

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7078614号

(P7078614)

(45)発行日 令和4年5月31日(2022.5.31)

(24)登録日 令和4年5月23日(2022.5.23)

(51)国際特許分類

F I

B 2 9 C 64/118 (2017.01)

B 2 9 C 64/118

C 0 8 L 101/00 (2006.01)

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 77/00 (2006.01)

C 0 8 L 77/00

C 0 8 L 23/26 (2006.01)

C 0 8 L 23/26

C 0 8 L 67/02 (2006.01)

C 0 8 L 67/02

請求項の数 1 (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-521425(P2019-521425)

(86)(22)出願日 平成29年10月12日(2017.10.12)

(65)公表番号 特表2020-503186(P2020-503186
A)

(43)公表日 令和2年1月30日(2020.1.30)

(86)国際出願番号 PCT/US2017/056260

(87)国際公開番号 WO2018/075320

(87)国際公開日 平成30年4月26日(2018.4.26)

審査請求日 令和2年9月18日(2020.9.18)

(31)優先権主張番号 62/411,042

(32)優先日 平成28年10月21日(2016.10.21)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 390023674

イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール
・アンド・カンパニーE . I . DU PONT DE NEMO
URS AND COMPANY

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 5

・ウィルミントン・センターロード 9 7

4 . ビー・オー・ボックス 2 9 1 5 . チ

ェスナット・ラン・プラザ

(74)代理人 110001243

特許業務法人 谷・阿部特許事務所

(72)発明者 ビーター アンソニー フォックス

アメリカ合衆国 1 9 8 0 8 デラウェア
州 ウィルミントン ホスタ コート 2(72)発明者 スティーブン アール・オリアニ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 融着フィラメント製造のためのフィラメント組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

融着フィラメント製造に使用するためのフィラメントであって、ポリマー組成物を含み、
前記ポリマー組成物は、

a) 約 5 重量% ~ 約 6 0 重量% の、4 0 を超える融解ピーク温度を有する熱可塑性ポリ
マー A、

b) 約 9 5 重量% ~ 約 4 0 重量% の、2 0 を超える融解ピーク温度を有する熱可塑性ポリ
マー B、

c) 任意選択的に、約 0 . 1 ~ 3 重量% の粘度調整剤
を含み、

熱可塑性ポリマー A の前記融解ピーク温度は、熱可塑性ポリマー B の前記融解ピーク温度
より少なくとも 2 0 高く、

熱可塑性ポリマー A は、熱可塑性ポリマー B に分散され、及び

前記ポリマー組成物は、熱可塑性ポリマー A の前記融解ピーク温度より低く、且つ熱可塑
性ポリマー B の前記融解ピーク温度より高い温度で A S T M D 1 2 3 8 - 1 3 に従って
測定される、1 0 k g の重量を用いて少なくとも 0 . 1 g / 1 0 分のメルトインデックス
を有する、フィラメント。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

フィラメントの調製で使用するポリマー組成物、融着製造プロセスにおけるそのようなフィラメントの使用及びそのようなプロセスによって調製される物品が本明細書に開示される。

【背景技術】

【0002】

付加製造又は三次元印刷（3D印刷）としても知られている融着フィラメント製造は、組成物の連続層を堆積及び融着させて、規定の形状を有する物品を製造するプロセスである。「融着」とは、連続層が互いに接着すること、即ち融着された物品が有用なレベルの機械的強度を有することを意味する。

【0003】

融着フィラメント製造（FFF）は、材料が、フィラメント、繊維又はストランドとして多層の堆積を制御する3D印刷装置に入る特定の種類の融着製造プロセスである。フィラメントは、実質的に連続した形態で堆積装置に入ることを条件として、任意の断面形状又は大きさを有することができる。融着フィラメント製造は、ペレット又は粉末を使用することと比較して、材料の取り扱い及び堆積される材料の圧縮を単純化する。

【0004】

FFFのためのフィラメントに使用される熱可塑性樹脂は、いくつかの相反する要求に直面する。それらは、物品を形成し、事前に堆積された層に付着するために堆積時に容易に流動しなければならないが、その後の流動を実質的に停止して、印刷された物品の垂れ下がり及び歪みを防止しなければならない。ポリアミド、ポリオキシメチレン又はポリエステルなどの高い融解ピーク温度を有する熱可塑性樹脂は、完成品において望ましい特性を有するが、冷却時のそれらの結晶化速度は、層間接着に悪影響を及ぼし、印刷時に物品を歪ませる場合がある収縮又は反りを引き起こす。エチレンコポリマー、熱可塑性ポリウレタン及びコポリエステルなどの低い結晶性のポリマーは、FFFによって容易に加工され得るが、これらのポリマーから得られる物品は、剛性を欠く。タルク、シリカ、 TiO_2 又は $CaCO_3$ などの従来の無機充填剤を添加してこうしたポリマーの剛性を増加させると、フィラメント及び印刷された物品の密度が増加する。その場合、それぞれの堆積された層の重量が大きいほど、印刷時に物品により大きい応力がかかり、歪みが生じる可能性がある。更に、高い体積分率では、これらの充填剤が脆い物品を生じさせる場合があるか、又はフィラメントが印刷装置に摩耗を生じさせる可能性がある。

【0005】

ラフト及びブリムなどの印刷技術は、反りの問題を克服しようとして使用されてきたが、成功は限られていた。印刷後の加工は、多くの場合に実行可能な選択肢と見なされない。印刷プロセスは、多層の位置合わせを維持するために印刷ベッドへの十分な接着に依存するため、反りによって引き起こされる印刷ベッドからの剥離は、全面的な部品破損をもたらす場合がある。

【0006】

国際公開第2015/188307号パンフレットは、少なくとも1つの熱可塑性材料、無水マレイン酸、少なくとも1つの脂肪酸塩及び少なくとも1つのラジカル開始剤を含む、融着フィラメント製造のための組成物を開示している。熱可塑性樹脂は、エチレン-メタクリル酸コポリマー及びポリアミドを含み得る。

【0007】

米国特許第8,586,663号明細書は、アイオノマーが連続相である、ポリアミドとエチレン（メタ）アクリル酸アイオノマーとのブレンドを開示している。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

