

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5754876号

(P5754876)

(45) 発行日 平成27年7月29日(2015. 7. 29)

(24) 登録日 平成27年6月5日(2015. 6. 5)

(51) Int.Cl.
B29C 67/00 (2006.01)F1
B29C 67/00

請求項の数 24 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2009-68361 (P2009-68361)	(73) 特許権者	501073862
(22) 出願日	平成21年3月19日(2009. 3. 19)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公開番号	特開2009-226952 (P2009-226952A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公開日	平成21年10月8日(2009. 10. 8)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハ
審査請求日	平成24年2月20日(2012. 2. 20)		ウザー シュトラーセ 1-11
(31) 優先権主張番号	102008000755.2		Rellinghauser Stras
(32) 優先日	平成20年3月19日(2008. 3. 19)		se 1-11, D-45128 Es
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		sen, Germany
前置審査		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 コポリアミド粉末及びその製造、コポリアミド粉末を成形法で用いる使用並びに前記コポリアミド粉末から製造される成形体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コポリアミド粉末を使用してその都度の粉末層の領域を電磁エネルギーの入力によって選択的に溶融させて積層式に工作する三次元の部材の製造方法において、

前記粉末が、ラウリンラクタム、デカンジアミンおよびドデカン二酸からなるモノマー構成要素を使用して製造されたことを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法において、前記粉末が、ラウリンラクタム 50～98 部並びにデカンジアミン及びドデカン二酸 2～50 部を使用して製造されたことを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の方法において、前記粉末が、ラウリンラクタム 75～98 部並びにデカンジアミン及びドデカン二酸 2～25 部を使用して製造されたことを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法において、前記粉末が、ラウリンラクタム 85～98 部並びにデカンジアミン及びドデカン二酸 2～15 部を使用して製造されたことを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法において、前記粉末の製造を、モノマー構成要素

－ ドデカン二酸と、

－ デカンジアミンと

を等モル割合で使用して実施することを特徴とする方法。

10

20

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記粉末の B E T 表面積が $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記粉末の B E T 表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記粉末の B E T 表面積が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記粉末の溶融エンタルピーが 90 J/g より大きいことを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記粉末の溶融エンタルピーが 95 J/g より大きいことを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記粉末の溶融エンタルピーが 100 J/g より大きいことを特徴とする方法。

【請求項 12】

請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記粉末の平均粒径 D_{50} は、 $30 \sim 70 \mu\text{m}$ であることを特徴とする方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記粉末の平均粒径 D_{50} は、 $32 \sim 60 \mu\text{m}$ であることを特徴とする方法。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記粉末の平均粒径 D_{50} は、 $35 \sim 50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする方法。

【請求項 15】

請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記コポリアミドの溶液粘度は、 $1.4 \sim 2.3$ であることを特徴とする方法。

【請求項 16】

請求項 1 から 15 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記コポリアミドの溶液粘度は、 $1.5 \sim 2.1$ であることを特徴とする方法。

【請求項 17】

請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記コポリアミドの溶液粘度は、 $1.55 \sim 1.9$ であることを特徴とする方法。

【請求項 18】

請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記粉末の嵩密度は、 $300 \sim 600 \text{ g/l}$ であることを特徴とする方法。

【請求項 19】

請求項 1 から 18 までのいずれか 1 項に記載の方法において、コポリアミド粉末の融点は、 $170 \sim 184^\circ\text{C}$ であることを特徴とする方法。

【請求項 20】

請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項に記載の方法において、コポリアミド粉末の融点は、 $175 \sim 184^\circ\text{C}$ であることを特徴とする方法。

【請求項 21】

請求項 1 から 20 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記のコポリアミド粉末の融点は、 $170 \sim 184^\circ\text{C}$ であり、かつ同時に B E T 表面積は、 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、かつ溶融エンタルピーは、 88 J/g より大きいことを特徴とする方法。

【請求項 22】

請求項 1 から 2 1 までのいずれか 1 項に記載の方法において、前記コポリアミドを好適な溶剤中に温度を作用させつつ溶解させ、引き続き沈殿させることを特徴とする方法。

【請求項 2 3】

請求項 1 から 2 2 までのいずれか 1 項に記載の方法で使用されるコポリアミド粉末であって、該粉末が、ラウリンラクタム、デカンジアミンおよびドデカン二酸からなるモノマー構成要素を含有し、

前記コポリアミド粉末の融点は、 $170 \sim 184^{\circ}\text{C}$ であり、かつ同時に BET 表面積は、 $8\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、かつ溶融エンタルピーは、 88 J/g より大きいことを特徴とするコポリアミド粉末。

【請求項 2 4】

請求項 2 3 に記載のコポリアミド粉末を使用し、請求項 1 から 2 2 までのいずれか 1 項に記載の方法によって製造される成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、モノマー構成要素

- ー ラウリンラクタム又はω-アミノウンデカン酸と、
- ー ドデカン二酸あるいはセバシン酸のいずれかと、
- ー デカンジアミンあるいはドデカンジアミンのいずれかと

を使用して製造されたコポリアミド粉末の組成物、製造及び成形法において用いる使用並びにまさに前記粉末を使用して粉末層の選択的な領域を溶融して積層式に工作する方法によって製造される成形体に関する。予め層毎に溶融させた領域の冷却及び凝固後に、前記成形体は前記粉末床から取り出すことができる。

【背景技術】

【0002】

プロトタイプ (Prototype) の素早い供給が、最近では頻繁に課せられる課題である。特に適するのは、粉末形状の原材料を基礎として工作され、この際積層式に、選択的な溶融及び凝固によって所望の構造体を製造する方法である。オーバーハング及びアンダーカットでの支持構造はこの際断念されることがある。それというのも、この溶融領域を取り囲む粉末床は十分な支持作用を提供するからである。同様に、支持を取り除くための後処理は省かれる。前記方法は、小規模生産の製造にも適する。

【0003】

前記積層式に工作する方法の選択性はこの際、例えばサセプタ (Susceptor)、吸収剤、抑制剤の施与によりもしくはマスクにより、又は集束化したエネルギー導入、例えばレーザー線によるエネルギー導入により、又はガラス繊維により行うことができる。前記エネルギー導入は、電磁線を介して達成される。

