

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-507957

(P2021-507957A)

(43) 公表日 令和3年2月25日 (2021.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 133/00 (2006.01)	C 0 9 J 133/00	4 F 2 1 3
C 0 9 J 133/10 (2006.01)	C 0 9 J 133/10	4 J 0 4 0
B 2 9 C 64/106 (2017.01)	B 2 9 C 64/106	
B 2 9 C 64/314 (2017.01)	B 2 9 C 64/314	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2020-533018 (P2020-533018)	(71) 出願人	503220392
(86) (22) 出願日	平成30年12月21日 (2018.12.21)		ディーエスエム アイピー アセッツ ビー・ブイ・
(85) 翻訳文提出日	令和2年8月14日 (2020.8.14)		DSM IP ASSETS B. V.
(86) 国際出願番号	PCT/NL2018/050877		オランダ国, 6411 テーイーヘーレン, ヘット オーバールーン 1
(87) 国際公開番号	W02019/125170		Het Overloon 1, NL-6411 TE Heerlen, Netherlands
(87) 国際公開日	令和1年6月27日 (2019.6.27)	(74) 代理人	100107456
(31) 優先権主張番号	62/609, 354		弁理士 池田 成人
(32) 優先日	平成29年12月22日 (2017.12.22)	(74) 代理人	100128381
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100162352
			弁理士 酒巻 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物及び3D印刷におけるその使用

(57) 【要約】

アクリルポリマーの水性分散体を含む接着剤組成物が開示されており、このような組成物は、熱溶解フィラメント製造法 (FFF) を含む3次元 (3D) 印刷などの付加製造プロセスにおいて特定の適用性を有する。特に、本組成物は、印刷された物体の品質を低下させる熱可塑性造形材料と造形プレートとの間の不適切な接着度に関連する欠点に対処する。代表的な水性分散体中の固形分は少なくとも約 5 wt. % であり、アクリルポリマーの最大で約 95 wt. % が可溶化され、このポリマーの残りは分散された固体粒子を含む。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリルポリマーの水性分散体を含む、付加製造プロセスのための接着剤組成物であって、前記水性分散体が少なくとも約 5 w t . % の固形分を有し、前記アクリルポリマーの最大で約 9 5 w t . % が前記水性分散体中に可溶化され、前記アクリルポリマーの残りが分散された固体粒子を含む、接着剤組成物。

【請求項 2】

前記アクリルポリマーの最大で約 8 5 w t . % が可溶化され、前記アクリルポリマーの残りが分散された固体粒子を含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3】

前記アクリルポリマーが、

(i) 任意選択的に、少なくとも 1 つの $C_{1} \sim C_{16}$ アルキルメタクリレート、

(i i) 少なくとも 1 つの $C_{1} \sim C_{16}$ アルキルアクリレート、及び

(i i i) 少なくとも 1 つの不飽和カルボン酸

のエマルジョンコポリマーであり、前記 $C_{1} \sim C_{16}$ アルキルメタクリレートの $C_{1} \sim C_{16}$ アルキルラジカルがアミノ部分によって任意選択的に置換された、請求項 1 又は 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの $C_{1} \sim C_{16}$ アルキルメタクリレートが、エチルメタクリレート、メチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、又は *tert*-ブチルアミノエチルメタクリレートを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

前記 (i) がエチルメタクリレート又はブチルメタクリレート化合物を含む、請求項 4 に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの $C_{1} \sim C_{16}$ アルキルアクリレートが、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、又は *tert*-ブチルアクリレートを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの不飽和カルボン酸が、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシエチルアクリレート、クロトン酸、又はイタコン酸を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

前記 (i i i) がメタクリル酸化合物を含む、請求項 7 に記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

前記 (i)、(i i)、及び (i i i) が互いに対して、(i) 約 5 0 ~ 約 8 0 重量部：(i i) 約 3 ~ 約 2 0 重量部：(i i i) 約 8 ~ 約 4 0 重量部の重量比で存在する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 10】

前記アクリルポリマーが、(i) *n*-ブチルメタクリレート、(i i) エチルアクリレート、及び (i i i) メタクリル酸のエマルジョンコポリマーである、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 11】

前記 (i) *n*-ブチルメタクリレート、(i i) エチルアクリレート、及び (i i i) メタクリル酸が、(i) 約 6 0 ~ 約 8 0 重量部：(i i) 約 5 ~ 約 1 5 重量部：(i i i) 約 1 0 ~ 約 3 0 重量部の重量比で前記アクリルポリマー中に存在する、請求項 10 に記載の接着剤組成物。

【請求項 12】

前記組成物が少なくとも約 7 . 5、又は約 7 . 5 ~ 約 9 . 5、又は約 8 . 0 ~ 約 9 . 0

10

20

30

40

50

の pH を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 13】

前記アクリルポリマーが約 80 ~ 約 130 、又は約 80 ~ 約 120 、又は 85 ~ 約 110 のガラス転移温度を有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 14】

前記アクリルポリマーが約 90 キロダルトン (k D a) ~ 約 350 k D a 、又は約 100 k D a ~ 約 200 k D a の数平均分子量を有する、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 15】

約 8 w t . % ~ 約 20 w t . % 、又は約 10 w t . % ~ 約 15 w t . % の固形分を有する、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 16】

3D 印刷造形材料の接着を促進するための組成物であって、前記組成物が、少なくとも、ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、及びメタクリル酸の反応生成物として形成されたコポリマーを含み、

前記組成物が、連続水相と、その中に分散されたコポリマーの固体粒子とを有するエマルションの形態であり、

前記コポリマーの最大で約 95 w t . % が前記連続水相中に可溶化され、

前記連続水相が、少なくとも約 7 . 5 、又は約 8 . 0 ~ 約 9 . 0 の pH を有する、組成物

【請求項 17】

約 8 w t . % ~ 約 20 w t . % 、又は約 10 w t . % ~ 約 15 w t . % の固形分を有する、請求項 16 に記載の接着剤組成物。

【請求項 18】

前記組成物が、25 で約 20 ~ 約 75 ミリパスカル秒 (m P a ・ s) のブルックフィールド粘度を有する、請求項 16 又は 17 に記載の接着剤組成物。

【請求項 19】

前記ブチルメタクリレート対前記エチルアクリレートの重量比が約 3 : 2 ~ 約 20 : 1 、又は約 2 : 1 ~ 約 12 : 1 である、請求項 16 ~ 18 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 20】

前記ブチルメタクリレート対前記メタクリル酸の重量比が約 1 : 1 ~ 約 10 : 1 である、請求項 16 ~ 19 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 21】

前記エチルアクリレート対前記メタクリル酸の重量比が約 1 : 13 ~ 約 3 : 1 、又は約 1 : 10 ~ 約 1 : 2 である、請求項 16 ~ 20 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 22】

前記組成物が、約 125 m g K O H / g ~ 約 165 m g K O H / g 、又は約 140 m g K O H / g ~ 約 160 m g K O H / g の酸価を有する、請求項 16 ~ 21 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 23】

3次元物体を形成するための方法であって、請求項 1 ~ 22 のいずれか一項に記載の接着剤組成物が上に適用された造形プレート上に、少なくとも造形材料の初期層を流動可能な状態で分配することを含む方法。

【請求項 24】

前記 3次元物体の形成において、前記造形材料の 1つ又は複数の後続層を前記初期層上に分配することをさらに含み、前記造形材料が熱可塑性造形材料である、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

10

20

30

40

50

3次元物体を形成する方法であって、

a．造形表面の少なくとも一部に接着剤組成物を適用するステップであって、前記造形表面がプリンタベッド内に配置されるステップと、

b．前記プリンタベッドを加熱するステップと、

c．造形材料を流動可能な状態まで加熱するステップと、

d．形成すべき前記3次元物体の形状の少なくとも一部に対応するコンピュータデータに従って、前記接着剤組成物の少なくとも一部の上に流動可能な状態の前記造形材料を選択的に分配し、それにより第1の造形層を形成するステップと、

e．形成すべき前記3次元物体の形状の少なくとも追加の部分に対応するコンピュータデータに従って、前記第1の造形層の少なくとも一部の上に前記流動可能な造形材料を選択的に分配し、それにより追加の造形層を形成するステップと、

f．ステップeを十分な回数繰り返して3次元物体を造形するステップと
を含み、前記接着剤組成物が請求項1～22のいずれか一項に記載の組成物である、方法。

【請求項26】

前記造形表面又は造形プレートの少なくとも1つが、前記熱可塑性造形材料の分配の間、少なくとも約90の温度、又は約85～約150の温度、又は約90～約125、又は約100～約120、又は約130～約150の温度を有する、請求項23～25のいずれか一項に記載の方法。

【請求項27】

前記造形材料が半結晶性熱可塑性ポリマーを含む、請求項23～26のいずれか一項に記載の方法。

【請求項28】

前記造形材料が半結晶性熱可塑性ポリマーから本質的になる、請求項23～27のいずれか一項に記載の方法。

【請求項29】

前記造形材料が、ポリアミド(PA)、ポリエチレン、又はポリプロピレンポリマーを含む[又はこれらから本質的になる]、請求項23～28のいずれか一項に記載の方法。

【請求項30】

前記造形材料がポリアミドからなる、請求項23～29のいずれか一項に記載の方法。

【請求項31】

前記造形材料が、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリフェニルスルホン(PPSF)、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、グリコール修飾ポリエチレンテレフタレート(PETG)、ポリエーテルイミド(PEI)、アクリロニトリルスチレンアクリレート(ASA)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)、ポリ乳酸(PLA)、ポリカーボネート(PC)、又はポリブタジエンテレフタレート(PBT)を含む[又はこれらから本質的になる]、請求項23～30のいずれか一項に記載の方法。

【請求項32】

前記造形材料が、90からの範囲の造形表面温度、又は約85～約150の造形表面温度、又は約90～約125、又は約100～約120、又は約130～約150の造形表面温度を有する、請求項23～31のいずれか一項に記載の方法。

【請求項33】

前記初期層及び1つ又は複数の前記後続層の分配がプリントヘッドによるものであり、前記プリントヘッドの少なくとも2次元(x-y)移動が、前記3次元物体を表すデータを受信したプロセッサ[プロセッサは、前記少なくとも2次元の移動を指示するための、CADソフトウェアプログラムにより読み取られるCADファイルの形態の命令を含む]によって制御される、請求項23～32のいずれか一項に記載の方法。

【請求項34】

標準変位試験を用いたときに、前記接着剤組成物が、前記熱可塑性造形材料の変位を 4 mm の閾値よりも低い値まで低減し、前記試験によれば、前記接着剤組成物を使用しない場合のベースライン変位が前記閾値を超える、請求項 23 ~ 33 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 35】

ポリアミド熱可塑性造形材料及びガラス造形プレートを含む標準変位試験の形成条件下で実行される、請求項 23 ~ 34 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

〔技術分野〕

[0001] 本発明の態様は、アクリルエマルションポリマーなどのアクリルポリマーの分散体に関し、ポリマーは連続水相中に存在し、少なくとも部分的に固体粒子の形態であり、少なくとも部分的に可溶化される。さらなる態様は、3D 印刷において 3 次元 (3D) 物体と造形プレートとの間の接着を改善するためのこのような分散体の使用に関する。

