



(21)申請案號：111130733

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08L23/14 (2006.01)

C08L23/16 (2006.01)

C08L33/08 (2006.01)

B32B27/30 (2006.01)

(30)優先權：2021/09/21 日本

2021-152967

(71)申請人：日商艾迪科股份有限公司 (日本) ADEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：中村達人 NAKAMURA, TATSUHITO (JP)；高根涼 TAKANE, RYO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

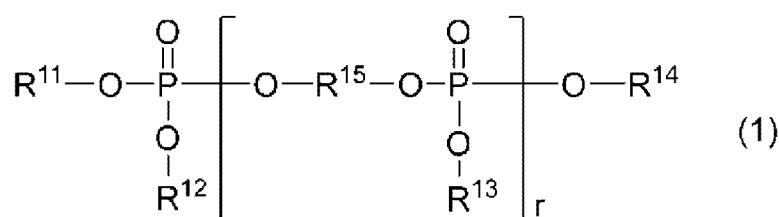
熱塑性樹脂組合物、製造造形體之方法及造形體

(57)摘要

本發明之熱熔積層造形用之熱塑性樹脂組合物係含有(A)熱塑性樹脂、及(B)縮合磷酸酯化合物之熱塑性樹脂組合物，其中(B)縮合磷酸酯化合物由下述式(1)表示且熔點為 150°C 以下或於常溫下為液體，

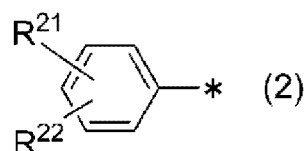
相對於(A)熱塑性樹脂與(B)縮合磷酸酯化合物之合計 100 質量份，(B)縮合磷酸酯化合物之調配量為 1 ~ 35 質量份(其中，於上述樹脂組合物包含由通式(1)表示且 R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴ 及 R¹⁵ 相同而 r 不同之複數種化合物之情形時，上述之熔點為 150°C 以下或於常溫下為液體之情況包括該等複數種化合物之混合物之熔點為 150°C 以下或於常溫下為液體之情況)。

[化1]



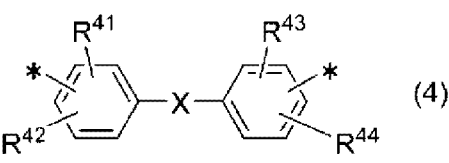
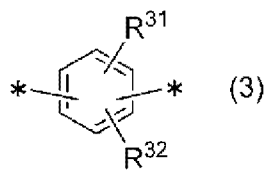
式中之定義參考說明書。

[化2]

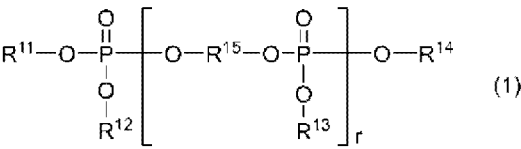


式中之定義參考說明書。

[化3]



式中之定義參考說明書。
特徵化學式：



【發明摘要】

【中文發明名稱】

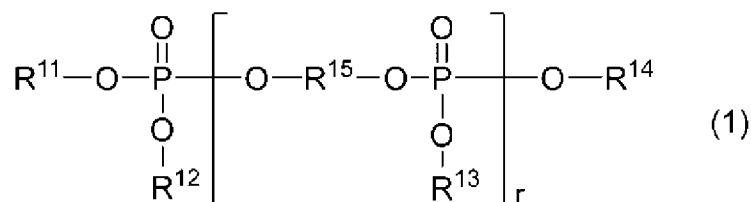
熱塑性樹脂組合物、製造造形體之方法及造形體

【中文】

本發明之熱熔積層造形用之熱塑性樹脂組合物係含有(A)熱塑性樹脂、及(B)縮合磷酸酯化合物之熱塑性樹脂組合物，其中(B)縮合磷酸酯化合物由下述式(1)表示且熔點為150℃以下或於常溫下為液體，

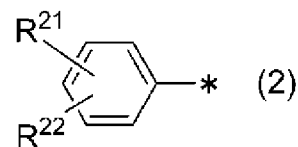
相對於(A)熱塑性樹脂與(B)縮合磷酸酯化合物之合計100質量份，(B)縮合磷酸酯化合物之調配量為1~35質量份(其中，於上述樹脂組合物包含由通式(1)表示且R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及R¹⁵相同而r不同之複數種化合物之情形時，上述之熔點為150℃以下或於常溫下為液體之情況包括該等複數種化合物之混合物之熔點為150℃以下或於常溫下為液體之情況)。

[化1]



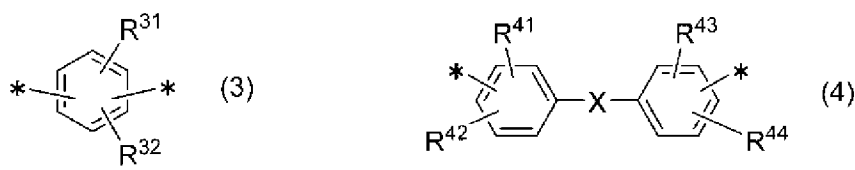
式中之定義參考說明書。

[化2]



式中之定義參考說明書。

[化3]



式中之定義參考說明書。

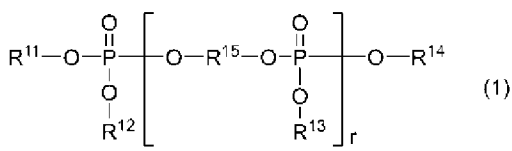
【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

熱塑性樹脂組合物、製造造形體之方法及造形體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種熱熔積層造形用之熱塑性樹脂組合物、使用該熱塑性樹脂組合物並藉由熱熔積層造形來製造造形體之方法、該造形體及熱熔積層造形用長絲材料之製造中之樹脂材料之用途。

【先前技術】

【0002】 三維造形(亦稱為增材製造、3D列印)技術由於可在不使用模具之情況下製造樹脂製品等、及製造品之形狀自由度較高等優點，故近年來已於各種領域得到應用。尤其是，熱熔積層造形(FDM，Fused Deposition Modeling)方式之增材製造裝置與其他方式之增材製造裝置相比，價格相對便宜，因此不僅於工業用途中得到普及，而且於家庭用途中得到普及。FDM方式係藉由使經熱熔之熱塑性樹脂自噴嘴噴出並積層而造形出立體物之方式。

【0003】 作為用作FDM方式之材料之熱塑性樹脂，先前以丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS樹脂)或聚乳酸為主流，但另一方面，該等熱塑性樹脂係可燃性物質，因此並不適合飛行器構件、汽車構件、家電構件等要求較高之安全性之用途。針對該課題，例如於專利文獻1中提出了一種使用作為阻燃性樹脂之聚醚醯亞胺樹脂之方法。但是，當藉由FDM方式對聚醚醯亞胺進行造形時，噴嘴溫度須為350～400℃，而能夠於該溫度範圍內使用之造形裝置限定於一部分高端裝置。又，聚醚醯亞胺樹脂與ABS樹脂或聚乳酸等主流材料相比，價格高昂，就製造成本之方面而言不

利。

【0004】 作為解決此種課題之方法，已知有一種於價格低廉之熱塑性樹脂材料中調配阻燃劑而使其阻燃化之方法。例如，於專利文獻2中提出了一種3D列印用玻璃纖維複合材，記載了使用廢棄塑膠或磷酸三苯酯作為其構成成分。於專利文獻3中提出了一種包含含有芳香族乙烯系樹脂及特定結構之磷酸酯化合物之樹脂組合物的三維造形物製成用樹脂長絲，記載了使用該長絲製成之造形物不易發生層間剝離。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：美國專利第10434705號

專利文獻2：中國專利申請公開第106433177號

專利文獻3：日本專利特開2017-149038號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 然而，專利文獻2中並未記載基於三維造形之造形物之製成、及其阻燃性能。本發明人經過研究後明確，在包含如磷酸三苯酯之低分子化合物之熱塑性樹脂材料之FDM式三維造形中，因造形時之熱，磷酸三苯酯伴隨發煙而揮散，結果三維造形物不顯示阻燃性。專利文獻3中並無有關組合物之阻燃性之記載，亦未記載或提示磷酸酯之熔點對三維造形時之層間密接性之影響。

【0007】 於此種狀況下，需要一種阻燃性、造形穩定性及層間密接性優異之FDM用之熱塑性樹脂組合物。

[解決問題之技術手段]

【0008】 本發明人經過進一步研究後發現，使用如下之阻燃性熱塑性樹脂組合物並藉由FDM方式而製成之三維造形物滿足較高之阻燃性與優異之造形穩定性，進而滿足造形物之較高之層間密接性，從而完成本發明，上述阻燃性熱塑性樹脂組合物於熱塑性樹脂中調配有具有特定結構及特定熔點範圍之縮合磷酸酯化合物作為阻燃劑。

