

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】令和2年2月6日(2020.2.6)

【公表番号】特表2019-503885(P2019-503885A)

【公表日】平成31年2月14日(2019.2.14)

【年通号数】公開・登録公報2019-006

【出願番号】特願2018-516151(P2018-516151)

【国際特許分類】

B 2 9 C 64/106 (2017.01)

B 2 9 C 64/264 (2017.01)

B 3 3 Y 10/00 (2015.01)

B 2 9 C 64/30 (2017.01)

【F I】

B 2 9 C 64/106

B 2 9 C 64/264

B 3 3 Y 10/00

B 2 9 C 64/30

【手続補正書】

【提出日】令和1年12月19日(2019.12.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

三次元物体を形成する方法であって、

(a) キャリアと、充填レベルと、場合により、前記充填レベルを画定するビルド面を有する光学的に透明な部材とを用意する工程であって、前記キャリアと前記充填レベルは、その間にビルド領域を有する、工程と、

(b) 第1の前駆体液体および第2の前駆体液体を混合して、(i)光重合性液体の第1の成分と、(ii)前記第1の成分とは異なる固化性の第2の成分との混合物を含む重合性液体を生成する工程であって、

(i') 前記固化性の第2の成分の少なくとも1つの反応物が、前記第1の前駆体液体中に含有され、(ii') 前記固化性の第2の成分の少なくとも1つの反応物または触媒が、前記第2の前駆体液体中に含有される、工程と、次いで(前記混合工程の典型的には1日以内に、好ましくは1または2時間以内に)

(c) 前記ビルド領域を前記重合性液体で充填する工程と、

(d) (存在する場合には前記光学的に透明な部材を介して)前記ビルド領域に光を照射する工程であって、これによって前記第1の成分から固体ポリマーの足場を形成するとともに、前記キャリアを前記ビルド面から離れる方向に移動させて、前記三次元物体と同じ形状または前記三次元物体に付与される形状を有する三次元中間体を形成し、この三次元中間体が、前記足場内で担持される前記固化性の第2の成分を未固化形態および/または未硬化形態で含有する、工程と、

(e) 場合により前記三次元中間体を洗浄する工程と、

(f) 前記照射工程と同時にまたは前記照射工程に続き、前記固化性の第2の成分を前記三次元中間体内で固化および/または硬化する工程であって、これによって前記三次元物体を形成する、工程と

を含み、

前記固化性の第2の成分が、前記第1の成分において可溶または懸濁している重合性液体を含み、場合により、前記固化性の第2の成分が、

(i) 前記第1の成分において懸濁している重合性固体、

(i i) 前記第1の成分において可溶している重合性固体、または

(i i i) 前記第1の成分において可溶しているポリマー

を含む方法。

【請求項2】

前記三次元物体が、前記第1の成分と前記固化性の第2の成分から形成されたポリマープレンド、相互貫入ポリマーネットワーク、半相互貫入ポリマーネットワーク、または逐次相互貫入ポリマーネットワークを含む請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記固化および／または硬化工程(f)が、前記照射工程(d)に続いて実行され、かつ

(i) 前記固化性の第2の成分を加熱すること、

(i i) 前記照射工程(d)における光とは波長が異なる光を、前記固化性の第2の成分に照射すること、

(i i i) 前記固化性の第2の成分を水に接触させること、および／または

(i v) 前記固化性の第2の成分を触媒に接触させること

によって実行される請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記固化性の第2の成分が、ポリウレタン、ポリ尿素、もしくはこれらのコポリマーの前駆体、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、シアネットエステル樹脂、または天然ゴムを含み、前記固化および／または硬化工程が加熱によって実行されるか、又は

前記固化性の第2の成分が、ポリウレタン、ポリ尿素、またはこれらのコポリマーの前駆体を含み、前記固化および／または硬化工程が、前記第2の成分を水に接触させることによって実行される請求項1から3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記固化および／または硬化工程(f)が、前記照射工程に続いて実行され、前記固化および／または硬化工程(f)が、前記固体ポリマーの足場が分解して前記固化性の第2の成分の重合に必要な構成成分を形成するという条件下で、実行される請求項1から4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

