

(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
2018年9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159133 A1

(51) 国際特許分類:

B22F 3/16 (2006.01) B29C 64/314 (2017.01)
B22F 3/105 (2006.01) B33Y 10/00 (2015.01)
B28B 1/30 (2006.01) B33Y 30/00 (2015.01)
B29C 64/112 (2017.01) B33Y 70/00 (2015.01)
B29C 64/268 (2017.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/001394

(22) 国際出願日: 2018年1月18日(18.01.2018)

(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 2017-037764 2017年2月28日(28.02.2017) JP

(71) 出願人: セイコーエプソン株式会社(SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1608801 東京都新宿区新宿四丁目1番6号 Tokyo (JP).

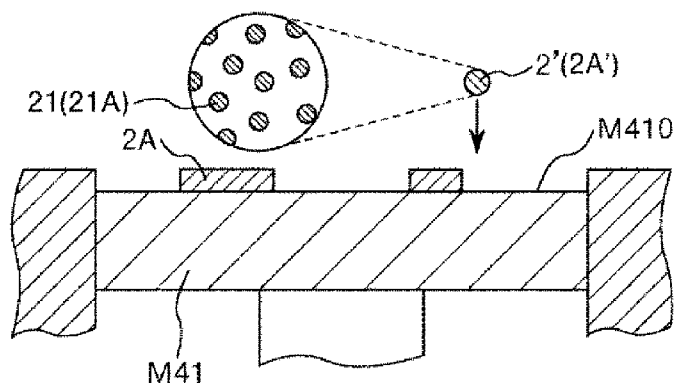
(72) 発明者: 宮下 武 (MIYASHITA Takeshi); 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 岡本 英司(OKAMOTO Eiji); 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). ▲角▼谷 彰彦(TSUNOYA Akihiko); 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 島 奈緒子(SHIMA Naoko); 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 加藤 誠(KATO Makoto); 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP).

(74) 代理人: 渡辺 和昭, 外(WATANABE Kazuaki et al.); 〒3998702 長野県松本市寿小赤2070 セイコーエプソン株式会社 知的財産本部内 Nagano (JP).

(54) Title: COMPOSITION FOR MANUFACTURING THREE-DIMENSIONAL PRINTED ARTICLE, METHOD FOR MANUFACTURING THREE-DIMENSIONAL PRINTED ARTICLE, AND DEVICE FOR MANUFACTURING THREE-DIMENSIONAL PRINTED ARTICLE

(54) 発明の名称: 三次元造形物製造用組成物、三次元造形物の製造方法および三次元造形物製造装置

[図1]



(57) Abstract: Provided is a composition for manufacturing a three-dimensional printed article that can effectively prevent unintentional scattering of particles and the like in a manufacturing process for a three-dimensional printed article, and can be used in manufacturing a three-dimensional printed article with superior dimensional precision. This composition for manufacturing a three-dimensional printed article is used in manufacturing a three-dimensional printed article and is characterized in that: the composition includes a plurality of particles, a solvent for dispersing the particles, and a binder having a function for temporarily binding the particles to each other in a state wherein the solvent is eliminated; the average particle size of the particles is 0.1 μm or greater and less than 50 μm based on volume of the particles; and the binder content is 1.5 – 10% by volume.



(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, 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, 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: 三次元造形物の製造過程における粒子等の不本意な飛散を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物を製造するのに用いることができる三次元造形物製造用組成物を提供すること。本発明の三次元造形物製造用組成物は、三次元造形物の製造に用いる三次元造形物製造用組成物であって、複数個の粒子と、前記粒子を分散させる溶剤と、前記溶剤が除去された状態で前記粒子同士を仮結合する機能を有するバインダーとを含み、前記粒子の体積基準の平均粒径が0.1 μm以上50 μm未満であり、前記バインダーの含有率が1.5体積%以上10体積%以下であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

三次元造形物製造用組成物、三次元造形物の製造方法および三次元造形物製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、三次元造形物製造用組成物、三次元造形物の製造方法および三次元造形物製造装置に関する。

背景技術

[0002] 従来より、複数個の粒子を含む組成物を用いた三次元造形物の製造が行われてきている。特に、近年、三次元物体のモデルデータを多数の二次元断面層データ（スライスデータ）に分割した後、各二次元断面層データに対応する断面部材（層）を順次造形しつつ、断面部材を順次積層することによって三次元造形物を形成する積層法（三次元造形法）が注目されている。

[0003] 積層法は、造形しようとする三次元造形物のモデルデータさえあれば、直ちに形成することが可能であり、造形に先立って金型を作成する等の必要がないので、迅速にしかも安価に三次元造形物を形成することが可能である。また、薄い板状の断面部材を一層ずつ積層して形成するので、例えば内部構造を有する複雑な物体であっても、複数の部品に分けることなく一体の造形物として形成することが可能である。

[0004] 三次元造形物の製造方法としては、粒子と、粒子を分散させる溶剤とを含む組成物を用いて層を形成した後に、当該層にレーザー光を照射し、粒子同士を接合する方法がある（例えば、特許文献1参照）。

[0005] このような方法では、レーザー光を照射する際に、粒子やその溶融物が飛散してしまい、最終的に得られる三次元造形物の寸法精度が低下、あるいは溶融飛散物が原因となり形状異常が発生するという問題があり、また、飛散した粒子による装置や人体への悪影響が懸念されていた。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-184622号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 三次元造形物の製造過程における粒子等の不本意な飛散を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物を製造するのに用いることができる三次元造形物製造用組成物を提供すること、三次元造形物の製造過程における粒子等の不本意な飛散を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物を製造することができる三次元造形物の製造方法を提供すること、また、三次元造形物の製造過程における粒子等の不本意な飛散を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物を製造することができる三次元造形物製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] このような目的は、下記の本発明により達成される。

本発明の三次元造形物製造用組成物は、三次元造形物の製造に用いる三次元造形物製造用組成物であって、

複数個の粒子と、

前記粒子を分散させる溶剤と、

前記溶剤が除去された状態で前記粒子同士を仮結合する機能を有するバインダーとを含み、

前記粒子の体積基準の平均粒径が0.1 μm 以上50 μm 未満であり、

前記バインダーの含有率が1.5体積%以上10体積%以下であることを特徴とする。

[0009] これにより、三次元造形物の製造過程における粒子等の不本意な飛散を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物を製造するのに用いることができる三次元造形物製造用組成物を提供することができる。

[0010] 本発明の三次元造形物製造用組成物では、前記粒子は、金属材料で構成さ

れた金属粒子であることが好ましい。

[0011] これにより、例えば、三次元造形物の質感（高級感、重量感）、機械的強度、靱性、耐久性等をより向上させることができる。また、三次元造形物の生産性を向上させつつ、三次元造形物の信頼性をより向上させることができる。

[0012] 本発明の三次元造形物製造用組成物では、前記金属粒子は、SUS316Lで構成されていることが好ましい。

[0013] これにより、三次元造形物の耐食性等をより向上させることができ、最終的な三次元造形物中の炭素含有率を低くすることによる効果がより顕著に発揮される。

[0014] 本発明の三次元造形物製造用組成物では、前記バインダーの含有率が1.5体積%以上2.1体積%以下であることが好ましい。

[0015] これにより、最終的に得られる三次元造形物中における炭素の含有率をより確実に低くすることができるとともに、三次元造形物の寸法精度をより向上させることができる。

[0016] 本発明の三次元造形物製造用組成物では、前記粒子の体積基準の平均粒径が0.1 μ m以上10 μ m以下であることが好ましい。

[0017] これにより、三次元造形物の生産性をさらに向上させつつ、製造される三次元造形物の機械的強度、寸法精度をさらに向上させることができる。

[0018] 本発明の三次元造形物製造用組成物では、前記バインダーは、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂のうちの少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0019] これにより、粒子等の不本意な飛散をより効果的に防止することができ、三次元造形物の寸法精度をより向上させることができる。

[0020] 本発明の三次元造形物製造用組成物では、前記バインダーがポリビニルアルコールを含み、

前記溶剤が多価アルコールを含むことが好ましい。

[0021] これにより、三次元造形物製造用組成物中における溶剤に対するバインダ

一の溶解性をより向上させることができ、三次元造形物製造用組成物の保存安定性、粘度、吐出性等をより向上させることができる。

[0022] 本発明の三次元造形物製造用組成物では、前記バインダーがアクリル系樹脂を含み、

前記溶剤がエーテル類を含むことが好ましい。

[0023] これにより、三次元造形物製造用組成物中における溶剤に対するバインダーの溶解性をより向上させることができ、三次元造形物製造用組成物の保存安定性、粘度、吐出性等をより向上させることができる。また、三次元造形物の生産性をより向上させることができる。

[0024] 本発明の三次元造形物製造用組成物は、ナノセルロースを含んでいることが好ましい。

これにより、三次元造形物製造用組成物中における粒子の不本意な凝集や、三次元造形物製造用組成物中や三次元造形物中における不本意な組成のばらつき等を効果的に防止しつつ、層の不本意な変形を防止することができ、三次元造形物の寸法精度、信頼性等をより向上させることができる。

[0025] 本発明の三次元造形物製造用組成物では、前記ナノセルロースの含有率が0.02体積%以上0.42体積%以下であることが好ましい。

[0026] これにより、三次元造形物製造用組成物の保存性、吐出性をより向上させることができるとともに、三次元造形物の寸法精度をより向上させることができる。また、最終的な三次元造形物中にナノセルロースが不本意に残存することをより確実に防止することができる。

[0027] 本発明の三次元造形物の製造方法は、本発明の三次元造形物製造用組成物を用いて層を形成する層形成工程と、前記層中に含まれる前記溶剤を除去する溶剤除去工程と、前記層にレーザー光を照射し、前記層中に含まれる前記粒子同士を接合する接合工程とを含む一連の工程を繰り返し行うことを特徴とする。

[0028] これにより、三次元造形物の製造過程における粒子等の不本意な飛散を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物を製造すること

ができる三次元造形物の製造方法を提供することができる。

[0029] 本発明の三次元造形物の製造方法では、前記層形成工程は、第1のパターンを形成する第1のパターン形成工程と、第2のパターンを形成する第2のパターン形成工程とを有し、

前記第1のパターン形成工程、前記第2のパターン形成工程のうちの少なくとも一方において、前記三次元造形物製造用組成物を用いることが好ましい。

[0030] これにより、三次元造形物の寸法精度をより向上させることができる。また、より複雑な形状の三次元造形物であっても好適に製造することができる。

[0031] 本発明の三次元造形物の製造方法では、前記三次元造形物製造用組成物を、ディスペンサーにより吐出することが好ましい。

[0032] これにより、高粘度の三次元造形物製造用組成物であっても好適に供給（吐出）することができ、三次元造形物製造用組成物が目的の部位に接触した後の当該三次元造形物製造用組成物のダレ等をより効果的に防止することができる。その結果、最終的に得られる三次元造形物の寸法精度をより向上させることができる。また、高粘度の三次元造形物製造用組成物を用いることにより、厚みが比較的大きい層を容易に形成することができ、三次元造形物の生産性をより向上させることができる。

[0033] 本発明の三次元造形物製造装置は、本発明の三次元造形物製造用組成物を吐出するノズルと、

前記ノズルより前記三次元造形物製造用組成物を吐出して形成された層に対してレーザー光を照射するレーザー光照射手段とを備え、

前記層を積み重ねて三次元造形物を製造することを特徴とする。

[0034] これにより、三次元造形物の製造過程における粒子等の不本意な飛散を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物を製造することができる三次元造形物製造装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法の工程（第1のパターン形成工程（層形成工程））を模式的に示す縦断面図である。

[図2]本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法の工程（第2のパターン形成工程（層形成工程））を模式的に示す縦断面図である。

[図3]本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法の工程（接合工程（第1の接合工程））を模式的に示す縦断面図である。

[図4]本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法の工程（接合工程（第2の接合工程））を模式的に示す縦断面図である。

[図5]本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法の工程（第1のパターン形成工程（層形成工程））を模式的に示す縦断面図である。

[図6]本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法の工程（第2のパターン形成工程（層形成工程））を模式的に示す縦断面図である。

[図7]本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法の工程（接合工程（第1の接合工程））を模式的に示す縦断面図である。

[図8]本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法の工程（接合工程（第2の接合工程））を模式的に示す縦断面図である。

[図9]本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法の工程を模式的に示す縦断面図である。

[図10]本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法の工程（サポート部除去工程）を模式的に示す縦断面図である。

[図11]本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法を示すフローチャートである。

[図12]本発明の三次元造形物製造装置の好適な実施形態を模式的に示す側面図である。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、添付する図面を参照しつつ、好適な実施形態について詳細な説明をする。

《三次元造形物の製造方法》

まず、本発明の三次元造形物の製造方法について説明する。

[0037] 図1～図10は、本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法の工程を模式的に示す縦断面図である。図11は、本発明の好適な実施形態の三次元造形物の製造方法を示すフローチャートである。

[0038] 本実施形態の三次元造形物10の製造方法では、複数個の粒子（分散質）21、当該粒子21を分散させる溶剤、および、当該溶剤が除去された状態で粒子21同士を仮接合する機能を有するバインダーを含む三次元造形物製造用組成物（組成物）2'を用いて層1を形成する層形成工程（図1、図2、図5、図6参照）と、層1中に含まれる前記溶剤を除去する溶剤除去工程と、層1にレーザー光を照射し、層1中に含まれる粒子21同士を接合する接合工程（図3、図4、図7、図8参照）とを含む一連の工程を繰り返し行う（図9参照）。そして、層1の形成には、粒子21の体積基準の平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 未満であり、かつ、三次元造形物製造用組成物2'中におけるバインダーの含有率が1.5体積%以上10体積%以下である三次元造形物製造用組成物2'を用いる。

[0039] これにより、三次元造形物10の製造過程における粒子21やその溶融物の不本意な飛散（以下、単に、「粒子21等の不本意な飛散」ともいう）を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物10を効率よく製造することができる三次元造形物10の製造方法を提供することができる。

[0040] より具体的には、従来においては、複数個の粒子を含む層にレーザー光を照射すると、そのエネルギーにより、当該粒子が層の当初の位置からはじき出されたり、当該粒子の溶融物の液溜り（溶融プール）が波打ち、レーザー光の走査等に伴い、当該溶融物がはじき出されることがあり、これにより、レーザー光照射後の層の表面の不本意な凹凸が発生し、最終的に得られる三次元造形物の寸法精度が低くなるという問題があった。特に、はじき出された粒子等が層の他の部位に付着することにより、上記のような問題はより顕著となっていた。これに対し、本発明では、層の形成に、複数個の粒子、当

該粒子を分散させる溶剤、および、当該溶剤が除去された状態で粒子同士を仮接合する機能を有するバインダーを含み、粒子の体積基準の平均粒径が0.1 μm 以上50 μm 未満であり、かつ、バインダーの含有率が1.5体積%以上10体積%以下である三次元造形物製造用組成物を用いることにより、上記のような問題の発生を防止することができる点に特徴を有する。

[0041] これに対し、前述した条件を満足しない場合には、上記のような優れた効果は得られない。

[0042] 例えば、三次元造形物製造用組成物中における粒子の体積基準の平均粒径が前記下限値未満であると、さらに三次元造形物製造用組成物の流動性が低下し、三次元造形物製造用組成物の取り扱いのしやすさが低下するとともに、三次元造形物の生産性が低下する。また、レーザー光を照射した際の粒子等の飛散が生じやすくなり、最終的に得られる三次元造形物の寸法精度が低下する。また、粒子の体積基準の平均粒径が特に小さいと、三次元造形物製造用組成物中における粒子の凝集を生じやすくなり、レーザー光照射前の段階において、層の表面の不本意な凹凸が生じやすくなる。その結果、レーザー光を照射した際の粒子等の飛散による影響と相まって、三次元造形物の寸法精度は特に低くなる。

