

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6489656号
(P6489656)

(45) 発行日 平成31年3月27日 (2019.3.27)

(24) 登録日 平成31年3月8日 (2019.3.8)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 9 C 64/165 (2017.01)	B 2 9 C 64/165
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)	B 3 3 Y 10/00
B 3 3 Y 70/00 (2015.01)	B 3 3 Y 70/00
C 0 8 G 65/40 (2006.01)	C 0 8 G 65/40
C 0 8 G 59/20 (2006.01)	C 0 8 G 59/20

請求項の数 9 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-40127 (P2016-40127)
(22) 出願日	平成28年3月2日 (2016.3.2)
(65) 公開番号	特開2016-159635 (P2016-159635A)
(43) 公開日	平成28年9月5日 (2016.9.5)
審査請求日	平成28年7月22日 (2016.7.22)
(31) 優先権主張番号	14/637, 070
(32) 優先日	平成27年3月3日 (2015.3.3)
(33) 優先権主張国	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	14/991, 884
(32) 優先日	平成28年1月8日 (2016.1.8)
(33) 優先権主張国	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	14/637, 062
(32) 優先日	平成27年3月3日 (2015.3.3)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	000006747
	株式会社リコー
	東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(73) 特許権者	514104933
	ユニヴァーシティ オブ ワシントン
	アメリカ合衆国 9 8 1 0 5 - 0 9 0 5
	ワシントン州 シアトル 1 1 アベニュー
	ー ノースイースト 4 3 1 1 スイート
	5 0 0
(74) 代理人	100107766
	弁理士 伊東 忠重
(74) 代理人	100070150
	弁理士 伊東 忠彦

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固形フリーフォーム製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

三次元物品を製造するための方法であって、前記方法は：

- (a) 構築プレート上でプレポリマーの粉末を堆積して粉末床を形成するステップ；
- (b) 前記粉末床上の選択された位置において活性化剤の溶液をプリントするステップ；
- (c) 前記プリントされた溶液を刺激に曝露して前記三次元物品のポリマー層を形成するステップ；および
- (d) ステップ (a) ～ (c) を繰り返して前記三次元物品の残部を形成するステップ、
- を含む、方法。

【請求項 2】

前記プレポリマーは、ポリケトンであり、前記ポリケトンのプレポリマーは、芳香族ジヒドロキシ化合物を含み、前記芳香族ジヒドロキシ化合物は、1つまたは2つ以上のアルケン基または1つまたは2つ以上のエポキシド基を有するポリケトンを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ステップ (b) が、前記粉末床を 5 0 °C ～ 1 7 0 °C まで加熱することをさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ステップ (b) において、光開始剤をさらに使用することを含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記光開始剤が、フェニルアセトフェノン (DMPA)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、フルオレノン、ホスフィンオキシド、またはそれらの組み合わせである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ステップ (a) ~ (c) の繰り返しが、5 分 ~ 15 分後に行われる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 7】

硬化するステップをさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 8】

前記硬化が、化学的硬化または熱的硬化によりなされる、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記熱的硬化が、300℃以上で実行される、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本願は、その全体の開示が、参照により本願に組み込まれる、2015年3月3日出願された米国特許出願番号14/637,062および2015年3月3日出願された米国特許出願番号14/637,070による優先権を主張し、2015年3月3日出願された米国特許出願番号14/637,062および2015年3月3日出願された米国特許出願番号14/637,070の一部継続出願である。

【0002】

発明の分野

本発明は、プリントにより三次元物品を創出するための方法および装置に関する。

【背景技術】

【0003】

背景

三次元 (3D) プリントとは、デジタル3Dオブジェクトモデルおよび材料ディスペンサに基づく、3Dオブジェクトを創出するプロセスを指す。3Dプリントにおいて、ディスペンサは、少なくとも二次元で移動し、所定のプリントパターンにより材料を塗布する。3Dオブジェクトを構築するために、プリントされるオブジェクトを保持するプラットフォームが調節され、それによりディスペンサは多層の材料を塗布することができ、一度に1つの層をプリントして、多層の材料をプリントすることが、3Dオブジェクトをプリントし得る。

【0004】

従来の既知の3Dプリントプロセスは、UVインクジェットプロセスである。これは、材料を塗布し、UV硬化性液をプリントし、最後にUV源を使用して硬化させる、三段階プロセスである。これらのステップは、一層ずつ繰り返される。特許文献1および特許文献2に開示される、従来の3Dプリントにおいては、一般的に、インクジェットタイプのプリントヘッドが、液状またはコロイド状結合材料を、粉末化された構築材料の層に送達する。前記プリント手法は、典型的にはローラを使用して、粉末化された構築材料の層を表面に塗布することを伴う。構築材料が表面に塗布された後、プリントヘッドは、材料の層の所定のエリアに液状結合剤を送達する。結合剤は、材料にしみ込み、粉末と反応し、例えば粉末中の接着剤を活性化することなどにより、プリントされたエリアにおいて層を固化させる。結合剤はまた、下部層中に浸透し、層間結合を生成する。第1断面部分が形成された後、その前の諸ステップを繰り返して、最終オブジェクトが形成されるまで相続く断面部分を構築する。

10

20

30

40

50

【0005】

最古で最もよく知られているレーザー系3Dプリントプロセスは、ステレオリソグラフィ（SLA）である。このプロセスにおいて、放射線硬化性ポリマーの液体組成物を、レーザーを使用することにより一層ずつ硬化させる。類似のプロセスが、選択的レーザー焼結法（Selective Laser Sintering）（SLS）であり、この方法では、熱可塑性樹脂または焼結可能な金属を、レーザーにより選択的に一層ずつ焼結させて、3Dオブジェクトを形成する。

【0006】

特許文献3は、押出系の、デジタル製造システムを使用する、三次元オブジェクトの製造のための熱溶解積層法（FDM）を記載する。また、例えばフューズドフィラメントファブリケーション（fused filament fabrication）（FFF）、溶融押出製法（melt extrusion manufacturing）（MEM）または選択的堆積モデリング（selective deposition modeling）（SDM）などの、わずかな違いを有する、実質的に同類の他の既知のプロセスが知られている。

10

FDM法においては、2種の異なるポリマーフィラメントをノズル中で溶融し、選択的にプリントする。材料の一方は、支持材料を伴い、これは、3Dオブジェクトの突き出た部分を上でプリントして、続くプリント手順の間に支持を必要とする位置でのみ必要である。支持材料は、例えば酸、塩基または水中での溶解を介するなどにより、その後除去することができる。他方の材料（構築材料）は、実際の3Dオブジェクトを形成する。ここでもまた、プリントは、一般的に一層ずつ達成される。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、プリントにより三次元物品を製造するための方法および装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

要約

本発明は、3Dプリントを使用する、ポリマーから構成された三次元物品の製造のための方法、プロセス、およびシステムを提供する。

30

【0009】

ポリマーを架橋するための方法が開示される。前記方法は、ポリケトンポリマーの溶液を刺激に曝露し、ここで、ポリケトンポリマーは、1つまたは2つ以上のアルケン基または1つまたは2つ以上のエポキシド基を含む。

【0010】

一側面においては、三次元物品を製造するための方法が開示され、前記方法は、構築プレート上でプレポリマーの粉末を堆積して粉末床を形成すること、ここで、プレポリマーは、1つまたは2つ以上のアルケン基または1つまたは2つ以上のエポキシド基を有するポリケトンを含み、粉末床上の選択された位置において溶媒をプリントすること、プリントされた溶液を刺激に曝露して三次元物品のポリマー層を形成すること、および前記ステップを繰り返して三次元物品の残部を形成することを含む。

40

【0011】

別の側面においては、三次元物品をプリントするためのシステムが提供される。前記システムは、構築プレート上でプレポリマーの粉末を堆積するための堆積機構と、選択された位置において活性化剤の溶液をプリントして三次元物品のポリマー層を形成するためのプリント機構と、所定の条件で刺激に曝露されたポリマー層上で活性化剤の溶液をプリントするよう前記プリント機構を繰り返すためのプリントコントローラを含む。

一側面においては、三次元物品を製造するための方法が開示され、前記方法は、構築プレート上でプレポリマーの粉末を堆積して粉末床を形成すること、粉末床上の選択された位置において活性化剤の溶液をプリントすること、プリントされた溶液を刺激に曝露して

50

三次元物品のポリマー層を形成すること、および前記ステップを繰り返して三次元物品の残部を形成することを含む。

別の側面においては、構築プレート上にプレポリマー粉末の層を堆積して粉末床を形成し、粉末床上の選択された位置において活性化剤の溶液をプリントし、プリントされた溶液を刺激に曝露して三次元物品のポリマー層を形成し、前記ステップを繰り返して三次元物品の残部を形成し、三次元物品を硬化させるプロセスにより作製された三次元物品が提供される。

【0012】

本発明のこれらおよび他の側面は、以下の詳細な説明を参照して明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、三次元物品を製造するために使用することができる、代表的なプレポリマーおよびそれらの対応する最終ポリマーを例示する。

【図2】図2は、本願において開示される、一層ずつ三次元物品をプリントする方法を例示する。図2Aにおいては、ローラ5は、粉末床リザーバ（貯留槽）2から粉末床1へ、粉末としてのプレポリマーを堆積させる。構築プレート3は、必要に応じて上下方向に移動することができる。ヘッド4は、粉末床1上で活性化剤の溶液をプリントする。図2Bは、パターン化された単一層を示す。図2Cにおいては、ローラ5は、粉末床リザーバ2から粉末床1へ、プレポリマー粉末を堆積させる。図2Dは、プレポリマー粉末により新しい粉末床層が形成され、このプロセスを繰り返して一層ずつ三次元物品をプリントすることができることを示す。

【発明を実施するための形態】

【0014】

詳細な説明

【0015】

I. 定義

【0016】

特に明示しない限り、明細書および特許請求の範囲を含む、本願において使用される以下の用語は、以下に付与される定義を有する。

明細書および添付の特許請求の範囲において使用されるところでは、文脈がそうでないことを明確に示すのでない限り、単数形は、複数を指示することを含むことが留意されなければならない。

【0017】

用語「アルキル」は、特に示さない限り、1～20個の炭素原子を有する、炭素および水素原子からなる、一価の分岐状のまたは非分岐状の飽和炭化水素基を意味する。アルキル基の例には、これに限定されないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、n-ヘキシル、オクチル、ドデシルなどが含まれる。

【0018】

本願において使用されるところの用語「アルキレン」は、特に示さない限り、1～20個の炭素原子を有する、炭素および水素原子からなる、二価の直線状のまたは分岐状の飽和炭化水素基を意味する。アルキレン基の例には、これに限定されないが、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、エチルエチレンなどが含まれる。

【0019】

用語「アルケニレン」は、特に示さない限り、少なくとも1つの二重結合を含み、2～20個の炭素原子を有する、二価の直線状のまたは分岐状の不飽和炭化水素基を意味する。アルケニレン基には、cisまたはtrans（（E）または（Z））異性体群あるい

10

20

30

40

50

はこれらの混合物が含まれ、これらは、不斉炭素により生じる。アルケニレン基の例には、これに限定されないが、エテニレン、2-プロペニレン、1-プロペニレン、2-ブテニル、2-ペンテニレンなどが含まれる。

【0020】

用語「アリール」は、特に示さない限り、1つまたは2つ以上の縮合環からなる、一価の単環式芳香族炭化水素基を意味し、ここで、少なくとも1つの環は、芳香性であり、これは、任意に、ヒドロキシ、シアノ、低級アルキル、低級アルコキシ、チオアルキル、ハロゲン、ハロアルキル、ヒドロキシアルキル、ニトロ、アルコキシカルボニル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アミノカルボニル、カルボニルアミノ、アミノスルホニル、スルホニルアミノ、および／またはトリフルオロメチルで置換され得る。アリール基の例には、これに限定されないが、フェニル、ナフチル、ピフェニル、インダニル、アントラキノリルなどが含まれる。