【0004】

以下に、本発明によるコポリアミド粉末の使用によって本発明による成形体を製造できる幾つかの方法を記載するが、本発明はそれらに制限されるべきでない。

【0005】

ラピッドプロトタイピングの目的にとりわけ良好に適する方法は、選択的レーザー焼結である。この方法では、プラスチック粉末がチャンバ内で選択的に短時間、レーザー線で照射され、これにより、レーザー線により衝突される粉末粒子が溶融する。この溶融した粒子は互いにリンクし合って、かつ迅速に凝固して、再び固形の材料を形成する。常に新しく設けられた層に繰り返し照射することにより、この方法を用いると、三次元の物体を簡単かつ迅速に製造することができる。

【0006】

粉末状のポリマーから成形体を製造するためのレーザー焼結 (ラピッドプロトタイピング) の方法は、特許明細書 US 6 136 948 号及び WO 96/06881 号 (両者共に DTM Corporation) に詳しく説明されている。多くのポリマー及びコポリマ

10

20

30

40

50

一、例えばポリアセタート、ポリプロピレン、ポリエチレン、イオノマー及びポリアミドがこの用途のために特許請求されている。

【0007】

その他の良好に適した方法は、例えばWO 01/38061号に記載されたSIV方法、又はEP 1015214号に記載された方法である。両者の方法は粉末の溶融のために平面式赤外線加熱を用いて処理する。溶融の選択性は、第一の方法の場合には抑制剤の施与により、第二の方法の場合にはマスクにより達成される。更なる方法はDE 10311438号に記載されている。前記方法の際には、溶融のために必要なエネルギーを、マイクロ波発生器により導入し、この選択性をサセプタの施与により達成する。

【0008】

更なる適した方法は、例えばDE 102004012682. 8号、DE 102004012683. 6号及びDE 102004020452. 7号に記載されているような、粉末中に含まれているか又はインクジェット法により施与される吸収剤を用いて工作する方法である。

【0009】

前記のラピッドプロトタイピング方法又はラピッドマニュファクチャリング方法(RP方法又はRM方法)のためには、粉末形状の基材、特にポリマー、有利にはポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボナート、ポリマー(N-メチルメタクリルイミド)(PMMI)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、イオノマー、ポリアミド、又はこれらの混合物から選択されるポリマーを使用してよい。

【0010】

WO 95/11006号において、レーザー焼結に適したポリマー粉末が記載され、前記ポリマー粉末は、10~20℃/分の走査速度での示差走査熱量測定を介した溶融挙動の測定の際に、溶融ピーク及び再結晶ピークの重なりを示さず、同様にDSCにより測定された結晶化度(Kristallinitätsgrad)10~90%を示し、数平均分子量Mn30000~500000を有し、かつこの商Mw/Mnは1~5の範囲にある。

【0011】

DE 19747309号は、増加した溶融温度及び増加した溶融エンタルピーを有するポリアミド12-粉末の使用を記載し、前記粉末は、前もってのラウリンラクタムの開環及び引き続き重縮合により製造されるポリアミドの再沈殿(Umfällung)により得られる。これは、この際ポリアミド12である。前記の沈殿粉末の利点は、薄層の施与のために好ましい粒子形状と、層を構成する成形法における溶融物と粉末の良好な分離である。

【0012】

EP 03769351号において、レーザー焼結で使用するための低いBET表面積を有する1成分ポリアミド粉末が記載されている。その場合に、低いBET表面積は、機械的後処理によって、例えば高速運転ミキサ中での機械的後処理によって達成される。

【0013】

DE 102004010160号A1においては、成形法におけるコポリマーを有するポリマー粉末の使用が記載されている。そのコポリマーは、極めて種々のモノマー構成要素からなる熱可塑性の統計コポリマーである。コポリエステルについては、特定の組成について述べられずに、モノマーが例示されている。該コポリマーは、1~10g/10分のMFR値を有する。前記コポリマーから製造される粉末は、もっぱら冷間粉碎によって得られる。

【0014】

工具を不要とする方法でポリマー粉末を加工する場合に、いわゆる反りを回避するために、作製空間もしくは作製室中の温度をできるかぎり一様にポリマー性の原材料の融点未満ぎりぎりの水準に保持せねばならないという試練がある。非晶質ポリマーの場合には、

10

20

30

40

50

ガラス転移温度未満ぎりぎりの温度を意味し、部分晶質ポリマーの場合には、微結晶溶融点未満ぎりぎりの温度を意味する。反りとは、既に溶融された領域の歪みを意味し、それは少なくとも部分的に作製面から突出をもたらす。そのため、後続の粉末層を、例えばドクターブレードもしくはローラによって施与する場合に、突出している領域がずれるか又はそれどころかそっくり引き離される危険性がある。それにより、該方法のために、結果として、作製空間温度を全体として比較的高い水準に保持せねばならず、係る方法で製造される成形体の冷却と結晶化により引き起こされる体積変化が多大となる。とりわけ、その冷却過程を通じて、まさにその"ラピッド"法に関して些細とは言えない時間が必要となる。

【0015】

10

部分晶質のサーモプラスの掌握が困難な性質は、多くの場合にその結晶化度か、それにより引き起こされる溶融物からの冷却の間の体積変化である。非常に面倒で厳密な温度操作によって個々の層の結晶化度による体積変化を十分に一様化することはできるが、結晶化により引き起こされる任意に構成された三次元成形体の体積変化はその成形体にわたり一様ではない。例えば、結晶性構造の形成は、成形体の冷却速度に依存し、その冷却速度は、種々の厚さの箇所又は複雑な箇所では、成形体の他の箇所とは異なる。他方で、溶融される領域とその周囲との間の良好な区切りを可能にするために高い溶融エンタルピーが必要となり、それは、部材の形状忠実性に決定的に寄与する。

【0016】

20

商業的に使用でき最も用いられるホモポリアミドであるポリアミド12粉末に関して不利なことは、更に、粉碎粉末又は溶液中での重合によって得られた粉末と比較して比較的高いBET表面積である。その高いBET表面積は、該粉末の粗悪な流動性をもたらし、それは好適な流動助剤の添加によって対処することができるものの、それによって狭められた加工ウィンドウ (*Verarbeitungsfenster*) などの欠点が生じ、これは不確実な方法をもたらし、ラピッドマニュファクチュアリングのためにはむしろ反生産的である。高いBET表面積は、更に部材の歪みに悪影響を及ぼす。粉碎によって得られる低いBET表面積を有する粉末、例えば同様に商業的に利用されるポリアミド11などの粉末は、角張った粒子を有し、その形状は同様にプロセス安全性のために不利である。

