(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-95694
(P2017-95694A)
(43)公開日　平成29年6月1日(2017.6.1)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08J 3/20	(2006.01)	C08J	3/20	CERZ	4F070
B29C 67/00	(2017.01)	C08J	3/20	CEZ	4F213
B33Y 10/00	(2015.01)	B29C	67/00		4J002
B33Y 70/00	(2015.01)	B33Y	10/00		5G301
C08L 101/00	(2006.01)	B33Y	70/00		5G303

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 11 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-216701 (P2016-216701)
(22)出願日　平成28年11月4日 (2016.11.4)
(31)優先権主張番号　14/948,070
(32)優先日　平成27年11月20日 (2015.11.20)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(71)出願人　596170170
ゼロックス　コーポレイション
ＸＥＲＯＸ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国、コネチカット州　０６８５６、ノーウォーク、ピーオーボックス　４５０５、グローバー・アヴェニュー　４５
(74)代理人　110001210
特許業務法人ＹＫＩ国際特許事務所
(72)発明者　ラシェル・プラスティコ
カナダ国　オンタリオ州　エル９シー　２ジェイ７　ハミルトン　バミューダ・コート　９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高導電性コンポジットのための３相の不混和性ポリマー－金属ブレンド

(57)【要約】　（修正有）
【課題】積層造形の分野に適した、導電性ポリマーコンポジットを作製する方法の提供。
【解決手段】第１の熱可塑性ポリマー１１、第２の熱可塑性ポリマー１３および複数の金属粒子１５を含む混合物１０１を作製し、第１の熱可塑性ポリマー１１と第２の熱可塑性ポリマー１３は、互いに不混和性であり、複数の金属粒子１５は、第１の熱可塑性ポリマー１１及び第２の熱可塑性ポリマー１３の両方と不混和性の少なくとも１種類の金属を含み、更に、この混合物１０１を、複数の金属粒子の融点以上の温度まで加熱する１０３こととを含む、導電性ポリマーコンポジットを作製する方法。
【選択図】図１

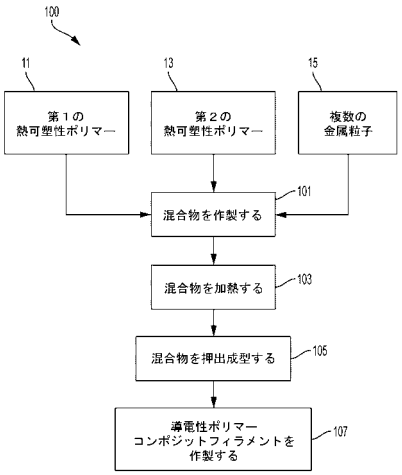


図１

【特許請求の範囲】
【請求項１】
導電性ポリマーコンポジットを作製する方法であって、
第１の熱可塑性ポリマー、第２の熱可塑性ポリマーおよび複数の金属粒子を含む混合物を作製し、第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーは、互いに不混和性であり、複数の金属粒子は、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーの両方と不混和性の少なくとも１種類の金属を含むことと；
この混合物を、複数の金属粒子の融点以上の温度まで加熱することとを含む、方法。
【請求項２】
混合物を作製することが、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーの２つが、界面によって分離された２種類の共連続不混和性の相を形成するように、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーを溶融することを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
溶融することが、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーを、少なくとも１種類の金属の融点より低い温度で溶融することを含む、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
混合物が、第１の熱可塑性ポリマーから本質的になる第１の領域と、第２の熱可塑性ポリマーから本質的になる第２の領域と、少なくとも１種類の金属から本質的になる第３の領域とを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
混合することが、第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーを溶融混合することを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
混合することが、第１の熱可塑性ポリマー、第２の熱可塑性ポリマーおよび複数の金属粒子を三次元プリンタに提供することと；熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーを溶融することと；加熱した混合物を基材の上で押出成型し、三次元物体を作製することを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
導電性ポリマーコンポジットであって、
第１の熱可塑性ポリマーと；
第２の熱可塑性ポリマーと；
複数の金属粒子とを含み、第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーは、互いに不混和性であり、複数の金属粒子は、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーの両方と不混和性の少なくとも１種類の金属を含む、導電性ポリマーコンポジット。
【請求項８】
第１の熱可塑性ポリマー、第２の熱可塑性ポリマー、または両者が、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、メタロセン触媒による直鎖低密度ポリエチレン（ｍＬＬＤＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、熱可塑性ウレタン（ＴＰＵ）、エチレンプロピレンゴム（ＥＰＲ）、エチレンプロピレンジエンゴム（ＥＰＤＭ）、ポリカプロラクトン、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ＡＢＳ）、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、これらのコポリマー、またはこれらの混合物から選択される熱可塑性ポリマーを含み、第１の熱可塑性ポリマーが、第２の熱可塑性ポリマーとは異なる１種類の熱可塑性ポリマーを含む、請求項７に記載のコンポジット。
【請求項９】
金属粒子が、ＢｉＳｎＰｂ、ＢｉＳｎ、ＢｉＳｎＡｇ、ＳｂＰｂＢｉ、ＳｎＢｉ、ＩｎＳｎ、ＳｎＩｎＡｇ、ＳｎＡｇＣｕ、ＳｎＡｇ、ＳｎＣｕ、ＳｎＳｂ、ＳｎＡｇＳｂ、またはこれらの混合物を含む、請求項７に記載のコンポジット。
【請求項１０】

