(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6865886号
(P6865886)
(45)発行日　令和3年4月28日(2021.4.28)　(24)登録日　令和3年4月8日(2021.4.8)

(51)Int.Cl.		F I		
B29C 64/106	(2017.01)	B29C	64/106	
C08L 27/12	(2006.01)	C08L	27/12	
C08F 2/44	(2006.01)	C08F	2/44	C
C08F 291/00	(2006.01)	C08F	291/00	
B29C 64/264	(2017.01)	B29C	64/264	

請求項の数 16　(全 43 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2020-502282(P2020-502282)
(86)(22)出願日　平成30年7月18日(2018.7.18)
(65)公表番号　特表2020-526428(P2020-526428A)
(43)公表日　令和2年8月31日(2020.8.31)
(86)国際出願番号　PCT/IB2018/055355
(87)国際公開番号　WO2019/016738
(87)国際公開日　平成31年1月24日(2019.1.24)
審査請求日　令和2年1月17日(2020.1.17)
(31)優先権主張番号　62/534,448
(32)優先日　平成29年7月19日(2017.7.19)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

早期審査対象出願

(73)特許権者　505005049
スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー
アメリカ合衆国，ミネソタ州　５５１３３－３４２７，セント　ポール，ポスト　オフィス　ボックス　３３４２７，スリーエム　センター
(74)代理人　100110803
弁理士　赤澤　太朗
(74)代理人　100135909
弁理士　野村　和歌子
(74)代理人　100133042
弁理士　佃　誠玄
(74)代理人　100171701
弁理士　浅村　敬一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】積層プロセスによるポリマー物品及びポリマー複合体の製造方法並びにポリマー及び複合物品

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ｉ）少なくとも１つのエネルギー源を備える積層プロセスデバイス内での積層プロセスに組成物を供することであって、前記組成物は、第１のポリマーの粒子と、第２のポリマーの粒子と、少なくとも１種のバインダー材料であって、前記第１のポリマーの粒子及び前記第２のポリマーの粒子を結合して、前記積層プロセスデバイスの前記エネルギー源に曝露された前記組成物の一部に層を形成することができるバインダー材料と、を含む、供することと、
（ｉｉ）前記組成物の少なくとも一部を前記エネルギー源に曝露して、前記第１のポリマーの粒子及び前記第２のポリマーの粒子並びにバインダー材料を含む層を形成することと、
（ｉｉｉ）工程（ｉｉ）を繰り返して複数の層を形成して物品を作製することと、を含むポリマー物品の製造方法であって、
前記第１のポリマーは、少なくとも２５０℃より高い融点又は７０℃より高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有するポリマーから選択され、フルオロポリマーではなく、前記第２のポリマーは、フルオロポリマーであり、
前記バインダー材料は、重合性であり、前記積層プロセスデバイスの前記エネルギー源に曝露された前記組成物の一部において重合することによって、前記第１のポリマーの粒子及び前記第２のポリマーの粒子を結合して前記第１のポリマーの粒子及び前記第２のポリマーの粒子を含む層を形成することができるか、又は

前記バインダー材料は、前記エネルギー源への曝露時に溶融することによって、前記第１のポリマーの粒子及び前記第２のポリマーの粒子を結合して、前記積層プロセスデバイスの前記エネルギー源に曝露された前記組成物の一部において前記第１のポリマーの粒子及び前記第２のポリマーの粒子を含む層を形成することができる、製造方法。

【請求項２】

前記第１のポリマーが、ポリアリールエーテルケトン（ＰＡＥＫ）、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）、ポリフェニレンスルホン（ＰＰＳＯ２）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、及びポリエーテルイミド（ＰＥＩ）並びにこれらの組み合わせからなる群から選択され、ポリアリールエーテルケトン（ＰＡＥＫ）の群は、ポリエーテルケトン（ＰＥＫ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）、ポリエーテルエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＥＫ）、ポリエーテルエーテルケトンケトン（ＰＥＥＫＫ）、及びポリエーテルケトンエーテルケトンケトン（ＰＥＫＥＫＫ）並びにこれらの組み合わせからなる群を含む、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記第２のポリマーが、テトラフルオロエチレンホモポリマー、最大１重量％の全フッ素化α－オレフィンコモノマーを含有するテトラフルオロエチレンコポリマー、並びにポリマーの重量を基準として１重量％超かつ３０重量％以下の、全フッ素化コモノマー、部分フッ素化コモノマー及び非フッ素化コモノマーを含有する、テトラフルオロエチレンコポリマーからなる群から選択されるフルオロポリマーである、請求項１又は２に記載の方法。

【請求項４】

前記組成物が、分散体であり、少なくとも前記第２のポリマーの粒子が分散媒体中に分散しており、前記方法が、前記物品から前記溶媒又は前記分散媒体を少なくとも部分的に除去することを更に含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項５】

前記組成物が、押出可能なペーストである、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項６】

前記第１のポリマーの粒子が、５０ｎｍ～５，０００ｎｍの平均粒径（ＩＳＯ　１３３２１（１９９６））を有する、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。

【請求項７】

前記第２のポリマーの粒子が、２，０００ｎｍ未満の平均粒径（ＩＳＯ　１３３２１（１９９６））を有する、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。

【請求項８】

第１のポリマーの粒子と、第２のポリマーの粒子と、少なくとも１種のバインダー材料であって、前記第１のポリマーの粒子及び前記第２のポリマーの粒子を結合して、積層プロセスデバイスのエネルギー源に曝露された組成物の一部に層を形成することができるバインダー材料と、を含む、３Ｄ印刷可能な組成物であって、

前記第１のポリマーは、少なくとも２５０℃より高い融点又は７０℃より高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有するポリマーから選択され、フルオロポリマーではなく、前記第２のポリマーは、フルオロポリマーであり、

前記バインダー材料は、重合性であり、前記積層プロセスデバイスの前記エネルギー源に曝露された前記組成物の一部において重合することによって、前記第１のポリマーの粒子及び前記第２のポリマーの粒子を結合して前記第１のポリマーの粒子及び前記第２のポリマーの粒子を含む層を形成することができるか、又は前記バインダー材料は、前記エネルギー源への曝露時に溶融することによって、前記第１のポリマーの粒子及び前記第２のポリマーの粒子を結合して、前記積層プロセスデバイスの前記エネルギー源に曝露された前記組成物の一部において前記第１のポリマーの粒子及び前記第２のポリマーの粒子を含む層を形成することができる、組成物。

【請求項９】
前記組成物が、成形されており、５重量％～３５重量％の前記バインダー材料と、１０重量％～８０重量％の前記第１のポリマーと、１０重量％～８０重量％の前記第２のポリマーと、０重量％～１５重量％の水と、０重量％～３０重量％の他の成分と、を含み、成分の総量が１００重量％である、請求項８に記載の組成物を含む物品。
【請求項１０】
前記バインダー材料が、重合されている、請求項９に記載の物品。
【請求項１１】
前記バインダー材料が、４０℃より高い融点を有する炭化水素から選択され、前記第１のポリマー及び／又は前記第２のポリマーの融点より低い温度で分解（燃焼）する、請求項９に記載の物品。
【請求項１２】
前記第１のポリマーが、ポリアリールエーテルケトン（ＰＡＥＫ）、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）、ポリフェニレンスルホン（ＰＰＳＯ２）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、及びポリエーテルイミド（ＰＥＩ）並びにこれらの組み合わせからなる群から選択され、ポリアリールエーテルケトン（ＰＡＥＫ）の群は、ポリエーテルケトン（ＰＥＫ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）、ポリエーテルエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＥＫ）、ポリエーテルエーテルケトンケトン（ＰＥＥＫＫ）、及びポリエーテルケトンエーテルケトンケトン（ＰＥＫＥＫＫ）並びにこれらの組み合わせからなる群を含む、請求項８に記載の３Ｄ印刷可能な組成物。
【請求項１３】
前記第１のポリマーが、ポリアリールエーテルケトン（ＰＡＥＫ）、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）、ポリフェニレンスルホン（ＰＰＳＯ２）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリイミド（ＰＩ）、ポリアミドイミド（ＰＡＩ）、及びポリエーテルイミド（ＰＥＩ）並びにこれらの組み合わせからなる群から選択され、ポリアリールエーテルケトン（ＰＡＥＫ）の群は、ポリエーテルケトン（ＰＥＫ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）、ポリエーテルエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＥＫ）、ポリエーテルエーテルケトンケトン（ＰＥＥＫＫ）、及びポリエーテルケトンエーテルケトンケトン（ＰＥＫＥＫＫ）並びにこれらの組み合わせからなる群を含む、請求項９に記載の物品。
【請求項１４】
前記第１のポリマーの粒子が、５０～６００ｎｍの平均粒径（ＩＳＯ　１３３２１（１９９６））を有する、請求項６に記載の方法。
【請求項１５】
前記第２のポリマーの粒子が、５０～５００ｎｍの平均粒径（ＩＳＯ　１３３２１（１９９６））を有する、請求項７に記載の方法。
【請求項１６】
前記バインダー材料が、６０℃より高い融点を有する炭化水素から選択され、前記第１のポリマー及び／又は前記第２のポリマーの融点より低い温度で分解（燃焼）する、請求項１１に記載の物品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、ポリマー物品及びポリマー複合体の製造方法に関する。本開示はまた、本方法及びそれらの用途によって製造される物品及び複合体に関する。
【背景技術】
【０００２】
高温安定性ポリマーは、軽量であるが温度安定性と耐久性を有する材料を提供するために、特に自動車産業や航空機産業だけでなく、医療産業においても、金属部品の代替品と

して、ますます多く使用されるようになっている。特に、高い機械的安定性と高温安定性を備えたポリマーがそのような目的に使用される。このようなポリマーは、典型的に、２５０℃より高い、又は更に２８０℃より高い、又は更に３００℃より高い融解温度を有する熱可塑性樹脂である。他の高温安定性ポリマーは、６０℃以上のガラス転移温度を有し、２５０℃より高い、２８０℃より高い、又は更に３００℃より高い温度で溶融するが分解しない。高温安定性ポリマーとしては、ポリアリールエーテルケトン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、及びポリフェニレンスルホンが挙げられる。しかしながら、高温安定性ポリマーは、多くの場合、摩耗に対する耐性が不十分であるか、又は不十分な摩擦挙動を示し、特に、大きな力、高温、又は高回転での摺動部品として使用される場合には、不十分な摩擦挙動を示す。

【０００３】

しかしながら、フルオロポリマーは、摩耗、熱、及び化学物質に対する高い耐性を示し、摩擦係数も低いが、典型的に、貧弱な機械的特性を有する。

【０００４】

フルオロポリマーと他の熱可塑性ポリマーとの複合材料は、両方の材料の特性を組み合わせることができる。典型的に、ポリマー複合体は、ポリマーのブレンドを溶融混練又は押出成形することによって調製される。しかしながら、高性能ポリマーの大部分、特にポリアリールエーテルケトンは、混和性でないか、又はフルオロポリマーとの混和性が不十分である。加えて、テトラフルオロエチレンのホモポリマー又はコモノマー含有量の低いテトラフルオロエチレンのコモノマーは、溶融混練又は溶融押出のような、非混和性ポリマーの混合に使用される従来の溶融加工技術では処理できないほど高い溶融粘度を有する場合がある。このようなフルオロポリマーは、当該技術分野において「非溶融加工性フルオロポリマー」と呼ばれる。したがって、フルオロポリマーは、高温安定性ポリマーのポリマー相と十分に混合せず、むしろ大きなフルオロポリマー粒子の凝集体が、両方の材料から製造された複合物品中に見出される。この凝集体は複合材料の機械的特性及び摩擦特性に悪影響を及ぼし得るため、不利である。

【０００５】

均質なフルオロポリマー－ポリアリールエーテルケトン複合体を提供するための取り組みは、欧州特許第２８８１４３０（Ｂ１）号に記載されており、同特許には、特定の溶融加工性フルオロポリマーについて、ポリアリールエーテルケトン相中の小粒径のフルオロポリマーが報告されている。

【０００６】

高温安定性ポリマーの成形物品を製造するための代替的な方法を提供する必要がある。複合体、特に高温安定性ポリマー及びフルオロポリマーの成形複合体を製造する代替的な方法もまた必要とされている。好適には、そのような方法は、複合体中でのフルオロポリマー粒子、特に小粒子の均質な分布を実現する。

【発明の概要】

【０００７】

したがって、以下では、

（ｉ）少なくとも１つのエネルギー源を備える積層プロセスデバイス（additive processing device）内での積層プロセス（additive processing）に組成物を供することであって、組成物は、第１のポリマーの粒子と、第２のポリマーの粒子と、ポリマー粒子を結合して、積層プロセスデバイスのエネルギー源に曝露された組成物の一部に層を形成することができる、少なくとも１種のバインダー材料と、を含む、供することと、

（ｉｉ）組成物の少なくとも一部をエネルギー源に曝露して、ポリマー粒子及びバインダー材料を含む層を形成することと、

（ｉｉｉ）工程（ｉｉ）を繰り返して複数の層を形成して物品を作製することと、を含むポリマー物品の製造方法であって、第１のポリマーは、少なくとも２５０℃より高い融点又は７０℃より高いガラス転移温度（glass transition temperature、Ｔｇ）を有するポリマーから選択され、フルオロポリマーではなく、第２のポリマーは、フルオロポリマ

ーである、製造方法が提供される。
【０００８】
別の態様では、３Ｄ印刷可能な組成物であって、第１のポリマーの粒子と、第２のポリマーの粒子と、ポリマー粒子を結合して、積層プロセスデバイスのエネルギー源に曝露された組成物の一部に、粒子を含む層を形成することができる、少なくとも１種のバインダー材料と、を含み、第１のポリマーが、少なくとも２５０℃より高い融点又は７０℃より高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有するポリマーから選択され、第１のポリマーはフルオロポリマーではなく、第２のポリマーはフルオロポリマーである、組成物が提供される。
【０００９】
更に別の態様では、約５重量％～３５重量％のバインダー材料と、１０重量％～８０重量％の第１のポリマーと、１０重量％～８０重量％の第２のポリマーと、０重量％～１５重量％の水と、０重量％～３０重量％の他の成分と、を含む成形組成物を含む物品であって、成分の総量が１００重量％であり、第２のポリマー又は第１のポリマーのいずれか又は両方が存在し、第１のポリマーが、少なくとも２５０℃より高い融点又は７０℃より高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有するポリマーから選択され、第１のポリマーはフルオロポリマーではなく、第２のポリマーはフルオロポリマーである、物品が提供される。
【００１０】
更なる態様では、５０％超の第２のポリマー及び最大４９％の第１のポリマーを含む複合材料であって、第１のポリマーの平均粒径が５０μｍ未満、好ましくは２５μｍ未満、又は更には１５μｍ未満、又は１０μｍ未満、又は更には５μｍ未満であり、第１のポリマーは、少なくとも２５０℃より高い融点又は７０℃より高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有するポリマーから選択され、第１のポリマーはフルオロポリマーではなく、第２のポリマーはフルオロポリマーである、複合材料が提供される。
【００１１】
更に別の態様では、５０％超の第１のポリマー及び最大４９％の第２のポリマーを含む複合材料であって、第２のポリマーの平均粒径が５０μｍ未満、好ましくは２５μｍ未満、又は更には１５μｍ未満、又は１０μｍ未満、又は更には５μｍ未満であり、第１のポリマーは、少なくとも２５０℃より高い融点又は７０℃より高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有するポリマーから選択され、第１のポリマーはフルオロポリマーではなく、第２のポリマーはフルオロポリマーである、複合材料が提供される。
【００１２】
複合材料を含む物品が更に提供される。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
本開示のいずれかの実施形態を詳細に説明するのに先立ち、本開示はその用途において以下の説明に示される構造の詳細及び構成部品の配置に限定されるものではないということが理解されるべきである。また、本明細書において使用される語法及び専門用語は説明を目的としたものであることを理解されたい。「からなる」の使用とは対照的に、「含む」、「含有する」、「備える」、又は「有する」及びその変化形の使用は、これらの語の後に列挙される要素及びその均等物に加えて更なる要素を包含することを意味する。「１つの（ａ）」又は「１つの（ａｎ）」の使用は、「１つ以上の」を包含することを意味する。本明細書で列挙され、物理パラメーター又は物理量及び成分濃度を表す数値範囲は、当該範囲の下限値から上限値の全値を包含することを意図し、当該範囲の端点を包含する。例えば、１％～５０％の濃度範囲は略記であり、例えば２％、４０％、１０％、３０％、１．５％、３．９％等の１％～５０％の間の値を明示的に開示することを意図する。
【００１４】
本明細書において、引用された全ての参考文献は、別途記載のない限り、参照により組み込まれる。
【００１５】
別途記載のない限り、挙げられた規格（例えばＤＩＮ、ＡＳＴＭ、ＩＳＯ等）は、２０

１６年１月１日に有効な版のものである。２０１６年１月１日より前に規格が終了している場合、直近に有効であった版が本明細書において参照される。

【００１６】

重量百分率（％ｗｔ、重量％、ｗｔ％）で表される成分の量は、別途記載のない限り、組成物の総重量を基準とする。組成物の総重量は１００重量％に相当する。

【００１７】

モル百分率（モル％）によって表される成分の量は、別途記載のない限り、組成物のモル量を基準とする。組成物の総モル量は１００モル％に相当する。

【００１８】

高性能ポリマーの成形物品、高性能ポリマー及びフルオロポリマーの複合組成物、並びに成形複合体は、本開示の方法による積層プロセスによって調製することができる。

【００１９】

本明細書で提供される方法及び組成物の利点は、高性能ポリマー及び複合材料の試作品を低コストで製造することができるだけでなく、従来の処理では入手できない、又は高コストでのみ入手できる、これらの材料の複雑な形状及び設計の物品を作製できることである。

【００２０】

本明細書で提供される方法及び組成物の別の利点は、フルオロポリマー粒子の均質な分布、特にフルオロポリマー相以外のポリマー相中の小粒径及び低凝集度の複合材料が得られることである。この複合材料は、改善された特性を有する複合物品をもたらし得る。

【００２１】

バインダー材料を使用するにも関わらず、複合材料は、高密度及び／又は低空隙率を有することができる。

【００２２】

本明細書で提供される方法及び組成物の別の利点は、小型寸法のものであり、複雑な構造を有する、高性能ポリマーの物品及び複合物品を調製することができることである。

【００２３】

本方法の別の利点は、物品及び複合体の空隙率の程度を制御して、低空隙率又は高空隙率の物品を作製可能なことである。

【００２４】

積層プロセス

「３Ｄ印刷」又は「積層造形（additive manufacturing、ＡＭ）」としても知られる積層プロセスは、規定領域に材料を順次堆積させることによって、典型的には材料の連続層を生成することによって、三次元物体を作製するプロセスを指す。物体は、典型的に３Ｄモデル又は他の電子データ源から、コンピュータ制御下で、典型的に３Ｄプリンタと称される積層印刷デバイスによって製造される。用語「３Ｄプリンタ」及び「積層プロセスデバイス」は、本明細書では交換可能に使用され、一般に、積層プロセスを行うことができるデバイスを指す。用語「３Ｄ印刷」及び「３Ｄ印刷可能」は同様に使用され、積層プロセスを意味し、及び積層プロセスに好適であることを意味する。

【００２５】

積層プロセスデバイスは、典型的には層等の体積要素の堆積によって、規定領域に材料を順次堆積させることができるデバイスである。層上に連続層が構築され、三次元物体が作製される。典型的には、デバイスは、コンピュータ制御される。更に典型的には、デバイスは、作製すべき物体の電子画像（ブループリント）に基づいて物体を作製する。３Ｄプリンタは、３Ｄ印刷可能な組成物内の局所領域にエネルギーを印加するエネルギー源を含む。印加されるエネルギーは、例えば、熱若しくは放射線、又はその両方であってよい。エネルギー源としては、光源、例えば、不可視光、例えば紫外線（ＵＶ光）を発する光源、レーザ、電子ビーム発生器、マイクロ波発生器及びエネルギーを３Ｄ印刷可能な組成物の規定領域に集束させることができる他の放射源を挙げることができる。エネルギー源は、３Ｄ印刷可能な組成物の表面上で、規定領域まで移動することができ、又は印刷可能