【0017】

30

非晶質のサーモプラスの欠点は、融点もしくはガラス転移温度よりも明らかに高いときだけ溶け合うことが可能にすぎない高い粘度である。しばしば、非晶質のサーモプラスを用いて上述の方法により製造された成形体は、それゆえ比較的多孔質であり、単に焼結ネックが形成されるだけであり、個々の粉末粒子は成形体中でおも認識可能である。しかしながら、粘度低下のためにエネルギー入力を高めると、形状忠実性の問題が引き起こされ、例えば溶融すべきものから周辺領域への熱伝導によって成形体の輪郭は不鮮明になる。

【0018】

この理由から、非晶質及び部分晶質のポリマーに一般的な先に詳説された特性の厳密に調節可能な混合物が要求されている。残念ながら、先行技術のコポリマーはこの要求を満たしていない。

40

【0019】

今までに文献に記載されていたコポリマー、特にコポリアミドについて、工具を不要とする成形法で使用するための欠点は、組成によって融点の低下を達成できることであるが、詳しくは少なくとも1つの芳香族のモノマー構成要素を使用することによって加工性と収縮が結果として容易となる。それは、低減された結晶化度によって引き起こされるので、もはや微結晶融点は、固体から液体への遷移ではなく、ますます流動的であり、コポリマーの組成に依存しているガラス転移を説明する。芳香族のモノマー構成要素は、例えばテレフタル酸もしくはイソフタル酸であってよい。しかしながら、対抗手段において、溶融物の粘度は、前記の芳香族成分によって大きく高められ、これは粉末粒子の溶け合いを

50

困難にする。従って常に、競合する目標特性の間で妥協を見出さねばならない。更に、通常のコポリマーからなる粉末は沈殿されえないので、例えば冷間粉碎などの他の方法によって得ねばならない。しかし、その場合に、加工方法に悪影響を及ぼす角張った粒子が得られる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】US 6 136 948号

【特許文献2】WO 96/06881号

【特許文献3】WO 01/38061号

【特許文献4】EP 1015214号

【特許文献5】DE 10311438号

【特許文献6】DE 102004012682. 8号

【特許文献7】DE 102004012683. 6号

【特許文献8】DE 102004020452. 7号

【特許文献9】WO 95/11006号

【特許文献10】DE 19747309号

【特許文献11】EP 03769351号

【特許文献12】DE 102004010160号A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

従って、本発明の課題は、工具を不要とする成形法において、整合しない特性である低いBET表面積と、丸い粒形と、微結晶融点よりぎりぎり高い温度での低い粘度とが相容れて、同時に高い溶融エンタルピーを有するポリマー粉末を使用可能にすることであった。この加工方法はこの際、積層式に工作する方法であって、それぞれの粉末層の選択的領域が、電磁エネルギーを用いて溶融され、かつ冷却により結合させて所望の成形体とする方法である。

【課題を解決するための手段】

【0022】

ここで、驚くべきことに、本願特許請求の範囲に記載したとおりの、モノマー構成要素

- ラウリンラクタム又はω-アミノウンデカン酸と、
- ドデカン二酸あるいはセバシン酸のいずれかと、
- デカンジアミンあるいはドデカンジアミンのいずれかと

を使用して製造された特定のコポリアミド粉末を、その都度の粉末層の選択的な領域で溶融される積層式に工作する方法で使用するによって、低い作製室内温度で加工されるにもかかわらず、該ポリマーの非常に低い粘度を利用でき、かつ該粉末から製造される成形部材の形状忠実性が良好であることが判明した。それは高い部材密度で、同時に容易な加工性と低い収縮において堆積する。その場合にプロセス安全性は、極めて高い。

【0023】

従って、本発明の対象は、特定のコポリアミド粉末を、積層式に工作し、かつその都度の層の選択的な領域が溶融される、工具を不要とする成形法において用いる使用であって、前記粉末が、モノマー構成要素

- ラウリンラクタム又はω-アミノウンデカン酸と、
- ドデカン二酸あるいはセバシン酸のいずれかと、
- デカンジアミンあるいはドデカンジアミンのいずれかと

を使用して製造された少なくとも1つのコポリアミドを有することを特徴とする使用である。

【0024】

有利には、本発明による使用におけるコポリアミド成分のためのモノマー構成要素とし

ては、50～98部の、特に有利には75～98部の、殊に有利には85～98部のラウリンラクタム又はω-アミノウンデカン酸が使用される。

【0025】

有利には、モノマー構成要素である二酸及びジアミンはコポリアミド成分において同じ部で使用される。全体として、最後の2種のモノマー構成要素の割合は、一緒になって、粉末組成物のコポリアミド成分の2～50部である。

【0026】

更に、本発明の対象は、その都度の粉末層の選択的な領域を電磁エネルギーの導入によって溶融させる積層式で工作する方法によって製造された成形体であって、該成形体が、モノマー構成要素

- － ラウリンラクタム又はω-アミノウンデカン酸と、
- － ドデカン二酸あるいはセバシン酸のいずれかと、
- － デカンジアミンあるいはドデカンジアミンのいずれかと

を使用して製造されたコポリアミド粉末を有することを特徴とする成形体である。

【0027】

有利には、本発明による使用におけるコポリアミド成分のためのモノマー構成要素としては、50～98部の、特に有利には75～98部の、殊に有利には85～98部のラウリンラクタム又はω-アミノウンデカン酸が使用される。

【0028】

有利には、モノマー構成要素である二酸及びジアミンはコポリアミド成分において同じ部で使用される。全体として、最後の2種のモノマー構成要素の割合は、一緒になって、粉末組成物のコポリアミド成分の2～50部である。

【0029】

以下に、コポリアミド粉末並びに本発明によるその使用を説明するが、ただし本発明はこれに制限されるものではない。

【0030】

本発明による方法での特定のコポリアミドの使用によって、驚くべきことに、上述の競合する特性の間にすきが見られる。コポリアミド（ホットメルト）は、一般に、少なくとも1つの芳香族のモノマー構成要素から製造されるため、難流動性であり、また高結晶性でない。重縮合における

- － ラウリンラクタム又はω-アミノウンデカン酸と、
- － ドデカン二酸あるいはセバシン酸のいずれかと、
- － デカンジアミンあるいはドデカンジアミンのいずれかと

