

# 光硬化性樹脂を用いる 3Dプリンティングの最近の進歩

横浜国立大学 成長戦略研究センター 連携研究員  
(東北大学 大学院医工学研究科非常勤講師)

萩原恒夫

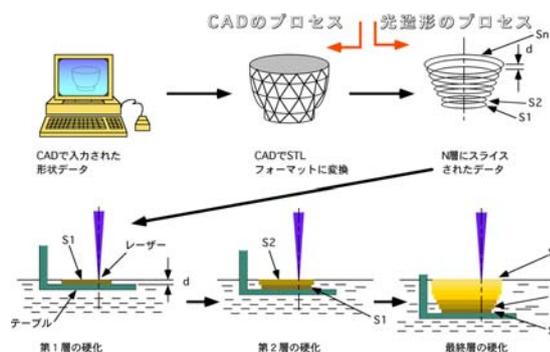
2019年01月25日

E-mail:ts.hagiwara@gmail.com

http://www.thagiwara.jp

## 目次

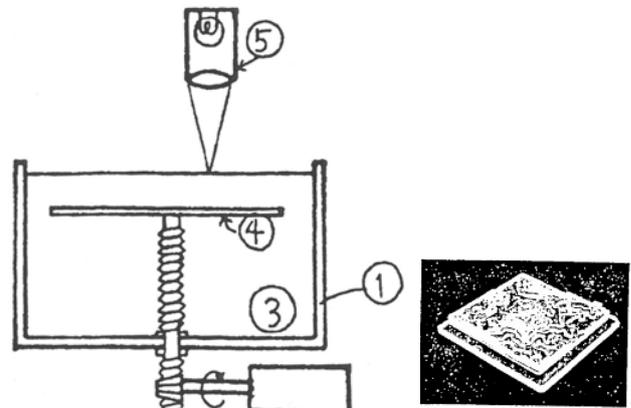
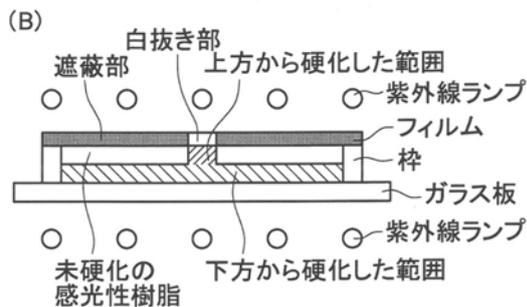
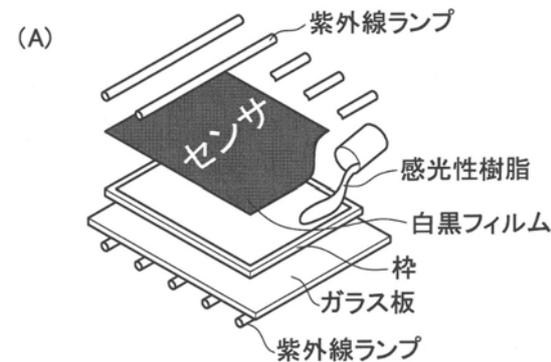
1. 3D プリンティングを取り巻く環境
2. 光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティング
3. 光硬化性樹脂を用いる液槽光重合法(光造形法)
4. 光硬化性樹脂を用いる材料噴射法
5. 光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティングの最近の話題
  - 5.1 セラミック造形
  - 5.2 金属造形
  - 5.3 光硬化性シリコーン
  - 5.4 PTFE造形
  - その他
6. まとめと今後の展望



# YNU 小玉氏の光造形法の発明(1980年)

## 帝人デビスタシステムと小玉氏出願時図面

(特開56-144478)



①は容器、③は液状の感光性樹脂、  
④は工作台、⑤は露光装置

小玉氏講演資料より

3

© Tsuneo HAGIWARA

# YNU 3Dプリンティング 30余年の歴史

- 1981 小玉秀男氏(名古屋市工研) 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 丸谷洋二氏(大阪府立総研) 論文発表
- 1984 C. Hull (UVP=3D Systems社) 米国特許出願
- 1986 テキサス大学ナイロン粉末のレーザー焼結(DTM社設立)、後に3Dシステムズが買収
- 1987 3D Systems社 世界初の光造形実用機 (SLA-1)を製品化
- 1987 LOM; レーザによる紙積層(イスラエル)
- 1988 三菱商事; 丸谷氏の技術に基づきSOUPシステムを製品化(シーメット社設立)
- 1989 Stratasys; 溶融樹脂の積層, USP5,121,329
- 1993 EOS; ナイロン粉末のレーザー焼結
- 1994 キラ; ナイフによる紙積層(日本)
- 1995 Z-Printer; MITのインクジェットによる粉末積層 → プリンター化
- 1999 Objet; 光硬化性樹脂をインクジェットで積層硬化
- 2000 EnvisionTEC; DLPによる光硬化性樹脂の積層硬化
- 2012 “Makers”ブーム到来、廉価版3D Printerの大量出現
- 2017 “Metal, Metal, Metal” 3D Printing

© Tsuneo HAGIWARA

積層技術	英名	別名	材料	手段	特長	用途
液槽光重合法	Vat Photo-polymerization	光造形法, SLA	感光性樹脂	LASER, ランプ	高精度、高精細大型、	試作
粉末床溶融結合法	Powder Bed Fusion	粉末焼結法, SLS, SLM, EBM	PA12粉末、金属粉	LASER, 電子線	実部品(PA12粉, 金属粉)	試作製品
材料押出法	Material Extrusion	溶融樹脂積層法, FDM法, FFF	ABS, PCなど	熱	簡易, ABS~スーパーエンブラ	形状確認 高性能試作
結合剤噴射法	Binder Jetting	インクジェット法, Z-Printer法	石膏粉, 砂水系バインダー	インクジェット	高速, フルカラー	フィギュア 砂型
材料噴射法	Material Jetting	PolyJet法, MJM法など	感光性樹脂など	インクジェット	比較的簡易 多彩な表現	形状確認 表現
シート積層法	Sheet Lamination	シート積層法, LOM法	紙, プラスチックシート	LASER, カッターナイフ	簡易 フルカラー	立体地図
指向エネルギー堆積	Directed Energy Deposition	LENS法, DED法	金属粉末	LASER	金属	金属部品
ハイブリッド	Hybrid		金属粉末	LASER + 切削	精度・表面	金属製品型

ASTMでは7分類、最近はハイブリットを含めて8分類へ

© Tsuneo HAGIWARA

## YNU 産業用3Dプリンター (AM装置)(\$5,000以上)



液槽光重合(SLA)  
ATOMm8000/CMET



粉末床溶融積層(SLS)  
EOSINT P730/EOS



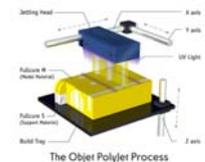
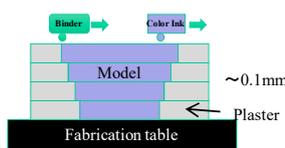
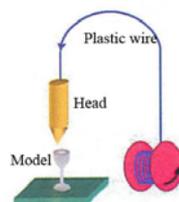
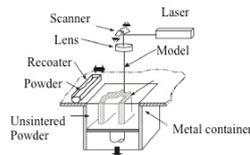
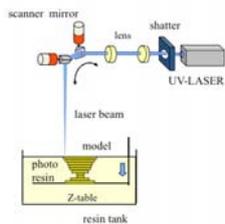
材料押出し(FDM)  
F123/Stratasys



バインダー噴射 (Z)  
ProJet 660 Pro



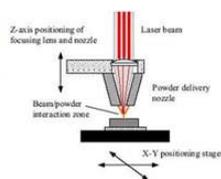
材料噴射(Objet)  
Stratasys J750



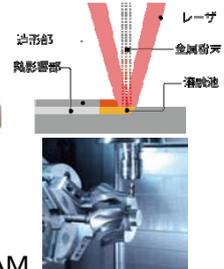
Sheet/Mcor



DED/OPTOMECH

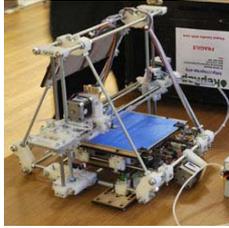


Hybrid (DED + 切削)  
MAZAK/インテグレックスiAM



© Tsuneo HAGIWARA

# YNU (パーソナル)3Dプリンター(\$5,000以下)



\$700~  
RepRap機



BfB/3D Touch



Ultimaker2+  
30万円~



Form1+/SLA  
\$3,000~



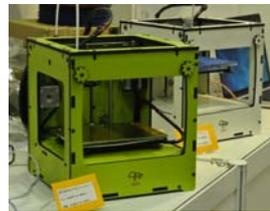
MUTOH/MF-1100  
20数万円



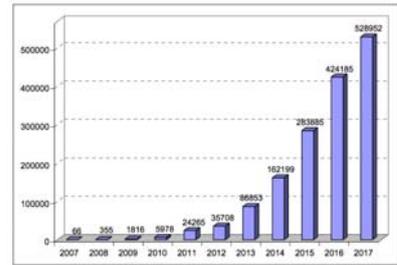
\$1,500  
Makerbot/Replicater



BS Cube/BONSAI  
2.98万円



BONSAI mini/10数万円



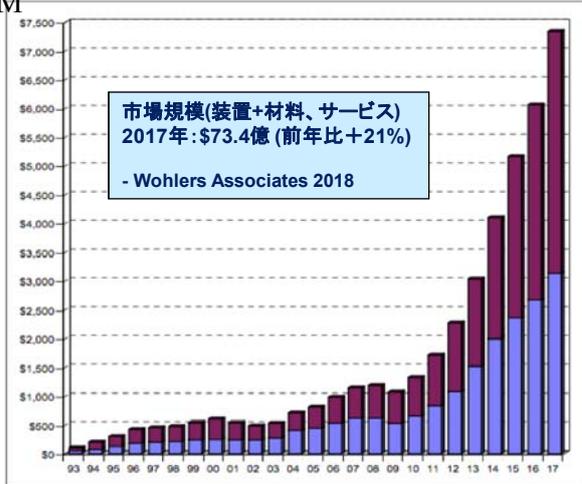
Desktop/Personal: <5,000\$  
<http://www.wohlersassociates.com>

# YNU 3Dプリンター(AM装置)の価格帯 2019.01

方式	メーカー	価格帯 (千円)			
		100	1,000	10,000	100,000
液槽光重合/LASER	3D Systems				
	CMET				
	DWS				
液槽光重合/DLP	EnvisionTEC				
	Carbon (Carbon3D)				
材料噴射/Ink-Jet	Stratasys (Objet)				
	3D Systems				
結合材噴射/Ink-Jet	3D Systems (Z)				
	ExOne				
	Voxeljet				
	HP				
粉末床溶融/LASER	EOS				
	3D Systems				
	Concept Laser				
	アスペクト				
粉末床溶融/EB	ARCAM				
材料押し出し(FDM)	Stratasys				
	武藤, Ultimaker				
	その他				

# YNU 3Dプリンティング市場(Wohlers Report 2018)

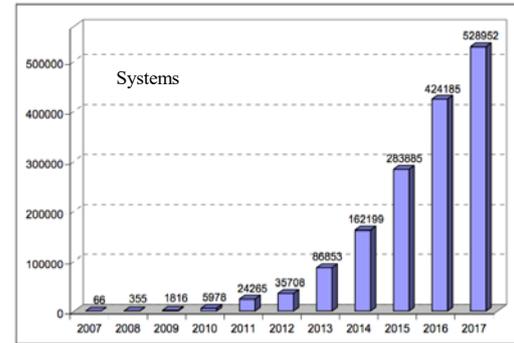
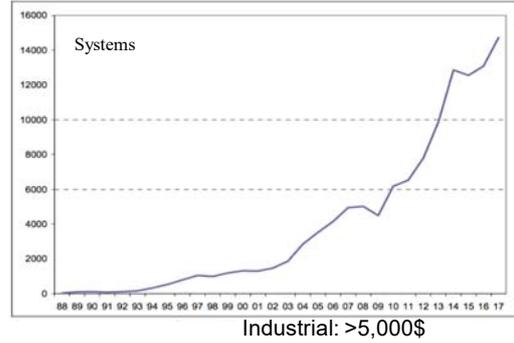
US\$M



■ :サービス    ■ :製品(Products)

