(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/203672 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 29/04 (2006.01)　*B33Y 70/10* (2020.01)
B29C 64/118 (2017.01)　*B33Y 80/00* (2015.01)
B29C 64/40 (2017.01)　*C08L 67/02* (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2024/010895

(22) 国際出願日：　2024年3月21日(21.03.2024)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-050787　2023年3月28日(28.03.2023)　JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

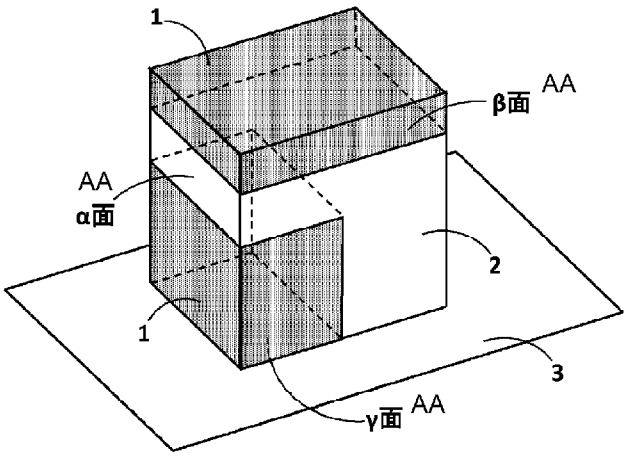
(72) 発明者: 酒井 紀人(**SAKAI Norihito**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 福田 純己(**FUKUDA Junki**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 上田 広大(**UEDA Koudai**); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 神谷 惠理子(**KAMITANI Eriko**); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満６丁目７番４号 大阪弁護士ビル８０８号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION, AND MOLDED ARTICLE AND SUPPORT MATERIAL USING SAME

(54) 発明の名称： 樹脂組成物、これを用いた成形品及びサポート材材料



AA　plane

(57) **Abstract:** Disclosed is a resin composition containing a polyvinyl alcohol resin (A) having an acid-modified group and a biodegradable polyester (B), in which an aliphatic polyester (B1) and an aromatic-aliphatic polyester (B2) are contained in a ratio of (B1)/(B2)=61/39-99/1 as the biodegradable polyester (B). The resin composition is excellent in water solubility and biodegradability and, when used as a molded article material and as a support material for additive manufacturing, allows wastewater generated by washing away unnecessary molded article after additive manufacturing to be discharged without performing special treatment.

WO 2024/203672 A1

［続葉有］

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:酸変性基を有するポリビニルアルコール系樹脂(A)と、生分解性ポリエステル(B)とを含む樹脂組成物において、前記(B)生分解性ポリエステルとして、脂肪族ポリエステル(B1)と芳香族－脂肪族ポリエステル(B2)とが、(B1)／(B2)＝61／39～99／1で含有されている樹脂組成物を開示する。この樹脂組成物は、水溶性、生分解性に優れ、成形品材料として利用した、積層造形用サポート材料として用いた場合、不要となった成形品、積層造形後の水洗除去で生じた廃水を、特段の処理を施すことなく、排出することができる。

明　細　書

発明の名称 ：

樹脂組成物、これを用いた成形品及びサポート材材料

技術分野

[0001] 本発明は、水溶性及び生分解性に優れた樹脂組成物に関する。また、本発明は、当該樹脂組成物を用いた溶融成形品及びサポート材材料にも関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアルコール系樹脂（ＰＶＡ系樹脂）は、多数の水酸基を有するという分子構造に基づき、水溶性に優れている。ＰＶＡ系樹脂の優れた水溶性を利用した用途の１つに、積層造形による立体構造体の製造に用いるサポート材としての利用がある。

[0003] 積層造形とは、所定の構造を有する立体構造体を造形する方法であって、立体構造体の構成材料（モデル材材料）を、流動状態で押出し、ステージ上、もしくは固化した材料上に、さらにモデル材材料を積層していくことで、立体構造体を造形することをいう。

積層造形において、下層部分よりも上層部分の方が大きい立体構造体を造形する場合、空洞部分を有する複雑形状の立体構造体を積層造形する場合、上層部分を支持する土台や仮想的に空洞部分を埋める補完構造体としてのサポート構造体を、作製しようとする立体構造体（モデル材）とともに積層造形することが行われている。

[0004] かかるサポート構造体は、目的とする立体構造体には不要な部分であることから、造形後、除去する必要がある。この際、サポート構造体の材料（サポート材材料）として、水溶性樹脂であるＰＶＡ系樹脂を用いる場合、得られた積層造形物を水で洗浄するだけで、サポート構造体を溶解除去することができ、目的とする立体構造体を得ることができる。

[0005] 一方、ＰＶＡ系樹脂は、硬質で耐衝撃性が劣っていること、溶融フィラメント化が容易でないという特性を有する。積層造形用のサポート材材料とし

て用いる場合には、柔軟性を有するフィラメントを提供できることが必要である。ＰＶＡ系樹脂に柔軟性を付与するために、スチレン－エチレン－ブチレン－スチレンブロックコポリマー（ＳＥＢＳ）等の熱可塑性エラストマーを添加することが提案されている（例えば、国際公開２０１８／０６１６９４号公報（特許文献１）、特開２０１９－１５５９１７号公報（特許文献２））。

[0006] 熱可塑性エラストマーとＰＶＡ系樹脂の混合物である樹脂組成物は、熱可塑性エラストマーが水不溶性であることから、水に溶解させた後に生じた廃液（ＰＶＡ系樹脂の水溶液）は、水不溶性の熱可塑性エラストマーが分散した懸濁液状態となっている。熱可塑性エラストマーは生分解性を有しないので、別途廃棄物処理が必要となる。

[0007] この点、特開２０１８－９９７８８（特許文献３）では、生分解性を有しないＳＥＢＳに代えて、生分解性ポリエステルを用いることが提案されている。具体的には、側鎖１，２－ジオール含有ＰＶＡ系樹脂と生分解性ポリエステルを含有する組成物であり、サポート材材料として用いることができる。

[0008] しかしながら、特許文献３で提案された樹脂組成物は、水溶性が改善されたものの、水洗除去後に生じる廃水中には、生分解性ポリエステルの凝集物が発生したり、造形物の表面に付着残存することもあるため、サポート材用途に対しては、未だ改善の余地があった。

[0009] 水洗除去した際に生じる廃液（ＰＶＡ系水溶液）において、凝集物に係る問題がなく、そのまま排水可能な樹脂組成物として、国際公開２０２１／２００１５３（特許文献４）では、ＰＶＡ系樹脂として、水溶性に優れたスルホン酸基又はその塩含有基を有するポリビニルアルコール系樹脂を用いたサポート材材料を提案している。

[0010] 特許文献４では、スルホン酸変性ＰＶＡ系樹脂１００部あたり、生分解性ポリエステルとして、ポリブチレンアジペートテレフタレート（ＰＢＡＴ）を４３部含有した組成物（サポート材材料）がモデル材との接着性に優れ且

つ水溶性にも優れていたこと、洗浄後の廃液には凝集物は発生しなかったことが確認されている（実施例）。

また、この樹脂組成物は、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、ＡＢＳ樹脂、ポリアミド（ＰＡ）といった各種モデル材材料との接着性に優れることも確認されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：国際公開２０１８／０６１６９４号

特許文献2：特開２０１９－１５５９１７号

特許文献3：特開２０１８－９９７８８号

特許文献4：国際公開２０２１／２００１５３号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] ところで、上記のようなサポート材材料として用いることができる樹脂組成物を、溶融成形品の材料として用いることも可能である。特に近年のグリーンケミストリの高まりから、廃棄可能な水溶性、生分解性が高い成形品が、プラスチック材料の代替品として検討されている。

[0013] 一方、成形品材料として利用する場合、溶融成形に際して求められる強度、さらには特段の処理なく、廃棄可能な成形品として、生分解性についての基準をクリアすることが求められる。

[0014] 本発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、水溶性、生分解性に優れ、サポート材材料として、さらには成形品材料としても利用でき、成形品の廃棄、成形品を水溶させることにより生じる廃水についても、特段の処理を行わなくても、外界に放出、廃棄可能な生分解性に優れた樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 日本は、ＯＥＣＤ（経済協力開発機構）の加盟国として、生じた廃水や成

形品を特段の処理を行うことなく排出、廃棄できるようにするためには、ＯＥＣＤで定められている生分解の要件をクリアする必要がある。

[0016] 具体的には、ＯＥＣＤで定められている試験において易分解性（試験が定める条件下で、所定期間内の生分解度が６０％以上）であると認められる必要がある。しかしながら、特許文献２の実施例で開示されていたサポート材材料は、上記生分解性試験において、６０％を到達できていないことが判明した。

[0017] 発明者らは、水溶性に優れた酸変性ＰＶＡ系樹脂と種々の生分解性樹脂の組合せを検討し、水溶性、生分解性、溶融成形性の要件をクリアすることができ、且つ、サポート材材料としても用いることができるように、強度、柔軟性、種々のモデル材材料との接着性（造形性）も満足できる組合せを見出し、本発明を完成した。

[0018] すなわち、本発明の樹脂組成物としては、以下の態様が挙げられる。

［１］ 酸変性基を有するポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）と、生分解性ポリエステル（Ｂ）とを含む樹脂組成物において、前記（Ｂ）生分解性ポリエステルは、脂肪族ジオール単位と主鎖炭素数２～１０の脂肪族ジカルボン酸単位を含む脂肪族ポリエステル（Ｂ１）；及び脂肪族ジオール単位と主鎖炭素数２～１０の脂肪族ジカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位を含む芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）を含み、前記（Ｂ１）と（Ｂ２）の含有比率が、（Ｂ１）／（Ｂ２）＝６１／３９～９９／１であることを特徴とする樹脂組成物。

[0019] ［２］ 前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）１００重量部に対する前記（Ｂ）生分解性ポリエステルの含有量は３０～６０重量部である［１］に記載の樹脂組成物。

[0020] ［３］ 前記脂肪族ポリエステル（Ｂ１）が、主鎖炭素数４～１０の脂肪族ジカルボン酸単位及び主鎖炭素数４未満の脂肪族ジカルボン酸単位を含んでいる脂肪族ポリエステルである［１］又は［２］に記載の樹脂組成物。

