



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107674389 B

(45)授权公告日 2020.05.29

(21)申请号 201710599617.3

(22)申请日 2017.07.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107674389 A

(43)申请公布日 2018.02.09

(30)优先权数据

2016-144862 2016.07.22 JP

2017-049036 2017.03.14 JP

2017-111488 2017.06.06 JP

2017-138268 2017.07.14 JP

(73)专利权人 株式会社理光

地址 日本东京

(72)发明人 斋藤启 山下康之 鸭田纪一

谷口重德 田元望 岩附仁

通口信三 饭田崇一郎 铃木康夫

(74)专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民 王永伟

(51)Int.Cl.

C08L 67/02(2006.01)

C08L 77/06(2006.01)

C08L 23/12(2006.01)

C08L 61/16(2006.01)

C08L 59/00(2006.01)

C08K 7/06(2006.01)

C08K 3/08(2006.01)

C08K 7/14(2006.01)

C08K 7/18(2006.01)

B29C 64/153(2017.01)

B33Y 10/00(2015.01)

审查员 尹梦岩

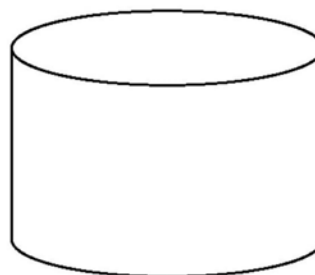
权利要求书2页 说明书25页 附图3页

(54)发明名称

立体造型用树脂粉末、立体造型物的制造装置以及制造方法

(57)摘要

本发明涉及立体造型用树脂粉末、立体造型物的制造装置及制造方法,其提供具有优异再利用性和良好的初始拉伸强度,同时能够简单且高效地用来制造立体造型物的立体造型用树脂粉末。立体造型用树脂粉末如下,50%累积体积粒径为5 μ m以上至100 μ m以下,体积平均粒径/个数平均粒径为2.50,满足下述(1)等条件,(1)当设定示差扫描量热测定中,按照ISO 3146,以10 $^{\circ}$ C/min升温至比熔点高30 $^{\circ}$ C的温度时吸热峰的熔化开始温度为Tmf1,而后以10 $^{\circ}$ C/min降温至-30 $^{\circ}$ C以下,进而以10 $^{\circ}$ C/min升温至比熔点高30 $^{\circ}$ C的温度时吸热峰的熔化开始温度为Tmf2时,Tmf1>Tmf2,且(Tmf1-Tmf2) \geq 3 $^{\circ}$ C。



1. 一种立体造型用树脂粉末,其特征在于,50%累积体积粒径为 $5\mu\text{m}$ 以上至 $100\mu\text{m}$ 以下,体积平均粒径/个数平均粒径为2.50以下,满足从下述条件(1)~(3)中选择的至少一种条件,

(1) 当设定差示扫描量热测定中,按照ISO 3146,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至比熔点高 30°C 的温度,此时的吸热峰的熔化开始温度为 $T_{\text{mf}1}$,而后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 -30°C 以下,进而以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至比熔点高 30°C 的温度,此时的吸热峰的熔化开始温度为 $T_{\text{mf}2}$ 时, $T_{\text{mf}1} > T_{\text{mf}2}$,且 $T_{\text{mf}1} - T_{\text{mf}2} \geq 3^\circ\text{C}$,在此,所述吸热峰的熔化开始温度为,在熔点吸热结束之后,从热量达到一定的位置开始向低温一方引伸平行于x轴的直线,该直线下降 -15mW 时点的温度;

(2) 当设定差示扫描量热测定中,按照ISO 3146,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至比熔点高 30°C 的温度,基于此时的吸热峰的能量求出的结晶化度为 $C_{\text{d}1}$,而后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 -30°C 以下,进而以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至比熔点高 30°C 的温度,基于此时的吸热峰的能量求出的结晶化度为 $C_{\text{d}2}$ 时, $C_{\text{d}1} > C_{\text{d}2}$,且 $C_{\text{d}1} - C_{\text{d}2} \geq 3\%$;

(3) 当设定利用X光衍射测定的结晶化度为 $C_{\text{x}1}$,在氮气气氛中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至比熔点高 30°C 的温度,而后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 -30°C 以下,进而以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至比熔点高 30°C 的温度,此时用X光衍射测定的结晶化度为 $C_{\text{x}2}$ 时, $C_{\text{x}1} > C_{\text{x}2}$,且 $C_{\text{x}1} - C_{\text{x}2} \geq 3\%$,

其中所述累积体积粒径、体积平均粒径和个数平均粒径用Microtrac Inc.制造的粒度分布测定装置MT3300EXII测定。

2. 根据权利要求1所述的立体造型用树脂粉末,其中,所述50%累积体积粒径为 $20\mu\text{m}$ 以上至 $70\mu\text{m}$ 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的立体造型用树脂粉末,其中,按照ISO 3146测定的熔点为 100°C 以上。

4. 根据权利要求1所述的立体造型用树脂粉末,其中,所述的体积平均粒径/个数平均粒径为1.50以下。

5. 根据权利要求1所述的立体造型用树脂粉末,其中包含从聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚芳酮、聚苯硫醚、液晶聚合物、聚缩醛、聚酰亚胺和氟化树脂中选择的至少一种。

6. 根据权利要求5所述的立体造型用树脂粉末,其中,所述聚酰胺是包括芳族聚酰胺的至少一种聚酰胺。

7. 根据权利要求5所述的立体造型用树脂粉末,其中,所述聚酰胺是从聚酰胺410、聚酰胺4T、聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺MXD6、聚酰胺610、聚酰胺6T、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺9T、聚酰胺10T、以及芳纶中选择的至少一种聚酰胺。

8. 根据权利要求5至7中任意一项所述的立体造型用树脂粉末,其中,所述聚酯是从聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯以及聚乳酸中选择的至少一种聚酯。

9. 根据权利要求5至7中任意一项所述的立体造型用树脂粉末,其中,所述聚芳酮是从聚醚醚酮、聚醚酮、以及聚醚酮酮中选择的至少一种聚芳酮。

10. 根据权利要求1所述的立体造型用树脂粉末,其中,在 $0.5\mu\text{m}$ 以上至 $200\mu\text{m}$ 以下的粒径范围内,平均圆形度为0.83以上。

11. 根据权利要求1所述的立体造型用树脂粉末,其中,进一步包含强化剂。

12. 根据权利要求1所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 进一步包含阻燃剂。

13. 一种立体造型物的制造方法, 其特征在于, 反复实施以下步骤:

成膜步骤, 用于形成包含所述权利要求1至12中任意一项所述的立体造型用树脂粉末的层; 以及,

固化步骤, 用于电磁照射所述形成的膜, 使得该膜熔融之后冷却, 进而固化。

立体造型用树脂粉末、立体造型物的制造装置以及制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及立体造型用树脂粉末、立体造型物的制造装置以及制造方法。

背景技术

[0002] 粉床熔融 (Powder Bed Fusion, PBF) 方式是指选择性地照射激光以形成立体造型物的选择性激光烧结 (Selective Laser Sintering, 简称 SLS), 或者指使用掩模并平面照射激光的选择性掩模烧结 (Selective Mask Sintering, SMS) 等方式。

[0003] 参考下述专利文献可知, 上述 PBF 方式通过反复地对金属、陶瓷或树脂的薄层选择性地照射激光, 而使得粉末熔化、粘结成膜、进而在膜上形成其他薄层, 从而依次层叠薄层, 最终获得立体造型物。

[0004] 专利文献 1JP 特表 2014-522331 号公报

[0005] 专利文献 2JP 特表 2013-529599 号公报

[0006] 专利文献 3JP 特表 2015-515434 号公报

[0007] 在使用上述 PBF 方式的树脂粉末进行立体造型时, 通过保持薄层之间较低的内部应力, 并一边缓和应力, 一边将供给槽提供的树脂粉末层加热到树脂软化点附近的温度, 而后对该层选择性地照射激光, 使得受到照射的树脂粉末本身加热到软化点以上的温度而互相融合。

[0008] 目前 PBF 方式较多使用聚酯胺, 尤其是在各种聚酯胺中, 聚酯胺 12 具有较低熔点, 而且热收缩率较小以及在聚酯胺中具有吸水性较小的特点, 因而适合于 PBF 方式。

[0009] 另一方面, 近年来, 除了样品用途以外, 造型物作为最终产品使用的需求不断增加, 提出采用各种树脂的需求也在增加。

发明内容

[0010] 鉴于上述问题, 本发明提供一种立体造型用树脂粉末, 其着眼于该树脂粉末的优异的再利用性和良好的初始拉伸强度, 同时能够简单且高效地用来制造复杂而精细的立体造型物。

[0011] 为了达到上述目的, 本发明提供一种立体造型用树脂粉末, 其特征在于, 50% 累积体积粒径为 $5\mu\text{m}$ 以上至 $100\mu\text{m}$ 以下, (体积平均粒径/个数平均粒径) 为 2.50 以下, 满足从下述条件 (1) ~ (3) 中选择的至少一种条件,

[0012] (1) 当设定差示扫描量热测定中, 按照 ISO 3146, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至比熔点高 30°C 的温度, 此时的吸热峰的熔化开始温度为 T_{mf1} , 而后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 -30°C 以下, 进而以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至比熔点高 30°C 的温度, 此时的吸热峰的熔化开始温度为 T_{mf2} 时, $T_{mf1} > T_{mf2}$, 且 $(T_{mf1} - T_{mf2}) \geq 3^\circ\text{C}$, 在此, 所述吸热峰的熔化开始温度为, 在熔点吸热结束之后, 从热量达到一定的位置开始向低温一方引伸平行于 x 轴的直线, 该直线下降 -15mW 时点的温度;

[0013] (2) 当设定差示扫描量热测定中, 按照 ISO 3146, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至比熔点

高30℃的温度,基于此时的吸热峰的能量求出的结晶化度为Cd1,而后以10℃/min的速度降温至-30℃以下,进而以10℃/min的速度升温至比熔点高30℃的温度,基于此时的吸热峰的能量求出的结晶化度为Cd2时,Cd1>Cd2,且(Cd1-Cd2)≥3%;

[0014] (3) 当设定利用X光衍射测定的结晶化度为Cx1,在氮气气氛中以10℃/min的速度升温至比熔点高30℃的温度,而后以10℃/min的速度降温至-30℃以下,进而以10℃/min的速度升温至比熔点高30℃的温度,此时用X光衍射测定的结晶化度为Cx2时,Cx1>Cx2,且(Cx1-Cx2)≥3%。

[0015] 本发明的效果在于提供一种具有优异的再利用性和良好的初始拉伸强度,同时能够简单且高效地用来制造复杂而精细的立体造型物的立体造型用树脂粉末。

附图说明

[0016] 图1A是一例圆柱体的立体图。

[0017] 图1B是图1A的圆柱体的侧视图。

[0018] 图1C是一例柱体端部不带顶角的圆柱体形状的俯视图。

[0019] 图2是本发明涉及的一例立体造型物制造装置的示意图。

[0020] 图3A是用来描述如何在DSC测定中确定熔化开始温度Tmf1的DSC曲线图。

[0021] 图3B是用来描述如何在DSC测定中确定熔化开始温度Tmf2的DSC曲线图。

具体实施方式

[0022] 立体造型用树脂粉末

[0023] 本发明涉及的立体造型用树脂粉末(结晶性热可塑性树脂组成物)为,50%累积体积粒径为5μm以上至100μm以下,体积平均粒径/个数平均粒径为2.50,满足从以下条件(1)至(3)中选择的至少一种条件,进而还根据需要包含其他成分。

[0024] (1) 当设定示差扫描量热法测定中,按照ISO3146,以10℃/min的速度升温至比熔点高30℃的温度,此时的吸热峰的熔化开始温度为Tmf1,而后以10℃/min降温至-30℃以下,进而以10℃/min的速度升温至比熔点高30℃的温度,此时的吸热峰的熔化开始温度为Tmf2时,Tmf1>Tmf2,且(Tmf1-Tmf2)≥3℃,优选(Tmf1-Tmf2)≥5℃,进一步优选(Tmf1-Tmf2)≥10℃。在此,所述吸热峰的熔化开始温度是,在熔点吸热结束之后,从热量达到一定的位置开始向低温一方引伸平行于x轴的直线,从该直线下降-15mW之处的温度。

