

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5530384号  
(P5530384)

(45) 発行日 平成26年6月25日(2014.6.25)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8L 77/02 (2006.01)** CO8L 77/02  
**B29C 67/00 (2006.01)** B29C 67/00

請求項の数 15 外国語出願 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-56068 (P2011-56068)	(73) 特許権者	503267906
(22) 出願日	平成23年3月15日 (2011.3.15)		イーオーエス ゲゼルシャフト ミット
(65) 公開番号	特開2011-202165 (P2011-202165A)		ベシュレンクテル ハフツング イレクト
(43) 公開日	平成23年10月13日 (2011.10.13)		ロ オプティカル システムズ
審査請求日	平成25年3月22日 (2013.3.22)		ドイツ連邦共和国, 82152 クライリ
(31) 優先権主張番号	10157842.5		ンク, ミュンヘン, ロバート-シュティル
(32) 優先日	平成22年3月25日 (2010.3.25)		リンカーリング 1
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100077838
			弁理士 池田 憲保
		(74) 代理人	100082924
			弁理士 福田 修一
		(72) 発明者	シュテファン パテルノステル
			ドイツ連邦共和国, 82346 アンデッ
			クス, ベーラー-ハート-シュトラーセ
			2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生成的積層製造方法に使用するための再生に関して最適化された P A 1 2 粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電磁放射線または粒子放射線の作用を利用して、粉末状の造形材料を層ごとに三次元物体に相当する位置において積層固化することにより三次元物体を製造するのに適する粉末混合物であって、

前記粉末混合物は、第1のポリアミド12粉末と、第2のポリアミド12粉末とから少なくとも成り、

前記第1のポリアミド12粉末は、当該粉末を窒素環境下で溶融温度より10 低い温度に20時間曝露した時の、ISO307により判定される粘度数の上昇率が10%より低く、

前記第2のポリアミド12粉末は、当該粉末を窒素環境下で溶融温度より10 低い温度に20時間曝露した時の、ISO307により判定される粘度数の上昇率が15%以上であり、

前記第2のポリアミド12粉末との混合物における前記第1のポリアミド12粉末の割合は、10重量パーセントから30重量パーセントの間であることを特徴とする粉末混合物。

【請求項 2】

前記第2のポリアミド12粉末との混合物における前記第1のポリアミド12粉末の割合は、10重量パーセントから23重量パーセントの間であることを特徴とする請求項1に粉末混合物。

## 【請求項 3】

前記第 1 のポリアミド 1 2 粉末は、末端基を安定化したポリアミド 1 2 粉末であり、  
前記第 2 のポリアミド 1 2 粉末は、末端基の安定化を行っていないポリアミド 1 2 粉末であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の粉末混合物。

## 【請求項 4】

前記粉末混合物の  $D_{0.5}$  値が、 $10\ \mu\text{m}$  から  $150\ \mu\text{m}$  の間であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の粉末混合物。

## 【請求項 5】

前記第 1 のポリアミド 1 2 粉末および前記第 2 のポリアミド 1 2 粉末は、  
温度応力を受ける前は、  
ISO 307 により判定される粘度数が  $80\ \text{ml/g}$  から  $240\ \text{ml/g}$  の間であること、

溶解温度が  $181$  から  $189$  の間であること、  
溶解エンタルピーが  $112\ \text{kJ/kg} \pm 17\ \text{kJ/kg}$  であること、  
の性質を有し、

前記第 1 のポリアミド 1 2 粉末の再結晶化温度が  $140$  から  $150$  の間であり、  
前記第 2 のポリアミド 1 2 粉末の再結晶化温度が  $130$  から  $145$  の間であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の粉末混合物。

## 【請求項 6】

ISO 307 により判定される粘度数が  $100\ \text{ml/g}$  から  $140\ \text{ml/g}$  の間であることを特徴とする請求項 5 に記載の粉末混合物。

## 【請求項 7】

前記粉末混合物の  $D_{0.5}$  値が、 $20\ \mu\text{m}$  から  $80\ \mu\text{m}$  の間であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の粉末混合物。

## 【請求項 8】

前記粉末混合物の  $D_{0.9}$  値が  $95\ \mu\text{m}$  より小さく、 $D_{0.1}$  値が  $30\ \mu\text{m}$  より大きく、 $D_{0.5}$  値が  $40\ \mu\text{m}$  から  $65\ \mu\text{m}$  の間であることを特徴とする請求項 7 に記載の粉末混合物。