従って、望ましい収縮、反り及び印刷特性を有する物品を製造するために反り及び収縮の問題を克服する、FFFのための半結晶性熱可塑性樹脂を含むフィラメントの改良された組成物及びFFFによるこれらのフィラメントの加工方法の必要性が依然として存在する。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

略語

請求項及び本明細書は、以下に示す略語及び定義を使用して解釈すべきである。「M I」は、メルトインデックスを意味する。「%」は、用語パーセントを意味する。「w t %」は、重量%を意味する。「M P a」は、メガパスカルを意味する。

【0010】

定義

本明細書において使用される場合、冠詞「1つの(a)」は、1つ及び2つ以上を意味し、その指示対象の名詞を単数の文法上のカテゴリーに必ずしも限定しない。

10

【0011】

本明細書において、「約」及び「ちょうど又は約」という用語は、量又は値を修飾するために使用される場合、請求項又は本明細書に記載の列挙されている厳密な量又は値よりも多い又は少ない量又は値の近似値を意味する。近似値の厳密な値は、当業者が厳密な値への適切な近似として認識するものによって決定される。本明細書において使用される場合、請求項又は本明細書の記載中で正確に列挙されていない同様の値を伝える用語は、請求項又は本明細書の記載中で列挙されているものと均等な結果又は作用をもたらすことができ、そのため、当業者は、同様の値によって許容可能にもたらされるものとして認識するであろう。

【0012】

20

本明細書において使用される場合、「物品」という用語は、未完成の若しくは完成した品物、物、物体又は未完成の若しくは完成した品物、物若しくは物体の要素若しくは特徴を意味する。本明細書において使用される場合、物品が未完成である場合、「物品」という用語は、完成品になるために更に処理され得る形態、形状、構成を有する任意の品物、物、物体、要素、装置等を意味する場合がある。本明細書において使用される場合、「物品」という用語は、全体又はその一部を更に処理することなしに具体的な用途/目的に適切な形態、形状、構成である品物、物、物体、要素、装置等を意味する。

【0013】

物品は、部分的に完成し、更なる処理を待っているか、又はともに完成品を含むことになる他の要素/組立部品で組み立てられる1つ以上の要素又は組立部品を含むことができる。更に、本明細書において使用される場合、「物品」という用語は、物品のシステム又は構成を意味することができる。

30

【0014】

本明細書において使用される場合、「フィラメント」、「繊維」及び「ストランド」という用語は、交換可能に使用され得、断面が円形、楕円形又は平坦な形状であり得る細い糸状の物体を意味する。

【0015】

本明細書において使用される場合、「分散物」という用語は、熱可塑性ポリマー粒子が、熱可塑性粒子と異なる組成を有する連続熱可塑性ポリマー相に分散されている系を意味する。

40

【0016】

本明細書において使用される場合、「融解ピーク温度」という用語は、熱可塑性ポリマーが示差走査熱量計(DSC)を使用して加熱されるときの吸熱曲線のピーク温度を意味する。

【0017】

本明細書において使用される場合、分子又はポリマーを記載する用語は、2009年9月7日のIUPAC Compendium of Chemical Terminology version 2.15(International Union of Pure and Applied Chemistry)における専門用語に従う。

【0018】

50

図 1 を参照すると、3 D 印刷された部品の特性は、多くの場合に測定方向によって異なる。x y 平面に印刷された引張りバーなどの部品は、本明細書では、「平坦」に印刷されている又は「x y 方向」若しくは「y 方向」に印刷されていると称される。対応して、z x 平面に印刷された引張りバーなどの部品は、本明細書では、「垂直」に印刷されている又は「z x 方向」若しくは「z 方向」に印刷されていると称される。対応して、x z 平面に印刷された引張りバーなどの部品は、本明細書では、「縁上」に印刷されている又は「x 方向」とも称される「x z 方向」に印刷されると称される。材料の特性又は x y 及び x z 方向の材料から印刷された 3 D 部品の特性は、多層の堆積の方向に対して垂直に測定された特性を意味する。対照的に、材料の特性又は材料から z x 方向若しくは z 方向に印刷された 3 D 部品の特性は、多層の堆積の方向に対して平行に測定された特性を意味する。

10

【 0 0 1 9 】

範囲及び好ましい変形形態

本明細書に記載される任意の範囲は、特に明記されない限り、その端点を明確に包含する。範囲としての量、濃度又は他の値若しくはパラメーターの記載は、このような範囲の上限及び下限の対が本明細書に明示的に開示されるか否かに関わらず、任意の可能な範囲の上限及び任意の可能な範囲の下限から形成される全ての可能な範囲を具体的に開示する。本明細書に記載のポリマー組成物、化合物、プロセス及び物品は、本明細書中での範囲の定義で開示される具体的な値に限定されない。

【 0 0 2 0 】

本明細書に記載のプロセス、ポリマー組成物、化合物、混合物及び物品の材料、化学物質、方法、工程、値及び/又は範囲等についての任意の変形形態の本明細書における開示は、好ましい又は好ましくないとして特定されているかどうかに関わらず、材料、方法、工程、値、範囲等の任意の可能な組み合わせを含むことが具体的に意図されている。

20

【 0 0 2 1 】

本明細書において、式 (I) の硬化剤などの本明細書に記載の任意の化学種の化学名に関する命名の誤り又は誤字が存在する場合、化学名よりも化学構造が優先される。また、本明細書に記載の任意の化学種の化学構造中に誤りが存在する場合、当業者が、意図されている記述を理解する化学種の化学構造が優先される。

【 0 0 2 2 】

概要

物品の融着フィラメント製造に使用するためのフィラメントが本明細書に開示され、前記フィラメントは、ポリマー組成物を含み、前記ポリマー組成物は、

a) 約 5 重量% ~ 約 6 0 重量% の、4 0 を超える融解ピーク温度を有する熱可塑性ポリマー A、

b) 約 9 5 重量% ~ 約 4 0 重量% の、2 0 を超える融解ピーク温度を有する熱可塑性ポリマー B、

c) 任意選択的に、約 0 . 1 ~ 3 重量% の粘度調整剤を含み、

熱可塑性ポリマー A の融解ピーク温度は、熱可塑性ポリマー B の融解ピーク温度より少なくとも 2 0 高く、

熱可塑性ポリマー A は、熱可塑性ポリマー B に分散され、

ポリマー組成物は、熱可塑性ポリマー A の融解ピーク温度より低く、且つ熱可塑性ポリマー B の融解ピーク温度より高い温度で A S T M D 1 2 3 8 - 1 3 に従って測定される、1 0 k g の重量を用いて少なくとも 0 . 1 g / 1 0 分のメルトインデックスを有する。