の使用は、非常に特定の特性を有するコポリアミドをもたらす。ISO1874による命名法によれば、その場合には、モノマー構成要素に応じて、名称PA12/1012、PA12/1212、PA11/1012、PA11/1212、PA11/1010、PA12/1010、PA11/1210、PA12/1210を有するコポリアミドである。重縮合によって得られるコポリアミドは、統計的構造を有している。

【0031】

使用成分に応じた、ポリアミド12に典型的な176℃未満の融点あるいはポリアミド11に典型的な186℃未満の融点と、同時に該コポリアミドの高い結晶化度は、驚くべきほど本発明による方法によい影響を及ぼす異例の特性組み合わせである。予想されない利点は、記載されるコポリアミドから沈殿法によって微細な粉末が得られることにある。

【0032】

その沈殿法では、特定のコポリアミドは、溶剤、有利には1～3個の炭素原子を有するアルコール、好ましくはエタノール中に、高められた温度及び圧力下で溶解され、引き続き溶液の意図した冷却によって沈殿される。その場合に、冷却は一樣であるか、又は段階的に異なる速度で行うことができる。当業者は、好適な条件を容易に試験において決定することができる。好適な沈殿法は、例えばEP863174号及びDE2906647号に記載されており、その際、その手法はそれにより制限されるべきでない。

10

20

30

40

50

【0033】

コポリアミド粉末という概念は、本願発明の詳細な説明においては、該粉末が特定のコポリアミドを有するが、また充填剤もしくは助剤又は別のポリマーなどの他の成分も付加的に該粉末中に含まれていてよいことを表す。

【0034】

沈殿によって得られる特定のコポリアミド粉末は、沈殿法で狭く微細な粒子分布と同様に、実質的にジャガイモ形もしくは丸形の粒子形状も調整でき、かつラウリンラクタムが使用される場合に $170\sim 184^{\circ}\text{C}$ 、有利には $175\sim 184^{\circ}\text{C}$ の融点（結晶化融点）が、 ω -アミノウンデカン酸が使用される場合に $180\sim 193^{\circ}\text{C}$ 、有利には $185\sim 193^{\circ}\text{C}$ の融点が調整できる点で優れている。

10

【0035】

特定のコポリアミド粉末の溶融エンタルピーは、有利には 90 J/g より大きく、特に有利には 95 J/g より大きく、殊に有利には 100 J/g より大きい。この溶融エンタルピーは、同時に、沈殿法によって丸形の粒子形状及び $8\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のBET表面積で調整されるので、有利には上記の成形法で利用できる無類の特性組み合わせが生ずる。

【0036】

種々のパラメータは、DSC（示差走査熱量測定）を用いて、DIN 53765により又はAN-SSA 0663により測定した。この測定は、Perkin Elmer DSC 7を用いて、パージガスとして窒素を、そして加熱速度並びに冷却速度 20 K/分 を用いて実施した。前記測定範囲は $-90\sim +250^{\circ}\text{C}$ であった。

20

【0037】

こうして得られた粉末のBET表面積は、一般に $1\sim 8\text{ m}^2/\text{g}$ 、有利には $1\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ 、殊に有利には $1\sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ である。平均粒径は、有利には $30\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $32\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 、特に有利には $35\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ である。嵩密度は、一般に、流動助剤の添加なしで、 $300\sim 600\text{ g/l}$ である。

【0038】

DIN 53727による 0.5% クレゾール溶液中での溶液粘度は、本発明によるポリアミド粉末の場合には、 $1.4\sim 2.3$ 、特に有利には $1.5\sim 2.1$ 、殊に有利には $1.55\sim 1.9$ である。該粉末は、意図して異なる粘度を有する成分からなる混合物を有してもよい。該コポリアミドは、更に、調節されていなくても、部分的に調節されていても、又は調節されていてもよく、その際、該ポリアミドのために技術水準により公知の調節剤を使用することができる。本発明によるコポリアミドを有する粉末は、2もしくはそれより多くの異なる調節成分並びに他の充填剤及び助剤を有してもよい。

30

【0039】

特定のコポリアミドを有する粉末の本発明による使用は、驚くべきことに、良好なプロセス特性及び部材特性をもたらす。異なる目標特性の間の前記の妥協は回避され、かつ以下に説明されるべき驚くべき可能性をもって完全に新しいプロセス分野にある。

【0040】

粘度が非常に低いので、非常に平滑な溶融物膜が、作製室内でその融点未満ぎりぎりまで適度に予熱した場合に生ずる。良好な溶融物の伸びは、相応の材料から射出成形された成形部材の密度に近い密度にある成形体をもたらす。その結晶化度は、選択的なエネルギー入力によって溶融された領域と溶融されていない領域との間の良好な境界分けをもたらす。エネルギー入力は、予定輪郭の外に不所望な成形体の"成長"が、例えば熱伝導によって生じないように、必要な溶融物の伸びに合わせることができる。本発明による方法でのコポリアミド粉末の使用は優れており、自動的な進行をたやすく可能にする。

40

【0041】

最適な加工のためのパラメータは、当業者により簡単に見つけ出すことができる。該コポリアミド粉末は、より高いプロセス安全性をもって作業できる。それというのも、その加工ウィンドウは、驚くべきことに、目下商業的に利用できるポリアミド11もしくは12の粉末の場合よりも明らかに大きいからである。リサイクル性は、技術水準による粉末

50

に対して改善されている。沈殿によるポリアミド 1 1 もしくはポリアミド 1 2 の粉末に対してより低い融点の沈殿によるコポリアミド粉末は、一方でプロセスにおいて僅かなエネルギーしか必要とせず、他方で、前記のような収縮及び形状忠実性などの問題が緩和される。加熱と冷却に必要な時間は低減される。

【0042】

本発明による方法に従って製造された本発明による成形体は、更に白色の固有色を有する。

【0043】

該コポリアミドは、C 1 1 もしくは C 1 2 -ラクタムあるいはω-アミノカルボン酸と、上述の C 1 0 もしくは C 1 2 -ジアミン及びジカルボン酸とを、ほぼ等モル比で技術水準に従って製造される。本発明によるものでない粉末は、それらから、技術水準により公知の方法に従って、例えば冷間粉碎などの方法に従って、しかしながらまた他の方法に従って得ることができる。本発明による粉末を得るためには、しかしながら特定のコポリアミドが沈殿される。コポリアミド造粒物は、高温の溶剤、例えばエタノール中に溶解され、引き続き沈殿させ、本発明による方法で使用するための粉末状の粒子が得られる。非常に大きい粒子を取り除くために、少なくとも一回の保護ふるい分け (S c h u t z s i e b u n g) を引き続き実施することが望ましい。大抵は、引き続き分別を行うことが合理的である。好ましくは、該コポリアミド粉末は、30~70 μm、特に有利には 32~60 μm、殊に有利には 35~50 μm の D 50 にある。粒子分布は、その場合に比較的狭い。比率 D 10 / D 90 についての典型的な値は、1 : 2 ~ 1 : 10、有利には 1 : 2 ~ 1 : 5 である。

