

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7088921号

(P7088921)

(45)発行日 令和4年6月21日(2022.6.21)

(24)登録日 令和4年6月13日(2022.6.13)

(51)国際特許分類

F I

D 0 1 F 6/86 (2006.01)

D 0 1 F 6/86 3 0 1 D

B 2 9 C 64/118 (2017.01)

D 0 1 F 6/86 3 0 1 G

B 3 3 Y 70/00 (2020.01)

B 2 9 C 64/118

B 3 3 Y 70/00

請求項の数 2 (全16頁)

(21)出願番号	特願2019-521443(P2019-521443)	(73)特許権者	390023674
(86)(22)出願日	平成29年10月12日(2017.10.12)		イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール
(65)公表番号	特表2020-502373(P2020-502373 A)		・アンド・カンパニー
(43)公表日	令和2年1月23日(2020.1.23)		E . I . DU PONT DE NEMO
(86)国際出願番号	PCT/US2017/056264		URS AND COMPANY
(87)国際公開番号	WO2018/075322		アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 8 0 5
(87)国際公開日	平成30年4月26日(2018.4.26)		・ウィルミントン・センターロード 9 7
審査請求日	令和2年9月18日(2020.9.18)		4 . ビー・オー・ボックス 2 9 1 5 . チ
(31)優先権主張番号	62/411,092	(74)代理人	110001243
(32)優先日	平成28年10月21日(2016.10.21)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(72)発明者	ツァオ ヤンヤン
			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 ザッカリー コート 5
		(72)発明者	エドワード マクスウェル デ ブラント
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステルフィラメント及び溶融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】

ポリエステル熱可塑性エラストマーを含むフィラメントであって、前記ポリエステル熱可塑性エラストマーは、ISO 868 : 2003 (1秒測定)に従って測定して41以上のショアD硬度を有し、且つ

a) 40重量%～92重量%の硬質セグメントであって、

i) 少なくとも1種のジカルボン酸又はジエステル、及び

ii) 2～8個の炭素原子を含有する少なくとも1種の脂肪族ジオール

から調製される、40重量%～92重量%の硬質セグメントと、

b) 8重量%～60重量%の軟質セグメントであって、

iii) 少なくとも1種のジカルボン酸又はジエステル、及び

iv) 少なくとも1種のポリアルキレングリコール又はポリアルキレンエーテルグリコール

から調製される、8重量%～60重量%の軟質セグメントと

を含み、

前記フィラメントは、DSCによって測定する場合、

温度を10 / 分の速度で上昇させるときに130 ～ 205 の範囲の融解ピーク温度 (A)、

温度を10 / 分の速度で低下させるときに50 ～ 140 の範囲の結晶化ピーク温度 (B)

を示し、

融解ピーク温度（Ａ）及び結晶化ピーク温度（Ｂ）は、ＩＳＯ １１３５７－３：２００１に従って測定される、フィラメント。

【請求項２】

複数の層を含む三次元物品であって、少なくとも１つの層は、フィラメントの溶融フィラメント製造によって形成されており、前記フィラメントは、ポリエステル熱可塑性エラストマーを含み、前記ポリエステル熱可塑性エラストマーは、ＩＳＯ ８６８：２００３（１秒測定）に従って測定して４１以上のショアＤ硬度を有し、且つ

a) ４０重量％～９２重量％の硬質セグメントであって、

i) 少なくとも１種のジカルボン酸又はジエステル、及び

ii) ２～８個の炭素原子を含有する少なくとも１種の脂肪族ジオール

10

から調製される、４０重量％～９２重量％の硬質セグメントと、

b) ８重量％～６０重量％の軟質セグメントであって、

iii) 少なくとも１種のジカルボン酸又はジエステル、及び

iv) 少なくとも１種のポリアルキレングリコール又はポリアルキレンエーテルグリコールから調製される、８重量％～６０重量％の軟質セグメントと

を含み、

前記フィラメントは、印刷前に、ＤＳＣによって測定する場合、

温度を１０／分の速度で上昇させるときに１３０～２０５の範囲の融解ピーク温度（Ａ）、

温度を１０／分の速度で低下させるときに５０～１４０の範囲の結晶化ピーク温度（Ｂ）

20

を示し、

融解ピーク温度（Ａ）及び結晶化ピーク温度（Ｂ）は、ＩＳＯ １１３５７－３に従って測定される、三次元物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本開示は、概して、溶融フィラメント製造（ＦＦＦ）に使用するためのフィラメント及び前述のものを含有する物品に関し、より具体的には、ポリエステル熱可塑性エラストマーを含む組成物から作製されたフィラメントに関する。

30

【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」という用語は、連続層が互いに接着することを意味する。溶融フィラメント製造（ＦＦＦ）は、組成物が、フィラメント、繊維又はストランドとして３Ｄ印刷装置に入り、ノズルを介して組成物を押し出して、組成物が押出後に硬化しながら層を形成すること、即ち層毎の堆積によって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る。溶融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。

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００３】

本発明の第１の態様は、４１以上のショアＤ硬度（ＩＳＯ ８６８ １秒測定）と、ＤＳＣによって測定される、a) 温度が１０／分の速度で上昇される場合に約１３０～約２０５の範囲の融解ピーク温度（Ａ）、及びb) 温度が１０／分の速度で低下される場合に約５０～１４０の範囲の結晶化ピーク温度（Ｂ）の熱特性とを有するポリエステル熱可塑性エラストマーを含むフィラメントに関する。

