

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-536565

(P2018-536565A)

(43) 公表日 平成30年12月13日(2018.12.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B29C 64/118 (2017.01)</b>	B29C 64/118	4F213
<b>B29C 64/393 (2017.01)</b>	B29C 64/393	
<b>B33Y 50/02 (2015.01)</b>	B33Y 50/02	
<b>B33Y 10/00 (2015.01)</b>	B33Y 10/00	
<b>B33Y 80/00 (2015.01)</b>	B33Y 80/00	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-530616 (P2018-530616)	(71) 出願人	508171804
(86) (22) 出願日	平成28年12月8日 (2016.12.8)		サビック グローバル テクノロジーズ
(85) 翻訳文提出日	平成30年8月2日 (2018.8.2)		ベスローテン フェンノートシャップ
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/065498		オランダ国4612 ビーエックス・ベル
(87) 国際公開番号	W02017/100388		ゲン・オブ・ゾーム, プラスティックスラー
(87) 国際公開日	平成29年6月15日 (2017.6.15)		ン 1
(31) 優先権主張番号	62/266,024	(74) 代理人	100105924
(32) 優先日	平成27年12月11日 (2015.12.11)		弁理士 森下 賢樹
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	パウエル、ラクシュミカント スリヤカ
			ント
			アメリカ合衆国、12158、ニューヨー
			ク州、セルカーク、ノリル アベニュー
			1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層間接着を改善する付加製造方法

## (57) 【要約】

物品の製造方法は、ポリマー組成物の複数の層を予めセットされたパターンで形成するステップと、複数の層を溶融結合して、物品を提供するステップと、を含み、多層は同じポリマー組成物を含み、少なくとも2層の隣接した層は、第1の温度Aで押出された第1の層と、第2の温度Bで第1の層上に押出された第2の層と、を含み、第1の温度Aおよび第2の温度Bは少なくとも5異なる。さらに、上記方法によって製造された物品が開示される。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

予めセットされたパターンで、ポリマー組成物を含む複数の層を溶融押出するステップと、前記複数の層を溶融結合して、物品を提供するステップと、を含み、  
同じポリマーを含む多層の少なくとも 2 層の隣接した層は、

第 1 の温度 A で押出された第 1 の層と；

第 2 の温度 B で前記第 1 の層上に押出された第 2 の層と、を含み、

前記第 1 の温度 A および前記第 2 の温度 B は少なくとも 5 異なることを特徴とする物品の製造方法。

## 【請求項 2】

10

前記多層の  $(1 + n)$  層の追加の層を  $(1 + n)$  の異なる温度  $C(1) \sim C(1 + n)$  で溶融押出するステップをさらに含み、 $n$  は 0、1、または 2 以上であり、前記  $(1 + n)$  の異なる温度はそれぞれ、温度 A、B、および互いと少なくとも 5 異なる請求項 1 に記載の物品の製造方法。

## 【請求項 3】

温度配列  $(A_p B_q)_x$  で同じポリマー組成物を含む多層を溶融押出するステップを含み、

$p$  は、温度 A で押出された隣接した層の数であり、かつ  $1 \sim 30$ 、好ましくは  $1 \sim 20$ 、より好ましくは  $1 \sim 10$ 、さらにより好ましくは  $1 \sim 5$  であり；

$q$  は、温度 B で押出された隣接した層の数であり、かつ  $1 \sim 30$ 、好ましくは  $1 \sim 20$ 、より好ましくは  $1 \sim 10$ 、さらにより好ましくは  $1 \sim 5$  であり；

$x$  は、配列が繰り返される回数であり、少なくとも 1 であり、好ましくは  $(p + q) * x$

$x$  は、物品の合計数の少なくとも 1%、少なくとも 10%、少なくとも 25%、少なくとも 50%、少なくとも 80%、または少なくとも 90% である請求項 1 に記載の物品の製造方法。

20

## 【請求項 4】

$p$  および  $q$  がそれぞれ 1 である請求項 2 に記載の物品の製造方法。

## 【請求項 5】

$p$  および  $q$  が同じではない請求項 2 に記載の物品の製造方法。

## 【請求項 6】

30

温度配列  $(A_p B_q)_x$  において、 $x$  が 1 超であり、 $p$  の値が変動するか、または  $q$  の値が変動するか、または  $p$  の値および  $q$  の値の両方が変動する請求項 2 に記載の物品の製造方法。

## 【請求項 7】

多層を溶融押出するステップを含み、少なくとも 1 つの層が温度  $C(1)$  で押出され、温度  $C(1)$  は、第 1 の温度 A および第 2 の温度 B から少なくとも 5 変動する請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項以上に記載の物品の製造方法。

## 【請求項 8】

温度配列  $(A_p B_q C(1)_r)_y$  で多層を溶融押出するステップを含み、

$p$  は、温度 A で押出された隣接した層の数であり、かつ  $1 \sim 30$ 、好ましくは  $1 \sim 20$ 、より好ましくは  $1 \sim 10$ 、さらにより好ましくは  $1 \sim 5$  であり、

$q$  は、温度 B で押出された隣接した層の数であり、かつ  $1 \sim 30$ 、好ましくは  $1 \sim 20$ 、より好ましくは  $1 \sim 10$ 、さらにより好ましくは  $1 \sim 5$  であり、

$r$  は、温度  $C(1)$  で押出された隣接した層の数であり、かつ  $1 \sim 30$ 、好ましくは  $1 \sim 20$ 、より好ましくは  $1 \sim 10$ 、さらにより好ましくは  $1 \sim 5$  であり、

$y$  は、配列が繰り返される回数であり、好ましくは  $(p + q + r) * y$  は、物品の合計数の少なくとも 1%、少なくとも 10%、少なくとも 25%、少なくとも 50%、少なくとも 80%、または少なくとも 90% である請求項 7 に記載の物品の製造方法。

40

## 【請求項 9】

温度配列  $(A_p B_q C(1)_r B_q)_y$  で複数の層を溶融押出するステップを含み、温

50

度 B が温度 A より高く、かつ温度 C ( 1 ) より低い、または温度 B が温度 A より低く、かつ温度 C ( 1 ) より高いかのいずれかである請求項 7 に記載の物品の製造方法。

【請求項 10】

4 つ以上の異なる温度で複数の層を溶融押出するステップを含み、該温度はそれぞれ、少なくとも 1 つの他の温度から少なくとも 5 変動する請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項以上に記載の物品の製造方法。

【請求項 11】

温度がそれぞれ、少なくとも 1 つの他の温度から 5 ~ 100 、または 5 ~ 50 、または 5 ~ 30 異なる請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項以上に記載の物品の製造方法。

【請求項 12】

同じ温度で押出された層のそれぞれが同じノズルを通して押出され、異なる温度で押出された層のそれぞれが異なるノズルを通して押出される請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項以上に記載の物品の製造方法。

【請求項 13】

前記ポリマー組成物が、ポリアセタール、ポリアクリレート、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリ無水物、ポリアリレート、ポリアリーレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリベンゾオキサゾール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリフタリド、ポリシラザン、ポリシロキサン、ポリスチレン、ポリスルフィド、ポリスルホンアミド、ポリスルホネート、ポリチオエステル、ポリトリアジン、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル、ポリビニルエーテル、ポリビニルハロゲン化物、ポリビニルケトン、ポリビニリデンフッ化物、ポリビニル芳香族、ポリスルホン、ポリアリーレンスルホン、ポリアリーールエーテルケトン、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ - 3 - ヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシアルカノエート、熱可塑性デンプン、セルロースエステル、または前記ポリマー組成物の少なくとも 1 つを含む組み合わせを含む請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項以上に記載の物品の製造方法。

【請求項 14】

前記ポリマー組成物が、ポリスチレン、ポリ(フェニレンオキシド)、ポリ(メチルメタクリレート)、スチレン - アクリロニトリル、ポリ(エチレンオキシド)、エピクロロヒドリンポリマー、ポリカーボネートホモポリマー、コポリカーボネート、ポリ(エステル - カーボネート)、ポリ(カーボネート - シロキサン)、ポリ(カーボネート - エステル - シロキサン)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、または前記ポリマーの少なくとも 1 つを含む組み合わせを含む請求項 1 乃至 13 のいずれか 1 項以上に記載の物品の製造方法。

【請求項 15】

複数の層を溶融押出するステップが、ビルド材料を含む複数の層を溶融押出するステップと、支持材を含む複数の層を溶融押出するステップと、を含む請求項 1 乃至 14 のいずれかに記載の物品の製造方法。

【請求項 16】

ビルド表面またはプリントパッド上に押出された第 1 の層が、プロセス中に使用される最も高い温度で押出される請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載の物品の製造方法。

【請求項 17】

ビルド表面またはプリントパッド上に押出された第 1 の層が、印刷プロセス中にビルド表面またはプリントパッドから脱離を防ぐのに十分な、印刷プロセス中の部品のビルド表面またはプリントパッドへの接着を生じる温度で押出される請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載の物品の製造方法。

