

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6796069号
(P6796069)

(45) 発行日 令和2年12月2日(2020.12.2)

(24) 登録日 令和2年11月17日(2020.11.17)

(51) Int.Cl.	F I	
B 2 9 C 64/112 (2017.01)	B 2 9 C 64/112	
B 2 9 C 64/336 (2017.01)	B 2 9 C 64/336	
B 2 9 C 64/40 (2017.01)	B 2 9 C 64/40	
C O 8 F 220/20 (2006.01)	C O 8 F 220/20	
C O 8 F 2/44 (2006.01)	C O 8 F 2/44	C
請求項の数 12 (全 26 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-539966 (P2017-539966)	(73) 特許権者	000005810 マクセルホールディングス株式会社 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地
(86) (22) 出願日	平成28年9月15日(2016.9.15)	(73) 特許権者	000137823 株式会社ミマキエンジニアリング 長野県東御市滋野乙2182-3
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/077255	(74) 代理人	100106518 弁理士 松谷 道子
(87) 国際公開番号	W02017/047692	(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(87) 国際公開日	平成29年3月23日(2017.3.23)	(72) 発明者	鬼頭 克幸 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 マクセル株式会社内
審査請求日	平成31年1月29日(2019.1.29)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-181573 (P2015-181573)		
(32) 優先日	平成27年9月15日(2015.9.15)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光造形用インクセット、および、光造形品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

インクジェット光造形法に用いられ、かつ、モデル材を造形するために使用されるモデル材用樹脂組成物と、サポート材を造形するために使用されモデル材を造形後に除去されるサポート材用樹脂組成物とを組み合わせる光造形用インクセットであって、

前記モデル材用樹脂組成物は、非水溶性単官能エチレン性不飽和単量体(A)と、二官能以上の多官能エチレン性不飽和単量体(B)と、光重合開始剤(C)と、表面調整剤(D)と、を含有し、

前記サポート材用樹脂組成物は、水溶性単官能エチレン性不飽和単量体(E)と、オキシエチレン基および/またはオキシプロピレン基を含むポリアルキレングリコール(F)と、光重合開始剤(C)と、表面調整剤(D)と、を含有し、

前記モデル材用樹脂組成物の表面張力 M_t (mN/m) が前記サポート材用樹脂組成物の表面張力 S_t (mN/m) よりも大きく、前記表面張力 M_t は、 $26.0 \sim 33.0$ mN/mであり、かつ、

前記表面張力 M_t および前記表面張力 S_t が下記(i)式を満足する、光造形用インクセット。

$$0 < M_t - S_t < 5 \dots (i)$$

【請求項2】

前記(A)成分の含有量は、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、19~49重量部である、請求項1に記載の光造形用インクセット。

【請求項 3】

前記(B)成分の含有量は、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、15～60重量部である、請求項1または2に記載の光造形用インクセット。

【請求項 4】

前記(A)成分の含有量は、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、19～49重量部であり、かつ、前記(B)成分の含有量は、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、15～60重量部である、請求項1～3のいずれか一つに記載の光造形用インクセット。

【請求項 5】

前記モデル材用樹脂組成物は、さらに、オリゴマーを含有する、請求項1～4のいずれか一つに記載の光造形用インクセット。 10

【請求項 6】

前記オリゴマーの含有量は、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、10～45重量部である、請求項5に記載の光造形用インクセット。

【請求項 7】

前記表面張力 S_t は、 $24.0 \sim 33.0$ mN/mである、請求項1～6のいずれか一つに記載の光造形用インクセット。

【請求項 8】

前記(E)成分の含有量は、前記サポート材用樹脂組成物全体100重量部に対して、20～50重量部である、請求項1～7のいずれかに記載の光造形用インクセット。 20

【請求項 9】

前記(F)成分の含有量は、前記サポート材用樹脂組成物全体100重量部に対して、20～49重量部である、請求項1～8のいずれかに記載の光造形用インクセット。

【請求項 10】

前記(E)成分の含有量は、前記サポート材用樹脂組成物全体100重量部に対して、20～50重量部であり、かつ、前記(F)成分の含有量は、前記サポート材用樹脂組成物全体100重量部に対して、20～49重量部である、請求項1～9のいずれか一つに記載の光造形用インクセット。

【請求項 11】

前記(F)成分の数平均分子量 M_n は、 $100 \sim 5,000$ である、請求項1～10のいずれか一つに記載の光造形用インクセット。 30

【請求項 12】

インクジェット光造形法により、請求項1～11のいずれか一つに記載の光造形用インクセットを用いて光造形品を製造する方法であって、

モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層とが隣接して配置された樹脂組成物層が形成されるように、インクジェットヘッドから前記モデル材用樹脂組成物および前記サポート材用樹脂組成物を吐出させる工程(I)と、

前記樹脂組成物層を構成するモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物をそれぞれ光硬化させることにより、モデル材およびサポート材を得る工程(II)と、

前記サポート材を除去することにより、光造形品を得る工程(III)と、 40

を有する、光造形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット光造形法に用いられる光造形用インクセット、および、該光造形用インクセットを用いた光造形品の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、立体造形物を作成する方法として、紫外線等を照射することにより硬化する光硬化性樹脂組成物を用いた造形法が広く知られている。具体的に、このような造形法では、 50

光硬化性樹脂組成物に紫外線等を照射して硬化させることにより、所定の形状を有する硬化層を形成する。その後、該硬化層の上にさらに光硬化性樹脂組成物を供給して硬化させることにより、新たな硬化層を形成する。前記工程を繰り返し行うことにより、立体造形物を作製する。

【0003】

前記造形法の中でも、近年、ノズルから光硬化性樹脂組成物を吐出させ、その直後に紫外線等を照射して硬化させることにより、所定の形状を有する硬化層を形成するインクジェット方式による光造形法（以下、インクジェット光造形法という）が報告されている（特開2004-255839号公報、特開2010-155889号公報、特開2010-155926号公報および特開2012-111226号公報）。インクジェット光造形法は、光硬化性樹脂組成物を貯留する大型の樹脂液槽および暗室の設置が不要である。そのため、従来法に比べて、造形装置を小型化することができる。インクジェット光造形法は、CAD（Computer Aided Design）データに基づいて、自由に立体造形物を作成可能な3Dプリンターによって実現される造形法として、注目されている。

10

【0004】

インクジェット光造形法において、中空形状等の複雑な形状を有する光造形品を造形する場合には、モデル材を支えるために、該モデル材とサポート材とを組み合わせ形成する（特開2004-255839号公報、特開2010-155889号公報および特開2012-111226号公報）。サポート材は、モデル材と同様に、光硬化性樹脂組成物に紫外線等を照射して硬化させることにより作成される。モデル材が作成された後は、サポート材を、物理的に剥離する、または、有機溶媒もしくは水に溶解させることにより、前記サポート材を除去することができる。

20

【0005】

モデル材およびサポート材を用いたインクジェット光造形法において、前記硬化層は、例えば、以下の方法により形成される。まず、インクジェットヘッドからモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物を吐出させることにより、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層とが隣接した樹脂組成物層が形成される。そして、前記樹脂組成物層の上面を平滑にするために、ローラーを用いて、余分なモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物を除去する。最後に、これらの樹脂組成物に、光源を用いて光を照射することにより、該樹脂組成物を硬化させる。これにより、モデル材およびサポート材からなる硬化層が形成される。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来のモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物を用いて得られる光造形品は、寸法精度が低下するという問題があった。

【0007】

本発明は、前記現状に鑑みてなされたものであり、寸法精度が良好な光造形品を得ることができる光造形用インクセット、および、該光造形用インクセットを用いた光造形品の製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、光造形品の寸法精度が低下する原因について鋭意研究した。その結果、本発明者らは、寸法精度が低下した光造形品では、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面において、モデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物の一方が他方側に移動することにより、前記界面ににじみ（ブリーディング）が生じるという知見を得た。すなわち、本発明者らは、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面において生じるブリーディングは、光造形品の寸法精度を低下させる原因の一つであるという知見を得た。

