

明 細 書

発明の名称：三次元造形物

技術分野

[0001] 本開示は、三次元造形物に関する。

背景技術

[0002] 近年、三次元の立体構造物を造形する技術として、立体造形装置、いわゆる3Dプリンタへの関心が高まっている。三次元立体造形に関する方式として、例えば、粉体材料にエネルギー線を照射して選択的に熔融硬化又は焼結させることにより造形を行う粉末床熔融結合法等が知られている。

[0003] 一方、フッ素樹脂は、耐熱性、耐薬品性など、他の材料にはない優れた特性を有しており、かかるフッ素樹脂による三次元造形物への関心が高まっている。かかる含フッ素樹脂の三次元造形物は、例えば、特許文献1に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2019-194019号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本開示は、機械特性に優れたフッ素樹脂の三次元造形物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

[0006] 本開示は、以下の態様を含む。

[1] フッ素樹脂を含む三次元造形物であって、引張破断応力は、9MPa以上である、三次元造形物。

[2] 引張破断応力は、10MPa以上である、上記[1]に記載の三次元造形物。

[3] 引張破断応力は、19MPa以上である、上記[1]又は上記[2]

」に記載の三次元造形物。

〔４〕 引張破断伸びは、５％以上である、上記〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の三次元造形物。

〔５〕 引張破断伸びは、２０％以上である、上記〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の三次元造形物。

〔６〕 引張破断伸びは、２００％以上である、上記〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の三次元造形物。

〔７〕 前記フッ素樹脂の表面粗さは、３０μm以下である、上記〔１〕～〔６〕のいずれか１項に記載の三次元造形物。

〔８〕 三次元造形後に打ち抜き工程を経ている、上記〔１〕～〔７〕のいずれか１項に記載の三次元造形物。

〔９〕 前記フッ素樹脂のＭＦＲは、０．１ｇ／１０分以上である、上記〔１〕～〔８〕のいずれか１項に記載の三次元造形物。

〔１０〕 前記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、又はエチレン－テトラフルオロエチレン共重合体である、上記〔１〕～〔９〕のいずれか１項に記載の三次元造形物。

〔１１〕 フッ素樹脂を含む三次元造形物の製造方法であって、
フッ素樹脂の粉体を、粉末床溶融結合法により造形する工程を含む、
三次元造形物の製造方法。

〔１２〕 前記粉末床溶融結合法により造形する工程の後に、打ち抜き工程を含む、上記〔１０〕に記載の三次元造形物の製造方法。

〔１３〕 前記粉末床溶融結合法により造形する工程の後に、アニール処理工程を含む、上記〔１１〕又は〔１２〕に記載の三次元造形物の製造方法。

〔１４〕 前記フッ素樹脂の粉体は、別の粉末床溶融結合法による造形工程に付された未溶融のフッ素樹脂粉体を回収したものである、上記〔１１〕～〔１３〕のいずれか１項に記載の三次元造形物の製造方法。

〔１５〕 前記フッ素樹脂のＭＦＲは、０．１ｇ／１０分以上である、上記〔

〔 1 1 〕 ～ 〔 1 4 〕 のいずれか 1 項に記載の三次元造形物の製造方法。

〔 1 6 〕 前記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、又はエチレン－テトラフルオロエチレン共重合体である、上記〔 1 1 〕 ～ 〔 1 5 〕 のいずれか 1 項に記載の三次元造形物の製造方法。

発明の効果

〔 0007 〕 本開示の三次元造形物は、優れた機械特性を有する。

発明を実施するための形態

〔 0008 〕 以下、本開示の三次元造形物について説明する。

〔 0009 〕 本明細書において、「三次元造形物」とは、立体造形装置により製造された立体造形物をいう。

〔 0010 〕 本開示の三次元造形物の引張破断応力は、 9 M P a 以上、好ましくは 1 0 M P a 以上、より好ましくは 2 0 M P a 以上である。当該引張破断応力は、高いほど好ましく、特に上限は限定されないが、例えば、 1 0 0 M P a 以下であり得る。

