

◆◆◆ Topics

... p.2

ラドテック研究会への期待

大阪府立大学 角岡正弘

◆◆◆ Planned Activities

... p.9

第173回ラドテック研究会講演会(オンライン開催)

開催日時: 2021年11月1日(月) 13:00~17:20

開催方式: オンライン(ZOOM)

<プログラム(敬称略)>

①九州大学 藤ヶ谷 剛彦

「ポリベンズイミダゾールの炭素表面への吸着を利用した材料開発」

②徳島大学 高島 祐介

「高屈折率ナノ構造による深紫外~可視域での発光およびセンシングデバイス」

③セメダイン株式会社 秋本 雅人

「異種材接着と新規硬化システムへの展開」

④阪本薬品工業株式会社 宮路 由紀子

「ポリグリセリン系モノマーの機能紹介」

第50回UV/EB表面加工入門講座実践編(オンライン開催)

◆◆◆ News from RadTech

... p.9

第171回ラドテック研究会講演会報告

第49回UV/EB表面加工入門講座報告

第172回ラドテック研究会講演会報告

総会・理事会報告

RadTech Asia 2022

ASTEC2022(2022年1月開催)への出展取りやめについて

編集後記

◆◆◆ New Technology

... p.2

「光硬化性樹脂を利用する3Dプリンティング」

～ヨーロッパ事情を中心に～

横浜国立大学 成長戦略教育研究センター 萩原恒夫

3DプリンターがDX(Digital Transformation)の中で言われる「デジタルによるものづくり」に有効であり、最終製品の直接製造で果たす役割が大きいと注目されている。そのため、材料メーカー、特に大手のBASFやHenkelといった化学系材料メーカーがヨーロッパを中心にビジネスチャンスと考え参入が続いている。

本解説では、光硬化性樹脂を利用する3Dプリンティング材料について現状を概観すると共にヨーロッパの化学会社等の開発動向を探った。

入会案内

ラドテック研究会は、UV/EB表面処理・加工に関連した技術の開発と確立を促進することを目的とし、国際的連携と会員間の情報交換相互理解を深め、関連した分野における調査・研究活動を行っています。UV/EB表面処理加工に関する情報収集や、国内外への発信、相互理解を望んでいる多くの分野の方々への積極的な入会をお勧めしております。

研究会活動内容

- ①講演会、入門講座、勉強会および見学会の開催
- ②国際会議の開催
- ③ニュースレターの発行(年4回)
- ④年報の作成

会費

法人会員 入会金3万円 年会費9万円
個人会員 入会金無し 年会費1万円
※但し個人会員は学・官界関係者とする

問い合わせ先

一般社団法人ラドテック研究会
Tel:03-6261-2750 Fax:03-6261-2751
E-mail:office@radtechjapan.org

編集・発行

一般社団法人ラドテック研究会

〒102-0082 東京都千代田区一番町 23-2
番町ロイヤルコート 207

Tel:03-6261-2750 Fax:03-6261-2751

E-mail:office@radtechjapan.org

URL:http://www.radtechjapan.org/

Edited and published by RadTech Japan

#207 Bancho Royal Court, 23-2 Ichiban-cho,
Chiyoda-ku Tokyo, 102-0082 Japan

Tel:03-6261-2750 Fax:03-6261-2751

N L 編集委員会

猿渡欣幸(委員長)、小川照彦、清原欣子、
酒井勝壽、菅原輝明、山本洋揮、鷲尾方一、↓HPはこちらから↓
事務局

編集協力業者

(株)テクノポー



※許可なく転載を禁止します。

◆◆◆ Topics

ラドテック研究会への期待



大阪府立大学 角岡正弘

4月下旬、研究会から名誉会員推薦の連絡があった。これまでに何かお役に立てたのかなと思いつつ研究会の皆さんの評価に感謝し、お受けすることにした。さらに、7月にこれに関連して話題コーナーへの原稿依頼が届いた。考えてみると多くの方にお会いし、いろいろなことを経験させていただいた。

私が研究会へ入会したのは、故田畑先生（東京大学）の紹介と故西久保先生（神奈川大学）からの誘いがあったからで、積極的にお手伝いしたのはラドテックアジア国際会議（1991）を大阪で開催することになったときである。この国際会議は独立採算性であり、会社の皆さんの協力で手弁当でおこなった。したがって、この会議で赤字が出ないかが課題であった。というのは予定された前年暮れに湾岸戦争が勃発し会議が半年延期されたことも重なったためである。実務面では日本ペイントの滝本さん（当時部長）、まだ若かった大阪有機化学工業の上林さん（後に社長）にはお世話になった。本部は東京で、予算関係は事務局の富永さんにいろいろ相談した。2月ごろには戦争が終わり、結果的には参加者も多く、黒字に終わって、富永さんには喜んでいただいた。その後、ラドテックヨーロッパ（フランス・リヨン）では日本における研究開発の現状と研究会の活動を紹介させていただいた。この会議で、ヨーロッパでもUV（紫外線）硬化不良が指摘されており、光源と硬化材料（フォーミュレーション）の相互理解が不十分であることが課題となっていたことを知った。

このような状況下で日本のラドテック研究会の果たした役割は大きかった。①国際会議、②基礎入門講座③講演会④勉強会など研究会の活動は充実している。昨年の入門講座では講演者6名中2名が女性で、現在課題となっている女性の活躍する場を提供している意義は大きい。

国際会議は本研究会の重要な柱であるが、一方で国内向けの研究発表の機会があればと考えている。確かに、講演会でいろいろな企業の成果は紹介されているが、自主的に参加し発表できる機会があればと思う。企業の方の中には自分の研究成果を公開したいと考えている人が多くおられた。

今以上にラドテック研究会が企業での成果発表と研究者、技術者交流の場となればと思う。

◆◆◆ New Technology

「光硬化性樹脂を利用する3Dプリンティング」 ～ヨーロッパ事情を中心に～



横浜国立大学 成長戦略教育研究センター 萩原恒夫

1. はじめに

30有余年前に名古屋の小玉秀男氏により、三次元積層造形法の緒となる光造形法が試作模型を作製する目的で発明され、その後各種三次元積層造形法が開発され実用化されて来た。20年以上経過し、それら各種造形法の基本特許が消滅したため、2012年に3Dプリンターブームが到来し、小学生でも知ることになった。数年でそのブームは落ち着き、最近では3DプリンターがDX (Digital Transformation) の中で言われる「デジタルによるものづくり」に有効であり、最終製品の直接製造で果たす役割が大きいと話題になっている。そのため材料メーカー、特に化学系材料メーカーがヨーロッパを中心にビジネスチャンスと考え参入が続いている。本解説では3Dプリンティング材料、特に光硬化性樹脂を利用する3Dプリンティング材料について概観すると共にヨーロッパの化学会社等の開発動向を探ることとする。

