

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2019年3月28日(28.03.2019)



(10) 国際公開番号

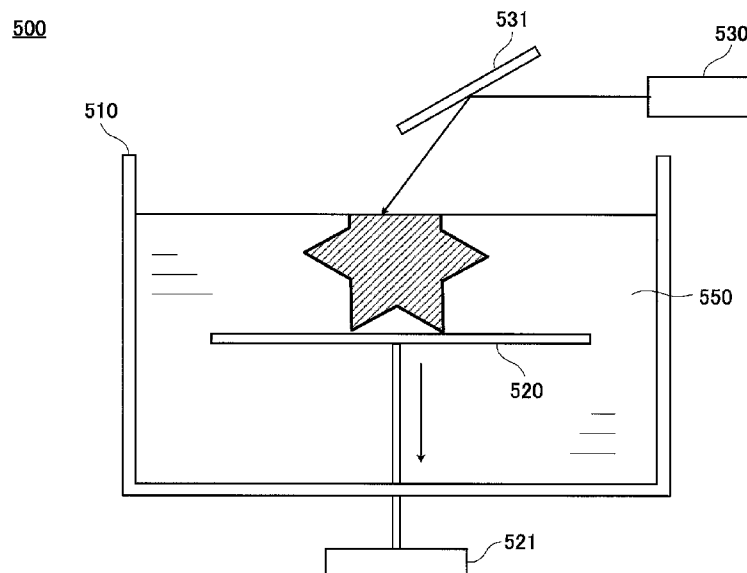
**WO 2019/059184 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B29C 64/124* (2017.01) *B33Y 80/00* (2015.01)  
*B33Y 70/00* (2015.01) *C08F 299/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/034507
- (22) 国際出願日: 2018年9月18日(18.09.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2017-182478 2017年9月22日(22.09.2017) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 米▲崎▼有由見(YONEZAKI, Ayumi).
- (74) 代理人: 鷺田 公一 (WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウェスト8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: RESIN COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING THREE-DIMENSIONAL OBJECT USING RESIN COMPOSITION, THREE-DIMENSIONAL OBJECT, AND OBJECT-GRIPPING ATTACHMENT, AND INDUSTRIAL ROBOT USING OBJECT-GRIPPING ATTACHMENT

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、およびこれを用いた立体造形物の製造方法、立体造形物、ならびに対象物把持用アタッチメントおよびこれを用いた産業用ロボット

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a resin composition which is capable of producing a three-dimensional object having high tensile strength and dimensional accuracy and is easily detectable by a metal detector. The resin composition is used in a method in which a liquid-liquid type resin composition is selectively irradiated



WO 2019/059184 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

with an active energy ray to produce a three-dimensional object composed of a cured product of the resin composition. The resin composition contains a photopolymerizable compound and a metal-containing particle, which can be detected by a metal detector and has been surface-treated with a surfactant, the content of the metal-containing particle being 10-55 mass% with respect to the solid content of a resin.

(57) 要約 : 得られる立体造形物の引張強度および寸法精度が高く、さらには金属探知機による検知性が良好な樹脂組成物の提供を目的とする。樹脂組成物は、液液体状の樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射して、前記樹脂組成物の硬化物からなる立体造形物を製造する方法に使用される。当該樹脂組成物は、光重合性化合物と、金属探知機により検出可能であり、かつ表面処理剤で表面処理された金属含有粒子と、を含み、前記金属含有粒子の含有量が、樹脂の固形分に対して10質量%以上55質量%以下である。

## 明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、およびこれを用いた立体造形物の製造方法、立体造形物、ならびに対象物把持用アタッチメントおよびこれを用いた産業用ロボット

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、およびこれを用いた立体造形物の製造方法、立体造形物、ならびに対象物把持用アタッチメントおよびこれを用いた産業用ロボットに関する。

### 背景技術

[0002] 近年、複雑な形状の立体造形物を比較的容易に製造できる様々な方法が開発されている。立体造形物を製造する方法の一つとして、活性エネルギー線硬化性化合物を含む液体状の樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射して、所望の形状に樹脂組成物を硬化させる方法が知られている（例えば特許文献1）。特許文献1に記載の方法では、まず、樹脂組成物に活性エネルギー線を照射して、立体造形物を厚さ方向に微分割した硬化物（層）を形成する。その後、当該硬化物上に、液体状の樹脂組成物からなる層をさらに形成し、活性エネルギー線を照射することで所望の形状に硬化させる。そして、液体状の樹脂組成物からなる層の形成、およびその硬化を繰り返すことにより、所望の形状の立体造形物を形成する。

[0003] ここで、上記特許文献1のような方法に用いられる樹脂組成物の流動性を制御し、得られる立体造形物の寸法精度を高めるとの観点から、樹脂組成物に多量の金属粒子を添加することが提案されている（特許文献2）。

[0004] 一方、立体造形物の製造方法の別の方法として、加熱溶融したフィラメント形状の熱可塑性樹脂をステージ上に押出し、1層ずつ積層しながら立体造形物を形成する方法も知られている（特許文献3）。また、フィラメント状の樹脂組成物に金属粒子を添加し、得られる立体造形物に導電性を付与する技術も提案されている（特許文献4）。

[0005] ここで近年、新たな立体造形物の製造方法として、ラジカル重合性化合物を含む液体状の樹脂組成物を連続的に硬化させる方法が提案されている（特許文献5および6）。当該方法では、まず、活性エネルギー線を照射しても樹脂組成物が硬化しないバッファ領域と、活性エネルギー線の照射によって樹脂組成物が硬化する硬化用領域とを、造形槽内に設ける。このとき、バッファ領域が造形槽底部側、硬化用領域が造形槽上部側に位置するよう、それぞれの領域を形成する。そして、硬化用領域に立体造形の基点となるキャリアを配置し、バッファ領域（造形槽底部）側から硬化用領域に活性エネルギー線を選択的に照射する。これにより、キャリア表面に立体造形物の一部（樹脂組成物の硬化物）が形成される。そしてさらに、当該キャリアを造形槽上部側に引き上げながら、連続的に活性エネルギー線を照射することで、キャリアの下方に、樹脂組成物の硬化物が連続的に形成され、継ぎ目のない立体造形物が作製される。

[0006] なお、上記バッファ領域は、造形槽と樹脂組成物の硬化物とが接触しないように設けられる領域であり、バッファ領域には通常、活性エネルギー線による樹脂組成物の硬化を阻害するための重合阻害剤（例えば酸素）が、連続的に供給される。

[0007] ここで、各種製造業の生産ラインに使用される結束バンドに、磁性体を含めることが提案されている（特許文献7）。当該技術によれば、製品に混入した結束バンドの破片等を金属探知機で検出することが可能である。このような結束バンドは、射出成形等によって形成されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平8－174680号公報  
特許文献2：特開2006－348214号公報  
特許文献3：特許第5751388号公報  
特許文献4：特開2017－95694号公報  
特許文献5：特表2016－509962号公報

特許文献6：特表2016-509964号公報

特許文献7：国際公開第2010/087038号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] ここで近年、産業用ロボットのアームの先端部、すなわち各種製品を把持する把持部等に、樹脂製の部材を用いることが検討されている。このような把持部には、各製品の形状に適合した形状であることが求められ、さらには、高い強度や引張強度等も求められる。従来、樹脂の成形は、射出成形法で行うことが一般的であったが、射出成形法では、形状自由度が低く、個々の製品に合わせた形状とすることが難しい、との課題があった。また、特許文献3や4に記載のフィラメントを用いた造形法では、細かい部分の寸法精度が十分でない、との課題があった。

[0010] そこで、例えば特許文献1、5、または6に記載されているような、液体状の樹脂組成物に活性エネルギー線を照射する方法を適用することが考えられる。これらの方法によれば、各種製品の形状に合わせて、高い寸法精度で上記把持部を作製することが可能である。ただし、従来の樹脂組成物から得られる立体造形物では、引張強度等が十分でなかったり、製品の製造中に把持部が破損した場合に、破片の混入の有無を検出できないという課題があった。そこで、樹脂組成物に金属粒子を添加することが考えられるが、例えば特許文献2のように、液体状の樹脂組成物に金属粒子を多量に含めると、樹脂組成物の粘度が高くなり、樹脂組成物内に空気が入り込んだ空気が抜けにくくなる。その結果、得られる立体造形物に空洞が生じやすく、その引張強度が却って低下する等の課題があった。一方、樹脂組成物に添加する金属粒子の量を少なくすると、樹脂組成物の粘度が低くなり、立体造形物に空洞が生じ難くなる。ただし、樹脂組成物の粘度が低くなると、金属粒子が沈降したり凝集したりする。その結果、金属探知機による検出性が十分にならなかったり、引張強度を十分に高めることが難しい、等の課題があった。

[0011] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものである。すなわち本発明は、得

られる立体造形物の引張強度および寸法精度が高く、さらには金属探知機による検知性が良好な樹脂組成物の提供を目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明の第1は、以下の樹脂組成物にある。

[1] 液体状の樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射して、前記樹脂組成物の硬化物からなる立体造形物を製造する方法に使用される樹脂組成物であって、光重合性化合物と、金属探知機により検出可能であり、かつ表面処理剤で表面処理された金属含有粒子と、を含み、前記金属含有粒子の含有量が、樹脂組成物の固形分に対して10質量%以上55質量%以下である、樹脂組成物。

[0013] [2] 前記表面改質剤が、シランカップリング剤である、[1]に記載の樹脂組成物。

[3] 粘土鉱物、セルロースナノファイバー、およびセルロースナノクリスタルからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物をさらに含む、[1]または[2]に記載の樹脂組成物。

[4] 前記金属含有粒子の動的散乱法により測定される平均粒子径が0.05 $\mu\text{m}$ 以上1 $\mu\text{m}$ 未満である、[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5] 前記金属含有粒子が、純鉄または酸化鉄である、[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[6] 熱重合性化合物をさらに含む、[1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0014] 本発明の第2は、以下の立体造形物、これを含む対象物把持用アタッチメント、これを含む産業用ロボットに関する。

[7] 前記[1]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物の硬化物である、立体造形物。

[8] 積層構造を有さない、[7]に記載の立体造形物。

[9] 上記[7]または[8]に記載の立体造形物を含み、産業用ロボッ

トのアーム部に着脱可能に取り付けられる、対象物把持用アタッチメント。

[10] 対象物を搬送する搬送手段と、前記搬送手段によって搬送される対象物を把持し、処理するアーム部と、前記アーム部によって処理された対象物を検査する金属探知手段と、を備え、前記アーム部に、[9]に記載の対象物把持用アタッチメントが着脱可能に取り付けられている、産業用ロボット。

[0015] 本発明の第3は、以下の立体造形物の製造方法にある。

[11] 上記[1]～[6]のいずれかに記載の樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射し、前記光重合性化合物の硬化物を含む一次硬化物を形成する工程を含む、立体造形物の製造方法。

[12] 造形槽に充填された前記樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射し、前記光重合性化合物の硬化物を含む第1造形物層を形成する工程と、前記第1造形物層上に前記樹脂組成物を供給する工程と、前記樹脂組成物の供給工程で供給された前記樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射して、前記第1造形物層上に、前記光重合性化合物の硬化物を含む第2造形物層を形成する工程と、を含み、前記樹脂組成物の供給工程および前記第2造形物層の形成工程を繰り返し行い、前記一次硬化物を立体的に形成する、[11]に記載の立体造形物の製造方法。

[0016] [13] 前記樹脂組成物および重合阻害剤を含み、前記重合阻害剤により前記光重合性化合物の硬化が阻害されるバッファ領域、ならびに前記樹脂組成物を少なくとも含み、前記バッファ領域より前記重合阻害剤の濃度が低く、前記光重合性化合物の硬化が可能な硬化用領域を、造形物槽内に隣接して形成する工程と、前記バッファ領域側から前記樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射して、前記硬化用領域で前記光重合性化合物を硬化させる工程と、を含み、前記光重合性化合物の硬化工程では、形成された硬化物を連続的に前記バッファ領域とは反対側に移動させながら、前記硬化用領域に連続的に活性エネルギー線を照射し、前記一次硬化物を形成する、[11]に記載の立体造形物の製造方法。

[14] 前記重合阻害剤が酸素である、[13]に記載の立体造形物の製造方法。

[15] 前記一次硬化物の形成後、前記一次硬化物に、熱、マイクロ波、または化学線をさらに照射する、または前記一次硬化物を水、酸、または塩基と反応させる工程を含む、[11]～[14]のいずれかに記載の立体造形物の製造方法。

### 発明の効果

[0017] 本発明の樹脂組成物によれば、引張強度および寸法精度が高く、かつ金属探知機による検知性が良好な立体造形物を作製することが可能である。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る立体造形物の製造装置の模式図である。

[図2]図2Aおよび図2Bは、本発明の他の実施形態に係る立体造形物の製造装置の模式図である。

[図3]図3は、本発明の一実施形態に係る産業用ロボットの一部を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 前述のように、立体造形物に金属探知機による検知性を付与したり、立体造形物の強度を高めるため、液体状の樹脂組成物に金属粒子を添加することが検討されている。しかしながら、液体状の樹脂組成物では、金属粒子の量が多いと、樹脂組成物中に空気が入り込みやすくなり、却って立体造形物の引張強度が低下しやすいとの課題があった。一方で、金属粒子の量を少なくすると、樹脂組成物の粘度が低いことから、金属粒子が沈降したり、凝集したりしやすかった。この場合、十分に立体造形物の強度を高めることができず、さらには金属探知機による検出性も十分でない、との課題があった。

[0020] このような課題に対し、本発明の樹脂組成物は、光重合性化合物と、金属探知機によって検出可能な金属含有粒子とを含んでおり、当該金属含有粒子は、表面改質剤によって改質されている。したがって、樹脂組成物中の金



