201924903

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201924903 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：107141189 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 11 月 20 日

(51)Int. Cl.： *B29C64/112 (2017.01)* *C08F290/06 (2006.01)*

B29C64/264 (2017.01)

(30)優先權：2017/11/22 日本 2017-225156

(71)申請人：日商麥克賽爾控股股份有限公司 (日本) MAXELL HOLDINGS, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：西本智久 NISHIMOTO, TOMOHISA (JP) ；久保智史 KUBO, SATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 58 頁

(54)名稱

模型材用組成物

(57)摘要

本發明課題在於提供一種適用於材料噴射光造形法之模型材用組成物，其在透過材料噴射方式進行三維立體構造的高速造形時，仍可實現高造形精確度及優良的機械特性。

解決手段為一種模型材用組成物，其為用於藉由材料噴射光造形法將模型材造形之模型材用組成物，其係包含聚合性化合物、光聚合起始劑及一分子中具有 1 個聚合性基之矽氧烷化合物，前述矽氧烷化合物的數量平均分子量為 300~10,000。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

模型材用組成物

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種用於藉由材料噴射光造形法將模型材造形之模型材用組成物，及包含前述模型材用組成物而成之材料噴射光造形用組成物套組，以及使用前述模型材用組成物或前述材料噴射光造形用組成物套組的光造形品之製造方法。

【先前技術】

【0002】以往，藉由對光硬化性樹脂組成物照射紫外線等光而連續形成具有既定形狀的硬化層，來製作立體造形物的方法已廣為人知。其中，採材料噴射方式(噴墨方式)之光造形法(以下亦稱「材料噴射光造形法」)係屬可藉由可基於CAD(Computer Aided Design)資料而自由地製作立體造形物之小型造形裝置(3D印表機)而實現的造形法備受矚目；其中，材料噴射方式係藉由從材料噴射噴嘴排出光硬化性樹脂組成物，隨後立即照射紫外線等光使樹脂組成物硬化，而層合具有既定形狀的硬化層來製作立體造形物。

【0003】於材料噴射光造形法中，通常可透過併用最終構成立體造形物的模型材，與用於在立體造形中支撐該

模型材的支撐材，而形成具有中空形狀等之形狀複雜的立體造形品，因此，近年來有人開發出與支撐材組合使用之材料噴射光造形用的各種模型材用樹脂組成物。例如，專利文獻1中揭示一種模型材用之樹脂組成物，其係含有：既定量的單官能乙烯性不飽和單體、不含有胺基甲酸酯基之多官能乙烯性不飽和單體、含有胺基甲酸酯之乙烯性不飽和單體及光聚合起始劑。又，專利文獻2中揭示一種模型材用樹脂組成物，其係含有單官能乙烯性不飽和單體、多官能性乙烯性不飽和單體、寡聚物及光聚合起始劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利第6060216號公報

[專利文獻2]日本特開2017-31249號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】近年來，逐漸要求材料噴射光造形法的高速化；而為了加以實現，則需縮短由材料噴射噴嘴排出之光硬化性組成物著落並經光硬化後，供形成重疊於前述組成物之硬化層上的層之光硬化性組成物由材料噴射噴嘴排出至著落前的一連串循環時間。然而，如上述專利文獻1及2所揭示之模型材用樹脂組成物，先行著落之模型材用組成物經硬化後，供形成次一層之模型材用組成物著落於該組

成物上時，即使存在支撐材的情況下，因重疊於上方之組成物的重量或欠缺浸潤擴展難易度、附著力，先前著落之組成物的形狀仍容易崩塌。又，持續重複層合循環，則模型材彼此或模型材與支撐材，此兩者會互混，或重疊於上方之模型材用組成物從先行著落之組成物滑落，而導致三維立體形狀容易發生塌邊，而不易精確度良好地朝垂直方向堆積模型材用組成物。因此，就習知模型材用樹脂組成物，無法充分因應材料噴射光造形法的高速化，而存在對於能以高造形速度實現具有高造形精確度之三維立體構造的模型材用組成物之要求。

【0006】因此，本發明係以提供一種適用於材料噴射光造形法之模型材用組成物為目的，其在透過材料噴射方式進行三維立體構造的高速造形時，仍可實現高造形精確度及優良的機械特性。

[解決課題之手段]

【0007】本發明係提供以下較佳形態：

[1]一種模型材用組成物，其為用於藉由材料噴射光造形法將模型材造形之模型材用組成物，其係包含聚合性化合物、光聚合起始劑及一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物，前述矽氧烷化合物的數量平均分子量為300~10,000。

[2]如前述[1]之模型材用組成物，其中，將模型材用組成物滴落於該模型材用組成物之硬化物上而著落時，著

落0.3秒後之模型材用組成物的液滴與前述硬化物所夾的接觸角為40°以上。

[3]如前述[1]或[2]之模型材用組成物，其中矽氧烷化合物所具之聚合性基為選自由丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、烯丙基及乙烯基醚基所成群組之基。

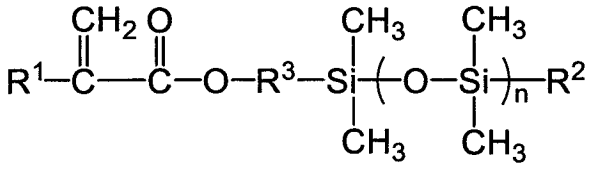
[4]如前述[1]~[3]中任一項之模型材用組成物，其中相對於模型材用組成物的總質量，係包含0.005~5質量%的矽氧烷化合物。

[5]如前述[1]~[4]中任一項之模型材用組成物，其表面張力為24~30mN/m。

[6]如前述[1]~[5]中任一項之模型材用組成物，其中矽氧烷化合物為單末端具有聚合性基之矽氧烷化合物。

[7]如前述[1]~[6]中任一項之模型材用組成物，其中矽氧烷化合物係具有下述式(1)：

【化1】



(1)

[式中，

R^1表示氫原子或甲基，

R^2表示氫原子或碳數1~4之烷基，

R^3係選自由$(CH_2)_m$、$(EO)_x$、$(PO)_y$及此等之組合所成之群組，m為1~10，(EO)表示(C_2H_4O)，(PO)表示(C_3H_6O)，x及y分別為0~50，

n為3~220]

所示之結構。

[8]如前述[1]~[7]中任一項之模型材用組成物，其中作為聚合性化合物，係包含單官能乙烯性不飽和單體(A)、多官能乙烯性不飽和單體(B)及寡聚物(C)。

[9]如前述[8]之模型材用組成物，其中相對於聚合性化合物的總質量，係包含50質量%以上的單官能乙烯性不飽和單體(A)。

[10]如前述[8]或[9]之模型材用組成物，其中相對於聚合性化合物的總質量，係包含1~30質量%的多官能乙烯性不飽和單體(B)。

[11]如前述[8]~[10]中任一項之模型材用組成物，其中相對於聚合性化合物的總質量，係包含1~30質量%的寡聚物(C)。

[12]如前述[8]~[11]中任一項之模型材用組成物，其中單官能乙烯性不飽和單體(A)為分子內具有環狀結構之單官能乙烯性不飽和單體。

[13]如前述[8]~[12]中任一項之模型材用組成物，其中單官能乙烯性不飽和單體(A)及多官能乙烯性不飽和單體(B)的SP值分別為11.0。

[14]如前述[1]~[13]中任一項之模型材用組成物，其係進一步包含著色劑。

[15]一種材料噴射光造形用組成物套組，其係包含如前述[1]~[14]中任一項之模型材用組成物，與用於藉由材料噴射光造形法將支撐材造形之支撐材用組成物而成。

[16]如前述[15]之材料噴射光造形用組成物套組，其中支撐材用組成物為水溶性。

[17]一種光造形品之製造方法，其為使用如前述[1]~[14]中任一項之模型材用組成物或如前述[15]或者[16]之材料噴射光造形用組成物套組來製造光造形品的方法，其係包含：藉由在320~410nm的波長範圍照射每1層的累計光量為300mJ/cm^{2}以上的活性能量線而使模型材用組成物硬化。

[發明之效果]

【0008】根據本發明，可提供一種適用於材料噴射光造形法之模型材用組成物，其在透過材料噴射方式進行三維立體構造的高速造形時，仍可實現高造形精確度及優良的機械特性。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖1為示意性表示本發明之光造形品之製造方法的一實施形態中的步驟(I)的圖。

圖2為示意性表示本發明之光造形品之製造方法的一實施形態中的步驟(II)的圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0010】以下就本發明實施形態詳細加以說明。此外，本發明之範圍非限定於此處所說明之實施形態，可於不損及本發明意旨的範圍內進行種種變更。

【0011】

<模型材用組成物>

本發明之模型材用組成物係包含聚合性化合物、光聚合起始劑及一分子中具有1個聚合性基，且數量平均分子量為300~10,000之矽氧烷化合物。

將本發明之模型材用組成物由材料噴射噴嘴滴落時，具有上述特定結構的矽氧烷化合物會迅速地配置於該模型材用組成物的液滴的最表面。亦即，將本發明之模型材用組成物由材料噴射噴嘴連續地滴落時，在滴落之模型材用組成物的液滴的最表面及該組成物的液滴所著落的模型材用組成物之硬化物的最表面任一處均配置有矽氧烷化合物，藉此相對關係，可增大滴落之模型材用組成物與先行著落之模型材用組成物之硬化物表面所夾的接觸角。而且，在硬化物表面與液滴表面，可使矽氧烷化合物彼此所產生的分子間力強力地作用，先行著落之模型材用組成物之硬化物與滴落的液滴便強固地結合。藉此2種效果，在先行著落之模型材用組成物之硬化物與供形成重疊於其上之次一層的模型材用組成物的液滴之間，便不易發生變形或偏移，而且可提升發生變形或偏移時的修復能力。因此，本發明之模型材用組成物，由材料噴射噴嘴連續排出時亦可朝垂直方向精確度良好地堆積，而能夠確保高速造

