(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2023-507255
(P2023-507255A)
(43)公表日　令和5年2月22日(2023.2.22)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｂ２９Ｃ	*64/129 (2017.01)*	Ｂ２９Ｃ	64/129		４Ｆ１００
Ｂ３２Ｂ	*27/30 (2006.01)*	Ｂ３２Ｂ	27/30	Ｄ	４Ｆ２１３
Ｂ３２Ｂ	*27/32 (2006.01)*	Ｂ３２Ｂ	27/32	Ｃ	
Ｂ２９Ｃ	*64/255 (2017.01)*	Ｂ２９Ｃ	64/255		
Ｂ３３Ｙ	*30/00 (2015.01)*	Ｂ３３Ｙ	30/00		

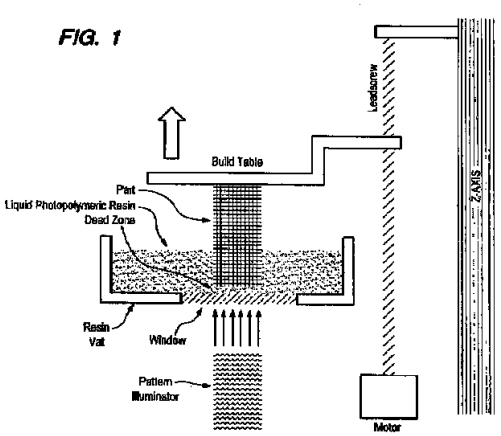
審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全20頁）

(21)出願番号　特願2022-532571(P2022-532571)
(86)(22)出願日　令和2年12月18日(2020.12.18)
(85)翻訳文提出日　令和4年7月22日(2022.7.22)
(86)国際出願番号　PCT/US2020/066252
(87)国際公開番号　WO2021/127591
(87)国際公開日　令和3年6月24日(2021.6.24)
(31)優先権主張番号　62/950,072
(32)優先日　令和1年12月18日(2019.12.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　522213649
ヴィチ トランジション，インコーポレイテッド
アメリカ合衆国，ワシントン州 ９８３３２ ギグ ハーバー エヌ．ハーバービュー ドライブ ９５１５
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉 良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫 敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口 昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤 和彦
(72)発明者　ゴットリーブ，アモス
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　３Ｄプリンタ及び積層体

(57)【要約】
３Ｄプリンタ、及び３Ｄプリンタ中に使用するための新規ポリマー積層体。これらの新規積層体は、ＰＭＰポリマー、ＰＰＯポリマーなどで構成される第１の層と、非晶質フルオロポリマーで構成される第２の層とを含む。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
所望の構成を有する物品を作製するための装置であって、前記構成が、互いに上にある又はその他の方法で隣接する異なる部分を含み、前記装置が、
（１）光重合性ポリマー組成物と、
（２）上面及び反対側の下面を有するウィンドウ、好ましくは平面状のウィンドウと、
（３）前記ウィンドウの前記上面上又はそれに隣接して前記ポリマー組成物を送出する手段と、
（４）前記ウィンドウの前記下面上に光のパターンを投影する手段であって、前記パターンが前記所望の構成の一部に対応し、前記ウィンドウが前記光に対して透明である手段と、
を含み、
それによって、前記装置の作動中、前記ポリマー組成物は、前記ウィンドウの前記上面上又はそれに隣接して光重合して、前記所望の構成の一部に対応する部分を形成し；
前記ウィンドウが、第１の層及び第２の層を含む酸素透過性の積層体であることと、
前記第１の層が、前述の規定のＰＭＰポリマー、及び／又は前述の規定のＰＰＯポリマー、及び／又は前述の規定のカーボンモレキュラーシーブ膜、及び／又はポリアセチレン、及び／又はパラ置換ポリスチレン、及び／又はポリノルボルネンを含む第１のポリマー組成物で構成されることと、
前記第２の層が、前述の規定の非晶質フルオロポリマーで構成されることと、
を特徴とする装置。
【請求項２】
前記第１の層の少なくとも８０重量％が、４－メチル－１－ペンテンから誘導される繰り返し単位を少なくとも８０モル％含む第１のポリマーで構成される、請求項１に記載の装置。
【請求項３】
前記積層体の前記第２の層が、少なくとも１つの過フッ素化炭素原子を含むモノマーから誘導される単位を含む非晶質フルオロポリマーを含む第２のポリマー組成物で構成される、請求項１又は２に記載の装置。
【請求項４】
前記第１及び第２の層の間にプライマーを含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の装置。
【請求項５】
前記第１の層の厚さが０．２５～５ミルであり、前記第２の層の厚さが０．５～５００μｍである、請求項１～４のいずれか一項に記載の装置。
【請求項６】
前記第１の層の酸素透過率が少なくとも１０バラーであり、前記第２の層の酸素透過率が少なくとも１００バラーである、請求項１～５のいずれか一項に記載の装置。
【請求項７】
前記光の波長が３７０～４５０ｎｍ、例えば約３８５ｎｍ、約４０５ｎｍ、又は約４２０ｎｍである、請求項１～６のいずれか一項に記載の装置。
【請求項８】
所望の構成を有する物品を作製するための装置であって、前記構成が、互いに上にある又はその他の方法で隣接する異なる部分を含み、前記装置が、
（１）光重合性ポリマー組成物、
（２）上面及び反対側の下面を有するウィンドウ、好ましくは平面状のウィンドウ、
（３）前記ウィンドウの前記上面上又はそれに隣接して前記ポリマー組成物を送出する手段、すべて又は
（４）前記ウィンドウの前記下面上に光のパターンを投影する手段であって、前記パターンが前記所望の構成の一部に対応し、前記ウィンドウが前記光に対して透明である手段

、
を含み、それによって、前記装置の作動中、前記ポリマー組成物は、前記ウィンドウの前記上面上又はそれに隣接して光重合して、前記所望の構成の一部に対応する部分を形成し；
前記ウィンドウが、第１の層及び第２の層を含む酸素透過性積層体であり、前記第１の層が第１のポリマー組成物で構成され、前記第１のポリマー組成物が、１つのポリマー又は複数のポリマーの混合物であり、前記ポリマー、又は前記複数のポリマーの少なくとも１つが非エラストマー性ポリマーであり、少なくとも０℃のガラス転移温度を有することを特徴とする装置。
【請求項９】
第１の層及び第２の層を含む積層体であって、前記第１の層が、前述の規定のＰＭＰポリマー及び／又は前述の規定のＰＰＯポリマー、及び／又は前述の規定のカーボンモレキュラーシーブ膜、及び／又はポリアセチレン、及び／又はパラ置換ポリスチレン、及び／又はポリノルボルネンを含む第１のポリマー組成物で構成される、積層体。
【請求項１０】
前記第１の層の少なくとも８０重量％が、４－メチル－１－ペンテンから誘導される繰り返し単位を少なくとも８０モル％含む第１のポリマーで構成される、請求項９に記載の積層体。
【請求項１１】
前記積層体の前記第２の層が、少なくとも１つの過フッ素化炭素原子を含むモノマーから誘導される単位を含む非晶質フルオロポリマーを含む第２のポリマー組成物で構成される、請求項９又は１０に記載の積層体。
【請求項１２】
前記第１及び第２の層の間にプライマーを含む、請求項９～１１のいずれか一項に記載の積層体。
【請求項１３】
前記第１の層の厚さが０．２５～１５ミルであり、前記第２の層の厚さが０．５～５００μｍである、請求項９～１２のいずれか一項に記載の積層体。
【請求項１４】
前記第１の層の酸素透過率が少なくとも１０バラーであり、前記第２の層の酸素透過率が少なくとも１００バラーである、請求項９～１３のいずれか一項に記載の積層体。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
発明の分野
本発明は、３Ｄプリンタ、及び３Ｄプリンタ中に使用するためのポリマー積層体に関する。
【背景技術】
【０００２】
発明の背景
幾つかの種類の３Ｄプリンタでは、所望の透過率特性を有するフィルム又はシートが利用される。幾つかの種類の３Ｄプリンタ、例えばＣＬＩＰプリンタ（ＣＬＩＰは、連続液体界面製造（Continuous Liquid Interface Production）又は連続液体界面印刷（Continuous Liquid Interface Printing）の略語である）、ＤＬＰプリンタ（デジタル光プロジェクタ又はデジタル光プロセッサに基づく３Ｄプリンタ）、ＤＬＶプリンタ（デジタルライトバルブに基づく３Ｄプリンタ）、及び幾つかのＳＬＡ３Ｄプリンタは、酸素透過性のフィルム又はシートを使用する必要がある。幾つかの別の種類の３Ｄプリンタでは、必ずしも必要ではないが酸素透過性であってよいフィルム又はシートの使用が有益又は必要となりうる。幾つかの３Ｄプリンタの説明のためには、米国特許第９，２００，６７８号、米国特許第９，２１１，６７８号、米国特許第９，６３６，８７３号、米国

