

(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
2018年6月7日(07.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/101343 A1

(51) 国際特許分類:

B29C 64/40 (2017.01) **B33Y 70/00** (2015.01)
B29C 64/112 (2017.01) **C08F 2/44** (2006.01)

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/042848

(22) 国際出願日: 2017年11月29日(29.11.2017)

(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 2016-231142 2016年11月29日(29.11.2016) JP

(71) 出願人: マクセルホールディングス株式会社 (MAXELL HOLDINGS, LTD.) [JP/JP];
〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎
小泉1番地 Kyoto (JP).

(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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 太田 浩史 (OTA Hiroshi). 奥城 圭介 (OKUSHIRO Keisuke).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (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, 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,

(54) Title: SUPPORT MATERIAL COMPOSITION AND PHOTO FABRICATION INK SET

(54) 発明の名称: サポート材用組成物および光造形用インクセット

(57) Abstract: The support material composition according to the present invention used for a support material for supporting a model material from which a shaped article is formed by an ink-jet photo fabrication method, the composition comprising an oxybutylene group-containing polyalkylene glycol, a water-soluble monofunctional ethylenically unsaturated monomer, and a photopolymerization initiator, wherein the contained amount of the oxybutylene group-containing polyalkylene glycol is 15-75 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the total mass of the support material composition.

(57) 要約: 本発明に係るサポート材用組成物は、インクジェット光造形法により、造形物を形成するモデル材を支持するサポート材に使用されるサポート材用組成物であって、オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールと、水溶性単官能エチレン性不飽和単量体と、光重合開始剤とを含有し、前記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールの含有量が、前記サポート材用組成物の全質量100質量部に対して、15質量部以上75質量部以下である。



WO 2018/101343 A1

明 細 書

発明の名称： サポート材用組成物および光造形用インクセット 技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット光造形法により、造形物を支持するサポート材に使用されるサポート材用組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、３Ｄプリンターを用いて造形物を作製する複数の方式が提案されている。その中でも、３Ｄプリンターによるインクジェット技術を用いたインクジェット光造形法が知られている。インクジェット光造形法は、インクジェットヘッドから吐出した硬化性インクに、紫外線等の光を照射して硬化し、積層して造形物を作製する方式である。インクジェット光造形法は、硬化性インクの微細な液滴を吐出して積層面を形成するため、高精度でなめらかな表面の造形物を得ることができ、精度が求められる造形物の作製に適している。

[0003] インクジェット光造形法では、底面部から立体的な造形物が形成されるため、そのまま造形することが難しい形状、例えば、庇（ひさし）等の形状の立体的な造形物を作製するために、造形物を形成するためのモデル材用インク、及び、作製時の造形物の形状を支えるためのサポート材用インクが、硬化性インクとして用いられる。このサポート材用インクが硬化したサポート材（サポート材硬化物）は最終的に除去され、モデル材用インクから形成される最終造形物が得られる。そのサポート材の除去方法の一つとして、サポート材を水により溶解して取り除く方法が挙げられる。例えば、特許文献１には、水溶性単官能エチレン性不飽和単量体と、オキシプロピレン基を含むアルキレンオキサイド付加物と、光重合開始剤とを含むサポート材が提案されている。

[0004] 特許文献１に記載のサポート材は、水溶性に優れたオキシプロピレン基を含むアルキレンオキサイド付加物が一定量以上含まれている場合には、水溶

性単官能エチレン性不飽和単量体が紫外線により重合した重合体に水溶解性を付与することができ、サポート材を水で除去できる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-111226号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載のサポート材に含まれるオキシプロピレン基を含むアルキレンオキサイド付加物、例えば、ポリプロピレングリコールは親水性が高いため、サポート材中の含有量を高くする程、サポート材は水で容易に除去可能となる。一方で、オキシプロピレン基を含むアルキレンオキサイド付加物、例えば、ポリプロピレングリコールのサポート材中の含有量が高くなる程、ポリプロピレングリコール（オキシプロピレン基を含むアルキレンオキサイド付加物）を含むサポート材は、空気中の水分を多量に取り込むため、自立性が低下し、サポート材のサポート力が低下するという問題がある。ここで、親水性とは、水との親和性が大きく、水に溶けやすい又は水に分散しやすい特性を意味する。

[0007] 本発明は、優れた水除去性とサポート力とを兼ね備えたサポート材を実現するサポート材用組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明のサポート材用組成物は、インクジェット光造形法により、造形物を形成するモデル材を支持するサポート材に使用されるサポート材用組成物であって、オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールを含有し、前記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールの含有量が、前記サポート材用組成物の全質量100質量部に対して、15質量部以上75質量部以下である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、優れた水除去性とサポート力とを兼ね備えたサポート材を実現するサポート材用組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のサポート材用組成物の実施形態について説明する。

[0011] 本実施形態のサポート材用組成物は、インクジェット光造形法により、造形物を形成するモデル材を支持するサポート材に使用され、オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールを含有し、上記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールの含有量が、上記サポート材用組成物の全質量100質量部に対して、15質量部以上75質量部以下である。本実施形態のサポート材用組成物は、立体造形物の作製時に、立体造形物を形成するモデル材を支持するサポート材として使用される。

[0012] 本実施形態のサポート材用組成物は、オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールを、上記含有量で含有しているため、優れた水除去性とサポート力とを兼ね備えたサポート材を提供することができる。また、本実施形態のサポート材用組成物は、オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールを、上記含有量で含有しているため、低温安定性に優れたサポート材用組成物を提供することができる。上記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールは水溶性ではあるが、サポート材を形成した時の、サポート材のサポート力を低下させるほどの親水性を有さない。但し、上記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールは水溶性であるため、サポート材を形成した時の、サポート材の水除去性に優れている。ここで、水溶性とは、水に溶解し得る又は水に分散し得る特性を意味する。また、上記サポート材用組成物は、低温時に凝固（固化）して流動性を失うこともなく、低温安定性に優れている。

[0013] より具体的には、本実施形態のサポート材用組成物は、上記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールと、水溶性単官能エチレン性不飽和単量体と、光重合開始剤とを含有している。これにより、優れた水除去性とサポート力とを兼ね備えたサポート材を実現可能で、且つ、低温安定性に優れ