〔 0011 〕 上記引張破断応力は、造形面に垂直な方向又は平行な方向の引張破断応力のいずれであってもよく、好ましくは造形面に垂直な方向の引張破断応力である。

〔 0012 〕 上記引張破断応力は、 A S T M D 3 3 0 7 に準拠して、テンシロン万能試験機（ O R I E N T I C 社製 R T C - 1 2 2 5 A ）を用いて、チャック間 2 2 . 5 m m 、クロスヘッドスピード 5 0 m m / m i n で引張試験を 5 回行った平均値として測定される。

〔 0013 〕 一の態様において、本開示の三次元造形物の引張破断伸びは、好ましくは 5 % 以上、より好ましくは 2 0 % 以上、さらに好ましくは 2 0 0 % 以上である。当該引張破断伸びは、高いほど好ましく、特に上限は限定されないが、例えば、 1 0 0 0 % 以下であり得る。

〔 0014 〕 上記引張破断伸びは、造形面に垂直な方向又は平行な方向の引張破断伸びのいずれであってもよく、好ましくは造形面に垂直な方向の引張破断伸びで

ある。

- [0015] 上記引張破断伸びは、ASTM D3307に準拠して、テンシロン万能試験機（ORIENTIC社製RTC-1225A）を用いて、チャック間22.5mm、クロスヘッドスピード50mm/minで引張試験を5回行った平均値として測定される。
- [0016] 一の態様において、本開示の三次元造形物の引張降伏応力は、好ましくは9MPa以上、より好ましくは10MPa以上、さらに好ましくは13MPa以上である。当該引張降伏応力は、高いほど好ましく、特に上限は限定されないが、例えば、100MPa以下であり得る。
- [0017] 上記引張降伏応力は、造形面に垂直な方向又は平行な方向の引張降伏応力のいずれであってもよく、好ましくは造形面に垂直な方向の引張降伏応力である。
- [0018] 上記引張降伏応力は、ASTM D3307に準拠して、テンシロン万能試験機（ORIENTIC社製RTC-1225A）を用いて、チャック間22.5mm、クロスヘッドスピード50mm/minで引張試験を5回行った平均値として測定される。
- [0019] 一の態様において、本開示の三次元造形物の引張降伏伸びは、好ましくは5%以上、より好ましくは7%以上、さらに好ましくは9%以上である。当該引張降伏伸びは、高いほど好ましく、特に上限は限定されないが、例えば、100%以下であり得る。
- [0020] 上記引張降伏伸びは、造形面に垂直な方向又は平行な方向の引張降伏伸びのいずれであってもよく、好ましくは造形面に垂直な方向の引張降伏伸びである。
- [0021] 上記引張降伏伸びは、ASTM D3307に準拠して、テンシロン万能試験機（ORIENTIC社製RTC-1225A）を用いて、チャック間22.5mm、クロスヘッドスピード50mm/minで引張試験を5回行った平均値として測定される。
- [0022] 一の態様において、本開示の三次元造形物の弾性率は、好ましくは200

MPa～800MPa、より好ましくは300MPa～600MPaである。

[0023] 上記弾性率は、造形面に垂直な方向又は平行な方向の弾性率のいずれであってもよく、好ましくは造形面に垂直な方向の弾性率である。

[0024] 上記弾性率は、ASTM D3307に準拠して、テンシロン万能試験機（ORIENTIC社製RTC-1225A）を用いて、チャック間22.5mm、クロスヘッドスピード50mm/minで引張試験を5回行った平均値として測定される。

[0025] 一の態様において、本開示の三次元造形物の表面粗さ（Ra）は、好ましくは30μm以下、より好ましくは15μm以下、さらに好ましくは5μm以下であり得る。当該表面粗さは、小さいほど好ましく、特に下限は限定されないが、例えば、0.05μm以上であり得る。三次元構造物の表面粗さを5μm以下にすることにより、三次元構造物の機械特性、特に引張破断応力、引張破断伸び、引張降伏応力、引張降伏伸び等が向上する。

