

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7644012号
(P7644012)

(45)発行日 令和7年3月11日(2025.3.11)

(24)登録日 令和7年3月3日(2025.3.3)

(51)国際特許分類

F I

| | | | | |
|---------|-------|-----------|---------|-------|
| C 0 8 L | 67/00 | (2006.01) | C 0 8 L | 67/00 |
| C 0 8 G | 69/26 | (2006.01) | C 0 8 G | 69/26 |
| C 0 8 G | 69/44 | (2006.01) | C 0 8 G | 69/44 |
| C 0 8 K | 5/42 | (2006.01) | C 0 8 K | 5/42 |
| C 0 8 L | 77/06 | (2006.01) | C 0 8 L | 77/06 |

請求項の数 14 (全33頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-545544(P2021-545544)
 (86)(22)出願日 令和2年9月8日(2020.9.8)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2020/033929
 (87)国際公開番号 WO2021/049481
 (87)国際公開日 令和3年3月18日(2021.3.18)
 審査請求日 令和5年6月1日(2023.6.1)
 (31)優先権主張番号 特願2019-164904(P2019-164904)
 (32)優先日 令和1年9月10日(2019.9.10)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番
 10号
 (74)代理人 110000729
 弁理士法人ユニアス国際特許事務所
 (72)発明者 尾之上 昭弘
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式
 会社研究所内
 (72)発明者 吉村 忠徳
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式
 会社研究所内
 (72)発明者 野呂 堯広
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式
 会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

スルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA1、スルホン酸塩基を有さない芳香族ジカルボン酸モノマーユニットB1、及び芳香族モノマーユニットC1を有する樹脂1、並びにスルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA2、スルホン酸塩基を有さない芳香族ジカルボン酸モノマーユニットB2、及び脂肪族モノマーユニットC2を有する樹脂2を含有し、

前記樹脂2は、前記樹脂1を構成するモノマーユニット以外のモノマーユニットを含み、

前記樹脂2の含有量に対する前記樹脂1の含有量の質量比が、0.9以上2.0以下であり、

10

前記樹脂1中の、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットB1に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA1のmol比が、20/80以上90/10以下であり、

前記芳香族モノマーユニットC1が、芳香族ジオールから誘導され、

前記脂肪族モノマーユニットC2が、脂肪族ジオールから誘導され、

前記樹脂1及び前記樹脂2はいずれも3価以上の多価カルボン酸から誘導されるモノマーユニットを有さない、樹脂組成物。

【請求項2】

前記樹脂組成物中の、前記樹脂1の含有量が、40質量%以上90質量%以下である

20

、請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

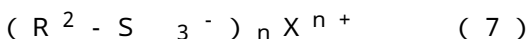
前記樹脂 1 中の、カルボキシ基と反応する官能基を 2 つ有するモノマーから誘導される全モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族モノマーユニット C 1 の割合が、80 mol % 以上 100 mol % 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

前記樹脂 2 中の、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット B 2 に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 2 の mol 比が、10 / 90 以上 70 / 30 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

下記一般式 (7) で示される有機塩化合物 を含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。



(前記一般式 (7) 中、 R^2 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を示し、 n は 1 又は 2 の数を示し、 n が 1 のとき、 X^{n+} はナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、アンモニウムイオン、又はホスホニウムイオンを示し、 n が 2 のとき、 X^{n+} はマグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、又は亜鉛イオンを示す。)

【請求項 6】

前記樹脂 1 中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1 の割合が 20 ~ 90 mol % である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 7】

前記樹脂 2 中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 2 の割合が 10 ~ 70 mol % である樹脂を含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

前記樹脂 1 中のスルホン酸塩基の含有量が 0.5 ~ 3.0 mmol / g である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

前記樹脂 2 中のスルホン酸塩基の含有量が 0.5 ~ 3.0 mmol / g である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

前記樹脂 1 の重量平均分子量が 1000 ~ 80000 である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 11】

前記樹脂 2 の重量平均分子量が 5000 ~ 60000 である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含む、三次元造形用可溶性材料。

【請求項 13】

熱溶融積層方式の 3D プリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材であって、前記請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を含む、サポート材。

【請求項 14】

熱溶融積層方式の 3D プリンタによって三次元物体を製造する際の、前記請求項 12 に記載の三次元造形用可溶性材料のサポート材としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境意識への高まりから、廃棄物削減が叫ばれている。それを実現する手段の一つとして製品のリサイクルの取り組みが行われている。

【0003】

印刷層を含んだ状態で回収された包装容器からリサイクルされた材料は着色する。この課題に対し、印刷プライマーとして水溶性高分子を用いると、リサイクル前に印刷層を中性水で、安全に除去することができ、リサイクルされる材料の着色を防止することができる。また、水溶性高分子自体を包装容器材料に使用すると、使用後に水に溶解させて除去及びリサイクルすることができる。

10

【0004】

一方、水溶性高分子においては、水溶性と耐熱性との両立は困難であった。そのため高分子材料の耐熱性を高めるためには、水の影響を小さくするために水への親和性を抑制する方向へと設計されている。そのため、このような高分子材料の除去においては、水以外の溶媒や水以外の成分の水への添加による除去方法の提案がなされている（例えば、特開2018-24243号公報及び特開2017-114930号公報）。

【発明の概要】

【0005】

本発明は、親水性基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA1、親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニットB1、及び芳香族モノマーユニットC1を有する樹脂1、並びに親水性基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA2、親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニットB2、及び脂肪族モノマーユニットC2を有する樹脂2を含有し、前記樹脂2は、前記樹脂1を構成するモノマーユニット以外のモノマーユニットを含み、前記樹脂2の含有量に対する前記樹脂1の含有量の質量比が、0.9以上2.0以下である、樹脂組成物である。

20

【発明の詳細な説明】

【0006】

上記現状に鑑み、耐熱性を維持しながら、水によって容易に除去が可能な材料であれば、高分子材料のリサイクル及び耐熱性を両立できると考えた。

30

【0007】

本発明は、耐熱性を維持しながら、水のみによって容易に除去が可能な樹脂組成物を提供する。

【0008】

本発明は、親水性基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA1、親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニットB1、及び芳香族モノマーユニットC1を有する樹脂1、並びに親水性基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA2、親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニットB2、及び脂肪族モノマーユニットC2を有する樹脂2を含有し、前記樹脂2は、前記樹脂1を構成するモノマーユニット以外のモノマーユニットを含み、前記樹脂2の含有量に対する前記樹脂1の含有量の質量比が、0.9以上2.0以下である、樹脂組成物である。

40

【0009】

本発明によれば、耐熱性を維持しながら、水のみによって除去が可能な樹脂組成物を提供することができる。

【0010】

以下、本発明の一実施形態について説明する。

【0011】

<樹脂組成物>

本実施形態の樹脂組成物は、前記樹脂の生成に係る重合を構成する親水性基以外の親水性基（以下、単に親水性基とも称する。）を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニット

50

A 1、親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニット B 1、及び芳香族モノマーユニット C 1を有する樹脂 1、並びに親水性基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 2、親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニット B 2、及び脂肪族モノマーユニット C 2を有する樹脂 2を含有し、前記樹脂 2は、前記樹脂 1を構成するモノマーユニット以外のモノマーユニットを含み、前記樹脂 2の含有量に対する前記樹脂 1の含有量の質量比が、0.9以上2.0以下である。本実施形態の樹脂組成物によれば、耐熱性を維持しながら、水のみによって除去が可能な樹脂組成物を提供することができる。当該樹脂組成物がこのような効果を奏する理由は定かではないが、以下のように考えられる。

【0012】

前記樹脂 1は芳香族モノマーユニット C 1を有するため、分子鎖の運動性が低い。そのため、前記樹脂 1は樹脂組成物の耐熱性を向上させるが、前記樹脂 1の水溶性は、脂肪族モノマーユニット C 2を有する樹脂 2に比べて低い。一般的に、水への溶解性が低い樹脂と水への溶解性が高い樹脂は相溶性が低い。しかし、前記樹脂 1と前記樹脂 2は親水性基を有していることから、一方の樹脂中の親水性基と他方の樹脂の生成に係る重合を構成する親水性基との相互作用により、相溶性が高いと考えられる。このような前記樹脂 1と前記樹脂 2を有する前記樹脂組成物を水に接触させると、前記樹脂 2が水に溶解することによって、前記樹脂 2と十分に相溶した前記樹脂 1が水に分散しやすくなると考えられる。その結果、本実施形態の樹脂組成物によれば、樹脂 1に由来する耐熱性を維持しながら、水のみによって除去が可能な樹脂組成物を提供することができる

【0013】

[樹脂 1]

[芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1]

前記樹脂 1は、親水性基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニットを有する。本明細書において、前記樹脂 1が有する親水性基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニットを、芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1と称する。また、当該芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1を誘導するための芳香族ジカルボン酸を、芳香族ジカルボン酸 A 1と称する。

【0014】

前記親水性基としては、前記樹脂 2との相溶性を確保する観点から、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基、オキシアルキレン基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、カルボキシル塩基、リン酸基、リン酸塩基、スルホン酸基、及びスルホン酸塩基からなる群より選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。これらの中でも同様の観点から、第4級アンモニウム塩基、オキシアルキレン基、カルボキシル塩基、リン酸塩基、及びスルホン酸塩基からなる群より選ばれる1種又は2種以上が好ましく、第4級アンモニウム塩基、オキシアルキレン基、及びスルホン酸塩基からなる群より選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、スルホン酸塩基が更に好ましい。

【0015】

前記スルホン酸塩基は、前記樹脂 2との相溶性を確保する観点から、 $-SO_3M$ （ただし、Mはスルホン酸塩基を構成するスルホン酸基の対イオンを示し、前記樹脂 2との相溶性を確保する観点から金属イオン及びアンモニウムイオンからなる群より選ばれる1種又は2種以上が好ましく、金属イオンからなる群より選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、アルカリ金属イオン及びアルカリ土類金属イオンからなる群より選ばれる1種又は2種以上が更に好ましく、アルカリ金属イオンからなる群より選ばれる1種又は2種以上が更に好ましく、ナトリウムイオン及びカリウムイオンからなる群より選ばれる1種又は2種が更に好ましく、ナトリウムイオンが更に好ましい。）で表されるスルホン酸塩基が好ましい。