[0021] ［４］ 前記芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）の芳香族単位の含有率は

５～９５モル％である［１］～［３］のいずれか１つに記載の樹脂組成物。

[0022] ［５］　前記生分解性ポリエステル（Ｂ）中の脂肪族ジオール単位の含有率が６０～９９モル％である［１］～［４］のいずれか１つに記載の樹脂組成物。

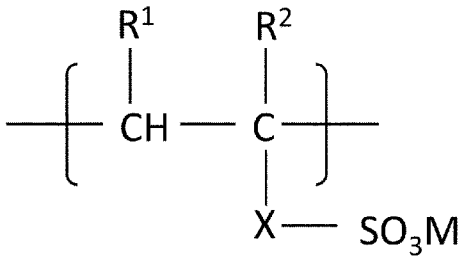
[0023] ［６］　前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）１００重量部あたり、前記脂肪族ポリエステル（Ｂ１）は２５～５０重量部；及び前記芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）は５～１５重量部含有する［１］～［５］のいずれか１つに記載の樹脂組成物。

[0024] ［７］　前記ポリビニルアルコール（Ａ）が有する酸変性基が、スルホン酸基またはその塩含有基であるポリビニルアルコールである［１］～［６］のいずれか１つに記載の樹脂組成物。

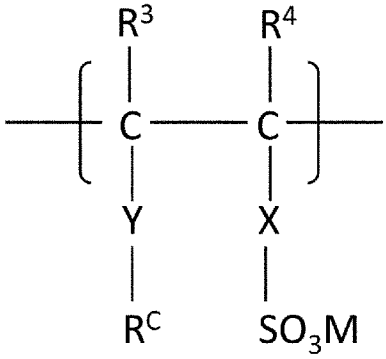
[0025] ［８］　前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）が、スルホン酸基又はその塩含有基として、下記式（３－１）、（３－２）、又は（３－３）で表される構造単位を０．５～３モル％含有するポリビニルアルコール系樹脂である［１］～［７］のいずえか１つに記載の樹脂組成物。

[0026]

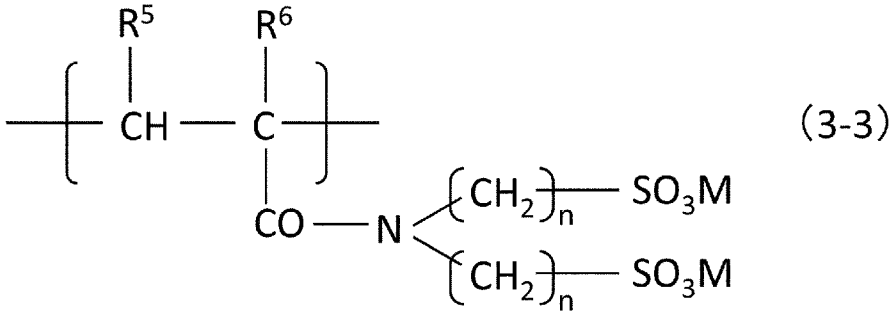
[化3]



(3-1)



(3-2)



(3-3)

（式中、Ｍは水素又はアルカリ金属又はアンモニウム基、Ｘ，Ｙは介在基である）

[0027] 本発明は、上記［１］～［８］のいずれか１つの樹脂組成物を含む溶融成形品も包含する。すなわち、本発明の溶融成形品は、上記［１］～［８］のいずれか１つの樹脂組成物を含む溶融成形品であり、好ましくは、ＯＥＣＤ３０１Ｆで測定される生分解度が６０％以上である溶融成形品。

本発明の溶融成形品の形態は、特に限定しないが、好ましい形態としてフィラメントである。

[0028] また、本発明は、上記［１］～［８］のいずれか１つに記載の樹脂組成物

を含むサポート材材料も包含する。

発明の効果

[0029] 本発明の樹脂組成物は、水溶性、生分解性に優れ、ＯＥＣＤで定められている易分解性の要件をクリアできるので、廃棄可能な成形品材料として用いることができる。また、本発明の樹脂組成物を、積層造形用サポート材材料として用いた場合には、造形性（モデル材の造形補完性、フィラメント送出し性）に優れ、しかも水溶性に優れることから、積層造形後にサポート構造体部分を水洗除去した場合に生じる廃水を、特段の処理を施すことなく、排出することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]実施例で行った測定方法を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、本発明の構成につき詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものである。

[0032] 〔樹脂組成物〕

本発明の樹脂組成物は、酸変性基を有するポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）と、特定構造を有する生分解性ポリエステル（Ｂ）とを含むものである。

以下、各構成成分について、説明する。

[0033] （Ａ）酸変性基を有するポリビニルアルコール系樹脂

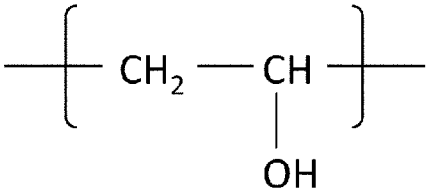
本発明の樹脂組成物で用いられる（Ａ）酸変性基を有するポリビニルアルコール系樹脂に用いられる酸変性基としては、たとえば、カルボキシル基、スルホン酸基、マレイン酸基、イタコン酸基、アクリル酸基、メタクリル酸基、リン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、及び、それらの塩等が挙げられる。これらの酸変性基は、１種又は２種以上含まれていてもよい。

上記酸変性基のうち、スルホン酸基又はその塩が、耐熱性、水溶解性に優れた変性ＰＶＡ系樹脂が得られることから好ましい。以下、スルホン酸基又はその塩含有基を有するＰＶＡ系樹脂について詳述する。

[0034] （Ａ－１）スルホン酸基又はその塩含有基を有するＰＶＡ系樹脂

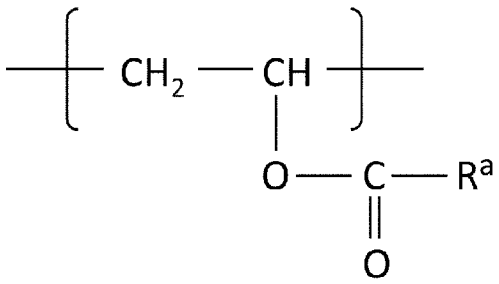
（Ａ－１）スルホン酸基又はその塩含有基を有するＰＶＡ系樹脂とは、ＰＶＡ系樹脂の基本構造単位である下記一般式（１）で表されるビニルアルコール単位、ケン化度が１００％未満の場合には、さらに未ケン化部分に該当する下記一般式（２）で表されるビニルエステル単位の他、下記一般式（３－１）、（３－２）又は（３－３）式で表されるスルホン酸基又はその塩含有基を有する基を側鎖に含んでいる構造単位を有する。

[0035] [化1]



（1）

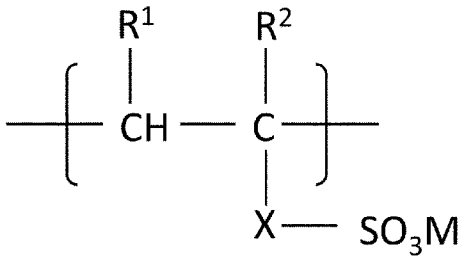
[0036] [化2]



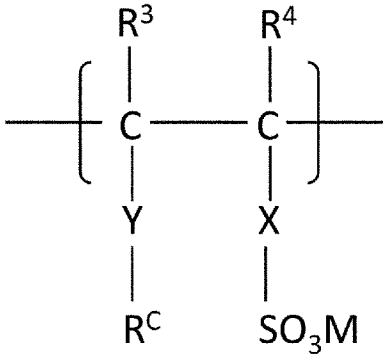
（2）

[0037]

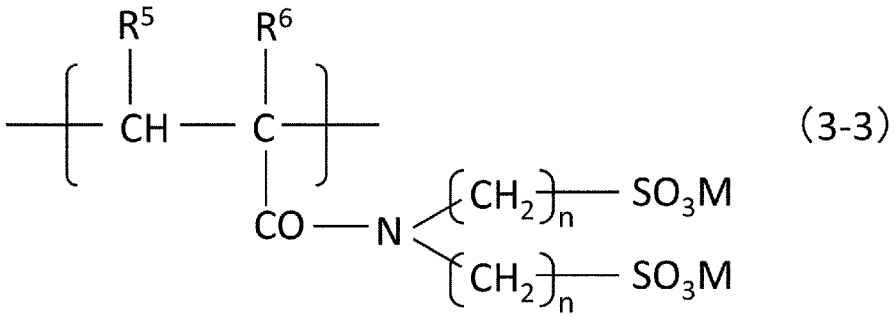
[化3]



(3-1)



(3-2)



(3-3)

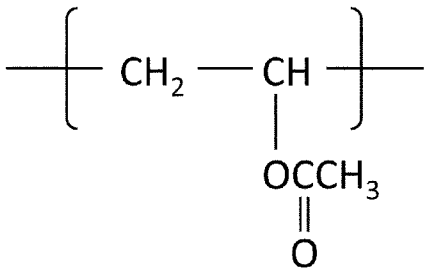
[0038] （１）式で表されるビニルアルコール単位、（２）式で表されるビニルエステル単位は、ＰＶＡ系樹脂の原料モノマーとして用いられるビニルエステル化合物に由来する。

上記ビニルエステルモノマーとして用いられるビニルエステル系化合物としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、バーサチック酸ビニル等が挙げられるが、経済性の点から酢酸ビニルが好ましく用い

られる。

[0039] したがって、（２）式中、R^aは、炭素数１～１８のアルキル基であり、ＰＶＡ系樹脂の合成原料として用いたビニルエステル化合物に依存する。R^aは、好ましくはメチル基であり、好ましいビニルエステル単位は下記（２ａ）式で表される酢酸ビニル単位である。

[0040] [化2a]



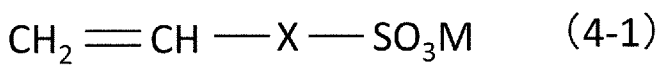
（2a）

[0041] （３－１）式、（３－２）式、（３－３）式中の「－SO_3M」（Ｍは、水素又はアルカリ金属又はアンモニウム基を示す。）において、Ｍが水素の場合はスルホン酸基含有基に該当し、Ｍがアルカリ金属又はアンモニウムの場合にはその塩含有基に該当する。式中のR^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6は、それぞれ独立して、水素又は炭素数１～４のアルキル基である。Ｘ、Ｙは、介在基であり、通常、炭素数１～４のアルキレン基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合などである。R^cは、水素、アルキル基、スルホン酸基又はその塩含有基（「－SO_3M」（Ｍは、水素又はアルカリ金属又はアンモニウム基を示す））、あるいは－SO_3Mを含有する基であってもよい。

[0042] （３－１）式のスルホン酸基又はその塩含有基を有する構造単位は、例えば、下記オレフィンスルホン酸（４－１）、スルホアルキル（メタ）アクリルアミド（４－２）又は（４－３）、スルホアルキル（メタ）アクリレート（４－４）などの、スルホン酸基又はその塩含有基を有する不飽和単量体（以下「スルホン酸基等含有不飽和単量体」と称する）を用いることで形成される。介在基Ｘ、Ｙは、使用するスルホン酸基等含有不飽和単量体の種類に