な組成物が、規定の方法によって、エネルギー源に向かって及び離れて、移動することができる。典型的に、これらは、全てコンピュータ制御下で行われる。

【００２６】

積層プロセスデバイス内の異なる位置に配置された、１つ又は更には複数のエネルギー源を使用することができる。典型的には、積層印刷デバイスは、印刷可能な材料がその上に配されるプラットフォームを含む。プラットフォームは、例えば、典型的にはプラットフォーム上に形成される層の距離だけ、エネルギー源に向かって、又はそれから離れるよう、移動することができる。典型的には、これもまた、コンピュータ制御下で行われる。デバイスは、連続的に重ねた層を構築するために、形成された層の上に新たな印刷可能な材料を提供し適用することができる、ワイパーブレード又は注入ノズル等のデバイスを更に含むことができる。作製すべき物体が、複雑であるか、又は作製中に構造支持体を必要とする場合は、支持構造体を使用して、後で除去してもよい。本明細書で提供される方法には、既知の、市販されている積層印刷デバイスを使用することができる。

【００２７】

本開示によれば、ポリマー粒子及び少なくとも１種のバインダー材料を含有する、３Ｄ印刷可能な組成物を用いて、体積要素又は層が形成される。組成物をデバイスのエネルギー源に曝露して、より正確には、エネルギー源から放出されたエネルギーに曝露して、バインダー材料がポリマー粒子を結合して体積要素を形成するようにする。典型的に、バインダー材料の粘度は、組成物の選択領域の曝露時に変化し、例えば、バインダー材料の溶融、ゲル化、固化又は重合が生じ、バインダー材料中に埋め込まれたポリマー粒子を所定の位置に維持する。本明細書では「バインダー」材料と称されるが、化学結合（例えば、フルオロポリマー材料への）は生じなくてもよい。相互作用は、物理的、若しくは化学的、又はその両方であり得るが、「活性化した」バインダー材料によって、例えば、溶融又は重合したバインダー材料によって、ポリマー粒子を規定の位置に維持するのに十分なものであることが望ましい。

【００２８】

好ましくは、バインダー材料は、エネルギー源に曝露された組成物の領域内で重合し、重合により、埋め込まれたポリマー粒子を所定の位置に維持する。

【００２９】

このタイプの積層造形技術の典型例は、当該技術分野において「光造形」（stereolithography、ＳＬ）又は「液槽重合」（vat polymerization、ＶＰ）として既知であるが、他の３Ｄ印刷方法を使用してもよい。このタイプの積層造形プロセスは、電磁放射線（例えば、ＵＶ光を含む）を、重合性材料を含有する３Ｄ印刷可能な組成物の液槽上に集束させることで動作する。３Ｄ印刷可能な組成物は、典型的には液体である。コンピュータ支援製造又はコンピュータ支援設計ソフトウェア（ＣＡＭ／ＣＡＤ）を活用して、照射によって、予めプログラムされたデザイン又は形状を３Ｄ印刷可能な組成物の表面上に描画する。３Ｄ印刷可能な組成物は照射に対して反応性であるため、組成物は、より粘稠になり、固化又はゲル化し、放射線に暴露された領域上に所望の３Ｄ物体の単一の層を形成する。このプロセスを、３Ｄ物体が完成するまで、デザインの各層において繰り返す。典型的には、光造形に使用される３Ｄプリンタは、照射によって新たな層が形成される前に、デザインの単一の層の厚さ（典型的には０．０５ｍｍ～０．１５ｍｍ、又は０．００１ｍｍ～０．１５ｍｍ）に等しい距離を、３Ｄ印刷可能な組成物を含む液槽内に下降させる、昇降式プラットフォームを含む。新しい印刷可能な材料で充填されたブレードが、層の断面全体を掃引して、新しい材料で断面を再度コーティングすることができる。あるいは、ノズルを用いてもよく、又は新しい印刷可能な材料を付与する他のデバイスを使用してもよい。後続の層をトレースして前の層を接合する。このプロセスを使用して、完全な３Ｄ物体を形成することができる。別の典型的な方法では、積層プロセスデバイスの設計に応じて、ビルドプラットフォームを１つの層又は体積要素より更に上昇又は下降させ、印刷可能な材料が前の層／体積要素上を容易に流れることを可能にする。所望の段差（step height）に戻すと、前の層が均一に覆われる。後続の層をトレースし、前の層を接合する。

【００３０】
好ましくは、光（好ましくはＵＶ光）による照射を使用する。３Ｄ印刷可能な組成物に使用される重合性バインダー材料は、光又はＵＶ光に反応性であるか、又は、場合によっては、光又はＵＶ光により活性化される開始剤に対して反応性である。ただし、他の波長の放射線を用いてもよく、例えば、可視光、又はＸ線及び電子ビームを含む不可視光（例えば赤外線）からの放射線を用いてもよい。その場合、このような照射に反応性であるか、又はこのような照射によって活性化された重合開始剤に反応性である、重合性材料が選択される。
【００３１】
有効な照射の条件は、使用する放射線のタイプ、及び選択された重合性材料のタイプによって変更することができる。様々なタイプの照射（例えば可視光又は不可視光の照射）に敏感に反応する重合性材料及び重合開始剤を選択することができる。例えば、１ｎｍ～１０，０００ｎｍ、例えば１０ｎｍ～１，０００ｎｍの波長の光による照射を使用してよいが、これらに限定されない。照射は、選択される重合系の反応性に応じて、単色であっても多色であってもよい。
【００３２】
紫外線照射には、典型的には１０ｎｍ～４１０ｎｍの波長を有する放射線照射が含まれる。紫外線は、レーザ、水銀ランプ、又はＵＶ　ＬＥＤのようなＵＶ源から発生させてもよい。誤差限界±１０ｎｍ内で、３６５ｎｍ、３８５ｎｍ及び４０５ｎｍの波長の単色照射を生じさせるＵＶ　ＬＥＤ（発光ダイオード、light emitting diodes、ＬＥＤ）が、市販されている。
【００３３】
赤外線照射には、典型的には、１ｍｍ～７５０ｎｍの波長の電磁波の照射が含まれる。可視光の照射には、典型的には４１０ｎｍ～７６０ｎｍの波長の照射が含まれる。
【００３４】
物品のデザインの複雑さに応じて、重力による撓み又は剥離を防止し、断面を定位置に保持し、樹脂充填ブレードからの側圧に耐えるべく、支持構造体を、昇降プラットフォームに取り付けてもよい。
【００３５】
光造形についてより詳細に記載しているが、３Ｄ印刷可能な組成物を、他の３Ｄ印刷方法に使用することもできる。例えば、粘稠な組成物又は押出可能なペーストである、本開示による３Ｄ印刷可能な組成物は、押出機を介して、ビルドプラットフォームの選択位置に組成物を押し出すことによって加工することができる。エネルギー源は押出機の出口又は他の場所に位置していてよく、プラットフォーム上に押し出された材料を選択した位置にて照射し、重合性バインダー材料を重合させ、体積要素を形成する。この工程を物体が形成されるまで繰り返してよい。
【００３６】
あるいは、非重合性バインダー材料を使用してもよく、バインダー材料は、３Ｄプリンタのエネルギー源、例えばレーザによって、組成物の選択領域で溶融物にすることによって、「活性化」されてもよい。３Ｄ印刷可能な組成物は、ペースト又は粒子の固体混合物、例えば粉末であってもよい。ポリマー粒子は、バインダー材料でコーティングされてもよい。固体粒子混合物を使用し、体積要素を溶融して形成する、３Ｄ印刷方法は、レーザ焼結又はレーザ溶融として当該技術分野において既知となっている。
【００３７】
本明細書で提供される方法は、既知の、市販の積層印刷デバイス、例えば、光造形又は液槽重合用の既知のデバイスにおいて実施することができる。市販の３Ｄプリンタの例としては、ＡＳＩＧＡ（Ａｎａｈｅｉｍ，Ｃａｌｉｆｏｒｎｉａ，ＵＳＡ）による、液槽重合印刷用の３Ｄプリンタが挙げられるが、これに限定されない。しかし、他の３Ｄ印刷方法もまた、使用することができる。例えば、３Ｄ印刷可能な組成物を、１つ以上のノズルを通してペーストとして押し出し、エネルギー源に供することができる。その際、バイン

ダーは重合する。例としては、Ｈｙｒｅｌ　３Ｄ（Ｎｏｒｃｒｏｓｓ，ＧＡ　３００７１）の、押出ヘッドによるＨｙｒｅｌ　Ｓｙｓｔｅｍ　３０Ｍプリンタ等のプリンタが挙げられる。このようなプリンタにおいて、３Ｄ印刷可能な組成物は、例えばポリマー含有量を増加させることによって、要求される粘度を有するように、組成が調節される。

【００３８】

典型的な既知の方法及びそれらの３Ｄプリンタは、例えば、Ｂ．Ｗｅｎｄｅｌらによる「Ａｄｄｉｔｉｖｅ　Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ　ｏｆ　Ｐｏｌｙｍｅｒｓ」（Ｍａｃｒｏｍｏｌ．Ｍａｔｔｅｒ．Ｅｎｇ．２００８，２９３，７９９－８０９）に記載されている。

【００３９】

３Ｄ印刷可能な組成物

本開示で提供される組成物は、積層プロセスに好適であり、本明細書において「３Ｄ印刷可能な組成物」とも呼ばれる。これらは、第１のポリマー及び少なくとも１種のバインダー材料、好ましくは重合性バインダー材料の粒子を含む。好ましくは、３Ｄ印刷可能な組成物は、第２のポリマーの粒子を含む。３Ｄ印刷可能な組成物は、液体媒体若しくはバインダー材料又はその両方における第１のポリマーの粒子の分散体であってよい。好ましくは、３Ｄ印刷可能な組成物は、分散媒体中又はバインダー材料における第１及び第２のポリマーの粒子の分散体を含む。組成物は、好ましくは液体分散体、より好ましくは水性分散体であるが、ペースト等の押出可能な分散体であってもよい。組成物はまた、ポリマー粒子の固体組成物であってもよい。この場合、バインダーは、好ましくは、重合性バインダーではなく、溶融又は軟化により活性化されるバインダーである。組成物及びそれらの成分について、以下に更に詳細に記載する。

【００４０】

第１のポリマー

第１のポリマーは、典型的に、少なくとも２５０℃、好ましくは少なくとも２８０℃、より好ましくは少なくとも３２０℃の融点を有するサーモプラスト（thermoplast）であってもよい。加えて又は代替的に、第１のポリマーは、少なくとも６０℃、又は少なくとも８０℃、好ましくは少なくとも９０℃のガラス転移温度を有してもよい。

【００４１】

第１のポリマー及びバインダー材料は、第１のポリマーが、バインダー材料の分解温度又は燃焼温度で分解しないが、高温でのみ分解するように、選択される。同様に、好ましくは、第１のポリマーは、第２のポリマーの融解温度では分解しないが、高温でのみ分解する。複合材料の場合、好ましくは、第１のポリマーは、バインダー材料が燃焼する温度である、２５０℃未満、好ましくは２８０℃未満、より好ましくは３２０℃未満、最も好ましくは３９０℃未満の温度では、分解しない。

【００４２】

第１のポリマーは、３９０℃（ＡＳＴＭ　Ｄ３８３５）において、６０秒$^{-1}$で少なくとも０．１０ｋＮｓｍ$^{-2}$の溶融粘度を有し得る。

【００４３】

第１のポリマーは、ＡＳＴＭ　Ｄ６４８に従って測定された０．４５ＭＰａの荷重下で、少なくとも１９０℃又は少なくとも２３０℃の熱撓み温度を有し得る。

【００４４】

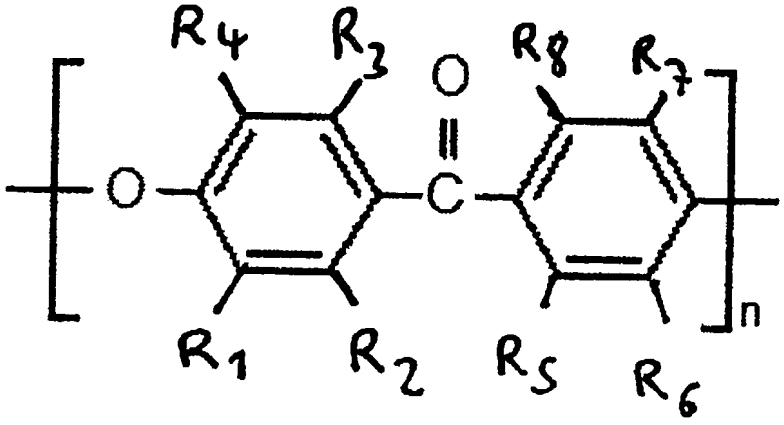
第１のポリマーは、－１９℃以下、例えば－２５℃又は更には－３０℃以下の温度収縮温度（ＴＲ－１０、ＡＳＴＭ　Ｄ　１３２９）を有し得る。

【００４５】

第１のポリマーは、ポリアリールエーテルケトン（polyarylether ketone、ＰＡＥＫ）、ポリアミド、例えばＰＡ４．６及びＰＡ　６．６、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルホン、ポリイミド、ポリアミドイミド、又はコポリマー若しくはブロック単位としてそのようなポリマーを含有するコポリマー若しくはブロックポリマーであってよい。好ましくは、ポリマーは、芳香族である繰り返し単位を含む。好ましくは、第２のポリマーはポリアリールエーテルケトンである。ポリアリールエーテルケトンは、エーテル

又はケトン基のいずれかによって連結された少なくとも２つのアリール基の繰り返し単位を含有する。ポリアリールエーテルケトンとしては、ポリエーテルケトン（polyether ketones、ＰＥＫ）が挙げられる。ＰＥＫは、典型的に、一般式：

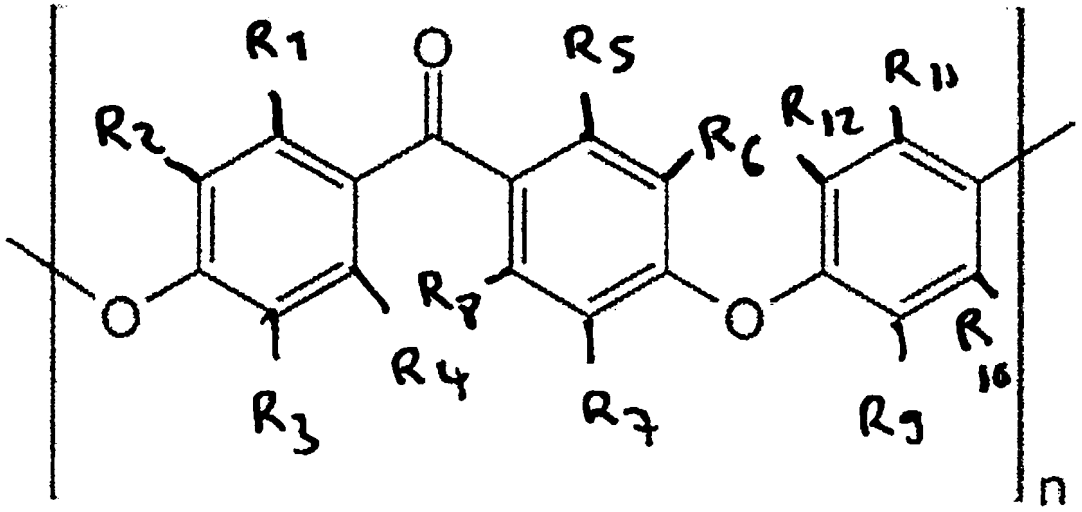
【化１】



（式中、R_1～R_8は、異なる置換基又は同一の置換基であってよい）

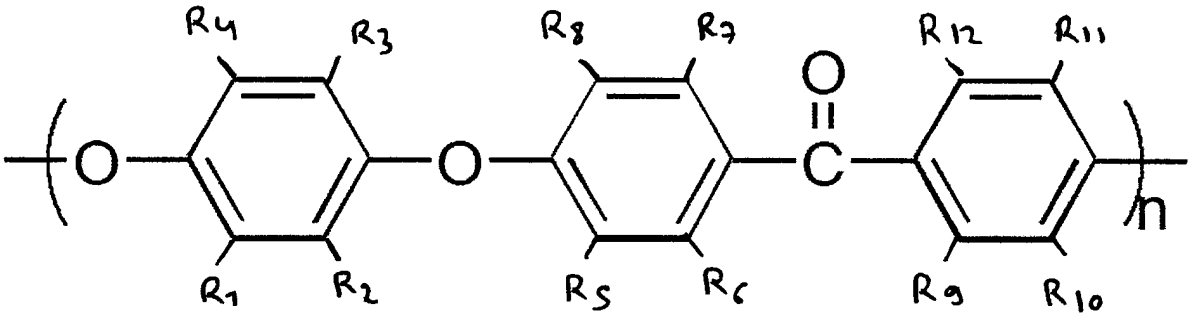
に対応する繰り返し単位を含有する。好ましくは、R_1～R_8は、全て水素である。ポリアリールエーテルケトンとしては、ポリエーテルエーテルケトン（polyether ether ketone、ＰＥＥＫ）、ポリエーテルケトンケトン（polyether ketone ketone、ＰＥＫＫ）、ポリエーテルエーテルエーテルケトン（polyether ether ether ketone、ＰＥＥＥＫ）、ポリエーテルエーテルケトンケトン（polyether ether ketone ketone、ＰＥＥＫＫ）、及びポリエーテルケトンエーテルケトンケトン（polyether ketone ether ketone ketone、ＰＥＫＥＫＫ）も挙げられる。ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）は、一般式：

【化２】



又は式：

【化３】



（式中、Ｒ$_1$～Ｒ$_8$は、異なる置換基又は同一の置換基であってもよく、置換基は直鎖又は分枝鎖であってよい）

によって表される繰り返し単位を含む。好ましくは、Ｒ$_1$～Ｒ$_8$は、全て水素原子である。

【００４６】

ポリエーテルケトンケトンは、繰り返し単位中に２つのケトン結合及び１つのエーテル結合を有する繰り返し単位を含有する。ポリエーテルエーテルケトンケトンは、繰り返し単位中に２つのケトン及び２つのエーテル結合を含有する。ＰＥＥＥＫ及びＰＥＫＥＫＫのような他のポリエーテルケトンは、エーテル及びケトン結合を適宜含有する。

【００４７】

ポリアリールエーテルケトンが市販されている。ＰＥＥＫは、例えば、商品名ＫＥＴＡＳＰＩＲＥ、ＧＡＴＯＮＥ、ＶＥＳＴＡＫＥＥＰ、及びＶＩＣＴＲＥＸで市販されている。

【００４８】

好ましくは、第１のポリマーはＰＥＥＫである。

【００４９】

好ましくは、第１のポリマーは、分散体として、好ましくは水性分散体として、存在する。第１のポリマーの粒径は、例えば、ＩＳＯ　１３３２１（１９９６）に従って決定される、約５０ｎｍ～５，０００ｎｍ、又は１００ｎｍ～１，０００ｎｍ、又は６０ｎｍ～６００ｎｍの平均サイズを含んでよい。このようなポリマーの分散体、特に水性分散体も、市販されている。

【００５０】

３Ｄ印刷可能な組成物は、１種又は複数の第１のポリマー、例えば、上記ポリマーのうちの異なるものの混合物、及び同じ種類のポリマーの混合物を含んでもよいが、分子量、溶融粘度、粒径等の異なる特性を有してもよい。