【０００４】

本発明の第２の態様は、複数の層を含む三次元物品に関し、この場合、少なくとも１つの

50

層は、41以上のショアD硬度（ISO 868 1秒測定）と、DSCによって測定される、a）温度が10 /分の速度で上昇される場合に約130～約205 の範囲の融解ピーク温度（A）、及びb）温度が10 /分の速度で低下される場合に約50～約140 の範囲の結晶化ピーク温度（B）の熱特性とを有するポリエステル熱可塑性エラストマーを含むフィラメントの付加製造堆積によって形成される。

【発明を実施するための形態】

【0005】

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。「%」は、用語パーセントを意味し、「モル%」は、モルパーセントを意味し、「重量%」は、重量パーセントを意味し、当業者は、この測定用語を使用し且つ認識する。

10

【0006】

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。

【0007】

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。

20

【0008】

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、物品が完成している場合、「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。

30

【0009】

物品は、部分的に完成し、且つ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。

【0010】

範囲及び好ましい変形形態

40

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。

【0011】

本明細書に記載のプロセス、化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

50

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且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、本明細書に記載のプロセス、化合物及び物品の好ましい変形形態である。

【 0 0 1 2 】

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 1 3 】

概要

融着製造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（例えば、AMF及びSTLフォーマットファイル）から3D部品を印刷又は他に構築するために使用される。商業的に利用可能な付加製造技術の例には、噴射、選択的レーザー焼結、粉末/バインダー噴射、電子ビーム溶融及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。

【 0 0 1 4 】

前述のプロセス、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。

【 0 0 1 5 】

より経済的であるのは、融着堆積モデリング (F D M) としても知られる溶融フィラメント製造プロセス (F F F) である。三次元物体は、ノズルを通して熱可塑性材料を押し出して、熱可塑性材料が押出後に硬化するにつれて層を形成することによって製造される。ポリマーフィラメントは、コイルから巻き戻されて、熱可塑性材料を押出ノズルに供給し、押出ノズルをオン又はオフにしてフローを制御することができる。典型的には、制御された速度でフィラメントをノズルに押し込むワーム駆動装置がある。ノズルを加熱して熱可塑性材料をその溶融温度及び/又はガラス転移温度を超えて加熱し、次いで押出ヘッドによってベース上に堆積させて、層状の方式で三次元物体を形成する。複層の積み重ねでベースに押し出し又は分配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、典型的には熱可塑性材料が選択され、その温度が制御される。

【 0 0 1 6 】

可撓性と強度とを組み合わせた熱可塑性エラストマー (T P E) などの熱可塑性材料は、3D印刷プロセスを介して靴、スポーツ用品、様々な自動車部品及び飛行機部品並びに様々な他の物品を作製するために使用される。FFFのために、N i n j a f l e x (登録商標) 及びW o l f b l e n d T P U (熱可塑性ポリウレタン)、並びにA r i e t i t i d、並びにP R I M A L L O Y (商標) (熱可塑性コポリエステル) などのいくつかの軟質のTPEが開発されている。良好な機械的特性を有する中程度から硬質までのTPEは、それらの増大した結晶化度及び高い凝固点のために、一般的にFFFプロセスにおいて使用するのが困難である。得られる印刷された部品は、印刷中に反る傾向があり、部品全体が印刷プロセスを終了する前に層がプリントベッドから剥離することがある。反りの問題に加えて、印刷された部品は、層間接着力が不十分であるために垂直方向の不十分な機械的特性に直面する場合もある。部品性能の問題につながる場合がある、印刷ラインに沿った微視的及び巨視的な亀裂が発生する可能性がある。

【 0 0 1 7 】

3D印刷プロセス、特にFFFプロセスにおいて有用である中程度から硬質までのTPE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のに有用である中程度から硬質までのTPEに対する必要性も存在する。

【 0 0 1 8 】

10

20

30

40

50

本出願人らは、特定のポリエステル熱可塑性エラストマーを含むフィラメントが、本明細書に記載されている業界の必要性に対処することを発見した。

【 0 0 1 9 】

本出願人らは、典型的には F F F に有用ではない中程度から硬質までのポリエステル T P E ブロックコポリマーが、ブロックコポリマーの組成を改変することによって有用にされ得ることを発見した。この発見は、ブロックコポリマーに存在する硬質セグメントのパーセントを軟質セグメントのパーセントに単に変更するのではなく、代わりにポリマー自体の化学構造を改変することである。

