

(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2020-7529

(P2020-7529A)

(43) 公開日 令和2年1月16日 (2020.1.16)

|                    |                  |             |  |             |
|--------------------|------------------|-------------|--|-------------|
| (51) Int.Cl.       |                  | F I         |  | テーマコード (参考) |
| <b>CO8L 101/00</b> | <b>(2006.01)</b> | CO8L 101/00 |  | 4 F 0 7 0   |
| <b>CO8K 3/016</b>  | <b>(2018.01)</b> | CO8K 3/016  |  | 4 J 0 0 2   |
| <b>CO8J 3/14</b>   | <b>(2006.01)</b> | CO8J 3/14   |  |             |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 17 頁)

|                    |                              |          |                                     |
|--------------------|------------------------------|----------|-------------------------------------|
| (21) 出願番号          | 特願2019-101265 (P2019-101265) | (71) 出願人 | 000003159                           |
| (22) 出願日           | 令和1年5月30日 (2019.5.30)        |          | 東レ株式会社                              |
| (31) 優先権主張番号       | 特願2018-124523 (P2018-124523) |          | 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号                  |
| (32) 優先日           | 平成30年6月29日 (2018.6.29)       | (72) 発明者 | 奥野 陽太                               |
| (33) 優先権主張国・地域又は機関 | 日本国 (JP)                     |          | 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東<br>レ株式会社名古屋事業場内 |
|                    |                              | (72) 発明者 | 中村 友彦                               |
|                    |                              |          | 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東<br>レ株式会社名古屋事業場内 |
|                    |                              | (72) 発明者 | 浅野 到                                |
|                    |                              |          | 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東<br>レ株式会社名古屋事業場内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリマー微粒子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 難燃性と流動性を有するポリマー微粒子を提供すること。

【解決手段】 本発明に係る難燃性ポリマー微粒子は、難燃剤と熱可塑性樹脂を含み、体積平均粒子径が0.1 μm以上100 μm以下、平均真球度が80以上であることを特徴とする。これにより、難燃性と流動性を有するポリマー微粒子を提供することができる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

難燃剤 (A) と熱可塑性樹脂 (B) を含み、体積平均粒子径が  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $100 \mu\text{m}$  以下、平均真球度が 80 以上であることを特徴とする難燃性ポリマー微粒子。

## 【請求項 2】

前記熱可塑性樹脂 (B) はビニル系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、及びこれらの共重合体の中から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の難燃性ポリマー微粒子。

10

## 【請求項 3】

アマニ油吸油量が  $100 \text{ mL} / 100 \text{ g}$  以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 のいずれかに記載の難燃性ポリマー微粒子。

## 【請求項 4】

前記難燃性ポリマー微粒子 100 重量部に対して難燃剤 (A) を 1 重量部以上 40 重量部以下の割合で含むことを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の難燃性ポリマー微粒子。

## 【請求項 5】

難燃性ポリマー微粒子の直径  $R_i$  と、難燃性ポリマー微粒子中に含まれる難燃剤 (A) の直径  $r_i$  の比率  $r_i / R_i$  が  $0.0001$  以上  $0.8$  以下であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の難燃性ポリマー微粒子。

20

## 【請求項 6】

次の (a) から (c) の工程を含み、下記 (a) 工程で用いる難燃剤 (A) の水に対する溶解度が  $5 \text{ g} / \text{L}$  以下であることを特徴とする難燃性ポリマー微粒子の製造方法。

(a) 難燃剤 (A)、熱可塑性樹脂 (B) および有機溶媒 (C) を混合し、難燃剤含有ポリマー溶液を得る。

(b) 該難燃剤含有ポリマー溶液に、乳化剤を含有した水を攪拌下で添加して、油中水滴 (W/O) 型エマルジョンを経て水中油滴 (O/W) 型エマルジョンとなった乳化液を得る。

(c) 該乳化液を攪拌しながら該乳化液に含有する有機溶媒を揮散除去して、難燃性ポリマー微粒子を析出させる。

30

## 【請求項 7】

前記熱可塑性樹脂 (B) はビニル系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、及びこれらの共重合体の中から選択されることを特徴とする、請求項 6 に記載の難燃性ポリマー微粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、難燃性に優れるポリマー微粒子とその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ポリマー微粒子は、各種ポリマーの成形加工に用いられており、例えば、微粒子の分散液を塗膜形成することによるコーティング、フィルム、シート等への加工が挙げられる。

## 【0003】

一方、ポリマー微粒子の粉体層を形成させた後、それらに熱エネルギーなどを加えることでポリマー微粒子同士を融着させ、所望の立体的な造形物を得る 3D プリンタが知られ

50

ている。

【0004】

3Dプリンタの中で、粉末床溶融結合式積層造形法では、ポリマー微粒子の粉体層にレーザーを照射し、レーザーが照射された一部分を選択的に溶融して粒子同士を融着／焼結させた後、融着部を冷却して成形体を得られる。該造形法では機械により粉体を積層させながら均一な厚みの粉体層を形成させるため、ここで用いるポリマー微粒子は、流動性に優れる微粒子がのぞまれる。

【0005】

さらに3Dプリンタによる造形品を家電製品などに用いる場合には、造形品が燃焼しにくいことが好ましく、建築材料、航空機、自動車材料などの部材として用いる場合には、造形品が高耐熱かつ難燃性を有するものが好ましい。可燃性の樹脂の難燃性を向上させる検討として、例えば特許文献1には、難燃剤であるメラミン塩をポリアミド樹脂と溶融混練し、それを粉砕して難燃性の粉体を得る方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特表2018-505942号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1に記載される難燃性の粉体は、難燃剤を含有した樹脂組成物を粉砕する方法で製造しているため、粒子形状は不定形であり、粉末床溶融結合式積層造形法に用いる樹脂粒子としては流動性が十分ではないという課題がある。

【0008】

本発明は、上記課題を鑑みてなされたものであって、その目的は、難燃性と流動性を有する難燃性ポリマー微粒子を提供することであり、さらに好ましい態様では、耐熱性に優れる微粒子を提供することができる。このような難燃性ポリマー微粒子を用いることで、難燃性を有する高精細な3Dプリンタ造形品を得ることができる。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る難燃性ポリマー微粒子、その製造法は以下のとおりである。

(1) 難燃剤(A)と熱可塑性樹脂(B)を含み、体積平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、平均真球度が80以上であることを特徴とする難燃性ポリマー微粒子。

(2) 前記熱可塑性樹脂(B)はビニル系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、及びこれらの共重合体の中から選択されることを特徴とする、(1)に記載の難燃性ポリマー微粒子。

(3) アマニ油吸油量が $100\text{mL}/100\text{g}$ 以下であることを特徴とする、(1)または(2)のいずれかに記載の難燃性ポリマー微粒子。

