(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6612901号
(P6612901)

(45)発行日　令和1年11月27日(2019.11.27)　(24)登録日　令和1年11月8日(2019.11.8)

(51)Int.Cl.			F I	
B29C	64/314	(2017.01)	B２９C	64/314
B29C	64/153	(2017.01)	B２９C	64/153
B33Y	70/00	(2015.01)	B３３Y	70/00

請求項の数 8　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願2017-566645(P2017-566645)
(86)(22)出願日　平成28年6月22日(2016.6.22)
(65)公表番号　特表2018-525242(P2018-525242A)
(43)公表日　平成30年9月6日(2018.9.6)
(86)国際出願番号　PCT/US2016/038631
(87)国際公開番号　W02016/209870
(87)国際公開日　平成28年12月29日(2016.12.29)
審査請求日　令和1年5月13日(2019.5.13)
(31)優先権主張番号　62/183,327
(32)優先日　平成27年6月23日(2015.6.23)
(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　508171804
サビック　グローバル　テクノロジーズ　ベスローテン　フェンノートシャップ
オランダ国４６１２　ピーエックス・ベルゲン・オプ・ゾーム，プラスティクスラーン　１
(74)代理人　100105924
弁理士　森下　賢樹
(72)発明者　カリヤナラマン、ヴィスワナタン
アメリカ合衆国、４７６２０－９３６７、インディアナ州、マウント　バーノン、レクサン　レーン　１

最終頁に続く

(54)【発明の名称】粉末床溶融プロセスにおける非晶質ポリマーの製造可能性の向上

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
第１の非晶質ポリマーを少なくとも部分的に結晶性のポリマーの粉末組成物に転換するステップと、少なくとも部分的に結晶性のポリマー粉末組成物を粉末床溶融して、第２の非晶質ポリマーを含む三次元物品を形成するステップと、を含み、前記第１の非晶質ポリマーはポリカーボネートまたはポリエーテルイミドポリマーであり、結晶化転換ステップは、溶媒誘起結晶化、蒸気誘起結晶化、または可塑剤もしくは核形成剤誘起結晶化を含むことを特徴とする物品の製造方法。
【請求項２】
粉末床溶融が選択的レーザー焼結であることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項３】
第１の非晶質ポリマーが非晶質ポリカーボネートポリマー粉末であることを特徴とする請求項１乃至２のいずれかに記載の方法。
【請求項４】
少なくとも部分的に結晶性のポリカーボネートポリマーの粉末組成物が、非晶質ポリカーボネートポリマーを結晶性のポリカーボネートポリマーに転換することが可能な有機溶媒中に第１の非晶質ポリカーボネートポリマー粉末を浸漬するステップと；少なくとも部分的に結晶性のポリカーボネートポリマー粉末から有機溶媒を除去するステップと；平均粒径が１０～１００μｍである少なくとも部分的に結晶性のポリカーボネート粉末を回収するステップと、を含む溶媒誘起結晶化プロセスによって製造されることを特徴とする請

求項３に記載の方法。
【請求項５】
第１の非晶質ポリマーが非晶質ポリエーテルイミドポリマーであることを特徴とする請求項１乃至２のいずれかに記載の方法。
【請求項６】
フロー剤を少なくとも部分的に結晶性の粉末組成物に添加するステップをさらに含み、前記フロー剤は、水和シリカ、非晶質アルミナ、ガラス質シリカ、ガラス質ホスフェート、ガラス質ホウ酸塩、ガラス質オキシド、チタニア、タルク、マイカ、ヒュームド・シリカ、カオリン、アタパルジャイト、ケイ酸カルシウム、アルミナ、およびケイ酸マグネシウムまたは前記の少なくとも１つを含む組み合わせであることを特徴とする請求項１乃至５のいずれかに記載の方法。
【請求項７】
非晶質ポリマーを結晶性ポリマー粉末組成物に転換する前に、第１の非晶質ポリマーのサイズを平均粒径１０μｍ～２００μｍに低下させるステップをさらに含むことを特徴とする請求項１乃至６のいずれかに記載の方法。
【請求項８】
結晶性ポリマー粉末組成物を粉末床溶融させる前に、結晶性ポリマー粉末組成物のサイズを低下させて、平均粒径を１０μｍ～１００μｍに減少させるステップをさらに含むことを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【背景技術】
【０００１】
粉末床溶融は、粉末床の領域を熱エネルギー選択的に溶融する付加製造プロセスである。粉末床溶融プロセスにて非晶質ポリマー粉末を採用するのは、一般に該粉末が鋭い融点を有さないことから困難である。代わりに、それらは、一般に段階的な融解範囲を有する。この特性は、粉末床溶融プロセスにて、印加した熱エネルギー源（例えばレーザービーム）をエネルギービームが床を打つ周囲の領域に不都合に消散させる。この熱エネルギーの望ましくない消散は、加工を不安定にし得るのに加えて、製造される意図した三次元物品における特徴分解能を不十分なものとし得る。しかしながら、ポリカーボネートまたはポリエーテルイミドなどの大多数の非晶質ポリマーは、低い収縮特性を有し、該特性は、製造される最終的な物品での反りを低くし得る。したがって、非晶質ポリマーの粉末床溶融プロセスでの使用を可能にする方法が当分野で未だ求められている。
【発明の概要】
【０００２】
上記のおよび他の特徴は、以下の図面および詳細な説明によって例示される。
【０００３】
一実施形態は物品の製造方法である。該方法は、第１の非晶質ポリマーを少なくとも部分的に結晶性のポリマーの粉末組成物に転換するステップと、少なくとも部分的に結晶性のポリマー粉末組成物を粉末床溶融して、第２の非晶質ポリマーを含む三次元物品を形成するステップと、を含む。
【０００４】
上記方法で製造された物品も本明細書に記載されている。
【０００５】
上記のおよび他の特徴は、以下の詳細な説明、実施例、および特許請求の範囲によって例示される。
【発明を実施するための形態】
【０００６】
非晶質ポリマーを少なくとも部分的に結晶性のポリマーの粉末組成物に転換するステップと、少なくとも部分的に結晶性のポリマー粉末組成物を粉末床溶融して、三次元物品を形成するステップとを含む方法が本明細書に開示される。該方法は、以下の利点の１つ以

上を有し得る。例えば、この方法は、結晶性の高分子材料が粉末床にあることにより、鋭い融点および優れた溶融挙動を示すことができ、製造した物品での優れた次元制御および特徴の分解能が得られる。また、ポリマー材料の結晶性の性質によって、加工が容易となる。加えて、これらの結晶性高分子材料を使用することで、対応する非晶質高分子材料の溶融に比べて必要とされる溶融エネルギーが低くなる。そして、粉末床での溶融後に、これらの結晶性の高分子材料が非晶質形態に戻って、収縮挙動がより少なくなり、それ故に必要な冷却時間が少なくなる。これによって、製造した物品が反る機会が少なくなる。ポリカーボネートおよびポリエーテルイミドのような、第１の非晶質ポリマーが透明である場合、透明な三次元の物品が製造できる。

【０００７】

本明細書で「第１の非晶質ポリマー」とは、溶媒誘起結晶化（ＳＩＮＣ）、蒸気誘起結晶化（ＶＩＮＣ）；または可塑剤もしくは核形成剤（有機または無機）誘起結晶化、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせの結晶化プロセスを含むがこれらに制限されない方法によって結晶性ポリマー材料に少なくとも部分的に転換できるいずれの非晶質ポリマーも指し、該結晶性ポリマー材料が粉末床溶融されて、第２の非晶質ポリマーからなる三次元物品が形成される。その後、結晶性ポリマーの粉末組成物は、該ポリマーの融点を超えて加熱した後、第２の非晶質ポリマーに戻り、これによって、非晶質ポリマー材料から作られた三次元物品を有する上述の利点が得られる。以下に述べる非晶質ポリカーボネートおよび非晶質ポリエーテルイミドが、これらの非晶質ポリマーの例である。異なる非晶質ポリマーの組み合わせもここでは使用できる。

