(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
2022年1月6日(06.01.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/004405 A1

(51) 国際特許分類:
C08K 7/04 (2006.01) *B33Y 80/00* (2015.01)
C08L 101/00 (2006.01) *B29C 64/118* (2017.01)
B33Y 10/00 (2015.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/023007

(22) 国際出願日： 2021年6月17日(17.06.2021)

(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 2020-111636 2020年6月29日(29.06.2020) JP

(71) 出願人: 大塚化学株式会社 (**OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪市中央区大手通３丁目２番２７号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 北島 孝志 (**KITAJIMA, Takashi**); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野４６３ 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP). 稲田 幸輔 (**INADA, Kousuke**); 〒1010048 東京都千代田区神田司町２－２ 大塚化学株式会社内 Tokyo (JP). 米津 幸男 (**YONEZU, Yukio**); 〒1010048 東京都千代田区神田司町２－２ 大塚化学株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所 (**MIYAZAKI & METSUGI**); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町１丁目３番８号 中央大通ＦＮビル Osaka (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, IT, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** MODELED OBJECT AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 造形物及びその製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a method for producing a modeled object which enables easy production and which effectively improves mechanical properties in modeling that uses a 3D printer. The method for producing a modeled object comprises: a step for preparing a resin composition that contains a thermoplastic resin and inorganic fibers having an average fiber length of 1-300 μm and an average aspect ratio of 3-200; and a step for producing a modeled object by using the resin composition in modeling performed with a fused deposition modeling type 3D printer, wherein during the modeling performed with the fused deposition modeling type 3D printer, the deposition pitch is less than 0.20 mm, and the modeling line width is less than 0.20 mm.

(57) 要約：製造が容易で、かつ３次元プリンタを用いた造形において、機械特性を効果的に高め得る、造形物の製造方法を提供する。 平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００である無機繊維と、熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物を準備する工程と、前記樹脂組成物を用いて、熱溶解積層方式３次元プリンタで造形することにより、造形物を製造する工程と、を備え、前記熱溶解積層方式３次元プリンタで造形する際の積層ピッチが０．２０ｍｍ未満であり、かつ造形線幅が０．２０ｍｍ未満である、造形物の製造方法。

WO 2022/004405 A1

明　細　書

発明の名称 ： 造形物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、無機繊維と、熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物を用いた造形物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ３次元プリンタは、射出成形で用いられる金型を必要とせず、射出成形では成形できない複雑な立体構造を造形できることから、近年、多品種少量生産技術として注目されている。３次元プリンタは、ＣＡＤ等により入力された３次元データから薄い断面の形状を計算し、この計算結果をもとに材料を何層にも積層することで立体物を造形する技術であり、付加製造技術（Ａｄｄｉｔｉｖｅ　Ｍａｎｕｆａｃｔｕｒｉｎｇ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ）とも呼ばれている。一方、射出成形は、金型キャビティ内の場所によって樹脂の流動形態に違いがあることから、繊維配向を高めることが難しい。繊維配向が低いということは、繊維状フィラーによる補強効果が得られにくく、機械特性が向上しにくいことを意味する。

[0003] ３次元プリンタ用材料（付加製造材料ともいう）には、種々の方式が知られているが、そのなかでフィラメントと呼ばれる糸状などの形状を有する熱可塑性樹脂を押出しヘッド内部の加熱手段にて流動化したのち、ノズルからプラットフォーム上に吐出し、目的とする造形物の断面形状に従って、少しずつ積層しながら冷却固化することで造形する材料押出方式（熱溶解積層方式とも呼ばれる）が、コスト面で有利であることから、広く用いられるようになってきている。

[0004] 熱溶解積層方式３次元プリンタにおいて、添加剤が配合されていない熱可塑性樹脂（いわゆるニート樹脂）を用いて造形すると、造形物の層間剥離、造形物の反り等の問題がある。また、熱溶解積層方式３次元プリンタに、ガラス繊維、炭素繊維等の繊維状フィラーを配合した熱可塑性樹脂組成物を用

いると、押出しヘッドの詰まり、押出しヘッドの摩耗等により造形が困難であるという問題がある。さらに、無機フィラーを配合すると、造形物における層間の融着を阻害し、層間の剥離強度が低下して造形物の機械特性が低下するとも言われている。

[0005] これに対して、下記の特許文献１では、平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００である無機繊維と、熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物を用いることにより、製造が容易で、かつ３次元プリンタを用いた造形において、造形物の層間剥離、造形物の反り・収縮を改善することができることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２０１８／０４３２３１号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、繊維状フィラーで強化した造形物は、自動車部材や電子機器部材などの多種多様な用途に用いることが検討されており、その機械特性について、より一層向上させることが求められている。

[0008] しかしながら、特許文献１の造形物においても、機械特性をなお十分に向上させることが難しいという問題がある。また、機械特性を高めるためには、無機繊維の添加量を多くすることが考えられるが、無機繊維を高充填すると溶融流動性が低下することが知られている。そのため、無機繊維が高充填されている樹脂組成物の３次元プリンタによる造形は難しいという問題がある。

[0009] 本発明の目的は、製造が容易で、かつ３次元プリンタを用いた造形において、機械特性を効果的に高め得る、造形物及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下の造形物及びその製造方法を提供する。

[0011] 項１ 平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００である無機繊維と、熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物を準備する工程と、前記樹脂組成物を用いて、熱溶解積層方式３次元プリンタで造形することにより、造形物を製造する工程と、を備え、前記熱溶解積層方式３次元プリンタで造形する際の積層ピッチが０．２０ｍｍ未満であり、かつ造形線幅が０．２０ｍｍ未満である、造形物の製造方法。

[0012] 項２ 前記熱可塑性樹脂のＭＦＲ値をＭＦＲ１とし、前記樹脂組成物のＭＦＲ値をＭＦＲ２としたときに、ＭＦＲ２／ＭＦＲ１で表されるＭＦＲの比が、０．１０以上、０．９０以下である、項１に記載の造形物の製造方法。

[0013] 項３ 前記無機繊維の含有量が、前記樹脂組成物の合計量１００質量％中において、１質量％以上、４５質量％以下である、項１又は２に記載の造形物の製造方法。

[0014] 項４ 造形速度が、２０ｍｍ／秒以上、２００ｍｍ／秒以下である、項１～３のいずれか一項に記載の造形物の製造方法。

[0015] 項５ 前記無機繊維のモース硬度が５以下である、項１～４のいずれか一項に記載の造形物の製造方法。

[0016] 項６ 前記無機繊維が、チタン酸カリウム及びワラストナイトのうち少なくとも一方である、項１～５のいずれか一項に記載の造形物の製造方法。

[0017] 項７ 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂肪族ポリアミド樹脂、半芳香族ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、及びポリエーテルエーテルケトン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種である、項１～６のいずれか一項に記載の造形物の製造方法。

[0018] 項８ 項１～７のいずれか一項に記載の造形物の製造方法により得られた、造形物。

[0019] 項９ 平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００

である無機繊維と、熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物により構成される、熱溶解積層方式３次元プリント造形物であって、前記造形物の積層ピッチが０．２０ｍｍ未満であり、かつ造形線幅が０．２０ｍｍ未満である、造形物。

[0020] 項１０　前記熱塑性樹脂のＭＦＲ値をＭＦＲ１とし、前記樹脂組成物のＭＦＲ値をＭＦＲ２としたときに、ＭＦＲ２／ＭＦＲ１で表されるＭＦＲの比が、０．１０以上、０．９０以下である、項９に記載の造形物。

