

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6745788号
(P6745788)

(45) 発行日 令和2年8月26日(2020.8.26)

(24) 登録日 令和2年8月6日(2020.8.6)

(51) Int.Cl.		F I
B 2 9 C 64/118 (2017.01)		B 2 9 C 64/118
C O 8 L 59/02 (2006.01)		C O 8 L 59/02
C O 8 L 59/04 (2006.01)		C O 8 L 59/04
C O 8 L 23/00 (2006.01)		C O 8 L 23/00
C O 8 L 101/00 (2006.01)		C O 8 L 101/00

請求項の数 12 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-503849 (P2017-503849)
(86) (22) 出願日	平成27年7月22日 (2015.7.22)
(65) 公表番号	特表2017-530029 (P2017-530029A)
(43) 公表日	平成29年10月12日 (2017.10.12)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/066728
(87) 国際公開番号	W02016/012486
(87) 国際公開日	平成28年1月28日 (2016.1.28)
審査請求日	平成29年4月7日 (2017.4.7)
(31) 優先権主張番号	62/027, 264
(32) 優先日	平成26年7月22日 (2014.7.22)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	15152349.5
(32) 優先日	平成27年1月23日 (2015.1.23)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	508020155
	ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
	BASF SE
	ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール-ボッシュ-シュトラッセ 38
	Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
(74) 代理人	100100354
	弁理士 江藤 聡明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱溶解フィラメント製造プロセスにおいて使用するための混合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

混合物 (M) であり、

(a) 前記混合物 (M) の総体積に基づいて 40 ~ 70 体積% の無機粉末 (IP)、

(b) 前記混合物 (M) の総体積に基づいて 30 ~ 60 体積% のバインダー (B) であり、

(b1) 前記バインダー (B) の総質量に基づいて 50 ~ 96 質量% の少なくとも 1 種のポリオキシメチレン (POM)、

(b2) 前記バインダー (B) の総質量に基づいて 2 ~ 35 質量% の少なくとも 1 種のポリオレフィン (PO)、

(b3) 前記バインダー (B) の総質量に基づいて 2 ~ 40 質量% の少なくとも 1 種のさらなるポリマー (FP)

を含むバインダー (B)

を含む混合物 (M) の熱溶解フィラメント製造プロセスにおける使用方法であって、

前記熱溶解フィラメント製造プロセスにより三次元素地が製造され、及び

前記熱溶解フィラメント製造プロセスは、下記の工程：

i) 前記混合物 (M) をノズルへ供給する工程、

ii) 前記混合物 (M) を温度 (T_M) に加熱する工程、

iii) 前記混合物 (M) を、積層造形技術を用いてビルドチャンバー内に積層し前記三次元素地を形成する工程、

を含む、

前記使用方法。

【請求項 2】

前記混合物 (M) が、成分 (c) として、前記混合物 (M) の総体積に基づいて 0.1 ~ 5 体積% の少なくとも 1 種の分散剤を含む請求項 1 に記載の使用方法。

【請求項 3】

前記無機粉末 (IP) が、金属、金属合金及びセラミック材料からなる群から選択される少なくとも 1 種の無機材料の粉末である請求項 1 又は 2 に記載の使用方法。

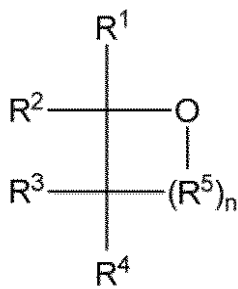
【請求項 4】

成分 (b1) が、

少なくとも 50 mol% のホルムアルデヒド源 (b1a)、

0.01 ~ 20 mol% の、一般式 (II) の少なくとも 1 種の第一のコモノマー (b1b)、

【化 1】



(II)、

[式中、

$R^1 \sim R^4$ は、互いに独立して H、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、及びハロゲン置換された $C_1 \sim C_4$ -アルキルからなる群から選択され、

R^5 は、化学結合、 $(-CR^{5a}R^{5b}-)$ 基、及び $(-CR^{5a}R^{5b}O-)$ 基からなる群から選択され、

式中、

R^{5a} 及び R^{5b} は、互いに独立して H、及び非置換又は少なくとも一置換の $C_1 \sim C_4$ -アルキルからなる群から選択され、

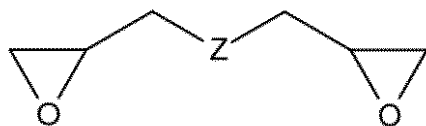
式中、前記置換基は、F、Cl、Br、OH、及び $C_1 \sim C_4$ -アルキルからなる群から選択され、

n は、0、1、2、又は 3 である]、

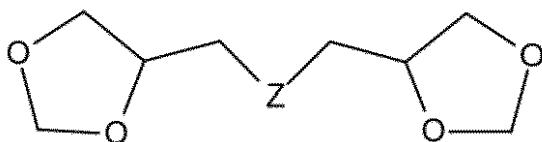
並びに

0 ~ 20 mol% の、式 (III) の化合物及び式 (IV) の化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の第二のコモノマー (b1c)、

【化 2】



(III)



(IV)

[式中、

Zは、化学結合、(- O -)基、及び(- O - R⁶ - O -)基からなる群から選択され

、
式中、

R⁶は、非置換のC₁ ~ C₈-アルキレン、及びC₃ ~ C₈-シクロアルキレンからなる群から選択される]

の重合によって調製されるポリオキシメチレン(POM)コポリマーである請求項1~3のいずれか1項に記載の使用方法。

【請求項5】

前記さらなるポリマー(FP)が、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリエポキシド、ポリアミド、ビニル芳香族ポリマー、ポリ(ビニルエステル)、ポリ(ビニルエーテル)、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)、及びそれらのコポリマーからなる群から選択される少なくとも1種のさらなるポリマー(FP)である請求項1~4のいずれか1項に記載の使用方法。

10

【請求項6】

前記無機粉末(IP)の粒径が、0.1~80µmである請求項1~5のいずれか1項に記載の使用方法。

【請求項7】

熱溶解フィラメント製造プロセスによる三次元素地の製造方法であって、

i) 請求項1~6のいずれか1項に記載の前記混合物(M)をノズルへ供給する工程、

20

ii) 前記混合物(M)を温度(T_M)に加熱する工程、

iii) 前記混合物(M)を、積層造形技術を用いてビルドチャンバー内に積層し前記三次元素地を形成する工程、

を含む方法。

【請求項8】

工程ii)における前記温度(T_M)は、140~240である請求項7に記載の方法。

【請求項9】

工程iii)に続いて、前記バインダー(B)の少なくとも一部を前記三次元素地から除去し、三次元褐色体を形成する工程iv)を行なう請求項7又は8に記載の方法。

30

【請求項10】

工程iv)において、前記バインダー(B)を、酸処理によって除去する請求項9に記載の方法。

【請求項11】

工程iv)において、前記バインダー(B)を、前記バインダー(B)の融点より低い温度で除去する請求項9又は10に記載の方法。

【請求項12】

工程iv)に続いて、前記三次元褐色体を焼結し、三次元焼結体を形成する請求項8~11のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱溶解フィラメント製造プロセス(fused filament fabrication process)における無機粉末及びバインダーを含む混合物の使用方法、及び熱溶解フィラメント製造プロセスによる三次元物体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、頻繁に遭遇する課題は、金属又はセラミック体の試作品及びモデル、具体的には、複雑な形状を示す試作品及びモデルの製造である。特に試作品用のための迅速な製造プロセスが必要である。このいわゆる「ラピッドプロトタイピング(rapid prototyping)

50

」のため、レーザーに基づくプロセス (laser-based process)、及びレーザーを使用しないプロセスに細分される種々のプロセスが知られている。

【 0 0 0 3 】

選択的レーザー焼結 (SLS) プロセスは、レーザーに基づくプロセスであり、前記レーザーが、粉末材料、例えば金属粉末、又はバインダーを含む金属粉末を、粉末床の表面上に部品の三次元描写から生成された横断面を走査することにより選択的に融合させる (fuse) プロセスである。各横断面が走査された後、前記粉末床が1層厚まで下げられ、前記粉末材料新たな層が頂部に供給され、前記部品が完成するまで、前記プロセスが繰り返される。

【 0 0 0 4 】

レーザーに基づくプロセスは、高出力レーザー (例えば、二酸化炭素レーザー) の使用を伴うため、高価である。

【 0 0 0 5 】

「熱溶解積層法 (fused deposition modeling) 」 (FDM) としても知られる、熱溶解フィラメント製造プロセス (FFF) は、より経済的である。熱溶解フィラメント製造プロセスは、付加的な製造技術である。三次元物体は、熱可塑性材料を、ノズルを通じて押し出し、押し出し後、熱可塑性材料が硬化して層を形成することにより生成される。前記ノズルは、前記熱可塑性材料を、その融解及び/又はガラス転移温度を超えて加熱するために加熱され、その後、基部 (base) 上に押し出しヘッドによって積層され、三次元物体を層状 (layer-wise fashion) に形成する。前記熱可塑性材料は、典型的に選択され、その温度は、前記基板上への多層の積層を伴う押し出し、又は分注の実質的に直後に固化し、所望の三次元物体を形成するように制御される。

【 0 0 0 6 】

各層を形成するため、X軸、Y軸及びZ軸に沿って、既定のパターンで基部及び/又は押し出しノズル (分注ヘッド) を互いに関連して移動するための駆動モーターが備え付けられる。前記FFFプロセスは、最初にUS5,121,329に記載された。

【 0 0 0 7 】

三次元物体の製造のための典型的な材料は、熱可塑性材料である。熱溶解フィラメント製造による三次元の金属又はセラミック物体の製造は、前記金属又はセラミック材料が、前記ノズルによって加熱され、融解され得るように、低い融点を有する場合にのみ可能である。前記金属又はセラミック材料が、高い融点を有する場合は、バインダー組成物で、前記金属又はセラミック材料を押し出しノズルへ供給する必要がある。前記バインダー組成物は、通常、熱可塑性材料を含む。バインダー中の金属又はセラミック材料の混合物を、基板上に積層する場合、形成された三次元物体はバインダー中に金属又はセラミック材料を含む、いわゆる「素地 (green body)」である。所望の金属又はセラミック物体を得るためには、前記バインダーを除去する必要がある、最終的に前記物体を焼結する必要がある。