たサポート材用組成物を提供することができる。

[0014] 前述のとおり、上記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールの含有量は、上記サポート材用組成物の全質量 100 質量部に対して、15 質量部以上 75 質量部以下である。上記含有量が 15 質量部を下回ると、サポート材の親水性が低下するため、サポート材の水除去性が低下し、上記含有量が 75 質量部を上回ると、重合性成分の水溶性単官能エチレン性不飽和単量体の添加量が低下しサポート材が軟化して自立性が低下するため、サポート材のサポート力が低下する。

[0015] 上記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコール以外の各成分の含有量は、上記サポート材用組成物の全質量 100 質量部に対して、上記水溶性単官能エチレン性不飽和単量体の含有量は 19 質量部以上 80 質量部以下であることが好ましく、上記光重合開始剤の含有量は 2 質量部以上 20 質量部以下であることが好ましい。

[0016] 本実施形態のサポート材用組成物は、表面調整剤を更に含有することが好ましく、上記表面調整剤の含有量は、上記サポート材用組成物の全質量 100 質量部に対して、0.005 質量部以上 3.0 質量部以下であることが好ましい。上記表面調整剤を含有することにより、サポート材用組成物の表面張力を調整し、インクジェットで用いられるサポート材用組成物に適した表面張力にする効果がある。

[0017] 本実施形態のサポート材用組成物は、水溶性有機溶剤を更に含有することが好ましく、上記水溶性有機溶剤の含有量は、上記サポート材用組成物の全質量 100 質量部に対して、30 質量部以下であることが好ましい。上記水溶性有機溶剤を含有することにより、サポート材用組成物の粘度を調整し、インクジェットで用いられるサポート材用組成物に適した粘度にする効果がある。

[0018] 本実施形態のサポート材用組成物は、保存安定化剤を更に含有することが好ましい。これにより、上記サポート材用組成物を長期間保存しても、上記水溶性単官能エチレン性不飽和単量体の重合を抑制でき、上記サポート材用

組成物をインクジェットプリンターで吐出した際のヘッド詰まりを防止することができる。

[0019] 以下、本実施形態のサポート材用組成物の各成分について説明する。

[0020] <オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコール>

上記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールは、サポート材に適度の親水性を付与するための水溶性樹脂であり、これを添加することにより水除去性とサポート力とを兼ね備えたサポート材を得ることができる。上記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールは、オキシブチレン基を含んでいれば、特にそのアルキレン部分の構造は限定されず、例えば、オキシブチレン基（オキシテトラメチレン基）のみを有するポリブチレングリコール単体であってもよく、また、オキシブチレン基と他のオキシアルキレン基とを共に有するポリブチレンポリオキシアルキレングリコール（例えば、ポリブチレンポリエチレングリコール）であってもよい。但し、特許文献1に記載のオキシプロピレン基を含むアルキレンオキサイド付加物を除く場合には、上記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールは、オキシブチレン基と、オキシプロピレン基を除くオキシアルキレン基とを共に有するポリブチレンポリオキシアルキレングリコールとなる。

[0021] 上記ポリブチレングリコールは、下記化学式（1）で示され、上記ポリブチレンポリエチレングリコールは、下記化学式（2）で示される。

[0022] $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (1)

$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (2)

[0023] 上記化学式（1）において、 n は5～400の整数であることが好ましく、5～250であることがより好ましい。上記化学式（2）において、 m は5～300の整数であることが好ましく、 n は2～150の整数であることが好ましい。より好ましくは、 m は6～200、 n は3～100である。また、化学式（1）及び化学式（2）中のオキシブチレン基は、直鎖であっても良いが、分岐していても良い。

[0024] <水溶性単官能エチレン性不飽和単量体>

上記水溶性単官能エチレン性不飽和単量体は、重合してサポート材の構成成分となりサポート力を発揮するものである。上記水溶性単官能エチレン性不飽和単量体は、水溶性ではあるが、サポート材に硬さを付与し、サポート能力を向上させる。

[0025] 上記水溶性単官能エチレン性不飽和単量体としては、例えば、炭素数（C）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）アクリレート及び4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等〕、数平均分子量（M_n）200～1000のアルキレンオキサイド付加物含有（メタ）アクリレート〔例えば、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（C1～4）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（C1～4）ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート及びPEG-PPGブロックポリマーのモノ（メタ）アクリレート等〕、C3～15の（メタ）アクリルアミド誘導体〔例えば、（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）アクリルアミド及びN-ヒドロキシブチル（メタ）アクリルアミド等〕、及び（メタ）アクリロイルモルホリン等が使用できる。上記水溶性単官能エチレン性不飽和単量体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] 前述のとおり、上記水溶性単官能エチレン性不飽和単量体の含有量は、上記サポート材用組成物の全質量100質量部に対して、19質量部以上80質量部以下であることが好ましい。上記含有量が19質量部を下回ると、サポート材のサポート力が低下する傾向があり、上記含有量が80質量部を上回ると、サポート材の水除去性が低下する傾向がある。

[0027] 本実施形態のサポート材用組成物において、上記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールと、上記水溶性単官能エチレン性不飽和単量体の好ましい含有質量比率は、オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコール：水溶性単官能エチレン不飽和単量体＝3：16～15：4である。

[0028] <光重合開始剤>

上記光重合開始剤は、エネルギー線によって単量体の重合反応又は架橋反応を開始させるものであり、本実施形態のサポート材用組成物が上記光重合開始剤を含むことにより、インクジェット光造形法により吐出された上記サポート材用組成物をエネルギー線の照射によって硬化させることができる。

[0029] 上記光重合開始剤に照射されるエネルギー線としては、例えば、200～400nmの紫外線、遠紫外線、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線、LED光線又はイオンビーム等から適宜選択して使用することができる。中でも低消費電力の観点からLED光線が望ましい。

[0030] 上記光重合開始剤としては、低エネルギーで重合を開始させることができるが特に限定されないが、アシルフォスフィンオキサイド化合物、 α -アミノアルキルフェノン化合物、及びチオキサントン化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む光重合開始剤を用いることが好ましい。特に、アシルフォスフィンオキサイド化合物とチオキサントン化合物との組み合わせ、 α -アミノアルキルフェノン化合物とチオキサントン化合物との組み合わせが好ましい。

[0031] 上記アシルフォスフィンオキサイド化合物としては、具体的には、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サイド、2,6-ジメトキシベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2,6-ジクロロベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2,3,5,6-テトラメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、4-メチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、4-エチルベンゾイルジフェニル

