

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4129550号
(P4129550)

(45) 発行日 平成20年8月6日(2008.8.6)

(24) 登録日 平成20年5月30日(2008.5.30)

(51) Int.Cl.
B29C 67/00 (2006.01)

F I
B29C 67/00

請求項の数 9 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-523260 (86) (22) 出願日 平成8年12月10日(1996.12.10) (65) 公表番号 特表2000-502618(P2000-502618A) (43) 公表日 平成12年3月7日(2000.3.7) (86) 国際出願番号 PCT/EP1996/005508 (87) 国際公開番号 W01997/023342 (87) 国際公開日 平成9年7月3日(1997.7.3) 審査請求日 平成15年12月10日(2003.12.10) (31) 優先権主張番号 3671/95 (32) 優先日 平成7年12月22日(1995.12.22) (33) 優先権主張国 スイス(CH) (31) 優先権主張番号 1588/96 (32) 優先日 平成8年6月25日(1996.6.25) (33) 優先権主張国 スイス(CH)</p>	<p>(73) 特許権者 バンティコ アクチエンゲゼルシャフト スイス国, 4057 バーゼル, クリベッ クシュトラーセ 200 (74) 代理人 弁理士 粵 経夫 (74) 代理人 弁理士 中村 壽夫 (74) 代理人 弁理士 宮崎 嘉夫 (74) 代理人 弁理士 加藤 勉 (72) 発明者 シュルテス, アドリアン スイス国 1734 テントリンゲン ウ フ エム ベルク 22 最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 フィラーを含有する放射線硬化性液状配合物を用いる三次元物品のステレオリソグラフィによる製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

三次元物品が工程(a)および(b)の反復される交互の連続により放射線硬化性液状配合物をフィラーと共に含有する容器内に構築され、工程(a)において、放射線硬化性液状配合物の層であって、該層の1つの限界は上記配合物の表面である層が該層のレベルに形成されるべき三次元物品の所望の断面に相当する表面領域内で適当な放射線を用いて硬化され、そして工程(b)において、上記硬化された層が放射線硬化性液状配合物の新たな層により被覆される三次元物品のステレオリソグラフィによる製造方法であって、該方法は、前記層の領域において、硬化された層を工程(b)において被覆する放射線硬化性液状配合物のフィラー含量に顕著な変化がない程度に、連続的または断続的に、上記製造の間、上記容器中に含まれる放射線硬化性液状配合物を均質化することを含み、かつ、工程(b)は、前記放射線硬化性液状配合物の均質化をなすために、前の工程(a)において形成された層を10ないし70mm下降させること、及び次の工程(a)のために該層を上昇させることを含む上記製造方法。

【請求項2】

三次元物品の製造中に工程(a)および(b)の連続を1回または数回中断し、そして三次元物品が構築される容器内でこの時間の間に放射線硬化性液状配合物を均質化することからなる請求項1記載の方法。

【請求項3】

放射線硬化性液状配合物を含有する容器内で垂直方向に移動され得るように設置されたベ

ースプレートとしてのキャリヤ上に三次元物品を構築し、放射線硬化性液状配合物の表面と物品の最後に硬化された層の表面との間に放射線硬化性液状配合物の新たな層を形成するように、三次元物品の各層の硬化の後に放射線硬化性液状配合物を有する容器中でキャリヤを10ないし70mm下降させ、そしてキャリヤの移動により放射線硬化性液状配合物の均質化を行うことからなる請求項2記載の方法。

【請求項4】

均質化が、三次元物品が構築される容器内に設置された攪拌装置を用いて少なくとも一部行われる請求項3記載の方法。

【請求項5】

物品の各層または数層の硬化の後に放射線硬化性液状配合物を三次元物品が構築される容器から取り出して、それをそこから第2の容器に移し該容器内で攪拌装置が該第2の容器内に存在する配合物を均質化し、次いで新たに均質化された放射線硬化性液状配合物を第2の容器から物品が構築される容器に戻し、そして次の層を硬化させることにより物品の構築を継続することからなる請求項1記載の方法。