2次製品である型、成形物、鋳造物を含まない

<http://www.wohlersassociates.com>



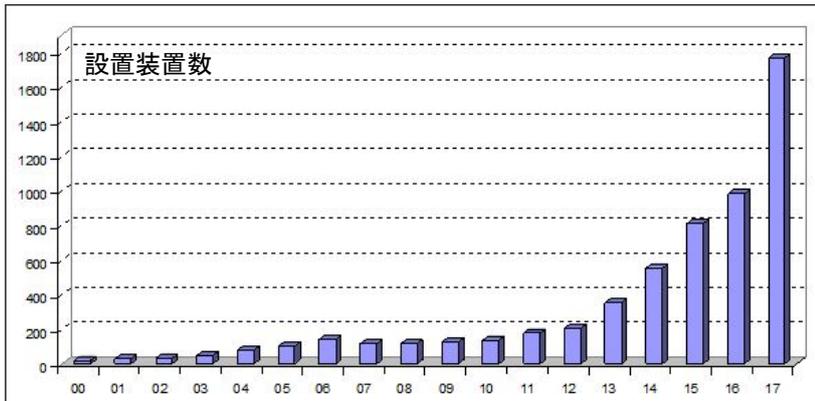
9

© Tsuneo HAGIWARA

YNU

## 近年、金属3Dプリンターが急成長

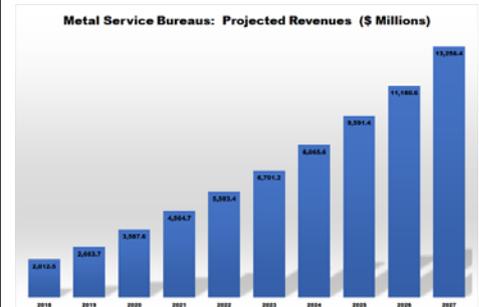
約1億円の装置が1700台以上／2017年



Dramatic rise in metal AM system sales

Source: Wohlers Report 2018

2027年には\$13,300M



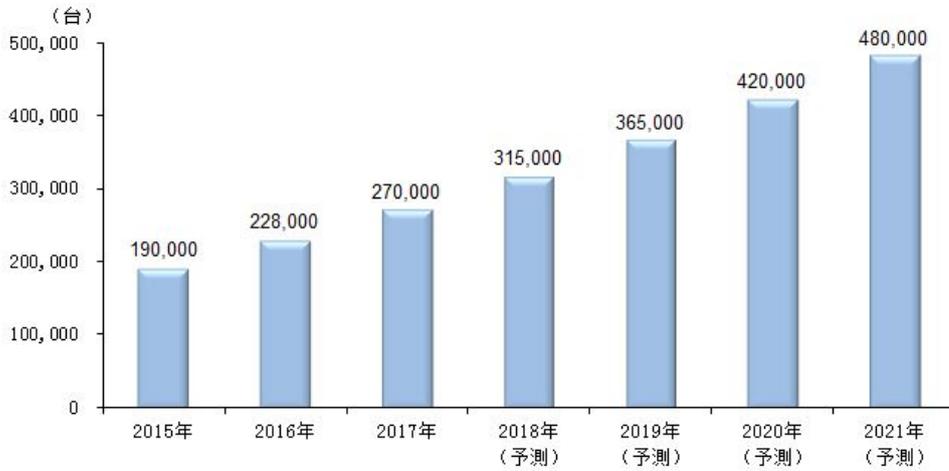
Smartech report (2018) on Metal 3D Printing



10

© Tsuneo HAGIWARA

	2015年	2016年	2017年	2018年 (予測)	2019年 (予測)	2020年 (予測)	2021年 (予測)
3Dプリンタ世界市場規模(出荷台数)	190,000	228,000	270,000	315,000	365,000	420,000	480,000
対前年比	—	120.0%	118.4%	116.7%	115.9%	115.1%	114.3%
CAGR	—	20.0%	19.2%	18.4%	17.7%	17.2%	16.7%



矢野経済研究所調べ

2018/12/27

注1. メーカー出荷数量ベース  
 注2. 2018年以降は予測値  
 注3. CAGRは2015年から当該年までの年平均成長率

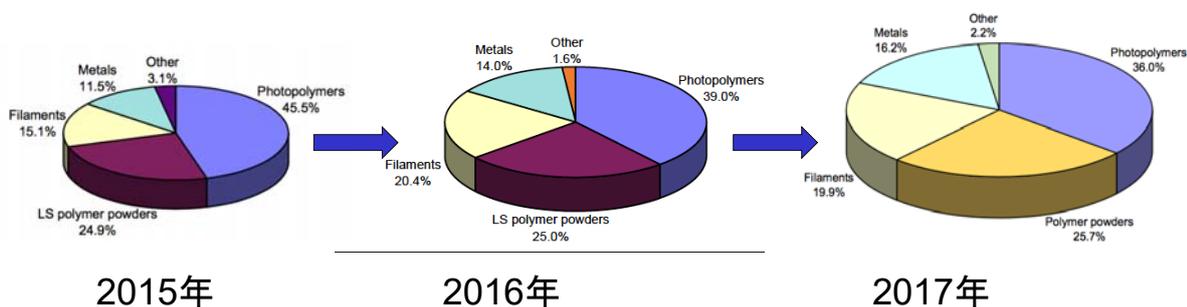
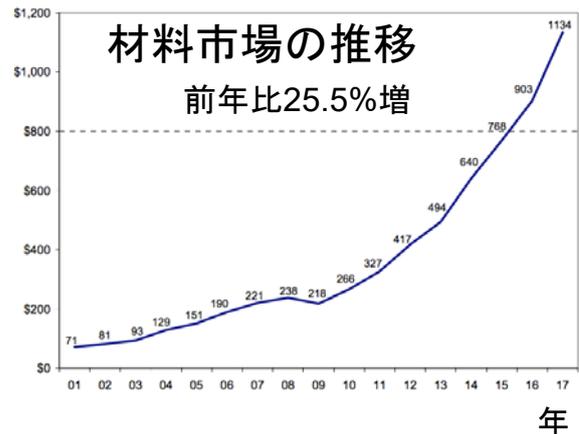
Wohlers Report2018(2018年4月版):

2017年の3D Printer市場: US\$7,336M = 7,600億円  
 産業用: 14,736台

Personal 52.9万台;

サービス US\$4,203M = 4,400億円  
 材料のみ US\$1,134M = 1,180億円

光硬化性樹脂: US\$409M (36%)  
 粉末床溶融材料: US\$292M (26%)  
 金属粉末材料: US\$183M (16%)  
 溶融押し出し(FDM)材料: US\$226M (20%)  
 その他; 石膏粉末など: US\$ 24M ( 2%)



## 光硬化性樹脂を用いる 3Dプリンティング

---

© Tsuneo HAGIWARA

## YNU 3Dプリンティングで使われる手段

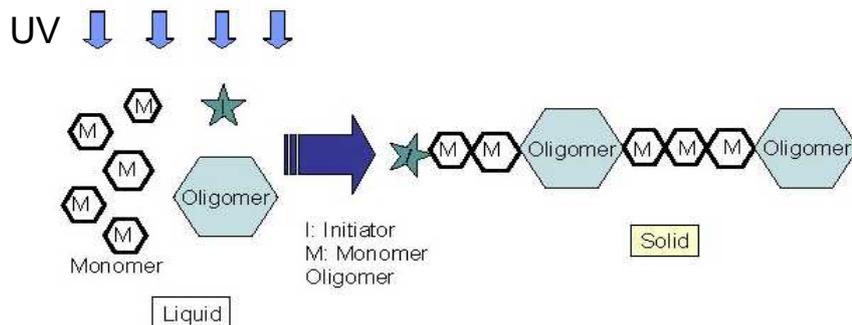
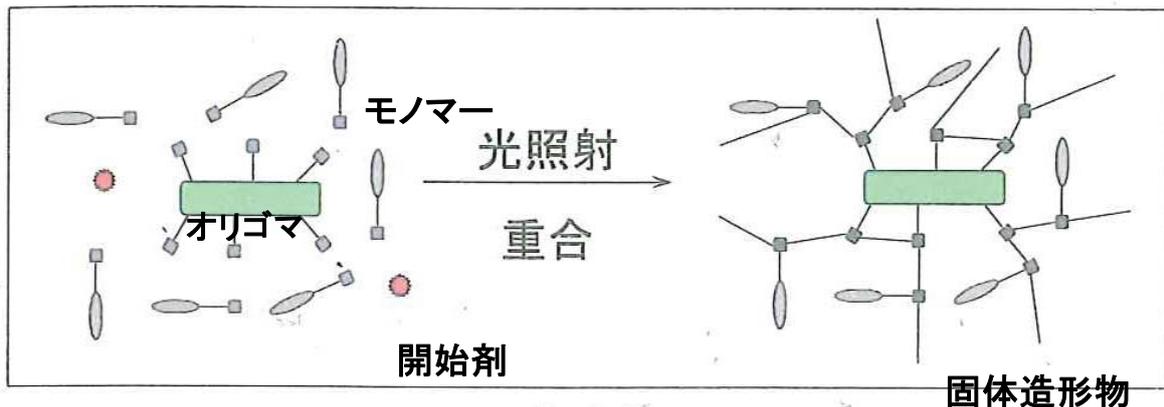
---

- **光(紫外線)硬化反応:**
  - 液槽光重合法(光造形)と材料噴射法(MJ)
    - 光ラジカル反応
    - 光カチオン反応 + 光ラジカル反応
- 熱: 粉末床溶融法(PBF)、材料押し出し法、DED
- バインダーによる固定: 結合材噴射法(BJ)

方式	装置メーカー	材料		主用途
		カテゴリー	具体例	
液槽光重合/LASER	3D Systems	光硬化性樹脂	エポキシ/アクリレート・ハイブリッド	試作分野
	CMET	光硬化性樹脂	エポキシ/アクリレート・ハイブリッド	試作分野
	EnvisionTEC	光硬化性樹脂	エポキシ/アクリレート・ハイブリッド	試作分野
	DWS, Formlabs	光硬化性樹脂	(メタ)アクリレート系	宝飾、歯科、試作など
液槽光重合/DLP	EnvisionTEC	光硬化性樹脂	(メタ)アクリレート系	宝飾、歯科
	Carbon (Carbon3D)	光硬化性樹脂	(メタ)アクリレート系/架橋性樹脂	鞋底、高性能試作
材料噴射/Ink-Jet	3D Systems	光硬化性樹脂	アクリレート系/ワックス	宝飾・歯科
	Stratasys(Objet機)	光硬化性樹脂	アクリレート系	形状確認・歯科
結合材噴射/Ink-Jet	3D Systems (Z)	石膏	石膏/水	デザイン・フィギュア
	ExOne	砂	砂+バインダー樹脂(フラン樹脂など)	砂型鑄造
	Voxeljet	砂、PMMA粉	砂 or PMMA+バインダー樹脂	砂型鑄造、消失模型
	HP	PA粉末	PA12/赤外線吸収剤、赤外線	試作、生産?
粉末床溶融/LASER	EOS	PA粉末、金属粉	PA12, PEEK, SUS, Ti, Al, Co-Cr	試作、生産、歯科
	3D Systems	PA粉末、金属粉	PA12, SUS, Ti(合金), Al, , Co-Cr	試作、生産
	アスペクト	PA粉末、PP粉末	PA12, PP, PPS, Ti(合金)	試作、生産
粉末床溶融/EB	ARCAM	金属粉	Ti (合金), Co-Cr	医療、生産
材料押出し(FDM)	Stratasys	熱可塑性樹脂ワイヤ	ABS, ASA, PC, PEI, PPSF, PA12	試作、生産、形状確認
	武藤, Ultimaker	熱可塑性樹脂ワイヤ	PLA, ABS	形状確認、ホビー
	その他RepRap機	熱可塑性樹脂ワイヤ	PLA (ABS), PEEK	形状確認、ホビー

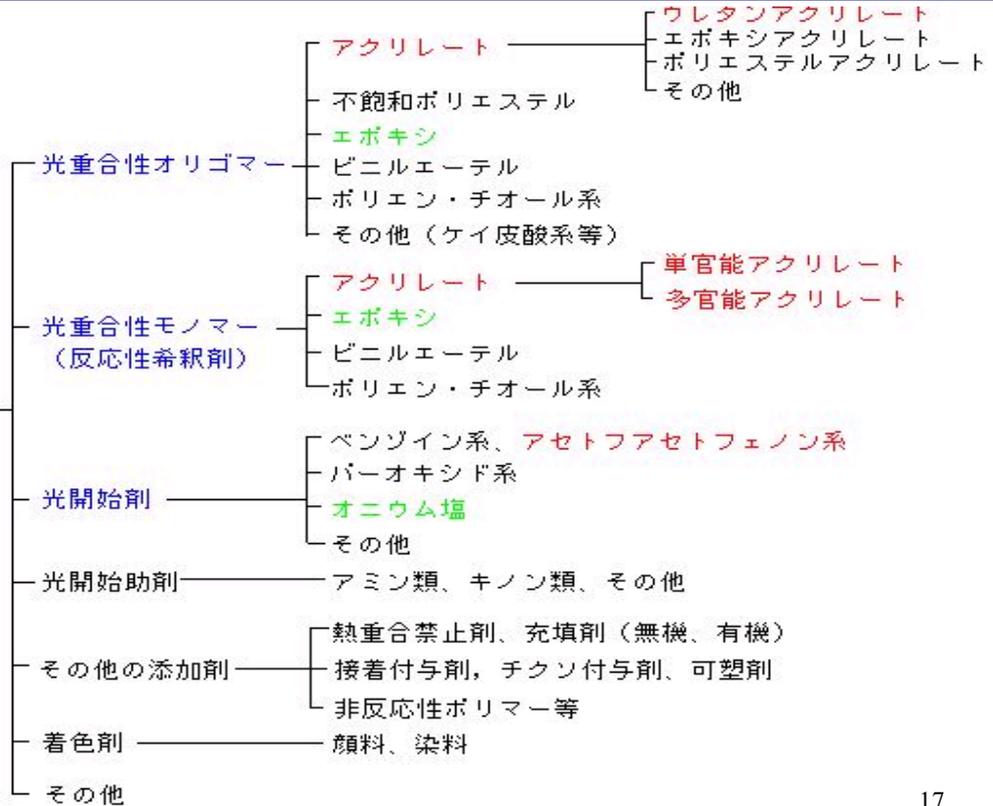
© Tsuneo HAGIWARA

光硬化性樹脂の基礎



# 光硬化性樹脂の組成

## 光硬化性樹脂組成



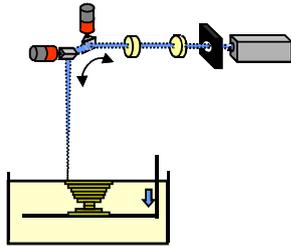
# 光硬化性樹脂を利用する3DP装置

	大型光造形機 自由液面	小型光造形機 規制液面	DLP機 規制液面	InkJet機 光硬化性樹脂
光源 (nm)	レーザー 355	LDレーザー 405	LED, UVランプ 可視光、405LED	UVランプ
方式	空気に接している	透明窓材 空気に接していない	透明窓材 空気に接していない	インクジェット 空気に接している
メーカー例	3D Systems CMET	DWS Formlabs	EnvisionTEC ASIGA KEVVOX, Bego	Stratasys KEYENCE 3D Systems
スキーム				