50

【 0 0 0 9 】

本発明は、前記知見に基づいてなされたものであり、その要旨は、以下の通りである。

【 0 0 1 0 】

〔 1 〕インクジェット光造形法に用いられ、かつ、モデル材を造形するために使用されるモデル材用樹脂組成物と、サポート材を造形するために使用されるサポート材用樹脂組成物とを組み合わせる光造形用インクセットであって、前記モデル材用樹脂組成物の表面張力 M_t (mN/m) が前記サポート材用樹脂組成物の表面張力 S_t (mN/m) よりも大きく、かつ、前記表面張力 M_t および前記表面張力 S_t が下記 (i) 式を満足する、光造形用インクセット。

$$0 < M_t - S_t < 5 \dots (i)$$

10

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、寸法精度が良好な光造形品を得ることができる光造形用インクセット、および、該光造形用インクセットを用いた光造形品の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】図 1 は、本実施形態に係る光造形品の製造方法における工程 (I) を模式的に示す図である。

【図 2】図 2 は、本実施形態に係る光造形品の製造方法における工程 (I I) を模式的に示す図である。

20

【図 3】図 3 は、本実施形態に係る光造形品の製造方法における工程 (I) および (I I) を繰り返し行うことにより得られたモデル材 4 およびサポート材 5 からなる硬化物 6 を模式的に示す図である。

【図 4】図 4 は、本実施形態に係る光造形品の製造方法における工程 (I I I) を模式的に示す図である。

【図 5】図 5 は、試験 No . 1 ~ 1 0 0 のモデル材用樹脂組成物の表面張力 M_t およびサポート材用樹脂組成物の表面張力 S_t をプロットしたグラフである。

【図 6】図 6 (a) は、表 1 に示す各モデル材用樹脂組成物および各サポート材用樹脂組成物を用いて得られる硬化物の上面図である。図 6 (b) は、図 6 (a) の A - A 線断面図である。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明の一実施形態 (以下、本実施形態ともいう) について詳しく説明する。本発明は、以下の内容に限定されるものではない。なお、以下の説明において「 (メタ) アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレートの総称であり、アクリレートおよびメタクリレート的一方または両方を意味するものである。「 (メタ) アクリロイル」、「 (メタ) アクリル」についても同様である。

【 0 0 1 4 】

〔 1 〕本実施形態に係る光造形用インクセットは、インクジェット光造形法に用いられ、かつ、モデル材を造形するために使用されるモデル材用樹脂組成物と、サポート材を造形するために使用されるサポート材用樹脂組成物とを組み合わせる光造形用インクセットであって、前記モデル材用樹脂組成物の表面張力 M_t (mN/m) が前記サポート材用樹脂組成物の表面張力 S_t (mN/m) よりも大きく、かつ、前記表面張力 M_t および前記表面張力 S_t が下記 (i) 式を満足する。

40

$$0 < M_t - S_t < 5 \dots (i)$$

【 0 0 1 5 】

〔 2 〕前記〔 1 〕に記載の光造形用インクセットは、前記表面張力 M_t が、26.0 ~ 33.0 mN/m である。

【 0 0 1 6 】

50

〔 3 〕前記〔 1 〕または〔 2 〕に記載の光造形用インクセットは、前記モデル材用樹脂組成物が、非水溶性単官能エチレン性不飽和単量体（ A ）と、二官能以上の多官能エチレン性不飽和単量体（ B ）と、光重合開始剤（ C ）と、表面調整剤（ D ）と、を含有する。

【 0 0 1 7 】

〔 4 〕前記〔 3 〕に記載の光造形用インクセットは、前記（ A ）成分の含有量が、前記モデル材用樹脂組成物全体 1 0 0 重量部に対して、 1 9 ~ 4 9 重量部である。

【 0 0 1 8 】

〔 5 〕前記〔 3 〕または〔 4 〕に記載の光造形用インクセットは、前記（ B ）成分の含有量が、前記モデル材用樹脂組成物全体 1 0 0 重量部に対して、 1 5 ~ 6 0 重量部である。

【 0 0 1 9 】

〔 6 〕前記〔 3 〕 ~ 〔 5 〕のいずれか一つに記載の光造形用インクセットは、前記（ A ）成分の含有量が、前記モデル材用樹脂組成物全体 1 0 0 重量部に対して、 1 9 ~ 4 9 重量部であり、かつ、前記（ B ）成分の含有量が、前記モデル材用樹脂組成物全体 1 0 0 重量部に対して、 1 5 ~ 6 0 重量部である。

【 0 0 2 0 】

〔 7 〕前記〔 3 〕 ~ 〔 6 〕のいずれか一つに記載の光造形用インクセットは、前記モデル材用樹脂組成物が、さらに、オリゴマーを含有する。

【 0 0 2 1 】

〔 8 〕前記〔 7 〕に記載の光造形用インクセットは、前記オリゴマーの含有量が、前記モデル材用樹脂組成物全体 1 0 0 重量部に対して、 1 0 ~ 4 5 重量部である。

【 0 0 2 2 】

〔 9 〕前記〔 1 〕 ~ 〔 8 〕のいずれか一つに記載の光造形用インクセットは、前記表面張力 $S t$ が、 2 4 . 0 ~ 3 3 . 0 m N / m である。

【 0 0 2 3 】

〔 1 0 〕前記〔 1 〕 ~ 〔 9 〕のいずれか一つに記載の光造形用インクセットは、前記サポート材用樹脂組成物が、水溶性単官能エチレン性不飽和単量体（ E ）と、オキシエチレン基および / またはオキシプロピレン基を含むポリアルキレングリコール（ F ）と、光重合開始剤（ C ）と、表面調整剤（ D ）と、を含有する。

【 0 0 2 4 】

〔 1 1 〕前記〔 1 0 〕に記載の光造形用インクセットは、前記（ E ）成分の含有量が、前記サポート材用樹脂組成物全体 1 0 0 重量部に対して、 2 0 ~ 5 0 重量部である。

【 0 0 2 5 】

〔 1 2 〕前記〔 1 0 〕または〔 1 1 〕に記載の光造形用インクセットは、前記（ F ）成分の含有量が、前記サポート材用樹脂組成物全体 1 0 0 重量部に対して、 2 0 ~ 4 9 重量部である。

【 0 0 2 6 】

〔 1 3 〕前記〔 1 0 〕 ~ 〔 1 2 〕のいずれか一つに記載の光造形用インクセットは、前記（ E ）成分の含有量が、前記サポート材用樹脂組成物全体 1 0 0 重量部に対して、 2 0 ~ 5 0 重量部であり、かつ、前記（ F ）成分の含有量が、前記サポート材用樹脂組成物全体 1 0 0 重量部に対して、 2 0 ~ 4 9 重量部である。

【 0 0 2 7 】

〔 1 4 〕前記〔 1 0 〕 ~ 〔 1 3 〕のいずれか一つに記載の光造形用インクセットは、前記（ F ）成分の数平均分子量 $M n$ が、 1 0 0 ~ 5 , 0 0 0 である。

【 0 0 2 8 】

〔 1 5 〕本実施形態に係る光造形品の製造方法は、インクジェット光造形法により、前記〔 1 〕 ~ 〔 1 4 〕のいずれか一つに記載の光造形用インクセットを用いて光造形品を製造する方法であって、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層とが隣接して配置された樹脂組成物層が形成されるように、インクジェットヘッドから前記モデル材用樹脂組成物および前記サポート材用樹脂組成物を吐出させる工程（ I ）

10

20

30

40

50

と、前記樹脂組成物層を構成するモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物をそれぞれ光硬化させることにより、モデル材およびサポート材を得る工程（I I）と、前記サポート材を除去することにより、光造形品を得る工程（I I I）と、を有する。

【0029】

1. モデル材用樹脂組成物

モデル材用樹脂組成物は、非水溶性単官能エチレン性不飽和単量体（A）と、二官能以上の多官能エチレン性不飽和単量体（B）と、光重合開始剤（C）と、表面調整剤（D）と、を含有することが好ましい。

【0030】

<非水溶性単官能エチレン性不飽和単量体（A）>

非水溶性単官能エチレン性不飽和単量体（A）は、エネルギー線により硬化する特性を有する分子内にエチレン性二重結合を1個有する非水溶性の重合性モノマーである。前記（A）成分としては、例えば、炭素数4～30の直鎖または分岐のアルキル（メタ）アクリレート〔例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート等〕、炭素数6～20の脂環含有（メタ）アクリレート〔例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-t-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、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等〕、炭素数5～20の複素環含有（メタ）アクリレート〔例えば、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、4-（メタ）アクリロイルオキシメチル-2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキサラン、4-（メタ）アクリロイルオキシメチル-2-シクロヘキシル-1,3-ジオキサラン、アダマンチル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレート等〕等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、モデル材用樹脂組成物の硬化性を向上させる観点から、前記（A）成分としては、イソボルニル（メタ）アクリレート、または、環状トリメチロールプロパンホルマール（メタ）アクリレートであることが好ましい。