【0044】

粒子の丸み付けと比表面積の減少と、ひいてはより薄層での良好な施与性のための、E P 0 3 7 6 9 3 5 1 号に記載されるような、例えば高速運転ミキサにおける機械的な後処理は、本発明によるコポリアミド粉末の場合には不必要である。B E T 表面積は、本発明によるコポリアミド粉末の場合には、1~8 m²/g、有利には 1~5 m²/g、殊に有利には 1~3 m²/g である。そのため、好ましい低い B E T 表面積を、前記の付加的な製造工程なくして調整することもできる。

【0045】

本発明による方法において使用するための特定のコポリアミドを有する粉末は更に、助剤及び／又は充填剤及び／又は更なる有機又は無機の顔料を有してよい。係る助剤は、例えば流動助剤、例えば沈殿及び／又は熱分解シリカであってよい。熱分解シリカは、例えば製品名アエロジルで、様々な仕様でもって D e g u s s a A G から購入される。有利には、ポリマー粉末は、3 質量%より少ない、有利には 0.001~2 質量%、とりわけ有利には 0.05~1 質量%の前記助剤を、存在するポリマーの合計に対して有する。前記充填剤は、例えばガラス粒子、金属粒子、又はセラミック粒子、例えばガラス球、鋼球、又は金属粒、又は異物顔料 (F r e m d p i g m e n t)、例えば遷移金属酸化物であってよい。それらは、中空に構成されていてもよい。前記顔料は、例えば、ルチル系 (有利には) 又はアナターゼ系の二酸化チタン粒子又はカーボンブラック粒子であってよい。また、炭素繊維の使用も、また粉碎された炭素繊維の使用も本願では挙げられる。

【0046】

前記充填剤粒子はこの際、有利には、前記コポリアミド粉末の粒子と比べて、より小さな又はおよそ同じ平均粒度を有する。有利には、前記充填剤の平均粒度 d₅₀ は、前記コポリアミドの平均粒度 d₅₀ を、20%以下、15%以下、特に有利には 5%以下だけ上回るものである。前記粒度は、特に、ラピッドプロトタイピング／ラピッドマニファクチャリング装置中で許容される構造高さ (B a u h o e h e) 又は層密度により制限される。

【0047】

有利には、該コポリアミド粉末は、75 質量%未満、有利には 0.001~70 質量%、特に有利には 0.05~50 質量%、とりわけ有利には 0.5~25 質量%の前記充填剤を、存在するコポリアミドの合計に対して有する。

【0048】

助剤及び／又は充填剤のための上記した上限を上回る場合には、使用した充填剤又は助剤に応じて、係る粉末を使用して製造された成形体の機械的特性の顕著な劣悪化を生ずることがある。

【0049】

同様に、商慣習のポリマー粉末を本発明によるコポリアミド粉末と混合することが可能である。このようにして、表面特性の更なる組み合わせを有する粉末が製造される。前記混合物の製造方法は、例えばDE3441708号を参照できる。

【0050】

成形体の製造に際しての溶融物の延びの改善のために、均展剤、例えば金属セッケン、好ましくは基礎となるアルカンモノカルボン酸もしくは二量体酸のアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩を該粉末に添加することができる。金属セッケン粒子をコポリマー粒子中に混加することができるが、微細な金属セッケン粒子及びコポリマー粒子の混合物が存在してもよい。原則的に、前記の手順はEP1424354号に記載されている。

10

【0051】

金属セッケンは、粉末中に存在するコポリマーの合計に対して、0.01～30質量%の量で、好ましくは0.5～15質量%の量で使用される。有利には、金属セッケンとして、基礎となるアルカンモノカルボン酸もしくは二量体酸のナトリウム塩もしくはカルシウム塩を使用した。商業的に利用可能な製品のための例は、Clariant社製のLicomont NaV 101又はLicomont CaV 102である。

20

【0052】

加工性の改善のために、又は前記コポリマー粉末の更なる改質のために、無機の異物顔料、例えば遷移金属酸化物、安定剤、例えばフェノール、特に立体障害フェノール、均展助剤(Verlaufshilfsmittel)及び流動助剤、例えば熱分解シリカ、並びに充填剤粒子を添加してよい。有利には、コポリマー粉末中でのコポリマーの総質量に対して、本発明によるコポリマー粉末に関して挙げた、充填剤及び／又は助剤のための濃度が維持される量で、これらの物質は前記コポリマーに対して添加される。

【0053】

本発明の対象は、その都度の層の選択的な領域が溶融される積層式に工作する方法による成形体の製造方法において、モノマー構成要素

30

- ラウリンラクタム又は ω -アミノウンデカン酸と、
- ドデカン二酸あるいはセバシン酸のいずれかと、
- デカンジアミンあるいはドデカンジアミンのいずれかと

を使用して製造されたことを特徴とする特定のコポリアミドを有する粉末を使用する方法である。

【0054】

有利には、本発明による使用におけるコポリアミド成分のためのモノマー構成要素としては、50～98部の、特に有利には75～98部の、殊に有利には85～98部のラウリンラクタム又は ω -アミノウンデカン酸が使用される。

【0055】

40

有利には、モノマー構成要素である二酸及びジアミンはコポリアミド成分において同じ部で使用される。全体として、最後の2種のモノマー構成要素の割合は、一緒になって、粉末組成物のコポリアミド成分の2～50部である。

【0056】

前記エネルギーは電磁線により導入され、かつこの選択性は、例えば、マスク、抑制剤、吸収剤、サセプタの施与、又は前記放射線の集束化により、例えばレーザーによりもたらされる。前記電磁線は、100nm～10cm、有利には400nm～10600nm、又は800nm～1060nmの範囲を含む。前記放射線の供給源は、例えばマイクロ波発生器、適したレーザー、輻射加熱器(Heizstrahler)、又はランプ、又はこれらの組み合わせであってよい。全ての層の冷却後、本発明による成形体を取り出し

