

(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2010-515605

(P2010-515605A)

(43) 公表日 平成22年5月13日(2010.5.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B29C 67/00 (2006.01)</b>	B29C 67/00	4F213
<b>B28B 1/30 (2006.01)</b>	B28B 1/30	4G052

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁)

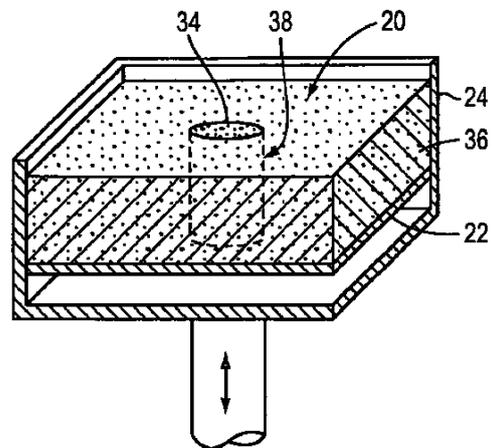
(21) 出願番号	特願2009-545601 (P2009-545601)	(71) 出願人	507088406 ズィー コーポレイション アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01 803, バーリントン, セカンド アベニ ユ 32
(86) (22) 出願日	平成20年1月10日 (2008.1.10)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成21年9月4日 (2009.9.4)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/000366	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02008/086033	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 国際公開日	平成20年7月17日 (2008.7.17)	(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博
(31) 優先権主張番号	60/879, 703		
(32) 優先日	平成19年1月10日 (2007.1.10)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された色、物品性能及び使用の容易さ、を持つ3次元印刷材料システム

(57) 【要約】

3次元印刷による物品の形成を可能にする材料と方法が提供される。該材料システムは、白色化剤及び酸を含む固体粒状添加剤を持つ粒状混合物を含み、後者は浸透剤の硬化速度を変えるために適用される。該材料システムはまた、光学的増白剤を含む水性流体を含む。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

3次元印刷に適合した粉であって、該粉は、  
水溶性接着剤；  
石膏；  
石膏硬化促進剤；  
少なくとも約90のL\*と約5.5までのC\*を持つ白色化剤；

及び

酸を含む固体粒状添加剤、

を含む、バラバラで、乾燥した、そして実質的に自由流動性の粒状混合物、を含み、

(i) 該粒状材料は複数の層を含む物品を形成する3次元印刷における使用に適合しており、該層は、該粒状材料と、3次元印刷の間に該粒状材料と接触する水性流体、との反応生成物を含み、そして(ii) 該酸は、約0~20g/水100mlの範囲から選ばれる水溶性、約1~約4の範囲から選ばれるpKa、及び約-0.4~約1の範囲から選ばれる $K_{ow}$ を持ち、該浸透剤の該物品への浸透を促進するため浸透剤の硬化速度を変更するのに適合しており、そして(iii) 該粒状混合物は、実質的に石膏硬化遅延剤を含まない、  
粉。

## 【請求項 2】

該実質的に乾燥した粒状混合物が少なくとも約0.10のBredtパラメーターを持つ、請求項1に記載の粉。

## 【請求項 3】

該粒状材料の内部摩擦角が40°~70°の範囲から選ばれる値を持つ、請求項1に記載の材料システム。

## 【請求項 4】

該粒状混合物が約0.01~約5重量%の白色化剤を含む、請求項1に記載の粉。

## 【請求項 5】

該白色化剤の屈折率が少なくとも約1.9である、請求項1に記載の粉。

## 【請求項 6】

該白色化剤が、少なくとも約5mg/リットルの、5重量%グリセロール水溶液中の溶解度を持つ、請求項1に記載の粉。

## 【請求項 7】

該白色化剤が第2の水溶性接着剤を含む、請求項1に記載の粉。

## 【請求項 8】

該白色化剤が、高白色度澱粉又は高白色度澱粉誘導体からなる群から選ばれる、請求項1に記載の粉。

## 【請求項 9】

該白色化剤が5重量%グリセロール水溶液に不溶である、請求項1に記載の粉。

## 【請求項 10】

該白色化剤が、酸化亜鉛、酸化チタン、中空ガラス球、石灰石、クレー、及びそれらの組み合わせ、からなる群から選ばれる、請求項1に記載の粉。

## 【請求項 11】

該水溶性接着剤がポリビニルアルコールを含む、請求項1に記載の粉。

## 【請求項 12】

該pKaが約3であり且つ該 $K_{ow}$ が約-0.5~約0.5の範囲から選ばれる、請求項1に記載の添加剤。

## 【請求項 13】

該粒状混合物が約0.01~約5重量%の固体粒状添加剤を含む、請求項1に記載の粉。

## 【請求項 14】

該固体粒状添加剤が、フマル酸、酒石酸、グルコン酸、アジピン酸、グルコノデルタラクトン(GdL)、エチレンジアミンテトラ酢酸、コハク酸、フェノール性化合物、及びそれ

10

20

30

40

50

らの組み合わせ、からなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の粉。

【請求項 1 5】

該石膏が、焼石膏、石灰の硫酸塩、水和硫酸カルシウム、歯科用石膏、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、及びそれらの組み合わせ、からなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の粉。

【請求項 1 6】

該石膏硬化促進剤が、水和天然石膏、硫酸カリウム、硫酸カリウムアルミニウム、及びそれらの組み合わせ、からなる群から選ばれる、請求項 1 に記載の粉。

【請求項 1 7】

該固体粒状添加剤が、該石膏と該水性流体との間の反応速度に影響を与える触媒ではない、請求項 1 に記載の粉。

10

【請求項 1 8】

3次元印刷用粉の水溶性成分を活性化するための水性流体であって、該水性流体は

水；

保湿剤；

界面活性剤；

保恒剤；及び

約0.05～約5重量%の光学的増白剤；

を含み、

該流体は実質的に透明で、1～1.35cpsの範囲から選ばれる粘度、及び4.9～10.3の範囲から選ばれるpHを持つ、水性流体。

20

【請求項 1 9】

該光学的増白剤が、スチルベン化学に基づく蛍光増白剤又はジスチリルピフェニルを含む、請求項 1 8 に記載の水性流体。

【請求項 2 0】

水溶性接着剤；

石膏；

石膏硬化促進剤；

少なくとも約90の $L^*$ と約5.5までの $C^*$ を持つ白色化剤；

30

及び

酸を含む固体粒状添加剤、

を含む、パラパラで、乾燥した、そして実質的に自由流動性の粒状混合物、

を含む、3次元印刷に適合した粉、

及び

水；

保湿剤；

界面活性剤；

保恒剤；及び

約0.05～約5重量%の光学的増白剤；

40

を含む、該粉の水溶性成分を活性化するための水性流体、

を含むキットであって、

( i ) 該粒状材料は複数の層を含む物品を形成する3次元印刷における使用に適合しており、該層は、該粒状材料と、3次元印刷の間に該粒状材料と接触する水性流体、との反応生成物を含み、そして( ii ) 該酸は、約0～20g/水100mlの範囲から選ばれる水溶性、約1～約4の範囲から選ばれる $\text{pKa}$ 、及び約-0.4～約1の範囲から選ばれる $K_{ow}$ を持ち、該浸透剤の該物品への浸透を促進するため浸透剤の硬化速度を変更するのに適合しており、( iii ) 該粒状混合物は、実質的に石膏硬化遅延剤を含まず、そして( iv ) 該流体は実質的に透明で、1～1.35cpsの範囲から選ばれる粘度、30～36dynes/cmの範囲から選ばれる表面張力、及び4.9～10.3の範囲から選ばれるpHを持つ、

50

キット。

【請求項 2 1】

3次元印刷により物品を形成する方法であって、次の工程を含む方法：

複数の隣接する粒子を含む、パラパラで、乾燥した、そして実質的に自由流動性の粒状混合物を提供し、該粒状混合物は水溶性接着剤、石膏、石膏硬化促進剤、白色化剤及び酸を含む固体粒状添加剤を含み；そして

少なくとも幾分か該複数の粒子に、それらの粒子を互いに結合し該物品の少なくとも1部分を輪郭付けるに十分な量の水性流体を適用し、該水性流体は水、保湿剤、界面活性剤、保恒剤、及び光学的増白剤を含み、

