(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-105153
(P2017-105153A)
(43)公開日　平成29年6月15日(2017.6.15)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
B29C 67/00	(2017.01)	B29C	67/00	4F213
B33Y 70/00	(2015.01)	B33Y	70/00	

審査請求 未請求　請求項の数 5　ＯＬ　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2016-50352(P2016-50352)
(22)出願日　平成28年3月15日(2016.3.15)
(31)優先権主張番号　特願2015-238127(P2015-238127)
(32)優先日　平成27年12月7日(2015.12.7)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000004503
ユニチカ株式会社
兵庫県尼崎市東本町１丁目５０番地
(74)代理人　110001298
特許業務法人森本国際特許事務所
(72)発明者　中谷　雄俊
京都府宇治市宇治戸ノ内５番地　ユニチカ株式会社宇治事業所内
(72)発明者　迫部　唯行
大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目１番３号　ユニチカ株式会社大阪本社内
(72)発明者　田代　こゆ
大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目１番３号　ユニチカ株式会社大阪本社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】造形材料

(57)【要約】
【課題】取り扱い性が良好な造形材料を提供する。
【解決手段】第１の造形材料は、合成繊維が複数本集束されて構成された長尺状の繊維集束体と、この繊維集束体に被覆および、または含浸された樹脂部とを含む。第２の造形材料は、合成繊維が複数本集束されて構成された長尺状の繊維集束体と、この繊維集束体に担持された、導電材料等の機能性材料とを含む。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
合成繊維が複数本集束されて構成された長尺状の繊維集束体と、この繊維集束体に被覆および、または含浸された樹脂部とを含むことを特徴とする造形材料。
【請求項２】
合成繊維が複数本集束されて構成された長尺状の繊維集束体と、この繊維集束体に担持された機能性材料とを含むことを特徴とする造形材料。
【請求項３】
機能性材料が機能性添加剤と熱可塑性バインダーとを含むことを特徴とする請求項２記載の造形材料。
【請求項４】
機能性添加剤が導電性添加剤であることを特徴とする請求項３記載の造形材料。
【請求項５】
３次元プリンター用の造形材料であることを特徴とする請求項１から４までのいずれか１項記載の造形材料。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は造形材料に関し、特に３次元プリンターに好適に用いることができる造形材料に関する。
【背景技術】
【０００２】
樹脂成形体は、射出成形、押出成形など各種の方法で成形されており、日用品の分野や産業分野などで幅広く利用されている。少量多品種の成形品を得る方法として、３次元プリンター（３Ｄプリンター）に代表される立体造形機によるラピッドプロトタイピングが注目されている。また最近ではさらに簡便な造形装置として、３Ｄペンも発売されている。
【０００３】
３次元プリンターの手法には、熱溶解積層法（ＦＤＭ）、光造形法（ＳＬＡ）、粉末焼結積層法（ＳＬＳ）などがあり、それぞれで技術開発が進められている。個人用などではＦＤＭ法の造形装置が広く用いられており、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ）やポリ乳酸（ＰＬＡ）などのモノフィラメント状物が造形材料として使用されている。
【０００４】
たとえば特許文献１には、高精度の造形を可能とするための材料として、平均直径が０．０６９～０．０７４インチ（約１．７５～１．９０ｍｍ）、長さが２０フィート（約６．１ｍ）以上、直径の標準偏差が０．０００４インチ（０．０１ｍｍ）以下である造形材料が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特表２００５－５２３３９１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかし、上記のような連続線状の樹脂成形物（モノフィラメント状物）にて構成された造形材料は、硬く、取り扱い性が良くない。なかでもポリ乳酸にて形成された造形材料は特に硬く、このような硬い線状の造形材料は、ボビンなどに巻かれている状態から、巻き張力を少し緩めた途端に、巻かれた状態が解除され、ボビンから外れて散らばった状態と