【請求項6】

攪拌装置が連続的に作動している請求項5記載の方法。

【請求項7】

放射線硬化性液状配合物の均質化の程度を、物品が構築される容器中の放射線硬化性液状配合物の表面直下の層におけるフィラー含量の関数として制御することからなる請求項1記載の方法。

【請求項8】

放射線硬化性液状配合物の上記表面が照射される光線またはレーザー光線の反射量に基づいて上記制御が行われる請求項7記載の方法。

【請求項9】

均質化が、三次元物品が構築される容器内に設置された攪拌装置を用いて少なくとも一部行われる請求項2記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は三次元物品を製造するためのステレオリソグラフィ法に関するものである。

ステレオリソグラフィを用いて複雑に造形される三次元物品の製造はかなり以前より公知であった。所望の物品は放射線硬化性液状配合物（以下において「ステレオリソグラフィ樹脂」とも記載する）を含有する容器内にて工程（a）および（b）の反復される交互の連続により通常構築され、工程（a）において放射線硬化性液状配合物の層で、その1つの限界が上記配合物の表面である層が該層のレベルに構築されるべき物品の所望の断面に相当する領域内で好ましくはコンピュータ制御されたレーザー光源を通常用いる適当な放射線により硬化され、そして工程（b）において放射線硬化性液状配合物の新たな層が上記硬化された層の上に形成される。

ある場合においてフィラーを含有する放射線硬化性液状配合物を使用することが有利である。

特に、米国特許（US - A - ）4942066号に開示されるように、例えば、特定のフィラーがステレオリソグラフィ樹脂中へのレーザー光線の浸透深度を有利に制御するために使用され得、該レーザー光線は上記のステレオリソグラフィ法において放射線硬化性液状配合物を硬化するために慣用である。

フィラー、例えば Al_2O_3 またはグラファイトがステレオリソグラフィ配合物の硬化の間の体積収縮を低減し、そしてそれ故に特に精確に成形されるステレオリソグラフィにより製造される物品を生じることにもまた知られている（T.NakaiおよびY.Marutani; Reza Kenkyu, 1988年1月, 14-22頁）。

さらに、特開昭60 - 247515号公報は、ステレオリソグラフィにより製造される物品において装飾効果を施し、より低い摩擦または電気伝導性を得るために、ステレオリソグラフィ樹脂への微粒子材料、例えば顔料、粉末セラミックおよび粉末化金属の添加を記載している。

10

20

30

40

50

EP-A-0250121号は硬化に必要とされる樹脂材料の量を低減して硬化に要求される放射線量の減少、すなわちステレオリソグラフィ樹脂の放射線感受性の増加を結果として生じるために、硬化に使用される放射線を透過性であるフィラー粒子のステレオリソグラフィ樹脂への添加を開示している。

しかしながら、上記のようなフィラー含有ステレオリソグラフィ樹脂での操作は、フィラーおよび液状残留ステレオリソグラフィ樹脂の密度に応じて、ある時間の後、フィラーが表面に浮上するか、またはそれらがステレオリソグラフィ樹脂浴に沈降するのでしばしば問題を生じる。このために、浴中のステレオリソグラフィ樹脂のフィラー含量は非常に速く変化し、特にフィラーと残留樹脂との間に密度の実質的な差がある場合、ステレオリソグラフィにとって重要であるステレオリソグラフィ樹脂浴の表面に近い領域においてフィラー含量は中でも速く変化する。フィラーと残留樹脂が異なる密度のものであるならば、そのために、一方ではステレオリソグラフィ樹脂の特性、例えば放射線感受性および他方ではフィラー、例えばその伝導率または機械的特性に依存する硬化された材料の特性が制御されない様式で変化し得るので、十分に均一である材料特性を有する物品を得ることが多くの場合においてできない。