【 0 0 0 8 】

US5,738,817及びUS5,900,207は、バインダー中に分散された粒子組成物の混合物を使用することによる三次元物品の作製のための熱溶解積層法プロセスを記載する。前記粒子組成物は、セラミック材料、元素金属、金属合金及び/又は鋼鉄を含む。前記バインダーは、ポリマー、ワックス、エラストマー、粘着付与材 (tackifier) 及び可塑剤からなる。前記バインダーは、前記物品のバーンアウトサイクル (burnout cycle) によって、その間に前記物品がゆっくりと加熱され、前記バインダー系の成分の一部を融解し、前記物品から流れ出させて、前記物品から除去される。これらの成分が、前記物品から除去された後、温度が上昇され、前記バインダーのその他の成分が熱的に分解され、拡散及び蒸発によって前記物品から除去される。この脱バインダープロセス (debinding process) は、非常に時間を必要とする。さらに、蒸発前の前記バインダーの融解は、前記物品のゆがみを引き起こし、その上、前記高温は、表面の膨れ (blistering)、又は前記物品の内部亀裂 (internal cracking) 及び/又は層間剥離 (delamination)

10

20

30

40

50

を引き起こす可能性がある。

【 0 0 0 9 】

US 2012/0033002は、熱磁気粉末及びバインダー系の混合物を使用する熱溶解フィラメント製造による三次元熱磁気物体の製造方法を記載する。このバインダー系は、ポリエステル、ポリスルホン、ポリ(エーテルスルホン)及びスチレンコポリマーのようなポリマーを含む。三次元物体の印刷の後、前記バインダーを除去する必要がある。この脱バインダー工程のためには、非常に高い温度が必要である。前記脱バインダー工程に必要である高温は、上述のように、前記三次元物体の表面の膨れ、前記物品の内部亀裂及び/又は層間剥離を引き起こす可能性がある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 US 5,121,329

【 特許文献 2 】 US 5,738,817

【 特許文献 3 】 US 5,900,207

【 特許文献 4 】 US 2012/0033002

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

したがって、本発明の根底にある目的は、熱溶解フィラメント製造(FFF)プロセス用で、無機粉末、及び先行技術の上記の欠点を有さないか、又はそれらを優位に低減された程度でのみ有するバインダーを含む混合物を提供することである。本発明の根底にある別の目的は、当該技術水準で記載されているより簡単に、より安全に、且つより高い費用効率で実施される熱溶解フィラメント製造(FFF)プロセスを提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本目的は、混合物(M)であり、

(a) 前記混合物(M)の総体積に基づいて40~70体積%の無機粉末(IP)、

(b) 前記混合物(M)の総体積に基づいて30~60体積%のバインダー(B)であり、

(b1) 前記バインダー(B)の総質量に基づいて50~96質量%の少なくとも1種のポリオキシメチレン(POM)、

(b2) 前記バインダー(B)の総質量に基づいて2~35質量%の少なくとも1種のポリオレフィン(PO)、

(b3) 前記バインダー(B)の総質量に基づいて2~40質量%の少なくとも1種のさらなるポリマー(FP)

を含むバインダー(B)

を含む混合物(M)の熱溶解フィラメント製造プロセスにおける使用方法によって達成される。

【 0 0 1 3 】

本発明の別の対象は、熱溶解フィラメント製造プロセスによる三次元素地の製造方法であって、

i) 本発明の混合物(M)をノズルへ供給する工程、

ii) 前記混合物(M)を温度(T_M)に加熱する工程、

iii) 前記混合物(M)を、積層造形技術(layer-based additive technique)を用いてビルドチャンバー(build chamber)内に積層し前記三次元素地を形成する工程、

を含む方法である。

【 0 0 1 4 】

本発明の目的のため、前記「積層造形技術」は、材料の第一層をビルドチャンバー内の基部上に付着させて材料の第一層を形成し、続いて材料の第一層上に材料の第二層の積層

10

20

30

40

50

を行い、続いて材料の第三層の積層を行なう等の技術である。積層造形技術によって積層される層の数は、三次元物体の大きさによって決まる。さらに、前記層の数は、積層される層の厚さによって決まる。

【0015】

驚くべきことに、成分(a)として無機粉末(IP)、及び成分(b)としてバインダー(B)を含む混合物(M)は、前記積層造形技術を用いる熱溶解フィラメント製造プロセスにおいて使用され得る。

【0016】

前記バインダー(B)の主成分、ポリオキシメチレン(POM)は、高い結晶化速度を有し、迅速に硬化することが知られている。さらに、ポリオキシメチレン(POM)は、低い摩擦係数を有するので、粘着性ポリマーではないことが知られている。

10

【0017】

そのため、ポリオキシメチレン(POM)がそのような低い摩擦係数を有するにもかかわらず、無機粉末(IP)、及びポリオキシメチレン(POM)を含むバインダー(B)を含む混合物(M)が互いに付着し、この付着の結果として、前記混合物(M)が、前記積層造形技術を用いる熱溶解フィラメント製造プロセスにおいて使用され得ることは驚くべきことである。

【0018】

前記混合物(M)は、前記熱溶解フィラメント製造プロセスにおいて使用される加工温度及びせん断速度で、良好な流動性を示す。さらに、前記混合物(M)の前記無機粉末(IP)及び前記バインダー(B)の偏析(demixing)が発生せず、通常、硬化中に、応力亀裂が生じない。本発明の別の有利な点は、前記バインダー(B)が、前記バインダー(B)の融点より低い温度で、容易に除去され得るため、前記三次元物体の変形がほとんどないか、又は全くない結果をもたらすことである。

20

【発明を実施するための形態】

【0019】

[混合物(M)]

本発明に従う前記混合物(M)は、前記混合物(M)の総体積に基づいて、成分(a)として40~70体積%の無機粉末(IP)、成分(b)として30~60体積%のバインダー(B)を含み、前記成分(a)及び(b)の体積%は、一般に合計100%になる。

30

【0020】

好ましくは、前記混合物(M)は、前記混合物(M)の総体積に基づいて、成分(a)として45~65体積%の無機粉末(IP)、成分(b)として35~55体積%のバインダー(B)を含み、前記成分(a)及び(b)の体積%は、一般に合計100%になる。

【0021】

特に好ましくは、前記混合物(M)は、前記混合物(M)の総体積に基づいて、成分(a)として48~60体積%の無機粉末(IP)、成分(b)として40~52体積%のバインダー(B)を含み、前記成分(a)及び(b)の体積%は、一般に合計100%になる。

【0022】

本発明の一実施形態において、前記混合物(M)は成分(c)を含む。好ましくは、前記混合物(M)は、成分(c)として、前記混合物(M)の総体積に基づいて、0.1~5体積%の少なくとも1種の分散剤、特に好ましくは0.2~4体積%の少なくとも1種の分散剤、最も好ましくは0.5~2体積%の少なくとも1種の分散剤を含む。

40

【0023】

したがって、本発明の別の対象は、混合物(M)の熱溶解フィラメント製造プロセスにおける使用方法であって、前記混合物(M)が、成分(c)として、前記混合物(M)の総体積に基づいて0.1~5体積%の少なくとも1種の分散剤を含む使用方法である。

【0024】

当業者には、前記混合物(M)が成分(c)を含む場合、前記成分(a)、成分(b)

50

及び成分(c)の体積%は、一般に合計100%になることは明らかである。

【0025】

前記混合物(M)は、当業者に公知の任意の方法によって調製され得る。好ましくは、前記混合物(M)は、成分(b)を融解し、成分(a)及び適切であれば、成分(c)と混合することによって製造される。例えば、成分(b)は、二軸押出機中で、好ましくは150~220、特に170~200の温度で、融解され得る。その後、成分(a)が、同じ範囲の温度で、成分(b)の融解液流中に必要量を計量投入される。有利には、成分(a)はその表面に成分(c)の少なくとも1種の分散剤を含む。しかしながら、本発明の前記混合物(M)はまた、成分(b)及び任意に成分(c)を、150~220、好ましくは170~200の温度で、成分(a)の存在下で、融解することによって

10

【0026】

成分(a)を計量投入するための特に好ましい装置は、必須要素として、加熱可能な金属シリンダー中に位置して、成分(a)を成分(b)の融解液中へ移送する移送スクルー(transport screw)を含む。上記のプロセスは、室温での成分の混合、及びそれに続く、温度の上昇を伴う押出し(extrusion)に対して優位性を有し、この変形において生じる高いせん断力の結果として、バインダーとして使用されるポリオキシメチレン(POM)の分解が大部分回避される。

【0027】

前記混合物(M)の前記成分は、以下にさらに詳細に示される。

20

【0028】

[成分(a)/無機粉末(IP)]

本発明の目的のため、用語「成分(a)」及び「無機粉末(IP)」は、同義であり、本発明を通じて区別しないで使用される。

【0029】

本発明によれば、前記混合物(M)は、40~70体積%の成分(a)を含む。好ましい実施形態において、前記混合物(M)は、前記混合物(M)の総体積に基づいて45~65体積%の成分(a)、特に好ましくは48~60体積%の成分(a)を含む。

【0030】

成分(a)として、任意の公知の無機粉末(IP)が使用され得る。好ましくは、焼結可能な無機粉末(IP)が、成分(a)として使用される。さらに好ましい実施形態において、前記無機粉末(IP)は、金属、金属合金、及びセラミック材料からなる群から選択される少なくとも1種の無機材料の粉末である。

30

【0031】

したがって、本発明の別の対象は、混合物(M)の熱溶解フィラメント製造プロセスにおける使用方法であって、前記無機粉末(IP)が、金属、金属合金及びセラミック材料からなる群から選択される少なくとも1種の無機材料の粉末である使用方法である。

【0032】

「無機粉末(IP)」は、正確に1種の無機粉末(IP)、及び2種以上の無機粉末(IP)の混合物を意味する。同じことが用語「無機材料」についても言える。「無機材料」は、正確に1種の無機材料、及び2種以上の無機材料の混合物を意味する。

40

【0033】

「金属」は、正確に1種の金属、及び2種以上の金属の混合物を意味する。本発明における金属は、熱溶解フィラメント製造プロセスの条件下で安定であり、三次元物体を形成し得る元素周期表の任意の金属から選択され得る。好ましくは、前記金属は、アルミニウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、カルボニル鉄粉末(CIP)、コバルト、ニッケル、銅、銀、亜鉛及びカドミウムからなる群から選択され、さらに好ましくは、前記金属は、チタン、ニオブ、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、カルボニル鉄粉末(CIP)、ニッケル及び銅からなる群から選択される。特に好ましくは、前記金属は、チタ

50

ン、鉄及びカルボニル鉄粉末(CIP)からなる群から選択される。

【0034】

カルボニル鉄粉末(CIP)は、精製鉄ペンタカルボニルの化学分解によって調製される高純度鉄粉末である。

【0035】

「金属合金」は、正確に1種の金属合金、及び2種以上の金属合金の混合物を意味する。本発明との関連で、用語「金属合金」は、金属特性を示し、金属及び他の元素を含む固溶体、又は部分固溶体を意味する。「金属」は、上述の通り、正確に1種の金属、及び2種以上の金属の混合物を意味する。「他の元素」についても同様である。「他の元素」は、正確に1種の他の元素、及び2種以上の他の元素の混合物も意味する。