ポリマーコンポジットフィラメントであって、
第１の連続した領域を規定する第１の熱可塑性ポリマーと；
第２の連続した領域を規定し、第１の熱可塑性ポリマーと不混和性の第２の熱可塑性ポリマーと；
第１の連続した相と第２の連続した相の界面に配置されている連続した金属トレースとを含む、ポリマーコンポジットフィラメント。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、高導電性コンポジットのための３相の不混和性ポリマー－金属ブレンドに関する。
【背景技術】
【０００２】
現在までに産業界で実施されている積層造形（三次元印刷としても知られる）は、ほとんどの場合、構造的な特徴を印刷することに関心がある。機能的な特性（例えば、電気特性）を積層造形に組み込む材料およびプロセスが必要とされている。近年、積層造形に潜在的に有用な導電性材料が商業化されているが、その導電性は、～１０$^{-3}$Ｓ／ｃｍから～２．０Ｓ／ｃｍまでと一般的に低い。市販材料、特に、導電性材料（例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ＡＢＳ）またはポリ乳酸（ＰＬＡ））の機械特性は、一般的に制限されており（例えば、柔軟ではなく、かなり脆い）、導電性成分としての使用が限定されている。
【０００３】
積層造形の分野で、後で取り付けることが制限されている機能的な物体を印刷によって簡単に組み込むために使用可能な改良された材料を開発することに大きな関心がある。これにより、特に、導電性材料を使用することが可能なときに、この製造で日常的な物体を消費して完全に新しい設計が可能となる。ある物体の中に導電性成分を印刷することができれば、センサおよび電子機器を埋め込む可能性を与えることができる。
【０００４】
積層造形の一般的な技術は、加熱したノズルを介した溶融ポリマーの押出成型を利用する。この方法は、例えば、連続押出成型のためにフィラメントが加熱領域に供給される熱溶解積層法（ＦＤＭ）で使用される。三次元物体を作製するために、溶融ポリマーを構築プレートの上に層ごとに堆積させることができる。導電性を示すフィラメント材料は市場には非常にわずかしか存在せず、入手可能なものは導電性が比較的低く、潜在的な用途の範囲を限定する。この材料は、典型的には、絶縁性ポリマー基材の中にある導電性材料がパーコレーション・ネットワークを形成し、電子が連続した経路を流れるように構築される。この導電性ネットワークの形成は、導電性粒子がポリマー基材内に整列する方法を限定する。これらの材料は、学術研究界および産業界の両方で広範囲に開発されてきたが、典型的には、パーコレーション・ネットワークを形成するのに必要な導電性添加剤の量をできるだけ少なくすることに注目が向けられており、導電性は比較的低い。不混和性ポリマーブレンドにカーボンブラックを分散させる研究に関する論文の一例は、Ｆｅｎｇ，Ｊ．等、Ａ Ｍｅｔｈｏｄ ｔｏ Ｃｏｎｔｒｏｌ ｔｈｅ Ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎ ｏｆ Ｃａｒｂｏｎ Ｂｌａｃｋ ｉｎ ａｎ Ｉｍｍｉｓｃｉｂｌｅ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｂｌｅｎｄ、Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ ＆ Ｓｃｉｅｎｃｅ ２００３、４３（５）、１０５８－１０６３であり、不混和性ポリマーブレンド中のカーボンブラックの分散物は、ポリマーブレンドの１種類のポリマーの粘度によって強く影響を受けることを記載している。この論文は、パーコレーション閾値を超えて実質的に導電性を上げるための技術を記載していない。積層造形のための導電性ポリマーの使用も記載していない。導電性ポリマーに関する論文の一例は、２００１年１２月１８日に公開されたＴｈｉｅｌｅｎ，Ａ．等による米国特許第６，３３１，５８６号であり、２種類の不混和性ポリマーと粒状物または繊維の形態の導電性材料とで構成される導電性ポリマーブレンドを記載

