



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0142825
(43) 공개일자 2016년12월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 67/00 (2006.01) *B33Y 70/00* (2015.01)
C08J 3/12 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 3/24 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B29C 67/0077 (2013.01)
B33Y 70/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7026459
- (22) 출원일자(국제) 2015년04월06일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2016년09월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/024452
- (87) 국제공개번호 WO 2015/157148
 국제공개일자 2015년10월15일
- (30) 우선권주장
 61/976,110 2014년04월07일 미국(US)

- (71) 출원인
 사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.
 네덜란드 베켄 읍 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1
- (72) 발명자
 콕스 케이스 이.
 미국 인디애나 47620 마운틴 버넌 렉산 레인 1
 후이즈 프란시스쿠스 마리아
 네덜란드 엔엘-4612 피엑스 베켄 읍 줌 플라스틱스란 1
 칼야나라만 비스와나탄
 미국 인디애나 47620 마운틴 버넌 렉산 레인 1
- (74) 대리인
 리엔목특허법인

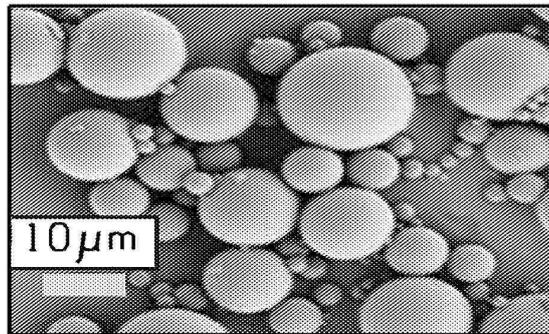
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 분말상 용융 열가소성 폴리머

(57) 요약

유리 전이 온도(Tg)가 적어도 150 °C인 적어도 1종의 초미세, 구상 열가소성 폴리머 분말(ultrafine, spherical thermoplastic polymer powder)을 포함하는 분말 조성물을 제공하는 단계; 및 상기 분말 조성물을 분말상 용융 결합(powder bed fusing)하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

대표도 - 도1b



분말 B

(52) CPC특허분류

C08J 3/124 (2013.01)

C08K 3/22 (2013.01)

C08K 3/24 (2013.01)

C08K 3/346 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08J 2379/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

유리 전이 온도(Tg)가 적어도 150 °C인 적어도 1종의 초미세, 구상 열가소성 폴리머 분말(ultrafine, spherical thermoplastic polymer powder)을 포함하는 분말 조성물을 제공하는 단계; 및 상기 분말 조성물을 분말상 용융 결합(powder bed fusing)하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 분말 조성물은 상기 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 폴리머 분말을 상기 분말내의 폴리머 재료의 중량을 기준으로 50 내지 100 중량 퍼센트 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 구상 열가소성 폴리머 분말은 150 °C 초과 350 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구상 열가소성 폴리머 분말은 1,000 내지 150,000 달톤(Dalton)의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

각각의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 폴리머 분말은 단정(單頂)(monomodal)이며 약 10 내지 약 75 마이크론의 평균 입자(mean particle)를 가지며, 10 마이크론보다 작은 분말 입자의 양은 2 부피 퍼센트 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

유동제(flow agent)를 상기 분말 조성물에 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유동제는 수화 실리카(hydrated silica), 무정형 알루미나(amorphous alumina), 유리질 실리카(glassy silica), 유리질 포스페이트, 유리질 보레이트, 유리질 옥사이드, 티타니아, 탈크, 마이카, 폼드 실리카(fumed silica), 카올린, 애터필사이트(attapulgite), 칼슘 실리케이트, 알루미나, 및 마그네슘 실리케이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서,

상기 유동제의 양은 상기 분말 조성물의 약 0.05% 내지 약 5%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열가소성 폴리머 분말은 폴리에테르이미드, 폴리술폰, 및 폴리아릴술폰 및 이들의 조합으로부터 선택되고; 상기 분말 조성물을 분말상 용융 결합하여 3차원 물품을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 2종의 분말 조성물이 채용되고, 각각의 분말 조성물은 다른 평균 입자 크기를 가지며, 이에 의하여 다정 (polymodal) 분말 조성물을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말을 포함하는 분말 조성물을 제공하는 단계; 및 상기 분말 조성물을 분말상 용융 결합하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 분말 조성물은 상기 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말을 상기 분말내의 폴리머 재료의 중량을 기준으로 50 내지 100 중량 퍼센트 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서,

상기 구상 폴리에테르이미드 분말은 150 °C 초과 350 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 구상 폴리에테르이미드 분말은 200 °C 초과 300 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말은 (a) 폴리에테르이미드를 상기 폴리에테르이미드를 용해할 수 있는 유기 용매 중에 용해하여 용액을 형성하는 단계; (b) 상기 용액을 물 및 계면활성제와 조합하여 에멀전을 형성함으로써 상기 용액을 에멀전화하는 단계; (c) 상기 에멀전을 계면활성제를 함유하는 수용수 (receiving water)내로 이전하여 상기 유기 용매를 제거하고 슬러리를 형성하는 단계; 및 (d) 75 마이크론 미만의 직경의 폴리에테르이미드 입자를 회수하는 단계를 포함하는 공정에 의하여 만들어진 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 용매는 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 및 이들의 조합의 군으로부터 선택된 것인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서,

상기 계면활성제는 음이온성, 양이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는

방법.

청구항 18

(1) 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 폴리머 분말을 포함하는 분말 조성물의 일정량(quantity)을 지지 표면 상에 퇴적하는 단계; (2) 상기 조성물을 평평화(leveling)하여 상기 지지 표면 상에 매끄러운 층을 형성하는 단계; (3) 이어서 상기 지지 표면 상의 미리결정된 타겟 영역 위에 에너지 빔을 향하게 하여 상기 조성물이 일체적인 층(integral layer)을 형성하게 하는 단계; (d) (1) 내지 (3) 단계를 반복하여 이웃한 층에 일체적으로 결합한(integrally bonded) 부가적인 층을 형성하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 열가소성 조성물은 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 분말을 포함하는 3차원 물품의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 분말은

(a) 열가소성 폴리머 재료를 용매에 용해하여 용액을 형성하는 단계로서, 상기 열가소성 폴리머는 상기 용매 중에서 용해성이고, 상기 용매의 비점은 100 °C 미만이며, 상기 용매는 물과 비혼화성(immiscible)인 단계; (b) 상기 용액을 에멀전을 형성하기에 충분한 교반 조건하에서 탈이온수 및 계면활성제와 조합하여 상기 용액을 에멀전화하는 단계; (c) 상기 에멀전을 계면활성제를 또한 함유하는 탈이온화 수용수(de-ionized receiving water)내로 이전하여 상기 용매를 제거하고 슬러리를 형성하는 단계; (d) 상기 슬러리를 예비여과하여 매크로 입자 또는 오염 물질을 제거하는 단계; (e) 상기 슬러리를 여과하여 웨트 케이크를 형성하는 단계; (f) 상기 슬러리를 여과하여 웨트 케이크를 형성하는 단계; (g) 수세된 상기 웨트 케이크를 열 및 진공하에서 건조하는 단계; 및 (h) 75 마이크로미터 이하의 직경의 열가소성 폴리머 분말의 입자들을 회수하는 단계에 의하여 만들어진 것을 특징으로 하는 3차원 물품의 제조 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항의 방법으로부터 유래하는 3차원 소결 물품(sintered article).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 적층 가공(Additive Manufacturing: AM)은 모든 종류의 물건이 만들어지는 방식을 변모시키고 있다. AM은 디지털 모델로부터 거의 모든 형상의 3차원(3D) 고체 물건(solid object)을 만든다. 일반적으로, 이는 컴퓨터 보조 설계(CAD) 모델링 소프트웨어로 소망하는 고체 물건의 디지털 청사진(digital blueprint)을 작성하고 이어서 그 청사진을 매우 작은 디지털 단면들로 잘라서 달성된다. 이들 단면들은 3D 물건을 형성하기 위하여 AM 기계에서 순차적인 레이어링 공정(sequential layering process)으로 형성되거나 또는 퇴적(deposit)된다. AM은 설계안으로부터 상업적인 제품으로 프로토타이핑(prototyping)하는 시간을 극적으로 감소시키는 것을 포함하여 많은 이점을 갖는다. 지속적인 설계 변경이 가능하다. 복수의 부품이 단일 어셈블리(single assembly)에서 만들어질 수 있다. 기계가공(tooling)이 요구되지 않는다. 이들 3D 고체 물건을 만드는데 최소 에너지가 필요하다. 이는 또한 폐기물 발생량 및 원재료량을 감소시킨다. AM은 또한 아주 복잡한 기하학적 부품의 제조를 용이하게 한다. AM은 부품이 주문에 따라 현장에서 재빨리 만들어질 수 있기 때문에 사업용 부품 재고를 감소시킨다.

배경 기술

[0002] 폴리머를 사용하는 몇 가지 다른 기술들이 AM을 위하여 개발되고 있다. 이들은 레이저 소결(laser sintering)과 같은 분말상 용융 공정(powder bed fusing process)뿐만 아니라 용융 필라멘트 제조(fused filament fabrication)와 같은 재료 압출 공정을 포함한다.

[0003] 레이저 소결은 소망하는 에너지를 갖는 레이저 빔을 수지 입자들의 상.bed)위로 선택적으로 투사함으로써 3차원 물품이 층상 방식(layer-wise fashion)으로 형성될 수 있는 공정이다. 프로토타입 또는 제조 부품은 종종 선택적인 레이저 소결(selective laser sintering)로 지칭되는 이 공정에 의하여 효율적이고 경제적으로 제조될 수 있다. 이 공정은 Bourell 등에게 허여된 미국 특허 US 4,944,817호; US 5,516,697호 및 US 5,382,308호; Dickens, Jr. 등에게 허여된 미국 특허 US 5,304,329호 및 US 5,342,919호, 및 Lee에게 허여된 미국 특허 US

5,385,780호에 기술되어 있다.