## 【請求項 9】

前記粉末混合物の  $D_{0.5}$  値が、 $40\ \mu\text{m}$  から  $65\ \mu\text{m}$  の間であることを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の粉末混合物。

## 【請求項 10】

少なくとも 1 種の追加の添加物および / または少なくとも 1 種の追加の賦形剤を含むことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載の粉末混合物。

## 【請求項 11】

前記賦形剤としてガラス粒子、アルミニウムグリット、または炭素繊維を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の粉末混合物。

## 【請求項 12】

電磁放射線または粒子放射線の作用を利用して、粉末状の造形材料を層ごとに三次元物体に相当する位置において積層固化することにより三次元物体を製造する方法であって、  
請求項 1 乃至請求項 11 のいずれか 1 項に記載の粉末混合物を前記造形材料として使用することを特徴とする方法。

## 【請求項 13】

前記造形材料の  $0.1\%$  から  $40\%$  が、このような製造方法において使用されたことのない未使用の粉末混合物であり、

前記造形材料の残りの部分が、当該製造方法において既に使用されたことのある使用済みの粉末混合物であることを特徴とする請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 14】

選択的に投射する電磁放射線または粒子放射線を使用した焼結により三次元物体を積層製造するために、請求項 1 乃至請求項 11 のいずれか 1 項に記載の粉末混合物を使用する

10

20

30

40

50

ことを特徴とする使用法。

【請求項 15】

電磁放射線または粒子放射線を選択的に投射して積層焼結することにより製造される三次元物体であって、

該物体が請求項 1 乃至請求項 11 のいずれか 1 項に記載の粉末混合物から製造されることを特徴とする三次元物体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉末状の造形材料に対する電磁放射線または粒子放射線の作用を利用して三次元物体を積層製造する方法であって、粉末状の造形材料としてポリアミド 12 (以下、PA12) 粉末を使用する方法に係る。また、本発明は、このような方法に使用する PA12 粉末、および、このような方法を用いて製造された三次元物体にも係る。

10

【背景技術】

【0002】

粉末状の造形材料を積層焼結または溶融して三次元物体を製造する生成的製造方法では、プラスチック粉末が出発原料として重要な役割を果たすが、これは融点および熱伝導率の低いプラスチック粉末材料がその処理に関して有利であるためである。通常、焼結または溶融処理に必要なエネルギーは、レーザによって導入される。ただし、ある程度は、電子ビームや赤外線も、同じ目的で用いられる場合もある。

20

【0003】

下掲の特許文献 1 では、選択的レーザ焼結に特に有用な粉末である従来技術のポリアミド 12 粉末について記載している。

【0004】

また下掲の特許文献 2 では、図 4 に示す三次元物体製造装置としてのレーザ焼結装置について記載している。上部を開口した容器 1 において積層工程が行われる。造形対象の三次元物体 3 を支持する支持体 2 が容器内に設けられている。駆動装置 4 によって、支持体 2 は容器 1 を垂直方向 A において上下に可動である。容器 1 の上縁が積層区域 5 を画定している。レーザの形態をとる照射装置 6 が積層区域 5 の上方に配設されており、この照射装置が有向レーザ光線 18 を出射し、有向レーザ光線 18 は偏光装置 7 により積層区域 5 に投射される。さらに、固化すべき粉末状材料の層を、支持体 2 の表面またはその直前に固化された層の表面に塗布するための塗布装置 40 (「リコーター」と称される場合もある) が設けられている。塗布装置 40 は駆動装置により、矢印 B に概略的に示されるように積層区域 5 を横切って双方向に移動させることができる。塗布装置は積層区域の左右に設けられた 2 つの粉末貯蔵槽 10 から 2 つの計量装置 9 を介して材料の供給を受ける。さらに、積層区域の左右に 2 つのオーバーフロー容器 11 が設けられており、粉末の塗布中にたまった余分な粉末を収容する。

30

【0005】

加熱装置 12 は、適当な造形温度まで粉末床 19 を加熱するための装置であり、特に塗布後まだ焼結(固化)されていない粉末層を余熱するための装置であり、積層区域 5 上方に配設されている。例えば、加熱装置 12 は 1 つまたはそれ以上の赤外線ヒータのような輻射加熱器として構成することができる。加熱装置は積層区域 5 の上方に、塗布した粉末層を均等に加熱できるように配設される。