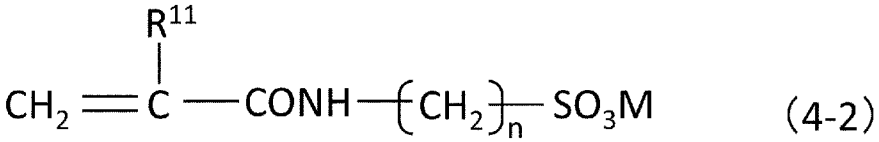
応じて、アルキレン基（－（ＣＨ$_2$）$_n$－）、エステル結合（－ＣＯＯ－）、カルボニル結合（－ＣＯ－）、アミド結合等、又はこれらの組合せとなる。

[0043] [化4-1]



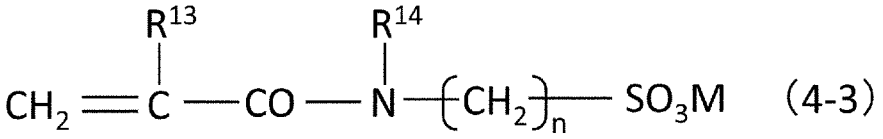
(4-1)

[化4-2]



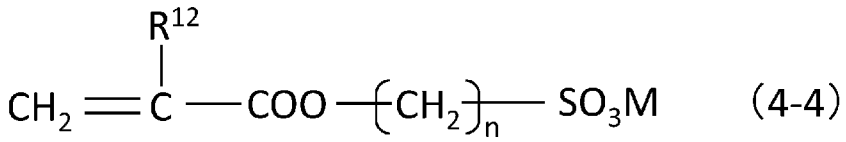
(4-2)

[化4-3]



(4-3)

[化4-4]



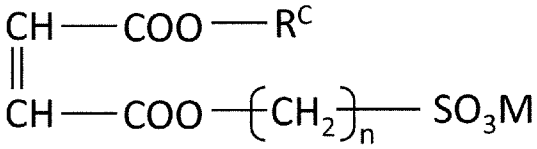
(4-4)

[0044] 上記（４－１）式、（４－２）式、（４－３）式、（４－４）式中、Ｒ^{11}、Ｒ^{12}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}は、それぞれ独立して、水素又は炭素数１～４のアルキル基である。ｎは２～４の整数であり、Ｍは水素原子又はアルカリ金属又はアンモニウム基を示す。

[0045] また、（３－２）式のスルホン酸基又はその塩含有基を有する構造単位は、例えば、スルホン酸基等含有不飽和単量体として、下記で表されるスルホアルキルマレートなどを用いることで形成される。

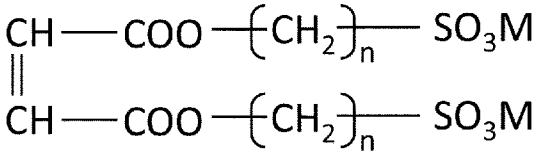
[0046]

[化5-1]



(5-1)

[化5-2]

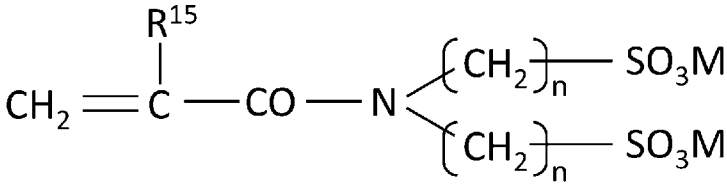


(5-2)

[0047] 上記（５－１）（５－２）式中、ｎは２～４の整数であり、Ｍは水素原子又はアルカリ金属又はアンモニウム基を示す。

[0048] さらに、（３－３）式のスルホン酸基又はその塩含有基を有する構造単位は、例えば、スルホン酸基等含有不飽和単量体として、下記スルホアルキル（メタ）アクリルアミドを用いることで形成される。

[0049] [化5-3]



(5-3)

[0050] 上記（５－３）式中、Ｒ[15]は水素又は炭素数１～４のアルキル基である。ｎは２～４の整数であり、Ｍは水素原子又はアルカリ金属又はアンモニウム基を示す。

[0051] 上記のオレフィンスルホン酸の具体例としては、例えば、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸又はその塩が挙げられる。

また、上記のスルホアルキルマレートの具体例としては、例えば、ナトリウムスルホプロピル－２－エチルヘキシルマレート、ナトリウムスルホプロピル－２－エチルヘキシルマレート、ナトリウムスルホプロピルトリデシルマレート、ナトリウムスルホプロピルエイコシルマレート等が挙げられる。

また、上記のスルホアルキル（メタ）アクリルアミドとしての具体例としては、例えば、ナトリウムスルホメチルアクリルアミド、ナトリウムスルホｔ－ブチルアクリルアミド、ナトリウムスルホ－Ｓ－ブチルアクリルアミド、ナトリウムスルホ－ｔ－ブチルメタクリルアミド等が挙げられる。

さらに、上記のスルホアルキル（メタ）アクリレートとしての具体例としては、例えば、ナトリウムスルホエチルアクリレート等が挙げられる。共重合により導入する場合、上記スルホン酸基等含有不飽和単量体の中でもオレフィンスルホン酸、又はその塩が好適に使用される。

[0052] 本発明で用いられる（Ａ－１）スルホン酸基又はその塩含有基を有するＰＶＡ系樹脂のケン化度（JIS K 6726に準拠して測定）は、好ましくは７５～９９モル%、より好ましくは８０～９５モル%、さらに好ましくは８５～９０モル%である。かかるケン化度が低すぎると耐熱性が低下する（過柔軟になる）おそれがあり、高すぎると水溶性が低下する傾向がある。

[0053] また、（Ａ－１）スルホン酸基又はその塩含有基を有するＰＶＡ系樹脂の平均重合度（JIS K 6726に準拠して測定）は、好ましくは１５０～４０００、より好ましくは２５０～１０００、更に３００～５００である。

かかる平均重合度が低すぎると、溶融粘度が低くなる傾向にあり、フィラメント等の溶融成形品では、強度が不十分な傾向にある。また、サポート材材料として用いた場合には、積層造形の際に垂れが生じやすくなったり、フィラメント状サポート材材料では造形時に折れやすくなる傾向がある。一方、平均重合度が高くなりすぎると、溶融粘度が高くなり、フィラメント状に溶融成形する際に熱分解するおそれがある。また、重合度の上昇に伴い水溶性が低下するため、水洗除去に時間がかかる傾向にある。

[0054] さらに、（Ａ－１）スルホン酸基又はその塩含有基を有するＰＶＡ系樹脂のスルホン酸基又はその塩含有基を有する構造単位の含有量（変性率）は、好ましくは０．０１～１０モル%、より好ましくは０．１～５モル%、特に好ましくは０．５～３モル%である。かかる変性率が低すぎると樹脂の電荷が低下したり、保護コロイド性が低下する傾向がある。このことは、（Ｂ）

生分解性ポリエステルとの相溶性が低下する原因となる。変性率が高すぎると、サポート材の耐熱性が低下したり、スルホン酸基又はその塩含有基を有するＰＶＡ系樹脂の合成が困難となる傾向がある。

[0055] （Ａ－１）スルホン酸基又はその塩含有基を有するＰＶＡ系樹脂は、（１）ビニルエステル系単量体とスルホン酸基等含有不飽和単量体を共重合しケン化する方法、（２）スルホン酸基又はその塩含有基を有するアルコール、アルデヒドあるいはチオールなどの官能基を有する化合物を連鎖移動剤の存在下でビニルエステル系単量体を重合し、ケン化する方法、（３）ＰＶＡ系樹脂を臭素、ヨウ素等で処理した後、酸性亜硫酸ソーダ水溶液で加熱する方法、（４）ＰＶＡ系樹脂を濃厚な硫酸水溶液中で加熱する方法、（５）ＰＶＡ系樹脂をスルホン酸基又はその塩含有基を有するアルデヒド化合物でアセタール化する方法などにより製造することができる。

中でも製造時の安全面と作業性の点から、（１）ビニルエステル系単量体とスルホン酸基等含有不飽和単量体を共重合し、得られた重合体をケン化して得ることが好ましい。

[0056] なお、本発明で対象とするスルホン酸基又はその塩含有基を有するＰＶＡ系樹脂としては、上記ビニルエステルモノマー、オキシアルキレン基供与ビニルモノマーの他、例えば、１モル％以下の範囲であれば、以下のようなモノマー（その他のモノマー）が共重合されていてもよい。その他のモノマーとしては、例えば、エチレンやプロピレン、イソブチレン、α－オクテン、α－ドデセン、α－オクタデセン等のオレフィン類；３－ブテン－１－オール、４－ペンテン－１－オール、５－ヘキセン－１－オール、３，４－ジヒドロキシ－１－ブテン等のヒドロキシ基含有α－オレフィン類およびそのアシル化物などの誘導体；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ウンデシレン酸等の不飽和酸類、その塩、モノエステル、あるいはジアルキルエステル；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等

のオレフィンスルホン酸類あるいはその塩；アルキルビニルエーテル類；ジメチルアリルビニルケトン、Ｎ－ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエチレンカーボネート、２，２－ジアルキル－４－ビニル－１，３－ジオキソラン、グリセリンモノアリルエーテル等のビニル化合物；酢酸イソプロペニル、１－メトキシビニルアセテート等の置換酢酸ビニル類、塩化ビニリデン、１，４－ジアセトキシ－２－ブテン、１，４－ジヒドロキシ－２－ブテン、ビニレンカ－ボネート等があげられる。

[0057] ビニルエステルモノマーと既述のスルホン酸基等含有不飽和単量体との共重合、さらに必要により添加されるその他のモノマーとの共重合の方法としては、特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、分散重合、またはエマルジョン重合等の公知の方法を採用することができるが、通常は溶液重合が行われる。

共重合時の単量体成分の仕込み方法としては特に制限されず、一括仕込み、分割仕込み、連続仕込み等任意の方法が採用される。

かかる共重合で用いられる溶媒としては、通常、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－プロパノール、ブタノール等の低級アルコールやアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられ、工業的には、炭素数１～３のアルコール、特にはメタノールが好適に使用される。

溶媒の使用量は、目的とする共重合体の重合度に合わせて、溶媒の連鎖移動定数を考慮して適宜選択すればよく、例えば、溶媒がメタノールの時は、Ｓ（溶媒）／Ｍ（単量体）＝０．０１～１０（質量比）、好ましくは０．０５～３（質量比）程度の範囲から選択される。