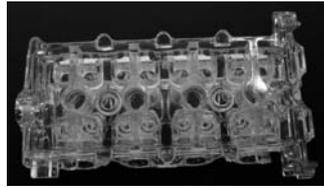
# YNU 液槽光重合法(光造形法)装置の例



液槽光重合(SLA)  
ATOMm8000/CMET



自由液面照射



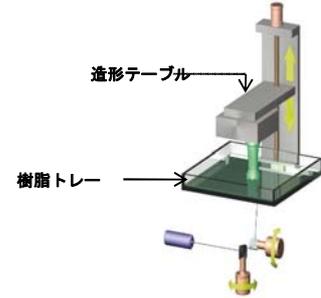
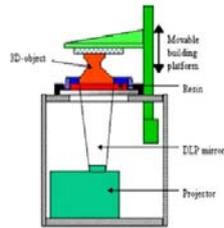
シリンダーヘッド造形物



DW-029J/DWS

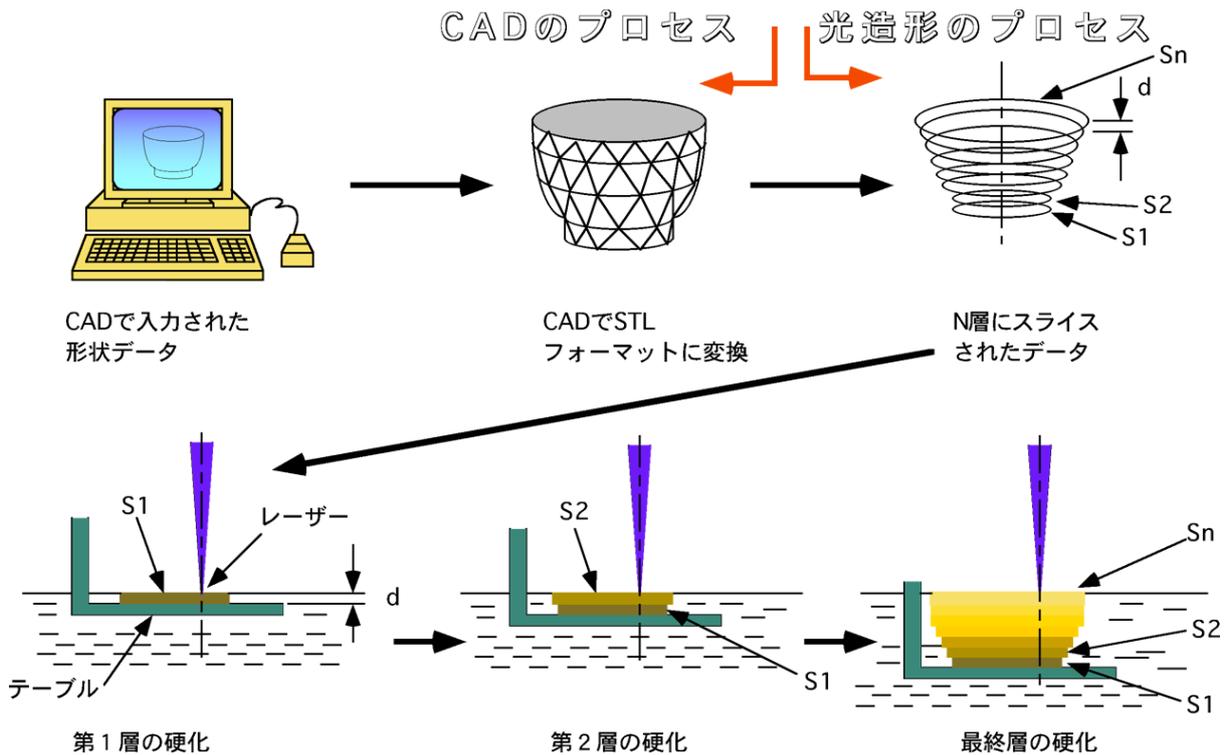


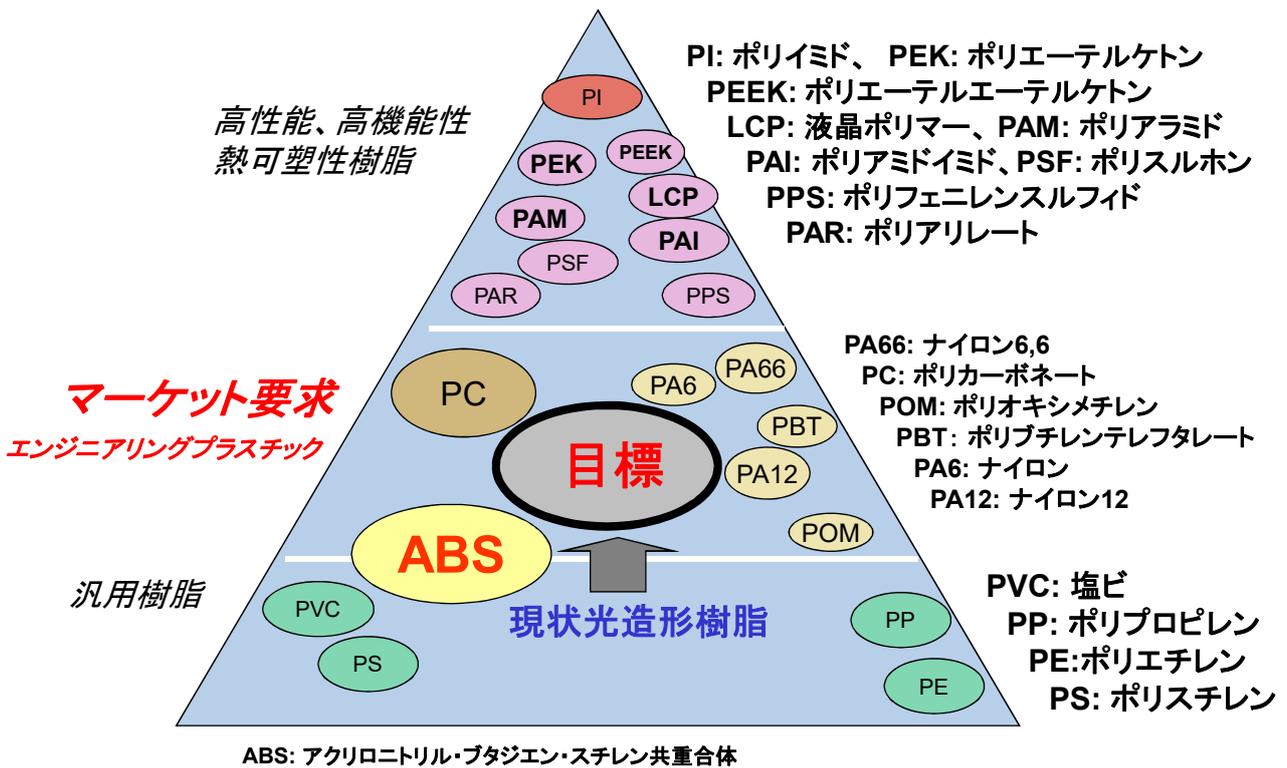
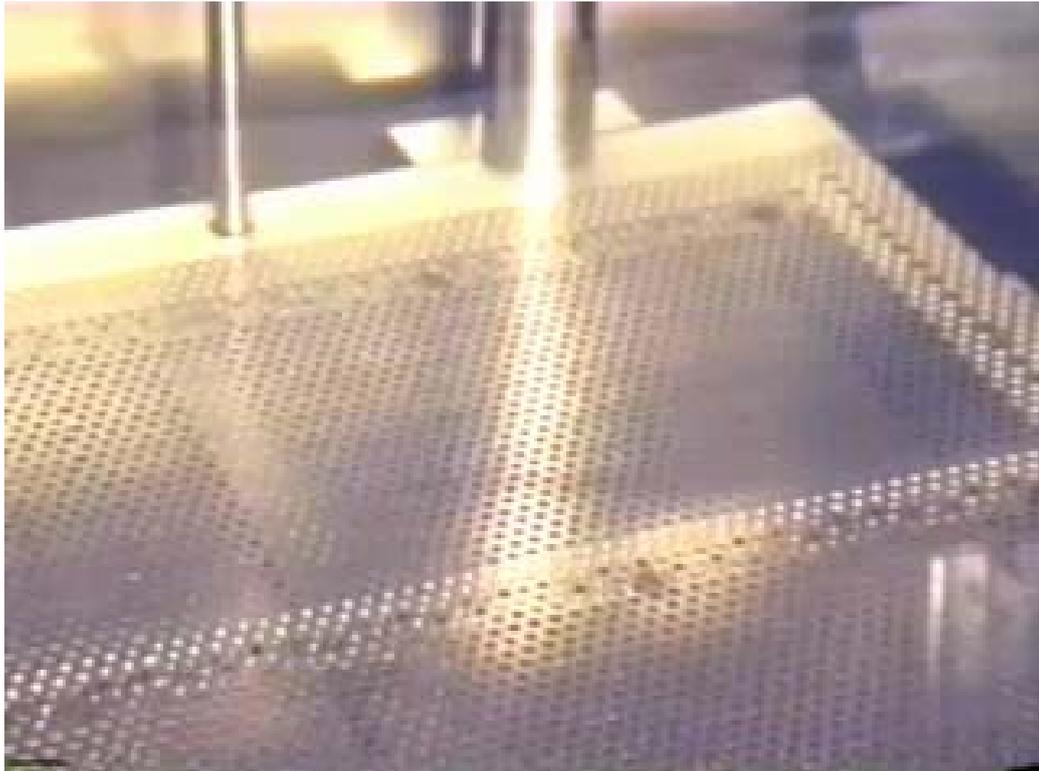
Perfactory/EnvisionTEC



規制液面照射

# YNU 液槽光重合法(光造形法)の原理



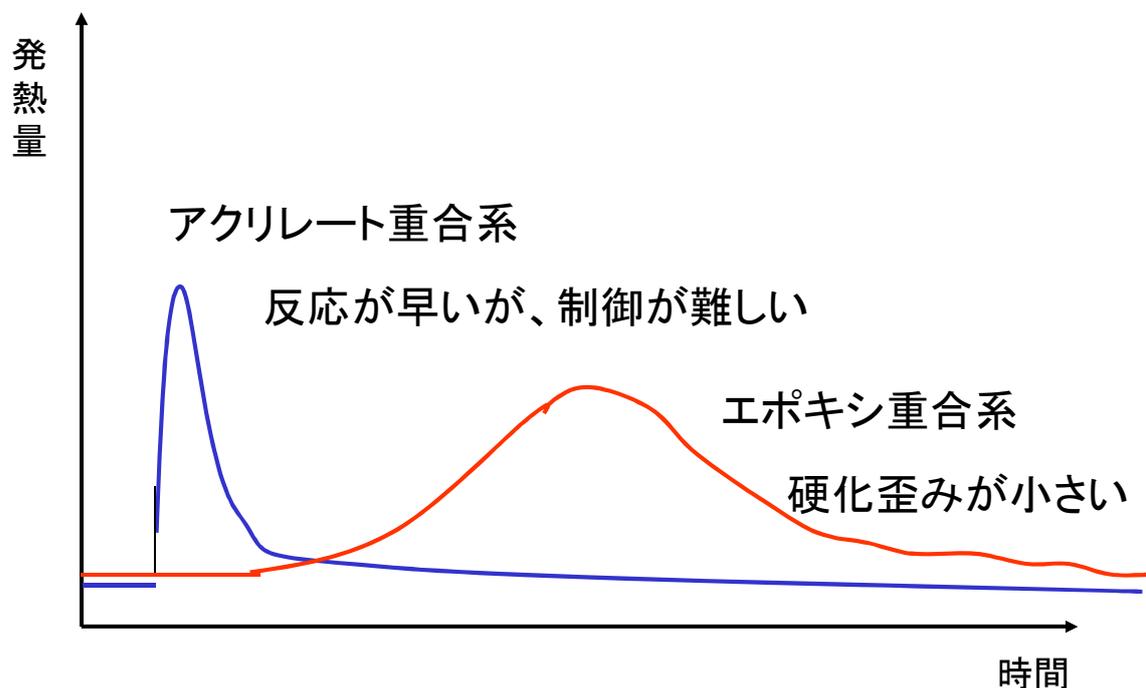


項目／樹脂	PP	PE	PVC	ABS	POM	PC	Nylon12 (DuraForm PA)	Nylon12 (DuraForm GF)
比重	0.91	0.96	1.43	1.04	1.41	1.2	1.0	1.49
引張強度(MPa)	32	24	56	43	60	67	43	26
伸度(%)	>500	800	80	15-60	75	110	14	1.4
引張弾性率(MPa)				1,800	-	2,300	1,600	4,070
曲強度(MPa)			94	70	96	93	48	37
曲弾性率(MPa)	1,660	1,070	3,100	2,250	2,580	2,350	1,390	3,110
衝撃強度(J/m)	37	196		200	63	850	32	41
高加重HDT(°C)	52 - 60	32 - 54	76	89	110	134	95	134
熱線膨張係数(10 <sup>-5</sup> /°C)	11	11	7	7.4	9	6.8		
吸水率:24h(%)	<0.01	<0.01	0.02	0.3	0.22	0.35	0.07	0.22

