

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7586828号
(P7586828)

(45)発行日 令和6年11月19日(2024.11.19)

(24)登録日 令和6年11月11日(2024.11.11)

(51)国際特許分類

B 2 9 C	64/314 (2017.01)	B 2 9 C	64/314
B 2 9 C	64/106 (2017.01)	B 2 9 C	64/106
B 3 3 Y	80/00 (2015.01)	B 3 3 Y	80/00

F I

請求項の数 8 (全25頁)

(21)出願番号	特願2021-548932(P2021-548932)	(73)特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都中央区八重洲二丁目2番1号
(86)(22)出願日	令和2年9月23日(2020.9.23)	(73)特許権者	505130112
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/035806	(74)代理人	株式会社プライムポリマー 東京都中央区八重洲二丁目2番1号
(87)国際公開番号	WO2021/060278	(72)発明者	110001519 弁理士法人太陽国際特許事務所
(87)国際公開日	令和3年4月1日(2021.4.1)	(72)発明者	近藤 佑樹 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井
審査請求日	令和4年2月28日(2022.2.28)	(72)発明者	化学株式会社内
審判番号	不服2023-19403(P2023-19403/J 1)	(72)発明者	伊藤 智章 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井
審判請求日	令和5年11月15日(2023.11.15)	(72)発明者	化学株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2019-174751(P2019-174751)	(72)発明者	竹内 文人
(32)優先日	令和1年9月25日(2019.9.25)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2020-71719(P2020-71719)		
(32)優先日	令和2年4月13日(2020.4.13)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 3次元造形用材料、3次元造形物、及び3次元造形物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂と、熱可塑性エラストマーと、充填材と、からなり、

前記熱可塑性樹脂は、プロピレン系重合体であり、

前記充填材は、タルクを含み、

前記充填材の含有量が、3次元造形用材料の全質量に対して、25質量%以上50質量%以下であり、

前記熱可塑性エラストマーの含有量が、3次元造形用材料の全質量に対して、20質量%以上であり、

前記熱可塑性エラストマーは、プロピレン系エラストマーであり、融点が80~120で、ショアD硬度が40~60で、メルトフローレートが2g/10min~20g/10minである、3次元造形用材料(但し、酸変性ポリオレフィン系樹脂を含む場合を除く)。

【請求項2】

前記熱可塑性樹脂の含有量が、前記3次元造形用材料の全質量に対して、0.1質量%以上50質量%以下である、請求項1に記載の3次元造形用材料。

【請求項3】

前記熱可塑性エラストマーの含有量が、前記3次元造形用材料の全質量に対して、20質量%以上40質量%以下である、請求項1又は請求項2に記載の3次元造形用材料。

【請求項4】

測定用熱プレス品に成形されたときの前記測定用熱プレス品の J I S K 7 1 6 1 - 2 : 2 0 1 4 に準拠した引張弾性率 X (M P a) が下記式 (I) を満たし、

測定用ハニカム造形物に積層造形されたときの前記測定用ハニカム造形物の平均反り量 Y (m m) が下記式 (II a) を満たし、

前記測定用熱プレス品は、前記 3 次元造形用材料を熱プレス成形して得られた J I S K 7 1 6 1 - 2 : 2 0 1 4 に規定される 1 B A 形試験片であり、

前記測定用ハニカム造形物は、

単位空間体積に占める前記 3 次元造形用材料の体積の比率を示す充填率が 1 0 0 % となるように前記 3 次元造形用材料を材料押出法により積層造形して得られた、 2 5 0 m m × 1 0 0 m m × 高さ 1 5 m m の直方体状フレーム部と、

前記直方体状フレーム部内に、前記充填率が 3 0 % となるように前記 3 次元造形用材料を前記材料押出法により積層造形して得られたハニカム構造部と、からなり、

前記平均反り量 Y は、前記測定用ハニカム造形物を定盤に載置したときの、前記定盤からの前記直方体状フレーム部の 4 隅の浮き上がり量の算術平均値を示す、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の 3 次元造形用材料。

式 (I) 5 0 X 4 0 0 0

式 (II a) 0 Y 6 . 0

【請求項 5】

前記熱可塑性エラストマーの含有量が、前記 3 次元造形用材料の全質量に対して、 2 0 質量 % 以上 7 0 質量 % 未満であり、

前記充填材の含有量が、前記 3 次元造形用材料の全質量に対して、 2 5 質量 % 以上 5 0 質量 % 未満であり、

前記熱可塑性エラストマーの含有量と前記充填材の含有量との合計が、前記 3 次元造形用材料の全質量に対して、 4 5 質量 % 以上 9 0 質量 % 未満である、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の 3 次元造形用材料。

【請求項 6】

測定用造形物に積層造形されたときの前記測定用造形物の J I S K 7 1 6 1 - 2 : 2 0 1 4 に準拠した引張試験の破断応力 [M P a] が下記式 (III) を満たし、

測定用ハニカム造形物に積層造形されたときの前記測定用ハニカム造形物の平均反り量 Y [m m] が下記式 (II b) を満たし、

前記測定用造形物は、単位空間体積に占める前記 3 次元造形用材料の体積の比率を示す充填率が 1 0 0 % で、かつ前記 3 次元造形用材料の積み重ね方向と前記引張試験における前記測定用造形物の引張方向とが平行となるように、前記 3 次元造形用材料が材料押出法により積層造形され、機械加工されて得られた J I S K 7 1 6 1 - 2 : 2 0 1 4 に規定される 1 B A 形試験片であり、

前記測定用ハニカム造形物は、

前記充填率が 1 0 0 % となるように前記 3 次元造形用材料を前記材料押出法により積層造形して得られた、 2 5 0 m m × 1 0 0 m m × 高さ 1 5 m m の直方体状フレーム部と

前記直方体状フレーム部内に、前記充填率が 3 0 % となるように前記 3 次元造形用材料を前記材料押出法により積層造形して得られたハニカム構造部と、からなり、

前記平均反り量 Y は、前記測定用ハニカム造形物を定盤に載置したときの、前記定盤からの前記直方体状フレーム部の 4 隅の浮き上がり量の算術平均値を示す、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の 3 次元造形用材料。

式 (III) 6 . 5 < 2 0 0

式 (II b) 0 Y 4 . 0

【請求項 7】

請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の 3 次元造形用材料を溶融する溶融工程と、溶融された前記 3 次元造形用材料を 3 次元造形物製造装置のノズルから押し出し、3 次元造形物を造形する造形工程と、

を有する 3 次元造形物の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の 3 次元造形用材料の造形物である 3 次元造形物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本開示は、3 次元造形用材料、3 次元造形物、及び 3 次元造形物の製造方法に関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

近年、効率的な造形技術の 1 つとして、3 次元造形用の製造装置を用いて 3 次元造形物を造形する方法が注目されている。3 次元造形物を造形するには、3 次元造形物の 3 次元の座標データ（以下、「3 D データ」という。）が必要とされる。スライサー・ソフトウェアは、3 D データを輪切りにして、複数の 2 次元データを生成する。3 次元造形用の製造装置は、複数の 2 次元データをもとに、2 次元層を順次積層する。これによって 3 次元造形物は、造形される（例えば、特許文献 1 参照）。

10

【0 0 0 3】

3 次元造形物の造形方式としては、材料押出（M E X ; Material Extrusion）方式、光造形方式、インクジェット方式、粉末固着造形方式、粉末焼結造形方式等が挙げられる。これらの方程式の中でも、材料押出方式は、幅広い材料選択が可能である点で特に注目されている。

20

【0 0 0 4】

材料押出方式は、熱により溶解された熱可塑性樹脂をノズルから押出して積層することで 3 次元造形物を造形する方式である。特許文献 2 は、材料押出方式の 3 次元造形物の造形方法を開示している。

【0 0 0 5】

特許文献 1 : 特開 2 0 1 7 - 1 8 9 8 8 5 号公報

特許文献 2 : 国際公開第 2 0 1 5 / 1 2 9 7 3 3 号

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 6】**

30

しかしながら、従来の材料押出方式の 3 次元造形物の造形方法は、造形材料として熱可塑性樹脂を単独で用いる。そのため、ノズルから押し出された溶融状態の熱可塑性樹脂が 3 次元造形物として固化する際、熱収縮等の影響で 3 次元造形物に変形が生じるおそれがあった。3 次元造形物の変形は、3 次元造形物の反りを含む。その結果、精度の高い 3 次元造形物が得られないことがあった。

【0 0 0 7】

本開示は、上記事情に鑑みたものである。

本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、3 次元造形物の変形（特に反り）が抑制される 3 次元造形用材料を提供することにある。

本開示の他の実施形態が解決しようとする課題は、変形（特に反り）が抑制された 3 次元造形物及びその製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】**【0 0 0 8】**

課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

【0 0 0 9】

< 1 > 熱可塑性樹脂と、熱可塑性エラストマーと、充填材と、を含み、前記充填材は、タルクを含み、

前記充填材の含有量が、3 次元造形用材料の全質量に対して、5 質量 % 以上 7 0 質量 % 以下である、3 次元造形用材料。

< 2 > 前記熱可塑性樹脂の含有量が、前記 3 次元造形用材料の全質量に対して、0 . 1

50

質量 % 以上 100 質量 % 未満である、<1> に記載の 3 次元造形用材料。

<3> 前記熱可塑性エラストマーの含有量が、前記 3 次元造形用材料の全質量に対して、10 質量 % 以上 100 質量 % 未満である、<1> 又は <2> に記載の 3 次元造形用材料。

<4> 前記熱可塑性樹脂は、プロピレン系重合体を含む、<1> ~ <3> のいずれか 1 項に記載の 3 次元造形用材料。

<5> 測定用熱プレス品に成形されたときの前記測定用熱プレス品の JIS K 7161 - 2 : 2014 に準拠した引張弾性率 X (MPa) が下記式 (I) を満たし、