【請求項 18】

異なる温度で押出された少なくとも 2 層の隣接した層の層間接着が、同じ温度で押出された隣接した層と比較して改善されており、改善は、重ねせん断試験で測定される少なく

10

20

30

40

50

とも10%である請求項1乃至17のいずれか1項以上に記載の物品の製造方法。

【請求項19】

請求項1乃至18のいずれか1項以上に記載の物品の製造方法によって製造された物品。

【請求項20】

ポリマー組成物を含む複数の溶融押出した層を含み、  
少なくとも2層の隣接した層が、

第1の溶融温度Aを有する第1の層と、

第1の層上に第2の溶融温度Bを有する第2の層と、を含み、

第1の温度Aおよび第2の温度Bは少なくとも5異なることを特徴とする物品。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(背景)

付加製造(当分野では「3次元」または「3D」印刷としても既知)は、複数の溶融した層の形成による3次元物体の製造方法である。2つの隣接した溶融した層の間の層間接着は、機械的強度などの様々な特性に影響を与え得ることから、一部の用途で重要なパラメータである。3次元物体が望ましい機械的強度を有しない場合、例えば、そのような物体の耐荷力を制限し得る。したがって、層間接着が改善した物体を製造する付加製造プロセスが当分野にて依然として必要とされている。

20

【発明の概要】

【0002】

物品の製造方法は、ポリマー組成物を含む複数の層を予めセットされたパターンで溶融押出するステップと、複数の層を溶融結合して、物品を提供するステップと、を含み、多層は同じポリマーを含み、多層の少なくとも2層の隣接した層は、第1の温度Aで押出された第1の層と、第2の温度Bで第1の層上に押出された第2の層と、を含み、第1の温度Aおよび第2の温度Bは少なくとも5異なる。

【0003】

上記の方法によって製造される物品も本明細書に記載されている。

【0004】

物品は、ポリマー組成物を含む複数の溶融押出した層を含み、少なくとも2層の隣接した層は、第1の溶融温度Aを有する第1の層と、第1の層上に、第2の溶融温度Bを有する第2の層と、を含み、第1の温度Aおよび第2の温度Bは少なくとも5異なる。

30

【0005】

上記のおよび他の特徴は、以下の詳細な説明、実施例、および特許請求の範囲によって例示される。

【発明を実施するための形態】

【0006】

同じポリマー組成物の多層の溶融押出に基づく付加製造方法が本明細書にて開示される。特に、同じポリマー組成物を含む少なくとも2層の隣接した層が、少なくとも5異なる温度で押出される。好ましい実施形態では、多層が、物品の望ましい層間接着をもたらすように選択された繰り返し温度配列にて少なくとも5異なる温度で押出される。該方法は、以下の利点を1つ以上有し得る。例えば、溶融結合した層は、同じ温度で押出された同じ溶融結合した層と比較して、層間接着が向上し得る。層間接着の向上は、物品の引張弾性率、引張強度、破断時伸び、曲げ弾性率、および曲げ強度などの機械的特性の向上をもたらし得る。これらの方法によって形成された物品は、厳しさが増す用途に使用できる。さらに、異なる押出温度を用いることで、物品形成中のポリマー組成物の熱分解または酸化分解を最小限にすることができる。同様に、異なる押出温度を用いることで、例えば光沢がより多いもしくは少ない表面、またはより平滑なまたはより粗い表面を生じる温度で外層を押出することによって、表面美粧性の向上を可能にし得る。

40

50

## 【0007】

本明細書に記載の温度配列を用いるさらなる利点は、層の堆積の間に温度配列を調整することによって、溶融した層の層間接着を細かく調整できることである。例えば、物品の1つの部分を、最適化した特性（最大の引張強度など）をもたらす温度配列を用いて形成できる一方で、物品の別の部分を、2つの特性（例えば、引張強度および酸化分解）のバランスをとるように形成できる。物品を形成するのに使用したすべての層を1つ以上の温度配列を用いて押出することができるか、または物品の層の一部のみを1つ以上の温度配列を用いて押出することができる。この方法によって与えられる柔軟性は、特定の用途に最適化した特性を有する物品を提供できる。同じポリマーを使用することで、異なるポリマーまたは異なるポリマー組成物を使用して、物品の特性を調整した場合よりも効率的なプロセスが提供される。

10

## 【0008】

特定の実施形態では、隣接した層の間の層間接着（中間層の接着または界面強度としても既知）が改善される。層間接着は、2つの隣接した層を分離するのに必要とされる力として定義し得る。層間接着は、層間接着を求めるのに適した試験、例えば重ねせん断試験によって決定し得る。重ねせん断試験は、3D印刷した物体での中間層の接着を予測するのに使用できる定性的接着試験方法である。ポリマー組成物は、厚さ1mmのフレーム棒に成形される。同じまたは異なるポリマー組成物の2つのフレーム棒は、共に固定され、ポリマー組成物のガラス転移温度より3～5 高い温度のオープン内に置かれる。代替として、試験は、付加製造によって隣接した層として形成される際に共に接着したフレーム棒で実施できる。フレーム棒の冷却後、接着は、

20

i . 弱い（手で容易に引き離され得るフレーム棒について）、  
ii . 中間（継ぎ目がない（上述した加熱処理により）が、フレーム棒が無傷のまま、依然として手で引き離され得るフレーム棒について）、および  
iii . 強い（完全に継ぎ目がなく（上述した加熱処理により）、破壊しなければ引き離すことができないフレーム棒について）  
として特徴付けられる。

## 【0009】

上述したように、同じポリマー組成物の多層を予め設定した温度で押出する。本明細書で、「多層」は、温度配列中の層の数に関して使用される一方で、「複数の層」は、物品を形成するのに使用した層の合計数を指すのに使用される。温度配列中の層の数は少なくとも2層であり、最大で、物品を形成するのに使用した層の合計数であり得る。しかしながら、層の数は、概してより少なく、選択される特定の温度配列に依存する。例えば、配列当たりの層の数は、2～200、または2～100、または2～50、または2～20、または2～10であり得る。一部の実施形態では多層は、2、3、4、5、または6層を含む。

30

## 【0010】

本明細書で、「層」は、少なくとも所定の厚さを有する規則的なまたは不規則ないずれの形状も含む便宜上の用語である。一部の実施形態では、2次元のサイズおよび配置が予め定められ、一部の実施形態では、層のすべての三次元のサイズおよび形状が予め定められる。各層の厚さは、付加製造方法に応じて幅広く変動し得る。一部の実施形態では、形成される各層の厚さは先の層または後の層と異なる。一部の実施形態では、各層の厚さは同じである。一部の実施形態では、形成される各層の厚さは0.5mm～5mmである。

40

## 【0011】

本明細書で、「同じ」である温度は、5 未満異なる。「異なる」温度は、少なくとも5 異なる。

## 【0012】

該方法では、第1の層が第1の温度Aで押出され、第2の層が第2の温度Bで第1の層上に押出される。本明細書で「上に押出される」および「隣接した」は、2つの層が互いと直接接触し、介在する層が存在しないことを意味する。温度配列は、望ましい層間接着

50

および物品の他の望ましい特性をもたらすように選択される。第1の温度Aと第2の温度Bとの交互の配列を使用する場合、温度配列は $(AB)_x$ （式中、 $x$ は、配列が繰り返される回数であり、少なくとも1である）と表すことができる。温度AおよびBに基づいた他の温度配列は、例えば配列 $ABBAAB$ （ $(A_2B_2)_x$ と表すことができる）、または $AAAB$ （ $(A_3B_2)_x$ と表すことができる）、または $ABBB$ （ $(AB_3)_x$ と表すことができる）が使用できる。したがって、一実施形態では、該方法は、温度配列 $(A_pB_q)_x$ （式中、 $p$ は、温度Aで押出された隣接した層の数、 $q$ は、温度Bで押出された隣接した層の数）で、同じポリマー組成物を含む多層を溶融押出するステップを含む。変数 $p$ および $q$ は、同じであっても、異なってもよい。一部の実施形態では、変数 $p$ および $q$ はそれぞれ独立に1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~5である。さらに、前記式中、 $x$ は少なくとも1である。

#### 【0013】

物品を形成するのに使用した複数の層のすべてまたは一部が所与の温度の配列を用いて押出され得る。一部の実施形態では、物品の複数の層のすべてが温度の配列、例えば配列 $AB$ を用いて形成される。他の実施形態では、物品の層の一部が、温度の配列を用いて形成される。温度の配列は、物品の領域中のその特性を変えるために、例えば領域の引張弾性率または曲げ弾性率を増加させるために使用できる。温度の配列を用いて形成された層の数は、式 $(p+q) \cdot x$ で表すことができる。一部の実施形態では、 $(p+q) \cdot x$ は、物品の層の合計数の少なくとも1%、少なくとも10%、少なくとも25%、少なくとも50%、少なくとも80%、または少なくとも90%である。代替として、上記の通り、 $(p+q) \cdot x$ は物品の層の合計数であり得る。