[0021] 項１１　前記無機繊維の含有量が、前記樹脂組成物の合計量１００質量％中において、１質量％以上、４５質量％以下である、項９又は１０記載の造形物。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、製造が容易で、かつ３次元プリンタを用いた造形において、機械特性を効果的に高め得る、造形物及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図１は、曲げ試験片の形状を示す模式的平面図である。

[図2]図２は、引張試験片の形状を示す模式的平面図である。

発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。ただし、以下の実施形態は単なる例示である。本発明は、以下の実施形態に何ら限定されない。

[0025] ［造形物の製造方法］

本発明に係る造形物の製造方法は、平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００である無機繊維と、熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物を準備する工程（工程Ｉ）と、樹脂組成物を用いて、熱溶解積層方式３次元プリンタで造形することにより、造形物を製造する工程（工程ＩＩ）とを備える。本発明において、熱溶解積層方式３次元プリンタで造形する際の積層ピッチは０．２０ｍｍ未満であり、かつ造形線幅は０．２０ｍｍ

未満である。

[0026] 本発明に係る造形物の製造方法では、平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００である無機繊維を含有する樹脂組成物を用いるので、３次元プリンタを用いた造形において、造形物の層間剥離、造形物の反り等を改善することができる。

[0027] また、熱溶解積層方式３次元プリンタで造形する際の積層ピッチが０．２０ｍｍ未満であり、かつ造形線幅が０．２０ｍｍ未満であるため、製造が容易で、造形物により一層優れた機械特性を付与することができる。

[0028] なお、従来、３次元プリンタを用いた造形により得られた造形物においては、機械特性をなお十分に向上させることが難しいという問題があった。また、機械特性を高めるためには、無機繊維の添加量を多くする方法が考えられるが、無機繊維を高充填すると溶融流動性が低下する傾向にあった。そのため、無機繊維が高充填されている樹脂組成物の３次元プリンタによる造形は難しいという問題があった。

[0029] これに対して、本発明者らは、熱溶解積層方式３次元プリンタで造形する際の積層ピッチ及び造形線幅について着目し、上記積層ピッチ及び造形線幅を特定の値未満とすることによって、造形物により一層優れた機械特性を付与できることを見出した。

[0030] また、本発明者らは、上記積層ピッチ及び造形線幅を上記特定の値未満とすると、予想に反して無機繊維が高充填されている樹脂組成物を用いた場合においても、溶融時に安定して流動し、３次元プリンタによる造形が可能となることを見出した。安定して樹脂が吐出されることから、積層された樹脂同士が密着しやすく機械的強度が向上するものと考えられる。

[0031] 従って、本発明に係る造形物の製造方法によれば、製造が容易で、かつ３次元プリンタを用いた造形において、造形物の層間剥離、造形物の反り等を改善することができ、しかも機械特性を効果的に高めることができる。

[0032] なお、本発明において、「造形物」には、「造形体」、「成形体」、「成形物」も含むのとする。

[0033] 本発明に係る造形物の製造方法の各工程を以下に説明する。

[0034] ＜工程Ｉ＞

工程Ｉでは、平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００である無機繊維（Ａ）と、熱可塑性樹脂（Ｂ）とを含有し、必要に応じて、その他の添加剤（Ｃ）をさらに含有する、樹脂組成物を準備する。

[0035] （無機繊維（Ａ））

本発明で使用する無機繊維は、繊維状粒子から構成される粉末であり、平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００である。平均繊維長は、好ましくは１μｍ～２００μｍであり、より好ましくは３μｍ～１００μｍであり、さらに好ましくは５μｍ～５０μｍである。平均アスペクト比は、好ましくは３～１００であり、より好ましくは５～５０であり、さらに好ましくは８～４０である。上記平均繊維長及び平均アスペクト比を有する無機繊維を用いることにより、３次元プリンタを用いた造形において、造形物の層間剥離、造形物の反り等をより一層改善することができる。造形物の剥離強度が向上することで、造形物の機械特性をさらに一層向上させることができる。

[0036] 本発明で使用する無機繊維は、押出しヘッドの摩耗の観点から、モース硬度が５以下であることが好ましく、１～５であることがより好ましく、２～５であることが更に好ましい。無機繊維としては、例えば、チタン酸カリウム、ワラストナイト、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸マグネシウム、ゾノトライト、酸化亜鉛、塩基性硫酸マグネシウム等が挙げられる。上記各種の無機繊維の中でも、機械特性の観点から、チタン酸カリウム及びワラストナイトから選ばれる少なくとも一方であることが好ましい。モース硬度とは、物質の硬さを表す指標であり、鉱物同士を擦り付けて傷ついたほうが硬度の小さい物質となる。

[0037] チタン酸カリウムとしては、従来公知のものを広く使用でき、４チタン酸カリウム、６チタン酸カリウム、８チタン酸カリウム等が挙げられる。チタン酸カリウムの寸法は、上述の無機繊維の寸法の範囲であれば特に制限はな

いが、通常、平均繊維径が０．０１μｍ～１μｍ、好ましくは０．０５μｍ～０．８μｍ、より好ましくは０．１μｍ～０．７μｍ、平均繊維長が１μｍ～５０μｍ、好ましくは３μｍ～３０μｍ、より好ましくは１０μｍ～２０μｍ、平均アスペクト比が１０以上、好ましくは１０～１００、より好ましくは１５～３５である。本発明では市販品でも使用でき、例えば、大塚化学社製の「ＴＩＳＭＯ　Ｄ」（平均繊維長１５μｍ、平均繊維径０．５μｍ）、「ＴＩＳＭＯ　Ｎ」（平均繊維長１５μｍ、平均繊維径０．５μｍ）等を使用することができる。

[0038] ワラストナイトは、メタ珪酸カルシウムからなる無機繊維である。ワラストナイトの寸法は上述の無機繊維の寸法の範囲であれば特に制限はないが、通常、平均繊維径が０．１μｍ～１５μｍ、好ましくは１μｍ～１０μｍ、より好ましくは２μｍ～７μｍ、平均繊維長が３μｍ～１８０μｍ、好ましくは１０μｍ～１００μｍ、より好ましくは２０μｍ～４０μｍ、平均アスペクト比が３以上、好ましくは３～３０、より好ましくは５～１５である。本発明では市販品でも使用でき、例えば、大塚化学社製の「バイスタルW」（平均繊維長２５μｍ、平均繊維径３μｍ）等を使用することができる。

[0039] 上述の平均繊維長及び平均繊維径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）の観察により測定することができ、平均アスペクト比（平均繊維長／平均繊維径）は平均繊維長及び平均繊維径より算出することできる。例えば、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）により、複数の無機繊維を撮影し、その観察像から無機繊維を任意に３００個選択し、それらの繊維長および繊維径を測定し、繊維径の全てを積算して個数で除したものを平均繊維長、繊維径の全てを積算して個数で除したものを平均繊維径とすることができる。

[0040] 本発明において繊維状の粒子とは、粒子に外接する直方体のうち最小の体積をもつ直方体（外接直方体）の最も長い辺を長径Ｌ、次に長い辺を短径Ｂ、最も短い辺を厚さＴ（Ｂ＞Ｔ）と定義したときに、Ｌ／ＢおよびＬ／Ｔがいずれも３以上の粒子のことをいい、長径Ｌが繊維長、短径Ｂが繊維径に相当する。板状の粒子とは、Ｌ／Ｂが３より小さく、Ｌ／Ｔが３以上の粒子で