なってしまう場合がある。また市場にて販売されているポリ乳酸製の造形材料において、結晶化していないものについては、使用中に折れやすいという問題点がある。

そこで本発明は、取り扱い性が良好な造形材料を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明の造形材料は、下記の通りである。

【０００８】

（１）合成繊維が複数本集束されて構成された長尺状の繊維集束体と、この繊維集束体に被覆および、または含浸された樹脂部とを含むことを特徴とする造形材料（第１の造形材料）。

【０００９】

（２）合成繊維が複数本集束されて構成された長尺状の繊維集束体と、この繊維集束体に担持された機能性材料とを含むことを特徴とする造形材料（第２の造形材料）。

【００１０】

（３）機能性材料が機能性添加剤と熱可塑性バインダーとを含むことを特徴とする上記（２）の造形材料。

【００１１】

（４）機能性添加剤が導電性添加剤であることを特徴とする上記（３）の造形材料。

【００１２】

（５）３次元プリンター用の造形材料であることを特徴とする上記（１）から（４）までのいずれかの造形材料。

【発明の効果】

【００１３】

本発明の第１の造形材料は、合成繊維が複数本集束されて構成された長尺状の繊維集束体にて構成されているために柔軟であり、しかも繊維集束体に樹脂部が被覆および、または含浸されているために、繊維集束体が一体化されて、適宜の剛性を有するとともに耐久性を有し、すなわち柔軟性と剛性と耐久性とを兼ね備えたものであり、したがって造形材料としての取り扱い性が良好であり、特に三次元プリンターのための造形材料として好ましく用いることができる。

【００１４】

本発明の第２の造形材料は、同様に合成繊維が複数本集束されて構成された長尺状の繊維集束体にて構成されているために造形材料としての取り扱い性が良好であり、しかも機能性材料に基づく性能を発現する樹脂成形品を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【００１５】

本発明の造形材料は、合成繊維を複数本集束して構成された長尺状の繊維集束体を含む。

【００１６】

繊維集束体を構成する合成繊維としては、特に限定されないが、ポリエステル系繊維、ポリアミド系繊維、ポリオレフィン系繊維、ポリフッ化ビニリデン系繊維などといった、溶融紡糸法によって得られる熱可塑性合成繊維が挙げられる。また、アクリル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維などの、湿式紡糸法によって得られる合成繊維が挙げられる。さらに、スーパー繊維と呼ばれる超高分子量ポリエチレン繊維や、アラミド繊維などの、高強力・高弾性率・高耐熱繊維なども挙げられる。なかでも、単繊維繊度や力学特性の調整の容易さ、および汎用性の高さから、ポリエステル系繊維、ポリアミド系繊維、ポリオレフィン系繊維が好適に使用できる。特に、ポリ乳酸が、反りが発生しにくいために好ましく、Ｄ体含有量が低いポリＬ乳酸は、黄色味が帯びにくいため、さらに好ましい。黄色味を帯びにくくするためには、Ｄ体含有量が１．５モル％未満であることが好ましい。Ｄ体含有量を調整することにより、プリンターの温度制御に応じてポリ乳酸の融点を調整することができる。また、２種以上の樹脂からなるポリマーブレンドまたはポリマーアロイ

を繊維化したものや、２種以上の樹脂を海島型、芯鞘型、サイドバイサイド型などに複合繊維化したものも、合成繊維として使用可能である。合成繊維には、一般に使用されている難燃剤、着色剤、滑剤、耐候剤、抗菌剤、酸化防止剤、耐熱剤などを、本発明の効果を損なわない範囲内で適宜添加してもよい。

【００１７】

繊維集束体を構成する合成繊維は、モノフィラメント、マルチフィラメント、紡績糸などの形態をとることができる。モノフィラメントを用いる場合は、その直径や断面形状は限定されない。マルチフィラメントを用いる場合は、単糸の直径や断面形状は限定されず、またフィラメント本数および総繊度も任意の値に設定できる。紡績糸を用いる場合は、使用される短繊維素材の直径、断面形状、捲縮の有無などは問わず、また紡績糸としての撚り数や番手、合撚の有無なども制限されない。