【 0 0 2 0 】

本明細書に特に開示されるのは、ポリエステル熱可塑性エラストマーを含むフィラメントであり、前記ポリエステル熱可塑性エラストマーは、I S O 8 6 8 : 2 0 0 3 (1 秒測定) に従って測定して 4 1 以上のショア D 硬度を有し、且つ

a) 4 0 重量 % ~ 約 9 2 重量 % の硬質セグメントであって、

i) 少なくとも 1 種のジカルボン酸又はジエステル、及び

i i) 2 ~ 8 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種の脂肪族ジオール

から調製される、4 0 重量 % ~ 約 9 2 重量 % の硬質セグメントと、

b) 8 重量 % ~ 6 0 重量 % の軟質セグメントであって、

i i i) 少なくとも 1 種のジカルボン酸又はジエステル、及び

i v) 少なくとも 1 種のポリアルキレングリコール又はポリアルキレンエーテルグリコール

から調製される、8 重量 % ~ 6 0 重量 % の軟質セグメントと

を含み、

前記フィラメントは、D S C によって測定する場合、

温度を 1 0 / 分の速度で上昇させるときに約 1 3 0 ~ 約 2 0 5 の範囲の融解ピーク温度 (A) 、

温度を 1 0 / 分の速度で低下させるときに 5 0 ~ 約 1 4 0 の範囲の結晶化ピーク温度 (B)

を示し、

融解ピーク温度 (A) 及び結晶化ピーク温度 (B) は、I S O 1 1 3 5 7 - 3 : 2 0 0 1 に従って測定される。

【 0 0 2 1 】

また、フィラメントから 3 D 印刷された物品を調製するための方法が本明細書に開示され、前記フィラメントは、ポリエステル熱可塑性エラストマーを含み、前記ポリエステル熱可塑性エラストマーは、I S O 8 6 8 : 2 0 0 3 (1 秒測定) に従って測定して 4 1 以上のショア D 硬度を有し、且つ

a) 4 0 重量 % ~ 約 9 2 重量 % の硬質セグメントであって、

i) 少なくとも 1 種のジカルボン酸又はジエステル、及び

i i) 2 ~ 8 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種の脂肪族ジオール

から調製される、4 0 重量 % ~ 約 9 2 重量 % の硬質セグメントと、

b) 8 重量 % ~ 6 0 重量 % の軟質セグメントであって、

i i i) 少なくとも 1 種のジカルボン酸又はジエステル、及び

i v) 少なくとも 1 種のポリアルキレングリコール又はポリアルキレンエーテルグリコール

から調製される、8 重量 % ~ 6 0 重量 % の軟質セグメントと

を含み、

前記フィラメントは、D S C によって測定する場合、

温度を 1 0 / 分の速度で上昇させるときに約 1 3 0 ~ 約 2 0 5 の範囲の融解ピーク温度 (A) 、

温度を 1 0 / 分の速度で低下させるときに 5 0 ~ 約 1 4 0 の範囲の結晶化ピーク温度 (B)

を示し、

融解ピーク温度 (A) 及び結晶化ピーク温度 (B) は、I S O 1 1 3 5 7 - 3 : 2 0 0

10

20

30

40

50

1 に従って測定される。

【 0 0 2 2 】

本明細書に更に開示されるのは、本明細書に開示されるフィラメントから調製される三次元物品であり、この場合、三次元物品は、反りの低減、印刷線に沿った亀裂の低減、垂直方向の強度の向上及び表面外観の向上を示す。

【 0 0 2 3 】

熱可塑性エラストマー

フィラメントに使用するためのポリエステル T P E が本明細書に開示される。ポリエステル T P E の例には、これらに限定されないが、コポリエーテル - エステル又はコポリエステル - エステルが含まれる。有用なポリエステル T P E の他の例は、米国特許第 8 , 4 1 5 , 4 1 5 号明細書の 4 列 2 4 行 ~ 8 列 6 7 行に記載されている。米国特許第 8 , 4 1 5 , 4 1 5 号明細書の 4 列 2 4 行 ~ 8 列 6 7 行の記載は、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。ブロックコポリマーは、結晶性を示す硬質セグメントと柔軟性を示す軟質セグメントとを有する。

【 0 0 2 4 】

ポリエステル T P E ブロックコポリマーの硬質セグメントは、ポリエステルオリゴマーとも称される短鎖エステル単位を含む。本明細書において使用される場合、コポリエーテルエステルのポリマー鎖の硬質セグメントに適用される「短鎖エステル単位」という用語は、約 5 5 0 未満の分子量を有する低分子量化合物又はポリマー鎖単位を意味する。これらは、低分子量ジオール又はジオールの混合物（分子量約 2 5 0 未満）をジカルボン酸と反応させることによって作製される。好ましいジオールは、2 ~ 8 個の炭素原子を含む脂肪族ジオールであり、より好ましいジオールは、1 , 4 - ブタンジオールである。また、ジオールの均等なエステル形成誘導体が有用である。硬質セグメントは、約 4 0 重量% ~ 約 9 2 重量% 又は優先的には 4 5 重量% ~ 8 5 重量% の範囲で存在し得る。前述の低分子量ジオールと反応して硬質セグメントを生成することができるジカルボン酸は、低分子量、即ち約 3 0 0 未満の分子量を有する脂肪族、脂環式又は芳香族ジカルボン酸である。本明細書において使用される場合、「ジカルボン酸」という用語は、コポリエーテルエステルポリマーを形成する際のグリコール及びジオールとの反応において実質的にジカルボン酸のように機能する 2 つのカルボキシル官能基を有するジカルボン酸の機能的均等物を含む。これらの均等物は、エステルと、酸ハロゲン化物及び酸無水物などのエステル形成誘導体とを含む。ジカルボン酸は、コポリエーテルエステルポリマーの形成を実質的に妨げない任意の置換基又は組み合わせを含むことができる。芳香族ジカルボン酸は、本明細書においてこの用語が使用される場合、それぞれ炭素環式芳香環構造における炭素原子に結合した 2 つのカルボキシル基を有するジカルボン酸である。両方の官能性カルボキシル基が同じ芳香環に結合することは必要ではなく、2 つ以上の環が存在する場合、環は、脂肪族若しくは芳香族二価基又は - O - 若しくは - S O 2 - などの二価基により結合できる。芳香族ジカルボン酸は、本発明に有用なコポリエーテルエステルエラストマーを調製するための好ましい部類である。芳香族酸の中では、8 ~ 1 6 個の炭素原子を有するもの、特にテレフタル酸単独又はフタル酸及び / 若しくはイソフタル酸の混合物を有するテレフタル酸が好ましい。一実施形態では、硬質セグメントは、ブロックコポリマーの 8 2 重量% である。別の実施形態では、硬質セグメントは、4 9 重量% である。