【０００８】

本明細書で「第２の非晶質ポリマー」とは、溶媒誘起結晶化（ＳＩＮＣ）、蒸気誘起結晶化（ＶＩＮＣ）；または可塑剤または核形成剤（有機または無機）誘起結晶化、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせの結晶化プロセスを含むプロセスによって、上記で定義される第１の非晶質ポリマーを、結晶性ポリマー材料に少なくとも部分的に転換することによって形成されたいずれの非晶質ポリマーも指し、その後該結晶性ポリマー材料が粉末床溶融されて、この第２の非晶質ポリマーから作られた三次元物品が形成される。結晶性ポリマーの粉末組成物は、ポリマーの融点を超えて加熱した後、この第２の非晶質ポリマーに戻り、これによって、非晶質ポリマー材料から作られた三次元物品を有する利点が得られる。一部の実施形態では、第２の非晶質ポリマーは、第１の非晶質ポリマーと同じ非晶質構造を有し得る。他の実施形態では、第２の非晶質ポリマーは、第１の非晶質ポリマーと同じ非晶質構造を有しない。それは、異なる非晶質構造を有し得る。代替として、または加えて、第２の非晶質ポリマーは、第１の非晶質ポリマーと異なる質量平均分子量を有し得る。

【０００９】

本明細書で「を含む少なくとも部分的に結晶化する」とは、第１の非晶質ポリマーを結晶性ポリマーに転換するのに適した結晶化プロセスを採用するいずれのプロセスも指す。これらプロセスには、溶媒誘起結晶化（ＳＩＮＣ）、蒸気誘起結晶化（ＶＩＮＣ）；可塑剤または核形成剤（有機または無機）誘起結晶化、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせが含まれるがこれらに制限されない。また、そのようなプロセスは、結晶性ポリマー材料へのサイズ減少プロセス、結晶性ポリマー材料の冷却または結晶性ポリマー材料への他の材料の添加、またはその他のステップなどの他のステップも含む。「少なくとも部分的に」とは、非晶質ポリマーのすべてではなく、一部のみ、結晶形態へ転換する必要があることを意味する。この文脈上での「少なくとも部分的に」の典型的な実施形態としては、第１の非晶質ポリマーの１００質量％が結晶性ポリマーに転換されること；第１の非晶質ポリマーの８０質量％～１００質量％が結晶性ポリマーに転換されること；第１の非晶質ポリマーの９０質量％～１００質量％が結晶性ポリマーに転換されること；または第１の非晶質ポリマーの９５質量％～１００質量％が結晶性ポリマーに転換されることが挙げられる。本明細書で「非晶質ポリマー」および「結晶性ポリマー」とは、ポリマー分野でのそれらの通常の意味を指す。例えば、非晶質ポリマーでは、分子がランダムに配向

することができ、調理したスパゲティとよく似たように絡み合うことができ、該ポリマーは、ガラス状の透明な外観を有し得る。結晶性ポリマーでは、ポリマー分子が、未調理のスパゲティとよく似たように、秩序領域で共に整列することができる。ポリマー分野では、結晶性ポリマーの一部の種類が時に半結晶性ポリマーと称される。本明細書で「結晶性ポリマー」とは、結晶性ポリマーおよび半結晶性ポリマーの両方を指す。

【００１０】

本明細書で「溶媒誘起結晶化」（ＳＩＮＣとも称する）とは、非晶質ポリマーが溶媒または非溶媒を用いて結晶化される当分野でのいずれのプロセスも指す。

【００１１】

本明細書で「蒸気誘起結晶化」（ＶＩＮＣとも称する）とは、非晶質ポリマーが溶媒の蒸発または溶媒蒸気への曝露により結晶化される当分野でのいずれのプロセスも指す。

【００１２】

本明細書で「可塑剤または核形成剤（有機または無機）誘起結晶化」とは、非晶質ポリマーが、いずれの可塑剤またはいずれの核形成剤（有機または無機）を用いて結晶化を誘導することによって結晶化される当分野でのいずれのプロセスも指す。

【００１３】

「粉末床溶融」は、すべてのレーザー焼結およびすべての選択的レーザー焼結プロセス並びに他の粉末床溶融プロセス並びにＡＳＴＭ　Ｆ２７９２－１２ａによって定義される他の粉末床溶融技術を指すのに使用される。

【００１４】

例えば、粉末組成物の焼結は、レーザーによって生じたもの以外の電磁放射線の照射で、例えば、阻害剤、吸収体、サセプタ、または電磁放射線の選択的な利用によって（例えば、マスクまたは方向づけられたレーザービームの使用によって）焼結の選択性をもたらして、達成することができる。電磁放射線のいずれの他の適した供給源も使用することができ、例えば、赤外線放射供給源、マイクロ波発振器、レーザー、放射ヒーター、照明器具、またはそれらの組み合わせが挙げられる。ある実施形態では、選択的マスク焼結（「ＳＭＳ」）技術を使用して本発明の三次元物品を製造してもよい。ＳＭＳプロセスのさらなる説明については、例えば、遮蔽マスクを使用して赤外線放射を選択的にブロックし、粉末層の一部の選択的な照射をもたらすＳＭＳ機を記載する米国特許第６，５３１，０８６号明細書を参照されたい。ＳＭＳプロセスを使用して本発明の粉末組成物から物品を製造する場合、粉末組成物の赤外吸収特性を向上させる１つ以上の材料を粉末組成物中に含めることが望ましいことであり得る。例えば、粉末組成物は、１つ以上の熱吸収体または暗色材料（例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、または炭素繊維）を含むことができる。

【００１５】

これらの粉末組成物を粉末床溶融結合することによって製造されたすべて三次元製品も本発明に含まれる。製品の層ごとの製造後、製品は、優れた解像度、耐久性、および強度を示し得る。これらの製品は、プロトタイプとしての使用、最終製品としての使用、加えて最終製品のための鋳型としての使用を含めた幅広い種類の用途を有し得る。

【００１６】

特に、粉末床溶融結合した（例えばレーザー焼結した）物品は、レーザー焼結プロセスを含めたいずれの適した粉末床溶融結合プロセスも用いて、粉末組成物から製造できる。これらの物品は、ある実施形態では高分子マトリックス全体にわたって分散した強化粒子を有する高分子マトリックスを含む複数の積層し、付着した焼結層を含むことができる。レーザー焼結プロセスは十分に周知であり、ポリマー粒子の選択的な焼結に基づき、ポリマー粒子の層が短時間レーザー光に曝され、レーザー光に曝されたポリマー粒子が互いに結合する。ポリマー粒子の層の連続的な焼結によって三次元物体が製造される。選択的レーザー焼結プロセスについての詳細は、例として、米国特許第６，１３６，９４８号明細書および国際公開第号９６／０６８８１号に記載されている。しかしながら、本明細書に記載された粉末は、先行技術の他のラピッドプロトタイピングまたは迅速生産処理、特に

上述したもので使用し得る。例えば、該粉末は、特に、米国特許第６，１３６，９４８号明細書または国際公開第９６／０６８８１号に記載のＳＬＳ（選択的レーザー焼結）プロセスで、国際公開第０１／３８０６１号に記載のＳＩＢプロセス（粉末の結合の選択的阻害）で、欧州特許出願公開第０４３１９２４号明細書に記載の３Ｄ印刷で、または独国特許出願公開第１０３１１４３８号明細書に記載のマイクロ波プロセスで粉末から成型品を製造するために使用し得る。引用した明細書、特にそれらに記載のプロセスは、参照により本発明のこの説明に明確に組み込まれる。

【００１７】

該方法の一部の実施形態では、付加製造プロセスによって、複数の層が予めセットされたパターンで形成される。付加製造という観点で使用される「複数」には、５以上の層が含まれる。層の最大数は、例えば、製造される物品のサイズ、使用される技術、使用される装置の性能、および最終的な物品にて望まれるディテールのレベルなどの検討事項によって大きく変動し得、決定し得る。例えば、５～１００,０００の層を形成してもよく、５０～５０,０００の層を形成してもよい。

【００１８】

本明細書で、「層」は、少なくとも所定の厚さを有する、規則正しいまたは不規則ないずれの形状も含む便宜の用語である。一部の実施形態では、サイズおよび配置の二次元が予め定められ、一部の実施形態では、層のすべての三次元のサイズおよび形状が予め定められる。各層の厚さは、付加製造の方法および粒径に応じて幅広く変動し得る。一部の実施形態では、形成された各層の厚さは、前の層または後の層と異なる。一部の実施形態では、各層の厚さは同じである。一部の実施形態では、形成された各層の厚さは５０μｍ～５００μｍである。

【００１９】

予めセットされたパターンが、当分野で既知の望ましい物品の三次元デジタル表現から決定でき、以下にさらに詳細に説明する。

【００２０】

本明細書での粉末床溶融した物品の溶融した層は、選択的レーザー焼結処理に適したいずれの厚さのものであり得る。複数の層が、それぞれ平均で、好ましくは少なくとも５０μｍの厚さ、より好ましくは少なくとも８０μｍ厚さ、およびさらにより好ましくは少なくとも１００μｍの厚さであり得る。好ましい実施形態では、複数の焼結層が、それぞれ平均で、好ましくは５００μｍ未満の厚さ、より好ましくは３００μｍ未満の厚さ、さらにより好ましくは２００μｍ未満の厚さであり得る。したがって、一部の実施形態での層は、５０～５００、８０～３００、または１００～２００μｍの厚さであり得る。選択的レーザー焼結以外の層ごとの粉末床溶融プロセスを用いて本発明の粉末組成物から製造した三次元物品は、上記のものと同一であっても異なっていてもよい厚さの層を有し得る。