(4) 前記難燃性ポリマー微粒子100重量部に対して難燃剤(A)を1重量部以上40重量部以下の割合で含むことを特徴とする、(1)～(3)のいずれかに記載の難燃性ポリマー微粒子。

(5) 難燃性ポリマー微粒子の直径 $R_i$ と、難燃性ポリマー微粒子中に含まれる難燃剤(A)の直径 $r_i$ の比率 $r_i/R_i$ が $0.0001$ 以上 $0.8$ 以下であることを特徴とする、(1)～(4)のいずれかに記載の難燃性ポリマー微粒子。

(6) 次の(a)から(c)の工程を含み、下記(a)工程で用いる難燃剤(A)の水に対する溶解度が $5\text{g/L}$ 以下であることを特徴とする難燃性ポリマー微粒子の製造方法。

(a) 難燃剤(A)、熱可塑性樹脂(B)および有機溶媒(C)を混合し、難燃剤含有ポリマー溶液を得る。

10

20

30

40

50

(b) 該難燃剤含有ポリマー溶液に、乳化剤を含有した水を攪拌下で添加して、油中水滴(W/O)型エマルジョンを経て水中油滴(O/W)型エマルジョンとなった乳化液を得る。

(c) 該乳化液を攪拌しながら該乳化液に含有する有機溶媒を揮散除去して、難燃性ポリマー微粒子を析出させる。

(7) 前記熱可塑性樹脂(B)はビニル系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタール、及びこれらの共重合体の中から選択されることを特徴とする、(6)に記載の難燃性ポリマー微粒子の製造方法。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0010】

本発明によれば、流動性と難燃性を有するポリマー微粒子を提供することができる。好ましい態様においては、耐熱性に優れる難燃性ポリマー微粒子の提供が可能である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0011】

以下、本発明に係る難燃性ポリマー微粒子につき詳細に説明する。

#### 【0012】

本発明に係る難燃性ポリマー微粒子とは、熱可塑性樹脂(B)中に難燃剤(A)を含むポリマー微粒子のことである。

20

#### 【0013】

本発明の難燃性ポリマー微粒子は、高精細な3Dプリンタ造形品を提供するため、体積平均粒子径が0.1 μm以上100 μm以下、平均真球度が80以上であることを特徴とし、このような平均真球度の高い難燃性ポリマー微粒子を作製するには、機械粉碎法等では難しく、以下の製造方法により、特定の溶解度を有する難燃剤を用いることで達成できる。

#### 【0014】

具体的には、次の(a)から(c)の工程を含む方法により、製造される。

(a) 難燃剤(A)、熱可塑性樹脂(B)および有機溶媒(C)を混合し、難燃剤含有ポリマー溶液を得る。

30

(b) 該難燃剤含有ポリマー溶液に、乳化剤を含有した水を攪拌下で添加して、油中水滴(W/O)型エマルジョンを経て水中油滴(O/W)型エマルジョンとなった乳化液を得る。

(c) 該乳化液を攪拌しながら該乳化液に含有する有機溶媒を揮散除去して、難燃性ポリマー微粒子を析出させる。

#### 【0015】

熱可塑性樹脂(B)とは、後述する有機溶媒に可溶の熱可塑性樹脂が使用でき、耐熱性を有する難燃性ポリマー微粒子を得るためには、融点またはガラス転移温度が50℃以上のものを用途に応じて選択することができる。具体的には、ビニル系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリアセタールおよびこれらの共重合体などが挙げられる。この中でも、難燃剤(A)による難燃効果が高い点からビニル系重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネートが好ましく、韌性に優れる点からビニル系重合体、ポリアミドがより好ましく、耐熱性に優れる点からポリアミドがさらに好ましい。

40

#### 【0016】

ビニル系重合体とは、ビニル系単量体を単独重合または共重合して得られるものである。係るビニル系重合体としては、ゴム質重合体の存在下、ビニル系単量体(スチレン等の

50

芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、その他のビニル系単量体等から選択されるものであってよい) またはその混合物をグラフト共重合せしめてなるゴム含有グラフト共重合体あるいは、これとビニル系重合体との組成物のような、ゴム質重合体を含むビニル系重合体であってもよい。

#### 【0017】

これらビニル系重合体を、具体的に例示するならば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリスチレンーポリ(エチレンーブタジエン)ブロック共重合体(S E B S)等スチレン系熱可塑性エラストマー、ポリ(アクリロニトリルースチレンーブタジエン)樹脂(ABS)、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸メチル、環状ポリオレフィンなどが挙げられる。

10

#### 【0018】

ポリエステルとしては、多価カルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と多価アルコールまたはそのエステル形成性誘導体を構造単位とする重合体、ヒドロキシカルボン酸またはラク톤を構造単位とする重合体、およびこれらの共重合体が挙げられる。

#### 【0019】

ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート／テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート／ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート／ナフタレート、ポリブチレンテレフタレート／デカンジカルボキシレート、ポリエチレンテレフタレート／シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート／ポリエチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート／ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート／イソフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート／サクシネート、ポリプロピレンテレフタレート／サクシネート、ポリブチレンテレフタレート／サクシネート、ポリエチレンテレフタレート／アジペート、ポリプロピレンテレフタレート／アジペート、ポリブチレンテレフタレート／アジペート、ポリエチレンテレフタレート／セバケート、ポリプロピレンテレフタレート／セバケート、ポリブチレンテレフタレート／セバケート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート／アジペート、ポリプロピレンテレフタレート／イソフタレート／アジペート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／サクシネート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／アジペート、ポリブチレンテレフタレート／イソフタレート／セバケート、ビスフェノールA／テレフタル酸、ビスフェノールA／イソフタル酸、ビスフェノールA／テレフタル酸／イソフタル酸、などが挙げられる。

なかでも本発明で用いるポリエステルとして非晶ポリアリレートを用いる場合に、有機溶媒への溶解性の観点から、有機溶媒の選択が容易であるため製造がしやすく、かつ耐熱性に優れた微粒子を得ることができる。このような非晶ポリアリレートとしてはビスフェノールA／テレフタル酸、ビスフェノールA／イソフタル酸、ビスフェノールA／テレフタル酸／イソフタル酸などが好ましく用いられる。

20

30

40

#### 【0020】

ポリアミドとしては、3員環以上のラクタム、重合可能なアミノカルボン酸、二塩基酸とジアミンまたはそれらの塩、あるいはこれらの混合物の重縮合によって得られるポリアミドが挙げられる。