[0004] 레이저 소결 공정에서, 필요로 하는 재료 타입의 폴리머 분말들을 함께 용융하여 소망하는 3차원 형상으로 하는 데 고효율 레이저가 사용된다. SLS 공정이 고품질 부품을 만들기 위하여 잘 한정된 형상, 크기 및 조성의 폴리머 분말을 필요로 한다. 상기 입자들의 바람직한 크기는 대체로 100 μm 미만이며(참고문헌: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications July 1, 2004 vol. 218 no. 3 247-252), 최적 정밀도 및 밀도의 소결 부품을 얻기 위하여 좁은 분포의 입자 크기가 또한 선호된다. 또한, 분말 입자들이 잘 쌓이게(stacking) 하기 위하여는 분말 입자들은 구상 모폴로지와 같이 규칙적이고 재현될 수 있는 형상을 갖는 것이 중요하다. 그러나, 경제적이고 대규모로 열가소성 수지로부터 그러한 분말을 제조하는 것은 용이하지 않다.

[0005] 레이저 소결과 같은 분말상 용융 공정에 사용되는 대부분의 열가소성 분말은 (극저온) 밀링(cryogenic) milling) 및 후속의 체질(sieving)에 의하여 만들어진다. 이 방법은 입자 크기 분포가 비교적 높고 분말의 정확한 크기를 제어하는 것이 어려운 단점을 갖는다. 또한, SLS 공정에서 사용될 수 없는 잔 알갱이들이 발생한다. 마지막으로, 분말 입자의 형상은 매우 불규칙하다.

[0006] 최근, Sumika Enviro Science는 레이저 소결을 위한 구상 폴리아미드 입자를 만드는 방법을 기술하는 특허(일본 공고 특허 JP 05288361 B2)를 공개하였다. 이 구상 폴리아미드 입자는 구상 입자의 형상을 유지하는 수성 매체 중에서 중합된다. 이 방법의 단점은 착색제, 흐름제 등과 같은 첨가제를 입자내로 첨가하는 것이 가능하지 않은 것 같다는 것이다. 그러나, 이 참고문헌은 이 공정이 높은 유리 전이 온도(Tg)를 갖는 열가소성 폴리머에게 유용할 것이라고 교시하거나 시사하지 않는다. 또한, 폴리아미드는 낮은 유리 전이 온도(즉, 100 $^{\circ}\text{C}$ 미만)를 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 분말상 용융 공정에 사용될 수 있는 적당한 열가소성 폴리에테르이미드 분말을 제공할 필요성이 여전히 존재한다. 본 발명은 이 문제에 대한 해결책을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 몇몇 구현예는 유리 전이 온도(Tg)가 적어도 150 $^{\circ}\text{C}$ 인 적어도 1종의 초미세, 구상 열가소성 분말(ultrafine, spherical thermoplastic powder)을 포함하는 분말 조성물을 제공하는 단계; 및 상기 분말 조성물을 분말상 용융 결합(powder bed fusing)하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0009] 다른 구현예는 유리 전이 온도(Tg)가 적어도 150 $^{\circ}\text{C}$ 인 적어도 1종의 초미세, 구상 열가소성 분말을 포함하는 분말 조성물을 제공하는 단계; 및 상기 분말 조성물을 분말상 용융 결합하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 열가소성 분말은 폴리에테르이미드, 폴리술폰, 및 폴리아릴술폰 및 이들의 조합으로부터 선택되는 방법에 관한 것이다.

[0010] 또 다른 구현예는 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말을 포함하는 분말 조성물을 제공하는 단계; 및 상기 분말 조성물을 분말상 용융 결합하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0011] 다른 구현예는 (1) 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 분말을 포함하는 분말 조성물의 일정량(quantity)을 지지 표면 상에 퇴적하는 단계; (2) 상기 조성물을 평평화(leveling)하여 상기 지지 표면 상에 매끄러운 층을 형성하는 단계; (3) 이어서 상기 지지 표면 상의 미리결정된 타겟 영역 위에 에너지 빔을 향하게 하여 상기 조성물이 일체적인 층(integral layer)을 형성하게 하는 단계; (d) (1) 내지 (3) 단계를 반복하여 이웃한 층에 일체적으로 결합한(integrally bonded) 부가적인 층을 형성하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 열가소성 조성물은 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 분말을 포함하는 3차원 물품의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 에너지 빔은 레이저일 수 있다.

[0012] 그리고 또 다른 구현예는 2013년 3월 15일 출원된 미국 특허 출원 일련 번호 13/841802(양수인 사건 일련 번호 12PLAS0295-US-NP)에 기술된 에멀전 공정으로 만들어진 분말을 분말상 용융 공정(powder bed fusing process)에 사용하는 것에 관한 것이다.

[0013] 또 다른 구현에는 본 명세서에 기재된 분말상 용융 공정으로 만들어진 3차원 제조 물품(article of manufacture)에 관한 것이다.

[0014] 위에서 기술된 특징 및 다른 특징은 다음의 도면 및 상세한 설명으로 예시된다.

도면의 간단한 설명

[0015] 예시적인 구현예인 도면을 참조하면,

도 1은 두 다른 선택적인 레이저 소결(Selective Laser Sintering: SLS) 분말의 입자 크기 모폴로지를 나타내는 2장의 현미경 사진이다.

도 2는 도 1에 보이는 두 다른 SLS 분말을 이용한 구축 플랫폼 표면(build platform surface)의 차이를 나타내는 2장의 현미경 사진이다.

도 3은 도 1 및 2에 나타낸 분말 B로 제조된 3D 레이저 소결된 부품을 나타내는 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

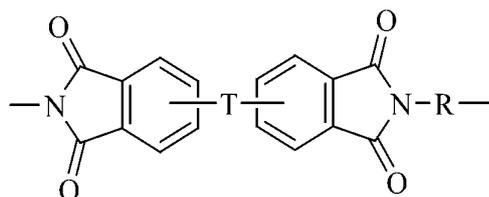
[0016] 본 공정은 몇 가지 이점을 갖는다. 이 방법은 레이저 소결과 같은 분말상 용융 공정에 최적의 범위의 잘 한정된 입자 크기 및 좁은 크기 분포를 갖는 구상 입자를 채용한다. 또한, 이 공정에서, 상기 분말 조성물은 안정화제, 착색제 및 흐름제, 또는 레이저 소결 공정에서 도움이 될 수 있는 특정한 첨가제(예를 들면, 레이저 파장을 위한 특정한 흡수제, 사후 가교(post crosslink)를 위한 경화성 수지 등)와 같은 첨가제를 함유한다. 이 방법에서의 훌륭한 입자 크기 제어의 다른 이점은 이것이 다른 입자 크기를 갖는 2종 이상의 분말을 혼합하는 이점을 준다는 것이다. 이는 수성 에멀전 페인트에서 다른 입자 크기를 갖는 라텍스들을 사용하는 것과 유사하게 개선된 입자 쌓임(stack)에 기인하는 더 좋은 층 형성으로 연결될 수 있다.

[0017] 본 명세서에서 사용된 어구 "유리 전이 온도(Tg)가 적어도 150 °C인 열가소성 분말"은 적어도 150 °C의 유리 전이 온도를 갖는 적어도 1종의 열가소성 폴리머 분말을 포함한다. 이들 분말의 예는 폴리에테르이미드, 폴리스ulfon, 및 폴리아릴sulfon 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 적당한 폴리아릴sulfon은 폴리페닐sulfon을 포함한다. 구체적인 구현예는 ULTEM 폴리에테르이미드 폴리머(1000 및 1040과 같은 그러한 등급을 포함함), SILTEM 폴리(실록산-에테르이미드) 폴리머(STM1700, STM1500 및 XH6050와 같은 그러한 등급을 포함함)를 포함한다.

[0018] 본 명세서에서 사용된 용어 "초미세(ultrafine)"는 약 10 내지 약 100 마이크론의 평균 입자 크기(mean particle size)를 가지며 10 마이크론 미만의 분말 입자의 양이 2 부피 퍼센트 미만인 열가소성 분말화 입자(thermoplastic powdered particle)를 의미한다. 몇몇 구현예에서, 상기 분말은 단정(單頂)(monomodal)이며 약 10 내지 약 100 마이크론의 평균 입자(mean particle)를 가질 수 있다. 다른 구현예에서, 적어도 2종의 분말 조성물이 채용될 수 있으며, 여기서 각각의 분말 조성물은 약 10 내지 약 100 마이크론의 다른 평균 입자 크기를 가지며, 이에 의하여 다정(polymodal) 분말 조성물을 형성할 수 있다. 상기 분말은 0.5 그램/세제곱 센티미터(g/cc)보다 큰 벌크 밀도를 가질 수 있다.

[0019] 본 명세서에서 사용된 용어 "구상(spherical)"은 상기 열가소성 분말 입자의 형상(shape)이 실질적으로 구상이라는 것을 의미한다. 이들 구상 입자는 2013년 3월 15일 출원된 미국 특허 출원 일련 번호 13/841802에 기술된 에멀전 공정에 의하여 만들어질 수 있다.

