

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7325189号
(P7325189)

(45)発行日 令和5年8月14日(2023.8.14)

(24)登録日 令和5年8月3日(2023.8.3)

(51)国際特許分類	F I		
B 2 9 C 64/118 (2017.01)	B 2 9 C	64/118	
B 2 9 C 64/314 (2017.01)	B 2 9 C	64/314	
B 3 3 Y 70/00 (2020.01)	B 3 3 Y	70/00	
D 0 1 F 6/76 (2006.01)	D 0 1 F	6/76	Z

請求項の数 9 (全14頁)

(21)出願番号	特願2019-20921(P2019-20921)	(73)特許権者	000000033 旭化成株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(22)出願日	平成31年2月7日(2019.2.7)	(74)代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(65)公開番号	特開2020-128469(P2020-128469 A)	(74)代理人	230118913 弁護士 杉村 光嗣
(43)公開日	令和2年8月27日(2020.8.27)	(74)代理人	100181272 弁理士 神 紘一郎
審査請求日	令和3年11月16日(2021.11.16)	(74)代理人	100196298 弁理士 井上 高雄
		(72)発明者	武藤 俊介 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内
		審査官	前田 孝泰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 3Dプリンター用モノフィラメント及びその使用方法、並びに造形方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアセタールを100質量部、ポリエチレン0.01~5質量部、を含むことを特徴とする、3Dプリンター造形用モノフィラメント。

【請求項2】

結晶化速度が40秒以上である、請求項1に記載のモノフィラメント。

【請求項3】

ポリエチレンの密度が0.88~0.93g/cm³である、請求項1又は2に記載のモノフィラメント。

【請求項4】

ポリエチレンのMFRが0.2~100g/10分である、請求項1~3のいずれか一項に記載のモノフィラメント。

【請求項5】

熱溶解積層法の3Dプリンター用である、請求項1~4のいずれか一項に記載のモノフィラメント。

【請求項6】

長径と短径の比で表される真円率が1.05以下である、請求項1~5のいずれか一項に記載のモノフィラメント。

【請求項7】

請求項1~6のいずれか一項に記載のモノフィラメントを用いることを特徴とする、熱

溶解積層法の 3D プリンターで造形する方法。

【請求項 8】

熱溶解積層法の 3D プリンターに用いることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のモノフィラメントの使用方法。

【請求項 9】

樹脂成分のみからなる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のモノフィラメント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、3D プリンター用モノフィラメント及びその使用方法、並びに造形方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、複雑な構造を有する造形品を作製する技術の一つとして、付加製造技術が広く普及しつつある。

【0003】

3D プリンターに代表される付加製造技術は、従来の射出成形では必須であった金型を使用しない方法であるため、短時間で試作できるというメリットがあり、例えば機能確認用の部品の試作に用いられることが多くなってきている。また、試作への適用のみならず、少量多品種製品の直接製造への適用のニーズも増加している。

20

【0004】

付加製造技術にはいくつかの造形方式があるが、低価格の 3D プリンターの多くは、熱溶解積層法の付加製造技術を採用している。熱溶解積層法は、フィラメント状の樹脂材料を造形ヘッド内のプーリーで押し出し、その先のヒーターで当該フィラメント状の樹脂材料を溶解しながら、押し出された樹脂を造形テーブルに押し付けるように積層を行う技術である。

【0005】

熱溶解積層法に使用可能なフィラメントを構成する樹脂としては、ポリ乳酸が広く知られている（特許文献 1）。ポリ乳酸は、融点が約 170 であり、プラスチックの中でも比較的低温で溶融させることができるため、家庭用の 3D プリンターに適している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2016 - 94679 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、ポリ乳酸は、生分解性樹脂であるため、分解又は劣化が生じやすく、機械的強度も十分ではない。そこで、熱溶解積層法の材料として、ポリアセタール等のエンジニアリングプラスチック材料の登場が期待されている。

40

【0008】

ところで、熱溶解積層法においては、一般的に、造形過程で積層レイヤーごとに熱収縮が起こることで、造形品の反りや、積層レイヤー間の剥離又は割れが発生し、所望の形状への精密な造形が難しいという課題がある。

【0009】

このような事実の下、特にポリアセタールを 3D プリンターの材料として用いた場合には、上述の課題が顕著に表れ、未だ実用に耐えうるレベルの材料は見出されていない。また、特許文献 1 を含め、従来の技術では、ポリアセタールを熱溶解積層法に用いることについて十分な検討がなされておらず、造形時の反りを抑え、精密な造形を行うことが困難であった。