[0043] また、三次元造形物製造用組成物中における粒子の体積基準の平均粒径が前記上限値以上であると、溶剤を除去した状態の層においてバインダーの被覆率が不十分な粒子の割合が多くなったり、粒子自体の大きさによる層の表面の凹凸を生じやすくなること等の影響により、三次元造形物の寸法精度が低下する。また、粒子間の接合強度を向上させることが困難となり、三次元造形の機械的強度が低下しやすい。

[0044] また、三次元造形物製造用組成物中におけるバインダーの含有率が前記下限値未満であると、溶剤が除去された状態の層の形状の安定性を十分に向上させることが困難となったり、レーザー光を照射した際の粒子等の飛散や溶融時の凝集によりボール状溶融体が形成される等の影響で、最終的に得られる三次元造形物の寸法精度が低下する。

- [0045] また、三次元造形物製造用組成物中におけるバインダーの含有率が前記上限値を超えると、三次元造形物製造用組成物中の固形分中に占める粒子の割合が相対的に低くなり、三次元造形物の製造過程におけるバインダーの除去に伴う体積の減少率が大きくなり、最終的に得られる三次元造形物の寸法精度が低下する。また、最終的に得られる三次元造形物中において、バインダーに由来する不純物（例えば、炭素等）の含有率が高くなる場合がある。
- [0046] なお、本発明において、溶剤とは、粒子を分散することができる液体（分散媒）であり、揮発性の液体のことをいう。
- [0047] 前述したように、三次元造形物製造用組成物 2' 中における粒子 2 1 の体積基準の平均粒径は、0.1 μm 以上 50 μm 未満であればよいが、0.2 μm 以上 20 μm 以下であるのが好ましく、0.3 μm 以上 10 μm 以下であるのがより好ましい。これにより、前述したような効果はより顕著に発揮される。
- [0048] また、三次元造形物製造用組成物 2' 中におけるバインダーの含有率は、1.5 体積%以上 10 体積%以下であればよいが、1.6 体積%以上 5.0 体積%以下であるのが好ましく、1.7 体積%以上 2.5 体積%以下であるのがより好ましい。これにより、前述したような効果はより顕著に発揮される。
- [0049] また、本実施形態の製造方法では、層形成工程は、三次元造形物製造用組成物 2' として、三次元造形物 10 の実体部 4 の形成に用いる実体部形成用組成物 2 B'（粒子（分散質）2 1 Bを含む組成物）、および、実体部 4 となるべき部位を支持するサポート部（支持部、サポート材）5 の形成に用いるサポート部形成用組成物 2 A'（粒子（分散質）2 1 Aを含む組成物）を用いて行う。そして、サポート部形成用組成物（組成物）2 A' を吐出して第 1 のパターン（サポート部用パターン）2 A を形成する第 1 のパターン形成工程（サポート部用パターン形成工程）と、実体部形成用組成物（組成物）2 B' を吐出して第 2 のパターン（実体部用パターン）2 B を形成する第 2 のパターン形成工程（実体部用パターン形成工程）とを有している。

[0050] このように、三次元造形物 10 の実体部 4 に対応する部位だけでなく、サポート部 5 も形成することにより、実体部 4 に対応する部位の不本意な変形をより効果的に防止することができ、三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。また、より複雑な形状の三次元造形物 10 であっても好適に製造することができる。

[0051] そして、三次元造形物製造用組成物 2' としての実体部形成用組成物 2 B'、サポート部形成用組成物 2 A' のうち少なくとも一方が、前述した条件（複数の粒子と、粒子を分散させる溶剤と、溶剤が除去された状態で粒子同士を仮結合する機能を有するバインダーとを含み、粒子の体積基準の平均粒径が 0.1 μm 以上 50 μm 未満であり、かつ、バインダーの含有率が 1.5 体積%以上 10 体積%以下である）を満足している。

これにより、三次元造形物 10 の寸法精度、信頼性をより向上させることができる。

[0052] 三次元造形物製造用組成物 2' としての実体部形成用組成物 2 B' およびサポート部形成用組成物 2 A' のうち少なくとも一方が、前述した条件を満足していればよいが、以下の説明では、実体部形成用組成物 2 B' およびサポート部形成用組成物 2 A' の両方が、前述した条件を満足している場合について、中心的に説明する。

[0053] 以下、各工程について詳細に説明する。

《第 1 のパターン形成工程》

[0054] 第 1 のパターン形成工程では、サポート部形成用組成物 2 A' を、例えば、ステージ M 41 の平面 M 410 上に吐出して第 1 のパターン 2 A を形成する。

[0055] このように、第 1 のパターン 2 A を、サポート部形成用組成物 2 A' の吐出により形成することで、微細な形状、複雑な形状を有するパターンであっても好適に形成することができる。

[0056] サポート部形成用組成物 2 A' の吐出方法は、特に限定されず、例えば、インクジェット装置等を用いて行うこともできるが、ディスペンサーにより

吐出するのが好ましい。

[0057] このように、ディスペンサーを用いてサポート部形成用組成物 2 A' の吐出を行うことにより、高粘度のサポート部形成用組成物 2 A' であっても好適に供給（吐出）することができ、サポート部形成用組成物 2 A' が目的の部位に接触した後の当該サポート部形成用組成物 2 A' のダレ等をより効果的に防止することができる。その結果、最終的に得られる三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。また、高粘度のサポート部形成用組成物 2 A' を用いることにより、厚みが比較的大きい層 1 を容易に形成することができ、三次元造形物 10 の生産性をより向上させることができる。

[0058] サポート部形成用組成物 2 A' は、例えば、ペースト状をなしていてもよい。

本工程におけるサポート部形成用組成物 2 A' の粘度は、 $100\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $1000000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であるのが好ましく、 $500\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $100000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であるのがより好ましく、 $1000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $20000\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であるのがさらに好ましい。

[0059] これにより、例えば、サポート部形成用組成物 2 A' の吐出安定性をより向上させることができるとともに、適度な厚みを有する層 1 の形成に好適であり、三次元造形物 10 の生産性をより向上させることができる。また、被着体に接触したサポート部形成用組成物 2 A' が過剰に濡れ広がることがより効果的に防止され、最終的に得られる三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。

[0060] なお、本明細書中において、粘度とは、特に条件の指定がない限り、せん断速度： $10\text{ [s}^{-1}\text{]}$ という条件で、レオメーターを用いて測定される値をいう。

[0061] 本工程では、サポート部形成用組成物 2 A' を、連続体状に吐出してもよいし、複数の液滴として吐出してもよいが、複数の液滴として吐出するのが好ましい。

[0062] これにより、例えば、微細な構造を有する三次元造形物 10 の製造にもより好適に対応することができ、三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。

[0063] 本工程でサポート部形成用組成物 2 A' を複数の液滴として吐出する場合、吐出される液滴の 1 滴あたりの体積は、1 pL 以上 1 0 0 0 0 0 pL (1 0 0 nL) 以下であるのが好ましく、1 0 pL 以上 5 0 0 0 0 pL (5 0 nL) 以下であるのがより好ましい。

[0064] これにより、例えば、微細な構造を有する三次元造形物 10 の製造にもより好適に対応することができ、三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができるとともに、三次元造形物 10 の生産性をより向上させることができる。

[0065] 三次元造形物 10 の製造においては、サポート部形成用組成物 2 A' として、複数種の組成物を用いてもよい。

なお、サポート部形成用組成物 2 A' については、後に詳述する。

[0066] 《第 2 のパターン形成工程》

第 2 のパターン形成工程では、実体部形成用組成物 2 B' を吐出して第 2 のパターン 2 B を形成する。

[0067] このように、第 2 のパターン 2 B を、実体部形成用組成物 2 B' の吐出により形成することで、微細な形状、複雑な形状を有するパターンであっても好適に形成することができる。

[0068] 特に、本実施形態では、第 1 のパターン 2 A で取り囲まれた領域に実体部形成用組成物 2 B' を吐出し、第 2 のパターン 2 B の周囲全体が、第 1 のパターン 2 A と接触するようにする。

[0069] これにより、最終的に得られる三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。

[0070] 実体部形成用組成物 2 B' の吐出方法は、特に限定されず、例えば、インクジェット装置等を用いて行うこともできるが、ディスペンサーにより吐出するのが好ましい。

[0071] このように、ディスペンサーを用いて実体部形成用組成物 2 B' の吐出を行うことにより、高粘度の実体部形成用組成物 2 B' であっても好適に供給（吐出）することができ、実体部形成用組成物 2 B' が目的の部位に接触した後の当該実体部形成用組成物 2 B' のダレ等をより効果的に防止することができる。その結果、最終的に得られる三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。また、高粘度の実体部形成用組成物 2 B' を用いることにより、厚みが比較的大きい層 1 を容易に形成することができ、三次元造形物 10 の生産性をより向上させることができる。

[0072] 実体部形成用組成物 2 B' は、例えば、ペースト状をなしていてもよい。

本工程における実体部形成用組成物 2 B' の粘度は、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $1000000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であるのが好ましく、 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であるのがより好ましく、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であるのがさらに好ましい。

[0073] これにより、例えば、実体部形成用組成物 2 B' の吐出安定性をより向上させることができるとともに、適度な厚みを有する層 1 の形成に好適であり、三次元造形物 10 の生産性をより向上させることができる。また、被着体に接触した実体部形成用組成物 2 B' が過剰に濡れ広がることがより効果的に防止され、最終的に得られる三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。

[0074] 本工程では、実体部形成用組成物 2 B' を、連続体状に吐出してもよいし、複数の液滴として吐出してもよいが、複数の液滴として吐出するのが好ましい。

[0075] これにより、例えば、微細な構造を有する三次元造形物 10 の製造にもより好適に対応することができ、三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。

[0076] 本工程で実体部形成用組成物 2 B' を複数の液滴として吐出する場合、吐出される液滴の 1 滴あたりの体積は、 1 pL 以上 100000 pL (100 nL) 以下であるのが好ましく、 10 pL 以上 50000 pL (50 nL) 以

下であるのがより好ましい。

[0077] これにより、例えば、微細な構造を有する三次元造形物 10 の製造にもより好適に対応することができ、三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができるとともに、三次元造形物 10 の生産性をより向上させることができる。

[0078] 三次元造形物 10 の製造においては、実体部形成用組成物 2 B' として、複数種の組成物を用いてもよい。

[0079] これにより、例えば、三次元造形物 10 の各部位に求められる特性に応じて、材料を組み合わせることができ、三次元造形物 10 全体としての特性（外観、機能性（例えば、弾性、靱性、耐熱性、耐腐食性等）等を含む）をより向上させることができる。

なお、実体部形成用組成物 2 B' については、後に詳述する。

[0080] 上記のような第 1 のパターン形成工程、第 2 のパターン形成工程を行うことにより、第 1 のパターン 2 A、第 2 のパターン 2 B を有する層 1 が形成される。言い換えると、層形成工程は、第 1 のパターン形成工程および第 2 のパターン形成工程を有している。

[0081] サポート部形成用組成物 2 A'、実体部形成用組成物 2 B' を用いて形成される各層 1 の厚みは、特に限定されないが、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $250\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

[0082] これにより、三次元造形物 10 の生産性を向上させつつ、三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。

[0083] <<溶剤除去工程>>

溶剤除去工程では、層 1 中に含まれる溶剤を除去する。

[0084] これにより、層 1 の流動性が低下し、層 1 の形状の安定性が向上する。また、本工程を行うことにより、後の接合工程での溶剤の急激な揮発（突沸等）等に伴う不本意な変形を効果的に防止することができる。以上のようなことから、より確実に寸法精度に優れた三次元造形物 10 を得ることができ、

三次元造形物 10 の信頼性をより向上させることができるとともに、三次元造形物 10 の生産性をより向上させることができる。

[0085] 溶剤の除去の方法としては、例えば、層 1 の加熱や、層 1 への赤外線照射、層 1 を減圧下に置くこと、乾燥空気等のような液体成分の含有率の低いガス（例えば、相対湿度 30% 以下のガス等）を供給すること等が挙げられる。また、これらから選択される 2 種以上を組み合わせてもよい。

[0086] なお、本工程は、例えば、前述した層形成工程と同時進行的に行ってもよい。より具体的には、例えば、三次元造形物製造用組成物 2' を吐出して所定のパターン（層 1）が完成する前に、吐出された三次元造形物製造用組成物 2' から溶剤を除去する処理を施してもよい。また、第 1 のパターン形成工程で完成した第 1 のパターン 2A に対して溶剤除去工程（第 1 の溶剤除去工程）を行い、その後、第 2 のパターン形成工程で完成した第 2 のパターン 2B に対して溶剤除去工程（第 2 の溶剤除去工程）を行ってもよい。

[0087] また、本工程においては、層 1 中に含まれる溶剤を、完全に除去する必要はない。

本工程後の層 1 中における溶剤の含有率は、0.1 質量%以上 25 質量%以下であるのが好ましく、0.5 質量%以上 20 質量%以下であるのがより好ましい。

[0088] これにより、後の工程での溶剤の急激な揮発（突沸等）等に伴う不本意な変形を効果的に防止し、さらに確実に寸法精度に優れた三次元造形物 10 を得ることができ、三次元造形物 10 の信頼性をさらに向上させることができるとともに、三次元造形物 10 の生産性をさらに向上させることができる。

[0089] <<接合工程>>

接合工程では、層 1 にレーザー光を照射（走査）する（図 3、図 4、図 7、図 8 参照）。

[0090] これにより、三次元造形物製造用組成物 2' 中に含まれる粒子 21 同士が接合し、接合部 3 が形成される。このように接合部 3 が形成されることにより、その後の粒子 21 の不本意な移動が防止され、三次元造形物 10 の寸法

精度を向上させることができる。また、このようにして形成される接合部 3 は、一般に、粒子 2 1 同士が十分な接合強度で接合している。また、本工程で、レーザー光が照射される層 1 よりも下側に、接合部 3 が形成された層 1 を有する場合には、一般に、当該下側の層 1 の接合部 3 と、新たに形成される接合部 3 とが接合する。このようなことから、最終的に得られる三次元造形物 1 0 の機械的強度を向上させることができる。

[0091] また、レーザー光を用いることにより、所望の部位に高い選択性でエネルギーを付与することができるため、三次元造形物 1 0 の寸法精度を向上させる上で有利であるとともに、三次元造形物 1 0 の生産性を向上する上でも有利である。また、エネルギー効率を向上させることができ、省エネルギーの観点からも有利である。

[0092] また、本工程においては、レーザー光の照射により、粒子 2 1 の接合を行うとともに、粒子 2 1 以外の不要な成分を除去することができる。例えば、バインダー、溶剤等を除去することができ、これらの成分が形成される接合部 3 中に残存することを効果的に防止することができる。

[0093] また、所定の条件を満足する三次元造形物製造用組成物 2'（三次元造形物製造用組成物 2' 中における粒子 2 1 の体積基準の平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 未満であり、かつ、バインダーの含有率が 1.5 体積%以上 10 体積%以下である三次元造形物製造用組成物 2'）を用いることにより、照射するレーザー光のエネルギーによる粒子 2 1 等の不本意な飛散が効果的に防止され、寸法精度に優れた三次元造形物 1 0 が得られる。

[0094] 接合の形態は、粒子 2 1 の構成材料等により異なるが、例えば、融着、焼結、溶融固化等が挙げられる。

[0095] また、本実施形態の製造方法では、接合工程は、サポート部形成用組成物 2 A' を用いて形成された第 1 のパターン 2 A に対しレーザー光を照射し粒子 2 1 A 同士を接合し、接合部（第 1 の接合部）3 A を形成する第 1 の接合工程と、実体部形成用組成物 2 B' を用いて形成された第 2 のパターン 2 B に対しレーザー光を照射し粒子 2 1 B 同士を接合し、接合部（第 2 の接合部