【００５１】

３Ｄ印刷可能な組成物は、第１のポリマーの組成物の総重量を基準として、約１重量％～約７０重量％、約１０重量％～約６０重量％、又は約１重量％～約３０重量％、又は約５重量％～約２５重量％の量を含むがこれらに限定されない、様々な量の第１のポリマーを含んでもよい。

【００５２】

第２のポリマー

本開示の３Ｄ印刷可能な組成物は、第２のポリマーの粒子を含有してもよい。第２のポリマーはフルオロポリマーである。第２のポリマーは、１種又は複数のフルオロポリマーを含有してもよい。

【００５３】

好適なフルオロポリマーとしては、テトラフルオロエチレンのホモポリマー、及びテトラフルオロエチレンと１種以上の全フッ素化コモノマーとのコポリマー、部分フッ素化又は非フッ素化コモノマーが挙げられる。全フッ素化コモノマーとしては、全フッ素化α－オレフィン及び全フッ素化α－オレフィンエーテル、すなわち、炭素－炭素二重結合が末

端位にあるオレフィンが挙げられる。

【００５４】

全フッ素化α－オレフィンとしては、次の式：

$R^f－CX^3＝CX^1X^2$

（式中、X^1、X^2、X^3は全てＦであるか、又はX^1、X^2及びX^3のうちの２つがＦであり、１つはＣｌであるかのいずれかである。R^fは炭素原子が１～１２個の直鎖状又は分枝状のアルキル基であり、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたものである。）による化合物が挙げられる。例としては、ヘキサフルオロプロピレン（hexafluoropropylene、ＨＦＰ）及びクロロトリフルオロエチレン（chlorotrifluoroethylene、ＣＴＦＥ）が挙げられる。

【００５５】

全フッ素化α－オレフィンの例としては、更に、次の式

$R^f－O－(CF_2)_n－CF＝CF_2$

［式中、ｎは１を表す（その場合、化合物はアリルエーテルと称される）か、又は０を表す（その場合、化合物はビニルエーテルと称される）。R^fは、少なくとも１個のカテナリー酸素原子を含有する、直鎖状又は分枝状の環式又は非環式の全フッ素化アルキル残基を表す（本出願の文脈では、別段の記載がない限り、又は文脈による別段の示唆がない限り、カテナリー原子は、エーテル酸素原子を意味する）。］のエーテルが挙げられる。R^fは、好ましくは８個以下、又は６個以下の炭素原子、例えば１、２、３、４、５及び６個の炭素原子を含有することができる。R^fの典型例としては、１個の酸素原子が介在する直鎖状又は分枝状のアルキル残基、及び２、３、４又は５個のカテナリーエーテル酸素を含有する直鎖状又は分枝状のアルキル残基が挙げられる。R^fの更なる例としては、以下の単位：

$－(CF_2O)－$、$－(CF_2CF_2－O)－$、$(－O－CF_2)－$、$－(O－CF_2CF_2)－$、$－CF(CF_3)－$、$－CF(CF_2CF_3)－$、$－O－CF(CF_3)－$、$－O－CF(CF_2CF_3)－$、$－CF(CF_3)－O－$、$－CF(CF_2CF_3)－O－$

のうちの１つ以上及びそれらの組み合わせを含有する残基が挙げられる。

【００５６】

R^fの更なる例としては、以下の単位：

$－(CF_2)_{r1}－O－C_3F_7$、$－(CF_2)_{r2}－O－C_2F_5$、$－(CF_2)_{r3}－O－CF_3$、$－(CF_2－O)_{s1}－C_3F_7$、$－(CF_2－O)_{s2}－C_2F_5$、$－(CF_2－O)_{s3}－CF_3$、$－(CF_2CF_2－O)_{t1}－C_3F_7$、$－(CF_2CF_2－O)_{t2}－C_2F_5$、$－(CF_2CF_2－O)_{t3}－CF_3$

（式中、ｒ１及びｓ１は、１、２、３、４、又は５を表し、ｒ２及びｓ２は、１、２、３、４、５又は６を表し、ｒ３及びｓ３は、１、２、３、４、５、６又は７を表し、ｔ１は１又は２を表し、ｔ２及びｔ３は１、２又は３を表す。）が挙げられるが、これらに限定されない。

【００５７】

全フッ素化アルキルアリルエーテル（perfluorinated alkyl allyl ether、ＰＡＡＥ）の特定例としては、次の一般式：

$CF_2＝CF－CF_2－OR^f$

（式中、R^fは、直鎖状又は分枝状の環式又は非環式の全フッ素化アルキル残基を表す。）による不飽和エーテルが挙げられる。R^fは、１０個以下の炭素原子、例えば１個、２個、３個、４個、５個、６個、７個、８個、９個又は１０個の炭素原子を含んでいてもよい。好ましくは、R^fは、８個以下の、より好ましくは６個以下の炭素原子及び最も好ましくは３又は４個の炭素原子を含有する。R^fは、直鎖状であっても、分枝状であってもよく、環式単位を含んでいても含んでいなくてもよい。R^fの具体例としては、ペルフルオロメチル（CF_3）、ペルフルオロエチル（C_2F_5）、ペルフルオロプロピル（C_3F_7）及びペルフルオロブチル（C_4F_9）、好ましくはC_2F_5、C_3F_7又はC_4

F_9が挙げられる。特定の実施形態において、R^fは直鎖状であり、C_3F_7又はC_4F_9から選択される。

【００５８】

好適な全フッ素化アルキルビニルエーテル（perfluorinated alkyl vinyl ethe、ＰＡＶＥ）コモノマーの具体例としては：

$F_2=CF-O-CF_3$、$F_2C=CF-O-C_2F_5$、$F_2C=CF-O-C_3F_7$、$F_2C=CF-O-CF_2-O-(CF_2)-F$、$F_2C=CF-O-CF_2-O-(CF_2)_2-F$、$F_2C=CF-O-CF_2-O-(CF_2)_3-F$、$F_2C=CF-O-CF_2-O-(CF_2)_4-F$、$F_2C=CF-O-(CF_2)_2-OCF_3$、$F_2C=CF-O-(CF_2)_3-OCF_3$、$F_2C=CF-O-(CF_2)_4-OCF_3$、$F_2C=CF-O-(CF_2)_3-(OCF_2)_2-F$、$F_2C=CF-O-CF_2-(OCF_2)_3-CF_3$、$F_2C=CF-O-CF_2-(OCF_2)_4-CF_3$、$F_2C=CF-O-(CF_2O)_2-OCF_3$、$F_2C=CF-O-(CF_2O)_3-OCF_3$、$F_2C=CF-O-(CF_2O)_4-OCF_3$

が挙げられる。

【００５９】

好適な全フッ素化アルキルアリルエーテル（perfluorinated alkyl allyl ether、ＰＡＡＥ）コモノマーの具体例としては：

$F_2=CF-CF_2-O-CF_3$、$F_2C=CF-CF_2-O-C_2F_5$、$F_2C=CF-CF_2-O-C_3F_7$、$F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)-F$、$F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)_2-F$、$F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)_3-F$、$F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)_4-F$、$F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_2-OCF_3$、$F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_3-OCF_3$、$F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_4-OCF_3$、$F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_3-(OCF_2)_2-F$、$F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-(OCF_2)_3-CF_3$、$F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-(OCF_2)_4-CF_3$、$F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2O)_2-OCF_3$、$F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2O)_3-OCF_3$、$F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2O)_4-OCF_3$

が挙げられる。

【００６０】

上記全フッ素化アルキルアリルエーテル（ＰＡＡＥ）及びアルキルビニルエーテル（ＰＡＶＥ）は、例えば、Ａｎｌｅｓ　Ｌｔｄ．（Ｓｔ．Ｐｅｔｅｒｂｕｒｇ，Ｒｕｓｓｉａ）から市販されており、又は米国特許第４，３４９，６５０号（Ｋｒｅｓｐａｎ）又は国際公開第０１／４６１０７号（Ｗｏｒｍ　ｅｔ　ａｌ）又は、Ｍｏｄｅｒｎ　Ｆｌｕｏｒｏｐｏｌｙｍｅｒｓ（Ｊ．Ｓｃｈｅｉｒｓ著、Ｗｉｌｅｙ、１９９７年）及びこれらの文献の引用文献に記載されている方法、又は当業者に既知であるその改変方法のいずれかによって調製することができる。

【００６１】

１種のコモノマーをＴＦＥとともに使用することに加えて、本明細書は、上記コモノマーの組み合わせを含む２種以上のコモノマーを使用することも意図している。

【００６２】

フルオロポリマーは、ＴＦＥから誘導される単位を、（フルオロポリマーを基準として）少なくとも５０重量％超含有し得る。好ましくは、フルオロポリマーは、７０重量％超、より好ましくは８０重量％超のＴＦＥを含有する。フルオロポリマーのコモノマー含有量は、最大５０重量％、好ましくは最大３０重量％、より好ましくは２０重量％未満であってよい。好ましくは、コモノマーは、全フッ素化コモノマーである。いくつかの実施形態では、コモノマーは、部分フッ素化又は非フッ素化コモノマーを含んでもよい。

【００６３】

好ましくは、フルオロポリマーは、全フッ素化されており、全フッ素化コモノマーに由

来する単位のみを含有し、すなわち、全フッ素化コモノマー以外のコモノマーを０重量％含有する。一実施形態では、ポリマーは、全フッ素化コモノマー以外のコポリマーを、２重量％未満、好ましくは１重量％未満含有する。

【００６４】

好ましい実施形態では、フルオロポリマーは、ＴＦＥのホモポリマー又はＴＦＥのコポリマーと１種以上の全フッ素化コモノマーとのコポリマーであり、好ましくは、ＨＦＰ、ＣＴＦＥ、１種以上のペルフルオロアルキルビニルエーテル若しくは１種以上のペルフルオロアルキルアリルエーテル又はこれらの組み合わせから選択される。一実施形態では、全フッ素化コモノマーの量は、フルオロポリマーの総重量を基準として、最大１２重量％、好ましくは１．０重量％未満、又はより好ましくは最大０．１重量％であってよい。好ましくは、コポリマーは全フッ素化されている（すなわち全フッ素化コモノマー以外のコモノマーを含まない）。

【００６５】

一実施形態では、フルオロポリマーは、ＴＦＥ、ＨＦＰ及び／又は１種以上のペルフルオロアルキルビニルエーテル（ＰＡＶＥ）コモノマーを含有し、他のコモノマーを含有しない。別の実施形態では、フルオロポリマーは、ＴＦＥ、ＨＦＰ及び／又は１種以上のペルフルオロアルキルアリルエーテル（ＰＡＡＥ）コモノマーを含有し、他のコモノマーを含有しない。更に別の実施形態では、フルオロポリマーは、ＴＦＥ及びＨＦＰ並びに／又はＰＡＶＥとＰＡＡＥコモノマーとの組み合わせを含有し、他のコモノマーを含有しない。

【００６６】

好ましい実施形態では、フルオロポリマーは、ＴＦＥを含有し、コモノマーを含有しないか、又はコモノマーの量は、２重量％未満、又は１．０重量％未満、又は０．１重量％未満である。典型的な量としては、例えば、約０．１～２、又は０．０１重量％～０．０９重量％、又は０．０３重量％～０．０９重量％（全て、ポリマー総重量を基準とする。）が挙げられる。あるいは、フルオロポリマーは、ＴＦＥを含有し、コモノマーを含有しないか、又はコモノマーの量は、１．０モル％未満又は０．１モル％未満である。典型的な量としては、例えば、約０．０１モル％～０．０９モル％又は０．３モル％～０．９モル％（全て、１００モル％のポリマーを基準とする。）が挙げられる。典型的なコモノマーとしては、全フッ素化コモノマー、好ましくはＨＦＰ、ＰＡＶＥ、ＰＡＡＥ、及びこれらの組み合わせから選択されるコモノマーが挙げられる。このようなポリマーは、典型的には、非溶融加工性である。

【００６７】

好ましい一実施形態では、フルオロポリマーは、ＰＴＦＥであり、すなわち、コポリマーが上記のように全フッ素化コモノマーであるコポリマーを１重量％以下又は１モル％未満含有する、ＴＦＥホモポリマー又はＴＦＥコポリマーである。ＰＴＦＥは非溶融加工性である。

【００６８】

本開示の一実施形態では、フルオロポリマーは非溶融加工性である。本明細書で使用する非溶融加工性フルオロポリマーは、５ｋｇの荷重を使用したとき３７２℃で１．０ｇ／１０分以下のメルトフローインデックス（melt flow index、ＭＦＩ）（１．０ｇ／１０分未満のＭＦＩ　３７２／５）、好ましくは０．１ｇ／１０分未満のメルトフローインデックス（３７２／５）を有する。５ｋｇの荷重を使用したとき３７２℃で１．０ｇ／１０分以下のメルトフローインデックス（ＭＦＩ）（１．０ｇ／１０分未満のＭＦＩ　３７２／５）、好ましくは０．１ｇ／１０分以下のメルトフローインデックス（３７２／５）を有するフルオロポリマーは、高溶融粘度を有するため、融点を上回る温度であっても、その形状を保持する。このことは、熱処理によってバインダー材料を除去し、高密度のフルオロポリマー物品を提供する上で有利である。

【００６９】

ただし、溶融加工性フルオロポリマー、すなわち、より高いＭＦＩを有するフルオロポ

リマーも、本明細書で提供される方法で加工されてもよく、３Ｄ印刷物品は、溶融加工性フルオロポリマーから作製されてもよい。溶融加工性フルオロポリマーの場合、加熱処理は、溶融加工性フルオロポリマーが溶融しないように調整及び選択し、物品の形状が影響を受けないようにしなければならない場合がある。溶融加工性フルオロサーモプラストは、１．０ｇ／１０分（ＭＦＩ（３７２℃／５ｋｇ））を超えるメルトフローインデックスを有する。好ましくは、それらは、１．１～５０ｇ／１０分、より好ましくは１～２０又は１～５ｇ／１０分の（ＭＦＩ（３７２℃／５ｋｇ）を有する。

【００７０】

一実施形態では、フルオロポリマーは、「溶融加工性」フルオロポリマーである。このようなフルオロポリマーは、ＴＦＥのコポリマーでもある。上述したものと同一のコモノマー及びコモノマーの組み合わせを使用することができる。溶融加工性フルオロポリマーとしては、ＴＦＥと、全フッ素化、部分フッ素化又は非フッ素化コモノマーとのコポリマーが挙げられ、ここで、コモノマー含有量は、１重量％超、又は３重量％超であり、かつ最大３０重量％であってよい（上述したように、及び後述するように、重量百分率は、別途記載がない限り、ポリマーの総重量を基準とする）。

【００７１】

非フッ素化コモノマーの例としては、エチレン及びプロピレンが挙げられる。部分フッ素化コモノマーの例としては、フッ素原子及び水素原子を含有するα－オレフィンが挙げられる。例としては、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、並びにアルキル鎖中及び／又は炭素－炭素二重結合位置に水素原子を有するフッ素化アルキルビニル及びフッ素化アルキルアリルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。溶融加工性フルオロポリマー（「サーモプラスト」又は「熱可塑性プラスチック」とも称される）としては、以下の、ＦＥＰ（ＴＦＥ、ＨＦＰ及び他の任意による量の全フッ素化ビニルエーテルのコポリマー）、ＴＨＶ（ＴＦＥ、ＶＤＦ及びＨＦＰのコポリマー）、ＰＦＡ（ＴＦＥ及びペルフルオロアルキルビニルエーテル及び／又はペルフルオロアルキルアリルエーテルのコポリマー）、ＶＤＦ（ＰＶＤＦ）のホモノマー（homonomers）及びコポリマー、並びにクロロトリフルオロエチレン（chlortrifluoroethylene、ＣＴＦＥ）のホモポリマー及びコポリマー、並びにＴＦＥとエチレンとのコポリマー（ＥＴＦＥ）が挙げられるが、これらに限定されない。

【００７２】

好ましい溶融加工性フルオロサーモプラストとしては、２６０℃～３１５℃、好ましくは２８０℃～３１５℃の融点を有するフルオロポリマーが挙げられる。

【００７３】

一実施形態では、溶融加工性フルオロサーモプラストは、ＰＦＡである。ＰＦＡは、ＴＦＥと、ペルフルオロアルキルビニルエーテル（ＰＡＶＥ）、ペルフルオロアルキルアリルエーテル（ＰＡＡＥ）の少なくとも１種及びこれらの組み合わせとのコポリマーである。典型的なコポリマーの量は、１．７重量％～１０重量％の範囲である。好ましくは、ＰＦＡは２８０℃～３１５℃の間、例えば２８０℃～３００℃の間の融点を有する。

【００７４】

一実施形態では、フルオロポリマーは溶融加工性であり、５０ｇ／１０分超のＭＦＩ（ＭＦＩ　３７２／５）を有する。一実施形態では、５０ｇ／１０分超のＭＦＩ（ＭＦＩ　３７２／５）を有し、及び／又は３００℃又は２８０℃未満、若しくは２００℃未満の融点を有するフルオロサーモプラスト、例えば１５０℃～２８０℃の融点を有するフルオロサーモプラストを使用することができる。これらのフルオロポリマーは、構造的安定性を回避するために、仕上げ手順において、より穏やかな熱処理を必要とする。バインダー材料は、熱的にではなく、例えば溶媒抽出によって除去することができ、又は低温で除去することができるバインダー材料を選択することができる。このような材料を、好ましくはペーストとして加工してもよく、３Ｄ印刷可能な組成物は水を全く含有しないか、又は少ない量の水のみを含有してもよい。これにより、仕上げ手順において、残留水を除去するために必要な、熱処理を回避又は低減させることができる。

【００７５】
本開示の一実施形態では、フルオロポリマーは、ＡＳＴＭ　４８９５に従って測定したとき、２．１３～２．２３ｇ／ｃｍ^{3}の標準比重（standard specific gravity、ＳＳＧ）を有する。ＳＳＧは、ポリマーの分子量に対する尺度である。ＳＳＧが高いほど、分子量は低くなる。一実施形態では、２．１７ｇ／ｃｍ^{3}未満のＳＳＧ、例えば、２．１４～２．１６の間のＳＳＧを有するＰＴＦＥポリマーを意味する超高分子量ＰＴＦＥが本開示において使用される。このようなＰＴＦＥポリマー及びその調製は、例えば国際公開第２０１１／１３９８０７号に記載されている。
【００７６】
一実施形態では、本開示のフルオロポリマーは、少なくとも３００℃、好ましくは少なくとも３１５℃及び典型的に３２７±１０℃の範囲内の融点を有する。いくつかの実施形態では、フルオロポリマーは、少なくとも３１７℃、好ましくは少なくとも３１９℃及びより好ましくは少なくとも３２１℃の融点を有する。好ましい実施形態では、このような融点を有するフルオロポリマーは、溶融加工性ではない。
【００７７】
フルオロポリマーは、異なるポリマー構造を有してもよく、例えば、コアーシェル型ポリマー、ランダムポリマー、又は連続的かつ一定の重合条件下で調製されたポリマーであってよい。例えば、ＨＦＰのような分枝状コモノマーを含有する場合、フルオロサーモプラストは、直鎖状又は分枝状であってよい。例えば、国際公開第２００８／１４０９１４（Ａ１）号に記載のように、重合において分枝変性剤（branching modifier）を使用することによって、より長い分枝が生成され得る。
【００７８】
市販のフルオロポリマーを使用してもよい。フルオロサーモプラストは、例えば、「Ｆｌｕｏｒｏｐｏｌｙｍｅｒ，Ｏｒｇａｎｉｃ」（Ｕｌｌｍａｎｎ’ｓ　Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ　ｏｆ　ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ　ｃｈｅｍｉｓｔｙ，７^{ｔｈ}　ｅｄｉｔｉｏｎ，２０１３，Ｗｉｌｅｙ－ＶＣＨ　Ｖｅｒｌａｇ　Ｃｈｅｍｉｅ，Ｗｅｉｎｈｅｉｍ，Ｇｅｒｍａｎｙ）に記載されている。
【００７９】
本開示の３Ｄ印刷可能な組成物において、フルオロポリマーは、典型的に粒子として存在する。好ましくは、フッ素化ポリマーは３Ｄ印刷可能な組成物中に分散している。好ましくは、フッ素化ポリマーは、粒径が小さく、均一に分散することが可能である。典型的に、粒径は、当該技術分野において既知のとおり、フルオロポリマーを水性乳化重合で調製することにより得た粒径に相当する。フルオロポリマーは、典型的には２，０００ｎｍ未満の粒径を有する。好ましくは、フルオロポリマー粒子は、５０ｎｍ～１，５００ｎｍ、又は５０ｎｍ～１，００ｎｍ、好ましくは５０ｎｍ～５００ｎｍ、又はより好ましくは７０ｎｍ～３５０ｎｍの平均粒径を有する。粒径が小さいフルオロポリマー、例えば、典型的に、フルオロポリマーの乳化重合によって得られる粒径（得られたフルオロポリマーは、５０ｎｍ～５００ｎｍ又は７０ｎｍ～３５０ｎｍの平均粒径を有する）の使用は、第１のポリマーを有する複合体におけるフルオロポリマー粒子のより均質な分布を生じさせる上で好都合であり得る。
【００８０】
水性フルオロポリマー分散体を使用することに代えて、このような分散体から凝集させたフルオロポリマーを使用してもよいが、これは好ましくない。凝集したポリマー粒子を溶媒、典型的に有機溶媒に分散させてもよい。あるいは、懸濁重合によって得られたフルオロポリマーを使用してもよいが、これも好ましくない。典型的には、懸濁重合から得られる粒子は、水性乳化重合によって得られる粒径よりも大きい粒径を有する。凝固及び／又は懸濁重合によって得られるポリマーの粒径は、５００ｎｍ超であってもよく、更には５００μｍ超であってもよい。所望する場合、そのような粒子を、より小さい粒径に粉砕してもよい。好ましくは、３Ｄ印刷可能な組成物中の全てのフルオロポリマー粒子は、５００μｍ未満、好ましくは５０μｍ未満、より好ましくは５μｍ未満である。実際上の製