オスフィンオキサイド、4-イソプロピルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、1-メチルシクロヘキサノイルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、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サイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィン酸メチルエステル、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィン酸イソプロピルエステル、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サイド等が挙げられる。これらは単独で又は複数混合して使用してもよい。市場で入手可能なアシルフォスフィンオキサイド化合物としては、例えば、BASF社製の“DAROCURE TPO”等が挙げられる。

[0032] 上記 α -アミノアルキルフェノン化合物としては、具体的には、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-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-1、2-メチル-1-[4-(メトキシチオ)-フェニル]-2-モルホリノプロパン-2-オン等が挙げられる。これらは単独で又は複数混合して使用してもよい。市場で入手可能な α -アミノアルキルフェノン化合物としては、例えば、BASF社製の“IRGACURE 369”、“IRGACURE 907”等が挙げられる。

[0033] 上記チオキサントン化合物としては、具体的には、例えば、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、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、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等が挙げられる。これらは単独で又は複数混合して使用してもよい。市場で入手可能なチオキサントン化合物としては、例えば、日本化薬社製の“MKAYACURE DETX-S”、ダブルボンドケミカル社製の“Chivacure ITX”等が挙げられる。

[0034] 前述のとおり、上記光重合開始剤の含有量は、上記サポート材用組成物の

全質量100質量部に対して、2質量部以上20質量部以下であることが好ましい。上記含有量が2質量部を下回ると、サポート材の硬化性が低下する傾向があり、上記含有量が20質量部を上回ると、上記サポート材用組成物の低温安定性が低下する傾向がある。即ち、上記サポート材用組成物が低温となって溶解度が下がると、光重合開始剤が溶けきらなくなり析出する傾向がある。

[0035] 本実施形態のサポート材用組成物は、その他の成分として、表面調整剤、水溶性有機溶剤、保存安定化剤等の添加剤を含んでいてもよい。

[0036] <表面調整剤>

上記表面調整剤としては、シリコン化合物、フッ素化合物等が挙げられる。これらの中でもシリコン化合物が好ましい。上記表面調整剤を含有することにより、サポート材用組成物の表面張力を調整し、インクジェットで用いられるサポート材用組成物に適した表面張力にする効果がある。

[0037] 上記シリコン化合物としては、具体的には、例えば商品名として、ビックケミー社製の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；エボニック・ジャパン社製のTEGO-Rad2100、TEGO-Rad2200N、TEGO-Rad2250、TEGO-Rad2300、TEGO-Rad2500、TEGO-Rad2600、TEGO-Rad2700；共栄社化学社製のグラノール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等が挙げられる。これらは単独で又は複数混合して使用してもよい。

[0038] 前述のとおり、上記表面調整剤の含有量は、上記サポート材用組成物の全

質量100質量部に対して、0.005質量部以上3.0質量部以下であることが好ましい。上記含有量が0.005質量部を下回ると、表面調整剤の効果を発揮できない傾向があり、上記含有量が3.0質量部を上回ると、上記サポート材用組成物において未溶解物が生じたり、泡立ちを引き起こす傾向がある。

[0039] <水溶性有機溶剤>

上記水溶性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、3,5-ジメチル-3-ヘキシノール、2,5-ヘキサジオール、ヘキシレングリコール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、スルホラン、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2-チオジエタノール、3-ピリジルカルビノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル、トリプロピレングリコールn-プロピルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル、プロピレングリコールt-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールt-ブチルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、トリエチレ

ングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールn-プロピルエーテル、エチレングリコールn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールn-ブチルエーテル、トリエチレングリコールn-ブチルエーテル、エチレングリコールn-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールn-ヘキシルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル等が挙げられる。

[0040] 上記水溶性有機溶剤を含有することにより、サポート材用組成物の粘度を調整し、インクジェットで用いられるサポート材用組成物に適した粘度にする効果がある。

[0041] 前述のとおり、上記水溶性有機溶剤の含有量は、上記サポート材用組成物の全質量100質量部に対して、30質量部以下であることが好ましい。上記含有量が30質量部を上回ると、サポート材から水溶性有機溶剤が分離して滲み出してしまい、サポート能力が低下する傾向がある。

[0042] <保存安定化剤>

上記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、ハイドロキノン、メトキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ハイドロキノンモノブチルエーテル、TEMPO、TEMPO-L、クペロンA1、t-ブチルカテコール、ピロガロール等が挙げられる。これらの保存安定化剤は、単独で又は複数組み合わせ合わせて用いることができる。

[0043] 上記保存安定化剤の中でも、HALS、メトキノン及びハイドロキノンが好ましい。特に、HALSとメトキノンとの組み合わせ、HALSとハイドロキノンとの組み合わせで用いることが好ましい。

[0044] 上記保存安定化剤の含有量は、通常、上記サポート材用組成物の全質量100質量部に対して、0.005質量部以上1質量部以下として用いられる。より好ましくは、0.05質量部以上0.5質量部以下である。

[0045] 本実施形態のサポート材用組成物は、任意のモデル材用組成物と共に使用される。以下、上記実施形態のサポート材用組成物と共に用いることができるモデル材用組成物の実施形態について具体的に説明する。

[0046] 本実施形態のモデル材用組成物は、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、オリゴマー（c）と、光重合開始剤（d）と、表面調整剤（e）と、を含有する。

[0047] 本実施形態のモデル材用組成物における特に好ましい組成は、上記モデル材用組成物の全質量100質量部に対して、19～49質量部の単官能エチレン性不飽和単量体（a）と、15～50質量部の二官能以上の多官能エチレン性不飽和単量体（b）と、10～45質量部のオリゴマー（c）と、3～15質量部の光重合開始剤（d）と、0.005～3.0質量部の表面調整剤（e）と、を含有する。

[0048] <単官能エチレン性不飽和単量体（a）>

単官能エチレン性不飽和単量体（a）は、光照射により重合して、モデル材用組成物を硬化させる成分である。上記（a）成分の含有量は、上記モデル材用組成物の全質量100質量部に対して、19～49質量部とする。上記（a）成分の含有量が19質量部未満であると、モデル材用組成物を光硬化させて得られるモデル材は、硬化収縮が大きくなる。その結果、モデル材の寸法精度が悪化する。一方、上記（a）成分の含有量が49質量部を超えると、モデル材用組成物を光硬化させて得られるモデル材には、硬化性不足が生じる。その結果、モデル材の寸法精度が悪化する。上記（a）成分の含有量は、25質量部以上であることが好ましく、47質量部以下であることが好ましい。