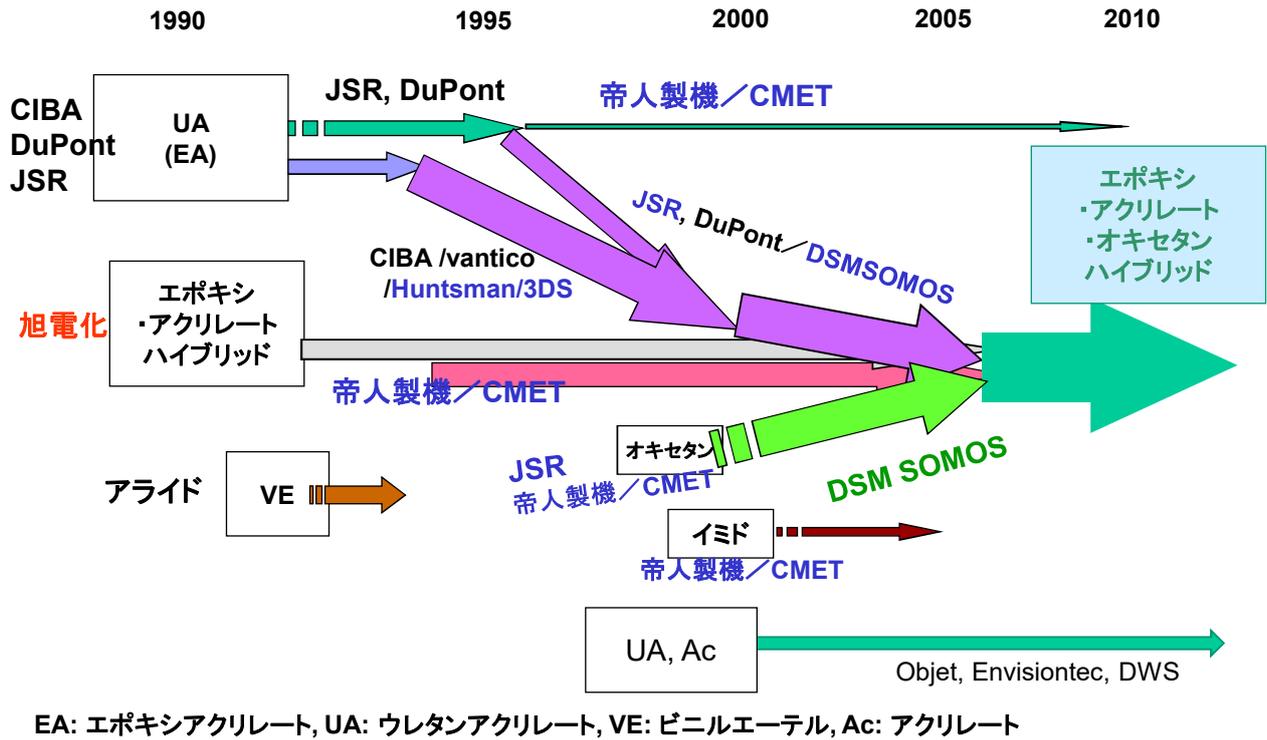
1. 硬化スピードが速い
2. 積層方向での重合制御性に適している
3. 樹脂粘度が低い
4. 操作現場下での樹脂の長期安定性に優れる
5. 人体への安全性が優れている
6. 硬化中の反りが小さい
7. 硬化時の体積収縮率が小さい
8. 硬化物の機械特性が優れている
9. 造形物の寸法精度が優れる
10. 造形物の経時変化が小さい

1. RPとして使える光硬化造形物の樹脂物性
  - A) 必要とされる外観(表面性・透明性など)
  - B) 機械物性: エンジニアリング樹脂物性: ABS, PC/ABS
  - C) 耐熱性・靱性: 最低でもABS性能
2. 光硬化造形物の機能
  - A) 真空注型性: シリコンの触媒毒
  - B) 消失性・鑄造性: 消失残渣、鑄肌
3. 精度
  - A) < 200μm, ~100μm
  - B) 10~20μm

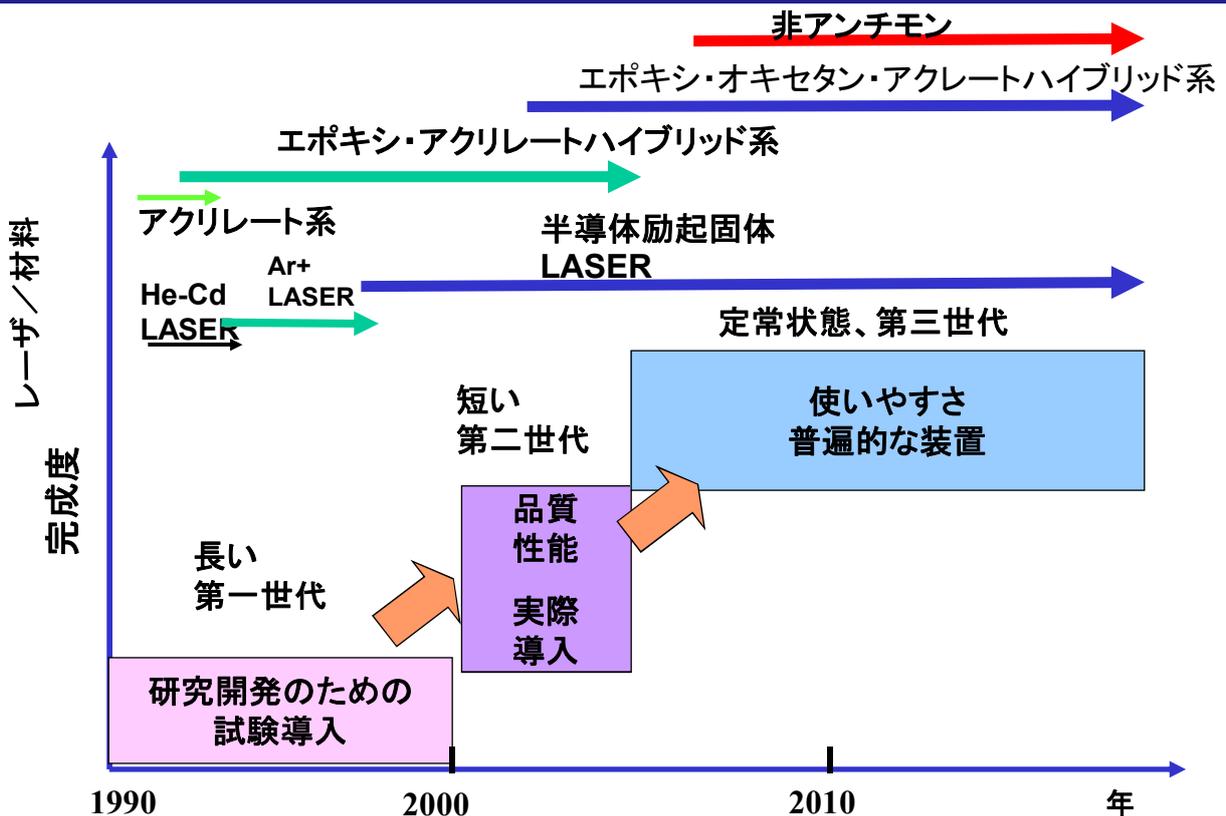
- 1) エポキシ系樹脂 (エポキシ・アクリレートハイブリッド系)  
古いタイプのエポキシ系光造形用樹脂
- 2) エポキシ系樹脂 (エポキシ・アクリレート・オキセタンハイブリッド系)  
最近のエポキシ系光造形用樹脂
- 3) ウレタン(メタ)アクリレート系樹脂  
(初期の)光造形用樹脂  
低価格機、ランプ/LED方式光造形用樹脂
- 4) (メタ)アクリレート系樹脂  
低価格機、ランプ/LED方式光造形用樹脂

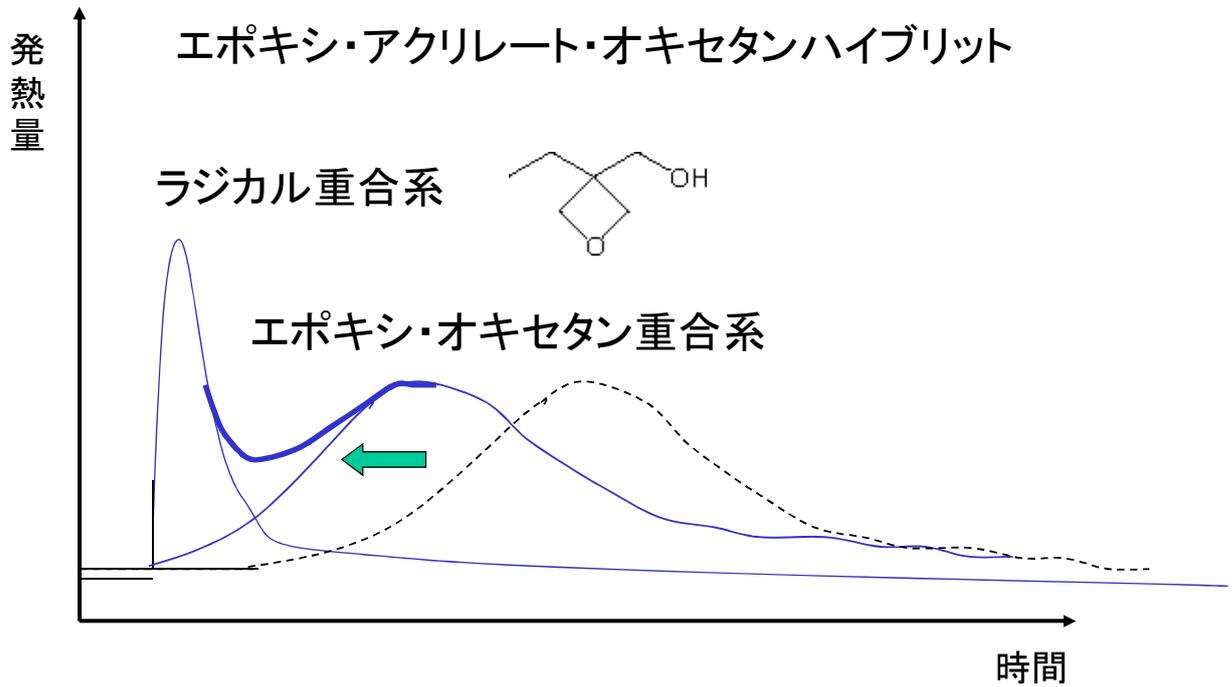


# 液相光重合 (光造形)用樹脂組成の変遷

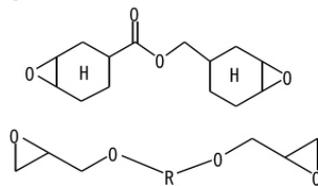


# 日本の液相光重合法(光造形法)の推移

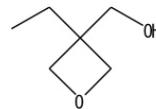




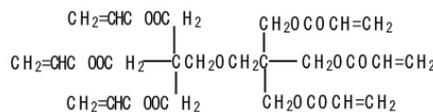
Epoxy: 70wt%



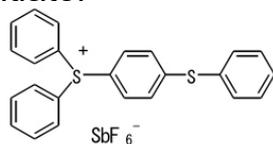
Oxetane: 10wt%



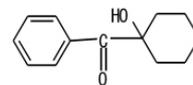
Acrylate: 20wt%



Cation initiator



Radical initiator



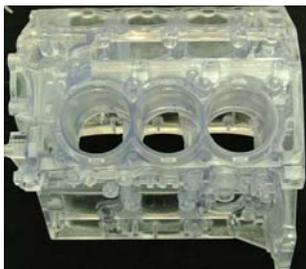
# YNU シーメット社の代表的な光造形用樹脂

	ABS	TSR-821	TSR-829	TSR-883	TSR-884B	TSR-884B (熱処理)
		靱性・ABS	高透明	高剛性・ABS	透明・耐熱	
粘度(mPa·s)(25°C) 比重 (25°C)	1.04	380 1.12	210 1.07	520 1.12	600 1.10	
引張り強度(MPa)	43	49	44	60	51	50
伸度 (%)	15-60	13-15	8	5~8	3-12	4.4
引張り弾性率(MPa)	1,800	1,800	1,670	2,730	2,370	2,090
曲げ強度(MPa)	70	70	68	98	87	79
曲げ弾性率(MPa)	2,250	2,225	1,840	2,710	2,260	2,260
衝撃強度(J/m, ノッチ付)	200	48-49	34	37	30	25
熱変形温度(°C)/高荷重	80~100	49-52	49	54	53	100
開始剤		アンチモン化合物		非アンチモン化合物		

靱性を保持したまま、ABSの耐熱性(80°C)がほしい

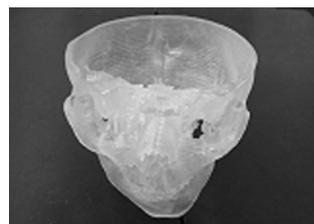
31

## YNU 光造形物の典型的事例(CMET社)



エンジンブロック

- 機能テスト
- 形状確認



医療モデル

- 手術シミュレーション



渦巻きポンプ  
(組み付けモデル)

