

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6411335号

(P6411335)

(45) 発行日 平成30年10月24日(2018.10.24)

(24) 登録日 平成30年10月5日(2018.10.5)

(51) Int.Cl.

F I

C O S G 69/28 (2006.01)

C O S G 69/28

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-516561 (P2015-516561)	(73) 特許権者	508076598
(86) (22) 出願日	平成25年6月6日(2013.6.6)		ロディア オペレーションズ
(65) 公表番号	特表2015-519456 (P2015-519456A)		RHODIA OPERATIONS
(43) 公表日	平成27年7月9日(2015.7.9)		フランス国, 75009 パリ, リュ ド
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/061718		ゥ クリシー 25
(87) 国際公開番号	W02013/186120		25 rue de Clichy 75
(87) 国際公開日	平成25年12月19日(2013.12.19)		009 Paris, France
審査請求日	平成28年5月6日(2016.5.6)	(74) 代理人	100108453
(31) 優先権主張番号	1255474		弁理士 村山 靖彦
(32) 優先日	平成24年6月12日(2012.6.12)	(74) 代理人	100064908
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末の熱処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粉末形態の、(コ)ポリアミド組成物の熱処理方法であって、

- 加熱して、 $10 \sim 120$ 分の範囲の時間、組成物を最も低い融点すなわち T_{fmin} より低い温度かつ $T_{fmin} - 30$ よりも高い温度にする工程と、
- 室温に冷却する工程と、
- 粉末形態で得られる前記組成物を回収する工程と、

を少なくとも含み、

前記回収した組成物が最初の $T_{fr} - T_{ir}$ 値すなわち処理前に対して減少した $T_{fr} - T_{ir}$ 値を有しており、

前記(コ)ポリアミドが半結晶であり、

前記組成物が前記組成物中に存在する(コ)ポリアミドの総重量に対して10重量%以下の総含量のPA11およびPA12を含有する、

方法。

【請求項 2】

前記加熱工程中、前記組成物が $T_{fmin} - 28 \sim T_{fmin} - 2$ の範囲の温度にされることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

粉末の形態である前記組成物が、その軟化点以上の温度にはされず、前記組成物は特に軟化点 - 2 に等しい最高温度に到達することを特徴とする、請求項1または2に記載

の方法。

【請求項 4】

前記(コ)ポリアミド(類)が、最も高い融点と最も低い融点との温度差が15 以下の複数の融点を有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

前記得られた組成物が、処理前の前記組成物の $T_{fr} - T_{ir}$ の値と比較して少なくとも15%、特には少なくとも25%、更には少なくとも30%減少した $T_{fr} - T_{ir}$ を有することを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

前記組成物が、前記組成物の総重量に対して50～100重量%の範囲の(コ)ポリアミド成分を含有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記組成物が、少なくとも1種の直鎖脂肪族ジカルボン酸と脂肪族もしくは環状のジアミンとの重縮合によって得られるポリアミド、少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸と脂肪族もしくは芳香族のジアミンとの重縮合によって得られるポリアミド、少なくとも1種のアミノ酸もしくはラクタムそれ自体の重縮合によって得られるポリアミド、またはそれらのブレンド物および(コ)ポリアミド、を含有することを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

前記組成物が、PA6.6、PA6.10、PA6.12、PA10.10、PA12.12、PA4.6、MXD6、PA、PA6、PA7、PA9、PA11、PA12、PA13、6.6/6.T、PA6.6/6、またはこれらのブレンド物及びこれらの(コ)ポリアミドから選択される少なくとも1種のポリアミドを含有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項 9】

前記組成物が、ポリアミドの総重量に対して、または熱可塑性ポリマーの総重量に対して、または組成物の総重量に対して、50～100重量%、特には60～95重量%の範囲のコポリアミド成分を含有することを特徴とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 10】

前記組成物が、ポリアミドとして、または熱可塑性ポリマーとして、1種以上のコポリアミドのみを含有することを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項 11】

前記組成物が、少なくとも1種のポリアミド構成モノマーと、少なくとも1種以上のコモモノマーとの重合によって得られるコポリアミドを含有し、特には前記構成モノマーがカプロラクタムまたはその対応するアミノ酸であることを特徴とする、請求項1～10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 12】

前記組成物が、
 - PA6.6、PA6.10、PA6.12、PA10.10、PA12.12、PA4.6もしくはMXD6などの、少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸と脂肪族もしくは環状のジアミンとの重縮合、または、ポリテレフタルアミド、ポリイソフタルアミドもしくはポリアラミドなどの、少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸と脂肪族もしくは芳香族ジアミンとの重縮合、またはこれらのブレンド物、およびこれらの(コ)ポリアミド、
 - 例えば、PA6、PA7、PA9、PA11、PA12、もしくはPA13などの、少なくとも1種のアミノ酸またはラクタム(アミノ酸をラクタム環の加水分解開環によって生成させることができる)それ自体の重縮合、またはこれらのブレンド物およびこれらの(コ)ポリアミド、
 - 例えばコポリアミドPA6.6/6などの、二価酸と、ジアミンと、アミノ酸との重縮合、

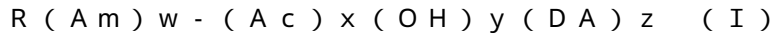
40

50

- これらの混合物、
 によって得られる (コ) ポリアミドから選択されるコポリアミドを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記組成物が、ラクタムまたはアミノ酸である少なくとも 1 種のポリアミド構成モノマーと、下記式 (I) で表されるコモノマーと