[0049] 上記（a）成分は、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個有する重合性モノマーである。上記（a）成分としては、例えば、炭素数4～30の直鎖又は分岐のアルキル（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-ジオキソラン、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-ジオキソラン、アダマンチル（メタ）アクリレート等〕、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。上記（a）成分が2種以上含まれる場合、上記含有量は、各（a）成分の含有量の合計として定める。

[0050] これらの中でも、モデル材用組成物の硬化性を向上させる観点から、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、及び、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートであることが好ましい。更に、モデル材用組成物が光硬化時の温度（50～90℃）に耐え得る耐熱性を有することにより、モデル材の寸法精度を向上させる観点から、イソボルニル（メタ）アクリレートであることがより好ましい。

[0051] <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、光照射により重合して、モデル材用組成物を硬化させる成分である。上記（b）成分の含有量は、モデル材用組成物の全質量100質量部に対して、15～50質量部とする。上記（b）成分の含有量が15質量部未満であると、モデル材用組成物を光硬化させて得られるモデル材には、硬化性不足が生じる。その結果、モデル材の寸法精度が悪化する。一方、上記（b）成分の含有量が50質量部を超えると、モデル材用組成物を光硬化させて得られるモデル材は、硬化収縮が大きくなる。その結果、モデル材の寸法精度が悪化する。上記（b）

成分の含有量は、20質量部以上であることが好ましく、45質量部以下であることが好ましい。

[0052] 上記(b)成分は、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。上記(b)成分としては、例えば、炭素数10～25の直鎖又は分岐のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート又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。上記(b)成分が2種以上含まれる場合、上記含有量は、各(b)成分の含有量の合計として定める。

[0053] これらの中でも、モデル材用組成物の硬化性を向上させる観点から、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、及び、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートであることが好ましい。更に、モデル材用組成物が光硬化時の温度(50～90℃)に耐え得る耐熱性を有することにより、モデル材の寸法精度を向上させる観点から、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、又は、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートであることがより好ましい。

[0054] <オリゴマー(c)>

オリゴマー(c)は、光照射により重合してモデル材用組成物を硬化させ、且つ、該硬化により得られるモデル材の破断強度を高める成分である。上記(c)成分の含有量は、モデル材用組成物の全質量100質量部に対して

、１０～４５質量部とする。上記（ｃ）成分の含有量が１０質量部未満であると、モデル材用組成物を光硬化させて得られるモデル材には、硬化収縮がやや大きくなる。その結果、モデル材の寸法精度が悪化する可能性がある。また、モデル材用組成物を光硬化させて得られるモデル材の破断強度が劣る。一方、上記（ｃ）成分の含有量が４５質量部を超えると、モデル材用組成物の粘度が高くなる。そのため、モデル材用組成物をインクジェットヘッドから吐出させる際、ジェット特性が悪化して、飛行曲がりを起こす可能性がある。その結果、モデル材用組成物を光硬化させて得られるモデル材の寸法精度が悪化する可能性がある。上記（ｃ）成分の含有量は、１５質量部以上であることが好ましく、３０質量部以下であることが好ましい。

[0055] 上記（ｃ）成分としては、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。これらの中でも、モデル材用組成物の硬化性を向上させる観点から、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、及び、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマーから選択される１種以上であることが好ましい。更に、モデル材用組成物が光硬化時の温度（５０～９０℃）に耐え得る耐熱性を有することにより、モデル材の寸法精度を向上させる観点から、ウレタン（メタ）アクリレートオリゴマーであることがより好ましい。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。上記（ｃ）成分が２種以上含まれる場合、上記含有量は、各（ｃ）成分の含有量の合計として定める。

[0056] 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。ここで、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。

[0057] ＜光重合開始剤（ｄ）＞

光重合開始剤（ｄ）は、紫外線、近紫外線又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。上記

(d) 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-モルホリノプロパン-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-tert-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サイド化合物〔例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、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サイド、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サイド〕、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、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サイド化合物としては、例えば、BASF 社製の

“DAROCURE TPO”等が挙げられる。

[0058] 上記（d）成分の含有量は、モデル材用組成物の全質量100質量部に対して、3～15質量部である。上記（d）成分の含有量が上記範囲であると、モデル材用組成物の硬化性が良好となり、モデル材の寸法精度が向上する。上記（d）成分の含有量は、5質量部以上であることが好ましく、13質量部以下であることが好ましい。上記（d）成分が2種以上含まれる場合、上記含有量は、各（d）成分の含有量の合計として定める。

[0059] <表面調整剤（e）>

表面調整剤（e）は、モデル材用組成物の表面張力を適切な範囲に調整するために含有させる。モデル材用組成物の表面張力を適切な範囲に調整することにより、モデル材用組成物とサポート材用組成物とが界面で混ざり合うこと（いわゆるブリーディング）を抑制することができる。その結果、モデル材用組成物とサポート材用組成物とを用いて、寸法精度が良好な光造形品を得ることができる。この効果を得るため、上記（e）成分の含有量は、モデル材用組成物の全質量100質量部に対して、0.005～3.0質量部とする。

[0060] 上記（e）成分としては、例えば、シリコン系化合物等が挙げられる。シリコ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メチルシロキサン、ポリアラールキル変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。具体的には、例えば商品名として、ビックケミー社製の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；エボニック・ジャパン社製のTEGO-Rad2100、TEGO-Rad2200N、TEGO-R

a d 2 2 5 0、T E G O-R a d 2 3 0 0、T E G O-R a d 2 5 0 0、T E G O-R a d 2 6 0 0、T E G O-R a d 2 7 0 0；共栄社化学社製のグラノール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-ATF-2、KL-600、UCR-L72、UCR-L93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。上記(e)成分が2種以上含まれる場合、上記含有量は、各(e)成分の含有量の合計として定める。

[0061] <保存安定化剤(f)>

本実施形態のモデル材用組成物は、更に、保存安定化剤(f)を含有することが好ましい。保存安定化剤(f)は、モデル材用組成物の保存安定性を高めることができる。また、熱エネルギーにより重合性化合物が重合することで生じるヘッド詰まりを防止することができる。これらの効果を得るため、上記(f)成分の含有量は、モデル材用組成物の全質量100質量部に対して、0.05~3.0質量部であることが好ましい。