10

【0021】

本願において使用されるところでは、「構築プレート」は、例えばガラス、金属、セラミック、プラスチック、ポリマーなどの材料から作製された固体表面を指す。

【0022】

本願において使用されるところの用語「ハロゲン」は、フルオロ、ブロモ、クロロ、ヨード、またはこれらの組み合わせを指す。

【0023】

用語「任意」または「任意に」は、続いて記載される事象または状況が起こっても起こらなくてもよいこと、および前記記載には、該事象または状況が起こる場合およびそれが起こらない場合が含まれることを意味する。

20

【0024】

上記でも下記でも、本願において引用される全ての出版物、特許および特許出願は、その全体が参照により本明細書中に組み込まれる。

【0025】

II. 概要

三次元プリントを使用する、ポリマーで作製された物品を製造するための方法が開示される。開示された本方法は、より良好な機械的特性、より良好な熱的特性などを有する、三次元物品を迅速にプリントすることができるという利点を有する。開示された本方法は、前記方法が、回路を作製するための導線などのように、三次元物品を別の物品の周囲に構築することが可能であるという点で、当該技術分野の他の方法よりフレキシブルである。さらに、製造された物品は、例えば、K a p t o n（登録商標）ポリマー、ポリケトンポリマー、およびポリエーテルスルホンポリマーなどの最終ポリマーにマッチする分子構造上の特徴および物理的特性を有する。

30

【0026】

一用途においては、プレポリマー粉末の層を、粉末床として構築プレート上で堆積し、次いで、形成される三次元物品に従い、プレポリマー粉末床の適切な領域に、活性化剤の溶液を選択的にプリントする。刺激を適用してプレポリマーを重合させて、最終ポリマーを形成する。その後、逐次的にプレポリマー粉末を塗布し、活性化剤をプリントし、刺激に曝露することにより、所望の3D物品の形成が完了する。三次元物品は、このように一層ずつ製造される。いったん好適な数の層が堆積されたところで、物品は硬化されて最終ポリマーでできた三次元物品を提供する。硬化は、構築プレート上で実施するか、または構築プレート上から物品を取り外して次いで硬化させることにより実施することができる。

40

【0027】

III. ポリマーおよびプレポリマー

三次元フォームを、1種または2種以上の材料から作製することができる。特定の実施形態において、三次元フォームはポリマーを含むことができる。三次元フォームを形成するためにいかなるタイプのポリマーを使用してもよく、ポリマーは、三次元フォームが所

50

望の特性を有するように選択されることができる。よって、ポリマーは、ポリイミド、ポリケトン、ケタール化されたバージョンのポリケトン、還元された形態のポリケトン、ポリエーテルスルホンなどであり得る。代表的なプレポリマーおよびそれらの対応する最終ポリマーを、図1に示す。

ポリイミドポリマーおよびそのプレポリマー

【0028】

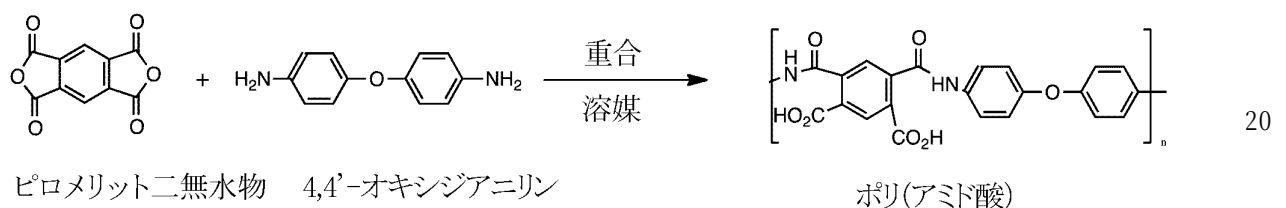
一側面においては、三次元物品を、ポリイミドポリマーである最終ポリマーから作製することができる。ポリイミドポリマーを、例えば、高接着特性、高強度、機械的特性、耐熱性、耐薬品性、電氣的絶縁性などのその特性に基づいて選択することができる。ポリイミドポリマーを、当該技術分野における既知の方法を使用して、ポリ(アミド酸)のイミド化により調製することができる。よって、例えば、ポリ(アミド酸)を、熱または化学的イミド化反応体である刺激に曝露することができる。

10

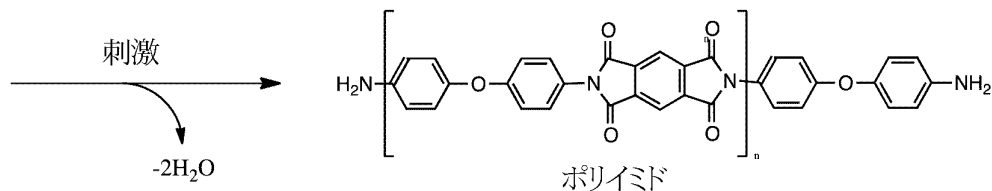
【0029】

ポリ(アミド酸)は、以下の反応式に示されるとおり、1つまたは2つ以上の二無水物および1つまたは2つ以上のジアミンの反応により調製された、縮合ポリマーである。

【化1】



20



好ましくは、二無水物は、芳香族二無水物であり、ジアミンは、芳香族ジアミンである。例えば、ポリ(アミド酸)を、ジアミン(5~95モル%当量)を、二無水物(5~95モル%当量)と混合して反応させて、ポリ(アミド酸)を生成することにより調製することができる。ポリ(アミド酸)を、熱的または化学的イミド化を使用して硬化させて、ポリイミドポリマーを提供することができる。

30

【0030】

好適な芳香族二無水物には、これに限定されないが、ピロメリット二無水物(PMDA)、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)、フタル酸無水物(PA)、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸およびこれらの混合物が含まれる。好適なジアミンには、これに限定されないが、4,4'-オキシジアニリン(ODA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(RODA)、p-フェニレンジアミン(PPD)、m-フェニレンジアミン(MPD)およびこれらの混合物が含まれる。好ましい二無水物はPMDAであり、好ましいジアミンは、ODAである。

40

【0031】

さらなる実施形態によれば、二無水物モノマーを、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカル

50

ボキシフェニル) ジメチルシラン二無水物、1, 3-ビス(4'-フタル酸無水物)-テトラメチルジシロキサンおよびこれらの組み合わせからなる群から選択することができる。

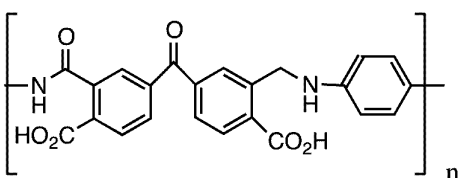
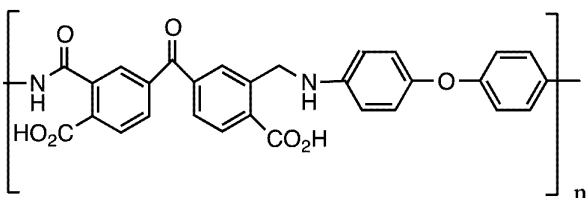
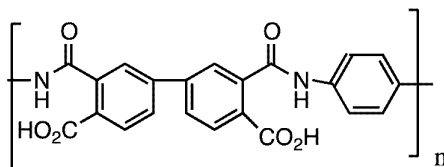
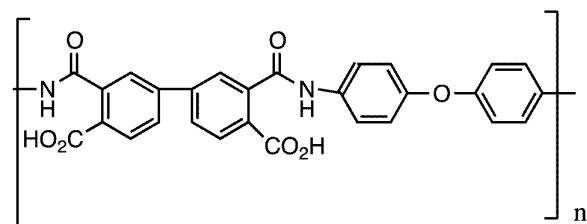
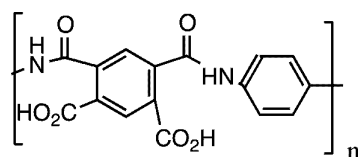
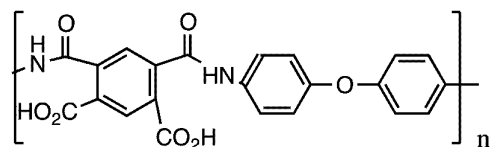
【0032】

別の実施形態によれば、ジアミンモノマーを、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン、4, 4'-オキシジアニリン、3, 4'-オキシジアニリン、4, 4'-メチレンジアニリン、N, N'-ジフェニルエチレンジアミン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノジフェニルスルホン、1, 5-ナフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ビス(アミノプロピル)-ジメチルジフェニルジシロキサンおよびこれらの組み合わせからなる群から選択することができる。

【0033】

ポリイミドへの前駆体としてのポリ(アミド酸)は、芳香族ジアミン化合物および芳香族二無水物化合物を、好ましくは、実質的に等モル量で、一般的には高沸点溶媒である有機極性溶媒中で、重合させることにより得ることができる。一実施形態において、二無水物モノマーのジアミンモノマーに対するモル比は、0.9:1~1.1:1である。別の実施形態において、二無水物モノマーのモル数は、ジアミンモノマーのモル数におよそ等しいか、またはそれ未満である。特定の実施形態において、二無水物モノマーのジアミンモノマーに対するモル比は、約0.98:1または1.0:1.0である。反応の温度は、一般的には、約200℃を超えず、約0℃~約100℃の範囲、好ましくは約10℃~約50℃の範囲、より好ましくはおよそ室温であり得る。温度は、約0℃、5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃などであり得る。重合反応の時間は、一般的には、約0.2~60時間の範囲である。このプロセスにより作製される例示的なポリアミド酸を、以下に示す：

【化2】



10

20

30

40

50

【0034】

ポリ（アミド酸）は、三次元物品が高強度を有し、もろくないような分子量を有する。ポリ（アミド酸）は、好ましくは1,000～400,000の、より好ましくは10,000～350,000の、なおより好ましくは15,000～100,000の平均分子量を有する。よって、ポリ（アミド酸）は、約5,000、7,000、10,000、15,000、17,000、19,000、20,000、22,000、23,000、24,000、25,000などの平均分子量を有し得る。

【0035】

別の側面において、ポリ（アミド酸）は、分子量分布が、約500～約20,000の範囲、好ましくは約1,000～約10,000の範囲、またはより好ましくは約3,000～約7,000の範囲にある、平均分子量（ダルトン）を有する。よって、ポリ（アミド酸）は、約3,000～約5,000、約10,000～約13,000、約15,000～約18,000、約23,000～約27,000などの分子量分布を有し得る。

10

【0036】

ポリ（アミド酸）粉末は、溶媒の除去により固体として得ることができる。固体ポリ（アミド酸）をさらに処理して、所望の粒径分布または粒子形状を有する粉末を提供することができる。固体ポリ（アミド酸）の粒径を、例えば、すり鉢とすりこぎ、ミリング、超音波エネルギーの適用などの機械的デバイスを利用することにより、スプレー乾燥により、または制限された通路において高速で流れる液体中で粒子をせん断することにより、減少させることができる。例えば、固体ポリ（アミド酸）を、すり鉢を使用してすりつぶして、ミリングして、微粉にして、またはナノサイズ化して（nanonize）、所望の平均粒径を有するポリ（アミド酸）粉末を提供することができる。よって、固体ポリ（アミド酸）をミリングして、約5ミクロン～約250ミクロン、または約10ミクロン～約100ミクロンなどの平均粒径を有するポリ（アミド酸）粉末を提供することができる。このようにして、ポリ（アミド酸）粉末は、約5ミクロン～約25ミクロン、約20ミクロン～約60ミクロン、約10ミクロン～約20ミクロン、約20ミクロン～約30ミクロン、約40ミクロン～約50ミクロン、または約25ミクロン～約50ミクロンの平均粒径を有することができる。

20

【0037】

10nm～10ミクロンの平均粒径を有するポリ（アミド酸）粉末は、本願において記載する組成物中で有用である。いくつかの側面においては、粒子は、約1nm～約1000nm、約10nm～約200nm、および約50nm～約150nmの直径を有するナノ粒子であり得る。別の側面においては、粒子は、約500nm～約600nmのサイズ範囲を有し得る。

