

(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
2018年1月4日(04.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/003379 A1

(51) 国際特許分類:

B29C 64/20 (2017.01) *C08G 69/00* (2006.01)
B29C 64/118 (2017.01) *C08L 77/00* (2006.01)
B29C 64/259 (2017.01) *B29K 77/00* (2006.01)
B33Y 70/00 (2015.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/020137

(22) 国際出願日: 2017年5月30日(30.05.2017)

(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 2016-131332 2016年7月1日(01.07.2016) JP

(71) 出願人: 宇部興産株式会社(UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 原 義智(HARA Yoshitomo); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 藤村 英樹(FUJIMURA Hideki); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 松本 匡晴(MATSUMOTO Tadaharu); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP). 鶴 麻央(TSURU Mao); 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 赤塚 正樹(AKATSUKA Masaki); 〒3300846 埼玉県さいたま市大宮区大門町1-63 栗橋ビル6F Saitama (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HEAT-MELTING LAMINATION-TYPE MATERIAL FOR 3D PRINTER AND HEAT-MELTING LAMINATION-TYPE FILAMENT FOR 3D PRINTER USING SAME

(54) 発明の名称: 熱溶解積層型3次元プリンタ用材料及びそれを用いた熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメント

(57) Abstract: The invention provides a heat-melting lamination-type material for a 3D printer having excellent formability and a heat-melting lamination-type filament for a 3D printer using the same. The heat-melting lamination-type material for a 3D printer according to the invention includes a polyamide copolymer. The heat-melting lamination-type filament for a 3D printer according to the invention includes the above heat-melting lamination-type material for a 3D printer.

(57) 要約: 本発明は、造形性に優れた熱溶解積層型3次元プリンタ用材料及びそれを用いた熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントを提供する。本発明に係る熱溶解積層型3次元プリンタ用材料は、ポリアミド共重合体を含む。本発明に係る熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントは、上記熱溶解積層型3次元プリンタ用材料を含む。



WO 2018/003379 A1

明 細 書

発明の名称：

熱溶解積層型 3 次元プリンタ用材料及びそれを用いた熱溶解積層型 3 次元プリンタ用フィラメント

技術分野

[0001] 本発明は、熱溶解積層型 3 次元プリンタ用材料及びそれを用いた熱溶解積層型 3 次元プリンタ用フィラメントに関する。

背景技術

[0002] 熱溶解積層型 3 次元プリンタ用材料としての溶融樹脂は、ABS や PLA が広く使用されている。しかし、いずれの溶融樹脂も造形温度が 240℃以上を設定する必要があり、熱溶解積層型 3 次元プリンタの種類によっては、造形温度が 200℃を超えると、耐熱構造などの高度な安全対策を施す必要が生じる場合がある。一方、200℃以下の低い温度で造形しようとする、積層時に層間の接着が悪くなり、造形品の強度が不十分となる。

[0003] そこで、他の材料を用いた熱溶解積層型 3 次元プリンタ用材料の開発がされている。特許文献 1 には、所定の物性を有するポリエステル系熱可塑性エラストマーからなる 3 次元プリンタ成形用フィラメントが記載されている。特許文献 2 には、所定の物性を有するアタクチックポリプロピレンを含有する 3 次元プリンタのフィラメント組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：特開 2016-55637 号公報
特許文献 2：特開 2016-88101 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 熱溶解積層型 3 次元プリンタで形成した造形品には、風合い及び後加工の

容易さが求められる。また、熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントでは、造形時に押出ヘッドが高速稼動を繰り返すことにより、モノフィラメントが繰り返しの屈曲に耐え切れなくなり、切れてしまうという問題も発生する。さらに、熱可塑性樹脂のモノフィラメントの中には保管時に気泡や吐出ムラが生じ易いものがある。

[0006] そこで、本発明は、造形性に優れた熱溶解積層型3次元プリンタ用材料及びそれを用いた熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下のとおりである。

[1] ポリアミド共重合体を含む熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。

[2] 前記ポリアミド共重合体がポリアミドエラストマーである [1] に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。

[3] 前記ポリアミドエラストマーがポリエーテルポリアミドエラストマーである [2] に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。

[4] 前記ポリエーテルポリアミドエラストマーが、下記式 (A1) で表されるアミノカルボン酸化合物及び／又は下記式 (A2) で表されるラクタム化合物、下記式 (B) で表されるトリブロックポリエーテルジアミン化合物、並びに下記式 (C) で表されるジカルボン酸化合物を重合して得られるものである [3] に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。

[0008] [化1]



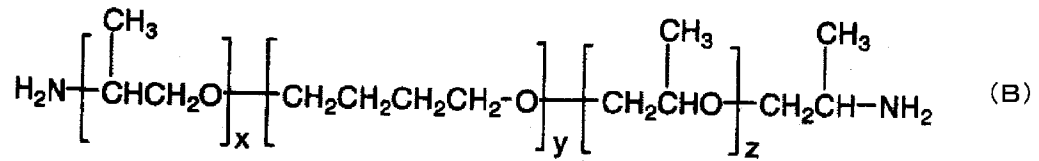
[但し、 R^1 は、炭化水素鎖を含む連結基を表す。]

[0009] [化2]



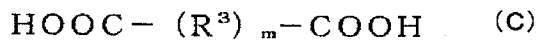
[但し、 R^2 は、炭化水素鎖を含む連結基を表す。]

[0010] [化3]



[但し、 x は1～20の数値、 y は4～50の数値、 z は1～20の数値を表す。]

[0011] [化4]



[但し、 R^3 は、炭化水素鎖を含む連結基を表し、 m は0または1である。]

[0012] [5] 前記ポリアミド共重合体の融点が200℃以下である[1]～[4]のいずれか1項に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。

[6] ISO1133に従い、200℃、5000gの荷重で測定した前記ポリアミド共重合体のメルトフローレートが10g/10分以上である請求項[1]～[5]のいずれか1項に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。

[7] ISO178に従い、23℃、50%RHで測定した前記ポリアミド共重合体の曲げ弾性率が1000MPa以下である[1]～[6]のいずれか1項に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。

[8] [1]～[7]のいずれか1項に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料を含む熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメント。

[9] [8]に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントの巻回体。

[10] [9]に記載の巻回体が収納された熱溶解積層型3次元プリンタ装着用カートリッジ。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、造形性に優れた熱溶解積層型3次元プリンタ用材料及びそれを用いた熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントを提供することが