[0025] (2) 当设定差示扫描量热测定中,按照ISO 3146,以10℃/min的速度升温至比熔点高30℃的温度,基于此时的吸热峰的能量求出的结晶化度为Cd1,而后以10℃/min的速度降温至-30℃以下,进而以10℃/min的速度升温至比熔点高30℃的温度,基于此时的吸热峰的能量求出的结晶化度为Cd2时,Cd1>Cd2,且(Cd1-Cd2)≥3%,优选(Cd1-Cd2)≥5%,进一步优选(Cd1-Cd2)≥10%。

[0026] (3) 设定利用X光衍射测定的结晶化度为Cx1,在氮气气氛中以10℃/min的速度升温至比熔点高30℃的温度,而后以10℃/min的速度降温至-30℃以下,进而以10℃/min的速度升温至比熔点高30℃的温度,此时用X光衍射测定的结晶化度为Cx2时,Cx1>Cx2,且(Cx1-Cx2)≥3%,优选(Cx1-Cx2)≥5%,进一步优选(Cx1-Cx2)≥10%。

[0027] 以往的树脂粉末的问题在于,经过PBF方式装置使用之后,因未受到激光照射的部

分树脂固化等而不再能够使用的聚合体的量比较多。而且在给予PBF方式中的选择性之后会剩下相当量的非照射粉末,虽然对PBF方式的非照射粉末(剩余粉末)的再利用做了不少努力,但依然处于不充分的状态。进而,经过激光照射或加热的粉末材料具有接受变化的倾向,再利用性能较差,即熔融粘度或粉末流动性比未使用过的新粉末小,使用过两三次后,便需要完全废弃所有粉末。对此,为了增加反复利用次数,新粉末通常仅使用二分之一至八成左右,但是为了要使用结晶性树脂粉末,需要保持PBF方式用的结晶性热可塑性树脂粉末的功能。

[0028] 上述条件(1)至(3)针对同一立体造型用树脂粉末,以不同的观点来限定特性,上述(1)至(3)互相关联,只要从上述条件(1)至(3)中选择至少一种方式测定,便能够确定本发明的立体造型用树脂粉末。

[0029] 优选所述立体造型用树脂含有结晶性热可塑性树脂。

[0030] 本发明用结晶受到控制(以下称为“结晶受控”)的结晶性热可塑性树脂作为热可塑性树脂。所述结晶性热可塑性树脂意指具有热可塑性的结晶性树脂,意味着在按照ISO 3146(塑料转化温度测定方法JIS K7121)测定时存在溶解峰的结晶性树脂。

[0031] 所述结晶受控的结晶性热可塑性树脂是指,通过热处理、延伸、外部刺激等方法处理来控制晶粒大小或结晶方向的结晶性热可塑性树脂,具体可以通过以下方法来获得热结晶性树脂粉末,如以各种树脂的玻璃转化温度以上的温度来加热粉末以提高结晶性的退火处理、或施加超声波处理来提高结晶性的方法、溶解到溶剂中之后经过缓慢挥发来提高结晶性的方法、通过施加外部电场处理来促使结晶性成长等工序的方法,或者用研磨等方法将经过延伸获得高晶向排列、高结晶物质粉末化的方法。通常,上述结晶化度(结晶率)由于经过熔点以上温度的加热之后被复位,为此对于结晶化上升到何种程度的测定,可以经过熔点以上温度的加热,充分熔融之后冷却并再次加热,从而测定到接近未经结晶控制状态下的结晶化度。

[0032] 上述退火处理以比玻璃转化温度高50度的高温对粉末加热3天,而后,缓慢冷却到室温。

[0033] 上述的延伸处理用挤压加工机,将经过比熔点高30℃的高温搅拌之后的立体造型用树脂熔融物挤压成纤维形状。此时,立体造型用树脂熔融物经过两倍以上十倍以下的延伸而形成纤维形状之后,剪裁为0.03mm以上5mm以下的长度,从而获得粉末。剪裁并切断纤维形成粉末时,粉体侧面形成具有挤压表面的多角柱形状。而如果粒度不够,则可以在之后,在-200℃实行冻结研磨。另外,各自之后还可以施加球形处理

[0034] 上述超声波处理是在粉末中加入相当于树脂5倍左右的甘油(东京化成工业株式会社制造,试剂级别)溶剂之后,加热到比熔点高20℃的温度,而后用超声波发生器(Hielscher Ultrasonics公司,Ultrasonicator UP200S)以24kHz、振幅60%的超声波施加2小时处理。而后,优选在室温用异丙醇溶剂清洗后真空干燥。

[0035] 上述施加外部电场是以玻璃转化温度以上的温度加热粉末之后,施加600V/cm的交流电场(500Hz)1小时,而后缓慢冷却。

[0036] 按照以下观点,本发明的立体造型用树脂粉末满足上述(1)至(3)的至少其中之一。

[0037] 条件(1):利用差示扫描量热测定(DSC)的熔化开始温度测定方法

[0038] 本方法按照ISO 3146(塑料转化温度测定方法,JIS K7121)的测定方法,使用差示扫描量热测定装置(例如株式会社岛津制作所制造,DSC-60A等),以10℃/min的速度升温,测定温度上升到比熔点高30℃的温度时的吸热峰的熔化开始温度(Tmf1)。而后,以10℃/min的速度降温,使温度下降到-30℃以下(第一循环,参见图3A),进而再以10℃/min的速度升温,测定温度上升到比熔点高30℃的温度时的吸热峰的熔化开始温度(Tmf2)(第二循环,参见图3B)。上述吸热峰的熔化开始温度是在熔点的吸热结束后,从热量成为一定的位置开始向低温一侧引伸平行于X轴的直线,从该直线下降-15mW时点的温度。

[0039] 即,如图3所示,吸热峰的熔化开始温度是在熔点的吸热结束之后,从热量达到一定的位置(T)向低温一方引伸平行于x轴(温度轴)的直线,在该直线向吸热一方下降-15mW的时点与吸热峰交叉的交叉点所对应的温度(Tmf)。也可以是将低温一方的基线向高温一方延长的延长线,与熔解峰中位于低温一方的曲线上斜率为最大的点的切线的交点所对应的温度。

[0040] 条件(2):利用差示扫描量热测定(DSC)的结晶化度测定方法

[0041] 本方法依照ISO3146(塑料转化温度测定方法,JSIK7121),以10℃/min的速度升温,测定在温度上升到高于熔点30℃的温度时的吸热峰的能量(熔解热量),根据相对于完全结晶热量的熔解热量,求出结晶化度(Cd1)。而后,以10℃/min的速度降温,使温度降低到-30℃以下,进而,再以10℃/min的速度升温,测定在温度上升到比熔点高30℃的温度时的吸热峰的能量,根据相对于完全结晶热量的熔解热量,求出结晶化度(Cd2)。

[0042] 条件(3):利用X光分析装置测定结晶化度的测定方法

[0043] 本方法利用具有二元检测器的X光分析装置(例如Bruker公司,Discover8等),设定在室温条件下2θ范围为10°至40°,把获得的粉末试样放置在玻璃片上,测定结晶化度(Cx1)。而后,在DSC内氮气氛围下,以10℃/min的速度加热试样,使试样温度上升到比熔点高30℃的温度,而后,保温10分钟,再以10℃/min降温,冷却到-30℃,再使试样返回室温,而后与Cx1时的测定相同,测定试样的结晶化度(Cx2)。

[0044] 本发明的熔点是指,按照ISO 3146(塑料转化温度测定方法,JIS K7121)测定的熔解峰温度,在存在多个熔解温度的情况下使用高温一侧的熔点。由于对结晶性的控制而使得微结晶体或非结晶体的比例有所减少,因此,上述DSC的吸热峰的开始温度向高温一方移动。为此,树脂的吸热温度变得更加明确,具有仅在激光中心部熔解的狭窄熔解(sharp-melt)波形。所谓狭窄熔解一般是指,树脂的熔化开始温度较高,从DSC测定的熔点的开始温度到吸热结束峰温度为止的温度宽度较窄,据此,能够在进一步受控状态下达到所需要的熔融条件。

[0045] 对于上述立体造型用树脂粉末的熔点没有特别限定,优选100℃以上,进一步优选150℃以上,尤其优选200℃以上。该熔点可按照ISO3146(塑料转化温度测定方法,JIS K7121),用差示扫描量热测定(DSC)装置测定。

[0046] 基于上述狭窄熔解性,不仅伴随激光周围部分树脂之间的熔解而发生的烧结有所减少,而且还不容易发生损失,从而提高了再生性能。进而,由于树脂本身的结晶化度提高,抑制了树脂的吸水性,不易发生因水分造成造型时产生气泡,改善了大小稳定性。再者,造型期间通过保温来加温时,尽管加水分解引起树脂质量下降,但是上述树脂的吸水率受到抑制,从而能够抑制再生性的下降。

[0047] 从粒径的大小稳定性观点出发,上述粉末的50%累计体积粒径为5 μm 以上至200 μm 以下,优选5 μm 以上至200 μm 以下,进一步优选20 μm 以上至70 μm 以下,特别优选20 μm 以上至50 μm 以下。从造型精度改善或再涂布性能改善的观点出发,所述粉末的体积平均粒径/个数平均粒径(Mv/Mn)为2.50以下,优选2.00,进一步优选1.50,特别优选1.20。在此,上述50%累计体积粒径可以用例如粒度分布测定装置(MacrotracBEL株式会社制造,microtrac MT3300EXII)测定。

[0048] 上述立体造型用树脂粉末的平均圆形度在0.5 μm 以上至200 μm 以下的粒径范围内,优选0.7 μm 以上,进一步优选0.83 μm 以上。圆形度是表示圆形程度的指标,其中1最接近圆形。该圆形度可以用下式计算。

[0049] 圆形度 = $4\pi S/L^2$

[0050] 在此,设S为面积(像素数量),L为周长。

[0051] 测定立体造型用树脂粉末的圆形度,求出圆形度的平均值,作为平均圆形度。圆形度的简易测定方法如下。例如用湿式流动方式粒径/形状分析装置(装置名称为FPIA-3000, Sysmex株式会社制造)测定后实施数值化处理。该装置用CCD高速拍摄玻璃容器中流动的悬浊液粒子图像,实时解析每张粒子图像。这类能够拍摄粒子并实行图像解析的装置,对本发明的平均圆形度计算十分有效。对测定计数值没有特殊的限制,优选1000以上,进一步优选3000以上。

[0052] 优选上述立体造型用树脂粉末的比重为0.8以上。这是因为比重为0.8以上能够抑制再涂布时的粒子发生二次凝聚。另一方面,从金属代替的轻量化需求的观点出发,优选上述比重为3.0以下。可以通过测定真比重来求出上述比重。关于真比重的测定,可以用采用气相置换方法的干式自动密度计(株式会社岛津制作所制造,装置名称为AccuPyc 1330),在一定温度下,改变气体(He气)的体积和压力,求出试样的体积,根据该试样的体积测定质量,从而求出试样的密度。

[0053] 对构成上述粉末的树脂粒子形状没有特别限制,优选为柱体。优选柱体粒子的高度与底面的直径或长边之比为0.5以上至5以下,进一步优选0.7以上至2以下,特别优选0.8以上至1.5以下。在此,虽然没有特别限制,但是优选立体造型用树脂粉末中柱体粒子的含有量为50质量%以上,进一步优选70质量%以上,特别优选90质量%以上。