【0016】

前記樹脂 1中の前記親水性基の含有量は、前記樹脂 2との相溶性の向上の観点から

、0.5 mmol/g以上が好ましく、0.6 mmol/g以上がより好ましく、0.7 mmol/g以上が更に好ましく、前記樹脂組成物の耐熱性及び耐湿性を維持する観点から、3.0 mmol/g以下が好ましく、2.0 mmol/g以下がより好ましく、1.5 mmol/g以下が更に好ましい。また、前記樹脂 1 中の前記親水性基の含有量は、前記樹脂 2 との相溶性の向上の観点、並びに前記樹脂組成物の耐熱性及び耐湿性を維持する観点から、0.5 ~ 3.0 mmol/g が好ましく、0.6 ~ 2.0 mmol/g がより好ましく、0.7 ~ 1.5 mmol/g が更に好ましい。なお、本明細書において親水性基の含有量は実施例に記載の方法によって測定する。

【0017】

前記芳香族ジカルボン酸 A 1 は、前記樹脂 2 との相溶性の向上の観点、及び前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、前記親水性基を有する芳香族ジカルボン酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上が好ましく、ヒドロキシ基含有芳香族ジカルボン酸、第1級アミノ基含有芳香族ジカルボン酸、スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸、及びスルホン酸塩基含有芳香族ジカルボン酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、スルホン酸塩基含有芳香族ジカルボン酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上が更に好ましい。これらの中でも同様の観点からスルホフタル酸、及びスルホナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上が好ましく、スルホフタル酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、スルホイソフタル酸及びスルホテレフタル酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上が更に好ましく、スルホイソフタル酸からなる群より選ばれる1種又は2種以上が更に好ましく、5 - スルホイソフタル酸が

10

20

【0018】

前記樹脂 1 の全モノマーユニットの合計に対する前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1 の割合は、前記樹脂 2 との相溶性の向上の観点から、10 mol%以上が好ましく、20 mol%以上がより好ましく、25 mol%以上が更に好ましく、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、50 mol%以下が好ましく、45 mol%以下がより好ましく、40 mol%以下が更に好ましい。また、前記樹脂 1 の全モノマーユニットの合計に対する前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1 の割合は、前記樹脂 2 との相溶性の向上の観点、及び前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、10 ~ 50 mol% が好ましく、20 ~ 45 mol% がより好ましく、25 ~ 40 mol% が更に好ましい。なお、本明細書において樹脂中のモノマーユニットの組成は実施例に記載の方法によって測定する。

30

【0019】

前記樹脂 1 中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1 の割合は、前記樹脂 2 との相溶性の向上の観点から、20 mol%以上が好ましく、40 mol%以上がより好ましく、50 mol%以上が更に好ましく、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、90 mol%以下が好ましく、80 mol%以下がより好ましく、70 mol%以下が更に好ましい。また、前記樹脂 1 中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1 の割合は、前記樹脂 2 との相溶性の向上の観点、及び前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、20 ~ 90 mol% が好ましく、40 ~ 80 mol% がより好ましく、50 ~ 70 mol% が更に好ましい。

40

【0020】**[ジカルボン酸モノマーユニット B 1]**

前記樹脂 1 は、前記親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニットを有する。本明細書において、前記樹脂 1 が有する親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニットをジカルボン酸モノマーユニット B 1 と称する。また、当該ジカルボン酸モノマーユニット B 1 を誘導するためのジカルボン酸をジカルボン酸 B 1 と称する。

【0021】

前記ジカルボン酸 B 1 は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、前記親水性基

50

を有さない芳香族ジカルボン酸及び前記親水性基を有さない脂肪族ジカルボン酸からなる群より選ばれる１種又は２種以上が好ましい。これらの中でも、同様の観点から、テレフタル酸、イソフタル酸、２，５－フランジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、及び１，３－アダマンタンジカルボン酸からなる群より選ばれる１種又は２種以上がより好ましく、テレフタル酸、２，５－フランジカルボン酸、及び２，６－ナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれる１種又は２種以上が更に好ましく、２，６－ナフタレンジカルボン酸が更に好ましい。

【００２２】

前記樹脂 １中の全モノマーユニットの物質量の合計に対する、前記ジカルボン酸モノマーユニットＢ１の物質量の割合は前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、５ｍｏｌ％以上が好ましく、１０ｍｏｌ％以上がより好ましく、１５ｍｏｌ％以上が更に好ましく、前記樹脂 ２との相溶性の向上の観点から、４５ｍｏｌ％以下が好ましく、３０ｍｏｌ％以下がより好ましく、２０ｍｏｌ％以下が更に好ましい。また、前記樹脂 １中の全モノマーユニットの物質量の合計に対する、前記モノマーユニットＢ１の物質量の割合は前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点、及び前記樹脂 ２との相溶性の向上の観点から、５～４５ｍｏｌ％が好ましく、１０～３０ｍｏｌ％がより好ましく、１５～２０ｍｏｌ％が更に好ましい。

10

【００２３】

前記樹脂 １中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、前記ジカルボン酸モノマーユニットＢ１の割合は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、１０ｍｏｌ％以上が好ましく、２０ｍｏｌ％以上がより好ましく、３０ｍｏｌ％以上が更に好ましく、前記樹脂 ２との相溶性の向上の観点から、９０ｍｏｌ％以下が好ましく、６０ｍｏｌ％以下がより好ましく、４０ｍｏｌ％以下が更に好ましい。また、前記樹脂 １中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、前記ジカルボン酸モノマーユニットＢ１の割合は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点、及び前記樹脂 ２との相溶性の向上の観点から、１０～９０ｍｏｌ％が好ましく、２０～６０ｍｏｌ％がより好ましく、３０～４０ｍｏｌ％が更に好ましい。

20

【００２４】

前記樹脂 １中の、前記ジカルボン酸モノマーユニットＢ１に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットＡ１のｍｏｌ比（前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットＡ１／前記ジカルボン酸モノマーユニットＢ１）は、前記樹脂 ２との相溶性の向上の観点から、２０／８０以上が好ましく、４０／６０以上がより好ましく、５０／５０以上が更に好ましく前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から９０／１０以下が好ましく、８０／２０以下がより好ましく、７０／３０以下が更に好ましい。

30

【００２５】

〔芳香族モノマーユニットＣ１〕

前記樹脂 １は、カルボキシ基と反応する官能基を２つ有する芳香族モノマーから誘導される芳香族モノマーユニットを有する。本明細書において、カルボキシ基と反応する官能基を２つ有する芳香族モノマーを芳香族モノマーＣ１と称し、当該芳香族モノマーＣ１から誘導される芳香族モノマーユニットを芳香族モノマーユニットＣ１と称する。

40

【００２６】

前記芳香族モノマーＣ１の炭素数は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、１０以上が好ましく、２０以上がより好ましく、２５以上が更に好ましく、同様の観点から、４０以下が好ましく、３８以下がより好ましく、３５以下が更に好ましい。

【００２７】

前記芳香族モノマーＣ１は、前記樹脂組成物の耐熱性の向上の観点から、芳香族ジオール、芳香族ジアミン及び芳香族アルカノールアミンからなる群より選ばれる１種又は２種以上が好ましく、芳香族ジオールからなる群より選ばれる１種又は２種以上がより好ましく、ビスフェノキシエタノールフルオレン、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾキシエタノールフルオレン、及びビスクレゾールフルオレンからなる群より選ばれる１種又は

50

2種以上が更に好ましく、ビスフェノキシエタノールフルオレンが更に好ましい。

【0028】

前記樹脂 1中の全モノマーユニットの物質量の合計に対する、前記芳香族モノマーユニットC1の物質量の割合は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、5mol%以上が好ましく、40mol%以上がより好ましく、45mol%以上が更に好ましく、前記樹脂組成物の耐湿性を確保する観点から、70mol%以下が好ましく、60mol%以下がより好ましく、55mol%以下が更に好ましい。また、前記樹脂 1中の全モノマーユニットの物質量の合計に対する、前記芳香族モノマーユニットC1の物質量の割合は、前記樹脂組成物の耐熱性及び耐湿性を維持する観点から、5～70mol%が好ましく、40～60mol%がより好ましく、45～55mol%が更に好ましい。

10

【0029】

〔他のモノマーユニット〕

前記樹脂 1は、本実施形態の効果を損なわない範囲で、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA1、前記ジカルボン酸モノマーユニットB1、及び前記芳香族モノマーユニットC1以外の他のモノマーユニットを有していてもよい。当該他のモノマーユニットの例としては、後述の脂肪族モノマーユニットC2が好ましい。

【0030】

前記樹脂 1中の、カルボキシ基と反応する官能基を2つ有するモノマーから誘導される全モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族モノマーユニットC1の割合は、前記樹脂組成物の耐熱性の向上の観点から、25mol%以上が好ましく、50mol%以上がより好ましく、80mol%以上が更に好ましく、90mol%以上が更に好ましく、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、100mol%以下が好ましく、99mol%以下がより好ましい。また、前記樹脂 1中の、カルボキシ基と反応する官能基を2つ有するモノマーから誘導される全モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族モノマーユニットC1の割合は、前記樹脂組成物の耐熱性の向上の観点、及び前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、25～100mol%が好ましく、50～100mol%がより好ましく、80～100mol%が更に好ましく、90～99mol%が更に好ましい。

20

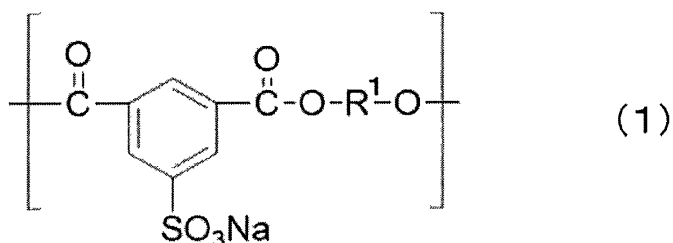
【0031】

前記樹脂 1はポリエステル、ポリアミド又はポリエステルアミドであり、好ましくはポリエステルである。前記樹脂 1の例として、下記一般式(1)で示されるユニット、及び下記一般式(2)で示されるユニットを有する樹脂が例示できる。