50

## 【0021】

このようなポリアミドの例としては、ポリカプロアミド（ポリアミド6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ポリアミド66）、ポリペンタメチレンアジパミド（ポリアミド56）、ポリテトラメチレンセバカミド（ポリアミド410）、ポリペンタメチレンセバカミド（ポリアミド510）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ポリアミド610）、ポリデカメチレンセバカミド（ポリアミド1010）、ポリウンデカアミド（ポリアミド11）、ポリドデカアミド（ポリアミド12）、ポリペンタメチレンテレフタルアミド（ポリアミド5T）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ポリアミド6T）、ポリデカメチレンテレフタルアミド（ポリアミド10T）、非晶性のポリアミドとしては、イソフタル酸、テレフタル酸、メタキシリレンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、イソホロンジアミン、2, 2, 4-または2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルプロパンから選ばれた一種の成分を構成成分とする共重合体が挙げられる。市販品としては、EMS-GRIVORY社製「GRILAMID（登録商標）」TRシリーズ、EVONIK社製「TROGAMID（登録商標）」シリーズなどが挙げられる。本発明では、韌性に優れる点で、非晶性ポリアミドが好ましく用いられる。

## 【0022】

ポリカーボネートとは、カーボネート基を有したポリマーであり、具体的な例としては、ビスフェノールAが炭酸エステル結合で重縮合されたポリマーが挙げられる。また、ポリカーボネートと前記ポリエステルとを共重合したものでもよい。

## 【0023】

本発明における難燃剤（A）とは、プラスチック・ゴム・繊維・木材などの可燃性の材料に添加することでそれらを燃えにくくし、あるいは炎を広がりにくくする物質のことを示す。

## 【0024】

本発明において使用される難燃剤（A）は、水への溶解度が5 g/L以下である。このような難燃剤を選択することで、後述する製造方法において、難燃剤が熱可塑性樹脂からなる微粒子の内部にとりこまれ、難燃性ポリマー微粒子を得ることができる。難燃剤（A）の水への溶解度が5 g/Lを超える場合、本発明の（b）工程において乳化剤を含有した水を添加した際、そちらへ難燃剤（A）が溶出し、水中油滴（O/W）型エマルションのO相に難燃剤（A）が含まれず、その後の工程で得られるポリマー微粒子中に難燃剤が含まれないため好ましくない。より水への溶出が少ない点で、3 g/L以下がより好ましく、さらに好ましくは2 g/L以下である。

## 【0025】

なお、ここで言う難燃剤の水に対する溶解度は、水に難燃剤を添加して室温下で静置したのち、孔径0.22 μmのメンブレンフィルターを用いて残渣を回収し、添加量と残渣との差分によって算出する方法によって求められる値である。

## 【0026】

また難燃性ポリマー微粒子内への難燃剤（A）の導入効率の観点から、難燃剤（A）は有機溶媒（C）への溶解度が10 g/L以下であることが好ましく、7 g/L以下であることがより好ましく、5 g/L以下であることがさらに好ましい。有機溶媒（C）への溶解度が10 g/Lを超える場合、本発明の（c）工程において有機溶媒（C）を揮散させる際、難燃剤（A）が有機溶媒（C）へと溶出し、難燃性ポリマー粒子内への導入効率が低下するため好ましくない。さらに、難燃剤（A）は有機溶媒（C）及び水に対して不活性であることが好ましい。

## 【0027】

なお、ここで言う難燃剤の有機溶媒に対する溶解度は、難燃剤の水に対する溶解度の測定方法と同様に、有機溶媒に難燃剤を添加して室温下で静置したのち、孔径0.22 μmのメンブレンフィルターを用いて残渣を回収し、添加量と残渣との差分によって算出する

方法によって求められる値である。

#### 【0028】

さらに難燃剤（A）の粒子径としては、難燃性ポリマー微粒子中に含有させることが可能な範囲であれば特に限定されず、その上限は難燃性ポリマー微粒子と同等の粒子径である。難燃剤（A）を含有させるためのポリマー微粒子の粒子径を制限しないという点でより微細であることが好ましく、20  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、10  $\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、5  $\mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、1  $\mu\text{m}$ 以下が著しく好ましい。また難燃剤（A）の粒子径の下限としては、特に限定されないが、微細化に要する工程が煩雑となり技術的に困難なため、0.01  $\mu\text{m}$ 以上である。ここでいう難燃剤（A）の粒子径は、後述するポリマー微粒子の体積平均粒子径の測定方法にしたがって算出した体積平均粒子径である。

10

#### 【0029】

また本発明の難燃剤（A）は、市販品をそのまま使用するのに限らず、事前に粉碎し、微細化したものを用いてもよい。粉碎の方法としては、公知の方法を用いることができ、湿式粉碎法、乾式粉碎法のいずれも用いることができる。例えば、湿式粉碎法としては、ジェットミル、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、ロールミルなどによる機械粉碎や篩分け、乾式粉碎法としては乾式粉碎機を利用した機械粉碎、凍結粉碎、超音波篩などが挙げられる。

#### 【0030】

本発明で好ましく使用される難燃剤（A）としては、メラミンシアヌレートなどの窒素系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物難燃剤、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミン、ホスフィン酸金属塩、赤リンなどのリン系難燃剤、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキシド、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂などのハロゲン系難燃剤が挙げられる。ハロゲン含有する化合物は環境負荷の懸念があるという点で、メラミンシアヌレートなどの窒素系難燃剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物難燃剤、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミン、ホスフィン酸金属塩、赤リンなどのリン系難燃剤がより好ましく、熱可塑性樹脂（B）との親和性が高い点から、メラミンシアヌレートなどの窒素系難燃剤、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミン、ホスフィン酸金属塩、赤リンなどのリン系難燃剤がさらに好ましく、少ない添加量で高い難燃効果を発現できる点から、メラミンシアヌレート、ホスフィン酸金属塩、赤リンが特に好ましく、粉体としたときの取扱性に優れる点からホスフィン酸金属塩が著しく好ましく、安価に入手可能である点でホスフィン酸アルミニウムが最も好ましい。ここで難燃剤（A）はこれらから1種類の物質を単独で用いても良く、また複数を組み合わせて使用してもよい。また本発明を損なわない範囲で、難燃剤と共に他の添加物を含有させることができる。

20

30

#### 【0031】

本発明で好ましく使用されるメラミンシアヌレート、ホスフィン酸金属塩、赤リンは、それぞれ通常公知の方法により製造することが可能である。また市販されているメラミンシアヌレートとして、例えば日産化学工業株式会社製‘MC4000’、‘MC4500’、‘MC6000’などを使用することができる。ホスフィン酸金属塩としては、例えばCLARIANT社製‘Exolit（登録商標）’OP-935、OP-1240、OP-1400等が使用できる。赤リンとして、例えばCLARIANT社製‘Exolit（登録商標）’RP-607、燐化学工業株式会社製‘ノーバクエル（登録商標）’ST100、FST100、‘ノーバクエル（登録商標）’140等が使用できる。