特許第９，４８６，９６４号、及び米国特許第１０，０１６，９３８号（あらゆる目的でそれらの内容全体が参照により本明細書に援用される）、並びにhttps://www.tth.com/carbon-clipを参照することができる。本発明の積層体は、３Ｄプリンタに特に有用であるが、別の方法でも有用となる。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【０００３】

発明の簡単な説明

第１の態様では、本発明は、所望の構成を有する物品を作製するための装置であって、構成が、互いに上にある又はその他の方法で隣接する異なる部分を含み、装置が、

（１）光重合性ポリマー組成物と、

（２）上面及び反対側の下面を有するウィンドウ、好ましくは平面状のウィンドウと、

（３）ウィンドウの上面上又はそれに隣接してポリマー組成物を送出する手段と、

（４）ウィンドウの下面上に光のパターンを投影する手段であって、パターンが所望の構成の一部に対応し、ウィンドウが光に対して透明である手段と、

を含み、それによって、装置の作動中、ポリマー組成物は、ウィンドウの上面上又はそれに隣接して光重合して、所望の構成の一部に対応する部分を形成し；

ウィンドウが、第１の層及び第２の層を含む酸素透過性の積層体であることと、

第１の層が、前述の規定のＰＭＰポリマー、及び／又は後述の規定のＰＰＯポリマー、及び／又は後述の規定のカーボンモレキュラーシーブ膜、及び／又はポリアセチレン、及び／又はパラ置換ポリスチレン、及び／又はポリノルボルネンを含む第１のポリマー組成物で構成されることと、

第２の層が、後述の規定の非晶質フルオロポリマーで構成されることと、

を特徴とする装置を提供する。

【０００４】

第２の態様では、本発明は、所望の構成を有する物品を作製するための装置であって、構成が、互いに上にある又はその他の方法で隣接する異なる部分を含み、装置が、

（１）光重合性ポリマー組成物、

（２）上面及び反対側の下面を有するウィンドウ、好ましくは平面状のウィンドウ、

（３）ウィンドウの上面上又はそれに隣接してポリマー組成物を送出する手段、すべて又は

（４）ウィンドウの下面上に光のパターンを投影する手段であって、パターンが所望の構成の一部に対応し、ウィンドウが光に対して透明である手段、

を含み、それによって、装置の作動中、ポリマー組成物は、ウィンドウの上面上又はそれに隣接して光重合して、所望の構成の一部に対応する部分を形成し；

ウィンドウが、第１の層及び第２の層を含む酸素透過性積層体であり、第１の層が第１のポリマー組成物で構成され、第１のポリマー組成物が、１つのポリマー又は複数のポリマーの混合物であり、ポリマー、又は複数のポリマーの少なくとも１つが非エラストマー性ポリマーであり、少なくとも０℃のガラス転移温度を有することを特徴とする装置を提供する。

【０００５】

第３の態様では、本発明は、前述の装置に有用であり、第１の層及び第２の層を含む積層体であって、第１の層が、後述の規定のＰＭＰポリマー及び／又は後述の規定のＰＰＯポリマー、及び／又は後述の規定のカーボンモレキュラーシーブ膜、及び／又はポリアセチレン、及び／又はパラ置換ポリスチレン、及び／又はポリノルボルネンを含む第１のポリマー組成物で構成される、積層体を提供する。

【０００６】

本発明の積層体は、好ましくは、

（１）光を透過し、第１のポリマー組成物で構成される第１の層であって、第１のポリマー組成物が、１つのポリマー又は複数のポリマーの混合物であり、ポリマー、又は複数

のポリマーの少なくとも１つが、好ましくは非エラストマー性ポリマーであり、好ましくは少なくとも０℃のガラス転移温度を有し、例えば後述の規定のＰＭＰポリマーである、第１の層と、
（２）光を透過し、第１の層に接着し、第２のポリマー組成物で構成される第２の層であって、第２のポリマー組成物が、１つのポリマー又は複数のポリマーの混合物であり、ポリマー、又は複数のポリマーの少なくとも１つが、後述の規定のフルオロポリマーである、第２の層と、
を含む。
【０００７】
第１の層（第１のポリマー組成物を含む）は、好ましくは少なくとも１０バラー（Barrer）の酸素透過率を有する。第２の層（フルオロポリマーを含む）は、好ましくは少なくとも１００バラーの酸素透過率を有する。
【０００８】
幾つかの実施形態では、第１及び第２の層の間にあり、２つの層の互いの接着を促進するプライマーの薄層が存在する。プライマー層が存在する場合、これは非常に薄い（例えば８０ｎｍ未満）ので、その酸素透過率は重要ではない。
【０００９】
さらなる態様では、本発明は、本発明の第３の態様による積層体の製造方法を提供する。一実施形態では、この方法は、
（１）第１のポリマー組成物（例えば後述の規定のＰＭＰポリマーであってよい）のあらかじめ形成されたフィルムである第１のフィルムを提供するステップと、
（２）第１のフィルムの表面に対して活性化ステップを行うステップであって、活性化ステップが、例えば、あらかじめ形成されたフィルムの表面に対してコロナ放電及び／又はプラズマエッチング処理を行うこと、及び／又はあらかじめ形成されたフィルムの表面にプライマーを塗布することを含むステップと、
（３）あらかじめ形成されたフィルムの表面上に、第２のポリマー組成物（後述の規定のフルオロポリマーを含む）を含む液体組成物の層を設けるステップと、
（４）第２のポリマー組成物を含む液体組成物の層を硬化させるステップと、
を含む。
【００１０】
本発明の第３の態様による積層体の別の製造方法は、発明の詳細な説明において後述される。
【００１１】
図面の簡単な説明
本発明は、概略的であり縮尺通りではない添付の図面において例示される。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
【図１】ＤＬＰ３Ｄプリンタの代表的な概略図である。
【図２】本発明の代表的な積層体の概略断面図である。
【図３】図２の一部の概略拡大断面図である。
【図４】本発明の積層体の作成方法の１つにおけるステップを概略的に示している。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
発明の詳細な説明
前述の発明の概要、後述の発明の詳細な説明、実施例、及びクレーム、並びに添付の図面において、本発明の特定の特徴が参照される。これらの特徴は、例えば、構成要素、成分、要素、デバイス、装置、システム、群、範囲、方法ステップ、試験結果、及びプログラム命令などの命令であってよい。
【００１４】
本明細書中の本発明の開示が、このような特定の特徴のあらゆる可能な組み合わせを含