10

【0036】

固溶体金属合金(solid solution metal alloy)は、単一の固相微細構造(solid phase microstructure)を示す、一方、部分固溶体金属合金は、2相以上の固相を示す。これらの2相以上の固相は、前記金属合金中で均一に分散され得るが、それらは前記金属合金中で不均一にも分散され得る。

【0037】

前記金属合金は、当業者に公知の任意のプロセスに従って調製され得る。例えば、前記金属が融解され、前記他の元素が、前記融解された金属に添加され得る。しかしながら、事前に金属合金の調製なしで、前記金属及び前記他の元素を前記混合物(M)に直接混合することも可能である。その後、前記金属合金が、前記三次元物体の調製プロセスの間に形成される。

20

【0038】

前記金属に関しては、前記金属のための上記の実施形態、及び選択された金属が適用される。

【0039】

前記他の元素は、上記の金属から選択され得る。しかしながら、前記他の元素は、前記金属合金に含まれる前記金属とは異なる。

【0040】

前記他の元素は、熱溶解フィラメント製造プロセスの条件下で安定である金属合金を形成する、又は熱溶解フィラメントプロセスの条件下で安定であるか、若しくは前記金属と安定な合金を形成する周期表の任意の元素から選択され得る。本発明の好ましい実施形態において、前記他の元素は、上記の金属、ホウ素、炭素、ケイ素、リン、硫黄、セレン及びテルルからなる群から選択される。特に好ましくは、前記少なくとも1種の他の元素は、上記の金属、ホウ素、炭素、ケイ素、リン及び硫黄からなる群から選択される。

30

【0041】

好ましくは、本発明に従う前記金属合金は、鋼鉄を含む。

【0042】

「セラミック材料」は、正確に1種のセラミック材料、及び2種以上のセラミック材料の混合物を意味する。本発明との関連で、用語「セラミック材料」は、金属又は第一の半金属(metalloid)、及び非金属又は第二の半金属の非金属化合物を意味する。

40

【0043】

「金属」は、正確に1種の金属、及び2種以上の金属の混合物も意味する。「非金属」及び「第一の半金属」、及び「第二の半金属」についても同様である。「非金属」は、正確に1種の非金属、及び2種以上の非金属の混合物も意味する。「第一の半金属」は、正確に1種の第一の半金属、及び2種以上の第一の半金属の混合物も意味する。「第二の半金属」は、正確に1種の第二の半金属、及び2種以上の第二の半金属の混合物も意味する。

【0044】

非金属はそれ自体、当業者に公知である。本発明に従う前記非金属は、周期表の任意の非金属から選択され得る。好ましくは、前記少なくとも1種の非金属は、炭素、窒素、酸

50

素、リン及び硫黄からなる群から選択される。

【0045】

半金属は同様にそれ自体、当業者に公知である。前記第一の半金属及び前記第二の半金属は、周期表の任意の半金属から選択され得る。好ましくは、前記第一の半金属及び/又は前記第二の半金属は、ホウ素及びケイ素からなる群から選択される。前記第一の半金属及び第二の半金属は互いに異なることは明らかである。例えば、第一の半金属がホウ素である場合は、第二の半金属はホウ素以外の元素周期表の任意の他の半金属から選択される。

【0046】

本発明の一実施形態において、前記セラミック材料は、酸化物、炭化物、ホウ化物、窒化物およびケイ化物からなる群から選択される。好ましい実施形態において、前記セラミック材料は、MgO、CaO、SiO₂、Na₂O、Al₂O₃、ZrO₂、Y₂O₃、SiC、Si₃N₄、TiB及びAlNから選択される。特に好ましくは、前記セラミック材料は、Al₂O₃、ZrO₂及びY₂O₃からなる群から選択される。

10

【0047】

前記無機粉末(IP)の調製のため、前記無機材料を粉砕する必要がある、前記無機材料を粉砕するため、当業者に公知の任意の方法が使用され得る。例えば、前記無機材料をすりつぶす(grind)ことができる。前記すりつぶしは、例えば分級機ミル(classifier mill)、ハンマーミル、又はボールミル中に行なうことができる。

【0048】

前記カルボニル鉄粉末(CIP)は、精製鉄ペンタカルボニルの化学分解によって調製される。

20

【0049】

成分(a)として使用される前記無機粉末(IP)の粒径は、レーザー回折によって測定され、好ましくは0.1~80µm、特に好ましくは0.5~50µm、さらに好ましくは0.1~30µmである。

【0050】

したがって、本発明の別の対象は、混合物(M)の熱溶解フィラメント製造プロセスにおける使用方法であって、前記無機粉末(IP)の粒径が、0.1~80µmである使用方法である。

30

【0051】

例えば、前記無機粉末(IP)は、
3µm未満のD₁₀値、
8µm未満のD₅₀値、及び
21µm未満のD₉₀値を有する。

【0052】

本発明との関連で、「D₁₀値」は、前記無機粉末(IP)の粒子の総体積に基づいて、10体積%の前記無機粉末(IP)の粒子が前記D₁₀値よりも小さく、前記無機粉末(IP)の粒子の総体積に基づいて、90体積%の前記無機粉末(IP)の粒子が前記D₁₀値よりも大きいことを意味する。

40

【0053】

本発明との関連で、「D₅₀値」は、前記無機粉末(IP)の粒子の総体積に基づいて、50体積%の前記無機粉末(IP)の粒子が前記D₅₀値よりも小さく、前記無機粉末(IP)の粒子の総体積に基づいて、50体積%の前記無機粉末(IP)の粒子が前記D₅₀値よりも大きいことを意味する。

【0054】

本発明との関連で、「D₉₀値」は、前記無機粉末(IP)の粒子の総体積に基づいて、90体積%の前記無機粉末(IP)の粒子が前記D₉₀値よりも小さく、前記無機粉末(IP)の粒子の総体積に基づいて、10体積%の前記無機粉末(IP)の粒子が前記D₉₀値よりも大きいことを意味する。

50

【0055】

[成分(b)/バインダー(B)]

本発明の目的のため、用語「成分(b)」及び「バインダー(B)」は、同義であり、本発明を通じて区別しないで使用される。

【0056】

本発明によれば、前記混合物(M)は、30~60体積%の成分(b)を含む。好ましい実施形態において、前記混合物(M)は、前記混合物(M)の総体積に基づいて35~55体積%の成分(a)、特に好ましくは40~52体積%の成分(b)を含む。

【0057】

本発明によれば、成分(b)(前記バインダー(B))は、それぞれ前記バインダー(B)の総質量に基づいて、成分(b1)として、50~96質量%の少なくとも1種のポリオキシメチレン(POM)、成分(b2)として、2~35質量%の少なくとも1種のポリオレフィン(PO)、及び成分(b3)として、2~40質量%の少なくとも1種のさらなるポリマー(FP)を含み、前記成分(b1)、(b2)及び(b3)の質量%は、一般に合計100%になる。

10

【0058】

好ましい実施形態において、成分(b)(前記バインダー(B))は、それぞれ前記バインダー(B)の総質量に基づいて、成分(b1)として、60~90質量%の少なくとも1種のポリオキシメチレン(POM)、成分(b2)として、3~20質量%の少なくとも1種のポリオレフィン(PO)、及び成分(b3)として、5~30質量%の少なくとも1種のさらなるポリマー(FP)を含み、前記成分(b1)、(b2)及び(b3)の質量%は、一般に合計100%になる。

20

【0059】

特に好ましくは、成分(b)(前記バインダー(B))は、それぞれ前記バインダー(B)の総質量に基づいて、成分(b1)として、70~85質量%の少なくとも1種のポリオキシメチレン(POM)、成分(b2)として、4~15質量%の少なくとも1種のポリオレフィン(PO)、及び成分(b3)として、10~26質量%の少なくとも1種のさらなるポリマー(FP)を含み、前記成分(b1)、(b2)及び(b3)の質量%は、一般に合計100%になる。

【0060】

本発明によれば、成分(b1)は成分(b2)とは異なり、成分(b2)は成分(b3)とは異なり、且つ成分(b3)は成分(b1)とは異なる。しかしながら、成分(b1)、成分(b2)及び成分(b3)は、同一の構成単位を含み、例えば、さらなる構成単位の点で異なっているとしても、及び/又は分子量の点で異なっているとしてもよい。

30

【0061】

前記バインダー(B)の成分(b1)、(b2)及び(b3)は、以下にさらに詳細に説明される。

【0062】

[成分(b1)/ポリオキシメチレン(POM)]

本発明の目的のため、用語「成分(b1)」及び「ポリオキシメチレン(POM)」は、同義であり、本発明を通じて区別しないで使用される。

40

【0063】

本発明によれば、前記バインダー(B)は、50~96質量%の成分(b1)を含む。好ましい実施形態において、前記バインダー(B)は、前記バインダー(B)の総質量に基づいて、60~90質量%の成分(b1)、特に好ましくは70~85質量%の成分(b1)を含む。

【0064】

成分(b1)として、少なくとも1種のポリオキシメチレン(POM)が使用される。本発明において「少なくとも1種のポリオキシメチレン(POM)」は、正確に1種のポリオキシメチレン(POM)、及び2種以上のポリオキシメチレン(POM)の混合物も

50

意味する。

【0065】

本発明の目的のため、用語「ポリオキシメチレン(POM)」は、ポリオキシメチレン(POM)それ自身、すなわちポリオキシメチレン(POM)ホモポリマー、並びにポリオキシメチレン(POM)コポリマー及びポリオキシメチレン(POM)ターポリマーの両方とも包含する。

【0066】

ポリオキシメチレン(POM)ホモポリマーは、通常、ホルムアルデヒド源(b1a)から選択されるモノマーの重合によって調製される。

【0067】

用語「ホルムアルデヒド源(b1a)」は、前記ポリオキシメチレン(POM)の調製の反応条件下でホルムアルデヒドを遊離させ得る物質に関連する。

【0068】

前記ホルムアルデヒド源(b1a)は、有利には、環状又は直鎖のホルマールから、特に、ホルムアルデヒド及び1,3,5-トリオキサンからなる群から選択される。1,3,5-トリオキサンが特に好ましい。