属含有粒子の分散性が良好であり、樹脂組成物の粘度が低くても、金属含有粒子の沈降や凝集等が生じ難い。さらに、光重合性化合物がラジカル重合性化合物である場合、ラジカル重合性化合物の重合が、フィラー表面に付着した酸素によって阻害されることがあるが、本発明では、表面改質剤による処理によって金属含有粒子表面が処理されていることから、このような酸素阻害も生じ難いという利点がある。

[0021] また、樹脂組成物が含む金属含有粒子の量が、光重合性化合物および金属含有粒子の合計量に対して10質量%以上55質量%以下であることから、樹脂組成物の粘度が過度に高まらず、樹脂組成物内に空気が入り込んでも抜けやすい。一方で、樹脂組成物中にある程度の量の金属含有粒子が含まれることから、金属探知機による十分な検出性が得られる。

[0022] 以下、樹脂組成物について先に説明し、その後、当該樹脂組成物を用いた立体造形物の製造方法を説明する。

[0023] 1. 樹脂組成物

本発明の一実施形態に係る樹脂組成物には、光重合性化合物と、金属含有粒子と、が含まれる。樹脂組成物には通常、光重合性化合物の重合を開始させるための重合開始剤がさらに含まれる。また、樹脂組成物には、例えば熱重合性樹脂等の光重合性化合物以外の樹脂や、増粘剤、各種添加剤等がさらに含まれていてもよい。

[0024] 1-1. 光重合性化合物

樹脂組成物に含まれる光重合性化合物は、活性エネルギー線の照射によって、重合し、硬化可能な化合物であればよく、モノマーであってもよく、オリゴマーであってもよく、プレポリマーであってもよく、これらの混合物であってもよい。また、光重合性化合物は、ラジカル重合性化合物であっても、カチオン重合性化合物であってもよい。ただし、後述するように、樹脂組成物に酸素等の重合禁止剤を添加しながら、立体造形物を作製する方法（以下、「CLIP法」とも称する）に用いる樹脂組成物では、光重合性化合物がラジカル重合性化合物である必要がある。

[0025] 樹脂組成物には、光重合性化合物が1種のみ含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。また、光重合性化合物を硬化させる活性エネルギー線の例には、紫外線、X線、電子線、 $\gamma$ 線、可視光線等が含まれる。

[0026] 光重合性化合物の一つである、ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合開始剤等の存在下、活性エネルギー線の照射によってラジカル重合可能な基を有していればその種類は特に制限されず、例えば、エチレン基、プロペニル基、ブテニル基、ビニルフェニル基、アリルエーテル基、ビニルエーテル基、マレイル基、マレイミド基、(メタ)アクリルアミド基、アセチルビニル基、ビニルアミド基、(メタ)アクリロイル基、等を分子内に1つ以上有する化合物とすることができる。これらの中でも、分子内に不飽和カルボン酸エステル構造を1つ以上含む後述の不飽和カルボン酸エステル化合物、または分子内に不飽和カルボン酸アミド構造を1つ以上含む後述の不飽和カルボン酸アミド化合物であることが好ましい。より具体的には、後述の、(メタ)アクリロイル基を含む(メタ)アクリレート系化合物および/または(メタ)アクリルアミド系化合物であることが特に好ましい。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」との記載は、メタクリルおよび/またはアクリルを表し、「(メタ)アクリロイル」との記載は、メタクリロイルおよび/またはアクリロイルを表し、「(メタ)アクリレート」との記載は、メタクリレートおよび/またはアクリレートを表す。

[0027] 上記ラジカル重合性化合物の一つである「アリルエーテル基を有する化合物」の例には、フェニルアリルエーテル、*o*-、*m*-、*p*-クレゾールモノアリルエーテル、ビフェニル-2-オールモノアリルエーテル、ビフェニル-4-オールモノアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、シクロヘキサンメタノールモノアリルエーテル、フタル酸ジアリルエーテル、イソフタル酸ジアリルエーテル、ジメタノールトリシクロデカンジアリルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジアリルエーテル、アルキレン(炭素数2~5)グリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテル、トリメ

チロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ポリグリセリン（重合度2～5）ジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、グリセリントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル及びテトラアリルオキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ジグリセリントリアリルエーテル、ソルビトールトリアリルエーテルおよびポリグリセリン（重合度3～13）ポリアリルエーテル等が含まれる。

[0028] また、上記「ビニルエーテル基を有する化合物」の例には、ブチルビニルエーテル、ブチルプロペニルエーテル、ブチルブテニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、エチルエトキシビニルエーテル、アセチルエトキシエトキシビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、トリシクロデカンビニルエーテル、アダマンチルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリシクロデカンジメタノールジビニルエーテル、ビスフェノールAのEO付加物ジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロペンタジエンビニルエーテル、ノルボルニルジメタノールジビニルエーテル、ジビニルレゾルシン、ジビニルヒドロキノン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールビニルエーテル、ブチレンジビニルエーテル、ジブチレングリコールジビニルエーテル、4-シクロヘキサンジビニルエーテル、オキサノルボナンジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、オキセタンジビニルエーテル、グリセリンエチレンオキシド付加物トリビニルエーテル（エチレンオキシドの付加モル数6）、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリビニルエーテルエチレンオキシド付加物トリビニルエーテル（エチレンオキシドの付加モル数3）、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ジトリメチロール

ロパンヘキサビニルエーテルおよびそれらのオキシエチレン付加物等が含まれる。

[0029] 上記「マレイミド基を有する化合物」の例には、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、*n*-ヘキシルマレイミド等が含まれる。

[0030] 上記「(メタ)アクリルアミド系化合物」の例には、(メタ)アクリルアミド、*N,N*-ジメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エチル(メタ)アクリルアミド、*N*-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブチル(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ビスメチレンアクリルアミド、ジ(エチレンオキシ)ビスプロピルアクリルアミド、およびトリ(エチレンオキシ)ビスプロピルアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン等が含まれる。

[0031] 一方、上述の「(メタ)アクリレート系化合物」の例には、イソアミル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、イソミルスチル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(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-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコール(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシエチ

ル（メタ）アクリレート、ペンタクロロフェニル（メタ）アクリレート、ペンタブロモフェニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（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、グリセリン（メタ）アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル（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、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、およびt-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等を含む単官能の（メタ）アクリレートモノマー；

トリエチレングリコールジ（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ジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（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、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサジメタノールジ（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、トリシクロデカンジメチレンジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ポリエステルジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのPO付加物ジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメ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ジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、およびトリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等を含む2官能の（メタ）アクリレートモノマー；

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、およびペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート等を含む3官能以上の（メタ）アクリレートモノマー；

およびこれらのオリゴマー等が含まれる。

[0032] また、「（メタ）アクリレート系化合物」は、各種（メタ）アクリレートモノマーやそのオリゴマーをさらに変性したもの（変性物）であってもよい。変性物の例には、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、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、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート等のエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレートモノマー；トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、プロピ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、プロピレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピレンオキサイド変性グリセリントリ（メタ）アクリレート等のプロピレンオキサイド変性（メタ）アクリレートモノマー；カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等のカプロラクトン変性（メタ）アクリレートモノマー；カプロラクタム変性ジペンタエリスリ

トールヘキサ（メタ）アクリレート等のカプロラクタム変性（メタ）アクリレートモノマー；等が含まれる。

[0033] 「（メタ）アクリレート系化合物」はさらに、各種オリゴマーを（メタ）アクリレート化した化合物（以下、「変性（メタ）アクリレート系化合物」とも称する）であってもよい。このような変性（メタ）アクリレート系化合物の例には、ポリブタジエン（メタ）アクリレート系化合物、ポリイソプレン（メタ）アクリレート系化合物、エポキシ（メタ）アクリレート系化合物、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物、シリコーン（メタ）アクリレート系化合物、ポリエステル（メタ）アクリレート系化合物、および直鎖（メタ）アクリル系化合物等が含まれる。これらの中でも特に、エポキシ（メタ）アクリレート系化合物、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物、およびシリコーン（メタ）アクリレート系化合物を好適に用いることができる。樹脂組成物にエポキシ（メタ）アクリレート系化合物や、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物やシリコーン（メタ）アクリレート系化合物が含まれると、得られる立体造形物の強度が高まったりする点で好ましい。

[0034] エポキシ（メタ）アクリレート系化合物は、一分子内にエポキシ基と、（メタ）アクリレート基とをそれぞれ1つ以上含む化合物であればよく、その例には、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェニル型エポキシ（メタ）アクリレート、トリフェノールメタン型エポキシ（メタ）アクリレートや、クレゾールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、フェノールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート等のノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート等が含まれる。

[0035] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物は、2つのイソシアネート基を有する脂肪族ポリイソシアネート化合物または2つのイソシアネート基を有する芳香族ポリイソシアネート化合物と、水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体等とを反応させて得られる、ウレタン結合および（メタ）アクリロイル基を有する化合物とすることができる。

[0036] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物の原料となるイソシアネート化合物の例には、イソホロンジイソシアネート、2，4-トリレンジイソシアネート、2，6-トリ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネート（MDI）、水添MDI、ポリメリックMDI、1，5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、水添XDI、リジ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、トリス（イソシアネートフェニル）チオフォスフェート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1，6，11-ウンデカントリイソシアネート等が含まれる。

[0037] また、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物の原料となるイソシアネート化合物の例には、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、カーボネートジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール等のポリオールと過剰のイソシアネート化合物との反応により得られる鎖延長されたイソシアネート化合物も含まれる。

[0038] 一方、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物の原料となる、水酸基を有する（メタ）アクリル酸誘導体の例には、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、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール等の二価のアルコールのモノ（メタ）アクリレート；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等の三価のアルコールのモノ（メタ）アクリレートやジ（メタ）アクリレート；ビスフェノールA型エポキシアクリレート等のエポキシ（メタ）アクリレート等が含まれる。



[0039] 上記構造のウレタン（メタ）アクリレート系化合物は、市販されているものであってもよく、その例には、M-1100、M-1200、M-1210、M-1600（いずれも東亜合成社製）、EBECRYL210、EBECRYL220、EBECRYL230、EBECRYL270、EBECRYL1290、EBECRYL2220、EBECRYL4827、EBECRYL4842、EBECRYL4858、EBECRYL5129、EBECRYL6700、EBECRYL8402、EBECRYL8803、EBECRYL8804、EBECRYL8807、EBECRYL9260（いずれもダイセル・オルネクス社製）、アートレジンUN-330、アートレジンSH-500B、アートレジンUN-1200TPK、アートレジンUN-1255、アートレジンUN-3320HB、アートレジンUN-7100、アートレジンUN-9000A、アートレジンUN-9000H（いずれも根上工業社製）、U-2HA、U-2PHA、U-3HA、U-4HA、U-6H、U-6HA、U-6LPA、U-10H、U-15HA、U-108、U-108A、U-122A、U-122P、U-324A、U-340A、U-340P、U-1084A、U-2061BA、UA-340P、UA-4000、UA-4100、UA-4200、UA-4400、UA-5201P、UA-7100、UA-7200、UA-W2A（いずれも新中村化学工業社製）、AH-600、AI-600、AT-600、UA-101I、UA-101T、UA-306H、UA-306I、UA-306T（いずれも共栄社化学社製）等が含まれる。

[0040] 一方、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物は、ポリイソシアネートのイソシアネート基を（メタ）アクリレート基を有するブロック剤によりブロック化して得られるブロックイソシアネートであってもよい。

[0041] ブロックイソシアネートを得るために用いられるポリイソシアネートは、前述の「イソシアネート化合物」であってもよく、これらの化合物とポリオールやポリアミンとを反応させた化合物であってもよい。ポリオールの例には、従来公知のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマ

ーポリオール、植物油ポリオール、さらには含リンポリオールやハロゲン含有ポリオール等の難燃ポリオール等が含まれる。これらのポリオールは、ブロックイソシアネート中に1種のみ含まれていてもよく、2種以上が含まれていてもよい。

[0042] イソシアネート等と反応させる上記ポリエーテルポリオールの例には、少なくとも2個以上の活性水素基を有する化合物（具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類；エチレンジアミン等のアミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン類；等）とアルキレンオキサイド（具体的には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等）との付加反応により調製される化合物が含まれる。ポリエーテルポリオールの調製方法は、例えば、Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook" (1985) Hanser Publishers社（ドイツ）, p. 42-53に記載の方法とすることができる。

[0043] 上記ポリエステルポリオールの例には、アジピン酸、フタル酸等の多価カルボン酸と、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等の多価アルコールとの縮合反応物や、ナイロン製造時の廃物、トリメチロールプロパン、ペンタエリストールの廃物、フタル酸系ポリエステルの廃物、廃品を処理し誘導したポリエステルポリオール等が含まれる（例えば、岩田敬治「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（1987）日刊工業新聞社 p. 117の記載参照）。

[0044] 上記ポリマーポリオールの例には、上記ポリエーテルポリオールとエチレン性不飽和単量体（例えば、ブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等）とをラジカル重合触媒の存在下に反応させた重合体ポリオールが含まれる。ポリマーポリオールは、分子量が5000~12000程度であることがより好ましい。

[0045] 植物油ポリオールの例には、ひまし油、やし油等のヒドロキシル基含有植

物油等が含まれる。また、ひまし油又は水添ひまし油を原料として得られるひまし油誘導体ポリオールも好適に用いることができる。ひまし油誘導体ポリオールとしては、ひまし油、多価カルボン酸及び短鎖ジオールの反応で得られるひまし油ポリエステル、ひまし油やひまし油ポリエステルのアルキレンオキシド付加物等が含まれる。

[0046] 難燃ポリオールの例には、リン酸化合物にアルキレンオキシドを付加して得られるリン含有ポリオール；エピクロルヒドリンやトリクロロブチレンオキシドを開環重合して得られるハロゲン含有ポリオール；芳香環を有する活性水素化合物にアルキレンオキシドを付加して得られる芳香族系エーテルポリオール；芳香環を有する多価カルボン酸と多価アルコールの縮合反応で得られる芳香族系エステルポリオール；等が含まれる。