40

【0006】

高温計や赤外線カメラのような温度測定装置 13 が積層区域 5 の上方の一定距離のところ配設される。この温度測定装置によって、直前に塗布した粉末層の温度を測定することができる。

【0007】

積層区域は処理室 16 によって周辺環境から隔離されている。こうして、空気の無いところで、粉末の酸化を防ぐように造形処理を行うことができる。

50

## 【 0 0 0 8 】

開ループ制御装置および/または閉ループ制御装置 17 が、塗布装置 40 の運動 B の開ループ制御および/または閉ループ制御を行っている。この開ループ制御装置および/または閉ループ制御装置はまた、支持体 2 の運動 A、加熱装置 12 の出力、照射装置 6 の出力、および偏光装置 7 の偏光についても開ループ制御/閉ループ制御を行う。このために開ループ制御装置/閉ループ制御装置 17 は、塗布装置 40 の駆動部、駆動装置 4、加熱装置 12、温度測定装置 13、偏光装置 7 の他、照射装置 6 にも接続されている。

## 【 0 0 0 9 】

以下、このようなレーザー焼結装置の動作について説明する。

## 【 0 0 1 0 】

まず、塗布装置 40 が計量装置 9 の下方に配置され、貯蔵槽 10 から 1 層分の粉末状材料が充填される。次に、塗布装置 40 を積層区域 5 の表面と平行に移動させることによって、粉末層が支持体 2 または直前に固化された層の上に塗布される。この工程において、粉末状材料が塗布装置から補充される。粉末状材料 1 層の塗布が終わると、物体の断面に相当する層の各位置においてレーザー光線 18 を照射し、固化が行われる。1 層の固化が終わると、支持体 2 を 1 層分の厚さに相当する距離だけ下降させる。これらの手順が三次元物体 3 の製造が終わるまで繰り返される。

## 【 0 0 1 1 】

造形処理中、生成対象の物体は、それを取り囲む未固化の粉末から成る粉末床の内部にあり、そのことによって、該物体は、その粉末によって支持される。その結果、造形処理が完了した時点において、相当量の未固化の粉末が残るのが普通である。従って、その後の造形処理にこのようないわゆる「旧粉末」をできるだけ再利用することが望ましい。しかしながら、この使用されなかった粉末は、造形処理中にもうすぐに融点という高温に長時間にわたって曝されており、このような環境条件から粉末が老化を起こして、熱および/または熱酸化によるダメージを受けている可能性があるという問題がある。そのため、その後の造形処理においては、旧粉末を新しい粉末と混合する必要性が生じ、しかも新しい粉末の割合を 50% 以上としなければならないのが普通である。新しい粉末の比率は、「再生率」、「リニューアル率」、「リフレッシュ率」などと呼ばれることが多い。

## 【 0 0 1 2 】

特許文献 3 では、この老化作用は後縮合 ( post - c o n d e n s a t i o n ) によって説明できると結論している。

## 【 0 0 1 3 】

造形処理中の環境条件では、ポリアミド 12 中の遊離型のカルボキシ末端基およびアミノ末端基が、未使用粉末においても脱水下 ( 実際の後縮合 ) においてお互いに反応する。さらに、特許文献 3 では、化学量論的にアミノ基の消失の方がカルボキシ基より大きいとしている。また、この原因は、その後の架橋結合でのアミノ基の熱酸化脱離にあると推測している。いずれにせよ、老化した粉末は溶液粘度の大幅な増加を示している。

## 【 0 0 1 4 】

再利用可能な旧粉末の割合を増大するために、特許文献 3 では造形処理に常にポリアミドを使用し、このポリアミドにおけるカルボキシ末端基とアミノ末端基の比を少なくとも 2 : 1 とし、アミノ末端基の含有量を、例えば特許文献 4 に記載されているようないわゆる未調整ポリアミドとは対照的に 40 mmol / kg 未満 ( 調整ポリアミド ) とすることを提案している。ここでは、所望の末端基比を調整剤としてのカルボン酸により獲得している。ここで、特許文献 3 では、調整済み PA12 の粉末と未調整の PA12 の粉末を混合したものに関して、粉末の老化後にごくわずかな溶液粘度の上昇しか観察されていない。調整ポリアミドの好ましい割合として、10 ~ 90%、特に好ましい割合として 25 ~ 75% をあげているが、特に理由は述べられていない。