測定用ハニカム造形物に積層造形されたときの前記測定用ハニカム造形物の平均反り量 Y (mm) が下記式 (IIa) を満たし、

前記測定用熱プレス品は、前記 3 次元造形用材料を熱プレス成形して得られた JIS K 7161 - 2 : 2014 に規定される 1BA 形試験片であり、

前記測定用ハニカム造形物は、

単位空間体積に占める前記 3 次元造形用材料の体積の比率を示す充填率が 100 % となるように前記 3 次元造形用材料を材料押出法により積層造形して得られた、250mm × 100mm × 高さ 15mm の直方体状フレーム部と、

前記直方体状フレーム部内に、前記充填率が 30 % となるように前記 3 次元造形用材料を前記材料押出法により積層造形して得られたハニカム構造部と、からなり、

前記平均反り量 Y は、前記測定用ハニカム造形物を定盤に載置したときの、前記定盤からの前記直方体状フレーム部の 4 隅の浮き上がり量の算術平均値を示す、<1> ~ <4> のいずれか 1 項に記載の 3 次元造形用材料。

式 (I) 50 X 4000

式 (IIa) 0 Y 6.0

<6> 前記熱可塑性エラストマーの含有量が、前記 3 次元造形用材料の全質量に対して、10 質量 % 以上 70 質量 % 未満であり、

前記充填材の含有量が、前記 3 次元造形用材料の全質量に対して、10 質量 % 以上 50 質量 % 未満であり、

前記熱可塑性エラストマーの含有量と前記充填材の含有量との合計が、前記 3 次元造形用材料の全質量に対して、20 質量 % 以上 90 質量 % 未満である、<1> ~ <5> のいずれか 1 項に記載の 3 次元造形用材料

<7> 測定用造形物に積層造形されたときの前記測定用造形物の JIS K 7161 - 2 : 2014 に準拠した引張試験の破断応力 [MPa] が下記式 (III) を満たし、

測定用ハニカム造形物に積層造形されたときの前記測定用ハニカム造形物の平均反り量 Y [mm] が下記式 (IIb) を満たし、

前記測定用造形物は、単位空間体積に占める前記 3 次元造形用材料の体積の比率を示す充填率が 100 % で、かつ前記 3 次元造形用材料の積み重ね方向と前記引張試験における前記測定用造形物の引張方向とが平行となるように、前記 3 次元造形用材料が材料押出法により積層造形され、機械加工されて得られた JIS K 7161 - 2 : 2014 に規定される 1BA 形試験片であり、

前記測定用ハニカム造形物は、

前記充填率が 100 % となるように前記 3 次元造形用材料を前記材料押出法により積層造形して得られた、250mm × 100mm × 高さ 15mm の直方体状フレーム部と

前記直方体状フレーム部内に、前記充填率が 30 % となるように前記 3 次元造形用材料を前記材料押出法により積層造形して得られたハニカム構造部と、からなり、

前記平均反り量 Y は、前記測定用ハニカム造形物を定盤に載置したときの、前記定盤からの前記直方体状フレーム部の 4 隅の浮き上がり量の算術平均値を示す、<1> ~ <6> のいずれか 1 項に記載の 3 次元造形用材料。

式 (III) 6.5 <200

式 (IIb) 0 Y 4.0

<8> <1> ~ <7> のいずれか 1 項に記載の 3 次元造形用材料を溶融する溶融工程と、溶融された前記 3 次元造形用材料を 3 次元造形物製造装置のノズルから押し出し、3 次

10

20

30

40

50

元造形物を造形する造形工程と、
を有する3次元造形物の製造方法。

<9> <1>～<7>のいずれか1項に記載の3次元造形用材料の造形物である3次元造形物。

【発明の効果】

【0010】

本開示の一実施形態によれば、3次元造形物の変形（特に反り）が抑制される3次元造形用材料が提供される。

本開示の他の実施形態によれば、変形（特に反り）が抑制された3次元造形物及びその製造方法が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】測定用ハニカム造形物を示す斜視写真である。

【図2】平均反り量Yを説明するための測定用ハニカム造形物の側面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下に、本開示の実施形態について説明する。これらの説明及び実施例は実施形態を例示するものであり、実施形態の範囲を制限するものではない。

【0013】

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

20

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてよい。

【0014】

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。本開示において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。

30

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

【0015】

3次元造形用材料

本開示の3次元造形用材料は、3次元造形物の造形プロセスに供給されるフィードストックである。

本開示の3次元造形用材料は、熱可塑性樹脂と、熱可塑性エラストマーと、充填材と、を含む。充填材は、タルクを含む。充填材の含有量は、3次元造形用材料の全質量に対して、5質量%以上70質量%以下である。

そのため、本開示の3次元造形用材料を造形して得られる3次元造形物の反り等の変形が抑制される。

40

【0016】

（充填材）

本開示の3次元造形用材料は、充填材を含む。

【0017】

（タルク）

充填材は、タルクを含む。タルクは造形温度で体積変化を起こさないこと、タルクの熱膨張係数が熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーの各々の熱膨張係数と比べ低いことから、3次元造形物の変形（特に反り）は抑制される。3次元造形物が材料押出法により造形される場合、造形温度とは、3次元造形物製造装置のノズル温度を示す。造形温度でタルクが体積変化を起こさないとは、造形温度において、タルクが溶融しないこと、タルク

50

が溶解しないこと、及びタルクが相転移を起こさないことを示す。

【0018】

タルクは、滑石と呼ばれる。タルクとは、含水珪酸マグネシウムである。含水珪酸マグネシウムは、層状粘土鉱物の一種であり、マグネシウム (Mg) とシリコン (Si) が酸素及び水酸基と結びついて構成される。

タルクの化学構造式は、一般に、 $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]$ 又は $[3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O]$ で表される。

【0019】

タルクの形状は、特に限定されず、例えば、鱗片状、橢円等が好ましい。

【0020】

タルクの体積平均粒径の上限は、好ましくは $30 \mu m$ 以下、より好ましくは $10 \mu m$ 以下である。タルクの体積平均粒径の下限は、好ましくは $1 \mu m$ 以上、より好ましくは $5 \mu m$ 以上である。

【0021】

タルクの体積平均粒径は、レーザー回折・散乱式粒度分布測定装置等の粒度分布測定装置を用い、タルクを水中に分散した状態で測定した各粒子の粒径に基づく各粒子の体積を小粒径側から積算した場合に積算体積が全体積の 50 % となる粒径値をいう。

【0022】

タルクの含有量は、充填材に総量 100 質量 % に対して、好ましくは 50 質量 % 以上、より好ましくは 60 質量 % 以上、さらに好ましくは 70 質量 % 以上である。

【0023】

充填材は、タルクに加えて、無機充填材、有機充填材、光輝性粉体、色素粉体、及びこれらの複合充填材等を含んでもよい。充填材は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0024】

充填材は、無機充填材を含んでいてもよい。

例えば、無機充填材としては、タルクとは異なる無機粉体（以下、単に「無機粉体」という。）、光輝性無機粉体、複合無機粉体、無機纖維等が挙げられる。

無機粉体としては、酸化チタン、黒色酸化チタン、コンジョウ、群青、ベンガラ、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、シリカ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニア、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、マイカ、合成雲母、合成雲母鉄、セリサイト、モスハイジ（硫酸マグネシウムウイスカー）、カオリン、炭化珪素、硫酸バリウム、ベントナイト、スメクタイト、窒化ホウ素等が挙げられる。

光輝性無機粉体としては、オキシ塩化ビスマス、酸化チタン被覆マイカ、酸化鉄被覆マイカ、酸化鉄被覆マイカチタン、酸化鉄・酸化チタン焼結体、アルミニウムパウダー等が挙げられる。

複合無機粉体としては、微粒子酸化チタン被覆マイカチタン、微粒子酸化亜鉛被覆マイカチタン、硫酸バリウム被覆マイカチタン、酸化チタン内包シリカ、酸化亜鉛内包シリカ等が挙げられる。

無機纖維としては、ガラス纖維等が挙げられる。

上記の中でも、無機充填材は、3次元造形物の変形（特に反り）をより抑制する観点から、無機粉体及び無機纖維の少なくとも一方を含むことが好ましい。

【0025】

無機充填材は、3次元造形物の引張弾性率を高くし、かつ3次元造形物の外観を滑らかにする観点から、タルク及びガラス纖維の両方を含んでいてもよい。この場合、タルク (Talc) とガラス纖維 (Fiber) との含有比率 (Talc : Fiber) は、質量比で、90 : 10 ~ 40 : 60 であることが好ましく、85 : 15 ~ 45 : 55 であることがより好ましい。特に、前記含有比率 (Talc : Fiber) が 85 : 15 以上であると、3次元造形

10

20

30

40

50

物の表面の毛羽立ちがより抑制される傾向にある。3次元造形物の表面の毛羽立ちの発生は、ガラス繊維に限らず、カーボンファイバー等の繊維系材料を含む3次元造形材料の特有の問題である。

【0026】

充填材は、有機充填材を含んでいてもよい。

例えば、有機充填材としては、樹脂粒子、パルプ等が挙げられる。

樹脂粒子としては、カーボンファイバー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、テトラフルオロエチレン、シリコーンパウダー、ポリフェニレンエーテル等が挙げられる。

パルプとしては、セルロース、セルロース誘導体等が挙げられる。

10

【0027】

充填材の形状は、球状、板状、及び針状のいずれであってもよい。

充填材は、多孔質であってもよく、無孔性であってもよい。

【0028】

充填材の含有量は、3次元造形物の変形（特に反り）をより抑制する観点から、3次元造形用材料の全質量に対して、5質量%以上70質量%以下であり、5質量%超え55質量%以下であることが好ましく、5質量%超え45質量%以下であることがより好ましい。

充填材の含有量が5質量%以上70質量%以下であれば、3次元造形物の変形（特に反り）は抑制される。

【0029】

20

（熱可塑性樹脂）

本開示の3次元造形用材料は、熱可塑性樹脂を含む。

本開示において、熱可塑性樹脂の25℃での引張弾性率は、 $6.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上である。

熱可塑性樹脂は、特に制限されず、公知の熱可塑性樹脂が適用できる。熱可塑性樹脂は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