[0058] 共重合に当たっては重合触媒が用いられ、かかる重合触媒としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、過酸化アセチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル等の公知のラジカル重合触媒やアゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスメトキシジメチルバレロニトリル等の低温活性ラジカル重合触媒等が挙げられる。重合触媒の使用量は、触媒の種類により異なり一概には決められないが、重合速度に応じて任意に選択される。例えば、アゾイソブチ

ロニトリルや過酸化アセチルを用いる場合、ビニルエステル系単量体に対して０．０１～１．０モル％が好ましく、特には０．０２～０．５モル％が好ましい。

また、共重合反応の反応温度は、使用する溶媒や圧力により３０℃～沸点程度で行われ、より具体的には、３５～１５０℃、好ましくは４０～７５℃の範囲で行われる。

[0059] 得られた共重合体は、次いでケン化される。かかるケン化は、上記で得られた共重合体をアルコール又は含水アルコールに溶解し、アルカリ触媒又は酸触媒を用いて行われる。

アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ｔｅｒｔ－ブタノール等の低級アルコールが挙げられるが、中でも炭素数１～３のアルコール、特にはメタノールが好ましく用いられる。アルコール中の共重合体の濃度は、系の粘度により適宜選択されるが、通常は１０～６０質量％の範囲から選ばれる。ケン化に使用される触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラート、リチウムメチラート等のアルカリ金属の水酸化物やアルコラートの如きアルカリ触媒；硫酸、塩酸、硝酸、メタスルフォン酸、ゼオライト、カチオン交換樹脂等の酸触媒が挙げられる。

[0060] かかるケン化触媒の使用量については、ケン化方法、目標とするケン化度等により適宜選択されるが、アルカリ触媒を使用する場合は通常、ビニルエステル単量体及びスルホン酸基等含有不飽和単量体の合計量１モルに対して０．１～３０ミリモル、好ましくは２～１５ミリモルの割合が適当である。

また、ケン化反応の反応温度は特に限定されないが、１０～６０℃（特には、２０～５０℃）であることが好ましい。

[0061] 以上のようにして、（Ａ－１）スルホン酸基又はその塩含有基を有するＰＶＡ系樹脂が得られる。

なお、上記のようにして得られるスルホン酸基又はその塩含有基を有するＰＶＡ系樹脂には、通常、合成時の副生成物として酢酸Ｎａが含有されてい

る。

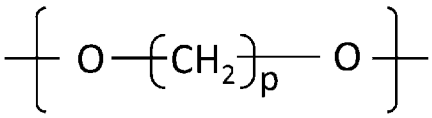
[0062] （Ｂ）生分解性ポリエステル

本発明で用いられる（Ｂ）生分解性ポリエステルは、（Ｂ１）脂肪族ジオール単位と脂肪族ジカルボン酸単位を含む脂肪族ポリエステル；及び（Ｂ２）脂肪族ジオール単位と脂肪族ジカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位を含む芳香族－脂肪族ポリエステルの組合せを含み、前記脂肪族ポリエステル（Ｂ１）と前記芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）との混合比率（Ｂ１／Ｂ２）を６１／３９～９９／１である。

[0063] （Ｂ１）脂肪族ジオール単位と脂肪族ジカルボン酸単位を含む脂肪族ポリエステル

（Ｂ１）に該当する脂肪族ポリエステルとは、（１１）式で表される脂肪族ジオール単位と（１２）式で表される脂肪族ジカルボン酸単位を必須構成成分として含み、実質的に芳香族構造単位を含まないポリエステルをいう。

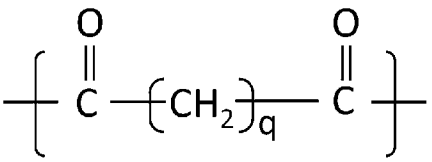
[化11]



（11）

（１１）式において、ｐは、２～１０、好ましくは２～６の整数である。

[化12]



（12）

（１２）式において、ｑは２～１０の整数である。

[0064] （１１）式に由来する脂肪族ジオールとしては、炭素数が通常２以上１０以下のものであり、例えば、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。中でも、炭素数２以上４以下のジオールが好ましく、エチレングリコール、１，４－ブタンジオールがより好ましく、１，４－ブタンジオー

ルが特に好ましい。構成単位となる脂肪族ジオール単位は１種類に限らず、２種類以上が含まれていてもよい。

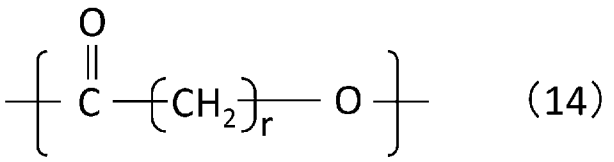
[0065] （１２）式に由来する脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。構成単位となる脂肪族ジカルボン酸は１種類に限らず、２種類以上が含まれていてもよい。

[0066] ２種以上の脂肪族ジカルボン酸単位を含む場合、ｑが４～６の脂肪族ジカルボン酸とｑが４未満の脂肪族ジカルボン酸（例えばコハク酸、シュウ酸、マロン酸など）の組合せを含むことが好ましく、中でもアジピン酸単位とコハク酸単位を併せ持つことが好ましい。

この場合、全脂肪族ジカルボン酸単位に対して、５０～９５モル％、好ましくは６０～９０モル％、より好ましくは６５～８５モル％の範囲で、４未満の脂肪族ジカルボン酸単位を含んだ脂肪族ポリエステルが、成形性、機械的強度が高い傾向にある。

[0067] さらに、生分解性を損なわない範囲（例えば、２０モル％以下、好ましくは１０モル％以下）で、下記（１４）式で表されるヒドロキシカルボン酸由来の単位が含まれていてもよい。

[0068] [化14]



（14）

[0069] （１４）式において、ｒは１～１０、好ましくは２～８、好ましくは４～６の整数である。

（１４）式に由来するヒドロキシカルボン酸としては、例えば、4－ヒドロキシ酪酸、５－ヒドロキシ吉草酸、６－ヒドロキシヘキサン酸、グリコール酸、乳酸などが挙げられる。

[0070] 本発明で用いられる（Ｂ１）脂肪族ポリエステルの具体例としては、ポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ）、ポリブチレンサクシネートアジペート（

ＰＢＳＡ）、ポリエチレンサクシネートアジペート（ＰＥＳＡ）などが挙げられる。

市販品を用いてもよく、例えば、昭和高分子社製のビオノーレ3000、三菱ケミカル社製ＢｉｏＰＢＳ　ＦＤ９２ＰＭ（ポリブチレンサクシネートアジペートの商品名）、ポリエチレンサクシネート、コハク酸／１，４－ブタンジオール／乳酸の縮重合物を主成分とする三菱化学社製「ＧＳ－ＰＬＡ」など）などを用いることができる。

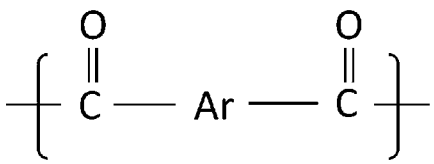
[0071] （Ｂ１）脂肪族ポリエステルの重量平均分子量は、通常１００００～５００００であり、好ましくは１５０００～４００００、特に好ましくは２００００～３００００である。重量平均分子量が大きすぎると、フィラメント等の成形品、造形されたサポート構造体の強度が低下する傾向にあり、また水洗除去の際に水に対する溶解均質性が低下する傾向にある。

[0072] 以上のような構成を有する脂肪族ポリエステルは、含まれる脂肪族ジカルボン酸の種類にもよるが、水溶性、生分解性に優れる傾向にあるが、強度、モデル材材料との接着性を確保することが困難な傾向にある。

[0073] （Ｂ２）芳香族－脂肪族ポリエステル

（Ｂ２）芳香族－脂肪族ポリエステルとは、上記（１１）式で表される脂肪族ジオール単位、式（１２）で表される脂肪族ジカルボン酸単位において主鎖炭素数（ｑ）が２以上の脂肪族ジカルボン酸単位に加えて、さらに、（１３）式で表される芳香族ジカルボン酸単位を含む。

[0074] [化13]



（13）

[0075] （１３）式中、Ａｒは芳香環を示す。

（１３）式に由来する芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、中でも、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましく、テレフタル酸が特に好ましい。また、芳

香環の一部がスルホン酸塩で置換されている芳香族ジカルボン酸も挙げられる。

[0076] 芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）に含まれる脂肪族ジカルボン酸単位は、上記（１２）式において、主鎖を構成する炭素数ｑは２～１０の整数、好ましくは４～６である。（１２）式に由来する脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。構成単位となる脂肪族ジカルボン酸は１種類に限らず、２種類以上が含まれていてもよい。中でも、アジピン酸が好ましく用いられる。

[0077] （Ｂ２）芳香族－脂肪族ポリエステルにおいて、芳香族ジカルボン酸単位の含有割合は、全ジカルボン酸単位である脂肪族ジカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位との合計１００モル％に対して、耐熱性と生分解性のバランスの観点から、好ましくは５モル％～９５モル％であることが好ましく、より好ましくは３５モル％～６５モル％、特に好ましくは４０モル％～６５モル％である。

[0078] （Ｂ２）芳香族－脂肪族ポリエステルとしては、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリエチレンアジペートテレフタレートなどが挙げられる。

市販品を用いてもよく、例えば、アジピン酸／テレフタル酸と１，４－ブタンジオールの縮重合物を主成分とするＢＡＳＦ社製「エコフレックス」（商品名）、デュポン社のBiomax(登録商標）、イーストマンケミカル社のEasterBio（登録商標）などが挙げられる。

[0079] 以上のような（Ｂ２）芳香族－脂肪族ポリエステルとしては、構成要素の脂肪族ジカルボン酸単位、芳香族ジカルボン酸単位の種類、含有比率にもよるが、成形品の強度、各種モデル材材料との接着性に優れる。一方、分散性に乏しいため、水溶性に優れるスルホン酸ＰＶＡ系樹脂と組み合わせた際、完溶時間が、脂肪族ポリエステル（Ｂ１）と比べて長い傾向にある。また、生分解性についても、他の生分解性樹脂と比べて劣る傾向にある。

[0080] （Ｂ２）芳香族－脂肪族ポリエステルの重量平均分子量）は、通常１００

００～４０００００であり、好ましくは１５０００～３０００００、特に好ましくは２００００～２０００００である。重量平均分子量が大きすぎると流動性が低下し、サポート材材料として用いた場合に精密造形性が低下する傾向がある。一方、重量平均分子量が小さすぎると、柔軟性が低下し、フィラメントとしたときに折れやすくなる傾向がある。