【0002】

〔関連出願の相互参照〕

[0002] 本出願は、2017 年 12 月 22 日に提出された米国仮特許出願第 62 / 609 , 354 号に対する優先権を主張するものであり、その内容全体は、本明細書中に完全に記載されたかのように参照によってその全体が本明細書に援用される。

20

【0003】

〔背景〕

[0003] 3 次元 (3D) 物体は、付加製造及び除去製造プロセスによって形成することができる。付加製造は、熱可塑性ポリマーなどの溶融可能又は流動可能な「造形材料」の糸又はフィラメントが、その溶融状態又は他の流動可能な状態 (例えば、ポリマーのガラス転移温度 (T_g) よりも高温) まで加熱され、この状態でプリントヘッド又はディスペンサーによって押出される 3D 印刷プロセスを指すことができる。プリントヘッドは、特定の 3D 物体を形成するために必要に応じて慎重に移動して、最初に初期層として造形プレートの上に、続いてこの初期層及びさらなる層の上に溶融ポリマーを位置決めする能力を有する。造形プレートは、「プリントベッド」、「プリントパッド」、「印刷プラットフォーム」、又はさらに一般的には「造形表面」と呼ばれることもある。3D 印刷の間、プリントヘッドは、x -、y -、及び z - 次元において、すなわちこれらの次元に方向付けられる軸に沿って造形プレートに対して移動し、多くの場合、プリントヘッドは x 軸及び y 軸に沿って移動するようにプログラムされ、造形プレートは z 軸に沿って移動されて、物体を 1 層ずつ造形することを可能にする。プリントヘッド及び造形プレートの動きは、通常、プリントヘッド及び造形プレートのこれらの制御された移動を調和させるために駆動シグナルを生成するコンピュータ支援設計 (CAD) 又はコンピュータ支援製造 (CAM) ソフトウェアを用いてコンピュータにより駆動される。この方法の付加製造は、熱溶解フィラメント製造法 (Fused Filament Fabrication (FFF)) 又は熱溶解積層法 (Fused Deposition Modelling (FDM)) として知られており、これらは一般に、米国特許第 4,749,347 号明細書及び米国特許第 5,121,329 号明細書などの参考文献に開示されている。

30

40

【0004】

[0004] FFF により製造されるあらゆる 3D 物体の品質は、継続的に分配 / 継続的に冷却される造形材料と、造形プレートとの間の適正レベルの接着に大きく依存する。造形材料の初期層が十分に接着していないと、作成中の 3D 物体は造形プレートからシフトする、反る、又は剥離することがあり、その結果、低品質になるか、又はさらに、所望の最終物体を製造することができなくなる。印刷中に物体が造形プレートに強固に固定されていないと、2 つの間の移動を引き起こすわずかな変位力でも、寸法精度又は部品性能を大幅に損ない得る。

50

【 0 0 0 5 】

[0005] 溶融した又は流動可能なポリマーが分配される表面を提供する造形プレートは、通常、金属（例えば、アルミニウム）、アクリル（例えば、プレキシガラス）、ガラス、又はさらに炭素繊維などの硬い耐久性材料から製造される。しかしながら多くの用途では、このような材料は、最終的な部品の除去及びクリーニングを容易にする高度の表面仕上げ及び／又は低空隙率に部分的に起因して、３Ｄ印刷される物体の強固で一貫した接着が可能な信頼性のある表面を提供するために理想的に適合しない。この理由から、多くの場合、印刷の期間中に物体が造形プレートに適切に接着し得る可能性を改善するために、３Ｄ印刷の前に造形プレートを被覆及び／又は前処理することが望ましい。例えば、ＦＦＦを用いる３Ｄプリンタの製造では、多くの場合、Ｋａｐｔｏｎ（登録商標）テープなどの耐熱性ポリイミドフィルム、又はペインターズテープなどの他のペーパースキングテープにより造形プレートを被覆することが推奨される。のり又は他の液体接着剤による前処理も、３Ｄ印刷される物体を印刷条件下で表面に対してより良好に保持するための方法として特定され得る。熱可塑性ポリマー／造形プレートの結合を改善することに加えて、このような被覆材料は、除去可能及び交換可能な印刷表面を提供することができ、場合によりさらに、造形プレートが物理的な摩耗及び引裂きを受けることから保護し、それによりその寿命を増大させることができる。

10

【 0 0 0 6 】

[0006] このような接着剤、フィルム、及びテープの普及にもかかわらず、特定の高分子造形材料は、このような既知の方法を用いる部品造形の過程で造形表面への接着を達成及び維持するのがあまり容易ではないため、特に、ＦＦＦなどの３Ｄ印刷法による加工が依然として困難なままである。特に、ポリアミド、ポリプロピレンなどの高い T_g 値を有する半結晶性ポリマーは、造形表面からの剥離又は変位のために加工するのが難しいことで有名である。Ｄｉｍａｆｉｘ（登録商標）などの既知の接着剤材料は、多数のこのような半結晶性造形材料に対して十分な接着を提供しない。

20

【 0 0 0 7 】

[0007] ３Ｄ印刷物体の望ましくない反り及び／又は亀裂は、急速すぎる冷却の結果として、特に特定のタイプの熱可塑性造形材料の場合に起こり得る。この理由から、このような効果を相殺するために、加熱した造形プレート又は造形チャンバが使用され得る。例えば、造形プレートの表面は、通常６０～１３０の範囲内であり、特定の熱可塑性組成物及びその冷却特性に依存する指定温度まで予熱され、印刷の間その温度で維持され得る。この加熱は、造形プレートと印刷物体との間の結合、したがって所与のＦＦＦ用途の全体的な性能に影響を与える別の変数を示す。しかしながら、上述の半結晶性ポリマーを含めてより高い T_g を有する材料は、造形パッド及び／又はチャンバが、多数の既知の接着剤の使用可能なウィンドウよりも高い温度で維持されることを必要とする。１つの既知の種類の接着剤組成物（Ｐｒｉｎｔａｆｉｘ（登録商標）を含む）は半結晶性材料を結合させることができるが、ＦＦＦ法でこのような造形材料を加工するために必要とされる温度よりもはるかに低い温度でのみ使用可能である。

30

【 0 0 0 8 】

[0008] 物体と造形プレートとの間の不十分な接着又は過剰な接着はいずれも問題になり得る。例えば、弱い結合は押出された熱可塑性樹脂を造形プレートから早期に分離させ、欠陥を生じるか、又は印刷プロセスを完全に失敗させ得るが、強い結合は、印刷の完了後の完成した３Ｄ物体の取外しに関して困難を引き起こし得る。場合により、これは印刷された３Ｄ物体を造形プレートから分離するためにスクレーパーなどの手工具を必要とし、いずれか一方又は両方に潜在的に損傷をもたらし得る。加えて、造形プレートの再利用性は一般に所望される特性であり、前回のジョブ又はプロセスから押出された印刷材料の全てを、次のジョブ又はプロセスを開始する前に除去することを必要とする。場合により、このような除去は退屈で時間がかかる可能性があるだけでなく、造形プレート自体に損傷を引き起こし得る。

40

【 0 0 0 9 】

50

[0009]これらの複数の検討事項を考慮して、熱可塑性造形材料、特により高いガラス転移温度を有する半結晶性高分子造形材料と、付加製造で使用する造形プレートとの間の適正レベルの接着を達成する方法が継続的に探索されている。さらに、半結晶性ポリマーなどの高 T_g の高性能造形材料に十分な接着を提供し、同時に、FFF造形プロセスで利用される所要の高温においてその接着を維持し、プロセスの完了及び部品の冷却における部品の除去を容易にする、既知の接着の解決法に対する改善が所望される。

【0010】

[0010]満足できる解決法を達成するための課題は、造形プレートの種類、熱可塑性造形材料の種類、及び造形プレート温度を含む動作条件などの、このようなプロセスで遭遇される接着に影響を与えるいくつかの因子にある。

10

【0011】

[簡単な概要]

[0011]本発明の態様はアクリルポリマーの水性分散体を含む接着剤組成物の発見に関連し、このような組成物は、付加製造プロセス（例えば、3次元（3D）印刷）において使用するために特定の適用性を有する。組成物は、有利に、上記のような熱可塑性造形材料と造形プレートとの間の不適切な接着度に関連する1つ又は複数の欠点に対処し得る。重要なことには、このような接着剤組成物は、高温に維持された造形プレートを用いる3D印刷（例えば、熱溶解フィラメント製造法（FFF）を用いる）の間、比較的高いレベルの接着を提供することができる。このようにして、本明細書において記載及び特許請求される接着剤組成物は、部品性能に最適であるために必要とされる厳格な印刷条件で機能するように変化され、それにより、印刷条件を接着剤自体の感受性に調整する必要性が除去される。

20

【0012】

[0012]本明細書において記載及び特許請求される接着剤組成物は、分配された熱可塑性樹脂の初期層の強力な接着性を保証し、完成した物体における低レベル又はさらに検出不能なレベルの反りに加えて、例えば3Dプリンタのプロセッサにより読み取られるCAD又はCAMファイルによって指示されるような物体の所望の形状に対する忠実度を保存する。さらに、このような接着剤組成物は、印刷プロセスが完了したら、例えば、約20などの周囲温度まで造形プレートを冷却した後に比較的低レベルの接着を提供することができる。これはさらに、印刷用途に続いて造形表面を冷却した後、3D印刷物体を容易に

30

【0013】

[0013]本明細書に記載される接着剤組成物は、少なくとも部分的に、アクリルポリマーのガラス転移温度付近及びそれよりも高い温度、すなわち印刷中に造形プレート（又は造形材料が分配される造形プレート表面）が維持され得る温度に対応する温度で示される粘着性又は粘性の増大のために、3D印刷に特によく適している。またさらに重要な利点は、長い印刷時間（例えば、約1時間超、又はさらに約3時間超）にわたって保持される上記のような接着特性、及び/又は特定の半結晶性ポリマーとの適合性にある。加えて、本明細書に記載される接着剤組成物は、例えばブラシ又はスポンジにより、付加製造で使用する造形プレートに容易に適用される。このような組成物は水性分散体なので、これは、安全性及び処分要求に関してその使用を容易にする。

40

【0014】

[0014]本発明の特定の実施形態はアクリルポリマーの水性分散体を含む接着剤組成物に関し、水性分散体は少なくとも約5wt.%の固形分を有し、またアクリルポリマーの最大で約95wt.%は可溶化され、このポリマーの残りは分散された固体粒子を含む。他の実施形態はこのような接着剤組成物に関し、アクリルポリマーは、少なくともブチルメタクリレート、エチルアクリレート、及びメタクリル酸の反応生成物として形成されたエマルションコポリマーであり、組成物は、連続相の水相を有するエマルションの形態である。コポリマーの固体粒子はこの相中に分散され、またコポリマーの最大で約95wt.%

