

(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
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162342 A1

- (51) 国際特許分類:
B33Y 10/00 (2015.01) *B29C 64/112* (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/003604
- (22) 国際出願日: 2020年1月31日(31.01.2020)
- (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 2019-018741 2019年2月5日(05.02.2019) 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**). 竹内 茂樹 (**TAKENOUCHI, Shigeki**).
- (74) 代理人: 特許業務法人 鷺田国際特許事務所 (**WASHIDA & ASSOCIATES**); 〒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,

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING THREE-DIMENSIONAL MODELED OBJECT, AND THREE-DIMENSIONAL MODELING DEVICE

(54) 発明の名称: 立体造形物の製造方法および立体造形装置

【図1】

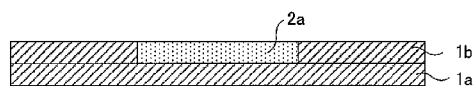


図1A



図1B

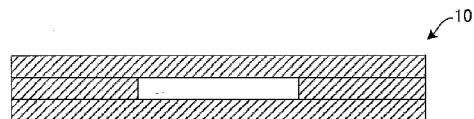


図1C

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: a method for manufacturing a three-dimensional modeled object, with which it is possible to fabricate a three-dimensional modeled object having high strength, using electron beam irradiation; and a three-dimensional modeling device using said method. In order to solve said problem, this method for manufacturing a three-dimensional modeled object comprises: a thin layer formation step in which a three-dimensional modeling composition containing a radical polymerizable compound is applied to form a thin layer;

[続葉有]

WO 2020/162342 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, 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))

and an electron beam irradiation step in which said thin layer is subjected to electron beam irradiation, and the radical polymerizable compound is cured to form a modeled object layer. The thin layer formation step and the electron beam irradiation step are repeated a number of times to layer the modeled object layer, thereby manufacturing a three-dimensional modeled object. The electron beam irradiation step is carried out in an atmosphere having an oxygen concentration from 50 ppm to less than 5,000 ppm.

(57) 要約: 電子線照射を用いて、強度の高い立体造形物を作製可能な立体造形物の製造方法、およびこれに用いる立体造形装置の提供を課題とする。上記課題解決のため、立体造形物の製造方法は、ラジカル重合性化合物を含む立体造形用組成物を塗布し、薄層を形成する薄層形成工程と、前記薄層に電子線を照射して、前記ラジカル重合性化合物が硬化した造形物層を形成する電子線照射工程と、を含み、前記薄層形成工程および前記電子線照射工程を複数回繰返し、前記造形物層を積層することで立体造形物を製造する。前記電子線照射工程は、酸素濃度が50ppm以上5000ppm未満である雰囲気内で行う。

明 細 書

発明の名称： 立体造形物の製造方法および立体造形装置

技術分野

[0001] 本発明は、立体造形物の製造方法および立体造形装置に関する。

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いる。立体造形物を製造する方法の一つとして、感光性樹脂を含む液体状の樹脂組成物に紫外光を選択的に照射して、所望の形状に樹脂組成物を硬化させる方法が知られている（例えば特許文献１）。特許文献１に記載の方法では、まず、感光性樹脂を含む樹脂組成物にパターン状に紫外光を照射して、立体造形物を厚さ方向に微分割した硬化物を形成する。その後、当該硬化物上に、液体状の樹脂組成物からなる層をさらに形成し、パターン状に紫外光を照射する。そして、液体状の樹脂組成物からなる層の形成、およびその紫外光の照射（樹脂組成物の硬化）を繰り返すことにより、所望の形状の立体造形物を製造する。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開平０８－１７４６８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記特許文献１に記載のような方法では通常、樹脂組成物として、光重合性化合物と光重合開始剤等を含む組成物を用いる。しかしながら、このような樹脂組成物から得られる立体造形物は、光重合開始剤の影響によって着色が生じやすい。また、光重合開始剤を含む樹脂組成物では、保存中に重合開始剤が反応してしまい、増粘したりしやすい。そのため、取扱性が難しい、という課題もある。

[0005] そこで、例えば紫外光に代えて電子線を照射することも考えられる。電子

線を照射する場合、着色の原因となる光重合開始剤を含める必要がないという利点がある。ただし、電子線は立体造形物の硬化度合いの調整が難しい。例えば、樹脂組成物を十分に硬化させた場合には、次に形成する層との接着性が低くなってしまい、これらの層間で剥離が生じやすい。一方で、樹脂組成物の硬化が不十分である場合には、立体造形物全体の強度が低くなりやすい。したがって、電子線照射を用いて十分な強度を有する立体造形物を製造することが難しい、という課題があった。

[0006] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものである。本発明は、電子線照射を用いて、強度の高い立体造形物を作製可能な立体造形物の製造方法、およびこれに用いる立体造形装置の提供をその目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の立体造形物の製造方法を提供する。

[1] ラジカル重合性化合物を含む立体造形用組成物をパターン状に塗布し、薄層を形成する薄層形成工程と、前記薄層に電子線を照射して、前記ラジカル重合性化合物が硬化した造形物層を形成する電子線照射工程と、を含み、前記薄層形成工程および前記電子線照射工程を複数回繰返し、前記造形物層を積層することで立体造形物を製造する、立体造形物の製造方法であり、前記電子線照射工程を、酸素濃度が50ppm以上5000ppm未満である雰囲気内で行う、立体造形物の製造方法。

[0008] [2] 前記薄層形成工程では、吐出法により前記立体造形用組成物を塗布する、[1]に記載の立体造形物の製造方法。

[3] 前記立体造形用組成物が、フィラーを含む、[1]に記載の立体造形物の製造方法。

[0009] 本発明は、以下の立体造形装置を提供する。

[4] 造形ステージと、前記造形ステージ上に立体造形用組成物を塗布するための塗布部を含む塗布領域と、前記塗布領域で塗布された立体造形用組成物に電子線を照射するための電子線照射部を含む電子線照射領域と、を有し、前記電子線照射領域内の酸素濃度を調整するための酸素濃度調整部を備

える、立体造形装置。

[0010] [5] 前記造形ステージを搬送可能な搬送機構をさらに有し、前記造形ステージを、前記塗布領域および前記電子線領域間を往復させる、[4]に記載の立体造形装置。