ある。

[0041] 無機繊維は、熱可塑性樹脂との濡れ性を高め、得られる樹脂組成物の機械特性等の物性をより一層向上させるために、本発明で使用する無機繊維の表面に表面処理剤からなる処理層が形成されていてもよい。表面処理剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。これらの中でもシランカップリング剤が好ましく、アミノ系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、ビニル系シランカップリング剤、アルキル系シランカップリング剤が更に好ましい。これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0042] アミノ系シランカップリング剤としては、例えば、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－エトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（ビニルベンジル）－２－アミノエチル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0043] エポキシ系シランカップリング剤としては、例えば、３－グリシジルオキシプロピル（ジメトキシ）メチルシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシ（３－グリシジルオキシプロピル）メチルシラン、トリエトキシ（３－グリシジルオキシプロピル）シラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0044] ビニル系シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

[0045] アルキル系シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ｎ－プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ｎ－ヘキシルトリメトキシシラン、ｎ－ヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ｎ－オクチルトリエトキシシラン、ｎ－デシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0046] 無機繊維の表面に表面処理剤からなる処理層を形成する方法としては、公知の表面処理方法を使用することができ、例えば、加水分解を促進する溶媒（例えば、水、アルコール又はこれらの混合溶媒）に表面処理剤を溶解して溶液として、その溶液を無機繊維に噴霧する湿式法、樹脂組成物に無機繊維と表面処理剤とを配合するインテグラルブレンド法等でなされる。

[0047] 表面処理剤を本発明の無機繊維の表面へ処理する際の該表面処理剤の量は特に限定されないが、湿式法の場合、無機繊維１００質量部に対して表面処理剤が好ましくは０．１質量部～５質量部、より好ましくは０．３質量部～２質量部となるように表面処理剤の溶液を噴霧すればよい。また、インテグラルブレンド法の場合は、無機繊維１００質量部に対して表面処理剤が０．１質量部～２０質量部になるように表面処理剤を樹脂組成物に配合すればよい。表面処理剤の量を上記範囲内にすることで、熱可塑性樹脂との密着性がより一層向上し、無機繊維の分散性をより一層向上することができる。

[0048] （熱可塑性樹脂（Ｂ））

樹脂組成物に用いる熱可塑性樹脂としては、熱溶解積層方式３次元プリンタで使用できるものであり、後述するヘッド送り速度を落とすことなく安定的に吐出できる溶融時の流動特性を有していれば結晶性樹脂、非結晶性樹脂のどちらも用いることができ、流動性の観点から結晶性樹脂が好ましい。結晶性樹脂とは、分子鎖が規則正しく並んだ結晶が存在し、明確な融点を有する熱可塑性樹脂である。なお、融点は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により特定できる。

[0049] より具体的には、熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン（ＰＰ）樹脂、ポリエチレン（ＰＥ）樹脂、環状ポリオレフィン（ＣＯＰ）樹脂、環状オレフィン・コポリマー（ＣＯＣ）樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリスチレン（ＰＳ）樹脂、シンジオタクチックポリスチレン（ＳＰＳ）樹脂、耐衝撃性ポリスチレン（ＨＩＰＳ）樹脂、アクリロニトリル－ブチレン－スチレン共重合体（ＡＢＳ）樹脂等のポリスチレン系樹脂；ポリ乳酸（ＰＬＡ）樹脂、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）樹脂、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）樹脂等のポリエステル系樹脂；ポリアセタール（ＰＯＭ）樹脂；ポリカーボネート（ＰＣ）樹脂；ポリアミド６樹脂、ポリアミド６６樹脂、ポリアミド１１樹脂、ポリアミド１２樹脂、ポリアミド４６樹脂、ポリアミド６樹脂とポリアミド６６樹脂の共重合体（ポリアミド６／６６樹脂）、ポリアミド６樹脂とポリアミド１２樹脂の共重合体（ポリアミド６／１２樹脂）等の脂肪族ポリアミド（ＰＡ）樹脂；ポリアミドＭＸＤ６樹脂、ポリアミドＭＸＤ１０樹脂、ポリアミド６Ｔ樹脂、ポリアミド９Ｔ樹脂、ポリアミド１０Ｔ樹脂等の芳香環を有する構造単位と芳香環を有さない構造単位からなる半芳香族ポリアミド（ＰＡ）樹脂；ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）樹脂；ポリエーテルサルフォン（ＰＥＳ）樹脂；液晶ポリエステル（ＬＣＰ）樹脂；ポリエーテルケトン（ＰＥＫ）樹脂、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）樹脂、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）樹脂、ポリエーテルエーテルケトンケトン（ＰＥＥＫＫ）樹脂等のポリエーテル芳香族ケトン樹脂；ポリエーテルイミド（ＰＥＩ）樹脂；ポリアミドイミド（ＰＡＩ）樹脂；熱可塑性ポリイミド（ＴＰＩ）樹脂等を例示することができる。

[0050] 上記熱可塑性樹脂のなかでもポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂肪族ポリアミド樹脂、半芳香族ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂が好ましく、脂肪族ポリアミド樹脂、半芳香族ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルフ

ァイド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂がより好ましい。

[0051] 上記熱可塑性樹脂から選ばれる相溶性のある２種以上の熱可塑性樹脂同士の混合物、すなわちポリマーアロイ等も使用できる。

[0052] （その他の添加剤（Ｃ））

本発明で使用する樹脂組成物は、その好ましい物性を損なわない範囲において、その他の添加剤を含有することができる。その他の添加剤としては、耐衝撃改良剤；アラミド繊維、ポリフェニレンベンズオキサゾール（ＰＢＯ）繊維、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、炭酸カルシム、硫酸バリウム、雲母、マイカ、セリサイト、イライト、タルク、カオリナイト、モンモリナイト、ベーマイト、スメクタイト、バーミキュライト、二酸化チタン、シリカ、チタン酸カリウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸マグネシウムカリウム、チタン酸リチウムカリウム、ベーマイト、ガラスビーズ、アルミナ等の上述の無機繊維（Ａ）以外の無機充填材；ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、グラファイト、二硫化モリブテン、二硫化タングステン、窒化ホウ素等の固体潤滑剤；銅化合物等の熱安定剤；ヒンダードフェノール系光安定剤等の光安定剤；核形成剤；アニオン性帯電防止剤、カチオン性帯電防止剤、非イオン系帯電防止剤等の帯電防止剤；老化防止剤（酸化防止剤）；耐候剤；金属不活性剤；ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、サイリシレート系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤；防菌・防黴剤；防臭剤；炭素系導電剤、金属系導電剤、金属酸化物系導電剤、界面活性剤等の導電性付与剤；分散剤；ポリエステル系可塑剤、グリセリン系可塑剤、多価カルボン酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、ポリアルキレングリコール系可塑剤、エポキシ系可塑剤等の軟化剤（可塑剤）；カーボンブラック、酸化チタン等の顔料、染料等の着色剤；ホスファゼン系化合物、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、無機リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、シリ