[0054] 对于上述柱体并无特别限制,可以根据目的适当选择,例如可以举出接近圆柱体的近圆柱体、长方体等。由于上述形状是圆柱体,因而能够毫无间隙地填充粒子,提高由此获得的立体造型物的拉伸强度。优选上述柱体具有面对面的相对表面。该相对表面可以带有倾斜。但是从制造效率和激光造型的稳定性的观点出发,更优选互相平行且不带有倾斜。上述粒子的形状可以用扫描方式电子显微镜(装置名称:S4200,株式会社日立制作所制造)、湿式流动方式粒径/形状分析装置(装置名称:FPIA3000, Sysmex株式会社制造)等进行观察。而后,还可以对获得的粒子进行球形化处理,或者用外添加剂进行处理,进一步提高粉体流动性。

[0055] 对于上述近圆柱体并无特别限制,可以根据目的适当选择,例如有正圆柱体、椭圆圆柱体等。在这些柱体之中,优选正圆柱体。另外关于上述近圆柱体的圆部分,其中一部分也可以缺失。接近圆形意指长径与短径之比(长径/短径)为1~10。

[0056] 此外,优选所述近圆柱体具有接近圆形的相对表面。相对表面互相之间的圆形大

小可以稍有偏差,优选较大表面和较小表面之间的圆直径之比(较大表面/较小表面)为1.5以下。由于形状相对一致能够获得更大的填充密度,因而进一步优选上述圆直径之比1.1以下。

[0057] 对于所述近圆柱体的直径没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上至 $200\mu\text{m}$ 以下。此外,近圆柱体的圆形部分如果是椭圆形,则上述直径是指长径。

[0058] 对于上述近圆柱体的高度(两个表面之间的距离)也没有特别限制,可以根据目的适当选择,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上至 $200\mu\text{m}$ 以下。

[0059] 虽然上述柱体粒子呈具有底面和顶面的柱体形状,但是优选粒子端部没有顶角点的形状。在此,顶角点是指柱体中的顶角部分。例如,图1B表示图1A所示的圆柱体的侧视图,该柱体具有长方形形状,顶角部分即为4个顶点。图1C显示一例没有顶角点的形状。为了确认是否有顶角点,可以根据该柱体粒子侧面的投影图像来判断。例如,用扫描方式电子显微镜(装置名称:S4200,株式会社日立制作所制造)来观察柱体粒子的侧面,取得二维图像。在这种情况下,投影图像成为四边形,若以各相邻的两条边构成的部位为端部,则仅以相邻两条直线构成时便形成角,带有顶角点,图1C所示的端部以圆弧构成,在这种情况下,端部没有顶角点。

[0060] 这样,将柱体粒子构成为没有顶角点的形状,能够增大所述圆形度,提高流动性,进一步增加填充密度,对立体造型物的强度以及大小精度的改善十分有效。

[0061] 该立体造型用树脂粉末的所有柱体粒子中,最优选端部没有顶角点,更加优选端部没有顶角点的柱体粒子所占比例越高越好。具体地说,优选端部没有顶角点的柱体粒子在所有柱体粒子中所占比例为50%以上,更优选75%以上,进一步优选90%以上。由此能够提高树脂粉末的平均圆形度,进一步提高本发明的效果。

[0062] 关于上述端部没有顶角点的柱体粒子所占比例的判断,可以如前所述,例如用扫描方式电子显微镜(装置名称:S4200,株式会社日立制作所制)等观察树脂粉末,根据得到的二维图像,确定端部没有顶角点的柱体粒子在所有柱体粒子中所占比例。例如,用上述方法拍摄10个视野的二维图像,求出每个视野中端部没有顶角点的柱体粒子在所有柱体粒子中的比例,进而经过平均最终求出比例。

[0063] 另外,所述端部没有顶角点的柱体粒子不需要统一是近圆柱体或统一的多角柱体,其中也可以包含侧面投影图像中具有中间较细的形状、端部被拉长的形状、或者被压扁或弯曲的形状。

[0064] 这样,只要是能够使得柱体粒子没有顶角点,无论什么方法均可用来作为形成树脂粉末中端部没有顶角点的形状的柱体粒子的方法。可以使用现有公知的球形处理装置,例如高速旋转方式的机械研磨或高速冲击方式的机械研磨,或机械摩擦使得表面熔融等方法。

[0065] 对于上述长方体形状没有特别限制,可以根据目的适当选择,例如可以列举出长方体、立方体等。在这些柱体之中,优选立方体。而在所述立方体中,也可以使部分缺失的立方体,按照分散度狭窄可以更紧密地填塞的观点,优选各边长度接近的近似正方形。此外,优选所述长方体具有矩形或正方形的互相面对的表面。

[0066] 对于上述长方体的底面上的各条边并没有特别限制,可以根据目的适当选择,但优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。另外,上述各条边中长边为,在以长方体的一个表面为底部时

的最长边,而上述长方体为六面体时,长边为底面上相等长度的边中的一条边。对于所述长方体的高度并无特别限制,可以根据目的适当选择,但优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。该高度是指相对于长方体底面的高度方向上的高度。

[0067] 关于形成所述柱体的面与面之间的高度的边,虽然在切断时因树脂软化而塌陷(从圆柱形变为圆桶形)的边也包含于本发明的范围之内,但是弧与弧之间产生空间,因此从能够更加紧密地填充粉末的观点出发,优选直线形的边。

[0068] 对于上述柱体的高度,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上至 $100\mu\text{m}$,尤其优选高度均匀、粉末的形状和大小的偏差小、作为同一个集合体形成的接近于单分散。在所述近圆柱体中,从再现性的观点出发,优选直径和高度相接近的粒子,出于相同的理由,对于长方体,也更加优选长边与高度相等的立方体。

[0069] 优选所述立体造型用树脂粉末仅以粒子构成,但是通常也可以是与经过研磨的粉末的组合。

[0070] 对于上述粒子在立体造型用树脂粉末总量中的含有量,优选为50质量%以上至100质量%以下,进一步优选为80质量%以上且100质量%以下,尤其优选为90质量%以上至100质量%以下。该含量为50质量%以上至100质量%以下时,能够紧密填充粒子。

[0071] 所述PBF的方式中,因能够抑制翘曲,所以优选结晶层变化的温度范围(温度窗)较大的树脂粉末。结晶层变化的熔化开始温度与冷却时再结晶点之间的温度差较大的树脂粉末的造型性较好,因此优选温度差较大的树脂粉末。存在多个熔解温度时,使用温度较低的开始温度。

[0072] 上述结晶性热塑性树脂例如有聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚芳基酮类、聚苯硫醚、液晶聚合物(LCP)、聚缩醛(POM,熔点 175°C)、聚酰亚胺、氟树脂等的聚合物等。这些聚合物既可以单独使用一种,也可以两种以上同时使用。所述结晶性热塑性树脂除了上述聚合物以外,还可以含有阻燃剂或增塑剂、热稳定添加剂、晶核试剂等添加剂、非结晶性树脂等的聚合物粒子。这些聚合物粒子既可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。上述聚合物粒子不仅可以混合使用所述聚合物粒子,而且可以使用在上述聚合物粒子的表面上包覆聚合物粒子的聚合物粒子。

[0073] 作为上述聚烯烃,例如有聚乙烯、聚丙烯(PP,熔点为 180°C)等。这些聚烯烃既可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0074] 关于上述聚酰胺,例如聚酰胺410(PA410)、聚酰胺6(PA6)、聚酰胺66(PA66,熔点 265°C)、聚酰胺610(PA610)、聚酰胺612(PA 612)、聚酰胺11(PA11)、聚酰胺12(PA12)。半芳族性的聚酰胺4T(PA4T)、聚酰胺MXD6(PAMXD6)、聚酰胺6T(PA6T)、聚酰胺9T(PA9T、熔点 300°C)、聚酰胺10T(PA10T)等。这些聚酰胺既可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。其中PA9T也称为亚甲基对苯二甲酰胺,由9个碳原子的二胺和对苯二甲酸的单体构成,通常因羧酸一方为芳香族,所以被称为半芳族。进而,作为在甲苯二胺一方也是芳香族的全芳香族,以对苯二胺与对苯二甲酸单体构成、被称为芳纶(aramid)的也包含在本发明的聚酰胺之中。

[0075] 上述聚酯例如有聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT,熔点 218°C)、聚乳酸(PLA)等。为了具有耐热性,本发明可以优选使用部分包含含有对苯二甲酸或间苯二甲酸的芳族的聚酯。

[0076] 上述聚芳酮例如可以采用聚醚醚酮(PEEK,熔点343℃)、聚醚酮(PEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚芳醚酮(PAEK)、聚醚醚酮酮(PEEKK)、聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)等。除所述聚醚以外,只要是结晶性聚合物便可,例如有聚缩醛、聚酰亚胺、聚醚砜等。还可以使用如PA9T,具有两个熔点峰(为了完全熔融,需要将树脂温度上升到第二个熔点峰以上)。

[0077] 上述立体造型用树脂粉末还可以含有任意的流动剂、粒化剂、强化剂、阻燃剂等。

[0078] 上述流动剂具有通过被覆上述立体造型用树脂粉末表面的一部分或全部来改善立体造型用树脂粉末的流动性能的效果。通过改善立体造型用树脂粉末的流动性能,能够提高再涂布时粉末层的表面平滑性,或减少立体造型用树脂粉末的空隙,从而对进一步提高立体造型物的表面性能、大小精度以及强度十分有效。这些流动剂通过被覆在树脂粉末表面而发挥作用,其中一部分还可以包含于立体造型用树脂粉末之中。

[0079] 优选上述流动剂的平均一次粒径为500nm以下,进一步优选50nm以下。上述平均一次粒径为500nm以下时,能够提高立体造型用树脂粉末表面的流动剂的覆盖率,改善流动性能,在改善流动性能的同时,还可以减少空隙,因此有效。该平均一次粒径可以使用如粒径测定系统(装置名称为ELSZ-2000ZS,大塚电子株式会社制)进行测定。

[0080] 对于上述流动剂没有特别限制,可以根据目的适当选择,但优选以无机材料形成的球状颗粒。特别优选使用金属氧化物,例如有二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锌、氧化镁、氧化锡、氧化铁、氧化铜等。这些金属氧化物既可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。优选其中的二氧化硅和二氧化钛。

[0081] 另外,优选使用表面经过疏水化处理的流动剂。

[0082] 对于上述疏水化处理的方法没有特别限定,可以使用目前公知的方法。用于上述疏水化处理的疏水化处理剂,如有六甲基二硅氮烷(HMDS)、二甲基二氯硅烷(DMDS)等硅烷偶联剂、二甲基硅油、氨基改性硅油等硅油处理剂等。其中优选使用硅烷偶联剂。

[0083] 关于上述疏水化处理剂的处理量,优选粒子的每单位表面积的处理量为 $2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上至 $6\text{mg}/\text{m}^2$ 或2以下。

[0084] 关于上述流动剂在立体造型用树脂粉末中混合以及被覆工序,可以使用任意目前公知的粉末混合机,优选配备有夹套等且内部温度能够调节的设备。此外,可以任意地改变上述粉末混合机的转动次数、速度、时间、温度等。上述粉末混合机如有V型混合机、亨舍尔混合机、摇摆混合机、诺塔混合机、超级混合机等。

[0085] 关于上述流动性化剂的含量,只要是能够充分覆盖粒子表面的量充分即可,优选在立体造型用树脂粉末总量中所占比例为0.05质量%以上至10质量%以下,进一步优选为0.05质量%以上至3质量%以下。特别优选为0.1质量%以上至1.5质量%以下。所述含量为0.05质量%以上至10质量%以下,能够提高立体造型用树脂粉末的流动性,同时将空隙增加而使得填充密度下降的影响抑制到最小限度。

[0086] 优选使用体积平均粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的粒状无机材料作为流动剂。

[0087] 上述流动剂例如可以采用氧化铝、滑石、玻璃状二氧化硅、二氧化钛、水合二氧化硅、二氧化硅表面经过硅烷偶联剂改性的材料、硅酸镁等的其中之一以上。

[0088] 另外,从抑制树脂劣化的观点出发,优选含有上述抗氧化剂。上述抗氧化剂例如有作为金属螯合材料的酰肼类、作为紫外线吸收剂的三嗪系、作为自由基捕捉剂的受阻酚类、作为抗氧化剂的磷酸盐系、硫系等。这些抗氧化剂既可以单独1种使用,也可以同时使用2种