30

【0032】

【化1】

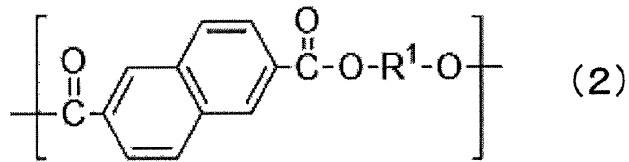


40

【0033】

50

【化 2】



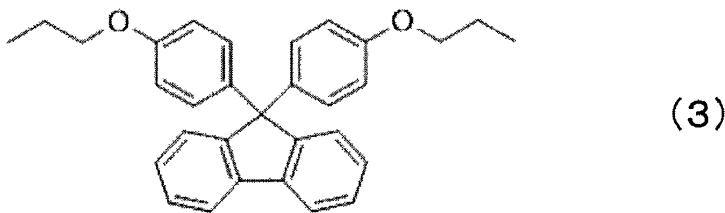
10

【0034】

前記一般式(1)及び(2)中、R¹は下記一般式(3)又は下記一般式(4)で示され、前記一般式(1)及び(2)はブロック結合又はランダム結合であり、ランダム結合が好ましい。

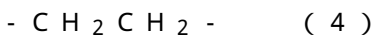
【0035】

【化 3】



20

【0036】



【0037】

前記樹脂 1 の重量平均分子量は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、1000以上が好ましく、10000以上がより好ましく、20000以上が更に好ましく、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、80000以下が好ましく、50000以下がより好ましく、40000以下が更に好ましく、30000以下が更に好ましい。なお、本明細書において重量平均分子量は実施例に記載の方法によって測定する。

30

【0038】

前記樹脂組成物中の前記樹脂 1 の含有量は、前記樹脂組成物の耐熱性の向上の観点から、40質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましく、水への溶解性を付与する観点から、90質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましく、70質量%以下が更に好ましく、50質量%以下が更に好ましい。また、前記樹脂組成物中の前記樹脂 1 の含有量は、前記樹脂組成物の耐熱性の向上の観点、及び水への溶解性を付与する観点から、40～90質量%が好ましく、60～90質量%がより好ましく、60～85質量%が更に好ましい。

40

【0039】

前記樹脂 1 の製造方法には特に限定はなく、従来公知の方法を適用できる。

【0040】

〔樹脂 2〕

〔芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 2〕

前記樹脂 2 は、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットを有する。本明細書において、前記樹脂 2 が有する親水性基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニットを芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 2 と称する。また、当該芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 2 を誘導するための芳香族ジカルボン酸を芳香族ジカルボン酸 A 2 と称する。

50

【0041】

前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA2の好ましい態様は、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA1と同様であり、前記樹脂2の前記樹脂1との相溶性の確保の観点から、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA2は前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA1と同一であることが好ましい。

【0042】

前記樹脂2中の前記親水性基の含有量は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、0.5mmol/g以上が好ましく、0.6mmol/g以上がより好ましく、0.7mmol/g以上が更に好ましく、前記樹脂組成物の耐熱性及び耐湿性を維持する観点から、3.0mmol/g以下が好ましく、2.0mmol/g以下がより好ましく、1.5mmol/g以下が更に好ましい。また、前記樹脂2中の前記親水性基の含有量は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点、並びに前記樹脂組成物の耐熱性及び耐湿性を維持する観点から、0.5~3.0mmol/gが好ましく、0.6~2.0mmol/gがより好ましく、0.7~1.5mmol/gが更に好ましい。

10

【0043】

前記樹脂2の全モノマーユニットの合計に対する前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA2の割合は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、5mol%以上が好ましく、8mol%以上がより好ましく、10mol%以上が更に好ましく、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、35mol%以下が好ましく、30mol%以下がより好ましく、20mol%以下が更に好ましく、15mol%以下が更に好ましい。また、前記樹脂2の全モノマーユニットの合計に対する前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA2の割合は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点、及び前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、5~35mol%が好ましく、8~30mol%がより好ましく、10~20mol%が更に好ましく、10~15mol%が更に好ましい。

20

【0044】

前記樹脂2中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA2の割合は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、10mol%以上が好ましく、15mol%以上がより好ましく、20mol%以上が更に好ましく、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、70mol%以下が好ましく、60mol%以下がより好ましく、40mol%以下が更に好ましく、30mol%以下が更に好ましい。また、前記樹脂2中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA2の割合は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点、及び前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、10~70mol%が好ましく、15~60mol%がより好ましく、20~40mol%が更に好ましく、20~30mol%が更に好ましい。

30

【0045】

[ジカルボン酸モノマーユニットB2]

前記樹脂2は、前記親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニットを有する。本明細書において、前記樹脂2が有する親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニットをジカルボン酸モノマーユニットB2と称する。また、当該ジカルボン酸モノマーユニットB2を誘導するためのジカルボン酸をジカルボン酸B2と称する。

40

【0046】

前記ジカルボン酸モノマーユニットB2の好ましい態様は、前記ジカルボン酸モノマーユニットB1と同様であり、前記樹脂2の前記樹脂1との相溶性の確保の観点から、前記ジカルボン酸モノマーユニットB2は前記ジカルボン酸モノマーユニットB1と同一であることが好ましい。

【0047】

前記樹脂2中の全モノマーユニットの物質量の合計に対する、前記ジカルボン酸モノマーユニットB2の物質量の割合は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、15

50

m o l % 以上が好ましく、25 m o l % 以上がより好ましく、30 m o l % 以上が更に好ましく、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、45 m o l % 以下が好ましく、42 m o l % 以下がより好ましく、40 m o l % 以下が更に好ましい。また、前記樹脂 2 中の全モノマーユニットの物質量の合計に対する、前記モノマーユニット B 2 の物質量の割合は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点、及び前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、15 ~ 45 m o l % が好ましく、25 ~ 42 m o l % がより好ましく、30 ~ 40 m o l % が更に好ましい。

【0048】

前記樹脂 2 中の、前記ジカルボン酸モノマーユニット B 2 に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 2 の m o l 比（前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 2 / 前記ジカルボン酸モノマーユニット B 2）は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点、及び前記樹脂組成物の耐湿性低下抑制の観点から、10 / 90 以上が好ましく、15 / 85 以上がより好ましく、18 / 82 以上が更に好ましく、20 / 80 以上が更に好ましく、同様の観点から 70 / 30 以下が好ましく、65 / 35 以下がより好ましく、60 / 40 以下が更に好ましく、40 / 60 以下が更に好ましく、30 / 70 以下が更に好ましい。

10

【0049】

〔脂肪族モノマーユニット C 2〕

前記樹脂 2 は、カルボキシ基と反応する官能基を 2 つ有する脂肪族モノマーから誘導される脂肪族モノマーユニットを有する。本明細書において、カルボキシ基と反応する官能基を 2 つ有する脂肪族モノマーを脂肪族モノマー C 2 と称し、当該脂肪族モノマー C 2 から誘導される脂肪族モノマーユニットを脂肪族モノマーユニット C 2 と称する。当該脂肪族モノマー C 2 は、脂肪族ジオール、脂肪族ジアミン及び脂肪族アルカノールアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上が好ましく、脂肪族ジオールからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種がより好ましい。

20

【0050】

前記脂肪族ジオールの炭素数は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点、及び前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、2 以上が好ましく、同様の観点から、31 以下が好ましく、25 以下がより好ましく、20 以下が更に好ましく、15 以下が更に好ましい。

30

【0051】

前記脂肪族ジオールとしては、鎖式ジオール、及び環式ジオールからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上が挙げられるが、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点、及び前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、鎖式ジオールからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上が好ましい。

【0052】

前記鎖式ジオールの炭素数は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点、及び前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、2 以上が好ましく、同様の観点から、6 以下が好ましく、4 以下がより好ましく、3 以下が更に好ましく、2 が更に好ましい。

【0053】

前記脂肪族ジオールは、エーテル酸素を有していても良いが、前記脂肪族ジオールが鎖式脂肪族のジオールの場合は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点、及び前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、エーテル酸素の数は 1 以下が好ましく、前記脂肪族ジオールが環式脂肪族のジオールの場合は、同様の観点から、エーテル酸素の数は 2 以下が好ましい。

40

【0054】

前記鎖式ジオールは、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点、及び前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上が好ましく、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオー

50

ル、及び 1, 3 - プロパンジオールからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上がより好ましく、エチレングリコールが更に好ましい。

【 0 0 5 5 】

前記樹脂 2 中の全モノマーユニットの物質量の合計に対する、前記脂肪族モノマーユニット C 2 の物質量の割合は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、30 mol % 以上が好ましく、40 mol % 以上がより好ましく、45 mol % 以上が更に好ましく、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、70 mol % 以下が好ましく、60 mol % 以下がより好ましく、55 mol % 以下が更に好ましい。また、前記樹脂 2 中の全モノマーユニットの物質量の合計に対する、前記脂肪族モノマーユニット C 2 の物質量の割合は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点、及び前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、30 ~ 70 mol % が好ましく、40 ~ 60 mol % がより好ましく、45 ~ 55 mol % が更に好ましい。

10

【 0 0 5 6 】

前記樹脂 2 は、前記樹脂 1 を構成するモノマーユニット以外のモノマーユニットを含む。

【 0 0 5 7 】

〔他のモノマーユニット〕

前記樹脂 2 は、本実施形態の効果を損なわない範囲で、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 2、前記ジカルボン酸モノマーユニット B 2、及び前記脂肪族モノマーユニット C 2 以外の他のモノマーユニットを有していてもよい。

20

【 0 0 5 8 】

前記樹脂 2 中の、カルボキシ基と反応する官能基を 2 つ有するモノマーから誘導される全モノマーユニットの合計に対する、前記脂肪族モノマーユニット C 2 の割合は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、50 mol % 以上が好ましく、80 mol % 以上がより好ましく、90 mol % 以上が更に好ましく、100 mol % であってもよい。

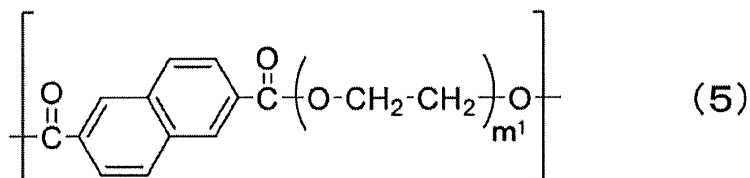
【 0 0 5 9 】

前記樹脂 2 はポリエステル、ポリアミド又はポリエステルアミドであり、好ましくはポリエステルである。前記樹脂 2 の例として、下記一般式 (5) で示されるユニット、及び下記一般式 (6) で示されるユニットを有する樹脂が例示できる。