[0026] 上記表面粗さ（Ra）は、JIS B 0601-2001に準拠して測定される。

[0027] 本開示の三次元造形物は、フッ素樹脂の粉体を含む造形材料を、粉末床溶融結合法を用いて造形することにより得られる。

[0028] 上記フッ素樹脂は、粉末床溶融結合法において用いることができるフッ素樹脂、即ち、溶融可能なフッ素樹脂であれば特に限定されない。該フッ素樹脂は、好ましくは、エネルギー線、例えば各種レーザー、例えば、CO₂レーザー、ファイバレーザー、YAGレーザー、好ましくはCO₂レーザーにより溶融し得る熱可塑性フッ素樹脂であり得る。

[0029] 上記フッ素樹脂としては、例えば、フッ素含有オレフィン単位として、テトラフルオロエチレン（TFE）単位、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）単位、フッ化ビニル（VF）単位、フッ化ビニリデン（VDF）単位、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）単位、トリフルオロエチレン（TrFE）単位、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）単位、

フッ素含有ジオキソール類などの1種又は2種以上が挙げられる。一の態様において、PAVE単位としては、パーフルオロメチルビニルエーテル単位、パーフルオロプロピルビニルエーテル単位等が挙げられる。また、フッ素非含有オレフィン単位として、上記フルオロオレフィンと反応性を有する炭化水素系単量体等が挙げられる。上記炭化水素系単量体としては、例えば、アルケン類、アルキルビニルエーテル類、ビニルエステル類、アルキルアリルエーテル類、及び、アルキルアリルエステル類からなる群より選択される少なくとも1種のフッ素非含有オレフィン単位であることが好ましい。

[0030] 一の態様において、上記フッ素樹脂としては、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルコキシエチレン共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ネオフロンEFEP(商標)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体(PAVE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、クロロトリフルオロエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーフッ化ビニリデン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン共重合体、及びフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。これらのフッ素樹脂は、単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。

[0031] 好ましい態様において、上記フッ素樹脂は、例えば、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルコキシエチレン共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、又はエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)であり得る。これらのフッ素樹脂は、単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。好ましくは、これらのフッ素樹脂は、単独で用いられる。

[0032] 上記フッ素樹脂の数平均分子量は、特に限定されないが、例えば10万～1000万、好ましくは50万～500万であり得る。好ましい態様におい

て、本開示の造形材料は、粉末床溶融結合法において用いることができることから、フッ素樹脂は比較的分子量、例えば300万以下、200万以下又は100万以下であり得る。低分子量のフッ素樹脂を用いることにより、造形した立体構造物の機械的強度が向上する。

[0033] 上記フッ素樹脂の融点は、特に限定されないが、例えば100℃～350℃、好ましくは150℃～330℃であり得る。フッ素樹脂の融点を100℃以上にするることにより、造形した立体構造物の耐熱性が向上する。また、フッ素樹脂の融点を350℃以下にするることにより、造形温度を下げるることができる。

[0034] 上記フッ素樹脂のメルトフローレイト（MFR）は、特に限定されないが、例えば0.1g/10分以上、好ましくは5g/10分以上、より好ましくは10g/10分以上であり得る。特に上限は限定されないが、例えば、100g/10分以下であり得る。フッ素樹脂のMFRを10g/10分以上にすることにより、三次元構造物の機械特性、特に引張破断応力、引張破断伸び、引張降伏応力、引張降伏伸び等が向上する。

[0035] 本開示において、上記のフッ素樹脂は、粉体として造形材料に含まれる。

[0036] 上記フッ素樹脂の粉体は、好ましくは、D50が30μm以上200μm以下であり、D10が12μm以上である。

[0037] 一の態様において、上記フッ素樹脂の粉体のD50は、30μm以上200μm以下、好ましくは30μm以上100μm以下、より好ましくは40μm以上100μm以下、さらに好ましくは40μm以上80μm以下、特に好ましくは50μm以上70μm以下であり得る。フッ素樹脂のD50を30μm以上とすることにより、造形材料の流動性が向上し、均一な薄層の形成が容易になる。フッ素樹脂のD50をより大きくすることにより、造形材料の流動性をより高めることができる。また、フッ素樹脂のD50を200μm以下とすることにより、造形された立体構造物において滑らかな表面を得ることが容易になる。フッ素樹脂のD50をより小さくすることにより、立体構造物においてより滑らかな表面を得ることができる。