以上。

[0089] 对于上述增强剂,从提高强度的观点出发,可以列举例如纤维填料、粒珠填充物、WO 2008/057844号公报中所述的增强剂等。这些增强剂既可以单独使用一种,也可以同时使用两种以上。

[0090] 优选适度的干燥的粉末作为本发明的立体造型用树脂粉末,也可以在使用之前用真空干燥机或硅胶来干燥。

[0091] 对所述纤维状填充剂没有特别限制,可以根据目的适当选择。优选碳纤维、玻璃纤维、金属纤维。

[0092] 对上述粒珠填料没有特别限制,可以根据目的适当选择,但优选碳粒珠、无机玻璃珠、金属珠。

[0093] 一般来说,没有所述狭窄熔融性立体造型用树脂粉末在其中混合了上述纤维填充物、粒珠填充物后,造形物精度呈现恶化倾向。其原因在于,添加的纤维填料或粒珠填料的导热率大于所述立体造型用树脂粉末,为此在SLS成形时激光照射粉末表面之际,受到照射的部位发热扩散到照射部以外,使得照射部以外的树脂粉末的温度达到熔点以上而发生造型过度。对此,本发明的立体造型用树脂粉末(具有明确熔融性的结晶热塑性树脂组成物)与所述纤维填充物、粒珠填充物构成的混合粉末因树脂粉末具有狭窄熔融性,即便热扩散而使得激光照射部分以外的树脂温度上升,也难以发生融化,因此能够抑制上述造型过度,保持良好的成型精度。

[0094] 另外,优选上述纤维填料的平均纤维直径为 $1\mu\text{m}$ 以上至 $30\mu\text{m}$ 以下,优选平均纤维长度为 $30\mu\text{m}$ 以上至 $500\mu\text{m}$ 。利用平均纤维直径和平均纤维长度在上述范围内的形状的纤维填料,能够提高物体强度,而且还能够将造型物的表面粗糙度维持在与尚未添加纤维填充物的造形物表面粗糙度相同程度。

[0095] 优选所述珠粒填料的圆形度为0.8以上至1.0以下,优选体积平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 以上至 $200\mu\text{m}$ 以下。当设面积(像素数)设为S、周长设为L时,利用下式可求出上述圆形度。

[0096] $\text{圆形度} = 4\pi S / L^2$

[0097] 上述体积平均粒径例如可以使用粒度分布测定装置(Microtrac Inc.制造, microtrace MT3300EXII)测定。

[0098] 优选上述纤维状填料的含量为立体造型用树脂粉末总量的5质量%以上至60质量%以下。如果低于该范围,则添加纤维填料的目的,即提高强度的效果小,而高于该范围,则难以成型。

[0099] 优选上述粒珠的含量为立体造型用树脂粉末总量的5质量%以上至60质量%以下。该含量为5质量%以上有利于达到添加粒珠填料量的目的,即提高强度,而含量为60质量%以下,则有利于造型。

[0100] 上述阻燃剂例如可列举出卤素系、磷系、无机水合金属化合物、氮系、硅酮系等。这些阻燃剂既可以单独使用一种,也可以两种以上组合使用。组合使用两种以上阻燃剂时,优选卤素基和无机金属水合物系的组合,有利于提高阻燃性能。

[0101] 作为上述阻燃剂,添加例如添加玻璃纤维、碳纤维、芳族聚酰胺纤维等无机纤维状物质、滑石、云母、蒙脱土等无机层状硅酸盐等无机增强剂,也可以提高阻燃性。此时能够兼顾物性改善和阻燃性强化。

[0102] 例如,可以按照JISK6911,JIS L1091 (ISO6925)、JIS 3005、发热性试验(锥形量热器)等评价该立体造型用树脂粉末的阻燃性。

[0103] 优选上述阻燃剂的含量为立体造型用树脂粉末总量的1质量%以上至50质量%以下,进一步优选为10质量%以上至30质量%以下。上述含量为1%(质量)以上,能够获得充分的阻燃性。而该含量为50质量%以下,则可以抑制立体造型用树脂粉末的熔融固化特性发生变化,防止产生成型精度下降或造型物理性能下降。

[0104] 虽然可以利用SLS方法或SMS方法制作上述立体造型用树脂粉末,但是适度的粒度、粒度分布、热传递特性、熔融粘度、堆积密度、流动性、熔融温度以及再结晶温度之类的参数将呈现适度平衡的特性。

[0105] 对于立体造型用树脂粉末的堆积密度,从促进PBF方式的激光烧结的观点出发,堆积密度大越好,优选为0.3g/mL以上,进一步优选0.35g/mL以上,特别优选为0.4g/mL以上。

[0106] 通过激光烧结上述立体造型用树脂粉末,能够形成光滑的立体成形物,呈现最小桔皮(orange peel)以下具有充分分辨率的表面。在此,桔皮通常指以PBF方式激光烧结形成的立体造型体表面上不适当的粗糙表面或者存在空孔问题和扭曲问题之类的表面缺陷。关于空孔,例如不仅表示美观,而且对机械强度也有显著影响。

[0107] 进而,优选通过激光烧结上述立体造型用树脂粉末形成立体造型物的烧结过程中,不会显示出从烧结期间到烧结之后的冷却期间,因发生相变而引起翘曲或变形以及冒烟等不恰当的工艺特性。

[0108] 本发明的立体造型用树脂粉末具有优异的再利用性,从新的粉末通过PBF方式立体造型产品,可以形成(a)桔皮以及(b)机械性能均未出现显著下降(拉伸强度降低10%以上)的立体造型产品。

[0109] 本发明中使用的回收粉末在按照下述试验方法的再生循环方法进行测试时,在PBF方式的制造机(理光株式会社制造,AMS5500P)中用回收粉末进行至少1次,优选5次,更优选7次、特别优选至少10次试验后,上述(a)和(b)的特性均未出现显著下降,能够形成ISO(国际标准化组织)3167Type1A150mm长度的多用途犬骨形试样。

[0110] 上述立体造型用树脂粉末虽然可以通过研磨颗粒等形态的树脂获得,在室温下使用研磨装置,用过滤器过滤等分级操作等得到目标粒径之外的粉末。但是优选利用0℃以下的低温(各种树脂本身的脆性温度以下),进一步优选-25℃以下,尤其优选-100℃以下的极端低温条件下的树脂脆性来研磨,获得立体造型用树脂粉末。

[0111] 如上所述,优选在研磨之前或研磨之后伴随提高结晶化的工序。

[0112] 适用于研磨的研磨装置例如有柱式粉碎机(pin mill)、反喷研磨(Opposed Jet Mill)机、挡板冲击式研磨机等。

[0113] 获得立体造型用树脂粉末的另一种合适的条件为,将颗粒等形态的立体造型用树脂经过数倍延伸,从数十 μm 调整到数百 μm 之后,用激光切割或刀刃切割等进一步形成数十 μm 至数百 μm 的纤维,获得立体造型用树脂粉末。也可以同时使用两种方式。上述延伸可以用挤压加工机,在比熔点高30℃以上的温度下一边搅拌一边挤出纤维形立体造型用树脂熔融物。此时,将立体造型用树脂熔融物延伸到1倍以上至10倍以下左右,形成纤维。虽然可以用挤压机的出口喷嘴形状来决定纤维横截面形状,但如果粒子形状基本上呈圆柱状时,出口的喷嘴为圆形形状比较适宜,如果粒子为长方体,出口的喷嘴为长方形或正方形比较适宜。

出口的排出口的数量越多,越有利于制造效率。延伸时可以根据各种树脂各自的熔融粘度来改变最大延伸倍率。

[0114] 上述研磨工序后,优选将树脂粉末形成为粒形的球形化工序,将有棱角的角部修圆。可以利用用来溶解树脂粉末的溶剂,或者加热以用球状搅拌装置等进行搅拌来实施上述球形化工序。

[0115] 作为本发明的另一个方面,优选在每次用辊等延展新的粉末层时实施烧结处理,用本发明的立体造型用树脂粉末形成立体造型。

[0116] 在所述烧结处理中选择性熔融粉末层部分。对以新的粉末层先行形成的层实施,再次选择性地熔融,在完成所要的立体造型物之前持续反复上述处理。

[0117] 关于上述立体造型用树脂粉末的熔融,具有代表性的方法是采用电磁辐射,熔化的选择性,例如有抑制剂、吸收剂、或电磁辐射(例如,掩模或直接激光束)选择性使用等。

[0118] 可以使用任意合适的电磁辐射源,例如,C02激光器、红外辐射源、微波发生器、辐射加热器、LED灯、或者组合使用这些照射源。

[0119] 在一些实施形态中,可以使用选择性屏蔽烧结(选择性屏蔽烧结,SMS)技术来制造本发明的立体造型物。优选使用美国专利第6,531,086号说明书公开的方案来实施上述SMS处理。

[0120] 上述SMS处理使用屏蔽掩模,选择性地遮挡红外线辐射,从而选择性的照射部分粉末层。在利用SMS处理用本发明的立体造型用树脂粉末制造立体造型物时,优选含有能够增强立体造型用树脂粉末的红外吸收特性的粉末组合物中的一种以上的物质,立体造型用树脂粉末中可以含有1种或多种热吸收剂以及/或者深色材料(碳纤维、碳黑、碳纳米管或碳纤维、纤维素纤维等)。

[0121] 关于用本发明的立体造型用树脂粉末通过PBF方式制造立体造型物的方法为,优选包含层叠并粘结含有聚合物基质的多个层的烧结层。

[0122] 优选上述烧结层具有适于造型处理的厚度。

[0123] 优选上述多个烧结层的平均厚度为10 μ m以上,进一步优选为50 μ m以上,特别优选为100 μ m以上。另外,优选上述烧结体的平均厚度小于200 μ m,进一步优选小于150 μ m、特别优选小于120 μ m。

[0124] 本发明的立体造型用树脂粉末能够良好地适用于形成电子设备零件和汽车零件的原型或强度试验用的样品,并且在用于航空航天和汽车工业的修整工具等少量产品等的用途中使用的产品。对于所述PBF方式以外的其他方式,与FDM或喷墨方式相比,有望获得优异的强度,因此,作为实际产品也十分耐用。本发明在制造速度上虽然无法如注射成型那样大量生产,但是能够例如通过以平面形状形成大量小部件来获得必要的产量。

[0125] 此外,本发明使用的PBF方式立体造型物制造方法,不需要如注塑成形那样的模具,因此试制以及原型制作中,能够极大地削减成本和减少工时。

[0126] 立体造型物的制造方法以及立体造型物的制造装置

[0127] 本发明的立体造型物的制造方法反复实行以下工序,成膜工序,形成包含本发明的立体造型用树脂粉末的层;以及,固化工序,电磁辐射经过所述成膜工序形成的膜,熔融后冷却固化,进而,根据需要包含其他工序。

[0128] 上述立体造型物的制造装置具有以下各部,层形成部,用于形成包含本发明的立

体造型用树脂粉末的层;以及,粉末粘结部,用于粘结所述层中被选区域内的树脂粉末,进而,根据需要具有其它单元。

[0129] 上述的立体造型物的制造装置能够良好地实施所述立体造型物的制造方法。可以用与本发明的立体造型用树脂粉末相同的材料来作为上述立体造型用树脂粉末。

[0130] 上述粉末粘结部例如有在经过平整的粉体上照射电磁波或激光,使树脂熔融后冷却从而固化的固化装置等。

[0131] 例如CO₂激光、红外辐射源、微波发生器、辐射加热器、LED灯、或这些照射源的组合等可用来作为用于所述电磁辐射的电磁辐射源。

[0132] 在此用图2描述立体造型物的制造装置。

[0133] 图2是本发明的立体造型物的制造方法中使用的一例立体造型物的制造装置的示意图。如图2所示,粉末供给箱5储存粉末,根据使用量,使用辊4向激光扫描空间6提供粉末。优选通过加热器3调节供给槽5的温度。利用反射镜2从电磁辐射源1输出的激光,照射激光扫描空间6。用激光产生的热烧结粉末,获得立体造型物。