(式中、R は、任意選択的に 1 ~ 20 個の炭素原子を含み、任意選択的に N、O、または P などのヘテロ原子を含む、直鎖、分岐鎖、脂肪族、芳香族、または脂環式の炭化水素系ラジカルであり、

- w は 0 ~ 4 であり、
- x は 0 ~ 4 であり、
- y は 0 ~ 4 であり、
- z は 0 ~ 4 であり、
- w + x + y + z は 1 以上、特には 1 ~ 5 である)

の重合によって得られる少なくとも 1 種のコポリアミドを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、最初の結晶転移温度と最終結晶転移温度との差を減らすための、ポリアミドを主成分とする粉末の熱処理工程を含む方法に関する。本発明は、この処理を受けた粉末を用いて得られる、特にはポリマー粉末層の選択的熔融によって得られる、特にはレーザーを用いた固相焼結によるラピッドプロトタイピングによって得られる物品にも関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマー粉末の層の選択的熔融によって物品を製造する方法は、ポリマー粉末の積層された層を焼結することによって、特にはレーザーを用いて焼結することによって、道具を使用することなくかつ切削加工することなしに、製造しようとする物品の 3 次元イメージから複雑な形状のピースを得ることが可能な方法である。一般的にはこれを行うためには熱可塑性ポリマーが使用される。

【0003】

レーザー焼結によるラピッドプロトタイピングに関する一般的な詳述は、(特許文献 1)、(特許文献 2) および (特許文献 3) に記載されている。電磁放射でポリアミド粉末を凝集させる技術は、様々な用途のための 3 次元の物体を、特には試作品および模型を製造するために使用されている。

【0004】

(特許文献 4) には、ポリアリールエーテルケトン粉末またはポリエーテルケトンケトン粉末の熱処理方法が記載されている。この方法は、複数の結晶形態を有し、そして何よりも複数の融点を有するという非常に特殊なポリマーに対して行われる。最も高い融点と最も低い融点の差が大きく、これによって特にこれら 2 つの融点の区別をつけることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 6 1 3 6 9 4 8 号明細書

【特許文献 2】国際公開第 9 6 / 0 6 8 8 1 号パンフレット

【特許文献 3】米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 1 3 8 3 6 3 号明細書

【特許文献 4】国際公開第 2 0 1 2 / 0 4 7 6 1 3 号パンフレット

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、近年の進歩にもかかわらず、特にレーザー焼結の場合に、

- より正確な寸法取りや向上した流動性などの改良された内因性の特性、および/または、
 - 「外因性の」特性、すなわち、例えば機械強度や耐薬品性および/または経時劣化の点から、または外観の点から改良された特性を有する物品を得ることができる特性、ならびに、より簡便であるおよび/または時間やエネルギーや材料の点でより集中的でないおよび/またはより費用がかからない製造方法の確立を可能にする特性、
- を有する粉末を得ることが未だに望まれている。

10

【0007】

特に機械特性の観点から、経時耐性（経時劣化）、耐熱性、耐光性、および/または耐薬品性の点で改良された特性も有する物品を得ることが可能な粉末、最も具体的には高温で使用することができ、レーザー焼結に対して改良された特性を有する粉末を見出すことが特に望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

出願人は、 $T_{fr} - T_{ir}$ としても知られる最終結晶転移温度と最初の結晶転移温度との差の減少が、ポリアミド粉末の特性に対して、特に（コ）ポリアミド粉末の、特にタイプ6または66の層の選択的熔融によって物品を製造するためのその使用に関して、影響を与えるパラメーターであることを発見した。

20

【0009】

この差が減少すると、粉末の特性を向上させることができ、特に物品製造中の粉末床表面でのクラックおよび/または塊の発生を低減あるいは回避することができ、焼結適性および/または粉末の流動性を向上させることができ、またレーザー焼結によって得られる物品を特に表面品質の点で改良することもできる。

【0010】

出願人は、（コ）ポリアミド粉末の、「 $T_{fr} - T_{ir}$ 」という式で表される最終結晶転移温度と最初の結晶転移温度との差を減らす方法を開発した。前記方法によって、特に粉末層の選択的熔融によって物品を製造するために粉末を使用する場合に、前記粉末の特性を改良することができる。

30

【0011】

例えば仏国特許出願第1060345号明細書（仏国特許第2968664号明細書）にあるような、「冷結晶化」としても知られる結晶転移現象は、物質のアモルファス領域の結晶領域への転移に由来する発熱過程に相当する。これはポリマーの融点未満の温度で現れる。これは標準条件または変調条件でのDSC（示差走査熱量計）測定によって示すことができる。これは、吸熱的な融解ピークの前に現れる発熱ピークに相当する。標準条件のDSC測定では、結晶転移の発熱は、他の現象によって、特に融解などによって全体的にまたは部分的に覆い隠されてしまうことがある。対照的に、変調DSCでは、温度の正弦波であるシグナルを利用することによって、不可逆現象から可逆現象を分離することができる。変調DSCは、全ての熱流を効果的に熱力学的成分と速度論的成分に分離することができる。結晶転移現象はその際不可逆現象（全シグナルの速度論的成分）として現れ、その際融解から分離される。

40

【0012】

したがって、本発明の第一の態様によれば、本発明の主題は、特に粉末形態の、（コ）ポリアミド組成物の熱処理方法であって、

- 加熱して、少なくとも10分間、組成物を最も低い融点すなわち $T_{fm\min}$ より低い温度かつ $T_{fm\min} - 30$ よりも高い温度にする工程と、
- 室温に、すなわち25に冷却する工程と、
- 特に粉末形態で得られる組成物を回収する工程と、