）３Ｂを形成する第２の接合工程とを有している。言い換えると、本実施形態では、三次元造形物１０の実体部４となる部位に接合部（第２の接合部）３Ｂを形成するとともに、三次元造形物１０の製造過程においてサポート部５として機能する接合部（第１の接合部）３Ａを形成する。このように、三次元造形物１０の実体部４となる第２のパターン２Ｂに対してだけでなく、第１のパターン２Ａに対しても接合処理を施すことにより、実体部４となる部位を支持するサポート部５の形状の安定性をより向上させることができ、三次元造形物１０の製造過程における不本意な変形の発生をより効果的に防止することができ、最終的に得られる三次元造形物１０の寸法精度、信頼性をより向上させることができる。

[0096] 本工程で用いることのできるレーザーとしては、例えば、ルビーレーザー、ＹＡＧレーザー、Ｎｄ：ＹＡＧレーザー、チタンサファイアレーザー、半導体レーザー等の固体レーザー；色素レーザー等の液体レーザー；中性原子レーザー（ヘリウムネオンレーザー等）、イオンレーザー（アルゴンイオンレーザー等）、分子レーザー（炭酸ガスレーザー、窒素レーザー等）、エキシマレーザー、金属蒸気レーザー（ヘリウムカドミニウムレーザー等）等のガスレーザー；自由電子レーザー；酸素－ヨウ素化学レーザー、フッ化水素レーザー等の化学レーザー；ファイバーレーザー等が挙げられる。

[0097] 接合部３を有する層１の厚さは、特に限定されないが、５μｍ以上３００μｍ以下であるのが好ましく、１０μｍ以上２００μｍ以下であるのがより好ましい。

[0098] これにより、三次元造形物１０の生産性を向上させつつ、三次元造形物１０の寸法精度をより向上させることができる。

[0099] なお、例えば、層１の各部位で、レーザー光の照射条件（レーザー光の種類、照射強度等）が異なるように調整してもよい。

[0100] より具体的には、例えば、接合部３Ａ（サポート材５）における粒子２１Ｂの接合強度が、接合部３Ｂ（実体部４）における粒子２１Ａの接合強度よりも小さくなるようにレーザーの照射条件（照射エネルギー等）を調整して

もよい。これにより、サポート材除去工程におけるサポート材 5 の除去をより効率よく行うことができ、三次元造形物 10 の生産性をより向上させることができるとともに、サポート材除去工程における三次元造形物 10 の欠陥の発生をより効果的に防止することができ、最終的に得られる三次元造形物 10 の寸法精度、信頼性をより向上させることができる。

[0101] 前述したように、粒子 21 等の不本意な飛散が防止されることにより、接合工程後における層 1 の表面は、不本意な凹凸の発生が効果的に防止されている。

[0102] 具体的には、接合工程後における層 1 の表面の算術平均高さ S_a (ISO 25178) は、 $20\mu m$ 以下であるのが好ましく、 $15\mu m$ 以下であるのがより好ましく、 $10\mu m$ 以下であるのがさらに好ましい。

[0103] これにより、最終的に得られる三次元造形物 10 の寸法精度をさらに向上させることができる。

[0104] また、接合工程後における層 1 の表面の最大高さ S_z (ISO 25178) は、 $400\mu m$ 以下であるのが好ましく、 $250\mu m$ 以下であるのがより好ましく、 $90\mu m$ 以下であるのがさらに好ましい。

[0105] これにより、最終的に得られる三次元造形物 10 の寸法精度をさらに向上させることができる。

[0106] ≪サポート部除去工程≫

本実施形態では、層形成工程（第 1 のパターン形成工程および第 2 のパターン形成工程）、溶剤除去工程および接合工程を含む一連の工程を繰り返した後に（図 9 参照）、後処理工程として、サポート材 5 を除去する（図 10 参照）。これにより、三次元造形物 10 が取り出される。

[0107] 本工程の具体的な方法としては、例えば、サポート材 5 の少なくとも一部を溶解させる方法、サポート材 5 を割る等して破壊する方法等が挙げられる。

[0108] 前述したような三次元造形物 10 の製造方法をフローチャートにまとめると、図 11 のようになる。

[0109] 三次元造形物 10 の製造においては、層形成工程（第 1 のパターン形成工程および第 2 のパターン形成工程）、溶剤除去工程および接合工程を含む一連の工程を所定回数だけ繰り返し行い、複数の層 1 が積層された積層体を得る。

[0110] すなわち、すでに形成された層 1 上に新たな層 1 を形成すべきか否かを判断し、形成すべき層 1 がある場合には新たな層 1 を形成し、形成すべき層 1 がない場合には当該積層体に対し、後処理としてのサポート部除去工程を行い、目的とする三次元造形物 10 を得る。

[0111] なお、図示の構成では、理解を容易にするために、前述した各工程を順次行うものとして説明したが、造形領域（ステージ上の空間）の各部位で、異なる工程を同時進行的に行ってもよい。

[0112] また、図示の構成では、上述した一連の工程を 1 回行うことにより、1 つの層 1 を形成するものとして説明したが、1 つの層を形成するのに上述した一連の工程を繰り返し行ってもよい。例えば、サポート部形成用組成物 2 A' についての層形成工程（第 1 のパターン形成工程）ないし接合工程の後に、実体部形成用組成物 2 B' についての層形成工程（第 2 のパターン形成工程）ないし接合工程を行うことにより、1 つの層を形成してもよい。

[0113] 前述したような製造方法によれば、三次元造形物 10 の製造過程における粒子 21 等の不本意な飛散を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物 10 を効率よく製造することができる。

[0114] 《三次元造形物製造用組成物》

次に、本発明の三次元造形物製造用組成物について説明する。

[0115] 三次元造形物の製造に複数種の三次元造形物製造用組成物を用いる場合、少なくとも 1 種の三次元造形物製造用組成物が、本発明の三次元造形物製造用組成物（複数個の粒子と、粒子を分散させる溶剤（分散媒）と、溶剤が除去された状態で粒子同士を仮結合する機能を有するバインダーとを含み、粒子の体積基準の平均粒径が 0.1 μm 以上 50 μm 未満であり、バインダーの含有率が 1.5 体積%以上 10 体積%以下である組成物）であればよい。

[0116] これにより、三次元造形物の製造過程における粒子等の不本意な飛散を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物を製造することができる。

[0117] 本実施形態では、三次元造形物製造用組成物として、実体部形成用組成物 2 B' と、サポート部形成用組成物 2 A' とを用いている。

[0118] ≪実体部形成用組成物≫

まず、三次元造形物 1 0 の製造に用いる三次元造形物製造用組成物としての実体部形成用組成物 2 B' について説明する。

[0119] 実体部形成用組成物 2 B' は、実体部 4 の形成（第 2 のパターン 2 B の形成）に用いることができれば、その構成成分等は特に限定されないが、複数個の粒子 2 1 B（主材粒子）と粒子 2 1 B を分散する溶剤とバインダーとを含んでいるのが好ましく、さらに、粒子 2 1 B の体積基準の平均粒径が 0.1 μm 以上 50 μm 未満であり、かつ、バインダーの含有率が 1.5 体積%以上 10 体積%以下であるのがより好ましい。

[0120] 以下の説明では、実体部形成用組成物 2 B' が、本発明の三次元造形物製造用組成物である場合、すなわち、複数個の粒子 2 1 B、溶剤およびバインダーを含み、粒子 2 1 B の体積基準の平均粒径が 0.1 μm 以上 50 μm 未満であり、かつ、バインダーの含有率が 1.5 体積%以上 10 体積%以下である場合について、代表的に説明する。

[0121] （粒子）

実体部形成用組成物 2 B' が、複数個の粒子 2 1 B を含むことにより、三次元造形物 1 0 の構成材料の選択の幅を広げることができ、所望の物性、質感等を有する三次元造形物 1 0 を好適に得ることができる。例えば、溶媒に溶解した材料を用いて三次元造形物を製造する場合、使用することのできる材料に制限があるが、粒子 2 1 B を含む実体部形成用組成物 2 B' を用いることによりこのような制限を解消することができる。

[0122] 実体部形成用組成物 2 B' に含まれる粒子 2 1 B の構成材料としては、例えば、金属材料、金属化合物（セラミックス等）、樹脂材料、顔料等が挙げ

られる。

[0123] 実体部形成用組成物 2 B' は、金属材料を含む材料で構成された金属粒子を含むのが好ましい。

[0124] これにより、例えば、三次元造形物 1 0 の質感（高級感、重量感）、機械的強度、靱性、耐久性等をより向上させることができる。また、粒子 2 1 B の接合のためのエネルギーを付与した際の伝熱が効率よく進行するため、三次元造形物 1 0 の生産性を向上させつつ、各部位での不本意な温度のばらつきが発生をより効果的に防止することができ、三次元造形物 1 0 の信頼性をより向上させることができる。

[0125] 粒子 2 1 B を構成する金属材料としては、例えば、マグネシウム、鉄、銅、コバルト、チタン、クロム、ニッケル、アルミニウムやこれらのうち少なくとも 1 種を含む合金（例えば、マルエージング鋼、ステンレス鋼、コバルトクロムモリブデン、チタニウム合金、ニッケル基調合金、アルミニウム合金等）等が挙げられる。

[0126] また、粒子 2 1 B が炭素含有率の低い金属材料（例えば、S U S 3 0 4 L、S U S 3 1 6 L 等の低炭素ステンレス鋼等）で構成されている場合、以下のような効果が得られる。すなわち、従来においては、炭素含有率の低い金属材料（例えば、S U S 3 0 4 L、S U S 3 1 6 L 等の低炭素ステンレス鋼等）を三次元造形物の構成材料として用いた場合、バインダー等に由来する炭素が金属材料中に固溶することにより、最終的に得られる三次元造形物中の炭素含有率が不本意に高くなってしまうという問題が顕著に発生していたのに対し、本発明によれば、このような問題の発生を効果的に防止することができる。

[0127] 粒子 2 1 B 中における炭素含有率は、0.10 質量%以下であるのが好ましく、0.05 質量%以下であるのがより好ましく、0.03 質量%以下であるのがさらに好ましい。

これにより、前述したような効果がより顕著に発揮される。

[0128] 特に、粒子 2 1 B が S U S 3 1 6 L で構成されている場合、三次元造形物

10の耐食性等をより向上させることができ、最終的な三次元造形物10中の炭素含有率を低くすることによる効果がより顕著に発揮される。

[0129] 粒子21Bを構成する金属化合物としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコン、酸化錫、酸化マグネシウム、チタン酸カリウム等の各種金属酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム等の各種金属水酸化物；窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミニウム等の各種金属窒化物；炭化珪素、炭化チタン等の各種金属炭化物；硫化亜鉛等の各種金属硫化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の各種金属の炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム等の各種金属の硫酸塩；ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム等の各種金属のケイ酸塩；リン酸カルシウム等の各種金属のリン酸塩；ホウ酸アルミニウム、ホウ酸マグネシウム等の各種金属のホウ酸塩や、これらの複合物等が挙げられる。

[0130] 粒子21Bを構成する樹脂材料としては、例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、シンジオタクチック・ポリスチレン、ポリアセタール、変性ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体（ABS樹脂）、ポリエーテルニトリル、ポリアミド（ナイロン等）、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、液晶ポリマー、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂等が挙げられる。

[0131] 粒子21Bの形状は、特に限定されず、球状、紡錘形状、針状、筒状、鱗片状等、いかなる形状であってもよく、また、不定形であってもよいが、球状であるのが好ましい。

[0132] 粒子21Bの平均粒径は、0.1 μm 以上50 μm 未満であるのが好ましく、0.2 μm 以上20 μm 以下であるのがより好ましく、0.3 μm 以上10 μm 以下であるのがさらに好ましい。

[0133] これにより、前述したような効果がより顕著に発揮され、三次元造形物10の生産性をより向上させつつ、製造される三次元造形物10の機械的強度

、寸法精度をより向上させることができる。

[0134] 特に、実体部形成用組成物 2 B' が粒子 2 1 B として SUS 3 1 6 L で構成された金属粒子を含む場合、粒子 2 1 B の体積基準の平均粒径は、0. 1 μm 以上 1 0 μm 以下であるのが好ましく、0. 2 μm 以上 7. 0 μm 以下であるのがより好ましく、0. 3 μm 以上 4. 0 μm 以下であるのがさらに好ましい。

[0135] これにより、三次元造形物 1 0 の生産性をさらに向上させつつ、製造される三次元造形物 1 0 の機械的強度、寸法精度をさらに向上させることができるとともに、バインダー等に由来する炭素の固溶をさらに効果的に防止することができ、三次元造形物 1 0 中の炭素含有率が不本意に高くなってしまうことをさらに効果的に防止することができる。

[0136] なお、本発明において、平均粒径とは、体積基準の平均粒径を言い、例えば、サンプルをメタノールに添加し、超音波分散器で 3 分間分散した分散液をコールターカウンター法粒度分布測定器 (COULTER ELECTRONICS INS 製 T A - 1 1 型) にて、5 0 μm のアパチャーを用いて測定することにより求めることができる。

[0137] 粒子 2 1 B の D m a x は、0. 2 μm 以上 8 0 μm 以下であるのが好ましく、0. 4 μm 以上 4 0 μm 以下であるのがより好ましく、0. 5 μm 以上 2 0 μm 以下であるのがさらに好ましい。

[0138] これにより、実体部形成用組成物 2 B' の流動性がより好適になり、第 2 のパターン形成工程をより円滑に行うことができるとともに、接合工程での粒子 2 1 B の接合をより好適に行うことができる。その結果、三次元造形物 1 0 の生産性をより向上させつつ、製造される三次元造形物 1 0 の機械的強度をより向上させることができ、製造される三次元造形物 1 0 における不本意な凹凸の発生等をより効果的に防止し、三次元造形物 1 0 の寸法精度をより向上させることができる。

[0139] 実体部形成用組成物 2 B' 中における粒子 2 1 B の含有率は、3 0 質量% 以上 9 3 質量% 以下であるのが好ましく、3 5 質量% 以上 8 8 質量% 以下で

あるのがより好ましい。

[0140] これにより、実体部形成用組成物 2 B' の取扱いのし易さをより向上させつつ、三次元造形物 1 0 の製造過程において除去される成分の量をより少なくすることができ、三次元造形物 1 0 の生産性、生産コスト、省資源の観点等から特に有利である。また、最終的に得られる三次元造形物 1 0 の寸法精度をより向上させることができる。

[0141] なお、粒子 2 1 B は、三次元造形物 1 0 の製造過程（例えば、接合工程等）において、化学反応（例えば、酸化反応等）をする材料で構成されており、実体部形成用組成物 2 B' 中に含まれる粒子 2 1 B の組成と、最終的な三次元造形物 1 0 の構成材料とで、組成が異なってもよい。

また、実体部形成用組成物 2 B' は、2 種以上の粒子 2 1 B を含んでいてもよい。

[0142] （溶剤）

実体部形成用組成物 2 B' が溶剤（分散媒）を含むことにより、実体部形成用組成物 2 B' 中において粒子 2 1 B を好適に分散させることができ、ディスペンサー等による実体部形成用組成物 2 B' の吐出を安定的に行うことができる。

[0143] 溶剤は、実体部形成用組成物 2 B' 中において粒子 2 1 B を分散させる機能（分散媒としての機能）を有していれば、特に限定されないが、例えば、水；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチルジグリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 i s o - プロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i s o - ブチル等の酢酸エステル類；カルビトールやそのエステル化合物（例えば、カルビトールアセテート等）等のカルビトール類；セロソロブやそのエステル化合物（例えば、セロソロブアセテート等）等のセロソロブ類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソ

ブチルケトン、エチルー n -ブチルケトン、ジイソプロピルケトン、アセチルアセトン等のケトン類；エタノール、プロパノール、ブタノール等の一価アルコールや、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン等の多価アルコール等のアルコール類；ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶剤；ピリジン、ピコリン（ α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン）、2, 6-ルチジン等のピリジン系溶剤；テトラアルキルアンモニウムアセテート（例えば、テトラブチルアンモニウムアセテート等）等のイオン液体等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0144] 特に、実体部形成用組成物2 B' がバインダーとしてポリビニルアルコールを含む場合、実体部形成用組成物2 B' は、溶剤として多価アルコールを含むのが好ましい。

[0145] これにより、実体部形成用組成物2 B' 中における溶剤に対するバインダーの溶解性をより向上させることができ、実体部形成用組成物2 B' の保存安定性、粘度、吐出性等をより向上させることができる。

[0146] また、実体部形成用組成物2 B' がバインダーとしてアクリル系樹脂を含む場合、実体部形成用組成物2 B' は、溶剤としてエーテル類を含むのが好ましい。

[0147] これにより、実体部形成用組成物2 B' 中における溶剤に対するバインダーの溶解性をより向上させることができ、実体部形成用組成物2 B' の保存安定性、粘度、吐出性等をより向上させることができる。また、溶剤除去工程における溶剤の除去をより好適に行うことができ、三次元造形物10の生産性をより向上させることができる。

[0148] 実体部形成用組成物2 B' 中における溶剤の含有量は、5質量%以上68質量%以下であるのが好ましく、8質量%以上60質量%以下であるのがより好ましい。

[0149] これにより、実体部形成用組成物2 B' の取扱いのし易さをより向上させつつ、三次元造形物10の生産性をより向上させることができ、また、生産

コスト、省資源の観点等からも特に有利である。また、最終的に得られる三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。

[0150] (バインダー)

バインダーは、溶剤が除去された状態において、粒子 21B 同士を仮結合する機能を有している。

[0151] 実体部形成用組成物 2B' がバインダーを含むことにより、例えば、実体部形成用組成物 2B' を用いて形成された第 2 のパターン 2B の不本意な変形を効果的に防止することができる。

[0152] また、接合工程においてレーザー光が照射された際における粒子 21B やその溶融物の不本意な飛散を、効果的に防止することができる。これにより、接合部 3 が形成された層 1 の表面における不本意な凹凸の発生を効果的に防止することができる。

以上のようなことから、三次元造形物 10 の寸法精度を向上させることができる。

[0153] バインダーとしては、接合工程に供される前の実体部形成用組成物 2B' (第 2 のパターン 2B) 中において粒子 21B を仮固定する機能を有していればよく、例えば、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂等の各種樹脂材料等を用いることができる。

[0154] 硬化性樹脂を含む場合、実体部形成用組成物 2B' の吐出後であって接合工程よりも前のタイミングで、当該硬化性樹脂の硬化反応を行ってもよい。

[0155] これにより、実体部形成用組成物 2B' を用いて形成された第 2 のパターン 2B の不本意な変形をさらに効果的に防止することができ、三次元造形物 10 の寸法精度をさらに向上させることができる。

[0156] 硬化性樹脂の硬化反応を進行させる硬化処理は、例えば、加熱や紫外線等のエネルギー線の照射により行うことができる。

[0157] 硬化性樹脂としては、例えば、各種熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等を好適に用いることができる。

[0158] 硬化性樹脂(重合性化合物)としては、例えば、各種モノマー、各種オリ

ゴマー（ダイマー、トリマー等を含む）、プレポリマー等を用いることができる。

[0159] 硬化性樹脂（重合性化合物）としては、エネルギー線の照射により、重合開始剤から生じるラジカル種またはカチオン種等により、付加重合または開環重合が開始され、重合体を生じるものが好ましく使用される。付加重合の重合様式として、ラジカル、カチオン、アニオン、メタセシス、配位重合が挙げられる。また、開環重合の重合様式として、カチオン、アニオン、ラジカル、メタセシス、配位重合が挙げられる。

[0160] バインダーの具体例としては、例えば、アクリル系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール、PLA（ポリ乳酸）、PA（ポリアミド）、PPS（ポリフェニレンサルファイド）等が挙げられる。

[0161] 特に、バインダーは、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂のうちの少なくとも一方を含むのが好ましい。

[0162] これにより、粒子21等の不本意な飛散をより効果的に防止することができ、三次元造形物10の寸法精度をより向上させることができるとともに、最終的に得られる三次元造形物10中に不本意にバインダーやその分解物が不本意に残存することをより効果的に防止することができる。

[0163] また、ポリビニルアルコールを含むことにより、層1の表面の平滑性を向上させることができ、三次元造形物10の寸法精度をさらに向上させることができる。

[0164] 実体部形成用組成物2B' 中において、バインダーは、いかなる形態で含まれていてもよいが、実体部形成用組成物2B' は、バインダーとして、液状（例えば、溶融状態、溶解状態等）の成分を含むのが好ましい。すなわち、バインダーは、その少なくとも一部が、分散媒の構成成分として含まれているのが好ましい。

[0165] これにより、当該バインダーは、粒子21Bを分散する分散媒として機能することができ、実体部形成用組成物2B' の保存性をより向上させることができる。

[0166] また、実体部形成用組成物 2 B' は、バインダーとして、ナノセルロースを含んでいてもよい。

[0167] ナノセルロースは、セルロースまたはセルロースの誘導体で構成され、その幅および厚さが 100 nm 以下の繊維状物質であり、いわゆる、セルロースナノファイバーやセルロースナノクリスタルを含む概念である。

[0168] このようなナノセルロースを含むことにより、比較的低い含有率で実体部形成用組成物 2 B' 全体の粘度を好適な範囲に調整することができる。その結果、例えば、実体部形成用組成物 2 B' 中における粒子 2 1 B の含有率やナノセルロース以外のバインダーの含有率を高くしなくても、実体部形成用組成物 2 B' の粘度を十分に高くすることができる。したがって、実体部形成用組成物 2 B' 中における粒子 2 1 B の不本意な凝集や、実体部形成用組成物 2 B' 中や三次元造形物 1 0 中における不本意な組成のばらつき等を効果的に防止しつつ、層 1 の不本意な変形を防止することができる。その一方で、ナノセルロースを含む実体部形成用組成物 2 B' はチクソ性を有し、吐出時のようにずり応力が加わる状態では、実体部形成用組成物 2 B' の粘度が低下し、安定的な吐出を行うことができる。また、実体部形成用組成物 2 B' 中に含まれるバインダー量を少なくすることができるため、最終的に得られる三次元造形物 1 0 中に不本意にバインダーやその分解物が不本意に残存することをより効果的に防止することができる。また、以上のことから、三次元造形物 1 0 の寸法精度、信頼性等をより向上させることができる。また、実体部形成用組成物 2 B' がナノセルロース以外のバインダーとともにナノセルロースを含んでいると、これらが相乗的に作用し、より少量で仮接合の機能が効果的に発揮され、前述したような効果がより顕著に発揮される。

[0169] ナノセルロースの幅および厚さは、100 nm 以下であればよいが、1 nm 以上 80 nm 以下であるのが好ましく、4 nm 以上 70 nm 以下であるのがより好ましく、10 nm 以上 50 nm 以下であるのがさらに好ましい。

これにより、前述したような効果がより顕著に発揮される。

[0170] ナノセルロースの長さは、特に限定されないが、100nm以上であるのが好ましく、100nm以上50 μ m以下であるのがより好ましく、150nm以上30 μ m以下であるのがさらに好ましい。

これにより、前述したような効果がより顕著に発揮される。

[0171] また、ナノセルロースの繊維のアスペクト比は、3以上2000以下であるのが好ましく、5以上1000以下であるのがより好ましく、7以上600以下であるのがさらに好ましい。

これにより、前述したような効果がより顕著に発揮される。

[0172] ナノセルロースは、実体部形成用組成物2B' 中において、粒子21Bから独立して存在していてもよいが、粒子21Bの表面を被覆しているのが好ましい。

[0173] これにより、粒子21Bの硬度が比較的高い場合（例えば、粒子21Bが金属材料やセラミックス材料で構成されている場合等）に、ナノセルロースによる被覆層がクッション層として機能し、例えば、実体部形成用組成物2B' の吐出部（特に、ピストン式のディスペンサーのノズル）の摩耗を効果的に防止、抑制することができ、長期間にわたって安定的な実体部形成用組成物2B' の吐出を行うことができる。また、ナノセルロースのバインダーとしての効果がより効果的に発揮される。

[0174] ナノセルロースが粒子21Bの表面を被覆している場合、ナノセルロースによる粒子21B表面の被覆率は、20%以上100%以下であるのが好ましく、50%以上100%以下であるのがより好ましく、80%以上100%以下であるのがさらに好ましい。

これにより、前述したような効果がより顕著に発揮される。

[0175] 実体部形成用組成物2B' 中におけるナノセルロースの含有率は、0.02体積%以上0.42体積%以下であるのが好ましく、0.04体積%以上0.40体積%以下であるのがより好ましく、0.06体積%以上0.38体積%以下であるのがさらに好ましい。

[0176] これにより、実体部形成用組成物2B' の保存性、吐出性をより向上させ

ることができるとともに、三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。また、最終的な三次元造形物 10 中にナノセルロースが不本意に残存することをより確実に防止することができる。

[0177] 実体部形成用組成物 2 B' 中におけるバインダーの含有率は、1.5 体積%以上 10 体積%以下であればよいが、2.0 体積%以上 9.5 体積%以下であるのが好ましく、2.5 体積%以上 9.0 体積%以下であるのがより好ましく、3.0 体積%以上 8.5 体積%以下であるのがさらに好ましい。

[0178] これにより、前述したような効果がより顕著に発揮され、三次元造形物 10 の生産性をより向上させつつ、製造される三次元造形物 10 の寸法精度、信頼性をより向上させることができる。

[0179] 中でも、粒子 21 が炭素含有率の低い金属材料（例えば、SUS304L、SUS316L 等の低炭素ステンレス鋼等）で構成された金属粒子である場合、特に、粒子 21 が SUS316L で構成されている場合、実体部形成用組成物 2 B' 中におけるバインダーの含有率は、1.5 体積%以上 2.1 体積%以下であるのが好ましく、1.6 体積%以上 2.0 体積%以下であるのがより好ましく、1.7 体積%以上 1.9 体積%以下であるのがさらに好ましい。

[0180] これにより、最終的に得られる三次元造形物 10 中における炭素の含有率をより確実に低くすることができ、例えば SUS316L の造形において、SUS316L の炭素固溶量規格値 0.03 質量%以内に抑えた造形が可能であるとともに、三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。

[0181] (その他の成分)

また、実体部形成用組成物 2 B' は、前述した以外の成分を含んでいてもよい。このような成分としては、例えば、重合開始剤；分散剤；界面活性剤；増粘剤；凝集防止剤；消泡剤；スリップ剤（レベリング剤）；染料；重合禁止剤；重合促進剤；浸透促進剤；湿潤剤（保湿剤）；定着剤；防黴剤；防腐剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；キレート剤；pH 調整剤等が挙げられる。

。

[0182] 《サポート部形成用組成物》

次に、三次元造形物 10 の製造に用いる三次元造形物製造用組成物としてのサポート部形成用組成物 2 A' について説明する。

[0183] サポート部形成用組成物 2 A' は、サポート部 5 の形成（第 1 のパターン 2 A の形成）に用いることができれば、その構成成分等は特に限定されないが、複数個の粒子 2 1 A（主材粒子）と粒子 2 1 A を分散する溶剤とバインダーとを含んでいるのが好ましく、さらに、粒子 2 1 A の体積基準の平均粒径が 0.1 μm 以上 50 μm 未満であり、かつ、バインダーの含有率が 1.5 体積%以上 10 体積%以下であるのがより好ましい。

[0184] 以下の説明では、サポート部形成用組成物 2 A' が、本発明の三次元造形物製造用組成物である場合、すなわち、複数個の粒子 2 1 A、溶剤およびバインダーを含み、粒子 2 1 A の体積基準の平均粒径が 0.1 μm 以上 50 μm 未満であり、かつ、バインダーの含有率が 1.5 体積%以上 10 体積%以下である場合について、代表的に説明する。

[0185] （粒子）

サポート部形成用組成物 2 A' が、複数個の粒子 2 1 A を含むことにより、形成すべきサポート部 5（第 1 のパターン 2 A）が微細な形状を有する場合等であっても、サポート部 5 を高い寸法精度で、効率よく形成することができる。また、サポート部 5 を構成する複数個の粒子 2 1 A の隙間から、溶剤やバインダー（分解物を含む）を効率よく除去することができ、三次元造形物 10 の生産性をより向上させることができるとともに、三次元造形物 10 の信頼性をより向上させることができる。

[0186] サポート部形成用組成物 2 A' 中に含まれる粒子 2 1 A の構成材料としては、例えば、実体部形成用組成物 2 B' の粒子 2 1 B の構成材料として説明したのと同様の材料が挙げられる。これにより、前述したのと同様の効果が得られる。

[0187] ただし、サポート部形成用組成物 2 A' を構成する粒子 2 1 A は、実体部

形成用組成物 2 B' を構成する粒子 2 1 B よりも高融点の材料で構成されているのが好ましい。

[0188] 粒子 2 1 A の形状は、特に限定されず、球状、紡錘形状、針状、筒状、鱗片状等、いかなる形状であってもよく、また、不定形であってもよいが、球状であるのが好ましい。

[0189] 粒子 2 1 A の平均粒径は、特に限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 未満であるのが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。

[0190] これにより、前述したような効果がより顕著に発揮され、三次元造形物 10 の生産性をより向上させつつ、製造される三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。

[0191] 粒子 2 1 A の D_{max} は、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $80\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。

[0192] これにより、サポート部形成用組成物 2 A' の流動性がより好適になり、サポート部形成用組成物 2 A' の供給をより円滑に行うことができる。また、サポート部 5（第 1 のパターン 2 A）を構成する複数個の粒子 2 1 A の隙間から、溶剤やバインダー（分解物を含む）をより効率よく除去することができ、三次元造形物 10 の生産性をさらに向上させることができる。

[0193] サポート部形成用組成物 2 A' 中における粒子 2 1 A の含有率は、30 質量% 以上 93 質量% 以下であるのが好ましく、35 質量% 以上 88 質量% 以下であるのがより好ましい。

[0194] これにより、サポート部形成用組成物 2 A' の取扱いのし易さをより向上させつつ、三次元造形物 10 の製造過程において除去される成分の量をより少なくすることができ、三次元造形物 10 の生産性、生産コスト、省資源の観点等から特に有利である。また、最終的に得られる三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。

[0195] なお、粒子 2 1 A は、三次元造形物 10 の製造過程（例えば、接合工程等

）において、化学反応（例えば、酸化反応等）をする材料で構成されており、サポート部形成用組成物 2 A' 中に含まれる粒子 2 1 A の組成と、最終的な三次元造形物 1 0 の構成材料とで、組成が異なってもよい。

また、サポート部形成用組成物 2 A' は、2 種以上の粒子 2 1 A を含んでもよい。

[0196] （溶剤）

サポート部形成用組成物 2 A' が溶剤を含むことにより、サポート部形成用組成物 2 A' 中において粒子を好適に分散させることができ、ディスペンサー等によるサポート部形成用組成物 2 A' の吐出を安定的に行うことができる。

[0197] サポート部形成用組成物 2 A' 中に含まれる溶剤としては、例えば、実体部形成用組成物 2 B' の構成材料として説明したのと同様のものが挙げられる。これにより、前述したのと同様の効果が得られる。

