

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6981964号
(P6981964)

(45) 発行日 令和3年12月17日(2021.12.17)

(24) 登録日 令和3年11月22日(2021.11.22)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 9 C 64/106 (2017.01)	B 2 9 C 64/106
B 2 9 C 64/112 (2017.01)	B 2 9 C 64/112
B 2 9 C 64/118 (2017.01)	B 2 9 C 64/118
B 2 9 C 64/153 (2017.01)	B 2 9 C 64/153
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)	B 3 3 Y 10/00

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-509563 (P2018-509563)
 (86) (22) 出願日 平成28年9月9日(2016.9.9)
 (65) 公表番号 特表2018-526248 (P2018-526248A)
 (43) 公表日 平成30年9月13日(2018.9.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/050933
 (87) 国際公開番号 W02017/044735
 (87) 国際公開日 平成29年3月16日(2017.3.16)
 審査請求日 令和1年8月26日(2019.8.26)
 (31) 優先権主張番号 62/216,476
 (32) 優先日 平成27年9月10日(2015.9.10)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 590001418
 ダウ シリコーンズ コーポレーション
 アメリカ合衆国 48686-0994
 ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ
 ルツバーグ ロード 2200
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100133400
 弁理士 阿部 達彦
 (72) 発明者 ザカリー・ミルロイ
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48640
 ミッドランド ウェスト・メドブルー
 ク・ドライブ 406

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性シリコーン組成物を用いた3Dプリンティングの方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

3次元(3D)物品を形成する方法であって、前記方法は、

I) 第1の熱可塑性シリコーン組成物を3Dプリンターによってプリントし、少なくとも部分的に固化した層を形成する工程と、

II) 第2の熱可塑性シリコーン組成物を、前記少なくとも部分的に固化した層の上に、前記3Dプリンターによってプリントし、後続の少なくとも部分的に固化した層を形成する工程と、を含み、

前記第1及び第2の熱可塑性シリコーン組成物は、互いに同一であるか又は異なっており、

前記第1及び/又は第2の熱可塑性シリコーン組成物が、熱可塑性シリコーンポリマー組成物を含み、前記熱可塑性シリコーンポリマー組成物は、ポリ(ジメチルシロキサン-c o -ジフェニルシロキサン)、ポリシルフェニレン、ポリ(シルフェニレン-ジメチルシロキサン)、ポリ(フェニルメチルシロキサン-c o -ジフェニルシロキサン)、シリコーン-ポリウレタンコポリマー、シリコーン-ポリアミドコポリマー、シリコーン-ポリエーテルイミドコポリマー、シリコーン-ポリスルホンコポリマー、シリコーン-ポリエステルコポリマー、シリコーン-ポリエーテルケトンコポリマー、シリコーン-ポリアクリレートコポリマー、シリコーン-ポリビニルコポリマー、シリコーン-ポリ尿素コポリマー、シリコーン-ポリフェニレンコポリマー、シリコーン-ポリスルフィドコポリマー、シリコーン-ポリエーテルコポリマー、シリコーン-ポリホスファゼンコポリマー、

シリコーン - ポリ炭水化物コポリマー又は糖シロキサン、シリコーン - ポリオレフィンコポリマー又はシリコーンワックス、シリコーン - ポリペプチドコポリマーから選択されるシリコーンコポリマーを含むか、

前記第 1 及び / 又は第 2 の熱可塑性シリコーン組成物が、シリコーンホットメルト組成物を含むか、又は

前記第 1 及び / 又は第 2 の熱可塑性シリコーン組成物が、動的加硫によって形成された熱可塑性シリコーン加硫物組成物を含む、方法。

【請求項 2】

前記第 1 及び第 2 の熱可塑性シリコーン組成物が同一である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 1 及び / 又は第 2 の熱可塑性シリコーン組成物が、前記シリコーンホットメルト組成物を含み、前記シリコーンホットメルト組成物は非硬化性であり、前記シリコーンホットメルト組成物は、i) シリコーン流体及び / 若しくはオルガノポリシロキサン、ii) シリコーン樹脂及び / 若しくはオルガノポリシロキサン、又は iii) i) 及び ii) の両方を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 及び / 又は第 2 の熱可塑性シリコーン組成物が、前記シリコーンホットメルト組成物を含み、前記シリコーンホットメルト組成物は硬化性であり、かつ前記シリコーンホットメルト組成物は湿気硬化性組成物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 1 及び / 又は第 2 の熱可塑性シリコーン組成物が、前記熱可塑性シリコーン加硫物組成物を含み、前記熱可塑性シリコーン加硫物組成物は、(A) 熱可塑性ポリマーと、(B) 前記熱可塑性ポリマー(A)中に分散されたシリコーンエラストマーとを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

i) 前記熱可塑性ポリマー(A)が、有機物であり、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリアミド、ポリイミド、ポリケトン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリオキシド、ポリアミン、ポリシリレン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリアクリレート、ポリスルフィド、ポリチオフェン、ポリホスファゼン、ポリフェニレン、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサジン、ポリベンゾチアゾール、ポリカルボラン、ポリスルホン、ポリ無水物、ポリスルホンアミド、ポリ炭水化物、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリビニル、ポリビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ芳香族、ポリジエン、ポリダイン、ポリペプチド、ポリアミド - ポリエーテル、スチレン系ブロックコポリマー、アイオノマー、ポリ(エチレン - ビニルアセテート)、アクリロニトリルブタジエンスチレン、及びこれらのコポリマーから選択されるか、

ii) 前記シリコーンエラストマー(B)が、(B1) 1分子当たり平均で少なくとも 2 個のケイ素結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと、(B2) 1分子当たり平均で少なくとも 2 個のケイ素結合水素原子を有する有機ケイ素化合物と、(C) ヒドロシリル化触媒との加硫生成物を含み、前記熱可塑性シリコーン加硫物組成物は再加工可能であるか、又は

iii) i) 及び ii) の両方である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

i) 前記熱可塑性ポリマー(A)がポリウレタンであるか、ii) 前記オルガノポリシロキサン(B1)が実質的に直鎖のジオルガノポリシロキサンを含むか、又は iii) i) 及び ii) の両方である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 1 及び第 2 の熱可塑性シリコーン組成物が互いに異なっている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

i) 前記第 1 及び第 2 の熱可塑性シリコーン組成物が、ある時間にわたる周囲条件への

10

20

30

40

50

暴露に際して固化するか、*i i) I)* の間に前記第 1 の熱可塑性シリコーン組成物に熱が加えられるか、又は *i i i) i)* 及び *i i)* の両方である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 0】

前記 3 D プリンターが、熱溶解フィラメント製造プリンター、選択的レーザー焼結プリンター、選択的レーザー溶融プリンター、ステレオリソグラフィプリンター、粉末層（バインダージェット）プリンター、マテリアルジェットプリンター、直接金属レーザー焼結プリンター、電子ビーム溶融プリンター、積層対象物製造積層プリンター、指向性エネルギー積層プリンター、レーザー粉末形成プリンター、ポリジェットプリンター、インクジェットプリンター、マテリアルジェッティングプリンター、及びシリンジ押出成形プリンターから選択されるか、あるいは、前記方法は熱溶解フィラメント製造を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 1 1】

I) で形成された前記少なくとも部分的に固化した層が、周囲条件への暴露に際してその形状を維持する、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0 0 0 1】

本出願は、2 0 1 5 年 9 月 1 0 日に出願された米国特許出願公開第 6 2 / 2 1 6 , 4 7 6 号の優先権及び全ての利点を主張するものであり、その内容は参照により本明細書に援用される。

20

【0 0 0 2】

本発明は、概して物品を形成する方法、より具体的には、熱可塑性シリコーン組成物を用いて 3 次元（3 D）物品を形成する方法、及びこの方法によって形成された 3 D 物品に関する。

【0 0 0 3】

3 D プリンティング又はアディティブマニファクチャリング（*a d d i t i v e m a n u f a c t u r i n g*、AM）は、3 D の固形対象物を、典型的にはデジタルファイルから作製するプロセスである。3 D プリントされた対象物の作製は、サブトラクティブプロセスではなく、アディティブプロセスによってなされる。アディティブプロセスにおいて、対象物は、対象物全体が作製されるまで、マテリアル（*m a t e r i a l*）の連続層を積層することによって、作製される。これらの層のそれぞれは、最終的な対象物を薄切りした水平断面図とみなすことができる。

30

【0 0 0 4】

残念ながら、従来のアディティブプロセスは、有機物（例えば、ポリ乳酸（PLA）又はアクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS））、プラスター、粘土、室温加硫（RTV）マテリアル、紙、又は合金等の特定の種類のマテリアルに限られる。これらのマテリアルは、熱、湿気、放射線、及び天候への耐性に関連するもの等の物理的又は化学的な制限、並びに費用、緩慢で長い固化（又は硬化）時間、不適当な粘度等により、特定の最終用途には適さない。以上を考慮すると、改良した 3 D 物品形成方法を提供する機会、及び 3 D プリンティングに好適な、改良したマテリアルを提供する機会が残っている。

40

【発明の概要】

【0 0 0 5】

開示するのは、3 次元（3 D）物品を形成する方法である。この方法は、*I)* 第 1 の熱可塑性シリコーン組成物を 3 D プリンターによってプリントし、少なくとも部分的に固化した層を形成する工程を含む。この方法は、*I I)* 第 2 の熱可塑性シリコーン組成物を、上記少なくとも部分的に固化した層の上に、3 D プリンターによってプリントし、後続の少なくとも部分的に固化した層を形成する工程を更にも含む。任意選択的に、工程 *I I)* を、任意の追加の層（複数可）のために独立して選択された熱可塑性シリコーン組成物（複数可）を用いて反復し、3 D 物品を形成してもよい。第 1 及び第 2 の熱可塑性シリコーン