30

【0038】

粒子は、いかなる形状も有することができるが、一般的には球形状である。好適な粒子は、球状、スフェロイド状、平面状、プレート状、チューブ状、立方体状、直方体状、オーバル状、楕円状、円筒形状、円錐状、または角錐状であり得る。粒子はまた、ランダムまたは曖昧形状を有し得、またはアモルファスであり得る。

40

【0039】

好ましくは、粉末を形成するために使用される方法により、単一分散性分布の粒子が製造される。しかしながら、多分散性粒径分布を製造する方法を使用し得る。前記方法により、単一分散性サイズ分布を有する粒子が製造されない場合には、粒子は、粒子形成後に分離されて所望のサイズ範囲および分布を有する複数の粒子が製造され得る。代替的におよび等しく、商業的に入手可能なポリ（アミド酸）を、開示される方法において使用することができる。

ポリケトンポリマーおよびそのプレポリマー

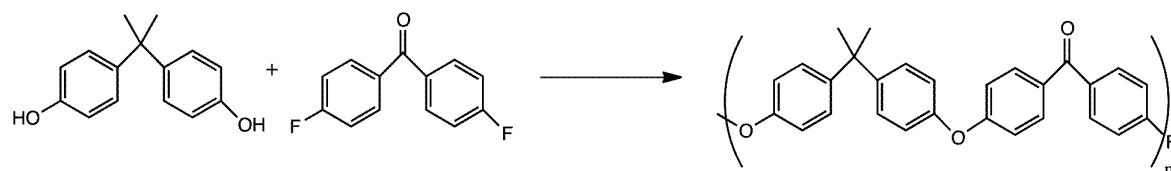
【0040】

一側面において、三次元フォームを、例えば、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK

50

)、ポリアリーールエーテルケトン (P A E K)、ポリエーテルケトン (P E K)、ポリエーテルケトンケトン (P E K K)、ポリエーテルエーテルエーテルケトン (P E E E K)、ポリエーテルエーテルケトンケトン (P E E K K)、ポリエーテルケトンエーテルケトンケトン (P E K E K K)、またはポリエーテルケトンケトンケトン (P E K K K) などのポリケトンである、最終ポリマーから作製することができる。ポリケトンポリマーが、P E E Kである場合には、典型的には、以下に示すとおり、少なくとも1種の芳香族ジヒドロキシ化合物と、少なくとも1種のジハロベンゾイド化合物または少なくとも1種のハロフェノール化合物との、実質的に等モルの混合物を反応させることにより得ることができる。

【化3】



【0041】

かかるプロセスにおいて有用な芳香族ジヒドロキシ化合物の非限定的な例は、ヒドロキノ
 ノン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニルおよび4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン
 である。例示的な、好適な芳香族ジヒドロキシ化合物には、例えば、ビス(4-ヒドロキ
 シフェニル)メタン、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-
 メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)
 エタン、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェ
 ニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-
 ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルメタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)
 -1-フェニルエタン、1, 3-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1, 1-ジメチ
 ルプロパン、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」]、2-(4'-ヒドロキシフェニル)-2-(3''-ヒドロキシフェニル)プロパ
 ン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、2, 2-ビス(4'
 -ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-3-
 メチルブタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4'
 -ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェ
 ニル)ヘキサン、4, 4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘブタン、2, 2-ビス(4'
 -ヒドロキシフェニル)オクタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ノナ
 ン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3'-
 メチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-エチル-4'-ヒ
 ドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-n-プロピル-4'-ヒドロキシフ
 ェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-イソプロピル-4'-ヒドロキシフェニル)プ
 ロパン、2, 2-ビス(3'-sec-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、
 2, 2-ビス(3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-
 ビス(3'-シクロヘキシル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-
 アリル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-メトキシ-
 4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3', 5'-ジメチル-4'-ヒ
 ドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2', 3', 5', 6'-テトラメチル-
 4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3'-クロロ-4'-ヒドロキシ
 フェニル)プロパン、2, 2-ビス(3', 5'-ジクロロ-4'-ヒドロキシフェニル)
 プロパン、2, 2-ビス(3'-ブromo-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,
 2-ビス(3', 5'-ジブromo-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス
 (2', 6'-ジブromo-3', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロパン

10

20

30

40

50

、ビス（４－ヒドロキシフェニル）シアノメタン、３，３－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）－１－シアノブタン、２，２－ビス（４’－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパンなどの、ビス（ヒドロキシアリール）アルカンが含まれる。

【００４２】

かかるプロセスにおいて有用なジハロベンゾイド化合物の非限定的な例は、４，４’－ジフルオロベンゾフェノン、４，４’－ジクロロベンゾフェノン、４－クロロ－４’－フルオロベンゾフェノンなどであり；かかるプロセスにおいて有用なハロフェノール化合物の非限定的な例は、４－（４－クロロベンゾイル）フェノールおよび（４－フルオロベンゾイル）フェノールである。したがって、ＰＥＥＫポリマーを、例えば、米国特許第４，１７６，２２２号明細書などに記載されたとおりの求核的プロセスにより、または米国特許第６，５６６，４８４号明細書に記載されたとおり出発物質を求電子的に重合することにより、製造することができる。他のポリ（アリールエーテルケトン）を、例えば、米国特許出願公開第２００３／０１３０４７６号明細書に記載されているものなどの他のモノマーから出発することにより製造することができる。ポリケトンポリマーが、ＰＡＥＫ、ＰＥＫ、ＰＥＫＫ、ＰＥＥＥＫ、ＰＥＥＫＫ、ＰＥＫＥＫＫ、またはＰＥＫＫＫである場合には、それらを既知の方法を使用して合成することができる。代替的におよび等しく、商業的に入手可能なＰＥＥＫ、ＰＡＥＫ、ＰＥＫ、ＰＥＫＫ、ＰＥＥＥＫ、ＰＥＥＫＫ、ＰＥＫＥＫＫ、またはＰＥＫＫＫポリマーを使用することができる。

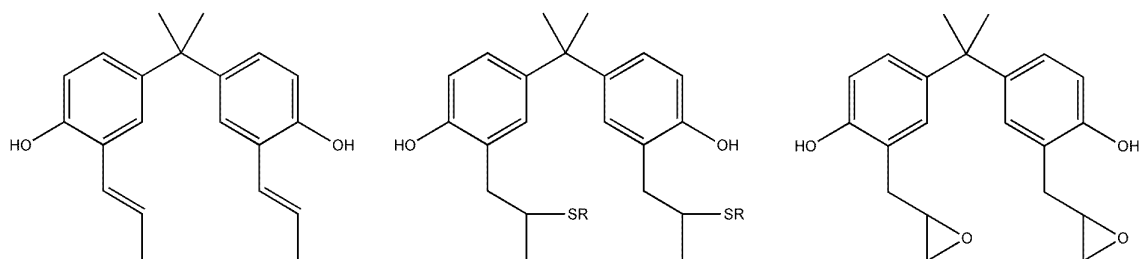
10

【００４３】

芳香族ジヒドロキシ化合物は、光開始チオール－エン重合に関与することができる、１つまたは２つ以上のアルケン基、１つまたは２つ以上のチオール基、または１つまたは２つ以上のエポキシド基を含むことができる。例示的構造は、以下のとおりである：

20

【化４】



30

１つまたは２つ以上のアルケン官能基を有する全ての化合物が、本願において提示される教示に関連して好適であることが十分に理解されなければならない。しかしながら、ポリアルケンまたはアルケン化合物が少なくとも２つのアルケン基を有することが、一般的には好ましい。アルケン基は、アリル、アリルエーテル、ビニルエーテル、アクリレートにより提供され得る。例えば、オレフィン部位は、例えば、アリル、アリルエーテル、ビニル、ビニルエーテル、アセチル、アクリレート、メタクリレート、マレイミド、ノルボルネン、または炭素－炭素二重結合を有する他のモノマーあるいはそれらの組み合わせなどの、エチレン的に（ethylenically）不飽和で好適でないかなる基からも選択することができる。例えば、モノマーは、２，２’－ジアリルビスフェノール－Ａ、Ｏ，Ｏ’－ジアリルビスフェノール－Ａ、３，３’－ジアリルビスフェノール－Ａ、およびビスフェノールＡ－ビスアリルカーボネートであり得る。他のアリル性（allylic）モノマーは、ジアリルフタレート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、およびジアリルジフェネートを含む。

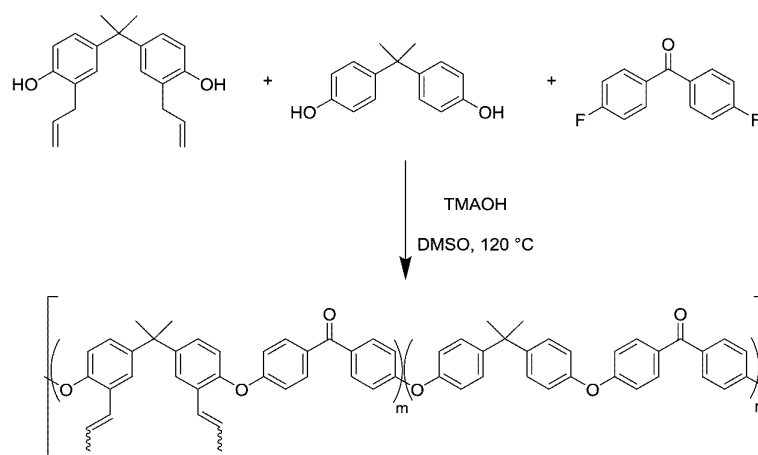
40

【００４４】

ポリケトンポリマーは、以下に示すとおり、アルケン基を有する少なくとも１つのモノマー、少なくとも１つの芳香族性ジヒドロキシ化合物および少なくとも１つのジハロベンゾイド化合物または少なくとも１つのハロフェノール化合物の混合物を反応させることにより得ることができる。

50

【化 5】

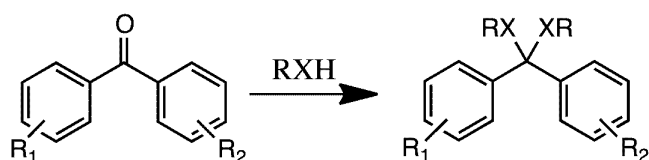


これら3つのモノマーを、交互配列に、またはランダムな順序でモノマーのブロックとして配置することができ、いかなる比率でもあり得る。好ましくは、ケトンモノマーが、反応混合物の約50%である。よって、反応混合物は、実質的に等モルの、ジヒドロキシ化合物およびジハロベンゾイド化合物の混合物を含み得る。よって、アルケン基を有するモノマーの芳香族性ジヒドロキシモノマーに対する比は、100:0、95:5、90:10、75:25、50:50、25:75、10:90、5:95、0:100、またはこれらの間のいかなる比率でもあり得る。

【0045】

ポリケトンポリマーのプレポリマーは、ケタールであり得る。ケタールでは、カルボニル基($>C=O$)の1つまたは2つ以上がジエーテル($>C(OR)_2$)に変換されていることができ、ここで、各Rは、独立して、アルキル、アルキレン、アルケニレン、アリール、またはこれらの組み合わせであるように選択され得る。ケタールは、カルボニル基を、例えば、第一級アルコール、第二級アルコール、第三級アルコール、またはこれらの組み合わせなどのアルコールと反応させることにより製造し得る。ケタールは、非環式、環式、またはスピロ環式ケタールであり得る。ポリケトンポリマーのプレポリマーはまた、チオケタール、ジチオケタール、またはヘミケタールであり得る。ケタール、ヘミケタール、チオケタール、またはジチオケタールは、以下に示すとおり、ジハロベンゾイド化合物を、アルコールとまたはチオールと反応させることにより得ることができ：