50

【 0 0 1 0 】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、3Dプリンターにより複雑で精密な造形品を得ることができる、ポリアセタールを含有するモノフィラメントを提供することである。また、本発明が解決しようとする課題は、上述したモノフィラメントの使用法、及び、造形方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定質量割合のポリアセタールとポリエチレンとを含有するモノフィラメントを用いることで、3Dプリンターにより複雑で精密な造形品が得られることを見出し、本発明を完成した。

10

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は以下の通りである。

[1]

ポリアセタールを100質量部、ポリエチレン0.01～5質量部、を含むことを特徴とする、3Dプリンター用モノフィラメント。

[2]

結晶化速度が40秒以上である、[1]に記載のモノフィラメント。

[3]

ポリエチレンの密度が0.88～0.93g/cm³である、[1]又は[2]に記載のモノフィラメント。

20

[4]

ポリエチレンのMFRが0.2～100g/10分である、[1]～[3]のいずれかに記載のモノフィラメント。

[5]

熱溶解積層法の3Dプリンター用である、[1]～[4]のいずれかに記載のモノフィラメント。

[6]

長径と短径の比で表される真円率が1.05以下である、[1]～[6]のいずれかに記載のモノフィラメント。

[7]

[1]～[6]のいずれかに記載のモノフィラメントを用いることを特徴とする、熱溶解積層法の3Dプリンターで造形する方法。

30

[8]

熱溶解積層法の3Dプリンターに用いることを特徴とする、[1]～[6]のいずれかに記載のモノフィラメントの使用法。

[9]

樹脂成分のみからなる、[1]～[6]のいずれかに記載のモノフィラメント。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、3Dプリンターにより複雑で精密な造形品を得ることができる、ポリアセタールを含有するモノフィラメントを提供することができる。また、本発明によれば、上述したモノフィラメントの使用法、及び、造形方法を提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明を実施するための形態（以下、本実施形態と言う。）について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【 0 0 1 5 】

（3Dプリンター用モノフィラメント）

本実施形態における3Dプリンター用モノフィラメント（以下、単に「モノフィラメン

50

ト」と称することがある。)は、少なくともポリアセタール100質量部とポリエチレン0.01~5質量部とを含有することを特徴とする。本実施形態のモノフィラメントは、樹脂成分が少なくとも1種のポリアセタールと少なくとも1種のポリエチレンのみであるモノフィラメントであってもよいし、樹脂成分が1種のポリアセタールと1種のポリエチレンのみであるモノフィラメントであってもよい。

また、本実施形態におけるモノフィラメントは、必要に応じ、無機充填剤等の添加剤、その他の成分などを更に含有してもよい。

【0016】

<ポリアセタール>

本発明におけるポリアセタールとしては、例えば、ポリアセタールホモポリマー(a-1)及びポリアセタールコポリマー(a-2)などが挙げられるが、造形性、熱安定性の観点からは、ポリアセタールコポリマーが好ましい。その一方で、得られる造形品の機械的強度の観点からは、ポリアセタールホモポリマーが好ましい。

上記ポリアセタールは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0017】

[ポリアセタールホモポリマー(a-1)]

ポリアセタールホモポリマー(a-1)は、オキシメチレンユニットのみを主鎖に有するポリマーである。そして、ポリアセタールホモポリマー(a-1)は、例えば、公知のスラリー重合法(例えば、特公昭47-6420号公報及び特公昭47-10059号公報に記載の方法)により得ることができる。

また、市販されているポリアセタールホモポリマーとしては、旭化成株式会社製のテナック(商標)が挙げられる。

【0018】

[ポリアセタールコポリマー(a-2)]

ポリアセタールコポリマー(a-2)は、主モノマーに由来するオキシメチレンユニットと、コモノマーに由来するコモノマーユニットとを主鎖に有する共重合ポリマーである。コモノマーユニットは、オキシメチレンユニットと共重合できるユニットであれば特に限定されないが、炭素数2以上のオキシアルキレンユニットであることが好ましい。ポリアセタールコポリマー(a-2)の両末端又は片末端は、エステル基及び/又はエーテル基により封鎖されていてもよい。