造限界により、そのような粒子が０．０１μｍ以上、０．０５μｍ以上のサイズを有することが要求される場合がある。換言すれば、本明細書は、粒径が０．０１、０．０５、０．１及び０．５μｍから始まり、最大で５、５０、又は５００μｍのサイズである個体群を記載している。

【００８１】

より大きい粒径のフルオロポリマー粒子を、より小さい粒子に粉砕してもよい。

【００８２】

３Ｄ印刷可能な組成物では、フルオロポリマーは、バインダー材料又は分散媒体中に分散していてもよく、又は溶媒中に溶解していてもよい。分散媒体としては、例えば、水又は有機溶媒又はこれらの組み合わせが挙げられる。有機溶媒は、一般に室温で液体であり、すなわち、２０℃未満の融点を有し、２５℃より高い、好ましくは５０°より高い、又は更には７０℃より高い沸点を有する。有機溶媒としては、少なくとも１つの炭素原子を有する液体が挙げられる。好ましくは、３Ｄ印刷可能な組成物は、水性組成物、すなわち、水の組成物の重量を基準として、例えば、少なくとも５重量％、好ましくは少なくとも１０重量％を構成する水を含む組成物である。均一な３Ｄ印刷可能な組成物を調製するための簡便な方法では、他の成分が添加されたフルオロポリマーの水性分散体が提供される。分散体から、押出可能な組成物を作製し、次いで、これを、例えば蒸発又は熱処理によって、含有水分を除去することにより濃縮してもよい。押出可能なペーストを作製する他の方法としては、凝集したフルオロポリマーを好適な溶媒に懸濁又は分散させ、バインダー又は他の任意による成分と組み合わせることが挙げられる。

【００８３】

本明細書に記載のフルオロポリマー及び水性フルオロポリマー分散体は、例えば、米国特許第２，９６５，５９５号、欧州特許第１，５３３，３２５号及び同第０，９６９，０２７号に記載されているような水性乳化重合により都合よく調製することができる。

【００８４】

本明細書に記載の、各種等級のフルオロポリマー及びフルオロポリマー分散体は、例えば、Ｄｙｎｅｏｎ　ＧｍｂＨ，Ｂｕｒｇｋｉｒｃｈｅｎ　Ｇｅｒｍａｎｙ、及びＣｈｅｍｏｕｒｓ、Ｄａｉｋｉｎ及びＳｏｌｖａｙを含む他のフルオロポリマー製造元から市販されている。

【００８５】

３Ｄ印刷可能な組成物において使用されるフルオロポリマーは、好ましくは水性乳化重合によって調製される。好ましくは、これらの水性分散体として提供される。重合は、典型的にフッ素化乳化剤を使用して行う。フッ素化乳化剤は、フルオロポリマー分散体を安定化させる。典型的な乳化剤としては、以下の式

Ｑ－Ｒ^{f}－Ｚ－Ｍ

［式中、Ｑは、水素、Ｃｌ又はＦを表す。Ｑは末端位に位置していてもいなくてもよく、Ｒ^{f}は、４～１５個の炭素原子を有する直鎖状又は環式又は分枝状の全フッ素化又は部分フッ素化アルキレンであり、Ｚは、ＣＯＯ$^{-}$又はＳＯ$_{3}^{-}$等の酸アニオンを表し、Ｍはアルカリ金属アニオン又はアンモニウムイオンを含む、カチオンを表す。］に対応するものが挙げられる。フッ素化乳化剤の例としては、欧州特許第１０５９３４２号、同第７１２８８２号、同第７５２４３２号、同第８６３９７号、米国特許第６，０２５，３０７号、同第６，１０３，８４３号、同第６，１２６，８４９号、同第５，２２９，４８０号、同第５，７６３，５５２号、同第５，６８８，８８４号、同第５，７００，８５９号、同第５，８９５，７９９号、国際公開第００／２２００２号及び同第００／７１５９０号に記載のものが挙げられる。典型例としては、以下の一般式

［Ｒ^{f}－Ｏ－Ｌ－ＣＯＯ$^{-}$］$_{i}$Ｘ$_{i}^{+}$

［式中、Ｌは、直鎖状若しくは分枝状又は環式の、部分フッ素化又は完全フッ素化アルキレン基又は脂肪族炭化水素基を表わし、Ｒ^{f}は、直鎖状又は分枝状の部分フッ素化若しくは完全フッ素化脂肪族基又は酸素原子が１回以上介在した直鎖状又は分枝状の部分フッ素化又は完全フッ素化基を表わし、Ｘ$_{i}^{+}$は、価数ｉを有するカチオンを表し、ｉは、１

、２及び３である。］の乳化剤が挙げられるが、これらに限定されない。乳化剤は、部分フッ素化脂肪族基を含む場合、部分フッ素化乳化剤と呼ばれる。好ましくは、乳化剤の分子量は、１，０００ｇ／モル未満である。

【００８６】

具体例については、例えば、米国特許出願公開第２００７／００１５９３７号（Ｈｉｎｔｚｅｒ　ｅｔ　ａｌ．）に記載されている。例示的な乳化剤としては、$CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOH$、$CHF_2(CF_2)_5COOH$、$CF_3(CF_2)_6COOH$、$CF_3O(CF_2)_3OCF(CF_3)COOH$、$CF_3CF_2CH_2OCF_2CH_2OCF_2COOH$、$CF_3O(CF_2)_3OCHFCF_2COOH$、$CF_3O(CF_2)_3OCF_2COOH$、$CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_2CF_2CF_2CF_2COOH$、$CF_3(CF_2)_2CH_2(CF_2)_2COOH$、$CF_3(CF_2)_2COOH$、$CF_3(CF_2)_2(OCF(CF_3)CF_2)OCF(CF_3)COOH$、$CF_3(CF_2)_2(OCF_2CF_2)_4OCF(CF_3)COOH$、$CF_3CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_2COOH$、及びこれらの塩が挙げられる。

【００８７】

したがって、一実施形態では、３Ｄ印刷可能な組成物は、１種以上のフッ素化乳化剤を含んでよい。フッ素化乳化剤は、例えば国際公開第０３／０５１９８８号に記載されているように、仕上げ手順において除去され得るため、典型的に、それらは少量である（組成物の重量を基準として、１００ｐｐｍ以下又は５０ｐｐｍ以下、いずれにせよ、１０ｐｐｍ、５ｐｐｍ程度。又は更に、実施できる分析的方法の検出限界を下回るのに十分なほど低い（したがって、選択した方法の限界に応じて、名目上、０ｐｐｍ、０ｐｐｂ、又は０ｐｐｔである））。

【００８８】

３Ｄ印刷可能な組成物は、１種以上の安定化界面活性剤を含み得る。界面活性剤は、フッ素化されていても、非フッ素化であってもよく、好ましくは非フッ素化のものである。典型的に、界面活性剤は、非イオン性又は両性である。好ましいものは、十分な剪断安定性をフルオロポリマー分散体にもたらすが、仕上げ手順において、熱加工で分解又は蒸発する乳化剤である。

【００８９】

一実施形態では、本明細書で提供される３Ｄ印刷可能な組成物は、１種以上の安定化乳化剤を含有してよい。最適量は様々であり得、バインダー材料及びバインダー材料のフルオロポリマーに対する比、界面活性剤の発泡性、界面活性剤の他の成分との相溶性、界面活性剤の表面活性、及び（過剰の発泡が好適ではない場合があることによる）界面活性剤の発泡性に応じて変わり得る。安定化乳化剤の典型的な量は、３Ｄ印刷可能な組成物の重量を基準として、０．５重量％～１２重量％である。

【００９０】

安定化乳化剤の例としては、エトキシル化アルコール、アミンオキサイド界面活性剤及びエトキシル化（ethxoyated）アミン界面活性剤（以下で更に詳細に記載する）が挙げられるが、これらに限定されない。

【００９１】

エトキシル化アルコール界面活性剤

非イオン性界面活性剤の例は、アルキルアリールポリエトキシアルコール（好ましくはないが）、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル界面活性剤、及びアルコキシル化アセチレンジオール、好ましくはエトキシル化アセチレンジオール、並びにそのような界面活性剤の混合物の群から選択することができる。

【００９２】

特定の実施形態では、非イオン界面活性剤又は非イオン界面活性剤の混合物は、次の一般式：

R^1O-X-R^3

［式中、R^1は、直鎖状又は分枝状の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表し、１個以上の

カテナリー酸素原子を含有し得、少なくとも８個の炭素原子、好ましくは８個～１８個の炭素原子を有する。］に対応する。好ましい実施形態では、残基R^1は、残基（Ｒ’）（Ｒ”）Ｃ－［式中、Ｒ’及びＲ”は、同一であるか又は異なる、直鎖状、分枝状又は環式アルキル基である。］に対応する。R^3は、水素又はC_1～C_3アルキル基を表す。Ｘは、１個以上のプロポキシ単位もまた含有し得る、複数のエトキシ単位を表す。例えば、Ｘは、－［CH_2CH_2O］$_n$－［R^2O］$_m$－を表し得る。R^2は３個の炭素原子を有するアルキレンを表し、ｎは、０～４０の値を有し、ｍは、０～４０の値を有し、ｎ＋ｍの合計は、少なくとも２であり、ｎ及びｍで指定された単位は、ランダムに配置され得る。上記乳化剤の混合物もまた、使用してよい。市販の非イオン性界面活性剤又は非イオン性界面活性剤の混合物としては、Ｃｌａｒｉａｎｔ　ＧｍｂＨから商品名ＧＥＮＡＰＯＬ、例えばＧＥＮＡＰＯＬ　Ｘ－０８０及びＧＥＮＡＰＯＬ　ＰＦ　４０等で入手可能なものが挙げられる。市販されている更なる好適なノニオン性界面活性剤としては、Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙの商品名Ｔｅｒｇｉｔｏｌ　ＴＭＮ　６、Ｔｅｒｇｉｔｏｌ　ＴＭＮ　１００Ｘ、及びＴｅｒｇｉｔｏｌ　ＴＭＮ　１０のものが挙げられる。

【００９３】

アミンオキサイド界面活性剤

一実施形態では、３Ｄ印刷可能な組成物は、１種以上のアミンオキサイド界面活性剤を含み得る。このような乳化剤は、例えば、米国特許第８，０９７，６７３（Ｂ２）号に記載されている。アミンオキサイド界面活性剤は、次の式：

（R^1）（R^2）（R^3）Ｎ－Ｏ

［式中、R^1は、次の式：

R^4－（Ｃ＝Ｏ）$_a$－Ｘ－（Ｃ＝Ｏ）$_b$（CH_2）$_n$－

［式中、R^4は、１～２０個の炭素原子を有する、飽和又は不飽和、分枝状又は非分枝状、環式又は非環式の、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、エーテル基又はヒドロキシエーテル基であり、Ｘは、Ｏ、ＮＨ又はNR^5であり、ａ及びｂは０又は１（ただし、ａ＋ｂ＝１）であり、ｎは２～６である。］の基であり、

R^2及びR^3は、独立して１～１０個の炭素原子を有する、飽和又は不飽和、分枝状又は非分枝状、環式又は非環式の、ハロゲンで任意に置換された、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、エーテル基又はヒドロキシエーテル基から選択され、

R^5は、独立して１～１０個の炭素原子を有する、飽和又は不飽和、分枝状又は非分枝状、環式又は非環式の、ハロゲンで任意に置換された、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、エーテル基又はヒドロキシエーテル基から選択され、

R^2及びR^3は、化学結合により連結し、環を形成してもよい。］に対応し得る。

【００９４】

R^2、R^3、R^4及びR^5が、ハロゲン置換されている場合、好ましくは、ハロゲン置換は、基の炭素原子に結合した原子の約７０％以下がハロゲン原子であるように、より好ましくは、約５０％以下がハロゲン原子であるように、制限される。最も好ましくは、R^2、R^3、R^4及びR^5は、ハロゲン置換されない。

【００９５】

R^5が、Ｎ－オキシルアミノで置換されている場合、窒素原子に結合した基は、１～１０個の炭素原子を有することが好ましい。

【００９６】

好ましい界面活性剤では、R^1は、次の式：

R^4－（Ｃ＝Ｏ）$_a$－Ｘ－（Ｃ＝Ｏ）$_b$－（CH_2）$_n$－

［式中、R^4は、１～２０個の炭素原子を有するアルキルを含み、ＸはＮＨであり、ａ及びｂは０又は１（ただし、ａ＋ｂ＝１）であり、ｎは２～４である。］の基である。

【００９７】

より好ましい界面活性剤では、R^1は、次の式：

R^4－（Ｃ＝Ｏ）$_a$－Ｘ－（Ｃ＝Ｏ）$_b$－（CH_2）$_n$－

［式中、R^4は、５～２０個の炭素原子を有するアルキルを含み、ＸはＮＨであり、ａ

及びｂは０又は１（ただし、ａ＋ｂ＝１）であり、ｎは３である。］の基である。

【００９８】

次の式：

（Ｒ^{1}）（Ｒ^{2}）（Ｒ^{3}）Ｎ→Ｏ

におけるＲ^{2}及びＲ^{3}は、飽和又は不飽和、分枝状又は非分枝状、環式又は非環式の、１～４個の炭素原子を有するアルキル基又はヒドロキシアルキル基から選択されてよい。

【００９９】

一実施形態では、上記式中のＲ^{2}及びＲ^{3}は、各々独立して、１～２個の炭素原子を有するアルキル又はヒドロキシアルキル基から選択される。

【０１００】

具体例としては、ココアミドプロピルジメチルアミンオキサイド、２－エチルヘキシルアミドプロピルジメチルアミンオキサイド、及びオクチルアミドプロピルジメチルアミンオキサイドが挙げられる。

【０１０１】

アミンオキサイド界面活性剤は、例えば、ＣｌａｒｉａｎｔからＧＥＮＡＭＩＮＯＸの商品名で市販されている。

【０１０２】

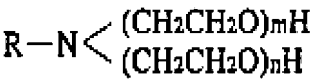
エトキシル化アミン界面活性剤

別の実施形態では、３Ｄ印刷可能な組成物は、１種以上のエトキシル化アミン界面活性剤を含み得る。アミンオキサイド界面活性剤は、例えば、米国特許第４，６０５，７７３号に記載されている。エトキシル化アミン界面活性剤は、次の式：

$R^{1}R^{2}-N-(CH_{2}CH_{2}O)_{n}H$

又は

【化４】



［式中、Ｒ^{1}、Ｒ^{2}及びＲは、互いに独立して、分枝状、直鎖状又は環式の、アルキル残基、アルキルオキシ残基、又はポリオキシアルキル残基である、非極性残基である。］に対応し得る。各々の非極性残基は、互いに独立して４個以上、６個以上、８個以上、かつ３０個未満、より好ましくは１０個を上回りかつ２０個未満、最も好ましくは６～１８個のＣ原子を含んでよい。いくつかの実施形態では、残基Ｒ^{1}、Ｒ^{2}又はＲの１個以上は、１位（すなわち、Ｎ原子に隣接する位置）において（好ましくはメチル又はエチル基によって）アルキル置換されているか、又は１位においてジアルキル置換されていてよい。

【０１０３】

上記両方の式において、ｎ、ｍは整数を表し、互いに独立して、１、２、３、４、５、６、７、８、９、１０、１１、１２、１３若しくは１４、又は１～１０、１～６若しくは１～４である。好ましくは、ｎとｍとの合計は、３０未満、より好ましくは２５未満、最も好ましくは２０未満である。ｎとｍとの合計は、２、３、４、５、８、１０、１２、２０又は２５であってよい。

【０１０４】

分子内のＣ原子の総数は、５０未満又は４０未満、又は２０未満であってよい。

【０１０５】

一実施形態では、Ｎ原子に結合している三級アミンの１個以上の残基は、次の式：

Ｒ’－（ＯＣＨ$_{2}$－ＣＲ”Ｈ）$_{x}$－

［式中、Ｒ’は、水素、分枝状、直鎖状又は環式のアルキル残基又はアリール残基であり、Ｒ”は、水素又は例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、又はブチル基を含むアルキル基である。］に対応していてよい。好ましくは、Ｒ’はメチル、エチル、プロピル、又はイソプロピル基である。