[0047] イソシアネート等と反応させるポリオールの水酸基価としては、5～300 mg KOH/g であることが好ましく、10～250 mg KOH/g であることがより好ましい。水酸基価は、JIS-K0070に規定された方法で測定できる。

[0048] また、イソシアネート等と反応させるポリアミンの例には、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、ヘキサメチレンペンタアミン、ビスアミノプロピルピペラジン、トリス（2-アミノエチル）アミン、イソホロンジアミン、ポリオキシアルキレンポリアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が含まれる。

[0049] 一方、ポリイソシアネートのイソシアネート基をブロックするためのブロック剤としては、（メタ）アクリロイル基を有し、かつ、イソシアネート基と反応し、加熱により脱離できるものであればよい。

[0050] このようなブロック剤の具体的例には、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート（TBAEMA）、*t*-ペンチルアミノエチルメタクリレート（TPAEMA）、*t*-ヘキシルアミノエチルメタクリレート（THAEMA）、*t*-ブチルアミノプロピルメタクリレート（TPAEMA）、*t*-ヘキシルアミノエチルメタクリレート（THAEMA）、*t*-ブチルアミノプロピル

メタクリレート（TBAPMA）等が含まれる。

[0051] ポリイソシアネートのブロック化反応は、一般に $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ で行うことができるが、好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。 $150^{\circ}\text{C}$ 以下であれば副反応を防止することができ、他方、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上であれば反応速度を適度な範囲とすることができる。ポリイソシアネート化合物とブロック剤のブロック化反応は、溶剤の存在の有無に関わらず、行うことができる。溶剤を用いる場合は、イソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いるのが好ましい。ブロック化反応においては、反応触媒を使用することができる。具体的な反応触媒の例には、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩、金属アルコラート、及び3級アミン等が含まれる。

[0052] 上述のように調製されるブロックイソシアネートをラジカル重合性化合物として用いる場合、まず、光照射によりアクリロイル基部分を重合させる。その後、加熱によってブロック剤を外すことで、生成したイソシアネート化合物を新たにポリオールやポリアミン等と重合させることができ、ポリウレタンやポリウレアまたはこれらの混合物を含む立体造形物を得ることができる。

[0053] 一方、シリコーン（メタ）アクリレート系化合物は、主鎖にポリシロキサン結合を有するシリコーンの末端および／または側鎖に（メタ）アクリル酸を付加した化合物とすることができる。シリコーン（メタ）アクリレート系化合物の原料となるシリコーンは、公知の1官能、2官能、3官能、または4官能のシラン化合物（例えばアルコキシシラン等）が任意の組み合わせで重合したオルガノポリシロキサンとすることができる。シリコーンアクリレートの具体例には、市販のTEGORad2500（商品名：テゴケミーサービスGmbH社製）の他、X-22-4015（商品名：信越化学工業株式会社製）の様な-OH基を有する有機変性シリコーンとアクリル酸とを酸触媒下でエステル化させたもの；KBM402、KBM403（商品名：いずれも信越化学工業株式会社製）の様なエポキシシラン等の有機変性シラン化合物とアクリル酸を反応させたもの；等が含まれる。

[0054] 一方、光重合性化合物の他の例である、カチオン重合性化合物は、酸触媒の存在下、活性エネルギー線の照射によってカチオン重合可能な基を有していれば、その種類は特に制限されない。その例には、環状ヘテロ化合物が含まれ、環状エーテル基を有する化合物であることが、その反応性等の観点から好ましい。

[0055] カチオン重合性化合物の具体例には、オキシラン、メチルオキシラン、フェニルオキシラン、1, 2-ジフェニルオキシラン等のオキシラン化合物類、あるいは、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、グリシジルアミン等のオキシラン環の水素原子がメチレン結合基やメチン結合基で置換されているエポキシ基含有化合物；2-(シクロヘキシルメチル)オキシラン、2-エトキシ-3-(シクロヘキシルメチル)オキシラン、[(シクロヘキシルオキシ)メチル]オキシラン、1, 4-ビス(オキシラニルメトキシメチル)シクロヘキサン、等のシクロアルカン環を有するエポキシ基含有化合物；7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、3-メチル-7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン-3-イルメタノール、7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン-3-メトキシメチル等の芳香環を有さない脂環族系エポキシ基含有化合物；3-フェニル-7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン-3-カルボキシレート、4-エチルフェニル7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、ベンジル7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン-3-カルボキシレート、4-エチルフェニル7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン-3-カルボキシレート等の芳香環を有する脂環族系エポキシ基含有化合物；

3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]ベンゼン、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、フェノールノボラックオキセタン、3-エチル-{(3-トリエトキシシリルプロポキシ)メチル}オキセタン等のオキセタニル基含有化合物；

2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジエトキシテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン-2,2-ジメタノール3-メチル-2,4(3H,5H)-フランジオン、2,4-ジオキソテトラヒドロフラン-3-カルボキシラート、プロパン酸1,5-ジ(テトラヒドロフラン-2-イル)ペンタン-3-イル、4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物、メトキシテトラヒドロピラン等の5員環以上の環状エーテル化合物等が含まれる。

[0056] 樹脂組成物に含まれる光重合性化合物の総量は、樹脂組成物の全質量に対して10~90質量%であることが好ましく、30~70質量%であることがより好ましく、40~60質量%であることがさらに好ましい。光重合性化合物の量が当該範囲であると、強度の高い立体造形物が得られやすくなる。

[0057] 1-2. 金属含有粒子

樹脂組成物に含まれる金属含有粒子は、金属探知機による検出が可能な金属成分からなる粒子含み、さらにその表面が、表面改質剤によって改質された粒子である。樹脂組成物には、金属含有粒子が一種のみ含まれていてもよく、二種以上含まれていてもよい。

[0058] 金属含有粒子に含まれる金属成分の例には、遷移金属磁性体、遷移金属合金磁性体、金属間化合物磁性体、酸化物磁性体、非磁性体等が含まれる。遷移金属磁性体の例には、鉄、コバルト、ニッケル、クロム等の金属が含まれる。また、遷移金属合金磁性体の例には、鉄-コバルト；鉄-ニッケル；鉄-ニッケル-コバルト-アルミニウム；マンガン-アルミニウム-カーボン磁石；マルテンサイト系、フェライト系、またはオーステナイト・フェライト系のステンレス鋼等が含まれる。ステンレス鋼の例には、SUS403、410、410S、420J1、420J2、440A等のマルテンサイト系ステンレス；SUS405、410L、429、430、434、436L、445J1、445J2、444、447J1、XM27等のフェライト系ステンレス；SUS329J1、329J3L、および329J4Lな

どのオーステナイト・フェライト系ステンレスが含まれる。また、酸化物磁性体の例には、 $\gamma$ -酸化鉄、四酸化三鉄、マグヘマイト、バリウム磁石、フェライト磁石等が含まれる。また、非磁性体の例には、アルミニウム、銅等が含まれる。

[0059] 上記の中でも、ステンレス鋼、鉄、酸化鉄（ $\gamma$ -酸化鉄または四酸化三鉄）が好ましく、鉄または酸化鉄が金属探知機による検出性の観点から好ましい。また、鉄または酸化鉄は、人体に影響を及ぼし難いことから、例えば樹脂組成物を後述の産業用ロボットのアタッチメントの作製に用いる場合に、非常に有用である。

[0060] 一方、表面改質剤は、金属成分からなる粒子の分散性を高めることが可能な化合物であれば、その種類は特に制限されない。表面改質剤は、上記金属成分表面に存在する官能基と結合、もしくは金属成分に吸着可能な基と、樹脂組成物中の各種成分（例えば、光重合性化合物等）に対する分散性を高めるための基、とを有する化合物とすることができる。その例には、シランカップリング剤やチタンカップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤等が含まれる。なお、表面改質剤による表面処理の有無は、EDS（エネルギー分散型X線分光器）による微小領域の元素分析により特定することができる。

[0061] なお、本明細書において、シランカップリング剤の例には、例えばビニル基やエポキシ基等の反応性官能基を有するシラン系化合物だけでなく、アルキル基を有するアルコキシシランや、シラザン等も含むものとする。シランカップリング剤の具体例には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシ

ロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等の反応性官能基含有アルコキシシラン；メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、1, 6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等のアルキル基含有アルコキシシラン；ヘキサメチルジシラザン等のシラザン；が含まれる。

[0062] 一方、チタンカップリング剤の例には、n-プロピルトリメトキシチタン、i-プロピルトリエトキシチタン、n-ヘキシルトリメトキシチタン、シクロヘキシルトリエトキシチタン、フェニルトリメトキシチタン等が含まれる。

[0063] ジルコニウム系カップリング剤の例には、トリーn-ブトキシ・エチルアセトアセテートジルコニウム、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、 $n$ -ブトキシ・トリス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス( $n$ -プロピルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、ジ- $n$ -ブトキシ・ビス(アセチルアセトナート)ジルコニウム等が含まれる。



[0064] 各金属含有粒子は、金属成分からなる粒子の表面が、一種の表面改質剤で処理されたものであってもよく、二種以上の表面改質剤で処理されたものであってもよい。表面改質剤は、上記の中でもシランカップリング剤であることが好ましく、金属含有粒子の分散性向上や、光重合性樹脂との相溶性、光重合性樹脂との反応性等の観点から、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランであることがより好ましい。また、光重合性樹脂との反応性が高い3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランであることが特に好ましい。

[0065] 金属含有粒子の調製方法は特に制限されない。例えば任意の溶媒に金属成分からなる粒子を分散させた後、当該分散液内に表面処理剤を添加して、攪拌する。その後、濾過等により溶媒を除去し、加熱乾燥する方法等とすることができる。加熱乾燥後、必要に応じて、得られた粒子を例えばボールミル等によって解砕してもよい。

[0066] ここで、樹脂組成物に含まれる金属含有粒子の形状は特に制限されず、例えば球状であってもよく、扁平状や繊維状等であってもよいが、取扱性等の観点から球状であることが好ましい。

[0067] 金属含有粒子が球状である場合、その動的散乱法により測定される平均粒子径は $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.08\ \mu\text{m}$ ～ $0.8\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $0.5\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。金属含有粒子の平均粒子径が $0.05\ \mu\text{m}$ 未満であると、粒子間の相互作用が増大し、凝集体が生成しやすくなる傾向がある。また平均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上であると、金属含有粒子が樹脂組成物内で沈降しや

すくなる傾向がある。上記平均粒子径の測定は、例えば微粒子粒度分布測定装置（日機装社製、ナノトラックUPA250EX）により行うことができ、その測定条件は、例えばレーザー波長：780nm、測定範囲：0.8～6000nmとすることができる。なお、金属含有粒子が、扁平状である場合や繊維状である場合には、その最大径の平均値が上記範囲であることが好ましい。また、金属含有粒子が扁平状または繊維状である場合には、そのアスペクト比（最大径／最小径）は、2以上20以下であることが好ましい。

[0068] 樹脂組成物に含まれる金属含有粒子の量は、樹脂組成物の固形分量に対して10質量%以上55質量%以下であるが、15質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、20質量%以上30質量%以下であることがさらに好ましい。なお、本明細書において「固形分量」とは、樹脂組成物を硬化させたときに残存する成分の合計量とし、樹脂組成物中で液状である成分の量も含むものとする。樹脂組成物に含まれる金属粒子の量が過度に多くなると、樹脂組成物の粘度が高まり、樹脂組成物内に入り込んだ空気が抜け難くなる。その結果、立体造形物に空洞が生じやすく、立体造形物の引張強度等が低下しやすくなる。一方、樹脂組成物に含まれる金属含有粒子の量が過度に少ないと、立体造形物が金属探知機によって検出され難くなる。これに対し、金属含有粒子の量が上記範囲であると、得られる立体造形物の引張強度が高まりやすく、さらには金属探知機による検出性も良好になる。

[0069] 1-3. 重合開始剤

樹脂組成物には、上記光重合性化合物の重合を開始するための重合開始剤が通常含まれる。重合開始剤の種類は、光重合性化合物の種類に応じて適宜選択され、例えば光重合性化合物がラジカル重合性化合物である場合には、ラジカル重合開始剤が含まれる。一方、光重合性化合物がカチオン重合性化合物である場合には、光酸発生剤等のカチオン重合開始剤が含まれる。

[0070] ラジカル重合開始剤は、活性エネルギー線の照射によってラジカルを発生させることが可能な化合物であれば特に制限されず、公知のラジカル重合開始剤とすることができる。

[0071] ラジカル重合開始剤の例には、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (BASF社製、IRGACURE 1173 (「IRGACURE」は同社の登録商標) 等)、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン (BASF社製、IRGACURE 127等)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン (BASF社製、IRGACURE 2959等)、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (BASF社製、IRGACURE 651等)、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド、ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノンおよび2,4-ジエチルオキサントン-9

ーオン等が含まれる。

[0072] ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合性化合物の総量に対して0.01～10質量%含まれることが好ましく、0.1～5質量%含まれることがより好ましく、0.5～3質量%含まれることがさらに好ましい。ラジカル重合開始剤が当該範囲含まれると、上述のラジカル重合性化合物を十分に効率よく重合させることが可能となる。

[0073] 一方、カチオン重合開始剤は、活性エネルギー線の照射によって、酸を発生させ、カチオン重合性化合物を重合させることが可能な化合物であれば特に制限されず、公知の光酸発生剤を用いることができる。光酸発生剤の例には、スルホニウム塩系、またはヨードニウム塩系等のオニウム塩系光酸発生剤が含まれる。

