

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6975855号
(P6975855)

(45) 発行日 令和3年12月1日(2021.12.1)

(24) 登録日 令和3年11月10日(2021.11.10)

(51) Int.Cl.

F I

B29C 64/118 (2017.01)

B29C 64/118

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 101/00

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/04

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 23/10

C08K 5/05 (2006.01)

C08K 5/05

請求項の数 4 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-526194 (P2020-526194)
 (86) (22) 出願日 平成30年11月13日(2018.11.13)
 (65) 公表番号 特表2021-502275 (P2021-502275A)
 (43) 公表日 令和3年1月28日(2021.1.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/IN2018/050740
 (87) 国際公開番号 WO2019/092751
 (87) 国際公開日 令和1年5月16日(2019.5.16)
 審査請求日 令和2年7月10日(2020.7.10)
 (31) 優先権主張番号 201711040358
 (32) 優先日 平成29年11月13日(2017.11.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 インド(IN)

(73) 特許権者 596020691
 カウンシル オブ サイエンティフィック
 アンド インダストリアル リサーチ
 COUNCIL OF SCIENTIFIC
 & INDUSTRIAL RESEARCH
 インド国 110001 ニューデリー、
 ラフィ・マルグ 2、アヌサンドハン・ブ
 ハワン
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100103115
 弁理士 北原 康廣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーの反りのない3D印刷

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 半結晶性ポリマー 98 ~ 99 . 8 部およびナノ繊維ネットワーク形成添加剤 0 . 2 ~ 2 部のブレンドを調製するステップ、
 b) ステップ (a) において得られた前記ブレンドを前記半結晶性ポリマーの溶融温度を超えて配合して均一な組成物を得るステップ、
 c) ステップ (b) において得られた前記組成物を押し出して一定の直径のフィラメントを得るステップ、
 d) ステップ (c) において得られた前記フィラメントを反りのない3D印刷に使用するステップ
 を含んで成り、

使用される前記添加剤はソルビトール誘導体であり、前記ソルビトール誘導体は前記ポリマーの溶融温度を超えると前記ポリマーに溶解しナノ繊維ネットワークを形成し、
 標準パーツの3D印刷中の反りパラメータは、0である、反りのない3D印刷用プロセス。

【請求項2】

半結晶性ポリマー 98 ~ 99 . 8 部およびナノ繊維ネットワーク形成添加剤 0 . 2 ~ 2 . 0 部のブレンドを含んで成り、
 使用される前記添加剤はソルビトール誘導体であり、前記ソルビトール誘導体は前記ポリマーの溶融温度を超えると前記ポリマーに溶解しナノ繊維ネットワークを形成し、

使用される半結晶性ポリマーは、高密度ポリエチレン（HDPE）における線状低密度ポリエチレン（LLDPE）5～15部の組み合わせであり、

標準パーツの3D印刷中の反りパラメータは、0である、反りのない3D印刷用システム。

【請求項3】

使用される半結晶性ポリマーは、中密度ポリエチレン（MDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、ポリオキシメチレン（POM）、イソタクチックポリプロピレン（PP）の単独またはそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項2に記載のシステム。

【請求項4】

前記ソルビトール誘導体は、ジメチルジベンジリデンソルビトール（DMDBS）または1,2,3-トリデソキシ-4,6:5,7-ビス-O-[(4-プロピルフェニル)メチレン]ノニトールソルビトールから選択される、請求項2に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

（発明の分野）

本発明は、ポリマーベースの三次元（3D）印刷に関する。特に、本発明は、3D印刷プロセス中の反りを防止するためのポリマー組成物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

（発明の背景および先行技術）

ポリマーオブジェクトの3D印刷では、3D印刷されたポリマーオブジェクトを得るために、ポリマーストランドを層ごとに溶解して配置することが一般的な方法である。この方法は、溶解堆積モデリング（Fused Deposition Modelling）（FDM）と呼ばれている。FDM印刷において一般的に使用されるポリマーは、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリ乳酸（PLA）である。これらのポリマーは、FDM印刷中に溶解状態から固体状態に冷却される。半結晶性ポリマーのFDM印刷は、冷却時にポリマーの収縮のために困難であり、結果として印刷された最終製品に応力がかかり、それ故に反りが発生する。ポリエチレンおよびポリプロピレンのような半結晶性ポリオレフィン、最も広く製造されている合成ポリマーである。

