

(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2013-540629

(P2013-540629A)

(43) 公表日 平成25年11月7日(2013.11.7)

(51) Int.Cl.  
B29C 67/00 (2006.01)

F I  
B29C 67/00

テーマコード (参考)  
4F213

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2013-536772 (P2013-536772)  
 (86) (22) 出願日 平成23年10月26日 (2011.10.26)  
 (85) 翻訳文提出日 平成25年5月31日 (2013.5.31)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/057837  
 (87) 国際公開番号 W02012/058278  
 (87) 国際公開日 平成24年5月3日 (2012.5.3)  
 (31) 優先権主張番号 61/451, 350  
 (32) 優先日 平成23年3月10日 (2011.3.10)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 61/407, 401  
 (32) 優先日 平成22年10月27日 (2010.10.27)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 513089475  
 ギラー ユージーン  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 ニ  
 ーダム ゲイランド ロード 21  
 (74) 代理人 100102978  
 弁理士 清水 初志  
 (74) 代理人 100102118  
 弁理士 春名 雅夫  
 (74) 代理人 100160923  
 弁理士 山口 裕孝  
 (74) 代理人 100119507  
 弁理士 刑部 俊  
 (74) 代理人 100142929  
 弁理士 井上 隆一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三次元物体の造形プロセスおよび造形装置

(57) 【要約】

第一のポリマー層を積層し、当該第一のポリマー層上に第一のインク層を印刷し(34)、当該第一のインク層上に第二のポリマー層を積層し、および当該第二のポリマー層上に第二のインク層を印刷することによって三次元物体(36)を製造する造形プロセスおよび造形装置を提供する。三次元物体(36)が形成されるまで積層工程および印刷工程を繰り返してもよい。当該三次元物体が、着色された三次元物体であり得るように、当該第一のインク層および第二のインク層のうち少なくとも一方を形成するために使用されるインクは、染料または顔料を含み得る。

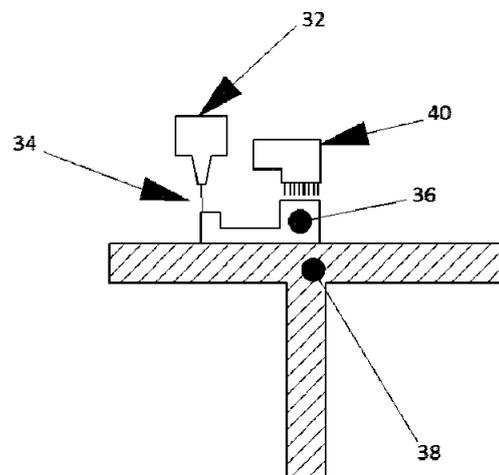


Fig. 2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- (a) 第一のポリマー層を積層する工程；
- (b) 該第一のポリマー層上に第一のインク層を印刷する工程；
- (c) 該第一のインク層上に第二のポリマー層を積層する工程；および
- (d) 該第二のポリマー層上に第二のインク層を印刷する工程

を含む、三次元造形方法。

## 【請求項 2】

前記第一および第二のポリマー層が、複数のポリマー層をそれぞれ含んでもよい、請求項1記載の三次元造形方法。

10

## 【請求項 3】

前記第一および第二のインク層が、複数のインク層をそれぞれ含んでもよい、請求項1記載の三次元造形方法。

## 【請求項 4】

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、顔料、染料、および触媒のうちの少なくとも1つを含むインクを含む、請求項1記載の三次元造形方法。

## 【請求項 5】

前記触媒が無電解メタライゼーション触媒である、請求項4記載の三次元造形方法。

## 【請求項 6】

前記無電解メタライゼーション触媒が、パラジウム、ルテニウム、白金、銀、オスミウム、イリジウム、およびコバルトからなる群より選択される、請求項5記載の三次元造形方法。

20

## 【請求項 7】

前記無電解メタライゼーション触媒が、パラジウムまたは銀である、請求項5記載の三次元造形方法。

## 【請求項 8】

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方がカラーインクを含む、請求項1記載の三次元造形方法。

## 【請求項 9】

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、前記第一および第二のポリマー層のうちの少なくとも一方の周縁端部に沿って積層される、請求項1記載の三次元造形方法。

30

## 【請求項 10】

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、ポリマーの溶解度パラメータとの関連におけるインクの溶解度パラメータに基づいて選択されるインクを含む、請求項1記載の三次元造形方法。

## 【請求項 11】

前記第一および第二のポリマー層のうちの少なくとも一方が、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリアクリレート、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマーおよびコポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンおよびポリブチレンテレフタレート、液晶ポリマー樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性エラストマー、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリアミドポリマーおよびコポリマー、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、セルロースプラスチック、ロジン-変性マレイン酸樹脂、それらのコポリマー、コラーゲン、エラスチン、ヒドロゲル、キセロゲル、ポリカプロラクトン、ポリ(D,L-ラクチド-コ-グリコリド)、ポリラクチド、ポリ(ラクチド-コ-カプロラクトン)、ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択されるポリマー材料を含む、請求項1記載の三次元造形方法。

40

## 【請求項 12】

前記三次元物体を形成させるために工程(a)~(d)を繰り返す工程をさらに含む、請求項

50

1記載の三次元造形方法。

【請求項13】

三次元造形プロセス中に、前記三次元物体に隣接して支持構造体が形成される、請求項12記載の三次元造形方法。

【請求項14】

前記三次元物体から前記支持構造体を取り外す工程をさらに含む、請求項13記載の三次元造形方法。

【請求項15】

前記三次元物体と前記支持構造体との間に、剥離可能なインク層が印刷される、請求項13記載の三次元造形方法。

10

【請求項16】

前記支持構造体が、前記三次元物体を形成させるために使用されるポリマー材料と類似のポリマー材料を含む、請求項13記載の三次元造形方法。

【請求項17】

前記支持構造体が、水溶性、溶媒可溶性、またはアルカリ可溶性のポリマーであるポリマー材料を含む、請求項13記載の三次元造形方法。

【請求項18】

前記支持構造体が外側インク層を有し、該外側インク層が、該支持構造体を形成するポリマー材料に可溶性である少なくとも1種の成分を含む、請求項17記載の三次元造形方法。

20

【請求項19】

前記外側インク層の前記少なくとも1種の成分が、前記支持構造体のポリマー材料の溶解を促進する、請求項18記載の三次元造形方法。

【請求項20】

前記外側インク層の前記少なくとも1種の成分が、前記支持構造体のポリマー材料の溶解の前に該外側インク層を溶解させる、請求項18記載の三次元造形方法。

【請求項21】

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方にオーバーコート層を塗布する工程をさらに含む、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項22】

前記オーバーコート層がラッカーである、請求項21記載の三次元造形方法。

30

【請求項23】

前記オーバーコート層が、形成された三次元物体に塗布される、請求項21記載の三次元造形方法。

【請求項24】

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、熱源、エネルギー源、または熱源とエネルギー源との組み合わせによって処理される、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項25】

前記熱源が、従来式、伝導式、放射式、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項24記載の三次元造形方法。

40

【請求項26】

前記エネルギー源が電磁エネルギー源である、請求項24記載の三次元造形方法。

【請求項27】

前記電磁エネルギー源が、赤外、近赤外、可視、高周波、マイクロウェーブ、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項26記載の三次元造形方法。

【請求項28】

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、剥離可能なインクまたは可塑化用インクを含む、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項29】

50

前記第一または第二のインク層のうちの少なくとも一方を印刷する工程が、三次元印刷装置の光学的位置合わせを行うために使用され得る標的パターンを形成する、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項30】

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方の第一の部分が第一のインクを含み、かつ該第一および第二のインク層のうちの該少なくとも一方の第二の部分が第二のインクを含む、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項31】

前記第一のインクが可塑化用インクであり、かつ前記第二のインクが、該第一のインクより高濃度の可塑剤を有する可塑化用インクである、請求項30記載の三次元造形方法。

10

【請求項32】

前記第一のインクおよび第二のインクが、前記インク層の前記第一の部分と前記第二の部分との間に異なる表面特性を提供する、請求項31記載の三次元造形方法。

【請求項33】

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、前記第一および第二のポリマー層の少なくとも一方の表面に平滑表面を作り出す可塑化用インクを含む、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項34】

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、前記第一および第二のポリマー層に可溶な少なくとも1種の成分を含むインクを含む、請求項1記載の三次元造形方法。

20

【請求項35】

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、有効成分を含むインクを含む、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項36】

前記有効成分が、抗炎症性成分、新生内膜増殖を阻害する成分、抗凝血剤、抗体、免疫抑制性成分、化学療法薬、またはそれらの組み合わせを含む医薬成分である、請求項35記載の三次元造形方法。

【請求項37】

前記有効成分が、幹細胞、軟骨細胞、骨細胞、筋細胞、皮膚細胞、膵臓細胞、腎細胞、肝細胞、神経細胞、またはそれらの組み合わせを含む細胞培養物である、請求項35記載の三次元造形方法。

30

【請求項38】

(a)ポリマー積層装置と、  
(b)プリントヘッドおよびインク送出システムを備えるインク印刷装置とを備える、三次元造形装置。

【請求項39】

前記インク印刷装置が前記ポリマー積層装置に取り付けられている、請求項38記載の三次元造形装置。

【請求項40】

前記ポリマー積層装置が押出機を備え、かつ前記インク印刷装置が該押出機に取り付けられている、請求項38記載の三次元造形装置。

40

【請求項41】

前記ポリマー積層装置が押出機を備え、かつ前記インク印刷装置が、該押出機とは別個に該ポリマー積層装置に取り付けられている、請求項38記載の三次元造形装置。

【請求項42】

前記ポリマー積層装置が、熔融積層造形装置、薄膜積層体製造装置、およびフォトポリマー3D印刷装置からなる群より選択される、請求項38記載の三次元造形装置。

【請求項43】

前記印刷装置が、サーマルプリントヘッド、ピエゾプリントヘッド、MEMSプリントヘッ

50

ド、および静電プリントヘッドからなる群より選択されるプリントヘッドを備える、請求項38記載の三次元造形装置。

【請求項44】

前記印刷装置が、プロッター式単一ノズルユニット、コンティニュアス型インクジェット、およびドロップオンデマンドシステムからなる群より選択されるプリントヘッドを備える、請求項38記載の三次元造形装置。