【0031】

前記（A）成分の含有量は、モデル材用樹脂組成物の硬化性を向上させる観点から、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、19重量部以上であることが好ましく、25重量部以上であることがより好ましい。また、前記（A）成分の含有量は、49重量部以下であることが好ましく、47重量部以下であることがより好ましい。なお、前記（A）成分が2種以上含まれる場合、前記含有量は、各（A）成分の含有量の合計である。

【0032】

<二官能以上の多官能エチレン性不飽和単量体（B）>

二官能以上の多官能エチレン性不飽和単量体（B）は、エネルギー線により硬化する特性を有する分子内にエチレン性二重結合を2個以上有する重合性モノマーである。前記（B）成分としては、例えば、炭素数10～25の直鎖または分岐のアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートまたはアルキレングリコールトリ（メタ）アクリレート〔例えば、トリプロピレングリコールジ（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、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等〕、炭素数10～30の脂環含有ジ（メタ）アクリレート〔例えば、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等〕等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、モデル材用樹脂組成物の硬化性を向上させる観点から、前記（B）成分としては、トリプロピレングリ

10

20

30

40

50

コールジ(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、および、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0033】

前記(B)成分の含有量は、モデル材用樹脂組成物の硬化性を向上させる観点から、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、15重量部以上であることが好ましく、20重量部以上であることがより好ましい。また、前記(B)成分の含有量は、60重量部以下であることが好ましく、50重量部以下であることがより好ましい。なお、前記(B)成分が2種以上含まれる場合、前記含有量は、各(B)成分の含有量の合計である。

10

【0034】

<光重合開始剤(C)>

光重合開始剤(C)は、紫外線、近紫外線または可視光領域の波長の光を照射するとラジカル反応を促進する化合物であれば、特に限定されない。前記(C)成分としては、例えば、炭素数14~18のベンゾイン化合物〔例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等〕、炭素数8~18のアセトフェノン化合物〔例えば、アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン等〕、炭素数14~19のアントラキノン化合物〔例えば、2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等〕、炭素数13~17のチオキサントン化合物〔例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等〕、炭素数16~17のケタール化合物〔例えば、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等〕、炭素数13~21のベンゾフェノン化合物〔例えば、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、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノン等〕、炭素数22~28のアシルフォスフィンオキシド化合物〔例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド、ビス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド、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〕、これらの化合物の混合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、モデル材用樹脂組成物を光硬化させて得られるモデル材が黄変しにくいという耐光性の観点から、前記(C)成分としては、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシドであることが好ましい。また、入手可能なアシルフォスフィンオキシド化合物としては、例えば、BASFS社製のDAROCURE TPO等が挙げられる。

20

30

【0035】

前記(C)成分の含有量は、光重合性の観点から、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、3重量部以上であることが好ましく、5重量部以上であることがより好ましい。また、前記(C)成分の含有量は、15重量部以下であることが好ましく、13重量部以下であることがより好ましい。なお、前記(C)成分が2種以上含まれる場合、前記含有量は、各(C)成分の含有量の合計である。

40

【0036】

<表面調整剤(D)>

表面調整剤(D)は、樹脂組成物の表面張力を適切な範囲に調整する成分である。前記(D)成分としては、例えば、シリコーン系化合物等が挙げられる。シリコーン系化合物としては、例えば、ポリジメチルシロキサン構造を有するシリコーン系化合物等が挙げられる。具体的には、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジ

50

メチルシロキサン、ポリアラルキル変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。これらとして、商品名でBYK-300、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-310、BYK-315、BYK-320、BYK-322、BYK-323、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-337、BYK-344、BYK-370、BYK-375、BYK-377、BYK-UV3500、BYK-UV3510、BYK-UV3570（以上、ビックケミー社製）、TEGO-Rad2100、TEGO-Rad2200N、TEGO-Rad2250、TEGO-Rad2300、TEGO-Rad2500、TEGO-Rad2600、TEGO-Rad2700（以上、デグサ社製）、グラノール100、グラノール115、グラノール400、グラノール410、グラノール435、グラノール440、グラノール450、B-1484、ポリフローATF-2、KL-600、UCR-L72、UCR-L93（共栄社化学社製）等を用いてもよい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0037】

前記(D)成分の含有量は、樹脂組成物の表面張力を適切な範囲に調整する観点から、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、0.005重量部以上であることが好ましく、0.01重量部以上であることがより好ましい。また、前記(D)成分の含有量は、3.0重量部以下であることが好ましく、1.5重量部以下であることがより好ましい。なお、前記(D)成分が2種以上含まれる場合、前記含有量は、各(D)成分の含有量の合計である。

20

【0038】

モデル材用樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要により、その他の添加剤を含有させることができる。その他の添加剤としては、例えば、オリゴマー、酸化防止剤、着色剤、顔料分散剤、保存安定化剤、紫外線吸収剤、光安定剤、重合禁止剤、連鎖移動剤、充填剤等が挙げられる。

【0039】

オリゴマーとしては、例えば、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー、エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー、ポリエーテル(メタ)アクリレートオリゴマー等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、モデル材用樹脂組成物の硬化性を向上させる観点から、オリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーであることが好ましい。

30

【0040】

オリゴマーの含有量は、モデル材用樹脂組成物の硬化性を向上させる観点から、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、10重量部以上であることが好ましく、15重量部以上であることがより好ましい。また、オリゴマーの含有量は、45重量部以下であることが好ましく、30重量部以下であることがより好ましい。なお、オリゴマーが2種以上含まれる場合、前記含有量は、各オリゴマーの含有量の合計である。

【0041】

なお、本明細書中において「オリゴマー」は、重量平均分子量が800~10000である。重量平均分子量は、GPC(Gel Permeation Chromatography)で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

40

【0042】

着色剤としては、例えば、ジアリライド系着色剤、縮合アゾ系着色剤、キナクリドン系着色剤、バット系着色剤、イソインドリノン系着色剤、フタロシアニン系着色剤、アニリン系着色剤、酸化チタン、ニッケルチタン、黄色酸化鉄、弁柄、群青、コバルトブルー、酸化クロム、鉄黒、黄鉛、クロムオレンジ、モリブデンレッド、カドミウム系着色剤、カーボンブラック等、従来公知のものを用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、着色剤としては、例えば、カーボンブラック、縮合アゾ系着色剤であるニッケルアゾ、キナクリドン系着色剤であるキナクリド

50

ン、フタロシアニン系着色剤である銅フタロシアニン、酸化チタン等であることが好ましい。着色剤の含有量は、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、0.01重量部以上であることが好ましく、0.1重量部以上であることがより好ましい。また、着色剤の含有量は、5.0重量部以下であることが好ましく、3.0重量部以下であることがより好ましい。

【0043】

顔料分散剤は、着色剤として顔料が用いられる場合、顔料の分散性を向上させるため、含有させてもよい。顔料分散剤としては、例えば、イオン性または非イオン性の界面活性剤、アニオン性、カチオン性またはノニオン性の高分子化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、分散安定性の点から、顔料分散剤としては、カチオン性基またはアニオン性基を含む高分子化合物が好ましい。市場で入手可能な顔料分散剤としては、アビシア社製のソルスパース、ビッケミー社製のDISPERBYK、エフカアディティブズ社製のEFKA等が挙げられる。顔料分散剤の含有量は、前記モデル材用樹脂組成物全体100重量部に対して、0.05重量部以上であることが好ましい。また、顔料分散剤の含有量は、5重量部以下であることが好ましい。

10

【0044】

保存安定化剤は、樹脂組成物の保存安定性を高めるため、含有させてもよい。保存安定化剤としては、例えば、ヒンダードアミン系化合物(HALS)、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等が挙げられる。具体的には、保存安定化剤としては、ヒドロキノン、メトキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノール、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノンモノブチルエーテル、TEMPO、4-ヒドロキシ-TEMPO、TEMPOL、クペロンA1、IRGASTAB UV-10、IRGASTAB UV-22、FIRSTCURE ST-1(ALBEMARLE社製)、t-ブチルカテコール、ピロガロール、BASF社製のTINUVIN 111 FDL、TINUVIN 144、TINUVIN 292、TINUVIN XP40、TINUVIN XP60、TINUVIN 400等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0045】