50

%は、この相中に可溶化される。このような実施形態では、連続水相は、少なくとも約7.5のpHを有するようなアルカリ性であり得る。

【0015】

[0015]他の実施形態は、例えば、本明細書に記載されるFFFを用いる3D印刷などの付加製造プロセスを用いて、3D物体を形成するための方法に関する。本方法は、熱可塑性造形材料が分配されるプレートの表面に、本明細書に記載される接着剤組成物が適用された造形プレート上に、少なくとも熱可塑性造形材料の初期層を流動可能な状態で分配することを含む。特に有利な実施形態によると、本方法はさらに、以下の：(i)熱可塑性造形材料が、ポリフタルアミドなどのポリアミドであること；(ii)熱可塑性造形プレートが分配される造形プレート、又はその表面が、分配の間、アクリルポリマーのガラス転移温度(T_g)以上に維持されること；及び/又は(iii)造形プレートがガラスを含む、ガラスから本質的になる、又はガラスからなることのうちのいずれか1つ又は複数、そして任意選択的に全てを特徴とし得る。

10

【0016】

[0016]有利に、好ましい方法によると、本明細書に記載される接着剤組成物の使用は、熱可塑性造形材料の変位又は反りを低減する。変位の低減は、以下に記載されるように標準変位試験に従って、接着剤組成物の適用がないこと以外は標準変位試験と同じである全ての条件を用いて実施される比較又はベースライン試験に対して決定され得る。特定の実施形態では、標準変位試験は、閾値(例えば、0.2mm又は0.4mm)よりも低い熱可塑性造形材料又は3D物体の変位を引き起こし得るが、ベースライン試験によって引き起こされるベースライン変位は閾値よりも高いことがある。

20

【0017】

[0017]またさらなる実施形態は、3Dプリンタなどの付加製造のための装置と、本明細書に記載されるプリントヘッド及び/又は造形プレートの移動を(例えば、CAD又はCAMファイル内の命令に従って)制御するための関連のプロセッサとに関し、本装置は、本明細書に記載される接着剤組成物を装置の造形プレート上へ適用するための説明書と一緒にパッケージされる。説明書はさらに、下記のように標準変位試験の条件にも対応し得る付加製造の形成条件のいずれか1つ、いくつか、又は全てを記載し得る。特定の装置は、さらに、本明細書に記載される接着剤組成物、例えば別の容器内の接着剤組成物と一緒にパッケージされてもよい。

30

【0018】

[0018]本発明に関するこれら及び他の実施形態、態様、及び利点は、以下の詳細な説明から明らかである。

【0019】

[0019]本発明の例示的な実施形態及びその利点のより完全な理解は、添付図面を考慮して以下の記載を参照することにより得ることができる。同じ参照番号は、同じ又は同様の特徴を示すために図面を通して使用される。説明及び理解を容易にするために、図示される要素は必ずしも一定の縮尺で描かれるわけではないという理解の下に図面は簡略化された略図を提供する。

【図面の簡単な説明】

40

【0020】

【図1】[0020]3次元(3D)プリンタなどの代表的な付加製造装置の関連の構成要素を示す。

【図2A】[0021]接着剤組成物を造形プレートに適用せずに3D物体が形成されるベースライン試験に従って、熱可塑性造形材料のベースライン変位(d_0)を示す。

【図2B】[0022]ベースライン試験と同じパラメータを用いるが接着剤組成物の適用を含む標準変位試験に従って、変位(d)を示す。

【図3】[0023]本明細書中の他の箇所で開示される方法に従って、最小変位を有するサンプルの変位測定のプロット描写を示す。

【0021】

50

[詳細な説明]

[0024]「wt. %」という語句は重量百分率を指し、「wt. - ppm」という用語は、重量百万分率を指す。

【 0 0 2 2 】

[0025]本発明の態様は、特に、熱溶解積層法 (F D M) と他に呼ぶこともできる上記の熱溶解フィラメント製造法 (F F F) を用いる 3 次元 (3 D) 印刷などの付加製造プロセスへのその適用において、重要且つ有利な特性を有する接着剤組成物の発見に関連する。このようなプロセスでは、このような接着剤組成物の適用は、特に、熱可塑性造形材料の初期層を造形プレート上へ確実に貼付することに関して、性能を改善することができる。造形プレートは、3 D 物体の形成において、この初期層が分配される間も、後続層がこの初期層に接着される間も加熱され得る。

10

【 0 0 2 3 】

[接着剤組成物]

[0026]代表的な接着剤組成物は、アクリルポリマーの水性分散体を含む。実施形態において、ポリマーはアクリルエマルションである。ポリマーの全てではないがかなりの部分は、例えば、分散体又は組成物の連続水相中に可溶化される。特定の実施形態によると、一般に、アクリルポリマーの最大で約 9 5 wt. % (例えば、約 4 0 wt. % ~ 約 9 5 wt. %)、通常は最大で約 8 5 wt. % (例えば、約 5 0 wt. % ~ 約 8 5 wt. %)、多くの場合は最大で約 8 0 wt. % (例えば、約 5 5 wt. % ~ 約 8 0 wt. %) が分散体又は組成物中に可溶化される。アクリルポリマーの残りは、分散された固体粒子を含み得る。所与の分散体又は組成物中の代表的な粒子サイズ (直径)、又は平均粒子サイズは、一般に、約 5 0 ナノメートル (nm) ~ 約 5 0 0 nm、より一般的には約 8 0 nm ~ 約 1 5 0 nm である。非可溶化アクリルポリマーの粒子が不連続有機相を構成し得る限り、分散体及び組成物はエマルションの形態であると考えことができ、水相が連続相である。特定の実施形態では、組成物又は水性分散体の固形分は、一般に、少なくとも約 3 wt. % (例えば、約 3 wt. % ~ 約 5 0 wt. %)、通常は少なくとも約 5 wt. % (例えば、約 5 wt. % ~ 約 3 5 wt. %)、多くの場合は少なくとも約 1 0 wt. % (例えば、約 1 0 wt. % ~ 約 2 0 wt. %) であり得る。

20

【 0 0 2 4 】

[0027]固形分は、例えば、1 グラムのサンプルを 1 0 5 で 1 時間、次に 1 5 0 でさらに 1 時間加熱することにより、既知の重量の組成物又は水性分散体を加熱して溶媒又は連続相の全てを蒸発させる簡単な分析手順に従って決定され得る。次にこの加熱期間後の残存サンプル重量を既知の初期サンプル重量で除して、固形分 wt. % が決定される。

30

【 0 0 2 5 】

[0028]分散体又は組成物中の可溶化アクリルポリマーの重量百分率は、上記のようにその固形分を決定した (又は他に、固形分が既に既知であれば、この決定を省略する) 後に、サンプルに遠心分離を行い、ポリマーの粒子を上澄み又は水相から分離することによって決定され得る。特定の分析手順によると、決定された (又は既知の) 固形分を有するサンプルは、1 2 1 5 8 - H ローター及び 6 x 2 0 m l バイアルを有する超遠心分離機 S i g m a 3 - 3 0 K において、5 0 0 0 0 g の力に対応する 2 5 0 0 0 r p m で 2 4 時間遠心分離される。次に、上澄みは上部層として分離され、例えば固形分の決定に関連して上記したように加熱され、溶媒の全てを蒸発させる。次に、上澄み中の固体の重量を、決定された (又は既知の) その固形分に基づいて計算される初期サンプル中の固体の全重量で除し、可溶化アクリルポリマー wt. % が決定される。

40

【 0 0 2 6 】

[0029]代表的なアクリルポリマーは、(i) 少なくとも 1 つの C₁ ~ C₁₆ アルキルメタクリレート、(i i) 少なくとも 1 つの C₁ ~ C₁₆ アルキルアクリレート、及び (i i i) 少なくとも 1 つの不飽和カルボン酸のエマルションコポリマーである。C₁ ~ C₁₆ アルキルメタクリレート又は C₁ ~ C₁₆ アルキルアクリレートに関連した「C₁ ~ C₁₆ アルキル」という用語は、ベースメタクリレート又はアクリレートと、C₁ ~ C₁₆

50

アルキルラジカルとのエステル化によって形成される化合物を指し、このラジカルは、1～16個の炭素原子を有するアルカン炭化水素に対応（例えば、由来）し、そして水素原子の除去によるラジカル形成のためにその炭素原子の1つと、ベースメタクリレート又はアクリレートの酸素原子との間に結合部位も有すると理解される。代表的な $C_1 \sim C_{16}$ アルキルラジカルは、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソ-プロピル、*n*-ブチル、イソ-ブチル、*tert*-ブチルなどを含む。 $C_1 \sim C_{16}$ アルキルラジカルは、直鎖（ノルマル）、分枝状（イソ）、又は環状（シクロ）でよいが、直鎖及び分枝状ラジカルが好ましい。例示的な $C_1 \sim C_{16}$ アルキルメタクリレートは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、及び*n*-ブチルメタクリレートを含む。例示的な $C_1 \sim C_{16}$ アルキルアクリレートは、エチルアクリレート及び*tert*-ブチルアクリレートを含む。

10

【0027】

[0030] $C_1 \sim C_{16}$ アルキルメタクリレートの場合、 $C_1 \sim C_{16}$ アルキルラジカルは、任意選択的に、アミノによって置換されてもよく、(i) $C_1 \sim C_{16}$ アルキルラジカルの末端の一価メチル（-CH₃）基がアミノ置換されて、末端一価アミノメチル（-CH₂NH₂）基を形成し得ること、又は(ii) $C_1 \sim C_{16}$ アルキルラジカルの中間の二価アルキレン基（-CH₂-）が中間二価アミノ基（-NH-）によって置換され得ることを意味する。例えば、(ii)の場合、例示的なアミノ置換 $C_1 \sim C_{16}$ アルキルメタクリレートは、ジメチルアミノエチルメタクリレート、及び*tert*-ブチルアミノエチルメタクリレートを含む。

20

【0028】

[0031] 「不飽和カルボン酸」という用語は、少なくとも1つの末端カルボン酸基（-COOH）と、不飽和部位を提供する少なくとも1つの炭素-炭素二重結合（C=C）とを有する化合物を指す。代表的な不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシエチルアクリレート、クロトン酸、及びイタコン酸を含む。

【0029】

[0032] 好ましいアクリルエマルションポリマーは、(i) *n*-ブチルメタクリレート（BMA）、(ii) エチルアクリレート（EA）、及び(iii) メタクリル酸（MAA）のコポリマーである。このようなコポリマーにおいて、又はより一般的には、(i) 少なくとも1つの $C_1 \sim C_{16}$ アルキルメタクリレート、(ii) 少なくとも1つの $C_1 \sim C_{16}$ アルキルアクリレート、及び(iii) 少なくとも1つの不飽和カルボン酸のコポリマーにおいて、モノマー(i)、(ii)、(iii)、又はより正確には、これらが共重合した後のこれらのモノマーの残基は、(i) 約60～約80重量部：(ii) 約5～約15重量部：(iii) 約10～約30重量部の重量比でアクリルエマルションポリマー中に存在し得る。

30

【0030】

[アクリルポリマーの形成]