その場合、該物品の輪郭付けられた部分は機械的攪拌及び補助的な電磁的放射なしに固化する。

10

【請求項 2 2】

該方法により形成される物品が、形成されてから約1時間以内に少なくとも1MPaの強度を発揮する、請求項 2 1に記載の方法。

【請求項 2 3】

シアノアクリレートを基材とする接着剤により該物品を浸透することを更に含み、該物品が浸透の1時間以内に最終到達浸透後強度を発揮する、請求項 2 1に記載の方法。

【請求項 2 4】

3次元印刷プロセスにより製造された本質的に固体の物品であって、該本質的に固体の物品は次のものを含む混合物の反応生成物を含み：

20

水溶性接着剤、部分溶解性充填剤、促進剤、約1～約4の範囲から選ばれるpKa、及び約-0.4～約1の範囲から選ばれる $K_{ow}$ を持つ添加剤、及び白色化剤、を含む粒状材料；及び水、保湿剤、流動性改質剤、界面活性剤、保恒剤、及び光学的増白剤、を含む水性流体。

その場合、該粒状材料は該水性流体のすくなくとも1部と反応して、該反応生成物の本質的に均一に分布した複数の層を含む本質的に固体の物品を形成する。

【請求項 2 5】

該物品が更にシアノアクリレートを基材とする接着剤を含み、そして15MPaより大きい最終到達強度を持つ、請求項 2 4に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、3次元印刷用の改良された材料に関する。

【背景技術】

【0002】

急速原型製作(rapid prototyping)の分野は、構造セラミック及び金属鋳込みのためのセラミックシェルモールドのみならず原型物品及び少量の機能部品(functional parts)の、コンピューター発生(computer-generated)設計データから直接の製造、を含む。

【0003】

急速原型製作のための2つの周知方法は、選択的レーザー焼結プロセス及び液体結合剤(binder)3次元印刷プロセスを含む。これらの技術は、共に3次元物品を作るために層形成(layering)技術を使用する点で類似する。両方法は、該所望の物品の逐次的な薄い複数の横断面を形成する。個々の横断面は、粒状材料の床.bed)の通常平らな表面上の粒状材料の隣接した粒同士を結合(bind)することにより形成される。各々の層は、先に形成された層に結合され、各々の層の複数の粒が互いに結合されると同時に、所望の3次元物品を形成する。該レーザー焼結及び液体結合剤技術は、それらがコンピューター発生設計データから直接部品を創出出来、且つ複雑な幾何学的構造を持つ部品を製造出来るので有利である。更に、3次元印刷は、原型部品の機械加工、又は成形品の複雑さによって数週間から数ヶ月を要する常用の「ハード」又は「ソフト」成形型(tooling)技術による注型もしくは成形部品の製造、に比べて、より速く且つより安価であり得る。

40

50

## 【 0 0 0 4 】

引用により全文がここに包含される米国特許第5,204,055に記載された初期の3次元印刷技術は、粉末化された材料の連続的に適用された層に液体又はコロイド状の結合剤を放出するためインクジェット様式の印刷ヘッドの使用を記載している。該3次元インクジェット印刷技術又は液体結合剤法は、逆転ローラー(counter-roller)を用いて表面に粉末化された材料の層を適用することを含む。該粉末化材料が該表面に適用された後、該インクジェット印刷ヘッドが粉末の層に予め決定されたパターンで液体結合剤を放出する。該結合剤は、該粉末材料の隙間に浸透(infiltrate)し、固まって該粉末材料を凝結層に結合する。最初の横断面部分が形成された後、先の工程が繰り返され、最終物品が形成されるまで連続した横断面部分を作る。所望により、接着剤が、蒸発するキャリアー中に懸濁され得、固まった接着剤を後に残す。該粉末化材料は、セラミック、金属、プラスチック、又は複合材料であり得、又、繊維を含み得る。該液体結合剤材料は、有機性又は無機性であり得る。使用される典型的な有機結合剤は、ポリマー樹脂又は例えばポリカルボシラゼン(polycarbosilazane)のようなセラミック前駆体である。無機結合剤は、該結合剤が最終物品中に包含される場合に使用される；シリカは、そのような用途に典型的に使用される。

10

## 【 0 0 0 5 】

現存の3D印刷用材料は、原型及び概念模型(concept model)製造のための速く、安価な方法を提供する。3次元印刷は1つの製造操作でのフルカラー3次元部品の形成を可能にする。しかし、多くの現存する材料は、例えば低い取扱い強度、使用者が強度向上のため未加工部分(green part)(即ち、機械により作られたような)を浸透する必要性、及び創出された色の質、のような欠点を持つ。

20

## 【 0 0 0 6 】

3次元印刷の間の色の正確さは、製品の実用性に影響する。色の質はコンピューター画像のそれに近づく(approach)ので、デザイナー、建築家等は、コンピューターファイルを創出し、ラベルを付けて(put the labels)該模型上に濃淡をつけること、そして該模型に色をつける際(having the models painted)ラベルを印刷して適用する工程を省略すること、等が出来る。色の正確さについての1つの様相は、紙印刷と同様、鮮明な、白い、中性の支持体を持つ要求である。3次元印刷(「3D印刷」ともいう)において、該模型は、紙印刷より高い多孔度を持ち、該支持体は、先ず層にされ(a layered fashion prior)、次いでインクを適用する前に乾燥する、ことでは調製されない。高い質の色部分を創出するため反応した状態で(in their reaction state)結合して白い部分又は物品を形成するように、適切な出発材料、即ち粉、インク、及び浸透剤を選ぶ必要がある。より鮮明な白を達成するのに、単に高い用量の白い顔料を含ませるのでは十分でない。白い顔料を持つ粉配合の添加は印刷部分の白さを増すが、全体の中の(in the gamut)、より濃い(darker)、より彩度の高い(more saturated)色の損失が犠牲になる(at the cost of)。

30

## 【 0 0 0 7 】

現存の3次元印刷物品、特にZ Corporationのzp130のような石膏を基材とするシステムで作られたもの、の他の特徴は、該物品の最終の浸透後強度が環境条件と浸透剤の粘度により変化し得ることである。1つの普通の浸透剤は、シアノアクリレートを基材とする接着剤である、Z Corporationのzbond101である。同様な製品は、例えばLoctiteのような多くの会社で作られている。浸透剤の浸透は、印刷された部品が完全には乾かない湿気のある条件において、又は浸透剤が老化している(それ故粘度が増加している)ときに、減少し得る。減少した浸透は実用上より弱い原型をもたらす。性能の変化性は、使用者がその年の1つの作品(art)の間彼の用途のため彼の原型を使用出来るが、他の作品の間には使用出来ないこともあり得るので、フラストレーションの原因ともなり得る。

40

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明は、改良された3次元印刷用材料システムを提供するものである。

50

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

本発明の実施態様は、1つ又はより多くの次の特徴を含み得る。

第1に、該粉システムについての改良は、選択された白色化剤の含有によるより白い3次元物品の創出を可能にする。第2に、3次元印刷用粉を活性化するための流体は、より深い色を傷つけることなしに該粉システムの白色点(white point)を修正するのを助ける蛍光増白剤を含む。第3に、該浸透プロセスの間での浸透剤の硬化防止するための成分の添加は、より強い、より耐久性の原型の創出を可能にする。最後に、粒の粒子径の注意深い選択は、未加工部分(green part)の高い強度、最終浸透物品強度、及び該3次元印刷プロセスの間の未反応粉の改良された機械的挙動を可能にする。これらの特徴は、強く、良好な色を持ち、鋭い造作鮮明度(sharp feature definition)を持ち、一貫した使用者の経験が可能な3次元印刷部品の創出を可能にする。

10

## 【0010】

ある様相において、本発明の実施態様は、3次元印刷に適合した粉を含む。該粉は、水溶性接着剤、石膏(plaster)、石膏硬化促進剤(plaster accelerator)、少なくとも約90のL\*と約5.5までのC\*を持つ白色化剤、及び酸を含む固体粒状添加剤を含む、バラバラで(loose)、乾燥した、そして実質的に自由流動性の(free-flowing)粒状混合物、を含む。該粒状材料は複数の層を含む物品を形成する3次元印刷における使用に適合しており、該層は、該粒状材料と、3次元印刷の間に該粒状材料と接触する水性流体、との反応生成物を含む。該酸は、約0~20g/水100mlの範囲から選ばれる水溶性、約1~約4の範囲から選ばれるpKa、及び約-0.4~約1の範囲から選ばれる $K_{ow}$ を持ち、該浸透剤の該物品への浸透を促進するため浸透剤の硬化速度を変更するのに適合する。該粒状混合物は、実質的に石膏硬化遅延剤(plaster retarder)を含まない。

