

光造形用光硬化性樹脂

帝人製機 (株)

オプトイメージカンパニー

萩原恒夫

e-mail: hagi@teijinseiki.co.jp

URL: <http://www.urban.ne.jp/home/hagi>

内容

- 1) 光造形とは
- 2) 光造形用樹脂の概要
- 3) ウレタンアクリレート系
とエポキシ系光造形樹脂
- 4) 課題と今後の動向

光造形とは

3次元CADデータをもとに、液状の光硬化性樹脂を、レーザービーム等で一層ずつ硬化させて、積層することにより、成形用の型や切削工具等を用いずにプラスチックの3次元立体モデルを精度良く作成する技術。

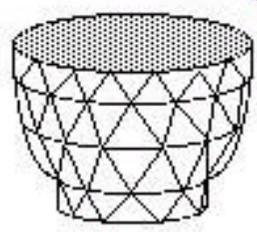
光造形のプロセス

CADのプロセス

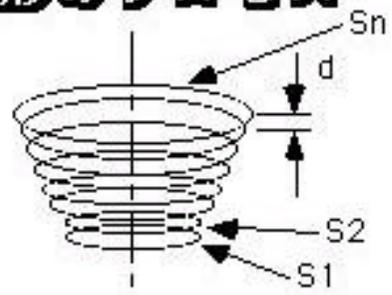
光造形のプロセス



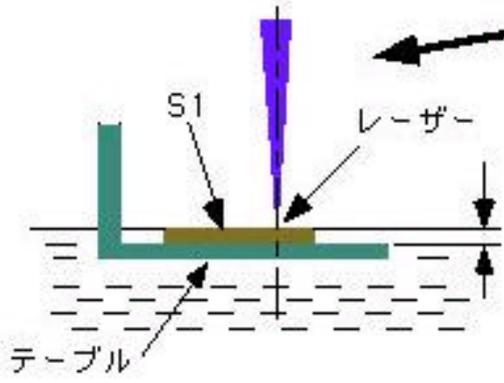
CADで入力された形状データ



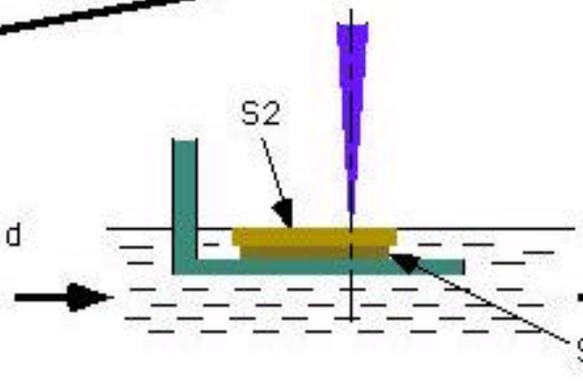
CADでSTLフォーマットに変換



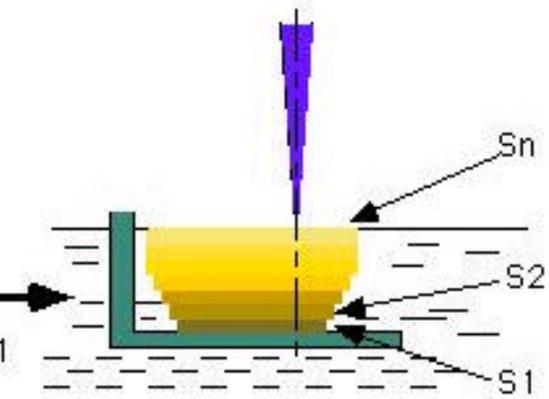
N層にスライスされたデータ



第1層の硬化

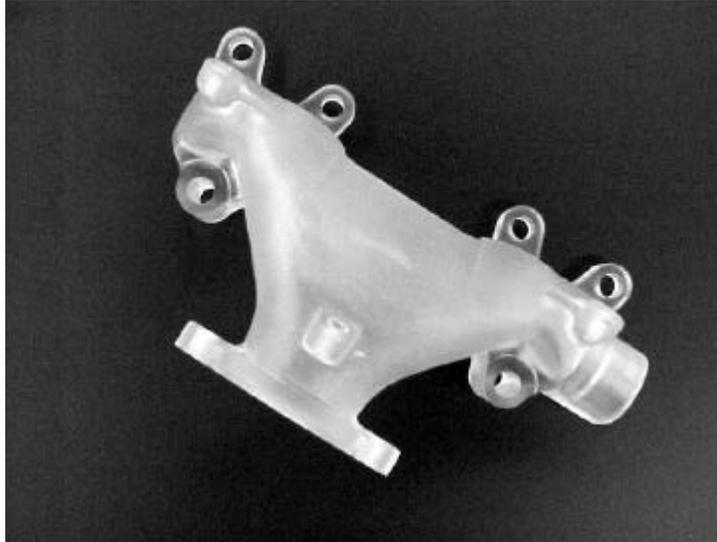


第2層の硬化

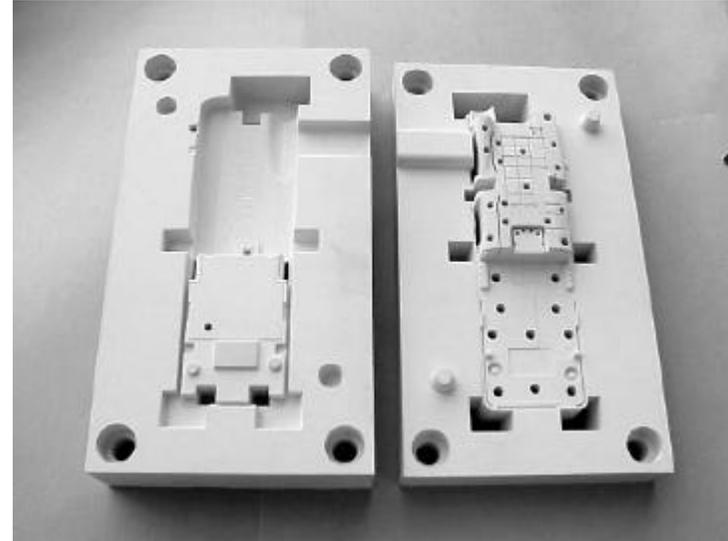


最終層の硬化

光造形物(帝人製機SOLIFORMによる)