- 機能テスト
- 形状確認



インパネ

- 形状確認



真空注型マスター

- 機能テスト
- 形状確認



ゴム様モデル

- 形状確認
- 機能テスト

# YNU 宝飾応用(伊; DWS社規制液面法の例)



DW-029J/DWS

消失モデル

鑄造マスター

造形テーブル

樹脂トレイ

天然石を模した宝飾応用

# YNU 歯科応用(伊; DWS社例)



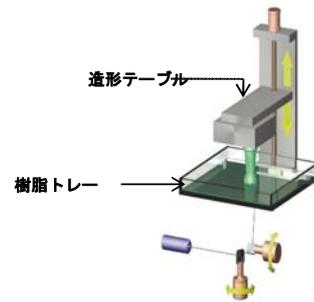
DWS 029D



Form2



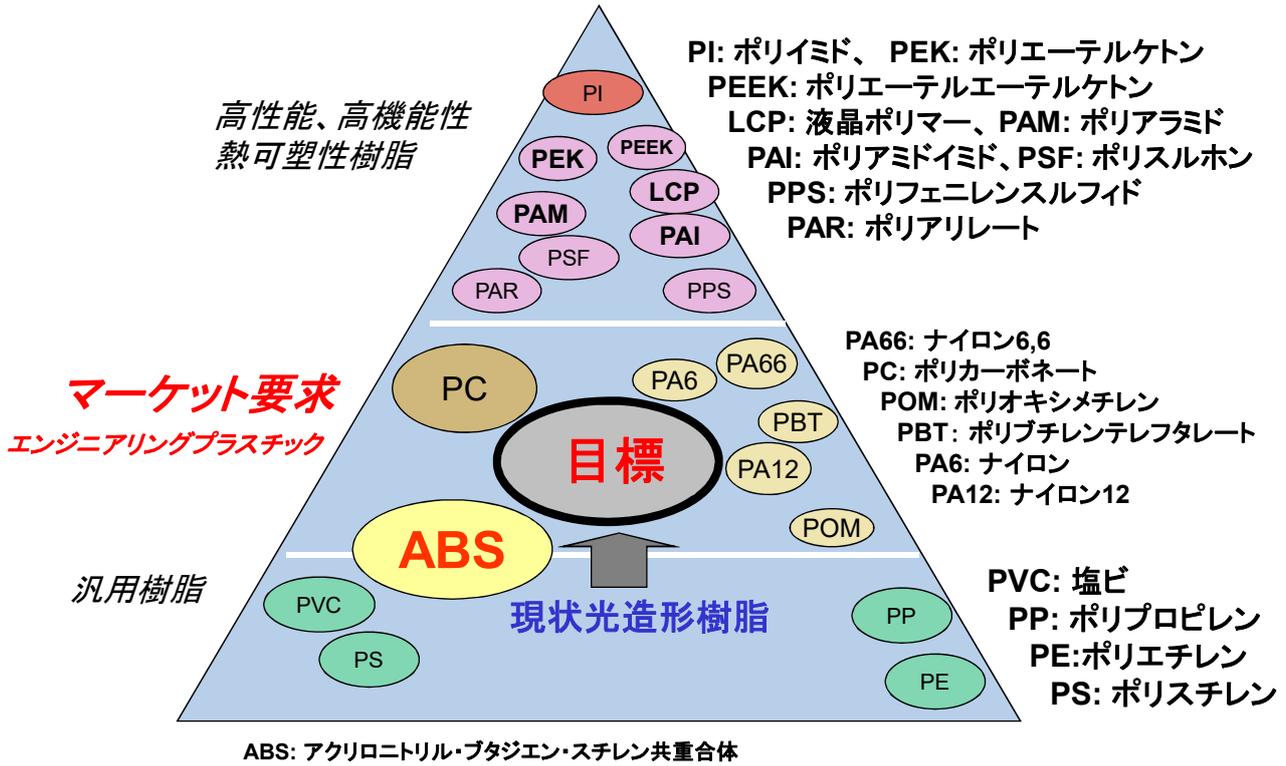
DWS 029J



35

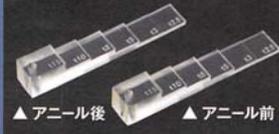
- 層間の密着性に優れる
- 表面性に優れる
- 透明な造形物が得られる。
- 高精細・高精度
- 大型の造形が容易
- 経済性に優れる)
- 樹脂物性が不十分
- 実部品に使えない
- 経時変化がある

36



## 最終製品を目指して

超耐熱(220度)・透明材料。  
カゾリン・各種オイル等への耐油性も良好。



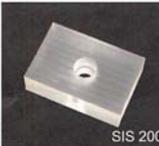
160℃×2時間のアニール後もほとんど着色なし



新規開発樹脂

**NEW!!**  
**220℃**  
透明耐熱 光造形  
"SIS 200"

切削加工・セルフタップも可能!



切削加工性も良好



160℃ 2時間のアニール後もセルフタップが可能(割れや欠けが起きにくい)



160℃ 2時間のアニール後はセルフタップが難しい(割れや欠けが起きる)



樹脂粘度  
~260mPa・s

熱処理後  
HDT:  
高荷重 140℃  
低荷重 220℃  
伸度: 3~4%

他材料との比較

項目	単位	樹脂		SL5530		SIS 200		Accura PHOENIX	
		熱処理なし	熱処理あり	熱処理なし	熱処理あり	熱処理なし	熱処理あり	熱処理なし	熱処理あり
曲げ弾性率 (ASTM D790)	Mpa	2972-3392	2785-3075	3366-3522	4218-4376	2140-2330	2290-2410		
曲げ強さ (ASTM D790)	Mpa	109-120	42-59	39-40	30-45	96-100	123-139		
引張弾性率 (ASTM D638)	Mpa	2854-3130	3213-3689	2578-2707	2964-3504	2340-2640	2640-2940		
引張強さ (ASTM D638)	Mpa	57-63	22-27	16-24	88-108	45-61	52-77		
荷重たわみ温度 (ASTM D648 @0.45Mpa)	℃	68	173	70	220<	83	137		
(ASTM D648 @1.82Mpa)	℃	56	114			64	103		

3Dプリント試作品製作  
金属3Dプリント受託  
3Dプリンター販売・レンタル

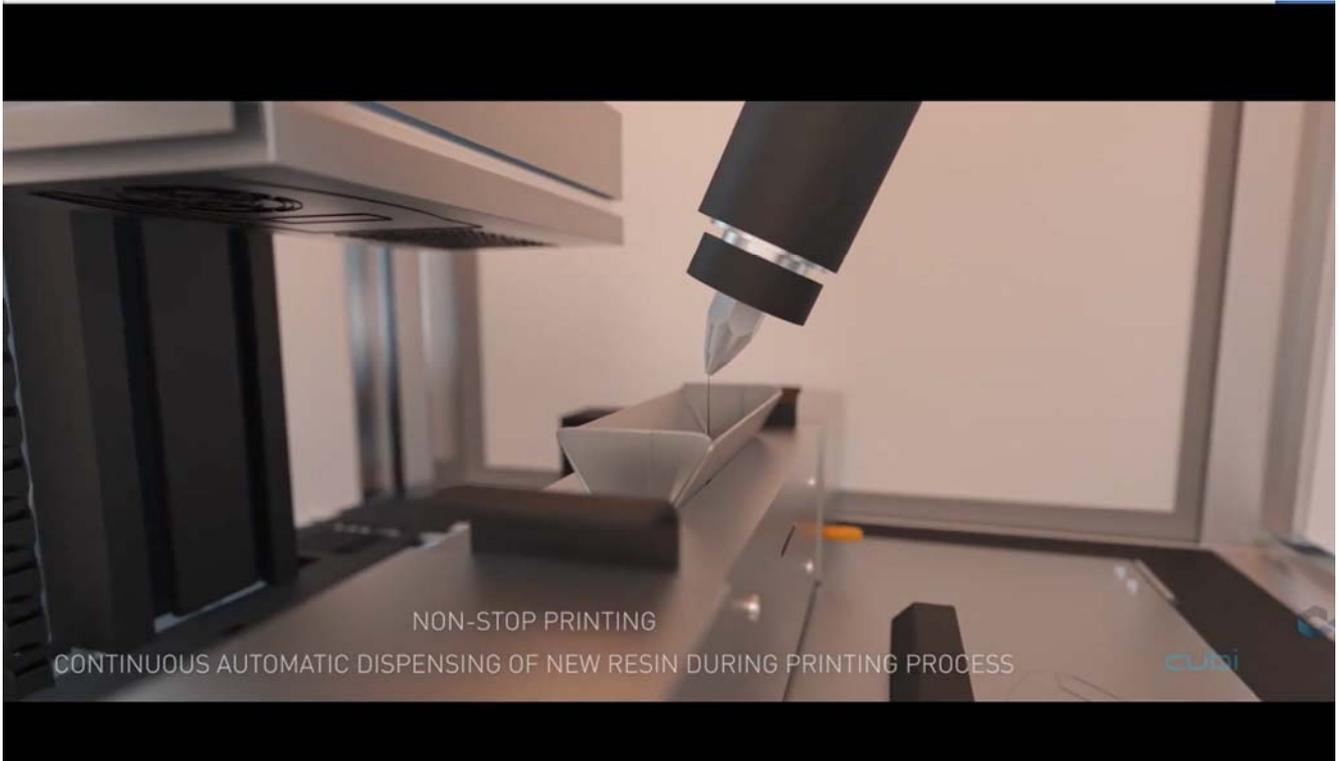
SOLIZE Products株式会社

Web: www.solize-products.com  
Mail: info.sp@solize-group.com

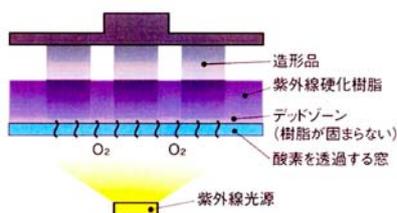
# Hot Lithography/cubicure



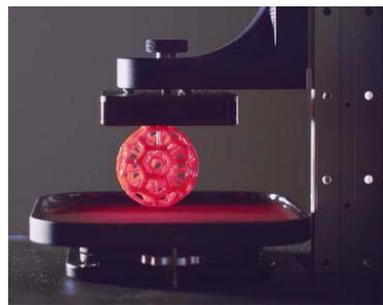
- 高粘度樹脂組成物  
~120℃で樹脂を注入して
- 70℃で405nm(375nm)レーザーで光造形(下面照射)する。
- ABS物性や高耐熱狙い。  
例: 高荷重HDT:75℃,  
伸度:10~20%
- ウィーン工科大学発ベンチャー  
Lithozと同じルーツ



## 2段階反応(Carbon 3D/CLIP 方式)



図A 米Carbon3D社のCLIP(Continuous Liquid Interface Production)方式  
 精細ではなく連続的に造形することから、現在よりも25〜100倍の高速度が図れるという、米  
 Carbon3D社の資料を基に本誌作成。



2015年3月



2015年11月 Frankfurt Formnext 2015にて: 萩原撮影



M1: 144x81x330mm  
 (2016年4月発表)



M2/Carbon  
189x118x326mm

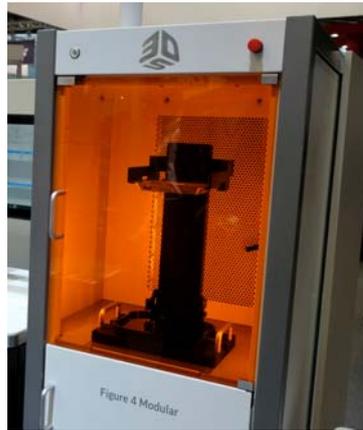
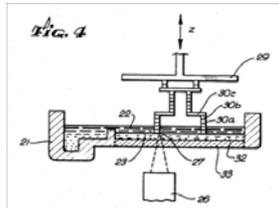


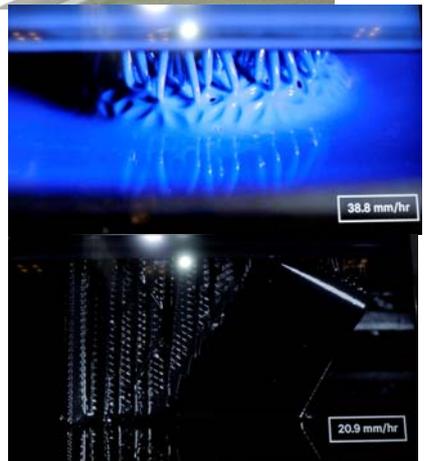
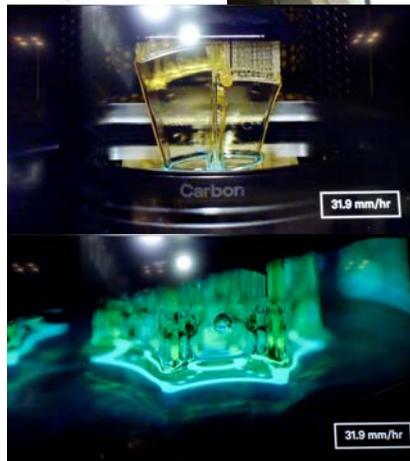
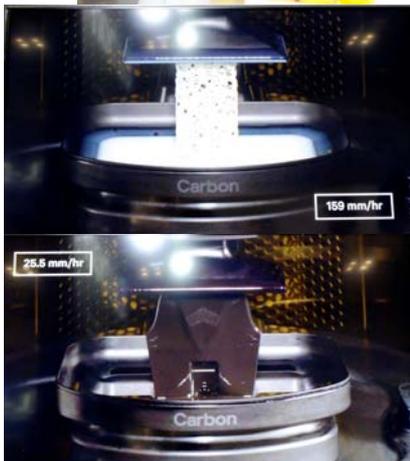
Figure 4/3D Systems