30

【 0 0 6 0 】

【化 4】

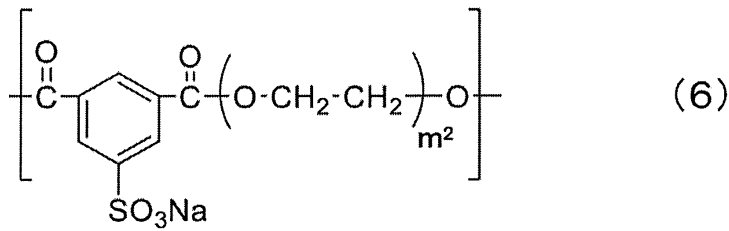


40

【 0 0 6 1 】

50

【化5】



【0062】

前記一般式(5)及び一般式(6)中、 m^1 及び m^2 はエチレングリコールモノマーユニットの平均付加モル数を示し、それぞれ1~3、好ましくは1であり、前記一般式(5)及び(6)はブロック結合又はランダム結合であり、ランダム結合が好ましい。

【0063】

前記樹脂2の重量平均分子量は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、5000以上が好ましく、10000以上がより好ましく、11000以上が更に好ましく、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、60000以下が好ましく、50000以下がより好ましく、40000以下が更に好ましく、30000以下が更に好ましく、20000以下が更に好ましい。

【0064】

前記樹脂組成物中の前記樹脂2の含有量は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましく、30質量%以上が更に好ましく、40質量%以上が更に好ましく、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましく、30質量%以下が更に好ましく、20質量%以下が更に好ましく、10質量%以下が更に好ましく、5質量%以下が更に好ましい。また、前記樹脂組成物中の前記樹脂2の含有量は、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点、及び前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、1~50質量%が好ましく、5~40質量%がより好ましく、15~30質量%が更に好ましい。

【0065】

前記樹脂2の製造方法には特に限定はなく、従来公知の方法を適用できる。

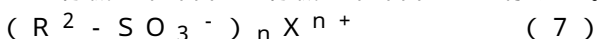
【0066】

前記樹脂組成物は、本実施形態の効果を損なわない範囲で他の成分を含有していてもよい。当該他の成分の例としては、前記樹脂1及び前記樹脂2以外の重合体、安息香酸ポリアルキレングリコールジエステル等の可塑剤、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラス球、黒鉛、カーボンブラック、カーボン繊維、ガラス繊維、タルク、ウォラストナイト、マイカ、アルミナ、シリカ、カオリン、ウイスキー、炭化珪素等の充填材、相溶化剤、エラストマー等が挙げられる。当該相溶化剤としては下記有機塩化合物が例示できる。

【0067】

〔有機塩化合物〕

前記樹脂組成物は、前記樹脂1と前記樹脂2の相溶化の観点から、下記一般式(7)で示される有機塩化合物を含有してもよい。本明細書において下記一般式(7)で示される有機塩化合物を有機塩化合物と称する。



(前記一般式(7)中、 R^2 は置換基を有していてもよい炭素数1~30の炭化水素基を示し、 n は1又は2の数を示し、 n が1のとき、 X^{n+} はナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、アンモニウムイオン、又はホスホニウムイオンを示し、 n が2のとき、 X^{n+} はマグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、又は亜鉛イオンを示す。)

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

前記一般式(7)中、 R^2 は、前記樹脂組成物の製造時の分子量制御の観点、中性水への溶解性及び耐吸湿性の確保の観点から、置換基を有していてもよい炭素数1~30の炭化水素基を示す。当該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基のいずれであってもよい。当該炭化水素基が脂肪族炭化水素基の場合、当該炭化水素基の炭素数は、前記樹脂組成物の製造時の分子量制御の観点、中性水への溶解性及び耐吸湿性の確保の観点から、1以上が好ましく、4以上がより好ましく、8以上が更に好ましく、30以下が好ましく、25以下がより好ましく、20以下が更に好ましい。当該炭化水素基が脂環式炭化水素基の場合、当該炭化水素基の炭素数は、前記樹脂組成物の製造時の分子量制御の観点、中性水への溶解性及び耐吸湿性の確保の観点から、3以上が好ましく、5以上がより好ましく、6以上が更に好ましく、10以上が更に好ましく、30以下が好ましく、25以下がより好ましく、20以下が更に好ましい。当該炭化水素基が芳香族炭化水素基の場合、当該炭化水素基の炭素数は、前記樹脂組成物の製造時の分子量制御の観点、中性水への溶解性及び耐吸湿性の確保の観点から、6以上が好ましく、8以上がより好ましく、10以上が更に好ましく、30以下が好ましく、25以下がより好ましい。

10

【 0 0 6 9 】

また、前記置換基としては、前記樹脂組成物の製造時の分子量制御の観点、中性水への溶解性及び耐吸湿性の確保の観点から、水素原子、炭素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、及びケイ素原子、並びにハロゲン原子からなる群より選ばれる1種又は2種以上を含むものが好ましく、中でも炭素数1~22の炭化水素基又はハロゲン化アルキル基が好ましく、炭素数1~16の炭化水素基又はハロゲン化アルキル基がより好ましく、炭素数1~12の炭化水素基又はハロゲン化アルキル基が更に好ましく、炭素数1~12の炭化水素基が更に好ましい。

20

【 0 0 7 0 】

前記一般式(7)中、 X^{n+} は、前記樹脂組成物の製造時の分子量制御の観点、中性水への溶解性及び耐吸湿性の確保の観点から、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、亜鉛イオン、又はホスホニウムイオンを示し、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、マグネシウムイオン、アンモニウムイオン、又はホスホニウムイオンが好ましく、ナトリウムイオン、リチウムイオン、アンモニウムイオン、又はホスホニウムイオンがより好ましく、リチウムイオン、又はホスホニウムイオンが更に好ましく、ホスホニウムイオンが更に好ましい。ホスホニウムイオンの中でも、前記樹脂組成物の製造時に求められる耐熱性の確保の観点から、テトラアルキルホスホニウムイオンが好ましく、テトラブチルホスホニウムイオンがより好ましい。

30

【 0 0 7 1 】

前記一般式(7)中、 n は、前記樹脂組成物の製造時の分子量制御の観点、中性水への溶解性の観点及び耐吸湿性の確保の観点から、1が好ましい。

【 0 0 7 2 】

前記樹脂組成物中の前記有機塩化合物の含有量は、前記樹脂1と前記樹脂2の相溶化の観点から、0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、5質量%以上が更に好ましく、前記樹脂組成物の耐熱性維持の観点から、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下が更に好ましい。また、前記樹脂組成物中の前記有機塩化合物の含有量は、前記樹脂1と前記樹脂2の相溶化の観点から、及び前記樹脂組成物の耐熱性維持の観点から、0.1~20質量%が好ましく、1~15質量%がより好ましく、5~10質量%が更に好ましい。

40

【 0 0 7 3 】

前記樹脂1が有する親水性基の物質質量及び前記樹脂2が有する親水性基の物質質量の合計に対する前記有機塩化合物のアルキルスルホン酸イオン($R^2-SO_3^-$)の物質質量(mol)の比(前記有機塩化合物のアルキルスルホン酸イオンの物質質量/前記樹脂

50

1が有する親水性基の物質量及び前記樹脂 2が有する親水性基の物質量の合計)は、前記樹脂 1と前記樹脂 2の相溶化の観点から、0.01以上が好ましく、0.05以上がより好ましく、0.1以上が更に好ましく、前記樹脂組成物の耐熱性維持、及び有機塩化合物のブリードアウト抑制の観点から、0.5以下が好ましく、0.2以下がより好ましく、0.15以下が更に好ましい。

【0074】

前記樹脂組成物中の、前記樹脂 2の含有量に対する前記樹脂 1の含有量の質量比(前記樹脂 1の質量/前記樹脂 2の質量)は、前記樹脂組成物の耐熱性を維持する観点から、0.9以上が好ましく、2以上がより好ましく、8以上が更に好ましく、前記樹脂組成物に水への溶解性を付与する観点から、20以下が好ましく、10以下がより好ましく、3以下が更に好ましく、1以下が更に好ましい。

10

【0075】

前記樹脂組成物のガラス転移温度(T_g)は、前記樹脂組成物の高温条件での使用容易性の観点から、50以上が好ましく、100以上がより好ましく、150以上が更に好ましく、同様の観点から、250以下が好ましく、220以下がより好ましく、210以下が更に好ましい。なお、本明細書においてガラス転移温度は実施例に記載の方法によって測定する。

【0076】

前記樹脂組成物の製造方法は特に限定されず、公知の方法で製造することができる。前記樹脂組成物の製造方法の例としては、原料をバッチ式混練機や二軸押出機等の混練機で混練して製造する方法が挙げられる。

20

【0077】

前記樹脂組成物は、三次元物体及びサポート材を含む三次元物体前駆体を得る工程、及び当該三次元物体前駆体を中性水に接触させ、サポート材を除去するサポート材除去工程を有する熱溶融積層方式による三次元物体の製造方法における、サポート材の材料として使用することができる。

【0078】

上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の組成物等を開示する。

【0079】

< 1 >

親水性基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA1、親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニットB1、及び芳香族モノマーユニットC1を有する樹脂 1、並びに親水性基を有する芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA2、親水性基を有さないジカルボン酸モノマーユニットB2、及び脂肪族モノマーユニットC2を有する樹脂 2を含有し、前記樹脂 2は、前記樹脂 1を構成するモノマーユニット以外のモノマーユニットを含み、前記樹脂 2の含有量に対する前記樹脂 1の含有量の質量比が、0.9以上20以下である、樹脂組成物。

30

< 2 >

前記樹脂組成物中の前記樹脂 2の含有量に対する前記樹脂 1の含有量の質量比が、好ましくは2以上、より好ましくは8以上である、前記< 1 >に記載の樹脂組成物。

40

< 3 >

前記樹脂組成物中の前記樹脂 2の含有量に対する前記樹脂 1の含有量の質量比が、好ましくは10以下、より好ましくは3以下、更に好ましくは1以下である、前記< 1 >又は< 2 >に記載の樹脂組成物。

< 4 >

前記樹脂 1が有する親水性基の物質量及び前記樹脂 2が有する親水性基の物質量の合計に対する前記有機塩化合物のアルキルスルホン酸イオン(R²-SO₃⁻)の物質量(mol)が、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上である、前記< 1 >~< 3 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 5 >

50

前記樹脂 1 が有する親水性基の物質量及び前記樹脂 2 が有する親水性基の物質量の合計に対する前記有機塩化合物のアルキルスルホン酸イオン ($R^2 - SO_3^-$) の物質量 (mol) が、好ましくは 0.5 以下、より好ましくは 0.2 以下、更に好ましくは 0.15 以下である、前記 < 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 6 >

前記樹脂組成物中の、前記樹脂 1 の含有量が、好ましくは 40 質量%以上、より好ましくは 60 質量%以上、更に好ましくは 80 質量%以上である、前記 < 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 7 >