## 【 0 0 1 5 】

製造される物体が機械的に優れた特性を有すること、特に破断伸びが高いことが重要である。この点に関して、特許文献 3 では調整ポリアミド 12 の使用による機械的特性の改

10

20

30

40

50

善について言及している。しかしながら、このような事実とは関係なく、プラスチック粉末をレーザ焼結する際、製造される物体の機械的特性と併せて、境界条件も考慮する必要がある。一方では、成形品の反りができるだけ小さくなるように注意を払う必要があり、他方では、物体表面の品質をできるだけ高くするように注意する必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】DE 197 47 309 A1

【特許文献2】DE 10 2006 053 121 B3

【特許文献3】DE 103 30 590 A1

【特許文献4】DE 197 08 946

【特許文献5】DE 290 66 47 B1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

成形品の反りは周知の問題となっている。成形品の反りは、半晶質プラスチック材料が冷却時に収縮することで引き起こされる。固化の際に体積が大きく変化すると、物体の両端が上向きに曲がってしまう。外部壁の表面品質が不十分であることは、いわゆる陥没部（窪みと呼ばれることもある）として出現し、「ひけマーク」や「ミカン肌」と称され、古い粉末を再利用した際に特に見られる現象である。

【0018】

従って、本発明の目的は、粉末状造形材料から三次元物体を積層製造する方法、このような造形材料、および、このような方法により製造された物体を提供することであって、完成した物体が良好な機械的特性を有するだけでなく、反りが小さく、表面品質の高いものである、製造方法、成型材料、および物体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記の目的は、請求項1に記載の粉末混合物、請求項12に記載の三次元物体の製造方法、請求項14に記載の粉末混合物の使用法、および請求項15に記載の三次元物体によって達成される。

【0020】

本発明によるさらなる発展については、従属請求項に記載するとおりである。

【0021】

冒頭に述べたように、特許文献3は、レーザ焼結処理の造形材料として、調整ポリアミド12粉末を使用することを提案している。調整ポリアミド12の場合、造形処理中の熱応力によって溶液粘度が著しく増加して、それに伴う分子量の増大が引き起こされることはない。このため、できるだけ頻回に再利用できる粉末を得るためには、調整ポリアミド12の混合割合をできるだけ高くした粉末混合物を使用するのが最も有利であると考えるのが当然である。

【0022】

しかしながら、驚くべきことに、本発明では、調整ポリアミド12粉末の割合を高くすることが必ずしも十分な機械的特性を有する反りの少ない物体を製造することにつながるものではないという知見が得られたのである。むしろ、調整ポリアミド12粉末の割合にはかなり厳密に定義される範囲が存在する。詳細な試験を行った結果、破断伸びが大きく良好な表面を有する反りの少ない物体を製造できるのは、調整ポリアミド12と未調整ポリアミド12との混合物における調整ポリアミド12の割合が10重量パーセントから30重量パーセントの間、好ましくは10重量パーセントから23重量パーセントの間にある場合に限られることが分かった。ここで、調整ポリアミド12において、調整を行った方法は問題とはならない。問題になるのは、モル質量が増大しないポリアミドの割合が10重量パーセントから30重量パーセントの間にある、ということだけである。

10

20

30

40

50

## 【0023】

特に、本発明による粉末を旧粉末として造形処理に再利用した場合、このような粉末混合物の使用で得られる利点を見ることができる。本発明による粉末を使用すると、新しい粉末の割合(=リフレッシュ率)を0.1重量パーセントと40重量パーセント、好ましくは30重量パーセントとの間で済ませることができ、しかも製造した成形品は十分な機械的特性を有すると共に、満足な反り特性と十分な表面品質を有するものとなる。

## 【0024】

本発明のその他の特長と利点については、以下の実施形態の説明から明らかとなる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0025】

【図1】使用したEOSINT P380システムの造形空間において製造した各試験体の位置を示す図である。

【図2】各試験体において測定された反りおよび破断伸びの数値を示す図である。

【図3】反りの数値を判定した方法を示す図である。

【図4】先行技術によるレーザ焼結装置を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0026】

本出願人のEOSINT P380システムを用いてのレーザ焼結法により、様々な試験体を製作した。本発明による粉末混合物の利点を証明するため、これらの試験体を用いて、「最も重要な機械的特性としての破断伸び」、「反り挙動」、「表面状態」を判定した。