する。この特許は、パーコレーション閾値を超えて実質的に導電性を上げるための技術を記載していない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

増加した導電性を示す新しい可塑性コンポジット材料は、当該技術分野で歓迎される進歩であり、積層造形の分野に顕著な影響を与えるだろう。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本開示の一実施形態は、導電性ポリマーコンポジットを作製する方法であって、第１の熱可塑性ポリマー、第２の熱可塑性ポリマーおよび複数の金属粒子を含む混合物を作製し、第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーは、互いに不混和性であり、複数の金属粒子は、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーの両方と不混和性の少なくとも１種類の金属を含むことと；この混合物を、前記金属の融点以上の温度まで加熱することとを含む、方法に関する。

【０００７】

別の実施形態において、導電性ポリマーコンポジットであって、第１の熱可塑性ポリマーと；第２の熱可塑性ポリマーと；複数の金属粒子とを含み、第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーは、互いに不混和性であり、複数の金属粒子は、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーの両方と不混和性の少なくとも１種類の金属を含む、導電性ポリマーコンポジットが存在する。

【０００８】

別の実施形態において、ポリマーコンポジットフィラメントであって、第１の連続した領域を規定する第１の熱可塑性ポリマーと；第２の連続した領域を規定し、第１の熱可塑性ポリマーと不混和性の第２の熱可塑性ポリマーと；第１の連続した相と第２の連続した相の界面に配置されている連続した金属トレースとを含む、ポリマーコンポジットフィラメントが存在する。

【０００９】

本出願の組成物は、以下の１つ以上の利点を示す。三次元印刷用途、例えば、熱溶解積層法（ＦＤＭ）のためのフィラメントの改良された導電性；連続した導電性トレースを作製するための２相の不混和性ポリマー系に利用可能な、融点での予想されないアロイの相分離；または積層造形に適した材料特性を維持しつつ、コンポジット中の導電性を上げるための改良された方法。

【００１０】

上の一般的な記載および以下の詳細な記載は、両方とも例示であり、単なる説明であり、特許請求の範囲に記載されるような本教示を制限するものではないことを理解すべきである。

【００１１】

添付の図面は、本明細書に組み込まれ、本明細書の一部を構成し、本教示の実施形態を説明し、本記載とともに本教示の原理を説明するのに役立つ。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】図１は、一実施形態の方法の工程を示すフローチャートである。

【図２】図２は、押出成型中のフィラメント表面にあるポリ（スチレン－イソプレン－スチレン）ブロックコポリマー中のＢｉＳｎＡｇアロイ相分離の一例を示す写真である。

【図３Ａ】図３Ａは、ＢｉＳｎＡｇの融点より低い温度で押出成型されたポリカプロラクトン中のＢｉＳｎＡｇ粒子を含むフィラメントの走査型電子顕微鏡写真である。

【図３Ｂ】図３Ｂは、ＢｉＳｎＡｇの融点より高い温度で押出成型されたポリカプロラクトン中のＢｉＳｎＡｇ粒子を含むフィラメントの走査型電子顕微鏡写真であり、相分離およびもっと大きな領域への融着を示している。