また、市販されているポリアセタールコポリマーとしては、旭化成株式会社製のテナック-C(商標)が挙げられる。

【0019】

なお、ポリアセタールコポリマー(a-2)において、炭素数2以上のオキシアルキレンユニットの定量については、¹H-NMR法を用いて、以下の手順で求めることができる。

即ち、ポリアセタールコポリマー(a-2)を、ヘキサフルオロイソプロパノールにより濃度1.5質量%となるように24時間かけて溶解させ、この溶解液を用いて¹H-NMR解析を行い、オキシメチレンユニットと、炭素数2以上のオキシアルキレンユニットとの帰属ピークの積分値の比率から、オキシメチレンユニット(a=100mol)に対する炭素数2以上のオキシアルキレンユニット(bmol)の含有割合(b/a: mol/100mol)を求めることができる。

【0020】

ポリアセタールコポリマー(a-2)は、コモノマーユニットを、オキシメチレンユニット100molに対して、0.3mol以上含有することが好ましく、0.4mol以上含有することがより好ましく、0.5mol以上含有することが更に好ましく、0.6mol以上含有することが一層好ましく、1.2mol以上含有することが特に好ましい。また、ポリアセタールコポリマー(a-2)は、コモノマーユニットを、3.0mol以下含有することが好ましく、2.0mol以下含有することがより好ましく、1.5m

10

20

30

40

50

0.1以下含有することが更に好ましい。オキシメチレンユニット100molに対するモノマーユニットの含有割合を上述した好ましい範囲にすることで、3Dプリンターによる造形性と熱安定性とのバランスが良好なモノフィラメントが得られる傾向にある。

【0021】

1) 主モノマー

ポリアセタールコポリマー(a-2)の製造に使用する主モノマーとしては、例えば、ホルムアルデヒド又はその3量体であるトリオキサン若しくは4量体であるテトラオキサン等の環状オリゴマーなどが挙げられる。

本実施形態において「主モノマー」とは、全モノマー量に対して50質量%以上含有されているモノマーユニットをいう。

【0022】

2) コモノマー

ポリアセタールコポリマー(a-2)の製造に使用するコモノマーとしては、特に限定されないが、例えば、分子中に炭素数2以上のオキシアルキレンユニットを有する環状エーテル化合物が挙げられる。

【0023】

環状エーテル化合物としては、特に限定されないが、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,3-ジオキサラン、1,3-プロパンジオールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、1,3,5-トリオキセパン、1,3,6-トリオキオカン、及び分子に分岐若しくは架橋構造を構成しうるモノ-若しくはジ-グリシジル化合物などが挙げられる。

環状エーテル化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0024】

本実施形態のモノフィラメント100質量%中の上記ポリアセタールの含有量としては、90質量%以上であることが好ましく、より好ましくは95質量%以上、特に好ましくは97~99.5質量%である。

【0025】

<ポリエチレン>

本発明に用いられるポリエチレンとしては、特に限定されず、一般に市販されている高密度ポリエチレン(例えば、密度が0.942g/cm³以上のポリエチレン)でも低密度ポリエチレン(例えば、密度が0.930g/cm³未満のポリエチレン)でも構わないが、ポリアセタールとの相溶性の観点、および、モノフィラメントの結晶化速度を遅くし、3Dプリンターでの造形性を向上させる観点から、低密度ポリエチレンがより好ましい。

【0026】

上記ポリエチレンの密度としては、0.88~0.93g/cm³が好ましく、一層反りが少なく、層間の密着性に一層優れた造形品が得られる観点から、0.91~0.93g/cm³がより好ましい。

【0027】

低密度ポリエチレンとしては、高圧法低密度ポリエチレン及び/又は直鎖状低密度ポリエチレンを用いることができ、反りが一層少なく、層間の密着性に一層優れた造形品が得られる観点から、高圧法低密度ポリエチレンが好ましい。

高圧法低密度ポリエチレンは、例えば、1000~3000kg/cm²の高圧下でのラジカル重合で製造できる。重合中にback bitingによる分子内の水素引抜き反応により、短鎖分岐(エチル分岐やブチル分岐)が生成し、低密度となっている。高圧法低密度ポリエチレンは、分子間の水素引抜き反応により主鎖に比肩する分岐(長鎖分岐)を持つことが好ましい。高圧法低密度ポリエチレンの密度は、0.91~0.93g/cm³が好ましい。

