



등록특허 10-2214236



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월10일

(11) 등록번호 10-2214236

(24) 등록일자 2021년02월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B29C 64/314 (2017.01) *B29C 64/153* (2017.01)

B33Y 40/00 (2020.01) *B33Y 70/00* (2020.01)

C08J 3/12 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B29C 64/314 (2017.08)

B29C 64/153 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2018-7001921

(22) 출원일자(국제) 2016년06월22일

심사청구일자 2020년12월07일

(85) 번역문제출일자 2018년01월19일

(65) 공개번호 10-2018-0021091

(43) 공개일자 2018년02월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/038631

(87) 국제공개번호 WO 2016/209870

국제공개일자 2016년12월29일

(30) 우선권주장

62/183,327 2015년06월23일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP02700459 A1

JP2012513319 A

(73) 특허권자

사비 글로벌 테크놀러지스 비.브이.

네덜란드 베렌 옵 줌 4612 피엑스 플라스틱스란
1

(72) 발명자

칼야나라만 비스와나탄

미국 인디아나 47620-9367 마운트 버논 렉산 레인
1

레인더스 헬 알베르튀스

네덜란드 베렌 옵 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1
구 하오

네덜란드 베렌 옵 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 이태우

(54) 발명의 명칭 분말 총 용융결합 공정에서의 무정형 중합체의 개선된 제조성

(57) 요약

본 발명은, 제1 무정형 중합체를 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물로 전환시키는 단계 및 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물을 분말 총 용융결합시켜 제2 무정형 중합체를 포함하는 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는, 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B33Y 40/00 (2013.01)
B33Y 70/00 (2013.01)
C08J 3/12 (2013.01)
C08L 69/00 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
B29K 2995/0039 (2013.01)
B29K 2995/0041 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

물품의 제조 방법으로서, 상기 물품의 제조 방법은 제1 무정형 중합체를 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물로 전환시키는 단계 및 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물을 분말 층 용융결합 (powder bed fusing)시켜 제2 무정형 중합체를 포함하는 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하며;

상기 제1 무정형 중합체는 폴리카보네이트 또는 폴리에테르이미드 중합체이고; 상기 결정화 전환 단계는 용매 유도 결정화, 증기 유도 결정화 또는 가소제 또는 조핵제 유도 결정화를 포함하는, 물품의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 결정화 전환 단계가 용매 유도 결정화인, 물품의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 결정화 전환 단계가 증기 유도 결정화인, 물품의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 결정화 전환 단계가 가소제 또는 조핵제 유도 결정화인, 물품의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 분말 층 용융결합 단계가 선택적 레이저 소결 단계인, 물품의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제1 무정형 중합체가 무정형 폴리카보네이트 중합체 분말인, 물품의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 제1 무정형 폴리카보네이트 중합체를 결정질 폴리카보네이트 중합체로 변환시킬 수 있는 유기 용매 중에 상기 제1 무정형 폴리카보네이트 중합체 분말을 침지하는 단계; 상기 적어도 부분적으로 결정질인 폴리카보네이트 중합체 분말로부터 상기 유기 용매를 제거하는 단계; 및 10 내지 100 미크론의 평균 입자 크기의 적어도 부분적으로 결정질인 폴리카보네이트 분말을 회수하는 단계를 포함하는 용매 유도 결정화 공정에 의해, 상기 적어도 부분적으로 결정질인 폴리카보네이트 중합체 분말 조성물이 제조되는 것인, 물품의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 용매가 아세톤인, 물품의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제1 무정형 중합체가 무정형 폴리에테르이미드 중합체인, 물품의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제1 무정형 중합체의 80% 내지 100 중량%가 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 중합체 분말 조성물로 전환되는 것인, 물품의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 유동 작용제(flow agent)를 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는, 물품의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 유동 작용제가 수화된 실리카, 무정형 알루미나, 유리질 실리카, 유리질 포스페이트, 유

리질 보레이트, 유리질 옥시드, 티타니아, 활석, 운모, 흠크 실리카, 카올린, 아타풀자이트(attapulgite), 칼슘 실리케이트, 알루미나, 마그네슘 실리케이트 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합인, 물품의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 유동 작용제의 양이 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물의 0.05% 내지 5%인, 물품의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 제1 무정형 중합체를 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물로 전환시키는 단계 전에, 크기 감소 기술을 상기 제1 무정형 중합체에 적용하여 10 미크론 내지 200 미크론의 평균 입자 크기 를 얻는 단계를 추가로 포함하는, 물품의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물을 분말 층 용융결합시키는 단계 전에, 크기 감소 기술을 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물에 적용하여 10 미크론 내지 100 미크론의 평균 입자 크기로 감소시키는 단계를 추가로 포함하는, 물품의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 선택적인 구성성분을 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물에 첨가하는 단계를 추가로 포함하며, 상기 선택적인 구성성분은 토너, 증량제, 충전제, 착색제, 윤활제, 부식방지제, 틱소트로프제(thixotropic agent), 분산제, 산화방지제, 접착 촉진제, 광 안정화제, 유기 용매, 계면활성제, 난연제, 대전방지제, 가소제 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 물품의 제조 방법.

청구항 17

제1항의 방법으로부터 생성된 3차원의 제2 무정형 중합체 물품.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 제2 무정형 중합체가 폴리카보네이트인 물품.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 제2 무정형 중합체가 폴리에테르이미드인 물품.

청구항 20

제17항에 있어서, 복수의 용융결합된 층을 포함하며, 상기 제2 무정형 중합체의 층의 적어도 1개가 투명한 무정형 폴리카보네이트 또는 폴리에테르이미드를 포함하는, 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 배경기술

분말 층 용융결합(powder bed fusing)은 열 에너지가 분말 층의 영역들을 선택적으로 용융결합시키는 적층 가공(additive manufacturing) 공정이다. 무정형 중합체 분말은 일반적으로 날카로운 융점(melting point)을 갖지 않기 때문에 이들을 분말 층 용융결합 공정에 이용하는 것은 어렵다. 대신에, 이들은 일반적으로 완만한 용융 범위를 갖는다. 이러한 특성은, 분말 층 용융결합 공정에서 가해진 열 에너지 공급원 (예를 들어, 레이저 빔)이, 상기 에너지 빔이 분말 층에 부딪치는 곳 둘레의 영역 내로 불리하게 소산(dissipated)되도록 한다. 이러한 목적하지 않은 열 에너지의 소산은 불안정한 가공뿐만 아니라 제조하고자 하는 의도된 3차원 물품에서의 불량한 피처(feature) 해상능을 유발할 수 있다. 그러나, 대부분의 무정형 중합체, 예컨대 폴리카보네이트 또는 폴리에테르이미드는 낮은 수축 특성을 가지며, 이는 제조되는 최종 물품에서 더 적은 뒤틀림을 유발할 수 있다. 따라서, 무정형 중

합체가 분말 총 용융결합 공정에 사용되도록 하는 방법에 대한 필요성이 당업계에 남아있다.

발명의 내용

- [0003] 상술한 특징 및 다른 특징은 하기 도면 및 상세한 설명에 의해 예시된다.
 - [0004] 일 구현예는, 제1 무정형 중합체를 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물로 전환시키는 단계 및 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물을 분말 층 용융결합시켜 제2 무정형 중합체를 포함하는 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는, 물품을 제조하는 방법이다.
 - [0005] 상술한 방법에 의해 제조된 물품이 또한 본원에 기재된다.
 - [0006] 상술한 특징 및 다른 특징은 하기 상세한 설명, 실시예 및 청구범위에 의해 예시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0007] 무정형 중합체를 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물로 전환시키는 단계 및 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물을 분말 층 용융결합시켜 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는 방법이 본원에 개시된다. 상기 방법은 하기 이점 중 하나 이상을 가질 수 있다. 예를 들어, 분말 층에 결정질 중합체 재료를 갖는 것으로 인하여, 이러한 방법은 날카로운 융점 및 탁월한 용융 거동을 나타낼 수 있으며, 이는 제조된 물품에서의 탁월한 치수 제어 및 피처 해상능을 낳을 수 있다. 또한, 중합체 재료의 결정질 성질은 가공의 용이성을 가능하게 한다. 게다가, 이러한 결정질 중합체 재료의 사용은 또한 상응하는 무정형 중합체 재료의 용융에 대해 더 낮은 용융 에너지가 요구되도록 한다. 또한, 이러한 결정질 중합체 재료는 분말 층에서 용융된 후 무정형 형태로 되돌아가기 때문에, 이에 따라 더 적은 수축 거동을 가지며, 따라서 더 적은 냉각 시간이 필요하다. 이는 뒤틀림을 갖는 제조된 물품의 가능성을 더 적게 한다. 폴리카보네이트 및 폴리에테르이미드와 같이 제1 무정형 중합체가 투명한 경우, 투명한 3차원 물품이 제조될 수 있다.

[0008] 본원에 사용된 용어 "제1 무정형 중합체"는, 용매 유도 결정화 (SINC), 증기 유도 결정화 (VINC); 또는 가소제 또는 조핵제 (유기 또는 무기) 유도 결정화, 또는 이를 중 적어도 하나를 포함하는 조합의 결정화 공정을 포함하나 이에 제한되지 않는 공정에 의해 결정질 중합체 재료로 적어도 부분적으로 전환될 수 있는 임의의 무정형 중합체를 지칭하고, 상기 결정질 중합체 재료는 분말 층 용융결합되어, 제2 무정형 중합체로 구성된 3차원 물품을 형성한다. 이어서, 결정질 중합체 분말 조성물은 상기 중합체의 융점 초과로 가열된 후 제2 무정형 중합체로 되돌아갈 것이며, 이는 무정형 중합체 재료로 제조된 3차원 물품을 갖는 것의 상기 언급된 이점들을 낳을 것이다. 하기에 언급된 무정형 폴리카보네이트 및 무정형 폴리에테르이미드는 이러한 무정형 중합체의 예이다. 상이한 무정형 중합체들의 조합이 또한 본원에서 사용될 수 있다.