できる。

発明を実施するための形態

- [0014] 本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料は、ポリアミド共重合体を含むものである。本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料は、ポリアミド共重合体のみからなるものであってもよく、本発明の効果を損なわない程度にポリアミド共重合体と他の成分とを含む組成物でもよい。他の成分としては、ポリアミド共重合体以外のポリマー、耐熱剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、スリップ剤、結晶核剤、粘着性付与剤、シール性改良剤、防曇剤、離型剤、可塑剤、顔料、染料、香料、難燃剤、補強材などが挙げられる。
- [0015] ポリアミド共重合体以外のポリマーの具体例としては、例えば、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン系樹脂（ABS樹脂）、ポリ乳酸（PLA樹脂）、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ホモポリアミド樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、シリコーン樹脂、ゴムが挙げられる。
- [0016] ホモポリアミド樹脂の具体例としては、例えば、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド66、ポリアミド69、ポリアミド610、ポリアミド611、ポリアミド612、ポリアミド62、ポリアミド92、ポリアミド102、ポリアミド122、ポリアミドIPD6、ポリアミドMXD6が挙げられる。
- [0017] ゴムの具体例としては、例えば、ブチルゴム、塩素化ブチルゴム、臭素化ブチルゴム、イソプレンゴム、イソブチレン-ブromoパラメチルスチレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体（EPR）、変性EPR、エチレン-ブテン共重合体（EBR）、変性EBR、エチレン-エチルアクリレート共重合（EEA）、変性EEA、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体（EPDM）、変性EPDM、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロプロピレンゴム（CR）、水素添加NBR、アクリルゴム、エチレンアクリルゴム（AEM）、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共

重合体（変性SEBS）、これらのゴムの2種以上のブレンド物が挙げられる。

[0018] ポリアミド共重合体以外のポリマーは、ポリアミド共重合との溶融混練時の相溶性の観点から、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ホモポリアミド樹脂、ゴムが好ましい。

[0019] 滑剤としては、粒子を添加することが好ましい。粒子としては、任意のものを添加可能であるが、例えば、無機系粒子としては、シリカ、アルミナ、カオリン、二酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛等が挙げられ、有機粒子としては、アクリル樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、シリコーン樹脂粒子、ポリスチレン樹脂粒子等が挙げられる。

[0020] 補強材としては、無機充填材や無機繊維が挙げられる。無機充填材の具体例としては、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、チタン酸カリウム、ガラスバルーン、ガラスフレーク、ガラス粉末、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、石膏、焼成カオリン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、ワラストナイト、シリカ、タルク、金属粉、アルミナ、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブなどが挙げられる。無機繊維の具体例としては、ガラスカットファイバー、ガラスミルドファイバー、ガラスファイバー、石膏ウイスキー、金属繊維、金属ウイスキー、セラミックウイスキー、炭素繊維、セルロースナノファイバーなどが挙げられる。

[0021] 本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料に含まれるポリアミド共重合体の割合は、5重量%以上であることが好ましく、30重量%以上がより好ましく、60重量%以上がさらに好ましく、85重量%以上が特に好ましい。本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料において、ポリアミド共重合体は、本発明の効果を十分に発現する観点から、改質剤としてではなく、主成分として含まれることが好ましい。主成分とは、熱溶解積層型3次元プリ

ンタ用材料全量に対して、ポリアミド共重合体が50重量%以上であることが好ましく、60重量%以上であることがより好ましく、70重量%以上であることがさらに好ましく、80重量%以上であることが特に好ましく、90重量%以上であることが殊更に好ましく、95重量%以上であることが最も好ましい。本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料に含まれるポリアミド共重合体の割合は、100重量%でもよいが、99重量%以下でもよく、95重量%以下でもよい。

[0022] ポリアミド共重合体の融点は、200℃以下であることが好ましい。融点が200℃以下であれば、熱溶解積層型3次元プリンタで造形する温度を低く設定することができ、高度な安全対策を施す必要がなくなる上、消費電力も抑えることができ、ランニングコストを低くすることができる。ポリアミド共重合体の融点は、190℃以下がより好ましく、180℃以下がさらに好ましく、170℃以下が特に好ましい。また、ポリアミド共重合体の安定性や耐熱性を考慮すると、ポリアミド共重合体の融点は、125℃以上が好ましく、130℃以上がより好ましく、135℃以上がさらに好ましく、140℃以上が特に好ましい。ただし、熱溶解積層型3次元プリンタで造形する温度をできるだけ低くして消費電力を抑えるため、ポリアミド共重合体の融点を140℃未満としてもよい。なお、ポリアミド共重合体の融点は、後述する実施例に記載された方法により測定することができる。

[0023] ISO 1133に従い、200℃、5000gの荷重で測定した前記ポリアミド共重合体のメルトフローレートは、10g/10分以上であることが好ましい。ポリアミド共重合体のメルトフローレートが10g/10分以上であれば、ポリアミド共重合体の溶解が安定化するため押出ヘッド先端からの吐出量が安定化するだけでなく、層間接着性が良好となり、熱溶解積層型3次元プリンタでの造形性が優れたものとなる。ポリアミド共重合体のメルトフローレートは、20g/10分以上がより好ましく、30g/10分以上がさらに好ましく、40g/10分以上が特に好ましい。また、熱溶解積層型3次元プリンタで造形した物の形状保持性を考慮すると、ポリアミド共

重合体のメルトフローレートは、95 g / 10分以下が好ましく、85 g / 10分以下がより好ましく、75 g / 10分以下がさらに好ましく、65 g / 10分以下が特に好ましい。ただし、層間接着性をできるだけ高めて熱溶解積層型3次元プリンタでの造形性をさらに優れたものとするため、ポリアミド共重合体のメルトフローレートを65 g / 10分超としてもよい。なお、ポリアミド共重合体の200℃-5000 g荷重で測定したメルトフローレートは、後述する実施例に記載された方法により測定することができる。

[0024] ISO 178に従い、23℃、50%RHで測定したポリアミド共重合体の曲げ弾性率は、1000 MPa以下であることが好ましい。ポリアミド共重合体の曲げ弾性率は、800 MPa以下がより好ましく、600 MPa以下がさらに好ましく、400 MPa以下が特に好ましい。また、熱溶解積層型3次元プリンタで造形した物の強度を考慮すると、ポリアミド共重合体の曲げ弾性率は、50 MPa以上が好ましく、100 MPa以上がより好ましく、150 MPa以上がさらに好ましく、200 MPa以上が特に好ましい。ただし、熱溶解積層型3次元プリンタで造形した物が高い柔軟性を有するようにするため、ポリアミド共重合体の曲げ弾性率を100 MPa未満としてもよい。なお、ポリアミド共重合体の曲げ弾性率は、後述する実施例に記載された方法により測定することができる。

[0025] 熱溶解積層型3次元プリンタで造形した物の機械物性や変色の観点から、ポリアミド共重合体の吸水率は、2.5%以下であることが好ましい。ポリアミド共重合体の吸水率は、2.0%以下がより好ましく、1.5%以下がさらに好ましく、1.0%以下が特に好ましい。ポリアミド共重合体の吸水率は、0.3%以上でもよく、0.6%以上でもよい。

[0026] ポリアミド共重合体とは、2種類以上の繰り返し単位を有し、その少なくとも一部にアミド結合を有するものを意味する。ポリアミド共重合体の具体例としては、例えば、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミノアジピン酸共重合体（ポリアミド6/ポリアミド66共重合体）、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミノアゼライン酸共重合体（ポリアミド6/ポリアミド6