## 【0027】

図1は、造形工程終了後の製造された試験体を示しており、固化していない粉末は示されていない。図1は各物体の造形空間における位置を示している。250mm×42mm×6mmサイズの4本のワープロッド(warp rods)1と、ISO527-2による18本の二軸引張試験片(xy tensile bars)3を確認することができる。x方向とy方向における破断伸びを二軸引張試験片3を用いて測定した。反り挙動と表面品質はワープロッド1を用いて測定した。

## 【0028】

本出願人により市販されているPA2200の粉末、Evonik社から市販されているVestosint 2157の粉末、およびこれら両方の粉末を混合したものを造形材料として使用した。粉末混合物は、コンクリートミキサーを用いて出発粉末を乾式混合して獲得した(ドライブレンド)。但し、特許文献5に記載の方法により、出発原料をエタノール中で結晶化させることにより混合物を作製することも可能である。

## 【0029】

PA2200粉末は、ポリアミド12の粉末であり、造形工程における老化作用に対して積極的に働きかけるような工夫はなされていない。そのため、この粉末については、レーザ焼結処理に使用した後にモル質量の増大が見られる場合がある。

## 【0030】

Vestosint 2157粉末もまた、ポリアミド12の粉末であるが、この粉末に関しては、レーザ焼結装置において造形工程で使用した後も大幅なモル質量の増大は見られない。

## 【0031】

使用した粉末の老化挙動に関する客観的結論を得るために、どちらの出発粉末も純粋な状態で、ISO11357の規格に従って決定したそれぞれの溶融温度より10低い温度に20時間曝露した。ここでは、窒素環境の下で粉末を前記温度に曝露した。前記それぞれの溶融温度を判定するためのDSC測定は、Mettler Toledo DSC 823を用いて実施した。この場合、標準規格とは異なり、温度傾斜を0~250~0とし、開始温度と最終温度(どちらも0)を3分間保持すると共に、最大値である250における持続時間も3分間とした。さらに、この測定においては、加熱速度と

10

20

30

40

50

冷却速度をそれぞれ20 K / 分とし、試料重量は5 mg ~ 5.5 mgであった。

【0032】

両方の粉末をオープン処理した後、ISO307に従って粘度数を判定し、それぞれの粘度数をオープン処理前のものと比較した。PA2200粉末については、ISO307による粘度数が120 ml / gから283 ml / gに上昇、すなわち135.8%上昇した。他方、Vestosint2157粉末については、ISO307による粘度数は109 ml / gから114 ml / gに上昇、すなわち4.6%しか上昇しなかった。

【0033】

PA2200粉末との混合物におけるVestosint2157粉末の割合を0%、10%、15%、23%、30%、100%とした各種の粉末混合物を用いて試験用物体を造形した。厳密に言うと、割合が0%と100%の場合については混合物とは言えない。また、これらの粉末混合物についても、上述のように20時間オープン処理後の粘度数の上昇を判定した。これらの混合物のオープン処理後の粘度数は、235 ml / gから270 ml / gの間であった。特に、Vestosintの割合が10%のものについて、119 ml / gから270 ml / gへの上昇、Vestosintの割合が30%のものについては117 ml / gから246 ml / gの上昇が見られた。

【0034】

こうして得られた結果を相互に比較できるようにするため、すべての造形工程を全く同じ条件で実施した。造形温度、すなわちレーザを照射する直前の粉末の温度を179とした。造形工程を開始する前に、EOSINT P380システムの「自動昇温」設定(ソフトウェアバージョンPSW3.2)を用いて、粉末を造形室内で2時間予熱した。粉末を固化する際には、EOSINT P380システムにおいて照射パラメータとして「メカニック」を設定した(ソフトウェアバージョンPSW3.2)。

【0035】

図1に示すように、材料の固化は、造形プラットフォームからの高さのある程度超えるところまでしか行っていない。具体的には、造形プラットフォームのすぐ上に位置する未固化の粉末層を積層したものの高さを6 mmとした。造形工程の終了後、造形プラットフォームから最も上に位置する粉末層までの距離は、約155 mmであった。

【0036】

粉末混合物ごとに1回の造形工程を行い、その中で使用した粉末材料は、それまでこのような製造工程に使用したことがなく、従って熱応力を受けたことがないものとした。造形工程で獲得した二軸引張試験片3を使用し、ISO527-2に従って破断伸びを判定した。