モデル材用樹脂組成物は、特に限定されるものではないが、例えば、前記(A)~(D)成分、および、必要により、その他の添加剤を、混合攪拌装置等を用いて均一に混合することにより、製造することができる。

30

【0046】

このようにして製造されたモデル材用樹脂組成物は、インクジェットヘッドからの吐出性を良好にする観点から、25における粘度が、70mPa・s以下であることが好ましい。なお、モデル材用樹脂組成物の粘度の測定は、JIS Z 8803に準拠し、R100型粘度計を用いて行われる。

【0047】

また、前記モデル材用樹脂組成物は、インクジェットヘッドからの吐出性を良好にする観点から、表面張力Mtが、26.0~33.0mN/mであることが好ましい。なお、本明細書において、表面張力とは、25における、測定開始から20秒後の表面張力の値をいう。表面張力の測定は、例えば、全自動平衡式エレクトロ表面張力計ESB-V(協和界面科学社製)を用いて行われる。

40

【0048】

2. サポート材用樹脂組成物

サポート材用樹脂組成物は、水溶性単官能エチレン性不飽和単量体(E)と、オキシエチレン基および/またはオキシプロピレン基を含むポリアルキレングリコール(F)と、光重合開始剤(C)と、表面調整剤(D)と、を含有することが好ましい。

【0049】

<水溶性単官能エチレン性不飽和単量体(E)>

50

水溶性単官能エチレン性不飽和単量体 (E) は、エネルギー線により硬化する特性を有する分子内にエチレン性二重結合を 1 個有する水溶性の重合性モノマーである。前記 (E) 成分としては、例えば、炭素数 5 ~ 15 の水酸基含有 (メタ) アクリレート [例えば、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (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]、 $M_n 200 \sim 1,000$ の水酸基含有 (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、モノアルコキシ (炭素数 1 ~ 4) 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、モノアルコキシ (炭素数 1 ~ 4) ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、PEG - PPG ブロックポリマーのモノ (メタ) アクリレート等]、炭素数 3 ~ 15 の (メタ) アクリルアミド誘導体 [(メタ) アクリルアミド、N - 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 - プロピル (メタ) アクリルアミド、N - ブチル (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, N' - ジエチル (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 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリルアミド、N - ヒドロキシブチル (メタ) アクリルアミド等]、(メタ) アクリロイルモルフォリン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。これらの中でも、サポート材用樹脂組成物の硬化性を向上させる観点および人体への皮膚低刺激性の観点から、前記 (E) 成分としては、N - ヒドロキシエチル (メタ) アクリルアミド、または、(メタ) アクリロイルモルフォリンであることが好ましい。

【0050】

前記 (E) 成分の含有量は、サポート材用樹脂組成物の硬化性を向上させ、かつ、サポート材用樹脂組成物を光硬化させて得られるサポート材をすばやく水に溶解させる観点から、前記サポート材用樹脂組成物全体 100 重量部に対して、20 重量部以上であることが好ましく、25 重量部以上であることがより好ましい。また、前記 (E) 成分の含有量は、50 重量部以下であることが好ましく、45 重量部以下であることがより好ましい。なお、前記 (E) 成分が 2 種以上含まれる場合、前記含有量は、各 (E) 成分の含有量の合計である。

【0051】

< オキシエチレン基および / またはオキシプロピレン基を含むポリアルキレングリコール (F) >

オキシエチレン基および / またはオキシプロピレン基を含むポリアルキレングリコール (F) は、活性水素化合物に少なくともエチレンオキサイドおよび / またはプロピレンオキサイドが付加したものである。前記 (F) 成分としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。活性水素化合物としては、1 ~ 4 価アルコール、アミン化合物等が挙げられる。これらの中でも、活性水素化合物としては、2 価アルコールまたは水であることが好ましい。

【0052】

前記 (F) 成分の含有量は、サポート材用樹脂組成物を光硬化させて得られるサポート材の水への溶解性を高める観点から、前記サポート材用樹脂組成物全体 100 重量部に対して、20 重量部以上であることが好ましく、25 重量部以上であることがより好ましい。また、前記 (F) 成分の含有量は、49 重量部以下であることが好ましく、45 重量部以下であることがより好ましい。なお、前記 (F) 成分が 2 種以上含まれる場合、前記含有量は、各 (F) 成分の含有量の合計である。

【0053】

前記 (F) 成分の数平均分子量 M_n は、 $100 \sim 5,000$ であることが好ましい。前記 (F) 成分の M_n が前記範囲内であると、光硬化前の前記 (F) 成分と相溶し、かつ、光硬化後の前記 (F) 成分と相溶しない。その結果、サポート材用樹脂組成物を光硬化させて得られるサポート材の自立性を高め、かつ、該サポート材の水への溶解性を高めることができる。前記 (F) 成分の M_n は、 $200 \sim 3,000$ であることがより好ましく、

400～2,000であることがさらに好ましい。

【0054】

<光重合開始剤(C)>

<表面調整剤(D)>

光重合開始剤(C)および表面調整剤(D)は、前記モデル材用樹脂組成物と同様の成分を同様の含有量で用いることができる。

【0055】

サポート材用樹脂組成物には、本発明の効果を阻害しない範囲で、必要により、その他の添加剤を含有させることができる。その他の添加剤としては、例えば、水溶性有機溶剤、酸化防止剤、着色剤、顔料分散剤、保存安定化剤、紫外線吸収剤、光安定剤、重合禁止剤、連鎖移動剤、充填剤等が挙げられる。

10

【0056】

水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、ジブロピレングリコールモノアセテート、トリエチレングリコールモノアセテート、トリプロピレングリコールモノアセテート、テトラエチレングリコールモノアセテート、テトラプロピレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラプロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジブロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、ジブロピレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジアセテート、トリプロピレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、テトラプロピレングリコールジアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジブロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジブロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラプロピレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジブロピレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリプロピレングリコールジプロピルエーテル、テトラエチレングリコールジプロピルエーテル、テトラプロピレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル、ジエ

20

30

40

50

チレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、トリプロピレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル、テトラプロピレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、テトラプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、サポート材の水への溶解性を向上させ、かつ、サポート材用樹脂組成物を低粘度に調整する観点から、水溶性有機溶剤としては、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、または、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであることがより好ましい。

【0057】

水溶性有機溶剤の含有量は、サポート材の水への溶解性を向上させ、かつ、サポート材用樹脂組成物を低粘度に調整する観点から、前記サポート材用樹脂組成物全体100重量部に対して、5重量部以上であることが好ましく、10重量部以上であることがより好ましい。また、水溶性有機溶剤の含有量は、35重量部以下であることが好ましく、30重量部以下であることがより好ましい。なお、水溶性有機溶剤が2種以上含まれる場合、前記含有量は、各水溶性有機溶剤の含有量の合計である。

【0058】

着色剤、顔料分散剤、保存安定化剤は、前記モデル材用樹脂組成物と同様の成分を同様の含有量で用いることができる。

【0059】

前記サポート材用樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではない。例えば、前記(C)～(F)成分、および、必要により、その他の添加剤を、混合攪拌装置等を用いて均一に混合することにより、製造することができる。

【0060】

このようにして製造されたサポート材用樹脂組成物は、インクジェットヘッドからの吐出性を良好にする観点から、25における粘度が、70 mPa・s以下であることが好ましい。なお、サポート材用樹脂組成物の粘度の測定は、JIS Z 8803に準拠し、R100型粘度計を用いて行われる。

【0061】

また、前記サポート材用樹脂組成物は、インクジェットヘッドからの吐出性を良好にす

10

20

30

40

50

る観点から、表面張力 S_t が、 $24.0 \sim 33.0 \text{ mN/m}$ であることが好ましい。なお、本明細書において、表面張力とは、25 における、測定開始から 20 秒後の表面張力の値をいう。表面張力の測定は、例えば、全自動平衡式エレクトロ表面張力計 ESB-V (協和界面科学社製) を用いて行われる。