9共重合体)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミノセバシン酸共重合体(ポリアミド6/ポリアミド610共重合体)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミノウンデカン酸共重合体(ポリアミド6/ポリアミド611共重合体)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミノドデカン酸共重合体(ポリアミド6/ポリアミド612共重合体)、カプロラクタム/アミノウンデカン酸共重合体(ポリアミド6/ポリアミド11共重合体)、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ポリアミド6/ポリアミド12共重合体)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミノアジピン酸/ラウリルラクタム(ポリアミド6/ポリアミド66/ポリアミド12共重合体)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミノアジピン酸/ヘキサメチレンジアミノセバシン酸(ポリアミド6/ポリアミド66/ポリアミド610共重合体)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアミノアジピン酸/ヘキサメチレンジアミノドデカンジカルボン酸(ポリアミド6/ポリアミド66/ポリアミド612共重合体)、ポリアミド92/ポリアミド62共重合体、ポリアミド102/ポリアミド62共重合体、ポリアミド122/ポリアミド62共重合体、カプロラクタム/ポリイソホロンアジパミド共重合体(ポリアミド6/IPD6共重合体)、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。本発明の効果発現の観点から、ポリアミド6/ポリアミド12共重合体、ポリアミド6/ポリアミド11共重合体、ポリアミド6/ポリアミド66/ポリアミド12共重合体、ポリアミドエラストマーが好ましく、ポリアミド6/ポリアミド12共重合体、ポリアミドエラストマーがより好ましく、ポリアミドエラストマーがさらに好ましい。

[0027] ポリアミドエラストマーは、ハードセグメントとソフトセグメントを有し、ハードセグメントがポリアミドの構成単位を有する。ポリアミドエラストマーのソフトセグメントはポリエーテルの構成単位を有することが好ましい。ソフトセグメントとしてポリエーテルの構成単位を有するポリアミドエラストマーとしては、ハードセグメントとソフトセグメントをエステル結合で結合したポリエーテルポリエステルポリアミドエラストマー、ハードセグメ

ントとソフトセグメントをアミド結合で結合したポリエーテルポリアミドエラストマーが挙げられる。本発明の効果発現の観点、耐加水分解性に優れ、造形性を長期に渡って安定化させる観点から、ハードセグメントとソフトセグメントをアミド結合で結合したポリエーテルポリアミドエラストマーが好ましい。

[0028] ハードセグメントにおけるポリアミド構成単位は、ポリアミド形成性モノマー [ジアミンとジカルボン酸からなるナイロン塩、下記式 (A1) で表されるアミノカルボン酸化合物及び下記式 (A2) で表されるラクタム化合物からなる群から選択される少なくとも1種] から形成される構成単位が好ましい。

[0029] [化5]



[但し、 R^1 は、炭化水素鎖を含む連結基を表す。]

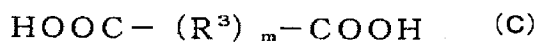
[0030] [化6]



[但し、 R^2 は、炭化水素鎖を含む連結基を表す。]

[0031] ハードセグメントは、両末端基にカルボキシル基を有するポリアミドから誘導することもでき、ポリアミド構成単位と、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種のジカルボン酸 (C) とを含むセグメントでもある。

[0032] [化7]



[但し、 R^3 は、炭化水素鎖を含む連結基を表し、 m は0または1である。]

[0033] アミノカルボン酸化合物 (A1) としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、10-アミノカプリン酸、11-

ーアミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等の炭素数5～20の脂肪族ω-アミノカルボン酸等が挙げられる。

[0034] ジアミンとしては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサン-1,6-ジアミン、3-メチルペンタン-1,5-ジアミン等の炭素数2～20の脂肪族ジアミン等のジアミン化合物が挙げられる。

[0035] ラクタム化合物(A2)としては、ε-カプロラクタム、ω-エナントラクタム、ω-ウンデカラクタム、ω-ラウリルラクタム、2-ピロリドン等の炭素数5～20の脂肪族ラクタム等が挙げられる。

[0036] これらの中でも、低吸水による寸法安定性、耐薬品性、機械特性の観点からω-ラウリルラクタム、11-アミノウンデカン酸又は12-アミノドデカン酸が好ましい。

[0037] ジカルボン酸化合物(C)としては、脂肪族、脂環族及び芳香族ジカルボン酸から選ばれる少なくとも一種のジカルボン酸又はこれらの誘導体を用いることができる。

[0038] ジカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの炭素数2～25の直鎖脂肪族ジカルボン酸、又は、トリグリセリドの分留により得られる不飽和脂肪酸を二量化した炭素数14～48の二量化脂肪族ジカルボン酸(ダイマー酸)及びこれらの水素添加物(水添ダイマー酸)などの脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、および、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸を挙げることができる。ダイマー酸及び水添ダイマー酸としては、ユニケマ社製商品名「プリポール1004」、「プリポール1006」、「プリポール1009」、「プリポール1013」などを用いることがで

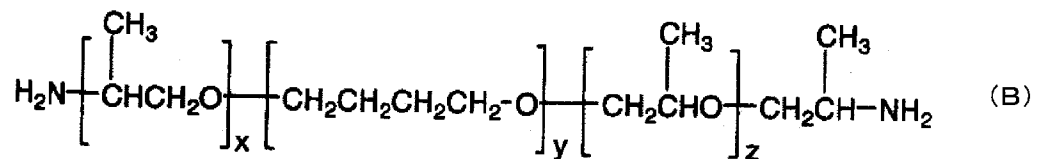
きる。

[0039] ジカルボン酸の存在下、上記ポリアミド構成単位を、常法により、開環重合又は重縮合させることによって両末端にカルボキシル基を有するポリアミドを得ることができる。ハードセグメントのジカルボン酸は、分子量調整剤として使用することができる。

[0040] ハードセグメントの数平均分子量は、300～15000であることが好ましく、柔軟性、成形性の観点から300～6000であることがより好ましい。

[0041] ソフトセグメントは、ポリエーテルが好ましく、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、下記式(B)に示されるXYX型トリブロックポリエーテル等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を用いることができる。また、ポリエーテルの末端にアニモニア等を反応させることによって得られるポリエーテルジアミン等を用いることができる。ソフトセグメントの数平均分子量は、200～6000であることが好ましく、650～2000であることがより好ましい。

[0042] [化8]



[式中、xは1～20の数値、yは4～50の数値、zは1～20の数値を表す。]

[0043] 上記式(B)において、x及びzは、それぞれ独立して、1～18の整数が好ましく、1～16の整数がより好ましく、1～14の整数がさらに好ましく、1～12の整数が特に好ましい。また、yは、5～45の整数が好ましく、6～40の整数がより好ましく、7～35の整数がさらに好ましく、8～30の整数が特に好ましい。