【請求項45】

(a) ポリマーを選択する工程；  
 (b) 該ポリマーのハンセン溶解度パラメータを計算する工程；  
 (c) インクを選択する工程；  
 (d) 該インクのハンセン溶解度パラメータを計算する工程；  
 (e) 該ポリマーのハンセン溶解度パラメータと該インクのハンセン溶解度パラメータを比較して、該インクが剥離可能なインクであるかまたは可塑化用インクであるかを決定する工程；および  
 (f) 該ポリマーおよび該インクを用いて三次元造形法によって三次元物体を形成させる工程  
 を含む、三次元造形用インクを選択する方法。

10

【請求項46】

(a) 少なくとも1つの第一のポリマー層を積層して三次元物体を形成させる工程；  
 (b) 該三次元物体の表面にコーティングを形成する少なくとも1つの第一のインク層を該三次元物体の表面に印刷する工程  
 を含む、三次元造形方法。

20

【請求項47】

前記三次元物体のコーティングの上に少なくとも1つの第二のポリマー層を積層する工程をさらに含み、該第二のポリマーが、第一のポリマー材料と同じポリマー材料または異なるポリマー材料を含む、請求項46記載の三次元造形方法。

【請求項48】

第二のポリマー層が、半透明または透明なポリマー材料で形成される、請求項46記載の三次元造形方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、2010年10月27日に提出された米国特許出願第61/407,401号、ならびに2011年3月10日に提出された米国特許出願第61/415,350号の優先権を主張するものであり、なお、当該特許出願は両方とも、参照によりその全体が本明細書に組み入れられる。

【0002】

発明の分野

本開示は、ポリマーベースの材料から三次元物体を造形する方法および装置に関する。特に、本発明は、プリントヘッドおよびインク送出システムを有する三次元造形装置に関する。

40

【背景技術】

【0003】

発明の背景

コンピュータ支援設計(CAD)ソリッドモデリングシステムの使用の増加に伴い、CADの出力データを三次元の物理的物体へと転換することを可能にする、製作技術における新しい最先端分野が登場した。この技術は、一般的に、固体自由造形または積層製造と呼ばれ、層ごとにおよびポイントごとに物体を構築していく工程を伴う。市販の固体自由造形システムの例としては、光造形法、選択的レーザー焼結法、薄膜積層法、および熱溶解積層法が挙げられる。固体自由造形システムの他の例は、当業者に公知である。

50

## 【0004】

三次元での自動的な物体形成は、CADデータベースの検証、美観の評価、設計における人間工学の確認、工具および固定具設計の支援、概念モデルおよび販売/マーケティングツールの創出、インベストメント鑄造用のパターン形成、生産での技術変更の低減および排除、ならびに少量生産運転の提供において有用である。

## 【発明の概要】

## 【0005】

## 概要

本発明の局面は、三次元物体の造形を対象とする。当該三次元物体は、高解像度のカラーを有し得る。

10

## 【0006】

本発明の第一の局面に従うと、三次元造形方法は、(a)第一のポリマー層を積層する工程、(b)当該第一のポリマー層上に第一のインク層を印刷する工程、(c)当該第一のインク層上に第二のポリマー層を印刷する工程、(d)当該第二のポリマー層上に第二のインク層を積層する工程を含む。

## 【0007】

ある特定の態様において、第一および第二のインク層は、複数のインク層をそれぞれ含み得る。ある特定の態様において、第一および第二のポリマー層は、複数のポリマー層をそれぞれ含み得る。ある特定の態様において、第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方を形成する工程は、顔料、染料、および触媒のうちの少なくとも1つを含むインクを用いる工程を含み得る。ある特定の態様において、当該触媒は、無電解メタライゼーション触媒であり得る。いくつかの態様において、当該無電解メタライゼーション触媒は、パラジウム、ルテニウム、白金、銀、オスミウム、イリジウム、およびコバルトを含む群より選択され得る。ある特定の態様において、当該無電解メタライゼーション触媒は、パラジウムまたは銀である。ある特定の態様において、第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方を形成する工程は、カラーインクを用いる工程を含む。ある特定の態様において、第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方は、第一および第二のポリマー層のうちの少なくとも1つの周縁端部に沿って積層される。ある特定の態様において、第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方を形成する工程は、ポリマーの溶解度パラメータとの関連においてインクの溶解度パラメータに基づいて選択されるインクを用いる工程を含み得る。

20

30

## 【0008】

ある特定の態様において、第一および第二のポリマー層のうちの少なくとも一方を形成する工程は、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリアクリレート、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマーおよびコポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンおよびポリブチレンテレフタレート、液晶ポリマー樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性エラストマー、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、セルロースプラスチック、ロジン-変性マレイン酸樹脂、それらのコポリマー、コラーゲン、エラスチン、ヒドロゲル、キセロゲル、ポリカプロラクトン、ポリ(D,L-ラクチド-コ-グリコリド)、ポリラクチド、ポリ(ラクチド-コ-カプロラクトン)、またはそれらの組み合わせから選択されるポリマー材料を用いる工程を含む。ある特定の例示的態様において、第一および第二のポリマー層のうちの少なくとも一方を形成する工程は、アクリロニトリルブタジエンスチレン(「ABS」)を用いる工程を含む。

40

## 【0009】

ある特定の態様において、当該三次元造形方法は、三次元物体が完成するまで工程(a)~(d)を繰り返す工程をさらに含む。いくつかの態様において、当該造形プロセスの間に、当該三次元物体に隣接して支持構造体が形成される。ある特定の態様において、当該支持構造体は、三次元物体から取り外され得る。いくつかの態様において、三次元物体と支持構造体との間に、剥離可能なインク層が印刷され得る。ある特定の態様において、支持

50

構造体を形成する工程は、三次元物体を形成するために使用されるポリマー材料と同様のポリマー材料を用いる工程を含み得る。いくつかの態様において、当該ポリマー材料は、水溶性、溶媒可溶性、またはアルカリ可溶性ポリマーであり得る。いくつかの態様において、支持構造体は、当該支持構造体に含まれるポリマー材料に可溶性である少なくとも1種の成分を含む外側インク層を有する。ある特定の態様において、当該少なくとも1種の成分は、支持構造体のポリマー材料の溶解を促進し、または代替の態様において、当該少なくとも1種の成分により、支持構造体のポリマー材料の溶解の前に、外側インク層が溶解される。

**【0010】**

ある特定の態様において、オーバーコート層が、第一および第二のインク層のうちの少なくとも1つに塗布される。いくつかの態様において、当該オーバーコート層はラッカーである。いくつかの態様において、当該オーバーコート層は、三次元物体に塗布される。いくつかの態様において、当該オーバーコート層は、半透明または透明なポリマー材料である。ある特定の態様において、第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方は、熱源、エネルギー源、またはそれらの組み合わせによって処理される。いくつかの態様において、当該熱源は、従来式、伝導式、放射式、およびそれらの組み合わせを有する群より選択され得る。いくつかの態様において、当該エネルギー源は、電磁エネルギー源であり得る。ある特定の態様において、当該電磁エネルギー源は、赤外、近赤外、可視、紫外、高周波、マイクロウェーブ、およびそれらの組み合わせを有する群より選択され得る。いくつかの態様において、第一または第二のインク層のうちの少なくとも一方の印刷は、三次元印刷装置の光学的位置合わせを行うために使用され得る標的パターンを形成する。

10

20

**【0011】**

ある特定の態様において、第一および第二のインク層のうちの少なくとも1つは、剥離可能なインクまたは可塑化用インクを含む。ある特定の態様において、第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方の第一の部分形成する工程は、第一のインクを用いる工程を含み、ならびに第一および第二のインク層のうちの少なくとも1つの第二の部分は、第二のインクを用いて形成される。いくつかの態様において、第一のインクは可塑化用インクであり、第二のインクは、第一のインクより高濃度の可塑剤を有する可塑化用インクである。いくつかの態様において、第一のインクおよび第二のインクは、インク層の第一の部分と第二の部分との間に異なる表面特性を提供する。いくつかの態様において、第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方を形成する工程は、三次元物体上に滑らかな表面を作り出す可塑化用インクを用いる工程を含む。ある特定の態様において、第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方を形成する工程は、第一および第二のポリマー層に可溶な少なくとも1種の成分を含むインクを用いる工程を含む。ある特定の態様において、第一および第二のインク層のうちの少なくとも1つを形成する工程は、有効成分を含むインクを用いる工程を含む。いくつかの態様において、当該有効成分は、抗炎症性成分、新生内膜増殖を阻害する成分、抗凝血剤、抗体、免疫抑制性成分、化学療法薬、またはそれらの組み合わせを含む医薬成分であり得る。代替の態様において、有効成分は、幹細胞、軟骨細胞、骨細胞、筋細胞、皮膚細胞、膵臓細胞、腎細胞、肝細胞、神経細胞、またはそれらの組み合わせを含む細胞培養物であり得る。

30

40

**【0012】**

本発明の別の局面によれば、三次元造形装置は、(a)ポリマー積層装置と、(b)プリントヘッドおよびインク送出システムを備える印刷装置とを備える。ある特定の態様において、印刷装置は、ポリマー積層装置へ取り付けられ得る。ある特定の態様において、ポリマー積層装置は押出機を備え、プリントヘッドおよびインク送出システムは、当該押出機に取り付けられる。代替の態様において、ポリマー積層装置は押出機を備え、プリントヘッドおよびインク送出システムは、当該押出機とは別個にポリマー積層装置に取り付けられる。

**【0013】**

ある特定の態様において、当該ポリマー積層装置は、熔融積層造形装置、薄膜積層体製

50

造装置、およびフォトポリマー三次元積層装置を有する群より選択される。ある特定の態様において、プリントヘッドおよびインク送出システムは、サーマルプリントヘッド、ピエゾプリントヘッド、MEMSプリントヘッド、および静電プリントヘッドを含む群より選択されるプリントヘッドを備える。ある特定の態様において、プリントヘッドおよびインク送出システムは、プロッター式単一ノズルユニット、コンティニューアス型インクジェット、およびドロップオンデマンドシステムを有する群より選択されるプリントヘッドを含む。