[0033] アクリルポリマーは、上記の重量比で混合物中に存在するモノマー(i)、(ii)、及び(iii)の混合物の水性乳化重合によって形成され得る。より特定の実施形態では、これらの重量比は、(i) 約65～約75重量部：(ii) 約8～約12重量部：(iii) 約15～約25重量部であり得る。さらにより具体的には、これらの重量比は、(i) 約67～約72重量部：(ii) 約9～約11重量部：(iii) 約18～約23重量部であり得る。本明細書に記載されるアクリルポリマーを形成するための1つの方法に従って乳化重合を受ける混合物は、本明細書に記載されるモノマー（例えば、本明細書に記載される重量比）を含む、このようなモノマーからなる、又はこのようなモノマーから本質的になることができる。このようなモノマー「から本質的になる」混合物の場合、これは、例えば乳化重合反応混合物中で使用される原材料により導入され得る少量の不純物の存在（例えば、約5wt.%未満、又は恐らく約3wt.%未満の合わせた量で混合物中に存在する）を除外しない。

40

【0031】

50

[0034] フリーラジカル開始水性乳化重合の方法は、例えば、ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, Vol. 8: 659 - 677 (1987) John Wiley & Sons, Inc.; D. C. Blackley, EMULSION POLYMERIZATION, pp. 155 - 465 (1975) Applied Science Publishers, Ltd., Essex; D. C. Blackley, POLYMER LATTICES, 2nd Ed., Vol. 1: 33 - 415 (1997) Chapman & Hall; H. Warson, THE APPLICATIONS OF SYNTHETIC RESIN EMULSIONS, pp. 49 - 244 (1972) Ernest Benn, Ltd., London; D. Diederich, CHEMIE IN UNSERE R ZEIT [Chemistry of our Time], Vol. 24: 135 - 142 (1990) Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, EMULSION POLYMERIZATION, pp. 1 - 287 (1982) Academic Press; F. Holscher, DISPERSIONEN SYNTHETISCHER HOCHPOLYMERER [Dispersions of Synthetic High Polymers], pp. 1 - 160 (1969) Springer-Verlag, Berlin; 及び独国特許出願公開第 A - 4003422 号明細書に記載される。通常、フリーラジカル開始水性乳化重合は、通常分散剤を併用して水性媒体中にモノマーを分散分布させ、少なくとも1つのフリーラジカル重合開始剤を用いて、得られた重合反応系を重合させることによって実行される。

10

20

【0032】

[0035] フリーラジカル水性乳化重合を実行するのに適したフリーラジカル重合開始剤はこの反応を引き起こす能力があり、代表的な開始剤は過酸化物又はアゾ化合物のいずれかである。レドックス開始剤系も適している。使用され得る過酸化物には、過酸化水素又はペルオキシジスルファートなどの無機過酸化物；ペルオキシ二硫酸 (peroxide disulfuric acid) のモノ又はジアルカリ金属塩、又はアンモニウム塩、例えば、そのモノナトリウム、ジナトリウム、カリウム、又はアンモニウム塩；アルキルヒドロペルオキシド、例えば、tert - ブチル、p - メンタン、又はクミルヒドロペルオキシドなどの有機過酸化物；tert - ブチルペルオキシビバレート；及びジ - tert - ブチル又はジ - クミルペルオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (t) ブチル - ペルオキシ (ヘキサン)、又はジベンゾイルペルオキシドなどのジアルキル又はジアリールペルオキシドが含まれる。フリーラジカル開始剤として使用するための代表的なアゾ化合物には、2, 2' - アゾ - ビス (イソブチロニトリル)、2, 2' - アゾ - ビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 及び 2, 2' - アゾ - ビス (アミジノプロピル) 二塩酸塩 (AIBA、Wako Chemicals からの V - 50 (商標) に対応する)、1, 1' - アゾ - ビス (1 - シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2' - アゾ - ビス (2 - アミジノプロパン) 塩、4, 4' - アゾ - ビス (4 - シアノ吉草酸)、又は 2 - (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリルが含まれる。

30

【0033】

[0036] レドックス開始剤系の場合、適切な酸化剤には、上記の過酸化物の本質的に全てが含まれる。使用され得る対応する還元剤には、アルカリ金属亜硫酸塩、例えば、亜硫酸カリウム及び / 又はナトリウムなどの低酸化状態を有する硫黄化合物；アルカリ金属亜硫酸水素塩、例えば、亜硫酸水素カリウム及び / 又はナトリウム；アルカリ金属メタ重亜硫酸塩、例えば、メタ重亜硫酸カリウム及び / 又はナトリウム；ホルムアルデヒドスルホキシラート、例えば、カリウム及び / 又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシラート；脂肪族スルフィン酸のカリウム及び / 又はナトリウム塩などのアルカリ金属塩 (例えば、Bruggolite (登録商標) FF6)；及びアルカリ金属硫化水素、例えば、硫化水素カリウム及び / 又はナトリウム；硫酸鉄 (II)、硫酸アンモニウム鉄 (II)、及び / 又はリン酸鉄 (II) などの多価金属の塩；ジヒドロキシマレイン酸、ベンゾイン、及び / 又は (i -) アスコルビン酸などのエンジオール；並びにソルボース、グルコース

40

50

、フルクトース及び／又はジヒドロキシアセトンなどの還元糖が含まれる。

【0034】

[0037]開始剤は、共重合されるモノマーの合わせた重量に基づいて、通常約10wt.%まで、より多くの場合は約0.02wt.%～約5wt.%の量で使用される。

【0035】

[0038]代表的な水性乳化重合法では、水中で形成されるポリマーの分散を補助するために、界面活性剤も重合反応系において使用され得る。適切な界面活性剤には、ジアルキルスルホコハク酸のNa、K、及びNH₄塩などの従来のアニオン及び／又は非イオン性界面活性剤及びこれらの混合物；硫酸化油のNa、K、及びNH₄塩；アルキルスルホン酸のNa、K、及びNH₄塩；アルキル硫酸Na、K、及びNH₄；スルホン酸のアルカリ金属塩；脂肪アルコール、エトキシ化脂肪酸、及び／又は脂肪アミド；並びにステアリン酸Na及びオレイン酸Naなどの脂肪酸のNa、K、及びNH₄塩が含まれるが、これらに限定されない。他のアニオン界面活性剤には、スルホン酸基、硫酸ハーフエステル基（これはさらにポリグリコールエーテル基に結合される）、ホスホン酸基、リン酸類似体、及びリン酸基又はカルボン酸基に結合したアルキル又は（アルク）アリアル基が含まれる。非イオン性界面活性剤には、ポリグリコールエーテル化合物、好ましくは、ポリエチレンオキシド化合物、例えば、「Non-Ionic Surfactants-Physical Chemistry」M.J. Schick, M. Decker 編 1987に開示されるものが含まれる。使用される界面活性剤の量は、共重合されるモノマーの合わせた重量に基づいて、一般に約0wt.%～約15wt.%、通常は約0wt.%～約8wt.%、多くの場合は約0wt.%～約5wt.%（例えば、約0.1wt.%～約3wt.%又は約0.3wt.%～約2wt.%）である。

【0036】

[0039]重合反応系は、ポリマー分子量を制御するために添加され得る連鎖移動剤も含み得る。適切な連鎖移動剤には、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、及びイソ-オクチルチオグリコラートなどのメルカプタン（チオール）；並びに3-メルカプトプロピオン酸及び2-メルカプトプロピオン酸などのC₂～C₈メルカプトカルボン酸及びそのエステルが含まれる。このような連鎖移動剤（調節剤）の2つ以上の混合物が使用されてもよい。共重合されるモノマーの合わせた重量に基づいて、一般に約0.05wt.%～約5wt.%、通常は約0.1wt.%～約3wt.%、多くの場合は約0.1wt.%～約1wt.%の連鎖移動剤が使用される。上記のメルカプタン（アルカンチオール）は、使用される場合、通常モノマーと一緒に重合反応系に添加される。また、アルカンチオールが使用される場合、臭気のしないポリマーを得るために、その後の過酸化水素処理が所望され得る。

【0037】

[0040]乳化重合は、通常、不活性で実質的に酸素を含まない環境、例えば、窒素又はアルゴン雰囲気中で実行される。重合温度は、一般に、約20～約200、通常は約50～約130、多くの場合は約70～約95である。重合は、バッチ式、半連続的、又は連続的（すなわち、モノマー反応物の半連続的又は連続的な添加、及びポリマー生成物の半連続的又は連続的な取出し）に実行することができる。重合開始剤、モノマー、及び調節剤は、半連続的に添加されることが多い。好ましくは、重合開始剤、モノマー、及び調節剤のうちの少なくともいくつかは、重合を通して均一に反応容器へ計量される。しかしながら、モノマー及び開始剤を反応器に最初に投入し、必要であれば冷却して、これらを重合させることも可能である。別の選択肢は、第1の重合相で重合させるポリマーから調製したシードラテックスを用いて重合を実行することである。次に、モノマー混合物の残りが添加される。

【0038】

[0041]重合反応は、モノマーからポリマーへの転化率が95重量%を超える、好ましくは98重量%を超える、又はさらに99重量%を超えるまで有利に生じる。

【0039】

10

20

30

40

50

[0042] 未反応モノマーの量をさらに低減するために、多くの場合、得られた水性ポリマー分散体は、後重合ステップを受けることが有用である。このステップは、例えば、欧州特許第 B - 0 0 0 3 9 5 7 号明細書、欧州特許第 B - 0 0 2 8 3 4 8 号明細書、欧州特許第 B - 0 5 6 3 7 2 6 号明細書、欧州特許出願公開第 A - 0 7 6 4 6 9 9 号明細書、欧州特許出願公開第 A - 0 7 6 7 1 8 0 号明細書、独国特許出願公開第 A - 3 7 1 8 5 2 0 号明細書、独国特許出願公開第 A - 3 8 3 4 7 3 4 号明細書、独国特許出願公開第 A - 4 2 3 2 1 9 4 号明細書、独国特許出願公開第 A - 1 9 5 2 9 5 9 9 号明細書、独国特許出願公開第 A - 1 9 7 4 1 1 8 7 号明細書、独国特許出願公開第 A - 1 9 8 3 9 1 9 9 号明細書、独国特許出願公開第 A - 1 9 8 4 0 5 8 6 号明細書、国際公開第 A - 9 5 / 3 3 7 7 5 号パンフレット、及び米国特許第 4 , 5 2 9 , 7 5 3 号明細書に記載される。後重合ステップの前又は後に、得られた水性ポリマー分散体を不活性ガス及び / 又は水蒸気によるストリッピングにさらすことも可能である。このようなストリッピングは、好ましくは、後重合ステップの後に実施される。欧州特許出願公開第 A - 0 8 0 5 1 6 9 号明細書に記載されるように、物理的脱臭ステップの前に、分散体を 5 ~ 7 の範囲の pH、好ましくは 5 . 5 ~ 6 . 5 の範囲の pH に部分中和することが有利である。