【0009】 根據本發明，

提供一種熱熔積層造形用之熱塑性樹脂組合物，

其係含有(A)熱塑性樹脂、及

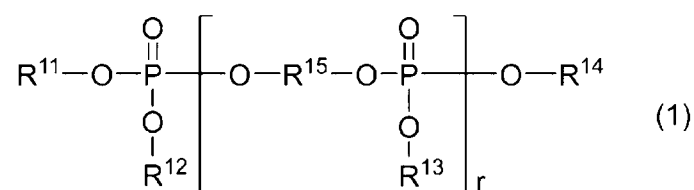
(B)縮合磷酸酯化合物之熱塑性樹脂組合物，其中

上述(B)縮合磷酸酯化合物

由下述通式(1)表示且熔點為150℃以下或於常溫下為液體，

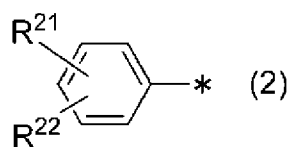
相對於(A)熱塑性樹脂與(B)縮合磷酸酯化合物之合計100質量份，(B)縮合磷酸酯化合物之調配量為1～35質量份(其中，於上述樹脂組合物包含由通式(1)表示且R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及R¹⁵相同而r不同之複數種化合物之情形時，上述之熔點為150℃以下或於常溫下為液體之情況包括該等複數種化合物之混合物之熔點為150℃以下或於常溫下為液體之情況)。

【0010】 [化1]



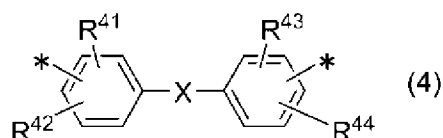
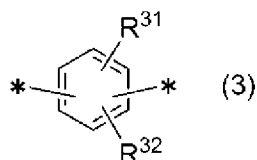
【0011】 通式(1)中，R¹¹、R¹²、R¹³及R¹⁴可相同亦可不同，表示碳原子數1～10之烷基、或下述通式(2)所表示之芳香族烴基，R¹⁵表示下述通式(3)或(4)所表示之2價芳香族烴基，r為1～30之數。

【0012】 [化2]



【0013】 通式(2)中， R^{21} 及 R^{22} 分別獨立地表示氫原子、羥基或碳原子數1~10之烷基，*表示鍵結鍵。

【0014】 [化3]



【0015】 通式(3)及(4)中， R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及 R^{44} 分別獨立地表示氫原子、碳原子數1~4之烷基、碳原子數1~4之烷氧基、碳原子數3~8之環烷基、碳原子數6~10之芳基、硝基、鹵素原子或氰基，X表示直接鍵、2價硫原子、磺醯基、碳原子數1~5之亞烷基或碳原子數1~5之伸烷基，*表示鍵結鍵。

【0016】 關於本發明之熱塑性樹脂組合物，較佳為進而含有相對於(A)熱塑性樹脂100質量份為0.03~5質量份之1種以上之(C)含氟聚合物。

【0017】 關於本發明之熱塑性樹脂組合物，較佳為其形狀為線狀。

【0018】 關於本發明之熱塑性樹脂組合物，較佳為其形狀為平均直徑1.55~1.95 mm之線狀。

【0019】 關於本發明之熱塑性樹脂組合物，較佳為(A)熱塑性樹脂包含1種以上之縮合系高分子化合物。

【0020】 關於本發明之熱塑性樹脂組合物，較佳為(A)熱塑性樹脂包含聚碳酸酯樹脂。

【0021】 又，根據本發明，提供一種使用上述熱塑性樹脂組合物並藉由三維造形裝置來製造造形體之方法。

【0022】 關於本發明之方法，較佳為三維造形裝置之噴嘴溫度為300℃以下。

【0023】 又，根據本發明，提供一種利用上述方法所獲得之造形體。

【0024】 又，根據本發明，提供一種用途，

其係熱熔積層造形用長絲材料之製造中之樹脂材料之用途，其中上述樹脂材料含有

(A)熱塑性樹脂、及

(B)縮合磷酸酯化合物，

上述(B)縮合磷酸酯化合物由下述通式(1)表示且熔點為150℃以下或於常溫下為液體，

相對於(A)熱塑性樹脂與(B)縮合磷酸酯化合物之合計100質量份，(B)縮合磷酸酯化合物之調配量為1～35質量份(其中，於上述樹脂組合物包含由通式(1)表示且 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 相同而 r 不同之複數種化合物之情形時，上述之熔點為150℃以下或於常溫下為液體之情況包括該等複數種化合物之混合物之熔點為150℃以下或於常溫下為液體之情況)。

[發明之效果]

【0025】 根據本發明，可提供一種阻燃性、造形穩定性及層間密接性優異之熱熔積層造形用之熱塑性樹脂組合物、以及使用該熱塑性樹脂組合物並藉由熱熔積層造形來製造造形體之方法、及利用該方法所獲得之造形體。

【實施方式】

【0026】 以下，對本發明之實施方式進行詳細說明。

於本說明書中，所謂熱熔積層造形(以下，亦稱作FDM)，係指藉由熱熔積層方式進行之三維造形。FDM方式係三維造形中之一種造形方式，該方式係於造形裝置內部將具有粒狀、線狀等形狀之熱塑性樹脂加熱熔解後，自噴嘴噴出，逐層進行積層，同時進行冷卻固化，從而造形出立體物。

【0027】 本發明之熱塑性樹脂組合物係含有(A)熱塑性樹脂、及(B)縮合磷酸酯化合物之熱熔積層造形用之熱塑性樹脂組合物。

【0028】 對本發明中所使用之(A)熱塑性樹脂進行說明。以下，有時將(A)熱塑性樹脂記載為「(A)成分」。

作為本發明中所使用之(A)熱塑性樹脂之具體例，例如可例舉：聚丙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直鏈低密度聚乙烯、交聯聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丁烯-1、聚-3-甲基戊烯、聚-4-甲基戊烯等 α -烯烴聚合物或乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烴系樹脂及其等之共聚物；聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、聚偏二氟乙烯、氯化橡膠、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙烯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯三元共聚物、氯乙烯-丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-順丁烯二酸酯共聚物、氯乙烯-環己基順丁烯二醯亞胺共聚物等含鹵素樹脂；石油樹脂、苯并呋喃樹脂、聚苯乙烯(PS)、耐衝擊性聚苯乙烯(HIPS)、聚乙酸乙烯酯、丙烯酸樹脂、苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯與其他單體(例如，順丁烯二酸酐、苯基順丁烯二醯亞胺、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、丙烯腈等)之共聚物(例如，丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS樹脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS樹脂)、丙烯腈-氯化聚乙烯-苯乙烯共聚物(ACS樹脂)、苯乙

烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS樹脂)、耐熱ABS樹脂、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS樹脂)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(MABS樹脂)等)；聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇縮甲醛、聚乙烯醇縮丁醛；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸四亞甲基酯、聚對苯二甲酸環己二甲酯等聚對苯二甲酸烷二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯等聚萘二甲酸烷二酯等芳香族聚酯樹脂及聚對苯二甲酸四亞甲基酯等直鏈聚酯樹脂；聚羥基丁酸酯、聚己內酯、聚丁二酸丁二酯、聚丁二酸乙二酯、聚乳酸、聚蘋果酸、聚乙醇酸、聚二噁烷、聚(2-氧雜環丁酮)等分解性脂肪族聚酯樹脂等聚酯樹脂；聚己內醯胺及聚己二醯己二胺等聚醯胺樹脂；乙酸纖維素、丙酸纖維素、丁酸纖維素、乙酸丙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素等纖維素酯系樹脂；直鏈聚碳酸酯或支鏈聚碳酸酯等聚碳酸酯樹脂、聚碳酸酯/ABS樹脂(聚碳酸酯與ABS樹脂之聚合物合金)、聚縮醛樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚胺酯樹脂、纖維素系樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醚砜(PES)樹脂、聚砜樹脂、聚苯醚樹脂、聚醚酮樹脂、聚醚醚酮樹脂、液晶聚合物等熱塑性樹脂及其等之摻合物。

又，(A)熱塑性樹脂亦可為異戊二烯橡膠、丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯共聚合橡膠、苯乙烯-丁二烯共聚合橡膠、氟橡膠、聚矽氧橡膠、聚烯烴系熱塑性彈性體、苯乙烯系熱塑性彈性體、聚酯系熱塑性彈性體、腈系熱塑性彈性體、尼龍系熱塑性彈性體、氯乙烯系熱塑性彈性體、聚醯胺系熱塑性彈性體、聚胺酯系熱塑性彈性體等彈性體。

【0029】 本發明中所使用之該等(A)熱塑性樹脂可單獨使用，亦可2種以上併用。又，亦可合金化。

又，關於該等(A)熱塑性樹脂，無論分子量、聚合度、密度、軟化點、溶劑中之不溶分之比率、立體規則性之程度、觸媒殘渣之有無、作為原料之單體之種類或調配比率、聚合觸媒之種類(例如，齊格勒觸媒、茂金屬觸媒等)等如何，均可使用。

【0030】該等(A)熱塑性樹脂之中，基於顯著地發揮本發明之效果之觀點而言，較佳為包含選自縮合系熱塑性樹脂(縮合系高分子化合物)中之1種以上，更佳為包含聚碳酸酯樹脂，還較佳為包含聚苯醚樹脂。