[0074] 上記オニウム塩系光酸発生剤におけるアニオン成分としては、例えば、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等のリン酸イオン、 $\text{SbF}_6^-$ 等のアンチモン酸イオン、トリフルオロメタンスルホナート等のフルオロアルキルスルホン酸イオン、パーフルオロアルキルスルホンアミド、パーフルオロアルキルスルホンメチド等が含まれる。

[0075] 一方、上記オニウム塩系光酸発生剤におけるカチオン成分としては、例えば、芳香族スルホニウム等のスルホニウム、芳香族ヨードニウム等のヨードニウム、芳香族ホスホニウム等のホスホニウム、芳香族スルホキソニウム等のスルホキソニウム等が含まれる。

[0076] このようなオニウム塩系光酸発生剤の例には、アニオン成分をカウンターアニオンとして有する、芳香族スルホニウム塩等のスルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩等のヨードニウム塩、芳香族ホスホニウム塩等のホスホニウム塩、芳香族スルホキソニウム塩等のスルホキソニウム塩等が含まれる。

[0077] 光酸発生剤は、カチオン重合性化合物の総量に対して0.01～10質量%含まれることが好ましく、0.1～5質量%含まれることがより好ましく、0.5～3質量%含まれることがさらに好ましい。光酸発生剤が当該範囲含まれると、上述のカチオン重合性化合物を十分に効率よく重合させること

が可能となる。

[0078] 1-4. その他の化合物

樹脂組成物には、例えば熱重合性樹脂や、増粘剤、各種添加剤が含まれていてもよい。

[0079] 熱重合性樹脂の例には、シアネートエステル系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が含まれる。熱重合性樹脂であるシアネートエステル樹脂の例には、1, 3-または1, 4-ジシアナトベンゼン；1, 3, 5-トリシアナトベンゼン；1, 3-, 1, 4-, 1, 6-, 1, 8-, 2, 6-, または2, 7-ジシアナトナフタレン；1, 3, 6-トリシアナトナフタレン；2, 2'-または4, 4'-ジシアナトビフェニル；ビス(4-シアナトフェニル)メタン；2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-シアナトフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3-ジブromo-4-ジシアナトフェニル)プロパン；ビス(4-シアナトフェニル)エーテル；ビス(4-シアナトフェニル)チオエーテル；ビス(4-シアナトフェニル)スルホン；トリス(4-シアナトフェニル)フォスファイト；トリス(4-シアナトフェニル)フォスフェート；ビス(3-クロロ-4-シアナトフェニル)メタン；4-シアナトビフェニル；4-クミルシアナトベンゼン；2-t-ブチル-1, 4-ジシアナトベンゼン；2, 4-ジメチル-1, 3-ジシアナトベンゼン；2, 5-ジ-t-ブチル-1, 4-ジシアナトベンゼン；テトラメチル-1, 4-ジシアナトベンゼン；4-クロロ-1, 3-ジシアナトベンゼン；3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジシアナトジフェニルビス(3-クロロ-4-シアナトフェニル)メタン；1, 1, 1-トリス(4-シアナトフェニル)エタン；1, 1-ビス(4-シアナトフェニル)エタン；2, 2-ビス(3, 5-ジクロロ-4-シアナトフェニル)プロパン；2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-シアナトフェニル)プロパン；ビス(p-シアノフェノキシフェノキシ)ベンゼン；ジ(4-シアナトフェニル)ケトン；シアン酸化ノボラック；シアン酸化ビスフェノールポリカーボネートオリゴマー等が含まれる。

[0080] また、熱重合性樹脂であるエポキシ系樹脂は、分子内に1つまたは2つ以上のエポキシ基を有する公知のエポキシ樹脂が含まれる。その例には、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ハイドロキノ型エポキシ樹脂等の結晶性エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；フェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニレン骨格含有フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、フェニレン骨格含有ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等のフェノールアラルキル型エポキシ樹脂；トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、アルキル変性トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン、4官能ナフタレン型エポキシ樹脂等の多官能型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン変性フェノール型エポキシ樹脂、テルペン変性フェノール型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂等の変性フェノール型エポキシ樹脂；トリアジン核含有エポキシ樹脂等の複素環含有エポキシ樹脂；ナフチレンエーテル型エポキシ等が含まれる。

[0081] また、熱重合性樹脂であるシリコーン樹脂は、オルガノポリシロキサン構造を有する樹脂であればよく、その例には、以下のような付加硬化型のシリコーン樹脂が含まれる。

[0082] 典型的な付加硬化型の液状シリコーン樹脂は、ビニルシリル基を含有するシリコーンと、ヒドロシリル基を含有するシリコーンと、付加反応触媒とを必須成分として含有しており、加熱するとビニルシリル基とヒドロシリル基との間で生じる付加反応により架橋構造が形成されて硬化する。

[0083] ビニル基を有するシリコーンの例には、各末端ケイ素原子にビニル基が置換されたポリジメチルシロキサン、各末端ケイ素原子にビニル基が置換されたジメチルシロキサン-ジフェニルシロキサンコポリマー、各末端ケイ素原子にビニル基が置換されたポリフェニルメチルシロキサン、各末端にトリメチルシリル基を有するビニルメチルシロキサン-ジメチルシロキサンコポリ

マーなどが用いられる。

[0084] ヒドロシリル基を含有するシリコンの例には、各末端にトリメチルシリル基を有するメチルヒドロシロキサージメチルシロキサノコポリマーが含まれる。また、各末端に水素原子が結合したポリジメチルシロキサノを併用することができる。

[0085] 付加反応触媒としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒などの白金族金属触媒が主に使用される。

[0086] 上記熱重合性樹脂は、樹脂組成物の総量に対して10～90質量%含まれることが好ましく、30～70質量%含まれることがより好ましく、40～60質量%含まれることがさらに好ましい。熱重合性樹脂が当該範囲含まれると、得られる立体造形物の耐熱性等が高まりやすくなる。

[0087] また、樹脂組成物には、熱重合性樹脂と共に硬化剤や硬化促進剤等が含まれていてもよい。硬化剤や硬化促進剤の例には、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の炭素数2～20の直鎖脂肪族ジアミン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、パラキシレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキサン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン、1, 5-ジアミノナフタレン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、N, N-ジメチル-n-オクチルアミン、ジシアノジアミド等のアミノ類；アニリン変性レゾール樹脂やジメチルエーテルレゾール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂；フェニレン骨格含有フェノールアラルキル樹脂、ビフェニレン骨格

含有フェノールアラルキル樹脂等のフェノールアラルキル樹脂；ナフタレン骨格やアントラセン骨格のような縮合多環構造を有するフェノール樹脂；ポリパラオキシスチレン等のポリオキシスチレン；ヘキサヒドロ無水フタル酸（HHPA）、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（MTHPA）等の脂環族酸無水物、無水トリメリット酸（TMA）、無水ピロメリット酸（PMDA）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸（BTDA）等の芳香族酸無水物を含む酸無水物等；ポリサルファイド、チオエステル、チオエーテル等のポリメルカプタン化合物；イソシアネートプレポリマー、ブロック化イソシアネート等のイソシアネート化合物；カルボン酸含有ポリエステル樹脂等の有機酸類等；ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸スズ、オクチル酸コバルト、ビスアセチルアセトナートコバルト（I I）、トリスアセチルアセトナートコバルト（I I I）、アセチルアセトナート亜鉛等の有機金属塩が含まれる。樹脂組成物には1種が単独で含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。当該硬化剤や硬化促進剤の量は、熱重合性樹脂の種類や量に合わせて適宜選択される。

[0088] また、樹脂組成物には、本発明の目的および効果を損なわない範囲において、増粘剤が含まれていてもよい。増粘剤の例には、粘土鉱物、セルロースナノファイバー、およびセルロースナノクリスタル等が含まれる。

[0089] 粘土鉱物の具体例には、タルク、マイカ、クレイ、ワラストナイト、ヘクトライト、サポナイト、スチブンスイト、ハイデライト、モンモリロナイト、ノントライト、ベントナイト、Na型テトラシリシクフッ素雲母、Li型テトラシリシクフッ素雲母、Na型フッ素テニオライト、Li型フッ素テニオライト等の膨潤性雲母、およびパーミキュラライト等が含まれる。

[0090] セルロースナノファイバーは、例えば、植物由来の繊維質もしくは植物の細胞壁の機械的な解繊、酢酸菌による生合成、2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical（TEMPO）等のN-オキシル化合物による酸化または電解紡糸法等によって得られる、繊維状のナノフィブリルを主成分とする繊維とすることができる。また、セルロースナノクリスタルは、植物由来の織



維質もしくは植物の細胞壁を機械的に解繊した後に酸処理等をして得られる、ウィスカー状（針状）に結晶化したナノフィブリルを主成分とする結晶とすることができる。セルロースナノファイバーおよびセルロースナノクリスタルは、セルロースを主成分とすればよく、リグニンおよびヘミセルロース等を含んでいてもよい。

[0091] 樹脂組成物には、増粘剤が一種のみ含まれていてもよく、二種以上含まれていてもよい。樹脂組成物にこれらの増粘剤が含まれると、樹脂組成物の粘度が適度に高まり、金属含有粒子の沈降や凝集等が抑制されやすくなる。ただし、増粘剤の量が過度に多いと、樹脂組成物に入り込んだ空気が抜け難くなったりすることがある。そこで、増粘剤の量は、樹脂組成物の全質量に対して0.1～10質量%であることが好ましく、0.5～5質量%であることがより好ましく、1～3質量%であることがさらに好ましい。

[0092] また、樹脂組成物には、活性エネルギー線の照射による立体造形物の形成を可能にし、かつ得られる立体造形物に強度のムラを顕著に生じさせない限りにおいて、光増感剤、重合阻害剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、染料および顔料等の色材、消泡剤ならびに界面活性剤等の任意の添加剤がさらに含まれていてもよい。

[0093] 1-5. 樹脂組成物の物性

本発明の樹脂組成物は、JIS K-7117-1に準拠する方法で、回転式粘度計を用いて測定される、25℃の粘度が0.2～100 Pa・sであることが好ましく、1～15 Pa・sであることがより好ましい。樹脂組成物の粘度が当該範囲であると、金属含有粒子が沈降したり凝集したりし難くなり、ひいては立体造形物の強度が高まりやすくなる。

[0094] 1-6. 樹脂組成物の調製方法

上記樹脂組成物の調製方法は特に制限されず、例えば上述の光重合性化合物と、金属含有粒子と、重合開始剤、さらに必要に応じて他の成分等とを一度に混合して調製してもよく、一部の成分のみをあらかじめ混合し、その後、他の成分を混合して調製してもよい。

[0095] 樹脂組成物の混合に用いられる装置としては公知のものを使用できる。例えば、ウルトラタラックス（I K A ジャパン社製）、TKホモミクサー（プライミクス社製）、TKパイプラインホモミクサー（プライミクス社製）、TKフィルミックス（プライミクス社製）、クレアミックス（エム・テクニク社製）、クレアSS5（エム・テクニク社製）、キャビトロン（ユーロテック社製）、ファインフローミル（太平洋機工社製）のようなメディアアレス攪拌機、ビスコムル（アイメックス製）、アペックスミル（寿工業社製）、スターミル（アシザワ、ファインテック社製）、DCPスーパーフロー（日本アイリッヒ社製）、エムピーミル（井上製作所社製）、スパイクミル（井上製作所社製）、マイティーミル（井上製作所社製）、SCミル（三井鉱山社製）などのメディア攪拌機等やアルティマイザー（スギノマシン社製）、スターバースト（スギノマシン社製）、ナノマイザー（吉田機械社製）、NANO3000（美粒社製）などの高圧衝撃式分散装置が含まれる。

[0096] また、あわとり練太郎（シンキー社製）やカクハンター（写真化学社製）等の自転公転ミキサーや、ハイビスミックス（プライミクス社製）、ハイビスディスパー（プライミクス社製）等の遊星式混合機、Nanoruptor（ソニック・バイオ社製）等の超音波分散装置も好適に用いることが可能である。

## [0097] 2. 立体造形物の製造方法

上述した液体状の樹脂組成物は、活性エネルギー線を選択的に照射して、前記光重合性化合物の硬化物を含む一次硬化物を形成する工程を含む、立体造形物の製造方法に使用することができる。

[0098] 上述の樹脂組成物を用いた立体造形物の製造方法では、まず樹脂組成物に選択的に活性エネルギー線を照射し、上述の光重合性化合物を所望の形状に硬化させて、一次硬化物を形成する。活性エネルギー線は、光重合性化合物を十分に重合させることが可能であれば特に制限されず、例えば紫外線、X線、電子線、 $\gamma$ 線および可視光線などとすることができる。なお、樹脂組成物に、重合性の成分として光重合性化合物のみ含まれる場合には、一次硬化

物を立体造形物とすることができる。一方、樹脂組成物に、重合性の成分として、光重合性化合物以外の成分（例えば熱重合性樹脂）が含まれる場合には、一次硬化物の形成後、当該一次硬化物内に含まれる熱重合性化合物等を、任意の方法で硬化（重合）させて、立体造形物を得る。

[0099] 上述の樹脂組成物を用いた立体造形物の製造方法の例には、以下の2つの実施形態が含まれるが、本発明の方法は、これらの方法に限定されない。

[0100] 2-1. 積層造形法（SLA法）

図1は、積層造形法により一次硬化物を作製するための装置（立体造形物の製造装置）の一例を示す模式図である。製造装置500は、液体状の樹脂組成物550を貯留可能な造形槽510と、造形槽510の内部で上下方向（深さ方向）に往復移動可能な造形ステージ520と、造形ステージ520を支持するベース521と、活性エネルギー線の光源530と、活性エネルギー線を造形槽510の内部に導くガルバノミラー531等と、を有する。

[0101] 造形槽510は、製造しようとする一次硬化物を収容可能な大きさを有していればよい。また、活性エネルギー線を照射するための光源530には、公知のものを使用することができる。例えば紫外線を照射する光源530の例には、半導体レーザー、メタルハライドランプ、水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステナーハロゲン複写ランプ、および太陽光等が含まれる。