50

てよい。

【0057】

係る方法のための以下の実施例は説明に用いられ、本発明をこれらに制限するものではない。

【0058】

レーザー焼結方法は十分に公知であり、かつポリマー粒子の選択的な焼結に基づくものであり、その際ポリマー粒子の層は短期間レーザー光に暴露され、そして前記レーザー光に暴露したポリマー粒子は、相互に結合する。相次いで引き続く、ポリマー粒子の層の焼結により、三次元の物体が製造される。選択的レーザー焼結の方法のための詳細は、例えば公報US 6 1 3 6 9 4 8及びWO 9 6 / 0 6 8 8 1が参照されうる。

10

【0059】

その他の良好に適する方法は、S I V方法であり、例えばこれはWO 0 1 / 3 8 0 6 1号に記載され、又はEP 1 0 1 5 2 1 4号に記載された方法である。両者の方法は粉末の溶融のために平面式赤外線加熱を用いて処理する。溶融の選択性は、第一の方法の場合には抑制剤の施与により、第二の方法の場合にはマスクにより達成される。更なる方法はDE 1 0 3 1 1 4 3 8号に記載されている。前記方法の際には、溶融のために必要なエネルギーを、マイクロ波発生器により導入し、この選択性をサセプタの施与により達成する。

【0060】

更なる適した方法は、例えばDE 1 0 2 0 0 4 0 1 2 6 8 2. 8号、DE 1 0 2 0 0 4 0 1 2 6 8 3. 6号及びDE 1 0 2 0 0 4 0 2 0 4 5 2. 7号に記載されているような、粉末中に含まれているか又はインクジェット法により施与される吸収剤を用いて作業する方法である。

20

【0061】

選択的に領域を溶融する積層式に工作する方法によって製造された本発明による成形体は、該成形体が、モノマー構成要素

- ラウリンラクタム又はω-アミノウンデカン酸と、
- ドデカン二酸あるいはセバシン酸のいずれかと、
- デカンジアミンあるいはドデカンジアミンのいずれかと

を使用して製造されたことを特徴とする少なくとも1つの特定のコポリアミドを有することを特徴としている。

30

【0062】

有利には、本発明による使用におけるコポリアミド成分のためのモノマー構成要素としては、50～98部の、特に有利には75～98部の、殊に有利には85～98部のラウリンラクタム又はω-アミノウンデカン酸が使用される。

【0063】

有利には、モノマー構成要素である二酸及びジアミンはコポリアミド成分において同じ部で使用される。全体として、最後の2種のモノマー構成要素の割合は、一緒になって、粉末組成物のコポリアミド成分の2～50部である。

【0064】

前記成形体は、更に充填剤及び／又は助剤（この際、コポリマー粉末のための記載が当てはまる）、例えば熱安定剤、例えば立体障害フェノール誘導体を有する。充填剤、例えばガラス粒子、セラミック粒子、及び金属粒子は、例えば鉄球、又は相応する中空球であってよい。有利には、本発明による成形体は、ガラス粒子、特に有利にはガラス球を有する。有利には、本発明による成形体は、3質量%よりも少ない、特に有利には0.001～2質量%、とりわけ有利には0.05～1質量%の前記助剤を、存在するコポリマーの合計に対して有する。同様に有利には、本発明による成形体は、75質量%未満、有利には0.001～70質量%、特に有利には0.05～50質量%、とりわけ有利には0.5～25質量%の前記充填剤を、存在するコポリマーの合計に対して有する。

40

【0065】

前記成形体のための応用分野は、ラピッドプロトタイピング並びにラピッドマニュファ

50

クチュアリングである。ラピッドマニファクチュアリングとは、小規模生産、即ち、射出成形用具を用いた製造が非経済的である場合の、1つより多くの同じ部分の製造を指す。このための例は、少数のみ製造される高価値の高価な乗用車用の部材、又は、少数であることに加えて利用可能な時点も重要な役割を果たすモータースポーツ用の交換用部材である。本発明による部材が属する分野は、航空宇宙産業、医療技術、機械製作、自動車製造、スポーツ産業、家庭用品産業、電気産業及び生活様式であることができる。

【0066】

以下の実施例は、コポリアミド粉末並びにその本発明による使用を説明するものであるが、本発明はこれらの実施例に制限されない。

【0067】

レーザー回折のための測定値を、Malvern社製のMastersizer S（バージョン2.18）で得た。この嵩密度をDIN53466による装置を用いて算出した。このBET表面積はブルナウアーエメットテラーの原理（Prinzip von Brunauer, Emmet und Teller）による原理に従ったガス吸着により算出される；この考慮される規格はDINISO9277である。

【実施例】

【0068】

造粒物の製造

参考例1： ポリアミド12の造粒物（調節されている）

V4A鋼製の2l攪拌オートクレーブ内で、1000gのラウリンラクタムと、10.5gの1,12ドデカン二酸と、445gの水と、0.1gの50%水性次亜リン酸とを、自圧（約22バール）下で280℃に加熱し、そして5時間後に3時間以内に周囲圧力に圧力開放した。さらに2時間にわたり熔融物に窒素を導通させた。反応生成物をストランドとして排出し、造粒し、そして70℃で乾燥させた。

【0069】

相対溶液粘度： 1.62

抽出物含有率： 1.26質量%

融点（DSC）： 177℃

熔融エンタルピー： 77 J/g

COOH： 119ミリモル/kg

NH₂： 6ミリモル/kg

【0070】

参考例2： ポリアミド12の造粒物（調節されていない）

参考例1を、ドデカン二酸を添加せずに繰り返す。圧力開放は、ここでは残留圧2.7バールまでだけ行い、引き続き熔融物を1時間にわたりこの圧力下で平衡させる。該反応生成物をストランドとして排出し、そして造粒する。

【0071】

相対溶液粘度： 1.62

抽出物含有率： 1.05質量%

融点（DSC）： 178℃

熔融エンタルピー： 74 J/g

COOH： 72ミリモル/kg

NH₂： 65ミリモル/kg

【0072】

参考例3： コポリアミド12/1212-造粒物（95：5）

参考例1を、以下の使用物質で繰り返す：

ラウリンラクタム 851g

ドデカンジアミン 22.9g

ドデカン二酸 26.1g

排出物の特性値：

相対溶液粘度： 1.77
 抽出物含有率： 1.25質量％
 融点（DSC）： 174℃
 溶融エンタルピー： 69 J/g
 COOH： 84ミリモル/kg
 NH₂： 31ミリモル/kg