[0062] 上記(f)成分としては、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、ハイドロキノン、メトキノン、ベンゾキノン、p-メトキシフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ハイドロキノンモノブチルエーテル、TEMPO、4-ヒドロキシーTEMPO、TEMPOL、クペロンAI、IRGASTAB UV-10、IRGASTAB UV-22、FIRSCURE 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。上記(f)成分が2種以上含まれる場合、上記含有量は、各(f)成分の含有量の合計として定める。

[0063] <アミン変性された反応性オリゴマー (g)>

本実施形態のモデル材用組成物は、更にアミン変性された反応性オリゴマー (g) を含有することができる。アミン変性された反応性オリゴマー (g) は、分子内に少なくとも1つ以上のアミノ基（第三級アミン骨格）を有する反応性オリゴマーである。このような反応性オリゴマー (g) としては、例えば、アミン変性ポリエーテル（メタ）アクリレート、アミン変性ポリエステル（メタ）アクリレート、アミン変性エポキシ（メタ）アクリレート、アミン変性ウレタン（メタ）アクリレート等のアミン変性オリゴマーが挙げられる。これらは、単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0064] 使用するアミン変性された反応性オリゴマー (g) の重量平均分子量は、好ましくは500以上、より好ましくは600以上であることが、モデル材の硬化収縮低減の点から望ましい。また、アミン変性された反応性オリゴマー (g) の重量平均分子量は、好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下であることが、モデル材用組成物の低粘度化の点から望ましい。ここで、重量平均分子量は、オリゴマー単体をGPCにより測定（溶媒：テトラヒドロフラン）したポリスチレン換算の分子量である。

[0065] アミン変性された反応性オリゴマー (g) の含有量は、モデル材用組成物の全質量に対して、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上であることが、モデル材用組成物の硬化性の点から望ましい。また、アミン変性された反応性オリゴマー (g) の含有量は、モデル材用組成物の全質量に対して、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下であることが、モデル材用組成物又は造形物の吸湿性を増加させない点から望ましい。

[0066] 上記モデル材用組成物には、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、酸化防止剤、着色剤、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。

[0067] 本実施形態のモデル材用組成物の製造方法は、特に限定されるものではない。

いが、例えば、上記（a）～（e）成分、及び、必要により、上記（f）成分、上記（g）成分、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。

[0068] このようにして製造された本実施形態のモデル材用組成物は、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。モデル材用組成物の粘度の測定は、日本工業規格（JIS）Z 8803に準拠し、R100型粘度計を用いて行うことができる。

実施例

[0069] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、特に指摘がない場合、下記において、「部」は「質量部」を意味する。

[0070] 表1に、下記の実施例及び比較例において、サポート材用組成物に使用した成分を示す。

[0071] [表1]

成分	呼称	内容/商品名・仕様
オキシブチレン基を含む ポリアルキレン グリコール（A） （水溶性樹脂）	PTMG	ポリブチレンポリエチレングリコール/日清社製 商品名：ポリセリンDC1100（分子量：1000）
水溶性樹脂（B）	PEG	ポリエチレングリコール/三洋化成社製、商品名：PEG-1500（分子量：1500）
	PPG	ポリプロピレングリコール/三洋化成社製、商品名：サンニックスPP-1000（分子量：1000）
水溶性単官能エチレン性 不飽和単量体（C）	ACMO	アクリロイルモルフォリン/DKSH社製、商品名：ACMO （エチレン性二重結合/1分子：1個）
	HEAA	ヒドロキシエチルアクリルアミド/KJケミカル社製、商品名：HEAA （エチレン性二重結合/1分子：1個）
光重合開始剤（D） （アシルフォスフィン オキシド系）	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シド/BASF社製 商品名：DAROCURE TPO
表面調整剤（E） （シリコン系）	TEGO-Rad 2100	ポリジメチルシロキサン構造を有するシリコンアクリレート/エポニック・ジャパン社製 商品名：TEGO-Rad 2100
水溶性有機溶剤（F）	MDG	ジエチレングリコールモノメチルエーテル/日本乳化剤社製、商品名：MDG
保存安定化剤（G）	H-TEMPO	4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル エポニック・ジャパン社製、商品名：4-HYDROXY-TEMPO

[0072] （実施例1～10及び比較例1～8）

先ず、実施例1～10及び比較例1～8のサポート材用組成物を次のよう

にして調製した。即ち、プラスチック製ビンに、表2～3に示す成分(A)～(G)を表2～3に示す配合量(単位:質量部)で計り取り、これらを混合することにより各サポート材用組成物を調製した。

[0073] [表2]

成分	呼称	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコール(A) (水溶性樹脂)	PTMG	15	35	50	75	25	50	40	50	35	35
水溶性樹脂(B)	PEG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	PPG	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
水溶性単官能エチレン性不飽和単量体(C)	ACMO	79.8	59.8	44.8	19.8	39.8	47.8	39.8	—	59.9	60.0
	HEAA	—	—	—	—	—	—	—	44.8	—	—
光重合開始剤(D) (アシルフォスフィンオキサイド系)	DAROCURE TPO	5	5	5	5	5	2	20	5	5	5
表面調整剤(E) (シリコン系)	TEGO-Rad 2100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—	—
水溶性有機溶剤(F)	MDG	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—
保存安定化剤(G)	H-TEMPO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0074] [表3]

成分	呼称	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコール(A) (水溶性樹脂)	PTMG	—	—	—	—	—	—	10	85
水溶性樹脂(B)	PEG	15	50	75	—	—	—	—	—
	PPG	—	—	—	15	50	75	—	—
水溶性単官能エチレン性不飽和単量体(C)	ACMO	79.8	44.8	19.8	79.8	44.8	19.8	84.8	9.8
	HEAA	—	—	—	—	—	—	—	—
光重合開始剤(D) (アシルフォスフィンオキサイド系)	DAROCURE TPO	5	5	5	5	5	5	5	5
表面調整剤(E) (シリコン系)	TEGO-Rad 2100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水溶性有機溶剤(F)	MDG	—	—	—	—	—	—	—	—
保存安定化剤(G)	H-TEMPO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0075] 次に、上記実施例1～10及び比較例1～8のサポート材用組成物について、下記に示す方法によって、サポート材用組成物の低温安定性、サポート