形時的高造形精確度。

【0012】於本發明中，模型材用組成物所含之矽氧烷化合物的數量平均分子量為300~10,000，較佳為400以上，更佳為500以上，再更佳為600以上；較佳為9,000以下，更佳為8,000以下，再更佳為7,000以下。矽氧烷化合物的數量平均分子量若未達300，將模型材用組成物由材料噴射噴嘴滴落時，由於矽氧烷化合物會在滴落的液滴內被均勻地埋覆，而不易使足量的矽氧烷化合物配置於液滴的最表面。另一方面，矽氧烷化合物的數量平均分子量超過10,000的話，矽氧烷化合物雖容易存在於液滴的最表面，但容易不均勻分佈於液滴表面，與和其接觸之模型材用組成物的液滴或硬化物所夾的接觸角容易產生不均。矽氧烷化合物的數量平均分子量若為上述上限下限值的範圍內，由於可使足量的矽氧烷化合物迅速均勻地存在於由材料噴射噴嘴滴落之模型材用組成物的液滴的最表面，而能夠提升高速造形時的造形精確度。

此外，矽氧烷化合物的數量平均分子量係使用凝膠滲透層析(GPC)或基質輔助雷射脫附離子化飛行時間型質譜法(MALDI-TOF-MS)來求得。

【0013】於本發明中，矽氧烷化合物其一分子中含有1個的聚合性基，只要是可透過由模型材用組成物中所含之光聚合起始劑所產生的活性自由基或酸等，而參與與模型材用組成物中之聚合性化合物的交聯反應的基則不特別限定，可舉出丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、烯丙

基、乙烯基醚基、丙烯醯胺基、甲基丙烯醯胺基、環氧基、氧雜環丁基等。其中，基於光硬化之反應速度或反應效率觀點，較佳為選自由丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、烯丙基及乙烯基醚基所成群組之基，更佳為丙烯醯基或甲基丙烯醯基。此外，屬缺乏光聚合性之水解基的烷氧基非視為屬本發明之對象的一分子中含有1個的聚合性基。

【0014】尤其是，矽氧烷化合物所具之聚合性基若為反應速度低於構成模型材用組成物的聚合性化合物所具之聚合性基的聚合性基，則在由材料噴射噴嘴滴落之模型材用組成物的液滴著落，於次一硬化步驟中，矽氧烷化合物進行交聯前，可使矽氧烷化合物迅速且均勻地配置於液滴的最表面。因此，於本發明中，矽氧烷化合物所具之聚合性基較佳為反應速度低於構成模型材用組成物的聚合性化合物所具之聚合性基的聚合性基。具體而言，於本發明一實施形態中，矽氧烷化合物之聚合性基較佳為例如甲基丙烯醯基，更佳的是矽氧烷化合物之聚合性基為甲基丙烯醯基，且構成模型材用組成物的聚合性化合物所具之聚合性基為丙烯醯基。

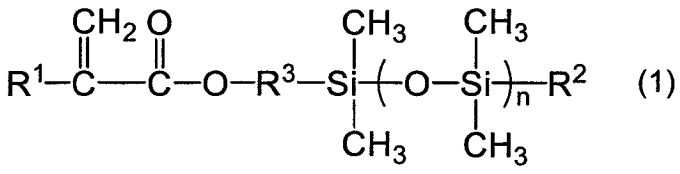
【0015】於本發明中，矽氧烷化合物只要是一分子中具有1個聚合性基，且具有300~10,000之數量平均分子量者則其結構不特別限定，可使用在分子的單末端或側鏈具有1個聚合性基的向來周知之矽氧烷化合物。當矽氧烷化合物具有2個以上之聚合性基時，在由材料噴射噴嘴滴落

之模型材用組成物的液滴中，更容易進行矽氧烷化合物與聚合性化合物的交聯反應，不易使矽氧烷化合物於交聯前迅速且均勻地配置於液滴的最表面，而不易提升造形精確度。在由材料噴射噴嘴滴落之模型材用組成物的液滴中，若矽氧烷化合物配置於液滴的最表面，且矽氧烷化合物之矽氧烷基位於液滴的最外側，則可有效提升高速造形時的造形精確度。從而，本發明之模型材用組成物所含之矽氧烷化合物較佳為單末端具有聚合性基之矽氧烷化合物。

【0016】於本發明中，作為模型材用組成物所含之矽氧烷化合物，可舉出例如具有下述式(1)所示之結構的矽氧烷化合物。矽氧烷化合物可僅使用1種，亦可組合使用2種以上。透過使用具有下述式(1)所示之結構的矽氧烷化合物，可有效提高高速造形時的造形精確度。

【0017】

【化2】



(1)

【0018】上述式(1)中，R^1表示氫原子或甲基，較佳為甲基。

R^2表示氫原子或碳數1~4之烷基，較佳為甲基。

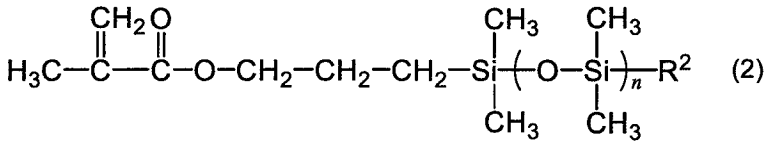
R^3係選自由$(CH_2)_m$、$(EO)_x$、$(PO)_y$及此等之組合所成之群組。m為1~10，較佳為2~6，更佳為2~4。(EO)表示(C_2H_4O)，(PO)表示(C_3H_6O)，x及y分別為0~50。作為R^3，

較佳為$(CH_2)_m$。

又，n為3~220，較佳為10~200，更佳為20~100。

【0019】作為具有式(1)所示之結構的矽氧烷化合物，較佳為下述式(2)：

【化3】

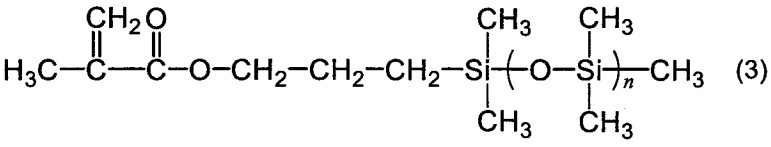


(2)

[式中，n為3~220，R^2表示氫原子或碳數1~4之烷基]

所示之矽氧烷化合物，更佳為下述式(3)：

【化4】



(3)

[式中，n為3~220]

所示之矽氧烷化合物。

【0020】於本發明中，作為模型材用組成物所含之矽氧烷化合物，亦可使用市售品。就本發明中屬適當之矽氧烷化合物的市售品而言，例如作為具有單末端型甲基丙烯醯基之反應性矽油，可舉出X-22-2404(分子量420)、X-22-174ASX(分子量900)、X-22-174BX(分子量2,300)、X-24-8201(分子量2,730)、X-22-174DX(分子量4,600)、KF-2012(分子量4,600)(以上為信越化學工業公司製)等。

【0021】本發明之模型材用組成物中的一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物的含量，相對於模型材用組成物的總質量，較佳為0.005質量%以上，更佳為0.01質量

%以上，再更佳為0.02質量%以上，特佳為0.05質量%以上；又較佳為5質量%以下，更佳為3質量%以下，再更佳為1質量%以下。矽氧烷化合物的含量若處於上述上限下限的範圍內，則可使足量的矽氧烷化合物均勻地存在於由材料噴射噴嘴滴落之模型材用組成物的液滴的最表面，而能夠有效提升高速造形時的造形精確度。此外，當包含2種以上之一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物時，上述含量的範圍係以其含量的合計來決定。

【0022】於本發明中，模型材用組成物，只要處於不阻礙本發明效果的範圍內，則亦可包含一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物以外地矽氧烷化合物。作為一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物以外的矽氧烷化合物，可舉出分子中不具有聚合性基之矽氧烷化合物、一分子中於分子的側鏈具有2個以上聚合性基之矽氧烷化合物、於分子的兩末端具有聚合性基之矽氧烷化合物、於分子的側鏈及單末端或兩末端具有聚合性基之矽氧烷化合物等。具體而言，可舉出例如聚醚改性聚二甲基矽氧烷、聚酯改性聚二甲基矽氧烷、聚芳烷基改性聚二甲基矽氧烷等。就此等矽氧烷化合物而言亦可使用市售品，例如作為分子中不具有聚合性基之矽氧烷化合物，可舉出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-341、BYK-344、BYK-345、BYK-346、BYK-347、BYK-348、

BYK-378、BYK-UV3510(以上為BYK公司製)；作為一分子中於分子的側鏈具有2個以上丙烯醯基之矽氧烷化合物，可舉出TEGO-Rad2100、TEGO-Rad2500(以上為Degussa公司製)；作為一分子中於分子的側鏈具有2個以上甲基丙烯醯基之矽氧烷化合物，可舉出DMS-044、RMS-033、RMS-083(以上為Gelest公司製)；作為於分子的兩末端具有丙烯醯基之矽氧烷化合物，可舉出BYK-UV3500、BYK-UV3570(以上為BYK公司製)、X-22-2445(以上為信越化學工業公司製)；作為於分子的兩末端具有甲基丙烯醯基之矽氧烷化合物，可舉出X-22-164、X-22-164AS、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C、X-22-164E(以上為信越化學工業公司製)、DMS-R05、DMS-R11、DMS-R18、DSM-R22、DSM-R31、DMS-U21(以上為Gelest公司製)；作為於分子的兩末端具有乙烯基之矽氧烷化合物，可舉出DMS-V00、DMS-V03、DMS-V05、DMS-V21、DMS-V22、DMS-V25、DMS-V31、DMS-V33、DMS-V35(以上為Gelest公司製)等。

【0023】當模型材用組成物包含一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物以外地矽氧烷化合物時，就其含量，相對於模型材用組成物所含之一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物的總質量，較佳為50質量%以下，更佳為20質量%以下，再更佳為10質量%以下，特佳為實質上不含有。一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物以外的矽氧烷化合物的含量若為上述範圍內，則可充分獲得

一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物所產生之造形精確度的提升效果。另一方面，一分子中具有2個以上聚合性基之矽氧烷化合物，或分子中不具有聚合性基之矽氧烷化合物等一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物以外地矽氧烷化合物的含量過多的話，則有造形物的表面性惡化，或造形物的玻璃轉移溫度(Tg)下降，而導致造形物的硬度或耐熱性惡化的傾向。於本發明之模型材用組成物中，一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物以外地矽氧烷化合物的含量之下限值不特別限定，亦可實質上不含有一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物以外的矽氧烷化合物，而相對於模型材用組成物所含之一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物的總質量，通常為0.05質量%以上，例如可為0.1質量%以上。

【0024】本發明之模型材用組成物係以包含聚合性化合物，且包含單官能乙烯性不飽和單體(A)作為聚合性化合物為佳。單官能乙烯性不飽和單體(A)係具有可藉由紫外線等活性能量線的照射而聚合、硬化之特性的成分，為分子內具有1個乙烯性雙鍵的聚合性單體。此外，本說明書中「(甲基)丙烯酸酯」係表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯此兩者或任一者，「(甲基)丙烯醯胺」表示丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺此兩者或任一者。單官能乙烯性不飽和單體(A)可僅使用1種，亦可組合使用2種以上。