50

組成物は、互いに同一であるか又は異なっている。

【0006】

本方法に従って形成された3D物品も開示される。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本明細書で使用する用語「約 (about)」は、機器分析によって測定された数値のわずかな変動、又は試料の取扱いの結果による数値のわずかな変動を、合理的に包含又は記述するためのものである。このようなわずかな変動は、数値の $\pm 0\% \sim 10\%$ 又は $\pm 0\% \sim 5\%$ の程度であつてもよい。

【0008】

本明細書で使用する用語「分枝」は、末端基を2つより多く有するポリマーを示す。

【0009】

用語「含む (comprising)」は、本明細書において、その最も広い意味で使用され、「含む (include)」、及び「～からなる (consist of)」という概念を意味し、これを包含する。

【0010】

用語「周囲温度」又は「室温」は、約20 ~ 約30 の温度を指す。通常、室温は約20 ~ 25 である。

【0011】

例示的な例を列挙する「例えば」又は「等」の使用は、列挙された例のみに限定するものではない。したがって、「例えば」又は「等」は、「例えば、...であるがこれらに限定されない」又は「...等であるがこれらに限定されない」ことを意味し、他の類似又は等価な例を包含する。

【0012】

用語「置換された」は、別の基、例えば炭化水素基に関して使用するとき、別途記載のない限り、炭化水素基中の1個以上の水素原子が別の置換基により置き換えられているという意味である。このような置換基の例としては、例えば、塩素、フッ素、臭素、及びヨウ素等のハロゲン原子；クロロメチル基、ペルフルオロブチル基、トリフルオロエチル基、及びノナフルオロヘキシル基等のハロゲン原子含有基；酸素原子；(メタ)アクリレート基及びカルボキシル基等の酸素原子含有基；窒素原子；アミン、アミノ官能基、アミド官能基、及びシアノ官能基等の窒素原子含有基；硫黄原子；並びにメルカプト基等の硫黄原子含有基が挙げられる。

【0013】

本明細書で言及される全ての粘度測定値は、別途記載のない限り25 で測定された。

【0014】

オルガノポリシロキサンは、1分子当たりに複数のオルガノシロキサン基若しくはポリオルガノシロキサン基を含むポリマー又は樹脂を意味する。オルガノポリシロキサンは、ポリマー鎖中にオルガノシロキサン基又はポリオルガノシロキサン基のみを実質的に含有するポリマー、並びにポリマー鎖中の主鎖がオルガノシロキサン基及び/又はポリオルガノシロキサン基と有機ポリマー基との両方を含有するポリマーを包含することを意図している。このようなポリマーは、ホモポリマー、又は、例えばブロックコポリマー及びランダムコポリマー等のコポリマーであつてもよい。オルガノポリシロキサンは、3次元の架橋ネットワークを有する樹脂を包含することも意図している。

【0015】

用語「熱可塑性」は、室温を上回る高温で、材料への力又は圧力の適用あり又はなしで流動性であり、かつ、より低温、例えば、室温(又は室温よりも高いが上記高温よりも低い温度)まで冷却したときに固化してその形状を実質的に維持する任意の材料を意味する。熱可塑性材料は、本明細書で「熔融加工可能」材料と呼ばれることもある。

【0016】

10

20

30

40

50

その形状を実質的に維持するマテリアルに関して、「その形状を実質的に維持する」とは、マテリアルの大半がその形状を維持すること、例えば、そのマテリアルが周囲条件への暴露に際し、流動又は変形しないことを意味する。「実質的に」は、マテリアルの少なくとも約50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.99%、若しくは少なくとも約99.999%又はより多くの体積が、例えば1分後、5分後、10分後、30分後、1時間後、4時間後、8時間後、12時間後、1日後、1週間後、1か月後等の期間にわたり、同じ形状及び寸法に維持されることを意味し得る。換言すれば、形状を実質的に維持するとは、周囲条件への暴露に際し、重力がマテリアルの形状に実質的に影響を及ぼさないことを意味する。

10

【0017】

開示されるのは、3次元(3D)物品を形成する方法(「方法」)である。3D物品は、独立して選択された熱可塑性シリコーン組成物を用いて形成され、当該組成物は、本発明の方法に従って形成された3D物品に関する様々な態様と共に、以下にも記載される。

【0018】

方法

この方法は、I)第1の熱可塑性シリコーン組成物を3Dプリンターによってプリントし、少なくとも部分的に固化した層を形成する工程を含む。下記に詳述するとおり、各種の3Dプリンター及び/又は3Dプリンティングの方法論(すなわち、「3Dプリンティングプロセス」)を用いることができる。更に以下に記載のとおり、各種の熱可塑性シリコーン組成物を本発明の方法に用いることができる。

20

【0019】

様々な実施形態において、第1の熱可塑性シリコーン組成物は、概して層が基材上に形成されるように、基材上にプリントされる。これらの実施形態において、少なくとも部分的に固化した層は、層の少なくとも部分的な固化から形成され、これは層が形成されているとき及び/又は層が形成された後に起こり得る。あるいは、第1の熱可塑性シリコーン組成物は、プリンティング工程中、例えば、第1の熱可塑性組成物が3Dプリンターから基材へ移るときに、少なくとも部分的に固化してもよく、この場合、少なくとも部分的に固化した層は、少なくとも部分的に固化していない層を最初に形成することなく、その場(in situ)で形成される。明瞭化のため、少なくとも部分的に固化した層は、第1の熱可塑性シリコーン組成物をプリントすることによって直接形成されてもよく、又は最初に層を形成し、当該層が少なくとも部分的に固化して少なくとも部分的に固化した層を与えることによって形成されてもよいが、以下の記述は「層」に言及する。「層」に関するこの記述は、いずれの実施形態にも、すなわち、少なくとも部分的に固化した層が、第1の熱可塑性シリコーン組成物をプリントすることによって直接形成される場合、又は最初に層を形成し、当該層が少なくとも部分的に固化して少なくとも部分的に固化した層を与えることによって形成される場合のいずれにも当てはまる。換言すれば、層に関する以下のいずれの記述も、特に層が最初に形成及び冷却されて少なくとも部分的に固化した層を形成するのではない場合、少なくとも部分的に固化した層にまで(例えば、寸法等に関して)拡大されてもよい。

30

40

【0020】

基材は限定されず、任意の基材であってもよい。基材は、典型的には、形成の方法の実施中、3D物品を支持することができる。もっとも、基材自体が剛性でなくてもよいように、例えばテーブルによって基材自体が支持されてもよい。基材は剛性又は可撓性であってもよく、少なくとも1つの厚さ及び組成物において不連続性又は連続性であってもよい。基材は、3D物品から基材を取り外し可能、例えば、剥離可能であるように、コーティング又は他の被膜を含んでもよい。あるいは、3D物品と基材が合体するように、3D物品を物理的かつ/又は化学的に基材に接着させてもよい。一実施形態において、基材が3D物品と一体化するように、基材は、例えば既に硬化されたシリコーン等のシリコーンを含んでもよい。基材は成型型、又は任意の他の対象物若しくは物品であってもよい。

50

【 0 0 2 1 】

第1の熱可塑性シリコーン組成物をプリントすることによって形成される層は、任意の形状及び寸法であってもよい。例えば、層は、従来の層とは異なり、連続性である必要はない。層は、一貫した厚さである必要はない。本方法によって形成される3D物品の所望の形状に応じ、層は任意の形状をとってもよい。

【 0 0 2 2 】

第1の熱可塑性シリコーン組成物をプリントすることによって形成される層は、少なくとも部分的に固化した層を形成する。例えば、第1の熱可塑性シリコーン組成物は、典型的には流動性であり、例えば、高温で、力又は圧力の適用あり又はなしで流動性である。しかしながら、第1の熱可塑性シリコーン組成物を含む層は、概して、層が高温から冷却されたときに固化して、少なくとも部分的に固化した層を形成する。第1の熱可塑性シリコーン組成物が（圧力又は何らかの力の適用あり又はなしで）流動性になる高温、及び第1の熱可塑性シリコーン組成物が固化する温度は、後述のように、第1の熱可塑性シリコーン組成物の選択によって変動する。第1の熱可塑性シリコーン組成物が高温で流動性であるとき、それは溶融物と呼ばれることがある。

10

【 0 0 2 3 】

特定の実施形態において、第1の熱可塑性シリコーン組成物を溶融するために使用される高温、又は第1の熱可塑性シリコーン組成物が流動性であることを確実にするために使用される高温は、少なくとも30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、105、110、115、120、125、130、135、140、145、150、155、160、165、170、175、180、185、190、195、200、205、210、215、220、又は225である。この高温は、例えば、400又は500もの高温であってもよい。一実施形態において、高温は、150～300、あるいは、150～250である。

20

【 0 0 2 4 】

第1の熱可塑性シリコーン組成物は、概して、プリントされて層を形成するときに高温である。使用する3Dプリンターの種類に応じて、以下により詳細に開示するように、第1の熱可塑性シリコーン組成物は、任意の方法で、かつ任意の時点で、例えば、3Dプリンター又はそれに付随する任意の構成要素（例えば、ノズル）に配置される前、又は配置されている間に、加熱されてもよい。例えば、第1の熱可塑性シリコーン組成物は、固体、例えば、ペレット化された固体であってもよく、これが3Dプリンターに送り込まれ、従来の押し出しプロセスの場合と同様に、流動性状態まで加熱される。あるいは又は加えて、第1の熱可塑性シリコーン組成物は、3Dプリンターに付随するノズル又はその他のディスペンサー内で加熱されてもよい。更に、プリンティング工程中の空気温度も高温又は低温であるように、周囲条件を操作又は選択的に制御してもよい。

30

【 0 0 2 5 】

同様に、第1の熱可塑性シリコーン組成物をプリントすることによって形成される層は、任意の方法で冷却されて、少なくとも部分的に固化した層を形成してもよい。例えば、様々な実施形態において、層は、ある時間にわたって室温又は周囲条件に暴露されることで、少なくとも部分的に固化した層を形成してもよく、その場合、冷却という積極的工事は使用されない。周囲条件が選択的に制御されず、プリンティングの際に層が室温に暴露される場合、例えば、第1の熱可塑性シリコーン組成物が、3Dプリンター又はその構成要素（ノズル又はディスペンサー等）に配置される前、及びノズル又は配置されている間に、高温に加熱されると、層は、プリンティング工程の際に容易に固化するであろう。層の固化に関連する時間は、層の寸法及び層が冷却される速度等の多くの要因に依存する。