材用組成物を硬化したサポート材硬化物の高温高湿条件安定性（サポート力）及び水除去性を評価した。

[0076] <サポート材用組成物の低温安定性>

低温でのサポート材用組成物の安定性について評価した。融点が高い材料（例えばPEG等）の場合、低温では、融点を下回り凍った状態となり、液体状態を維持しない。また、低温で溶解度が下がり光重合開始剤が溶けきらなくなり、析出する傾向にある。具体的には、各サポート材用組成物をガラス瓶に入れ、そのサポート材用組成物入りガラス瓶を温度10℃に設定した恒温槽中で24時間保管した。その後、保管後のサポート材用組成物の状態を目視で確認して、下記基準でサポート材用組成物の低温安定性を評価した。

サポート材用組成物が液体状を維持している場合：低温安定性は優良（○）

サポート材用組成物が一部凝固（固化）している場合：低温安定性は良（△）

サポート材用組成物が凝固（固化）している場合：低温安定性は不良（×）

[0077] <サポート材硬化物のサポート力>

ガラス板上に、縦30mm、横30mm、厚さ5mmの額縁状のシリコンゴムにより枠を形成し、その枠の中に各サポート材用組成物を流し込み、メタルハライドランプにより積算光量500mJ/cm²の紫外線を照射し、サポート材硬化物を作製した。続いて、上記硬化物をガラス製シャーレに入れ、その硬化物入りシャーレを温度40℃、相対湿度90%の恒温槽中に2時間放置した。その後、放置後の上記硬化物の状態を目視で確認して、下記基準でサポート材硬化物のサポート力を評価した。

硬化物の表面に液体状物質の発生がなく、硬化物の軟化も確認されない場合：サポート力は優良（○）

硬化物の表面に液体状物質がわずかに発生し、硬化物の軟化が若干確認さ

れた場合：サポート力は良（△）

硬化物の表面に液体状物質が発生し、硬化物の軟化が確認された場合：サポート力は不良（×）

[0078] ＜サポート材硬化物の水除去性＞

上記サポート材硬化物のサポート力の評価の場合と同様にして、サポート材硬化物を作製した。次に、上記硬化物を、50 mLのイオン交換水を満たしたビーカーに入れ、水温を25℃に維持しながら超音波洗浄機で処理し、上記硬化物が溶解するまでの時間を測定し、下記基準でサポート材硬化物の水除去性を評価した。

硬化物が完全に溶解するまでに30分を要した場合：水除去性は優良（○）

硬化物が完全に溶解するまでに1時間を要した場合：水除去性は良（△）

硬化物が完全に溶解するまでに2時間を要した場合：水除去性は不良（×）

[0079] 以上の結果を表4～5に示す。

[0080] [表4]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
低温安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
サポート力	○	○	○	△	○	△	○	○	○	○
水除去性	△	△	○	○	○	○	○	○	△	△

[0081] [表5]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
低温安定性	△	×	×	○	○	○	○	○
サポート力	○	○	○	△	×	×	○	×
水除去性	△	○	○	△	○	○	×	○

[0082] 表4～5から、実施例1～10のサポート材用組成物は、全ての評価項目で満足できる結果を得たことが分かる。一方、水溶性樹脂としてポリエチレングリコールを用いた比較例1～3では、全てサポート力は優れているものの、比較例2及び3では、低温安定性が劣り、水溶性樹脂としてポリプロピ

レングリコールを用いた比較例4～6では、全て低温安定性は優れているものの、比較例5及び6では、サポート力が劣った。また、PTMGの含有量が15質量部を下回った比較例7では水除去性が劣り、PTMGの含有量が75質量部を超えた比較例8では、サポート力が劣った。また、比較例5及び6では、親水性の高いPPGを比較的多く使用しているため、サポート材硬化物の表面に液体状物質が発生し、サポート材硬化物の軟化も認められサポート能力が低下したと考えられる。

[0083] 次に、上記で作製したサポート材用組成物と、下記のように作製したモデル材用組成物とを組み合わせるサポート材とモデル材とからなる硬化物を形成し、サポート材とモデル材との密着性、サポート材の水除去性、及びサポート材用組成物とモデル材用組成物とのブリーディングを評価した。

[0084] 先ず、表6に示す成分(a)～(g)を、表7及び表8に示す配合量(単位:質量部)で計り取り、これらを混合することにより、モデル材用組成物M1、M2、M3、M4、M5、M6、M7、M8、M9及びM10を調製した。

[0085]

[表6]

成分	呼称	内容/商品名・仕様
単官能エチレン性 不飽和単量体 (a)	I BOA	イソボルニルアクリレート/アルケマ社製、商品名: サートマーSR506D (エチレン性二重結合/1分子: 1個)
	PEA	フェノキシエチルアクリレート/アルケマ社製、商品名: サートマーSR339 (エチレン性二重結合/1分子: 1個)
	ACMO	アクリロイルモルフォリン/DKSH社製、商品名: ACMO (エチレン性二重結合/1分子: 1個)
二官能以上の 多官能エチレン性 不飽和単量体 (b)	HDDA	1, 6-ヘキサジオールジアクリレート/アルケマ社製、商品名: サートマーSR238 (エチレン性二重結合/1分子: 2個)
	TPGDA	トリプロピレングリコールジアクリレート/アルケマ社製、商品名: サートマーSR306 (エチレン性二重結合/1分子: 2個)
	PE-3A	ペンタエリスリトールトリアクリレート/共栄社化学社製 商品名: ライトアクリレートPE-3A (エチレン性二重結合/1分子: 3個)
オリゴマー (c)	CN991	ウレタンアクリレートオリゴマー/アルケマ社製、商品名: CN991 (エチレン性二重結合/1分子: 2個)
	CN2203	ポリエステルアクリレートオリゴマー/アルケマ社製、商品名: CN2203 (エチレン性二重結合/1分子: 2個)
光重合開始剤 (d)	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/BASF社製 商品名: DAROCURE TPO
表面調整剤 (e)	TEGO-Rad 2100	ポリジメチルシロキサン構造を有するシリコンアクリレート/エポニック・ジャパン社製 商品名: TEGO-Rad2100
保存安定化剤 (f)	H-TEMPO	4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド エポニック・ジャパン社製、商品名: 4-HYDROXY-TEMPO
アミン変性された 反応性オリゴマー (g)	GC1100Z	アミン変性された反応性オリゴマー/Qualipoly Chemical Corp.製 商品名: GC1100Z

