

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7097355号

(P7097355)

(45)発行日 令和4年7月7日(2022.7.7)

(24)登録日 令和4年6月29日(2022.6.29)

(51)国際特許分類

F I

B 2 9 C 64/118 (2017.01)

B 2 9 C 64/118

B 3 3 Y 80/00 (2015.01)

B 3 3 Y 80/00

B 3 3 Y 10/00 (2015.01)

B 3 3 Y 10/00

C 0 8 L 33/02 (2006.01)

C 0 8 L 33/02

C 0 8 L 23/26 (2006.01)

C 0 8 L 23/26

請求項の数 6 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-520800(P2019-520800)

(86)(22)出願日 平成29年10月12日(2017.10.12)

(65)公表番号 特表2020-500112(P2020-500112
A)

(43)公表日 令和2年1月9日(2020.1.9)

(86)国際出願番号 PCT/US2017/056269

(87)国際公開番号 WO2018/075323

(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10月9日(2020.10.9)

(31)優先権主張番号 62/411,076

(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 502141050

ダウ グローバル テクノロジーズ エル
エルシーアメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
，ミッドランド，エイチ エイチ ダウ
ウェイ 2 2 1 1

(74)代理人 100092783

弁理士 小林 浩

(74)代理人 100095360

弁理士 片山 英二

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(72)発明者 リンダ カイエ ジョンソン

アメリカ合衆国 1 9 8 0 3 デラウェア
州 ウィルミントン バーンリー ロード
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アイオノマーを含むフィラメントおよび融着フィラメント製造における使用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

フィラメントが3D印刷されてなる物品であって、前記フィラメントは、アイオノマー（A）を含み、前記アイオノマー（A）は、ベース樹脂（B）から調製され、ベース樹脂（B）は、エチレンおよび少なくとも1種のC₃～C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーから調製され、ベース樹脂（B）のカルボン酸部位は、亜鉛またはリチウムによって10～99.5パーセント中和され、前記少なくとも1種のC₃～C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、ベース樹脂（B）の重量に基づいて2重量パーセント～30重量パーセントで存在し、アイオノマー（A）は、6.3以下の中和相対パーセントを有する、物品。

【請求項2】

前記C₃～C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーが、メタクリル酸を含む、請求項1に記載の物品。

【請求項3】

前記ベース樹脂（B）のカルボン酸部位は、亜鉛によって中和される、請求項1または2に記載の物品。

【請求項4】

フィラメントから3D印刷された物品を作製するための方法であって、前記方法は、3D

プリンターを用いて複数の層を堆積して、前記3D印刷された物品を形成する工程を含み、前記フィラメントは、ベース樹脂(B)から調製されたアイオノマー(A)を含み、ベース樹脂(B)は、エチレンおよび少なくとも1種のC₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーから調製され、ベース樹脂(B)のカルボン酸部位は、亜鉛またはリチウムによって10~99.5パーセント中和され、前記少なくとも1種のC₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、ベース樹脂(B)の重量に基づいて2重量パーセント~30重量パーセントで存在し、アイオノマー(A)は、6.3以下の中和相対パーセントを有する、方法。

10

【請求項5】

前記C₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーが、メタクリル酸を含む、請求項4に記載の方法。

【請求項6】

前記ベース樹脂(B)のカルボン酸部位は、亜鉛によって中和される、請求項4または5に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

エチレンコポリマーから調製されたアイオノマーを含むフィラメント、融着フィラメント製造(FFF)印刷プロセスにおけるこれらのフィラメントの使用およびこれらのFFFプロセスから得られる物品が本明細書に開示される。

20

【背景技術】

【0002】

三次元(3D)印刷またはFFF印刷としても知られる付加製造は、1つ以上の付加製造技術を使用して、3D部品のデジタル表示(たとえば、AMFおよびSTLフォーマットファイル)から3D部品を印刷または他に製造するために使用される。組成物の連続層を堆積および融着させて、規定の形状を有する物品を製造する。「融着」という用語は、連続する層が互いに接着することを意味する。市販の付加製造技術の例には、押出系技術、噴射、選択的レーザー焼結、粉末/バインダー噴射、電子ビーム溶融およびステレオリソグラフィープロセスが含まれる。これらの技術のそれぞれにおいて、3D部品のデジタル表示は、最初に複数の水平層に切り分けられる。切り分けられたそれぞれの層において、次いでツールパスが生成され、これは、所望の層を印刷するために特定の付加製造システムに指示を与える。

30

【0003】

前述のプロセスのいくつか、特に高出力レーザーの使用を伴うレーザー系プロセスは、費用がかかる場合がある。より経済的であるのは、融着フィラメント製造(FFF)であり、フィラメント、繊維またはストランドが3D印刷装置に入り、加熱ノズルを通してフィラメントを押し出すことによって3D物体が形成される、特定の種類の融着製造プロセスであり、この場合、フィラメントが溶融して層を形成し、押出後にそれぞれの層が硬化し、即ち層毎の堆積である。融着フィラメント製造は、ペレットまたは粉末を使用する場合と比較して、材料の取り扱いおよび堆積される材料の圧縮を単純化する。

40

【0004】

融着フィラメント製造に使用される材料は、広いノズル/ホットエンド温度範囲に適合することが有利である。たとえば、場合により、ノズル温度を上昇させると、層間接着力を向上させ、3D印刷された部品の機械的性能を向上させることができる。他の例では、依然として機能的および審美的特性を保持しながら、より低いノズル温度で印刷することができる材料は、3D印刷された部品におけるダークスポットの発生の減少とともに、多様なFFFプリンターとの幅広い適合性を示す。これらのダークスポットは、少量の押し出された材料がホットノズルに付着し、それによって分解され、続いて3D印刷された部品

50

上に堆積することによって引き起こされる。

【0005】

3Dプリンターは、広範囲の環境で使用され、多くの場合に相対湿度が高いため、耐湿性フィラメントが融着フィラメント製造に使用される必要もある。フィラメントが水分を吸収した場合、高すぎる温度で印刷すると、巨視的な気泡、粗い表面をもたらす、破断伸びのパーセントの低下などの機械的特性が損なわれる。この理由のために、いくつかの材料にとって印刷前に乾燥することが有効である。工業環境では、この乾燥は、典型的には真空オーブン中において高温で行われ、これは、家庭および教育環境では容易に実行できない。これは、印刷プロセスに時間、コストおよび保管上の問題をもたらす。耐湿性は、軟化温度が低いポリマーにとって特に重要であり、なぜなら、これらのフィラメントのスプールから水分を除去するのに必要な温度は、フィラメントストランドの固着をもたらすことが多いからである。3Dプリンターのホットエンドへのフィラメントの連続供給を確実にするために、低い軟化温度を有するポリマーの乾燥したフィラメントは、頻繁にスプール解除され、かつ再スプールされなければならない。