例えば、熱可塑性樹脂としては、汎用プラスチック、エンジニアリング・プラスチック、スーパーエンジニアリング・プラスチック等が挙げられる。

汎用プラスチックとしては、高密度ポリエチレン（H D P E）、低密度ポリエチレン（L D P E）、プロピレン系重合体（プロピレン単独重合体（P P）等）、ポリ塩化ビニル（P V C）、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン（P S）、ポリ酢酸ビニル（P V A c）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（A B S樹脂）、スチレンアクリロニトリルコポリマー（A S樹脂）、アクリル樹脂（P M M A等）などが挙げられる。

30

エンジニアリング・プラスチックとしては、ポリアミド（P A）、ポリアセタール（P O M）、ポリカーボネート（P C）、変性ポリフェニレンエーテル（m-P P E、変性P P E、P P O）、ポリブチレンテレフタレート（P B T）、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、シンジオタクチックポリスチレン（S P S）、環状ポリオレフィン（C O P）等が挙げられる。

スーパーエンジニアリング・プラスチックとしては、ポリフェニレンスルファイド（P S）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリスルホン（P S F）、ポリエーテルサルファン（P E S）、非晶ポリアリレート（P A R）、ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）、熱可塑性ポリイミド（P I）、ポリアミドイミド（P A I）等が挙げられる。

40

中でも、熱可塑性樹脂は、高密度ポリエチレン（H D P E）、プロピレン系重合体、ポリアミド（P A）、ポリブチレンテレフタレート（P B T）、シンジオタクチックポリスチレン（S P S）、ポリフェニレンスルファイド（P P S）及びポリアセタール（P O M）からなる群より選択される1種以上を含むことが好ましく、プロピレン系重合体を含むことがより好ましい。

【0030】

50

熱可塑性樹脂は、結晶性の熱可塑性樹脂であっても、非晶性の熱可塑性樹脂であってもよい。例えば、熱可塑性エラストマーとの親和性の観点及び充填材を熱可塑性樹脂に好適に分散させる観点からは、熱可塑性樹脂は、結晶性の熱可塑性樹脂を含むことが好ましく、高密度ポリエチレン（H D P E）、プロピレン系重合体、ポリアミド（P A）、ポリブチレンテレフタレート（P B T）、シンジオタクチックポリスチレン（S P S）、ポリフェニレンスルファイド（P P S）及びポリアセタール（P O M）からなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、結晶性のプロピレン系重合体を含むことがさらに好ましい。なお、熱可塑性樹脂の「結晶性」とは、示差走査熱量測定において、吸熱ピークを有することを指す。一方、熱可塑性樹脂の「非晶性」とは、示差走査熱量測定において、明確な吸熱ピークが認められないことを指す。

10

【0031】

プロピレン系重合体は、少なくともプロピレンを構成単位として有する重合体である。

プロピレン系重合体は、プロピレンの単独重合体であっても、プロピレンと他の単量体との共重合体であってもよい。プロピレン系重合体が共重合体である場合、プロピレン系重合体としては、例えば、プロピレンと炭素数2～20の-オレフィン（但し、プロピレンを除く。）との共重合体が挙げられる。前記プロピレンと炭素数2～20の-オレフィンとの共重合体としては、例えば、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、これらの混合物等が挙げられる。

20

【0032】

プロピレン系重合体が共重合体である場合、プロピレン系重合体は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、及びグラフト共重合体のいずれであってもよい。

【0033】

プロピレン系重合体が共重合体である場合、プロピレン系重合体におけるプロピレンに由来する構成単位の比率は、所望する3次元造形物の性質に応じて適宜設計してよい。例えば、プロピレン系重合体におけるプロピレンに由来する構成単位の比率は、プロピレン系重合体中の全構成単位100モル%に対して、50モル%以上であることが好ましく、70モル%～99.5モル%であることがより好ましく、80モル%～98モル%であることがさらに好ましい。

30

【0034】

プロピレン系重合体の立体規則性は、アイソタクチック、シンジオタクチック及びこれらの混合体のいずれであってもよい。

【0035】

プロピレン系重合体の含有量は、熱可塑性樹脂の総量100質量%に対して、95.0質量%以上であることが好ましく、98.0質量%以上であることがより好ましく、99.9質量%以上であることがさらに好ましい。

【0036】

熱可塑性樹脂の結晶化温度（Tc）は、90～140であることが好ましく、110～130であることがより好ましい。

熱可塑性樹脂の結晶化温度は、示差走査熱量計（D S C）により降温速度10/分の条件で、測定される。

40

【0037】

熱可塑性樹脂の結晶化度は、2%～80%であることが好ましく、5%～75%であることが好ましい。

熱可塑性樹脂の結晶化度は、示差走査型熱量計（D S C）を用いて得られた熱流カーブのうち主成分の融解に由来する融解熱より算出される。熱流カーブは、熱可塑性樹脂を窒素雰囲気下-40で5分間保持した後、10/分で昇温させることにより得られる。具体的には、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、D S C - 7）を用い、試料5mgを窒素雰囲気下-40で5分間保持した後、10/分で昇温させることにより熱流カーブが得られる。得られた熱流カーブのうち主成分の融解に由来する融解熱より下記

50

の式を用いて、融解熱は算出される。

$$\text{結晶化度} = (H / H_0) \times 100 (\%)$$

式中、 H は熱可塑性樹脂の主成分の融解に由来する融解熱カーブより求めた融解熱量 (J / g) であり、 H_0 は主成分の完全結晶の融解熱量 (J / g) である。例えば、主成分がエチレンの場合、 H_0 は $293 J / g$ であり、主成分がプロピレンの場合、 H_0 は $210 J / g$ である。

【0038】

熱可塑性樹脂の融点は、90 以上であることが好ましく、110 以上 200 以下であることがより好ましく、110 以上 180 以下であることがさらに好ましい。

【0039】

融点の測定は、後述する熱可塑性エラストマーの融点の測定方法と同様にして行うことができる。

【0040】

熱可塑性樹脂の含有量は、3次元造形物の変形（特に反り）をより抑制する観点から、3次元造形用材料の全質量に対して、0.1質量%以上100質量%未満の範囲とすることができる、10質量%～70質量%の範囲がより好ましく、20質量%～60質量%の範囲がさらに好ましい。

【0041】

（熱可塑性エラストマー）

本開示の3次元造形用材料は、熱可塑性エラストマーを含む。

3次元造形用材料が熱可塑性エラストマーを含むことで、3次元造形物の変形が効果的に抑制される。

【0042】

熱可塑性エラストマーは、ゴム状弾性を有する。ゴム状弾性とは、樹脂に荷重が加えられると樹脂の形状が変形し、樹脂に加えられた荷重が除かれると樹脂の形状が元の形状に戻ろうとする性質を示す。具体的には、熱可塑性エラストマーとは、25 での引張弾性率が $6.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 未満である熱可塑性樹脂を指す。この点において、熱可塑性エラストマーは、熱可塑性樹脂と区別される。

【0043】

熱可塑性エラストマーは、-オレフィン由来の構成単位と該-オレフィンと異なる他のオレフィン由来の構成単位とを含む共重合体であることが好ましい。

【0044】

-オレフィンとしては、通常、炭素数2～20の-オレフィンを1種単独で含んでもよいし、2種以上を組み合わせて含んでいてもよい。中でも、-オレフィンは、炭素数が3以上である-オレフィンが好ましく、炭素数3～8の-オレフィンが特に好ましい。

【0045】

-オレフィンとして、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3,3-ジメチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等が挙げられる。-オレフィンは、1種もしくは2種以上が用いられる。

中でも、入手の容易さの観点から、-オレフィンとして、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンが好ましい。

【0046】

-オレフィンと異なる他のオレフィンとしては、炭素数2～4のオレフィンが好ましく、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン等を挙げることができる。中でも、-オレフィンと異なる他のオレフィンは、炭素数2～3のオレフィンがより好ましい。

【0047】

熱可塑性エラストマーである共重合体には、例えば、エチレン・-オレフィン共重合体、プロピレン・-オレフィン共重合体、ブテン・-オレフィン共重合体が含まれる。

【0048】

10

20

30

40

50

熱可塑性エラストマーとしては、例えば、エチレン - プロピレン共重合体 (EPR)、エチレン - 1 - ブテン共重合体 (EBR)、エチレン - 1 - ペンテン共重合体、エチレン - 1 - オクテン共重合体 (EOR)、プロピレン - 1 - ブテン共重合体 (PBR)、プロピレン - 1 - ペンテン共重合体、プロピレン - 1 - オクテン共重合体 (POR) 等が挙げられる。

【0049】

中でも、熱可塑性エラストマーとしては、炭素数2~8の - オレフィン由来の構成単位と炭素数2~3のオレフィン由来の構成単位とを含む共重合体が好ましく、熱可塑性樹脂（特に、プロピレン系重合体）との相溶性に優れ、3次元造形物の変形がより抑制される点で、プロピレン系エラストマーが好ましい。

10

【0050】

さらに、 - オレフィンは、ランダム共重合体を形成してもよく、ブロック共重合体を形成してもよい。

【0051】

熱可塑性エラストマーの融点は、30 ~ 120 であることが好ましい。融点が30 ~ 120 であると、熱可塑性エラストマーは材料押出法で造形された3次元造形物の造形層間ににおいて、接着剤として作用する。これにより、材料押出法で造形された3次元造形物の造形層間の接着強度は向上する。材料押出法において、造形層は、ノズルから押し出される3次元造形用材料で構成される。

20

【0052】

融点は、示差走査熱量測定 (DSC) によって吸熱曲線に現れる融解ピーク位置の温度 T_m として求められる値である。

融点は、試料をアルミパンに詰め、100 / min で 230 まで昇温し、230 で 5 分間保持した後、-10 / min で -70 まで降温し、ついで 10 / min で昇温する際の吸熱曲線より求められる。