ｘは１、２、３、又は１～１０、１～６若しくは１～４の整数を表す。

【０１０６】
別の実施形態では、ｘは１～１０の整数であり、Ｒ”は、Ｈ又はCH_3であり、Ｒ’は、Ｈ、又はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル等の直鎖状若しくは分枝状アルキルからなる群から選択される。
【０１０７】
容易に入手可能なエトキシル化アミンの例としては、Ｄｏｗ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｍｉｄｌａｎｄ，ＭＩ，ＵＳＡからＴＲＩＴＯＮ　ＲＷシリーズの商品名（例えば、ＴＲＩＴＯＮ　ＲＷ－２０、ＲＷ－５０、ＲＷ－７０、ＲＷ－１００、ＲＷ－１５０等）にて販売されているもの、又はＣｌａｒｉａｎｔ，Ｂａｓｅｌ，ＳｗｉｔｚｅｒｌａｎｄからＧＥＮＡＭＩＮの商品名で販売されているものが挙げられるが、これらに限定されない。
【０１０８】
好適であると想定される他の乳化剤としては、例えば、国際公開第２０１１／０１４７１５（Ａ２）号（Ｚｉｐｐｌｉｅｓ　ｅｔ　ａｌ）に記載されているような、グリコサイド界面活性剤及びポリソルベート等の糖系界面活性剤が挙げられる。
【０１０９】
フルオロポリマーブレンド
一実施形態では、３Ｄ印刷可能な組成物はフルオロポリマーの混合物を含む。例えば、一実施形態では、組成物は、異なる非溶融加工性フルオロポリマー、例えば異なる分子量のポリマーの混合物を含む。
【０１１０】
別の実施形態では、３Ｄ印刷可能な組成物は、１種以上の非溶融加工性フルオロポリマーと、１種以上の溶融加工性フルオロポリマーとのブレンドを含む。溶融加工性フルオロサーモプラスチックの、非溶融加工性フルオロポリマーに対する重量比は、１：１～１：１０００、又は１：２～１：１００であってよい。非溶融加工性フルオロポリマーとのブレンド中の溶融加工性フルオロポリマーの存在は、バインダー材料の除去によって生じた空隙の、より迅速な充填をもたらし得る。このことは、バインダー材料を物品から熱的に除去した後、又はその際に、より高密度な物品をもたらし得るため有利であり得る。
【０１１１】
一実施形態では、ブレンドに使用されるフルオロサーモプラストは、ＰＦＡである。ＰＦＡは、ＴＦＥと、ペルフルオロアルキルビニルエーテル（ＰＡＶＥ）、ペルフルオロアルキルアリルエーテル（ＰＡＡＥ）の少なくとも１種及びこれらの組み合わせとのコポリマーである。典型的なコポリマーの量は、１．７重量％～１０重量％の範囲である。好ましくは、ＰＦＡは２８０℃～３１５℃、例えば２８０℃～３００℃の融点を有する。
【０１１２】
フルオロサーモプラストは、直鎖状であっても分枝状であってもよく、例えばＨＦＰを含む場合には、例えば国際公開第２００８／１４０９１４（Ａ１）号に記載のように、重合において分枝変性剤を使用することによって生成する、より長い分枝を含有してもよい。
【０１１３】
ポリマーを水性分散体の形態で提供し、次いでこれらの分散体をブレンドすることによって、フルオロポリマーのブレンドを都合よく調製することができる。得られた分散体を、必要であれば、熱による蒸発、限外濾過又は当該技術分野において既知である他の方法によって、濃縮し、水を除去してもよい。３Ｄ印刷可能な組成物の他の成分を、フルオロポリマーのブレンドを含有する分散体に添加し、最終的な３Ｄ印刷可能な組成物を得ることができる。
【０１１４】
バインダー材料
バインダー材料は、ポリマー粒子を結合して、積層プロセスデバイスのエネルギー源に曝露された組成物の一部においてポリマー粒子（第１及び第２のポリマー（後者が存在す

る場合））を含む層を形成することができる。

【０１１５】

一実施形態では、バインダー材料は、エネルギー源に曝露されたとき溶融又は液化する。このようなバインダー材料は、典型的には重合性ではない。典型的に、このようなバインダー材料は、４０℃より高く、かつ第１及び第２のポリマー（存在する場合）の融点より低い融点を有する、炭化水素から選択される。この実施形態では、３Ｄ印刷可能な組成物は、典型的に、粉末形態の固体組成物として、又は押出成形されたフィラメントとして、提供される。好適なバインダー材料としては、有機材料、好ましくはポリマーが挙げられる。科学的に厳密な意味において、溶融しないが軟化するか又は粘度が低下するポリマーもまた使用できる。典型的に、溶融性のバインダーは、約４０℃～約１４０℃の温度範囲にある融点又は溶融範囲を有する。有機材料は、炭素－炭素及び炭素－水素結合を有する材料であり、材料は任意にフッ素化されていてもよく、すなわち、１個以上の水素がフッ素原子で置換されていてもよい。好適な材料としては、炭化水素又は炭化水素混合物及び長鎖炭化水素エステル、炭化水素アルコール並びにこれらの組み合わせが挙げられ、更にこれらのフッ素化誘導体も挙げられる。好適な材料の例としては、ワックス、糖類、デキストリン、上記融点を有する第１及び第２のポリマー以外の熱可塑性プラスチック、重合又は架橋アクリレート、メタクリレート及びこれらの組み合わせが挙げられる。ワックスは、天然ワックスであっても、合成ワックスであってもよい。ワックスは、アルキル長鎖を含む有機化合物、例えば長鎖炭化水素、カルボン酸と長鎖アルコールとのエステル、及び長鎖脂肪酸とアルコールとのエステル、ステロール、並びにこれらの混合物及び組み合わせを含む有機化合物である。ワックスは、長鎖炭化水素の混合物をも含む。本明細書で使用するとき、用語「長鎖」は、最小数が１２の炭素原子を意味する。

【０１１６】

天然ワックスは、蜜蝋を含む。蜜蝋の主成分は、トリアコンタノールとパルミチン酸とのエステルである、ミリシルパルミテートである。鯨蝋は、マッコウクジラの脳油内に大量に生じる。その主要成分の１つはセチルパルミテートである。ラノリンは、ステロールのエステルからなる、羊毛から得られるワックスである。カルナバワックスは、ミリシルセロテート（myricyl cerotate）を含有する硬質ワックスである。

【０１１７】

合成ワックスとしては、パラフィンワックスが挙げられる。これらは炭化水素であり、通常、鎖長の同族列にあるアルカンの混合物である。これらは、飽和ｎ－及びｉｓｏ－アルカン、ナフチレン及びアルキル－及びナフチレン置換芳香族化合物を含んでよい。いくつかの水素原子がフッ素原子で置換された、フッ素化ワックスを使用してもよい。

【０１１８】

他の好適なワックスは、ポリエチレン又はプロピレンを分解することによって得ることができる（「ポリエチレンワックス」又は「ポリプロピレンワックス」）。生成物は、式（CH_2）$_n$$H_2$［式中、ｎは約５０～１００の範囲にある。］を有する。

【０１１９】

好適なワックスの他の例としては、キャンデリラワックス、酸化フィッシャー・トロプシュワックス、微結晶性ワックス、ラノリン、ベーベリ蝋、パーム核ワックス、羊タローワックス、石油由来ワックス、モンタンワックス誘導体、酸化ポリエチレンワックス及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【０１２０】

好適な糖としては、例えば、ラクトース、トレハロース、グルコース、スクロース、レボロース、デキストロース、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【０１２１】

好適なデキストリンとしては、例えば、限定するものではないが、γ－シクロデキストリン、α－シクロデキストリン、β－シクロデキストリン、グルコシル－α－シクロデキストリン、マルトシル－α－シクロデキストリン、グルコシル－β－シクロデキストリン

、マルトシル－β－シクロデキストリン、２－ヒドロキシ－β－シクロデキストリン、２－ヒドロキシプロピル－β－シクロデキストリン、２－ヒドロキシプロピル－γ－シクロデキストリン、ヒドロキシエチル－β－シクロデキストリン、メチル－β－シクロデキストリン、スルホブチルエーテル－α－シクロデキストリン、スルホブチルエーテル－β－シクロデキストリン、スルホブチルエーテル－γ－シクロデキストリン、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【０１２２】

好適な熱可塑性プラスチックとしては、例えば、１８０℃以下、好ましくは１４０℃以下、又は１００℃の以下の融点を有する熱可塑性プラスチックが挙げられるが、これらに限定されない。例としては、ポリエチレンテレフタレート（polyethyleneterephthalate、ＰＥＴ）、ポリ乳酸（polylactic acid、ＰＬＡ）、ポリ塩化ビニル（polyvinyl chloride、ＰＶＣ）、ポリメチルメタクリレート（polymethyl methacrylate、ＰＭＭＡ）、ポリプロピレン（polypropylene、ＰＰ）、ビスフェノールＡポリカーボネート（bisphenol-A polycarbonate、ＢＰＡ－ＰＣ）及びこれらの組み合わせを挙げることができるが、これらに限定されない。

【０１２３】

好適なアクリレート及びメタクリレートは、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、アクリレート化（メタ）アクリル（acrylated（meth）acrylics）、ポリエーテルアクリレート、アクリレート化ポリオレフィン及びこれらの組み合わせを含む、架橋又は重合アクリレート、又はこれらのメタクリレート類縁体である。

【０１２４】

好適なバインダーの他の例としては、ゼラチン、セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシルエチルセルロース、ヒドロキシルプロピルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、セルロースアセテート、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、グリコース、フルクトース、グリコーゲン、コラーゲン、デンプン、部分フッ素化熱可塑性フルオロポリマー及びこれらの組み合わせから選択される、ポリマー及びポリマー化材料を含むバインダーが挙げられるが、これらに限定されない。

【０１２５】

好ましくは、材料は低分子量のものであり、例えば２００℃以下の高温で容易に分解し、容易に除去することができる。

【０１２６】

非重合性（溶融性）バインダー材料は、例えば粒子として存在してもよく、例えばポリマー粒子上のコーティングとして存在していてもよい。バインダー粒子の粒径としては、例えば、１μｍ～１５０μｍ、好ましくは約５マイクロメートル～約５０マイクロメートル、最も好ましくは約１０マイクロメートル～約３０マイクロメートルが挙げられる。一実施形態では、これらの粒径は平均粒径（数平均）（D_{50}又は中央値）である。このような粒径は、粒子分析ソフトウェアを用いた顕微鏡法、又は顕微鏡で試料から得られた画像から決定することができる。一般に、バインダー粒子の平均粒径は、好ましくは、ポリマー粒子の平均粒径よりも大きく、例えば、２倍～１００倍、好ましくは２倍～１０倍である。

【０１２７】

バインダー材料の最適な量は、主に、２つの因子によって決定することができる。第１に、所望の寸法の層が形成可能となるようにバインダー材料の量は十分に多くするべきであり、すなわち、有効な量で存在しなければならない。第２に、この量は、仕上げプロセス中の物品の収縮を最小化し、バインダー材料の除去工程中に生じる、完成物品中の空洞を最小にするため、ポリマー含有量に対して最小化するべきである。固体組成物を使用することから、液体の３Ｄ印刷可能な組成物よりも高いポリマー濃度、例えば、（組成物の重量を基準として）９０重量％以下、又は更に９５重量％以下のポリマー含有量を使用し

てよい。典型的なバインダー材料の量としては、全組成物の重量に基づいて、約５重量％～約２０重量％、約８重量％～約１８重量％、例えば約１０重量％～約１５重量％の量が挙げられるが、これらに限定されない。

【０１２８】

重合性バインダー

好ましくは、バインダー材料は、反応性材料であり、より好ましくは重合性材料である。重合性バインダー材料を、３Ｄプリンタのエネルギー源に、重合開始剤を使用する場合は重合開始剤に、又はその両方に適合させる。重合開始剤はエネルギー源により活性化され得、それにより、重合性バインダー材料の重合を開始させる。エネルギー源から放出されたエネルギーへの３Ｄ印刷可能な組成物の曝露によって、３Ｄプリンタのエネルギー源から放出されたエネルギーに曝露された組成物の一部において、適切な速度での重合の進行が可能となるように、重合性バインダー材料を積層プロセスデバイス（３Ｄプリンタ）のエネルギー源又は重合開始剤に適合させる。例えば、エネルギー源がＵＶ光の場合、重合性バインダーは、ＵＶ光の照射により活性化して重合を開始する反応性基を有する。代替的に又は追加的に、組成物は、紫外線照射に反応性である光開始剤を含有してもよく、活性化した光開始剤は、次に、重合性バインダー中の反応性基を活性化させ、重合を開始させる。

【０１２９】

重合性バインダー材料の構造及び性質は、所望の結果を達成することができない場合を除いて、特に限定されない。重合が始まると、重合性バインダーは、分散したフルオロポリマー粒子との間でネットワークを形成し、フルオロポリマー粒子が重合したバインダーのネットワーク中に含有された、固化又はゲル化組成物をもたらす。この組成物は、すでに最終物品の三次元形状を有しているが、液体（分散媒体、例えば水）を含有することがあり、「グリーン体」と称される。次のことを考慮して、重合性バインダー材料の最適な量及びタイプを決定することができる。すなわち、バインダー材料の量は、好ましくは、層が作製される領域で固化するのに十分な量であり、すなわち、好ましくは、バインダー材料は、所望の寸法の固化した層を形成するのに有効な量で存在するということである。第２に、重合バインダーの量をフルオロポリマー含有量に対して最小にして、仕上げプロセス中の物品の収縮を最小化するか又は回避することができる。重合したバインダー材料を除去する際に生成した、完成した物品内の空洞の形成もまた、最小化又は更に回避することができる。フルオロポリマー分散体の安定性も考慮すべきであり、バインダー材料の量が多すぎると、フルオロポリマー分散体又は溶液の早すぎる凝集をもたらし得る。バインダー材料は、重合して、十分な強度の固体又はゲルを形成し、作製する物体の作製全体を通じて、寸法安定性を保持することができる。ただし、重合したバインダー材料は、完成した物品の寸法安定性には関与するものではなく、物品を寸法的に不安定にすることなく、仕上げプロセスに（好ましくは熱的に）除去することができる。重合性バインダー材料は、積層プロセスマシン内の条件下で迅速に重合することが望ましい。

【０１３０】

更に、重合したバインダーは、フルオロポリマーの溶融温度よりも低い温度で熱分解し、好ましくはこのような条件で燃焼させることができる。

【０１３１】

好ましくは、重合性バインダー材料は、３Ｄ印刷可能な組成物中に溶解又は分散している。一実施形態では、重合性バインダー材料は液体である。バインダー材料を溶解又は分散させるために、有機溶媒又は分散剤を使用するか、又は水のような水性媒体を使用することができる。有機溶媒又は分散剤は、好ましくは不活性であり、バインダー又は重合開始剤と重合も反応もしない。

【０１３２】

好適な重合性バインダー材料としては、重合性基、好ましくは末端基を有する、モノマー、オリゴマー又はポリマーが挙げられ、これらの材料は好ましくは液体であるか、又は液体、例えば水に分散又は溶解可能である。重合性末端基は、重合により電磁照射に対し

て反応性である基か、又は重合開始剤によって活性化され重合する基か、又はこれらの組み合わせを含む。

【０１３３】

好適な重合性バインダー材料としては、１つ以上のオレフィン系不飽和部位（unsaturation）を含む重合性基を有する化合物が挙げられる。例としては、１つ以上のエチレン性単位（すなわち、炭素－炭素不飽和部位）を含む末端基又は側基を有する化合物が挙げられる。例としては、ビニル基（例えば、$H_2C=CX-$基）、アリル基（例えば、$H_2C=CX-CX^1X^2-$）、ビニルエーテル基（例えば、$H_2C=CHX-O-$）、アリルエーテル基、例えば、（$H_2C=CX-CX^1X^2-O-$）及びアクリレート基（例えば、$H_2C=CH-CO_2-$）並びにこれらの組み合わせから選択される１種以上の基を含む末端基が挙げられる。式中、XはH、メチル、ハロゲン（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）又はニトリルを表し、X^1及びX^2は、各々独立してH、メチル、ハロゲン（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）又はニトリルを表す。好ましい実施形態では、X^2及びX^1は全てHであり、XはH又はCH_3を表す。例としては、エチレン基、ビニル基、アリル基が挙げられるが、これらに限定されない。好適な重合性基としては、一般式（Ｉ）～（ＶＩ）に対応する１つ以上の単位を含む末端基及び側基が挙げられるが、これらに限定されない。

$H_2C=C(X)-$ （Ｉ）

$H_2C=C(X)-O-$ （ＩＩ）

$H_2C=C(X)-CH_2-O-$ （ＩＩＩ）

$H_2C=C(X)-C(=O)-$ （ＩＶ）

$H_2C=CX-CO_2-$ （Ｖ）

$H_2C=C(X)-OC(O)-$ （ＶＩ）

【０１３４】

重合性バインダー材料の例としては、モノアクリレート及びモノメタクリレート、すなわち、アクリレート基又はメタクリレート基（例えば、$H_2C=CX-CO_2$基［式中、XはCH3である。］）を含む、１個の末端基又は側基を有する化合物が挙げられる。別の例としては、ポリアクリレート又はポリメチルアクリレート、すなわち、アクリレート基又はメタクリレート基を含む２個以上の末端基及び／又は側基を有する化合物が挙げられる。更に他の例としては、モノマー、オリゴマー及びポリマーアクリレートが挙げられる。オリゴマーアクリレートは、１～最大２５個の繰り返しモノマー単位を含む。ポリマーアクリレートは、２５個を上回る繰り返し単位を含む。更に、これらの化合物は、重合性アクリレートとなるための、少なくとも１個のアクリレート末端基又は側基を含む。このような、モノマー、オリゴマー、又はポリマーアクリレートの繰り返し単位の例としては、エトキシ（$-CH_2CH_2-O-$）単位及びプロポキシ（$-C_3H_6O-$）単位及びアクリレート単位並びにこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。エトキシ単位を含むアクリレートは、「エトキシル化アクリレート」とも称される。

【０１３５】

具体例としては、エトキシル化又はポリエトキシル化アクリレート、例えば、１つ、２つ又は３つのアクリル末端基又は側基を有するポリエチレングリコールが挙げられる。その他の例としては、酸素原子が１回以上介在し得るアルキル鎖又はアルキレン鎖に結合した１つ又は複数のアクリレート基を有するアクリレートが挙げられる。アクリレートとしては、モノアクリレート、ジアクリレート及びトリアクリレート並びにこれらの組み合わせ（これらのメタクリル等価物も含む。）が挙げられるが、これらに限定されない。具体例としては、エトキシル化（exthoxylated）トリアクリレート及びジアクリレート並びに対応するメタクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。具体例としては、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート（ＳＲ４１５）、ポリエチレングリコールジメタクリレート（ＳＲ２５２）、ポリエチレングリコールジアクリレート（ＳＲ３４４）、エトキシル化ビスフェニルＡジメタクリレート（ＳＲ９０３６Ａ）、エトキシル化ビスフェニルＡジメタクリレート（ＳＲ９０３８）が挙げられる。これらは、全て、Ｓａｒｔｏｍｅｒ Ａｍｅｒｉｃａｓ，Ｅｘｔｏｎ，ＰＡ，ＵＳＡから市販されている。

【０１３６】
本開示の一実施形態において、バインダー材料には、ポリエチレングリコールのジアクリレート若しくはトリアクリレート（triacrlyate）、又はポリエチレン（polylethlyene）グリコールのジアクリレート及びトリアクリレートの組み合わせが含まれる。
【０１３７】
重合性材料の全体組成は、重合した材料が液体であるか、又は溶媒中又は３Ｄ印刷可能な組成物に使用される分散媒体（例えば水）中に可溶であるように選択されてもよい。更に、重合性材料の全体的組成を選択して、３Ｄ印刷可能な組成物の他の成分との相溶性を調整するか、又は重合した材料の強度、可撓性及び均一性を調整することができる。更にまた、重合性材料の全体組成を選択して、焼結前の重合材料の燃焼特性を調整することができる。バインダー材料の様々な組み合わせが可能であり、当業者にとって利用可能である。異なる重合性バインダー材料の混合物を使用してもよい。例えば、架橋ネットワークを生成する、二官能性又は多官能性の重合性バインダー材料を含めてよい。好結果の構築には、典型的には、ある程度のグリーン体ゲル強度及び形状解像度が必要とされる。重合によって、より強固なネットワークが形成されるため、架橋手法は、多くの場合、より低いエネルギー線量で、より高いグリーン体ゲル強度を実現する。複数の重合性基を有するモノマーが存在すると、印刷ゾルが重合する際に形成されるゲル組成物の強度を高める傾向がある。複数の重合性基を有するモノマーの量は、グリーン体の可撓性及び強度を調整するために用いることができ、グリーン体の解像度及び最終物品の解像度を間接的に最適化することができる。
【０１３８】
以下において、例示的なバインダー材料は、上記の材料の代替物として又はそれらと組み合わせた場合に有用であると考えられている。
【０１３９】
例としては、アクリル酸、メタクリル酸、β－カルボキシエチルアクリレート及びモノ－２－（メタクリルオキシエチル）サクシネートが挙げられるが、これらに限定されない。バインダーとして使用するか、又はバインダー組成物を調製するための、例示的な重合（polymerization）ヒドロキシル含有モノマーとしては、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート及びヒドロキシブチルメタクリレートが挙げられる。アクリルオキシ及びメタクリルオキシ官能性ポリエチレンオキサイド、並びにポリプロピレンオキサイドもまた、重合性ヒドロキシル含有モノマーとして使用してもよい。
【０１４０】
例示的なラジカル重合性バインダー材料としては、モノ－（メタクリルオキシポリエチレングリコール）サクシネートが挙げられる。
【０１４１】
ラジカル重合性バインダー材料（光開始剤により活性化（activitatted）される）の別の例は、重合性シランである。例示的な重合性シランとしては、メタクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン、又はアクリルオキシアルキルトリアルコキシシラン（例えば、３－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、及び３－（メタクリルオキシ）プロピルトリエトキシシラン；３－（メタクリルオキシ）プロピルメチルジメトキシシラン、及び３－（アクリルオキシプロピル）メチルジメトキシシランとして；メタクリルオキシアルキルジアルキルアルコキシシラン又はアシルオキシアルキルジアルキルアルコキシシラン（例えば、３－（メタクリルオキシ）プロピルジメチルエトキシシラン）；メルカプトアルキルトリアルコキシシラン（例えば、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン）；アリールトリアルコキシシラン（例えば、スチリルエチルトリメトキシシラン）；ビニルシラン（例えば、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビ

ニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン）が挙げられる。

【０１４２】

２個の（メタ）アクリロイル基を含む例示的なモノマーとしては、１，２－エタンジオールジアクリレート、１，３－プロパンジオールジアクリレート、１，９－ノナンジオールジアクリレート、１，１２－ドデカンジオールジアクリレート、１，４－ブタンジオールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールＡジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレン／ポリプロピレンコポリマージアクリレート、ポリブタジエンジ（メタ）アクリレート、プロポキシル化グリセリントリ（メタ）アクリレート、及びカプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジアクリレートが挙げられる。

【０１４３】

３個又は４個の（メタ）アクリロイル基を有する例示的なモノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート（例えば、Ｃｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，Ｉｎｃ．（Ｓｍｙｒｎａ，ＧＡ，ＵＳＡ）から商品名ＴＭＰＴＡ－Ｎで、またＳａｒｔｏｍｅｒ（Ｅｘｔｏｎ，ＰＡ，ＵＳＡ）から商品名ＳＲ－３５１で市販）、ペンタエリスリトールトリアクリレート（例えば、Ｓａｒｔｏｍｅｒから商品名ＳＲ－４４４で市販）、エトキシル化（３）トリメチロールプロパントリアクリレート（例えば、Ｓａｒｔｏｍｅｒから商品名ＳＲ－４５４で市販）、エトキシル化（４）ペンタエリスリトールテトラアクリレート（例えば、Ｓａｒｔｏｍｅｒから商品名ＳＲ－４９４で市販）、トリス（２－ヒドロキシエチルイソシアヌレート）トリアクリレート（例えば、Ｓａｒｔｏｍｅｒから商品名ＳＲ－３６８で市販）、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートとの混合物（例えば、Ｃｙｔｅｃ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ，Ｉｎｃ．から、商品名ＰＥＴＩＡでテトラアクリレート対トリアクリレートの比が約１：１のもの、及び商品名ＰＥＴＡ－Ｋでテトラアクリレート対トリアクリレートの比が約３：１のものが市販）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（例えば、Ｓａｒｔｏｍｅｒから商品名ＳＲ－２９５で市販）及びジ－トリメチロールプロパンテトラアクリレート（例えば、Ｓａｒｔｏｍｅｒから商品名ＳＲ－３５５で市販）が挙げられるが、これらに限定されない。

【０１４４】

５個又は６個の（メタ）アクリロイル基を有する例示的なモノマーとしては、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（例えば、Ｓａｒｔｏｍｅｒから商品名ＳＲ－３９９で市販）及び六官能性ウレタンアクリレート（例えば、Ｓａｒｔｏｍｅｒから商品名ＣＮ９７５で市販）が挙げられるが、これらに限定されない。

【０１４５】

重合性バインダーとして使用するための例示的なモノマーとしては、直鎖状、分枝状又は環式構造を有するアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。好適なアルキル（メタ）アクリレートの例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ペンチル（メタ）アクリレート、２－メチルブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、４－メチル－２－ペンチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、２－メチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、２－オクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、３，３，５－トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソボルニ

ル（メタ）アクリレート、２－プロピルヘプチル（メタ）アクリレート、イソトリデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、２－オクチルデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート及びヘプタデカニル（メタ）アクリレートが挙げられるが、これらに限定されない。

【０１４６】

最適量のバインダー材料を、使用される具体的な系に適合させることができる。一般に、３Ｄ印刷可能な組成物中のバインダーの好適な量としては、１％～５０％、又は２％～２５％、又は１０％～２０％（組成物の総重量に基準とする重量百分率）の量が挙げられる。バインダーは仕上げ手順中に除去されるべき場合があり、バインダー材料はポリマー粒子に対して過剰に使用されるべきではない。物品の構造破壊が発生する場合があるためである（重合性バインダーを使用する場合、重合バインダー記事から削除する必要がある）。バインダー材料は、物品を形成するマトリックスを作製するのに有効な量で使用される。

【０１４７】

ポリマーの重合性バインダー材料に対する最適比は、バインダー材料のタイプ及び性質に依存し、典型的に、ポリマーの重合性バインダー材料に対する重量比としては、５：１～１：２、好ましくは４：１～１：１を挙げることができるが、これらに限定されない。

【０１４８】

いくつかの用途では、反応混合物における、バインダー材料のポリマー粒子に対する重量比を最小化することが有利であり得る。これにより、焼結物品の形成に先立って燃焼させる必要がある有機材料の分解生成物の量が低減する傾向がある。バインダーの量は、ポリマー粒子が焼結する速度にも依存し得る。焼結が迅速に進行すると、バインダー材料からの燃焼ガスが物品の内部に閉じ込められ、密度の低下又は表面欠陥につながることがある。この場合、酸化触媒を使用するか、又はバインダーの量を低減することができる。

【０１４９】

好ましくは、特定の重合性バインダー材料中のバインダー材料は、１００～５，０００ｇ／モルの重量を有するか、又は１００～５，０００ｇ／モルの分子量を有する重合性モノマー又はオリゴマーを含む。これにより、好都合な低粘度の３Ｄ印刷可能な組成物の形成が促進される。低分子量重合性バインダー材料はまた、高分子量材料よりも良好に水性分散体に溶解し得る。

【０１５０】

本明細書において検討される他の例示的な重合性バインダー材料としては、重合性基を有する材料が挙げられ、この重合性基としては、エポキシド、シラン及び重合してポリウレタンを形成可能な反応性成分（例えば、ヒドロキシル基、エステル基、イソシアネート基）が挙げられるが、これらに限定されない。

【０１５１】

他の添加剤

重合開始剤

３Ｄ印刷可能な組成物中に、重合性バインダー材料の重合を開始させる１種以上の重合開始剤が存在していてもよい。重合開始剤は、エネルギー源に曝露されると、例えば、紫外線若しくは電子ビーム又は熱に曝露されると、活性化される。可視光又は不可視光の照射により活性化する開始剤を光開始剤と称する。重合開始剤は、有機物であっても無機物であってもよい。重合開始剤は、当該技術分野において既知であり、市販されている。好ましくは、以下の部類の光開始剤が使用可能であり、すなわち、ａ）ラジカルが、ドナー化合物からの水素原子の引き抜きによって生成される二成分系、ｂ）２つのラジカルが開裂によって生じる一成分系が使用可能である。

【０１５２】

タイプ（ａ）による光開始剤の例は、典型的には、脂肪族アミンと組み合わせた、ベンゾフェノン、キサントン又はキノンから選択される部分を含有する。

【０１５３】
タイプ（ｂ）による光開始剤の例は、典型的には、ベンゾインエーテル、アセトフェノン、ベンゾイルオキシム又はアシルホスフィンから選択される部分を含有する。
【０１５４】
例示的なＵＶ開始剤としては、１－ヒドロキシシクロヘキシルベンゾフェノン（例えば、Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏｒｐ．，Ｔａｒｒｙｔｏｗｎ，ＮＹから商品名「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　１８４」で入手可能）、４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル－（２－ヒドロキシ－２－プロピル）ケトン（例えば、Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏｒｐ．から商品名「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　２５２９」で入手可能）、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン（例えば、Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏｒｐ．から商品名「ＤＡＲＯＣＵＲＥ　Ｄ１１１」で入手可能）及びビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキシド（例えば、Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ　Ｃｏｒｐ．から商品名「ＩＲＧＡＣＵＲＥ　８１９」で入手可能）が挙げられる。
【０１５５】
本開示の一実施形態において、重合開始剤は、アクリレートから選択される重合性バインダー材料とともに使用される。典型的には、重合開始剤は光開始剤であり、可視光又は不可視光の照射によって、好ましくは紫外線照射によって、活性化される。開始剤の最適量は、使用する系に依存する。典型的な量としては、使用する重合性バインダーの重量の、１～０．００５倍の量が挙げられるが、これらに限定されない。
【０１５６】
光開始剤によって、重合性バインダー材料の重合が開始される（start or initiate）。典型的な光開始剤の量としては、下限量：少なくとも０．０１重量％、又は少なくとも０．１重量％、又は少なくとも０．５重量％；上限量：最大で０．５重量％、又は最大で１．５重量％、又は最大で３重量％；範囲：０．０１重量％～３重量％、又は０．５重量％～１．５重量％（３Ｄ印刷可能な組成物の重量に対する重量％）の量が挙げられるが、これらに限定されない。
【０１５７】
可視光、又は紫外線照射のような不可視光により活性化される重合開始剤に代えて、熱的に又は化学線により活性化される開始剤を使用することも可能である。その場合、エネルギー源を適切に選択して、開始剤の活性化を可能にする。
【０１５８】
重合阻害剤
３Ｄ印刷可能な組成物はまた、重合反応を積層プロセスマシンのエネルギー源に曝露された領域に局在化させておくために、１種以上の重合阻害剤を含有してよい。このような重合阻害剤は、例えばラジカルスカベンジャーとして作用することにより、重合反応を遅くしたり、停止させたりする。紫外線を含む光照射による重合に対する阻害剤は、当該技術分野では「光阻害剤」として知られており、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ，Ｓｔ　Ｌｏｕｉｓ，ＭＯ，ＵＳＡから入手可能な、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール等の、市販の材料が挙げられる。阻害剤の最適量は、重合性バインダー材料、開始剤の系、及び使用されるエネルギー源に依存する。阻害剤の典型的な量としては、重合開始剤の量の０．９倍～０．００１倍の量（重量基準）が挙げられるが、これらに限定されない。
【０１５９】
フィラー、顔料、紫外線増強剤及び酸化触媒
３Ｄ印刷可能な組成物は、使用される３Ｄプリンタ及び熱により熱仕上げ処理に適合する場合、フィラー、顔料又は染料を更に含むことができる。フィラーとしては、炭化ケイ素、窒化ホウ素、硫化モリブデン、酸化アルミニウム、単素粒子（例えば、黒鉛又はカーボンブラック）、炭素繊維、カーボンナノチューブ、固形又は中空ガラス微小球を挙げることができるが、これらに限定されない。フィラーの含有量は、使用する系に最適化させ

ることができ、典型的に、使用されるポリマー及びバインダー材料に応じて、組成物の総重量を基準として、０．０１重量％～１０重量％、又は３０重量％以下、又は５０重量％以下であってよい。フィラーは、好ましくは、微粒子の形態をとり、３Ｄ印刷可能な組成物中での均一な分散が可能となるよう、十分に小さい粒径を有するべきである。３Ｄ印刷可能な組成物に適合するために、フィラー粒子は、有利には５００μｍ未満、好ましくは５０μｍ未満、又は更には５μｍ未満又は１μｍ未満の粒径を有する。

【０１６０】

顔料は、熱による後処理手順において加えられる温度、すなわち、少なくとも第１又は第２のポリマーの溶融温度で熱的に安定である必要がある。

【０１６１】

３Ｄ印刷可能な組成物には、エネルギーの照射エネルギーを増加させる成分もまた、含まれていてもよい。例えば、紫外線照射によって活性化することによる、紫外線増強剤（「蛍光増白剤」）が組成物中に含有されてもよい。紫外線増強剤は、紫外線及び紫色領域（通常３４０ｎｍ～３７０ｎｍ）の光を吸収し、青色領域（典型的に４２０ｎｍ～４７０ｎｍ）の光を蛍光により再放射させる化合物である。有用な蛍光増白剤は、Ｂｅｎｅｔｅｘ　ＯＢ－Ｍ１（Ｌａｋｅｆｉｅｌｄ　ｃｔ．Ｓｕｗａｎｅｅ，ＧＡ　３００２４）である。この紫外線増白剤はまた、エネルギー源からの放射線が、３Ｄ印刷可能な組成物を通って透過するのを制限すること、及び重合を局所的な領域へと制御することの一助にもなり得る。

【０１６２】

３Ｄ印刷可能な組成物中に酸化触媒を含有させて、熱による熱仕上げ手順の際に、バインダーの燃焼を促進することもできる。これは、より平滑な表面を生成すること、及び表面欠陥の形成を回避することの一助になり得る。焼結工程中に表面粒子が融合したときに、バインダー材料の燃焼が完了していない場合、閉じ込められた燃焼ガスが、焼結物品の表面上に微細気泡又は微細な亀裂の形成をもたらし得ると考えられる。酸化触媒は、表面上のポリマー粒子が融合する前に燃焼ガスが蒸発しているように、燃焼を促進し得る。酸化触媒は、例えば米国特許第４，１２０，６０８号に記載され、酸化セリウム又は他の金属酸化物を含む。酸化セリウムは、Ｎｙａｃｏｌ　Ｎａｎｏ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ　Ｉｎｃ．から市販されている。

【０１６３】

３Ｄ印刷可能な組成物の積層プロセス

３Ｄ印刷可能な組成物を積層プロセスマシン（３Ｄプリンタ）に入れ、積層プロセスに供して、第１及び第２のポリマー（存在する場合）、バインダー及び（使用される場合）分散媒体（例えば水）又は溶媒を含有する三次元物体を作製する。最適な濃度は、他の成分、例えばバインダー材料のタイプ及び量、ポリマーのタイプ及び量、並びに使用する３Ｄプリンタのタイプに依存し得る。フルオロポリマーの濃度が高すぎると、いくつかのタイプの３Ｄプリンタ、例えば、液槽重合又は光造形において、加工が困難であり得る粘稠な組成物の形成に至り得る。その場合、フルオロポリマー濃度を低下させることができ、又は、例えば、水、溶媒、若しくは別の分散媒体を添加することによって、組成物を希釈することができ、又は他の３Ｄ印刷方法は、ペースト等の、より粘稠な組成物を必要とし、例えば、ペースト押出物で動作するプリンタを必要とする。

【０１６４】

一般に、３Ｄ印刷可能な組成物は、特に非溶融加工性フルオロポリマーにおいて、（組成物の総重量に基準として）約５重量％～４５重量％、１０重量％～４０重量％、又は１５重量％～３５重量％のフルオロポリマーの量を有する組成物を含むが、これらに限定されない。一般に、３Ｄ印刷可能な組成物は、特に溶融加工性フルオロポリマーを除き、（組成物の総重量に基準として）約５重量％～４５重量％、１０重量％～４０重量％、又は１５重量％～３５重量％の第１のポリマーの量を有する組成物を含むが、これらに限定されない。

【０１６５】

一般に、３Ｄ印刷可能な組成物は、５重量％～５０重量％のバインダー材料、及び０重量％～７０重量％の水を含んでよい。

【０１６６】

ただし、成分の総量は１００重量％に相当する。

【０１６７】

第１のポリマーと第２のポリマーとの重量比は、９：１～１：９、好ましくは１：１～１：９、又は１：２～１：８、又は２：１～１：４～１：８の比率を含んでもよい。第１のポリマーの最小量は、全組成物の重量を基準として５重量％、好ましくは少なくとも１０重量％である。

【０１６８】

一実施形態では、バインダー除去後、及び分散媒体（存在する場合）の除去後に、５５重量％～９５重量％又は６０重量％～９０重量％の第２のポリマー、好ましくは非溶融加工性フルオロポリマーを含有する複合材料が形成される量が選択される。その実施形態では、複合体は、５重量％～４５重量％の第１のポリマー、好ましくはポリアリールエーテルケトン、好ましくはＰＥＥＫを含有してもよい。

【０１６９】

一実施形態では、バインダー除去後、及び分散媒体（存在する場合）の除去後に、５５重量％～９５重量％又は６０重量％～９０重量％の第１のポリマー、好ましくはポリアリールエーテルケトン、好ましくはＰＥＥＫを含有する複合材料が形成される量が選択される。その実施形態では、複合体は、５重量％～４５重量％の第２のポリマー、好ましくは非溶融加工性フルオロポリマーを含有してもよい。

【０１７０】

積層造形工程の後、得られた物品は、最終物品の全体形状をすでに有しているが、バインダー材料を含有しており、バインダー材料、例えば水又は溶媒ではない分散媒体を含有してもよい。この物品は、「第１のグリーン体」と称される。第１のグリーン体を３Ｄプリンタから取り出し、未反応組成物から分離することができる。未反応組成物は、廃棄又は再利用してよい。得られた物品は、ポリマー及びバインダー材料を含有する。３Ｄ印刷可能な組成物に重合性バインダーを使用した場合、物品は重合結合剤を含有する。したがって、本開示の一実施形態では、本明細書に記載されるような積層プロセスによって得ることができる、第１のポリマー（及び任意に第１及び第２のポリマーの成形複合体）とバインダー材料とを含有する物品が提供される。

【０１７１】

この物品（グリーン体）は、１０重量％～５０重量％の重合性又は重合バインダー材料を含んでよい。物品は、水を含む５重量％～５０％の分散媒体と、本明細書に記載される、１０重量％～９０重量％の第１のポリマー又は第１及び第２のポリマーと、を更に含有してよい。重量百分率は、物品の重量（１００％）を基準とするものであり、物品の成分の総量は１００％を超えない。第１のグリーン体はまた、水が分散媒体として使用された場合、「アクアゲル」と呼ばれることもある。グリーン体又はアクアゲルは、最終物品（バインダー除去後の物品）と同じ全体的形状を有するが、密度がより低く、剛性もより低く、より多孔質であり得る。

【０１７２】

溶媒又は分散媒体の除去

溶媒又は分散媒体は、グリーン体から除去されなければならない場合がある。この除去は、例えば室温での蒸発又は熱処理中の蒸発によって、溶媒又は分散媒体を蒸発させることによって行うことができる。例えば、乾燥は、室温、高温、又は真空下で、及びこれらの組み合わせにおいて行うことができる。乾燥は、加熱された空気又は加熱された気体（例えば、ブタン又はプロパン）により行われてもよい。乾燥はまた、制御湿度下、例えば５０％～９０％の一定の湿度下、又は湿度の制御低減下、例えば２４時間にわたる９０％から５０％への低減下で、行われてもよい。凍結乾燥を使用してもよい。誘電乾燥及び放射線による乾燥（例えば、材料内部に吸収されるマイクロ波、又はＩＲによる乾燥）も使

用してよい。誘電乾燥及び放射線による乾燥は、空気乾燥又は真空乾燥によって補助され得る。物品から溶媒／分散剤を緩徐かつ均質に除去することを可能にする乾燥レジメンを選択してもよい。

【０１７３】

大量の水が物品中に存在する場合、水と水より速く蒸発する溶媒とを交換する溶媒交換によって、水の除去を行うことができる。溶媒交換は、物品を交換溶媒に浸漬することによって行われてもよい。この溶媒交換は、数回繰り返される必要があり得る。

【０１７４】

溶媒又は分散媒体は、追加的又は代替的に、超臨界流体、好ましくは超臨界二酸化炭素（CO_2）による処理（例えば抽出）によって除去されてもよい。使用され得る他の超臨界流体としては、メタン、エタン、プロパン、エテン、プロペン、メタノール、エタノール又はアセトンが挙げられるが、これらに限定されない。