【 0 0 2 3 】

また、融着フィラメント製造プロセスを使用して、本明細書に開示されているフィラメントから調製される物品が本明細書に開示される。このような物品は、単一の熱可塑性ポリマーを含む物品と比較して改善した反りを示す。融着フィラメント製造のためのフィラメントを製造するためのプロセスが本明細書で更に開示される。

【 0 0 2 4 】

30

40

50

具体的には、融着フィラメント製造プロセスで使用するためのフィラメントが本明細書に開示され、前記フィラメントは、ポリマー組成物を含み、前記ポリマー組成物は、熱可塑性ポリマー A と熱可塑性ポリマー B との混合物を含み、熱可塑性ポリマー A は、熱可塑性ポリマー B の融点より少なくとも 20 、好ましくは少なくとも 40 、より好ましくは少なくとも 60 高い融点を有する。

【発明を実施するための形態】

【0025】

融着フィラメントプロセスのためのフィラメントの調製に使用するための本明細書に記載のポリマー組成物は、連続相と、連続相内の分散相との分散物を含む。熱可塑性ポリマー B がポリマー組成物の連続相であり、且つ熱可塑性ポリマー A がポリマー組成物内の分散相であることが重要である。フィラメントの調製に使用される本明細書に記載のポリマー組成物は、熱可塑性ポリマー B の融解ピーク温度より高く、且つ熱可塑性ポリマー A の融解ピーク温度より低い温度で測定される、10 kg の重量を用いて少なくとも 0.1 g / 10 分の、ASTM D1238 - 13 によって測定されるメルトインデックスを示す。

好ましくは、ポリマー組成物は、熱可塑性樹脂 A の融解ピーク温度より少なくとも 10 低く、且つ熱可塑性樹脂 B の融解ピーク温度より少なくとも 10 高い温度で少なくとも 0.1 g / 10 分のメルトインデックスを示し、より好ましくは、ポリマー組成物は、熱可塑性樹脂 A の融解ピーク温度より少なくとも 20 低く、且つ熱可塑性樹脂 B の融解ピーク温度より少なくとも 20 高い温度で少なくとも 0.1 g / 10 分のメルトインデックスを示し、最も好ましくは、ポリマー組成物は、熱可塑性樹脂 A の融解ピーク温度より少なくとも 40 低く、且つ熱可塑性樹脂 B の融解ピーク温度より少なくとも 40 高い温度で少なくとも 0.1 g / 10 分のメルトインデックスを示す。

【0026】

本明細書に開示されるポリマー組成物のメルトインデックスは、熱可塑性ポリマー A の融点より低く、且つ熱可塑性ポリマー B より高い温度で測定されることが重要である。本明細書に開示されるポリマー組成物を含むフィラメントは、物品の 3D 印刷に使用される場合、熱可塑性ポリマー A が溶融状態でないように、熱可塑性ポリマー A より低く、且つ熱可塑性ポリマー B より高い温度に加熱される。

【0027】

本明細書に開示されるポリマー組成物を含むフィラメントの主な利点は、3D 印刷プロセスにおけるこのようなフィラメントの使用が、ポリマーの劣化又は物品の変形を引き起こすことなく、印刷するには高すぎる融点を有する熱可塑性ポリマーからの物品の製造を可能にすることである。このようなポリマーは、本明細書において熱可塑性ポリマー A として定義される。

【0028】

溶融状態にある熱可塑性ポリマー B における熱可塑性ポリマー A 粒子の分散物は、3D 印刷プロセスにおいて使用され、熱可塑性ポリマー A の融点より高い温度でフィラメントを加工する必要がなく、高融点熱可塑性ポリマー A を含む物品を製造することができる流動性溶融ポリマー組成物を生成する。換言すれば、本明細書に開示されるポリマー組成物は、熱可塑性ポリマー A の融点より十分に低い温度で熱可塑性ポリマー A を含む FFF による、3D 印刷された物品の製造を可能にする。本明細書に開示される新規なフィラメントから調製される 3D 印刷された物品は、熱可塑性ポリマー B の望ましい加工特性を保持しながら、熱可塑性ポリマー A の特性に起因する特性の改善を達成する。

【0029】

従って、本明細書に開示されるポリマー組成物から 3D 印刷された物品を製造する際、加工温度が熱可塑性ポリマー A の融点より高くないことが重要である。加工温度は、熱可塑性ポリマー B の融点より高くなければならず、得られたポリマー溶融物は、ASTM D1238 - 13 方法 A に従って測定される、10 kg の重量を用いて少なくとも約 0.1 g / 10 分のメルトインデックスを有する。メルトインデックスが約 0.1 g / 10 分未満であると、粘度が高くなりすぎて 3D 物品を容易に印刷することができない。

【 0 0 3 0 】

融着フィラメント製造プロセスを用いて、本明細書に開示される組成物を含むフィラメントから調製される物品は、熱可塑性ポリマー A 若しくは B を含む組成物、又は熱可塑性ポリマー B が熱可塑性ポリマー A に分散されている組成物を用いて調製される物品と比較して冷却時の収縮が少なく、歪みが少ない。

【 0 0 3 1 】

熱可塑性ポリマー A

フィラメントを調製するために本明細書に記載のポリマー組成物に使用される熱可塑性ポリマー A は、少なくとも 40 の融解ピーク温度を有し、熱可塑性ポリマー A の融点が熱可塑性ポリマー B の融解ピーク温度より少なくとも 20 高い、任意の熱可塑性ポリマーであり得る。適切な熱可塑性ポリマー A の例には、エチレンホモポリマー及びコポリマー、シンジオタクチック又はアイソタクチックプロピレンホモポリマー及びコポリマー、ポリアミド、ポリアミドコポリエステル、ポリアミドコポリエステル、ポリエステル、ポリエステルコポリエーテル、ポリエステルコポリエステル、ポリアセタール、ポリイミド、フルオロポリマー、ポリウレタン、ポリフェニレンスルフィド、シンジオタクチックポリスチレン、塩素化ポリエチレン及びポリ塩化ビニルが含まれる。