【化 6】



式中、Xは、例えば、酸素または硫黄などのヘテロ原子であり得る。好適な一官能性アルコールの例には、メタノール、エタノール；プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ウンデカノール、ドデカノール、テトラデカノール、セチルアルコールおよびステアリルアルコールの、種々の直線状のおよび分岐状の異性体；例えば、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、ノルボルニルアルコールなどのシクロアルキルアルコール；例えば、エチニルアルコール、3-メチルペンタ-1-イン-3-オール、テトラデカ-9-イノールなどのアルキニルアルコール；例えば、フェノール、ベンジルアルコール、トルオール、キシリルアルコール、5-フェニルペンタノールなどのアリールおよびアルカリールアルコール；例えば、1, 1,

1-トリクロロ-2-メチル-2-プロパノール、5-フルオロ-1-ペンタノール、5-アミノ-1-ペンタノール、5-ベンジルオキシ-1-ペンタノール、5-メトキシ-1-ペンタノール、3-ニトロ-2-ペンタノール、4-メチルチオ-1-ブタノール、6-ヒドロキシヘキサノール、ラクタミドなどの、種々の官能基を有するアルコール、が含まれる。いくつかの実施形態において、ケタールは、ポリオールとカルボニル部位との反応により生成される環状ケタールであり得る。好適なポリオールの例には、1, 2-エタンジオール（エチレングリコール）、1, 2-プロパンジオール（プロピレングリコール）、1, 3-プロパンジオール、1, 2, 3-プロパントリオール（グリセロール）、ジグリセロール（第一級および第二級ヒドロキシル部位において結合したグリセロールダイマーの混合物）、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、3-メルカプトプロパン-1, 2-ジオール（チオグリセロール）、ジチオトレイトール、1, 1, 1-トリメチロールプロパン、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ペンタエリトリール、シクロヘキサノール-1, 2-ジオール、1, 4-ジオキサノール-2, 3-ジオールなどが含まれる。

10

【0046】

ケタール、ヘミケタール、チオケタールまたはジチオケタールを、次いで、最終ポリマーが製造される重合反応を行うためのプレポリマー出発物質として使用することができる。代替的に、ポリマーをまず得ることができ、次いで、カルボニル基の少なくとも1つを、ケタール、ヘミケタール、チオケタールまたはジチオケタールに変換して、プレポリマーを提供することができる。

20

【0047】

プレポリマーが、ケタールである場合には、ケトン部位のカルボニル基を水、酸性溶液、熱、光、塩基触媒作用、触媒的水素化、またはこれらの組み合わせを使用した加水分解により容易に再生することができる。例えば、プレポリマーを、ブレンステッド酸またはルイス酸系試薬である刺激を使用して、最終ポリケトンポリマーに変換することができる。よって、例えば、希釈溶液である塩酸、臭化水素酸、過塩素酸、酢酸、硫酸、アリールスルホン酸および例えば、p-トルエンスルホン酸一水和物などのそれらの水和物、リン酸またはオルトリン酸、ポリリン酸、スルファミン酸などを、刺激として使用することができる。他の実施形態において、用いられる酸触媒は、ルイス酸とも称され、非プロトン性である。かかるルイス酸触媒には、例えば、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化第二スズなどが含まれ得る。いくつかの実施形態において、1種より多いタイプの酸触媒を使用し；よって、1種または2種以上の上記酸のブレンドを混合物中で使用して、反応に触媒作用を及ぼしてもよい。

30

【0048】

プレポリマーを、刺激として光を適用することにより、最終ポリケトンポリマーに変換することができる。光は、紫外光、赤外光、可視光、またはこれらの組み合わせであり得る。光源は、当該技術において従来から周知であり、低圧、中圧または高圧水銀ランプ、および金属ハロゲン化物ランプ、キセノンランプ、陰極管、LEDなどを含む。一実施形態において、光の適用は、中性的条件下であり得、任意に、例えば、ヨード、インジウム（III）トリフルオロメタンスルホネートまたはテトラキス（3, 5-トリフルオロメチルフェニル）ボレート、ルイス酸触媒などの、触媒の存在下であり得る。

40

【0049】

図1に示すとおり、ポリケトンポリマーのプレポリマーは、ポリケトンの還元された形態であり得、ここで、カルボニル基（ $>C=O$ ）の1つまたは2つ以上が、 CH_2 基に還元されている。プレポリマーが、ポリケトンの還元された形態である場合には、当該技術分野において知られるとおり、プレポリマーを、例えば、電気分解、金属触媒、または化学的酸化剤などの刺激に曝露することにより、ケトン部位のカルボニル基を容易に再生することができる。

【0050】

ポリケトンのプレポリマーを、溶媒の除去により固体として得ることができる。ポリケ

50

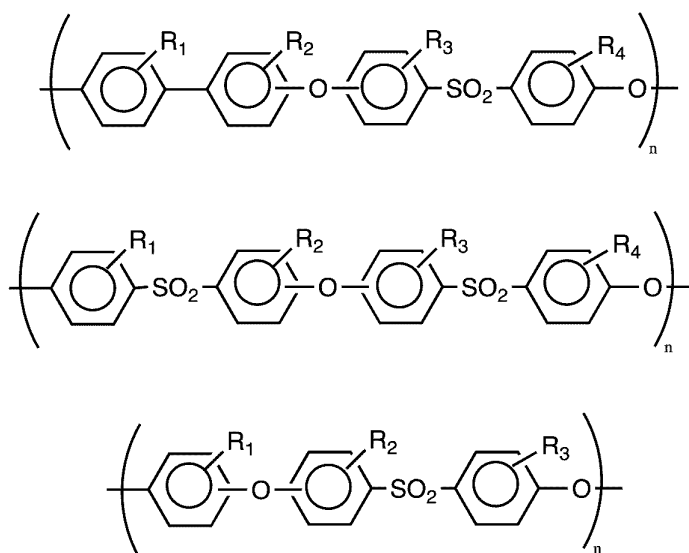
トンの固体プレポリマーは、さらに処理されて、上記で詳細に説明した、所望の粒径分布または粒子形状を有する粉末を提供することができる。

ポリエーテルスルホンポリマーおよびそのプレポリマー

【0051】

別の側面において、三次元オブジェクトを、ポリスルホンポリマーである、最終ポリマーから作製することができる。本願において使用される場所のポリスルホンは、以下に示すとおり、サブユニット $\text{—アリール—SO}_2\text{—アリール—}$ 、より具体的には、 $\text{—アリール—SO}_2\text{—アリール—O—}$ を含むポリマーのファミリーを指し：

【化7】



式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、独立して、アルキル、アルキレン、アリール、またはハロゲンであるように選択される。芳香族ポリエーテルスルホンを、例えば、溶媒中で、ジフェノールのジアルカリ金属塩とジハロジアリールスルホンとの反応などにより、調製することができる。ジフェノールのジアルカリ塩をまた、*in situ*で製造してもよく、または別個の反応において製造してもよい。ジフェノールは、上記のものまたは当該技術において知られているものの、いずれかであり得る。ポリスルホンには、一般にポリスルホンとして知られている、4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン-2-イル]フェノールおよび4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニルフェノールのポリマー、ならびに一般にポリエーテルスルホンとして知られている、ベンゼン-1,4-ジオールおよび4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニルフェノールのポリマーが含まれる。ポリエーテルスルホン(PES)はまた、ポリアリールエーテルスルホン(PAES)および/またはポリフェニルスルホン(PPSU)としても知られている。別の好適なポリスルホンは、ポリフェニルスルホンとしても知られている、4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノールおよび4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニルフェノールのコポリマーである。他の例示的なポリスルホンは、米国特許第5,911,880号明細書に記載されている。

【0052】

ポリエーテルスルホンを、種々の方法により製造することができる。例えば、米国特許第4,108,837号および第4,175,175号明細書には、ポリアリールエーテル、および特には、ポリアリールエーテルスルホンの調製が記載されている。米国特許第6,228,970号明細書には、改善された多分散性およびより少量のオリゴマーを有する、ポリアリールエーテルスルホンの調製が記載されている。英国特許第1,264,900号明細書は、4,4'-ビフェノール、ビスフェノール-A(4,4'-イソプロピリデンジフェノール)、および4,4'-ジクロロジフェニルスルホンから誘導された構造的ユニットを含む、ポリエーテルスルホンの製造のためのプロセスを教示する。よっ

て、ポリスルホンポリマーを、既知の方法を使用して合成することができる。代替的におよび等しく、商業的に入手可能なポリスルホンポリマーを使用することができる。

【0053】

ポリエーテルスルホンのプレポリマーは、対応するポリスルフィドであり得る。ポリスルフィドを含むプレポリマーを、例えば、酸化剤などの刺激により、最終ポリエーテルスルホンポリマーに変換することができる。よって、例えば、ポリスルフィドを含むプレポリマーを、プレポリマー中の硫黄原子をスルホンに酸化するのに十分な時間、酸化剤である刺激に接触させることができる。酸化剤は、有機ペルオキシ酸、有機過酸化物、無機過酸化物、またはそれらの混合物であり得る。よって、酸化剤は、水、オゾン、四酸化オスミウム、過マンガン酸塩、過酸化水素、アルキルヒドロペルオキシドおよび例えば、過ギ酸、過酢酸または過安息香酸などの過カルボン酸の存在下での、臭素または塩素であり得る。好適な酸化剤には、例えば、過カルボン酸、好ましくは2つまたは3つ以上の炭素原子を有する過カルボン酸、より好ましくは過酢酸などの有機ペルオキシ酸；例えば、*t*-ブチル過酸化水素などの有機過酸化物；例えば、過酸化水素、過ホウ酸塩、過硫酸塩などの無機過酸化物；例えば、カルボン酸過酸化水素混合物などの、それらの混合物が含まれる。

10

【0054】

好適な有機過酸の1つのカテゴリには、例えば、ギ酸、酢酸（エタン酸）、プロピオン酸（プロパン酸）、酪酸（ブタン酸）、イソ酪酸（2-メチルプロパン酸）、吉草酸（ペンタン酸）、2-メチルブタン酸、イソ吉草酸（3-メチルブタン酸）および2, 2-ジメチルプロパン酸などの、1~5個の炭素原子を有する有機脂肪族モノカルボン酸の過酸が含まれる。例えば、過酢酸および過オキシプロパン酸などの、2または3個の炭素原子を有する有機脂肪族過酸をまた、使用することができる。好適な有機過酸には、例えば、シュウ酸（エタン二酸）、マロン酸（プロパン二酸）、コハク酸（ブタン二酸）、マレイン酸（*cis*-ブテン二酸）およびグルタル酸（ペンタン二酸）などの、2~5個の炭素原子を有するジカルボン酸の過酸が含まれる。酸化剤として使用することができる、6~12個の炭素原子を有する過酸には、例えば、カプロン酸（ヘキサン酸）、エナント酸（ヘプタン酸）、カプリル酸（オクタン酸）、ペラルゴン酸（ノナン酸）、カプリン酸（デカン酸）およびラウリン酸（ドデカン酸）などの、脂肪族モノカルボン酸の過酸、ならびに例えば、安息香酸、サリチル酸およびフタル酸（ベンゼン-1, 2-ジカルボン酸）などの、芳香族モノカルボン酸およびジカルボン酸の過酸が含まれる。他の好適な酸化剤には、ペルオキシ亜硝酸およびそれらの塩、ペルオキシリン酸およびそれらの塩、例えば、ペルオキシ硫酸およびペルオキシ二硫酸およびそれらの塩などのペルオキシ硫酸およびそれらの塩、過ヨウ素酸ナトリウム、過塩素酸カリウムなどが含まれる。他の活性な無機酸素化合物には、遷移金属過酸化物、および他のかかる過酸化化合物、およびそれらの混合物が含まれ得る。酸化剤の量は、好ましくは、硫黄化合物をスルホンに変換するのに十分なものである。

20

30

【0055】

ポリスルフィドプレポリマーは、溶媒の除去により固体として得ることができる。ポリケトンの固体プレポリマーは、さらに処理されて、上記で詳細に説明した、所望の粒径分布または粒子形状を有する粉末を提供することができる。