上述縮合系熱塑性樹脂係指藉由縮聚而獲得之熱塑性樹脂。縮合系熱塑性樹脂具有強度高且不易發生收縮之性質，適宜作為FDM所用之熱塑性樹脂。

【0031】作為上述縮合系熱塑性樹脂，可例舉：聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚碳酸酯樹脂。又，上述縮合系熱塑性樹脂亦可為聚酯系熱塑性彈性體、聚醯胺系熱塑性彈性體、聚胺酯系熱塑性彈性體等彈性體。於本發明中，該等縮合系熱塑性樹脂可單獨使用，亦可2種以上併用。又，縮合系熱塑性樹脂還可合金化。

【0032】作為上述聚酯樹脂，可例舉以上舉出之各種芳香族聚酯樹脂、直鏈聚酯樹脂、分解性脂肪族聚酯，其中，適宜例舉：聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸四亞甲基酯、聚對苯二甲酸環己二甲酯等聚對苯二甲酸烷二酯；聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯等聚萘二甲酸烷二酯；聚羥基丁酸酯、聚己內酯、聚丁二酸丁二酯、聚丁二酸乙二酯、聚乳酸、聚蘋果酸、聚乙醇酸、聚二噁烷、聚(2-氧雜環丁酮)等分解性脂肪族聚酯等。

【0033】作為上述聚醯胺樹脂，例如可例舉：聚醯胺410、聚醯胺

6、聚醯胺66、聚醯胺666、聚醯胺610、聚醯胺612、聚醯胺11、聚醯胺12等脂肪族聚醯胺；聚醯胺4T、聚醯胺6T、聚醯胺9T、聚醯胺10T等半芳香族聚醯胺。

【0034】 上述聚碳酸酯樹脂係具有碳酸酯鍵之樹脂，例如係藉由二羟基芳香族化合物與碳酸酯前驅物之聚合反應而獲得。

作為上述二羟基芳香族化合物，可例舉：間苯二酚、對苯二酚等二羟基苯類；4,4'-二羟基聯苯等雙羟基芳基類；雙(4-羟基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羟基苯基)乙烷、1,2-雙(4-羟基苯氧基)乙烷、2,2-雙(4-羟基苯基)丙烷等雙(羟基芳基)烷烴類；雙(4-羟基苯基)酮、雙(4-羟基-3-甲基苯基)酮等二羟基芳基酮類；4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基苯基醚、4,4'-二羟基-2,5-二羟基二苯醚等二羟基芳基醚類；4,4'-硫代聯苯酚、雙(4-羟基苯基)硫醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯硫醚、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基亞砷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基亞砷、2,2-雙(4-羟基苯基)砷、4,4'-二羟基二苯基砷、4,4'-二羟基-3,3'-二甲基二苯基砷等二羟基芳基硫化合物類或酚酞。該等可使用一種或混合使用兩種以上，還可進而與具有三個以上羟基之多羟基芳香族化合物混合使用。

【0035】 作為上述碳酸酯前驅物之適宜之具體例，可例舉：光氣、碳酸二酯、碳酸二苯酯、二元酚之二鹵甲酸酯及其等之混合物等。

【0036】 上述聚苯醚樹脂可單獨使用，還可合金化。作為與聚苯醚合金化之樹脂，可例舉：苯乙烯系樹脂、聚醯胺、聚丙烯、聚縮醛、聚苯硫醚等。其中，基於與縮合磷酸酯化合物之相容性優異之方面而言，較佳為與苯乙烯系樹脂合金化。

【0037】 此處，所謂苯乙烯系樹脂，例如具體可例舉：聚苯乙烯

(PS)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS樹脂)、氫化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(氫化SBS)、氫化苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯共聚物(SEPS)、耐衝擊性聚苯乙烯(HIPS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物(AS樹脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS樹脂)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS樹脂)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(MABS樹脂)、甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈-苯乙烯共聚物(MAS樹脂)、丙烯腈-丙烯酸系橡膠-苯乙烯共聚物(AAS樹脂)、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸系橡膠共聚物(ASA樹脂)、丙烯腈-乙烯丙烯系橡膠-苯乙烯共聚物(AES樹脂)、苯乙烯-IPN(Interpenetrating Polymer Network, 互穿聚合物網路)型橡膠共聚物等樹脂、或其等之混合物。進而亦可為間規聚苯乙烯等具有立體規則性者。該等苯乙烯系樹脂之中, 較佳為聚苯乙烯、耐衝擊性聚苯乙烯。

【0038】 另一方面, 亦可使用非縮合系高分子化合物(非縮合系熱塑性樹脂)作為熱塑性樹脂。此種高分子化合物係主骨架中基本不具有醯胺鍵、酯鍵、胺基甲酸酯鍵、碳酸酯鍵等之樹脂, 上文已舉出相符之樹脂, 可例舉: 聚丙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、直鏈低密度聚乙烯、交聯聚乙烯、超高分子量聚乙烯、聚丁烯-1、聚-3-甲基戊烯、聚-4-甲基戊烯等 α -烯烴聚合物或乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-丙烯共聚物等聚烯烴系樹脂及其等之共聚物; 聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、聚偏二氟乙烯、氯化橡膠、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙烯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物、氯乙烯-偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯三元共聚物、氯乙烯-丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-順丁烯二酸酯共聚物、氯乙烯-環己基順丁烯二醯亞胺共聚物等含鹵素樹脂; 石油樹脂、苯并呋喃樹脂、聚苯乙烯、耐衝擊性聚苯乙烯(HIPS)、

聚乙酸乙烯酯、丙烯酸樹脂、苯乙烯及/或 α -甲基苯乙烯與其他單體(例如，順丁烯二酸酐、苯基順丁烯二醯亞胺、甲基丙烯酸甲酯、丁二烯、丙烯腈等)之共聚物(例如，AS樹脂、ABS樹脂、ACS樹脂、SBS樹脂、MBS樹脂、MABS樹脂、耐熱ABS樹脂等)；異戊二烯橡膠、丁二烯橡膠、丙烯腈-丁二烯共聚合橡膠、苯乙烯-丁二烯共聚合橡膠、氟橡膠、聚矽氧橡膠、聚烯烴系熱塑性彈性體、苯乙烯系熱塑性彈性體、氯乙烯系熱塑性彈性體等彈性體，其中，基於FDM式造形中之造形穩定性、尤其是低收縮性、低翹曲性之觀點而言，較佳為聚苯乙烯、HIPS、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、MABS樹脂、耐熱ABS樹脂、苯乙烯系熱塑性彈性體。

【0039】 基於力學特性之觀點而言，於熱塑性樹脂組合物中，熱塑性樹脂之量較佳為60質量%以上，更佳為65質量%以上。基於增加通式(1)所表示之縮合磷酸酯化合物之添加量而提高阻燃性之觀點而言，熱塑性樹脂組合物中，熱塑性樹脂之量較佳為95質量%以下，更佳為93質量%以下。根據該等觀點，基於阻燃性、造形穩定性及層間密接性之均衡之方面而言，熱塑性樹脂之量例如較佳為60質量%以上95質量%以下，更佳為65質量%以上93質量%以下。

【0040】 又，於包含聚碳酸酯樹脂等縮合系熱塑性樹脂之量之情形時，基於容易獲得使用縮合系熱塑性樹脂所帶來之上述效果之觀點而言，熱塑性樹脂組合物中，縮合系熱塑性樹脂之量較佳為50質量%以上，更佳為60質量%以上，進一步較佳為65質量%以上。基於增加通式(1)所表示之縮合磷酸酯化合物之添加量而提高阻燃性之觀點而言，熱塑性樹脂組合物中，縮合系熱塑性樹脂之量較佳為95質量%以下，更佳為93質量%以下。

根據該等觀點，基於阻燃性、造形穩定性及層間密接性之均衡之方面而言，熱塑性樹脂組合物中，縮合系熱塑性樹脂之量例如較佳為50質量%以上95質量%以下，更佳為60質量%以上95質量%以下，進一步較佳為65質量%以上93質量%以下。

【0041】 又，於包含聚碳酸酯樹脂等縮合系熱塑性樹脂之量之情形時，熱塑性樹脂中，縮合系熱塑性樹脂之量較佳為1質量%以上，更佳為50質量%以上。熱塑性樹脂中，縮合系熱塑性樹脂之量為100質量%以下，但基於進一步提高阻燃性、造形穩定性及層間密接性之均衡之觀點而言，較佳為95質量%以下。根據該觀點，基於阻燃性、造形穩定性及層間密接性之均衡之方面而言，熱塑性樹脂中，縮合系熱塑性樹脂之量例如較佳為1質量%以上100質量%以下，更佳為50質量%以上95質量%以下。

【0042】 於熱塑性樹脂包含非縮合系熱塑性樹脂之情形時，雖無特別限定，但基於成形加工性及耐衝擊性之觀點而言，熱塑性樹脂組合物中，非縮合系熱塑性樹脂之量較佳為1質量%以上，更佳為3質量%以上。基於阻燃性之觀點而言，熱塑性樹脂組合物中，非縮合系熱塑性樹脂之量較佳為50質量%以下，更佳為30質量%以下。根據該等觀點，基於阻燃性、造形穩定性及層間密接性之均衡之方面而言，熱塑性樹脂組合物中，非縮合系熱塑性樹脂之量例如較佳為1質量%以上50質量%以下，更佳為3質量%以上30質量%以下。