[0081] ＜脂肪族ポリエステル（Ｂ１）と芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）との混合比率＞

上記のような構造単位を有する脂肪族ポリエステル（Ｂ１）は、含まれる脂肪族ジカルボン酸の種類にもよるが、一般に、脂肪族ポリエステルは、結晶化度が比較的低く、酵素分解を受けやすくなるため、生分解性を高めることができる。しかしながら、結晶性が低くなりすぎると、軟化しやすく、高温での引張り強度が低下してしまうため、溶融成形品としての用途が限定的になる傾向にある。また、サポート材材料として用いた場合に、積層造形工程において、フィラメント状サポート材材料がノズルに導入される前に軟化してしまい、送り出し不良が発生しやすく、結果として積層造形が中断してしまうおそれがある。フィラメント状サポート材材料の軟化による送り出し不良は、特にチャンバー温度が高温に設定される３Ｄプリンターで発生しやすい傾向にある。

[0082] 一方、芳香族ジカルボン酸単位を含む芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）は、含まれる脂肪族ジカルボン酸単位の種類、芳香族ジカルボン酸単位と脂肪族ジカルボン酸単位との含有比率にもよるが、一般に、結晶化度が高く、高温での引張強度は、脂肪族ポリエステルと比べて高く、ＡＢＳ等のモデル材材料との接着性にも優れる傾向にある。しかしながら、結晶化度が比較的に高いことから、脂肪族ポリエステルと比べて、生分解性が劣る傾向にある。このため、生分解性樹脂として、（Ｂ２）芳香族－脂肪族ポリエステルのみを使用し、生分解性、水溶性に優れる傾向にある酸変性ＰＶＡ系樹脂（Ａ）と組み合わせても、生分解性に対する要求が厳しいサポート材材料や、廃棄可能な溶融成形品材料として用いることは困難な傾向にある。

[0083] 本発明の樹脂組成物は、生分解性樹脂として、脂肪族ポリエステル（Ｂ１）と芳香族ポリエステル（Ｂ２）との混合物を用いることで、酸変性ＰＶＡ系樹脂の水溶性を損なうことなく、柔軟性、造形性、生分解性を確保することが可能となる。

とくに、脂肪族ポリエステル（Ｂ１）と芳香族ポリエステル（Ｂ２）の混合比率（Ｂ１／Ｂ２）を、重量比で、６１／３９～９９／１が好ましく、６５／３５～９８／２がより好ましく、７０／３０～９５／５がさらに好ましく、７５／２５～９０／１０が特に好ましい。このような混合比率とすることで、脂肪族―芳香族ポリエステル（Ｂ２）を含有することによる生分解性、水溶性の低下を抑制し、生分解性については、ＯＥＣＤ基準で求められる６０％以上（ＯＥＣＤ基準の易分解性）を達成することが可能となる。

[0084] また、生分解性樹脂（Ｂ）中の脂肪族ジオール単位の含有率が６０～９９モル％であることが好ましく、より好ましくは７０～９８．５モル％、さらに好ましくは８５～９７モル％である。かかる範囲とすることで、良好な生分解性と造形性を両立することが可能となる。

[0085] なお、脂肪族ポリエステルよりも優れた生分解性を有する生分解性樹脂（例えばポリ乳酸やポリラクトン）と組み合わせることで、生分解性を高めることも考えられる。しかしながら、脂肪族時アルコール単位を有しないポリ乳酸やポリラクトンを組み合わせた場合、成形品として求められる強度を確保しにくい傾向があり、また、サポート材材料として用いた場合には、代表的なモデル材材料であるＡＢＳ樹脂との接着性、造形性に劣る傾向にある。このため、サポート材材料としての用途に利用する樹脂組成物としては、脂肪族ポリエステル（Ｂ１）と組み合わせることが有効である。

[0086] ＜生分解性ポリエステル（Ｂ）としての特性＞

（Ｂ）生分解性ポリエステルのメルトフローレート（ＭＦＲ）は、１９０℃、２．１６ｋｇ荷重で測定した場合、通常１．０ｇ／１０分以上、好ましくは２．０ｇ／１０分以上であり、最も好ましくは３．０ｇ／１０分以上、上限が通常６．０ｇ／１０分以下、好ましくは５．０ｇ／１０分以下、さら

に好ましくは４．０ｇ／１０分以下である。ＭＦＲが１．０ｇ／１０分より小さいと溶融時の流動性が劣るため、樹脂組成物の溶融混錬過程において、ＰＶＡ系樹脂との間で海島構造としての良好なモルホロジーが形成できないため、得られる溶融成形品、サポート材材料の強度が低下する傾向がある。一方、ＭＦＲが６．０ｇ／１０分より大きいと、溶融混錬により調製された樹脂組成物のモルホロジーにおいて、微分散された（Ｂ）生分解性ポリエステルの島部分が小さくなりすぎ、フィラメント、サポート材材料の柔軟性が低下する傾向がある。

[0087] ＜生分解性ポリエステル（Ｂ）の含有量＞

また、サポート材材料において、脂肪族ポリエステル（Ｂ１）と芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）の含有量総量は、（Ａ）酸変性ポリビニルアルコール系樹脂１００重量部あたり、１５～７０重量部とすることが好ましく、より好ましくは２０～６０重量部、さらに好ましくは３０～５０重量部である。生分解性ポリエステル（Ｂ）の含有量が多くなりすぎると、水溶性が低下する傾向にあり、積層造形後の洗浄除去作業性が低下する。

[0088] 一方、生分解性ポリエステル（Ｂ）の含有総量が少なくなりすぎると、モデル材材料との親和性が低下する傾向にあり、ひいては、造形性が低下する原因となる。また、サポート材材料の柔軟性が低下し、造形に供するフィラメント状サポート材材料が折れやすくなる。

[0089] 以上の観点から、サポート材材料中、（Ａ）ＰＶＡ系樹脂１００重量部に対して（Ｂ１）脂肪族ポリエステルは、１２～５５重量部含有されることが好ましく、より好ましくは、２０～５０重量部、さらに好ましくは、２８～４５重量部、特に好ましくは３０～４０重量部である。脂肪族ポリエステル（Ｂ１）の含有割合が少なすぎると、サポート材としてのフィラメントの柔軟性が低下し、造形時にフィラメントが折れやすくなり、積層造形時に積層造形物との接着性が低下する傾向がある。一方、脂肪族ポリエステル（Ｂ１）の含有割合が多くなりすぎると、サポート材材料の水溶性が低下するため、水洗除去作業に要する時間が長くなる。

[0090] また、サポート材材料中、ＰＶＡ系樹脂（Ａ）１００重量部に対する芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）の含有量は、１～２０重量部であることが好ましく、より好ましくは２～１５重量部、さらに好ましくは３～１０重量部である。（Ｂ２）の含有割合が少なくなりすぎると、フィラメントが過柔軟になり、造形時の耐熱性が低下して、フィラメントの送出し性が低下する。また、（Ｂ２）の含有割合が多すぎると生分解性が不十分となる傾向がある。

[0091] （Ｄ）他の成分

（Ｄ－１）他のＰＶＡ系樹脂

本発明の樹脂組成物に含有されるＰＶＡ系樹脂として、生分解性ポリエステル（Ｂ）との相溶性を損なわない範囲内（具体的にはＰＶＡ系樹脂全体の３０重量％以下、好ましくは１０重量％以下）であれば、酸変性されていないＰＶＡ系樹脂、例えば、未変性ＰＶＡ系樹脂、他の変性ＰＶＡ系樹脂などが含まれていてもよい。

[0092] （Ｄ－２）他の生分解性ポリマー

本発明の樹脂組成物に含有される生分解性ポリエステルとして、生分解性、造形性を損なわない範囲内（具体的には生分解性ポリエステル（Ｂ）の１０重量％以下、好ましくは５重量％以下）であれば、（Ｂ１）（Ｂ２）に分類されない生分解性ポリエステルや他の生分解性ポリマーを含んでもよい。

例えば、ポリカプロラクトンやポリ乳酸などの合成生分解性ポリマー；修飾澱粉やセルロース澱粉などの天然高分子などの生分解性ポリマーを含んでもよい。

[0093] （Ｄ－３）フィラー

本発明の樹脂組成物には、生産物となる成形品の求められる特性に応じて、適宜フィラーが含有されていてもよい。フィラーとしては生分解性物質あるいは天然物を用いることが好ましい。生分解性フィラーとしては、例えば、デンプン、セルロース、他の生分解性プラスチックがあり、天然物では、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリロナイト等が挙げられる。かか

るフィラーの平均粒子径としては通常０．１～５０μｍ、更には５～３０μｍ、特には１０～２０μｍが好ましい。小さすぎると樹脂への練り込みが困難となる傾向があり、大きすぎると表面荒れや強度の低下の原因となるだけでなく、水洗除去により生成される廃液（ＰＶＡ系樹脂水溶液）中に含まれるフィラーからなる分散質を、分離除去する必要がある。

なお、ここで言う平均粒子径とは、レーザー回折法で測定した粒子径D_{50}を指す。

[0094] フィラーの含有量は、用途に応じて異なる。樹脂組成物をサポート材材料として用いる場合、サポート材材料中のフィラー含有量は、０．３～４０重量％が好ましく、更には２～３０重量％、特には５～１０重量％が好ましい。少なすぎるとフィラー含有の効果が得られない傾向があり、多すぎると、サポート材材料として使用した場合に得られるサポート構造体の表面の平滑性が低下したり、強度が低下する傾向がある。

[0095] （Ｄ－４）その他の成分

本発明の樹脂組成物には、上記成分以外に、可塑剤、酸化防止剤、着色剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、滑剤等の公知の添加剤、また他の熱可塑性樹脂を適宜配合してもよい。しかしながら、これらの添加剤は、本発明の樹脂組成物の廃棄容易性、環境適合性を損なわないために、含有量は、２０重量％以下、さらには１０重量％以下、さらには１重量％以下、特には０．５重量％以下であることが好ましく、また、生分解性のものや、バイオベース材料などの環境に優しい（エコフレンドリー）ものを用いることが好ましい。

[0096] 以上のような組成を有する本発明の樹脂組成物は、粉体、ペレット、フィルム、フィラメント、成形体などの種々の形態とすることができ、用途に応じて種々の形態を採用できる。

[0097] ＜積層造形用サポート材材料及びその製造方法＞

本発明の樹脂組成物の代表的な用途であるサポート材材料（積層造形用サポート材材料）とその製造方法について、以下に説明する。

[0098] 本発明のサポート材材料は、本発明の樹脂組成物を含む。

サポート材材料の形態は、特に限定しない。樹脂組成物の形態にならって、ペレット状、フィルム状なども可能であるが、好ましくはフィラメント状である。

[0099] フィラメント状のサポート材材料は、樹脂組成物を単軸押出機により溶融混練し、フィラメント状に押出し、冷却後、リールに巻き取ったフィラメント形態のサポート材材料として提供されることができる。

