



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0033860
(43) 공개일자 2017년03월27일

- | | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B22F 1/00</i> (2006.01) <i>B22F 3/00</i> (2006.01)
 <i>B28B 1/00</i> (2006.01) <i>B28B 11/24</i> (2006.01)
 <i>B33Y 70/00</i> (2015.01) <i>C04B 35/622</i> (2006.01)
 <i>C04B 35/634</i> (2006.01) <i>C04B 35/638</i> (2006.01)
 <i>C04B 35/64</i> (2006.01) <i>C08L 59/04</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B22F 1/0059</i> (2013.01)
 <i>B22F 3/008</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7001498
 (22) 출원일자(국제) 2015년07월22일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년01월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/066728
 (87) 국제공개번호 WO 2016/012486
 국제공개일자 2016년01월28일</p> <p>(30) 우선권주장
 62/027,264 2014년07월22일 미국(US)
 15152349.5 2015년01월23일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜</p> <p>(72) 발명자
 네스트레 니콜라우스
 독일 69123 하이델베르크 비빌로베크 2
 헤르만트 마리-끌레르
 독일 68161 만하임 본게마인샤프트 누메르 1411
 콜리니스트라체 5
 슈미트 크리스
 미국 91344 그라나다 힐스 다뉴브 애비뉴 10354</p> <p>(74) 대리인
 제일특허법인</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **융합 필라멘트 제조 공정에 사용하기 위한 혼합물**

(57) 요약

본 발명은,

- (a) 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로 40 내지 70 부피%의 무기 분말(IP), 및
- (b) 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로 30 내지 60 부피%의, 하기를 포함하는 결합제(B)를 포함하는 혼합물(M)의, 융합 필라멘트 제조 공정에서의 용도에 관한 것이다:
- (b1) 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 50 내지 96 중량%의 하나 이상의 폴리옥시메틸렌(POM),
- (b2) 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 2 내지 35 중량%의 하나 이상의 폴리올레핀(PO), 및
- (b3) 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 2 내지 40 중량%의 하나 이상의 추가의 중합체(FP).

(52) CPC특허분류

- B28B 1/001* (2013.01)
 - B28B 11/243* (2013.01)
 - B33Y 10/00* (2013.01)
 - B33Y 70/00* (2013.01)
 - C04B 35/62227* (2013.01)
 - C04B 35/634* (2013.01)
 - C04B 35/638* (2013.01)
 - C04B 35/64* (2013.01)
 - C08L 59/04* (2013.01)
-

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로 40 내지 70 부피%의 무기 분말(IP), 및
- (b) 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로 30 내지 60 부피%의, 하기 (b1) 내지 (b3)을 포함하는 결합제(B)를 포함하는 혼합물(M)의, 용합 필라멘트 제조 공정에서의 용도:
- (b1) 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 50 내지 96 중량%의 하나 이상의 폴리옥시메틸렌(POM),
- (b2) 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 2 내지 35 중량%의 하나 이상의 폴리올레핀(PO), 및
- (b3) 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 2 내지 40 중량%의 하나 이상의 추가의 중합체(FP).

청구항 2

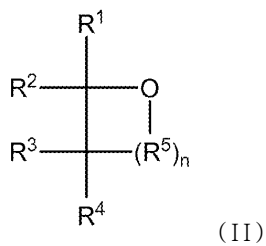
제 1 항에 있어서,
 혼합물(M)은, 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로 0.1 내지 5 부피%의 하나 이상의 분산제를 성분 (c)로서 포함하는, 용도.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 무기 분말(IP)은 금속, 금속 합금 및 세라믹 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 무기 물질의 분말인, 용도.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
 성분(b1)은 하기 성분들의 중합에 의해 제조되는 폴리옥시메틸렌(POM) 공중합체인, 용도:
 - 50 몰% 이상의 포름알데히드 공급원(b1a),
 - 0.01 내지 20 몰%의 하나 이상의 하기 화학식 (II)의 제 1 공단량체(b1b):



[상기 식에서,

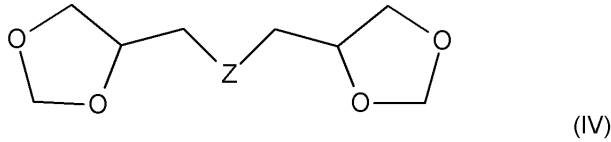
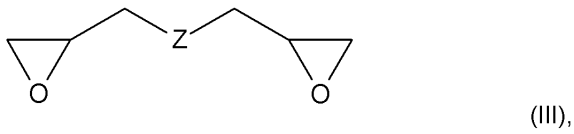
R^1 내지 R^4 는 각각 서로 독립적으로 H, C_1-C_4 -알킬 및 할로겐-치환된 C_1-C_4 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^5 는 화학 결합, $(-CR^{5a}R^{5b}-)$ 기 및 $(-CR^{5a}R^{5b}O-)$ 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R^{5a} 및 R^{5b} 는 각각 서로 독립적으로 H 및 비치환되거나 적어도 일치환된 C_1-C_4 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 치환기는 F, Cl, Br, OH 및 C_1-C_4 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며,

n은 0, 1, 2 또는 3이다]; 및

- 0 내지 20 몰%, 하기 화학식 (III)의 화합물 및 하기 화학식 (IV)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 2 공단량체(b1c):



[상기 식에서,

Z는 화학 결합, (-O-) 기 및 (-O-R⁶-O-) 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

R⁶은 비치환된 C₁-C₈-알킬렌 및 C₃-C₈-사이클로알킬렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다].

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

추가 중합체(FP)는 폴리에터, 폴리우레탄, 폴리에폭사이드, 폴리아미드, 비닐 방향족 중합체, 폴리(비닐 에스터), 폴리(비닐 에터), 폴리(알킬 (메트)아크릴레이트) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 중합체(FP)인, 용도.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

무기 분말(IP)의 입자 크기는 0.1 내지 80 μm인, 용도.

청구항 7

융합 필라멘트(fused filament) 제조 공정에 의해 3차원 그린 바디(green body)를 제조하는 방법으로서,

i) 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 혼합물(M)을 노즐에 제공하는 단계,

ii) 혼합물(M)을 온도(T_M)로 가열하는 단계, 및

iii) 적층 기술(layer-based additive technique)을 이용하여 혼합물(M)을 빌드 챔버(build chamber)에 침적(depositing)시켜 3차원 그린 바디를 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

단계 ii)에서 온도(T_M)는 140 내지 240°C인, 방법.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

단계 iii) 다음에, 결합제(B)의 적어도 일부가 상기 3차원 그린 바디로부터 제거되어 3차원 브라운 바디(brown body)를 형성하는 단계 iv)가 수행되는, 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

단계 iv)에서 결합제(B)는 산성 처리에 의해 제거되는, 방법.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

단계 iv)에서 결합제(B)는 결합제(B)의 용점보다 낮은 온도에서 제거되는, 방법.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 iv) 다음에, 상기 3차원 브라운 바디가 소결되어 3차원 소결체(sintered body)를 형성하는 단계 v)가 수행되는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 무기 분말 및 결합제를 포함하는 혼합물의 용합 필라멘트 제조 공정에서의 용도 및 용합 필라멘트 제조 공정에 의한 3차원 물체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근에 자주 접하게 되는 작업은 금속 또는 세라믹 바디의 프로토타입과 모델, 특히 복잡한 기하형상을 나타내는 프로토타입과 모델을 제조하는 것이다. 특히 프로토타입 제조를 위해서는 신속한 제조 공정이 필요하다. 이른바 "신속한 프로토타이핑(rapid prototyping)"을 위해, 레이저를 사용하지 않고 레이저 기반 공정(들)으로 세분화될 수 있는 여러 공정들이 알려져 있다.

[0003] 선택적 레이저 소결(SLS) 공정은 레이저 기반 공정으로서, 이러한 레이저는 분말 층의 표면상의 부품의 3D 디지털 기술로부터 생성된 단면을 스캐닝함으로써 결합제를 포함하는 금속 분말과 같은 분말화된 물질을 선택적으로 용합시킨다. 각각의 단면을 스캐닝한 후, 분말 층을 한 층 두께만큼 낮추고, 새로운 분말 물질 층을 상단에 공급하고, 부품이 완성될 때까지 이러한 공정을 반복한다.

[0004] 레이저 기반 공정은 고출력 레이저(예를 들어 이산화탄소 레이저)의 사용으로 인해 비용이 많이 든다.

[0005] 보다 경제적인 것은 용합 필라멘트 제조 공정(FFF)이며, "용합 침적 모델링"(FDM)이라고도 한다. 용합 필라멘트 제조 공정은 부가적인 제조 기술이다. 3차원 물체는 노즐을 통해 열가소성 물질을 압출하여 열가소성 물질이 압출 후 경화되면서 층을 형성함으로써 제조된다. 노즐은 열가소성 물질을 그 용융 및/또는 유리 전이 온도를 초과하여 가열하기 위해 가열한 후, 기저부 상에 압출 헤드에 의해 침적시켜 3차원 물체를 층별로 형성한다. 전형적으로 열가소성 물질을 선택하고, 이를 다층 구성으로 기저부 상에 압출 또는 배출시 실질적으로 바로 고형화하여 원하는 3차원 물체를 형성하도록 온도를 제어한다.

[0006] 각각의 층을 형성하기 위해, x-축, y-축 및 z-축을 따라 미리 결정된 패턴으로 기저부 및/또는 압출 노즐(배출 헤드)을 서로에 대해 이동시키는 구동 모터가 제공된다. FFF-공정은 미국 특허 제 5,121,329 호에 처음 기술되었다.

[0007] 3차원 물체의 제조를 위한 전형적인 물질은 열가소성 물질이다. 용합 필라멘트 제조에 의한 3차원 금속 또는 세라믹 물체의 제조는 상기 금속 또는 세라믹 물질이 용점이 낮아 노즐에 의해 가열되고 용융될 수 있는 경우에만 가능하다. 금속 또는 세라믹 물질이 높은 용점을 갖는 경우, 결합제 조성물 중의 금속 또는 세라믹 물질을 압출 노즐에 제공할 필요가 있다. 결합제 조성물은 통상적으로 열가소성 물질을 포함한다. 결합제 중의 금속 또는 세라믹 물질의 혼합물을 기저부 상에 침적시키는 경우, 형성된 3차원 물체는 금속 또는 세라믹 물질을 결합제에 포함하는 소위 "그린 바디(green body)"이다. 원하는 금속 또는 세라믹 물체를 얻으려면, 결합제를 제거하고 마지막으로 물체를 소결시켜야 한다.

[0008] 미국 특허 제 5,738,817 호 및 미국 특허 제 5,900,207 호는 결합제 중에 분산된 미립자 조성물의 혼합물을 사

용함으로써 3차원 물품을 제조하기 위한 용합 침적 모델링 공정을 기술하고 있다. 미립자 조성물은 세라믹 물질, 원소 금속, 금속 합금 및/또는 스틸을 포함한다. 결합제는 중합체, 왁스, 엘라스토머, 점착제 및 가소제로 구성된다. 결합제는 결합제 시스템의 성분 중 일부가 용융되어 물품으로부터 유출되도록 물품이 서서히 가열되는 연소 사이클에 의해 물품으로부터 제거된다. 이들 성분을 물품으로부터 제거한 후, 온도를 상승시키고, 결합제의 다른 성분을 열분해시키고 확산 및 증발시켜 물품으로부터 제거한다. 이러한 탈-결합제 공정은 매우 시간 소모적이다. 또한, 증발 전의 결합제의 용융은 물품의 왜곡을 야기하고, 또한, 고온은 표면에서의 블리스터링(blistering) 또는 물품의 내부 균열 및/또는 박리를 초래할 수 있다.