【0043】 又，於包含非縮合系熱塑性樹脂之情形時，基於成形加工性及耐衝擊性之觀點而言，熱塑性樹脂中，非縮合系熱塑性樹脂之量較佳為1質量%以上，更佳為5質量%以上。基於阻燃性之觀點而言，熱塑性樹脂中，非縮合系熱塑性樹脂之量較佳為50質量%以下，更佳為40質量%以

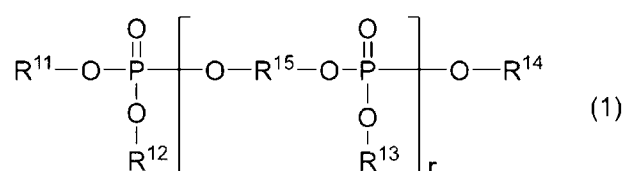
下。根據該等觀點，基於阻燃性、造形穩定性及層間密接性之均衡之方面而言，熱塑性樹脂中，非縮合系熱塑性樹脂之量例如較佳為1質量%以上50質量%以下，更佳為5質量%以上40質量%以下。

【0044】再者，於本發明中，於熱塑性樹脂組合物包含芳香族乙烯系樹脂之情形時，選自由PS樹脂、HIPS樹脂、MS(Styrene Methylmethacrylate，苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯)樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、MABS樹脂、MAS樹脂、及其等之混合物所組成之群且基於該芳香族乙烯系樹脂之重量包含5重量%~15重量%橡膠成分的芳香族乙烯系樹脂之量於樹脂組合物中亦可未達85質量%。

【0045】對本發明中所使用之(B)縮合磷酸酯化合物進行說明。

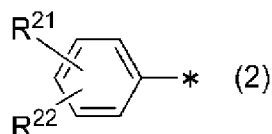
本發明中所使用之(B)縮合磷酸酯化合物係由下述通式(1)表示之縮合磷酸酯化合物。

【0046】 [化4]



【0047】通式(1)中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 可相同亦可不同，表示碳原子數1~10之烷基、或下述通式(2)所表示之芳香族烴基， R^{15} 表示下述通式(3)或(4)所表示之2價芳香族烴基， r 為1~30之數。

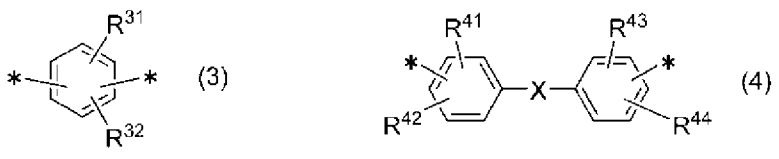
【0048】 [化5]



【0049】通式(2)中， R^{21} 及 R^{22} 分別獨立地表示氫原子、烴基或碳原

子數1~10之烷基，*表示鍵結鍵。

【0050】 [化6]



【0051】 通式(3)及(4)中，R³¹、R³²、R⁴¹、R⁴²、R⁴³及R⁴⁴分別獨立地表示氫原子、碳原子數1~4之烷基、碳原子數1~4之烷氧基、碳原子數3~8之環烷基、碳原子數6~10之芳基、硝基、鹵素原子或氰基，X表示直接鍵、2價硫原子、磺醯基、碳原子數1~5之亞烷基或碳原子數1~5之伸烷基，*表示鍵結鍵。

【0052】 通式(1)中，作為R¹¹、R¹²、R¹³及R¹⁴可採用之碳原子數1~10之烷基，例如可例舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、第三戊基、己基、庚基、辛基、異辛基、第三辛基、2-乙基己基、壬基、異壬基、癸基、異癸基、2-丙基庚基等。

【0053】 基於阻燃性之觀點而言，通式(1)中，R¹¹、R¹²、R¹³及R¹⁴分別較佳為通式(2)所表示之芳香族烴基。

通式(1)中，r為1~30之數。藉由使r之下限為1以上，有使用本發明之熱塑性樹脂組合物而製得之三維造形物之層間密接性及積層造形穩定性變得良好之傾向。r之上限較佳為10以下，更佳為7以下。藉此，使得(B)縮合磷酸酯化合物之處理性提高。

(B)縮合磷酸酯化合物亦可為通式(1)所表示之化合物中r不同但此外之結構(R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及R¹⁵)均相同之複數種化合物之混合物。

【0054】 通式(2)中，作為R²¹及R²²可採用之碳原子數1~10之烷基，可例舉作為通式(1)中之R¹¹~R¹⁴可採用之碳原子數1~10之烷基所舉

出之烷基。

通式(2)中， R^{21} 及 R^{22} 較佳為氫原子或甲基，更佳為氫原子。

【0055】 作為通式(2)所表示之芳香族烴基之具體例，例如可例舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、2,6-二甲苯基、2,4,6-三甲基苯基、2-第三丁基苯基、4-第三丁基苯基、2,4-二-第三丁基苯基、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基、壬基苯基等，較佳為苯基、甲苯基、二甲苯基、2,6-二甲苯基，更佳為苯基、2,6-二甲苯基，進而更佳為苯基。藉此，使得(B)縮合磷酸酯化合物之處理性及保存穩定性提高。

【0056】 通式(3)及(4)中，作為 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及 R^{44} 可採用之碳原子數1~4之烷基，可例舉以上作為通式(1)中之 R^{11} ~ R^{14} 可採用之碳原子數1~10之烷基之例而舉出的烷基中之碳原子數1~4者。

【0057】 通式(3)及(4)中，作為 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及 R^{44} 可採用之碳原子數1~4之烷氧基，可例舉與以上舉出之碳原子數1~4之烷基對應之烷氧基。

【0058】 通式(3)及(4)中，作為 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及 R^{44} 可採用之碳原子數3~8之環烷基，可例舉與以上作為通式(1)中之 R^{11} ~ R^{14} 可採用之碳原子數1~10之烷基之例而舉出的烷基中之碳原子數3~8者對應之環烷基，例如可例舉：環丙基、環戊基、環己基、環庚基或其等經烷基取代之環烷基等。

【0059】 通式(3)及(4)中，作為 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及 R^{44} 可採用之碳原子數6~10之芳基，例如可例舉：苯基、甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲基苯基、2-第三丁基苯基、4-第三丁基苯基、萘基、萘基、蒽基、蒽基、二氫蒽基、四氫萘基等。

【0060】 通式(4)中，作為X可採用之碳原子數1~5之亞烷基，例如可例舉：亞乙基、亞丙基、亞異丙基、亞丁基、亞異丁基等，作為碳原子數1~5之伸烷基，例如可例舉：亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸異丁基、伸戊基等。

【0061】 通式(4)中，基於熱穩定性、熔點調整之容易性、以及原料獲取之容易性之觀點而言，X較佳為直接鍵、碳原子數1~5之亞烷基或碳原子數1~5之伸烷基。

【0062】 作為通式(3)所表示之2價芳香族烴基之具體例，例如可例舉：1,4-伸苯基、1,3-伸苯基等。

【0063】 作為通式(4)所表示之2價芳香族烴基之具體例，例如可例舉：4,4'-聯伸苯基、4,4'-亞異丙基二伸苯基、4,4'-硫代二伸苯基、4,4'-磺醯基二伸苯基等。

【0064】 (B)縮合磷酸酯化合物之熔點為150℃以下，較佳為125℃以下，更佳為110℃以下。

於本說明書中，(B)縮合磷酸酯化合物亦可於常溫下為液體。

以下，有時將由通式(1)表示且熔點為150℃以下或於常溫下為液體之縮合磷酸酯化合物記載為「(B)成分」。「(B)成分」包括：(1)由通式(1)表示且以單一成分測定熔點時為150℃以下之化合物；(2)為由通式(1)表示且 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 相同而r不同之複數種化合物之混合物，且該混合物之熔點為150℃以下、較佳為125℃以下、更佳為110℃以下之縮合磷酸酯化合物；(3)由通式(1)表示且於常溫下為液體之化合物；及(4)為由通式(1)表示且 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 及 R^{15} 相同而r不同之複數種化合物之混合物，且於常溫下為液體之混合物。藉由使(B)縮合磷酸酯化合物於常

溫下為液體，使得使用本發明之熱塑性樹脂組合物而製得之三維造形物之層間密接性及積層造形穩定性良好。所謂常溫，可例舉25℃。

【0065】 本發明中之熔點係利用以下之熔點測定方法來進行測定。此處，於樹脂組合物中存在式(1)所表示之複數種化合物之情形時，該等化合物之熔點係對每個化合物進行測定所得之值。其中，於樹脂組合物中存在僅r不同此外均為相同結構之式(1)所表示之複數種化合物之情形時，該等複數種化合物之熔點係對僅r不同此外均為相同結構之式(1)所表示之複數種化合物之混合物進行測定所得之值。