[0198] なお、サポート部形成用組成物 2 A' 中に含まれる溶剤の組成は、実体部形成用組成物 2 B' 中に含まれる溶剤の組成と同一であってもよいし、異なってもよい。

[0199] サポート部形成用組成物 2 A' 中における溶剤の含有量は、5 質量%以上 6 8 質量%以下であるのが好ましく、8 質量%以上 6 0 質量%以下であるのがより好ましい。

[0200] これにより、サポート部形成用組成物 2 A' の取扱いのし易さをより向上させつつ、三次元造形物 1 0 の製造過程において除去される成分の量をより少なくすることができ、三次元造形物 1 0 の生産性、生産コスト、省資源の観点等から特に有利である。また、最終的に得られる三次元造形物 1 0 の寸法精度をより向上させることができる。

[0201] （バインダー）

サポート部形成用組成物 2 A' がバインダーを含むことにより、例えば、サポート部形成用組成物 2 A' を用いて形成された第 1 のパターン 2 A の不本意な変形を効果的に防止することができる。

[0202] また、接合工程においてレーザー光が照射された際における粒子 2 1 A やその溶融物の不本意な飛散を、効果的に防止することができる。これにより、接合部 3 が形成された層 1 の表面における不本意な凹凸の発生を効果的に防止することができる。

以上のようなことから、三次元造形物 1 0 の寸法精度を向上させることができる。

[0203] バインダーとしては、接合工程に供される前のサポート部形成用組成物 2 A' (第 1 のパターン 2 A) 中において粒子 2 1 A を仮固定する機能を有していればよく、例えば、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂等の各種樹脂材料等を用いることができる。

[0204] 硬化性樹脂を含む場合、サポート部形成用組成物 2 A' の吐出後であって接合工程よりも前のタイミングで、当該硬化性樹脂の硬化反応を行ってもよい。

[0205] これにより、サポート部形成用組成物 2 A' を用いて形成された第 1 のパターン 2 A の不本意な変形をさらに効果的に防止することができ、三次元造形物 1 0 の寸法精度をさらに向上させることができる。

[0206] 硬化性樹脂の硬化反応を進行させる硬化処理は、例えば、加熱や紫外線等のエネルギー線の照射により行うことができる。

[0207] 硬化性樹脂としては、例えば、各種熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等を好適に用いることができる。

[0208] 硬化性樹脂（重合性化合物）としては、例えば、各種モノマー、各種オリゴマー（ダイマー、トリマー等を含む）、プレポリマー等を用いることができる。

[0209] 硬化性樹脂（重合性化合物）としては、エネルギー線の照射により、重合開始剤から生じるラジカル種またはカチオン種等により、付加重合または開環重合が開始され、重合体を生じるものが好ましく使用される。付加重合の重合様式として、ラジカル、カチオン、アニオン、メタセシス、配位重合が挙げられる。また、開環重合の重合様式として、カチオン、アニオン、ラジ

カル、メタセシス、配位重合が挙げられる。

[0210] サポート部形成用組成物 2 A' 中に含まれるバインダーの構成材料としては、例えば、実体部形成用組成物 2 B' のバインダーの構成材料として説明したのと同様の材料が挙げられる。これにより、前述したのと同様の効果が得られる。

[0211] サポート部形成用組成物 2 A' 中に含まれるバインダーの形状、大きさ、含有率等の条件は、例えば、実体部形成用組成物 2 B' 中に含まれるバインダーについて説明したのと同様の条件であるのが好ましい。これにより、前述したのと同様の効果が得られる。

[0212] なお、サポート部形成用組成物 2 A' 中に含まれるバインダーは、実体部形成用組成物 2 B' 中に含まれるバインダーと同一の条件（例えば、組成や含有率等）を満足していてもよいし、異なる条件であってもよい。

[0213] （その他の成分）

また、サポート部形成用組成物 2 A' は、前述した以外の成分を含んでもよい。このような成分としては、例えば、重合開始剤；分散剤；界面活性剤；増粘剤；凝集防止剤；消泡剤；スリップ剤（レベリング剤）；染料；重合禁止剤；重合促進剤；浸透促進剤；湿潤剤（保湿剤）；定着剤；防黴剤；防腐剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；キレート剤；pH調整剤等が挙げられる。

[0214] 《三次元造形物製造用組成物セット》

次に、本発明に係る三次元造形物製造用組成物セットについて説明する。

[0215] 本発明に係る三次元造形物製造用組成物セットは、三次元造形物の製造に用いる複数種の組成物を備えており、前記組成物のうちの少なくとも 1 種として前述したような本発明の三次元造形物製造用組成物（複数個の粒子と、粒子を分散させる溶剤と、バインダーとを含み、粒子の体積基準の平均粒径が 0.1 μm 以上 50 μm 未満であり、バインダーの含有率が 1.5 体積% 以上 10 体積% 以下である組成物）を備えている。

[0216] これにより、三次元造形物 10 の製造過程における粒子 21 等の不本意な

飛散を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物 10 を優れた生産性で製造するのに用いることができる三次元造形物製造用組成物セットを提供することができる。

[0217] 三次元造形物製造用組成物セットは、前述したような本発明の三次元造形物製造用組成物を少なくとも 1 種備えていればよいが、2 種以上の本発明の三次元造形物製造用組成物を備えているのが好ましい。

これにより、三次元造形物 10 の寸法精度、信頼性をより向上させることができる。

[0218] また、三次元造形物製造用組成物セットは、三次元造形物 10 の実体部 4 の形成に用いる実体部形成用組成物 2 B' を少なくとも 1 種備えるとともに、サポート部 5 の形成に用いるサポート部形成用組成物 2 A' を少なくとも 1 種備えているのが好ましい。

これにより、三次元造形物 10 の寸法精度、信頼性をさらに向上させることができる。

[0219] 《三次元造形物製造装置》

次に、本発明の三次元造形物製造装置について説明する。

[0220] 図 12 は、本発明の三次元造形物製造装置の好適な実施形態を模式的に示す側面図である。

[0221] 三次元造形物製造装置 M100 は、本発明の三次元造形物製造用組成物を吐出するノズルと、前記ノズルより前記三次元造形物製造用組成物を吐出して形成された層 1 に対してレーザー光を照射するレーザー光照射手段 M6 とを備え、層 1 を積み重ねて三次元造形物 10 を製造する。

[0222] より具体的には、三次元造形物製造装置 M100 は、制御部 M2 と、粒子 21 を含む三次元造形物製造用組成物（組成物）2' を所定のパターンで吐出するノズルを備える組成物供給手段（吐出手段）M3 と、所定のパターンで供給された組成物 2' に、粒子 21 を接合するためのレーザー光を照射するレーザー光照射手段 M6 とを備えている。そして、組成物 2 A' および組成物 2 B' のうち少なくとも一方（好ましくは少なくとも組成物 2 B' 、よ

り好ましくは組成物 2 A' および組成物 2 B' の双方) は、本発明の三次元造形物製造用組成物 (複数個の粒子と、粒子を分散させる溶剤と、バインダーとを含み、粒子の体積基準の平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 未満であり、バインダーの含有率が 1.5 体積%以上 10 体積%以下である組成物) である。

[0223] これにより、前述したような本発明の製造方法を好適に実行することができ、三次元造形物 10 の製造過程における粒子 21 等の不本意な飛散を効果的に防止することができ、寸法精度に優れた三次元造形物 10 を製造することができる。

[0224] 制御部 M2 は、コンピューター M21 と、駆動制御部 M22 とを有している。

コンピューター M21 は、内部に CPU やメモリ等を備えて構成される一般的な卓上型コンピューター等である。コンピューター M21 は、三次元造形物 10 の形状をモデルデータとしてデータ化し、それを平行な幾層もの薄い断面体にスライスして得られる断面データ (スライスデータ) を駆動制御部 M22 に対して出力する。

[0225] 制御部 M2 が有する駆動制御部 M22 は、組成物供給手段 (吐出手段) M3、層形成部 M4、レーザー光照射手段 M6 等をそれぞれに駆動する制御手段として機能する。具体的には、例えば、組成物供給手段 (吐出手段) M3 の駆動 (XY 平面上での移動等)、組成物供給手段 (吐出手段) M3 による組成物 2' の吐出、図 12 中 Z 方向に移動可能なステージ (昇降ステージ) M41 の下降およびその下降量、レーザー光照射手段 M6 によるレーザー光の照射パターンや照射、走査速度等を制御する。

[0226] 組成物供給手段 (吐出手段) M3 には、図示しない材料貯留部 (材料供給部) からの配管が接続されている。この材料供給部には、前述した組成物 2' が貯留されており、駆動制御部 M22 の制御により、組成物供給手段 (吐出手段) M3 より吐出される。

[0227] 組成物供給手段 (吐出手段) M3 は、ガイド M5 に沿って、図 12 中の X

方向およびY方向に各々独立して移動することができる。

[0228] 層形成部M4は、組成物2'が供給され、組成物2'を用いて形成された層1を支持するステージ（昇降ステージ）M41と、昇降ステージM41を取り囲む枠体M45とを有している。

[0229] 昇降ステージM41は、先に形成された層1の上に、新たな層1を形成する（積み重ねる）のに際して、駆動制御部M22からの指令により所定量だけ順次下降（Z軸マイナス方向へ移動）する。

[0230] ステージM41は、その上面（より詳しくは、組成物2'が付与される部位）が平坦な平面（受液面）M410となっている。これにより、厚さの均一性の高い層1を容易かつ確実に形成することができる。

[0231] ステージM41は、高強度の材料で構成されているのが好ましい。ステージM41の構成材料としては、例えば、ステンレス鋼等の各種金属材料等が挙げられる。

[0232] また、ステージM41の平面M410には、表面処理が施されていてもよい。これにより、例えば、組成物2'の構成材料等がステージM41に強固に付着してしまうことをより効果的に防止したり、ステージM41の耐久性を向上させ、三次元造形物10のより長期間にわたる安定的な生産を図ったりすることができる。ステージM41の平面M410の表面処理に用いられる材料としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂等が挙げられる。

[0233] 組成物供給手段（吐出手段）M3は、駆動制御部M22からの指令により移動し、組成物2'をステージM41上の所望の部位に所定のパターンで吐出するように構成されている。

[0234] 組成物供給手段（吐出手段）M3は、組成物2'を吐出するように構成されている。

組成物供給手段（吐出手段）M3としては、例えば、インクジェットヘッド、各種ディスペンサー等が挙げられるが、ディスペンサーであるのが好ましい。

- [0235] これにより、高粘度の組成物 2' であっても好適に供給（吐出）することができ、組成物 2' が目的の部位に接触した後の当該組成物 2' のダレ等をより効果的に防止することができる。その結果、最終的に得られる三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させることができる。また、高粘度の組成物 2' を用いることにより、厚みが比較的大きい層 1 を容易に形成することができ、三次元造形物 10 の生産性をより向上させることができる。
- [0236] 組成物供給手段（吐出手段）M3 の吐出部の大きさ（ノズル径）は、特に限定されないが、 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。
- [0237] これにより、三次元造形物 10 の寸法精度をより向上させつつ、三次元造形物 10 の生産性をより向上させることができる。
- [0238] 組成物供給手段（吐出手段）M3 は、組成物 2' を液滴として吐出するものであるのが好ましい。これにより、微細なパターンで組成物 2' を付与することができ、微細な構造を有する三次元造形物 10 であっても、特に高い寸法精度、特に高い生産性で製造することができる。
- [0239] 三次元造形物製造装置 M100 は、複数の組成物供給手段（吐出手段）M3 を備えている。
- [0240] これにより、複数種の組成物 2' を組み合わせて用いることができる。より具体的には、例えば、複数種の実体部形成用組成物を用いたり、実体部形成用組成物とサポート材形成用組成物とを組み合わせて用いたりすることができる。
- [0241] 特に、図示の構成では、2 つの組成物供給手段（吐出手段）M3 として、第 1 の組成物供給手段（第 1 の吐出手段）M3A、および、第 2 の組成物供給手段（第 2 の吐出手段）M3B を備えている。
- [0242] これにより、例えば、2 種の実体部形成用組成物を用いたり、1 種の実体部形成用組成物と 1 種のサポート材形成用組成物とを組み合わせて用いたりすること等ができる。
- [0243] また、異なる組成物供給手段（吐出手段）M3 から、同一種の組成物 2' を供給する構成とすることにより、三次元造形物 10 の生産性をより向上さ

せることができる。

[0244] 以下の説明では、1種の実体部形成用組成物と1種のサポート材形成用組成物とを組み合わせ用いる場合について中心的に説明する。

[0245] レーザー光照射手段M6は、組成物2'が目的の部位に接触した後に、当該組成物2'中に含まれる粒子21を接合するためのレーザー光を照射（走査）する機能を有する。

[0246] これにより、組成物2'中に含まれる粒子21が接合し、接合部3を形成することができる。特に、粒子21を含む組成物2'のパターンにレーザー光を走査することにより、組成物2'に選択的にエネルギーを付与することができ、接合部3の形成のエネルギー効率をより向上させることができる。これにより、粒子21の接合や、バインダー等の除去をより効率よく行うことができ、三次元造形物10の生産性をより向上させることができる。また、エネルギー効率を向上させることができるため、省エネルギーの観点からも有利である。

[0247] 本発明では、三次元造形物10の製造を雰囲気組成等が管理されたチャンバー内で行ってもよい。これにより、例えば、不活性ガス中で接合工程を行うことができ、粒子の不本意な変性等をより効果的に防止することができる。また、例えば、反応性ガスを含む雰囲気中で接合工程を行うことにより、原料として用いる粒子の組成とは異なる組成の材料で構成された三次元造形物10を好適に製造することができる。

[0248] 《三次元造形物》

本発明に係る三次元造形物は、前述したような本発明の三次元造形物製造装置を用いて製造することができる。

[0249] これにより、三次元造形物の製造過程における粒子等の不本意な飛散を効果的に防止することができ、優れた生産性で寸法精度、信頼性に優れた三次元造形物を製造することができる。

[0250] 三次元造形物の用途は、特に限定されないが、例えば、人形、フィギュア等の鑑賞物・展示物；インプラント等の医療機器等が挙げられる。

- [0251] また、三次元造形物は、プロトタイプ、量産品、オーダーメイド品のいずれに適用されてもよい。
- [0252] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は、これらに限定されない。
- [0253] 例えば、本発明の三次元造形物製造装置では、各部の構成は、同様の機能を発揮する任意の構成のものに置換することができ、また、任意の構成を付加することもできる。
- [0254] 例えば、本発明の三次元造形物製造装置は、吐出される組成物を加熱する加熱手段を備えていてもよい。これにより、組成物の粘度を低下させ、吐出性をより向上させることができる。また、吐出前の組成物を加熱しておくことにより、吐出後の組成物が冷却され、吐出後の組成物の粘度を大きくし、組成物により形成されるパターンの形状の安定性をより向上させることができる。これにより、三次元造形物の生産性および寸法精度を、より高いレベルで両立することができる。
- [0255] また、本発明の三次元造形物製造装置は、図示しない冷却手段を備えていてもよい。これにより、例えば、粒子の接合の後に層を速やかに冷却することができ、後の工程を好適に行うことができる。その結果、三次元造形物の生産性、寸法精度、信頼性等をより向上させることができる。また、溶剤除去手段として赤外線ハロゲンランプ、カーボンヒーター等を備えていてもよい。
- [0256] また、前述した実施形態では、ステージの表面に直接層を形成する場合について代表的に説明したが、例えば、ステージ上に造形プレートを配置し、当該造形プレート上に層を積層して三次元造形物を製造してもよい。このような場合、三次元造形物の製造過程においては、造形プレートと最下層を構成する粒子とを接合させ、その後、後処理で目的とする三次元造形物から造形プレートを除去してもよい。これにより、例えば、複数の層を積層していく過程での層の反りの発生をより効果的に防止することができ、最終的に得られる三次元造形物の寸法精度をより向上させることができる。