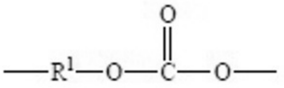
【００２１】

非晶質ポリマーの２つの例としては、ポリカーボネートポリマーおよびポリエーテルイミドポリマーが挙げられる。

【００２２】

本明細書で「ポリカーボネート」とは、下式（１）の繰り返しカーボネート構造単位を有するポリマーまたはコポリマーを意味する。

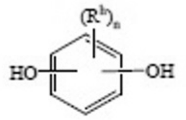
【化１】



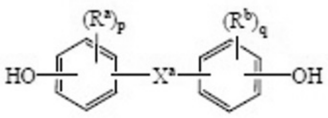
(1)

式中、R^1基の総数の少なくとも６０％が芳香族であるか、またはR^1はそれぞれ少なくとも１個のC_{6-30}芳香族基を含有する。具体的には、R^1はそれぞれ、下式（２）の芳香族ジヒドロキシ化合物または下式（３）のビスフェノールなどのジヒドロキシ化合物から誘導し得る。

【化２】



(2)



(3)

式（２）中、R^hはそれぞれ独立に、ハロゲン原子、例えば臭素、C_{1-10}アルキルなどのC_{1-10}ヒドロカルビル基、ハロゲン置換C_{1-10}アルキル、C_{6-10}アリール、またはハロゲン置換C_{6-10}アリールであり、ｎは０～４である。

【００２３】

式（３）中、R^aおよびR^bはそれぞれ独立に、ハロゲン、C_{1-12}アルコキシ、またはC_{1-12}アルキルであり、ｐおよびｑは、それぞれ独立に０～４の整数であり、ｐまたはｑが４未満である場合、環のそれぞれの炭素の価数が水素で満たされている。一実施形態では、ｐおよびｑはそれぞれ０であるか、またはｐおよびｑはそれぞれ１であり、R^aおよびR^bは、それぞれ、各アリーレン基上のヒドロキシ基に対してメタ配置であるC_{1-3}アルキル基、具体的にはメチルである。X^aは、２つのヒドロキシ置換芳香族基を結合する架橋基であり（各C_6アリーレン基の架橋基およびヒドロキシ置換基は、C_6アリーレン基上で互いに対してオルト、メタ、またはパラ（具体的にはパラ）に配置されている）、例えば、単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（Ｏ）－、－Ｓ（Ｏ）$_2$－、－Ｃ（Ｏ）－、またはC_{1-18}有機基であり、該C_{1-18}有機基は、環式または非環式の、芳香族または非芳香族であり得、ハロゲン、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、またはリンなどのヘテロ原子をさらに含み得る。例えば、X^aは、置換または非置換C_{3-18}シクロアルキリデン；式-Ｃ（R^c）（R^d）-のC_{1-25}アルキリデン（R^cおよびR^dはそれぞれ独立に水素、C_{1-12}アルキル、C_{1-12}シクロアルキル、C_{7-12}アリールアルキル、C_{1-12}ヘテロアルキル、または環式C_{7-12}ヘテロアリールアルキル）；または式-Ｃ（＝R^e）-の基（R^eは二価C_{1-12}炭化水素基）であり得る。

【００２４】

使用できるジヒドロキシ化合物の一部の実例は、例えば国際公開第２０１３／１７５４４８Ａ１号、米国特許出願公開第２０１４／０２９５３６３号明細書、および国際公開第２０１４／０７２９２３号に記載されている。

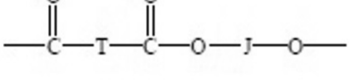
【００２５】

特定のジヒドロキシ化合物としては、レゾルシノール、２,２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（「ビスフェノールＡ」または「ＢＰＡ」（式（３）中、A^1およびA^2のそれぞれがｐ－フェニレンであり、Y^1がイソプロピリデンである）、３,３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フタルイミジン、２－フェニル－３,３’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フタルイミジン（Ｎ－フェニルフェノールフタレインビスフェノール、「ＰＰＰＢＰ」、または３,３－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－２－フェニルイソインドリン－１－オンとしても既知）、１,１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）シクロヘキサン、および１,１－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）－３,３,５－トリメチルシクロヘキサン（イソホロンビスフェノール）が挙げられる。

【００２６】

本明細書で「ポリカーボネート」は、カーボネート単位とエステル単位とを含むコポリマー（「ポリ（エステル－カーボネート）」、ポリエステル－ポリカーボネートとしても既知）も含む。ポリ（エステル－カーボネート）は、式（１）の繰り返しカーボネート鎖単位に加えて、下式（４）の繰り返しエステル単位をさらに含有する。

【化３】



(4)

式中、Ｊはジヒドロキシ化合物（その反応性誘導体を含む）から誘導される二価の基であり、例えば、C_{2-10}アルキレン、C_{6-20}シクロアルキレンC_{6-20}アリーレン

、またはポリオキシアルキレン基（アルキレン基は、２～６個の炭素原子、具体的には、２、３、または４個の炭素原子を含有）であり得；Ｔは、ジカルボン酸（その反応性誘導体を含む）から誘導される二価の基であり、例えば、C_{2-20}アルキレン、C_{6-20}シクロアルキレン、またはC_{6-20}アリーレンであり得る。異なるＴ基またはＪ基の組み合わせを含むコポリエステルを使用できる。ポリエステル単位は分岐状または直線状であり得る。

【００２７】

特定のジヒドロキシ化合物としては、式（２）の芳香族ジヒドロキシ化合物（例えばレゾルシノール）、式（３）のビスフェノール（例えばビスフェノールＡ）や、エタンジオール、ｎ－プロパンジオール、ｉ－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－シクロヘキサンジオール、１，６－ヒドロキシメチルシクロヘキサンなどのC_{1-8}脂肪族ジオール、または前記ジヒドロキシ化合物の少なくとも１つを含む組み合わせが挙げられる。使用できる脂肪族ジカルボン酸としては、C_{6-20}脂肪族ジカルボン酸（末端のカルボキシル基を含む）、具体的にはデカン二酸（セバシン酸）などの直鎖C_{8-12}脂肪族ジカルボン酸；およびドデカン二酸（ＤＤＤＡ）などのα，ω－C_{12}ジカルボン酸が挙げられる。使用できる芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、１，６－シクロヘキサンジカルボン酸、または前記酸の少なくとも１つを含む組み合わせが挙げられる。イソフタル酸とテレフタル酸との質量比が９１：９～２：９８であるイソフタル酸およびテレフタル酸の組み合わせが使用できる。

【００２８】

具体的なエステル単位としては、エチレンテレフタレート単位、ｎ－プロピレンテレフタレート単位、ｎ－ブチレンテレフタレート単位、イソフタル酸とテレフタル酸とレゾルシノールから誘導されるエステル単位（ＩＴＲエステル単位）、並びにセバシン酸およびビスフェノールＡから誘導されるエステル単位が挙げられる。ポリ（エステル－カーボネート）中のエステル単位とカーボネート単位とのモル比は広く変動し得、例えば１：９９～９９：１、具体的には、１０：９０～９０：１０、より具体的には、２５：７５～７５：２５、または２：９８～１５：８５である。

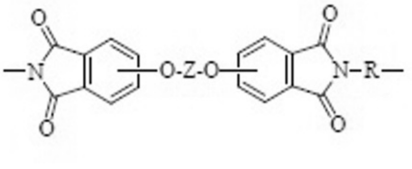
【００２９】

クロロホルム中２５℃で決定されるポリカーボネートの固有粘度、は、０．３～１．５ｄｌ／ｇｍ、具体的には０．４５～１．０ｄｌ／ｇｍであり得る。架橋スチレン－ジビニルベンゼンカラムを用い、ポリカーボネート参照物に対して較正したゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）によって測定したポリカーボネートの質量平均分子量は、５，０００～２００，０００Ｄａ、具体的には１５，０００～１００，０００Ｄａであり得る。ＧＰＣ試料は、１ｍｇ／ｍｌの濃度で調製され、流速１．５ｍｌ／分で溶出される。