- [0038] 一の態様において、上記フッ素樹脂の粉体のD10は、12 μm 以上、好ましくは13 μm 以上、より好ましくは15 μm 以上、さらに好ましくは17 μm 以上であり得る。フッ素樹脂の粉体のD10を12 μm 以上とすることにより、造形材料の流動性が向上し、均一な薄層の形成が容易になる。フッ素樹脂の粉体のD10をより大きくすることにより、造形材料の流動性をより高めることができる。また、フッ素樹脂の粉体のD10の上限は、D50に近いほど好ましく、特に限定されない。D10がD50に近いほど、造形材料の流動性が向上し、均一な薄層の形成が容易になる。例えば、フッ素樹脂の粉体のD10は、50 μm 以下、30 μm 以下、又は20 μm 以下であり得る。
- [0039] 好ましい態様において、上記フッ素樹脂の粉体は、D50が50 μm 以上70 μm 以下であり、D10が17 μm 以上である。
- [0040] 一の態様において、上記フッ素樹脂の粉体のD90は、好ましくは50 μm 以上500 μm 以下、より好ましくは60 μm 以上200 μm 以下、さらに好ましくは80 μm 以上150 μm 以下、特に好ましくは90 μm 以上130 μm 以下であり得る。フッ素樹脂の粉体のD90を50 μm 以上とすることにより、造形材料の流動性が向上し、均一な薄層の形成が容易になる。フッ素樹脂の粉体のD90をより大きくすることにより、造形材料の流動性をより高めることができる。また、フッ素樹脂の粉体のD90を500 μm 以下とすることにより、造形された立体構造物において滑らかな表面を得ることが容易になる。フッ素樹脂の粉体のD90をより小さくすることにより、立体構造物においてより滑らかな表面を得ることができる。
- [0041] 好ましい態様において、上記フッ素樹脂の粉体は、D50が50 μm 以上70 μm 以下であり、D10が17 μm 以上であり、D90が130 μm 以下である。
- [0042] ここに、上記「D10」、「D50」及び「D90」とは、いわゆる体積累積粒径であり、体積基準で粒度分布を求め、全体積を100%とした累積曲線において、粒径の小さい方からの累積値がそれぞれ、10%、50%及

び90%となる点の粒径を意味する。本開示において、上記粒径は、レーザー一回折法により測定される。

[0043] 一の態様において、上記フッ素樹脂の粉体の静嵩密度は、好ましくは0.850g/ml以上1.500g/ml以下、より好ましくは0.900g/ml以上1.300g/ml以下、さらに好ましくは0.950g/ml以上1.100g/ml以下であり得る。フッ素樹脂の粉体の静嵩密度を0.850g/ml以上とすることにより、フッ素樹脂を溶融して造形した際の体積変化を小さくすることができる。フッ素樹脂の静嵩密度をより大きくすることにより、造形時の体積変化をより小さくすることができる。また、フッ素樹脂の粉体の静嵩密度を1.500g/ml以下とすることにより、造形材料の流動性が向上し、均一な薄層の形成が容易になる。フッ素樹脂の静嵩密度をより小さくすることにより、造形材料の流動性をより高めることができる。尚、本開示において、上記静嵩密度は、JIS K 6891に記載の方法により測定される。

[0044] 一の態様において、上記フッ素樹脂の粉体のハウズナー比は、好ましくは1.10以上1.30以下、より好ましくは1.20以上1.25以下であり得る。フッ素樹脂の粉体のハウズナー比をかか範囲とすることにより、造形材料の流動性が向上し、均一な薄層の形成が容易になる。ここに、「ハウズナー比」とは、タップ密度/静嵩密度で表される比を意味する。尚、本開示において、上記ハウズナー比は、パウダーテスター（ホソカワミクロン株式会社製）により測定される。

[0045] 一の態様において、上記フッ素樹脂の粉体の真球度は、好ましくは0.60以上、より好ましくは0.60以上0.98以下、さらに好ましくは0.70以上0.95以下、さらにより好ましくは0.80以上0.95以下であり得る。フッ素樹脂の粉体の真球度をかか範囲とすることにより、造形材料の流動性が向上し、均一な薄層の形成が容易になる。ここに、「真球度」とは、粉体の真球からのずれを意味し、透過型電子顕微鏡により写真撮影して得られる写真投影図における任意の50個の粒子