前記固化性の第2の成分が、ポリウレタン、ポリ尿素、もしくはこれらのコポリマーの前駆体、シリコーン樹脂、開環メタセシス重合樹脂、クリック化学樹脂、またはシアネットエステル樹脂を含み、前記固化および／または硬化工程が、前記第2の成分を重合触媒に接触させることによって実行される請求項1から5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記照射工程および／または移動工程が、

(i) 前記ビルド面に接触している重合化液体のデッドゾーンの継続的な維持と、

(i i) 前記デッドゾーンと前記固体ポリマーの足場との間に位置しつれらと相互に接触している、重合の傾斜ゾーンの継続的な維持と

を同時にを行いながら実行され、前記重合の傾斜ゾーンは、前記第1の成分が部分的に硬化した形態のものを含み、場合により、

前記光学的に透明な部材が、存在し且つ半透過性部材を含み、前記デッドゾーンの継続的な維持が、前記光学的に透明な部材を介した重合阻害剤の供給によって行われ、これにより、前記デッドゾーンにおいておよび場合により前記重合の傾斜ゾーンの少なくとも一部において、阻害剤の傾斜部を生成し、

前記光学的に透明な部材がフルオロポリマーを含み、

前記第1の成分がフリー・ラジカル重合性液体を含み、前記阻害剤が酸素を含むか、また

は前記第1の成分が酸触媒液体もしくはカチオン重合性液体を含み、前記阻害剤が塩基を含む請求項1から6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記第1の成分が、化学線または光に対する曝露によって重合され得るモノマーおよび/またはプレポリマーを含み、前記固化性の第2の成分が、熱、水、水蒸気、前記第1の成分の重合時とは異なる波長の光、触媒、重合性液体からの溶媒の蒸発、マイクロ波照射に対する曝露、またはこれらの組み合わせに接触すると固化し得るものであり、場合により、

前記第1の成分のモノマーおよび/またはプレポリマーが、アクリレート、メタクリレート、-オレフィン、N-ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、エポキシド、チオール、1,3-ジエン、ハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、ビニルエステル、マレイミド、ビニルエーテル、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される反応性末端基を含み、且つ

前記固化性の第2の成分のモノマーおよび/またはプレポリマーが、エポキシ/アミン、エポキシ/ヒドロキシル、オキセタン/アミン、オキセタン/アルコール、イソシアネート/ヒドロキシル、イソシアネート/アミン、イソシアネート/カルボン酸、シアネットエステル、無水物/アミン、アミン/カルボン酸、アミン/エステル、ヒドロキシル/カルボン酸、ヒドロキシル/酸塩化物、アミン/酸塩化物、ビニル/Si-H、Si-C1/ヒドロキシル、Si-C1/アミン、ヒドロキシル/アルデヒド、アミン/アルデヒド、ヒドロキシメチルまたはアルコキシメチルアミド/アルコール、アミノラスト、アルキン/アジド、クリック化学反応基、アルケン/硫黄、アルケン/チオール、アルキン/チオール、ヒドロキシル/ハロゲン化物、イソシアネート/水、Si-OH/ヒドロキシル、Si-OH/水、Si-OH/Si-H、Si-OH/Si-OH、パーフルオロビニル、ジエン/ジエノフィル、オレフィンメタセシス重合基、チーグラー・ナッタ触媒作用向けオレフィン重合基、開環重合基、およびこれらの混合物から成る群から選択される反応性末端基を含む請求項1から7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

前記混合工程が、ミキサーを介して前記第1および第2の前駆体液体を供給または押し込むことにより行われ、場合により、

前記ミキサーがスタティックミキサーを含み、場合により、

前記充填工程が、前記ビルド領域を前記ミキサーの出力で充填することにより行われる請求項1から8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記第1および第2の前駆体液体の少なくとも一方が、少なくとも1種の固体微粒子が分散した擬塑性組成物を含み、場合により、