40

I V. 活性化剤

【0056】

三次元物品のポリマーを形成するために活性化剤が提供される。活性化剤は、例えば、活性化されたエステル、アルキルハロゲン化物、アシルハロゲン化物、または無水物などのアシル移動剤であり得る。例には、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸、無水トリフル酸、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン（DMA P）、塩化ベンゾイル、2-フロイルクロリド、ベンジルクロロホルメート、N-フェニルビス（トリフルオロメタンスルホンアミド）、メタンスルホニルクロリド、ジエチルクロロホスフェートなどが含まれる。活性化剤は、例えば、ボロン酸、アリーールボロネートエステル、アルキルボロネ

50

ートエステル、アルケニルボロネートエステル、アルキニルボロネートエステルなどのルイス酸触媒であり得る。

【0057】

別の側面においては、活性化剤は、例えばアミンなどの塩基であり得る。アミンは、第一級アミン、第二級アミン、第三級アミン、芳香族アミン、アミノ酸などであり得る。アミンは、例えば、アルギニン、ベンジルアミン、ベンジルジメチルアミン、N, N'-ビス(2-アミノエチル)-1, 2-ジアミノエタン、ビス(2-アミノエチル)アミン、ビス(2-フルオロ-2, 2-ジニトロエチル)アミン、1, 2-ビス(ジメチルアミノ)-エタン、ブチルアミン、2-ブチルアミン、ブチルエチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロペンチルアミン、ジ-2-ブチルアミン、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノエタン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、ジブチルアミン、3-ジブチルアミノ-プロピルアミン、ジエチルアミン、3-ジエチルアミノ-プロピルアミン、ジエチレントリアミン、ジイソブチルアミン、ジイソプロピルアミン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、ジメチルアミン、2-ジメチルアミノ-エチルアミン、N, N-ジメチルアニリンおよびその誘導体、1, 3-ジメチルブチルアミン、2, 6-ジメチル-ピペリジンおよびその誘導体、2, 2-ジメチルプロピルアミン、1, 2-ジメチルプロピルアミン、1, 1-ジメチルプロピルアミン、N, N-ジメチルプロピルアミン、ジプロピルアミン、5-エチル-2-メチルピリジン、エチルアミン、エチルジメチルアミン、エチレンジアミン、1-エチルピペリジン、2-エチルピペリジン、尿素、ヘキサメチレントトラミン、ヒスチジン、N-2-ヒドロキシエチル-1, 2-ジアミノエタン、2-ヒドロキシエチルアミン、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、N-2-ヒドロキシエチルジメチルアミン、イミダゾール、インドール、イソブチルアミン、イソペンチルアミン、イソプロピルアミン、メラミン、メチルアミン、N-メチルブチルアミン、4-メチルモルホリン、1-メチルピペリジン、2-メチルピペリジン、3-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、2-メチルピリジン、N-メチル-ピロリジン、モルホリンおよびその誘導体、ペンチルアミン、N-フェニルヒドロキシルアミン、ピペラジンおよびその誘導体、ピペリジンおよびその誘導体、プロピルアミン、ピリジンおよびその誘導体、キノリンおよびその誘導体、1, 2, 3, 6-テトラヒドロピリジンおよびその誘導体、1, 3, 4, 7-テトラメチルイソインドール、1, 2, 4, 5-テトラジン、1, 3, 5-トリアジン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリス(ヒドロキシメチル)メチルアミン、ビニルピリジンまたはそれらの化合物の混合物などであり得る。別の側面においては、アミンは、例えば、トリアミノトリフェニルアミン、トリス(2-ピリジルメチル)アミン、トリス(2-ジメチルアミノエチル)アミンなどの三脚型(tripodal)アミンであり得る。

【0058】

活性化剤は、好ましくは、無水酢酸、ピリジン、トリエチルアミン、N-メチル-ピロリジン、またはそれらの組み合わせである。別の側面においては、活性化剤は、約0.1:1~約10:1のモル比、好ましくは約0.5:1~約2:1のモル比、より好ましくは約0.9:1~約1.1:1のモル比の、無水酢酸およびアミン塩基である。無水酢酸およびアミン塩基は、約1:1のモル比であり得、ここで、アミンは、ピリジン、トリエチルアミン、N-メチル-ピロリジン、またはそれらの組み合わせからなる群から選択され得る。

【0059】

活性化剤は、有機溶媒、好ましくは極性有機溶媒中で溶解することができ、前記溶媒は、例えば、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、およびN-メチルカプロラクタムなどの、分子中に窒素原子を有する溶媒；例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、お

10

20

30

40

50

よびヘキサメチルスルホンアミド、テトラメチレンスルホンなどの、分子中に硫黄原子を有する溶媒；例えば、クレゾール、フェノール、およびキシレノールなどのフェノールである溶媒；例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、およびテトラグリムなどの、分子中に酸素原子を有する溶媒；および、例えば、アセトン、ジメチルイミダゾリン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ピリジン、およびテトラメチル尿素などの他の溶媒、である。さらに、例えば、 $R_3O-(CH_2)_nC(O)NR_1R_2$ などのアミド系溶媒を使用することができ、式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、独立して、Hまたは例えば、メチル（Me）、エチル（Et）、*n*-プロピル（*n*-Pr）、イソプロピル（i-Pr）、*n*-ブチル（*n*-Bu）、*s*-ブチル（*s*-Bu）、*tert*-ブチル（*t*-Bu）などの低級アルキルであるように選択され得る。これらを、2種または3種以上の組み合わせで使用してもよい。一側面においては、溶媒は、*N*-メチル-2-ピロリドン（NMP）、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド（DMF）、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド（DMAc）、またはこれらの組み合わせであり得る。

10

【0060】

活性化剤は、例えば、NMP、DMF、DMAc、または上記で詳細に記載された他のいずれかなどの有機溶媒中で溶解され、1%溶液、5%溶液、10%溶液、15%溶液、20%溶液、25%溶液、30%溶液、35%溶液、40%溶液、45%溶液、50%溶液などを提供することができる。

20

V. 架橋

【0061】

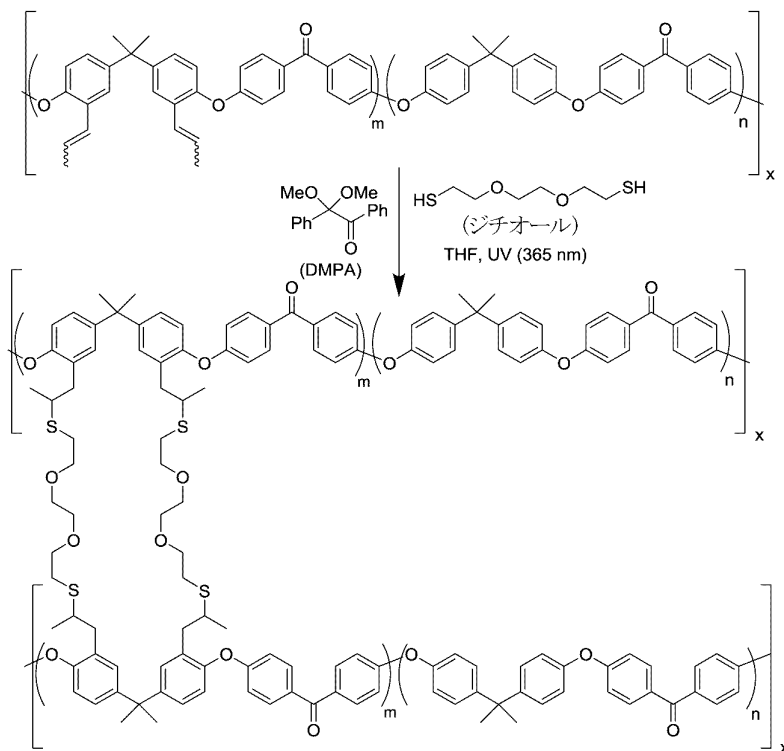
3次元オブジェクトは、架橋プロセスにより形成されることができる。よって、上記のプレポリマー溶液を架橋に供して、少なくとも部分的に架橋されたポリマーを形成することができる。架橋は、化学物質の添加、例えば紫外放射線、可視放射線、赤外放射線、および／または電子線放射線曝露などの放射線への曝露、または熱を介して影響されることができる。任意に、光開始剤が処方物中に含まれ得る。光開始剤は、例えば、約350nm～約450nmの範囲の波長を有するUV放射線などの光に曝露されたときに、フリーラジカルに分解する、いかなる化合物であってもよい。フリーラジカルは、重合を開始して架橋されたポリマーを形成する。1つのバリエーションにおいては、光開始剤は、開環重合を開始する。別のバリエーションにおいては、光開始剤は、カチオン性重合を開始する。さらなるバリエーションにおいては、光開始剤は、チオーエン反応による重合を開始する。

30

【0062】

チオーエン反応においては、ポリマー中に存在するアルケン部位が、以下の反応により例示されるチオールとの反応によりチオエーテルに変換される：

【化 8】



10

20

一般的に、チオールエン重合は、2つのステップを伴う。第1のステップにおいては、光開始剤のUV励起の際のラジカル形成またはチオール自体により開始され、チールラジカルがエン官能性の炭素に付加し、炭素中心ラジカルによるチオール基の続く水素引き抜きによりチールラジカルを与え、第2に、ラジカルーラジカルカップリングにより停止ステップが生じる。このようにチオールーエン反応は、典型的には、例えば、ベンゾフェノン（BP）またはジメトキシフェニルアセトフェノン（DMPA）などの光開始剤、およびチオールまたは例えば、3,6-ジオキサ-1,8-オクタジチオールなどのポリチオール化合物を必要とする。

30

【0063】

事実上、照射吸収 (illumination absorption) の結果としてフリーラジカルを生成することができるあらゆる化学物質を、光開始剤種として用いることができる。一般的には、2つのクラスの光開始剤が存在する。第1のクラスにおいては、化学物質は、単分子結合切断を起こして、フリーラジカルを生じる。かかる光開始剤の例は、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、 α -ジアルコキシアセトフェノン、 α -アミノアルキルフェノン、およびアシルホスフィンオキシドを含む。第2のクラスの光開始剤は、光開始剤が共開始剤 (coinitiator) と反応してフリーラジカルを生成する二分子反応により特徴付けられる。そのようなものの例は、ベンゾフェノン/アミン、チオキサントン/アミン、およびチタノセンである。

40

【0064】

重合のために使用される光開始剤は、既知の光重合開始剤から適切に選択され得る。かかる光開始剤の例は、アセトフェノン系光重合開始剤、ベンジルケタール系光重合開始剤、およびリン系光重合開始剤を含んでもよい。アセトフェノン系光重合開始剤の具体的な例は、2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシルアセトフェノン、 α -ヒドロキシ- α , α' -ジメチルアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、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、および2-ヒドロキシ-1-{4-[2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル]-ベンジル}フェニル-2-メチルプロパン-1-オンを含んでもよい。ベンジルケタール系光重合

50

開始剤の具体的な例は、ベンゾフェノン、フルオレノン、ジベンゾスベロン、4-アミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン-1、および4, 4'-ジクロロベンゾフェノンを含む。リン系光重合開始剤の具体的な例は、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、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフェニルホスフィンオキシド、およびそれらの混合物を含む。

【0065】

光開始剤は、例えば、ベンゾイルフェニルホスフィネート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネート、エチルベンゾイルフェニルホスフィネート、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、メチルベンゾイル(フェニル)ホスフィネートおよびそれらの混合物などのホスフィネートであり得る。