むことを理解すべきである。例えば、特定の特徴が、本発明の特定の態様若しくは実施形態、又は特定のクレーム、又は特定の図の状況で開示される場合、その状況がその可能性を排除する場合を除けば、その特徴は、別の特定の態様、実施形態、クレーム、及び図との組み合わせ及び又はそれらの状況において用いることもでき、全体的に本発明において用いることもできる。

【００１５】

本明細書において開示される本発明、及びクレームは、本明細書に特に記載されない実施形態を含み、例えば、本明細書に特に記載されないが、本明細書に特に開示される特徴と同一、同等、又は類似の機能が得られる特徴を利用することができる。

【００１６】

「含む」という用語及びその文法的に同等のものは、明確に特定される特徴に加えて、別の特徴が場合により存在することを意味するために本明細書において用いられる。例えば、構成要素Ａ、Ｂ、及びＣを「含む」（又は「含むところの」）組成物又はデバイスは、構成要素Ａ、Ｂ、及びＣのみを含むことができ、又は構成要素Ａ、Ｂ、及びＣだけではなく、１つ以上の別の構成要素も含むことができる。

【００１７】

「から本質的になる」という用語及びその文法的に同等のものは、明確に特定される特徴に加えて、請求される発明を実質的に変えることがない別の特徴が存在できることを意味するために本明細書において用いられる。

【００１８】

ある数の前にある「少なくとも」という用語は、その数で始まるある範囲（規定される変数によって、上限を有する範囲又は上限を有しない範囲であってよい）の開始を意味するために本明細書において用いられる。例えば、「少なくとも１」は１又は１を超えることを意味し、「少なくとも８０％」は、８０％又は８０％を超えることを意味する。

【００１９】

「２つ以上の指定の構成要素の少なくとも１つ」という用語は、１つの指定の要素、又は２つ以上の指定の構成要素のあらゆる組み合わせを意味するために本明細書において用いられる。

【００２０】

ある数の前にある「最大」という用語は、その数で終わるある範囲（規定される変数によって、その下限として１又は０を有する範囲、又は下限を有しない範囲であってよい）の開始を意味するために本明細書において用いられる。例えば、「最大４」は４又は４未満を意味し、「最大４０％」は４０％又は４０％未満を意味する。「（第１の数）から（第２の数）」又は「（第１の数）～（第２の数）」としてある範囲が示される場合、これは下限が第１の数であり、上限が第２の数である範囲を意味する。例えば、「８から２０個の炭素原子」又は「８～２０個の炭素原子」は、下限が８個の炭素原子であり、上限が２０個の炭素原子である範囲を意味する。「複数の」、「多数の」、「複数」、及び「多数」という用語は、２つ又は２つを超える特徴を意味するために本明細書において用いられる。

【００２１】

本明細書において、規定された２つ以上のステップを含む方法に言及される場合、規定されたステップは、あらゆる順序で又は同時に行うことができ（状況がその可能性を排除する場合を除く）、この方法は、状況がその可能性を排除する場合を除いて、規定されたいずれかのステップの前、規定された２つのステップの間、又は規定されたすべてのステップの後に行われる１つ以上の別のステップを場合により含むことができる。

【００２２】

本明細書において、「第１」及び「第２」の特徴に言及される場合、これは一般に識別の目的で行われ、状況が別のことを必要とするのでなければ、第１及び第２の特徴は、同じ場合も異なる場合もあり、第１の特徴への言及が、必ずしも第２の特徴が存在することを意味しない（しかし存在する場合もある）。

【００２３】
本明細書において、「１つの（a又はan）」の特徴に言及される場合、これは２つ以上のそのような特徴が存在する可能性を含んでいる（状況がその可能性を排除する場合を除く）。したがって、１つのそのような特徴又は複数のそのような特徴が存在しうる。本明細書において、２つ以上の特徴に言及される場合、これは、状況がその可能性を排除する場合を除いて、２つ以上の特徴が、同じ機能が得られるより少ない数又はより多い数の特徴で置き換えられる可能性を含んでいる。
【００２４】
本明細書に示される数は、それらの状況及び表現に適切な許容範囲を有すると解釈すべきであり、例えば、それぞれの数は、本明細書の出願日において当業者によって従来用いられる方法によって測定可能な精度によって決定されるばらつきが生じる。
【００２５】
「及び／又は」という用語は、「及び／又は」の前後に記載される可能性の存在を意味するために本明細書において用いられる。これらの可能性は、例えば、構成要素、成分、要素、デバイス、装置、システム、群、範囲、及びステップ）であってよく、存在する。例えば、
（ｉ）「項目Ａ及び／又は項目Ｂ」は、３つの可能性、すなわち、（１）項目Ａのみが存在する、（２）項目Ｂのみが存在する、及び（３）項目Ａ及び項目Ｂの両方が存在する、を開示しており、
（ｉｉ）「項目Ａ及び／又は項目Ｂ及び／又は項目Ｃ」は、７つの可能性、すなわち、（１）項目Ａのみが存在する、（２）項目Ｂのみが存在する、（３）項目Ｃのみが存在する、（４）項目Ａ及び項目Ｂの両方が存在するが、項目Ｃは存在しない、（５）項目Ａ及び項目Ｃの両方が存在するが、項目Ｂは存在しない、（６）項目Ｂ及び項目Ｃの両方が存在するが、項目Ａは存在しない、並びに（７）項目Ａ、項目Ｂ、及び項目Ｃのすべてが存在する、を開示している。
【００２６】
本明細書が、「２つ以上の指定の下位構成要素からなる群から選択される」構成要素に言及する場合、選択される構成要素は、指定の下位構成要素の１つ、又は指定の下位構成要素の２つ以上の組み合わせであってよい。
【００２７】
本明細書のクレームにおけるいずれかの要素が、35 USC 112の規定の下で、それらを支持する構造、材料、又は行為のクレームにおいて記載されることなく特定の機能を実行する手段又はステップとして表現される組み合わせに関するクレームにおける要素であると見なされ、したがって、本明細書に記載の対応する構造、材料、又は行為、並びにそれらの均等物に及ぶと解釈される場合、問題の対応する構造、材料、又は行為は、本明細書に明確に記載される対応する構造、材料、又は行為、並びにそのような構造、材料、又は行為の均等物だけでなく、参照により本明細書に援用される米国特許文献に記載のそのような構造、材料、又は行為、並びにそのような構造、材料、又は行為の均等物をも含む。同様に、本明細書のクレームにおけるいずれかの要素が（「手段」という用語は明確には用いられないが）、それらを支持する構造、材料、又は行為のクレームにおいて記載されることなく特定の機能を実行する手段又はステップという用語と均等であると適切に解釈される場合、問題の対応する構造、材料、又は行為は、本明細書に明確に記載される対応する構造、材料、又は行為、並びにそのような構造、材料、又は行為の均等物だけでなく、参照により本明細書に援用される米国特許文献に記載のそのような構造、材料、又は行為、並びにそのような構造、材料、又は行為の均等物をも含む。
【００２８】
本明細書には、本明細書に言及されるあらゆる文献、並びに本出願に関連して本明細書と同時に出願された又は先に出願されたすべての文献、例えば、限定するものではないが、本明細書により公衆の閲覧に開放されるそのような文献が参照により援用される。
【００２９】

