物(Ｉ)であって、１個の炭素原子を中心としてその炭素原子に対して式：［$CH_2=C(R^1)COO$］$_2$－Ａ－ＯＯＣ－ＮＨ－Ｄ－ＮＨ－ＣＯＯ－Ｅ－CH_2-で表されるウレタンアクリレート基が４個結合しているウレタン化アクリル化合物［すなわち（メタ）アクリレート基を１分子中に８個有するウレタン化アクリル化合物（Ｉ）］。

【００３２】
（iv） 上記の一般式（Ｉ）においてｐが２で、２個のR^1の一方が水素原子でもう一方がメチル基、R^2が水素原子またはメチル基、ｑが１、Ｄが２価の非置換または置換された芳香族、脂肪族、脂環族炭化水素基、ｒが３のウレタン化アクリル化合物(Ｉ)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Ｒ２が結合している炭素原子）に対して式：［$CH_2=C(R^1)COO$］$_2$－Ａ－ＯＯＣ－ＮＨ－Ｄ－ＮＨ－ＣＯＯ－Ｅ－CH_2-で表されるウレタンアクリレート基が３個結合しているウレタン化アクリル化合物［すなわち（メタ）アクリレート基を１分子中に６個有するウレタン化アクリル化合物（Ｉ）］。

【００３３】
（ｖ） 上記の一般式（Ｉ）においてｐが１で、R^1が水素原子またはメチル基であり、ｑが２、Ｄが３価の非置換または置換された芳香族、脂肪族、脂環族炭化水素基、ｒが４のウレタン化アクリル化合物(Ｉ)であって、１個の炭素原子を中心としてその炭素原子に対して式：［$CH_2=C(R^1)COO-A-OOC-NH]_2$－Ｄ－ＮＨ－ＣＯＯ－Ｅ－$CH_2-$で表されるウレタンアクリレート基が４個結合しているウレタン化アクリル化合物［すなわち（メタ）アクリレート基を１分子中に８個有するウレタン化アクリル化合物(Ｉ)］。

【００３４】
（vi） 上記の一般式（Ｉ）においてｐが１で、R^1およびR^2が水素原子またはメチル基であり、ｑが２、Ｄが３価の非置換または置換された芳香族、脂肪族、脂環族炭化水素基、ｒが３のウレタン化アクリル化合物(Ｉ)であって、１個の炭素原子を中心にしてその炭素原子に対して式：［$CH_2=C(R^1)COO-A-OOC-NH$］$_2$－Ｄ－ＮＨ－ＣＯＯ－Ｅ－CH_2-で表されるウレタンアクリレート基が３個結合しているウレタン化アクリル化合物［すなわち（メタ）アクリレート基を１分子中に６個有するウレタン化アクリル化合物（Ｉ）］［但し、一般式（Ｉ）においてｐが１およびｒが３で且つＥが式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基であるウレタン化アクリル化合物を除く］。

【００３５】
（vii） 上記の一般式（Ｉ）においてｐが２で、２個のR^1の一方が水素原子でもう一方がメチル基であり、ｑが２、Ｄが３価の非置換または置換された芳香族、脂肪族、脂環族炭化水素基、ｒが４のウレタン化アクリル化合物(Ｉ)であって、１個の炭素原子を中心としてその炭素原子に対して式：｛［$CH_2=C(R^1)COO$］$_2$－Ａ－ＯＯＣ－ＮＨ｝$_2$－Ｄ

－ＮＨ－ＣＯＯ－Ｅ－ＣＨ$_2$－で表されるウレタンアクリレート基が４個結合しているウレタン化アクリル化合物［すなわち（メタ）アクリレート基を１分子中に１６個有するウレタン化アクリル化合物(Ｉ)］。

【００３６】

(viii) 上記の一般式（Ｉ）においてｐが２で、２個のＲ^{1}の一方が水素原子でもう一方がメチル基であり、Ｒ^{2}が水素原子またはメチル基、ｑが２、Ｄが３価の非置換または置換された芳香族、脂肪族、脂環族炭化水素基、ｒが３のウレタン化アクリル化合物(Ｉ)であって、１個の炭素原子を中心にしてその炭素原子に対して式：｛［ＣＨ$_2$＝Ｃ(Ｒ^1)ＣＯＯ］$_2$－Ａ－ＯＯＣ－ＮＨ｝$_2$－Ｄ－ＮＨ－ＣＯＯ－Ｅ－ＣＨ$_2$－で表されるウレタンアクリレート基が３個結合しているウレタン化アクリル化合物［すなわち（メタ）アクリレート基を１分子中に１２個有するウレタン化アクリル化合物（Ｉ）］。