- [0257] また、前述した実施形態では、単一の層について、第1のパターン形成工程の後に第2のパターン形成工程を行う場合について中心的に説明したが、少なくとも1つの層の形成において、第1のパターン形成工程と第2のパターン形成工程の順番は逆であってもよい。また、異なる領域で複数種の組成物を同時に付与してもよい。
- [0258] また、前述した実施形態では、単一の層について、第1のパターン形成工程および第2のパターン形成工程を行った後に溶剤除去工程を行う場合について代表的に説明したが、例えば、第1のパターン形成工程の後、および、第2のパターン形成工程の後のそれぞれについて、個別に、溶剤除去工程を行ってもよい。
- [0259] また、前述した実施形態では、全ての層の形成に第1のパターンおよび第2のパターンを形成する場合について代表的に説明したが、複数の層が積層されてなる積層体は、例えば、第1のパターンを有さない層や、第2のパターンを有さない層を備えていてもよい。また、ステージとの接触面（ステージの直上）に、実体部に対応する部位が形成されない層（例えば、サポート部のみで構成された層）を形成し、当該層を犠牲層として機能させてもよい。
- [0260] また、本発明の三次元造形物の製造方法においては、工程・処理の順番は、前述したものに限定されず、その少なくとも一部を入れ替えて行ってもよい。
- [0261] 例えば、第1の接合工程と第2の接合工程との順番を入れ替えてもよいし、層の異なる部位で、第1の接合工程と第2の接合工程とを同時進行的に行ってもよい。
- [0262] また、前述した実施形態では、接合工程において、実体部形成用組成物中に含まれる粒子の接合とともに、サポート部形成用組成物中に含まれる粒子の接合を行わない場合について中心的に説明したが、接合工程では、実体部形成用組成物中に含まれる粒子の接合とともに、サポート部形成用組成物中に含まれる粒子の接合を行ってもよい。

また、製造すべき三次元造形物の形状によっては、サポート部を形成しなくてもよい。

[0263] また、前述した実施形態では、三次元造形物製造用組成物を所定のパターンで吐出し、所望の形状を有する層を形成する場合について代表的に説明したが、本発明は、スキージー、ローラー等の平坦化手段を用いて、三次元造形物製造用組成物を平坦化して層を形成し、当該層にレーザー光を照射して接合部を形成する方法等（SLS法等）に適用してもよい。

[0264] また、本発明の製造方法においては、必要に応じて、前処理工程、中間処理工程、後処理工程を行ってもよい。

[0265] 前処理工程としては、例えば、ステージの清掃工程等が挙げられる。

後処理工程としては、例えば、洗浄工程、バリ取り等を行う形状調整工程、着色工程、被覆層形成工程、粒子の接合強度を向上させるための熱処理工程等が挙げられる。

[0266] また、本発明の三次元造形物の製造方法は、前述したような三次元造形物製造装置を用いて実行するものに限定されない。

実施例

[0267] 以下に具体的な実施例をあげて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の説明において、特に温度条件を示していない処理は、室温（25℃）において行った。また、各種測定条件についても特に温度条件を示していないものは、室温（25℃）における数値である。

[0268] （実施例1）

[1] 三次元造形物製造用組成物の製造

平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ のSUS316L粉末：100質量部と、溶剤としてのグリセリン：28.33質量部と、セルロースで構成されたナノセルロース：0.071質量部と、ポリビニルアルコール：0.9質量部とを混合することにより、三次元造形物製造用組成物としての実体部形成用組成物を得た（表1参照）。このようにして得られた実体部形成用組成物において、

ナノセルロースは、SUS316L粉末の構成粒子の表面を被覆していた。

[0269] また、平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ のアルミナ粉末：100質量部と、溶剤としてのグリセリン：28.33質量部と、セルロースで構成されたナノセルロース：0.071質量部と、ポリビニルアルコール：1.2質量部とを混合することにより、三次元造形物製造用組成物としてのサポート部形成用組成物を得た（表2参照）。このようにして得られたサポート部形成用組成物において、ナノセルロースは、アルミナ粉末の構成粒子の表面を被覆していた。

[0270] これにより、実体部形成用組成物とサポート部形成用組成物とからなる三次元造形物製造用組成物セットを得た。

[0271] [2] 三次元造形物の製造

前記のようにして得られた三次元造形物製造用組成物を用いて、設計寸法が厚さ： 4mm ×幅： 10mm ×長さ： 80mm の直方体形状である三次元造形物を、以下のようにして製造した。

[0272] まず、図12に示すような三次元造形物製造装置を用意し、第1の組成物供給手段としてのディスペンサーのノズルから、ステージ上に所定のパターンで、サポート部形成用組成物を複数の液滴として吐出して第1のパターン（サポート部用パターン）を形成した（層形成工程（第1のパターン形成工程））。

[0273] 次に、第2の組成物供給手段としてのディスペンサーのノズルから、ステージ上に所定のパターンで、実体部形成用組成物を複数の液滴として吐出して第2のパターン（実体部用パターン）を形成した（層形成工程（第2のパターン形成工程））。

[0274] これにより、第1のパターンおよび第2のパターンからなる層が形成された。層の厚みは $50\mu\text{m}$ であった。

[0275] その後、第1のパターンおよび第2のパターンからなる層に対して、 250°C での加熱処理を施し、層中に含まれる溶剤を除去した（溶剤除去工程）。

[0276] その後、層の第1のパターン、第2のパターンについて、順次、レーザー光（YAGレーザー、最大ピーク波長：1064nm）を走査（照射）させ、粒子の接合を行った。これにより、第1の接合部（サポート部）および第2の接合部（実体部）を形成した（接合工程）。

[0277] 上記のような層形成工程（第1のパターン形成工程および第2のパターン形成工程）ないし接合工程を有する一連の工程を繰り返し行うことにより、製造すべき三次元造形物に対応する形状の積層体を得た。

その後、サポート部を割り、目的とする三次元造形物を取り出した。

[0278] （実施例2～9）

実体部形成用組成物、サポート部形成用組成物の組成を、それぞれ表1、表2に示すようにした以外は、前記実施例1と同様にして三次元造形物製造用組成物（三次元造形物製造用組成物セット）、三次元造形物を製造した。

[0279] （実施例10）

三次元造形物製造用組成物として、実体部形成用組成物のみを用い、サポート部形成用組成物を用いなかった（第1のパターン形成工程を省略した）以外は、前記実施例1と同様にして三次元造形物製造用組成物、三次元造形物を製造した。

[0280] （比較例1）

実体部形成用組成物およびサポート部形成用組成物に含まれる粒子として、平均粒径が0.04μmの粒子を用いた以外は、前記実施例6と同様にして三次元造形物製造用組成物（三次元造形物製造用組成物セット）、三次元造形物を製造した。

[0281] （比較例2）

実体部形成用組成物およびサポート部形成用組成物に含まれる粒子として、平均粒径が52μmの粒子を用いた以外は、前記実施例6と同様にして三次元造形物製造用組成物（三次元造形物製造用組成物セット）、三次元造形物を製造した。

[0282] （比較例3）

実体部形成用組成物、サポート部形成用組成物を中におけるバインダーの含有率が1.18体積%となるようにした用いた以外は、前記実施例6と同様にして三次元造形物製造用組成物（三次元造形物製造用組成物セット）、三次元造形物を製造した。

[0283] （比較例4）

実体部形成用組成物、サポート部形成用組成物を中におけるバインダーの含有率が11.95体積%となるようにした用いた以外は、前記実施例6と同様にして三次元造形物製造用組成物（三次元造形物製造用組成物セット）、三次元造形物を製造した。

[0284] 前記各実施例および各比較例の三次元造形物製造用組成物（三次元造形物製造用組成物セット）の組成を表1、表2にまとめて示す。なお、表中、グリセリンを「Gly」、プロピレングリコールを「PG」、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートを「BCA」、ジエチレングリコールジエチルエーテルを「DEEG」、ナノセルロースを「NC」、ポリビニルアルコールを「PVA」、アクリル系樹脂を「Ac」で示した。

[0285] また、前記各実施例で用いたサポート部形成用組成物、実体部形成用組成物の粘度は、いずれも、1000 mPa・s以上20000 mPa・s以下の範囲内の値であった。また、前記各実施例および各比較例でのサポート部形成用組成物、実体部形成用組成物の液滴1滴あたりの体積は、いずれも1 nL以上50 nL以下の範囲内の値であった。また、前記各実施例および各比較例では、溶剤除去工程後の層中における溶剤の含有率は、いずれも、0.5質量%以上20質量%以下の範囲内の値であった。また、前記各実施例で用いたサポート部形成用組成物、実体部形成用組成物では、ナノセルロースの幅および厚さは、いずれも、10 nm以上50 nm以下の範囲内の値であり、ナノセルロースの長さは、いずれも、150 nm以上400 nm以下の範囲内の値であり、ナノセルロースの繊維のアスペクト比は、いずれも、7以上30以下の範囲内の値であった。また、前記各実施例で用いたサポート部形成用組成物、実体部形成用組成物では、いずれも、ナノセルロースが

粒子の表面を被覆しており、ナノセルロースによる粒子表面の被覆率は、いずれも、80%以上100%以下の範囲内の値であった。

[0286] [表1]

	実体部形成用組成物										
	粒子				溶剤				バインダー		
	構成材料	平均粒径 [μm]	含有量 [質量部]	含有率 [体積%]	構成材料	含有量 [質量部]	含有率 [体積%]	構成材料	含有量 [質量部]	含有率 [体積%]	
実施例 1	SUS316L	3.0	100	34.99	Gly	28.33	62.78	NC/PVA	0.071/0.9	0.13/2.09	
実施例 2	SUS316L	0.1	100	35.23	Gly	28.33	63.22	NC/PVA	0.20/0.50	0.37/1.17	
実施例 3	SUS316L	50	100	33.91	Gly	28.33	60.84	NC/PVA	0.04/2.3	0.07/5.19	
実施例 4	SUS316L	0.3	100	35.15	Gly	28.33	63.08	NC/PVA	0.071/0.7	0.13/1.64	
実施例 5	SUS316L	10	100	34.91	Gly	28.33	62.64	NC/PVA	0.071/1.0	0.13/2.32	
実施例 6	SUS316L	10	100	32.26	Gly	28.33	57.88	PVA	4.6	9.87	
実施例 7	SUS316L	10	100	29.62	BCA	28.33	68.32	NC/Ac	0.06/1.0	0.09/1.97	
実施例 8	SUS316L	0.3	100	28.08	DEDG	28.33	69.75	NC/Ac	0.08/1.1	0.12/2.05	
実施例 9	SUS316L	3.0	100	30.89	PG	28.33	67.15	NC/PVA	0.07/0.9	0.12/1.85	
実施例 10	SUS316L	3.0	100	34.99	Gly	28.33	62.78	NC/PVA	0.071/0.9	0.13/2.09	
比較例 1	SUS316L	0.04	100	32.26	Gly	28.33	57.88	PVA	4.6	9.87	
比較例 2	SUS316L	52	100	32.26	Gly	28.33	57.88	PVA	4.6	9.87	
比較例 3	SUS316L	10	100	35.37	Gly	28.33	63.46	PVA	0.5	1.18	
比較例 4	SUS316L	10	100	31.51	Gly	28.33	56.54	PVA	5.7	11.95	

[0287] [表2]

表 2 球-卜部形成用組成物											
	粒子				溶剤			バインダー			
	構成材料	平均粒径 [μm]	含有量 [質量部]	含有率 [体積%]	構成材料	含有量 [質量部]	含有率 [体積%]	構成材料	含有量 [質量部]	含有率 [体積%]	
実施例 1	ア	3.0	100	52.15	Gly	28.33	45.73	NC/PVA	0.071/1.2	0.10/2.03	
実施例 2	ア	0.1	100	52.41	Gly	28.33	45.96	NC/PVA	0.20/0.8	0.27/1.36	
実施例 3	ア	50	100	50.54	Gly	28.33	44.32	NC/PVA	0.04/3.1	0.05/5.09	
実施例 4	ア	0.3	100	52.32	Gly	28.33	45.88	NC/PVA	0.071/1.0	0.10/1.70	
実施例 5	ア	10	100	51.97	Gly	28.33	45.57	NC/PVA	0.071/1.4	0.10/2.36	
実施例 6	ア	10	100	48.04	Gly	28.33	42.12	PVA	6.3	9.84	
実施例 7	ア	10	100	46.06	BCA	28.33	51.93	NC/Ac	0.06/1.3	0.07/1.95	
実施例 8	ア	0.3	100	44.21	DEG	28.33	53.68	NC/Ac	0.08/1.4	0.09/2.01	
実施例 9	ア	3.0	100	47.55	PG	28.33	50.51	NC/PVA	0.07/1.2	0.09/1.85	
実施例 10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
比較例 1	ア	0.04	100	48.04	Gly	28.33	42.12	PVA	6.3	9.84	
比較例 2	ア	52	100	48.04	Gly	28.33	42.12	PVA	6.3	9.84	
比較例 3	ア	10	100	52.64	Gly	28.33	46.16	PVA	0.7	1.20	
比較例 4	ア	10	100	46.87	Gly	28.33	41.10	PVA	7.9	12.03	

[0288] [3] 評価

[3. 1] 接合工程後の層の表面形状

前記各実施例および各比較例について、各三次元造形物製造用組成物（実体部形成用組成物、サポート部形成用組成物）を用いて、それぞれ、前記と同様にして、接合処理が施された第1のパターンおよび第2のパターンを有する単一の層を形成した。

[0289] その後、ISO 25178に準じた測定により、層の表面の算術平均高さ S_a 、表面の最大高さ S_z を求め、以下の基準に従い評価した。

[0290] （算術平均高さ S_a ）

- A：算術平均高さ S_a が $10\ \mu\text{m}$ 未満である。
- B：算術平均高さ S_a が $10\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 未満である。
- C：算術平均高さ S_a が $15\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 未満である。
- D：算術平均高さ S_a が $20\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 未満である。
- E：算術平均高さ S_a が $25\ \mu\text{m}$ 以上である。

[0291] （最大高さ S_z ）

- A：最大高さ S_z が $90\ \mu\text{m}$ 未満である。
- B：最大高さ S_z が $90\ \mu\text{m}$ 以上 $250\ \mu\text{m}$ 未満である。
- C：最大高さ S_z が $250\ \mu\text{m}$ 以上 $400\ \mu\text{m}$ 未満である。
- D：最大高さ S_z が $400\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 未満である。
- E：最大高さ S_z が $500\ \mu\text{m}$ 以上である。

[0292] [3. 2] 三次元造形物の寸法精度

前記各実施例および各比較例の三次元造形物について、厚さ、幅、長さを測定し、設計値からのずれ量を求め、以下の基準に従い評価した。

[0293] A：厚さ、幅、長さのうち、設計値からのずれ量が最も大きいものについての設計値からのずれ量が 1.0% 未満である。

B：厚さ、幅、長さのうち、設計値からのずれ量が最も大きいものについての設計値からのずれ量が 1.0% 以上 2.0% 未満である。

C：厚さ、幅、長さのうち、設計値からのずれ量が最も大きいものについての設計値からのずれ量が 2.0% 以上 4.0% 未満である。

D：厚さ、幅、長さのうち、設計値からのずれ量が最も大きいものについての設計値からのずれ量が4.0%以上7.0%未満である。

E：厚さ、幅、長さのうち、設計値からのずれ量が最も大きいものについての設計値からのずれ量が7.0%以上である。

[0294] [3.3] 三次元造形物中の炭素の含有率

前記各実施例および各比較例の三次元造形物について、炭素の含有率を J I S G 1 2 1 1 - 3 : 2 0 1 1 に準じた測定により求め、以下の基準に従い評価した。