【0066】

光開始剤は、好ましくは、熱または光により活性化されるラジカル開始剤、例えば、フェニルアセトフェノン(DMPA)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-4'-モルホリノブチロフェノン、4'-tert-ブチル-2', 6'-ジメチルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、4'-エトキシアセトフェノン、3'-ヒドロキシアセトフェノン、4'-ヒドロキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-メチルプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-4'-(メチルチオ)-2-モルホリノプロピオフェノン、4'-フェノキシアセトフェノン、ベンゾイン、4, 4'-ジメトキシベンゾイン、4, 4'-ジメチルベンジル、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、4-ベンゾイルビフェニル、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス[2-(1-プロペニル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、3, 4-ジメチルベンゾフェノン、3-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、メチルベンゾイルホルメート、ミヒラーケトン(michler's ketone)、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムペルフルオロ-1-ブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、boc-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフレート、(4-ブロモフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフレート、(tert-ブトキシカルボニルメトキシナフチル)-ジフェニルスルホニウムトリフレート、(4-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムニトレート、ジフェニルヨードニウムペルフルオロ-1-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、(4-フルオロフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフレート、n-ヒドロキシナフタルイミドトリフレート、n-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシミドペルフルオロ-1-ブタンスルホネート、(4-ヨードフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフレート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフレート、2-(4-メトキシステリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフレート、(4-メチルチオフェニル)メチルフェニルスルホニウムトリフレート、1-ナフチルジフェニルスルホニウムトリフレート、(4-フェノキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフレート、(4-フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフレート、トリアリールスル

10

20

30

40

50

ホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムペルフルオロ-1-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムペルフルオロ-1-ブタンスルホネート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフレート、1-クロロ-4-プロポキシ-9-h-チオキサンテン-9-オン、2-クロロチオキサンテン-9-オン、2, 4-ジエチル-9-h-チオキサンテン-9-オン、イソプロピル-9-h-チオキサンテン-9-オン、10-メチルフェノチアジン、チオキサンテン-9-オン、ペルスルフェート、tert-ブチルヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルアセテート、クメンヒドロペルオキシド、2, 5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-2, 5-ジメチル-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-2, 5-ジメチルヘキサン、2, 4-ペンタンジオンペルオキシド、1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-アミルペルオキシ)シクロヘキサン、ベンゾイルペルオキシド、2-ブタノンペルオキシド、tert-ブチルペルオキシド、ジ-tert-アミルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルオキシ2-エチルヘキシルカーボネート、tert-ブチルヒドロペルオキシド、およびリチウムフェニル-2, 4, 6-トリメチルベンゾイルホスフィネート(LAP)などである。

10

【0067】

20

重合可能な組成物を使用してチオール-エンポリマーを形成する場合には、好適な組成物は、典型的にはポリチオール化合物を含むであろう。好適なチオール化合物は、脂肪族(ポリ)チオール、芳香族(ポリ)チオール、およびポリマー性(ポリ)チオール(polymeric (poly) thiols)を含む。

【0068】

例えば、脂肪族および脂環式ジチオールの好適な例は、1, 2-エタンジチオール、ブタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、ジチオエリトリール、3, 6-ジオキサ-1, 8-オクタンジチオール、1, 8-オクタンジチオールヘキサンジチオール、ジチオグリコール、ペンタンジチオール、デカンジチオール、2-メチル-1, 4-ブタンジチオール、ビス-メルカプトエチルフェニルメタン、1, 9-ノナンジチオール(1, 9-ジメルカプトノナン)、グリコールジメルカプトアセテート、3-メルカプト-β, 4-ジメチル-シクロヘキサンエタンチオール、シクロヘキサンジメタンジチオール、および3, 7-ジチア-1, 9-ノナンジチオールを含む。

30

【0069】

好適な芳香族ジチオールの例は、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-ベンゼンジメタンチオール、ジュレン-α1, α2-ジチオール、3, 4-ジメルカプトトルエン、4-メチル-1, 2-ベンゼンジチオール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、4, 4'-チオビスベンゼンジチオール、ビス(4-メルカプトフェニル)-2, 2'-プロパン(ビスフェノールジチオール)、[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジチオール、およびp-キシレン-α, α-ジチオールを含み、一方でオリゴマー性ジチオールの好適な例は、ヒドロキシエチルメルカプタン、ヒドロキシプロピルメルカプタン、ジメルカプトプロパン、およびジメルカプトエタンのエンドキャッピング部位から誘導された、二官能性メルカプト官能性ウレタンオリゴマーを含む。

40

【0070】

好適なトリチオール官能性化合物の例は、トリメチロールエタントリス-メルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリス-メルカプトプロピオネート、トリメチロールエタントリス-メルカプトアセテート、およびトリメチロールプロパントリス-メルカプトアセテートグリセロールトリ(11-メルカプトウンデケート)、トリメチロール

50

プロパントリ（１１－メルカプトウンデケート）を含む。トリチオールは、トリメチロールプロパントリス（２－メルカプトプロピオネート）であり得、好適な四官能性チオールの例は、ペンタエリトリールテトラメルカプトプロピオネート、ペンタエリトリールテトラメルカプトアセテート、およびペンタエリトリールテトラ（１１－メルカプトウンデケート）を含む。

IV. プリント

【００７１】

プレポリマーの粉末および活性化剤の溶液を、三次元プリントシステムを使用して三次元物品を創出するためのプロセスにおいて使用することができる。三次元プリントシステムは、コンピュータ、三次元プリンタ、ならびにプレポリマー粉末および活性化剤を分注するための手段を有し得る。三次元プリントシステムは、任意に、ポストプリントプロセスシステムを含み得る。コンピュータは、例えば、デスクトップコンピュータ、ポータブルコンピュータ、またはタブレットなどの、パーソナルコンピュータであり得る。コンピュータは、独立型コンピュータあるいはローカルエリアネットワーク（LAN）またはワイドエリアネットワーク（WAN）の一部であり得る。よって、コンピュータは、例えば、コンピュータ支援設計（CAD）／コンピュータ援用製造（CAM）プログラムまたはカスタムソフトウェアアプリケーションなどのソフトウェアアプリケーションを含んでい

10

20

30

40

50

【００７２】

典型的には、プレポリマー固体または粉末の第１層は、構築プレート上に堆積されることができる。堆積されたプレポリマー固体または粉末は、好ましくは約２００℃未満の温度まで加熱される。前記温度は、約３０℃～１７０℃の範囲で、好ましくは約５０℃～約１５０℃の範囲であり得る。温度は、プレポリマーの重合が起こる温度より低い、活性化剤が添加されたときにプレポリマーの重合を助けるように選択される。よって、堆積されたプレポリマー固体または粉末は、約４０℃、５０℃、６０℃、７０℃、８０℃、１００℃、１１０℃、１２０℃、１３０℃、１４０℃、１５０℃、１６０℃などの構築温度まで加熱され得る。堆積されたプレポリマー固体または粉末を、所望の温度まで加熱することができる。加熱は、既知の接触または非接触法のいかなるものを使用してもよく、例えば、これに限定されないが、マイクロ波ヒーター、赤外ヒーター、誘導ヒーター、マイクロサーミックヒーター（micathermic heater）、太陽光ヒーター、熱交換器、アークヒーター、誘電ヒーター、ガスヒーター、プラズマヒーター、ランプヒーター、赤外ヒーターまたはそれらの任意の組み合わせを含むヒーターなどを使用して行うことができる。加熱は、加熱されたプレートまたは加熱されたローラを使用することにより、または例えば、走査炭酸ガスレーザー（scanning carbon dioxide laser）などのレーザーもしくはレーザーダイオードを使用してプレポリマー固体または粉末を局所的に加熱することにより、行うことができる。

【００７３】

プレポリマー固体または粉末の第１層は、例えば、ローラを使用して、ヘラを使用して、機械的手段を使用するなどして既知の方法のいずれかを使用して構築プレート上に堆積されることができる。よって、例えば、測定された量のプレポリマー固体または粉末を、ローラを使用して構築プレート上で所望の厚さに分布させることができる。別の側面においては、ポリ（アミド酸）粉末の層は、約０．１nm～５００nm未満の、約５nm～約２５０nmの、約０．２nm～約１００nmの、約０．３nm～約５０nmの、約０．３nm～約２５nmの、約０．３nm～約２０nmの、約０．３nm～約１５nmの、約０

． 3 nm～約 10 nm の、約 0.3 nm～約 5 nm などの厚さを有し得る。なお別の側面においては、ポリ（アミド酸）粉末の層は、約 10 ミクロン～約 500 ミクロン未満の、約 25 ミクロン～約 250 ミクロンの、または約 50 ミクロン～約 100 ミクロンの厚さを有し得る。

【0074】

三次元物品を一層ずつプリントする方法は、図 2 に例示される。図 2 A においては、ローラ 5 は、1 つまたは 2 つ以上の粉末床リザーバ 2 から粉末床 1 へ、粉末としてのプレポリマー固体を堆積させる。構築プレート 3 は、必要に応じて垂直方向に移動することができる。ヘッド 4 は、粉末床 1 上に活性化剤の溶液をプリントする。活性化剤の溶液は、いかなるプリント機構によって構築プレート上の粉末床 1 上へプリントすることもできる。例えば、プリントには、インクジェットプリント、スクリーンプリント、グラビアプリント、オフセットプリント、フレキソグラフィー（フレキソグラフィックプリント）、スプレーコーティング、スリットコーティング、押出コーティング、メニスカスコーティング、マイクロスポッティング、ペンコーティング、ステンシル、スタンプ、シリンジ分注および／またはポンプ分注によって、活性化剤溶液を、予め画定されたパターンに印刷することが含まれ得る。

10

【0075】

一側面においては、三次元物品を、図 2 に示すとおり、構築プレート上で活性化剤の溶液をプリントするようシリンジまたはシリンジ様ディスペンサを使用することにより形成することができる。図 2 B は、パターン化された単一層を示す。典型的には、シリンジは、二次元パターンで、構築プレート上に活性化剤溶液の第 1 層を堆積する。例えば、Norm-Ject Luer Lock プラスチックシリンジなどのシリンジは、好ましくは、小さいオリフィス直径を有し、それにより、微細な最小構造サイズ（minimum feature size）を有する電子的構造（electronic feature）の形成を可能にする。一側面において、シリンジまたは他の堆積ツールは、約 200 μm 以下、より好ましくは 100 μm 以下、より好ましくは 50 μm 以下、さらにより好ましくは約 25 μm の直径を有する、堆積オリフィスを含む。プリント速度は、構造サイズおよび使用される材料に依存し、所望に応じて、当業者により容易に決定され、調節されることができ、約 1 mm/秒～約 1000 mm/秒、約 5 mm/秒～約 500 mm/秒、約 20 mm/秒～約 100 mm/秒、または約 10 mm/秒～約 50 mm/秒であり得る。よって、プリント速度は、約 5 mm/秒～約 30 mm/秒、または約 10 mm/秒～約 20 mm/秒であり得る。

20

30

【0076】

プリントシステムは、活性化剤の溶液をプレポリマー固体または粉末上へプリントするためのプリント機構を有し得る。例えば、プリントには、インクジェットプリント、シングルジェットプリント、スクリーンプリント、グラビアプリント、オフセットプリント、フレキソグラフィー（フレキソグラフィックプリント）、スプレーコーティング、スリットコーティング、押出コーティング、メニスカスコーティング、マイクロスポッティング、ペンコーティング、ステンシル、スタンプ、シリンジ分注および／またはポンプ分注によって、プレポリマー溶液を、予め画定されたパターンに印刷することが含まれ得る。よって、三次元物品は、インクジェットからの活性化剤の溶液を構築プレート上へ堆積するために、インクジェットタイプのプリントカートリッジを使用することにより形成されることができる。開示する本方法において使用され得るインクジェットプリントヘッドには、MH5420、MH2480、MH2420、および MH1801 が含まれ、Ricoh Printing Systems America 社から全て入手可能である。

40

【0077】

典型的には、インクジェットノズルは、活性化剤または光開始剤の溶液の二次元パターンを、構築プレート上で堆積されたプレポリマー粉末上にプリントする。プリントされた溶液を刺激と接触させることができ、ここで、前記プレポリマーは、少なくとも部分的に最終ポリマーに変換される。以下で詳細に述べるとおり、選択される刺激は、プレポリマーに依存し、熱、化学的酸化剤、酸、光、電気分解、金属触媒などであり得る。プレポリ

50

マーが部分的にまたは完全に最終ポリマーに変換されるように選択された、前もって定められた時間の経過後、プレポリマー粉末の次の層が堆積されて粉末床を形成し、前記ステップが繰り返される。このようにして、3D物品は一層ずつ製造されることができる。