前記樹脂組成物中の、前記樹脂 1 の含有量が、好ましくは 90 質量%以下、より好ましくは 85 質量%以下、更に好ましくは 70 質量%以下、更に好ましくは 50 質量%以下である、前記 < 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

10

< 8 >

前記樹脂組成物中の、前記樹脂 1 の含有量が、好ましくは 40 ~ 90 質量%、より好ましくは 60 ~ 90 質量%、更に好ましくは 60 ~ 85 質量%である、前記 < 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 9 >

前記樹脂組成物中の前記樹脂 2 の含有量が、好ましくは 1 質量%以上、より好ましくは 5 質量%以上、更に好ましくは 15 質量%以上、更に好ましくは 30 質量%以上、更に好ましくは 40 質量%以上である、前記 < 1 > ~ < 8 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

20

< 10 >

前記樹脂組成物中の前記樹脂 2 の含有量が、好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 40 質量%以下、更に好ましくは 30 質量%以下、更に好ましくは 20 質量%以下、更に好ましくは 10 質量%以下、更に好ましくは 5 質量%以下である、前記 < 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 11 >

前記樹脂組成物中の前記樹脂 2 の含有量が、好ましくは 1 ~ 50 質量%、より好ましくは 5 ~ 40 質量%、更に好ましくは 15 ~ 30 質量%である、前記 < 1 > ~ < 8 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 12 >

30

前記樹脂 1 中の、カルボキシ基と反応する官能基を 2 つ有するモノマーから誘導される全モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族モノマーユニット C 1 の割合が、好ましくは 25 mol% 以上、より好ましくは 50 mol% 以上、更に好ましくは 80 mol% 以上、更に好ましくは 90 mol% 以上である、前記 < 1 > ~ < 11 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 13 >

前記樹脂 1 中の、カルボキシ基と反応する官能基を 2 つ有するモノマーから誘導される全モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族モノマーユニット C 1 の割合が、好ましくは 100 mol% 以下、より好ましくは 99 mol% 以下である、前記 < 1 > ~ < 12 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

40

< 14 >

前記樹脂 1 中の、カルボキシ基と反応する官能基を 2 つ有するモノマーから誘導される全モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族モノマーユニット C 1 の割合が、好ましくは 25 ~ 100 mol%、より好ましくは 50 ~ 100 mol%、更に好ましくは 80 ~ 100 mol%、更に好ましくは 90 ~ 99 mol% である、前記 < 1 > ~ < 11 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 15 >

前記樹脂 1 中の、前記ジカルボン酸モノマーユニット B 1 に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1 の mol 比が、好ましくは 20 / 80 以上、より好ましくは 40 / 60 以上、更に好ましくは 50 / 50 以上である、前記 < 1 > ~ < 14 > のい

50

れかに記載の樹脂組成物。

< 16 >

前記樹脂 1 中の、前記ジカルボン酸モノマーユニット B 1 に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1 の mol 比が、好ましくは 90 / 10 以下、より好ましくは 80 / 20 以下、更に好ましくは 70 / 30 以下である、前記 < 1 > ~ < 15 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 17 >

前記樹脂 2 中の、前記ジカルボン酸モノマーユニット B 2 に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 2 の mol 比が、好ましくは 10 / 90 以上、より好ましくは 15 / 85 以上、更に好ましくは 18 / 82 以上、更に好ましくは 20 / 80 以上である、前記 < 1 > ~ < 16 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

10

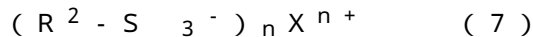
< 18 >

前記樹脂 2 中の、前記ジカルボン酸モノマーユニット B 2 に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 2 の mol 比が、好ましくは 70 / 30 以下、より好ましくは 65 / 35 以下、更に好ましくは 60 / 40 以下、更に好ましくは 40 / 60 以下、更に好ましくは 30 / 70 以下である、前記 < 1 > ~ < 17 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 19 >

下記一般式 (7) で示される有機塩化合物 を含有する、前記 < 1 > ~ < 18 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

20



(前記一般式 (7) 中、 R^2 は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を示し、 n は 1 又は 2 の数を示し、 n が 1 のとき、 X^{n+} はナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、アンモニウムイオン、又はホスホニウムイオンを示し、 n が 2 のとき、 X^{n+} はマグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、又は亜鉛イオンを示す。)

< 20 >

前記樹脂 1 中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、モノマーユニット A 1 の割合が、好ましくは 20 mol % 以上、より好ましくは 40 mol % 以上、更に好ましくは 50 mol % 以上である、前記 < 1 > ~ < 19 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

30

< 21 >

前記樹脂 1 中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、モノマーユニット A 1 の割合が、好ましくは 90 mol % 以下、より好ましくは 80 mol % 以下、更に好ましくは 70 mol % 以下である、前記 < 1 > ~ < 20 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 22 >

前記樹脂 1 中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、モノマーユニット A 1 の割合が、好ましくは 20 ~ 90 mol %、より好ましくは 40 ~ 80 mol %、更に好ましくは 50 ~ 70 mol % である、前記 < 1 > ~ < 19 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 23 >

40

前記樹脂 1 の全モノマーユニットの合計に対する前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1 の割合が、好ましくは 10 mol % 以上、より好ましくは 20 mol % 以上、更に好ましくは 25 mol % 以上である、前記 < 1 > ~ < 22 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 24 >

前記樹脂 1 の全モノマーユニットの合計に対する前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニット A 1 の割合が、好ましくは 50 mol % 以下、より好ましくは 45 mol % 以下、更に好ましくは 40 mol % 以下である、前記 < 1 > ~ < 23 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 25 >

50

前記樹脂 1の全モノマーユニットの合計に対する前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA 1の割合が、好ましくは10～50mol%、より好ましくは20～45mol%、更に好ましくは25～40mol%である、前記< 1 >～< 22 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 26 >

前記樹脂 2中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA 2の割合が、好ましくは10mol%以上、より好ましくは15mol%以上、更に好ましくは20mol%以上である、前記< 1 >～< 25 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 27 >

前記樹脂 2中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA 2の割合が、好ましくは70mol%以下、より好ましくは60mol%以下、更に好ましくは40mol%以下、更に好ましくは30mol%以下である、前記< 1 >～< 26 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 28 >

前記樹脂 2中の全ジカルボン酸モノマーユニットの合計に対する、前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA 2の割合が、好ましくは10～70mol%、より好ましくは15～60mol%、更に好ましくは20～40mol%、更に好ましくは20～30mol%である、前記< 1 >～< 25 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 29 >

前記樹脂 2の全モノマーユニットの合計に対する前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA 2の割合が、好ましくは5mol%以上、より好ましくは8mol%以上、更に好ましくは10mol%以上である、前記< 1 >～< 28 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 30 >

前記樹脂 2の全モノマーユニットの合計に対する前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA 2の割合が、好ましくは35mol%以下、より好ましくは30mol%以下、更に好ましくは20mol%以下、更に好ましくは15mol%以下である、前記< 1 >～< 29 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 31 >

前記樹脂 2の全モノマーユニットの合計に対する前記芳香族ジカルボン酸モノマーユニットA 2の割合が、好ましくは5～35mol%、より好ましくは8～30mol%、更に好ましくは10～20mol%、更に好ましくは10～15mol%である、前記< 1 >～< 28 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 32 >

前記樹脂 1中の前記親水性基の含有量が、好ましくは0.5mmol/g以上、より好ましくは0.6mmol/g以上、更に好ましくは0.7mmol/g以上である、前記< 1 >～< 31 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 33 >

前記樹脂 1中の前記親水性基の含有量が、好ましくは3.0mmol/g、より好ましくは2.0mmol/g以下、更に好ましくは1.5mmol/g以下である、前記< 1 >～< 32 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 34 >

前記樹脂 1中の前記親水性基の含有量が、好ましくは0.5～3mmol/g、より好ましくは0.6～2mmol/g、更に好ましくは0.7～1.5mmol/gである、前記< 1 >～< 31 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 35 >

前記樹脂 2中の前記親水性基の含有量が、好ましくは0.5mmol/g以上、より好ましくは0.6mmol/g以上、更に好ましくは0.7mmol/g以上である、前記< 1 >～< 34 >のいずれかに記載の樹脂組成物。

10

20

30

40

50

< 3 6 >

前記樹脂 2 中の前記親水性基の含有量が、好ましくは 3 . 0 m m o l / g、より好ましくは、 2 . 0 m m o l / g 以下、更に好ましくは 1 . 5 m m o l / g 以下である、前記 < 1 > ~ < 3 5 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 3 7 >

前記樹脂 2 中の前記親水性基の含有量が、好ましくは 0 . 5 ~ 3 . 0 m m o l / g、より好ましくは 0 . 6 ~ 2 . 0 m m o l / g、更に好ましくは 0 . 7 ~ 1 . 5 m m o l / g である、前記 < 1 > ~ < 3 4 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 3 8 >

前記樹脂 1 の重量平均分子量が、好ましくは 1 0 0 0 以上、より好ましくは 1 0 0 0 0 以上、更に好ましくは 2 0 0 0 0 以上である、前記 < 1 > ~ < 3 7 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

10

< 3 9 >

前記樹脂 1 の重量平均分子量が、好ましくは 8 0 0 0 0、より好ましくは 5 0 0 0 0 以下、更に好ましくは 4 0 0 0 0 以下、更に好ましくは 3 0 0 0 0 以下である、前記 < 1 > ~ < 3 8 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 4 0 >

前記樹脂 2 の重量平均分子量が、好ましくは 5 0 0 0 以上、より好ましくは 1 0 0 0 0 以上、更に好ましくは 1 1 0 0 0 以上である、前記 < 1 > ~ < 3 9 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

20

< 4 1 >

前記樹脂 2 の重量平均分子量が、好ましくは 6 0 0 0 0 以下、より好ましくは 5 0 0 0 0 以下、更に好ましくは 4 0 0 0 0 以下、更に好ましくは 3 0 0 0 0 以下、更に好ましくは 2 0 0 0 0 以下である、前記 < 1 > ~ < 4 0 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 4 2 >

前記親水性基がスルホン酸塩基である、前記 < 1 > ~ < 4 1 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