【０１７５】

分散媒体又は溶媒が超臨界流体と混和性でない場合、溶媒又は分散媒体は、典型的に超臨界流体で抽出する前に、超臨界流体と混和性である溶媒又は溶媒混合物と交換される。溶媒交換は、第１のグリーン体を交換溶媒に長時間浸漬し、次いで、溶媒を廃棄することによって行うことができる。これらの工程は、１回又は数回繰り返されてもよい。交換溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、メトキシエタノール、β－エトキシエタノール、メトキシプロパノール、ｉ－ブチルアルコール、ｓｅｃ－ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、シクロヘキサン、ヘプタン、ドデカン、ギ酸、酢酸、ヘキサン酸、イソヘキサン酸、オクタン酸、アセトアルデヒド、無水酢酸、アセトン、アセトニトリル、アセトフェノン、アセチルクロリド、アクロレイン、アセトニトリル、ベンゼン、ベンズアルデヒド、ベンゾニトリル、塩化ベンゾイル、２－ブタノン、ｎ－ブチルエーテル、カンファー、二硫化炭素、四塩化炭素、クロロアセトン、クロロベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサノン、１－デセン、ｐ－ジクロロベンゼン、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、２，２－ジメチルペンタン、ｐ－ジオキサン、酢酸エチル、アセト酢酸エチル、安息香酸エチル、炭酸エチル、クロロ酢酸エチル、クロロギ酸エチル、臭化エチレン、二ギ酸エチレン、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチルエーテル、ギ酸エチル、乳酸エチル、マレイン酸エチル、シュウ酸エチル、フェニル酢酸エチル、サリチル酸エチル、コハク酸エチル、硫酸エチル、フルフラール、１－ヘプトアルデヒド、２，５－ヘキサンジオン、インデン、イソプロピルエーテル、リモネン、酢酸メチル、安息香酸メチル、メチルシクロヘキサン、ギ酸メチル、サリチル酸メチル、硫酸メチル、ニトロベンゼン、ニトロエタン、ニトロメタン、ｏ－ニトロフェノール、ニトロトルエン、１－ニトロプロパン、２－オクタノン、チオキサン、パルアルデヒド、ペンタンアルデヒド、２－ピコリン、ピネン、プロピオンアルデヒド、ピリジン、サリチルアルデヒド、チオフェン、トルエン、トリアセチン、トリ－ｓｅｃ－ブチルベンゼン、及び２，２，３－トリメチルブタンが挙げられるが、これらに限定されない。

【０１７６】

好ましくは、交換溶媒は、アルコール（好ましくはアルカンアルコール（alkanoic alcohol））、エーテルアルコール又はポリエーテルアルコール、ポリオール、ポリエーテルポリオール、又はこれらの組み合わせである。交換溶媒は、好ましくは脂肪族であり、より好ましくは脂肪族及び非ハロゲン性である。

【０１７７】

超臨界流体による処理のために、物品は、典型的にオートクレーブ内に置かれる。流体は、流体の臨界温度を超える温度、及び流体の臨界圧よりも高い圧力で、オートクレーブ内にポンプ圧送される。流体を超臨界状態で維持するために必要とされる温度及び圧力は、追加量の流体をオートクレーブ内にポンプ圧送し、超臨界流体と溶媒／分散媒体との混合物を分離器容器に通気して圧力を解放することによって、オートクレーブ内で、溶媒交

換を完了させるのに十分な時間にわたって、維持される。抽出が完了又は終了すると圧力が解放され、超臨界流体を除去又は放出することができる。

【０１７８】

超臨界流体は、その臨界点よりも高い温度及び圧力における物質であり、明確な液相及び気相は存在しない。臨界点（又は臨界状態）は、液体及びその蒸気が共存し得る条件を示す相（液体－蒸気）平衡曲線の終点である。臨界温度T_c及び臨界圧力P_cによって定義される臨界点では、相境界が消滅する。CO_2の抽出条件は、３１℃の臨界温度及び７４ｂａｒの臨界圧より高い。超臨界抽出の原理及び実践に関する詳細は、例えば、参照によって本明細書に組み込まれる、ｖａｎ Ｂｏｍｍｅｌ，Ｍ．Ｊ．，ａｎｄ ｄｅ Ｈａａｎ，Ａ．Ｂ．Ｊ．Ｍａｔｅｒｉａｌｓ Ｓｃｉ．２９（１９９４）９４３－９４８，Ｆｒａｎｃｉｓ，Ａ．Ｗ．Ｊ．Ｐｈｙｓ．Ｃｈｅｍ．５８（１９５４）１０９９－１１１４、及びｃＨｕｇｈ，Ｍ．Ａ．ａｎｄ ｒｕｋｏｎｉｓ，Ｖ．Ｊ．Ｓｕｐｅｒｃｒｉｔｉｃａｌ Ｆｌｕｉｄ Ｅｘｔｒａｃｔｉｏｎ：Ｐｒｉｎｃｉｐｌｅｓ ａｎｄ Ｐｒａｃｔｉｃｅ．Ｓｔｏｎｅｈａｍ，ＭＡ，Ｂｕｔｔｅｒｗｏｒｔｈ－Ｈｅｉｎｅｍａｎｎ，１９８６に見出すことができる。

【０１７９】

バインダーの除去

溶媒又は水のような分散媒体を除去した後、得られる物品は、より少ない分散媒体又は溶媒を含有するか又は全く含有しないが、依然として（重合した）バインダー材料を含有することがある。

【０１８０】

このような物品は、第２のグリーン体と呼ばれることがある。このような物品は、溶媒除去又は分散媒体の除去後に得られたグリーン体と同じ全体形状を有する。このような物品は、１０重量％～３５重量％の重合性又は重合バインダー材料を含んでよい。物品は、水を含む０％～５％の分散媒体と、本明細書に記載される、１０％～９０％の第１のポリマー又は第１及び第２のポリマーと、を更に含有してよい。重量百分率は、物品の重量（１００％）を基準とするものであり、物品の成分の総量は１００％を超えない。

【０１８１】

（重合又は未重合）バインダー材料は、別個の加熱レジメンにおいて物品から除去されてもよく、又は溶媒／分散媒体を除去するための乾燥レジメンと並行して物品から除去されてもよい。都合がよいことに、この除去は、熱処理によって行われ、重合又は未重合バインダー材料を分解（例えば、酸化又は燃焼）及び／又は蒸発させる。温度は、典型的に、バインダー材料が除去されるが、物品の構造的一体性が影響を受けないように、すなわち、物品が溶融又は破壊されないように、選択される。複合材料の場合、温度と材料は、主要な量で存在するポリマーが複合材料の連続相を形成し、少量で存在するポリマーが分散ケースを形成し、例えば、小粒子の形態で存在し得るように選択される。

【０１８２】

熱処理は焼結を含んでもよく、このことは、物品がポリマーの融点を超えて加熱されることを意味する。焼結は、特に主要量で存在する場合、及び主相を形成する場合に、非溶融加工性フルオロポリマーのために行われてよい。材料の溶融粘度が高いため、融点を超えて加熱しても、物品の全体構造が変化しない場合がある。好ましくは、焼結は、後続の熱処理工程において行われる。追加の加熱工程では、第１又は第２のポリマーの溶融温度以上に昇温してもよい（「焼結」）。そのような温度では、ポリマー粒子は融合するが、ポリマーの溶融粘度が非常に高いため、物品はその全体的形状を維持する。焼結は、ポリマーの融点に対して最大２０℃、最大４０°、又は更には最大６０℃、又は更には６０℃より高い熱処理を伴ってもよく、特にフルオロポリマーは、焼結工程で実施されてもよい。

【０１８３】

熱処理は、第１のポリマーの融点よりも低い温度で行われるか、又は、特に第１のポリマーが少量（これは５０重量％未満、好ましくは３５重量％未満の量を意味する。）で存

在する場合には、第１のポリマーの融点よりも高い温度で行われてよい。

【０１８４】

バインダーの燃え切り及び焼結を制御して、バインダー材料が完全には燃え切れず、物品中に残留量が残存するようにすることができる。これはいくつかの用途で望ましい場合がある。分解したバインダー材料の残留物の存在により、特定の用途に望ましい場合があるいくつかの特性を、物品に付加することができる。加熱（燃え切り）及び焼結条件は、物品の構造及び組成に応じて変わり得る。別個の加熱工程の数、温度、加熱期間の持続時間、及び加熱間隔の数は、通常の実験によって最適化することができる。

【０１８５】

最終的な物品は、グリーン体と比較して幾分かの収縮が観察され得るが、典型的にはグリーン体と同じ形状を有する。積層プロセスマシンのプログラミング時には、制御及び試験運転を行うことにより、収縮量を考慮することができる。

【０１８６】

物品

本明細書で提供される方法により、第１のポリマーを含有する成形物品を作製することができる。成形物品は、１種以上のフィラー、又は１種以上の他の成分を含有し得る。一実施形態では、成形物品は、５０重量％～１００重量％の第１のポリマー、又は５５重量％～９５重量％の第１のポリマーを含む。

【０１８７】

本明細書で提供される方法により、第１及び第２のポリマーを含有する成形複合物品を提供することができる。成形物品は、第１及び第２のポリマーを５０％～１００％又は５５％～９５％含有してよい。一実施形態では、物品は、第１のポリマーを５重量％～４０重量％、及び第２のポリマーを９５重量％～６０重量％を含む。別の実施形態では、物品は、第１のポリマーを９０重量％～６０重量％、及び第２のポリマーを４０重量％～１０重量％を含む。物品は、１重量％～２０重量％の他の成分、例えばフィラーを更に含有してよい。組成物中の第１及び第２のポリマー並びに他の成分の総量は、合計１００重量％になるものである。

【０１８８】

本開示の方法及び組成物の利点は、第１のポリマー並びに第１及び第２のポリマーの複合材料を、成形ツールによる機械加工では製造できないであろう形状及びデザインを有する物品に成形できることである。この物品としては、本質的に中空構造を含む一体型物品が挙げられる。中空構造は、機械加工によって調製することができるが、ある程度までである。通常、中空構造は、いくつかの工程で作製され、例えば溶接により別個の部品を接合する。このような場合、肉眼で確認できる、継ぎ目（例えば、溶接継ぎ目）又は結合ラインが残る。本明細書で使用する「一体型物品」は、２個以上の部品が共に接合された接合部も境界面も有していない。一体型物品は、継ぎ目も結合ラインも有していない。本明細書にて提供される３Ｄ印刷可能な組成物を使用して、複雑な形状を有する一体型物品を作製することができる。例としては、本質的に中空の一体型物品が挙げられるが、これらに限定されない。本明細書で使用する「本質的に中空の物品」は、中空構造物又は中空構成部品（これらに限定されないが、例えば、連続した又は本質的に連続した表面を有する中空球、円柱、立方体又は角錐）を含む物品である。本明細書で使用する「本質的に連続した表面」は、表面を貫く１つ以上の開口部を含む。連続した表面のうち、好ましくは、４０％未満、又は３０％未満、より好ましくは１０％未満又は１％未満の表面領域が、表面を中空部内まで貫く１つ以上の開口部により中断されている。従来の機械加工によっては製造が困難又は不可能ですらあった、他の構造物としては、溶接継ぎ目のないハニカム構造体が挙げられる。更なる例としては、１つ以上のアンダーカットを有する一体型物品、例えば、１つ以上の開き又は開口部を有するが、開き若しくは開口部の内側又は開き若しくは開口部の後ろに、１つ以上のアンダーカットを更に含む一体型物品が挙げられる。

【０１８９】

大きな寸法及び小さい寸法の第１及び第２のポリマーの物品及び特に複合物品を製造す

ることができる。積層プロセスデバイスの寸法は、製造可能な物品の寸法に制限を設け得る。

【０１９０】

本明細書に記載の方法によって、寸法の小さい物品を製造することができる。例えば、１．０ｃｍよりも小さいか、又は更には０．７ｍｍよりも小さい最長軸（場合によっては、これも直径であり得る。）を有する物品を含む物品を調製することができる。一実施形態では、約０．０１ｍｍ～約１．０ｍｍ、又は０．７ｃｍ～１．５ｃｍの最長軸又は直径を有する小型物品を製造することができる。

【０１９１】

本明細書で提供される方法を用いて、より大きい物品、例えば、限定されないが、少なくとも１．１ｍｍの最小軸又は直径を有する物品を製造することもできる。本発明の方法はまた、１．０ｃｍ超、又は更には１０ｃｍ超、又は２０ｃｍ超である最長軸（場合によっては、これも直径であり得る。）を有する物品（例えば、限定されないが、１．０ｃｍ～５０ｃｍの最長軸又は直径を有する物品）を含む、より大きな物品を製造するためにも有用である。

【０１９２】

本明細書で提供される方法は、少なくとも１ｍｍ、好ましくは少なくとも２ｍｍの厚さ、例えば、限定されないが、１．１ｍｍ～２０ｃｍの壁厚を有する１つ又は複数の内壁又は外壁を備えた物品を製造するのに有用であり得る。物品は、厚さが異なる１つ以上の内壁又は外壁を有していてもよい。内壁は、物品内の空間を分割する物品の構造である。壁は、典型的に、長さ及び高さ及び幅を有する。幅は、壁の長さ及び高さよりも小さい寸法である。壁の厚さは、壁の幅に対応する。外壁は、物品の周囲壁であってもよい。

【０１９３】

所定の幾何学的形状の少なくとも１つの要素又は部分を有する物品を調製することができる。規定の幾何学的形状としては、円、半円、楕円、半球体、正方形、長方形、立方体、多角形（三角形、六角形、五角形及び八角形が挙げられるがこれらに限定されない）及び多面体が挙げられるが、これらに限定されない。形状は、角錐、直方体、立方体、円柱、半円柱、球体、半球体を含む。形状はまた、ダイヤモンド（２種の三角形の組み合わせ）のような異なる形状からなる形状を含む。例えば、ハニカム構造体は、幾何学的要素として数種類の六角形を含む。一実施形態では、幾何学的形状は、少なくとも０．５ｍｍ、又は少なくとも１ｍｍ、又は少なくとも２ｍｍ、又は少なくとも１ｃｍの軸又は直径を有する。

【０１９４】

その構成要素の物品は、１つ又は複数のチャネル、穿孔、ハニカム構造、本質的に中空の構造体、及びこれらの組み合わせを含んでもよい。そのような構造体は、平坦であっても、曲面であっても、球状であってもよい。

【０１９５】

物品の例としては、ベアリング（例えば、摩擦ベアリング又はピストンベアリング）、ガスケット、軸封部、リングリップシール、ウォッシャシール、Ｏリング、溝付きシール、バルブ及びバルブシート、コネクタ、蓋及び容器が挙げられるが、これらに限定されない。物品は、化学反応器、ねじ、アクチュエータ、はめば歯車、継手、ボルト、ポンプ、ミキサー、タービン、変圧器、電気絶縁体、押出機であってもよく、又は物品は上記の物品を含む他の物品の部品であってもよい。物品は、酸、塩基、燃料、炭化水素に対する耐性が要求される用途、非粘着特性が要求される用途、耐熱性が要求される用途、及びこれらの組み合わせにおいて、使用することができる。物品は、生体液が輸送される用途で使用されてもよい。物品は、そのような物品が炭化水素燃料又は生物液に曝露される用途で使用されてもよい。

【０１９６】

複合体

本開示の組成物及び方法により、他のポリマーのポリマー相中におけるポリマー粒子の

均質な分布の複合材料及び複合物品が提供される。均質な分布は、特に０．５μｍ～１５μｍの平均粒径の場合、マトリックス、特に第２のポリマー粒子、例えば、第２のポリマーの粒子の直径が、集団の平均粒径（数平均、中央値）の１００％以下、好ましくは５０％以下、又は２０％以下、好ましくは１０％未満である粒子集団における、狭い粒径分布によって判断することができる。均質な分布は、同時的に又は代替的に、ポリマー粒子の小さい平均粒径によって判断することができる。例えば、ポリマー相中のポリマー粒子の平均粒径は、ポリマー－ポリマー複合体の他のポリマーによって生み出される。典型的に、他のポリマーよりも多量に存在するポリマーは、他のポリマー上に連続的なポリマー相を形成し、その中に小さな粒子が分散されている。

【０１９７】

例えば、第２のポリマー粒子が第１のポリマー中に分散した、第１及び第２のポリマーの複合材料を調製することができる。第２のポリマーの粒径としては、５０μｍ未満、好ましくは２５μｍ未満、又は更には１５μｍ未満、又は１０μｍ未満、又は更に５μｍ未満の平均粒径が挙げられる。好ましくは、第２のポリマーは、非溶融加工可能なフルオロポリマー、例えば、ＰＴＦＥである。好ましくは、第２のポリマーの量は１０％～４０％である。好ましくは、連続相は、ポリアリールエーテルケトン、より好ましくはＰＥＥＫである。例えば、第２のポリマー粒子、特にＰＴＦＥポリマーの平均粒径は、複合体の総重量を基準として５重量％～４５重量％の複合体中の第２のポリマー、（複合体の総重量を基準として）９５重量％～６５重量％の第１のポリマー及び５重量％～１５重量％の第２のポリマーの量に関して、４０μｍ未満、好ましくは１５μｍ未満、又は更には１０μｍ未満、又は８μｍ未満であり得る。

【０１９８】

連続ポリマー相が第２のポリマーによって形成される実施形態では、第１のポリマーのポリマー粒子は、上述したような均質な粒径分布を有してもよく、又は代替的に若しくは追加的に、小さい平均粒径、例えば、５０μｍ未満、好ましくは２５μｍ未満、又は更には１５μｍ未満、又は１０μｍ未満、又は更には５μｍ未満の平均粒径を有してもよい。特に、複合材料の重量を基準として約５重量％～４５重量％の第１のポリマーの含有量、例えば、５重量％～４５重量％の第１のポリマーと９５重量％～３５重量％の第２のポリマーとを含有する複合体。好ましくは、第１のポリマーはポリアリールエーテルケトンであり、より好ましくはＰＥＥＫである。好ましくは、第２のポリマーは、非溶融加工性であり、より好ましくはＰＴＦＥである。

【０１９９】

粒径分布は、５００倍率又は８００倍率を使用した顕微鏡（ＳＥＭ）及び画像分析（例えば、１００粒子の粒子数）によって、決定することができる。

【０２００】

一実施形態では、複合材料は、５５重量％～９５重量％又は６０重量％～９０重量％の第２のポリマー、好ましくは非溶融加工性フルオロポリマーを含有する。その実施形態では、複合体は、５重量％～４５重量％の第１のポリマー、好ましくはポリアリールエーテルケトン、好ましくはＰＥＥＫを含有してもよい。

【０２０１】

一実施形態では、複合材料は、５５重量％～９５重量％又は６０重量％～９０重量％の第１のポリマー、好ましくはポリアリールエーテルケトン、好ましくはＰＥＥＫを含有する。その実施形態では、複合体は、５重量％～４５重量％の第２のポリマー、好ましくは非溶融加工性フルオロポリマーを含有してもよい。

【０２０２】

他方のポリマーによって作製された連続相における、一方のポリマーのポリマー粒子の、より均質な分布により、複合材料は、改善された機械的特性、例えば破断前の引張強度を有し得る。

【０２０３】

本明細書で提供される複合材料はまた、従来の方法によって物品又は他の物品に成形さ

れてもよい。

【０２０４】

次に、特定の例示的な実施形態のリストによって、本開示を更に例示する。実施形態のこのリストは、本開示を更に例示することを意図しており、列挙された特定の実施形態に本開示を限定することは意図していない。