40

#### 【0032】

本発明において好ましく使用される有機溶媒（C）としては、熱可塑性樹脂（B）を必要な濃度で溶解するものであればどのようなものであっても良いが、その主成分が実質的に水に不溶あるいは難溶な有機溶媒を用いることが好ましい。水に不溶あるいは難溶な有機溶媒を用いることで、乳化剤を含有する水を添加した際にエマルションを得ることができ、本発明による難燃性ポリマー微粒子を得るのに適している。また、有機溶媒は常温常圧における沸点が100℃未満のものが好ましい。沸点が100℃未満の有機溶媒を用い

50

ることで、有機溶媒（C）を揮散させる際に水が先に揮散することがなく、本発明の方法による難燃性ポリマー微粒子を得るのに適している。

#### 【0033】

このような有機溶媒（C）の具体的な例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、シクロヘキサン、石油エーテル等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、1, 1, 1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン等のケトン類などが挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いても良い。また熱可塑性樹脂（B）の溶解性を向上させる目的で、少量のアルコールを含んでも良い。

10

#### 【0034】

本発明の（a）工程では、難燃性ポリマー微粒子100重量部に対して難燃剤（A）を1重量部以上40重量部以下の割合で含むように、難燃剤（A）と熱可塑性樹脂（B）、有機溶媒（C）を混合する。このときに添加する難燃剤（A）と熱可塑性樹脂（B）、有機溶媒（C）の割合としては、本発明の難燃性ポリマー微粒子が得られる割合であれば特に限定されない。熱可塑性樹脂（B）100重量部に対する難燃剤（A）の割合としては、上限は特に限定されないが、過剰に添加すると難燃剤の凝集などが発生するため、100重量部以下が好ましく、80重量部以下がより好ましく、67重量部以下がさらに好ましく、50重量部以下が特に好ましく、45重量部以下が最も好ましい。その下限は、難燃性ポリマー微粒子100重量部に対して難燃剤（A）を1重量部以上含有させることが可能な割合であれば特に限定されないが、1.1重量部以上、好ましくは5.5重量部以上、より好ましくは11.3重量部以上である。

20

#### 【0035】

熱可塑性樹脂（B）100重量部に対する有機溶媒（C）の割合としては、熱可塑性樹脂（B）を溶解させることが可能な範囲であれば特に限定されない。熱可塑性樹脂（B）の濃度が低いと生産性を低下させる点から、その上限は5000重量部以下が好ましく、3000重量部以下がより好ましく、2000重量部以下がさらに好ましい。その下限は、熱可塑性樹脂（B）が溶解可能な割合である。

#### 【0036】

難燃剤（A）と熱可塑性樹脂（B）、有機溶媒（C）の混合の順番は特に限定されない。難燃剤（A）と熱可塑性樹脂（B）の混合物に（C）を加えても良く、難燃剤（A）が有機溶媒（C）に分散または溶解しているところへ熱可塑性樹脂（B）を加えても良く、熱可塑性樹脂（B）が有機溶媒（C）に溶解した溶液に難燃剤（A）を加えても良い。ただし難燃剤含有ポリマー溶液としたときに、熱可塑性樹脂（B）は有機溶媒（C）に完全に溶解していることが好ましい。難燃剤（A）は有機溶媒（C）に溶解していても分散していても良いが、好ましくは分散している状態である。

30

#### 【0037】

本発明の製造方法における（a）工程における難燃剤含有ポリマー溶液は、その粘度が10mPa・s以上80000mPa・s以下の範囲であることが好ましい。難燃剤含有ポリマー溶液の粘度を10mPa・s以上とすることで、（b）工程における水中油滴（O/W）型エマルション形成時に有機相同士の合一が起こりにくく、適切な粒径を有するポリマー微粒子を得ることができるので好ましい。より好ましくは1000mPa・s以上、さらに好ましくは5000mPa・s以上である。また難燃剤含有ポリマー溶液の粘度を80000mPa・s以下とすることで、難燃剤含有ポリマー溶液と乳化剤を含有した水を均一に混合することができるので、適切な形状のポリマー微粒子を得ることができるため好ましい。より好ましくは50000mPa・s以下、さらに好ましくは30000mPa・s以下である。

40

#### 【0038】

本発明の（b）工程では、難燃剤含有ポリマー溶液に、乳化剤を含有した水を添加する。その際の攪拌速度については特に制限されないが、一般的に攪拌速度が速いほど粒子径

50



の小さい粒子が得られる傾向にあるので、所望の粒子径の粒子が得られる攪拌速度に適宜調整する。

#### 【0039】

本発明において使用される乳化剤としては、保護コロイド性物質が好ましく、水には可溶であるが、有機溶媒（C）には不溶であることがより好ましい。

#### 【0040】

このような乳化剤の具体的な例としては、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、変性デンプン、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴムなどである。

10

#### 【0041】

また上記に加え、乳化剤の溶解を妨げない範囲でノニオン系、アニオン系、カチオン系の界面活性剤を併用しても良い。

#### 【0042】

本発明において、添加する乳化剤を含有した水の量としては、難燃剤含有ポリマー溶液100重量部に対して30重量部以上1000重量部以下が好ましい。より好ましくは50重量部以上800重量部以下である。添加する乳化剤を含有した水の量が、難燃剤含有ポリマー溶液100重量部に対して30重量部以上とすることで、安定なエマルションを得ることができるので好ましい。添加する乳化剤を含有した水の量が、難燃剤含有ポリマー溶液100重量部に対して1000重量部以下とすることで、単位あたりのエマルションから得られる難燃性ポリマー微粒子の量が多くなるため、効率よくポリマー微粒子を得ることができるので好ましい。該難燃剤含有ポリマー溶液に、乳化剤を含有した水を添加する際の添加速度については、難燃剤含有ポリマー溶液100重量部に対して乳化剤を含有した水を1時間に1重量部以上1500重量部以下の速度で添加するのが好ましい。難燃剤含有ポリマー溶液100重量部に対して乳化剤を含有した水を1時間に1重量部以上の速度で添加することで、添加終了までの時間を短縮することができるので、生産効率上好ましい。より好ましくは5重量部以上であり、さらに好ましくは10重量部以上、特に好ましくは50重量部以上である。1時間に1500重量部以下の速度で添加することで、難燃剤含有ポリマー溶液と乳化剤を含んだ水を均一に攪拌することができ、均一な粒子径の難燃性ポリマー微粒子を得ることができるので好ましい。より好ましくは1000重量部以下であり、さらに好ましくは800重量部以下、特に好ましくは600重量部以下である。また乳化剤を含有した水は、連続的に添加しても間欠的に添加しても良い。

20

30

#### 【0043】

本発明では、油中水滴（W/O）型エマルションを経て水中油滴（O/W）型エマルションに乳化した乳化液を得ることを特徴とする。乳化剤を含んだ水に攪拌下で難燃剤含有ポリマー溶液を添加して最初から水中油滴（O/W）型エマルションを形成しようとした場合、難燃剤含有ポリマー溶液が均一に分散せず塊状あるいは繊維状の形態となる。

