

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月17日(17.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/013069 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 64/153 (2017.01) *B33Y 70/00* (2015.01)
B33Y 10/00 (2015.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/025348
- (22) 国際出願日: 2018年7月4日(04.07.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-134706 2017年7月10日(10.07.2017) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社 (KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小嶋 健 (KOJIMA, Takeshi). 磯部 和也 (ISOBE, Kazuya). 白石 雅晴 (SHIRAISHI, Masaharu). 山▲崎▼ 一史 (YAMAZAKI, Kazufumi).
- (74) 代理人: 鷲田 公一 (WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウェスト8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: POWDER MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THREE-DIMENSIONAL MODEL

(54) 発明の名称: 粉末材料、および立体造形物の製造方法

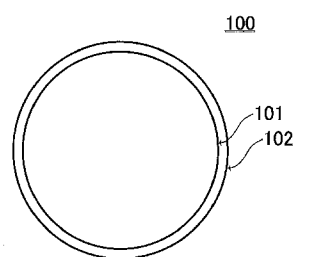


図1A

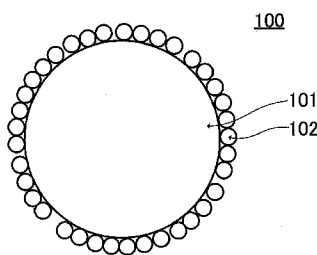


図1B

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a powder material which is not susceptible to aggregation of particles during preliminary heating, while enabling melt bonding of resin particles with a small amount of laser irradiation, and which is additionally capable of producing a three-dimensional model that is suppressed in deformation and has high impact strength; and a method for producing a three-dimensional model, which uses this powder material. The present invention relates to a powder material which is used for the production of a three-dimensional model, wherein a thin layer of a powder material containing resin particles is selectively irradiated with laser light, thereby forming a shaped article layer that is obtained by sintering or melt bonding the resin particles, and thus-formed shaped article layers are laminated to produce the three-dimensional model. Each of the resin particles has a core that contains a first amorphous resin and a shell that contains a second amorphous resin which has a glass transition temperature higher than the glass transition temperature of the first amorphous resin, and temperature T1 and temperature T2 as determined by a specific method satisfy the relational expression $T2 - T1 \leq 105^{\circ}\text{C}$.

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：予備加熱時に粒子が凝集し難く、さらに少ないレーザ照射量で樹脂粒子を熔融結合可能であり、さらには、変形が少なく衝撃強度が高い立体造形物を作製可能な粉末材料、およびこれを用いた立体造形物の製造方法を提供することを目的とする。本願は、樹脂粒子を含む粉末材料の薄層にレーザ光を選択的に照射して、前記樹脂粒子が焼結または熔融結合してなる造形物層を形成し、前記造形物層を積層することによる立体造形物の製造に使用される粉末材料に関する。前記樹脂粒子は、第1非晶性樹脂を含むコア、および前記第1非晶性樹脂のガラス転移温度より高いガラス転移温度を有する第2非晶性樹脂を含むシェルを有し、特定の 방법으로特定される温度 T_1 および温度 T_2 が、 $T_2 - T_1 \leq 105^\circ\text{C}$ を満たす。

明 細 書

発明の名称：粉末材料、および立体造形物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粉末材料、および立体造形物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、複雑な形状の立体造形物を比較的容易に製造できる様々な方法が開発されており、このような手法を利用したラピッドプロトタイピングやラピッドマニュファクチャリングが注目されている。立体造形物の作製方法の一つとして、粉末床溶融結合法が知られており、粉末床溶融結合法は、造形精度が高く、かつ積層された層間の接着強度が高いという特徴を有する。

[0003] 粉末床溶融結合法では、樹脂材料または金属材料からなる粒子を含む粉末材料を平らに敷き詰めて薄層を形成する。そして、当該薄層の所望の位置にレーザ光を照射して、隣り合う粒子を選択的に焼結または溶融結合（以下、単に「溶融結合」とも称する）させる。つまり、立体造形物を厚さ方向に微分割した層（以下、単に「造形物層」とも称する）を形成する。こうして形成された造形物層上に、さらに粉末材料を敷き詰め、レーザ光照射を繰り返すことで、所望の形状の立体造形物を製造する。特許文献1には、このような粉末床溶融結合法に用いる樹脂粒子の一つとして、コアシェル構造を有する粒子が提案されている。

[0004] ここで、一般的に、非晶性樹脂からなる成形物は、結晶性樹脂からなる成形物と比較して衝撃強度が高い。また成形時に反りが発生し難く、透明性を有することが多い。またさらに溶媒によって成形品の表面を適度に溶解させて、成形品どうしを結着可能である、等の利点も有する。また、結晶性樹脂からなる成形品では、成形後に樹脂の結晶化がさらに進行し、寸法変化や変形が生じることがある。これに対し、結晶性を有さない非晶性樹脂は、このような寸法変化や変形が生じ難い。

[0005] しかしながら、粉末床溶融結合法に用いられる樹脂粒子は通常、ポリアミ

ド 1 1、ポリアミド 1 2 等に代表されるような結晶性樹脂からなる粒子であり、非晶性樹脂からなる粒子が使用されることは殆どない。特許文献 1 においても、コアシェル構造を有する樹脂粒子のコアに結晶性樹脂を用いている。その理由としては、以下のような点が挙げられる。結晶性樹脂では、融点以上の温度で、急激な粘度低下が生じる。つまり、融点より少し高い温度に加熱するだけで、十分に流動性が低くなり、隣り合う樹脂粒子を溶融結合させることが可能である。また、結晶性樹脂は、融点より低い温度では、その結晶構造によって変形し難い性質を有する。したがって、融点近傍の温度まで予備加熱しても、隣り合う樹脂粒子どうしが融着し難い。よって、結晶性樹脂からなる粒子では、予備加熱温度を融点より少し低い温度に設定することが可能であり、立体造形物の作製時には、選択的に粒子の温度を融点より少し高い温度まで加熱することで、所望の立体造形物を得ることが可能である。

[0006] これに対し、非晶性樹脂は融点を有さず、ガラス転移温度を超えてから徐々に粘度が低下する。したがって、非晶性樹脂からなる樹脂粒子を粉末床溶融結合法に用いる場合、隣り合う樹脂粒子を溶融結合させるためには、レーザ照射によって、ガラス転移温度より格段に高い温度まで加熱する必要がある。このとき、レーザ照射量が不足する場合には、所望の形状に造形できなかったり、造形できたとしても、樹脂粒子どうしを十分に溶融結合させることができず、十分な強度が得られないという不具合が生じやすい（例えば、非特許文献 1 参照）。

[0007] 一方で、樹脂粒子の温度がガラス転移温度を超えると、樹脂粒子の表面が徐々に軟化し、変形する。つまり、予備加熱温度をガラス転移温度以上とすると、隣り合う樹脂粒子どうしが融着しやすくなり、余剰付着物が生じやすくなる。したがって、非晶性樹脂からなる樹脂粒子を粉末床溶融結合法に用いようとする、予備加熱温度を低めに設定する必要があり、樹脂粒子の溶融結合のためには、レーザ照射量を多くする必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2016-40121号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：新野俊樹、非晶性プラスチックの粉末焼結積層造形－問題点の考察－、2007年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集、P. 487

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] ここで、非晶性樹脂からなる樹脂粒子を選択的に熔融結合させる際、レーザ照射量を上げることも考えられる。しかしながらこの場合、樹脂が局所的に高温となり、樹脂が分解したり、発泡が生じたりする。その結果、得られる立体造形物において、密度の低下や、強度の低下が生じやすくなる。また、レーザの走査速度を下げて樹脂を選択的に熔融させることも考えられるが、この場合、熔融させたい樹脂粒子のみならず、隣接する樹脂粒子の温度もガラス転移温度をはるかに超えた温度となりやすい。そのため、余剰の樹脂粒子が融着して、立体造形物の寸法精度が著しく低下する。したがって、非晶性樹脂からなる樹脂粒子を含む、従来の粉末材料では、予備加熱時の粒子凝集の抑制と、少ないレーザ照射量での立体造形物の作製とを両立させることは難しかった。

[0011] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものである。すなわち本発明は、予備加熱時に粒子が凝集し難く、さらに少ないレーザ照射量で樹脂粒子を熔融結合可能であり、さらには、変形が少なく衝撃強度が高い立体造形物を作製可能な粉末材料、およびこれを用いた立体造形物の製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の第1は、以下の粉末材料にある。

[1] 樹脂粒子を含む粉末材料の薄層にレーザ光を選択的に照射して、前

記樹脂粒子が焼結または溶融結合してなる造形物層を形成し、前記造形物層を積層することによる立体造形物の製造に使用される粉末材料であって、前記樹脂粒子は、第1非晶性樹脂を含むコア、および前記第1非晶性樹脂より高いガラス転移温度を有する第2非晶性樹脂を含むシェルを有し、以下に示す方法で特定される温度 T_1 および温度 T_2 が、 $T_2 - T_1 \leq 105^\circ\text{C}$ を満たす、粉末材料。

(温度 T_1)

外径20mm以下、内径10mm以上、高さ45mm以下、内容積7cc以下の円柱状の開口ガラス瓶に、前記樹脂粒子を0.2g入れ、 $T_a^\circ\text{C}$ (T_a は5の倍数である整数)のオープン中で30分間保持し、目開き500 μm のふるいにかけたときに、前記ふるいを通して前記樹脂粒子の質量が0.1g以上であり、前記樹脂粒子を入れた前記開口ガラス瓶を $T_a + 5^\circ\text{C}$ のオープン中で30分間保持し、前記ふるいにかけたとき、前記ふるいを通して前記樹脂粒子の質量が0.1g未満となる温度 T_a を、 T_1 とする

(温度 T_2)

平らな底面を有し、厚みが0.1mm以上1mm以下であるアルミ皿に、複数の前記樹脂粒子を、互いに接触するように1層敷詰め、 $T_b^\circ\text{C}$ (T_b は5の倍数である整数)のホットプレート上で30秒加熱し、室温まで冷却させて顕微鏡で観察したとき、隣接する樹脂粒子どうしの会合が確認され、前記樹脂粒子を敷詰めた前記アルミ皿を $T_b - 5^\circ\text{C}$ のホットプレート上で30秒加熱したときには、隣接する樹脂粒子どうしの会合が確認されない温度 T_b を T_2 とする

[0013] [2] 前記第1非晶性樹脂のガラス転移温度 $T_g(c)$ 、および前記第2非晶性樹脂のガラス転移温度 $T_g(s)$ が、下記式を満たす、[1]に記載の粉末材料。

$$T_g(s) - T_g(c) \geq 30^\circ\text{C}$$

[3] 前記樹脂粒子のシェルの平均厚みが0.05 μm 以上、2 μm 以下である、[1]または[2]に記載の粉末材料。

〔４〕前記樹脂粒子の平均粒子径（ D_{50} ）が、 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の粉末材料。