【0053】

熱可塑性エラストマーのメルトフローレート (MFR ; 230 、 2.16 kg 荷重) の下限は、好ましくは 0.5 g / 10 min 以上、より好ましくは 1 g / 10 min 以上、さらに好ましくは 2 g / 10 min 以上、特に好ましくは 5 g / 10 min である。

熱可塑性エラストマーのメルトフローレート (MFR ; 230 、 2.16 kg 荷重) の上限は、好ましくは 70 g / 10 min 以下、より好ましくは 35 g / 10 min 以下、さらに好ましくは 30 g / 10 min である。

30

熱可塑性エラストマーのMFR の上限及び下限がこの範囲内であると、3次元造形物の変形をより効果的に抑制することができる。

【0054】

メルトフローレート (Melt Flow Rate ; MFR) は、ASTM D1238-65Tに準拠し、230 、 2.16 kg 荷重の条件で測定される値である。

【0055】

熱可塑性エラストマーは、ショアA 硬度が 50 ~ 99 である熱可塑性エラストマー、又はショアD 硬度が 30 ~ 60 である熱可塑性エラストマーが好ましい。

40

熱可塑性エラストマーの硬度がショアA 硬度で 50 以上又はショアD 硬度で 30 以上であると、熱可塑性エラストマーは変形し難くなる。換言すると、熱可塑性エラストマーの形状が維持され易くなる。そのため、後述する3次元造形物製造装置を用いて3次元造形物が造形される際、熱可塑性エラストマーがシリンドラーのスクリューへ入り込みやすくなる。その結果、溶融状態の3次元造形材料の吐出効率が良くなる。これにより、表面が滑らかで外観に優れた3次元造形物が得られやすい。

硬度の下限は、上記と同様の理由から、ショアA 硬度で 55 以上又はショアD 硬度で 40 以上が好ましく、ショアA 硬度で 60 以上又はショアD 硬度で 50 以上がより好ましい。また、硬度の上限は、特に制限はなく、ショアA 硬度で 96 以下又はショアD 硬度で 60 以下が好ましい。硬度の下限は、上記の中でも、上記と同様の理由から、ショアD 硬度

50

が40以上であるものがさらに好ましく、ショアD硬度が50以上であるものがさらに好ましい。

【0056】

ショアA硬度及びショアD硬度は、ASTM D2240に記載の方法に準拠して測定される値である。

【0057】

熱可塑性エラストマーの具体例としては、例えば、三井化学株式会社製のタフマー（登録商標）シリーズ（例：タフマーDF605、タフマーDF610、タフマーDF640、タフマーDF710、タフマーDF740、タフマーDF7350、タフマーDF810、タフマーDF840、タフマーDF8200、タフマーDF940、タフマーDF9200、タフマーDF110、タフマーH-0530S、タフマーH-1030S、タフマーH-5030S、タフマーXM-7070、タフマーXM-7080、タフマーXM-7090、タフマーBL2491M、タフマーBL2481M、タフマーBL3110M、タフマーBL3450M、タフマーMA8510、タフマーMH7010、タフマーMH7020、タフマーMH5020、タフマーPN-2070、タフマーPN-3560）などを挙げることができる。

上記の中でも、熱可塑性樹脂（特に、プロピレン系重合体）との相溶性に優れ、3次元造形物の変形がより抑制される点で、プロピレン系エラストマーであるタフマーXMシリーズが好ましい。

タフマーXMシリーズは、熱可塑性樹脂（特に、プロピレン系重合体）との相溶性に優れ、かつ、3次元造形物に要求される破断応力を維持することができる。これにより、材料押出法で造形される3次元造形物の造形層間の接着強度は向上する。

【0058】

熱可塑性エラストマーは、プロピレン系エラストマーであることが好ましい。プロピレン系エラストマーは、少なくともプロピレンを構成単位として有する熱可塑性エラストマーである。

熱可塑性エラストマーは、プロピレン系エラストマーであり、融点が80～120で、ショアD硬度が40～60で、MFRが2g/10min～20g/10minであることが好ましい。これにより、3次元造形物は、応力歪がより小さく、より反りにくくなる。

融点が80～120で、ショアD硬度が40～60で、MFRが2g/10min～20g/10minであるプロピレン系エラストマーとしては、タフマーXM-7090が挙げられる。

【0059】

熱可塑性エラストマーの含有量は、3次元造形用材料の全質量に対して、0.1質量%超え100質量%未満の範囲が好ましく、10質量%以上100質量%未満の範囲がより好ましく、10質量%～70質量%の範囲がさらに好ましく、20質量%～50質量%の範囲が特に好ましい。

【0060】

3次元造形用材料は、下記の(a1)、(b1)及び(c1)を満たすことが好ましい。

(a1) 热可塑性エラストマーの含有量が、3次元造形用材料の全質量に対して、10質量%以上70質量%未満であること

(b1) 充填材の含有量が、3次元造形用材料の全質量に対して、10質量%以上50質量%未満であること

(c1) 热可塑性エラストマーの含有量と充填材の含有量との合計が、3次元造形用材料の全質量に対して、20質量%以上90質量%未満であること

【0061】

3次元造形用材料は、下記の(a2)、(b2)及び(c2)のいずれか1つを満たすことがより好ましい。

下記の(a2)、(b2)及び(c2)のいずれか1つを満たす3次元造形用材料を用

10

20

30

40

50

いた3次元造形物は、応力歪がより小さく、より破断されにくく、より反りにくい。

(a2) 3次元造形用材料の全質量に対して、熱可塑性エラストマーの含有量が、15質量%以上25質量%以下であり、充填材の含有量が、35質量%以上45質量%以下であること

(b2) 3次元造形用材料の全質量に対して、熱可塑性エラストマーの含有量が、25質量%以上35質量%以下であり、充填材の含有量が、15質量%以上45質量%以下であること

(c2) 3次元造形用材料の全質量に対して、熱可塑性エラストマーの含有量が、35質量%以上45質量%以下であり、充填材の含有量が、15質量%以上35質量%以下であること

10

【0062】

3次元造形用材料は、上記の(a2)、(b2)及び(c2)のうち、下記の(a3)及び(b3)のいずれか1つを満たすことがさらに好ましい。

下記の(a3)及び(b3)のいずれか1つを満たす3次元造形用材料を用いた3次元造形物は、応力歪がさらに小さく、3Dデータがより忠実に実体化され得る。

(a3) 3次元造形用材料の全質量に対して、熱可塑性エラストマーの含有量が、25質量%以上35質量%以下であり、充填材の含有量が、25質量%以上35質量%以下であること

(b3) 3次元造形用材料の全質量に対して、熱可塑性エラストマーの含有量が、35質量%以上45質量%以下であり、充填材の含有量が、15質量%以上35質量%以下であること

20

【0063】

(3次元造形用材料の性質)

3次元造形用材料の融点は、3次元造形物の変形(特に反り)をより抑制する観点から、90以上であることが好ましく、110以上200以下であることがより好ましく、110以上180以下であることがさらに好ましい。

【0064】

3次元造形用材料の融点を、上記範囲内とする手法は特に制限されないが、例えば、充填材、熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーの種類を後述の種類とする手法が挙げられる。

30

【0065】

本開示の3次元造形用材料は、例えば、引張弾性率X(MPa)が下記式(I)を満たし、且つ、250mm×100mm×高さ15mmであり、フルハニカムでの充填率30%とした直方体形状の3次元造形物としたときに、平均反り量Y(mm)が式(IIa)を満たすことが好ましく、下記式(I)を満たし、且つ、平均反り量Y(mm)が式(IIb)を満たすことがより好ましい。

$$\text{式(I)} \quad 50 \leq X \leq 4000$$

$$\text{式(IIa)} \quad 0 \leq Y \leq 6.0$$

$$\text{式(IIb)} \quad 0 \leq Y \leq 4.0$$

【0066】

式(I)中、Xは、300≤X≤4000であることが好ましい。本開示に係るある態様では、Xは、1000≤X≤2500とすることができる。

40

【0067】

(測定用熱プレス品の引張弾性率X)

3次元造形用材料を測定用熱プレス品に成形したときの測定用熱プレス品の引張弾性率X(以下、単に「測定用熱プレス品の引張弾性率X」という。)の下限は、好ましくは50MPa以上、より好ましくは300MPa以上、さらに好ましくは1000MPa以上である。

測定用熱プレス品の引張弾性率Xの上限は、好ましくは4000MPa以下、より好ましくは2500MPa以下である。

50

【0068】

本開示において、測定用熱プレス品の引張弾性率Xは、JIS K7161-2:2014に準拠して測定される。試験速度は、0.5mm/分である。

【0069】

測定用熱プレス品は、3次元造形用材料を熱プレス成形して得られたJIS K7161-2:2014に規定される1BA形試験片である。測定用熱プレス品の全長は、75mmである。測定用熱プレス品の厚みは、2mmである。

熱プレス成形の加熱温度は、200である。熱プレス成形のプレス圧力は、50MPaである。熱プレス成形のプレス時間は、3分である。

測定用熱プレス品は、3次元造形用材料を熱プレス成形して得られる熱プレス成形物に機械加工が施された機械加工物であってもよい。

10

【0070】

〔測定用熱プレス品の熱膨張係数〕

3次元造形用材料を測定用熱プレス品に成形したときの測定用熱プレス品の熱膨張係数（以下、単に「測定用熱プレス品の熱膨張係数」という。）は、測定用ハニカム造形物10の変形（特に反り）をより抑制する観点から、 1×10^{-6} （/）～ 1×10^{-3} （/）であることが好ましく、 1×10^{-6} （/）～ 5×10^{-4} （/）がより好ましい。

。

【0071】

測定用熱プレス品の熱膨張係数は、JIS K7197:2012に準拠し測定する。

20

【0072】

〔測定用熱プレス品の結晶化温度〕

3次元造形用材料を測定用熱プレス品に成形したときの測定用熱プレス品の結晶化温度（Tc）（以下、単に「測定用熱プレス品の結晶化温度（Tc）」という。）は、80～140であることが好ましく、100～130であることがより好ましい。