【0062】

3. 表面張力

本実施形態に係る光造形用インクセットは、前記モデル材用樹脂組成物の表面張力 M_t (mN/m) が前記サポート材用樹脂組成物の表面張力 S_t (mN/m) よりも大きく、かつ、前記表面張力 M_t および前記表面張力 S_t が、下記 (i) 式を満足する。

$$0 < M_t - S_t < 5 \dots (i)$$

10

【0063】

表面張力 M_t が表面張力 S_t よりも大きく、かつ、表面張力 M_t および S_t が前記 (i) 式を満足すると、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面におけるブリーディングの発生を抑制できる。すなわち、モデル材用樹脂組成物がサポート材用樹脂組成物側に移動することにより、または、サポート材用樹脂組成物がモデル材用樹脂組成物側に移動することにより、にじみが生じる現象が発生しにくくなる。その結果、このようなモデル材用樹脂組成物とサポート材用樹脂組成物とを組み合わせる光造形用インクセットを用いて、寸法精度が良好な光造形品を得ることができる。

【0064】

表面張力 M_t が表面張力 S_t よりも小さい、すなわち、表面張力 M_t および S_t の差 ($M_t - S_t$) が 0 以下の場合、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面において、モデル材用樹脂組成物がサポート材用樹脂組成物側に移動することにより、にじみが生じる。一方、前記差 ($M_t - S_t$) が 5 以上の場合、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面において、サポート材用樹脂組成物がモデル材用樹脂組成物側に移動することにより、にじみが生じる。

20

【0065】

4. 光造形品およびその製造方法

光造形品は、インクジェット光造形法により、本実施形態に係る光造形用インクセットを用いて製造される。具体的には、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層とが隣接して配置された樹脂組成物層が形成されるように、インクジェットヘッドから前記モデル材用樹脂組成物および前記サポート材用樹脂組成物を吐出させる工程 (I) と、前記樹脂組成物層を構成するモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物をそれぞれ光硬化させることにより、モデル材およびサポート材を得る工程 (II) と、前記サポート材を除去することにより、光造形品を得る工程 (III) とを経て製造される。前記工程 (I) ~ (III) は、特に限定されないが、例えば、以下の方法により行われる。

30

【0066】

<工程 (I)>

図 1 は、本実施形態に係る光造形品の製造方法における工程 (I) を模式的に示す図である。図 1 に示すように、三次元造形装置 1 は、インクジェットヘッドモジュール 2 および造形テーブル 3 を含む。インクジェットヘッドモジュール 2 は、光造形用インクユニット 25 と、ローラー 23 と、光源 24 とを有する。光造形用インクユニット 25 は、モデル材用樹脂組成物 4a が充填されたモデル材用インクジェットヘッド 21 と、サポート材用樹脂組成物 5a が充填されたサポート材用インクジェットヘッド 22 とを有する。なお、本実施形態に係る光造形用インクセット 20 は、モデル材用樹脂組成物 4a とサポート材用樹脂組成物 5a との組み合わせによって構成されている。

40

【0067】

まず、インクジェットヘッドモジュール 2 を図 1 中の造形テーブル 3 に対して相対的に、X 方向および Y 方向に走査させるとともに、モデル材用インクジェットヘッド 21 から

50

モデル材用樹脂組成物 4 a を吐出させ、かつ、サポート材用インクジェットヘッド 2 2 からサポート材用樹脂組成物 5 a を吐出させる。これにより、造形テーブル 3 上に、モデル材用樹脂組成物 4 a からなる層とサポート材用樹脂組成物 5 a からなる層との界面同士が接触するように隣接して配置された樹脂組成物層が形成される。そして、前記樹脂組成物層の上面を平滑にするために、ローラー 2 3 を用いて、余分なモデル材用樹脂組成物 4 a およびサポート材用樹脂組成物 5 a を除去する。

【 0 0 6 8 】

< 工程 (I I) >

図 2 は、本実施形態に係る光造形品の製造方法における工程 (I I) を模式的に示す図である。図 2 に示すように、工程 (I) により形成された樹脂組成物層に、光源 2 4 を用いて光を照射することにより、モデル材 4 およびサポート材 5 からなる硬化層が形成される。

10

【 0 0 6 9 】

次に、造形テーブル 3 を、前記硬化層の厚み分だけ、図 1 中の Z 方向に降下させる。その後、前記工程 (I) および (I I) と同様の方法で、前記硬化層の上にさらにモデル材 4 およびサポート材 5 からなる硬化層を形成する。これらの工程を繰返し行うことにより、モデル材 4 およびサポート材 5 からなる硬化物 6 を作製する。図 3 は、本実施形態に係る光造形品の製造方法における工程 (I) および (I I) を繰返し行うことにより得られたモデル材 4 およびサポート材 5 からなる硬化物 6 を模式的に示す図である。

【 0 0 7 0 】

20

樹脂組成物を硬化させる光としては、例えば、遠赤外線、赤外線、可視光線、近紫外線、紫外線等が挙げられる。これらの中でも、硬化作業の容易性および効率性の観点から、近紫外線または紫外線であることが好ましい。

【 0 0 7 1 】

光源 2 4 としては、水銀灯、メタルハライドランプ、紫外線 LED、紫外線レーザー等が挙げられる。これらの中でも、設備の小型化および省電力の観点から、光源 2 4 は、紫外線 LED であることが好ましい。なお、光源 2 4 として紫外線 LED を用いた場合、紫外線の積算光量は、 $500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度であることが好ましい。

【 0 0 7 2 】

< 工程 (I I I) >

30

図 4 は、本実施形態に係る光造形品の製造方法における工程 (I I I) を模式的に示す図である。図 4 に示すように、工程 (I I I) で作製したモデル材 4 およびサポート材 5 からなる硬化物 6 は、容器 7 に入れた溶媒 8 中に浸漬させる。これにより、サポート材 5 を溶媒 8 に溶解させて、除去することができる。

【 0 0 7 3 】

サポート材 5 を溶解させる溶媒 8 としては、例えば、イオン交換水、蒸留水、水道水、井戸水等が挙げられる。これらの中でも、不純物が比較的少なく、かつ、安価に入手できるという観点から、溶媒 8 はイオン交換水であることが好ましい。

【 0 0 7 4 】

以上の工程により、本実施形態に係る光造形用インクセットを用いて、寸法精度が良好な光造形品を得ることができる。

40

【 0 0 7 5 】

以下、本実施形態をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【 実施例 】

【 0 0 7 6 】

[寸法精度とブリーディングとの関係性の評価]

< 寸法精度の評価方法 >

表 1 に示す試験 No. A 1 ~ A 4 の各モデル材用樹脂組成物および各サポート材用樹脂組成物を用いて、硬化物を作成した。該硬化物の形状および目標とする寸法を、図 6 (a

50

) および (b) に示す。なお、インクジェットヘッドから各モデル材用樹脂組成物および各サポート材用樹脂組成物を吐出させる工程は、解像度が $600 \times 600 \text{ dpi}$ 、樹脂組成物層の1層の厚さが $48 \mu\text{m}$ となるように行った。また、各モデル材用樹脂組成物および各サポート材用樹脂組成物をそれぞれ光硬化させる工程は、スキャン方向に対してインクジェットヘッドの後ろ側に設置された波長 385 nm のLED光源を用いて、照度 580 mW/cm^2 、樹脂組成物層の1層当りの積算光量 600 mJ/cm^2 の条件で行った。次に、前記硬化物をイオン交換水に浸漬することにより、サポート材を除去して、光造形品を得た。その後、得られた光造形品をデシケーター内に24時間静置し、十分に乾燥させた。上述の工程により、試験No. A1～A4の光造形品を、それぞれ5個ずつ製造した。乾燥後の光造形品について、図6(a)中のx方向およびy方向の寸法を、ノギスを用いて測定し、目標とする寸法からの変化率を算出した。寸法精度は、試験No. A1～A4の各光造形品における寸法変化率の平均値を求め、該平均値を用いて下記の基準により評価を行った。評価結果を表1に示す。

10

：平均寸法変化率が $\pm 1.0\%$ 未満

×：平均寸法変化率が $\pm 1.0\%$ 以上

【0077】

<ブリーディングの評価方法>

まず、ポリエチレンテレフタレートからなるフィルム(A4300、東洋紡社製、 $100 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times$ 厚さ $188 \mu\text{m}$) 上に、表1に示す各モデル材用樹脂組成物および各サポート材用樹脂組成物を、マイクロピペットを用いて、各 0.02 mL 滴下した。この際、モデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物は、それぞれの液滴の中心部同士の距離が 10 mm であり、かつ、それぞれの液滴は独立していた。その後、それぞれの液滴は徐々に濡れ広がり、約10秒後にそれぞれの液滴が結合した。この際、それぞれの液滴の界面の状態を上方から目視により観察し、下記の基準においてブリーディングを評価した。評価結果を表1に示す。