#### 【0014】

本発明の別の局面によれば、三次元物体の三次元造形のためのインクを選択する方法は、(a)ポリマーを選択する工程、(b)ポリマーのハンセン溶解度パラメータを計算する工程、(c)インクを選択する工程、(d)インクのハンセン溶解度パラメータを計算する工程、(e)ポリマーのハンセン溶解度パラメータとインクのハンセン溶解度パラメータを比較して、インクが剥離可能なインクまたは可塑化用インクであるかどうかを判断する工程、および(f)ポリマーおよびインクを用いて三次元造形方法によって三次元物体を形成させる工程、を含む。

#### 【0015】

本発明の別の局面によれば、三次元造形方法は、(a)第一のポリマー層を積層して三次元物体を形成させる工程、(b)当該三次元物体上にインク層を印刷してシェルを形成する工程、を含む。ある特定の態様において、当該三次元造形方法は、当該シェル上に少なくとも1つの第二のポリマー層を積層する工程をさらに含む。ある特定の態様において、当該第二のポリマー層は、半透明または透明ポリマー材料を用いて形成される。

#### 【0016】

これらおよび他の局面は、ここに開示される本発明の利点および特徴と共に、以下の詳細な説明を参照することにより明らかとなるであろう。さらに、ここで説明される様々な態様の特徴は、相互に排他的ではなく、様々な組み合わせおよび順序において存在し得ることは理解されたい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0017】

図面において、同様の参照文字は、概して、異なる図を通じて同一部分を参照する。さらに、図は、必ずしも原寸に比例しているわけではなく、概して、本発明の原理を示すことに重点を置いている。以下の説明において、以下の図面を参照しながら本発明の様々な態様について説明する。

#### 【0018】

【図1】フィラメント積層モデリング装置の概略構成図を示す。

【図2】本発明の一局面による造形装置の概略構成図を示す。

【図3】本発明の一局面による造形プロセスの概略構成図を示す。

【図4】2つのポリマー層の間の可塑化用インクの概略図を示す。

【図5】2つのポリマー層の間の剥離可能なインクの概略図を示す。

【図6】式 $D_{(i-p)} = [4(d_i - d_p)^2 + (p_i - p_p)^2 + (h_i - h_p)^2]^{0.5}$ により定義されるような、インクとポリマーとの相互作用のグラフ表示を示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0019】

発明の詳細な説明

様々な三次元物体を製造することが可能な三次元製造方法および装置を提供することは、望ましいであろう。当該新規の方法および装置の少なくともある特定の態様は、高解像度のカラー操作能力を提供することができる。当該新規の方法および装置の少なくともある特定の態様は、機能性三次元物体を提供することができる。以下の概要および例示的で非限定的な例の説明の恩恵を所与として、本明細書で開示される三次元製造方法および装置のいくつかまたはすべてのさらなる特徴および利点が、三次元製造における当業者に明らかとなるであろう。

10

20

30

40

50

## 【0020】

本発明は、三次元物体を造形するための方法および装置を提供する。

## 【0021】

本明細書において使用される場合、「三次元造形方法」は、レイヤー・バイ・レイヤーにおいて三次元物体を構築する方法を意味するために使用される。三次元造形方法は、三次元物体を形成させるための、少なくとも1つのポリマー層を積層する工程と、少なくとも1つのインク層を印刷する工程との組み合わせを意味する。本明細書において使用される場合、「層」は、積層装置または印刷装置の一回の通過によって形成される。いくつかの態様において、当該少なくとも1つのポリマー層および少なくとも1つのインク層は、任意の順番において積層および印刷され得る。例えば、ある特定の態様では、インク層を印刷する前に、複数のポリマー層が積層され得る。代替の態様において、当該ポリマー層およびインク層は、個々の層または複数の層が互い違いになってもよい。様々な積層方法が当技術分野において公知であり、そのような方法として、これらに限定されるわけではないが、熱溶解積層法、薄膜積層法、光造形法、および選択的レーザー焼結法が挙げられる。

10

## 【0022】

ある特定の態様において、例えば熱溶解積層法に使用されるような、三次元積層装置は、ポリマーを分配する押出機アセンブリを備える。いくつかの態様において、ポリマーは、構築プラットフォーム上にレイヤー・バイ・レイヤープロセスにて三次元物体を形成する。いくつかの態様において、三次元物体の構築が完了すると、当該物体は構築プラットフォームから取り外されてもよく、新たなプロジェクトが開始されてもよい。ある特定の態様において、押出機アセンブリは、定置式であってもよく、またはXY軸での移動、X軸もしくはY軸のみでの移動、および/または回転移動もしくは角変位移動が可能であってもよい。ある特定の態様において、当該構築プラットフォームは、概して、Z軸においてインデックス付きの移動オプションを有する。代替の態様において、他の移動も提供され得る。ある特定の態様において、Z軸における各移動は、三次元物体の製造のための特定の層厚に対応し得る。さらに、ある特定の態様において、当該構築プラットフォームは、XY軸での任意による移動、X軸もしくはY軸のみでの移動、および/または回転移動もしくは角変位移動を可能にし得る。

20

## 【0023】

公知の熱溶解積層装置を図1に示す。押出機アセンブリ12は、三次元物体16を形成するために、構築プラットフォーム18上にポリマー14をレイヤー・バイ・レイヤープロセスにて分配する。三次元物体16が完成すると、当該物体は、構築プラットフォーム18から取り外されてもよく、新たなプロジェクトが開始されてもよい。

30

## 【0024】

本発明のある特定の態様において、三次元造形装置は、積層装置および印刷装置を備える。いくつかの態様において、当該積層装置は、熱溶解積層法に使用されるものと同様であり得る。いくつかの態様において、当該積層装置は、ポリマーを分配する押出機アセンブリを備える。ある特定の態様において、当該ポリマーは、構築プラットフォーム上にレイヤー・バイ・レイヤープロセスにて三次元物体を形成する。ある特定の態様において、当該印刷装置は、三次元造形装置を使用する任意の三次元物体の生産の際に様々なインクを被着するためのプリントヘッドおよびインク送出システムを備える。いくつかの態様において、押出機ヘッドは、定置式であってもよく、またはXY軸での移動、X軸もしくはY軸のみでの移動、および/または回転移動もしくは角変位移動が可能であってもよい。ある特定の態様において、構築プラットフォームは、概して、Z軸においてインデックス付きの移動オプションを有する。あるいは、ある特定の態様において、構築プラットフォームは、XY軸での任意による移動、X軸もしくはY軸のみでの移動、および/または回転移動もしくは角変位移動が可能であり得る。

40

## 【0025】

いくつかの態様において、三次元物体が造形されるとき、プリントヘッドおよびインク

50

送出システムは、レイヤー・バイ・レイヤー方式にてインクを被着し得る。ある特定の態様において、インクは、カラーインクおよび/または機能性インクであり得る。ある特定の態様において、プリントヘッドおよびインク送出システムは、定置式であってもよく、または代替の態様において、XY軸での移動、X軸もしくはY軸のみでの移動、および/または回転移動もしくは角変位移動が可能であってもよい。ある特定の態様において、インクの印刷工程は、光リミットスイッチまたはリニアエンコーダによって始動され得る。

【0026】

熱溶解積層法に使用されるのと同様の積層装置と、プリントヘッドおよびインク送出システムを有する印刷装置とを備える三次元造形装置の概略図を、図2に提供する。三次元造形装置は、構築プラットフォーム38上に三次元物体36を形成するために、レイヤー・バイ・レイヤープロセスにてポリマー34を分配する押出機アセンブリ32を備える。さらに、当該造形装置は、プリントヘッドおよびインク送出システム40を備え、これは、構築プロセスの際に、レイヤー・バイ・レイヤープロセスにて三次元物体36上にインクを分配する。

10

【0027】

ある特定の態様において、プリントヘッドおよびインク送出システムを有する印刷装置は、押出機を有する積層装置と同じ機械に取り付けられており、そのため、積層装置と一緒に移動する。代替の態様において、当該印刷装置は、三次元造形装置に取り付けられている独立した可動式または定置式の機械に取り付けられる。代替の態様において、当該印刷装置は、積層装置と位置合わせされているが当該積層装置には取り付けられていない。ある特定の態様において、当該印刷装置は、例えば、圧電プリントヘッド、サーマルプリントヘッド、MEMSプリントヘッド、静電プリントヘッド、またはそれらの組み合わせであってもよいプリントヘッドを備える。代替の態様において、当該印刷装置は、プロッタータイプの単一ノズルユニット、コンティニューアス型インクジェット、またはドロップオンデマンドシステムであり得るプリントヘッドを備える。ある特定の態様において、当該印刷装置のプリントヘッドは、積層装置の押出機に対して+45~-45度の範囲内の任意の角度に位置決めされ得る。

20

【0028】

代替の態様において、印刷装置は、レイヤー・バイ・レイヤー構築プロセスを用いることによって三次元ポリマー物体を構築する任意の固体自由造形装置と対になっている。そのような装置の非限定的な例としては、薄膜積層体製造装置または三次元フォトポリマー装置が挙げられる。

30

【0029】

本発明のある特定の態様において、三次元造形方法は、第一のポリマー層を積層する工程、当該第一のポリマー層上に第一のインク層を印刷する工程、当該第一のインク層上に第二のポリマー層を積層する工程、および当該第二のポリマー層上に第二のインク層を印刷する工程を含む。いくつかの態様において、当該造形プロセスは、完成した三次元物体が形成されるまで繰り返され得る。ある特定の態様において、第一および第二のポリマー層は、複数のポリマー層をそれぞれ含み得る。第一(または第二)ポリマー層を形成する複数のポリマー層は、すべて同じポリマーで形成される必要はないが、1種または複数種の異なるポリマーを含み得る。ある特定の態様において、第一および第二のインク層は、複数のインク層をそれぞれ含み得る。第一(または第二)インク層を形成する複数のインク層は、すべて同じインクで形成される必要はないが、1種または複数種の異なるインクを含み得る。ある特定の態様において、ポリマー層およびインク層は、三次元物体を造形するときに、異なる数および異なる順序にて積層されてもよい。さらに、ポリマー層および/またはインク層は、前に積層された層を完全に覆うように拡がっている必要はない。場合によっては、インク層は、前に積層されたポリマー(またはインク)層の一部だけを覆うように積層されてもよい。例えば、インク層は、周囲の2つのポリマー層の間に封入されてもよい。ある特定の態様において、1つの層を別の層の上に印刷または積層する工程により、当該2つの層は、お互いに結合し得る。いくつかの態様において、1つの層を別の層に結