【0025】於本發明中，作為單官能乙烯性不飽和單體(A)，可舉出具有直鏈狀或分支狀烷基之(甲基)丙烯酸烷基

酯、分子內具有脂環族結構、芳香環結構或雜環結構等環狀結構之(甲基)丙烯酸酯，以及(甲基)丙烯醯胺及N-乙烯基內醯胺類等含有氮原子之單官能乙烯性不飽和單體等。此外，於本說明書中，脂環族結構係指碳原子以環狀鍵結而成的脂肪族環狀結構；芳香環結構係指碳原子以環狀鍵結而成的芳香族環狀結構；雜環結構則指碳原子及1個以上雜原子以環狀鍵結而成的結構。

【0026】作為具有直鏈狀或分支狀烷基之(甲基)丙烯酸烷基酯，可舉出例如較佳為具有碳數4~30，更佳為具有碳數6~20之直鏈狀或分支狀烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯。具體而言，可舉出例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸異肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸異十八酯、2-乙基己基-二甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸異十八酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、β-羧基乙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、乙氧基-二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基-三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基-聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二丙二醇(甲基)丙烯酸酯、己內酯(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧乙基-

琥珀酸等。

【0027】作為具有脂環族結構之(甲基)丙烯酸酯，可舉出例如較佳為具有碳數6~20，更佳為具有碳數8~15之脂環族結構的(甲基)丙烯酸酯。具體而言，可舉出例如(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸4-三級丁基環己酯、(甲基)丙烯酸異莰酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸金剛烷酯、3,3,5-三甲基環己醇(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧乙基六氫鄰苯二甲酸等。

【0028】作為具有芳香環結構的(甲基)丙烯酸酯，可舉出例如較佳為具有碳數6~20，更佳為具有碳數8~15之芳香環結構的(甲基)丙烯酸酯。具體而言，可舉出例如(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、苯氧基-聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、2-羥基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、壬基酚環氧乙烷加成物(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧乙基-鄰苯二甲酸、新戊二醇-丙烯酸-苯甲酸酯等。

【0029】作為具有雜環結構之(甲基)丙烯酸酯，可舉出例如較佳為碳數5~20，更佳為具有碳數7~15之雜環結構的(甲基)丙烯酸酯。具體而言，可舉出例如(甲基)丙烯酸四氫糠酯、環狀三羥甲基丙烷甲醯基(甲基)丙烯酸酯、4-(甲基)丙烯醯氧甲基-2-甲基-2-乙基-1,3-二氧戊環、4-(甲基)丙烯醯氧甲基-2-環己基-1,3-二氧戊環等。

【0030】又，作為有別於上述(甲基)丙烯酸酯之含有氮原子的單官能乙烯性不飽和單體，可舉出例如(甲基)丙烯醯胺[例如N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯

胺、N-異丙基丙烯醯胺、羥基乙基丙烯醯胺、羥基丙基丙烯醯胺、N,N-丙烯醯基嗎啉等]、N-乙烯基內醯胺類[例如N-乙烯基吡咯啶酮、N-乙烯基己內醯胺等]、N-乙烯基甲醯胺等。

【0031】此等當中，作為模型材用組成物所包含之單官能乙烯性不飽和單體(A)，較佳為分子內具有環狀結構之單官能乙烯性不飽和單體。單官能乙烯性不飽和單體(A)若為分子內具有環狀結構，與不具有環狀結構的其他單體相比，與模型材用組成物之必需成分的矽氧烷化合物的相溶性較優良，模型材造形物的玻璃轉移溫度(Tg)較高，且硬度或耐熱性優良。本發明之模型材用組成物中，分子內具有環狀結構之單官能乙烯性不飽和單體的含量，相對於單官能乙烯性不飽和單體(A)的總質量，較佳為50質量%以上，更佳為80質量%以上，亦可為模型材用組成物所含之所有單官能乙烯性不飽和單體(A)為分子內具有環狀結構者。

【0032】又，作為單官能乙烯性不飽和單體(A)，較佳為(甲基)丙烯酸酯系單體。尤以分子內具有環狀結構之(甲基)丙烯酸酯系單體為佳，更佳包含選自由(甲基)丙烯酸異莰酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、3,3,5-三甲基環己醇(甲基)丙烯酸酯及環狀三羥甲基丙烷甲醯基(甲基)丙烯酸酯所成群組的至少1種，再更佳為(甲基)丙烯酸異莰酯及苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯，特佳為丙烯酸異莰酯。其中，透過包含分子內具有脂環族結構之單官能(甲基)丙烯

酸酯系單體，與其他具有芳香環結構或雜環結構之單體相比，與模型材用組成物之必需成分的矽氧烷化合物的相溶性較優良，模型材造形物的玻璃轉移溫度(Tg)較高，且硬度或耐熱性優良。

【0033】本發明之模型材用組成物中的單官能乙烯性不飽和單體(A)的含量，相對於模型材用組成物所含之聚合性化合物的總質量，較佳為50質量%以上，更佳為55質量%以上，再更佳為60質量%以上。單官能乙烯性不飽和單體(A)的含量若為上述下限值以上，可稀釋模型材用組成物之必需成分的矽氧烷化合物，而更容易相溶，在硬化步驟中可使矽氧烷化合物迅速地排列於造形物的表面。藉此，可賦予模型材用組成物適度的強度及硬度，而能夠抑制所得模型材(光造形品)的翹曲。又，可提高所得光造形品的表面性。再者，單官能乙烯性不飽和單體(A)的含量，相對於模型材用組成物所含之聚合性化合物的總質量，較佳為95質量%以下，更佳為90質量%以下，再更佳為80質量%以下。除單官能乙烯性不飽和單體(A)外亦適量添加多官能乙烯性不飽和單體(B)或寡聚物(C)，由此可獲得具有高機械強度的造形物。

【0034】本發明之模型材用組成物係以包含多官能乙烯性不飽和單體(B)作為聚合性化合物為佳。多官能乙烯性不飽和單體(B)係具有可藉由活性能量線的照射而聚合、硬化之特性的成分，為分子內具有2個以上之乙烯性雙鍵的聚合性單體。多官能乙烯性不飽和單體(B)可僅使

用1種，亦可組合使用2種以上。

【0035】作為多官能乙烯性不飽和單體(B)，例如作為碳數10~25之直鏈或分支烷二醇二(甲基)丙烯酸酯或烷二醇三(甲基)丙烯酸酯、烷二醇四(甲基)丙烯酸酯、烷二醇五(甲基)丙烯酸酯、烷二醇六(甲基)丙烯酸酯，可舉出1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-正丁基-2-乙基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(200)二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(1000)二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(400)二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(700)二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、羥基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚四亞甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、甘油丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等；作為碳數10~30之含環狀結構之二(甲基)丙烯酸酯或三(甲基)丙烯酸酯，可舉出環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二(甲基)

丙烯酸酯、雙酚A環氧乙烷加成物二(甲基)丙烯酸酯、雙酚A環氧丙烷加成物二(甲基)丙烯酸酯等、乙烯基醚基含有(甲基)丙烯酸酯類、2官能以上之胺基丙烯酸酯類等。

【0036】作為含有乙烯基醚基之(甲基)丙烯酸酯類，可舉出例如(甲基)丙烯酸2-(乙烯氧基乙氧基)乙酯等。

【0037】2官能以上之胺基丙烯酸酯類，研判可抑制空氣中之氧氣所引起的聚合阻礙，可提升照射紫外線時，尤為照射使用發光二極體(LED)之低能量紫外線時的硬化速度。作為2官能以上之胺基丙烯酸酯類，可舉出例如(甲基)丙烯酸胺基酯、胺改性聚醚(甲基)丙烯酸酯、胺改性聚酯(甲基)丙烯酸酯、胺改性環氧(甲基)丙烯酸酯、胺改性胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等。

【0038】此等當中，基於提升模型材用組成物的硬化性之觀點，較佳為(甲基)丙烯酸酯系單體，更佳為二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯及2官能以上之胺基丙烯酸酯，再更佳為二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油丙氧基三(甲基)丙烯酸酯及2官能以上之胺基丙烯酸酯類，特佳為二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯及2官能以上之胺基丙烯酸酯類。

【0039】本發明之模型材用組成物中的多官能乙烯性不飽和單體(B)的含量，相對於模型材用組成物所含之聚合性化合物的總質量，較佳為1~30質量%，更佳為3質量%

以上，再更佳為5質量%以上，更佳為28質量%以下，再更佳為25質量%以下。多官能乙烯性不飽和單體(B)的含量若處於上述上限下限的範圍內，在高速造形時仍可兼具高造形精確度及優良的機械特性。

【0040】再者，於本發明之模型材用組成物中，親水性(水溶性)之乙烯性不飽和單體的含量係愈少愈佳。模型材用組成物其親水性之乙烯性不飽和單體的含量愈少，模型材用組成物之必需成分的矽氧烷化合物相溶效果愈高，在硬化步驟中可迅速地排列於造形物的表面，而能夠提高造形精確度。又，可抑制光硬化時或硬化後之水或吸濕所引起的模型材(光造形品)的膨潤變形。從而，本發明之模型材用組成物中親水性之乙烯性不飽和單體的含量，相對於單官能乙烯性不飽和單體(A)及多官能乙烯性不飽和單體(B)、寡聚物(C)的總質量，較佳為50質量%以下，更佳為25質量%以下，再更佳為10質量%以下。於本發明較佳一實施形態中，模型材用組成物為不含有親水性之乙烯性不飽和單體(亦即為0質量%)，換言之，單官能乙烯性不飽和單體(A)及多官能乙烯性不飽和單體(B)全為疏水性(非水溶性)的單體。此外，本發明中所稱「親水性(水溶性)之乙烯性不飽和單體」，係指SP值超過11.0的乙烯性不飽和單體。作為親水性之乙烯性不飽和單體，可舉出例如含有羥基之(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺衍生物、(甲基)丙烯醯基嗎啉、N-乙烯基內醯胺類、N-乙烯基甲醯胺等，更具體而言，可舉出例示作為後述之支撐材用組成物可含有