について、それぞれその最大径と、これと直交する短径との比（最大径／短径）の平均値を意味する。真球度が1に近づくほど真球に近づく。

[0046] 別の好ましい態様において、本開示の造形材料は、フッ素樹脂の粉体からなる。

[0047] 本開示の三次元造形物の造形に用いられる造形材料は、上記フッ素樹脂の粉体以外に他の材料を含み得る。

[0048] 他の材料としては、例えば、造形補助剤、例えばシリカ（ SiO_2 ）（例えば、シリカ粒子、シリカガラス繊維）、炭素繊維、グラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラーレン、酸化アルミニウム、クレー、モンモリロナイト、タルク等が挙げられる。本開示の造形材料に、造形補助剤、特にシリカを加えることにより、造形材料の流動性及び造形性が向上する。

[0049] 好ましい態様において、上記造形材料は、フッ素樹脂材料とシリカの混合物であり得る。

[0050] 上記シリカの含有量は、造形材料全体に対して、好ましくは0.1質量％～1.0質量％、より好ましくは0.1質量％～0.5質量％、さらに好ましくは0.1質量％～0.3質量％であり得る。シリカの含有量を0.1質量％以上とすることにより、造形材料の流動性及び造形性が向上する。シリカの含有量をより多くすることにより、造形材料の流動性及び造形性、及び立体構造物の機械的強度がより向上する。また、シリカの含有量を1.0質量％以下とすることにより、フッ素樹脂の含有量を十分に確保することができ、立体構造物において十分にフッ素樹脂の特性を発現させることができる。

[0051] 上記シリカは、好ましくは、上記フッ素樹脂と同等の粒径を有する。

[0052] 別の他の材料としては、レーザー吸収着色材料が挙げられる。レーザー吸収着色材料は、波長1 μm 前後又は10 μm 前後のレーザー光を吸収可能な材料であれば特に限定されず、カーボン、金属、顔料、染料などを用いることができる。好ましくは、カーボンが主成分として用いられる。上記レーザ

一吸収着色材料の平均粒径は約 $10\ \mu\text{m}$ 、粒径範囲 $2\ \mu\text{m}\sim 40\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。造形材料中のレーザー吸収着色材料の含有量は、例えば、 $0.05\text{質量}\%\sim 0.20\text{質量}\%$ の範囲が好ましい。

[0053] 一の態様において、上記シリカの粒子のD50は、 $30\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $30\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $40\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $40\ \mu\text{m}\sim 80\ \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $50\ \mu\text{m}\sim 70\ \mu\text{m}$ であり得る。

[0054] 上記したように、本開示の三次元造形物は、フッ素樹脂の粉体を含む造形材料を、粉末床溶融結合法を用いて造形することにより得られる。

[0055] 従って、本開示は、フッ素樹脂を含む三次元造形物の製造方法であって、フッ素樹脂の粉体を、粉末床溶融結合法により造形する工程を含む、三次元造形物の製造方法を提供する。

[0056] 上記粉末床溶融結合法を用いる造形装置は、一般的に、造形を行う造形台の両側に、造形材料を収納する粉体収納容器を備える。さらに、粉体収納容器中の造形材料を造形台に供給し、薄層を形成するリコータ、及び薄層にレーザーを照射するレーザー部を備える。

[0057] まず、粉体収納容器に、必要な量の造形材料を収納する。次いで、造形台の高さを薄層の厚みに相当する高さだけ降下させる。一方、粉体収納容器の底を上昇させ、粉体収納容器の上方に適量の造形材料を持ち上げる。この造形材料をリコータにより造形台上に運び入れ、表面をすり切るようにリコータを移動させることにより、造形台上に薄層を形成する。次いで、造形する立体構造物のスライスデータに基づき、レーザー光を走査して、薄層を溶融、結合させて、粉体を硬化させる。この操作を繰り返すことにより、順次スライスデータに対応する層が形成され、立体構造物が造形される。