直鎖状低密度ポリエチレンは、例えば、イオン重合によるポリエチレンで、1-ブテン

10

20

30

40

50

、1 - ヘキセン、4 - メチルペン - 1、1 - オクテンのような α - オレフィンをエチレンの重量に対して数% ~ 数10%重合させることにより短鎖分岐を導入して得ることができる。直鎖状低密度ポリエチレンの密度は0.88 ~ 0.93 g/cm³が好ましいである。

【0028】

ポリエチレンのメルトフローインデックス(MFR)は、0.2 ~ 100 g/10分であることが好ましく、より好ましくは3 ~ 12 g/10分、更に好ましくは5 ~ 10 g/10分である。MFRは、ISO 1133のA法で190、2.16 kg荷重の条件で測定することができる。

【0029】

ポリエチレンの配合量はポリアセタール100質量部に対して0.01 ~ 5質量部であり、好ましくは0.05 ~ 3質量部、より好ましくは0.06 ~ 3質量部、更に好ましくは0.13 ~ 3質量部である。0.01質量部未満では、造形品の反りや層間密着性の効果が不十分で、5質量部を越えて添加するとモノフィラメントや造形品の表面および内部に剥離を生ずる場合があり好ましくない。

【0030】

<その他の成分>

本実施形態におけるモノフィラメントは、例えば、無機充填剤、酸化防止剤、安定剤(熱安定剤等)、紫外線吸収剤、結晶核剤、導電剤・帯電防止剤、外観改良剤(顔料や染料等)などの添加剤を更に含んでもよい。

【0031】

[無機充填剤]

本実施形態におけるモノフィラメントは、無機充填剤を更に含有しても構わない。モノフィラメントが無機充填剤を更に含有することで、収縮度を高め、造形品の反り及び層間剥離をより抑制することができる。

【0032】

無機充填剤としては、例えば、金属粉(アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銀など)、水酸化物(水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなど)、酸化物(酸化ケイ素、酸化鉄、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛など)、珪酸塩(ワラストナイト、タルク、マイカ、カオリン、クレイ、ベントナイト、ガラスビーズ、ガラスバルーンなど)、炭酸塩(炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトなど)、カーボン系物質(カーボンブラック、黒鉛、カーボンファイバーなど)、硫酸塩、窒化ホウ素、窒化珪素などが挙げられる。これらの中でも、本実施形態において、無機充填剤は、水酸化物、酸化物、珪酸塩、炭酸塩及びカーボン系物質から選ばれる1種以上を含むことが好ましく、ワラストナイト、マイカ、カオリン、タルク、ガラスビーズ、ガラスバルーン、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウムからなる群より選択される1種以上を含むことがより好ましく、特に3Dプリンターのヘッドを傷めず、ポリアセタールとの親和性がいいという観点から、炭酸カルシウムを含むことが更に好ましい。

無機充填剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0033】

無機充填剤は、樹脂との親和性を向上させるために、公知の表面処理剤を用いて表面処理が施されていてもよい。表面処理剤としては、例えば、アミノシラン、エポキシシラン等のシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、脂肪酸(飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸)、脂環族カルボン酸、樹脂酸、金属石鹸、樹脂類などが挙げられる。表面処理剤の添加量は、無機充填剤に対して3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。

【0034】

無機充填剤の形状は、粉末状、鱗片状、板状、針状、球状、立方形状、繊維状、テトラポッド状など、いずれでもよく、特に限定されるものではない。ただし、無機充填剤の形状は、造形品の異方性低減、機械的強度向上の観点から、立方形状が好ましく、平均長径(L)と平均短径(D)との比であるアスペクト比(L/D)が5以下であるものがより好ましく、3以下であるものが更に好ましい。

10

20

30

40

50

【0035】

無機充填剤は、平均粒径が50nm以上500nm以下であることが好ましく、80nm以上300nm以下であることがより好ましく、80nm以上200nm以下であることが更に好ましい。無機充填剤の平均粒径が50nm以上であることにより、造形品が高温下に長時間曝された後であっても、その剛性及び靱性を高いレベルで維持することができる。また、無機充填剤の平均粒径が500nm以下であることにより、造形品が高温下に長時間曝された後であっても、その靱性及びギア強度を高いレベルで維持することができる。

なお、無機充填剤の平均粒径、平均長径及び平均短径は、走査型電子顕微鏡（SEM）により測定対象となる無機充填剤粒子のサンプリングを行い、その無機充填剤粒子を倍率1千倍から5万倍で撮影し、得られた画像において無作為に選んだ最低100個の無機充填剤粒子からそれぞれの径を測定し、その相加平均として求めたものである。