コーン系難燃剤、金属酸化物系難燃剤、金属水酸化物系難燃剤、有機金属塩系難燃剤、窒素系難燃剤、ホウ素化合物系難燃剤等の難燃剤；ドリッピング防止剤；制振剤；中和剤；ブロッキング防止剤；流動性改良剤；脂肪酸、脂肪酸金属塩等の離型剤；滑剤等が挙げられ、これらを１種又は２種以上含有することができる。

[0053] 耐衝撃改良剤としては、例えば、（エチレンおよび／またはプロピレン）・α－オレフィン系共重合体、（エチレンおよび／またはプロピレン）・（α，β－不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸エステル）系共重合体、アイオノマー重合体等のオレフィン系重合体；スチレン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、フッ素系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー等のエラストマー；チオコールゴム、多硫化ゴム、アクリルゴム、シリコーンゴム、ポリエーテルゴム、エピクロルヒドリンゴム等の合成ゴム；天然ゴム等を挙げることができ、耐熱性の観点からオレフィン系共重合体が好ましい。これらを１種又は２種以上含有することができる。

[0054] 上記（エチレンおよび／またはプロピレン）・α－オレフィン系共重合体は、エチレンおよび／またはプロピレンと炭素数３以上のα－オレフィンを共重合した重合体であり、炭素数３以上のα－オレフィンとしては、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセン、１－ウンデセン、１－ドデセン、１－トリデセン、１－テトラデセン、１－ペンタデセン、１－ヘキサデセン、１－ヘプタデセン、１－オクタデセン、１－ノナデセン、１－エイコセン、３－メチル－１－ブテン、４－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン、３－エチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ヘキセン、４，４－ジメチル－１－ヘキセン、４，４－ジメチル－１－ペンテン、４－エチル－１－ヘキセン、３－エチル－１－ヘキセン、９－メチル－１－デセン、１１－メチル－１－ドデセン、１２－エチル－１－テトラデセンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。また、１，４－ペンタジエン

、１，４－ヘキサジエン、１，５－ヘキサジエン、１，４－オクタジエン、１，５－オクタジエン、１，６－オクタジエン、１，７－オクタジエン、２－メチル－１，５－ヘキサジエン、６－メチル－１，５－ヘプタジエン、７－メチル－１，６－オクタジエン、４－エチリデン－８－メチル－１，７－ノナジエン、４，８－ジメチル－１，４，８－デカトリエン（ＤＭＤＴ）、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、５－ビニルノルボルネン、５－エチリデン－２－ノルボルネン、５－メチレン－２－ノルボルネン、５－イソプロピリデン－２－ノルボルネン、６－クロロメチル－５－イソプロペンル－２－ノルボルネン、２，３－ジイソプロピリデン－５－ノルボルネン、２－エチリデン－３－イソプロピリデン－５－ノルボルネン、２－プロペニル－２，２－ノルボルナジエンなどの非共役ジエンのポリエンを共重合してもよい。

[0055] 上記（エチレンおよび／またはプロピレン）・（α，β－不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸エステル）系共重合体は、エチレンおよび／またはプロピレンとα，β－不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸エステル単量体を共重合した重合体であり、α，β－不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられ、α，β－不飽和カルボン酸エステル単量体としては、これら不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0056] 上記アイオノマー重合体は、オレフィンとα，β－不飽和カルボン酸共重合体のカルボキシル基の少なくとも一部が金属イオンの中和によりイオン化されたものである。オレフィンとしてはエチレンが好ましく用いられ、α，β－不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸が好ましく用いられるが、ここに例示したものに限定されるものではなく、不飽和カルボン酸エステル単量体が共重合されていても構わない。また、金属イオンはＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属

の他、Ａｌ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｔｉ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｃｄ等を挙げることができる。

[0057] 上記耐衝撃改良剤は、カルボン酸および／またはその誘導体で変性された重合体も用いることができる。このような成分により変性することにより、例えば、ポリアミド樹脂に対して親和性を有する官能基をその分子中に導入することができる。ポリアミド樹脂に対して親和性を有する官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸金属塩基、カルボン酸アミド基、エポキシ基等が挙げられる。

[0058] （樹脂組成物の製造方法）

樹脂組成物は、無機繊維（Ａ）及び熱可塑性樹脂（Ｂ）、必要に応じて、更にその他の添加剤（Ｃ）の成分を、混合及び加熱（特に、溶融混練）することによって製造することができる。

[0059] 溶融混練には、例えば、二軸押出機等の公知の溶融混練装置を使用することができる。具体的には、（１）混合機（タンブラー、ヘンシェルミキサー等）で各成分を予備混合して、溶融混練装置で溶融混練し、ペレット化手段（ペレタイザー等）でペレット化する方法；（２）所望する成分のマスターバッチを調整し、必要により他の成分を混合し、溶融混練装置で溶融混練してペレット化する方法；（３）各成分を溶融混練装置に供給してペレット化する方法等により製造することができる。

[0060] 溶融混練における加工温度は、熱可塑性樹脂（Ｂ）が溶融し得る温度であれば特に限定はない。通常、溶融混練に用いる溶融混練装置のシリンダ温度をこの範囲に調整する。

[0061] 樹脂組成物の溶融粘度特性値は、熱可塑性樹脂（Ｂ）のＭＦＲ値をＭＦＲ１とし、樹脂組成物のＭＦＲ値をＭＦＲ２としたときに、ＭＦＲ２／ＭＦＲ１で表されるＭＦＲの比が、好ましくは０．１０以上であり、より好ましくは０．２０以上であり、更に好ましくは０．４０以上であり、特に好ましくは０．６０以上である。また、ＭＦＲ値の比が、好ましくは０．９０以下であり、より好ましくは０．８０以下であり、更に好ましくは０．７５以下で

あり、特に好ましくは０．７０以下である。ＭＦＲの比が上記範囲内にある場合、造形物により一層優れた機械特性を付与することができる。

[0062] 本発明で定義されるＭＦＲ（メルトフローレート）値は、樹脂の溶融時の粘度（流動性）を示す指標であり、ＭＦＲ測定装置にて荷重５ｋｇ条件下で、ＪＩＳ　Ｋ７２１０に準拠して測定する。ＭＦＲ値が大きいと溶融時の粘度が低く（流動しやすい）、小さいと溶融時の粘度が高い（流動しにくい）ことを示す。ＭＦＲ測定装置の設定温度は、３次元プリンタのノズル温度に合わせて適宜選択されるが、例えば、熱可塑性樹脂（Ｂ）が結晶性樹脂である場合は、融点より５０℃程度高い温度に設定される。熱可塑性樹脂（Ｂ）が融点を有さずガラス転移温度を有する非結晶性樹脂である場合は、ガラス転移温度より１００℃程度高い温度に設定される。

[0063] 樹脂組成物における無機繊維（Ａ）の含有量は、樹脂組成物の合計量１００質量％中に好ましくは１質量％以上、より好ましくは１５質量％以上、さらに好ましくは２５質量％を超え、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４５質量％以下、さらに好ましくは４０質量％以下である。無機繊維（Ａ）の含有量が上記下限値以上である場合、造形物により一層優れた機械特性を付与することができる。また、無機繊維（Ａ）の含有量が上記上限値以下である場合、生産性をより一層向上させることができる。

[0064] 樹脂組成物における熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量は、樹脂組成物の合計量１００質量％中に好ましくは４０質量％以上、より好ましくは４５質量％以上、更に好ましくは５０質量％以上であり、好ましくは９９質量％以下、より好ましくは９７質量％以下、更に好ましくは９３質量％以下である。熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量が上記下限値以上である場合、生産性をより一層向上させることができる。また、熱可塑性樹脂（Ｂ）の含有量が上記上限値以下である場合、造形物により一層優れた機械特性を付与することができる。