#### 【0014】

さらに他の実施形態では、2つ以上の異なる温度の配列を使用して物品を形成することができる。例えば、配列 $(AB)_x$ は、物品の一部分の層を形成するのに使用でき、配列 $(A_2B)_x$ は、物品の異なる部分の層を形成するのに使用できる。それぞれの配列によって形成された多層は、互いに隣接し得るか、または単独の温度で形成された他の層、例えば、温度AまたはB、または第3の異なる温度で形成された多層によって隔てられる。

#### 【0015】

一部の実施形態では、1種以上の追加の層が第2の層上に押出される。上記のように追加の層が単独の温度で形成し得るか、または追加の層が温度配列の一部として形成し得る。したがって、該方法は、 $(1+n)$ の温度 $C(1) \sim C(1+n)$ （式中、 $n$ は0、または1、または1超、物品の層の合計数より少ない最大2まで）で $1+n$ の追加の層を溶融押出するステップをさらに含み得る。 $n$ が0である場合、1つの追加の層（第3の層）が、温度 $C(1)$ （便宜のために「C」または「C1」と称され得る）で第2の層上へ押出される。 $n$ が1である場合、2つの追加の層（第3および第4の層）が存在し、第3の層が、温度 $C(1)$ で第2の層上に押出され、第4の層が、温度 $C(2)$ （または「C2」）で第3の層上へ押出される。 $n$ が2である場合、3つの追加の層（第3、第4および第5の層）が存在し、第3の層が、温度 $C(1)$ で第2の層上に押出され、第4の層が、温度 $C(2)$ で第3の層上に押出され、第5の層が、温度 $C(3)$ で第4の層上に押出されるなどがある。一部の実施形態では、 $n$ は0、1、2、3、または4である。3つの異なる押出温度が配列にて使用され、Aが第1の押出温度であり、Bが温度Aと少なくとも5異なる第2の押出温度であり、CがAおよびBの両方と少なくとも5異なる第3の押出温度である場合、 $(ABC)_y$ 、または $(A_pB_qC(1))_r$ （ $p$ は1、 $q$ は1、 $y$ は物品の形成の間に配列が繰り返される回数）と表すことができる配列 $ABCABC \dots$ の温度で隣接した層を押出し得る。

#### 【0016】

したがって、一部の実施形態では、該方法は、温度の配列 $(A_pB_qC(1))_r \dots C(1+n)_z$ （式中、 $n$ は、温度 $C(1)$ に加えて用いられる追加の温度の数、 $p$ は、温度Aで押出された隣接した層の数、 $q$ は、温度Bで押出された隣接した層の数、 $r$

10

20

30

40

50

は、温度  $C(1)$  で押出された隣接した層の数、 $z$  は、 $C(1+n)$  の温度で押出された層の数) で多層を溶融押出するステップを含む。 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、および  $z$  のそれぞれは、同じであっても、異なってもよい。一部の実施形態では、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、および  $z$  は、それぞれ独立に  $1 \sim 30$ 、好ましくは  $1 \sim 20$ 、より好ましくは  $1 \sim 10$ 、さらにより好ましくは  $1 \sim 5$  である。変数  $y$  は、配列が繰り返される回数である。好ましくは、 $(p + q + r + \dots + z) * y$  は、物品の層の合計数の少なくとも  $1\%$ 、少なくとも  $10\%$ 、少なくとも  $25\%$ 、少なくとも  $50\%$ 、少なくとも  $80\%$ 、または少なくとも  $90\%$  である。

【0017】

第1の温度  $A$ 、第2の温度  $B$ 、およびいずれの追加の温度  $C(1) \dots C(1+n)$  は、それぞれ少なくとも5異なる。温度の最大の差は、温度配列の層の数および使用した特定のポリマー、特にそのフロー特性に依存する。一部の実施形態では、温度  $A$ 、 $B$ 、 $C(1)$ 、および各  $C(1+n)$  のそれぞれは、同じ量で異なる。他の実施形態では、 $A$ 、 $B$ 、 $C(1)$ 、および各  $C(1+n)$  の間の温度の差は変動する。温度の差は、 $5 \sim 100$ 、 $5 \sim 50$ 、または  $5 \sim 30$  であり得る。例えば、配列  $(ABC)y$  において、第1のポリカーボネート層は、 $250 \sim 290$  で溶融押出することができ、第2のポリカーボネート層は、第1のポリカーボネート層より  $5 \sim 40$  高い温度で溶融押出することができ、第3のポリカーボネート層は、第2のポリカーボネート層より  $5 \sim 40$  高い温度で押出することができる。半結晶性ポリマーおよびそれらのブレンドの場合、隣接した層での押出温度の差は、 $5 \sim 30$  の範囲内であり得、材料の溶融フロー特性に基づいて調整できる。当然ながら、 $A$ 、 $B$ 、および  $C$  などの温度の記号表示の順番は、温度の上昇または下降の順番を意味するものではない。例えば、 $A$ 、 $B$  または  $C$  のいずれも最も高い温度、中間の温度、または最も低い温度であり得る。例えば、第1のポリカーボネート層は、 $250 \sim 290$  の温度  $A$  で溶融押出することができ、第2のポリカーボネート層は、第1のポリカーボネート層より  $5 \sim 40$  低い温度  $B$  で溶融押出することができ、第3のポリカーボネート層は、第2のポリカーボネート層より  $5 \sim 40$  低い温度  $C$  で押出することができる。

【0018】

上記の単純配列に加えて、より複雑な配列が望ましい特性を得るのに使用できる。

【0019】

使用できる温度配列の一部の例としては、

$([A_p B_q]_g C 1_r)_y$  または  
 $(A_p [B_q C 1_r]_g)_y$

が挙げられる。式中、変数  $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、および  $y$  は上記で定義した通りであり、 $g$  はそれぞれ同じであっても異なってもよく、サブ配列  $[A_p B_q]$  または  $[B_q C 1_r]$  が繰り返される回数であり、少なくとも2、例えば  $2 \sim 30$ 、 $2 \sim 20$ 、 $2 \sim 10$ 、または  $2 \sim 5$  である。

【0020】

使用できる配列の他の例としては、

$(A_p B_{q_1} C 1_r B_{q_2})_y$   
 $([A_p B_{q_1}]_g C 1_r B_{q_2})_y$   
 $(A_p [B_{q_1} C 1_r]_g B_{q_2})_y$   
 $(A_p B_{q_1} [C 1_r B_{q_2}]_g)_y$   
 $([A_p B_{q_1} C 1_r]_g B_{q_2})_y$   
 $(A_p [B_{q_1} C 1_r B_{q_2}]_g)_y$ 、または  
 $([A_p B_{q_1}]_{g_1} [C 1_r B_{q_2}]_{g_2})_y$ 、

が挙げられる。式中、変数  $p$ 、 $r$ 、 $g$  および  $y$  は、上記で定義した通りであり、 $q_1$  および  $q_2$  は、同じであっても、異なってもよく、 $q_1 + q_2$  は、温度  $B$  で堆積した層の合計数であり； $g$ 、 $g_1$ 、および  $g_2$  はそれぞれ同じであっても異なってもよく、各サブ配列が繰り返される回数であり、少なくとも2、例えば  $2 \sim 30$ 、 $2 \sim 20$ 、 $2 \sim 1$

10

20

30

40

50

0、または2～5である。

【0021】

さらに他の例としては、

$(A_{p1} B_q A_{p2} C_{1r})_y$   
 $([A_{p1} B_q]_g A_{p2} C_{1r})_y$   
 $(A_{p1} [B_q A_{p2}]_g C_{1r})_y$   
 $(A_{p1} B_q [A_{p2} C_{1r}]_g)_y$   
 $([A_{p1} B_q A_{p2}]_g C_{1r})_y$   
 $(A_{p1} [B_q A_{p2} C_{1r}]_g)_y$  または  
 $([A_{p1} B_q]_{g1} [A_{p2} C_{1r}]_{g2})_y$

10

が挙げられる。式中、変数q、r、g、g<sub>1</sub>、g<sub>2</sub>、およびyは、上記で定義した通りであり、p<sub>1</sub>およびp<sub>2</sub>は、同じであっても、異なってもよく、p<sub>1</sub> + p<sub>2</sub>は温度Aで堆積した層の合計数である。

【0022】

さらに他の例としては、

$(A_p B_q C_{1r1} [B_q C_{2s}]_g)_y$ 、または  
 $(A_p B_q C_{1r} [B_s C_{2s} A_q]_g)_y$ 、または  
 $(A_p B_q C_{1r} [B_s C_{2s} B_q]_g)_y$ 、または  
 $(A_p B_q C_{1s} [B_q A_t]_g)_y$ 、または  
 $(A_p B_q C_{1r} [B_q A_t B_q]_g)_y$ 、または  
 $(A_p B_q C_{1r} [B_q A_t C_{2s}]_g)_y$ 、