[0009] US 2012/0033002는 열자기성(thermomagnetic) 분말과 결합제 시스템의 혼합물을 사용하여 용합 필라멘트 제조에 의한 3차원 열자기성 입자의 제조 방법을 기술하고 있다. 이 결합제 시스템은 폴리에스터, 폴리설폰, 폴리(에터설폰) 및 스티렌 공중합체와 같은 중합체를 포함한다. 3차원 물체의 인쇄 후에, 결합제는 제거되어야 한다. 이러한 탈-결합제 단계의 경우, 매우 높은 온도가 필요하다. 탈-결합제 단계에 필요한 고온은, 전술한 바와 같이, 3차원 물체의 표면에 블리스터링, 물품의 내부 균열 및/또는 박리를 초래할 수 있다.

발명의 내용

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 종래 기술의 전술한 단점을 갖지 않거나 단지 상당히 감소된 정도로만 갖는 무기 분말 및 결합제를 포함하는 용합 필라멘트 제조(FFF) 공정에 사용하기 위한 혼합물을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 종래 기술에 기술된 것보다 더 간단하고 더 안전하며 보다 비용 효율적으로 수행되어야 하는 용합 필라멘트 제조(FFF) 공정을 제공하는 것이다.

[0012] 상기 목적은,

[0013] (a) 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로 40 내지 70 부피%의 무기 분말(IP), 및

[0014] (b) 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로 30 내지 60 부피%의, 하기를 포함하는 결합제(B)

[0015] 를 포함하는 혼합물(M)의, 용합 필라멘트 제조 공정에서의 용도에 의해 달성된다:

[0016] (b1) 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 50 내지 96 중량%의 하나 이상의 폴리옥시메틸렌(POM),

[0017] (b2) 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 2 내지 35 중량%의 하나 이상의 폴리올레핀(PO), 및

[0018] (b3) 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 2 내지 40 중량%의 하나 이상의 추가의 중합체(FP).

[0019] 본 발명의 또 다른 목적은 용합 필라멘트 제조 공정에 의해 3차원 그린 바디(green body)를 제조하는 방법으로서,

[0020] i) 본 발명의 혼합물(M)을 노즐에 제공하는 단계,

[0021] ii) 혼합물(M)을 온도(T_M)로 가열하는 단계, 및

[0022] iii) 적층 기술(layer-based additive technique)을 이용하여 혼합물(M)을 빌드 챔버(build chamber)에 침적시켜 3차원 그린 바디를 형성하는 단계

[0023] 를 포함한다.

[0024] 본 발명의 목적을 위한 "적층 기술(layer-based additive technique)"은 제 1 물질 층을 빌드 챔버의 기저부 상에 침적시켜 제 1 물질 층을 형성하고, 이어서 제 2 물질 층을 제 1 물질 층 상에 침적시키고, 이어서 제 3 물질 층 등을 침적시키는 기술이다. 적층 기술에 의해 침적되는 층의 수는 3차원 물체의 크기에 의존한다. 또한, 층의 수는 침적되는 층의 두께에 의존한다.

[0025] 놀랍게도, 성분 (a)로서 무기 분말(IP) 및 성분 (b)로서 결합제(B)를 포함하는 혼합물(M)은 적층 기술을 이용하여 용합 필라멘트 제조 공정에 사용될 수 있음을 발견하였다.

[0026] 결합제(B)의 주성분인 폴리옥시메틸렌(POM)은 결정화 속도가 빠르며 빠르게 경화되는 것으로 알려졌다. 또한, 폴리옥시메틸렌(POM)은 마찰 계수가 낮기 때문에 점착성 중합체가 아닌 것으로 알려졌다.

[0027] 결과적으로, 폴리옥시메틸렌(POM)이 낮은 마찰 계수를 갖지만, 무기 분말(IP) 및 폴리옥시메틸렌(POM)을 포함하는 결합제(B)를 포함하는 혼합물(M) 층이 서로 접촉되고 이러한 접촉의 결과로서 상기 혼합물(M)이 적층 기술을

이용하여 용합 필라멘트 제조 공정에 사용될 수 있음은 놀랍다.

[0028] 혼합물(M)은 용융 필라멘트 제조 공정에 사용되는 공정 온도 및 전단 속도에서 양호한 유동성을 나타낸다. 또한, 혼합물(M)의 무기 분말(IP)과 결합제(B)의 혼합이 일어나지 않으며, 일반적으로 경화 중에 응력 균열이 발생하지 않는다. 본 발명의 또 다른 이점은 결합제(B)가 결합제(B)의 용점 이하의 온도에서 용이하게 제거되어 3차원 물체의 변형이 거의 없거나 또는 전혀 없게 된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] **혼합물(M)**

[0030] 본 발명에 따른 혼합물(M)은, 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로, 성분 (a)로서 무기 분말(IP) 40 내지 70 부피% 및 성분 (b)로서 결합제(B) 30 내지 60 부피%를 포함하고, 여기서 성분 (a) 및 (b)의 부피%는 일반적으로 총합 100%이다.

[0031] 바람직하게는, 혼합물(M)은, 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로, 성분 (a)로서 무기 분말(IP) 45 내지 65 부피% 및 성분 (b)로서 결합제(B) 35 내지 55 부피%를 포함하고, 여기서 성분 (a) 및 (b)의 부피%는 일반적으로 총합 100%이다.

[0032] 특히 바람직하게는, 혼합물(M)은, 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로, 성분 (a)로서 무기 분말(IP) 48 내지 60 부피% 및 성분 (b)로서 결합제(B) 40 내지 52 부피%를 포함하고, 여기서 성분 (a) 및 (b)의 부피%는 일반적으로 총합 100%이다.

[0033] 본 발명의 일 실시양태에서, 혼합물(M)은 성분 (c)를 포함한다. 바람직하게는, 혼합물(M)은, 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로, 0.1 내지 5 부피%의 하나 이상의 분산제, 특히 바람직하게는 0.2 내지 4 부피%의 하나 이상의 분산제, 가장 바람직하게는 0.5 내지 2 부피%의 하나 이상의 분산제를 성분 (c)로서 포함한다.

[0034] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 용합 필라멘트 제조 공정에서의 혼합물(M)의 용도이고, 이때 혼합물(M)은 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로 0.1 내지 5 부피%의 하나 이상의 분산제를 성분 (c)로서 포함한다.

[0035] 당해 기술 분야의 숙련자에게, 혼합물(M)이 성분 (c)를 포함하는 경우, 성분 (a), 성분 (b) 및 성분 (c)의 부피%의 총합은 일반적으로 100%인 것은 자명하다.

[0036] 혼합물(M)은 당업자에게 공지된 임의의 방법으로 제조할 수 있다. 바람직하게는 혼합물(M)은 성분 (b)를 용융시키고 성분 (a) 및 경우에 따라 성분 (c)를 혼합함으로써 제조된다. 예를 들어, 성분 (b)는 바람직하게는 150 내지 220℃, 특히 170 내지 200℃의 온도에서 2축 압출기에서 용융될 수 있다. 이어서, 성분 (a)는 동일한 범위의 온도에서 성분 (b)의 용융 스트림 내로 필요한 양으로 계량된다. 성분 (a)는 유리하게는 표면에 성분 (c)의 하나 이상의 분산제를 포함한다. 그러나 본 발명의 혼합물(M)은 150 내지 220℃, 바람직하게는 170 내지 200℃의 온도에서 성분 (a)의 존재하에 성분 (b) 및 임의로 성분 (c)를 용융시킴으로써 제조될 수 있다.

[0037] 성분 (a)를 계량하기 위한 특히 바람직한 장치는, 가열 가능한 금속 실린더에 위치되고 성분 (a)를 성분 (b)의 용융물로 이송시키는 이송 스크류를 필수 요소로서 포함한다. 상기 방법은 실온에서의 성분들의 혼합 및 후속적인 압출에서의 온도 상승에 대해 이점을 가지며, 이 변형에서 발생하는 높은 전단력의 결과로서 결합제로서 사용된 폴리옥시메틸렌(POM)의 분해가 크게 회피된다.

[0038] 혼합물(M)의 성분들은 이하에서 더욱 상세하게 제시된다.

[0039] **성분 (a) / 무기 분말(IP)**

[0040] 본 발명의 목적을 위한 "성분 (a)" 및 "무기 분말(IP)"이라는 용어는 동의어이며 본 발명 전반에 걸쳐 상호 교환 가능하게 사용된다.

[0041] 본 발명에 따르면, 혼합물(M)은 40 내지 70 부피%의 성분 (a)를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 혼합물(M)은 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로 45 내지 65 부피%의 성분 (a) 및 특히 바람직하게는 48 내지 60 부피%의 성분 (a)를 포함한다.

[0042] 성분 (a)로서, 임의의 공지된 무기 분말(IP)이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 성분 (a)로서 소결가능한 무기 분말(IP)이 사용된다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 무기 분말(IP)은 금속, 금속 합금 및 세라믹 물질로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 무기 물질의 분말이다.

