

(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
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/163834 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 67/00 (2017.01) *B33Y 70/00* (2015.01)
B33Y 10/00 (2015.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008708
- (22) 国際出願日: 2017年3月6日(06.03.2017)
- (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 2016-058643 2016年3月23日(23.03.2016) 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: 磯部 和也(ISOBE, Kazuya). 白石 雅晴(SHIRAISHI, Masaharu). 山 ▲ 崎 ▼ 一 史(YAMAZAKI, Kazufumi).
- (74) 代理人: 鷲田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウェスト8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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),

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 粉末材料、および立体造形物の製造方法

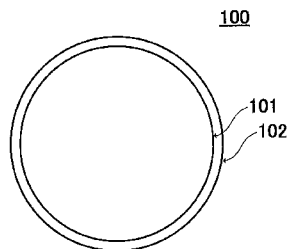


図1A

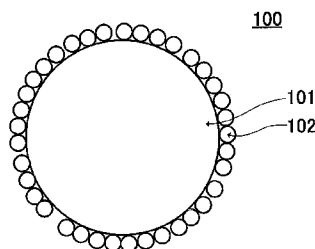


図1B

(57) Abstract: The problem addressed by the present invention is to provide: a powder material which is not susceptible to aggregation of particles during preliminary heating, and which enables sufficient sintering of coated particles with less laser energy amount; and a three-dimensional modeling method. In order to solve the problem, a powder material which is used in a method for producing a three-dimensional model by laminating a plurality of three-dimensional model layers, in each of which coated particles are melted and bonded with each other, by repeating formation of a thin layer of a powder material that contains coated particles, preliminary heating of the thin layer and selective laser light irradiation on the thin layer is configured such that each of the coated particles contains a core resin and a shell resin that covers the core resin. In this connection, the absolute value of the difference between the SP value of the core resin and the SP value of the shell resin is set to $2.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ to $7.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$, while setting the temperature $TS_{(65)}$ at which the storage elastic modulus G' of the shell resin is $10^{6.5}$ Pa higher than the temperature $TC_{(65)}$ at which the storage elastic modulus G' of the core resin is $10^{6.5}$ Pa.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/163834 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、予備加熱時に粒子が凝集し難く、さらに少ないレーザーエネルギー量で十分に被覆粒子を焼結可能な粉末材料や立体造形方法を提供することを課題とする。上記課題を解決するため、被覆粒子を含む粉末材料の薄層の形成、前記薄層の予備加熱、および前記薄層への選択的なレーザー光照射を繰返し、前記被覆粒子どうしが溶融結合した造形物層を複数層積層して立体造形物を製造する方法に使用される粉末材料について、前記被覆粒子が、コア樹脂と、前記コア樹脂を被覆するシェル樹脂とを含むものとする。このとき、前記コア樹脂のSP値および前記シェル樹脂のSP値の差の絶対値を、 $2.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} \sim 7.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ とし、前記シェル樹脂の貯蔵弾性率G'が $1.0 \times 10^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_{S(65)}$ を、前記コア樹脂の貯蔵弾性率G'が $1.0 \times 10^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_{C(65)}$ より高いものとする。

明 細 書

発明の名称：粉末材料、および立体造形物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粉末材料、および立体造形物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、複雑な形状の立体造形物を比較的容易に製造できる様々な方法が開発されており、このような手法を利用したラピッドプロトタイピングやラピッドマニュファクチャリングが注目されている。立体造形物の作製方法の一つとして、粉末床溶融結合法が知られている。粉末床溶融結合法では、樹脂材料または金属材料からなる粒子を含む粉末材料を平らに敷き詰めて薄層を形成する。そして、当該薄層の所望の位置にレーザ光を照射して、隣り合う被覆粒子を選択的に焼結または溶融結合（以下、単に「溶融結合」とも称する）させる。つまり、立体造形物を厚さ方向に微分割した層（以下、単に「造形物層」とも称する）を形成する。こうして形成された造形物層上に、さらに粉末材料を敷き詰め、レーザ光照射を繰り返すことで、所望の形状の立体造形物を製造する。

[0003] 粉末床溶融結合法は、造形精度が高く、積層された造形物層間の接着強度が高いことから、高い強度を有する立体造形物が得られやすいとの利点がある。ただし、現状、粉末床溶融結合法に用いられる樹脂種は、ポリスチレンやポリアミド11、ポリアミド12等に留まっており、より多用な樹脂を用いて、立体造形物を形成することが求められている。

[0004] ここで、粉末床溶融結合法では、使用するレーザエネルギー量を低減すること等を目的として、レーザ光照射前に、粉末材料からなる薄層を予備加熱することがある。予備加熱を行うことで、得られる立体造形物の反りも抑制されやすくなる。一方で、粒子の種類によっては、予備加熱時に粒子が凝集してしまうことがあり、予備加熱温度を十分に高めることが難しい。したがって、粒子を十分に溶融結合させるためには、未だ多くのレーザエネルギー

が必要であり、生産性の向上や用途拡大の観点から、レーザエネルギー量をさらに低減することが求められている。

[0005] 上記粉末床溶融結合方式に用いられる粒子を、コアシェル型の被覆粒子とする技術が提案されている（例えば、特許文献1参照）。当該技術では、シェルにコア粒子より低い温度で焼結可能、もしくはガラス形成可能な細粒材料を含めることで、粒子間の溶融結合力を増強している。

[0006] 一方、電子写真の分野においても、樹脂等からなる粒子（トナー）が用いられており、種々の粒子が開発されている。このようなトナーには、低エネルギー量、つまり低い温度で基材上に融着可能であること（低温融着性）や、保存時にこれらが融着しないこと（保存安定性）等が求められている。このような電子写真用のトナーは、溶融混練粉碎法等で形成されることが一般的であったが、粒子に多様な機能を付与するため、例えば懸濁重合法や乳化凝集法など、化学的手法により製造されることも多くなっている。

[0007] 特許文献2や特許文献3には、ポリエステル樹脂等からなる粒子表面を、オキサゾリン化合物で架橋させ、粒子表面を改質した被覆粒子（電子写真用トナー）が記載されている。当該被覆粒子では、粒子表面を架橋させることで、保存安定性を高めている。

[0008] また、特許文献4には、ポリエステル樹脂からなるコアと、非晶質ポリエステル樹脂からなるシェルとを有するコアシェル型の被覆粒子（電子写真用トナー）が提案されている。当該技術では、コア樹脂およびシェル樹脂のSPに差を設けることで、当該被覆粒子の低温定着性と保存安定性を高めている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特表2006-521264号公報

特許文献2：特開2009-058927号公報

特許文献3：特開2010-032564号公報

特許文献4：特開2015-125404号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 前述のように、粉末床溶融結合方式に用いられる粉末材料には、予備加熱時に粒子が凝集しない一方で、少ないレーザエネルギー量で粒子どうしが十分に溶融結合することが求められている。
- [0011] 特許文献 1 に記載の粉末床溶融結合方式用の被覆粒子では、得られる立体造形物の強度は高いものの、シェル樹脂に含まれる細粒材料が予備加熱時に溶融しやすく、予備加熱時における被覆粒子の凝集を抑制できるものではなかった。
- [0012] 一方、例えば特許文献 2 ～ 4 等 に示されている、低エネルギー量で融着可能な電子写真用トナーを、粉末床溶融結合方式に採用することを想定すると、電子写真用トナーに要求される耐熱性と、粉末床溶融結合方式の予備加熱時に要求される耐熱性とでは、耐熱性の度合いが大きく異なる。例えば特許文献 2 や特許文献 3 に記載の被覆粒子は、ガラス転移温度が低いため、これらの被覆粒子を粉末床溶融結合方式に採用し、予備加熱を行うと、粒子が凝集してしまうことが容易に予想される。また、特許文献 4 に記載の電子写真用トナーについても同様に、耐熱性が十分ではなく、粉末焼結造形方式に採用し、予備加熱を行うと、粒子が凝集してしまう恐れがある。つまり、従来の電子写真用のトナーを、予備加熱を行う粉末床溶融結合方式に転用することは難しい。
- [0013] 本発明は、上記課題を鑑みてなされたものである。すなわち本発明は、予備加熱時に粒子が凝集し難く、さらに少ないレーザエネルギー量で十分に被覆粒子を焼結可能な粉末材料や立体造形方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明の第 1 は、以下の粉末材料にある。

〔 1 〕 被覆粒子を含む粉末材料の薄層の形成、前記薄層の予備加熱、および前記薄層への選択的なレーザ光照射を繰返し、前記被覆粒子どうしが溶融結合した造形物層を複数層積層して立体造形物を製造する方法に使用される

粉末材料であって、前記被覆粒子は、コア樹脂と、前記コア樹脂を被覆するシェル樹脂とを含み、前記コア樹脂のSP値および前記シェル樹脂のSP値の差の絶対値が、 $2.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} \sim 7.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であり、前記シェル樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_{S(65)}$ は、前記コア樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_{C(65)}$ より高い、粉末材料。

[0015] [2] 前記シェル樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_{S(65)}$ と、前記コア樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_{C(65)}$ との差が、 5°C 以上 75°C 以下である、[1]に記載の粉末材料。

[3] 前記被覆粒子において、前記コア樹脂を被覆する前記シェル樹脂を含む層の膜厚が、 $10 \sim 500 \text{ nm}$ である、[1]または[2]に記載の粉末材料。

[4] 前記被覆粒子の円形度が 0.95 以上である、[1]～[3]のいずれかに記載の粉末材料。

[0016] 本発明の第2は、以下の立体造形物の製造方法にある。

[5] 前記[1]～[4]のいずれかに記載の粉末材料からなる薄層を形成する薄層形成工程と、前記薄層を予備加熱する予備加熱工程と、前記予備加熱された薄層にレーザ光を選択的に照射して、前記被覆粒子どうしが熔融結合した造形物層を形成するレーザ光照射工程と、を含み、前記薄層形成工程、前記予備加熱工程、および前記レーザ光照射工程をこの順に複数回繰り返し、前記造形物層を積層することで立体造形物を形成する、立体造形物の製造方法。