2. 3Dプリンティングとその分類

三次元積層造形法は正式にはAdditive Manufacturing (AM) と呼ばれるが、ここでは慣用的な3Dプリンティングと呼び、その装置を3Dプリンターと呼ぶことにする。3Dプリンティングは米国ASTMの定義の7種類とともに、レーザーによる金属粉末焼結に切削を組み合わせた金属光造形複合加工法や金属粉末をレーザーによる積層法 (DED) に切削を組み合わせたもの、あるいは樹脂押出に切削を組み合わせたもの等のハイブリッドタイプを加え、表-1のように分類される^{1,2)}。

3Dプリンティングの材料は液状光硬化性樹脂、熱可塑性樹脂やその粉末、石膏粉末や自然砂のような無機物、鉄、アルミニウム、チタ

ンなどの金属粉末に至る多種・多様な材料が用いられ、ユーザーのニーズに応じて使い分けられているが、表-1に分類される方式及びその装置に依存したものであり、現状では我々の日常生活で関わりのある材料がすべて使えるわけではない。

表-1 各種 3D プリンティング方式

積層技術(略号)	手 段	材 料	特 徴	主な用途
液槽光重合法 (VPP)	レーザービーム / スキャナ DLP, LCD/LED ランプ	エポキシ / アクリレートハイブリッド系 ウレタンアクリレート系	高精度・高精細、大型の立体モデルが造形可能	工業製品(試作) 歯科, 医療モデル
粉末床溶融結合法 (PBF)	レーザービーム / スキャナ 電子ビーム, インクジェット / 熱	PA11, PA12 粉末, PP 粉末, PS 粉末 SUS, Ti(合金), Al, Co-Cr 等の金属粉末 PA11, PA12 粉末, PP 粉末	最終製品の材料が使える	工業製品(試作、製品) インプラント
材料押出法 (MEX)	熱 / XY プロッタ	PLA, ABS, PEI 等の熱可塑性樹脂ワイヤ	汎用プラスチックからスーパーエンブラまで	デザイン確認、 高性能試作、工業製品
結合剤噴射法 (BJT)	インクジェット	石膏粉, 砂 / 水系バインダ 金属粉末 / 樹脂バインダ	高速、石膏プリンター、フルカラーも可能	デザイン確認 鋳造用砂型、 金属製品
材料噴射法 (MJT)	インクジェット	ウレタンアクリレート系光硬化性樹脂、天然ワックス	多彩な表現、フルカラーも	形状確認 歯科、医療モデル
シート積層法 (SHL)	レーザービーム、 カッターナイフ	紙, PVC シート, アルミニウムシート	紙ではフルカラーも	立体地図 簡易金型
指向エネルギー堆積法 (DED)	レーザービーム 電子ビーム	金属粉末, 金属ワイヤ	既存部品への追加造形、 金属粉末の混合も	金属部品 肉盛り溶接
ハイブリッド	レーザービーム及び切削 MEX 及び切削	金属粉末 樹脂ワイヤ、ペレット	最終製品レベル	金属製品、射出成形用金型 樹脂製品

3. 3D プリンティングの材料市場

Wohlers Report 2021¹⁾によると3Dプリンティング材料市場は全世界で2020年には2,300億円程の規模を有しており、2019年までは年率30%程度の割合で拡大してきた。しかし、2020年は新型コロナウイルス禍により伸び率は鈍化し、10%程度の伸びに留まっている。Wohlers Report 2021で報告された各材料の販売額データをもとに、筆者が全世界の出荷量を推算すると、2020年は、液槽光重合法(VPP)や材料噴射法(MJT)で利用されている液状光硬化性樹脂が740億円、粉末床溶融法(PBF)用のポリアミド12(PA12)、PA11等の熱可塑性樹脂粉末が690億円、次いで材料押出し(MEX)用のABS樹脂等のフィラメント材料が450億円と推定される。本解説の主題である光硬化性樹脂市場を詳しく見るとその割合は年々少しずつ低下しているが、全体の販売量が増加しているため継続して増加傾向にある。

4. 3D プリンティングとその用途

3Dプリンティングの主な用途は、Wohlers Report 2021¹⁾によると、①最終工業製品・部品31.5%、②機能試作24.2%、③教育・研究11.6%、④形状確認10.3%、⑤治具7.2%、⑥注型マスターモデル7.2%、⑦金属型関連3.7%、⑧その他3.2%と報告されている。最終製品を目的とする割合が前年2019年の30.9%から2020年には31.5%に増加しており、市場規模の拡大とともに最終製品・部品を目指した取り組みが着実に拡大している。また、分野別に見ると、自動車関連が16.0%、家電・消費材12.7%、航空・宇宙15.9%、歯科・医療13.9%、教育・研究6.8%、国家・軍事6.8%、建築6.0%、その他3.4%となっている。

3Dプリンティングは製品設計やデザイン、試作などの用途で使われてきたが、最近では工業製品への指向が多品種少量生産や個人の好みに応じたカスタム生産に流れが変わりつつあり、3Dプリンティングがこの流れに効果的に対応可能であり、その役割が益々重要になってきている。特に、3Dプリンターを用いることにより、デザインから直接最終製品に簡単に至れることから注目されている。また、そのための設計手段(Design for Additive Manufacturing = DfAM)も発展しつつある。

5. 光硬化性樹脂を用いる 3D プリンティング

3Dプリンターで三次元積層造形するための手段は、大別して以下の3つのカテゴリーに分類され、(i)光(主に紫外線)による硬化反応、(ii)熱、および(iii)バインダー材料による固定が用いられている。

(i)は液状の光硬化性樹脂に所定の波長の光を照射して反応活性種を生成させ、液状樹脂を光重合反応させて固体形状とするものでありラドテック研究会と密接なテーマでもある。