【００３０】

「ポリエーテルイミド」は、１個超、例えば２～１０００個、または５～５００個、または１０～１００個の下式（５）の構造単位を含む化合物を指すのに使用される。

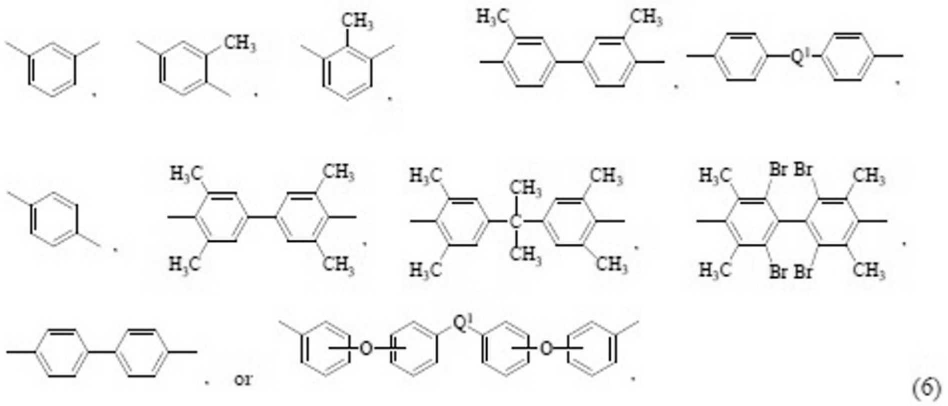
【化４】



(5)

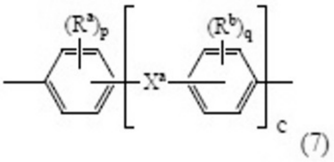
式中、Ｒはそれぞれ独立に同一であっても異なっていてもよく、置換または非置換のC_{6-20}芳香族炭化水素基、置換または非置換の直鎖または分岐鎖C_{4-20}アルキレン基、置換または非置換のC_{3-8}シクロアルキレン基、特に前記のいずれのハロゲン化誘導体などの置換または非置換の二価有機基である。一部の実施形態では、Ｒは、下式（６）の１つ以上の二価の基である。

【化５】



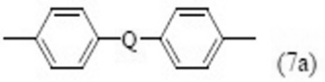
式中、Ｑ[1]は－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－、－ＣｙＨ$_{2y-}$（ｙは１～５の整数）もしくはそのハロゲン化誘導体（ペルフルオロアルキレン基を含む）、または－（Ｃ$_6$Ｈ$_{10}$）$_{z-}$（ｚは１～４の整数）である。一部の実施形態では、Ｒは、ｍ－フェニレン、ｐ－フェニレン、またはジアリーレンスルホン、特にビス（４，４’－フェニレン）スルホン、ビス（３，４’－フェニレン）スルホン、ビス（３，３’－フェニレン）スルホン、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせである。一部の実施形態では、Ｒ基の少なくとも１０モル％がスルホン基を含有し、他の実施形態では、スルホン基を含有するＲ基がない。さらに、式（５）中、－Ｏ－Ｚ－Ｏ－基の二価の結合は、３，３’位、３，４’位、４，３’位、または４，４’位にあり、Ｚは、Ｚの価数が超えないことを条件として、１～６個のＣ$_{1-8}$アルキル基、１～８個のハロゲン原子、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせで任意選択的に置換された芳香族Ｃ$_{6-24}$単環式または多環式部分である。典型的なＺ基は、下式（７）の基を含む。

【化６】

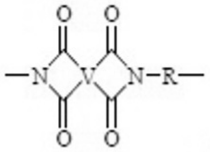


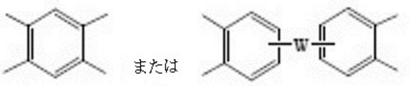
式中、Ｒ^{a}およびＲ^{b}は、それぞれ独立に、同一であっても異なっていてもよく、例えばハロゲン原子または一価のＣ$_{1-6}$アルキル基であり；ｐおよびｑは、それぞれ独立に０～４の整数であり；ｃは０～４であり；Ｘ^{a}は、ヒドロキシ置換芳香族基を結合する架橋基であり、Ｃ$_6$アリーレン基のそれぞれの架橋基およびヒドロキシ置換基は、該Ｃ$_6$アリーレン基上で互いにオルト、メタ、またはパラ（具体的にはパラ）に配置されている。架橋基Ｘ^{a}は、単結合、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｓ（Ｏ）－、－Ｓ（Ｏ）$_2$－、－Ｃ（Ｏ）－、またはＣ$_{1-18}$有機架橋基であり得る。該Ｃ$_{1-18}$有機架橋基は、環式または非環式であり得、芳香族または非芳香族であり得、さらに、ハロゲン、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、またはリンなどのヘテロ原子を含み得る。該Ｃ$_{1-18}$有機基は、それに結合するＣ$_6$アリーレン基が互いに共通のアルキリデン炭素か、またはＣ$_{1-18}$有機架橋基の異なる炭素に結合されるように配置され得る。Ｚ基の具体例は下式（７ａ）の二価の基である。

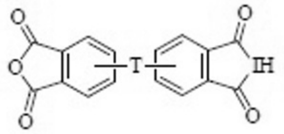
【化７】



式中、Ｑは、－Ｏ－、－Ｓ－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－、または－Ｃ$_y$Ｈ$_{2y-}$（ｙは１～５の整数）もしくはそのハロゲン化誘導体（ペルフルオロアルキレン基を含む）である。特定の実施形態では、Ｚは、式（３ａ）中のＱが２，２－イソプロピリデンであるビスフェノールＡから誘導される。

【００３１】
　一実施形態では、式（５）中、Ｒはｍ－フェニレン、ｐ－フェニレン、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせであり、Ｔは-Ｏ－Ｚ－Ｏ－であり、ここで、Ｚは式（７ａ）の二価の基である。代替として、Ｒは、ｍ－フェニレン、ｐ－フェニレン、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせであり、Ｔは、-Ｏ－Ｚ－Ｏであり、ここで、Ｚは式（７ａ）の二価の基であり、Ｑは２,２－イソプロピリデンである。代替として、ポリエーテルイミドは、任意に追加の構造ポリエーテルイミド単位、例えば式（５）のイミド単位を含むコポリマーであり得、該式（５）中、Ｒは式（５）で説明した通りであり、Ｒ基の少なくとも５０モル％（ｍｏｌ％）がビス（３,４’－フェニレン）スルホン、ビス（３,３’－フェニレン）スルホン、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせであり、残りのＲ基が、ｐ－フェニレン、またはｍ－フェニレンまたは前記の少なくとも１つを含む組み合わせであり；Ｚは、２,２－（４－フェニレン）イソプロピリデン、すなわち、ビスフェノールＡ部分である。
【００３２】
　一部の実施形態では、ポリエーテルイミドは、ポリエーテルイミド単位ではない追加の構造イミド単位、例えば下式（８）のイミド単位を任意に含むコポリマーである。
【化８】

(8)

式中、Ｒは、式（５）で説明した通りであり、Ｖは、それぞれ同一であっても異なっていてもよく、置換または非置換のC_{6-20}芳香族炭化水素基であり、例えばＴは下式の四価リンカーである。
【化９】


式中、Ｗは、単結合、－Ｓ－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＳＯ$_2$－、－ＳＯ－、または－C_yH_{2y-}（ｙは１～５の整数）もしくはそのハロゲン化誘導体（ペルフルオロアルキレン基を含む）である。これらの追加の構造イミド単位は、好ましくは、合計の単位数の２０ｍｏｌ％未満を含み、より好ましくは、合計の単位数の０～１０ｍｏｌ％、または合計の単位数の０～５ｍｏｌ％、または合計の単位数の０～２モル％の量で存在し得る。一部の実施形態では、ポリエーテルイミド中に追加のイミド単位が存在しない。
【００３３】
　該ポリエーテルイミドは、下式（９）：
【化１０】

(9)

の芳香族ビス（エーテル無水物）と、下式（１０）：
【化１１】
$H_2N\text{-}R\text{-}NH_2$　　(10)

の有機ジアミンとの反応を含む当業者に周知のいずれの方法によっても調製でき、式中、ＴおよびＲは上記で定義した通りである。ポリエーテルイミドのコポリマーは、式（９）の芳香族ビス（エーテル無水物）と、ビス（エーテル無水物）ではない追加のビス（無水物）、例えば、ピロメリット酸二無水物またはビス（３,４－ジカルボキシフェニル）ス