[6] 前記予備加熱温度が、前記被覆粒子の前記コア樹脂の貯蔵弾性率 G'_c が 10^6 Pa 以下、かつ前記シェル樹脂の貯蔵弾性率 G'_s が 10^8 Pa 以上となる温度である、[5]に記載の立体造形物の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、予備加熱時に被覆粒子が凝集し難く、少ないレーザエネルギー量で十分に被覆粒子を焼結可能な方法や粉末材料を提供できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図 1 Aは本発明の一実施形態における被覆粒子の模式的な断面図である。図 1 Bは本発明の別の実施形態における被覆粒子の模式的な断面図である。

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

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

発明を実施するための形態

[0019] 前述の課題を解決すべく、本発明者らは粉末床溶融結合法用の粉末材料について鋭意検討および実験を行った。その結果、本発明者らは、粉末床溶融結合法用の被覆粒子として、コア樹脂およびこれを被覆するシェル樹脂を有し、シェル樹脂の貯蔵弾性率 G' が $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ になる温度 $T_{S(65)}$ が、前記コア樹脂の貯蔵弾性率 G' が $1.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ になる温度 $T_{C(65)}$ より高い被覆粒子を採用することで、低いレーザエネルギー量で被覆粒子どうしを溶融結合できることを見出した。また、上記関係を満たす被覆粒子において、コア樹脂の SP 値およびシェル樹脂の SP 値の差の絶対値が特定の範囲内にある被覆粒子を含む粉末材料とすることで、コア樹脂およびシェル樹脂の組み合わせに関わらず、立体造形物の強度が低下したり、予備加熱時に粒子が凝集したりすることが防止され、高い強度を有する立体成形物が得られることをさらに見出し、本発明に至った。

[0020] 予備加熱温度において比較的低い貯蔵弾性率を有するコア樹脂と、予備加熱温度において比較的高い貯蔵弾性率を有するシェル樹脂とを含むコアシェル型の被覆粒子を粉末床溶融結合法に用いると、予備加熱によってコア樹脂のみが適度に軟化もしくは溶融する。その一方で、シェル樹脂は適度な剛性を保つことができるため、予備加熱時に被覆粒子どうしが結着し難く、さらに被覆粒子の変形が生じ難くなる。一方で、レーザ光を照射すると、シェル樹脂が軟化、溶解、もしくは消失し、被覆粒子どうしが溶融結合する。この

とき、コア樹脂が既に軟化もしくは溶融しているため、レーザ光照射によって、コア樹脂全てを軟化もしくは溶融させる必要がない。つまり、比較的少ないレーザエネルギー量にて、被覆粒子どうしを結着させることが可能となる。

[0021] ただし、予備加熱温度において、十分に高い貯蔵弾性率を有するシェル樹脂を選択しても、予備加熱時に被覆粒子が変形したり、シェル樹脂からなる層が消失する等して、粒子どうしが凝集してしまうことがある。その理由として、コア樹脂とシェル樹脂とが過度に相溶しやすいことが考えられる。コア樹脂およびシェル樹脂の相溶性が過剰であると、予備加熱によってコア樹脂が軟化もしくは溶融した際、当該コア樹脂中に、シェル樹脂が溶け込んでしまう。そのため、シェル樹脂からなる層が薄くなったり、シェル樹脂からなる層が消失し、予備加熱時に粒子が凝集すると考えられる。

[0022] 一方で、コアシェル型の被覆粒子を含む粉末材料を用いて立体造形物を形成した場合、立体造形物の強度が十分に高まらないこともあった。その理由として、コア樹脂とシェル樹脂との相溶性が過度に低いことが考えられる。コア樹脂およびシェル樹脂の相溶性が過度に低いと、レーザ光照射後、軟化もしくは溶融したシェル樹脂とコア樹脂とが分離しやすい。そのため、得られる立体造形物に、シェル樹脂由来の領域とコア樹脂由来の領域が形成され、立体造形物の強度が低下すると考えられる。

[0023] これに対し、本実施形態の粉末材料が含む被覆粒子では、コア樹脂のSP値とシェル樹脂のSP値との差の絶対値（以下、「 ΔSP 」とも称する）を、後述のように所定の範囲とする。本実施形態では、 ΔSP が適度に大きいことから、予備加熱時、軟化したコア樹脂にシェル樹脂が溶解し難い。したがって、本実施形態によれば、被覆粒子を凝集させることなく、予備加熱を行うことができる。そして、予備加熱を十分に行うことができるため、少ないレーザエネルギー量でも、被覆粒子どうしを十分に溶融結合させることができる。一方で、 ΔSP が大き過ぎないため、レーザ光照射後、コア樹脂およびシェル樹脂が適度に相溶し、これらが分離し難い。したがって、本実施

形態によれば、粉末材料から得られる立体造形物の強度が十分に高くなる、との利点もある。

[0024] なお、上記特許文献 1 には、粉末床溶融結合法用のコアシェル型の粒子が示されているものの、当該粒子では、予備加熱時の粒子の凝集を抑制することが難しく、少ないレーザエネルギー量で被覆粒子どうしを十分に溶融結合させることは難しいと考えられる。一方、上記特許文献 2～4 は、電子写真用トナーに関するものであり、電子写真の作製時には、予備加熱が行われない。したがって、特許文献 2～4 の技術では、上述したような予備加熱に起因する問題について十分配慮がなされておらず、耐熱性の観点等から、これらに記載の電子写真用トナーを粉末床溶融結合法用の被覆粒子とすることは困難である。

[0025] 以下、本実施形態の粉末材料について説明し、その後、当該粉末材料を用いた立体造形物の製造方法について説明する。

[0026] 1. 粉末材料

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

[0027] 粉末材料は、被覆粒子を少なくとも含んでいればよく、被覆粒子のみからなるものであってもよい。一方で、粉末材料は、レーザ光照射による溶融結合を妨げない範囲において、レーザ吸収剤およびフローエージェントを含む被覆粒子以外の材料をさらに含んでもよい。

[0028] 1-1. 被覆粒子

被覆粒子は、コア樹脂、およびこれをシェル樹脂が被覆する構造（以下、当該構造を「コアシェル構造」とも称する）を有する。本明細書において、コアシェル構造とは、コア樹脂から基本的に構成されるコア粒子の表面のうち、シェル樹脂によって被覆されている部分の面積の割合が 90%以上であ

ることを意味する。実用上は、多数の被覆粒子の断面を透過電子顕微鏡（TEM）で撮像し、任意に選択した10個の被覆粒子について、コア粒子の表面積に対する、シェル樹脂の被覆面積の割合を算出する。そして、それらの平均値が90%以上であれば、それらの被覆粒子がコアシェル構造を有するものとみなす。

[0029] コアシェル構造を有する被覆粒子は、その一態様を示す模式的な断面図である図1Aに示すように、シート状のシェル樹脂102がコア粒子101を被覆した被覆粒子100としてもよい。また、別の一態様を示す模式的な断面図である図1Bに示すように、粒子状のシェル樹脂102がコア粒子101を被覆した被覆粒子100としてもよい。

[0030] 当該被覆粒子は、後述する立体造形物の製造方法における予備加熱温度において、コア樹脂の貯蔵弾性率 G'_c が、当該温度におけるシェル樹脂の貯蔵弾性率 G'_s より低くなることが好ましい。コア樹脂およびシェル樹脂の貯蔵弾性率（ G'_c および G'_s ）がこのような関係にあると、予備加熱によって、コア樹脂を優先的に軟化させることが可能となる。予備加熱温度において、コア樹脂およびシェル樹脂の貯蔵弾性率（ G'_c および G'_s ）が上記関係を満たすかは、シェル樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5}$ Paになる温度 $T_{S(6.5)}$ と、コア樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5}$ Paになる温度 $T_{C(6.5)}$ とから、ある程度推測することができ、本実施形態では、 $T_{S(6.5)}$ が $T_{C(6.5)}$ より高いものとする。

[0031] なお、後述の立体造形物の製造方法における予備加熱温度におけるコア樹脂の貯蔵弾性率 G'_c は、具体的には 10^6 Pa以下であることが好ましく、 10^1 Pa～ 10^6 Paであることがより好ましく、 10^2 Pa～ 10^6 Paであることがさらに好ましい。予備加熱温度におけるコア樹脂の貯蔵弾性率 G'_c が 10^6 Pa以下であると、レーザ光照射時に、コア樹脂を軟化もしくは熔融させるために必要とされるレーザエネルギー量を低減できる。一方、予備加熱温度におけるシェル樹脂の貯蔵弾性率 G'_s は、具体的には 10^8 Pa以上であることが好ましく、 10^8 Pa～ $10^{9.5}$ Paであることがより好ま

しく、 $10^{8.5} \text{ Pa} \sim 10^9 \text{ Pa}$ であることがさらに好ましい。予備加熱温度におけるシェル樹脂の貯蔵弾性率 G' が 10^8 Pa 以上であると、予備加熱時にシェル樹脂からなる層、つまり被覆粒子の外膜が軟化し難い。その結果、予備加熱時における被覆粒子の変形等が抑制される。ここで、予備加熱温度は、被覆粒子の種類等に合わせて適宜設定され、一般的な粉末床熔融結合法と同様に設定することができる。予備加熱温度は、 50°C 以上 300°C 以下であることが好ましく、 100°C 以上 300°C 以下であることがより好ましく、 100°C 以上 250°C 以下であることがさらに好ましく、 140°C 以上 250°C 以下であることがさらに好ましい。