用語「フルオロポリマー」という用語は、少なくとも１つのフッ素化炭素原子、好ましくは少なくとも１つの過フッ素化炭素原子を含むモノマー、例えば、（ｉ）過フッ素化エチレン性不飽和炭化水素であるモノマー、例えばテトラフルオロエチレン、及び／又は（ｉｉ）パーフルオロメチルビニルエーテル、及び／又は（ｉｉｉ）パーフルオロプロピルビニルエーテル、及び／又は（ｉｖ）パーフルオロプロピレン、及び／又は（ｖ）パーフルオロ－１，３－ジオキソール部分を含むモノマーの１つ以上から誘導される単位を含む非晶質ポリマーを意味するために本明細書において用いられる。フルオロポリマーは、ホモポリマー、又はコポリマー（ターポリマーを含む）であってよい。使用可能なモノマーの例は、（ｉ）パーフルオロ－２，２－ジメチル－１，３－ジオキソール（ｉｉ）パーフルオロ－１，３－ジオキソール、（ｉｉｉ）パーフルオロ－１，３－ジオキソラン、（ｉｖ）パーフルオロ－２，２－ビス－メチル－１，３－ジオキソール、（ｖ）２，２，４－トリフルオロメチル－５－トリフルオロメトキシ－１．３－ジオキソール、（ｖｉ）パーフルオロ－２－メチレン－４－メチル－１，３－ジオキソラン、（ｖｉｉ）パーフルオロ－２，２－ジアルキル－１，３－ジオキソール、（ｖｉｉｉ）２．２－ビス（トリフルオロメチル）－４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソール、及び（ｉｘ）２．２－ビス（トリフルオロメチル）－４－フルオロ－５－トリフルオロメトキシ－１，３－ジオキソールである。フルオロポリマーは好ましくは、少なくとも１つのフッ素化炭素原子、好ましくは過フッ素化炭素原子をそれぞれが含む１つ以上のモノマーから誘導される単位を少なくとも８０モルパーセント、例えば約１００モルパーセント含む。これら及びその他のパーフルオロポリマーは、米国特許第４，３９９，２６４号、米国特許第４，９３５，４７７号、米国特許第５，２８６，２８３号、米国特許第５，４９８，６８２号、及び米国特許第５，００８，５０８号に開示されており、それらの内容全体があらゆる目的で本明細書に援用される。

【００３０】

市販のパーフルオロポリマーの例としては、Teflon AF 1100、Teflon AF 1300、Teflon AF 2400、Teflon AF 1600、Teflon AF 1601、及びHyflon ADの商品名で販売される製品が挙げられる。

【００３１】

「ＰＭＰポリマー」という用語は、４－メチル－１－ペンテンから誘導される単位を含むポリマーを意味するために本明細書において用いられる。ＰＭＰポリマーは好ましくは、４－メチル－１－ペンテンから誘導される繰り返し単位を少なくとも８０モルパーセント、例えば約１００モルパーセント含む。ＰＭＰポリマーは、４－メチル－１－ペンテンと、官能性単位を含むモノマー、例えば積層体の第１及び第２の層の間の接着性、又は積層体がプライマーを含む場合のプライマーに対する接着性を改善する官能性単位を含むモノマーとのコポリマーであってよい。このようなコポリマーは、例えば、米国特許第７，５２４，９１３号（米国特許出願公開第２００８　００２１１７２号）に開示されており、その開示全体があらゆる目的で参照により本明細書に援用される。

【００３２】

市販のＰＭＰポリマーの例としては、MX 004、MX 0020、MX 002、R-18、及びDX 485の商品名で販売されるものが挙げられる。

【００３３】

「ＰＰＯポリマー」という用語は、フェニル基が、１、２、又は３個のアルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ハロゲン基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、又はアミノ基で置換される１つ以上の置換フェニレンオキシド（それらの混合物を含む）から誘導されるポリマー、例えばポリ（２，６－ジメチル－ｐ－フェニレンオキシド）、並びに一方又は両方のメチル基が異なる基で置換される関連のポリマー、例えばそれぞれのメチル基がフェニル基で置換されるポリマーを意味するために本明細書において用いられる。

【００３４】

「カーボンモレキュラーシーブ膜」という用語は、Xiao-Hau, Gas Separation Me

mbranes, Adv Poly. Materials, 2018),に記載のＣＭＳＭ材料を意味するために本明細書において用いられる。

【００３５】

積層体の第１の層

積層体の第１の層は第１のポリマー組成物で構成され、第１のポリマー組成物は１つのポリマー又は複数のポリマーの混合物であり、ポリマー、又は複数のポリマーの少なくとも１つは、好ましくは非エラストマー性ポリマーであり、好ましくは少なくとも０℃のガラス転移温度を有する。一実施形態では、第１のポリマー組成物は、前述の規定のＰＭＰポリマーを含む。この実施形態では、第１の組成物は、４－メチル－１－ペンテンのホモポリマー又はコポリマーから本質的になることができる。別の実施形態では、第１の層は、異なるポリマー組成物、例えば、Mylarなどのポリエステル、ポリ（２．６－ジフェニル－ｐ－フェニレンオキシド）、Xiao-Hau, Gas Separation Membranes, Adv Poly. Materials, 2018に記載のようなＣＭＳＭ、ポリアセチレン、パラ置換ポリスチレン、又はポリノルボルネン、例えばポリ（トリメチルシリルノルボルネン）で構成される。

【００３６】

第１の層の厚さは、例えば０．２５～１５ミル、例えば０．２５～１０ミル、又は０．２５～５ミル、又は０．７５～２ミルであってよい。第１の層の酸素透過率は好ましくは少なくとも１０バラーである。

【００３７】

積層体の第２の層

積層体の第２の層は第２のポリマー組成物で構成され、第２のポリマー組成物は１つのポリマー又は複数のポリマーの混合物であり、ポリマー、又は複数のポリマーの少なくとも１つは、前述の規定のフルオロポリマーである。

【００３８】

第２の層の厚さは、好ましくは０．５～５００μｍ、例えば１～１００μｍ、例えば５～２５μｍである。

【００３９】

プライマーの層

積層体は場合により、第１及び第２の層の間にプライマーの層を含む。前述のように、積層体の好ましい作製方法は、第１のポリマー組成物のあらかじめ形成されたフィルムの表面上にプライマーの層を形成することを含む。プライマーの層は、連続である必要はないが、例えば、一連の線、長方形のパターン、又は規則的若しくは不規則なパターンの一連の液滴であってよい。