【 0 0 2 5 】

硬質セグメントは、ポリマー又はコポリマーを含み得る。硬質セグメントがコポリマーである場合、全二酸に対するテレフタレート割合は、約 9 5 モル% ~ 約 6 0 モル% の範囲である。

【 0 0 2 6 】

硬質セグメントの例には、これらに限定されないが、ポリブチレンテレフタレート - ポリブチレンイソフタレートが含まれる。その中のポリブチレンテレフタレートのポリブチレンイソフタレートに対する比は、約 9 5 モル% : 5 モル% ~ 約 6 0 モル% : 4 0 モル% の範囲であり得る。一実施形態では、ポリブチレンテレフタレートのポリブチレンイソフタ

10

20

30

40

50

レートに対する比は、70モル%：30モル%である。別の実施形態では、ポリブチレンテレフタレートのポリブチレンイソフタレートに対する比は、77.5モル%：22.5モル%である。

【0027】

ポリエステルTPEのブロックコポリマーの軟質セグメントは、ポリアルキレングリコール又はポリアルキレンエーテルグリコールを含むことができる。軟質セグメントは、約8重量%～約60重量%の範囲で存在することができる。一実施形態では、軟質セグメントは、ブロックコポリマーの18重量%である。別の実施形態では、軟質セグメントは、51重量%である。

【0028】

軟質セグメントとして使用するポリアルキレングリコールの例には、これらに限定されないが、ポリテトラメチレンエーテルグリコールが含まれる。

【0029】

ポリエステルTPEブロックコポリマーは、約20重量%～約92重量%の硬質セグメント及び約8重量%～約60重量%の軟質セグメントを含むことができる。好ましくは、ポリエステルTPEブロックコポリマーは、49重量%～約82重量%の硬質セグメント及び約18重量%～約51重量%の軟質セグメントを含む。ポリエステルTPEブロックコポリマーの非限定的な例は、82重量%の硬質セグメント及び18重量%の軟質セグメント、又は49%の硬質セグメント及び51%の軟質セグメントを含む。

【0030】

本明細書に開示されるフィラメントに使用するポリエステルTPEブロックコポリマーには、これらに限定されないが、ポリブチレンテレフタレート-ポリブチレンイソフタレートポリテトラメチレンエーテルグリコールブロックコポリマーが含まれる。本明細書に開示されるフィラメントに使用されるポリエステルTPEブロックコポリマーの例は、E. I. Du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware, USAから入手可能である。

【0031】

本明細書に開示されるポリエステル系熱可塑性エラストマーの好ましい例は、ポリブチレンテレフタレート-ポリブチレンイソフタレートとポリアルキレングリコールとのブロックコポリマーである。

【0032】

フィラメントを調製するのに有用なポリエステル熱可塑性エラストマー組成物は、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2本ロールミルなどの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に複数のポリマー及び任意選択的に他の添加剤を供給することによって作製できる。こうしたプロセスは、当技術分野で周知である。

【0033】

フィラメント

FFFに有用なフィラメントが本明細書に開示される。フィラメントは、本明細書に開示されるポリエステルTPEを含み、ポリエステルTPEは、ISO 868 1秒測定に従う41以上のショアD硬度を有し得る。一実施形態では、ポリエステルTPEは、41以上のショアD硬度を有し得る。また、ポリエステルTPEは、約41～約85の範囲のショアD硬度を有し得る。また、一実施形態では、ポリエステルTPEは、約43～約61の範囲のショアD硬度を有し得る。別の実施形態では、ポリエステルTPEは、43のショアD硬度を有し得る。また、一実施形態では、ポリエステルTPEは、61のショアD硬度を有し得る。

【0034】

FFFに有用なフィラメントは、本明細書に開示される特定の熱的特性を有し得る。フィラメントは、フィラメントが作製されたポリマー樹脂と同じ物理的特性を有し得るが、当業者は、フィラメントの押出が結晶化挙動を変化させ得ることを認識するであろう（例え

10

20

30

40

50

ば、押出機が汚れている場合、汚れは、材料を核にして凝固点を上昇させる可能性がある。また、押出中に添加剤又は着色剤を混合すると、凝固挙動が変わる可能性がある。フィラメント押出の技術分野における当業者は、押し出されたフィラメントの特定の特性が、押出機に供給されるポリマー組成物から継承され得ることを認識するであろう。