[0032] ここで、本実施形態では、被覆粒子のシェル樹脂の SP 値およびシェル樹脂の SP 値の差の絶対値 ΔSP が、 $2.5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 7.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であり、好ましくは、 $2.6 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2} \sim 6.7 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ である。 ΔSP が、 $2.5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上であると、コア樹脂とシェル樹脂との相溶が適度に抑制され、予備加熱によって軟化したコア樹脂に、シェル樹脂が溶け込み難くなる。つまり、予備加熱によって、シェル樹脂からなる層が薄くなったり消失したりし難く、被覆粒子どうしが熔融結合し難くなる。一方、コア樹脂の SP 値とシェル樹脂の SP 値との差が $7.0 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以下であると、レーザ光照射後、シェル樹脂とコア樹脂とが分離し難く、得られる立体造形物の強度を十分に高くしやすい。

[0033] ここで、コア樹脂およびシェル樹脂は、いずれの SP 値が高くてもよい。例えば、コア樹脂に比べてシェル樹脂の SP 値が高い場合には、シェル樹脂の熔融時に、シェル樹脂が表面張力を下げようとして、粒子間の熔融結合が促進され则认为られる。また、コア樹脂に比べてシェル樹脂の SP 値が低い場合には、粒子の熔融時にシェル樹脂が粒子内部に移動しやすいと认为られ、コア樹脂間の熔融結合が促進され则认为られる。

[0034] ここで、本明細書における SP 値（溶解度パラメーター）の単位は $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ であり、本明細書では、特に断りの無い限り 25°C における値を表す。また、 SP 値は、Fedorsの方法 [Robert F. Fedors, Polymer E

ngineering and Science, 14, 47-154(1974)] により、下記の式に基づいて求められる値 δ である。

$$\text{Fedorsの式: } \delta = (\sum \Delta e_i / \sum \Delta v_i)^{1/2}$$

[ここで、 Δe_i : 原子及び原子団の蒸発エネルギー (J/mol)、 Δv_i : モル体積 (cm^3/mol) である。]

なお、コア樹脂およびシェル樹脂のそれぞれのSP値は、例えば濁点滴定法を用いて測定することができる。この方法では、コア樹脂のみ、もしくはシェル樹脂のみを溶解させた高分子溶液を準備する。そして、当該高分子溶液に貧溶媒を滴下し、濁りを生じるまでに要した貧溶媒の量を求める。この際、SP値の高い貧溶媒（例えば水など）および低い貧溶媒（例えばn-ヘキサンなど）について、それぞれ測定する。そして、K.W.Suh, J.M.Corbett; J. Apply Polym. Sci., 12(10), p2359-2370 (1968)に記載の方法に基づいて、算出することができる。

[0035] なお、被覆粒子は、後述する立体造形物の製造方法においてレーザ光を照射すると、シェル樹脂が軟化したり、溶融したり、消失すること等によって、被覆粒子どうしが溶融結合する。そこで、レーザ光照射によって、シェル樹脂を軟化、溶融、もしくは消失しやすくし、より短時間で立体造形物を製造する観点からは、シェル樹脂が軟化、溶融、もしくは消失する温度と、コア樹脂が軟化もしくは溶融する温度とが、近い値であることが好ましい。さらに、レーザ光照射時、レーザ光エネルギーによって、コア樹脂の比容量が大きくなり、体積が変化するが、立体造形物の造形精度を高める観点から、当該体積変化は少ないことが好ましい。したがって、コア樹脂の体積変化が少ないうちに、被覆粒子どうしを溶融結合させるためにも、上記温度差は小さいことが好ましい。一方で、予備加熱時における被覆粒子の変形の抑制、すなわちシェル樹脂の軟化を抑制する観点からは、上記温度差は小さすぎないことが好ましい。

[0036] そこで、上述の $T_{S(65)}$ と $T_{C(65)}$ との差が、 5°C 以上 75°C 以下であることが好ましく、 5°C 以上 70°C 以下であることがより好ましく、 10°C 以

上70℃以下であることがさらに好ましく、10℃以上60℃以下であることがさらに好ましく、30℃以上60℃以下であることがさらに好ましい。

[0037] また、上記コア樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5}$ Paになる温度 $TC_{(65)}$ は、粉末床熔融結合法における一般的な予備加熱温度の範囲に含まれることが好ましい。そこで、 $TC_{(65)}$ は、50℃以上300℃以下であることが好ましく、100℃以上300℃以下であることがより好ましく、100℃以上250℃以下であることがさらに好ましく、140℃以上250℃以下であることがさらに好ましい。

[0038] また、上記シェル樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5}$ Paになる温度 $TS_{(65)}$ は、コア樹脂の選択の自由度を確保しつつ、レーザ光の照射によって熔融しやすくするような温度範囲にあることが好ましい。そこで、 $TS_{(65)}$ は、100℃以上350℃以下であることが好ましく、150℃以上350℃以下であることがより好ましく、150℃以上330℃以下であることがさらに好ましく、170℃以上330℃以下であることがさらに好ましく、170℃以上300℃以下であることがさらに好ましい。

[0039] また、レーザ光照射後の造形物の変形をより生じにくくする観点からは、コア樹脂は、レーザ光照射後の冷却時により短い時間で固まることが好ましい。上記観点からは、コア樹脂が軟化する温度（貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5}$ Paになる温度 $TC_{(65)}$ ）と、コア樹脂が変形しない程度に硬くなる温度（貯蔵弾性率 G' が $10^{7.0}$ Paになる温度（ $TC_{(70)}$ ）との温度差は小さいことが好ましい。具体的には、 $|TC_{(70)} - TC_{(65)}|$ は10℃以上100℃以下であることが好ましく、10℃以上80℃以下であることがより好ましく、10℃以上70℃以下であることがさらに好ましく、10℃以上60℃以下であることがさらに好ましく、10℃以上50℃以下であることがさらに好ましい。

[0040] ここで、上記各貯蔵弾性率は、公知の方法で測定した値とすることができる。本明細書では、貯蔵弾性率測定装置（ティー・エイ・インスツルメント社製、ARES-G2レオメータ）を用いての方法で測定して得られた値を

上記貯蔵弾性率とする。なお、コア樹脂の貯蔵弾性率が特定の数値を示す温度を測定する場合、コアシェル構造を有する被覆粒子のまま、粘弾性データを以下の手順にしたがって測定してもよい。一方、シェル樹脂の貯蔵弾性率が特定の数値を示す温度を測定するには、コア樹脂のみを溶解する溶媒に被覆粒子を浸漬し、コア樹脂を溶解させるなどしてコア樹脂を除去する。そして、残ったシェル樹脂に対して以下の手順にしたがって、粘弾性データを測定する。

[0041] (貯蔵弾性率測定用試料の調製)

コア樹脂およびシェル樹脂いずれか一方のみを溶解する溶剤で、被覆粒子を構成するコア樹脂またはシェル樹脂を分離および抽出し、乾燥させて粉末状にする。加圧成型機（エヌピーエーシステム株式会社製、NT-100H）を用いて、得られた粉末を常温で30kNに1分間加圧して、直径約8mm、高さ約2mmの円柱状試料に成型する。

[0042] (貯蔵弾性率の測定手順)

上記装置が有する平行プレート温度を150℃に温調して、上記調製した円柱状の試料を加熱溶融させた後、axial forceが10（g重）を超えないように垂直方向に荷重をかけて、平行プレートに上記試料を固着させる。この状態で平行プレートおよび該円柱状試料を測定開始温度250℃まで加熱し、徐冷しながら粘弾性データを測定する。測定されたデータは、Microsoft社製Windows7（「Windows」は同社の登録商標）を搭載したコンピュータに転送し、上記コンピュータ上で動作する制御、データ収集および解析ソフト（TRIOS）を通じてデータ転送し、所望の温度における貯蔵弾性率 G' （Pa）の値を読み取る。

[0043] (貯蔵弾性率の測定条件)

測定周波数 : 6.28ラジアン/秒

測定歪みの設定 : 初期値を0.1%に設定し、自動測定モードにて測定を行う。

試料の伸長補正 : 自動測定モードにて調整する。

測定温度 : 250℃から100℃まで毎分5℃の割合で徐冷する。

測定間隔 : 1℃ごとに粘弾性データを測定する。

[0044] ここで、上記被覆粒子の平均粒子径は、2 μm 以上210 μm 以下であることが好ましく、10 μm 以上80 μm 以下であることがより好ましい。被覆粒子の平均粒子径が2 μm 以上であると、後述の立体造形物の製造方法で作製する各造形物層の厚みが十分に厚くなりやすく、効率良く立体造形物を製造することが可能となる。一方、被覆粒子の平均粒子径が210 μm 以下であると、複雑な形状の立体造形物も作製することが可能となる。

[0045] またこのとき、コアの平均粒子径は、1 μm 以上200 μm 以下であることが好ましく、2 μm 以上150 μm 以下であることがより好ましく、5 μm 以上100 μm 以下であることがさらに好ましく、5 μm 以上70 μm 以下であることがさらに好ましく、10 μm 以上60 μm 以下であることがさらに好ましい。コアの平均粒子径が1 μm 以上であると、粉末材料が十分な流動性を有するため、立体造形物を製造する際の粉末材料の取り扱いが容易になる。また、上記平均粒子径が1 μm 以上であると、コア樹脂の作製が容易であり、粉末材料の製造コストが高くない。上記平均粒子径が200 μm 以下であると、より高精細な立体造形物を製造することが可能となる。