- [0009] 본원에 사용된 용어 "제2 무정형 중합체"는, 제1 무정형 중합체가 상기 정의된 바와 같이 용매 유도 결정화 (SINC), 증기 유도 결정화 (VINC); 또는 가소제 또는 조착제 (유기 또는 무기) 유도 결정화, 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합의 결정화 공정을 포함하는 공정에 의해 결정질 중합체 재료로 적어도 부분적으로 전환되게 함으로써 형성되는 임의의 무정형 중합체를 지칭하고, 이어서 상기 결정질 중합체 재료는 분말 층 용융결합되어, 이러한 제2 무정형 중합체로 구성된 3차원 물품을 형성하였다. 결정질 중합체 분말 조성물은 상기 중합체의 융점 초과로 가열된 후 이러한 제2 무정형 중합체로 되돌아가며, 이는 무정형 중합체 재료로 제조된 3차원 물품을 갖는 것의 이점을 낳는다. 일부 구현예에서, 제2 무정형 중합체는 제1 무정형 중합체와 동일한 무정형 구조를 가질 수 있다. 다른 구현예에서, 제2 무정형 중합체는 제1 무정형 중합체와 동일한 무정형 구조를 갖지 않는다. 이는 상이한 무정형 구조를 가질 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 제2 무정형 중합체는 제1 무정형 중합체와 상이한 중량 평균 문자량을 가질 수 있다.

- [0010] 본원에 사용된 어구 "적어도 부분적으로 결정화시키는 단계를 포함하는"은 제1 무정형 중합체를 결정질 중합체로 전환시키는 적합한 결정화 공정을 이용하는 임의의 공정을 지칭한다. 이는 용매 유도 결정화 (SINC), 증기 유도 결정화 (VINC); 가소제 또는 조핵제 (유기 또는 무기) 유도 결정화, 또는 이를 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함하나, 이에 제한되지 않는다. 이러한 공정은 또한 결정질 중합체 재료로의 크기 감소 공정, 결정질 중합체 재료를 냉각시키는 단계 또는 다른 재료를 결정질 중합체 재료 또는 다른 단계들에 첨가하는 단계와 같은 다른 단계들을 포함할 수 있다. 본원에 사용된 용어 "적어도 부분적으로"는, 무정형 중합체의 전부가 아니고 오직 일부분만 결정질 형태로 전환되어야 함을 의미한다. 이러한 문맥에서의 "적어도 부분적으로"의 예시적인 구현예는, 제1 무정형 중합체 중 100 중량%가 결정질 중합체로 전환되거나; 제1 무정형 중합체 중 80% 내지 100 중량%가 결정질 중합체로 전환되거나; 제1 무정형 중합체 중 90% 내지 100 중량%가 결정질 중합체로 전환되거나; 제1 무정형 중합체 중 100%가 결정질 중합체로 전환되는 경우이다.

거나; 또는 제1 무정형 중합체 중 95% 내지 100 중량%가 결정질 중합체로 전환되는 것을 포함한다. 본원에 사용된 용어 "무정형 중합체" 및 "결정질 중합체"는 중합체 당업계에서의 이들의 통상의 의미를 의미한다. 예를 들어, 무정형 중합체에서 분자들은 무작위로 배향될 수 있으며, 마치 요리된 스파게티처럼 서로 얹힐 수 있고, 상기 중합체는 유리 같은 투명한 외관을 가질 수 있다. 결정질 중합체에서, 중합체 분자들은 마치 요리되지 않은 스파게티처럼, 질서있는 영역으로 함께 정렬될 수 있다. 중합체 당업계에서, 일부 유형의 결정질 중합체는 때때로 반결정질 중합체로서 지칭된다. 본원에 사용된 용어 "결정질 중합체"는 결정질 및 반결정질 중합체 둘 모두를 지칭한다.

- [0011] 본원에 사용된 용어 "용매 유도 결정화" (또한 SINC로서 지칭됨)는, 무정형 중합체가 용매 또는 비-용매를 사용하여 결정화되는 당업계의 임의의 공정을 지칭한다.
- [0012] 본원에 사용된 용어 "증기 유도 결정화" (또한 VINC로서 지칭됨)는, 무정형 중합체가 용매의 증발 또는 용매 증기에 대한 노출 시 결정화되는 당업계의 임의의 공정을 지칭한다.
- [0013] 본원에 사용된 용어 "가소제 또는 조핵제 (유기 또는 무기) 유도 결정화"는, 결정화를 유도하기 위해 임의의 가소제 또는 임의의 조핵제 (유기 또는 무기)를 사용함으로써 무정형 중합체가 결정화되는 당업계의 임의의 공정을 지칭한다.
- [0014] 용어 "분말 층 용융결합"은 본원에서 모든 레이저 소결 및 모든 선택적 레이저 소결 공정 뿐만 아니라 다른 분말 층 용융결합 공정 뿐만 아니라 ASTM F2792-12a에 의해 정의된 바와 같은 다른 분말 층 용융결합 기술을 의미하도록 사용된다.
- [0015] 예를 들어, 분말 조성물의 소결은 레이저에 의해 생성된 것 이외의 전자기 방사선의 적용을 통해 달성될 수 있으며, 소결의 선택성은, 예를 들어 억제제, 흡수제, 서셉터(susceptor) 또는 전자기 방사선의 선택적 적용을 통해 (예를 들어, 지향성 레이저 빔의 사용을 통합) 달성된다. 예를 들어 적외 방사선 공급원, 마이크로파 발생기, 레이저, 방사 가열기, 램프 또는 이들의 조합을 포함하는 전자기 방사선의 임의의 다른 적합한 공급원이 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 선택적 마스크 소결 ("SMS") 기술이 본 발명의 3차원 물품의 제조에 사용될 수 있다. SMS 공정의 추가의 논의를 위해, 예를 들어 차폐 마스크를 사용하여 적외 방사선을 선택적으로 차단함으로써 분말 층의 일부분의 선택적 조사를 일으키는 SMS 기계를 설명하는 미국 특허 번호 6,531,086을 참조한다. SMS 공정을 사용하여 본 발명의 분말 조성물로부터 물품을 제조하는 경우, 분말 조성물의 적외선 흡수 특성을 향상시키는 1종 이상의 재료를 분말 조성물에 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어, 분말 조성물은 1종 이상의 열 흡수제 또는 암색 재료 (예를 들어, 카본 블랙, 탄소 나노튜브 또는 탄소 섬유)를 포함할 수 있다.
- [0016] 이러한 분말 조성물을 분말 층 용융결합시킴으로써 제조된 모든 3차원 제품이 또한 본원에 포함된다. 제조 물품의 층별 제조(layer-by-layer manufacture) 후, 상기 물품은 탁월한 해상능, 내구성 및 강도를 나타낼 수 있다. 이러한 제조 물품은 프로토타입으로서 및 최종 제품으로서 뿐만 아니라 최종 제품을 위한 주형으로서의 용도를 포함하는 매우 다양한 용도를 가질 수 있다.
- [0017] 특히, 분말 층 용융결합된 (예를 들어, 레이저 소결된) 물품은 레이저 소결 공정을 포함하는 임의의 적합한 분말 층 용융결합 공정을 사용하여 분말 조성물로부터 제조될 수 있다. 이러한 물품은 중합체 매트릭스 (이는 일부 구현예에서 중합체 매트릭스 전체에 걸쳐 분산된 보강 입자를 가짐)를 포함하는, 위에 놓이며(overlying) 부착성의 복수의 소결 층들을 포함할 수 있다. 레이저 소결 공정은 충분히 널리 공지되어 있고, 중합체 입자의 선택적 소결을 기초로 하며, 이 경우 중합체 입자의 층들은 레이저 광에 잠시 노출되고, 이에 따라 상기 레이저 광에 노출된 중합체 입자들은 서로 결합된다. 중합체 입자의 층들의 연속적인 소결은 3차원 물체를 생성한다. 선택적 레이저 소결 공정에 관한 상세사항은, 예로서 미국 특허 번호 6,136,948 및 WO 96/06881의 명세서에서 확인된다. 그러나, 본원에 기재된 분말은 또한 선행기술의 다른 신속한 프로토타이핑(prototyping) 또는 신속한 제조 가공에서, 특히 상술한 것에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 분말은 특히 SLS (선택적 레이저 소결) 공정 (미국 특허 번호 6,136,948 또는 WO 96/06881에 기재된 바와 같음)을 통해, SIB 공정 (분말의 결합의 선택적 억제) (WO 01/38061에 기재된 바와 같음)을 통해, 3D 프린팅 (EP 0 431 924에 기재된 바와 같음)을 통해, 또는 마이크로파 공정 (DE 103 11 438에 기재된 바와 같음)을 통해 분말로부터 주형물을 제조하는 데 사용될 수 있다. 상기 인용된 명세서들 및 특히 그에 기재된 공정들은 본 발명의 설명의 개시 내용물에 참조로 명확히 통합된다.
- [0018] 상기 방법의 일부 구현예에서, 복수의 층은 적층 가공 공정에 의해 사전설정된 패턴으로 형성된다. 적층 가공

의 문맥에서 사용된 "복수"는 5개 이상의 층을 포함한다. 층의 최대 수는, 예를 들어 제조되는 물품 크기, 사용되는 기술, 사용되는 장비의 능력 및 최종 물품에서 목적하는 상세사항의 수준과 같은 고려사항에 의해 크게 달라지며 결정될 수 있다. 예를 들어, 5 내지 100,000개의 층이 형성될 수 있거나, 또는 50 내지 50,000개의 층이 형성될 수 있다.