【0035】

FFFによる3D印刷された物品の調製に有用なフィラメントは、約0.5～100mm、好ましくは1～4mmの範囲の直径を有することができる。FFFプロセスに使用されるフィラメントは、フィラメントが3D印刷のために巻き戻され得るようにリール、スプール又は他の装置に巻かれ得る。巻かれたフィラメントリール又はスプールは、印刷のためにカートリッジによって3Dプリンターに取り付けられ得る。

10

【0036】

ポリエステルTPEは、DSCによって測定される、温度が10 / 分の速度で上昇される場合に約130～約205 の範囲の融解ピーク温度(A)、温度が10 / 分の速度で低下される場合に約50℃～約140 の範囲の結晶化ピーク温度(B)を有し得る。

【0037】

一実施形態では、ポリエステルTPEは、ISO 868 1秒測定に従って41以上のショアD硬度を有し得、示差走査熱量計(DSC)で測定される、温度が約10 / 分の速度で上昇される場合に約130 ～約205 の範囲の融解ピーク温度(A)、温度が10 / 分の速度で低下される場合に約50 ～約140 の範囲の結晶化ピーク温度(B)を有し得る。

20

【0038】

ポリマーの紫外線安定性又は熱酸化安定性を改善するための添加剤は、フィラメント押出前又はその間に添加することができる。添加剤の部類は、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤、一次酸化防止剤、二次酸化防止剤、ホスファイト及びホスホナイトである。これらの広範な部類の添加剤は、樹脂配合における当業者によく知られており、“Plastics Additives Handbook”, 5th Edition, ed. Hans Zweifel, pub HANSER, 2001に詳述されている。

【0039】

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、ストランド又は繊維は、当技術分野で公知の任意の方法によって形成することができる。例えば、本明細書に記載のポリエステル熱可塑性エラストマーを含むペレットは、押出機内の温度がポリエステル熱可塑性エラストマーの融解ピーク温度より少なくとも10 高い押出機に供給することができる。熔融されたポリマー組成物は、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、ストランド又は繊維を形成する。

30

【0040】

FFF物品を作製するためのプロセス

本明細書に記載のポリエステルTPEは、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され得、次いで、前述のものは、融着製造プロセスによって物品を作製するために使用される。本明細書に記載のポリエステルTPE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、本明細書に記載のポリエステルTPEを使用して作製されない物品と比較して、反りの減少、印刷線に沿った亀裂の減少、垂直方向の強度の向上及び表面外観の向上などの望ましい特性を示す。

40

【0041】

物品は、ダイの温度がポリエステルTPEフィラメントの融解ピーク温度より少なくとも10 低い熔融フィラメント製造によって調製することができる。熔融フィラメント製造中、ポリエステルTPEフィラメントを約130 ～約310 、好ましくは約185 ～約280 の温度に加熱する。

【0042】

熔融フィラメント製造は、フィラメントから物品を調製するために一般的に使用されるブ

50

ロセスである。一般的に、熔融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、ここで、ダイの温度は、少なくとも $0.1 \text{ g} / 10 \text{ 分}$ の粘度にフィラメントを熔融するのに十分に高い。熔融フィラメントは、ダイから出て層毎の方式で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／又は物品の移動速度を変更することによって変動され得る。

【実施例】

【0043】

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、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。

10

【0044】

材料

PBI = ポリブチレンイソフタレート及び PBT = ポリブチレンテレフタレート。

【0045】

TPE - 1。18重量%のPTMEG軟質セグメント及び82重量%の硬質セグメントを有するポリエステル熱可塑性エラストマー。硬質セグメントは、30モル%のPBI及び70%のPBTを含む。

【0046】

TPE - 2。51重量%のPTMEG軟質セグメント及び49重量%の硬質セグメントを有するポリエステル熱可塑性エラストマー。硬質セグメントは、22.5モル%のPBI及び77.5%のPBTを含む。

20

【0047】

TPE - 3。18重量%のPTMEG軟質セグメント及び82重量%の硬質セグメントを有するポリエステル熱可塑性エラストマー。硬質セグメントは、100%のPBTを含む。

【0048】

TPE - 4。40重量%のPTMEG軟質セグメント及び60重量%の硬質セグメントを有するポリエステル熱可塑性エラストマー。硬質セグメントは、100%のPBTを含む。

【0049】

TPE - 5。52重量%のPTMEG軟質セグメント及び48重量%の硬質セグメントを有するポリエステル熱可塑性エラストマー。硬質セグメントは、100%のPBTを含む。

30

【0050】

TPE - 6。51重量%のPTMEG軟質セグメント及び49重量%の硬質セグメントを有するポリエステル熱可塑性エラストマー。硬質セグメントは、15モル%のPBI及び85%のPBTを含む。

【0051】

TPE - 3、TPE - 4及びTPE - 5は、比較例であり、TPE - 1、TPE - 2及びTPE - 6は、本明細書に開示される望ましいTPEの例である。