【００４０】

プライマーは、好ましくは、第１及び第２の層の一方又は両方と相互作用可能な官能基を含む化合物である。したがって、プライマーは、フルオロポリマーを含む層への接着を促進するフッ素化部分、及び／又は積層体の別の層に接着する別の部分を含むことができる。プライマー化合物は、例えば１つ以上の官能基、例えばカルボン酸基を含むと規定されるフルオロポリマーであってよい。１つ以上の過フッ素化炭素原子のプライマー中の存在は、第２の（フルオロポリマー）層への接着を促進し、適切な官能基、例えば末端及び／又はペンダントカルボキシル基又はホスフェート基の存在は、例えばＰＭＰポリマーを含むことができる第１の層への接着を促進する。適切なプライマーとしては、ジカルボキシ－（ポリパーフルオロ－２，３－ジメチレン－１－オキソラン）、末端及び／又はペンダントカルボン酸基又はホスフェート基を有するパーフルオロエチレンとパーフルオロ－２，２－ビス－メチル－１，３－ジオキソールコポリマー、Fluorolink AD1700、Fluorolinkホスフェート、Fluorolink MD 700、及びアミド末端Fluorolinkが挙げられる。使用可能な別の溶媒としては、Fluorinert溶媒、SolvayのGalden流体（例えばGalden HT135）、及びRhone-PoulencのFlutec（例えばFlutec PP6）が挙げられる。

【００４１】
プライマーは、後に完全に又はほぼ完全に除去される溶媒中の溶液として、第１のポリマー組成物（例えばＰＭＰポリマーである）のあらかじめ形成されたフィルムに塗布することができ、これによって第１のフィルムの表面上にプライマー化合物の薄層を形成することができる。プライマーの層中に残存する溶媒の量は、プライマーの層の重量を基準として、好ましくは５％未満、特に２％未満である。プライマーは、フッ素化溶媒、例えばFluorinert又はNovack中の溶液として塗布することができ、この溶液は例えば０．５～５重量％のプライマーを含有する。プライマーの溶液は、あらゆる方法、例えば超音波スプレーノズル、又は手作業でぬぐうことによって塗布することができる。乾燥した層の厚さは、例えば約１０ｎｍ～約５μｍであってよい。

【００４２】
積層体の透明性
多くの３Ｄプリンタは、樹脂が特定の波長の光に曝露されるときの樹脂の光重合に依拠している。現在使用される波長は、約３８５ｎｍ、約４０５ｎｍ、及び約４２０ｎｍであるが、今後はおそらく別の波長も使用されるであろう。積層体は、樹脂の光重合にも値居られる波長に対して十分透明、好ましくは本質的に透明となるべきである。

【００４３】
積層体の作製方法
本発明の第１の態様による積層体の好ましい作製方法の１つは前述している。その方法では、好ましくは、第１のポリマー組成物（例えばＰＭＰポリマーを含む）で構成されるあらかじめ形成されたフィルムの活性化と、あらかじめ形成されたフィルムの活性化表面へのプライマー溶液の塗布との両方が用いられる。この活性化は、例えばフィルム表面に対するコロナエッチング及び／又はプラズマエッチングを含むことができる。プライマー溶液の塗布は、活性化の効果が依然として存在する間に行うべきである。次に、あらかじめ形成されたフィルムの表面に第２のポリマー組成物（フルオロポリマーを含む）の溶液をコーティングし、加熱して溶媒の大部分を除去して、フルオロポリマーを含む第２の組成物の硬質層を形成する。

【００４４】
別の実施形態では、本発明の第１の態様による積層体は、（Ａ）第１又は第２のポリマー組成物を含むあらかじめ形成されたフィルムを提供するステップと；（Ｂ）あらかじめ形成されたフィルムの表面を活性化させる、及び／又はあらかじめ形成されたフィルムの表面にプライマー組成物を塗布するステップと；（Ｃ）組成が、ステップ（Ａ）におけるあらかじめ形成されたフィルム中のポリマー組成物とは異なる、第１又は第２のポリマー組成物を含むフィルムを、あらかじめ形成されたフィルムの表面上に提供するステップとによって作製される。ステップ（Ｃ）における「フィルムを提供する」という用語は、２つの可能性を含み、すなわち、（ｉ））組成が、ステップ（Ａ）におけるあらかじめ形成されたフィルム中のポリマー組成物とは異なるポリマー組成物のあらかじめ形成されたフィルムを、ステップ（Ｂ）において用いられるあらかじめ形成されたフィルムの表面に取り付けること、又は（ｉｉ）ステップ（Ａ）で得られるフィルムにポリマー組成物を含む溶液を塗布し、（ｉｉｉ）ステップ（Ｃｉｉｉ）で得られた液体組成物を固化させることを含む。

【００４５】
別の一実施形態では、
（Ａ）第１及び第２のポリマー組成物の一方で構成される、例えばＰＭＰポリマーを場合により含む第１のポリマー組成物で構成されるあらかじめ形成されたフィルムのロールを、ウェブコーティング装置に搭載するステップと；
（Ｂ）あらかじめ形成されたフィルムの一方の表面に対して活性化ステップを行う、及び／又はあらかじめ形成されたフィルムの一方の表面にプライマーの溶液をコーティングして、続いて乾燥させるステップと；
（Ｃ）ステップ（Ｂ）のあらかじめ形成されたフィルムの表面に、組成が、あらかじめ

形成されたフィルムのポリマー組成物とは異なり、例えばフルオロポリマーを含む第２のポリマー組成物である、第１又は第２のいずれかのポリマー組成物を含む溶液を塗布し、溶液を乾燥させるステップと、

（Ｄ）乾燥ポリマー組成物の所望の厚さが実現されるまで、連続コーティングステーションにおいてステップ（Ｃ）を繰り返すステップと、

を含む方法によって、積層体が作製される。

【００４６】

別の一実施形態では、積層体は、２つ以上のポリマー組成物の同時押出が可能な押出ラインを用いて作製される。第１及び第２のポリマー組成物のそれぞれのための別個のホッパー及び押出バレルが存在する。第１及び第２のポリマー組成物のそれぞれは、そのホッパー中に投入され、第１のポリマー組成物からなる１つの層と、第２のポリマー組成物からなる第２の層とを有する積層体が押し出される。

【００４７】

以下の実施例によって本発明を説明する。

【実施例】

【００４８】

実施例１

ポリ（４－メチル－１ペンテン）の１ミルのフィルム［Air-Tech, Huntington Californiaより入手可能］に対してコロナエッチング処理［Electro-Tech, Chicago, Illinoisより入手可能なModel BD-20を使用］を行い、次に超音波噴霧器［Sono-Tech, , Milton, New Yorkより入手可能］を用いてFluorinert FC-40中のジカルボキシ－（ポリパーフルオロ－２，３－ジメチレン－１－オキソラン）の１％溶液の形態のプライマーの薄層をスプレーコーティングした。このオキソラン溶液を、ＰＭＰフィルムの表面全体に均一に広げ、最初は室温、次に１５０℃で１５分間乾燥させた。ＰＭＰフィルムのプライマー処理した表面に、Fluorinert FC-40中のTeflon AF 2400の溶液をコーティングした。得られた生成物を最初に８０℃で硬化させ、最終的に減圧下で高温において硬化させた。得られたフィルム中の層は手で分離することができなかった。オキソランプライマーの乾燥した層の酸素透過率は１０バラー以下であった。