40

50

合させることは、これらの層が構築プロセスの際に互いから分離されないことを意味する。いくつかの態様において、2つのポリマー層の間に印刷されたインク層は、当該2つのポリマー層のポリマー材料に可溶性でありかつお互いへの結合の際に当該2つのポリマー層の間に接着を生じさせるような、少なくとも1種の成分を有し得る。ある特定の態様において、インク層は、コーティングを形成するために、完成された三次元物体上に印刷され得る。ある特定の態様において、当該コーティングは、例えば0.01~5mmの厚さを有するシェルとして機能し得る。ある特定の態様において、オーバーコート層がインク層に塗布され得る。いくつかの態様において、当該オーバーコート層はラッカーであってもよく、代替の態様では、半透明または透明ポリマーであってもよい。

【0030】

ある特定の態様において、インク層は、ポリマー層の周縁端部に沿って印刷され得る。いくつかの態様において、当該インク層は、ポリマー層の周縁端部中に拡散するインクを含む。ある特定の態様において、当該周縁インク層は、透明または半透明のポリマー材料を含むポリマー上に印刷され得る。いくつかの態様において、透明または半透明のポリマー上に印刷された周縁インク層は、当該インク層がポリマー層中まで及んでいるように見える目の錯覚を生じ得る。ある特定の態様において、追加のポリマー層を当該インク層の周縁に塗布してもよく、それにより、層間剥離または擦過からの保護が提供され、この場合、当該ポリマー層は、透明または半透明のポリマー材料を含み得る。

【0031】

三次元造形方法は、三次元造形装置の光学的位置合わせを行う特定の態様において用いられ得る。特定の態様において、インク層のパターン（例えば、標的パターンなど）は、試し用の三次元物体における1つまたは複数の層に印刷されるか、または任意の三次元物体上に仮印刷される。いくつかの態様において、当該インク層パターンは、光学センサーによってスキャンされ、光学的アライメント試験の結果が、三次元物体に対してプリントヘッドおよびインクジェット送出システムならびに押出機を位置決めするために使用される。

【0032】

ある特定の態様において、ポリマー層は、当該ポリマー層の上にインク層が印刷される前に、完全に積層され得る。代替の態様において、ポリマーが積層されている途中で、当該ポリマーの同じ層上にインク層が印刷され得る。いくつかの態様において、少なくとも1つのインク層の第一の部分は第一のインクを含んでもよく、当該少なくとも1つのインク層の第二の部分は第二のインクを含んでもよい。特定の態様において、少なくとも1つのポリマー層の第一の部分は第一のポリマー材料を含んでもよく、当該少なくとも1つのポリマー層の第二の部分は第二のポリマー材料を含んでもよい。

【0033】

三次元造形プロセスの概略図を図3に提供する。プリントヘッドおよびインク送出システム54により、任意で染料または顔料を含んでもよいインクの液滴52をポリマー56上に被着させることによって、ポリマー層上にインク層が形成される。インク液滴52は、インクがポリマー56と接触する相互作用領域58を形成する。

【0034】

ある特定の態様において、三次元造形プロセスの間に、支持構造体が、三次元物体に隣接した状態または取り付けられた状態で形成される。ある特定の態様において、三次元装置は、ポリマー材料から形成される。いくつかの態様において、積層装置が、支持構造体を形成するために使用される。代替の態様において、第二の積層装置が、当該支持構造体を形成するために使用される。ある特定の態様において、当該支持構造体は、三次元物体から取り外し可能である。ある特定の態様において、三次元物体と支持構造体との間に、剥離可能なインク層が印刷される。いくつかの態様において、剥離可能なインク層は、支持構造体に取り付けられている位置においてのみ、三次元物体の表面に印刷され得る。ある特定の態様において、支持構造体は、取り外すために小片へと破壊され得る。

【0035】

ある特定の態様において、支持構造体のポリマー材料は、三次元物体を形成するために使用されるポリマー材料と類似しており、いくつかの態様においては、同一である。支持構造体および/または三次元物体は、1種または複数種のポリマー材料で形成され得る。いくつかの態様において、支持構造体は、水溶性、溶媒可溶性、またはアルカリ可溶性のポリマーであるポリマー材料、例えば、水溶性ワックス、ポリエチレンオキシドおよびグリコールベースのポリマー、ポリビニルピロリドンベースのポリマー、メチルビニルエーテル、またはマレイン酸ベースのポリマーなど、を含み得る。

【0036】

いくつかの態様において、支持構造体は、外側インク層を有し得る。ある特定の態様において、当該外側インク層は、支持構造体に含まれるポリマー材料に可溶性の少なくとも1種の成分を有する。いくつかの態様において、ポリマー材料中の当該少なくとも1種の成分は、ポリマー材料の溶解を促進し得る。ある特定の態様において、当該少なくとも1種の成分は、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリアルキレングリコール、またはポリエチレンオキシドなどの低分子量化合物であり得る。代替の態様において、ポリマー材料中の当該少なくとも1種の成分は、支持構造体のポリマー材料の溶解の前に外側インク層に溶解させる。いくつかの態様において、当該少なくとも1種の成分は、例えば、塩化カリウム、シュウ酸カリウム、もしくはクエン酸ナトリウムなどの塩、ポリビニルアルコールもしくはポリエチレンオキシドなどの低分子量水溶性ポリマー、または、ジメチル尿素もしくはプロピレングリコールなどの水溶性有機化合物であり得る。

【0037】

ある特定の態様において、ポリマー層のうちの少なくとも1つは、ポリマー材料、例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレン(「ABS」)、ポリアクリレート、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマーおよびコポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンおよびポリブチレンテレフタレート、液晶ポリマー樹脂(「LCP」)、ポリエーテルエーテルケトン(「PEEK」)、熱可塑性エラストマー(「TPE」)、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、セルロースプラスチック、ロジン-変性マレイン酸樹脂、それらのコポリマー、任意の他の巨大分子構造体、ならびにそれらの組み合わせなど、を含み得る。ある特定の態様において、当該ポリマーは、アクリロニトリルブタジエンスチレンである。ある特定の態様において、ポリマー層は、生体適合性または生体分解性のポリマー材料、例えば、コラーゲン、エラスチン、ヒドロゲル、キセロゲル、タンパク質、ペプチド、またはそれらのうちのいずれかの組み合わせなど、を含み得る。いくつかの態様において、当該ポリマー層は、合成ポリマー、例えば、ポリカプロラクトン(「PCL」)、ポリ(D,L-ラクチド-コ-グリコリド)(「PLGA」)、ポリラクチド(「PLA」)、ポリ(ラクチド-コ-カプロラクトン)(「PLCL」)、またはそれらのうちのいずれかの組み合わせなど、を含み得る。

【0038】

ある特定の態様において、第一のポリマー層は、第一のインク層の塗布により湿潤化される。ある特定の態様において、第一のインク層のインクは、第一のポリマー層中に拡散され得る可塑化用インクまたは可溶性インクである。ある特定の態様において、湿潤特性を向上させるために、ポリマーおよびインク層が、プラズマまたはコロナ放電により処理され得る。いくつかの態様において、当該層は、層の表面の上方、例えば1~5mmの距離において、放電源を通過させることによって処理され得る。

【0039】

ある特定の態様において、印刷装置のプリントヘッドおよびインク送出システムがインク層を印刷する。ある特定の態様において、当該インク層のうちの少なくとも1つは、例えば、染料、顔料、および/または触媒などを有するインクを含む。いくつかの態様において、当該インクはカラーインクである。ある特定の態様において、当該触媒は、無電解メタライゼーション触媒であり得る。ある特定の態様において、当該無電解メタライゼー

10

20

30

40

50

ション触媒は、例えば、パラジウム、ルテニウム、白金、銀、オスミウム、イリジウム、またはコバルトの塩または有機金属錯体であり得る。いくつかの態様において、化学周期表の8、9、10、および11族の他の金属は、本発明の範囲内である。ある特定の態様において、当該インクは、銀またはパラジウムである無電解メタライゼーション触媒を含み得る。

#### 【0040】

いくつかの態様において、インク、ポリマー材料、またはインクおよびポリマー材料の両方は、有効成分を含み得る。いくつかの態様において、当該有効成分は、例えば、医薬有効成分または細胞培養物であり得る。ある特定の態様において、医薬有効成分は、例えば、抗炎症性成分、例えば、コルチコステロイド、ジクロフェナックナトリウム、アスピリン、イブプロフェン、もしくはアセトアミノフェンなど；新生内膜増殖を抑制する成分、例えば、エベロリムス、パクリタキセル、もしくはゾタロリムスなど；抗凝血剤、例えば、ワルファリン、ヘパリン、フォンダパリヌクス、キシメラガトラン、もしくはパトロキソピンなど；免疫抑制成分、例えば、シクロスポリン、タクロリムス、シロリムス、もしくはミコフェノール酸など；抗体、例えば、モノクローナル抗IL-2R レセプター抗体、多クローン抗T細胞抗体、抗胸腺細胞グロブリン(「ATG」)、もしくは抗リンパ球グロブリン(「ALG」)など；または化学療法薬、例えば、アルキル化剤、抗代謝剤、植物性アルカロイド、もしくはトポイソメラーゼ阻害剤など；あるいはそれらのうちのいずれかの組み合わせであり得る。いくつかの態様において、細胞培養物は、例えば、幹細胞、軟骨細胞、骨細胞、筋細胞、皮膚細胞、膵臓細胞、腎細胞、肝細胞、神経細胞、またはそれらのうちのいずれかの組み合わせを含み得る。いくつかの態様において、細胞培養物は、生細胞培養物であり得る。