【0073】

測定用熱プレス品の結晶化温度（Tc）の測定方法は、熱可塑性樹脂の結晶化温度の測定方法と同様である。

【0074】

〔測定用熱プレス品の融点〕

30

3次元造形用材料を測定用熱プレス品に成形したときの測定用熱プレス品の融点（以下、「測定用熱プレス品の融点」という。）は、3次元造形物としたときの変形（特に反り）をより抑制する観点から、好ましくは90以上、より好ましくは110以上200以下、さらに好ましくは110以上180以下である。

【0075】

測定用熱プレス品の融点の測定方法は、熱可塑性エラストマーの融点の測定方法と同様である。

【0076】

〔測定用ハニカム造形物の平均反り量Y〕

40

3次元造形用材料を測定用ハニカム造形物10に積層造形したときの測定用ハニカム造形物10の平均反り量Y（以下、単に「測定用ハニカム造形物10の平均反り量Y」という。）は、好ましくは6.0mm以下、より好ましくは4.0mm以下であり、低ければ低いほど好ましく、特に好ましくは0mmである。

【0077】

上述した「250mm×100mm×高さ15mmであり、フルハニカムでの充填率30%とした直方体形状の3次元造形物としたときに、平均反り量Y（mm）が式（IIa）を満たす」とは、測定用ハニカム造形物10の平均反り量Y（mm）が式（IIa）を満たすことを示す。

【0078】

次に、図1を参照して、測定用ハニカム造形物10について説明する。図1は、測定用

50

ハニカム造形物 10 の斜視写真である。

測定用ハニカム造形物 10 は、図 1 に示すように、ハニカム構造部 11 と、直方体状フレーム部 12 とからなる。ハニカム構造部 11 は、直方体状フレーム部 12 内に位置する。ハニカム構造部 11 と、直方体状フレーム部 12 とは、一体化している。測定用ハニカム造形物 10 は、略直方体状物である。

直方体状フレーム部 12 は、上下方向（図 1 参照）に直交する方向において、ハニカム構造部 11 の周縁部を囲う。直方体状フレーム部 12 は、充填率が 100 % となるように 3 次元造形用材料を材料押出法により積層造形して得られる。直方体状フレーム部 12 は、 $250 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times \text{高さ } 15 \text{ mm}$ である。詳しくは、図 1 において、前後方向における直方体状フレーム部 12 の長さは、250 mm である。左右方向における直方体状フレーム部 12 の長さは、100 mm である。上下方向における長さは、15 mm である。直方体状フレーム部 12 は、4 つに板部で構成される。4 つの板部の各々の厚みは、5 mm である。

ハニカム構造部 11 の構造は、ハニカム構造である。ハニカム構造部 11 は、直方体状フレーム部 12 内に、充填率が 30 % となるように 3 次元造形用材料を材料押出法により積層造形して得られる。

充填率とは、単位空間体積に占める 3 次元造形用材料の体積の比率を示す。

【0079】

次に、図 2 を参照して、測定用ハニカム造形物 10 の平均反り量 Y について説明する。図 2 は、平均反り量 Y を説明するための測定用ハニカム造形物 10 の側面図である。

測定用ハニカム造形物 10 の平均反り量 Y は、測定用ハニカム造形物 10 を定盤 20 に載置したときの、定盤 20 からの直方体状フレーム部 12 の 4 隅の浮き上がり量 Y_A の算術平均値を示す。

直方体状フレーム部 12 の隅部 E 12 の浮き上がり量 Y_A は、下記のとおりにして測定される。図 2 に示すように、測定用ハニカム造形物 10 の第 1 面 TS 10 が上向きとなるように、定盤 20 の表面に測定用ハニカム造形物 10 を載置する。次いで、定盤 20 の表面からの測定用ハニカム造形物 10 の隅部 E 12 の下面 BS 10 の最高高さを測定する。最高高さの測定には、ハイトゲージが用いられ得る。得られる測定値は、直方体状フレーム部 12 の隅部 E 12 の浮き上がり量 Y_A を示す。

測定用ハニカム造形物 10 の平均反り量 Y は、このようにして測定した測定用ハニカム造形物 10 の 4 隅の各々の浮き上がり量 Y_A を加算して、得られる加算値を 4 で除算することで得られる。

【0080】

3 次元造形物が材料押出法により造形される際、3 次元造形物の造形層間の接着強度を高める観点から、ノズルから押し出された溶融状態の 3 次元造形用材料からなる造形層（以下、「第 1 造形層」という。）と、第 1 造形層が堆積される造形層（以下、「第 2 造形層」という。）とが溶融接着をすることが好ましい。さらに、第 1 造形層の熱で第 2 造形層が溶融すること、または第 1 造形層を第 2 造形層上に堆積し終わるまで第 2 造形層の結晶化が進んでいないことが好ましい。そのため、3 次元造形用材料の結晶化温度（ T_c ）が、 $80 \sim 140$ であることが好ましく、 $100 \sim 130$ であることがより好ましい。

3 次元造形用材料の結晶化温度の測定は、上記熱可塑性樹脂の測定方法と同様にして行うことができる。

【0081】

〔測定用造形物の破断応力〕

3 次元造形用材料を測定用造形物に積層造形したときの測定用造形物の破断応力（以下、単に「測定用造形物の破断応力」という。）の下限は、好ましくは 4.0 MPa 以上、より好ましくは 5 MPa 以上、より好ましくは 6.5 MPa 以上、さらに好ましくは 8.0 MPa 以上である。

測定用造形物の破断応力の上限は、好ましくは 200.0 MPa である。

【0082】

3次元造形物の破断応力 は、厚さ2mmの四角柱造形物を造形し、その壁部より試験片 (JIS K 7161-2 1BA: 2014) を引張方向が積層方向となるように打ち抜き、JIS K 7161-2: 2014 に従い測定する (試験速度: 50mm/min)。これにより、3次元造形物の積層方向の3次元造形物の破断応力を確認する。3次元造形物の積層方向の3次元造形物の破断応力 は、一般に、3次元造形物の破断応力のうちで最も小さい。なお、3次元造形物の破断より前に3次元造形物の降伏が起きた場合は、破断応力と降伏応力のうち小さい方を破断応力 として採用する。

【0083】

換言すると、測定用造形物の破断応力 は、JIS K 7161-2: 2014 に準拠した引張試験の測定値である。

10

【0084】

測定用造形物は、3次元造形用材料を材料押出法により積層造形し、機械加工して得られたJIS K 7161-2: 2014 に規定される1BA形試験片である。測定用造形物の全長は、75mmである。測定用造形物の厚みは、2mmである。

機械加工が施される前の測定用造形物 (以下、「機械加工前の測定用造形物」という。) は、例えば、厚さ2mmの四角柱状の造形物である。機械加工前の測定用造形物は、充填率が100%で、かつ3次元造形用材料の積み重ね方向と引張試験における測定用造形物の引張方向とが平行となるように、材料押出法により3次元造形用材料を積層造形して得られる。

20

【0085】

〔測定用造形物の引張弾性率Z〕

3次元造形用材料を上述した測定用造形物に積層造形したときの測定用造形物の引張弾性率Z (以下、単に「測定用造形物の引張弾性率Z」という。) の下限は、好ましくは200MPa以上、より好ましくは800MPa以上、さらに好ましくは1000MPa以上である。

3次元造形用材料の引張弾性率Xの上限は、好ましくは4000MPa以下、より好ましくは2500MPa以下、より好ましくは2000MPa以下である。

【0086】

本開示において、測定用造形物の引張弾性率Zは、JIS K 7161-2: 2014 に準拠して測定される。試験速度は、0.5mm/分である。

30

測定用造形物は、3次元造形用材料の積み重ね方向とJIS K 7161-2: 2014 に準拠する引張試験における測定用造形物の引張方向とが平行な関係である。

【0087】

3次元造形用材料において、測定用造形物の破断応力 (MPa) が下記式 (III) を満たし、測定用ハニカム造形物10の平均反り量Y (mm) が下記式 (IIb) を満たすことが好ましい。

$$\text{式 (III)} \quad 6.5 < 200$$

$$\text{式 (IIb)} \quad 0 \leq Y \leq 4.0$$

【0088】

(他の成分)

本開示における3次元造形用材料は、上記した熱可塑性エラストマー及び熱可塑性樹脂以外に、他の成分を含んでもよい。

40

【0089】

他の成分としては、例えば、紫外線吸収剤、安定剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、整色剤、難燃剤、帯電防止剤、蛍光増白剤、つや消し剤、衝撃強度改良剤等が挙げられる。

【0090】

(3次元造形用材料の形態)

3次元造形用材料は、成形品であってもよい。

成形品の成形方法は特に制限はなく、押出成形等の公知の成形方法で成形された成形品

50

でもよい。

成形品の形態は、ペレット又はフィラメントであってもよい。

ペレットは、予め形状が付与された少量の固体物を指す。

フィラメントは、細長い紐状で均一な断面をもつ長尺状物を指す。フィラメントは、一般にリールに巻きつけた形態で用いられる。

【0091】

3次元造形用材料は、ペレット及びフィラメントのいずれの形態でもよく、ペレット及びフィラメントの両方の形態の材料が混在した混合物でもよい。3次元造形用材料の形態は、サイズが比較的大きい3次元造形物を造形する観点では、ペレットが好ましい。

【0092】

3次元造形用材料をペレットに成形する場合、その成形方法は限定されない。ペレットの成形方法としては、例えば、3次元造形用材料を、溶融押出機（例：二軸押出機）により混練押し出し、押出された棒状のストランドをペレタイザーにて切断する方法が挙げられる。また、溶融押出機に投入する3次元造形用材料は、ドライブレンド物であってもよい。ドライブレンド物は、3次元造形用材料の一部又は全部を予めヘンシェルミキサー等により混合して調製される。

【0093】

<3次元造形物の製造方法>

本開示の3次元造形物の製造方法は、既述の本開示の3次元造形用材料を溶融する溶融工程と、溶融された3次元造形用材料を3次元造形物製造装置のノズルから押し出し、3次元造形物を造形する造形工程と、を有している。溶融工程及び造形工程は、この順で実行される。