【0052】

試験方法

40

融解ピーク温度及び結晶化ピーク温度は、ISO 11357-3:2001に従って測定した。

【0053】

ショアD硬度は、ISO 868:2003(1秒測定)に従って測定した。

【0054】

破断引張り応力及び破断引張り歪みは、実施例に指定されている通り、50mm/分の歪み速度でタイプ5A、1BA又はタイプ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及びタイプ1Aのバーをプリンターベッドに直接印刷した。図1及び図2に示すように、「垂直」タイプ5A、1BA及びタイプ1Aのバー並びに「縁上」タイプ5Aのバーを、長方形から適切なダイを使用してプレスした

50

。タイプ 5 A 及び 1 B A のバーの場合、長方形のサイズは、長さ 8 0 m m × 幅 2 m m × 高さ 8 5 m m 又は長さ 4 0 m m × 幅 2 m m × 高さ 8 5 m m であった。2 つの支持側壁（長さ 2 0 m m × 幅 2 m m × 高さ 8 5 m m ）で垂直方向に印刷した。タイプ 1 A のバーの場合、長方形のサイズは、長さ 6 5 m m × 幅 4 m m × 高さ 1 6 2 m m であった。これを 2 つの支持側壁（長さ 3 8 m m × 幅 2 m m × 高さ 1 6 5 m m ）で垂直方向に印刷した。それぞれの場合において、長方形及び支持側壁は、2 0 線のブリムを加えることによって更に支持された。長方形からプレスされたバーとともにこれらの構造の例を図 2 に示す。「縁上」タイプ 1 A のバーを、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。或いは、「垂直」タイプ 5 A のバーは、中央の支柱によって支持された 4 つのタイプ 5 A のバーの、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。

10

【 0 0 5 5 】

引張り弾性率は、I S O 5 2 7 - 2 : 2 0 1 2 に従ってタイプ 1 A の試験バーを用いて 5 0 m m / 分の歪み速度で測定した。

【 0 0 5 6 】

相対強度（R S）は、以下の式（I）に従って計算され、ここで、破断引張り強度及び破断伸びパーセントは、それぞれ I S O 5 2 7 に従って測定される。

$$R S = (\text{破断引張り強度}) \times (\text{破断伸び} \% / 1 0 0)$$

【 0 0 5 7 】

全ての印刷された試験バーを本明細書に記載の F F F プロセスによって印刷した。印刷した試験バーを物理的特性試験前に少なくとも 4 0 時間にわたり、2 3 において相対湿度 5 0 % で調整した。

20

【 0 0 5 8 】

フィラメントを作製するためのプロセス

実施例で使用されるフィラメントは、所望の組成のポリエステル熱可塑性エラストマーのペレットを、W e r n e r & P f l e i d e r e r 2 8 m m 二軸押出機又は Z e n i t h P E P - I I メルトポンプを備えた 1 1 / 4 インチ（3 2 m m）B r a b e n d e r ー軸押出機に供給することによって作製した。両方の押出機は、本質的に同一の特性を有するフィラメントを作製する。バレル温度及びメルトポンプ温度は、使用されている特定のポリマー組成物に応じて 1 7 0 ~ 2 4 0 に設定され、適切な押出温度を決定することは、容易に当業者の技術の範囲内である。ダイから押し出された熔融混合物を 5 ~ 6 0 の温度の水浴で急冷してフィラメントを形成した。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 . 8 5 m m 及び 1 . 7 5 m m の 2 つの直径のフィラメントを作製した。

30

【 0 0 5 9 】

以下の表 1 は、フィラメントを作製するために用いた条件を要約する。

【 0 0 6 0 】

40

【表 1】

表 1

	押出機	温度(℃)
TPE-1	Werner&Pfleiderer 28mm 二軸押出機	200
TPE-2	Werner&Pfleiderer 28mm 二軸押出機	200
TPE-3	Werner&Pfleiderer 28mm 二軸押出機	250
TPE-4	Werner&Pfleiderer 28mm 二軸押出機	210
TPE-5	Werner&Pfleiderer 28mm 二軸押出機	210
TPE-6	1.25 インチ(32mm)Brabender 一軸押出機	190

【 0 0 6 1 】

溶融フィラメント製造プロセス

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 の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 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た、flexystruder 直接駆動押出機及び 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 3ntr A4v3 (3ntr, Oleggio, Italy; Plural AM of Portland, OR から入手可能)。(d) 公称 1.75 mm のフィラメントを使用した、直接駆動押出機を備えた Maker gear M2 (Maker gear, LLC; Beachwood, OH)。

【 0 0 6 2 】

材料のカール又は反りは、試験バーが曲がるか又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。カールの測定は、最も長い寸法で試験バーの端を結ぶ線を識別し、これらの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又は高さは、mm 単位のカールの度合いである。

【 0 0 6 3 】

TPE-1、TPE-3、TPE-4 及び TPE-6 から調製されたフィラメントから、反り試験又はカール試験のために 80 mm × 10 mm × 4 mm (L × W × H) の寸法を有する試験バーを印刷した。印刷は、180 ~ 280 のノズル温度及び 40 ~ 110 の印刷ベッド温度を有するポリエーテルイミド (PEI) 印刷ベッドにおいて行った。TPE-1 は、良好な印刷ベッド接着性及び反りがなく、良好に印刷された。TPE-3 の試験バーは、部分的に完成したバーがプリントベッドから剥離する、印刷ベッドにおける激しい反りのために印刷することができず、印刷を中止しなければならなかった。TPE-