耐熱機能モデル



射出成形型



形状確認モデル



軟質モデル

光造形への背景

- **開発コスト、期間の低減**
- **ニーズの多様化**
- **3次元CADシステムの普及**

光造形の歴史

- 1981 小玉秀男(名古屋市工試) 基本コンセプト発表(特許 論文)
- 1982 A. Herbert(3M社) 光造形システムの論文発表
- 1984 丸谷洋二(大阪府立総研) 論文発表
- 1984 C. Hull (UVP=3Dsystems) 米国特許出願
- 1987 3DSystems社 世界初の実用機 (SLA-1)を製品化
- 1988 三菱商事 丸谷の技術に基づきSOUPシステムを発売
- 1989 ソニー・JSR SCSシステムを発売
- 1989 3DSystems社 SLA-250発売
- 1992 帝人製機 SOLIFORMシステム発売
- 1992 ~ 94 多数社参入

その後光造形以外のRPシステムも続々発売 現在世界で十数社

造形システム

- 光造形法(Stereolithography)
- 溶融押出積層法(FDM)
- 粉末溶融接着積層法(SLS)
- (紙)薄膜積層法(LOM)
- Ink Jet法
- その他

造形システムの役割

3次元CADデータを直接モデルに

- 形状確認モデル(CADの3次元プリンター)
- 機能評価モデル
- マスターモデル(鋳造・真空注型)
- 医療モデル
- その他
- 今後は、実部品(RPでしか出来ない部品)

光造形法の要素技術

- ハードウェア
- ソフトウェア
- 光硬化性樹脂
- 造形ノウハウ

光造形装置の例(帝人製機)

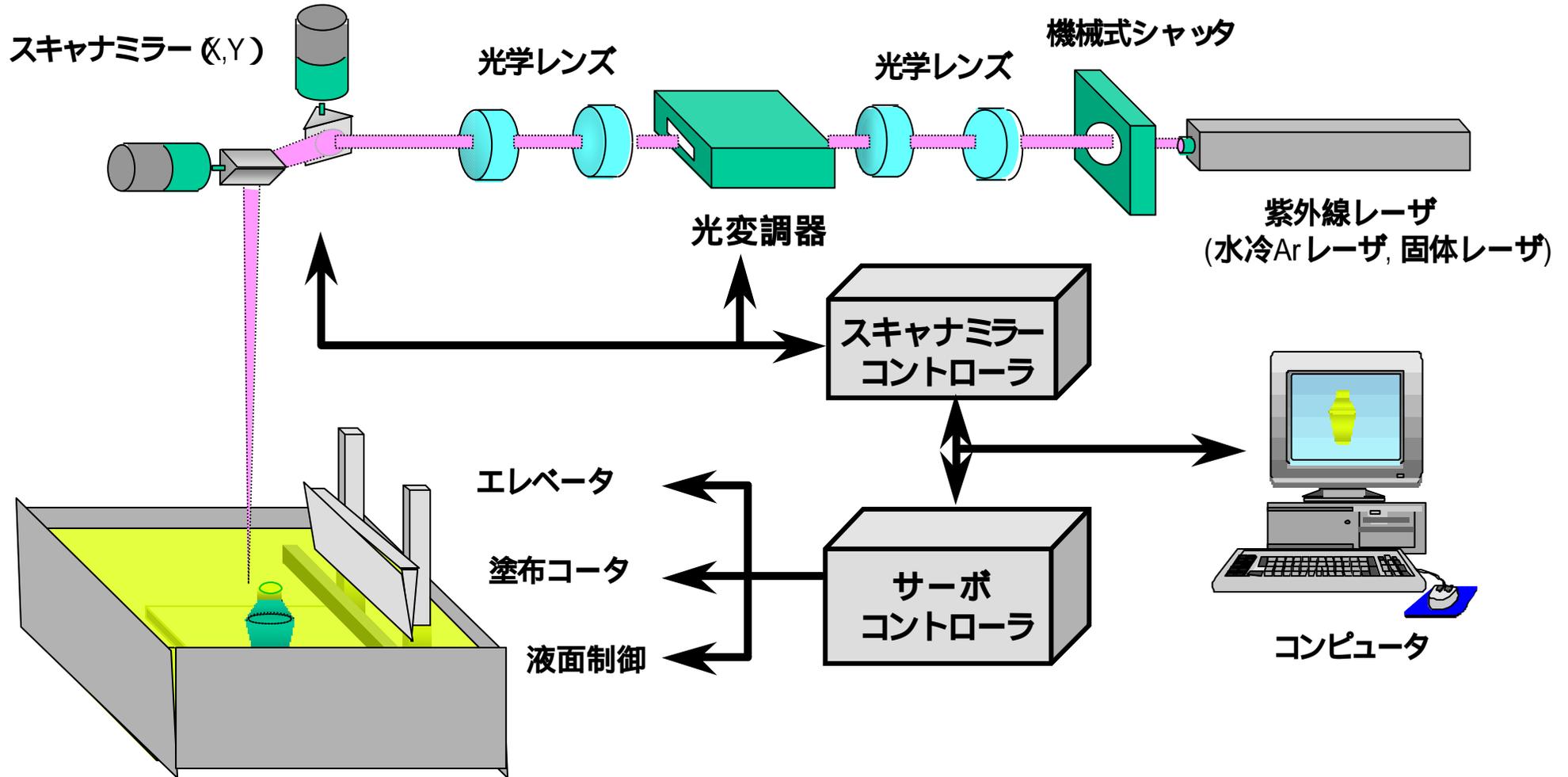


500mmサイズシステム
(SOLIFORM-500C)