[0065] 本発明で使用してもよい上記必須成分以外の添加剤であるその他の添加剤（Ｃ）の含有量は、本発明の樹脂組成物の好ましい物性を損なわない範囲であれば特に制限はない。通常は、樹脂組成物の合計量１００質量％中に１０

質量％未満、好ましくは５質量％未満、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは１質量％以上である。

[0066] 樹脂組成物の各成分を上記の範囲に調整することで、３次元プリンタを用いた造形において造形物の層間剥離、造形物の反り等を改善することができる。また、造形物の機械特性を向上することができる。

[0067] かくして、所望の効果を発揮する本発明の造形物を構成する樹脂組成物が製造される。

[0068] ＜工程ＩＩ＞

工程ＩＩでは、工程Ｉで準備した樹脂組成物を用いて、熱溶解積層方式３次元プリンタ（付加製造装置ともいう）で造形することにより、造形物を製造する。

[0069] 熱溶解積層方式とは、ペレット状、フィラメントと呼ばれる糸状などの形状を有する熱可塑性樹脂を押出ヘッド内部の加熱手段にて流動化したのち、ノズルからプラットフォーム上に吐出し、少しずつ積層しながら冷却固化して所望の造形物を造形する方法である。上記樹脂組成物を造形材料とすることで、ガラス繊維、炭素繊維等の繊維状フィラーを配合した樹脂組成物のような押出しヘッドの詰まり、押出しヘッドの摩耗が発生することなく、熱溶解積層方式３次元プリンタを用いた造形をすることが可能であり、例えばヘッド径が０．５ｍｍ以下のような細いノズルであっても押出しヘッドの詰まり、押出しヘッドの摩耗が発生することなく造形することが可能である。さらに、理由は定かではないが、無機繊維（Ａ）により造形物の反りを改善するだけでなく、積層した層間の界面強度が向上することで造形物の層間剥離を抑制できるものと考えられる。

[0070] フィラメントを製造する方法は特に限定されないが、上述の方法で製造された上記樹脂組成物を、成形機のダイス孔より溶融ストランドとして押出し、冷却水槽に導いてストランドを得る押出し工程、ストランドを加熱延伸してフィラメントを得る延伸工程、延伸したフィラメントを巻き取る工程を有する方法を挙げることができる。

[0071] 上記フィラメントの形状は特に限定されない。例えば、断面形状が、円形、方形、扁平、楕円状、繭状、三つ葉状、及びこれに類する形状の非円形形状が例示される。取扱いの観点からは、円形が好ましい。フィラメントの長さは限定されず、工業上の製造条件に応じて、あるいは熱溶解積層方式３次元プリンタとしての利用を妨げない範囲で任意の値に設定することができる。また、フィラメントの径も特に限定されず、０．５ｍｍ～３ｍｍ、特には１ｍｍ～２ｍｍが例示される。なお、フィラメントの径は、フィラメントの長手方向に対して垂直方向の断面について測定した径のうち、最も長径のものを指す。

[0072] 上記フィラメントは、上記樹脂組成物以外の樹脂成分を併用して複合フィラメントとしてもよい。複合フィラメントの断面構成としては、放射状配列型、サイドバイサイド型、海島型、又は芯鞘型である構成が例示される。

[0073] 本発明の造形物の製造方法では、例えば、上記樹脂組成物からなるフィラメントを、熱溶解積層方式３次元プリンタに供給して造形物を造形することができる。具体的には、フィラメントを熱溶解積層方式３次元プリンタに供給し、押出しヘッド内部の加熱手段にて流動化したのち、ノズルからプラットフォーム上に吐出し、目的とする造形物の断面形状に従って、少しずつ積層しながら冷却固化して造形物を製造することができる。

[0074] 本発明の製造方法では、熱溶解積層方式３次元プリンタで造形する際の積層ピッチが０．２０ｍｍ未満であり、かつ造形線幅が０．２０ｍｍ未満である。積層ピッチは、好ましくは０．１５ｍｍ以下であり、より好ましくは０．１０ｍｍ未満であり、さらに好ましくは０．０８ｍｍ以下である。造形線幅は、好ましくは０．１８ｍｍ以下であり、より好ましくは０．１６ｍｍ以下である。積層ピッチ及び造形線幅を上記上限値未満又は以下とすることにより、造形物により一層優れた機械特性を付与することができる。本明細書において、積層ピッチはとは３次元プリンタによる造形において形成される一層の樹脂層の厚さを指し、造形線幅とはノズルから吐出される樹脂組成物の径を指す。

[0075] なお、熱溶解積層方式３次元プリンタで造形する際の積層ピッチの下限値は、特に限定されないが、製造上の観点から、例えば、０．０４ｍｍとすることができる。また、造形線幅の下限値も特に限定されないが、製造上の観点から、例えば、０．０７ｍｍとすることができる。

[0076] 熱溶解積層方式３次元プリンタのプリント速度（ヘッド送り速度）は、造形物の製造時間の短縮の観点、無機繊維の配向の観点から、２０ｍｍ／秒以上であることが好ましく、より好ましくは４０ｍｍ／秒以上である。ただし、プリント速度が速すぎると、造形性が悪くなることから、通常、プリント速度の上限値は２００ｍｍ／秒以下である。

[0077] 押出ヘッドの径は、ヘッド送り速度の観点から、０．５ｍｍより小さいことが好ましく、０．４ｍｍ以下であることがより好ましく、０．３ｍｍ以下であることが更に好ましく、０．１ｍｍ以上であることが好ましい。また、積層ピッチは、押出ヘッド径の２０％～５０％にすることが好ましく、造形線幅は、押出ヘッド径の６０％～８０％にすることが好ましい。

[0078] 押出ヘッドから吐出される溶融樹脂の温度（吐出温度）は、上記ヘッド送り速度が得られるように、使用する熱可塑性樹脂により適宜選択することができる。

[0079] 熱溶解積層方式３次元プリンタにおいて、ヘッド送り速度が上記範囲に制御される場合、溶融樹脂中の無機繊維が吐出方向に配向しながら、ストランド状の樹脂を一定方向に積層していくことから、造形物における無機繊維の配向がより一層高まるものと考えられる。また、押出ヘッドから吐出したストランド状の樹脂を一定方向に積層しながら造形物を製造することから、造形物の部位による無機繊維の配向のバラつきがより一層生じにくい。これにより、造形物により一層優れた機械特性を付与することができるものと考えられる。

[0080] ［造形物］

本発明の造形物は、平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００である無機繊維と、熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物によ

り構成される、熱溶解積層方式３次元プリント造形物である。平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００である無機繊維を含有する樹脂組成物により構成されることにより、製造が容易で、かつ３次元プリンタを用いた造形において、造形物の層間剥離、造形物の反り等を改善することができる。なお、本発明の造形物は、例えば、上述した造形物の製造方法により製造することができる。従って、樹脂組成物は、上述した製造方法の欄で説明した樹脂組成物を用いることができる。