光硬化性樹脂を用いる3Dプリンティングは表-2に示すように、

- ① 主に355nmのUVレーザー光を用いて液状樹脂を硬化させる大型の自由液面方式の液槽光重合法、いわゆる光造形法
- ② 主に405nmのレーザーを用いて、透明窓の下面からレーザー光を照射する規制液面方式の小型の液槽光重合法
- ③ 透明窓の下面からLEDや紫外線ランプを用いDLPやLCDを介して、照射領域を制御して光照射する規制液面方式の液槽光重合法
- ④ インクジェットヘッドから光硬化性樹脂を吐出し紫外線ランプにより硬化させて積層する材料噴射法、が挙げられる。

それぞれの材料は表-3に示すようなもので、簡単に分類し、代表的な組成を示す。以下に、それぞれの方式について、その材料と用途について現状とその動向について詳細に述べる。

表-2 光硬化性樹脂を用いる 3D プリンティングとその特長

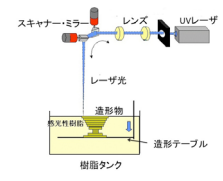
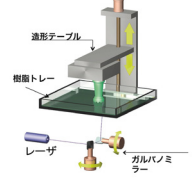
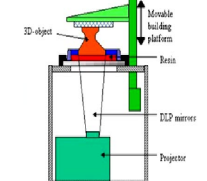
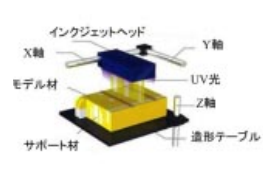
	自由液面 大型VPP機	規制液面 小型VPP機	DLP, LCD機	材料噴射(MJT) (InkJet)機 光硬化性樹脂
光源	レーザー 355nm	LDレーザー 405nm	LED, UVランプ 405, 385 nm LED	UVランプ
主な材料	エポキシ/アクリレート のハイブリッド系	(ウレタン)アクリレート 系樹脂	(ウレタン)アクリレート 系樹脂	(ウレタン)アクリレート系 樹脂
特長	樹脂表面が空気に接し ている	透明窓材、下面照射 空気に接していない	透明窓材、下面照射 空気に接していない	インクジェット 空気に接している
メーカー例	3D Systems CMET D-MEC	DWS Formlabs	EnvisionTEC ASIGA, RapidShape Carbon, Nexa3D	Stratasys KEYENCE 3D Systems
装置概要				

表-3 光硬化性樹脂を用いる 3D プリンティング材料の特徴

方式	組成物	具体的組成
自由液面 VPP(光造形)用 光硬化性樹脂	エポキシ/アクリレートハイブリッド	① 脂環式ジエポキシ化合物 ② その他のジエポキシ化合物 ③ オキセタンアルコール ④ DPHA, TMPTA など ⑤ オムニラッド-184, 芳香族スルホニウム塩など
	ウレタンアクリレート系	① IPDA などから誘導されるウレタンジアクリレート ② EO 変性ビスフェノール A ジアクリレートなど ③ オムニラッド-184 など
規制液面(下面照射)VPP用 光硬化性樹脂	(メタ)アクリレート系樹脂	① EO 変性ビスフェノール A ジ(メタ)アクリレートなど ② 多官能(メタ)アクリレート ③ ACOMO など低粘度希釈モノマー ④ オムニラッド-TPO など
	ウレタン(メタ)アクリレート系	① IPDA などから誘導されるウレタンジ(メタ)アクリレート ② EO 変性ビスフェノール A ジ(メタ)アクリレートなど ③ 多官能(メタ)アクリレート ④ ACOMO など低粘度希釈モノマー ⑤ オムニラッド-TPO など
MJT 用光硬化性樹脂	ウレタンアクリレート系	① IPDA などから誘導されるウレタンジアクリレート ② 多官能(メタ)アクリレート ③ ACOMO など低粘度希釈モノマー ④ オムニラッド-TPO など

5.1 レーザを用いる大型の自由液面方式液槽光重合法

光造形システムの特徴は、速度と精度が他の 3D プリンター (AM 装置) に比較して優れていることであり、日本の企業顧客は造形物の精度を特に重視することから、欧米と比較して大型の自由液面方式の液槽光重合 (光造形)(VPP) 装置が過去、現在とも大企業を中心に広く普及している。また、数年前から世界の工場としての位置づけが高い中国において、試作品の効率的な製作のために急速に採用が進んでいる。このような背景で自由液面方式の光硬化性樹脂材料の世界市場は 2021 年時点で 170 億円程度と推定されるが年率 10% 程度で着実に増加している¹⁾。

代表的な自由液面方式の光造形システムの原理は、図-1 に示すように、3次元 CAD 上で入力されたソリッドデータを三角パッチで簡略化された STL フォーマットに変換した後、所望積層厚みにスライスして断面データを作成し、この断面データに基づき液状の光硬化性樹脂に紫外線レーザー光を選択的に照射して硬化させ、作業テーブルが一層分下がり、次の層を順次積層することにより三次元積層造形物を得るものである。

大型の自由液面タイプの液槽光重合法では、米国の 3D システムズ社から光造形装置の市販が開始された 1987 年当初は、CIBA・GEIGY 社からアクリレート系光造形用樹脂材料の供給を受け展開していた。その後参入した帝人製機社や、D-MEC 社も同様にウレタンアクリレート系光造形樹脂を用いていた。しかし、造形中の反りや経時変化が大きく、精度の点から多くの問題を抱えていた。

一方、3D システムズ社の発表後参入した日本のシーメット社 (現ナブテスコの子会社) は、旭電化社 (現 ADEKA) のエポキシ化合物とアクリレート化合物からなるハイブリッド系光硬化性樹脂材料を利用していたため、造形時間に大きく関わる硬化速度の点からは不利であったが、反りが小さく精度も優れていた。そのため、光造形メーカーは筆者が在籍していた帝人製機社を含めて各社とも 1994 年頃からこの

エポキシ/アクリレートハイブリッド系樹脂の開発を進め、2000年頃からは大型の光造形装置ではこのエポキシ/アクリレートハイブリッド系樹脂が広く用いられている。筆者らはシーメット社においてエポキシ化合物と同様にカチオン重合反応をするオキセタン化合物、特にオキセタンアルコール化合物を共存させることにより、樹脂粘度の低減と共に反応速度を上げて物性の向上した造形物を与える光硬化性樹脂が得られることを提案してきた。その後、このようなエポキシ化合物/オキセタンアルコール/アクリレート化合物の組成物が樹脂メーカー各社の主力樹脂材料となって上市されている。さらに、これらエポキシ系組成物はカチオン開始剤をアンチモン化合物から非アンチモン化合物とすることによりその環境取り扱い性を向上させてきている。