【0037】

各粉末混合物に関して、70%の旧粉末と30%の新しい粉末から成る粉末を用いてさらなる造形工程を行った。この中で、先の造形工程において未使用の材料として用いた材料を今回は旧粉末として用いた。この2回目の造形工程によって得られたワープロット1を用いて、表面品質と反り挙動を測定した。これは、再調整または再生した粉末(すなわち一部旧粉末を含む造形材料を意味する)を用いた場合は特に、どちらの性質も数値的に低下するためである。

【0038】

表1に、破断伸び、反り、陥没部(窪み)に関する測定値を示した。

【表1】

Vestosint2157の割合[%]	100	30	23	15	10	0
xy方向における破断伸び[%]	4.36	14.74	18.38	18.89	20.31	19.82
反り[mm <sup>-1</sup> ]	-0.0263	-0.0394	-0.0243	-0.0952	-0.0991	-0.1451
再生率30%の場合の窪み	無し	無し	無し	無し	ややあり	顕著

【0039】

破断伸びはISO 527-2に従って判定したものであり、表に示したパーセントは破断後の引張試験片の伸び率である。

【0040】

反りを判定するために、ワープロッド1の幅(図1のz方向)を11の測定地点で測定した。一例として、図3は、造形材料としての純粋なPA2200粉末に関するワープロッドの幅を、ワープロッドの長手方向(図1のx方向)に沿った測定地点に関連して示しており、図中の左端と右端の測定地点がワープロッド1の両端における反りに相当する。ワープロッドごとに放物線状の勾配があり、ロッド幅がワープロッドの両端において減少していることを示している。このロッド幅の減少は、造形工程中にワープロッドの両端部がやや上向きに曲がり、その結果、層を塗布する際に造形材料の塗布量が両端部において少なくなるという状況が生じる。従って、そこで固化される造形材料の量が少なくなるため、これらの位置においてワープロッドの幅が小さくなったのである。

10

【0041】

このような結果の平均を判定するために、4本のワープロッドの各々について、放物線をデータに適合させた後、これら4つ個別の適合値の平均を計算した。表1ではこのような平均化の結果として、2次項の平均前置因子を示している。放物線の曲率はワープロッドの幅がどのように変化するか依存するため、表1に示した値は反りの程度を表す上で正しい尺度である。

【0042】

窪みに関しては、標準化された測定方法を使用するのが非常に困難である。粗さに関する測定値は表面の窪み(凹凸のある表面)を反映する上で非常に不十分である。このため、窪みの程度を「窪み無し」、「ややあり」、「顕著な窪みあり」の3つの表現を用いて評価した。

20

【0043】

こうして得られた結果をより良く説明するために、図2に測定結果としての反りの値と破断伸びの値を、粉末混合物におけるVestosint 2157粉末の割合に対してプロットした。この場合、生じる反りに関しては小さな値が望ましく、破断伸びに関してはできるだけ高い値が望ましい。

【0044】

図2左側の2つの測定値から分かるように、Vestosint 2157の割合が100%の場合の破断伸びは非常に小さい。図2の右側の2つの測定地点では、反りが非常に高く、100%PA2200粉末を用いた場合特に高くなっている。さらに、粉末混合物の挙動はVestosint 2157の割合に非線形的に依存しており、反りならびに破断伸びが満足な値となる範囲は、Vestosintの割合にして10%から30%の間である。この範囲において、Vestosint粉末材料の最適割合は、重点とするところが破断伸びが高いことか、反り挙動が小さいことか、再生率(粉末を使用する際に加える必要のある新しい粉末の比率)が低いことかによって決まる。

30

【0045】

特に、高い破断伸びを獲得するためには、Vestosint粉末の割合を10%から23%の間にする必要がある。但し、表1が示すように、この場合15%以下になると表面品質がやや劣化する(窪みの増加)現象がすでに発生する。さらに、割合が23%の場合特に、反りが特段低くなっているのが顕著であるのに対し、破断伸びは比率が高くなるに従って急速に低下している。窪みをできるだけ防止しようとする場合は、Vestosint粉末の割合を12%から23%に設定するのが適当である。また、反りも小さくしようとする場合も、その割合を12%から23%に設定するのが適当である。

40

【0046】

特許文献3で既に強調しているように、獲得される成形品の特性は、使用するPA12粉末の老化特性に大きく依存する。ここでは、老化の際に発生する後縮合が中心的な役割を果たしており、後縮合は老化プロセスの進展と共に変化する粘度数から検出することができる。