10

20

#### 【0041】

いくつかの態様において、有効成分を有する単一のインク層またはポリマー層が、印刷/積層され得る。代替の態様において、いくつかのインク層またはポリマー層が、連続して印刷され得る。現在のところ、有効成分を有するインク層またはポリマー層の数を変えることによって、三次元物体における有効成分の濃度および/または量が変わり得ることが理解される。ある特定の態様において、生体適合性または生体分解性ポリマーを用いて形成されたポリマー層上に、細胞培養物を含むインクを用いてインク層が形成される。いくつかの態様において、細胞培養物を含むインクを用いて形成されたインク層は、生体適合性または生体分解性ポリマー上に生組織を形成し得る。ある特定の態様において、当該生組織は、当該細胞培養物中の細胞のタイプに対応するであろう。

30

#### 【0042】

ある特定の態様において、当該インクは、25 °Cの温度において、1~150cpsの範囲内、1~50cpsの範囲内、または1~22cpsの範囲内の粘度を有し得る。ある特定の態様において、当該インクは、25 °Cの温度において、18~72dyn/cmの範囲内、20~40dyn/cmの範囲内、または22~33dyn/cmの範囲内の表面張力を有し得る。

#### 【0043】

ある特定の態様において、当該インクは、インクの溶解度パラメータおよび三次元物体のポリマーの溶解度パラメータに基づいて、個別に選択され得る。現在のところ、ヒルデブランド溶解度パラメータ(  $\delta$  )およびハンセン溶解度パラメータとしても知られている溶解度パラメータは、分散結合(  $\delta_d$  )、双極子-双極子分子間力(  $\delta_p$  )、および水素結合エネルギー(  $\delta_h$  )を含む様々な分子間力の結果であることが理解される。特定のヒルデブランド溶解度パラメータは、以下の式：

40

$$(式1) \quad \delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{0.5}$$

を使用して計算することができる。

#### 【0044】

2種の材料が同じヒルデブランド溶解度パラメータを有する場合、おそらく、それらはお互いに相互作用することができるであろうと思われる。いくつかの態様において、当該2種の材料のハンセン溶解度パラメータは、溶媒またはインク中へのポリマーなどのよう

50

に、一方の材料がもう一方の材料に溶解するであろうかどうかを特定するために使用することができる。溶解される材料には、相互作用半径 ( $R_0$ ) と呼ばれる値が与えられる。溶解される材料 (例えばポリマーなど) の相互作用半径は、ハンセン空間に球を定義する。当該相互作用半径によって定義される球内に第二の材料 (例えばインクなど) がある場合、ポリマーは当該インク中に溶解すると見なすことができる。当該球は、以下の式:

$$(式2) \quad D_{(I-P)} = [4(d_i - d_p)^2 + (p_i - p_p)^2 + (h_i - h_p)^2]^{0.5}$$

によって定義され、式中、 $D_{(I-P)}$  は、インクと、ポリマーの溶解度球の中心との間の距離であり、 $x_i$  は、(上記において定義されるような) インクのハンセン成分であり、 $x_p$  は、(上記において定義されるような) ポリマーのハンセン成分である。

#### 【0045】

ある特定の態様において、三次元物体用に使用される特定のポリマーに対するインクの溶解相互作用に基づいて、特定のインクを選択してもよい。いくつかの態様において、ポリマーに対するインクの溶解度は、熱源またはエネルギー源を用いることによって高められ得る。ある特定の態様において、インクについての溶解度の上昇は、例えば、インクの乾燥特性を高めるなど、さらなる利点を提供する。ある特定の態様において、熱源は、例えば、従来式の熱、伝導、放射、またはそれらの組み合わせであり得る。ある特定の態様において、熱源またはエネルギー源は、三次元物体が造形された後に適用される。代替の態様において、熱源またはエネルギー源は、三次元物体の造形中に適用される。代替の態様において、例えば、エネルギー源は、電磁エネルギー源であり得る。ある特定の態様において、当該電磁エネルギー源は、例えば、赤外、近赤外、可視、高周波、マイクロウェーブ、またはそれらの組み合わせであり得る。多くのポリマーおよびインクは、可視から赤外の範囲において透明であるが、ある特定の態様において、当該ポリマーは、同じ範囲のエネルギーを吸収し得る顔料、染料、または無電解メタライゼーション触媒を補充され得、それにより、プロセス効率が増加する。さらに、ある特定の態様において、様々な赤外、近赤外、可視エネルギー、マイクロウェーブ、または高周波吸収体が、インクを補うために使用され得る。

#### 【0046】

ある特定の態様において、当該インクは、式2によって定義されるような相互作用半径内に含まれる溶解度パラメータを有し得る。相互作用半径内に含まれる溶解度パラメータを有するインクを、本明細書では、可塑化用インクと呼ぶ。ある特定の態様において、可塑化用インクは、カラーコーティングまたはシェルを提供するため、機能性コーティングを実現するため、または三次元ポリマー物体の表面品質を向上させるために用いられ得る。ある特定の態様において、当該可塑化用インクは、例えば、無電解メタライゼーション触媒もしくは他の触媒、抗菌剤、または剥離剤などの機能性添加剤をさらに含む。ある特定の態様において、当該可塑化用インクは、硬化させることができるコーティングを三次元ポリマー物体に提供する。ある特定の態様において、当該コーティングは、UV硬化性コーティングである。いくつかの態様において、当該硬化性コーティングは、三次元ポリマー物体の未処理の表面における任意のギャップを満たすことによって、当該物体の表面に平滑表面を作り出し得る。

#### 【0047】

ある特定の態様において、ポリマーおよび可塑性インクで形成された三次元ポリマー物体は、ロストワックス鑄造法としても知られるインベストメント鑄造法のためのモデルを製造するために使用され得る。現在のところ、ある特定の態様において、可塑性インクは、鑄造の際のクリーンアウトプロセスを可能にすることが理解される。

#### 【0048】

ある特定の態様において、少なくとも1つのインク層の第一の部分は、可塑化用インクを用いて形成され、当該インク層の第二の部分は、第一のインクより高濃度の可塑剤を有する第二の可塑化用インクを用いて形成される。いくつかの態様において、2種の異なるインクにおける可塑剤の量の違いは、当該インク層の表面特性または材料特性における違いを生じ得る。いくつかの態様において、高濃度の可塑剤を有する可塑化用インクを用い

10

20

30

40

50

て形成される三次元物体は、可塑化用インクでないインクを用いて形成された三次元物体に比べて、向上した柔軟性を示し得る。ある特定の態様において、可塑化用インクは、三次元物体上に滑らかな表面を作り出す。現在のところ、当該可塑化用インクは、ポリマー層の表面の一部を溶解し、それにより平滑表面を作り出すことが理解される。

#### 【0049】

代替の態様において、プリントヘッドおよびインク送出システムは、式2によって定義されたような相互作用半径の外側に含まれる溶解度パラメータを有するインクを含む。相互作用半径の外側に含まれる溶解度パラメータを有するインクを、本明細書では、剥離可能なインクと呼ぶ。ある特定の態様において、剥離可能なインクは、三次元ポリマー物体からの支持構造体の剥離を補助するために用いられ得る。代替の態様において、剥離可能なインクは、三次元物体上にシェルを提供し得る。いくつかの態様において、当該剥離可能なインクは、例えば、シェルの形成において用いられる染料、顔料、または触媒をさらに含み得る。ある特定の態様において、当該シェルは、カラーシェルであり得る。ある特定の態様において、剥離可能なインクのカラーシェルを有する三次元物体は、定着液によって処理され得る。ある特定の態様において、定着液は、式2によって定義されたような相互作用半径内の溶解度パラメータを有する任意の液体または溶液であり得る。ある特定の態様において、カラーシェルを三次元物体上に定着させるプロセスは、例えば、熱、光、または電磁エネルギーの適用によって促進され得る。ある特定の態様において、任意の揮発性成分は、真空によってまたは真空によらずに蒸発され得る。

10

#### 【0050】

代替の態様において、三次元造形装置に用いられるインクは、三次元物体を形成するために用いられる特定のポリマーに対して低い結合親和性を有してもよく、それにより、結果として、当該ポリマーに対するインクの低い接着性をもたらす。ある特定の態様において、カラーシェルを形成するために当該ポリマー上にインクが印刷される場合、当該三次元物体上にインクを保持することを補助するために、ポリマーの少なくとも1つの最終層が、カラーシェル上に積層され得る。そのような態様において、最終層用のポリマーは、例えば、透明または半透明であり得、アクリレート、メタクリレート、ポリカーボネート、ポリ(アクリロニトリルブタジエンスチレン)、ポリエステル、透明ポリアミド、脂環式オレフィンポリマーおよびコポリマー、スチレンアクリロニトリルポリマー、ポリ塩化ビニル、エポキシを有する群から選択され得る。ある特定の態様において、反射性または不透明のインク層が、カラーシェルの印刷の前に、ポリマー上に印刷され得る。

20

30

#### 【0051】

代替の態様において、外側カラーシェルを形成するために、三次元物体のポリマー上に低接着性インクを印刷してもよく、次いで、当該カラーシェル上にラッカーのコーティングを形成させるために、当該カラーシェルに永久的な透明ラッカーを噴霧してもよい。ある特定の態様において、当該ラッカーは、例えば、三次元物体の外側カラーシェルを保護し得る。いくつかの態様において、当該ラッカーは、例えば、速乾性のポリマー溶液(半透明または透明のポリマーなど)であってもよい。ある特定の態様において、当該ラッカーは、例えば、ニトロセルロースの酢酸ブチル溶液であってもよい。ある特定の代替の態様において、当該ラッカーは、例えば、速硬化性、熱硬化性、UV硬化性、またはIR硬化性の樹脂であってもよい。

40

#### 【実施例】

#### 【0052】

#### 実施例1-溶媒および可塑化用インクの試験

Lexmark 22420インクジェットプリンタは、平坦なアクリロニトリルブタジエンスチレン(「ABS」)上に良好なカラー適用範囲を提供するサーマルプリントヘッドを備えていた。ABSプレートは、McMaster Carrから得た。ABSプレート上にカラー層を印刷し、テープ試験による接着性測定(Measuring Adhesion by Tape Test)としてのASTM規格D3359試験により、カラーの接着性を試験した。結果は、ABSプレートに対するカラー層の接着性が低いことを示していた。