ルホン二無水物との組み合わせを用いて製造できる。

【００３４】

芳香族ビス（エーテル無水物）の典型的な例としては、２,２－ビス［４－（３,４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］プロパン二無水物（ビスフェノール二無水物またはＢＰＡＤＡとしても既知）、３,３－ビス［４－（３,４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］プロパン二無水物；４,４’－ビス（３,４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルエーテル二無水物；４,４’－ビス（３,４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド二無水物；４,４’－ビス（３,４－ジカルボキシフェノキシ）ベンゾフェノン二無水物；４,４’－ビス（３,４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン二無水物；４,４’－ビス（２,３－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルエーテル二無水物；４,４’－ビス（２,３－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド二無水物；４,４’－ビス（２,３－ジカルボキシフェノキシ）ベンゾフェノン二無水物；４,４’－ビス（２,３－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン二無水物；４－（２,３－ジカルボキシフェノキシ）－４’－（３,４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニル－２,２－プロパン二無水物；４－（２,３－ジカルボキシフェノキシ）－４’－（３,４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルエーテル二無水物；４－（２,３－ジカルボキシフェノキシ）－４’－（３,４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド二無水物；４－（２,３－ジカルボキシフェノキシ）－４’－（３,４－ジカルボキシフェノキシ）ベンゾフェノン二無水物；４,４’－（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物；および４－（２,３－ジカルボキシフェノキシ）－４’－（３,４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン二無水物が挙げられる。異なる芳香族ビス（エーテル無水物）の組み合わせが使用できる。

【００３５】

有機ジアミンの例としては、１,４－ブタンジアミン、１,５－ペンタンジアミン、１,６－ヘキサンジアミン、１,７－ヘプタンジアミン、１,８－オクタンジアミン、１,９－ノナンジアミン、１,１０－デカンジアミン、１,１２－ドデカンジアミン、１,１８－オクタデカンジアミン、３－メチルヘプタメチレンジアミン、４,４－ジメチルヘプタメチレンジアミン、４－メチルノナメチレンジアミン、５－メチルノナメチレンジアミン、２,５－ジメチルヘキサメチレンジアミン、２,５－ジメチルヘプタメチレンジアミン、２、２－ジメチルプロピレンジアミン、Ｎ－メチル－ビス（３－アミノプロピル）アミン、３－メトキシヘキサメチレンジアミン、１,２－ビス（３－アミノプロポキシ）エタン、ビス（３－アミノプロピル）スルフィド、１,４－シクロヘキサンジアミン、ビス－（４－アミノシクロヘキシル）メタン、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、２,４－ジアミノトルエン、２,６－ジアミノトルエン、ｍ－キシレンジアミン、ｐ－キシレンジアミン、２－メチル－４,６－ジエチル－１,３－フェニレン－ジアミン、５－メチル－４,６－ジエチル－１,３－フェニレン－ジアミン、ベンジジン、３,３’－ジメチルベンジジン、３,３’－ジメトキシベンジジン、１,５－ジアミノナフタレン、ビス（４－アミノフェニル）メタン、ビス（２－クロロ－４－アミノ－３,５－ジエチルフェニル）メタン、ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２,４－ビス（ｐ－アミノ－ｔ－ブチル）トルエン、ビス（ｐ－アミノ－ｔ－ブチルフェニル）エーテル、ビス（ｐ－メチル－ｏ－アミノフェニル）ベンゼン、ビス（ｐ－メチル－ｏ－アミノペンチル）ベンゼン、１，３－ジアミノ－４－イソプロピルベンゼン、ビス（４－アミノフェニル）スルフィド、ビス－（４－アミノフェニル）スルホン（４,４’－ジアミノジフェニルスルホン（ＤＤＳ）としても既知）、およびビス（４－アミノフェニル）エーテルが挙げられる。前記化合物のいずれの位置異性体も使用できる。前記のもののいずれのC_{1-4}アルキル化またはポリ（C_{1-4}）アルキル化誘導体、例えばポリメチル化１,６－ヘキサンジアミンも使用できる。これらの化合物の組み合わせも使用できる。一部の実施形態では有機ジアミンは、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、４,４’－ジアミノジフェニルスルホン、３,４’－ジアミノジフェニルスルホン、３,３’－ジアミノジフェニルスルホン、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせである。

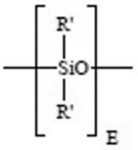
【００３６】

ポリエーテルイミドのメルトインデックスは、米国材料試験協会（ＡＳＴＭ）Ｄ１２３８で３４０～３７０°Ｃ、６．７ｋｇの質量を用いて測定される０．１～１０ｇ／分であり得る。一部の実施形態では、ポリエーテルイミドの質量平均分子量（Ｍｗ）は、ポリスチレン標準を用いてゲル浸透クロマトグラフィーで測定される１，０００～１５０，０００ｇ／モル（Ｄａ）である。一部の実施形態では、ポリエーテルイミドのＭｗは、１０，０００～８０，０００Ｄａである。そのようなポリエーテルイミドポリマーの固有粘度は、２５℃でｍ－クレゾール中で測定される０．２ｄＬ／ｇ超であり、より具体的には、０．３５～０．７ｄｌ／ｇである。

【００３７】

熱可塑性「ポリエーテルイミド」組成物は、式（１）のポリエーテルイミド単位と、下式（１１）のシロキサンブロックとを含むポリ（シロキサン－エーテルイミド）コポリマーも含み得る。

【化１２】

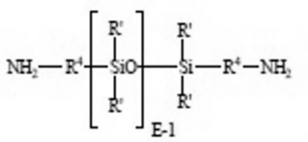

(11)

式中、Ｅは、２～１００、２～３１、５～７５、５～６０、５～１５、または１５～４０の平均値を有し、Ｒ’は、それぞれ独立にＣ$_{1-13}$一価ヒドロカルビル基である。例えば、Ｒ’は、それぞれ独立にＣ$_{1-13}$アルキル基、Ｃ$_{1-13}$アルコキシ基、Ｃ$_{2-13}$アルケニル基、Ｃ$_{2-13}$アルケニルオキシ基、Ｃ$_{3-6}$シクロアルキル基、Ｃ$_{3-6}$シクロアルコキシ基、Ｃ$_{6-14}$アリール基、Ｃ$_{6-10}$アリールオキシ基、Ｃ$_{7-13}$アリールアルキル基、Ｃ$_{7-13}$アリールアルコキシ基、Ｃ$_{7-13}$アルキルアリール基、またはＣ$_{7-13}$アルキルアリールオキシ基であり得る。前述した基は、すべてまたは部分的にフッ素、塩素、臭素、またはヨウ素、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせでハロゲン化され得る。一実施形態では、臭素または塩素が存在せず、別の実施形態では、ハロゲンが存在しない。前記Ｒ基の組み合わせは同じコポリマーで使用できる。一実施形態では、ポリシロキサンブロックは、最小の炭化水素含量を有するＲ’基を含む。特定の実施形態では、最小の炭化水素含量を有するＲ’基はメチル基である。

【００３８】

ポリ（シロキサン－エーテルイミド）は、芳香族ビス無水物（９）と、上記有機ジアミン（１０）またはジアミンの混合物を含むジアミン成分と、下式（１２）のポリシロキサンジアミンとの重合によって形成できる。

【化１３】


(12)

式中、Ｒ’およびＥは式（１１）で説明した通りであり、Ｒ^{4}は、それぞれ独立にＣ$_{2}$－Ｃ$_{20}$炭化水素、特にＣ$_{2}$－Ｃ$_{20}$アリーレン、アルキレン、またはアリーレンアルキレン基である。一実施形態では、Ｒ^{4}は、Ｃ$_{2}$－Ｃ$_{20}$アルキル基、具体的にはプロピレンなどのＣ$_{2}$－Ｃ$_{20}$アルキル基であり、Ｅは、５～１００、５～７５、５～６０、５～１５、または１５～４０の平均値を有する。式（１２）のポリシロキサンジアミンを製造する手順は、当分野で周知である。

【００３９】

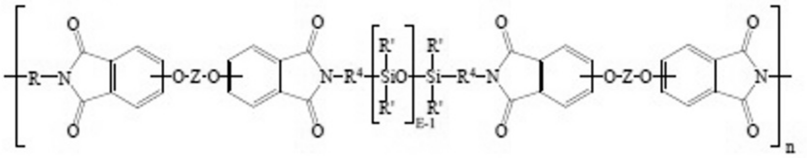
あるポリ（シロキサン－エーテルイミド）では、ジアミン成分は、例えば米国特許第４，４０４，３５０号明細書に記載されているように、ポリシロキサンジアミン（１２）を１