Vida cDLM/  
EnvisionTEC



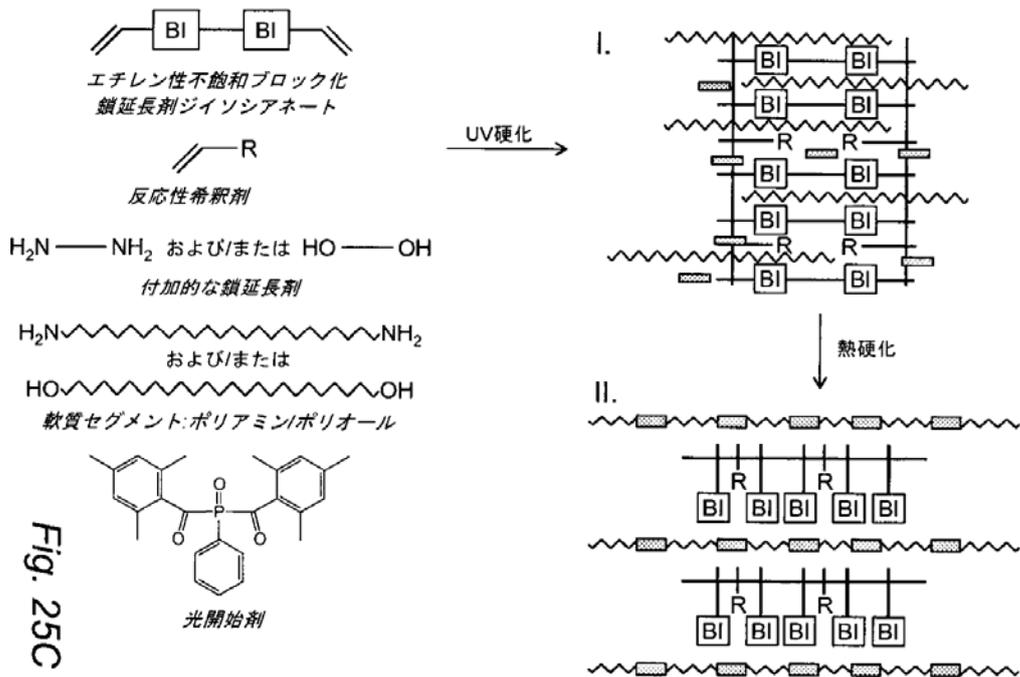
MfgPro 180 xPF/XYZ  
LCD 4K



項目/樹脂,	Rigid PU RPU60	Rigid PU RPU70	Rigid PU RPU61	Elastomer EPU 40	Elastomer EPU 41	High Temp. CE 220	High Temp. CE 221
ベース樹脂	UMA/EA	UMA/EA	UMA/EA	UMA/EA	UMA/EA	BCNPE/MA	BCNPE/MA
粘度(mPa·s)/25°C	4500-6000	2100-2300	4000-10000	3000-5000	9000-11000/142	50-150/3000-5000	300-400/4000-6000
液比重/25°C	1.02	1.01	1.01	1.00	1-1.05	1.12	1.15
固体比重	1.076	1.076	1.074	1.025			1.210
計算収縮率(%)	5.5	6.5	6.3	2.5			0.57
処理温度	120°C/4hr	120°C/4hr	120°C/4hr	120°C/8hr	120°C/8hr	段階的に220°C	段階的に220°C
引張強度(MPa)	40-56	43-47	39-45	7.7	6.2	90-110	79-105
伸度(%)	120-140	80-120	110-130	>250	>130	2-4	2.5-4.1
引張弾性率(MPa)	1500-1700	1700-2100	1400-1600	-	-	3900-4500	3730-4010
曲強度(MPa)	40-44	53-71	35-39	-	-	140-160	104-158
曲弾性率(MPa)	950-1950	1500-2100	1000-1200	-	-	3800-4200	3660-3900
アイゾット衝撃強度(J/m)	28-30	21-23	25-29	NA	NA	8-18	14-16
HDT(°C)@1.82MPa	49	55	48	Tg=8	Tg= -9	191	201
表面硬度(Shore)	D80	D80	D78	A68	A73		D92
外観用途	黒色不透明	黒色不透明	黒色不透明	黒色	若草色不透明	褐色透過性	褐色透過性
モデル写真							

UMA: ウレタンメタクリレート, EA: エーテルアミン, MA: メタクリレート, BCNPE: ビスシアナトフェニルエタン 45

項目/樹脂,5g	UMA90		EPX81	EPX82	PBT/G30	3D Systems Accura 48 HTR	CMET社 TSR-821
ベース樹脂	UMA/MA		Ac/EP	UA/828EP	PBT	Epoxy/Ac	Epoxy/Ac
粘度(mPa·s)/25°C	1000-3000		3000-7000	2液		200-250/30°C	380
液比重/25°C	1.10		1.12	1.12	1.48-1.53		1.12
固体比重	1.20		1.187	1.155			
計算収縮率(%)	9.1		6.0	3.1			
	Green	UV 8分	220°C/8h	220°C/8h		UV + 120°C	UV Cured
引張強度(MPa)	23-27	43-49	85-91	72	96-131	64-67	49
伸度(%)	31-35	15-19	4.5-5.9	11	2-4	4-7	13-15
引張弾性率(MPa)	510-850	1900-2100	3000-3250	2800	9000-10300	2800-3980	1800
曲強度(MPa)	24-28	74-84	98-140	110	125-162	105-118	70
曲弾性率(MPa)	600-700	1900-2200	3200-3300	2900	-	2760-3240	2225
アイゾット衝撃強度(J/m)	-	29-37	18-28	42	48-85	22-29	48-49
HDT(°C)@1.82MPa	44		131	99	196-225	110	49-52
表面硬度(Shore)	D86		D90	D89	RW M90	-	D84
外観用途	General Prototyping		High temp	High temp		High Temp. Prototyping	General Prototyping
モデル写真							

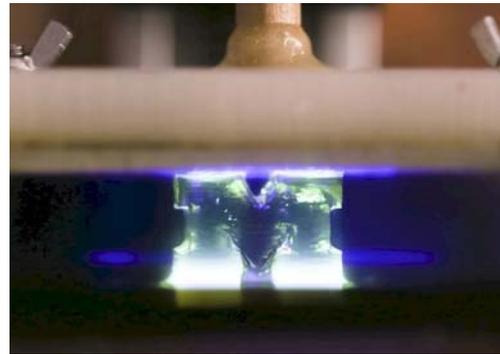
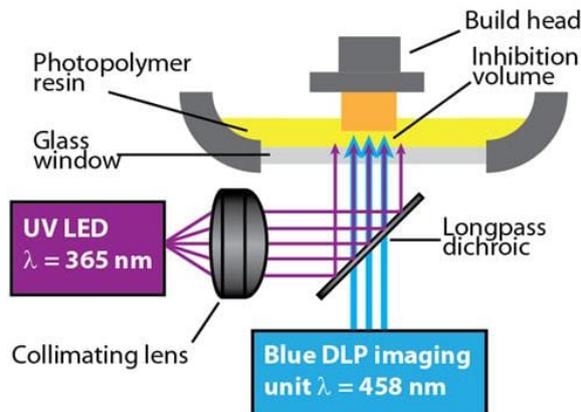


1. 入れ歯(デンチャー)の直接作製
2. 歯列模型の作製
3. Figure4 System (連続引き上げ方式)
4. 下図Dentureが、30分で造形可
5. NextDent5100機: 100万円～



2018年2月シカゴデンタルショウにて





## ミシガン大学: 100倍(?)高速機 光硬化性樹脂+光硬化抑制剤

<https://www.fabbaloo.com/blog/2019/1/14/100x-faster-3d-printing-concept-opens-door-to-harder-resin-prints>

49

© Tsuneo HAGIWARA

## 液槽光重合法(光造形法)のまとめ

- 液槽光重合法(光造形法)は高精度・高精細で透明なものが得られ、試作分野での役割は大きい。  
特に高精度を要求される日本で大きな役割を占めてきた。
- 顧客は最終製品への利用を渴望  
高耐熱・高靱性樹脂を期待している。  
→ 最低でもABS物性: 壊れにくさと高荷重HDTが80°C以上

最終製品を目指して:

- Carbon社の2段階反応(光反応+熱反応)
- SOLIZE Products社のSIS200樹脂
- Cubicure社のHotlithography (高温・高粘度樹脂による光造形)
- 光硬化性樹脂のコンポジット化

50

© Tsuneo HAGIWARA

# 光硬化性樹脂を用いる材料噴射法

© Tsuneo HAGIWARA

## 材料噴射法



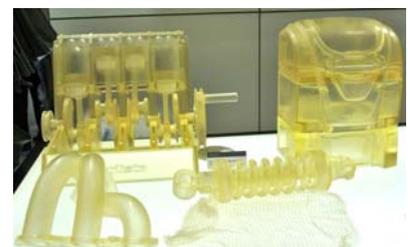
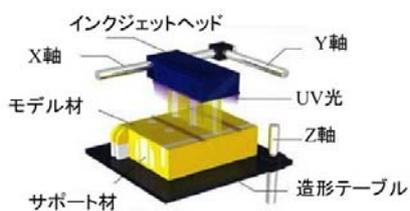
J750/Stratasys



ProJet MJP 2500 /3D Systems



AGILISTA-3100/KEYENCE





ProJet MJP 2500



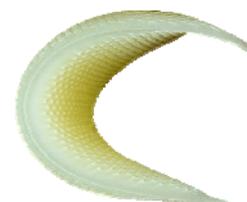
VisiJet M2R-CL



VisiJet M2R-BK



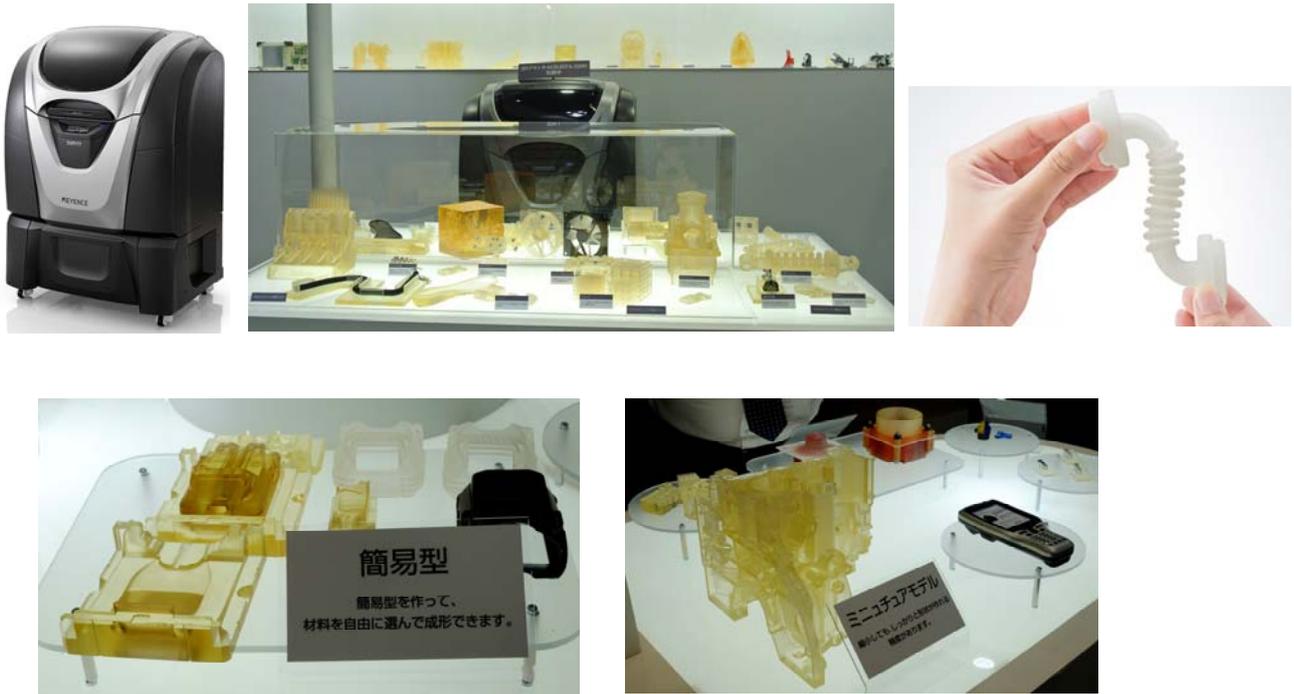
VisiJet M2R-WT



VisiJet M2-ENT



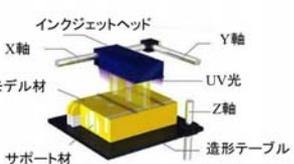
# YNU KEYENCE社AGILISTA-3100の例



55

© Tsuneo HAGIWARA

# YNU StratasyS/POLYJET機の樹脂材料

 <p><b>デジタル材料</b> オンザフライで作成される 数百種類の複合マテリアル</p>	 <p><b>デジタルABSマテリアル</b> 高強度、高耐熱性の プラスチックをシミュレート</p>
 <p><b>高耐熱性</b> 熱機能を寸法安定性と組み合わせる</p>	 <p><b>透明</b> 3Dプリントした染色した クリアモデルとプロトタイプ</p>
 <p><b>硬質不透明</b> 鮮やかなカラーで3Dプリント</p>	 <p><b>ポリプロピレンライク</b> スナップ式のパーツやリビングヒンジを 高い強度と滑らかな表面で3Dプリント</p>
 <p><b>ゴムライク</b> 数百種類のカラーと物性の 柔軟マテリアルで3Dプリント</p>	 <p><b>生体適合性</b> 医療・歯科用途向け3Dプリント</p>
 <p><b>歯科用材料</b> 歯科や歯列矯正用途向け3Dプリント</p>	 