【0069】

ポリオキシメチレン(POM)コポリマーは、それ自体公知であり、市販されている。それらは、通常、主モノマーとしてトリオキサンの重合によって調製される。さらに、コモノマーが併用される。前記主モノマーは、好ましくはトリオキサン及びその他の環状若しくは直鎖のホルマール、又は他のホルムアルデヒド源(b1a)の内から選択される。

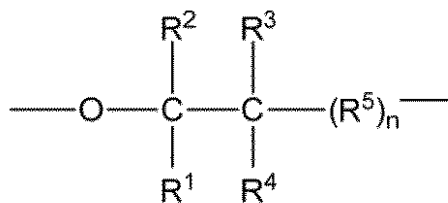
【0070】

表現「主モノマー」は、前記モノマーの総量、すなわち前記主モノマー及びコモノマーの合計において、これらのモノマーの比率が、前記モノマーの総量におけるコモノマーの比率より大きいことを示すことを意図されている。

【0071】

非常に一般的に、本発明に従うポリオキシメチレン(POM)は、主ポリマー鎖において、少なくとも50mol%の繰り返し単位-CH₂O-を有する。適切なポリオキシメチレン(POM)コポリマーは、特に、前記繰り返し単位-CH₂O-、及び0.01~20mol%、特に0.1~10mol%、非常に特に好ましくは0.5~6mol%の式(I)の繰り返し単位、

【化1】



(I)

[式中、

R¹~R⁴は、互いに独立してH、C₁~C₄-アルキル、及びハロゲン置換されたC₁~C₄-アルキルからなる群から選択され、

R⁵は、化学結合、(-CR^{5a}R^{5b}-)基、及び(-CR^{5a}R^{5b}O-)基からなる群から選択され、

式中、

R^{5a}及びR^{5b}は、互いに独立してH、及び非置換又は少なくとも一置換のC₁~C₄-アルキルからなる群から選択され、

式中、前記置換基は、F、Cl、Br、OH、及びC₁~C₄-アルキルからなる群から選択され、

nは、0、1、2、又は3である]

10

20

30

40

50

を含むものである。

【0072】

nが0の場合、 R^5 は、隣接する炭素原子及び酸素原子の間の化学結合である。 R^5 が(-C R^{5a} R R^{5b} O-)基の場合、前記(-C R^{5a} R R^{5b} O-)基の酸素原子(O)は、式(I)の他の炭素原子(C)と結合し、式(I)の酸素原子(O)とは結合しない。言い換えれば、式(I)は過酸化化合物を含まない。式(II)についても同様である。

【0073】

本発明との関連で、例えば、式(I)における基 $R^1 \sim R^4$ のために上記で定義された、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル等の定義は、この置換基(基(radical))が、1~4個の炭素原子数を有するアルキル基であることを意味する。前記アルキル基は、直鎖又は分岐、さらには任意に環状であってもよい。環状成分及び直鎖成分の両方とも有するアルキル基も同様にこの定義に該当する。アルキル基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル及びtert-ブチルである。

10

【0074】

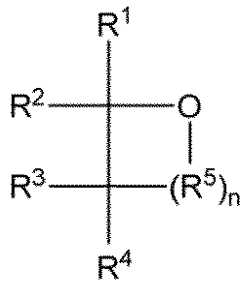
本発明との関連で、例えば、式(I)における基 $R^1 \sim R^4$ のために上記で定義された、ハロゲン置換された $C_1 \sim C_4$ -アルキル等の定義は、前記 $C_1 \sim C_4$ -アルキルが、少なくとも1個のハロゲンで置換されていることを意味する。ハロゲンは、F(フッ素)、Cl(塩素)、Br(ホウ素)及びI(ヨウ素)である。

【0075】

前記式(I)の繰り返し単位は、有利には第一のコモノマー(b1b)としての環状エーテルの開環によってポリオキシメチレン(POM)中に導入され得る。第一の一般式(II)のコモノマー(b1b)、

20

【化2】



30

[式中、

$R^1 \sim R^5$ 及びnは、一般式(I)のために上記で定義された意味を有する。]

が好ましい。

【0076】

第一のコモノマー(b1b)としては、例えば、環状エーテルとしてエチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、1,3-ブチレンオキシド、1,3-ジオキサソラン、及び1,3-ジオキセパン(=ブタンジオールホルマール、BUFO)、並びにポリジオキサソラン又はポリジオキセパン等の直鎖オリゴホルマール又はポリホルマールが挙げられる。1,3-ジオキサソラン及び1,3-ジオキセパンが、特に好ましい第一のコモノマー(b1b)であり、1,3-ジオキセパンが第一のコモノマー(b1b)として非常に特に好ましい。

40

【0077】

ホルムアルデヒド源と、前記第一のコモノマー(b1b)及び第二のコモノマー(b1c)との反応によって得られ得るポリオキシメチレン(POM)ポリマーも同様に適切である。前記第二のコモノマー(b1c)の添加により、特にポリオキシメチレン(POM)ターポリマーを調製することが可能になる。

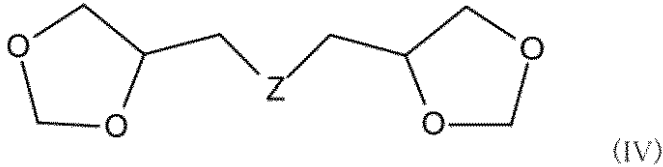
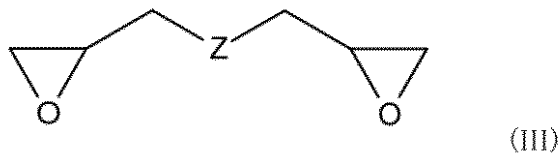
【0078】

前記第二のコモノマー(b1c)は、好ましくは式(III)の化合物及び式(IV)の化合物、

50

【 0 0 7 9 】

【 化 3 】



[式中、

Zは、化学結合、(- O -) 基、及び (- O - R⁶ - O -) 基からなる群から選択され、
式中、R⁶は、非置換の C₁ ~ C₈ - アルキレン、及び C₃ ~ C₈ - シクロアルキレンからなる群

から選択される。]

からなる群から選択される。

【 0 0 8 0 】

本発明との関連で、C₁ ~ C₈ - アルキレン等の定義は、C₁ ~ C₈ - アルカンジールを意味する。前記 C₁ ~ C₈ - アルキレンは、2個の自由原子価 (free valence)、及び 1 ~ 8 個の炭素原子数を有する炭化水素である。本発明に従う C₁ ~ C₈ - アルキレンは、分岐されていて、又は非分岐であってもよい。

【 0 0 8 1 】

本発明との関連で、C₃ ~ C₈ - シクロアルキレン等の定義は、C₃ ~ C₈ - シクロアルカンジールを意味する。C₃ ~ C₈ - シクロアルキレンは、2個の自由原子価、及び 3 ~ 8 個の炭素原子数を有する環状炭化水素である。2個の自由原子価、環状及び直鎖成分、並びに 3 ~ 8 個の炭素原子数を有する炭化水素も同様にこの定義に該当する。

【 0 0 8 2 】

前記第二のコモノマー (b 1 c) の好ましい例は、2 : 1 のモル比で、グリシジル化合物、及びホルムアルデヒド、ジオキサン又はトリオキサンから調製されたエチレンジグリシジル、ジグリシジルエーテル及びジエーテル、並びに同様に 2 m o l のグリシジル化合物、及び 1 m o l の 2 ~ 8 個の炭素原子を有する脂肪族ジオールから調製されたジエーテル、例えばエチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 3 - シクロブタンジオール、1, 2 - プロパンジオール及び 1, 4 - シクロヘキサジオールのジグリシジルエーテルである。

【 0 0 8 3 】

好ましい実施形態において、成分 (b 1) は、少なくとも 5 0 m o l % のホルムアルデヒド源、0 . 0 1 ~ 2 0 m o l % の少なくとも 1 種の第一のコモノマー (b 1 b)、及び 0 ~ 2 0 m o l % の少なくとも 1 種の第二のコモノマー (b 1 c) の重合によって調製されるポリオキシメチレン (P O M) コポリマーである。

【 0 0 8 4 】

特に好ましい実施形態において、成分 (b 1) は、8 0 ~ 9 9 . 9 8 m o l %、好ましくは 8 8 ~ 9 9 m o l % のホルムアルデヒド源、0 . 1 ~ 1 0 m o l %、好ましくは 0 . 5 ~ 6 m o l % の少なくとも 1 種の第一のコモノマー (b 1 b)、及び 0 . 1 ~ 1 0 m o l %、好ましくは 0 . 5 ~ 6 m o l % の少なくとも 1 種の第二のコモノマー (b 1 c) の重合によって調製されるポリオキシメチレン (P O M) コポリマーである。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

さらに好ましい実施形態において、成分 (b 1) は、少なくとも 5 0 m o l % のホルムアルデヒド源、 0 . 0 1 ~ 2 0 m o l % の、一般式 (I I) の少なくとも 1 種の第一のコモノマー (b 1 b)、及び 0 ~ 2 0 m o l % の、式 (I I I) の化合物及び式 (I V) の化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の第二のコモノマー (b 1 c) の重合によって調製されるポリオキシメチレン (P O M) コポリマーである。

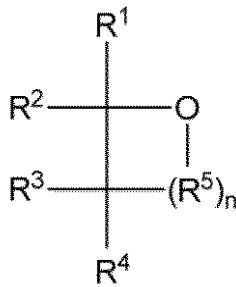
【 0 0 8 6 】

したがって、本発明の別の対象は、混合物 (M) の熱溶解フィラメント製造プロセスにおける使用方法であって、成分 (b 1) が、

少なくとも 5 0 m o l % のホルムアルデヒド源 (b 1 a)、

0 . 0 1 ~ 2 0 m o l % の、一般式 (I I) の少なくとも 1 種の第一のコモノマー (b 1 b)、

【化 4】



(II)、

[式中、

$R^1 \sim R^4$ は、互いに独立して H、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、及びハロゲン置換された $C_1 \sim C_4$ -アルキルからなる群から選択され、

R^5 は、化学結合、 $(-CR^{5a}R^{5b}-)$ 基、及び $(-CR^{5a}R^{5b}O-)$ 基からなる群から選択され、

式中、

R^{5a} 及び R^{5b} は、互いに独立して H、及び非置換又は少なくとも一置換の $C_1 \sim C_4$ -アルキルからなる群から選択され、

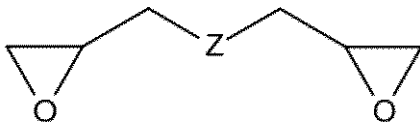
式中、前記置換基は、F、Cl、Br、OH、及び $C_1 \sim C_4$ -アルキルからなる群から選択され、

n は、0、1、2、又は 3 である]、

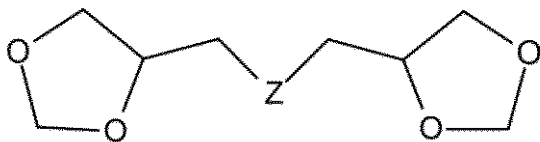
並びに

0 ~ 2 0 m o l % の、式 (I I I) の化合物及び式 (I V) の化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の第二のコモノマー (b 1 c)、