<熔點測定方法>

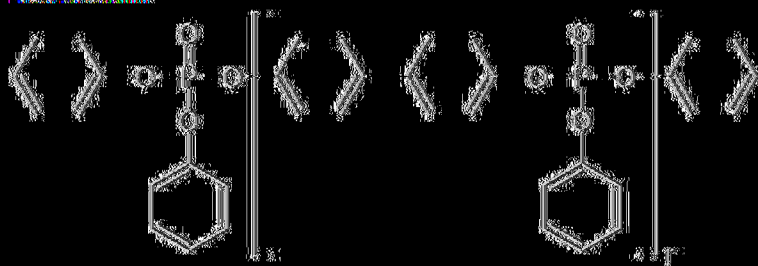
熔點係使用示差熱-熱重量測定裝置來進行測定。於鋁鍋中稱取10±0.5 mg試樣，於大氣氛圍下，以10℃/分鐘自25℃升溫至450℃，將溶解峰之峰頂作為熔點。

【0066】 作為(B)縮合磷酸酯化合物之具體例，例如可例舉以下之化合物No.1～5。再者，下述化合物No.1～5中之r分別表示1～30之數。

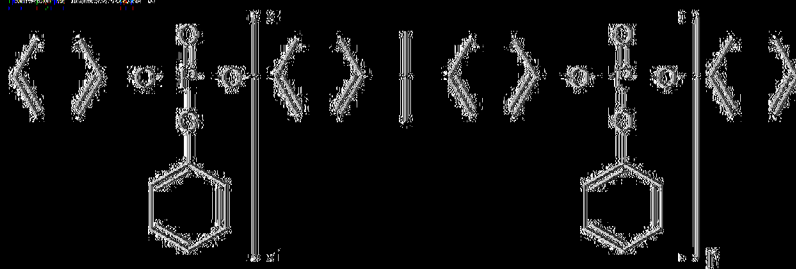
【0067】 又，所謂於常溫下為液體，係指於25℃下為液體。液體係指具有能夠利用B型黏度計進行測定之黏度。基於處理性之觀點而言，利用B型黏度計(25℃)測得之黏度較佳為150,000 mPa·s以下，更佳為100,000 mPa·s以下，進而較佳為80,000 mPa·s以下，特佳為60,000 mPa·s以下。又，較佳為無雜質或結晶、固體之析出。

【0068】 [化7]

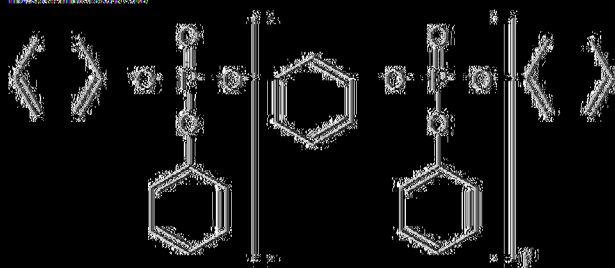
化合物No.1



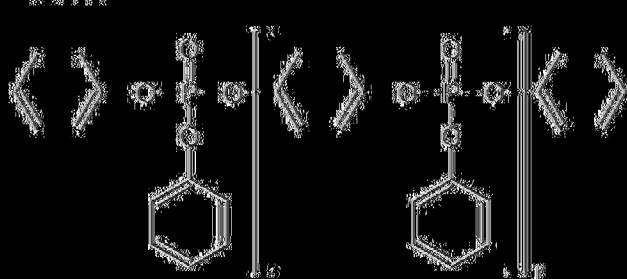
化合物No.2



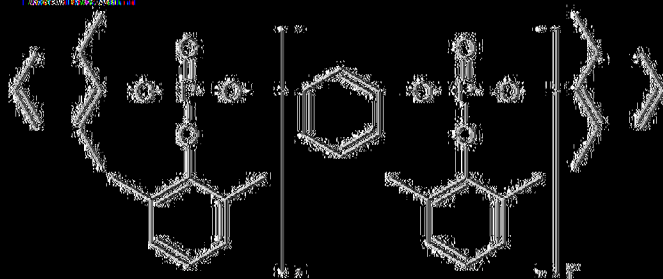
化合物No.3



化合物No.4



化合物No.5



〔0069〕 該等化合物可單獨使用，亦可併用2種以上。

關於(B)縮合磷酸酯化合物，基於層間密接性及積層造形穩定性之觀點而言，較佳為上述化合物No.1、No.2、No.3及No.5中之1種以上，基於

阻燃性之觀點而言，更佳為化合物No.1及No.2中之1種以上。

【0070】關於本發明之熱塑性樹脂組合物中之(B)成分之調配量之下限，相對於(A)成分與(B)成分之合計100質量份，為1質量份以上，基於阻燃性之觀點而言，較佳為7質量份以上，更佳為10質量份以上，進而更佳為12質量份以上。另一方面，關於(B)成分之調配量之上限，相對於(A)成分與(B)成分之合計100質量份，為35質量份以下，基於層間密接性及積層造形穩定性之觀點而言，較佳為30質量份以下，更佳為25質量份以下，進而更佳為20質量份以下。

【0071】本發明之(B)縮合磷酸酯化合物之製造方法並無特別限制，例如，於上述化合物No.1之情形時，可藉由使4,4'-二羥基聯苯、苯酚及磷醯氯於氯化鎂等觸媒之存在下進行反應並脫氯化氫而加以製造。

【0072】於不損害本發明之效果之範圍內，本發明之熱塑性樹脂組合物有時含有除了(A)熱塑性樹脂及(B)縮合磷酸酯化合物以外之其他成分。作為上述其他成分，可使用下文所述之作為本發明之熱塑性樹脂組合物中可調配之成分之任意添加劑。

【0073】本發明之熱塑性樹脂組合物較佳為含有1種以上之(C)含氟聚合物以抑制燃燒時之滴落。

作為(C)含氟聚合物，例如可例舉：聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、四氟乙烯/六氟丙烯共聚物、四氟乙烯/乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、聚氯三氟乙烯等。其中，基於防滴落性能之觀點而言，較佳為聚四氟乙烯。

【0074】於含有含氟聚合物之情形時，(C)含氟聚合物之含量相對於(A)熱塑性樹脂100質量份，較佳為0.03～5質量份，更佳為0.05～3質量份，進而更佳為0.1～1質量份。藉由為0.03質量份以上，可使防滴落之效

果充分，藉由為5質量份以下，容易防止樹脂之特性之下降。

【0075】 又，於本發明之熱塑性樹脂組合物中，較佳為視需要進而添加酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑、紫外線吸收劑、受阻胺系光穩定劑等而使樹脂組合物變得穩定。

【0076】 作為上述酚系抗氧化劑，例如可例舉：2,6-二-第三丁基-對甲酚、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、二硬脂基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)膦酸酯、1,6-六亞甲基雙[(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙醯胺]、4,4'-硫代雙(6-第三丁基-間甲酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-亞丁基雙(6-第三丁基-間甲酚)、2,2'-亞乙基雙(4,6-二-第三丁基苯酚)、2,2'-亞乙基雙(4-第二丁基-6-第三丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷、1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羥基-4-第三丁基苄基)異氰尿酸酯、1,3,5-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)異氰尿酸酯、1,3,5-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)-2,4,6-三甲基苯、2-第三丁基-4-甲基-6-(2-丙烯醯氧基-3-第三丁基-5-甲基苄基)苯酚、硬脂基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、季戊四醇四[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、硫代二乙二醇雙[(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,6-六亞甲基雙[(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、雙[3,3-雙(4-羥基-3-第三丁基苯基)酪酸]二醇酯、雙[2-第三丁基-4-甲基-6-(2-羥基-3-第三丁基-5-甲基苄基)苯基]對苯二甲酸酯、1,3,5-三[(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙醯氧基乙基]異氰尿酸酯、3,9-雙[1,1-二甲基-2-{(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}乙基]-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷、三乙二醇雙[(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙酸酯]等。該等酚系抗氧化劑之使用量相對於(A)熱塑性樹脂100質

量份，較佳為0.001～10質量份，更佳為0.05～5質量份。

【0077】 作為上述磷系抗氧化劑，例如可例舉：亞磷酸三(壬基苯基)酯、亞磷酸三[2-第三丁基-4-(3-第三丁基-4-羟基-5-甲基苯基硫基)-5-甲基苯基]酯、亞磷酸三癸酯、亞磷酸辛酯二苯酯、亞磷酸二癸酯單苯酯、雙(十三烷基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(壬基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二-第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4,6-三-第三丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二異丙苯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、四(十三烷基)亞異丙基二苯酚二亞磷酸酯、四(十三烷基)-4,4'-正亞丁基雙(2-第三丁基-5-甲基苯基)二亞磷酸酯、六(十三烷基)-1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-第三丁基苯基)丁烷三亞磷酸酯、四(2,4-二-第三丁基苯基)聯伸苯基二亞磷酸酯、9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物、2,2'-亞甲基雙(4,6-第三丁基苯基)-2-乙基己基亞磷酸酯、2,2'-亞甲基雙(4,6-第三丁基苯基)-十八烷基亞磷酸酯、2,2'-亞乙基雙(4,6-二-第三丁基苯基)氟亞磷酸酯、三(2-[(2,4,8,10-四-第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜磷雜環庚烯-6-基)氧基]乙基)胺、2-乙基-2-丁基丙二醇與2,4,6-三-第三丁基苯酚之亞磷酸酯等。該等磷系抗氧化劑之使用量相對於(A)熱塑性樹脂100質量份，較佳為0.001～10質量份，更佳為0.05～5質量份。