50

を少なくとも含み、前記回収した組成物が最初の $T_{fr} - T_{ir}$ 値すなわち処理前に対して、減少した $T_{fr} - T_{ir}$ 値を有しており、特には前記 (コ) ポリアミドが半結晶である、方法である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

温度 T_{ir} および T_{fr} は、変調示差熱量分析によって T_{ir} 値および T_{fr} 値を測定することからなる変調 DSC プロセス P により測定され、この測定では、

- a) 組成物は、特には (コ) ポリアミド (類) は、25 の温度で5分間維持され、
- b) 温度変調した昇温は、0.48 の正弦振幅で、周期1分で、250 まで3 / min の速度で行われ、その後25 まで3 / min の速度で冷却され、シグナルが記録される。

10

【0014】

より詳しくは、プロセス P は以下に記載のとおりであり、4つの工程を含む。

1. 装置の立ち上げ

- ・使用する装置：Q2000、TA Instruments 社製。
- ・装置の電源を入れ、少なくとも30分間平衡状態にしておく。
- ・装置製造元の指示に従って装置を校正する。
- ・使用する室素は分析グレードのものである。これは装置製造元の指示に従い全ての測定に使用される。

2. るつぼ中への試料の載置およびるつぼの処置

20

- ・2つのるつぼを蓋と共に計量する：第一のるつぼの中には試料が入れられ、第二のるつぼはレファレンスの役割を果たす。
- ・第一のるつぼに2~5gの材料を入れる。計量誤差は ± 0.1 mg でなければならない。

- ・クリンパを用いて2つのるつぼを蓋で閉じる。

- ・2つのるつぼの外側が汚れていないことを確認する。

- ・ tong を用いて熱量計のセルの中にあるつぼを置く。

- ・試料ホルダーの蓋およびレファレンスが入ったセルの蓋を閉じる。

3. 変調示差熱量分析すなわち変調 DSC

30

- ・温度の上昇と低下の変調を設定する：

- ・正弦振幅：0.48

- ・周期：1分

- ・変調を安定化させるため、25 で5分間最初の等温を行う。

- ・3 / min の速度で250 まで昇温を行う。

- ・3 / min の速度で25 まで冷却サイクルを行い、結果を記録する。

- ・試料ホルダーを開ける。試料が入ったるつぼを取り出し、変形および/または劣化が生じてないことを確認する。もしそうであればこの測定を破棄し、2回目の測定を行う。

4. T_{ir} および T_{fr} の決定

TA Universal Analysis 2000 データ処理ソフトウェア中：

- ・1回目の温度上昇に相当するピークおよび不可逆現象(「非反転熱流」)に相当するピークにラベルする。現れる発熱ピークは材料の結晶転移に相当する。

40

- ・ピークがベースラインから「離れる」2つの点を結び、ピークのベースラインを引く。

- ・測定：

- ・最初の結晶転移温度 (T_{ir})

- ・最終結晶転移温度 (T_{fr})

【0015】

更に、本方法はジュール/グラム単位での冷結晶化熱 ΔH_{cf} を決定できるようにされてもよく、これは上述の仏国特許出願第1060345号明細書に記載のように、are a A社のデータ処理ソフトウェアによって直接与えられる。

【0016】

50

加熱中、組成物は $T_{fmin} - 28 \sim T_{fmin} - 2$ の範囲、特に $T_{fmin} - 25 \sim T_{fmin} - 5$ の範囲、更には $T_{fmin} - 22 \sim T_{fmin} - 10$ の範囲、更には約 $T_{fmin} - 20$ の温度にされてもよい。

【0017】

具体的には、組成物、特に粉末の形態である組成物は、その軟化点以上の温度にはされず、組成物は特に軟化点 -2 に等しい最高温度に到達する。この軟化点は、動的機械分析(DMA)によって測定することができる。

【0018】

本方法は、加熱して少なくとも10分間、組成物を最も低い融点すなわち T_{fmin} よりも低い温度かつ $T_{fmin} - 30$ よりも高い温度に、特に上で定義した温度にすることを含む。より詳しくは、組成物は10~120分の範囲の時間、特に10~60分、更には15~45分、このような温度にされる。「組成物をX未満かつYよりも高い温度にする」という表現は、組成物全体が、特に組成物の中心部まで、その範囲内の温度に達して維持されることを意味する。

10

【0019】

有利には、冷却は比較的ゆっくりであり、特に単に加熱を止めることで行われる。

【0020】

本発明によれば、融点はDSCで測定される吸熱ピークの頂点の温度に相当する。具体的には、この融点は、工程1~3が上述の通りであり、融点 T_f 決定の工程4'が以下の通りである、プロセスPに従って測定される。

20

【0021】

TA Universal Analysis 2000データ処理ソフトウェア中：

- ・1回目の温度上昇に相当するピークおよび可逆現象(「反転熱流」)に相当するピークを表示する。現れる吸熱ピークが材料の融解に相当する。
- ・ピークの頂点に相当する温度が材料の融点である。

【0022】

ある変形例によれば、組成物の(コ)ポリアミド(類)は融点を1つしか有さない。

【0023】

複数の融点を有する(コ)ポリアミド(類)の場合、最も高い融点と最も低い融点の温度差は15以下、特に10以下、更には5以下とすることができる。

30

【0024】

本方法によって得られる粉末は、処理前の組成物の $T_{fr} - T_{ir}$ の値と比較して少なくとも15%、特に少なくとも25%、更には少なくとも30%減少した $T_{fr} - T_{ir}$ を有することができる。