40

【 0 0 2 6 】

あるいは又は加えて、層の固化又は少なくとも部分的な固化を加速するために積極的な冷却工程を使用してもよい。例えば、第1の熱可塑性シリコーン組成物及び層がプリンティング工程の間及びノズル又は後に冷却されるように、周囲条件を選択的に制御してもよい。様々な実施形態において、第1の熱可塑性シリコーン組成物がプリントされるときに時期

50

尚早の固化を防止するために、層はプリンティング工程中に冷却されない。層は、冷却された環境に移送されてもよく、温度は、室温未満にまで下げられてもよく、又は他の冷却技術を使用して層の固化を加速して、少なくとも部分的に固化した層を得てもよい。

【0027】

第1の熱可塑性シリコーン組成物を含む層の固化は、熱硬化性シリコーン組成物の硬化とは区別される。例えば、固化は、一般的に、熱硬化性シリコーン組成物における硬化の指標であり、硬化の結果、一般的に、硬化した材料の物理的及び/又は化学的特性の変化が(例えば、架橋密度の増大の点から)生じる。対照的に、熱硬化性シリコーン組成物の場合、固化の結果、一般的に固体が得られるが、固体の架橋密度の変化は生じない。しかし、下記のように、特定の熱可塑性シリコーン組成物は、本開示の範囲から逸脱することなく、再加工可能でありながら、少なくとも多少の硬化を起こしてもよい。

10

【0028】

特定の実施形態において、少なくとも部分的に固化した層は、周囲条件に暴露されてもその形状を実質的に維持する。周囲条件とは、少なくとも温度、圧力、相対湿度、及び少なくとも部分的に固化した層の形状又は寸法に影響を及ぼし得る、任意の他の条件を指す。例えば、周囲温度は、周囲条件の文脈において、室温である。周囲条件は、顕著な操作又は制御された条件、例えば、溶融物を形成するため等の熱(又は高温)が使用される場合である。「その形状を実質的に維持する」とは、少なくとも部分的に固化した層の大半が、その形状を維持し、例えば、少なくとも部分的に固化した層は、周囲条件への暴露に際し、流動又は変形しないことを意味する。「実質的に」とは、少なくとも部分的に固化した層の少なくとも約50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.99%、若しくは少なくとも約99.999%又はより多くの体積が、例えば1分後、5分後、10分後、30分後、1時間後、4時間後、8時間後、12時間後、1日後、1週間後、1か月後等の期間にわたり、同じ形状及び寸法に維持されることを意味し得る。換言すれば、形状を実質的に維持するとは、周囲条件への暴露に際し、重力が少なくとも部分的に固化した層の形状に実質的に影響を及ぼさないことを意味する。少なくとも部分的に固化した層の形状も、少なくとも部分的に固化した層がその形状を実質的に維持するか否かに対して影響を及ぼし得る。例えば、少なくとも部分的に固化した層が矩形であるか、又は別の極めて単純な形状を有するとき、少なくとも部分的に固化した層は、固化の度合いがより低い場合であっても、より複雑な形状を有する少なくとも部分的に固化した層よりも、変形に対する抵抗性が大きくなり得る。

20

30

【0029】

この方法は、I I) 第2の熱可塑性シリコーン組成物を、少なくとも部分的に固化した層の上に、3Dプリンターによってプリントし、後続の少なくとも部分的に固化した層を形成する工程を更に含む。3Dプリンターは工程I) で用いた3Dプリンターと同一でも異なってもよい。下記のように、第2の熱可塑性シリコーン組成物は、第1の熱可塑性シリコーン組成物と同一でも異なってもよい。

【0030】

第1の熱可塑性シリコーン組成物及び少なくとも部分的に固化した層と同様に、第2の熱可塑性シリコーン組成物をプリントすることで、後続の少なくとも部分的に固化した層を直接形成してもよく、又は第2の熱可塑性シリコーン組成物をプリントすることで後続層を形成してもよい。第2の熱可塑性シリコーン組成物が後続層を形成する後者の実施形態において、後続の少なくとも部分的に固化した層は、後続層を冷却することによって形成されてもよい。

40

【0031】

第1の熱可塑性シリコーン組成物及び第2の熱可塑性シリコーン組成物のプリンティングに関連する条件及びパラメータは、独立して選択されてもよい。第1の熱可塑性シリコーン組成物のプリンティングに関する上の記述は、第2の熱可塑性シリコーン組成物のプリンティングにも当てはまる。

50

【0032】

例えば、第2の熱可塑性シリコン組成物は、概して、プリントされるときに高温であり、この高温は、第1の熱可塑性シリコン組成物がプリントされるときに高温と同じでも異なってもよい。同様に、プリンティング工程中の空気温度も高温であるように周囲条件を操作又は選択的に制御してもよく、かかる周囲条件は、第1と第2との熱可塑性シリコン組成物のプリンティング工程の間で異なっても同じでもよい。

【0033】

第2の熱可塑性シリコン組成物のプリンティングの結果、後続層が得られる場合、後続層を任意の方法で冷却して、後続の少なくとも部分的に固化した層を形成してもよく、当該方法は、層からの少なくとも部分的に固化した層の形成に関する上記方法のいずれも含む。

10

【0034】

特定の実施形態において、後続の少なくとも部分的に固化した層は、少なくとも部分的に固化した層に関して上に定義したように、周囲条件への暴露に際にして、その形状を実質的に維持する。

【0035】

少なくとも部分的に固化した層（又は層又は第1の、前の、若しくは先の層）、後続の少なくとも部分的に固化した層（又は後続層又は第2の若しくは後の層）、及び、下記のように任意選択的に存在する、任意の追加の層（複数可）は、本明細書において、まとめて「層」と呼ぶ。「層」は、本明細書で複数形で使用するとき、例えば、未固化状態、部分的に固化した状態、固体状態等の、本発明の方法の任意の段階における層に関連し得る。単数形の用語「層」は、第1の熱可塑性シリコン組成物によってプリントされた第1の層を示す（かつ、特定の実施形態に応じて、「少なくとも部分的に固化した層」と互換可能に使用され得る）。

20

【0036】

第1の層と同様に、第2の熱可塑性シリコン組成物をプリントすることによって形成される後続層は、任意の形状及び寸法であってもよい。例えば、後続層は、連続性である必要も、一貫した厚さである必要もない。更に、後続層は、形状、寸法、大きさ等に関して、第1の層と異なってもよい。後続層は、少なくとも部分的に固化した層の露出面の一部とのみ接触してもよい。例えば、3D物品の所望の形状に応じて、後続層は、第1の層の上に選択的に構築されてもよい。

30

【0037】

特定の実施形態において、後続層のプリンティングは、少なくとも部分的に固化した層が完全固化状態に達する前、すなわち、少なくとも部分的に固化した層が、力を適用した際に少なくとも部分的にその影響を受ける間に起こる。特定の実施形態において、少なくとも部分的に固化した層の固化の度合に応じて、プリントラインにおいて、少なくとも部分的に固化した層と後続層との間で、少なくともいくらかの混合があり得る。このような混合に特定の利点が存在し得る。層はまた、3D物品の支持又は別の機能を提供し得る、1つ以上の下部構造の周囲に形成されてもよい。

【0038】

層は、それぞれが、厚さ及び幅等の寸法が様々のものであってもよい。層の厚さ及び/又は幅の許容度は、用いられる3Dプリンティングプロセスによって異なってもよく、あるプリンティングプロセスは高解像度を有し、その他は低解像度を有してもよい。層の厚さは均一であってもよいが、又は一様でなくてもよく、層の平均厚さは、同一又は異なってもよい。平均厚さは、概してプリント直後の層の厚さに関連する。様々な実施形態において、層は、約1～約10,000、約2～約1,000、約5～約750、約10～約500、約25～約250、又は約50～約100 μm の平均厚さを独立して有する。より薄い厚さ及びより厚い厚さもまた、企図される。本開示は、いずれかの層の、任意の特定の寸法に限定されない。

40

【0039】

50

任意選択的に、工程 I I) を任意の追加の層 (複数可) に対して反復し、3 D 物品を形成することができる。工程 I I) を反復する場合、それぞれの後続層に関連して独立して選択された熱可塑性シリコン組成物を用いてもよく、当該組成物は、下記に示すとおり、第 1 及び / 又は第 2 の熱可塑性シリコン組成物と同一でも異なってもよい。必要な層の総数は、例えば、3 D 物品の大きさ及び形状、並びに個々の層及び全体的な層の寸法によって異なる。当業者であれば、3 D スキャン、レンダリング、モデリング (例えばパラメトリック及び / 又はベクトルに基づくモデリング)、彫刻、設計、スライシング、製造及び / 又はプリンティングソフトウェア等の従来技術を用いて、必要又は所望の層の数を容易に決定することができる。特定の実施形態において、3 D 物品が最終固化状態になると、個々の層は概して識別できず、3 D 物品は連続性の望ましい美的特徴を有する。他の実施形態において、層は互いに異なってもよく、3 D 物品の他の最終用途に望ましい美的特徴を有し得る。各プリンティング工程は、特定の熱可塑性シリコン組成物、使用する 3 D プリンター、プロセスパラメータ等に関して独立して選択される。

10

【 0 0 4 0 】

所望により、本発明の方法中に、様々な形状、寸法を有し、任意の好適なマテリアルからなる挿入物を、任意の層上に又は任意の層中に少なくとも部分的に、配置又は定置してもよい。例えば、挿入物は後続のプリンティング工程の間で用いられ、3 D 物品が形成される際に、挿入物は 3 D 物品と一体化する。あるいは、挿入物は、本発明の方法の間の任意の工程において、例えば空洞を残すために、又は他の機能性若しくは美的目的のために、取り除くことができる。このような挿入物の使用により、プリンティング単独に頼るよりも、より優れた美的特徴及び経済性をもたらすことができる。