【0078】 作為上述硫醚系抗氧化劑，例如可例舉：硫代二丙酸二月桂酯、硫代二丙酸二肉豆蔻酯、硫代二丙酸二硬脂酯等硫代二丙酸二烷基酯類、及季戊四醇四(β -烷基巰基丙酸酯類。該等硫醚系抗氧化劑之使用量相對於(A)熱塑性樹脂100質量份，較佳為0.001～10質量份，更佳為0.05～5質量份。

【0079】 作為上述紫外線吸收劑，例如可例舉：2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮、5,5'-亞甲基雙(2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮)等2-羟基二苯甲酮類；2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二-第三丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-第三丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-第三辛基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二異丙苯基苯基)苯并三唑、2,2'-亞甲基雙(4-第三辛基-6-(苯并三唑基)苯酚)、2-(2'-羟基-3'-第三丁基-5'-羧基苯基)苯并三唑等2-(2'-羟基苯基)苯并三唑類；水楊酸苯酯、間苯二酚單苯甲酸酯、2,4-二-第三丁基苯基-3,5-二-第三丁基-4-羟基苯甲酸酯、2,4-二-第三戊基苯基-3,5-二-第三丁基-4-羟基苯甲酸酯、十六烷基-3,5-二-第三丁基-4-羟基苯甲酸酯等苯甲酸酯類；2-乙基-2'-乙氧基草醯替苯胺、2-乙氧基-4'-十二烷基草醯替苯胺等取代草醯替苯胺類；乙基- α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸酯、甲基-2-氰基-3-甲基-3-(對甲氧基苯基)丙烯酸酯等氰基丙烯酸酯類；2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二-第三丁基苯基)-對稱三吡、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-對稱三吡、2-(2-羟基-4-丙氧基-5-甲基苯基)-4,6-雙(2,4-二-第三丁基苯基)-對稱三吡等三芳基三吡類。該等紫外線吸收劑之使用量相對於(A)熱塑性樹脂100質量份，較佳為0.001～30質量份，更佳為0.01～10質量份。

【0080】 作為上述受阻胺系光穩定劑，例如可例舉：2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基硬脂酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苯甲酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧

酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-雙(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-雙(十三烷基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、雙(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-2-丁基-2-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙二酸酯、1-(2-羥基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇/琥珀酸二乙酯縮聚物、1,6-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基胺基)己烷/2,4-二氯-6-嗎啉基-對稱三吡啶縮聚物、1,6-雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基胺基)己烷/2,4-二氯-6-第三辛基胺基-對稱三吡啶縮聚物、1,5,8,12-四[2,4-雙(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)胺基)-對稱三吡啶-6-基]-1,5,8,12-四氮雜十二烷、1,5,8,12-四[2,4-雙(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)胺基)-對稱三吡啶-6-基]-1,5,8,12-四氮雜十二烷、1,6,11-三[2,4-雙(N-丁基-N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)胺基)-對稱三吡啶-6-基]胺基十一烷、1,6,11-三[2,4-雙(N-丁基-N-(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)胺基)-對稱三吡啶-6-基]胺基十一烷、雙(2,2,6,6-四甲基-1-辛氧基-4-哌啶基)癸二酸酯、雙(2,2,6,6-四甲基-1-十一烷基氧基哌啶基-4-基)碳酸酯、BASF公司製造之TINUVINNOR 371等。該等受阻胺系光穩定劑之使用量相對於(A)熱塑性樹脂100質量份，較佳為0.001~30質量份，更佳為0.01~10質量份。

【0081】 於不顯著損害本發明之效果之範圍內，本發明之熱塑性樹脂組合物亦可含有填充劑作為任意成分。

作為上述填充劑，例如可例舉：滑石、雲母、碳酸鈣、氧化鈣、氫氧化鈣、碳酸鎂、氫氧化鎂、氧化鎂、硫酸鎂、氫氧化鋁、硫酸鋁、玻璃粉末、玻璃纖維、碳纖維、黏土、白雲石、二氧化矽、氧化鋁、鈦酸鉀晶鬚、矽灰石、纖維狀鹼式硫酸鎂及鋁碳酸鎂等，可選擇適當之粒徑(於纖維狀之情形時係纖維直徑、纖維長度及長徑比)來使用。該等可單獨使用1

種，亦可併用2種以上。又，填充劑可視需要使用經表面處理者。於調配該等填充劑之情形時，基於樹脂組合物自FDM式印表機噴嘴噴出之穩定性及造形物之層間密接強度保持之觀點而言，相對於(A)熱塑性樹脂100質量份，該等填充劑之調配量較佳為1～50質量份，更佳為3～45質量份，進而更佳為5～43質量份。

【0082】 於不損害本發明之效果之範圍內，本發明之熱塑性樹脂組合物中可視需要進而調配通常用於合成樹脂中之添加劑、例如交聯劑、抗靜電劑、防霧劑、抗機面析出(Plate-out)劑、表面處理劑、塑化劑、潤滑劑、補強材料、阻燃劑、螢光劑、防黴劑、殺菌劑、發泡劑、金屬減活劑、離型劑、顏料、聚矽氧油、矽烷偶合劑等作為任意成分。

【0083】 本發明之熱塑性樹脂組合物可藉由將(A)成分及(B)成分加以混合而獲得。亦可視需要混合上述任意添加劑。任意添加劑可預先混合於(A)成分或(B)成分中，亦可在將(A)成分與(B)成分加以混合時進行混合，還可混合於(A)成分與(B)成分之混合物中。

【0084】 上述成分之混合方法並無特別限定，可應用公知之方法。例如可例舉如下之方法：藉由滾筒混合機、亨舍爾混合機、帶式混合機、V型混合機、W型混合機、高速混合機、圓錐螺旋混合機等混合機進行混合之方法；藉由擠出機等進行熔融混練之方法；及與溶劑一起混合後進行溶液流延之方法等。當(B)成分於常溫下為液體時，基於處理性之觀點而言，較佳為藉由利用擠出機等進行熔融混練之方法等使(A)成分與(B)成分一體化後，以成為於常溫下為固體之樹脂組合物之方式進行混合。

【0085】 本發明之熱塑性樹脂組合物之形狀並無特別限定，可為線狀、丸狀、粉末狀、顆粒狀或薄片狀，基於處理性之觀點而言，較佳為線

狀、丸狀、顆粒狀。

【0086】 本發明之熱塑性樹脂組合物之形狀較佳為線狀。藉由為線狀，可適宜用作通常售賣之基於FDM方式之三維造形裝置之長絲材料。於本發明之熱塑性樹脂組合物為線狀之情形時，長度較佳為10 cm以上，更佳為200 cm以上。

【0087】 於本發明之熱塑性樹脂組合物之形狀為線狀之情形時，其平均直徑較佳為1.55~1.95 mm，更佳為1.65~1.85 mm。藉由使平均直徑處於上述範圍內，可適宜用作通常售賣之基於FDM方式之三維造形裝置之長絲材料。

作為平均直徑之測定方法，例如可例舉利用數位游標卡尺進行之物理測定方法等。

【0088】 例如，於藉由數位游標卡尺測定平均直徑之情形時，在長絲材料之長邊方向上測定不同之20個部位以上之直徑，求出其平均值。測定部位較佳為在線狀之樹脂組合物之長邊方向上彼此間隔100 mm以上之部位。又，於線狀之情形時，作為剖面形狀，可例舉圓、橢圓等，於剖面形狀非圓形之情形時，直徑係指橫穿截面之最大線段之長度。

【0089】 製造線狀熱塑性樹脂組合物之方法並無特別限定，可應用公知之方法。例如可例舉如下方法，即，藉由擠出機使本發明之熱塑性樹脂組合物擠出成形，進行水冷或氣冷後，藉由捲取機進行捲取。又，本發明之長絲狀樹脂組合物可經延伸，亦可不經延伸。

【0090】 作為線狀熱塑性樹脂組合物之平均直徑之調整方法，可例舉如下方法，即，適當地選擇樹脂材料向擠出機之進料速度、擠出機之螺桿轉速、擠出機模孔之孔徑、捲取機之捲取速度等。

【0091】線狀熱塑性樹脂組合物可藉由利用公知之方法使混合有(A)成分與(B)成分之樹脂材料成形為線狀而獲得。樹脂材料中亦可視需要混合上述任意添加劑。任意添加劑可預先混合於(A)熱塑性樹脂中，亦可在將(A)及(B)之各成分加以混合時進行混合，還可混合於(A)成分與(B)成分之混合物中。樹脂材料之組成與上述之熱塑性樹脂組合物之組成相同，上述本發明之熱塑性樹脂組合物中之組成相關之說明均可適用於混合有(A)成分與(B)成分之樹脂材料。