10

【 0 0 4 0 】

[0043] しかしながら、調製後の未反応モノマーの含有量が十分に低ければ、これらの可能性のある付加的なステップは省略することができ、分散体は調製したままの状態ですらに使用することができ、経済的な利点が提供される。

20

【 0 0 4 1 】

[0044] 好ましい実施形態では、水中で t e r t - ブチルヒドロペルオキシドをイソ - アスコルビン酸と共に用いて、又は t e r t - ブチルヒドロペルオキシドを脂肪族スルフィン酸（例えば、B r u g g o l i t e（登録商標）F F 6）と共に用いて、得られる水性ポリマー分散体に後開始（後処理）を行う。この後処理は、調製されたとき又は最終配合物に溶解されたときのエマルションポリマーの変色の可能性を低減する。

30

【 0 0 4 2 】

[0045] 乳化重合から得られ、好ましくは上記のような後重合ステップ及び / 又は後開始を含む、アクリルポリマーの水性分散体において、所望される場合、水の添加又は除去により固形分が調整され得る。貯蔵期間を長くするために、広域殺菌剤（例えば、メチルイソチアゾリノン、C A S 2 6 8 2 - 2 0 - 4）などの防腐剤が添加されてもよく、添加される防腐剤の代表的な濃度は、約 5 0 w t . - p p m 以下、例えば、約 1 w t . - p p m ~ 約 5 0 w t . - p p m 又は約 3 0 w t . - p p m ~ 約 5 0 w t . - p p m であり、メチルイソチアゾリノンの場合には約 5 0 w t . - p p m が好ましい。水中のメチルイソチアゾリノン配合物（9 . 5 w t . %）は、N E O L O N E（商標）9 5 0（D o w C h e m i c a l C o m p a n y）として市販されている。

40

【 0 0 4 3 】

[0046] アクリルポリマーは、任意選択的に、間欠的又は持続的に pH を監視して、アルカリ金属水酸化物、又は好ましくはアミンの添加により、部分的又は完全に中和され得る。中和のための代表的なアルカリ金属水酸化物には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化アンモニウムが含まれる。中和のための代表的なアミンには、アルカノールラジカルに 2 ~ 5 個の炭素原子を有するモノ - 、ジ - 又はトリアルカノールアミンが含まれる。特定の例としては、モノ - 、ジ - 及びトリエタノールアミン；モノ - 、ジ - 及びトリ n - プロパノールアミン；モノ - 、ジ - 及びトリ - イソ - プロパノールアミン；2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール及びジ - （2 - メトキシエチル）アミンが挙げられる。中和のための別のタイプのアミンは 2 ~ 5 個の炭素原子を有するアルカンジオールアミンであり、2 - アミノ - 2 - メチルプロパン - 1 , 3 - ジオール及び 2 - アミノ - 2 - エチルプロパン - 1 , 3 - ジオールが代表的である。さらに別のタイプのアミンは、5 ~ 1 0 個の炭素原子を有する第 1 級、第 2 級、又は第 3 級アルキルアミン、例えば、N , N - ジエチルプロピルアミン又は 3 - ジエチルアミノ - 1 - プロピルアミンである。また、例えば、アルカリ金属又はアンモニウムの炭酸塩、重炭酸塩、又はクエン酸塩に基づく緩

50

衝液などの水性緩衝溶液も中和に適している。上記の中和剤及び／又は緩衝溶液はどれも、本明細書に記載されるpH値を得るために、希釈水溶液の形態でアクリルポリマーエマルジョンに添加され得る。

【0044】

[接着剤組成物の調製及び組成物の特性]

[0047]本明細書に記載される接着剤組成物を調製することを目的として、アクリルポリマーの水性分散体の固形分を所望の値、例えば上記の範囲内の値に調整するために、必要に応じて水が添加又は除去され得る。いくつかの実施形態によると、水を添加し、そして上記の適切な中和剤も添加することによって、固形分及び可溶化アクリルポリマー量の両方が、例えば上記の範囲内に調整され得る。固形分及び可溶化アクリルポリマー量の両方の同時調整は、例えば、中和剤（例えば、水酸化アンモニウム）の水溶液を添加することによって実施され得る。

10

【0045】

[0048]例示的な実施形態によると、(i)水を添加して固体を希釈（固形分を低減）した後、中和剤の水溶液を添加してアクリルポリマーの一部を可溶化するか、又は(ii)中和剤の水溶液を添加して、固形分を低減し、且つポリマーを可溶化する効果を所望の程度まで同時に達成することによって、水性分散体又は接着剤組成物の固形分は、少なくとも約10wt.%（例えば、約10wt.%～約20wt.%）、又は上記の他の範囲内の値に調整され、水性分散体又は接着剤組成物中の可溶化ポリマーの重量百分率は、最大で約95wt.%（例えば、約40wt.%～約95wt.%）、又は上記の他の範囲内の値に調整され得る。いずれかの手順(i)又は(ii)において、代表的な中和剤は水酸化アンモニウムである。しかしながら、一般に、所望の固形分における可溶化アクリルポリマーの所望の重量百分率は、組成物がアルカリ性にされたときに達成される。例えば、中和剤（例えば、水酸化アンモニウム）を添加した後の組成物は、少なくとも約7.5（例えば、約7.5～約10.5）、又は少なくとも約8.0（例えば、約8.0～約9.0）のpHを有し得る。これに関して、「中和剤」は、より正確には、「アルカリ化剤(alkalinizing agent)」又は「アルカリ化剤(alkalinization agent)」としての役割を果たすことができる。

20

【0046】

[0049]代表的な接着剤組成物及びこのような組成物中で使用されるアクリルポリマーの水性分散体は、任意選択的に、上記のように固形分及び／又はpHの調整後に、可溶化された有限量のアクリルポリマーと、分散された固体粒子の形態で存在する有限量のアクリルポリマーとを有する。後者の形態の存在は、通常、不透明さ又は混濁の視覚的な表示によって証明され得る。

30

【0047】

[0050]上記のように、アクリルポリマーの形成中、ポリマー分子量を制御するために連鎖移動剤又は調節剤が添加され得る。代表的な実施形態では、アクリルポリマーは、一般に約30キロダルトン(kDa)～約500kDa、通常は約75kDa～約200kDa、多くの場合は約90kDa～約160kDaの重量平均分子量(M_w)を有し得る。 M_w の決定は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)を用いて行うことができる。

40

【0048】

[0051]ポリマーのガラス転移温度(T_g)はポリマー分子量に依存し、このようなポリマーを含む接着剤組成物の付加製造プロセスにおける性能に関しても影響を有する。特に関連するのは、接着剤組成物が上に適用された造形プレートが例えば T_g 付近又はそれよりも高温まで加熱されるようなプロセスであり、アクリルポリマーが十分に粘着性又は粘性にされ、分配された造形材料の接着性の改善に関連する上記の利点の1つ又は複数が達成される。これらの利点には、造形プレート上に印刷された3D物体の品質の改善と、物体の造形プレートからの反り又は変位（例えば、物体のエッジと造形プレートとの間の接触の損失による）の低減とが含まれる。アクリルポリマーの T_g の代表的な値は、一般に約15～約150、通常は約40～約130、多くの場合は約85～約110

50

である。好ましくは、アクリルポリマーは、本明細書に記載される範囲内の M_w 及び T_g 、例えば、約90kDa～約160kDaの M_w 及び約85～約110の T_g の両方を有する。ポリマーの T_g は、G. Kanig (KOLLOID - ZEITSCHRIFT & ZEITSCHRIFT FÜR POLYMERE, Vol. 190, p. 1, 式1)に従って、ポリマーがガラス状の脆い状態からゴム状態に変化する限界を指す。この温度は、示差走査熱量測定(DSC)を用いて実験的に決定され得る。

【0049】

[0052]水性分散体又は接着剤組成物中のアクリルポリマーの全残留(未反応)モノマー含量は、好ましくは500wt. - ppm未満、より好ましくは350wt. - ppm未満、最も好ましくは200wt. - ppm未満である。n-ブチルメタクリレート(BMA)、エチルアクリレート(EA)、及びメタクリル酸(MAA)のモノマーから形成される、水性分散体又は接着剤組成物中のアクリルポリマーの場合、(i)残留BMAの総量は、好ましくは、300wt. - ppm未満、より好ましくは200wt. - ppm未満、最も好ましくは150wt. - ppm未満であり、(ii)残留エチルアクリレート(EA)の総量は、好ましくは、100wt. - ppm未満、より好ましくは50wt. - ppm未満、最も好ましくは30wt. - ppm未満であり、且つ/或いは(iii)残留メタクリル酸(MAA)の総量は、好ましくは、300wt. - ppm未満、より好ましくは200wt. - ppm未満、最も好ましくは150wt. - ppm未満である。25で測定される水性分散体又は接着剤組成物のブルックフィールド(Brookfield)(動的)粘度は、一般に、約5～約100ミリパスカル秒(mPa・s)、通常は約10～約90mPa・s、多くの場合は約20～約75mPa・sである。

【0050】

[接着剤組成物の使用]

[0053]上記のように、接着剤組成物は、3D物体を形成するために、3D印刷法などの付加製造方法において、特にFFF(又はFDM)法において有利に使用され得る。図1は、このような方法を実行するために使用され得る特定の構成要素を示しており、例えばフィラメントの形態の熱可塑性造形材料2が、回転ローラー3として示される駆動機構によって供給され、プリントヘッド(又は押出ヘッド)4の加熱ノズルから押出される。プリントヘッド4は、熱可塑性フィラメント又は造形材料2を流動可能な(例えば、熔融)状態に加熱する能力を有し、この状態で、第1の層又は初期層11がプリントヘッド4から、本明細書に記載される接着剤組成物30の層が上に適用された造形プレート20上に分配される。1つ又は複数、通常は10以上、50以上、又はさらに100以上の熱可塑性造形材料2の後続層11'が同様に流動可能な状態で初期層11の上又は上方に堆積され、したがって、層11、11'の冷却及び融合によって固体3D物体10の形成が生じる。物体10を形成するために使用される個々の層11、11'の代表的な厚さは、約0.05mm～約2mm、例えば約0.1mm～約0.5mmである。

【0051】

[0054]図1の実施形態によると、プリントヘッド4からの初期層11及び後続層11'の分配は、プリントヘッド4の2次元(x-y)移動により実施され、造形材料2の正確な配置を可能にする。この移動は、ステッピングモータ又はサーボモーターなどの適切な機械装置の使用により引き起こされ得、これはさらに、形成すべき3D物体を表すデータを受信した装置のプロセッサによって管理され得る。プロセッサは、例えば、ユーザーが入力するCAD又はCAMデータファイルの形態のデータを読み取ることができるコンピュータ支援設計(CAD)又はコンピュータ支援製造(CAM)プログラムを含み得る。プロセッサは同様に、3D物体10の形成中に造形材料2の層11が付加されるにつれて、造形プレート20の下方(z)移動を管理し得る。

【0052】

[0055]特定の方法によると、接着剤組成物30は、造形材料2を分配する前に、周囲温度又は周囲温度付近(例えば、約10～約30)の造形プレート20を用いて造形プレート20の表面25に適用され得る。さもなければ、造形プレート20の表面25への