【0073】

参考例4： コポリアミド12/1212－造粒物（90：10）

参考例1を、以下の使用物質で繰り返す：

ラウリンラクタム 803 g
 ドデカンジアミン 45.6 g
 ドデカン二酸 52.1 g

10

排出物の特性値：

相対溶液粘度： 1.84
 抽出物含有率： 1.18質量％
 融点（DSC）： 172℃
 溶融エンタルピー： 65 J/g
 COOH： 73ミリモル/kg
 NH₂： 29ミリモル/kg

20

【0074】

参考例5： コポリアミド12/1212－造粒物（80：20）

参考例1を、以下の使用物質で繰り返す：

ラウリンラクタム 707 g
 ドデカンジアミン 90.4 g
 ドデカン二酸 103.2 g

排出物の特性値：

相対溶液粘度： 1.74
 抽出物含有率： 1.43質量％
 融点（DSC）： 168℃
 溶融エンタルピー： 71 J/g
 COOH： 104ミリモル/kg
 NH₂： 36ミリモル/kg

30

【0075】

参考例6： コポリアミド12/1012－造粒物（90：10）

参考例1を、以下の使用物質で繰り返す：

ラウリンラクタム 808 g
 デカンジアミン 39.5 g
 ドデカン二酸 52.4 g

排出物の特性値：

相対溶液粘度： 1.58
 抽出物含有率： 1.21質量％
 融点（DSC）： 173℃
 溶融エンタルピー： 66 J/g
 COOH： 9ミリモル/kg
 NH₂： 143ミリモル/kg

40

【0076】

参考例7： コポリアミド12/1012－造粒物（95：5）

参考例1を、以下の使用物質で繰り返す：

ラウリンラクタム 854 g
 デカンジアミン 19.8 g

50

ドデカン二酸 26.2 g

排出物の特性値：

相対溶液粘度： 1.66

抽出物含有率： 1.19質量%

融点(DSC)： 174℃

溶融エンタルピー： 66 J/g

COOH： 9ミリモル/kg

NH₂： 143ミリモル/kg

【0077】

沈殿粉末の製造

実施例8： ホモポリアミド12（本発明によるものではない）

参考例1からの造粒物400gを、2.6lの96%エタノール（2-ブタノンで変性）を用いて、ブレード型攪拌機（Blattreher）を備えた5l攪拌槽中で160rpmの攪拌機回転数において152℃で溶解させ、この温度で75分間保持した。40分以内で、槽内容物を110℃に冷却し、この温度で60分間保持した。約25分後に、2Kだけ高められた内部温度で確認できる発熱が静止状態となった。その懸濁液を75℃まで冷却し、そして乾燥（80℃、3時間）のためにパドル式乾燥機に移した。

【0078】

以下の特性を有する粉末が得られた：

嵩密度： 417 g/l

粒度分布(d10/d50/d90) 43 μm/66 μm/89 μm

溶融温度(DSC)： 186℃

溶融エンタルピー： 119 J/g

BET表面積： 6.8 m²/g

LL含有率(GC)： 0.28%

【0079】

実施例9： ホモポリアミド12（本発明によるものではない）

参考例2からの造粒物400gを、2.6lの96%エタノール（2-ブタノンで変性）を用いて、ブレード型攪拌機を備えた5l攪拌槽中で160rpmの攪拌機回転数において152℃で溶解させ、この温度で75分間保持した。40分以内で、槽内容物を110℃に冷却し、この温度で60分間保持した。約25分後に、2Kだけ高められた内部温度で確認できる発熱が静止状態となった。その懸濁液を75℃まで冷却し、そして乾燥（80℃、3時間）のためにパドル式乾燥機に移した。

【0080】

以下の特性を有する粉末が得られた：

嵩密度： 432 g/l

粒度分布(d10/d50/d90) 41 μm/69 μm/91 μm

溶融温度(DSC)： 187℃

溶融エンタルピー： 114 J/g

BET表面積： 7.1 m²/g

LL含有率(GC)： 0.21%

【0081】

実施例10： コポリアミド12/1212（95：5）（本発明によるものではない）

参考例3からの造粒物400gを、2.6lの96%エタノール（2-ブタノンで変性）を用いて、ブレード型攪拌機を備えた5l攪拌槽中で160rpmの攪拌機回転数において145℃で溶解させ、この温度で75分間保持した。40分以内で、槽内容物を107℃に冷却し、この温度で60分間保持した。約25分後に、2Kだけ高められた内部温度で確認できる発熱が静止状態となった。その懸濁液を75℃まで冷却し、そして乾燥（80℃、3時間）のためにパドル式乾燥機に移した。

10

20

30

40

50

【0082】

以下の特性を有する粉末が得られた：

嵩密度： 417 g/l
 粒度分布 (d10/d50/d90) 49 μm/75 μm/113 μm
 溶融温度 (DSC)： 181℃
 溶融エンタルピー： 113 J/g
 BET表面積： 3.9 m²/g
 LL含有率 (GC)： 0.26%

【0083】

実施例11： コポリアミド12/1212 (90:10) (本発明によるものではない) 10

参考例4からの造粒物400gを、2.6lの96%エタノール(2-ブタノンで変性)を用いて、ブレード型攪拌機を備えた5l攪拌槽中で160rpmの攪拌機回転数において145℃で溶解させ、この温度で75分間保持した。40分以内で、槽内容物を103℃に冷却し、この温度で60分間保持した。約25分後に、2Kだけ高められた内部温度で確認できる発熱が静止状態となった。その懸濁液を75℃まで冷却し、そして乾燥(80℃、3時間)のためにパドル式乾燥機に移した。

【0084】

以下の特性を有する粉末が得られた：

嵩密度： 426 g/l 20
 粒度分布 (d10/d50/d90) 41 μm/63 μm/86 μm
 溶融温度 (DSC)： 178℃
 溶融エンタルピー： 104 J/g
 BET表面積： 3.4 m²/g
 LL含有率 (GC)： 0.23%

【0085】

実施例12： コポリアミド12/1212 (80:20) (本発明によるものではない)