10

【0006】

エチレンコポリマー（ECP）は、可撓性／剛性、強度および低い軟化温度の様々な組み合わせを有する。ECPは、食品包装、履物用フォーム、自動車部品および香水キャップなどの装飾品に使用されている。エチレンおよびメタクリル酸を含むエチレンコポリマーのナトリウムアイオノマー（T-Lyne, Taulman 3D）は、2015年に3D印刷市場に導入された。FFFに使用される2つの最も一般的な材料の1つであるポリ乳酸（PLA）と同様に、T-Lyneは、低い反りの加熱ベッドを使用せずに印刷することができ、広範囲のプリンターと適合性がある。

20

【0007】

PLAと同様に、T-Lyneは、感湿性に直面し、長期間湿度に曝された後または高湿度環境で印刷された場合および対応する印刷された部品を用いた場合、ノズル温度範囲が低下および制限され、気泡を示し、強度が低下する。更に、たとえ乾燥したT-Lyneから印刷された部品でも、x方向およびy方向に測定した破断伸びと比較して、著しく低いz方向の破断伸びを示す。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

従って、3D印刷プロセス、特に広いノズル温度範囲を示すFFFプロセスにおいて有用な耐湿性ECPの必要性が存在する。得られる3D印刷された物品の性能特性を向上させるため、特にz方向の特性を向上させるために有用なECPの必要性も存在する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

アイオノマー（A）を含むフィラメントが本明細書において開示され、前記アイオノマー（A）は、ベース樹脂（B）から調製され、

ベース樹脂（B）は、エチレンおよび少なくとも1種のC₃～C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーから調製され、

40

ベース樹脂（B）のカルボン酸部位は、亜鉛またはリチウムによって10～99.5パーセント中和され、および

少なくとも1種のC₃～C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、ベース樹脂（B）の重量に基づいて約2重量パーセント～約30重量パーセントで存在する。

【0010】

また、調整されたまたは調整されていないフィラメントから調製される3D印刷された物品が本明細書に開示され、前記フィラメントは、アイオノマー（A）を含み、前記アイオノマー（A）は、ベース樹脂（B）から調製され、

ベース樹脂（B）は、エチレンおよび少なくとも1種のC₃～C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーから調製され、

50

ベース樹脂（Ｂ）のカルボン酸部位は、亜鉛またはリチウムによって１０～９９．５パーセント中和され、および
少なくとも１種のＣ₃～Ｃ₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、ベース樹脂（Ｂ）の重量に基づいて約２重量パーセント～約３０重量パーセントで存在する。

【００１１】

調整されたまたは調整されていないフィラメントから３Ｄ印刷された物品を調製するための方法が本明細書に更に開示され、前記方法は、３Ｄプリンターを用いて複数の層を堆積して、前記３Ｄ印刷された物品を形成する工程を含み、
前記フィラメントは、アイオノマー（Ａ）を含み、前記アイオノマー（Ａ）は、ベース樹脂（Ｂ）から調製され、

10

ベース樹脂（Ｂ）は、エチレンおよび少なくとも１種のＣ₃～Ｃ₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーから調製され、

ベース樹脂（Ｂ）のカルボン酸部位は、亜鉛またはリチウムによって１０～９９．５パーセント中和され、および

少なくとも１種のＣ₃～Ｃ₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、ベース樹脂（Ｂ）の重量に基づいて約２重量パーセント～約３０重量パーセントで存在する。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

略語

請求項および本明細書は、以下に示す略語および定義を使用して解釈すべきである。「％」は、用語パーセントを意味する。「モル％」は、モルパーセントを意味する。「重量％」は、重量パーセントを意味する。「Temp」は、本明細書では「温度」の略語として使用される。

20

【００１３】

範囲およ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、濃度また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およ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およ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。本明細書に記載の化合物、方法および物品は、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。

30

【００１４】

本明細書に記載の方法、化合物および物品の材料、化学物質、方法、工程、値および／また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、好ましいまた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。請求項についての正確かつ十分な裏付けを与えることを目的として、任意の開示の組み合わせは、本明細書に記載の方法、化合物および物品の好ましい変形形態である。

【００１５】

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つおよび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。

40

【００１６】

本明細書において、「約」および「ちょうどまたは約」という用語は、量または値を修飾するために使用される場合、請求項または本明細書に記載の列挙されている厳密な量または値よりも多いまたは少ない量また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、請求項また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、請求項また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また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

50

るものとして認識するであろう。

【0017】

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、物体また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、物品が完成している場合、「物品」という用語は、全体また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。

10

【0018】

物品は、部分的に完成し、かつ更なる処理を待っているか、また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つ以上の要素また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、物品のシステムまたは構成を意味することができる。

【0019】

本明細書において使用される場合、融着フィラメント製造（FFF）は、融着堆積モデリング（FDM）としても知られている押出系プロセスである。三次元物体は、熱可塑性材料を含むフィラメントを、加熱ノズルを通して押し出して、押出後に固化する層を形成することにより製造される。典型的には、プロセスの詳細および工程は、以下の通りである。フィラメントは、コイルから巻き戻されて、加熱された押出ノズルに供給され、これは、フローを制御するためにオンまたはオフにすることができる。ワーム駆動装置は、フィラメントを制御された速度でノズルに押し込む。ノズルは、フィラメントを、その熔融温度および／またはガラス転移温度を超えて加熱し、熔融材料／フィラメントは、押出ヘッドによって基材に堆積されて層を形成する。後続の層が前の層の上部に堆積される。それぞれの層が堆積された後、基材に対するプリントヘッドの位置は、（ xy 平面に垂直な） z 軸に沿ってインクリメントされ、次いでデジタル表示に類似する3D部品を形成するためにプロセスが繰り返される。複層の積み重ねで3Dプリンターのベース上に層を形成すると直ちに、実質的に材料が固化し、所望の三次元物体を形成するように、典型的には、使用される熱可塑性材料が選択され、熔融物の温度が制御される。

20

【0020】

本明細書において使用される場合、支持層または支持構造は、典型的には、張り出し部位の下または構築中の3D部品のキャビティ内に構築され、部品材料自体によって支持されない層または構造を意味する。支持構造は、部品材料を堆積させるのと同じ堆積技術を利用して構築することができる。ホストコンピュータは、形成されている3D部品の張り出しセグメントまたは自由空間セグメントのための支持構造として作用する更なる幾何学的形状を生成する。その後、印刷プロセス中、生成された幾何学的形状に従って支持材料が堆積される。支持材料は、製造中に部品材料に付着し、印刷プロセスが完了したときに完成した3D部品から除去可能である。支持構造は、材料自体から生成され得、または第2のノズルを使用して別の材料から形成され得る。

30

【0021】

3D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。 xy 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」に印刷されているまたは「 xy 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、 zx 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」に印刷されているまたは「 zx 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、 xz 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」に印刷されているまたは「 x 方向」とも称される「 xz 方向」に印刷されると称される。材料の特性または xy および xz 方向の材料から印刷された3D部品の特性は、層毎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、材料の特性または材料から zx 方向若しくは z 方向に印刷された3