小型250mmサイズ
(SOLIFORM-250B)

光造形装置の構成



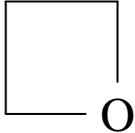
光造形用樹脂への要求特性

- 1) 樹脂粘度が低いこと
- 2) 可視光下での樹脂の安定性に優れる
- 3) 硬化スピードが速い(瞬間硬化)
- 4) 3次元立体重合性に優れる
- 5) 硬化精度が優れている
- 6) 硬化時の体積収縮率が小さい
- 7) 硬化物の機械的物性が優れている
- 8) 人体への安全性が高い

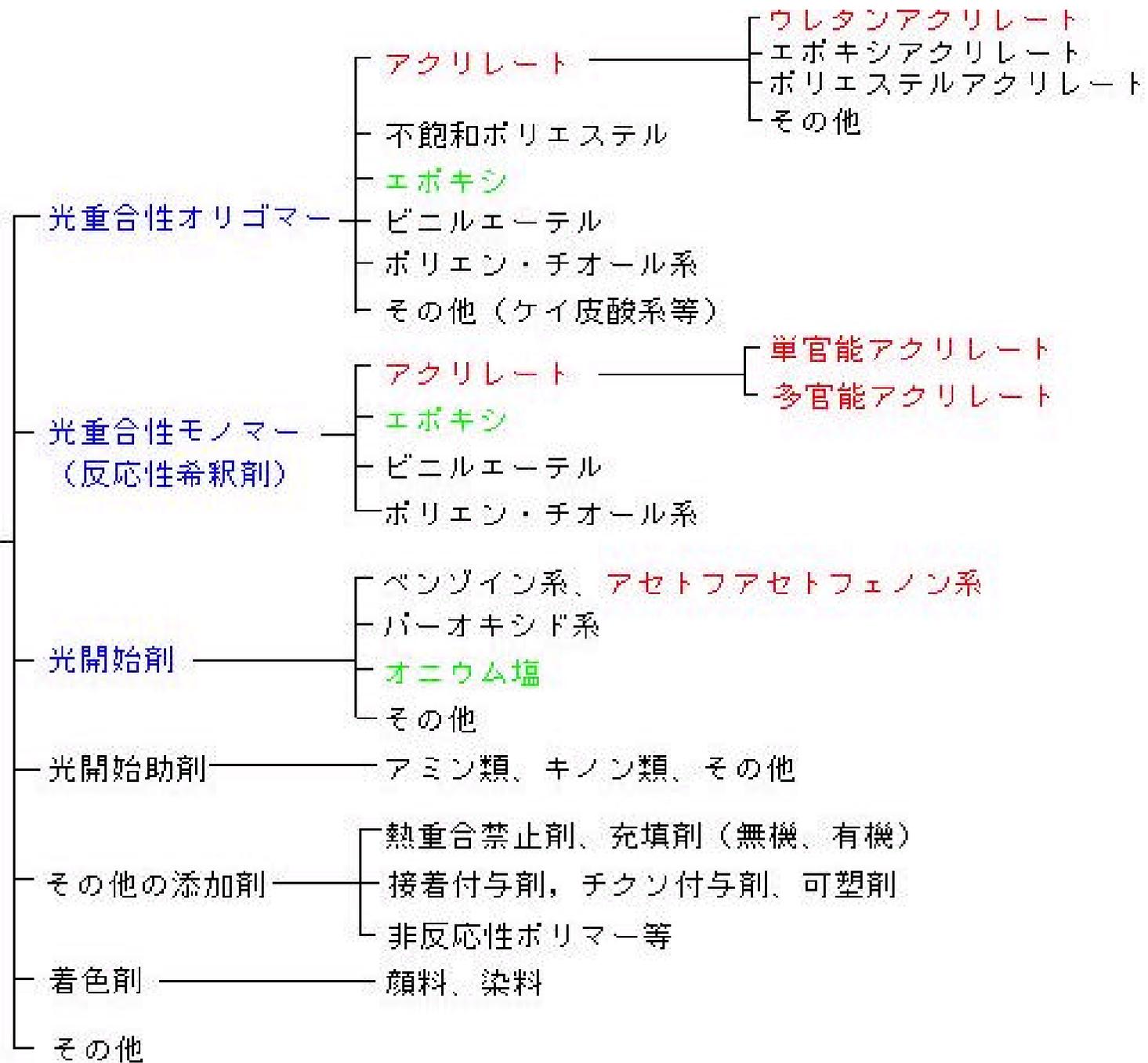
光造形用樹脂の分類

- 1) **ウレタンアクリレート系**
- 2) エポキシアクリレート系
- 3) エステルアクリレート系
- 4) アクリレート系
- 5) **エポキシ系**
- 6) **ビニルエーテル系**
- 7) **オキセタン系**