【化 5】



(III)、



(IV)、

[式中、

10

20

30

40

50

Zは、化学結合、(- O -)基、及び(- O - R⁶ - O -)基からなる群から選択され、
 式中、

R⁶は、非置換のC₁~C₈-アルキレン、及びC₃~C₈-シクロアルキレンからなる群から選択される]

の重合によって調製されるポリオキシメチレン(POM)コポリマーである使用方法である。

【0087】

本発明の好ましい実施形態において、前記ポリオキシメチレン(POM)のOH-末端基の少なくとも一部は、キャッピングされている(capped)。OH-末端基のキャッピング方法は、当業者に公知である。例えば、前記OH-末端基は、エーテル化又はエステル化によってキャッピングされ得る。

10

【0088】

好ましいポリオキシメチレン(POM)コポリマーは、少なくとも150度の融点、及び5000g/mol~300000g/mol、好ましくは6000g/mol~150000g/molの範囲、特に好ましくは7000g/mol~100000g/molの範囲の重量平均分子量M_wを有する。

【0089】

2~15、好ましくは2.5~12、特に好ましくは3~9の多分散性(M_w/M_n)を有するポリオキシメチレン(POM)コポリマーが特に好ましい。

20

【0090】

前記重量平均分子量(M_w)及び前記数平均分子量(M_n)は、一般にゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって実施される。GPCは、サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)としても知られている。

【0091】

前記ポリオキシメチレン(POM)の調製方法は当業者に公知である。

【0092】

[成分(b2)/ポリオレフィン(PO)]

本発明の目的のため、用語「成分(b2)」及び「ポリオレフィン(PO)」は、同義であり、本発明を通じて区別しないで使用される。

30

【0093】

本発明によれば、成分(b)、前記バインダー(B)は、2~35質量%の成分(b2)を含む。好ましい実施形態において、前記バインダー(B)は、前記バインダー(B)の総量に基づいて、3~20質量%の成分(b2)、特に好ましくは4~15質量%の成分(b2)を含む。

【0094】

本発明によれば、成分(b2)は、少なくとも1種のポリオレフィン(PO)である。本発明において「少なくとも1種のポリオレフィン(PO)」は、正確に1種のポリオレフィン(PO)、及び2種以上のポリオレフィン(PO)の混合物も意味する。

40

【0095】

ポリオレフィン(PO)は、それ自体公知であり、市販されている。それらは、通常、C₂~C₈-アルケンモノマーの重合によって、好ましくはC₂~C₄-アルケンモノマーの重合によって調製される。

【0096】

本発明との関連で、C₂~C₈-アルケンは、2~8個の炭素原子、及び少なくとも1個の炭素-炭素二重結合(C-C二重結合)を有する非置換又は少なくとも一置換の炭化水素を意味する。「少なくとも1個の炭素-炭素二重結合」は、正確に1個の炭素-炭素二重結合、及び2個以上の炭素-炭素二重結合も意味する。

【0097】

言い換えれば、C₂~C₈-アルケンは、2~8個の炭素原子を有する炭化水素が不飽和

50

であることを意味する。前記炭化水素は、分岐されていても、又は非分岐であってもよい。1個のC-C二重結合を有するC₂~C₈-アルケンの例は、エテン、プロペン、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-プロペン(=イソブチレン)、1-ペンテン、2-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンである。2個以上のC-C二重結合を有するC₂~C₈-アルケンの例は、アレン、1,3-ブタジエン、1,4-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(=イソプレン)である。

【0098】

前記C₂~C₈-アルケンが、1個のC-C二重結合を有する場合。それらのモノマーから調製される前記ポリオレフィン(PO)は、直鎖である。C₂~C₈-アルケン中に1個より多い二重結合が存在する場合、それらのモノマーから調製される前記ポリオレフィン(PO)は、架橋され得る。直鎖ポリオレフィン(PO)が好ましい。

10

【0099】

前記ポリオレフィン(PO)の調製中に異なるC₂~C₈-アルケンモノマーを用いて調製されるポリオレフィン(PO)コポリマーを使用することも可能である。

【0100】

好ましくは、前記ポリオレフィン(PO)は、ポリメチルペンテン、ポリ-1-ブテン、ポリイソブチレン、ポリエチレン及びポリプロピレンからなる群から選択される。ポリエチレン及びポリプロピレン、並びにそれらのコポリマーが特に好ましく、それらは当業者に公知であり、市販されている。

20

【0101】

前記ポリオレフィン(PO)は、当業者に公知の任意の重合プロセスによって、好ましくはフリーラジカル重合によって、例えば、エマルジョン重合、ビーズ重合、溶液重合又はバルク重合によって調製され得る。可能な開始剤は、前記モノマー、及び前記重合の種類にもよるが、ペルオキシ化合物、及びアゾ化合物等のフリーラジカル開始剤であり、一般に前記開始剤の量は、前記モノマーに基づいて、0.001~0.5質量%の範囲内である。

【0102】

[成分(b3)/さらなるポリマー(FP)]

本発明の目的のため、用語「成分(b3)」及び「さらなるポリマー(FP)」は、同義であり、本発明を通じて区別しないで使用される。

30

【0103】

本発明によれば、成分(b)、前記バインダー(B)は、2~40質量%の成分(b3)を含む。好ましい実施形態において、前記バインダー(B)は、前記バインダー(B)の総量に基づいて、5~30質量%の成分(b3)、特に好ましくは10~26質量%の成分(b3)を含む。

【0104】

本発明によれば、成分(b3)は、少なくとも1種のさらなるポリマー(FP)である。本発明において「少なくとも1種のさらなるポリマー(FP)」は、正確に1種のさらなるポリマー(FP)、及び2種以上のさらなるポリマー(FP)の混合物も意味する。

40

【0105】

既に上記で記載した通り、前記少なくとも1種のさらなるポリマー(FP)は、成分(b1)、前記ポリオキシメチレン(POM)、及び成分(b2)、前記ポリオレフィン(PO)とは異なる。

【0106】

本発明によれば、前記少なくとも1種のさらなるポリマー(FP)は、好ましくは、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリエポキシド、ポリアミド、ビニル芳香族ポリマー、ポリ(ビニルエステル)、ポリ(ビニルエーテル)、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)、及びそれらのコポリマーからなる群から選択される。

【0107】

50

したがって、本発明の別の対象は、混合物（M）の熱溶解フィラメント製造プロセスにおける使用方法であって、前記さらなるポリマー（FP）が、ポリエーテル、ポリウレタン、ポリエポキシド、ポリアミド、ビニル芳香族ポリマー、ポリ（ビニルエステル）、ポリ（ビニルエーテル）、ポリ（アルキル（メタ）アクリレート）、及びそれらのコポリマーからなる群から選択される少なくとも1種のさらなるポリマー（FP）である使用方法である。

【0108】

好ましくは、成分（b3）、前記少なくとも1種のさらなるポリマー（FP）は、ポリ（C₂~C₆-アルキレンオキシド）、脂肪族ポリウレタン、脂肪族非架橋エポキシド、脂肪族ポリアミド、ビニル芳香族ポリマー、脂肪族C₁~C₈カルボン酸のポリ（ビニルエステル）、C₁~C₈アルキルビニルエーテルのポリ（ビニルエーテル）、C₁₋₈-アルキルのポリ（アルキル（メタ）アクリレート）、及びそれらのコポリマーからなる群から選択される。

10

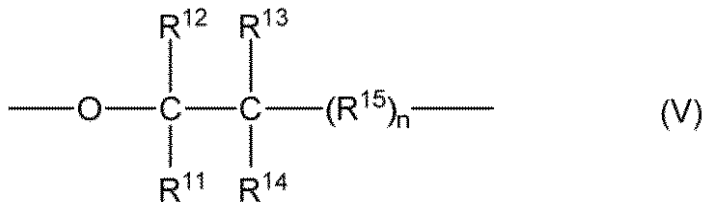
【0109】

好ましい少なくとも1種のさらなるポリマー（FP）は、以下にさらに詳細に説明される。

【0110】

ポリエーテルは、式（V）の繰り返し単位、

【化6】



20

【式中、

R¹¹~R¹⁴は、互いに独立してH、C₁~C₄-アルキル、及びハロゲン置換されたC₁~C₄-アルキルからなる群から選択され、

R¹⁵は、化学結合、(-CR^{15a}R^{15b}-)基、及び(-CR^{15a}R^{15b}O-)基からなる群から選択され、

30

式中、

R^{15a}及びR^{15b}は、互いに独立してH、及び非置換又は少なくとも一置換のC₁~C₄-アルキルからなる群から選択され、

式中、前記置換基は、F、Cl、Br、OH、及びC₁~C₄-アルキルからなる群から選択され、

nは、0、1、2、又は3である]

を含む。

【0111】

nが0の場合、R¹⁵は、隣接する炭素原子及び酸素原子の間の化学結合である。R¹⁵が(-CR^{15a}R^{15b}O-)基の場合、前記(-CR^{15a}R^{15b}O-)基の酸素原子(O)は、式（V）の他の炭素原子(C)と結合し、式（V）の酸素原子(O)とは結合しない。言い換えれば、式（V）は過酸化化合物を含まない。式（VI）についても同様である。

40

【0112】

典型的なポリエーテル及びそれらの調製は、当業者に公知である。

【0113】

本発明に従う好ましいポリエーテルは、例えばポリ（アルキレンオキシド）としても知られる、ポリ（アルキレングリコール）である。

【0114】

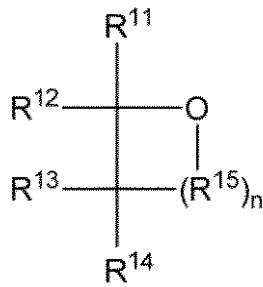
ポリアルキレンオキシド及びそれらの調製は、当業者に公知である。それらは、通常、水、及び二価又は多価アルコールの環状エーテル、すなわち一般式（VI）のアルキレン

50

オキシドとの相互作用によって合成される。前記反応は、酸又は塩基触媒によって触媒される。前記反応は、一般式(VI)の環状エーテルのいわゆる開環重合である。

【0115】

【化7】



(VI)

10

[式中、

$R^{11} \sim R^{15}$ は、一般式(V)のために上記で定義された同じ意味を有する。]