[0044] 上記ハードセグメントと上記ソフトセグメントとの組み合わせとしては、

上述で挙げたハードセグメントとソフトセグメントとのそれぞれの組み合わせを挙げることができる。この中でも、ラウリルラクタムの開環重縮合体／ポリエチレングリコールの組み合わせ、ラウリルラクタムの開環重縮合体／ポリプロピレングリコールの組み合わせ、ラウリルラクタムの開環重縮合体／ポリテトラメチレンエーテルグリコールの組み合わせ、ラウリルラクタムの開環重縮合体／XYX型トリブロックポリエーテルの組み合わせが好ましく、ラウリルラクタムの開環重縮合体／XYX型トリブロックポリエーテルの組み合わせが特に好ましい。

[0045] 上記ハードセグメントと上記ソフトセグメントとの割合（重量比）は、ハードセグメント／ソフトセグメント＝95／5～20／80であることが好ましい。この範囲であれば、成形体からのブリードアウトを回避しやすく、十分な柔軟性も確保しやすい。ハードセグメント／ソフトセグメント（重量比）は、95／5～25／75であることがより好ましく、50／50～30／70であることが特に好ましい。

[0046] 上記ハードセグメント／ソフトセグメント（重量比）が上記範囲より小さい場合、ポリアミド成分の結晶性が低くなる場合があり、強度、弾性率などの機械的物性が低下するので好ましくない場合がある。上記ハードセグメント／ソフトセグメント（重量比）が上記範囲より大きい場合、ゴム弾性や柔軟性などのエラストマーとしての機能、性能が発現しにくくなるために好ましくない場合がある。

[0047] 以上のようなポリアミドエラストマーの市販品としては、例えば、ダイセル・エボニック社製商品名「ダイアミド（登録商標）E1947」、「ダイアミド（登録商標）E47」、「ダイアミド（登録商標）E47H」、「ダイアミド（登録商標）E55」、「ダイアミド（登録商標）E55H」、「ダイアミド（登録商標）E62」、「ダイアミド（登録商標）E62H」、「ダイアミド（登録商標）E73K2」、「ダイアミド（登録商標）E75K2」、「ダイアミド（登録商標）EX9200」、「ダイアミド（登録商標）MSP-S」、「ダイアミド（登録商標）X4442W2」、「ダイアミド

ド（登録商標）ZE7000」、「ダイアミド（登録商標）ZE7200」、
「ベスタミド（登録商標）E47-S1」、「ベスタミド（登録商標）E
47-S4」、「ベスタミド（登録商標）E55-S4」、「ベスタミド（
登録商標）E58-S4」、「ベスタミド（登録商標）E62-S1」、「
ベスタミド（登録商標）E62-S4」、「ベスタミド（登録商標）EX9
200」、「ベスタミド（登録商標）EX9202」、ARKEMA社製商
品名「Pebax」シリーズ、エムスケミー・ジャパン社製商品名「グリル
フレックス（登録商標）EBG」、「グリルフレックス（登録商標）ELG
」、「グリロン（登録商標）ELX」、宇部興産株式会社製商品名「UBE
STA XPA（登録商標）」シリーズ等が挙げられる。

[0048] この中でも、本発明の効果発現の観点、耐加水分解性に優れる観点から、
宇部興産株式会社製商品名「UBE STA XPA（登録商標）」シリーズ
が好ましい。

[0049] ポリアミドエラストマーは、単独でも、2種以上を併用してもよい。

[0050] ポリエーテルポリアミドエラストマーにおいて、ポリエーテルポリアミド
エラストマーの硬度（ショアD）が15～70の範囲であって、伸長回復率
（%）と硬度（ショアD）とは下記式の関係にあることが好ましい。伸長回
復率（%）と硬度（ショアD）とが下記式の関係を示すことにより、反ぱつ
弾性や耐屈曲性などのゴム弾性に基づくエラストマーとしての特徴的な性能
が特に優れたものとなる。

$$Y > (-0.0042X^2 + 0.175X + Z)$$

[0051] 上記の式において、Xは硬度（ショアD）を表わし、Yは伸長回復率（%）
を表わす。Zは91.5、さらに好ましくは92、より好ましくは92.
5、特に好ましくは93が好ましい。

[0052] ポリエーテルポリアミドエラストマーの硬度（ショアD）は、好ましくは
15～70の範囲、さらに好ましくは18～70の範囲、より好ましくは2
0～70の範囲、特に好ましいのは25～70の範囲のものである。

[0053] ポリエーテルポリアミドエラストマーの応力緩和（t0.9）は、好まし

くは2秒以上、さらに好ましくは2.2秒以上、より好ましくは2.5秒以上、特に好ましくは2.8秒以上であることが好ましい。応力緩和が上記範囲であると特にゴム弾性に優れたエラストマーが得られる。

[0054] ポリエーテルポリアミドエラストマーの伸長回復率は、好ましくは86～100%の範囲、さらに好ましくは87～100%の範囲、特に好ましくは88～100%の範囲が好ましい。伸長回復率が上記範囲であることにより、特に回復弾性、反ばつ弾性に優れたエラストマーが得られる。

[0055] ポリエーテルポリアミドエラストマーの降伏点強度は、好ましくは3～25MPaの範囲、さらに好ましくは3～22MPaの範囲、より好ましくは3～20MPaの範囲、特に好ましくは3～18MPaの範囲が好ましい。降伏点強度が上記範囲であることにより、特に強靱性とゴム弾性に優れたエラストマーが得られる。

[0056] ポリエーテルポリアミドエラストマーの破断伸びは、300%以上が好ましく、特に600%以上が好ましい。この範囲よりも少ないと、強靱性、ゴム弾性などのエラストマーとしての性能が発現しにくくなるために好ましくない場合がある。

[0057] ポリエーテルポリアミドエラストマーのヘイズは、好ましくは35以下、さらに好ましくは34以下、より好ましくは32以下、特に好ましくは30以下が好ましい。ヘイズが上記よりも低いことによって透明性に優れたエラストマーが得られる。

[0058] ポリエーテルポリアミドエラストマーは、デマチャ法による屈曲試験における亀裂発生屈曲回数が好ましくは50,000回以上、さらに好ましくは100,000回以上、より好ましくは110,000回以上、特に好ましくは120,000回以上が好ましい。ポリエーテルポリアミドエラストマーのき裂発生屈曲回数が上記範囲では、耐屈曲疲労性に優れるために好ましい。

[0059] ポリエーテルポリアミドエラストマーは、その曲げ強さが、好ましくは0.8～15MPa、さらに好ましくは1.0～13MPa、より好ましくは

1. 1～10MPa、特に好ましくは1.2～9MPaが好ましい。ポリエーテルポリアミドエラストマーの曲げ強さが、上記範囲内では、曲げ強さなどの強靱性とゴム弾性とのバランスの優れるエラストマーが得られるために好ましい。

[0060] ポリエーテルポリアミドエラストマーは、23℃におけるアイゾットノッチ付き衝撃強さの測定において破壊しないこと（NBと略す）が、特に耐衝撃性に優れるために好ましい。