【発明を実施するための形態】
【００１３】
図面のいくつかの詳細は単純化されており、厳格な構造的な正確性、詳細および縮尺を維持するのではなく、本実施形態の理解を促進するために描かれていることを注記すべきである。
【００１４】
本教示の実施形態について詳細に参照し、その例を添付の図面に示す。以下の図面では、全体で同一の要素を示すために同じ参照番号を使用した。以下の記載では、その一部を生成する添付の図面を参照し、本教示を実施し得る特定の例示的な実施形態を説明することによって示される。従って、以下の記載は、単なる例示である。
【００１５】
本開示の一実施形態は、導電性ポリマーコンポジットに関する。一般的に、導電性コンポジット材料は、３種類の不混和性の相を含み、不混和性の相の１つから作られる連続した導電性領域を生成する。すなわち、コンポジットは、連続した金属トレースを含有する３相のコンポジット材料を含み、積層造形において高い導電性用途を可能にする。３相のコンポジット材料は、第１の熱可塑性ポリマー、第２の熱可塑性ポリマーおよび金属の少なくとも３種類の成分を含む。これらの成分は、３種類の共連続領域を形成するために不混和性である。これらの領域は、処理中に、溶融混合、フィラメントへの押出成型または三次元印刷中の押出成型といった任意の点で形成させることができる。
【００１６】
実施形態のコンポジットおよび本明細書に記載されるこのようなコンポジットを製造する方法は、現在のコンポジット材料と比べて、顕著に改良されている。例えば、第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーが互いに不混和性である結果、第１の熱可塑性ポリマー、第２の熱可塑性ポリマーおよび金属を金属の融点より低い温度で溶融混合すると、不混和性の第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーの２種類の共連続相の界面に金属が局在化する。局在化した後、もっと大きな連続した領域を形成するために、溶融混合物を金属の融点より高い温度まで加熱することができる。または、第１の熱可塑性ポリマー、第２の熱可塑性ポリマーおよび金属の３種類全てを金属の融点より高い温度で加熱し、３種類の不混和性の相を形成することができ、それぞれの相は、互いに共連続領域を形成する。これらいずれかのプロセスの結果、このような溶融混合物の押出成型によって作られるフィラメントの導電性は、粒子の間にパーコレーション・ネットワークを形成する金属／導電体に依存しない。その代わり、本明細書に記載される実施形態では、導電性コンポジットフィラメントの導電性は、例えば、２末端間で測定した場合、金属自体の導電性を含み、この値は、パーコレーション・ネットワークで典型的に達成される値より何桁も大きい。従って、本明細書に記載される実施形態は、アロイおよびナノ粒子を含め、低い融点を有する金属を含む導電性ポリマーコンポジットを提供する。
【００１７】
図１に示されるように、一実施形態において、導電性ポリマーコンポジットを作製するための方法１００は、１０１で混合物を作製することを含む。この混合物は、第１の熱可塑性ポリマー１１と、第２の熱可塑性ポリマー１３と、複数の金属粒子１５とを含んでいてもよい。第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーは、互いに不混和性であるように選択されてもよい。複数の金属粒子は、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーの両方と不混和性の少なくとも１種類の金属を含んでいてもよい。この方法は、１０３で、例えば、金属の融点以上の温度まで混合物を加熱することに続く。一実施形態において、混合物を加熱したら、複数の金属粒子は、相分離を受け、複数の金属分子の少なくとも２つの融着を含む。特定の理論によって束縛されないが、複数の金属粒子は、優先的に、第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーの界面に局在化すると考えられる。このような界面は、境界を生成する２種類の共連続ポリマー相の間の界面張力の結果であろう。ここで、粒子は、第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーの所定の粘度比の結果として、優先的に局在化する。

【００１８】
第１の熱可塑性ポリマー、第２の熱可塑性ポリマーおよび複数の金属粒子の混合物は、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーの２つが、界面によって分離された２種類の共連続不混和性の相を形成するように、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーを溶融することによって形成することができる。従って、溶融することは、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーを、少なくとも１種類の金属の融点より低い温度で溶融することを含んでいてもよい。従って、結果として、混合物は、第１の熱可塑性ポリマーを含む第１の領域と、第２の熱可塑性ポリマーを含む第２の領域と、金属を含む第３の領域とを含んでいてもよい。一実施形態において、混合することは、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーを溶融混合することを含んでいてもよい。一実施形態において、方法１００は、１０５で混合物を押出成型することと、１０７で導電性ポリマーコンポジットフィラメントを作製することとを含んでいてもよい。

