

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5890990号
(P5890990)

(45) 発行日 平成28年3月22日(2016.3.22)

(24) 登録日 平成28年2月26日(2016.2.26)

(51) Int.Cl.

B29C 67/00 (2006.01)

F I

B29C 67/00

請求項の数 9 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2011-208389 (P2011-208389)	(73) 特許権者	000129253
(22) 出願日	平成23年9月26日(2011.9.26)		株式会社キーエンス
(65) 公開番号	特開2012-111226 (P2012-111226A)		大阪府大阪市東淀川区東中島1丁目3番1
(43) 公開日	平成24年6月14日(2012.6.14)		4号
審査請求日	平成26年4月1日(2014.4.1)	(73) 特許権者	000002288
(31) 優先権主張番号	特願2010-244909 (P2010-244909)		三洋化成工業株式会社
(32) 優先日	平成22年11月1日(2010.11.1)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		1
		(74) 代理人	100118061
			弁理士 林 博史
		(72) 発明者	鈴木 秀行
			大阪府大阪市東淀川区東中島1丁目3番1
			4号 株式会社キーエンス内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット光造形法における、光造形品形成用モデル材、光造形品の光造形時の形状支持用サポート材および光造形品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S P 値の加重平均値 9 . 0 ~ 1 0 . 3 の硬化性樹脂成分を含有してなり、硬化性樹脂成分が、単官能エチレン性不飽和単量体 (A)、ウレタン基を含有しない多官能エチレン性不飽和単量体 (B)、ウレタン基含有エチレン性不飽和単量体 (C) および光重合開始剤 (D) を含有してなり、モデル材の重量に基づいて、(A) の含有量が 5 0 ~ 9 0 %、(B) の含有量が 3 ~ 2 5 %、(C) の含有量が 5 ~ 3 5 %、(D) の含有量が 0 . 1 ~ 1 0 % であるインクジェット光造形法における光造形品形成用モデル材。

【請求項2】

1 0 重量 % 以下の水溶性成分を含有する請求項 1 記載のモデル材。

10

【請求項3】

モデル材の光硬化物の水膨潤率が 1 重量 % 以下である請求項 1 又は 2 記載のモデル材。

【請求項4】

モデル材の光硬化物のガラス転移点が 5 0 ~ 1 2 0 である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載のモデル材。

【請求項5】

水溶性単官能エチレン性不飽和単量体 (F)、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および / または水 (G)、並びに光重合開始剤 (D) を含有してなり、サポート材の重量に基づいて、(F) の含有量が 3 ~ 4 5 %、(G) の含有量が 5 0 ~ 9 5 %、(D) の含有量が 0 . 1 ~ 1 0 % であるインクジェット光造形法における光造形品の光

20

造形時の形状支持用サポート材。

【請求項 6】

(G) が数平均分子量 100 ~ 5,000 であるポリオキシプロピレングリコールおよび/または水である請求項 5 記載のサポート材

【請求項 7】

(G) が、(F) と相溶し、かつ (F) の光硬化物と相溶しない水溶性非反応性化合物である請求項 5 又は 6 記載のサポート材。

【請求項 8】

サポート材の光硬化物が、17 ~ 35 HDA のデュロメータ硬さを有する請求項 5 ~ 7 のいずれか記載のサポート材。

10

【請求項 9】

インクジェット光造形法で光造形品を形成するモデル材と、該光造形品の光造形時の形状を支えるサポート材を組み合わせる二液型光硬化性樹脂組成物において、該モデル材が請求項 1 ~ 4 のいずれか記載のモデル材であり、該サポート材が請求項 5 ~ 8 のいずれか記載のサポート材であるインクジェット光造形用の二液型光硬化性樹脂組成物。

【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おける、光造形品形成用モデル材、光造形品の光造形時の形状支持用サポート材、インクジェット光造形用の二液型光硬化性樹脂組成物、該組成物を光硬化させてなる光造形品、および該組成物を用いた光造形品の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

液状の光硬化性樹脂にレーザー光や紫外線等の光を照射して、一定のパターンに硬化させ、立体状のデザインモデルやワーキングモデルを作成する方法は幅広く知られており、液状の光硬化性樹脂としては種々のものが提案されている（例えば特許文献 1 ~ 6 参照）。

近年、インクジェット方式による光造形法が提案され、従来法に比べ、インクジェットノズルから吐出した液状の光硬化性樹脂を硬化させ、積層して光造形することが可能となり、従来のように大型の樹脂液槽や暗室の設置が不要となる等の利点がある。光造形機がコンパクトで小型化できる他、CAD (Computer Aided Design) システムを用いることにより、自由に立体モデルを作成できる 3DCAD として注目されている（例えば特許文献 7 参照）。

30

【0003】

また、インクジェット方式による光造形法に限らず、複雑な形状の光造形品を作成するために、光造形品を形成するモデル材と光造形時に光造形品の形状を支えるサポート材を使用して光造形する方法も知られている（例えば特許文献 8、9 参照）。

さらに、インクジェット方式を用いた光造形において、特定のモデル材とサポート材を使用して、光造形品を作成する方法も提示されている（例えば特許文献 10 ~ 13 参照）

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 1 - 204915 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 59760 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 169827 号公報

【特許文献 4】特開平 9 - 316111 号公報

【特許文献 5】特開 2001 - 310918 号公報

【特許文献 6】特開 2004 - 59601 号公報

【特許文献 7】特開 2002 - 67174 号公報

50

【特許文献 8】特開 2 0 0 2 - 1 7 8 4 1 2 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 4 - 2 5 5 8 3 9 号公報

【特許文献 1 0】E P 1 2 7 4 5 5 1 B 1

【特許文献 1 1】E P 1 7 4 1 5 4 5 A 2

【特許文献 1 2】特開 2 0 1 0 - 1 5 5 8 8 9 号公報

【特許文献 1 3】特開 2 0 1 0 - 1 5 5 9 2 6 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、レーザー光や紫外線等を照射して光造形する方法は、一般的には、液状の光硬化性樹脂の液面を上下させながら、液面の上方側または下方側からレーザー光や紫外線等を照射して光造形品を作成するが、外部からの光等によっても液状の光硬化性樹脂が硬化してしまうため、専用の暗室を設ける必要があったり、また液状の光硬化性樹脂の一部しか光造形品の作成には使用できなかったり、さらに光造形のために種々の付帯設備が必要のため設備費が非常に高価になる等の問題があるため、一般的にはあまり普及しておらず、設置台数も限定的なものであった。

10

【 0 0 0 6 】

また、インクジェット方式に関しても、上記問題は軽減できるものの、複雑な形状を作成する場合にはやはり問題がある。すなわち、該方式ではモデル材とサポート材を併用することが必要であるが、例えば特許文献 1 0、1 1、1 3 等に開示されている方法では、モデル材やサポート材の粘度、表面張力および物性は考慮されているものの、光造形後のサポート材を水等で洗浄除去する際に、モデル材を硬化させた光造形品が膨潤変形してしまい造形精度が保てない問題があった。

20

【 0 0 0 7 】

また、サポート材に関しては、特許文献 1 0、1 1 に開示されている方法では、基本的にサポート材がモデル材との結合を形成する架橋ゲルとなってしまうため、サポート材の除去に時間がかかったり、細部まで除去するのが困難である等の問題があった。

特許文献 1 2 に開示されているサポート材に関しても、基本的にサポート力と水への溶解性を両立するのは難しく、モデル材の硬化後にサポート材を除去するのに長時間を要したり、アクリロイル基を有するアクリルアミド系の濃度低減や連鎖移動剤量の増加を行った場合には、サポート力を保てない等の問題があった。

30

さらに、前記公知文献に記載の従来技術は、モデル材とサポート材をインクジェット方式で吐出した際、硬化するまでの間に、両者が混ざり合ってしまう、光造形品の水浸漬時に混合部分が膨張変形してしまう等の問題に関しては、全く配慮がされていないものであった。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、S P 値の加重平均値 9 . 0 ~ 1 0 . 3 の硬化性樹脂成分を含有してなり、硬化性樹脂成分が、単官能エチレン性不飽和単量体 (A)、ウレタン基を含有しない多官能エチレン性不飽和単量体 (B)、ウレタン基含有エチレン性不飽和単量体 (C) および光重合開始剤 (D) を含有してなり、モデル材の重量に基づいて、(A) の含有量が 5 0 ~ 9 0 %、(B) の含有量が 3 ~ 2 5 %、(C) の含有量が 5 ~ 3 5 %、(D) の含有量が 0 . 1 ~ 1 0 % であるインクジェット光造形法における光造形品形成用モデル材；水溶性単官能エチレン性不飽和単量体 (F)、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および／または水 (G)、並びに光重合開始剤 (D) を含有してなり、サポート材の重量に基づいて、(F) の含有量が 3 ~ 4 5 %、(G) の含有量が 5 0 ~ 9 5 %、(D) の含有量が 0 . 1 ~ 1 0 % であるインクジェット光造形法における光造形品の光造形時の形状支持用サポート材；インクジェット光造形法で光造形品を形成するモデル材と、該光造形品の光造形時の形状を支えるサポート材を組み合わせる二液型光硬化性樹脂組

40

50

成物において、該モデル材が上記記載のモデル材であり、該サポート材が上記記載のサポート材であるインクジェット光造形用の二液型光硬化性樹脂組成物；インクジェット光造形法により、上記記載の組成物を光硬化させてなる光造形品；並びに、インクジェット光造形法による光造形品の製造方法において、上記記載の組成物を光造形装置を用いて製造することを特徴とするインクジェット光造形法による光造形品の製造方法である。