[0061] ポリエーテルポリアミドエラストマーは、荷重たわみ温度が50℃以上が好ましい。上記範囲未満であると使用時に材料が変形しやすくなるために好ましくない。

[0062] ポリエーテルポリアミドエラストマーの製造方法として、一例を挙げると、ポリアミド形成性モノマー、XYX型トリブロックポリエーテルジアミン及びジカルボン酸の三成分を、加圧及び／又は常圧下で溶融重合し、必要に応じさらに減圧下で溶融重合する工程からなる方法を用いることができ、さらにポリアミド形成性モノマー、XYX型トリブロックポリエーテルジアミン及びジカルボン酸の三成分を同時に、加圧及び／又は常圧下で溶融重合し、必要に応じさらに減圧下で溶融重合する工程からなる方法を用いることができる。なお、ポリアミド形成性モノマーとジカルボン酸の二成分を先に重合させ、ついで、XYX型トリブロックポリエーテルジアミンを重合させる方法も利用できる。

[0063] ポリエーテルポリアミドエラストマーの製造に当たり、原料の仕込む方法に特に制限はないが、ポリアミド形成性モノマー及びXYX型トリブロックポリエーテルジアミンに対してポリアミド形成性モノマーが好ましくは20～95重量%、さらに好ましくは25～95重量%、特に好ましくは30～50重量%の範囲、XYX型トリブロックポリエーテルジアミンが好ましくは5～80重量%、さらに好ましくは5～75重量%、特に好ましくは50～70重量%の範囲である。原料のうち、XYX型トリブロックポリエーテルジアミンとジカルボン酸は、XYX型トリブロックポリエーテルジアミン

のアミノ基とジカルボン酸のカルボキシル基がほぼ等モルになるように仕込むことが好ましい。

- [0064] ポリエーテルポリアミドエラストマーの製造は、重合温度が好ましくは150～300℃、さらに好ましくは160～280℃、特に好ましくは180～250℃で行うことができる。重合温度が上記温度より低い場合重合反応が遅く、上記温度より大きい場合熱分解が起きやすく良好な物性のポリマーが得られない場合がある。
- [0065] ポリエーテルポリアミドエラストマーは、ポリアミド形成性モノマーとして ω -アミノカルボン酸を使用する場合、常圧溶融重合又は常圧溶融重合とそれに続く減圧溶融重合での工程からなる方法で製造することができる。
- [0066] 一方、ポリアミド形成性モノマーとしてラクタム、又はジアミンとジカルボン酸から合成されるもの及び／又はそれらの塩を用いる場合には、適量の水を共存させ、0.1～5 MPaの加圧下での溶融重合とそれに続く常圧溶融重合及び／又は減圧溶融重合からなる方法で製造することができる。
- [0067] ポリエーテルポリアミドエラストマーは、重合時間が通常0.5～30時間で製造することができる。重合時間が上記範囲より短いと、分子量の上昇が十分でなく、長いと熱分解による着色などが起こり、いずれの場合も所望の物性を有するポリエーテルポリアミドエラストマーが得られない場合がある。
- [0068] ポリエーテルポリアミドエラストマーの製造は、回分式でも、連続式でも実施することができ、またバッチ式反応釜、一槽式ないし多槽式の連続反応装置、管状連続反応装置などを単独であるいは適宜組み合わせて用いることができる。
- [0069] ポリエーテルポリアミドエラストマーは、相対粘度 (η_r) が1.2～3.5 (0.5重量/容量%メタクレゾール溶液、25℃) の範囲にあることが好ましい。
- [0070] ポリエーテルポリアミドエラストマーの製造において、必要に応じて分子量調節や成形加工時の溶融粘度安定のために、ラウリルアミン、ステアリル

アミン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどのモノアミン及びジアミン、酢酸、安息香酸、ステアリン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などのモノカルボン酸、或はジカルボン酸などを添加することができる。これらの使用量は、最終的に得られるエラストマーの相対粘度が1.2～3.5（0.5重量／容量%メタクレゾール溶液、25℃）の範囲になるように適宜添加することが好ましい。

[0071] ポリエーテルポリアミドエラストマーの製造において、上記のモノアミン及びジアミン、モノカルボン酸及びジカルボン酸などの添加量は、得られるポリエーテルポリアミドエラストマーの特性を阻害されない範囲とするのが好ましい。

[0072] ポリエーテルポリアミドエラストマーの製造において、必要に応じて触媒として、リン酸、ピロリン酸、ポリリン酸などを、また触媒と耐熱剤の両方の効果をねらって亜リン酸、次亜リン酸、及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などの無機系リン化合物を添加することができる。添加量は、通常、仕込み原料に対して50～3000ppmである。

[0073] ポリエーテルポリアミドエラストマーは、吸水性が低く、溶融成形性に優れ、成形加工性に優れ、強靱性に優れ、耐屈曲疲労性に優れ、反ばつ弾性に優れ、低比重性、低温柔軟性に優れ、低温耐衝撃性に優れ、伸長回復性に優れ、消音特性に優れ、ゴムのな性質及び透明性に優れている。

[0074] 以上のような本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料をモノフィラメント状に成形することで、熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントとすることができる。モノフィラメント状への成形は、例えば押出成形で行うことができる。モノフィラメントの形態は、単にモノフィラメントとして成形するもの、モノフィラメントを集束させて撚糸状にするもの、マルチフィラメントを集束溶融してモノフィラメントとするもの、いずれも使用することができる。

[0075] また、得られた熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントを巻回することで巻回体とすることができ、さらにその巻回体をカートリッジに収納する

ことで熱溶解積層型3次元プリンタ装着用カートリッジとすることもできる。

[0076] 以上のように、本発明によれば、造形性に優れた熱溶解積層型3次元プリンタ用材料及びそれを用いた熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントを提供することができる。本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料を用いた熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントを用いることで、高度な安全対策を施す必要がなくなる。さらに、本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料を用いた熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントを用いることで、層間接着性が良好となり、造形性に優れるとともに、耐衝撃性に優れ、落としても壊れにくい造形物が得られる。

[0077] 本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料及びそれを用いた熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントは、造形物の構築、支持体の構築いずれにも使用可能だが、本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料及びそれを用いた熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントが造形性、層間接着性、耐衝撃性に優れることから造形物の構築に使用することが好ましい。

[0078] 本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントにより造形された造形物は、医療用部品や自動車部品から家庭用物品に至るまで多様な分野への用途展開が可能であり、例えば、靴底、義足、玩具、乳児用模型品、学校工作用模型品等に用いることができる。

[0079] 造形物を落下させたり、もしくは造形物の上に物を落下させたりなどした場合、造形物が層間剥離または破壊してしまい、造形物が使用できなくなることがある。これらを定量的に評価する方法として、ISO179に準拠したシャルピー衝撃試験、及びISO178に準拠した曲げ試験を行い、造形物の造形性及び耐久性を確認する方法が挙げられる。具体的には、これら試験後の造形サンプルにおける層間剥離の発生、亀裂や割れの発生、塑性変形の度合いを確認することで、評価することができる。

[0080] 本発明の熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントより得たフィラメントから作製した造形サンプルは、ISO179の規格に基づくシャルピー衝