10

【 0 0 3 2 】

熱可塑性ポリマー A は、熱可塑性ポリマー B の融解ピーク温度より少なくとも 20 高い、好ましくは少なくとも 40 高い、より好ましくは少なくとも 60 高い融解ピーク温度を有する。

20

【 0 0 3 3 】

熱可塑性ポリマー A は、ポリマー組成物における熱可塑性ポリマー A 及び熱可塑性ポリマー B の総重量に基づいて約 5 重量% ~ 60 重量%、好ましくは 10 重量% ~ 60 重量%、最も好ましくは 20 重量% ~ 60 重量% のポリマー組成物を含む。

【 0 0 3 4 】

熱可塑性ポリマー B

フィラメントを調製するために本明細書に記載のポリマー組成物に使用される熱可塑性ポリマー B は、少なくとも 20 の融解ピーク温度を有し、熱可塑性ポリマー A の融解ピーク温度が熱可塑性ポリマー B の融解ピーク温度より少なくとも 20 高い、任意の熱可塑性ポリマーであり得る。適切な熱可塑性ポリマー B の例には、エチレンホモポリマー及びコポリマー、シンジオタクチック又はアイソタクチックプロピレンホモポリマー及びコポリマー、ポリアミド、ポリアミドコポリエステル、ポリアミドコポリエステル、ポリエステル、ポリエステルコポリエーテル、ポリエステルコポリエステル、ポリアセタール、ポリイミド、フルオロポリマー、ポリウレタン、ポリフェニレンスルフィド、シンジオタクチックポリスチレン、塩素化ポリエチレン及びポリ塩化ビニルが含まれる。

30

【 0 0 3 5 】

熱可塑性ポリマー B は、ポリマー組成物における熱可塑性ポリマー A 及び熱可塑性ポリマー B の総重量に基づいて 95 重量% ~ 40 重量%、好ましくは 90 重量% ~ 40 重量%、最も好ましくは 80 重量% ~ 40 重量% のポリマー組成物を含む。

【 0 0 3 6 】

ポリマー組成物

熱可塑性ポリマー A 及び熱可塑性ポリマー B は、本明細書に記載のポリマー組成物における異なるポリマーであり、熱可塑性ポリマー A 及び熱可塑性ポリマー B から調製されるポリマー組成物の形態は、熱可塑性ポリマー B が連続相であり、熱可塑性ポリマー A がポリマー組成物の連続相内で分散相を形成するものである。換言すれば、本明細書に記載の組成物は、単一相を含むことができない。

40

【 0 0 3 7 】

熱可塑性ポリマー A が、熱可塑性ポリマー B の連続相内における分散相を含むブレンド形態を達成することは、当業者に公知の技術によって達成することができる。これらの技術は、ブレンドを含む熱可塑性樹脂の粘度及び / 又は重量分率を変えること、混合条件を変

50

動させること、ブレンドにおける熱可塑性樹脂のための1つ以上の相溶化剤を含むこと、又はその場で、即ちブレンドプロセス中に一方又は両方の熱可塑性樹脂の粘度を変える成分を含むことを含む。その場で使用される粘度調整剤は、所望の分散相の形態を促進するために、一方又は両方の熱可塑性樹脂の粘度を増加又は減少させるように機能し得る。

【0038】

熱可塑性ポリマーA及び熱可塑性ポリマーBをそれぞれ含むポリマー組成物の例は、以下のものを含む。

- ポリアミド及び亜鉛中和エチレン-(メタ)アクリル酸コポリマー、
- ポリブチレン又はポリエチレンテレフタレート及びポリエステル-エーテルコポリマー、
- ポリアミド及びポリアミド-エーテル又はポリアミド-エステルコポリマー、
- ポリプロピレンホモポリマー又はコポリマー及びポリエチレンホモポリマー又はコポリマー、
- フッ化ビニリデンとポリエステルを含むフルオロポリマー、
- 酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、又はアクリル酸ブチルを含むポリエステル及びエチレンコポリマー。

10

【0039】

本明細書に開示されるポリマー組成物は、少なくとも0.1g/10分(10kg重量)のメルトインデックスを有する。メルトインデックスの絶対的な上限はないが、実用的な上限は、熱可塑性ポリマーAの融解ピーク温度より低く、且つ熱可塑性ポリマーBの融解ピーク温度より高い温度でASTM D1238-13に従って測定される、2kgの重量を用いて1000g/10分である。

20

【0040】

粘度調整剤

熱可塑性ポリマーBに分散された熱可塑性ポリマーAの重量パーセントに応じて、ポリマー組成物は、粘度調整剤を更に含み得る。粘度調整剤の例には、スチレン無水マレイン酸コポリマー、エチレン無水マレイン酸コポリマー、過酸化物、ポリイソシアネート、ポリエポキシド及びポリオキサゾリンが含まれる。他の無水物グラフトポリマー及びコポリマーも粘度調整剤として使用することができる。このような無水物グラフトコポリマーは、典型的には、約20モルパーセント~60モルパーセントの無水物モノマーを含む。

30

【0041】

存在する場合、粘度調整剤は、ポリマー組成物の総重量の約0.1~3重量パーセント、好ましくは0.5~2重量パーセントの濃度でポリマー組成物に添加され得る。粘度調整剤が使用されるとき、他の材料が存在しない場合、熱可塑性ポリマーA、熱可塑性ポリマーB及び粘度調整剤の濃度の合計は、100重量パーセントまでになることが理解される。

【0042】

粘度調整剤は、熱可塑性ポリマーAが約35重量パーセントを超える濃度でポリマー組成物に存在する場合に最も有用となり、熱可塑性ポリマーAが約35重量パーセント未満の濃度で存在する場合には一般的に必要とされない。

【0043】

ポリマー組成物を調製するためのプロセス

ポリマー組成物は、熱可塑性ポリマーA及び熱可塑性ポリマーB並びに任意選択的に粘度調整剤又は他の添加剤を、熔融熱可塑性ポリマーを混合するように設計された装置、例えば一軸又は二軸押出機、Banbury(登録商標)ミキサー、Farrel Continuous Mixer(FCM(商標))又は二本ロールミルに供給することによって作製できる。熱可塑性ポリマーは、それが熔融、混合、冷却される混合装置に供給され、必要に応じて冷却されたポリマー組成物をペレット化又は粒状化して、フィラメントの作製に使用するためのポリマー組成物を作製する。