光ラジカル重合と光カチオン重合

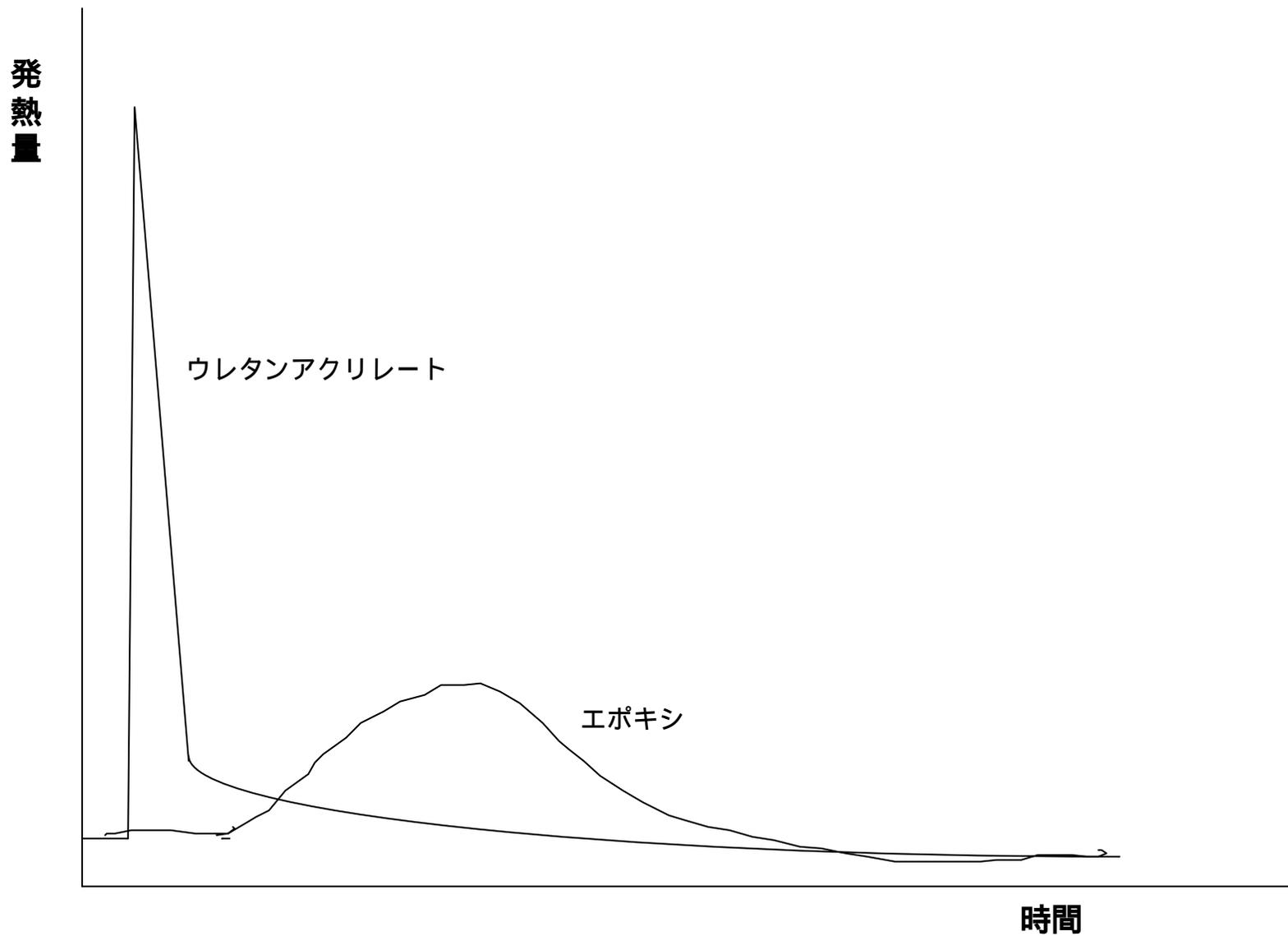
	ラジカル重合	カチオン重合
光開始剤	開裂型 アセトフェノン型 水素引抜き型 ベンゾフェノン	トリアルールスルホニウム塩 H⁺ (カチオン)
官能基種	アクリロイル基 $\text{CH}_2=\text{CH COO}-$ メタクリロイル基 $\text{CH}_2=\text{C CH}_3 \text{COO}-$ ビニル基 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 分子内二重結合 $-\text{OCOCH}=\text{CH}-\text{COO}-$	エポキシ $\begin{array}{c} \qquad \qquad \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \quad \text{R}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{C}-\text{R} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \end{array}$ $\text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ (グリシジルエーテル) ビニルエーテル オキシタン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$ 

紫外線硬化型樹脂



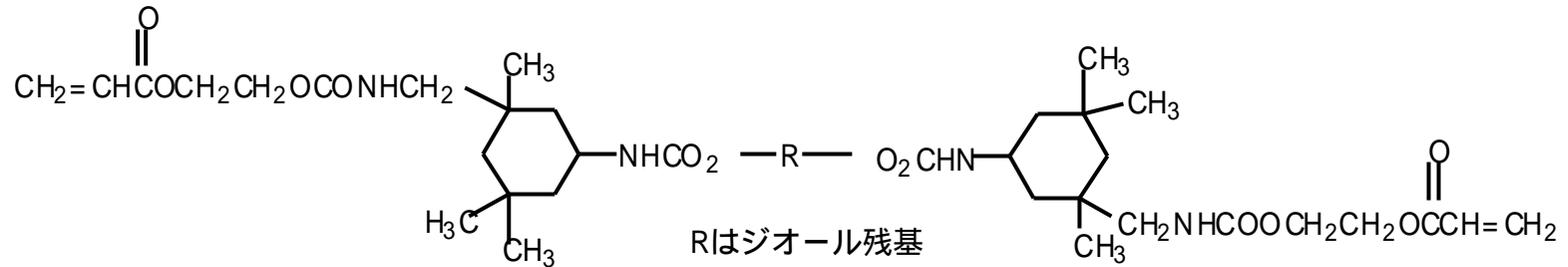
ウレタンアクリレート系とエポキシ系の比較

	ウレタンアクリレート系 (ラジカル重合) ベンゾイル基含有化合物	エポキシ系 (カチオン重合) オニウム塩
粘度 反応性 厚膜硬化性 酸素硬化性 硬化時収縮率 自己接着性 造形精度 機械物性 ポットライフ		~
皮膚刺激性 臭気	~ ~	
材の選択範囲		