50



## 【0047】

特許文献3によると、老化によって粘度数が上昇しないPA12粉末を、所謂調整ポリアミド類で構成することができる。このようなポリアミド類として、末端基の安定化を行ったもの、例えばカルボキシ末端基の数をアミノ末端基の数と異なるようにしたものなどを挙げることができる。特許文献3では、粉末のみに関して実験的に特徴付けており、過剰のカルボキシ末端基を有しかつアミノ末端基の含有量が40mmol/kg未満であるとしているが、後縮合を伴う老化プロセスにおいて後縮合と溶液粘度の増加を防止するために過剰のアミノ末端基を用いることも同様に可能である。例えば、調整剤としてジアミンを使用することで遊離酸基の数を減らすことができる。

## 【0048】

結局、問題となるのは、粉末混合物の一部が老化プロセスにおいてモル質量の増加を示すか否かということだけである。従って、本発明は調整済みPA12粉末と未調整PA12粉末との混合物に限定されるものではなく、老化プロセスにおいてモル質量が増加するPA12粉末と、老化プロセスにおいてモル質量が増加しないPA12粉末との混合物を全般的に包含するものである。

## 【0049】

結果的に、Vestosint 2157以外のPA12粉末を利用した場合でも、老化プロセスに伴ってこれらの粉末のモル質量が増加しないことを条件として、本発明の利点を得ることができる。粉末混合物の一部が老化プロセスにおいてモル質量の増加を示すか否かということだけが問題になるため、本発明は調整済みPA12粉末と未調整PA12粉末との混合物に限定されるものではなく、老化プロセスにおいてモル質量が増加するPA12粉末と、老化プロセスにおいてモル質量が増加しないとの混合物も全般的に含む。ここで、老化プロセスに関して安定化が行われてモル質量が増加しないポリアミド12粉末については、再結晶化温度を140 から150 の間とするのが好ましく、より好ましくは143 から148 の間とする。老化挙動を評価するには、上述の20時間のオープン処理とISO307による粘度数の上昇の評価を適用することができる。ここでは、粘度数の上昇が10%未満であるPA12粉末が、モル質量が増加しないPA12粉末と見なされる。さらに、粘度数の上昇が15%を超える粉末については、モル質量が増加するPA12粉末と見なされる。

## 【0050】

本発明による粉末混合物を使用できるのは、レーザ焼結工程ばかりではない。むしろ、電磁放射線または粒子放射線を照射することにより粉末を固化し、物体を積層形成する工程一般に使用することができる。例えば、マスクを通して粉末層を曝露するマスク焼結法にも使用することができる。

## 【0051】

PA12粉末混合物は、本発明によると電磁放射線または粒子放射線の作用により各層の三次元物体に相当する位置において積層固化することにより三次元物体を製造する上で特に有用であるが、これらPA12粉末混合物に関する制限は、このような処理における粉末混合物の一般的な処理可能性によって決まる。

## 【0052】

上記の処理における造形材料としての一般的適性に関しては、ISO307に基づいて判定される粘度を80ml/gから240ml/gの間、好ましくは100ml/gから140ml/gの間にする必要がある。ISO11357に基づいて判定される熔融温度については、上述のように181 から189 の間、好ましくは183 から188 の間とし、同様に判定される溶解エンタルピーは112kJ/kg±17kJ/kgにする必要がある。さらに、再結晶化温度を上述のようにISO11357に基づいて判定する場合、モル質量の増加がないポリアミド12粉末については再結晶化温度を140 から150 、モル質量の増加があるポリアミド12粉末については再結晶化温度を130 から145 とする必要がある。