[0134] 优选上述供给槽5的温度至少比粉末熔点低10℃以上。

[0135] 优选上述激光扫描间隔的零件床温度为比粉末熔点低5℃以上的低温。

[0136] 对于上述激光器的输出功率没有特别限定,可以根据目的适当地选择,但是优选为10W以上至150W以下。

[0137] 立体造型物

[0138] 上述立体造型物可以用本发明的立体造型物的制造方法制造。

[0139] 〈实施例〉

[0140] 以下用实施例进一步详细描述本发明,但本发明并不受这些实施例的限定。

[0141] 如下表1和表2测定获得的粉末的「50%累积体积粒径」、「平均粒径」、「数均粒径」、「圆形度」、「熔化」、「用条件(1)的差示扫描量热测定方法进行熔化开始温度测定」、「用条件(2)的差示扫描量热测定方法进行结晶化度测定」、及「结晶化度」,进而「用条件(3)的X射线分析设备测定方法进行结晶化度测定」。测定结果如表1及表2所示。

[0142] 50%累计体积粒径、体积平均粒径、以及个数平均粒径

[0143] 使用粒度分布测定装置(Microtrac Inc.制造、MT3300EXII)测定50%累积体积粒径、体积平均粒径和个数平均粒径。该测定使用每个粉末粒子的折射率,并且利用不使用溶剂的干式(大气)法。设定粒子折射率如下,聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂:1.57、聚酰胺66(PA66)树脂:1.53、聚酰胺9T(PA9T)树脂:1.53、聚丙烯(PP)树脂:1.48、聚醚醚酮(PEEK)树脂:1.57、聚缩醛(POM)树脂:1.48。另外,根据上述得到的体积平均粒径和个数平均粒径,求出体积平均粒径/个数平均粒径(M_v/M_n)。

[0144] 平均圆形度

[0145] 使用湿式流动式颗粒粒径/形状分析装置(装置名:FPIA-3000, Sysmex公司制造)测定上述平均圆形度。

[0146] 熔点

[0147] 按照ISO 3146(塑料转化温度测定方法, JIS K7121),用差示扫描量热测定方法(DSC)测定上述熔点。

[0148] 用条件(1)的差示扫描量热测定方法进行熔化开始温度测定

[0149] 按照ISO 3146 (塑料转化温度测定方法,根据JIS K7121)的测定方法,用差示扫描量热测定装置(株式会社岛津制作所制造,DSC-60A),以10°C/min的速度升温,测定温度上升至比熔点高30°C的温度时吸热峰的熔化开始温度(Tmf1)。之后,以10°C/min的速度降温至-30°C以下,进而,以10°C/min的速度升温,测定温度上升至比熔点高30°C的温度时吸热峰的熔化开始温度(Tmf2)。在此,上述吸热峰的熔化开始温度为,在熔点吸热结束之后,从热量达到一定的位置开始向低温方向引伸与x轴平行的直线,从该直线下降-15mW时点的温度。

[0150] 实施例1至实施例3以及比较例1至比较例3的PBT、实施例4和比较例4的PA66、实施例6和比较例6的PP、实施例7和比较例7的PEEK、实施例8和比较例8的POM,这些熔点峰明显,因此用DSC测定结晶化度。

[0151] 而比较例5及实施例5的PA9T,其熔点峰不明显,故而无法确定熔化开始温度。

[0152] 用条件(2)的差示扫描量热测定方法进行结晶化度测定

[0153] 按照ISO 3146 (塑料转化温度测定方法,根据JIS K7121),以10°C/min的速度升温,测定升温至比熔点高30°C的温度时的吸热峰的能量(熔解热量),根据相对于完全结晶热量的熔解热量,求出结晶化度(Cd1)。而后,以10°C/min的速度降温至-30°C以下,进而以10°C/min的速度升温,测定温度上升到比熔点高30°C的温度时的吸热峰的能量,根据相对于完全结晶热量的熔解热量,求出结晶化度(Cd2)。

[0154] 用条件(3)的X射线分析设备测定方法进行结晶化度测定用具有2D传感器的X射线分析装置(Bruker公司制造,Discover8),设定室温下2 θ 范围为10~40,将得到的粉末放置在玻璃片上,测定结晶化度(Cx1)。而后,在DSC中氮气气氛下,以10°C/min的速度升温,加热到比熔点高30°C的温度后,保温10分钟,而后,以10°C/min的速度降温,冷却到-30°C后让试样恢复到室温,与Cx1相同地测定结晶化度(Cx2)。

[0155] 实施例1

[0156] 利用挤压加工机,在比熔点高30°C的温度下搅拌聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂(商品名:NOVADURAN5020,三菱工程塑料株式会社制造,熔点:218°C,玻璃转化温度:43°C)后,加入苯酚系抗氧化剂(商品名:A0-80、株式会社ADEKA制造)0.5质量%、磷酸系抗氧化剂(产品名:PEP-36、ADEKA Co.,Ltd.制造)1.0质量%混合,用造粒机切割成1mm左右后,在200°C下冷冻研磨,得到粉末。将粉末研磨成为5 μ m以上至100 μ m以下的宽度。50%累积体积粒径为20 μ m以上至90 μ m以下。为了使得获得的粉末结晶,实施下述条件的退火处理,从而获得受控结晶性热可塑性树脂粉末。

[0157] -退火条件-

[0158] 在比玻璃转化温度高50°C的温度下对上述获得的粉末加热3天,提高结晶化度后,缓慢冷却到室温。退火期间提取式样,用来确认结晶率。

[0159] 比较例1

[0160] 除了未进行结晶化条件退火以外,其他与实施例1相同地获得热可塑性树脂粉末。
实施例2

[0161] 本实施例除了结晶化条件退火被改为在下述条件下拉伸之外,其余与实施例1同样地获得受控的结晶性热可塑性树脂粉末。

[0162] -延伸条件-

[0163] 在高于熔点30℃的温度下搅拌后,用挤压加工机挤压延伸立体造型用树脂熔融物为纤维形状。延伸时,将各树脂拉伸1.5倍以上至10倍以下,形成为纤维之后直接切断为0.07mm以下。

[0164] 实施例3

[0165] 本实施例除了结晶化条件退火被改为在下述条件下实施超音波之外,其余与实施例1同样地获得受控的结晶性热可塑性树脂粉末。

[0166] -超音波条件-

[0167] 在研磨后的树脂粉末中,加入约5倍于树脂的甘油(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd制造,试剂级)溶剂之后,加热到高于熔点20℃的温度,而后用超音波发生器(Hielscher Ultrasonics GmbH制造、ultrasonicatorUP200S)实施2小时24kHz振幅60%的超声波处理。然后在室温下用异丙醇溶剂洗涤后,真空干燥。

[0168] 比较例2

[0169] 本实施例除了不实行延伸工序并在形成纤维后直接剪切为0.07mm以下之外,其余与实施例2同样地获得热可塑性树脂粉末。

[0170] 比较例3

[0171] 本实施例除了将纤维的延伸倍率改为1.05倍之外,其余与实施例2同样地获得热可塑性树脂粉末。

[0172] 实施例4

[0173] 本实施例中除了将聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂改为聚酰胺66(PA66)树脂(商品名:雷鸥娜1300S,旭化成化学株式会社制造,熔点:265℃)之外,其他与实施例2同样地获得受控的结晶性热可塑性树脂粉末。

[0174] 比较例4

[0175] 本实施例除了未实行结晶化条件延伸之外,其余与实施例4同样地获得热可塑性树脂粉末。

[0176] 实施例5

[0177] 本实施例中除了将聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂改为聚酰胺9T(PA9T)树脂(商品名:GenestarN1000A,KURARAY CO.,LTD制造,熔点:300℃)之外,其他与实施例2同样地获得受控的结晶性热可塑性树脂粉末。

[0178] 比较例5

[0179] 本实施例除了未实行结晶化条件延伸之外,其余与实施例5同样地获得热可塑性树脂粉末。

[0180] 实施例6

[0181] 本实施例中除了将聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂改为聚丙烯(PP)树脂(商品名:MA3,日本聚丙烯有限公司制造,熔点:180℃,玻璃转化温度:0℃)之外,其他与实施例1同样地获得受控的结晶性热可塑性树脂粉末。

[0182] 比较例6

[0183] 本实施例除了未实行结晶化条件退火之外,其余与实施例6同样地获得热可塑性树脂粉末。

[0184] 实施例7

[0185] 本实施例中除了将聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 树脂改为聚醚醚酮 (PEEK) 树脂 (商品名:HTP22PF,VICTREX公司制造,熔点:343℃,玻璃化转变温度:143℃) 之外,其他与实施例1相同地获得受控的结晶性热可塑性树脂粉末。

[0186] 比较例7

[0187] 本实施例除了未实行结晶化条件的退火之外,其余与实施例7同样地获得热可塑性树脂粉末。

[0188] 实施例8

[0189] 本实施例中除了将聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 树脂改为聚缩醛 (POM) 树脂 (商品名:LupitalF10-01、三菱工程塑料株式会社制造,熔点:175℃) 之外,其他与实施例3相同地获得受控的结晶性热可塑性树脂粉末。

[0190] 比较例8

[0191] 本实施例除了未实行结晶化条件的超声波处理之外,其余与实施例7同样地获得热可塑性树脂粉末。

[0192] 如下描述地评价所获粉末的“精度”、“再生性能”以及“初始拉伸强度”,表2显示评价结果。

[0193] 精度

[0194] 用得到的树脂粉末 (立体造型用树脂粉末) 通过SLS方式造型装置 (株式会社理光制,AMS5500P) 制造立体造型物。设定条件如下,设定0.1mm的层平均厚度、10W以上至150W以下的激光功率,使用0.1mm的激光扫描间隔、在与熔点相差 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的温度下使用零件床温度。设供给槽温度为低于熔点 -10°C 以下。根据边长5cm、平均厚度0.5cm的立方体的立体造型物 (尺寸用样品) (mm) 的CAD等数据,制造上述大小用的样品。求出大小用样品的CAD等数据与造形样本之间的每条边的长度之差,并将差的平均值作为尺寸性差异,评价“精度”。

[0195] 再生性能

[0196] 关于SLS工艺的粉末再生性能,用SLS方式造型装置 (株式会社理光制,AMS5500P), 在SLS方式造型装置的进料床中加入10kg粉末。另外,SLS方式造型装置的设定条件与“精度”评价相同。用SLS方式造型装置,(a) 用粉末在拉伸试验标本的长边方向上作五个造型,使得以拉伸试验标本为中心沿着Y轴方向长边相对。各个造型物层的间隔为5mm。而后,(b) 用粉末制造一边为5cm、平均厚度为0.5cm的立方体立体造型物 (mm)。拉伸试验标本试样为ISO (国际标准化机构) 3167Type1A150mm长度的多用途犬骨形试验试样 (标本具有80mm长、4mm厚、10mm宽的中心部分)。而后,把经过造型使用的粉末送回进料床中,实行与前述相同的造型后,将经过造型使用的粉末送回进料床中。该作业反复实行十次造型。用依照ISO 527的拉伸试验机 (株式会社岛津制作所制AGS-5kN) 对于所获得的立体造型物实施拉伸试验,根据下述评价基准,评价“再生性能”。此外,拉伸试验的试验速度固定为50mm/分钟。以拉伸强度为最大应力。另外,机械强度的初始值为,对第一次造型的立体造型物进行5次试验所得到的测定值的平均值。