20

## 【0011】

1つ又はより多くの次の特徴が含まれ得る。該実質的に乾燥した粒状混合物は、少なくとも約0.10のBredtパラメータを持ち得る。該粒状材料の内部摩擦角は40°~70°の範囲から選ばれる値を持ち得る。該粒状混合物は、約0.01~約5重量%の白色化剤を含み得る。該白色化剤の屈折率は、少なくとも約1.9であり得る。該白色化剤は、グリセロールの5重量%水溶液中での溶解度が、少なくとも約5mg/リットルであり得る。該白色化剤は、第2の水溶性接着剤を含み得るか、及び/又は、高白色澱粉又はその誘導体であり得る。該白色化剤は、グリセロールの5重量%水溶液に不溶であり得る。該白色化剤は、酸化亜鉛、2酸化チタン、中空ガラス球、石灰石、クレー、及びそれらの組み合わせ、を含み得るか又は本質的にそれから成り得る。

30

## 【0012】

該水溶性接着剤は、ポリビニルアルコールを含み得るか又は本質的にそれから成り得る。該pKaは約3であり得、該 $K_{ow}$ は約-0.5~約0.5の範囲から選ばれ得る。該粒状混合物は、約0.01~約5重量%の該固体粒状添加剤を含み得る。該固体粒状添加剤は、フマル酸、酒石酸、グルコン酸、アジピン酸、グルコノ-デルタ-ラクトン(glucono-delta-lactone)(GdL)、エチレンジアミンテトラ酢酸、コハク酸、フェノール性化合物、及びそれらの組み合わせ、を含み得るか又は本質的にそれから成り得る。

40

## 【0013】

該石膏は、焼石膏(plaster of paris)、石灰の硫酸塩、水和硫酸カルシウム、歯科用石膏、 $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、及びそれらの組み合わせ、を含み得るか又は本質的にそれから成り得る。該石膏硬化促進剤は、水和天然石膏(hydrated gypsum)、硫酸カリウム、硫酸カリウムアルミニウム、及びそれらの組み合わせ、を含み得るか又は本質的にそれから成り得る。該固体粒状添加剤は、該石膏と該水性流体との間の反応速度に影響を与える触媒ではないものであり得る。

## 【0014】

他の様相において、本発明の実施態様は、3次元印刷粉の水溶性成分を活性化するための水性流体を含む。該水性流体は、水、保湿剤、界面活性剤、保恒剤(preservative)、及

50

び約0.05～約5重量%の光学的増白剤(optical brightening agent)を含む。該流体は、実質的に透明であり、1～1.35cpsの範囲から選ばれる粘度、30～36dyne/cmの範囲から選ばれる表面張力、及び4.9～10.3の範囲から選ばれるpHを持つ。

【0015】

該光学的増白剤は、スチルベン化学(stilbene chemistry)を基材とする蛍光増白剤(fluorescent brightener)又はジスチリルピフェニル(distyrylbiphenyl)を含み得る。

【0016】

他の様相において、本発明の実施態様はキットを含む。該キットは、3次元印刷に適した粉及び該粉の水溶性成分を活性化するための水性流体を含む。特に、該粉は、水溶性接着剤、石膏、石膏硬化促進剤、少なくとも約90のL\*と約5.5までのC\*を持つ白色化剤、及び酸を含む固体粒状添加剤を含む、パラパラで(loose)、乾燥した、そして実質的に自由流動性の粒状混合物、を含む。該水性流体は、水、保湿剤、界面活性剤、保恒剤、及び約0.05～約5重量%の光学的増白剤を含む。該粒状材料は、複数の層を含む物品を形成する3次元印刷における使用に適合しており、該層は、該粒状材料と、3次元印刷の間に該粒状材料と接触する水性流体、との反応生成物を含む。該酸は、約0～20g/水100mlの範囲から選ばれる水溶性、約1～約4の範囲から選ばれるpKa、及び約-0.4～約1の範囲から選ばれる $K_{ow}$ を持ち、該浸透剤の該物品への浸透を促進するため浸透剤の硬化速度を変更するのに適合する。該粒状混合物は、実質的に石膏硬化遅延剤を含まない。該流体は、実質的に透明であり、1～1.35cpsの範囲から選ばれる粘度、30～36dyne/cmの範囲から選ばれる表面張力、及び4.9～10.3の範囲から選ばれるpHを持つ。

10

20

【0017】

他の様相において、本発明の実施態様は3次元印刷により物品を作る方法を含む。該方法は、複数の隣接した(adjacent)粒子を含む、パラパラで、乾燥した、そして実質的に自由流動性の粒状混合物、該粒状混合物は、水溶性接着剤、石膏、石膏硬化促進剤、白色化剤、及び酸を含む固体粒状添加剤を含む、を提供することを含む。ある水性流体が、該物品の少なくとも1部分を輪郭づける(define)ためそれらの粒子同士を結合するのに十分な量で、少なくとも幾つかの複数の粒子に適用される。該水性流体は、水、保湿剤、界面活性剤、保恒剤、及び光学的増白剤を含む。該物品の輪郭づけられた部分は、機械的攪拌無しにそして補助的な電磁波照射無しに固化する(solidify)。

30

【0018】

次の特徴の1つ又はそれより多くが含まれ得る。該方法のより作られた物品は、作られてから約1時間以内に少なくとも1MPaの強度を発揮(develop)し得る。該物品はシアノアクリレート接着剤で浸透され、そして浸透の1時間以内に最終的な最大の浸透強度を発揮し得る。

【0019】

他の様相において、本発明の実施態様は、3次元印刷プロセスにより製造された本質的に固体の物品を含む。該本質的に固体の物品は、(i)水溶性接着剤、部分溶解性(partially soluble)充填剤、促進剤(accelerator)、約1～約4の範囲から選ばれるpKa、及び約-0.4～約1の範囲から選ばれる $K_{ow}$ を持つ添加剤及び白色化剤、を含む粒状材料、及び(ii)水、保湿剤、流動性(rheology)改質剤、界面活性剤、保恒剤、及び光学的増白剤、を含む水性流体、を含む混合物の反応生成物、を含む。該粒状材料は、少なくとも1部の該水性流体と反応し、複数の、該反応生成物が本質的に一様に分布した層、を含む、該本質的に固体の物品を形成する。

40

【0020】

該物品は、シアノアクリレートを基材とする接着剤浸透剤を含み得、15MPaより大きな最終最大強度を持ち得る。

【0021】

ある様相において、本発明の実施態様は、3次元印刷に適した粉を含む。該粉は、水溶性接着剤、部分溶解性充填剤、促進剤、及び少なくとも約90のL\*と約5.5までのC\*を持つ白色化剤、を含む実質的に乾燥した、さらさらの粒状混合物、を含む。該粒状材料は、

50

該粒状材料と、3次元印刷の間に該粒状材料と接触する水性流体との反応生成物を含む複数の層から形成される物品、を作るための3次元印刷における使用に適する。

【0022】

次の特徴の1つ又はより多くが含まれ得る。該実質的に乾燥した粒状混合物は、少なくとも約0.10のBredtパラメーターを持ち得る。該粒状混合物の内部摩擦角は、 $40^{\circ}$  ~  $70^{\circ}$  の範囲から選ばれる値であり得る。該粒状材料は約0.01 ~ 約5重量%の白色化剤を含み得る。該白色化剤の屈折率は少なくとも約1.9であり得る。該白色化剤は、グリセロールの5重量%水溶液中での溶解度が、少なくとも約5mg/リットルであり得る。該白色化剤は塩、例えば硫酸カリウム及び/又は硫酸カリウムアルミニウムを含み得る。該白色化剤は、第2の水溶性接着剤を含み得る。該白色化剤は、高白色澱粉又はその誘導体であり得る。該白色化剤は、グリセロールの5重量%水溶液に不溶であり得る。該白色化剤は、例えば、酸化亜鉛、2酸化チタン( $TiO_2$ )、中空ガラス球、石灰石、クレー、及び/又はそれらの組み合わせ、を含み得る。該水溶性接着剤はポリビニルアルコールを含み得る。該部分溶解性充填剤は石膏を含み得る。該促進剤は石膏硬化促進剤を含む。

10

【0023】

他の様相において、本発明の実施態様は、3次元印刷に適合した粉を含む。該粉は、水溶性接着剤、部分溶解性充填剤、促進剤、及び酸を含む固体粒状添加剤、を含む実質的に乾燥した、自由流動性の粒状混合物、を含む。該粒状材料は、該粒状材料と、3次元印刷の間に該粒状材料と接触する水性流体との反応生成物を含む複数の層から形成される物品、を作るための3次元印刷における使用に適する。又、該添加剤は、0 ~ 20g/水100mlの水溶性、約1 ~ 約4の間のpKa、及び約-0.4 ~ 約1の範囲から選ばれる $K_{ow}$ を持ち、該浸透剤の該物品中への浸透をし易くするため浸透剤の硬化速度を修正するのに適する。