【0003】

ポリエチレン（PE）およびポリプロピレン（PP）の両方は、商業分野ならびに家庭の両方で使用される多数の物品を製造するために広く使用されていると述べることができる。その結果、両方の前記ポリマーは、非常に大きな規模で製造されている。しかしながら、そのポリマーには、リサイクル性の大きな問題がある。それらポリマーの両方は、安定性が高く、分解しない。その結果、それらは汚染を引き起こす環境に蓄積する傾向にある。したがって、環境への負担を低減するために、リサイクルの1つのオプションは、PEおよびPPを3D/FDM印刷品の形態でより永続的な方法で使用することである。しかしながら、それらはFDM印刷に適しておらず、冷却時に過度に反る。上記の理由により、ポリエチレンおよびイソタクチックポリプロピレン（廃棄物/リサイクルストームから供給されたものを含む）は、FDM印刷可能とはみなされない。

【0004】

米国特許第9,592,660号に開示されているように、ポリマーの反りを克服する試みがなされてきた。別の文書である米国特許出願第2016/0177078号明細書は、反りのない溶解堆積モデリングタイプの3Dモデリングを取得するための材料を提供する。米国特許出願第2016/0177078号明細書で請求された発明は、芳香族ビニル系モノマー（b1）とシアン化ビニル系モノマー（b2）を共重合して得られるスチレン系樹脂（B1）をポリ乳酸樹脂（A）100重量部に対して10～900重量部および/またはガラス転移温度が20以下の熱可塑性樹脂（B2）5～400重量部および

10

20

30

40

50

／または可塑剤（Ｂ３）５～３０重量部をブレンドすることで得られる材料を要求する。しかしながら、３Ｄ印刷されたこれらの材料は、冷却しても結晶化しないか、またはポリエチレンもしくはイソタクチックポリプロピレンのようなポリオレフィンに比べ、非常にゆっくりと結晶化する。したがって、関連する体積収縮は低く、大きな反りなしにこれらを３Ｄ印刷することが可能である。

【０００５】

本発明は、３Ｄ印刷中には半結晶性ポリマーの反りが完全に回避することができる単純なアプローチを提供する。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【０００６】

【特許文献１】米国特許第９，５９２，６６０号

【特許文献２】米国特許出願公開第２０１６／０１７７０７８号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

（発明の目的）

本発明の主な目的は、ポリマーベースの三次元（３Ｄ）印刷を提供する。

【０００８】

本発明の別の目的は、溶融堆積モデリング（ＦＤＭ）技術によって３Ｄ印刷プロセス中のポリマーの反りを防止することである。

20

【０００９】

本発明のさらに別の目的は、溶融堆積モデリング（ＦＤＭ）技術によって３Ｄ印刷プロセス中のポリマーの反りを克服するためにポリマーストランドの組成物を製造することである。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

（発明の概要）

したがって、本発明は、

i . 半結晶性ポリマー ９８～９９．８部、および

30

ii . ０．２～２部ナノ繊維ネットワーク形成添加剤

のブレンドを含んで成る、反りのない３Ｄ印刷のための組成物を提供する。

【００１１】

本発明の一実施形態では、使用される添加剤は、前記ポリマーの溶融温度を超えるとポリマーに溶解してナノ繊維ネットワークを形成するソルビトール誘導体である。

【００１２】

本発明の別の実施形態では、ソルビトール誘導体は、ジメチルジベンジリデンソルビトール（ＤＭＤＢＳ）または１，２，３－トリデソキシ－４，６：５，７－ビス－Ｏ－〔（４－プロピルフェニル）メチレン〕ノニトールソルビトール（ＮＸ８０００）から選択される。

40

【００１３】

本発明のさらに別の実施形態では、半結晶性ポリマーは、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、中密度ポリエチレン（ＭＤＰＥ）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）、線状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）、ポリオキシメチレン（ＰＯＭ）、イソタクチックポリプロピレン（ＰＰ）、ポリプロピレン（ＣＰ－ＰＰ）のコポリマー、ポリプロピレンのインパクトコポリマー（ＩＣ－ＰＰ）の単独またはそれらの組み合わせからなる群より選択される。