【0078】

任意に、プリントされた溶液を刺激に曝露して、三次元物品のポリマー層を形成することができる。例えば、プレポリマーがポリ（アミド酸）である場合には、刺激は、熱または化学的イミド化反応物であり得る。プレポリマーがケタールである場合には、刺激は、ブレンステッド酸、ルイス酸、または光であり得る。プレポリマーがポリスルフィドである場合には、刺激は、例えば、有機ペルオキシ酸、有機過酸化物、無機過酸化物、またはそれらの混合物などの酸化剤であり得る。プレポリマーが架橋部位を含む場合には、刺激は、例えば、可視光またはUV光などの光であり得る。

10

【0079】

図2Cにおいては、堆積機構としてのローラ5は、粉末床リザーバ2から粉末床1へプレポリマー粉末を堆積する。図2Dは、プレポリマー粉末が新たな粉末床層を形成し、このプロセスを繰り返して一層ずつ三次元物品をプリントすることができることを示す。

【0080】

別の側面においては、三次元物品は、リソグラフィーを使用して、構築プレート上で一連の層をパターンニングすることにより形成されることができる。三次元物品は、プレポリマー粉末の層を塗布して構築プレート上で粉末床層を形成することにより形成されることができる。粉末床を、所定の温度まで加熱する。活性化剤の溶液を例えば、マスクまたは網線などのパターン化されたイメージングプレートを通して粉末床上でプリントする。活性化剤溶液は、シリンジを使用することにより、インクジェットプリントヘッドを使用することなどにより、例えばスプレーなどのいかなる既知の方法を使用しても堆積されることができる。

20

【0081】

噴出された活性化剤溶液を受容した領域を、保持時間の持続時間にわたって温度を維持することにより重合させることができる。よって、活性化剤溶液に曝露されたプレポリマー粉末は、約1分間～約2時間、好ましくは約5分間～約30分間、より好ましくは約8分間～約15分間、または約1秒間～約300秒間、好ましくは約5秒間～約30秒間、より好ましくは約8秒間～約15秒間、保持温度または現在の温度に維持されることができる。よって、活性化剤溶液に曝露されたプレポリマー粉末は、保持温度または現在の温度で、約7分間、約8分間、約9分間、約10分間、約11分間、約12分間、約13分間、約14分間、約15分間などの保持時間にわたってプレート上に滞留することができる。理論に縛られることなく、活性化剤および保持時間は、例えば、溶媒などの流体の揮発性成分が蒸発することを可能にし、前記層が重合してまたは少なくとも部分的に重合し最終ポリマーを形成することを可能にする。よって、保持時間を、活性化剤の存在下でプレポリマーが重合して最終ポリマーとなるように選択する。活性化剤は、3D物品のプリントの間に使用される保持温度がより低くなることを可能にする。

30

【0082】

プロセスを、構築プレート上で先の層の最上部の上で塗布されたプレポリマー粉末の新しい層により繰り返す。次いで、その新しい粉末層上に活性化剤の溶液をプリントして、所望の物品の次の断面をプリントする。

40

【0083】

構築プレートにプレポリマー粉末の層を塗布して、活性化剤溶液を堆積して、所定の温度で所定の保持時間にわたってこれを保持する、先のステップを、最終物品が完成するまで繰り返す。所望により、プロセスの間のいかなる時にでも未反応のポリ（アミド酸）粉末を除去することができる。よって、三次元物品は、粉末床を形成するために一連のプレポリマー層を構築プレート上で堆積して粉末床上へ活性化剤の溶液をプリントすることにより、一層ずつ構築されることができる。

【0084】

上記の方法およびプロセスを使用して得られた三次元物品を硬化して、最終三次元物品を得ることができる。物品の硬化を前記物品が構築プレートに付されている間に行うことができ、または物品の硬化を、まず前記物品を構築プレートから分離して次いで硬化させることにより行うことができる。硬化プロセスにおいて、未反応プレポリマーを、最終ポリマーに変換する。よって、例えば、プレポリマーが、ポリ（アミド酸）である場合には、硬化プロセスの間にイミド化を介して未反応のポリ（アミド酸）を、ポリイミドポリマーに変換する。

【0085】

一側面において、硬化プロセスの間にポリ（アミド酸）を、水が除去される脱水により、ポリイミドポリマーに変換することができる。ポリイミドを生成するイミド化、すなわち、ポリ（アミド酸）中の閉環は、熱処理、化学的脱水またはその両方およびその後の縮合物の除去を通じて実施されることができる。ポリイミドポリマーは、既知の方法による重合／イミド化反応により生成することができる。既知の方法は、例えば、溶媒の除去を伴う熱処理による熱的イミド化および例えば、溶媒の除去を伴う無水酢酸での処理などによる化学的イミド化などである。

【0086】

一側面において、化学的イミド化を使用してポリ（アミド酸）をポリイミドに変換することができる。化学的イミド化を、例えば、無水酢酸；例えば、オルトギ酸トリエチルなどのオルトエステル；例えば、カルボジイミドなど、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCI）およびジイソプロピルカルボジイミド（DIPIC）などのカップリング剤、ボロン酸、ボロン酸エステル；などの、既知の試薬を使用して実行することができる。

【0087】

なお別の側面において、例えば、ポリイミドなどの化合物およびポリイミドを含む組成物または物品の硬化を、上昇させた温度で硬化させることにより達成することができる。前記硬化を、約190℃より高い、好ましくは約250℃より高い、より好ましくは約290℃より高い温度での等温加熱により達成することができる。よって、熱的イミド化を、約280℃、約290℃、約300℃、約310℃、約320℃、約350℃、約375℃などで、実行することができる。硬化温度を、ポリ（アミド酸）がポリイミドに変換され、かつ該温度が前記ポリイミドのガラス転移温度または融点より低くなるように選択する。

【0088】

代替的に、高温での硬化を、等温段階的プロセス（isothermal staging process）において行うことができる。例として、かかる等温段階的プロセスは、いくつかの時間、典型的には1～2時間、例えば約200℃などの180℃～220℃まで材料を加熱することにより、開始することができる。しかしながらまた、例えば、1時間未満または30分未満などの、それ未満の時間を使用することができる。さらにまた、例えば、10時間までなどの、より長時間を使用してもよい。続いて、温度をステップ状に上げていくことができる。各ステップは、10℃～50℃の温度の上昇に対応し得る。さらに、各ステップは、例えば1～2時間などの、30分～10時間の持続時間を有してもよい。最終ステップは、例えば約300℃などの、250～400℃の温度で硬化することであってもよい。等温段階的プロセスにおいて、各等温ステップの持続時間を、温度が上昇する毎に減少させてもよい。等温段階的プロセスのさらなる例は、300℃に到達するまで温度が毎時25℃ずつ上昇する、150℃で開始するプロセスである。

【0089】

高温で最終生成物を硬化させることを、連続的に温度を上昇させて行うことができる。好ましくは、加熱速度は、初期は遅いが、温度が上昇するにつれて徐々に増加させられる。よって、例えば、加熱プロセスは150℃で開始し、温度は連続的に300℃以上に到達するまで増加させられる。

【0090】

熱的イミド化のための加熱時間は、例えば0.5時間～1.5時間または0.5時間～5時間などの、約0.1時間～約48時間であり得る。

【0091】

このように製造されたポリイミドポリマーは、150MPa以上の、より好ましくは200MPa以上の、特に好ましくは250MPa以上の切断点引張強度を有する。引張強度を、例えば、インストロンロードフレーム装置を使用することによるなどの、既知の方法を使用して測定することができる。

【0092】

このように製造されたポリイミドポリマーは、1.5GPa以上の、より好ましくは2.0GPa以上の、特に好ましくは2.5GPa以上の引張係数を有する。

10

【0093】

本願発明の方法、プロセス、およびシステムを使用して調製された三次元物品は、回路用途、医療用途、輸送用途などに有用である。例えば、三次元物品は、プリント回路、絶縁体、例えば、矯正デバイス、歯科用インプラント、人工装具ソケットなどの医療用構築物、密封リング、ワッシャーなどであり得る。

例

【0094】

以下の例は、例示的な目的のためのみに提供されるものであり、いかなる意味においても、本発明の範囲を限定することを意図しない。使用される数値（例えば、量、温度など）に関する正確性を保証するための注力はなされたが、実験誤差および偏差は、当然許容されるべきである。

20

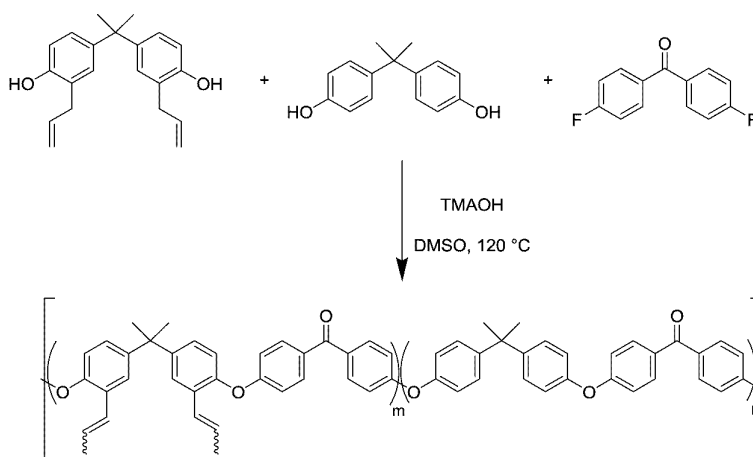
例 1

アルケン部位を含むポリマーの合成：

【0095】

以下の構造を有するポリ（アミド酸）を合成した：

【化9】



30

100mLフラスコに、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン（3.30g、15.12mmol）、ビスフェノール A（1.72g、7.53mmol）、2,2'-ジアリルビスフェノール A（2.33g、7.55mmol）およびDMSO（30mL）を添加した。懸濁液を全ての固体が溶解するまで、50℃まで加熱した。この溶液に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド五水和物（5.54g、30.57mmol）を添加し、反応温度を120℃まで上昇させた。90分後、反応物を室温まで冷却し、液体をデカンテーションした。残留する固体をジクロロメタン中で溶解し、メタノール中で沈殿させてアルケン含有PEEK（4.69g、70%収率）を得た。¹H NMRによる分析は、約1：1の比のBPA：ジアリルBPA単位を示した。

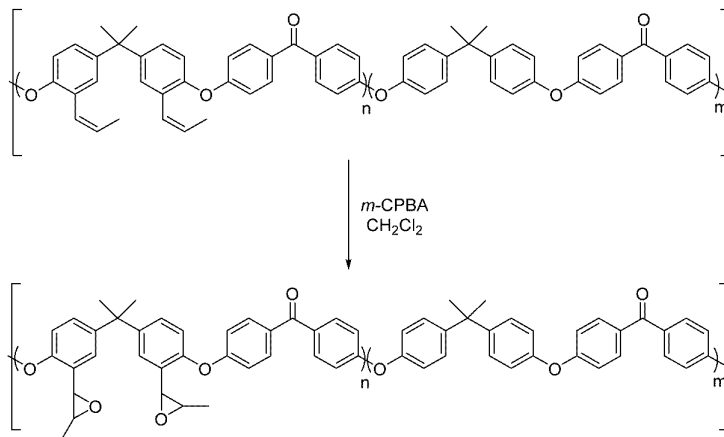
40

例 2

50

エポキシド部位を含むポリマーの合成：

【化 10】



10

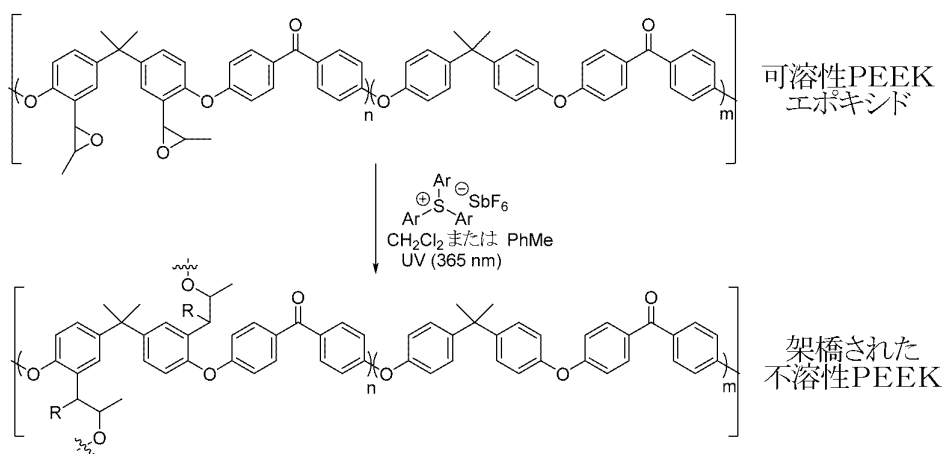
【0096】

ジクロロメタン（75 mL）中の例 1 において調製されたアルケン含有 PEEK（4.69 g、10.51 mmol）の溶液に、m-CPBA（5.21 g、21.13 mmol）を添加した。2 時間の攪拌後、メタノール中にポリマーが沈殿してエポキシ PEEK 20
ポリマー（4.23 g、87% 収率）が得られた。GPC 分析は、 $M_n = 21.6 \text{ KDa}$ ； $M_w = 39.4 \text{ KDa}$ ； $D = 1.82$ であることを示した。