40

50

D 部品の特性は、層毎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。

【0022】

本明細書において使用される場合、「アイオノマー」という用語は、エチレンおよび $C_3 \sim C_8 \alpha$ 、 β エチレン性不飽和カルボン酸を含むエチレンコポリマーを意味し、この場合、カルボン酸官能基は、ナトリウム、マグネシウム、リチウムまたは亜鉛などの金属で少なくとも部分的に中和されている。「ベース樹脂」(B) という用語は、アイオノマー (A) を形成するための中和前のエチレンコポリマーの組成物を意味する。ベース樹脂 (B) における酸重量パーセント (酸重量%) は、ベースにおける全ての α 、 β エチレン性不飽和カルボン酸モノマーおよびエチレンの総重量に基づく。ベース樹脂 (B) の酸重量パーセントは、滴定により較正された標準を用いてフーリエ変換赤外分光光度法 (FTIR 分析) により測定される。中和度は、いくつかの技術によって測定することができる。従って、赤外分析を使用し、吸収帯をもたらす変化から中和度を計算することができる。別の方法は、強塩基を用いたイオン性コポリマーの溶液の滴定を含む。更に別の方法は、蛍光 X 線を含む。全てのこれらの方法は、当業者の技術の範囲内である。

【0023】

本明細書において使用される場合、「調整された」という用語は、最低 24 時間にわたり、 $20 \sim 25 \text{ mm/Hg}$ の真空下で $55 \sim 65^\circ\text{C}$ において加熱チャンバまたはオーブン内で乾燥されたフィラメントの状態を意味する。「調整されていない」という用語は、最低 1 週間にわたって周囲条件で保存されたフィラメントの状態を意味する。本明細書において使用される場合、「周囲条件」は、約 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲の温度および約 $35\% \sim 60\%$ の範囲の相対湿度での環境を意味する。

【0024】

本明細書において使用される場合、「相対強度」という用語は、式 1 で以下に示すように、試験試料についての破断引張り強度と破断伸びとの積を意味する。

相対強度 = (破断引張り強度) (破断伸び% / 100) (1)

式中、破断引張り強度および破断伸びパーセントは、それぞれ試験試料について ISO 527-2:2012 に従って測定される。従って、試験試料の相対強度は、部品強度および延性の測定値を組み合わせたものであり、印刷された 3D 部品の堅牢性、疲労寿命などの優れた指標である。

【0025】

本明細書において使用される場合、「中和パーセント」という用語は、アイオノマー (A) に存在する総酸部位の中和またはイオン化の度合いを意味する。中和相対パーセントは、 $0 \sim 100$ パーセントの範囲であり得る。 0 パーセントでは、酸基のイオン化が生じていない。 100 パーセントでは、全ての酸基が中和またはイオン化されている。

【0026】

本明細書において使用される場合、「中和相対%」とも記述される「中和相対パーセント」という用語は、アイオノマーに存在するイオンの量を様々な酸価および中和パーセントと比較するために使用される。中和相対パーセントは、式 2 で表されるように、アイオノマー (A) の酸重量%とアイオノマー中の酸の中和パーセントとの積を意味する。

中和相対% = (酸重量%) (中和パーセント / 100) (2)

【0027】

本明細書において使用される場合、「カール」は、本明細書中に記載されるカールバー試験 (Curl Bar Test) に従って測定される。カールは、3D 部品の残留応力を測定するための定量的方法として使用でき、これは、FFF システムで多くの複雑な幾何学的形状をどのように構築できるかを示す。試験試料に形成される場合、顕著なカールを示す材料または組成物は、単純な応力のみを示す、層印刷方向に沿って印刷された、たとえば z 軸に沿った垂直方向に積み重ねられたシリンダーなどの非常に単純な幾何学的形状を構築するために使用できるにすぎない。約 5 mm 未満、好ましくは約 3 mm 未満、より好ましくは約 2.5 mm 未満、最も好ましくは約 $1 \text{ mm} \sim 0.05 \text{ mm}$ 未満を示す組成物は、押出系付加製造システムを用いて大きく複雑な幾何学的形状を印刷するために使用す

ることができる。

【0028】

本明細書において使用される場合、「温度範囲」という用語は、FFFを使用する機能的性能および審美的外観を有する3D印刷部品に有用なノズルまたはホットエンド温度の範囲を意味する。温度範囲は、典型的には、フィラメントを調製するために使用される組成物の固有の特性、たとえば分解温度および融解温度並びに材料の可塑化の程度に依存する。本明細書において、「温度範囲」は、本明細書に記載されるように、温度範囲試験に従って測定される。温度範囲試験では、様々なノズル温度で充填率0%の単壁シリンダーを印刷することを伴う。水分の放出により巨視的な気泡が存在する温度領域は、人間の裸眼を用いた目視検査によって特定され、その領域におけるシリンダーの高さ／印刷温度と相関する。典型的には、水分が放出されずにシリンダー壁が巨視的な気泡なしに印刷されるものより低い上位温度T1と、フィラメントがノズルから押し出されなくなったかまたは事前に堆積された層にもはや付着していないため、シリンダーがもはや印刷されないものより低い下位温度T2とがある。材料を印刷することができる「温度範囲」は、式3で以下に示すように、T1とT2との間の差として定義される。

温度範囲 = $T1 - T2$ (3)

T1およびT2は、定義される通りであり、温度は、摂氏で測定される。いずれの印刷温度でも巨視的な気泡が観察されない場合、T1がシリンダー壁を印刷するのに使用される最高温度として割り当てられる。シリンダーが最も低い試行温度で滑らかな壁で印刷される場合、T2は、その温度として定義される。

【0029】

概要

ベース樹脂(B)の酸官能基が亜鉛および／またはリチウムイオンで部分的に中和されているエチレンコポリマー(ベース樹脂(B))から調製されるアイオノマー(A)を含むフィラメントが本明細書で特に開示される。エチレンコポリマーは、エチレンおよび少なくとも1種のC₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーから調製される。ベース樹脂(B)のカルボン酸部位は、亜鉛またはリチウムによって10~99.5パーセント中和されており、および少なくとも1種のC₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、ベース樹脂(B)の重量に基づいて約2重量パーセント~約30重量パーセントで存在する。

【0030】

アイオノマー(A)

3D印刷に使用するための本明細書に開示されるフィラメントを調製するために使用されるアイオノマー(A)は、ベース樹脂(B)から調製することができる。ベース樹脂(B)は、エチレンおよび少なくとも1種のC₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーから調製される。ベース樹脂(B)のカルボン酸官能基は、亜鉛イオン、リチウムイオンおよびこれらの組み合わせによって部分的に中和されて、アイオノマー(A)を形成する。アイオノマー(A)は、こうしたアイオノマーから調製される3D印刷された物品の特性が著しく低下しない限り、追加の金属を限られた量で更に含むことができる。追加の金属の例には、ナトリウムおよびマグネシウム並びにこれらの混合物が含まれる。