[0020] 용어 "폴리에테르이미드"는 본 명세서에서 1개 초과, 예를 들면 10 내지 1000개, 또는 10 내지 500개의 화학식 (I)의 구조 단위를 포함하는 화합물을 의미하기 위하여 사용된다:

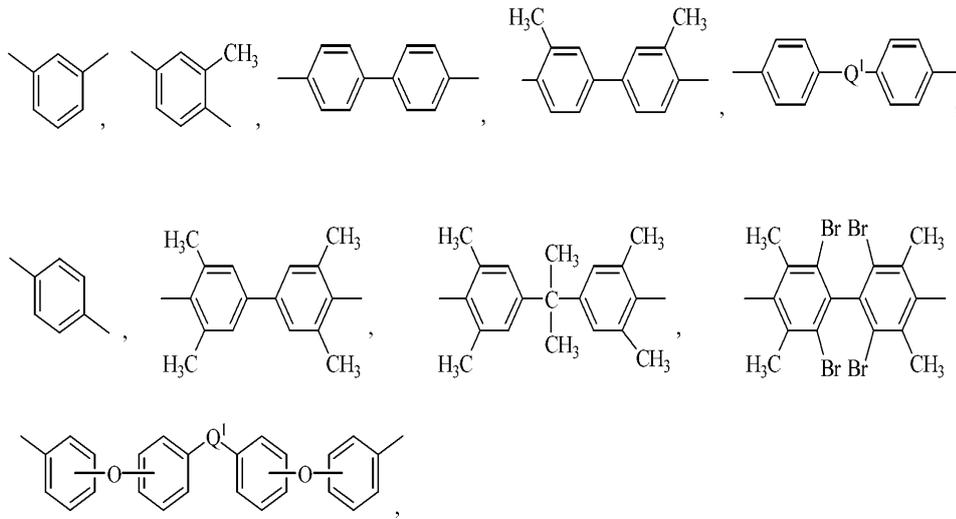


(1)

[0021]

[0022] 여기에서, 각각의 R은 같거나 또는 다르며, 치환 또는 비치환 2가 유기기, 예를 들면 C₆₋₂₀ 방향족 탄화수소기 또

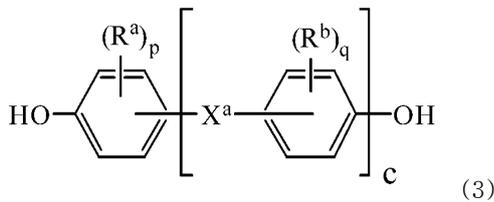
는 이의 할로젠화 유도체, 직쇄 또는 분기쇄 C₂₋₂₀ 알킬렌기 또는 이의 할로젠화 유도체, C₃₋₈ 시클로알킬렌기 또는 이의 할로젠화 유도체와 같은 것, 특히 화학식 (2)의 2가기이다:



[0023] (2)

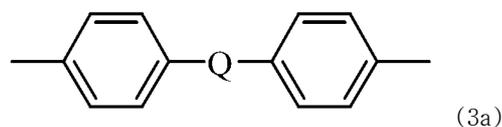
[0024] 여기에서, Q¹은 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- (여기서, y는 1 내지 5의 정수임), 또는 이들의 할로젠화 유도체(이는 퍼플루오로알킬렌기를 포함함), 또는 -(C₆H₁₀)_z- (z는 1 내지 4의 정수임)이다. 일 구현예에서, R은 m-페닐렌, p-페닐렌, 또는 디아릴 술폰이다.

[0025] 또한, 화학식 (1)에서, T는 -O-, 또는 화학식 -O-Z-O-의 기이고, 여기서, 상기 -O- 또는 -O-Z-O-기의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3', 또는 4,4' 위치에 존재한다. 화학식 (1)의 -O-Z-O-에서 Z기는 또한 치환 또는 비치환 2가 유기기이고, 1 내지 6개의 C₁₋₈ 알킬기, 1 내지 8개의 할로젠 원자, 또는 이들의 조합으로 선택적으로 치환된 방향족 C₆₋₂₄ 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 모이어티일 수 있으며, 단 Z의 원자가(valence)는 초과되지 않는다. 예시적인 Z기는 화학식 (3)의 디하이드록시 화합물로부터 유도된 기를 포함한다:



[0026] (3)

[0027] 여기에서, R^a 및 R^b는 같거나 다를 수 있으며, 예를 들면 할로젠 원자 또는 일가 C₁₋₆ 알킬기이며; p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; c는 0 내지 4이고; 및 X^a는 하이드록시 치환된 방향족기들을 연결하는 가교기(bridging group)이고, 여기서, 각각의 C₆ 아릴렌기의 상기 가교기 및 하이드록시 치환기는 상기 C₆ 아릴렌기 상에서 서로에 대해 오르쏘, 메타 또는 파라(구체적으로, 파라)로 배치된다. 상기 가교기 X^a는 단일 결합, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, 또는 C₁₋₁₈ 유기 가교기일 수 있다. C₁₋₁₈ 유기 가교기는 사이클릭 또는 비사이클릭, 방향족 또는 비방향족일 수 있으며, 할로젠, 산소, 질소, 황, 규소, 또는 인과 같은 헤테로 원자를 더 포함할 수 있다. 상기 C₁₋₁₈ 유기기는 이에 연결된 상기 C₆ 아릴렌기들이 각각 C₁₋₁₈ 유기 가교기의 공통 알킬리덴 탄소 또는 상이한 탄소에 연결되도록 배치될 수 있다. Z기의 구체적인 예는 화학식 (3a)의 2가기이다:



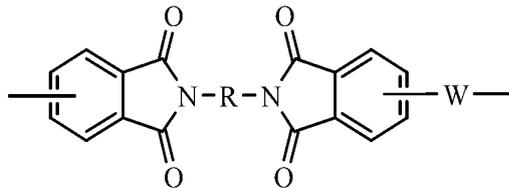
[0028] (3a)

[0029] 여기에서, Q는 -O-, -S-, -C(O)-, -SO₂-, -SO-, -C_yH_{2y}- (여기서, y는 1 내지 5의 정수임), 또는 이들의 할로젠화

유도체(이는 퍼플루오로알킬렌기를 포함함)이다. 구체적인 일 구현예에서, Z는 비스페놀 A로부터 유도되어서, 화학식 (3a)의 Q는 2,2-이소프로필리덴이다.

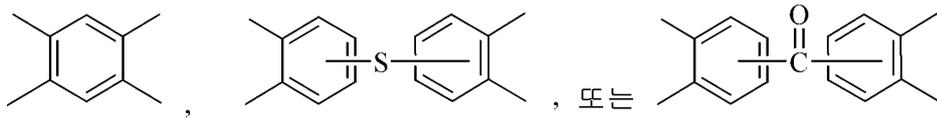
[0030] 일 구현예에서 화학식 (1)에서, R은 m-페닐렌 또는 p-페닐렌이고, T는 -O-Z-O-이고, 여기서, Z는 화학식 (3a)의 2가기이다. 대안적으로, R은 m-페닐렌 또는 p-페닐렌이고, T는 -O-Z-O-이고, 여기에서 Z는 화학식 (3a)의 2가기이고, Q는 2,2-이소프로필리덴이다.

[0031] 몇몇 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 코폴리머일 수 있으며, 예를 들면 화학식 (1)의 구조 단위를 포함하는 폴리에테르이미드 술폰 코폴리머일 수 있으며, 여기에서, R기들 중 50 몰% 이상이 화학식 (2)의 것이고, 여기서 Q¹은 -SO₂-이고, 나머지 R기들은 독립적으로 p-페닐렌 또는 m-페닐렌 또는 이들 중 하나 이상을 포함하는 조합이고; 및 Z는 2,2'-(4-페닐렌)이소프로필리덴이다. 대안적으로, 상기 폴리에테르이미드는 추가적인 이미드 구조 단위, 예를 들면 하기 화학식 (4)의 이미드 단위를 선택적으로 포함할 수 있다:



[0032] (4)

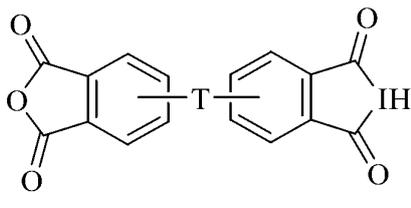
[0033] 여기에서, R은 화학식 (1)에서 기술된 바와 같고, W는 하기 화학식의 연결기(linker)이다:



[0034]

[0035] 이들 추가적인 이미드 구조 단위는 단위들의 총 개수의 0 내지 10 몰%, 구체적으로 0 내지 5 몰%, 더욱 구체적으로 0 내지 2 몰% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 일 구현예에서, 추가적인 이미드 단위가 상기 폴리에테르이미드 내에 존재하지 않는다.

[0036] 상기 폴리에테르이미드는 본 기술분야의 기술자들에게 잘 알려진 임의의 방법에 의하여 제조될 수 있으며, 이 방법은 화학식 (5)의 방향족 비스(에테르 안하이드라이드)와



[0037] (5),

[0038] 화학식 (6)의 유기 디아민의 반응을 포함한다:



[0039]

[0040] 여기에서, T 및 R은 위에서 정의된 바와 같다. 상기 폴리에테르이미드의 코폴리머는 화학식 (5)의 방향족 비스(에테르 안하이드라이드)와 다른 비스(안하이드라이드), 예를 들면 T가 에테르 관능기를 함유하지 않는 비스(안하이드라이드), 예를 들면 T가 술폰인 비스(안하이드라이드)의 조합을 이용하여 제조될 수 있다.

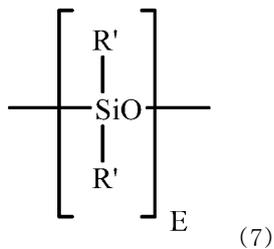
[0041] 비스(안하이드라이드)의 예시적인 예는 3,3-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판 디안하이드라이드; 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 에테르 디안하이드라이드; 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 디안하이드라이드; 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤조페논 디안하이드라이드; 4,4'-비스(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 에테르 디안하이드라이드; 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐 에테르 디안하이드라이드; 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 디안하이드라이드; 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)벤조페논 디안하이드라이드; 4,4'-비스(2,3-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 디안하이드라이드; 4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)디페닐-2,2-프

로판 디안하이드라이드; 4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 에테르 디안하이드라이드; 4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 디안하이드라이드; 4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)벤조페논 디안하이드라이드; 및 4-(2,3-디카르복시페녹시)-4'-(3,4-디카르복시페녹시)디페닐 술폰 디안하이드라이드, 및 이들의 다양한 조합을 포함한다.