4 は、T P E - 3 と同様の挙動を示す。反りは、T P E - 3 よりも激しくなかったが、ベッドからの十分な剥離が起こり、印刷を中止しなければならなかった。T P E - 6 は、15 mm / 秒及び40 のベッド温度で印刷が終了するのを停止しない、わずかな反りで印刷された。T P E - 6 は、25 mm / 秒及び110 のベッド温度で反りがなく印刷された。カール測定結果については、下記の表2を参照されたい。

【0064】

【表2】

表2

	カール 測定結果 (mm)
TPE-1	≤ 0.5
TPE-3	≥ 6.2
TPE-4	≥ 2.7
TPE-6(15mm/秒、40℃ベッドで印刷)	1.5
TPE-6(25mm/秒、110℃ベッドで印刷)	≤ 0.5

【0065】

T P E - 1 及び T P E - 3 を、40 mm × 2 mm × 85 mm (L × W × H) の寸法を有する試験バーに印刷した。15 mm / 秒のフィラメント速度で印刷した場合、ノズル温度は、230 ~ 280 及び110 のベッド温度であった。T P E - 1 は、問題なく印刷されたが、T P E - 3 部品は、反りのために印刷プロセスの途中で印刷ベッドから剥離した。

【0066】

機械的特性は、40 mm × 2 mm × 85 mm (L × W × H) の長方形から切断された垂直1 B A の試験バーで測定された。冷却ファンをオフにして、40 mm / 秒の印刷速度、280 のノズル温度及び110 のベッド温度において、T P E - 1 及び T P E - 3 から調製したフィラメントを用いて長方形を印刷した。これらの条件下で両方の材料について印刷を終了することができた。T P E - 3 にはいくらかの反りがあったが、これは、プリントベッドからの部品の層間剥離につながらなかった。しかしながら、反りを最小限に抑えるために使用される極端な条件のために、T P E - 3 フィラメントからの印刷された部品には変形があった。

【0067】

表3は、T P E - 1 及び T P E - 3 から作製されたフィラメントからの印刷された部品間の違いを要約している。T P E - 1 は、30 % の P B I を含む一方、T P E - 3 は、硬質セグメントに P B I を含まない。反りを低減することに加えて、本明細書に開示される T P E は、印刷ラインに沿ったより少ない亀裂、より良好な印刷の正確さ及び垂直方向におけるより良好な物理的特性などの更なる利点も有する。

【0068】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

	TPE-1	TPE-3
80L×10W×4H(mm)試験バーの 印刷結果	良好印刷	不良印刷(印刷ベッド から反った部品)
15mm/秒の印刷速度での 垂直長方形の印刷結果	良好印刷	不良印刷(印刷ベッド から反った部品)
相対強度(垂直、MPa)	321	5
破断応力(垂直、MPa)	42	22
破断公称歪み(垂直、%)	764	22

【 0 0 6 9 】

表 3 の結果は、硬質セグメントに P B I を含まない T P E と比較して、本明細書に開示される T P E を使用した 3 D 印刷された部品の相対強度及び公称破断歪みの両方において、少なくとも 1 0 0 % の改善を明確に示す。

【 0 0 7 0 】

垂直 5 A の試験バーを、T P E - 2 及び T P E - 5 から調製したフィラメントからノズル温度 1 8 5 ~ 2 4 0 及び印刷ベッド温度 6 5 ~ 1 1 0 で印刷した。T P E - 2 は、5 0 0 % を超える公称破断歪みを有する一方、T P E - 5 は、約 1 0 0 % のはるかに低い公称破断歪みを有した。

本発明は以下の実施の態様を含む。

1. ポリエステル熱可塑性エラストマーを含むフィラメントであって、前記ポリエステル熱可塑性エラストマーは、I S O 8 6 8 : 2 0 0 3 (1 秒測定) に従って測定して 4 1 以上のショア D 硬度を有し、且つ

a) 4 0 重量 % ~ 約 9 2 重量 % の硬質セグメントであって、

i) 少なくとも 1 種のジカルボン酸又はジエステル、及び

i i) 2 ~ 8 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種の脂肪族ジオール

から調製される、4 0 重量 % ~ 約 9 2 重量 % の硬質セグメントと、

b) 8 重量 % ~ 6 0 重量 % の軟質セグメントであって、

i i i) 少なくとも 1 種のジカルボン酸又はジエステル、及び

i v) 少なくとも 1 種のポリアルキレングリコール又はポリアルキレンエーテルグリコールから調製される、8 重量 % ~ 6 0 重量 % の軟質セグメントと

を含み、

前記フィラメントは、D S C によって測定する場合、

温度を 1 0 / 分の速度で上昇させるときに約 1 3 0 ~ 約 2 0 5 の範囲の融解ピーク温度 (A) 、

温度を 1 0 / 分の速度で低下させるときに 5 0 ~ 約 1 4 0 の範囲の結晶化ピーク温度 (B)

を示し、

融解ピーク温度 (A) 及び結晶化ピーク温度 (B) は、I S O 1 1 3 5 7 - 3 : 2 0 0

1 に従って測定される、フィラメント。

2. 前記ジカルボン酸又はジエステル (i) 及び (i i i) は、同じであり、且つ 6 0 ~ 9 5 モル % のテレフタル酸と 5 ~ 4 0 モル % のイソフタル酸との混合物を含む、前記 1 に記載のフィラメント。