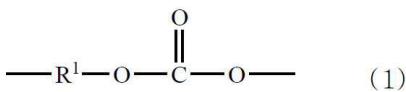
[0019] 본원에 사용된 "층"은, 규칙적이거나 또는 불규칙적이며 적어도 사전결정된 두께를 갖는 임의의 형상을 포함하는 편의상의 용어이다. 일부 구현예에서, 2차원의 크기 및 구성은 사전결정되고, 일부 구현예에서, 모든 3차원의 층의 크기 및 형상은 사전결정된다. 각각의 층의 두께는 적층 가공 방법 및 입자 크기에 따라 크게 달라질 수 있다. 일부 구현예에서, 형성 시의 각각의 층의 두께는 이전 또는 후속 층과 상이하다. 일부 구현예에서, 각각의 층의 두께는 동일하다. 일부 구현예에서, 형성 시의 각각의 층의 두께는 50 마이크로미터 (미크론) 내지 500 마이크로미터 (미크론)이다.

[0020] 사전설정된 패턴은, 당업계에 공지되어 있으며 하기에 보다 상세히 설명되는 바와 같은 3차원 디지털 표시로부터 결정될 수 있다.

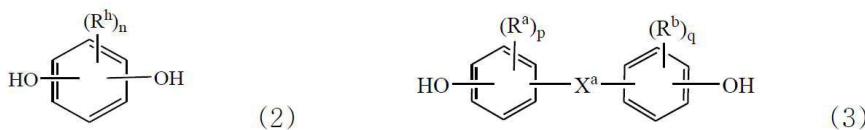
[0021] 본원의 분말 층 용융결합된 물품의 용융결합된 층은 선택적 레이저 소결 가공에 적합한 임의의 두께를 가질 수 있다. 복수의 층은 각각 평균적으로 바람직하게는 적어도 50 마이크로미터 (미크론)의 두께, 보다 바람직하게는 적어도 80 미크론의 두께, 보다 더 바람직하게는 적어도 100 마이크로미터의 (미크론)의 두께일 수 있다. 바람직한 구현예에서, 복수의 소결된 층은 각각 평균적으로 바람직하게는 500 마이크로미터 (미크론) 미만의 두께, 보다 바람직하게는 300 마이크로미터 (미크론) 미만의 두께, 보다 더 바람직하게는 200 마이크로미터 (미크론) 미만의 두께이다. 따라서, 상기 층은 일부 구현예의 경우 50 내지 500, 80 내지 300, 또는 100 내지 200 마이크로미터 (미크론)의 두께일 수 있다. 선택적 레이저 소결 이외의 층별 분말 층 용융결합 공정을 사용하여 본 발명의 분말 조성물로부터 제조된 3차원 물품은 상술한 바와 동일하거나 또는 상이한 층 두께를 가질 수 있다.

[0022] 무정형 중합체의 2종의 예는 폴리카보네이트 중합체 및 폴리에테르아미드 중합체를 포함한다.

[0023] 본원에 사용된 "폴리카보네이트"는 하기 화학식 (1)의 카보네이트 반복 구조 단위를 갖는 중합체 또는 공중합체를 의미한다:



[0025] 상기 식에서, R^1 기의 층 수의 적어도 60 퍼센트는 방향족이거나, 또는 각각의 R^1 은 적어도 1개의 C_{6-30} 방향족 기를 함유한다. 구체적으로, 각각의 R^1 은 하기 화학식 (2)의 방향족 디히드록시 화합물 또는 하기 화학식 (3)의 비스페놀과 같은 디히드록시 화합물로부터 유도될 수 있다:



[0027] 화학식 (2)에서, 각각의 R^h 는 독립적으로 할로겐 원자, 예를 들어 브로민, C_{1-10} 히드로카르빌 기, 예컨대 C_{1-10} 알킬, 할로겐-치환된 C_{1-10} 알킬, C_{6-10} 아릴, 또는 할로겐-치환된 C_{6-10} 아릴이고, n 은 0 내지 4이다.

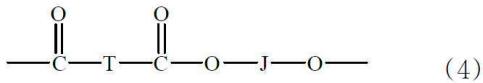
[0028] 화학식 (3)에서, R^a 및 R^b 는 각각 독립적으로 할로겐, C_{1-12} 알콕시 또는 C_{1-12} 알킬이고, p 및 q 는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이므로, p 또는 q 가 4 미만인 경우, 고리의 각각의 탄소의 원자가는 수소에 의해 채워진다. 일부 구현예에서, p 및 q 는 각각 0이거나, 또는 p 및 q 는 각각 1이고, 각각 R^a 및 R^b 는 각각의 아릴렌 기 상의 히드록시 기에 대해 메타 배치된 C_{1-3} 알킬 기, 구체적으로 메틸이다. X^a 는 2개의 히드록시-치환된 방향족 기를 연결하는 가교기(bridging group) (여기서, 각각의 C_6 아릴렌 기의 가교기 및 히드록시 치환기는 C_6 아릴렌 기 상에서 서로 오르토, 메타 또는 파라 (구체적으로 파라) 배치됨), 예를 들어 단일 결합, $-O-$, $-S-$, $-S(0)-$,

$-S(O)_2^-$, $-C(O)-$ 또는 C_{1-18} 유기 기이며, 이는 시클릭 또는 비-시클릭, 방향족 또는 비-방향족일 수 있고, 헤테로원자, 예컨대 할로겐, 산소, 질소, 황, 규소 또는 인을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, X^a 는 치환 또는 비치환된 C_{3-18} 시클로알킬리덴; 화학식 $-C(R^c)(R^d)-$ (여기서, R^c 및 R^d 는 각각 독립적으로 수소, C_{1-12} 알킬, C_{1-12} 시클로알킬, C_{7-12} 아릴알킬, C_{1-12} 헤테로알킬 또는 시클릭 C_{7-12} 헤테로아릴알킬임)의 C_{1-25} 알킬리덴; 또는 화학식 $-C(=R^e)-$ (여기서, R^e 는 2가 C_{1-12} 탄화수소 기임)의 기일 수 있다.

[0029] 사용될 수 있는 디히드록시 화합물의 일부 예시적인 예는, 예를 들어 WO 2013/175448 A1, US 2014/0295363 및 WO 2014/072923에 기재되어 있다.

[0030] 구체적인 디히드록시 화합물은 레조르시놀, 2,2-비스(4-히드록시페닐) 프로판 ("비스페놀 A" 또는 "BPA"; 이 경우 화학식 (3)에서 각각의 A^1 및 A^2 는 p-페닐렌이고, Y^1 은 이소프로필리덴임), 3,3-비스(4-히드록시페닐) 프탈이미딘, 2-페닐-3,3'-비스(4-히드록시페닐) 프탈이미딘 (또한 N-페닐 페놀프탈레이인 비스페놀, "PPBP" 또는 3,3-비스(4-히드록시페닐)-2-페닐이소인돌린-1-온으로서 공지되어 있음), 1,1-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)시클로헥산 및 1,1-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 (이소포론 비스페놀)을 포함한다.

[0031] 본원에 사용된 "폴리카보네이트"는 또한 카보네이트 단위 및 에스테르 단위를 포함하는 공중합체 ("폴리(에스테르-카보네이트)"; 또한 폴리에스테르-폴리카보네이트로서 공지되어 있음)을 포함한다. 폴리(에스테르-카보네이트)는 화학식 (1)의 카보네이트 쇄 반복 단위에 더하여, 하기 화학식 (4)의 에스테르 반복 단위를 추가로 함유한다:



[0032] [0033] 상기 식에서, J는 디히드록시 화합물 (이는 이의 반응성 유도체를 포함함)로부터 유도된 2가 기이고, 예를 들어 C_{2-10} 알킬렌, C_{6-20} 시클로알킬렌, C_{6-20} 아릴렌 또는 폴리옥시알킬렌 기일 수 있으며, 여기서 상기 알킬렌기는 2내지 6개의 탄소 원자, 구체적으로 2, 3 또는 4개의 탄소 원자를 함유하고; T는 디카복실산 (이는 이의 반응성 유도체를 포함함)으로부터 유도된 2가 기이고, 예를 들어 C_{2-20} 알킬렌, C_{6-20} 시클로알킬렌 또는 C_{6-20} 아릴렌일 수 있다. 상이한 T 또는 J 기의 조합을 함유하는 코폴리에스테르가 사용될 수 있다. 폴리에스테르 단위는 분지형 또는 선형일 수 있다.