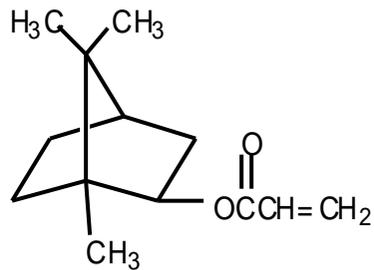


反応経過と発熱量の関係(Photo DSCでの概略図)

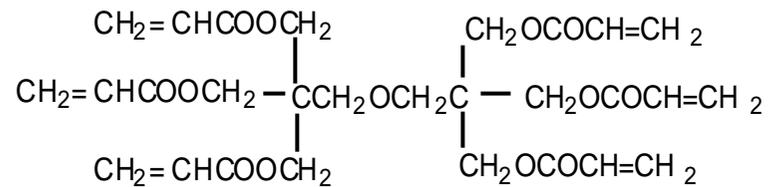
ウレタンアクリレート



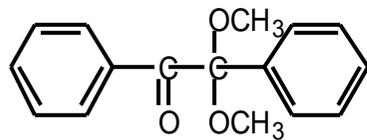
単官能アクリレート



多官能アクリレート

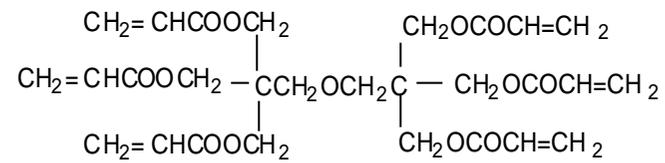
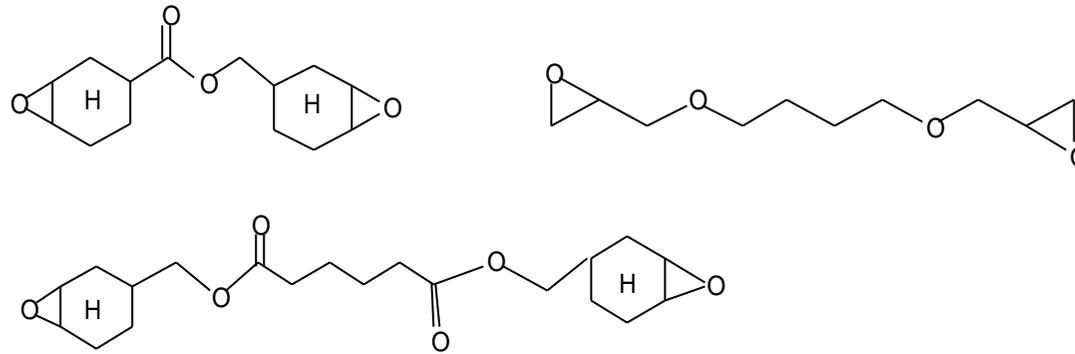


光重合開始剤

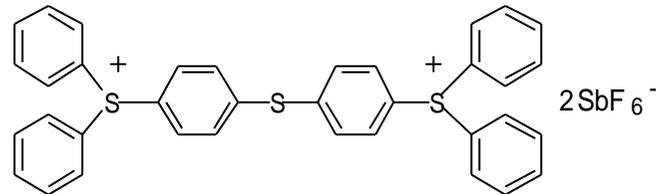


ウレタンアクリレート系光造形用樹脂の構成成分

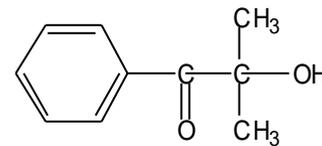
エポキシ



光カチオン重合開始剤



ラジカル 開始剤



エポキシ系光造形用樹脂の構成成分

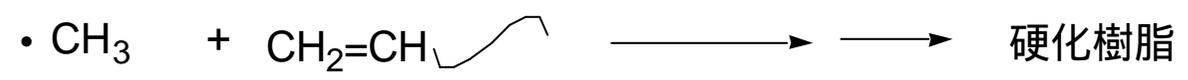
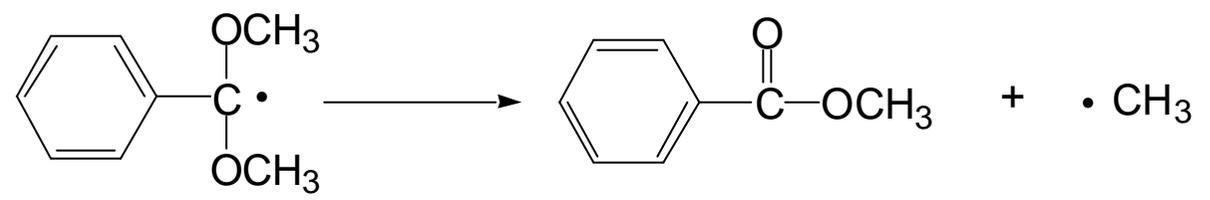


光重合開始剤(Irgacure 651)