20

が挙げられる。式中、変数p、q、r、s、g、およびyは上記で定義した通りであり、uは温度C<sub>2</sub>で堆積した層の数である。

【0023】

上述したように、温度配列および特定の温度は、望ましい層間接着および物品の他の望ましい特性をもたらすように選択される。例えば、理論に拘束されるものではないが、より高い温度で押出されたポリマー層は、隣接した層との層間接着が改善され得るが、より高い押出温度により熱酸化または分解がより起こりやすくなり得ると考えられる。したがって、A < Bの場合、一部の実施形態では、(A<sub>p</sub> B<sub>q</sub>)<sub>x</sub> (式中、p < q)などの配列が、顕著に層間接着を改善し得、かつ依然として許容可能な熱分解を有し得、(A B)<sub>x</sub>などの配列が、層間接着と熱分解とのバランスを最適化し得、(A<sub>p</sub> B<sub>q</sub>)<sub>x</sub> (式中、p > q)などの配列が、熱分解を顕著に増加させずに、層間接着を改善し得る。前記例では、使用できる具体的な配列としては、(A<sub>2</sub> B)<sub>x</sub>、(A<sub>3</sub> B<sub>q</sub>)<sub>x</sub>、(A<sub>4</sub> B)<sub>x</sub>、(A<sub>5</sub> B)<sub>x</sub>、(A B)<sub>x</sub>、(A B<sub>2</sub>)<sub>x</sub>、(A B<sub>3</sub>)<sub>x</sub>、(A<sub>2</sub> B<sub>4</sub>)<sub>x</sub>、および(A B<sub>5</sub>)<sub>x</sub>が挙げられる。

30

【0024】

他の実施形態では、改善した物理特性が、温度の勾配を用いることで得ることができる。A < B < C<sub>1</sub> < C<sub>2</sub>の場合、このタイプの配列としては、(A<sub>p</sub> B<sub>q1</sub> C<sub>r</sub> B<sub>q2</sub>)<sub>y</sub> および(A<sub>p</sub> B<sub>q1</sub> C<sub>1r</sub> C<sub>2u</sub> C<sub>1r</sub> B<sub>q2</sub>)<sub>y</sub>が挙げられる。かさねて、各温度で堆積した層の数を調整して、望ましい特性を得ることができ、例えば一部の実施形態では、より低い温度(A)で堆積した層の割合を増加させることによって、良好な熱分解を維持することができ、例えば、(A<sub>p</sub> B<sub>q1</sub> C<sub>r</sub> B<sub>q2</sub>)<sub>y</sub> (式中、p > q<sub>1</sub>、r、およびq<sub>2</sub>)、または([A<sub>p</sub> B<sub>q1</sub>]<sub>g</sub> C<sub>r</sub> B<sub>q2</sub>)<sub>y</sub> (r = p = q<sub>1</sub> = q<sub>2</sub>)がある。一部の実施形態では、大体等しい割合、例えば、(A<sub>p</sub> B<sub>q1</sub> C<sub>r</sub> B<sub>q2</sub>)<sub>y</sub> (式中、p = q<sub>1</sub> = r = q<sub>2</sub>)を用いることで、バランスの取れた特性を得ることができる。一部の実施形態では、より高い温度で堆積した層の割合を増加させることによって、顕著に改善した熱接着を得ることができ、例えば、(A<sub>p</sub> B<sub>q1</sub> C<sub>1r</sub> B<sub>q2</sub>)<sub>y</sub> (式中、r > p + q<sub>1</sub> + q<sub>2</sub>)、または(A<sub>p</sub> [B<sub>q1</sub> C<sub>1r</sub>]<sub>g</sub> B<sub>q2</sub>)<sub>y</sub> (式中、p = q<sub>1</sub> = r = q<sub>2</sub>)がある。前記例で、使用できる具体的な配列としては、(A<sub>3</sub> B C B)<sub>y</sub>、(A<sub>2</sub> B C B)<sub>y</sub>、([A B]<sub>2</sub> C B)<sub>y</sub>、(A<sub>2</sub> B<sub>2</sub> C B<sub>2</sub>)<sub>y</sub>、(A B<sub>2</sub> C B<sub>2</sub>)<sub>y</sub>、(A B C B)<sub>y</sub>

40

50



、 $(A B_2 C_2 B_2)_y$ 、 $(A B C_2 B)_y$ 、 $(A B C_3 B)_y$ 、および $(A [B C]_2 B)_y$ が挙げられる。

【0025】

A < B < C 1の場合に使用できるさらに他の特定の配列としては、式 $(A_{p_1} B_{q_1} C_{r_1} B_{q_2} A_{p_2} C_{r_2})_y$ または $(A_{p_1} C_{r_1} B_{q_1} C_{r_2} B_{q_2} C_{r_2})_y$ の配列が挙げられ、それぞれの式中、 $p_1$ 、 $q_1$ 、 $r_1$ 、 $p_2$ 、 $q_2$ 、および $r_2$ のそれぞれは、同じであっても、異なってもよく、1~30、1~20、1~10、または1~4、または1~2である。このタイプの具体的な式としては、 $(A B_2 C B_2 A C)_y$ および $A C B C B C)_y$ が挙げられる。

【0026】

A < B < Cの場合のさらに他の実施形態では、例えば、付加製造の組み立てのビルド表面またはプリントパッドへの一時的な接着を改善することが、より高い温度で堆積される第1の層にとって望ましいものであり得る。そのような配列としては、 $(C_{r_1} B_{q_1} A_{p_1} B_{q_2})_n$ 、または $(C_{r_1} B_{q_1} A_{p_1} B_{q_2})_n$ 、または $(C_{r_1} B_{q_1} C_{r_2} A_{p_1})_n$ 、または $(C_{r_1} B_{q_1} A_{p_1} C_{r_2} A_{p_2} B_{q_2})_n$ 、などのタイプの配列を挙げることができ、それぞれの式中、 $p_1$ 、 $q_1$ 、 $r_1$ 、 $p_2$ 、 $q_2$ 、および $r_2$ はそれぞれ同じであっても異なってもよく、1~30、1~20、1~10、または1~4、または1~2である。このタイプの具体的な式としては、 $(C B A B)_y$ 、 $(C B_2 A_2 B)_y$ 、 $(C B_2 C A)_y$ 、および $(C B B A C A B_2)_y$ が挙げられる。

【0027】

一部の実施形態では印刷プロセスが、パターンの最も高い温度で押出された層から開始し、物体のビルド表面またはプリントパッドへのより良好な一時的な接着を確実にするのに役立ち得る。例えば、Aが最も高い温度であり、Bが中間の温度であり、Cが最も低い温度である一実施形態では、配列の最も高い温度で押出された層から開始する繰り返しのABCのパターン、繰り返しのABBCBBのパターン、または他の類似のパターンなどの配列で、層を押出することができる。

【0028】

一部の実施形態では、最も高い温度で押出された層の数を最小限にするように層が押出される。

【0029】

上述したように、3次元物品が、付加製造によって、予めセットされたパターンで複数の層を押出することで製造される。材料押出技術は、熱溶解積層法(fused deposition modeling)、融解フィラメント製造(fused filament fabrication)並びにASTM F2792-12aに記載された他のものなどの技術を含む。少なくとも5異なる温度で押出した少なくとも2層の隣接した層の形成を可能にすることを条件として、いずれの付加製造プロセスも使用できる。一部の実施形態では、2層を超える隣接した層が、少なくとも5異なる温度で押出される。本明細書における該方法は、熱溶解積層法(FDM)、Big Area Additive Manufacturing(BAAM)、ARBURG plastic free forming technology、および他の付加製造方法のために使用

【0030】

溶融材料押出技術では、物品は、層を形成するように堆積できる流動状態になるように熱可塑性プラスチック材料を加熱することによって製造できる。層は、x-y軸で所定の形状を、z軸で所定の厚さを有し得る。流動性材料は、上記の道筋で堆積し得るか、またダイスを通して堆積して特定の外形をもたらし得る。堆積した際に、層が冷え、凝固する。溶解した熱可塑性プラスチック材料の後の層を先に堆積した層に融合して、温度を低下させて固める。多数の後の層の押出で望ましい形状を構築する。

【0031】

物品の層の合計数は大きく変動することができる。一般に、必ずしもではないが、少な

10

20

30

40

50

くとも20層が存在する。最大の層の数は大きく変動することができ、製造する物品のサイズ、使用した技術、使用した装置の能力、および最終的な物品の望ましい細部のレベルなどの検討事項によって決定できる。例えば、20~100,000層が形成できるか、または50~50,000層が形成できる。所定のパターンの複数の層を溶融結合して、物品を提供する。付加製造の際に複数の層を溶融融合するのに効果的ないずれの方法も使用できる。一部の実施形態では、溶融結合は、層のそれぞれの形成中に生じる。一部の実施形態では、溶融結合は、後の層が形成される間、またはすべて層が形成された後に生じる。