【００１４】

さらに別の実施形態では、本発明は、

a) 半結晶性ポリマー ９８～９９．８部およびナノ繊維ネットワーク形成添加剤 ０．２～

50

2部のブレンドを調製するステップ、
b) ステップ(a)において得られた前記ブレンドを半結晶性ポリマーの溶融温度を超えて配合して均一な組成物を得るステップ、
c) ステップ(b)において得られた前記組成物を押し出して一定の直径のフィラメントを得るステップ、
d) ステップ(c)において得られた前記フィラメントを反りのない3D印刷に使用するステップ
を含んで成る、反りのない3D印刷のためのプロセスを提供する。

【0015】

さらに別の実施形態では、本発明は、半結晶性ポリマー98～99.8部およびナノ繊維ネットワーク形成添加剤0.2～2.0部のブレンドを含んで成る反りのない3D印刷のためのシステムを提供する。

【0016】

本発明のさらなる別の実施形態では、使用される半結晶性ポリマーは、高密度ポリエチレン(HDPE)におけるLLDPE5～15部の組み合わせである。

【0017】

本発明のさらに別の実施形態では、使用される半結晶性ポリマーは、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリオキシメチレン(POM)、イソタクチックポリプロピレン(PP)、ポリプロピレンのコポリマー(CP-PP)、ポリプロピレンのインパクトコポリマー(IC-PP)の単独またはそれらの組み合わせからなる群より選択される。

【0018】

本発明のさらなる別の実施形態では、使用される添加剤はソルビトール誘導体であり、前記ソルビトール誘導体は、前記ポリマーの溶融温度を超えると前記ポリマーに溶解し、ナノ繊維ネットワークを形成する。

【0019】

本発明のさらなる別の実施形態では、前記ソルビトール誘導体は、ジメチルジベンジリデンソルビトール(DMDBS)または1,2,3-トリデソキシ-4,6:5,7-ビス-O-[(4-プロピルフェニル)メチレン]ノニトールソルビトール(NX8000)から選択される。

【0020】

さらなる別の実施形態では、本発明は、反りのない3D印刷のための組成物の使用を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、ポリマーの複素粘度率(または複素粘度; complex viscosity)の変化を表す。HDPEと0.4%、0.8%および1.6%のジメチルジベンジリデンソルビトールとをそれぞれ含んで成る組成物は、240 から冷却される。

【図2】図2(a)および図2(b)は、実施例1で説明するように、HDPE89.6%、ジメチルジベンジリデンソルビトール0.4%およびLLDPE10%を含んで成るポリマー組成物を使用するオブジェクトの最終の3D印刷物を表す。

【図3】図3は、ポリマーとして複素粘度率の変化を表す。HDPE89.2%、Millad NX8000 0.8%およびLLDPE10%を含んで成る組成物は、200 から120 まで冷却される。

【図4】図4は、実施例2で説明するように、HDPE89.2%、Millad NX8000 ソルビトール0.8%およびLLDPE10%を含んで成るポリマー組成物を使用したバーの最終の3D印刷物を表す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

(発明の詳細な説明)

10

20

30

40

50

本発明は、押し出した後かつ結晶化する前に冷却される場合にポリマー溶融物の溶融粘度率を増加させる添加剤を有するポリマーを含んで成る組成物を開示する。さらに、ポリマーの溶融状態と固体状態との間の率(modulus)の差を減らすために、一次ポリマーは、任意で二次ポリマーとブレンドされる。さらに、プリント基板に接着剤が塗布されている。

【0023】

前記ポリマーは、HDPE、LLDPE、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレン(PE)、およびそれらのブレンドからなる群より選択される半結晶性ポリオレフィンである。