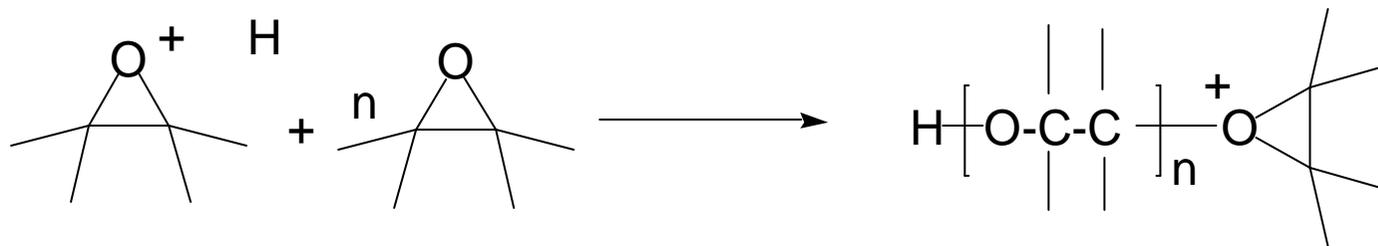
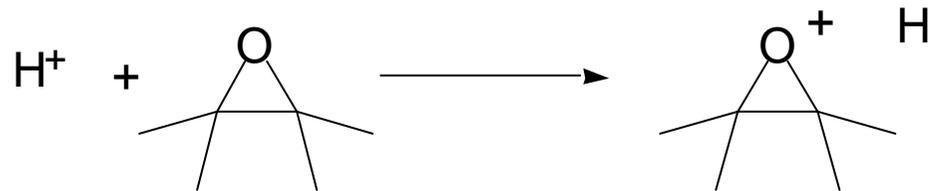
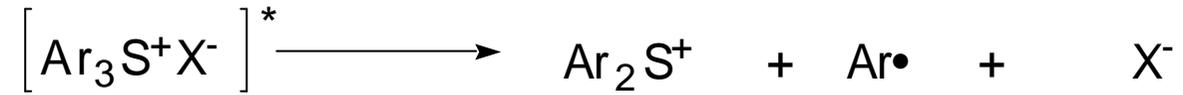
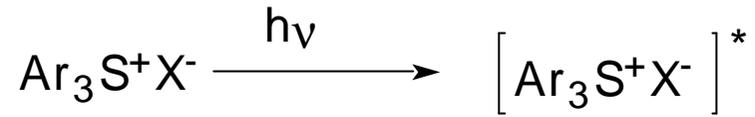
分裂