【0094】

(溶融工程)

本開示における溶融工程は、既述の本開示の3次元造形用材料を溶融する。

3次元造形用材料を溶融する加熱手段は、特に制限されず、公知の加熱手段が適用できる。

【0095】

溶融工程では、例えば電気ヒーター等の加熱手段を備えた3次元造形物製造装置を用いることが好ましい。

【0096】

3次元造形用材料を溶融する温度は、特に制限されず、熱可塑性樹脂の性質に応じて適宜設定すればよい。3次元造形用材料を溶融する温度は、例えば、熱可塑性樹脂の融点又はガラス転移温度(T_g)のいずれか高い温度を基準として、+10 ~ 150 の温度としてもよい。

【0097】

溶融工程では、例えば、3次元造形用材料を溶融し、かつ混練してもよい。特に、3次元造形用材料がガラス纖維を含む場合、溶融工程では、3次元造形用材料を溶融し、かつ混練することが好ましい。3次元造形用材料が溶融及び混練されたことにより、3次元造形用材料はより均一に混ざる傾向にある。そのため、得られた3次元造形物の材料のムラが生じることが抑制され易い。その結果、3次元造形物の変形がより抑制される傾向にある。

【0098】

(造形工程)

本開示における造形工程は、溶融工程で溶融された3次元造形用材料をノズルから押し出し、3次元造形物を造形する。

【0099】

造形工程では、例えば、溶融された3次元造形用材料を3次元造形物製造装置のノズルから押し出し、複数の2次元データをもとに、2次元層を基板の上に順次積層することにより、3次元造形物を造形することができる。複数の2次元データは、スライサーソフト

10

20

30

40

50

ウェアによって、造形される 3 次元造形物の 3 次元の座標データが輪切りにされて、生成される。

【 0 1 0 0 】

3 次元造形物製造装置は、材料押出方式の 3 次元造形物製造装置を用いることができる。材料押出方式の 3 次元造形物製造装置は、特に制限はなく、公知の装置又は公知の装置構成を適用することができる。

【 0 1 0 1 】

3 次元造形物製造装置としては、例えば、シリンダーと、ノズルと、加熱手段と、を備えた装置であってもよい。シリンダーには、3 次元造形用材料が供給される。ノズルは、シリンダーの 3 次元造形用材料の吐出方向下流側の部位に設けられる。ノズルは、3 次元造形用材料を吐出する。加熱手段は、シリンダーに設けられる。加熱手段は、3 次元造形用材料を加熱し溶融する。

3 次元造形物製造装置は、加熱溶融された 3 次元造形用材料をノズルから押し出し、ノズルから押し出された 3 次元造形用材料を積層造形する。これにより、3 次元造形物が造形される。

【 0 1 0 2 】

シリンダーは、その内部にスクリューを有していてもよい。スクリューは、3 次元造形材料を混練する。

3 次元造形物製造装置は、テーブル装置をさらに備えていてもよい。テーブル装置は、ノズルに対向して配置される。テーブル装置上には、ノズルから押し出される溶融状態の 3 次元造形用材料が積層される。

3 次元造形物製造装置は、制御手段をさらに備えていてもよい。制御手段は、基板及びノズルの空間座標、並びに、ノズルから押し出される 3 次元造形用材料の量を制御する。制御手段は、ノズルから押し出される溶融状態の 3 次元造形用材料の吐出を制御し、かつ、ノズル及び / 又はテーブル装置の、基準面に対する X 軸、Y 軸、Z 軸方向への移動を制御することが好ましい。

【 0 1 0 3 】

(他の工程)

本開示の 3 次元造形物の製造方法は、例えば、加工工程をさらに有してもよい。加工工程では、造形工程で造形された 3 次元造形物を加工処理する。

【 0 1 0 4 】

< 3 次元造形物 >

本開示の 3 次元造形物は、既述の本開示の 3 次元造形用材料の造形物である。

本開示の 3 次元造形物の原材料として、本開示の 3 次元造形用材料が用いられる。そのため、3 次元造形物の熱収縮等に起因した変形が抑制されている。

【 0 1 0 5 】

本開示の 3 次元造形物は、既述の本開示の 3 次元造形用材料の造形物であれば特に制限はなく、いずれの方法で造形されたものでもよい。中でも、本開示の 3 次元造形物は、上記した本開示の 3 次元造形物の製造方法により造形されたものであることが好ましい。

【 実施例 】

【 0 1 0 6 】

以下、本開示を実施例によりさらに具体的に説明するが、本開示はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。以下に示す、融点、ショア硬度、M F R、結晶化温度、結晶化度、引張弾性率 X、熱膨張係数、破断応力、平均反り量 Y、及び引張弾性率 Y の各々は、先述の手法により測定した。

【 0 1 0 7 】

- 材料の準備 -

本実施例で用いる材料（即ち、3 次元造形用材料が含有する成分）の詳細は、以下の通りである。

10

20

30

40

50

(熱可塑性エラストマー)

- D F 8 2 0 0 : タフマー (登録商標; 以下、同様) D F 8 2 0 0 (三井化学株式会社)
- X M 7 0 9 0 : タフマー X M - 7 0 9 0 (三井化学株式会社)
- D F 6 1 0 : タフマー D F 6 1 0 (三井化学株式会社)
- D F 7 1 0 : タフマー D F 7 1 0 (三井化学株式会社)
- P N 2 0 7 0 : タフマー P N - 2 0 7 0 (三井化学株式会社)
- P N 3 5 6 0 : タフマー P N - 3 5 6 0 (三井化学株式会社)
- E P 1 0 0 1 : アブソートマー E P 1 0 0 1 (三井化学株式会社)
- T S 6 0 0 0 N : ミラストマー T S 6 0 0 0 N (三井化学株式会社)
- 6 0 3 0 N S : ミラストマー 6 0 3 0 N S (三井化学株式会社)

10

【0108】

(熱可塑性樹脂)

- J 9 6 6 H P : プライムポリプロ (登録商標; 以下、同様) J - 9 6 6 H P (プロピレン エチレン共重合体、株式会社プライムポリマー)
- J 1 0 5 G : プライムポリプロ J - 1 0 5 G (プロピレン単独重合体、株式会社プライムポリマー)
- J 1 0 8 M : プライムポリプロ J 1 0 8 M (プロピレン単独重合体、株式会社プライムポリマー)
- J 7 2 1 G R : プライムポリプロ J 7 2 1 G R (プロピレン エチレン共重合体、株式会社プライムポリマー)
- J 2 2 9 E : プライムポリプロ J 2 2 9 E (プロピレン エチレン共重合体、株式会社プライムポリマー)
- J 7 0 7 G : プライムポリプロ J 7 0 7 G (プロピレン エチレン共重合体、株式会社プライムポリマー)
- J 7 0 5 U G : プライムポリプロ J 7 0 5 U G (プロピレン エチレン共重合体、株式会社プライムポリマー)
- J 7 0 8 U G : プライムポリプロ J 7 0 8 U G (プロピレン エチレン共重合体、株式会社プライムポリマー)

20

【0109】

(充填材)

- タルク : 体積平均粒径 5 μm ~ 1 0 μm
- ガラス纖維 (G F) : 重量平均纖維長 0 . 5 ~ 2 mm

30

【0110】

熱可塑性エラストマーの融点、ショア硬度、及びM F R、並びに熱可塑性樹脂の結晶化温度、及び結晶化度のメーカーのカタログ値を表1 ~ 表6に示す。

表中、「ショア硬度」の欄の数値の前の「A」は、ショアA硬度を示す。表中、「ショア硬度」の欄の数値の前の「D」は、ショアD硬度を示す。例えば、実施例1の「A 8 6」は、ショアA硬度が86であることを示す。同様に、実施例9の「D 5 8」は、ショアD硬度が58であることを示す。

表中、「(熱可塑性エラストマー)」の項目の直下に位置する「融点 : T m []」、「ショア硬度」、及び「M F R [g / m i n]」の各々の項目は、熱可塑性エラストマーの融点、ショア硬度、及びM F Rのカタログ値を示す。

表中、「(熱可塑性樹脂)」の項目の直下に位置する「結晶化温度 : T c []」及び「結晶化度 [%]」の各々の項目は、3次元造形用材料の構成成分である熱可塑性樹脂(プロピレン系重合体)の結晶化温度及び結晶化度のカタログ値を示す。

【0111】

[実施例1 ~ 実施例3 8 及び比較例1 ~ 比較例1 9]

【0112】

- 測定用熱プレス品の引張弾性率Xの測定 -

加熱温度 2 0 0 、プレス圧力 5 0 M P a、プレス時間 3 分の条件で3次元造形用材料

40

50

を熱プレス成形して、上述した測定用熱プレス品を得た。得られた測定用熱プレス品は、J I S K 7 1 6 1 - 2 : 2 0 1 4 に規定される 1 B A 形試験片であった。測定用熱プレス品の全長は、75 mm であった。測定用熱プレス品の厚みは、2 mm であった。

得られた測定用熱プレス品の引張弾性率 X を測定した。測定結果を表 1 ~ 表 6 に示す。

表中、「(熱プレス品)」の項目の直下に位置する「引張弾性率 X [M P a]」の項目は、測定用熱プレス品の引張弾性率 X の測定結果を示す。

【 0 1 1 3 】

表中、熱可塑性樹脂に併記した含有量(%)は、3次元造形用材料の全質量に対する熱可塑性樹脂の質量含有量を意味する。熱可塑性エラストマーに併記した含有量(%)は、3次元造形用材料の全質量に対する熱可塑性エラストマーの質量含有量を意味する。充填材に併記した含有量(%)は、3次元造形用材料の全質量に対する充填材の含有量を意味する。

10

【 0 1 1 4 】

- 測定用熱プレス品の融点、結晶化温度、熱膨張係数 -

「測定用熱プレス品の引張弾性率 X の測定」と同様にして、測定用熱プレス品を得た。測定用熱プレス品の融点、結晶化温度、及び熱膨張係数の各々を測定した。測定結果を表 1 ~ 表 6 に示す。