[0046] 一方、シェルの厚み（シェル樹脂からなる層の厚み）は、10～500 nmであることが好ましく、20～500 nmであることがより好ましく、40～500 nmであることがさらに好ましく、40～450 nmであることがさらに好ましい。なお、シェル樹脂からなる層が、複数の粒子からなる場合、シェル樹脂を構成する粒子の平均粒子径は、コア樹脂からなる粒子の平均粒子径より小さいことが好ましく、コア樹脂の平均粒子径の半分以下とすることがより好ましい。コア樹脂からなる層の厚みが10 nm以上であると、予備加熱時に被覆粒子の凝集が生じ難くなる。また、上記厚みが500 nm以下であると、得られる造形物に反り等の変形が生じ難くなる。

[0047] 上記被覆粒子の平均粒子径は、動的光散乱法により測定した体積平均粒子径とする。体積平均粒径は、湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置（シンパティック（SYMPATEC）社製、ヘロス（HELOS））により測定することができる。また、コアの平均粒子径およびシェルの厚みは、多数の被覆粒子の断面をTEMで撮像して得た画像中で、ランダムに選択した10個の被覆粒子について、シェル樹脂からなる層の厚みを10点実測し、それらの平均値を採用することができる。

[0048] 被覆粒子における、コア樹脂およびシェル樹脂の量は、上記コアシェル構造が形成される量であればよい。たとえば、コア樹脂100質量部に対するシェル樹脂の量は、0.1質量部以上20質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上20質量部以下であることがより好ましく、0.5質量部以上15質量部以下であることがさらに好ましく、1質量部以上15質量部以下であることがさらに好ましく、1質量部以上10質量部以下であることがさらに好ましい。

[0049] また、被覆粒子の円形度は0.95以上であることが好ましく、0.96以上であることがより好ましく、0.97以上であることがさらに好ましい。被覆粒子の円形度が0.95以上であると、個々の被覆粒子の体積が均一になりやすく、所望の形状に造形物層を形成しやすくなる。上記円形度は、被覆粒子の平均円形度を示し、「FPIA-2100」（Sysmex社製）を用いて測定される値である。

[0050] 具体的には、被覆粒子を界面活性剤水溶液に湿潤させ、超音波分散を1分間行う。そして、「FPIA-2100」を用い、測定条件HPF（高倍率撮像）モードにて、HPF検出数3000～10000個の適正濃度で測定を行う。この範囲であれば、再現性のある測定値が得られる。円形度は下記式で計算される。

円形度＝（粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長）／（粒子投影像の周囲長）

また平均円形度は、各粒子の円形度を足し合わせ、測定した全粒子数で割

った算術平均値である。

[0051] ここで、上述の被覆粒子のコア樹脂およびシェル樹脂は、加熱によって軟化もしくは溶融する樹脂であれば特に制限されず、前述の $\Delta S P$ や、 $T S_{(65)}$ 、 $T C_{(65)}$ 、貯蔵弾性率等を勘案して、それぞれ選択することができる。なお、シェル樹脂として、加熱によって消失する樹脂を選択することもできる。コア樹脂およびシェル樹脂に適用可能な樹脂の例には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリアセタール、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリフェニルサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、結晶性ポリエステル等の結晶性の樹脂；ポリスチレン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、アクリルニトリル・ブタジエン・スチレンコポリマ（ABS）、アクリルポリマー、ポリカーボネート、エチレン・酢酸ビニルコポリマー（EVA）、スチレン・アクリロニトリルコポリマー（SAN）、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリフェニレンエーテル、ポリカプロラクトン等の非結晶性の樹脂；が含まれる。

[0052] これらの樹脂のうち、非結晶性の樹脂は、従来の方法では造形精度を高くすることが難しかったが、本実施形態のコアシェル構造を有する被覆粒子によれば、造形精度を高めることが可能となる。このような観点からは、コア樹脂の材料に非結晶性の樹脂を用いることで、より有用な粉末材料とすることができる。

[0053] 1-2. その他の材料

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

[0054] 1-2-1. レーザ吸収剤

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

せて用いてもよい。

[0055] レーザ吸収体の量は、上記被覆粒子の溶融結合が容易になる範囲で適宜設定することができる。例えば、粉末材料の全質量に対して、0質量%より多く3質量%未満とすることができる。

[0056] 1-2-2. フローエージェント

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

[0057] フローエージェントの量は、粉末材料の流動性が向上し、かつ、コアシェル構造を有する被覆粒子の溶融結合が十分に生じる範囲で適宜設定することができ、たとえば、粉末材料の全質量に対して、0質量%より多く2質量%未満とすることができる。

[0058] 2. 粉末材料の製造方法

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

[0059] (被覆粒子の調製方法)

前述の被覆粒子は、公知の方法によって製造することができる。被覆粒子の調製方法の例には、コア樹脂からなる粒子にシェル樹脂を溶解させた塗布液を塗布する湿式コート法や、コア樹脂からなる粒子と、シェル樹脂からなる粒子等とを攪拌混合して機械的衝撃により結合させる乾式コート法、ならびにこれらを組み合わせた方法が含まれる。湿式コート法を採用する場合、

コア樹脂の表面に上記塗布液をスプレー塗布してもよく、コア樹脂を上記塗布液の中に浸漬してもよい。湿式コート法によれば、図1Aに示すような、シート状のシェル樹脂がコア粒子を被覆した被覆粒子が得られる。一方で、乾式コート法によれば、図1Bに示すような、粒子状のシェル樹脂がコア粒子を被覆した被覆粒子が得られる。湿式コート法によれば、均一な厚みのシェル樹脂からなる層を形成しやすく、乾式コート法は乾燥工程が不要であるため、製造工程を簡素化できる。

[0060] コア樹脂およびシェル樹脂は、前述のように、 ΔSP や貯蔵弾性率を勘案してそれぞれ選択する。コア樹脂およびシェル樹脂は、市販のものを用いてもよい。またモノマーやプレポリマー等を重合することにより、調製したものを用いてもよい。

[0061] 市販の樹脂を用いる場合、前述の ΔSP や貯蔵弾性率が上記関係を満たすように、市販の材料を組みあわせて用いればよい。このとき、樹脂のそれぞれの SP 値を確認することで、 ΔSP を前述の範囲に収めることが可能となる。各樹脂の ΔSP は、前述の文献に記載の方法で算出してもよく、濁点滴定法によっても特定してもよい。

[0062] 一方、コア樹脂として特定の樹脂を選択し、当該樹脂より T_g が高い材料をシェル樹脂に選択すれば、上述の $TC_{(65)}$ および $TS_{(65)}$ の関係を容易に満たすことが可能となる。たとえば、 T_g が低くなる傾向があるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンをコア樹脂として選択し、 T_g が高く傾向があるポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリカーボネート、アクリルポリマーをシェル樹脂として選択すれば、上述の $TC_{(65)}$ および $TS_{(65)}$ の関係を容易に満たすことが可能となる。なお、市販の樹脂の T_g は、各メーカーから公表されていることが多い。

[0063] 一方、樹脂を調製する場合、樹脂の SP 値は、樹脂の構造（例えば官能基や、主鎖の炭素数等）によって調整することが可能であり、使用するモノマーやプレポリマーの種類等によって、調整することが可能である。

[0064] また調製する樹脂の貯蔵弾性率 G' は、樹脂の平均分子量を変化させるこ

とで、所望の範囲に制御することができる。具体的には、調製する樹脂の平均分子量を大きくすれば、樹脂の貯蔵弾性率 G' が高くなり、調製する樹脂の平均分子量を小さくすれば、樹脂の貯蔵弾性率 G' が低くなる。使用する樹脂の種類ごとに、分子量と予備加熱温度における貯蔵弾性率 G' との関係を予め調べておき、次回からの樹脂の製造時に上記関係を参照して調製する樹脂の分子量を決定してもよい。

[0065] 3. 立体造形物の製造方法

次に、前述の粉末材料を用いて立体造形物を製造する方法を説明する。本実施形態の立体造形物の製造方法では、前記粉末材料を用いるほかは、通常の粉末床溶融結合法と同様に行うことができる。具体的には、(1) 前述の粉末材料からなる薄層を形成する薄層形成工程と、(2) 形成された粉末材料の薄層を予備加熱する予備加熱工程と、(3) 予備加熱された薄層にレーザー光を選択的に照射して、前記粉末材料に含まれる被覆粒子どうしが溶融結合した造形物層を形成するレーザー光照射工程と、を含む方法とすることができる。そして工程(1)～工程(3)をこの順に複数回繰り返し、造形物層を積層することで、立体造形物を製造することができる。

[0066] 3-1. 薄層形成工程(工程(1))

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

[0067] 薄層の厚さは、所望の造形物層の厚さと同じとする。薄層の厚さは、製造しようとする立体造形物の精度に応じて任意に設定することができるが、通常、0.01mm以上0.30mm以下である。薄層の厚さを0.01mm以上とすることで、均一な粉体の敷き詰めが可能となる。また、薄層の厚さを0.30mm以下とすることで、レーザー光のエネルギーを薄層の下部まで伝導させて、薄層を構成する粉末材料に含まれる被覆粒子を、厚み方向の全

体にわたって十分に溶融結合させることができる。前記観点からは、薄層の厚さは0.01mm以上0.10mm以下であることがより好ましい。また、薄層の厚み方向の全体にわたってより十分に被覆粒子を溶融結合させ、造形物層の割れをより生じにくくする観点からは、薄層の厚さは、後述するレーザ光のビームスポット径との差が0.10mm以内になるよう設定することが好ましい。