[0100] 本発明の樹脂組成物は、柔軟で且つ強度を有することから、３Ｄプリンタのように、フィラメントとして送り出され、長時間にわたって安定的に送り出しが必要となる仕様で用いられるサポート材材料として好適に用いることができる。

[0101] 具体的には、二軸押出機での溶融混練で得られたペレット状組成物を単軸押出機にて加熱溶融混練後、１穴もしくは多穴のストランドダイスから径１．５～３．０ｍｍのフィラメント状に押出し、空冷により冷却固化した後、リールに巻き取った状態で提供される。このようなフィラメント状サポート材は、積層造形の際に、ヘッドから、モデル材材料とともに送りだして積層造形することができるので、便利である。フィラメント状サポート材の場合、リールの巻きつけ工程で破断しない程度の柔軟性と靭性、積層造形の際、移動するノズルやステージに追随してフィラメントがヘッドに遅滞なく送り出される程度の剛性、さらにチャンバー温度が比較的高温に設定される場合であってもフィラメントがヘッドに遅滞なく送り出される剛性を保持できることが求められるが、本発明のサポート材材料は、これらの要件を満足することができる。

[0102] また、本発明のサポート材材料は、ＯＥＣＤ３０１Ｆに定める評価方法における生分解度が、易生分解性と判断される６０％以上である。したがって、積層造形物からサポート構造体を除去するための洗浄処理により生じた廃液としての、サポート材材料の水溶液は、生分解性物質に該当する。

したがって、近年の厳しい積層造形後の廃水処理についても、水洗除去で生じた廃水を排出することができる。

[0103] 〔積層造形物及び立体構造体の製造方法〕

以下に、本発明のサポート材材料を用いて積層造形により作製した積層造形物、及び立体構造体の製造方法について説明する。

本明細書にいう積層造形物とは、所望の形状を有する立体構造体（モデル材）を積層造形する際に得られる積層造形物であり、サポート構造体とモデル材とが一体的に構成されたものである。

[0104] 本発明のサポート材材料を用いて、所望の形状を有する立体構造体（モデル材）を作製する方法（立体構造体の製造方法）は、本発明の積層造形用サポート材材料及びモデル材材料の各フィラメントを、軟化溶融状態で積層、固化して積層造形物を作製する工程；並びに前記積層造形物を、水と接触させる工程を含む。

[0105] 本発明のサポート材材料を適用できるモデル材の構成材料（熱可塑性樹脂）としては、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレンコポリマー（ＡＢＳ）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、グリコール変性ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴＧ）、ポリヒドロキシアルカノエート（ＰＨＡ）、木材充填複合材料、金属充填複合材料、炭素繊維充填複合材料、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）、熱可塑性エラストマー（ＴＰＥ）、熱可塑性ポリウレタン（ＴＰＵ）、ポリオレフィン、ポリプロピレン（ＰＰ）、アクリロニトリルスチレンアクリレート（ＡＳＡ）、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスチレン（ＰＳ）、ポリオキシメチレン（ＰＯＭ）、及びこれらの混合物などが挙げられる。

[0106] 以上のような立体構造体の製造方法において、積層造形物を作製する工程を実施する積層造形装置としては、モデル材材料とサポート材材料を、それぞれフィラメント形状で押し出すことができるヘッドを複数個有する熱溶融積層造形タイプの積層造形装置であればよい。例えば、フラッシュフォージ社製クリエイト、レイズ・エンタープライズ社製Eagleed、３Ｄシステムズ社製MBot Grid II、Ninjabot社製NJB-200W、Airwolf社製EVO等のデュアルヘッ

ドタイプのFDM型積層造形装置に適用することができる。

モデル材材料及びサポート材材料のストランド又はフィラメントは積層造形装置の別々のヘッドに供給され、ヘッド部で加熱溶融され、所定形状を造形するように、順次、積層されていく。

[0107] ヘッド部の温度は使用するモデル材材料、サポート材材料の融点、軟化点により適宜選択され、通常１５０～３００℃である。また、２００～１０００ｐｓｉの圧力で押出され、積層ピッチは通常０．０４～０．２ｍｍである。

[0108] 溶融押出しされたサポート材材料及びモデル材材料は、順次冷却により固化され、その上を新たに溶融押し出しされたサポート材材料及びモデル材材料が積層・固化されることで、目的とするモデル材を含む積層造形物が形成される。

[0109] ノズルヘッドで溶融軟化したフィラメントが、ステージ上に順次送り出され、設計された形状に基づいて、順次積層造形されていく。サポート材材料のフィラメントは、Ｘ、Ｙ、Ｚ方向に動く高温ノズル内に押し付けられるようにして溶融され、ノズル穴から溶融樹脂がステージや前積層造形樹脂部分に積層塗工供給される。このとき、ノズルの動く速度（造形速度）、造形の正確さの観点から、フィラメント径が一定に保たれた状態でリールから送り出され、積層されていく必要がある。この点、サポート材材料の剛性が不足（過度な柔軟化）していると、フィラメントを高温ノズルの内側に押し付け、吐出させるだけの、フィラメント送り力が発生しない。このため、ノズルから溶融樹脂が吐出できず、結果として積層造形が困難になる。ところで、積層造形中の雰囲気温度（積層造形装置のチャンバー温度）を低く設定しすぎると、モデル材造形物の固化が早まる。早すぎる固化は、樹脂収縮が大きくなりやすく、過剰変形により所望のモデル材の造形物が得られにくくなる傾向がある、このような理由から、３Ｄプリンターでは、チャンバー設定温度を４０℃以上、好ましくは６０℃以上、より好ましくは６５℃以上に設定することが一般的になっている。

本発明のサポート材材料は、融点、軟化温度が低下しすぎることなく、生分解性を改善しているので、いわゆるモデル材との接着性に基づく造形性、フィラメント送出し安定性に基づく造形性の要求も充足できる。

[0110] 積層造形物を水と接触させる工程は、積層造形されたサポート構造体とモデル材構造体とが一体化した積層造形物から、サポート構造体を水洗除去する工程となる。サポート構造体の水洗除去方法としては、容器に入れた水又は温水に浸漬しても良いし、流水で洗い流してもよい。浸漬する場合、除去時間を短縮する為に攪拌したり、超音波を与えてもよい。水温は２５～８０℃程度が好ましい。溶解除去にはサポート構造体の重量に対し、１０～１００００倍程度の水もしくは温水が使用される。

積層造形物から、サポート構造体を除去することで、複雑な立体構造を有するモデル材（立体構造体）が得られる。

[0111] ＜溶融成形品及びフィラメント＞

本発明の樹脂組成物は、ＯＥＣＤ３０１Ｆの易溶解性の基準をクリアできることから、水洗等の工程で生じた廃水（ＰＶＡ系樹脂水溶液）だけでなく、成形品としても易生分解性である。よって、特段分離処理をしなくても、そのまま廃棄（排水）することが可能である。したがって、水洗除去方法として、比較的多量の水（温水）を使用する流水による水洗除去を好ましく採用できるサポート材材料としての他、長期間の耐久性が求められない、シングルユース又はディスポザルな食品用容器や包装容器の成形品材料として利用することができる。

[0112] 本発明は、本発明の樹脂組成物を含む成形品材料から製造される溶融成形品も含む。

本発明の樹脂組成物は、溶融成形材料として用いることができ、得られる成形品も適度な強度、柔軟性、耐熱性を有している。

[0113] 本発明のフィラメントは、上記溶融成形品の代表的な一例であり、本発明の樹脂組成物を含むフィラメントを含む。

フィラメントの製造方法は、前述のフィラメント状サポート材材料の製造

方法を適用することができる。

実施例

[0114] 以下、実施例をあげて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」は、重量基準を意味する。

[0115] 〔測定評価方法〕

１．変性ＰＶＡ系樹脂の特性

（１）ケン化度

残存酢酸ビニル単位の加水分解に要するアルカリ消費量の分析により求めた。

[0116] （２）重合度

ＪＩＳ　Ｋ６７２６に準じて測定した２０℃における４％水溶液粘度（ｍＰａ・ｓ）から算出される数平均重合度で表す。

[0117] （３）変性度

変性基（スルホン酸基又はその塩含有基を有する構造単位）の量を、^{1}Ｈ－ＮＭＲ（３００ＭＨｚプロトンＮＭＲ、ｄ６－ＤＭＳＯ溶液、内部標準物質；テトラメチルシラン、５０℃）にて測定した積分値より算出した。

[0118] ２．フィラメント送出し安定性

ＦＤＭ型デュアルヘッド３Ｄプリンター（Ａｉｒｗｏｌｆ３Ｄ社製ＥＶＯ）に上記で得られたフィラメント状サポート材材料をノズルヘッド（２２０℃）にセットして、プリンターを５時間にわたって作動させた。

プリンターの動作中に、フィラメントの引き出しがストップした場合のチャンバーの設定温度を異常発生温度とした。フィラメントが軟化しすぎると、高温ノズルの内側にフィラメントを送り当て、溶融させ、溶融樹脂を吐出させるだけのフィラメント送り力が働けないため、ノズルから溶融樹脂が吐き出せず、結果的に積層造形ができなくなる。

[0119] チャンバーの設定温度３０℃、４０℃、５０℃、６０℃、６５℃の場合について、上記のようにプリンターを作動させ、異常発生温度を調べた。６５

℃でも正常送り出しができた場合には、測定値を「＞６５℃」とした。

[0120] ３．造形性（モデル材との接着性）

モデル材材料としてＡＢＳ樹脂を使用し、作製したフィラメント状サポート材材料を用いて、ＦＤＭ型デュアルヘッド３Ｄプリンター（Ａｉｒｗｏｌｆ３Ｄ社製ＥＶＯ）で、図１に示す積層造形物を積層造形する際の造形性を評価した。図１中、１はサポート材材料からなる造形物（サポート構造体）であり、２はモデル材材料で造形されたＬ字状モデル材であり、３はステージである。

[0121] モデル材材料のノズルヘッドの設定温度は２３５℃であり、サポート材材料のノズルヘッドの設定温度は２１０℃とした。プラットフォーム（ステージ）の設定温度を８０℃とした。チャンバー内の温度は６５℃に設定した。