０～９０モル％（ｍｏｌ％）、または２０～５０ｍｏｌ％、または２５～４０ｍｏｌ％と、ジアミン（１０）を１０～９０ｍｏｌ％、または５０～８０ｍｏｌ％、または６０～７５ｍｏｌ％とを含有し得る。ジアミン成分は、１種または複数のビス無水物との反応前に物理的に混合することができ、それ故に実質的にランダムなコポリマーを形成することができる。代替として、ブロックまたは交互コポリマーを、（１０）および（１２）と芳香族ビス（エーテル無水物（９）とを選択的に反応させて、後に一緒に反応させたポリイミドブロックを製造することによって形成することができる。したがって、ポリ（シロキサン－イミド）コポリマーは、ブロック、ランダム、またはグラフトコポリマーであり得る。

【００４０】

特定のポリ（シロキサン－エーテルイミド）の例としては、米国特許第４，４０４，３５０号明細書、米国特許第４，８０８，６８６号明細書、および米国特許第４，６９０，９９７号明細書に記載されているものがある。一実施形態では、ポリ（シロキサン－エーテルイミド）は、下式（９）の単位を有する。

【化１４】


(13)

式中、シロキサンのＲ’およびＥは式（９）におけるものであり、イミドのＲおよびＺは式（５）におけるものであり、$Ｒ^{４}$は式（１２）中の$Ｒ^{４}$と同じであり、ｎは５～１００の整数である。特定の実施形態では、エーテルイミドのＲがフェニレンであり、ＺがビスフェノールＡの残基であり、$Ｒ^{４}$がｎ－プロピレンであり、Ｅが２～５０、５～３０、または１０～４０であり、ｎが５～１００であり、シロキサンの各Ｒ’がメチルである。

【００４１】

ポリ（シロキサン－エーテルイミド）中のポリシロキサン単位およびエーテルイミド単位の相対量は望ましい特性に依存し、本明細書に記載のガイドラインを用いて選択される。特に、上述したように、ブロックまたはグラフトポリ（シロキサン－エーテルイミド）コポリマーは、あるＥの平均値を有するように選択され、組成物中のポリシロキサン単位の望ましい質量％を与えるのに有効な量で選択され、使用される。一実施形態では、ポリ（シロキサン－エーテルイミド）は、ポリ（シロキサン－エーテルイミド）の合計質量に対して、ポリシロキサン単位を１０～５０質量％、１０～４０質量％、または２０～３５質量％含む。

【００４２】

本明細書で、「ヒドロカルビル」は、炭素、水素、および任意選択的に１つ以上のヘテロ原子（例えばハロゲン、Ｏ、Ｎ、Ｓ、Ｐ、またはＳｉなどの１、２、３、または４個の原子）を含有する基を含む。「アルキル」は、分岐鎖または直鎖の、飽和一価炭化水素基、例えばメチル、エチル、ｉ－プロピル、およびｎ－ブチルを意味する。「アルキレン」は、直鎖または分岐鎖の、飽和二価炭化水素基（例えばメチレン（$－ＣＨ_{２}－$）またはプロピレン（$－（ＣＨ_{２}）_{３}－$））を意味する。「アルケニル」および「アルケニレン」は、それぞれ、少なくとも１つの炭素－炭素二重結合を有する一価または二価の、直鎖または分岐鎖炭化水素基（例えばエテニル－（$－ＨＣ＝ＣＨ_{２}$）またはプロペニレン（$－ＨＣ（ＣＨ_{３}）＝ＣＨ_{２}－$））を意味する。「アルキニル」は、少なくとも１つの炭素－炭素三重結合を有する直鎖または分岐鎖の一価の炭化水素基（例えばエチニル）を意味する。「アルコキシ」は、酸素を介して結合されるアルキル基（すなわち、アルキル－Ｏ－）、例えばメトキシ、エトキシ、およびｓｅｃ－ブチルオキシを意味する。「シクロアルキル」および「シクロアルキレン」は、それぞれ、式$－Ｃ_{ｎ}Ｈ_{２ｎ－ｘ}$および$－Ｃ_{ｎ}Ｈ_{２ｎ－２ｘ－}$（ｘは環化の数）の一価および二価の環式炭化水素基を意味する。「アリール」は、一価の単環式または多環式芳香族基（例えばフェニルまたはナフチル）を意味する。「

アリーレン」は、二価の単環式または多環式芳香族基（例えばフェニレンまたはナフチレン）を意味する。「アリーレン」は二価アリール基を意味する。「アルキルアリーレン」は、アルキル基で置換されたアリーレン基を意味する。「アリールアルキレン」は、アリール基で置換されたアルキレン基（例えばベンジル）を意味する。接頭辞「ハロ」は、同一であっても異なっていてもよい１個以上のハロゲン（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩ）置換基を含む基または化合物を意味する。接頭辞「ヘテロ」は、ヘテロ原子である環員を少なくとも１個（例えば１、２、または３個のヘテロ原子）を含む基または化合物を意味し、ヘテロ原子はそれぞれ独立にＮ、Ｏ、Ｓ、またはＰである。

【００４３】

「置換された」とは、置換された原子の通常の価数を超えず、かつ置換が化合物の製造、安定性、または望ましい特性に大きな悪影響を及ぼさないことを条件として、水素の代わりに、少なくとも１個（例えば１、２、３、または４個）の置換基で、化合物または基が置換されていることを意味する。ここで、該置換基は、それぞれ独立に、ニトロ（$-NO_2$）、シアノ（－ＣＮ）、ヒドロキシ（－ＯＨ）、ハロゲン、チオール（－ＳＨ）、チオシアノ（－ＳＣＮ）、C_{1-6}アルキル、C_{2-6}アルケニル、C_{2-6}アルキニル、C_{1-6}ハロアルキル、C_{1-9}アルコキシ、C_{1-6}ハロアルコキシ、C_{3-12}シクロアルキル、C_{5-18}シクロアルケニル、C_{6-12}アリール、C_{7-13}アリールアルキレン（例えばベンジル）、C_{7-12}アルキルアリーレン（例えばトルイル）、C_{4-12}ヘテロシクロアルキル、C_{3-12}ヘテロアリール、C_{1-6}アルキルスルホニル（$-S(=O)_2-$アルキル）、C_{6-12}アリールスルホニル（$-S(=O)_2-$アリール）、またはトシル（$CH_3C_6H_4SO_2-$）である。化合物が置換されている場合、炭素原子の示される数が、１つまたは複数の該置換基のものを含む基における炭素原子の総数である。

【００４４】

下記実施例１にて例示されるように、ポリカーボネートなどの結晶性ポリマーは、粉砕した非晶質ポリマー粉末から、該粉末をアセトンまたはそれと同種のものなどの溶媒中に浸漬することによって製造できる。溶媒浸漬によって、ポリマー鎖の結晶化が引き起こされる。溶媒を分離した後、これらの結晶性ポリマー鎖は、真空ありまたは真空なしで加熱によって乾燥される。乾燥した結晶性ポリマー鎖は再び粒径１０μｍ～５００μｍまで粉砕できる。その後、これらの粉砕した結晶性ポリマーを粉末床溶融ステップにて直接使用し得るか、または他のポリマー粉末（別の結晶性ポリマーまたは非晶質ポリマー、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせのいずれか）、または以下に記載のものなどの添加剤と混合し得る。

【００４５】

他の実施形態では、欧州特許出願公開第０３７６６５３（Ａ２）号の実施例５７～６０に記載のものなどの非常に微細な結晶性のポリカーボネート粒子が使用できる。

【００４６】

可融粉末から部品を製造するための、特に可融結晶性ポリカーボネート粉末から部品を製造するための選択的レーザー焼結（ＳＬＳ）システムが本願で使用できる。そのようなＳＬＳシステムは周知である。一実施形態では、ＰＣ粉末の１つの薄層を選択的レーザー焼結（ＳＬＳ）システム内の焼結チャンバー上に広げる。レーザービームが、ＣＡＤモデルの横断面スライスに対応するコンピューター制御のパターンを付けて、融解温度よりわずかに下の温度まで予熱されている粉末を選択的に溶融する。粉末の１層を焼結した後、焼結チャンバーの下の粉末床ピストンが所定の増分（典型的には１００μｍ）下がり、粉末の別の層を均しローラーによって前の焼結した層上に広げる。粉末のこの新しい層を、焼結チャンバーに隣接した１つ以上の粉末カートリッジの下に所定の増分ピストンを上げることによって供給できる。その後、レーザーが前層に対して各連続層を溶融し、融合するプロセスを、全体の部品が完成するまで繰り返す。