撃試験とISO178の規格に基づく曲げ試験において、層間剥離しないことが好ましい。前記シャルピー衝撃試験と前記曲げ試験において造形サンプルが層間剥離しなければ、層間接着性が良好となり、熱溶解積層型3次元プリンタでの造形性が優れたものとなる。

[0081] また、前記シャルピー衝撃試験と前記曲げ試験において、造形サンプルに割れが生じないことが好ましく、造形サンプルに亀裂も生じないことがより好ましい。前記シャルピー衝撃試験と前記曲げ試験において造形サンプルに割れが生じなければ、耐衝撃性に優れ、落としても壊れにくい造形物が得られる。また、造形サンプルに亀裂も生じなければ、耐衝撃性により優れ、落としてもより壊れにくい造形物が得られる。

[0082] さらに、前記シャルピー衝撃試験と前記曲げ試験において、造形サンプルに塑性変形が生じないことが好ましい。前記シャルピー衝撃試験と前記曲げ試験において造形サンプルに塑性変形が生じなければ、耐衝撃性に優れ、落としても壊れにくい造形物が得られる。前記シャルピー衝撃試験と前記曲げ試験後の造形サンプルの塑性変形の度合いに関しては、湾曲角度が45度未満であることが好ましく、25度未満であることがより好ましく、5度未満であることがさらに好ましい。

実施例

[0083] 本発明の実施例及び比較例として、表1に記載した材料（「PA」はポリアミドの略）を準備し、各材料に対して以下の評価を行った。結果を表2～3に示す。なお、実施例1～4で使用したPAE1～PAE4は、以下に示す方法により製造したポリエーテルポリアミドエラストマーである。

[0084] <融点>

ISO11357-3に従い、各材料の融点を測定した。

[0085] <MFR>

ISO1133に従い、ノズル径2.0mm、長さ8.0mmのオリフィスを用い、200℃、5000g荷重で、各材料の測定を行った。

[0086] <曲げ弾性率>

各材料を用いて、成形温度を融点プラス40℃、金型温度を40℃とした射出成形を行い、10mm×4mm×80mmの平板を得た。この平板を23℃、50%RH環境下に3日程度放置することで十分に調湿した後、ISO 178の手法に従って23℃、50%RHで曲げ弾性率を測定した。

[0087] <吸水率>

各材料を用いて、単軸押出機における成形温度を融点プラス40℃とし、ダイヘッドに溶融樹脂を送り込み、直径3.0mmのノズルから溶融樹脂を押し出し、引取速度を10m/分、冷却水槽温度を15℃の条件に設定し、直径2.0mmの未延伸モノフィラメントを押し出成形した。得られたモノフィラメントを温度23℃-湿度50%RHの環境下で30日間保管した。そして、その30日後のモノフィラメントの吸水率をカールフィッシャー法にて測定した。

[0088] <造形性>

MFRの測定と同様の操作により各材料による造形を行った。具体的には、メルトフローインデックテスターに各材料を充填し、十分に脱気した後、ノズルから50mmの位置にステージを設置し、ステージを動かしながら、長さ約50mm×高さ約10mmになるように溶融樹脂を積層させた。その際、積層させる接着面は、常にノズルから50mm下になるよう、ステージの高さを調節した。そして、得られた積層体を手で引っ張り、層間で剥離するかを確認した。造形性の評価としては、層同士が溶融して密着している状態を「優良」(◎)とし、層間が密着しており手で引っ張っても剥離しない状態を「良好」(○)とし、層間の密着が不十分であり手で引っ張ると剥離してしまう状態を「不良」(×)とした。

[0089] <長期造形安定性>

吸水率の測定と同じ条件で押し出成形し、30日間保管したモノフィラメントを約3mm長にカッティングし、メルトフローインデクサーのバレルに約5g充填した。ピストンを挿入し、5000gの荷重をかけてノズルから樹脂を押し出す際、発煙・発泡がないかを目視にて確認した。長期造形安定性

の評価としては、発煙・発泡がなく安定して押出すことができる状態を「良好」(○)とし、発煙・発泡が発生し押出しが不安定な状態を「不良」(×)とした。

[0090] <破壊試験>

各ペレット材料を90℃、24時間乾燥させてペレット水分量を0.1%以下とした。そのペレットを用いて30mmの一軸押出機にてペレットを溶融させた。その際の押出機温度は、融点プラス40℃に設定した。溶融樹脂を口径6mmのノズルから押出、15℃に設定した水浴で冷却固化させた。引取速度を35m/minとし、モノフィラ直径が1.75mmとなるようにギアポンプにて吐出量を調整し、3Dプリンター造形用のモノフィラメントを得た。得られたモノフィラメントを3Dプリンター(武藤工業株式会社製、商品名: Value 3D MagiX MF-2200D)にセットし、1層当たりの高さ0.5mm、フィラメント幅1mmの条件で曲げ試験片(ISO179に従う)の積層を行い、サイズ80mm×10mm×4mm t(8層)の造形サンプルを得た。

[0091] 得られた造形サンプルを、室温(23℃)条件下で、ISO179の規格に基づくシャルピー衝撃試験及びISO178の規格に基づく曲げ試験を行い、破壊状態(層間剥離の発生、亀裂・割れの発生、塑性変形の度合い)を確認した。層間剥離の発生は、層間剥離がないものを「○」、層間剥離があるものを「×」とした。亀裂・割れの発生は、亀裂も割れもないものを「○」、亀裂があるものの割れていないものを「△」、割れているもの(一層が2つ以上に完全に分離した状態)を「×」とした。塑性変形の度合いは、造形サンプルがほとんど塑性変形していないもの(湾曲角度5度未満)を「○」、やや塑性変形しているもの(湾曲角度5度以上45度未満)を「△」、塑性変形が大きいもの(湾曲角度45度以上)を「×」と判定した。なお、層間剥離の発生、亀裂・割れの発生、塑性変形の度合いに関し、上記の判定となる造形サンプルの例を、それぞれ表4に示す。

[0092] [PAE1の製造]

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口、圧力調整装置及びポリマー取り出し口を備えた容量70リットルの圧力容器に、12-アミノドデカン酸（宇部興産株式会社製）6.30kg、アジピン酸（旭化成ケミカルズ株式会社製）1.70kg、XYX型のトリブロックポリエーテルジアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ELASTAMINE RT-1000）12.00kg、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（BASFジャパン社製、商品名：イルガノックス245）0.06kg、及び次亜リン酸ナトリウム（太平化学産業株式会社製）0.03kgを仕込んだ。容器内を十分窒素置換したあと、窒素ガスを200リットル／時間で供給しながら、容器内の圧力を0.05MPaに調整しながら、1時間かけて室温から230℃まで昇温し、さらに容器内の圧力を0.05MPaに維持しながら230℃で重合を行った。

[0093] 攪拌動力のアンペア値（攪拌電流値）を経時記録し、攪拌動力のアンペア値が重合開始時からプラス0.2Aとなった時点を重合終点とした。重合終了後、攪拌停止し、ポリマー取り出し口から溶融状態の無色透明の重合体を紐状に抜出、水冷した後、ペレタイズしてペレットを得た。