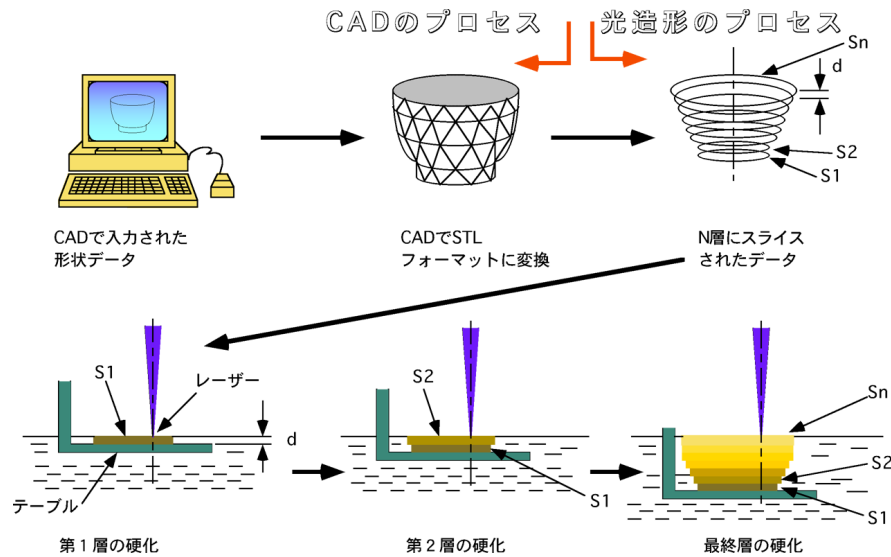


図-1 自由液面方式VPP(光造形)法のスキーム

顧客は最終製品に利用できる材料への要望が高く、自由液面法材料として、より高い物性、特に耐熱と靱性(高い衝撃強度)を併せ持った材料の開発が進められている。まずは、工業製品の筐体に多く使われているABS樹脂に取って代われる靱性と80℃以上の高荷重(1.82MPa)たわみ温度(HDT)を有し、通常使用で壊れないものを目指している。さらにその先にはポリカーボネートやPA12、PBTと同等の性能の材料を要望している。しかし、HDTと靱性との間にはトレードオフの関係(図-2)があり所望の樹脂を得るための道筋は容易ではない。そこで、筆者らは、ABS樹脂を手本とした硬いマトリックスにゴム成分を相分離させた海島構造や、高分子量化した3次元構造、分子間結合力の大きなユニットを有する材料に靱性成分を添加する方法などを提案して検討をすすめているがまだ十分な物性を得るには至っていない。

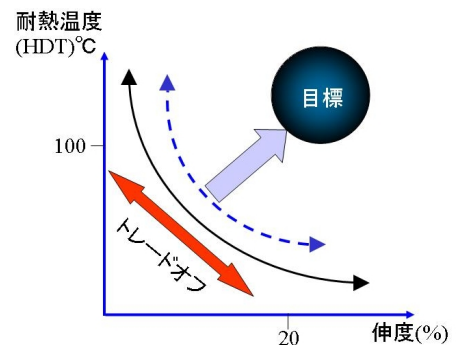


図-2 耐熱性と靱性(引張り伸度)の関係

米国では3Dシステムズ社は自社の樹脂部門に加え、スイスのHuntsman社のAdvanced Materials部門の液槽光重合用樹脂事業を吸収して材料開発を進めている。欧州においてはオランダのDSM社のSOMOS事業が、自由液面方式の光硬化性樹脂の開発・販売を長い間手がけていた。筆者らの開発と同様にエポキシ化合物/オキセタンアルコール/アクリレート化合物の組成物を上市している。しかし、3Dシステムズ社やDSM社においてはここ数年、性能向上に大きな進展は見られていない。2021年4月にDSM社はSOMOS事業をドイツのコベストロ社に売却したため、今後はコベストロ社がどのようにこれら自由液面方式の光硬化性樹脂を開発していくのか注目したい。

一方、筆者らは1990年代の初めの頃から材料の豊富なウレタンアクリレート系樹脂の硬化時の収縮率低減と性能向上に取り組み、フィラー材料を添加することにより様々な機能性が発現できることを見いだしてきた。その中で、ガラス粒子やシリカ粒子などの無機物粒子を多量に加えることにより耐熱性向上と共に剛性が向上するため、世界に先駆けて液槽光重合法で射出成形用簡易型を作製することを提案し大きな注目を集めた。同様なフィラー入り樹脂はJSR社やDSM-SOMOS社、3Dシステムズ社が追随し、特殊部品の試作やF-1カーの部品の製作に貢献してきた。最近では小型の下面照射型造形機メーカーであり筆者が開発の一端を担っているイタリアのDWS社や米国のFormlabs社もフィラー入り樹脂による簡易型作成用の樹脂を上市しており、フィラー入り樹脂材料の発展が著しい。また、インクジェット方式による材料噴射法の造形機であるStratasys社のPolyJet機でもフィラー入り樹脂により射出成形簡易型を提案し大きな発展を見せている。

フィラー入としてセラミック粉末、PTFE粉末、金属粉末を用いた光硬化性樹脂の造形へと展開している。これらから得られる造形物は最終製品へ展開している²⁾。

5.2 レーザ光や UV-LED 光等を下面から照射する規制液面方式の造形装置

2002年に可視光ランプと DMD (Digital Mirror Device) を利用する DLP プロジェクターを用いた下面照射タイプの液状光硬化性樹脂の積層造形機 (DLP 機) がドイツの EnvisionTEC 社から発売された³⁾。造形中の落下等の問題等で大きな造形物を得ることから方針が転換され、比較的小さくて付加価値の高い造形物、例えば補聴器用シェルを得るための造形装置として進化していった。現在は光源として 405nm UV-LED (一部 385nm) 光が利用されている。

一方、2004年にはイタリアの DWS 社の 405nm のレーザー光を使う下面照射装置が、高精度で高精細を可能としていることから宝飾産業向けを中心に販売を開始し成功を取めてきた。レーザー方式の下面照射の造形機は、その後 2011年に DWS 機を模して簡略化した低価格機が米国のベンチャー Formlabs 社から発表され大きく発展している。2021年8月時点で、既に 70,000 台が市販され、7,000 万個の部品を作成したとされている⁴⁾。