〔５〕前記樹脂粒子の総体積に対するシェル材の体積分率、前記第１非晶性樹脂のガラス転移温度 $T_g(c)$ 、および前記第２非晶性樹脂のガラス転移温度 $T_g(s)$ が、下記式を満たす、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の粉末材料。

$$100 / \{T_g(s) - T_g(c)\} \leq \text{シェル材の体積分率} \leq 500 / \{T_g(s) - T_g(c)\}$$

〔６〕前記第１非晶性樹脂および／または前記第２非晶性樹脂が、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、および非晶質ポリアミドからなる群から選ばれる少なくとも１つの非晶性樹脂を含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の粉末材料。

[0014] 本発明の第２は、以下の立体造形物の製造方法にある。

〔７〕上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の粉末材料からなる薄層を形成する薄層形成工程と、前記粉末材料を予備加熱する予備加熱工程と、予備加熱された前記粉末材料からなる前記薄層にレーザ光を選択的に照射して、前記樹脂粒子の少なくとも一部どうしが溶融結合した造形物層を形成するレーザ光照射工程と、を含み、前記薄層形成工程、前記予備加熱工程、および前記レーザ光照射工程を複数回繰り返し、前記造形物層を積層することで立体造形物を形成する、立体造形物の製造方法。

〔８〕前記予備加熱工程が、前述の温度 T_1 以下の温度に前記粉末材料を加熱する工程である、〔７〕に記載の立体造形物の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明の粉末材料を用いた立体造形物の製造方法によれば、予備加熱時に

粒子が凝集し難く、さらに少ないレーザ照射量で十分に樹脂粒子を溶融結合することが可能である。またさらに、当該粉末材料によれば、変形が少なく衝撃強度が高い立体造形物を作製することが可能である。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図 1 A および図 1 B は本発明の一実施形態における樹脂粒子の模式的な断面図である。

[図2]図 2 は本発明の一実施形態における立体造形装置の構成を概略的に示す側面図である。

[図3]図 3 は本発明の一実施形態における立体造形装置の制御系の主要部を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 1. 粉末材料

本実施形態の粉末材料は、粉末床溶融結合法による立体造形物の製造に用いられる。より具体的には、樹脂粒子を含む粉末材料からなる薄層の形成、粉末材料の予備加熱、および薄層への選択的なレーザ光照射を繰返し、樹脂粒子どうしが溶融結合した造形物層を複数層積層して立体造形物を製造する方法に使用される。

[0018] ここで、本実施形態の粉末材料は、樹脂粒子を少なくとも含んでいればよく、樹脂粒子のみからなるものであってもよい。一方で、粉末材料は、レーザ光照射による溶融結合を妨げない範囲において、レーザ吸収剤およびフローエージェント等の樹脂粒子以外の材料をさらに含んでもよい。

[0019] 前述のように、非晶性樹脂は、融点を有せず、ガラス転移温度を超えてから徐々に粘度が低下する。したがって、非晶性樹脂を粉末床溶融結合法用の樹脂粒子に適用する場合、予備加熱温度を低めに設定する必要があり、一方で、樹脂粒子の溶融結合のためには高温まで加熱、すなわちレーザ照射量を多くする必要がある、との課題があった。

[0020] このような課題を解決すべく、本発明者らは粉末床溶融結合法用の粉末材料について鋭意検討および実験を行った。その結果、少なくとも 2 種類の非

晶性樹脂を組み合わせ、これらをコアシェル構造とすることで、予備加熱可能な温度の上限値（以下「予備加熱上限温度」とも称する） T_1 と、樹脂粒子どうしの熔融結合に必要な温度の下限値（以下「熔融下限温度」とも称する） T_2 との差（ $T_2 - T_1$ ）を小さくすることが可能であり、低いレーザー照射量で、寸法精度よく樹脂粒子どうしを熔融結合させることが可能となることを見出した。このような樹脂粒子を含む粉末材料から得られる立体造形物は、非晶性樹脂を含むため、衝撃強度が高く、さらには反り等が発生し難い。またさらに、溶媒によって立体造形物の表面を適度に溶解させて、成形品どうしを結着することも可能である。以下、当該粉末材料が含む樹脂粒子、およびその他の成分について、詳しく説明する。

[0021] 1-1. 樹脂粒子

本実施形態の粉末材料が含む樹脂粒子は、第1非晶性樹脂を含むコアを、第1非晶性樹脂より高いガラス転移温度（以下、単に「 T_g 」とも称する）を有する第2非晶性樹脂を含むシェルが被覆する構造（以下、当該構造を「コアシェル構造」とも称する）を有する。本明細書において、コアシェル構造とは、コアから基本的に構成されるコア粒子の表面のうち、シェルによって被覆されている部分の面積の割合が90%以上であることを意味する。実用上は、多数の樹脂粒子の断面を透過電子顕微鏡（TEM）で撮像し、任意に選択した10個の樹脂粒子について、コア粒子の表面積に対する、シェルの被覆面積の割合を算出する。そして、それらの平均値が90%以上であれば、それらの樹脂粒子がコアシェル構造を有するものとみなす。

[0022] コアシェル構造を有する樹脂粒子100は、図1Aに示すように、シート状のシェル102がコア101を被覆する構造を有してもよい。また、コアシェル構造の別の態様の模式的な断面図を図1Bに示す。図1Bに示すように、粒子状のシェル102がコア粒子101を被覆していてもよい。

[0023] ここで、樹脂粒子のコアが含む第1非晶性樹脂、および樹脂粒子のシェルが含む第2非晶性樹脂は、予備加熱上限温度 T_1 と、熔融下限温度 T_2 との差（ $T_2 - T_1$ ）が、105℃以下となるようにそれぞれ選択されればよく

、公知の非晶性樹脂の中からそれぞれ選択される。立体造形物作製時に必要なエネルギー量（レーザ光量）を低減するとの観点から、 $T_2 - T_1$ は70℃以下であることが好ましい。ここで、予備加熱上限温度 T_1 および熔融下限温度 T_2 は、それぞれ以下の方法で特定される温度である。

[0024] （予備加熱上限温度 T_1 ）

外径20mm以下、内径10mm以上、高さ45mm以下、内容積7cc以下の円柱状の開口ガラス瓶に、樹脂粒子を0.2g入れる。そして、ガラス瓶を T_a ℃（ T_a は5の倍数である整数）のオープン中で30分間保持し、目開き500 μ mのふるいにかける。そして、ふるいを通過する樹脂粒子の質量が0.1g以上となる温度を特定する。同様に樹脂粒子を入れた開口ガラス瓶を $T_a + 5$ ℃のオープン中で30分間保持し、目開き500 μ mのふるいにかける。そして、通過する粒子の質量が0.1g未満となる場合に、上記温度 T_a を T_1 として特定する。なお、 $T_a + 5$ ℃においても、ふるいを通過する樹脂粒子の質量が0.1g以上となる場合には、オープンの温度 T_a を上げて同様の試験を行い、 T_1 を特定する。

[0025] （熔融下限温度 T_2 ）

平らな底面を有し、厚みが0.1mm以上1mm以下であるアルミ皿に、複数の樹脂粒子を、互いに接触するように1層敷詰める。そして、当該アルミ皿を T_b ℃（ T_b は5の倍数である整数）のホットプレート上で30秒加熱し、室温まで冷却させる。そして、アルミ皿上の樹脂粒子を顕微鏡で観察したときに、隣接する樹脂粒子どうしの会合が確認される温度を特定する。そして同様に、樹脂粒子を敷詰めたアルミ皿を $T_b - 5$ ℃のホットプレート上で30秒加熱し、室温まで冷却させて、アルミ皿上の樹脂粒子を顕微鏡で観察する。このとき、隣接する樹脂粒子どうしの会合が確認されない場合に、上記温度 T_b を T_2 として特定する。なお、 $T_b - 5$ ℃においても、樹脂粒子どうしの会合が見られる場合は、ホットプレートの温度 T_b ℃を下げて同様の試験を行い、 T_2 を特定する。なお、隣接する粒子どうしが会合している、とは、顕微鏡で観察したときに、隣接する粒子どうしの界面が見えな

くなる状態をいう。

[0026] ここで、コアおよびシェルが含む第1非晶性樹脂および第2非晶性樹脂の種類は特に制限されず、例えば、ポリスチレン（PS）、ポリ塩化ビニル（PVC）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂（ABS）、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂（AS）、アクリル樹脂、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリサルホン（PSU）、ポリエーテルサルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、シクロオレフィンポリマー（COP）、シクロオレフィンコポリマー（COC）、および非晶質ポリアミド等とすることができる。

[0027] 樹脂粒子のコアは、非晶性樹脂（第1非晶性樹脂）を1種のみを含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。また、コアは各種添加剤や各種充填材等を含んでいてもよい。また、コアは、結晶性樹脂を一部に含んでいてもよいが、コアの全質量に対して50質量%以上第1非晶性樹脂を含むことが、立体造形物の製造時に樹脂粒子どうしを十分に溶融結合させるとの観点から好ましく、70～100質量%第1非晶性樹脂を含むことがより好ましい。コアが含む第1非晶性樹脂の量は、シェルのみが溶解する溶媒に樹脂粒子を浸漬し、シェルを溶解させるなどしてコアを取り出す。そして、残ったコアの組成を各種方法により分析することで、特定することができる。

[0028] 一方、シェルも、非晶性樹脂（第2非晶性樹脂）を1種のみ含んでいてもよく、2種以上含んでいてもよい。さらに、シェルは各種添加剤や各種充填材等を含んでいてもよい。また、シェルは、結晶性樹脂を一部に含んでいてもよいが、シェルの全質量に対して50質量%以上第2非晶性樹脂を含むことが予備加熱時の粒子同士の凝着を抑制する観点から好ましく、70～100質量%第2非晶性樹脂を含むことがより好ましい。シェルが含む第2非晶性樹脂の量は、コアのみが溶解する溶媒に樹脂粒子を浸漬し、コアを溶解させるなどしてシェルのみとする。そして、残ったシェルの組成を各種方法により分析することで、特定することができる。

[0029] また、コアが含む第1非晶性樹脂のガラス転移温度 ($T_g(c)$) および第2非晶性樹脂のガラス転移温度 ($T_g(s)$) は、第1非晶性樹脂のガラス転移温度 ($T_g(c)$) のほうが低ければ、その差は特に制限されないが、 $T_g(s) - T_g(c)$ が 30°C 以上であることが好ましく、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。シェルが含む第2非晶性樹脂のガラス転移温度 ($T_g(s)$) が高くなると、樹脂粒子の予備加熱上限温度 T_1 が高くなりやすい。一方、コアが含む第1非晶性樹脂のガラス転移温度 ($T_g(c)$) が低くなると、熔融下限温度 T_2 が低くなりやすい。したがって、これらの差 ($T_2 - T_1$) を十分に小さくすることが可能となる。