20

：モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面が上面視で直線状になり、ブリーディングが生じなかった。

× [M S] : モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面において、モデル材用樹脂組成物がサポート材用樹脂組成物側に移動することにより、にじみが生じた。

30

× [S M] : モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面において、サポート材用樹脂組成物がモデル材用樹脂組成物側に移動することにより、にじみが生じた。

【0078】

【表1】

表1

試験No	モデル材用樹脂組成物	サポート材用樹脂組成物	寸法精度		ブリーディング評価
			x方向	y方向	
A1	MTD-23	STD-9	×	×	× [M→S]
A2		STD-11	○	○	○
A3	MTD-25	STD-9	×	×	× [M→S]
A4		STD-11	○	○	○

40

【0079】

表1の結果から分かるように、寸法精度が良好であった試験No. A2およびA4の光造形品は、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面が直線状になり、ブリーディングが生じなかった。一方、寸法精度が低下した試験No. A1およびA3の光造形品は、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面において、モデル材用樹脂組成物がサポート材用樹脂組成物側に

50

移動することにより、ブリーディングが生じた。このように、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面において生じるブリーディングは、光造形品の寸法精度を低下させる原因の一つとなっている。そこで、以下では、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面において生じるブリーディングについて、評価を行った。

【 0 0 8 0 】

[ブリーディングの評価]

< 樹脂組成物の調整 >

(モデル材用樹脂組成物の調整)

表 2 に示す配合で、(A) ~ (D) 成分、および、その他の添加剤を、混合攪拌装置を用いて均一に混合し、M 1 ~ M 1 5 のモデル材用樹脂組成物を製造した。

10

【 0 0 8 1 】

【表 2】

表2

モノル材用樹脂組成物		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14	M15
(A)	非水溶性 単官能エチレン性 不飽和単量体	40.5	40.4	40.2	40.0	39.5	-	-	-	-	-	41.0	41.0	41.0	41.0	41.7
	TMPFA	-	-	-	-	-	45.5	45.5	45.5	45.5	45.4	-	-	-	-	-
(B)	二官能以上の 多官能エチレン性 不飽和単量体	20	20	20	20	20	-	-	-	-	-	20	20	20	20	20
	TPGDA	-	-	-	-	-	20	20	20	20	20	-	-	-	-	-
(C)	TCDDA	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-	30	30	30	30	30
	DAROCURE TPO	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
(D)	光重合開始剤	-	-	-	-	-	-	0.01	0.03	0.05	0.10	-	-	-	-	-
	表面調整剤	-	0.1	0.3	0.5	1.0	-	-	-	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
モノル材用樹脂組成物の 組成成分	オリゴマー	-	-	-	-	-	25	25	25	25	25	-	-	-	-	-
	MA-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50	-	-	-	-
着色剤	Yellow G01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50	-	-	-
	RT355D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50	-	-
顔料分散剤	BT-617-D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.50	-
	CR-60	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-	-	-	-	-
表面張力 (mN/m)	Sol. 32000	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.25	0.25	0.25	0.25	-
	表面張力 (mN/m)	33.2	31.5	29.6	26.3	23.7	34.1	31.8	30.1	26.7	25.1	29.4	29.5	29.2	29.6	29.8
吐出安定性	ノズル抜け	○	○	○	○	×	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○
	リガメント長さ	△	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【 0 0 8 2 】

I B O A : イソボルニルアクリレート [S R 5 0 6 D (エチレン性二重結合 / 1分子 : 1個)、アルケマ社製]

T M P F A : 環状トリメチロールプロパンホルマールアクリレート [S R 5 3 1 (エチ

50

レン性二重結合 / 1 分子 : 1 個)、アルケマ社製]

HDDA : 1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート [SR238 (エチレン性二重結合 / 1 分子 : 2 個)、アルケマ社製]

TPGDA : トリプロピレングリコールジアクリレート [SR306 (エチレン性二重結合 / 1 分子 : 2 個)、アルケマ社製]

TCDDA : トリシクロデカンジメタノールジアクリレート [SR833 (エチレン性二重結合 / 1 分子 : 2 個)、アルケマ社製]

DAROCURE TPO : 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキサイド [DAROCURE TPO、BASF社製]

BYK - UV3500 : ポリジメチルシロキサン構造を有するシリコーン系化合物 [BYK - UV3500、ビックケミー社製]

BYK - 307 : ポリジメチルシロキサン構造を有するシリコーン系化合物 [BYK - 307、ビックケミー社製]

CN991 : ウレタンアクリレートオリゴマー [CN991 (エチレン性二重結合 / 1 分子 : 2 個)、アルケマ社製]

MA - 8 : 酸性カーボンブラック顔料 [MA - 8、三菱化学社製]

Yellow G01 : ニッケルアゾ顔料 [Yellow G01、Levascreen社製]

RT355D : キナクリドン顔料 [CINQUASIA Magenda RT - 355 - D、チバ社製]

BT - 617 - D : 銅フタロシアニン顔料 [HOSTAPERMBLUE BT - 617 - D、クラリアント社製]

CR - 60 : 酸化チタン [CR - 60、石原産業社製]

Sol . 32000 : 塩基性官能基を有する櫛型コポリマー [ソルスパース32000、アビシア社製]

【0083】

(サポート材用樹脂組成物の調整)

表3に示す配合で、(C) ~ (F)成分、および、水溶性有機溶剤を、混合攪拌装置を用いて均一に混合し、S1 ~ S10のサポート材用樹脂組成物を製造した。

【0084】

10

20

30

【表 3】

表3

サポート材用樹脂組成物		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
(E)	水溶性単官能エチレン性不飽和単量体	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	-	-	-	-	-
	HEAA										
(F)	オキシエチレン基 および/またはオキシプロピレン基を含むポリアルキレングリコール	-	-	-	-	-	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
	ACMO										
(C)	PPG-1000	-	-	-	-	-	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	PEG-400	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	-	-	-	-	-
(D)	光重合開始剤	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	-	-	-	-	-
	DAROCURE TPO										
(D)	表面調整剤	-	0.05	0.10	0.12	0.15	-	0.05	0.10	0.12	0.15
	BYK-307										
その他	水溶性有機溶剤	20.0	19.9	19.9	19.9	19.8	-	-	-	-	-
	MTG										
添加剤	DPMA	-	-	-	-	-	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
	表面張力 (mN/m)	37.4	31.0	28.4	25.2	23.8	36.2	30.7	28.9	24.7	23.8
吐出安定性	ノズル抜け	○	○	○	○	△	○	○	○	○	△
	リガメント長さ	×	○	○	○	○	×	○	○	○	○

【0085】

HEAA : N - ヒドロキシエチルアクリルアミド [HEAA (エチレン性二重結合 / 1 分子 : 1 個) 、 K J ケミカルズ社製]

ACMO : アクリロイルモルフォリン [ACMO (エチレン性二重結合 / 1 分子 : 1 個) 、 K J ケミカルズ社製]

PPG - 1000 : ポリプロピレングリコール [ユニオール D 1000 (分子量 1000) 、 日油社製]

10

20

30

40

50

PEG-400：ポリエチレングリコール [PEG # 400 (分子量 400)、日油社製]

DAROCURE TPO：2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - ジフェニル - フォスフィンオキサイド [DAROCURE TPO、BASF社製]

IRGACURE 907：2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン [IRGACURE 907、チバ社製]

Chivacure ITX：イソプロピルチオキサントン [Chivacure ITX、ダブルボンドケミカル社製]

BYK-307：ポリジメチルシロキサン構造を有するシリコン系化合物 [BYK-307、ビックケミー社製]

MTG：トリエチレングリコールモノメチルエーテル [MTG、日本乳化剤社製]

DPM A：ジブピレングリコールメチルエーテルアセテート [ダウノールDPM A、ダウケミカル社製]

【0086】

<表面張力の測定方法>

表2に示すM1～M15の各モデル材用樹脂組成物および表3に示すS1～S10の各サポート材用樹脂組成物の表面張力は、25℃における、測定開始から20秒後の値を、全自動平衡式エレクトロ表面張力計ESB-V (協和界面科学社製)を用いて測定した。測定結果を表2および表3に示す。