#### 【0044】

本発明の（c）工程では、（b）工程で得られた乳化液を攪拌しながら、有機溶媒を揮散除去する。有機溶媒を揮散させる方法は、（b）工程で得られたエマルションの状態を維持しながら析出させることができる方法であれば特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば100℃未満の温度で加熱し、必要に応じて減圧を行いながら有機溶媒（C）を揮散除去することができる。100℃以上に加熱した場合には水の沸騰が起こり、均一な難燃性ポリマー微粒子を得られない。この際、有機溶媒（C）の沸点以上に加熱しても突沸等が起こらない限り特に問題はない。また（c）工程における攪拌速度についても特に限定されないが、攪拌を行わない場合乳化液中の油滴が合一し、塊状物を生成したり粒子径が均一でなくなるため、攪拌することが好ましい。

40

#### 【0045】

本発明の（c）工程において、析出させた難燃性ポリマー微粒子は、乳化剤を含有した水中に分散している状態であるので、ろ過、減圧ろ過、加圧ろ過、遠心分離、遠心ろ過、

50

スプレードライ等の通常公知の方法で固液分離することにより、洗浄、乾燥を経て固体状の難燃性ポリマー微粒子として得ることができる。洗浄においては難燃性ポリマー微粒子を溶解させず、洗浄したいものが洗い落とせる溶媒であればどのようなものを用いても良い。

#### 【0046】

本発明において得られる難燃性ポリマー微粒子中に含まれる難燃剤（A）の含有量としては、所望の難燃性まで熱可塑性樹脂（B）を改善できれば制限されないが、難燃性ポリマー微粒子を100重量部とした場合、難燃剤（A）は40重量部以下であり、好ましくは35重量部以下、より好ましくは30重量部以下である。また下限は1重量部以上、好ましくは5重量部以上、より好ましくは10重量部以上である。難燃剤（A）の含有量が多すぎると、難燃性ポリマー微粒子の機械強度が低下するため好ましくなく、少なすぎると難燃性を示さないため好ましくない。

10

#### 【0047】

なお、本発明における難燃性ポリマー微粒子中の難燃剤含有率は、熱可塑性樹脂（B）は溶解するが難燃剤（A）は溶解しない溶媒に難燃性ポリマー微粒子を添加し、難燃性ポリマー微粒子に含まれる熱可塑性樹脂を溶媒に溶解させ、この溶液を濾過して難燃剤を回収し、難燃性ポリマー微粒子に対する回収した難燃剤の割合を算出することで決めることができる。

#### 【0048】

本発明において得られる難燃性ポリマー微粒子は、体積平均粒子径が0.1 μm以上100 μm以下である。体積平均粒子径が0.1 μm未満のものは、難燃剤を含有させることが困難であるため、より好ましくは0.5 μm以上、さらに好ましくは1 μm以上、特に好ましくは2 μm以上、著しく好ましくは3 μm以上、最も好ましくは5 μm以上である。また100 μmを超える場合には、この難燃性ポリマー微粒子を用いて成形品を製造した場合に、成形物の表面の精緻さに欠くため、より好ましくは80 μm以下、さらに好ましくは60 μm以下、特に好ましくは50 μm以下、著しく好ましくは45 μm以下、最も好ましくは40 μm以下である。ここで体積平均粒子径とは、走査型電子顕微鏡にて、100倍から2000倍の倍率で難燃性ポリマー微粒子が100個以上500個以下だけ写るように撮像した写真から無作為に100個を観測、直径を測定し、以下に示す数式（1）より算出した。難燃性ポリマー微粒子が真円でない場合は、その長径を直径とした。

20

30

#### 【0049】

##### 【数1】

$$D_v = \frac{\sum_{i=1}^n R_i^4}{\sum_{i=1}^n R_i^3} \quad (1)$$

#### 【0050】

ここで、数式（1）において、R<sub>i</sub>は難燃性ポリマー微粒子個々の粒子径、nは測定数（＝100）、D<sub>v</sub>は体積平均粒子径を示す。

40

#### 【0051】

本発明において得られる難燃性ポリマー微粒子は、平均真球度が80以上であり、より好ましくは85以上、さらに好ましくは90以上、特に好ましくは95以上である。一般的に粉末床溶融結合式積層造形法に使用される微粒子は流動性が高いことが生産性や成形品の精緻化に寄与し、密に配列させられることが成形品の強度に寄与する。粉末床溶融結合式積層造形法に使用される微粒子として、最も流動性が高く最も密に配列できる形態は真球である。平均真球度が80未満の場合にはこれらの特性が悪化してしまい好ましくない。また平均真球度はその定義から上限は100である。

#### 【0052】

50

なお、本発明における平均真球度  $S_n$  とは、走査型電子顕微鏡にて、100倍から10000倍の倍率で難燃性ポリマー微粒子が30個以上500個以下だけ写るように撮像した写真から無作為に選択した複合粒子30個の真球度の算術平均値であり、以下に示す数式(2)に従い算出される。

【0053】

【数2】

$$S_n = \left( \sum_{i=1}^n \frac{b_i}{a_i} \right) \times 100 / n \quad (2)$$

10

【0054】

ここで、数式(2)において、 $S_n$  は平均真球度、 $a_i$  は難燃性ポリマー微粒子個々の長径、 $b_i$  は難燃性ポリマー微粒子個々の長径に対して直角に交わる短径、 $n$  は測定数(=30)を示す。

【0055】

本発明において得られる難燃性ポリマー微粒子のアマニ油吸油量の上限は、100mL/100g以下が好ましく、好ましくは90mL/100g以下、より好ましくは80mL/100g以下である。下限は特に限定されないが、好ましくは30mL/100g以上であり、より好ましくは35mL/100g以上、さらに好ましくは40mL/100g以上である。アマニ油吸油量が100mL/100gを超える場合には、得られた難燃性ポリマー微粒子の表面が多孔体となり、粉末床溶融結合式積層造形法による造形を行った場合、得られる造形物の表面が粗くなり好ましくない。

20

【0056】

なお、本発明におけるアマニ油吸油量は、日本工業規格(JIS規格)JISK5101(2004)“顔料試験方法 精製あまに油法”に準じて測定することができる。

【0057】

本発明において得られる難燃性ポリマー微粒子の安息角 $\theta$ は、40°以下が好ましい。下限は特に限定されないが、その定義から0°以上である。安息角 $\theta$ が、40°を超える場合には、難燃性ポリマー微粒子の流動性が悪化する恐れがある。