## 【0053】

積層製造法、特にレーザ焼結法に使用する場合、混合物における  $D_{0.5}$  値 ( $D_{0.5}$  value) が  $10\ \mu\text{m}$  から  $150\ \mu\text{m}$  の間、好ましくは  $20\ \mu\text{m}$  から  $80\ \mu\text{m}$  の間、より好ましくは  $40\ \mu\text{m}$  から  $65\ \mu\text{m}$  の間、さらに好ましくは  $50\ \mu\text{m}$  から  $65\ \mu\text{m}$  の間となるように粒径分布を選択する必要がある。特に好ましい粒径分布においては、 $D_{0.9}$  値 ( $D_{0.9}$  value) が  $95\ \mu\text{m}$  より小さく、 $D_{0.1}$  値 ( $D_{0.1}$  value) が  $30\ \mu\text{m}$  より大きく、 $D_{0.5}$  値は  $40\ \mu\text{m}$  から  $65\ \mu\text{m}$  の間になる。上記の粒径分布を達成する方法として、ISO 13320 - 1 に記載の方法 (湿式分散、シーラス (CILAS) 測定装置 (ドイツ、Quantachrome 社から販売) 等によるレーザ解析) があげられ、例えば水を液体として使用し、W5 を分散剤として使用し、超音波を  $60\ \text{s}$  (+ M. )、掩蔽率  $10\%$  で投射して行うことができる。

10

【0054】

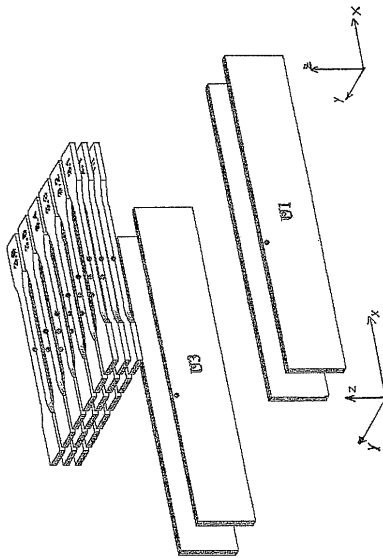
言うまでもなく、本発明による粉末混合物の利点は、充填材や着色剤等の添加剤を粉末混合物に添加した場合にも健在である。充填材に関しては、ガラス粒子、アルミニウムグリット、炭素繊維などが考えられる。

【0055】

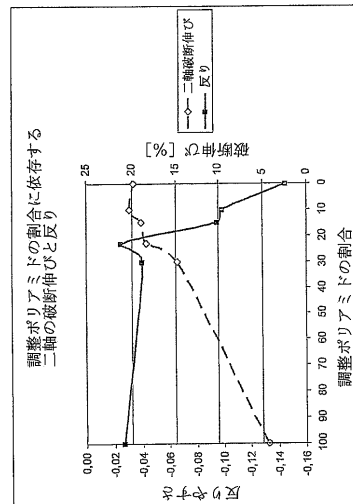
最後に今一度強調すべきことは、本発明による粉末混合物を用いることで、旧粉末の割合が  $60\%$  を超えても反りの小さい成形品を製造することができる、ということである。そのため、新しい粉末の割合を  $30\%$ 、 $20\%$ 、あるいは  $10\%$  と先行技術に比べて大幅に減少させることができる。理想的には、新しい粉末の割合をほぼ完全に無くすこと、すなわちわずか  $0.1\%$  にまですることができる。

20

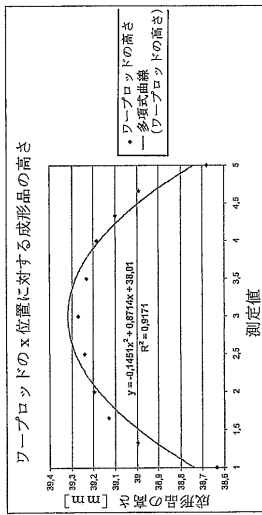
【図1】



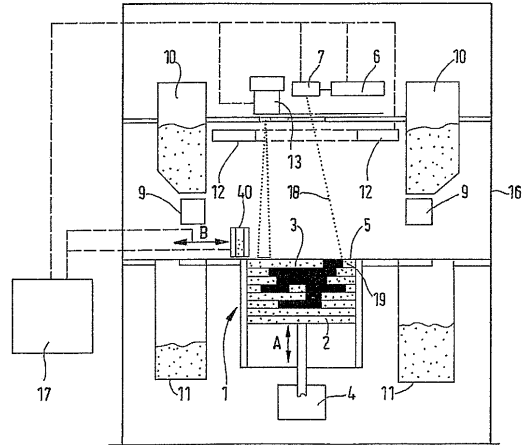
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

審査官 車谷 治樹

- (56)参考文献 特開平11-216779(JP,A)  
特開2004-137465(JP,A)  
特開2009-226952(JP,A)  
特表2006-508217(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08G 69/00 - 69/50  
C08K 3/00 - 13/08  
C08L 1/00 - 101/14