[0081] 本発明の造形物は、積層ピッチ（一層当たりの厚み）が０．２０ｍｍ未満であり、かつ造形線幅が０．２０ｍｍ未満である。積層ピッチは、好ましくは０．１５ｍｍ以下であり、より好ましくは０．１０ｍｍ未満であり、さらに好ましくは０．０８ｍｍ以下である。造形線幅は、好ましくは０．１８ｍｍ以下であり、より好ましくは０．１６ｍｍ以下である。積層ピッチ及び造形線幅を上記上限値未満又は以下とすることにより、造形物により一層優れた機械特性を付与することができる。

[0082] 本発明の造形物は、樹脂組成物の溶融粘度特性値が、熱可塑性樹脂（Ｂ）のＭＦＲ値をＭＦＲ１とし、樹脂組成物のＭＦＲ値をＭＦＲ２としたときに、ＭＦＲ２／ＭＦＲ１で表されるＭＦＲの比が、好ましくは０．１０以上であり、より好ましくは０．２０以上であり、更に好ましくは０．４０以上であり、特に好ましくは０．６０以上である。また、上記ＭＦＲ値の比が、好ましくは０．９０以下であり、より好ましくは０．８０以下であり、更に好ましくは０．７５以下であり、特に好ましくは０．７０以下である。ＭＦＲの比が上記範囲内にある場合、造形物により一層優れた機械特性を付与することができる。

[0083] 本発明の造形物は、造形積層方向の最大厚みが好ましくは１ｍｍ以上、より好ましくは２ｍｍ以上、さらに好ましくは４ｍｍ以上、最小厚みが好ましくは１ｍｍ以上、より好ましくは２ｍｍ以上、さらに好ましくは４ｍｍ以上である造形物において、射出成形では得られない優れた効果を得ることが可能となる。

[0084] 本発明の造形物は、無機繊維の配向角度が好ましくは２４°以下である。無機繊維の配向角度が上記上限値以下である場合、無機繊維によるマトリックス樹脂の補強効果を最大限に引き出すことができ、造形物により一層優れた機械特性を付与することができる。

[0085] なお、無機繊維の配向角度とは、造形物内における無機繊維の配向状態を示すものであり、本発明においては造形物の造形時の造形進行方向に対し平行な方向を０°、造形進行方向に対し垂直な方向を９０°としたときに、造形進行方向に対する無機繊維の長軸方向のなす角度のことをいう。無機繊維が造形進行方向に完全に配向した場合に０°、無配向である場合に４５°、造形進行方向に垂直に配向した場合に９０°とする。なお、造形物が射出成形より造形された部材である場合は、造形進行方向は樹脂の流動方向を意味する。

[0086] 本発明の造形物は、機械特性が優れたものである。このことから機械特性が必要とされる構造部材、例えば、ギア部材、ベアリングリテーナー、生産治具に好適に用いることができる。

実施例

[0087] 以下に実施例及び比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は何らこれに限定されるものではない。なお、本実施例及び比較例で使用した原材料は具体的には以下の通りである。また、無機繊維の平均繊維長、平均繊維径、及び平均アスペクト比は、電界放出型走査電子顕微鏡（ＳＥＭ、日立ハイテクノロジーズ社製、Ｓ－４８００）を用いて測定した。

[0088] （無機繊維）

チタン酸カリウム（商品名：ＴＩＳＭＯ　Ｄ１０２、大塚化学社製、平均繊維長：１５μｍ、平均繊維径：０．５μｍ、平均アスペクト比：３０）

[0089] （熱可塑性樹脂）

ポリアミドＭＸＤ１０樹脂（商品名：ＬＥＸＴＥＲ８０００、三菱瓦斯化学社製、融点１８８℃）

[0090] ポリフェニレンサルファイド（ＰＰＳ）樹脂（商品名：トレリナ　ＰＰＳ

Ｌ２１２０－６０、東レ社製、融点２８０℃）

[0091] ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）樹脂（商品名：ＰＥＥＫ　３８１Ｇ、ビルトレックス社製、融点３４３℃）

[0092] なお、融点の測定に際しては、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて、昇温速度１０℃／ｍｉｎで、測定試料を予想される融点以上の温度まで加熱した。次いで、降温速度１０℃／ｍｉｎで、測定試料を０℃まで冷却し、そのまま１分間放置した。その後、再び昇温速度１０℃／ｍｉｎで加熱昇温したときの融解ピークを測定し、これを融点とした。

[0093] ＜樹脂組成物及びフィラメントの製造＞

表１に示す配合割合で、二軸押出機を用いて溶融混練し、それぞれペレットを製造した。なお、二軸押出機のシリンダ温度は、ポリアミドＭＸＤ１０樹脂を使用した場合は１９０℃～２２０℃、ＰＰＳ樹脂を使用した場合は２８０℃～３００℃、ＰＥＥＫ樹脂を使用した場合は３３０℃～３８０℃とした。

[0094] 得られたペレットをフィラメント押出機に投入し、フィラメント径１．７５ｍｍのフィラメントを得た。

[0095]

[表1]

フィラメントNo.		1	2	3	4
配合	ポリアミドMXD10樹脂（質量%）	70	80		
	PPS樹脂（質量%）			80	
	PEEK樹脂（質量%）				80
	チタン酸カリウム（質量%）	30	20	20	20
溶融粘度特性値	MFR2（g／10分）	44.01	49.46	126.85	11.22
	MFR比	0.68	0.77	0.76	0.72

[0096] ＜造形物の製造＞

（実施例１～８、比較例１～４）

実施例１～８及び比較例１～２では、上記で得られたフィラメントを、熱溶解積層方式３次元プリンタによって、図１に示す形状の曲げ試験片（ＩＳＯ　１７８準拠）を、表２に示したプリント条件にて作製した。なお、実施例１～６及び比較例１～２では、熱溶解積層方式３次元プリンタとして、Ｒａｉｓｅ社製、商品名：Ｒａｉｓｅ　３Ｄ　Ｎ２を用いた。また、実施例７～８では、熱溶解積層方式３次元プリンタとして、Ｓ－Ｌａｂ社製、商品名：ＭｏｔｈＭａｔｈ　Ｓ３ＤＰ２２２を、特にノズルヘッドの上限値の温度が４５０℃となるように調整して用いた。

[0097] 造形に際しては、図１に矢印Ｘで示す方向に沿って、中心より同心円状に外側に向けて造形した。積層方向は、曲げ試験片の厚み方向となるようにし

た。なお、線と線とが密着せずにミルフィーユ状に剥がれたものは造形不可とした。

[0098] また、比較例３～４では、表１に示すフィラメントの原料であるペレットを用いて、樹脂の流動方向が３次元プリンタの造形進行方向と同じになるようにゲートを設けて射出成形し、図１に示す形状の曲げ試験片（ＩＳＯ　１７８準拠）を作製した。

[0099] また、実施例１～７及び比較例１～２では、上記で得られたフィラメントを、熱溶解積層方式３次元プリンタによって、図２に示す形状の引張試験片（ＡＳＴＭ　Ｄ６３８　Ｔｙｐｅｌ）を、表３に示したプリント条件にて作製した。なお、実施例１～６及び比較例１～２では、熱溶解積層方式３次元プリンタとして、Ｒａｉｓｅ社製、商品名：Ｒａｉｓｅ　３Ｄ　Ｎ２を用いた。また、実施例７では、熱溶解積層方式３次元プリンタとして、Ｓ－Ｌａｂ社製、商品名：ＭｏｔｈＭａｔｈ　Ｓ３ＤＰ２２２を、特にノズルヘッドの上限値の温度が４５０℃となるように調整して用いた。