10

【0036】

無機充填剤は、等方性であることが好ましい。無機充填剤が等方性であることにより、得られた造形品の機械物性の異方性を抑制できる。等方性の無機充填剤としては、例えば、ガラスビーズ、炭酸カルシウム等が挙げられる。

なお、本明細書において「等方性」とは、長径と短径の比（長径/短径）が1.5以下であることを指す。

【0037】

モノフィラメントにおける無機充填剤の含有量は、ポリアセタール100質量部に対して5～120質量部であることが好ましい。無機充填剤の含有量が5質量部以上であれば、造形品の反り及び層間剥離をより抑制することができるとともに、強度等の剛性が良好となり、また、120質量部以下であれば、モノフィラメントの機械強度を損なわない。同様の観点から、モノフィラメントにおける無機充填剤の含有量は、ポリアセタール100質量部に対して、20質量部以上であることがより好ましい。

20

【0038】

<結晶化速度>

本実施形態におけるモノフィラメントは、結晶化速度が40秒以上であることが好ましい。結晶化速度が40秒以上であることにより、造形時における反り及び層間剥離をより効果的に抑制することができる。同様の観点から、モノフィラメントの結晶化速度は、45秒以上であることがより好ましく、50秒以上であることが更に好ましい。

30

ここで、結晶化速度は、示差走査熱量測定（DSC）により、例えば、Parkin Elmer社製「DSC-2C」を用い、実施例に記載の手順に従うことで、測定することができる。

また、結晶化速度は、例えば、ポリエチレンの種類、密度、含有量等により調整することができる。特定割合の低密度ポリエチレン（特に直鎖状低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン）を用いること等で上記範囲とすることができる。

【0039】

なお、一般に、射出成形において成形品の反りを抑制する方法としては、成形材料の結晶化速度を速くして、金型内で十分に結晶化させることで、金型から取り出した後に反りが生じるのを抑える方法がある。

40

一方で、3Dプリンターによる造形では、上述の方法とは逆に、結晶化速度を十分に遅くすることによって、造形時における反りを抑制することができる。

【0040】

<重量減少率>

本実施形態にモノフィラメントは、ポリアセタールコポリマーの融点である165より10低い、155で1時間保持したときの重量減少率が、5%以下であることが好ましい。上記重量減少率が5%以下であることにより、高い熱安定性を保持することができる。長時間の造形も安定的に可能となり、ホルムアルデヒド等の揮発性有機物質（VOC）の放出を十分に抑制することができる。同様の観点から、上記重量減少率は、3%以下

50

であることがより好ましく、1%以下であることが更に好ましい。

ここで、上記重量減少率は、熱重量測定装置(Perkin Elmer社製、商品名「Pyris 1 TGA」)を用いて、試料重量:5mg、空気流量:10mL/分、昇温速度(室温から155℃まで):10℃/分、155℃で1時間保持して測定する。

【0041】

<モノフィラメントの形状>

本実施形態におけるモノフィラメントは、特に制限されないが、熱溶解積層法の3Dプリンターの造形材料として用いる観点から、1本の単糸からなる繊維状であることが好ましい。

モノフィラメントは、直径が0.5mm以上であることが好ましく、1.0mm以上であることがより好ましく、1.4mm以上のものであることが更に好ましい。モノフィラメントの直径が0.5mm未満であると、細くなりすぎて、汎用の熱溶解積層法による3Dプリンターには適さないものとなる虞がある。なお、汎用の熱溶解積層法による3Dプリンターに適したモノフィラメントの直径の上限としては、3mm程度であるが、2.0mm以下であることがより好ましく、1.6mm以下であることが更に好ましい。

なお、モノフィラメントの直径とは、長手方向に対して垂直に切断した断面における長径を測定したものである。

【0042】

また、モノフィラメントは、長径と短径の比(長径/短径)で表される真円率が1.05以下であることが好ましく、1.03以下であることがより好ましい。真円率が1.05以下であることにより、熱溶解積層法の3Dプリンターにおいてより精密に造形品を造形することができる。

なお、長径と短径の比が1に近いほど、真円度が高いことを示すものであり、モノフィラメントの製造時に延伸を行うことにより、真円度の高いモノフィラメントを得ることが可能となる。