< 4 3 >

前記モノマーユニット C 1 が、好ましくはカルボキシ基と反応する官能基を 2 つ有する芳香族モノマーから、より好ましくは芳香族ジオール、芳香族ジアミン及び芳香族アルカノールアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは芳香族ジオールからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは、ビスフェノキシエタノールフルオレン、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾキシエタノールフルオレン、及びビスクレゾールフルオレンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは、ビスフェノキシエタノールフルオレンから誘導される、前記 < 1 > ~ < 4 2 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

30

< 4 4 >

前記モノマーユニット C 2 が、好ましくはカルボキシ基と反応する官能基を 2 つ有する脂肪族モノマーから、より好ましくは脂肪族ジオール、脂肪族ジアミン及び脂肪族アルカノールアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは脂肪族ジオールより選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、及び 1, 3 - プロパンジオールからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、エチレングリコールから誘導される、前記 < 1 > ~ < 4 3 > のいずれかに記載の樹脂組成物。

40

< 4 5 >

前記モノマーユニット A 1 が、好ましくは親水性基を有する芳香族ジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、より好ましくはヒドロキシ基含有芳香族ジカルボン酸、第 1 級アミノ基含有芳香族ジカルボン酸、スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸

50

、及びスルホン酸塩基含有芳香族ジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種から、更に好ましくはスルホン酸塩基含有芳香族ジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはスルホフタル酸、及びスルホナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはスルホフタル酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはスルホイソフタル酸及びスルホテレフタル酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはスルホイソフタル酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは 5 - スルホイソフタル酸から誘導され、

前記モノマーユニット A 2 が、好ましくは親水性基を有する芳香族ジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、より好ましくはヒドロキシ基含有芳香族ジカルボン酸、第 1 級アミノ基含有芳香族ジカルボン酸、スルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸、及びスルホン酸塩基含有芳香族ジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種から、更に好ましくはスルホン酸塩基含有芳香族ジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはスルホフタル酸、及びスルホナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはスルホフタル酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはスルホイソフタル酸及びスルホテレフタル酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはスルホイソフタル酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは 5 - スルホイソフタル酸から誘導され、

前記モノマーユニット B 1 が、好ましくは親水性基を有さない芳香族ジカルボン酸及び前記親水性基を有さない脂肪族ジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、より好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 5 - フランジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、及び 1, 3 - アダマンタンジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはテレフタル酸、2, 5 - フランジカルボン酸、及び 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸から誘導され、

前記モノマーユニット B 2 が、好ましくは親水性基を有さない芳香族ジカルボン酸及び前記親水性基を有さない脂肪族ジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、より好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 5 - フランジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、及び 1, 3 - アダマンタンジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはテレフタル酸、2, 5 - フランジカルボン酸、及び 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸から誘導され、

前記モノマーユニット C 1 が、好ましくはカルボキシ基と反応する官能基を 2 つ有する芳香族モノマーから、より好ましくは芳香族ジオール、芳香族ジアミン及び芳香族アルカノールアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは芳香族ジオールより選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは、ビスフェノキシエタノールフルオレン、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾキシエタノールフルオレン、及びビスクレゾールフルオレンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは、ビスフェノキシエタノールフルオレンから誘導され、

前記モノマーユニット C 2 が、好ましくはカルボキシ基と反応する官能基を 2 つ有する脂肪族モノマーから、より好ましくは脂肪族ジオール、脂肪族ジアミン及び脂肪族アルカノールアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくは脂肪族ジオールより選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、更に好ましくはエチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、及び 1, 3 - プロパンジオールからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上から、エチレングリコールから誘導される、前記 < 1 > ~ < 4 4 > の

10

20

30

40

50

いずれかに記載の樹脂組成物。

< 4 6 >

前記< 1 > ~ < 4 5 >のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、三次元造形用可溶性材料。

< 4 7 >

熱溶解積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際に、当該三次元物体を支持するサポート材であって、前記< 1 > ~ < 4 5 >のいずれかに記載の樹脂組成物を含む、サポート材。

< 4 8 >

熱溶解積層方式の3Dプリンタによって三次元物体を製造する際の、前記< 4 6 >に記載の三次元造形用可溶性材料のサポート材としての使用。

10

【実施例】

【0080】

圧力は、絶対圧力で表記する。「常圧」とは101.3kPaを示す。

【0081】

<樹脂組成物の調製方法>

樹脂組成物1~17の調製方法を以下に記す。樹脂組成物1~6、14、15のそれぞれに含まれる樹脂1、2の重量平均分子量並びに樹脂1、2の全モノマーユニットの合計に対するモノマーユニットA1、A2、B1、B2、C1及びC2の割合を表1及び表2に示す。樹脂組成物のガラス転移温度及び原料の添加量から算出された樹脂組成物中の樹脂1、樹脂2、有機塩化合物の含有量を表3、5、7、8に示す。なお、樹脂1、2の全モノマーユニットの合計に対するモノマーユニットB1、B2、C1及びC2の割合は、エチレングリコール及び1,3-プロパンジオールについては、過剰量は反応系外に留去され、ジオールユニットとジカルボン酸ユニットが等量で反応したという仮定の下、原料の添加量から算出した。

20

【0082】

〔樹脂組成物1の調製〕

2Lステンレス製セパラブルフラスコ(K字管、攪拌機、窒素導入管付)に2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル(東京化成工業社製)23.7g、5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム(東京化成工業社製)52.1g、エチレングリコール(富士フィルム和光純薬社製)22.4g、チタンテトラブトキシド(東京化成工業社製)26mg、ビスフェノキシエタノールフルオレン(大阪ガスケミカル社製)117.3g、無水酢酸ナトリウム(富士フィルム和光純薬社製)866mgを仕込み、常圧、窒素雰囲気下、攪拌しながらマントルヒータで1時間かけて、ヒーターの表面の温度を160から260まで昇温し、その温度で6時間30分攪拌してエステル交換反応を行った。次に、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩(竹本油脂社製、エレカットS-418)17.6gを添加して30分かけて、ヒーターの表面の温度を260から290まで昇温し、1時間20分攪拌した。その後、常圧から2kPaまで減圧し、35分間かけて、ヒーターの表面の温度を290から315まで昇温して反応を行った。315まで昇温した後、2時間攪拌した後、2kPaから28Paまで徐々に減圧度を増しながら3時間攪拌して反応を行い、常圧に戻して樹脂1及び有機塩化合物を含有する樹脂組成物1を得た。

30

40

【0083】

〔樹脂組成物2の調製〕

2Lステンレス製セパラブルフラスコ(K字管、攪拌機、窒素導入管付)に2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル(東京化成工業社製、一級)97.7g、5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム(和光純薬工業社製)40.6g、エチレングリコール(和光純薬工業社製、特級)76.7g、チタンテトラブトキシド(東京化成工業社製、一級)82mg、酢酸ナトリウム(和光純薬工業社製、特級)506mgを仕込み、常圧、窒素雰囲気下、攪拌しながらマントルヒータで1時間かけて、ヒーターの表面の温度を140から260まで昇温し、その温度で6時間30分攪拌してエステル交換反応を行っ

50

た。その後、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩（竹本油脂社製、商品名エレカットS-418）6.89gを添加し、15分間攪拌した。その後、30分間かけて、ヒーターの表面の温度を260から290まで昇温し、同時に常圧から5.3kPaまで減圧し、そのまま1時間半反応を行った。この後、800Paで30分間攪拌しながら反応を行った後、常圧に戻した。常圧で15分間かけて、ヒーターの表面の温度を290から295まで昇温した後、420Paで15分間攪拌しながら反応を行い、この後15分間かけて470Paから100Paまで徐々に減圧度を増しながら攪拌して反応を行い、常圧に戻して樹脂2を含有する樹脂組成物2を得た。

【0084】

〔樹脂組成物3の調製〕

2Lステンレス製セパラブルフラスコ（K字管、攪拌機、窒素導入管付）に2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル（東京化成工業社製）23.7g、5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム（東京化成工業社製）52.1g、エチレングリコール（富士フィルム和光純薬社製）22.4g、チタンテトラブトキシド（東京化成工業社製）26mg、ビスフェノキシエタノールフルオレン（大阪ガスケミカル社製）117.3g、無水酢酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬社製）866mgを仕込み、常圧、窒素雰囲気下、攪拌しながらマントルヒータで1時間かけて、ヒーターの表面の温度を160から260まで昇温し、その温度で6時間30分攪拌してエステル交換反応を行った。次に、ヒーターの表面の温度を260から290まで昇温し、常圧から1.5kPaまで減圧し、20分間かけて、ヒーターの表面の温度を290から315まで昇温して反応を行った。315まで昇温した後、20分攪拌した後、1.5kPaから500Paまで徐々に減圧度を増しながら1.5時間攪拌して反応を行い、常圧に戻して樹脂1を含有する樹脂組成物3を得た。

【0085】

〔樹脂組成物4の調製〕

2Lステンレス製セパラブルフラスコ（K字管、攪拌機、窒素導入管付）に2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル（東京化成工業社製、一級）97.7g、5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム（和光純薬工業社製）40.6g、エチレングリコール（和光純薬工業社製、特級）76.7g、チタンテトラブトキシド（東京化成工業社製、一級）82mg、酢酸ナトリウム（和光純薬工業社製、特級）506mgを仕込み、常圧、窒素雰囲気下、攪拌しながらマントルヒータで1時間かけて、ヒーターの表面の温度を140から260まで昇温し、その温度で6時間30分攪拌してエステル交換反応を行った。その後、30分間かけて、ヒーターの表面の温度を260から290まで昇温し、同時に常圧から3kPaまで減圧し、そのまま1時間半反応を行った。この後、800Paで30分間攪拌しながら反応を行った後、ヒーターの表面の温度を290から295まで昇温した後、500Paまで減圧度を増しながら3時間攪拌して反応を行い、常圧に戻して樹脂2を含有する樹脂組成物4を得た。

【0086】

〔樹脂組成物5の調製〕

2Lステンレス製セパラブルフラスコ（K字管、攪拌機、窒素導入管付）に2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル（東京化成工業社製、一級）84.4g、ビスフェノキシエタノールフルオレン（大阪ガスケミカル社製）176.0g、5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム（和光純薬工業社製）98.5g、エチレングリコール（和光純薬工業社製、特級）71.9g、チタンテトラブトキシド（東京化成工業社製、一級）79.8mg、無水酢酸ナトリウム（和光純薬工業社製、特級）1.50g、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩（竹本油脂社製、商品名エレカットS-418）30.0gを仕込み、常圧、窒素雰囲気下、攪拌しながらマントルヒータで50分間かけて、ヒーターの表面の温度を160から260まで昇温し、その温度で6時間30分攪拌してエステル交換反応を行った。その後、30分間かけて、ヒーターの表面の温度を260から290まで昇温し、同時に常圧から5kPaまで減圧し、そのまま40分間