発明の効果

[0011] 本発明の立体造形物の製造方法によれば、電子線照射を用いて、強度の高い立体造形物を作製可能である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1A～図1Cは、本発明の一実施形態に係る立体造形物の製造方法を説明するための工程図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係る立体造形装置を説明するための概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 1. 立体造形物の製造方法

本発明の立体造形物の製造方法は、ラジカル重合性化合物を含む立体造形用組成物を塗布し、薄層を形成する薄層形成工程と、当該薄層に電子線を照射して、ラジカル重合性化合物が硬化した造形物層を形成する電子線照射工程と、を含み、薄層形成工程および電子線照射工程を交互に複数回繰返し、造形物層を積層することで立体造形物を製造する方法である。

[0014] 前述のように、従来は、紫外光を照射して立体造形用組成物を硬化させることが一般的であった。しかしながら、立体造形用組成物を紫外光で硬化させるためには、立体造形用組成物に光重合開始剤を含める必要がある。そのため、得られる立体造形物が着色したり、立体造形用組成物の保存安定性が低い等の課題があった。

[0015] 一方、紫外光の代わりに、電子線を照射する場合、強度の高い立体造形物が得られない、という課題があった。電子線を照射する場合、立体造形用組成物の硬化性は主に、電子線の加速電圧と、電子線照射量に依存する。加速電圧は、電子線の深さ方向の到達しやすさと相関し、電子線照射量は、硬化

度合いと相関する。

[0016] そして本発明のように、造形物層を積層して立体造形物を得る場合に、電子線の加速電圧を大きくし、電子線照射量を多くすると、造形物層の硬化性が非常に良好になる。しかしながらこの場合、先に形成する造形物層の表面に、後に形成する造形物層と結合するための結合点が殆ど残らない。そのため、これらの接着強度が非常に低くなり、これらの層間で剥離が生じやすい。

[0017] 一方、電子線の加速電圧を小さくし、電子線照射量を少なくすると、立体造形用組成物が十分に硬化せず、立体造形物の強度が低くなる。また、電子線の加速電圧を小さくし、電子線照射量を多くすると、造形物層の表面側のみが硬化し、内部や底部の硬化性が低くなる。したがって、この場合も立体造形物の強度が低くなる。また、電子線の加速電圧を大きくし、電子線照射量を少なくした場合も、造形物層全体の硬化性が一様に低くなり、立体造形物の強度が低くなる。つまり、電子線照射を用いた立体造形方法では、どのように電子線の加速電圧と電子線照射量とを調整しても、十分な強度が得られない、というのが実状であった。

[0018] ここで、一般的な電子線照射は、酸素が略存在しない状態で行う。酸素が存在すると、酸素阻害が生じ、硬化不良が発生するためである。これに対し、本発明では、薄層（立体造形用組成物）を硬化させるための電子線照射を、酸素濃度が50ppm以上5000ppm未満である雰囲気内で行い、立体造形用組成物の薄層の表面で意図的に硬化阻害を生じさせる。つまり、電子線の加速電圧を比較的大きくし、さらに電子線照射量を比較的多くしても、先に形成した造形物層の表面に、後に形成する造形物層との反応点を多く残存させることができる。そして、後に形成する造形物層を硬化させる際に、電子線の加速電圧を比較的大きくし、さらに電子線照射量を比較的多くすることで、先に形成した造形物層の表面を同時に硬化させることが可能である。したがって、立体造形物全体に亘って、硬化性の低い領域が生じ難く、強度の高い立体造形物が得られる。

[0019] 以下、本発明の立体造形物の製造方法における各工程について、詳しく説明する。なお、本発明の立体造形物の製造方法は、薄層形成工程および電子線照射工程以外に、製造する立体造形物の形状に合わせて、一部の造形物層を支持するためのサポート材を形成する工程等を有していてもよい。

[0020] 1-1. 薄層形成工程

薄層形成工程は、ラジカル重合性化合物を含む立体造形用組成物を塗布し、薄層を形成する工程である。立体造形用組成物は、立体造形装置の造形ステージ上、もしくは既に形成された造形物層（先に行われた薄層形成工程および電子線照射工程によって形成された造形物層）上、または任意に形成されるサポート材上に塗布される。薄層のパターンは、所望の立体造形物を厚さ方向に微分割したパターン状とする。

[0021] 立体造形用組成物の塗布方法は、所望のパターン状に立体造形用組成物を塗布可能であれば特に制限されない。塗布方法の例には、インクジェット法や、ディスペンサ、ジェットディスペンサによる塗布等の吐出法；スクリーン印刷法、ステンシル印刷法、凹版印刷法、等が含まれる。中でも薄層を種々のパターン状に形成できるとの観点から、吐出法であることが好ましい。なお、本明細書において、吐出法とは、立体造形用組成物をノズル等から吐出して、所望の位置に着弾させる方法をいう。

[0022] ここで、薄層形成工程で形成する薄層の厚みは、0.01～2mmであることが好ましく、0.05～0.5mmであることがより好ましく、0.08～0.15mmであることがさらに好ましい。薄層の厚みが2mm以下であると、後述の電子線照射工程で、その底部まで十分に電子線を到達させることができ、十分に硬化させることが可能となる。一方、薄層の厚みが0.01mm以上であると、効率よく立体造形物を形成することが可能となる。なお、一回の塗布で所望の厚みとならない場合、立体造形用組成物の塗布を所望の厚みとなるまで繰返してもよい。

[0023] 一方、本工程で塗布する立体造形用組成物は、ラジカル重合性化合物を少なくとも含んでいればよく、必要に応じてフィラー、イナート樹脂、酸化防

止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤等を含んでいてもよい。

[0024] ラジカル重合性化合物は、電子線の照射により重合するラジカル重合性の基を有していればよい。ラジカル重合性化合物は、立体造形用組成物に一種のみ含まれていてもよく、二種以上含まれていてもよい。ラジカル重合性化合物の例には、エチレン基、プロペニル基、ブテニル基、ビニルフェニル基、アリルエーテル基、ビニルエーテル基、マレイル基、マレイミド基、(メタ)アクリルアミド基、アセチルビニル基、ビニルアミド基、(メタ)アクリロイル基を分子内に1つ以上有する化合物が含まれる。