【発明の効果】

【0009】

本発明のモデル材、サポート材、二液型光硬化性樹脂組成物、該組成物を用いてなる光造形品およびその製造方法は下記の効果を奏する。

- (1) モデル材の光硬化時および硬化後の水または吸湿による膨潤変形が極めて少ない。
- (2) サポート材の光硬化物は水溶解性に優れ、光造形後の除去が容易である。
- (3) 二液型光硬化性樹脂組成物において、サポート材はモデル材と相溶せず、光造形品は優れた機械物性を有する。
- (4) 二液型光硬化性樹脂組成物を用いてなる光造形品は造形精度に優れる。
- (5) 該光造形品の製造方法は生産性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】インクジェット方式の三次元造形システムの概略図

【図2】三次元造形装置の構成を示す概略図の側面図

【図3】三次元造形装置の構成を示す概略図の平面図

【図4】各プリンタヘッドのひとつを下方から見た概略図

【図5】各プリンタヘッドに対するモデル材ならびにサポート材を供給する材料供給システムの概略図

【図6】三次元造形装置を作動させ、三次元の造形物の作成途中を示す概略図

【図7】(A)は成形が完了したサポート材を含むモデルを示す概略図、(B)は成形が完了したサポート材を含むモデルからサポート材を除去したモデルを示す概略図

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明のインクジェット光造形法における光造形品形成用モデル材は、SP値の加重平均値9.0～10.3の硬化性樹脂成分を含有してなるモデル材であることを特徴とする。

〔モデル材〕

本発明のモデル材の硬化性樹脂成分のSP値の加重平均値（以下においては単にSP値ということがある。）は9.0～10.3、好ましくは9.2～10.0である。SP値が10.3を超えると、後述するサポート材の硬化物を取り除くために、水中に浸漬したりウォータージェットで水洗すると、モデル材の硬化物が水で膨潤変形し、乾燥しても変形が解消することがなく、モデル材の硬化物を放置すると、吸湿して変形しやすい。また、SP値が9.0未満では該硬化物が脆くなり靱性が低下する。

該モデル材の硬化性樹脂成分のSP値は、モデル材を構成する後述の硬化性樹脂成分(A)～(C)の種類、含有量を選択することにより、上記範囲に調整することができる。

【0012】

ここにおいてSPは、溶解度パラメーター (Solubility Parameter) を意味し、物質相互の溶解度の目安となるもので、物質間のSP値の差が小さいほど相互の溶解度が大であることが知られている。SP値は下記の計算式から求められる。

$$SP = [(H - RT) / V]^{1/2}$$

但し、V：モル容積 (cc / モル)、 H：蒸発潜熱 (cal / モル)

R：ガス恒数 1.987 cal / モル・K

【0013】

共重合体またはブレンド物のSP値は、下記文献に記載されたFedorovらが提案した方法によって計算される。該方法においては、共重合体またはブレンド物のSP値は加成則が成立するとして、共重合体では構成単量体のSP値、またブレンド物では構成成分のSP値を各構成割合（重量％）で比例配分して、SP値の加重平均値として算出される。

【0014】

「POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE, FEBRUARY, 1974, Vol. 14, No. 2, Robert F. Fedors. (147~154頁)」

【0015】

本発明のモデル材において、硬化性樹脂成分は、単官能エチレン性不飽和単量体（A）、ウレタン基を含有しない多官能エチレン性不飽和単量体（B）、ウレタン基含有エチレン性不飽和単量体（C）および光重合開始剤（D）を含有してなる。

ここにおいてモデル材は、モデル材中の硬化性樹脂成分、すなわち、（A）～（C）のSP値の加重平均値が9.0～10.3となるように設計される。

【0016】

[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）としては、エチレン性不飽和基〔（メタ）アクリロイル基、N-ビニル基等〕を1個有する化合物であれば特に限定されるものではないが、SP値を小さくするという観点から、好ましいのは疎水性の単官能エチレン性不飽和単量体（A1）（SP値が10以下）である。

【0017】

（A1）としては直鎖もしくは分岐のアルキル（メタ）アクリレート〔炭素数（以下Cと略記）4～30の化合物、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）アクリレートおよびt-ブチル（メタ）アクリレート〕；脂環含有（メタ）アクリレート〔C6～20の化合物、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）アクリレートおよびジシクロペンタニル（メタ）アクリレート〕；複素環含有（メタ）アクリレート〔C5～20の化合物、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〕が挙げられる。

【0018】

上記（A1）のうち、モデル材の硬化時の成形温度（50～90）に耐える造形精度向上の観点、および光造形品自体の使用時の耐熱性の観点からさらに好ましいのは、ホモポリマーのガラス転移点（以下Tgと略記）が高い（50以上）もの、すなわち、アルキル（メタ）アクリレートのうちのメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、および脂環含有（メタ）アクリレートのうちのイソボルニル（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、アダマンチル（メタ）アクリレートであり、これらのうち光反応性の観点からとくに好ましいのは高反応性のアクリレート、すなわち脂環含有アクリレートのうちのイソボルニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、アダマンチルアクリレートである。

【0019】

モデル材中の硬化性樹脂成分、すなわち、（A）～（C）のSP値の加重平均値を10.3以下に設計できる場合は、（A）として、水溶性の単官能エチレン性不飽和単量体（A2）を含有させることができる。本発明において、「水溶性」とは、水に対する溶解度（25）が1（g/水100g）以上であることを意味するものとする。

【0020】

(A2)としては、C5～15の水酸基含有(メタ)アクリレート[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)アクリレートおよび4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等];数平均分子量[以下M_nと略記。測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法による。]200～2,000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(以下PEGと略記)モノ(メタ)アクリレート、メトキシ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(以下PPGと略記)モノ(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートおよび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[(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)アクリルアミドおよびN-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルアミド等]、およびアクリロイルモルフォリン等が挙げられる。

10

【0021】

(A2)の含有量は、モデル材の重量に基づいて通常10%以下、後述するモデル材の光硬化物の水膨潤率の低減の観点から好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下、最も好ましくは0%である。

上記単官能エチレン性不飽和単量体(A)は、1種単独使用でも必要により2種以上を併用してもいづれでもよい。

20

【0022】

[ウレタン基を有しない多官能エチレン性不飽和単量体(B)]

ウレタン基を有しない多官能エチレン性不飽和単量体(B)は、ウレタン基を有せず、しかも2個またはそれ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物であればとくに限定されるものではない。モデル材中に(B)を含有させることにより、硬化物の機械強度や弾性率を向上させることができる。

【0023】

(B)としては、分子内に2個またはそれ以上(好ましくは2～3個)のエチレン性不飽和基を有するものであれば特に限定されないが、SP値を小さくするという観点から好ましいのは疎水性の、ウレタン基を有しない多官能エチレン性不飽和単量体(B1)(SP値が10以下)である。

30

【0024】

(B1)としては、直鎖もしくは分岐のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート[C10～25の化合物、例えば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]、脂環含有ジ(メタ)アクリレート[C10～30の化合物、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]が挙げられる。

40

【0025】

上記(B1)のうち、モデル材の硬化時の成形温度(50～90)に耐える造形精度向上の観点、および光造形品自体の使用時の耐熱性の観点からさらに好ましいのは、ホモポリマーのガラス転移点が高い(50以上)もの、すなわち、分岐のアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートのうちのネオペンチルグリコールジ(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、脂環含有ジ(メタ)アクリレートのジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、これらのうち光反応性の観点からとくに好ましいのは高反応性のアクリレート、すなわち、ネオペンチルグリコールジアクリレート、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレートである。

50

上記ウレタン基を有しない多官能エチレン性不飽和単量体 (B) は 1 種単独使用でも必要により 2 種以上を併用してもいずれでもよい。

【 0 0 2 6 】

[ウレタン基含有エチレン性不飽和単量体 (C)]

ウレタン基含有エチレン性不飽和単量体 (C) は、 1 個またはそれ以上のエチレン性不飽和基を有し、ウレタン基を含有する単量体である。モデル材中に (C) を含有させることにより、硬化物に靱性を付与することができ、硬化物の靱性、伸びの調整が可能となる。

(C) としては、水酸基と (メタ) アクリロイル基を有する化合物 (a) およびポリイソシアネート (b) から形成されてなるものが挙げられ、 S P 値を小さくするという観点から好ましいのは疎水性 (S P 値が 1 0 . 9 以下) のもの (C 1) である。

10

【 0 0 2 7 】

(a) には、 C 5 以上かつ M n 5 , 0 0 0 以下の化合物、例えば下記のもの、およびこれらの 2 種以上の混合物が含まれる。

(a 1) : (メタ) アクリル酸のアルキレンオキサイド (以下 A O と略記。) 付加物 (A O のアルキレンの炭素数は 2 ~ 4 である。)

(メタ) アクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 - 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 - 2 - ヒドロキシブチルおよびこれらにさらに A O を付加したもの (分子量 1 6 0 以上かつ M n 5 , 0 0 0 以下) 等 ;

(a 2) : (a 1) の - カプロラクトン付加物 (分子量 2 3 0 以上かつ M n 5 , 0 0 0 以下)

20

(メタ) アクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル - - カプロラクトン 2 モル付加物等 ;

(a 3) : (メタ) アクリル酸とジオール (M n 3 0 0 ~ 5 , 0 0 0) との反応生成物

ジオール [M n 3 0 0 ~ 5 , 0 0 0 、例えばポリカーボネートジオール、 P E G 、ポリエステルジオール] のモノ (メタ) アクリレート等 ;

【 0 0 2 8 】

(a 4) : (メタ) アクリル酸とエポキシドとの反応生成物 (C 8 ~ 3 0)

3 - フェノキシ - 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3 - ビフェノキシ - 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート ;