【0092】本發明之造形體可藉由使用本發明之熱塑性樹脂組合物作為長絲材料，並利用三維造形裝置來進行製造。作為造形裝置，可例舉FDM方式之三維造形裝置(3D印表機)，可使用市售者。當藉由FDM方式製造本發明之造形體時，造形裝置之噴嘴溫度較佳為300℃以下。本發明中，藉由使用特定之縮合磷酸酯化合物，即便於該相對較低之溫度區域內，亦可對寬範圍之熱塑性樹脂(例如，一般之通用塑膠或工程塑膠)進行FDM方式之三維造形。本發明可製造此種即便於相對較低之溫度區域內亦可進行三維造形且具有優異之阻燃性之造形體，其產業上之可利用性優異。

【0093】本發明之造形體由於阻燃性、層間密接性、積層造形穩定性優異，故可適宜用於各種用途。

本發明之造形體可用於電氣、電子、通信、農林水產、礦業、建設、食品、纖維、衣物、醫療、煤、石油、橡膠、皮革、汽車、鐵路、航空、精密機器、木材、建材、木土、傢俱、印刷、樂器等廣泛之產業領域中。更加具體而言，本發明之造形體可用於印表機、電腦、文字處理機、鍵盤、PDA(小型資訊終端機)、電話機、影印機、傳真機、

ECR(Electronic Cash Register，電子收銀機)、計算器、電子記事本、卡片、支架、文具等事務用辦公自動化設備、洗衣機、冰箱、吸塵器、微波爐、照明器具、遊戲機、熨斗、被爐等家電機器、TV(TeleVision，電視機)、VTR(Video Tape Recorder，磁帶錄影機)、攝錄影機、收錄機、磁帶記錄器、迷你磁碟、光碟唱機、揚聲器、液晶顯示器等視聽設備、連接器、繼電器、電容器、開關、印刷基板、線圈架、半導體密封材料、LED(Light-Emitting Diode，發光二極體)密封材料、電線、纜線、變壓器、偏轉磁軛、分電盤、時鐘等電氣電子零件及通信機器等用途。

【0094】進而，本發明之造形體可用於座椅(填充物、表層材料等)、皮帶、頂板覆蓋物、活動車頂、扶手、門飾板、後包裹托盤、地毯、腳墊、遮陽板、輪蓋、床墊套、氣囊、絕緣材料、拉手、拉手帶、電線被覆材料、電氣絕緣材料、塗料、塗佈材料、覆蓋材料、地板材料、間隔壁、地毯、壁紙、壁面覆蓋材料、外部裝飾材料、內部裝飾材料、屋瓦材料、露台材料、壁材、柱材、墊板、圍牆材料、骨架及線腳、門窗型材、薄木板、板壁、陽台、望台、隔音板、隔熱板、窗戶材料等汽車、車輛、鐵路車輛、船舶、飛行器、建築物、住宅及建築用材料、或土木材料、衣料、窗簾、床單、合板、合纖板、絨毯、玄關腳墊、座席、桶、軟管、容器、眼鏡、皮包、盒子、護目鏡、滑雪板、球拍、帳篷、樂器等生活用品、運動用品等各種用途中。

實施例

【0095】以下，藉由實施例對本發明進而詳細地進行說明，但本發明並不受該等之任何限制。

【0096】[實施例1～12、比較例1～9]

＜熱塑性樹脂組合物之製造方法＞

將表1中所載之熱塑性樹脂組合物摻合之後，使用單軸擠出機(裝置名：D3038、東洋精機製作所製造)，於擠出溫度250℃、螺桿轉速25 rpm之條件下進行熔融混練，製造線狀熱塑性樹脂組合物(以下，亦稱為長絲)。將自擠出機噴出之長絲用水冷卻，同時利用安裝有測長機(裝置名：Filameasure、Filabot公司製造)之長絲捲取機(裝置名：絞線捲取機、Nippon Placon股份有限公司製造)，以平均直徑為1.65～1.85 mm之方式進行捲取，獲得熱熔積層造形用之長絲。線狀熱塑性樹脂組合物之平均直徑係使用數位游標卡尺並利用上述方法而測得。將長絲捲繞成長絲卷盤後，於80℃下進行減壓乾燥。再者，表1～2中所示之調配量均為質量份基準。

【0097】 ＜評價用試片之製作方法＞

將使以上獲得之長絲捲繞而成之卷盤安裝於3D印表機(Afinia 3D製造之H+1)中，於以下所示之條件下藉由FDM方式進行造形，而獲得125 mm×13 mm×1.6 mm及80 mm×10 mm×4 mm之試片。

噴嘴溫度：280℃

載台溫度：90℃

積層間距：0.2 mm

填充率：99%以上(固態)

光柵配向：0°/90°

積層方向：X-Y(平面)

【0098】 ＜層間密接性之評價＞

層間密接性係以積層造形時自噴嘴擠出之樹脂與前積層面之密接度

來進行評價。按以下之兩個等級表示評價結果。

A：自噴嘴擠出之樹脂與前積層面之密接良好，可無問題地造形出目標形狀。

B：自噴嘴擠出之樹脂與前積層面之密接較弱，造形中發生剝落，無法造形出目標形狀。

【0099】 <積層造形穩定性之評價>

積層造形穩定性係以造形時樹脂自噴嘴擠出之行為之穩定性來進行評價。按以下三個等級表示評價結果。

A：樹脂之擠出速度固定，積層時之樹脂之粗細度無偏差，較穩定。

B：樹脂之擠出速度稍許不穩定，積層時之樹脂之粗細度存在若干偏差，但可獲得目標形狀。

C：樹脂之擠出速度不穩定，積層時之樹脂之粗細度之偏差較大。局部無法積層，無法獲得目標形狀。

【0100】 <阻燃性之評價1：接觸火焰後之熄火時間>

將所獲得之125 mm×13 mm×1.6 mm之試片於23℃、濕度50%RH之恆溫恆濕槽內靜置2天後，保持垂直，使下端與燃燒器之火焰接觸10秒鐘後移開火焰，測定試片上點燃之火焰熄滅之時間(單位：秒)。該時間越短，則表示阻燃性越高。將結果示於表1～2中。

【0101】 <阻燃性之評價2：氧指數>

將所獲得之80 mm×10 mm×4 mm之試片於23℃、濕度50%RH之恆溫恆濕槽內靜置2天後，依據JIS K7201-2測定試片之氧指數。氧指數係垂直之小型試片於氮氣與氧氣之混合氣體中維持燃燒之最少氧濃度，該值越高，則越可謂不易燃燒。將結果示於表1～2中。

【0102】 <熔點測定方法>

使用示差熱-熱重量測定裝置(Rigaku公司製造之TG-DTA8122)測定熔點。於鋁鍋中稱取 10 ± 0.5 mg試樣，於大氣氛圍下，以 $10^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 自 25°C 升溫至 450°C ，將熔解峰之峰頂作為熔點。

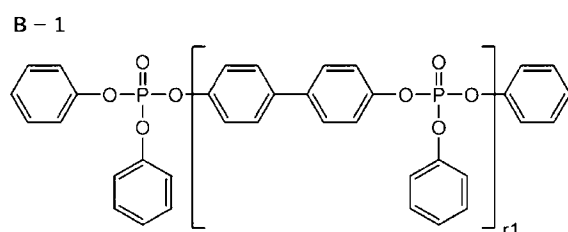
【0103】 表1~2中之各成分之詳情如下所述。

(A)成分A-1：聚碳酸酯樹脂(Mitsubishi Engineering-Plastics製造之Iupilon S-3000F)

(A)成分A-2：ABS樹脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、日本A&L製造之AT-05)

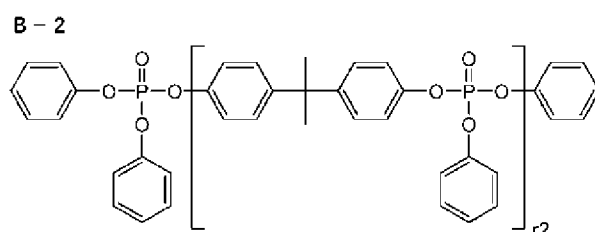
(B)成分B-1：下述式所表示之化合物(r_1 為1~7之化合物之混合物，於常溫下為液體(25°C 下之黏度為 $28,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$))

【0104】 [化8]



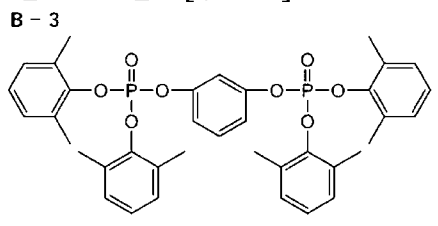
【0105】 (B)成分B-2：下述式所表示之化合物(r_2 為1~7之化合物之混合物，於常溫下為液體(25°C 之黏度為 $19,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$))

【0106】 [化9]