3. 前記ジカルボン酸又はジエステル (i) 及び (i i i) は、同じであり、且つ 6 0 ~ 8 5 モル % のテレフタル酸と 1 5 ~ 4 0 モル % のイソフタル酸との混合物を含む、前記 1 に記載のフィラメント。

4. 前記ジカルボン酸又はジエステル (i) 及び (i i i) は、同じであり、且つ 6 0 ~ 9 5 モル % のテレフタル酸ジメチルと 5 ~ 4 0 モル % のイソフタル酸ジメチルとの混合物を含む、前記 1 に記載のフィラメント。

5. 前記ジカルボン酸又はジエステル (i) 及び (i i i) は、異なる、前記 1 に記載のフィラメント。

6. 前記ジカルボン酸又はジエステル (i) 及び (i i i) は、同じであり、且つ 6 0 ~ 9 5 モル % のテレフタル酸と 5 ~ 4 0 モル % のイソフタル酸との混合物を含み、前記少なくとも 1 種の脂肪族ジオール (i i) は、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - プロパンジオール及びこれらの混合物からなる群から選択され、前記少なくとも 1 種のポリアルキレングリコール又はポリアルキレンエーテルグリコール (i v) は、ポリアルキレングリコールである、前記 1 に記載のフィラメント。

7. 前記ジカルボン酸又はジエステル (i) 及び (i i i) は、同じであり、且つ 6 0 ~ 9 5 モル % のテレフタル酸と 5 ~ 4 0 モル % のイソフタル酸との混合物を含み、前記少なくとも 1 種の脂肪族ジオール (i i) は、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - プロパンジオール及びこれらの混合物からなる群から選択され、前記少なくとも 1 種のポリアルキレングリコール又はポリアルキレンエーテルグリコール (i v) は、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールである、前記 1 に記載のフィラメント。

8. 前記ジカルボン酸又はジエステル (i) 及び (i i i) は、同じであり、且つ 6 0 ~ 9 5 モル % のテレフタル酸と 5 ~ 4 0 モル % のイソフタル酸との混合物を含み、前記少なくとも 1 種の脂肪族ジオール (i i) は、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - プロパンジオール及びこれらの混合物からなる群から選択され、前記少なくとも 1 種のポリアルキレングリコール又はポリアルキレンエーテルグリコール (i v) は、エチレンオキシドキャップされたポリ(プロピレンオキシド)グリコールである、前記 1 に記載のフィラメント。

9. 複数の層を含む三次元物品であって、少なくとも 1 つの層は、1 6 0 ~ 約 2 8 0 に加熱されたフィラメントの溶融フィラメント製造によって形成され、前記フィラメントは、ポリエステル熱可塑性エラストマーを含み、前記ポリエステル熱可塑性エラストマーは、I S O 8 6 8 : 2 0 0 3 (1 秒測定) に従って測定して 4 1 以上のショア D 硬度を有し、且つ

a) 4 0 重量 % ~ 約 9 2 重量 % の硬質セグメントであって、

i) 少なくとも 1 種のジカルボン酸又はジエステル、及び

i i) 2 ~ 8 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種の脂肪族ジオール

から調製される、4 0 重量 % ~ 約 9 2 重量 % の硬質セグメントと、

b) 8 重量 % ~ 6 0 重量 % の軟質セグメントであって、

i i i) 少なくとも 1 種のジカルボン酸又はジエステル、及び

i v) 少なくとも 1 種のポリアルキレングリコール又はポリアルキレンエーテルグリコールから調製される、8 重量 % ~ 6 0 重量 % の軟質セグメントとを含む、

前記フィラメントは、印刷前に、D S C によって測定する場合、

温度を 1 0 / 分の速度で上昇させるときに約 1 3 0 ~ 約 2 0 5 の範囲の融解ピーク温度 (A) 、

温度を 1 0 / 分の速度で低下させるときに 5 0 ~ 約 1 4 0 の範囲の結晶化ピーク温度 (B)

を示し、

10

20

30

40

50

融解ピーク温度（Ａ）及び結晶化ピーク温度（Ｂ）は、ＩＳＯ １１３５７－３に従って測定される、三次元物品。

１０．溶融フィラメント製造中、前記フィラメントは、約１３０～約３１０、好ましくは約１８５～約２８０に加熱される、前記９に記載の三次元物品。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

スミス

アメリカ合衆国 19809 デラウェア州 ウィルミントン ノースサイド ドライブ 614

審査官 斎藤 克也

- (56)参考文献 特表2013-529247(JP,A)
特開平09-221584(JP,A)
国際公開第2011/073308(WO,A1)
特開平11-199763(JP,A)
特開平06-116379(JP,A)
国際公開第2016/035889(WO,A1)
特表2016-537460(JP,A)
特表2014-508204(JP,A)
特表2014-508824(JP,A)
特開2001-248018(JP,A)
特開2016-055637(JP,A)
特表2006-520020(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B29C	64/00	-	64/40
B33Y	10/00	-	99/00
C08G	63/00	-	64/42
D01F	6/84		
D01F	6/86		