56

© Tsuneo HAGIWARA

	VeroClear (RGD810)	VeroBlue (RGD840)	VeroWhite Plus (RGD835)	Tango Black (FLX973)	Durus White (RGD430)	Digital ABS RGD5130 RGD5131 DM	High Temp. RGD525
	透明	色つき靱性	色つき靱性	ゴムライク	PPライク	ABSライク	
色	透明	青	白	黒	白	薄白緑	白
硬化物比重	1.18-1.19	1.18-1.19	1.17-1.18	1.14-1.15	1.15-1.17	1.17-1.18	1.17-1.18
引張り強度(MPa)	50-65	50-60	50-65	1.8-2.4	20-30	55-60	70-80
引張り弾性率(Mpa)	2000-3000	2000-3000	2000-3000		1000-1200	2600-3000	3200-3500
伸び (%)	10-25	15-25	10-25	45-55	40-50	25-40	10-15
曲げ強度 (MPa)	75-110	60-70	75-110	-	30-40	65-75	110-130
曲げ弾性率 (MPa)	2200-3200	1900-2500	2200-3200	-	1200-1600	1700-2200	3100-3500
Izod衝撃値(ノッチ付き) (J/m)	20-30	20-30	20-30	-	40-50	65-80	14-16
ショア硬度 (D硬度)	83-88	83-86	83-86	A60-62	74-78	85-87	87-88
HDT (°C), 低荷重	45-50	45-50	45-50	-	37-42	58-68 (Heat B 92-95)	63-67
HDT (°C), 高荷重	45-50	45-50	45-50	-	32-34	51-55	55-57
吸水率 (%)	1.1-1.5	1.5-2.2	1.1-1.5	-	1.5-1.9	-	1.2-1.4
消失残(%)	0.02-0.06	0.21-0.22	0.23-0.26	-	0.10-0.12	-	0.38-0.42

吸水率: ABS=0.3%, 最近の光造形用樹脂=0.3~0.5%

57

	VeroClear (RGD810)	VeroWhite Plus (RGD835)	VisiJet M2R-CL	VisiJet M2R-WT	AGILISTA AR-M2
メーカー	Stratasys	Stratasys	3D Systems	3D Systems	KEYENCE
色	透明	白	透明	白色・不透明	淡黄色・透明
硬化物比重	1.18-1.19	1.17-1.18	1.16	1.16	
引張り強度(MPa)	50-65	50-65	35-45	35-45	40-55
引張り弾性率(Mpa)	2000-3000	2000-3000	1500-2000	1500-2000	1800-2100
伸び (%)	10-25	10-25	20-30	20-30	5-35
曲げ強度 (MPa)	75-110	75-110	50-60	50-60	60-80
曲げ弾性率 (MPa)	2200-3200	2200-3200	2000-2500	1700-2200	1900-2400
Izod衝撃値(ノッチ付き) (J/m)	20-30	20-30	20-25	20-25	1.7-2.1 KJ/m2
ショア硬度 (D硬度)	83-88	83-86	77	77	85-86
HDT (°C), 低荷重	45-50	45-50	51	51	52-54
HDT (°C), 高荷重	45-50	45-50	45	45	40-50
吸水率 (%)	1.1-1.5	1.1-1.5	0.5	0.5	0.35
消失残(%)	0.02-0.06	0.23-0.26	-	-	-

物性は各メーカーのカタログ値から引用

吸水率: ABS樹脂=0.3%, 最近の光造形用樹脂=0.3~0.5%

58

# YNU 材料噴射機用光硬化性樹脂の組成例

化合物／樹脂	A社モデル用樹脂	A社サポート用樹脂	B社モデル用樹脂	B社サポート用樹脂
ウレタンアクリレート(重量%)	UA (25)		UA (25)	
多官能アクリレート化合物(重量%)	BPADAなど (7)	PEGDA(70)	TCDDA (10)	
単官能アクリレート	IBOA(30) ACMO (20) 他 (14)		IBOA (60)	ACMO (10)
ラジカル重合開始剤(重量%)	TPO (1), i-184(3)	i-2959 (<1)	TPO (5)	i-184 (3) TPO (1)
その他成分(重量%)		PG/グリセリン/ジグリセリン(30)		PPG (86)

UA:ウレタンアクリレート, BPADA:ビスフェノールAジアクリレート, IBOA:イソボルニルアクリレート  
ACMO: アクリロイルモルホリン, PEGDA: ポリエチレングリコールジアクリレート,  
TCDDA: トリシクロデカンジアクリレート, PG: プロピレングリコール, PPG: ポリプロピレングリコール  
TPO, i-184, i-2969: ラジカル重合開始剤

参照: 特許5890990, 特許6138987, US7183335, US7300619, US7479510他

59

© Tsuneo HAGIWARA

# YNU 材料噴射機用光硬化性樹脂のまとめ

- UV-ランプ硬化のためアクリレート系材料しか使えない。  
機械物性(特にHDTが不十分)、更に改善が求められている。
- 吐出時の粘度に制限: 8~10mPa・s ヘッドを加熱(60~70℃)  
~200mPa・s/室温
- 粘度の制限から反応希釈剤に苦慮
- Stratasys機:
  - 表現が多彩(多色、硬軟、グラデーション)
  - 造形物の吸水率大(1.4~1.5%): 反応性希釈剤にACMO
  - サポート材に弱点→改良
- 3DSystems機:
  - RPに特化、物性にバランス, ワックスサポート材
- KEYENCE機:
  - RPに特化、吸水率0.35%, 水に溶けるサポート材

60

© Tsuneo HAGIWARA



© Tsuneo HAGIWARA

## 光硬化性樹脂を用いる 3Dプリンティングの発展

### セラミック造形

昨今では金属3Dプリンティングが隆盛

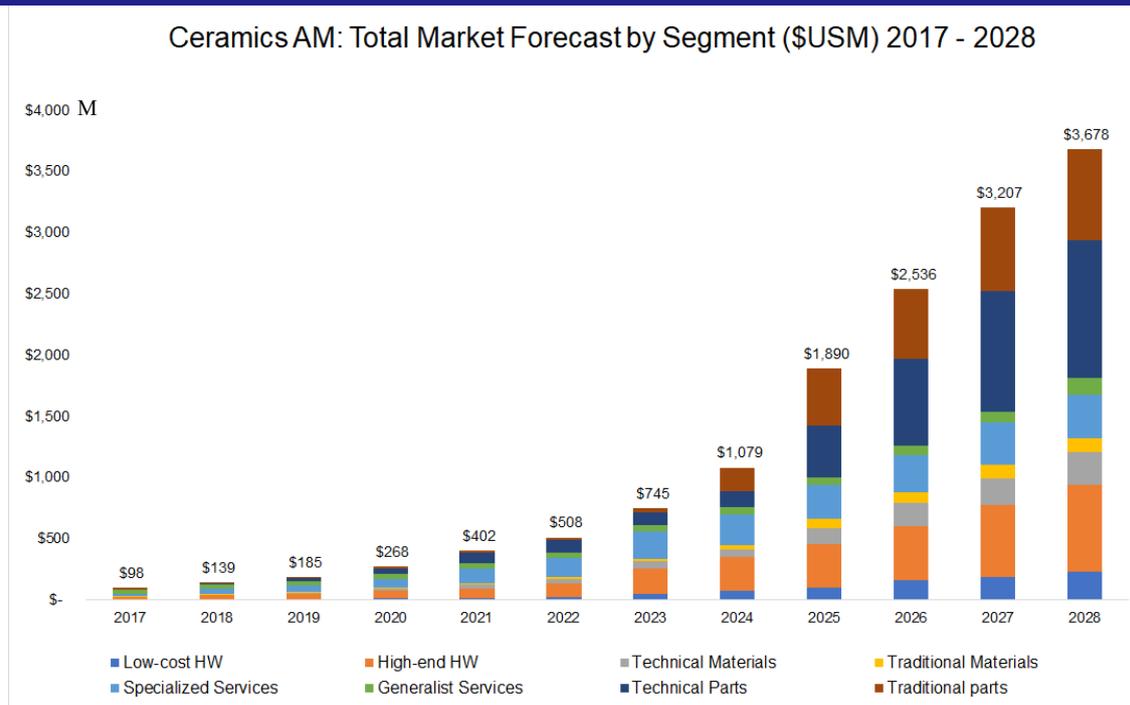
今後は:

## 1. セラミック造形

## 2. 金属代替

- 金属造形品のプラスチック化  
樹脂造形物の高性能化、エンプラ化、  
スーパーエンプラ化
- 複合材料、コンポジット材料

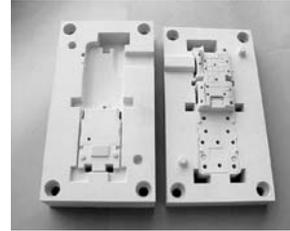
# YNU セラミック造形が今後急成長と予測



*SmarTech Publishing* expects the ceramics AM market to generate upwards of \$3.6 billion by 2028, driven by application revenues and hardware revenues. Source: SmarTech Publishing

- 1994年頃～2003年

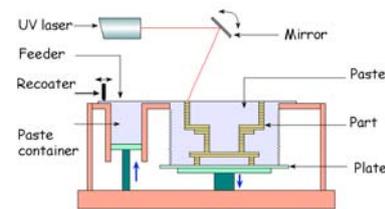
- 萩原ら: ウレタンアクリレート系光硬化性樹脂をガラスビーズ、シリカ粒子、無機ウイスキーなどでフィラー強化
  - 高耐熱と高剛性: **光造形型材**
- Griffithら: 水系光硬化性樹脂スラリー



TSR-753樹脂/帝人製機

- 2000年頃

- フランス・ナンシー、Andre-Luc Allanic氏を中心にOPTOFORMシステムを開発 → 3D Systemsに売却、しかし3D Systemsは途中で断念
  - OPTOFORMシステムはEUで10数台販売
    - 3DCeramに技術が引き継がれた。
- 樹脂組成: Resin+ Fillers (20% ~ 62% Vol.)  
 + Photo-initiator + Wetting Agent  
 + rheological/ thixotropic Agent



UJ



3D Ceram/Ceramaker  
 ・ ペースト状樹脂をUVレーザーで硬化



LITHOZ/CeraFab7500  
 ・ 高粘度樹脂をDLP方式で硬化



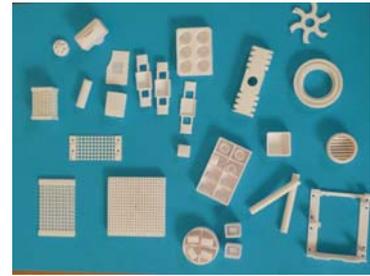
ADMATEC/Admaflex 1300  
 ・ PETフィルム上で硬化



Formlabs/Form2



ジルコニアの例



アルミナの例



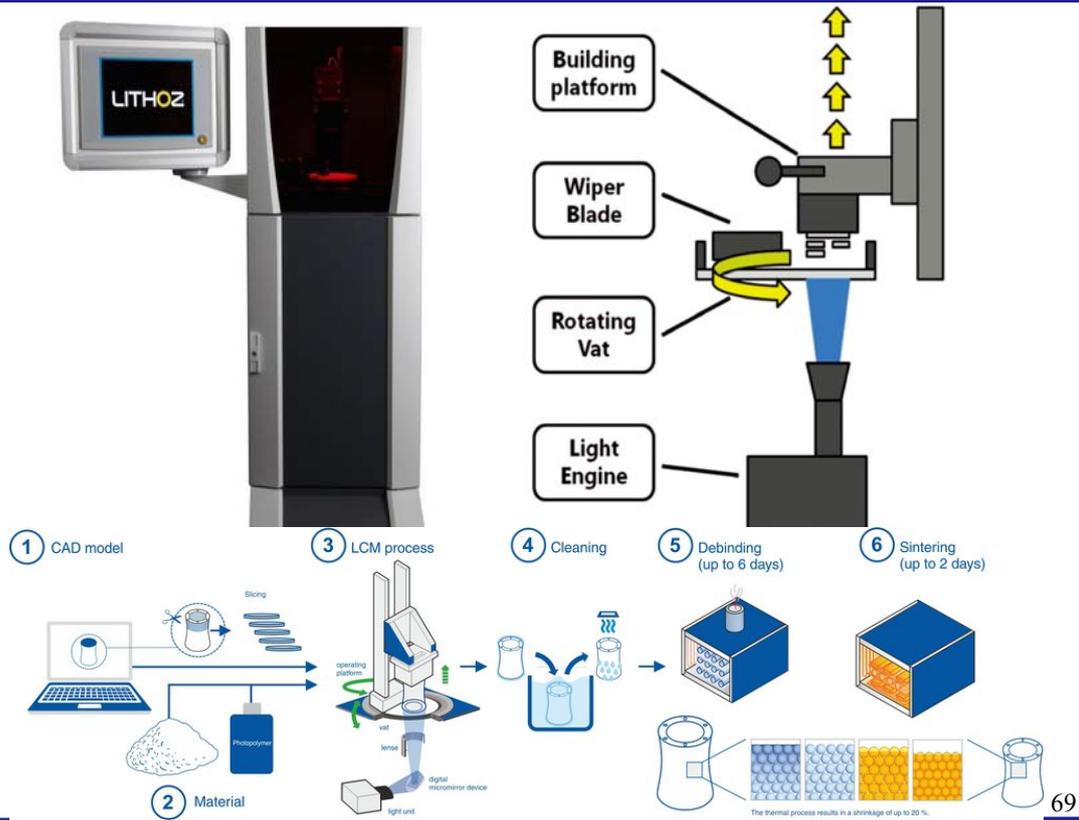
ヒドロキシアパタイトの例

- 造形材料: アルミナ、ジルコニア、ヒドロキシアパタイト
- 焼成後の充填率: 99.7%以上
- ヒドロキシアパタイト焼成物: 医療用途として臨床で利用
- アルミナやジルコニアの焼成物: 電子材料等、製造業に幅広い応用
- 小型で比較的安価な装置での造形方法の開発が進行