- [0043] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 혼합물(M)의 용합 필라멘트 제조 공정에서의 용도이고, 이때 무기 분말(IP)은 금속, 금속 합금 및 세라믹 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 무기 물질의 분말이다.
- [0044] "무기 분말(IP)"은 정확하게 하나의 무기 분말(IP)뿐만 아니라 둘 이상의 무기 분말(IP)의 혼합물을 의미한다. "무기 물질"이라는 용어에 대해서도 동일하게 적용된다. "무기 물질"은 정확하게 하나의 무기 물질뿐만 아니라 둘 이상의 무기 물질의 혼합물을 의미한다.
- [0045] "금속"은 정확하게 하나의 금속뿐만 아니라 둘 이상의 금속의 혼합물을 의미한다. 본 발명의 금속은 용합 필라멘트 제조 공정의 조건하에서 안정하고 3차원 물체를 형성할 수 있는 원소의 주기율표의 임의의 금속으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 금속은 알루미늄, 이트륨, 티타늄, 지르코늄, 바나듐, 니오븀, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 카보닐 철 분말(CIP), 코발트, 니켈, 구리, 은, 아연 및 카드뮴으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는, 금속은 티타늄, 니오븀, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 카보닐 철 분말(CIP), 니켈 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직하게는, 금속은 티타늄, 철 및 카보닐 철 분말(CIP)로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0046] 카보닐 철 분말(CIP)은 순도가 높은 철 분말이며, 정제된 철 펜타카보닐의 화학적 분해로 제조된다.
- [0047] "금속 합금"은 정확히 하나의 금속 합금뿐만 아니라 둘 이상의 금속 합금의 혼합물을 의미한다. 본 발명과 관련하여, 용어 "금속 합금"은, 금속 특성을 나타내고 금속 및 다른 원소를 포함하는 고용체 또는 부분 고용체를 의미한다. "금속"은 위에서 언급한 바와 같이 정확히 하나의 금속 및 둘 이상의 금속의 혼합물을 의미한다. "다른 원소"에도 동일하게 적용된다. "다른 원소"는 정확히 하나의 다른 원소 및 둘 이상의 다른 원소의 혼합물을 의미한다.
- [0048] 고용체 금속 합금은 단일 고체 상(phase) 미세구조를 나타내지만, 부분 고용체 금속 합금은 2개 이상의 고체 상을 나타낸다. 이러한 2개 이상의 고체 상은 금속 합금에서 균일하게 분포될 수 있지만, 금속 합금에서 이질적으로 분포될 수도 있다.
- [0049] 금속 합금은 당업자에게 공지된 임의의 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 금속은 용융될 수 있고 다른 원소는 용융 금속에 첨가될 수 있다. 그러나 이전에 금속 합금을 제조하지 않고 금속 및 다른 원소를 혼합물(M)에 직접 혼합하는 것도 가능하다. 그 다음, 금속 합금은 3차원 물체의 제조 공정 중에 형성될 것이다.
- [0050] 금속에 관해서는, 금속에 대해 상술한 실시양태 및 바람직한 예가 적용된다.
- [0051] 다른 원소는 상술한 금속으로부터 선택될 수 있다. 그러나 다른 원소는 금속 합금에 포함된 금속과 다르다.
- [0052] 다른 원소는, 용합 필라멘트 제조 공정의 조건하에서 안정하거나 또는 용합 필라멘트 제조 공정의 조건하에서 금속과 안정하거나 금속과 안정한 합금을 형성하는 금속 합금을 형성하는 주기율표의 임의의 원소로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 다른 원소는 상술한 금속, 붕소, 탄소, 규소, 인, 황, 셀레늄 및 텔루륨으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직하게는, 하나 이상의 다른 원소는 상술한 금속, 붕소, 탄소, 규소, 인 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0053] 바람직하게는, 본 발명에 따른 금속 합금은 스틸을 포함한다.
- [0054] "세라믹 물질"은 정확히 하나의 세라믹 물질뿐만 아니라 2개 이상의 세라믹 물질의 혼합물을 의미한다. 본 발명과 관련하여, 용어 "세라믹 물질"은 금속 또는 제 1 준금속(metalloid) 및 비-금속 또는 제 2 준금속의 비-금속성 화합물을 의미한다.
- [0055] "금속"은 정확히 하나의 금속 및 2개 이상의 금속의 혼합물을 의미한다. "비-금속" 및 "제 1 준금속"은 물론 "제 2 준금속"에도 동일하게 적용된다. "비-금속"은 정확히 하나의 비-금속 및 2개 이상의 비-금속의 혼합물을 의미한다. "제 1 준금속"은 정확히 하나의 제 1 준금속뿐만 아니라 2개 이상의 제 1 준금속의 혼합물을 의미한다. "제 2 준금속"은 정확히 하나의 제 2 준금속뿐만 아니라 2개 이상의 제 2 준금속의 혼합물을 의미한다.
- [0056] 비-금속은 본질적으로 당업자에게 공지되어 있다. 본 발명에 따른 비-금속은 주기율표의 임의의 비-금속으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 하나 이상의 비-금속은 탄소, 질소, 산소, 인 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0057] 준금속은 본질적으로 당업자에게 잘 알려져 있다. 제 1 준금속 및 제 2 준금속은 주기율표의 임의의 준금속으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 제 1 준금속 및/또는 제 2 준금속은 붕소 및 규소로 이루어진 군으로부터 선택된다. 제 1 준금속과 제 2 준금속은 서로 상이하다는 것이 명백해야 한다. 예를 들어, 제 1 준금속이 붕소

인 경우, 제 2 준금속은 붕소 이외의 원소 주기율표의 임의의 다른 준금속으로부터 선택된다.

- [0058] 본 발명의 일 실시양태에서, 세라믹 물질은 산화물, 탄화물, 붕화물, 질화물 및 규화물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직한 실시양태에서, 세라믹 물질은 MgO, CaO, SiO₂, Na₂O, Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃, SiC, Si₃N₄, TiB 및 AlN으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 특히 바람직하게는, 세라믹 물질은 Al₂O₃, ZrO₂ 및 Y₂O₃으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0059] 무기 분말(IP)의 제조를 위해서는 무기 물질을 분쇄해야 한다. 무기 물질을 분쇄하기 위해, 당업자에게 공지된 임의의 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 무기 물질은 연마될 수 있다. 분쇄는 예를 들어 분급 밀(classifier mill), 해머 밀(hammer mill) 또는 볼 밀(ball mill)에서 수행될 수 있다.
- [0060] 카보닐 철 분말(CIP)은 정제된 철 펜타카보닐의 화학적 분해에 의해 제조된다.
- [0061] 성분 (a)로서 사용되는 무기 분말(IP)의 입자 크기는 레이저 회절에 의해 측정시 바람직하게는 0.1 내지 80 μm, 특히 바람직하게는 0.5 내지 50 μm, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 30 μm이다.
- [0062] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 용합 필라멘트 제조 공정에서의 혼합물(M)의 용도이고, 이때 무기 분말(IP)의 입자 크기는 0.1 내지 80 μm이다.
- [0063] 예를 들어, 무기 분말(IP)은 3 μm 미만의 D₁₀ 값, 8 μm 미만의 D₅₀ 값 및 21 μm 미만의 D₉₀ 값을 갖는다.
- [0064] 본 발명과 관련하여 "D₁₀ 값"은 무기 분말(IP)의 총 부피를 기준으로 무기 분말(IP)의 입자의 10 부피%가 D₁₀ 값보다 작고, 무기 분말(IP)의 입자의 총 부피를 기준으로 무기 분말(IP)의 입자의 90 부피%는 D₁₀ 값보다 크다는 것을 의미한다.
- [0065] 본 발명과 관련하여 "D₅₀ 값"은 무기 분말(IP)의 총 부피를 기준으로 무기 분말(IP)의 입자의 50 부피%가 D₅₀ 값보다 작고, 무기 분말(IP)의 입자의 총 부피를 기준으로 무기 분말(IP)의 입자의 50 부피%는 D₅₀ 값보다 크다는 것을 의미한다.
- [0066] 본 발명과 관련하여 "D₉₀ 값"은 무기 분말(IP)의 총 부피를 기준으로 무기 분말(IP)의 입자의 90 부피%가 D₉₀ 값보다 작고, 무기 분말(IP)의 입자의 총 부피를 기준으로 무기 분말(IP)의 입자의 10 부피%는 D₉₀ 값보다 크다는 것을 의미한다.
- [0067] **성분 (b) / 결합제(B)**
- [0068] 본 발명의 목적을 위한 용어 "성분 (b)" 및 "결합제(B)"는 동의어이며 본 발명 전반에 걸쳐 상호 교환적으로 사용된다.
- [0069] 본 발명에 따르면, 혼합물(M)은 30 내지 60 부피%의 성분 (b)를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 혼합물(M)은 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로 35 내지 55 부피%의 성분 (b) 및 특히 바람직하게는 40 내지 52 부피%의 성분 (b)를 포함한다.
- [0070] 본 발명에 따르면, 성분 (b)(결합제(B))는 성분 (b1)으로서 50 내지 96 중량%의 하나 이상의 폴리옥시메틸렌(POM), 성분 (b2)로서 2 내지 35 중량%의 하나 이상의 폴리올레핀(PO) 및 성분 (b3)으로서 2 내지 40 중량%의 하나 이상의 추가의 중합체(FP)를 포함하고, 여기서 각각은 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 하며, 성분 (b1), (b2) 및 (b3)의 중량%는 일반적으로 총합이 100%이다.
- [0071] 바람직한 실시양태에서, 성분 (b)(결합제(B))는 성분 (b1)으로서 60 내지 90 중량%의 하나 이상의 폴리옥시메틸렌(POM), 성분 (b2)로서 3 내지 20 중량%의 하나 이상의 폴리올레핀(PO) 및 성분 (b3)으로서 5 내지 30 중량%의 하나 이상의 추가의 중합체(FP)를 포함하고, 여기서 각각은 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 하며, 성분 (b1), (b2) 및 (b3)의 중량%는 일반적으로 총합이 100%이다.
- [0072] 특히 바람직하게는, 성분 (b)(결합제(B))는 성분 (b1)으로서 70 내지 85 중량%의 하나 이상의 폴리옥시메틸렌(POM), 성분 (b2)로서 4 내지 15 중량%의 하나 이상의 폴리올레핀(PO) 및 성분 (b3)으로서 10 내지 26 중량%의 하나 이상의 추가의 중합체(FP)를 포함하고, 여기서 각각은 결합제(B)의 총 중량을 기준으로 하며, 성분 (b1), (b2) 및 (b3)의 중량%는 일반적으로 총합이 100%이다.
- [0073] 본 발명에 따르면, 성분 (b1)은 성분 (b2)와 상이하고, 성분 (b2)는 성분 (b3)과 상이하하며, 성분 (b3)은 성분

(b1)과 상이하다. 그러나 성분 (b1), 성분 (b2) 및 성분 (b3)은 동일한 빌딩 단위를 포함할 수 있고, 예를 들어 추가의 빌딩 단위는 상이하고/하거나 분자량은 다를 수 있다.

[0074] 결합제(B)의 성분 (b1), (b2) 및 (b3)은 이하에서 더욱 상세하게 기술된다.

[0075] **성분 (b1) / 폴리옥시메틸렌(POM)**

[0076] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "성분 (b1)" 및 "폴리옥시메틸렌(POM)"은 동의어이며 본 발명의 전반에 걸쳐 상호 교환적으로 사용된다.

[0077] 본 발명에 따르면, 결합제(B)는 50 내지 96 중량%의 성분 (b1)을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 결합제(B)는 결합제(B)의 총량을 기준으로 60 내지 90 중량%의 성분 (b1) 및 특히 바람직하게는 70 내지 85 중량%의 성분 (b1)을 포함한다.

[0078] 성분 (b1)으로서, 하나 이상의 폴리옥시메틸렌(POM)이 사용된다. 본 발명에서 "하나 이상의 폴리옥시메틸렌(POM)"은 정확히 하나의 폴리옥시메틸렌(POM)뿐만 아니라 2개 이상의 폴리옥시메틸렌(POM)의 혼합물을 의미한다.

[0079] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "폴리옥시메틸렌(POM)"은 폴리옥시메틸렌(POM) 자체, 즉 폴리옥시메틸렌(POM) 단독중합체, 뿐만 아니라 폴리옥시메틸렌(POM) 공중합체 및 폴리옥시메틸렌(POM) 삼원공중합체 모두를 포괄한다.

[0080] 폴리옥시메틸렌(POM) 단독중합체는 일반적으로 포름알데히드 공급원(b1a)으로부터 선택된 단량체의 중합에 의해 제조된다.

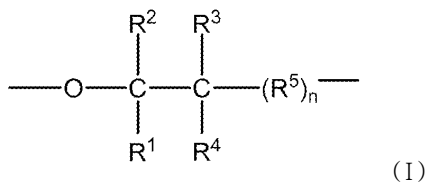
[0081] 용어 "포름알데히드 공급원(b1a)"은 폴리옥시메틸렌(POM)의 제조 조건하에서 포름알데히드를 유리시킬 수 있는 물질에 관한 것이다.

[0082] 포름알데히드 공급원(b1a)은 환형 또는 선형 포말, 특히 포름알데히드 및 1,3,5-트라이옥산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 유리하다. 1,3,5-트라이옥산이 특히 바람직하다.