【0025】

前記組成物は、組成物の総重量に対して50~100重量%の範囲の(コ)ポリアミド成分を含有することができる。より詳しくは、この含有量は組成物の総重量に対して60~100重量%、特に75~100重量%、更には90~100重量%の範囲とすることができる。ある具体的な実施形態によれば、組成物は組成物の総重量に対して95~100重量%の範囲の(コ)ポリアミド成分を含有する。

40

【0026】

組成物は1種以上の(コ)ポリアミド(類)を含有していてもよい。組成物が複数の(コ)ポリアミドを含有する場合、それらのうちの1種の含量は、組成物の総重量に対して80重量%より多く、特に90重量%より多くすることができる。

【0027】

ある具体的な実施形態では、組成物は2種、3種、または4種の(コ)ポリアミドを含有する。

【0028】

組成物中に少なくとも2種の、特に2種の(コ)ポリアミドが存在する場合、これら

50

は、具体的には米国特許出願第2006/0071359号明細書で定義されているような、二価酸制御したポリアミドとジアミン制御したポリアミドの混合物、および/または二価酸制御したコポリアミドとジアミン制御したコポリアミドの混合物の形態で存在しないようにすることができる。

【0029】

本発明の別の具体的な実施形態によれば、組成物は1種しか(コ)ポリアミドを含有しない。

【0030】

組成物は、(コ)ポリアミドのみから、特に1種、2種、3種、または4種の(コ)ポリアミドからなることもでき、特に、1種の(コ)ポリアミドのみからなる。

10

ポリアミドは、少なくとも1種の直鎖脂肪族ジカルボン酸と、脂肪族もしくは環式ジアミンとの重縮合、または少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸と、脂肪族もしくは芳香族ジアミンとの重縮合によって得られるポリアミド、少なくとも1種のアミノ酸もしくはラクタムとそれ自体との重縮合によって得られるポリアミド、あるいはそれらのブレンドおよび(コ)ポリアミドからなる群から選択可能である。半結晶性ポリアミドが特に好ましい。

直鎖ポリアミドも好ましい。

【0031】

ポリアミドは、PA6.6、PA6.10、PA6.12、PA10.10、PA12.12、PA4.6もしくはMXD6などの、少なくとも1種の脂肪族ジカルボン酸と脂肪族もしくは環状のジアミンとの重縮合、または、ポリテレフタルアミド、ポリイソフタルアミドもしくはポリアラミドなどの、少なくとも1種の芳香族ジカルボン酸と脂肪族もしくは芳香族のジアミンとの重縮合、またはこれらのブレンド、およびこれらの(コ)ポリアミド(特にPA6.6/6.T)によって得られるポリアミドを含む群から選択されてもよい。また、本発明のポリアミドは、少なくとも1種のアミノ酸またはラクタムそれ自体の重縮合によって得られたポリアミド(アミノ酸をラクタム環の加水分解開環によって生成させることができる)、例えば、PA6、PA7、PA9、PA11、PA12もしくはPA13、またはそれらのブレンド物および(コ)ポリアミドから選択されてもよい。本発明のポリアミドは、コポリアミドPA6.6/6などの、二価酸、ジアミン、およびアミノ酸の重縮合によって得られるポリアミドの群から選択されてもよい。直鎖

20

30

【0032】

ある変形例によれば、組成物は組成物中に存在する(コ)ポリアミドの総重量に対して10重量%以下の総含量のPA11およびPA12を含有し、最も具体的には組成物はPA11および/またはPA12を含有しない。

【0033】

組成物は、ポリアミドの総重量に対して、または熱可塑性ポリマーの総重量に対して、更には組成物の総重量に対して、50~100重量%、特に60~95重量%の範囲のコポリアミド成分を含有していてもよい。

【0034】

40

ある変形例によれば、組成物はポリアミドとして、または熱可塑性ポリマーとして、1種以上のコポリアミドしか、特に本明細書で述べられているコポリアミドしか含有しない。

【0035】

ある具体的な実施形態によれば、組成物は少なくとも1種のポリアミド構成モノマーと、少なくとも1種以上のコモノマーとの重合によって得られる少なくとも1種のコポリアミドを含有する。有利には、前記コポリアミド(類)は半結晶性である。

【0036】

前記構成モノマーは、前の段落で定義したモノマーであってもよい。最も具体的には、これはカプロラクタムまたはその対応するアミノ酸である。

50

【 0 0 3 7 】

特に、コポリアミドは、コポリアミドのモノマーとコモノマーの混合物全体のモル数に対して少なくとも 80 モル%の構成モノマー成分を含有する。

【 0 0 3 8 】

「マイナーコモノマー」としても知られる用語「コモノマー」は、ポリアミドの構成モノマーとは異なる化合物であり、ポリアミドの構成モノマーに共有結合して、特にアミド結合、エステル結合、またはイミド結合を介して共有結合して、コポリアミドを形成することができる。

【 0 0 3 9 】

芳香族および/または脂環式のコモノマーは、優先的には、

- アミン官能基 A m、特にポリアミドの構成モノマーのカルボン酸官能基とアミド結合を形成できるもの、
- カルボン酸官能基 A c、特にポリアミドの構成モノマーのアミン官能基とアミド結合を形成できるもの、
- アルコール官能基 O H、特にポリアミドの構成モノマーのカルボン酸官能基とエステル結合を形成できるもの、
- ジカルボン酸官能基 D A、特にポリアミドの構成モノマーのアミン官能基とイミド結合を形成できるもの、