[0068] 3-2. 予備加熱工程（工程（2））

本工程では、前記形成された粉末材料の薄層を予備加熱する。予備加熱温度は、予備加熱された粉末材料の熱によって、造形物層が再溶解して歪み、造形精度が低下することを抑制する観点から、予備加熱後の薄層の表面温度が、コア樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5}$ Paになる温度 $T_{C(65)}$ より 5°C 以上 50°C 以下高くなるように設定することが好ましい。また、前述の被覆粒子のコア樹脂の貯蔵弾性率 G'_c が 10^6 Pa以下、かつシェル樹脂の貯蔵弾性率 G'_s が 10^8 Pa以上となる温度であるように設定することが好ましい。予備加熱温度は、 50°C 以上 300°C 以下であることが好ましく、 100°C 以上 300°C 以下であることがより好ましく、 100°C 以上 250°C 以下であることがさらに好ましく、 140°C 以上 250°C 以下であることがさらに好ましい。またこのとき、加熱時間は1～30秒とすることが好ましく、5～20秒とすることがより好ましい。加熱温度および加熱時間を上記範囲とすることで、被覆粒子中のコア樹脂を十分に軟化もしくは溶解させることができ、少ないレーザエネルギー量で立体造形物を製造することができる。

[0069] 3-3. レーザ光照射工程（工程（3））

本工程では、予備加熱された薄層のうち、造形物層を形成すべき位置にレーザ光を選択的に照射し、照射された位置の被覆粒子を溶融結合させる。溶融結合した被覆粒子は、隣接する粉末と溶融し合って溶融結合体を形成し、造形物層となる。このとき、レーザ光のエネルギーを受け取った被覆粒子は、すでに形成された造形物層とも溶融結合するため、隣り合う層間の接着も

生じる。

[0070] レーザ光の波長は、シェル樹脂が吸収する波長の範囲内で設定すればよい。このとき、レーザ光の波長と、シェル樹脂の吸収率が最も高くなる波長との差が小さくなるようにすることが好ましいが、一般的に樹脂は様々な波長域の光を吸収するため、CO₂レーザ等の波長帯域の広いレーザ光を用いることが好ましい。たとえば、レーザ光の波長は、例えば0.8 μm以上12 μm以下とすることができる。

[0071] レーザ光の出力条件は、コア樹脂の貯蔵弾性率G'が10⁶ (Pa)以下となるように設定すればよい。

[0072] たとえば、レーザ光の出力時のパワーは、後述するレーザ光の走査速度において、前記シェル樹脂が十分に溶融結合する範囲内で設定すればよい。具体的には、5.0 W以上60 W以下とすることができる。レーザ光のエネルギーを低くして、製造コストを低くし、かつ、製造装置の構成を簡易なものにする観点からは、レーザ光の出力時のパワーは30 W以下であることが好ましく、20 W以下であることがより好ましい。

[0073] レーザ光の走査速度は、製造コストを高めず、かつ、装置構成を過剰に複雑にしない範囲内で設定すればよい。具体的には、1 mm/秒以上100 mm/秒以下とすることが好ましく、1 mm/秒以上80 mm/秒以下とすることがより好ましく、2 mm/秒以上80 mm/秒以下とすることがさらに好ましく、3 mm/秒以上80 mm/秒以下とすることがさらに好ましく、3 mm/秒以上50 mm/秒以下とすることがさらに好ましい。

[0074] レーザ光のビーム径は、製造しようとする立体造形物の精度に応じて適宜設定することができる。

[0075] 3-4. 工程(1)～工程(3)の繰返しについて

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

[0076] 3-5. その他

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

[0077] ４．立体造形装置

上記立体造形物の製造方法に使用可能な立体造形装置について説明する。本実施形態に用いることが可能な立体造形装置は、公知の立体造形装置と同様の構成とすることができる。具体的には、本実施形態に係る立体造形装置２００は、図２の概略側面図に示すように、開口内に位置する造形ステージ２１０、粉末材料からなる薄膜を形成するための薄膜形成部２２０、薄膜を予備加熱するための予備加熱部２３０、薄膜にレーザ光を照射するためのレーザ照射部２４０、鉛直方向の位置を可変に造形ステージ２１０を支持するステージ支持部２５０、および上記各部を支持するベース２９０を備える。

[0078] 一方、立体造形装置２００の制御系の主要部を図３に示す。図３に示すように、立体造形装置２００は、薄膜形成部２２０、予備加熱部２３０、レーザ照射部２４０、およびステージ支持部２５０を制御して、造形物の形成および積層を行う制御部２６０、各種情報を表示するための表示部２７０、ユーザーからの指示を受け付けるためのポインティングデバイス等を含む操作部２７５、制御部２６０の実行する制御プログラムを含む各種の情報を記憶する記憶部２８０、ならびに外部機器との間で立体造形データ等の各種情報を送受信するためのインターフェース等を含むデータ入力部２８５を備えてもよい。また、立体造形装置２００は、造形ステージ２１０上に形成された薄層の表面温度を測定する温度測定器２３５を備えてもよい。また立体造形

装置 200 には、立体造形用のデータを生成するためのコンピュータ装置 300 が接続されてもよい。

[0079] 造形ステージ 210 は、昇降可能に制御され、当該造形ステージ 210 上で、薄膜形成部 220 による薄層の形成、予備加熱部 230 による薄層の予備加熱、およびレーザ照射部 240 によるレーザ光の照射が行われる。そして、これらによって形成された造形物が積層されて、立体造形物が形成される。

[0080] 薄膜形成部 220 は、粉末材料を収納する粉末材料収納部 221a と、粉末材料収納部 221a の底部に設けられ開口内を昇降する供給ピストン 221b とを備える粉末供給部 221、および粉末供給部 221 から供給された粉末材料を造形ステージ 210 上に平らに敷き詰めて、粉末材料の薄層を形成するリコータ 222a を備えた構成とすることができる。本実施形態では、粉末材料収納部 221a の開口部の上面が、造形ステージ 210 を昇降させる（立体造形物を形成するための）開口部の上面と、ほぼ同一平面上に配置される。

[0081] なお、粉末供給部 221 は、造形ステージ 210 に対して鉛直方向上方に設けられた粉末材料収納部（不図示）と、当該粉末材料収納部に収納された粉末材料を、所望の量ずつ吐出するためのノズル（不図示）と、を備える構成としてもよい。この場合、ノズルから造形ステージ 210 上に、均一に粉末材料を吐出することで、薄層を形成することが可能となる。

[0082] 予備加熱部 230 は、薄層の表面のうち、造形物層を形成すべき領域を加熱し、その温度を維持できるものであればよい。本実施形態では、予備加熱部 230 が、造形ステージ 210 上に形成された薄層の表面を加熱可能な第 1 のヒータ 231 と、造形ステージ上に供給される前の粉末材料を加熱する第 2 のヒータ 232 とを備えるが、これらはいずれか一方のみであってもよい。また、予備加熱部 230 は、上記造形物層を形成すべき領域を選択的に加熱する構成であってもよい。また、装置内の全体を予め加熱しておいて、上記薄膜の表面を所定の温度に調温する構成であってもよい。

- [0083] 温度測定器 235 は、薄層の表面温度、特に造形物層を形成すべき領域の表面温度を非接触で測定できるものであればよく、たとえば、赤外線センサまたは光高温計とすることができる。
- [0084] レーザ照射部 240 は、レーザ光源 241 およびガルバノミラー 242 a を含む構成とすることができる。レーザ照射部 240 は、レーザ光を透過させるレーザ窓 243 およびレーザ光の焦点距離を薄層の表面にあわせるためのレンズ（不図示）を備えていてもよい。レーザ光源 241 は、前記波長のレーザ光を、前記出力で出射する光源であればよい。レーザ光源 241 の例には、YAGレーザ光源、ファイバレーザ光源およびCO₂レーザ光源が含まれる。ガルバノミラー 242 a は、レーザ光源 241 から出射したレーザ光を反射してレーザ光をX方向に走査するXミラーおよびY方向に走査するYミラーから構成されてもよい。レーザ窓 243 は、レーザ光を透過させる材料からなるものであればよい。
- [0085] ステージ支持部 250 は、造形ステージ 210 の鉛直方向の位置を可変に支持するものであればよい。すなわち、造形ステージ 210 は、ステージ支持部 250 によって鉛直方向に精密に移動可能に構成されている。ステージ支持部 250 としては、種々の構成を採用できるが、例えば、造形ステージ 210 を保持する保持部材と、この保持部材を鉛直方向に案内するガイド部材と、ガイド部材に設けられたねじ孔に係合するボールねじ等で構成することができる。
- [0086] 制御部 260 は、中央処理装置等のハードウェアプロセッサを含んでおり、立体造形物の造形動作中、立体造形装置 200 全体の動作を制御する。
- [0087] また、制御部 260 は、たとえばデータ入力部 285 がコンピュータ装置 300 から取得した立体造形データを、造形物層の積層方向について薄く切った複数のスライスデータに変換するよう構成されてもよい。スライスデータは、立体造形物を造形するための各造形物層の造形データである。スライスデータの厚み、すなわち造形物層の厚みは、造形物層の一層分の厚さに応じた距離（積層ピッチ）と一致する。

[0088] 表示部 270 は、たとえば液晶ディスプレイ、モニタとすることができる。

[0089] 操作部 275 は、たとえばキーボードやマウスなどのポインティングデバイスを含むものとすることができ、テンキー、実行キー、スタートキー等の各種操作キーを備えてもよい。

[0090] 記憶部 280 は、たとえば ROM、RAM、磁気ディスク、HDD、SSD 等の各種の記憶媒体を含むものとすることができる。

[0091] 立体造形装置 200 は、制御部 260 の制御を受けて、装置内を減圧する、減圧ポンプなどの減圧部（不図示）、または、制御部 260 の制御を受けて、不活性ガスを装置内に供給する、不活性ガス供給部（不図示）を備えていてもよい。