[0025] これらの中でも、ラジカル重合性化合物は、分子内に不飽和カルボン酸エステル構造を1つ以上含む不飽和カルボン酸エステル化合物、または分子内に不飽和カルボン酸アミド構造を1つ以上含む後述の不飽和カルボン酸アミド化合物であることが好ましい。さらには、後述の、(メタ)アクリロイル基を含む(メタ)アクリレート系化合物および／または(メタ)アクリルアミド系化合物であることが特に好ましい。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル」との記載は、メタクリルおよび／またはアクリルを表し、「(メタ)アクリロイル」との記載は、メタクリロイルおよび／またはアクリロイルを表し、「(メタ)アクリレート」との記載は、メタクリレートおよび／またはアクリレートを表す。

[0026] ラジカル重合性化合物は、公知の化合物を用いることができる。上記「(メタ)アクリルアミド基を有する化合物」の例には、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ビスメチレンアクリルアミド、ジ(エチレンオキシ)ビスプロピルアクリルアミド、およびトリ(エチレンオキシ)ビスプロピルアクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン等が含まれる。

[0027] 一方、上述の「(メタ)アクリロイル基を有する化合物」の例には、イソ

アミル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、イソミルスチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル-ジグリコール（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、メトキシエトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ペンタクロロフェニル（メタ）アクリレート、ペンタブロモフェニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセリン（メタ）アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-（2-エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、2-（メタ）

）アクリロイロキシエチルー２－ヒドロキシエチルーフタル酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、およびｔ－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等を含む単官能の（メタ）アクリレートモノマー；

トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ポリエステルジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡのＰＯ付加物ジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、およびトリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等を含む２官能の（メタ）アクリレートモノマー；

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、およびペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート等を含む３官能以上の（メタ）アクリレートモノマー；

およびこれらのオリゴマー等が含まれる。

[0028] また、「(メタ) アクリロイル基を有する化合物」は、各種(メタ) アクリレートモノマーやそのオリゴマーをさらに変性したもの(変性物)であってもよい。変性物の例には、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノール(メタ) アクリレート等のエチレンオキサイド変性(メタ) アクリレートモノマー；トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、プロピレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、プロピレンオキサイド変性グリセリントリ(メタ) アクリレート等のプロピレンオキサイド変性(メタ) アクリレートモノマー；カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート等のカプロラクトン変性(メタ) アクリレートモノマー；カプロラクタム変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート等のカプロラクタム変性(メタ) アクリレートモノマー；等が含まれる。

[0029] 「(メタ) アクリロイル基を有する化合物」はさらに、各種オリゴマーを(メタ) アクリレート化した化合物(以下、「変性(メタ) アクリレート系化合物」とも称する)であってもよい。このような変性(メタ) アクリレート系化合物の例には、ポリブタジエン(メタ) アクリレート系化合物、ポリイソプレン(メタ) アクリレート系化合物、エポキシ(メタ) アクリレート系化合物、ウレタン(メタ) アクリレート系化合物、シリコーン(メタ) アクリレート系化合物、ポリエステル(メタ) アクリレート系化合物、および直鎖(メタ) アクリル系化合物等が含まれる。

[0030] また、ラジカル重合性化合物の例には、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のN-ビニル化合物類、アリルグリシジルエーテル、ジ

アリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物の誘導体も含まれる。

[0031] 立体造形用組成物中に、ラジカル重合性化合物は、5質量%以上含まれることが好ましく、10質量%であることがより好ましく、20質量%であることがさらに好ましい。立体造形用組成物中にラジカル重合性化合物が特に20質量%以上含まれると、得られる立体造形物の強度が十分に高まりやすい。

[0032] 立体造形用組成物に含まれるフィラーは特に制限されず、有機フィラーであってもよく、無機フィラーであってもよい。立体造形用組成物には、フィラーが一種のみ含まれていてもよく、二種以上含まれていてもよい。

[0033] フィラーの例には、ソーダ石灰ガラス、珪酸ガラス、硼珪酸ガラス、アルミノ珪酸ガラス、石英ガラス等からなるガラスフィラー；アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、チタン酸ジルコン酸鉛、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化スズ等からなるセラミックフィラー；鉄、チタン、金、銀、銅、ニッケル、コバルト、アルミニウム、スズ、鉛、ビスマス、コバルト、アンチモン、カドミウム等の金属単体、あるいはこれらの合金等からなる金属フィラー；グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブ等からなるカーボンフィラー；ポリエステル、ポリアミド、ポリアラミド、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール、多糖類（例えばセルロース、ヘミセルロース、リグノセルロース、キチンおよびキトサン）等からなる有機高分子繊維；チタン酸カリウムウィスカー、シリコーンカーバイトウィスカー、シリコンナイトライドウィスカー、 α -アルミナウィスカー、酸化亜鉛ウィスカー、ホウ酸アルミニウムウィスカー、炭酸カルシウムウィスカー、水酸化マグネシウムウィスカー、塩基性硫酸マグネシウムウィスカー、ケイ酸カルシウムウィスカー等からなるウィスカー状無機化合物（上記セラミックフィラーの針状の単結晶も含む）；タルク、マイカ、クレイ、ワラストナイト、ヘクトライト、サポナイト、スチブンサイト、ハイデライト、モンモリロナイト、ノントライト、ベントナイト、Na型テトラシ

リシクフッ素雲母、Li型テトラシリシクフッ素雲母、Na型フッ素テニオライト、Li型フッ素テニオライト等の膨潤性雲母、バーミキュラライト、イモゴライト、ハロイサイト等からなる粘土鉱物等が含まれる。またさらに、フィラーの例には、ポリエチレンやポリプロピレン等からなるポリオレフィンフィラー；FEP（四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン共重合体）、PFA（四フッ化エチレンーパーフルオロアルコキシエチレン共重合体）、ETFE（四フッ化エチレンーエチレン共重合体）等からなるフッ素樹脂フィラー等も含まれる。