405nm レーザ機や DLP 機では現状、用いる開始剤の観点からウレタン (メタ) アクリレート系樹脂または (メタ) アクリレート系樹脂材料に限定されている。これらの材料組成は樹脂製造会社の「安全データシート (SDS)」書類から大凡の組成を知ることができる。ウレタン (メタ) アクリレートとしては、イソホロンジイソシアネート (IPDI) や 2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (TMDI) を出発原料とし、ジオールで変性したものに最終的に 2-ヒドロキシ (メタ) アクリレートを反応させたものが多く使われている。各社所望する物性に応じて出発原料のジオールやジイソシアネート化合物を使い分けている。開始剤としては、光源波長から Omnirad TPO や Omnirad 819 が用いられている。最近では耐熱性向上のためにジイソシアネート化合物の三量体 (イソシアヌレート化合物) の利用が目ざされている。

下面照射のレーザー機と DLP 機は、ともに透明な窓を通した規制液面で造形が行われるため重合阻害性の酸素の影響が小さく、ラジカル重合系でも反応の遅いメタクリレート化合物が有効に利用出来る。メタクリレート化合物は生体適合性に優れるため、既に歯科治療に広く用いられてきており、その延長上である 3D プリンティングの歯科用途の材料としても好適である。これら小型機は造形サイズでも歯科用途に適合しており、大きく活用が広がっている。その歯科用途の光硬化性樹脂の組成は一般的にジメタクリロキシエチル-2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジウレタン (通称 UDMA) とトリエチレングリコールジメタクリレート (通称 3G) を中心に組まれている。この UDMA と 3G を主体とした組成は、歯科での虫歯の修復材用のシリカ系コンポジットレジンベース樹脂として広く利用されており人体への安全性の立場からも有用である。

最近ではイタリアの DWS 社⁵⁾ や米国の Formlabs 社⁴⁾ 等のホームページからも分かるように各種用途に対応した材料、例えばゴムライク、透明樹脂、ファイバー強化樹脂、透明耐熱樹脂などが開発され上市されているが、耐熱とともに靱性に優れた樹脂を開発することにより最終製品製造を目指している。

また、他方下面照射レーザー方式の発展型として、耐熱と靱性に優れた造形物を得ることを目的に、高分子量で高粘度のウレタンアクリレート系樹脂を加熱して流動性を確保した造形方法がオーストリアのウイーン工科大学のスピンアウト Cubicure 社から Hotlithography として提案されて、最終製品作成のための事例を積み重ねている⁶⁾。

下面照射方式の小型造形装置はレーザー機の DWS 社と DLP 機の EnvisionTEC 社が長い間市場を二分していたが 2012年の所謂 3D プリンターブームで沢山の DLP 機が市場に出現し、装置の低価格化と高機能化が進んでいる。さらに、DLP を使う下面照射方式の連続引き上げ方式の高速造形装置を Carbon3D 社 (現 Carbon 社)⁷⁾ が発表したことを契機に高速造形法が目ざされ液槽光重合法が再び大きな注目を集めることとなった。Carbon 社の連続引き上げ装置は、造形用樹脂桶の下面の光透過性のフッ素系フィルムの酸素透過膜を通してラジカル反応の阻害剤である酸素を供給して、薄い反応阻害層をフィルム面上樹脂層に形成することで達成するとしている。その後の重合反応のために酸素クエンチャーを樹脂組成物に多量に加えてあるのが Carbon 社の光硬化性樹脂の特徴である。第一段階目の光反応は主としてメタクリレート系組成物を硬化させ形状を作成し、その後、系中の酸素クエンチャーは組成物に存在させたブロックドイソシアネート化合物とを 120 ~ 140℃、材料によっては 200℃ で数時間加熱して熱反応させ、イソシアネート基を遊離させウレア構造やウレタン構造を形成させて所望の物性を得ようというものである。Carbon 社は当初から試作や形状確認モデルを作製するのではなく、最終製品をこの方式で得ることを目的としており、光反応だけでは十分な樹脂物性が得られないために造形後、さらに熱反応させるにより期待する物性を得ようとするものである。

大型の DLP 造形装置は DLP に使う DMD 素子の画素数が大きく影響する。最近 8K (7680x4320) 画素の DMD が開発されているが極めて限定的であるとともに、大きな投影面を硬化させるにはそれ相応の強度の光源が要求される。そのため、英国の Photocentric 社は大型の液晶ディスプレイ (LCD) と、並べた LED 光源を用いた 1m サイズに近い造形サイズ (920x510x800mm) の装置を発表している⁸⁾。この装置を利用する歯列モデルの作製はコストパフォーマンスが高いとされている。ただし、下面照射方式の装置は、大型の造形物を得ようとすると、造形中の落下や光源の熱の観点から安定稼働には工夫が求められると推定される。

DLP や LCD 方式の造形機は、Amazon 社の通販サイトでは 2 万円台の非常に安価なものも見られているが、業務用としては数十万円から数百万円程度のものが普及している。

6. 光硬化性樹脂の開発動向

自由液面方式の VPP 機用の光硬化性樹脂材料は、既存のエポキシ/アクリレート/オキセタンのハイブリッド樹脂が利用されているが、その材料開発では目立った動きは殆どない。最近、3D システムズ社は Figure4 (DLP) 機をより大型の造形が可能な自由液面方式大型レーザー機の材料に転用する例が出始めた。

下面照射のレーザー機では上述のオーストリアのウイーン工科大学発ベンチャー Cubicure 社の高分子量のウレタンアクリレート系樹脂を高温度に加熱し吐出しながら高温でレーザー描画を行い高い耐熱性と靱性を兼ね備えた造形物を得ようとすることや、筆者らにより硬いウレタンアクリレート系マトリックスに衝撃エネルギー吸収材料であるロタキサン化合物を添加して、耐熱と耐衝撃性の両立を図ろうとする提案も出ている。

下面照射のDLP機用の材料開発は極めて盛んであり、3Dシステムズ社ではFigure4機用材料としてそのSDS書類から推定すると、主にイソシアヌレート系多官能ウレタンアクリレートを利用した光硬化性樹脂によって、高剛性・高耐熱材料を得て最終工業製品の製造を提案している。造形物は促進劣化試験で5年相当経過後でも90%以上の物性を有している⁹⁾としているため、最終製品での使用が可能だとしており、今後の顧客の評価結果に期待したい。