[0042] 유기 디아민의 예시적인 예는 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 트리메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민, 노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 1,12-도데칸디아민, 1,18-옥타데칸디아민, 3-메틸헵타메틸렌디아민, 4,4-디메틸헵타메틸렌디아민, 4-메틸노나메틸렌디아민, 5-메틸노나메틸렌디아민, 2,5-디메틸헥사메틸렌디아민, 2,5-디메틸헵타메틸렌디아민, 2,2-디메틸프로필렌디아민, N-메틸-비스(3-아미노프로필)아민, 3-메톡시헥사메틸렌디아민, 1,2-비스(3-아미노프로폭시)에탄, 비스(3-아미노프로필)술폰, 1,4-사이클로헥산디아민, 비스(4-아미노사이클로헥실)메탄, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, m-자일릴렌디아민, p-자일릴렌디아민, 2-메틸-4,6-디에틸-1,3-페닐렌-디아민, 5-메틸-4,6-디에틸-1,3-페닐렌-디아민, 벤지딘, 3,3'-디메틸벤지딘, 3,3'-디메톡시벤지딘, 1,5-디아미노나프탈렌, 비스(4-아미노페닐)메탄, 비스(2-클로로-4-아미노-3,5-디에틸페닐)메탄, 비스(4-아미노페닐)프로판, 2,4-비스(p-아미노-t-부틸)톨루엔, 비스(p-아미노-t-부틸페닐)에테르, 비스(p-메틸-o-아미노페닐)벤젠, 비스(p-메틸-o-아미노페닐)벤젠, 1,3-디아미노-4-이소프로필벤젠, 비스(4-아미노페닐) 술폰, 비스(4-아미노페닐) 에테르, 및 비스(4-아미노페닐) 에테르를 포함한다. 이들 화합물의 조합이 또한 사용될 수 있다. 몇몇 구현예에서 상기 유기 디아민은 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 술폰 디아닐린, 또는 상기한 것들의 1종 이상을 포함하는 조합이다.

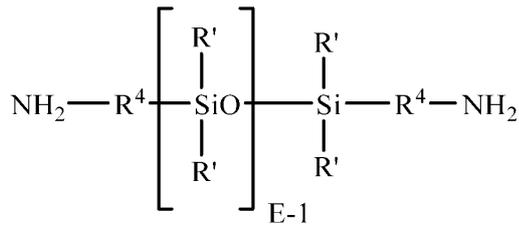
[0043] 상기 폴리에테르이미드는 미국재료시험협회(ASTM) D1238에 의하여 340 내지 370 °C에서 6.7 킬로그램(kg) 중량을 사용하여 결정하였을 때 0.1 내지 10 그램/분(g/min)의 용융 지수(melt index)를 가질 수 있다. 몇몇 구현예에서, 상기 폴리에테르이미드는 폴리스티렌 표준을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 결정하였을 때 1,000 내지 150,000 그램/몰(Dalton)의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는다. 몇몇 구현예에서 상기 폴리에테르이미드는 10,000 내지 80,000 Dalton의 Mw를 갖는다. 그러한 폴리에테르이미드 폴리머는 전형적으로 m-크레졸에서 25 °C에서 측정하였을 때 0.2 데시리터/그램(dl/g) 초과, 또는 0.35 내지 0.7 dl/g의 고유 점도(intrinsic viscosity)를 갖는다.

[0044] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 상기 열가소성 "폴리에테르이미드" 조성물은 또한 화학식 (1)의 폴리에테르이미드 단위 및 화학식 (7)의 실록산 블록을 포함하는 폴리(실록산-에테르이미드) 코폴리머를 포함할 수 있다.



[0045] 여기서, 각각의 R'는 독립적으로 C₁₋₁₃ 1가 하이드로카르빌기이다. 예를 들면, 각각의 R'는 독립적으로 C₁₋₁₃ 알킬기, C₁₋₁₃ 알콕시기, C₂₋₁₃ 알케닐기, C₂₋₁₃ 알케닐옥시기, C₃₋₆ 시클로알킬기, C₃₋₆ 시클로알콕시기, C₆₋₁₀ 아릴기, C₆₋₁₀ 아릴옥시기, C₇₋₁₃ 아릴알킬기, C₇₋₁₃ 아릴알콕시기, C₇₋₁₃ 알킬아릴기, 또는 C₇₋₁₃ 알킬아릴옥시기일 수 있다. 상기한 기들은 불소, 염소, 브롬, 또는 요오드, 또는 상기한 것의 적어도 1종을 포함하는 조합으로 완전히 또는 부분적으로 할로겐화될 수 있다. 일 구현예에서 할로젠은 존재하지 않는다. 상기한 R'기들의 조합이 동일한 코폴리머에서 사용될 수 있다. 일 구현예에서, 상기 폴리실록산 블록은 최소 탄화수소 함량을 갖는 R'기를 포함한다. 구체적인 일 구현예에서, 최소 탄화수소 함량을 갖는 R'기는 메틸기이다.

[0047] 상기 폴리(실록산-에테르이미드)는 방향족 비스안하이드라이드 (5) 및 상술한 유기 디아민 (6) 또는 디아민과 화학식 (8)의 폴리실록산 디아민의 혼합물을 포함하는 디아민 성분의 중합에 의하여 형성될 수 있다.

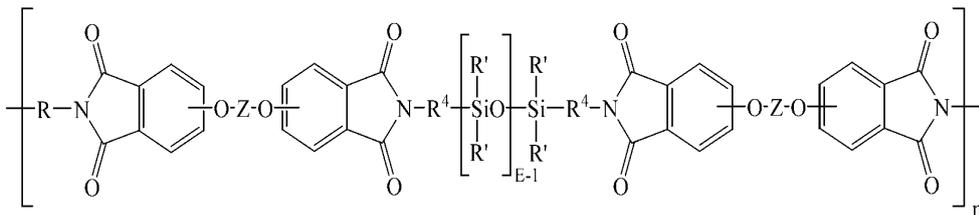


[0048] (8)

[0049] 여기에서 R' 및 E는 화학식 (7)에서 설명한 바와 같으며, 및 R⁴는 각각 독립적으로 C₂-C₂₀ 탄화수소, 구체적으로 C₂-C₂₀ 아틸렌, 알킬렌, 또는 아틸렌알킬렌기이다. 일 구현예에서 R⁴는 C₂-C₂₀ 알킬기, 구체적으로 프로필렌과 같은 C₂-C₂₀ 알킬기이며, 및 E는 5 내지 100, 5 내지 75, 5 내지 60, 5 내지 15, 또는 15 내지 40의 평균값을 갖는다. 화학식 (8)의 폴리실록산 디아민을 제조하는 절차는 본 기술분야에서 잘 알려져 있다.

[0050] 몇몇 폴리(실록산-에테르이미드)에서 디아민 성분은, 예를 들면 미국 특허 4,404,350에서 기술된 바와 같이, 10 내지 90 몰 퍼센트(mol %), 또는 20 내지 50 mol%, 또는 25 내지 40 mol%의 폴리실록산 디아민 (8) 및 10 내지 90 mol%, 또는 50 내지 80 mol%, 또는 60 내지 75 mol%의 디아민 (6)을 함유할 수 있다. 디아민 성분들은 비스안하이드라이드(들)과의 반응 이전에 물리적으로 혼합되어, 실질적으로 랜덤 코폴리머를 형성할 수 있다. 대안적으로, 블록 또는 교호 코폴리머는 (6) 및 (8)과 방향족 비스(에테르 안하이드라이드) (5)의 선택적인 반응에 의하여 폴리이미드 블록들을 제조하여 형성될 수 있으며, 상기 폴리이미드 블록들은 이후에 서로 반응한다. 따라서, 상기 폴리(실록산-에테르이미드) 코폴리머는 블록, 랜덤, 또는 그래프트 코폴리머일 수 있다.

[0051] 구체적인 폴리(실록산-에테르이미드)의 예는 미국 특허 US 4,404,350호, US 4,808,686호 및 US 4,690,997호에 기술되어 있다. 일 구현예에서, 폴리(실록산-에테르이미드)는 화학식 (9)의 단위를 갖는다.



[0052] (9)

[0053] 여기에서, 실록산의 R' 및 E는 화학식 (5)에서와 같으며, 이미드의 R 및 Z는 화학식 (1)에서와 같으며, R⁴는 화학식 (8)에서의 R⁴와 같으며, 및 n는 5 내지 100의 정수이다. 구체적인 일 구현예에서, 에테르이미드의 R은 페닐렌이고, Z는 비스페놀 A의 잔기이며, R⁴는 n-프로필렌이고, E는 2 내지 50, 5 내지 30, 또는 10 내지 40이고, n은 5 내지 100이고, 및 실록산의 각각의 R'는 메틸이다.

[0054] 상기 폴리(실록산-에테르이미드)에서 폴리실록산 단위 및 에테르이미드 단위의 상대량은 소망하는 성질에 의존하며, 본 명세서에서 제공된 가이드라인을 이용하여 선택된다. 특히, 위에서 언급한 바와 같이, 상기 블록 또는 그래프트 폴리(실록산-에테르이미드) 코폴리머는 특정한 평균값의 E를 갖도록 선택되며, 본 조성물에서 소망하는 중량%(wt%)의 폴리실록산 단위를 제공하기에 효과적인 양으로 선택되며 사용된다. 일 구현예에서 상기 폴리(실록산-에테르이미드)는 상기 폴리(실록산-에테르이미드)의 총중량을 기준으로 10 내지 50 wt%, 10 내지 40 wt%, 또는 20 내지 35 wt%의 폴리실록산 단위를 포함한다.

[0055] 용어 "알킬"은 분지쇄 또는 직쇄, 포화 지방족 C₁₋₃₀ 탄화수소기, 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, s-펜틸, n- 및 s-헥실, n- 및 s-헵틸, 및 n- 및 s-옥틸을 포함한다. "알케닐"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄 1가 탄화수소기(예를 들어, 에테닐(-HC=CH₂))를 의미한다. "알콕시"는 산소를 통해 연결된 알킬기(즉, 알킬-O-), 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 및 sec-부틸옥시기를 의미한다.

[0056] "알킬렌"은 직쇄 또는 분지쇄, 포화, 2가 지방족 탄화수소기(예를 들어, 메틸렌(-CH₂-) 또는 프로필렌(-(CH₂)₃-

))을 의미한다.