【００１９】
この方法は、さらに、加熱した混合物を冷却することによってコンポジットを作製することを含んでいてもよく、コンポジットは、連続した金属トレースを含む。この方法は、さらに、コンポジットを三次元プリンタに提供することと、コンポジットを加熱することと、加熱したコンポジットを基材の上で押出成型し、三次元物体を作製することを含んでいてもよい。一実施形態において、混合する工程は、第１の熱可塑性ポリマー、第２の熱可塑性ポリマーおよび前記金属を三次元プリンタに提供することと、その後、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーを溶融することと、加熱した混合物を基材の上で押出成型し、三次元物体を作製することを含んでいてもよい。

【００２０】
熱可塑性ポリマー
三次元印刷に有用な任意の適切な熱可塑性ポリマーを、本開示のコンポジットの第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーとして使用してもよい。一例において、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーは、互いに不混和性である。従って、第１の熱可塑性ポリマーは、第２の熱可塑性ポリマーとは異なっていてもよい。特定の理論に束縛されないが、熱可塑性ポリマーの疎水性／親水性の特徴は、異なる熱可塑性ポリマー間の不混和性を与える物理的特徴であると考えられる。従って、一実施形態において、第１の熱可塑性ポリマーは、第２の熱可塑性ポリマーよりも疎水性である。または、一実施形態において、第２の熱可塑性ポリマーは、第１の熱可塑性ポリマーより疎水性である。一方、一実施形態において、第１の熱可塑性ポリマーは、第２の熱可塑性ポリマーより親水性である。または、一実施形態において、第２の熱可塑性ポリマーは、第１の熱可塑性ポリマーより親和性である。別の実施形態において、第１の熱可塑性ポリマーは疎水性であり、第２の熱可塑性ポリマーは親水性である。または、一実施形態において、第２の熱可塑性ポリマーは疎水性であり、第１の熱可塑性ポリマーは親水性である。

【００２１】
第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーは、高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）、メタロセン触媒による直鎖低密度ポリエチレン（ｍＬＬＤＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、熱可塑性ウレタン（ＴＰＵ）、エチレンプロピレンゴム（ＥＰＲ）、エチレンプロピレンジエンゴム（ＥＰＤＭ）、ポリ（スチレン－イソプレン－スチレン）、ポリカプロラクトン、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ＡＢＳ）、ポリ乳酸（ＰＬＡ）、これらのコポリマー、例えば、これらのブロックコポリマー、またはこれらの任意の組み合わせから選択されてもよい。

【００２２】
第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーの例示的な組み合わせ（例えば、第１の熱可塑性ポリマー／第２の熱可塑性ポリマー）としては、ＨＤＰＥ／ＥＰＲ、ＨＤＰＥ／ＥＰＤＭ、ＨＤＰＥ／ｍＬＬＤＰＥ、ＰＰ／ＥＰＤＭ、ＰＰ／ＥＰＲ、ＰＰ／ｍＬＬＤＰＥおよびｍＬＬＤＰＥ／ＥＰＲが挙げられる。