50

## 【0053】

カラー接着性を向上させるために、カラーコーティングされたABSプレートを、揮発性溶媒であるテトラヒドロフランに浸漬した。次いで、当該プレートを、60 のオープンに10分間入れた。当該プレートをオープンから取り出し、ASTM規格D3359試験を再び行った。結果は、ABSプレートに対するカラー接着性の向上を示していた。

## 【0054】

ABSプレートへのカラー層の塗布を繰り返したが、揮発性のテトラヒドロフランの代わりに不揮発性溶媒であるプロピレンカーボネートに、カラーコーティングされたプレートを浸漬した。次いで、当該ABSプレートを60 のオープンに10分間入れ、ASTM規格D3359試験に従ってカラー接着性を試験した。結果は、テトラヒドロフランのプレートで得られた結果と同様であった。

10

## 【0055】

## 実施例2-カラーインク組成物の試験

99.8%のアジピン酸ジイソプロピルおよび0.2%のZonlyl FSO界面活性剤(DuPont)を含有するインク、ならびにSharpieから抽出した微量の黒色染料を、ABSプレートおよびDimension 1200 ESにおいてABSから作製したABS3D物体上に万年筆チップにより被着させた。テープ試験による接着性測定(Measuring Adhesion by Tape Test)としてのASTM規格D3359試験法によりカラーパターンの接着性を試験し、合格した。

## 【0056】

## 実施例3-可塑化用インクの試験

99.8%のプロピレンカーボネートおよび0.2%のZonlyl FSO界面活性剤(DuPont)を含有するインクを、ポリブチレンテレフタレート(「PBT」)のプレート上に万年筆チップにより被着させた。当該カラーコーティングされたPBTプレート上に第二のPBTプレートを置き、105 のオープンに入れた。30分後、2枚のPBTプレートは一緒に接着されていた。2つのプレートの接着は、PBTの熔融温度である223 よりはるかに低い温度において生じた。当該試験を、2枚の未コーティングのPBTプレートを用いて繰り返し、それを105 のオープンに入れた。当該プレートは互いに接着しなかった。

20

## 【0057】

## 実施例4-剥離可能なインクの試験

万年筆チップを使用して、ドデカメチルペンタシロキサン液体をABSプレート上に直接被着させた。次いで、コーティングされたABSプレート上に、クリーンな第二のABSプレートを置いて、一緒に固定した。当該2つのプレートを、150 のオープンに35分間入れた。オープンからプレートを取り出したところ、2枚のABSプレートは容易に分離された。一緒に固定して150 のオープンに35分間置いた2枚のクリーンなABSプレートを用いて、当該試験を再び行った。当該2枚のプレートは、お互いに焼結しているようであった。

30

## 【0058】

## 実施例5-パラジウムベースの無電解めっき触媒含有インクの試験

N-メチルピロリドン中に1.5重量%の酢酸パラジウムを含有するインクを、万年筆チップにより、PBTプレート上に所定のパターンにおいて被着した。当該コーティングされたプレートを、70 のオープンに10分間入れた。当該コーティングされたPBTプレートをオープンから取り出した後、パターン形成された表面を2%のボランジメチルアミン錯体(DMAB)水溶液で2分間処理し、次いで、蒸留水で洗浄した。次に、処理された当該コーティングされたPBTプレートを、無電解ニッケルめっき溶液(Caswell)に温度90 で25分間浸漬した。当該PBTプレートは、パターン形成された領域に、輝く電気伝導性金属析出物が成長した。

40

## 【0059】

## 実施例6-銀ベースの無電解めっき触媒含有インクの試験

触媒性インクは、1.0gの硝酸銀を99mlの40%w/wテトラヒドロフラン水溶液に溶解させることによって調製した。当該触媒性インクを、万年筆チップを使用してABSプレートの表面上に所定のパターンにて被着した。次いで、パターン形成された当該ABSプレートを

50

、70 のオーブンに15分間入れた。当該ABSプレートをオーブンから取り出した後、パターン形成された表面を2%のボランジメチルアミン錯体(DMAB)水溶液によって45 で2分間処理し、次いで、蒸留水で洗浄した。次いで、処理した当該コーティングされたABSプレートを、無電解銅めっき溶液A(表1)に温度60 で15分間浸漬した。当該ABSプレートは、パターン形成された領域に輝く電気伝導性金属析出物が成長した。

【0060】

(表1) 200mLの無電解銅めっき溶液

硫酸銅五水和物	8.00g
ホルマリン	20.80g
水酸化ナトリウム	12.50g
テトラヒドロキシプロピルエチレンジアミン	12.00g
トリスプロパノールアミン	2.00g
硫酸ニッケル	0.03g
Triton X-100界面活性剤	0.02g

10

【0061】

実施例7-カラーパターン形成された接着性の試験

20

Cannon Pixima IP 2702プリンタは、サーマルインクジェットプリントヘッドを備えていた。5 mil(すなわち1/1000インチ)の厚さのABSプレート上に、カラーパターン形成された層を印刷し、テープ試験による接着性測定(Measuring Adhesion by Tape Test)としてのASTM規格D3359試験を用いて当該カラーの接着性を試験した。結果は、ABSプレートに対する当該カラーパターン形成された層の接着性が低いことを示していた。

【0062】

当該カラーパターン形成された層のカラー接着性を改良するために、カラーパターン形成された層を5 mil厚のABSプレート上に印刷し、当該印刷されたカラー層上に第二のABSプレートを置き、当該2枚のプレートを熱電気アイロンを使用して一緒に融着させた。当該ABSプレートの両面において、画像品質は良好であるように見えた。当該融着したABSプレートに対して、過度の屈曲およびテープ試験による接着性測定(Measuring Adhesion by Tape Test)としてのASTM規格D3359試験を用いる接着試験を行った。過度の屈曲の際に画像は歪まず、かつ良好な接着性を示した。

30

【0063】

実施例8-カラーパターン形成された接着性の試験

5 mil厚のABSプレートに、Krylon Flat White Spray Paintを噴霧コーティングし、続いて乾燥させた。次いで、実施例7のCannon Pixima IP 2702プリンタを使用して、5 mm厚の未処理ABSプレート上に、カラーパターン形成された層を印刷した。次に、当該カラーパターン形成されたABSプレートを、カラーパターン形成された側を下にして、噴霧コーティングされたABSプレートの上に置き、熱電気アイロンで焼結させた。カラーパターン形成された層の画像品質は、実施例7において製造された画像よりも顕著で鮮明であるように見えた。

40

【0064】

実施例9-カラーパターン形成された接着性の試験

実施例7のCannon Pixima IP 2702プリンタを使用して、5 mil厚のABSプレート上に、カラーパターン形成された層を印刷した。画像品質は良好であった。次いで、当該ABSプレートのカラーパターン形成された側に、Krylon Crystal Clear Acrylicを噴霧コーティングし、1時間乾燥させた。処理されたABSシートを乾燥させた後、それらに対して、過剰な屈曲およびスコッチテープを使用する接着試験を行った。過度の屈曲の際に画像は歪まず、かつABSプレートに対する良好な接着性を示した。

50

## 【 0 0 6 5 】

## 実施例10-透明ポリマー上への多層カラー印刷の試験

三次元物体を形成するための熱溶解積層マシンを、市販のキットであるRap Man USAバージョン3.1.0から組み立てた。当該マシンは、HP 2.5評価キットを備えており、これは、サーマルインクジェット(「TIJ」)プリントヘッドによる印刷が可能である。三次元物体のレイヤー・バイ・レイヤー構成の際にTIJプリントヘッドを使用してインク層を印刷できるように、マシンのハードウェアおよびファームウェアを変更した。TIJ印刷は、マシンのX軸に取り付けられた光学的リミットスイッチによって始動させた。

## 【 0 0 6 6 】

当該変更したマシンを使用して、UltiMachine(南ピッツバーグ、テネシー州)から入手したPLAポリマーで三次元物体を形成させた。当該三次元物体は20×20×6mmであり、個々の層の厚さは0.25mm(24層)であった。

10

## 【 0 0 6 7 】

## 実施例10a-従来の印刷での乏しい接着

HP 45ブラックインクを用いて、三次元PLAポリマー物体の最上層(層#24)に十字の画像を印刷した。当該画像は、ペーパータオルにより、三次元物体から容易に取り除かれた。

## 【 0 0 6 8 】

## 実施例10b-一部の表面の下への印刷

HP 45インクを用いて、三次元PLAポリマー物体の最上層の下の一層(層#23)に十字の画像を印刷した。画像は鮮明で、良好なコントラストを有しており、物体の表面をペーパータオルで擦っても画像の無欠陥性は変わりなかった。当該画像は、ASTM規格D3359試験も合格した。

20

## 【 0 0 6 9 】

## 実施例10c-Z軸に沿った印刷

HP 45インクを用いて、三次元PLAポリマー物体の複数の層(層#3~23)に十字の画像を印刷した。当該画像は、三次元物体の周縁端部から0.25mmに位置決めした。画像は鮮明で、良好なコントラストを有しており、物体の表面をペーパータオルで擦ってもXYおよびZ軸の両方において画像の無欠陥性は変わりなかった。画像は、ASTM規格D3359試験も合格した