40

【0044】

フィラメントを作製するためのプロセス

50

融着製造プロセスで使用するためのフィラメント、ストランド又は繊維は、当技術分野で知られている任意の方法によって形成することができる。例えば、本明細書に開示されているフィラメントは、以下のプロセス工程によって調製することができる。

1) ポリマー組成物のペレットが押出機に供給される工程であって、押出機における温度は、熱可塑性ポリマー B の融解ピーク温度よりも高く、且つ熱可塑性ポリマー A の融解ピーク温度よりも低い、工程、

2) ダイを通して溶融混合物を押し出し、且つ溶融混合物を冷却してフィラメントを形成する工程。

【0045】

或いは、本明細書に開示されるフィラメントは、以下のプロセス工程によって調製され得る。

1) 熱可塑性ポリマー A の融解ピーク温度より高い温度において、熱可塑性ポリマー A 及び熱可塑性ポリマー B 並びに任意選択的に粘度調整剤又は追加的な添加剤を混合して、溶融混合物を形成する工程、

2) ダイを通して溶融混合物を押し出し、且つ溶融混合物を冷却してフィラメントを形成する工程。

【0046】

物品を作製するためのプロセス

本明細書に記載のポリマー組成物は、融着製造プロセスによって物品を作製するためのフィラメント、繊維及びストランドを調製するために使用することができる。これらの熱可塑性組成物は、高溶融熱可塑性ポリマーを含む物品を、三次元印刷技術を使用して調製することを可能にする。このような物品は、単相組成物によって作製された物品と比較して望ましい特性を示す。

【0047】

本明細書に開示されるポリマー組成物を含むフィラメントから作製される物品は、ダイの温度が熱可塑性ポリマー A の融解ピーク温度より低い融着フィラメント製造によって調製することができる。

【0048】

融着フィラメント製造は、フィラメントから物品を作製するために一般的に使用されるプロセスである。一般的に、融着フィラメント製造において、本明細書に開示されるポリマー組成物を含むフィラメントは、加熱されたダイを通して供給され、ダイの温度は、10 kg の重量を用いて少なくとも 0.1 g / 10 分のメルトインデックスまでフィラメントを溶融するのに十分に高い。溶融フィラメントは、ダイから出て多層形状に堆積されて、所望の物品を形成する。堆積速度の制御は、フィラメント供給速度、フィラメント断面寸法並びにダイヘッド及び / 又は物品の運動速度を変えることによって変動され得る。

【0049】

より具体的には、本明細書に開示される物品は、以下のプロセス工程によって調製することができる。

1) ポリマー組成物を含むフィラメントを、熱可塑性ポリマー A の融解ピーク温度より低い、熱可塑性ポリマー B のピーク融解温度より高い温度において、加熱されたダイを通して供給して、ポリマー溶融物を形成する工程、

2) ポリマー溶融物を多層形状に堆積させて、所望の物品を形成する工程。

なお、本発明は、以下の発明を包含するものである。

1. 融着フィラメント製造に使用するためのフィラメントであって、ポリマー組成物を含み、前記ポリマー組成物は、

a) 約 5 重量% ~ 約 60 重量% の、40 を超える融解ピーク温度を有する熱可塑性ポリマー A、

b) 約 95 重量% ~ 約 40 重量% の、20 を超える融解ピーク温度を有する熱可塑性ポリマー B、

c) 任意選択的に、約 0.1 ~ 3 重量% の粘度調整剤

10

20

30

40

50

を含み、

熱可塑性ポリマー A の前記融解ピーク温度は、熱可塑性ポリマー B の前記融解ピーク温度より少なくとも 20 高く、

熱可塑性ポリマー A は、熱可塑性ポリマー B に分散され、及び

前記ポリマー組成物は、熱可塑性ポリマー A の前記融解ピーク温度より低く、且つ熱可塑性ポリマー B の前記融解ピーク温度より高い温度で ASTM D 1238 - 13 に従って測定される、10 kg の重量を用いて少なくとも 0.1 g / 10 分のメルトインデックスを有する、フィラメント。

2. 熱可塑性ポリマー A は、ポリアミドであり、且つ熱可塑性ポリマー B は、アイオノマーである、1 に記載のフィラメント。

10

3. 熱可塑性ポリマー A は、ポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンテレフタレートからなる群から選択され、且つ熱可塑性ポリマー B は、ポリエステル - エーテルコポリマーである、1 に記載のフィラメント。

4. 熱可塑性ポリマー A は、ポリアミドであり、且つ熱可塑性ポリマー B は、ポリアミド - エーテル及びポリアミド - エステルコポリマーからなる群から選択される、1 に記載のフィラメント。

5. 熱可塑性ポリマー A は、ポリプロピレンホモポリマー及びポリプロピレンコポリマーからなる群から選択され、且つ熱可塑性ポリマー B は、ポリエチレンホモポリマー及びポリエチレンコポリマーからなる群から選択される、1 に記載のフィラメント。

6. 熱可塑性ポリマー A は、ポリエステルであり、且つ熱可塑性ポリマー B は、エチレンビニルアセテートコポリマー、エチレンメチルアクリレートコポリマー、エチレンエチルアクリレートコポリマー及びエチレンブチルアクリレートコポリマーからなる群から選択される、1 に記載のフィラメント。

20

7. 融着フィラメント製造プロセスを用いて 1 に記載のフィラメントから調製される物品。

8. 粘度調整剤 (c) は、存在する、1 に記載のフィラメント。

9. 前記ポリマー組成物は、熱可塑性樹脂 A の融解ピーク温度より少なくとも 10 低く、且つ熱可塑性樹脂 B の融解ピーク温度より少なくとも 10 高い温度で少なくとも 0.1 g / 10 分のメルトインデックスを示す、1 に記載のフィラメント。