【００４９】

実施例２

Model BD-20コロナエッチング装置］Electro-Tech, Chicago, ILを用いて、厚さ５０μｍのＰＭＰのフィルム］Mitsui Chemical］を処理した。超音波噴霧器［Sono-tek, Milton, New York］を２．３の出力レベル及び１．０ｍｌ／分の流量で用いて、Fluorinert FC-40中のジカルボキシ－（ポリパーフルオロ－２，３－ジメチレン－１－オキソラン）の１％溶液を室温で塗布した。プライマーがコーティングされたＰＭＰフィルムを最初に風乾し、次に、１５０℃で１５分間高温乾燥させた。プライマー処理したＰＭＰフィルムに、Teflon AF2400の４．４１％溶液をコーティングし、最初に８０で乾燥させ、次に０．０６０ｍｍＨｇの減圧下１８０℃で乾燥させた。得られたフィルム中の層は手で分離することができなかった。非接触薄膜測定装置［Filmetrics, Sunnyvale, California］を用いて、積層体の厚さを測定すると、Teflon AF2400層の厚さは２５μｍであり、ＰＭＰ層の厚さは５０μｍであることが示された。

【００５０】

実施例３

ＰＭＰの２ミルのフィルム［ＭＸ ００２, Honeywell］に対してコロナエッチングを行い、次に、末端カルボン酸基を有するパーフルオロエチレンとパーフルオロ－２，２－ビス－メチル－１，３－ジオキソールとのコポリマー［Chemours, Wilmington, Delaware］であるプライマーの薄層をスプレーコーティングする。このプライマーの酸素透過率は１０バラーを超え、典型的には５０バラーを超える。スプレーコーティングした層を乾燥させ、次にこのフィルムにFC-40中のTeflon AF 1600の６％溶液をコーティングする。生成物を最初に８０℃で硬化させ、次にTeflon AF 1600のガラス転移温度で

減圧下で硬化させる。これは、１０バラー以上の酸素透過率を有するプライマーの使用の一例である。

【００５１】

実施例４

ＤＸ ４８５ ＰＭＰの２．５ミルのフィルム［Specialty Extruders, Royersford, Pennsylvania］に対してコロナエッチングを行い、次に、末端ホスフェート基を有するパーフルオロエチレンとパーフルオロ－２，２－ビス－メチル－１，３－ジオキソールとのコポリマーの１％溶液の薄層をスプレーコーティングする。スプレーコーティングした層を乾燥させ、スプレーコーティングしたフィルムにFC-43中のTeflon AF 2400の４．４％溶液をコーティングする。生成物を最初に８０℃で硬化させ、次に減圧下で高温において硬化させる。

【００５２】

実施例５

ＤＸ ４８５ ＰＭＰの５ミルのフィルム［Westlake Plastics, Lenni, Pennsylvania］に対してコロナエッチングを行い、次に、SF60［Chemours, Wilmington, Delaware］の１％溶液の薄層をスプレーコーティングする。スプレーコーティングした層を乾燥させ、スプレーコーティングしたフィルムにFC-40中のTeflonAF2400の４．４％溶液をコーティングする。生成物を最初に８０℃で硬化させ、次に減圧下で１００℃において硬化させる。

【００５３】

実施例６

ＤＸ ４８５ ＰＭＰの２ミルのフィルム［Specialty Extruders, Royersford, Pennsylvania］に対してプラズマエッチングを行い、次に１％溶液のEVE-P［Chemours, Wilmington, Delaware］をスプレーコーティングする。スプレーコーティングした層を乾燥させ、スプレーコーティングしたフィルムにFC-43中のTeflon AF 2400の４．４％溶液をコーティングする。生成物を最初に８０℃で硬化させ、次に減圧下で１８０℃において硬化させる。

【００５４】

実施例７

B9 Core 550　３Ｄプリンタ［B9 Creations, Rapid City South Dakota］を用いて、標準的なB9 Creations試験片の３Ｄ印刷を行う。従来の、Teflon AF 2400ウィンドウを取り外し、実施例２で作製したウィンドウと交換する。バットに樹脂を満たし、標準試験片の試料を同じ速度で試験する。

【００５５】

実施例８

実施例２に記載のように作製した積層体を、異なる３Ｄプリンタのトレイ中に搭載する。ある回数の３Ｄ印刷を行うと、モノリスのTeflon AF 2400フィルムを用いて行った３Ｄ印刷と、実施例２により作製した積層体を用いて行った３Ｄ印刷との間で明らかな差はないことが確認された。モノリスのTeflon AF 2400フィルムを用いた場合と、実施例２により作製した積層体を用いた場合とで、プリンタ速度、解像度、及び引張力は同じであった。

【００５６】

本発明に関するさらなる情報は以下の通りである。

本発明は、一部の３Ｄプリンタにおける、幾つかの種類の３Ｄプリンタのトレイ又は造形エリア（造形プレート又は造形アセンブリとも呼ばれる）に使用される光透過性で酸素透過性の材料に対する必要性に対処する。本発明は、一部の３Ｄプリンタにおける、非粘着性の利点を有し、酸素が透過性の場合も透過性でない場合もある３Ｄプリンタのトレイ又は造形エリアに使用される光透過性材料に対する要望にも対処する。本発明の好ましい積層体は、１つの層が非晶質フルオロポリマーからなり、第２の層が０℃以上のガラス転移温度を有する非エラストマー性材料である材料からなる少なくとも２つの層を含む。こ

れらの材料の使用によって性能を向上させることができる３Ｄプリンタの種類の例としては、ＤＬＰ（デジタル光プロジェクタ又はデジタル光プロセッサに基づく３Ｄプリンタ）、ＤＬＶ（デジタルライトバルブに基づく３Ｄプリンタ）、ＣＬＩＰ３Ｄプリンタ、ＳＬＡ３Ｄプリンタ、及びその他の３Ｄプリンタが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００５７】

幾つかの３Ｄプリンタは、光源に基づいて作動し、光源から放出される光は、透明の造形領域（造形プレート又は造形アセンブリとも呼ばれる）、通常は、部品を形成する樹脂を保持するトレイの透明領域を通過し、上記光によって、放出される光のパターンにより樹脂の化学重合が開始する。典型的には、部品が形成されるときに、造形領域から垂直方向に離れて移動する移動ステージ（キャリア）が存在する。透明造形領域が、パーフルオロポリマーなどの非粘着性表面を有する場合、部品の造形領域に対する接着性が大幅に低下するであろう。さらに、透明の造形領域が酸素透過性であると、一部の樹脂では、造形される部品と造形領域との間の狭い領域中の重合は停止するであろう。この場合、造形される部品と造形領域とは決して接触せず、３Ｄ部品と造形領域との間で接着は生じない。例えば、米国特許第９，６３６，８７３号、米国特許第１０，０１６，９３８号、及び米国特許第９，２１１，６７８号が参照され、それぞれの内容全体があらゆる目的で参照により本明細書に援用される。米国特許第９，６３６，８７３号に記載されるように、この方法は以下の通りである：

「３次元物体の形成方法は、（ａ）キャリア及び造形プレートを提供することであって、造形プレートが半透性部材を含み、半透性部材が造形面を含み、造形面とキャリアによってそれらの間に造形領域が画定され、造形面は半透性部材によって重合防止剤の供給源と流体接続することと；（ｂ）造形領域に重合性液体を充填することであって、重合性液体が造形面に接触することと、（ｃ）造形プレートを通して造形領域に照射して、造形領域中に固体重合領域を形成しながら、固体重合領域と及び造形面との間に形成される重合性液体で構成される液膜剥離層を形成又は維持することであって、液膜の重合は重合防止剤によって阻害されることと；（ｄ）重合領域が接着したキャリアを造形プレート上の造形面から離れるように移動させて、重合領域造と造形面との間の次の造形領域を形成し、同時にステップ（ｂ）のように重合性液体を次の造形領域に充填することと、によって行われる。