[0030] ここで、樹脂粒子の平均粒子径 (D_{50}) は、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20 \sim 80 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $30 \sim 70 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。樹脂粒子の平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以上であると、後述の立体造形物の製造方法で作製する造形物層の厚みが十分に厚くなりやすく、効率良く立体造形物を製造することが可能となる。一方、樹脂粒子の平均粒子径が $100 \mu\text{m}$ 以下であると、複雑な形状の立体造形物も作製することが可能となる。

[0031] またこのとき、コアの平均粒子径は、 $9 \mu\text{m}$ 以上 $99 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $19 \sim 79 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $29 \sim 79 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。コアの平均粒子径が $60 \mu\text{m}$ 以上であると、コア（粒子）の作製が容易となり、粉末材料の製造コストが過度に高まらない。一方で、上記平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以下であると、樹脂粒子の平均粒子径を比較的小さくすることが可能となり、高精細な立体造形物を製造することが可能となる。

[0032] 一方、シェルの厚み（シェルからなる層の厚み）は、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $2 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.06 \sim 1.6 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.08 \sim 1.2 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。なお、シェルが、複数の粒子からなる場合、シェルを構成する粒子の平均粒子径は、コアからなる粒子の平均粒子径より小さいことが好ましく、コアの平均粒子径の

半分以下であることがより好ましい。シェルの厚みが $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、予備加熱時にコアが樹脂粒子の表面に溶出し難く、樹脂粒子の凝集が生じ難くなる。一方、上記厚みが $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、レーザ照射によってシェルが分解や消失、熔融等して、樹脂粒子（主にコア）どうしが熔融結合しやすくなる。

[0033] 上記樹脂粒子の平均粒子径は、動的光散乱法により測定した体積平均粒子径とする。体積平均粒子径は、湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置（シンパティック（SYMPATEC）社製、ヘロス（HELOS））により測定することができる。また、コアの平均粒子径およびシェルの厚みは、多数の樹脂粒子の断面をTEMで撮像した画像を準備し、ランダムに選択した10個の樹脂粒子について、コアの粒子径およびシェルの厚みを測定する。そして、これらの平均値を、それぞれコアの平均粒子径およびシェルの厚みとして採用することができる。

[0034] 樹脂粒子における、コアおよびシェルの比率は、上述の熔融下限温度 T_2 と予備加熱上限温度 T_1 との差（ $T_2 - T_1$ ）が 105°C 以下となるような比率であればよいが、シェルの体積分率、すなわち樹脂粒子全体の体積に対するシェルの体積の割合が、以下の式を満たすことが好ましい。

$$100 / \{T_g(s) - T_g(c)\} \leq \text{シェル材の体積分率} \leq 500 / \{T_g(s) - T_g(c)\}$$

シェルの体積分率が、 $100 / \{T_g(s) - T_g(c)\}$ 以上となると、コアが十分な量のシェルによって覆われるため、予備加熱の際に、樹脂粒子どうしが融着し難くなり、予備加熱上限温度 T_1 が高まりやすくなる。一方、シェルの体積分率が $500 / \{T_g(s) - T_g(c)\}$ 以下であると、レーザ照射した際に、熔融下限温度 T_2 が低くなりやすく、低いレーザ照射量でも樹脂粒子の流動性を十分に高めることが可能となる。体積分率は、前述のTEM画像より求めた、コアの粒子径とシェルの厚みをもとに算出できる。

コア粒子径 $= 2r$ 、シェル厚み $= t$ 、としたときに、コア粒子の体積を V

cとすると $V_c = 4/3 \cdot \pi r^3$ となる。一方、樹脂粒子の体積を V_{cs} とすると $V_{cs} = 4/3 \cdot \pi (r+t)^3$ となる。

そして、シェルの体積を V_s とすると、 $V_s = \text{コアシェル粒子の体積} - \text{コア粒子の体積}$ となる。したがって、シェルの体積分率は、TEM画像よりコア粒子径およびシェルの厚みを求め、 $V_s / V_{cs} \times 100$ を算出することで特定することができる。

[0035] なお、樹脂粒子の形状は特に制限されないが、立体造形物を精度よく作製するとの観点から球状であることが好ましい。またこのとき、樹脂粒子の円形度は0.95以上であることが好ましく、0.96以上であることがより好ましく、0.97以上であることがさらに好ましい。樹脂粒子の円形度が0.95以上であると、個々の樹脂粒子の体積が均一になりやすく、所望の形状に造形物層を形成しやすくなる。上記円形度は、樹脂粒子の平均円形度を示し、「FPIA-2100」（Sysmex社製）を用いて測定される。具体的には、樹脂粒子を界面活性剤水溶液に湿潤させ、超音波分散を1分間行う。そして、「FPIA-2100」を用い、測定条件HPF（高倍率撮像）モードにて、HPF検出数3000～10000個の適正濃度で測定を行う。この範囲であれば、再現性のある測定値が得られる。円形度は下記式で計算される。

円形度 = (粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長) / (粒子投影像の周囲長)

また平均円形度は、各粒子の円形度を足し合わせ、測定した全粒子数で割った算術平均値である。

[0036] 上記樹脂粒子は、粉末材料の全質量に対して、95質量%以上含まれることが好ましく、97質量%以上含まれることがより好ましい。樹脂粒子が当該範囲含まれると、立体造形物の強度が高まりやすくなる。

[0037] 1-2. その他の材料

前述のように、粉末材料は、上記樹脂粒子以外の成分を含んでいてもよく、その例には、レーザ吸収剤や、フローエージェント等が含まれる。

[0038] 1-2-1. レーザ吸収剤

レーザの光エネルギーをより効率的に熱エネルギーに変換する観点から、粉末材料は、レーザ吸収剤をさらに含んでもよい。レーザ吸収剤は、使用する波長のレーザを吸収して熱を発する材料であればよい。このようなレーザ吸収剤の例には、カーボン粉末、ナイロン樹脂粉末、顔料、および染料が含まれる。これらのレーザ吸収剤は、一種類のみ用いても、二種類を組み合わせ用いてもよい。

[0039] レーザ吸収剤の量は、上記樹脂粒子の溶融結合が容易になる範囲で適宜設定することができる。例えば、粉末材料の全質量に対して、0質量%より多く3質量%未満とすることができる。

[0040] 1-2-2. フローエージェント

粉末材料の流動性を向上させ、立体造形物の製造時における粉末材料の取り扱いを容易にする観点から、粉末材料は、フローエージェントをさらに含んでもよい。フローエージェントは、摩擦係数が小さく、自己潤滑性を有する材料であればよい。このようなフローエージェントの例には、二酸化ケイ素および窒化ホウ素が含まれる。これらのフローエージェントは、一種類のみ用いても、二種類を組み合わせ用いてもよい。

[0041] フローエージェントの量は、粉末材料の流動性が向上し、かつ、樹脂粒子の溶融結合が十分に生じる範囲で適宜設定することができ、たとえば、粉末材料の全質量に対して、0質量%より多く2質量%未満とすることができる。

[0042] 2. 粉末材料の製造方法

上記粉末材料の製造方法は、特に制限されず、公知の方法で製造することができる。例えば、粉末材料が、前述の樹脂粒子のみ含む場合には、当該樹脂粒子をそのまま粉末材料として用いることができる。一方、粉末材料が樹脂粒子と、その他の材料とを含む場合、粉末状にしたその他の材料と、樹脂粒子とを攪拌混合して製造することができる。以下、樹脂粒子の調製方法について説明する。

[0043] (樹脂粒子の調製方法)

前述の樹脂粒子は、公知の方法によって製造することができる。樹脂粒子の調製方法の例には、第1非晶性樹脂を含む粒子に、第2非晶性樹脂を溶解させた塗布液を塗布する湿式コート法や、第1非晶性樹脂からなる粒子と、第2非晶性樹脂からなる粒子等とを攪拌混合して機械的衝撃により結合させる乾式コート法、ならびにこれらを組み合わせた方法が含まれる。湿式コート法を採用する場合、第1非晶性樹脂を含む粒子の表面に上記塗布液をスプレー塗布してもよく、第1非晶性樹脂を含む粒子を上記塗布液の中に浸漬してもよい。湿式コート法によれば、図1Aに示すような、シート状のシェルがコアを被覆した樹脂粒子が得られる。一方で、乾式コート法によれば、図1Bに示すような、粒子状のシェルがコアを被覆した樹脂粒子が得られる。湿式コート法によれば、均一な厚みのシェルを形成しやすく、乾式コート法は乾燥工程が不要であるため、製造工程を簡素化できる。

[0044] 第1非晶性樹脂および第2非晶性樹脂は、前述のように、予備加熱上限温度 T_1 や、熔融下限温度 T_2 をそれぞれ勘案して選択する。第1非晶性樹脂および第2非晶性樹脂は、市販のものを用いてもよい。またモノマーやプレポリマー等を重合することにより、調製したものを用いてもよい。市販の樹脂を用いる場合、熔融下限温度 T_2 と予備加熱上限温度 T_1 との差($T_2 - T_1$)が 105°C 以下となるように、市販の材料を組みあわせて用いればよい。

[0045] 3. 立体造形物の製造方法

次に、前述の粉末材料を用いて立体造形物を製造する方法を説明する。本実施形態の立体造形物の製造方法では、前記粉末材料を用いるほかは、通常の粉末床熔融結合法と同様に行うことができる。具体的には、(1)前述の粉末材料からなる薄層を形成する薄層形成工程と、(2)粉末材料を予備加熱する予備加熱工程と、(3)予備加熱された粉末材料からなる薄層にレーザ光を選択的に照射して、前記粉末材料に含まれる樹脂粒子どうしが熔融結合した造形物層を形成するレーザ光照射工程と、を含む方法とすることがで

きる。そして工程（１）～工程（３）を複数回繰り返し、造形物層を積層することで、立体造形物を製造することができる。なお、工程（１）および工程（２）は、いずれを先に行ってもよい。

[0046] ３－１．薄層形成工程（工程（１））

本工程では、前記粉末材料の薄層を形成する。例えば、粉末供給部から供給された前記粉末材料を、リコータによって造形ステージ上に平らに敷き詰める。薄層は、造形ステージ上に直接形成してもよいし、すでに敷き詰められている粉末材料またはすでに形成されている造形物層の上に接するように形成してもよい。

[0047] 薄層の厚さは、所望の造形物層の厚さと同じとする。薄層の厚さは、製造しようとする立体造形物の精度に応じて任意に設定することができるが、通常、 0.01 mm 以上 0.30 mm 以下である。薄層の厚さを 0.01 mm 以上とすることで、次の造形物層を形成するためのレーザ光照射によって下の層の樹脂粒子が溶融結合されることを防ぐことができる。均一な粉体の敷き詰めが可能となる。また、薄層の厚さを 0.30 mm 以下とすることで、レーザ光のエネルギーを薄層の下部まで伝導させて、薄層を構成する粉末材料に含まれる樹脂粒子を、厚み方向の全体にわたって十分に溶融結合させることができる。前記観点からは、薄層の厚さは 0.01 mm 以上 0.10 mm 以下であることがより好ましい。また、薄層の厚み方向の全体にわたってより十分に樹脂粒子を溶融結合させ、造形物層の割れをより生じにくくする観点からは、薄層の厚さは、後述するレーザ光のビームスポット径との差が 0.10 mm 以内になるよう設定することが好ましい。