20

【0024】

次の特徴の1つ又はより多くが含まれ得る。該添加剤のpKaは約3であり得、その $K_{ow}$ は約-0.5 ~ 約0.5の範囲から選ばれる。該粒状混合物は、約0.01 ~ 約5重量%の該添加剤を含み得る。該添加剤は、例えば、フマル酸、酒石酸、脂肪酸、グルコン酸、アジピン酸、グルコノ-デルタ-ラクトン(GdL)、エチレンジアミンテトラ酢酸、コハク酸、フェノール性化合物、及び/又はそれらの組み合わせ、であり得る。該水溶性接着剤はポリビニルアルコールを含み得、該部分溶解性充填剤は石膏を含み得る。該促進剤は石膏硬化促進剤を含み得る。該石膏は、例えば、焼石膏、石灰の硫酸塩、水和硫酸カルシウム、歯科用石膏、 $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、及び/又はそれらの組み合わせであり得る。該石膏硬化促進剤は、例えば、水和天然石膏(hydrated gypsum)、硫酸カリウム、硫酸カリウムアルミニウム、及び/又はそれらの組み合わせであり得る。該添加剤は、該石膏と水との反応の速度に影響を与える触媒でないものであり得る。該粉は又、白色化剤を含み得る。

30

【0025】

他の様相において、本発明の実施態様は、3次元印刷用粉の水溶性成分を活性化させるための水性流体を含み得る。該水性流体は、水、保湿剤、保恒剤、及び光学的増白剤を含み得る。

【0026】

次の特徴の1つ又はより多くが含まれ得る。該水性流体は、実質的に透明であり得る。該光学的増白剤は、スチルベン化学を基材とする蛍光増白剤を含み得る。該光学的増白剤はジスチリルピフェニルであり得る。該水性流体は、約0.05 ~ 約5重量%の光学的増白剤を含み得る。

40

【0027】

更なる他の様相において、本発明の実施態様はキットを含む。該キットは、3次元印刷に適合した粉を含む。該粉は、水溶性接着剤、部分溶解性充填剤、促進剤、及び少なくとも約90の $L^*$ と約5.5までの $C^*$ を持つ白色化剤、を含む実質的に乾燥した、自由流動性の粒状混合物、を含む。該キットは、更に、3次元印刷用粉の水溶性成分を活性化させるための水性流体を含む。該水性流体は、水、保湿剤、保恒剤、及び光学的増白剤を含む。該粒状材料は、該粒状材料と、3次元印刷の間に該粒状材料と接触する水性流体との反応生成

50

物を含む複数の層、を含む物品を作るための3次元印刷における使用に適する。

【0028】

次の特徴の1つ又はより多くが含まれ得る。該キットは、シアン(cyan)、マゼンタ、及び黄色の結合剤を含む結合剤の組み合わせを含み得る。該粒状材料は又、酸を含む固体粒状添加剤を含み得る。

【0029】

他の様相において、本発明の実施態様はキットを含む。該キットは、3次元印刷に適した粉を含む。該粉は、水溶性接着剤、部分溶解性充填剤、促進剤、及び酸を含む固体粒状添加剤を含む、実質的に乾燥した、さらさらの粒状混合物、を含む。該キットは、更に、3次元印刷用粉の水溶性成分を活性化させるための水性流体を含む。該水性流体は、水、保湿剤、防腐剤、及び光学的増白剤を含む。該粒状材料は、該粒状材料と、3次元印刷の間に該粒状材料と接触する水性流体との反応生成物を含む複数の層、を含む物品を作るための3次元印刷における使用に適する。該添加剤は、約1~約4の間のpKa、及び約-0.4~約1の範囲から選ばれる $K_{ow}$ を持ち、該浸透剤の該物品中への浸透をし易くするため浸透剤の硬化速度を修正するのに適する。

10

【0030】

該キットは、シアン(cyan)、マゼンタ、及び黄色の結合剤を含む、結合剤の組み合わせを含み得る。

【0031】

他の様相において、本発明の実施態様は3次元印刷により物品を作る方法を含む。該方法は、複数の隣接した粒子を含む、バラバラで、乾燥した、そして実質的に自由流動性の粒状混合物、該粒状混合物は水溶性接着剤、部分溶解性充填剤、促進剤、白色化剤を含む、を提供することを含む。ある流体結合剤が、該物品の少なくとも1部分を輪郭づけるためそれらの粒子同士を結合するのに十分な量で、少なくとも幾分かの複数の粒子に適用される。該流体結合剤は、水、保湿剤、流動性改質剤、界面活性剤、保恒剤、及び光学的増白剤を含む。

20

【0032】

次の特徴の1つ又はより多くが含まれ得る。該物品の結合は、実質的に機械的攪拌無しに行われ得る。本方法により形成された物品は、生成されてから約1時間以内に少なくとも1MPaの強度を発揮する。

30

【0033】

更なる他の様相において、本発明の実施態様は3次元印刷により物品を作る方法を含む。該方法は、複数の隣接した粒子を含む、バラバラで、乾燥した、そして実質的に自由流動性の粒状混合物、該粒状混合物は水溶性接着剤、部分溶解性充填剤、促進剤、及び浸透剤の硬化速度を制御するための添加剤を含む、を提供することを含む。ある流体結合剤が、該物品の少なくとも1部分を輪郭づけるためそれらの粒子同士を結合するのに十分な量で、少なくとも幾つかの複数の粒子に適用される。該流体結合剤は、水、保湿剤、流動性改質剤、界面活性剤、保恒剤、及び光学的増白剤を含む。

【0034】

該粒状材料は又、白色化剤を含み得る。

40

【0035】

更なる他の様相において、本発明の実施態様は3次元印刷プロセスにより製造された本質的に固体の物品を含む。該本質的に固体の物品は、(i)水溶性接着剤、部分溶解性充填剤、促進剤、及び白色化剤、を含む粒状材料、及び(ii)水、保湿剤、保恒剤、及び光学的増白剤、を含む水性流体、を含む混合物の反応生成物を含む。該粒状材料は、少なくとも1部の該水性流体と反応し、複数の、該反応生成物が本質的に一様に分布した層、を含む、該本質的に固体の物品を形成する。

【0036】

該白色化剤は、グリセロールの5重量%水溶液に不溶であり得、そして該物品中に不活性の(passive)充填剤として存在し得る。

50

## 【 0 0 3 7 】

他の様相において、本発明の実施態様は3次元印刷プロセスにより製造された本質的に固体の物品を含む。該本質的に固体の物品は、(i)水溶性接着剤、部分溶解性充填剤、促進剤、約1~約4の範囲から選ばれるpKa、及び約-0.4~約1の範囲から選ばれる $K_{ow}$ を持つ添加剤、を含む粒状材料、及び(ii)水、保湿剤、保恒剤、及び光学的増白剤、を含む水性流体、を含む混合物の反応生成物である。該粒状材料は、少なくとも1部の該水性流体と反応し、複数の、該反応生成物が本質的に一様に分布した層、を含む、該本質的に固体の物品を形成する。

## 【 0 0 3 8 】

更なる他の様相において、本発明の実施態様は3次元印刷プロセスにより製造された本質的に固体の物品を含む。該本質的に固体の物品は、(i)シアノアクリレート接着剤の硬化速度を制御する添加剤を含む粒状材料、及び(ii)水、保湿剤、保恒剤、及び光学的増白剤、を含む水性流体、を含む混合物の反応生成物を含む。該粒状材料は、少なくとも1部の該水性流体と反応し、複数の、該反応生成物が本質的に一様に分布した層、を含む、該本質的に固体の物品を形成する。

10

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 3 9 】

次の図面は、必ずしも縮小拡大(scale)、強調(emphasis)のためのものではなく、一般的に本発明の原理を説明するためのものである。発明自体のみならず本発明の前述した及びその他の特徴及び利点は、以下に記載する模範的なそして好ましい実施態様から、付帯した図面と一緒に読むことにより、より完全に理解されるであろう。

20

## 【 0 0 4 0 】

【 図 1 】 流体が放出される前における、その上に物品が作られる容器の、下方に移動し得る表面上に配置された、本発明の実施態様である粒状材料の混合物の最初の層の略図。

## 【 0 0 4 1 】

【 図 2 】 予め決定されたパターンで図1の粒状材料の層の1部分に流体を放出する、インクジェットノズルの略図。

## 【 0 0 4 2 】

【 図 3 】 該容器中に囲われている本発明の実施態様の最終物品の略図であり、該物品は図2に示された1連の工程により作られ、そして未だに該パラパラの活性化されていない粒子中に浸漬されている。