硬化樹脂

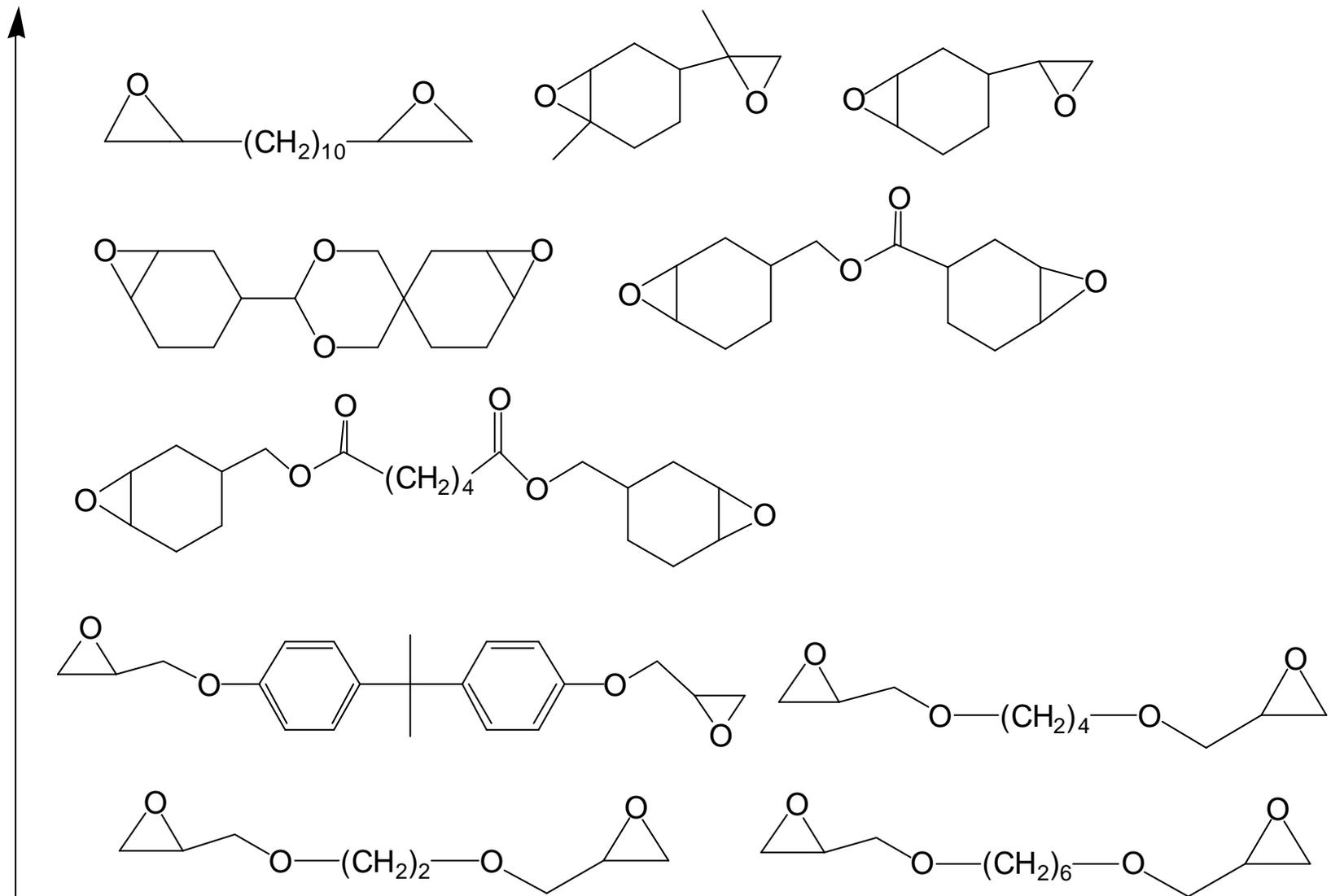


ウレタンアクリレート系樹脂の光硬化機構



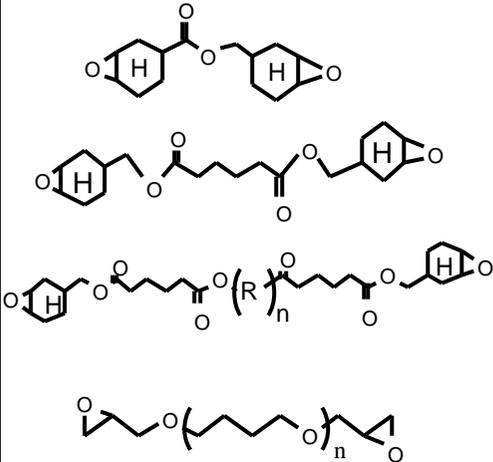
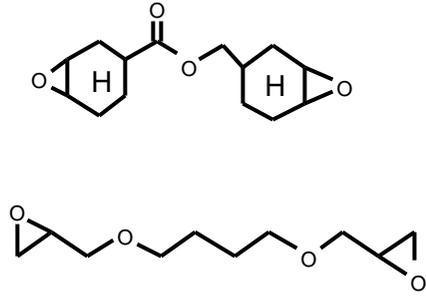
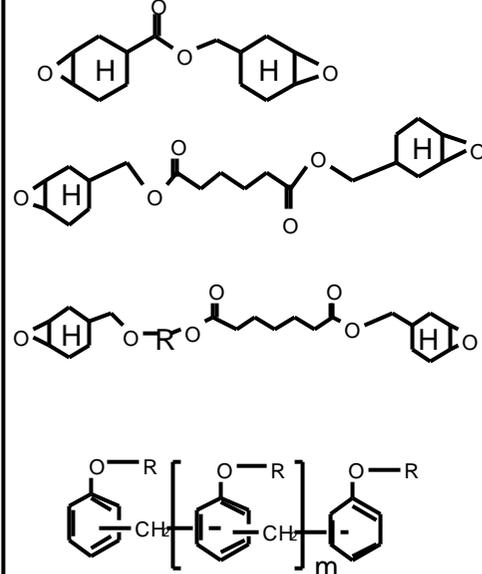
エポキシ系樹脂の光硬化機構

反応性



エポキシドの構造とカチオン重合性

特許より予想される各社のエポキシ系光造形樹脂

	A社	B社	C社
エポキシ成分 			
アクリレート成分 	DPHA TMPTA	Bisphenol-A diacrylate DPHA カプロラクトン変性 TMPTA	TMPTA カプロラクトン変性 TMPTA
開始剤	$Ar_3S^+X^-$ Irgacure	$Ar_3S^+X^-$ Irgacure	$Ar_3S^+X^-$ Irgacure
その他	蛍光物質	蛍光物質	

各社の代表的モデル用光造形樹脂(エポキシ系)

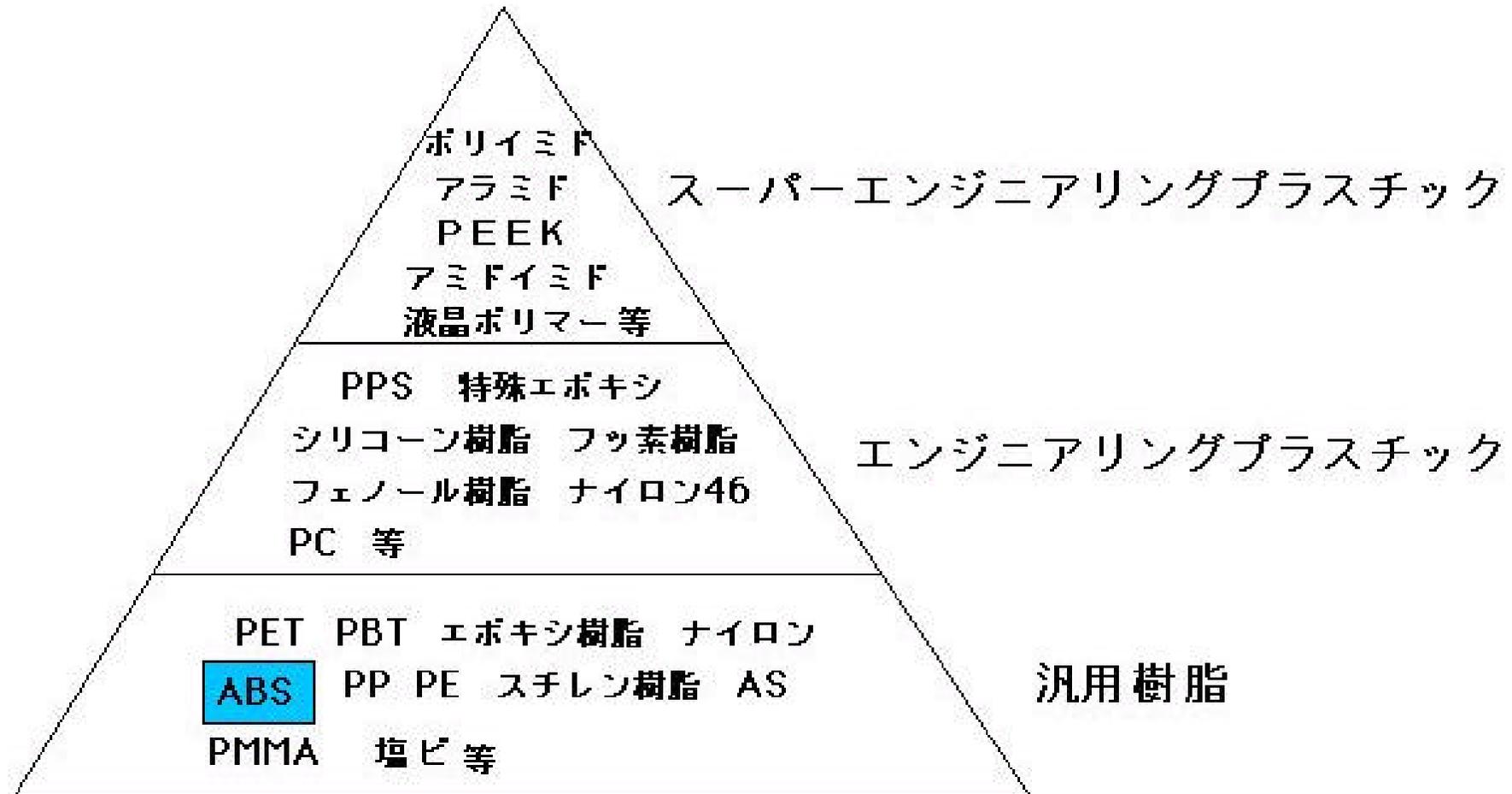
メーカー	JSR	旭電化	チバ	帝人製機	ABS樹脂
銘柄	SCR-701	HS-680	SL-7510	TSR-820	
粘度(m ² Pa)	340	400	410	225	
密度	1.13	1.15	1.17	1.14	
Ec (mJ/cm ²)	33	15	11	20	
Dp (mm)	0.19	0.15	0.14	0.14	
引張強度(MPa)	75	78	44	78	40-60
伸度(%)	6.0	6.7	13.7	6.0	15-60
引張弾性率(GPa)	3.3	2.3	2.2	2.8	1.6-2.9
曲げ強度(MPa)	104	98	82	108	50-100
曲げ弾性率(GPa)	3.1	3.1	2.5	3.1	2.0-2.7
HDT()	53	56 (100)*	47 (66)*	62	80
特徴/用途	高精度	耐熱 耐湿	高感度 高伸度	高精度 耐熱	