#### 【0032】

予めセットされたパターンが、当分野で既知であり、以下に更に詳細に説明するように、望ましい物品の3次元デジタル表現から決定できる。特に、物品は、 $x-y$ 平面で基材上に1つ以上の道として流動性材料を堆積して層を形成することによって、物品の3次元デジタル表現から形成できる。その後、基材に対するディスペンサー（例えば、ノズル）の位置を $z$ 軸（ $x-y$ 平面に対して垂直）に沿って上昇させ、次いで、該プロセスを繰り返して、デジタル表現から物品を形成する。したがって、分注入した材料は、「モデリング材料」並びに「ビルド材料」とも呼ばれる。

10

#### 【0033】

一部の実施形態では、層は、2つ以上のノズルから押出される。一部の実施形態では、5異なる温度で押出された層のそれぞれが同じノズルから押出され、少なくとも5異なる温度で押出されたいずれの層も異なるノズルから押出されるように、層が押出される。例えば、3つの温度A、B、およびCのパターンで、1つのノズルが温度Aでのみポリマーを押出し、Aノズルと異なる1つのノズルが、温度Bでのみポリマーを押出し、AおよびBノズルと異なる1つのノズルが、温度Cでのみポリマーを押出する。

20

#### 【0034】

一部の実施形態では、各ノズルが、1つの温度（例えば、A、B、またはC）でのみポリマーを押出するが、温度ごとに複数のノズルが存在し得る。複数ノズルを使用する場合、一部のノズルを使用して、より低い温度でポリマーを押出することができ、他のノズルを使用して、より高い温度でポリマーを押出することができる。複数のノズルを使用する場合、該方法は、単一のノズルを使用する方法より速く製品を製造でき、異なるポリマーもしくはポリマーのブレンド、異なる色、またはテクスチャなどを使用する点で柔軟性を増すことができる。

30

#### 【0035】

一部の実施形態では、ポリマー層は、少なくとも5異なる温度で同じノズルから押出される。これは、ノズルの温度を動的かつ迅速に変えることによって達成できる。

#### 【0036】

一部の実施形態では、当分野で既知であるような支持材を任意選択的に使用して、支持構造を形成することができる。これらの実施形態では、ビルド材料および支持材は、物品の製造中に選択的に施して、物品および支持構造物を提供することができる。支持材が、層形成プロセスが望ましい程度に完了した際に機械的に除去できるか、または洗い流すことができる支持構造物、例えば足場の形態で存在し得る。一部の実施形態では、形成された物品のビルド構造物および支持構造物は、少なくとも5異なる温度で押出することができる。他の実施形態では、少なくとも1つの支持構造物層および1つの隣接したビルド構造物層が、少なくとも5異なる温度で押出される。

40

#### 【0037】

材料押出のためのシステムが既知である。典型的な材料押出付加製造システムは、ビルドチャンバーと、熱可塑性プラスチック材料のための供給源とを含む。ビルドチャンバーは、ビルドプラットフォームと、構台と、熱可塑性プラスチック材料を分注するためのディスペンサー、例えば押出ヘッドと、を含む。ビルドプラットフォームは、物品が構築され、望ましくはコンピュータ操作されたコントローラから与えられた信号に基づいて垂直 $z$ 軸に沿って移動するプラットフォームである。構台は、ビルドチャンバー内で水平の $x$

50

- y 平面にてディスペンサーを、例えばコントローラから与えられた信号に基づいて移動するように構成され得るガイドレールシステムである。水平の x - y 平面は、x 軸、y 軸および z 軸が互いに直交である場合、x 軸および y 軸によって定義される平面である。代替として、プラットフォームは、水平の x - y 平面にて移動するように構成され得、押出ヘッドは、z 軸に沿って移動するように構成され得る。プラットフォームおよび押出ヘッドの 1 つまたは両方が、互いに対して可動であるような他の同様の配置も使用できる。ビルドプラットフォームは、分離され得るか、または大気条件に曝され得る。

【0038】

一部の実施形態では、支持構造物は、望ましい場合、故意に壊れやすくして、破損を容易にすることができる。例えば、支持材が、ビルド材料より、本質的に低い引張または衝撃強度を有することができる。他の実施形態では、支持構造物の形状は、その破損しやすさがビルド構造物に対して増すように設計できる。

10

【0039】

例えば、一部の実施形態では、ビルド材料は、円形のプリントノズルまたは円形押出ヘッドから製造できる。本明細書で円形は、1 種以上の曲線によって囲まれるいずれの断面形状も意味する。円形は、円、長円形、楕円、およびそれらと同種のものに加えて不規則な断面形状を有する形状を含む。ビルド材料の円形の層から形成された 3 次元物品は、強力な構造強度を持ち得る。他の実施形態では、物品のための支持材は、非円形のプリントノズルまたは非円形の押出ヘッドから製造できる。非円形は、少なくとも 1 つの直線によって、任意選択的に 1 種以上の曲線と共に囲まれているいずれの断面形状も意味する。非円形は、四角、長方形、リボン、馬鉄、星形、T ヘッド形状、X 形状、山形、およびそれらと同種のものを含み得る。これらの非円形は、支持材を弱くし、脆くし、円形のビルド材料より低い強度とし得る。

20

【0040】

一部の実施形態では、より低密度の支持材が、非円形のプリントノズルまたは円形押出ヘッドから少なくとも 5 異なる温度で製造できる。これらの円形でない形状のより低密度の支持材は、ビルド材料、特に少なくとも 5 異なる温度で押出されたより高密度の円形のビルド材料から容易に除去できる。

【0041】

一部の実施形態では熱可塑性プラスチック材料を溶解した形態でディスペンサーに供給する。ディスペンサーは、押出ヘッドとして構成され得る。押出ヘッドは、熱可塑性組成物を押出材料ストランドとして堆積させて物品を構築することができる。押出材料ストランドの平均直径の例は、1.27 mm (0.050 in) ~ 3.0 mm (0.120 in) であり得る。熱可塑性プラスチック材料の種類に応じて、熱可塑性プラスチック材料は、200 ~ 450 の温度で押出することができる。一部の実施形態では、熱可塑性プラスチック材料は、300 ~ 415 の温度で押出することができる。層は、押出温度より低い 50 ~ 200 であるビルド温度 (熱可塑性押出材料の堆積の温度) で、堆積され得る。例えば、ビルド温度は、15 ~ 250 であり得る。一部の実施形態では、熱可塑性プラスチック材料が、200 ~ 450、または 300 ~ 415 の温度で押出され、ビルド温度は室温で維持される。

30

40

【0042】

ポリマー組成物を異なる温度で押出し得ることを条件として、幅広い種類のポリマー組成物を使用できる。好ましくは、ポリマーは熱可塑性ポリマーとして既知のものである。使用できる熱可塑性ポリマーの例としては、ポリアセタール (例えば、ポリオキシエチレンおよびポリオキシメチレン)、ポリ(C<sub>1-6</sub>アルキル)アクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアミド、(例えば、脂肪族ポリアミド、ポリフタルアミド、およびポリアラミド)、ポリアミドイミド、ポリ無水物、ポリアリレート、ポリアリーレンエーテル (例えば、ポリフェニレンエーテル)、ポリアリーレンスルフィド (例えば、ポリフェニレンスルフィド)、ポリアリーレンスルホン (例えば、ポリフェニレンスルホン)、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリカーボネート (ポリカーボネート - シロキサ

50

ン、ポリカーボネート - エステル、およびポリカーボネート - エステル - シロキサンなどのポリカーボネートコポリマーを含む)、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリエステル - エーテルなどのポリエステルコポリマー)、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド(ポリエーテルイミド - シロキサンコポリマーなどのコポリマーを含む)、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド(ポリイミド - シロキサンコポリマーなどのコポリマーを含む)、ポリ(C<sub>1</sub> - 6アルキル)メタクリレート、ポリメタクリルアミド、ポリノルボルネン(ノルボルネニル単位を含むコポリマーを含む)、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、およびそれらのコポリマー、例えばエチレン - オレフィンコポリマー)、ポリオキサジアゾール、ポリオキシメチレン、ポリフタリド、ポリシラザン、ポリシロキサン、ポリスチレン(アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン(ABS)およびメチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン(MBS)などのコポリマーを含む)、ポリスルフィド、ポリスルホンアミド、ポリスルホネート、ポリスルホン、ポリチオエステル、ポリトリアジン、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル、ポリビニルエーテル、ポリハロゲン化ビニル、ポリビニルケトン、ポリビニルチオエーテル、フッ化ポリビニリデン、またはそれらと同種のもの、または前記熱可塑性ポリマーの少なくとも1つを含む組み合わせが挙げられる。ポリアセタール、ポリアミド(ナイロン)、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテルイミド、ポリオレフィン、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)などのポリスチレンコポリマーが幅広い種類の物品に特に有用であり、良好な加工性を有し、リサイクル可能である。