【0043】

更に、モノフィラメントは、原料供給の安定性の観点から、径の精度が±5%以内の誤差であることが好ましく、また、任意の10箇所について測定した直径の最大値と最小値の差が0.03mm以下であることが好ましい。

なお、モノフィラメントの製造時に延伸を行うことにより、樹脂の高分子鎖が配向して十分に結晶化し、寸法公差の低いモノフィラメントを得ることができる。

【0044】

<モノフィラメントの製造>

本実施形態におけるモノフィラメントは、ポリアセタール等の樹脂及び任意の他成分を、ニーダー、ロールミル、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機などを用いて熔融混練した造形材料を用いることにより、高い均一性をもって製造することができる。

【0045】

ここで、熔融混練を行う場合には、品質や作業環境の保持のために、雰囲気の不活性ガスにより置換したり、一段及び多段ベントによる脱気をしたりすることが好ましい。また、熔融混練の際の温度は、用いる樹脂の融点以上250℃以下とすることが好ましく、また、用いる樹脂の融点より20~50℃高い温度であってもよい。

【0046】

次に、モノフィラメントを調製する方法について、一例を用いて説明する。

まず、熔融混練後に得られた造形材料を、常法によって紡糸速度5~30m/分で熔融紡出し、未延伸モノフィラメントを得る。この際の紡糸温度は、190~230℃とするのが適当であり、紡糸温度が低すぎると完全に熔融させることが困難となり、高すぎるとポリマーの熱分解が起こるので好ましくない。

【0047】

次いで、紡出された未延伸モノフィラメントを、0~100℃、好ましくは20~80℃の液浴中で冷却固化する。冷却温度が低すぎると温度管理が困難であるとともに作業性

10

20

30

40

50

が悪くなり、高すぎると冷却固化が不完全となるので好ましくない。次いで、冷却固化した未延伸モノフィラメントを、一旦巻き取ることなく延伸する。このとき、ローラ間に非接触の乾熱ヒーターを設置し、170～250 で熱処理を行いながら、2～5倍の延伸倍率で延伸を行う。更に延伸を施す必要がある場合は、同様の設備を有するローラ間で、同様の熱処理を施しながら第二段目や第三段目の延伸を行う。そして、延伸の後、ローラ間に非接触の乾熱ヒーターを設置し、130～200 で熱処理を行いながら、弛緩熱処理（延伸倍率は0.9～0.99倍）を施す。

【0048】

その後、ポビン等に巻き取り、カートリッジに収納するなどして、モノフィラメントを最終的に得ることができる。なお、モノフィラメントにする際は、ある程度の範囲内の倍率で延伸が施されていてもよい。

10

【0049】

<モノフィラメントの用途>

本実施形態におけるモノフィラメントは、3Dプリンターなどの付加製造技術に好適に用いられる。なお、本実施形態におけるモノフィラメントは、3Dプリンターにより複雑で精密な造形品を得るための材料として特に好適である観点から、熱溶解積層法の3Dプリンターに用いることができる。本実施形態におけるモノフィラメントを用いて付加製造を行うことにより、設計通りの精密な造形品を得ることができる。また、得られた造形品は、自動車部品、電気・電子部品、工業部品、医療用部品等の機構部品などに、広範囲に亘って適用可能である。

20

【0050】

以下、一例として、本実施形態におけるモノフィラメントを用い、熱溶解積層法の3Dプリンターで造形する方法について説明する。

【0051】

モノフィラメントの供給においては、前述のように、モノフィラメントがポビン状に巻き取ったカートリッジに収納されていることが、安定した繰り出し、湿気等の環境要因からの保護、及びよれやキックの防止等の観点から好ましい。

【0052】

モノフィラメントを供給する場合には、ニップロールやギアロール等の駆動ロールに当該モノフィラメントを係合させて、引き取りながら押出ヘッドへ供給することが一般的である。

30

【0053】

熱溶解積層法においては、加熱押出ヘッドの温度を好ましくは180～270 とし、また、基板温度を通常100 以上として、安定的に造形品を製造することができる。押出ヘッドから吐出される溶融樹脂（溶融モノフィラメント）の温度は、170 以上であることが好ましく、190 以上であることがより好ましく、一方、265 以下であることが好ましく、240 以下であることがより好ましい。溶融樹脂の温度が上記下限値以上であると、押出性の観点から好ましく、また、一般に造形品中に糸引きと呼ばれる、溶融樹脂が細く伸ばされた破片が残り、外観を悪化させることを防ぐ観点からも好ましい。一方、溶融樹脂の温度が上記上限値以下であると、樹脂の熱分解や焼け、発煙、臭い、べたつきといった不具合の発生を防ぎやすく、また、高速で吐出することが可能となり、造形効率が向上する傾向にあるために好ましい。