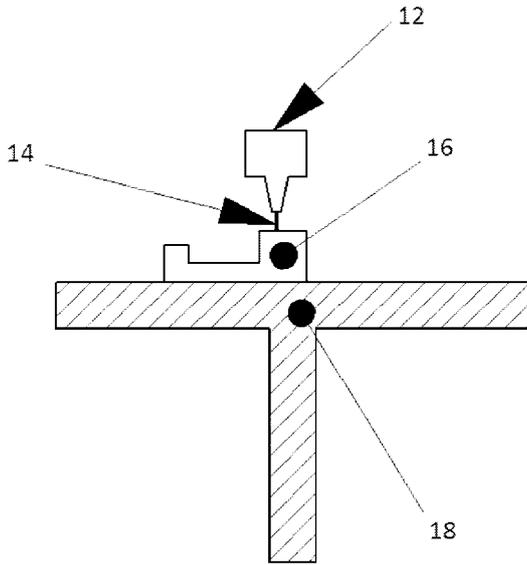
## 【 0 0 7 0 】

## 実施例11-透明ポリマー上への多層カラー印刷の試験

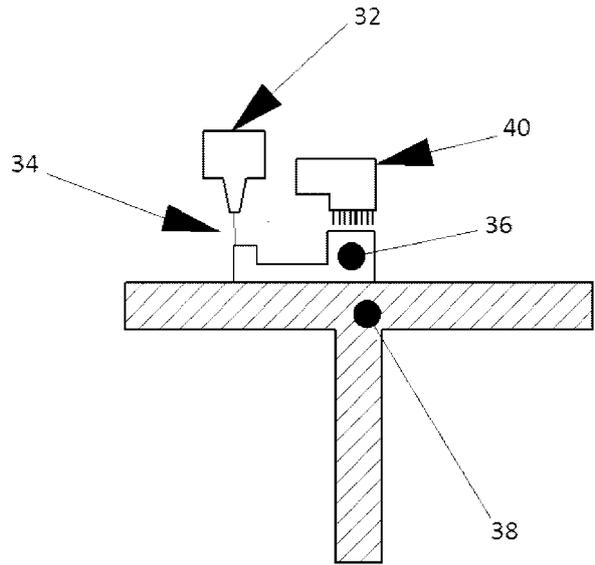
三次元物体を形成するための熱溶解積層マシンを、市販のキットであるRap Man USAバージョン3.1.0から組み立てた。当該マシンは、HP 2.5評価キットを備えており、これにより、サーマルインクジェット(「TIJ」)プリントヘッドによる印刷が可能である。三次元物体のレイヤー・バイ・レイヤー構成の際にTIJプリントヘッドを使用してインク層を印刷できるように、マシンのハードウェアおよびファームウェアを変更した。TIJ印刷は、マシンのX軸に取り付けられたリニアエンコーダによって始動させた。

30

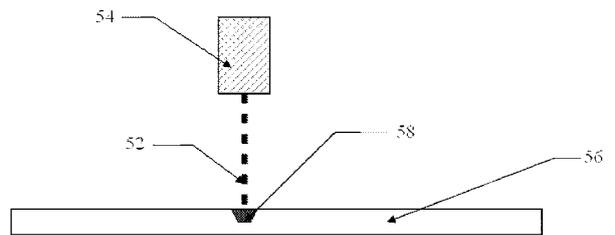
【 図 1 】



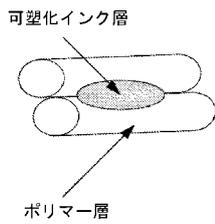
【 図 2 】



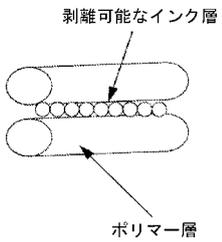
【 図 3 】



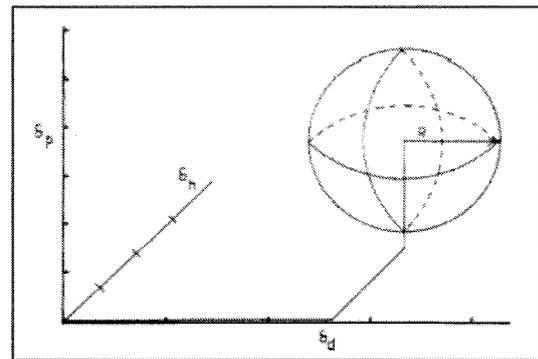
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



軸  
 $\delta_D$ -分散 Hansen パラメータ  
 $\delta_P$ -極性 Hansen パラメータ  
 $\delta_H$ -水素結合 Hansen パラメータ

【手続補正書】

【提出日】平成25年5月31日(2013.5.31)

【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】

三次元物体を造形するための少なくとも一つのポリマーを選択する工程；  
該三次元物体を造形するための少なくとも一つのインクを、選択された該ポリマーの溶解度パラメータおよび該インクの溶解度パラメータに基づいて選択する工程；ならびに  
選択された該インクおよび選択された該ポリマーを用いて該三次元物体を造形する工程  
を含む、三次元造形方法。

【請求項2】

選択された前記インクが、顔料、染料、触媒、または有効成分のうちの少なくとも一つ  
を含む、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項3】

選択された前記インクが無電解メタライゼーション触媒を含む、請求項1記載の三次元  
造形方法。

【請求項4】

選択された前記インクが、パラジウム、ルテニウム、白金、銀、オスミウム、イリジウム、  
コバルト、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される無電解メタライゼー  
ション触媒を含む、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項5】

選択された前記インクが、医薬成分または細胞培養物から選択される有効成分を含む、  
請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項6】

選択された前記インクが、抗炎症性成分、新生内膜増殖を阻害する成分、抗凝血剤、抗  
体、免疫抑制性成分、化学療法薬、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される  
有効成分を含む、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項7】

選択された前記インクが、幹細胞、軟骨細胞、骨細胞、筋細胞、皮膚細胞、膵臓細胞、  
肝細胞、神経細胞、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される有効成分を含む  
、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項8】

選択された前記インクがカラーインクである、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項9】

選択された前記インクが、剥離可能なインクまたは可塑化用インクである、請求項1記  
載の三次元造形方法。

【請求項10】

選択された前記インクおよび選択された前記ポリマーが、三次元物体の造形中にエネル  
ギー源によって処理される、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項11】

前記三次元物体を造形するための第二のポリマーを選択する工程；ならびに  
該三次元物体を造形するための第二のインクを、選択された第一のポリマーの溶解度パ  
ラメータ、選択された第二のポリマーの溶解度パラメータ、および第二のインクの溶解度  
パラメータに基づいて選択する工程  
をさらに含み、  
選択された第一のポリマー、選択された第一のインク、選択された第二のポリマー、お

よび選択された第二のインクが、該三次元物体の造形に用いられる、請求項1記載の三次元造形方法。

【請求項12】

選択された前記第一のインクおよび選択された前記第二のインクが、前記三次元物体に異なる表面特性を提供する、請求項11記載の三次元造形方法。

【請求項13】

選択された前記第二のインクが、前記三次元物体上に外側インク層を形成する、請求項11記載の三次元造形方法。

【請求項14】

選択された前記第二のインクが、剥離可能なインクまたは可塑化用インクである、請求項12記載の三次元造形方法。

【請求項15】

三次元物体を造形するための第一のポリマーを選択する工程；  
該三次元物体を造形するための第二のポリマーを選択する工程；  
該三次元物体を造形するための少なくとも一つのインクを、選択された第一のポリマーの溶解度パラメータ、選択された第二のポリマーの溶解度パラメータ、および該インクの溶解度パラメータに基づいて選択する工程；ならびに  
選択された該インクおよび選択された該ポリマーを用いて該三次元物体を造形する工程を含む三次元造形方法によって造形される、該三次元物体。

【請求項16】

選択された前記インクが、パラジウム、ルテニウム、白金、銀、オスミウム、イリジウム、コバルト、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される無電解メタライゼーション触媒を含む、請求項15記載の三次元物体。

【請求項17】

選択された前記インクが、医薬成分または細胞培養物から選択される有効成分を含む、請求項15記載の三次元物体。

【請求項18】

選択された前記インクが、顔料、染料、またはそれら両方の組み合わせを含む、請求項15記載の三次元物体。

【請求項19】

可塑化用インクを含む外側インク層を有する、請求項15記載の三次元物体。

【請求項20】

前記三次元造形方法が、選択された前記インクおよび選択された前記ポリマーを、前記三次元物体の造形中にエネルギー源で処理する工程をさらに含む、請求項15記載の三次元物体。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

これらおよび他の局面は、ここに開示される本発明の利点および特徴と共に、以下の詳細な説明を参照することにより明らかとなるであろう。さらに、ここで説明される様々な態様の特徴は、相互に排他的ではなく、様々な組み合わせおよび順序において存在し得ることは理解されたい。

[本発明1001]

(a) 第一のポリマー層を積層する工程；

(b) 該第一のポリマー層上に第一のインク層を印刷する工程；

(c) 該第一のインク層上に第二のポリマー層を積層する工程；および

(d) 該第二のポリマー層上に第二のインク層を印刷する工程

を含む、三次元造形方法。

[本発明1002]

前記第一および第二のポリマー層が、複数のポリマー層をそれぞれ含んでいてもよい、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1003]

前記第一および第二のインク層が、複数のインク層をそれぞれ含んでいてもよい、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1004]

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、顔料、染料、および触媒のうちの少なくとも1つを含むインクを含む、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1005]

前記触媒が無電解メタライゼーション触媒である、本発明1004の三次元造形方法。

[本発明1006]

前記無電解メタライゼーション触媒が、パラジウム、ルテニウム、白金、銀、オスミウム、イリジウム、およびコバルトからなる群より選択される、本発明1005の三次元造形方法。

[本発明1007]

前記無電解メタライゼーション触媒が、パラジウムまたは銀である、本発明1005の三次元造形方法。

[本発明1008]

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方がカラーインクを含む、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1009]

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、前記第一および第二のポリマー層のうちの少なくとも一方の周縁端部に沿って積層される、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1010]

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、ポリマーの溶解度パラメータとの関連におけるインクの溶解度パラメータに基づいて選択されるインクを含む、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1011]

前記第一および第二のポリマー層のうちの少なくとも一方が、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリアクリレート、ポリオレフィン、環状オレフィンポリマーおよびコポリマー、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンおよびポリブチレンテレフタレート、液晶ポリマー樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性エラストマー、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスルホン、ポリアクリレート、ポリウレタン、ポリアミドポリマーおよびコポリマー、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、セルロースプラスチック、ロジン-変性マレイン酸樹脂、それらのコポリマー、コラーゲン、エラスチン、ヒドロゲル、キセロゲル、ポリカプロラクトン、ポリ(D,L-ラクチド-コ-グリコリド)、ポリラクチド、ポリ(ラクチド-コ-カプロラクトン)、ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択されるポリマー材料を含む、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1012]

前記三次元物体を形成させるために工程(a)~(d)を繰り返す工程をさらに含む、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1013]

三次元造形プロセス中に、前記三次元物体に隣接して支持構造体が形成される、本発明1012の三次元造形方法。

[本発明1014]