接着剤組成物の乾燥の促進が所望される場合、接着剤組成物 30 は、アクリルポリマーの T_g よりも低い高温（例えば、約 30 ～ 約 60 ）の造形プレート 20 を用いて適用され得る。均一で平らな接着剤組成物 30 の分布は、水性塗料に適したものなどのブラシ、又は他にスポンジ若しくは他の適切なアプリケーションによる適用によって達成され得る。接着剤組成物 30 は、これらの周囲温度、周囲温度付近、又は高温で乾燥され、乾燥度は、粘性の欠如によって決定され得る。適用された接着剤組成物 30 の層は、一般に約 10 ミクロン（ μm ）～ 約 200 μm 、通常は約 20 μm ～ 約 150 μm 、多くの場合は約 25 μm ～ 約 75 μm の範囲の厚さを有し得る。厚さの増大が所望される場合には、付加的な被膜又は層が適用され得る。

【0053】

[0056] 接着剤組成物 30 が乾燥したら、造形プレート 20 の表面 25（すなわち、本組成物が適用されており、造形材料が分配される予定の表面）は、接着剤組成物 30 で使用されるアクリルポリマーの T_g 付近、例えばその約 ± 15 以内、約 ± 10 以内、又は約 ± 5 以内であり得る適切な温度まで加熱され得る。これは、分配される造形材料 2 の接着性の改善のため、そしてその結果として、形成中の 3D 物体 10 の品質の改善のために、接着剤組成物 30 の粘着性を促進する。好ましくは、造形プレート 20 の表面 25 は、 T_g よりも高いが、 T_g のこれらの範囲内（例えば、 T_g を超えて約 15 以内、約 10 以内、又は約 5 以内）に維持され得る。造形材料 2 の分配中の造形プレート 20 の表面 25 の温度は、所与の付加製造用途のための特定の接着剤組成物及び造形材料、並びに造形プレートの種類に依存し得る。この表面温度は、一般に少なくとも約 75（例えば、約 75 ～ 約 125）、通常は少なくとも約 85（例えば、約 85 ～ 約 115）、多くの場合は少なくとも約 90（例えば、約 90 ～ 約 110）である。他の材料の場合、表面温度はより高く、例えば、約 130 ～ 約 150 であってもよい。

【0054】

[0057] 代表的な熱可塑性造形材料は、以下の熱可塑性ポリマー：ポリアミド（PA）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリフェニルスルホン（PPSF）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、グリコール修飾ポリエチレンテレフタレート（PETG）、ポリエーテルイミド（PEI）、アクリロニトリルスチレンアクリレート（ASA）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリ乳酸（PLA）、ポリカーボネート（PC）、又はポリブタジエンテレフタレート（PBT）のうちの 1 つ又は複数を含む、これらのうちの 1 つ又は複数からなる、或いはこれらのうちの 1 つ又は複数から本質的になる。

【0055】

[0058] 代表的な造形プレート及びそのそれぞれの表面は、金属（例えば、アルミニウム）、アクリル（例えば、プレキシガラス）、ガラス、炭素繊維、又は他の耐熱性材料を含み得る、これらから本質的になり得る、又はこれらからなり得る。

【0056】

[0059] 上記のような造形プレート 20 の表面 25 の温度は、高性能ポリアミドを代表するポリフタルアミド（PPA）（例えば、DSM から入手可能な PA4T（ACE）を含むポリアミド（例えば、DSM から入手可能な PA6 コポリマーの Novamid（登録商標）ID1070、又は DSM から入手可能な PA6/66 コポリアミドの Novamid（登録商標）ID1030）を含む、このようなポリアミドから本質的になる、又はこのようなポリアミドからなる熱可塑性造形材料の分配と併用して、特に有利であり得る。プリントヘッド 4 の加熱ノズルから出るこのような材料の適切な押出又は融解温度は一般に約 260 ～ 約 385 であるが、このような温度は押出される材料の特性に依存し、本発明が適用される技術分野の当業者によって容易に変更又は制御され得る。このような温度及び/又は熱可塑性造形材料はさらに、ガラスである造形プレート 20 及び/又はその表面 25 と併用して、有利であり得る。

【0057】

[0060] 接着剤組成物の使用と併用して、特に大型造形の場合、少なくとも１つの側面に接着して、３Ｄ物体１０の底面／表面に延在する任意選択的な「ブリム（brim）」４０の使用によって、したがって表面２５へのその接着によっても、３Ｄ物体の安定性はさらに増強され得る。３Ｄ物体１０のサイズに応じて、ブリム４０の高さは、物体１０を形成するために使用される層１１、１１'に関して上記したような代表的な厚さを有する、約１層～約１０層、例えば約２層～約５層の堆積した造形材料２の層から形成され得る。ブリム４０の長さも、３Ｄ物体１０のサイズ及び所望される付加的な安定性の度合いに応じて、約２mm～約２５mm、例えば、約５～約１０mmであり得る。ブリム４０が使用されるかどうかに関係なく、３Ｄ物体１０の形成後、この物体、造形プレート２０、及びその表面２５は周囲温度又は周囲温度付近（例えば、約１０～約３０）まで冷却させることができ、この温度で、３Ｄ物体１０は造形プレート２０から容易に剥離可能になり得る。接着剤組成物３０が造形プレート２０上に留まる範囲では、水性塗料の除去に特徴的なものと同じ方法で、その除去は容易に達成され得る。例えば、アンモニア又は水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液を使用して接着剤組成物を溶解させることができ、水で容易に且つ安全に洗い流すことが可能になる。

10

【００５８】

[0061] 以下の実施例は、本発明を代表するものとして記載される。本開示及び特許請求の範囲を考慮すれば他の等価の実施形態は明らかになるので、これらの実施例は本発明の範囲を限定すると解釈されてはならない。

20

【００５９】

[実施例]

[実施例 １ ～ ５]

[接着剤組成物]

[0062] F F Fを用いる３Ｄ印刷方法において有用な上記のような接着剤組成物を、n - ブチルメタクリレート（BMA）、エチルメタクリレート（EMA）、エチルアクリレート（EA）、n - ブチルアクリレート（BA）、及びメタクリル酸（MAA）を含む種々のモノマーの乳化重合から形成した。得られたアクリルポリマー中のこれらのモノマーの重量百分率と、ポリマーの他の特性、すなわちその T_g （DSCにより測定）及び M_w （GPCにより測定）と、組成物の特性、すなわち、酸価、固形分、pH、及び２５のブルックフィールド（動的）粘度とは、以下の表１に示される通りである。

30

【００６０】

【表１】

表1-3D印刷のための接着剤

実施例	組成					T_g	M_w	酸価	固形分	pH	粘度
	BMA	EMA	EA	BA	MMA						
	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	°C	kDa	mg KOH/g	wt. %		mPa·s
#1	67.4		9.6		23.0	90	150	155	12.5	8.7	35
#2	67.4		9.6		23.0	90	150	155	12.4	8.7	30
#3	50.0	20.0	10.0		20.0	100	100	130	12.5	9.0	< 50
#4	33.7		9.6	33.7	23.0	44	235	160	12.6	8.3	35
#5			9.6	67.4	23.0	15	310	155	12.6	8.1	45

40

【００６１】

[0063] したがって、様々な特性を有するアクリルエマルジョンコポリマー及び接着剤組成物が調製されたことが分かる。また、実施例１及び２の場合のように同じ又は同様の特性が明記される組成物の場合、良好な再現性が得られた。

50

【 0 0 6 2 】

[実施例 6 ~ 3 7 及び比較例 1 ~ 4]

[変位試験]

[0064] 上記のように、本発明の態様は、特に、造形プレート又は表面上に分配されている熱可塑性造形材料の初期層に関して、本明細書に記載される接着剤組成物が安定性及び結合を改善する能力に関する。この改善は、特に、ガラス又は他の一般的に使用される材料で作られた造形プレートに容易に接着しないか、或いは他の既知の接着剤の能力を超えた動作温度の利用を必要とするポリアミドなどの半結晶性熱可塑性造形材料の場合に、3D印刷物体の全体的な品質に関して重要な利点をもたらす。これに関する接着剤組成物の効力は、比較又はベースライン試験に対して、付加製造で実施される標準変位試験による結果を比較することによって実証することができる。標準変位試験と、その対応するベースライン試験との間で、前者の試験では接着剤組成物の適用が使用され、後者の試験では省略されることを除いて、全ての変数又は形成条件は同一であるか、或いは少なくとも同等（例えば、以下に記載される代表的な形成条件による）であり得る。

10

【 0 0 6 3 】

[0065] 代表的な変位試験によると、付加製造プロセスにおいて、造形プレート表面に直接（ベースライン試験）、或いは同じタイプであるが接着剤組成物の中間層を有する造形プレート表面に（標準変位試験）、矩形プリズム（超矩形（hyper rectangle））が形成される。いずれの場合も矩形プリズムの寸法は同じである。これらの例では、寸法は長さ100mm×深さ10mm×高さ10mmである。

20

【 0 0 6 4 】

[0066] また、標準変位試験及びその対応するベースライン試験では、同じ形成条件を使用して、矩形プリズムが造形される。これらの形成条件は、例えば、本明細書に記載される種々の3D物体の形成方法で使用される条件に対応する。代表的な形成条件には、(i) 上記のいずれか、例えばポリアミドであり得る熱可塑性造形材料；(ii) 上記のいずれか、例えばガラスであり得る造形プレート組成物；(iii) 上記の範囲内の任意の特定の温度、例えば95 であり得る造形プレート表面温度、又は熱可塑性造形材料の分配中の経時的な温度プロファイル；(iv) 約260 ~ 約285 の範囲内の任意の特定の温度、又はより一般的には約150 ~ 約350 の範囲内の任意の特定の温度であり得る、プリントヘッドノズルを出る造形材料の押出温度；(v) 例えば、上記の範囲内の任意の特定の厚さ、例えば0.2mmであり得る、分配された造形材料の層厚；(vi) 約10ミリメートル/秒(mm/s) ~ 約250mm/sの範囲内の任意の特定の速度であり得るプリントヘッド速度；(vii) 例えば、約0% ~ 約20%の範囲（乾燥条件）、約20% ~ 約40%の範囲（適度な湿潤条件）、約40% ~ 約65%の範囲（湿潤条件）、又は約65%を超える範囲（多湿条件）であり得る、物体の環境中（例えば、造形チャンバ内）の周囲相対湿度；(viii) 例えば、約5 ~ 約15（室温よりも低い）、約15 ~ 約25（室温）、又は約25 ~ 約35（室温よりも高い）の範囲であり得る、物体の環境中（例えば、造形チャンバ内）の周囲温度；及び/又は(viii) 例、例えば、約0.1時間 ~ 約0.3時間（急速冷却）、約0.3時間 ~ 約1時間（適度な冷却）、又は約1時間 ~ 約5時間（徐冷）の範囲内であり得る、造形表面の冷却時間（例えば、物体に直接隣接して、このような周囲温度の例えば5 又は3 の特定のアプローチ内で測定される）が含まれる。