(a 5) : (メタ) アクリル酸と 3 官能以上のポリオール (分子量 9 2 以上かつ M n 5 , 0 0 0 以下) との反応生成物

30

グリセリンモノ - およびジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンモノ - およびジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールモノ - 、ジ - およびトリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンモノ - 、ジ - およびトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ - 、ジ - 、トリ - 、テトラ - およびペンタ (メタ) アクリレート、およびこれらの A O 付加物 (付加モル数 1 ~ 1 0 0) 等 ;

これらの (a) のうち、靱性の観点から好ましいのは (a 1) 、 (a 2) である。

【 0 0 2 9 】

ポリ (ジ、トリまたはそれ以上) イソシアネート (b) には、芳香族ポリイソシアネート [C (N C O 基中の C を除く、以下同じ) 6 ~ 2 0 の化合物、例えば 2 , 4 - および / または 2 , 6 - トリレンジイソシアネート (T D I) 、 4 ,

40

4 ' - および / または 2 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I)] 、脂肪族ポリイソシアネート [C 2 ~ 1 8 の化合物、例えばヘキサメチレンジイソシアネート (H D I)] 、脂環式ポリイソシアネート [C 4 ~ 4 5 の化合物、例えばイソホロンジイソシアネート (I P D I) 、 2 , 4 - および / または 2 , 6 - メチルシクロヘキサンジイソシアネート (水添 T D I) 、ジシクロヘキシルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアネート (水添 M D I)] 、芳香脂肪族ポリイソシアネート [C 8 ~ 1 5 の化合物、例えば m - および / または p - キシリレンジイソシアネート (X D I) 、 , , , - テトラメチルキシレンジイソシアネート (T M X D I)] 、これらのヌレート化物、およびこれらの混合物が含まれる。

50

【 0 0 3 0 】

ウレタン基含有エチレン性不飽和単量体 (C) を製造するに際しては、硬化物の靱性、伸びの観点から、さらに、(a) を除くその他の、水酸基を有し不飽和基を有しない成分 (f) を反応成分として含有させてもよい。

(f) としては C 1 以上かつ M n 3 , 0 0 0 以下の、多価アルコール (エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリアルキレングリコール等) および 1 価のアルコール (メタノール、エタノール等) が挙げられる。これらのうち硬化物の耐衝撃性の観点から好ましいのは、1 価のアルコールである。

【 0 0 3 1 】

(C) の M n は、硬化物の耐衝撃性の観点から好ましい下限は 5 0 0 、さらに好ましくは 7 0 0 、組成物の取り扱い性、硬化物の造形精度の観点から好ましい上限は 5 , 0 0 0 、さらに好ましくは 2 , 0 0 0 である。

【 0 0 3 2 】

(C) のエチレン性不飽和基の官能基数は、硬化物の硬度および耐衝撃性の観点から好ましくは 1 ~ 2 0 、さらに好ましくは 1 ~ 3 である。

【 0 0 3 3 】

[光重合開始剤 (D)]

光重合開始剤 (D) としては、

ベンゾイン化合物 [C 1 4 ~ 1 8 の化合物、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] ;

アセトフェノン化合物 [C 8 ~ 1 8 の化合物、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] ;

アントラキノン化合物 [C 1 4 ~ 1 9 の化合物、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] ;

チオキサントン化合物 [C 1 3 ~ 1 7 の化合物、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] ;

ケタール化合物 [C 1 6 ~ 1 7 の化合物、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] ;

ベンゾフェノン化合物 [C 1 3 ~ 2 1 の化合物、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] ;

ホスフィンオキシド [C 2 2 ~ 2 8 の化合物、例えば 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、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) - フェニルホスフィンオキシド] ;

およびこれらの混合物等が挙げられる。

これらの (D) は 1 種単独使用でも 2 種以上の併用でもいずれでもよい。

【 0 0 3 4 】

上記 (D) のうち、硬化物が黄変しにくいという耐光性の観点から好ましいのは、アセトフェノン化合物およびホスフィンオキシド、さらに好ましいのは、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、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドおよびビス - (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキシド、とくに好ましいのは、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニ

10

20

30

40

50

ルケトン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドである。

【0035】

モデル材中の(A)～(D)の各含有量(重量%)は、(A)は光硬化物のT_gの向上および耐脆性の観点から好ましくは50～90%、さらに好ましくは55～85%；(B)は光硬化物の機械強度および耐脆性の観点から好ましくは3～25%、さらに好ましくは4～20%；(C)は光硬化物の靱性および硬度の観点から好ましくは5～35%、さらに好ましくは8～30%；(D)は光硬化速度および光硬化物の機械物性の観点から好ましくは0.1～10%、さらに好ましくは0.3～8%である。

【0036】

[その他の添加剤(E)]

モデル材には、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(E)を含有させることができる。

(E)には、重合禁止剤、界面活性剤、着色剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、充填剤等が含まれ、目的に応じて種々選択することができ、1種の単独使用または2種以上の併用のいずれでもよい。

【0037】

後述する本発明のインクジェット光造形法による光造形品の製造方法においては、インクジェット方式によっても異なるが、多くの場合成形温度は50～90 程度であり、機器内での暴走重合の回避や単量体の安定性向上の観点から、重合禁止剤を加えることが好ましい。

【0038】

重合禁止剤としては、フェノール化合物[ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2, 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール、2, 2 - メチレン - ビス - (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、1, 1, 3 - トリス - (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル)ブタン等]、硫黄化合物[ジラウリルチオジプロピオネート等]、リン化合物[トリフェニルフォスファイト等]、アミン化合物[フェノチアジン等]等が挙げられる。

重合禁止剤の使用量は、(A)～(D)の合計重量に基づいて、通常5%以下、単量体の安定性および重合速度の観点から好ましくは0.1～3%である。

【0039】

界面活性剤としては、分子量264以上かつM_n5,000以下、例えばPEG型非イオン界面活性剤[ノニルフェノールのエチレンオキシド(以下EOと略記)1～40モル付加物、ステアリン酸EO1～40モル付加物等]、多価アルコール型非イオン界面活性剤(ソルビタンパルミチン酸モノエステル、ソルビタンステアリン酸モノエステル、ソルビタンステアリン酸トリエステル等)、フッ素含有界面活性剤(パーフルオロアルキルEO1～50モル付加物、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルベタイン等)、変性シリコンオイル[ポリエーテル変性シリコンオイル、(メタ)アクリレート変性シリコンオイル等]等が挙げられる。

界面活性剤の使用量は、(A)～(D)の合計重量に基づいて、通常3%以下、添加効果および光硬化物物性の観点から好ましくは0.1～2%である。

【0040】

着色剤としては、顔料および/または染料が挙げられる、顔料には有機および無機顔料が含まれ、例えば下記のを例示することができる。

(1)アゾ顔料

不溶性モノアゾ顔料(トルイジンレッド、パーマネントカーミンFB、ファストイエローG等)、不溶性ジスアゾ顔料(ジスアゾイエローAAA、ジスアゾオレンジPMP等)、アゾレーキ(溶性アゾ顔料)(レーキレッドC、ブリリアントカーミン6B等)、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等；

(2)多環式顔料

フタロシアニンブルー、インダントロンブルー、キナクリドンレッド、ジオキサジンバ

10

20

30

40

50

イオレット等；

(3) 染つけレーキ

塩基性染料(ピクトリアピュアブルー B O レーキ等)、酸性染料(アルカリブルー トーナー等)等；

(4) その他

アジン顔料(アニリンブラック等)、昼光蛍光顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料等。

【 0 0 4 1 】

無機顔料としては、下記の(1)および(2)が挙げられる。

(1) 金属酸化物(酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等)

(2) カーボンブラック

【 0 0 4 2 】

着色剤の使用量は、(A) ~ (D) の合計重量に基づいて、通常 2 % 以下、着色効果および光硬化物物性の観点から好ましくは 0 . 1 ~ 1 % である。

【 0 0 4 3 】

酸化防止剤としては、フェノール化合物[単環フェノール(2 , 6 - ジ - t - ブチル - p - クレゾール等)、ビスフェノール[2 , 2 ' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)等]、多環フェノール[1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス(3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)ベンゼン等]等]、硫黄化合物(ジラウリル 3 , 3 ' - チオジプロピオネート等)、リン化合物(トリフェニルホスファイト等)、アミン化合物(オクチル化ジフェニルアミン等)等が挙げられる。

酸化防止剤の使用量は、(A) ~ (D) の合計重量に基づいて、通常 3 % 以下、酸化防止効果および光硬化物物性の観点から好ましくは 0 . 1 ~ 2 % である。

【 0 0 4 4 】

連鎖移動剤としては、炭化水素[C 6 ~ 2 4 の化合物、例えば芳香族炭化水素(トルエン、キシレン等)および不飽和脂肪族炭化水素(1 - ブテン、 1 - ノネン等)]；ハロゲン化炭化水素(C 1 ~ 2 4 の化合物、例えばジクロロメタン、四塩化炭素)；アルコール(C 1 ~ 2 4 の化合物、例えばメタノール、 1 - ブタノール)；チオール(C 1 ~ 2 4 の化合物、例えばエチルチオール、 1 - オクチルチオール)；ケトン(C 3 ~ 2 4 の化合物、例えばアセトン、メチルエチルケトン)；アルデヒド(C 2 ~ 1 8 の化合物、例えば 2 - メチル - 2 - プロピルアルデヒド、 1 - ペンチルアルデヒド)；フェノール(C 6 ~ 3 6 の化合物、例えばフェノール、 m - 、 p - および o - クレゾール)；キノン(C 6 ~ 2 4 の化合物、例えばヒドロキノン)；アミン(C 3 ~ 2 4 の化合物、例えばジエチルメチルアミン、ジフェニルアミン)；およびジスルフィド(C 2 ~ 2 4 の化合物、例えばジエチルジスルフィド、ジ - 1 - オクチルジスルフィド)等が挙げられる。