的水溶性單官能乙烯性不飽和單體之化合物。

【0041】於本發明中，模型材用組成物所含之乙烯性不飽和單體較佳為疏水性，單官能乙烯性不飽和單體(A)及多官能乙烯性不飽和單體(B)的SP值較佳分別為11.0以下，更佳為10.5以下，再更佳為10.0以下。又，單官能乙烯性不飽和單體(A)及多官能乙烯性不飽和單體(B)的SP值之下限值較佳為7.0以上，更佳為7.2以上，再更佳為7.5以上。此外，作為SP值的單位，係採用向來習慣使用的$(cal/cm^3)^{1/2}$。又，轉換成SI單位時，若乘以約2.0455倍則成為$(J/cm^3)^{1/2}$。單官能乙烯性不飽和單體(A)及多官能乙烯性不飽和單體(B)的SP值若為上述上限下限的範圍內，則與模型材用組成物之必需成分的矽氧烷化合物之SP值的差變少，相溶性更良好，故可提升造形精確度。又，可抑制光硬化時或硬化後之水或吸濕所引起的模型材(光造形品)的膨潤變形。再者，於本發明之模型材用組成物中，藉由提高具有與所用矽氧烷化合物之SP值的差較少的SP值之單官能乙烯性不飽和單體(A)及多官能乙烯性不飽和單體(B)的比例，可提升所得造形品的表面性。

【0042】於此，SP值為溶解度參數，週知各單體的SP值係由分子結構，藉由計算而求得。本說明書中之各乙烯性不飽和單體的溶解度參數，週知丙烯酸系單體的溶解度參數係由分子結構，藉由計算而求得，本說明書中之各(甲基)丙烯酸系單體的溶解度參數係指在25℃下根據Fedors之方法(原崎勇次著，「塗覆之基礎科學」，第3

章，35頁，1977年，槙書店發行)所得的值。

【0043】本發明之模型材用組成物較佳包含寡聚物(C)作為聚合性化合物。寡聚物(C)係具有可藉由活性能量線的照射而聚合、硬化之特性的成分。藉由摻混寡聚物(C)，可提高所得模型材的斷裂強度，而能夠獲得具有適度的韌性，經彎曲也不易破裂的光造形品。

於此，本說明書中所稱「寡聚物」，係指重量平均分子量Mw為800~10,000者。更佳為意指重量平均分子量Mw的下限值超過1,000者。重量平均分子量Mw係指藉由GPC(Gel Permeation Chromatography)所測得之聚苯乙烯換算的重量平均分子量。寡聚物(C)可僅使用1種，亦可組合使用2種以上。

【0044】作為寡聚物(C)，可舉出例如環氧(甲基)丙烯酸酯寡聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物、聚醚(甲基)丙烯酸酯寡聚物等。就寡聚物(C)而言，較佳為二官能以上之多官能寡聚物，更佳為二官能寡聚物。又，基於材料選擇範圍大，可選擇具有各種特性的材料之觀點，較佳為具有胺基甲酸酯基之寡聚物，更佳為胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯寡聚物，再更佳為胺基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物。

【0045】本發明之模型材用組成物中的寡聚物(C)的含量，相對於模型材用組成物所含之聚合性化合物的總質量，較佳為1~30質量%，更佳為5質量%以上，再更佳為10質量%以上，更佳為25質量份以下，再更佳為23質量份以

下。寡聚物(C)的含量若處於上述上限下限的範圍內，則可在將模型材用組成物的黏度維持於適度的範圍下提高所得模型材的斷裂強度，而能夠獲得具有適度的韌性，經彎曲也不易破裂的光造形品。

【0046】本發明之模型材用組成物較佳包含單官能乙烯性不飽和單體(A)、多官能乙烯性不飽和單體(B)及寡聚物(C)作為聚合性化合物。作為聚合性化合物，藉由調整上述3種的摻混量，更容易將得自模型材用組成物之模型材的物性或機械特性(強度或硬度、韌性等)控制於期望範圍，而能夠獲得具有優良機械特性的光造形品。

【0047】本發明之模型材用組成物係包含光聚合起始劑。光聚合起始劑只要是照射紫外線、近紫外線或可見光區域之波長的光即可促進自由基反應的化合物則不特別限定。作為光聚合起始劑，可舉出例如碳數14~18之安息香化合物[例如安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香丙醚、安息香異丁醚等]、碳數8~18之苯乙酮化合物[例如苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、2-羥基-2-甲基-苯基丙烷-1-酮、二乙氧基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙烷-1-酮等]、碳數14~19之蒽醌化合物[例如2-乙基蒽醌、2-三級丁基蒽醌、2-氯蒽醌、2-戊基蒽醌等]、碳數13~17之噻噸酮化合物[例如2,4-二乙基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、2-氯噻噸酮等]、碳數16~17之縮酮化合物[例如苯乙酮二甲基縮酮、苯甲基二甲基縮酮

等]、碳數13~21之二苯甲酮化合物[例如二苯甲酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫醚、4,4'-雙甲胺基二苯甲酮等]、碳數22~28之醯基膦氧化物化合物[例如2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-膦氧化物、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物]、此等化合物之混合物等。此等可單獨使用，亦可併用2種以上。此等當中，由可對使模型材用組成物經光硬化所得之造形品賦予優良的耐光性，而抑制造形品的變黃而言，較佳包含選自苯乙酮化合物及醯基膦氧化物化合物的至少1種，較佳為1-羥基環己基苯基酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-膦氧化物或2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙烷-1-酮等。又，作為光聚合起始劑，亦可使用市售之製品，可舉出例如BASF公司製DAROCURE TPO、IRGACURE184、IRGACURE907等。

【0048】模型材用組成物中之光聚合起始劑的含量，基於模型材用組成物的總質量，較佳為2~15質量%，更佳為3~10質量%。光聚合起始劑的含量若為上述下限值以上，可充分減少未反應之聚合成分，而能夠充分提高模型材的硬化性。另一方面，光聚合起始劑的含量若為上述之上限以下，則可減少模型材中未反應而殘留之光聚合起始劑的量，而能夠抑制因未反應之光聚合起始劑殘留所產生之光造形品的變黃。

【0049】模型材用組成物，在不阻礙本發明效果的範圍內，可視需求含有其他的添加劑。作為其他的添加劑，

可舉出例如保存安定劑、矽氧烷化合物以外的表面調整劑、抗氧化劑、著色劑、紫外線吸收劑、光安定劑、聚合抑制劑、鏈轉移劑、填充劑、稀釋溶媒、增黏劑等。

【0050】保存安定劑係可提高模型材用組成物之保存穩定性的成分。又，可防止因熱能使聚合性化合物聚合而產生的噴頭阻塞。作為保存安定劑，可舉出例如受阻胺系化合物(HALS)、酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑等。具體而言，可舉出氫醌、甲氧基苯酚、苯醌、對甲氧基酚、氫醌單甲醚、氫醌單丁醚、TEMPO、4-羥基-TEMPO、TEMPOL、銅鐵試劑Al、IRGASTAB UV-10、IRGASTAB UV-22、FIRSTCURE ST-1(ALBEMARLE公司製)、三級丁基兒茶酚、連苯三酚、BASF公司製之TINUVIN 111 FDL、TINUVIN 144、TINUVIN 292、TINUVIN XP40、TINUVIN XP60、TINUVIN 400等。此等可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0051】當模型材用組成物含有保存安定化劑時，由容易獲得上述效果之觀點而言，基於模型材用組成物的總質量，其含量較佳為0.05~3質量%。

【0052】

<著色劑>

本發明之模型材用組成物亦可進一步包含著色劑。惟，當本發明之模型材用組成物為無色透明之透明組成物時，則不含著色劑。

【0053】就上述著色劑而言不特別限定，由於本發明

之模型材用組成物為非水系，故較佳為容易均勻分散於非水溶性介質的顏料、容易溶解的染料。

【0054】作為上述顏料，無機顏料、有機顏料之任一種皆可使用。作為無機顏料，可舉出例如氧化鈦、鋅華、氧化鋅、鋅鋇白、氧化鐵、氧化鋁、二氧化矽、高嶺石、蒙脫石、滑石、硫酸鋇、碳酸鈣、氧化矽、氧化鋁、鎘紅、鐵紅、鉬紅、鉻銀硃、鉬橙、鉛黃、鉻黃、鎘黃、黃色氧化鐵、鈦黃、氧化鉻、鉻綠、鈷綠、鈦鈷綠、鈷鉻綠、群青、群青藍、普魯士藍、鈷青、天青藍、錳紫、鈷紫、雲母等。作為有機顏料，可舉出例如偶氮系、偶氮甲鹼系、多偶氮系、酞青素系、喹吖啶酮系、蒽醌系、靛青系、硫靛系、喹啉酮系、苯并咪唑酮系、異吲哚啉系等有機顏料。又，亦可使用由酸性、中性或鹼性碳構成的碳黑。再者，交聯之丙烯酸樹脂的中空粒子等亦可作為有機顏料使用。

【0055】本發明之模型材用組成物通常係使用黑色以及青色、洋紅色及黃色之三原色的顏料，惟亦可視目的使用具有其他色相的顏料，或金、銀色等的金屬光澤顏料、無色或淡色之體質顏料等。

【0056】上述著色劑可單獨使用1種，亦可混合使用2種以上。又，於本發明中，亦可組合使用2種以上之有機顏料或有機顏料的固溶體。再者，還可使用隨滴入之液滴及液體而異的著色劑，也可使用同一種著色劑。

【0057】上述著色劑的分散可使用例如珠磨機、球磨

機、砂磨機、磨碎機、輥磨機、噴射磨機、均質機、塗料混合機、捏合機、攪拌機、亨舍爾混合機、膠體磨機、超音波均質機、珠磨機、濕式噴射磨機等分散裝置，又，亦可使用管路混合器等混合機。再者，上述著色劑分散後，以去除著色劑的粗大粒子為目的，亦可使用離心分離機、過濾器、交叉流過濾器等進行分級處理。

【0058】進行上述著色劑的分散時，可添加分散劑。就分散劑而言，其種類不特別限制，較佳使用週知之高分子分散劑。

【0059】上述分散劑的含量可依據使用目的適宜選擇，例如相對於模型材用組成物的總質量，可設定為0.01~5質量%。

【0060】又，添加上述著色劑時，亦可視需求使用配合各種著色劑的增效劑作為分散助劑。

【0061】上述著色劑的含量係依據顏色及使用目的而適宜選擇，而基於圖像濃度及保存穩定性之觀點，相對於模型材用組成物的總質量，較佳為0.05~30質量%，更佳為0.1~10質量%。