【0024】

二次ポリマーは、一次ポリマーよりも結晶性が低い。

【0025】

添加剤は、ソルビトールの誘導体またはナノフィラーから選択される。

【0026】

ナノフィラーは、ナノクレイ、グラフェン、カーボンナノチューブまたは任意の他の材料から成る群より選択される。

【0027】

添加剤は、好ましくはソルビトールの誘導体である。

【0028】

前記添加剤は、ジメチルジベンジリデンソルビトールである。

【0029】

一態様では、ポリマー組成物はフィラメントの形態であり得る。

【0030】

前記ポリマー組成物は、98~99.8%の量で存在する一次ポリマーと、0.2~2%の量で存在する添加剤とを含んで成る。

【0031】

本発明は、FDM技術によって印刷された3Dオブジェクトの反りを防止し、ポリマーと結晶化前に前記ポリマー溶融物の溶融粘度率を増加させる添加剤とを含んで成るポリマー組成物を開示する。

【0032】

前記ポリマー組成物は、添加剤がナノ繊維ネットワークを形成できるように、ポリマーと添加剤とを含んで成る。

【0033】

ポリマーは、単一のポリマーまたはポリマーの組み合わせであり得る。前記一または複数のポリマーは、高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリオキシメチレン(POM)、イソタクチックポリプロピレン(PP)、ポリプロピレンのコポリマー(CP-PP)またはポリプロピレンのインパクトコポリマー(IC-PP)から選択され得る。

【0034】

ポリマーは、二次ポリマーが好ましくは一次ポリマーに比べ結晶性が低くなるように、一次半結晶性ポリマーおよび二次半結晶性ポリマーの組み合わせであり得る。本実施形態の目的のために、二次ポリマーは、ブレンドの少数成分を構成し、0~15部の範囲で存在する一方、一次ポリマーはブレンドの主要成分を形成し、ブレンドの約85~100部を構成する。

【0035】

一次半結晶性ポリマーは、高密度ポリエチレン(HDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、またはイソタクチックポリプロピレンから選択され、二次半結晶性ポリマーは、ポリプロピレンのアタクチックポリプロピレンコポリマー(CP-PP)または低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)から選択される。好

10

20

30

40

50

ましくは、一次半結晶性ポリマーは、高密度ポリエチレン（HDPE）であり、二次半結晶性ポリマーは線状低密度ポリエチレン（LLDPE）である。

【0036】

本発明の組成物の前記添加剤は、ソルビトールの誘導体から選択される。好ましくは前記ソルビトール誘導体は、典型的には190を超える高温でポリマー溶融物に溶解し、ポリマーがまだ溶融している温度で冷却すると沈殿してナノ繊維ネットワークを形成する。添加剤によって形成されるナノ繊維ネットワークは、ポリマーの剛性を高め、それにより反りを解消した。

【0037】

前記添加剤は、ソルビトールの誘導体であるジメチルジベンジリデンソルビトール（DMDBS）である。前記ソルビトール誘導体は、結晶化前にポリマー溶融物の溶融粘度率を増加させる。これにより、溶融状態と固体状態との間の率の差が減少する。ポリマー溶融物が冷却すると、ソルビトール誘導体は、ポリマー溶融物の溶解相から固体ナノ繊維ネットワークに相変化する。添加剤の相変化は、ポリマー溶融物の率を増加させることにより、反りを低減するのに役立つ。

【0038】

あるいは、添加剤は、1, 2, 3 - トリデソキシ - 4, 6 : 5, 7 - ビス - O - [(4 - プロピルフェニル) メチレン] ノニトールソルビトール（NX8000）であり、Milliken & Company から Millad NX8000 として販売されている。NX8000 は、ポリエチレンの結晶化温度より高い約160で複素粘度率を増加させる。この増加は、ポリエチレン溶融物の Millad NX8000 の強化ネットワークの形成に起因する。これにより印刷物の反りが減少した。

【0039】

本発明の組成物は、さらに接着剤を含んで成る。接着剤は、好ましくは Pidilite Industries Ltd によってブランド名「Fevistik（登録商標）」で販売されている樹脂系接着剤または任意のアクリル系接着剤である。接着剤は、印刷された部分を基材に接着し、それが動くのを防止することにより、印刷操作中にレジストリを維持する。