[0034] 上記フィラーの形状は特に制限されず、例えば繊維状（ウィスカー状を含む）であってもよく、板状であってもよく、粒子状であってもよい。

[0035] なお、フィラーが粒子状である場合、その平均粒径は0.005～200 μm であることが好ましく、0.01～100 μm であることがより好ましく、0.1～50 μm であることがさらに好ましい。粒子状のフィラーの平均粒径が0.1 μm 以上であると、立体造形物の強度が高まりやすくなる。一方、平均粒径が50 μm 以下であると、立体造形物を高精細に形成しやすくなる。なお、平均粒径は、立体造形用組成物を透過型電子顕微鏡（TEM）で撮像して得られた画像を解析して、100個以上測定したときの平均値とすることができる。

[0036] 一方、フィラーが繊維状である場合、その平均繊維径は、0.002 μm 以上20 μm 以下であることが好ましい。上記平均繊維径が0.002 μm 以上であると、立体造形物の強度が高まりやすくなる。平均繊維径が20 μm 以下であると、フィラーが立体造形用組成物の粘度を高めすぎず、立体造形物を塗布しやすくなる。フィラーの平均繊維径は、0.005 μm 以上10 μm 以下であることがより好ましく、0.01 μm 以上8 μm 以下であることがさらに好ましく、0.02 μm 以上5 μm 以下であることが特に好ましい。

[0037] フィラーの平均繊維長は、0.2 μm 以上200 μm 以下であることが好ましい。上記平均繊維長が0.2 μm 以上であると、立体造形物の強度が高

まりやすくなる。上記平均繊維長が $100\mu\text{m}$ 以下であると、立体造形用組成物内でのフィラーの沈降が生じにくい。フィラーの平均繊維長は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0038] フィラーのアスペクト比は、 10 以上 10000 以下であることが好ましい。アスペクト比が 10 以上であると、立体造形物の強度がより高くなりやすい。アスペクト比が 10000 以下であると、フィラー同士が絡み合っ生じるフィラーの沈降が生じにくい。フィラーのアスペクト比は、 12 以上 8000 以下であることがより好ましく、 15 以上 2000 以下であることがさらに好ましく、 18 以上 800 以下であることが特に好ましい。

[0039] フィラーの平均繊維径、平均繊維長およびアスペクト比は、立体造形用組成物を透過型電子顕微鏡（TEM）で撮像して得られた画像を解析して、 100 個以上のフィラーの平均とすることができる。

[0040] 一方、フィラーが板状である場合、その厚みは、 $0.002\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。上記平均厚みが $0.002\mu\text{m}$ 以上であると、立体造形物の強度が高まりやすくなる。平均繊維径が $20\mu\text{m}$ 以下であると、フィラーが立体造形用組成物の粘度を高めすぎず、立体造形物を塗布しやすくなる。フィラーの平均厚みは、 $0.005\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0041] 板状フィラーの面方向の平均長さは、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。上記面方向の平均長さが $0.2\mu\text{m}$ 以上であると、立体造形物の強度が高まりやすくなる。上記面方向の平均長さが $100\mu\text{m}$ 以下であると、立体造形用組成物内でのフィラーの沈降が生じにくい。板状フィラーの面方向の平均長さは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0042] 板状フィラーのアスペクト比は、10以上10000以下であることが好ましい。アスペクト比が10以上であると、立体造形物の強度がより高くなりやすい。アスペクト比が10000以下であると、フィラー同士が絡み合って生じるフィラーの沈降が生じにくい。フィラーのアスペクト比は、12以上8000以下であることがより好ましく、15以上2000以下であることがさらに好ましく、18以上800以下であることが特に好ましい。

[0043] 板状フィラーの平均厚み、面方向の平均長さおよびアスペクト比は、立体造形用組成物を透過型電子顕微鏡（TEM）で撮像して得られた画像を解析して、100個以上のフィラーの平均とすることができる。

[0044] ここで、立体造形用組成物に含まれるフィラーの量は、1～90質量%であることが好ましく、5～50質量%であることがより好ましい。フィラーの量が当該範囲であると、強度の高い立体造形物が得られやすくなる。

[0045] ここで、上記フィラーは、公知のシランカップリング剤等、各種表面処理剤によって表面処理されていてもよい。フィラーが表面処理されていると、フィラーとラジカル重合性化合物との密着性が高まり、より強度の高い立体造形物が得られやすくなる。

[0046] 立体造形用組成物のJIS K-7117-1に準拠する方法で、回転式粘度計を用いて測定される25℃の粘度が0.05～10Pa・sであることが好ましく、0.5～5Pa・sであることがより好ましい。立体造形用組成物の粘度が当該範囲であると、塗布された立体造形用組成物の形状が過度に変わらず、所望の厚みの薄層を形成可能である。

[0047] 1-2. 電子線照射工程

電子線照射工程は、上述の薄層形成工程で形成した薄層に電子線を照射して、ラジカル重合性化合物が硬化した造形物層を形成する工程である。電子線を発生させる方法の例には、スキャニング方式、カーテンビーム方式、およびブロードビーム方式が含まれる。これらのうち、より効率よく電子線を発生させる観点から、カーテンビーム方式が好ましい。電子線を照射可能な光源の例には、キューアトロンEBC-200-20-30、日新ハイボルテ

ージ社製およびM i n - E B、A I T社製が含まれる。

[0048] 電子線照射時の加速電圧は1 k V以上1 0 0 0 k V以下とすることが好ましく、1 0 k V以上3 0 0 k V以下とすることがより好ましい。上記加速電圧とすることで、上述の薄層形成工程で形成した薄層の底部側、さらには先に形成した造形物層の表面にも電子線が到達しやすくなる。

[0049] また、電子線照射量は1 k G y以上1 0 0 0 k G y以下であることが好ましく、1 0 k G y以上2 0 0 k G y以下であることがより好ましい。電子線量が当該範囲であると、立体造形用組成物が十分に硬化する。

[0050] ここで、電子線照射時の雰囲気酸素濃度は、5 0 p p m以上5 0 0 0 p p m未満であり、6 0 p p m以上1 0 0 0 p p m以下とすることが好ましく、8 0 p p m以上5 0 0 p p m以下とすることがさらに好ましい。電子線照射時の雰囲気酸素濃度を当該範囲とすると、薄層の表面で、酸素阻害が生じやすくなり、次に形成する造形物層との接着強度が高まりやすくなる。ただし、過剰に酸素阻害を生じさせると、硬化が十分に行われず、立体造形物の強度が低下することがある。したがって、酸素濃度は5 0 0 0 p p m未満とすることが好ましい。酸素濃度は、例えば、ジルコニア式酸素センサーを用いた酸素濃度計により測定することができる。また、雰囲気酸素濃度は、立体造形物の近傍に酸素センサーを配設して測定する。