10

20

30

40

50

反応を行った。この後、ヒーターの表面の温度を290から315まで昇温し、同時に常圧から5kPaから0.7kPaまで減圧し、2時間攪拌しながら反応を行い、常圧に戻して樹脂1を含有する樹脂組成物5を得た。

【0087】

〔樹脂組成物6の調製〕

2Lステンレス製セパラブルフラスコ（K字管、攪拌機、窒素導入管付）にテレフタル酸ジメチル（東京化成工業社製）100.0g、イソフタル酸ジメチル（東京化成工業社製）100.0g、5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム（三洋化成工業社製）91.5g、1,4-シクロヘキサジメタノール（富士フィルム和光純薬社製、シーストランス混合物）145.6g、1,3-プロパンジオール（東京化成工業社製）103.4g、チタンテトラブトキシド（東京化成工業社製）210mg、酢酸ナトリウム（富士フィルム和光純薬社製）563mgを仕込み、常圧、窒素雰囲気下、攪拌しながらマントルヒータで25分間かけて、ヒーターの表面の温度を160から220まで昇温し、その温度で6時間攪拌してエステル交換反応を行った。その後、10分間かけて、ヒーターの表面の温度を220から240まで昇温し、同時に常圧から1.5kPaまで減圧し、そのまま8時間反応を行った。その後、240のまま0.3kPaまでさらに減圧して5.5時間反応を行い、最後に前記ステンレス製セパラブルフラスコに窒素を導入し、常圧に戻して樹脂2を含有する樹脂組成物6を得た。

【0088】

〔樹脂組成物7～13の調製〕

表3及び表5に記載の質量の各樹脂組成物を、熔融混練機（東洋精機製作所社製：Labo Plastmill 4C150）を用いて295、90r/min、10分間熔融混練を行い、黄色混合物である各樹脂組成物を得た。各樹脂組成物のガラス転移温度は表4及び表6に示す。なお、熔融混練に用いた各樹脂組成物は、計量前に減圧下60で恒量した。

【0089】

〔樹脂組成物14の調製〕

攪拌羽を備えた内容量500mLのガラス製反応器に、N-メチルピロリドン（東京化成工業社製）100gを入れた。続いて反応器内に、テレフタル酸（東京化成工業社製）3.62g、5-スルホイソフタル酸一ナトリウム（東京化成工業社製）2.19g、ヘキサメチレンジアミン（東京化成工業社製）0.696g、p-キシリレンジアミン（東京化成工業社製）4.58g、4-メチルモルホリン（東京化成工業社製）6.06gを仕込み、70rpmで2時間攪拌した。その後5まで降温し、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド（東京化成工業社製）20.7gを加え、5を維持し大気中6時間攪拌を継続した。反応後室温に戻し、DMF/メタノール混合溶液（質量比2/1）を注ぎ、静置することで樹脂を沈殿させた。樹脂を濾別し、150、減圧下（1kPa以下）、12時間以上乾燥させ、樹脂1を含有する樹脂組成物14を得た。

【0090】

〔樹脂組成物15の調製〕

攪拌羽を備えた内容量500mLのガラス製反応器に、N-メチルピロリドン（東京化成工業社製）100gを入れた。続いて反応器内に、テレフタル酸（東京化成工業社製）3.62g、5-スルホイソフタル酸一ナトリウム（東京化成工業社製）2.19g、ヘキサメチレンジアミン（東京化成工業社製）3.48g、4-メチルモルホリン（東京化成工業社製）6.06gを仕込み、70rpmで2時間攪拌した。その後5まで降温し、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド（東京化成工業社製）20.7gを加え、5を維持し大気中6時間攪拌を継続した。反応後室温に戻し、DMF/メタノール混合溶液（質量比2/1）を注ぎ、静置することで樹脂を沈殿させた。樹脂を濾別し、150、減圧下（1kPa以下）、12時間以上乾燥させ、樹脂2を含有する樹脂組成物15を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 1 】

〔樹脂組成物 1 6 の調製〕

樹脂組成物 4 及び 1 4 の 5 質量%の 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール (富士フィルム和光純薬社製) 溶液を調整し、表 8 に示す質量部で配合し、樹脂 1 と樹脂 2 を含有する 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール溶液を得た。これらの溶液をアルミカップに流し込み、150、1 kPa 以下の条件で 12 時間以上減圧乾燥し、樹脂組成物 1 6 を得た。

【 0 0 9 2 】

〔樹脂組成物 1 7 の調製〕

ホットプレート (アズワン社製: デジタルホットプレート NINOS ND - 1) 上にポリイミドフィルムを敷いた。樹脂組成物 3 を 1.0 g、樹脂組成物 1 5 を 1.0 g、を減圧下 60 で乾燥後、前記ポリイミドフィルム上に置き、ホットプレートを 300 に加熱し 20 分間樹脂を熔融させながら混ぜることにより、樹脂組成物 1 7 を得た。

【 0 0 9 3 】

< 分析方法 >

〔樹脂中の全モノマーユニットの物質量の合計に対する、5 - スルホイソフタル酸ジメチルナトリウムから誘導されるモノマーユニット (以下、モノマーユニット A と称する) の物質量の割合〕

試料を重クロロホルム、重トリフルオロ酢酸の混合溶媒に溶解し、Agilent 社製 NMR、MR 400 を用いたプロトン NMR 測定によりモノマーユニット A 中のベンゼン環由来ピークの積分値 A を、モノマーユニット A 中のベンゼン環に対応するプロトンの数で除した物質質量 A、及び 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル及びイソフタル酸ジメチルから選ばれる 1 種又は 2 種から誘導されるモノマーユニット (以下、モノマーユニット B と称する) 中のナフタレン環又はベンゼン環由来ピークの積分値 B を、モノマーユニット B 中のナフタレン環又はベンゼン環に対応するプロトンの数で除した物質質量 B を算出した。物質質量 A を、物質質量 A 及び物質質量 B の和の 2 倍量で除して求められた値を 100 分率で表したもの ($100 \times \text{物質質量 A} / (2 \times (\text{物質質量 A} + \text{物質質量 B}))$) を、水溶性ポリエステル樹脂中の全モノマーユニットの物質量の合計に対する、モノマーユニット A の物質量の割合とした。

【 0 0 9 4 】

〔重量平均分子量 (Mw)〕

(樹脂組成物 1 ~ 6)

下記条件により、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法を用いて標準ポリスチレンから校正曲線を作成し、樹脂組成物中の樹脂 又は の重量平均分子量 (Mw) を求めた。

- ・装置: HLC - 8320 GPC (東ソー社製、検出器一体型)
- ・カラム: - M x 2 本 (東ソー社製、7.8 mm I.D. x 30 cm)
- ・溶離液: 60 mmol / L リン酸 + 50 mmol / L 臭素化リチウムジメチルホルムアミド溶液

- ・流量: 1.0 mL / min

- ・カラム温度: 40

- ・検出器: RI 検出器

- ・標準物質: ポリスチレン

(樹脂組成物 1 4 及び 1 5)

下記に記載の条件以外は、樹脂組成物 1 ~ 6 の場合と同様の条件で、標準ポリメチルメタクリレートから校正曲線を作成し、樹脂組成物中の樹脂 又は の重量平均分子量 (Mw) を求めた。

- ・カラム: TSK - Gel Super AWM - H (東ソー社製)

- ・溶離液: HFIP / 0.5 mM トリフルオロ酢酸ナトリウム

- ・流量: 0.2 mL / min

10

20

30

40

50

・標準物質：ポリメチルメタクリレート（PMMA）

【0095】

〔ガラス転移温度〕

260 に加熱したホットプレートにポリイミドフィルムに挟んだサンプルを置き、上からスパチュラを押し付けて、厚さ約0.2mmのシートを作成した。このシートから5~10mgのサンプルをハサミで切り出し、アルミパンに精秤して封入し、DSC装置（セイコーインスツル社製DSC7020）を用い、30 から300 まで10 /minで昇温させた後、冷却速度を150 /minに設定して、30 まで冷却した。再び10 /minで300 まで昇温させて得られたDSC曲線より、ガラス転移温度（）を求めた。

10

【0096】

<評価方法>

〔樹脂組成物溶解試験〕

（実施例1~7、比較例1~6）

表3及び表5に記載の各樹脂組成物を20g、それぞれコーヒーミル（大阪ケミカル社製：Mini Blender）にて粉碎（粉碎時間は10秒）することにより評価サンプルを調製した。サンプル粉末1.0gを50mLスクリュウ管内の脱イオン水20gに投入し、マグネティックスターラーを用いて300rpmで攪拌しながら、樹脂組成物の溶解状態を観察し、該樹脂組成物が水中に溶解するまでにかかる時間（溶解時間）を計測した。結果を表4及び表6に示す。なお、表中、「不溶」とは、サンプル粉末をスクリュウ管に投入後、60分経過後であっても不溶物が観察されている状態を示し、「-」は評価を実施していないことを示す。

20

【0097】

（実施例8、比較例7）

表7に記載の各樹脂組成物をアルミバッグに入れ、ハンマーで粉碎することにより評価サンプルを調製した。サンプル粉末0.20gを20mLスクリュウ管内の脱イオン水4gに投入した以外は、実施例1~7及び比較例1~6と同様の条件で、評価を実施した。結果を表7に示す。

【0098】

（実施例9、比較例8）

30

〔膜の調製〕

（実施例9）

樹脂組成物4及び14を1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（富士フィルム和光純薬社製）で溶解し、それぞれの濃度が5質量%の溶液を調製した。前記樹脂組成物4の溶液1.0gと前記樹脂組成物14の溶液1.0gをガラス瓶に入れ混合溶液とした。この混合溶液をスライドガラス上にスポイトを使用して2滴滴下し、150、減圧下（1kPa以下）、2時間乾燥させ、30μmの厚みを有する膜を調製した。なお、溶液滴下前のスライドガラスの厚み、及び前記膜とスライドガラスの厚みの合計を、マイクロメーターを用いて測定し、差分から前記膜の厚みを算出した。