更に、最近では大手化学会社のドイツのBASF社¹⁰⁾やHenkel社¹¹⁾の活動が盛んで多品種の光硬化性樹脂の開発品を上市するとともにグループ企業にDLP機メーカーやサービスビューロを取り込んだ戦略を展開している。特にBASF社はすべての分野の3Dプリンティング材料に大量の投資を行っており、かつ開発経験者が多量に流入していることから今後の開発が注目される。Henkel社もBASF社と同様に3Dプリンティング材料開発に注力し、特に光硬化性樹脂はLoctiteブランドでNexa3D社などのDLP機の装置メーカーを中心に積極的に材料を供給開始した¹²⁾。また、粉末床溶融法(PBF)用のPA12粉末では圧倒的なシェアを有するEVONIK社はPA12以外のPEEKなどのスーパーエンジニアリングプラスチック粉末や樹脂押出ワイヤに加え、液状光硬化性樹脂組成物の分野にも進出してきた。光硬化性樹脂については後発ではあるが、3Dプリンティング市場を熟知しているため今後の活躍が期待される。日本の三菱ケミカル社は旧三菱レイヨン社や日本合成化学工業社を吸収し、DLP機用の光硬化性樹脂の世界展開を始めている。特にヨーロッパの装置メーカーとの協業が進んでいるとのことである。

その他、材料メーカーであるスイスのRahn社、フランスのArkema社のSartomer部門、ドイツのDymax社、ベルギーAllnex社など原材料メーカーが装置メーカーや樹脂メーカーにそれぞれの特徴ある材料を武器に展開している。もちろん国内の光硬化性モノマーやオリゴマーのメーカーの活動にも注目しておく必要がある。

世界的規模で大手化学メーカーや専門材料メーカーが積極的に光硬化性樹脂市場に参入しているため、3Dプリンターの顧客の要望の強い最終製品への道が1~2年の内に大きく開かれるものと予感している。

また、光硬化性樹脂を利用して最終製品を製造するために、造形物性の性能向上をより目指して、カーボンファイバーや特殊無機フィラーとのコンポジット材料の開発も進むものと推定している。

7. インクジェット方式により光硬化性樹脂を吐出し紫外線ランプにより硬化させて積層する方式 (MJT)

インクジェットタイプの材料噴射方式の造形機は、日本のブラザー工業社により発明され、特許登録されたが実用化はされず、イスラエルのObjet社(後にストラタシス社に合流)にライセンスされ商品化された。ストラタシス社の材料噴射(MJT)装置の原理は図-3に示すように、インクジェットのヘッドより吐出した光硬化性樹脂をUVランプで硬化させながら積層するものである¹³⁾。

この装置の光硬化性材料は反応速度の点と吐出ヘッドを加熱するために熱安定性に優れたウレタンアクリレート系材料が主に用いられている。これらの材料の特徴は吐出時の粘度は吐出ヘッドの制約から15mPa・s以下、好ましくは10mPa・s以下が求められる。そのために吐出ヘッドを70℃、場合によっては80℃近くまで加熱して吐出粘度の低減を行っている。これらの樹脂の粘度は室温(25℃)では100~150mPa・s程度となり、VPP機の樹脂粘度が300~1,000mPa・sであることと比較して、極めて低粘度の光硬化性樹脂組成物であることが分かる。

硬化物(造形物)の優れた物性を期待するためにはできるだけ高分子量、多くは高粘度材料の利用が望まれる。そのため組成物にはできるだけ高分子量のウレタンアクリレートと低粘度化に効果の大きい反応性希釈剤が多量に利用されている。代表的な反応性希釈剤としてKJケミカル社がほぼ独占的に製造しているアクリロイルモルフォリン(ACMO)や、木材由来のイソボルニルアクリレート(IBOA)が好んで用いられている。前者は希釈効果が大きく得られるとともに硬化物の物性は優れているが、硬化物の吸水性が高く、寸法精度の経時変化には注意が必要となる。また、後者は吸水性に対しては優れているが、臭いが極めて強いことから、作業環境の点から嫌われている。

ストラタシス社のMJT機の特徴は、表現が多彩(多色、硬軟、グラデーション)であることが大きな特徴であり大きなシェアを持っている。材料では反応性希釈剤にACMOを用いているため、造形物の吸水率が高く(1.4~1.5%)、高湿度の日本や東南アジアでの利用では注意が必要である。スイスにあるiSquared社はStratasys社のMJT機のサードパーティー材料メーカーとして頭角を現している。サードパーティー材料メーカーは、「よりよい製品をより安価」で材料を顧客に届けることを目的として活動しており、市場拡大に伴いノウハウ性が高いインクジェット材料の分野でも今後は材料メーカーの参入が活発になり性能の向上が急速に進むものと推定される。

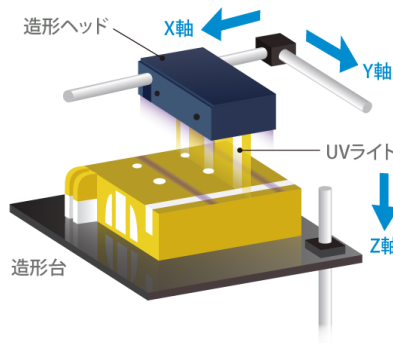


図-3 Strataysys社 材料噴射法、PolyJetの仕組み

8. 光硬化性樹脂を利用する新しい造形

8.1 セラミック造形

3Dプリンティングによる最終製品としてセラミック部品の製造が注目されている。SmarTech社の推定では2028年にはセラミック3Dプリンティングの市場が3,600億円規模になると予想している¹⁴⁾。セラミック粉末を多量に含むペーストやスラリー状の光硬化性樹脂を用いて造形し脱脂後、高温で焼結することにより最終セラミック製品を得る方法が普及しつつある。

セラミック含有の光硬化性樹脂の実用化は筆者らが最初で1994年から行ってきた。当時からセラミック製品の製造を意識していたが高充填の光硬化性樹脂組成物を用いて造形することは難しく、セラミック粉末が50重量%で20,000mPa・s程の粘度の組成物を利用した光造形による直接射出成形型の製作に留まっていた²⁾。フランスではOptoform機の流れをくむ3DCeram社¹⁵⁾が、パン生地のような、セラ