- [0057] "사이클로알킬렌"은 2가 사이클릭 알킬렌기, $-C_nH_{2n-x}$ 를 의미하고, 여기서, x는 고리화(들)에 의해 치환된 수소의 개수를 나타낸다. "사이클로알케닐"은 하나 이상의 고리 및 상기 고리 내에 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1가 기로서, 모든 고리 구성원소들이 탄소(예를 들어, 사이클로펜틸 및 사이클로헥실)인 1가 기를 의미한다.
- [0058] 용어 "아릴"은, 페닐, 트로폰, 인다닐, 또는 나프틸과 같이, 특정 개수의 탄소 원자를 함유하는 방향족 탄화수소기를 의미한다. 접두사 "헤테로"는 그 화합물 또는 기가 헤테로 원자(예를 들어, 1개, 2개 또는 3개의 헤테로 원자(들))인 하나 이상의 고리 요소(ring member)를 포함하는 것을 의미하고, 여기서, 상기 헤테로원자(들)는 각각 독립적으로, N, O, S, 또는 P이다.
- [0059] "치환된"은 그 화합물 또는 기가 수소 대신 C_{1-9} 알콕시, C_{1-9} 할로알콕시, 니트로($-NO_2$), 시아노($-CN$), C_{1-6} 알킬 술폰일($-S(=O)_2$ -알킬), C_{6-12} 아릴 술폰일($-S(=O)_2$ -아릴), 티올($-SH$), 티오시아노($-SCN$), 토실($CH_3C_6H_4SO_2-$), C_{3-12} 사이클로알킬, C_{2-12} 알케닐, C_{5-12} 사이클로알케닐, C_{6-12} 아릴, C_{7-13} 아릴알킬렌, C_{4-12} 헤테로사이클로알킬, 및 C_{3-12} 헤테로아릴로부터 독립적으로 선택된 적어도 하나 이상(예를 들어, 1개, 2개, 3개, 또는 4개)의 치환기로 치환된 것을 의미하고, 단 상기 치환된 원자의 정상 원자가(normal valence)는 초과되지 않는다.
- [0060] 본 공정에서 사용되는 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말(ultrafine, high Tg, spherical polyetherimide powder)은 2013년 3월 15일 출원된 미국 특허 출원 일련번호 13/841,802에 기술된 방법으로 만들 수 있으며, 이 문헌은 인용에 의하여 전문이 본 명세서에 통합된다.
- [0061] 몇몇 구현예에서, 폴리에테르이미드 분말과 같은 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 분말은 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말은 (a) 폴리에테르이미드 폴리머와 같은 고 Tg 구상 열가소성 재료를 상기 열가소성 재료를 용해할 수 있는 유기 용매 중에 용해하여 용액을 형성하는 단계; (b) 상기 용액을 물 및 계면활성제와 조합하여 에멀전을 형성함으로써 상기 용액을 에멀전화하는 단계; (c) 상기 에멀전을 계면활성제를 함유하는 수용수(receiving water)내로 이전(transfer)하여 상기 유기 용매를 제거하고 슬러리를 형성하는 단계; 및 (d) 75 마이크론 미만의 직경의 열가소성 입자를 회수하는 단계를 포함하는 공정에 의하여 만들어진다. 이 공정은 상기 에멀전을 상기 수용수 중으로 이전하기 이전에 상기 에멀전을 상기 에멀전의 비점 이하로 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다. 대안적으로, 이 공정은 상기 에멀전을 상기 수용수 중으로 이전하기 이전에 상기 에멀전을 상기 에멀전의 비점 위로 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 용매는 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 및 이들의 조합의 군으로부터 선택된 요소(member)일 수 있다. 상기 계면활성제는 소듐 도데실 벤젠 설포네이트(SDBS), 소듐 라우릴 설페이트, 및 이들의 조합을 포함하는 음이온성 계면활성제일 수 있다. 이 공정은 상기 슬러리를 여과하여 웨트 케이크를 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 그리고, 이 공정은 상기 웨트 케이크를 열 및 진공하에서 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0062] 다른 구현예에서, 폴리에테르이미드 폴리머 분말과 같은 상기 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 분말은 (a) 폴리에테르이미드 폴리머와 같은 열가소성 재료를 용매에 용해하여 용액을 형성하는 단계로서, 상기 열가소성 재료는 상기 용매 중에서 용해성이고, 상기 용매의 비점은 100 °C 미만이며, 상기 용매는 물과 비혼화성(immiscible)인 단계; (b) 상기 용액을 에멀전을 형성하기에 충분한 교반 조건하에서 탈이온수 및 계면활성제와 조합하여 상기 용액을 에멀전화하는 단계; (c) 상기 에멀전을 계면활성제를 또한 함유하는 탈이온화 수용수(de-ionized receiving water)내로 이전하여 상기 용매를 제거하고 슬러리를 형성하는 단계; (d) 상기 슬러리를 예비여과하여 매크로 입자 또는 오염 물질을 제거하는 단계; (e) 상기 슬러리를 여과하여 웨트 케이크를 형성하는 단계; (f) 상기 슬러리를 여과하여 웨트 케이크를 형성하는 단계; (g) 수세된 상기 웨트 케이크를 열 및 진공하에서 건조하는 단계; 및 (h) 75 마이크론 미만의 직경의 폴리에테르이미드(PEI)와 같은 열가소성 재료의 입자들을 회수하는 단계에 의하여 만들어진다.
- [0063] 상기 분말 조성물은 상기 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상의, 폴리에테르이미드 분말과 같은, 열가소성 폴리머 분말을 상기 분말 내의 폴리머 재료의 중량을 기준으로 50 내지 100 중량 퍼센트 포함한다. 상기 구상 폴리에테르이미드 분말 이외에, 본 분말 조성물은 착색제 또는 공정 조제(process aid)를 함유할 수 있다.
- [0064] 몇몇 구현예에서, 상기 분말 조성물은 선택적으로 유동제(flow agent)를 함유할 수 있다. 특히, 본 발명의 열가소성 조성물은 0%, 바람직하게는 0.05%, 내지 약 5%, 및 더 바람직하게는 약 0.075% 내지 약 1%의 입자성 유동제(particulate flow agent)를 함유한다. 바람직하게는, 상기 분말 조성물은 약 0.1 중량% 내지 약 0.25 중량%

의 유동제를 함유한다.

- [0065] 상기 분말 조성물에 포함된 이 선택적인 유동제는 10 마이크론 이하의 중위 입자 크기(median particle size)를 갖는 입자성 무기 재료(particulate inorganic material)이며, 수화 실리카(hydrated silica), 무정형 알루미나(amorphous alumina), 유리질 실리카(glassy silica), 유리질 포스페이트, 유리질 보레이트, 유리질 옥사이드, 티타니아, 탈크, 마이카, 폼드 실리카(fumed silica), 카올린, 애터펄자이트(attapulgite), 칼슘 실리케이트, 알루미나, 및 마그네슘 실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 유동제는 레이저 소결 장치의 구축 표면(build surface) 위에서 폴리에테르이미드를 흐르게 할 수 있고 평평(level)하게 하기에 충분한 양으로 존재한다. 하나의 유용한 유동제는 폼드 실리카이다.
- [0066] 분말 조성물은 또한 다른 선택적인 성분들을 함유할 수 있다. 이들 선택적인 성분들은 입자성 재료(particulate materials)이며 충전제 및 착색제(coloring agent)와 같은 유기 및 무기 재료를 포함한다. 선택적인 성분은 상기 열가소성 조성물 또는 이로부터 제조된 물품에 악영향을 주지 않고 그의 의도하는 기능을 수행하기에 충분한 양으로 존재한다. 선택적인 성분들은 폴리에테르이미드 및/또는 선택적인 유동제의 입자 크기 범위 내의 입자 크기를 갖는다. 각각의 선택적인 성분은 필요시 소망하는 중위 입자 크기 및 입자 크기 분포가 되도록 밀링된다.
- [0067] 각각의 개별적 선택적 성분은, 존재하는 경우, 전형적으로 상기 분말 조성물중에 성기 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%의 양으로 존재한다. 상기 분말 조성물 중의 선택적인 성분의 총량은 0 중량% 내지 약 30 중량%의 범위이다.
- [0068] 각각의 선택적인 성분이 레이저 소결 공정 동안 용융하는 것은 필요하지 않다. 그러나, 각각의 선택적인 성분은 강하고 내구성있는 제조 물품을 제공하기 위하여 상기 폴리에테르이미드와 적합성(compatible)이 있어야 한다. 따라서 선택적인 성분은 제조 물품에 추가적인 강도를 부여하는 무기 충전제일 수 있다.
- [0069] 다른 선택적인 성분은 제조 물품에 소망하는 색상을 부여하기 위한 착색제, 예를 들면, 카본 블랙과 같은, 안료 또는 염료이다. 착색제가 상기 조성물 또는 이로부터 제조된 물품에 악영향을 주지 않고, 레이저 소결 공정의 조건하에서 그리고 레이저에 노출되는 동안 자신의 색상을 유지하기에 충분히 안정하다면, 착색제는 제한되지 않는다.
- [0070] 또 다른 추가적인 선택적인 성분은 또한 토너, 증량제(extender), 충전제, 착색제(예를 들면, 안료 및 염료), 윤활제, 부식방지제, 틱소트로프제(thixotropic agent), 분산제, 산화방지제, 접착 촉진제, 광안정제, 유기 용매, 계면활성제, 난연제, 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0071] 또 다른 선택적인 성분은 또한 상기 폴리에테르이미드의 성질을 개질하는 제2 폴리머일 수 있다.
- [0072] 본 명세서에서 사용되는 상기 구상 폴리에테르이미드 분말은 특정한 특성을 가질 수 있다. 이는 150 °C 초과 350 °C 미만의 유리 전이 온도를 가질 수 있으며, 더 구체적으로, 이는 200 °C 초과 300 °C 미만의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 몇몇 구현예에서, 상업적으로 입수가 가능한 ULTEM 폴리에테르 이미드는 215 °C의 Tg를 갖는다. 이는 1종 이상의 무정형 폴리에테르이미드 분말을 적어도 5 중량 퍼센트를 포함할 수 있다. 이는 1,000 내지 150,000 달톤(Dalton)의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 각각의 분말은 단정(monomodal)일 수 있으며 약 10 내지 약 75 마이크론의 평균 입자(mean particle)를 가질 수 있다. 상기 분말의 벌크 밀도는 0.5 그램/세제곱 센티미터 (g/cc)보다 클 수 있다. 다른 구현예에서, 적어도 2종의 분말 조성물이 채용될 수 있고, 각각의 분말 조성물은 다른 평균 입자 크기를 가지며, 이에 의하여 다정(polymodal) 분말 조성물을 형성한다. 몇몇 구현예에서, 상기 3차원 물품의 제조 방법은 (1) 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말을 포함하는 분말 조성물의 일정량(quantity)을 지지 표면 상에 퇴적(depositing)하는 단계; (2) 상기 조성물을 평평화(leveling)하여 상기 지지 표면 상에 매끄러운 층을 형성하는 단계; (3) 이어서 상기 지지 표면 상의 미리결정된 타겟 영역 위에 에너지 빔을 향하게 하여 상기 조성물이 일체적인 층(integral layer)을 형성하게 하는 단계; 및 (d) (1) 내지 (3) 단계를 반복하여 이웃한 층에 일체적으로 결합한(integrally bonded) 추가적인 층을 형성하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 열가소성 조성물은 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말을 포함한다. 상기 에너지 빔은 레이저일 수 있다.
- [0073] 용어 "분말상 용융(powder bed fusing)"은 본 명세서에서 모든 레이저 소결(laser sintering) 및 모든 선택적 레이저 소결(selective laser sintering process)뿐만 아니라 다른 분말상 용융 공정을 의미하는 것으로 사용된다. 예를 들면, 분말 조성물의 소결은 레이저에 의하여 생성된 것 이외의 전자기 방사선의 인가를 통하여 달성될 수 있으며, 소결의 선택성(selectivity)은, 예를 들면, 억제제(inhibitor), 흡수제(absorber), 셔플터