【００２３】
第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーの量は、一緒に混合したときに、第１の熱可塑性ポリマーと第２の熱可塑性ポリマーが共連続領域を形成するように選択されてもよい。一例において、実施形態のコンポジットのポリマー含有量は、第１の熱可塑性ポリマーが、導電性ポリマーコンポジットの合計重量に対して約１０重量％～約９０重量％含まれ、第２の熱可塑性ポリマーが、導電性ポリマーコンポジットの合計重量に対して約１０重量％～約９０重量％含まれるように選択されてもよい。一例において、実施形態のコンポジットのポリマー含有量は、第１の熱可塑性ポリマーが、導電性ポリマーコンポジットの合計重量に対して約２．５重量％～約６７．５重量％、例えば、導電性ポリマーコンポジットの合計重量に対して５重量％～約６７．５重量％含まれ、第２の熱可塑性ポリマーが、導電性ポリマーコンポジットの合計重量に対して約２．５重量％～約６７．５重量％、例えば、導電性ポリマーコンポジットの合計重量に対して約５重量％～約６７．５重量％含まれるように選択されてもよい。
【００２４】
コンポジットは、３種類の不混和性の成分を含んでいてもよい。この成分は、２種類のポリマー（すなわち、第１の熱可塑性ポリマーと、第２の熱可塑性ポリマーと、１種類の金属または金属アロイ）を含んでいてもよい。言い換えると、コンポジットは、第１の熱可塑性ポリマーと、第２の熱可塑性ポリマーと、少なくとも１種類の金属とを含んでいてもよい。
【００２５】
金属
金属について、三次元印刷に有用な任意の適切な金属を、本開示のコンポジットに使用してもよい。金属は、任意の金属から選択されてもよく、金属アロイを含んでいてもよい。任意の適切な金属を、例えば、粒子形態で使用してもよい。適切な金属の例としては、Ｂｉ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ａｇ、Ｉｎ、Ｃｕ、またはこれらのアロイが挙げられる。例えば、アロイは、ＢｉＳｎＰｂ、ＢｉＳｎ、ＢｉＳｎＡｇ、ＳｂＰｂＢｉ、ＳｎＢｉ、ＩｎＳｎ、ＳｎＩｎＡｇ、ＳｎＡｇＣｕ、ＳｎＡｇ、ＳｎＣｕ、ＳｎＳｂ、ＳｎＡｇＳｂ、またはこれらの混合物のうち、少なくとも１つを含んでいてもよい。
【００２６】
金属は、その融点、例えば、周囲環境での融点に基づいて選択されてもよい。例えば、融点（Ｔｍ）が約１００℃～約２５０℃の範囲の金属を使用してもよい。金属は、第１の熱可塑性ポリマーおよび第２の熱可塑性ポリマーと不混和性であってもよい。
【００２７】
金属の量の例としては、導電性ポリマーコンポジットの合計重量に対し、１０重量％～約７５重量％、例えば、約２５重量％～約７５重量％、または約５０重量％～約７５重量％の範囲が挙げられる。
【００２８】
本開示の導電性ポリマーコンポジットは、任意の他の適切な成分を任意の望ましい量で含んでいてもよいが、必須ではない。または、本開示で明確に引用されていない成分は、本明細書に開示される導電性ポリマーコンポジットから制限されていてもよく、および／または除外されていてもよい。従って、本明細書に引用される熱可塑性ポリマー、金属、第１のポリマーおよび第２のポリマーの量は、本開示のコンポジットに使用される合計成分の約９０重量％～約１００重量％まで、例えば、約９５重量％～約１００重量％、または約９８重量％～約１００重量％、または約９９重量％～約１００重量％、または約１００重量％まで加えられてもよい。
【００２９】
不混和性の熱可塑性ポリマーの間の界面に生成する連続した金属領域のため、実施形態のコンポジットは、選択された金属のバルク金属のバルク導電性も有する。バルク導電性は、以下の式を用いて計算される。
$$\sigma = L / (R * A) \quad (1)$$

式中、
σは、バルク導電性であり；
Ｌは、フィラメントの長さであり；
Ｒは、押出成型されたフィラメントの測定された抵抗値であり；
Ａは、フィラメントの断面積（πr^2）であり、ｒは、フィラメントの半径である。

【００３０】
抵抗Ｒは、コンポジットから作られる押出成型されたフィラメントを作製することによって測定することができる。フィラメントの先端に銀を塗り、試験装置（例えば、デジタルマルチメーター）との良好な電気接続を得るが、フィラメントを積層造形に使用する場合には、必ずしも銀を塗らなくてもよい。次いで、抵抗を、フィラメントの長さ方向を横切る方向に測定することができる。次いで、フィラメントの寸法およびＲの測定値を使用し、コンポジットのバルク導電性（σ）を計算することができる。

【００３１】
本開示のコンポジットは、任意の適切な方法によって製造することができる。例えば、熱可塑性ポリマーを、溶融混合技術を用い、第１のポリマー、第２のポリマーおよび金属粒子と合わせてもよい。このような組成物を混合する他の適切な技術は、当該技術分野でよく知られている。

【００３２】
本開示は、三次元印刷の方法にも関する。この方法は、本開示の任意の導電性ポリマーコンポジットを三次元プリンタに提供することを含む。コンポジットは、三次元印刷に有用な任意の適切な形態、例えば、フィラメントであってもよい。導電性ポリマーは、一般的に、押出成型に適した溶融状態になるまで加熱される。次いで、加熱された導電性ポリマーは、基材の上で押出成型され、三次元物体を生成する。