[0102] 当該方法ではまず、樹脂組成物550を造形槽510内に充填する。またこのとき、樹脂組成物550の液面から、作製する造形物層（第1造形物層）の厚み分だけ下方に造形ステージ520を配置する。この状態で、光源530から出射された活性エネルギー線を、ガルバノミラー531等で導いて走査し、造形ステージ520上の樹脂組成物550に照射する。このとき、第1造形物層を形成する領域にのみ選択的に活性エネルギー線を照射することで、所望の形状に第1造形物層が形成される。

[0103] その後、造形ステージ520を1層分の厚み（次に作製する第2造形物層の厚み分）だけ降下（深さ方向へ移動）させて、第1造形物層を樹脂組成物

550の中に沈下させる。これにより、上記第1造形物層上に樹脂組成物が供給される。続いて上記と同様に、光源530から出射された活性エネルギー線を、ガルバノミラー531等で導き、第1造形物層より上方に位置する樹脂組成物550に照射する。このときも、第2造形物層を形成する領域にのみ選択的に活性エネルギー線を照射する。これにより、前述の第1造形物層上に第2造形物層が積層される。

[0104] その後、造形ステージ520の降下（樹脂組成物の供給）、および活性エネルギー線の照射、を繰り返すことで、所望の形状に一次硬化物が形成される。なお、上記方法で作製する一次硬化物の形状は、最終的に作製する立体造形物の形状と同様とする。

[0105] その後、必要に応じて、一次硬化物に含まれる光重合性化合物以外の重合性化合物を、各種方法により硬化させて、立体造形物を得る。第2重合性化合物を硬化させる方法は、第2重合性化合物の種類（重合方式）に応じて適宜選択される。例えば、一次硬化物を加熱する方法であってもよく、マイクロ波や化学線を照射する方法であってもよい。また、水や、酸、塩基等に浸漬させて、これらと反応させる方法等であってもよい。

[0106] 上記の中でも、一次硬化物を加熱する方法が好ましい。なお、一次硬化物を加熱する際には、一次硬化物が変形しない温度とすることが好ましく、例えば光重合性化合物の硬化物のT<sub>g</sub>より低い温度とすることが好ましい。

[0107] 2-2. 連続造形法（CLIP法）

図2Aおよび図2Bは、連続造形法により一次硬化物を作製するための装置（立体造形物の製造装置）の一例を示す模式図である。図2Aに示すように、製造装置600は、液体状の樹脂組成物を貯留可能な造形槽610と、上下方向（深さ方向）に往復移動可能なステージ620と、活性エネルギー線を照射するための光源630等と、を有する。造形槽610は、その底部に、樹脂組成物を透過させず、活性光線および重合阻害剤（本実施形態では酸素）は透過させる窓部615を有する。なお、造形槽610は、製造しようとする立体造形物よりも広い幅を有し、かつ樹脂組成物と相互作用しない

ものであれば、その材質等は特に制限されない。また、窓部615の材質も、本実施形態の目的および硬化を損なわない範囲であれば特に制限されない。

[0108] また、活性エネルギー線を照射するための光源630は公知のものを使用することができ紫外線を照射する光源630の例には、半導体レーザー、メタルハライドランプ、水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステナーハロゲン複写ランプ、および太陽光等が含まれる。また、光源630に液晶パネルやデジタルミラーデバイス（DMD）等の空間光変調器（Spatial Light Modulator：SLM）を有するSLM投影光学系を用いることで、活性エネルギー線を所望の領域に面照射することができる。

[0109] 当該方法では、まず、造形槽610に上述の樹脂組成物650を充填する。上述のように、当該方法に用いる樹脂組成物650が含む光重合性化合物は、ラジカル重合性化合物とする。そして、造形槽610の底部に設けられた窓部615から、造形槽610の底部側に酸素を導入する。酸素の導入方法は特に制限されず、例えば造形槽610の外部を酸素濃度が高い雰囲気とし、当該雰囲気に圧力をかける方法等とすることができる。

[0110] このように窓部615から造形槽610内に酸素を供給することにより、窓部615側の領域では、酸素濃度が上昇し、活性エネルギー線を照射されても光重合性化合物が硬化しないバッファ領域642が形成される。一方で、バッファ領域642より上側の領域では、酸素の濃度がバッファ領域642より十分に低くなり、活性エネルギー線の照射によって、光重合性化合物が硬化可能な硬化用領域644となる。

[0111] 続いて、前記バッファ領域側642から活性エネルギー線を選択的に照射して、硬化用領域644で光重合性化合物の硬化物を形成する工程を行う。具体的には、図2Aに示すように、一次硬化物作製の基点となるステージ620を、硬化用領域644とバッファ領域642との界面近傍に配置する。そして、バッファ領域642側に配置された光源630からステージ620

の底面側に、選択的に活性エネルギー線を照射する。これにより、ステージ 620 の底面近傍（硬化用領域 644）の樹脂組成物中の光重合性化合物が硬化して、一次硬化物の最上部が形成される。

[0112] その後、図 2B に示すように、ステージ 620 を上昇（バッファ領域 642 から離れる方向に移動）させる。これにより、硬化物 651 より造形槽 610 底部側の硬化用領域 644 に、未硬化の樹脂組成物 650 が新たに供給される。そして、ステージ 620 および硬化物 651 を連続的に上昇させながら、光源 630 から活性エネルギー線を連続的、かつ選択的（硬化させる領域）に照射する。これにより、ステージ 620 底面から造形槽 610 の底部側にかけて硬化物が連続して形成され、継ぎ目がなく、強度の高い一次造形物が製造される。なお、本実施形態においても、一次硬化物の形状は、最終的に作製する立体造形物の形状と同様とする。

[0113] その後、必要に応じて一次硬化物に含まれる光重合性化合物以外の重合性化合物を、各種方法により硬化させて、立体造形物を得る。第 2 重合性化合物を硬化させる方法は、第 2 重合性化合物の種類（重合方式）等に応じて適宜選択され、上述の積層造形法（SLA 法）における第 2 重合性化合物の硬化方法と同様とすることができる。

[0114] なお、上記説明では、重合阻害剤として酸素を用いる例を説明したが、当該方法に限定されず、重合阻害剤は、光重合性化合物の重合を阻害する公知の重合禁止剤等であってもよい。重合阻害剤が公知の重合禁止剤であるときは、造形槽 610 の外側かつ窓部 615 に接する位置に重合禁止剤を貯留する貯留槽を設けて、上記貯留槽から上記重合阻害剤に窓部 615 を透過させて造形槽の底部側に供給してもよい。

[0115] 3. 産業用ロボットについて

上述の樹脂組成物から得られる立体造形物は、寸法精度や引張強度が高く、さらには金属探知機による検出性も有する。そこで、立体造形物の用途の一例として、産業用ロボットの先端に取り外し可能に取り付けられる、対象物把持用アタッチメント（以下、単に「アタッチメント」とも称する）が挙

げられる。当該アタッチメントは、例えば、製品や中間体、原料等を把持して移動させたり、把持して向きを変える等の作業を行うための部品である。

[0116] このようなアタッチメントを適用可能な産業用ロボットの一部の模式図を図3に示す。当該産業用ロボット300は、対象物310を搬送する搬送手段320と、当該搬送手段320によって搬送される対象物310を処理するアーム部330と、当該アーム部330によって処理された対象物310について、金属化合物を含むか否かを検査する金属探知手段340と、を含む。そして、アーム部330の先端に、上述のアタッチメント331が取り付けられている。

[0117] 当該産業用ロボット300で各種処理される対象物310の種類は特に制限されず、例えば食品等や樹脂製品等、金属探知手段によって検出されないものであれば特に制限されない。

[0118] 一方、産業用ロボット300における搬送手段320は、対象物310を連続的もしくは断続的に移動させることが可能な手段であれば特に制限されず、例えば一般的な産業用ロボットの搬送手段と同様とすることができる。

[0119] また、アーム部330は、対象物310を把持するためのアタッチメント331が着脱可能に取り付けられており、対象物310に対して、所定の処理（例えば対象物310の加工や移動、選別等）を行うための手段である。当該アーム部310では、アタッチメント331が対象物310を把持しながら、所定の処理を行う。なお、アーム部330の近傍には、アーム部330とは異なる処理（例えば対象物310の加工等）を行うための処理用アーム部（図示せず）等がさらに配置されていてもよい。また、アタッチメント331の形状は特に制限されず、対象物310の形状に合わせて適宜選択される。

[0120] また、金属探知手段340は、アーム部330によって処理された対象物310に金属成分が含まれるか否かを判定するための手段である。金属探知手段340において金属成分が探知された場合には、当該対象物310を移動させたり、マーキングする等の手段（図示せず）が、金属探知手段340

の下流側に設けられていてもよい。

[0121] なお、金属探知手段340は、金属成分の検出が可能であればよく、交流型金属探知手段（以降、「交流型MD」とも称する）であってもよく直流型金属探知手段（以下、「直流型MD」とも称する）であってもよい。

[0122] 金属探知手段340が交流型MDであると、すべての金属の検出が可能である。交流型MDでは、鉄やニッケル、コバルトなどの強磁性体を検出する場合には、金属による磁力線の変化を検知し、金属成分の有無を判断する。一方、ステンレス鋼や、アルミニウム、銅等の非磁性体を検出する場合には、交流磁界により金属成分近傍に渦電流を発生させ、磁界を発生させる。そして、この磁界の変化を検知し、金属成分の有無を判定する。

[0123] 一方、金属探知手段340が直流型MDであると、アルミニウム箔を使用した食品の検査等を行うことができる。直流型MDでは、金属探知手段340が有する強磁性体によって金属成分が磁化され、これによって生じる起電力（電圧）を検知することで、金属成分の有無を判定する。

[0124] なお、上述の産業用ロボット300では、対象物310をアーム部330のアタッチメント331によって把持しながら各種処理を行うが、このとき、アタッチメント331の一部が破損したりして、対象物310内にその破片が混入することも想定される。そこでこのような場合に備え、アタッチメント311を、上述の金属含有粒子を含む樹脂組成物を用いて作製することで、破片が混入した製品を排除すること等が可能となる。

[0125] なお、このような産業用ロボット300において、金属探知手段340による試験片の最小検出体積は、 $40\text{ mm}^3$ 未満であることが好ましく、 $32\text{ mm}^3$ 未満であることが好ましく、 $24\text{ mm}^3$ 未満であることがさらに好ましい。このような小さな試験片も検出することができると、より信頼性の高い製品を製造することが可能となる。なお、検出性の向上は、上述の樹脂組成物中の金属含有粒子の分散性を高めることで実現することができる。

## 実施例

[0126] 以下において、本発明の具体的な実施例を説明する。なお、これらの実施



例によって、本発明の範囲は限定して解釈されない。

[0127] 実施例および比較例には、以下の金属含有粒子を用いた。

(金属含有粒子)

ステンレス鋼粒子A (平均粒子径：0.02 μm)

ステンレス鋼粒子B (平均粒子径：0.1 μm)

ステンレス鋼粒子C (平均粒子径：3 μm)

ステンレス鋼粒子D (平均粒子径：0.05 μm)

ステンレス鋼粒子E (平均粒子径：1 μm)

酸化鉄粒子 (平均粒子径：0.1 μm)

鉄粒子 (平均粒子径：0.1 μm)

[0128] 1. 樹脂組成物の調製

[サンプル1]

平均粒子径が0.02 μmのステンレス鋼粒子A 30 g、表面改質剤であるn-プロピルトリメトキシシラン (信越シリコーン社製、KBM-3033) 0.3 g、塩酸 (濃度35%) 0.5 gをエタノール水溶液20 gに添加して、室温で30分間攪拌した。攪拌後、当該反応液を濾過し、浅いトレー等に広げて120℃で90分間乾燥した。乾燥後、ボールミルで解砕した。

その後、光硬化性樹脂 (ダイセル・オルネクス社製、EBECRYL 600; ビスフェノールAタイプエポキシアクリレート) 180 g、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子21 g、および光重合開始剤 (IRGACURE TPO: ジフェニル (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド) 2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0129] [サンプル2]

サンプル1と同様に、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 140 g、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子62 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製

した。

[0130] [サンプル3]

サンプル1と同様に、*n*-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 100 g、*n*-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子103 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0131] [サンプル4]

平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ のステンレス鋼粒子B30 g、表面改質剤である *n*-プロピルトリメトキシシラン (信越シリコン社製、KBM-3033) 0.3 g、塩酸 (濃度35%) 0.5 gをエタノール水溶液20 gに添加して、室温で30分間攪拌した。攪拌後、当該反応液を濾過し、浅いトレイ等に広げて120°Cで90分間乾燥した。乾燥後、ボールミルで解砕した。

その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 180 g、*n*-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子21 g、および光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0132] [サンプル5]

サンプル4と同様に、*n*-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 140 g、*n*-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子62 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0133] [サンプル6]

サンプル4と同様に、*n*-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 100 g、*n*-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子103 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

## [0134] [サンプル7]

平均粒子径が $3\ \mu\text{m}$ のステンレス鋼粒子C30g、表面改質剤であるn-プロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン社製、KBM-3033）0.3g、塩酸（濃度35%）0.5gをエタノール水溶液20gに添加して、室温で30分間攪拌した。攪拌後、当該反応液を濾過し、浅いトレー等に広げて120℃で90分間乾燥した。乾燥後、ボールミルで解砕した。

その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）180g、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子21g、および光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

## [0135] [サンプル8]

サンプル7と同様に、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）140g、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子62g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

## [0136] [サンプル9]

サンプル7と同様に、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）100g、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子103g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

## [0137] [サンプル10]

平均粒子径が $0.02\ \mu\text{m}$ のステンレス鋼粒子A30g、表面改質剤である3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン社製、KBM-5103）0.3g、塩酸（濃度35%）0.5gをエタノール水溶液20gに添加して、室温で30分間攪拌した。攪拌後、当該反応液を濾過し、浅いトレー等に広げて120℃で90分間乾燥した。乾燥後、ボールミルで解砕した。