[0295] A：炭素の含有率が0.03質量%未満である。

B：炭素の含有率が0.03質量%以上0.05質量%未満である。

C：炭素の含有率が0.05質量%以上0.10質量%未満である。

D：炭素の含有率が0.10質量%以上0.20質量%未満である。

E：炭素の含有率が0.20質量%以上である。

これらの結果を表3にまとめて示す。

[0296]

[表3]

表 3

	接合工程後の層の表面形状		三次元造形物の 寸法精度	三次元造形物中の 炭素の含有率
	算術平均高さ Sa	最大高さ Sz		
実施例 1	A	A	A	B
実施例 2	B	B	B	A
実施例 3	A	A	A	B
実施例 4	B	B	B	A
実施例 5	A	A	A	B
実施例 6	A	A	B	C
実施例 7	A	A	A	A
実施例 8	A	A	A	A
実施例 9	A	A	A	A
実施例 10	A	A	A	B
比較例 1	C	C	C	C
比較例 2	D	D	D	C
比較例 3	E	E	E	A
比較例 4	A	A	C	D

[0297] 表 3 から明らかなように、本発明では、寸法精度、信頼性の高い三次元造

形物を製造することができた。また、本発明では、三次元造形物中における炭素含有率の不本意な上昇が効果的に防止されていた。これに対し、比較例では、満足のいく結果が得られなかった。

符号の説明

[0298] 1 0…三次元造形物、1…層、2'…組成物（三次元造形物製造用組成物）、2 A'…組成物（サポート部形成用組成物）、2 B'…組成物（実体部形成用組成物）、2 1…粒子（分散質）、2 1 A…粒子（分散質）、2 1 B…粒子（分散質）、2 A…第1のパターン（サポート部用パターン）、2 B…第2のパターン（実体部用パターン）、3…接合部、3 A…接合部（第1の接合部）、3 B…接合部（第2の接合部）、4…実体部、5…サポート部（支持部、サポート材）、M 1 0 0…三次元造形物製造装置、M 2…制御部、M 2 1…コンピューター、M 2 2…駆動制御部、M 3…組成物供給手段（吐出手段）、M 3 A…第1の組成物供給手段（第1の吐出手段）、M 3 B…第2の組成物供給手段（第2の吐出手段）、M 4…層形成部、M 4 1…ステージ（昇降ステージ）、M 4 1 0…平面（受液面）、M 4 5…枠体、M 5…ガイド、M 6…レーザー光照射手段、L…レーザー光

請求の範囲

- [請求項1] 三次元造形物の製造に用いる三次元造形物製造用組成物であって、
複数個の粒子と、
前記粒子を分散させる溶剤と、
前記溶剤が除去された状態で前記粒子同士を仮結合する機能を有するバインダーとを含み、
前記粒子の体積基準の平均粒径が0.1 μm 以上50 μm 未満であり、
前記バインダーの含有率が1.5体積%以上10体積%以下であることを特徴とする三次元造形物製造用組成物。
- [請求項2] 前記粒子は、金属材料で構成された金属粒子である請求項1に記載の三次元造形物製造用組成物。
- [請求項3] 前記金属粒子は、SUS316Lで構成されている請求項2に記載の三次元造形物製造用組成物。
- [請求項4] 前記バインダーの含有率が1.5体積%以上2.1体積%以下である請求項3に記載の三次元造形物製造用組成物。
- [請求項5] 前記粒子の体積基準の平均粒径が0.1 μm 以上10 μm 以下である請求項3または4に記載の三次元造形物製造用組成物。
- [請求項6] 前記バインダーは、ポリビニルアルコール、アクリル系樹脂のうちの少なくとも一方を含む請求項1ないし5のいずれか1項に記載の三次元造形物製造用組成物。
- [請求項7] 前記バインダーがポリビニルアルコールを含み、
前記溶剤が多価アルコールを含む請求項6に記載の三次元造形物製造用組成物。
- [請求項8] 前記バインダーがアクリル系樹脂を含み、
前記溶剤がエーテル類を含む請求項6に記載の三次元造形物製造用組成物。
- [請求項9] 三次元造形物製造用組成物は、ナノセルロースを含んでいる請求項

1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の三次元造形物製造用組成物。

[請求項10] 前記ナノセルロースの含有率が0.02体積%以上0.42体積%以下である請求項9に記載の三次元造形物製造用組成物。

[請求項11] 請求項1ないし10のいずれか1項に記載の三次元造形物製造用組成物を用いて層を形成する層形成工程と、前記層中に含まれる前記溶剤を除去する溶剤除去工程と、前記層にレーザー光を照射し、前記層中に含まれる前記粒子同士を接合する接合工程とを含む一連の工程を繰り返し行うことを特徴とする三次元造形物の製造方法。

[請求項12] 前記層形成工程は、第1のパターンを形成する第1のパターン形成工程と、第2のパターンを形成する第2のパターン形成工程とを有し、

前記第1のパターン形成工程、前記第2のパターン形成工程のうちの少なくとも一方において、前記三次元造形物製造用組成物を用いる請求項11に記載の三次元造形物の製造方法。

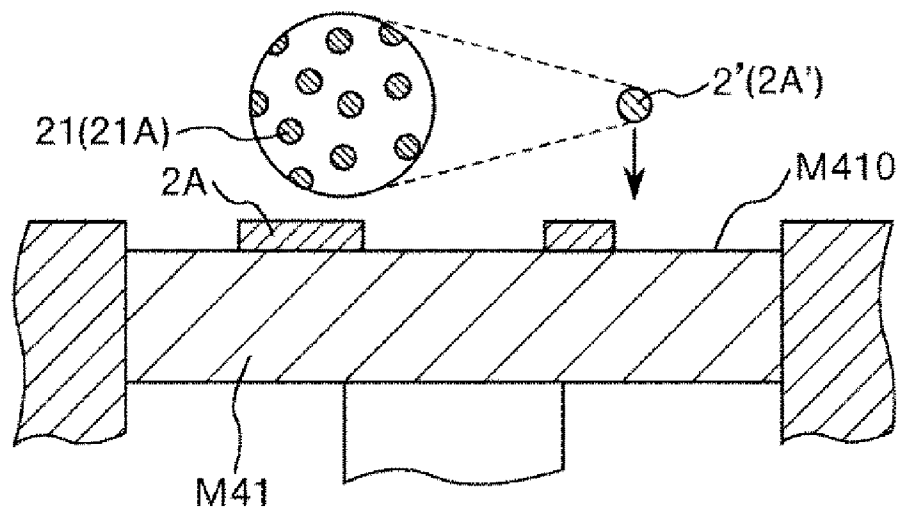
[請求項13] 前記三次元造形物製造用組成物を、ディスペンサーにより吐出する請求項11または12に記載の三次元造形物の製造方法。

[請求項14] 請求項1ないし10のいずれか1項に記載の三次元造形物製造用組成物を吐出するノズルと、

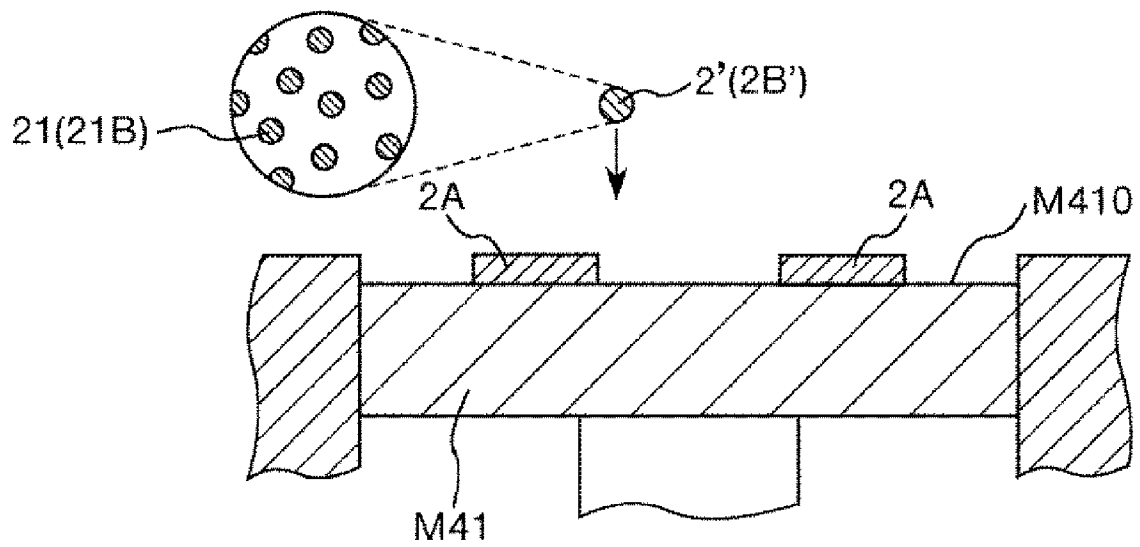
前記ノズルより前記三次元造形物製造用組成物を吐出して形成された層に対してレーザー光を照射するレーザー光照射手段とを備え、

前記層を積み重ねて三次元造形物を製造することを特徴とする三次元造形物製造装置。

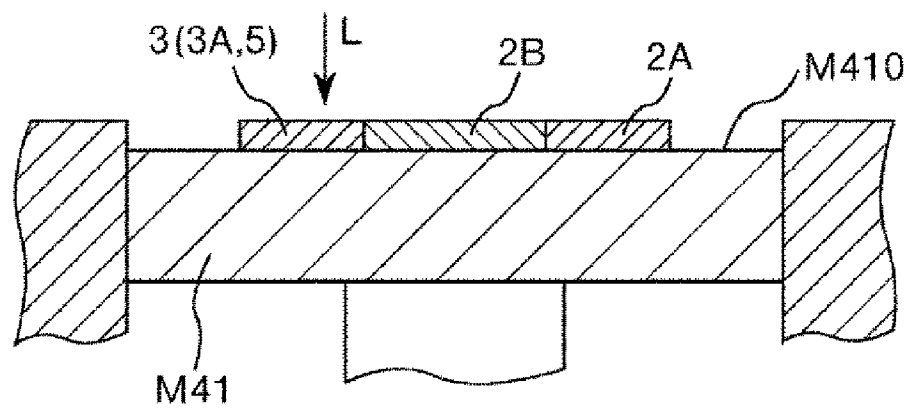
[図1]



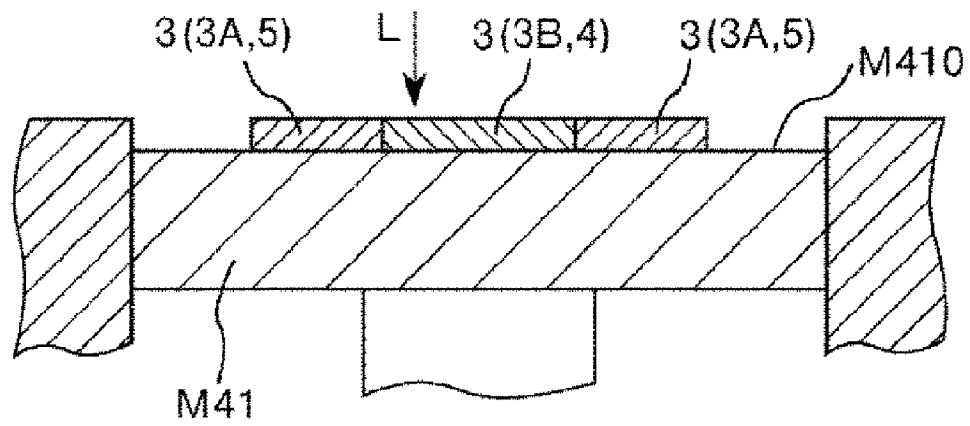
[図2]



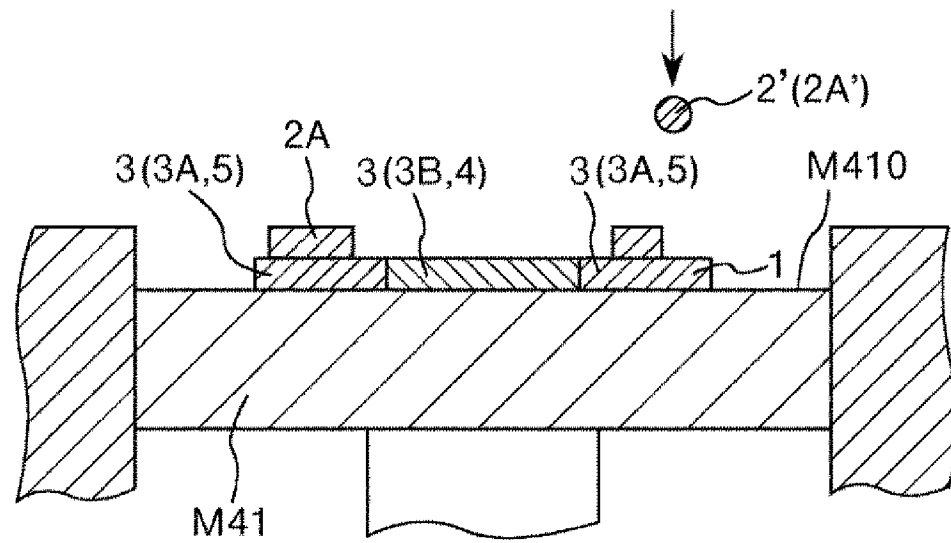
[図3]



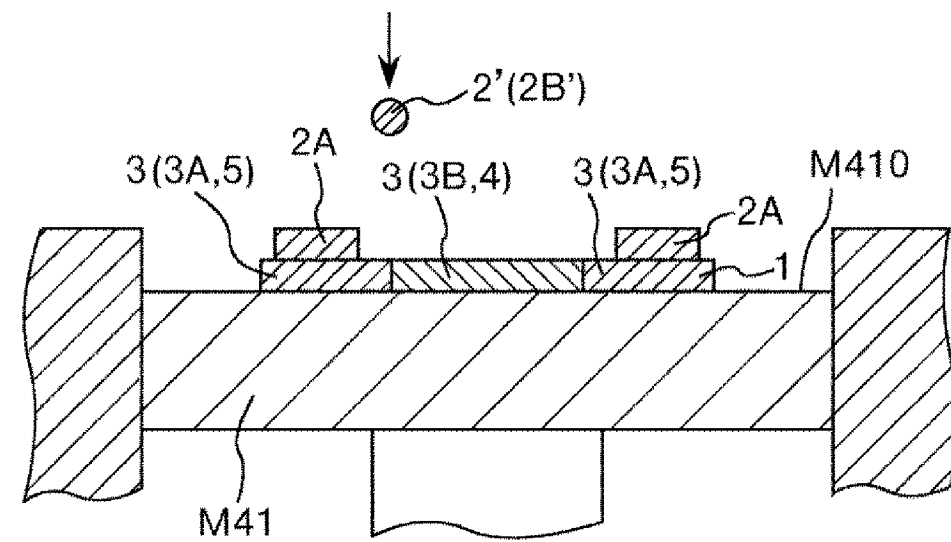
[図4]