【００１８】

合成繊維の形態は、連続繊維のみの形態でもよいが、特定の繊維長を有する短繊維を用いてもよい。短繊維を用いる場合は、上述の紡績糸のほかに、連続繊維と短繊維との混繊による混合紡績糸を集束した形態であってもよい。このような紡績糸を、組紐や撚り糸を得るための合成繊維の束として用いてもよい。繊維集束体を構成する複数の繊維のすべてが連続繊維である場合には、繊度の異なる連続繊維を混繊させた形態でもよい。繊度の異なる連続繊維を用いる場合は、繊度の大きいフィラメントの周囲をマルチフィラメントで編組した複合糸や、繊度の大きいフィラメントの周囲をマルチフィラメントで巻き付けた複合糸の形態であってもよい。

【００１９】

１種以上の合成繊維を複数本用意し、引き揃え、合撚、混繊、交絡などの手段により複合化させたものも、合成繊維として使用可能である。紡績糸については、混紡により複数種類の短繊維素材を複合化することも可能である。

【００２０】

繊維集束体は、複数本の合成繊維を集束したものであり、撚り糸、組紐、ロープ、鎖編などの形態が挙げられる。複数本の合成繊維を集束することで、公知の、単糸で構成されたＦＤＭ型の３次元プリンター用の造形材料に比べて、造形材料を柔軟に構成できるのみならず、造形時に材料にかかる屈曲負荷による破損などのトラブルが抑制される。

【００２１】

合成繊維および、または繊維集束体は、乾熱やスチームなどによる熱セットを行ったものであってもよい。融点の異なる２種以上の合成繊維を用いている場合、低融点の合成繊維の融点以上、高融点の合成繊維の融点以下の温度で熱セットすることで、繊維集束体の一部を融着させ、集束体の剛性や曲げ弾性率といった機械的強度を調整することも可能である。また繊維間を接着させて解れにくくすることで取扱い性が向上する。熱セットに関しては、後述する樹脂部の被覆、含浸加工と同時に行ってもよく、また樹脂部の加工の前または後でもよい。

【００２２】

複数本の合成繊維が集束されて繊維集束体の形態とされた造形材料をたとえば三次元プリンターに使用している間は、ノズル部への送り込みと溶融が連続または断続的に起こり、造形端面の先端部は常に溶融しているため、造形中に集束体が解けて散らばってしまうことは無い。しかしながら、初期の準備段階にて三次元プリンターへ造形材料をセットする際は先端部が溶融していないため、解れにより作業性が悪化する。そのため、繊維間を樹脂で接着すること、または構成繊維同士を熱接着させることによって集束性を向上させることも好ましい。

【００２３】

複数本の合成繊維を集束させる方法としては、例えば、撚りをかける方法、製紐する方法、熱処理により熱接着する方法、交絡させる方法、混繊する方法などが挙げられる。より具体的には、複数本の合成繊維に撚りをかけて集束する方法、複数本の合成繊維を引き揃えあるいは撚りをかけた束を２本以上用いて製紐することによって組紐とし集束する方

法、複数本の合成繊維を引き揃えたものに熱処理を施して合成繊維を構成する熱可塑性樹脂の一部を溶融または軟化させて繊維同士を熱接着させることにより集束する方法、複数本の合成繊維を交絡により集束する方法、あるいは、これらの撚り、製紐、熱接着、交絡を組み合わせた方法が挙げられる。

【００２４】

複数本の合成繊維を引き揃えて撚りをかけて集束する方法において、片撚りの場合は、端部から解けやすいため、熱処理を施すことにより撚り形態を固定させることが好ましい。熱処理の際に、繊維を構成する熱可塑性樹脂の一部を溶融または軟化する温度で熱処理し、繊維同士を熱接着させて形態を固定させることも好ましい。