(susceptor), 또는 전자기 방사선(예를 들면, 마스크 또는 지향성 레이저 빔(directed laser beam)의 사용을 통하여)의 선택적 인가를 통하여 달성된다. 예를 들면, 적외 방사선 소스, 마이크로웨이브 발생기, 레이저, 방사 가열기(radiative heater), 램프, 또는 이들의 조합을 포함하는, 임의의 다른 적당한 전자기 방사선의 소스가 사용될 수 있다. 몇몇 구현예에서, 선택적 마스크 소결(selective mask sintering("SMS")) 기술을 사용하여 본 발명의 3차원 물품을 제조할 수 있다. SMS 공정의 추가적인 논의를 위해서, 예를 들면 미국 특허 6,531,086호를 참조하며, 이 특허는 차례 마스크가 선택적으로 적외 방사선을 블로킹하기 위하여 사용되어 분말층의 일부분의 선택적 조사를 낳는 SMS 기계를 기술한다. 만일 본 발명의 분말 조성물로부터 물품을 제조하기 위하여 SMS 공정을 사용하는 경우, 상기 분말 조성물의 적외선 흡수 성질을 향상시키는 1종 이상의 재료를 상기 분말 조성물에 포함시키는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들면, 상기 분말 조성물은 1종 이상의 열 흡수제 및/또는 어두운 색상(dark-colored) 재료(예를 들면, 카본 블랙, 카본 나노튜브, 또는 카본 섬유)를 포함할 수 있다.

[0074] 본 발명은 또한 이들 분말 조성물을 분말상 용융하여 만들어진 모든 3차원 제품을 포함한다. 제조 물품의 층별 제조(layer-by-layer manufacture) 후, 상기 물품은 우수한 해상능(resolution), 내구성, 및 강도를 나타낼 수 있다. 이들 제조 물품은 프로토타입 및 최종 용도 제품뿐만 아니라 최종 물품용 주형(mold)을 포함하여 다양한 종류의 용도를 가질 수 있다.

[0075] 특히, 분말상 용융된(예를 들면, 레이저 소결된) 물품은 레이저 소결 공정을 포함하는 임의의 적당한 분말상 용융 공정을 이용하여 상기 분말상 조성물로부터 제조될 수 있다. 이들 물품은 복수 개의 위에 놓이고 부착성(overlying and adherent)인 소결된 층들을 포함할 수 있으며, 이들 소결된 층들은, 몇몇 구현예에서, 폴리머 매트릭스 전체를 통하여 분산되어 있는 강화 입자들을 갖는다. 레이저 소결 공정은 충분히 잘 알려져 있으며, 폴리머 입자들의 선택적 소결에 기초하며, 여기에서 폴리머 입자들의 층들은 레이저 광에 잠시 동안 노출되며 레이저 광에 노출된 폴리머 입자들은 따라서 서로 결합한다. 폴리머 입자들의 층들의 연속적인 소결은 3차원 물체를 생성한다. 상기 선택적 레이저 소결 공정에 관한 상세는, 예를 들면, 미국 특허 US 6,136,948호 및 국제특허 WO 96/06881호의 명세서에서 발견된다. 그러나, 본 명세서에 기술된 분말은 선행 기술, 특히 위에 기술된 선행 기술의 다른 신속 프로토타이핑 또는 신속 제조 공정에서도 또한 사용될 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 분말은 미국 특허 US 6,136,948호 또는 국제특허 WO 96/06881호에 기술된 바와 같이 SLS(선택적 레이저 소결) 공정을 통하여, 국제 특허 WO 01/38061호에 기술된 바와 같이 SIB(분말 결합의 선택적 억제(selective inhibition of bonding of powder)) 공정을 통하여, 유럽 특허 EP 0 431 924호에 기술된 바와 같이 3D 프린팅을 통하여, 또는 독일 특허 DE 103 11 438호에 기술된 바와 같이 마이크로웨이브 공정을 통하여 분말로부터 주형을 제조하는 데 특히 사용될 수 있다. 상기 인용된 명세서들, 및 특히 거기에 기술된 공정들은 인용에 의하여 본 발명의 현재 설명의 개시 내용에 명시적으로 통합된다.

[0076] 본 발명의 레이저 소결된 물품의 소결된 층은 레이저 소결 공정에 적당한 임의의 두께일 수 있다. 상기 복수 개의 소결된 층은 각각, 평균적으로, 바람직하게는 적어도 약 50 마이크로미터 두께, 더 바람직하게는 적어도 약 80 마이크로미터 두께, 더욱 더 바람직하게는 적어도 약 100 마이크로미터 두께일 수 있다. 바람직할 일 구현예에서, 상기 복수 개의 소결된 층은 각각, 평균적으로, 바람직하게는 약 200 마이크로미터 두께, 더 바람직하게는 약 150 마이크로미터 두께, 더욱 더 바람직하게는 약 120 마이크로미터 두께일 수 있다. 레이저 소결 이외의 층별 소결(layer-by-layer sintering)을 사용하여 본 발명의 분말 조성물로부터 제조된 3차원 물품은 위에 기술된 것과 같거나 또는 다른 층 두께를 가질 수 있다.

[0077] 일반적으로, 본 발명은, 교대로, 본 명세서에 개시된 임의의 적절한 성분들을 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 이들로 본질적으로 이루어질 수 있다. 본 발명은 추가적으로 또는 대안적으로 선행 기술의 조성물에 사용되거나 또는 그렇지 않으면 본 발명의 기능 및/또는 목적의 달성에 필요하지 않은 임의의 성분, 재료, 구성 요소, 보조제(adjutant) 또는 물질(species)을 전혀 함유하지 않거나, 실질적으로 함유하지 않도록 배합될 수 있다.

[0078] 실시예

[0079] SLS 공정에서 구상 모폴로지의 이점을 평가하기 위하여 비교 연구를 수행하였다. 비슷한 평균 입자 크기(mean particle size)를 갖는 2종 분말을 제조하였다. 분말 A는 체트 밀링을 통하여 제조하였고 반면에 분말 B는 본 명세서에서 기술된 에멀전 공정을 통하여 제조하였다. 입자 표면 모폴로지 차이는 도 1에 나타난 SEM 이미지로부터 명백하다.

[0080] 분말 A는 거칠고, 균열있는 표면 및 감자와 같은 모폴로지를 갖으며 반면에 분말 B는 뽀뽀한 구(dense sphere)들로 이루어져 있다. 분말 A 및 분말 B 모두를 위한 평균 입자 크기는 10-15 마이크로미터였다. 분말 A의 입자 크

기 분포는 분말 B의 그것보다 아래 표로 만들어진 데이터로부터 알 수 있는 바와 같이 훨씬 더 좁았다. 분말 B는 더 큰 백분율의 서브마이크론 입자들을 함유한다.

표 1

[0081]

PSD	D10 [마이크론]	D50 [마이크론]	D90 [마이크론]
분말 A	5.98	10.45	17.01
분말 B	4.07	14.66	45.97

[0082]

몇 가지 방법이 분말 유동(powder flow)을 정량적으로 특성화하기 위하여 과거에 개발되었으며, 이들은 안식각 (angle of repose), 하우스너 비(Hausner Ratio), 벌크/탭 밀도 등을 포함한다. 그러나, 이들 분말 성질과 SLS 공정 내에서의 실제 분말 취급을 상호 연관시키는 신뢰성있는 수단은 여전히 개발중이다. 따라서 1-4의 정량적 저울눈(qualitative scale)이 표 2에 주어진 바와 같이 2종 분말의 성능을 구별하기 위하여 사용된다.

표 2

[0083]

랭킹 #	설명
1	불량한 분말 유동: 분말은 서로 달라붙는 경향이 있으며, 큰 조각으로 구르거나 또는 구축 플랫폼(build platform)으로 끌려질 필요가 있다. 매끄러운 분말상(powder bed)을 형성하는 것이 불가능하다.
2	사용할 수 있는 분말 유동: 분말은 여전히 달라붙고 합쳐지는 경향이 있으며 구축 플랫폼으로 이동하기 어렵지만, 약간의 노력으로 사용할 수 있는 분말상으로 형성될 수 있다.
3	충분한 분말 유동: 분말은 자유롭게 구르며 합쳐지지 않는 경향이 있으며, 구축 표면위에서 매끄러운 표면을 형성하도록 수송될 수 있다.
4	우수한 분말 유동: 분말은 자유롭게 흐르며 구축 표면위에서 매끄러운 표면을 형성하도록 쉽게 수송될 수 있다.