[0048] ３－２．予備加熱工程（工程（２））

本工程では、粉末材料を予備加熱する。前述のように、工程（１）および工程（２）は、いずれを先に行ってもよい。例えば、粉末材料を予備加熱してから薄層を形成してもよく、薄層を形成してから粉末材料の予備加熱を行ってもよい。

[0049] 予備加熱温度は、前述の粉末材料の樹脂粒子の予備加熱上限温度 T_1 以下

の温度とすることが好ましく、 $T1 - 20^{\circ}\text{C}$ 以上 $T1$ 以下であることがより好ましい。予備加熱温度を、予備加熱上限温度 $T1$ 以下とすることで、予備加熱時における樹脂粒子どうしの融着を抑制することが可能となる。

[0050] なお、具体的な予備加熱温度は、予備加熱上限温度 $T1$ 、樹脂粒子が含む第1非晶性樹脂や第2非晶性樹脂の種類等に応じて適宜選択されるが、 50°C 以上 300°C 以下であることが好ましく、 100°C 以上 250°C 以下であることがより好ましく、 140°C 以上 250°C 以下であることがさらに好ましく、 140°C 以上 200°C 以下であることがさらに好ましい。

[0051] またこのとき、加熱時間は $1 \sim 60$ 秒とすることが好ましく、 $5 \sim 30$ 秒とすることがより好ましい。加熱温度および加熱時間を上記範囲とすることで、樹脂粒子中のコアを十分に軟化もしくは溶解させることができ、低いレーザー照射量で立体造形物を製造することができる。

[0052] 3-3. レーザ光照射工程（工程（3））

本工程では、予備加熱された粉末材料からなる薄層のうち、造形物層を形成すべき位置にレーザー光を選択的に照射し、所望の位置の樹脂粒子を熔融結合させる。熔融した樹脂粒子（特にコア）は、隣接する樹脂粒子と熔融し合って造形物層となる。このとき、レーザー光のエネルギーを受け取った樹脂粒子は、すでに形成された造形物層とも熔融結合するため、隣り合う層間の接着も生じる。

[0053] レーザ光の波長は、樹脂粒子が吸収する波長の範囲内で設定すればよい。このとき、レーザー光の波長と、樹脂粒子（特にシェル材）の吸収率が最も高くなる波長との差が小さくなるようにすることが好ましく、例えば CO_2 レーザー等の波長帯域の広いレーザー光を用いることができる。レーザー光の波長は、例えば $0.8 \mu\text{m}$ 以上 $12 \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

[0054] レーザ光の出力時のパワーは、後述するレーザー光の走査速度において、樹脂粒子の温度を上昇させることが可能な範囲で設定すればよい。具体的には、 5.0W 以上 60W 以下とすることができる。レーザー光のエネルギーを低くして、製造コストを低くし、かつ、製造装置の構成を簡易なものにする観

点からは、レーザ光の出力時のパワーは30W以下であることが好ましく、20W以下であることがより好ましい。

[0055] レーザ光の走査速度は、製造コストを高めず、かつ、装置構成を過剰に複雑にしない範囲内で設定すればよい。具体的には、1m/秒以上10m/秒以下とすることが好ましく、2m/秒以上8m/秒以下とすることがより好ましく、3m/秒以上7m/秒以下とすることがさらに好ましい。レーザ光のビーム径は、製造しようとする立体造形物の精度に応じて適宜設定することができる。

[0056] 3-4. 工程(1)～工程(3)の繰返しについて

立体造形物の製造の際には、上述の工程(1)～工程(3)を、任意の回数繰返す。これにより、造形物層が積層されて、所望の立体造形物が得られることとなる。

[0057] 3-5. その他

なお、熔融結合中の樹脂粒子(特にコア)の酸化等によって、立体造形物の強度が低下することを防ぐ観点からは、少なくとも工程(3)は減圧下または不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。減圧するときの圧力は 10^{-2} Pa以下であることが好ましく、 10^{-3} Pa以下であることがより好ましい。本実施形態で 사용할 ことができる不活性ガスの例には、窒素ガスおよび希ガスが含まれる。これらの不活性ガスのうち、入手の容易さの観点からは、窒素(N_2)ガス、ヘリウム(He)ガスまたはアルゴン(Ar)ガスが好ましい。製造工程を簡略化する観点からは、工程(1)～工程(3)のすべてを減圧下または不活性ガス雰囲気中に行うことが好ましい。

[0058] 4. 立体造形装置

上記立体造形物の製造方法に使用可能な立体造形装置について説明する。本実施形態に用いることが可能な立体造形装置は、公知の立体造形装置と同様の構成とすることができる。具体的には、本実施形態に係る立体造形装置200は、図2の概略側面図に示すように、開口内に位置する造形ステージ210、粉末材料からなる薄層を形成するための薄層形成部220、粉末材

料を予備加熱するための予備加熱部 230、薄層にレーザ光を照射するためのレーザ照射部 240、鉛直方向の位置を可変に造形ステージ 210 を支持するステージ支持部 250、および上記各部を支持するベース 290 を備える。

[0059] 一方、立体造形装置 200 の制御系の主要部を図 3 に示す。図 3 に示すように、立体造形装置 200 は、薄層形成部 220、予備加熱部 230、レーザ照射部 240、およびステージ支持部 250 を制御して、造形物の形成および積層を行う制御部 260、各種情報を表示するための表示部 270、ユーザーからの指示を受け付けるためのポインティングデバイス等を含む操作部 275、制御部 260 の実行する制御プログラムを含む各種の情報を記憶する記憶部 280、ならびに外部機器との間で立体造形データ等の各種情報を送受信するためのインターフェース等を含むデータ入力部 285 を備えてもよい。また、立体造形装置 200 は、造形ステージ 210 上に形成された薄層の表面温度を測定する温度測定器 235 を備えてもよい。また立体造形装置 200 には、立体造形用のデータを生成するためのコンピュータ装置 300 が接続されてもよい。

[0060] 造形ステージ 210 は、昇降可能に制御され、当該造形ステージ 210 上で、薄層形成部 220 による薄層の形成、予備加熱部 230 による粉末材料の予備加熱、およびレーザ照射部 240 によるレーザ光の照射が行われる。そして、これらによって形成された造形物が積層されて、立体造形物が形成される。

[0061] 薄層形成部 220 は、粉末材料を収納する粉末材料収納部 221a と、粉末材料収納部 221a の底部に設けられ開口内を昇降する供給ピストン 221b とを備える粉末供給部 221、および粉末供給部 221 から供給された粉末材料を造形ステージ 210 上に平らに敷き詰めて、粉末材料の薄層を形成するリコータ 222a を備えた構成とすることができる。本実施形態では、粉末材料収納部 221a の開口部の上面が、造形ステージ 210 を昇降させる（立体造形物を形成するための）開口部の上面と、ほぼ同一平面上に配

置される。

[0062] なお、粉末供給部 221 は、造形ステージ 210 に対して鉛直方向上方に設けられた粉末材料収納部（不図示）と、当該粉末材料収納部に収納された粉末材料を、所望の量ずつ吐出するためのノズル（不図示）と、を備える構成としてもよい。この場合、ノズルから造形ステージ 210 上に、均一に粉末材料を吐出することで、薄層を形成することが可能となる。

[0063] 予備加熱部 230 は、粉末材料のうち、造形物層を形成すべき領域を加熱し、その温度を維持できるものであればよい。本実施形態では、予備加熱部 230 が、造形ステージ 210 上に形成された薄層の表面を加熱可能な第 1 のヒータ 231 と、造形ステージ上に供給される前の粉末材料を加熱する第 2 のヒータ 232 とを備えるが、これらはいずれか一方のみであってもよい。また、予備加熱部 230 は、上記造形物層を形成すべき領域を選択的に加熱する構成であってもよい。また、装置内の全体を予め加熱しておいて、上記薄層の表面を所定の温度に調温する構成であってもよい。

[0064] 温度測定器 235 は、薄層の表面温度、特に造形物層を形成すべき領域の表面温度を非接触で測定できるものであればよく、たとえば、赤外線センサまたは光高温計とすることができる。

[0065] レーザ照射部 240 は、レーザ光源 241 およびガルバノミラー 242a を含む構成とすることができる。レーザ照射部 240 は、レーザ光を透過させるレーザ窓 243 およびレーザ光の焦点距離を薄層の表面にあわせるためのレンズ（不図示）を備えていてもよい。レーザ光源 241 は、前記波長のレーザ光を、前記出力で出射する光源であればよい。レーザ光源 241 の例には、YAG レーザ光源、ファイバレーザ光源および CO₂ レーザ光源が含まれる。ガルバノミラー 242a は、レーザ光源 241 から出射したレーザ光を反射してレーザ光を X 方向に走査する X ミラーおよび Y 方向に走査する Y ミラーから構成されてもよい。レーザ窓 243 は、レーザ光を透過させる材料からなるものであればよい。

[0066] ステージ支持部 250 は、造形ステージ 210 の鉛直方向の位置を可変に

支持するものであればよい。すなわち、造形ステージ２１０は、ステージ支持部２５０によって鉛直方向に精密に移動可能に構成されている。ステージ支持部２５０としては、種々の構成を採用できるが、例えば、造形ステージ２１０を保持する保持部材と、この保持部材を鉛直方向に案内するガイド部材と、ガイド部材に設けられたねじ孔に係合するボールねじ等で構成することができる。

[0067] 制御部２６０は、中央処理装置等のハードウェアプロセッサを含んでおり、立体造形物の造形動作中、立体造形装置２００全体の動作を制御する。

[0068] また、制御部２６０は、たとえばデータ入力部２８５がコンピュータ装置３００から取得した立体造形データを、造形物層の積層方向について薄く切った複数のスライスデータに変換するよう構成されてもよい。スライスデータは、立体造形物を造形するための各造形物層の造形データである。スライスデータの厚み、すなわち造形物層の厚みは、造形物層の一層分の厚さに応じた距離（積層ピッチ）と一致する。

[0069] 表示部２７０は、たとえば液晶ディスプレイ、モニタとすることができる。

操作部２７５は、たとえばキーボードやマウスなどのポインティングデバイスを含むものとすることができ、テンキー、実行キー、スタートキー等の各種操作キーを備えてもよい。

[0070] 記憶部２８０は、たとえばＲＯＭ、ＲＡＭ、磁気ディスク、ＨＤＤ、ＳＳＤ等の各種の記憶媒体を含むものとすることができる。

[0071] 立体造形装置２００は、制御部２６０の制御を受けて、装置内を減圧する、減圧ポンプなどの減圧部（不図示）、または、制御部２６０の制御を受けて、不活性ガスを装置内に供給する、不活性ガス供給部（不図示）を備えていてもよい。