連鎖移動剤の使用量は、(A) ~ (D) の合計重量に基づいて、通常 1 0 % 以下、単量体の重合性および単量体と連鎖移動剤との相溶性の観点から好ましくは 0 . 0 5 ~ 5 % である。

【 0 0 4 5 】

充填剤としては、金属粉(アルミニウム粉、銅粉等)、金属酸化物(アルミナ、シリカ、タルク、マイカ、クレー等)、金属水酸化物(水酸化アルミニウム等)、金属塩(炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム等)、繊維[無機繊維(炭素繊維、ガラス繊維、アスベスト等)、有機繊維(コットン、ナイロン、アクリル、レーヨン繊維等)等]、マイクロバルーン(ガラス、シラス、フェノール樹脂等)、炭素類(カーボンブラック、石墨、石炭粉等)、金属硫化物(二硫化モリブデン等)、有機粉(木粉等)等が挙げられる。

充填剤の使用量は、(A) ~ (D) の合計重量に基づいて、通常 3 0 % 以下、充填効果およびインクジェット吐出可能粘度、光硬化物物性の観点から好ましくは 3 ~ 2 0 % である。

【 0 0 4 6 】

(E) の合計の使用量は、(A) ~ (D) の合計重量に基づいて、通常 3 0 % 以下、添

10

20

30

40

50

加効果および光硬化物物性の観点から好ましくは0.05～20%である。

【0047】

〔モデル材中の水溶性成分〕

モデル材中の水溶性成分の含有量は、光硬化物の水膨潤変形や吸湿変形の防止の観点から好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。なお、ここにおいて水溶性成分とは、前記定義した水への溶解度が1(g/水100g)以上である成分を指し、モデル材を構成する前記(A)～(D)、および必要により加えられる(E)のうちの該溶解度を示すものである。

【0048】

〔モデル材の光硬化物のTg〕

インクジェット方式による光造形法では、通常50～90で光造形されることから、モデル材の光硬化物のTgは、光硬化物の耐熱性および光造形品の反り低減の観点から好ましくは50～120、さらに好ましくは55～110、とくに好ましくは60～100である。ここにおいて、光硬化物のTgは後述の方法で評価される値である。該Tgは、モデル材を構成する(A)～(D)の各成分の種類、含有量を選択することにより、上記範囲に調整することができる。

【0049】

〔モデル材の光硬化物の水膨潤率〕

モデル材の光硬化物の水膨潤率(重量%)は、光造形精度の観点から好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.7%以下、とくに好ましくは0.5%以下である。ここにおいて、光硬化物の水膨潤率は後述の方法で評価される値である。該水膨潤率は、モデル材を構成する(A)～(D)の各成分の種類、含有量を選択することにより、上記範囲に調整することができる。

【0050】

〔モデル材の光硬化物の水膨潤変形〕

モデル材の光硬化物の水膨潤変形(mm)は、光造形精度の観点から好ましくは2mm以下、さらに好ましくは1mm以下、とくに好ましくは0.5mm以下である。ここにおいて、水膨潤変形は後述の方法で評価される値である。該水膨潤変形は、モデル材を構成する(A)～(D)の各成分の種類、含有量を選択することにより、上記範囲に調整することができる。

【0051】

本発明のモデル材は、インクジェット光造形法で光造形品を形成するモデル材と、該光造形品の光造形時の形状を支えるサポート材を組み合わせる二液型光硬化性樹脂組成物におけるモデル材として用いられる。二液型光硬化性樹脂組成物において、併用されるサポート材としては公知のサポート材が使用できるが、光硬化物の優れた水溶解性による光造形後の除去の容易さ、およびモデル材との非相溶性による光造形品の優れた造形精度と機械物性の観点から、下記の本発明のサポート材を使用することが好ましい。

【0052】

〔サポート材〕

本発明におけるサポート材は、水溶性単官能エチレン性不飽和単量体(F)、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および/または水(G)、並びに光重合開始剤(D)を含有してなる。

【0053】

〔水溶性単官能エチレン性不飽和単量体(F)〕

水溶性単官能エチレン性不飽和単量体(F)は、光造形後にサポート材の硬化物をすばやく水に溶解させるために、サポート材の構成成分として用いられる。

【0054】

(F)中の水溶性の多官能エチレン性不飽和単量体(H)は、(F)の製造工程で副生する可能性のあるものであるが、その含有量(重量%)は、(F)の重合後のホモポリマーの水溶性の観点から好ましくは1%以下、さらに好ましくは0.5%以下、とくに好

10

20

30

40

50

ましくは0%である。

【0055】

(F)としては、C5～15の水酸基含有(メタ)アクリレート[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)アクリレートおよび4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等]；Mn200～1,000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(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)アクリレートおよび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[(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)アクリルアミドおよびN-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルアミド等]、および(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1種単独の使用でも、あるいは2種以上を併用してもいずれでもよい。

10

【0056】

前記水溶性の多官能エチレン性不飽和単量体(H)としては、ポリエチレングリコールジ(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、PEG-PPGブロックポリマーのジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0057】

上記(F)のうち、光反応性の観点から好ましいのはアクリレートおよびアクリルアミド誘導体、さらに好ましいのはヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートおよび4-ヒドロキシブチルアクリレート、アクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N,N'-ジメチルアクリルアミド、N,N'-ジエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-、N-ヒドロキシプロピル-およびN-ヒドロキシブチルアクリルアミドであり、また、人体への皮膚低刺激性の観点から好ましいのはアクリロイルモルフォリン、N-ヒドロキシエチルアクリルアミドである。

【0058】

[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および/または水(G)]

30

(G)は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である。(G)としては活性水素化合物に少なくともプロピレンオキサイドを単独またはプロピレンオキサイドとその他のアルキレンオキサイドを付加したものである。このうち好ましいのはプロピレンオキサイドの単独付加物(ポリオキシプロピレングリコール)である。活性水素化合物としては、1～4価アルコール、アミン化合物などが挙げられ、このうち好ましいのは2価アルコールまたは水である。

【0059】

(G)としては、サポート材の硬化物のサポート力と水への溶解性の両立の観点から硬化前の(F)と相溶し、かつ(F)の光硬化物と相溶しない数平均分子量が100～5,000のポリオキシプロピレングリコールおよび/または水である。ポリオキシプロピレングリコールの数平均分子量として好ましいのは200～3,000であり、より好ましいのは400～2,000である。

40

【0060】

一方、硬化前のモデル材とサポート材の相溶防止あるいは混合防止の観点から好ましいのは水である。(G)が水の場合は、硬化前のモデル材とサポート材が相溶、あるいは混合しあうことはなくなるため、硬化前のモデル材とサポート材の相溶、混合の問題に起因するモデル材とサポート材の各硬化物の混合部分の諸物性低下の問題や膨潤変形の問題を完全に解消することができる。

【0061】

50

[光重合開始剤 (D)]

サポート材に用いる光重合開始剤は、基本的にモデル材における前記の光重合開始剤 (D) と同じものを使用するが、(G) が水の場合は、水溶性の光重合開始剤が使用される。

(D) のうち水溶性光重合開始剤としては、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン等が挙げられるが、水溶性のものであれば特に限定されることはない。

【 0 0 6 2 】

サポート材中の (F) 、 (G) 、 (D) の各含有割合 (重量 %) は、(F) はサポート材の光硬化物を固体状としてサポート力を発揮させる観点および該光硬化物の水への溶解性の観点から、好ましくは 3 ~ 4 5 % 、さらに好ましくは 3 ~ 4 3 % 、とくに好ましくは 4 ~ 4 0 % ; (G) は該光硬化物の水への溶解性およびサポート力の観点から好ましくは 5 0 ~ 9 5 % 、さらに好ましくは 5 3 ~ 9 3 % 、とくに好ましくは 5 5 ~ 9 0 % ; (D) はサポート材の光硬化性および光硬化物の水への溶解性の観点から好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 % 、さらに好ましくは 0 . 3 ~ 8 % 、とくに好ましくは 0 . 5 ~ 6 % である。

【 0 0 6 3 】

[その他の添加剤 (E)]

サポート材には、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 (E) を含有させることができる。

サポート材にもモデル材におけるその他の添加剤 (E) と同様のものが使用できる。

(E) には、重合禁止剤、着色剤、酸化防止剤、連鎖移動剤、充填剤等が含まれ、目的に応じて種々選択することができ、1 種の単独使用または 2 種以上の併用のいずれでもよい。

(F) 、 (G) 、 (D) の合計重量に基づく各 (E) の使用量 (%) は、モデル材における、前記 (A) ~ (D) の合計重量に基づく各 (E) の使用量 (%) と同様であり、また (F) 、 (G) 、 (D) の合計重量に基づく (E) の合計の使用量 (%) についても、前記 (A) ~ (D) の合計重量に基づく (E) の合計の使用量 (%) と同様である。

【 0 0 6 4 】

[サポート材の硬化物の水溶解性]

サポート材の硬化物の水溶解性は、後述の方法で測定される水溶解時間 (該硬化物が水に浸漬してから完全に溶解するまでに要する時間) で評価することができる。該水溶解時間は、通常 2 4 時間以下、サポート力および造形精度の観点から好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 時間、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 1 2 時間である。

該水溶解時間は、サポート材を構成する (F) 、 (G) 、 (D) の成分について、それらの種類および使用量を選択することにより、上記範囲に調整することができる。

【 0 0 6 5 】

[サポート材の硬化物のサポート力]