【実施例】

【００３３】
実施例１
ツインスクリュー押出成形機中、ポリ（スチレン－イソプレン－スチレン）ブロックコポリマーを、ＢｉＳｎＡｇ金属アロイ（Ｉｎｄａｌｌｏｙ　２８２番、ＩＮＤＩＵＭ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ（登録商標）、米国から入手可能）と共に３０ｒｐｍで３０分間溶融混合した。フィラメントをメルトフローインデクサーで押出成型し、特注のダイと、１９．６６ｋｇの錘を用い、直径が１．７５ｍｍのフィラメントを作製した。処理中、金属アロイは、表面張力が低い領域に対して相分離した。ツインスクリュー押出成形機で、ＢｉＳｎＡｇアロイの融点より高い温度で溶融混合すると、アロイは、チャンバの縁に対して相分離した。金属アロイの融点より低い温度で溶融混合し、金属アロイの融点より高い温度で押出成型すると、メルトフローインデクサーから押出成型されたフィラメントは、図２に示すように、フィラメント表面に相分離したアロイを有するものとして観察された。

【００３４】
相分離に加え、アロイ粒子は、予想できないことに、図３Ａ～３Ｂに示される大きな領域によって実証されるように、相変化を受けたことが観察された。任意の特定の実施形態に限定されないが、アロイは、表面張力が低い領域に対して相分離すると考えられる。

【００３５】
本開示の広い範囲に記載する数値範囲およびパラメータは概算値であるが、具体例に記載する数値は、可能な限り正確に報告される。しかし、任意の数値は、それぞれの試験測定で見出される標準偏差から必然的に得られる特定の誤差を本質的に含む。さらに、本明細書に開示する全ての範囲は、その範囲に包含される任意の部分範囲およびあらゆる部分範囲を包含することが理解されるべきである。

【００３６】
本教示を１つ以上の実施の観点で示してきたが、添付の特許請求の範囲の精神および範囲から逸脱することなく、示されている実施例に対し、変更および／または改変を行って

もよい。それに加え、本教示の具体的な特徴が、いくつかの実施例の１つのみに関して開示されていてもよいが、このような特徴を、所望なように、任意の所与の機能または具体的な機能に有利な他の実施例の１つ以上の他の特徴と組み合わせてもよい。さらに、「～を含む（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」、「含む（ｉｎｃｌｕｄｅｓ）」、「～を有する（ｈａｖｉｎｇ）」、「有する（ｈａｓ）」、「伴う（ｗｉｔｈ）」という用語またはこれらの変形語をいずれかの詳細な記載および特許請求の範囲に使用する程度まで、このような用語は、「～を含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」という語句と同様の様式で包括的であることを意図している。さらに、本明細書の記載および特許請求の範囲では、「約」という語句は、変更によって、示されている実施形態に対するプロセスまたは構造と不整合がない限り、列挙した値をある程度変えてもよいことを示す。最終的に、「例示的な」は、理想的であると暗示されていることよりも、その記載が実施例として使用されることを示す。