[0094] [PAE2の製造]

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口、圧力調整装置及びポリマー取り出し口を備えた容量70リットルの圧力容器に、12-アミノドデカン酸（宇部興産株式会社製）8.00kg、アジピン酸（旭化成ケミカルズ株式会社製）1.49kg、XYX型のトリブロックポリエーテルジアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ELASTAMINE RT-1000）10.51kg、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（BASFジャパン社製、商品名：イルガノックス245）0.06kg、及び次亜リン酸ナトリウム（太平化学産業株式会社製）0.03kgを仕込んだ。容器内を十分窒素置換したあと、窒素ガスを200リットル／時間で供給しながら、容器内の圧力を0.05MPaに調整しながら、1時間かけて室温から230℃まで昇温し、さらに容器内の圧力を0.05MPaに維持しな

がら230℃で重合を行った。

[0095] 攪拌動力のアンペア値（攪拌電流値）を経時記録し、攪拌動力のアンペア値が重合開始時からプラス0.2Aとなった時点を重合終点とした。重合終了後、攪拌停止し、ポリマー取り出し口から溶融状態の無色透明の重合体を紐状に抜出、水冷した後、ペレタイズしてペレットを得た。

[0096] [PAE3の製造]

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口、圧力調整装置及びポリマー取り出し口を備えた容量70リットルの圧力容器に、12-アミノドデカン酸（宇部興産株式会社製）14.00kg、アジピン酸（旭化成ケミカルズ株式会社製）0.74kg、XYX型のトリブロックポリエーテルジアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ELASTAMINE RT-1000）5.26kg、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（BASFジャパン社製、商品名：イルガノックス245）0.06kg、及び次亜リン酸ナトリウム（太平化学産業株式会社製）0.03kgを仕込んだ。容器内を十分窒素置換したあと、窒素ガスを200リットル／時間で供給しながら、容器内の圧力を0.05MPaに調整しながら、1時間かけて室温から230℃まで昇温し、さらに容器内の圧力を0.05MPaに維持しながら230℃で重合を行った。

[0097] 攪拌動力のアンペア値（攪拌電流値）を経時記録し、攪拌動力のアンペア値が重合開始時からプラス0.2Aとなった時点を重合終点とした。重合終了後、攪拌停止し、ポリマー取り出し口から溶融状態の無色透明の重合体を紐状に抜出、水冷した後、ペレタイズしてペレットを得た。

[0098] [PAE4の製造]

攪拌機、温度計、トルクメーター、圧力計、窒素ガス導入口、圧力調整装置及びポリマー取り出し口を備えた容量70リットルの圧力容器に、12-アミノドデカン酸（宇部興産株式会社製）18.40kg、アジピン酸（旭化成ケミカルズ株式会社製）0.20kg、XYX型のトリブロックポリエーテルジアミン（HUNTSMAN社製、商品名：ELASTAMINE

R T - 1 0 0 0) 1 . 4 0 k g 、 ヒ ン ダ ー ド フ ェ ノ ー ル 系 酸 化 防 止 剤 (B A S F ジ ャ パ ン 社 製 、 商 品 名 : イ ル ガ ノ ッ ク ス 2 4 5) 0 . 0 6 k g 、 及 び 次 亜 リ ン 酸 ナ ト リ ウ ム (太 平 化 学 産 業 株 式 会 社 製) 0 . 0 2 k g を 仕 込 ん だ 。 容 器 内 を 十 分 窒 素 置 換 し た あ と 、 窒 素 ガ ス を 2 0 0 リ ッ ト ル / 時 間 で 供 給 し な が ら 、 容 器 内 の 圧 力 を 0 . 0 5 M P a に 調 整 し な が ら 、 1 時 間 か け て 室 温 か ら 2 3 0 ° C ま で 昇 温 し 、 さ ら に 容 器 内 の 圧 力 を 0 . 0 5 M P a に 維 持 し な が ら 2 3 0 ° C で 重 合 を 行 っ た 。

[0099] 攪拌動力のアンペア値（攪拌電流値）を経時記録し、攪拌動力のアンペア値が重合開始時からプラス0.2 Aとなった時点を重合終点とした。重合終了後、攪拌停止し、ポリマー取り出し口から溶融状態の無色透明の重合体を紐状に抜出し、水冷した後、ペレタイズしてペレットを得た。

[0100] [P A 1 の 製 造]

7 0 リ ッ ト ル の オ ー ト ク レ ー ブ に ϵ -カプロラクタム（宇部興産株式会社製）16.0 k g、A H 塩 水 溶 液（5 0 w t % 水 溶 液）（旭化成ケミカルズ株式会社製）2.4 k g、1 2 -アミノドデカン酸（宇部興産株式会社製）2.8 k g および蒸留水2.8 k g を 仕 込 み 、 重 合 槽 内 を 窒 素 置 換 し た の ち 、 密 閉 し て 1 8 0 ° C ま で 昇 温 し 、 次 い で 攪 拌 し な が ら 重 合 槽 内 を 1 7 . 5 k g f / c m ² G に 調 圧 し な が ら 、 重 合 槽 内 温 度 を 2 4 0 ° C ま で 昇 温 し た 。 重 合 温 度 が 2 4 0 ° C に 達 し て 2 h r 後 に 重 合 槽 内 の 圧 力 を 約 2 h r か け て 常 圧 に 放 圧 し た 。 放 圧 後 、 窒 素 気 流 下 で 1 h r 重 合 し た 後 、 2 h r 減 圧 重 合 を 行 っ た 。 窒 素 を 導 入 し て 常 圧 に 復 圧 後 、 攪 拌 機 を 止 め て 、 ス ト ラ ン ド と し て 抜 き 出 し ペ レ ッ ト 化 し た 。 こ の ポ リ ア ミ ド ペ レ ッ ト を 沸 騰 水 中 に 入 れ 、 攪 拌 下 に 約 1 2 時 間 、 洗 浄 し て 未 反 応 モ ノ マ ー を 抽 出 除 去 し た 後 、 1 0 0 ° C で 2 4 時 間 減 圧 乾 燥 し た 。

[0101]

[表1]

表1

	種類	商品名	製造元
実施例1	ポリエーテルポリアミド エラストマー	PAE1	宇部興産株式会社
実施例2		PAE2	宇部興産株式会社
実施例3		PAE3	宇部興産株式会社
実施例4		PAE4	宇部興産株式会社
実施例5	PA6/PA12共重合体	7128B	宇部興産株式会社
実施例6	PA6/PA66共重合体	5033B	宇部興産株式会社
実施例7	PA6/PA66/PA12共重合体	PA1	宇部興産株式会社
実施例8	ポリエーテルポリエステル ポリアミドエラストマー	PEBAX7233	アルケマ株式会社
比較例1	PA12	3030U	宇部興産株式会社
比較例2	PA6	1011FB	宇部興産株式会社
比較例3	ポリエステルエラストマー	Hytrel 3046	東レ・デュポン株式会社
比較例4		Hytrel 7247	東レ・デュポン株式会社