【0116】

本発明に従う前記好ましいポリ(アルキレンオキシド)は、前記環中に2~6個の炭素原子を有する前記一般式(VI)のモノマーに由来する。言い換えれば、好ましくは、前記ポリ(アルキレンオキシド)はポリ($C_2 \sim C_6$ -アルキレンオキシド)である。1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキセパン及びテトラヒドロフラン(IUPAC名:オキソラン)からなる群から選択されるモノマーに由来するポリ(アルキレンオキシド)が特に好ましい。言い換えれば、特に好ましくは、前記ポリ(アルキレンオキシド)は、ポリ-1,3-ジオキソラン、ポリ-1,3-ジオキセパン及びポリテトラヒドロフランからなる群から選択される。

20

【0117】

一実施形態において、前記ポリ(アルキレンオキシド)は、OH末端基を含み得る。別の実施形態において、前記ポリ(アルキレンオキシド)のOH-末端基の少なくとも一部は、キャッピングされている。OH-末端基のキャッピング方法は、当業者に公知である。例えば、前記OH-末端基は、エーテル化又はエステル化によってキャッピングされる。

30

【0118】

前記ポリ(アルキレンオキシド)の重量平均分子量は、好ましくは1000~150000g/mol、特に好ましくは1500~120000g/molの範囲、さらに好ましくは2000g/mol~100000g/molの範囲である。

【0119】

ポリウレタンは、カルバメート単位を有するポリマーである。ポリウレタン及びそれらの調製は、当業者に公知である。

【0120】

本発明においては、脂肪族ポリウレタンが好ましい。それらは、例えば、脂肪族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリヒドロキシ化合物の重付加によって調製され得る。ポリイソシアネートの内、一般式(VII)のジイソシアネート、

40

【化8】



(VII),

[式中、

R^7 は、置換又は非置換の $C_2 \sim C_{20}$ -アルキレン、又は $C_4 \sim C_{20}$ -シクロアルキレンであり、式中、前記置換基は、F、Cl、Br、及び $C_1 \sim C_6$ -アルキルからなる群から選択される]

が好ましい。

50

【0121】

好ましくは、 R^7 は置換又は非置換の $C_2 \sim C_{12}$ -アルキレン、又は $C_6 \sim C_{15}$ -シクロアルキレンである。

【0122】

本発明との関連で、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキレン等の定義は、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルカンジイルを意味する。前記 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキレンは、2個の自由原子価、及び1~20個の炭素原子数を有する炭化水素である。本発明に従う $C_1 \sim C_{20}$ -アルキレンは、分岐されていても、又は非分岐であってもよい。

【0123】

本発明との関連で、 $C_4 \sim C_{20}$ -シクロアルキレン等の定義は、 $C_4 \sim C_{20}$ -シクロアルカンジイルを意味する。 $C_4 \sim C_{20}$ -シクロアルキレンは、2個の自由原子価、及び4~20個の炭素原子数を有する環状炭化水素である。2個の自由原子価、環状及び直鎖成分、並びに4~20個の炭素原子数を有する炭化水素も同様にこの定義に該当する。

10

【0124】

好ましいジイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 2-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン及びイソホロンジイソシアネート(IUPAC名: 5-イソシアナト-1-(イソシアナトメチル)-1, 3, 3-トリメチル-シクロヘキサン)からなる群から選択される。

20

【0125】

前記ジイソシアネートは、オリゴマー、例えば二量体又は三量体形態で使用されてもよい。ポリイソシアネートの代わりに、上記のイソシアネートから、例えば、フェノール又はカプロラクタムの付加反応によって得られる慣例のブロック化ポリイソシアネートを使用することも可能である。

【0126】

前記脂肪族ポリウレタンの調製のために適切なポリヒドロキシ化合物は、例えば、ポリエステル、ポリエーテル、ポリエステルアミド若しくはポリアセタール、又はそれらの混合物である。

【0127】

前記ポリウレタンの調製のために適切な鎖延長剤は、低分子量ポリオール、特にジオール及びポリアミン、特にジアミン又は水である。

30

【0128】

前記ポリウレタンは、好ましくは熱可塑性で、したがって本質的に非架橋であり、すなわち、それらは分解の著しい兆候なしに繰り返して融解され得る。それらの低下した比粘度は、ジメチルホルムアミド中、30 で測定され、一般に0.5~3 dl/g、好ましくは1~2 dl/gである。

【0129】

ポリエポキシドは、少なくとも2個のエポキシ基を含む。前記エポキシ基は、グリシジル基又はオキシラン基としても知られている。「少なくとも2個のエポキシ基」は、正確に2個のエポキシ基、及び3個以上のエポキシ基を意味する。

40

【0130】

ポリエポキシド及びそれらの調製は、当業者に公知である。例えば、ポリエポキシドは、エピクロロヒドリン(IUPAC名: クロロメチルオキシラン)と、ジオール、ポリオール又はジカルボン酸との反応によって調製される。この方法で調製されたポリエポキシドは、エポキシ末端基を有するポリエーテルである。

【0131】

ポリエポキシドを調製するための別の可能性は、グリシジル(メタ)アクリレート(IUPAC名: オキシラン-2-イルメチル-2-メチルプロプ-2-エノート)と、ポリオレフィン又はポリアクリレートとの反応である。この結果、エポキシ末端基を有する

50

ポリオレフィン又はポリアクリレートが得られる。

【0132】

好ましくは、脂肪族非架橋のポリエポキシドが使用される。エピクロロヒドリン及び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)のコポリマーが特に好ましい。

【0133】

成分(b3)(少なくとも1種のさらなるポリマー(FP)はまた、ポリアミドを含み得る。脂肪族ポリアミドが好ましい。

【0134】

適切なポリアミドの固有粘度は、一般に150~350ml/g、好ましくは180~275ml/gである。ここで、固有粘度は、ISO307に従って、96質量%硫酸中0.5質量%の前記ポリアミド溶液から25で測定される。

10

【0135】

好ましいポリアミドは、半結晶質又は非晶質ポリアミドである。

【0136】

成分(b3)として適切なポリアミドの例は、7~13環員を有するラクタムに由来するものである。他の適切なポリアミドは、ジカルボン酸とジアミンとの反応によって得られるものである。

【0137】

ラクタムに由来するポリアミドの言及され得る例は、ポリカプロラクタム由来の、ポリカプリラクタム由来の、及び/又はポリラウロラクタム由来のポリアミドである。

20

【0138】

ジカルボン酸及びジアミンから得られるポリアミドが使用される場合、使用され得るジカルボン酸は、6~14個の炭素原子、好ましくは6~10個の炭素原子を有するアルカンジカルボン酸である。芳香族ジカルボン酸も適切である。

【0139】

ここで、ジカルボン酸として言及され得る例は、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、さらにはテレフタル酸及び/又はイソフタル酸である。

【0140】

適切なジアミンの例は、4~14個の炭素原子を有するアルカンジアミン、特に6~8個の炭素原子を有するアルカンジアミン、さらには、例えば、m-キシリレンジアミン、ジ(4-アミノフェニル)メタン、ジ(4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ジ(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ジ(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、1,5-ジアミノ-2-メチルペンタン等の芳香族ジアミンである。

30

【0141】

他の適切なポリアミドは、2種以上の上記及び下記モノマーの共重合によって得られるもの、並びに複数のポリアミドの任意の所望の混合比での混合物である。

【0142】

好ましいポリアミドは、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリヘキサメチレンセバカアミド、及びポリカプロラクタム、さらには特に75~95質量%のカプロラクタム単位の比率を有するナイロン-6/6,6である。

40

【0143】

ナイロン-6の、他のポリアミドとの、特にナイロン-6/6,6(PA6/66)との混合物が特に好ましく、80~50質量%のPA6、及び20~50質量%のPA6/66の混合物であって、前記PA6/66が前記混合物中の前記PA6/66の総質量に基づいて、75~95質量%のカプロラクタム単位を含む混合物が特に好ましい。

【0144】

以下の非排他的なリストは、上記のポリアミド、及び他の適切なポリアミド、並びに含まれるモノマーを含む。

【0145】

50

ABポリマー：

PA4 ピロリドン
 PA6 - カプロラクタム
 PA7 エナントラクタム
 PA8 カプリロラクタム
 PA9 9 - アミノペラルゴン酸
 PA11 11 - アミノウンデカン酸
 PA12 ラウロラクタム

【0146】

AA / BBポリマー：

PA46	テトラメチレンジアミン、アジピン酸	10
PA66	ヘキサメチレンジアミン、アジピン酸	
PA69	ヘキサメチレンジアミン、アゼライン酸	
PA610	ヘキサメチレンジアミン、セバシン酸	
PA612	ヘキサメチレンジアミン、デカンジカルボン酸	
PA613	ヘキサメチレンジアミン、ウンデカンジカルボン酸	
PA1212	1, 12 - ドデカンジアミン、デカンジカルボン酸	
PA1313	1, 13 - ジアミノトリデカン、ウンデカンジカルボン酸	
PA6T	ヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸	
PAMXD6	m - キシレンジアミン、アジピン酸	20
PA6I	ヘキサメチレンジアミン、イソフタル酸	
PA6-3-T	トリメチルヘキサメチレンジアミン、テレフタル酸	
PA6/6T	(PA6及びPA6T参照)	
PA6/66	(PA6及びPA66参照)	
PA6/12	(PA6及びPA12参照)	
PA66/6/610	(PA66、PA6及びPA610参照)	
PA6I/6T	(PA6IおよびPA6T参照)	
PAPACM6	ジアミノジシクロヘキシルメタン、アジピン酸	
PAPACM12	ジアミノジシクロヘキシルメタン、ラウロラクタム	
PA6I/6T/PACM	PA6I/6T + ジアミノジシクロヘキシルメタンとして	30
PA12/MACMI	ラウロラクタム、ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン、イソフタル酸	
PA12/MACMT	ラウロラクタム、ジメチルジアミノジシクロヘキシルメタン、テレフタル酸	
PAPDA-T	フェニレンジアミン、テレフタル酸	

【0147】

好ましいポリアミドは、PA6、PA66及びPAPACM6である。

【0148】

ビニル芳香族ポリマーは、モノマー単位として非置換又は少なくとも一置換のスチレンを有するポリオレフィンである。適切な置換基は、例えば、C₁~C₆-アルキル、F、Cl、Br及びOHである。好ましいビニル芳香族ポリマーは、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、並びにアクリルエステル、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群から選択される30質量%以下のモノマーを有するそれらのコポリマーからなる群から選択される。