#### 【0043】

使用できる熱可塑性ポリマーの例としては、ポリアセタール、ポリアクリレート、ポリアクリル酸、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリ無水物、ポリアラミド、ポリアリレート、ポリアリーレンエーテル(例えば、ポリフェニレンエーテル)、ポリアリーレンスルフィド(例えば、ポリフェニレンスルフィド)、ポリアリーールスルホン、ポリカーボネート(ポリカーボネート - シロキサン、ポリカーボネート - エステル、およびポリカーボネート - エステル - シロキサンなどのポリカーボネートコポリマーを含む)、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレート)、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド(ポリエーテルイミド - シロキサンコポリマーなどのコポリマーを含む)、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド(ポリイミド - シロキサンコポリマーなどのコポリマーを含む)、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、およびそれらのコポリマー)、ポリフタリド、ポリシラザン、ポリシロキサン、ポリスチレン(アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン(ABS)およびメチルメタクリレート - ブタジエン - スチレン(MBS)などのコポリマーを含む)、ポリスルフィド、ポリスルホンアミド、ポリスルホネート、ポリチオエステル、ポリトリアジン、ポリ尿素、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル、ポリビニルエーテル、ポリハロゲン化ビニル、ポリビニルケトン、フッ化ポリビニリデン、ポリビニル芳香族、ポリアリーレンスルホン、ポリアリーールエーテルケトン、ポリ(フェニレンオキシド)、ポリ(メチルメタクリレート)、スチレン - アクリロニトリル、ポリ(エチレンオキシド)、エピクロロヒドリンポリマー、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ-3-ヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシアルカノエート、熱可塑性デンブン、セルロースエステル、シリコーン、またはそれらと同種のもの、または前記熱可塑性ポリマーの少なくとも1つを含む組み合わせが挙げられる。一部の実施形態では、ポリアセタール、ポリアミド(ナイロン)、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテルイミド、ポリオレフィン、アクリロニトリルブタジエンスチレンなどのポリスチレンコポリマーが、幅広い種類の物品に特に有用であり、良好な加工性を有し、リサイクル可能である。

#### 【0044】

一部の実施形態ではポリマー組成物は、ポリスチレン、ポリ(フェニレンオキシド)、

ポリ(メチルメタクリレート)、スチレン-アクリロニトリル、ポリ(エチレンオキシド)、エピクロロヒドリンポリマー、ポリカーボネート、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、または前記熱可塑性ポリマーの少なくとも1つを含む組み合わせを含む。

#### 【0045】

典型的なポリカーボネートは、例えば、国際公開第2013/175448A1号公報、米国出願公開第2014/0295363号明細書、国際公開第2014/072923号に記載されている。ポリカーボネートは、一般に、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」または「BPA」)、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン、または1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどのビスフェノール化合物から製造される。また、前記ビスフェノール化合物の少なくとも1つを含む組み合わせも使用できる。

10

#### 【0046】

具体的な実施形態では、ポリカーボネートは、BPA由来のホモポリマー、例えば、SABIC社のInnovative Plastics divisionから商標LEXANの下で入手可能なものなどのビスフェノールAカーボネート単位を含む直鎖ホモポリカーボネートである。3mol%1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(THPE)分岐剤を含み、界面重合により製造され、SABIC社のInnovative Plastics divisionから商標CFRの下で市販されている分岐状のシアノフェノール末端キャップビスフェノールAホモポリカーボネートが使用できる。

20

#### 【0047】

他の実施形態では、ポリカーボネートは、BPAおよび別のビスフェノールまたはレゾルシノールなどのジヒドロキシ芳香族化合物由来のコポリマー(「コポリカーボネート」)である。特定のポリカーボネートは、ビスフェノールAおよびかさ高いビスフェノールカーボネート単位、すなわち、少なくとも12個の炭素原子、例えば12~60個の炭素原子または20~40個の炭素原子を含むビスフェノール由来のものを含む。そのようなコポリカーボネートの例としては、ビスフェノールAカーボネート単位および2-フェニル-3,3'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジンカーボネート単位を含むコポリカーボネート(BPA-PPPBPコポリマー、SABIC社のInnovative Plastics divisionから商標XHTの下で市販);ビスフェノールAカーボネート単位および1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサンカーボネート単位を含むコポリマー(SABIC社のInnovative Plastics divisionから商標DMCの下で市販されているBPA-DMBPCコポリマー);並びにビスフェノールAカーボネート単位およびイソホロンビスフェノールカーボネート単位を含むコポリマー(例えば、Bayer社から商標APECの下で入手可能)が挙げられる。

30

#### 【0048】

他のポリカーボネートコポリマーとしては、ポリ(シロキサン-カーボネート)、ポリ(エステル-カーボネート)、ポリ(カーボネート-エステル-シロキサン)、およびポリ(脂肪族エステル-カーボネート)が挙げられる。特定のポリ(カーボネート-シロキサン)は、ビスフェノールAカーボネート単位とシロキサン単位とを含み、例えば、SABIC社のInnovative Plastics divisionから商標EXLの下で市販されているものなど、5~200個のジメチルシロキサン単位を含むブロックを含む。ポリ(エステル-カーボネート)の例としては、カーボネート単位およびエステル単位の相対比率に応じて、ポリ(カーボネート-エステル)(PCE)またはポリ(フタレート-カーボネート)(PPC)とも一般に呼ばれる、ビスフェノールAカーボネート単位およびイソフタレート-テレフタレート-ビスフェノールAエステル単位を含むポリ(エステル-カーボネート)がある。他のポリ(エステル-カーボネート)としては、

40

50

SABIC社のInnovative Plastics divisionから商標SLXの下で入手可能なものなどの、ビスフェノールAカーボネート単位およびレゾルシノールのイソフタレート/テレフタレートエステルを含むもの、SABIC社のInnovative Plastics divisionから商標FSTの下で市販されているものなどの、ビスフェノールAカーボネート単位、イソフタレート-テレフタレート-ビスフェノールAエステル単位、およびシロキササン単位、例えば5~200個のジメチルシロキササン単位を含むブロックを含むポリ(エステル-カーボネート-シロキササン)である。ビスフェノールAカーボネート単位およびセバシン酸-ビスフェノールAエステル単位を含むもの、例えばSABIC社のInnovative Plastics divisionから商標LEXAN HFDの下で市販されているものなどのポリ(脂肪族エステル-カーボネート)が使用できる。

10

**【0049】**

熱可塑性プラスチック材料は、いずれの添加剤も、熱可塑性プラスチック組成物の望ましい特性、特にメルトフローインデックスに大きな悪影響を及ぼさないように選択されることを条件として、このタイプの熱可塑性プラスチック材料に通常加えられる種々の添加剤を含み得る。そのような添加剤は、成分の混合中に、組成物を形成するのに適した時間で混合され得る。添加剤としては、核形成剤、充填剤、補強剤、酸化防止剤、加熱安定剤、光安定剤、紫外線(UV)光安定剤、可塑剤、滑剤、離型剤、界面活性剤、帯電防止剤、着色剤(二酸化チタン、カーボンブラックおよび有機染料など)、表面効果添加剤、放射線安定化剤、難燃剤、および滴下防止剤が挙げられる。添加剤の組み合わせを使用でき、例えば熱安定剤および紫外線光安定剤の組み合わせがある。一般に、添加剤は、有効であると一般に既知の量で使用される。例えば、添加剤(耐衝撃性改良剤、充填剤、または補強剤のいずれのもの以外)の合計量は、熱可塑性プラスチック材料の合計質量に対して0.01~20wt.%であり得る。

20

**【0050】**

他の実施形態では、外側のシェル(または他の成分)が熱可塑性プラスチック材料から形成でき、その後、付加製造プロセスのための基材として使用される。他の実施形態では、シェルは、少なくとも一部は本明細書に記載の付加製造でコアを形成することによって、部分的にまたは完全に充填され得る。したがって、コアは、少なくとも5異なる温度で押し出される少なくとも2層の隣接した層を含む。物品のコアを、最初に本明細書に記載の付加製造によって形成でき、その後、外側のシェル(または他の成分)を形成できるか、または結合することができることも検討される。また、外側のシェルまたは他の成分は、付加製造、例えば材料押出法を用いて形成できる。

30

**【0051】**

形成したら、一部の実施形態では、物品の表面を、ナイフ、パドル、または成形型などの加熱した道具を用いて、成形し得るか、平滑化し得るか、または処理し得る。表面は、中間層または最終層であり得る。他の実施形態では、物品の表面は、層のための溶媒またはワニス塗布することによって平滑化し得るか、または処理し得る。溶媒またはワニスの塗布は、浸漬、噴霧、はけ塗り、または他の適切な方法で行うことができる。本明細書で、ワニスは、塗布でき、その後重合できるポリマー前駆体またはポリマー前駆体の組み合わせを表す。