【0031】

C₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、ベース樹脂(B)におけるエチレンおよび少なくとも1種のC₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーの総重量に基づいて約2重量パーセント~約30重量パーセントでベース樹脂(B)に存在し得る。或いは、C₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、ベース樹脂(B)におけるエチレンおよびC₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーの総重量に基づいて約2~25パーセント、好ましくは約2~18パーセント、より好ましくは約7~18パーセントでベース樹脂(B)に存在し得る。適切なC₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、メタクリル酸、アクリル酸およびこれらの組み合わせからなる群から選択され得る。好ましくは、C₃~C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、メタクリル酸である。

【0032】

アイオノマー（Ａ）に存在するカルボン酸官能基は、亜鉛イオンが最も好ましいが、亜鉛またはリチウムイオンによって約１０～９９．５パーセント、好ましくは約１０～７０パーセント、更に好ましくは約１５～６０パーセントだけ部分的に中和されている。

【0033】

ベース樹脂（Ｂ）のカルボン酸官能基の中和は、当技術分野で公知のように、ベース樹脂（Ｂ）を無機塩基で処理することによって達成され得る。このような塩基の例には、酢酸亜鉛、酸化亜鉛、水酸化リチウム、ナトリウムメトキシドおよび酢酸マグネシウムが含まれる。

【0034】

アイオノマー（Ａ）の中和相対パーセントは、約０．５％～１０％、好ましくは０．５％～８％、より好ましくは１％～７％の範囲である。中和相対パーセントの具体的な値は、酸性パーセントと中和パーセントとの様々な組み合わせで達成することができる。ベース樹脂（Ｂ）中のＣ₃～Ｃ₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸の濃度および中和度は、所望の中和相対パーセントが達成されるように調整すべきである。たとえば、約７％の中和パーセントに対して、３０％の酸を有するコポリマーは、２３．３％以下まで中和することができ、２０％の酸を有するコポリマーは、３５％以下まで中和することができ、１８％の酸を有するコポリマーは、３８．９％以下まで中和することができ、１５％の酸を有するコポリマーは、４６．７％以下まで中和することができる。

【0035】

アイオノマー（Ａ）は、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレートまたはこれらの組み合わせから選択されるモノマーを更に含み得る。モノマーは、アイオノマー（Ａ）中のモノマーの総重量に基づいて０．１重量％～約４０重量％、好ましくは約３０重量％、より好ましくは約１５重量％、最も好ましくは約５重量％の範囲で存在し得る。アルキル基は、１～８個の炭素原子を有することができ、適切なアルキル基は、たとえば、メチル、エチル、プロピルおよびブチル、たとえばｎ-ブチル、sec-ブチル、イソブチルおよびtert-ブチルから選択される。

【0036】

アイオノマー（Ａ）は、ASTM D 1238-13に従って測定される、２．１６kgの重量を用いて少なくとも約１g／１０分のメルトインデックスを特徴とする。好ましくは、アイオノマー（Ａ）は、約１g／１０分～５０g／１０分の範囲のメルトインデックスを有する。或いは、アイオノマー（Ａ）は、約４g／１０分～５０g／１０分または５g／１０分～２５g／１０分のメルトインデックスを有し得る。

【0037】

アイオノマー（Ａ）を調製するために使用されるベース樹脂（Ｂ）は、ASTM D 1238-13に従って測定される、２．１６kgの重量を用いて少なくとも約１０g／１０分～２５０g／１０分、好ましくは約２０g／１０分～２５０g／１０分、より好ましくは約５０g／１０分～２３０g／１０分のメルトインデックスを特徴とする。

【0038】

フィラメント

３Ｄ印刷された物品を調製するためのFFFプロセスにおいて有用なフィラメントは、本明細書に記載されるアイオノマー（Ａ）を含む。フィラメントは、３Ｄプリンターのホットエンドに供給するためにコイルまたはリールに巻き取られ得る。巻き取られたフィラメントを含むカートリッジは、３Ｄプリンターへの取り付けに使用され得る。

【0039】

フィラメントは、アイオノマー（Ａ）に加えて、アイオノマー（Ａ）の総重量に基づいて約０．００１～約５０％の任意選択的な添加剤、たとえば可塑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、加水分解安定剤、抗酸化剤、染料若しくは顔料、充填剤、難燃剤、潤滑剤、加工助剤、粘着防止剤、剥離剤および／またはこれらの混合物などを更に含むことができる。好ましくは、フィラメントは、約０．００１～約１０％、好ましくは約０．００

10

20

30

40

50

1～約5%、より好ましくは約0.001～約2%の任意選択的な添加剤を含む。

【0040】

フィラメントを作製するためのプロセス

融着製造プロセスで使用するための本明細書に記載のフィラメント、ストランドまたは繊維は、当技術分野において公知の任意の方法によって形成することができる。たとえば、アイオノマー（A）を含むペレットは、押出機に供給され得、この場合、押出機における温度は、アイオノマー（A）の融解ピーク温度より少なくとも10℃高い。溶融ポリマー組成物は、ダイを通して押し出され、続いて冷却されて所望の直径のフィラメント、ストランドまたは繊維を形成する。任意の直径のフィラメントを調製することができるが、有用な直径は、典型的には1.5～3.1mmの範囲である。好ましくは、フィラメント直径は、約1.75mm～2.85mmの範囲である。

10

【0041】

3D印刷された物品を作製するための方法

調整されたまたは調整されていないフィラメントから3D印刷された物品を作製する方法は、加熱ノズルを通してフィラメントを供給し、3Dプリンターを使用して複数の材料層を堆積させて、3D印刷された物品を形成する工程を含み、この場合、前記フィラメントは、ベース樹脂（B）から調製されるアイオノマーを含み、

ベース樹脂（B）は、エチレンおよび少なくとも1種のC₃～C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーから調製され、

ベース樹脂（B）のカルボン酸部位は、亜鉛またはリチウムによって10～99.5パーセント中和され、

20

少なくとも1種のC₃～C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、ベース樹脂（B）の重量に基づいて約2重量パーセント～約30重量パーセントで存在する。

【0042】

アイオノマー（A）は、融着フィラメント製造方法による物品を作製するのに使用されるフィラメント、繊維およびストランドを調製するために使用され得る。本明細書に記載のアイオノマー（A）を含むフィラメントは、3D印刷技術、特にFFFを用いて物品を調製することを可能にする。このような物品は、垂直相対強度および公称破断歪みなどの望ましい特性を示す。このような物品は、耐湿性、強度および改善された表面外観などの望ましい特性を示す。

30

【0043】

本明細書に開示されるフィラメントが、融着フィラメント製造方法において、3D印刷された物品を作製するために使用される場合、3Dプリンターのノズルは、フィラメントが少なくとも0.1g/10分のメルトフローを有するように溶融される温度に加熱されることが好ましい。典型的には、3Dプリンターのホットエンドとも称されるノズルの温度は、フィラメントの融解ピーク温度より少なくとも50℃～200℃高い温度に加熱される。溶融フィラメントは、ダイから出て層毎に堆積されて、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および/または物品の移動速度を変更することによって変動され得る。フィラメントが調整されない場合、ノズルの温度は、フィラメントの融解ピーク温度より少なくとも50℃～120℃高いことができる。フィラメントが調整される場合、ノズルの温度は、フィラメントの融解ピーク温度より少なくとも80℃～200℃高いことができる。