[0083] 폴리옥시메틸렌(POM) 공중합체는 그 자체로 공지되어 있고 시판 중이다. 이들은 주로 트라이옥산을 주 단량체로 하여 중합시켜 만든다. 또한, 공단량체가 동시에 사용된다. 주 단량체는 바람직하게는 트라이옥산 및 다른 환형 또는 선형 포말 또는 다른 포름알데히드 공급원(b1a) 중에서 선택된다.

[0084] "주 단량체"라는 표현은 단량체의 총량, 즉, 주 단량체 및 공단량체의 합에서의 이들 단량체의 비율이 단량체의 총량에서의 공단량체의 비율보다 크다는 것을 나타내기 위한 것이다.

[0085] 일반적으로, 본 발명에 따른 폴리옥시메틸렌(POM)은 중합체 주쇄에 반복 단위 $-CH_2O-$ 를 50 몰% 이상 갖는다. 적합한 폴리옥시메틸렌(POM) 공중합체는 특히 반복 단위 $-CH_2O-$ 및 0.01 내지 20 몰%, 특히 0.1 내지 10 몰% 및 매우 특히 바람직하게는 0.5 내지 6 몰%의 하기 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 것이다:



[0086] 상기 식에서,

[0088] R^1 내지 R^4 는 각각 서로 독립적으로 H, C_1-C_4 -알킬 및 할로젠-치환된 C_1-C_4 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0089] R^5 는 화학 결합, $(-CR^{5a}R^{5b}-)$ 기 및 $(-CR^{5a}R^{5b}O-)$ 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0090] R^{5a} 및 R^{5b} 는 각각 서로 독립적으로 H 및 비치환되거나 적어도 일치환된 C_1-C_4 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 치환기는 F, Cl, Br, OH 및 C_1-C_4 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고,

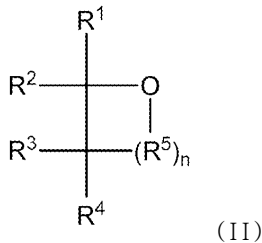
[0091] n은 0, 1, 2 또는 3이다.

[0092] n이 0인 경우, R⁵는 인접한 탄소 원자와 산소 원자 간의 화학 결합이다. R⁵가 (-CR^{5a}R^{5b}O-) 기인 경우, (-CR^{5a}R^{5b}O-) 기의 산소 원자(O)는 화학식 (I)의 산소 원자(O)가 아닌 화학식 (I)의 다른 탄소 원자(C)에 결합한다. 즉, 화학식 (I)은 퍼옥사이드 화합물을 포함하지 않는다. 화학식 (II)에 대해서도 동일하게 적용된다.

[0093] 본 발명과 관련하여, 화학식 (I)의 라디칼 R¹ 내지 R⁴에 대해 상기 정의된 예를 들어 C₁-C₄-알킬과 같은 정의는 이러한 치환기(라디칼)가 1 내지 4개의 탄소 원자 개수를 갖는 알킬 라디칼임을 의미한다. 알킬 라디칼은 선형 또는 분지형일 수 있고, 또한 임의적으로 환형일 수 있다. 환형 성분 및 선형 성분 모두를 갖는 알킬 라디칼은 마찬가지로 상기 정의에 해당한다. 알킬 라디칼의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, 부틸, 이소-부틸, 2급-부틸 및 3급-부틸이다.

[0094] 본 발명과 관련하여, 예를 들어 화학식 (I)의 라디칼 R¹ 내지 R⁴에 대해 상기 정의된 바와 같은 할로젠-치환된 C₁-C₄-알킬과 같은 정의는 C₁-C₄-알킬이 적어도 하나의 할로젠으로 치환된 것을 의미한다. 할로젠은 F(불소), Cl(염소), Br(브롬) 및 I(요오드)이다.

[0095] 화학식 (I)의 반복 단위는 유리하게는 제 1 공단량체(b1b)로서 환형 에터의 개환에 의해 폴리옥시메틸렌(POM) 공중합체 내로 도입될 수 있다. 하기 화학식 (II)의 제 1 공단량체(b1b)가 바람직하다:



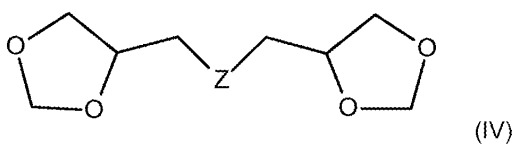
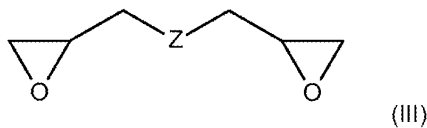
[0096] 상기 식에서,
[0097]

[0098] R¹ 내지 R⁵ 및 n은 화학식 (I)에 대해 상기 정의된 의미를 갖는다.

[0099] 제 1 공단량체(b1b)는 환형 에터로서 예를 들어 에틸렌 옥사이드, 1,2-프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드, 1,3-부틸렌 옥사이드, 1,3-다이옥산, 1,3-다이옥솔란 및 1,3-다이옥세판(=부탄다이올 포말, BUFO)뿐만 아니라 선형 올리고포말 또는 폴리포말 예를 들어 폴리다이옥솔란 또는 폴리다이옥세판으로 제조될 수 있다. 1,3-다이옥솔란 및 1,3-다이옥세판이 특히 바람직한 제 1 공단량체(b1b)이고, 매우 특히 바람직하게는 제 1 공단량체(b1b)로서 1,3-다이옥세판이다.

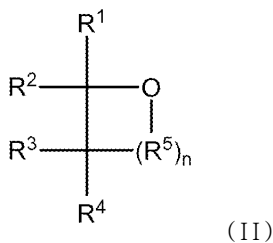
[0100] 포름알데히드 공급원과 제 1 공단량체(b1b) 및 제 2 공단량체(b1c)의 반응에 의해 수득될 수 있는 폴리옥시메틸렌(POM) 중합체도 마찬가지로 적합하다. 제 2 공단량체(b1c)의 첨가는 특히 폴리옥시메틸렌(POM) 삼원공중합체를 제조하는 것을 가능하게 한다.

[0101] 제 2 공단량체(b1c)는 바람직하게는 하기 화학식 (III)의 화합물 및 하기 화학식 (IV)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된다:



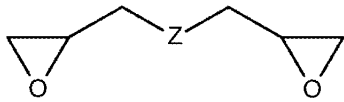
[0102] 상기 식에서,
[0103]

- [0104] Z는 화학 결합, (-O-) 기 및 (-O-R⁶-O-) 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0105] R⁶은 비치환된 C₁-C₈-알킬렌 및 C₃-C₈-사이클로알킬렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0106] 본 발명과 관련하여, C₁-C₈-알킬렌과 같은 정의는 C₁-C₈-알칸다이일을 의미한다. C₁-C₈-알킬렌은 2개의 자유 원자가 및 1 내지 8개의 탄소 원자 수를 갖는 탄화수소이다. 본 발명에 따른 C₁-C₈-알킬렌은 분지형 또는 비분지형일 수 있다.
- [0107] 본 발명과 관련하여, C₃-C₈-사이클로알킬렌과 같은 정의는 C₃-C₈-사이클로알칸다이일을 의미한다. C₃-C₈-사이클로알칸은 2개의 자유 원자가 및 3 내지 8개의 탄소 원자 수를 갖는 환형 탄화수소이다. 2개의 자유 원자가, 환형 및 선형 성분, 및 3 내지 8개의 탄소 원자 수를 갖는 탄화수소도 마찬가지로 상기 정의에 속한다.
- [0108] 제 2 공단량체(b1c)의 바람직한 예로는 글리시딜 화합물 및 포름알데히드, 다이옥산 또는 트라이옥산을 2 : 1의 몰비로 제조한 에틸렌 다이글리시딜, 다이글리시딜 에터 및 다이에터, 및 마찬가지로 글리시딜 화합물 2 몰 및 탄소수 2 내지 8의 지방족 다이올 1 몰로 제조한 다이에터 예를 들어 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄다이올, 1,3-부탄다이올, 1,3-사이클로부탄다이올, 1,2-프로판다이올 및 1,4-사이클로헥산다이올의 다이글리시딜 에터이다.
- [0109] 바람직한 실시양태에서, 성분(b1)은 50 몰% 이상의 포름알데히드 공급원, 0.01 내지 20 몰%의 하나 이상의 제 1 공단량체(b1b) 및 0 내지 20 몰%의 하나 이상의 제 2 공단량체(b1c)의 중합에 의해 제조된 폴리옥시메틸렌(POM)이다.
- [0110] 특히 바람직한 실시양태에서, 성분(b1)은 80 내지 99.98 몰%, 바람직하게는 88 내지 99 몰%의 포름알데히드 공급원, 0.1 내지 10 몰%, 바람직하게는 0.5 내지 6 몰%의 하나 이상의 제 1 공단량체(b1b) 및 0.1 내지 10 몰%, 바람직하게는 0.5 내지 6 몰%의 하나 이상의 제 2 공단량체(b1c)의 중합에 의해 제조된 폴리옥시메틸렌(POM) 공중합체이다.
- [0111] 추가의 바람직한 실시양태에서, 성분(b1)은 50 몰% 이상의 포름알데히드 공급원, 0.01 내지 20 몰%의 하나 이상의 화학식 (II)의 제 1 공단량체(b1b) 및 0 내지 20 몰%의 화학식 (III)의 화합물 및 화학식 (IV)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 하나 이상의 중합에 의해 제조된 폴리옥시메틸렌(POM) 공중합체이다.
- [0112] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 융합 필라멘트 제조 공정에서의 혼합물(M)의 용도이며, 성분(b1)은 하기 성분들의 중합에 의해 제조되는 폴리옥시메틸렌(POM) 공중합체이다:
- [0113] - 50 몰% 이상의 포름알데히드 공급원(b1a),
- [0114] - 0.01 내지 20 몰%의 하나 이상의 하기 화학식 (II)의 제 1 공단량체(b1b):

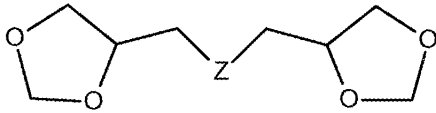


- [0115] [상기 식에서,
- [0117] R¹ 내지 R⁴는 각각 서로 독립적으로 H, C₁-C₄-알킬 및 할로젠-치환된 C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0118] R⁵는 화학 결합, (-CR^{5a}R^{5b}-) 기 및 (-CR^{5a}R^{5b}O-) 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0119] R^{5a} 및 R^{5b}는 각각 서로 독립적으로 H 및 비치환되거나 적어도 일치환된 C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 치환기는 F, Cl, Br, OH 및 C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0120] n은 0, 1, 2 또는 3이다]; 및

[0121] - 0 내지 20 몰%, 하기 화학식 (III)의 화합물 및 하기 화학식 (IV)의 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 제 2 공단량체(b1c):



(III),



(IV)

[0122]

[상기 식에서,

[0123]

Z는 화학 결합, (-O-) 기 및 (-O-R⁶-O-) 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0124]

[0125]

R⁶은 비치환된 C₁-C₈-알킬렌 및 C₃-C₈-사이클로알킬렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다].

[0126]

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 폴리옥시메틸렌(POM)의 OH- 말단 기의 적어도 일부가 캡핑된다. OH- 말단 기를 캡핑하는 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, OH- 말단 기는 에터화 또는 에스터화에 의해 캡핑될 수 있다.