[0084]

초미세 분말은 심지어 다량의 유동촉진제를 첨가하여도 전형적으로 불량한 분말 유동을 나타낸다. 분말 A는 표 3에 나타난 바와 같이 불량한 분말 유동 거동을 나타냈다. 심지어 폼드 실리카 유동 촉진제 2%(중량 기준)를 첨가하여도, 그로부터 3D 부품이 제조될 수 있는 매끄러운 분말상을 형성하는 것이 불가능하였다. 분말상의 하나의 샘플이 도 2a에 보여져 있다.

[0085]

표 3: 제트 밀링 공정으로부터 만들어진 폴리에테르이미드 대 에멀전계 공정으로부터 만들어진 폴리에테르이미드의 분말 유동 거동. 유동 거동은 불량(랭킹 1)으로부터 우수(랭킹 4)로 정량화되었다.

표 3

[0086]

샘플	설명	첨가제	분말 유동 랭킹
A	제트 밀링 분말	없음	1
A	제트 밀링 분말	2% 폼드 실리카	1
B	에멀전 공정으로부터의 분말	없음	2
B	에멀전 공정으로부터의 분말	0.1% 폼드 실리카	4

[0087]

구상 분말(분말 B)의 이점은 SLS 기계 내에서 분말들을 가공할 때 아주 명백하다. 심지어 의미있는 양의 서브마이크론 입자, 즉 0.1%(중량 기준)의 폼드 실리카 유동촉진제를 첨가하면, 분말 B는 표 3에 보여진 바와 같이 우수한 분말 유동 거동을 나타낸다. 구축 플랫폼 위에서의 매끄러운 표면이 도 2b에 보여진 바와 같이 쉽게 형성된다.

[0088]

개념 증명이 4개의 정사각형 부품을 제조함으로써 분말 B로 실증되었다. 각각의 부품은 20개의 그 후에 소결된 분말층으로 이루어졌다. 한 샘플의 제조된 부품이 도 3에 보여져 있다. 표 4에 종합한 바와 같이, SLS 공정에

의하여 분말 B를 사용하여 만들어진 부품은 우수한 기계적 일체성(mechanical integrity)을 보였으나 분말 A를 사용하여 부품을 제조하는 것이 불가능하였다.

표 4

[0089]

샘플	첨가제	SLS 공정이 일체성을 갖는 부품을 만드는데 사용될 수 있다.
분말 A	2% 폼드 실리카	아님(No)
분말 B	0.1% fumed silica	그리함(Yes)

[0090]

본 발명은 다음의 구현예들에 의하여 더 예시된다.

[0091]

구현예 1: 유리 전이 온도(Tg)가 적어도 150 °C인 적어도 1종의 초미세, 구상 열가소성 폴리머 분말(ultrafine, spherical thermoplastic polymer powder)을 포함하는 분말 조성물을 제공하는 단계; 및 상기 분말 조성물을 분말상 용융 결합(powder bed fusing)하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

[0092]

구현예 2: 구현예 1에 있어서, 상기 분말 조성물은 상기 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 폴리머 분말을 상기 분말내의 폴리머 재료의 중량을 기준으로 50 내지 100 중량 퍼센트 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

[0093]

구현예 3: 구현예 1-2 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 구상 열가소성 폴리머 분말은 150 °C 초과 350 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

[0094]

구현예 4: 구현예 1-3 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 구상 열가소성 폴리머 분말은 200 °C 초과 300 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

[0095]

구현예 5: 구현예 1-4 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 구상 열가소성 폴리머 분말은 1,000 내지 150,000 달톤(Dalton)의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

[0096]

구현예 6: 구현예 1-5 중 어느 한 구현예에 있어서, 각각의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 폴리머 분말은 단정(單頂)(monomodal)이며 약 10 내지 약 75 마이크론의 평균 입자(mean particle)를 가지며, 10 마이크론보다 작은 분말 입자의 양은 2 부피 퍼센트 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

[0097]

구현예 7: 구현예 1-6 중 어느 한 구현예에 있어서, 유동제(flow agent)를 상기 분말 조성물에 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

[0098]

구현예 8: 구현예 7에 있어서, 상기 유동제는 수화 실리카(hydrated silica), 무정형 알루미나(amorphous alumina), 유리질 실리카(glassy silica), 유리질 포스페이트, 유리질 보레이트, 유리질 옥사이드, 티타니아, 탈크, 마이카, 폼드 실리카(fumed silica), 카올린, 에터필자이트(attapulgitite), 칼슘 실리케이트, 알루미나, 및 마그네슘 실리케이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

[0099]

구현예 9: 구현예 7-8 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 유동제의 양은 상기 분말 조성물의 약 0.05% 내지 약 5%인 것을 특징으로 하는 방법.

[0100]

구현예 10: 구현예 1-9 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 폴리에테르이미드 분말의 벌크 밀도(bulk density)는 0.5 그램/세제곱 센티미터보다 큰 것을 특징으로 하는 방법.

[0101]

구현예 11: 구현예 1-10 중 어느 한 구현예에 있어서, 적어도 2종의 분말 조성물이 채용되고, 각각의 분말 조성물은 다른 평균 입자 크기를 가지며, 이에 의하여 다정(polymodal) 분말 조성물을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

[0102]

구현예 12: 유리 전이 온도(Tg)가 적어도 150 °C인 적어도 1종의 초미세, 구상 열가소성 폴리머 분말(ultrafine, spherical thermoplastic polymer powder)을 포함하는 분말 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 열가소성 폴리머 분말은 폴리에테르이미드, 폴리술폰, 및 폴리아릴술폰 및 이들의 조합으로부터 선택되는 단계; 및 상기 분말 조성물을 분말상 용융 결합하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

[0103]

구현예 13: 구현예 12에 있어서, 상기 분말 조성물은 상기 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 폴리머 분말을 상기 분말내의 폴리머 재료의 중량을 기준으로, 50 내지 100 중량 퍼센트 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

[0104]

구현예 14: 구현예 12-13 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 구상 열가소성 폴리머 분말은 150 °C 초과 350 °C

미만의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

- [0105] 구현예 15: 구현예 12-14 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 구상 열가소성 폴리머 분말은 200 °C 초과 300 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0106] 구현예 16: 구현예 12-15 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 열가소성 폴리머 분말은 1,000 내지 150,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0107] 구현예 17: 구현예 12-16 중 어느 한 구현예에 있어서, 각각의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 폴리머 분말은 단정(monomodal)이며 약 10 내지 약 75 마이크론의 평균 입자(mean particle)를 가지며, 10 마이크론보다 작은 분말 입자의 양은 2 부피 퍼센트 미만인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0108] 구현예 18: 구현예 12-17 중 어느 한 구현예에 있어서, 유동체를 상기 분말 조성물에 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0109] 구현예 19: 구현예 18에 있어서, 상기 유동체는 수화 실리카, 무정형 알루미늄, 유리질 실리카, 유리질 포스페이트, 유리질 보레이트, 유리질 옥사이드, 티타니아, 탈크, 마이카, 폼드 실리카, 카올린, 애터필사이트, 칼슘실리케이트, 알루미늄, 및 마그네슘 실리케이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.
- [0110] 구현예 20: 구현예 18-19 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 유동체의 양은 상기 분말 조성물의 약 0.05% 내지 약 5%인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0111] 구현예 21: 구현예 1-20 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 폴리에테르이미드 분말의 벌크 밀도는 0.5 그램/세제곱 센티미터보다 큰 것을 특징으로 하는 방법.
- [0112] 구현예 22: 구현예 1-21 중 어느 한 구현예에 있어서, 적어도 2종의 분말 조성물이 채용되고, 각각의 분말 조성물은 다른 평균 입자 크기를 가지며, 이에 의하여 다정(polymodal) 분말 조성물을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0113] 구현예 23: 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말을 포함하는 분말 조성물을 제공하는 단계; 및 상기 분말 조성물을 분말상 용융 결합하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는 방법.
- [0114] 구현예 24: 구현예 23에 있어서, 상기 분말 조성물은 상기 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말을 상기 분말내의 폴리머 재료의 중량을 기준으로 50 내지 100 중량 퍼센트 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0115] 구현예 25: 구현예 23-24 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 구상 폴리에테르이미드 분말은 150 °C 초과 350 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0116] 구현예 26: 구현예 23-25 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 구상 폴리에테르이미드 분말은 200 °C 초과 300 °C 미만의 유리 전이 온도를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0117] 구현예 27: 구현예 23-26 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 분말 조성물은 적어도 5 중량 퍼센트의 1종 이상의 무정형 폴리에테르이미드 분말을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0118] 구현예 28: 구현예 23-27 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 폴리에테르이미드 분말은 1,000 내지 150,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0119] 구현예 29: 구현예 23-24 중 어느 한 구현예에 있어서, 각각의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말은 단정(monomodal)이며 약 10 내지 약 75 마이크론의 평균 입자(mean particle)를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0120] 구현예 30: 구현예 23-29 중 어느 한 구현예에 있어서, 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 폴리에테르이미드 분말은 (a) 폴리에테르이미드를 상기 폴리에테르이미드를 용해할 수 있는 유기 용매 중에 용해하여 용액을 형성하는 단계; (b) 상기 용액을 물 및 계면활성제와 조합하여 에멀전을 형성함으로써 상기 용액을 에멀전화하는 단계; (c) 상기 에멀전을 계면활성제를 함유하는 수용수(receiving water)내로 이전하여 상기 유기 용매를 제거하고 슬러리를 형성하는 단계; 및 (d) 75 마이크론 미만의 직경의 폴리에테르이미드 입자를 회수하는 단계를 포함하는 공정에 의하여 만들어진 것을 특징으로 하는 방법.
- [0121] 구현예 31: 구현예 30에 있어서, 상기 에멀전을 상기 수용수 증으로 이전하기 이전에 상기 에멀전을 상기 에멀