[0072] ここで、本実施形態の立体造形装置２００を用いた立体造形方法について、具体的に説明する。制御部２６０は、データ入力部２８５がコンピュータ装置３００から取得した立体造形データを、造形物層の積層方向について薄

く切った複数のスライスデータに変換する。その後、制御部 260 は、立体造形装置 200 における以下の動作の制御を行う。

[0073] 粉末供給部 221 は、制御部 260 から出力された供給情報に従って、モーターおよび駆動機構（いずれも不図示）を駆動し、供給ピストンを鉛直方向上方（図 2 の矢印方向）に移動させ、前記造形ステージと水平方向同一平面上に、粉末材料を押し出す。

[0074] その後、リコータ駆動部 222 は、制御部 260 から出力された薄層形成情報に従って水平方向（図中矢印方向）にリコータ 222 a を移動させて、粉末材料を造形ステージ 210 に運搬し、かつ、薄層の厚さが造形物層の 1 層分の厚さとなるように粉末材料を押圧する。

[0075] 予備加熱部 230 は、制御部 260 から出力された温度情報に従って所定の領域の粉末材料のみ、または装置内の全体を加熱する。上記温度情報は、例えば、データ入力部 285 から入力された予備加熱上限温度 T_1 等に基づいて制御部 260 が決定した温度とすること等ができる。予備加熱部 230 は、薄層が形成された後に加熱を開始してもよいし、薄層が形成される前から形成されるべき薄層の表面に該当する箇所または装置内の加熱を行っていてもよい。

[0076] その後、レーザ照射部 240 は、制御部 260 から出力されたレーザ照射情報に従って、薄層上の、各スライスデータにおける立体造形物を構成する領域に適合して、レーザ光源 241 からレーザ光を出射し、ガルバノミラー駆動部 242 によりガルバノミラー 242 a を駆動してレーザ光を走査する。レーザ光の照射によって粉末材料に含まれる樹脂粒子の少なくとも一部（少なくともコア）が熔融結合し、造形物層が形成される。

[0077] その後、ステージ支持部 250 は、制御部 260 から出力された位置制御情報に従って、モーターおよび駆動機構（いずれも不図示）を駆動し、造形ステージ 210 を、積層ピッチだけ鉛直方向下方（図中矢印方向）に移動する。

[0078] 表示部 270 は、必要に応じて、制御部 260 の制御を受けて、ユーザー

に認識させるべき各種の情報やメッセージを表示する。操作部 275 は、ユーザーによる各種入力操作を受け付けて、その入力操作に応じた操作信号を制御部 260 に出力する。たとえば、形成される仮想の立体造形物を表示部 270 に表示して所望の形状が形成されるか否かを確認し、所望の形状が形成されない場合は、操作部 275 から修正を加えてもよい。

[0079] 制御部 260 は、必要に応じて、記憶部 280 へのデータの格納または記憶部 280 からのデータの引き出しを行う。

[0080] これらの動作を繰り返すことで、造形物層が積層され、立体造形物が製造される。

実施例

[0081] 以下において、本発明の具体的な実施例を説明する。なお、これらの実施例によって、本発明の範囲は限定して解釈されない。

[0082] 1. 粉末材料の作製

1-1. 原料の準備

コアおよびシェルの材料として、以下の表 1 に記載の樹脂を用意した。なお、市販の樹脂の平均粒子径が表 1 に記載の数値より大きいときは、湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置（シンパティック（SYMPATEC）社製、ヘロス（HELOS））で測定した平均粒子径（D50）が表 1 に記載の値になるまで、機械的粉碎法で樹脂微粒子を粉碎した。

[0083]

[表1]

	樹脂	平均粒子径 (μm)	種類	T _g (°C)	商品名
コア	PC1	40	ポリカーボネート	145	三菱ガス化学社製 ユピロンS-3000
	PC2	10	ポリカーボネート	145	三菱ガス化学社製 ユピロンS-3000
	PC3	100	ポリカーボネート	145	三菱ガス化学社製 ユピロンS-3000
	ABS	40	アクリロニトリル・ブチレン・スチレン 共重合体	105	旭化成社製 スタイラックA4130
	PS	40	ポリスチレン	90	東洋スチレン社性 トヨースチロールH450
	AS	40	アクリロニトリル・スチレン 共重合体	105	旭化成社製 スタイラックT8701
	PVC	40	塩化ビニル	80	三菱化学社製 ビニカGA70GC
	PMMA	40	ポリメチルメタクリレート	100	三菱レイヨン社製 アクリハット MD001
	COP	40	シクロオレフィンポリマー	135	日本ゼオン社製 ゼオネックスE480
	COC	40	シクロオレフィンコポリマー	135	三井化学社製 アヘル5014DP
	非晶性PA	40	非晶性ポリアミド	120	アルケマ社製 リルサンクリアG120
シェル	PC4		ポリカーボネート	180	三菱ガス化学社製 ユピセータ FPC-0220
	PAR		ポリアリレート樹脂	220	ユニチカ社製 ユニファイナ M-2040
	PC5		ポリカーボネート	275	ユニチカ社製 ユニファイナ M-2000H
	PC6		ポリカーボネート	160	三菱ガス化学社製 ユピセータ PCZ-200
	PC7		ポリカーボネート	145	三菱ガス化学社製 ユピロンS-3000
	PPE		変性ポリフェニレンエーテル	180	旭化成社製 200H
	PSU		ポリサルホン	190	ソルベイスベシヤルティポリマーズ社製 ユーテルP-1700
	PES		ポリエーテルスルホン	220	住友化学社製 スミカエセル4100G
	PEI		ポリエーテルイミド	215	サビックイノベティブプラスチックス社製 ウルテム1010

[0084] 1-2. 粉末材料の調製

(比較例1および比較例8)

上述のPC1（ポリカーボネート粒子、三菱ガス化学社製ユピロンS-3000）またはABS（旭化成社製スタイラックA4130）をそのまま

粉末材料として用いた。

[0085] (比較例2)

ビーカーでトルエン1000gを攪拌しながら、PC4（ポリカーボネート樹脂、三菱ガス化学社製FPC-0220）30gを溶解させた後、さらに1000gのPC1（ポリカーボネート粒子、三菱ガス化学社製ユーピロンS-3000）を添加して10分間攪拌し、粒子の懸濁液を得た。つぎにこの懸濁液を、別のビーカーに準備した4000gのエタノールに、攪拌しながら一気に添加した。この混合懸濁液を30分間攪拌したのち、濾過し、得られた粒子をさらにエタノールで洗浄、乾燥させることで、粉末材料を得た。

[0086] (実施例1)

比較例2の作製方法において、PC4（三菱ガス化学社製FPC-0220）の添加量を55gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0087] (実施例2)

比較例2の作製方法において、PC4（三菱ガス化学社製FPC-0220）の添加量を85gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0088] (実施例3)

比較例2の作製方法において、PC4（三菱ガス化学社製FPC-0220）の添加量を130gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0089] (比較例3)

比較例2の作製方法において、PC4（三菱ガス化学社製FPC-0220）の添加量を160gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0090] (比較例4)

ビーカーでテトラヒドロフラン1000gを攪拌しながら、PAR（ポリ

アリレート樹脂、ユニチカ社製M-2040) 11 gを溶解させた後、さらに1000 gのPC1 (ポリカーボネート粒子) を添加し、10分間攪拌し、粒子の懸濁液を得た。つぎにこの懸濁液を、別のビーカーに準備した4000 gのエタノールに、攪拌しながら一気に添加した。この混合懸濁液を30分間攪拌したのち、濾過し、得られた粒子をさらにエタノールで洗浄、乾燥させることで、粉末材料を得た。

[0091] (実施例4)

比較例4の作製方法において、PAR (ユニチカ社製M-2040) の添加量を23 gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0092] (実施例5～8)

比較例4の作製方法において、PAR (ユニチカ社製M-2040) の添加量を32 gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0093] (実施例9)

比較例4の作製方法において、PAR (ユニチカ社製M-2040) の添加量を64 gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0094] (比較例5)

比較例4の作製方法において、PAR (ユニチカ社製M-2040) の添加量を75 gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0095] (実施例10)

比較例4の作製方法において、PAR (ユニチカ社製M-2040) の添加量を19 gとし、PC1 (ポリカーボネート粒子、三菱ガス化学社製ユーピロンS-3000 (平均粒子径40 μ m)) の代わりにPC2 (ポリカーボネート粒子、三菱ガス化学社製ユーピロンS-3000 (平均粒子径10 μ m)) を用いた以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0096] (実施例 1 1)

比較例 4 の作製方法において、PAR (M-2040) の添加量を 60 g とし、PC1 (ポリカーボネート粒子、三菱ガス化学社製ユーピロン S-3000 (平均粒子径 40 μ m)) の代わりに PC3 (ポリカーボネート粒子、三菱ガス化学社製ユーピロン S-3000 (平均粒子径 100 μ m)) を用いた以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0097] (比較例 6)

ビーカーでトルエン 1000 g を攪拌しながら、PC5 (ポリカーボネート樹脂、ユニチカ社製 M-2000H) 8 g を溶解させた後、さらに 1000 g の PC1 (ポリカーボネート粒子、三菱ガス化学社製ユーピロン S-3000) を添加し 10 分間攪拌し、粒子の懸濁液を得た。次にこの懸濁液を、別のビーカーに準備した 4000 g のエタノールに、攪拌しながら一気に添加した。この混合懸濁液を 30 分間攪拌したのち、濾過し、得られた粒子をさらにエタノールで洗浄、乾燥させることで、粉末材料を得た。

[0098] (実施例 1 2)

比較例 6 の作製方法において、PC5 (ユニチカ社製 M-2000H) の添加量を 13 g とした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0099] (実施例 1 3、1 4)

比較例 6 の作製方法において、PC5 (ユニチカ社製 M-2000H) の添加量を 23 g とした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0100] (実施例 1 5)

比較例 6 の作製方法において、PC5 (ユニチカ社製 M-2000H) の添加量を 34 g とした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0101] (比較例 7)

比較例 6 の作製方法において、PC5 (ユニチカ社製 M-2000H) の

添加量を43gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0102] (比較例9)

ビーカーでトルエン1000gを攪拌しながら、PC6（ポリカーボネート樹脂、三菱ガス化学社製PCZ-200）18gを溶解させた後、さらに1000gのABS粒子（旭化成社製スタイラックA4130）を添加し10分間攪拌し、粒子の懸濁液を得た。つぎにこの懸濁液を、別のビーカーに準備した4000gのエタノールに、攪拌しながら一気に添加した。この混合懸濁液を30分間攪拌したのち、濾過し、得られた粒子をさらにエタノールで洗浄、乾燥させることで、粉末材料を得た。

[0103] (実施例16)

比較例9の作製方法において、PC6（三菱ガス化学社製PCZ-200）の添加量を27gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0104] (実施例17～19)

比較例9の作製方法において、PC6（三菱ガス化学社製PCZ-200）の添加量を43gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0105] (実施例20)