【００４７】

以下の実施例２および米国特許出願公開第２００３／０１８１６２６号明細書でも例示

されるように、ポリエーテルイミドのような結晶性ポリマーは、オルトージクロロベンゼンなど適した溶媒中でその前駆体を反応させ、その後反応溶液から不溶性反応性ポリイミドを分離して、反応性の砕けやすいポリイミド粉末を形成することによって製造できる。下記実施例２に示されるように、この反応性の砕けやすいポリイミド粉末は粉砕することができ、その後、結晶化度を示すことが見出された。次いで、これらの粉砕した結晶性ポリマーは、粉末床溶融ステップで直接使用できるか、または最初に他のポリマー粉末（別の結晶性ポリマーまたは非晶質ポリマー、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせのいずれか）または下記に記載のものなどの添加剤と混合することができる。

【００４８】

２０１５年４月６日に出願したＰＣＴ出願ＰＣＴ／ＵＳ２０１５／０２４４５２では、ガラス転移温度（Ｔｇ）が少なくとも１５０℃である非晶質の超微細な球状の熱可塑性ポリマー粉末が製造された。この非晶質の超微細な球状の熱可塑性ポリマーは、アセトンまたはそれと同種のものなどの溶媒中に粉末を浸漬するによって、結晶性ポリマーに転換できる。溶媒浸漬によって、ポリマー鎖の結晶化が引き起こされ、超微細な球状の結晶性ポリマー粉末が生じる。溶媒を分離した後、この結晶性ポリマー粉末を、真空ありまたは真空なしで乾燥する。その後、この超微細な球状の結晶性ポリマー粉末は、粉末床溶融ステップに直接使用できるか、または最初に他のポリマー粉末（別の結晶性ポリマーまたは非晶質ポリマー、または前記の少なくとも１つを含む組み合わせのいずれか）もしくは以下に記載されるものなどの添加剤と混合できる。

【００４９】

粉末床溶融ステップで使用される粉末組成物は、粉末中のポリマー材料の質量に対して、少なくとも部分的に結晶性の粉末の少なくとも１種を５０～１００質量％含む。上述した結晶性ポリカーボネートまたはポリエーテルイミド粉末に加えて、粉末組成物は、着色剤または加工助剤または以下に記載するものなどの他の添加剤を含有し得る。

【００５０】

一部の実施形態では、この粉末組成物は、任意選択的にフロー剤を含有し得る。特に、本発明の熱可塑性組成物は、粒子状フロー剤を０％、好ましくは０．０１質量％～５質量％、より好ましくは０．０５質量％～１質量％含有する。特に、粉末組成物は、フロー剤を０．１質量％～０．２５質量％含有する。

【００５１】

粉末組成物に含まれるこの任意のフロー剤は、メジアン粒径が１０μｍ以下の粒子状無機材料であり、水和シリカ、非晶質アルミナ、ガラス状シリカ、ガラス状ホスフェート、ガラス状ホウ酸塩、ガラス状オキシド、チタニア、タルク、マイカ、ヒュームド・シリカ、カオリン、アタパルジャイト、ケイ酸カルシウム、アルミナ、およびケイ酸マグネシウムからなる群より選択される。フロー剤の存在量は、好ましくはポリエーテルイミドがレーザー焼結装置のビルド表面上で流れ、平らになるのに十分な量である。１つの有用なフロー剤はヒュームド・シリカである。

【００５２】

また、粉末組成物は他の任意の成分も含有し得る。これらの任意の成分は粒子状材料であり、充填剤および着色剤などの有機および無機の材料を含む。任意の成分の存在量は、熱可塑性組成物またはそれから調製した物品に悪影響を及ぼすことなく、該任意成分の意図された役割を果たすのに十分な量である。任意の成分の粒径は、ポリマー粉末または任意のフロー剤の粒径の範囲内である。任意の成分はそれぞれ、必要に応じて望ましいメジアン粒径および粒径分布に粉砕される。

【００５３】

粉末組成物中の個々の任意の成分それぞれの存在量は、仮に存在する場合、典型的には組成物の０．１質量％～３０質量％である。粉末組成物中の任意の成分の合計量は、０％から最大３０質量％である。

【００５４】

任意の成分それぞれが、レーザー焼結プロセス中に溶融する必要はない。しかしながら

、任意の成分それぞれは、強く、耐久性のある製品を提供するために、結晶性ポリマーと適合しなければばならない。したがって、任意の成分は、製品に追加の強度を与える無機充填剤であり得る。

【００５５】

別の任意の成分は、製品に望ましい色を与える着色剤、例えばカーボンブラックのような顔料または染料である。着色剤は、それから調製した組成物または物品に悪影響を及ぼさない限り制限されず、レーザー焼結プロセスの条件下で、レーザーに曝されている間、その色を保持するほど十分に安定である。

【００５６】

さらに他の追加の任意の成分としては、例えば、トナー、増量剤、充填剤、着色剤（例えば、顔料および染料）、滑剤、腐食防止剤、チキソトロープ剤、分散剤、酸化防止剤、付着促進剤、光安定剤、有機溶媒、界面活性剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤、前記の少なくとも１つを含む組み合わせを挙げることができる。

【００５７】

また、さらに別の任意の成分としては、結晶性ポリカーボネートまたはポリエーテルイミド粉末の特性を改質する第２のポリマーであり得る。

【００５８】

一部の実施形態では、本願で使用される結晶性ポリカーボネートまたはポリエーテルイミド粉末は特定の特徴を有し得る。それらは、ガラス転移温度が１００℃超かつ３５０℃未満であり得、より詳細には、ガラス転移温度が２００℃超かつ３００℃未満であり得る。一部の実施形態では、市販のＵＬＴＥＭポリエーテルイミドのＴｇは２１５℃である。それらは、任意選択的に、１つ以上の非晶質ポリマー粉末を１～２０質量％含み得る。それらは、１,０００～１５０,０００Ｄａの質量平均分子量を有し得る。各粉末は単峰性で、１０～１００μｍの平均粒径を有し得る。該粉末は、０．４ｇ／ｃｍ^3（ｇ／ｃｃ）超のかさ密度を有してもよい。

【００５９】

以下の実施例は、上記概念をさらに例示する。

【実施例】

【００６０】

実施例１－－結晶性ポリカーボネート（ＰＣ）の形成：

【００６１】

溶媒誘起結晶化（ＳＩＮＣ）方法を用いてポリカーボネート（ＰＣ）を結晶性にした。ここでは、粉砕したＰＣ（数平均粒径２３４μｍ）をアセトン中に約３０分間浸漬した。この後、アセトンを除去し、凝集した状態になる生じた粉砕したＰＣ粉末を一晩乾燥した。凝集物を粉砕するために、結晶化したＰＣをさらにもう一度粉砕し、最終的な粉末（数平均粒径２４７μｍ）を、ＳＬＳプロセスで使用できる微粉を得るためにふるい分けした（数平均粒径４１μｍ）。

【００６２】

この結晶性ＰＣポリマー粉末の溶融挙動を、ＤＳＣを用いて測定した。その結果は、このＳＩＮＣ方法が、$Ｔ_m$が２２４℃である結晶性ＰＣを生じたことを明確に示した。また、結果は、３００℃への第２の加熱ステップにより、このＰＣ微粉が、$Ｔ_g$が約１４２℃であり、$Ｔ_m$がないことで示される非晶質相に戻ったことも示した。この後者の観察結果では、結晶性ポリマーが、粉末床溶融ステップにより第２の非晶質ポリマーに戻るであろうことが確認された。

【００６３】

上述したように、可融粉末から部品を製造するための、特に可融結晶性ポリカーボネート粉末から部品を製造するための、いずれの選択的レーザー焼結（ＳＬＳ）システムを用いることができる。この実施例では、ＰＣ粉末の１つの薄層を選択的レーザー焼結（ＳＬＳ）システム内の焼結チャンバー上に広げることができる。レーザービームが、ＣＡＤモデルの横断面スライスに対応するコンピューター制御のパターンを付けて、融解温度より

わずかに下の温度まで予熱されている粉末を選択的に溶融する。粉末の１層を焼結した後、粉末床ピストンが所定の増分（典型的には１００μｍ）下がり、粉末の別の層をローラーによって前の焼結した層上に広げる。その後、レーザーが前層に対して各連続層を溶融し、融合させるプロセスを、全体の部品が完成するまで繰り返す。