전의 비점 이하로 가열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

- [0122] 구현예 32: 구현예 30-31 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 에멀전을 상기 수용수 중으로 이전하기 이전에 상기 에멀전을 상기 에멀전의 비점 위로 가열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0123] 구현예 33: 구현예 30-32 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 용매는 메틸렌 클로라이드, 클로로포름, 및 이들의 조합의 균으로부터 선택된 것인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0124] 구현예 34: 구현예 30-33 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 계면활성제는 음이온성, 양이온성 또는 비이온성 계면활성제 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0125] 구현예 35: 구현예 30-34 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 계면활성제는 소듐 도데실 벤젠 설포네이트(SDBS), 소듐 라우릴 설페이트, 및 이들의 조합의 균으로부터 선택된 계면활성제인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0126] 구현예 36: 구현예 30-35 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 슬러리를 여과하여 웨트 케이크를 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0127] 구현예 37: 구현예 30-36 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 웨트 케이크를 열 및 진공하에서 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0128] 구현예 38: 구현예 23-37 중 어느 한 구현예에 있어서, 유동제를 상기 분말 조성물에 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0129] 구현예 39: 구현예 38에 있어서, 상기 유동제는 수화 실리카, 무정형 알루미늄, 유리질 실리카, 유리질 포스페이트, 유리질 보레이트, 유리질 옥사이드, 티타니아, 탈크, 마이카, 폼드 실리카, 카올린, 애터필사이트, 칼슘 실리케이트, 알루미늄, 및 마그네슘 실리케이트 및 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 방법.
- [0130] 구현예 40: 구현예 38-39 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 유동제의 양은 상기 분말 조성물의 약 0.05% 내지 약 5%인 것을 특징으로 하는 방법.
- [0131] 구현예 41: 구현예 23-40 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 폴리에테르이미드 분말의 벌크 밀도는 0.5 그램/세제곱 센티미터보다 큰 것을 특징으로 하는 방법.
- [0132] 구현예 42: 구현예 23-41 중 어느 한 구현예에 있어서, 적어도 2종의 분말 조성물이 채용되고, 각각의 분말 조성물은 다른 평균 입자 크기를 가지며, 이에 의하여 다정(polymodal) 분말 조성물을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.
- [0133] 구현예 43: (1) 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 폴리머 분말을 포함하는 분말 조성물의 일정량(quantity)을 지지 표면 상에 퇴적(depositing)하는 단계; (2) 상기 조성물을 평평화(leveling)하여 상기 지지 표면 상에 매끄러운 층을 형성하는 단계; (3) 이어서 상기 지지 표면 상의 미리결정된 타겟 영역 위에 에너지 빔을 향하게 하여 상기 조성물이 일체적인 층(integral layer)을 형성하게 하는 단계; (d) (1) 내지 (3) 단계를 반복하여 이웃한 층에 일체적으로 결합한(integrally bonded) 부가적인 층을 형성하여 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 열가소성 조성물은 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 분말을 포함하는 3차원 물품의 제조 방법.
- [0134] 구현예 44: 구현예 43에 있어서, 상기 에너지 빔이 레이저인 것을 특징으로 하는 3차원 물품의 제조 방법.
- [0135] 구현예 45: 구현예 43-44 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 적어도 1종의 초미세, 고 Tg, 구상 열가소성 분말은
- [0136] (a) 열가소성 폴리머 재료를 용매에 용해하여 용액을 형성하는 단계로서, 상기 열가소성 폴리머는 상기 용매 중에서 용해성이고, 상기 용매의 비점은 100 °C 미만이며, 상기 용매는 물과 비혼화성(immiscible)인 단계; (b) 상기 용액을 에멀전을 형성하기에 충분한 교반 조건하에서 탈이온수 및 계면활성제와 조합하여 상기 용액을 에멀전화하는 단계; (c) 상기 에멀전을 계면활성제를 또한 함유하는 탈이온화 수용수(de-ionized receiving water)내로 이전하여 상기 용매를 제거하고 슬러리를 형성하는 단계; (d) 상기 슬러리를 예비여과하여 매크로 입자 또는 오염 물질을 제거하는 단계; (e) 상기 슬러리를 여과하여 웨트 케이크를 형성하는 단계; (f) 상기 슬러리를 여과하여 웨트 케이크를 형성하는 단계; (g) 수세된 상기 웨트 케이크를 열 및 진공하에서 건조하는 단계; 및 (h) 75 마이크론 미만의 직경의 열가소성 폴리머 분말의 입자들을 회수하는 단계에 의하여 만들어진 것

을 특징으로 하는 3차원 물품의 제조 방법.

[0137] 구현예 46: 구현예 43-45 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 열가소성 폴리머 분말은 폴리에테르이미드, 폴리술폰, 및 폴리아릴술폰 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 3차원 물품의 제조 방법

[0138] 구현예 47: 구현예 1-46 중 어느 한 항의 방법으로부터 유래하는 3차원 소결 물품(sintered article).

[0139] 본 명세서에 개시된 모든 범위는 종점(end point)을 포함하고, 상기 종점은 독립적으로 서로 조합될 수 있다. "조합"은 블렌드, 혼합물, 알로이, 반응 생성물 등을 포함한다. 또한, 본 명세서에서 용어 "제1", "제2" 등은 임의의 순서, 수량 또는 중요도를 표시하는 것이 아니라, 일 요소를 다른 요소로부터 구별하기 위해 사용된다. 본 명세서에서 단수 형태 및 용어 "상기"는 수량의 한정을 표시하는 것이 아니고, 본 명세서에서 달리 기재하거나 문맥에 의해 명백히 모순되지 않는 한, 단수형 및 복수형을 모두 포함하는 것으로 해석된다. 본 명세서에 사용된 접미사 "(들)"은 그것이 수식하는 용어의 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 의도되며, 따라서 해당 용어의 하나 이상을 포함한다(예를 들어, 필름(들)은 하나 이상의 필름을 포함한다). 본 명세서 전체에 걸쳐 "일부 구현예", "다른 구현예", "일 구현예", "구현예" 등에 대한 언급은 상기 구현예와 관련하여 설명된 특정 요소(예를 들면, 구성, 구조 및/또는 특성)가 본 명세서에서 설명된 적어도 일부의 구현예에 포함되며, 다른 구현예에는 존재하거나 존재하지 않을 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 설명된 요소는 다양한 구현예에서 임의의 적절한 방식으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

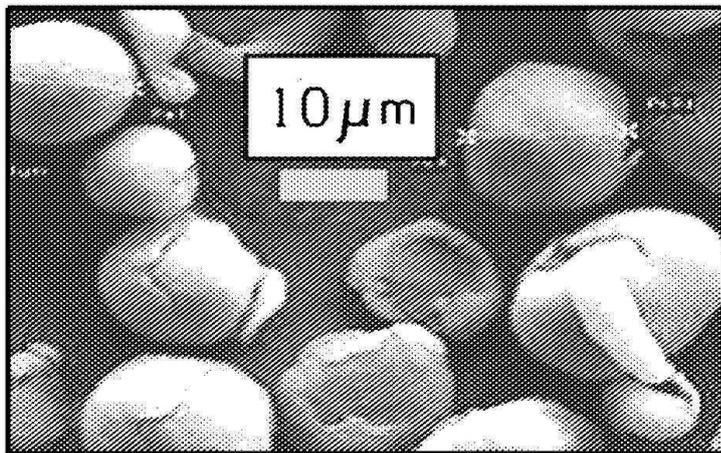
[0140] 특정 구현예들을 설명하였으나, 현재 예상되지 않거나 예상되지 않을 수 있는 대안, 수정, 변경, 향상 및 실질적 균등물이 출원인 또는 당해 분야의 통상의 기술자에게 떠오를 수 있다. 따라서, 출원되고 보정될 수 있는 첨부된 청구범위는 이러한 모든 대안, 수정, 변경, 향상 및 실질적 균등물을 포함하는 것으로 의도된다.

부호의 설명

[0141] μm : 마이크로론(마이크로미터)

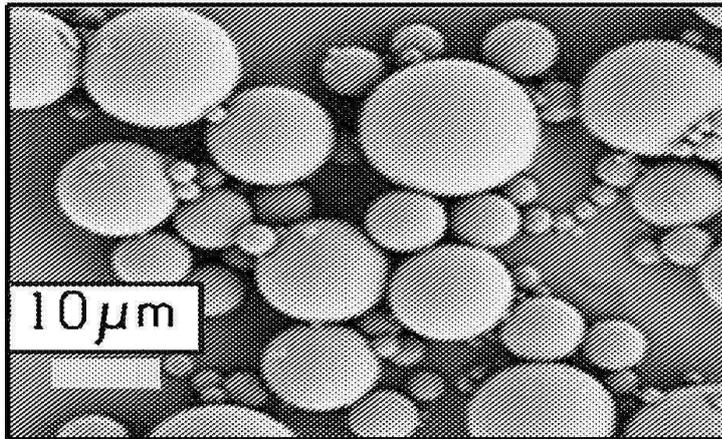
도면

도면1a



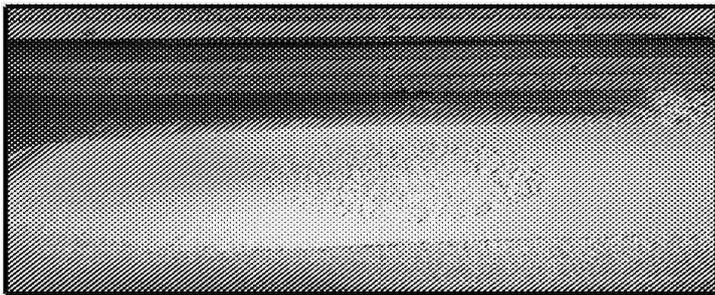
분말 A

도면1b

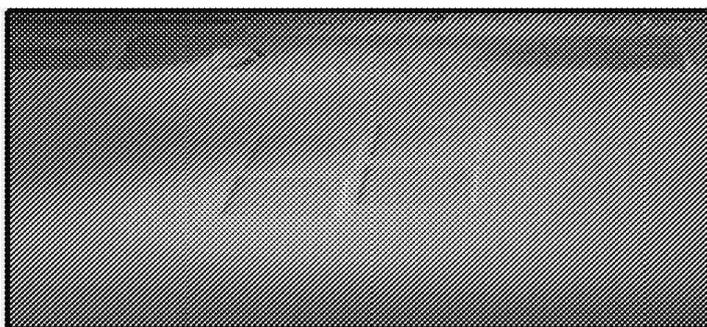


분말 B

도면2a



도면2b



도면3