前記固体微粒子が、(i)反応性モノマーもしくはプレポリマー、(ii)充填剤、または(iii)これらの組み合わせを含み、場合により、

前記固体微粒子が、0.1、0.2、1、2、10、もしくは20重量パーセント~最大40、60、もしくは80重量パーセントの量で前記擬塑性組成物中に含まれ、および/または、前記固体微粒子が、1もしくは2マイクロメートル~最大20もしくは30マイクロメートル以上の平均直径を有し、場合により、

前記擬塑性組成物が少なくとも5または10のずり流動化値を有する請求項1から9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

ポリウレタン、ポリ尿素、またはこれらのコポリマーで構成される三次元物体を形成する方法であって、

(a)キャリアと、充填レベルと、場合により、前記充填レベルを画定するビルド面を有する光学的に透明な部材とを用意する工程であって、前記キャリアと前記充填レベルは、その間にビルド領域を有する、工程と、

(b)第1の前駆体液体および第2の前駆体液体を混合して、(i)ブロック化もしくは

反応性ブロック化プレポリマー、(i i)ブロック化もしくは反応性ブロック化イソシアネート、または(i i i)ブロック化もしくは反応性ブロック化ジイソシアネート鎖延長剤の少なくとも1つを含む重合性液体を生成する工程と、

(c) 前記ビルド領域を前記重合性液体で充填する工程と、次いで(前記混合工程の典型的には1日以内に、好ましくは1または2時間以内に)

(d) (存在する場合には前記光学的に透明な部材を介して)前記ビルド領域に光を照射し、第1の反応により固体のブロック化ポリマーの足場を形成するとともに、前記キャリアを前記ビルド面から離れる方向に移動させて、前記三次元物体と同じ形状または前記三次元物体に付与される形状を有する三次元中間体を形成する工程であって、前記中間体は、前記(i)ブロック化もしくは反応性ブロック化プレポリマー、(i i)ブロック化もしくは反応性ブロック化イソシアネート、または(i i i)ブロック化もしくは反応性ブロック化ジイソシアネート鎖延長剤の少なくとも1つを含有する、工程と、

(e) 場合により前記中間体を洗浄する工程と、次いで

(f) 第2の反応によって、ポリウレタン、ポリ尿素、またはこれらのコポリマーで構成される前記三次元物体を前記三次元中間体から形成するよう、前記三次元中間体を十分に加熱またはマイクロ波照射する工程と

を含み、

(i') 前記第2の反応の少なくとも1つの反応物が、前記第1の前駆体液体中に含有され、(i i') 前記第2の反応の少なくとも1つの反応物または触媒が、前記第2の前駆体液体中に含有される方法。

【請求項12】

前記照射工程および/または前記移動工程が、

(i) 前記ビルド面に接触している重合性液体のデッドゾーンの継続的な維持と、

(i i) 前記デッドゾーンと前記固体のブロック化ポリマーの足場との間に位置しあつこれらと相互に接触している、重合の傾斜ゾーンの継続的な維持と

を同時にいながら実行され、前記重合の傾斜ゾーンは、前記重合性液体が部分的に硬化した形態のものを含み、場合により、

前記光学的に透明な部材が、存在し且つ半透過性部材を含み、前記デッドゾーンの継続的な維持が、前記光学的に透明な部材を介した重合阻害剤の供給によって行われ、これにより、前記デッドゾーンにおいておよび場合により前記重合の傾斜ゾーンの少なくとも一部において、阻害剤の傾斜部を生成し、

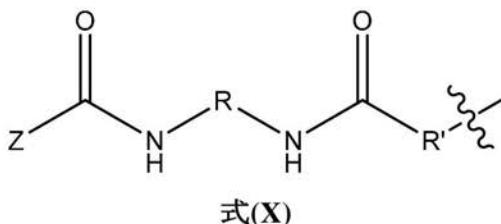
前記半透過性部材がフルオロポリマーを含む請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記重合性液体が、(i)ブロック化または反応性ブロック化プレポリマー、(i i)鎖延長剤、(i i i)光開始剤、(i v)場合によりポリオールおよび/またはポリアミン、(v)場合により反応性希釈剤、(v i)場合により顔料または色素、ならびに(v i i)場合により充填剤の混合物を含み、場合により、