【００３７】

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。

【００３８】

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；トリメチロープロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（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－ヘキサンジオールジ（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。

【００３９】

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。

【００４０】

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、熱変形温度が高くて耐熱性に優れ、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。

【００４１】

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。

【００４２】

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ノ、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。

【００４３】

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。

【００４４】

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。

【００４５】

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カ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カ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カ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℃を超えるものも得られ、耐熱性が一層優れたものとなる。

【００４６】

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カ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種以上のウイスカ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種以上のウイスカ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カ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種以上のウイスカーとを含有する）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。

【００４７】

光硬化性樹脂組成物における固体微粒子およびウイスカ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カ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／またはウイスカ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カ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カーのみを含有する場合は、ウイスカーの含有量を、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３～３０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カー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カー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。

【００４８】

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光照射時（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。

【００４９】

【数１】

$$\text{真球度の相対標準偏差} = \sqrt{\left(\sum_{i}^{n} \frac{(D_i - D)^2}{n}\right)} \Big/ D \qquad (1)$$

式中、D_i ：個々の粒子の面積円相当径（μm）

D ：面積円相当径の平均値（$\sum_{i}^{n} D_i / n$）（μm）

n ：粒子の個数

【００５０】

また、固体微粒子は、その平均粒径が３～７０μｍであるのが好ましく、１０～６０μｍであるのがより好ましく、１５～５０μｍであるのが更に好ましい。固体微粒子の平均粒径が３μｍ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７０μｍ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。

【００５１】

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、またはウイスカーと併用してもよい。

【００５２】

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。

【００５３】

また、光硬化性樹脂組成物中にウイスカーを含有させる場合は、径が０．３～１μｍ、長さが１０～７０μｍおよびアスペクト比が１０～１００であるウイスカーを用いるのが好ましく、径が０．３～０．７μｍ、長さが２０～５０μｍおよびアスペクト比が２０～７０のであるウイスカーを用いるのがより好ましい。ウイスカーのアスペクト比が１０未満の場合は、ウイスカー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、ウイスカーのアスペクト比が大きくなれば機械的強度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。

【００５４】

本発明で好ましく用い得るウイスカーとしては、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カーを挙げることができ、これらのウイスカ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カーが好ましく用いられる。

また、ウイスカーを、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。

【００５５】

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。

【００５６】

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の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の選択、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。

【００５７】

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ケ月の長期に亙って、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。

【００５８】

本発明のウレタン化アクリル化合物（Ｉ）の製法、該ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）を含む本発明の光硬化性樹脂組成物、および更に固体微粒子およびウイスカーから選ばれる充填剤の少なくとも１種を含有する本発明の光硬化性樹脂組成物の製造法は特に限定されず、その製法の如何に拘わらず上記の一般式（Ｉ）で表されるウレタン化アクリル化合物（Ｉ）、それを含有する光硬化性樹脂組成物、並びに固体微粒子およびウイスカーから選ばれる少なくとも１種の充填剤を含有する前記の光硬化性樹脂組成物は本発明の範囲に包含される。

特に、本発明のウレタン化アクリル化合物（Ｉ）およびそれを含む光硬化性樹脂組成物は以下の方法で好ましく製造することができる。

【００５９】

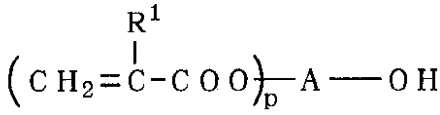
《ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）およびそれを含む光硬化性樹脂組成物の代表的な製法例》

○工程（１）：

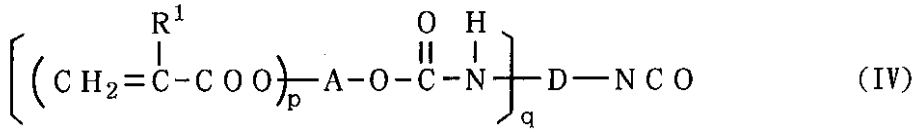
まず、下記の一般式（II）；

【００６０】

【化１４】



（式中、R^1、Ａ、ａおよびｐはそれぞれ上記と同じ基または数を示す）
で表される（メタ）アクリル酸エステル（II）および下記の一般式（III）；
【００６１】
【化１５】
Ｄ－（ＮＣＯ）ｑ＋１　　（III）
（式中、Ｄおよびｑは前記と同じ基または数を示す）
で表されるポリイソシアネート化合物（III）を、ポリイソシアネート化合物（III）における１個のイソシアネート基が残存するような量比で用いて、下記の一般式（IV）；
【００６２】
【化１６】