[0058] 好ましくは、造形の際、供給エリアである粉体収納容器の粉体の温度、及び造形エリアである造形台上の粉体の温度は、用いる造形材料に応じて適宜制御される。かかる温度を制御することにより、より均一な薄層を形成することができ、また、より精密な造形を行うことが可能になる。

- [0059] 一の態様において、照射するレーザーのエネルギー密度の下限は、 0.01 J/mm^3 、好ましくは 0.05 J/mm^3 、より好ましくは 0.10 J/mm^3 であり、上限は樹脂の分解が起きない範囲であればよく、例えば 10.00 J/mm^3 、好ましくは 5.00 J/mm^3 である。照射するレーザーのエネルギー密度を、上記の範囲にすることにより、得られる三次元造形物の機械特性が向上する。
- [0060] 一の態様において、造形工程の後にアニール処理工程を行う。アニール処理を行うことにより、層間強度が高くなり、得られる三次元造形物の機械特性が向上する。
- [0061] 上記アニール処理の温度は、三次元造形物の形状が保たれる温度以下であればよく、例えば $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $200^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ であり得る。
- [0062] 上記アニール処理の時間は、特に限定されず、1分～120分、好ましくは10分～60分であり得る。
- [0063] 一の態様において、造形材料を所定の形状に造形した後、打ち抜き処理を行う。造形工程後に打ち抜き工程を行うことにより、得られる三次元造形物の表面状態が平滑となり、三次元造形物の機械特性が向上する。
- [0064] 一の態様において、造形工程の後に、上記アニール工程及び打ち抜き工程の両方を行う。アニール工程と打ち抜き工程の順番は特に限定されず、アニール工程の後に打ち抜き工程を行ってもよく、打ち抜き工程の後にアニール工程を行ってもよい。
- [0065] 一の態様において、造形に用いるフッ素樹脂の粉体は、別の粉末床溶融結合法による造形工程に付された未溶融のフッ素樹脂粉体を回収したものであってもよい。例えば、上記フッ素樹脂の粉体は、造形エリア上に層形成されたフッ素樹脂のうち、レーザー照射されず溶融しなかった粉体を回収し、必要に応じてシフターにかけたものであってもよく、または混合機を用いて造形に使用していない粉体と回収した粉体を所定の割合で混ぜたものであってもよい。このようにフッ素樹脂の粉体を再利用した場合であっても、再利用

しない場合と同等の機械強度を得ることができる。

実施例

[0066] 実施例 1

フッ素樹脂として、P F A の粉体を準備した。当該 P F A の粉体の M F R は、25.5 g / 10 分であった。上記の粉体を、粉体床熔融結合式の 3 D プリンタを用いて、A S T M D 1 7 0 8 に準拠したダンベル形状（1.5 mm 厚）に造形した。造形条件は下記の通りであった。

[0067] 造形条件

造形温度：供給エリア 260℃、造形エリア 280℃

エネルギー密度：0.10 J / mm³

[0068] 実施例 2

実施例 1 と同様に造形した後、310℃で30分間アニールすること以外は、実施例 1 と同様にして、三次元造形物を得た。

[0069] 実施例 3

エネルギー密度を 0.14 J / mm³ に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、三次元造形物を得た。

[0070] 実施例 4

実施例 1 と同様の条件でシート状に造形した後、A S T M D 1 7 0 8 に準拠したダンベル形状（1.5 mm 厚）に打ち抜くことにより、三次元造形物を得た。

[0071] 実施例 5

実施例 1 の造形工程において使用して、造形部においてレーザー照射されなかった粉体を再利用して、実施例 1 と同じ条件で再度造形して、三次元造形物を得た。

[0072] 実施例 6

実施例 5 と同様の条件でシート状に造形した後、A S T M D 1 7 0 8 に準拠したダンベル形状（1.5 mm 厚）に打ち抜くことにより、三次元造形物を得た。

[0073] 実施例 7

フッ素樹脂として、F E P の粉体を準備した。当該 F E P の粉体の M F R は、24.8 g / 10 分であった。上記の粉体を、粉体床溶融結合式の 3 D プリンタを用いて、A S T M D 1 7 0 8 に準拠したダンベル形状（1.5 mm 厚）に造形した。造形条件は下記の通りであった。