【００５８】

以下の言明によって、本発明のさらなる詳細が示される。

【００５９】

言明１Ａ。所望の構成を有する物品を作製するための装置であって、構成が、互いに上にある又はその他の方法で隣接する異なる部分を含み、装置が、

（１）光重合性ポリマー組成物と、

（２）上面及び反対側の下面を有するウィンドウ、好ましくは平面状のウィンドウと、

（３）ウィンドウの上面上又はそれに隣接してポリマー組成物を送出する手段と、

（４）ウィンドウの下面上に光のパターンを投影する手段であって、パターンが所望の構成の一部に対応し、ウィンドウが光に対して透明である手段と、

を含み、

それによって、装置の作動中、ポリマー組成物は、ウィンドウの上面上又はそれに隣接して光重合して、所望の構成の一部に対応する部分を形成し；

ウィンドウが、第１の層及び第２の層を含む酸素透過性の積層体であることと、

第１の層が、前述の規定のＰＭＰポリマー、及び／又は前述の規定のＰＰＯポリマー、及び／又は前述の規定のカーボンモレキュラーシーブ膜、及び／又はポリアセチレン、及び／又はパラ置換ポリスチレン、及び／又はポリノルボルネンを含む第１のポリマー組成物で構成されることと、

第２の層が、前述の規定の非晶質フルオロポリマーで構成されることと、

を特徴とする装置。

【００６０】
言明１Ｂ。第１の層の少なくとも８０重量％、好ましくは実質的に１００重量％が、４－メチル－１－ペンテンから誘導される繰り返し単位を少なくとも８０モル％含む第１のポリマーで構成される、言明１Ａによる装置。
【００６１】
言明１Ｃ。第１のポリマーが、４－メチル－１－ペンテンから誘導される単位を実質的に１００モル％含む、言明１Ｂによる装置。
【００６２】
言明１Ｄ。積層体の第２の層が、少なくとも１つの過フッ素化炭素原子を含むモノマーから誘導される単位を含む非晶質フルオロポリマーを含む第２のポリマー組成物で構成される、言明１Ａ～１Ｃのいずれか１つによる装置。
【００６３】
言明１Ｅ。モノマーが過フッ素化エチレン性不飽和炭化水素を含む、言明１Ｄによる装置。
【００６４】
言明１Ｆ。モノマーが、（ｉ）テトラフルオロエチレン、及び／又は（ｉｉ）パーフルオロメチルビニルエーテル、及び／又は（ｉｉｉ）パーフルオロ－１，３－ジオキソール部分を含むモノマーである、言明１Ｅによる装置。
【００６５】
言明１Ｇ。モノマーが、（ｉ）パーフルオロ－２，２－ジメチル－１，３－ジオキソール、及び／又は（ｉｉ）パーフルオロ－１，３－ジオキソール、及び／又は（ｉｉｉ）パーフルオロ－１，３－ジオキソラン、及び／又は（ｉｖ）パーフルオロ－２，２－ビス－メチル－１，３－ジオキソール、及び／又は（ｖ）２，２，４－トリフルオロメチル－５－トリフルオロメトキシ－１．３－ジオキソール、及び／又は（ｖｉ）パーフルオロ－２－メチレン－４－メチル－１，３－ジオキソラン、及び／又は（ｖｉｉ）パーフルオロ－２，２－ジアルキル－１，３－ジオキソール、及び／又は（ｖｉｉｉ）２．２－ビス（トリフルオロメチル）－４，５－ジフルオロ－１，３－ジオキソール、及び／又は（ｉｘ）２．２－ビス（トリフルオロメチル）－４－フルオロ－５－トリフルオロメトキシ－１，３－ジオキソールを含む、言明１Ｅによる装置。フルオロポリマーは、好ましくは、それぞれが少なくとも１つのフッ素化炭素原子、好ましくは過フッ素化炭素原子を含む１つ以上のモノマーから誘導される単位を少なくとも８０モルパーセント、例えば約１００モルパーセント含む。
【００６６】
言明１Ｈ。第１及び第２の層の間にプライマーを含む、言明１Ａ～１Ｇのいずれかによる装置。
【００６７】
言明１Ｉ。装置の作動中全体にわたって、積層体の寸法が変化しないままであり、積層体の層が互いに固定されたままである、言明１Ａ～１Ｈのいずれかによる装置。
【００６８】
言明１Ｊ。積層体の層を手で分離できない、言明１Ａ～１Ｈのいずれかによる装置。
【００６９】
言明１Ｋ。第１の層の厚さが０．２５～１５ミル、例えば０．７５～１０ミルである、言明１Ａ～１Ｊのいずれかによる装置。
【００７０】
言明１Ｌ。第２の層の厚さが０．５～５００μｍ、例えば１～１００μｍ、例えば５～２５μｍである、言明１Ａ～１Ｋのいずれかによる装置。
【００７１】
言明１Ｍ　第１の層の酸素透過率が少なくとも１０バラーである、言明１Ａ～１Ｌのいずれかによる装置。
【００７２】

言明１Ｎ。第２の層の酸素透過率が少なくとも１００バラーである、言明１Ａ～１Ｍのいずれかによる装置。

【００７３】

言明１０。光の波長が３７０～４５０ｎｍ、例えば約３８５ｎｍ、約４０５ｎｍ、又は約４２０ｎｍである、言明１Ａ～１Ｎのいずれかによる装置。

【００７４】

言明２Ａ。所望の構成を有する物品を作製するための装置であって、構成が、互いに上にある又はその他の方法で隣接する異なる部分を含み、装置が、

（１）光重合性ポリマー組成物、

（２）上面及び反対側の下面を有するウィンドウ、好ましくは平面状のウィンドウ、

（３）ウィンドウの上面上又はそれに隣接してポリマー組成物を送出する手段、すべて又は

（４）ウィンドウの下面上に光のパターンを投影する手段であって、パターンが所望の構成の一部に対応し、ウィンドウが光に対して透明である手段、

を含み、それによって、装置の作動中、ポリマー組成物は、ウィンドウの上面上又はそれに隣接して光重合して、所望の構成の一部に対応する部分を形成し；

ウィンドウが、第１の層及び第２の層を含む酸素透過性積層体であり、第１の層が第１のポリマー組成物で構成され、第１のポリマー組成物が、１つのポリマー又は複数のポリマーの混合物であり、ポリマー、又は複数のポリマーの少なくとも１つが非エラストマー性ポリマーであり、少なくとも０℃のガラス転移温度を有することを特徴とする装置。

【００７５】

言明２Ｂ。積層体が、言明１Ａ～１Ｎのいずれかで規定されるものである、言明２Ａによる装置。

【００７６】

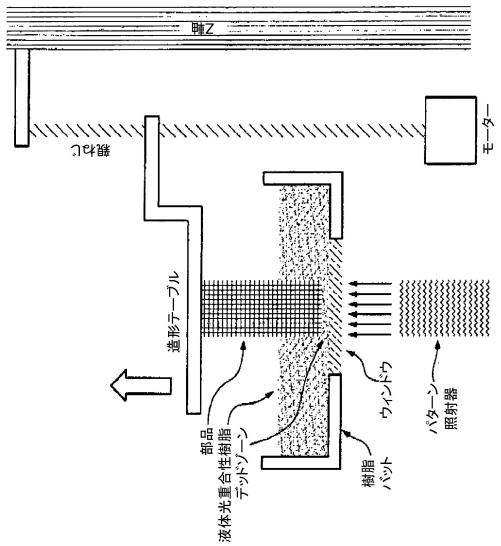
言明３Ａ。第１の層及び第２の層を含む積層体であって、第１の層が、前述の規定のＰＭＰポリマー、及び／又は前述の規定のＰＰＯポリマー、及び／又は前述の規定のカーボンモレキュラーシーブ膜、及び／又はポリアセチレン、及び／又はパラ置換ポリスチレン、及び／又はポリノルボルネンを含む第１のポリマー組成物で構成される、積層体。