本発明におけるサポート力とは、サポート材の硬化物がモデル材の硬化物を支える性能であり、後述する方法で測定される、サポート材の硬化物のデュロメータ硬さ (単位 : H D A) で表すことができる。

該サポート力は、光造形品の造形精度およびサポート材の硬化物の水への溶解性の観点から好ましくは 1 7 ~ 3 5 、さらに好ましくは 2 0 ~ 3 0 である。

該サポート力は、サポート材を構成する (F) 、 (G) 、 (D) の成分について、それらの種類および使用量を選択することにより、上記範囲に調整することができる。

【 0 0 6 6 】

本発明のサポート材は、インクジェット光造形法で光造形品を形成するモデル材と、該光造形品の光造形時の形状を支えるサポート材を組み合わせる二液型光硬化性樹脂組成物におけるサポート材として用いられる。二液型光硬化性樹脂組成物において、併用されるモデル材としては公知のモデル材が使用できるが、光硬化時および硬化後の水または吸湿による膨潤変形の少なさ、およびサポート材との非相溶性による光造形品の優れた造

10

20

30

40

50

形精度と機械物性の観点から、上記の本発明のモデル材を使用することが好ましい。

【 0 0 6 7 】

[光造形品の製造方法]

本発明の光造形品は、後述する光造形装置を用いて通常以下の手順で製造される。

(1) 二液型光硬化性樹脂組成物の製造

本発明のモデル材および本発明のサポート材を用いた二液型光硬化性樹脂組成物について説明する。

(1 - 1) モデル材の製造

モデル材の硬化性樹脂成分 (A) ~ (D)、および必要により加えられるその他の添加剤 (E) を、混合攪拌装置等を用いて均一混合し、モデル材の樹脂組成物を製造する。

10

(1 - 2) サポート材の製造

サポート材の構成成分 (F)、(G)、(D)、および必要により加えられるその他の添加剤 (E) を、混合攪拌装置等を用いて均一混合し、サポート材の樹脂組成物を製造する。

【 0 0 6 8 】

(2) 三次元造形システムを用いた光造形品の製造

図 1 は、インクジェット方式の三次元造形システムの概略図である。図 1 に示すように、このシステムは、パソコンなどの 1 と、この 1 と接続される三次元造形装置 2 とから構成されている。1 は、造形すべき物体の三次元 C A D データの入力を受け付け、この入力された C A D データを三次元造形用のデータとして、例えば S T L (S t e r e o L i t t h o g r a p h y の略) データに変換し、更に、この三次元 S T L データから、Z 方向にスライスした各レイヤ (層) のデータを生成する。

20

【 0 0 6 9 】

詳細には、造形するワークに対応するモデル材のデータに加え、造形時にモデル材を支持するためのサポート材のデータも生成する。一般的には、例えば Z 方向において、下方位置のモデル材の幅より、上方位置のモデル材の幅が大きく、いわゆるオーバーハングしている部分がある場合、1 にインストールされているソフトウェアにより、下方位置のモデル材の X、Y 方向の周囲にサポート材を配置することにより、このオーバーハング部分を下方より支持するように自動的にサポート材が設けられるようになっている。

【 0 0 7 0 】

30

更に、1 では、三次元造形装置 2 の保有する造形空間内における、造形用の三次元データの X、Y ならびに Z 方向における位置決めならびに姿勢の決定を、S T L データを用いて行う機能も有している。より具体的には、1 の画面上に、三次元造形装置 2 の保有する造形テーブル上の造形空間を三次元的に表現した仮想三次元空間を表示するとともに、この空間の初期設定位置に、造形すべき物体の三次元の S T L データを表示し、この画面上において、マウスやカーソルなどのポインティングデバイスを用いて、造形すべき物体の三次元の S T L データを、三次元造形装置 2 の保有する造形空間に対して、所望の位置並びに姿勢を決定することができる。

【 0 0 7 1 】

三次元造形装置 2 は、上述した Z 方向にスライスした各レイヤ (層) のデータを 1 から一括または各レイヤ単位で受け取り、各レイヤのデータに基づいて、三次元造形装置 2 の有する、後述する二次元プリンタヘッドを主走査方向 (X 方向) ならびに副走査方向 (Y 方向) に走査させるとともに、モデル材吐出用のプリンタヘッドからモデル材とサポート材吐出用のプリンタヘッドからサポート材を吐出することにより、各層の形成を行うものである。

40

【 0 0 7 2 】

図 2 ならびに図 3 は、三次元造形装置 2 の構成を示す概略図であり、図 2 は側面図、図 3 は、平面図である。

図に示すように、三次元造形装置 2 は、Z 方向に移動可能な造形テーブル 2 1 と、この造形テーブル上にモデル材を吐出するためのモデル材用のプリンタヘッド 2 2 と、この造

50

形テーブル上にサポート材を吐出するためのサポート材用のプリンタヘッド 23 と、プリンタヘッド 22 ならびに 23 から吐出され、造形テーブル 21 上に形成された層の上面を平滑にするために、余分なモデル材ならびにサポート材を除去するためのローラ 24 と、塗布された少なくともモデル材を光硬化させるための UV 光源 25 とを有する。

【0073】

上述したプリンタヘッド 22、23 と、平滑化のためのローラ 24 と、UV 光源 25 は、プリンタヘッドモジュール 26 に位置決めされて搭載され、図示しない駆動手段によって、造形テーブル 21 の上方において、主走査方向（X 方向）ならびに副走査方向（Y 方向）に一体的に駆動される。

【0074】

図 4 は、各プリンタヘッド 22 ならびに 23 のひとつを下方から見た概略図である。図 4 に示すように、各プリンタヘッド 22 ならびに 23 は、造形テーブルに対向する面に、副走査方向（Y 方向）に所定の間隔を持って設けられる、モデル材やサポート材を吐出するための複数のオリフィスを有している。

【0075】

図 2 において、左側から右側に移動する主走査方向（往路）において少なくともプリンタヘッド 22 ならびに 23 からモデル材とサポート材を造形テーブル上に吐出する場合、ローラ 24 は、上述した主走査方向の右端部から左方向に移動する復路において作用するようになっており、その際のローラの回転方向は、図に示す矢印方向、つまり時計回りに回転する。

言い換えれば、ローラ 24 が作用する時点のプリンタヘッドモジュール 26 が走査する方向と同じ向きに回転するように制御されることが好ましい。

【0076】

UV 光源 25 は、副走査方向に沿って伸びており、その長さは少なくとも、各プリンタヘッドに設けられるすべてのオリフィスを含む長さを有することが望ましい。

また、UV 光源 25 としては、光硬化型の樹脂を硬化させるために一般的によく用いられる UV ランプまたは LED を用いることが好ましい。

また、造形テーブル 21 は、図示しない駆動手段によって、各レイヤ（層）に対応する各スライスデータに基づいて各レイヤ（層）を形成する毎に、次のレイヤの形成に先だって、各レイヤの厚み分だけ、下方（Z 方向）に移動する。

【0077】

図 5 は、各プリンタヘッド 22 ならびに 23 に対するモデル材ならびにサポート材を供給する材料供給システムの概略図である。

各プリンタヘッド 22 ならびに 23 に対しては、モデル材ならびにサポート材のカートリッジ 27 ならびに 28 が各々接続され、その接続経路途中に各々供給用ポンプ 29 ならびに 30 が設けられている。各カートリッジ 27 ならびに 28 は、内部のモデル材またはサポート材がなくなると、交換可能となっている。

【0078】

次に、上述したインクジェット方式の三次元造形システムを用いた三次元造形方法について述べる。

三次元造形のための CAD データが 1 に入力されると、STL データに変換されるとともに、上述した画面上にて、三次元造形装置 2 の保有する造形空間内における三次元的なデータ（モデル）の姿勢を決定した後、1 から Z 方向の各スライスデータが三次元造形装置 2 に送られる。

三次元造形装置 2 は、プリンタヘッドモジュール 26 を主走査方向に往復動作させるとともに、その往復動作中に、受け取った各スライスデータに基づき適切な位置にモデル材とサポート材とを各プリンタヘッド 22 ならびに 23 から吐出制御させることにより、各スライスデータに対応する各層を造形テーブル上に積層していく。

各層には少なくともモデル材がプリンタヘッド 22 から適切な位置に吐出され、必要に応じて、サポート材もプリンタヘッド 23 から適切な位置に吐出され各層が造形されるこ

10

20

30

40

50

とになる。

【 0 0 7 9 】

更に、例えば、図 2 の左から右方向（往路）にプリンタヘッドモジュール 2 6 が移動する過程において、各プリンタヘッド 2 2 ならびに 2 3 からモデル材とサポート材が吐出される場合、その復路（図 2 の右から左方向）の過程において、ローラ 2 4 が既に造形テーブル 2 1 上に塗布されているモデル材とサポート材から形成される表面の平滑化を図るために、余分な材料を取り除くため、モデル材とサポート材の表面に対して接触しつつ、上述した回転方向に回転しつつける。

そして、このローラ 2 4 によって平滑化された表面に対して、プリンタヘッドモジュール 2 6 に載置される UV 光源 2 5 から紫外線を照射することによって、造形テーブル 2 1 上に形成されている最上面に位置する層の硬化を行わせる。なお、各層は、少なくともモデル材によって形成され、必要に応じてサポート材を加えて形成されることは言うまでもない。

10

従って、各層の形成は、各プリンタヘッド 2 2 ならびに 2 3 からモデル材とサポート材の吐出により、造形テーブル 2 1 上の最上面に位置する層の形成、その層の表面をローラ 2 4 による平滑化、平滑化された、造形テーブル 2 1 上の最上面に位置する層に対する紫外線の照射による層の硬化によって行われ、これらの工程を繰り返すことにより、三次元のモデルを造形することになる。