（式中、R^1、Ａ、Ｄ、ｐおよびｑは、ぞれぞれ上記したと同じ基または数を示す）
で表されるモノイソシアネート化合物（IV）を製造する。
【００６３】
この工程（１）において、ポリイソシアネート化合物（III）がジイソシアネート化合物である場合は、ジイソシアネート化合物１モルに対して、（メタ）アクリル酸エステル（II）を約１．０～１．２モル程度の割合で反応させると、上記一般式（IV）においてｑ＝１であるモノイソシアネート化合物（IV）を得ることができる。また、ポリイソシアネート化合物（III）がトリイソシアネート化合物である場合は、トリイソシアネート化合物１モルに対して（メタ）アクリル酸エステル（II）を２．０～２．４モル程度の割合で反応させると、上記一般式（IV）においてｑ＝２であるモノイソシアネート化合物（IV）を得ることができる。
【００６４】
そして、この工程（１）で用いるポリイソシアネート化合物（III）は上記の一般式（III）の範疇に包含されるジイソシアネート化合物またはトリイソシアネート化合物であればいずれでもよく特に制限されない。そのうちでも、ポリイソシアネート化合物（III）の好ましい例としては、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、３，３’－ジクロロ－４，４’－フェニルメタンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、水添化４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートなどを挙げることができ、これらのイソシアネート化合物は単独で使用してもまたは２種以上を併用してもよい。上記したイソシアネート化合物のうちでも、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートが特に好ましく用いられ、その場合には本発明の光硬化性樹脂組成物より得られる立体造形物などの光硬化物における光硬化時の体積収縮率と耐熱性のバランスがとり易くなる。
【００６５】

モノイソシアネート化合物（IV）を製造するためのこの工程（１）は、従来既知のウレタン化触媒、例えば有機錫触媒、３級アミン触媒などを用いて、４０～１００℃の温度で（メタ）アクリル酸エステル（II）とポリイソシアネート化合物（III）を反応させるのが好ましい。

【００６６】

更に、この工程（１）は、（メタ）アクリル酸エステル（II）とポリイソシアネート化合物（III）を希釈剤を用いずにそのまま直接反応させてもまたは希釈剤を用いて反応を行ってもよい。そのうちでも、この工程（１）で原料成分として用いる（メタ）アクリル酸エステル（II）およびこの工程（１）で得られるモノイソシアネート化合物（IV）が一般にかなり高い粘度を有していることが多いことから、イソシアネート基と反応しない適当な希釈剤を用いて工程（１）の反応を行うのが好ましく、希釈剤を用いると反応成分の加熱、混合が一層均一に行われて反応が円滑に進行して、目的とするモノイソシアネート化合物（IV）を低粘度で得ることができる。希釈剤の使用量は、（メタ）アクリル酸エステル（II）、ポリイソシアネート化合物（III）および希釈剤の種類などによって変わり得るが、一般に、（メタ）アクリル酸エステル（II）およびポリイソシアネート化合物（III）の合計重量に基づいて、約１０～６５重量％程度とするのがよい。

【００６７】

希釈剤の種類としては、（メタ）アクリル酸エステル（II）およびポリイソシアネート化合物（III）を溶解することができ且つイソシアネート基と反応しない有機溶媒であればいずれも使用できる。そのうちでも、本発明の光硬化性樹脂組成物で他のラジカル重合性化合物として用いる上記したラジカル重合性化合物のうちから、イソシアネート基と反応しないラジカル重合性化合物を選んで希釈剤として用いるのが特に望ましい。

そして、イソシアネート基と反応しないラジカル重合性化合物を希釈剤として用いる場合は、希釈剤を反応生成物から除去する必要がなくなり、ラジカル重合性化合物からなる希釈剤を含む反応生成物を、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）を製造するための次の工程（２）にそのまま使用することができ、該工程（２）においても希釈剤が反応の円滑な進行に寄与するので特に望ましい。そして、次の工程（２）で得られる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も、そのまま本発明の光硬化性樹脂組成物の製造に直接使用することができる。

【００６８】

そして、この工程（１）でラジカル重合性化合物を希釈剤として使用する場合は、ラジカル重合性化合物からなる希釈剤の量は、後記する工程（３）で最終的に得られる光硬化性樹脂組成物で用いられるラジカル重合性化合物の一部であってもまたは全量であってもよく、要するに、この工程（１）の反応が円滑に進行し、且つ目的とする光硬化性樹脂組成物におけるラジカル重合性化合物の許容範囲を超えない量とすればよい。