その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）180g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子21g、および光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0138] [サンプル11]

サンプル10と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）140g、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子62g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0139] [サンプル12]

サンプル10と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）100g、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子103g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0140] [サンプル13]

平均粒子径が0.1 $\mu$ mのステンレス鋼粒子B30g、表面改質剤である3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン社製、KB M-5103）0.3g、塩酸（濃度35%）0.5gをエタノール水溶液20gに添加して、室温で30分間攪拌した。攪拌後、当該反応液を濾過し、浅いトレイ等に広げて120℃で90分間乾燥した。乾燥後、ボールミルで解砕した。

その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）180g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子21g、および光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0141] [サンプル14]

サンプル13と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）140g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子62g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0142] [サンプル15]

サンプル13と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）100g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子103g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0143] [サンプル16]

平均粒子径が3 $\mu$ mのステンレス鋼粒子C30g、表面改質剤である3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン社製、KBM-5103）0.3g、塩酸（濃度35%）0.5gをエタノール水溶液20gに添加して、室温で30分間攪拌した。攪拌後、当該反応液を濾過し、浅いトレイ等に広げて120℃で90分間乾燥した。乾燥後、ボールミルで解砕した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）180g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子21g、および光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0144] [サンプル17]

サンプル16と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）140g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子62g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0145] [サンプル18]

サンプル16と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）100g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子103g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0146] [サンプル19]

サンプル10と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）180g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子21g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50nm、繊維長：5 $\mu$ m）10g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0147] [サンプル20]

サンプル10と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）140g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子62g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50nm、繊維長：5 $\mu$ m）10g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0148] [サンプル21]

サンプル10と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）100g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子103g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50nm、繊維長：5 $\mu$ m）10g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調

製した。

[0149] [サンプル 2 2]

平均粒子径が $0.05\ \mu\text{m}$ のステンレス鋼粒子 $30\ \text{g}$ 、表面改質剤である3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン社製、KBM-5103） $0.3\ \text{g}$ 、塩酸（濃度35%） $0.5\ \text{g}$ をエタノール水溶液 $20\ \text{g}$ に添加して、室温で30分間攪拌した。攪拌後、当該反応液を濾過し、浅いトレイ等に広げて $120^\circ\text{C}$ で90分間乾燥した。乾燥後、ボールミルで解砕した。

その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600） $180\ \text{g}$ 、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子 $21\ \text{g}$ 、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径： $50\ \text{nm}$ 、繊維長： $5\ \mu\text{m}$ ） $10\ \text{g}$ 、光重合開始剤（IRGACURE TPO） $2.5\ \text{g}$ を混合し、樹脂組成物を調製した。

[0150] [サンプル 2 3]

サンプル22と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600） $140\ \text{g}$ 、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子 $62\ \text{g}$ 、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径： $50\ \text{nm}$ 、繊維長： $5\ \mu\text{m}$ ） $10\ \text{g}$ 、光重合開始剤（IRGACURE TPO） $2.5\ \text{g}$ を混合し、樹脂組成物を調製した。

[0151] [サンプル 2 4]

サンプル22と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600） $100\ \text{g}$ 、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子 $103\ \text{g}$ 、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径： $50\ \text{nm}$ 、繊維長： $5\ \mu\text{m}$ ） $10\ \text{g}$ 、光重合開始剤（IRGACURE TPO） $2.5\ \text{g}$ を混合し、樹脂組成物を調

製した。

[0152] [サンプル25]

サンプル13と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）180g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子21g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50nm、繊維長：5 $\mu$ m）10g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0153] [サンプル26]

サンプル13と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）140g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子62g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50nm、繊維長：5 $\mu$ m）10g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0154] [サンプル27]

サンプル13と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）100g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子103g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50nm、繊維長：5 $\mu$ m）10g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0155] [サンプル28]

平均粒子径が1 $\mu$ mのステンレス鋼粒子E30g、表面改質剤である3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン社製、KBM-



5103) 0.3 g、塩酸（濃度35%）0.5 gをエタノール水溶液20 gに添加して、室温で30分間攪拌した。攪拌後、当該反応液を濾過し、浅いトレイ等に広げて120℃で90分間乾燥した。乾燥後、ボールミルで粉碎した。

その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）180 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子21 g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50 nm、繊維長：5 μm）10 g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0156] [サンプル29]

サンプル28と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）140 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子62 g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50 nm、繊維長：5 μm）10 g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0157] [サンプル30]

サンプル28と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）100 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子103 g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50 nm、繊維長：5 μm）10 g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0158] [サンプル31]

サンプル16と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL

600) 180 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子21 g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50 nm、繊維長：5  $\mu$ m）10 g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0159] [サンプル32]

サンプル16と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）140 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子62 g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50 nm、繊維長：5  $\mu$ m）10 g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0160] [サンプル33]

サンプル16と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂（EBECRYL 600）100 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子103 g、セルロースナノファイバー溶液（セルロースナノファイバーの濃度：2%、繊維径：50 nm、繊維長：5  $\mu$ m）10 g、光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0161] [サンプル34]

ステンレス鋼粒子を、平均粒子径が0.1  $\mu$ mの酸化鉄粒子に変更した以外は、サンプル19と同様に樹脂組成物を調製した。

[0162] [サンプル35]

ステンレス鋼粒子を、平均粒子径が0.1  $\mu$ mの酸化鉄粒子に変更した以外は、サンプル20と同様に樹脂組成物を調製した。

[0163] [サンプル36]

ステンレス鋼粒子を、平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ の酸化鉄粒子に変更した以外は、サンプル21と同様に樹脂組成物を調製した。

[0164] [サンプル37]

ステンレス鋼粒子を、平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ の鉄粒子に変更した以外は、サンプル19と同様に樹脂組成物を調製した。

[0165] [サンプル38]

ステンレス鋼粒子を、平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ の鉄粒子に変更した以外は、サンプル20と同様に樹脂組成物を調製した。

[0166] [サンプル39]

ステンレス鋼粒子を、平均粒子径が0.1  $\mu\text{m}$ の鉄粒子に変更した以外は、サンプル21と同様に樹脂組成物を調製した。

[0167] [サンプル40]

サンプル34と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾酸化鉄粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 90 g、熱重合性樹脂 (新日鉄住金化学社製、YD-127; ビスフェノールA型エポキシ樹脂) 90 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾酸化鉄粒子21 g、セルロースナノファイバー溶液 (セルロースナノファイバーの濃度: 2%、繊維径: 50 nm、繊維長: 5  $\mu\text{m}$ ) 10 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 1.5 g、硬化剤 (4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン) 1.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0168] [サンプル41]

サンプル34と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾酸化鉄粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 70 g、熱重合性樹脂 (YD-127) 70 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾酸化鉄粒子62 g、セルロースナノファイバー溶液 (セルロースナノファイバーの濃度: 2%、繊維径: 50 nm、繊維長: 5  $\mu\text{m}$ ) 10 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 1.5 g、硬化剤 (4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン) 1.5 gを混合し、樹脂組

成物を調製した。

[0169] [サンプル42]

サンプル34と同様に、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾酸化鉄粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 50 g、熱重合性樹脂 (YD-127) 50 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾酸化鉄粒子 104 g、セルロースナノファイバー溶液 (セルロースナノファイバーの濃度: 2%、繊維径: 50 nm、繊維長: 5 μm) 10 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 1.5 g、硬化剤 (4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン) 1.5 g を混合し、樹脂組成物を調製した。

[0170] [サンプル43]

光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 190 g、ステンレス鋼粒子 A 11 g、および光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 g を混合し、樹脂組成物を調製した。

[0171] [サンプル44]

光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 180 g、ステンレス鋼粒子 A 21 g、および光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 g を混合し、樹脂組成物を調製した。

[0172] [サンプル45]

光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 140 g、ステンレス鋼粒子 A 62 g、および光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 g を混合し、樹脂組成物を調製した。

[0173] [サンプル46]

光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 100 g、ステンレス鋼粒子 A 103 g、および光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 g を混合し、樹脂組成物を調製した。

[0174] [サンプル47]

光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 80 g、ステンレス鋼粒子 A 1

25 g、および光重合開始剤（IRGACURE TPO）2.0 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0175] [サンプル48]

ステンレス鋼粒子Aをステンレス鋼粒子Bに変更した以外は、サンプル43と同様に樹脂組成物を調製した。

[0176] [サンプル49]

ステンレス鋼粒子Aをステンレス鋼粒子Bに変更した以外は、サンプル44と同様に樹脂組成物を調製した。

[0177] [サンプル50]

ステンレス鋼粒子Aをステンレス鋼粒子Bに変更した以外は、サンプル45と同様に樹脂組成物を調製した。

[0178] [サンプル51]

ステンレス鋼粒子Aをステンレス鋼粒子Bに変更した以外は、サンプル46と同様に樹脂組成物を調製した。

[0179] [サンプル52]

ステンレス鋼粒子Aをステンレス鋼粒子Bに変更した以外は、サンプル47と同様に樹脂組成物を調製した。

[0180] [サンプル53]

ステンレス鋼粒子Aをステンレス鋼粒子Cに変更した以外は、サンプル43と同様に樹脂組成物を調製した。

[0181] [サンプル54]

ステンレス鋼粒子Aをステンレス鋼粒子Cに変更した以外は、サンプル44と同様に樹脂組成物を調製した。

[0182] [サンプル55]

ステンレス鋼粒子Aをステンレス鋼粒子Cに変更した以外は、サンプル45と同様に樹脂組成物を調製した。

[0183] [サンプル56]

ステンレス鋼粒子Aをステンレス鋼粒子Cに変更した以外は、サンプル4

6と同様に樹脂組成物を調製した。

[0184] [サンプル57]

ステンレス鋼粒子Aをステンレス鋼粒子Cに変更した以外は、サンプル47と同様に樹脂組成物を調製した。

[0185] [サンプル58]

サンプル1と同様に、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 190 g、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子 11 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0186] [サンプル59]

サンプル1と同様に、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 80 g、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子 122 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.0 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0187] [サンプル60]

サンプル4と同様に、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 190 g、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子 11 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

[0188] [サンプル61]

サンプル4と同様に、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 80 g、n-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子 122 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.0 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

## [0189] [サンプル62]

サンプル7と同様に、*n*-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 190 g、*n*-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子 11 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.5 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

## [0190] [サンプル63]

サンプル7と同様に、*n*-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子を作製した。その後、光硬化性樹脂 (EBECRYL 600) 80 g、*n*-プロピルトリメトキシシラン修飾ステンレス鋼粒子 122 g、光重合開始剤 (IRGACURE TPO) 2.0 gを混合し、樹脂組成物を調製した。

## [0191] 2. 立体造形物の作製

(第1の立体造形方法 (SLA法))

図1に示すような構成を有する立体造形物の製造装置 (XYZ printing社製 NOBEL 1.0) の造形槽 510 に樹脂組成物 (サンプル1~63) をそれぞれ投入した。そして、光源 530 からの半導体レーザー光 (出力 100 mW、波長 405 nm) の照射および造形ステージ 520 の降下を繰り返して、JIS K7161-2 (ISO 527-2) 1A形の試験片形状の一次硬化物を得た。なお、作製の際には、引張試験片の長手方向が造形方向 (ステージの降下方向) となるようにした。

[0192] サンプル1~39、および43~63については、当該一次硬化物を立体造形物とした。一方サンプル40~42を用いて作製された一次硬化物は、イソプロピルアルコールで洗浄した後、100℃で1時間、150℃で1時間、180℃で1時間オープンにて加熱し、一次硬化物中に含まれる熱重合性樹脂を硬化させた。

## [0193] (第2の立体造形方法 (CLIP法))

立体造形物の作製には、図2Aに示す製造装置 600 の造形槽 610 に樹

脂組成物（サンプル40～42）650をそれぞれ投入した。当該造形槽610の底部には、重合阻害剤である酸素の透過が可能なBiogeneral社製の0.0025インチ厚のTeflon（登録商標）AF2400フィルム（窓部615）が配置されている。そして、造形槽610の外側の雰囲気酸素を酸素雰囲気としたうえで、適度に加圧を行った。これにより、造形槽610の底部側に、樹脂組成物650および酸素を含むバッファ領域642が形成され、バッファ領域642より上部は、バッファ領域より酸素濃度が低い硬化用領域644が形成された。

そして、紫外線源：LEDプロジェクタ（Texas Instruments社製のDLP（VISITECH LE4910H UV-388））から光を面状に照射しながらステージ620を上昇させた。このとき、紫外線の照射強度は5mW/cm<sup>2</sup>とした。また、ステージ620の引き上げ速度は、50mm/hrとした。そして、JIS K7161-2（ISO 527-2）1A形の試験片形状の一次硬化物を作製した。なお、作製の際には、引張試験片の長手方向が造形方向（ステージ620の引き上げ方向）となるようにした。得られた一次硬化物をイソプロピルアルコールで洗浄した後、100℃で1時間、150℃で1時間、180℃で1時間オーブンにて加熱し、一次硬化物中に含まれる熱重合性樹脂を硬化させた。

### [0194] 3. 立体造形物の評価

得られた立体造形物について、それぞれ造形精度、金属探知機による検出性、および引張強度を評価した。

#### [0195] 3-1. 造形精度

立体造形物の造形精度の評価は、各立体造形物の寸法を測定して行った。具体的には、JIS K7161-2（ISO 527-2）1A形の試験片のつかみ部の幅（b2）の左右寸法差の絶対値をBとし、つかみ部の厚さ（h）の左右寸法差の絶対値をHとし、以下のように評価した。