【０２０５】

例示的実施形態のリスト

１．３Ｄ印刷可能な組成物であって、第１のポリマーの粒子と、第２のポリマーの粒子と、ポリマー粒子を結合して、積層プロセスデバイスのエネルギー源に曝露された組成物の一部に、粒子を含む層を形成することができる、少なくとも１種のバインダー材料と、を含み、第１のポリマーが、少なくとも２５０℃より高い融点又は７０℃より高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有するポリマーから選択され、第１のポリマーはフルオロポリマーではなく、第２のポリマーはフルオロポリマーである、組成物。

２．第１のポリマーが、少なくとも３２０℃を超える融点を有するポリマーから選択される、実施形態１に記載の組成物。

３．第１のポリマーが、少なくとも９０℃より高いガラス転移温度（Ｔｇ）を有する、実施形態１又は２のいずれかに記載の組成物。

４．第１のポリマーが、ポリアリールエーテルケトン（ＰＡＥＫ）、ポリフェニレンスルフィド（ＰＰＳ）、ポリフェニレンスルホン（ＰＰＳＯ２）、ポリアミド（polyamide、ＰＡ）、ポリイミド（polyimide、ＰＩ）、ポリアミドイミド（polyamide imide、ＰＡＩ）、及びポリエーテルイミド（polyether imide、ＰＥＩ）からなる群から選択される、実施形態１～３のいずれか１つに記載の組成物。

５．第１のポリマーが、ポリエーテルケトン（polyether ketone、ＰＥＫ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）、ポリエーテルケトンケトン（ＰＥＫＫ）、ポリエーテルエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＥＫ）、ポリエーテルエーテルケトンケトン（ＰＥＥＫＫ）、及びポリエーテルケトンエーテルケトンケトン（ＰＥＫＥＫＫ）から選択されるポリマーを含む、実施形態１～４のいずれか１つに記載の組成物。

６．第２のポリマーが、テトラフルオロエチレンホモポリマー、最大１重量％の全フッ素化α－オレフィンコモノマーを含有するテトラフルオロエチレンコポリマー、並びにポリマーの重量を基準として１重量％超かつ３０重量％以下の、全フッ素化コモノマー、部分フッ素化コモノマー及び非フッ素化コモノマーを含有する、テトラフルオロエチレンコポリマーからなる群から選択されるフルオロポリマーである、実施形態１～５のいずれか１つに記載の組成物。

７．第２のポリマーが、３７２℃及び５ｋｇの荷重で、１ｇ／１０分未満のメルトフローインデックス（ＭＦＩ　３７２／５）を有するフルオロポリマーである、実施形態１～６のいずれか１つに記載の組成物。

８．第２のポリマーが、３７２℃及び５ｋｇの荷重で、０．１ｇ／１０分未満のメルトフローインデックス（ＭＦＩ　３７２／５）を有するフルオロポリマーである、実施形態１～７のいずれか１つに記載の組成物。

９．第２のポリマーが、３７２℃及び５ｋｇの荷重で、１～５０ｇ／１０分のメルトフローインデックス（ＭＦＩ　３７２／５）を有するフルオロポリマーである、実施形態１～８のいずれか１つに記載の組成物。

１０．第２のポリマーが、ポリマーの重量を基準として１重量％超かつ３０重量％以下の、全フッ素化コモノマー、部分フッ素化コモノマー、及び非フッ素化コモノマーを含有する、テトラフルオロエチレンコポリマーであるフルオロポリマーであり、フルオロポリマーは２６０℃～３１５℃の融点を有する、実施形態１～９のいずれか１つに記載の組成物。

１１．バインダー材料が、重合性であり、積層プロセスデバイスのエネルギー源に曝露された組成物の一部において重合することによって、ポリマー粒子を結合してポリマー粒子を含む層を形成することができる、実施形態１～１０のいずれか１つに記載の組成物。

１２．バインダー材料が、アクリレート及びメタクリレートから選択される重合性基を含む、実施形態１～１１のいずれか１つに記載の組成物。

１３．バインダー材料が、５，０００ｇ／モル未満の分子量を有する、実施形態１～１２のいずれか１つに記載の組成物。

１４．バインダー材料が、エネルギー源への曝露時に溶融することによって、ポリマー粒子を結合して、積層プロセスデバイスのエネルギー源に曝露された組成物の一部においてポリマー粒子を含む層を形成することができる、実施形態１～１０のいずれか１つに記載の組成物。

１５．バインダー材料が、エネルギー源への曝露時に溶融することによって、ポリマー粒子を結合して、積層プロセスデバイスのエネルギー源に曝露された組成物の一部においてポリマー粒子を含む層を形成することができ、バインダー材料が、４０℃より高い、好ましくは６０℃より高い融点を有する炭化水素から選択され、第１のポリマー及び第２のポリマーの融点より低い温度で分解（燃焼）する、実施形態１～１０のいずれか１つに記載の組成物。

１６．組成物が分散体であり、少なくとも第２のポリマーの粒子が分散媒体中に分散している、実施形態１～１５のいずれか１つに記載の組成物。

１７．組成物が分散体であり、少なくとも第２のポリマーの粒子が分散媒体中に分散しており、分散媒体が水を含む、実施形態１～１６のいずれか１つに記載の組成物。

１８．組成物が分散体であり、第１及び第２のポリマーの粒子が分散媒体中に分散しており、分散媒体がバインダー材料を含む、実施形態１～１７のいずれか１つに記載の組成物。

１９．組成物が、押出可能なペーストである、実施形態１～１８のいずれか１つに記載の組成物。

２０．第１のポリマーの粒子が、約５０ｎｍ～５，０００ｎｍ、好ましくは５０ｎｍ～１，０００ｎｍ、より好ましくは５０ｎｍ～６００ｎｍ（ＩＳＯ　１３３２１（１９９６））の平均粒径を有する、実施形態１～１９のいずれか１つに記載の組成物。

２１．第１のポリマーが、３９０℃にて６０秒$^{-1}$で少なくとも０．１０ｋＮｓｍ$^{-2}$の溶融粘度（ＡＳＴＭ　Ｄ３８３５）を有する、実施形態１～２０のいずれか１つに記載の組成物。

２２．第２のポリマーの粒子が、２，０００ｎｍ未満、好ましくは約５０ｎｍ～１，５００ｎｍ、より好ましくは５０ｎｍ～１，０００ｎｍ、最も好ましくは５０ｎｍ～５００ｎｍの平均粒径（ＩＳＯ　１３３２１（１９９６））を有する、実施形態１～２１のいずれか１つに記載の組成物。

２３．（ｉ）少なくとも１つのエネルギー源を備える積層プロセスデバイスにおける積層プロセス内での実施形態１～２２のいずれか１つに記載の組成物を供することと、

（ｉｉ）組成物の少なくとも一部をエネルギー源に曝露して、ポリマー粒子及びバインダー材料を含む層を形成することと、

（ｉｉｉ）工程（ｉｉ）を繰り返して複数の層を形成して物品を作製することと、

を含む、ポリマー物品の製造方法。

２４．（ｉｖ）物品からバインダー材料を少なくとも部分的に除去することを更に含む、実施形態２３に記載の方法。

２５．組成物が分散媒体を含む分散体であり、方法が分散媒体を除去することを更に含む、実施形態２３又は２４に記載の方法。

２６．約５重量％～３５重量％のバインダー材料と、１０重量％～８０重量％の第１のポリマーと、１０重量％～８０重量％の第２のポリマーと、０重量％～１５重量％の水と、０重量％～３０重量％の他の成分と、を含み、成分の総量が１００重量％である、形成組成物を含む、実施形態２３に記載の方法によって得ることができる物品。

２７．バインダー材料が、重合されている、実施形態２６に記載の物品。

２８．バインダー材料が、アクリレート及びメタクリレートから選択される重合性基を含む、実施形態２６又は２７に記載の物品。

２９．バインダー材料が、４０℃より高い、好ましくは６０℃より高い融点を有する炭化水素から選択される、実施形態２６～２８のいずれか１つに記載の物品。
３０．組成物が分散体であり、少なくとも第２のポリマーの粒子がバインダー材料中に分散している、実施形態２６～２９のいずれか１つに記載の物品。
３１．５０％超の第２のポリマー及び最大４９％の第１のポリマーを含み、第１のポリマーの平均粒径が５０μｍ未満、好ましくは２５μｍ未満、又は更に１５μｍ未満、又は１０μｍ未満、又は更に５μｍ未満である、実施形態２４又は２５に記載の方法によって得ることができる複合材料。
３２．第１のポリマーが、ポリアリールエーテルケトン、好ましくはＰＥＥＫである、実施形態３１に記載の複合材料。
３３．第２のポリマーが、非溶融加工性である、実施形態３１又は３２に記載の複合材料。
３４．５０％超の第１のポリマーと最大４９％の第２のポリマーとを含み、第２のポリマーの平均粒径が５０μｍ未満、好ましくは２５μｍ未満、又は更に１５μｍ未満、又は１０μｍ未満、又は更に５μｍ未満である、実施形態２４又は２５に記載の方法によって得ることができる複合材料。
３５．第１のポリマーが、ポリアリールエーテルケトン、好ましくはＰＥＥＫである、実施形態３４に記載の複合材料。
３６．第２のポリマーが、非溶融加工性である、実施形態３４又は３５に記載の複合材料。
３７．実施形態３１～３６のいずれか１つに記載の複合材料を含む物品。

【０２０６】
本開示では、実施形態３７に記載の物品又は実施形態２６～３０に記載の物品の製造に使用するのに好適なコンピュータ可読三次元モデルを作製する方法であって、
（ａ）物品を表すデータをコンピュータに入力することと、
（ｂ）このデータを使用して、物品の製造に使用するのに好適である三次元モデルとして物品を表すことと、
を含む方法も提供される。

【０２０７】
データの入力は、（ａ）接触型３Ｄスキャナを使用して物品に接触させること、（ｂ）非接触３Ｄスキャナを使用してエネルギーを物品上に投射し、反射エネルギーを受け取ること、及び（ｃ）コンピュータ支援設計（computer-aided design、ＣＡＤ）ソフトウェアを使用して物品の仮想三次元モデルを生成すること、のうちの少なくとも１つを含む。

【０２０８】
本開示では、実施形態３７、及び２６～３０に記載の物品の製造に使用するのに好適なコンピュータ可読三次元モデルも提供される。

【０２０９】
本開示では、実施形態３７、及び２６～３０に記載の物品の製造に使用するのに好適な三次元モデルを表すデータを保存したコンピュータ可読記憶媒体も提供される。

【０２１０】
本開示は、実施例及び試験方法によって更に例示されるが、本開示が以下の試験及び実施例に限定されることを意図してはいない。

【０２１１】
試験手順
機械的特性：
ＡＳＴＭ　１７０８に従って、１２．７ｍｍ毎分で、機械的特性（引張及び破断伸び）を測定した。

【０２１２】
メルトフローインデックス（ＭＦＩ）
メルトフローインデックスは、メルトインデクサー（Ｇｏｔｔｆｅｒｔ，Ｗｅｒｋｓｔ

ｏｆｆｐｒｕｆｍａｓｃｈｉｎｅｎ　ＧｍｂＨ，Ｇｅｒｍａｎｙ製）を使用して、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　１１３３に従って、５ｋｇの荷重及び３７２℃の温度（ＭＦＩ　３７２／５）を用いて測定することができる。

【０２１３】

平均粒径：

分散体中のポリマー粒子の平均粒径は、ＩＳＯ　１３３２１（１９９６）に従って、Ｍａｌｖｅｒｎ　Ａｕｔｏｓｉｚｅｒ　２ｃを使用して、電子光散乱によって測定することができる。固体粒子の粒径は、平均として数平均（中央値）を使用して、顕微鏡検査及び撮像ソフトウェアによって分析することができる。

【０２１４】

固形分：

分散体の固形分（ポリマー含有量）は、ＩＳＯ　１２０８６に従って、重量測定法により決定することができる。不揮発性無機塩の補正は行わなかった。

【０２１５】

融点：

融点は、ＡＳＴＭ　Ｄ　４５９１に従って、ＤＳＣ（Ｐｅｒｋｉｎ　Ｅｌｍｅｒ示差走査熱量計（differential scanning calorimeter）Ｐｙｒｉｓ　１）により決定することができる。５ｍｇの試料を、１０℃／分の制御速度で３８０℃の温度まで加熱し、これによって第１の溶融温度を記録する。次いで、試料を１０℃／分の速度で３００℃の温度まで冷却した後、１０℃／分で３８０℃の温度まで再加熱する。第２の加熱期間に観察された融点を、本明細書においてポリマーの融点（一度溶融した材料の融点）と称する。

【０２１６】

フルオロポリマーの密度：

ＡＳＴＭ　Ｄ７９２－１３に従って密度を決定し、方法Ａを使用したが、水の代わりにｎ－ブチルアセテートを使用した（したがって、計算のために、２３℃の水の密度の代わりに、２３℃の酢酸ｎ－ブチルの密度を使用した）。この方法は、成形（及び焼結）フルオロポリマー及び成形組成物に適用することができる。得られた試料を採取し、物品から試料を切り出し、物品を構成する組成物の密度を決定した。

【０２１７】

ＡＳＴＭ　Ｄ４８９５－１５方法Ａの手順に従って、ＳＳＧ密度を決定した。ＳＳＧ密度は、原料又は非焼結フルオロポリマーとして使用されるフルオロポリマーを特徴付けるために使用することができる。

【０２１８】

ガラス転移温度：

ガラス転移温度（Ｔｇ）は、ＡＳＴＭ　３４１８に従って測定することができる。

【０２１９】

熱撓み温度：

熱撓み温度は、ＡＳＴＭ　Ｄ６４８に従って０．４５ＭＰａの荷重下で測定することができる。

【０２２０】

ＴＲ－１０：

温度反射温度（ＴＲ－１０）は、ＡＳＴＭ　Ｄ　１３２９に従って測定され得る。

【実施例】

【０２２１】

ＰＴＦＥ分散体（ＰＴＦＥ：固形分５８重量％、平均粒径：１９０ｎｍ、フッ素化乳化剤５０ｐｐｍ未満、非イオン性脂肪族安定化乳化剤のＰＴＦＥ含有量を基準として６％）、又は変性ＰＴＦＥ（ｍＰＴＦＥ、ＴＦＥ＋１，０００ｐｐｍのＰＰＶＥ）を瓶に量り取り、次いで、実験用ボトルローラーによって攪拌することによって、３Ｄ印刷可能な組成物を製造した。水及びＰＥＥＫ分散体（Ｖｉｃｔｒｅｘ　ｐｌｃ製ＶＩＣＯＴＥ　Ｆ８１４）を添加した。別の瓶において、バインダー材料（Ｓａｒｔｏｍｅｒ　Ａｍｅｒｉｃａ

ｓ，Ｅｘｔｏｎ，ＰＡ，ＵＳＡ製アクリレートＳＲ４１５、Ｓａｒｔｏｍｅｒ Ａｍｅｒｉｃａｓ，Ｅｘｔｏｎ，ＰＡ，ＵＳＡ製ＳＲ４３３、及び水を混合し、その後、光開始剤（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ，Ｓｔ Ｌｏｕｉｓ，ＭＯ，ＵＳＡ製ＢＨＴとＴＰＯ－Ｌ（エチル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィネート））と、蛍光増白剤（Ｍａｙｚｏ，Ｉｎｃ．Ｓｕｗａｎｅｅ，ＧＡ，ＵＳＡ製Ｂｅｎｅｔｅｘ ＯＢ－Ｍ１）と、を量り取り、添加し、次いで、実験用ボトルローラーで撹拌した。完全に混合したら、バインダー混合物を分散体及び混ぜ合わせた溶液にゆっくりと添加して、完成した印刷可能な調合物を形成し、その後、使用前に最低３０分間実験用ボトルローラーによって撹拌した。印刷可能な調合物を、プリンタ液槽に注入されるまで、連続的な圧延下で瓶に保管した。使用した各成分の量を表１に示す。

【０２２２】

【表１】

表1:

	C1	C2	C3	C4
材料	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)
SR 415	7	7	7	7
SR 344	7	7	7	7
脱イオン水	8.8	2.1	8.8	11.05
PTFE分散体	60	48	0	0
mPTFE分散体	0	0	60	64
VICOTE F814	31.2	49.9	31.2	24.95
TPO-L	0.288	0.288	0.288	0.288
BHT	0.1152	0.1152	0.1152	0.0576
OB-M1	0.0576	0.0576	0.0576	0

【０２２３】

印刷可能な溶液を清潔な液槽に注入し、プリンタ（各層を照明するために３８５ｎｍのＤＬＰプロジェクタを備えたＡＳＩＧＡ ＰＩＣＯ ２ ＨＤ ＳＬＡ型３Ｄプリンタ）に、粗面化ガラス製ビルドプレートを取り付けた。ボタンの形状（直径約１０ｍｍ、高さ１ｍｍ）の物品を印刷した。分散粒子とともに、重合バインダー及び水から作製された網状組織から、ボタンの形状のアクアゲルをプリンタ上に形成した。この高度に架橋された網状組織は、その中で分散粒子を結合し、様々な後処理工程を通じて、分散粒子を保持する。

【０２２４】

各印刷後、アクアゲル試料を脱イオン水中ですすぎ、未硬化組成物を除去し、残留する表面液体を軽圧下窒素ガス流によって吹き飛ばし、ＵＶ光下で３０秒間後硬化させた（４００ワットＥＣ電源を備えたＤｙｍａｘ光硬化システムＭｏｄｅｌ ２０００ Ｆｌｏｏｄ）。

【０２２５】

次いで、アクアゲルを室温で３０時間乾燥させた。次いで、乾燥したアクアゲルをオーブンに移して、バインダー材料を熱的に除去／分解した。オーブン（Ｄｅｓｐａｔｃｈ Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ Ｍｏｄｅｌ：ＲＡＦ １－４２－２Ｅ ＳＮ＃１９２０６６）内で、バインダーの燃え切りを行った。２２５°、２７５℃、３２５℃、及び３８０℃で、いくつかの加熱期間を含む加熱プログラムを実行した。

【０２２６】

得られたボタン形状の物品を、顕微鏡検査（エネルギー分散分光法（Energy Dispersive Spectroscopy、ＥＤＳ）を利用したＳＥＭ）及び後方散乱電子画像（Backscattered Electron Imaging、ＢＳＥＩ）によって分析した。試料を液体窒素下で破壊して試料を取得し、倍率５００倍又は倍率８００倍で画像を撮影した。複合材料は、ポリマーマトリック

ス（フルオロポリマーマトリックス）中のポリマー粒子（ＰＥＥＫ粒子）の非常に均質な分散を示した。平均粒径は１０μｍ未満であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	
B33Y 10/00	*(2015.01)*	B33Y	10/00
B33Y 70/10	*(2020.01)*	B33Y	70/10
B33Y 80/00	*(2015.01)*	B33Y	80/00

(72)発明者 バートウ，ジェフリー エヌ.
アメリカ合衆国，ミネソタ州 ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター
(72)発明者 ツェンティス，フェー
ドイツ，ノイス ４１４５３，カール－シュルツ－シュトラーセ １
(72)発明者 ゴットシャルク－ガウディヒ，ガブリエレ ハー.
ドイツ，ノイス ４１４５３，カール－シュルツ－シュトラーセ １
(72)発明者 ジアン，シュアン
アメリカ合衆国，ミネソタ州 ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター
(72)発明者 ヒンツァー，クラウス
ドイツ，ノイス ４１４５３，カール－シュルツ－シュトラーセ １
(72)発明者 ネルソン，ペル マイルズ
アメリカ合衆国，ミネソタ州 ５５１３３－３４２７，セント ポール，ポスト オフィス ボックス ３３４２７，スリーエム センター

審査官 関口 貴夫

(56)参考文献 国際公開第２０１７／０１４７８４（WO，Ａ１）
欧州特許出願公開第０２５９２１１６（ＥＰ，Ａ１）
国際公開第２０１２／００５１３３（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２９Ｃ ６４／００－６４／４０
Ｂ３３Ｙ １０／００、７０／００、８０／００