表中、「(熱プレス品)」の項目の下に位置する「融点: T_m []」、「結晶化温度: T_c []」、及び「熱膨張係数 [10⁻⁵ /]」は、測定用熱プレス品の融点、結晶化温度、及び熱膨張係数の測定結果を示す。

20

表中、「成分及び含有量」の欄に記載される「-」は、該当成分を含まないことを示し、対応する物性欄にも「-」を示す。

表中、「物性及び評価」の欄に記載される「-」は、該当する測定又は評価を実施していないことを示す。

【 0 1 1 5 】

- 測定用ハニカム造形物 10 の変形(平均反り量 Y)の測定 -

上述した測定用ハニカム造形物 10 の造形には、材料押出方式の 3 次元造形物製造装置 (W A S P 株式会社製、「DeltaWASP 3MT Industrial」、ノズル径: 3 mm) 及びアプリケーションソフトウェア (Simplify3D 社製の「Simplify3D」) を用いた。

まず、ホッパーに表 1 ~ 表 6 に記載の 3 次元造形用材料を投入し、ホッパーを介して 3 次元造形用材料をシリンダー内に供給した。3 次元造形用材料を構成する成分としては、各表に示す熱可塑性エラストマー、熱可塑性樹脂及び充填材を用いた。次いで、シリンダーに設けられたヒーターにより 3 次元造形用材料の温度を 180 ~ 240 に加熱し、溶融させた(溶融工程)。

30

【 0 1 1 6 】

次に、アプリケーションソフトウェアで、下記の 3D データを輪切りにして、複数の 2 次元データを生成した。複数の 2 次元データをもとに、アプリケーションソフトウェアの設定パラメータを下記のとおりに設定し、材料押出方式 (M E X ; Material Extrusion) にて、図 1 に示すような測定用ハニカム造形物 10 を造形した。具体的には、3 次元の座標データをもとに、溶融した 3 次元造形用材料を基板の上に順次積層させることにより、250 mm × 100 mm × 高さ 15 mm であり、フルハニカムでの充填率 30 % とした直方体形状の 3 次元造形物を造形した(造形工程)。

40

< 3D データ >

- 250 mm × 100 mm × 高さ 15 mm の直方体

< 測定用ハニカム造形物 10 のハニカム構造部 11 の設定パラメータ >

- 造形スピード: 3000 mm / min
- ノズル温度: 240
- 積層ピッチ: 1.5 mm
- 充填率: 30 %
- 充填パターン: ハニカム

50

<測定用ハニカム造形物10の直方体状フレーム部12の設定パラメータ>

- ・造形スピード：3000 mm/min
- ・ノズル温度：240
- ・積層ピッチ：1.5 mm
- ・充填率：100%
- ・充填パターン：ソリッド

【0117】

得られた測定用ハニカム造形物10の平均反り量Y(mm)を測定した。測定結果を表1～表6に示す。

なお、本評価において、表中、「-」にて表記された例は、造形中の変形により測定に必要な測定用ハニカム造形物10を得ることができなかつたことを意味する。

表中、「(3次元造形物)」の項目の下に位置する「平均反り量Y」は、測定用ハニカム造形物10の平均反り量Yを示す。

【0118】

- 測定用ハニカム造形物10の外観及び表面の評価-

測定用ハニカム造形物10について、以下の評価基準にしたがって外観及び表面の状態を目視で評価した。評価結果を表1～表6に示す。

表中、「(3次元造形物)」の項目の下に位置する「外観及び表面の評価」は、測定用ハニカム造形物10の外観及び表面の評価結果を示す。

【0119】

評価基準

G1：測定用ハニカム造形物10の表面が滑らかであり、外観も良好であり、かつ、3Dデータ(3次元の座標データ)をより忠実に再現できる。

G2：測定用ハニカム造形物10の表面が滑らかであり、かつ、外観が良好である。

G3：測定用ハニカム造形物10の表面に若干凹凸があるものの、外観は許容できる程度である。

G4：測定用ハニカム造形物10の表面に許容できない顕著な凹凸がみられるか、又は3Dデータ(3次元の座標データ)を再現できない。

【0120】

- 測定用造形物の破断応力 及び引張弾性率Zの測定-

上述した測定用造形物の造形には、材料押出方式の3次元造形物製造装置(WASP株式会社製、「DeltaWASP 3MT Industrial」、ノズル径：2 mm)及びアプリケーションソフトウェア(Simplify3D社製の「Simplify3D」)を用いた。

まず、ホッパーに表1～表6に記載の3次元造形用材料を投入し、ホッパーを介して3次元造形用材料をシリンダー内に供給した。3次元造形用材料を構成する成分としては、各表に示す熱可塑性エラストマー、熱可塑性樹脂及び充填材を用いた。次いで、シリンダーに設けられたヒーターにより3次元造形用材料の温度を180～240に加熱し、溶融させた(溶融工程)。

【0121】

次に、アプリケーションソフトウェアで、下記の3Dデータを輪切りにして、複数の2次元データを生成した。複数の2次元データをもとに、アプリケーションソフトウェアの設定パラメータを下記のとおりに設定し、材料押出方式(MEX; Material Extrusion)にて機械加工前の測定用造形物を造形した(造形工程)。

<3Dデータ>

- ・130 mm × 130 mm × 厚み2 mmの直方体

<設定パラメータ>

- ・造形スピード：3000 mm/min
- ・ノズル温度：240
- ・積層ピッチ：1.0 mm
- ・充填率：100%

10

20

30

40

50

・充填パターン：ソリッド

【0122】

次に、得られた機械加工前の測定用造形物を機械加工して、測定用造形物を得た。得られた測定用造形物は、JIS K 7161-2:2014に規定される1BA形試験片であった。測定用熱プレス品の全長は、75mmであった。測定用造形物の厚みは、2mmであった。

測定用造形物の破断応力 及び引張弾性率Zの各々を測定した。測定用造形物の破断応力 及び引張弾性率Zの測定の際、3次元造形用材料の積み重ね方向と引張試験における測定用造形物の引張方向とが平行な関係であった。測定結果を表1～表6に示す。

表中、「(3次元造形物)」の項目の下に位置する「破断応力 [MPa]」及び「引張弾性率Z [MPa]」は、測定用造形物の破断応力及び引張弾性率Zの測定結果を示す。

【0123】

【表1】

構成成分 及び 含有量	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		実施例10	
	熱可塑性樹脂(ポリプロピレン)	J966HP:60%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J966HP:50%	熱可塑性樹脂(ポリプロピレン)	J966HP:40%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J966HP:30%	熱可塑性樹脂(ポリプロピレン)	J966HP:50%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J966HP:45%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J966HP:40%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J966HP:50%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J966HP:50%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J966HP:30%
	充填材(無機充填材)	タリク:10%	タリク:20%	タリク:30%	タリク:40%	タリク:10%	タリク:20%	タリク:30%	タリク:40%	タリク:10%	タリク:20%	タリク:40%	タリク:10%	タリク:20%	タリク:30%	タリク:40%	タリク:10%	タリク:20%	タリク:30%	
(熱可塑性エラストマー)																				
融点: Tm[℃]		66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	
ショル硬度		A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	A86	
MFR[g/min]		33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	
(熱可塑性樹脂)																				
結晶化温度: Tc[℃]		126.4	126.2	127.2	127.8	126.5	126.6	127.8	126.7	126.5	126.6	127.8	126.7	126.8	126.7	126.8	126.7	124.8	124.9	
結晶化度[%]		39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	
(熱プレス品)																				
引張強性率x[MPa]		551	334	629	723	793	935	1310	860	1200	1870									
融点: Tm[℃]		162.6	163	163.3	163.4	162.3	162.7	162.2	165	159.1	164.5									
結晶化温度: Tc[℃]		126.4	126.2	127.2	127.8	126.5	126.6	127.8	126.7	126.5	126.6	127.8	126.7	126.8	126.7	126.8	126.7	124.8	124.9	
結晶化度[%]		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
(3次元造形物)																				
破断応力x[MPa]		4.5	5.5	5.5	5.5	6.3	6.1	5.9	4.5	5.7	2.7									
平均粒径[mm]		2.6	1.7	0.9	0.9	1.4	1.1	1.1	0.4	2.9	1.4									
外観及び表面の評価		G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	G1	
引張弾性率Z[MPa]		328	358	242	216	423	503	640	250	806	1016									

【0124】

【表2】

構成成分 及び 含有量	実施例11		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		実施例17		実施例18		実施例19		実施例20	
	熱可塑性樹脂(ポリプロピレン)	J966HP:70%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J966HP:70%	熱可塑性樹脂(ポリプロピレン)	J966HP:50%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J966HP:70%	熱可塑性樹脂(ポリプロピレン)	J966HP:70%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J966HP:60%	熱可塑性樹脂(ポリプロピレン)	J966HP:60%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J105G:50%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J105G:70%	熱可塑性樹脂(ポリエチレン)	J105G:50%
	充填材(無機充填材)	タリク:20%	タリク:20%	タリク:40%	タリク:20%	タリク:20%	タリク:30%	タリク:40%	タリク:20%	タリク:20%	タリク:30%	タリク:30%	タリク:30%	タリク:30%	タリク:20%	タリク:20%	タリク:20%	タリク:30%	タリク:30%	
(熱可塑性エラストマー)																				
融点: Tm[℃]		66	98	98	140	160	140	160	140	160	140	160	140	160	98	160	98	160	98	
ショル硬度		A86	D58	D58	A75	A72	A75	A72	A75	A72	A75	A72	A75	A72	D58	A72	D58	A72	D58	
MFR[g/min]		35	7.0	7.0	7.0	6.0	7.0	6.0	7.0	6.0	7.0	6.0	7.0	6.0	7.0	7.0	6.0	7.0	7.0	
(熱可塑性樹脂)																				
結晶化温度: Tc[℃]		130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	116.4	116.4	116.4	116.4	116.4	
結晶化度[%]		39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	52.2	52.2	52.2	52.2	52.2	
(熱プレス品)																				
引張強性率x[MPa]		802	1113	1748	808	1062	1295	1170	1496	1906	2254									
融点: Tm[℃]		150.2	159	159.7	159.5	159.2	159.3	159.1	159.1	159.1	159.1	159.1	159.1	159.1	161.4	161.4	161.4	161.4	161.4	
結晶化温度: Tc[℃]		122.7	122.5	123.3	123.8	122.3	122.8	122.6	122	122	122	122	122	122	123.3	124	123.3	124	124	
結晶化度[%]		10.2	8.7	7.5	10.4	9.7	8.8	9.1	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	8.8	7.7	6.6	7.7	6.6	6.6	
(3次元造形物)																				
破断応力x[MPa]		7.3	9.1	5.7	7.5	8.0	7.4	7.5	10.9	10.7	9.6									
平均粒径[mm]		4.3	4.0	2.9	4.5	4.1	2.9	3.1	3.1	3.4	6.0	5.5								
外観及び表面の評価		G2	G2	G1	G2	G2	G2	G1	G1	G2	G2	G2	G1	G1	G2	G2	G2	G2	G2	
引張弾性率Z[MPa]		645	847	1029	617	853	549	1270	1507	1982										