[0197] -评价标准-

[0198] ○:第十次立体造型物不发生翘曲,机械强度相比于初始值的下降率在30%以内。

[0199] ×:第十次立体造型物不发生翘曲,机械强度相比于初始值的下降率超过30%。

[0200] 初始拉伸强度

[0201] 设定与制作精度评价用试样时相同装置及相同条件，(a) 在拉伸试验标本的长边方向上作五个造型，使得以拉伸试验标本为中心沿着Y轴方向长边相对。各个造型物层的间隔为5mm。而后，(b) 用粉末制造一边为5cm、平均厚度为0.5cm的立方体立体造型物(mm)。拉伸试验标本试样为ISO (国际标准化机构) 3167Type1A150mm长度的多用途犬骨形试验试样(标本具有80mm长、4mm厚、10mm宽的中心部分)。

[0202] 使用以ISO 527为标准的拉伸试验机(装置名:AGS-5kN,株式会社岛津制作所制)，测定上述所得立体造型物的“初始拉伸强度”。设上述拉伸初始试验的试验速度为50mm/分钟。另,关于拉伸强度的初始值,用第一次造型的立体造型物进行5次试验,计算所得测定值的平均值,将该平均值作为“初始拉伸强度”。

[0203] 表1

	粉末			条件 (1)			条件 (2)						条件 (3)		
	种类	熔点 (°C)	结晶 方法	Tmf1 (°C)	Tmf2 (°C)	Tmf1- Tmf2 (°C)	完全 结晶 热量 (J/g)	Cd1		Cd2		Cd1- Cd2 (%)	Cx1		Cx1- Cx2 (%)
								融解 热量 (J/g)	结晶 程度 (%)	融解 热量 (J/g)	结晶 程度 (%)		结晶 程度 (%)	结晶 程度 (%)	
比较例1	PBT	218	无	208	209	-1	145	42	29	42	29	0	30	30	0
实施例1	PBT	218	退火	213	210	3	145	56	39	42	29	10	39	30	9
比较例2	PBT	218	未延伸	210	209	1	145	30	21	33	23	-2	31	30	1
比较例3	PBT	218	延伸	212	210	2	145	37	26	35	24	1	34	32	2
实施例2	PBT	218	延伸	218	210	8	145	60	41	43	30	12	41	30	11
实施例3	PBT	218	超声波	220	209.5	10.5	145	61	42	45	31	11	40	30	10
比较例4	PA66	265	无	232	232	0	226	77	34	77	34	0	34	34	0
实施例4	PA66	265	延伸	250	232	18	226	127	56	77	34	22	56	36	20
比较例5	PA9T	300	无	—	—	—	—	—	—	—	—	—	21	21	0
实施例5	PA9T	300	延伸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	31	22	9
比较例6	PP	180	无	106	107	-1	209	48	23	48	23	0	—	—	—
实施例6	PP	180	退火	112.5	107.3	5.2	209	63	30	48	23	7	—	—	—
比较例7	PEEK	343	无	317	320	-3	130	20	15	20	15	0	—	—	—
实施例7	PEEK	343	退火	326	320	6	130	27	21	20	15	6	—	—	—
比较例8	POM	175	无	149	150	-1	—	—	—	—	—	—	43	43	0
实施例8	POM	175	超声波	157	151	6	—	—	—	—	—	—	67	43	24

[0205] 表2

[0206]

	立体造型用树脂粉末			评价结果		
	平均圆形成度	50%累积体積 粒径 (μm)	Mv/Mn	再生性能	精度 (mm)	初始拉伸强度 (MPa)
比较例1	0.76	65	1.49	×	0.20	44
实施例1	0.73	68	1.49	○	0.05	43
比较例2	0.74	65	1.89	×	0.21	43
比较例3	0.76	65	1.99	×	0.17	43
实施例2	0.82	60	1.15	○	0.01	57
实施例3	0.71	64	1.49	○	0.05	42
比较例4	0.79	51	1.59	×	0.18	59
实施例4	0.8	52	1.17	○	0.01	83
比较例5	0.8	72	4.45	×	0.17	155
实施例5	0.81	75	1.17	○	0.01	165
比较例6	0.8	40	1.39	×	0.21	31
实施例6	0.8	45	1.39	○	0.05	31
比较例7	0.71	21	1.60	×	0.42	53
实施例7	0.7	24	1.49	○	0.07	240
比较例8	0.65	10	3.37	×	0.20	60
实施例8	0.62	15	1.49	○	0.05	69

[0207] 在实施例2或实施例4中加入与下述实施例9~17中所描述的阻燃剂,获得立体造型用树脂粉末。下述表3显示结果。为了便于比较,一并描述了实施例2和实施例4。

[0208] 实施例9

[0209] 本实施例中除了在向挤压加工机投放PBT树脂时加入30质量%卤素(溴)阻燃剂(商品名:NONNENPR-2H,MARUBISHI OIL CHEMICAL CO.,LTD制造)之外,其他与实施例2相同地获得受控结晶性热可塑性树脂粉末。

[0210] 实施例10

[0211] 本实施例中除了在向挤压加工机投放PBT树脂时加入30质量%磷类阻燃剂(商品名:NONNEN75,MARUBISHI OIL CHEMICAL CO.,LTD制造)之外,其他与实施例2相同地获得受

控结晶性热可塑性树脂粉末。

[0212] 实施例11

[0213] 本实施例中除了在向挤压加工机投放PBT树脂时加入10质量%卤素(溴)阻燃剂(商品名:NONNEN PR-2H,MARUBISHI OIL CHEMICAL CO.,LTD制造)之外,其他与实施例2相同地获得受控结晶性热可塑性树脂粉末。

[0214] 实施例12

[0215] 本实施例中除了在向挤压加工机投放PBT树脂时加入0.9质量%卤素(溴)阻燃剂(商品名:NONNENPR-2H,MARUBISHI OIL CHEMICAL CO.,LTD制造)之外,其他与实施例2相同地获得受控结晶性热可塑性树脂粉末。

[0216] 实施例13

[0217] 本实施例中除了在向挤压加工机投放PBT树脂时加入50质量%卤素(溴)阻燃剂(商品名:NONNENPR-2H,MARUBISHI OIL CHEMICAL CO.,LTD制造)之外,其他与实施例2相同地获得受控结晶性热可塑性树脂粉末。

[0218] 实施例14

[0219] 本实施例中除了在向挤压加工机投放PBT树脂时加入30质量%无机水合金属化合物(三氧化铈)系阻燃剂(商品名:PATOX-L,NIHON SEIKO CO.,LTD制造)之外,其他与实施例2相同地获得受控结晶性热可塑性树脂粉末。

[0220] 实施例15

[0221] 本实施例中除了在向挤压加工机投放PBT树脂时加入10质量%卤素(溴)阻燃剂(商品名:NONNENPR-2H,MARUBISHI OILCHEMICAL CO.,LTD制造)以及10质量%无机水合金属化合物(三氧化铈)系阻燃剂(商品名:PATOX-L,NIHON SEIKO CO.,LTD制造),共计20质量%的阻燃剂之外,其他与实施例2相同地获得受控结晶性热可塑性树脂粉末。

[0222] 实施例16

[0223] 本实施例中除了在向挤压加工机投放PA66树脂时加入30质量%卤素(溴)阻燃剂(商品名:NONNENPR-2H,MARUBISHI OILCHEMICAL CO.,LTD制造)之外,其他与实施例4相同地获得受控的结晶性热可塑性树脂粉末。

[0224] 实施例17

[0225] 本实施例中除了在向挤压加工机投放PA66树脂时加入10质量%卤素(溴)阻燃剂(商品名:NONNENPR-2H,MARUBISHI OILCHEMICAL CO.,LTD制造)以及10质量%无机水合金属化合物(三氧化铈)系阻燃剂(商品名:PATOX-L,NIHON SEIKO CO.,LTD制造),共计20质量%的阻燃剂之外,其他与实施例4相同地获得受控结晶性热可塑性树脂粉末。

[0226] 与实施例1相同,评价上述获得的粉末的“精度”、“再生性能”以及“初始拉伸强度”。另外按照下述方法评价阻燃性,表3显示评价结果。

[0227] 阻燃性

[0228] 将获得的立体造型用树脂粉末5.0g放在网眼25 μ m、直径10cm的圆形不锈钢网片(商品名:TESTING SIEVE,TOKYO SCREEN CO.,LTD制造)上摊平,从下方用直接燃烧器加热,用下述标准评价其着火状态。

[0229] -评价标准-

[0230] ◎:加热60秒钟不着火。

[0231] ○:从加热到着火的所需时间为40秒以上且小于60秒。

[0232] △:从加热到着火的所需时间为20秒以上且小于64秒。

[0233] ×:从加热到着火的所需时间小于20秒。

[0234] 表3

[0235]

	立体造型用树脂粉末								评价结果
	种类		阻燃剂		平均圆形成度	熔点(°C)	50%体积累计粒径(μm)	Mv/Mn	阻燃性
			种类	含量(质量%)					
实施例2	实施例2	PBT	—	—	0.82	218	60	1.15	×
实施例9	实施例2	PBT	NONNEN PR-2H	30	0.82	218	60	1.15	◎
实施例10	实施例2	PBT	NONNEN 75	30	0.82	218	60	1.15	◎
实施例11	实施例2	PBT	NONNEN PR-2H	10	0.82	218	60	1.15	◎
实施例12	实施例2	PBT	NONNEN PR-2H	0.9	0.82	218	60	1.15	○
实施例13	实施例2	PBT	NONNEN PR-2H	50	0.82	218	60	1.15	◎
实施例14	实施例2	PBT	PATOX-L	30	0.82	218	60	1.15	◎
实施例15	实施例2	PBT	NONNEN PR-2H	10	0.82	218	60	1.15	◎
			PATOX-L	10					
实施例4	实施例4	PA66	—	—	0.8	265	52	1.17	×
实施例16	实施例4	PA66	NONNEN PR-2H	30	0.8	265	52	1.17	◎
实施例17	实施例4	PA66	NONNEN PR-2H	10	0.8	265	52	1.17	◎
			PATOX-L	10					

[0236] 上述实施例9~17中上述条件(1)~(3)的值与使用立体造型用树脂粉末的实施例2或4中的值相同。此外,“再生性能”、“精度”以及“初始拉伸强度”的评价结果也与实施例2或4的评价结果相同。

[0237] 实施例18

[0238] 使用实施例1制作的经过退火处理的PBT树脂粉末,添加60质量%作为填料的碳纤维(商品名:东丽卡磨碎纤维,东丽株式会社制造),使用螺杆型混合机(装置名:混合搅拌机DM型,DALTON.CO.,LTD制造)干式混合30分钟,作为立体造型用树脂粉末。上述添加的碳纤

维的平均纤维直径为7 μm 、平均纤维长度为130 μm 。

[0239] 实施例19

[0240] 使用实施例2制作的经过延伸处理的PBT树脂粉末,添加30质量%作为填料的铝纤维(商品名:熔纺铝纤维,AKAO ALUMINUM CO.,LTD制造),使用螺杆型混合机(装置名:混合搅拌机DM型、DALTON.CO.,LTD制造)干式混合30分钟,作为立体造型用树脂粉末。上述添加的纤维的平均纤维直径为7 μm 、平均纤维长度为130 μm 。

[0241] 实施例20

[0242] 使用实施例3制作的经过延伸处理的PBT树脂粉末,添加5质量%作为填料的玻璃纤维(商品名:磨碎纤维,Nippon Electroic Glass Co.,Ltd制造),使用螺杆型混合机(装置名:混合搅拌机DM型、DALTON.CO.,LTD制造)干式混合30分钟,作为立体造型用树脂粉末。上述添加的纤维的平均纤维直径为18 μm 、平均纤维长度为150 μm 。

[0243] 比较例9

[0244] 使用比较例1制作的PBT树脂粉末,添加70质量%作为填料的碳纤维(商品名:东丽卡磨碎纤维,东丽株式会社制造),使用螺杆型混合机(装置名:混合搅拌机DM型,DALTON.CO.,LTD制造)干式混合30分钟,作为立体造型用树脂粉末。上述添加的纤维的平均纤维直径为7 μm 、平均纤维长度为130 μm 。