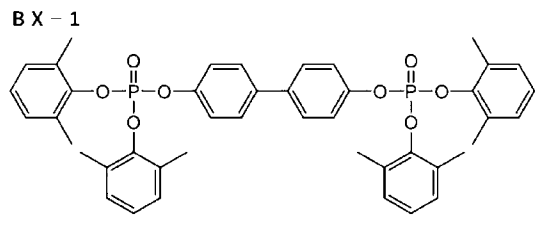
【0107】 (B)成分B-3：下述式所表示之化合物(於常溫下為固體，熔點為 95°C)

【0108】 [化10]



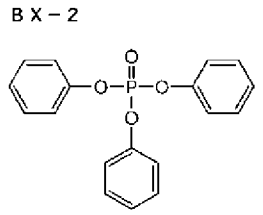
【0109】 (B)之比較成分BX-1：下述式所表示之化合物(於常溫下為固體，熔點為185℃)

【0110】 [化11]



【0111】 (B)之比較成分BX-2：磷酸三苯酯

【0112】 [化12]



【0113】 (C)成分C-1：聚四氟乙烯(大金工業製造之POLYFLON MPAFA-500H)

【0114】 [表1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A)成分A-1	72	70.4	68	65.6	60.8	56	70.4	68	68	80	48	72	68	72	68
(A)成分A-2	18	17.6	17	16.4	15.2	14	17.6	17	17	20	12	18	17	18	17
(B)成分B-1	10	12	15	18	24	30					40				
(B)成分B-2							12	15							
(B)成分B-3									15						
(B)之比較成分BX-1												10	15		
(B)之比較成分BX-2														10	15
(C)成分C-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.3
層間密接性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B
積層造形穩定性	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	C	B	B	C	C
阻燃性1 接觸火焰後之 熄火時間(秒)	7	4	0	0	0	0	5	2	2	>30	0	15	12	5	1
阻燃性2 氧指數(%)	28	29	29	30	32	33	28	29	29	24	35	28	29	28	30

【0115】 [表2]

	實施例 10	實施例 11	實施例 12	比較例 7	比較例 8	比較例9
(A)成分A-1	88	80	80	100	80	80
(B)成分B-1	12	20				
(B)成分B-3			20			
(B)之比較成分BX-1					20	
(B)之比較成分BX-2						20
(C)成分C-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
層間密接性	A	A	A	A	B	B
積層造形穩定性	A	A	A	A	B	C
阻燃性1 接觸火焰後之熄火時間(秒)	2	0	0	>30	0	0
阻燃性2 氧指數(%)	34	35	35	27	35	36

【0116】 如表1～2所示，確認到於為本發明之組成(實施例1～12)時，層間密接性、積層造形穩定性、阻燃性均良好。

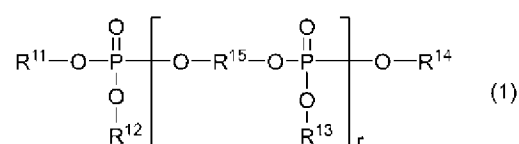
另一方面，於為(B)成分之調配量處於本發明之範圍外之組成(比較例1、2、7)時，層間密接性、積層造形穩定性、阻燃性結果之任一者較差。又，於為使用常溫下為固體且熔點處於本發明之範圍外之縮合磷酸酯化合物之組成(比較例3、4、8)時，層間密接性較差，又，就積層造形穩定性之方面而言，亦比分別對應之實施例1、3、11、12差。又，於為使用與本發明之(B)成分不同之結構之磷酸酯化合物之組成(比較例5、6、9)時，就層間密接性、積層造形穩定性之方面而言，結果較差。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

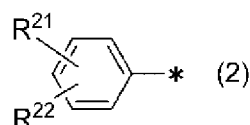
一種熱熔積層造形用之熱塑性樹脂組合物，
 其係含有(A)熱塑性樹脂、及
 (B)縮合磷酸酯化合物之熱塑性樹脂組合物，
 上述(B)縮合磷酸酯化合物係
 由下述通式(1)表示且熔點為150℃以下或於常溫下為液體，
 相對於(A)熱塑性樹脂與(B)縮合磷酸酯化合物之合計100質量份，
 (B)縮合磷酸酯化合物之調配量為1～35質量份，
 (其中，於上述樹脂組合物包含由通式(1)表示且R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴
 及R¹⁵相同而r不同之複數種化合物之情形時，上述之熔點為150℃以下或
 於常溫下為液體之情況包括該等複數種化合物之混合物之熔點為150℃以
 下或於常溫下為液體之情況)；

[化1]



通式(1)中，R¹¹、R¹²、R¹³及R¹⁴可相同亦可不同，表示碳原子數1～
 10之烷基、或下述通式(2)所表示之芳香族烴基，R¹⁵表示下述通式(3)或
 (4)所表示之2價芳香族烴基，r為1～30之數；

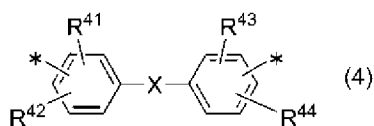
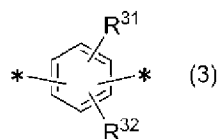
[化2]



通式(2)中，R²¹及R²²分別獨立地表示氫原子、烴基或碳原子數1～10

之烷基，*表示鍵結鍵；

[化3]



通式(3)及(4)中， R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及 R^{44} 分別獨立地表示氫原子、碳原子數1~4之烷基、碳原子數1~4之烷氧基、碳原子數3~8之環烷基、碳原子數6~10之芳基、硝基、鹵素原子或氰基，X表示直接鍵、2價硫原子、磺醯基、碳原子數1~5之亞烷基或碳原子數1~5之伸烷基，*表示鍵結鍵。

【請求項2】

如請求項1之熱塑性樹脂組合物，其進而含有相對於(A)熱塑性樹脂100質量份為0.03~5質量份之1種以上之(C)含氟聚合物。

【請求項3】

如請求項1或2之熱塑性樹脂組合物，其形狀為線狀。

【請求項4】

如請求項3之熱塑性樹脂組合物，其形狀為平均直徑1.55~1.95 mm之線狀。

【請求項5】

如請求項1或2之熱塑性樹脂組合物，其中(A)熱塑性樹脂包含1種以上之縮合系高分子化合物。

【請求項6】

如請求項5之熱塑性樹脂組合物，其中(A)熱塑性樹脂包含聚碳酸酯樹脂作為縮合系高分子化合物。

【請求項7】

一種方法，其係使用如請求項1或2之熱塑性樹脂組合物並藉由三維造形裝置來製造造形體之方法。

【請求項8】

如請求項7之方法，其中三維造形裝置之噴嘴溫度為300℃以下。

【請求項9】

一種造形體，其係利用如請求項7或8之方法而獲得。

【請求項10】

一種用途，

其係熱熔積層造形用長絲材料之製造中之樹脂材料之用途，

上述樹脂材料含有

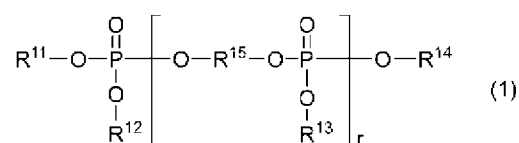
(A)熱塑性樹脂、及

(B)縮合磷酸酯化合物，

上述(B)縮合磷酸酯化合物由下述通式(1)表示且熔點為150℃以下或於常溫下為液體，

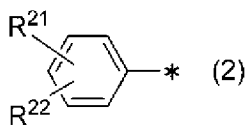
相對於(A)熱塑性樹脂與(B)縮合磷酸酯化合物之合計100質量份，(B)縮合磷酸酯化合物之調配量為1～35質量份(其中，於上述樹脂組合物包含由通式(1)表示且R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴及R¹⁵相同而r不同之複數種化合物之情形時，上述之熔點為150℃以下或於常溫下為液體之情況包括該等複數種化合物之混合物之熔點為150℃以下或於常溫下為液體之情況)；

[化4]



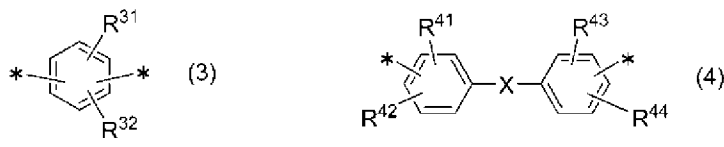
通式(1)中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 R^{14} 可相同亦可不同，表示碳原子數1～10之烷基、或下述通式(2)所表示之芳香族烴基， R^{15} 表示下述通式(3)或(4)所表示之2價芳香族烴基， r 為1～30之數；

[化5]



通式(2)中， R^{21} 及 R^{22} 分別獨立地表示氫原子、烴基或碳原子數1～10之烷基， $*$ 表示鍵結鍵；

[化6]



通式(3)及(4)中， R^{31} 、 R^{32} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 及 R^{44} 分別獨立地表示氫原子、碳原子數1～4之烷基、碳原子數1～4之烷氧基、碳原子數3～8之環烷基、碳原子數6～10之芳基、硝基、鹵素原子或氰基， X 表示直接鍵、2價硫原子、磺醯基、碳原子數1～5之亞烷基或碳原子數1～5之伸烷基， $*$ 表示鍵結鍵。