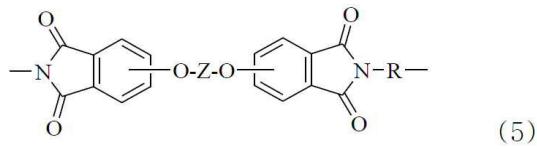
[0034] 구체적인 디히드록시 화합물은 화학식 (2)의 방향족 디히드록시 화합물 (예를 들어, 레조르시놀), 화학식 (3)의 비스페놀 (예를 들어, 비스페놀 A), C_{1-8} 지방족 디올, 예컨대 에탄 디올, n-프로판 디올, i-프로판 디올, 1,4-부탄 디올, 1,6-시클로헥산 디올, 1,6-히드록시메틸시클로헥산, 또는 이들 디히드록시 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함한다. 사용될 수 있는 지방족 디카복실산은 C_{6-20} 지방족 디카복실산 (이는 말단 카복실기를 포함함), 구체적으로 선형 C_{8-12} 지방족 디카복실산, 예컨대 데칸이산 (세바스산); 및 알파, 오메가- C_{12} 디카복실산, 예컨대 도데칸이산 (DDDA)을 포함한다. 사용될 수 있는 방향족 디카복실산은 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌 디카복실산, 1,6-시클로헥산 디카복실산 또는 이들 산 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함한다. 이소프탈산 대 테레프탈산의 중량비가 91:9 내지 2:98인 이소프탈산 및 테레프탈산의 조합이 사용될 수 있다.

[0035] 구체적인 에스테르 단위는 에틸렌 테레프탈레이트 단위, n-프로필렌 테레프탈레이트 단위, n-부틸렌 테레프탈레이트 단위, 이소프탈산, 테레프탈산 및 레조르시놀로부터 유도된 에스테르 단위 (ITR 에스테르 단위), 및 세바스산 및 비스페놀 A로부터 유도된 에스테르 단위를 포함한다. 폴리(에스테르-카보네이트)에서 에스테르 단위 대 카보네이트 단위의 몰비는 넓게, 예를 들어 1:99 내지 99:1, 구체적으로 10:90 내지 90:10, 보다 구체적으로 25:75 내지 75:25, 또는 2:98 내지 15:85로 달라질 수 있다.

[0036] 폴리카보네이트는 그램당 0.3 내지 1.5 데시리터 (d1/gm), 구체적으로 0.45 내지 1.0 d1/gm의, 25°C에서 클로로포름 중에서 결정된 바와 같은 고유 점도를 가질 수 있다. 폴리카보네이트는, 가교된 스티렌-디비닐벤젠 칼럼을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)에 의해 측정되며 폴리카보네이트 참조물에 대해 교정 시 5,000 내지 200,000 달톤, 구체적으로 15,000 내지 100,000 달톤의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. GPC 샘플은 ml당 1mg의 농도로 제조되고, 분당 1.5 ml의 유량으로 용리된다.

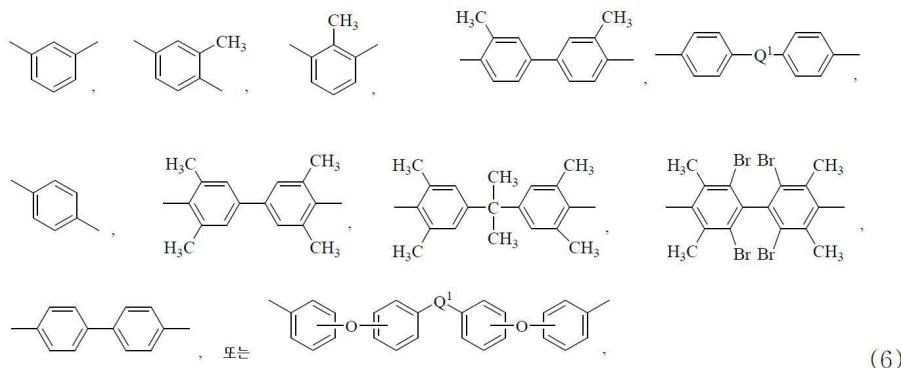
[0037]

용어 "폴리에테르이미드"는 본원에서 1개 초과, 예를 들어 2 내지 1000개, 또는 5 내지 500개, 또는 10 내지 100개의 하기 화학식 (5)의 구조 단위를 포함하는 화합물을 의미하도록 사용된다:



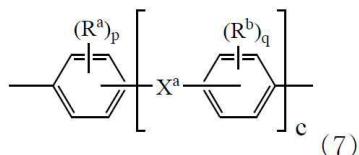
[0038]

상기 식에서, 각각의 R은 독립적으로 동일하거나 또는 상이하며, 치환 또는 비치환된 2가 유기 기, 예컨대 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 방향족 탄화수소 기, 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 C_{4-20} 알킬렌 기, 치환 또는 비치환된 C_{3-8} 시클로알킬렌 기, 특히 이들 중 임의의 할로겐화 유도체이다. 일부 구현예에서, R은 하기 화학식 (6) 중 하나 이상의 2가 기이다:



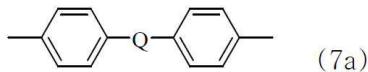
[0040]

상기 식에서, Q^1 은 $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, $-C_yH_{2y}-$ (여기서, y는 1 내지 5의 정수임) 또는 이의 할로겐화 유도체 (이는 퍼플루오로알킬렌 기를 포함함), 또는 $-(C_6H_{10})_z-$ (여기서, z는 1 내지 4의 정수임)이다. 일부 구현예에서, R은 m-페닐렌, p-페닐렌 또는 디아릴렌 술폰, 특히 비스(4,4'-페닐렌)술폰, 비스(3,4'-페닐렌)술폰, 비스(3,3'-페닐렌)술폰, 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합이다. 일부 구현예에서, R 기의 적어도 10 몰 퍼센트는 술폰 기를 함유하고, 다른 구현예에서 어떠한 R 기도 술폰 기를 함유하지 않는다. 또한 화학식 (5)에서, $-O-Z-O-$ 기의 2가 결합은 3,3', 3,4', 4,3' 또는 4,4' 위치에 있고, Z는 방향족 C_{6-24} 모노시클릭 또는 폴리시클릭 잔기이며, 선택적으로 1 내지 6개의 C_{1-8} 알킬 기, 1 내지 8개의 할로겐 원자 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합으로 치환되어, 단 Z의 원자가는 초과되지 않는다. 예시적인 기 Z는 하기 화학식 (7)의 기를 포함한다:



[0042]

상기 식에서, R^a 및 R^b 는 각각 독립적으로 동일하거나 또는 상이하며, 예를 들어 할로겐 원자 또는 1가 C_{1-6} 알킬 기이고; p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이고; c는 0 내지 4이고; X^a 는 히드록시-치환된 방향족 기를 연결하는 가교기이며, 여기서 각각의 C_6 아릴렌 기의 가교기 및 히드록시 치환기는 C_6 아릴렌 기 상에서 서로에 대해 오르토, 메타 또는 파라 (구체적으로 파라) 배치된다. 가교기 X^a 는 단일 결합, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-C(O)-$ 또는 C_{1-18} 유기 가교기일 수 있다. C_{1-18} 유기 가교기는 시클릭 또는 비-시클릭, 방향족 또는 비-방향족일 수 있고, 헤테로원자, 예컨대 할로겐, 산소, 질소, 황, 규소 또는 인을 추가로 포함할 수 있다. C_{1-18} 유기 기는 이에 연결된 C_6 아릴렌 기가 각각 C_{1-18} 유기 가교기의 공통의 알킬리덴 탄소 또는 상이한 탄소에 연결되도록 배치될 수 있다. 기 Z의 구체적인 예는 하기 화학식 (7a)의 2가 기이다:

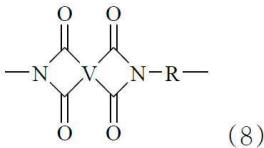


[0044]

[0045] 상기 식에서, Q는 $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-SO_2-$, $-SO-$, 또는 $-C_yH_{2y}-$ (여기서, y는 1 내지 5의 정수임) 또는 이의 할로겐화 유도체 (퍼플루오로알킬렌 기를 포함함)이다. 특정 구현예에서, Z는 비스페놀 A로부터 유도되어서, 화학식 (7a)에서의 Q는 2,2-이소프로필리텐이다.

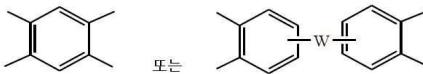
[0046] 일 구현예에서, 화학식 (5)에서, R은 m -페닐렌, p-페닐렌 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합이고, T는 $-O-Z-O-$ (여기서, Z는 화학식 (7a)의 2가 기임)이다. 대안적으로, R은 m -페닐렌, p-페닐렌 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합이고, T는 $-O-Z-O$ (여기서, Z는 화학식 (7a)의 2가 기임)이고, Q는 2,2-이소프로필리덴이다. 대안적으로, 폴리에테르이미드는 추가의 폴리에테르이미드 구조 단위, 예를 들어 화학식 (5)의 이미드 단위를 선택적으로 포함하는 공중합체일 수 있으며, 여기서 R은 화학식 (5)에서 기재된 바와 같고, 여기서 R 기의 적어도 50 몰 페센트% (mol%)는 비스($3,4'$ -페닐렌)술폰, 비스($3,3'$ -페닐렌)술폰 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합이고, 나머지 R 기는 p-페닐렌 또는 m -페닐렌 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합이고; Z는 2,2-(4-페닐렌)이소프로필리덴, 즉 비스페놀 A 잔기이다.