【0149】

ビニル芳香族ポリマーは市販されており、当業者に公知である。これらのポリマーの調製も当業者に公知である。

【0150】

好ましくは、前記ビニル芳香族ポリマーは、フリーラジカル重合によって、例えば、エマルジョン重合、ビーズ重合、溶液重合又はバルク重合によって調製される。可能な開始

剤は、前記モノマー、及び前記重合の種類にもよるが、ペルオキシ化合物、及びアゾ化合物等のフリーラジカル開始剤であり、一般に前記開始剤の量は、前記モノマーに基づいて、0.001～0.5質量%の範囲内である。

【0151】

ポリ(ビニルエステル)及びそれらの調製は、当業者に公知である。ポリ(ビニルエステル)は、好ましくはビニルエステルの重合によって調製される。本発明の好ましい実施形態において、前記ビニルエステルは、脂肪族 $C_1 \sim C_6$ カルボン酸のビニルエステルである。好ましいモノマーは、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニルである。これらのモノマーは、ポリ(ビニルアセテート)及びポリ(ビニルプロピオネート)ポリマーを形成する。

【0152】

ポリ(ビニルエーテル)は、ビニルエーテルモノマーの重合によって調製される。ポリ(ビニルエーテル)及びそれらの調製は、当業者に公知である。好ましい実施形態において、前記ビニルエーテルは、脂肪族 $C_1 \sim C_8$ アルキルエーテルのビニルエーテルである。好ましいモノマーは、前記重合中にポリ(メチルビニルエーテル)及びポリ(エチルビニルエーテル)を形成するメチルビニルエーテル及びエチルビニルエーテルである。

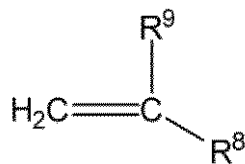
【0153】

好ましくは、前記ポリ(ビニルエーテル)は、フリーラジカル重合によって、例えば、エマルション重合、ビーズ重合、溶液重合、懸濁重合又はバルク重合によって調製される。可能な開始剤は、前記モノマー、及び前記重合の種類にもよるが、ペルオキシ化合物、及びアゾ化合物等のフリーラジカル開始剤であり、一般に前記開始剤の量は、前記モノマーに基づいて、0.001～0.5質量%の範囲内である。

【0154】

本発明において、ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)は、ポリ(アルキルアクリレート)、ポリ(アルキルメタアクリレート)及びそれらのコポリマーを含む。ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)は、式(VIII)、

【化9】



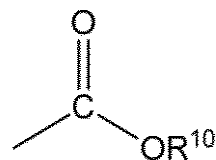
(VIII)

[式中、

R^8 は、H、及び $C_1 \sim C_8$ -アルキルから成る群から選択され、且つ

R^9 は、式(IX)、

【化10】



(IX),

[式中、

R^{10} は、 $C_1 \sim C_{14}$ -アルキルである]

の基である]

のモノマーに由来する単位を含む。

【0155】

好ましくは、 R^8 は、H、及び $C_1 \sim C_4$ -アルキルから成る群から選択され、特に好ましくは、 R^8 は、H、又はメチルである。好ましくは、 R^{10} は、 $C_1 \sim C_8$ -アルキルであり、特に好ましくは、 R^{10} は、メチル又はエチルである。

【0156】

式(VIII)におけるR⁸がHであり、R⁹が式(IX)の基であり、式(IX)におけるR¹⁰がメチルである場合、前記式(VIII)のモノマーは、メチルアクリレートである。

【0157】

式(VIII)におけるR⁸がHであり、R⁹が式(IX)の基であり、式(IX)におけるR¹⁰がエチルである場合、前記式(VIII)のモノマーは、エチルアクリレートである。

【0158】

式(VIII)におけるR⁸がメチルであり、R⁹が式(IX)の基である場合、前記式(VIII)のモノマーは、メタクリル酸エステルである。

10

【0159】

ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)は、モノマーとして、それぞれ前記ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)の総量に基づいて、好ましくは40~100質量%のメタクリル酸エステル、特に好ましくは70~100質量%のメタクリル酸エステル、さらに好ましくは80~100質量%のメタクリル酸エステルを含む。

【0160】

別の好ましい実施形態において、前記ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)は、モノマーとして、それぞれ前記ポリ(アルキル(メタ)アクリレート)の総量に基づいて、20~100質量%のメチルアクリレート、エチルアクリレート又はそれらの混合物、好ましくは40~100質量%のメチルアクリレート、エチルアクリレート又はそれらの混合物、特に好ましくは50~100質量%のメチルアクリレート、エチルアクリレート又はそれらの混合物を含む。

20

【0161】

そのような、さらなるモノマーを有する又は有さない式(VIII)のモノマーのポリマーは、従来の、好ましくはフリーラジカル重合、例えば、エマルジョン重合、ビーズ重合、溶液重合又はバルク重合において調製され得る(Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 3rd Ed., Vol. 1., pp. 330-342, Vol. 18, pp. 720-755, J. Wiley; H. Rauch-Puntigam, Th. Volker, Acryl- und Methacrylverbindungen参照)。可能な開始剤は、前記モノマー、及び前記重合の種類にもよるが、ペルオキシ又はペルオキシ化合物、及びアゾ化合物等のフリーラジカル開始剤である。一般に前記開始剤の量は、前記モノマーに基づいて、0.001~0.5質量%の範囲内である。

30

【0162】

エマルジョン重合のための適切な開始剤は、例えば、ペルオキシ二硫酸塩、及びバルク重合のための酸化還元系であり、ジベンゾイルペルオキシド又はジラウロイルペルオキシド等のペルオキシドだけでなく、例えばアゾビスイソブチロジニトリル等のアゾ化合物であり、溶液重合又はビーズ重合の場合も同様である。前記分子量は、従来の調整剤、特にメルカプタン、例えばドデシルメルカプタンを使用して調整され得る。

40

【0163】

好ましくは、前記重合は、高温、例えば50 超で実施される。前記重量平均分子量(M_w)は、一般に2000~5000000g/mol、好ましくは20000~3000000g/molの範囲内である(光散乱による測定; HoubenWeyl, Methoden der Org. Chemie, 4th edition, Volume 14/1, Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1961参照)。

【0164】

当業者は、前記成分(b1)、(b2)及び(b3)の調製用の上記のモノマーが、前記重合反応中にそれらの構造において変化を受け得ることを知っている。その結果として

50

、前記ポリマーの前記構造単位は、それらの由来となる前記モノマーとは同一ではない。しかしながら、当業者は、どのモノマーが、前記ポリマーのどの構造単位に対応するかを知っている。

【0165】

熱溶解フィラメント製造による調合又は加工条件下で、成分(b1)、前記ポリオキシメチレン(POM)と、成分(b3)、前記少なくとも1種のさらなるポリマー(FP)との間で、実質的にアセタール交換は生じず、すなわち、実質的にモノマー単位の交換は行われない。

【0166】

[成分(c)/分散剤]

本発明の目的のため、用語「成分(c)」及び「分散剤」は、同義であり、本発明を通じて区別しないで使用される。

【0167】

本発明の一実施形態において、前記混合物(M)は、0~5体積%の成分(c)を含む。好ましい実施形態において、前記混合物(M)は、それぞれ前記混合物(M)の総体積に基づいて、0.1~4体積%の成分(c)、特に好ましくは1~3体積%の成分(c)を含む。

【0168】

成分(c)として、少なくとも1種の分散剤が使用され得る。本発明によれば、「少なくとも1種の分散剤」は、正確に1種の分散剤、及び2種以上の分散剤の混合物も意味する。

【0169】

前記分散剤は、公知の分散剤の中から選択され得る。例としては、200~600g/molの低分子量を有するオリゴマーポリエチレンオキシド、ステアリン酸、ステアラミド、ヒドロキシステアリン酸、脂肪族アルコール、脂肪族アルコールスルホネート、及びエチレンオキシド及びプロピレンオキシドのブロックコポリマー、さらには特に好ましくはポリイソブチレンである。

【0170】

[三次元物体の製造方法]

成分(a)、成分(b)及び任意に成分(c)を含む前記混合物(M)に関する上記の実施形態及び好ましい形態は、三次元物体を製造するプロセスに同様に適用される。

【0171】

前記三次元物体の製造のための熱溶解フィラメント製造プロセスは、当該技術水準において周知であり、上記の引用文献に詳細に説明されている。前記熱溶解フィラメント製造プロセスは、3次元印刷(3D-printing)プロセスとしても命名されている。

【0172】

したがって、本発明の別の対象は、熱溶解フィラメント製造プロセスによる三次元素地の製造方法であって、

i) 本発明の混合物(M)をノズルへ供給する工程、
 ii) 前記混合物(M)を温度(T_M)に加熱する工程、
 iii) 前記混合物(M)を、積層造形技術を用いてビルドチャンバー内に積層し前記三次元素地を形成する工程、
 を含む方法である。

【0173】

工程(i)によれば、前記混合物(M)が、ノズルへ供給される。通常、前記混合物(M)は、固体状態でノズルへ供給される。それは、フィラメントの形態、及び粒状又は粉末状の形態で供給され得る。前記混合物(M)は、上記の成分を含む。製造される前記三次元物体が、金属合金を含む場合、前記混合物(M)は、既に調製された金属合金の粉末、又は個々の金属合金の成分、すなわち、上述した金属及び他の元素の粉末の混合物のいずれかを含み得る。その後、前記金属合金は、前記三次元物体の製造中に形成される。

10

20

30

40

50

【0174】

前記フィラメント、粒状物、粉末の調製方法は、当該技術水準においてに周知である。

【0175】

工程(i i)によれば、前記混合物(M)は、温度(T_M)に加熱される。前記温度(T_M)は、前記バインダー(B)の融点より高い。前記バインダー(B)の融点の測定方法は、当業者に公知である。例えば、前記バインダーの融点は、示差走査熱量測定(DSC)によって測定され得る。

【0176】

本発明に従う好ましい実施形態において、工程(i i)では、混合物(M)が、前記バインダー(B)の融点より、少なくとも1、好ましくは少なくとも5、特に好ましくは10高い温度(T_M)に加熱される。

10

【0177】

別の好ましい実施形態において、前記混合物(M)は、140~240、好ましくは160~220の範囲の温度に加熱される。

【0178】

したがって、本発明の別の対象は、前記三次元素地の製造方法であって、工程(i i)における前記温度(T_M)が、140~240である方法である。

【0179】

工程(i i i)によれば、前記混合物(M)は、積層造形技術を用いてビルドチャンパー内に積層される。前記ビルドチャンパーの温度は、通常30~100、好ましくは40~90、特に好ましくは50~80の範囲である。