【0099】

40

（比較例8）

前記樹脂組成物14の溶液をスライドガラス上にスポイトを使用して2滴滴下した以外は、実施例9と同様の操作を行い、30μmの厚みを有する膜を調製した。

【0100】

〔膜の外観評価〕

目視にて、各膜の外観を評価した。結果を表8に示す。

【0101】

〔水分散性評価〕

500mLのビーカーに脱イオン水を500mL投入し、ホットプレート上で表8に記載の温度に昇温し、本評価終了後まで前記温度を維持した。ビーカーに、前記成膜後のス

50

ライドグラスを投入し、ライドグラス上で成膜したサンプルを、前記昇温後の脱イオン水に浸漬させ保持した。ライドグラス上の膜がライドグラスから除去されるまでの時間を目視で観察した。結果を表 8 に示す。なお、表 8 中、「不溶」とは、前記ライドグラスを脱イオン水に浸漬後、60分経過後であっても膜の存在が観察されている状態を示す。

【 0 1 0 2 】

【表 1】

| 樹脂 α 1 を含有する 樹脂組成物 | 樹脂 α 1 中の全モノマーユニットの合計に対する 各モノマーユニットの割合 [mol%] | | | | 親水基の 含有量 [mmol/g] | 重量平均 分子量 |
|------------------------------|---|------|------|------|-------------------------|-------------|
| | A1 | B1 | C1 | C2 | | |
| 樹脂組成物 1 | 32.2 | 17.8 | 49.0 | 1.00 | 1.00 | 29000 |
| 樹脂組成物 3 | 32.2 | 17.8 | 49.0 | 1.00 | 1.00 | 11800 |
| 樹脂組成物 5 | 24.5 | 25.5 | 29.6 | 20.4 | 1.00 | 25000 |
| 樹脂組成物 14 | 13.5 | 36.5 | 40.0 | 10.0 | 0.93 | 5200 |

10

【 0 1 0 3 】

【表 2】

| 樹脂 α 2 を含有する 樹脂組成物 | 樹脂 α 2 中の全モノマーユニットの合計に対する 各モノマーユニットの割合 [mol%] | | | 親水基の 含有量 [mmol/g] | 重量平均 分子量 |
|------------------------------|---|------|------|-------------------------|-------------|
| | A2 | B2 | C2 | | |
| 樹脂組成物 2 | 12.5 | 37.5 | 50.0 | 1.00 | 17800 |
| 樹脂組成物 4 | 12.5 | 37.5 | 50.0 | 1.0 | 19500 |
| 樹脂組成物 6 | 12.0 | 38.0 | 50.0 | 0.82 | 11400 |
| 樹脂組成物 15 | 13.5 | 36.5 | 50.0 | 1.00 | 14200 |

20

【 0 1 0 4 】

30

40

50

【表 3】

| | 溶解混練に使用した樹脂組成物の質量(g) | | 樹脂組成物の成分(質量%) | | 樹脂α1の含有量 ÷樹脂α2の含有量 |
|--------------|----------------------|--------|---------------|------|-----------------------|
| | 樹脂組成物1 | 樹脂組成物2 | 樹脂α1 | 樹脂α2 | |
| 実施例1 樹脂組成物7 | 47.5 | 2.5 | 86.4 | 4.80 | 18 |
| 実施例2 樹脂組成物8 | 45.0 | 5.0 | 81.8 | 9.50 | 8.6 |
| 実施例3 樹脂組成物9 | 37.5 | 12.5 | 68.2 | 23.8 | 2.9 |
| 実施例4 樹脂組成物10 | 25.0 | 25.0 | 45.5 | 47.6 | 0.96 |
| 比較例1 樹脂組成物1 | — | — | 90.9 | 0 | — |
| 比較例2 樹脂組成物2 | — | — | 0 | 95.2 | 0.00 |

1)ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩

【 0 1 0 5 】

10

20

30

40

50

【表 4】

| | 有機塩化合物βのアルキルスルホン酸イオンの物質量 ÷ 樹脂α1が有する親水性基の物質量及び樹脂α2が有する親水性基の物質量の合計 | Tg(°C) | 溶解時間 | | |
|------|---|--------|------|------|-----|
| | | | 90°C | 80°C | |
| 実施例1 | 樹脂組成物7 | 200 | 188 | 30分 | — |
| 実施例2 | 樹脂組成物8 | 186 | — | 20分 | — |
| 実施例3 | 樹脂組成物9 | 175 | 175 | 10分 | 60分 |
| 実施例4 | 樹脂組成物10 | 155 | 155 | 3分 | 8分 |
| 比較例1 | 樹脂組成物1 | 201 | — | 不溶 | 不溶 |
| 比較例2 | 樹脂組成物2 | 109 | — | — | 3分 |

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

50

【表 5】

| | 溶解混練に使用した樹脂組成物の質量(e) | | | | | | 樹脂組成物の成分(質量%) | | | 樹脂α1の含有量 ÷ 樹脂α2の含有量 |
|------|----------------------|--------|--------|--------|------|------|----------------------|------|--|---------------------------|
| | 樹脂組成物3 | 樹脂組成物4 | 樹脂組成物5 | 樹脂組成物6 | 樹脂α1 | 樹脂α2 | 有機塩化合物 ¹⁾ | | | |
| 実施例5 | 37.1 | 12.9 | — | — | 74.1 | 25.9 | — | 2.9 | | |
| 実施例6 | — | 12.9 | 37.1 | — | 68.1 | 25.9 | 6.00 | 2.6 | | |
| 実施例7 | 37.1 | — | — | 12.9 | 74.1 | 25.9 | — | 2.9 | | |
| 比較例3 | — | — | — | — | 100 | 0 | — | — | | |
| 比較例4 | — | — | — | — | 0 | 100 | — | 0.00 | | |
| 比較例5 | — | — | — | — | 91.9 | 0 | 8.10 | — | | |
| 比較例6 | — | — | — | — | 0 | 100 | — | 0.00 | | |

1) トリメチルベンゼンホルム酸テトラブチルホスホニウム塩

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

50

【 表 6 】

| | 有機塩化合物βのアルキルスルホン酸イオンの物質量 ÷樹脂α1が有する親水性基の物質量及び樹脂α2が有する親水性基の物質量の合計 | | Tg(°C) | 溶解時間 | |
|--------------|--|---|--------|------|------|
| | — | — | | 90°C | 80°C |
| 実施例5 樹脂組成物11 | — | — | 189 | 25分 | — |
| 実施例6 樹脂組成物12 | 0.11 | — | 157 | 4分 | 15分 |
| 実施例7 樹脂組成物13 | — | — | 168 | 10分 | 50分 |
| 比較例3 樹脂組成物3 | — | — | 215 | 不溶 | 不溶 |
| 比較例4 樹脂組成物4 | — | — | 109 | — | 4分 |
| 比較例5 樹脂組成物5 | 0.13 | — | 175 | 不溶 | 不溶 |
| 比較例6 樹脂組成物6 | — | — | 72 | — | 3分 |

【 0 1 0 8 】

10

20

30

40

50

【表 7】

| | 調製に使用した樹脂組成物の質量部 | | 樹脂組成物の成分(質量%) | | 樹脂α1の含有量 - 樹脂α2の含有量 | Tg (°C) | 溶解時間 | |
|--------------|------------------|---------|---------------|------|------------------------|------------|------|------|
| | 樹脂組成物3 | 樹脂組成物15 | 樹脂α1 | 樹脂α2 | | | 90°C | 80°C |
| 実施例8 樹脂組成物17 | 50 | 50 | 50 | 50 | 1.00 | 199 | 50分 | — |
| 比較例7 樹脂組成物15 | — | — | 0 | 100 | 0.00 | 168 | 7分 | 30分 |

10

20

30

40

【 0 1 0 9 】

50

【表 8】

| | 調製に使用した樹脂組成物の質量部 | | 樹脂組成物の成分 (質量%) | | 樹脂α1の含有量 -樹脂α2の含有量 | Tg(°C) | 膜の外観 | 水分散性 (微細分散時間/目視) | |
|------|------------------|---------|-------------------|------|-----------------------|--------|------|---------------------|------|
| | 樹脂組成物4 | 樹脂組成物14 | 樹脂α1 | 樹脂α2 | | | | 80°C | 70°C |
| 実施例9 | 50 | 50 | 50 | 50 | 1.00 | 204 | 無色透明 | 1分未満 | 5分 |
| 比較例8 | — | — | 100 | 0 | — | 248 | 無色透明 | 不溶 | 不溶 |

10

20

30

40

【0110】

表4より、水に対する溶解性が低い樹脂組成物1に対し、溶解性が高い樹脂組成物2を配合した樹脂組成物7～10では、高いガラス転移温度を維持したまま、同じ温度での水溶解性が大幅に向上することが判る。

【0111】

表6より、水に対する溶解性が低い樹脂組成物3に対し、溶解性が高い樹脂組成物4、樹脂組成物6をそれぞれ配合した樹脂組成物11、樹脂組成物13では、高いガラス転移温度を維持したまま、同じ温度での水溶解性が大幅に向上することが判る。また、水に対する溶解性が高い樹脂組成物4に対し、溶解性が低い樹脂組成物5を配合した樹脂組成物

50

12では、高いガラス転移温度を維持したまま、同じ温度での水溶解性が大幅に向上することが判る。

【0112】

表7より、水に対する溶解性が低い樹脂組成物3に対し、溶解性が高い樹脂組成物15を配合した樹脂組成物17では、高いガラス転移温度を維持したまま、同じ温度での水溶解性が大幅に向上することが判る。

【0113】

表8より、水に対する分散性が低い樹脂組成物14に対し、分散性が高い樹脂組成物4を配合した樹脂組成物16では、高いガラス転移温度を維持したまま、同じ温度での分散性が大幅に向上することが判る。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 L 77/12 (2006.01)
C 0 8 G 63/12 (2006.01)
B 2 9 C 64/118 (2017.01)
B 2 9 C 64/106 (2017.01)
B 2 9 C 64/40 (2017.01)
B 3 3 Y 70/00 (2020.01)
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)

F I

C 0 8 L 77/12
 C 0 8 G 63/12
 B 2 9 C 64/118
 B 2 9 C 64/106
 B 2 9 C 64/40
 B 3 3 Y 70/00
 B 3 3 Y 10/00

審査官 三宅 澄也

(56)参考文献

中国特許出願公開第109467686 (CN, A)
 特開平02 - 003419 (JP, A)
 特開2014 - 198462 (JP, A)
 特開2012 - 131053 (JP, A)
 国際公開第2012 / 098967 (WO, A1)
 国際公開第2016 / 125860 (WO, A1)
 特開2015 - 120824 (JP, A)
 国際公開第2019 / 013317 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 L
 C 0 8 G
 C 0 8 K
 B 2 9 C
 B 3 3 Y
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)