比較例9の作製方法において、PC6（三菱ガス化学社製PCZ-200）の添加量を87gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0106] (比較例10)

比較例9の作製方法において、PC6（三菱ガス化学社製PCZ-200）の添加量を104gとした以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0107] (実施例21)

ビーカーでジクロロメタン1000gを攪拌しながら、PC7（ポリカー

ボネート樹脂、三菱ガス化学社製S-3000) 30gを溶解させた後、さらに1000gのPS粒子(東洋スチレン社製H450)を添加し30秒間攪拌し、粒子の懸濁液を得た。つぎにこの懸濁液を、別のビーカーに準備した4000gのエタノールに、攪拌しながら一気に添加した。この混合懸濁液を30分間攪拌したのち、濾過し、得られた粒子をさらにエタノールで洗浄、乾燥させることで、粉末材料を得た。

[0108] (実施例22)

実施例21の作製方法において、PC7をPC6(PCZ-200)に変更し、PS粒子をAS粒子(旭化成社製スタイラックT8701)に変更した以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0109] (実施例23)

実施例21の作製方法において、PC7を変性PPE(旭化成社製ザイロン200H)に変更し、PS粒子をPVC粒子(三菱化学社製ビニカCA70GC)に変更した以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0110] (実施例24)

実施例21の作製方法において、PC7をPSU(ソルベイススペシャルティポリマーズ社製ユーデルP-1700)に変更し、PS粒子をPMMA粒子(三菱レイヨン社製アクリペットMD001)に変更した以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0111] (実施例25)

実施例21の作製方法において、PC7をPES(住友化学社製4100G)に変更し、PS粒子をCOP粒子(日本ゼオン社製ゼオネックスE480)に変更した以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0112] (実施例26)

実施例21の作製方法において、PC7をPEI(サビックイノベティブプラスチックス社製ウルテム1010)に変更し、PS粒子をCOC粒子(三井化学社製アペル5014DP)に変更した以外は、同様の操作を行う

ことにより、粉末材料を得た。

[0113] (実施例 27)

実施例 21 の作製方法において、PC7 を PEI (サビックイノベティブプラスチック社製ウルテム 1010) に変更し、PS 粒子を非晶性 PA 粒子 (アルケマ社製リルサンクリア G120) に変更した以外は、同様の操作を行うことにより、粉末材料を得た。

[0114] 2. 評価

得られた粉末材料、および当該粉末材料から得られる立体造形物について、以下のように評価を行った。結果を表 2 および表 3 に示す。

[0115] 2-1. 粉末材料の評価

(1) シェル厚みの測定

各実施例および比較例で作製した粉末材料 (樹脂粒子) を、光硬化性樹脂 (日本電子社製、D-800) に分散させた後、光硬化させ、ブロックを形成した。そして、ダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用い、上記ブロックから厚さ 100~200 nm の薄片状のサンプルを切り出し、透過電子顕微鏡観察用の支持膜付きグリッドに載せた。上記グリッドを走査型透過電子顕微鏡 (日本電子社製、JSM-7401F) に設置して、以下の条件で明視野像を撮像した。

[0116] (撮像方法)

加速電圧 : 30 kV

倍率 : 10000 倍

[0117] 得られた画像の中からランダムに選択した 10 個の樹脂粒子のコアとシェルとの界面を確認し、各樹脂粒子のシェルの厚みを実測し、それらの平均を求めてシェルの平均厚みとした。

[0118] (2) T1 (予備加熱上限温度) の特定

外径 20 mm 以下、内径 10 mm 以上、高さ 45 mm 以下、内容積 7 cc 以下の円柱状の開口ガラス瓶に、樹脂粒子を 0.2 g 入れた。そして、ガラス瓶を $T_a^{\circ}\text{C}$ (T_a は 5 の倍数である整数) のオーブン中で 30 分間保持し

、目開き $500\mu\text{m}$ のふるいにかけた。そして、ふるいを通過する樹脂粒子の質量が 0.1g 以上となる温度を特定した。同様に樹脂粒子を入れた開口ガラス瓶を $T_a + 5^\circ\text{C}$ のオープン中で 30 分間保持し、目開き $500\mu\text{m}$ のふるいにかけた。そして、通過する粒子の質量が 0.1g 未満となる場合に、上記温度 T_a を T_1 として特定した。

[0119] (3) T_2 (溶融下限温度) の特定

平らな底面を有し、厚みが 0.1mm 以上 1mm 以下であるアルミ皿に、複数の樹脂粒子を、互いに接触するように 1 層敷詰めた。そして、当該アルミ皿を $T_b^\circ\text{C}$ (T_b は 5 の倍数である整数) のホットプレート上で 30 秒加熱し、室温まで冷却させた。そして、アルミ皿上の樹脂粒子を顕微鏡で観察したときに、隣接する樹脂粒子どうしの会合が確認される温度を特定した。そして同様に、樹脂粒子を敷詰めたアルミ皿を $T_b - 5^\circ\text{C}$ のホットプレート上で 30 秒加熱し、室温まで冷却させて、アルミ皿上の樹脂粒子を顕微鏡で観察した。このとき、隣接する樹脂粒子どうしの会合が確認されない場合に、上記温度 T_b を T_2 として特定した。

[0120] (4) シェルの体積分率

実施例および比較例で作製した粉末材料の樹脂粒子のシェルの体積分率を、前述の TEM 画像より求めた、コアの粒子径とシェルの厚みをもとに算出した。

コア粒子径 $= 2r$ 、シェル厚み $= t$ 、としたときに、コア粒子の体積を V_c とすると $V_c = 4/3 \cdot \pi r^3$ となる。一方、樹脂粒子の体積を V_{cs} とすると $V_{cs} = 4/3 \cdot \pi (r + t)^3$ となる。そして、シェルの体積を V_s とすると、 $V_s = \text{コアシェル粒子の体積} - \text{コア粒子の体積}$ となる。したがって、シェルの体積分率は、TEM 画像よりコア粒子径およびシェルの厚みを求め、 $V_s / V_{cs} \times 100$ を算出することで特定した。当該体積分率から、各実施例および比較例で作製した樹脂粒子が、以下の式を満たすか否かを判定し、下記式満たす場合を○、満たさない場合を×と評価した。

$$100 / \{T_g(s) - T_g(c)\} \leq \text{シェル材の体積分率} \leq 500 / \{$$

$T_g(s) - T_g(c)$

[0121] 2-2. 立体造形物の作製および評価

(1) 立体造形物の作製

各実施例および比較例で作製した粉末材料をホットプレート上に設置した造形ステージ上に敷き詰めて厚さ0.1mmの薄層を形成した。そして、ホットプレートの温度を調整することで、表2および表3に記載の予備加熱温度にそれぞれ加熱した。この薄層に、以下の条件1~4に基づき、YAG波長用ガルバノメータスキャナを搭載した50Wファイバレーザ（SPI L a s e r s社製）から縦15mm×横90mmの範囲にレーザを照射して、これを10層積層することで造形物をそれぞれ作製した。

[0122] [条件1]

レーザ出力：20W

レーザ光の波長：1.07μm

ビーム径：薄層表面で170μm

操作間隔：0.2mm

走査速度：4000mm/sec

ライン数：1ライン

雰囲気温度：予備加熱温度

雰囲気：窒素（N₂） 100%

[0123] [条件2]

レーザ出力：20W

レーザ光の波長：1.07μm

ビーム径：薄層表面で170μm

操作間隔：0.2mm

走査速度：2000mm/sec

ライン数：1ライン

雰囲気温度：予備加熱温度

雰囲気：窒素（N₂） 100%

[0124] [条件3]

レーザ出力：20W

レーザ光の波長：1.07 μm

ビーム径：薄層表面で170 μm

操作間隔：0.2 mm

走査速度：1000 mm/sec

ライン数：1ライン

雰囲気温度：予備加熱温度

雰囲気：窒素 (N_2) 100%

[0125] [条件4]

レーザ出力：40W

レーザ光の波長：1.07 μm

ビーム径：薄層表面で170 μm

操作間隔：0.2 mm

走査速度：2000 mm/sec

ライン数：1ライン

雰囲気温度：予備加熱温度

雰囲気：窒素 (N_2) 100%

[0126] (2) 射出成形品の作製

実施例および比較例で作製した粉末材料を、最大型締力30 ton、スクリュー径22 mmの射出成形機にて、縦15 mm×横90 mm×厚み1 mmのテストピースを成形した。シリンダー温度は $T_2 + 10^\circ\text{C}$ 、金型温度は $T_g(c) - 30^\circ\text{C}$ 、射出圧力100 MPa、射出速度は20 mm/sに設定した。

[0127] (3) 密度比の評価

上記条件1～4でそれぞれ作製した立体造形物、および同様の形状に作製した射出成形品について、空気中での重量と、水中での重量とをそれぞれ測定し、各立体造形物もしくは射出成形品の密度を特定した。そして、射出成

形品の密度に対する造形物の密度を、密度比（造形物の密度／射出成形品の密度×100）として特定した。

[0128] （４）強度比の評価

上記方法で作製した立体造形物、および同様の形状に作製した射出成形品について、曲げ試験を行った。測定には、テンシロン RTC-1150A（エーアンドデイ社製）を用い、支点間距離60mm、ヘッドスピード2mm/minで行った。このとき最大応力／試験片の中央部の断面積を、曲げ強度とし、射出成形品の曲げ強度に対する造形物の曲げ強度を強度比（造形物の曲げ強度／射出成型品の曲げ強度×100）として特定した。

[0129] （５）寸法増大率の評価

上記方法で作製した立体造形物について、寸法増大率の特定を行った。具体的には、立体造形物の寸法をノギスで測定し、以下のAおよびBのうち、いずれか大きな方を、寸法増大率として特定した。

A：（立体造形物の縦最大寸法－設計寸法）／設計寸法×100

B：（立体造形物の横最大寸法－設計寸法）／設計寸法×100

[0130] （６）個別評価および総合評価

各条件における評価は、密度比、強度比、および寸法増大率の結果から評価した。具体的には、以下のように、個別評価に基づき総合的に評価した。

（個別評価）

◎：密度比が70%以上であり、強度比が70%以上となり、かつ余剰焼結物による寸法増大が1%未満である場合

○：◎には当てはまらないが、密度比が40%を超え、強度比が40%以上となり、かつ余剰焼結物による寸法増大が5%以下である場合

×：○に当てはまらない場合

（総合評価）

◎：条件1～4において、1つでも◎評価があった場合

○：条件1～4において、◎はなかったが1つでも○評価があった場合

×：条件1～4において、いずれも×評価であった場合

[0131] [表2]