【0087】

<吐出安定性の評価方法>

表2に示すM1～M15の各モデル材用樹脂組成物および表3に示すS1～S10の各サポート材用樹脂組成物の吐出安定性は、ノズル抜けが発生した割合、および、リガメントの長さを算出することにより、評価した。

【0088】

(ノズル抜けが発生した割合)

ノズル径：20 μm、飛翔速度：7 m/sec、吐出周波数：10 kHz、連続吐出時間：5 minの条件で連続吐出を行うことによりノズルチェックパターンを印字し、ノズル抜けが発生したノズルの本数を数えた。そして、下記の基準において、ノズル抜けが発生した割合を評価した。評価結果を表2および表3に示す。なお、ノズル抜けとは、ノズルが詰まることにより、インクが吐出されない状態をいう。

○：ノズル抜け0%

△：ノズル抜け0%超～5%未満

×：ノズル抜け5%以上

【0089】

(リガメントの長さ)

ノズル径：20 μm、飛翔速度：7 m/sec、吐出周波数：1 kHzの条件で吐出を行い、ノズルから距離1 mmの位置において、液滴先頭が通過してから液滴最後尾が通過するまでの時間を測定した後、該時間と飛翔速度とを積算することにより、リガメントの長さを算出した。そして、下記の基準において、リガメントの長さを評価した。評価結果を表2および表3に示す。なお、リガメントの長さとは、ノズルから吐出される液滴の長さをいう。リガメントの長さが長いと、インクミストが発生しやすくなる。

○：リガメントの長さ300 μm未満

△：リガメントの長さ300～500 μm

×：リガメントの長さ500 μm超

【0090】

なお、本明細書において、ノズル抜けが発生した割合の評価が「○」であり、かつ、リガメントの長さの評価が「○」であった樹脂組成物は、吐出安定性に優れると判定した。また、上記以外の評価であった樹脂組成物は、吐出安定性に劣ると判定した。

【0091】

10

20

30

40

50

表2から分かるように、表面張力 M_t が $26.0 \sim 33.0 \text{ mN/m}$ である $M_2 \sim M_4$ 、 $M_7 \sim M_9$ 、 $M_{11} \sim M_{15}$ のモデル材用樹脂組成物は、吐出安定性に優れる。また、表3から分かるように、表面張力 S_t が $24.0 \sim 33.0 \text{ mN/m}$ である $S_2 \sim S_4$ 、 $S_7 \sim S_9$ のサポート材用樹脂組成物は、吐出安定性に優れる。

【0092】

<ブリーディングの評価方法>

表2に示す $M_1 \sim M_{15}$ の各モデル材用樹脂組成物および表3に示す $S_1 \sim S_{10}$ の各サポート材用樹脂組成物を用いて、上述と同様の方法でブリーディングを評価した。結果を表4および表5に示す。

【0093】

【表4】

表4

試験No	モデル材用 樹脂組成物	サポート材用 樹脂組成物	ブリーディング評価	試験No	モデル材用 樹脂組成物	サポート材用 樹脂組成物	ブリーディング評価
1	M1 (33.2)	S1 (37.4)	× [M→S]	51	M6 (34.1)	S1 (37.4)	× [M→S]
2		S2 (31.0)	○	52		S2 (31.0)	○
3		S3 (28.4)	○	53		S3 (28.4)	× [S→M]
4		S4 (25.2)	× [S→M]	54		S4 (25.2)	× [S→M]
5		S5 (23.8)	× [S→M]	55		S5 (23.8)	× [S→M]
6		S6 (36.2)	× [M→S]	56		S6 (36.2)	× [M→S]
7		S7 (30.7)	○	57		S7 (30.7)	○
8		S8 (28.9)	○	58		S8 (28.9)	× [S→M]
9		S9 (24.7)	× [S→M]	59		S9 (24.7)	× [S→M]
10		S10 (23.8)	× [S→M]	60		S10 (23.8)	× [S→M]
11	M2 (31.5)	S1 (37.4)	× [M→S]	61	M7 (31.8)	S1 (37.4)	× [M→S]
12		S2 (31.0)	○	62		S2 (31.0)	○
13		S3 (28.4)	○	63		S3 (28.4)	○
14		S4 (25.2)	× [S→M]	64		S4 (25.2)	× [S→M]
15		S5 (23.8)	× [S→M]	65		S5 (23.8)	× [S→M]
16		S6 (36.2)	× [M→S]	66		S6 (36.2)	× [M→S]
17		S7 (30.7)	○	67		S7 (30.7)	○
18		S8 (28.9)	○	68		S8 (28.9)	○
19		S9 (24.7)	× [S→M]	69		S9 (24.7)	× [S→M]
20		S10 (23.8)	× [S→M]	70		S10 (23.8)	× [S→M]
21	M3 (29.6)	S1 (37.4)	× [M→S]	71	M8 (30.1)	S1 (37.4)	× [M→S]
22		S2 (31.0)	× [M→S]	72		S2 (31.0)	× [M→S]
23		S3 (28.4)	○	73		S3 (28.4)	○
24		S4 (25.2)	○	74		S4 (25.2)	○
25		S5 (23.8)	× [S→M]	75		S5 (23.8)	× [S→M]
26		S6 (36.2)	× [M→S]	76		S6 (36.2)	× [M→S]
27		S7 (30.7)	× [M→S]	77		S7 (30.7)	× [M→S]
28		S8 (28.9)	○	78		S8 (28.9)	○
29		S9 (24.7)	○	79		S9 (24.7)	× [S→M]
30		S10 (23.8)	× [S→M]	80		S10 (23.8)	× [S→M]
31	M4 (26.3)	S1 (37.4)	× [M→S]	81	M9 (26.7)	S1 (37.4)	× [M→S]
32		S2 (31.0)	× [M→S]	82		S2 (31.0)	× [M→S]
33		S3 (28.4)	× [M→S]	83		S3 (28.4)	× [M→S]
34		S4 (25.2)	○	84		S4 (25.2)	○
35		S5 (23.8)	○	85		S5 (23.8)	○
36		S6 (36.2)	× [M→S]	86		S6 (36.2)	× [M→S]
37		S7 (30.7)	× [M→S]	87		S7 (30.7)	× [M→S]
38		S8 (28.9)	× [M→S]	88		S8 (28.9)	× [M→S]
39		S9 (24.7)	○	89		S9 (24.7)	○
40		S10 (23.8)	○	90		S10 (23.8)	○
41	M5 (23.7)	S1 (37.4)	× [M→S]	91	M10 (25.1)	S1 (37.4)	× [M→S]
42		S2 (31.0)	× [M→S]	92		S2 (31.0)	× [M→S]
43		S3 (28.4)	× [M→S]	93		S3 (28.4)	× [M→S]
44		S4 (25.2)	× [M→S]	94		S4 (25.2)	× [M→S]
45		S5 (23.8)	× [M→S]	95		S5 (23.8)	○
46		S6 (36.2)	× [M→S]	96		S6 (36.2)	× [M→S]
47		S7 (30.7)	× [M→S]	97		S7 (30.7)	× [M→S]
48		S8 (28.9)	× [M→S]	98		S8 (28.9)	× [M→S]
49		S9 (24.7)	× [M→S]	99		S9 (24.7)	○
50		S10 (23.8)	× [M→S]	100		S10 (23.8)	○

※ カッコ内は表面張力(mN/m)の値を示す。

【 0 0 9 4 】

10

20

30

40

【表5】

表5

試験No	モデル材用樹脂組成物	サポート材用樹脂組成物	ブリーディング評価
101	M11 (29.4)	S3 (28.4)	○
102		S8 (28.9)	○
103	M12 (29.5)	S3 (28.4)	○
104		S8 (28.9)	○
105	M13 (29.2)	S3 (28.4)	○
106		S8 (28.9)	○
107	M14 (29.6)	S3 (28.4)	○
108		S8 (28.9)	○
109	M3 (29.6)	S3 (28.4)	○
110		S8 (28.9)	○
111	M15 (29.8)	S3 (28.4)	○
112		S8 (28.9)	○

※ カッコ内は表面張力(mN/m)の値を示す。

【0095】

表4の結果から分かるように、本発明の要件を全て満たす試験No. 2、3、7、8、12、13、17、18、23、24、28、29、34、35、39、40、52、57、62、63、67、68、73、74、78、84、85、89、90、95、99および100のモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物は、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面が上面視で直線状になり、ブリーディングが生じなかった。