[0086] [表7]

成分	呼称	M1	M2	M3	M4	M5
単官能エチレン性 不飽和単量体 (a)	I BOA	46.6	46.6	—	46.6	41.6
	PEA	—	—	46.6	—	—
	ACMO	—	—	—	—	—
二官能以上の 多官能エチレン性 不飽和単量体 (b)	HDDA	20	20	20	20	—
	TPGDA	—	—	—	—	20
	PE-3A	—	—	—	15	—
オリゴマー (c)	CN991	25	—	25	10	20
	CN2203	—	25	—	—	—
光重合開始剤 (d)	DAROCURE TPO	8	8	8	8	8
表面調整剤 (e)	TEGO-Rad 2100	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
保存安定化剤 (f)	H-TEMPO	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
アミン変性された 反応性オリゴマー (g)	GC1100Z	—	—	—	—	10

[0087]

[表8]

成分	呼称	M6	M7	M8	M9	M10
単官能エチレン性 不飽和単量体 (a)	I BOA	26. 6	9. 6	19. 6	59. 7	56. 2
	PEA	—	—	—	—	—
	ACMO	15	—	—	—	—
二官能以上の 多官能エチレン性 不飽和単量体 (b)	HDDA	20	47	60	20	20
	TPGDA	—	—	—	—	—
	PE-3A	—	—	—	—	—
オリゴマー (c)	CN991	25	35	12	12	12
	CN2203	—	—	—	—	—
光重合開始剤 (d)	DAROCURE TPO	8	8	8	8	8
表面調整剤 (e)	TEGO-Rad 2100	0. 1	0. 1	0. 1	0. 004	3. 5
保存安定化剤 (f)	H-TEMPO	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3	0. 3
アミン変性された 反応性オリゴマー (g)	GC1100Z	5	—	—	—	—

[0088] 次に、表9及び表10に示すように、上記で作製したモデル材用組成物と、先に実施例2～6及び比較例7で作製したサポート材用組成物とを組み合わせ、下記のようにして、モデル材とサポート材とからなる光造形硬化物を作製した。

[0089] 先ず、ガラス板（アズワン社製、商品名“GLASS PLATE”、縦200mm、横200mm、厚さ5mm）の上面四辺に厚さ1mmのスペーサーを配し、10cm×10cmの正方形に仕切った。この正方形内に各サポート材用組成物を注入した後、照射手段として紫外線LED（日亜化学工業社製、“NCCU001E”）を用い、全照射光量が500mJ/cm²となるように紫外線を照射して硬化させ、サポート材を得た。

[0090] 次に、上記サポート材の周囲四辺に厚さ1mmのスペーサーを配し、10cm×10cmの正方形に仕切った。この正方形内に各モデル材用組成物を注入した後、照射手段として紫外線LED（日亜化学工業社製、“NCCU001E”）を用い、全照射光量が500mJ/cm²となるように紫外線を照射して硬化させ、モデル材を得た。

[0091] 続いて、上記で作製したモデル材とサポート材とからなる光造形硬化物を用いて、サポート材とモデル材との密着性及びサポート材の水除去性を評価した。

[0092] <密着性>

作製した光造形硬化物を、30℃の恒温槽に12時間放置した後、モデル材とサポート材との密着性の様子を目視にて確認し、下記基準でサポート材とモデル材との密着性を評価した。

モデル材とサポート材とが密着していた場合：密着性は優良（○）

モデル材とサポート材とが密着していたが、モデル材とサポート材との界面を爪でひっかくと剥がれが生じた場合：密着性は良（△）

モデル材とサポート材との界面で剥がれが生じ、モデル材の硬化収縮でモデル材が反るように剥がれた場合：密着性は不良（×）

[0093] <水除去性>

上記光造形硬化物を、50mLのイオン交換水を満たしたビーカーに入れ、水温を25℃に維持しながら超音波洗浄機で処理し、上記硬化物が溶解するまでの時間を測定し、下記基準でサポート材の水除去性を評価した。

硬化物が完全に溶解するまでに30分を要した場合：水除去性は優良（○）

硬化物が完全に溶解するまでに1時間を要した場合：水除去性は良（△）

硬化物が完全に溶解するまでに2時間を要した場合：水除去性は不良（×）

[0094] 次に、上記モデル材用組成物と、先に実施例2～6及び比較例7で作製したサポート材用組成物とを組み合わせ、ブリーディングを評価した。

[0095] <ブリーディング>

まず、ポリエチレンテレフタレートからなるフィルム（東洋紡社製、“A4300”、縦100mm、横150mm、厚さ188μm）の上に、表9及び表10に示す組み合わせのモデル材用組成物及びサポート材用組成物を、マイクロピペットを用いて、各0.02mL滴下した。この際、モデル材用組成物及びサポート材用組成物の滴下位置を、それぞれの液滴の中心部同士の距離が10mmとなるように設定し、且つ、それぞれの液滴は独立するように滴下した。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、下記の基準でブリーディングを評価した。

モデル材用組成物からなる層とサポート材用組成物からなる層との界面が上面視で直線状になり、ブリーディングを起こさなかった場合：ブリーディング評価は優良（○）

モデル材用組成物からなる層とサポート材用組成物からなる層との界面において、モデル材用組成物がサポート材用組成物側に移動することにより、にじみが生じた場合（M→S）：ブリーディング評価は不良（×）

モデル材用組成物からなる層とサポート材用組成物からなる層との界面において、サポート材用組成物がモデル材用組成物側に移動することにより、にじみが生じた場合（S→M）：ブリーディング評価は不良（×）

[0096] 以上の結果を表9及び表10に示す。

[0097] [表9]

光造形硬化物	1	2	3	4	5	6
モデル材用組成物	M1	M2	M3	M4	M5	M6
サポート材用組成物	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例2	実施例6
密着性	○	○	○	○	○	○
水除去性	○	○	○	○	○	○
ブリーディング	○	○	○	○	○	○

[0098] [表10]

光造形硬化物	7	8	9	10	11
モデル材用組成物	M7	M8	M9	M10	M11
サポート材用組成物	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	比較例7
密着性	×	×	○	○	○
水除去性	○	○	○	○	×
ブリーディング	○	○	×	×	○