【0040】

本発明のポリマー組成物の製造方法は、

- i . 一次ポリマー、添加剤、および任意の二次ポリマーの混合物を調製すること、
 - ii . DSM 共回転ツイン・スクリュウ・マイクロコンパウンダーにおいてポリマーの溶融点を超えた温度で100rpmのスクリュウ速度で配合すること、
 - iii . 前記組成物を一定の回数混合すること、
 - iv . 前記組成物を押し出して一定の直径のフィラメントを得ること
- を含んで成る。

【実施例】

【0041】

以下の実施例は、例証として与えられており、したがって、本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

【0042】

以下の例は、本発明のポリマー組成物の有効性を実証しており、一次ポリマーはHDPEであり、二次ポリマーはLLDPEであり、添加剤はジメチルジベンジリデンソルビトールである。実証の目的のために、ポリマー組成物の「HDPE」は、ブランド「Harpic」ボトルのような廃プラスチックボトルから得ることができ、ジメチルジベンジリデンソルビトールは Milliken 製の商品名「Millad 3988」と呼ばれる製品から得ることができる。

【0043】

図1は、0.4%、0.8%および1.6%のジメチルジベンジリデンソルビトール（

10

20

30

40

50

D M D B S) を含有する H D P E の複素粘度率を温度の関数として示している。その粘度率は、ポリエチレン熔融物のそれを超える高温、つまり 1 4 5 を超えて増加せず、低温で冷却した場合のみ増加する。

【 0 0 4 4 】

[実施例 1]

8 9 . 6 % の量で存在する H D P E 、 0 . 4 % の量で存在するジメチルジベンジリデンソルビトールおよび 1 0 % の量で存在する L L D P E を含んで成るポリマー組成物を調製した。本組成物の H D P E は、M F I が 1 であり、D S C 融点が約 1 4 0 である。前記組成物を、D S M 共回転ツイン・スクリュウ・マイクロコンパウンダーにおいて、1 9 0 、スクリュウ速度 1 0 0 r p m で、配合した。組成物を 5 分間混合し、効率的な混合を可能にした後に、手動でペレット化されるストランドの形態で押し出す。

10

【 0 0 4 5 】

ペレット化された材料を押し出すと、直径 1 . 7 0 (± 0 . 0 5) m m のフィラメントが 1 9 0 で「G o e t t f e r t キャピラリーレオメータ」を介して一定の直径 1 . 7 5 m m (+ / - 0 . 0 5 m m) を有するフィラメントを提供するために最適化された固定速度で調製される。上記の方法で得られたフィラメントは、3 D プリンターに接続され得るスプールに巻かれる。

【 0 0 4 6 】

フィラメントは、F r a c t a l W o r k s の F D M ベースの 3 D プリンター「J u l i a 」にロードされ、次の印刷パラメータで印刷される。

20

- 1) ノズル直径 = 0 . 4 m m
- 2) ノズル温度 = 1 9 0
- 3) ベッド温度 = 6 0
- 4) ボトム層厚み = 0 . 3 m m
- 5) 印刷速度 = 4 5 m m / s
- 6) 充填密度 (F i l l D e n s i t y) = 2 0 %
- 7) 接着アシスト：接着剤スティックからの接着剤の薄層がベッドに塗布され、接着力が向上する。
- 8) 接着アシスト：ブリム (B r i m) = 1 5 ライン
- 9) 冷却ファン：0 . 5 m m 後に完全に有効化

30

【 0 0 4 7 】

図 2 (a) および図 2 (b) に示されている、本発明で印刷された 3 D オブジェクトは、反りがない。

【 0 0 4 8 】

反りは、次の式を用いて算出する。

【 数 1 】

$$\text{反り} = 100 - \frac{\text{レイフラット高さ}}{\text{厚み}} \times 100$$

40

【 0 0 4 9 】

値が大きいほど、反りが大きいことを示す。x = 5 0 m m 、 y = 1 5 m m 、 z = 1 0 m m の寸法の長いソリッド・バーが、反りの算出用標準試験パーツとして選択される。試験パーツ (反りが最も発生しやすい、長いソリッド・バー) の場合、最も反る特徴 (f e a t u r e s) は、バーのコーナーである。したがって、反りはコーナーで算出され、その値がパーツに割り当てられる。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