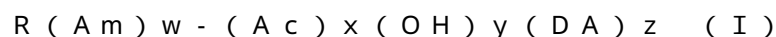
からなる群から選択される少なくとも 1 種の官能基を有する。このジカルボン酸官能基は、ジェミナルカルボン酸基を含んでいても、ビシナル炭素原子上のカルボン酸基を含んでいてもよい。

【 0 0 4 0 】

アミン官能基 A m は、優先的には 1 級アミン官能基またはその塩である。カルボン酸官能基は塩の形態であっても塩の形態でなくてもよい。

【 0 0 4 1 】

好ましくは、コモノマーは下記式 (I) で表される



(式中、

R は、任意選択的に 1 ~ 20 個の炭素原子を含み、任意選択的に N、O、または P などのヘテロ原子を含む、直鎖、分岐、脂肪族、芳香族、または脂環式の炭化水素系ラジカルであり、

- w は 0 ~ 4 であり、
- x は 0 ~ 4 であり、
- y は 0 ~ 4 であり、
- z は 0 ~ 4 であり、
- w + x + y + z は 1 以上、特に 1 ~ 5 である。)。

【 0 0 4 2 】

コモノマーは、

- アミノ酸またはアミノカルボン酸、例えば 3 ~ 18 個の炭素原子を含むもの、およびラクタム、例えば 3 ~ 18 個の炭素原子を含むもの、
- ジアミン、これは脂肪族、芳香族、または脂環式であってもよく、優先的には 3 ~ 18 個の炭素原子を含む、
- 二価酸、これは脂肪族、芳香族、または脂環式であってもよく、好ましくは 3 ~ 18 個の炭素原子を含む、
- ポリアミドの鎖延長抑制剤として一般的に用いられている一価酸またはモノアミン化合物、
- ヒドロキシ酸または誘導体、例えば、好ましくは 3 ~ 18 個の炭素原子を含むもの、
- ラクトン、例えば 3 ~ 18 個の炭素原子を含むもの、
- ジオール、これは脂肪族または脂環式であってもよく、好ましくは 3 ~ 18 個の炭素原子を含むもの、

- 脂肪族、芳香族、または脂環式のイミド基を形成することができ、3～18個の炭素原子を含む、2つのカルボン酸官能基を含むモノマー、
 - これらの混合物、
- からなる群から選択することができる。

【0043】

脂肪族コモノマーの例としては、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、ラウリルラクタム、セバシン酸、ドデカン酸、テトラメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アジピン酸、ヘキサメチレンジアミン、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、メチルグルタル酸、エチルコハク酸、メタ-キシリレンジアミン、パラ-キシリレンジアミン、1-メチルペンタメチレンジアミン、ラウリル酸やステアリン酸やパルミチン酸などの脂肪酸、ベンジル酸、1-ナフチル酢酸、3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、ベンジルアミン、ラウリルアミン、1-ナフタレンメチルアミン、オクタノール、2-エチルヘキサノール、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、1,4-ブタンジオール、エタノールアミン、プロパノールアミン、乳酸、グリコール酸、カプロラクトン、ブチロラクトン、プロピオノラクトン、3-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、2,2,6,6-テトラ(β-カルボキシエチル)シクロヘキサノン、ジアミノプロパン-N,N,N',N'-四酢酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、およびジペンタエリトリトール、からなる群から選択されるものが挙げられる。

【0044】

本発明の目的のため、前述のコポリアミドは、少なくとも1種のコモノマーを含み、少なくともその1種は芳香族または脂環式のコモノマーである。コポリアミドは芳香族コモノマーと脂環式コモノマーとの混合物を含んでいてもよい。

【0045】

芳香族コモノマーは、少なくとも1種の芳香環と任意選択的な1種以上の直鎖または分岐の炭化水素鎖を有するコモノマーである。本発明にかかるコポリアミドは、少なくとも1種のマイナー芳香族コモノマーを、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、安息香酸、フェニレンジアミン、1-ナフトエ酸、アントラセン-9-カルボン酸、アニリン、ナフチルアミン、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、2,3-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、4-アミノ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4,4'-ジアミノジフェニルメタン酸、4-アミノフェニルエーテル、トリメシン酸、トリメット酸、ピロメリット酸、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸、5-アミノイソフタル酸、3,5-ジアミノ安息香酸、ヒドロキノン、レソルシノール、ビスフェノールA、4,4'-オキシジフェノール、およびテトラヒドロフタル酸無水物からなる群から選択されるものを含んでいてもよい。

【0046】

用語「脂環式コモノマー」は、少なくとも1種の脂肪族環と任意選択的な1種以上の直鎖または分岐の炭化水素鎖を有するコモノマーを意味する。本発明にかかるコポリアミドは、少なくとも1種のマイナー脂環式コモノマーを、例えばイソホロンジアミン、ビス(3,5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3,5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)エタン、ビス(3,5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(3,5-ジアルキル-4-アミノシクロヘキシル)ブタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、p-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、イソプロピリデンジ(シクロヘキシアミン)、1,4-ジカルボキシシクロヘキサン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ヘキサヒドロテレフタル酸、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン(TAD)、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N,N'-ビス(2-アミノエチル)ピペラジン、1,2-ジアミノシクロヘキサン、N,N