20

【 0 0 4 1 】

様々な実施形態において、3 D プリンターは、熱溶解フィラメント製造プリンター (a fused filament fabrication printer)、選択的レーザー焼結プリンター (a selective laser sintering printer)、選択的レーザー溶融プリンター (a selective laser melting printer)、ステレオリソグラフィプリンター、粉末層 (バインダージェット) プリンター (a powder bed (binder jet) printer)、マテリアルジェットプリンター (a material jet printer)、直接金属レーザー焼結プリンター (a direct metal laser sintering printer)、電子ビーム溶融プリンター (an electron beam melting printer)、積層対象物製造積層プリンター (a laminated object manufacturing deposition printer)、指向性エネルギー積層プリンター (a directed energy deposition printer)、レーザー粉末形成プリンター (a laser powder forming printer)、ポリジェットプリンター (a polyjet printer)、インクジェットプリンター (an ink-jetting printer)、マテリアルジェッティングプリンター (a material jetting printer)、及びシリンジ押出成形プリンター (a syringe extrusion printer) から選択される。3 D プリンターは、本発明の方法に関連する各プリンティング工程中に独立して選択してもよい。換言すれば、所望により、各プリンティング工程では、異なる 3 D プリンターを用いてもよい。異なる 3 D プリンターを用い、層に関して異なる特徴を付与することができる。異なる 3 D プリンターが、異なる種類の熱可塑性シリコン組成物に特に好適である場合がある。

30

40

【 0 0 4 2 】

本開示は、概して、ASTM Designation F 2 7 9 2 - 1 2 a 「Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies」の全体を、参照により援用する。この ASTM 規格によると、「3 D プリンター」は「3 D プリンティングのために使用される機械」と定

50

義され、「3Dプリンティング」は「プリントヘッド、ノズル、又は他のプリンター技術を用いて材料を積層させることによる、対象物の製造」と定義される。「アディティブマニファクチャリング」は、「サブトラクティブマニファクチャリング方法論とは対照的に、材料を結合させて3Dモデルデータから対象物を作製するプロセスで、通常は層の上に層を結合させる。3Dプリンティングに関連し、かつ包含される同義語としては、アディティブファブ리케이션 (additive fabrication)、アディティブプロセス (additive processes)、アディティブテクニック (additive techniques)、アディティブレイヤマニファクチャリング (additive layer manufacturing)、レイヤマニファクチャリング (layer manufacturing)、及びフリーフォームファブ리케이션 (freeform fabrication) が挙げられる。AMはまた、ラピッドプロトタイピング (rapid prototyping、RP) とも呼ばれる。本明細書で使用する「3Dプリンティング」は、概して「アディティブマニファクチャリング」と互換可能であり、逆もまた同様である。

10

【0043】

本開示の方法は、前述の3Dプリンティングプロセスのいずれか1つ、又は当該技術分野において理解される他の3Dプリンティングプロセスを模倣してもよい。好適な3Dプリンティングプロセスの具体例はまた、米国特許第5,204,055号及び同第5,387,380号に記載されており、これらの開示は、参照により援用される。

【0044】

20

3Dプリンティングは一般に、コンピュータ生成データソースから物理的対象物を製造するために用いられる関連技術のホストと関連している。これらの特定のプロセスのいくつかは、特定の3Dプリンターに関して、上記に含まれる。更に、これらのプロセスのいくつか、及びその他については、下記により詳細に説明する。

【0045】

一般に、全ての3Dプリンティングプロセスには、共通の出発点があり、それは、対象物を記述することができるコンピュータ生成データソース又はプログラムである。コンピュータ生成データソース又はプログラムは、実物又は仮想対象物に基づくことができる。例えば、実物は、3Dスキャナーを使用してスキャンすることができ、スキャンデータを、コンピュータ生成データソース又はプログラムの作成に使用することができる。あるいは、コンピュータ生成データソース又はプログラムは、白紙の状態から設計してもよい。

30

【0046】

コンピュータ生成データソース又はプログラムは、典型的にはスタンダードテッセレーションランゲージ (standard tessellation language、STL) ファイル形式に変換されるが、他のファイル形式を使用することも、又は追加的に使用することもできる。このファイルは一般に3Dプリンティングソフトウェアに読み込まれ、ソフトウェアは、ファイル及び任意選択的にユーザーの入力を取り込み、それを数百、数千、又は数百万もの「スライス」に分離する。3Dプリンティングソフトウェアは、典型的には機械命令を出力し、これはGコードの形態であってもよく、これが3Dプリンターによって読み取られ、それぞれのスライスを構築する。機械命令は3Dプリンターに転送され、続いて3Dプリンターが、機械命令の形態のこのスライス情報に基づき、1層ずつ対象物を構築する。これらのスライスの厚さは一様でなくてもよい。

40

【0047】

本方法で用いられる特定の3Dプリンター及び3Dプリンティングプロセスに関わらず、周囲条件を調節又は制御してもよい。例えば、所望により、プリンティング工程の前、最中、及び/又は後に、基材を加熱してもよい。更に、任意のプリンティング工程中に、基材を例えば回転する等して動かしてもよい。典型的には、3Dプリンターは、特定の熱可塑性シリコン組成物をプリントするために、例えばノズル又はプリントヘッド等のディスペンサーを使用する。特定の熱可塑性シリコン組成物を吐出する前、最中、及び後に、ディスペンサーを加熱してもよい。1つ以上のディスペンサーを、独立して選択され

50

た特性を有する各ディスペンサーと共に用いてもよい。本方法は、固化が選択的に加速又は遅延され得るような、加熱環境又は冷却環境で実施してもよい。

【0048】

様々な実施形態において、本開示の方法は、従来のマテリアル押出成形プロセスを模倣する。マテリアル押出成形は、一般的に、マテリアルをノズルを通して押出し、対象物の1つの横断面をプリントすることによって機能し、これを各後続層に対して反復してもよい。本方法では、従来のプロセスとは異なり、マテリアルは、本開示の第1及び/又は第2の熱可塑性シリコーン組成物を含む。プリンティング工程のそれぞれにおいて、ノズルを加熱して、特定の熱可塑性シリコーン組成物の流動性及び高温に寄与してもよい。ノズルの加熱はまた、特定の熱可塑性シリコーン組成物の吐出を促進し得る。従来の押出成形機、例えば、単軸又は二軸押出成形機を使用して、特定の熱可塑性シリコーン組成物を加熱してもよく、その後、特定の熱可塑性シリコーン組成物を従来の押出成形機と連通した3Dプリンターに供給してもよい。

10

【0049】

このプロセスにおいて、マテリアル、すなわち、第1及び/又は第2の熱可塑性シリコーン組成物は、押出の間、典型的にはスラリー、ゲル、又はペーストの形態である。押出されたマテリアルを加熱して、少なくとも部分的に固化した層を形成してもよい。このプロセスを反復することによって、対象物に1回につき1つの層を積層させ、最終的に3D物品を形成する。ある実施形態において、より薄い横断面を用いることにより、3D物品に関して美的かつ/又は機能的な利点がもたらされる。

20

【0050】

ノズル及び/又は構築プラットフォームは、概してX-Y(水平)平面方向に移動し、次いで、各層が完成すると、Z軸(垂直)平面方向に移動する。このように、3D物品となる対象物は、1回につき1層ずつ、底部から上方へと形成される。本プロセスでは、マテリアルを2つの異なる目的、すなわち、対象物を構築する目的と、何も無い空中にマテリアルを押し出すのを避けるためにオーバーハングを支持する目的で使用することができる。

【0051】

様々な実施形態において、本開示の方法は、従来のマテリアルジェットングプロセスを模倣する。マテリアルジェットングプリンターは、従来のペーパープリンター、例えばインクジェットプリンターに類似していることが多い。マテリアルジェットングにおいて、プリントヘッドはプリント領域を動き回り、特定の熱可塑性シリコーン組成物を噴出する。このプロセスを反復することによって、1回につき1層ずつ、3D物品になる対象物を構築する。

30

【0052】

任意選択的に、得られた対象物に、加熱、浸潤、焼き出し、及び/又は焼成等の、別の後処理工程を施してもよい。これは、例えば、任意の結合剤の硬化の促進、3D物品の強化、任意の硬化/硬化した結合剤の除去(例えば分解による)、コアマテリアルの強化(例えば焼結/溶融による)、並びに/又は任意の粉末及び/若しくは結合剤の特性を融合する複合体マテリアルの形成を目的として行う場合がある。

40

【0053】

組成物

第1及び第2の熱可塑性シリコーン組成物は、互いに同一でも異なってもよく、工程II)を反復する際、独立して選択された熱可塑性シリコーン組成物を用いてもよい。簡略化のため、第1及び第2の熱可塑性シリコーン組成物を、工程II)を反復する際に任意に用いられる任意の他の熱可塑性シリコーン組成物と共に、以下でまとめて単に「熱可塑性シリコーン組成物」、「熱可塑性シリコーン組成物のそれぞれ」、又は「熱可塑性シリコーン組成物のうちの少なくとも1つ」と呼ぶ。このような用語又は表現の言及により、本方法で用いられる熱可塑性シリコーン組成物のいずれかに言及することができ、まとめて言及されてはいるものの、熱可塑性シリコーン組成物のそれぞれを独立して選択す

50

ることができる。

【0054】

熱可塑性シリコーン組成物は、熱可塑性であり、シリコーンを含む任意の組成物であってもよい。熱可塑性シリコーン組成物は、主成分として又は微量成分として、シリコーンを含んでもよい。シリコーンは、有機物等の熱可塑性シリコーン組成物のその他の任意構成成分と組み合わせて使用できる。例えば、熱可塑性シリコーン組成物は、有機物・シリコーンハイブリッド若しくはコポリマーであってもよく、又は3Dプリンターを用いたプリンティングの工程中の熱可塑性材料の流動性等の特性を選択的に変更するために、シリコーンと有機物との組み合わせを含んでもよい。例えば、熱可塑性シリコーン組成物の構成成分の相対量を変更することは、プリンティング中のプロセスウインドウ及び流動特性、例えば粘度に影響し得る。