【 0 0 8 0 】

図 6 は、三次元造形装置 2 を作動させ、三次元の造形物の作成途中を示す概略図である。図に示す M の部分がモデル材によって各層が積層されている部分であり、S の部分がサポート材によって各層が積層されている部分である。

20

上述したように、M の部分のモデル材が Z 方向の下方から上方に略 S の字状になっているため、図に示すモデル材の左右の湾曲している部分を支持するために、S の部分にサポート材が設けられるように造形させている。

【 0 0 8 1 】

図 7 の（A）は、このようにして造形が完了したサポート材を含むモデルを示す概略図であり、図 7 の（B）は、造形が完了したサポート材を含むモデルからサポート材を除去したモデルを示す概略図である。

図 7 の（A）に示すように、三次元造形装置 2 により、三次元のモデルの成形が完了した時点では、このモデルには、成形中のモデル材の支持のためのサポート材が一体的に形成されている。このため、このサポート材は、水溶解性の材料からなっているため、例えば水に浸けることにより、図 7 の（B）に示すようなモデル材のみからなるモデルを得ることができる。

30

【実施例】

【 0 0 8 2 】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特記しない限り、部は重量部を、% は重量 % を意味する。

【 0 0 8 3 】

製造例 1

40

反応容器に、2 - ヒドロキシエチルアクリレートのカプロラクトン付加物 [商品名「ブラクセル

F A - 4 D」、ダイセル化学工業（株）製、付加モル数 4] 1 0 0 部、IPDI のヌレート化物 [商品名「VESTANAT T 1 8 9 0」、デグサジャパン（株）製] 6 4 部、およびウレタン化触媒 [ビスマストリ（2 - エチルヘキサノエート）（2 - エチルヘキサン酸 5 0 % 溶液）以下同じ。] 0 . 0 3 部を仕込み、8 0 で 1 2 時間反応させ、ウレタンアクリレート（C - 1）を得た。（C - 1）の Mn は 1 , 7 3 0 であった。

【 0 0 8 4 】

製造例 2

反応容器にポリテトラメチレングリコール [商品名「PTMG - 1 0 0 0」、三菱化学

50

(株)製、Mn 1, 000] 100部、IPDI 33.3部およびウレタン化触媒0.05部を仕込み、80 で4時間反応させ、その後2-ヒドロキシエチルアクリレート11.6部を加え(NCO/OH当量比=1/1)、80 で8時間反応させてウレタンアクリレート(C-2)を得た。(C-2)のMnは1,606であった。

【0085】

製造例3

攪拌機を備えた反応容器に、TDI 28.59部、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール0.021部、ジブチル錫ジラウレート0.072部およびフェノチアジン0.007部を仕込み、これらを攪拌しながら液温度が10 以下になるまで氷冷した。数平均分子量1000のオキシプロピレングリコール26450部を加え、液温が35 以下になるように制御しながら2時間攪拌して反応させた。次に、2-ヒドロキシプロピルアクリレート9.70部を滴下し、さらに、ヒドロキシエチルアクリレート24.74部を滴下して、液温度70~75 にて3時間攪拌を継続させ、残留イソシアネート基濃度が0.1%以下になった時を反応終了とし、ウレタンアクリレート「UA-1」を得た。(特開2010-155926号公報に記載の[合成例1:ウレタンアクリレート(B)の合成]の方法)

【0086】

実施例1-1~1-7、比較例1-1~1-5

表1に示す配合組成(部)で均一混合して、実施例および比較例の各モデル材を得た。後述の<評価項目1>で各モデル材を評価した。結果を表1に示す。

ここにおいて、比較例1-1は、前記の、特許文献1(特開平1-204915);比較例1-2、1-3は、特許文献13(特開2010-155926号公報);比較例1-4は、特許文献10(EP1274551B1)にそれぞれ記載のモデル材を使用した。

【0087】

実施例2-1~2-13、比較例2-1~2-6

表2に示す配合組成(部)で均一混合して、実施例および比較例の各サポート材を得た。後述の<評価項目2>で各サポート材を評価した。結果を表2に示す。

ここにおいて、比較例2-1、2-2は、前記特許文献10(EP1274551B1);比較例2-3、2-4は、特許文献12(特開2010-155889号公報)にそれぞれ記載のサポート材を使用した。

【0088】

実施例3-1~3-4、比較例3-1~3-3

表3に示すように組み合わせ、後述の<評価項目3>でモデル材/サポート材の関係を評価した。結果を表3に示す。

ここにおいて、比較例でのモデル材/サポート材の組合せは、比較例3-1、3-2は、前記の特許文献12及び13に記載のものの組合せ、また比較例3-3は、特許文献10に記載のものの組合せである。

【0089】

10

20

30

40

【表 1】

			sp値	水溶性	実施例							比較例				
					1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
配合（重量部）	A	A-1	9.62		70	75	60	60	80	50		20	40			
		A-2	12.72	○						10				40	55	50
		A-3	11.93	○												
		A-4	10.12													
		A-5	9.32								18	10				
		A-6	8.66								62	35				
	B	B-1	9.92		10	5	20	10	10	10	15	25				
		B-2	11.39										60		35	40
		B-3	9.72											50		
		B-4	9.56													
	C	C1	10.7		20	20	20			30						10
		C2	9.68					30	10		5			10	10	
		UA-1	8.8													
		C-3	10.7									10				
	D	D-1	11.1		5	5	5			3	1	3		3	3	3
		D-2	12.24					5	5	3			4			
		D-3	10.52													
	E	E-1						0.1								
		E-2				0.1										
		E-3			0.05											
評価項目 1	sp値				9.9	9.9	9.9	9.7	9.7	10.3	9.0	8.8	10.7	10.5	11.0	10.9
	T _g				77	71	90	77	88	73	80	67	65	61	55	60
	膨潤倍率				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	2.1	3.8	1.9	3.3	2.3
	水浸漬時の膨潤変形(mm)				0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	1.1	1.0	1.5	2.4	2.3
	破断強度				40	30	55	35	40	45	30	14	19	19	12	14
	破壊エネルギー（脆さ）				4.4	3.5	3.0	3.0	3.5	5.0	3	1.2	1.8	1.3	1.1	1.6
	吸湿時の変形 (40°C×90%RH、24h)				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	2.9	2.8	2.1	3.3	2.9
	保管時の変形 (40°C×10%RH、24h)				0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.5	0.1	2.1	2.5	2.2	3.5	3.0

【 0 0 9 0 】

10

20

30

【表 2】

		実施例													比較例							
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-8	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	
		20	30	40	10	5	40	20	30	40	10	5		40	40	40			100	36.9	20	20
F	F-1																					
	F-2																					
	F-3						20	30	40	10	5		40	40		40						
G	G-1	40	70		90	95	40	70		90	95	60										
	G-2	40		60			40		60													
	G-3					60																
	G-4											60										
	G-5												60									
	G'-1																					
D	G'-2															60	60		50.4	80	80	
	D-1				3	5	3			3	5	3		3	3							
	D-2	3	3				3	3					5					5	5	5	5	
	D-3															5	5					
	D-4						5															
E	E-4																	0.5	0.5			
	E-5					0.1																
	E-6	0.1						0.1														
H	H-1												40				40					
	H-2																	12.3				
溶解時間(h)		2	3	5	1	0.5	8	1.5	2.5	4	0.8	0.4	1	2.5	3	膨潤するが 溶解せず		48<	24	1	1	
サポート剤の除去性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	△	○	○
サポート力		◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

配合(重量部)

【0091】

10

20

30

40

【表 3】

モデル剤	実施例				比較例		
	1-1		1-6		1-2	1-2	1-4
	9.87		10.3		10.9	10.9	10.4
sp値	実施例 2-1	実施例 2-6	実施例 2-1	実施例 2-6	比較例 2-3	比較例 2-4	比較例 2-1
サポート剤	△	○	△	○	×	×	×
モデル剤とサポート剤の分離 性	△	○	△	○	×	×	×
モデル剤とサポート剤の混合 部の状態(水浸漬後)	○～△	○	○～△	○	×	×	×
モデル剤とサポート剤境界部 の造形精度	○～△	○	○～△	○	×	×	×
評価項目 3							

【 0 0 9 2 】

なお、表 1、2 における記号が示す内容は以下のとおりである。

A - 1 : イソボルニルアクリレート [商品名「ライトアクリレート I B X A」、共栄社化学(株)製、平均官能基数 1]

A - 2 : アクリロイルモルフォリン [商品名「ACMO」、(株)興人製、平均官能基数 1]

A - 3 : 2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート [商品名「エポキシエステル M - 6 0 0 A」、共栄社化学(株)製、平均官能基数 1]

A - 4 : フェノキシエチルアクリレート [商品名「SR - 3 3 9」、サートマー(株)製、平均官能基数 1]

A - 5 : 1 - アダマンチルアクリレート [商品名「1 - A d A」、大阪有機化学工業 (株) 製、平均官能基数 1]

A - 6 : ステアリルアクリレート [商品名「S T A」、大阪有機化学工業 (株) 製、平均官能基数 1]

【 0 0 9 3 】

B - 1 : ジシクロペンタジメチロールジアクリレート [商品名「ライトアクリレート D C P - A」、共栄社化学 (株) 製、平均官能基数 2]

B - 2 : ビスフェノール A の P O 2 モル付加物ジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物 [商品名「エポキシエステル 3 0 0 2 A」、共栄社化学 (株) 製、平均官能基数 2]

B - 3 : トリメチロールプロパントリアクリレート [商品名「S R - 3 5 1」、サートマー (株) 製、平均官能基数 3]

B - 4 : 1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート [商品名「ライトアクリレート 1 , 6 H X - A」、共栄社化学 (株) 製、平均官能基数 2]