異なる組成物で印刷された標準試験パーツの反り

	HDPEのみ (Neat HDPE)	0.4% (DMDBS) + 99.6% HDPE	0.4% (DMDBS) + 10% LLDPE + 89.6% HDPE
反りパラメータ	9	6.3	0

【0051】

[実施例 2]

89.2%の量で存在するHDPE、0.8%の量で存在する市販のソルビトール誘導体Millad NX8000および10%の量で存在するLLDPEを含んで成るポリマー組成物を調製した。本組成物のHDPEは、MFIが1であり、DSC溶融点が約140である。組成物を、DSM共回転スクリーマイクロコンパウンダーにおいて、190、スクリー速度100rpmで、配合した。組成物を5分間混合し、効率的な混合を可能にした後、手動でペレット化されるストランドの形態で押し出された。直径1インチのディスク(A disk of 1" diameter)に圧縮成形され、レオメータ(TAARES-G2)に取り付けられる。サンプルが溶融状態(200)から冷却されると、このサンプルに対して動的機械的レオメータを実行する(ひずみ振幅1%で1rad/s)。サンプルの複素粘度率を、温度の関数として記録する。約160で、つまりポリエチレンの結晶化温度を超えると、複素粘度率が増加することがわかる(図3)。この増加は、ポリエチレン溶融物におけるMillad NX8000の強化ネットワークの形成に起因する。

【0052】

ペレット化された材料を押し出すと、直径1.70(±0.05mm)のフィラメントが190で「Goettfertキャピラリーレオメータ」を介して、一定の直径1.75mm(±0.05mm)のフィラメントを提供するために最適化された固定速度で調製された。上記の方法で得られたフィラメントは、3Dプリンターに接続され得るスプールに巻かれる。

【0053】

フィラメントをFractal WorksのFDMベースの3Dプリンタ「Julia」にロードし、次の印刷パラメータで印刷する。

- 1) ノズル直径の = 0.4 mm
- 2) ノズル温度 = 190
- 3) ベッド温度 = 60
- 4) ボトム層厚み = 0.3 mm
- 5) 印刷速度 = 45 mm / s
- 6) 充填密度 = 20 %
- 7) 接着アシスト: PVA系接着剤の薄層がベッドに塗布され、接着力が向上する。
- 8) 接着アシスト: プリム = 15 ライン
- 9) 冷却ファン: 0.5 mm後に完全に有効化

【0054】

図4で示される、本発明で印刷された3Dオブジェクトは、反りがない。

【0055】

反りは、以下の式で算出される。

【数 2】

$$\text{反り} = 100 - \frac{\text{レイフラット高さ}}{\text{厚み}} \times 100$$

【0056】

値が大きいほど、反りが大きいことを示す。x = 50 mm、y = 15 mm、z = 10 mmの寸法の長いソリッド・バーが、反りの算出用の標準試験パーツとして選択される。本試験パーツ（反りが最も発生しやすい、長いソリッド・バー）の場合、最も反る特徴は、

10

バーのコーナーである。したがって、反りはコーナーで算出され、その値がパーツに割り当てられる。このパーツでは、算出される反りは、0である。

【0057】

〔実施例 3〕

99.2%の量で存在するPP（合計から得られたグレード名：4481WZ）と0.8%の量で存在するジメチルジベンジリデンソルビトールとを含んで成るポリマー組成物を調製した。本組成物のPPは、MFIが4であり、DSC融点が約160である。組成物を、DSM共回転ツインスクリュウパウンダーにおいて、230、スクリュウ速度100rpmで、配合した。組成物を5分間混合し、効率的な混合を可能にした後、手動でペレット化されるストランドの形態で押し出す。

20

【0058】

ペレット化された材料を押し出すと、直径1.70(±0.05)mmのフィラメントが190で「Goettfertキャピラリーレオメータ」を介して、1.75mm(+/-0.05mm)の一定の直径のフィラメントを提供するために最適化された固定速度で調製される。上記方法で得られたフィラメントは、3Dプリンターに接続され得るスプールに巻かれる。