[0099] <密着性>

表9及び表10の結果から分かるように、光造形品1～6、9～11は、

モデル材とサポート材とが密着していた。一方、モデル材用組成物の（a）成分の含有量が19質量部を下回った光造形品7、及び、モデル材用組成物の（b）成分の含有量が50質量部を上回った光造形品8は、モデル材とサポート材との界面で剥がれが生じた。このように、モデル材とサポート材との密着性が悪いと、光造形品の寸法精度が悪化する。

[0100] <水除去性>

表9及び表10の結果から分かるように、本発明に係る実施形態のサポート材用組成物を用いた光造形品1～10では、全て水除去性は優れていた。一方、比較例7のサポート材用組成物を用いた光造形品11では、水除去性は劣っていた。

[0101] <ブリーディング>

表9及び表10の結果から分かるように、光造形品1～8、11では、モデル材用組成物からなる層とサポート材用組成物からなる層との界面が直線状になり、ブリーディングを起こさなかった。一方、モデル材用組成物の（e）成分の含有量が0.005質量部を下回った光造形品9、及び、モデル材用組成物の（e）成分の含有量が3.0質量部を上回った光造形品10では、ブリーディングが生じた。

産業上の利用可能性

[0102] 本発明は、優れた水除去性とサポート力とを兼ね備えたサポート材を実現可能で、且つ、低温安定性に優れたサポート材用組成物を提供でき、インクジェット光造形法に使用されるサポート材用インクに広く適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] インクジェット光造形法により、造形物を形成するモデル材を支持するサポート材に使用されるサポート材用組成物であって、
- オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールを含有し、
- 前記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールの含有量が、前記サポート材用組成物の全質量100質量部に対して、15質量部以上75質量部以下であるサポート材用組成物。
- [請求項2] 前記オキシブチレン基を含むポリアルキレングリコールと、水溶性単官能エチレン性不飽和単量体と、光重合開始剤とを含有する請求項1に記載のサポート材用組成物。
- [請求項3] 前記サポート材用組成物の全質量100質量部に対して、前記水溶性単官能エチレン性不飽和単量体の含有量が19質量部以上80質量部以下であり、前記光重合開始剤の含有量が、2質量部以上20質量部以下である請求項2に記載のサポート材用組成物。
- [請求項4] 表面調整剤を更に含有し、
- 前記表面調整剤の含有量が、前記サポート材用組成物の全質量100質量部に対して、0.005質量部以上3.0質量部以下である請求項2又は3に記載のサポート材用組成物。
- [請求項5] 水溶性有機溶剤を更に含有し、
- 前記水溶性有機溶剤の含有量が、前記サポート材用組成物の全質量100質量部に対して、30質量部以下である請求項2～4のいずれか1項に記載のサポート材用組成物。
- [請求項6] 保存安定化剤を更に含有する請求項2～5のいずれか1項に記載のサポート材用組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のサポート材用組成物と、モデル材用組成物とを含む光造形用インクセット。
- [請求項8] 前記モデル材用組成物は、単官能エチレン性不飽和単量体と、二官能以上の多官能エチレン性不飽和単量体と、オリゴマーと、光重合開

始剤と、表面調整剤とを含む請求項 7 に記載の光造形用インクセット
。

[請求項9] 前記モデル材用組成物の全質量 100 質量部に対して、19～49 質量部の単官能エチレン性不飽和単量体と、15～50 質量部の二官能以上の多官能エチレン性不飽和単量体と、10～45 質量部のオリゴマーと、3～15 質量部の光重合開始剤と、0.005～3.0 質量部の表面調整剤とを含む請求項 7 又は 8 に記載の光造形用インクセット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B29C64/40 (2017.01) i, B29C64/112 (2017.01) i, B33Y70/00 (2015.01) i, C08F2/44 (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. B29C64/40, B29C64/112, B33Y70/00, C08F2/44

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.
A	WO 2016/125816 A1 (KJ CHEMICALS CORPORATION) 11 August 2016, entire text, all drawings & CN 107107474 A & KR 10-2017-0115534 A	1-9
A	WO 2016/121587 A1 (KJ CHEMICALS CORPORATION) 04 August 2016, entire text, all drawings & CN 107107461 A & KR 10-2017-0108962 A	1-9
A	JP 2016-196104 A (KEYENCE CORP.) 24 November 2016, entire text, all drawings (Family: none)	1-9

☒ 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
02 February 2018 (02.02.2018)

Date of mailing of the international search report
13 February 2018 (13.02.2018)

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/JP2017/042848

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-540629 A (GILLER, Eugene) 07 November 2013, entire text, all drawings & JP 2015-221568 A & US 2014/0162033 A1, a whole document & US 2016/0096324 A1 & WO 2012/058278 A2 & CN 103180125 A & KR 10-2013-0079539 A & CN 107089004 A	1-9
P, A	JP 2017-186528 A (CANON INC.) 12 October 2017, entire text, all drawings & US 2017/0283596 A1, a whole document	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29C64/40(2017.01)i, B29C64/112(2017.01)i, B33Y70/00(2015.01)i, C08F2/44(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. B29C64/40, B29C64/112, B33Y70/00, C08F2/44

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
A	WO 2016/125816 A1 (K J ケミカルズ株式会社) 2016.08.11, 全文、 全図 & CN 107107474 A & KR 10-2017-0115534 A	1-9
A	WO 2016/121587 A1 (K J ケミカルズ株式会社) 2016.08.04, 全文、 全図 & CN 107107461 A & KR 10-2017-0108962 A	1-9
A	JP 2016-196104 A (株式会社キーエンス) 2016.11.24, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9

☑ 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

02.02.2018

国際調査報告の発送日

13.02.2018

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）

大塚 徹

4 R

3949

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
A	JP 2013-540629 A (ギラー ユージーン) 2013. 11. 07, 全文、全図 & JP 2015-221568 A & US 2014/0162033 A1, a whole document & US 2016/0096324 A1 & WO 2012/058278 A2 & CN 103180125 A & KR 10-2013-0079539 A & CN 107089004 A	1-9
P, A	JP 2017-186528 A (キヤノン株式会社) 2017. 10. 12, 全文、全図 & US 2017/0283596 A1, a whole document	1-9