【0062】本發明之模型材用組成物，其滴落於該模型材用組成物之硬化物上而著落時，著落0.3秒後之模型材用組成物的液滴與前述硬化物所夾的接觸角(以下亦稱「接觸角MM」)較佳為40°以上，更佳為41°以上，再更佳為42°以上，特佳為43°以上。此處所稱上述接觸角，係指液滴與固體表面接觸的部分之液滴表面與固體表面所夾的

角，即所謂表示液滴的濕潤性之指標。又，之所以將上述接觸角的測定時間點設為上述組成物(液滴)著落於上述硬化物(固體面)後的0.3秒後，係為了配合上述組成物著落後藉由能量線的照射而硬化前的標準時間。模型材用組成物的接觸角MM若為上述下限值以上，可抑制先行著落之模型材用組成物之硬化物與供形成重疊於其上之次一層的模型材用組成物之間的過渡的浸潤擴展，不易發生變形或偏移，而且可提高發生變形或偏移時的修復能力，由材料噴射噴嘴連續排出時亦可朝垂直方向精確度良好地堆積，而能夠確保高速造形時的高造形精確度。模型材用組成物的接觸角MM之上限值不特別限定，通常60°以下，基於可兼具高造形精確度及優良的機械特性之觀點，較佳為54°以下。

【0063】於本發明中，模型材用組成物的接觸角MM可藉由調整先前說明之一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物的種類及其摻混量來控制。例如，藉由將矽氧烷化合物的數量平均分子量調整成300~10,000的範圍，且相對於模型材用組成物的總質量，以0.005~5.0質量%的範圍添加矽氧烷化合物，可增大接觸角MM。此外，本發明中的接觸角MM為模型材用組成物的液滴與模型材用組成物的液滴之硬化物所夾的接觸角，其測定方法係記載於後述之實施例。

【0064】本發明之模型材用組成物的表面張力較佳為24~30mN/m，更佳為24.5mN/m以上，再更佳為25mN/m以

上，更佳為29.5mN/m以下，再更佳為29mN/m以上。表面張力若為上述範圍內，在材料噴射的高速排出時仍可正常地形成由噴嘴排出的液滴，可確保適切的液滴量或著落精確度或抑制衛星噴點的產生，而更容易提升造形精確度。

【0065】於本發明中，模型材用組成物的表面張力，通常可藉由調整先前說明之一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物的種類及其摻混量來控制。又，若為不阻礙本發明效果的範圍，則亦可摻混一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物以外的矽氧烷化合物、或矽氧烷化合物以外的表面調整劑(例如氟系表面調整劑等)來調整。此外，模型材用組成物的表面張力可依循實施例所記載的方法來測定。

【0066】本發明之模型材用組成物的黏度，基於使從材料噴射噴嘴的排出性更良好之觀點，在25℃下較佳為3~70mPa・s，更佳為5~60mPa・s。上述黏度的測定可依據JIS Z 8803，使用R100型黏度計來進行。模型材用組成物的黏度可藉由調整聚合性化合物的種類及其摻混比率、稀釋溶媒或增黏劑的種類及其添加量等來控制。

【0067】本發明之模型材用組成物之製造方法不特別限定。例如，可透過使用混合攪拌裝置等，將構成模型材用組成物之成分均勻地混合來製造。

【0068】

<材料噴射光造形用組成物套組>

本發明之模型材用組成物其於高速造形時的造形精確

度優良，由材料噴射噴嘴連續排出時亦可朝高度方向精確度良好地堆積。因此，可僅以模型材用組成物將三維立體構造造形，而透過與在立體造形中用來支撐模型材的支撐材組合使用，能以更高的精確度形成複雜的形狀或緻密的形狀。從而，本發明亦以包含本發明之模型材用組成物，與用於藉由材料噴射光造形法將支撐材造形之支撐材用組成物而成的材料噴射光造形用組成物套組為對象。

【0069】

<支撐材用組成物>

支撐材用組成物係藉由光硬化而賦予支撐材的支撐材用之光硬化性組成物。作成模型材後，藉由將支撐材以物理方式由模型材剝離，或者藉由使支撐材溶解於有機溶媒或者水中，可由模型材予以去除。本發明之模型材用組成物可與作為支撐材用組成物之向來週知的各種組成物組合使用；而由於去除支撐材時不會損傷模型材，較為環保，並可完整且容易地去除支撐材至細部，構成本發明之光造形用組成物套組的支撐材用組成物較佳為水溶性。

【0070】作為此種水溶性支撐材用組成物，較佳包含水溶性單官能乙烯性不飽和單體、水溶性樹脂與光聚合起始劑。為形成兼備優良的水去除性與支撐力的支撐材，更具體而言，較佳的是，於上述支撐材用組成物中，上述水溶性單官能乙烯性不飽和單體包含(甲基)丙烯醯胺衍生物，上述水溶性樹脂包含選自由氧化乙烯基、氧化丙烯基及氧化四亞甲基所成群組的至少1種，且上述光聚合起始

劑包含醯基膦氧化物系光聚合起始劑。

【0071】作為支撐材用組成物所含之水溶性的單官能乙烯性不飽和單體，可舉出例如碳數5~15之含羥基之(甲基)丙烯酸酯[例如(甲基)丙烯酸羥基乙酯、羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯等]、數量平均分子量(Mn)200~1,000之含羥基之(甲基)丙烯酸酯[例如聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、單烷氧基(碳數1~4)聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、單烷氧基(碳數1~4)聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、PEG-PPG嵌段聚合物之單(甲基)丙烯酸酯等]、碳數3~15之(甲基)丙烯醯胺衍生物[例如(甲基)丙烯醯胺、N-甲基(甲基)丙烯醯胺、N-乙基(甲基)丙烯醯胺、N-丙基(甲基)丙烯醯胺、N-丁基(甲基)丙烯醯胺、N,N'-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N,N'-二乙基(甲基)丙烯醯胺、N-羥基乙基(甲基)丙烯醯胺、N-羥基丙基(甲基)丙烯醯胺、N-羥基丁基(甲基)丙烯醯胺等]、(甲基)丙烯醯基嗎啉等。此等可單獨使用，亦可併用2種以上。

【0072】支撐材用組成物所含之水溶性單官能乙烯性不飽和單體的含量，相對於上述支撐材用組成物的總質量100質量%，較佳為19質量%以上80質量%以下。上述含量若為上述範圍內，可在不降低支撐材的支撐力下提升水去除性。

【0073】支撐材用組成物所含之水溶性樹脂係用來對支撐材賦予適度的親水性者，藉由添加此樹脂，可獲得兼

備水去除性與支撐力的支撐材。上述水溶性樹脂較佳包含選自由氧化乙烯基、氧化丙烯基及氧化四亞甲基所成群組的至少1種。這是因為可在不降低支撐材的支撐力下進一步提升水去除性之故。作為上述水溶性樹脂，具體而言，可舉出例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚(氧化四亞甲基)二醇、聚氧化四亞甲基聚氧乙二醇、聚氧化四亞甲基聚氧丙二醇等包含選自由氧化乙烯基、氧化丙烯基及氧化四亞甲基所成群組的至少1種的聚氧烷二醇。上述水溶性樹脂可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0074】本發明之支撐材用組成物中的上述水溶性樹脂的含量，相對於上述支撐材用組成物的總質量100質量%，較佳為15質量%以上75質量%以下。上述含量若為上述範圍內，可在不降低支撐材的支撐力下提升水去除性。

【0075】前述水溶性樹脂的數量平均分子量Mn較佳為100~5,000。水溶性樹脂的Mn若為前述範圍內，可與光硬化前的前述水溶性樹脂相溶，且與光硬化後的前述水溶性樹脂不相溶。其結果，可提高使支撐材用組成物經光硬化所得之支撐材的自立性，且可提高支撐材對水的溶解性。水溶性樹脂的數量平均分子量Mn較佳為200~3,000，更佳為400~2,000。

【0076】支撐材用組成物中可視需求含有其他的添加劑。作為其他的添加劑，可舉出例如光聚合起始劑、水溶性有機溶劑、抗氧化劑、著色劑、顏料分散劑、保存安定劑、紫外線吸收劑、光安定劑、聚合抑制劑、鏈轉移劑、

填充劑等。

【0077】就光聚合起始劑而言，作為模型材用組成物可含有之光聚合起始劑可同樣地使用上述之化合物，而基於在LED光源下的硬化性優良，且造形物不易帶有顏色等觀點，較佳包含醯基膦氧化物系光聚合起始劑。當支撐材用組成物含有光聚合起始劑時，基於支撐材用組成物的總質量，其含量較佳為2~20質量%，更佳為3~10質量%。光聚合起始劑的含量若為上述之下限以上，可充分減少未反應之聚合成分，而容易充分提高支撐材的硬化性。另一方面，光聚合起始劑的含量若為上述之上限以下，則容易避免未反應之光聚合起始劑殘留於支撐材。

【0078】水溶性有機溶劑係用來提升使支撐材用組成物經光硬化所得之支撐材對水的溶解性的成分。又，其為用來將支撐材用組成物調整成低黏度的成分。當支撐材用組成物含有水溶性有機溶劑時，基於支撐材用組成物的總質量，其含量較佳為35質量%以下，更佳為30質量%以下。又，上述含量較佳為3質量%以上，更佳為5質量%以上，再更佳為10質量%以上。支撐材用組成物中之水溶性有機溶劑的量過多的話，使支撐材用組成物光硬化時，會發生水溶性有機溶劑的滲出，成形於支撐材上層之模型材的尺寸精確度會惡化。水溶性有機溶劑的含量若為上述之上限以下時，則容易抑制此種滲出。又，支撐材用組成物中之水溶性有機溶劑的含量若為上述之下限以上，則容易提升支撐材對水的溶解性，且容易將支撐材用組成物調整