前記ブロック化または反応性ブロック化プレポリマーが、式A-X-Aの化合物を含み、式中、Xはヒドロカルビル基であり、各Aは独立して選択される式(X)

【化1】



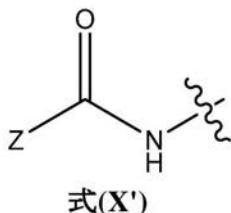
(式中、Rはヒドロカルビル基であり、R'はOまたはNHであり、Zはブロッキング基であり、前記ブロッキング基は、場合により反応性末端基を有する)

の置換基であるか、又は

前記重合性液体が、(i) ブロック化または反応性ブロック化ジイソシアネートまたは分岐イソシアネート、(ii) ポリオールおよび/またはポリアミン、(iii) 鎮延長剤、(iv) 光開始剤、(v) 場合により反応性希釈剤、(vi) 場合により顔料または色素、ならびに(vii) 場合により充填剤の混合物を含み、場合により、

前記ブロック化または反応性ブロック化ジイソシアネートまたは分岐イソシアネートが、式 $A' - X' - A'$ または $X' (- A')$ の化合物を含み、式中、n は少なくとも 2.3、2.5、または 3 (平均) であり、X' はヒドロカルビル基であり、各 A' は独立して選択される式 (X')

【化 2】



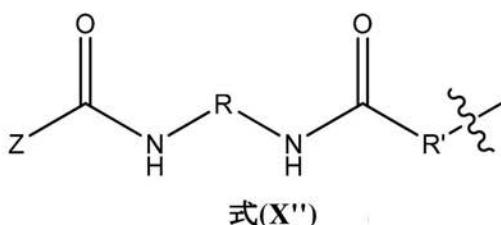
(式中、Z はブロッキング基であり、前記ブロッキング基は、場合により反応性末端基を有する)

の置換基であるか、又は

前記重合性液体が、(i) ポリオールおよび/またはポリアミン、(ii) ブロック化または反応性ブロック化ジイソシアネートまたは分岐イソシアネート鎮延長剤、(iii) 場合により 1 種または複数種の付加的な鎮延長剤、(iv) 光開始剤、(v) 場合により反応性希釈剤、(vi) 場合により顔料または色素、ならびに(vii) 場合により充填剤の混合物を含み、場合により、

前記ブロック化または反応性ブロック化ジイソシアネートまたは分岐イソシアネート鎮延長剤が、式 $A'' - X'' - A''$ または $X'' (- A'')$ の化合物を含み、式中、n は少なくとも 2.3、2.5、または 3 (平均) であり、X'' はヒドロカルビル基であり、各 A'' は独立して選択される式 (X'')

【化 3】



(式中、R はヒドロカルビル基であり、R' はOまたはNHであり、Z はブロッキング基であり、前記ブロッキング基は、場合により反応性末端基を有する)

の置換基である請求項 1 1 または 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

前記混合工程が、ミキサーを介して前記第 1 および第 2 の前駆体液体を供給または押し込み、前記重合性液体をその出力として生成することにより行われ、場合により、

前記ミキサーがスタティックミキサーを含み、場合により、

前記充填工程が、前記ビルド領域を前記ミキサーの出力で充填することにより行われる請求項 1 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記第 1 および第 2 の前駆体液体の少なくとも一方が、少なくとも 1 種の固体微粒子が分散した擬塑性組成物を含み、場合により、

前記固体微粒子が、(i) 反応性モノマーもしくはプレポリマー (例えばポリアミン)、(ii) 充填剤 (例えばコアシェルゴム等の強化剤)、または (iii) これらの組み

合わせを含み、場合により、

前記固体微粒子が、0.1、0.2、1、2、10、もしくは20重量パーセント～最大40、60、もしくは80重量パーセントの量で前記擬塑性組成物中に含まれ、および/または、前記固体微粒子が、1もしくは2マイクロメートル～最大20もしくは30マイクロメートル以上の平均直径を有し、場合により、