40

【0044】

3D印刷された物品

本明細書に開示されるフィラメントから調製される3D印刷された物品は、ISO 527-2試験バーの形状である場合、2を超える、好ましくは約2.5を超える、より好ましくは約2.9を超える垂直相対強度を示す。

【0045】

本明細書に開示される調整されていないフィラメントから印刷され、中空単壁シリンダーの形状であり、温度範囲試験に従って試験される場合、3D印刷された物品は、20度を

50

超える、好ましくは約 50 度を超える温度範囲を示す。

【0046】

本明細書に開示される調整されていないフィラメントから印刷され、および中空単壁シリンダーの形状であり、かつ温度範囲試験に従って試験された場合、3D印刷された物品は、170℃を超える1つ以上の温度で巨視的な気泡を示さない。

【0047】

本明細書に開示される調整されたフィラメントから印刷され、および中空単壁シリンダーの形状であり、かつ温度範囲試験に従って試験された場合、3D印刷された物品は、60℃を超える、好ましくは約70℃を超える、より好ましくは約80℃を超える、最も好ましくは約90℃を超える温度範囲を示す。

【0048】

本明細書に開示される調整されたフィラメントから印刷され、およびISO 527-2試験バーの形状である場合、3D印刷された物品は、温度範囲に従って試験された場合に2を超える垂直相対強度および60を超える温度範囲を示す。

【0049】

温度範囲試験に従って試験された場合、3D印刷された物品は、170℃～240℃、好ましくは170℃～270℃の印刷温度で目に見える表面気泡を示さない。

【0050】

本明細書に開示される調整されたフィラメントから印刷され、およびISO 527-2試験バーの形状の場合、3D印刷された物品は、同一の3D印刷された物品の垂直相対強度より少なくとも50パーセント大きい垂直相対強度を示すが、この場合、アイオノマーは、ナトリウムイオンまたはマグネシウムイオンで中和される。

【0051】

本明細書に開示される調整されたフィラメントから印刷され、およびISO 527-2試験バーの形状である場合、3D印刷された物品は、20パーセントを超える公称破断歪みを示す。

【0052】

好ましくは、3D印刷された物品は、1.5～3.1mmの範囲の直径を有する調整されたまたは調整されていないフィラメントから調製される。本明細書に開示されるアイオノマー(A)を含む調整されたフィラメントおよび特に調整されていないフィラメントの印刷は、融着フィラメント製造によって堆積された線の幅に対する高さの比が少なくとも約0.7である場合に特に好ましく、約0.7よりも大きい線の幅に対する高さの比で印刷された部品と比較して、ダークスポットの減少などの改善された美的外観を有する部品を提供する。

【0053】

これらのフィラメントは、より大きい耐湿性を示し、より広いノズル／ホットエンド温度にわたって印刷することができ、かつ現在市販されている製品と比較してより高いz方向相対強度を示す、ECPアイオノマーを含む耐湿性フィラメントに対する本明細書に記載の工業的ニーズに対処する。

【0054】

3D物品を印刷して試験する手法は、物品を試験するときに取得される特性値に影響する。x方向およびy方向の特性が層毎の堆積の方向に平行に測定され、z方向の特性が層毎の堆積の方向に垂直に測定される場合、FFFによって印刷された部品を含む3D印刷された部品の特性は、異方性の機械的特性を示し、「異方性」という用語は、3D印刷された部品の機械的性質が、z方向と比較してxおよびy方向に異なる特性を有する部品に方向に関して依存することを意味する。たとえば、FFF部品は、x方向およびy方向と比較して、z方向に張力がかかっている場合、剥離して破断する可能性はるかに高い。この差は、典型的には、y方向(平坦)、z方向(垂直)およびx方向(縁上)に印刷された引張りバーの引張り特性を比較することによって定量化される。ECPでは、平坦で縁上に印刷された引張りバーの特性が、z方向に印刷されたものと比較される場合、破断伸

10

20

30

40

50

びの減少は、典型的には破断歪みの減少よりも劇的である。たとえば、垂直に印刷された T-L y n e の引張りバーの 20 % の破断応力は、平坦で縁上に印刷された T-L y n e の引張りバーの破断応力の平均の 73 % である。対照的に、垂直に印刷された T-L y n e の引張りバーの 7 % の公称破断歪みは、平坦で縁上に印刷された T-L y n e の引張りバーの公称破断歪みの平均のまさに 4.2 % である。E C P の市販のアイオノマーは、典型的には 15 ~ 40 M P a の範囲の破断歪みおよび 250 ~ 700 % の範囲の公称破断伸びを示す。従って、アイオノマーの 3 D 印刷された部品が等方性を示すには、垂直破断伸びの著しい改善が特に必要であり、「等方性」は、3 D 印刷された部品の機械的特性が方向に関して独立していることを意味する。

【0055】

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。

【0056】

【表 1】

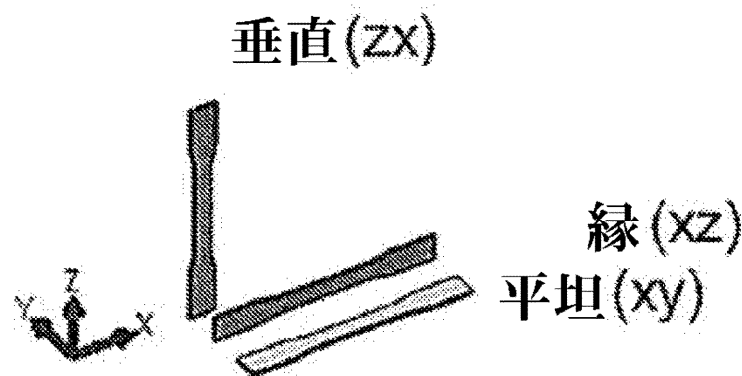


図 1

【実施例】

【0057】

以下の表で「E」として識別される例示的な化合物は、本明細書に記載され列挙される化合物、方法およ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。なお、E 4、E 5、および E 6 は参考例である。

【0058】

材料

以下のアイオノマーを使用して、3 D 物品を印刷するためのフィラメントを調製した。

【0059】

C 1：エチレンと、45 % のカルボン酸部位がナトリウムイオンで中和されている 19 重量 % のメタクリル酸とを含み、T-L y n e として T a u l m a n 3 D から市販されているエチレン／メタクリル酸コポリマー。