【００２５】

片撚りした繊維束２本以上を片撚りとは反対の方向に撚り合わせて集束させ、いわゆる諸撚りを施すことにより、解けにくくすることも好ましい。諸撚りした後に熱処理を施し、熱固定あるいは熱接着により形態を固定させることも好ましい。諸撚り前の片撚りした繊維束の撚り方向すなわち下撚りの方向は同一方向とし、すなわち同一方向に撚られた繊維束を選択するものとし、下撚り回数は、繊度に応じて適宜調整すればよい。

【００２６】

繊維束を２本以上用いて製紐することにより集束させる方法においては、平打ち、角打ち、丸打ちのいずれを適用してもよい。熱溶解積層法の三次元プリンターへの供給材料として一般的に使用されている連続線状物として、横断面が円形のものが多いことから、丸打ちによる組紐が好ましい。丸打ちの場合、より真円形状とするために、８本打ち以上とすることが好ましく、より好ましくは１６本打ち以上である。

【００２７】

本発明の第１の造形材料は、上述の繊維集束体に樹脂部が被覆、含浸されたものである。この樹脂部は、熱可塑性樹脂を主体とし、湿式または乾式の手法で繊維基材（複数の繊維が集束されてなる繊維集束体自体、あるいは繊維集束体を構成する合成繊維）に含浸および、または被覆される。樹脂部を構成する材料は、基材である合成繊維との接着性や作業性、また得られる複合体や成形品の特性に応じて、種々の樹脂から選択可能である。例えば、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリウレタン系樹脂などが好適に使用できる。要求性能に応じて、複数種類の樹脂を混合して用いることも可能である。樹脂には必要に応じて他の成分を添加してもよく、充填剤、可塑剤、難燃剤、着色剤、滑剤、耐候剤、抗菌剤、酸化防止剤、耐熱剤などを本発明の効果を損なわない範囲内で適宜添加してもよい。湿式の手法で加工する場合、例えば上記の樹脂を水や有機溶剤などの分散媒に分散させた分散液として、これをディッピング、パディングなどの方法で、繊維基材に含浸および、または被覆させることができる。乾式の手法で加工する場合、例えば上記の樹脂を熱溶融させ、繊維基材とともに細孔に通しての押出成形や引抜成形により、含浸および／または被覆させることができる。

【００２８】

繊維集束体を構成する合成繊維は、樹脂部との接着性を高めるために、電子線や放射線などによるグラフト加工やプラズマ加工などの表面処理を施してもよい。さらに、繊維製造工程および、または後工程において、上記の接着性の観点で、適切な繊維用油剤やコーティング剤などを塗布または含浸してもよい。

【００２９】

上記のような方法で得られた複合体は、長尺の繊維集束体に樹脂部が被覆および、または含浸されて線状に形成されたものであって、ＦＤＭ型の三次元プリンターのための造形材料として使用可能である。すなわち、この造形材料を、繊維集束体を構成する合成繊維および樹脂部を構成する熱可塑性樹脂の融点以上の温度にて溶融させ成形することで、樹脂成形品を得ることができる。

【００３０】

上記の造形材料としての複合体は、合成繊維を複数本集束して構成された長尺状の繊維集束体にて構成されているために柔軟であり、しかも繊維集束体に樹脂部が被覆および、または含浸されているために、繊維集束体が一体化されて、適宜の剛性を有するとともに耐久性を有し、すなわち柔軟性と剛性と耐久性とを兼ね備えたものであり、したがって三次元プリンターのための造形材料として特に好ましく用いることができる。つまり、適宜の柔軟性を有するために、取り扱い性が良好である。また、適宜の剛性と、耐久性とを有するために、三次元プリンターの内部においてローレット型の送り装置によって送りを与えても、良好に送ることができるうえにその表面が送り装置のローレットによって傷付けられることが無いという利点を有する。