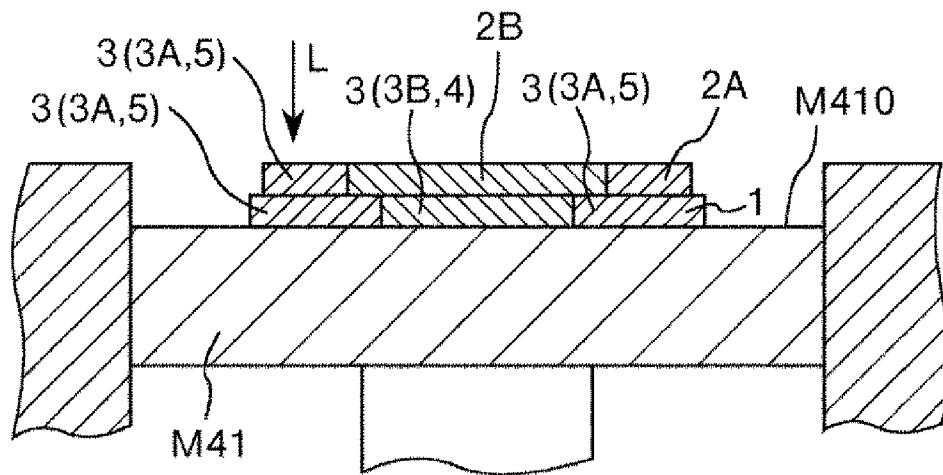
[図5]



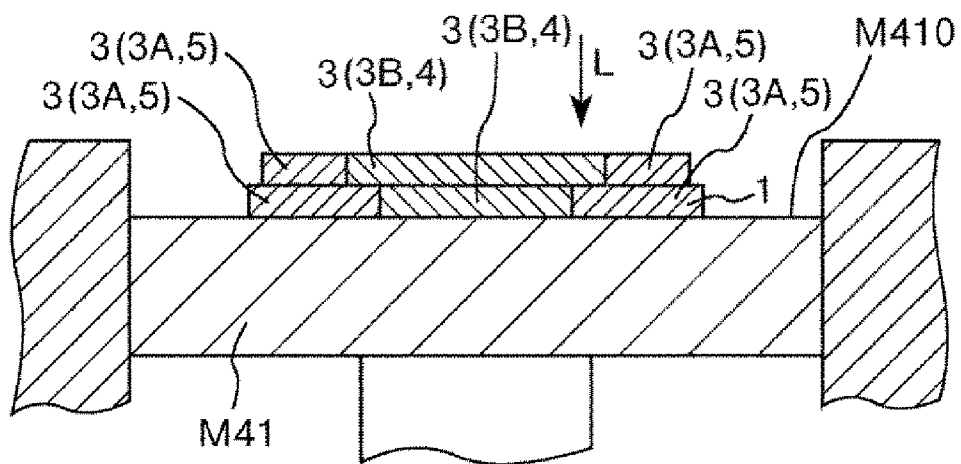
[図6]



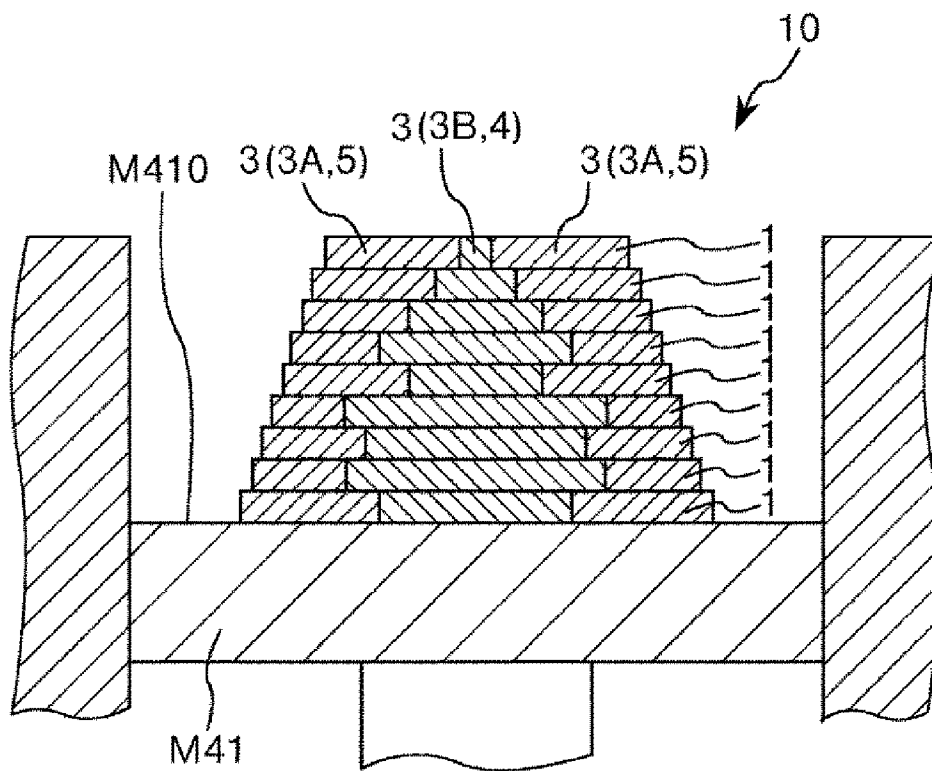
[図7]



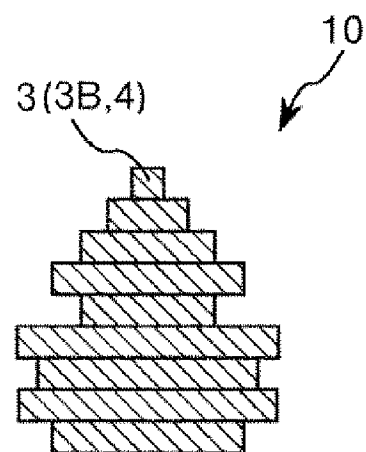
[図8]



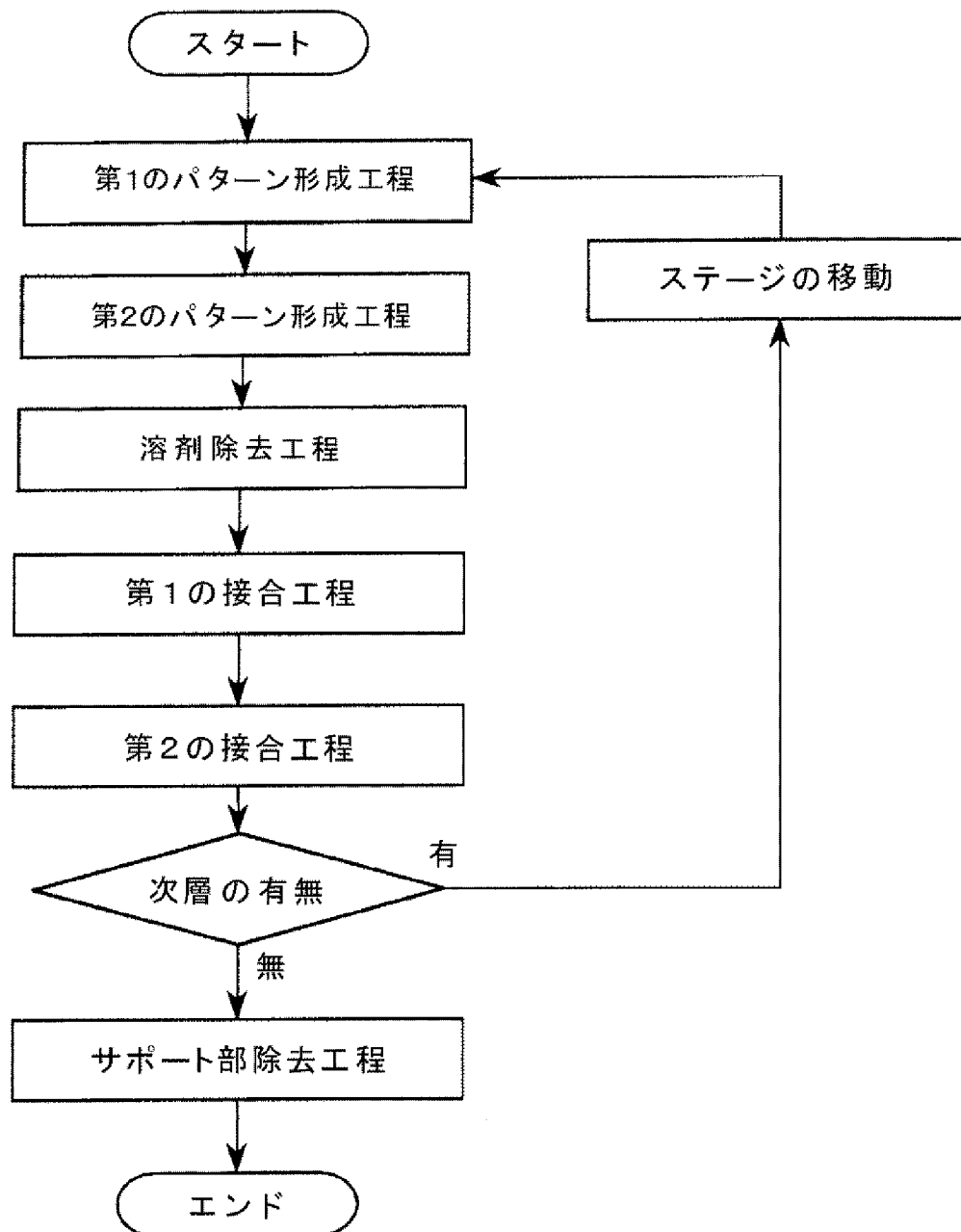
[図9]



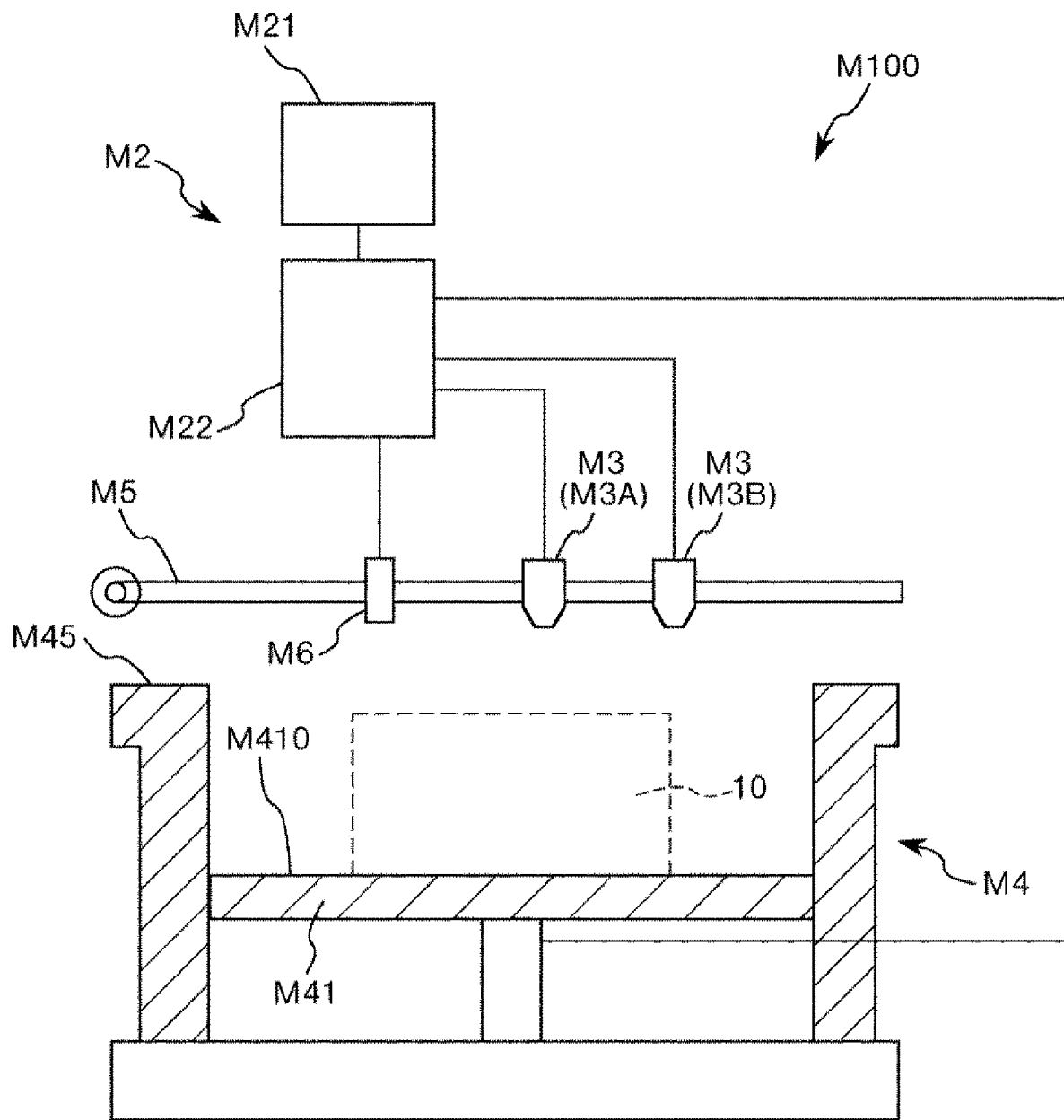
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001394

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B22F3/16(2006.01)i, B22F3/105(2006.01)i, B28B1/30(2006.01)i,
B29C64/112(2017.01)i, B29C64/268(2017.01)i, B29C64/314(2017.01)i,
B33Y10/00(2015.01)i, B33Y30/00(2015.01)i, B33Y70/00(2015.01)i

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B22F3/16, B22F3/105, B28B1/30, B29C64/112, B29C64/268,
B29C64/314, B33Y10/00, B33Y30/00, 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.
X	JP 2015-096646 A (SEIKO EPSON CORP.) 21 May 2015,	1-6, 11-14
Y	claims, paragraphs [0044]-[0156], fig. 4, 12-24 &	7-13
-	US 2015/0104346 A1, claims, paragraphs [0069]-	-
	[0183], fig. 4, 12-24	
Y	JP 2017-025386 A (SEIKO EPSON CORP.) 02 February	7-13
	2017, claims, paragraphs [0027]-[0071], fig. 1-2 &	
	US 2017/0021558 A1, claims, paragraphs [0062]-	
	[0107], fig. 1-2	



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

"I" 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
07 February 2018 (07.02.2018)

Date of mailing of the international search report
20 February 2018 (20.02.2018)

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/JP2018/001394

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-065284 A (SEIKO EPSON CORP.) 28 April 2016, claims, paragraph [0031] & US 2016/0089720 A1, claims, paragraph [0052]	9-13
A	JP 2016-037041 A (RICOH CO., LTD.) 22 March 2016, claims, paragraphs [0073]-[0110] & US 2016/0040025 A1, claims, paragraphs [0131]-[0180]	2-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B22F3/16(2006.01)i, B22F3/105(2006.01)i, B28B1/30(2006.01)i, B29C64/112(2017.01)i, B29C64/268(2017.01)i, B29C64/314(2017.01)i, B33Y10/00(2015.01)i, B33Y30/00(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. B22F3/16, B22F3/105, B28B1/30, B29C64/112, B29C64/268, B29C64/314, B33Y10/00, B33Y30/00, 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
X Y —	JP 2015-096646 A（セイコーエプソン株式会社） 2015.05.21, 特許請求の範囲, [0044]-[0156], 図 4, 12-24 & US 2015/0104346 A1, Claims, [0069]-[0183], FIG. 4, 12-24	1-6, 11-14 <u>7-13</u>
Y	JP 2017-025386 A（セイコーエプソン株式会社） 2017.02.02, 特許請求の範囲, [0027]-[0071], 図 1-2 & US 2017/0021558 A1, Claims, [0062]-[0107], FIG. 1-2	7-13

☑ 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

07.02.2018

国際調査報告の発送日

20.02.2018

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）

國方 康伸

4 E

5 5 7 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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
Y	JP 2016-065284 A (セイコーエプソン株式会社) 2016.04.28, 特許請求の範囲, [0031] & US 2016/0089720 A1, Claims, [0052]	9-13
A	JP 2016-037041 A (株式会社リコー) 2016.03.22, 特許請求の範囲, [0073]-[0110] & US 2016/0040025 A1, Claims, [0131]-[0180]	1-14