30

【0058】

本発明において得られる難燃性ポリマー微粒子は、その直径 $R_i$ と、難燃性ポリマー微粒子中に含まれる難燃剤(A)の直径 $r_i$ の比率 $r_i/R_i$ が0.0001以上0.8以下であることが好ましい。 $r_i/R_i$ が0.8を超える場合には、その断面の切断方向での難燃性ポリマー微粒子に占める熱可塑性樹脂の割合が少ないこととなり、熱可塑性樹脂(B)に由来する韌性などが低下するため、より好ましくは0.75以下、さらに好ましくは0.6以下、特に好ましくは0.5以下、最も好ましくは0.4以下である。 $r_i/R_i$ が0.0001未満の場合は、難燃剤が熱可塑性樹脂(B)と均質化し、ポリマー微粒子の耐熱性が低下するため好ましくなく、より好ましくは0.001以上、さらに好ましくは0.01以上、特に好ましくは0.1以上、最も好ましくは0.2以上である。

40

【0059】

なお、本発明における難燃性ポリマー微粒子の直径 $R_i$ と、難燃性ポリマー微粒子中に含まれる難燃剤(A)の直径 $r_i$ の比率 $r_i/R_i$ は、難燃性ポリマー微粒子の長径 $R_i$ と、難燃性ポリマー微粒子中に含まれる難燃剤(A)の長径 $r_i$ を計測して算出される。ただし、この観察において切断面は必ずしも難燃性ポリマー微粒子及び難燃剤(A)の赤道面での断面とは限らないため、 $R_i$ は写真上に写っている難燃性ポリマー微粒子の長径とし、写真上に写っている難燃性ポリマー微粒子内の難燃剤(A)のうち長径が最大のものの値とする。また難燃剤が凝集している場合には凝集物を一つの難燃剤として長径を計

50

測する。この計測方法は、例えばエポキシ樹脂中に難燃性ポリマー微粒子を包埋させ、このエポキシ樹脂片を切断して共に切断された難燃性ポリマー微粒子断面を、走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型X線分析装置にて観測することで求められる。

#### 【0060】

このように、本発明の難燃性ポリマー微粒子は、粉末床溶融結合式積層造形法での使用に好適な粒子径を有し、真球度が高く流動性に優れるため、粉末床溶融結合式積層造形法による造形において優れた成形性を示し、成形体の造形に好適である。また本発明の難燃性ポリマー微粒子は、難燃剤を含んでおり、ドライブレンド等の混合粉体ではないことから、粉末床溶融結合式積層造形法による造形に使用した際に成形品の強度に優れ、また成形体における難燃剤の分布も均一となる。さらには成形体が難燃剤を含有するため、難燃性を示す。

10

#### 【0061】

また、本発明の難燃性ポリマー微粒子は、粉末床溶融結合式積層造形法での用途に限定されるものではなく、各種用途においても実用的に利用することが可能である

例えば、本発明の難燃性ポリマー微粒子は、射出成形、微細加工等に代表される成形加工用材料；および該材料を用いて得られる電子電気材料部品部材、エレクトロニクス製品筐体パーツ部材；各種成形加工時の増粘剤、成形寸法安定化剤等の添加剤；分散液、塗液、塗料等の形態としての塗膜、コーティング用材料；粉体としての流動性改良剤、潤滑剤、研磨剤および増粘剤用途；プラスチックフィルム、シートの滑り性向上剤、ブロッキング防止剤、光沢調節剤およびツヤ消し仕上げ剤用途；プラスチックフィルム、シート、レンズの光拡散材、表面硬度向上剤および靱性向上剤等の各種改質剤；各種インク；トナーの光沢調節剤、ツヤ消し仕上げ材等の用途としての添加剤；各種塗料の光沢調節剤、ツヤ消し仕上げ材等の用途としての添加剤；液晶表示操作用スプレー等の用途に用いることができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0062】

以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0063】

##### 〔測定方法〕

実施例中、用いる測定は下記の通りである。

30

#### 【0064】

##### （１）難燃性ポリマー微粒子の体積平均粒子径の算出法

難燃性ポリマー微粒子の体積平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製JSM-6301NF）にて、100倍から2000倍の倍率で難燃性ポリマー微粒子が100個以上500個以下だけ写るように撮像した写真から無作為に100個を観測、直径を測定し、以下に示す数式（３）より算出した。難燃性ポリマー微粒子が真円でない場合は、その長径を測定した。

#### 【0065】

##### 【数３】

40

$$D_v = \frac{\sum_{i=1}^n R_i^4}{\sum_{i=1}^n R_i^3} \quad (3)$$

#### 【0066】

ここで、数式（３）において、 $R_i$ は難燃性ポリマー微粒子個々の粒子径、 $n$ は測定数（＝100）、 $D_v$ は体積平均粒子径を示す。

#### 【0067】

##### （２）平均真球度の算出法

50

難燃性ポリマー微粒子の平均真球度とは、走査型電子顕微鏡（日本電子（株）製 J S M - 6 3 0 1 N F）にて、1 0 0 倍から 2 0 0 0 倍の倍率で難燃性ポリマー微粒子が 3 0 個以上 5 0 0 個以下だけ写るように撮像した写真から無作為に選択した複合粒子 3 0 個の真球度の算術平均値であり、以下に示す数式（4）に従い算出される平均真球度  $S_n$  を指す。なお真球度は、個々の難燃性ポリマー微粒子の長径  $a_i$  と、それと垂直に交わる短径  $b_i$  の比である。

【0 0 6 8】

【数 4】

$$S_n = \left( \sum_{i=1}^n \frac{b_i}{a_i} \right) \times 100 / n \quad (4)$$

10

【0 0 6 9】

ここで、数式（4）において、 $S_n$  は平均真球度、 $a_i$  は難燃性ポリマー微粒子個々の長径、 $b_i$  は難燃性ポリマー微粒子個々の長径に対して直角に交わる短径、 $n$  は測定数（= 3 0）を示す。

【0 0 7 0】

（3）難燃性ポリマー微粒子中に含まれる難燃剤（A）の観察法

20

難燃性ポリマー微粒子中に含有された難燃剤は、エポキシ樹脂中に難燃性ポリマー微粒子を包埋させ、このエポキシ樹脂片を切断して共に切断された難燃性ポリマー微粒子断面を、走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製 R e g u l u s 8 2 2 0）及びエネルギー分散型 X 線分析装置（B R U K E R 社製 ‘ X F l a s h（登録商標）’ 5 0 6 0 F l a t Q U A D）にて観察した。1 0 0 0 倍から 7 0 0 0 倍の倍率で難燃性ポリマー微粒子が 1 つだけ写るようにして撮像した写真から、難燃性ポリマー微粒子の長径  $R_i$  と、難燃性ポリマー微粒子中に含まれる難燃剤（A）の長径  $r_i$  を計測し、 $r_i / R_i$  を算出した。ただし、この観察において切断面は必ずしも難燃性ポリマー微粒子及び難燃剤（A）の赤道面での断面とは限らないため、 $R_i$  は写真上に写っている難燃性ポリマー微粒子の長径とし、 $r_i$  は写真上に写っている難燃性ポリマー微粒子内の難燃剤（A）の