【００３１】

本発明の第２の造形材料は、繊維集束体に機能性材料が担持されたものである。機能性材料は、機能性添加剤を含むことができる。機能性添加剤としては、たとえば、導電性添加剤、熱伝導性添加剤、酸化防止剤、耐候剤、帯電防止剤、分散剤、滑剤、難燃剤、着色剤、蛍光剤、蓄光剤等が挙げられる。短繊維状の有機繊維 や無機繊維や天然繊維も挙げられる。機能性材料は、繊維集束体との接着力を得るために、上述の機能性添加剤のほかに熱可塑性バインダーを含むことが好ましい。

【００３２】

担持とは、機能性添加剤が、練り込みなどによって繊維集束体を構成する重合体の内部に存在しているのではなく、その外面に付着などにより一体的に存在している状態を意味する。たとえば機能性添加剤が導電性添加剤である場合において、導電性添加剤を練り込む手法では、合成繊維の機械的物性と導電性能を両立することが難しく、使用できる導電性添加剤の種類や量に制限が生じる。しかし、導電材料を繊維集束体に担持させることで、ＦＤＭ型の三次元プリンター用の造形材料としての機械物性は合成繊維により調整でき、得られる成形品としての導電性は導電材料の構成や担持量で調整でき、導電材料の種類や量も広く選択することができる。導電材料の比抵抗値は１０の７乗Ω・ｃｍ以下が好ましい。導電材料としては、導電性添加剤および熱可塑性バインダーを含む材料が挙げられる。

【００３３】

導電性添加剤は、カーボン系、金属系、セラミック系、導電性ポリマーなどから選ぶことができる。カーボン系としては、ケッチェンブラックなどの導電性カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）などが挙げられる。金属系としては、銀、銅、亜鉛などの、金属単体、もしくは化合物の粒子や繊維状物などが挙げられる。セラミック系としては炭化ケイ素、アルミナなどの材料が挙げられる。導電性ポリマーとしては、ポリチオフェン系化合物、ポリアニリン系化合物、ポリピロール系化合物などが挙げられる。成形品の使用用途や要求性能に応じて、上記の導電性添加剤を単独また複数種で用いることができる。

【００３４】

導電性添加剤以外の他の機能性添加剤として、例えば、酸化防止剤、耐候剤、帯電防止剤、分散剤、滑剤、難燃剤、着色剤、抗菌剤、熱伝導性材料、香料、水溶性材料、平滑剤、可塑剤、Ｘ線不透過剤、充填剤、耐衝撃改良剤、結晶促進剤、相溶化剤などを挙げることができる。

【００３５】

詳細には、酸化防止剤としては、フェノール系、有機ホスファイト系、ナスナイトなどの有機リン系およびチオエーテル系のものが挙げられる。

【００３６】

耐候剤としては、ヒンダードアミン系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系のものが挙げられる。

【００３７】

帯電防止剤としては、ノニオン系、カチオン系、アニオン系などのものが挙げられる。

【００３８】

分散剤としては、ビスアミド系、ワックス系、有機金属塩系などのものが挙げられる。

【００３９】

滑剤としては、アミド系、ワックス系、有機金属塩系、エステル系などのものが挙げられる。

【００４０】

難燃剤としては、含臭素有機系、リン酸系、三酸化アンチモン系、水酸化マグネシウム系、リン酸アンモニウム系などのものや、赤燐が挙げられる。

【００４１】

着色剤としては、カーボンブラック、酸化チタン、ペリレン系、キナクリドン系、フタロシアニン系などの顔料や、アゾ系、インディゴ系、キノン系、キサンテン系、ピリドン系ベンゾジフラノン系などの染料などのものが挙げられる。キノリン系、ピリジノン系、有機金属系などの蛍光・燐光色素や、酸化バナジウム、ポリジアセチレン系、ビオロゲン系などのクロミック色素などのものも挙げることができる。