[0127]

바람직한 폴리옥시메틸렌(POM) 공중합체는 150°C 이상의 용점 및 5,000 g/mol 내지 300,000 g/mol, 바람직하게는 6,000 g/mol 내지 150,000 g/mol, 특히 바람직하게는 7,000 g/mol 내지 100,000 g/mol의 범위의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는다.

[0128]

특히 바람직하게는 2 내지 15, 바람직하게는 2.5 내지 12, 특히 바람직하게는 3 내지 9의 다분산도(Mw/Mn)를 갖는 폴리옥시메틸렌(POM) 공중합체이다.

[0129]

중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)의 측정은 일반적으로 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 수행된다. GPC는 크기 배제 크로마토그래피(SEC)라고도 한다.

[0130]

폴리옥시메틸렌(POM)의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

[0131]

성분(b2) / 폴리올레핀(PO)

[0132]

본 발명의 목적을 위한 용어 "성분(b2)" 및 "폴리올레핀(PO)"은 동의어이며 본 발명 전반에 걸쳐 상호 교환 가능하게 사용된다.

[0133]

본 발명에 따르면, 성분(b), 결합체(B)는 2 내지 35 중량%의 성분(b2)을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 결합체(B)는 결합체(B)의 총량을 기준으로 3 내지 20 중량%의 성분(b2) 및 특히 바람직하게는 4 내지 15 중량%의 성분(b2)을 포함한다.

[0134]

본 발명에 따르면, 성분(b2)은 하나 이상의 폴리올레핀(PO)이다. 본 발명에서 "하나 이상의 폴리올레핀(PO)"은 정확히 하나의 폴리올레핀(PO) 및 둘 이상의 폴리올레핀(PO)의 혼합물을 의미한다.

[0135]

폴리올레핀(PO)은 그 자체로 공지되어 있고 시판 중이다. 이들은 보통 C₂-C₈-알켄 단량체의 중합에 의해, 바람직하게는 C₂-C₄-알켄 단량체의 중합에 의해 제조된다.

[0136]

본 발명과 관련하여, C₂-C₈-알켄은 2 내지 8개의 탄소 원자 및 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합(C-C-이중 결합)을 갖는 비치환되거나 적어도 일치환된 탄화수소를 의미한다. "하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합"은 정확히 하나의 탄소-탄소 이중 결합 및 둘 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 의미한다.

[0137]

즉, C₂-C₈ 알켄은 탄소수 2 내지 8의 탄화수소가 불포화인 것을 의미한다. 탄화수소는 분지형이거나 비분지형일 수 있다. 하나의 C-C-이중 결합을 갖는 C₂-C₈-알켄의 예는 에텐, 프로펜, 1-부텐, 2-부텐, 2-메틸-프로펜(=이소부틸렌), 1-펜텐, 2-펜텐, 2-메틸-1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-헥센, 2-헥센, 3-헥센 및 4-메틸-1-펜텐을 포함한

다. 2개 이상의 C-C-이중 결합을 갖는 C₂-C₈-알켄의 예는 알켄, 1,3-부타디엔, 1,4-펜타디엔, 1,3-펜타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔(=이소프렌)이다.

[0138] C₂-C₈-알켄이 하나의 C-C-이중 결합을 갖는 경우, 이들 단량체로부터 제조된 폴리올레핀(PO)은 선형이다. 하나 이상의 이중 결합이 C₂-C₈-알켄에 존재하는 경우, 이들 단량체로부터 제조된 폴리올레핀(PO)은 가교 결합될 수 있다. 선형 폴리올레핀(PO)이 바람직하다.

[0139] 폴리올레핀(PO)의 제조 중에 상이한 C₂-C₈-알켄 단량체를 사용하여 제조된 폴리올레핀(PO) 공중합체를 사용할 수도 있다.

[0140] 바람직하게는, 폴리올레핀(PO)은 폴리메틸펜텐, 폴리-1-부텐, 폴리이소부틸렌, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 당해 기술 분야의 숙련자에게 공지되고 상업적으로 입수가 가능한 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 및 이들의 공중합체가 특히 바람직하다.

[0141] 폴리올레핀(PO)은 당업자에게 공지된 임의의 중합 방법, 바람직하게는 자유 라디칼 중합에 의해, 예를 들어 에멀전, 비드, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조될 수 있다. 가능한 개시제는, 단량체 및 중합 유형에 따라, 개시제의 양이 단량체를 기준으로 일반적으로 0.001 내지 0.5 중량% 범위인 퍼옥시 화합물 및 아조 화합물과 같은 자유 라디칼 개시제이다.

[0142] **성분(b3) / 추가의 중합체(FP)**

[0143] 본 발명의 목적을 위한 "성분(b3)" 및 "추가의 중합체(FP)"라는 용어는 동의어이며 본 발명 전반에 걸쳐 상호 교환 가능하게 사용된다.

[0144] 본 발명에 따르면, 성분(b), 결합체(B)는 2 내지 40 중량%의 성분(b3)을 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 결합체(B)는 결합체(B)의 총량을 기준으로 5 내지 30 중량%의 성분(b3) 및 특히 바람직하게는 10 내지 26 중량%의 성분(b3)을 포함한다.

[0145] 본 발명에 따른 성분(b3)은 하나 이상의 추가의 중합체(FP)이다. 본 발명에서 "하나 이상의 추가의 중합체(FP)"는 정확히 하나의 추가의 중합체(FP) 및 둘 이상의 추가의 중합체(FP)의 혼합물을 의미한다.

[0146] 앞서 언급한 바와 같이, 하나 이상의 추가의 중합체(FP)는 성분(b1), 폴리옥시메틸렌(POM) 및 성분(b2), 폴리올레핀(PO)과 다르다.

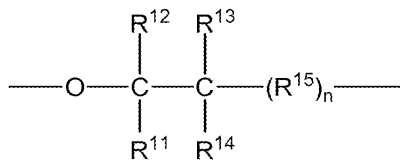
[0147] 본 발명에 따르면, 하나 이상의 추가의 중합체(FP)는 바람직하게는 폴리에터, 폴리우레탄, 폴리에폭사이드, 폴리아미드, 비닐 방향족 중합체, 폴리(비닐 에스터), 폴리(비닐 에터), 폴리(알킬(메트)아크릴레이트) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0148] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 융합 필라멘트 제조 공정에서 혼합물(M)의 용도이고, 이때 추가의 중합체(FP)는 폴리에터, 폴리우레탄, 폴리에폭사이드, 폴리아미드, 비닐 방향족 중합체, 폴리(비닐 에스터), 폴리(비닐 에터), 폴리(알킬(메트)아크릴레이트) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가의 중합체(FP)이다.

[0149] 바람직하게는, 성분(b3), 하나 이상의 추가의 중합체(FP)는 폴리(C₂-C₆-알킬렌 옥사이드), 지방족 폴리우레탄, 지방족 비-가교결합된 에폭사이드, 지방족 폴리아미드, 비닐 방향족 중합체, 지방족 C₁-C₈ 카복실산의 폴리(비닐 에스터), C₁-C₈ 알킬 비닐 에터의 폴리(비닐 에터), C₁₋₈ 알킬의 폴리(알킬(메트)아크릴레이트) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0150] 바람직한 하나 이상 추가의 중합체(FP)는 하기에 더욱 상세히 기술된다.

[0151] 폴리에터는 하기 화학식 (V)의 반복 단위를 포함한다:



(V)

[0152]

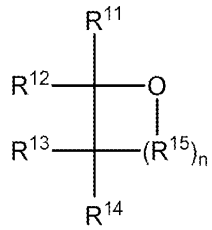
- [0153] 상기 식에서,
- [0154] R^{11} 내지 R^{14} 는 각각 서로 독립적으로 H, C₁-C₄-알킬 및 할로겐-치환된 C₁-C₄ 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0155] R^{15} 는 화학 결합, (-CR^{15a}R^{15b}-) 기 및 (-CR^{15a}R^{15b}O-) 기로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0156] R^{15a} 및 R^{15b} 는 각각 서로 독립적으로 H 및 비치환되거나 적어도 일치환된 C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 여기서 치환기는 F, Cl, Br, OH 및 C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고,
- [0157] n은 0, 1, 2 또는 3이다.

[0158] n이 0인 경우, R^{15} 는 인접한 탄소 원자와 산소 원자 간의 화학 결합이다. R^{15} 가 (-CR^{15a}R^{15b}O-) 기인 경우, (-CR^{15a}R^{15b}O-) 기의 산소 원자(O)는 화학식 (V)의 산소 원자(O)가 아닌 화학식 (V)의 다른 탄소 원자(C)에 결합한다. 즉, 화학식 (V)는 피옥사이드 화합물을 포함하지 않는다. 화학식 (VI)에 대해서도 동일하게 적용된다.

[0159] 전형적인 폴리에터 및 이의 제조는 당업자에게 공지되어 있다.

[0160] 본 발명에 따른 바람직한 폴리에터는 예를 들어 폴리(알킬렌 글리콜)로서, 폴리(알킬렌 옥사이드)라고도 한다.

[0161] 폴리알킬렌 옥사이드 및 이의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 이들은 보통 물과 2가 또는 다가 알코올과 하기 화학식 (VI)의 환형 에터, 즉 알킬렌 옥사이드의 상호 작용에 의해 합성된다. 상기 반응은 산성 또는 염기성 촉매에 의해 촉매된다. 상기 반응은 소위 하기 화학식 (VI)의 환형 에터의 개환 중합이다.



(VI)

- [0162] 상기 식에서,
- [0163] 상기 식에서,
- [0164] R^{11} 내지 R^{15} 는 화학식 (V)에 대해 상기 정의된 바와 같은 의미를 갖는다.

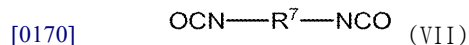
[0165] 본 발명에 따른 바람직한 폴리(알킬렌 옥사이드)는 고리 내에 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 화학식 (VI)의 단량체로부터 유도된다. 즉, 폴리(알킬렌 옥사이드)는 폴리(C₂-C₆-알킬렌 옥사이드)인 것이 바람직하다. 1,3-다이옥솔란, 1,3-다이옥세판 및 테트라하이드로푸란(IUPAC-명칭: 옥솔란)으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유도된 폴리(알킬렌 옥사이드)가 특히 바람직하다. 즉, 특히 바람직하게는, 폴리(알킬렌 옥사이드)는 폴리-1,3-다이옥솔란, 폴리-1,3-다이옥세판 및 폴리테트라하이드로푸란으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0166] 일 실시양태에서, 폴리(알킬렌 옥사이드)는 OH-말단 기를 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 폴리(알킬렌 옥사이드)의 OH-말단 기의 적어도 일부가 캡핑될 수 있다. OH-말단 기를 캡핑하는 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, OH-말단 기는 에터화 또는 에스테르화에 의해 캡핑될 수 있다.

[0167] 폴리(알킬렌 옥사이드)의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 150,000 g/mol, 특히 바람직하게는 1,500 내지 120,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 2,000 내지 100,000 g/mol의 범위이다.