[0100] 造形に際しては、図２に矢印Ｘで示す方向に沿って、中心より同心円状に外側に向けて造形した。積層方向は、引張試験片の厚み方向となるようにした。なお、線と線とが密着せずにミルフィーユ状に剥がれたものは造形不可とした。

[0101] また、比較例３～４では、表３に示すフィラメントの原料であるペレットを用いて、樹脂の流動方向が３次元プリンタの造形進行方向と同じになるようにゲートを設けて射出成形し、図２に示す形状の引張試験片（ＡＳＴＭ　Ｄ６３８　Ｔｙｐｅｌ）を作製した。

[0102] ＜評価＞

（１）曲げ強度及び曲げ弾性率

表２の条件で作製した曲げ試験片についてオートグラフＡＧ－５０００（島津製作所社製）にてＩＳＯ　１７８に準拠し、３点曲げ試験により曲げ強度及び曲げ弾性率を測定し、結果を表２に示した。

[0103] （２）引張強度及び引張弾性率

表３の条件にて作製した引張試験片について、オートグラフＡＧ－１（島津製作所社製）にてＩＳＯ　０５２７－１に準拠し、引張強度及び引張弾性率を測定し、結果を表３に示した。

[0104] （３）ＭＦＲ比

ＪＩＳ　Ｋ　７２１０に準拠し、測定温度（ポリアミドＭＸＤ１０樹脂：２４０℃、ＰＰＳ樹脂：３３０℃、ＰＥＥＫ樹脂：４００℃）、測定荷重５ｋｇの条件にて、熱可塑性樹脂および樹脂組成物のＭＦＲ値を測定し、熱可塑性樹脂のＭＦＲ値をＭＦＲ１とし、樹脂組成物のＭＦＲ値をＭＦＲ２とした。得られたＭＦＲ値からＭＦＲの比（ＭＦＲ２／ＭＦＲ１）を算出した。結果を上記表１に示した。

[0105]

[表2]

		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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
フィラメントNo.		1	1	2	2	3	3	4	4	1	2		
配合	ポリアミドMXD10樹脂 (質量%)	70	70	80	80					70	80	70	80
	PPS樹脂 (質量%)					80	80						
	PEEK樹脂 (質量%)							80	80				
	チタン酸カリウム (質量%)	30	30	20	20	20	20	20	20	30	20	30	20
造形条件	ノズル温度(℃)	250	250	250	250	310	310	450	450	250	250	射出成形	射出成形
	ヒートベッド温度(℃)	85	85	85	85	100	100	120	120	85	85		
	ヘッド送り速度(mm/sec.)	60	60	60	60	60	60	30	30	60	60		
	ヘッド径(mm)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20		
	造形線幅(mm)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.20	0.20		
	積層ピッチ(mm)	0.05	0.10	0.05	0.10	0.05	0.10	0.05	0.10	0.20	0.20		
造形物の物性	曲げ強度 (MPa)	212	194	193	174	139	128	210	192	造形不可	157	171	140
	曲げ弾性率(GPa)	9.3	8.4	7.2	6.5	8.0	6.6	8.1	7.5		5.7	8.1	5.7

[0106]

[表3]

		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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
フィラメントNo.		1	1	2	2	3	3	4	1	2		
配合	ポリアミドMXD10樹脂（質量%）	70	70	80	80				70	80	70	80
	PPS樹脂（質量%）					80	80					
	PEEK樹脂（質量%）							80				
	チタン酸カリウム（質量%）	30	30	20	20	20	20	20	30	20	30	20
造形条件	ノズル温度(℃)	250	250	250	250	310	310	450	250	250	射出成形	射出成形
	ヒートベッド温度(℃)	85	85	85	85	100	100	120	85	85		
	ヘッド送り速度(mm/sec)	60	60	60	60	60	60	30	60	60		
	ヘッド径(mm)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20		
	造形線幅(mm)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.20	0.20		
	積層ピッチ(mm)	0.05	0.10	0.05	0.10	0.05	0.10	0.05	0.20	0.20		
造形物の物性	引張強度 (MPa)	137	110	116	90	79	70	120	造形不可	89	110	90
	引張弾性率 (GPa)	8.1	7.5	6.3	5.4	6.8	5.7	6.4		5.3	7.5	5.1

[0107] 表２及び表３より、実施例１～４では、熱溶解積層方式３次元プリンタで造形する際の積層ピッチを０．２０ｍｍ未満とし、かつ造形線幅を０．２０ｍｍ未満とすることにより、機械特性が高められていることがわかる。また、実施例５～８のように、熱可塑性樹脂としてＰＰＳ樹脂やＰＥＥＫ樹脂を

用いた場合においても、熱溶解積層方式３次元プリンタで造形する際の積層ピッチを０．２０ｍｍ未満とし、かつ造形線幅を０．２０ｍｍ未満とすることにより、積層ピッチ及び造形線幅のうち少なくとも一方が０．２０ｍｍ以上である場合と比較して、機械特性が高められることが確認されている。

[0108] なお、比較例１と比較例２との対比から明らかなように、通常、無機繊維を高充填すると、樹脂組成物の３次元プリンタによる造形は難しい。これに対して、実施例１～８のように、積層ピッチを０．２０ｍｍ未満とし、かつ造形線幅を０．２０ｍｍ未満とすると、３次元プリンタによる造形が可能となり、優れた機械特性を付与することができるという予期せぬ効果が奏されることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００である無機繊維と、熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物を準備する工程と、

前記樹脂組成物を用いて、熱溶解積層方式３次元プリンタで造形することにより、造形物を製造する工程と、

を備え、

前記熱溶解積層方式３次元プリンタで造形する際の積層ピッチが０．２０ｍｍ未満であり、かつ造形線幅が０．２０ｍｍ未満である、造形物の製造方法。

[請求項2] 前記熱可塑性樹脂のＭＦＲ値をＭＦＲ１とし、前記樹脂組成物のＭＦＲ値をＭＦＲ２としたときに、ＭＦＲ２／ＭＦＲ１で表されるＭＦＲの比が、０．１０以上、０．９０以下である、請求項１に記載の造形物の製造方法。

[請求項3] 前記無機繊維の含有量が、前記樹脂組成物の合計量１００質量％中において、１質量％以上、４５質量％以下である、請求項１又は２に記載の造形物の製造方法。

[請求項4] 造形速度が、２０ｍｍ／秒以上、２００ｍｍ／秒以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の造形物の製造方法。

[請求項5] 前記無機繊維のモース硬度が５以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載の造形物の製造方法。

[請求項6] 前記無機繊維が、チタン酸カリウム及びワラストナイトのうち少なくとも一方である、請求項１～５のいずれか一項に記載の造形物の製造方法。

[請求項7] 前記熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂肪族ポリアミド樹脂、半芳香族ポリアミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、及びポリエーテルエーテ

ルケトン樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１～６のいずれか一項に記載の造形物の製造方法。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の造形物の製造方法により得られた、造形物。