10. 1 に記載のフィラメントを作製するためのプロセスであって、

1) 熱可塑性ポリマー A の前記融解ピーク温度より高い温度において、熱可塑性ポリマー A 及び熱可塑性ポリマー B 並びに任意選択的に粘度調整剤又は追加的な添加剤を混合して、熔融混合物を形成する工程、

30

2) ダイを通して前記熔融混合物を押し出し、且つ前記熔融混合物を冷却してフィラメントを形成する工程

を含むプロセス。

11. 1 に記載のフィラメントを作製するためのプロセスであって、

1) 前記ポリマー組成物のペレットが押出機に供給される工程であって、前記押出機における温度は、熱可塑性ポリマー B の前記融解ピーク温度よりも高い、工程、

2) ダイを通して熔融混合物を押し出し、且つ前記熔融混合物を冷却してフィラメントを形成する工程を含むプロセス。

40

12. 融着フィラメント製造によって物品を作製するためのプロセスであって、

1) 1 に記載のポリマー組成物を含むフィラメントを、熱可塑性ポリマー A の前記融解ピーク温度より低い、熱可塑性ポリマー B の前記融解ピーク温度より高い温度において、加熱されたダイを通して供給して、ポリマー熔融物を形成する工程、

2) 前記ポリマー熔融物を多層形状に堆積させて、前記所望の物品を形成する工程を含むプロセス。

【0050】

図 1 は、試験バーを試験することができる様々な方向を視覚的に示す。

【0051】

50

【表 1】

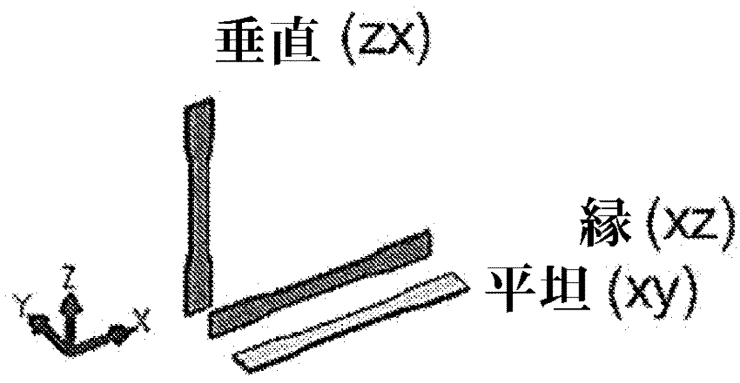


図 1

【実施例】

【0052】

以下の表で「E」として識別される例示的な化合物は、本明細書に記載及び列挙する化合物、プロセス及び物品の範囲を更に明らかにすることのみを意図し、限定するものではない。比較例は、以下の表で「C」として識別される。

【0053】

材料

- B 1 190 で2.16kgの荷重下において、89の融解ピーク温度及び4.5g/10分のMFRを有する亜鉛中和アイオノマー。
- B 2 190 で2.16kgの荷重下において、89の融解ピーク温度及び0.7g/10分のMFRを有する亜鉛中和アイオノマー。
- B 3 熱可塑性ポリマーBは、190 で2.16kgの荷重下において、170のピーク融点及び5g/10分のMFRを有するポリエステル-エーテルコポリマーである。
- A 1 262の融解ピーク温度及び47~51の相対粘度を有するポリアミド6/6。
- A 2 260の融解ピーク温度及び37~45の相対粘度を有する、ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸及びテレフタル酸の共重合単位を含むポリアミドコポリマー。
- A 3 250で2.16kgの荷重下において、225のピーク融点及び16g/10分のMFRを有するポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンテレフタレートコポリマー。
- A 4 250で2.16kgの荷重下において、225のピーク融点及び10g/10分のMFRを有するポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンテレフタレートコポリマー。
- VM SMA-1000、Cray Valley Corp.から入手可能である、ポリアミドのためのスチレン-無水マレイン酸コポリマー粘度調整剤。

【0054】

試験方法

ピーク融解温度は、ASTM D3418-15に従って測定した。

【0055】

メルトインデックス又はメルトフローレート(MFR)は、ASTM D1238-13手順Aに従って、10Kgの重量及び指定された温度を用いて測定した。結果は、グラム

/ 10分単位で報告される。

【0056】

曲げ弾性率(FM)は、ISO 178:2010、方法Aに従って測定した。

【0057】

フィラメントを作製するための手順

実施例E1～E4は、熱可塑性ポリマーA、熱可塑性ポリマーBを、及び実施例E2～E4では粘度調整剤を、300rpm及び280のバレル温度で作動するPrism(登録商標)18mm二軸押出機に添加することによって調製した。ポリマー組成物を、ダイを通して5～60の温度で水浴中に押し出し、続いてペレタイザーでポリマーブレンドを作製した。熱可塑性ポリマーA及び熱可塑性ポリマーBを含むポリマーブレンドの前述のペレットを、Zenith PEP-II溶解ポンプを備えたWerner & Pfleiderer 28mm二軸押出機に供給した。バレル温度は、200～250に設定した。フィラメントを、破損を防ぐ速度でストランドプラーによって動かし、スプールに巻き取った。引張り速度を調整することにより、2.85mm及び1.75mmの2つの直径のフィラメントを作製した。

10

【0058】

実施例E5、E6、C1及びC2は、熱可塑性ポリマーA、熱可塑性ポリマーBを、及びE5及びE6では粘度調整剤を、300rpm及び280のバレル温度で作動するBerstorff(登録商標)23mm二軸押出機に添加することによって調製した。ポリマー組成物を、ダイを通して5～60の温度の水浴中に押し出し、続いてペレタイザーでポリマーブレンドを作製した。熱可塑性ポリマーA及び熱可塑性ポリマーBを含むポリマーブレンドの前述のペレットを、任意選択的にZenith PEP-IIメルトポンプを備えたWerner & Pfleiderer 28mm二軸押出機に供給した。バレル温度は、200～250に設定した。フィラメントを、破損を防ぐ速度でストランドプラーによって動かし、スプールに巻き取った。引張り速度を調整することにより、2.85mm及び1.75mmの2つの直径のフィラメントを作製した。