【0059】

フィラメントを、Fractal WorksのFDMベースの3Dプリンター「Julia」にロードし、以下の印刷パラメータで印刷する。

- 1) ノズル直径 = 0.4 mm
- 2) ノズル温度 = 230
- 3) ベッド温度 = 60
- 4) ボトム層の厚み = 0.3 mm
- 5) 印刷速度 = 40 mm/s
- 6) 充填密度 = 20%
- 7) 接着アシスト：接着剤スティックからの接着剤の薄層が、接着力を向上させるために、ベッドに塗布される。
- 8) 接着アシスト：ブリム = 15 ライン
- 9) 冷却ファン：0.5 mm後に完全に有効化

30

【0060】

反りは、以下の式を使用して算出される。

40

【数 3】

$$\text{反り} = 100 - \frac{\text{レイフラット高さ}}{\text{厚み}} \times 100$$

【0061】

値が大きいほど、反りが大きいことを示す。x = 50 mm、y = 15 mm、z = 10 mmの寸法の長いソリッド・バーが、反りの算出用の標準試験パーツとして選択される。本

50

試験パーツ（反りが最も発生しやすい、長いソリッド・バー）の場合、最も反る特徴は、バーのコーナーである。したがって、反りはコーナーで算出され、その値がパーツに割り当てられる。

【 0 0 6 2 】

【表 2】

上記組成物で印刷された標準パーツの反り

	0.8% (DMDBS) + 99.2% PP (4481WZ)
反りパラメータ	0.8

10

【 0 0 6 3 】

[実施例 4]

89.6%の量で存在するHDPE、0.4%の量で存在するヘキサヒドロフタル酸カルシウム（HPN 20E）および10%の量で存在するLLDPEを含んで成るポリマー組成物を調製した。本組成物のHDPEは、MFIが1であり、DSC融点が約140である。組成物をDSM共回転ツインスクリーマイクロコンパウンダーにおいて、190、スクリー速度100rpmで配合した。組成物を5分間混合し、効率的な混合を可能にした後、手動でペレット化されるストランドの形態で押し出した。

【 0 0 6 4 】

20

ペレット化された材料を押し出すと、直径1.70（±0.05）mmのフィラメントが190で「Goettfertキャピラリーレオメータ」を介して、1.75mm（+/-0.05mm）の一定の直径のフィラメントを提供するために最適化された固定速度で調製される。上記方法で得られたフィラメントは、3Dプリンターに接続され得るスプールに巻かれる。

【 0 0 6 5 】

フィラメントを、Fractal WorksのFDMベースの3Dプリンター「Julia」にロードし、以下の印刷パラメータで印刷する。

- 1) ノズル直径 = 0.6 mm
- 2) ノズル温度 = 230
- 3) ベッド温度 = 60
- 4) ボトム層の厚み = 0.3 mm
- 5) 印刷速度 = 30 mm / s
- 6) 充填密度 = 20 %
- 7) 接着アシスト：接着剤スティックからの接着剤の薄層が、接着力を向上させるために、ベッドに塗布される。
- 8) 接着アシスト：プリム = 15 ライン
- 9) 冷却ファン：0.5 mm後に完全に有効化

30

【 0 0 6 6 】

反りは、以下の式を使用して算出される。

40

【数 4】

$$\text{反り} = 100 - \frac{\text{レイフラット高さ}}{\text{厚み}} \times 100$$

【 0 0 6 7 】

値が大きいほど、反りが大きいことを示す。x = 50 mm、y = 15 mm、z = 10 mmの寸法の長いソリッド・バーが、反りの算出用の標準試験パーツとして選択される。本試験パーツ（反りが最も発生しやすい、長いソリッド・バー）の場合、最も反る特徴は、