## 3DCeram/Formnext2018



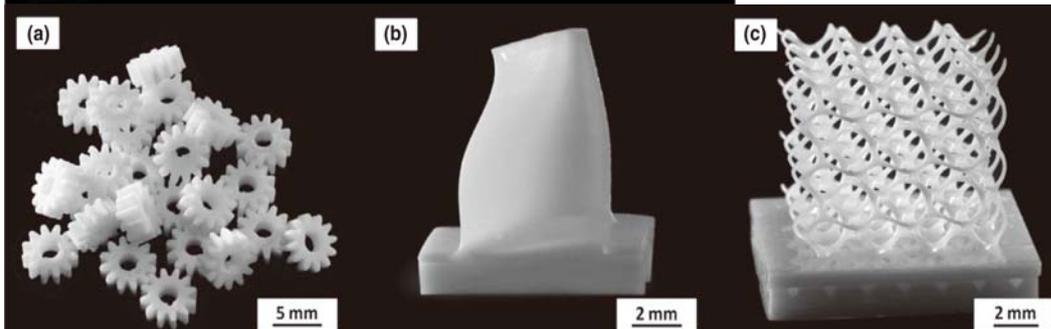
# LithozのCeraFab7500の構成



# Lithozの造形物例(写真提供: Lithoz)



充填密度:  
99.4%以上(焼成後)



CeraFab7500によるアルミナ造形物の例(焼成後)



ADMAFLEX 130



帝人製機のLight Express  
於DMS2000 (2000年6月)

PETフィルム上にセラミック含有高粘度スラリーを塗布し、(DLPで)像をつくり  
下方から紫外線照射し、上のテーブル上に造形し引き上げ積層する。  
その後造形物を外して、洗浄後熱処理。アルミナ、ジルコニア、溶融シリカ

71



SZ-1000, 300x300x50mm  
250mW, 355nmレーザー



切頭八面格子(ラダー構造)



グラファイト構造



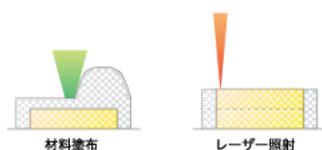
ラティスパイプ



人工骨(ファントム)

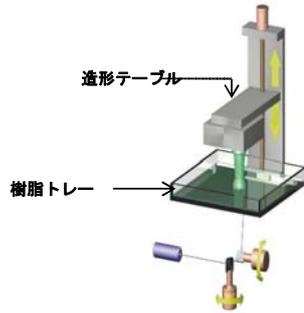
4 造形物作成(造形工程)

造形機で各層毎にスラリー材料を塗布し、  
レーザーを照射し 3D 造形物を作成します





DW-029J/DWS



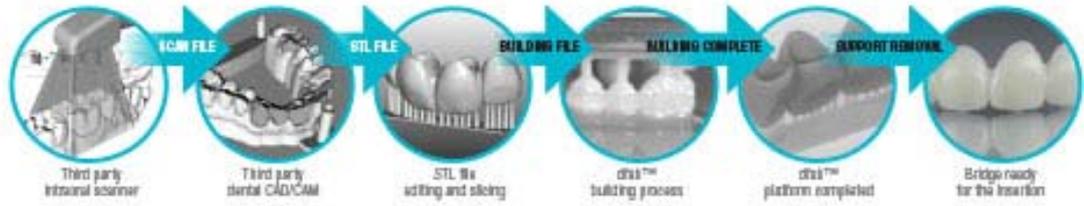
Digital Stone



DWS/DL-260 resin: Filler ~50wt%

## YNU フィラー入り樹脂の歯科応用例





3shape



3shape TRIOS

© Tsuneo HAGIWARA



dfab™



## 光硬化性樹脂を用いる 3Dプリンティングの発展

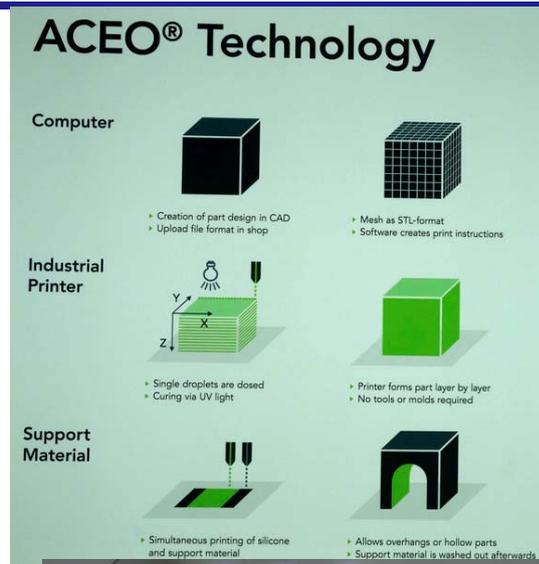
### その他の注目技術

# 光硬化性樹脂で金属造形



ADMETALFLEX 130/  
ADMATEC

# 光硬化性シリコーンの立体造形





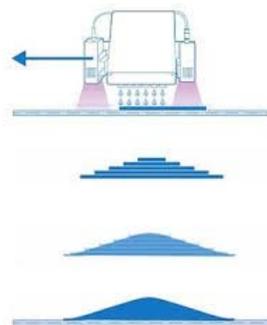
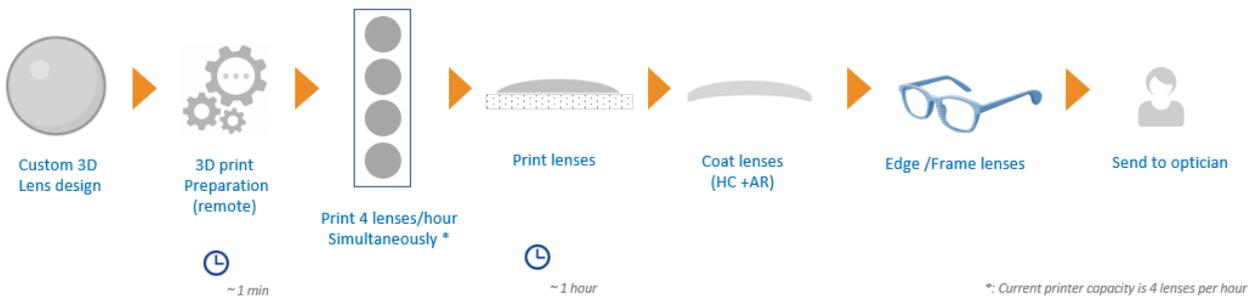
Massivit 1800



Massivit Kong3D

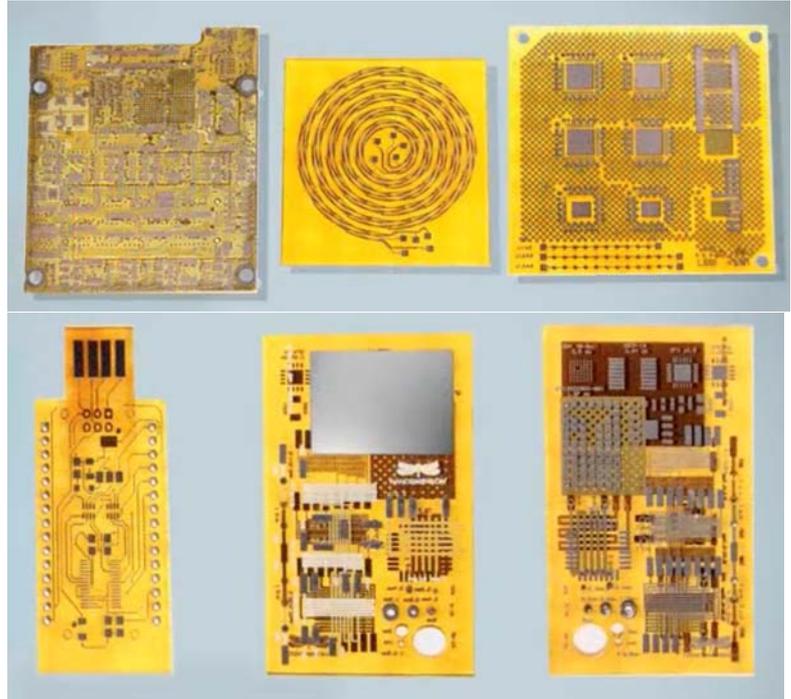


Flow Luxexcel 3D printer





DragonFly 2020 Pro



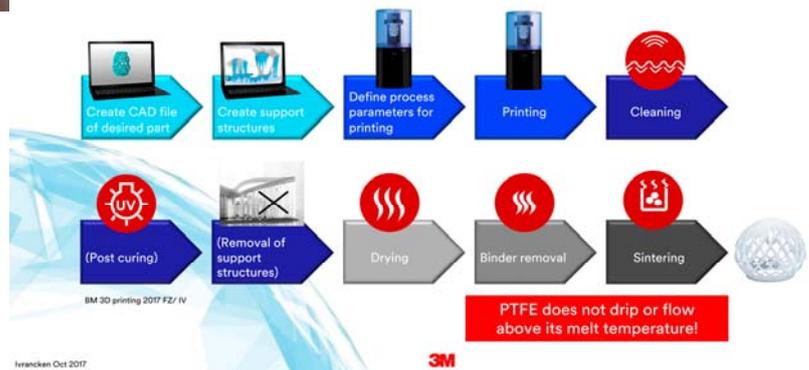
<https://www.nano-di.com>

## YNU PTFEの3Dプリンティング(3M社)



### The process

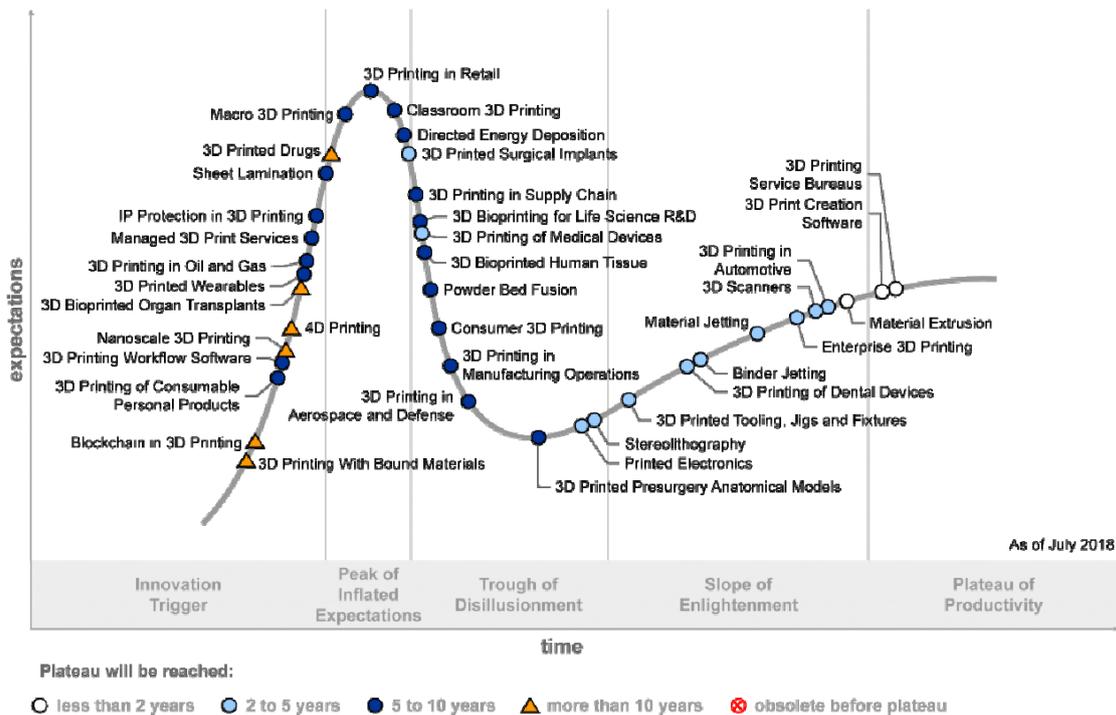
Printing parts using Stereolithography with 3M produced PTFE formulation:



<https://www.3ders.org/articles/20160916-3m-makes-non-stick-ptfe-polymers-3d-printable-through-new-patent-pending-tech.html>

1. 液槽光重合(光造形法)用液状光硬化性樹脂  
 エポキシ/アクリレート/オキセタンハイブリッド系が主流だが、最終製品を直接造形するために、高性能材料、特に耐熱と靱性の両立材料の開発が囑望。その手段として、新しい材料の発掘や高分子テクノロジーの利用が期待される。
2. 材料噴射法とその造形材料(光硬化性樹脂)  
 高粘度材料の吐出が可能なヘッドの開発が囑望。  
 造形物の耐水性を向上させるために、ACMOに換わる反応性希釈剤の開発が囑望。
3. 光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティング  
 新しい方法が次々に開発され、ますます用途の拡大が進行することが予想される。

# YNU ガートナーの3D Printingハイプ図



1. 光硬化性樹脂  
3Dプリンティングに利用される光硬化性樹脂は
  - ・ 光ラジカル重合性材料と光カチオン重合性材料
2. 液槽光重合法(自由液面光造形法)用液状光硬化性樹脂  
エポキシ/アクリレート/オキセタンハイブリッド系が主流
3. 材料噴射法とその光硬化性樹脂  
吐出粘度の制約から物性的にはかなり制限を受けている。しかし、表現は極めて多彩。
4. 光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティングの最近の動向  
光硬化性樹脂をバインダーとしてセラミック、金属、PTFEの造形法が開発
5. 光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティング今後  
材料が益々重要となってきた。最終製品への挑戦が続く。  
新しい造形方法も次々に開発。

ご静聴ありがとうございます!

萩原 恒夫 (Tsuneo HAGIWARA, PhD)  
E-mail: [ts.hagiwara@gmail.com](mailto:ts.hagiwara@gmail.com)  
<http://www.thagiwara.jp>