30

## 【 0 0 4 3 】

【 図 4 】 図3の最終物品略図。

## 【 0 0 4 4 】

【 図 5 】 圧縮して乾燥ペレットとした幾つかの粉の明度(brightness) $L^*$ と彩度(chroma) $C^*$ を示すグラフ。

## 【 0 0 4 5 】

【 図 6 】 シアノアクリレートのアニオン重合の3段階を示す略図。

## 【 0 0 4 6 】

【 図 7 】 酸の溶解度と、割れ目における粉のケーキング(caking)によって引き起こされる表面仕上げ欠陥と、の相関を示すグラフ。

40

## 【 0 0 4 7 】

【 図 8 】 pKaと、未加工部分(green part)の硬化、外観、正確さ、最終浸漬後強度、及び硬化時間、の好ましい組み合わせを持つ物品を製造するのに使用される必要がある酸の最適使用量と、の間の関係を示すグラフ。

## 【 0 0 4 8 】

【 図 9 】 石膏を基材とする3次元印刷用媒体中のシアノアクリレートの阻害剤として使用するための酸成分を選択するのに使用するパラメーターの3次元プロット。

## 【 0 0 4 9 】

【 図 1 0 】 1連の配合における、最終物品の強度と浸透剤の硬化速度への、酸性化剤濃度

50

の影響を示すグラフ。

【0050】

【図11】光学的増白の動作原理を示すグラフ。

【0051】

【図12】波長と増白剤濃度の関数としての、蛍光増白剤で処理された石膏を基材とする物品の試料のUV域からの光の反射率のパーセンテージを示すグラフ。

【0052】

【図13】石膏含有物品中で蛍光増白剤の濃度が増加することによる、白色点(white point)の黄色から紫色方向への移行を示すグラフ。

【0053】

【図14】該物品の実際の明度に殆ど又は全く影響しない蛍光による彩度C\*の減少を示すグラフ。

【0054】

【図15】循環するスプレッター粒子(spreader bead)の略説明図。

【0055】

【図16】

【図17】図16及び17は、3次元印刷の間粒子上に作用する力を示すグラフ。

【0056】

【図18a】図19b及び19cにおいて印刷された物品部分のCAD図。

【0057】

【図18b】

【図18c】図18b及び18cは、仕上げた物品の性質への高い内部摩擦角を持つ粒状材料の効果を比較する、レーザープロフィロメーター(laser profilometer)画像。

【0058】

【図19a】図20b及び20cにおいて印刷された物品部分のCAD図。

【0059】

【図19b】

【図19c】図19b及び19cは、仕上げた物品の性質への低い内部摩擦角を持つ粒状材料の効果を比較する、レーザープロフィロメーター画像。

【発明を実施するための形態】

【0060】

3次元印刷

図1を参照するに、本発明の材料システムを使用する印刷方法に従って、粒状材料20、即ち粉、の層又はフィルムは、容器24の直線的に移動し得る表面22に適用される。粒状材料20の層又はフィルムは、例えば逆転ローラー(counter-roller)を用いるような、任意の適切な仕方で形成され得る。該表面に適用される粒状材料20は、水溶性接着剤、促進剤、及び少なくとも90のL\*、及び5.5までのC\*を持つ白色化剤を含み得る。別法として、該粒状材料は、水溶性接着剤、促進剤、及び酸を含む固体粒状添加剤を含み得る。該粒状材料20はまた、付加的接着剤、充填剤材料、加工助剤、吸収充填剤、及び/又は繊維状材料を含み得る。

【0061】

図2を参照するに、インクジェットノズル28は、活性化流体26を、2次元パターンで該粒状混合物20の層又はフィルムの少なくとも1部分30に放出する。該印刷方法により、該流体26は、例えばコンピューター-アシスト-デザイン(CAD)システムからの物品模型データに従ってソフトウェアにより駆動されるドロップ-オン-デマンド(drop-on-demand)(DOD)印刷ヘッドのような、任意の常用の機構を用いて、任意の予め決定された2次元パターン(形状において環状(circular)、説明のみの目的として、)で粒状材料20の層又はフィルムに放出される。

【0062】

該粒状混合物の第1の部分30は、該流体26により活性化され、該活性化された粒子

10

20

30

40

50

は互いに接着して、該粒状材料 20 (粉) と流体 26 との団塊 (conglomerate) を形成する。該団塊は、中間体物品 38 (例えば、図 3 及び 4 参照) の横断面部分となる本質的に固体の環状層を輪郭づける。ここで用いる場合、「活性化する」は、本質的に不活性から接着性 (adhesive) への状態変化と定義される。この定義は、該充填剤粒状材料を結合するための該接着性粒状材料の活性化を包含する。該流体が初めに該粒状混合物と接触すると、それは、毛管吸収による衝突点から直ちに外向に流れ (顕微鏡スケールで)、該接着剤 (adhesive) を例えば最初の数秒のような比較的短時間で溶解する。活性化用流体の典型的な液滴は、約 40 ピコリットル (pl) の容積を持ち、そして、該粒状混合物と接触した後直径約 100  $\mu\text{m}$  に広がる。該溶剤が該接着剤を溶解するに従い、該流体の粘度は劇的に上昇し、初めの衝突点からの該流体の更なる移行を阻止 (arrest) する。数分の間に、その中に溶解した接着剤を含む該流体は、溶解性が低く且つ僅かに多孔性の粒子に浸透し、該付加的な充填剤、吸収性充填剤、及び/又は存在し得る繊維の間のみならず、該充填剤粒状材料の間に接着剤結合を形成する。該活性化用流体は、数回該流体の液滴の塊である、ある量の該粒状混合物を互いに結合することが出来る。該流体の揮発性成分が蒸発するに従い、該接着剤は強く結合し、隣接する複数の粒子を互いに結合し、それは最終物品 40 の横断面部分となる。

10

**【0063】**

該流体に曝されなかった未活性化粒状混合物 32 はバラバラで、乾燥し且つさらさらで、該移動し得る表面 22 上に残る。該未活性化粒状混合物は、典型的には、中間体物品 38 の形成が完成するまでその場に留まる。その場における、活性化されておらず、バラバラで且つ乾燥した粒状混合物の残留は、該中間体物品 38 が加工の間完全に支持され、例えば張出し (overhang)、アンダーカット、及び空洞 (cavities) 等の特徴が補助的な支持構造を使用すること無しに輪郭づけられ (defined) 且つ形成されることを保証する。該中間体物品 38 の最初の横断面部分の形成後、該移動し得る表面 22 は、この実施態様では、下方に割り送られ (indexed)、そして該プロセスが繰り返される。

20

**【0064】**

例えば、逆転ローラー機構 (counter-rolling mechanism) を用いて、該粒状混合物の第 2 のフィルム又は層が次いで最初の層の上に適用され、該堅い第 1 の横断面部分、及び近くのバラバラの粒状混合物の両方を覆う。流体の第 2 の適用が上記の仕方で行き、該接着剤を溶解し、そして、先の横断面に形成された部分の少なくとも 1 部分、該充填剤粒状材料、及び所望により、付加的な充填剤、吸収性充填剤、及び該第 2 層の繊維の間に接着剤結合を形成し、そして堅まって、該最終物品の最初の堅い横断面部分に付加された第 2 の堅い横断面部分を形成する。該移動可能な表面 22 は、再び下方に割り送られる。

30

**【0065】**

接着剤を含む粒状混合物の層を適用し、該活性化用流体を適用し、そして該移動可能な表面 22 を下方に割り送る、という先の複数工程は、該中間体物品 38 が完成するまで繰り返される。図 3 を参照するに、該中間体物品 38 は、例えば円筒状のような任意の形であり得る。該プロセスの終わりにおいて、該中間体物品 38 の最上表面 34 のみが該容器 24 中に見られる。該中間体物品 38 は、典型的には、未活性化粒状材料の周囲の床 36 中に完全に沈められる。別法として、物品は、連続した配置、平坦化及び 1 連の層の印刷により、移動可能なプラットフォームから上方の層中に形成され得る。

40

**【0066】**

図 4 を参照するに、該未活性化粒状材料は、圧縮空気流又は真空により、該中間体物品 38 から除去され得る。該中間体物品 38 からの該未活性化粒状材料の除去後、例えば清浄化、乾燥、安定化用材料の浸透、塗布、等の加工後処理が、該中間体物品 38 と同一の形を持つが、例えば剛性、強度、及び柔軟性のような付加的な所望の性質を持つ最終物品 40 を輪郭づけるために実施され得る。該最終物品 40 は、粒状混合物と水性流体との間の反応生成物の本質的に一様に分布した複数の層を含む、本質的に固体であり得る。適切な粒状混合物と水性流体は、以下に詳しく記載される。

**【0067】**

50

更に、該物品は、シアノアクリレートを基材とする接着剤で浸透され得、そして該物品は1時間以内で最終最大の浸透強度を発揮し得る。シアノアクリレートを基材とする接着剤浸透剤で浸透された15MPaより高い最終最大強度を発揮する物品は、強度の低い、又は最大強度を発揮するのにより時間がかかる物品に比べて、広い範囲の用途を持ち得る。