[0102] [表2]

表2

	融点 (°C)	MFR (g/10min)	曲げ弾性率 (MPa)	吸水率 (%)	造形性	長期造形 安定性
実施例1	126	85	50	0.9	◎	○
実施例2	137	66	90	0.9	◎	○
実施例3	164	32	240	0.9	◎	○
実施例4	176	13	650	0.9	○	○
実施例5	130	33	240	0.9	◎	○
実施例6	196	測定不可	930	3.4	○	×
実施例7	188	測定不可	770	3.8	○	×
実施例8	174	18	540	0.7	○	○
比較例1	178	4	1400	0.9	×	○
比較例2	220	測定不可	1020	2.8	×	×
比較例3	190	測定困難	20	未測定	×	×
比較例4	240	測定不可	600	未測定	×	×

[0103]


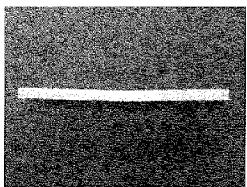

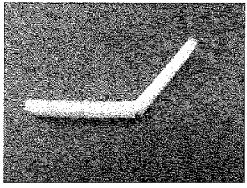
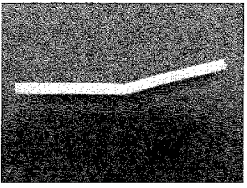
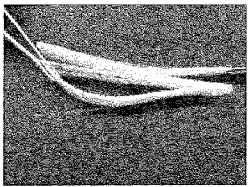
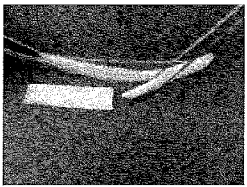
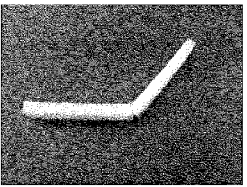
[表3]

表3

	シャルピー衝撃試験			曲げ試験		
	層間剥離	亀裂・割れ	塑性変形	層間剥離	亀裂・割れ	塑性変形
実施例1	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○	△
実施例5	○	○	○	○	○	○
実施例6	○	△	×	○	○	×
実施例7	○	○	△	○	△	×
実施例8	未測定			未測定		
比較例1	×	○	×	×	○	×
比較例2	×	×	×	×	×	×
比較例3	未測定			未測定		
比較例4	未測定			未測定		

[0104] [表4]

表4

	層間剥離	亀裂・割れ	塑性変形
○			
△	—		
×			

請求の範囲

- [請求項1] ポリアミド共重合体を含む
熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。
- [請求項2] 前記ポリアミド共重合体がポリアミドエラストマーである
請求項1に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。
- [請求項3] 前記ポリアミドエラストマーがポリエーテルポリアミドエラストマーである
請求項2に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。
- [請求項4] 前記ポリエーテルポリアミドエラストマーが、下記式(A1)で表されるアミノカルボン酸化合物及び／又は下記式(A2)で表されるラクタム化合物、下記式(B)で表されるトリブロックポリエーテルジアミン化合物、並びに下記式(C)で表されるジカルボン酸化合物を重合して得られるものである
請求項3に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。

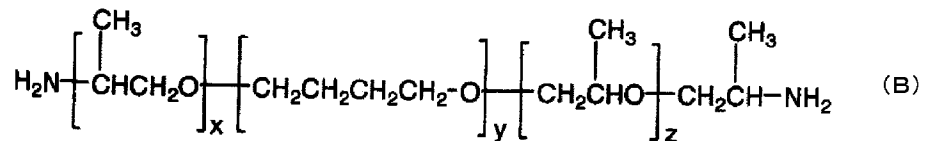
[化1]

[但し、R¹は、炭化水素鎖を含む連結基を表す。]

[化2]

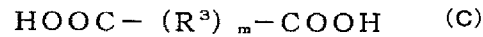
[但し、R²は、炭化水素鎖を含む連結基を表す。]

[化3]



[但し、xは1～20の数値、yは4～50の数値、zは1～20の数値を表す。]

[化4]



[但し、 R^3 は、炭化水素鎖を含む連結基を表し、 m は0または1である。]

- [請求項5] 前記ポリアミド共重合体の融点が200℃以下である
請求項1～4のいずれか1項に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。
- [請求項6] ISO1133に従い、200℃、5000gの荷重で測定した前記ポリアミド共重合体のメルトフローレートが10g/10分以上である
請求項1～5のいずれか1項に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。
- [請求項7] ISO178に従い、23℃、50%RHで測定した前記ポリアミド共重合体の曲げ弾性率が1000MPa以下である
請求項1～6のいずれか1項に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用材料を含む
熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメント。
- [請求項9] 請求項8に記載の熱溶解積層型3次元プリンタ用フィラメントの巻回体。
- [請求項10] 請求項9に記載の巻回体が収納された熱溶解積層型3次元プリンタ装着用カートリッジ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/020137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B29C64/20(2017.01)i, B29C64/118(2017.01)i, B29C64/259(2017.01)i, B33Y70/00(2015.01)i, C08G69/00(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, B29K77/00(2006.01)n
 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)
B29C64/20, B29C64/118, B29C64/259, B33Y70/00, C08G69/00, C08L77/00, B29K77/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X Y	WO 2014/081594 A1 (STRATASYS, INC.), 30 May 2014 (30.05.2014), paragraphs [0001], [0041] to [0181] & JP 2016-505409 A & US 2014/0141166 A1 & CA 2891473 A1 & KR 10-2015-0091483 A & CN 105163928 A & HK 1212654 A & AU 2014354930 A	1-2, 5-10 3-4
Y	WO 2009/057805 A1 (Ube Industries, Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), page 6, line 14 to page 18, line 20; page 29, line 25 to page 45, the last line & JP 5251883 B2 & TW 200936643 A	3-4

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 14 July 2017 (14.07.17)	Date of mailing of the international search report 01 August 2017 (01.08.17)
--	---

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29C64/20(2017.01)i, B29C64/118(2017.01)i, B29C64/259(2017.01)i, B33Y70/00(2015.01)i, C08G69/00(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, B29K77/00(2006.01)n

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））

Int.Cl. B29C64/20, B29C64/118, B29C64/259, B33Y70/00, C08G69/00, C08L77/00, B29K77/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X	WO 2014/081594 A1 (STRATASYS, INC.) 2014.05.30, [0001],[0041]-[0181]	1-2, 5-10
Y	& JP 2016-505409 A & US 2014/0141166 A1 & CA 2891473 A1 & KR 10-2015-0091483 A & CN 105163928 A & HK 1212654 A & AU 2014354930 A	3-4
Y	WO 2009/057805 A1 (宇部興産株式会社) 2009.05.07, 第6頁第14行-第18頁第20行, 第29頁第25行-第45頁最終行 & JP 5251883 B2 & TW 200936643 A	3-4

☐ 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 | 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「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 | 「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 |
| 「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） | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

14.07.2017

国際調査報告の発送日

01.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

長谷部 智寿

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

4R

3339