20

【0059】

実施例E7～E9は、熱可塑性ポリマーA、熱可塑性ポリマーBを、300rpm及び240のバレル温度で作動するWerner & Pfleiderer 28mm二軸押出機に添加することによって調製した。ポリマー組成物を、ダイを通して5～60の温度の水浴中に押し出し、続いてペレタイザーでポリマーブレンドを作製した。熱可塑性ポリマーA及び熱可塑性ポリマーBを含むポリマーブレンドの前述のペレットを、任意選択的にZenith PEP-IIメルトポンプを備えた

30

【数1】

$$1\frac{1}{4}$$

インチBrabender単軸押出機に供給した。バレル温度は、180～210に設定した。ポリマー組成物を、ダイを通して5～60の温度で水浴中に押し出してフィラメントを作製した。フィラメントを、破損を防ぐ速度でストランドプラーによって動かし、スプールに巻き取った。引張り速度を調整することにより、2.85mm及び1.75mmの2つの直径のフィラメントを作製した。

40

【0060】

【表 2】

表 1

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	C1	C2	C3	C4
B1	70	59.6	49.5	39.4					100	
B2					60	59.6	60	60		100
A1	30	40	50	60		40	40			
A2					39.6			40		
VM		0.4	0.5	0.27	0.4	0.4				
物理的特性										
MI	18.4	44.2	16.7	0.27	3.3	1.2	NF*	0.02		
FM (MPa)	482	572	739	915	491	778	1051	878	338	330
*NF-流動なし										

10

【0061】

表 1 は、たとえ熱可塑性ポリマー A 1 及び A 2 が少なくとも 260 の融点を有していても、実施例 E 1 ~ E 6 の全てが、220 として測定したときに少なくとも 0.1 g / 10 分のメルトインデックスを表すことを示す。実施例 E 1 ~ E 4 は、熱可塑性ポリマー B 1 単独 (C 3) より少なくとも 42 パーセント大きい曲げ弾性率値を示す。実施例 E 5 ~ E 6 は、熱可塑性ポリマー B 2 単独 (C 4) より少なくとも 48 パーセント大きい曲げ弾性率値を示す。

20

【0062】

表 1 の組成物を含むフィラメントを使用して F F F プロセスから物品を作製した場合、物品は、目に見える反りがなく、望ましい視覚的魅力を有する優れた表面平滑性を示した。

【0063】

E 2 ~ E 6 は、熱可塑性ポリマー A の熱可塑性ポリマー B の連続相への分散を促進するために粘度調整剤の有利な使用を実証している。C 1 は、C 1 が粘度調整剤を含まないことを除いて E 6 と本質的に同一である。C 1 は、少なくとも 0.1 g / 10 分のメルトインデックスを示さない。E 3 は、分散相濃度が 50 重量%であっても優れた F F F 性能をもたらした。E 6 及び C E 1 は、主に 0.4 重量%の粘度調整剤の存在によって異なる。E 6 は、220 で容易に流動し、C 1 は、試験条件下ではまったく流動しない。

30

【0064】

【表 3】

表 2

	E7	E7	E8	E8	E9	E9	C5	C5	C6	C6
B3	85	85	75	75	75	75				
A3	15	15	25	25			100	100		
A4					25	25			100	100
MI	高い**	49.4	57.9	17.9	60.3	21.4	NF*	NF*	NF*	NF*
MI (温度)	220	200	220	200	220	200	220	200	220	200
*NF-流動なし、高い**-流動が速すぎて測定できず										

40

【0065】

表 2 の結果は、試験温度で容易に流動しない C 5 及び C 6 と比較して、望ましい M I を有

50

する実施例 E 7 ~ E 9 からの 3 D 印刷のためのフィラメントを調製する利点を示す。

【 0 0 6 6 】

融着フィラメント製造

破断引張り応力及び破断引張り歪みは、実施例に指定されたタイプ 5 A 又はタイプ 1 B A のバーを用いて I S O 5 2 7 - 2 : 2 0 1 2 に従って測定した。「平坦」タイプ 5 A 及びタイプ 1 B A のバーをプリンターベッドに直接印刷した。長方形から適切なダイを用いて「垂直」タイプ 5 A のバーをプレスした。長方形のサイズは、長さ 8 0 mm × 幅 2 mm × 高さ 8 5 mm であった。これは、2 つの支持側壁（長さ 2 0 mm × 幅 2 mm × 高さ 8 5 mm）及び 2 0 線のブリムで縦方向に印刷された。或いは、「垂直」タイプ 5 A のバーは、細いストランドによって支持のための中央の支柱に接続され、2 0 線のブリムで印刷された 4 つのタイプ 5 A のバーで、s t l ファイルを使用して印刷した。バーを中央の支柱からハサミで簡単に分離した。長方形から適切なダイを用いて「垂直」タイプ 1 B A のバーをプレスした。タイプ 1 B A のバーの場合、長方形のサイズは、長さ 8 0 mm × 幅 2 mm × 高さ 9 0 mm であった。これを 2 つの支持側壁（長さ 2 0 mm × 幅 2 mm × 高さ 9 0 mm）及び 2 0 線のブリムで垂直方向に印刷した。「縁上」タイプ 1 B A のバーを、引張りバー自体に使用されているのと同じ材料を使用して支持材料で印刷した。支持材料をハサミで容易に取り除いた。全てのバーを 1 つのシェル及び 4 5 / - 4 5 度の 1 0 0 % 充填で印刷した。

10

【 0 0 6 7 】

比較例における S u r l y n（登録商標）アイオノマーのフィラメントを作製するためのプロセス：アイオノマー（A）を含むフィラメントは、アイオノマーペレットを Z e n i t h P E P - I I メルトポンプを備えた 2 8 mm 二軸押出機に供給することによって作製した。使用する個々のアイオノマーに応じて、バレル温度及びメルトポンプ温度を 1 7 0 ~ 2 4 0 に設定した。熱い溶融物がダイから出てきたら、これを 5 ~ 6 0 の急冷温度で水浴中において急冷した。急冷したフィラメントを、ストランドブラーで速度を制御しながら動かし、スプールに巻き取った。公称 2 . 8 5 mm 及び 1 . 7 5 mm の 2 つの直径のフィラメントを、引張り速度を調節することによって作製した。