【0060】

C 2：エチレンと、37 % のカルボン酸部位がナトリウムイオンで中和されている 11 重量 % のメタクリル酸とを含むエチレン／メタクリル酸コポリマー。

【0061】

C 3：エチレンと、33 % のカルボン酸部位がマグネシウムイオンで中和されている 19 重量 % のメタクリル酸とを含むエチレン／メタクリル酸コポリマー。

【0062】

E 1：エチレンと、57 % のカルボン酸部位が亜鉛イオンで中和されている 11 重量 % の

メタクリル酸とを含むエチレン／メタクリル酸コポリマー。

【0063】

E2：エチレンと、22%のカルボン酸部位が亜鉛イオンで中和されている15重量%のメタクリル酸とを含むエチレン／メタクリル酸コポリマー。

【0064】

E3：エチレンと、42%のカルボン酸部位が亜鉛イオンで中和されている15重量%のメタクリル酸とを含むエチレン／メタクリル酸コポリマー。

【0065】

E4：エチレンと、53%のカルボン酸部位が亜鉛イオンで中和されている15重量%のメタクリル酸とを含むエチレン／メタクリル酸コポリマー。

【0066】

E5：エチレンと、39%のカルボン酸部位が亜鉛イオンで中和されている19重量%のメタクリル酸とを含むエチレン／メタクリル酸コポリマー。

【0067】

E6：エチレンと、36%のカルボン酸部位が亜鉛イオンで中和されている19重量%のメタクリル酸とを含むエチレン／メタクリル酸コポリマー。

【0068】

特性

アイオノマーC1～C3およびE1～E6は、全て1～20g／10分の範囲のメルトインデックスを有する。アイオノマー（A）を調製するために使用されるベース樹脂（B）のメルトインデックスは、20g／10分～約250g／10分以上のメルトインデックスを有する。C2、C3、E1～E4およびE6のベース樹脂のメルトインデックスは、250未満である。C1のベース樹脂のMIは、250以上であり、E5のベース樹脂のMIは、250g／10分である。アイオノマーC1～C3およびE1～E6のピーク融解温度は、全て80～100℃の範囲である。

【0069】

試験方法

ピーク融解温度は、ASTM E794-06に従って測定した。

【0070】

メルトインデックスまたはメルトフローレート（MFR）は、ASTM D1238-13に従って2.16kgの重量を用いて測定した。

【0071】

破断引張り応力および破断引張り歪みは、実施例に記載されているように、タイプ5Aまたはタイプ1Aのバーを用いてISO 527-2：2012に従って測定した。「平坦」タイプ5Aおよびタイプ1A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使用して、「垂直」タイプ5Aおよびタイプ1Aのバーおよび「縁上」タイプ5Aのバーをプレスした。タイプ5Aのバーの場合、長方形のサイズは、長さ80mm×幅2mm×高さ85mmであった。これは、2つの支持側壁（長さ20mm×幅2mm×高さ85mm）で垂直方向に印刷された。タイプ1Aのバーの場合、長方形のサイズは、長さ65mm×幅4mm×高さ162mmであった。これは、2つの支持側壁（長さ38mm×幅2mm×高さ165mm）で垂直方向に印刷された。それぞれの場合において、長方形および支持側壁は、20線のヘリ（brim）を加えることによって更に支持された。「縁上」タイプ1Aバーを、引張りバー自体に使用されているのと同じアイオノマー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。別の方法として、4つの「垂直」タイプ5Aのバーを、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たタイプ5Aのバーのための、setファイルを使用して印刷し、更に20線のヘリで印刷した。バーを中央の支柱からハサミで簡単に分離した。全てのバーを1つのシェルおよび45°/45度の100%充填で印刷した。

【0072】

相対強度を式1に従って計算し、ここで、破断引張り強度および破断伸びパーセントをそ

10

20

30

40

50

それぞれISO 527-2:2012に従って測定した。

【0073】

カールバー試験：この試験は、米国特許出願公開第20140141166A1号明細書から採用したものであり、3D印刷された試験試料中のカールの量を測定するために使用される。試験試料の印刷は、3ntr (Oleggio, Italy) およびPlural AM (Portland, OR) から市販されている押出系付加製造システム3ntr A4v3を使用して層毎の方式で行われ、この場合、アイオノマー (A) を含み、2.85mmの平均公称直径を有するフィラメントが使用される。試験は、3Dプリンターのベッド全体をAleph Objects, Inc. (Loveland, CO; Lulzbot (登録商標) TAZ PEIシート; 部品番号817752016438) から市販されているポリエーテルイミド (PEI) のシートで処理することを伴い、次いで以下のプリンター設定を使用して、ツールパス命令から試験バーを印刷して、理想的には長さ270mm、幅10mmおよび垂直高さ10mmにする：0.4mmのノズル、0.25mmの層の高さ、100%の45°-45度の充填材、1つのシェル、2.85mmのフィラメント直径および100%のフロー。印刷する材料に応じて、ノズルおよびベッドの温度、印刷速度並びに冷却を調整することができる。本明細書では、アイオノマー (A) について、特に断りのない限り、ノズル温度210℃、ベッド温度60℃および印刷速度30mm/秒を使用し、最初の層を印刷した後に100%で冷却ファンをオンにした。接着剤の薄い層 (ElmerのWashable Glue Stick) を印刷前に塗布した。試験バーを印刷した後、システムから取り除き、室温 (25℃) でカールについて測定した。材料のカールは、試験バーが曲がるかまたはカールするように、試験バーの端が丸くなることで現れる。カール測定は、最も長い寸法で試験バーの端を結ぶ線を識別し、端間の試験バーの長さに沿って中点を置くことを伴う。次いで、カールの量を、試験バーの2つの端間の線から中点での試験バーの表面まで測定した試験バーの端の変位の高さとして測定する。変位のこの高さは、マイクロメーターを用いて測定され、mm単位で記録され得る。換言すれば、試験バーの長さ方向 (最長方向) の2つの端の縁間に線が引かれる。長さ方向の試験バーの中点と、試験バーの2つの端によって作られる線との間の距離または高さは、mm単位のカールの度合いである。

【0074】

温度範囲試験：この試験は、様々なノズル温度で充填率0%および層の高さ0.25mmの単壁シリンダーを印刷することを伴う。ノズルの温度の範囲は、高さによって温度を変動させることによって検証することができる。これらの試験を実行するために使用できるソフトウェアは、CuraまたはSimplify 3Dから入手できる。単壁シリンダーの全垂直高さは、120mmであり、直径は、40mmである。この試験で使用される温度範囲は、典型的には170℃~270℃の範囲であるが、140℃ほどの低い温度は、170℃で問題よく印刷されたフィラメントについて試験されるか、または170℃以上の温度で巨視的な気泡を示した。シリンダーが印刷されると、シリンダーは、人間の裸眼を用いて検査される。水分の放出により巨視的な気泡が存在する温度領域は、人間の裸眼を用いた目視検査によって特定され、その領域におけるシリンダーの高さ/印刷温度と相関する。試験されているフィラメントが目に見える気泡なしで3Dシリンダー試験試料を印刷することができる温度範囲は、印刷温度範囲として記録される。