[0051] 1 - 3. その他

本発明の立体造形物の製造方法では、上述の薄層形成工程および電子線照射工程を交互に繰返し、所望の立体造形物を製造する。なお、立体造形物の形状によっては、外面の一部に凹みがあったり、内部に空隙を有したりすることがある。そこで、本発明の立体造形物の製造方法は、上述の薄層形成工程および電子線照射工程の他に、サポート材層を形成する工程（以下、「サポート材形成工程」とも称する）を有していてもよい。

[0052] サポート材形成工程を行う場合を、図1を例に説明する。まず、図1 Aに示すように、先に形成した造形物層1 a上（もしくは造形ステージ上）に、造形物層1 bとサポート材層2 aとを作製する。そして、図1 Bに示すよう

に、当該造形物層 1 b および当該サポート材層 2 a 上にさらに造形物層 1 c を形成する。そして、図 1 C に示すように、サポート材層 2 a を除去することで、一部に凹みや空隙（図 1 A ～図 1 C では空隙）を有する立体造形物 1 0 を作製することができる。

[0053] サポート材層は、サポート材用組成物を塗布し、これを硬化させることで形成することができる。サポート材用組成物は、電子線や熱等によって硬化可能であり、かつ硬化物が水溶性もしくは水膨潤性の樹脂等を用いることができる。

[0054] 電子線によって硬化可能であり、かつ硬化物が水溶性もしくは水膨潤性である樹脂の例には、ポリオキシエチレンジ（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレンジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルホリン、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等の水溶性（メタ）アクリレート；（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、N－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の水溶性の（メタ）アクリルアミド；等が含まれる。また、サポート材用組成物に適用可能な樹脂には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリビニルアルコール等の水溶性高分子も含まれる。

[0055] サポート材用組成物の塗布方法は特に制限されず、上述の薄層形成工程における立体造形用組成物の塗布方法と同様とすることができる。立体造形用組成物の塗布と同様の方法でサポート材用組成物の塗布を行うことで、サポート材用組成物の塗布に際して装置を切り替えたりする必要がない。したがって、効率よく立体造形物を作製することが可能となる。また、上述の塗布方法の中でも、サポート材を種々のパターン状に形成できるとの観点から、吐出法であることが好ましい。なお、サポート材用組成物の塗布膜厚は、上述の薄層形成工程で形成する薄層の厚みと同様であることが好ましい。

[0056] また、サポート材用組成物の硬化方法は特に制限されず、熱硬化等であってもよいが、電子線によって硬化可能であることが好ましい。この場合、上述の薄層形成工程で形成した薄層（立体造形用樹脂組成物）と共に、サポー

ト材用組成物を硬化させることが可能であり、効率よく立体造形物を製造することが可能である。

[0057] 2. 立体造形装置

上述の立体造形物の製造方法に利用可能な立体造形装置について、以下説明する。ただし、上述の立体造形物の製造方法を行うための装置は、以下の立体造形装置に限定されるものではない。

[0058] 本発明の立体造形装置の概略図を図2に示す。立体造形装置100は、造形ステージ101と、当該造形ステージ101上に立体造形用組成物102を塗布するための塗布部111を含む塗布領域110と、塗布された立体造形用組成物102に電子線を照射するための電子線照射部121を含む電子線照射領域120と、を有する。また、電子線照射領域120は、酸素濃度を調整するための酸素濃度調整部（図示せず）も備える。さらに、当該立体造形装置100は、造形ステージ101を塗布領域110および電子線照射領域120の間を往復させるための搬送機構113も備える。

[0059] 立体造形装置100の塗布領域110および電子線照射領域120は連通していてもよく、仕切り等によって隔てられていてもよい。図2に示す立体造形装置100では、電子線照射領域120内の酸素濃度を制御しやすいとの観点から、塗布領域110および電子線照射領域120が、開閉可能な仕切りによって隔てられている。当該立体造形装置100では、塗布領域110側の雰囲気は、不活性雰囲気とされていてもよく、大気であってもよい。

[0060] 搬送機構113は、造形ステージ101を塗布領域110および電子線照射領域120に搬送可能であれば、その構造は特に制限されない。例えば、ベルトコンベア等とすることができる。

[0061] 造形ステージ101は、未硬化の状態の立体造形用組成物102や、硬化後の立体造形用組成物（すなわち、造形物層103）を支持するための構造体であり、図2では、平板状の部材としているが、形状は特に制限されず、所望の立体造形物の形状に応じて適宜選択される。また、搬送機構113の一部が造形ステージ101を兼ねていてもよい。造形ステージ101は、立

体造形用組成物 102 によって侵食されず、かつ電子線照射にも耐え得る材料からなるものであればよい。また、形成された立体造形物（図示せず）を剥離しやすくするために、表面に剥離層等が形成されていてもよい。

[0062] 塗布領域 110 に配置される塗布部 111 は、立体造形用組成物 102 を造形ステージ 101 上、もしくは先に形成した造形物層 103 上に所望の形状に塗布可能であれば、その種類は特に制限されない。例えば、立体造形用組成物 102 を貯留するためのタンク（図示せず）と、ディスペンサーニードル 112 を備えたディスペンサーユニット等とすることができる。ただし、塗布部 111 はこれに限定されず、立体造形用組成物を貯留するためのタンクと、各種ノズル等とを備えるユニット等であってもよい。また、スクリーン印刷ユニット等であってもよい。これらの中でも所望のパターン状に立体造形用組成物 102 を塗布しやすいとの観点で、塗布部 111 は例えばディスペンサーユニット等であることが特に好ましい。

[0063] 一方、電子線照射領域 120 に配置される電子線照射部 121 は、塗布領域 110 の塗布部 111 によって塗布された立体造形用組成物 102 に、電子線を照射可能なユニットであれば、スキャニング方式、カーテンビーム方式、およびブロードビーム方式のいずれのユニットであってもよい。これらのうち、より効率よく電子線を発生させる観点から、カーテンビーム方式が好ましい。