20

【 0 0 6 8 】

本明細書に記載の実施例では、指定された通りに以下のプリンターを使用した。（a）公称 2 . 8 5 mm フィラメントを使用した、標準直接駆動押出機及び 0 . 5 mm のノズルを備えた L u l z b o t（登録商標）M i n i（A l e p h O b j e c t s , I n c .（L o v e l a n d , C O））。（b）公称 2 . 8 5 mm のフィラメントを使用した、f l e x y s t r u d e r 直接駆動押出機及び 0 . 6 mm のノズルを備えた L u l z b o t（登録商標）M i n i（A l e p h O b j e c t s , I n c .（L o v e l a n d , C O））。（c）公称 2 . 8 5 mm のフィラメントを使用した、f l e x y s t r u d e r 直接駆動押出機及び 0 . 6 mm のノズルを備えた L u l z b o t（登録商標）T A Z 6（A l e p h O b j e c t s , I n c .（L o v e l a n d , C O））。（d）公称 2 . 8 5 mm のフィラメントを使用した、2 つの間接駆動装置及び 1 つの直接駆動押出機を備え、全て 0 . 4 mm のノズルを備えた 3 n t r A 4 v 3（3 n t r , O l e g g i o , I t a l y ; P o r t l a n d , O R の P l u r a l A M から入手可能）。（e）公称 1 . 7 5 mm のフィラメントを使用した、直接駆動押出機及び 0 . 3 5 mm のノズルを備えた M a k e r g e a r M 2（M a k e r g e a r , L L C ; B e a c h w o o d , O H）。

30

40

【 0 0 6 9 】

引張り特性は、平坦及び垂直タイプ 5 A の試験バー C 3 及び E 1 について、並びに E 7 において平坦、縁上及び垂直タイプ 1 B A の試験バーについて表 2 に報告する。

【 0 0 7 0 】

C 3 におけるバーは、f l e x y s t r u d e r 及び 0 . 6 mm のノズルを備えた L u l z b o t（登録商標）M i n i を使用して印刷した。調整されていないフィラメント（例えば、周囲条件に 1 週間超曝された）を使用して、バーを 3 0 mm / 秒で 0 . 2 5 mm の層の高さで印刷した。平坦バー及び垂直バーの印刷において、ノズル温度は、2 0 0 で

50

あり、ベッド温度は、60 であった。垂直バーは、支持のための中央の支柱に細いストランドで接続された4つのタイプ5Aのバーで印刷した。

【0071】

E1におけるバーは、標準直接駆動押出機及び0.5mmのノズルを備えたLulzbot（登録商標）Miniで印刷した。調整されていないフィラメント（例えば、周囲条件に1週間超曝された）を使用して、バーを30mm/秒で0.25mmの層の高さで印刷した。平坦バーの印刷において、ノズル温度は、210 であり、ベッド温度は、85 であった。垂直バーの印刷において、ノズル温度は、225 であり、ベッド温度は、85 であった。垂直バーは、支持のための中央の支柱に細いストランドで接続された4つのタイプ5Aのバーで印刷した。

【0072】

直接駆動押出機及び0.4mmのノズルを使用して、3nt r A4v3でE3のバーを印刷した。調整されたフィラメント（例えば、20～25mm/Hgの真空下、80 で最低24時間乾燥させた）を用いてバーを10mm/秒で印刷した。ノズル温度は、205 であり、ベッド温度は、40 であり、110%の流量を使用した。

【0073】

表3は、本明細書に開示されるフィラメントが、一般的なデスクトップ3Dプリンターを用いて標準的なノズルサイズを用いて印刷され得ることを示す。C3と比較して、E1では、平坦及び垂直の両方でより高い弾性率が観察され、エチレンコポリマーのマトリックスに分散されたナイロンが、3D印刷された物品の弾性率を増大させる能力を示す。これは、195～225 の範囲のノズル温度において、様々なプリンターでC3の平坦タイプ及び垂直タイプ5Aのバーを印刷することによって更に検証された。例えば、ノズル温度210 及び225 、ベッド温度85 の3nt r A4v3では、平坦弾性率は、それぞれ288MPa及び289MPaと測定された。340MPaは、C3について測定された最大平坦弾性率であり、これは、E1について測定された494MPaの平坦弾性率より低い。Maker gear M2で垂直バーを印刷したとき、225 で335MPaの垂直弾性率がC3について測定され、これは、C3について測定された最大垂直弾性率であり、E1について測定された476MPaの垂直弾性率より低い値である。

【0074】

【表4】

表3

	破断引張り応力(MPa)			破断公称歪み(%)			弾性率(MPa)		
	平坦	縁	垂直	平坦	縁	垂直	平坦	縁	垂直
C3	20	NM	9	140	NM	4	340 ^a	NM	263 ^b
E1	21	NM	13	74	NM	2	494 ^a	NM	576 ^b
E7	13	14	9	807	726	329	17	32	31
^a C3について測定された最大平坦弾性率は、195℃～225℃で340MPaであった。 ^b C3について測定された最大垂直弾性率は、195℃～225℃で335MPaであった。 NM:測定されず									

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L	77/12 (2006.01)	C 0 8 L	77/12	
C 0 8 L	23/10 (2006.01)	C 0 8 L	23/10	
C 0 8 L	23/04 (2006.01)	C 0 8 L	23/04	
B 3 3 Y	10/00 (2015.01)	B 3 3 Y	10/00	
B 3 3 Y	70/00 (2020.01)	B 3 3 Y	70/00	
B 3 3 Y	40/00 (2020.01)	B 3 3 Y	40/00	
B 2 9 C	64/314 (2017.01)	B 2 9 C	64/314	
B 2 9 C	48/05 (2019.01)	B 2 9 C	48/05	
D 0 1 F	6/90 (2006.01)	D 0 1 F	6/90	3 1 1 E

アメリカ合衆国 1 9 3 5 0 ペンシルベニア州 ランデンバーグ バトンウッド ロード 4 3 0

審査官 関口 貴夫

(56)参考文献

米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 1 2 2 5 4 1 (U S , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 0 6 8 6 7 8 (U S , A 1)

特開 2 0 0 7 - 0 5 1 2 3 7 (J P , A)

特開 2 0 1 6 - 1 6 9 4 5 6 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

B 2 9 C 6 4 / 0 0 - 6 4 / 4 0

B 3 3 Y 1 0 / 0 0 、 4 0 / 0 0 、 7 0 / 0 0