【0075】

「調整された」試料は、60℃で24時間を超えて真空オープンに入れられた。「調整されていない」試料は、約25℃の温度および約50%の相対湿度で1週間以上曝される。

【0076】

フィラメントを作製する方法：アイオノマー (A) を含むフィラメントを、アイオノマーペレットをZenith PEP-EEメルトポンプを備えた28mm二軸スクリュウ押出機に供給することによって作製した。使用される個々のアイオノマーに応じて、バレル温度およびメルトポンプ温度を170~240℃に設定した。ホットメルトがダイから出てきたら、これを5~60℃の急冷温度において水浴中で急冷した。速度を制御しながら

急冷したフィラメントをストランドプラーで動かし、スプールに巻き取った。公称 2.85 mm および 1.75 mm の直径の 2 つのフィラメントを、引張り速度を調節することによって作製した。

【0077】

融着フィラメント製造方法

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 2.85 mm フィラメントを使用して、標準直接駆動押出機および 0.5 mm のノズルを備えた Lulz bot (登録商標) Mini (Aleph Objects, Inc. (Loveland, CO))。(b) 公称 2.85 mm のフィラメントを使用して、flexystruder 直接駆動押出機および 0.6 mm のノズルを備えた Lulz bot (登録商標) Mini (Aleph Objects, Inc. (Loveland, CO))。(c) 公称 2.85 mm のフィラメントを使用して、2 つの間接駆動装置および 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 l u r a l A M o f P o r t l a n d, O R から入手可能)。(d) 公称 1.75 mm のフィラメントを使用して、直接駆動押出機および 0.35 mm のノズルを備えた Maker gear M2 (Maker gear, LLC; Beachwood, OH)。

【0078】

表 3 のアイオノマー C 3 および E 4 の垂直相対強度を最大にするためにノズル温度を最適化して、表 1、2 および 3 の実施例および比較例について同一の条件下で 3 D 試験試料を調製するための全ての試みを行った。

【0079】

表 1 は、異なるアイオノマーを含むフィラメントを使用して印刷され、温度範囲試験を使用して試験された種々の試験試料の結果を示す。これらの結果は、Na または Mg イオンを含むアイオノマーを用いることと比較して、Zn または Li イオンを含むアイオノマーを用いることの利点を明確に示す。実施例 E 1 ~ E 3 および E 5 は、Na または Mg イオン (C 1 ~ C 3) で中和されているアイオノマーを含む試験試料と比較して、調整されていないフィラメントが使用されるときに改善された温度範囲を示す。特に、約 7.0 未満の中和相対パーセントを有する亜鉛またはリチウム中和アイオノマーは、調整されたフィラメントおよび調整されていないフィラメントの両方に対して広い温度範囲を示す。

【0080】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 1

	相対中和%	温度範囲 調整されたフィラメント	温度範囲 調整されていない フィラメント
C1	8.6	60 (170 - 230 °C)	0 (170°Cを超える気泡)
C2	4.1	NM	10 (150 - 160 °C)
C3	6.3	40 (180 - 220 °C)	10 (190 - 200 °C)
E1	6.3	100 (170 - 270 °C)	100 (140 - 240 °C)
E2	3.3	100 (170 - 270 °C)	60 140 - 200 °C
E3	6.3	100 170 - 270 °C	70 170 - 240 °C
E4	8.0	NM	NM
E5	7.4	90 (180 - 270 °C)	20 (190 - 210 °C)
E6	6.8	NM	NM
公称 2.85mm のフィラメントを使用して、flexystruder 直接駆動押出機および 0.6mm のノズルを備えた Lulzbot®Mini を用いてシリンダーをある範囲にわたって 印刷した。 NM-測定されず			

【0081】

特に明記しない限り、本明細書に開示されるように、端および垂直バーが印刷された長方形からプレスされ、平坦、縁および垂直タイプ 5 A 試験バーについて引張り特性が報告される。flexystruder および 0.6mm のノズルを備えた Lulzbot (登録商標) Mini 3D プリンターを使用して、10 ~ 15 mm/秒の印刷速度で 0.25 mm の層の高さを使用して表 2 の試験バーおよび長方形を印刷した。ノズル温度は、240 °C であり、ベッド温度は、60 °C であった。それぞれの試料について破断引張り応力、破断垂直公称歪みおよび垂直相対強度を測定し、表 2 に示した。

【0082】

表 2 の結果は、実施例 E1、E2 および E5 の破断垂直公称歪みが、7 パーセントの破断垂直公称歪みを有する比較例 C1 の場合よりも少なくとも 200 % 大きいことを示す。

【0083】

また、表 2 は、破断応力値が、3D 印刷された物品を調製するために使用されるアイオノマーによって劇的な影響を受けないことを示す。また、表 2 は、3D 印刷された物品が、平坦な物品または縁の物品として印刷されたとき、物理的特性の差が試料と比較例との間でそれほど変わらないことを示す。試験バーを垂直に印刷すると、比較例と比較して実施例の公称破断歪みおよび垂直相対強度に明らかな改善がある。

【0084】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 2

	破断引張り応力(MPa)			破断垂直公称歪み(%)			垂直相対強度
	平坦	縁	垂直	平坦	縁	垂直	
C1	28	27	20	178	157	7	1.4
E1	22	23	12	243	248	29	3.5
E2	19	24	11	275	306	77	8.5
E5 ^a	-	-	14	-	-	21	2.9
^a 支持のために中央の支柱に細いストランドで接続された垂直タイプ 5A のバーとして印刷							

【0085】

表3の試験バーがプレスされた3D印刷された長方形のバーを、0.4mmのノズルを備えた3nt r A4 v 3 3Dプリンターを使用して、0.25mmの層高さ、30mm/秒の印刷速度および60℃のベッド温度を用いて印刷した。垂直引張りバーは、C3では210℃、225℃および240℃、E2では195℃、E4では195℃、210℃および225℃のノズル温度で得られた。

【0086】

表3は、Zn系アイオノマー(A)を含むフィラメントから調製される3D印刷された試験試料が、マグネシウムアイオノマーC3によって示される垂直相対強度よりも大きい垂直相対強度(E2およびE4)を示すことを示す。

【0087】

様々な組成のアイオノマーを印刷するための最適温度は、全て同じではないであろう。従って、表3のC3およびE4について、様々なアイオノマーに関する最適特性を比較するためにいくつかの温度で引張り特性を測定した。垂直引張りバーは、C3では210℃、225℃および240℃、E2では195℃、E4では195℃、210℃および225℃のノズル温度で印刷され、公称破断歪みおよび相対強度の両方について得られた最大値または最良値を、この最大値が得られた温度とともに表に報告した。E2の印刷温度を最適化することを試みなかったとしても、かつこのフィラメントが195℃の非常に低いノズル温度で印刷されたとしても、12.6MPaの高い垂直相対強度が得られた。

【0088】

【表 4】

表 3

	ノズル 温度(℃)	破断垂直引張り応力 (MPa)	破断垂直公称歪み (%)	垂直相対強度
C3	210	16.5	12.3	2.0
E2	195	12.9	97.8	12.6
E4	225	11.4	73.7	8.4
破断引張り応力(MPa)及び破断公称歪み(%)は、C3、E2、および E4 の長方形からプレスされた垂直タイプ 5A のバーにおいて測定された。				