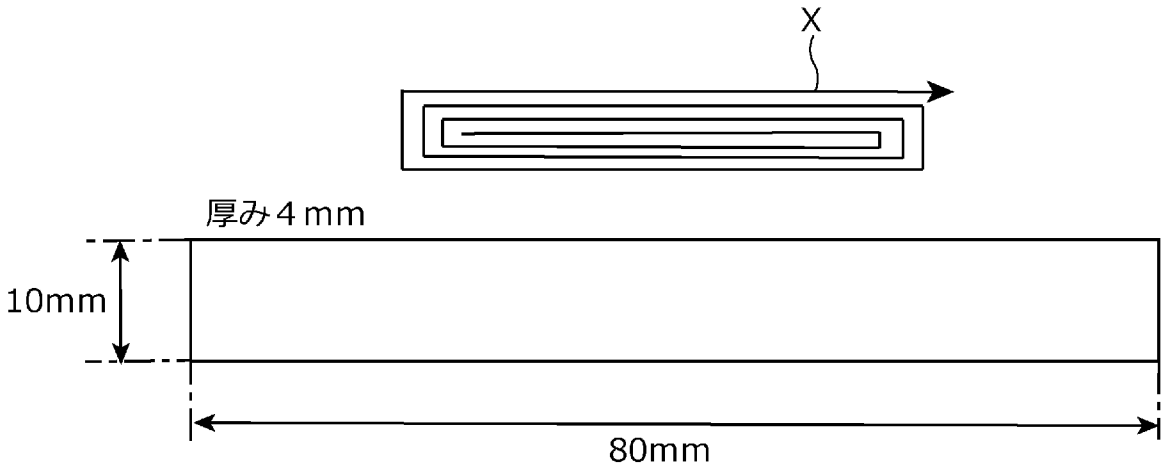
[請求項9] 平均繊維長１μｍ～３００μｍ、かつ平均アスペクト比３～２００である無機繊維と、熱可塑性樹脂とを含有する樹脂組成物により構成される、熱溶解積層方式３次元プリント造形物であって、

前記造形物の積層ピッチが０．２０ｍｍ未満であり、かつ造形線幅が０．２０ｍｍ未満である、造形物。

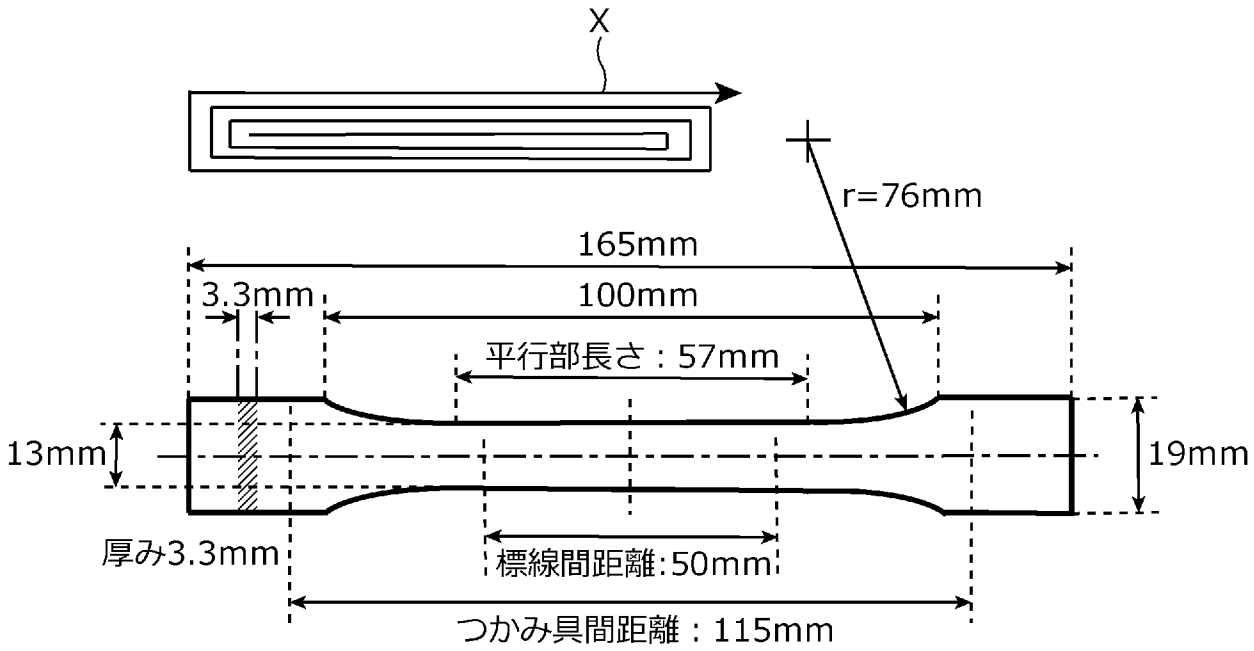
[請求項10] 前記熱可塑性樹脂のＭＦＲ値をＭＦＲ１とし、前記樹脂組成物のＭＦＲ値をＭＦＲ２としたときに、ＭＦＲ２／ＭＦＲ１で表されるＭＦＲの比が、０．１０以上、０．９０以下である、請求項９に記載の造形物。

[請求項11] 前記無機繊維の含有量が、前記樹脂組成物の合計量１００質量％中において、１質量％以上、４５質量％以下である、請求項９又は１０に記載の造形物。

[図1]


X
厚み４mm
10mm
80mm

[図2]


X
r=76mm
165mm
3.3mm
100mm
平行部長さ：57mm
13mm
19mm
厚み3.3mm
標線間距離:50mm
つかみ具間距離：115mm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/023007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08K7/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, B33Y10/00(2015.01)i, B33Y80/00(2015.01)i, B29C64/118(2017.01)i
FI: B29C64/118, C08L101/00, C08K7/04, B33Y10/00, B33Y80/00
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)
Int.Cl. C08K7/04, C08L101/00, B33Y10/00, B33Y80/00, B29C64/00-64/40

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
A	WO 2018/043231 A1 (OTSUKA CHEM CO., LTD.) 08 March 2018 (2018-03-08), entire text	1-11
A	WO 2019/044864 A1 (OTSUKA CHEM CO., LTD.) 07 March 2019 (2019-03-07), entire text	1-11
A	US 2019/0062523 A1 (INTEL CORPORATION) 28 February 2019 (2019-02-28), entire text	1-11

☐ 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 09 July 2021	Date of mailing of the international search report 20 July 2021
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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/023007

WO 2018/043231 A1	08 March 2018	US 2019/0177510 A1 entire text EP 3508534 A1 entire text
WO 2019/044864 A1	07 March 2019	EP 3680278 A1 entire text
US 2019/0062523 A1	28 February 2019	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/023007

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08K 7/04(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 80/00(2015.01)i; B29C 64/118(2017.01)i
FI: B29C64/118; C08L101/00; C08K7/04; B33Y10/00; B33Y80/00

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））

C08K7/04; C08L101/00; B33Y10/00; B33Y80/00; B29C64/00-64/40

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
A	WO 2018/043231 A1 (大塚化学株式会社) 08.03.2018 (2018-03-08) 全文	1-11
A	WO 2019/044864 A1 (大塚化学株式会社) 07.03.2019 (2019-03-07) 全文	1-11
A	US 2019/0062523 A1 (INTEL CORPORATION) 28.02.2019 (2019-02-28) 全文	1-11

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
09.07.2021	20.07.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
▲高▼橋　理絵 4R 5797
電話番号 03-3581-1101 内線 3469

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/023007

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/043231 A1	08.03.2018	US 2019/0177510 A1 全文 EP 3508534 A1 全文	
WO 2019/044864 A1	07.03.2019	EP 3680278 A1 全文	
US 2019/0062523 A1	28.02.2019	（ファミリーなし）	