限定されるものではないが、工程（１）で好ましく用いられる希釈剤の例としては、モルホリンアクリルアミド、ジシクロペンタニルジアクリレート、フェノキシジエチルアクリレート、Ｎ－ビニルカプロラクタムなどのラジカル重合性化合物を挙げることができ、これらの希釈剤は単独で用いてもまたは２種以上を併用してもよい。そのうちでも、モルホリンアクリルアミド、ジシクロペンタニルジアクリレートがより好ましく用いられる。

【００６９】

○工程（２）：

次に、上記した工程（１）で得られる上記の一般式（IV）で表されるモノイソシアネート化合物（IV）からなる反応生成物に対して、または該モノイソシアネート化合物（IV）と共にラジカル重合性化合物などの希釈剤を含む反応生成物に対して、下記の一般式(Ｖ);

【００７０】

【化１７】

$$(H-O-E-CH_2)_r-C-(R^2)_{4-r} \qquad (V)$$

（式中、R^2、Ｅおよびｒはそれぞれ前記と同じ基または数を示す）

で表されるポリオール化合物（Ｖ）を、モノイソシアネート化合物（IV）中の残存イソシ

アネート基とポリオール化合物（Ｖ）中の水酸基が１：１で反応する割合で混合して反応させて［但し、一般式（IV）においてｐが１であるモノイソシアネート化合物（IV）と一般式（Ｖ）においてｒが３で且つＥが式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基であるポリオール化合物（Ｖ）の混合および反応を除く］、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）を生成させるか、またはウレタン化アクリル化合物（Ｉ）と共にラジカル重合性化合物を含む反応生成物を製造する。

【００７１】

この工程（２）において、ポリオール化合物（Ｖ）がトリオール化合物（ｒ＝３）である場合は、該トリオール化合物１モルに対してモノイソシアネート化合物（IV）を約３．０～３．６モル程度の割合で反応させると、上記一般式（Ｉ）においてｒ＝３であるウレタン化アクリル化合物（Ｉ）［但し、一般式（Ｉ）においてｐが１およびｒが３で且つＥが式：－［（$CH_2CH(CH_3)O$］ｔ－（式中ｔは１～４の整数を示す）で表される（ポリ）プロピレンオキサイド基であるウレタン化アクリル化合物を除く］を得ることができる。また、ポリオール化合物（Ｖ）がテトラオール化合物（ｒ＝４）である場合は、該テトラオール化合物１モルに対してモノイソシアネート化合物（IV）を約４．０～４．８モル程度の割合で反応させると、上記一般式（Ｉ）においてｒ＝４であるウレタン化アクリル化合物（Ｉ）を得ることができる。

【００７２】

ポリオール化合物（Ｖ）としては、上記の一般式（Ｖ）を満足するポリオール化合物であればいずれでもよく特に制限されないが、代表例としては、ペンタエリスリトールの４個の水酸基に対してそれぞれ１～４モルのエチレンオキサイドが付加しているペンタエリスリトールエチレンオキサイド付加物、ペンタエリスリトールの４個の水酸基に対してそれぞれ１～４モルのプロピレンオキサイドが付加しているペンタエリスリトールプロピレンオキサイド付加物、ペンタエリスリトールの４個の水酸基に対してそれぞれ１～４モルのエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドが付加しているペンタエリスリトールエチレンオキサイドプロピレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンの３個の水酸基に対してそれぞれ１～４モルのエチレンオキサイドが付加しているトリメチロールプロパンエチレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンの３個の水酸基に対してそれぞれ１～４モルのプロピレンオキサイドが付加しているトリメチロールプロパンプロピレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンの３個の水酸基に対してそれぞれ１～４モルのエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドが付加しているトリメチロールプロパンエチレンオキサイドプロピレンオキサイド付加物などを挙げることができる。

【００７３】

そして、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）を製造するためのこの工程（２）を、必要に応じてカチオン触媒、アニオン触媒、有機錫触媒などを用いて、一般に４０～１００℃の温度で反応を行うと、目的とするウレタン化アクリル化合物（Ｉ）を効率よく得ることができる。また場合によっては、上記の工程（１）で用いたのと同様の希釈剤をこの工程（２）でさらに加えて反応を行ってもよい。そして、この工程（２）において、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）が得られるか、またはウレタン化アクリル化合物（Ｉ）と共にラジカル重合性化合物を含む反応生成物が得られる。

【００７４】

この工程（２）で得られるウレタン化アクリル化合物（Ｉ）は、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）におけるの基R^1、R^2、Ａ、ＤおよびＥの種類、ｐ、ｑ、ｒ、ｓ、ｔの数などによってその性状等が異なってくるが、一般に常温では低粘度の液状～高粘度の液状を呈しており、特にこの工程（２）においてウレタン化アクリル化合物（Ｉ）とラジカル重合性化合物との混合物の形態で得られる反応生成物は、低粘度～中粘度の液状を呈しており、取り扱い性に優れている。