前記三次元物体から前記支持構造体を取り外す工程をさらに含む、本発明1013の三次元

造形方法。

[本発明1015]

前記三次元物体と前記支持構造体との間に、剥離可能なインク層が印刷される、本発明1013の三次元造形方法。

[本発明1016]

前記支持構造体が、前記三次元物体を形成させるために使用されるポリマー材料と類似のポリマー材料を含む、本発明1013の三次元造形方法。

[本発明1017]

前記支持構造体が、水溶性、溶媒可溶性、またはアルカリ可溶性のポリマーであるポリマー材料を含む、本発明1013の三次元造形方法。

[本発明1018]

前記支持構造体が外側インク層を有し、該外側インク層が、該支持構造体を形成するポリマー材料に可溶性である少なくとも1種の成分を含む、本発明1017の三次元造形方法。

[本発明1019]

前記外側インク層の前記少なくとも1種の成分が、前記支持構造体のポリマー材料の溶解を促進する、本発明1018の三次元造形方法。

[本発明1020]

前記外側インク層の前記少なくとも1種の成分が、前記支持構造体のポリマー材料の溶解の前に該外側インク層を溶解させる、本発明1018の三次元造形方法。

[本発明1021]

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方にオーバーコート層を塗布する工程をさらに含む、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1022]

前記オーバーコート層がラッカーである、本発明1021の三次元造形方法。

[本発明1023]

前記オーバーコート層が、形成された三次元物体に塗布される、本発明1021の三次元造形方法。

[本発明1024]

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、熱源、エネルギー源、または熱源とエネルギー源との組み合わせによって処理される、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1025]

前記熱源が、従来式、伝導式、放射式、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される、本発明1024の三次元造形方法。

[本発明1026]

前記エネルギー源が電磁エネルギー源である、本発明1024の三次元造形方法。

[本発明1027]

前記電磁エネルギー源が、赤外、近赤外、可視、高周波、マイクロウェーブ、およびそれらの組み合わせからなる群より選択される、本発明1026の三次元造形方法。

[本発明1028]

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、剥離可能なインクまたは可塑化用インクを含む、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1029]

前記第一または第二のインク層のうちの少なくとも一方を印刷する工程が、三次元印刷装置の光学的位置合わせを行うために使用され得る標的パターンを形成する、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1030]

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方の第一の部分が第一のインクを含み、かつ該第一および第二のインク層のうちの該少なくとも一方の第二の部分が第二のインクを含む、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1031]

前記第一のインクが可塑化用インクであり、かつ前記第二のインクが、該第一のインクより高濃度の可塑剤を有する可塑化用インクである、本発明1030の三次元造形方法。

[本発明1032]

前記第一のインクおよび第二のインクが、前記インク層の前記第一の部分と前記第二の部分との間に異なる表面特性を提供する、本発明1031の三次元造形方法。

[本発明1033]

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、前記第一および第二のポリマー層の少なくとも一方の表面に平滑表面を作り出す可塑化用インクを含む、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1034]

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、前記第一および第二のポリマー層に可溶な少なくとも1種の成分を含むインクを含む、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1035]

前記第一および第二のインク層のうちの少なくとも一方が、有効成分を含むインクを含む、本発明1001の三次元造形方法。

[本発明1036]

前記有効成分が、抗炎症性成分、新生内膜増殖を阻害する成分、抗凝血剤、抗体、免疫抑制性成分、化学療法薬、またはそれらの組み合わせを含む医薬成分である、本発明1035の三次元造形方法。

[本発明1037]

前記有効成分が、幹細胞、軟骨細胞、骨細胞、筋細胞、皮膚細胞、膵臓細胞、腎細胞、肝細胞、神経細胞、またはそれらの組み合わせを含む細胞培養物である、本発明1035の三次元造形方法。

[本発明1038]

(a) ポリマー積層装置と、  
(b) プリントヘッドおよびインク送出システムを備えるインク印刷装置とを備える、三次元造形装置。

[本発明1039]

前記インク印刷装置が前記ポリマー積層装置に取り付けられている、本発明1038の三次元造形装置。

[本発明1040]

前記ポリマー積層装置が押出機を備え、かつ前記インク印刷装置が該押出機に取り付けられている、本発明1038の三次元造形装置。

[本発明1041]

前記ポリマー積層装置が押出機を備え、かつ前記インク印刷装置が、該押出機とは別個に該ポリマー積層装置に取り付けられている、本発明1038の三次元造形装置。

[本発明1042]

前記ポリマー積層装置が、溶融積層造形装置、薄膜積層体製造装置、およびフォトポリマー3D印刷装置からなる群より選択される、本発明1038の三次元造形装置。

[本発明1043]

前記印刷装置が、サーマルプリントヘッド、ピエゾプリントヘッド、MEMSプリントヘッド、および静電プリントヘッドからなる群より選択されるプリントヘッドを備える、本発明1038の三次元造形装置。

[本発明1044]

前記印刷装置が、プロッター式単一ノズルユニット、コンティニュアス型インクジェット、およびドロップオンデマンドシステムからなる群より選択されるプリントヘッドを備える、本発明1038の三次元造形装置。

[本発明1045]

(a) ポリマーを選択する工程；

(b) 該ポリマーのハンセン溶解度パラメータを計算する工程；

(c) インクを選択する工程；

(d) 該インクのハンセン溶解度パラメータを計算する工程；

(e) 該ポリマーのハンセン溶解度パラメータと該インクのハンセン溶解度パラメータを比較して、該インクが剥離可能なインクであるかまたは可塑化用インクであるかを決定する工程；および

(f) 該ポリマーおよび該インクを用いて三次元造形法によって三次元物体を形成させる工程

を含む、三次元造形用インクを選択する方法。

[本発明1046]

(a) 少なくとも1つの第一のポリマー層を積層して三次元物体を形成させる工程；

(b) 該三次元物体の表面にコーティングを形成する少なくとも1つの第一のインク層を該三次元物体の表面に印刷する工程

を含む、三次元造形方法。

[本発明1047]

前記三次元物体のコーティングの上に少なくとも1つの第二のポリマー層を積層する工程をさらに含み、該第二のポリマーが、第一のポリマー材料と同じポリマー材料または異なるポリマー材料を含む、本発明1046の三次元造形方法。

[本発明1048]

第二のポリマー層が、半透明または透明なポリマー材料で形成される、本発明1046の三次元造形方法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/057837
---

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B29C67/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29C B29K		
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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 165 406 A (JANG JUSTIN [US] ET AL) 26 December 2000 (2000-12-26)  column 21, line 44 - column 22, line 24; claims 1-3,31	1-4,8,9, 11-14, 16, 24-27, 30,35, 38,39, 42-44
X	----- US 2010/195122 A1 (KRITCHMAN ELIAHU M [IL]) 5 August 2010 (2010-08-05)  paragraphs [0011] - [0013]; claims 1,7 ----- -/--	1-4,8,9, 12-14, 16,30, 38,39, 42-44
<input checked="" 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 6 March 2012		Date of mailing of the international search report 23/05/2012
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 Van Wallene, Allard

2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2011/057837**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
  
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
  
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
1-9, 11-14, 16, 24-27, 30, 35, 38, 39, 42-44

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/ US2011/ 057837

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-9, 11-14, 16, 24-27, 30, 35, 38, 39, 42-44

Three dimensional fabrication using electroless metallization catalysts

---

2. claims: 10, 34, 45

Three dimensional fabrication using ink selected on its solubility parameter in relation to a polymer solubility parameter

---

3. claims: 15(completely); 28(partially)

Three dimensional fabrication using a releasable ink layer

---

4. claims: 17-20

Three dimensional fabrication using a soluble support structure

---

5. claims: 21-23, 46-48

Three dimensional fabrication using an overcoat layer

---

6. claim: 29

Three dimensional fabrication using a printed target pattern

---

7. claims: 31-33(completely); 28(partially)

Three dimensional fabrication using a plasticizing ink

---

8. claims: 36, 37

Three dimensional fabrication using an ink with a pharmaceutical ingredient

---

9. claims: 40, 41

Three dimensional fabrication using an extruder with an ink printer

---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/057837
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/251574 A1 (COLLINS DAVID C [US] ET AL) 16 December 2004 (2004-12-16) paragraphs [0020], [0021], [0031]; claims 1-3	1-4,8,9, 11-14
A	----- US 2007/108664 A1 (LUAN BENLI [CA]) 17 May 2007 (2007-05-17) column 8, line 46 - column 9, paragraph 66	5-7
A	----- EP 1 925 428 A1 (TNO [NL]) 28 May 2008 (2008-05-28) paragraphs [0002], [0005], [0006] -----	5-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/057837

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6165406	A	26-12-2000	NONE	
US 2010195122	A1	05-08-2010	US 2010195122 A1 US 2011285054 A1	05-08-2010 24-11-2011
US 2004251574	A1	16-12-2004	US 2004251574 A1 US 2011024936 A1	16-12-2004 03-02-2011
US 2007108664	A1	17-05-2007	CA 2538322 A1 US 2007108664 A1	14-05-2007 17-05-2007
EP 1925428	A1	28-05-2008	CA 2670092 A1 CN 101610895 A EP 1925428 A1 EP 2097246 A1 JP 2010510874 A US 2010021639 A1 WO 2008063069 A1	29-05-2008 23-12-2009 28-05-2008 09-09-2009 08-04-2010 28-01-2010 29-05-2008

## フロントページの続き

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

(74)代理人 100148699

弁理士 佐藤 利光

(74)代理人 100128048

弁理士 新見 浩一

(74)代理人 100129506

弁理士 小林 智彦

(74)代理人 100130845

弁理士 渡邊 伸一

(74)代理人 100114340

弁理士 大関 雅人

(74)代理人 100114889

弁理士 五十嵐 義弘

(74)代理人 100121072

弁理士 川本 和弥

(72)発明者 ギラー ユージーン

アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 ニーダム ゲイランド ロード 2 1

Fターム(参考) 4F213 AA03 AA13 AA15 AA21 AA25 AA28 AA29 AA34 AA40 AH63

WA06 WA25 WB01 WL02 WL22 WL25 WL62

【要約の続き】