30

40

【 0 0 6 5 】

[0067] 標準変位試験の形成条件は、本明細書に記載されるアクリルポリマーの任意の特定の水性分散体を含み得る接着剤組成物の種類を含み、これには、任意の特定の(i) ポリマーの種類（例えば、n-ブチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマー）、(ii) 本明細書に記載される範囲内の固形分wt. %、可溶化ポリマーwt. %、pH、M_w、T_g、及びブルックフィールド粘度を含む特性が含まれる。標準変位試験の形成条件はさらに、上記の範囲内の任意の特定の厚さ、例えば50µmであり得る、適用される接着剤組成物層の厚さを含む。標準変位試験に従って使用される場合、

50

上記の層厚で適用された上記の接着剤組成物は、有利に、対応するベースライン試験から生じる有害な変位を低減する、又はさらに除去する能力を有する。したがって、これらの試験の比較は、所与の一連の形成条件について、本明細書に記載される組成物が熱可塑性造形材料の接着を改善する能力を実証することができる。

【0066】

[0068]代替例として、そして接着剤組成物の適用を完全に省略するのとは対照的に、対応するベースライン試験は、標準変位試験で使用されるのと同じ層厚のD i m a f i x又は3 D L a cなどの従来の接着剤の適用を含んでいてもよい。したがって、以下の比較例は、このような対応するベースライン試験の代表である。

【0067】

[0069]標準変位試験及びその対応するベースライン試験が完了したら、形成された矩形プリズムのコーナーを、造形プレートの表面から、又はより正確には、標準変位試験の場合は造形プレートに適用された接着剤組成物の表面からのその変位について調べる。変位は、各表面から最も離れたコーナーの距離であり、望ましくない反りの程度が最も大きいことを示す。例えば、図2Aは、接着剤組成物を造形プレート20に適用せずに3D物体10（この場合、矩形プリズム）が形成されるベースライン試験に従って、熱可塑性造形材料のベースライン変位（ d_b ）を示す。図2Bに示されるように、造形プレート20の表面25と3D物体（この場合も、矩形プリズム）との間に中間層として接着剤組成物30を使用すると、ベースライン試験と同じパラメータを用いるが接着剤組成物30の適用を含む標準変位試験において、変位（ d ）が低減される。変位（ d ）は、分配ノズルのz-平面においてコンピュータ制御される位置のために固定される造形高さ（ h ）を、測定された物体の厚さ h_w から差し引くことによって測定される。

【0068】

[0070]したがって、標準変位試験において得られる変位は、対応するベースライン試験（どの接着剤も用いないか、又は従来の接着剤を用いるかのいずれかで実施される）で得られるベースライン変位と比較することができる。これに関して、本発明の特定の実施形態は、上記の形成条件の任意の1つ若しくは複数又は全てを含む形成条件下で3D物体を形成するための方法に関し、これらの条件下で実施される標準変位試験に従って、ベースライン変位と比べて接着剤組成物により変位が低減される。さらなる実施形態では、接着剤組成物は、標準変位試験における変位を閾値よりも低い値まで低減するが、接着剤組成物を使用しない対応するベースライン試験における変位は閾値よりも高い。変位の閾値は、標準変位試験に関連する特定の形成条件に応じて、例えば0.1mm~5mmの間の任意の離散値（*discrete value*）、例えば、0.2mm、0.4mm、0.6mm、又は1mmであり得る。このような分析のために、標準変位試験において任意の変位（又は変位なし）が測定され得るが、対応するベースライン試験は接着の欠如のために矩形プリズムを形成できないという結果をもたらす場合、接着剤組成物はベースライン変位と比べて変位を低減する。同様に、このような分析のために、対応するベースライン試験が接着の欠如のために矩形プリズムを形成できないという結果をもたらす場合、この試験は任意の閾値よりも高い。

【0069】

[0071]変位試験は、アクリルポリマー、すなわちn-ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、及びメタクリル酸のコポリマーの水性分散体を含む本明細書に記載される本発明の接着剤組成物を用いて上記のように実施される。このポリマーは、各重量比70部：10部：20部のこれらのモノマーの混合物の乳化重合によって形成される。本発明の配合物によると、組成物の固形分は、12~13wt.%であり、ポリマーの70~80wt.%は、8.0~9.0のpHを有する連続水相中に可溶化される。また、ポリマーの M_w は145kDaであり、その T_g は98~108の範囲である。本発明の配合物のいくつかの変形は、以下のように調製される：変形#1（高固形分）、35wt.%の増大した固形分、50wt.%の低下した可溶化分（水の蒸発による）；変形#2（低固形分）、3wt.%の低下した固形分、90wt.%の増大した可溶化分（水の添加に

よる)；変形#3(変性コポリマー)、ジメチルアミノエチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、及びクロトン酸の乳化重合により形成；変形#4(高BMA)、重合混合物中のモノマー重量比の変更 80部：5部：15部；変形#5(低BMA)、重合混合物中のモノマー重量比の変更 60部：15部：25部；変形#6(高MW)、180kDaの増大した M_w (重合中に添加される連鎖移動剤の量を低減することによる)；並びに変形#7(低MW)、120kDaの低下した M_w (重合中に添加される連鎖移動剤の量を増大させることによる)。

【0070】

[0072]これらの本発明の配合物及びその変形#1～#7を上記の変位試験で使用し、この試験に従い、室温において3D印刷に使用される造形プレート上に厚さ約50 μ mのこれらの組成物のコーティングをブラシで塗り、乾燥させる。次に、造形プレートを90～120(いずれの場合もポリマーの T_g よりも10 高温)に加熱し、FFFを用いた3D印刷用途に従って、熱可塑性造形材料が被覆表面に分配され、上記の矩形プリズムが形成される。本発明の配合物及びその変形#1～#7、並びに従来の3D印刷用接着剤(Dimafix)は、ポリアミド(Novamid(登録商標)ID1070)、ポリフタルアミド(PPA)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、及びアクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)の熱可塑性造形材料をガラス造形プレートに接着させるその能力について試験される。したがって、この研究は36個の別個の実施例のマトリックスを含み、そのうち32個、すなわち実施例6～37は、本明細書に記載される本発明の接着剤組成物を試験し、4個、すなわち比較例1～4は従来の接着剤組成物を試験する。熱可塑性樹脂に特有の押出温度及び他のパラメータ(例えば、印刷速度)は、これらの造形材料に適したレベルで維持される。最大変位値の閾値0.4mmがこれらの試験に対して指定され、この値よりも高い変位のレベルは、長さ100mm×深さ10mm×高さ10mmの参照寸法を有する矩形プリズムを形成することができないので、容認できないとみなされる(不合格)。これらの標準変位試験における0.4mm以下の最大変位値は、容認できる反り度合であるとみなされる(合格)。結果は、以下の表2に要約される。

【0071】

10

20

【表 2】

表2-変位試験、本発明の配合物及び変形対従来の接着剤

接着剤	熱可塑性造形材料				変位試験結果 ($\leq 0.4\text{mm?}$)
	Novamid* ID 1070	PPA	PPS	ABS	
本発明の 配合物	実施例6				合格
		実施例7			合格
			実施例8		合格
				実施例9	合格
Dimafix (比較)	比較例1				不合格
		比較例2			不合格
			比較例3		不合格
				比較例4	合格
変形#1 (高固形分)	実施例10				合格
		実施例11			合格
			実施例12		合格
				実施例13	合格
変形#2 (低固形分)	実施例14				合格
		実施例15			合格
			実施例16		合格
				実施例17	合格
変形#3 (コポリマー)	実施例18				合格
		実施例19			合格
			実施例20		合格
				実施例21	合格
変形#4 (高BMA)	実施例22				合格
		実施例23			合格
			実施例24		合格
				実施例25	合格

10

20

30

【 0 0 7 2 】

【表 3】

変形#5 (低BMA)	実施例26				合格
		実施例27			合格
			実施例28		合格
				実施例29	合格
変形#6 (高MW)	実施例30				合格
		実施例31			合格
			実施例32		合格
				実施例33	合格
変形#7 (低MW)	実施例34				合格
		実施例35			合格
			実施例36		合格
				実施例37	合格

10

【0073】

[0073]これらの結果から明らかであるように、本明細書に記載される本発明の組成物の範囲内にある本発明の配合物及びその変形#1～#7は全て、標準変位試験において容認できるレベルの反りをもたらす。これは、特にガラス造形プレートに接着するのが困難である熱可塑性造形材料の使用をこれらの試験が調べるという事実にもかかわらず、である。このような熱可塑性造形材料は、特に、ポリアミド(PA)、ポリフタルアミド(PPA)、及びポリフェニレンスルフィド(PPS)である。対照的に、変位試験の条件下で、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)は比較的容易に接着し、従来の接着剤Dimafixを使用する場合でも容認できる反りを提供する。しかしながら、本明細書に記載される本発明の組成物とは違って、Dimafixは、PA、PPA、又はPPSを用いる標準変位試験において容認できる結果を提供しない。したがって、標準変位試験で使用される形成条件下で、標準変位試験を用いたときに、接着剤組成物は熱可塑性造形材料の変位を0.4mmの閾値よりも低い値まで低減し、この試験によれば、接着剤組成物を使用しない場合、又は他に従来の接着剤組成物を用いる場合のベースライン変位は閾値を超える。したがって、本発明の組成物の優位性は、上記実施例5～37及び比較例1～4によって実証される。

20

30

【0074】

[実施例38～41及び比較例5～6]

[変位/反り測定]

[0074]上記実施例1に記載されることに従う接着剤組成物を、実施例5～37に関して記載される標準変位試験において試験し、この試験に従い、FFFを用いるCartesiow 3Dプリンタの適用で長さ100mm×深さ10mm×高さ10mmの参照寸法を有する矩形プリズム(超矩形)を形成した。試験した熱可塑性造形材料は、ポリアミドNovamid(登録商標)ID1070及びNovamid(登録商標)ID1030であった。種々の造形表面温度を使用し、比較のために従来の接着剤Dimafix及び3DLacも試験した。3D印刷の特定のパラメータは次の通りであった：ノズル直径0.4mm；押出幅0.48mm；造形材料層の高さ0.2mm；印刷速度50mm/s；充填物25%；プリムなし；造形プレート表面温度＝接着剤組成物アクリルポリマーの T_g よりも10℃高い；周囲(造形チャンバ)温度＝室温；液化機温度(印刷ガイドラインによる)；壁層＝2、上層＝2、及び底層＝2。

40

【0075】

[0075]これらの変位/反り試験では、まず残存する接着剤をアンモニアで活性化した後、水で洗浄し、ペーパータオルで乾燥させることによって、前回の試行からの接着剤を除

50

去した。次に、表面を脱脂するために、エタノールをガラスプレートに添加し、その後それを蒸発させた。次に、少なくとも、参照物体が印刷されるべき位置を包含する領域を示すために、ガラス造形プレート上の領域に防水マーカーで印を付けた。本明細書で報告される各接着剤について、印を付けた領域に全部で5つの造形物体を印刷し、変位値（以下で本明細書にさらに記載される）は5つのサンプルの平均として記録した。