【 0 0 9 4 】

C - 3 : ウレタンアクリレートオリゴマー [商品名「P h o t o m e r 6 0 1 0」、コグニス (株) 製、平均官能基数 2]

D - 1 : 1 , 3 , 5 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド [商品名「ルシリン T P O」、B A S F (株) 製]

D - 2 : 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン [商品名「イルガキュア 1 8 4」、チバスペシャルティケミカルズ (株) 製]

D - 3 : 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 [商品名「イルガキュア 9 0 7」、チバスペシャルティケミカルズ (株) 製]

D - 4 : 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル] - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン [商品名「イルガキュア 2 9 5 9」、チバスペシャルティケミカルズ (株) 製]

【 0 0 9 5 】

E - 1 : ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン [商品名「B Y K 3 0 7」、ビックエミージャパン (株) 製]

E - 2 : ヒドロキノンモノメチルエーテル [和光純薬工業 (株) 製]

E - 3 : カーボンブラック [商品名「M H I ブラック # 2 2 0」、御国色素 (株) 製]

【 0 0 9 6 】

F - 1 : N - ヒドロキシエチルアクリルアミド [商品名「H E A A」、(株) 興人製、平均官能基数 1]

F - 2 : アクリロイルモルフォリン [商品名「A C M O」、(株) 興人製、平均官能基数 1]

F - 3 : ポリエチレングリコールモノアクリレート (M n 約 3 3 6) [商品名「B i s o m e r P E A 6」、コグニス (株) 製、平均官能基数 1]

G - 1 : P P G (M n 約 4 0 0) [商品名「サンニックス P P - 4 0 0」、三洋化成工業 (株) 製]

G - 2 : P P G (M n 約 1 , 0 0 0) [商品名「サンニックス P P - 1 0 0 0」、三洋化成工業 (株) 製]

G - 3 : 水

G - 4 : ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール (M n 約 2 , 0 0 0) [商品名「ニューポール P E - 6 1」、三洋化成工業 (株) 製]

G - 5 : ポリオキシプロピレングリセリルエーテル (M n 約 1 , 5 0 0) [商品名「サンニックス G P - 1 5 0 0」、三洋化成工業 (株) 製]

G' - 1 : プロピレングリコール [和光純薬工業 (株) 製]

G' - 2 : P E G (M n 約 4 0 0) [商品名「P E G - 4 0 0」、三洋化成工業 (株) 製]

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

50

E - 4 : 2 , 4 - ジフェニル - 4 - メチル - ペンテン [和光純薬工業 (株) 製]

E - 5 : ジ亜リン酸 [和光純薬工業 (株) 製]

E - 6 : フェノチアジン [和光純薬工業 (株) 製]

【 0 0 9 8 】

H - 1 : ポリエチレングリコールジアクリレート (M n 約 6 0 0) [商品名「 S R - 6 1 0 」、サートマー (株) 製、平均官能基数 2]

H - 2 : ポリエチレングリコールジアクリレート (M n 1 , 0 0 0) [商品名「 S R - 7 4 0 A 」、サートマー (株) 製、平均官能基数 3]

【 0 0 9 9 】

[1] モデル材の評価方法

10

ガラス板 [商品名「 G L A S S P L A T E 」、アズワン (株) 製、2 0 0 m m × 2 0 0 m m × 厚さ 5 m m] の上面四辺に厚さ 1 m m のスペーサーを配し、1 0 c m × 1 0 c m の正方形に仕切る。該正方形内に表 1 の各樹脂組成物 (モデル材) を注型した後、同様の別のガラス板を重ねて載せる。紫外線照射装置 [型番「 E C S 3 0 1 G 1 」、アイグラフィックス (株) 製。以下同じ。] により、紫外線を 3 0 0 m J / c m ² 照射した後、硬化物をガラス板から離型し、カッターで幅 5 m m 、長さ 5 0 m m の形状に切り出して成形物の試験片を得た。該試験片について下記の方法で性能評価を行った。評価結果は試験片 5 枚の平均値で示す。

【 0 1 0 0 】

< 評価項目 1 >

20

(1) ガラス転移点 (T g) ()

動的粘弾性測定 (D M A) 装置 [型番「 R h e o g e l - E 4 0 0 0 」、(株) ユービーエム製] を用いて、D M A 法により、引張モード、1 0 H z で測定した。

【 0 1 0 1 】

(2) 水膨潤率 (%)

A S T M D 5 7 0 の吸水率測定法に準じて測定した。膨潤率 (%) は下記の式から求めた。但し、水はイオン交換水を用い、水温は 2 5 で測定した。

水膨潤率 (%)

$$= 1 0 0 \times (\text{水浸漬後の重量} - \text{水浸漬前の重量}) / (\text{水浸漬前の重量})$$

30

(3) 水浸漬時の膨潤変形 (m m)

上記 (2) と同様に水浸漬させた試験片を水中から取り出してすぐに台上に水平に置いたときに、反りが認められる試験片の端部と台表面との間の最大距離 (m m) を測定し、水浸漬時の膨潤変形とした。

【 0 1 0 2 】

(4) 破断強度 (N / m m ²)

オートグラフ [(株) 島津製作所製] を用いて、試験速度 5 0 m m / 分で引張り、J I S K 7 1 1 3 に準じて引張破断強度を測定し、破断強度とした。

(5) 破壊エネルギー (脆さ) (J)

40

上記 (4) での測定の際、破断するまでに加わったエネルギーを、破断までの応力 - ひずみ曲線の面積から求め、破壊エネルギーとした。破壊エネルギーが大であるほど靱性に優れ、小であるほど脆いことを示す。

【 0 1 0 3 】

(6) 吸湿時の変形 (m m)

試験片の長さ方向の片端をチャックで掴み (掴み距離 5 m m) 、水平固定した状態で、恒温恒湿器 (4 0 、 9 0 % R H) 中で 2 4 時間静置後、重力による変形で垂れ下がった試験片の固定端部とは反対側の片端の当初の水平面からの距離を測定し、吸湿時の変形 (m m) とした。

(7) 保管時の変形 (m m)

50

上記(6)と同様に試験片を水平固定した状態で、恒温恒湿器(40、10%RH)中で24時間静置後、重力による変形で垂れ下がった試験片の固定端部とは反対側の片端の当初の水平面からの距離を測定し、保管時の変形(mm)とした。

【0104】

[2] サポート材の評価方法

<評価項目2>

(1) 水溶解時間(h)

スライドガラス[商品名「MICRO SLIDE GLASS S1225」、松浪硝子工業(株)製、76mm×26mm×厚さ1.2~1.5mm。以下同じ。]の上面に、表2の各樹脂組成物(サポート材)を1g採取し、紫外線照射装置により、紫外線を300mJ/cm²照射して硬化物を得た。該硬化物について下記の方法で水溶解時間(水溶解性評価)を測定した。

100mlのビーカーに、イオン交換水を100ml入れ、ここに上記硬化物を浸漬した。1時間毎に硬化物を目視で観察し、浸漬開始から完全溶解までに要した時間を水溶解時間とした。

【0105】

(2) サポート材の除去性

シリコンゴム栓[商品名「シリコンゴム栓No.1」、(株)テラオカ製、上径16mm、下径12mm、高さ19mm]加工して中央部を縦方向に貫通する直径4mmの孔を有するものとし、これをスライドガラスの上に孔が上を向くように置き、孔にサポート材を流し込んで満たし、紫外線照射装置により、紫外線を1,000mJ/cm²照射して硬化物を得た。次に、ビーカーに入れた100mlのイオン交換水に該硬化物をシリコンゴム栓ごと浸漬した。24時間後にシリコンゴム栓を取り出し、サポート材の除去性を下記の基準で評価した。

<評価基準>

：サポート材の除去性良好。(孔が完全に貫通)

：サポート材の除去性不十分(孔が貫通していない部分あり)

×：サポート材の除去性不良。(孔が膨潤した硬化物で詰まっている)

【0106】

(3) サポート力(HDA硬さ)

サポート力とは、サポート材の硬化物がモデル材の硬化物を支える性能であり、JISK7215に準じて、タイプAデュロメータ硬さによって評価した。評価サンプルは次のように作成し、硬度測定は厚さ約5mmで行った。

ガラス板[商品名「GLASS PLATE」、アズワン(株)製、200mm×200mm×厚さ5mm]の上面四辺に厚さ5mmのスペーサーを配し、3cm×3cmの正方形に仕切る。該正方形内に表1の樹脂組成物を注型した後、空気が入らないように同様の別のガラス板を載せる。(空気が入った場合はガラス板を傾けて抜く)。紫外線照射装置により、紫外線を1,000mJ/cm²照射した後、ガラス板から離型し成形物を得た。

<評価基準>

：サポート力が十分にある。(HDA25~36未満)

：サポート力がある。

(HDA17~25未満)

：サポート力が不十分。

(HDA10~17未満)

×：サポート力がない。

(HDA10未満)

HDAが36以上の場合、サポート材除去性が悪化する。

【0107】

[3] モデル材/サポート材の関係評価方法

< 評価項目 3 >

(1) モデル材 / サポート材の分離性

10 ml のメスシリンダー [商品名「TPXメスシリンダー」、(株)テラオカ製] に、表 2 のサポート材 (実施例 2 - 1 ~ 2 - 13 または比較例 2 - 1 ~ 2 - 6 のうちの 1 種) の樹脂組成物を 3 g 入れ、その上から、表 1 のモデル材 (実施例 1 - 1 ~ 1 - 7 または比較例 1 - 1 ~ 1 - 5 のうちの 1 種) の樹脂組成物 3 g をサポート材に混ざらないように静かに入れた。光が入らないようにメスシリンダー全体をアルミ箔で覆い 24 時間静置後の様子を観察して、モデル材とサポート材の分離性の観点から下記の基準で評価した。