	コア			シェル		T _g (s)-T _g (c)	シェル 体積 分率 (%)	粒径 (μm)	シェルの 平均厚み (μm)	100/(T _g (s)-T _g (c)) ≦シェル体積分率≦ 500/(T _g (s)-T _g (c))	予備加熱 上限温度 T1	溶融下限 温度 T2	T2-T1	予熱温度	総合 評価
	材料 No.	T _g (c)	平均 粒径 (μm)	材料	T _g (s)										
比較例 1	PC1	145	40	-	-	-	-	40.0	-	-	135	250	115	135	×
比較例 2	PC1	145	40	PC4	180	35	2.8	40.76	0.38	○	140	260	120	140	×
実施例 1	PC1	145	40	PC4	180	35	5.0	41.36	0.68	○	170	260	90	170	○
実施例 2	PC1	145	40	PC4	180	35	8.0	42.20	1.10	○	170	260	90	170	○
実施例 3	PC1	145	40	PC4	180	35	12.0	43.34	1.67	○	170	260	90	170	○
比較例 3	PC1	145	40	PC4	180	35	14.5	44.08	2.04	×	170	290	120	170	×
比較例 4	PC1	145	40	PAR	220	75	1.0	40.26	0.13	×	140	260	120	140	×
実施例 4	PC1	145	40	PAR	220	75	2.2	40.60	0.30	○	160	260	100	160	○
実施例 5	PC1	145	40	PAR	220	75	3.0	40.80	0.40	○	200	260	60	155	○
実施例 6										○	200	260	60	160	○
実施例 7										○	200	260	60	180	○
実施例 8										○	200	260	60	200	◎
実施例 9	PC1	145	40	PAR	220	75	8.0	41.64	0.82	○	200	270	70	200	◎
比較例 5	PC1	145	40	PAR	220	75	7.0	41.92	0.96	×	200	320	120	200	×
実施例 10	PC2	145	10	PAR	220	75	1.8	10.12	0.06	○	200	260	60	200	◎
実施例 11	PC3	145	100	PAR	220	75	5.8	103.94	1.97	○	200	290	90	200	○
比較例 6	PC1	145	40	PC5	275	130	0.7	40.18	0.09	×	135	260	125	135	×
実施例 12	PC1	145	40	PC5	275	130	1.2	40.32	0.16	○	180	280	100	180	○

[0132]

[表3]

	コア		シェル		T _{g(s)} -T _{g(c)}	シェル 体積 分率 (%)	粒径 (μm)	シェルの 平均厚み (μm)	100/(T _{g(s)} -T _{g(c)}) ≤シェル体積分率≤ 500/(T _{g(s)} -T _{g(c)})	予備加熱 上限温度 T ₁	溶融下限 温度 T ₂	T ₂ -T ₁	予熱温度	総合 評価
	材料 No.	T _g (°C)	平均 粒径 (μm)	材料	T _g (°C)									
実施例 13	PC1	145	40	PC5	275	130	2.0	40.54	○	260	280	20	250	◎
実施例 14								0.27	○	260	280	20	255	○
実施例 15	PC1	145	40	PC5	275	130	3.2	40.86	○	260	300	40	260	◎
比較例 7	PC1	145	40	PC5	275	130	4.0	41.08	×	260	380	120	260	×
比較例 8	ABS	105	40	-	-	-	-	40.0	○	105	220	115	105	×
比較例 9	ABS	105	40	PC6	160	55	1.6	40.42	×	105	220	115	105	×
実施例 16	ABS	105	40	PC6	160	55	2.5	40.68	○	130	220	90	130	○
実施例 17								0.34	○	150	220	70	115	○
実施例 18	ABS	105	40	PC6	160	55	4.0	41.08	○	150	220	70	130	○
実施例 19								0.54	○	150	220	70	150	◎
実施例 20	ABS	105	40	PC6	160	55	8.4	42.30	○	150	250	100	150	○
比較例 10	ABS	105	40	PC6	160	55	10.0	42.76	×	150	290	140	150	×
実施例 21	PS	90	40	PC7	145	55	3.0	40.80	○	135	200	65	135	◎
実施例 22	AS	105	40	PC6	160	55	4.0	41.08	○	150	220	70	130	○
実施例 23	PVC	80	40	PPE	180	100	3.0	40.80	○	170	205	35	170	◎
実施例 24	PMMA	100	40	PSU	190	90	3.0	40.80	○	180	240	60	180	◎
実施例 25	COP	130	40	PES	220	90	3.0	40.80	○	210	260	50	210	◎
実施例 26	COC	135	40	PEI	215	80	3.0	40.80	○	205	260	55	205	◎
実施例 27	非晶性 PA	120	40	PEI	215	95	3.0	40.80	○	205	260	55	205	◎

[0133] 上記表 2 および表 3 に示されるように、溶融下限温度 T₂ と予備加熱上限温度 T₁ との差 (T₂ - T₁) が 105℃ 以下である場合には、総合判定が

◎もしくは○となった（実施例１～２７）。これに対し、 $T_2 - T_1$ が 105°C を超える場合、レーザ照射量が少ないと十分に樹脂粒子どうしを熔融結合させることが難しくなったり、予備加熱時に樹脂粒子どうしが融着してしまい、寸法精度が落ちやすかった（比較例１～１０）。

[0134] 本出願は、２０１７年７月１０日出願の特願２０１７－１３４７０６号に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0135] 本発明に係る粉末材料もしくは立体造形物の製造方法によれば、粉末床熔融結合法によってより精度の高い造形が少ないレーザエネルギー量で可能となる。そのため、本発明は、粉末床熔融結合法のさらなる普及に寄与するものと思われる。

符号の説明

[0136] １００ 樹脂粒子
１０１ コア粒子
１０２ シェル
２００ 立体造形装置
２１０ 造形ステージ
２２０ 薄膜形成部
２２１ 粉末供給部
２２２ リコータ駆動部
２２２a リコータ
２３０ 予備加熱部
２３１ 第１のヒータ
２３２ 第２のヒータ
２３５ 温度測定器
２４０ レーザ照射部
２４１ レーザ光源

2 4 2 ガルバノミラー駆動部

2 4 2 a ガルバノミラー

2 4 3 レーザ窓

2 5 0 ステージ支持部

2 6 0 制御部

2 7 0 表示部

2 7 5 操作部

2 8 0 記憶部

2 8 5 データ入力部

2 9 0 ベース

3 0 0 コンピュータ装置

請求の範囲

[請求項1]

樹脂粒子を含む粉末材料の薄層にレーザ光を選択的に照射して、前記樹脂粒子が焼結または溶融結合してなる造形物層を形成し、前記造形物層を積層することによる立体造形物の製造に使用される粉末材料であって、

前記樹脂粒子は、第1非晶性樹脂を含むコア、および前記第1非晶性樹脂より高いガラス転移温度を有する第2非晶性樹脂を含むシェルを有し、以下に示す方法で特定される温度 T_1 および温度 T_2 が、 $T_2 - T_1 \leq 105^\circ\text{C}$ を満たす、粉末材料。

(温度 T_1)

外径20mm以下、内径10mm以上、高さ45mm以下、内容積7cc以下の円柱状の開口ガラス瓶に、前記樹脂粒子を0.2g入れ、 $T_a^\circ\text{C}$ (T_a は5の倍数である整数)のオーブン中で30分間保持し、目開き500 μm のふるいにかけたときに、前記ふるいを通過する前記樹脂粒子の質量が0.1g以上であり、

前記樹脂粒子を入れた前記開口ガラス瓶を $T_a + 5^\circ\text{C}$ のオーブン中で30分間保持し、前記ふるいにかけたとき、前記ふるいを通過する前記樹脂粒子の質量が0.1g未満となる温度 T_a を、 T_1 とする

(温度 T_2)

平らな底面を有し、厚みが0.1mm以上1mm以下であるアルミ皿に、複数の前記樹脂粒子を、互いに接触するように1層敷詰め、 $T_b^\circ\text{C}$ (T_b は5の倍数である整数)のホットプレート上で30秒加熱し、室温まで冷却させて顕微鏡で観察したとき、隣接する樹脂粒子どうしの会合が確認され、

前記樹脂粒子を敷詰めた前記アルミ皿を $T_b - 5^\circ\text{C}$ のホットプレート上で30秒加熱したときには、隣接する樹脂粒子どうしの会合が確認されない温度 T_b を T_2 とする

[請求項2]

前記第1非晶性樹脂のガラス転移温度 $T_g(c)$ 、および前記第2

非晶性樹脂のガラス転移温度 $T_g(s)$ が、下記式を満たす、請求項 1 に記載の粉末材料。

$$T_g(s) - T_g(c) \geq 30^\circ\text{C}$$

[請求項3] 前記樹脂粒子のシェルの平均厚みが $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、 $2\ \mu\text{m}$ 以下である、

請求項 1 または 2 に記載の粉末材料。

[請求項4] 前記樹脂粒子の平均粒子径 (D_{50}) が、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の粉末材料。

[請求項5] 前記樹脂粒子の総体積に対するシェル材の体積分率、前記第 1 非晶性樹脂のガラス転移温度 $T_g(c)$ 、および前記第 2 非晶性樹脂のガラス転移温度 $T_g(s)$ が、下記式を満たす、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の粉末材料。

$$100 / \{T_g(s) - T_g(c)\} \leq \text{シェル材の体積分率} \leq 500 / \{T_g(s) - T_g(c)\}$$

[請求項6] 前記第 1 非晶性樹脂および／または前記第 2 非晶性樹脂が、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアリレート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、および非晶質ポリアミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 つの非晶性樹脂を含む、

請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の粉末材料。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の粉末材料からなる薄層を形成する薄層形成工程と、

前記粉末材料を予備加熱する予備加熱工程と、

予備加熱された前記粉末材料からなる前記薄層にレーザ光を選択的に照射して、前記樹脂粒子の少なくとも一部どうしが熔融結合した造

形物層を形成するレーザ光照射工程と、

を含み、

前記薄層形成工程、前記予備加熱工程、および前記レーザ光照射工程を複数回繰り返し、前記造形物層を積層することで立体造形物を形成する、

立体造形物の製造方法。

[請求項8]

前記予備加熱工程が、前述の温度 T_1 以下の温度に前記粉末材料を加熱する工程である、

請求項 7 に記載の立体造形物の製造方法。

[図1]