[0245] 比较例10

[0246] 使用比较例1制作的PBT树脂粉末,添加30质量%作为填料的碳纤维(商品名:东丽卡磨碎纤维,东丽株式会社制造),使用螺杆型混合机(装置名:混合搅拌机DM型、DALTON.CO.,LTD制造)干式混合30分钟,作为立体造型用树脂粉末。上述添加的纤维的平均纤维直径为18 μm 、平均纤维长度为400 μm 。

[0247] 实施例21

[0248] 使用实施例1制作的经过退火处理的PBT树脂粉末,添加60质量%作为填料的炭微球(商品名:NICABEADS,Nippon Carbon Co.,Ltd制造),使用螺杆型混合机(装置名:混合搅拌机DM型,DALTON.CO.,LTD制造)干式混合30分钟,作为立体造型用树脂粉末。上述添加的微球的体积平均粒径为20 μm 。

[0249] 实施例22

[0250] 使用实施例2制作的经过延伸处理的PBT树脂粉末,添加30质量%作为填料的铝球(商品名:雾化铝粉#245、MINALCO LTD制造),使用螺杆型混合机(装置名:混合搅拌机DM型,DALTON.CO.,LTD制造)干式混合30分钟,作为立体造型用树脂粉末。上述添加的微球的体积平均粒径为125 μm 。

[0251] 实施例23

[0252] 使用实施例3制作的经过超声波照射的PBT树脂粉末,添加20质量%作为填料的铝球(商品名:雾化铝粉#245、MINALCO LTD制造),使用螺杆型混合机(装置名:混合搅拌机DM型,DALTON.CO.,LTD制造)干式混合30分钟,作为立体造型用树脂粉末。上述添加的微球的体积平均粒径为60 μm 。

[0253] 比较例11

[0254] 使用比较例1制作的PBT树脂粉末,添加20质量%作为填料的玻璃球(商品名:玻璃球GB190M、Potters-Ballotini Co.,Ltd制造),使用螺杆型混合机(装置名:混合搅拌机DM

型,DALTON.CO,.LTD制造)干式混合30分钟,作为立体造型用树脂粉末。上述添加的微球的体积平均粒径为400 μm 。

[0255] 比较例12

[0256] 使用比较例1制作的PBT树脂粉末,添加30质量%作为填料的玻璃球(商品名:玻璃球J-220,Potters-Ballotini Co.,Ltd制造),使用螺杆型混合机(装置名:混合搅拌机DM型,DALTON.CO,.LTD制造)干式混合30分钟,作为立体造型用树脂粉末。上述添加的微球的体积平均粒径为60 μm 。

[0257] 表面粗糙度(Ra)

[0258] 用例如激光显微镜(装置名称:VK-100,KEYENCE CORPORATION制造)测定前述的表面粗糙度。

[0259] 橘皮性

[0260] 在上述“精度”的评价中,观察获得的立体造型物的表面,基于下述评价标准评价“橘皮性”。

[0261] -评价标准-

[0262] ○:未出现不适当的粗糙表面或者空孔及变形等的表面缺陷。

[0263] ×:出现不适当的粗糙表面或者空孔及变形等的表面缺陷。

[0264] 表4

[0265]

	立体造型用树脂粉末							评价结果			
	树脂粉末		填料			熔点 (°C)	50% 体积 累积 粒径 (μm)	再生 性	精度 (m)	表面 粗糙 度 (R_a) μm	桔皮 性
			种类	形状	添加剂 量(质 量%)						
实施例 18	实施 例1	PBT	碳纤维	平均纤维直径 $7\mu\text{m}$ ×平均纤维 长度 $130\mu\text{m}$	60	218	—	○	0.08	42	○
实施例 19	实施 例2	PBT	铝纤维	平均纤维直径 $7\mu\text{m}$ ×平均纤维 长度 $130\mu\text{m}$	30	218	—	○	0.06	36	○
实施例 20	实施 例3	PBT	玻璃纤维	平均纤维直径 $18\mu\text{m}$ ×平均 纤维长度 $150\mu\text{m}$	5	218	—	○	0.06	41	○
比较例 9	比较 例1	PBT	碳纤维	平均纤维直径 $7\mu\text{m}$ ×平均纤维 长度 $130\mu\text{m}$	70	218	—	×	0.41	造形困難	
比较例 10	比较 例1	PBT	碳纤维	平均纤维直径 $18\mu\text{m}$ ×平均 纤维长度 $400\mu\text{m}$	30	218	—	×	0.50	122	×
实施例 21	实施 例1	PBT	碳微球	球径 $20\mu\text{m}$	60	218	41	○	0.06	31	○
实施例 22	实施 例2	PBT	铝球	球径 $150\mu\text{m}$	30	218	92	○	0.05	42	○
实施例 23	实施 例3	PBT	玻璃球	球径 $60\mu\text{m}$	20	218	64	○	0.06	39	○
比较例 11	比较 例 1	PBT	玻璃球	球径 $400\mu\text{m}$	20	218	132	×	0.22	94	×
比较例 12	比较 例 1	PBT	玻璃球	球径 $60\mu\text{m}$	30	218	64	×	0.31	88	×

[0266] 在实施例18~23和比较例9~12中上述条件(1)~(3)的值与使用立体造型用树脂粉末的实施例1、2、3、或比较例1的值相同。另外,关于「初始拉伸强度」的评价结果也与实施例1、2、3、或比较例1的评价结果相同。

[0267] 实施例24

[0268] 本实施例除了以以下条件控制圆形式以外,其他与实施例1相同地获得受控的结晶性热可塑性树脂粉末。

[0269] -平均圆形式控制条件-

[0270] 在实施例1中使用的粉体筛孔尺寸为 $75\mu\text{m}$ JIS试验筛子,使用振动筛机(装置名:AS200digit,RetschGmbH&Co.制造),以100%输出功率处理60分钟,使用通过筛子粉末。实施例1的粉末中粒径越大粒子圆形式越高,因而通过去掉这些大粒子来降低圆形式。

[0271] 实施例25

[0272] 本实施例除了以以下条件控制圆形式以外,其他与实施例2相同地获得受控的结

晶性热可塑性树脂粉末。

[0273] -平均圆形成度控制条件-

[0274] 用球形处理装置(装置名:MP混合器MP5A/1,三井矿山株式会社制造)处理实施例2使用的粉体,以搅拌速度9600rpm处理20分钟。

[0275] 实施例26

[0276] 本实施例除了以以下条件控制圆形成度以外,其他与实施例6相同地获得受控的结晶性热可塑性树脂粉末。

[0277] -平均圆形成度控制条件-

[0278] 用球形处理装置(装置名:MP混合器MP5A/1,三井矿山株式会社制造)处理实施例2使用的粉体,以搅拌速度9600rpm处理20分钟。

[0279] 与实施例1相同,评价上述获得的粉末的“精度”、“再生性能”以及“初始拉伸强度”。结果如下述表5所示。为了便于比较,在表5中同时显示实施例1、2以及6。

[0280] 表5

	立体造型用树脂粉末					评估结果		
	种类	平均圆形成度	熔点(°C)	50%累积体积粒径(μm)	Mv/Mn	再生性	精度(mm)	初始拉伸强度(MPa)
[0281]	实施例1	0.73	218	68	1.49	○	0.05	43
	实施例24	0.67	218	70	1.49	○	0.30	39
	实施例2	0.82	218	60	1.15	○	0.01	57
	实施例25	0.87	218	60	1.15	○	0.01	63
	实施例6	0.8	180	52	1.17	○	0.01	83
	实施例26	0.89	180	52	1.15	○	0.01	86

[0282] 在实施例24~26中上述条件(1)~(3)的值与使用立体造型用树脂粉末的实施例1、2、或比较例1的值相同。

[0283] 本发明具有如下实施方式。

[0284] 〈1〉一种立体造型用树脂粉末,其特征在于,50%累积体积粒径为5μm以上至100μm以下,(体积平均粒径/个数平均粒径)为2.50以下,满足从下述条件(1)~(3)中选择的至少一种条件,

[0285] (1)当设定差示扫描量热测定中,按照ISO 3146,以10°C/min的速度升温至比熔点高30°C的温度,此时的吸热峰的熔化开始温度为Tmf1,而后以10°C/min的速度降温至-30°C以下,进而以10°C/min的速度升温至比熔点高30°C的温度,此时的吸热峰的熔化开始温度为Tmf2时,Tmf1>Tmf2,且(Tmf1-Tmf2)≥3°C,在此,所述吸热峰的熔化开始温度为,在熔点吸热结束之后,从热量达到一定之处开始向低温一方引伸平行于x轴的直线,该直线下降-15mW时点的温度;

[0286] (2)当设定差示扫描量热测定中,按照ISO 3146,以10°C/min的速度升温至比熔点高30°C的温度,基于此时的吸热峰的能量求出的结晶化度为Cd1,而后以10°C/min的速度降温至-30°C以下,进而以10°C/min的速度升温至比熔点高30°C的温度,基于此时的吸热峰的

能量求出的结晶化度为 $Cd2$ 时, $Cd1 > Cd2$, 且 $(Cd1 - Cd2) \geq 3\%$;

[0287] (3) 当设定利用X光衍射测定的结晶化度为 $Cx1$, 在氮气气氛中以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至比熔点高 30°C 的温度, 而后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度降温至 -30°C 以下, 进而以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温至比熔点高 30°C 的温度, 此时用X光衍射测定的结晶化度为 $Cx2$ 时, $Cx1 > Cx2$, 且 $(Cx1 - Cx2) \geq 3\%$ 。

[0288] (2) 根据(1)所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 所述50%累积体积粒径为 $20\mu\text{m}$ 以上至 $70\mu\text{m}$ 以下。

[0289] (3) 根据(1)或(2)所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 按照ISO 3146测定的熔点为 100°C 以上。

[0290] (4) 根据(1)至(3)中任意一项所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 所述(体积平均粒径/个数平均粒径)为1.50以下。

[0291] (5) 根据(1)至(4)中任意一项所述的立体造型用树脂粉末, 其中包含从聚烯烃、聚酰胺、聚酯、聚芳酮、聚苯硫醚、液晶聚合物、聚缩醛、聚酰亚胺和氟化树脂中选择的至少一种。

[0292] (6) 根据(5)所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 所述聚酰胺是包括芳族聚酰胺的、从聚酰胺410、聚酰胺4T、聚酰胺6、聚酰胺66、聚酰胺MXD6、聚酰胺610、聚酰胺6T、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺9T、聚酰胺10T、以及芳纶中选择的至少一种聚酰胺。

[0293] (7) 根据(5)或(6)所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 所述聚酯是从聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯以及聚乳酸中选择的至少一种聚酯。

[0294] (8) 根据(5)至(7)中任意一项所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 所述聚芳酮是从聚醚醚酮、聚醚酮、以及聚醚酮酮中选择的至少一种聚芳酮。

[0295] (9) 根据(5)至(8)中任意一项所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 所述聚酰胺是聚酰胺66和聚酰胺9T中选择的至少一种聚酰胺。

[0296] (10) 根据(5)至(9)中任意一项所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 所述聚酯是聚对苯二甲酸丁二酯。

[0297] (11) 根据(5)至(10)中任意一项所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 所述聚芳酮是聚醚醚酮。

[0298] (12) 根据(1)至(11)中任意一项所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 进一步包含流动剂。

[0299] (13) 根据(12)所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 所述流动性化剂的含量为0.1质量%以上至10质量%以下。

[0300] (14) 根据(12)或(13)所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 所述流动剂的体积平均粒径小于 $10\mu\text{m}$ 。

[0301] (15) 根据(1)至(14)中任意一项所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 进一步包含粒化剂。

[0302] (16) 根据(1)至(15)中任意一项所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 进一步包含强化剂。

[0303] (17) 根据(1)至(16)中任意一项所述的立体造型用树脂粉末, 其中, 所述立体造型用树脂粉末的堆密度为 $0.3\text{g}/\text{mL}$ 以上。