◎：BおよびHが、それぞれ0.1mm未満である場合

○：BおよびHのうち、いずれか一方が0.1mm未満であり、他方が0



・ 1 mm以上0.2 mm未満である場合

△：BおよびHの両方が、0.1 mm以上0.2 mm未満である場合

×：BおよびHのうちいずれかが0.2 mm以上となる場合、もしくは造形物が得られなかった場合

[0196] 3-2. 金属探知機による検出性

立体造形物の金属探知機による検出性は、異なる体積の立体造形物を金属探知機（アンリツインフィビス社製KDS8113BW）に通し、検出された最小サイズの立体造形物の体積によって、以下の基準で評価した。

◎◎：金属探知機による最小検出体積が16 mm<sup>3</sup>未満の場合

◎：金属探知機による最小検出体積が16 mm<sup>3</sup>以上24 mm<sup>3</sup>未満である場合

○：金属探知機による最小検出体積が24 mm<sup>3</sup>以上32 mm<sup>3</sup>未満である場合

△：金属探知機による最小検出体積が32 mm<sup>3</sup>以上40 mm<sup>3</sup>未満である場合

×：金属探知機による最小検出体積が40 mm<sup>3</sup>以上である場合

[0197] 3-3. 引張強度

JIS K7161に準拠して引張試験を実施した。具体的には、A&D社製引張試験機 テンシロンRTC-1250型によって、引張強度を特定し、以下のように評価した。

◎◎：引張強度が60 MPa以上の場合

◎：引張強度が50 MPa以上60 MPa未満の場合

○：引張強度が30 MPa以上50 MPa未満の場合

△：引張強度が10 MPa以上30 MPa未満の場合

×：引張強度が10 MPa未満の場合

[0198]

[表1]

実施例	造形方式	樹脂種	金属含有粒子			増粘剤	造形精度	金属探知基による検出性	引張強度
			含有量 <sup>*1</sup> [質量%]	表面改質剤	平均粒子径 [μm]				
実施例	SLA	光硬化性樹脂 (エポキシアクリレート)	10	n-プロピルトリオキシラン	0.02	-	○	△	○
			30				○	△	○
			50				△	○	△
			10	n-プロピルトリオキシラン	0.1	-	○	○	○
			30				○	○	○
			50				△	○	△
			10	n-プロピルトリオキシラン	3	-	○	△	△
			30				△	△	△
			50				△	△	△
			10	3-アクリロキシプロピルトリオキシラン	0.02	-	○	△	○
			30				○	○	○
			50				△	○	△
			10	3-アクリロキシプロピルトリオキシラン	0.1	-	○	◎	○
			30				○	◎	○
			50				△	◎	△
			10	3-アクリロキシプロピルトリオキシラン	3	-	○	○	○
			30				△	○	△
			50				△	○	△

\*1 光重合性化合物および金属含有粒子の合計量に対する、金属含有粒子の量

[表2]

	造形方式	樹脂種	金属含有粒子			増粘剤	造形精度	金属探知基による検出性	引張強度																																									
			含有量 <sup>*1</sup> [質量%]	表面改質剤	平均粒子径 [μm]					種類																																								
実施例	サンプル19	光硬化性樹脂 (エポキシアクリレート)	10	3-アクリロキシプロピルトリメタキシラン	0.02	セルロースナノファイバー	○	○																																										
	サンプル20																																																	
	サンプル21																																																	
	サンプル22																																																	
	サンプル23								光硬化性樹脂 (エポキシアクリレート)	10	3-アクリロキシプロピルトリメタキシラン	0.05	セルロースナノファイバー	△	○																																			
	サンプル24																																																	
	サンプル25																																																	
	サンプル26																																																	
	サンプル27															光硬化性樹脂 (エポキシアクリレート)	10	3-アクリロキシプロピルトリメタキシラン	0.1	セルロースナノファイバー	○	○																												
	サンプル28																																																	
	サンプル29																																																	
	サンプル30																																																	
	サンプル31																						光硬化性樹脂 (エポキシアクリレート)	10	3-アクリロキシプロピルトリメタキシラン	1	セルロースナノファイバー	○	○																					
	サンプル32																																																	
	サンプル33																																																	
	サンプル34																																																	
	サンプル35																													熱重合性樹脂 (エポキシ樹脂)	30	3-アクリロキシプロピルトリメタキシラン	3	セルロースナノファイバー	○	○														
	サンプル36																																																	
	サンプル37																																																	
	サンプル38																																																	
	サンプル39																																				熱重合性樹脂 (エポキシ樹脂)	30	3-アクリロキシプロピルトリメタキシラン	0.1	セルロースナノファイバー	○	○							
	サンプル40																																																	
	サンプル41																																																	
	サンプル42																																																	
	サンプル40																																											熱重合性樹脂 (エポキシ樹脂)	10	3-アクリロキシプロピルトリメタキシラン	0.1	セルロースナノファイバー	○	○
	サンプル41																																																	
	サンプル42																																																	
	サンプル42																																																	

\*1 光重合性化合物および金属含有粒子の合計量に対する、金属含有粒子の量

[表3]

比較例	造形方式	樹脂種	金属含有粒子				増粘剤	造形精度	金属深口機による検出性	引張強度	
			含有量 <sup>*1</sup> [質量%]	表面改質剤	平均粒子径 [μm]	種類					
比較例	SLA	光硬化性樹脂 (エポキシアクリレート)	サンプル43	5	—	0.02	ステンレス鋼	○	×	○	
			サンプル44	10				○	×	○	
			サンプル45	30				○	×	○	
			サンプル46	50				△	×	×	
			サンプル47	60				×	△	×	
			サンプル48	5				○	×	○	
			サンプル49	10	○	×	○				
			サンプル50	30	○	—	○	×	○		
			サンプル51	50	△	—	×	×	×		
			サンプル52	60	×	—	△	×	×		
			サンプル53	5	○	—	×	×	○		
			サンプル54	10	○	—	×	×	○		
			サンプル55	30	△	—	×	×	○		
			サンプル56	50	×	—	△	×	×		
			サンプル57	60	×	—	△	×	×		
			サンプル58	5	○	n-プロピルトリメチキシラン	0.02	ステンレス鋼	○	×	○
			サンプル59	60	△	—	—	—	×	×	×
			サンプル60	5	○	n-プロピルトリメチキシラン	0.1	ステンレス鋼	○	×	○
サンプル61	60	△	—	—	—	×	×	×			
サンプル62	5	○	n-プロピルトリメチキシラン	3	ステンレス鋼	○	×	○			
サンプル63	60	△	—	—	—	×	×	×			

\*1 光重合性化合物および金属含有粒子の合計量に対する、金属含有粒子の量

[0201] 上記表1～3に示されるように、光重合性化合物と金属含有粒子とを含む樹脂組成物において、金属含有粒子が表面改質剤によって表面処理されてい

ない場合（サンプル43～57）、金属探知機による検出性が非常に悪かった。樹脂組成物中で金属含有粒子が沈降したり凝集したりしたため、得られる立体造形物において、金属含有粒子が疎らに分散されていたと推察される。なお、金属含有粒子の量が増えると、樹脂組成物の粘度が増加し、金属含有粒子の沈降や凝集等は抑制されたと推察されるが、樹脂組成物の粘度増加によって、樹脂組成物中に空気が混入しやすくなり、造形精度が低くなったり、引張強度が低下したりした（サンプル47、52、および57）。

[0202] これに対し、光重合性化合物と金属含有粒子とを含み、かつ金属含有粒子が表面改質剤によって表面処理されていたとしても、金属含有粒子の量が非常に少ない場合（サンプル58、60、および62）には、立体造形物において、金属含有粒子が含まれない領域が多くなり、金属探知機による検出性が低下した。一方、金属含有粒子の量が非常に多い場合（サンプル59、61、および63）には、金属検出性は向上したものの、樹脂組成物の粘度増加によって、樹脂組成物中に空気が混入しやすくなり、造形精度が低くなったり、引張強度が低下したりした。

[0203] 一方、光重合性化合物と金属含有粒子とを含み、かつ金属含有粒子が表面改質剤によって表面処理されており、さらに光重合性化合物の量に対する金属含有粒子の量が10～50質量%である場合には、金属探知機による検出性、造形精度、および引張強度を兼ね備える立体造形物が得られた（サンプル1～42）。また、これらの樹脂組成物にセルロースナノファイバーが含まれると、樹脂組成物の粘度が適度に増加したり、樹脂組成物中に分散されたセルロースナノファイバーと金属含有粒子とが相互作用することで、金属含有粒子の分散性が高まり、金属検出性が大幅に向上した（サンプル19～42）。

[0204] また、金属含有粒子が酸化鉄または純鉄である場合にも、金属探知機による検出性が大幅に向上した（サンプル34～42）。また、光硬化性樹脂と共に熱硬化性樹脂が含まれると、CLIP法で立体造形物を作製したときの引張強度や造形精度が高まった（サンプル40～42）。

[0205] 本出願は、2017年9月22日出願の特願2017-182478号に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

### 産業上の利用可能性

[0206] 本発明の樹脂組成物によれば、引張強度および寸法精度が高く、さらには金属探知機による検出が容易な立体造形物を製造することができる。そのため、本発明は、樹脂組成物を用いた立体造形物の適用の幅を広げ、同分野の技術の進展および普及に貢献することが期待される。

### 符号の説明

- [0207] 300 産業用ロボット  
310 対象物  
320 搬送手段  
330 アーム部  
331 アタッチメント  
340 金属探知手段  
500、600 製造装置  
510、610 造形槽  
615 窓部  
520、620 ステージ  
521 ベース  
530、630 光源  
531 ガルバノミラー  
642 バッファ領域  
644 硬化用領域  
550、650 樹脂組成物  
651 硬化物

## 請求の範囲

- [請求項1] 液体状の樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射して、前記樹脂組成物の硬化物からなる立体造形物を製造する方法に使用される樹脂組成物であって、  
光重合性化合物と、  
金属探知機により検出可能であり、かつ表面処理剤で表面処理された金属含有粒子と、  
を含み、  
前記金属含有粒子の含有量が、樹脂組成物の固形分量に対して10質量%以上55質量%以下である、  
樹脂組成物。
- [請求項2] 前記表面改質剤が、シランカップリング剤である、  
請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 粘土鉱物、セルロースナノファイバー、およびセルロースナノクリスタルからなる群から選ばれる少なくとも一種の増粘剤をさらに含む、  
請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記金属含有粒子の動的散乱法により測定される平均粒子径が0.05  $\mu\text{m}$ 以上1  $\mu\text{m}$ 未満である、  
請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記金属含有粒子が、純鉄または酸化鉄を含む、  
請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 熱重合性化合物をさらに含む、  
請求項1～5のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物である、  
立体造形物。
- [請求項8] 積層構造を有さない、  
請求項7に記載の立体造形物。

- [請求項9] 請求項7または8に記載の立体造形物を含み、  
産業用ロボットのアーム部に着脱可能に取り付けられる、  
対象物把持用アタッチメント。
- [請求項10] 対象物を搬送する搬送手段と、  
前記搬送手段によって搬送される対象物を把持し、処理するアーム部と、  
前記アーム部によって処理された対象物を検査する金属探知手段と、  
を備え、  
前記アーム部に、請求項9に記載の対象物把持用アタッチメントが  
着脱可能に取り付けられている、  
産業用ロボット。
- [請求項11] 請求項1～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射し、前記光重合性化合物の硬化物を含む一次硬化物を形成する工程を含む、  
立体造形物の製造方法。
- [請求項12] 造形槽に充填された前記樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射し、前記光重合性化合物の硬化物を含む第1造形物層を形成する工程と、  
前記第1造形物層上に前記樹脂組成物を供給する工程と、  
前記樹脂組成物の供給工程で供給された前記樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射して、前記第1造形物層上に、前記光重合性化合物の硬化物を含む第2造形物層を形成する工程と、  
を含み、  
前記樹脂組成物の供給工程および前記第2造形物層の形成工程を繰り返し行い、前記一次硬化物を立体的に形成する、  
請求項11に記載の立体造形物の製造方法。
- [請求項13] 前記樹脂組成物および重合阻害剤を含み、前記重合阻害剤により前記光重合性化合物の硬化が阻害されるバッファ領域、ならびに前記樹



脂組成物を少なくとも含み、前記バッファ領域より前記重合阻害剤の濃度が低く、前記光重合性化合物の硬化が可能な硬化用領域を、造形物槽内に隣接して形成する工程と、

前記バッファ領域側から前記樹脂組成物に活性エネルギー線を選択的に照射して、前記硬化用領域で前記光重合性化合物を硬化させる工程と、

を含み、

前記光重合性化合物の硬化工程では、形成された硬化物を連続的に前記バッファ領域とは反対側に移動させながら、前記硬化用領域に連続的に活性エネルギー線を照射し、前記一次硬化物を形成する、