’ - ビス(2 - アミノエチル)イミダゾリドン、N - (2 - ヒドロキシエチル)ピペラジン、イソソルビド、イソマンニド、1, 4 - シクロヘキサンジオール、N, N’ - ビス(2 - ヒドロキシエチル)イミダゾリドン、4 - アミノ - 1 - シクロヘキサノカルボン酸、および、トランス - 1, 2 - ジアミノシクロヘキサン - N, N, N’, N’ - 四酢酸からなる群から選択されるもの、を含んでいてもよい。

コポリアミドは、仏国特許第2743077号明細書、仏国特許第2779730号明細書、米国特許第5959069号明細書、欧州特許第632703号明細書、欧州特許第682057号明細書、および欧州特許第832149号明細書に記載されているような、星形高分子鎖も含んでいてもよい。これらの化合物は同じ分子質量の直鎖ポリアミドと比較して向上した熔融流動性を有することが知られている。

マイナーモノマーとして、脂環式ジアミンと芳香族二価酸との混合物を含むコポリアミドが特に好ましい。

【0047】

本発明にかかるコポリアミドの例としては、特に、

- テレフタル酸とジアミン（特にイソホロンジアミン）との混合物4.7モル%を含有する、タイプ6のコポリアミド、
 - イソフタル酸とジアミン（特にイソホロンジアミン）との混合物0.37モル%を含有する、タイプ6のコポリアミド、
 - テレフタル酸とヘキサメチレンジアミンとの混合物2モル%を含有する、タイプ6のコポリアミド、
 - イソフタル酸とヘキサメチレンジアミンとの混合物13モル%を含有する、タイプ6のコポリアミド、
 - アジピン酸とイソホロンジアミンとの混合物5モル%を含有する、タイプ6のコポリアミド、
 - セバシン酸とイソホロンジアミンとの混合物2モル%を含有する、タイプ6のコポリアミド、
- を挙げることができる。

【0048】

コポリアミドは、重合によって、特に連続式またはバッチ式の重合によって、従来通りに製造することができる。

【0049】

最も詳しくは、組成物は粉末の形態である。

粉末は、様々な製造可能な工程で得られるポリアミド粒子の集合体である。本発明にかかる粉末は、使用する材料に応じて、粉碎、凍結粉碎、重合、または沈降などにより、当業者に公知の様々な方法で得ることができる。例えば、欧州特許第1797141号明細書、国際公開第2007/115977号パンフレット、および国際公開第2010/063691号パンフレットを特に挙げるができる。

【0050】

前記粉末は、特に、

- a) (コ)ポリアミドを、少なくともその構造の一部が前記コポリアミドと相溶し少なくともその構造の一部が前記コポリアミドと非相溶性かつ不溶性であるポリマー材料からなる化合物Aと熔融ブレンドして、コポリアミドの分散粒子の分散物を得ることと、
 - b) 前記ブレンド物をコポリアミドの軟化点より低い温度に冷却することと、
 - c) 前記冷却したブレンド物を処理して(コ)ポリアミド粒子を粉末化することと、
- によって製造することができる。

【0051】

ブレンド物の形成は、特に(コ)ポリアミドを熔融し、固体状態または熔融状態の化合物Aを添加し、ブレンドするためのエネルギーをかけて、有利には化合物Aによって形成される連続相に分散されたコポリアミドの分散粒子を形成することによって得られることもできる。このブレンド物は、固体状態で前記(コ)ポリアミドの粒子と前記添加物Aの粒

10

20

30

40

50

子とをブレンドし、熔融ブレンド物にブレンドするためのエネルギーをかけて粒子のブレンド物を熔融し、有利には化合物 A によって形成される連続相に分散された (コ) ポリアミドの離散粒子を形成することによって得ることもできる。

【 0 0 5 2 】

ブレンド物は、50 ~ 90 %、特に 70 ~ 80 % の重量含有率の (コ) ポリアミドを含有していてもよい。

【 0 0 5 3 】

混合物中の添加物 A の重量濃度は 10 ~ 50 %、有利には 20 ~ 30 % とすることができる。念のために述べると、端点は示された範囲に含まれる。

【 0 0 5 4 】

ある実施形態によれば、前記粉末は、(コ) ポリアミドと、添加物 A と、任意選択的な
- 少なくとも 1 種の、特に 1 種の、以下で規定する化合物 B、および / または、
- 以下で規定する 1 種以上の添加物または化合物、
とからなる。

【 0 0 5 5 】

より一般的には、ブレンド物は、コポリアミドを使用する際に用いられる温度条件および圧力条件が適用できる、エンドレススクリュミキサーや攪拌混合機などのいずれの適切な装置を用いても得ることができる。

【 0 0 5 6 】

本発明の好ましい実施形態によれば、熔融ブレンド物は冷却工程の前に成形され、例えば繊維状または棒状の形状に成形される。この成形は有利にはダイを用いた押出し工程によって行われる。本発明の好ましい実施形態によれば、特に熔融ブレンド物が成形される場合、この熔融ブレンド物は好ましくは押出しダイに送り出す押出機で製造される。

【 0 0 5 7 】

熔融ブレンド物は、いずれの適切な手段を用いて冷却することもできる。それらの手段の中でも、空冷または液体への浸漬が好ましい。

【 0 0 5 8 】

(コ) ポリアミド粉末を回収する工程は、有利には離散 (コ) ポリアミド粒子の分散処理からなる。この分散は、冷却したブレンド物にせん断力を加えることで行うことができる。(コ) ポリアミド粒子の分散は、冷却した熔融ブレンド物を熱可塑性ポリマーの非溶媒であり有利には添加物 A の溶媒である液体に浸漬することによっても行うことができる。