[0122] 作成した積層造形物の造形状況、及び積層造形物におけるα面、β面、γ面でのサポート構造体とモデル構造体との接着強度（手による引き剥がし可能性の有無）に基づき、下記基準で評価した。なお、α面とはサポート材材料からなる造形物１上にモデル材２が積層される面であり、β面は造形されたモデル材２上にサポート構造体１が積層する面であり、γ面はステージ３とサポート材１との接触面である。

[0123] 優：サポート材とモデル材との剥離がなく、造形性に対する影響なし。

良：接着性もあり、基本的に問題なく造形はできたが、部分的に変形や反りが認められた。

可：造形はできたが、接着性が弱く、容易に剥離する。

[0124] ４．水溶解性（完溶時間）

樹脂組成物を用いて溶融押出により得られたフィラメントを、長さ２ｍｍにカッティングした。得られたカッティング物５ｇを、９０メッシュの金網籠の中に入れる。その金網籠を４０℃、５００ｍｌの撹拌下（３００ｒｐｍ）の湯浴に浸漬し、金網籠上のペレットが溶解消滅するまでの時間（完溶時間：分）を測定する。完溶時間が短いほど、水溶性に優れている。

[0125] ５．生分解性（％）

ＯＥＣＤ３０１Ｆに規定する方法に準じて測定した。すなわち、対象とする物質を、所定条件下で６０日間培養したときの生分解度を調べた。生分解度が６０％を超えていれば、易分解性であると判断できる。

[0126] 〔酸変性ＰＶＡ系樹脂〕

以下のような特性を有する２種類の酸変性ＰＶＡ系樹脂を用いた。

（１）Ｓ－ＰＶＡ１

ケン化度：８７．３モル％

数平均重合度：３８５

スルホン酸基又はその塩含有基を有する構造単位の量（変性率）：１．５モル％

[0127] （２）Ｓ－ＰＶＡ２

ケン化度：８７．３モル％

数平均重合度：３７０

スルホン酸基又はその塩含有基を有する構造単位の量（変性率）：１．７モル％

[0128] 〔生分解性樹脂〕

以下に示す生分解性樹脂を用いた。

・ポリブチレンサクシネートアジペート（ＰＢＳＡ（三菱ケミカル社のＢｉｏ－ＰＢＳ）、融点８４℃）、全脂肪族ジカルボン酸単位のうち、コハク酸単位の含有率は７４％

・ポリブチレンサクシネート（ＰＢＳ（三菱ケミカル社のＢｉｏ－ＰＢＳ）、融点１１５℃）

・ポリブチレンアジペートテレフタレート（ＰＢＡＴ（ＢＡＳＦ社製「Ecoflex C1200」）、融点１２０℃）、ジカルボン酸単位のうち、テレフタル酸単位の含有率は、４７％

・ポリ乳酸（ＰＬＡ）

Ingeo Biopolymer社製「４０３２Ｄ」

・ポリカプロラクトン（ＰＣＬ）

Ingevity社の「Ｃａｐａ（登録商標）６８００」

[0129] 〔樹脂組成物の調製〕

樹脂組成物Ｎｏ．１－７：

上記で製造したスルホン酸変性ＰＶＡ系樹脂１又は２のいずれか１００部と、表１に示す生分解性樹脂４２．９重量部とを混合したブレンド物を、二軸押出機に供給し、ペレット状組成物を得た。当該ペレットを下記単軸押出機を用いて溶融混練し、直径２．８５ｍｍのフィラメント状に押出して、ベルト上で空冷し、リールに巻き取ってフィラメントを得た。

単軸押出機：テクノベル社製SZW20GT-24MG-STD　２０ｍｍφ　Ｌ／Ｄ＝２４

押出温度：Ｃ１／Ｃ２／Ｃ３／Ｈ／Ｄ＝１７０／１９０／２００／２１０／２１０℃

回転数：４０ｒｐｍ

吐出量：１．０ｋｇ／ｈｒ

[0130] 上記で作成した樹脂組成物Ｎｏ．１－７について、上記測定評価方法に基づき、フィラメント送出し安定性、造形性、水溶性、生分解性を評価した。結果をあわせて表１に示す。

[0131]

[表1]

No			1	2	3	4	5	6	7
PVAの種類			S-PVA1	S-PVA1	S-PVA1	S-PVA2	S-PVA1	S-PVA1	S-PVA1
生分解性樹脂(部/PVA100部)	PBSA		34.3	38.6	25.7	—	42.9	—	—
	PBS		—	—	—	—	—	—	—
	PBAT		8.6	4.3	17.2	42.9	—	—	8.6
	PLA		—	—	—	—	—	—	34.3
	PCL		—	—	—	—	—	42.9	—
	B1/B2比		9/1	8/2	6/4	0/10	10/0	—	—
評価	フィラメント送出し安定性(℃)		>65	>65	>65	>65	40	<30	>65
	造形性	α面	良	優	良	良	可	造形不可	可
		β面	優	優	優	優	可		可
		γ面	優	優	優	優	良		良
	水溶性(min)		40	42	44	41	30	30	45
	生分解性(%)		62	65	58	59	69	72	42

PBSA：ポリブチレンサクシネートアジペート
PBS：ポリブチレンサクシネート
PBAT：ポリブチレンアジペートテレフタレート
PLA：ポリ乳酸
PCL：ポリカプロラクトン

[0132] No．6は、生分解性に優れるポリカプロラクトンを組み合わせた場合である。水溶性、生分解性に優れるが、フィラメント送り出し性、造形性が劣

っていた。Ｎｏ．５は、生分解性樹脂として、脂肪族ポリエステル（Ｂ１）のみを用いた場合である。ポリカプロラクトンの場合と同様に、優れた水溶性、生分解性を示した。フィラメント送り出し性、造形性については、ポリカプロラクトンを用いた場合よりも改善できたものの、過柔軟で、チャンバー温度が高温になるとフィラメント送り異常が発生し、造形不可となる現象が現れた。サポート材材料としては満足できるレベルではなかった。

[0133] 一方、生分解性樹脂として、芳香族ジカルボン酸単位を含む生分解性ポリエステル（Ｂ２）を用いると（Ｎｏ．４）、フィラメント送り出し安定性、造形性を満足することができ、また水溶性についても水溶性（水溶解速度）が良好かつ生分解ポリエステルとの相溶性が向上したＳ－ＰＶＡ２を用いることで満足させることが可能であったが、生分解性については、脂肪族ポリエステル（Ｂ１）、ポリカプロラクトンと比べて劣り、生分解性基準をクリアできなかった。このため、廃棄可能な成形品材料として使用することはできない。

[0134] 一方、生分解性樹脂として、脂肪族ジカルボン酸単位を含む生分解性ポリエスル（Ｂ１）と芳香族ジカルボン酸単位を含む生分解性ポリエステル（Ｂ２）の混合物を用いた場合（Ｎｏ１．～３）、Ｂ１/Ｂ２比として、６１／３９～９９／１の範囲内とすることで（Ｎｏ．１、２）、フィラメント送り出し性、造形性、水溶性、生分解性のすべてを充足することができた。

[0135] Ｎｏ．７とＮｏ．１とは、芳香族ジカルボン酸単位を含む生分解性ポリエステル（Ｂ２）と組み合わせて使用する生分解性樹脂の種類が、Ｎｏ．１では脂肪族ポリエステル（Ｂ１）であったのに対して、Ｎｏ．７ではポリ乳酸である点が相違する。生分解性樹脂中の芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）の含有割合は同じであるが、造形性の改善が十分でなく、さらに驚くことに、生分解性についてＮｏ．４よりも低下していた。Ｎｏ．１～３では、酸変性ＰＶＡ（Ａ）と芳香族ポリエステル（Ｂ２）との共存下で使用する生分解性樹脂として、酸変性ＰＶＡ（Ａ）および芳香族ポリエステル（Ｂ２）との相溶性に優れた脂肪族ポリエステル（Ｂ１）を用いることにより、生分解

性ポリエステル（Ｂ）のＰＶＡ樹脂中での均一微分散性が向上し、生分解性が改善できたと考えられる。

[0136] よって、廃棄可能な成形品材料、廃水処理が容易なサポート材材料として好適な樹脂組成物は、生分解性樹脂として、脂肪族ポリエステル（Ｂ１）及び芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）を、（Ｂ１）／（Ｂ２）＝６１／３９～９９／１の範囲で含む生分解性樹脂を、酸変性ＰＶＡ系樹脂と組み合わせた樹脂組成物であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0137] 本発明の樹脂組成物は、水溶性、生分解性に優れ、しかも強度、柔軟性を有し、他の成形品材料との接着性にも優れている。よって、単独で廃棄可能な成形品材料として、あるいは積層造形用サポート材材料として好適に用いることができる。そして、積層造形用サポート材材料として用いた場合、造形性に優れ、しかも積層造形後には、水洗により除去することができる上に、水洗除去処理により生じた廃水は、ＯＥＣＤ基準の易分解性物質に該当することから、特段の処理を施すことなく、排水することができる。よって、積層造形後の水洗除去、水洗除去後の廃液処理が簡便な、立体構造体の製造に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 酸変性基を有するポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）と、生分解性ポリエステル（Ｂ）とを含む樹脂組成物において、

前記（Ｂ）生分解性ポリエステルは、脂肪族ジオール単位と主鎖炭素数２～１０の脂肪族ジカルボン酸単位を含む脂肪族ポリエステル（Ｂ１）；及び脂肪族ジオール単位と主鎖炭素数２～１０の脂肪族ジカルボン酸単位と芳香族ジカルボン酸単位を含む芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）を含み、前記（Ｂ１）と（Ｂ２）の含有比率が、（Ｂ１）／（Ｂ２）＝６１／３９～９９／１であることを特徴とする樹脂組成物。

[請求項2] 前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）１００重量部に対する前記（Ｂ）生分解性ポリエステルの含有量は３０～６０重量部である請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記脂肪族ポリエステル（Ｂ１）が、主鎖炭素数４～１０の脂肪族ジカルボン酸単位及び主鎖炭素数４未満の脂肪族ジカルボン酸単位を含んでいる脂肪族ポリエステルである請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）の芳香族単位の含有率は５～９５モル％である請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記生分解性ポリエステル（Ｂ）中の脂肪族ジオール単位の含有率が６０～９９モル％である請求項１に記載の樹脂組成物。

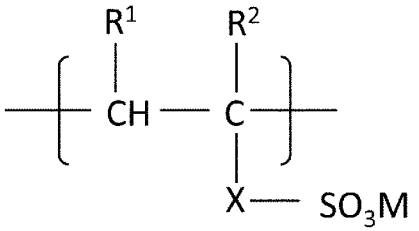
[請求項6] 前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）１００重量部あたり、前記脂肪族ポリエステル（Ｂ１）は２５～５０重量部；及び前記芳香族－脂肪族ポリエステル（Ｂ２）は５～１５重量部含有する請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記ポリビニルアルコール（Ａ）が有する酸変性基が、スルホン酸基またはその塩含有基であるポリビニルアルコールである請求項１に記載の樹脂組成物。