本発明は一般的に使用可能で、かつ上記問題に対する技術的に安全な解決を提示し、比較的大きい粒度を有するフィラー等で、そしてそれ故に急速に沈降するか、または通常わずか1ないし1.3 g/cm³の範囲内にある残留ステレオリソグラフィ樹脂の慣用の密度より実質的に大きい密度を有するあらゆるフィラーをも含有し得るあらゆる組成のステレオリソグラフィ樹脂に対して使用され得るものである。従って、本発明は、技術的問題を危惧する必要性またはステレオリソグラフィにより製造される物品の品質における制御されない偏りなしに、意図された目的に応じてのみフィラーを当業者が選択することを可能にする。

このため、本発明は、三次元物品が工程(a)および(b)の反復される交互の連続により(工程(a)および(b)を連続して交互に繰り返すことにより)放射線硬化性液状配合物をフィラーと共に含有する容器内に構築され、工程(a)において放射線硬化性液状配合物の層で、該層の1つの限界は上記配合物の表面である層が該層のレベルに形成されるべき三次元物品の所望の断面に相当する表面領域内に適当な放射線を用いて硬化され、そして工程(b)において放射線硬化性液状配合物の新たな層が上記硬化された層の上に形成される三次元物品のステレオリソグラフィによる製造方法であって、工程(a)で得られた硬化層の上に工程(b)で形成される層の領域における放射線硬化性液状配合物のフィラー含量に顕著な変化がないか、好ましくは全く変化がない程度に連続的または断続的に、物品の製造の間、放射線硬化性液状配合物を均質化することからなる上記製造方法を提供する。

この方法において、フィラーを含有する放射線硬化性液状配合物の均質化は、物品の構築における層硬化プロセスがそれにより乱されないように注意が払われるならば、あらゆる方法で行われ得る。本発明に従って提示された方法は装置に関してわずかな変更の後、現在市販されて利用可能である装置を包含する全てのステレオリソグラフィ装置において実際に使用され得る。

例えば、上記工程(a)および(b)の連続を物品の製造の間に1回または数回中断すること、および三次元物体が構築される容器内でこの時間の間に放射線硬化性液状配合物を均質化することが可能である。

本方法の好ましい態様は、放射線硬化性液状配合物を含有する容器内で垂直に移動可能なように設置されるベースプレートとしてのキャリア上に三次元物品を構築し、放射線硬化性液状配合物の表面と物品の最後に硬化された層の表面との間に放射線硬化性液状配合物の新たな層が形成されるように、物品の各層の硬化の後にキャリアを下降させ、そしてキャリアの移動により放射線硬化性液状配合物の均質化を行うことからなる。

ステレオリソグラフィ樹脂の浴内で垂直方向に移動され得るキャリアを用いる多くのステレオリソグラフィ装置において、該キャリアは物品の1つの部分的層の硬化の後にコンピュータ制御により現在既に下降されるので、ある多数の部分的層の硬化の後にキャリ

10

20

30

40

50

ヤがコンピュータ制御により上昇および下降し、その動きがステレオリソグラフィー浴の垂直軸に沿って変化するフィラー含量を平衡化させるように上記装置を変更することが可能である。

新規方法の別の態様において、均質化は物品のためにおそらく存在するキャリアとは異なる攪拌装置を用いて全体または部分的に行われ、該装置は物品が構築される容器内に設置される。

ステレオリソグラフィー樹脂の均質化は物品が構築される容器の外部で全く同様に行われ得る。この目的のために、例えば物品の各層またはいくつかの層の硬化の後に、好ましくは三次元物品が構築される容器の底部からステレオリソグラフィー樹脂を取り出し、そしてそれをその位置から、作動している攪拌装置が第2の容器に存在するステレオリソグラフィー樹脂を均質化する該第2の容器に移すことができる。引続き、新たに均質化されたステレオリソグラフィー樹脂は第2の容器から物品が構築される容器に戻される。当該容器へのこの樹脂の添加は特に好ましくは容器の表面領域にわたり均一に分配（分布）させて行うことが特に好ましい。物品の構築は次いで別の層を硬化させることにより継続され得る。この変法は樹脂の連続的均質化がまた単純な方法で可能であるという利点を有する。