10

【0055】

本発明の方法に好適な熱可塑性シリコーン組成物の具体例を、下記に開示する。様々な実施形態において、熱可塑性シリコーン組成物のそれぞれは、下記のものから選択される。

【0056】

例えば、本発明の方法に好適な熱可塑性シリコーン組成物の例としては、シリコーンホットメルト組成物、熱可塑性シリコーン加硫物組成物（例えば、熱可塑性ポリマー中に分散されたシリコーンエラストマーを含む組成物）、及び非架橋又は実質的に非架橋の熱可塑性シリコーンポリマー組成物（ホモポリマー、コポリマー、シリコーン・有機コポリマー等を含んでもよい）が挙げられる。

20

【0057】

特定の実施形態において、熱可塑性シリコーン組成物のうちの少なくとも1つは、シリコーンホットメルト組成物を含む。シリコーンホットメルト組成物は、硬化性でも非硬化性でもよい。ホットメルト組成物は、当該技術分野において既知である。具体的には、ホットメルト組成物は、一般的に室温で固体であるが、熱可塑性特性により、ホットメルト組成物は高温で熔融し、流動性となり、冷却されると硬化する。様々な実施形態において、シリコーンホットメルト組成物は、非硬化性である。しかしながら、所望の場合、例えば、結合強度を改良するために、シリコーンホットメルト組成物は、固化の間及び/又は後に、いくらかの硬化を、例えば、大気中の湿気により又は照射によって、起こしてもよい。

30

【0058】

シリコーンホットメルト組成物の1つの具体例は、(i)シリコーン流体及び/若しくはオルガノポリシロキサン；(ii)シリコーン樹脂及び/若しくはオルガノポリシロキサン；又は(iii)(i)及び(ii)の両方を含む。

【0059】

シリコーン流体は当該技術分野において既知であり、典型的には、流体の範囲の粘度を有する直鎖シリコーンポリマーである。シリコーン流体の一般的な一例は、ポリジオルガノポリシロキサンである。シリコーン流体は、末端及び/若しくは側枝位置に官能基を有してもよく、又は官能基を含まなくてもよい。官能基は、更なる反応又は硬化に使用されるものであり、それ故、特定の硬化条件又は触媒の不在下で一般的に不活性である種々の有機基、例えばアルキル基と区別される。官能基の一例は、ケイ素結合ヒドロキシル基であり、これは他のケイ素結合ヒドロキシル基と縮合して、シロキサン結合を、副生成物としての水と共に与え得る。一般的に、シリコーン流体は、M単位で封鎖された繰返しD単位を含む。

40

【0060】

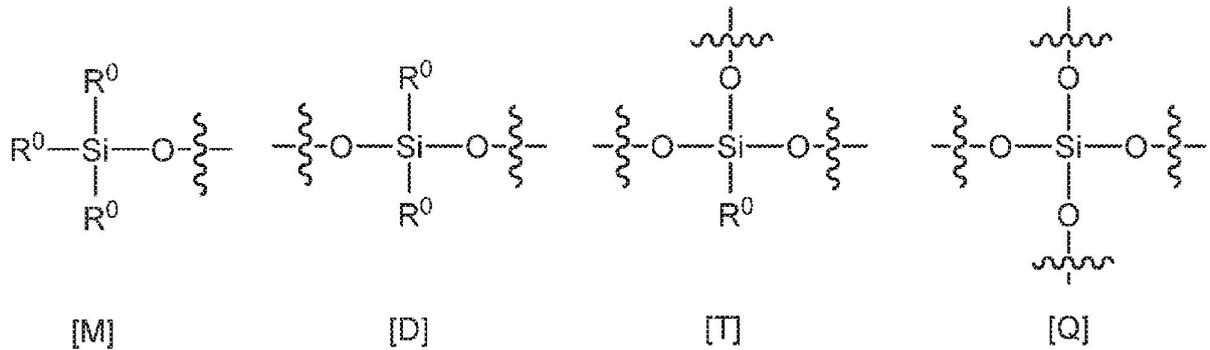
オルガノポリシロキサンは、直鎖、分枝鎖、環状、又は樹脂性であってもよい。特に、オルガノポリシロキサンは、M単位、D単位、T単位、及びQ単位の任意の組み合わせを含んでもよい。記号M、D、T、及びQは、オルガノポリシロキサンの構造単位の官能基を表す。Mは、1官能性単位 $R^0_3SiO_{1/2}$ を表す。Dは、2官能性単位 R^0_2Si

50

$O_2/2$ を表す。Tは、3官能性単位 $R^0 SiO_{3/2}$ を表す。Qは、4官能性単位 $SiO_{4/2}$ を表す。これらの単位の一般的構造式を下記に示す。

【0061】

【化1】



10

【0062】

これらの構造式において、各 R^0 は任意の炭化水素基、芳香族基、脂肪族基、アルキル基、アルケニル基、又はアルキニル基であってもよい。

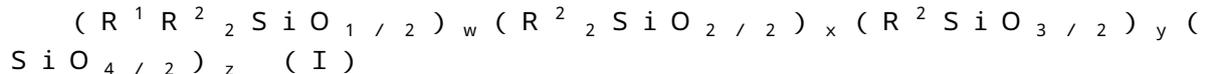
【0063】

シリコーン樹脂は、T単位及び/又はQ単位の存在に起因する3次元ネットワークを有する。特定の実施形態において、シリコーン樹脂は、T単位及び/又はQ単位を、M単位及び/又はD単位との組み合わせで含む。オルガノポリシロキサン(A)及び/又は有機ケイ素化合物(B)がシリコーン樹脂を含むとき、シリコーン樹脂は、DT樹脂、MT樹脂、MDT樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、MDTQ樹脂、DQ樹脂、MQ樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、又はMDQ樹脂であることができる。概して、ヒドロシリル硬化性シリコーン組成物が樹脂を含むとき、層(複数可)及び得られる3D物品は、剛性が増大する。

20

【0064】

特定の実施形態において、シリコーン樹脂は、一般式：



30

[式中、各 R^1 は、独立して選択されるヒドロカルビル基であり、置換又は非置換であってもよく、各 R^2 は、 R^1 及びヒドロキシルから独立して選択され、かつ w 、 x 、 y 、及び z は、 $w + x + y + z = 1$ となるモル分率である]を有する。当該技術分野において理解されるとおり、直鎖オルガノポリシロキサンでは、下付き文字 y 及び z は一般に0であり、樹脂では、下付き文字 y 及び/又は $z > 0$ 。 w 、 x 、 y 、及び z に関し、様々な代替実施形態について下記に記載する。これらの実施形態において、下付き文字 w は、0 ~ 0.9999、あるいは0 ~ 0.999、あるいは0 ~ 0.99、あるいは0 ~ 0.9、あるいは0.9 ~ 0.999、あるいは0.9 ~ 0.999、あるいは0.8 ~ 0.99、あるいは0.6 ~ 0.99の値であり得る。下付き文字 x は、典型的には0 ~ 0.9、あるいは0 ~ 0.45、あるいは0 ~ 0.25の値である。下付き文字 y は、典型的には0 ~ 0.99、あるいは0.25 ~ 0.8、あるいは0.5 ~ 0.8の値である。下付き文字 z は、典型的には0 ~ 0.99、あるいは0 ~ 0.85、あるいは0.85 ~ 0.95、あるいは0.6 ~ 0.85、あるいは0.4 ~ 0.65、あるいは0.2 ~ 0.5、あるいは0.1 ~ 0.45、あるいは0 ~ 0.25、あるいは0 ~ 0.15の値である。

40

【0065】

特定の実施形態において、各 R^1 は $C_1 \sim C_{10}$ ヒドロカルビル基であり、置換又は非置換であってもよく、ヒドロカルビル基内に酸素、窒素、硫黄等のヘテロ原子を含んでもよい。少なくとも3個の炭素原子を含有する非環式ヒドロカルビル基及びハロゲン置換ヒドロカルビル基は、分枝鎖又は非分枝鎖構造を有し得る。 R^1 で表されるヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されるものではないが、メチル基、エチル基、プロピル基

50

、 1 - メチルエチル基、ブチル基、 1 - メチルプロピル基、 2 - メチルプロピル基、 1 , 1 - ジメチルエチル基、ペンチル基、 1 - メチルブチル基、 1 - エチルプロピル基、 2 - メチルブチル基、 3 - メチルブチル基、 1 , 2 - ジメチルプロピル基、 2 , 2 - ジメチルプロピル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、及びデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びメチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基及びナフチル基等のアリール基；トリル基及びキシリル基等のアルカリール基；並びにベンジル基及びフェネチル基等のアラルキル基が挙げられる。R¹で表されるハロゲン置換ヒドロカルビル基の例としては、これらに限定されるものではないが、 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル基、 3 - クロロプロピル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル基、 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフル

10

【 0 0 6 6 】

シリコーン流体、オルガノポリシロキサン、及び/又はシリコーン樹脂の選択は、本発明の方法中の 3 D 物品及び層の所望の特性に基づく。例えば、層はエラストマー、ゲル、樹脂等の形態であることが望ましい場合があり、構成成分を選択することにより、当業者は様々な望ましい特性を達成することができる。

【 0 0 6 7 】

ホットメルト組成物が硬化性であるとき、シリコーン流体、シリコーン樹脂、及び/又はオルガノポリシロキサンのうちの少なくとも1つは、典型的には、ケイ素結合硬化性基、例えばケイ素結合ヒドロキシル基を含む。例えば、一般式 (I) のシリコーン樹脂の場合、R²のうちの少なくとも1つ、あるいは、少なくとも2つがヒドロキシルである。