40

【0054】

押出ヘッドから吐出される溶融樹脂は、好ましくは直径0.01～1mm、より好ましくは直径0.02～0.8mmのストランド状で吐出される。溶融樹脂がこのような形状で吐出されると、CADモデルの再現性が良好となる傾向にあるために好ましい。

【0055】

（モノフィラメントの使用法）

本発明のモノフィラメントの使用法は、上述した本実施形態におけるモノフィラメントを、熱溶解積層法の3Dプリンターに用いることを特徴とする。なお、本実施形態にお

50

けるモノフィラメントの使用方法において、具体的な使用条件等は、特に制限されず、目的に応じて適宜選択して使用することができる。

【0056】

(造形方法)

本発明の造形方法は、熱溶解積層法の3Dプリンターで、上述した本実施形態におけるモノフィラメントを用いて造形することを特徴とする。本実施形態における造形方法によれば、上述した本実施形態におけるモノフィラメントを用いるため、複雑な造形品を精密に造形することができる。なお、本実施形態における造形方法において、具体的な造形条件等は、特に制限されず、目的に応じて適宜選択して、造形することができる。

【実施例】

【0057】

以下、本発明を、実施例を挙げて説明するが、本実施形態は、以下の実施例に限定されるものではない。実施例・比較例における各測定・評価の方法は、以下の通りである。

【0058】

(1) 結晶化速度の測定

製造したモノフィラメントについて、示差走査熱量計(Parkin Elmer社製: DSC-2C)を用いて、下記の手順に従って結晶化速度を測定した。

1: モノフィラメント3mgを測定用アルミパンの中に封入し、示差走査熱量計の加熱炉内の所定位置に配置する。

2: 20 /分の昇温速度で220 に達するまで昇温する。

3: 220 に達してから2分間、その温度を保持する。

4: 80 /分の降温速度で149 に達するまで降温し、10分間、その温度を保持する。

5: 保持開始から発熱ピークの最高点に達するまでの時間を、結晶化速度として測定する。なお、この時間が長いほど、結晶化速度が遅いことを意味する。

【0059】

(2) モノフィラメントの直径及び真円率の測定

得られたモノフィラメントより5m分の試料を取り出し、ランダムに20箇所を選択して、それらの直径をマイクロメーターで小数点以下第3位まで測定した。次に、それらの平均値の小数点第3位を四捨五入し、モノフィラメントの直径を求めた。

また、得られたモノフィラメントより5m分の試料を取り出し、ランダムに20箇所を選択して、それらの長径及び短径をマイクロメーターで測定するとともに、真円率 = 長径 / 短径を小数点第3位まで1箇所ずつ求めた。次に、それらの平均値の小数点第3位を四捨五入し、モノフィラメントの真円率を求めた。

【0060】

(3) 造形品の反りの評価

製造したモノフィラメントを原料として、造形を行った。具体的には、熱溶解積層法を採用した押出積層堆積システムとして、XYZプリンティング社製「ダヴィンチ1.0Pro」を用い、3次元物体として、上方に開口部を有するカップ形状の造形品(3次元造形品)の造形を行った。

造形品の造形に際しては、プリント速度を60mm/秒とし、また、基板温度を130とし、吐出温度を260とした。溶融樹脂は、押出ヘッドから直径0.4mmのストランド状に吐出された。

得られた造形品を観察し、以下の基準で、造形品の反りを評価した。

反り

(優れる): ほぼ反っていない。

(良好): 若干反っているが、造形品が得られた。

x(劣る): 反りが大きく、きれいに造形できない。

【0061】

(4) 層間密着性の評価

10

20

30

40

50

上記(3)の通りにして得られた造形品を観察し、以下の基準で、造形品の層間密着性を評価した。

(優れる) : 層間がしっかり密着し、きれいな造形品が得られた。

(良好) : わずかに層間が剥離している箇所を観察できる。

(不良) : 層間の剥離が複数個所に観察される。

×(劣る) : 大きく層間が剥離し、きれいな造形品が得られない。

【0062】

(モノフィラメントの製造)