【0068】

粒状材料

好ましい実施態様において、ある粒状材料、即ち実質的に乾燥した粒状材料は、下記を含む：

水溶性接着剤	3-20重量%	
石膏	50-95重量%	10
白色化剤	0.01-5重量%	
石膏硬化促進剤類	0-5重量%	
酸を含む固体粒状添加剤	0.01-5重量%	

他の乾燥粒状材料成分は、例えば下記を含み得る：

加工助剤	0.01-2.0重量%
------	-------------

ここに記載された粒状材料及び流体は、3次元印刷による固体3次元物品を製造するために適合される。好ましくは、該印刷物品が該物品製作プロセスの完成後例えば数分で取扱い出来るように、該配合物は比較的迅速に硬化(set)する。従って、石膏工業では例えば配合物をスパックリング(spackling)するため硬化時間を遅くするのに促進剤と遅延剤のバランスがしばしば用いられるが、遅延剤の使用は、3D印刷のためには、好ましくは回避される。幾つかの実施態様においては、該粒状材料は石膏硬化遅延剤を含まない。

【0069】

該粒状材料の成分の好ましい粒子径、即ち平均粒子直径、は10~125マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )の範囲である。

【0070】

該石膏(例えば、焼石膏、石灰の硫酸塩、水和硫酸カルシウム、歯科用石膏、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、及びそれらの組み合わせ)は、典型的に、該物品構造の最大部分を形成し、該粒状材料から形成された物品の寸法安定性及び強度のための接着を提供する。本発明の実施態様での使用に適した石膏粒子は、 $20\mu\text{m}$ より大きく $125\mu\text{m}$ より小さい範囲の粒子径分布を持つ。好ましくは、該石膏は、例えばUS Gypsumにより製造されたHydrocal productsのような、白く且つ不純物の無い(clean)ものである。

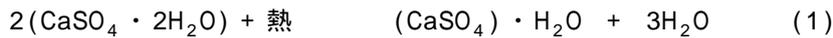
【0071】

石膏はしばしば、パリ及び近郊の豊富な鉱物天然石膏を含む土壌から得られた名前である「パリの石膏(焼石膏)」と呼ばれ、該土壌から焼石膏が製造される。石膏は又、様々な商品名のみならず、石灰の硫酸塩、硫酸カルシウムの半水和物、注型用(casting)石膏、天然石膏(gypsum plaster)、石灰の水和硫酸塩、水和硫酸カルシウム、及び歯科用石膏、を含みしかしそれに限定されない多くの他の名前により示される。ここで用いる「石膏(plaster)」という用語は、水性流体の適用前において粉形状である実質的な量の $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ を含むあらゆる材料を意味する。「水和石膏」及び「硬化(set)石膏」という用語は、ここで同じ意味で用いられ、硬化、又は再水和(rehydration)後に実質的な量の $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を含むあらゆる石膏を含むことを意味する。例えば構造強度、硬化所要時間、硬化間に起こる容積変化、が異なる様々な石膏が商業的に入手可能である。典型的に、商業的に入手可能な石膏は、例えばシリカ、粉状石灰石、澱粉、テラアルバ(Terra Alba)、及び石灰のような、ただしこれに限定されない、他の成分を含む。本発明に適し得る商業的に入手可能な石膏材料の例は、注型用石膏、成型用石膏、及びスパックリング用配合物の殆どの商品のみならず、white hydrocal cement、durabond 90、及びdrystone(夫々、イリノイ州シカゴにあるU.S. Gypsumから入手可能)、ただしこれらに限定されない、を含む。

【0072】

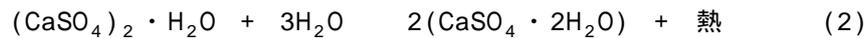
華氏 $350^\circ$ でか焼されると、天然石膏(gypsum)は実質的な量の結晶水を失い、それによ

り石膏(plaster)に転移される。該脱水、又は天然石膏の「か焼」は、下記の反応(1)により進行する：



【0073】

常用の石膏加工は、一般に、石膏と水とを激しく完全に混合して水で含浸したスラリーとし、典型的には約30分かかかる「硬化(set-up)」のため成型型中に注入する。該石膏が水と混合された後、少量の石膏が結晶化し互いに連結(interlock)し、残りの不溶性粒子を互いに接合する。結晶の連結は、該硬化石膏の最終の物理的強度に極めて大きく関係する。通常、石膏が硬化する期間では、硬化する石膏に対する物理的な攪乱を最小限にする必要がある、そうしないと、天然石膏の微小結晶が完全に連結しないため、該石膏は本来の最大強度を達成し得ない。十分な水と混合されると、石膏は、天然石膏のか焼前に持っていた水の11/2部を回復し、そして天然石膏と実質的に同じ組成の固体材料に硬化する。正しくか焼されると、石膏は冷水にかなり(fairly)不溶であり、温水に僅かに(only slightly)可溶である。例えば、室温で、約1部の石膏が約400部の水に可溶である。石膏の、水と混合された後の再水和、又は再結晶化は、「硬化(setting)」と言われ、次の等式(2)により進行する：



【0074】

石膏含有粒状材料を含む実施態様において、好ましくは、粉及び液体結合剤の両方について添加剤を選択するとき、石膏化学が考慮される。多くの澱粉及び水溶性ポリマーは水をしっかり保持し、それにより石膏物品が乾燥する速度を下げそして早い時点での物品の取扱い強度を減じる。強イオン性材料、例えばトリポリリン酸ナトリウムのような幾つかのリン酸塩のようなキレート剤は、カルシウムイオンをキレート化し又は硫酸カルシウム2水和物への推進力を減らし得る硫酸イオンと競争(competite for)することにより石膏水和反応を妨害し、それにより該印刷層の硬化を遅延させ、そして該水溶性接着剤の膨潤と収縮の間の印刷の間で変形を起こさせる。

【0075】

特定の粒状材料の強度性能を決定するため、一般には、3D印刷機、例えばマサチューセッツ州パーリントンのZ Corporation製造にかかるzprinter310で、標準試験体を印刷するのが好ましい。本方法により形成される物品の強度を評価するのに有用な試験体は、およそ5mm×5.5mm×50mmの寸法の小さなバー(bar)である。そのようなバーは、印刷され、印刷後機械中に約1時間置かれ、次いで3点曲げ(3-point bend)試験機で破壊される。同じバーは、浸透の前に3D印刷物品から期待され得る最終強度を決定するため、炉中華氏100°において24時間以内で乾燥され得る。

【0076】

更に、物品の表面は粉の過剰ケーキング(excess caking)、その尺度は脱粉能(depowderability)と呼ばれてきた、について試験され得る。脱粉能は、内径の減少する1連の円筒状の穴により測定され得る。脱粉能の評点1は、直径約6mmの穴が物品上への圧縮空気の供給により清浄化され得ることを意味し、評点10は、同一条件下で圧縮空気によりうまく清浄化される直径約2mmの穴に相関するであろう。低い脱粉能評点をもたらす、即ち脱粉し難い、混合物で作られた物品は、典型的に、その外部表面に接着した余分な材料を持つ傾向がある。この余分な材料は、不正確な寸法の原因となる、即ち物品は指定された寸法より大きく作られ得る。脱粉能につき例えば10より高いような非常に高い評点を持つ物品は、原型物品の色の正確を害する白色粒子の濁り(haze)を示し得る。濁りは目視で評価するか、又は、例えばGreytag Macbeth iOne handheld color spectrophotometerのような装置により測定され得る。意図した色が濁りのため「洗い落ちた(washed-out)」ように見える物品は一般に望ましくない。

【0077】

該水溶性接着剤は急速に溶解し、溶液として局部的に移行し、システムに格別の韌性をもたらし、選択的に印刷した領域における流体結合剤のブリード(bleed)又は溜り(pooling)

10

20

30

40

50

g)の制御に役立つ。適切な水溶性接着剤はポリビニルアルコールである。より一般的には、適切な水溶性接着剤は、水溶性ポリマー、炭水化物、蔗糖、蔗糖アルコール、有機酸、蛋白質、及び/又は無機化合物を含み得る。水溶性ポリマーの例は、ポリビニルアルコール、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエステル、ポリエチレンオキシド、ポリアクリル酸、オクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコーポリマー、アクリレート/オクチルアリアルアミドコーポリマー、ポリビニルピロリドン、スチレン化ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、ナトリウムポリアクリレート、ナトリウムポリアクリレートとマレイン酸とのコーポリマー、ポリビニルピロリドンと酢酸ビニルとのコーポリマー、ブチル化ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール-co-酢酸ビニル、澱粉、改質澱粉、カチオン化澱粉、前ゲル化(pregelatinized)澱粉、前ゲル化改質澱粉、前ゲル化カチオン化澱粉、及びそれらの組み合わせ及びコーポリマー、を含む。