成低黏度。

【0079】作為水溶性有機溶劑，可舉出例如具有直鏈狀或分支狀伸烷基之烷二醇單乙酸酯[例如乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、二乙二醇單乙酸酯、二丙二醇單乙酸酯、三乙二醇單乙酸酯、三丙二醇單乙酸酯、四乙二醇單乙酸酯、四丙二醇單乙酸酯等]；具有直鏈狀或分支狀伸烷基之烷二醇單烷基醚[例如乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、二乙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、三丙二醇單甲醚、四乙二醇單甲醚、四丙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚、二乙二醇單乙醚、二丙二醇單乙醚、三乙二醇單乙醚、三丙二醇單乙醚、四乙二醇單乙醚、四丙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、丙二醇單丙醚、二乙二醇單丙醚、二丙二醇單丙醚、三乙二醇單丙醚、三丙二醇單丙醚、四乙二醇單丙醚、四丙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚、二丙二醇單丁醚、三乙二醇單丁醚、三丙二醇單丁醚、四乙二醇單丁醚、四丙二醇單丁醚等]；具有直鏈狀或分支狀伸烷基之烷二醇二乙酸酯[例如乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、二乙二醇二乙酸酯、二丙二醇二乙酸酯、三乙二醇二乙酸酯、三丙二醇二乙酸酯、四乙二醇二乙酸酯、四丙二醇二乙酸酯等]、直鏈狀或分支狀伸烷基之烷二醇二烷基醚[例如乙二醇二甲醚、丙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四丙二醇二甲醚、乙二醇二乙

醚、丙二醇二乙醚、二乙二醇二乙醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇二乙醚、三丙二醇二乙醚、四乙二醇二乙醚、四丙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚、丙二醇二丙醚、二乙二醇二丙醚、二丙二醇二丙醚、三乙二醇二丙醚、三丙二醇二丙醚、四乙二醇二丙醚、四丙二醇二丙醚、乙二醇二丁醚、丙二醇二丁醚、二乙二醇二丁醚、二丙二醇二丁醚、三乙二醇二丁醚、三丙二醇二丁醚、四乙二醇二丁醚、四丙二醇二丁醚等]；具有直鏈狀或分支狀伸烷基之烷二醇單烷基醚乙酸酯[例如乙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、三乙二醇單甲醚乙酸酯、三丙二醇單甲醚乙酸酯、四乙二醇單甲醚乙酸酯、四丙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二丙二醇單乙醚乙酸酯、三乙二醇單乙醚乙酸酯、三丙二醇單乙醚乙酸酯、四乙二醇單乙醚乙酸酯、四丙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、二乙二醇單丙醚乙酸酯、二丙二醇單丙醚乙酸酯、三乙二醇單丙醚乙酸酯、三丙二醇單丙醚乙酸酯、四乙二醇單丙醚乙酸酯、四丙二醇單丙醚乙酸酯、乙二醇單丁醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二丙二醇單丁醚乙酸酯、三乙二醇單丁醚乙酸酯、三丙二醇單丁醚乙酸酯、四乙二醇單丁醚乙酸酯、四丙二醇單丁醚乙酸酯等]等。此等可單獨使用，亦可併用2種以上。此等當中，基於容易提升支撐材對水的溶解性，且容易將支撐

材用組成物調整成低黏度之觀點，水溶性有機溶劑更佳為三乙二醇單甲醚或二丙二醇單甲醚乙酸酯。

【0080】本發明之支撐材用組成物的黏度，基於使從噴墨噴嘴的排出性更良好之觀點，在25℃下較佳為3~70mPa・s，更佳為5~60mPa・s。上述黏度的測定係依據JIS Z 8 803，使用R100型黏度計來進行。

【0081】本發明之支撐材用組成物之製造方法不特別限定，例如可透過使用混合攪拌裝置等，將構成支撐材用組成物之成分均勻地混合來製造。

【0082】

<光造形品之製造方法>

本發明亦提供一種光造形品之製造方法，其係使用本發明之光造形用組成物套組，藉由採材料噴射方式之光造形法來製造立體造形物。於本發明之製造方法中，亦可使用至少具備個人電腦與連接於個人電腦之三維造形裝置的三維造形系統。

【0083】本發明之光造形品之製造方法，只要是使用本發明之光造形用組成物套組，藉由採材料噴射方式之光造形法來製造立體造形物的方法則不特別限定，於本發明較佳一實施形態中，本發明之製造方法係包含：步驟(I)，係使模型材用組成物光硬化而得到模型材，同時使支撐材用組成物光硬化而得到支撐材；及步驟(II)，係由模型材去除支撐材。上述步驟(I)及上述步驟(II)不特別限定，例如可根據以下方法來進行。

【0084】

<步驟(I)>

圖1為示意性表示本實施形態之光造形品之製造方法的步驟(I)的圖。如圖1所示，三維造形裝置1係包含材料噴射頭模組2及造形台3。材料噴射頭模組2係具有：填充有模型材用組成物4’的模型材用材料噴射頭7；填充有支撐材用組成物5’的支撐材用材料噴射頭8；輥9；及光源10。

【0085】首先，藉由使材料噴射頭模組2相對於圖1中的造形台3相對性地沿X方向及Y方向掃描，同時由模型材用材料噴射頭7排出模型材用組成物4’，並由支撐材用材料噴射頭8排出支撐材用組成物5’，而形成由模型材用組成物4’與支撐材用組成物5’所構成的樹脂組成物層。然後，為了整平上述樹脂組成物層的上表面，而使用輥9去除多餘的模型材用組成物及支撐材用組成物。其次，藉由對由模型材用組成物4’與支撐材用組成物5’所構成的樹脂組成物層，使用光源10照光，而於造形台3上形成由模型材4及支撐材5所構成的硬化層。

【0086】其次，使造形台3朝圖1中的Z方向下降上述硬化層之厚度的量。其後，以與上述同樣的方法，在上述硬化層上進一步形成由模型材4及支撐材5所構成的硬化層。藉由重複進行此等步驟，而製作由模型材4及支撐材5所構成的硬化物6。

【0087】作為使模型材用組成物及支撐材用組成物硬化的光，可舉出例如遠紅外線、紅外線、可見光、近紫外

線、紫外線、電子束、α射線、γ射線及X射線等活性能量線。此等當中，基於硬化作業的容易性及效率性觀點，較佳為近紫外線或紫外線。

【0088】就光源10而言，可舉出燈式、LED式等。此等當中，基於可使設備小型化且耗電較小之觀點，較佳為LED式。

【0089】於本發明較佳一實施形態中，模型材用組成物的硬化係藉由在320~410nm的波長範圍照射每1層累計光量為300mJ/cm^{2}以上的活性能量線來進行。藉由在320~410nm的波長範圍照射高累計光量的活性能量線，可促進具有反應速度較快的聚合性基(例如丙烯醯基等)之成分的交聯反應。因此，例如，作為聚合性基，透過使用具有丙烯醯基之聚合性化合物，並使用具有反應速度低於丙烯醯基之聚合性基(例如甲基丙烯醯基)的矽氧烷化合物，在由材料噴射噴嘴排出之模型材用組成物的液滴著落而硬化前的時間內，可先促進聚合性化合物的交聯反應，由於矽氧烷化合物的交聯較遲，而能夠給予用於使矽氧烷化合物排列於模型材用組成物的液滴之最表面的時間，研判可提升模型材用組成物的造形精確度。於本發明中，上述累計光量更佳為300mJ/cm^{2}以上，再更佳為500mJ/cm^{2}以上。上述峰值照度的上限值不特別限定，通常基於節省能量或防止基材損傷之觀點，為2,000mJ/cm^{2}以下。

【0090】

<步驟(II)>

圖2為示意性表示本實施形態之光造形品之製造方法中的步驟(II)的圖。於步驟(II)中，係使由步驟(I)中製作之模型材4及支撐材5所構成的硬化物6浸漬於盛裝於容器11的溶媒12中。藉此，可使支撐材5溶解於溶媒12而去除。

【0091】作為供溶解支撐材的溶媒12，可舉出例如離子交換水、蒸餾水、自來水、井水等。此等當中，基於雜質較少且可廉價地取得之觀點，較佳為離子交換水。

【0092】根據以上步驟使模型材用組成物經光硬化，可製造三維立體等的光造形品。

[實施例]

【0093】以下，根據實施例對本發明更詳細地加以說明。例中的「%」及「份」，除非特別記述，否則為質量%及質量份。

【0094】

1.模型材用組成物

茲將構成各實施例及比較例中所使用之模型材用組成物的成分的細節及簡稱示於表1~表4。

【0095】

【表1】

	成分名	簡稱	製品名	規格		
				官能基數	SP 值 $(cal/cm^3)^{1/2}$	Tg(℃)
單官能乙烯性不飽和單體 (A)	丙烯酸異莰酯	IBOA	Arkema公司製、SR506	1	9.3	88
	丙烯酸四氫糠酯	THFA	Arkema公司製、SR285	1	9.5	-15
	丙烯酸苯氧基乙酯	PEA	Arkema公司製、SR339	1	10.1	5
	N-乙烯基-2-己內醯胺	NVCL	Ashland公司製 、 V-Cap	1	10.8	90
	丙烯醯基嗎啉	ACMO	KJ Chemicals公司製 、ACMO	1	11.2	145
多官能乙烯性不飽和單體 (B)	1,6-己二醇二丙烯酸酯	HDDA	Arkema公司製、SR238	2	9.6	43
	三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯	TCDDA	Arkema公司製、SR833	2	10.2	190
	二丙二醇二丙烯酸酯	DPGDA	Arkema公司製、SR508	2	9.3	104
	三丙二醇二丙烯酸酯	TPGDA	Arkema公司製、SR306	2	9.2	62
	甘油環氧基三丙烯酸酯	OTA480	DAICEL-ALLNEX公司製、OTA480	3	9.8	96
	丙烯酸胺基酯	EB7100	DAICEL-ALLNEX公司製、EBECRYL7100	2	11.0	-25

【0096】表1中，單官能乙烯性不飽和共聚物(A)及多

官能乙烯性不飽和單體(B)的SP值係指在25℃下根據Fedors之方法(原崎勇次著，「塗覆之基礎科學」，第3章，35頁，1977年，槙書店發行)所得的值，係依循以下方法所算出的值。

Fedors認為凝聚能密度與莫耳體積此兩者係取決於取代基的種類及數目，而提出下式及對應各取代基的常數。

$$\delta = (\Delta E / V)^{1/2} = (\Sigma \Delta ei / \Sigma \Delta vi)^{1/2}$$

於此，δ為SP值$(cal/cm^3)^{1/2}$，ΔE為凝聚能密度，V為莫耳體積，Δei為各原子或原子團的蒸發能(cal/mol)，Δvi為各原子或原子團的莫耳體積(cm^3/mol)。

又，就Tg為25℃以上的化合物，係對莫耳體積加上以下的值。將化合物中之重複單元中的主鏈骨架原子數設為n時，n<3時係對Δvi加上4n，n≧3時則對Δvi加上2n。