表1に示される配合処方、各成分を、二軸混練機により熔融混練(シリンダ - 温度 : 165 ~ 210)し、ペレット状の造形材料を得た。

10

次に、上記で得られたペレットを、エクストルーダー型熔融紡糸機に供給し、紡糸温度 200 で熔融し、直径 5 mm の紡糸孔を 1 孔有する丸断面形状の口金から吐出した。引き続き、50 の液浴中で冷却固化し、20 m / 分の速度で引き取って、未延伸糸を得た。次いで、未延伸糸を一旦巻取ることなく専用スポンジで水分を拭き取った後、ローラ間に設置された非接触型乾熱ヒーターにて、230 での熱処理を施しながら、延伸した。この後、同様にローラ間に設置された非接触型乾熱ヒーターにて、150 で弛緩熱処理を施し、径(断面の直径)が 1.75 mm になるように調整して、モノフィラメントを得た。

【0063】

実施例・比較例において行った各測定・評価の結果を、表1に示す。

20

【0064】

30

40

50

【表 1】

モノ/アイソメント	ポリアセタール*1	含有量	質量部	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2				
				A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	F	F	F	F	F	-	-		
種類	高密度	—	—	高密度	高密度	高密度	直鎖状低密度	直鎖状低密度	直鎖状低密度	高圧法低密度	—	高圧法低密度											
				密度	0.96	0.95	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92	—	0.92		
				MFR	7	15	0.5	9	16	7	0.5	15	90	0.1	120	0.91	7	7	7	—	—		
				含有量	質量部	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.05	2	4	—	—
					秒	40	43	48	50	52	54	50	56	60	51	59	49	64	75	36	57	—	—
結晶化速度	直径	真円率	mm	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75				
				1.01	1.02	1.02	1.01	1.01	1.02	1.01	1.02	1.01	1.02	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01	1.01			
造形品	造形品の送り	層間密着性	—	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	x	○				
				○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	x	△		

10

20

30

40

【 0 0 6 5 】

* 1 ポリアセタール：旭化成株式会社製、「テナック - C 3 5 1 0」

* 2 ポリエチレン：

A：高密度ポリエチレン（旭化成（株）製；MFR = 7 g / 1 0 分、密度 0 . 9 6 g / c m 3)

B：高密度ポリエチレン（旭化成（株）製；MFR = 1 5 g / 1 0 分、密度 0 . 9 5 g / c m 3)

C：直鎖状低密度ポリエチレン（旭化成（株）製；MFR = 0 . 5 g / 1 0 分、密度 0 . 9 2 g / c m 3)

50

D：直鎖状低密度ポリエチレン（旭化成（株）製；MFR = 9 g / 10分、密度 0.92 g / cm³）

E：直鎖状低密度ポリエチレン（旭化成（株）製；MFR = 16 g / 10分、密度 0.92 g / cm³）

F：高圧法低密度ポリエチレン（旭化成（株）製；MFR = 7 g / 10分、密度 0.92 g / cm³）

G：高圧法低密度ポリエチレン（旭化成（株）製；MFR = 0.5 g / 10分、密度 0.92 g / cm³）

H：高圧法低密度ポリエチレン（旭化成（株）製；MFR = 15 g / 10分、密度 0.92 g / cm³）

I：高圧法低密度ポリエチレン（旭化成（株）製；MFR = 90 g / 10分、密度 0.92 g / cm³）

J：高圧法低密度ポリエチレン（旭化成（株）製；MFR = 0.1 g / 10分、密度 0.92 g / cm³）

K：高圧法低密度ポリエチレン（旭化成（株）製；MFR = 120 g / 10分、密度 0.91 g / cm³）

【0066】

表1に示す通り、本発明に従う実施例では、造形品の反りが抑制されるとともに層間密着性も良好であり、きれいな造形品ができていることが分かる。また、すべての実施例において使用された造形材料の155で1時間保持したときの重量減少率は1%以下であった。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明によれば、3Dプリンターにより造形可能な、ポリアセタールを含有するモノフィラメントを提供することができる。また、本発明によれば、上述したモノフィラメントの使用法、及び、複雑な造形品を精密に造形可能な造形方法を提供することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2017/130469(WO,A1)
特表2017-530029(JP,A)
特開平06-207080(JP,A)
国際公開第98/021280(WO,A1)
国際公開第99/043751(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/16
B29C 64/00 - 64/40
B33Y 10/00 - 99/00
D01F 1/00 - 13/04
Caplus/REGISTRY(STN)