10

#### 【0078】

白色化剤の含有は、印刷物品の明度(L\*として測定)を例えば石膏のみで達成できる値より上に引き上げ、よりニュートラルな白色点を与えるのに役立つ。ニュートラルホワイトは、物品全体に印刷された色のコントラストと質を改善し、より優れた全色域(color gamut)をもたらす。好ましくは、白色化剤の屈折率は少なくとも1.9である。2酸化チタンは、2.4の屈折率を持つ適切な顔料である。酸化亜鉛は、2.0の屈折率を持つ代替顔料である。他の適切な白色化剤は、第2の水溶性接着剤、改質澱粉、クレー、硫化亜鉛、硫酸バリウム、珪酸ジルコニウム、炭酸鉛、石灰石、硼珪酸ガラス球のような中空ガラス球、を含む。

20

#### 【0079】

白色化剤は、印刷物品をより「白色」とするのに役立つ。この特性は、白色点のための、明度L\*の100への増加(典型値は80-90)、及び彩度C\*のゼロへの減少(典型値は1-10)として測定される。パーフェクトホワイトは、L\* = 100、C\* = 0の性質を持つ。3D印刷での白色化剤としての使用に適した様々な材料についてのL\*及びC\*の模範的なグラフは、図5に示される。L\*及びC\*についての更なる議論は、ここにおける光学的増白剤の項、又は文献に見出され得る。幾つかの白色化剤の過剰な使用は、該最終物品中で洗い落ちて見える深い、浸透した色の原因となり得る。白色化剤は、好ましくは、物品製造プロセスの化学を傷つけないように選択される。3次元印刷のための実験的石膏粉と幾つかの白色化剤との代表的なL\*及びC\*データは、図5に示される。ここで、幾つかの粉は個別に圧縮して乾燥ペレットとし、次いで該ペレットの頂部表面が、明度L\*及び彩度C\*について、Greytage MacBeth eye-One spectrophotometerを用いて測定された。初めに測定されたある実験的粉の白色点は、L\* = 90及びC\* = 5.5である。約0.1重量%のチタニアの添加によって、該実験的粉の白色点は、L\* = 90.5及びC\* ~ 4に変化した。図中の矢印は、TiO<sub>2</sub>がこのシステムに添加されるに従って該材料の白色点がたどる期待経路を大まかに示す。この、粉の白色点のより明るく、より彩度の低い白色への相関は、より明るく且つより正確な色を持つ3D印刷物品の創製を可能にする。

30

#### 【0080】

該白色化剤は、グリセロールの5重量%水溶液に可溶であり得、少なくとも5mg/リットルの溶解度を持つ。該白色化剤は、例えばTate & Lyleにより製造されるStarDri productのような、水溶性接着剤であり得る。幾つかの実施態様において、該白色化剤は、例えば非常に純度の高い硫酸カリウム又は硫酸カリウムアルミニウム、のような塩である。他の実施態様において、該白色化剤は、例えば加工馬鈴薯澱粉又はその誘導体のような、高白色度澱粉である。

40

#### 【0081】

酸性固体粒状添加剤(即ち、酸性化剤)は、最も広く使用される浸透剤であるシアノアクリレートの硬化速度を阻害し得る。シアノアクリレートは、例えば水のような、弱塩基の存在下のアニオン性重合により硬化する。未だ完全に乾燥していない物品にシアノアクリレート樹脂を注げば、該物品中の水が該シアノアクリレートの該物品表面での反応を引

50

き起こし、それにより細孔を塞いで浸透剤が更に物品中に浸透するのを妨げ得る。シアノアクリレートは、弱酸の添加により包装中安定化され得る。酸は、 $-OH$ イオンを消費し、又は水が $H^+$ 及び $-OH$ イオンに解離するのを妨げる。該粒状混合物へのある弱酸の包含は、3次元印刷により形成される物品の浸透の間のシアノアクリレートの硬化を遅らせ得、該物品中へのより深い浸透を可能にし、乾燥し且つ若干湿った強度のより高い原型の創出をもたらし得る。

【0082】

図6を参照するに、シアノアクリレートのアニオン性重合は3段階を持つ。塩基Bが $C=C$ 結合と反応し、中央の炭素に反応性基を残す。該反応は、反応性成分が酸分子Aと反応するまで継続する。

10

【0083】

シアノアクリレートのような浸透剤のための阻害剤として使用する酸を選択する場合、幾つかの因子が考えられ得る。第1の関心事は安全性であり、それは強力な酸である成分は少なくとも炎症を起こし、又は腐食性であり、最悪猛毒性であり得るからである。第2に、幾つかの酸は、吸湿性固体として存在する。例えば選択的に活性化された物品に隣接した未印刷粉の領域のような、湿った環境に置かれると、これらの材料はケーキ状且つ接着性になり、該物品の側部に望ましくないフィルムを形成し得る。そのようなフィルムは、印刷物品の寸法の正確性及び/又は着色領域上の白色濁りをもたらし得、物品の実用性、外観、及び価値を著しく損ねる。水溶性は、酸が部分の側部上に見えるフィルムを形成する傾向のよい指標である。0-10グラム/水100mlの範囲の溶解度が好ましい。

20

【0084】

pKaで表される酸のイオン化常数は、化合物のプロトンを供与する傾向の尺度である。強酸、即ち $pKa < -2$ を持つものは完全に解離する。 $pKa > -2$ を持つ酸は、より解離し難く、それ故溶液中において石膏反応により関与し難い。様々な材料のpKa値は文献中で容易に入手できる。シアノアクリレート樹脂で浸透される石膏を基材とするシステムのための阻害剤として有効な酸は、典型的に1-4の範囲から選ばれるpKaを持つ。

【0085】

酸性添加剤のオクタノール-水係数 $K_{ow}$ は、 $-0.4 \sim 1$ の範囲に入り得る。該オクタノール-水分配係数は、平衡で且つ特定温度下における化学物質のオクタノール中濃度と水中濃度の比である。水溶性は、物質の $K_{ow}$ と相関されてきた。

30

【0086】

様々な酸のpKaと $\log K_{ow}$ は表1に示される。

【表 1】

表 1 様々な酸のpKa及びlog  $K_{ow}$  データ

酸名	pKa	log $K_{ow}$	溶解度 (g/100mL)
GdL	3.84	-1.98	59
EDTA	1.7	-3.86	0.05
酒石酸	3.2	-1	133
フマル酸	3.03	0.05	0.49
クエン酸	3.13	-1.67	175
HCl	-7	0.25	相溶性
HF	3.45		相溶性
硫酸	-2		相溶性
マレイン酸	1.87	0.05	78
コハク酸	4.19	-0.75	7.8
ポリアクリル酸	5	0.35	相溶性
オルトリン酸	2.16		相溶性
蟻酸	3.75	-0.54	相溶性
アセトアミド	15.1	-1.16	200
メタノール	15.5	-0.82	相溶性
ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート	<3	2.67	0.21
ジブチルフェニルホスフェート	0.1	4.27	96
トリス(2-エチルヘキシル)	<3	>8	0
2, 2-ビス(クロロメチル)トリメチレン [ビス(2-クロロエチル)ホスフェート]	0-10	2.83	232

10

20

## 【0087】

30

図7と図8は、夫々、 $K_{ow}$ 及びpKaと、初期強度及び幾つかの代表的酸についての表面団塊、との相関を示す。図7を参照するに、グラフの右の軸は脱粉能の尺度を示し、より高い脱粉能の値は増加により小さい直径を持つ筒状の穴に相関する。これらのより小さい穴は、該硬化プロセスの間該印刷物品中の液体の蒸発によりもたらされ得る部分的に硬化した粉によって目詰まりされない。脱粉能の評点が増加するに従い、割れ目中にケーキとなる粉によりもたらされる表面仕上げ欠陥は減少する。グラフの左の軸は、3点曲げ試験により得られた物品の強度、即ち2時間グリーンスバー(green smbar)強度(mPa)の測定を示す。特別な粉から作られた物品の、製造完成2時間後に測定された強度が増加するに従い、急速原型製造用部品を作るための該粉の実用性は増加する。より高いオクタノール-水分配係数( $K_{ow}$ )を持つ酸について、強度と脱粉能が共に増加する(水平軸)。この相関は、石膏反応は溶解度の低い酸によりより速く進み、そしてより溶解し難い成分は物品の正確さ又は外観を損ね得る表面ケーキをより起こし難いという前提により、一貫している。好ましくは、該固体添加剤は、該石膏と該水性流体との間の反応の速度に影響を与える触媒ではないものである。