【００６４】

実施例２――結晶性のポリエーテルイミド（ＰＥＩ）の形成：

【００６５】

ポリエーテルイミドを、芳香族二無水物と芳香族ジアミンとの縮合反応より製造した。特に、ビスーフェノールＡ二無水物およびパラーフェニレンジアミンの等モル量をオルトージクロロベンゼン溶媒中で反応させ、生じたポリエーテルイミドポリマーを溶媒から沈殿させた。沈殿したポリマー粉末をろ過し、乾燥して、溶媒を除去した。該粉末は砕けやすく、機械で粉砕して、１５ミクロンの平均粒径の粉末を形成した。粉末は結晶性を示した。第１の加熱サイクルでは、発熱が約２７５．２５℃で見られ、これは融点に起因する。この第１の加熱サイクルはいずれのガラス転移温度も示さない。第２の加熱サイクルでは、ガラス転移温度（Ｔｇ）が約２２５．６８℃で明確に見られた。第２の加熱サイクルでの融点の証拠がなく、これは、ポリマーの溶融後にポリマーが結晶性から第２の非晶質ポリマーへ転換していることを示す。

【００６６】

本願は、２０１５年6月２３日出願の米国特許仮出願第６２／１８３,３２７号の優先権を主張し、その全体の開示内容を参照により本願に援用する。

【００６７】

本発明を以下の実施形態でさらに例示する。

【００６８】

実施形態１．第１の非晶質ポリマーを少なくとも部分的に結晶性のポリマーの粉末組成物に転換するステップと、少なくとも部分的に結晶性のポリマー粉末組成物を粉末床溶融して、第２の非晶質ポリマーを含む三次元物品を形成するステップと、を含む物品の製造方法。

【００６９】

実施形態２．結晶化プロセスが溶媒誘起結晶化である実施形態１の方法。

【００７０】

実施形態３．結晶化プロセスが蒸気誘起結晶化である実施形態１の方法。

【００７１】

実施形態４．結晶化プロセスが可塑剤または核形成剤（有機または無機）誘起結晶化である実施形態１の方法。

【００７２】

実施形態５．粉末床溶融が選択的レーザー焼結である実施形態１～４のいずれかの方法。

【００７３】

実施形態６．第１の非晶質ポリマーが非晶質ポリカーボネートポリマー粉末である実施形態１～５のいずれかの方法。

【００７４】

実施形態７．少なくとも部分的に結晶性のポリカーボネートポリマーの粉末組成物が、非晶質ポリカーボネートポリマーを結晶性のポリカーボネートポリマーに転換することが可能な有機溶媒中に第１の非晶質ポリカーボネートポリマー粉末を浸漬するステップと；少なくとも部分的に結晶性のポリカーボネートポリマー粉末から有機溶媒を除去するステップと；平均粒径が１０～１００μｍである少なくとも部分的に結晶性のポリカーボネート粉末を回収するステップとを含む溶媒誘起結晶化プロセスによって製造される実施形態６の方法。

【００７５】

実施形態８．溶媒がアセトンである実施形態７の方法。

【００７６】
　実施形態９．第１の非晶質ポリマーが非晶質ポリエーテルイミドポリマーである実施形態１～５のいずれかの方法。
【００７７】
　実施形態１０．第１の非晶質ポリマーの８０質量％～１００質量％が結晶性ポリマーに転換される実施形態１～９のいずれかの方法。
【００７８】
　実施形態１１．フロー剤を少なくとも部分的に結晶性の粉末組成物に添加するステップをさらに含む実施形態１～１０のいずれかの方法。
【００７９】
　実施形態１２．フロー剤が、水和シリカ、非晶質アルミナ、ガラス質シリカ、ガラス質ホスフェート、ガラス質ホウ酸塩、ガラス質オキシド、チタニア、タルク、マイカ、ヒュームド・シリカ、カオリン、アタパルジャイト、ケイ酸カルシウム、アルミナ、およびケイ酸マグネシウムまたは前記の少なくとも１つを含む組み合わせである実施形態１１の方法。
【００８０】
　実施形態１３．フロー剤の量が、少なくとも部分的に結晶性のポリマーの粉末組成物の０．０５％～５％である実施形態１１～１２のいずれかの方法。
【００８１】
　実施形態１４．非晶質ポリマーを結晶性ポリマー粉末組成物に転換する前に、第１の非晶質ポリマーのサイズを平均粒径１０μｍ～２００μｍに低下させるステップをさらに含む実施形態１～１３のいずれかの方法。
【００８２】
　実施形態１５．結晶性ポリマー粉末組成物のサイズを低下させて、結晶性ポリマー粉末組成物を粉末床溶融させる前に、平均粒径を１０μｍ～１００μｍに減少させるステップをさらに含む実施形態１～１３のいずれかの方法。
【００８３】
　実施形態１６．トナー、増量剤、充填材、着色剤、滑剤、腐食防止剤、チキソトロープ剤、分散剤、酸化防止剤、付着促進剤、光安定剤、有機溶媒、界面活性剤、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤およびこれらの混合物を含む任意の成分を、結晶性ポリマー粉末組成物に添加するステップをさらに含む実施形態１～１５のいずれかの方法。
【００８４】
　実施形態１７．実施形態１～１４のいずれかの方法から生じた三次元の第２の非晶質ポリマーの物品。
【００８５】
　実施形態１８．第２の非晶質ポリマーがポリカーボネートである実施形態１７の物品。
【００８６】
　実施形態１９．第２の非晶質ポリマーがポリエーテルイミドである実施形態１７の物品。
【００８７】
　実施形態２０．複数の溶融した層を含み、第２の非晶質ポリマーの少なくとも１つの層が、透明な非晶質ポリカーボネートまたはポリエーテルイミドを含む物品。
【００８８】
　一般に、組成物、方法、および物品、並びに特許請求の範囲は、本明細書に開示されるいずれの適切な構成要素を交互に含み得るか、該構成要素からなり得るか、または本質的になり得る。組成物、方法、および物品は、さらに、または代替として、先行技術の組成物に使用された、またはそうでなければ特許請求の範囲の機能または目的の達成に必要ではない、いずれの成分、材料、成分、補助剤または種を欠くか、または実質的に含まないように処方される。
【００８９】

本明細書に開示されるすべての範囲は終点を含み、独立に互いと組み合わせできる（例えば、本明細書で「最大２５質量％まで、またはより具体的には５質量％～２０質量％」の範囲は、「５質量％～２５質量％」の範囲の終点およびすべての中間値を含むなど）。「組み合わせ」は、ブレンド、混合物、合金、反応生成物などを含む。さらに、本明細書における「第１の、」「第２の、」などは、いかなる順序や量あるいは重要度を表すものではなく、ある要素と他の要素とを区別するために使用される。用語「ａ」、「ａｎ」および「ｔｈｅ」は、量の限定を意味するものではなく、本明細書の他の部分に示すか、または記載により明確に否定しない限り、単数および複数の両方を包含すると解釈すべきである。「または」は、「および／または」を意味する。接尾辞「（類）」は、それが修飾する用語が単数または複数含まれることを意図し、したがって、その用語は１つまたは複数含まれる（例えば、フィルム（類）は１つまたは複数のフィルムが含まれる）。明細書全体において、「一実施形態」、「別の実施形態」、「ある実施形態」などは、該実施形態に関連して記載される特定の要素（例えば、特徴、構造、および／または特性）が本明細書に記載の少なくともいくつかの実施形態に含まれていることを意味しており、他の実施形態にはふくまれていてもいなくてもよい。また、記載された要素は、種々の実施形態において任意の好適な方法で組み合わせ得るものと理解されるべきである。

【００９０】

特定の実施形態について説明したが、出願人らまたは当業者により現在予見できないか、予見できない可能性がある代替手段、改変、バリエーション、改善、および実質的な均等物が生じ得る。したがって、出願時および補正され得る添付の特許請求の範囲は、そのような代替手段、改変、バリエーション、改善、および実質的な均等物をすべて包含することが意図される。

フロントページの続き

(72)発明者　レーンデルス、チール　アルベルトゥス
　　　　　オランダ国、４６１２　ピーエックス、ベルゲン　オプ　ゾーム　プラスティクスラーン　１
(72)発明者　グ、ハオ
　　　　　オランダ国、４６１２　ピーエックス、ベルゲン　オプ　ゾーム　プラスティクスラーン　１

審査官　関口　貴夫

(56)参考文献　特開２００２－２６５５９１（ＪＰ，Ａ）
　　　　　　国際公開第２０１３／１８６１２０（WO，Ａ１）
　　　　　　特開平０２－２１５８３８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
　　　　　　Ｂ２９Ｃ　　６４／００－６４／４０
　　　　　　Ｂ３３Ｙ　　７０／００
　　　　　　Ｃ０８Ｇ　　６４／００－６４／４２
　　　　　　Ｃ０８Ｊ　　　３／００－　３／２８