【００４２】

抗菌剤としては、銀系、銅系、銀－ゼオライト系、光触媒性酸化チタン系、有機窒素硫黄化合物系、イソチアゾロン系、カルボン酸系、有機金属系などのものが挙げられる。

【００４３】

熱伝導性添加剤としては、金属系、カーボン系、セラミック系、ケイ酸塩鉱物系などのものが挙げられる。

【００４４】

香料としては、天然香料、合成香料、香気を発生する化合物等が挙げられる。より詳細には、植物性精油、ムスク等の動物性香料、リモネン、ネロリドールなどの合成香料等が挙げられる。

【００４５】

水溶性材料としては、ポリビニルアルコール系、デンプン系、アクリル酸系などのものが挙げられる。

【００４６】

平滑剤としては、シリコーン系、フッ素系、ワックス系などのものが挙げられる。

【００４７】

可塑剤としては、フタル酸系、アジピン酸系、リン酸系、ワックス系などのものが挙げられる。

【００４８】

Ｘ線不透過剤としては、硫酸バリウム、鉛系、タングステン系などのものが挙げられる。

【００４９】

充填剤としては、金属系、カーボン系、ガラス系、セルロース系などのものが挙げられる。

耐衝撃改良剤としては、多種ポリマー、エラストマー類、コアシェル型耐衝撃改良剤などが挙げられる。

【００５０】

結晶化促進剤としては、金属酸化物系、ケイ酸塩系、脂肪酸エステル系、有機スルホン酸塩系、リン酸エステル金属塩系、グリセリン系、ポリアルキレングリコール系などのものが挙げられる。

【００５１】

相溶化剤としては、エチレンビニルアルコール系、スチレン系、エステル系、アミド系などのものが挙げられる。

【００５２】

熱可塑性バインダーは、機能性材料のためのマトリクスとして機能するとともに、繊維集束体と機能性材料とを接着させる役割を担っている。熱可塑性バインダーは、熱可塑性樹脂材料から構成されるが、繊維集束体を構成する合成繊維との接着性や作業性、得られ

る複合体や成形品の特性に応じて、種々の樹脂から選択可能である。たとえば、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリウレタン系樹脂などが好適に使用できる。要求性能に応じて、複数種類の樹脂を混合して熱可塑性バインダーを構成することも可能である。

【００５３】

機能性材料における機能性添加剤と熱可塑性バインダーとの配合比は特に限定されず、また繊維集束体に対する機能性材料の質量比率も特に限定されず、いずれも用途や要求性能によって自由に設定できる。

【００５４】

機能性添加剤には、必要に応じて他の機能性添加剤を添加してもよい。

【００５５】

繊維集束体に機能性材料を担持させる方法は、特に限定されず、一般的に用いられる加工手段が適用可能である。たとえば、機能性添加剤と熱可塑性バインダーとを含む分散体に繊維集束体を浸漬し乾燥させる手法や、コーティングする手法などを挙げることができる。必要に応じて、担持させるため手法を繰り返すことで、機能性材料の担持量を引き上げることができる。繊維集束体に機能性材料を担持させる処理を施すほかに、機能性材料を担持させた合成繊維を用いて繊維集束体を形成することも可能である。繊維集束体に機能性材料を担持させることにより得られた複合体の外層に、目的に応じて、さらに他の合成繊維やバインダーなどを被覆することもできる。こうすることで、摩擦などの外力に対する保護膜を構成することができる。

【００５６】

繊維集束体を構成する合成繊維としては、構造的に機能性材料との接着力や担持量を向上させるために、嵩高加工や捲縮加工を施した合成繊維も好適に使用することができる。

【００５７】

このような複合体はＦＤＭ型三次元プリンターの造形材料として使用可能であり、合成繊維および熱可塑性バインダーの融点以上の温度にて溶融させ成形することで、導電性などの機能性を有する樹脂成形品を得ることができる。また、構成の異なる複合体や、機能性材料を持たない造形材料を混用することで、成形品の一部または全体の機能性を調整することができる。造形材料を混用する方法としては、たとえばＦＤＭ型三次元プリンターの一つのフィーダーに材料を同時または順番に供給する方法や、複数のフィーダーに別々に供給する方法などが挙げられる。この複合体は３Ｄペンにも適用可能である。