< 評価基準 >

- : 分離性良好 (モデル材とサポート材が界面で完全に分離している) 10
- : 分離性が十分認められる (モデル材とサポート材が界面でほぼ分離している)
- : 分離性が認められるが不十分 (モデル材とサポート材は分離しているが、界面が白濁し相溶状態)
- × : 分離性がない。 (モデル材とサポート材が全体的に白濁し相溶)

【 0 1 0 8 】

(2) モデル材 / サポート材の接触部の状態 (水浸漬後)

スライドガラスの上面に、モデル材とサポート材の組み合わせで、相互に接触するように各樹脂組成物を 1 g ずつ隣接させて採取し、紫外線照射装置により、紫外線を $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 照射して硬化物を得た。次に、ビーカーに入れた 100 ml のイオン交換水に該硬化物をスライドガラスごと浸漬した。24 時間後に取り出し、サポート材が接触していたモデル材の硬化物表面の状態を下記の基準で評価した。 20

< 評価基準 >

- : 表面はモデル材単独硬化の場合と同じ。 (サポート材の接触面にサポート剤の硬化物が残らない。)
- : 表面に少しべたつきがある。 (サポート材の接触面に少しのサポート材の硬化物が残る。)
- × : 表面がゲル状に膨潤している。 (サポート材の接触面に多くのサポート剤の硬化物が残る。モデル材とサポート材が混合。)

【 0 1 0 9 】

(3) モデル材 / サポート材の境界部の造形精度 30

上記 < 評価項目 3 > (2) と同様に硬化物を作成するが、紫外線照射装置で照射する直前に、針 (1.0 mm 径) をモデル材中に垂直に突き刺し先端をガラス面まで到達させた後、そのままサポート材側に水平移動してモデル材がサポート材側に細く伸びる部分を作成する。この状態ですぐに紫外線照射して得られた硬化物を上記 < 評価項目 3 > (2) と同様にイオン交換水に浸漬した。24 時間後に取り出し、モデル材とサポート材の境界部の状態を下記の基準で評価した。

< 評価基準 >

- : 境界部の造形精度良好 (細く伸ばしたモデル材がほぼそのまま硬化して残っている。)
- : 境界部の造形精度やや不良 [細く伸ばしたモデル材の根元部分 (断面積が約 1 mm^2) のみが硬化して残っている。] 40
- × : 造形精度不良 (細く伸ばしたモデル材の部分がなくなり、伸ばした箇所が特定できない。)

【 0 1 1 0 】

表 1 の結果から、本発明のモデル材の樹脂組成物 (実施例 1 - 1 ~ 1 - 7) を硬化させてなる成形物は、比較のモデル材の樹脂組成物 (比較例 1 - 1 ~ 1 - 5) を硬化させてなる成形物に比べて、水による膨潤変形や、乾燥時の変形が少ないため、モデル材の光造形時における造形精度を向上できるだけでなく、モデル材の硬化後の光造形物の吸湿変形等も抑制することができ、より優れたものであることがわかる。

表 2 の結果から、本発明のサポート材の樹脂組成物 (実施例 2 - 1 ~ 2 - 13) を硬化 50

させてなる硬化物は、比較のサポート材の樹脂組成物（比較例 2 - 1 ~ 2 - 6）を硬化させてなる硬化物に比べて、水溶解性、サポート力の両立において、より優れることがわかる。

また、表 3 の結果から、本発明のモデル材の樹脂組成物（実施例 1 - 1、1 - 6）は、比較のモデル材の樹脂組成物（比較例 1 - 2、1 - 4）に比べて、サポート材の樹脂組成物と相溶し難く混ざり合わないため、硬化するまでの間に、モデル材とサポート材との混合部分がほとんどなく、硬化物の膨潤変形や諸物性低下および造形精度のズレ等を抑制することができ、より優れたものであることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0111】

10

本発明の、インクジェット光造形用の二液型光硬化性樹脂組成物を構成するモデル材は、光硬化時および硬化後の水または吸湿による膨潤または吸湿変形が極めて少なく、また、サポート材の光硬化物は水溶解性に優れ、光造形後の除去が容易であり、得られる光造形品は造形精度および機械物性に優れることから、該二液型光硬化性樹脂組成物は立体モデルの製造用材料として好適に用いることができ極めて有用である。

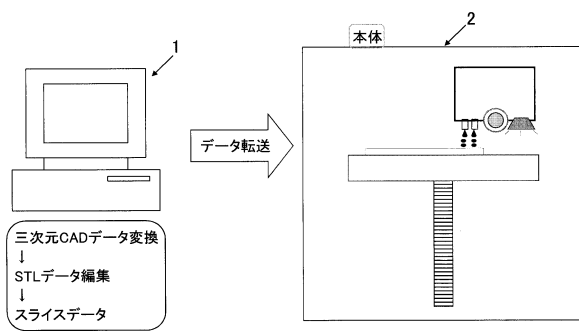
【符号の説明】

【0112】

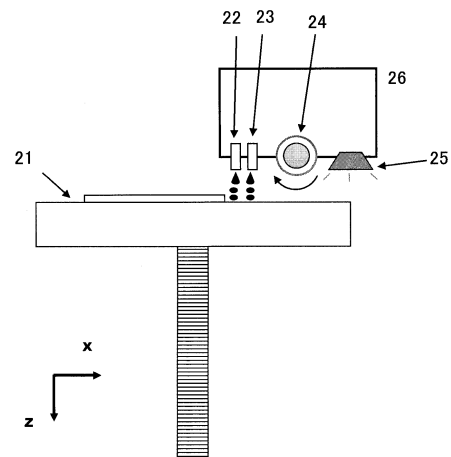
- 1 パーソナルコンピュータ（PC）
- 2 三次元造形装置
- 21 Z方向に移動可能な造形テーブル
- 22 モデル材用のプリンタヘッド
- 23 サポート材用のプリンタヘッド
- 24 ローラ
- 25 UV光源
- 26 プリンタヘッドモジュール
- 27 モデル材のカートリッジ
- 28 サポート材のカートリッジ
- 29 供給用ポンプ
- 30 供給用ポンプ

20

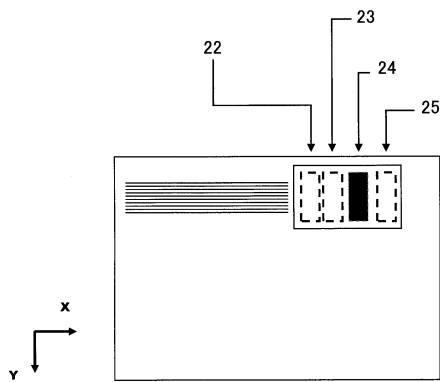
【図 1】



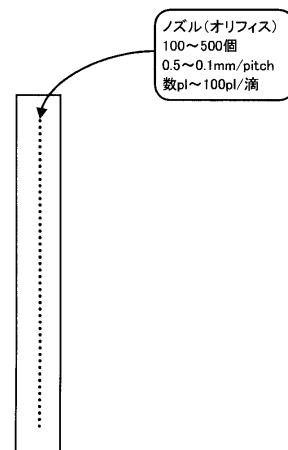
【図 2】



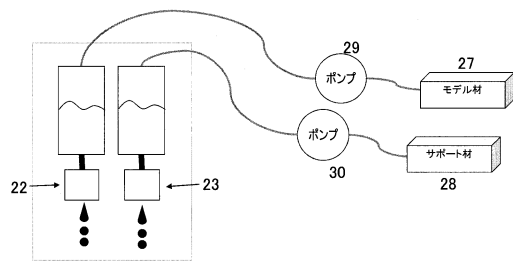
【図 3】



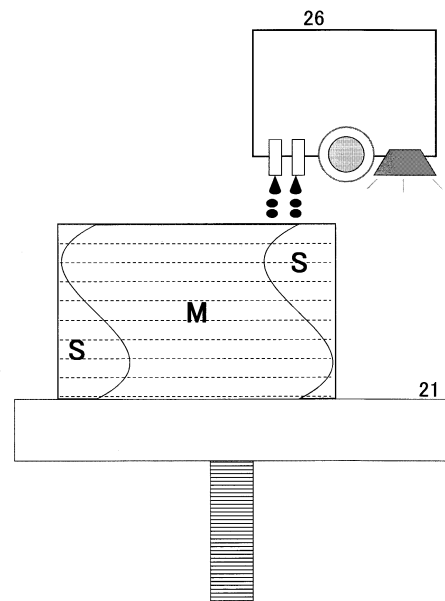
【図 4】



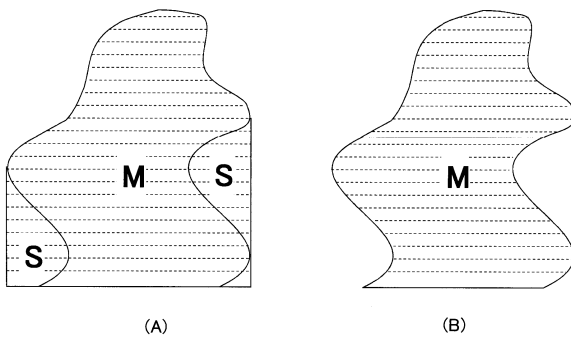
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 中山 雅敏

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

審査官 栗野 正明

(56)参考文献 国際公開第2008/146685(WO, A1)

特表2008-507619(JP, A)

特表2005-508404(JP, A)

特開2011-020412(JP, A)

特開2007-131789(JP, A)

国際公開第2012/058278(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 67/00 - 67/08

C08F 220/10

C08F 290/06