【 0 0 5 9 】

添加物 A は有利には、ブロックポリマー、シーケンスポリマー、櫛型ポリマー、ハイパーブランチポリマー、または星型ポリマーである。したがって、ポリアミドと相溶性の構造は、ブロック、シーケンス、櫛の主鎖または歯、星型ポリマーやハイパーブランチポリマーのコアまたは分岐を形成する。本発明の好ましい実施形態によれば、添加物 A と相溶性の構造はコポリアミドと化学的に同一の官能基を有する。添加物 A としては、優先的には、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー (Pluronic (登録商標) および Synperonic (登録商標)) およびポリアルキレンアミン (Jeffamine (登録商標)) を含む群から選択される化合物が使用される。

【 0 0 6 0 】

(コ) ポリアミドと添加物 A の他に、組成物は他の化合物も含有していてもよい。

【 0 0 6 1 】

添加物 A は、(コ) ポリアミドに不溶性かつ非相溶性の化合物 B と組み合わせて使用することもできる。有利には、この化合物 B は、化合物 A の構造の少なくとも一部と、特に (コ) ポリアミドと相溶性の構造の部分と相溶性である化学構造を有している。本発明での使用に好適な化合物 B の例としては、多糖類、ポリオキシアルキレングリコール類、およびポリオレフィン類に属する化合物を挙げることができる。化合物 B は、化合物 A とは別に添加されてもよく、あるいは化合物 A の少なくとも一部と混合された形態で添加さ

10

20

30

40

50

れてもよい。熱可塑性ポリマーと予め混合しておくこともできる。

【0062】

この方法によって、特に工程a)時の攪拌、化合物Aおよび/またはBの特性、または温度、および混合物の様々な成分の濃度を調整することで、制御された形状の粒子を得ることができる。

【0063】

本発明にかかる粉末は、特に以下の特性、すなわち、

- d50粒度分布が20~100 μ m、好ましくは30~70 μ mであり、かつ(d90-d10)/d50が0.85~1.3、好ましくは0.9~1.2、
 - 真球度が0.8~1、好ましくは0.85~1、
 - 粒内空隙率が0.05ml/g未満、優先的には0.02ml/g未満(特に0.01 μ m以上の孔径について)、
- のうちの1つ以上を有することができる。

【0064】

粒度分布d50、真球度、および粒内空隙率は特に国際出願公開第2010/063691号パンフレットに規定されている。

【0065】

本発明にかかる使用される組成物、得られる粉末および/または物品は、艶消し剤、熱安定剤、光安定剤、顔料、染料、ガラス繊維や鉱物繊維やガラスビーズや炭素繊維などの補強充填剤、造核剤、エラストマーなどの耐衝撃補強材、様々な金属、および、シリカなどの固結防止剤、を含む群から選択される、1種以上の添加剤または化合物を含有していてもよい。

【0066】

本発明は、本発明にかかる方法で得ることができる粉末または得られる粉末を使用して、層の選択的溶融によって、特にレーザーを用いたラピッドプロトタイピングによって、作られる物品の製造方法にも関する。本発明は、上で定義したような層の選択的溶融によって作られる物品にも関する。

層の選択的溶融による製造は、所望の物体を与えるために、粉体形態での材料の層をレイダウニング工程と、層のある部分またはある領域を選択的に溶融させる工程と、粉末の新しい層をレイダウニング工程と、この層のある部分を再び溶融させる工程などを含む物品の製造方法である。溶融されるべき層の部分の選択性は、たとえば、吸収体、阻害剤、もしくはマスクの使用によって、またはレーザービームなどのたとえば電磁放射線のような、集中エネルギーの入力によって得られる。

【0067】

層を付加することによる焼結、特にレーザーを用いた焼結によるラピッドプロトタイピングが、最も具体的な目的である。

【0068】

ラピッドプロトタイピングは、粉末が積層された層をレーザーを用いて焼結することによって、道具を使用することなくかつ切削加工することなしに、製造しようとする物品の3次元イメージから複雑な形状のピースを得ることが可能な方法である。レーザー焼結によるラピッドプロトタイピングに関する一般的な詳述は、米国特許第6136948号明細書および国際公開第96/06881号パンフレットおよび米国特許出願公開第2004/0138363号明細書に記載されている。

【0069】

これらの方法を行うための装置は、粉末を供給する2つのピストンで左右を囲まれた、製造ピストン上の造形チャンバーと、レーザーと、ローラーなどの粉末を広げる手段とから構成されている。チャンバーは、通常、変形を防ぐために一定の温度に保たれる。

【0070】

例えば、最初に粉末がチャンバー全体に均一な層として広げられ、次いでレーザーが粉末表面に2D断面を描き、それによって粉末が焼結される。スクリーンを使用することも

10

20

30

40

50

できる。粉末供給用ピストンの１つが上昇すると、製造用ピストンが層の厚さ方向に下降する。表面全体に新しい粉末の層が広げられ、ピースが仕上がるまで工程が繰り返される。

その後、装置からピースを注意深く取り出し、その周りの未焼結の粉末を洗浄しなければならない。粉末がピストンで底部から供給されるのではなく上部から供給される、他の装置も存在する。この方法は、装置に粉末を補充するためにピースの製造を中断する必要がないため、時間を節約することができる。