【0076】

[0076]次に、ピペットを用いて7.5 mlの量の接着剤を造形プレートに添加し、印を付けた領域にモイストブラシで適用した。次に造形プレート表面を60℃に加熱し、この温度で5分間維持して、接着剤組成物から溶媒を蒸発させ、それによりその乾燥を促進させた。次に造形プレート表面を、各場合に使用される接着剤組成物のポリマーのガラス転移温度 T_g よりも約10℃高い温度まで加熱した。この温度を30分間維持し、この期間の後に矩形プリズム（超矩形）の印刷を開始した。参照物体の印刷の後、造形プレート表面を室温まで冷却させた。

10

【0077】

[0077]まず造形の失敗が生じたかどうかを決定するために、各造形物体を最初に視覚的に評価した。本明細書における目的のために、5つのサンプルの少なくとも1つが初期造形表面から完全に剥離するか、又は造形プロセスの間に剥離のためにプリンタによって所望の単一超矩形形状が形成されなければ、造形は失敗したとみなされる。次に、造形物体の長さに沿って両端（すなわち0 mm及び100 mmの位置）及び中央（すなわち50 mm）を含む3個所で、造形物体の厚さを測定することによって反りを評価した。変位は、「プログラムされた」厚さ10 mm（又は図2 Bからの「h」）と、実際の測定値（図2 Bからの h_w ）との差であると決定した。測定は、Mitutoyo Calipersによって行った。各サンプルの変位値をマイクロソフトエクセルに記録した。DSM Engineering Plasticsからのポリアミド造形材料Novamid（登録商標）ID1070と、120℃に加熱した造形プレートとを用いて製造したときの実施例38（最小変位を有するサンプル）の変位測定のプロットのグラフ描写は、図3に示される。視覚化を容易にするために、グラフ描写はエクセルの「scatter with smooth lines（平滑線を有する散布）」チャートを利用する。

20

【0078】

[0078]また、従来の接着剤を使用した試験（比較例5～7）では、反りを伴って、超矩形の少なくとも1つのエッジの剥離が観察された。これは、上記実施例1に記載されることに従う接着剤組成物を使用した試験（実施例38～41）と対照的である。結果は、以下の表3に要約される。

30

【0079】

[0079]

【表 4】

表3-変位/反り試験、実施例1の接着剤対従来の接着剤

	接着剤	造形材料	造形プレート、 温度	最大変位 (mm)
実施例38	実施例1の 組成物	Novamid®ID 1070	120 °C	≈ 0.0
実施例39	実施例1の 組成物	Novamid®ID 1030	110 °C	0.1
実施例40	実施例1の 組成物	Novamid®ID 1030	100 °C	0.2
実施例41	実施例1の 組成物	Novamid®ID 1030	90 °C	0.6
比較例5	Dimafix (従来)	Novamid®ID 1070	120 °C	不合格
比較例6	3D Lac (従来)	Novamid®ID 1030	100 °C	不合格

【0080】

[0080]これらの結果は、この目的で従来使用される組成物と比較して、3D印刷用途における所望の接着レベルの促進に関して、本明細書に記載される組成物の優位性を実証した。

【0081】

[0081]全体として、本発明の態様は、接着を改善し、それにより3D印刷などの付加製造の技術分野に適用したときに特定の利点を提供する、本明細書に記載される特徴を有するアクリルポリマー（例えば、アクリルエマルションコポリマー）の使用と、これらのポリマーの組成とに関する。当業者は、本開示から得られる知識を持って、開示されるアクリルポリマー、組成物、3D物体の形成方法、及び本明細書に記載される付加製造装置（例えば、3Dプリンタ）に種々の変化が成され得ることを認識するであろう。したがって、本開示の特徴は、本開示の範囲から逸脱することなく、修正及び/又は置換の影響を受けやすいことを理解すべきである。本明細書において説明及び記載される特定の実施形態は説明を目的とするだけであり、特許請求の範囲に記載される本発明を限定するものではない。

【0082】

[0082]本発明の記載との関連（特に、以下の特許請求の範囲との関連）での「a」及び「an」及び「the」という用語並びに同様の指示対象の使用は、本明細書中で他に記載されない限り又は文脈が明らかに矛盾しない限り、単数形及び複数形の両方を包含するものと解釈されるべきである。「含む（comprising）」、「有する（having）」、「含む（including）」、及び「含有する（containing）」という用語は、他に言及されない限りオープンエンドの用語（すなわち、「含むが限定されない（including, but not limited to）」を意味する）として解釈されるべきである。本明細書中の値の範囲の詳述は、本明細書中で他に記載されない限り、その範囲内に含まれる別々の各値を個々に言及することの簡略法の役割を果たすことが意図されるだけであり、別々の各値は、本明細書に個々に記載されたかのように本明細書に組み込まれる。本明細書に記載される方法は全て、本明細書中で他に記載されない限り又は他に文脈が明らかに矛盾しない限り、任意の適切な順序で実施することができる。本明細書で提供される任意の及び全ての例、又は例示的な言語（例えば、「な

ど (such as) 」) の使用は、単に本発明をより良く明確にすることが意図されるだけであり、他に特許請求されない限り、本発明の範囲に限定を課すものではない。本明細書中の言語は、特許請求されない任意の要素を本発明の実施に不可欠であると示すものと解釈されてはならない。

【 0 0 8 3 】

[0083] 本発明を実行するために本発明者が知っている最良の形態を含めて、本発明の好ましい実施形態が本明細書に記載される。これらの好ましい実施形態の変化形は、上記の説明を読めば当業者には明らかになるであろう。本発明者らは、当業者が必要に応じてこのような変化形を使用することを予期しており、本発明者らは、本明細書に具体的に記載された以外の形で本発明が実施されることを意図する。したがって、本発明は、適用可能な法律により許可されるように、本明細書に添付される特許請求の範囲に記載される主題の全ての修正物及び等価物を含む。さらに、その全ての可能な変化形における上記の要素の任意の組合せは、本明細書中で他に記載されない限り又は他に文脈が明らかに矛盾しない限り、本発明により包含される。

【 0 0 8 4 】

[0084] 本発明はその特定の実施形態を参照して詳細に記載されたが、特許請求される本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、本明細書に種々の変化及び修正が成され得ることは、当業者には明らかであろう。

10

【 図 1 】

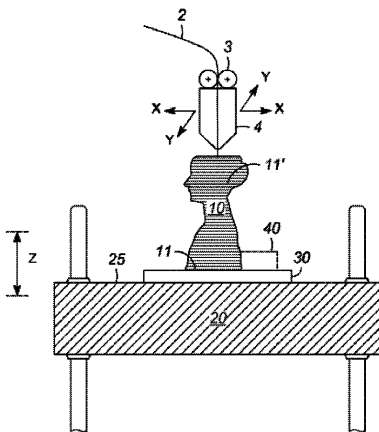


FIG. 1

【 図 2 B 】

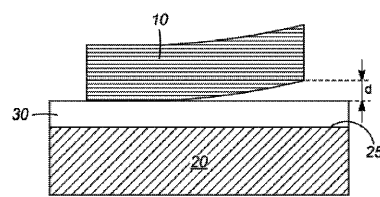


FIG. 2B

【 図 2 A 】

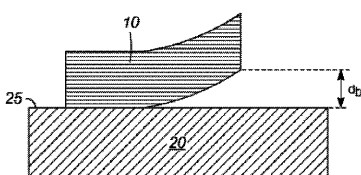


FIG. 2A

【 図 3 】

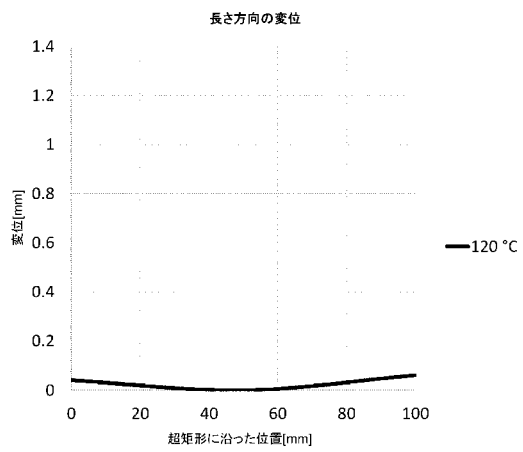


図 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/NL2018/050877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08F220/18 C09J133/08 C09J133/10 B29C64/245 B29C64/118
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F C09J B29C

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/162641 A1 (HENKEL AG & CO KGAA [DE]; HENKEL IP & HOLDING GMBH [DE]) 28 September 2017 (2017-09-28) examples	1-35
X	WO 2017/180961 A1 (FULLER H B CO [US]) 19 October 2017 (2017-10-19) examples	1-35
X	US 2013/344019 A1 (WEBER DIRK [CH] ET AL) 26 December 2013 (2013-12-26) examples 1,1a,1b	1-35

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 2019

Date of mailing of the international search report

26/03/2019

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, Bert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/NL2018/050877

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2017162641	A1	28-09-2017	BR 112018014449 A2	11-12-2018
			CN 108884369 A	23-11-2018
			EP 3222691 A1	27-09-2017
			KR 20180127969 A	30-11-2018
			TW 201802127 A	16-01-2018
			WO 2017162641 A1	28-09-2017

WO 2017180961	A1	19-10-2017	CN 109070535 A	21-12-2018
			EP 3442790 A1	20-02-2019
			WO 2017180961 A1	19-10-2017

US 2013344019	A1	26-12-2013	BR 112013012584 A2	09-08-2016
			CN 103237825 A	07-08-2013
			EP 2646486 A1	09-10-2013
			JP 5967381 B2	10-08-2016
			JP 2013545848 A	26-12-2013
			KR 20140001234 A	06-01-2014
			US 2013344019 A1	26-12-2013
			WO 2012072774 A1	07-06-2012

フロントページの続き

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

(72)発明者 ゾエテリエフ, ヴィルヘルムス フレデリクス
オランダ, 6100 アーアー エヒト, ピー・オー・ボックス 4

(72)発明者 ドゥイス, パトリック ゲラルドゥス
オランダ, 6100 アーアー エヒト, ピー・オー・ボックス 4

(72)発明者 ヴァン ヘール, アドリアヌス アントニウス ヨハネス
オランダ, 6100 アーアー エヒト, ピー・オー・ボックス 4

(72)発明者 グラスバーゲン ベニング, ダニエル
オランダ, 6100 アーアー エヒト, ピー・オー・ボックス 4

(72)発明者 ヴァン ベンタム, ルドルフス アントニウス テオドロス マリア
オランダ, 6100 アーアー エヒト, ピー・オー・ボックス 4

(72)発明者 ヴァン スルージュ, ロバート
オランダ, 6100 アーアー エヒト, ピー・オー・ボックス 4

Fターム(参考) 4F213 AA04 AA11 AA13 AA19 AA24 AA25 AA28 AA29 AA32 AA34
AR06 AR12 WA25 WB01 WL02 WL15 WL29 WL67 WL85 WL92
4J040 DF001 DF051 GA07 JA03 LA01 LA02 MA10