[0168] 폴리우레탄은 카바메이트 단위를 갖는 중합체이다. 폴리우레탄 및 이의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

[0169] 본 발명에서, 지방족 폴리우레탄이 바람직하다. 이는 예를 들어 지방족 폴리이소시아네이트 및 지방족 폴리하이드록시 화합물의 부가중합에 의해 제조될 수 있다. 폴리이소시아네이트 중에서, 하기 화학식 (VII)의 다이이소시아네이트가 바람직하다:

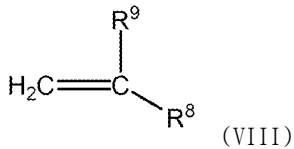


- [0171] 상기 식에서,
- [0172] R^7 은 치환되거나 비치환된 C_1 - C_{20} -알킬렌 또는 C_4 - C_{20} -사이클로알킬렌이고, 여기서 치환기는 F, Cl, Br 및 C_1 - C_6 -알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0173] 바람직하게는, R^7 은 치환되거나 비치환된 C_2 - C_{12} -알킬렌 또는 C_6 - C_{15} -사이클로알킬렌이다.
- [0174] 본 발명과 관련하여, C_1 - C_{20} -알킬렌과 같은 정의는 C_1 - C_{20} -알칸다이일을 의미한다. C_1 - C_{20} -알킬렌은 2개의 자유 원자가 및 1 내지 20개의 탄소 원자 수를 갖는 탄화수소이다. 본 발명에 따른 C_1 - C_{20} -알킬렌은 분지형이거나 비분지형일 수 있다.
- [0175] 본 발명과 관련하여, C_4 - C_{20} -사이클로알킬렌과 같은 정의는 C_4 - C_{20} -사이클로알칸다이일을 의미한다. C_4 - C_{20} -사이클로알킬렌은 2개의 자유 원자가 및 4 내지 20개의 탄소 원자 수를 갖는 환형 탄화수소이다. 2개의 유리 원자가, 환형 및 선형 성분 및 4 내지 20개의 탄소 원자 수를 갖는 탄화수소도 마찬가지로 이 정의에 속한다.
- [0176] 바람직한 다이이소시아네이트는 헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 2,2,4-트라이메틸 헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 2,4,4-트라이메틸 헥사메틸렌 다이이소시아네이트, 1,2-다이이소시아네이트메틸 사이클로hexan 및 이소포론 다이이소시아네이트(IUPAC-명칭: 5-이소시아네이트-1-(이소시아네이트메틸)-1,3,3-트라이메틸-사이클로hexan)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0177] 다이이소시아네이트는 또한 올리고머 형태, 예를 들어 이량체 또는 삼량체 형태로 사용될 수 있다. 폴리이소시아네이트 대신에, 예를 들어, 페놀 또는 카프로락탐의 첨가 반응에 의해, 상기 이소시아네이트로부터 수득된 통상적인 블록화된 폴리이소시아네이트를 사용할 수도 있다.
- [0178] 지방족 폴리우레탄의 제조에 적합한 폴리하이드록시 화합물은 예를 들어 폴리에스터, 폴리에터, 폴리에스터아미드 또는 폴리아세테이트 또는 이들의 혼합물이다.
- [0179] 폴리우레탄의 제조에 적합한쇄 연장제는 저 분자량 폴리올, 특히 다이올 및 폴리아민, 특히 다이아민 또는 물이다.
- [0180] 폴리우레탄은 바람직하게는 열가소성이며, 따라서 바람직하게는 본질적으로 가교결합되지 않는다. 즉, 이는 본해의 중요한 신호 없이 반복적으로 용융될 수 있다. 이의 감소된 점도(specific viscosity)는 일반적으로 다이메틸포름아미드 중에서 30°C에서 측정시 0.5 내지 3 dl/g, 바람직하게는 1 내지 2 dl/g이다.
- [0181] 폴리에폭사이드는 적어도 2개의 에폭사이드 기를 포함한다. 에폭사이드 기는 또한 글리시딜 또는 옥시란 기로서 알려졌다. "적어도 2개의 에폭사이드 기"는 정확히 2개의 에폭사이드 기 및 3개 이상의 에폭사이드 기를 의미한다.
- [0182] 폴리에폭사이드 및 이의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 폴리에폭사이드는 에피클로로하이드린(IUPAC-명칭: 클로르메틸옥시란)과 다이올, 폴리올 또는 다이카복실산의 반응에 의해 제조된다. 이러한 방식으로 제조된 폴리에폭사이드는 에폭사이드 말단 기를 갖는 폴리에터이다.
- [0183] 폴리에폭사이드를 제조할 수 있는 또 다른 방법은 글리시딜(메트)아크릴레이트(IUPAC-명칭: 옥시란-2-일메틸-2-메틸프로프-2-에노에이트)와 폴리올레핀 또는 폴리아크릴레이트의 반응이다. 이는 결과적으로 에폭시 말단 기를 갖는 폴리올레핀 또는 폴리아크릴레이트를 생성한다.
- [0184] 바람직하게는, 지방족 비가교결합된 폴리에폭사이드가 사용된다. 에피클로로하이드린과 2,2-비스-(4-하이드록시페닐)-프로판(비스페놀 A)의 공중합체가 특히 바람직하다.
- [0185] 성분(b3)(적어도 하나의 추가의 중합체(FP))은 또한 폴리아미드를 포함할 수 있다. 지방족 폴리아미드가 바람직하다.
- [0186] 적합한 폴리아미드의 고유 점도는 일반적으로 150 내지 350 ml/g, 바람직하게는 180 내지 275 ml/g이다. 본원에서 고유 점도는 ISO 307에 따라 25°C에서 96 중량% 황산 중의 0.5 중량% 폴리아미드의 용액으로부터 결정된다.
- [0187] 바람직한 폴리아미드는 반-결정성 또는 무정형 폴리아미드이다.
- [0188] 성분(b3)으로서 적합한 폴리아미드의 예는 7 내지 13개의 고리 구성원을 갖는 락탐으로부터 유도되는 것들이다.

다른 적합한 폴리아미드는 다이카복실산과 다이아민의 반응을 통해 얻어지는 것들이다.

- [0189] 락탐으로부터 유도되는 폴리아미드의 예는 폴리카프로락탐, 폴리카프틸로락탐 및/또는 폴리카우로락탐으로부터 유도되는 폴리아미드를 들 수 있다.
- [0190] 다이카복실산 및 다이아민으로부터 얻을 수 있는 폴리아미드가 사용되는 경우, 사용될 수 있는 다이카복실산은 6 내지 14개의 탄소 원자, 바람직하게는 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는 알칸다이크아복실산이다. 방향족 다이카복실산도 적합하다.
- [0191] 본원에서 다이카복실산의 예는 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸다이크아복실산 및 테레프탈산 및/또는 이소프탈산을 들 수 있다.
- [0192] 적합한 다이아민의 예는 4 내지 14개의 탄소 원자를 갖는 알칸다리아민, 특히 6 내지 8개의 탄소 원자를 갖는 알칸다리아민, 및 방향족 다이아민 예를 들어 m-자일틸렌다이아민, 다이(4-아미노페닐)메탄, 다이(4-아미노사이클로헥실)메탄, 2,2-다이(4-아미노페닐)프로판, 2,2-다이(4-아미노사이클로헥실)-프로판 및 1,5-다이아미노-2-메틸펜탄을 들 수 있다.
- [0193] 다른 적합한 폴리아미드는 상기 및 하기에서 언급되는 2개 이상의 단량체 및 임의의 원하는 혼합 비율의 복수의 폴리아미드의 혼합물의 공중합을 통해 수득할 수 있는 것들이다.
- [0194] 바람직한 폴리아미드는 폴리헥사메틸렌아디프아미드, 폴리헥사메틸렌-세바스아미드 및 폴리카프로락탐, 특히 카프로락탐 단위의 75 내지 95 중량%의 비율을 갖는 나일론-6/6,6이다.
- [0195] 나일론-6과 다른 폴리아미드, 특히 나일론-6/6,6(PA 6/66)의 혼합물이 특히 바람직하고, 80 내지 50 중량%의 PA 6 및 20 내지 50 중량%의 PA 6/66의 혼합물이 특히 바람직하며, 이때 PA 6/66은 혼합물 중 PA 6/66의 총 중량을 기준으로 75 내지 95 중량%의 카프로락탐 단위를 포함한다.
- [0196] 하기 비-독점적인 목록은 상기 언급된 폴리아미드 및 다른 적합한 폴리아미드뿐만 아니라 구성된 단량체를 포함한다.
- [0197] AB 중합체:
- [0198] PA 4 피롤리돈
- [0199] PA 6 ε-카프로락탐
- [0200] PA 7 에난톨락탐
- [0201] PA 8 카프틸로락탐
- [0202] PA 9 9-아미노펠라르곤산
- [0203] PA 11 11-아미노운데카산
- [0204] PA 12 라우로락탐
- [0205] AB/BB 중합체:
- [0206] PA 46 테트라메틸렌다이아민, 아디프산
- [0207] PA 66 헥사메틸렌다이아민, 아디프산
- [0208] PA 69 헥사메틸렌다이아민, 아젤라산
- [0209] PA 610 헥사메틸렌다이아민, 세바스산
- [0210] PA 612 헥사메틸렌다이아민, 테칸다이크아복실산
- [0211] PA 613 헥사메틸렌다이아민, 운데칸다이크아복실산
- [0212] PA 1212 1,12-도데칸다리아민, 테칸다이크아복실산
- [0213] PA 1313 1,13-다이아미노트라이데칸, 운데칸다이크아복실산
- [0214] PA 6T 헥사메틸렌다이아민, 테레프탈산