20

【 0 0 6 8 】

本発明の方法に好適なホットメルト組成物の追加の具体例は、米国特許第 8 , 0 9 3 , 3 3 3 号に開示されており、その全体を参照により本明細書に援用する。硬化性であり、かつ本発明の方法に好適なホットメルト組成物の追加の具体例は、国際公開 (P C T) 第 2 0 1 4 / 1 2 4 3 8 9 号に開示されており、その全体を参照により本明細書に援用する。

【 0 0 6 9 】

特定の実施形態において、熱可塑性シリコーン組成物のうちの少なくとも1つは、熱可塑性シリコーン加硫物組成物を含む。

30

【 0 0 7 0 】

典型的には、熱可塑性シリコーン加硫物組成物は、(A) 熱可塑性ポリマーと、(B) 熱可塑性ポリマー (A) 中に分散されたシリコーンエラストマーと、を含む。用語「加硫物」は、(B) 熱可塑性ポリマー (A) 中に分散されたシリコーンエラストマーを指す。当該技術分野において理解されるように、シリコーンの加硫は、従来のゴムの加硫とは異なり、硫黄の関与を必要としない。様々な実施形態において、熱可塑性シリコーン加硫物組成物は、再加工可能である。再加工可能とは、熱可塑性シリコーン加硫物組成物が、従来の加硫物と異なり、再加熱して、1回よりも多く熔融加工可能であることを意味する。再加工可能性により、マテリアルの再利用及び廃材削減が可能になることから、この再加工可能性は従来の加硫物と比較して特に有利である。

40

【 0 0 7 1 】

シリコーンエラストマー (B) は、一般的に、熱可塑性ポリマー (A) 全体に分散された粒子の形態である。粒子は一般的に不連続性であり、熱可塑性ポリマー (A) は典型的には連続性であるが、粒子は連続性でも不連続性でもよい。粒子は、様々な大きさ及び形状であってもよい。一般的に、架橋シリコーン、例えば、ゴム及びエラストマーは、熱可塑性ではない。しかし、熱可塑性シリコーン加硫物組成物は、熱可塑性ポリマー (A) の熱可塑性の特性と、シリコーンエラストマー (B) の所望の特性との組み合わせに基づいており、これは有利である。

【 0 0 7 2 】

50

一実施形態において、シリコーンエラストマー（B）は、（B1）1分子当たり平均で少なくとも2個のケイ素結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと、（B2）1分子当たり平均で少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有する有機ケイ素化合物と、（C）ヒドロシリル化触媒との加硫生成物を含む。加硫生成物は、あるいは、ヒドロシリル化反応生成物と呼ばれることもある。

【0073】

オルガノポリシロキサン（B1）及び有機ケイ素化合物（B2）は、独立して直鎖、分枝鎖、環状又は樹脂性であってもよい。特に、オルガノポリシロキサン（B1）及び有機ケイ素化合物（B2）は、独立して、M単位、D単位、T単位、及びQ単位の任意の組み合わせを含んでもよい。

10

【0074】

例えば、ある実施形態において、オルガノポリシロキサン（B1）及び有機ケイ素化合物（B2）のうちの1つは、典型的にはT単位及び/又はQ単位を、M単位及び/又はD単位と組み合わせて含む、シリコーン樹脂を含む。オルガノポリシロキサン（B1）及び/又は有機ケイ素化合物（B2）がシリコーン樹脂を含むとき、シリコーン樹脂は、DT樹脂、MT樹脂、MDT樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、MDTQ樹脂、DQ樹脂、MQ樹脂、DTQ樹脂、MTQ樹脂、又はMDQ樹脂とすることができる。

【0075】

あるいは、シリコーンエラストマー（B）は有利にはエラストマー性であることから、他の実施形態において、オルガノポリシロキサン（B1）及び/又は有機ケイ素化合物（B2）は、繰返しD単位を含むオルガノポリシロキサンである。このようなオルガノポリシロキサンは実質的に直鎖であるが、T単位及び/又はQ単位に起因する若干の分枝を含むことがある。あるいは、このようなオルガノポリシロキサンは直鎖である。一実施形態において、オルガノポリシロキサン（B1）は、実質的に直鎖又は直鎖のジオルガノポリシロキサンである。

20

【0076】

オルガノポリシロキサン（B1）及び有機ケイ素化合物（B2）のケイ素結合アルケニル基及びケイ素結合水素原子は、それぞれ、独立して側枝、末端、又は両方の位置に存在し得る。

【0077】

特定の実施形態において、オルガノポリシロキサン（B1）は、一般式：



[式中、各R¹は上記に定義されており、各R³はR¹及びアルケニル基から独立して選択されるが、ただし、R³のうちの少なくとも2つはアルケニル基であり、w'、x'、y'、及びz'は、w' + x' + y' + z' = 1となるモル分率である]を有する。当該技術分野において理解されるとおり、直鎖オルガノポリシロキサンでは、下付き文字y'及びz'は一般に0であるのに対し、樹脂では、下付き文字y'及び/又はz' > 0。w'、x'、y'、及びz'に関し、様々な代替実施形態について下記に記載する。これらの実施形態において、下付き文字w'は、0 ~ 0.9999、あるいは0 ~ 0.999、あるいは0 ~ 0.99、あるいは0 ~ 0.9、あるいは0.9 ~ 0.999、あるいは0.9 ~ 0.999、あるいは0.8 ~ 0.99、あるいは0.6 ~ 0.99の値であり得る。下付き文字x'は、典型的には0 ~ 0.9、あるいは0 ~ 0.45、あるいは0 ~ 0.25の値である。下付き文字y'は、典型的には0 ~ 0.99、あるいは0.25 ~ 0.8、あるいは0.5 ~ 0.8の値である。下付き文字z'は、典型的には0 ~ 0.99、あるいは0 ~ 0.85、あるいは0.85 ~ 0.95、あるいは0.6 ~ 0.85、あるいは0.4 ~ 0.65、あるいは0.2 ~ 0.5、あるいは0.1 ~ 0.45、あるいは0 ~ 0.25、あるいは0 ~ 0.15の値である。

30

40

【0078】

R³で表されるアルケニル基は、オルガノポリシロキサン（B1）内で同一でも異なっ

50

ていてもよく、典型的には2～10個の炭素原子、あるいは2～6個の炭素原子を有し、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、及びオクテニル基等によって例示される。

【0079】

これらの実施形態において、有機ケイ素化合物(B2)は、オルガノヒドロジェンシラン、オルガノヒドロジェンシロキサン、又はこれらの組み合わせとして更に定義することができる。有機ケイ素化合物(B2)の構造は、直鎖、分枝鎖、環状、又は樹脂性とすることができる。非環式ポリシラン及びポリシロキサンにおいて、ケイ素結合水素原子は、末端、側枝、又は末端及び側枝の両方の位置に位置することができる。シクロシラン及びシクロシロキサンは、典型的には、3～12個のケイ素原子、あるいは3～10個のケイ素原子、あるいは3～4個のケイ素原子を有する。オルガノヒドロジェンシランは、モノシラン、ジシラン、トリシラン、又はポリシランとすることができる。

10

【0080】

ヒドロシリル化触媒(C)は、オルガノポリシロキサン(B1)と有機ケイ素化合物(B2)との間の反応を促進する、少なくとも1つのヒドロシリル化触媒を含む。ヒドロシリル化触媒(C)は、白金族金属(すなわち、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム及びイリジウム)を含む周知のヒドロシリル化触媒又は白金族金属を含有する化合物のいずれかであることができる。典型的には、白金族金属は、ヒドロシリル化反応におけるその高い活性に基づき、白金である。

【0081】

(C)に好適な具体的なヒドロシリル化触媒としては、米国特許第3,419,593号(Willing)に開示されている塩化白金酸と特定のビニル含有オルガノシロキサンとの錯体が挙げられ、このヒドロシリル化触媒を扱った部分を、参照により本明細書に援用する。この種の触媒は、塩化白金酸と1,3-ジエテニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンとの反応生成物である。

20

【0082】

ヒドロシリル化触媒(C)は、その表面に白金族金属を有する固体支持体を含む担持ヒドロシリル化触媒であることもできる。担持触媒は、例えば、反応混合物を濾過することによって、オルガノポリシロキサンから簡便に分離できる。担持触媒の例としては、限定するものではないが、白金担持炭素、パラジウム担持炭素、ルテニウム担持炭素、ロジウム担持炭素、白金担持シリカ、パラジウム担持シリカ、白金担持アルミナ、パラジウム担持アルミナ、及びルテニウム担持アルミナが挙げられる。

30

【0083】

加えて又はあるいは、ヒドロシリル化触媒(C)はまた、熱可塑性樹脂中にカプセル化された白金族金属を含むマイクロカプセル化白金族金属含有触媒であることもできる。マイクロカプセル化ヒドロシリル化触媒を含むヒドロシリル化硬化性シリコーン組成物は、周囲条件下で長期間、典型的には数ヶ月以上安定であるにもかかわらず、熱可塑性樹脂(複数可)の融点又は軟化点を超える温度で比較的速やかに硬化する。マイクロカプセル化ヒドロシリル化触媒及びその調製方法は当該技術分野で周知であり、米国特許第4,766,176号及び該明細書中に引用されている参考文献、並びに米国特許第5,017,654号で例示されている。ヒドロシリル化触媒(C)は、単一触媒、又は構造、形態、白金族金属、錯体形成配位子、及び熱可塑性樹脂等の少なくとも1つの特性が異なる2種以上の異なる触媒を含む混合物とすることができる。

40

【0084】

ヒドロシリル化触媒(C)の濃度は、オルガノポリシロキサン(B1)と有機ケイ素化合物(B2)との間の付加反応を触媒するのに十分なものである。特定の実施形態において、ヒドロシリル化触媒(C)の濃度は、オルガノポリシロキサン(B1)と有機ケイ素化合物(B2)とを合わせた重量を基準として、典型的には、0.1～1000ppmの白金族金属、あるいは0.5～100ppmの白金族金属、あるいは1～25ppmの白金族金属を提供するのに十分なものである。