例 3

エポキシ PEEK ポリマーを使用した、三次元（3D）物品の調製：

【化 11】



30

【0097】

プリント溶液を、トルエン中でエポキシ PEEK ポリマーを溶解することにより調製して、250 mg/mL 溶液を作製した。この溶液に、エポキシ PEEK の量に対して 5 wt% の負荷で、ヘキサフルオロアンチモン酸トリアリールスルホニウム塩（プロピレンカーボネート中で 50%、Sigma-Aldrich 社 製品番号 654027）の混合物を添加した。

【0098】

この溶液を、シリンジを使用してガラススライド上へ堆積した。各層が堆積された後、スライドを UV 光（365 nm、2 W）で 60 秒間照射して、その後の層が堆積される前に架橋を促進した。最終層が UV 光下で硬化された後、物品をガラススライドから除去し、残留する溶媒を蒸発させて最終 3D 物品を得た。この方法を使用して、10 層を含む長 50

40

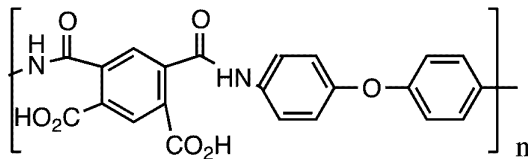
50

方形の構造を問題なく調製した。この構造のDMA分析（単一カンチレバー）は、この材料が520MPaの初期係数および86℃の T_g を有することを示した。

例 4

以下の構造を有するポリ（アミド酸）：

【化12】



10

を合成して、すり鉢とすりこぎを使用して粉末化した。粉末化されたポリ（アミド酸）をガラススライド上に置いて初期粉末床を形成して、次いで粉末床を予め150℃まで加熱されたアルミニウムブロックへ移動した。無水酢酸を、NMP中で溶解して、10重量%の活性化剤を含む溶液を提供した。無水酢酸溶液を、ポリ（アミド酸）溶液が堆積され得る位置上に、X-Y座標制御が可能で、加熱された構築プレートの上でZ軸制御が可能な3D押出プリンタ上に取り付けられたプラスチックシリンジ中に負荷した。無水酢酸溶液のパターンを、粉末床の中心軸に沿った直線状パターンに堆積し、続いて10分間保持した。次いで、NMP/無水酢酸溶液の薄層をもう1度塗布して、続いて10分間硬化させた。未反応の粉末化されたポリ（アミド酸）を除去して、熱溶解された（fused）三次元物品を得た。物品を、300℃まで物品を加熱することによるポストプリントベークにより硬化させた。

20

プリントされた材料を熱重量分析（TGA）およびフーリエ変換赤外（FTIR）分光法により分析した。TGAデータは、約560℃の最終分解温度で、材料から除去された残留水および溶媒NMPからなる重量%損失を明らかにした。FTIRデータは、ポリ（アミド酸）のイミドポリマーへのイミド化と一致する、 1370 cm^{-1} 付近（イミドC-N伸縮）におけるバンドの時間依存性を示した。データは、三次元物品がイミドポリマーで構築されていることを示した。

【0099】

30

本発明を、特に、好ましい実施形態および種々の代替的实施形態を参照して示し、記載してきた一方、形式および詳細の種々の変更が、本発明の趣旨および範囲から逸脱せずに本願においてなされ得ることが当業者には理解されるであろう。本願において言及された全ての特許文献および出版物は、その全体が、この参照により本願に組み込まれる。

【0100】

いくつかの態様を記載しておく。

〔態様1〕

三次元物品を製造するための方法であって、前記方法は：

- (a) 構築プレート上でプレポリマーの粉末を堆積して粉末床を形成するステップ；
- (b) 前記粉末床上の選択された位置において活性化剤の溶液をプリントするステップ；
- (c) 前記プリントされた溶液を刺激に曝露して前記三次元物品のポリマー層を形成するステップ；および
- (d) ステップ(a)～(c)を繰り返して前記三次元物品の残部を形成するステップ、を含む、方法。

40

〔態様2〕

前記プレポリマーが、ポリ（アミド酸）、ポリスルフィド、ケタール化されたバージョンのポリケトン、または還元された形態のポリケトンである、態様1に記載の方法。

〔態様3〕

50

前記ポリ（アミド酸）が、芳香族二無水物および芳香族ジアミンを含む、態様２に記載の方法。

〔態様４〕

前記芳香族二無水物および前記芳香族ジアミンが、１：１のモル比である、態様３に記載の方法。

〔態様５〕

前記芳香族二無水物が、ピロメリット二無水物（ＰＭＤＡ）、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）、および３，３′，４，４′-ベンゾフェノン-テトラカルボン酸二無水物（ＢＴＤＡ）、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、態様３に記載の方法。

10

〔態様６〕

前記芳香族ジアミンが、ｐ-フェニレンジアミン（ＰＤＡ）、４，４′-オキシジアニン（ＯＤＡ）、またはこれらの組み合わせである、態様３に記載の方法。

〔態様７〕

ステップ（ｂ）が、前記粉末床を５０℃～１７０℃まで加熱することをさらに含む、態様１に記載の方法。

〔態様８〕

前記活性化剤が、無水酢酸、ピリジン、トリエチルアミン、Ｎ-メチル-ピロリジン、またはそれらの組み合わせである、態様１に記載の方法。

20

〔態様９〕

前記刺激が、熱、光、酸化、酸触媒作用、塩基触媒作用、遷移金属触媒作用、またはこれらの組み合わせを含む、態様１に記載の方法。

〔態様１０〕

前記ステップ（ａ）～（ｃ）の繰り返しが、５分～１５分後に行われる、態様１に記載の方法。

〔態様１１〕

硬化するステップをさらに含む、態様１に記載の方法。

〔態様１２〕

前記硬化が、化学的硬化または熱的硬化によりなされる、態様１１に記載の方法。

〔態様１３〕

30

前記熱的硬化が、３００℃以上で実行される、態様１２に記載の方法。

〔態様１４〕

三次元物品であって：

（ａ）構築プレート上でプレポリマー粉末の層を堆積して粉末床を形成するステップ；

（ｂ）前記粉末床上の選択された位置において活性化剤の溶液をプリントするステップ；

（ｃ）前記プリントされた溶液を刺激に曝露して前記三次元物品のポリマー層を形成するステップ；

（ｄ）ステップ（ａ）～（ｃ）を繰り返して前記三次元物品の残部を形成するステップ；および

40

（ｅ）前記物品を硬化させるステップ、
であるプロセスにより作製された、三次元物品。

〔態様１５〕

三次元物品をプリントするためのシステムであって、前記システムは：

構築プレート上でプレポリマーの粉末を堆積するための堆積機構；

選択された位置において活性化剤の溶液をプリントして前記三次元物品のポリマー層を形成するためのプリント機構；および

所定の条件で刺激に曝露された前記ポリマー層上で前記活性化剤の溶液をプリントするよう前記プリント機構を繰り返すためのプリントコントローラ、

50

を含む、システム。

【符号の説明】

【0101】

- 1 粉末床
- 2 粉末床リザーバ
- 3 構築プレート
- 4 ヘッド
- 5 ローラ

【先行技術文献】

【特許文献】

【0102】

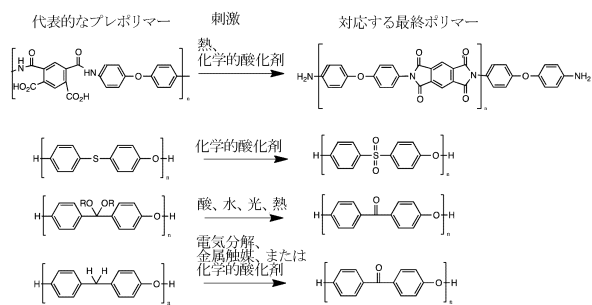
【特許文献1】 米国特許第6,375,874号明細書

【特許文献2】 米国特許第6,416,850号明細書

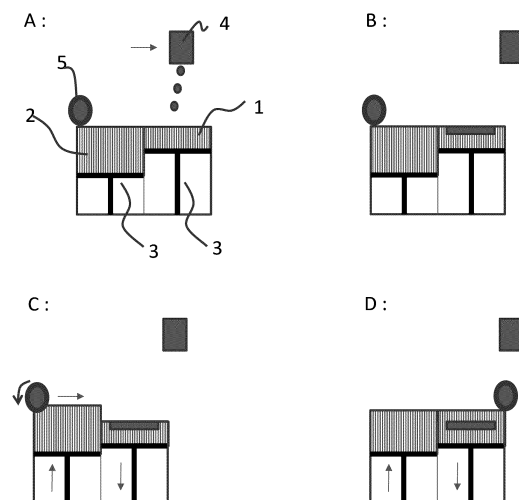
【特許文献3】 米国特許第5,121,329号明細書

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 K 61/00 (2006.01) B 2 9 K 61:00

- (72)発明者 アンドルー ボイドストン
アメリカ合衆国 98105 ワシントン州 シアトル 11 アベニュー エヌイー 4311
スイート 500 ユニヴァーシティ オブ ワシントン内
- (72)発明者 マーク ガンター
アメリカ合衆国 98105 ワシントン州 シアトル 11 アベニュー エヌイー 4311
スイート 500 ユニヴァーシティ オブ ワシントン内
- (72)発明者 デュアン ストーティ
アメリカ合衆国 98105 ワシントン州 シアトル 11 アベニュー エヌイー 4311
スイート 500 ユニヴァーシティ オブ ワシントン内
- (72)発明者 アダム ゲッツ
アメリカ合衆国 98105 ワシントン州 シアトル 11 アベニュー エヌイー 4311
スイート 500 ユニヴァーシティ オブ ワシントン内
- (72)発明者 メテ ユルトグル
アメリカ合衆国 98105 ワシントン州 シアトル 11 アベニュー エヌイー 4311
スイート 500 ユニヴァーシティ オブ ワシントン内
- (72)発明者 マイケル ラーセン
アメリカ合衆国 98105 ワシントン州 シアトル 11 アベニュー エヌイー 4311
スイート 500 ユニヴァーシティ オブ ワシントン内
- (72)発明者 グレゴリー ピーターソン
アメリカ合衆国 98105 ワシントン州 シアトル 11 アベニュー エヌイー 4311
スイート 500 ユニヴァーシティ オブ ワシントン内
- (72)発明者 ディー ジャン
アメリカ合衆国 98105 ワシントン州 シアトル 11 アベニュー エヌイー 4311
スイート 500 ユニヴァーシティ オブ ワシントン内

審査官 山本 雄一

- (56)参考文献 特表2004-522622 (JP, A)
特表2009-508723 (JP, A)
特開2011-143615 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 2 9 C 64/00-64/40