[0074] 造形条件

造形温度：供給エリア 220℃、造形エリア 240℃

エネルギー密度：0.11 J / mm³

[0075] <評価>

上記で得られた実施例 1 ～ 7 の試料について、弾性率、引張降伏応力、引張降伏伸び、引張破断応力、及び引張破断伸びを測定した。引張条件は、24℃で 50 mm / 分の速さとした。結果を下記表に示す。なお、三次元構造物の造形面に対して平行方向を X Y 方向とし、造形面に対して垂直方向を Z 方向とした。

[0076] [表1]

項目	単位	実施例							
		1		2	3	4	5	6	7
引張方向		XY	Z	Z	Z	XY	XY	XY	XY
弾性率	MPa	416	372	406	404	473	401	512	388
降伏応力	MPa	12.3	9.4	10.5	11.8	13.4	12.7	13.9	11.9
降伏伸び	%	6.9	5.8	9.5	7.0	7.0	7.5	7.5	6.8
破断応力	MPa	14.1	9.4	10.9	13	19.7	14.5	21.0	13.6
破断伸び	%	176	6.3	23	157	294	174	301	140

[0077] 上記の結果から、本開示の三次元構造物は、良好な機械特性を有することが確認された。特に、造形工程後にアニール工程又は打ち抜き工程を行った実施例 2 及び 4、並びにエネルギー密度を高めた実施例 3 は、特に良好な機械特性を有することが確認された。さらに、フッ素樹脂の粉体を再利用した実施例 5 は、未使用の粉体を利用した実施例 1 と同様の機械特性を有することが確認された。また、フッ素樹脂の粉体を再利用した場合であって、打ち抜き工程を行った実施例 6 は、未使用の粉体を利用した実施例 4 と同様に、

機械特性が向上することが確認された。実施例 7 の結果から、フッ素樹脂の粉体の種類を変更した場合であっても、実施例 1 と同等の効果が得られることが確認された。

産業上の利用可能性

[0078] 本開示の三次元造形物は、機械特性に優れていることから、種々の用途に好適に利用され得る。

請求の範囲

- [請求項1] フッ素樹脂を含む三次元造形物であって、引張破断応力は、9 MPa 以上である、三次元造形物。
- [請求項2] 引張破断応力は、10 MPa 以上である、請求項1に記載の三次元造形物。
- [請求項3] 引張破断応力は、19 MPa 以上である、請求項1又は2に記載の三次元造形物。
- [請求項4] 引張破断伸びは、5 %以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の三次元造形物。
- [請求項5] 引張破断伸びは、20 %以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の三次元造形物。
- [請求項6] 引張破断伸びは、200 %以上である、請求項1～5のいずれか1項に記載の三次元造形物。
- [請求項7] 前記フッ素樹脂の表面粗さは、30 μ m以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の三次元造形物。
- [請求項8] 三次元造形後に打ち抜き工程を経ている、請求項1～7のいずれか1項に記載の三次元造形物。
- [請求項9] 前記フッ素樹脂のMFRは、0.1 g/10分以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載の三次元造形物。
- [請求項10] 前記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、又はエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体である、請求項1～9のいずれか1項に記載の三次元造形物。
- [請求項11] フッ素樹脂を含む三次元造形物の製造方法であって、
フッ素樹脂の粉体を、粉末床溶融結合法により造形する工程を含む、
三次元造形物の製造方法。
- [請求項12] 前記粉末床溶融結合法により造形する工程の後に、打ち抜き工程を

含む、請求項 1 1 に記載の三次元造形物の製造方法。

[請求項13] 前記粉末床溶融結合法により造形する工程の後に、アニール処理工程を含む、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の三次元造形物の製造方法。

[請求項14] 前記フッ素樹脂の粉体は、別の粉末床溶融結合法による造形工程に付された未溶融のフッ素樹脂粉体を回収したものである、請求項 1 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載の三次元造形物の製造方法。

[請求項15] 前記フッ素樹脂のMFRは、0. 1 g / 1 0 分以上である、請求項 1 1 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の三次元造形物の製造方法。

[請求項16] 前記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルコキシエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、又はエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体である、請求項 1 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の三次元造形物の製造方法。