10

ステレオリソグラフィー樹脂の均質化の必要とされる強度はその配合物、特に使用されるフィラーの量、密度および粒度、そして残留ステレオリソグラフィー樹脂の密度および粘度に依存する。新規方法を使用することを望む当業者はいくつかの定型の試験、例えばフィラーの沈降速度を測定することにより、どの時点で、およびどの程度の時間、ステレオリソグラフィー樹脂が均質化されるのに必要であるかをおそらく決定しなければならない。

20

新規方法の別の好ましい態様において、放射線硬化性液状配合物の均質化の強度は、物品が構築される容器中の放射線硬化性液状配合物の表面直下にある層におけるフィラー含量の関数として制御され、この層中のフィラー含量は例えば濁度測定により調べられる。均質化は放射線硬化性液状配合物の表面と物品の最後に硬化された層の表面との間の層にあるフィラー含量の関数として制御されるのが特に好ましい。この制御は、例えば、放射線硬化性液状配合物の上記表面が典型的にはフォトダイオード回路を用いて照射される光線またはレーザー光線の反射量の測定に基づいて有効に行われ得る。時間が経過すると、フィラーの浮上は増加した散乱による放射線の反射量を増加し、一方、フィラーの沈降は反射量を減少させる。

30

実施例 1

表 1 に記載された配合物 1 ないし配合物 3 の配合物の個々の成分は秤量され、そして機械的攪拌機を備えたフラスコ中で 40 にて 1 時間混合される。配合物の粘度が次にブルックフィールド粘度計 B V I I (小サンプルアダプターを備えたスピンドルサイズ 3 4) を用いて 30 で測定される。

表 1

成分	配合物 1	配合物 2	配合物 3
ビスフェノール A の エポキシ 化ジアクリレート ¹⁾	43g	38g	33g
ビスフェノール A の ジメタクリレート ²⁾	43g	38g	33g
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン ³⁾	4g	4g	4g
パロチニ・マイクロガラスビーズ タイプ S-3000, S3 ⁴⁾	10g	20g	30g
30℃での粘度	865mPas	1060mPas	1330mPas

¹⁾ サルトマー (米国) により供給されるサルトマー (Sartomer) SR 349

²⁾ サルトマー (米国) により供給されるサルトマー (Sartomer) SR 348

³⁾ チバーガイギー・アーゲー (スイス国) により供給されるイルガキュア (Irgacure) 184

⁴⁾ ポッターズ-バロチニ (ドイツ国) の製品

配合物 1 ないし配合物 3 で示される配合物の沈降速度は以下のように決定される: 各々高さ 18 cm、外径 18 mm および内径 15 mm の試験管 1 本に表 1 に記載した新たに混合した配合物を 15 cm のレベルまで入れる。この試験管を遮光された無風の場所に保管し、そして試験管の各々の中のマイクロガラスビーズ上の透明溶液のレベルを 24 時間毎に測定する。数値を表 2 に列挙する。

表 2

日数 (日)	配合物 1	配合物 2	配合物 3
0	0mm	0mm	0mm
1	11mm	5.5mm	3mm
2	24mm	10mm	5mm
3	44mm	18mm	9mm
6	86mm	34mm	17mm
回帰線の勾配	14.7mm/d	5.7mm/d	2.8mm/d
ガラスビーズ 0.1mm 沈降までの時間	9.8分	25分	50.3分

沈降速度を決定するために、回帰線が最小二乗誤差法により決定された。該線の勾配はマイクロガラスビーズが 1 日あたり何ミリメートル沈降するかを示す。ステレオリソグラフ物品の構築時間は典型的には数時間から数日間の範囲であるので、フィルターの密度が樹脂マトリックスと大きく相違するならば、ステレオリソグラフィ混合物中のフィルターの分布を安定化するための上記手段を用いることなしに、フィルターを有する均一に構成された