参考例5からの造粒物400gを、2.6lの96%エタノール(2-ブタノンで変性)を用いて、ブレード型攪拌機を備えた5l攪拌槽中で160rpmの攪拌機回転数において145℃で溶解させ、この温度で75分間保持した。40分以内で、槽内容物を95℃に冷却し、この温度で60分間保持した。約25分後に、2Kだけ高められた内部温度で確認できる発熱が静止状態となった。その懸濁液を75℃まで冷却し、そして乾燥(80℃、3時間)のためにパドル式乾燥機に移した。 30

【0086】

以下の特性を有する粉末が得られた：

嵩密度： 426 g/l
 粒度分布 (d10/d50/d90) 52 μm/100 μm/136 μm
 溶融温度 (DSC)： 169℃
 溶融エンタルピー： 100 J/g 40
 BET表面積： 1.6 m²/g
 LL含有率 (GC)： 0.21%

【0087】

実施例13： コポリアミド12/1012 (90:10) (本発明によるものである)

参考例6からの造粒物400gを、2.6lの96%エタノール(2-ブタノンで変性)を用いて、ブレード型攪拌機を備えた5l攪拌槽中で160rpmの攪拌機回転数において145℃で溶解させ、この温度で75分間保持した。40分以内で、槽内容物を97℃に冷却し、この温度で60分間保持した。約25分後に、2Kだけ高められた内部温度で確認できる発熱が静止状態となった。その懸濁液を75℃まで冷却し、そして乾燥(8 50

0℃、3時間)のためにパドル式乾燥機に移した。

【0088】

以下の特性を有する粉末が得られた：

嵩密度： 440 g/l
粒度分布 (d10/d50/d90) 33 μm/52 μm/77 μm
溶融温度 (DSC)： 178℃
溶融エンタルピー： 108 J/g
BET表面積： 2.4 m²/g
LL含有率 (GC)： 0.24%

【0089】

実施例14： コポリアミド12/1012 (95:5) (本発明によるものである)

参考例7からの造粒物400gを、2.6lの96%エタノール (2-ブタノンで変性)を用いて、ブレード型攪拌機を備えた5l攪拌槽中で160rpmの攪拌機回転数において145℃で溶解させ、この温度で75分間保持した。40分以内に、槽内容物を99℃に冷却し、この温度で60分間保持した。約25分後に、2Kだけ高められた内部温度で確認できる発熱が静止状態となった。その懸濁液を75℃まで冷却し、そして乾燥 (80℃、3時間)のためにパドル式乾燥機に移した。

【0090】

以下の特性を有する粉末が得られた：

嵩密度： 445 g/l
粒度分布 (d10/d50/d90) 34 μm/59 μm/94 μm
溶融温度 (DSC)： 182℃
溶融エンタルピー： 118 J/g
BET表面積： 3.2 m²/g
LL含有率 (GC)： 0.26%

【0091】

本発明による粉末は、前記の特徴、つまり組成、溶融エンタルピー及びBET表面積において比較例と異なる。

【0092】

更なる処理及び試験

前記の実施例からの粉末を使用して、レーザ焼結装置においてISO3167による多目的棒にした。その部材について、機械的値を、EN ISO 527による引張試験によって測定した (第1表)。その製造は、それぞれEOS GmbH社製のレーザ焼結装置EOSINT P380で行った。層厚は0.15mmであった。密度は、簡素化された内部法により測定した。そのために、ISO3167による製造された引張棒 (多目的試験片)を測定し、そこから容積を計算し、引張棒の質量を測定し、その容積と質量から密度を計算する。収縮は、成形体の呼び寸法と実際寸法との間の差によって測定した。加工温度についての帯域は、低いほうの可能な作製温度については、まさに既に溶融された領域の歪みが確認できなかった作製室中の温度を引き合いに出すことで測定され、その加工温度の上限については、まだ粉末表面上にちょうど皮膜形成が確認できなかった温度である。例として、この検査を、EOS GmbH社製のレーザ焼結装置EOSINT P380中で実施した。該粉末を、流動助剤を使用せずに、また0.1%のアエロジル200を添加して、レーザ焼結装置において加工した。

【0093】

第1表： 実施例による成形体での機械的試験の結果

10

20

30

40

【表 1】

実施例	加工温度 [°C]	弾性モジュラス [N/mm ²]	破断点伸び g [%]	密度 [g/l]	収縮 [%]
実施例 8	180-184	1700	17	0.95	3
(本発明によるものではない)					
実施例 14	170-180	1750	14	0.95	2.8
実施例 13	172-181	1600	18	0.95	2.8

10

【0094】

本発明による材料の加工温度の幅は、本発明によるものでない実施例 8 よりも明らかに大きい。より大きい加工温度の幅は、プロセス安全性を高める。加えて、より大きな加工温度の幅は、いくらか少ない収縮と一緒に、本発明によるものでない比較材料と比較して、より低い歪み傾向に関する利点をもたらす。その部材の機械的特性は、ラピッドプロトタイピングでの使用のために非常によく適している。該部材は、良好な白色の固有色を示す。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジルヴィア モンスハイマー
ドイツ連邦共和国 ハルテルン アム ゼー タネンベルガー ヴェーク 47
- (72)発明者 マイク グレーベ
ドイツ連邦共和国 ボーフム バルドゥルシュトラッセ 24
- (72)発明者 シュテファン アルトケムパー
ドイツ連邦共和国 ドルステン アルター ポストヴェーク 49
- (72)発明者 ジグリット ヘッセルゲルトマン
ドイツ連邦共和国 ハルテルン アム ゼー ザンクトーイングベルトーシュトラッセ 2バー
- (72)発明者 フランツエーリッヒ パウマン
ドイツ連邦共和国 デュルメン ライトアッカー 17
- (72)発明者 クリスティアーネ ヴァルンケ
ドイツ連邦共和国 レックリングハウゼン ノルデルナイシュトラッセ 24
- (72)発明者 ハイケ シュテマー
ドイツ連邦共和国 ハルテルン アム ゼー アム レーマーラガー 35
- (72)発明者 ヨアヒム ミュゲ
ドイツ連邦共和国 ハルテルン アム ゼー カントシュトラッセ 14
- (72)発明者 ミハエル テュルケ
ドイツ連邦共和国 マール ベーベルシュトラッセ 14アー
- (72)発明者 ウルリッヒ ジモン
ドイツ連邦共和国 ヘルネ フェルトカンブシュトラッセ 85

審査官 平井 裕彰

- (56)参考文献 特開平09-124542 (JP, A)
特表2007-523774 (JP, A)
特表2007-534818 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C67/00