【００５８】

熱可塑性バインダーは、第１の造形材料における樹脂部に相当するものである。したがって、第２の造形材料は、第１の造形材料と同等の性能を発揮したうえで、さらに導電性等の機能性を有するという、特有の技術的効果を奏することができる。

【実施例】

【００５９】

（実施例１）

ポリ乳酸（融点１７０℃、Ｄ体含有量１．４モル％）を溶融紡糸して、５６０ｄｔｅｘ／９６ｆのポリエステル繊維を得た。このポリエステル繊維を５本引き揃えたものを角８本打ちとして、直径およそ１．７５ｍｍの組紐を繊維集束体として作製した。

【００６０】

バインダー成分として流動開始温度１７０℃のウレタン樹脂を１５質量％を含有した処理液を用い、この処理液に前述の繊維集束体を浸して分散液を保持させた。そして、マングルで絞ることにより分散液の保持量を調節した後に、ピンテンター型熱処理装置に導入し、１３０℃にて２分間の乾燥を施し、ポリエステル繊維の表面に樹脂層を形成させることで、造形材料を得た。繊維集束体に対する樹脂層の質量比率は７．５質量％であった。

【００６１】

得られた造形材料を内径１００ｍｍのボビンに１ｋｇ巻き取った。そうしたところ、造

形材料は柔軟であり、きれいに巻き取ることができた。またＦＤＭ型の三次元プリンター（アビー社製、ＳＣＯＯＶＯ　Ｃ１７０）に上記の造形材料を導入し、造形温度２３０℃、積層ピッチ０．１ｍｍ、密度１００％で１片が３ｃｍの立方体を作製した。そうしたところ、きれいに出力でき、光沢感のある成型品が得られた。３次元プリンターの内部に送り込まれた造形材料における、ローレットによる送りは掛けられたが溶融は行われなかった部分を観察した。そうしたところ、送り装置にて、問題なく良好に送りの動作がなされていた。

【００６２】

（実施例２）

処理液として、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）の水系分散液（ＣＮＴとして多層ＣＮＴを２．３質量％含有、バインダー成分として軟化点１５０℃のウレタン樹脂１５質量％を含有）を用いた。この処理液に実施例１と同じ繊維集束体を浸して分散液を保持させ、マングルで絞ることにより分散液の保持量を調節した後に、ピンテンター型熱処理装置に導入し、１３０℃にて２分間の乾燥を施した。これにより、ポリエステル繊維の表面に、ＣＮＴを含む導電材料を担持させて、造形材料を得た。この造形材料において、繊維集束体に対する導電材料の比率は８．５質量％であった。

【００６３】

得られた造形材料の抵抗値Ｒ（Ω）をテスターを用いて測定し、下式より比抵抗率Ｒ′（Ω・ｃｍ）を算出したところ、その値はおよそ１０の２乗Ω・ｃｍであった。

Ｒ′＝Ｒ×Ｓ／Ｌ　（Ｓ：検体の断面積、Ｌ：電極間距離）

【００６４】

得られた造形材料を、実施例１と同様に、内径１００ｍｍのボビンに１ｋｇ巻き取ったところ、造形材料は柔軟であり、きれいに巻き取ることができた。また実施例１と同じ条件で立方体を作製したところ、きれいに出力でき、光沢感のある品物が得られた。

【００６５】

（実施例３）

処理液として、銀分散液（銀２０質量％と塩化ビニルバインダー２質量％とを含有）を用いた。この処理液に実施例１と同じ繊維集束体を浸して分散液を保持させ、マングルで絞ることにより分散液の保持量を調節し、その後にピンテンター型熱処理装置に導入し、１３０℃にて２分間の乾燥を施した。これにより、ポリ乳酸繊維の表面に銀を担持させることで、造形材料を得た。この造形材料において、繊維集束体における銀担持層の比率は８．５質量％であった。