ステレオリソグラフ物品を製造することが可能でないことは明らかである。

配合物 2 で示す配合物の光感度は、Paul F. Jacobsにより“Rapid Prototyping & Manufacturing, Fundamentals of stereolithography”, Verlag SME, 米国ミシガン州ディアボーン, 263-277頁に記載されるウインドウ・ペイン (Window Pane) 法により、325nm で15mWの出力を有するHe/Cdレーザーを備えている3Dシステムズ・コーポレーション (米国バレンシア州) により供給されるステレオリソグラフィ装置SLA250/40において決定される。配合物 2 で示す樹脂配合物は臨界エネルギー E_c 6.97mJ/cmおよび浸透深度 D_p 6.99mils (171 μ m) を有する。

実施例 2

A) 直径8cmを有する500mlのガラスビーカー中に配合物 2 に示す液体充填樹脂配合物600gを入れる。樹脂浴は13cmのレベルを有する。上記のステレオリソグラフィ装置を用いて、長さ25mm、幅12mmおよび高さ100mmを有する直方体が製造される。これは装置のマニュアルの記載に従って行われる。まず、直方体の0.25mm断面が製造される。この放射線硬化された層は次に、該硬化された層の表面から樹脂表面まで計測して4mm樹脂浴中で下降され、次いで放射線硬化された層の表面と樹脂浴の表面との距離が0.25mmになるように樹脂浴中を再び上昇させる。この樹脂層を30秒間放置した後、またレーザー光線で硬化される。この操作は放射線硬化される直方体グリーンモデルができあがるまで続けられる。

B) 別の物品が上記A)のように製造される。しかしながら、樹脂配合物中のフィラーの分布をより安定化するために、各層の硬化の後に、放射線硬化された物品を3Dシステムズマニュアルで推奨されるように4mm下降させるだけでなく、各々場合において下降速度50mm/sで70mmから10mm下降させる。最も低い点で1秒間の停止の後、物品を次に、放射線硬化された層の表面と液体浴の表面との距離が0.25mmになるように同じ速度で樹脂浴中を上昇させる。

3Dシステムズ・コーポレーションにより供給される市販の後硬化オープン内での1時間の後硬化の後、製造例A)およびB)に従って得られた2種類の直方体をダイヤモンドソウで1cmプレートに切断する。特別な均質化なしに製造例A)に従って得られた物品のプレートは下部から上部に向けてだんだん透明になっている。この結果をより定量化するために、1mmプレートがダイヤモンドソウで2種類の直方体の1cmプレートの各々の上端から分離される。これらのプレートを化学天秤で秤量し、そして樹脂マトリックスが完全に燃焼されるマッフル炉内にて1000℃で灰化する。残留するフィラーはまた化学天秤で秤量される。

表3は両方の直方体に対する種々のレベルでの層のフィラー含量を比較する。この表から、製造例A)に従って、すなわちフィラーの均質化を行わずに製造された試験試料は5cmの構築レベルで既に痕跡量のフィラーを含有するのみであることが理解され得る。それ故に、この方法において、フィラーの内容、例えば機械的特性に依存するステレオリソグラフィ物品の上記特性は、非常に大きく、かつ制御できない様式で変化する。フィラーの分布は本発明に従って行われる容易な均質化を用いて実質的に高められ得る。

10

20

30

表 3

製造法	(A) 均質化なし	(B) 本発明
層が採取された構築レベル (cm)	フィラー含量 (重量%)	フィラー含量 (重量%)
1	12.3	17.1
2	10.3	14.8
3	8.3	13.2
4	4.0	12.7
5	0.1	12.4
6	0.0	11.5
7	0.0	10.7
8	0.0	9.8
9	0.0	8.6
10	0.0	7.9

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 シュタインマン, ベッチナ
スイス国 1724 プラロマン レ ルスイーレ(番地表示なし)
- (72)発明者 ホフマン, マンフレート
スイス国 1723 マルリー ルット ベル エール 38

審査官 山本 晋也

- (56)参考文献 特開平05-286040(JP, A)
特開平05-038762(JP, A)
特開昭61-230727(JP, A)
特開平02-116537(JP, A)
特開平06-170954(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C 67/00
G21N 21/00 - 21/61