[0064] また、電子線照射領域 120 に配置される酸素濃度調整部（図示せず）は、電子線照射部 120 内の酸素濃度を調整可能であればよく、例えば酸素濃度を測定するための測定部（図示せず）と、必要に応じて電子線照射領域 120 内に酸素を供給するための酸素供給部（図示せず）と、必要に応じて電子線照射領域 120 内に不活性ガス（例えば窒素等）を供給するための不活性ガス供給部（図示せず）とを有するユニット等とすることができる。

[0065] 当該立体造形装置 100 では、まず、造形ステージ 101 を塗布領域 110 側に配置する。そして、塗布部 111 によって造形ステージ 101 上に立体造形用組成物 102 を所望のパターン状に塗布する。このとき、造形用ス

テージ１０１を所定の位置で停止させて立体造形用組成物を塗布してもよく、搬送機構１１３等によって造形ステージ１０１を電子線照射領域１２０側に移動させながら立体造形用組成物１０２を塗布してもよい。

[0066] 次いで、塗布領域１１０と電子線照射領域１２０との間の仕切り（図示せず）を開き、搬送機構１１３によって、造形ステージ１０１を電子線照射領域１２０側に移動させる。このとき、電子線照射領域１２０内の酸素濃度が大きく変化しないように酸素濃度調整部（図示せず）によって調整する。そして、仕切り（図示せず）を閉じ、電子線照射領域１２０内の酸素濃度が、５０ppm以上５０００ppm未満としてから、電子線照射を行う。電子線の加速電圧や、電子線照射量は、上述の立体造形物の製造方法で説明した値と同様とすることが好ましい。電子線照射領域１２０において、酸素濃度を上記範囲とすることで、立体造形用組成物１０２からなる薄層表面が硬化し難くなり、後に形成する造形物層との接着強度が高まりやすくなる。

[0067] その後、塗布領域１１０と電子線照射領域１２０との間の仕切り（図示せず）を再度開き、搬送機構１１３によって、造形ステージ１０１を塗布領域１１０側に移動させる。そして、塗布領域１１０での立体造形用組成物１０２の塗布、および電子線照射領域１２０での電子線の照射を繰返し、所望の形状の立体造形物を製造する。なお、電子線照射領域１２０において、最後に立体造形用組成物１０２の硬化を行う際には、酸素濃度を５０ppmより低くし、表面まで十分に硬化させることが好ましい。

[0068] なお、上記で説明した立体造形装置１００では、塗布領域１１０が、立体造形用組成物１０２の塗布部１１１のみを有していた。ただし、塗布領域１１０には、サポート材用組成物を塗布するための塗布装置（図示せず）等がさらに配置されていてもよい。

実施例

[0069] 以下、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。

[0070] [樹脂組成物１の作製]

トリメチロールプロパントリアクリレート50質量%、ポリエチレングリコールジメタクリレート40質量%、およびウレタンアクリレート（新中村化学社製 UA-1100H）10質量%を混合し、高速分散機（プライミクス社製ホモミクサー2.5型）により、回転速度600rpmで10分間攪拌した。

[0071] [樹脂組成物2の作製]

ジアリルフタレートモノマー（大阪ソーダ社製ダイソーダップモノマー）90質量%と、ジアリルフタレートプレポリマー（大阪ソーダ社製ダイソーダップA）10質量%とを混合し、高速分散機（プライミクス社製ホモミクサー2.5型）により、回転速度600rpmで10分間攪拌した。

[0072] [樹脂組成物3の作製]

ウレタンジアクリレート（Sartomer社製CN983）10質量%、トリメチルプロパントリアクリレート80質量%、およびタルク（日本タルク社製ナノタルクD-600（平均粒径0.6 μ m））10質量%を混合し、遊星方式混練機（プライミクス社製ハイビスミックス2P-1）により、公転速度60rpm、自転速度180rpmで10分間混練した。

[0073] [実施例1]

立体造形物用組成物として樹脂組成物1を、図2に示す立体造形装置100の塗布領域110に配置されたディスペンサーシリンジ（図示せず）に充填した。そして、造形ステージ101を水平方向に走査しながら、ディスペンサーシリンジ（図示せず）に接続されたディスペンサーニードル112（DPN-18G-1、武蔵エンジニアリング社製）から立体造形用組成物102を吐出し、立体造形用組成物102からなる薄層を形成した。当該薄層の厚さは、0.1mmとした。続いて、当該薄層を、立体造形装置の電子線照射領域120に移動させた。電子線照射領域120は、窒素雰囲気、かつ酸素濃度60ppmとした。酸素濃度は、立体造形物近傍に配設した酸素濃度計東レエンジニアリング社製LC-750Lで特定した。そして、立体造形用組成物102に電子線を照射し（電子線照射量：40kGy、加速

電圧：200kV）硬化させた。

[0074] 続いて、硬化後の立体造形用樹脂組成物（造形物層103）を塗布領域110に移動させ、造形物層103上に、さらに立体造形用組成物102を吐出し、立体造形用組成物102からなる薄層を形成した。その後、当該積層物を電子線照射領域120に移動させて、上記と同一の条件で電子線を照射した。これらの工程を繰返し行い、JIS K7161-2（ISO 527-2）1A形の試験片形状となるように、立体造形物を作製した。なお、作製の際には、積層方向の強度を測定するための引張試験片は、長手方向がステージに対して垂直方向となるようにし、非積層方向の強度を測定するための引張試験片は、厚み方向がステージに対して垂直方向となるようにして、それぞれ立体造形物を得た。

[0075] [実施例2、3、および比較例1、2]

立体造形装置の電子線照射領域の酸素濃度を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様に立体造形物を作製した。

[0076] [実施例4]

立体造形時の電子線照射量を20kGyに変更した以外は、実施例2と同様に立体造形物を作製した。

[0077] [実施例5]

立体造形時の加速電圧を100kVに変更し、各薄層の厚みを0.05mmとした以外は、実施例2と同様に立体造形物を作製した。

[0078] [実施例6]

立体造形物用組成物として、樹脂組成物2を用い、酸素濃度を50ppm、電子線照射量を60kGyとした以外は、実施例1と同様に立体造形物を作製した。

[0079] [実施例7、8、および比較例3、4]