30

うち長径が最大のものの値とした。また難燃剤が凝集している場合には凝集物を一つの難燃剤として長径を計測した。

【0 0 7 1】

（4）難燃性ポリマー微粒子の難燃剤含有率の測定法

難燃性ポリマー微粒子中における難燃剤含有率の測定は、熱可塑性樹脂（B）は溶解し、難燃剤（A）は溶解しない溶媒から難燃剤（A）のみを抽出し、難燃性ポリマー微粒子に対する割合を算出することで得られる。具体的には、該溶媒 1 0 g に、難燃性ポリマー微粒子 0. 3 g を添加し、これを孔径 0. 2 2  $\mu$  m のメンブレンフィルターで濾過した後、濾物を十分に該溶媒で洗浄し、真空乾燥した。得られた乾燥後の濾物重量を難燃性ポリマー微粒子に含有されていた難燃剤重量とし、難燃剤含有率（w t %）を算出した。

40

【0 0 7 2】

（5）難燃性ポリマー微粒子のアマニ油吸油量の測定法

難燃性ポリマー微粒子のアマニ油吸油量は、日本工業規格（J I S 規格）J I S K 5 1 0 1（2 0 0 4）“顔料試験方法 精製あまに油法”に準じ、難燃性ポリマー微粒子約 1 0 0 m g を時計皿の上に精秤し、精製アマニ油（関東化学（株）製）をビュレットで 1 滴ずつ徐々に加え、パレットナイフで練りこんだ後に、試料の塊ができるまで滴下し練りこみを繰り返し、ペーストが滑らかな硬さになった点を終点とし、滴下に使用した精製アマニ油の量から吸油量（m L / 1 0 0 g）を算出した。

【0 0 7 3】

（6）難燃剤溶解度の測定法

50

難燃剤の水に対する溶解度は次の方法を用いて測定を行った。水10gに難燃剤0.5gを添加し室温下で24時間静置したのち、沈殿が残っていれば孔径0.22μmのメンブレンフィルターを用いて濾過により残渣を回収し、沈殿が残っていなければ24時間おきに難燃剤を0.5gずつ添加し、沈殿が残った段階で孔径0.22μmのメンブレンフィルターを用いて濾過により残渣を回収した。その後回収した残渣を80℃で真空乾燥して秤量した値を用いて溶解度を算出した。

#### 【0074】

##### (7) 難燃性ポリマー微粒子の手触り評価法

難燃性ポリマー微粒子の手触り評価は次の方法で測定を行った。片手の甲に0.3gほどの難燃性ポリマー微粒子を置き、これをもう片方の人差し指と中指の腹側で塗り拡げたときに引っ掛かりを感じなければ○、感じれば×とした。

#### 【0075】

##### (8) 安息角θの測定法

難燃性ポリマー微粒子の安息角θは次の方法で測定を行った。安息角測定器（（株）アズワン製 ASK-01）に金属製ロート（（株）エスコ製 EA992CB-1）をセットし、金属製ロート上10cmの位置から粒子40gを5分間かけて定速で注ぎ、金属製ロート下に円錐型の粒子堆積物を得た。該堆積物を横からカメラで撮影し、印刷したものをを用いて粒子が堆積した床面に対して、堆積物の頂点と裾が成す安息角θを調べた。

#### 【0076】

##### (9) 難燃性の評価

粉末焼結法3Dプリンタ（（株）アスペクト製 Rafael300）によって厚さ2ミリのメタルの燃焼試験片を造形した。得られた燃焼試験片を用い、UL94垂直試験の評価基準に従い、難燃性を評価した。

#### 【0077】

##### 〔使用原料〕

実施例中、用いた試薬は下記の通りである。

##### ・難燃剤（A）

A-1：ホスフィン酸アルミニウム塩を主に含有する、CLARIANT社製‘Exolit（登録商標）’OP-935である。この難燃剤A-1は上記難燃剤溶解度の測定法を用いて測定したところ水への溶解度が0.8g/Lであった。

A-2：ホスフィン酸アルミニウム塩を主に含有する、CLARIANT社製‘Exolit（登録商標）’OP-950である。この難燃剤A-2は上記難燃剤溶解度の測定法を用いて測定したところ水への溶解度が42g/Lであった。

##### ・熱可塑性樹脂（B）

B-1：非晶性ポリアミドであるEMS-GRIVORY社製‘GRILAMID（登録商標）’TR-55。

##### ・有機溶媒（C）

C-1：クロロホルム（富士フイルム和光純薬（株）製 和光一級）。

C-2：メタノール（富士フイルム和光純薬（株）製 和光一級）。

・ポリビニルアルコール：日本合成化学工業（株）製‘ゴーセノール（登録商標）’GL-05。

#### 【0078】

##### 〔実施例1〕

1Lセパラブルフラスコの中に、C-1：360g、C-2：40gを入れ、ここにB-1：100gを添加し溶解してポリマー溶液を得た。このポリマー溶液にA-1を11g添加し十分に攪拌して分散させ、難燃剤含有ポリマー溶液を得た。該難燃剤含有ポリマー溶液を室温下600rpmで攪拌しながら、6wt%濃度のポリビニルアルコール水溶液400gを5分間かけて定速で添加し、初期のW/O型エマルジョンを経て、O/W型乳化液を得た。該分散液を400rpmで攪拌しながら60℃に昇温し、C-1およびC-2を揮発させた。該乳化液を濾過脱水しイオン交換水500gで洗浄したのち80℃

で真空乾燥することで、白色粉末を90 g得た。この粉体を走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均真球度 $S_n$ は98、体積平均粒子径 $D_v$ は6.3  $\mu\text{m}$ であった。また難燃性ポリマー微粒子のアマニ油吸油量は52 mL/100 gであった。得られた難燃性ポリマー微粒子をC-1:9 g、C-2:1 gの混合溶媒で熱可塑性樹脂B-1のみを溶解し、難燃剤含有率を求めたところ難燃性ポリマー微粒子100重量部に対して難燃剤は10重量部含有されていた。難燃剤が粒子内部に含まれていることを確認するため、該難燃性ポリマー微粒子をエポキシ樹脂内に包埋したのち切断して粒子断面を走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製 Regul us 8220）及びエネルギー分散型X線分析装置（BRUKER社製 ‘XFlash（登録商標）’ 5060 Flat QUA D）により観察したところ粒子内部に難燃剤が分散している様子が観察され、この粒子の直径 $R_i$ と粒子中難燃剤直径 $r_i$ の比、 $r_i/R_i$ は0.36であった。得られた難燃性ポリマー微粒子は滑らかな触り心地であり、安息角 $\theta$ は34°であった。この難燃性ポリマー微粒子を使用して粉末焼結法3Dプリンタ（（株）アスペクト製 R a f a e l 300）によって三次元造形を試みたところ、粉末積層時の粉面荒れは発生せず良好な三次元造形物が得られた。得られた造形物を用いて燃焼性を評価したところ、規格はV-2であった。