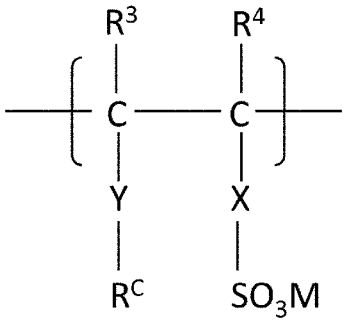
[請求項8] 前記ポリビニルアルコール系樹脂（Ａ）が、スルホン酸基又はその

塩含有基として、下記式（３－１）、（３－２）、又は（３－３）で表される構造単位を０．５～３モル％含有するポリビニルアルコール系樹脂である請求項１に記載の樹脂組成物。

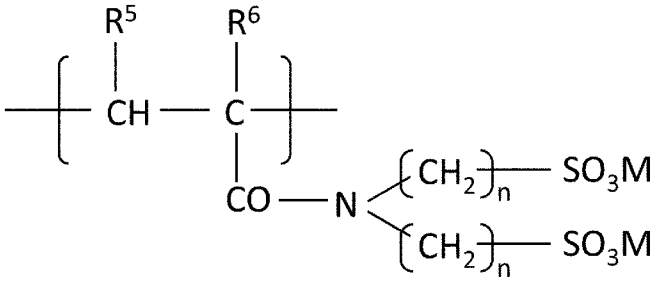
[化3]



(3-1)



(3-2)



(3-3)

（式中、Ｍは水素又はアルカリ金属又はアンモニウム基、Ｘ，Ｙは介在基である）

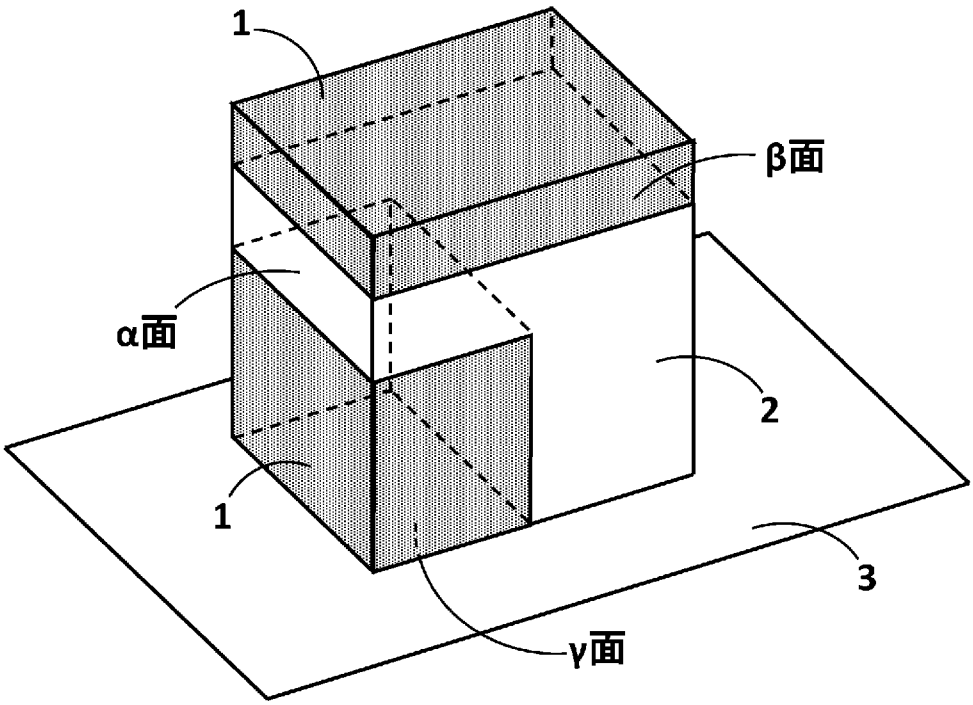
[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の樹脂組成物を含む溶融成形品。

[請求項10] 前記溶融成形品は、フィラメントである請求項９に記載の溶融成形品。

[請求項11] ＯＥＣＤ３０１Ｆで測定される生分解度が６０％以上である請求項９に記載の溶融成形品。

[請求項12] 請求項１～８のいずれか１項に記載の樹脂組成物を含むサポート材材料。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/010895

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 29/04(2006.01)i; ***B29C 64/118***(2017.01)i; ***B29C 64/40***(2017.01)i; ***B33Y 10/00***(2015.01)i; ***B33Y 70/10***(2020.01)i; ***B33Y 80/00***(2015.01)i; ***C08L 67/02***(2006.01)i
FI: C08L29/04 B; B29C64/118; B33Y10/00; B33Y70/10; B33Y80/00; B29C64/40; C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L29/04; B29C64/118; B29C64/40; B33Y10/00; B33Y70/10; B33Y80/00; C08L67/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2021/200153 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 07 October 2021 (2021-10-07) claims, paragraphs [0001], [0010], [0054]-[0061], [0063], examples	1-12
Y	JP 2022-157778 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 14 October 2022 (2022-10-14) paragraphs [0019], [0043], [0045]	1-12
Y	WO 2003/042302 A1 (NEW JAPAN CHEMICAL CO., LTD.) 22 May 2003 (2003-05-22) p. 24, line 27 to p. 25, line 3	1-12
Y	WO 2021/201185 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 07 October 2021 (2021-10-07) paragraphs [0024], [0025], [0028]	1-12
A	JP 2018-99788 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 28 June 2018 (2018-06-28)	1-12

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 May 2024	**04 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/010895

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-118541 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 30 June 2014 (2014-06-30)	1-12
A	WO 2020/067543 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 02 April 2020 (2020-04-02)	1-12
A	JP 2011-88429 A (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) 06 May 2011 (2011-05-06)	1-12
A	JP 2003-221786 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 08 August 2003 (2003-08-08)	1-12
A	US 2021/0147673 A1 (QINGDAO FULLSUN BIOTECHNOLOGY CO., LTD) 20 May 2021 (2021-05-20)	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/010895

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/200153 A1	07 October 2021	US 2023/0023495 A1 claims, paragraphs [0001], [0010], [0068]-[0074], [0076], examples EP 4130056 A1 CN 115335208 A	
JP 2022-157778 A	14 October 2022	(Family: none)	
WO 2003/042302 A1	22 May 2003	US 2005/0001349 A1 paragraph [0105] EP 1454958 A1 AT 341590 T KR 10-2005-0044467 A CN 1585802 A TW 200304473 A	
WO 2021/201185 A1	07 October 2021	JP 2023-72094 A	
JP 2018-99788 A	28 June 2018	(Family: none)	
JP 2014-118541 A	30 June 2014	US 2015/0337129 A1 WO 2014/097947 A1 EP 2937386 A1	
WO 2020/067543 A1	02 April 2020	US 2021/0206965 A1 EP 3858918 A1 CN 112771116 A	
JP 2011-88429 A	06 May 2011	JP 2013-109371 A US 2012/0189831 A1 WO 2011/037032 A1 EP 2481580 A1 CN 102548762 A KR 10-2012-0073232 A	
JP 2003-221786 A	08 August 2003	(Family: none)	
US 2021/0147673 A1	20 May 2021	CN 112644127 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/010895

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 29/04(2006.01)i; B29C 64/118(2017.01)i; B29C 64/40(2017.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B33Y 70/10(2020.01)i; B33Y 80/00(2015.01)i; C08L 67/02(2006.01)i
FI: C08L29/04 B; B29C64/118; B33Y10/00; B33Y70/10; B33Y80/00; B29C64/40; C08L67/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L29/04; B29C64/118; B29C64/40; B33Y10/00; B33Y70/10; B33Y80/00; C08L67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2021/200153 A1（三菱ケミカル株式会社）07.10.2021（2021-10-07） 請求の範囲，[0001]，[0010]，[0054]-[0061]，[0063]，実施例	1-12
Y	JP 2022-157778 A（三菱ケミカル株式会社）14.10.2022（2022-10-14） [0019]，[0043]，[0045]	1-12
Y	WO 2003/042302 A1（新日本理化株式会社）22.05.2003（2003-05-22） 第２４ページ２７行目～第２５ページ３行目	1-12
Y	WO 2021/201185 A1（三菱ケミカル株式会社）07.10.2021（2021-10-07） [0024]-[0025]，[0028]	1-12
A	JP 2018-99788 A（日本合成化学工業株式会社）28.06.2018（2018-06-28）	1-12
A	JP 2014-118541 A（日本合成化学工業株式会社）30.06.2014（2014-06-30）	1-12
A	WO 2020/067543 A1（三菱ケミカル株式会社）02.04.2020（2020-04-02）	1-12

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
21.05.2024	04.06.2024

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

権限のある職員（特許庁審査官）
前田　直樹 4W 4804
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-88429 A (三菱樹脂株式会社) 06.05.2011 (2011-05-06)	1-12
A	JP 2003-221786 A (三井化学株式会社) 08.08.2003 (2003-08-08)	1-12
A	US 2021/0147673 A1 (QINGDAO FULLSUN BIOTECHNOLOGY CO., LTD) 20.05.2021 (2021-05-20)	1-12

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/010895

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/200153 A1	07.10.2021	US 2023/0023495 A1 Claims, [0001], [0010], [0068]-[0074], [0076], EXAMPLES EP 4130056 A1 CN 115335208 A	
JP 2022-157778 A	14.10.2022	（ファミリーなし）	
WO 2003/042302 A1	22.05.2003	US 2005/0001349 A1 [0105] EP 1454958 A1 AT 341590 T KR 10-2005-0044467 A CN 1585802 A TW 200304473 A	
WO 2021/201185 A1	07.10.2021	JP 2023-72094 A	
JP 2018-99788 A	28.06.2018	（ファミリーなし）	
JP 2014-118541 A	30.06.2014	US 2015/0337129 A1 WO 2014/097947 A1 EP 2937386 A1	
WO 2020/067543 A1	02.04.2020	US 2021/0206965 A1 EP 3858918 A1 CN 112771116 A	
JP 2011-88429 A	06.05.2011	JP 2013-109371 A US 2012/0189831 A1 WO 2011/037032 A1 EP 2481580 A1 CN 102548762 A KR 10-2012-0073232 A	
JP 2003-221786 A	08.08.2003	（ファミリーなし）	
US 2021/0147673 A1	20.05.2021	CN 112644127 A	