50

バーのコーナーである。したがって、反りはコーナーで算出され、その値がパーツに割り当てられる。

【 0 0 6 8 】

【表 3】

異なる組成物で印刷された標準パーツの反り

	HDPEのみ	0.4% (HPN 20E) + 10% LLDPE + 89.6% HDPE
反りパラメータ	9	7.2

10

【 0 0 6 9 】

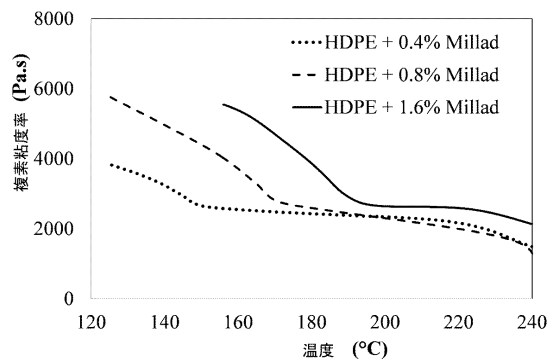
これは、0.4% Millad 3988 (ジメチルジベンジリデンソルピトール)、10% LLDPE および 89.6% HDPE を含む組成物の場合とは、対照的である。標準パーツの 3D 印刷中の反りパラメータは、0 であった。一般に、「低い」反りは、標準試験パーツを印刷すると反りパラメータが 1 未満となる系として定義される。

【 0 0 7 0 】

(発明の利点)

半結晶性ポリマーオブジェクトの反りのない 3D 印刷。

【図 1】



【図 2 (b)】

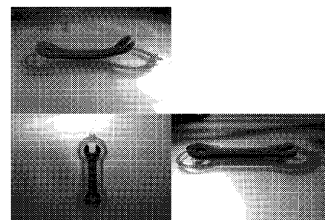


Fig. 2(b)

【図 2 (a)】

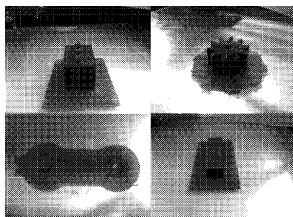
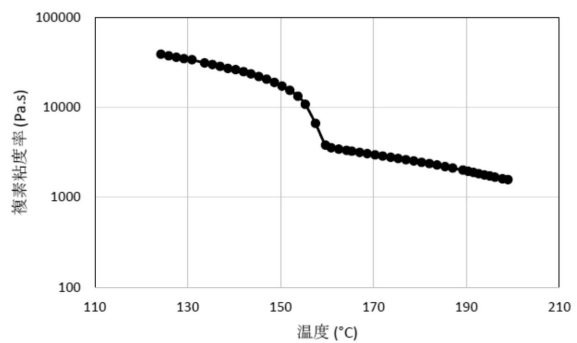


Fig. 2(a)

【図 3】



【図 4】

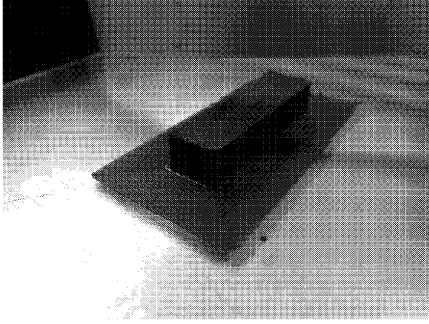


Fig. 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
B 3 3 Y	30/00	(2015.01)
B 3 3 Y	70/10	(2020.01)
B 3 3 Y	10/00	(2015.01)
B 2 9 C	64/314	(2017.01)

B 3 3 Y	30/00
B 3 3 Y	70/10
B 3 3 Y	10/00
B 2 9 C	64/314

(72)発明者 ゲルスワミー・クマラスワミー
 インド 4 1 1 0 0 8 プネー、ドクター・ホミ・ババ・ロード、ナショナル・ケミカル・ラボラトリ
 —

(72)発明者 アニケト・アピナシュ・グダデ
 インド 4 1 1 0 0 8 プネー、ドクター・ホミ・ババ・ロード、ナショナル・ケミカル・ラボラトリ
 —

審査官 坂本 薫昭

(56)参考文献 特表 2 0 2 1 - 5 0 2 2 7 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 1 7 0 8 8 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 2 4 8 4 3 8 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 0 4 3 7 8 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 B 2 9 C 6 4 / 1 0 , 6 4 / 1 0 6 , 6 4 / 1 1 8 , 6 4 / 2 0 ,
 6 4 / 3 1 4
 B 3 3 Y 1 0 / 0 0 , 3 0 / 0 0 , 7 0 / 0 0 , 7 0 / 1 0
 C 0 8 K 5 / 0 5
 C 0 8 L 2 3 / 0 4 , 2 3 / 1 0 , 1 0 1 / 0 0