[0092] ここで、本実施形態の立体造形装置 200 を用いた立体造形方法について、具体的に説明する。制御部 260 は、データ入力部 285 がコンピュータ装置 300 から取得した立体造形データを、造形物層の積層方向について薄く切った複数のスライスデータに変換する。その後、制御部 260 は、立体造形装置 200 における以下の動作の制御を行う。

[0093] 粉末供給部 221 は、制御部 260 から出力された供給情報に従って、モーターおよび駆動機構（いずれも不図示）を駆動し、供給ピストンを鉛直方向上方（図 2 の矢印方向）に移動させ、前記造形ステージと水平方向同一平面上に、粉末材料を押し出す。

[0094] その後、リコータ駆動部 222 は、制御部 260 から出力された薄膜形成情報に従って水平方向（図中矢印方向）にリコータ 222a を移動させて、粉末材料を造形ステージ 210 に運搬し、かつ、薄層の厚さが造形物層の 1 層分の厚さとなるように粉末材料を押圧する。

[0095] 予備加熱部 230 は、制御部 260 から出力された温度情報に従って形成された薄層の表面または装置内の全体を加熱する。上記温度情報は、たとえば、データ入力部 285 から入力されたコア樹脂を構成する材料の貯蔵弾性率 G' が $1.0^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_C (_{65})$ のデータに基づいて制御部 260

が記憶部 280 から引き出した、上記温度との差が 5℃以上 50℃以下となる温度に薄層の表面を加熱するための情報とすることができる。予備加熱部 230 は、薄層が形成された後に加熱を開始してもよいし、薄層が形成される前から形成されるべき薄層の表面に該当する箇所または装置内の加熱を行っていてもよい。

[0096] その後、レーザ照射部 240 は、制御部 260 から出力されたレーザ照射情報に従って、薄膜上の、各スライスデータにおける立体造形物を構成する領域に適合して、レーザ光源 241 からレーザ光を出射し、ガルバノミラー駆動部 242 によりガルバノミラー 242a を駆動してレーザ光を走査する。レーザ光の照射によって粉末材料に含まれる被覆粒子が溶融結合し、造形物層が形成される。

[0097] その後、ステージ支持部 250 は、制御部 260 から出力された位置制御情報に従って、モーターおよび駆動機構（いずれも不図示）を駆動し、造形ステージ 210 を、積層ピッチだけ鉛直方向下方（図中矢印方向）に移動する。

[0098] 表示部 270 は、必要に応じて、制御部 260 の制御を受けて、ユーザーに認識させるべき各種の情報やメッセージを表示する。操作部 275 は、ユーザーによる各種入力操作を受け付けて、その入力操作に応じた操作信号を制御部 260 に出力する。たとえば、形成される仮想の立体造形物を表示部 270 に表示して所望の形状が形成されるか否かを確認し、所望の形状が形成されない場合は、操作部 275 から修正を加えてもよい。

[0099] 制御部 260 は、必要に応じて、記憶部 280 へのデータの格納または記憶部 280 からのデータの引き出しを行う。

[0100] なお、制御部 260 は、薄層の表面のうち、造形物層を形成すべき領域の温度の情報を温度測定器 235 から受け取り、前記造形物層を形成すべき領域の温度と、前記コア樹脂を構成する材料の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_C (_{65})$ と、の差が 5℃以上 50℃以下、好ましくは 5℃以上 30℃以下になるように、予備加熱部 230 による加熱を制御してもよい。

[0101] これらの動作を繰り返すことで、造形物層が積層され、立体造形物が製造される。

実施例

[0102] 以下において、本発明の具体的な実施例を説明する。なお、これらの実施例によって、本発明の範囲は限定して解釈されない。

[0103] 1. 粉末材料の作製

1-1. 原料の準備

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

[0104]

[表1]

樹脂種類	平均粒子径 (μm)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	貯蔵弾性率 $10^{0.5}$ Pa となる温度 ($^{\circ}\text{C}$)	貯蔵弾性率 $10^{7.0}$ Pa となる温度 ($^{\circ}\text{C}$)	SP値 (J/cm^3) ^{1/2}	商品名
PA12	51	37	170	160	26.7	ダイセル・エポック株式会社製、ダイアミドL1600
ABS	50	81	120	99	24.3	デンカ株式会社製、GR-2000
PP	49	0	120	109	16.4	PM970W、サンアロマー株式会社製
PC	52	150	180	165	20.0	住化スタイロンホリカーホネート株式会社製、カリバー301-4
PET	48	75	220	205	23.2	ユニチカ株式会社製、エリナーテルUE3600
PS	50	100	111	90	18.8	PSジャパン株式会社製、ポリスチレンGPPS
PAR	—	215	240	220	30.5	特開平9-136946号公報に記載される手順に準じて合成
PES	—	230	241	219	25.8	住友化学株式会社製 スミカエクスセル3600G
PPE	—	210	240	220	20.7	三菱化学株式会社製、エビエスLN91

[0105] 1-2. 粉末材料の調製

(1) 粉末材料1の調製

740質量部のPA12をスパイラフロー（フロイント産業株式会社製

SFC-MINI) に投入し、給気温度 50℃、層内静圧 1.8 kPa、排気静圧 2.1 kPa、ローター回転数 400 rpm、アジテータ回転数 600 rpm の条件にて流動状態としたのち、別途用意した 50 質量部の PAR をテトラヒドロフラン (THF) 1000 質量部に溶解させた溶液を、4 g/min の速度でスプレーノズルより層内に投入し、90 分間スプレーノズルより溶液を噴霧することで、被覆粒子を含む粉末材料 1 を得た。

[0106] (2) 粉末材料 2～7、9、および 10 の調製

樹脂の種類を表 2 に記載の組み合わせにした以外は粉末材料 1 と同様にし、被覆粒子を含む粉末材料 2～7、9、および 10 を得た。なお、粉末材料 2 および 3 は、PAR 溶液の噴霧時間を 18 分、164 分とした以外は、粉末材料 1 と同様にして粒子を作成した。

[0107] (3) 粉末材料 8 の調製

PA12 をそのまま粉末材料 8 とした。

[0108] 2. 評価

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

[0109] 2-1. 粉末材料の評価

(1) コア樹脂およびシェル樹脂の貯蔵弾性率

表 2 に示すコア樹脂およびシェル樹脂の貯蔵弾性率は、貯蔵弾性率測定装置 (ティー・エイ・インスツルメント社製、ARES-G2 レオメータ) を用い、以下の方法で測定した値である。

[0110] ・貯蔵弾性率の測定方法

(試料の調製)

加圧成型機 (エヌピーエーシステム株式会社製、NT-100H) を用いて、常温で樹脂を 30 kN で 1 分間加圧して、樹脂を直径約 8 mm、高さ約 2 mm の円柱状試料に成型した。

[0111] (測定手順)

上記装置が有する平行プレート温度を 150℃ に温調して、上記の

ように調製した円柱状の試料を加熱溶融させた。その後、axial forceが10（g重）を超えないように垂直方向に荷重をかけて、平行プレートに上記試料を固着させた。この状態で平行プレートおよび該円柱状試料を測定開始温度250℃まで加熱し、徐冷しながら粘弾性データを測定した。測定されたデータは、Microsoft社製Windows7を搭載したコンピュータに転送し、上記コンピュータ上で動作する制御、データ収集および解析ソフト（TRIOS）を通じてデータ転送し、貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5}$ （Pa）になる温度 $TC_{(6.5)}$ もしくは $TS_{(6.5)}$ を特定した。

[0112] （測定条件）

測定周波数 : 6.28ラジアン／秒。

測定歪みの設定 : 初期値を0.1％に設定し、自動測定モードにて測定を行った。

試料の伸長補正 : 自動測定モードにて調整した。

測定温度 : 250℃から100℃まで毎分5℃の割合で徐冷した。

測定間隔 : 1℃ごとに粘弾性データを測定した。

[0113] （2）シェル樹脂からなる層の厚み

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

[0114] （撮像方法）

加速電圧 : 30kV

倍率 : 10000倍

[0115] 多数の被覆粒子の断面をTEMで撮像し、得られた画像の中からランダム

に選択した10個の被覆粒子のコア樹脂とシェル樹脂の界面を確認し、各被覆粒子のシェル樹脂の厚みを実測し、それらの平均を求めてシェル樹脂の平均厚みとした。

[0116] 2-2. 立体造形物の評価

(1) 立体造形物の作製

粉末材料1~10をホットプレート上に設置した造形ステージ上に敷き詰めて厚さ0.1mmの薄層を形成し、ホットプレートの温度を調整することで、表2に記載の予備加熱温度にそれぞれ加熱した。この薄層に、以下の条件で、YAG波長用ガルバノメータスキャナを搭載した50WC₂レーザから縦15mm×横20mmの範囲にレーザ光を照射して、造形物層を作製した。上記工程を10回繰り返し、10層からなる積層された立体造形物をそれぞれ製造した。

[0117] [レーザ光の出射条件]

レーザ出力：50W

レーザ光の波長：10μm

ビーム径：薄層表面で170μm

[0118] [レーザ光の走査条件]

走査速度：2000mm/sec

ライン数：1ライン

[0119] [周囲雰囲気]

温度：予備加熱温度

ガス：窒素(N₂) 100%

[0120] (2) 溶融特性の評価

上述の方法で作製した立体造形物について、任意の範囲について、SEM（走査型電子顕微鏡、商品名S-3500N 日立製作所（株）製）で撮像した。得られた画像内に確認できる被覆粒子の全個数に対して、隣接する粉末と焼結または溶融結合していた被覆粒子の個数の割合を求め、以下の基準により焼結または溶融の状態を評価した。なお、市販の走査型電子顕微鏡の