【0097】

【表2】

寡聚物-(C)			
成分名	簡稱	製品名	規格 官能基數
脂肪族胺基甲酸酯丙烯酸酯	EB8402	DAICEL-ALLNEX公司製、EBECRYL8402	2
胺基甲酸酯丙烯酸酯	CN991	Arkema公司製、Sartomer -CN991	2

【0098】

【表3】

矽氧烷化合物				
	簡稱	成分名/製品名	規格	
			官能基	數量平均分子量
分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物	SILQUEST A-174	3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷	單末端甲基丙烯醯基	248
	X-22-174ASX	甲基丙烯醯基改性聚二甲基矽氧烷	單末端甲基丙烯醯基	900
	X-22-174BX	甲基丙烯醯基改性聚二甲基矽氧烷	單末端甲基丙烯醯基	2,300
	X-24-8201	甲基丙烯醯基改性聚二甲基矽氧烷	單末端甲基丙烯醯基	2,730
	X-22-174DX	甲基丙烯醯基改性聚二甲基矽氧烷	單末端甲基丙烯醯基	4,600
	X-22-2426	甲基丙烯醯基改性聚二甲基矽氧烷	單末端甲基丙烯醯基	12,000
其他矽氧烷化合物	BYK307	聚醚改性聚二甲基矽氧烷	無反應性基	
	BYK3500	丙烯醯基改性聚二甲基矽氧烷	兩末端丙烯醯基2官能	3,150
	TEGO-Rad2100	丙烯醯基改性聚二甲基矽氧烷	側鏈型丙烯醯基5官能	

【0099】

【表4】

	成分名/種類	簡稱	製品名/規格
光聚合起始劑	2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-膦氧化物	TPO	BASF 公司製、DAROCURE TPO
	1-羥基環己基苯基酮	184	BASF 公司製、IRGACURE 184
保存安定劑	4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-n-氧基	H-TEMPO	Evonik Degussa Japan 公司製、HYDROXY- TEMPO
著色劑	酸性碳黑顏料	MA-8	三菱化學公司、MA-8
	氧化鈦顏料	CR-60	石原產業公司製、CR-60
顏料分散劑	具有鹼性官能基之梳型共聚物	Sol.32000	日本Lubrizol、Solsperse32000
分散助劑	增效劑	Sol.5000	日本Lubrizol、Solsperse5000

【0100】

(1)模型材用組成物的調製

依循表5所示組成，將構成各模型材用組成物之成分分別使用混合攪拌裝置均勻地混合，攪拌後，使用玻璃過濾器(桐山製作所製)將此混合物進行吸引過濾，而製成實施例1~6之模型材用組成物1~6及比較例1~7之模型材用組成物C1~C7。

【0101】又，就實施例7及8，係在250ml塑膠製瓶中以表5所示摻混比率計合計為65重量份的方式量取表4所示

著色材、分散劑、分散助劑、保存安定劑與作為分散溶媒之表1所示之IBOA，對其添加直徑0.3mm氧化鋯珠粒250重量份，藉由塗料調節機(東洋精機公司製)將此混合物進行2小時分散處理，而得到顏料分散體。其次，對此顏料分散體50.5重量份，以表5所示摻混比率添加著色劑、分散劑、分散助劑、保存安定劑與IBOA以外的剩餘材料49.5重量份，使用混合攪拌裝置均勻地混合，攪拌後，使用玻璃過濾器(桐山製作所製)將此混合物進行吸引過濾，而調製成實施例7及8之模型材用組成物7及8。

【0102】

(2)模型材用組成物的物性

依循以下所示方法測定上述實施例1~8及比較例1~7中所調製之模型材用組成物的黏度及表面張力。將結果示於表5。

【0103】

<黏度的測定>

各模型材用組成物的黏度係使用R100型黏度計(東機產業公司製)，在25℃、錐體旋轉數5rpm的條件下測定。

【0104】

<表面張力的測定>

各模型材用組成物的表面張力係使用全自動平衡式電氣表面張力計ESB-V(協和界面科學公司製)測定在25℃下開始測定後20秒後的值。

【0105】

【表 5】

成分		簡稱	成分組成(質量%) 實施例 1	2	3	4	5	6	7	8	比較例 1	2	3	4	5	6	7
重合性化合物	單官能乙烯性不飽和單體(A)	IBOA	65.83	40.88	55.80	54.80	69.80	40.85	49.91	49.09	55.90	40.80	40.88	69.80	45.80	35.80	55.80
		THFA	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10.00	10.00	–
		PEA	–	25.00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		NVCL	–	–	–	–	–	–	5.00	5.00	–	–	–	–	–	–	
		ACMO	–	–	–	–	–	20.00	–	–	–	20.00	20.00	–	–	–	–
	多官能乙烯性不飽和單體(B)	HDDA	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10.00	–
		TCDDA	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	20.00	20.00	–
		DPGDA	–	–	20.00	–	–	20.00	–	–	20.00	20.00	20.00	–	–	–	20.00
		TPGDA	–	–	–	20.00	–	–	19.70	19.70	–	–	–	–	–	–	–
		OTA480	15.00	15.00	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		EB7100	–	–	–	3.00	5.00	–	3.00	3.00	–	–	–	5.00	–	–	–
	寡聚物(C)	EB8402	–	–	20.00	–	20.00	–	17.70	17.70	20.00	–	–	20.00	20.00	20.00	20.00
		CN991	15.00	15.00	–	18.00	–	15.00	–	–	–	15.00	15.00	–	–	–	–
光聚合起始劑		TPO	4.00	4.00	4.00	4.00	3.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	3.00	4.00	4.00	4.00
		184	–	–	–	–	2.00	–	–	–	–	–	–	2.00	–	–	–
矽氧烷化合物	分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物	SILQUEST A-174	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–		0.10	–	–	–
		X-22-174ASX	–	–	–	0.10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		X-22-174BX	–	–	–	–	–	–	0.10	0.10	–	–	–	–	–	–	–
		X-24-8201	–	–	0.10	–	0.10	0.05	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		X-22-174DX	0.07	0.02	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		X-22-2426	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.10	0.10	–
	其他矽氧烷化合物	BYK307	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.10	–	–	–	–	–
		BYK3500	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.02	–	–	–	–
		TEGO-Rad2100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0.10
保存安定劑		H-TEMPO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.20	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
著色劑		MA-8	–	–	–	–	–	–	0.25	–	–	–	–	–	–	–	–
		CR-60	–	–	–	–	–	–	–	1.10	–	–	–	–	–	–	–
頻料分散劑		Sol.32000	–	–	–	–	–	–	0.13	0.11	–	–	–	–	–	–	–
分散助劑		Sol.5000	–	–	–	–	–	–	0.01	–	–	–	–	–	–	–	–
合計			100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
模型材用油墨組成物的特性																	
黏度 (mPa·s)			29.3	30.0	31.5	28.0	44.0	23.9	34.8	34.9	31.3	23.7	23.6	44.1	44.5	40.1	31.8
表面張力 (mN/m)			24.5	25.4	26.1	29.2	26.9	26.3	26.8	26.9	31.8	25.4	28.0	29.1	24.5	24.2	27.8

【0106】

(3)模型材用組成物之硬化膜物性及造形特性的評定

依循以下所示方法評定上述實施例1~8及比較例1~7中所調製之模型材用組成物的硬化膜物性及造形特性。將各結果示於表6。

【0107】

<濕潤性(吸量管液滴徑)>

使用棒塗佈器(#14)將實施例1中製作之模型材用組成物塗佈於厚度188μm的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(Teijin DuPont Films公司製白色PET薄膜，商品名“U292W”)上，而形成厚度3μm的印字膜。將印字膜硬化之光源係使用UV-LED硬化裝置(日亞化學公司製鋁基板模組NSSU100AT，LED峰值波長365nm)，在照度508mW/cm^2(以UV Checker, GS Yuasa Lighting製UVR-N1實際量測)的條件下進行照射。將此印字膜暫硬化後，為了賦予氧氣阻礙抑制效果而將無UV截止機能的透明PET薄膜貼合於印字膜的表面，以包含暫硬化之總累計光量達23mJ/cm^{2}的方式照射紫外線使其硬化，再剝除貼合之PET薄膜而作成模型材硬化膜A。

接著，使用微量吸量管對模型材硬化膜A的表面，以液滴體積5.0±0.2μL滴落模型材用組成物，於20秒後，使用前述之UV-LED硬化裝置，以總累計光量達138mJ/cm^{2}的方式照射紫外線使其硬化，測定直徑的長度。此外，表6之測定值係根據同一組成物實施評定3次，顯示其平均值。

【0108】使用實施例2~8及比較例1~7中製作之模型材用組成物，根據與上述實施例1同樣的方法製作模型材硬化膜B~H及I~O。

【0109】作為實施例9，係使用實施例2之模型材用組成物，且為了替代使用上述「濕潤性」試驗中的UV-LED硬化裝置(日亞化學公司製鋁基板模組NSSU100AT，LED峰值波長365nm)並將總累計光量設為23mJ/cm^2，而使用下述「造形物的翹曲」試驗中的高壓水銀燈硬化裝置(EYE GRAPHICS公司ECS-151S UNIT，高壓水銀燈H015-L312，峰值波長365nm)，在照度330mW/cm^2(以UV Checker, GS Yuasa Lighting製UVR-N1實際量測)的條件下照射。以總累計光量達570mJ/cm^{2}的方式照射紫外線使此印字膜硬化，而製成模型材硬化膜P。

【0110】

<接觸角MM>

對上述之各模型材硬化膜的表面，使用MATSUBO股份有限公司製接觸角測定裝置“PG-X”，設動態模式為滴落模式，分別以液滴體積1.8±0.1μL排出構成各模型材硬化膜之模型材用組成物，並測定組成物的液滴著落於模型材硬化膜上的0.3秒後之液滴的接觸角。於表6中，係將模型材用組成物與模型材硬化膜所夾的接觸角表示為MM。