- [0215] PA MXD6 m-자일릴렌다이아민, 아디프산
- [0216] PA 6I 헥사메틸렌다이아민, 이소프탈산
- [0217] PA 6-3-T 트라이메틸헥사메틸렌다이아민, 테레프탈산
- [0218] PA 6/6T (PA 6 및 PA 6T 참조)
- [0219] PA 6/66 (PA 6 및 PA 66 참조)
- [0220] PA 6/12 (PA 6 및 PA 12 참조)
- [0221] PA 66/6/610 (PA 66, PA 6 및 PA 610 참조)
- [0222] PA 6I/6T (PA 6I 및 PA 6T 참조)
- [0223] PA PACM 6 다이아미노다이사이클로헥실메탄, 아디프산
- [0224] PA PACM 12 다이아미노다이사이클로헥실메탄, 라우로락탐
- [0225] PA 6I/6T/PACM PA 6I/6T + 다이아미노다이사이클로헥실메탄으로서
- [0226] PA 12/MACMI 라우로락탐, 다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄, 이소프탈산
- [0227] PA 12/MACMT 라우로락탐, 다이메틸다이아미노다이사이클로헥실메탄, 테레프탈산
- [0228] PA PDA-T 페닐렌다이아민, 테레프탈산
- [0229] 바람직한 폴리아미드는 PA 6, PA 66 및 PA PACM 6이다.
- [0230] 비닐 방향족 중합체는 단량체 단위로서 비치환되거나 또는 적어도 일치환된 스티렌을 갖는 폴리올레핀이다. 적합한 치환기는 예를 들어 C₁-C₆-알킬, F, Cl, Br 및 OH이다. 바람직한 비닐 방향족 중합체는 폴리스티렌, 폴리- α -메틸스티렌 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 30 중량% 이하의 공단량체는 아크릴산 에스터, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0231] 비닐 방향족 중합체는 상업적으로 입수 가능하고 당업자에게 공지되어 있다. 이들 중합체의 제조는 또한 당업자에게 공지되어 있다.
- [0232] 바람직하게는, 비닐 방향족 중합체는 자유 라디칼 중합에 의해, 예를 들어 에멀전, 비드, 용액 또는 벌크 중합에 의해 제조된다. 가능한 개시제는, 단량체 및 중합 유형에 따라, 개시제의 양이 일반적으로 단량체를 기준으로 0.001 내지 0.5 중량% 범위인 퍼옥사이드 화합물 및 아조 화합물과 같은 자유 라디칼 개시제이다.
- [0233] 폴리(비닐 에스터) 및 이의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 폴리(비닐 에스터)는 바람직하게는 비닐 에스터의 중합에 의해 제조된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 비닐 에스터는 지방족 C₁-C₆ 카복실산의 비닐 에스터이다. 바람직한 단량체는 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트이다. 이들 단량체는 폴리(비닐 아세테이트) 및 폴리(비닐 프로피오네이트) 중합체를 형성한다.
- [0234] 폴리(비닐 에터)는 비닐 에터 단량체의 중합에 의해 제조된다. 폴리(비닐 에터) 및 이의 제조 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 바람직한 실시양태에서, 비닐 에터는 지방족 C₁-C₈ 알킬 에터의 비닐 에터이다. 바람직한 단량체는 메틸 비닐 에터 및 에틸 비닐 에터이고, 중합 중에 폴리(메틸 비닐 에터) 및 폴리(에틸 비닐 에터)를 형성한다.
- [0235] 바람직하게는, 폴리(비닐 에터)는 자유 라디칼 중합에 의해, 예를 들어 에멀전, 비드, 용액, 현탁액 또는 벌크 중합에 의해 제조된다. 가능한 개시제는, 단량체 및 중합 유형에 따라, 개시제의 양이 일반적으로 단량체를 기준으로 0.001 내지 0.5 중량% 범위인 퍼옥사이드 화합물 및 아조 화합물과 같은 자유 라디칼 개시제이다.
- [0236] 본 발명에서 폴리(알킬(메트)아크릴레이트)는 폴리(알킬 아크릴레이트), 폴리(알킬 메타크릴레이트) 및 이들의 공중합체를 포함한다. 폴리(알킬(메트)아크릴레이트)는 하기 화학식 (VIII)의 단량체로부터 유도된 단위를 포함한다:



[0237]

[0238]

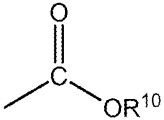
상기 식에서,

[0239]

R⁸은 H 및 C₁-C₈ 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0240]

R⁹는 하기 화학식 (IX)의 라디칼이고:



[0241]

(IX), 이때 R¹⁰은 C₁-C₁₄ 알킬이다.

[0242]

바람직하게는, R⁸은 H 및 C₁-C₄-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되고, 특히 바람직하게는 R⁸은 H 또는 메틸이다. 바람직하게는, R¹⁰은 C₁-C₈-알킬이고, 특히 바람직하게는 R¹⁰은 메틸 또는 에틸이다.

[0243]

화학식 (VIII)에서 R⁸이 H이고 R⁹가 화학식 IX의 라디칼이고 화학식 (IX)에서 R¹⁰이 메틸인 경우, 화학식 (VII I)의 단량체는 메틸 아크릴레이트이다.

[0244]

화학식 (VIII)에서 R⁸이 H이고 R⁹가 화학식 (IX)의 라디칼이고 화학식 (IX)에서 R¹⁰이 에틸인 경우, 화학식 (VIII)의 단량체는 에틸 아크릴레이트이다.

[0245]

화학식 (VIII)에서 R⁸이 메틸이고 R⁹가 화학식 (IX)의 라디칼인 경우, 화학식 (VI)의 단량체는 메타크릴산 에스터이다.

[0246]

폴리(알킬(메트)아크릴레이트)는 바람직하게는 40 내지 100 중량%의 메타크릴산 에스터, 특히 바람직하게는 70 내지 100 중량%의 메타크릴산 에스터, 더욱 바람직하게는 80 내지 100 중량%의 메타크릴산 에스터를 단량체로서 포함하고, 이때 각각은 폴리(알킬(메트)아크릴레이트)의 총량을 기준으로 한다.

[0247]

또 다른 바람직한 실시양태에서, 폴리(알킬(메트)아크릴레이트)는 20 내지 100 중량%의 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 40 내지 100 중량%의 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물, 특히 바람직하게는 50 내지 100 중량%의 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물을 단량체로서 포함하며, 이때 각각은 폴리(알킬(메트)아크릴레이트)의 총 중량을 기준으로 한다.

[0248]

추가 단량체가 존재하거나 부재한 화학식 (VIII)의 단량체의 중합체는 통상적인, 바람직하게는 자유 라디칼 중합, 예를 들어 에멀전, 비드, 용액 또는 벌크 중합으로 제조될 수 있다(문헌[Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 3rd Ed., Vol. 1., pp. 330-342, Vol. 18, pp. 720-755, J. Wiley; H. Rauch-Puntigam, Th. Volker, Acryl- und Methacrylverbindungen] 참조). 단량체 및 중합 유형에 따라 가능한 개시제는 퍼옥시 또는 퍼옥소 화합물 및 아조 화합물과 같은 자유 라디칼 개시제이다. 개시제의 양은 일반적으로 단량체를 기준으로 0.001 내지 0.5 중량% 범위이다.

[0249]

유화 중합에 적합한 개시제는 예를 들어, 용액 또는 비드 중합의 경우와 유사하게, 퍼옥사이드 예컨대 다이벤조일 퍼옥사이드 또는 디라우로일 퍼옥사이드뿐만 아니라 아조 화합물 예컨대 아조비스이소부티로다이니트릴을 포함하는 벌크 중합용 퍼옥소다이설페이트 및 산화환원 시스템이다. 분자량은 통상적인 조절제, 특히 머캡탄 예를 들어 도데실머캡탄을 사용하여 조절될 수 있다.

[0250]

바람직하게는, 중합은 승온 예를 들어 50°C 이상에서 수행된다. 중량 평균 분자량(Mw)은 일반적으로 2,000 내지 5,000,000 g/mol, 바람직하게는 20,000 내지 3,000,000 g/mol의 범위이다(광 산란에 의해 측정; 문헌[HoubenWeyl, Methoden der Org. Chemie, 4th edition, Volume 14/1, Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1961] 참조).

- [0251] 당업자는 성분 (b1), (b2) 및 (b3)의 제조를 위해 상기 기재된 단량체가 중합 반응 동안 이들의 구조에서 변화가 있을 수 있음을 알고 있다. 결과적으로, 중합체의 빌딩 단위는 이들을 유래한 단량체와 동일하지 않다. 그러나 당업자라면 어느 단량체가 중합체의 어느 빌딩 단위에 상응하는지 알 것이다.
- [0252] 용합 필라멘트 제조에 의한 배합 또는 가공 조건하에서, 성분(b1), 폴리옥시메틸렌(POM) 및 성분(b3), 적어도 하나의 추가 중합체(FP) 간의 트랜스아세탈화는 실질적으로 일어나지 않으며, 즉, 공단량체 단위의 교환은 실질적으로 일어나지 않는다.
- [0253] **성분 (c) / 분산제**
- [0254] 본 발명의 목적을 위한 "성분 (c)" 및 "분산제"라는 용어는 동의어이며 본 발명 전반에 걸쳐 상호 교환 가능하게 사용된다.
- [0255] 본 발명의 일 실시양태에서, 혼합물(M)은 0 내지 5 부피%의 성분 (c)를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 혼합물(M)은 0.1 내지 4 부피%, 특히 바람직하게는 1 내지 3 부피%의 성분 (c)를 포함하고, 이때 각각은 혼합물(M)의 총 부피를 기준으로 한다.
- [0256] 성분 (c)로서, 하나 이상의 분산제가 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 "하나 이상의 분산제"는 정확하게 하나의 분산제 및 둘 이상의 분산제의 혼합물을 의미한다.
- [0257] 분산제는 공지된 분산제 중에서 선택될 수 있다. 그 예로는 200 내지 600 g/mol의 저 분자량을 갖는 올리고머성 폴리에틸렌 옥사이드, 스테아르산, 스테아르아미드, 하이드록시스테아르산, 지방 알코올, 지방 알코올 설포네이트 및 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 블록 공중합체 및 특히 바람직하게는 폴리이소부틸렌이다.
- [0258] **3차원 물체의 제조 방법**
- [0259] 성분 (a), 성분 (b) 및 임의로 성분 (c)를 포함하는 혼합물(M)에 관한 상기 언급된 실시양태 및 바람직한 예는 3차원 물체의 제조 방법에 유사하게 적용된다.
- [0260] 3차원 물체의 제조를 위한 용합 필라멘트 제조 방법은 당업계에 잘 알려져 있으며 상기 인용된 문헌에 상세히 설명되어 있다. 용합 필라멘트 제조 방법은 또한 3D-인쇄 공정으로도 명명된다.
- [0261] 본 발명의 또 다른 목적은 하기 단계를 포함하는 용합 필라멘트 제조 방법에 의해 3차원 그린 바디를 제조하는 방법으로서,
- [0262] i) 본 발명의 혼합물(M)을 노즐에 제공하는 단계,
- [0263] ii) 혼합물(M)을 온도(T_M)로 가열하는 단계, 및
- [0264] iii) 적층 기술을 이용하여 혼합물(M)을 빌드 챔버에 침적시켜 3차원 그린 바디를 형성하는 단계.
- [0265] 단계 (i)에 따르면, 혼합물(M)은 노즐에 제공된다. 일반적으로, 혼합물(M)은 고체 상태에서 노즐에 제공된다. 이는 필라멘트의 형태뿐만 아니라 과립 또는 분말 형태로 제공될 수 있다. 혼합물(M)은 상기 언급된 성분을 포함한다. 제조될 3차원 물체가 금속 합금을 포함하는 경우, 혼합물(M)은 이미 제조된 금속 합금의 분말 또는 개별 금속 합금 성분들, 즉 상기한 바와 같은 금속 및 다른 원소의 분말의 혼합물을 포함할 수 있다. 그 다음, 금속 합금은 3차원 물체의 제조 과정에서 형성된다.
- [0266] 필라멘트, 과립 또는 분말의 제조 방법은 당업계에 잘 알려져 있다.
- [0267] 단계 (ii)에 따라, 혼합물(M)은 온도(T_M)로 가열된다. 온도(T_M)는 결합제(B)의 용점보다 높다. 결합제(B)의 용점을 측정하는 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들어, 결합제(B)의 용점은 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 산출될 수 있다.
- [0268] 본 발명에 따른 바람직한 실시양태에서, 공정 단계(ii)에서, 혼합물(M)은 결합제(B)의 용점보다 1°C 이상, 바람직하게는 5°C 이상, 특히 바람직하게는 10°C 이상 높은 온도(T_M)로 가열된다.
- [0269] 다른 바람직한 실시양태에서, 혼합물(M)은 140 내지 240°C, 바람직하게는 160 내지 220°C 범위의 온도(T_M)로 가열된다.
- [0270] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 단계 (ii)에서 온도(T_M)가 140 내지 240°C인 3차원 그린 바디의 제조 방법을

제공하는 것이다.