【００７５】

○工程（３）：

そして、上記の工程（２）で得られるウレタン化アクリル化合物（Ｉ）からなる反応生成物、またはウレタン化アクリル化合物（Ｉ）と共にラジカル重合性化合物を含む反応生成物を用いて、この工程（３）で本発明の光硬化性樹脂組成物を製造する。その際に、光硬化性樹脂組成物は以下の(ａ)～(ｄ)のいずれかの方法により製造することができる。

【００７６】

（ａ）　前記の工程（２）で得られる反応生成物がラジカル重合性化合物を含んでおらずウレタン化アクリル化合物（Ｉ）のみからなる場合は、この工程（３）において、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）以外の他のラジカル重合性化合物の１種または２種以上を、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）：他のラジカル重合性化合物＝８０：２０～１０：９０（重量比）になるような量で混合し、そして光重合開始剤を添加して本発明の光硬化性樹脂組成物を製造する。

【００７７】

（ｂ）　前記の工程（２）で得られる反応生成物がウレタン化アクリル化合物（Ｉ）と共にラジカル重合性化合物以外の希釈剤を含んでいる場合は、この工程（３）において希釈剤を除去した後、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）に他のラジカル重合性化合物の１種または２種以上を、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）：他のラジカル重合性化合物＝８０：２０～１０：９０（重量比）になるような量で混合し、そして光重合開始剤を添加して本発明の光硬化性樹脂組成物を製造する。

【００７８】

（ｃ）　前記の工程（２）で得られる反応生成物がウレタン化アクリル化合物（Ｉ）と共にラジカル重合性化合物（希釈剤）を含んでいて且つラジカル重合性化合物の含有量が最終目的とする光硬化性樹脂組成物におけるラジカル重合性化合物の含有量に既になっている場合は、それに光重合開始剤を直接添加して、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）：他のラジカル重合性化合物＝８０：２０～１０：９０（重量比）である本発明の光硬化性樹脂組成物を製造する。

【００７９】

（ｄ）　前記の工程（２）で得られる反応生成物がウレタン化アクリル化合物（Ｉ）と共にラジカル重合性化合物（希釈剤）を含んでいるが、ラジカル重合性化合物の含有量が最終目的とする光硬化性樹脂組成物におけるラジカル重合性化合物の含有量よりも少ない場合は、他のラジカル重合性化合物の１種または２種以上を、ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）：全ラジカル重合性化合物＝８０：２０～１０：９０（重量比）になるような量で追加混合し、そして光重合開始剤を添加して本発明の光硬化性樹脂組成物を製造する。

【００８０】

また、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カーから選ばれる少なくとも１種の充填剤を含有させる場合は、上記の工程（３）で得られる光硬化性樹脂組成物中に、固体微粒子およびウイスカーのうちの少なくとも１種を添加して、均一に混合すればよい。

【００８１】

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いて耐熱性に優れ、かつ透明性に優れる成形品、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。

【００８２】

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。

【００８３】

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。

【００８４】

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、複雑な構造の熱媒挙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。

【００８５】

【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。

【００８６】

《合成例１》［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を含む反応生成物の製造］

（１）　攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積５リットルの三つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート８８８ｇ、モルホリンアクリルアミド９０６ｇおよびジブチル錫ジラウレート１．０ｇを仕込んでオイルバスで内温が８０～９０℃になるように加熱した。

（２）　グリセリンモノメタクリレートモノアクリレート８５６ｇにメチルヒドロキノン０．７ｇを均一に混合溶解させた液を予め５０℃に保温しておいた側管付きの滴下ロートに仕込み、この滴下ロート内の液を、上記（１）のフラスコ中の内容物に、窒素雰囲気下でフラスコ内容物の温度を８０～９０℃に保ちながら撹拌下に滴下混合して、同温度で２時間撹拌して反応させた。

（３）　次いで、フラスコ内容物の温度を６０℃に下げた後、別の滴下ロ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４個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）３６６ｇを素早く滴下して加え、フラスコ内容物の温度を８０～９０℃に保って４時間反応させて、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（モルホリンアクリルアミド）を含む反応生成物を製造し、得られた反応生成物を温かいうちにフラスコから取り出した。

（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）は、上記の一般式（Ｉ）において、ｐ＝２、２個のＲ[1]＝水素原子およびメチル基、Ａ＝グリセンリン残基、ｑ＝１、Ｄ＝イソホロン基、Ｅ＝プロピレンオキサイド基（ｔ＝１）、ｒ＝４であるウレタン化アクリル化合物である。