立体造形装置の電子線照射領域の酸素濃度を表1に示すように変更した以外は、実施例6と同様に立体造形物を作製した。

[0080] [実施例9]

立体造形物用組成物として、樹脂組成物 3 を用い、酸素濃度を 50 ppm、電子線照射量を 50 kGy とした以外は、実施例 1 と同様に立体造形物を作製した。

[0081] [実施例 10、11、および比較例 5、6]

立体造形装置の電子線照射領域の酸素濃度を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 9 と同様に立体造形物を作製した。

[0082] [評価]

以下の方法で、造形の可否および立体造形物の強度を測定した。

[0083] ・造形の可否

上述の実施例および比較例の造形の可否を以下の基準で評価した。△以上が実用上問題ないレベルである。

○：造形終了時に造形物が完全に硬化した

△：造形終了時に一部未硬化部を有していたが、形状は保持した

×：造形終了時に硬化が不十分で、形状を保持できなかった

[0084] ・引張強度の測定積層方向強度および非積層方向強度の測定およびこれらの比の算出

JIS K 7161-1 に準拠して引張試験により実施例および比較例で作製した立体造形物の強度を評価した。このとき、掴み具間の距離は 115 mm、試験速度は 5 mm/分とした。そして、破断時の応力を試験片の断面積で割った値を引張強度として算出した。それぞれの試験片の強度測定結果をもとに、積層方向強度と非積層方向強度比を求めた。△以上が実用上問題ないレベルである。

○：積層方向強度／非積層方向強度が 0.80 以上であった。

△：積層方向／非積層方向強度が 0.5 以上、0.8 未満であった。

×：積層方向／非積層方向強度が 0.5 未満であった。

[0085]

[表1]

	組成物	電子線 照射時の 酸素濃度 (ppm)	電子線 照射量 (kGy)	加速 電圧 (kV)	薄層の 膜厚 (mm)	造形の 可否	立体造形物の 積層方向と 非積層方向との 強度比
比較例1	1	40	40	200	0.1	○	×
実施例1	1	60	40	200	0.1	○	△
実施例2	1	300	40	200	0.1	○	○
実施例3	1	4500	40	200	0.1	△	○
比較例2	1	5500	40	200	0.1	×	—
実施例4	1	300	20	200	0.1	○	○
実施例5	1	300	40	100	0.05	○	○
比較例3	2	30	60	200	0.1	○	×
実施例6	2	50	60	200	0.1	○	△
実施例7	2	400	60	200	0.1	○	○
実施例8	2	4800	60	200	0.1	△	○
比較例4	2	5800	60	200	0.1	×	—
比較例5	3	40	50	200	0.1	○	×
実施例9	3	50	50	200	0.1	○	△
実施例10	3	200	50	200	0.1	○	○
実施例11	3	3500	50	200	0.1	△	○
比較例6	3	5200	50	200	0.1	×	—

[0086] 上記表1に示されるように、電子線照射時の雰囲気酸素濃度を50ppm以上5000ppm未満とした場合、立体造形用組成物の硬化（造形）が可能であった（実施例1～3）。またこの場合、得られた立体造形物の強度（立体造形物の積層方向と非積層方向との強度比）も十分であった。

[0087] これに対し、電子線照射時の酸素濃度が50ppm未満である場合、立体造形物を造形することは可能であったが、その強度が不十分であった（比較例1、3、および5）。電子線の照射によって、立体造形用組成物全体が過度に硬化してしまい、先に形成した造形物層と、後に形成した造形物層との接着強度が不十分になったと考えられる。

[0088] 一方、酸素濃度が5000ppm以上である場合、立体造形物を造形すること自体が困難であった（比較例2、4、および6）。電子線照射時に酸素阻害が過度に生じたため、造形できなかったと考えられる。

[0089] 本出願は、2019年2月5日出願の特願2019-018741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

[0090] 本発明に係る立体造形物の製造方法によれば、電子線照射を用いて、強度の高い立体造形物を作製することが可能である。そのため、本発明は、立体造形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

- [0091] 1 a、1 b、1 c 造形物層
2 a サポート材層
1 0 立体造形物
1 0 0 立体造形装置
1 0 1 造形ステージ
1 0 2 立体造形用組成物
1 0 3 造形物層
1 1 0 塗布領域
1 1 1 塗布部
1 1 2 ディスペンサーニードル
1 1 3 搬送機構
1 2 0 電子線照射領域
1 2 1 電子線照射部

請求の範囲

- [請求項1] ラジカル重合性化合物を含む立体造形用組成物をパターン状に塗布し、薄層を形成する薄層形成工程と、
 前記薄層に電子線を照射して、前記ラジカル重合性化合物が硬化した造形物層を形成する電子線照射工程と、
 を含み、
 前記薄層形成工程および前記電子線照射工程を複数回繰返し、前記造形物層を積層することで立体造形物を製造する、立体造形物の製造方法であり、
 前記電子線照射工程を、酸素濃度が50ppm以上5000ppm未満である雰囲気内で行う、
 立体造形物の製造方法。
- [請求項2] 前記薄層形成工程では、吐出法により前記立体造形用組成物を塗布する、請求項1に記載の立体造形物の製造方法。
- [請求項3] 前記立体造形用組成物が、フィラーを含む、
 請求項1に記載の立体造形物の製造方法。
- [請求項4] 造形ステージと、
 前記造形ステージ上に立体造形用組成物を塗布するための塗布部を含む塗布領域と、
 前記塗布領域で塗布された立体造形用組成物に電子線を照射するための電子線照射部を含む電子線照射領域と、
 を有し、
 前記電子線照射領域内の酸素濃度を調整するための酸素濃度調整部を備える、
 立体造形装置。
- [請求項5] 前記造形ステージを搬送可能な搬送機構をさらに有し、
 前記造形ステージを、前記塗布領域および前記電子線領域間を往復させる、

請求項 4 に記載の立体造形装置。

[図1]