【００６６】

（実施例４）

処理液として、導電性ポリマーの水系塗料（ＰＥＤＯＴ（ポリ３，４エチレンジオキシチオフェン）／ＰＳＳ（ポリスチレンスルホン酸）含有）を用いた。この処理液に実施例１と同じ繊維集束体を浸して分散液を保持させ、マングルで絞ることにより分散液の保持量を調節し、その後にピンテンター型熱処理装置に導入し、１３０℃にて１分間の乾燥を施した。これにより、ポリ乳酸繊維の表面に導電性ポリマーを担持させることで、造形材料を得た。この造形材料において、繊維集束体における導電性ポリマーの比率は１質量％であった。

【００６７】

（実施例５）

処理液として、耐候剤の水系分散液（ベンゾトリアール系化合物７質量％と、軟化点１５０℃のウレタン樹脂７質量％とを含有）を用いた。この処理液に実施例１と同じ繊維集束体を浸して分散液を保持させ、マングルで絞ることにより分散液の保持量を調節し、その後にピンテンター型熱処理装置に導入し、１３０℃にて２分間の乾燥を施した。これにより、ポリ乳酸繊維の表面に耐候剤を担持させることで、造形材料を得た。この造形材料において、繊維集束体における耐候剤含有樹脂層の比率は６質量％であった。

【００６８】

（実施例６）
処理液として、抗菌剤の水系分散液（銀－ゼオライト系抗菌剤７質量％と、軟化点１５０℃のウレタン樹脂７質量％とを含有）を用いた。この処理液に実施例１と同じ繊維集束体を浸して分散液を保持させ、マングルで絞ることにより分散液の保持量を調節し、その後にピンテンター型熱処理装置に導入し、１３０℃にて２分間の乾燥を施した。これにより、ポリ乳酸繊維の表面に抗菌剤を担持させることで、造形材料を得た。この造形材料において、繊維集束体における抗菌剤含有樹脂層の比率は６質量％であった。
【００６９】
実施例１～６の造形材料の取扱い性を評価したところ、これらの造形材料はいずれも柔軟であり、きれいに巻き取ることができた。また３Ｄプリンターによる造形性の評価試験に供したところ、いずれの造形材料もきれいに出力でき、光沢感のある成型品が得られた。３次元プリンターの内部に送り込まれた各造形材料における、ローレットによる送りは掛けられたが溶融は行われなかった部分を観察した。そうしたところ、いずれの造形材料も、送り装置にて問題なく良好に送り動作がなされていた。
【００７０】
（比較例１）
ポリ乳酸（融点１７０℃、Ｄ体含有量１．４モル％）を用いて、エクストルーダー型紡糸機にて溶融紡糸し、延伸した。これにより、強度が３．５ｃＮ／ｄｔｅｘ、伸度が２８％の３００００Ｔ（直径約１．７５ｍｍ）のポリ乳酸モノフィラメントを得た。
【００７１】
得られた造形材料を、実施例１と同様に、内径１００ｍｍのボビンに１ｋｇ巻き取ったところ、硬く、したがって巻き取りにくいうえに、巻き取り力を弱めるとボビンから外れて散らばった状態となった。
【００７２】
（比較例２）
ＰｒｏｔｏＰａｓｔａ社製の造形材料（商品名「Ｃｏｎｄｕｃｔｉｖｅ　ＰＬＡ」ＰＬＡ樹脂製　導電カーボン入り）を用いた。手で屈曲させると容易にボキボキと破断してしまい、三次元プリンターでの使い勝手に難があるものであった。

フロントページの続き

(72)発明者　安藤　秀仁
京都府宇治市宇治戸ノ内５番地　ユニチカ株式会社宇治事業所内

Ｆターム(参考) 4F213 AB13 WA25 WL02 WL25 WL27 WL28