【００８７】

《合成例２》［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を含む反応生成物の製造］

（１）　攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積５リットルの三つ口フラスコに、トリレンジイソシアネート６９６ｇ、モルホリンアクリルアミド９０６ｇおよびジブチル錫ジラウレート１．０ｇを仕込んでオイルバスで内温が８０～９０℃になるように加熱した。

（２）　グリセリンモノメタクリレートモノアクリレート８５６ｇにメチルヒドロキノン０．７ｇを均一に混合溶解させた液を予め５０℃に保温しておいた側管付きの滴下ロートに仕込み、この滴下ロート内の液を、上記（１）のフラスコ中の内容物に、窒素雰囲気下でフラスコ内容物の温度を８０～９０℃に保ちながら撹拌下に滴下混合して、同温度で２時間撹拌して反応させた。

（３）　次いで、フラスコ内容物の温度を６０℃に下げた後、別の滴下ロ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４個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）３６６ｇを素早く滴下して加え、フラスコ内容物の温度を８０～９０℃に保って４時間反応させて、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（モルホリンアクリルアミド）を含む反応生成物を製造し、得られた反応生成物を温かいうちにフラスコから取り出した。

（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、ｐ＝２、２個のＲ[1]＝水素原子およびメチル基、Ａ＝グリセンリン残基、ｑ＝１、Ｄ＝トリレン基、Ｅ＝プロピレンオキサイド基（ｔ＝１）、ｒ＝４であるウレタン化アクリル化合物である。

【００８８】

《合成例３》［ウレタン化アクリル化合物およびラジカル重合性化合物を含む反応生成物の製造］

（１）　上記の合成例１の（１）および（２）と全く同様に行って、イソホロンジイソシアネートとグリセリンモノメタクリレートモノアクリレートの反応物およびモルホリンアクリルアミドを含む反応生成物をフラスコ内に生成させた。

（２）　次いで、フラスコ内容物の温度を６０℃に下げた後、別の滴下ロ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２４モル付加物（ペンタエリスリトールの４個の水酸基にプロピレンオキサイドを平均でそれぞれ６モル付加したもの）１５２０ｇを素早く滴下して加え、フラスコ内容物の温度を８０～９０℃に保って４時間反応させて、ウレタン化アクリル化合物およ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、得られた反応生成物を温かいうちにフラスコから取り出した。

（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は、上記の一般式（Ｉ）において、ｐ＝２、２個のＲ[1]＝水素原子およびメチル基、Ａ＝グリセンリン残基、ｑ＝１、Ｄ＝イソホロン基、Ｅ＝プロピレンオキサイド基（ｔ＝６）、ｒ＝４であるウレタン化アクリル化合物である。