【００７７】

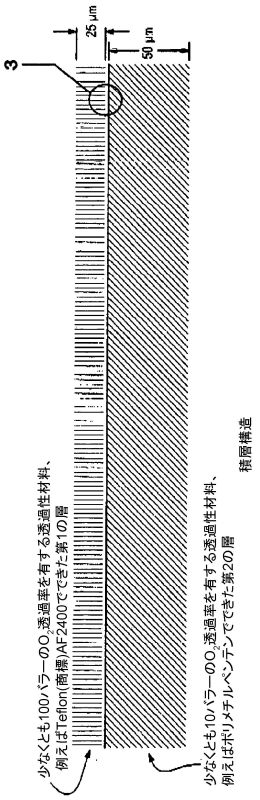
言明３Ｂ。積層体が言明１Ａ～１Ｎのいずれかで規定されるものである、言明３Ａによる積層体。

【図面】

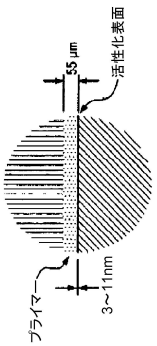
【図１】


Z軸
C軸
モーター
造形テーブル
部品
液体光重合性樹脂
デッドゾーン
樹脂
バット
ウィンドウ
パターン
照射器

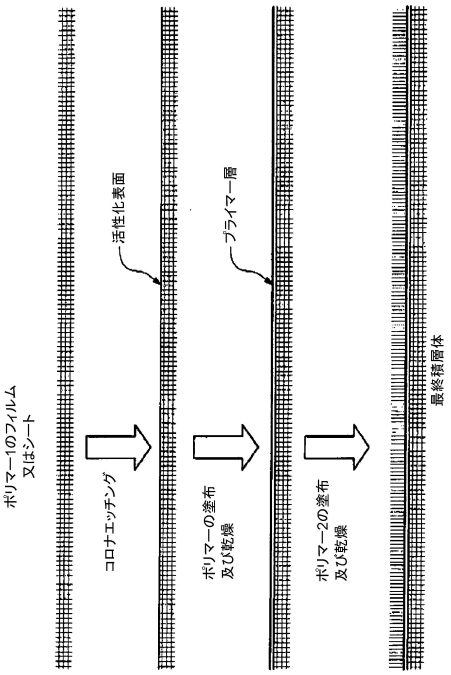
【図２】


3
25 μm
50 μm
少なくとも100バラーのO2透過率を有する透過性材料、
例えばTeflon(商標)AF2400でできた第1の層
少なくとも10バラーのO2透過率を有する透過性材料、
例えばポリメチルペンテンでできた第2の層
積層構造

【図３】


55 μm
活性化表面
プライマー
3~11nm

【図４】


ポリマー1のフィルム
又はシート
コロナエッチング
活性化表面
ポリマーの塗布
及び乾燥
プライマー層
ポリマー2の塗布
及び乾燥
最終積層体

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2020/066252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C 64/135(2017.01)i; **B29C 64/20**(2017.01)i; **B33Y 10/00**(2015.01)i; **B33Y 30/00**(2015.01)i; **B33Y 70/00**(2015.01)i; B29K 105/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C 64/135(2017.01); B29C 64/124(2017.01); B29C 64/205(2017.01); B29C 67/00(2006.01); B32B 27/00(2006.01); B32B 27/30(2006.01); B33Y 10/00(2015.01); G03F 7/20(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models
Japanese utility models and applications for utility models

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: 3D printer, stereolithography, window, laminate, polymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018-230659 A1 (KURARAY NORITAKE DENTAL INC.) 20 December 2018 (2018-12-20) abstract; claims 1-2; paragraphs [0001], [0003], [0028]; figures 1-3	1-3,8-11
A	JP 2017-159621 A (NAGASE CHEMTEX CORP.) 14 September 2017 (2017-09-14) abstract; claim 1; paragraph [0061]; figures 1-2	1-3,8-11
A	US 2017-0334129 A1 (IVOCLAR VIVADENT AG et al.) 23 November 2017 (2017-11-23) abstract; claim 1; figures 2-4	1-3,8-11
A	US 2019-0111616 A1 (NAGASE CHEMTEX CORPORATION) 18 April 2019 (2019-04-18) abstract; claim 1; figures 1-2	1-3,8-11
A	US 2018-0341184 A1 (HRL LABORATORIES, LLC.) 29 November 2018 (2018-11-29) absctract; claim 1	1-3,8-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 April 2021	**15 April 2021**
Name and mailing address of the ISA/KR **Korean Intellectual Property Office** **189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon** **35208, Republic of Korea** Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Authorized officer **KWON, Yong Kyong** Telephone No. **+82-42-481-3371**

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2020/066252

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☑ Claims Nos.: **4-7,12-14**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2020/066252

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018-230659	A1	20 December 2018	CN	110809513	A	18 February 2020
				EP	3640009	A1	22 April 2020
				US	2020-0207019	A1	02 July 2020
JP	2017-159621	A	14 September 2017	JP	6792835	B2	02 December 2020
US	2017-0334129	A1	23 November 2017	CN	107077075	A	18 August 2017
				CN	107077075	B	28 September 2018
				EP	3023226	A1	25 May 2016
				EP	3023226	B1	08 February 2017
				JP	2017-538142	A	21 December 2017
				JP	6563489	B2	21 August 2019
				US	10737439	B2	11 August 2020
				WO	2016-078838	A1	26 May 2016
US	2019-0111616	A1	18 April 2019	CN	108883573	A	23 November 2018
				CN	108883573	B	22 January 2021
				EP	3450142	A1	06 March 2019
				JP	6222510	B1	01 November 2017
				KR	10-2018-0128457	A	03 December 2018
				WO	2017-169493	A1	05 October 2017
US	2018-0341184	A1	29 November 2018	CN	110662644	A	07 January 2020
				EP	3630458	A1	08 April 2020
				EP	3630458	A4	03 March 2021
				WO	2018-217221	A1	29 November 2018

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2019)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,IT,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

（特許庁注：以下のものは登録商標）

１．ＤＬＰ

２．Ｆｌｕｏｒｏｌｉｎｋ

３．Ｆｌｕｏｒｉｎｅｒｔ

４．ＴＥＦＬＯＮ

アメリカ合衆国，カリフォルニア州 ９４１０７ サンフランシスコ サード ストリート ２３２５ スイート ４０４

Ｆターム（参考） 4F100 AK08A AK17B AK17C BA02 BA03 BA07 BA10A BA10B EJ55 EJ65C JA12B JD03A JD03B YY00A YY00B

4F213 AA12 AA16 AA32 AA44 AJ09 AR12 WA25 WB01 WL06 WL12 WL29 WL72