【0111】

<造形精確度>

將上述實施例1~8及比較例1~7中製作之模型材用組成

物，分別使用具備壓電型噴墨噴嘴的噴墨記錄裝置(Fujifilm公司DMP-2831，噴頭10pL規格)層合於厚度100μm的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(TORAY公司製透明PET薄膜，商品名“Lumirror QT92”)上，並評定造形精確度。作為此噴墨記錄裝置的噴頭排出條件，電壓係設為30V、頻率設為20kHz、噴頭溫度設為40℃、噴頭與PET薄膜的間隙設為2mm。又，就光源而言，係以使UV-LED硬化裝置(日亞化學公司製鋁基板模組NVSU119C，LED峰值波長375nm，照度800mW/cm^2)與噴頭併行的方式設置。模型材用組成物著落於PET薄膜或者下層之模型材硬化膜0.4秒後，調整成總累計光量達43mJ/cm^2，照射紫外線使其硬化。作為造形物的輸入資料，係以1邊0.3mm的四方形為1層，而為了製作方柱，而層合100層。根據以下基準，量測此柱的高度並評定造形精確度。此外，實施例9係使用實施例2中所調製之模型材用組成物2，並以430mJ/cm^{2}替代每1層的總累計光量為43mJ/cm^{2}來進行評定。

<評定基準>

評定◎：高度2000μm以上

評定○：高度1000~2000μm

評定×：高度未達1000μm

【0112】

<造形物的表面性>

以目視確認上述之濕潤性試驗中製作之各模型材硬化

膜的表面狀態，觀察針孔或縮孔、麻點等缺陷的頻率。根據以下基準評定造形物的表面性。

<評定基準>

評定◎：完全無缺陷

評定○：有極少數缺陷

評定×：有多數缺陷。

【0113】

<造形物的翹曲>

將上述實施例1~8及比較例1~7中製作之模型材用組成物，分別使用棒塗佈器(#36)塗佈於厚度75μm的聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(TORAY公司製透明PET薄膜，商品名“Lumirror 75S10”)上，而形成厚度8μm的印字膜。將印字膜硬化之光源係使用高壓水銀燈硬化裝置(EYE GRAPHICS公司ECS-151S UNIT，高壓水銀燈H015-L312，峰值波長365nm)，在照度330mW/cm^2(以UV Checker, GS Yuasa Lighting製UVR-N1實際量測)的條件下進行照射。以總累計光量達570mJ/cm^{2}的方式照射紫外線使此印字膜硬化，而得到用於評定造形物的翹曲的各模型材硬化膜。根據以下基準確認翹曲的程度。

<評定基準>

評定◎：完全無翹曲

評定○：有些微翹曲

評定×：有大幅翹曲

【0114】

【表6】

		實施例									比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
模型材用組成物		1	2	3	4	5	6	7	8	2	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
模型材硬化膜		A	B	C	D	E	F	G	H	P	I	J	K	L	M	N	O
硬化膜物性	潤濕性	5.7	6.3	5.8	6.2	5.4	6.1	5.6	5.7	5.5	6.5	7.0	7.4	6.5	7.0	6.5	6.5
	接觸角 MM	48	41	47	42	53	43	50	48	51	39	35	32	39	35	39	39
造形特性	造形精確度	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×	×
	造形物的表面性	○	○	○	○	◎	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	×	×	○
	造形物的翹曲	○	○	○	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

【符號說明】

【0115】

1：三維造形裝置

2：材料噴射頭模組

3：造形台

4：模型材

4’：模型材用組成物

5：支撐材

5’：支撐材用組成物

6：硬化物

7：模型材用材料噴射頭

8：支撐材用材料噴射頭

9：輥

10：光源

11：容器

12：溶媒

201924903A
專利案號：107141189

201924903

【發明摘要】

【中文發明名稱】

模型材用組成物

【中文】

本發明課題在於提供一種適用於材料噴射光造形法之模型材用組成物，其在透過材料噴射方式進行三維立體構造的高速造形時，仍可實現高造形精確度及優良的機械特性。

解決手段為一種模型材用組成物，其為用於藉由材料噴射光造形法將模型材造形之模型材用組成物，其係包含聚合性化合物、光聚合起始劑及一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物，前述矽氧烷化合物的數量平均分子量為300~10,000。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種模型材用組成物，其為用於藉由材料噴射光造形法將模型材造形之模型材用組成物，其係包含聚合性化合物、光聚合起始劑及一分子中具有1個聚合性基之矽氧烷化合物，前述矽氧烷化合物的數量平均分子量為300~10,000。

【第2項】

如請求項1之模型材用組成物，其中，將模型材用組成物滴落於該模型材用組成物之硬化物上而著落時，著落0.3秒後之模型材用組成物的液滴與前述硬化物所夾的接觸角為40°以上。

【第3項】

如請求項1或2之模型材用組成物，其中矽氧烷化合物所具之聚合性基為選自由丙烯醯基、甲基丙烯醯基、乙烯基、烯丙基及乙烯基醚基所成群組之基。

【第4項】

如請求項1~3中任一項之模型材用組成物，其中相對於模型材用組成物的總質量，係包含0.005~5質量%的矽氧烷化合物。

【第5項】

如請求項1~4中任一項之模型材用組成物，其表面張力為24~30mN/m。

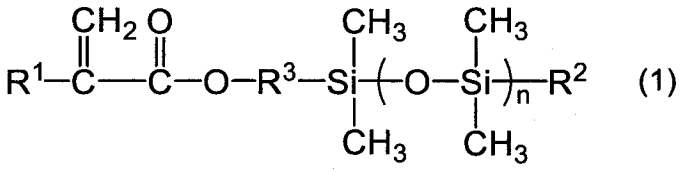
【第6項】

如請求項1~5中任一項之模型材用組成物，其中矽氧烷化合物為單末端具有聚合性基之矽氧烷化合物。

【第7項】

如請求項1~6中任一項之模型材用組成物，其中矽氧烷化合物係具有下述式(1)：

【化1】



(1)

[式中，

R^1表示氫原子或甲基，

R^2表示氫原子或碳數1~4之烷基，

R^3係選自由$(CH_2)_m$、$(EO)_x$、$(PO)_y$及此等之組合所成之群組，m為1~10，(EO)表示(C_2H_4O)，(PO)表示(C_3H_6O)，x及y分別為0~50，

n為3~220]

所示之結構。

【第8項】

如請求項1~7中任一項之模型材用組成物，其中作為聚合性化合物，係包含單官能乙烯性不飽和單體(A)、多官能乙烯性不飽和單體(B)及寡聚物(C)。

【第9項】

如請求項8之模型材用組成物，其中相對於聚合性化合物的總質量，係包含50質量%以上的單官能乙烯性不飽和單體(A)。

【第10項】

如請求項8或9之模型材用組成物，其中相對於聚合性化合物的總質量，係包含1~30質量%的多官能乙烯性不飽和單體(B)。

【第11項】

如請求項8~10中任一項之模型材用組成物，其中相對於聚合性化合物的總質量，係包含1~30質量%的寡聚物(C)。

【第12項】

如請求項8~11中任一項之模型材用組成物，其中單官能乙烯性不飽和單體(A)為分子內具有環狀結構之單官能乙烯性不飽和單體。

【第13項】

如請求項8~12中任一項之模型材用組成物，其中單官能乙烯性不飽和單體(A)及多官能乙烯性不飽和單體(B)的SP值分別為11.0以下。

【第14項】

如請求項1~13中任一項之模型材用組成物，其係進一步包含著色劑。

【第15項】

一種材料噴射光造形用組成物套組，其係包含如請求項1~14中任一項之模型材用組成物，與用於藉由材料噴射光造形法將支撐材造形之支撐材用組成物而成。

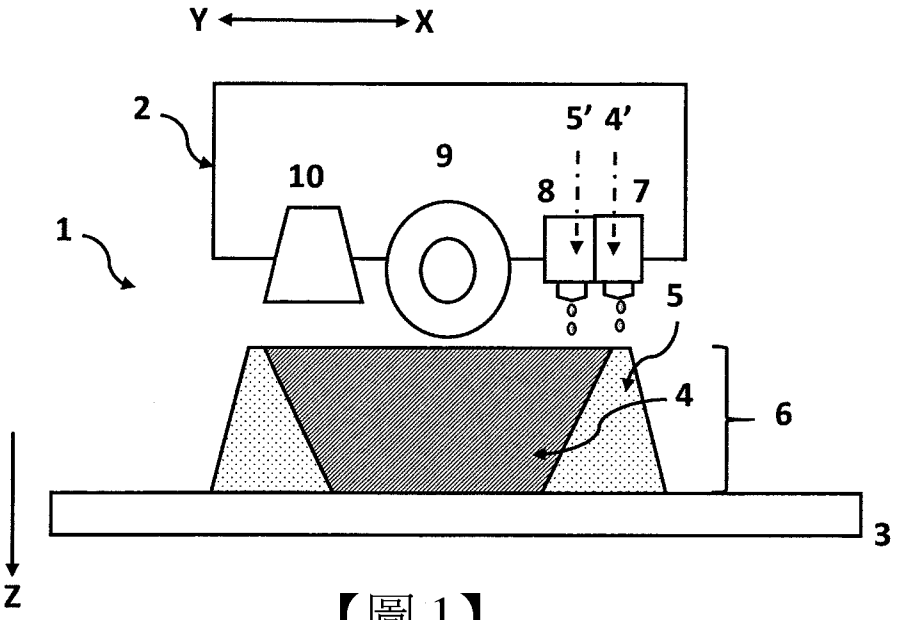
【第16項】

如請求項15之材料噴射光造形用組成物套組，其中支撐材用組成物為水溶性。

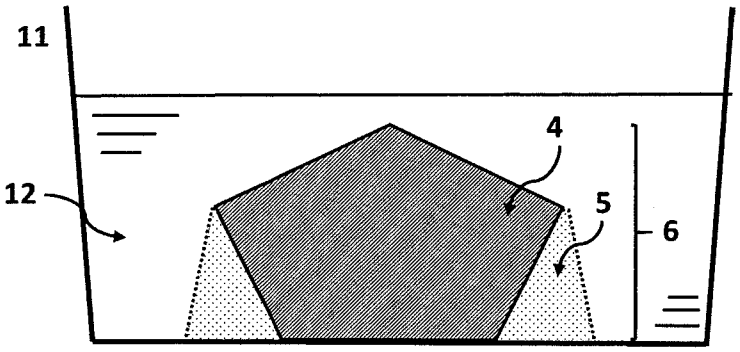
【第17項】

一種光造形品之製造方法，其為使用如請求項1~14中任一項之模型材用組成物或如請求項15或者16之材料噴射光造形用組成物套組來製造光造形品的方法，其係包含：藉由在320~410nm的波長範圍照射每1層的累計光量為300mJ/cm^{2}以上的活性能量線而使模型材用組成物硬化。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】