撮影条件は以下のとおりである。

[0121] 真空モード：低真空モード

加速電圧：5 kV

倍率：250倍

電子照射開始から撮影開始までの時間：3分

試料：スパッタ処理済み

試料台：アルミニウム製、接地状態

[0122] また、以下の基準で溶融特性を評価した。

○：SEM画像中にみられる被覆粒子のすべてが、隣接する粉末と焼結または溶融結合していた

△：SEM画像中にみられる被覆粒子のうち50%以上100%未満が、隣接する粉末と焼結または溶融結合していた

×：SEM画像中の50%未満の粉末材料が、隣接する粉末と焼結または溶融結合していた

[0123] (3) 凝集試験

粉末材料1～10をそれぞれ1gずつ20ccのガラス製サンプル瓶に計りとり、所定温度に保ったホットプレート上に10分間放置した。放置後、室温まで戻した後、2mmの開口径を有する金属メッシュ篩上に粉末材料を移し、20秒間振動を与え、篩上に残った粉末材料の重量を計測した。ホットプレートの設定温度を変更して上記の作業を繰り返し行い、1割以上の重量の粉末材料が残存した最初のホットプレートの温度を凝集発生温度とした。

[0124]

[表2]

粉末材料 No.	コア				シェル				TS ₆₅ — TC ₆₅ (°C)	ΔSP (J/cm ³) ^{1/2}	予備 加熱 温度 (°C)	シェル 膜厚 (nm)	平均 粒子径 (μm)	円形度 (—)	凝集 温度 (°C)	溶融 特性	
	種類	SP値 (J/cm ³) ^{1/2}	貯蔵 弾性率 10 ⁵ Pa となる 温度TC ₆₅ (°C)	予備 加熱時 コア貯蔵 弾性率 (Pa)	種類	SP値 (J/cm ³) ^{1/2}	貯蔵 弾性率 10 ⁵ Pa となる 温度TS ₆₅ (°C)	予備 加熱時 シェル貯蔵 弾性率 (Pa)									
1	PA12	26.7	170	2.0×10 ⁵	PAR	30.5	240	4.0×10 ⁸	70	3.8	200	250	52	0.953	210	○	実施例
2	PA12	26.7	170	2.1×10 ⁵	PAR	30.5	240	4.9×10 ⁸	70	3.8	190	50	51	0.980	200	○	実施例
3	PA12	26.7	170	1.9×10 ⁵	PAR	30.5	240	3.8×10 ⁸	70	3.8	205	450	52	0.970	210	○	実施例
4	PA12	26.7	170	6.5×10 ⁵	PC	20.0	180	3.7×10 ⁸	10	6.7	170	250	52	0.963	175	○	実施例
5	ABS	24.3	120	1.0×10 ⁵	PC	20.0	180	3.7×10 ⁸	60	4.3	170	250	51	0.980	175	○	実施例
6	PC	20.0	180	9.0×10 ⁵	PET	23.2	220	3.6×10 ⁸	40	3.2	190	250	53	0.972	175	○	実施例
7	PET	23.2	220	2.1×10 ⁵	PES	25.8	241	4.0×10 ⁸	21	2.6	215	250	49	0.950	220	○	実施例
8	PA12	26.7	170	3.5×10 ⁷	—	—	—	—	—	—	160	—	51	0.950	165	×	比較例
9	PS	18.8	111	1.0×10 ⁵	PPE	20.7	240	5.5×10 ⁸	129	1.9	190	250	51	0.960	175	造形できず固化	比較例
10	PP	16.4	120	4.3×10 ⁶	ABS	24.3	120	3.7×10 ⁸	0	7.9	105	250	50	0.955	110	×	比較例

[0125] 上記表2に示されるように、コア樹脂のSP値と、シェル樹脂のSP値との差の絶対値ΔSPが2.5 (J/cm³)^{1/2}～7.0 (J/cm³)^{1/2}を満たす場合（粉末材料1～7）には、凝集発生温度が予備加熱温度よりも高

く、予備加熱時に凝集が生じなかった。また、熔融特性もいずれも良好であった。予備加熱温度を170℃以上に高くすることができたため、各粉末材料を同等のレーザエネルギー量で、十分に焼結させることができた。

[0126] これに対し、 ΔSP が小さ過ぎる場合には、予備加熱時に、熔融したコア樹脂中にシェル樹脂が溶け込んでしまい、凝集発生温度が予備加熱温度より低くなった。また、凝集が生じたために、粉末自体が固化してしまい、造形することが出来なかった（粉末材料9）。一方、 ΔSP が大過ぎる場合には、被覆粒子の熔融結合が上手く進まず、上手く造形物を得ることができなかった（粉末材料10）。これは、粉末材料にレーザ光照射した際に、コア樹脂およびシェル樹脂が相分離してしまったためと考えられる。また、コアシェル構造を有さない粒子を用いた場合、実施例と同等のレーザエネルギー量では、十分に熔融もしくは焼結させることができなかった（粉末材料8）。

[0127] 本出願は、2016年3月23日出願の特願2016-058643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

[0128] 本発明に係る方法および装置によれば、粉末床熔融結合法によってより精度の高い造形が少ないレーザエネルギー量で可能となる。そのため、本発明は、粉末床熔融結合法のさらなる普及に寄与するものと思われる。

符号の説明

[0129] 100 被覆粒子
101 コア粒子
102 シェル樹脂
200 立体造形装置
210 造形ステージ
220 薄膜形成部
221 粉末供給部
222 リコータ駆動部

- 2 2 2 a リコータ
- 2 3 0 予備加熱部
- 2 3 1 第 1 のヒータ
- 2 3 2 第 2 のヒータ
- 2 3 5 温度測定器
- 2 4 0 レーザ照射部
- 2 4 1 レーザ光源
- 2 4 2 ガルバノミラー駆動部
- 2 4 2 a ガルバノミラー
- 2 4 3 レーザ窓
- 2 5 0 ステージ支持部
- 2 6 0 制御部
- 2 7 0 表示部
- 2 7 5 操作部
- 2 8 0 記憶部
- 2 9 0 ベース
- 2 8 5 データ入力部
- 3 0 0 コンピュータ装置

請求の範囲

- [請求項1] 被覆粒子を含む粉末材料の薄層の形成、前記薄層の予備加熱、および前記薄層への選択的なレーザ光照射を繰返し、前記被覆粒子どうしが熔融結合した造形物層を複数層積層して立体造形物を製造する方法に使用される粉末材料であって、
- 前記被覆粒子は、コア樹脂と、前記コア樹脂を被覆するシェル樹脂とを含み、
- 前記コア樹脂のS P 値および前記シェル樹脂のS P 値の差の絶対値が、 $2.5 \text{ (J / cm}^3\text{)}^{1/2} \sim 7.0 \text{ (J / cm}^3\text{)}^{1/2}$ であり、
- 前記シェル樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_{S(65)}$ は、前記コア樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_{C(65)}$ より高い、
- 粉末材料。
- [請求項2] 前記シェル樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_{S(65)}$ と、前記コア樹脂の貯蔵弾性率 G' が $10^{6.5} \text{ Pa}$ になる温度 $T_{C(65)}$ との差が、 5°C 以上 75°C 以下である、
- 請求項1に記載の粉末材料。
- [請求項3] 前記被覆粒子において、前記コア樹脂を被覆する前記シェル樹脂を含む層の膜厚が、 $10 \sim 500 \text{ nm}$ である、
- 請求項1または2に記載の粉末材料。
- [請求項4] 前記被覆粒子の円形度が 0.95 以上である、
- 請求項1～3のいずれか一項に記載の粉末材料。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の粉末材料からなる薄層を形成する薄層形成工程と、
- 前記薄層を予備加熱する予備加熱工程と、
- 前記予備加熱された薄層にレーザ光を選択的に照射して、前記被覆粒子どうしが熔融結合した造形物層を形成するレーザ光照射工程と、
- を含み、

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

立体造形物の製造方法。

[請求項6]

前記予備加熱温度が、前記被覆粒子の前記コア樹脂の貯蔵弾性率 G'_{c} が 10^6 Pa 以下、かつ前記シェル樹脂の貯蔵弾性率 G'_{s} が 10^8 Pa 以上となる温度である、

請求項5に記載の立体造形物の製造方法。

[図1]