[0047] 일부 구현예에서, 폴리에테르이미드는 폴리에테르이미드 단위가 아닌 추가의 이미드 구조 단위, 예를 들어 하기 화학식 (8)의 이미드 단위를 선택적으로 포함하는 공중합체이다:



[0048]

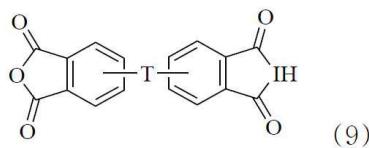
[0049] 상기 식에서, R은 화학식 (5)에서 기재된 바와 같고, 각각의 V는 동일하거나 또는 상이하며, 치환 또는 비치환된 C_{6-20} 방향족 탄화수소 기이고, 예를 들어 T는 하기 화학식의 4가 링커이다:



〔0050〕

[0051] 상기 식에서, W 는 단일 결합, $-\text{S}-$, $-\text{C}(0)-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}-$, 또는 $-\text{C}_y\text{H}_{2y}-$ (여기서, y 는 1 내지 5의 정수임) 또는 이의 할로겐화 유도체 (이는 퍼플루오로알킬렌 기를 포함함)이다. 이러한 추가의 이미드 구조 단위는 바람직하게는 단위의 총 수의 20 mol% 미만을 차지하고, 보다 바람직하게는 단위의 총 수의 0 내지 10 mol%, 또는 단위의 총 수의 0 내지 5 mol%, 또는 단위의 총 수의 0 내지 2 mole %의 양으로 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 폴리에테르이미드에 추가의 이미드 단위가 존재하지 않는다.

[0052] 폴리에테르이미드는, 하기 화학식 (9)의 방향족 비스(에테르 무수물)과 하기 화학식 (10)의 유기 디아민의 반응을 포함한 통상의 기술자에게 널리 공지되어 있는 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다:



〔0053〕



[0055]

스(에테르 무수물), 및 비스(에테르 무수물)이 아닌 추가의 비스(무수물), 예를 들어 피로멜리트산 이무수물 또는 비스(3,4-디카복시페닐) 술폰 이무수물의 조합을 사용하여 제조될 수 있다.

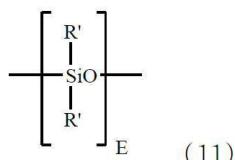
[0056]

수물; 4,4'-비스(2,3-디카복시페녹시)디페닐 에테르 이무수물; 4,4'-비스(2,3-디카복시페녹시)디페닐 술피드 이무수물; 4,4'-비스(2,3-디카복시페녹시)벤조페논 이무수물; 4,4'-비스(2,3-디카복시페녹시)디페닐 술피온 이무수물; 4-(2,3-디카복시페녹시)-4'-(3,4-디카복시페녹시)디페닐-2,2-프로판 이무수물; 4-(2,3-디카복시페녹시)-4'-(3,4-디카복시페녹시)디페닐 에테르 이무수물; 4-(2,3-디카복시페녹시)-4'-(3,4-디카복시페녹시)디페닐 술피드 이무수물; 4-(2,3-디카복시페녹시)-4'-(3,4-디카복시페녹시)벤조페논 이무수물; 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)이프탈산 무수물; 및 4-(2,3-디카복시페녹시)-4'-(3,4-디카복시페녹시)디페닐 술피온 이무수물을 포함한다. 상이한 방향족 비스(에테르 무수물)들의 조합이 사용될 수 있다.

[0057] 유기 디아민의 예는 1,4-부탄 디아민, 1,5-펜탄디아민, 1,6-헥산디아민, 1,7-헵탄디아민, 1,8-옥탄디아민, 1,9-노난디아민, 1,10-데칸디아민, 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-아미노프로필)에탄, 비스(3-아미노프로필)술피드, 1,4-시클로헥산디아민, 비스-(4-아미노시클로헥실)메탄, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 2,6-디아미노톨루엔, m-크실렌디아민, p-크실렌디아민, 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-아미노펜틸)벤젠, 1,3-디아미노-4-이소프로필벤젠, 비스(4-아미노페닐)술피드, 비스-(4-아미노페닐)술피온(또한 4,4'-디아미노디페닐 술피온(DDS)으로서 공지되어 있음) 및 비스(4-아미노페닐)에테르를 포함한다. 이들 화합물의 임의의 위치이성질체(regioisomer)가 사용될 수 있다. 이들 중 임의의 C₁₋₄ 알킬화 또는 폴리(C₁₋₄) 알킬화 유도체, 예를 들어 폴리메틸화 1,6-헥산디아민이 사용될 수 있다. 이들 화합물의 조합이 또한 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 유기 디아민은 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐 술피온, 3,4'-디아미노디페닐 술피온, 3,3'-디아미노디페닐 술피온 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합이다.

[0058] 폴리에테르이미드는 6.7 킬로그램 (kg) 중량을 사용하여 340 내지 370°C에서 미국 재료 시험 협회(American Society for Testing Materials; ASTM) D1238에 의해 측정 시 분당 0.1 내지 10 그램 (g/min)의 용융 지수를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 폴리에테르이미드는 폴리스티렌 표준물을 사용하여 젤 투과 크로마토그래피에 의해 측정 시 1,000 내지 150,000 그램/몰 (달톤)의 중량 평균 분자량 (M_w)을 갖는다. 일부 구현예에서, 폴리에테르이미드는 10,000 내지 80,000 달톤의 M_w를 갖는다. 이러한 폴리에테르이미드 중합체는 25°C에서 m-크레졸 중 측정 시 그램당 0.2 데시리터 (dL/g) 또는 보다 구체적으로 0.35 내지 0.7 dL/g 초과의 고유 점도를 가질 수 있다.

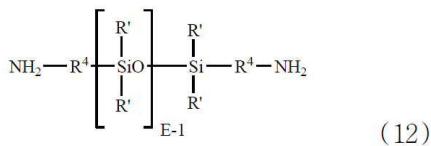
[0059] 열가소성 "폴리에테르이미드" 조성물은 또한 화학식 (1)의 폴리에테르이미드 단위 및 하기 화학식 (11)의 실록산 블록을 포함하는 폴리(실록산-에테르이미드) 공중합체를 포함할 수 있다:



[0060] [0061] 상기 식에서, E는 2 내지 100, 2 내지 31, 5 내지 75, 5 내지 60, 5 내지 15, 또는 15 내지 40의 평균값을 갖고, 각각의 R'는 독립적으로 C₁₋₁₃ 1가 히드로카르빌 기이다. 예를 들어, 각각의 R'는 독립적으로 C₁₋₁₃ 알킬 기, C₁₋₁₃ 알콕시 기, C₂₋₁₃ 알케닐 기, C₂₋₁₃ 알케닐옥시 기, C₃₋₆ 시클로알킬 기, C₃₋₆ 시클로알콕시 기, C₆₋₁₄ 아릴 기, C₆₋₁₀ 아릴옥시 기, C₇₋₁₃ 아릴알킬 기, C₇₋₁₃ 아릴알콕시 기, C₇₋₁₃ 알킬아릴 기 또는 C₇₋₁₃ 알킬아릴옥시 기일 수 있다. 이들 기는 플루오린, 클로린, 브로민 또는 아이오딘, 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합으로 완전히 또는 부분적으로 할로겐화될 수 있다. 일부 구현예에서, 브로민 또는 클로린은 존재하지 않고, 또 다른 구현예에서 할로겐은 존재하지 않는다. 이들 R' 기의 조합이 동일한 공중합체에 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 폴리실록산 블록은 최소의 탄화수소 함량을 갖는 R' 기를 포함한다. 특정 구현예에서, 최소의 탄화수소 함량을 갖는 R' 기는 메틸 기이다.

[0062]

폴리(실록산-에테르이미드)는, 상술한 바와 같은 유기 디아민 (10) 또는 디아민의 혼합물 및 하기 화학식 (12)의 폴리실록산 디아민을 포함하는 디아민 성분 및 방향족 비스무수물 (9)의 중합에 의해 형성될 수 있다:



[0063]

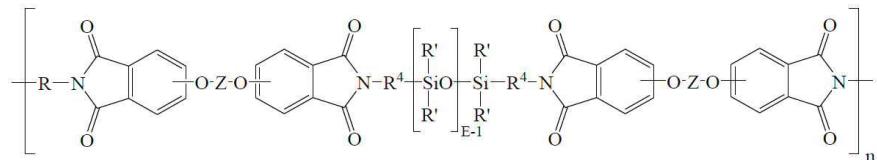
상기 식에서, R' 및 E 는 화학식 (11)에서 기재된 바와 같고, R^4 는 각각 독립적으로 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 탄화수소, 특히 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 아릴렌, 알킬렌 또는 아릴렌알킬렌 기이다. 일 구현예에서, R^4 는 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알킬 기, 구체적으로 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 알킬 기, 예컨대 프로필렌이고, E 는 5 내지 100, 5 내지 75, 5 내지 60, 5 내지 15, 또는 15 내지 40의 평균값을 갖는다. 화학식 (12)의 폴리실록산 디아민을 제조하기 위한 절차는 당업계에 널리 공지되어 있다.