【００８９】

《合成例４》［ウレタン化アクリル化合物およびラジカル重合性化合物を含む反応生成物の製造］

（１）　上記の合成例１の（１）および（２）と全く同様に行って、イソホロンジイソシアネートとグリセリンモノメタクリレートモノアクリレートの反応物およびモルホリンア

クリルアミドを含む反応生成物をフラスコ内に生成させた。
（２）　次いで、フラスコ内容物の温度を６０℃に下げた後、別の滴下ロートに仕込んだペンタエリスリトール１３５ｇを素早く滴下して加え、フラスコ内容物の温度を８０～９０℃に保って４時間反応させて、ウレタン化アクリル化合物およ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、得られた反応生成物を温かいうちにフラスコから取り出した。
（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は、上記の一般式（Ｉ）において、ｐ＝２、２個のR^1＝水素原子およびメチル基、Ａ＝グリセンリン残基、ｑ＝１、Ｄ＝イソホロン基、ｒ＝４であって、Ｅに相当する基のない（アルキレンオキサイドを持たない）ウレタン化アクリル化合物である。
【００９０】
《合成例５》［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を含む反応生成物の製造］
（１）　攪拌機、温度調節器、温度計及び凝縮器を備えた内容積５リットルの三つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート８８８ｇ、モルホリンアクリルアミド９０６ｇおよびジブチル錫ジラウレート１．０ｇを仕込んでオイルバスで内温が８０～９０℃になるように加熱した。
（２）　２－ヒドロキシエチルアクリレート２３２ｇと２－ヒドロキシエチルメタクリレート２６０ｇの混合物にメチルヒドロキノン０．７ｇを均一に混合溶解させた液を予め５０℃に保温しておいた側管付きの滴下ロートに仕込み、この滴下ロート内の液を、上記（１）のフラスコ中の内容物に、窒素雰囲気下でフラスコ内容物の温度を８０～９０℃に保ちながら撹拌下に滴下混合して、同温度で２時間撹拌して反応させた。
（３）　次いで、フラスコ内容物の温度を６０℃に下げた後、別の滴下ロ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４個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）３６６ｇを素早く滴下して加え、フラスコ内容物の温度を８０～９０℃に保って４時間反応させて、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（モルホリンアクリルアミド）を含む反応生成物を製造し、得られた反応生成物を温かいうちにフラスコから取り出した。
（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ｐ＝１、R^1＝水素原子、Ａ＝グリセンリン残基、ｑ＝１、Ｄ＝イソホロン基、Ｅ＝プロピレンオキサイド基（ｔ＝１）、ｒ＝４であるウレタン化アクリル化合物と、上記の一般式（Ｉ）において、ｐ＝１、R^1＝メチル基、Ａ＝グリセンリン残基、ｑ＝１、Ｄ＝イソホロン基、Ｅ＝プロピレンオキサイド基（ｔ＝１）、ｒ＝４であるウレタン化アクリル化合物との混合物である。
【００９１】
《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リットルの三つ口フラスコに、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２０２０ｇ、モルホリンアクリルアミド４５４ｇおよびジシクロペンタニルジアクリレート１０６０ｇ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、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「イルガキュアー１８４」；光ラジカル重合開始剤）１１８ｇを添加し、完全に溶解するまで温度２５℃で混合撹拌して（混合撹拌時間約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２１００ｃｐ）を得た。
【００９２】
《実施例２》［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リットルの三つ口フラスコに、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２０００ｇ、モルホリンアクリルアミド６００ｇおよびジシクロペンタニルジアクリレート１４００ｇ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、実施例１で使用したのと同じ１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン１３３ｇを添加し、完全に溶解するまで温度２５℃で混合攪拌して（混合撹拌時間約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２４００ｃｐ）を得た。

【００９３】

《実施例　３》［光硬化性樹脂組成物の調製］

ウレタン化アクリル化合物（Ｉ）として合成例２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（常温における粘度約２９００ｃｐ）が得られた。

【００９４】

《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３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（常温における粘度約２０００ｃｐ）が得られた。

【００９５】

《比較例　２》［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、無色透明な流動性に劣る粘稠物（常温における粘度約２０００００ｃｐ）を得た。

【００９６】

《実施例４》［モールド成形法による光硬化成形品の製造］

（１）　ＪＩＳ　７１１３に準拠するダンベル試験片形状の型キャビテーを有する透明なシリコン型に、上記の実施例１で調製した光硬化性樹脂組成物を注入した後、３０Ｗの紫外線ランプを用いてシリコン型の全面から１５分間紫外線照射して樹脂組成物を硬化させて光硬化したダンベル試験片形状の成形品を製造したところ、透明性に優れる成形品（ダンベル形状試験片）が得られた。その成形品を型から取り出して、ＪＩＳ Ｋ ７１１３に準拠して、その引っ張り特性（引張強度、引張伸度および引張弾性率）を測定したところ、下記の表１に示すとおりであった。

（２）　また、上記（１）で得られたダンベル形状試験片の熱変形温度をＪＩＳＫ７２０７に準拠してＡ法（荷重１８．５ｋｇ／ｍｍ^2）で測定したところ、下記の表１に示すとおりであった。

（３）　更に、この実施例４のモールド成形に用いた光硬化性樹脂組成物の光硬化前の比重（d_1）と、得られたモールド成形品（ダンベル形状試験片）の比重（d_2）をそれぞれ測定して、下記の数式（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。

【００９７】

【数２】

体積収縮率（％）＝｛（d_2-d_1）／d_2｝×１００　　（２）

【００９８】

《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「ＳＯＬＩＦＯＲＭ５００」）を使用して、水冷Ａｒレーザー光（出力５００ｍＷ；波長３３３，３５１，３６４ｎｍ）を表面に対して垂直に照射して、照射エネルギー２０～３０ｍＪ／ｃｍ^{2}の条件下にスライスピッチ（積層厚み）０．１２７ｍｍ、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、３ＫＷ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。

【００９９】
《実施例６》［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。

【０１００】
《実施例７》［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３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。

【０１０１】
《比較例３》［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。

【０１０２】
《比較例４》［モールド成形による光硬化成形品の製造］
上記の比較例２で得られた粘稠な光硬化性樹脂組成物は粘度が高過ぎて光立体造形に用いることが困難であったので、比較例２で得られた光硬化性樹脂組成物を、実施例４におけるのと同様にしてＪＩＳ ７１１３に準拠するダンベル試験片形状の型キャビテーを有する透明なシリコン型に充填し、実施例４と同様にして光硬化させてダンベル試験片形状のモールド成形品を製造した。その結果得られたダンベル形状試験片（モールド成形品）の引っ張り特性、熱変形温度および体積収縮率を実施例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。