請求項 1 1 に記載の立体造形物の製造方法。

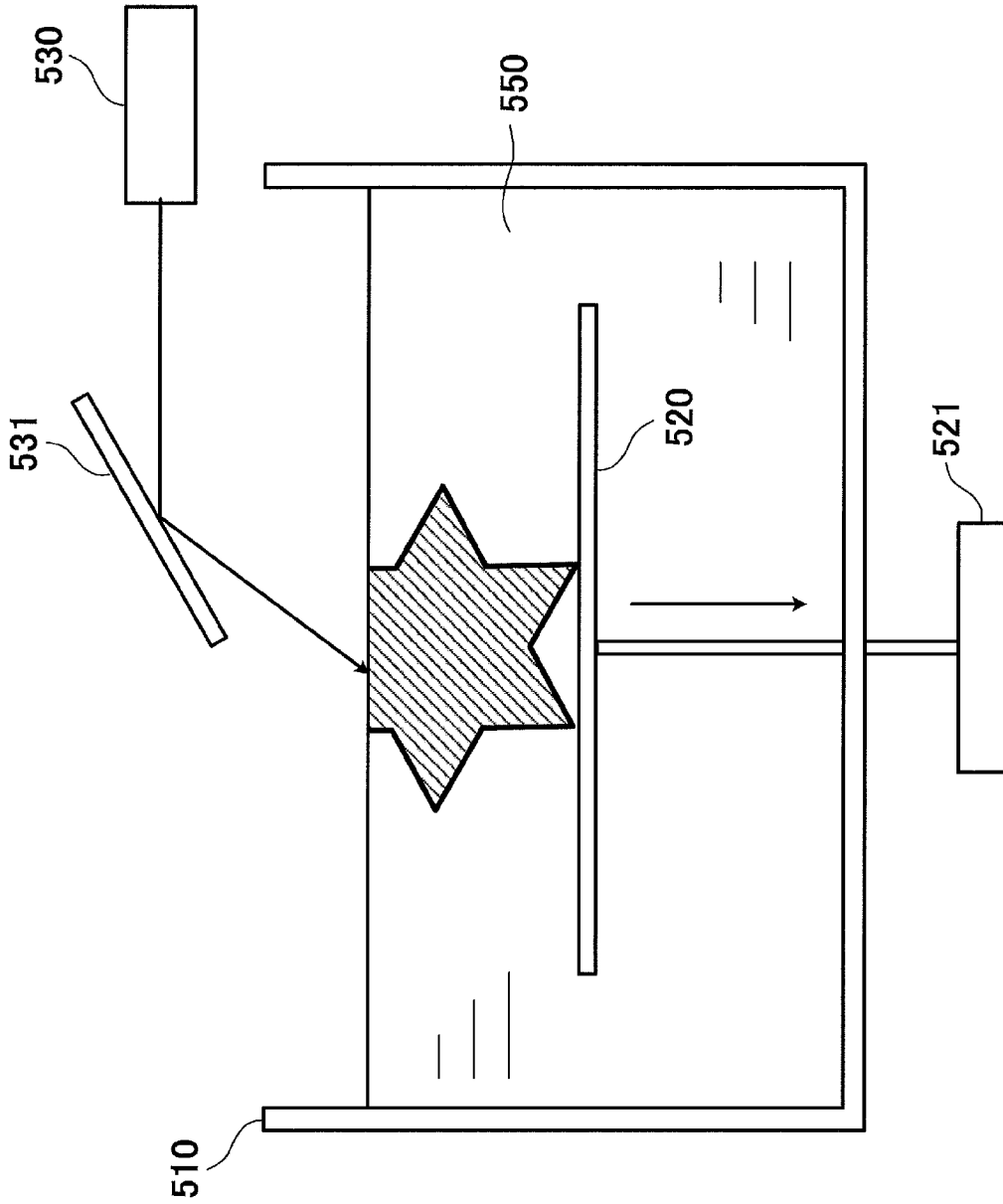
[請求項14] 前記重合阻害剤が酸素である、

請求項 1 3 に記載の立体造形物の製造方法。

[請求項15] 前記一次硬化物の形成後、前記一次硬化物に、熱、マイクロ波、化学線をさらに照射する、または前記一次硬化物を水、酸、または塩基と反応させる工程を含む、

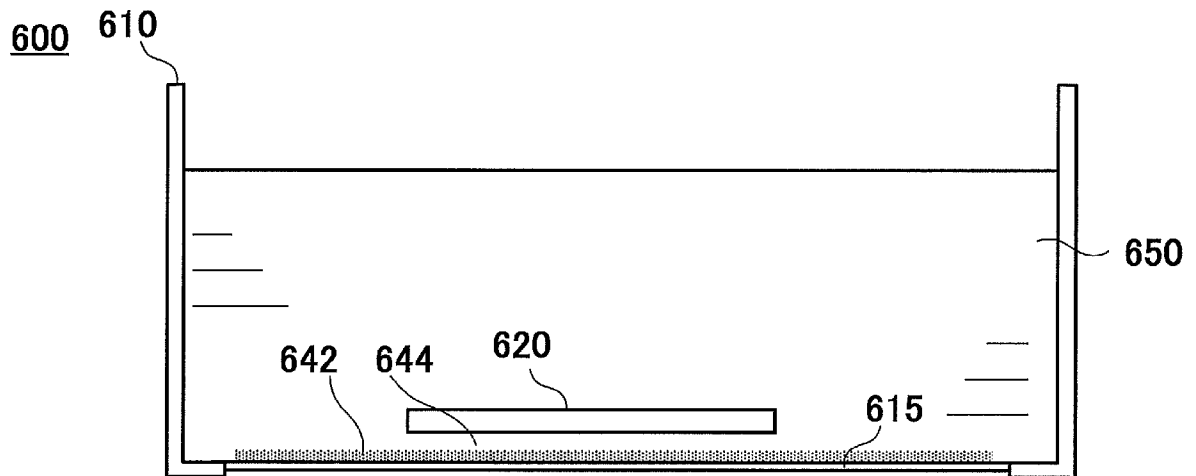
請求項 1 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の立体造形物の製造方法。

[図1]

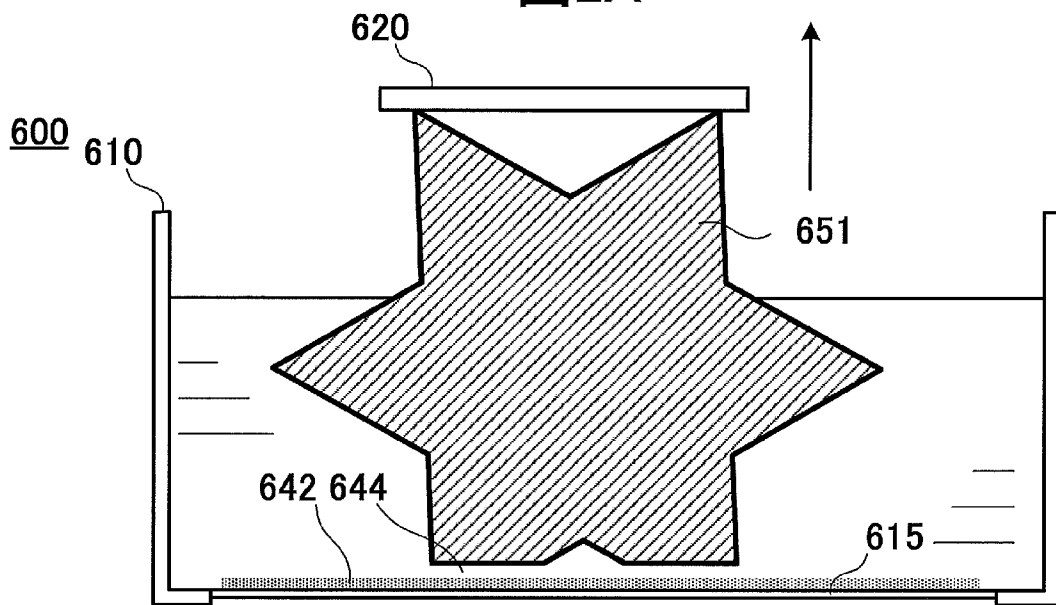


500

[図2]

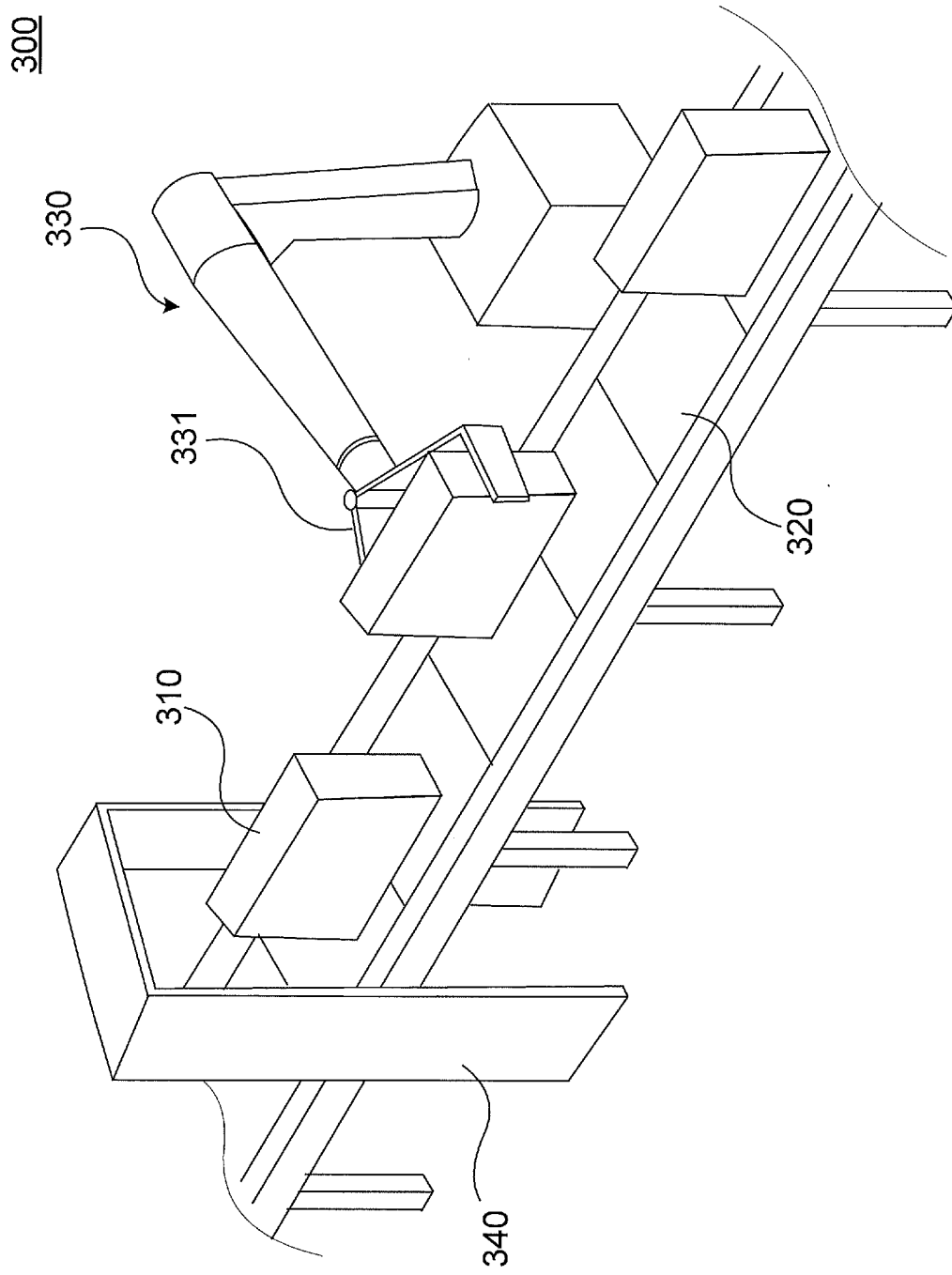


[図2A]



[図2B]

[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/034507

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. B29C64/124 (2017.01) i, B33Y70/00 (2015.01) i, B33Y80/00 (2015.01) i, C08F299/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B29C64/124, B33Y70/00, B33Y80/00, C08F299/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2017-52870 A (RICOH CO., LTD.) 16 March 2017, paragraphs [0006]-[0050], fig. 2, 3 (Family: none)	1, 4-7, 11-12 2-9, 11-15 10
Y A	WO 2016/108519 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 07 July 2016, page 5, line 17 to page 6, line 1 & JP 2018-509310 A, paragraphs [0044]-[0047] & US 2017/0349770 A1 & CA 2972615 A	2-9, 11-15 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 29.10.2018	Date of mailing of the international search report 06.11.2018
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/034507

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2017-518898 A (MASSIVIT 3D PRINTING TECHNOLOGIES LTD.) 13 July 2017, paragraph [0027] & WO 2015/189837 A1, page 5, lines 4-15 & US 2015/0352782 A1 & EP 2952331 A1	3-9, 11-15 10
Y A	WO 2017/053783 A1 (CARBON3D, INC.) 30 March 2017, page 6, lines 3-6, page 16, lines 8-18 & JP 2018-528886 A, paragraphs [0031], [0065]	13-15 10
A	JP 51-128370 A (HINODE LTD.) 09 November 1976, page 1, left column, line 19 to page 2, upper left column, line 13 (Family: none)	1-15
A	JP 2003-306217 A (NIPPON FILCON CO., LTD.) 28 October 2003, paragraphs [0006]-[0033] (Family: none)	10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29C64/124(2017.01)i, B33Y70/00(2015.01)i, B33Y80/00(2015.01)i, C08F299/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29C64/124, B33Y70/00, B33Y80/00, C08F299/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2017-52870 A (株式会社リコー) 2017.03.16, 段落【0006】 - 【0050】, 図 2-3 (ファミリーなし)	1, 4-7, 11-12 2-9, 11-15 10
Y A	WO 2016/108519 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2016.07.07, 第5頁第17行-第6頁第1行 & JP 2018-509310 A, 段落【0044】 - 【0047】 & US 2017/0349770 A1 & CA 2972615 A	2-9, 11-15 10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.10.2018

国際調査報告の発送日

06.11.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 雄一

4R

3123

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2017-518898 A (マッシビット スリーディー プリンティング テクノロジーズ リミテッド) 2017.07.13, 段落【0027】 & WO 2015/189837 A1, 第5頁第4行-第5頁第15行 & US 2015/0352782 A1 & EP 2952331 A1	3-9, 11-15 10
Y A	WO 2017/053783 A1 (CARBON3D, INC.) 2017.03.30, 第6頁第3行- 第6頁第6行, 第16頁第8行-第16頁第18行 & JP 2018-528886 A, 段落【0031】, 【0065】	13-15 10
A	JP 51-128370 A (日之出水道機器株式会社) 1976.11.09, 第1頁左 欄第19行-第2頁左上欄第13行 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2003-306217 A (日本ファイルコン株式会社) 2003.10.28, 段落 【0006】 - 【0033】 (ファミリーなし)	10