10

【0089】

表 4 は、ある範囲の温度にわたって印刷されたときの、本明細書に開示される亜鉛およびリチウムアイオノマーの高い垂直相対強度を説明する更なる例を提供する。

【0090】

表 4 の実施例は、0.25mmの層高さ、60℃のベッド温度および15mm／秒の印刷速度を使用して、0.35mmのノズルを備えたMaker gear M2を使用して調製した。長方形のバーをこれらの条件下で印刷し、垂直タイプ 5A のバーをこれらの長方形から E 3 のためにプレスした。E 1、E 2 E 5 および E 6 について、支持のために中央の支柱に細いストランドで接続された垂直タイプ 5A のバーを直接印刷し、長方形のバーからプレスしなかった。破断引張り応力 (MPa) および公称破断歪み (%) をそれぞれの試験バーについて測定した。

20

【0091】

30

40

50

【表 5】

表 4

	ノズル 温度(℃)	破断垂直引張り応力 (MPa)	破断垂直公称歪み (%)	垂直相対強度
E1	225	17.4	23.3	4.1
E1	240	14.4	27.5	4.0
E1	255	14.6	47.9	7.0
E2	195	11.3	63.4	7.2
E2	210	13.2	64.7	8.5
E2	225	15.0	66.2	9.9
E2 ^a	225	14.9	88.3	13.2
E2	240	15.9	47.7	7.6
E3 ^a	225	14.6	21.8	3.2
E5	195	21	14	2.9
E6	210	23.6	21.0	5.0
^a 印刷速度は 30mm/秒であった。				

【0092】

実施例 E 7

E 2 のアイオノマーを含むフィラメントから印刷された 270 mm×10 mm×10 mm の試験バー (L×W×H) を印刷し、カール試験を用いて試験した。E 2 は、0.025 mm のカール (中点での変位の高さ) を有した。

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

〔1〕 調整されたまたは調整されていないフィラメントから調製される 3D 印刷された物品であって、前記フィラメントは、アイオノマー (A) を含み、前記アイオノマー (A) は、ベース樹脂 (B) から調製され、ベース樹脂 (B) は、エチレンおよび少なくとも 1 種の C₃~C₈ α、β エチレン性不飽和カルボン酸モノマーから調製され、ベース樹脂 (B) のカルボン酸部位は、亜鉛またはリチウムによって 10~99.5 パーセント中和され、前記少なくとも 1 種の C₃~C₈ α、β エチレン性不飽和カルボン酸は、ベース樹脂 (B) の重量に基づいて約 2 重量パーセント~約 30 重量パーセントで存在する、3D 印刷された物品。

〔2〕 ベース樹脂 (B) は、2.16 kg の重量を用いる ASTM D1238-13 に従って測定された場合に 20~250 g/10 分以下のメルトインデックスを有する、〔1〕に記載の 3D 印刷された物品。

〔3〕 アイオノマー (A) は、8 以下の中和相対パーセントを有する、〔1〕に記載の 3D 印刷された物品。

〔4〕 アイオノマー (A) は、7 以下の中和相対パーセントを有する、〔1〕に記載の 3D 印刷された物品。

〔5〕 前記 C₃~C₈ α、β エチレン性不飽和カルボン酸は、2 重量パーセント~18 重量パーセントで存在する、〔1〕または〔2〕に記載の 3D 印刷された物品。

〔6〕 アイオノマー（A）は、2.16kgの重量を用いるASTM D1238-13に従って測定される、少なくとも約1～20g/10分のメルトインデックスを有する、〔1〕に記載の3D印刷された物品。

〔7〕 ISO 527-2試験バーの形状の場合、2を超える垂直相対強度を示す、〔1〕に記載の3D印刷された物品。

〔8〕 ISO 527-2試験バーの形状の場合、3を超える垂直相対強度を示す、〔1〕に記載の3D印刷された物品。

〔9〕 ISO 527-2試験バーの形状の場合、アイオノマーがナトリウムイオンまたはマグネシウムイオンで中和された同一の3D印刷された物品の垂直相対強度よりも、少なくとも50パーセント大きい垂直相対強度を示す、〔1〕に記載の3D印刷された物品。

〔10〕 ISO 527-2試験バーの形状の場合、20パーセントを超える公称破断歪みを示す、〔1〕に記載の3D印刷された物品。

〔11〕 中空単壁シリンダーの形状であり、かつ温度範囲試験に従って試験された場合、60を超える温度範囲を示す、〔1〕に記載の3D印刷された物品。

〔12〕 前記フィラメントは調整されていない、〔1〕に記載の3D印刷された物品。

〔13〕 中空単壁シリンダーの形状であり、かつ温度範囲試験に従って試験された場合、20を超える温度範囲を示す、〔1〕に記載の3D印刷された物品。

〔14〕 中空単壁シリンダーの形状であり、かつ温度範囲試験に従って試験された場合、170℃を超える1つまたは複数の温度で巨視的な気泡を示さない、〔2〕に記載の3D印刷された物品。

〔15〕 フィラメント直径は、1.5～3.1mmの範囲である、〔1〕に記載の3D印刷された物品。

〔16〕 融着フィラメント堆積による1つ以上の線の堆積によって調製される、〔1〕に記載の3D印刷された物品。

〔17〕 調整されたまたは調整されていないフィラメントから3D印刷された物品を作製するための方法であって、前記方法は、3Dプリンターを用いて複数の層を堆積して、前記3D印刷された物品を形成する工程を含み、前記フィラメントは、ベース樹脂（B）から調製されたアイオノマー（A）を含み、ベース樹脂（B）は、エチレンおよび少なくとも1種のC₃～C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸モノマーから調製され、ベース樹脂（B）のカルボン酸部位は、亜鉛またはリチウムによって10～99.5パーセント中和され、前記少なくとも1種のC₃～C₈α、βエチレン性不飽和カルボン酸は、ベース樹脂（B）の重量に基づいて約2重量パーセント～約30重量パーセントで存在する、方法。

〔18〕 ベース樹脂（B）は、2.16kgの重量を用いるASTM D1238-13に従って測定された場合に20～250g/10分以下のメルトインデックスを有する、〔17〕に記載の方法。

〔19〕 アイオノマー（A）は、約8以下の中和相対パーセントを有する、〔17〕に記載の方法。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 F 8/00 (2006.01)

F I

C 0 8 F

8/00

7 0 7

審査官 清水 研吾

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 5 / 1 0 2 7 7 4 (WO, A 1)

国際公開第 2 0 1 5 / 1 7 5 6 8 2 (WO, A 1)

国際公開第 2 0 1 6 / 1 2 6 9 6 2 (WO, A 1)

特開平 9 - 1 7 6 4 2 9 (JP, A)

特表 2 0 1 6 - 5 0 5 4 0 9 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

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