【0096】

一方、モデル材用樹脂組成物の表面張力 M_t がサポート材用樹脂組成物の表面張力 S_t よりも小さい、すなわち、表面張力 M_t および表面張力 S_t の差($M_t - S_t$)が0以下である試験No. 1、6、11、16、21、22、26、27、31~33、36~38、41~51、56、61、66、71、72、76、77、81~83、86~88、91~94、および、96~98のモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物は、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面において、モデル材用樹脂組成物がサポート材用樹脂組成物側に移動することにより、にじみが生じた。

【0097】

また、モデル材用樹脂組成物の表面張力 M_t およびサポート材用樹脂組成物の表面張力 S_t の差($M_t - S_t$)が5以上である試験No. 4、5、9、10、14、15、19、20、25、30、53~55、58~60、64、65、69、70、75、79および80のモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物は、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面において、サポート材用樹脂組成物がモデル材用樹脂組成物側に移動することにより、にじみが生じた。

【0098】

図5は、試験No. 1~100のモデル材用樹脂組成物の表面張力 M_t およびサポート材用樹脂組成物の表面張力 S_t をプロットしたグラフである。図5中、ブリーディング評

10

20

30

40

50

価が「 \square 」であった試験については「 \square 」で示し、ブリーディング評価が「 \times [M S]」または「 \times [S M]」であった試験については「 \times 」で示した。図5から分かるように、M t および S t が、直線 X と直線 Y との間に位置する領域内（ただし、直線 X 上および直線 Y 上は除く）であれば、モデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物は、ブリーディングが生じない。

【 0 0 9 9 】

表5の結果から分かるように、本発明の要件を全て満たす試験 No. 101 ~ 112 のモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物は、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面が直線状になり、ブリーディングが生じなかった。すなわち、本発明の要件を全て満たすモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物は、着色剤を含まないか、または、着色剤の種類を変えてもブリーディングが生じない。

10

【 0 1 0 0 】

表1で示したように、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面においてブリーディングが生じなければ、寸法精度が良好な光造形品が得られる。一方、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面においてブリーディングが生じる場合、光造形品の寸法精度が低下する。したがって、本発明の要件を全て満たす試験 No. 2、3、7、8、12、13、17、18、23、24、28、29、34、35、39、40、52、57、62、63、67、68、73、74、78、84、85、89、90、95、99、および、100 ~ 112 のモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物は、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面においてブリーディングが生じなかったため、寸法精度が良好な光造形品が得られる。一方、本発明の要件を満たさない試験 No. 1、4 ~ 6、9 ~ 11、14 ~ 16、19 ~ 22、25 ~ 27、30 ~ 33、36 ~ 38、41 ~ 51、53 ~ 56、58 ~ 61、64 ~ 66、69 ~ 72、75 ~ 77、79 ~ 83、86 ~ 88、91 ~ 94、および、96 ~ 98 のモデル材用樹脂組成物およびサポート材用樹脂組成物は、モデル材用樹脂組成物からなる層とサポート材用樹脂組成物からなる層との界面においてブリーディングが生じたため、光造形品の寸法精度が低下する。

20

【 0 1 0 1 】

（その他の実施形態）

上記実施形態に係る光造形品の製造方法は、さらに、モデル材用樹脂組成物からなる層のみが形成されるように、インクジェットヘッドからモデル材用樹脂組成物のみを吐出させた後、該層を構成するモデル材用樹脂組成物を光硬化させることにより、モデル材を得る工程、および/または、サポート材用樹脂組成物からなる層のみが形成されるように、インクジェットヘッドからサポート材用樹脂組成物のみを吐出させた後、該層を構成するサポート材用樹脂組成物を光硬化させることにより、サポート材を得る工程を含んでもよい。

30

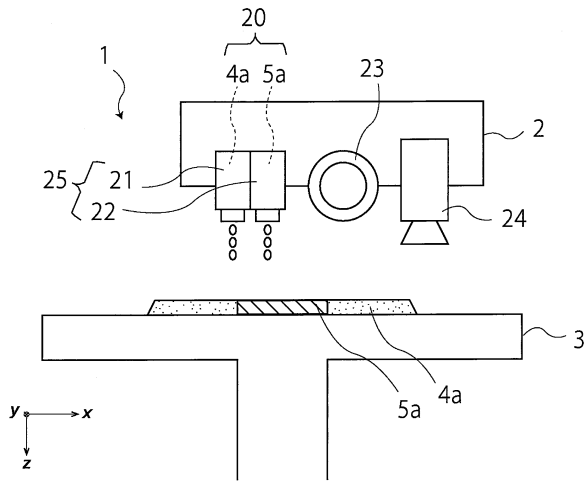
【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 2 】

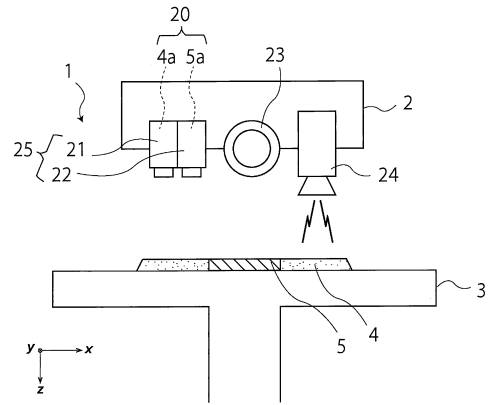
本発明の光造形用インクセットは、寸法精度が良好な光造形品を得ることができる。よって、本発明の光造形用インクセットは、インクジェット光造形法による光造形品の製造に好適に用いることができる。

40

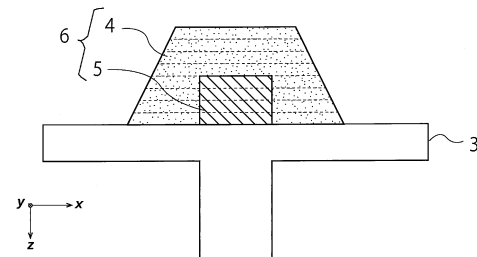
【図1】



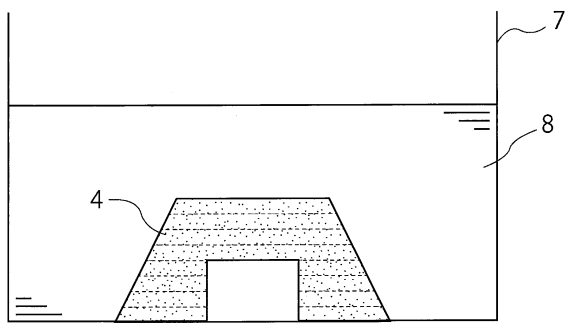
【図2】



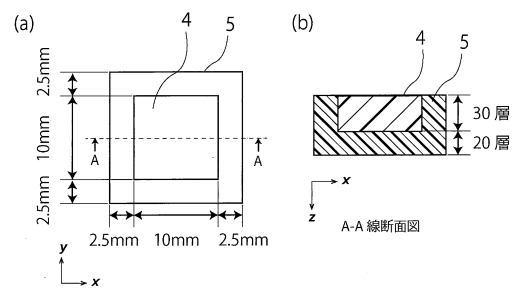
【図3】



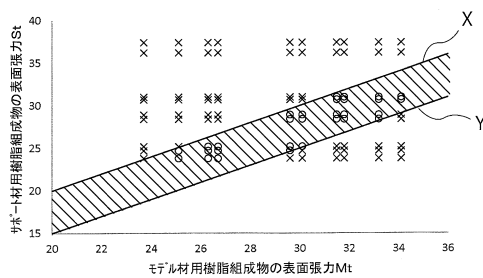
【図4】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 2/50 (2006.01) C 0 8 F 2/50
C 0 8 F 290/06 (2006.01) C 0 8 F 290/06

(72)発明者 出雲 妥江子
京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉 1 番地 マクセル株式会社内
(72)発明者 大川 将勝
長野県東御市滋野乙 2 1 8 2 - 3 株式会社ミマキエンジニアリング内
(72)発明者 本郷 健太
長野県東御市滋野乙 2 1 8 2 - 3 株式会社ミマキエンジニアリング内

審査官 浅野 昭

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 1 1 1 2 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 9 6 2 7 4 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 2 3 6 8 4 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 0 6 7 1 2 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 2 9 C 6 4 / 0 0 - 6 4 / 4 0
B 3 3 Y 1 0 / 0 0 - 9 9 / 0 0