ミック成分を 50 容量 % 以上含むペースト樹脂を用いて 355nm レーザ光での硬化によりグリーン体を製作し、その後脱脂・焼成を行うことによりセラミック製品を得ている。セラミックとしてアルミナやジルコニア、ヒドロキシアパタイトなどが用いられており、造形サイズが 30cm 程度の大きさまで可能となっている。フランスではこれら造形物の医療用途での応用展開が進んでいる。

また、ウィーン工科大学のベンチャーである Lithoz 社¹⁶⁾は、筆者らがかつて採用したセラミック量と同程度の 50 重量 % の比較的流動性の高いスラリーを用いた下面照射 DLP 機による造形法を実用化している。バインダーとなる樹脂成分が多いため造形後の脱脂・焼成プロセスは簡単ではないが高精細の造形物が得られている。セラミックとしては、アルミナが中心であったが最近ではジルコニアや窒化ケイ素、ヒドロキシアパタイトなども利用できるようになってきている。

さらに、光硬化性樹脂を用いるセラミックの造形ではオランダのアドマテック社が PET フィルム上でセラミックスラリーを利用する積層造形装置を実用化している¹⁷⁾。同様な装置は、かつて 1990 年代後半に旧帝人製機社で大西らにより考案され、その後、筆者らが試験機を開発して設計製造ソリューション展に展示したが最終の商用機までには至らなかった。その頃は DLP が未発達でデータ出力手段として熱転写フィルムを利用していたため操作性などに難があり実用化に至らなかった²⁾。

8.2 ポリテトラフルオロエチレンの造形

3M 社は DLP 機を使い、フィラーとしてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粉末を多量に含むスラリーを積層させて造形物とし、この造形物を脱脂・焼成することにより PTFE 製品を得ることを提案している。PTFE の複雑形状の製品作成のための新しい方法として注目され、今後の発展が期待される¹⁸⁾。

8.3 金属造形

光硬化性樹脂を用いる金属造形は上述のオランダのアドマテック社が、セラミックに換え金属粉末スラリーを利用することで金属部品の造形を可能としている¹⁷⁾。このように一見造形が不可能と思われるものもアイデア次第で造形が可能となり新しい市場が生まれてくる。

9. まとめと今後の展望

3D プリンティングは液槽光重合法 (光造形法) から歴史が始まり、各種 3D プリンティング法が開発され既に 30 余年が経過して、それぞれの方式の基本特許が消滅したことでチャンスが訪れ、デジタル化とともに 3D プリンティングが「ものづくり」の最前線に躍り出てきた。安価な 3D プリンターは、手軽に使えることにより、開発者や設計者の意識を大きく変え「ものづくり」に変革をもたらしている。各方式とも工業製品のデザインや開発からジェットエンジンの重要部品、そして我々の生活の身近な最終製品製造にまで及んでいる。

活用が広がる中で、光硬化性樹脂を使った液槽光重合法が再度見直され、応用範囲を広げている。また、光硬化性樹脂を用いる材料噴射法は表現が極めて多彩であり、ますますその活用範囲を広げている。これらは両者とも、3D プリンティングの利用拡大とともに材料開発が進み用途拡大が一層進むものと推定している。

3D プリンティングは工業製品の「ものづくり」だけではなく、歯科分野や医療分野などのヘルスケア分野にも深く関わり、ますます我々の生活と密着していくものと推定している。

参考文献:

- 1) Terry Wohlers; "Wohlers Report 2021", (Wohlers Associates, Fort Collins, Colorado, USA.)
- 2) 萩原恒夫; "素形材", Vol. 48, No.7 (2007)pp29-34./ 萩原恒夫; "素形材", Vol. 53, No.10 (2012)pp51-57./ 萩原恒夫; "工業材料", Vol. 64, No.5(2016)pp18-24./ 萩原恒夫; "ナノファイバー学会誌", Vol. 10 No.1 (2019)pp21-28./ 萩原恒夫; "工業材料", Vol. 68, No.7(2020)pp23-32./ 萩原恒夫; <http://www.thagiwara.jp>
- 3) Envision TEC 社; <https://envisiontec.com>
- 4) Formlabs 社; <https://formlabs.com>
- 5) DWS 社; <https://www.dwssystems.com>
- 6) Cubicure 社; <https://www.cubicure.com>
- 7) Carbon 社; <https://www.carbon3d.com>
- 8) Photocentric 社; <https://photocentricgroup.us>
- 9) 3DSYSTEMS 社 Figure 4; <https://www.3dsystems.com/materials/figure-4-rigid-white>
- 10) BASF 社 Forward AM; <https://forward-am.com>
- 11) Henkel 社 LOCTITE; <https://www.loctiteam.com/materials/>
- 12) Nexa3D 社; <https://nexa3d.com/materials/all/>
- 13) Stratasys 社; <https://www.stratasys.com/polyjet-technology>
- 14) SmarTech 社; <https://www.smartechanalysis.com/news/ceramics-3d-printing-market/>
- 15) 3D Ceram 社; <https://3dceram.com/en/>
- 16) Lithoz 社; <https://www.lithoz.com/en>
- 17) Admatech 社; <https://admateceurope.com>
- 18) 3M 社; https://www.3m.com/3M/en_US/design-and-specialty-materials-us/3d-printing/