50

【0085】

1つの特定の実施形態において、シリコンエラストマー（B）は、オルガノポリシロキサン（B1）としての $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{156}(\text{ViMeSiO})_5$ 、 SiMe_2Vi と、有機ケイ素化合物（B2）としての $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_1$ 、 $4(\text{MeHSiO})_{16}\text{SiMe}_3$ と、（C）としての白金 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体との加硫生成物を、白金が（B1）、（B2）及び（C）を基準として5 ppmの濃度で存在するように含む。

【0086】

上記のように、シリコンエラストマー（B）は、熱可塑性ポリマー（A）中に分散されている。熱可塑性ポリマー（A）は、シリコンエラストマー（B）のホストマトリックスである。熱可塑性ポリマー（A）は、シリコンエラストマー（B）のホストに好適な任意の熱可塑性ポリマー（A）であってもよい。

10

【0087】

熱可塑性ポリマー（A）は、有機物、シリコンベース、又はその両方であってもよい。しかしながら、熱可塑性ポリマーは典型的には有機物である。

【0088】

様々な実施形態において、熱可塑性ポリマー（A）は、エラストマー性である。これらの実施形態において、熱可塑性ポリマー（A）は、室温よりも高い融点又はガラス転移温度（ T_g ）を有する「ハード」セグメントと、室温よりも低い融点又はガラス転移温度（ T_g ）を有する「ソフト」セグメントとを含むブロックコポリマーであってもよい。これらの実施形態において、ブロックコポリマーの「ハード」セグメントは、典型的には、凝集してブロックコポリマー中に明確なマイクロ相を形成し、更に、「ソフト」セグメントに対して物理的架橋として作用する。これは、ゴム様でユーザーに望ましい感触を付与する。高温では、「ハード」セグメントは融解し、ブロックコポリマーは溶融加工可能となる。

20

【0089】

あるいは、シリコンエラストマー（B）が、エラストマー特性を熱可塑性シリコン加硫物組成物に付与することから、熱可塑性ポリマー（A）はそれ自体がエラストマー性である必要はない。例えば、熱可塑性ポリマー（A）を、シリコンエラストマー（B）と混合して、熱可塑性シリコン加硫物組成物を得てもよい。

30

【0090】

熱可塑性ポリマー（A）が有機物であるとき、熱可塑性ポリマー（A）は、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリアミド、ポリイミド、ポリケトン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリオキシド、ポリアミン、ポリシリレン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリアクリレート、ポリスルフィド、ポリチオフエン、ポリホスファゼン、ポリフェニレン、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサジン、ポリベンゾチアゾール、ポリカルボラン、ポリスルホン、ポリ無水物、ポリスルホンアミド、ポリ炭水化物、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリビニル、ポリビニリデン（polyvinylidene）、ポリ塩化ビニル、ポリ芳香族、ポリジエン、ポリダイン（polydiyne）、ポリペプチド、ポリアミド - ポリエーテル、スチレン系ブロックコポリマー、アイオノマー、ポリ（エチレン - ビニルアセテート）、アクリロニトリルブタジエンスチレン、及びこれらのコポリマーから選択されてもよい。

40

【0091】

他の実施形態において、熱可塑性ポリマー（A）はゴムであり、これは典型的にはジエンエラストマーである。ジエンエラストマーは、室温、混合温度又は利用温度において弾性的性質を有するポリマーであって、ジエンモノマーから重合できるものを意味する。典型的に、ジエンエラストマーは、 $\text{C}=\text{C}$ 結合と隣接する炭素上に水素原子を有するエン（炭素炭素二重結合、 $\text{C}=\text{C}$ ）を少なくとも1個含有するポリマーである。ジエンエラストマーは、天然ゴム等の天然ポリマーであることができ、又は少なくとも部分的にジエンに由来する合成ポリマーであることができる。

50

【 0 0 9 2 】

ジエンエラストマーは、天然ゴムであることができる。ジエンエラストマーは、あるいは、ジエンモノマー（共役されても共役されなくとも、2個の炭素-炭素二重結合を担持するモノマー）のホモポリマー又はコポリマーである合成ポリマーであることができる。

【 0 0 9 3 】

好ましくは、エラストマーは、「実質的に不飽和の」ジエンエラストマーであり、つまり、共役されたジエンモノマーから少なくとも一部が得られ、ジエン源（共役されたジエン）のメンバー又は単位の含量が15モル%を超えるジエンエラストマーである。あるいは、エラストマーは、ジエン源（共役ジエン）の単位の含量が50モル%を超える「高度に不飽和の」ジエンエラストマーである。低い含量（15モル%未満）のジエン源の単位を有する「本質的に飽和の」ジエンエラストマーとして記載され得る、ブチルゴム、エチレン-プロピレンジエンモノマー（EPDM）タイプの α -オレフィンのジエン及びエラストマーのコポリマー等のジエンエラストマーを、別の方法として、使用できる。

10

【 0 0 9 4 】

好適な共役ジエンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジ(C₁-C₅アルキル)-1,3-ブタジエン、例えば、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジエチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-エチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-3-イソプロピル-1,3-ブタジエン、アリール-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン及び2,4-ヘキサジエンが挙げられる。好適なビニル芳香族化合物は、例えば、スチレン、オルト-、メタ-、及びパラ-メチルスチレン、市販混合物「ビニルトルエン」、パラ-tert-ブチルスチレン、メトキシスチレン、クロロスチレン、ビニルメシチレン、ジビニルベンゼン、並びにビニルナフタレンである。

20

【 0 0 9 5 】

シリコンエラストマーを熱可塑性ポリマー中に分散する方法は、当該技術分野において既知である。例えば、1つの方法は、米国特許第5,844,031号に記載されており、その全体を参照により本明細書に援用する。別の方法は、PCT国際公開第2014/044759号に開示されており、その全体を参照により本明細書に援用する。

【 0 0 9 6 】

例えば、熱可塑性シリコン加硫物組成物は、動的加硫と呼ばれるプロセスによって形成されてもよい。例えば、動的加硫において、加硫生成物が、(B1)1分子当たり平均で少なくとも2個のケイ素結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B2)1分子当たり平均で少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有する有機ケイ素化合物、及び(C)ヒドロシリル化触媒から形成されるとき、これらの構成成分を、熱可塑性ポリマー(A)と共に混合してもよく、加硫生成物は、混合の間に構成成分が反応することによって形成される。構成成分及びシリコンエラストマー(B)の熱可塑性ポリマー(A)に対する相対量は、所望の特性に基づいて変動し得る。

30

【 0 0 9 7 】

1つの特定の実施形態において、熱可塑性ポリマー(A)は熱可塑性ポリウレタン(TPU)である。TPUは、熱可塑性特性を有するエラストマー性ポリウレタンであり、しばしば、ハードセグメントとソフトセグメントとを含む直鎖セグメント化ブロックコポリマーを含む。

40

【 0 0 9 8 】

特定の熱可塑性シリコン加硫物組成物は、市販されている。例えば、特定の熱可塑性シリコン加硫物組成物は、Multibase(Copley, OH)から市販されている。Multibaseは、Dow Corning Companyである。熱可塑性シリコン加硫物組成物は、TPSiV(登録商標)の商標名で入手できる。

【 0 0 9 9 】

特定の実施形態において、熱可塑性シリコン組成物のうちの少なくとも1つは、熱可塑性シリコンポリマー組成物を含む。上記のように、熱可塑性シリコンポリマー組成

50

物は、ホモポリマー、コポリマー、シリコーン - 有機コポリマー等) を含んでもよい。

【0100】

熱可塑性シリコーンポリマー組成物がコポリマーを含むとき、好適なコポリマーの具体例としては、ポリ(ジメチルシロキサン - c o - ジフェニルシロキサン)、ポリシルフェニレン、ポリ(シルフェニレン - ジメチルシロキサン)、ポリ(フェニルメチルシロキサン - c o - ジフェニルシロキサン)、シリコーン - ポリウレタンコポリマー、シリコーン - ポリアミドコポリマー、シリコーン - ポリエーテルイミドコポリマー、シリコーン - ポリスルホンコポリマー、シリコーン - ポリエステルコポリマー、シリコーン - ポリカーボネートコポリマー、シリコーン - ポリエーテルケトンコポリマー、シリコーン - ポリアクリレートコポリマー、シリコーン - ポリビニルコポリマー、シリコーン - ポリ尿素コポリマー、シリコーン - ポリフェニレンコポリマー、シリコーン - ポリスルフィドコポリマー、シリコーン - ポリエーテルコポリマー、シリコーン - ポリホスファゼンコポリマー、シリコーン - ポリ炭水化物コポリマー又は糖シロキサン、シリコーン - ポリオレフィンコポリマー又はシリコーンワックス、シリコーン - ポリペプチドコポリマー、及びシリコーン - ポリカルボランコポリマーが挙げられる。異なるコポリマーの組み合わせを使用してもよい。このようなコポリマーは当該技術分野において既知であり、合成又は商業的に入手することができる。

10

【0101】

熱可塑性シリコーン組成物のいずれも、特に、成分又は構成成分が熱可塑性シリコーン組成物の熱可塑性特性又は流動性(例えば、高温における)を阻害しない場合に、任意に及び独立して、追加成分又は構成成分を更に含んでもよい。追加成分の例としては、これらに限定されるものではないが、阻害剤、接着促進剤、染料、顔料、抗酸化剤、担体媒体、熱安定剤、難燃剤、チキソトロップ剤、流動制御剤、増量充填剤及び補強充填剤を含む充填剤、並びに架橋剤が挙げられる。

20

【0102】

特定の実施形態において、熱可塑性シリコーン組成物は、剪断薄化性である。剪断薄化特性を有する組成物は、擬塑性と呼ばれることもある。当該技術分野において理解されるように、剪断薄化特性を有する組成物は、剪断歪みの速度が大きくなると粘度が低下することを特徴とする。換言すると、剪断薄化性組成物の場合、粘度と剪断歪みとは反比例する。熱可塑性シリコーン組成物が剪断薄化性であるとき、熱可塑性シリコーン組成物は、特にノズル又はその他の吐出機構が使用される場合、プリンティングに特によく適する。