[0304] 〈18〉根据〈17〉所述的立体造型用树脂粉末,其中,所述立体造型用树脂粉末的堆密度为0.35g/mL以上。

[0305] 〈19〉根据〈18〉所述的立体造型用树脂粉末,其中,所述立体造型用树脂粉末的堆密度为0.4g/mL以上。

[0306] 〈20〉根据〈1〉至〈19〉中任意一项所述的立体造型用树脂粉末,其中,在0.5 μ m以上至200 μ m以下的粒径范围内,平均圆形度为0.83以上。

[0307] 〈21〉根据〈1〉至〈20〉中任意一项所述的立体造型用树脂粉末,其中,进一步包含阻燃剂。

[0308] 〈22〉一种立体造型物的制造装置,其特征在于,包含以下各部:层形成部,用于形成包含所述〈1〉至〈21〉中任意一项所述的立体造型用树脂粉末的层;以及,粉末粘结部,用于使得所述层中选定区域内的树脂粉末互相粘结。

[0309] 〈23〉一种立体造型物的制造方法,其特征在于,反复实施以下步骤:成膜步骤用于形成包含所述〈1〉至〈21〉中任意一项所述的立体造型用树脂粉末的层;以及,固化步骤,用于电磁照射被形成的薄膜,使得该薄膜熔融之后冷却,进而固化。

[0310] 〈24〉根据〈23〉所述的制造方法,其中,用来实行所述电磁辐射的电磁辐射源是从CO₂激光,红外辐射源、微波发生器、辐射加热器和LED灯中选择的至少1种辐射源。

[0311] 〈25〉一种立体造型物,其特种在于,用上述〈23〉或〈24〉所述的制造方法制造的立体造型物。

[0312] 根据上述〈1〉至〈22〉中任一项所述的立体造型用树脂粉末、上述〈23〉所述的立体造型物的制造装置、〈24〉至〈25〉中任一项所述的立体造型物的制造方法以及上述〈26〉所述的立体造型物,能够解决以往的各种问题,实现上述本发明的目的。

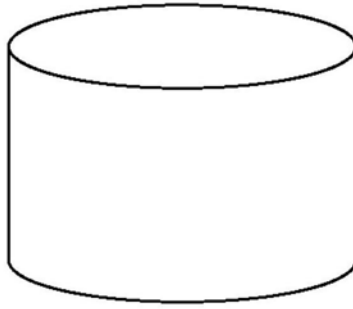


图1A

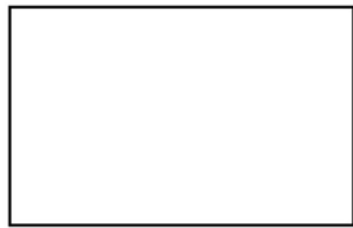


图1B

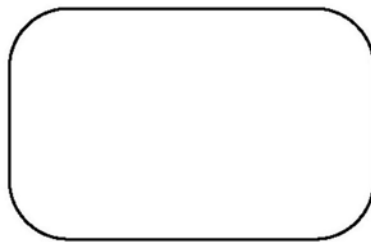


图1C

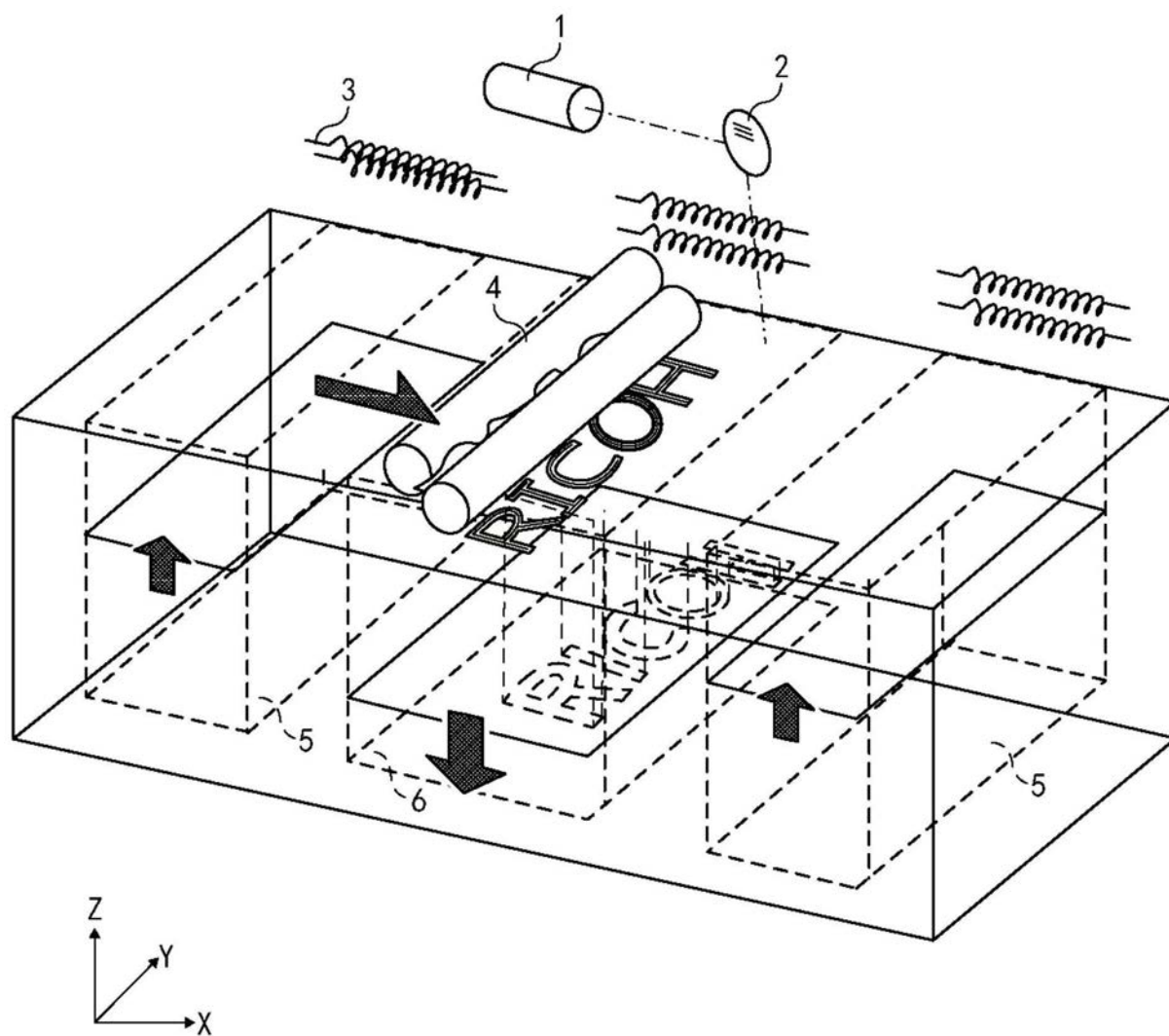


图2

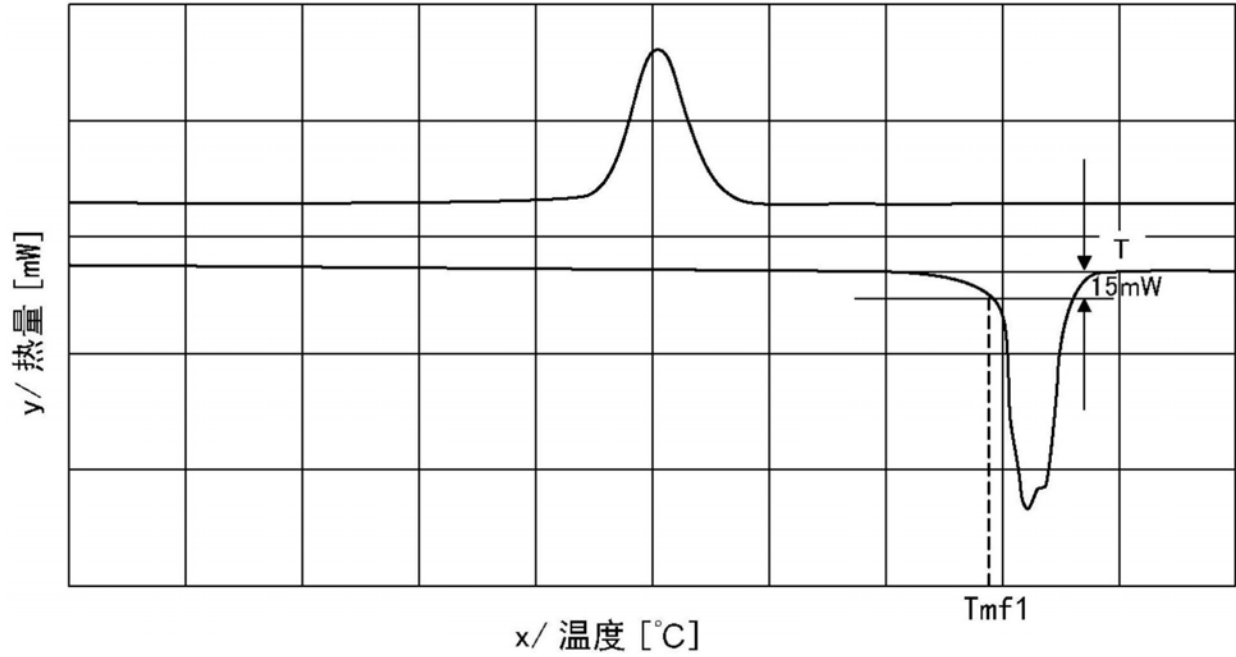


图3A

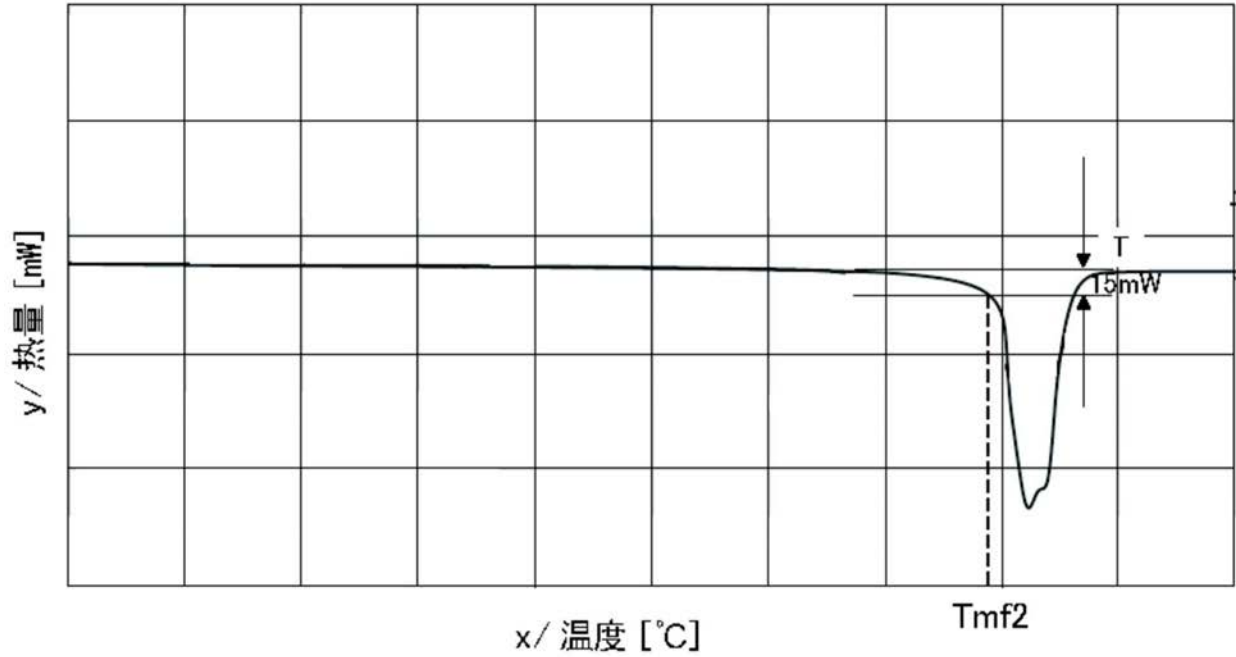


图3B