[0065]

일부 폴리(실록산-에테르이미드)에서, 디아민 성분은 10 내지 90 몰 퍼센트 (mol%), 또는 20 내지 50 mol%, 또는 25 내지 40 mol%의 폴리실록산 디아민 (12), 및 10 내지 90 mol%, 또는 50 내지 80 mol%, 또는 60 내지 75 mol%의 디아민 (10) (예를 들어, 미국 특허 4,404,350에 기재되어 있는 바와 같음)을 함유할 수 있다. 디아민 성분은 비스무수물(들)과의 반응 이전에 물리적으로 혼합되어, 실질적으로 랜덤 공중합체를 형성할 수 있다. 대안적으로, 방향족 비스(에테르 무수물) (9)과의 (10) 및 (12)의 선택적 반응에 의해 폴리이미드 블록을 제조하며, 후속으로 이들을 함께 반응시킴으로써 블록 또는 교호 공중합체가 형성될 수 있다. 따라서, 폴리(실록산-이미드) 공중합체는 블록, 랜덤 또는 그라프트 공중합체일 수 있다.

[0066]

구체적인 폴리(실록산-에테르이미드)의 예는 미국 특허 번호 4,404,350, 4,808,686 및 4,690,997에 기재되어 있다. 일 구현예에서, 폴리(실록산-에테르이미드)는 하기 화학식 (13)의 단위를 갖는다:



[0067]

상기 식에서, 실록산의 R' 및 E 는 화학식 (9)에서와 같고, 이미드의 R 및 Z 는 화학식 (5)에서와 같고, R^4 는 화학식 (12)에서의 R^4 와 동일하고, n 은 5 내지 100의 정수이다. 특정 구현예에서, 에테르이미드의 R 은 페닐렌이고, Z 는 비스페놀 A의 잔기이고, R^4 는 n-프로필렌이고, E 는 2 내지 50, 5 내지 30, 또는 10 내지 40이고, n 은 5 내지 100이고, 실록산의 각각의 R' 는 메틸이다.

[0069]

폴리(실록산-에테르이미드)에서의 폴리실록산 단위 및 에테르이미드 단위의 상대적 양은 목적하는 특성에 따라 달라지며, 본원에 제공된 지침에 따라 선택된다. 특히, 상기 언급된 바와 같이, 블록 또는 그라프트 폴리(실록산-에테르이미드) 공중합체는 특정 평균값의 E 를 갖도록 선택되며, 조성물 중 목적하는 중량%의 폴리실록산 단위를 제공하기에 효과적인 양으로 선택되고 사용된다. 일 구현예에서, 폴리(실록산-에테르이미드)는 폴리(실록산-에테르이미드)의 총 중량을 기준으로 10 내지 50 중량%, 10 내지 40 중량%, 또는 20 내지 35 중량%의 폴리실록산 단위를 포함한다.

[0070]

본원에 사용된 용어 "히드로카르빌"은, 탄소, 수소 및 선택적으로 1개 이상의 혼합원자 (예를 들어, 1, 2, 3 또는 4개의 할로겐, O, N, S, P 또는 Si와 같은 원자)를 함유하는 기를 포함한다. "알킬"은 분지쇄 또는 직쇄의 포화 1가 탄화수소 기, 예를 들어 메틸, 에틸, i-프로필 및 n-부틸을 의미한다. "알킬렌"은 직쇄 또는 분지쇄의 포화 2가 탄화수소 기 (예를 들어, 메틸렌 ($-\text{CH}_2-$) 또는 프로필렌 ($-\text{CH}_2(\text{CH}_3)=\text{CH}_2-$))을 의미한다. "알케닐" 및 "알케닐렌"은 각각, 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 1가 또는 2가의 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 기 (예를 들어, 에테닐 ($-\text{HC}=\text{CH}_2$) 또는 프로페닐렌 ($-\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2-$))을 의미한다. "알키닐"은 적어도 1개의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 직쇄 또는 분지쇄의 1가 탄화수소 기 (예를 들어, 에티닐)를 의미한다. "알콕시"는 산소를 통해 연결된 알킬 기 (즉, 알킬-O-), 예를 들어 메톡시, 에톡시 및 sec-부틸옥시를 의미한다. "시클로알킬"

및 "시클로알킬렌"은 각각, 화학식 $-C_nH_{2n-x}$ 및 $-C_nH_{2n-2x-}$ (여기서, x는 고리화(들)의 수임)의 1가 및 2가 시클릭 탄화수소 기를 의미한다. "아릴"은 1가 모노시클릭 또는 폴리시클릭 방향족 기 (예를 들어, 페닐 또는 나프틸)를 의미한다. "아릴렌"은 2가 모노시클릭 또는 폴리시클릭 방향족 기 (예를 들어, 페닐렌 또는 나프틸렌)를 의미한다. "아릴렌"은 2가 아릴 기를 의미한다. "알킬아릴렌"은 알킬 기로 치환된 아릴렌 기를 의미한다. "아릴알킬렌"은 아릴 기로 치환된 알킬렌 기 (예를 들어, 벤질)를 의미한다. 접두사 "할로"는 동일하거나 또는 상이할 수 있는 1개 이상의 할로겐 (F, Cl, Br 또는 I) 치환기를 포함하는 기 또는 화합물을 의미한다. 접두사 "헤테로"는 헤테로원자 (예를 들어, 1, 2 또는 3개의 헤테로원자)인 적어도 1개의 고리원을 포함하는 기 또는 화합물을 의미하며, 여기서 각각의 헤테로원자는 독립적으로 N, O, S 또는 P이다.

[0071] "치환된"은, 화합물 또는 기가 수소 대신에 적어도 1개 (예를 들어, 1, 2, 3 또는 4개)의 치환기로 치환되는 것을 의미하며, 여기서 각각의 치환기는 독립적으로 니트로 ($-NO_2$), 시아노 ($-CN$), 히드록시 ($-OH$), 할로겐, 티올 ($-SH$), 티오시아노 ($-SCN$), C_{1-6} 알킬, C_{2-6} 알케닐, C_{1-6} 할로알킬, C_{1-9} 할록시, C_{1-6} 할로알록시, C_{3-12} 시클로알킬, C_{5-18} 시클로알케닐, C_{6-12} 아릴, C_{7-13} 아릴알킬렌 (예를 들어, 벤질), C_{7-12} 알킬아릴렌 (예를 들어, 틀루일), C_{4-12} 헤테로시클로알킬, C_{3-12} 헤테로아릴, C_{1-6} 알킬 술포닐 ($-S(=O)_2-$ 알킬), C_{6-12} 아릴술포닐 ($-S(=O)_2-$ 아릴) 또는 토실 ($CH_3C_6H_4SO_2-$)이되, 단 치환된 원자의 정상 원자가(normal valence)는 초과되지 않고, 상기 치환은 화합물의 제조, 안정성 또는 목적하는 특성에 크게 불리하게 영향을 미치지 않는다. 화합물이 치환되는 경우, 탄소 원자의 명시된 수는 치환기(들)의 것을 포함하여 해당 기에서의 탄소 원자의 총 수이다.

[0072] 하기 실시예 1에 예시된 바와 같이, 폴리카보네이트와 같은 결정질 중합체는 분쇄된 무정형 중합체 분말을 아세톤 등과 같은 용매 중에 침지함으로써 상기 분말로부터 제조될 수 있다. 용매 침지는 중합체 쇄의 결정화를 유발한다. 용매를 분리해낸 후, 이러한 결정질 중합체 쇄는 진공을 사용하거나 또는 사용하지 않고 열에 의해 건조된다. 건조된 결정질 중합체 쇄는 10 마이크로미터 (미크론) 내지 500 마이크로미터 (미크론)의 입자 크기로 다시 분쇄될 수 있다. 이어서, 이러한 분쇄된 결정질 중합체는 분말 층 용융결합 단계에 바로 사용될 수 있거나, 또는 먼저 다른 중합체 분말 (또 다른 결정질 중합체 또는 무정형 중합체, 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합) 또는 하기 열거된 바와 같은 첨가제와 혼합될 수 있다.

[0073] 다른 구현예에서, 유럽 특허 출원 번호 EP0376653 (A2)의 실시예 57 내지 60에 기재된 바와 같은 매우 미세한 결정질 폴리카보네이트 입자가 사용될 수 있다.

[0074] 가용성(fusible) 분말로부터 일부분을 제조하기 위한, 특히 가용성 결정질 폴리카보네이트 분말로부터 일부분을 제조하기 위한 선택적 레이저 소결 (SLS) 시스템이 본원에서 사용될 수 있다. 이러한 SLS 시스템은 널리 공지되어 있다. 일 구현예에서, PC 분말의 1개의 얇은 층이 선택적 레이저 소결 (SLS) 시스템에서 소결 챔버 상에 확산된다. 레이저 빔은 CAD 모델의 획단면 슬라이스에 상응하는 컴퓨터-제어된 패턴을 추적하여, 그의 용융 온도보다 약간 낮게 예열된 분말을 선택적으로 용융시킨다. 1개의 분말 층이 소결된 후, 소결 챔버 아래의 분말 층 피스톤은 사전결정된 증분 (전형적으로 100 μm)으로 낮춰지며, 또 다른 분말 층이 레벨링(leveling) 를려에 의해 이전 소결된 층 상에 확산된다. 이러한 새로운 분말 층은 소결 챔버에 인접한 1개 이상의 분말 카트리지 아래에 피스톤을 사전결정된 증분만큼 상승시킴으로써 공급될 수 있다. 이어서, 전체 부분이 완료될 때까지 레이저가 각각의 연속적인 층을 용융시켜 이전 층에 용융결합시키면서 상기 공정이 반복된다.