◆◆◆ Planned Activities

第 173 回ラドテック研究会講演会（オンライン開催）

開催日時：2021年11月1日（月）13：00～17：20
開催方式：オンライン（ZOOM）

<プログラム(敬称略)>

① 13：00～13：50

九州大学 藤ヶ谷 剛彦

「ポリベンズイミダゾールの炭素表面への吸着を利用した材料開発」

— 休憩・質問コーナー 13：50～14：05 —

② 14：05～14：55

徳島大学 高島 祐介

「高屈折率ナノ構造による深紫外～可視域での発光およびセンシングデバイス」

— 休憩・質問コーナー 14：55～15：10 —

③ 15：10～16：00

セメダイン株式会社 秋本 雅人

「異種材接着と新規硬化システムへの展開」

— 休憩・質問コーナー 16：00～16：15 —

④ 16：15～17：05

阪本薬品工業株式会社 宮路 由紀子

「ポリグリセリン系モノマーの機能紹介」

— 休憩・質問コーナー 17：05～17：20 —

※プログラムは変更になる場合がございます。あらかじめご了承ください。

第 50 回 UV/EB 表面加工入門講座実践編（オンライン開催）

開催日時：2021年11月26日（金）13：00～16：30
開催方式：オンライン（ZOOM）

<講師・スケジュール（敬称略）>

1) 13:00～14:10 名古屋大学 関 隆広

2) 14:10～15:20 横浜国立大学 大山 俊幸

3) 15:20～16:30 量子科学技術研究開発機構 大山 智子

※プログラムは変更になる場合がございます。あらかじめご了承ください。

◆◆◆ News from RadTech

第 171 回ラドテック研究会講演会報告

2021年6月25日（金）にオンラインで開催され、内容は以下の4講演でした。

- (1) 「高分子 / 銀ナノ粒子複合材料の抗菌・抗ウイルス活性」(富山高等専門学校 森康貴先生)、
- (2) 「電子線硬化技術を利用した抗菌・抗ウイルス製品の開発」(大日本印刷株式会社 横地英一郎氏)、
- (3) 「電子スピン共鳴 (ESR) によるラジカル測定—照射・加熱により生成するラジカル—」(株式会社 JEOL RESONANCE 中井由実氏)、
- (4) UV コーティング材における自発的凹凸構造の形成手法」(三菱ケミカル株式会社 佐藤嘉秀氏)

当日は108名と多数の聴講を頂きました。時節柄、抗菌・抗ウイルスに対する原理や製品開発に興味が多かったように感じます。さらに ESR によるラジカルの今後の評価向上につながる高感度な測定方法や UV コーティングの重合や速度差を利用した塗膜の新しい形成方法を示して頂きました。全般にわたり活発な質問を頂き盛況な講演会となりました。オンラインであるがゆえ参加者の方々の顔が見えない、画面や音声に近いのに実際の距離の遠さを感じる等のリアリティのギャップに戸惑いを覚えながらも有意義な講演会でありました。

第 49 回 UV/EB 表面加工入門講座報告

2021年7月21日（水）、ZOOM システムでのオンライン講演にて、第49回 UV/EB 表面加工入門講座が開催されました。例年は東京と大阪で、それぞれ開催されてきた講座ですが、コロナ禍の影響もあり、オンラインによる一括開催となりました。

その為もあってか、参加者は154名となり大変盛況で、質疑応答も上手く実施できたと思います。アンケートでも、「基礎から応用分野にかけて幅広い内容を拝聴することができとても勉強になった」という意見をいただきました。コロナの影響ですが、本件に限らず様々な講座がオンライン化しておりまして、学習のための敷居が下がってきたように感じられます。これをスキルアップの機会ととらえて進めていきたいですね。

第 172 回ラドテック研究会講演会報告

2021 年 8 月 31 日 (火) にオンラインで開催され、以下の題目で講演いただきました。

(1)「レーザー加工孔版印刷を組んだ光ナノインプリントリソグラフィ」(東北大学 中川勝先生)、(2)「フォトポリマーの重合時交差拡散を利用したオンデマンドのマイクロ流路デバイス作製技術」(徳島大学 江本顕雄先生)、(3)「ニュースバルにおける EUV リソグラフィ技術とその最新動向」(兵庫県立大学 渡邊健夫先生)、(4)「UV インキの基礎技術と LED 化への対応について」(東洋インキ SC ホールディングス (株) 末永隼也氏)

参加登録は約 100 名で、幅広い内容の講演で大変勉強になるとの意見をいただいています。特に UV-LED 技術、環境問題に関心がある方が多く、講演 (4) では酸素阻害の問題や UV-LED インキの開始剤についてなど数多くの質問が寄せられました。質問をチャットで受け付け、場合によっては口頭での質問に切り替えるなどの対応で、参加した方の知りたい内容にこたえられるよう工夫も進められています。

総会・理事会報告

2021 年 6 月 18 日 (金) 午後 3 時から、一般社団法人ラドテック研究会の定時社員総会が開催されました。

新型コロナウイルスの影響で集会を自粛していることから、ラドテック研究会の総会も昨年度に引き続き、ウェブ開催となりました。議決権数 172 個に対し、過半数を超える 94 個の出席 (委任状を含む) があったことから総会が成立すると報告があり、次いで定款に従って松川会長が議長に選出され、以下の議案について定時社員総会が行われました。

第 1 号議案では、2020 年度事業報告及び決算報告がなされ、異議なく承認されました。

ついで 2021 年度の事業計画ならびに予算案、そして 2021 年度の役員および委員等の報告が行われました。

2021 年 11 月に開催を予定していた RadTech Asia は、コロナの感染状況に鑑み、2022 年 8 月 23 日 (火) ~ 26 日 (金) に延期してつくば国際会議場にて開催されることが報告されました。

また、角岡正弘様と富永幸溢様を名誉会員として選任し、記念の盾をお贈りすることが報告されました。



RadTech Asia 2022

Date: August 23[Tue.] - 26[Fri.], 2022

Venue: Tsukuba International Congress Center

Organized by RadTech Asia Organization / RadTech Japan

“Changing the world with Radiation Technologies”

Web site: <http://web.apollon.nta.co.jp/radtechasia2022/>



ASTEC2022(2022 年 1 月開催) への出展取りやめについて

ラドテック研究会では ASTEC(先端表面技術展・会議)に出展し、会員の皆様に出展スペースを提供してまいりました。しかし昨年は新型コロナウイルスの感染拡大を受け ASTEC2021(2020 年 12 月開催)の出展を断念しております。来年開催予定の ASTEC2022 についても仮予約まで行い、国内の感染状況を見ながら出展を検討してまいりましたが、開催時期時点での収束が明確でないことから今年の 8 月末に出展取りやめを決定いたしました。ご理解いただきますよう宜しくお願い致します。

編集後記



新型コロナ禍の中で Web でのニュースレター編集委員会、かゆいところに手が届かないもどかしさも感じています。RadTech 研究会の活動も、緊急事態宣言の発出が繰り返される中、活動の場を“Web”に移しています。そうした中、新たな取り組みとして Web 開催での「第 50 回 UV/EB 表面加工入門講座実践編」を企画中です。行動自粛を『〇〇ができない』の理由にするのではなく、Web という世界で、場所の移動という『空間的・時間的な制約』から解き放たれた場で何ができるかを考える方が楽しいと思います。そうした考えのもと、今なにができるか、何を期待するか等々、ご意見ご提案を事務局までお寄せください。

(菅原輝明)