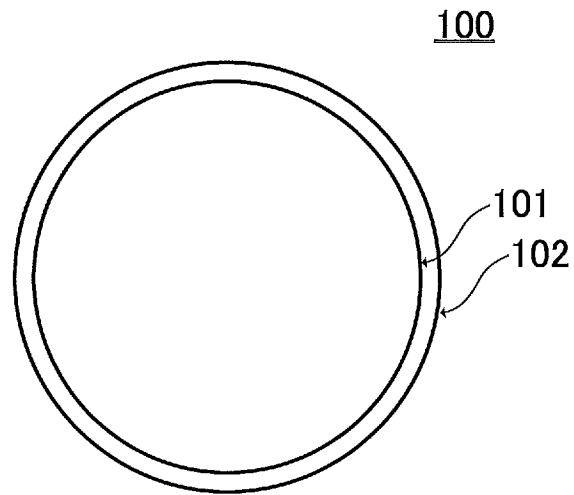


図1A

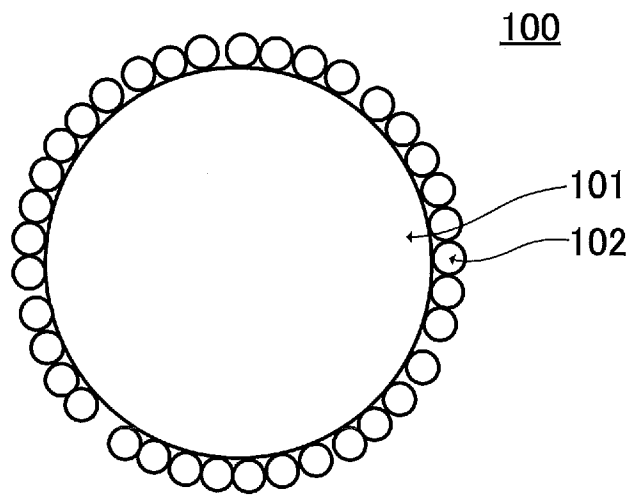
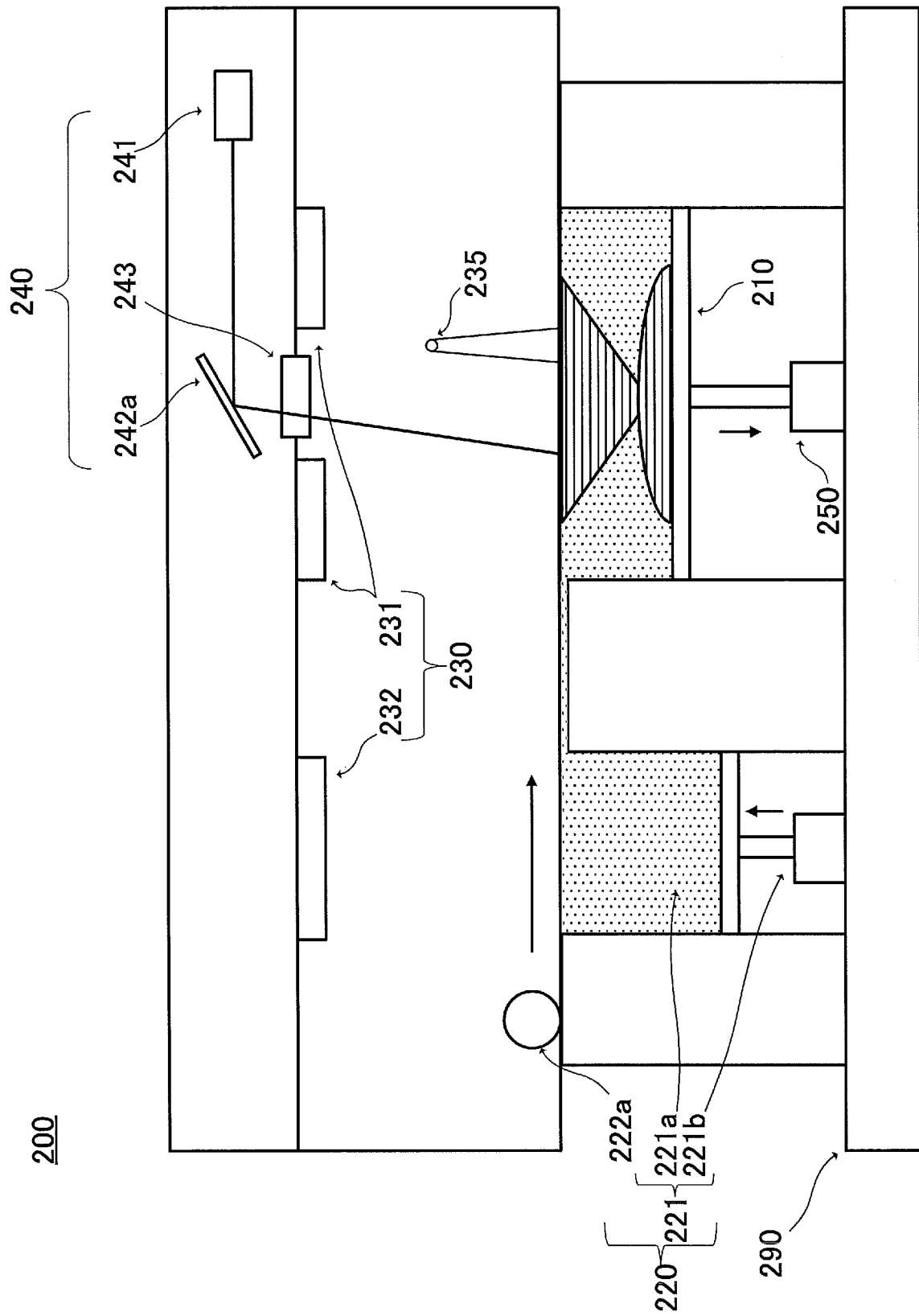
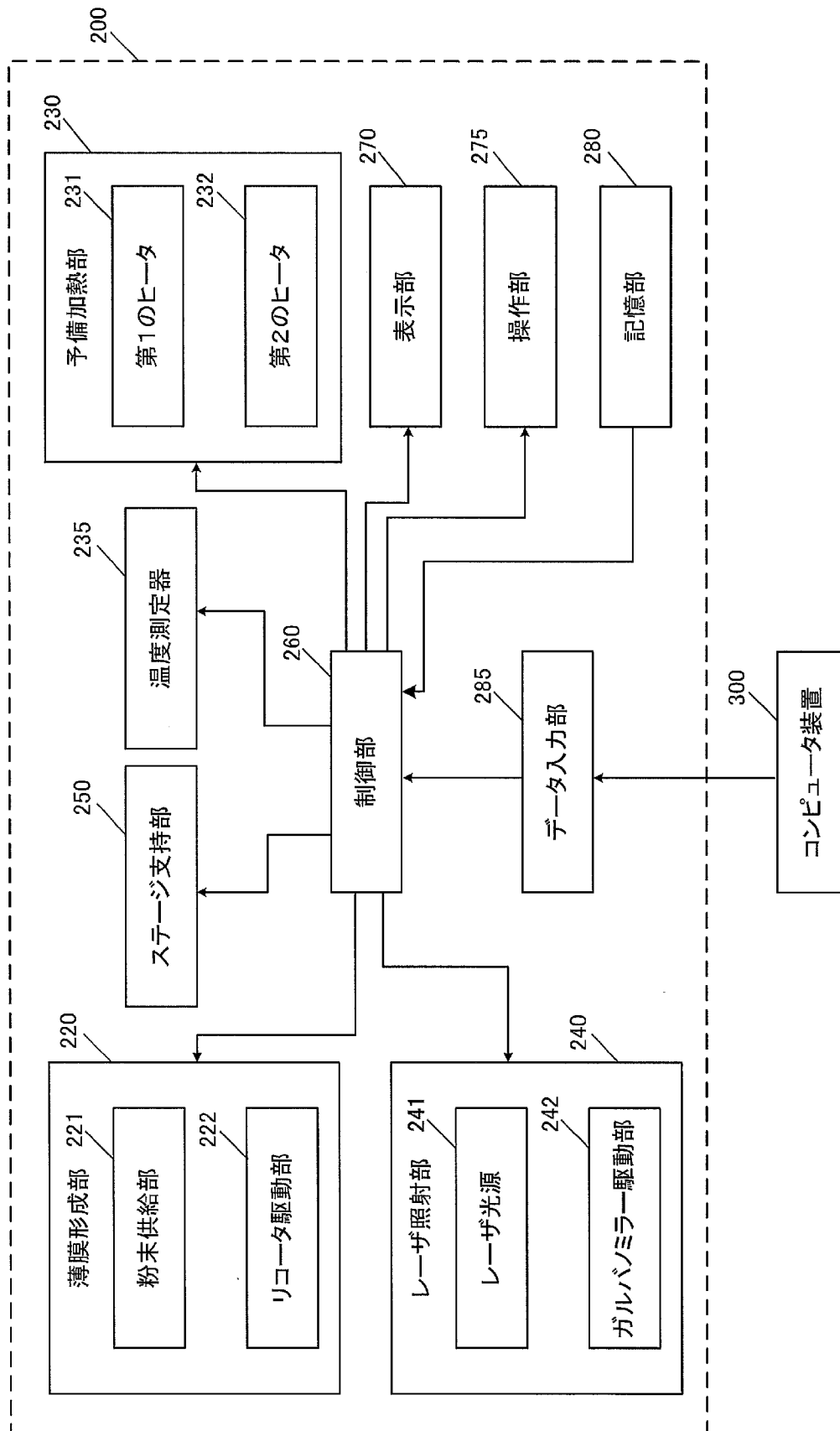


図1B

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025348

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B29C64/153 (2017.01) i, B33Y10/00 (2015.01) i, B33Y70/00 (2015.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B29C64/153, B33Y10/00, B33Y70/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/094345 A1 (KONICA MINOLTA, INC.) 08 June 2017, paragraphs [0025]-[0026], [0033], [0052], [0061], [0097]-[0098] (Family: none)	1-8
A	JP 2017-95577 A (RICOH CO., LTD.) 01 June 2017, claims 1-3, paragraphs [0042], [0078] (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 September 2018 (14.09.2018)

Date of mailing of the international search report
25 September 2018 (25.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025348

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/167520 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L. P.) 23 July 2015, entire text, all drawings & US 2017/0151722 A1 & EP 3137283 A1 & CN 106232331 A & KR 10-2016-0147772 A & MX 2016014138 A	1-8
P, A	JP 2018-1606 A (KONICA MINOLTA, INC.) 11 January 2018, claims 1, 8, paragraphs [0115]-[0150] (Family: none)	1-8
P, A	JP 2017-226219 A (EVONIK ROEHM GMBH) 28 December 2017, entire text, all drawings & US 2017/0361531 A1 & EP 3260279 A1 & CN 107521094 A & CA 2971310 A & KR 10-2017-0142938 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29C64/153(2017.01)i, B33Y10/00(2015.01)i, B33Y70/00(2015.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29C64/153, B33Y10/00, B33Y70/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2017/094345 A1（コニカミノルタ株式会社）2017.06.08, [0025]-[0026], [0033], [0052], [0061], [0097]-[0098] （ファミリーなし）	1-8
A	JP 2017-95577 A（株式会社リコー）2017.06.01, 請求項 1-3, [0042], [0078] （ファミリーなし）	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.09.2018

国際調査報告の発送日

25.09.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

今井 拓也

4 R

9169

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/167520 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L.P.) 2015.07.23, 全文全図 & US 2017/0151722 A1 & EP 3137283 A1 & CN 106232331 A & KR 10-2016-0147772 A & MX 2016014138 A	1-8
P, A	JP 2018-1606 A (コニカミノルタ株式会社) 2018.01.11, 請求項 1, 8, [0115]-[0150] (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2017-226219 A (エボニック レーム ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2017.12.28, 全文全図 & US 2017/0361531 A1 & EP 3260279 A1 & CN 107521094 A & CA 2971310 A & KR 10-2017-0142938 A	1-8