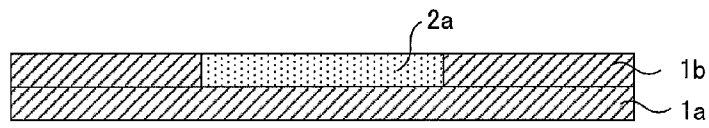


図1A

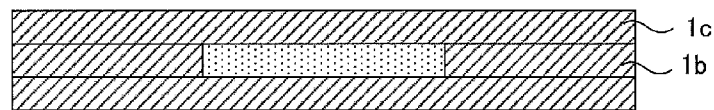


図1B

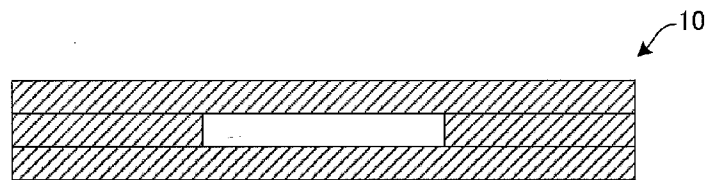
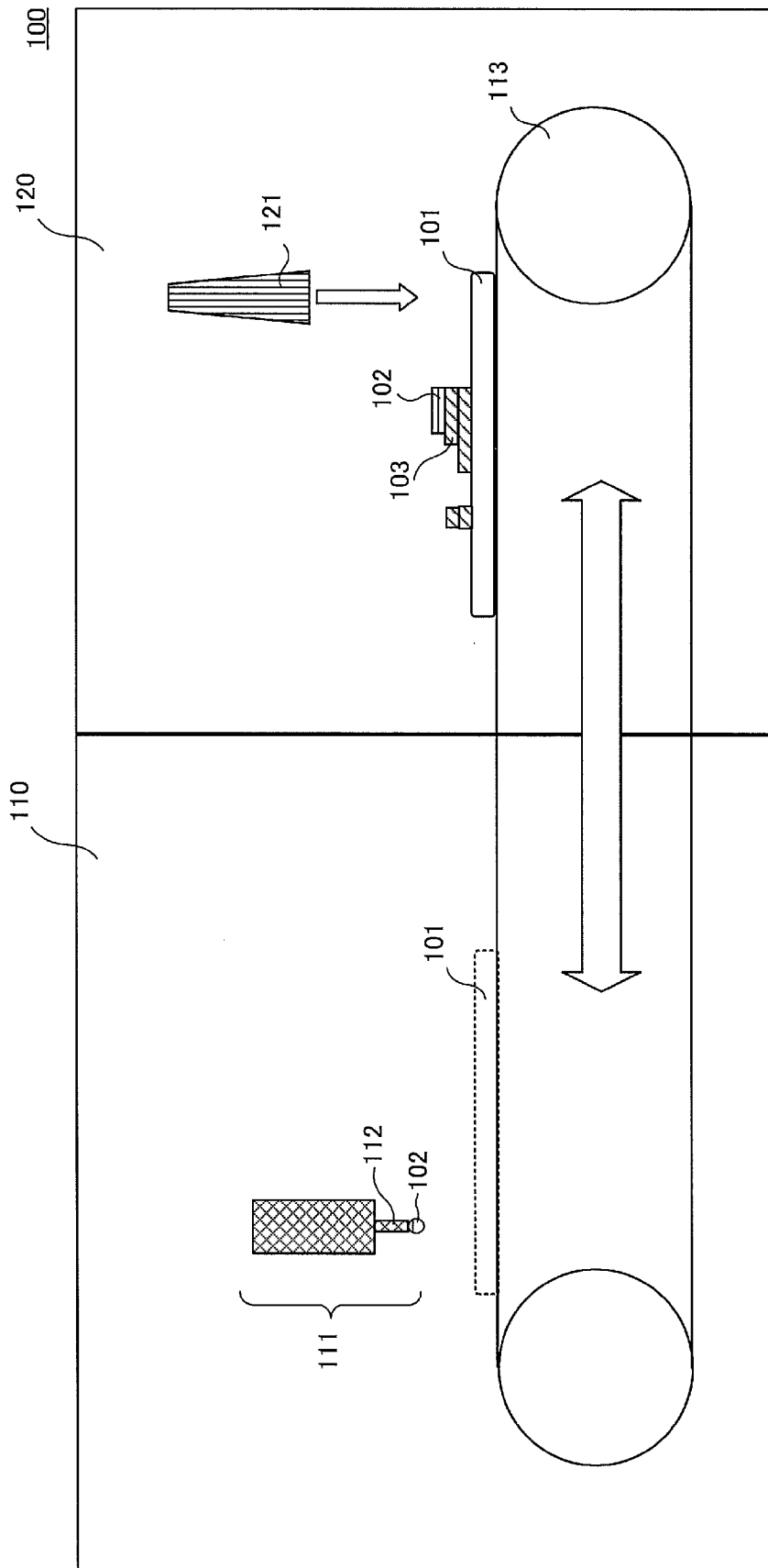


図1C

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/003604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B33Y 10/00 (2015.01) i; B29C 64/112 (2017.01) i

FI: B29C64/112; B33Y10/00

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)

B29C64/112; B33Y10/00

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
P, X	JP 2019-124840 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 25.07.2019 (2019-07-25) paragraphs [0016]-[0034]	1-5
A	JP 2018-192784 A (RICOH CO., LTD.) 06.12.2018 (2018-12-06) entire text, all drawings	1-5



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
31 March 2020 (31.03.2020)Date of mailing of the international search report
07 April 2020 (07.04.2020)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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/003604

Patent Documents
referred in the
Report

Publication
Date

Patent Family

Publication
Date

JP 2019-124840 A

25 Jul. 2019

(Family: none)

JP 2018-192784 A

06 Dec. 2018

US 2018/0333909 A
entire text, all
drawings

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B33Y 10/00(2015.01)i; B29C 64/112(2017.01)i FI: B29C64/112; B33Y10/00														
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）） B29C64/112; B33Y10/00														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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												
P, X	JP 2019-124840 A (凸版印刷株式会社) 25.07.2019 (2019 - 07 - 25) 段落 [0016] 乃至段落 [0034]	1-5												
A	JP 2018-192784 A (株式会社リコー) 06.12.2018 (2018 - 12 - 06) 全頁全図	1-5												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 31.03.2020	国際調査報告の発送日 07.04.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 田代 吉成 4R 9448 電話番号 03-3581-1101 内線 3471													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/003604

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2019-124840	A	25.07.2019	(ファミリーなし)	
JP	2018-192784	A	06.12.2018	US 2018/0333909	A
全頁全図					