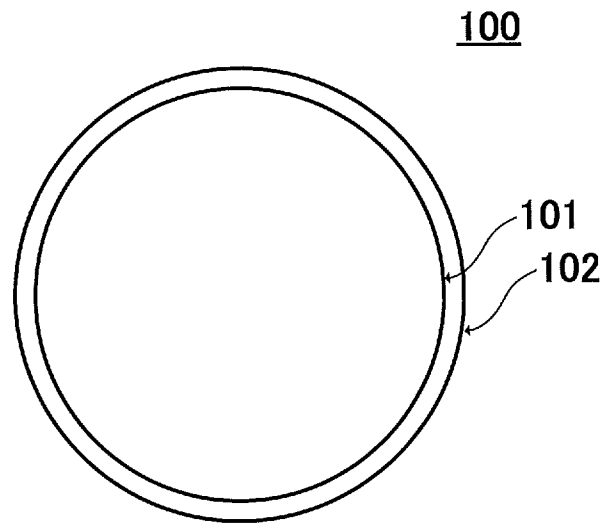


図1A

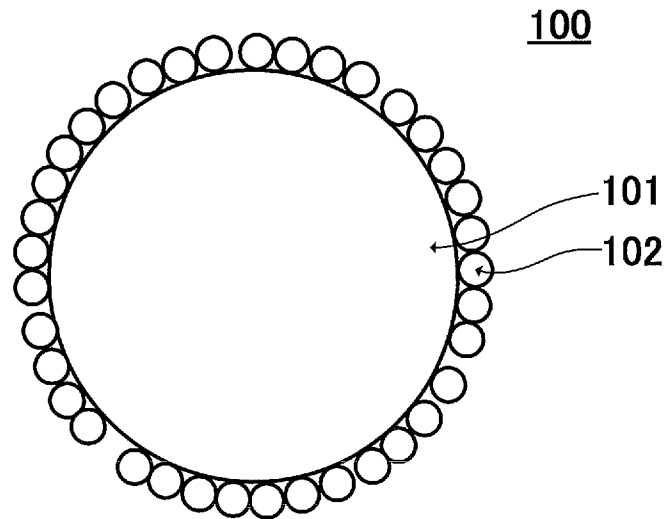
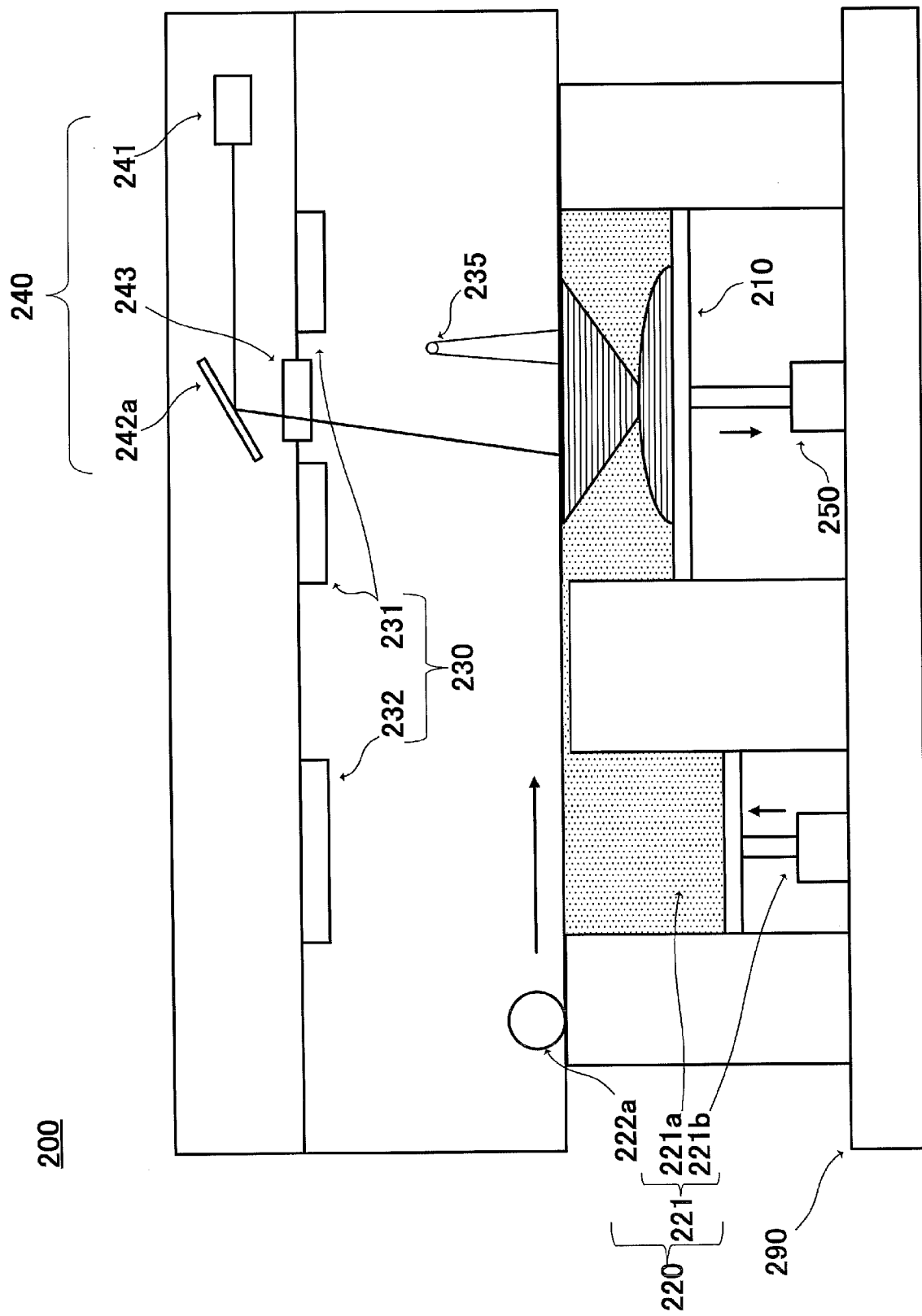
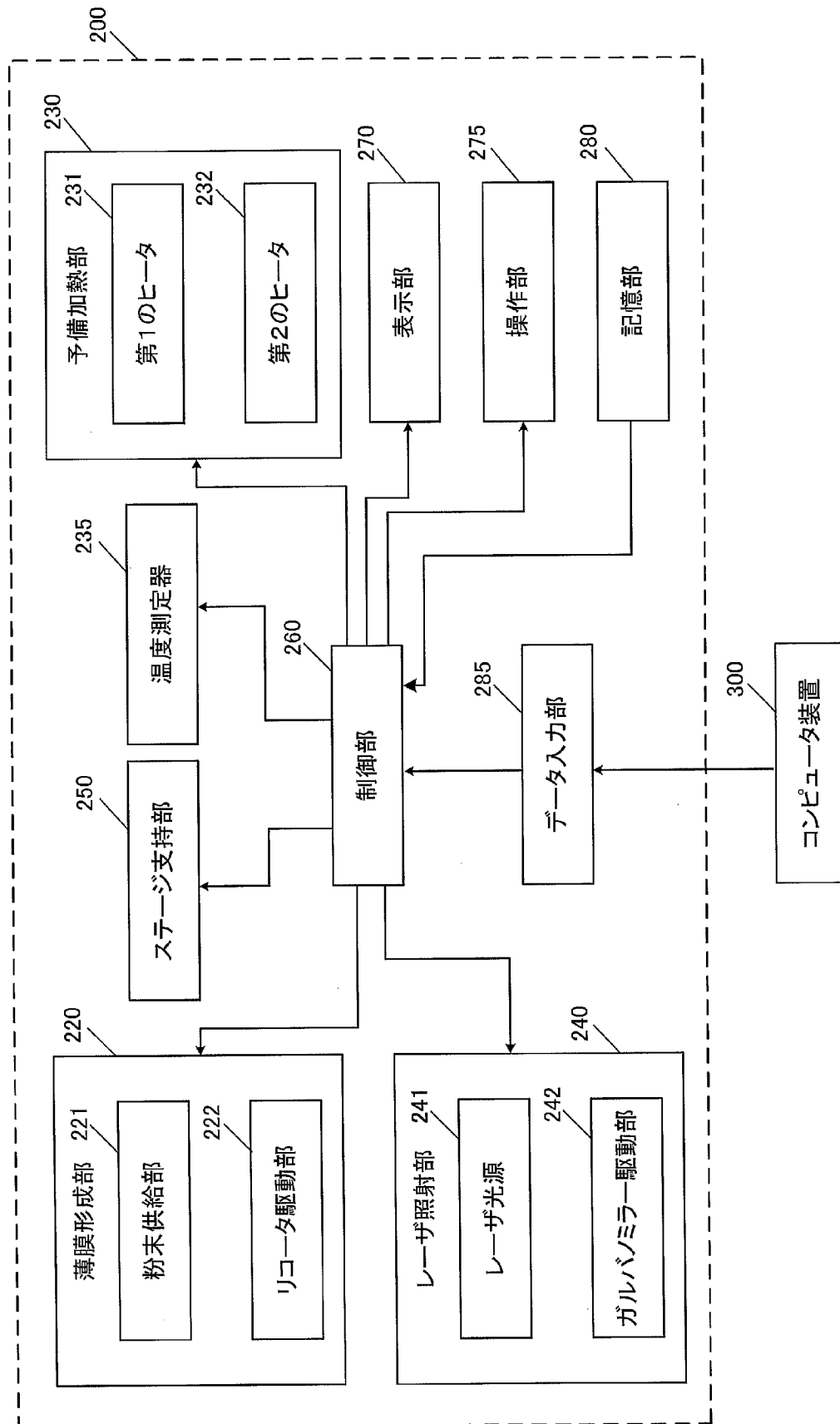


図1B

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/008708

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C67/00(2017.01)i, B33Y10/00(2015.01)i, B33Y70/00(2015.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C67/00, B33Y10/00, B33Y70/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	WO 2015/167520 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT CO., L.P.), 05 November 2015 (05.11.2015), paragraphs [0001], [0011] to [0134] & CN 106232331 A & KR 10-2016-0147772 A	1-6
A	WO 2015/106816 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT CO., L.P.), 23 July 2015 (23.07.2015), paragraphs [0002], [0019] to [0020], [0022], [0063], [0092] to [0096] & US 2016/0312037 A1	1-6

☒ 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
27 March 2017 (27.03.17)

Date of mailing of the international search report
04 April 2017 (04.04.17)

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/JP2017/008708

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/167530 A2 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT CO., L.P.), 05 November 2015 (05.11.2015), paragraphs [0011] to [0017] & CN 106255582 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29C67/00(2017.01)i, B33Y10/00(2015.01)i, B33Y70/00(2015.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29C67/00, B33Y10/00, B33Y70/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	WO 2015/167520 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L.P.) 2015.11.05, [0001], [0011]-[0134] & CN 106232331 A & KR 10-2016-0147772 A	1-6
A	WO 2015/106816 A1 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L.P.) 2015.07.23, [0002], [0019]-[0020], [0022], [0063], [0092]-[0096] & US 2016/0312037 A1	1-6

☒ 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

27.03.2017

国際調査報告の発送日

04.04.2017

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）

長谷部 智寿

4 R

3339

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/167530 A2 (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L.P.) 2015.11.05, [0011]-[0017] & CN 106255582 A	1-6