【 0 0 7 1 】

国際公開第 0 1 / 3 8 0 6 1 号パンフレットおよび欧州特許第 1 0 1 5 2 1 4 号明細書に記載のものなどの、層の付加による製造の他の方法も好適に使用することができる。これらの２つの方法は、粉末を溶融するために赤外線加熱を使用する。溶融部分の選択性は、一つ目の方法の場合では阻害剤によって、二つ目の方法の場合ではマスクを用いて得られる。独国特許第 1 0 3 1 1 4 3 8 号明細書にはもう一つの方法が記載されている。この方法では、ポリマーを溶融するためのエネルギーはマイクロ波発生装置より供給され、選択性は「サセプタ」によって得られる。

用語「および／または」は、「および」、「または」の意味、ならびにこの用語に関連する要素の考えられるあらゆる他の組合せを包含する。

本発明の他の詳細または利点は、純粋に開示の目的で下に示されている実施例から更に明確になるであろう。

【 実施例 】

【 0 0 7 2 】

材料は以下のものを使用した。

- I S O 規格 3 0 7、1 1 5 7、1 6 2 8 に従う相対粘度が $1 2 4 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である、D S M 社より販売されているホモポリアミド K 1 2 2。このホモポリアミド 6 は、プロセス P に従う冷結晶化熱が $9 8 \text{ J} / \text{g}$ である。得られる粉末の分布 D 5 0 は $4 4 . 8 \mu \text{m}$ であり、粒度分布 $((D 9 0 - D 1 0) / D 5 0)$ は 1 . 2 5 である。

- テレフタル酸 5 0 重量 % とイソホロンジアミン 5 0 重量 % との混合物を 4 . 7 モル % 含有し、ギ酸中の相対粘度が $1 3 0 \text{ mg} / \text{L}$ である、タイプ 6 のコポリアミド。このポリアミドは、プロセス P に従う冷結晶化熱が $5 8 \text{ J} / \text{g}$ である。得られる粉末の分布 D 5 0 は $4 8 . 5 \mu \text{m}$ であり、粒度分布 $((D 9 0 - D 1 0) / D 5 0)$ は 1 . 2 である。

【 0 0 7 3 】

これら粉末を、ラピッドプロトタイピング装置に入れる前に、0 . 2 重量 % の沈降シリカと均一に混合した。熱安定剤は製造工程中に、洗浄したロッドに添加される。

【 0 0 7 4 】

したがって、粉末 A はホモポリアミド粉末 K 1 2 2 と 0 . 2 重量 % の沈降シリカとの混合物であり、粉末 B は上述したタイプ 6 のコポリアミド粉末と 0 . 2 重量 % の沈降シリカとの混合物である。

【 0 0 7 5 】

焼結手順

3 D S y s t e m 社より販売されているレーザープロトタイピング装置で粉末を焼結する。粒子を加工面に隣接する２つのバットに入れ、1 5 0 の温度に加熱する。ロールを用いて、粒子を 1 0 0 ~ 1 5 0 ミクロンの層として加工面に移動させる。加工面を 1 9 5 ~ 2 1 0 の温度に加熱する。3 9 ~ 4 6 W の出力のレーザーで粒子の焼結に必要とされる追加的なエネルギーを与える。

【 0 0 7 6 】

最初の層を焼結した後、加工面を下げ、ロールによって加工面上に２番目の粉末層を積層し、最終物品が得られるまで同様に繰り返す。

【 0 0 7 7 】

実施例 1 : 粉末 A

ホモポリマー粉末 K 1 2 2 (5 k g) を 1 0 0 l の丸底フラスコに入れ、その後これを

ロータリーエバポレーターに取り付ける。残存空気を追い出すために窒素流を入れ、その後フラスコの温度をオイルバス上で200に上げる。温度を200で30分保った後、オイルバスを30に戻す。最後に粉末を回収する。

【0078】

【表1】

表1

	Tir (°C)	Tfr (°C)	Tfr-Tir (°C)
熱処理なしの粉末A	155	231	76
熱処理した粉末A	185	229	44

10

【0079】

Tirは最初の再結晶温度であり、Tfrは最終再結晶温度である。

【0080】

温度TirとTfrは変調DSCプロセスPによって測定した。

【0081】

このように、Tfr - Tirの減少率は42%である。更に、処理した粉末Aと未処理の粉末Aを用いた焼結試験は、特に、熱処理が行われた粉末Aの熔融流動性が向上したことを示している。

【0082】

20

実施例2：粉末B

加熱処理手順は、粉末B(5kg)を使用したこと以外は実施例1に記載の手順と同一である。

【0083】

【表2】

表2

	Tir (°C)	Tfr (°C)	Tfr-Tir (°C)
熱処理なしの粉末B	155	223	68
熱処理した粉末B	185	225	40

30

【0084】

このように、Tfr - Tirの減少率は41%である。更に、実施例1と同様に、処理した粉末Bと未処理の粉末Bを用いた焼結試験も、熱処理が行われた粉末Bの熔融流動性が向上したことを示している。

【0085】

したがって、実施例1および2から、熱処理によってTfrとTirの差を減らせるだけでなく、粉末の挙動が、特に熔融流動性の点で改善されることも明確に示されている。

フロントページの続き

(72)発明者 セシール・コリオール
フランス・F - 6 9 0 0 3 ・リヨン・リュ・ドゥ・ラ・バニエール・4 8

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開2010-184412(JP,A)
特開2006-199966(JP,A)
米国特許出願公開第2004/0138363(US,A1)
中国特許出願公開第102337021(CN,A)
特許第4878102(JP,B2)
米国特許第05648450(US,A)
特表2008-540713(JP,A)
特表2007-538126(JP,A)
Colloid&Polymer Science, 1982年, 260, 859-863

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G69、C08L77、B29C31, 37, 64
C08J3/12
CAplus/REGISTRY(STN)