【0125】

【表3】

構成成分 及び 含有量	実施例21		実施例22		実施例23		実施例24		実施例25		実施例26		実施例27		実施例28
-------------------	-------	--	-------	--	-------	--	-------	--	-------	--	-------	--	-------	--	-------

【表4】

構成成分 及び 含有量	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38
熱可塑性樹脂(ポリプロピレン)	J105G:30%	J105G:20%	J105G:50%	J105G:40%	J105G:30%	J105G:20%	J105G:10%	J108M:50%
熱可塑性エラストマー	XM7090:30%	XM7090:30%	XM7090:40%	XM7090:40%	XM7090:40%	XM7090:40%	XM7090:40%	XM7090:30%
充填材(無機充填材)	タルク:40%	タルク:50%	タルク:10%	タルク:20%	タルク:30%	タルク:40%	タルク:50%	タルク:20%
(熱可塑性エラストマー)								
融点: T _m [°C]	98	98	98	98	98	98	98	98
シア硬度	D58							
MFR [g/min]	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
(熱可塑性樹脂)								
結晶化温度: T _c [°C]	116.4	116.4	116.4	116.4	116.4	116.4	116.4	128
結晶化度[%]	52.2	52.2	52.2	52.2	52.2	52.2	52.2	53
(熱プレス品)								
引張弾性率X [MPa]	1755	1887	1202	1332	1462	1592	1722	1658
融点: T _m [°C]	—	—	—	—	—	—	—	—
結晶化温度: T _c [°C]	—	—	—	—	—	—	—	—
熱膨脹係数 [10 ⁻⁵ /°C]	—	—	—	—	—	—	—	—
(3次元造形物)								
破断応力Y [MPa]	6.7	4.6	12.6	10.5	8.4	6.3	4.2	12.9
平均反り量Y [mm]	2.4	1.9	4.4	2.3	1.8	1.3	0.8	3.8
外観及び表面の評価	G1	G1	G2	G1	G1	G1	G1	G1
引張弾性率Z [MPa]	1744	1981	891	1128	1365	1602	1839	1347

【0127】

【表5】

構成成分 及び 含有量	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
熱可塑性樹脂(ポリプロピレン)	J105G:100%	J108M:100%	J721GR:100%	J229E:100%	J707G:100%	J966HP:100%	J705UG:100%	J708UG:100%	J966HP:80%	J966HP:80%
熱可塑性エラストマー	—	—	—	—	—	—	—	—	DF610:20%	DF710:20%
充填材(無機充填材)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(熱可塑性エラストマー)										
融点: T _m [°C]	—	—	—	—	—	—	—	—	<50	55
シア硬度	—	—	—	—	—	—	—	—	A57	A73
MFR [g/min]	—	—	—	—	—	—	—	—	2.2	3.6
(熱可塑性樹脂)										
結晶化温度: T _c [°C]	116.4	128	121.6	120.5	123.4	130	128.7	129.2	130.0	130.0
結晶化度[%]	52.2	53.1	42.6	36.6	47.3	39.5	46.9	50.2	39.5	39.5
(熱プレス品)										
引張弾性率X [MPa]	1600	2000	1200	1030	1200	969	1450	1500	541	637
融点: T _m [°C]	163.1	164.8	151.6	148.8	164.2	164	166.9	165.7	165.5	164.3
結晶化温度: T _c [°C]	116.4	128	121.6	120.5	123.4	130	128.7	129.2	128.9	128.9
熱膨脹係数 [10 ⁻⁵ /°C]	—	—	—	—	—	12.7	—	—	—	—
(3次元造形物)										
破断応力Y [MPa]	—	—	—	—	—	12.2	—	—	—	—
平均反り量Y [mm]	13.0	17.4	8.4	8.1	—	8.4	—	12.3	6.9	6.3
外観及び表面の評価	G4	G4	G4	G4	G4	G4	G4	G3	G3	G3
引張弾性率Z [MPa]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0128】

【表6】

構成成分 及び 含有量	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19
熱可塑性樹脂(ポリプロピレン)	J966HP:80%	J966HP:80%	J966HP:80%	J966HP:80%	J966HP:70%	J966HP:70%	J229E:80%	J229E:80%	J229E:80%
熱可塑性エラストマー	XM7090:20%	EP1001:20%	TS6000N:20%	6030NS:20%	TS6000N:30%	6030NS:30%	XM7090:20%	TS6000N:20%	6030NS:20%
充填材(無機充填材)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(熱可塑性エラストマー)									
融点: T _m [°C]	98	なし	154	156	154	156	98	154	156
シア硬度	D58	A92	A58	A58	A58	A58	D58	A58	A58
MFR [g/min]	7.0	10	11	40	11	40	7.0	11	40
(熱可塑性樹脂)									
結晶化温度: T _c [°C]	130.0	130.0	130.0	130.0	130.0	130.0	120.5	120.5	120.5
結晶化度[%]	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	36.6	36.6	36.6
(熱プレス品)									
引張弾性率X [MPa]	988	706	498	440	398	352	940	628	670
融点: T _m [°C]	163.1	162	161.3	162.6	161	161.8	147.2	148.4	148.6
結晶化温度: T _c [°C]	129.4	131	127.8	127.9	126.7	125.6	119.3	120.5	120.8
熱膨脹係数 [10 ⁻⁵ /°C]	13.7	—	—	—	—	—	—	—	—
(3次元造形物)									
破断応力Y [MPa]	—	—	—	—	—	7.52	—	—	—
平均反り量Y [mm]	6.6	6.9	7.1	6.5	6.6	6.3	6.3	6.1	6.5
外観及び表面の評価	G3	G3	G3	G3	G3	G3	G3	G3	G3
引張弾性率Z [MPa]	—	—	—	—	—	341	—	—	—

【0129】

表1～表6に示すように、実施例1～実施例38の3次元造形用材料は、熱可塑性樹脂と、熱可塑性エラストマーと、充填材と、を含む。充填材は、タルクを含む。充填材の含有量は、3次元造形用材料の全質量に対して、5質量%以上70質量%以下であった。そのため、測定用ハニカム造形物10の平均反り量Yは、6.0mm以下であった。つまり、実施例1～実施例38の3次元造形用材料を用いた3次元造形物の変形（特に反り）は抑制されることがわかった。

【0130】

また、実施例7～実施例9の3次元造形用材料は、タルクとガラス纖維とを組み合わせた充填材である。そのため、実施例7～実施例9の3次元造形用材料を用いた3次元造形物は、応力歪が小さく、外観が滑らかであることがわかった。

【0131】

一方、比較例1～比較例8の3次元造形用材料は、熱可塑性樹脂からなり、熱可塑性エラストマー及び充填材を含まなかった。比較例9～比較例19の3次元造形用材料は、熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーからなり、充填材を含まなかった。そのため、測定用ハニカム造形物10の平均反り量Yは、6.0mm超であった。つまり、比較例1～比較例19の3次元造形用材料を用いた3次元造形物の変形（特に反り）は抑制されないことがわかった。

【0132】

2019年9月25日に出願された日本国特許出願2019-174751の開示、及び2020年4月13日に出願された日本国特許出願2020-071719の開示は、その全体が参考により本明細書に取り込まれる。

10

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参考により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参考により取り込まれる。

20

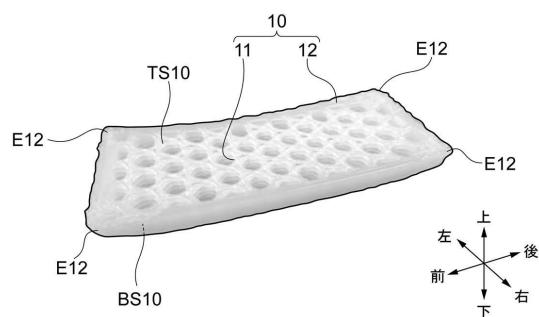
30

40

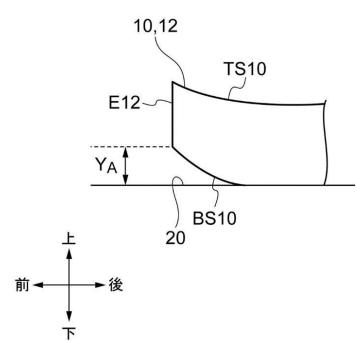
50

【図面】

【図1】



【図2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内

(72)発明者 陳 平凡

千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 株式会社プライムポリマー内

合議体

審判長 神谷 健一

審判官 廣田 健介

審判官 植前 充司

(56)参考文献 特開2018-131497 (JP, A)

国際公開第2019/146474 (WO, A1)

国際公開第2017/057424 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B29C64/118, B29C64/209, B29C64/314

B33Y10/00, B33Y77/00, B33Y80/00

B29K21/00, B29K23/00, B29L9/00

C08L101/00

C08K3/013