[0075] 하기 실시예 2 및 또한 미국 특허 출원 공보 번호 20030181626에 예시되어 있는 바와 같이, 폴리에테르이미드와 같은 결정질 중합체는, 이의 전구체를 오르토-디클로로벤젠과 같은 적합한 용매 중에서 반응시킨 다음, 반응 용액으로부터 불용성 반응성 폴리이미드를 분리하여 반응성의 이쇄성(friable) 폴리이미드 분말을 형성함으로써 제조될 수 있다. 하기 실시예 2에 나타낸 바와 같이, 이러한 반응성의 이쇄성 폴리이미드 분말은 분쇄될 수 있고, 이어서 결정화도를 나타내는 것으로 확인되었다. 이어서, 이러한 분쇄된 결정질 중합체는 분말 층 용융결합 단계에 바로 사용될 수 있거나, 또는 먼저 다른 중합체 분말 (또 다른 결정질 중합체 또는 무정형 중합체, 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합) 또는 하기 열거된 바와 같은 첨가제와 혼합될 수 있다.

[0076] 2015년 4월 6일에 제출된 PCT 출원 번호 PCT/US2015/024452에서, 적어도 150°C의 중합체 분말 유리 전이 온도 (Tg)를 갖는 무정형의 초미세 구형 열가소성 중합체 분말이 제조되었다. 이러한 무정형의 초미세 구형 열가소성 중합체는 상기 분말을 아세톤 등과 같은 용매 중에 침지함으로써 결정질 중합체로 전환될 수 있다. 용매 침지는 중합체 쇄의 결정화를 유발하여, 초미세 구형 결정질 중합체 분말을 생성한다. 용매를 분리해낸 후, 이러한 결정질 중합체 분말은 진공을 사용하거나 또는 사용하지 않고 열에 의해 건조된다. 이어서, 이러한 초미세 구형 결정질 중합체 분말은 분말 층 용융결합 단계에 바로 사용될 수 있거나, 또는 먼저 다른 중합체 분말 (또

다른 결정질 중합체 또는 무정형 중합체, 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합) 또는 하기 열거된 바와 같은 첨가제와 혼합될 수 있다.

[0077] 분말 층 용융결합 단계에 사용된 분말 조성물은 분말 중 중합체 재료의 중량을 기준으로 50 내지 100 중량%의 적어도 1종의 적어도 부분적으로 결정질인 분말을 포함한다. 상기 언급된 결정질 폴리카보네이트 또는 폴리에테르이미드 분말 이외에, 분말 조성물은 착색제 또는 가공 보조제(process aid) 또는 하기 열거된 바와 같은 다른 첨가제를 함유할 수 있다.

[0078] 일부 구현예에서, 이러한 분말 조성물은 선택적으로 유동 작용제(flow agent)를 함유할 수 있다. 특히, 본 발명의 열가소성 조성물은 0%, 바람직하게는 0.01% 내지 5%, 보다 바람직하게는 0.05% 내지 1% (중량 기준)의 미립자 유동 작용제를 함유한다. 특히, 분말 조성물은 0.1% 내지 0.25% (중량 기준)의 유동 작용제를 함유한다.

[0079] 분말 조성물에 포함된 이러한 선택적인 유동 작용제는 10 미크론 이하의 중앙(median) 입자 크기를 갖는 미립자 무기 재료이며, 수화된 실리카, 무정형 알루미나, 유리질 실리카, 유리질 포스페이트, 유리질 보레이트, 유리질 옥시드, 티타니아, 활석, 운모, 흡드 실리카, 카울린, 아타풀자이트(attapulgite), 칼슘 실리케이트, 알루미나 및 마그네슘 실리케이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 유동 작용제는 바람직하게는, 폴리에테르이미드가 유동하며 레이저 소결 장치의 빌드 표면 상에 평평하게 되도록(level) 하기에 충분한 양으로 존재한다. 하나의 유용한 유동 작용제는 흡드 실리카이다.

[0080] 분말 조성물은 또한 다른 선택적인 구성성분을 함유할 수 있다. 이러한 선택적인 구성성분은 미립자 재료이며, 유기 및 무기 재료, 예컨대 충전제 및 착색제를 포함한다. 선택적인 구성성분은 열가소성 조성물 또는 그로부터 제조된 물품에 불리하게 영향을 미치지 않으면서 이의 의도된 기능을 수행하기 위한 충분한 양으로 존재한다. 선택적인 구성성분은 중합체 분말 또는 선택적인 유동 작용제의 입자 크기의 범위 내의 입자 크기를 갖는다. 각각의 선택적인 구성성분은 필요한 경우, 목적하는 중앙 입자 크기 및 입자 크기 분포로 밀링된다.

[0081] 각각의 개별의 선택적인 구성성분은, 적어도 존재한다면, 전형적으로 분말 조성물의 0.1% 내지 30% (중량 기준)의 양으로 상기 조성을 중에 존재한다. 분말 조성을 중 선택적인 구성성분의 총 양은 0% 내지 최대 30% (중량 기준)의 범위이다.

[0082] 각각의 선택적인 구성성분이 레이저 소결 공정 동안 용융되는 것이 필요하지는 않다. 그러나, 강하고 내구성 있는 제조 물품을 제공하기 위해서 각각의 선택적인 구성성분은 결정질 중합체와 상용성이어야 한다. 따라서, 선택적인 구성성분은 제조 물품에 추가의 강도를 부여하는 무기 충전제일 수 있다.

[0083] 또 다른 선택적인 구성성분은 제조 물품에 목적하는 색상을 부여하기 위한 착색제, 예를 들어 안료 또는 염료, 예컨대 카본 블랙이다. 착색제가 조성을 또는 그로부터 제조된 물품에 불리하게 영향을 미치지 않고, 레이저 소결 공정의 조건 하에 그리고 레이저에 노출되는 동안 그의 색상을 보유하기에 충분히 안정하다면, 착색제는 제한되지 않는다.

[0084] 또 다른 추가의 선택적인 구성성분은 또한, 예를 들어 토너, 중량제, 충전제, 착색제 (예를 들어, 안료 및 염료), 윤활제, 부식방지제, 턱소트로프제(thixotropic agent), 분산제, 산화방지제, 접착 촉진제, 광안정화제, 유기 용매, 계면활성제, 난연제, 대전방지제, 가소제 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 포함할 수 있다.

[0085] 또 다른 선택적인 구성성분은 또한 결정질 폴리카보네이트 또는 폴리에테르이미드 분말의 특성을 개질하는 제2 중합체일 수 있다.

[0086] 일부 구현예의 경우, 본원에 사용된 결정질 폴리카보네이트 또는 폴리에테르이미드 분말은 특정 특성을 가질 수 있다. 이들은 100°C 초과 350°C 미만의 유리 전이 온도를 가질 수 있고, 보다 특히 이들은 200°C 초과 300°C 미만의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 상업적으로 입수가능한 ULTEM 폴리에테르 이미드는 215°C의 Tg를 갖는다. 이들은 선택적으로 1 내지 20 중량 퍼센트의 1종 이상의 무정형 중합체 분말을 포함할 수 있다. 이들은 1,000 내지 150,000 달톤의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 각각의 분말은 단정(單頂)(monomodal)일 수 있으며, 10 내지 100 미크론의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 상기 분말은 세제곱 센티미터당 0.4 그램 (g/cc) 초과의 밸크 밀도를 가질 수 있다.

[0087] 하기 실시예는 상기 개념들을 추가로 예시한다.

[0088] 실시예 1 -- 결정질 폴리카보네이트 (PC)의 형성:

- [0089] 분쇄된 PC (234 미크론의 수 평균 입자 크기)를 약 30분 동안 아세톤 중에 침지하는 용매 유도 결정화 (SINC) 방법을 사용하여 폴리카보네이트 (PC)를 결정질이 되도록 하였다. 이 후, 아세톤을 제거하고, 응집된, 생성된 분쇄 PC 분말을 밤새 건조시켰다. 응집물을 파괴하기 위해, 결정화된 PC를 추가의 시간으로 분쇄하였고, SLS 공정에 사용할 수 있는 미세 분말을 얻기 위해 최종 분말 (247 미크론의 수 평균 입자 크기)을 체질하였다 (41 미크론의 수 평균 입자 크기).
- [0090] 이러한 결정질 PC 중합체 분말의 용융 거동을 DSC를 사용하여 측정하였고, 그 결과는 이러한 SINC 방법이 224°C에서의 T_m 을 갖는 결정질 PC를 생성하였음을 명백히 나타내었다. 상기 결과는 또한 300°C로의 제2 가열 단계 시, 이러한 PC 미세 분말은 무정형 상태로 복귀하였음 (이는 T_m 의 부재와 함께 142°C 부근의 T_g 의 존재에 의해 표시됨)을 나타내었다. 이러한 후자의 관찰은 상기 결정질 중합체가 분말 층 용융결합 단계 시 제2 무정형 중합체로 되돌아갈 것임을 확인시켜준다.
- [0091] 상기 언급된 바와 같이, 가용성 분말로부터 일부분을 제조하기 위한, 특히 가용성 결정질 폴리카보네이트 분말로부터 일부분을 제조하기 위한 임의의 선택적 레이저 소결 (SLS) 시스템이 사용된다. 이러한 예에서, PC 분말의 1개의 얇은 층이 소결 챔버 상에 확산될 수 있다. 레이저 빔은 CAD 모델의 획단면 슬라이스에 상응하는 컴퓨터-제어된 패턴을 추적하여, 그의 용융 온도보다 약간 낮게 예열된 분말을 선택적으로 용융시킨다. 1개의 분말 층이 소결된 후, 분말 층 퍼스톤을 사전결정된 증분 (전형적으로 100 μm)으로 낮추고, 또 다른 분말 층을 롤러에 의해 이전 소결된 층 상에 확산시킨다. 이어서, 전체 부분이 완료될 때까지 레이저가 각각의 연속적인 층을 용융시켜 이전 층에 용융결합시키면서 상기 공정이 반복된다.
- [0092] 실시예 2 -- 결정질 폴리에테르아이미드 (PEI)의 형성:
- [0093] 방향족 아미수물 및 방향족 디아민 사이의 축합 반응으로부터 폴리에테르아이미드를 제조하였다. 특히, 등몰량의 비스-페놀 A 아미수물 및 파라-페닐렌 디아민을 오르토-디클로로벤젠 용매 중에서 반응시켰고, 생성된 폴리에테르아이미드 중합체가 용매로부터 침전되었다. 침전된 중합체 분말을 여과하고, 건조시켜 용매를 제거하였다. 상기 분말은 이杓성이었으며, 이를 기계적으로 분쇄하여 15 미크론의 평균 입자 크기 분말을 형성하였다. 상기 분말은 결정화도를 나타내었다. 제1 가열 사이클에서, 275.25°C 부근에서의 발열이 보여졌으며, 이는 융점인 것에 기인한다. 이러한 제1 가열 사이클은 어떠한 유리 전이 온도도 나타내지 않는다. 제2 가열 사이클에서, 유리 전이 온도 (T_g)가 225.68°C 부근에서 명백히 관찰되었다. 제2 가열 사이클에서 융점에 대한 증거가 없었으며, 이는 상기 중합체를 용융시킨 후 상기 중합체가 결정질에서 제2 무정형 중합체로 변환되었음을 나타낸다.
- [0094] 본원은 2015년 6월 23일에 제출된 미국 가출원 번호 62/183,327에 대한 우선권을 주장하며, 이의 전체 개시내용은 본원에 참조로 통합된다.
- [0095] 본 발명은 하기 구현예에 의해 추가로 예시된다.
- [0096] 구현예 1. 물품을 제조하는 방법으로서, 제1 무정형 중합체를 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물로 전환시키는 단계 및 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물을 분말 층 용융결합시켜 제2 무정형 중합체를 포함하는 3차원 물품을 형성하는 단계를 포함하는, 물품을 제조하는 방법.
- [0097] 구현예 2. 구현예 1에 있어서, 결정화 공정이 용매 유도 결정화인 방법.
- [0098] 구현예 3. 구현예 1에 있어서, 결정화 공정이 증기 유도 결정화인 방법.
- [0099] 구현예 4. 구현예 1에 있어서, 결정화 공정이 가소제 또는 조핵제 (유기 또는 무기) 유도 결정화인 방법.
- [0100] 구현예 5. 구현예 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 상기 분말 층 용융결합 단계가 선택적 레이저 소결 단계인 방법.
- [0101] 구현예 6. 구현예 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 무정형 중합체가 무정형 폴리카보네이트 중합체 분말인 방법.
- [0102] 구현예 7. 구현예 6에 있어서, 무정형 폴리카보네이트 중합체를 결정질 폴리카보네이트 중합체로 변환시킬 수 있는 유기 용매 중에 제1 무정형 폴리카보네이트 중합체 분말을 침지하는 단계; 적어도 부분적으로 결정질인 폴리카보네이트 중합체 분말로부터 상기 유기 용매를 제거하는 단계; 및 10 내지 100 미크론의 평균 입자 크기의 적어도 부분적으로 결정질인 폴리카보네이트 분말을 회수하는 단계를 포함하는 용매 유도 결정화 공정에 의해, 적어도 부분적으로 결정질인 폴리카보네이트 중합체 분말 조성물이 제조되는 것인 방법.

- [0103] 구현예 8. 구현예 7에 있어서, 상기 용매가 아세톤인 방법.
- [0104] 구현예 9. 구현예 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 무정형 중합체가 무정형 폴리에테르이미드 중합체인 방법.
- [0105] 구현예 10. 구현예 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 무정형 중합체의 80% 내지 100%가 결정질 중합체로 전환되는 것인 방법.
- [0106] 구현예 11. 구현예 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 유동 작용제를 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.
- [0107] 구현예 12. 구현예 11에 있어서, 상기 유동 작용제가 수화된 실리카, 무정형 알루미나, 유리질 실리카, 유리질 포스페이트, 유리질 보레이트, 유리질 옥시드, 티타니아, 활석, 운모, 흠프 실리카, 카올린, 아타풀라이트, 칼슘 실리케이트, 알루미나 및 마그네슘 실리케이트 또는 이들 중 적어도 하나를 포함하는 조합인 방법.
- [0108] 구현예 13. 구현예 11 또는 12에 있어서, 유동 작용제의 양이 상기 적어도 부분적으로 결정질인 중합체 분말 조성물의 0.05% 내지 5%인 방법.
- [0109] 구현예 14. 구현예 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 무정형 중합체를 결정질 중합체 분말 조성물로 전환시키는 단계 전에, 10 미크론 내지 200 미크론의 평균 입자 크기로의 크기 감소 기술을 상기 제1 무정형 중합체에 적용하는 단계를 추가로 포함하는 방법.
- [0110] 구현예 15. 구현예 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 결정질 중합체 분말 조성물을 분말 층 용융결합시키는 단계 전에, 10 미크론 내지 100 미크론의 평균 입자 크기로 감소시키기 위한 크기 감소 기술을 상기 결정질 중합체 분말 조성물에 적용하는 단계를 추가로 포함하는 방법.
- [0111] 구현예 16. 구현예 1 내지 15 중 어느 하나에 있어서, 토너, 증량제, 충전제, 착색제, 윤활제, 부식방지제, 턱소트로프제, 분산제, 산화방지제, 접착 촉진제, 광 안정화제, 유기 용매, 계면활성제, 난연제, 대전방지제, 가소제 및 이들의 혼합물을 포함하는 선택적인 구성성분을 상기 결정질 중합체 분말 조성물에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.
- [0112] 구현예 17. 구현예 1 내지 14 중 어느 하나의 방법으로부터 생성된 3차원의 제2 무정형 중합체 물품.
- [0113] 구현예 18. 구현예 17에 있어서, 상기 제2 무정형 중합체가 폴리카보네이트인 물품.
- [0114] 구현예 19. 구현예 17에 있어서, 상기 제2 무정형 중합체가 폴리에테르이미드인 물품.
- [0115] 구현예 20. 복수의 용융결합된 층을 포함하는 물품으로서, 제2 무정형 중합체의 층의 적어도 1개는 투명한 무정형 폴리카보네이트 또는 폴리에테르이미드를 포함하는, 물품.
- [0116] 일반적으로, 상기 조성물, 방법 및 물품, 및 청구범위는 택일적으로 본원에 개시된 임의의 적합한 성분을 포함하거나, 이로 이루어지거나 또는 본질적으로 이로 이루어질 수 있다. 상기 조성물, 방법 및 물품은 추가로 또는 대안적으로, 선행기술의 조성물에 사용되거나 또는 청구범위의 작용 또는 목적의 달성에 달리 필요하지 않은 임의의 성분, 물질, 구성성분, 아주반트(adjuvant) 또는 종(species)이 없거나 또는 이를 실질적으로 함유하지 않도록 제제화될 수 있다.
- [0117] 본원에 개시된 모든 범위는 종점을 포함하고, 상기 종점을 독립적으로 서로 조합가능하다 (예를 들어, "최대 25 중량%, 또는 보다 구체적으로 5 중량% 내지 20 중량%"의 범위는 각 종점을 포함하며, "5 중량% 내지 25 중량%"의 범위의 모든 중간 값 등을 포함함). "조합"은 블렌드, 혼합물, 합금, 반응 생성물 등을 포함한다. 또한, 본원의 용어 "제1", "제2" 등은 임의의 순서, 수량 또는 중요도를 나타내는 것이 아니라, 하나의 요소를 또 다른 요소로부터 구별하기 위해 사용된다. 본원의 용어 단수 형태 및 "상기"는 수량의 한정을 나타내는 것이 아니고, 본원에서 달리 명시하거나 또는 문맥에 의해 명백히 모순되지 않는 한 단수형 및 복수형 둘 모두를 포함하는 것으로 해석하여야 한다. "또는"은 "및/또는"을 의미한다. 본원에 사용된 접미사 "(들)"은 이것이 수식하는 용어의 단수 및 복수 둘 모두를 포함하도록 의도되며, 이에 따라 해당 용어의 하나 이상을 포함한다 (예를 들어, 필름(들)은 하나 이상의 필름을 포함함). 본 명세서 전체에 걸쳐 "일 구현예", "또 다른 구현예", "구현예" 등에 대한 지칭은 해당 구현예와 관련하여 기재된 특정한 요소 (예를 들어, 특징, 구조 및/또는 특성)가 본원에 기재된 적어도 하나의 구현예에 포함되며, 다른 구현예에는 존재하거나 존재하지 않을 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 기재된 요소는 다양한 구현예에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있는 것으로 이해되어야

한다.

[0118]

특정한 구현예가 기재되었지만, 현재 예상되지 않거나 예상되지 않을 수 있는 대안, 수정, 변경, 개선 및 실질적인 균등물이 출원인 또는 다른 통상의 기술자에게 떠오를 수 있다. 따라서, 출원되고 보정될 수 있는 첨부된 청구범위는 이러한 모든 대안, 수정, 변경, 개선 및 실질적인 균등물을 포함하는 것으로 의도된다.