* 熱処理後

各社の開発方向

- **耐熱性向上**
- **精度向上**
- **靱性向上**
- **ポリオール成分の検討**
- **開始剤の検討**

課題と今後の動向



動向

- **ニーズの多様化**
 - **靱性、耐熱性、ゴム**
- **実部品への展開**

光造形の実部品への展開例

- 分析機器用部品
- 微細コネクタ

水質試験機内の光造形実部品(日立の公開特許より)

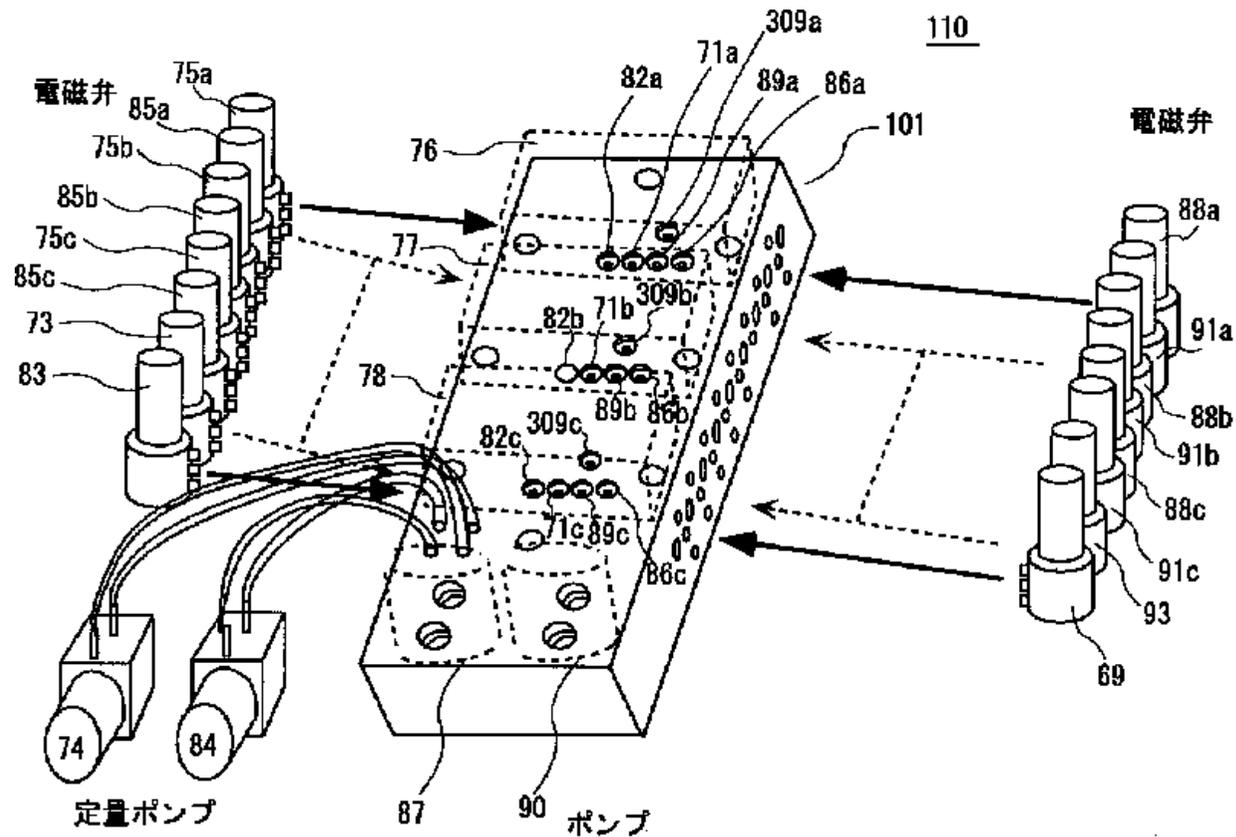


図 5

光造形用樹脂の類別

高精度
モデル樹脂



エポキシ系

高耐熱性樹脂



ウレタンアクリレート系

フィラ-強化
機能性樹脂



ウレタンアクリレート系
エポキシ系

ゴム系樹脂



ウレタンアクリレート系

次世代実部品樹脂



イミド系

まとめ