40

**【0052】**

少なくとも5異なる温度で押し出される少なくとも2層の隣接した層を有する物品の形成は、望ましい用途に基づいて、異なる層が異なる特性、例えば異なる剛性、異なる摩耗、異なる衝撃、色などを有するようにし得る。

**【0053】**

一部の実施形態では、開示の方法によって製造した印刷物が、すべての層が少なくとも5異なる温度で押し出される方法によって製造された物体と比較して向上した機械的特性を有する。向上した特性には、引張弾性率、引張強度、破断時伸び、曲げ弾性率、および曲げ強度が含まれ得る。

50

## 【0054】

本発明は、以下の実施形態によってさらに例証される。

## 【0055】

実施形態1．ポリマー組成物を含む複数の層を予めセットされたパターンで溶融押出するステップと、複数の層を溶融結合して、物品を提供するステップと、を含み、多層は同じポリマーを含み、多層の少なくとも2層の隣接した層は、第1の温度Aで押出された第1の層と、第2の温度Bで第1の層上に押出された第2の層と、を含み、第1の温度Aおよび第2の温度Bは少なくとも5異なる物品の製造方法。

## 【0056】

実施形態2． $(1+n)$ 層の追加の層を $(1+n)$ の異なる温度 $C(1) \sim C(1+n)$ で溶融押出するステップをさらに含み、 $n$ は0、1、または2以上であり、 $(1+n)$ の異なる温度はそれぞれ、温度A、B、および互いと少なくとも5異なる実施形態1の方法。

10

## 【0057】

実施形態3．同じポリマー組成物を含む多層を、温度配列 $(A_p B_q)_x$ で溶融押出するステップをさらに含み、 $p$ は、温度Aで押出された隣接した層の数であり、かつ1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~5であり； $q$ は、温度Bで押出された隣接した層の数であり、かつ1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~5であり； $x$ は、配列が繰り返される回数であり、少なくとも1であり、好ましくは $(p+q) * x$ は、物品の合計数の少なくとも1%、少なくとも10%、少なくとも25%、少なくとも50%、少なくとも80%、または少なくとも90%である実施形態1の方法。

20

## 【0058】

実施形態4． $p$ および $q$ がそれぞれ1である実施形態2の方法。

## 【0059】

実施形態5． $p$ および $q$ が同じではない実施形態2の方法。

## 【0060】

実施形態6．温度配列 $(A_p B_q)_x$ において、 $x$ が1超であり、 $p$ の値が変動するか、または $q$ の値が変動するか、または $p$ の値および $q$ の値の両方が変動する実施形態2の方法。

30

## 【0061】

実施形態7．多層を溶融押出するステップを含み、少なくとも1つの層が温度 $C(1)$ で押出され、温度 $C(1)$ は、第1の温度Aおよび第2の温度Bから少なくとも5変動する実施形態1~6のいずれか1つ以上の方法。

## 【0062】

実施形態8．温度配列 $(A_p B_q C(1)_r)_y$ で多層を溶融押出するステップを含み、 $p$ は、温度Aで押出された隣接した層の数であり、かつ1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~5であり、 $q$ は、温度Bで押出された隣接した層の数であり、かつ1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~5であり、 $r$ は、温度 $C(1)$ で押出された隣接した層の数であり、かつ1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~5であり、 $y$ は、配列が繰り返される回数であり、好ましくは $(p+q+r) * y$ は、物品の合計数の少なくとも1%、少なくとも10%、少なくとも25%、少なくとも50%、少なくとも80%、または少なくとも90%である実施形態7の方法。

40

## 【0063】

実施形態9．温度配列 $(A_p B_q C(1)_r B_q)_y$ で複数の層を溶融押出するステップを含み、温度Bが温度Aより高く、かつ温度 $C(1)$ より低いか、または温度Bが温度Aより低く、かつ温度 $C(1)$ より高いかのいずれかである実施形態7の方法。

## 【0064】

実施形態10．4つ以上の異なる温度で複数の層を溶融押出するステップを含み、温度

50

はそれぞれ、少なくとも1つの他の温度から少なくとも5 変動する実施形態1～9のいずれか1つ以上の方法。

【0065】

実施形態11．温度がそれぞれ、少なくとも1つの他の温度から5～100、または5～50、または5～30 異なる実施形態1～10のいずれか1つ以上の方法。

【0066】

実施形態12．同じ温度で押出された層のそれぞれが同じノズルを通して押出され、異なる温度で押出された層のそれぞれが異なるノズルを通して押出される実施形態1～11のいずれか1つ以上の方法。

【0067】

実施形態13．ポリマー組成物が、ポリアセタール、ポリアクリレート、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリ無水物、ポリアリレート、ポリアリレンエーテル、ポリアリレンスルフィド、ポリベンゾオキサゾール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリフタリド、ポリシラザン、ポリシロキサン、ポリスチレン、ポリスルフィド、ポリスルホンアミド、ポリスルホネート、ポリチオエステル、ポリトリアジン、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル、ポリビニルエーテル、ポリビニルハロゲン化物、ポリビニルケトン、ポリビニリデンフッ化物、ポリビニル芳香族、ポリスルホン、ポリアリレンスルホン、ポリアリールエーテルケトン、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ-3-ヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシアルカノエート、熱可塑性デンプン、セルロースエステル、または前記ポリマー組成物の少なくとも1つを含む組み合わせを含む実施形態1～12のいずれか1つ以上の方法。

【0068】

実施形態14．ポリマー組成物が、ポリスチレン、ポリ(フェニレンオキシド)、ポリ(メチルメタクリレート)、スチレン-アクリロニトリル、ポリ(エチレンオキシド)、エピクロロヒドリンポリマー、ポリカーボネートホモポリマー、コポリカーボネート、ポリ(エステル-カーボネート)、ポリ(カーボネート-シロキサン)、ポリ(カーボネート-エステル-シロキサン)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、または前記ポリマーの少なくとも1つを含む組み合わせを含む実施形態1～13のいずれか1つ以上の方法。

【0069】

実施形態15．複数の層を溶融押出するステップが、ビルド材料を含む複数の層を溶融押出するステップと、支持材を含む複数の層を溶融押出するステップと、を含む実施形態1～14のいずれかの方法。

【0070】

実施形態16．ビルド表面またはプリントパッド上に押出された第1の層が、プロセス中に使用される最も高い温度で押出される実施形態1～15のいずれかの方法。

【0071】

実施形態17．ビルド表面またはプリントパッド上に押出された第1の層が、印刷プロセス中にビルド表面またはプリントパッドから脱離を防ぐのに十分な、印刷プロセス中の部品のビルド表面またはプリントパッドへの接着を生じる温度で押出される実施形態1～16のいずれかの方法。

【0072】

実施形態18．異なる温度で押出された少なくとも2層の隣接した層の層間接着が、同じ温度で押出された隣接した層と比較して改善されており、改善は、重ねせん断試験で測定される少なくとも10%である実施形態1～17のいずれか1つ以上の方法。

【0073】

実施形態19．実施形態1～18のいずれか1つ以上の方法によって製造された物品。

【0074】

10

20

30

40

50



実施形態 2 1 . ポリマー組成物を含む複数の溶融押出した層を含み、少なくとも 2 層の隣接した層が、第 1 の溶融温度 A で押出された第 1 の層と、第 2 の溶融温度 B で第 1 の層上に押出された第 2 の層と、を含み、第 1 の温度 A および第 2 の温度 B は少なくとも 5 異なる物品。

【 0 0 7 5 】

実施形態 2 2 .  $(1 + n)$  の異なる温度  $C(1) \sim C(1 + n)$  で押出された  $(1 + n)$  層の追加の層をさらに含み、 $n$  は 0、1、または 2 以上であり； $(1 + n)$  の異なる温度はそれぞれ、温度 A、B、および互いと少なくとも 5 異なる実施形態 2 2 の物品。

【 0 0 7 6 】

実施形態 2 3 . 同じポリマー組成物を含む多層が温度配列  $(A_p B_q)_x$  で押出され、 $p$  は、温度 A で押出された隣接した層の数であり、かつ 1 ~ 3 0、好ましくは 1 ~ 2 0、より好ましくは 1 ~ 1 0、さらにより好ましくは 1 ~ 5 であり； $q$  は、温度 B で押出された隣接した層の数であり、かつ 1 ~ 3 0、好ましくは 1 ~ 2 0、より好ましくは 1 ~ 1 0、さらにより好ましくは 1 ~ 5 であり； $x$  は、配列が繰り返される回数であり、かつ少なくとも 1 であり、好ましくは  $(p + q) * x$  は、物品の合計数の少なくとも 1 %、少なくとも 1 0 %、少なくとも 2 5 %、少なくとも 5 0 %、少なくとも 8 0 %、または少なくとも 9 0 % である実施形態 2 3 の物品。