前記擬塑性組成物が、少なくとも5または10のずり流動化値を有する請求項11から14のいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

互いに混合した後に積層造形に有用なエポキシ二重硬化樹脂を生成する第1および第2の前駆体樹脂組成物を含む組み合わせであって、

(a) 第1の擬塑性の前駆体樹脂組成物であって、

(i) 固体微粒子形態であり、前記樹脂組成物中に分散している、エポキシ樹脂と共に重合可能な有機硬化剤と、

(ii) 場合により光開始剤と、

(iii) 場合により、化学線または光への曝露により重合可能であるモノマーおよび/またはプレポリマーと、

(iv) 場合により、光吸収性の顔料または色素と、

(v) 場合により希釈剤と、

(vi) 場合により微粒子充填剤と、

(vii) 場合によりコモノマーおよび/またはコプレポリマー(前記エポキシ樹脂との)と

を含む第1の擬塑性の前駆体樹脂組成物と、

(b) 前記第1の前駆体樹脂とは別個に包装された(すなわちそれと混合されない)、第2の場合により擬塑性の前駆体樹脂組成物であって、前記第2の前駆体樹脂は、

(i) 前記有機硬化剤と共に重合可能なエポキシ樹脂と、

(ii) 化学線または光への曝露により重合可能である前記モノマーおよび/またはプレポリマーと反応性である第1の反応基、ならびに前記エポキシ樹脂と反応性である第2の反応基で置換された二重反応性化合物と、

(iii) 場合により光開始剤と、

(iv) 場合により、化学線または光への曝露により重合可能であるモノマーおよび/またはプレポリマーと、

(v) 場合により、光吸収性の顔料または色素と、

(vi) 場合により希釈剤と、

(vii) 場合により微粒子充填剤と、

(viii) 場合によりコモノマーおよび/またはコプレポリマー(前記エポキシ樹脂との)と

を含む、第2の場合により擬塑性の前駆体樹脂組成物と

を含み、

ただし、前記光開始剤、ならびに化学線または光への曝露により重合可能である前記モノマーおよび/またはプレポリマーは、それぞれ、前記第1および第2の前駆体樹脂組成物のそれぞれの少なくとも1つに含まれる、組み合わせ。

【請求項17】

前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルアミンエポキシ樹脂、エポキシ化植物油、またはこれらの組み合わせを含む請求項16に記載の組み合わせ。

【請求項18】

前記硬化剤が、アミン(例えば、芳香族アミン、脂環式アミン、脂肪族アミン、例えばポリエーテルアミン等(例えば、3,3'ジアミノジフェニルスルホン(DDS、5μm粒子))を含み、および/または

前記エポキシ樹脂が、触媒エポキシ樹脂を含む請求項16に記載の組み合わせ。

【請求項 19】

前記硬化剤が、酸、フェノール、アルコール、チオール、または無水物を含む請求項16に記載の組み合わせ。

【請求項 20】

前記硬化剤が潜在性硬化剤を含む請求項16に記載の組み合わせ。

【請求項 21】

化学線または光への曝露により重合可能である前記モノマーおよび／またはプレポリマーが、アクリレート、メタクリレート、-オレフィン、N-ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、エポキシド、チオール、1,3-ジエン、ハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、ビニルエステル、マレイミド、ビニルエーテル、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される反応性末端基を含む請求項16から20のいずれか1項に記載の組み合わせ。

【請求項 22】

前記光吸收性の顔料または色素が、

(i) 二酸化チタン、

(ii) カーボンブラック、ならびに／または

(iii) 有機紫外線吸収剤である請求項16から21のいずれか1項に記載の組み合わせ。

【請求項 23】

前記希釈剤が、アクリレート、メタクリレート、スチレン、アクリル酸、ビニルアミド、ビニルエーテル、ビニルエステル、上記の任意の1つもしくは複数を含有するポリマー、または上記の2つ以上の組み合わせを含む、請求項16から22のいずれか1項に記載の組み合わせ。