【０１０３】
【表１】

例	光硬化性樹脂組成物	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 (kg/mm²)	引張伸度 (%)	引張弾性率 (kg/mm²)	熱変形温度(℃)	
実施例４	実施例１	ﾓｰﾙﾄﾞ成形	7.1	1.8	３８９	１３７	6.4
実施例５	実施例１	立体造形	6.1	1.4	３９１	１２７	6.4
実施例６	実施例２	立体造形	6.5	2.0	３９９	１４８	6.0
実施例７	実施例３	立体造形	6.1	1.0	３８８	１５１	6.5
比較例３	比較例１	立体造形	4.5	7.0	２７９	５８	6.2
比較例４	比較例２	ﾓｰﾙﾄﾞ成形	4.5	0.5	３７９	１５８	9.8

1)　光硬化時の体積収縮率

【０１０４】
上記の表１の結果から、実施例４～７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でウレタン化アクリル化合物を含む実施例１～３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、１００℃を大幅に超える高い熱変形温度を有してい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。
【０１０５】
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ｔ（プロピレンオキサイドの付加モル数）＝６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５８℃と極めて低くて耐熱性に劣っていること、しかも引張強度が極めて小さく、且つ引張弾性率も低くて力学的特性にも劣っていることがわかる。
【０１０６】
更に、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Ｅに相当する（ポリ）アルキレンオキサイド基がなく、したが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２の光硬化性樹脂組成物の場合は、粘度が高過ぎて液状を呈さず、光学的立体造形法には使用できないこと、しかも光硬化時の体積収縮率が大きくて寸法精度に劣ること、その上、得られるモールド成形品は引張強度が極めて小さくて強度に劣ることがわかる。
【０１０７】
《実施例８》［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リットルの三つ口フラスコに、合成例５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２０２０ｇ、モルホリンアクリルアミド４５４ｇおよびジシクロペンタニルジアクリレート１０６０ｇ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、実施例１で使用したのと同じ１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（光ラジカル重合開始剤）１１８ｇを添加し、完全に溶解するまで温度２５℃で混合攪拌して（混合撹拌時間約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２９００ｃｐ）を得た。

【０１０８】
《実施例９》［充填剤を含有する光硬化性樹脂組成物の調整］
実施例１で得られた光硬化性樹脂組成物２８００ｇを万能撹拌機（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；γ（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＝１５μｍ、上記の数式（１）による真球度の相対標準偏差値＝０．３］を３３１０ｇ（充填剤を添加する前の光硬化性樹脂組成物の容量に基づいて３２容量％）、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カー（四国化成工業株式会社製「アルボレックスＹＳ－４」；径０．５～０．７μｍ、アスペクト比５０～７０）を９９３ｇ（充填剤を添加する前の光硬化性樹脂組成物の容量に基づいて８容量％）を添加し、一日撹拌し、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４２０００ｃｐ）を得た。
【０１０９】
《実施例１０》［充填剤を含有する光硬化性樹脂組成物の調整］
実施例８で得られた光硬化性樹脂組成物２８００ｇを万能撹拌機（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；γ（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＝１５μｍ、上記の数式（１）による真球度の相対標準偏差値＝０．３］を３３１０ｇ（充填剤を添加する前の光硬化性樹脂組成物の容量に基づいて３２容量％）、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カー（四国化成工業株式会社製「アルボレックスＹＳ－４」；径０．５～０．７μｍ、アスペクト比５０～７０）を９９３ｇ（充填剤を添加する前の光硬化性樹脂組成物の容量に基づいて８容量％）を添加し、一日撹拌し、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４９０００ｃｐ）を得た。
【０１１０】
《実施例１１》［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。
【０１１１】
《実施例１２》［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１０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。
【０１１２】
【表２】

例	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] (%)
			引張強度 (kg/mm²)	引張伸度 (%)	引張弾性率 (kg/mm²)	熱変形温度 (℃)	
実施例１１	実施例９	A＋B	6.3	1.0	１３７８	２５１	1.8
実施例１２	実施例10	A＋B	9.4	2.4	１５９０	２２４	1.7

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カー

2) 光硬化時の体積収縮率

【０１１３】

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カーを更に含有する実施例９および１０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１１および１２による場合は、２００℃を超える、極めて高い熱変形温度を有する、耐熱性に極めて優れる光硬化物（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いること、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。

【０１１４】

【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い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カ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

(56)参考文献 特開平０８－１８３８２２（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２７２３６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２８６４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１４０６５２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08F290/00-290/14
C08F299/00-299/08
C08G 18/00- 18/87