30

【0103】

上記の熱可塑性シリコーン組成物のいずれも、特定の熱可塑性シリコーン組成物を参照して上に記載したように、単一部分(single part)組成物でもマルチパート(multi-part)組成物でもよい。マルチパート組成物は、熱可塑性シリコーン組成物及びその構成成分の選択次第で、例えば、2パート系(two-part system)、3パート系(three-part system)等であってもよい。しかしながら、熱可塑性シリコーン組成物は熱可塑性であることから、時期尚早の硬化を防止するためのマルチパート組成物は一般的に不要である。

40

【0104】

ある実施形態において、熱可塑性シリコーン組成物がマルチパート熱可塑性シリコーン組成物である場合、マルチパート熱可塑性シリコーン組成物の別々の部分を、プリント前及び/又はプリント中に吐出プリンティングノズル、例えば二重吐出プリンティングノズル中で混合してもよい。あるいは、別々の部分を、プリント直前に組み合わせてもよい。あるいはまた、別々の部分を、吐出プリンティングノズルから吐出された後に、例えばプリンティングの細流(printing streams)を交差させることによって、又は層の形成中に別々の部分を混合することによって組み合わせてもよい。

【0105】

熱可塑性シリコーン組成物は、加工又はプリンティング温度において様々な粘度であり得る。特定の実施形態において、組成物の粘度は、150 で500未満、250未満、

50

又は100未満センチストークス、あるいは150 で1~1,000,000センチストークスの粘度、あるいは150 で1~100,000センチストークス、あるいは150 で1~10,000センチストークスである。熱可塑性シリコーン組成物の粘度は、1つ以上の構成成分の量及び/又は分子量を変えることによって変更することができる。当該技術分野において容易に理解されたとおり、運動粘度は、ASTM D-445(2011)、表題「Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)」に従って測定することができる。

【0106】

3D物品は、本方法に従って形成される。具体的には、3D物品は、本発明の方法について上で説明したとおり、熱可塑性シリコーン組成物を用いて形成することができる。3D物品は、様々な大きさ及び形状とすることができ、制限されない。

【0107】

添付の特許請求の範囲は、詳細な説明に記述された明白で特定の化合物、組成物、又は方法に限定されず、化合物、組成物、又は方法は、添付の特許請求の範囲内にある特定の実施形態間で異なってもよいことを理解されたい。本明細書で様々な実施形態の具体的な特徴又は態様の記述が依拠している任意のマーカッシュ群に関して、異なる、特殊な及び/又は不測の結果が、全ての他のマーカッシュ群の要素から独立して、各マーカッシュ群のそれぞれの要素から得られる場合がある。マーカッシュ群の各要素は、個別に及び/又は組み合わせで依拠されることがあり、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態に適切な根拠を提供する。更に、本発明の様々な実施形態を説明する際に依拠される任意の範囲及び部分範囲は独立して及び総じて、添付の特許請求の範囲内に入り、たとえば、本明細書にその中の全部及び/又は一部の値が明記されていなくても、そのような値を包含する全範囲を説明及び想到するものと理解される。当業者は、列挙された範囲及び部分範囲が本発明の様々な実施形態を十分に記述しかつ可能にすること、並びにかかる範囲及び部分範囲が、関連する2分の1、3分の1、4分の1、5分の1等まで更に詳述されてよいことを容易に理解する。ほんの一例として、「0.1~0.9」の範囲は、下の方の3分の1、すなわち、0.1~0.3、中間の3分の1、すなわち、0.4~0.6、及び上の方の3分の1、すなわち、0.7~0.9に更に詳述でき、これらは、個別のかつ集合的に添付の特許請求の範囲内であり、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態が個別的及び/又は集合的に依拠することがあり、適切な根拠を提供し得る。更に、「少なくとも」、「より大きい」、「未満」、及び「以下」等の範囲を定義又は修飾する用語に関して、このような用語が部分範囲及び/又は上限若しくは下限を含むことを理解されたい。別の例として、「少なくとも10」の範囲は、本質的に、少なくとも10~35の部分範囲、少なくとも10~25の部分範囲、25~35の部分範囲等を含み、各部分範囲は、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態が個別的及び/又は集合的に依拠することがあり、適切な根拠を提供する。最後に、開示された範囲内の個々の数は、添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態が依拠する場合があり、適切な根拠を提供し得る。例えば、「1~9」の範囲は、様々な個々の整数、例えば、3、並びに小数点(又は分数)を含む個別の数、例えば、4.1を含み、これは添付の特許請求の範囲内の特定の実施形態が依拠することがあり、適切な根拠を提供する。

【0108】

組成物及びその反応生成物を例証する下記の実施例は、本発明の例証を意図するものであり、本発明の限定を意図するものではない。

【0109】

熱可塑性シリコーン組成物は、本開示に従って、3Dプリンターでプリントされる。

【0110】

実施例1~3及び比較例1~2:

【0111】

熱可塑性シリコーン組成物が得られ、単軸押出形成機を通して押出されて、フィラメントを与える。フィラメントは、3Dプリンターへの供給に使用される。

【0112】

熱可塑性シリコーン組成物1は、Multiflex(登録商標)SiE 9310の商標表記でMultibase(Copley, OH)から市販されている。Multibaseは、Dow Corning Companyである。熱可塑性シリコーン組成物2は、Multiflex(登録商標)TES 8008の商標表記でMultibaseから市販されている。

【0113】

実施例1:

【0114】

熱可塑性シリコーン組成物1を、単軸押出形成機を通して押出して、1.58~1.73mmの直径を有するフィラメントを得る。これらのフィラメントを3Dプリンターに供給し、平滑な表面品質のウィッシュボーンサンプル及びインフィル100%(complete infill)をプリントして3D物品を得る。具体的には、使用した3Dプリンターは、MakerBot Industries(NY, NY)から市販されているMakerBot Replicator 2x3Dプリンターであり、これはMakerWareソフトウェアを使用する。3D物品は、ビルドプレート上に形成され、Instronフレームに移される。3Dプリンターは、温度を235まで上げ、収縮を0に設定し、かつプリント速度を25mm/秒まで下げたことを除いて、標準的なABSプロファイルを使用した。

【0115】

3D物品の物理的特性を測定する。実施例1で形成された3D物品は、 7.488 ± 0.172 MPaの引張強度を有し、プリントされたサンプルの破断点伸びは $88.4 \pm 42.7\%$ である。これらの特性は、ISO 527-MOLDED-TENSILE-500 mm per minuteに従って測定する。

【0116】

比較例1:

【0117】

熱可塑性シリコーン組成物1を射出成形型内に配置し、硬化して、実施例1で形成された3D物品と同じ組成及び寸法を有する物品を得る。物品の物理的特性を、実施例1と同様に測定する。比較例1で形成された物品は、ISO 527に従って測定したときに、 10.903 ± 0.187 MPaの引張強度を有し、プリントされたサンプルの破断点伸びは $215.4 \pm 20.5\%$ である。したがって、本開示の発明的プリンティングプロセスは、従来の成形型なしで、素早く簡便に3D物品を作製できること、及びかかる3D物品は、硬化中に追加的に加圧を受ける従来の成形型で形成された物品に匹敵する卓越した物理的特性を有し、それ故機械的特性に寄与することが明らかである。

【0118】

実施例2

【0119】

実施例1のプロセスを反復するが、熱可塑性シリコーン組成物2を使用して、1.65~1.75mmの直径を有するフィラメントを得る。3D物品の物理的特性を、実施例1と同様に測定する。

【0120】

実施例2で形成された3D物品は、ISO 527に従って測定したときに、 4.755 ± 0.155 MPaの引張強度を有し、プリントされたサンプルの破断点伸びは $339.0 \pm 38.5\%$ である。

【0121】

比較例2:

【0122】

10

20

30

40

50

熱可塑性シリコーン組成物2を射出成形型内に配置し、硬化して、実施例2で形成された3D物品と同じ組成及び寸法を有する物品を得る。物品の物理的特性を、実施例1と同様に測定する。比較例2で形成された物品は、ISO527に従って測定したときに、 7.312 ± 0.097 Mpaの引張強度を有し、プリントされたサンプルの破断点伸びは $376.8 \pm 6.7\%$ である。したがって、本開示の発明的プリンティングプロセスは、従来の成形型なしで、素早く簡便に3D物品を作製できること、及びかかる3D物品は、硬化中に追加的に加圧を受ける従来の成形型で形成された物品に匹敵する卓越した物理的特性を有し、それ故機械的特性に寄与することが明らかである。

【0123】

実施例3：

【0124】

実施例2で形成された追加フィラメントを使用して、実施例1のプロセスに従って、複雑な形状及び配置を有する別の3D物品をプリントする。3D物品は、卓越した美的で複雑な外観を有する。

【0125】

本発明は、本明細書に例示的な方法にて記述されており、使用された用語は限定よりもむしろ説明的な言葉の性質を持つことを意図していると理解すべきである。本発明の多くの修正及び変更が上記教示から可能である。本発明は、添付の特許請求の範囲に具体的に記載されているものとは別の方法で実施されてもよい。独立請求項及び従属請求項（単一及び多項従属の両方）の全ての組み合わせの主題が、本明細書において明確に想到されている。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 3 Y 70/00 (2020.01) B 3 3 Y 70/00

(72)発明者 サラ・シャウブローク
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド カーランド・ドライブ 1 3 1 5

(72)発明者 ビジョン・チュー
アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド マリエット・コート 1 2 1 2

審査官 山本 雄一

(56)参考文献 特表2005-531439(JP,A)
国際公開第2015/195527(WO,A1)
特開2007-051237(JP,A)
特開2006-343434(JP,A)
特開2005-097594(JP,A)

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