【請求項 24】

前記微粒子充填剤が存在し、コアシェルゴムを含む請求項16から23のいずれか1項に記載の組み合わせ。

【請求項 25】

前記第1および第2の前駆体樹脂の混合後、

0.1～4重量パーセントの前記光開始剤と、

10～90重量パーセントの化学線または光への曝露により重合可能である前記モノマーおよび／またはプレポリマーと、

存在する場合には、0.1～2重量パーセントの前記光吸收性の顔料または色素と、

2、5または10～50または60重量パーセントの前記エポキシ樹脂と、

1または2～30または40重量パーセントの前記有機硬化剤と、

1または2～30または40重量パーセントの前記二重反応性化合物と、

存在する場合には、1～40重量パーセントの前記希釈剤と、

存在する場合には、1～50重量パーセントの前記充填剤と

を含む重合性液体が形成される請求項16から23のいずれか1項に記載の組み合わせ。

【請求項 26】

積層造形に有用である二重硬化樹脂を作製するのに有用な前駆体樹脂組成物であって、

(i) 有機硬化剤と共に重合可能なエポキシ樹脂と、

(ii) 化学線または光への曝露により重合可能であるモノマーおよび／またはプレポリマーと反応性である第1の反応基、ならびに前記エポキシ樹脂と反応性である第2の反応基で置換された二重反応性化合物と、

(iii) 場合により光開始剤と、

(iv) 場合により、化学線または光への曝露により重合可能であるモノマーおよび／またはプレポリマーと、

(v) 場合により、光吸收性の顔料または色素と、

(vi) 場合により希釈剤と、

(v i i) 場合により微粒子充填剤と、
(v i i i) 場合によりコモノマーおよび / またはコプレポリマー (前記エポキシ樹脂との) と
から実質的になる前駆体樹脂組成物。

【請求項 27】

前記エポキシ樹脂が、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルアミンエポキシ樹脂、エポキシ化植物油、またはこれらの組み合わせを含む請求項 26 に記載の前駆体樹脂。

【請求項 28】

化学線または光への曝露により重合可能である前記モノマーおよび / またはプレポリマーが、アクリレート、メタクリレート、-オレフィン、N-ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、エポキシド、チオール、1,3-ジエン、ハロゲン化ビニル、アクリロニトリル、ビニルエステル、マレイミド、ビニルエーテル、およびこれらの組み合わせから成る群から選択される反応性末端基を含む請求項 26 または 27 に記載の前駆体樹脂。

【請求項 29】

前記光吸収性の顔料または色素が、(i) 二酸化チタン、(i i) カーボンブラック、ならびに / または (i i i) 有機紫外線吸収剤である請求項 26 から 28 のいずれか 1 項に記載の前駆体樹脂。

【請求項 30】

前記希釈剤が、アクリレート、メタクリレート、スチレン、アクリル酸、ビニルアミド、ビニルエーテル、ビニルエステル、上記の任意の 1 つもしくは複数を含有するポリマー、または上記の 2 つ以上の組み合わせを含む請求項 26 から 29 のいずれか 1 項に記載の前駆体樹脂。

【請求項 31】

前記微粒子充填剤が存在し、コアシェルゴムを含む請求項 26 から 30 のいずれか 1 項に記載の前駆体樹脂。

【請求項 32】

2、5 または 10 ~ 50 または 60 重量パーセントの前記エポキシ樹脂と、
1 または 2 ~ 30 または 40 重量パーセントの前記二重反応性化合物と、
0.1 ~ 4 重量パーセントの前記光開始剤と、
10 ~ 90 重量パーセントの化学線または光への曝露により重合可能である前記モノマーおよび / またはプレポリマーと、

存在する場合には、0.1 ~ 2 重量パーセントの前記光吸収性の顔料または色素と、

存在する場合には、1 ~ 40 重量パーセントの前記希釈剤と、

存在する場合には、1 ~ 50 重量パーセントの前記充填剤と

から実質的になる、請求項 26 から 31 のいずれか 1 項に記載の前駆体樹脂。