【図１】

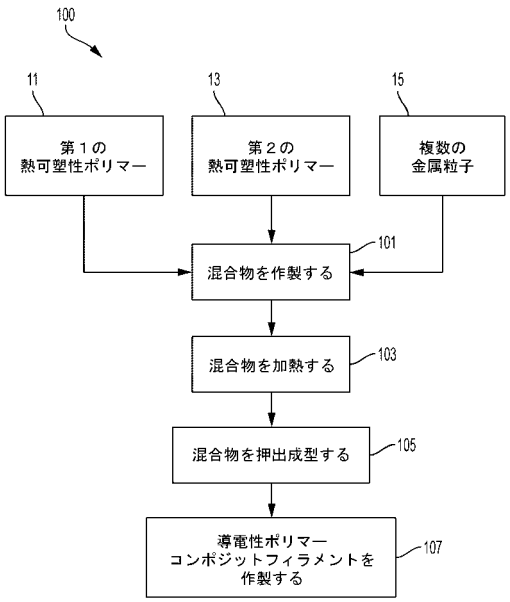


図１

【図２】

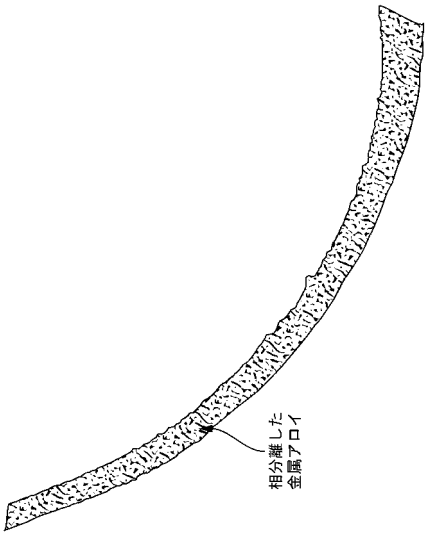


図２

【図３Ａ】

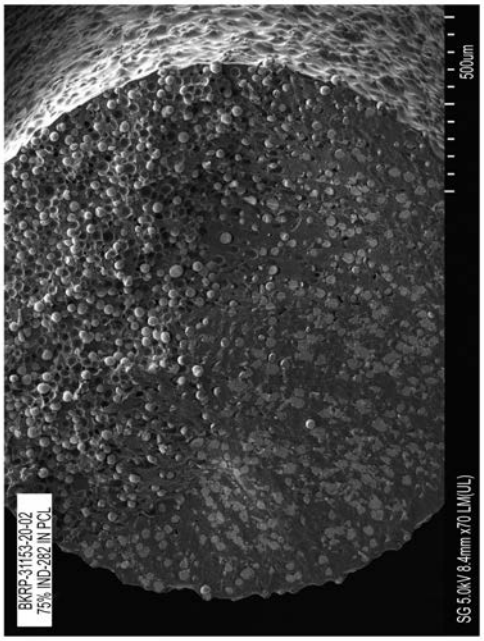


図３Ａ

【図３Ｂ】

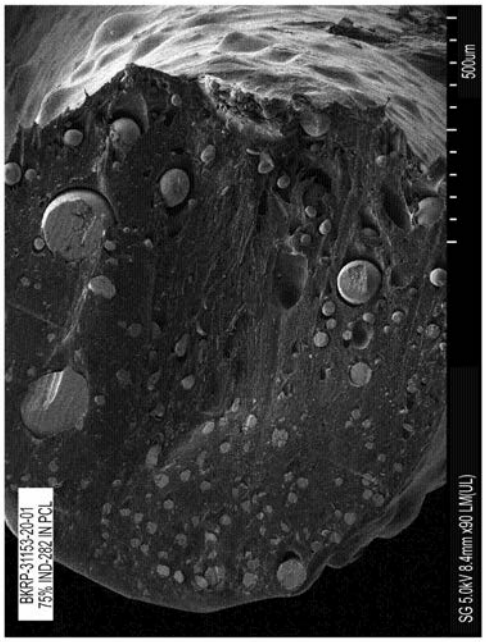


図３Ｂ

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
C08K	*3/08*	*(2006.01)*	C08L	101/00		
H01B	*13/00*	*(2006.01)*	C08K	3/08		
H01B	*3/00*	*(2006.01)*	H01B	13/00	Z	
H01B	*1/22*	*(2006.01)*	H01B	3/00	A	
			H01B	1/22	Z	

(72)発明者 サラ・ジェイ・ヴェラ
カナダ国 オンタリオ州 エル９ティー ８イー１ ミルトン リゴ・クロッシング ９２１
(72)発明者 キャロライン・ムーアラグ
カナダ国 オンタリオ州 エル５ジー ４エイ７ ミシサガ カンターベリー・ロード １２７８
(72)発明者 バルケフ・コーシュケリアン
カナダ国 オンタリオ州 エル４ジェイ ７イー８ ソーンヒル マウントフィールド・サークル ４０
(72)発明者 ジョーダン・エイチ・ウォスニック
カナダ国 オンタリオ州 エム６イー ３ヴィ７ トロント デイ・アベニュー ２１

Ｆターム(参考) 4F070 AA07 AA08 AA13 AA15 AA16 AA47 AA53 AB08 AB11 AC07
AE06 BA02 BB06 FA03 FA17 FB06 FC06
4F213 AA13 AB13 AC02 WA25 WB01 WL02 WL23 WL25 WL27 WL32
WL74 WL96
4J002 AA011 AA01W AA01X BB03W BB03X BB12W BB12X BB15W BB15X BN151
BP011 CF18W CF18X CF19W CF19X CK02W CK02X DC006 FD116 GQ02
5G301 DA03 DA06 DA13 DA42 DD10 DE01
5G303 AA10 CA09 CB05 CB11 CB25 CB28 CB31 CC01