10

【 0 0 7 7 】

組成物、方法、および物品は、本明細書に開示されるいずれの適切な構成要素またはステップを交互に含み得るか、該構成要素からなり得るか、または本質的になり得る。組成物、方法、および物品は、さらに、または代替として、そうでなければ組成物、方法および物品の機能および/または目的の達成に必要ではない、いずれのステップ、成分、材料、成分、補助剤または種を欠くか、または実質的に含まないように処方され得る。

20

【 0 0 7 8 】

本明細書に開示されるすべての範囲は終点を含み、独立に互いと組み合わせできる（例えば、本明細書で「最大 2 5 質量%まで、またはより具体的には 5 質量% ~ 2 0 質量%」の範囲は、「5 質量% ~ 2 5 質量%」の範囲の終点およびすべての中間値を含むなど）。「組み合わせ」は、ブレンド、混合物、合金、反応生成物などを含む。さらに、本明細書における「第 1 の、」「第 2 の、」などは、いかなる順序や量あるいは重要度を表すものではなく、ある要素と他の要素とを区別するために使用される。用語「a」、「an」および「the」は、量の限定を意味するものではなく、本明細書の他の部分に示すか、または記載により明確に否定しない限り、単数および複数の両方を包含すると解釈すべきである。明細書全体において、「一実施形態」、「別の実施形態」、「一部の実施形態」などは、該実施形態に関連して記載される特定の要素（例えば、特徴、構造、および/または特性）が本明細書に記載の少なくともいくつかの実施形態に含まれていることを意味しており、他の実施形態には含まれていてもいなくてもよい。また、記載された要素は、種々の実施形態において任意の好適な方法で組み合わせ得るものと理解されるべきである。

30

【 0 0 7 9 】

別段の定めがない限り、本明細書で用いられる技術用語および科学用語は、本発明が属する分野の当業者によって一般に理解される意味と同じ意味を有する。引用されたすべての特許、特許出願、及び他の参考文献は、参照することにより、それらの全体が本明細書に援用される。しかしながら、本出願における用語が、取り込まれた参考文献と矛盾又は対立する場合、本出願の用語が、取り込まれた参考文献の対立する用語に優先する。

40

【 0 0 8 0 】

特定の実施形態について説明したが、現在予見されていないか、または予見されていない可能性がある代替手段、改変、パリエーション、改良、および実質的な均等物が、出願人または当業者によりなされ得る。したがって、出願時および補正された際の特許請求の範囲は、そのような代替手段、改変、パリエーション、改良、および実質的な均等物のすべてを包含するよう意図されている。

【 手 続 補 正 書 】

【提出日】平成30年8月2日(2018.8.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

予めセットされたパターンで、ポリマー組成物を含む複数の層を溶融押出するステップと、前記複数の層を溶融結合して、物品を提供するステップと、を含み、

同じポリマーを含む多層の少なくとも2層の隣接した層は、

第1の温度Aで押出された第1の層と；

第2の温度Bで前記第1の層上に押出された第2の層と、を含み、

前記第1の温度Aおよび前記第2の温度Bは少なくとも5異なることを特徴とする物品の製造方法。

【請求項2】

前記多層の(1+n)層の追加の層を(1+n)の異なる温度C(1)~C(1+n)で溶融押出するステップをさらに含み、nは0、1、または2以上であり、前記(1+n)の異なる温度はそれぞれ、温度A、B、および互いと少なくとも5異なる請求項1に記載の物品の製造方法。

【請求項3】

温度配列(A<sub>p</sub>B<sub>q</sub>)<sub>x</sub>で同じポリマー組成物を含む多層を溶融押出するステップを含み、

pは、温度Aで押出された隣接した層の数であり、かつ1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~5であり；

qは、温度Bで押出された隣接した層の数であり、かつ1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~5であり；

xは、配列が繰り返される回数であり、少なくとも1であり、好ましくは(p+q)\*

xは、物品の合計数の少なくとも1%、少なくとも10%、少なくとも25%、少なくとも50%、少なくとも80%、または少なくとも90%である請求項1に記載の物品の製造方法。

【請求項4】

pおよびqがそれぞれ1であるか、またはpおよびqが同じではない請求項3に記載の物品の製造方法。

【請求項5】

温度配列(A<sub>p</sub>B<sub>q</sub>)<sub>x</sub>において、xが1超であり、pの値が変動するか、またはqの値が変動するか、またはpの値およびqの値の両方が変動する請求項3に記載の物品の製造方法。

【請求項6】

多層を溶融押出するステップを含み、少なくとも1つの層が温度C(1)で押出され、温度C(1)は、第1の温度Aおよび第2の温度Bから少なくとも5変動し、

多層を、温度配列(A<sub>p</sub>B<sub>q</sub>C(1)<sub>r</sub>)<sub>y</sub>で溶融押出し、

pは、温度Aで押出された隣接した層の数であり、かつ1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~5であり、

qは、温度Bで押出された隣接した層の数であり、かつ1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~5であり、

rは、温度C(1)で押出された隣接した層の数であり、かつ1~30、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらにより好ましくは1~5であり、

yは、配列が繰り返される回数であり、好ましくは(p+q+r)\* yは、物品の合計数の少なくとも1%、少なくとも10%、少なくとも25%、少なくとも50%、少なく

とも80%、または少なくとも90%である請求項1乃至5のいずれか1項以上に記載の物品の製造方法。

【請求項7】

4つ以上の異なる温度で複数の層を溶融押出するステップを含み、該温度はそれぞれ、少なくとも1つの他の温度から少なくとも5 変動し、温度がそれぞれ、少なくとも1つの他の温度から5～100、または5～50、または5～30 異なる請求項1乃至6のいずれか1項以上に記載の物品の製造方法。

【請求項8】

同じ温度で押出された層のそれぞれが同じノズルを通して押出され、異なる温度で押出された層のそれぞれが異なるノズルを通して押出される請求項1乃至7のいずれか1項以上に記載の物品の製造方法。

【請求項9】

異なる温度で押出された少なくとも2層の隣接した層の層間接着が、同じ温度で押出された隣接した層と比較して改善されており、改善は、重ねせん断試験で測定される少なくとも10%である請求項1乃至8のいずれか1項以上に記載の物品の製造方法。

【請求項10】

ポリマー組成物を含む複数の溶融押出した層を含み、

少なくとも2層の隣接した層が、

第1の溶融温度Aを有する第1の層と、

第1の層上に第2の溶融温度Bを有する第2の層と、を含み、

第1の温度Aおよび第2の温度Bは少なくとも5 異なることを特徴とする物品。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/065498

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B29C67/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/058278 A2 (GILLER EUGENE [US]) 3 May 2012 (2012-05-03) claims paragraph [0021]; figure 4 examples	1-20
A	----- WO 2014/141276 A2 (STRATASYS LTD [IL]) 18 September 2014 (2014-09-18) paragraph [0014] paragraph [0003] claims	1-20
X	----- US 2012/231225 A1 (MIKULAK JAMES K [US] ET AL) 13 September 2012 (2012-09-13) paragraph [0048]	19
A	paragraphs [0050] - [0052] paragraphs [0071], [0072] figures -----	1-8,20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search  13 March 2017		Date of mailing of the international search report  27/03/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Martins Lopes, Luis

1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/065498

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012058278 A2	03-05-2012	CN 103180125 A	26-06-2013
		EP 2632696 A2	04-09-2013
		JP 5905477 B2	20-04-2016
		JP 2013540629 A	07-11-2013
		JP 2015221568 A	10-12-2015
		KR 20130079539 A	10-07-2013
		US 2014162033 A1	12-06-2014
		US 2016096324 A1	07-04-2016
		WO 2012058278 A2	03-05-2012
		-----	-----
WO 2014141276 A2	18-09-2014	CN 105209241 A	30-12-2015
		EP 2969465 A2	20-01-2016
		JP 2016509968 A	04-04-2016
		US 2016039120 A1	11-02-2016
		WO 2014141276 A2	18-09-2014
-----	-----	-----	-----
US 2012231225 A1	13-09-2012	US 2012231225 A1	13-09-2012
		US 2013224423 A1	29-08-2013
-----	-----	-----	-----

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 3 3 Y 70/00</b>	<b>(2015.01)</b>		B 3 3 Y 70/00	
<b>B 2 9 C 64/40</b>	<b>(2017.01)</b>		B 2 9 C 64/40	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72) 発明者 ガガール、サティシュ クマール  
 アメリカ合衆国、47620-9367、インディアナ州、マウントバーノン、レクサンレーン 1

(72) 発明者 ビハリ、マルヴィカ  
 アメリカ合衆国、47620-9367、インディアナ州、マウントバーノン、レクサンレーン 1

Fターム(参考) 4F213 AA03 AA13 AA15 AA16 AA21 AA23 AA24 AA27 AA28 AA29  
 AA31 AA33 AA34 AA40 WA25 WB01 WL15 WL24 WL62 WL67