20

【0180】

前記熱溶解フィラメント製造プロセスは、例えば、熱成形可能な材料の不連続な液滴の逐次的な発射(discharging)によって実施され得る。前記熱成形可能な材料は、流体相中で可塑化され、時間測定できる少なくとも1個の発射ユニットを有する材料貯蔵部中へ導入される。そこから、前記材料は、発射ユニットによって、物体用の物体キャリアの方向に滴状に発射され、前記物体キャリア及び出口開口部は、空間における相互の関連で、前記液滴形状に影響を与えるために、相対空間で移動され得る。前記液滴の生成は、前記発射ユニットからの前記液滴の発射中、及び前記物体の製造中の前記三次元物体への前記液滴の塗布中に、反対方向に相対空間を交互に変化させることによって支持される。このプロセスは、WO2012/028308に記載される。

30

【0181】

言い換えれば、本発明の方法の工程(i)~(i i i)において、混合物(M)は、一般に、最初は固体状態で存在し、その後融解され、印刷され、前記混合物(M)を含む三次元物体を形成する。このように製造された三次元物体は、「三次元素地」とも称される。

【0182】

本発明の一実施形態において、処理工程(i i i)に続いて、前記バインダー(B)の少なくとも一部を前記三次元素地から除去する処理工程(i v)が行なわれる。前記バインダー(B)の少なくとも一部の除去は、脱バインダーとも称される。本発明の目的のため、用語「処理工程(i v)」及び「脱バインダー」は、同義であり、本発明を通じて区別しないで使用される。

40

【0183】

したがって、本発明の別の対象は、前記三次元素地の製造方法であって、工程(i i i)に続いて、前記バインダー(B)の少なくとも一部を前記三次元素地から除去し、三次元褐色体を形成する工程(i v)を行なう方法である。

【0184】

前記バインダー(B)の一部の除去の後、結果として得られる三次元物体は、「三次元褐色体」と称される。前記三次元褐色体は、前記無機粉末(IP)及び前記脱バインダー中に除去されなかった前記バインダー(B)の画分を含む。当業者は、無機粉末(IP)

50

としてセラミック材料を含む三次元褐色体は、三次元白色体とも称されることを知っている。しかしながら、本発明の目的のため、用語「三次元褐色体」及び「三次元白色体」は、同義で、区別しないで使用される。

【0185】

処理工程(i v)において少なくとも一部のバインダー(B)を除去するため、前記熱溶解フィラメント製造プロセスによって得られた前記三次元素地は、好ましくは大気を含む気体の酸で処理される。適切なプロセスは、例えばUS 2009/0288739及びUS 5,145,900に記載される。この処理工程(i v)は、本発明によれば、好ましくは前記バインダー(B)の融解温度より低い温度で実施される。処理工程(i v)は、好ましくは前記バインダー(B)の融点より少なくとも1 低い、好ましくは前記バインダー(B)の融点より少なくとも5 低い、特に好ましくは前記バインダー(B)の融点より少なくとも10 低い温度で実施される。

10

【0186】

したがって、本発明の別の対象は、前記三次元素地の製造方法であって、工程(i v)において、前記バインダー(B)を、前記バインダー(B)の融点より低い温度で除去する方法である。

【0187】

一般に、前記処理工程(i v)は、20~180 、特に好ましくは100~150 の範囲の温度で実施される。好ましくは、処理工程(i v)は、0.1~24時間、特に好ましくは0.5~12時間の期間で実施される。

20

【0188】

必要な処理時間は、前記処理温度、及び前記処理雰囲気中の酸濃度、並びに前記三次元物体の大きさに依存する。

【0189】

したがって、本発明の別の対象は、前記三次元素地の製造方法であって、工程(i v)において、前記バインダー(B)を、酸処理によって除去する方法である。

【0190】

本発明の処理工程(i v)のための適切な酸は、例えば、室温で気体であるか、又は前記処理温度以下で気化され得る無機酸である。例としては、ハロゲン化水素及び硝酸である。ハロゲン化水素は、フッ化水素、塩化水素、臭化水素及びヨウ化水素である。適切な有機酸は、大気圧で130 未満の沸点を有するものであり、例えば、ギ酸、酢酸又はトリフルオロ酢酸、並びにそれらの混合物である。より低沸点の酸及び/又は水との混合物として投与される場合、130 より高い沸点を有する酸、例えばメタンスルホン酸も、処理工程(i v)において利用され得る。処理工程(i v)のための好ましい酸は、硝酸、10質量%シュウ酸水溶液、又は50体積%のメタンスルホン酸の水混合物である。

30

【0191】

さらに、BF₃及びその無機エーテルとの付加体を、酸として使用することができる。

【0192】

キャリアガスが使用される場合、前記キャリアガスは、一般に、事前に前記酸に通され、前記酸が負荷(load)されている。このようにして酸が負荷されている前記キャリアガスは、次いで処理工程(i v)を実施する温度にされる。この温度は、有利には、酸の凝縮を避けるため負荷温度よりも高い。好ましくは、処理工程(i v)を実施する前記温度は、前記負荷温度よりも、少なくとも1 、特に好ましくは少なくとも5 、最も好ましくは少なくとも10 高い。

40

【0193】

計量装置を用いて酸を前記キャリアガス中に混合し、前記酸がもはや凝縮し得ないような温度に前記ガスを加熱することが好ましい。好ましくは、前記温度は、前記酸及び/又は前記キャリアガスの昇華及び/又は気化温度よりも、少なくとも1 、特に好ましくは少なくとも5 、最も好ましくは少なくとも10 高い。

【0194】

50

前記キャリアガスは一般に、前記脱バインダー工程の反応条件下で不活性である任意のガスである。本発明に従う好ましいキャリアガスは、窒素である。

【0195】

前記脱バインダーは、好ましくは、前記バインダー(B)の前記ポリオキシメチレン(POM)、成分(b1)が、成分(b1)の総質量に基づいて、少なくとも80質量%、好ましくは少なくとも90質量%、特に好ましくは少なくとも95質量%の程度で除去されるまで継続される。これは、例えば、前記質量減少の高さで確認され得る。

【0196】

前記脱バインダー工程の温度で、前記三次元素地中に含まれる前記無機粉末(IP)が、化学的及び/又は物理的反応を受け得ることは、当業者に公知である。特に、前記無機粉末(IP)の粒子は、融合し得、前記無機粉末は、固体状態の相転移を受け得る。

10

【0197】

前記バインダー(B)についても同様である。前記脱バインダー工程中に、前記バインダー(B)の組成は変化し得る。

【0198】

その結果として、本発明の一実施形態において、処理工程(iv)で得られた前記三次元素地に含まれる前記無機粉末(IP)及び又は前記バインダー(B)は、処理工程(iii)で得られた前記三次元褐色体に含まれる前記無機粉末(IP)及び又は前記バインダー(B)とは異なる。

【0199】

処理工程(iv)に続いて、前記三次元褐色体を焼結する処理工程(v)が行われ得る。処理工程(v)は焼結(sintering)とも称される。本発明の目的のため、用語「処理工程(V)」及び「焼結」は、同義であり、本発明を通じて区別しないで使用される。

20

【0200】

したがって、本発明の別の対象は、前記三次元素地の製造方法であって、工程iv)に続いて、前記三次元褐色体を焼結し、三次元焼結体を形成する方法である。

【0201】

前記焼結後、前記三次元物体は三次元焼結体である。前記三次元焼結体は、前記無機粉末(IP)を含み、本質的に前記バインダー(B)を含まない。

【0202】

本発明によれば、「本質的に前記バインダー(B)を含まない」は、前記三次元焼結体が、前記三次元焼結体の総体積に基づいて、5体積%未満、好ましくは2体積%未満、特に好ましくは0.5体積%未満、最も好ましくは0.01体積%未満のバインダー(B)を含むことを意味する。

30

【0203】

前記焼結処理中に前記無機粉末(IP)が共に焼結され、焼結無機粉末が生成されることは、当業者に知られている。さらに、前記焼結処理中に前記無機粉末(IP)は、化学的及び/又は物理的反応を受け得る。その結果として、前記三次元褐色体に含まれる前記無機粉末(IP)は、通常、前記三次元焼結体に含まれる前記焼結無機粉末とは異なる。

【0204】

本発明の一実施形態において、処理工程(iv)の後、処理工程(v)の前に、処理工程(iv)で得られた前記三次元褐色体は、好ましくは0.1~12時間、特に好ましくは0.3~6時間、好ましくは250~700、特に好ましくは250~600の温度で加熱され、前記残余のバインダー(B)を完全に除去する。

40

【0205】

処理工程(v)中の前記温度、並びに前記期間及び前記雰囲気は、成分(a)として前記混合物(M)に含まれる前記無機粉末に依存する。前記焼結処理の温度プログラム、前記期間及び前記雰囲気は、一般に、成分(a)として前記混合物(M)に含まれ得る前記無機粉末(IP)の要求に適應する。処理工程(v)のための適切な条件は、当業者に公知である。

50

【 0 2 0 6 】

一般に、処理工程（v）は、前記無機粉末（IP）及び前記バインダー（B）に関して不活性であるガスの雰囲気下で実施される。典型的な不活性ガスは、例えば、窒素及び/又はアルゴンである。

【 0 2 0 7 】

前記混合物（M）に含まれる前記無機粉末（IP）にもよるが、空气中、真空下、又は水素雰囲気下で処理工程（v）を実施することも可能である。

【 0 2 0 8 】

処理工程（v）における温度は、一般に、750～1600、好ましくは800～1500、特に好ましくは850～1450の範囲である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	3/00	(2018.01)	C 0 8 K 3/00
B 3 3 Y	10/00	(2015.01)	B 3 3 Y 10/00
B 3 3 Y	70/00	(2020.01)	B 3 3 Y 70/00
C 0 4 B	35/634	(2006.01)	C 0 4 B 35/634 4 0 0

前置審査

- (72)発明者 ネシュトレ, ニコラオス
ドイツ、6 9 1 2 3 ハイデルベルク、ヴィピロヴェーク 2
- (72)発明者 エルマン, マリー - クレール
ドイツ、6 8 1 6 1 マンハイム、コリニシュトラッセ 5、ヴェーハーエヌゲー . ヌマー 1 4
1 1
- (72)発明者 シュミット, クリス
アメリカ合衆国、9 1 3 4 4、グラナダ ヒルズ、ダニューブ アベニュー 1 0 3 5 4

審査官 正 知晃

- (56)参考文献 特表2 0 0 9 - 5 4 2 8 8 0 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 7 1 1 9 0 (J P , A)
特表2 0 0 4 - 5 3 2 7 5 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
B 2 9 C 6 4 / 0 0 - 6 4 / 4 0
B 3 3 Y 7 0 / 0 0