#### 【0079】

##### 〔実施例2〕

1 Lセパラブルフラスコの中に、C-1:360 g、C-2:40 gを入れ、ここにB-1:100 gを添加し溶解してポリマー溶液を得た。このポリマー溶液にA-1を45 g添加し十分に攪拌して分散させ、難燃剤含有ポリマー溶液を得た。該難燃剤含有ポリマー溶液を室温下700 rpmで攪拌しながら、10 wt %濃度のポリビニルアルコール水溶液400 gを5分間かけて定速で添加し、初期のW/O型エマルジョンを経て、O/W型乳化液を得た。該分散液を400 rpmで攪拌しながら60℃に昇温し、C-1およびC-2を揮発させた。該乳化液を濾過脱水しイオン交換水500 gで洗浄したのち80℃で真空乾燥することで、白色粉末を107 g得た。この粉体を走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均真球度 $S_n$ は95、体積平均粒子径 $D_v$ は18  $\mu\text{m}$ であった。また難燃性ポリマー微粒子のアマニ油吸油量は62 mL/100 gであった。得られた難燃性ポリマー微粒子をC-1:9 g、C-2:1 gの混合溶媒で熱可塑性樹脂B-1のみを溶解し、難燃剤含有率を求めたところ難燃性ポリマー微粒子100重量部に対して難燃剤は30重量部含有されていた。難燃剤が粒子内部に含まれていることを確認するため、該難燃性ポリマー微粒子をエポキシ樹脂内に包埋したのち切断して粒子断面を走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製 Regul us 8220）及びエネルギー分散型X線分析装置（BRUKER社製 ‘XFlash（登録商標）’ 5060 Flat QUA D）により観察したところ粒子内部に難燃剤が分散している様子が観察され、この粒子の直径 $R_i$ と粒子中難燃剤直径 $r_i$ の比、 $r_i/R_i$ は0.35であった。得られた難燃性ポリマー微粒子は滑らかな触り心地であり、安息角 $\theta$ は39°であった。この難燃性ポリマー微粒子を使用して粉末焼結法3Dプリンタ（（株）アスペクト製 R a f a e l 300）によって三次元造形を試みたところ、粉末積層時の粉面荒れは発生せず良好な三次元造形物が得られた。得られた造形物を用いて燃焼性を評価したところ、規格はV-1であった。

#### 【0080】

##### 〔比較例1〕

A-1の代わりにA-2を使用した以外は、実施例1と同様の方法で微粒子化を行ったところ、白色粉末を93 g得た。この粉体を走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均真球度 $S_n$ は97、体積平均粒子径 $D_v$ は13  $\mu\text{m}$ であった。この難燃性ポリマー微粒子のアマニ油吸油量は51 mL/100 gであった。得られた難燃性ポリマー微粒子をC-1:9 g、C-2:1 gの混合溶媒で熱可塑性樹脂B-1のみを溶解し、難燃剤含有率を求めたところ難燃性ポリマー微粒子100重量部に対して難燃剤は0重量部含有されていた。得られた微粒子は滑らかな触り心地であり、安息角 $\theta$ は33°であった。この難燃性ポリマー微粒子を使用して粉末焼結法3Dプリンタ（（株）アスペクト製 R a f a e l 300

0)によって三次元造形を試みたところ、粉末積層時の粉面荒れは発生せず良好な三次元造形物が得られた。得られた造形物を用いて燃焼性を評価したところ、全て燃焼し規格外であった。

# 【0081】

## 〔比較例2〕

B-1:4.8gとA-1:1.2gをドライブレンドしたものを、シリンダー温度を280℃に設定し、スクリー回転数を200rpmの通常速度で回転させた2軸スクリー押出機(HAAKE社製 MiniLab)に供給し、ダイから吐出後のガットをすぐに水中で冷却したのち、ペレタイズしペレットを得た。このペレットを液体窒素冷却下でフリーザーミル(SPEX社製 'Sample Prep (登録商標)' 6770)を用いて、1秒間に10回の粉碎速度で2分間の粉碎と1分間休止の繰り返しを66分間行ってペレットを粉碎し、白色粉末を得た。この粉体を走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均真球度Snは35、体積平均粒子径Dvは46μmであった。この難燃性ポリマー微粒子のアマニ油吸油量は68mL/100gであった。得られた難燃性ポリマー微粒子をC-1:9g、C-2:1gの混合溶媒で熱可塑性樹脂B-1のみを溶解し、難燃剤含有率を求めたところ難燃性ポリマー微粒子100重量部に対して難燃剤は27重量部含有されていた。得られた微粒子を手で触ったところ滑りが非常に悪く、安息角θは48°であった。この難燃性ポリマー微粒子を使用して粉末焼結法3Dプリンタ((株)アスペクト製 Rafael 300)によって三次元造形を試みたが、粉末積層時の粉面荒れが生じ、三次元造形物が得られなかった。

# 【0082】

## 【表1】

|                                 | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2    |
|---------------------------------|------|------|------|---------|
| 難燃剤                             | A-1  | A-1  | A-2  | A-1     |
| 難燃剤の<br>粒子内含有率(wt%)             | 10   | 30   | 0    | 27      |
| 難燃性ポリマー微粒子の<br>体積平均粒子径(μm)      | 6.3  | 18   | 13   | 46      |
| 難燃性ポリマー微粒子の<br>平均真球度            | 98   | 95   | 97   | 35      |
| 難燃性ポリマー微粒子の<br>アマニ油吸油量(mL/100g) | 52   | 62   | 51   | 68      |
| ri/Ri                           | 0.36 | 0.35 | 含有なし | —       |
| 手触り                             | ○    | ○    | ○    | ×       |
| 安息角θ(°)                         | 34   | 39   | 33   | 48      |
| 造形物の難燃性                         | V-2  | V-1  | 規格外  | (造形できず) |



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA26 AA42 AA47 AA50 AA52 AA53 AA54 AA55 AA58 AB09  
AC20 AC33 AC36 AE07 AE28 DA22 DB05 DB10 DC07 DC11  
DC13  
4J002 AA011 BB031 BB121 BC031 BD151 BF021 BG041 BG051 BG131 BN151  
BP011 CB001 CE001 CF001 CF061 CF071 CG001 CH071 CH091 CK021  
CL011 CL031 CM041 CN011 CN031 DA056 DE076 DE146 DH056 EU186  
EW136 FD136 GH00 GQ00