- [0271] 단계 (iii)에 따르면, 혼합물(M)은 적층 기술을 사용하여 빌드 챔버 내로 침적된다. 빌드 챔버의 온도는 일반적으로 30 내지 100°C, 바람직하게는 40 내지 90°C, 특히 바람직하게는 50 내지 80°C의 범위이다.
- [0272] 예를 들어, 용융 필라멘트 제조 방법은 열성형 가능한 물질의 불연속 적하를 연속적으로 배출함으로써 수행될 수 있다. 열성형 가능한 물질은 유체 상으로 가스 화되고, 계측될 수 있는 하나 이상의 배출 유닛을 갖는 물질 저장소로 도입된다. 이로부터, 물질은 물체에 대한 물체 캐리어의 방향으로 배출 유닛에 의해 적하 방식으로 방출되고, 이때 물체 캐리어 및 출구 개구는 공간에서 서로에 대해 상대적 간격으로 이동되어 적하 형상에 영향을 줄 수 있다. 적하의 생성은 배출 유닛으로부터의 적하의 방출 동안 및 물체의 제조 동안 3차원 물체에의 적하의 적용 동안 상대적 간격을 반대 방향으로 교대로 변화시킴으로써 지지된다. 이 방법은 WO 2012/028308에 기재되어 있다.
- [0273] 즉, 본 발명의 방법의 단계 (i) 내지 (iii)에서, 혼합물(M)은 일반적으로 초기에 고체 상태로 존재하고, 그 후에 용융 및 인쇄되어 혼합물(M)을 포함하는 3차원 물체를 형성한다. 이렇게 제조된 3차원 물체를 "3차원 그린 바디"라고도 한다.
- [0274] 본 발명의 일 실시양태에서, 방법 단계 (iii) 다음에 단계 (iv)가 수행되고, 여기서 결합제(B)의 적어도 일부가 3차원 그린 바디로부터 제거된다. 결합제(B)의 적어도 부분적인 제거를 탈결합제(debinding)라고도 한다. 본 발명의 목적을 위한 "방법 단계 (iv)" 및 "탈결합제"라는 용어는 동의어이며 본 발명 전반에 걸쳐 상호 교환 가능하게 사용된다.
- [0275] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 3차원 그린 바디의 제조 방법에 관한 것으로, 단계 (iii) 다음에 단계 (iv)가 수행되며, 여기서 결합제의 적어도 일부가 3차원 그린 바디로부터 제거되어 3차원 브라운 바디(brown body)를 형성한다.
- [0276] 결합제(B)를 부분적으로 제거한 후, 생성된 3차원 물체를 "3차원 브라운 바디"라고 한다. 3차원 브라운 바디는 무기 분말(IP), 및 탈결합제 동안 제거되지 않은 결합제(B)의 분획을 포함한다. 당업자는 무기 분말(IP)로서 세라믹 물질을 포함하는 3차원 브라운 바디가 3차원 화이트 바디(white body)로도 불린다는 것을 알고 있다. 그러나, 본 발명의 목적을 위해, 용어 "3차원 브라운 바디" 및 "3차원 화이트 바디"는 동의어로 사용되며 상호 교환 가능하게 사용된다.
- [0277] 공정 단계 (iv)에서 결합제(B)의 적어도 일부를 제거하기 위해, 용융 필라멘트 제조 공정에 의해 얻어진 3차원 그린 바디는 바람직하게는 대기를 포함하는 가스 상태의 산으로 처리된다. 적절한 공정은 예를 들어 US 2009/0288739 및 US 5,145,900에 기술되어 있다. 이 공정 단계 (iv)는, 본 발명에 따르면, 바람직하게는 결합제(B)의 용융 온도보다 낮은 온도에서 수행된다. 공정 단계 (iv)는 바람직하게는 결합제(B)의 용점보다 적어도 1°C 낮은 온도, 바람직하게는 결합제(B)의 용점보다 적어도 5°C 낮은 온도, 특히 바람직하게는 결합제(B)의 용점보다 적어도 10°C 낮은 온도에서 수행된다.
- [0278] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 3차원 그린 바디의 제조 방법이고, 이때 단계 (iv)에서 결합제(B)는 결합제(B)의 용점보다 낮은 온도에서 제거된다.
- [0279] 일반적으로, 공정 단계 (iv)는 20 내지 180°C, 특히 바람직하게는 100 내지 150°C 범위의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 공정 단계 (i)은 0.1 내지 24시간, 특히 바람직하게는 0.5 내지 12시간 동안 수행된다.
- [0280] 필요한 처리 시간은 처리 분위기에서의 처리 온도 및 산 농도 및 3차원 물체의 크기에 따라 달라진다.
- [0281] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 3차원 그린 바디의 제조 방법이고, 이때 단계 (iv)에서 결합제(B)는 산성 처리에 의해 제거된다.
- [0282] 본 발명의 공정 단계 (iv)에 적합한 산은 예를 들어 실온에서 기체 상태이거나 처리 온도 이하에서 기화될 수 있는 무기 산이다. 예로는 할로겐화 수소 및 질산이다. 할로겐화 수소는 불화 수소, 염화 수소, 브롬화 수소 및 요오드화 수소이다. 적합한 유기 산은 대기압에서 130°C 미만의 끓는점을 갖는 것들 예를 들어 포름산, 아세트산 또는 트라이플루오로아세트산 및 이들의 혼합물을 포함한다. 130°C 이상의 끓는점을 갖는 산 예를 들어 메탄설폰산이 또한 저 비점의 산 및/또는 물의 혼합물로서 투여되는 경우 공정 단계 (iv)에서 사용될 수 있다. 공정 단계 (iv)에 바람직한 산은 질산, 물 중의 10 중량%의 옥살산 용액 또는 물 중의 50 부피%의 메탄설폰산의 혼합물이다.

- [0283] 또한, BF₃ 및 이의 무기 에터와의 부가물을 산으로 사용할 수 있다.
- [0284] 캐리어 가스가 사용되는 경우, 캐리어 가스는 일반적으로 산을 통과하고 미리 산으로 로딩된다. 이러한 방식으로 산으로 로딩된 캐리어 가스는 이어서 공정 단계 (iv)가 수행되는 온도로 승온된다. 이 온도는 유리하게는 산의 응축을 피하기 위해 로딩 온도보다 높다. 바람직하게는, 공정 단계 (iv)가 수행되는 온도는 로딩 온도보다 적어도 1°C, 특히 바람직하게는 적어도 5°C, 가장 바람직하게는 적어도 10°C 높다.
- [0285] 계량 장치에 의해 캐리어 가스에 산을 혼합하고 산이 더 이상 응축될 수 없는 온도로 기체 혼합물을 가열하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 온도는 산 및/또는 캐리어 가스의 승화 및/또는 기화 온도보다 적어도 1°C, 특히 바람직하게는 적어도 5°C, 가장 바람직하게는 적어도 10°C 높다.
- [0286] 캐리어 가스는 일반적으로 탈결합제 단계의 반응 조건하에서 불활성인 임의의 기체이다. 본 발명에 따른 바람직한 캐리어 가스는 질소이다.
- [0287] 탈결합제는 결합제(B)의 폴리옥시메틸렌(POM), 성분 (b1)이 성분 (b1)의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 특히 바람직하게는 95 중량% 이상 제거될 때까지 계속된다. 이는 예를 들어 중량이 감소한 경우에 확인할 수 있다.
- [0288] 당업계의 통상의 지식을 가진 자는 탈결합제 단계의 온도에서 3차원 그린 바디에 포함된 무기 분말(IP)이 화학적 및/또는 물리적 반응을 겪을 수 있음을 알고 있다. 특히, 무기 분말(IP)의 입자는 함께 융합될 수 있고 무기 분말은 고체 상태 상 전이를 겪을 수 있다.
- [0289] 결합제(B)에 대해서도 동일하게 적용된다. 탈결합제 단계 동안, 결합제(B)의 조성이 변할 수 있다.
- [0290] 결과적으로, 본 발명의 일 실시양태에서, 공정 단계 (iv)에서 수득된 3차원 그린 바디에 포함된 무기 분말(IP) 및/또는 결합제(B)는 공정 단계 (iii)에서 수득된 3차원 브라운 바디에 포함된 무기 분말(IP) 및/또는 결합제(B)와 상이하다.
- [0291] 공정 단계 (iv) 다음에 3차원 브라운 바디가 소결되는 공정 단계 (v)가 수행될 수 있다. 공정 단계 (v)를 소결 공정이라고도 한다. 본 발명의 목적을 위한 용어 "공정 단계 (v)" 및 "소결 공정"은 동의어이며 본 발명 전체에 걸쳐 상호 교환 가능하게 사용된다.
- [0292] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 3차원 그린 바디를 제조하는 방법이고, 여기서 단계 (iv) 다음에 3차원 브라운 바디가 소결되어 3차원 소결체를 형성하는 단계 (v)가 수행된다.
- [0293] 소결 후, 3차원 물체는 3차원 소결체이다. 3차원 소결체는 무기 분말(IP)을 포함하고 본질적으로 결합제(B)를 함유하지 않는다.
- [0294] 본 발명에 따른 "결합제(B)를 본질적으로 함유하지 않음"은 3차원 소결체가 3차원 소결체의 총 부피를 기준으로 5 부피% 미만, 바람직하게는 2 부피% 미만, 특히 바람직하게는 0.5 부피% 미만 및 가장 바람직하게는 0.01 부피% 미만의 결합제(B)를 포함하는 것을 의미한다.
- [0295] 당업자는 소결 공정 중에 무기 분말(IP)을 함께 소결시켜 소결된 무기 분말을 수득하는 것을 알고 있다. 또한, 소결 공정 중에, 무기 분말(IP)은 화학적 및/또는 물리적 반응을 겪을 수 있다. 결과적으로, 3차원 브라운 바디에 포함된 무기 분말(IP)은 일반적으로 3차원 소결체에 포함된 소결된 무기 분말과 상이하다.
- [0296] 본 발명의 일 실시양태에서, 공정 단계 (iv) 이후 및 공정 단계 (v) 전에, 공정 단계 (iv)에서 수득된 3차원 브라운 바디는 바람직하게는 0.1 내지 12시간, 특히 바람직하게는 0.3 내지 6시간 동안, 바람직하게는 250 내지 700°C, 특히 바람직하게는 250 내지 600°C의 온도에서 가열되어 잔류 결합제(B)를 완전히 제거한다.
- [0297] 공정 단계 (v) 동안의 온도뿐만 아니라 지속 시간 및 분위기는 성분 (a)로서 혼합물(M)에 포함된 무기 분말에 의존한다. 소결 공정의 온도 프로그램, 지속 시간 및 분위기는 일반적으로 성분 (a)로서 혼합물(M)에 포함된 무기 분말(IP)의 요구에 적합하다. 공정 단계 (v)에 적합한 조건은 당업자에게 공지되어 있다.
- [0298] 일반적으로, 공정 단계 (v)는 무기 분말(IP) 및 결합제(B)에 대해 불활성인 가스 분위기하에서 수행된다. 전형적인 불활성 가스는 예를 들어 질소 및/또는 아르곤이다.
- [0299] 혼합물(M)에 포함된 무기 분말(IP)에 따라, 공기 중에서, 진공하에서 또는 수소 대기에서 공정 단계 (v)를 수행하는 것도 가능하다.

[0300] 공정 단계 (v)의 온도는 일반적으로 750 내지 1600℃, 바람직하게는 800 내지 1500℃, 특히 바람직하게는 850 내지 1450℃의 범위이다.