40

## 【0088】

図8を参照するに、左の軸は製造完成2時間後に測定された物品の強度を示し、右の軸は脱粉能を示す。これらの値は両方とも幾つかの酸のpKaに相関する。該pKaが1.5~4の範囲である酸が石膏を基材とするシステムによる部品の印刷に使用され得る。当のシステムは、pKaが約3である酸により、最適の、即ち比較的最高の強度と脱粉能を示した。

## 【0089】

50

pKaは、未加工部分(green part)の硬化、外観、正確さ、最終浸透強度、及び硬化時間、の好ましい組み合わせにより物品を製造するのに使用する必要のある酸の好ましい量を変化させる。図9を参照するに、3次元プロットは、水溶性、オクタノール-水分配係数 $K_{ow}$ 、及びイオン化常数pKaの結合したパラメーター間の関係を示すのに使用される。3D印刷のための石膏を基材とする粉システム中での使用のための酸性化剤の好ましい領域901は、 $\log K_{ow}$  (-1 ~ -0.5)、pKa (-2.8 ~ 3.2)、溶解度(0 ~ 10g/100ml)、の範囲を結合して描かれる境界付けられた箱(bounding box)により示され得る。これらのパラメーターは、石膏を基材とする3次元印刷システム中のシアノアクリレートの阻害剤としての使用のための酸成分を選択するのに使用され得る。何れか1つのパラメーターの最適化は、強度、硬化速度、及び物品外観における欠点をもたらし得る。

10

#### 【0090】

図10は、シアノアクリレート樹脂(Z Corporationによるzbond101)による浸透後の3D印刷物品の最終強度、及び1連の粉配合物における浸透剤の硬化速度、への酸性化剤濃度の影響を示す。印刷強度バーは華氏100°の熱対流炉中で24時間乾燥され、そしてzbond101により浸透された。該物品の強度は、浸透の1時間後に測定された。このタイミングは、当の材料システムによる強い原型物品を作ろうとするzprinter310のオペレーターのための物品製作手順(choreography)に近づく(approximates)。粉/浸透剤配合物は、もしそれがより短時間でより高強度を達成するのであれば、より有用である。実験で変化させた変数は該粉中の酒石酸の量、0~1.2重量%の範囲、である。0.4%より少ない酒石酸を含む粉で作られた物品は1時間の時間枠内で完全に硬化した。曲線1001は、酒石酸濃度の全範囲にわたる、シアノアクリレートで浸透された石膏を基材とする3D印刷物品の大体の強度を表す。0.4重量%より高い酸濃度では、シアノアクリレートの硬化は、該物品が浸透の1時間後でも未だ弱いように、実質的に阻害される。曲線1002、浸透の数日後に測定された同一物品の強度を表す、は、当の該物品が最終的に固体になり、いくつかのシステムでは更に2日の超過を要するものの、低い濃度のシアノアクリレートにより作られた物品としての目一杯の強度を達成することを示す。曲線1001と1002の間の違いにより示されるように、過剰の酒石酸を持つ配合物から作られ次いでzbond101で浸透された部品は完全硬化を達成するのに数時間から数日を要し、急速原型化の分野で便利に物品を作るには有用でない、即ち、それらは3次元印刷のためには適さない。

20

#### 【0091】

該粉中の酸濃度は、使用の容易さ及び最終物品性能に影響する。浸透剤硬化の過剰な阻害は、物品がべとついた(tacky)まま止まり延長された時間の間低い強度である原因となり、原型のための即座の使用を遅らせる。浸透剤の遅れた硬化は、より高い強度の最終物品を提供し得る。阻害不足は、典型的に浸透剤の浸透の程度を減らし該物品をより弱くする。

30

#### 【0092】

浸透剤反応、例えばシアノアクリレートとの反応を阻害するのに適した酸は、フマル酸、酒石酸、脂肪酸、グルコン酸、アジピン酸、グルコノデルタラクトン(GdL)、エチレンジアミンテトラ酢酸、コハク酸、フェノール性化合物、及びそれらの組み合わせである。

#### 【0093】

促進剤は、硬化時間を制御するため該粒状混合物中に含まれ得る。例えば、石膏を基材とするシステムでは、促進剤は印刷の間の石膏の硬化速度を制御するのに使用され得る。石膏の硬化が遅すぎると、溶解の間の容積変化及び大部分の水溶性接着剤の乾燥に伴う様々な変形(distortion)をもたらす。石膏の硬化促進は、典型的には硫酸カリウムとテラアルバ(terra alba)の組み合わせの使用により達成されるが、水和天然石膏(hydrated gypsum)、硫酸カリウム、及び硫酸カリウムアルミニウムを含む多くの他のオプションが可能である。

40

#### 【0094】

流体結合剤(fluid binder)

好ましい実施態様において、流体結合剤は下記のものを含み又は本質的にそれらから成

50

る：

水	70-90重量%
保湿剤	1-10重量%
保恒剤	0.05-5重量%
界面活性剤	0-2重量%
光学的増白剤	0-5重量%

該水性流体は、更に0.01-5重量%の流動性改質剤を含み得る。以下に議論されるように、該水溶性流体はスチルベン化学に基づく蛍光増白剤又はジスチリルピフェニルを含み得る。

【0095】

保湿剤は、プリントヘッドのノズルを、乾燥及び例えばプリントヘッドが液滴を発射せずビルドエリア(build area)を越えて新しい位置に移動する際のように蓋をされていないときの垢(crust)形成、から守るのに役立つ。保湿剤のタイプ及び濃度は、液滴形成の動力学、液滴弾道の一貫性、及び3次元印刷により形成される物品の硬化に影響を与え得る。適切な保湿剤の例は、グリセロール及び他の炭素長3-10のジオールを含む；保湿剤の多くの他の例が知られている。印刷は、結合剤の組成によるが、1-20%の保湿剤濃度によりうまく行き得る。

【0096】

保恒剤(preservative)は、該流体の機械中の使用寿命を延ばすのみならず、製造された流体の貯蔵寿命を延ばすのに役立つ。保恒剤は、印刷品質、及びある場合には3次元印刷により作られる物品の外観又は硬化に悪影響を与え得る。一般に、環境に優しく、安定で且つ実質的に透明な保恒剤を選択するのが望ましい。適切な保恒剤の例は、Arch Chemicalで製造されるProxel GXLを含む。多くの他の適切な保恒剤が産業上入手可能である。

【0097】

界面活性剤は、典型的に、水溶性流体の表面張力を制御するのに使用される。適切な表面張力は、プリントヘッドから射出される液滴が一定の容積で形成され、プリントヘッドから適切な方向に離れ、そしてそれらが従属的な(satellite)液滴を形成しないことを保証するのに助ける。非常に高い表面張力は、該結合剤がばらばらの粉に当たったとき不十分な濡れ(poor wetting)をもたらす得る。低い表面張力は、プリントヘッドの表面において不十分な液滴形成をもたらす得る。HP11プリントヘッドと共に用いるための好適な結合剤の表面張力は、30-36 dynes/cmの範囲である。適切な界面活性剤は、0.24重量%-1.5重量%の使用範囲において、Surfynol CT-171、Surfynol 465及びSurfynol 485を含む。そのような製品はAir Productsから入手可能である。HP11プリントヘッドと共に用いるのに好適な水溶性流体の粘度の範囲は1-1.35cpsである。該流体のpHはまた、製品の安全性、該石膏の反応速度への結合剤の効果、及び機械建造材料と該流体との適合性への影響を持ち得る。該流体についてのpHの許容範囲は4.9から10.3である。

【0098】

該水性流体は、光学的増白剤を含む水性流体で印刷された物品が、光学的増白剤を含まない水性流体で印刷された物品より低い彩度C\*を持つように、3次元印刷のために使用され得る。光学的増白剤は、3次元印刷部分の白色度を正確に彩色するのに使用され得る。光学的増白剤は、<400nmの紫外光を吸収し典型的には400~450nmの青色光を再放射し、可視スペクトルの反射光を増す、ことにより知覚される白色度を増す。図11は、蛍光増白の作動原理を示す；画像は、Ciba Specialty Chemicals 公開番号016263.040e/CH；1999年4月、スイスで編集、から取った。図11は、光学密度に対する光の波長(nm)の模範的なグラフを示す。光学密度は、与えられた光の波長についての光学素子の吸収の尺度である。UVスペクトル即ち200から400nmの光(曲線1101)は、蛍光増白剤により吸収され、475nm付近にピークを持つ、可視スペクトルの青色波長で再放射される(曲線1102)。光の失われたUV部分はヒトの目では検出されない。

【0099】

10

20

30

40

50

光学的増白剤の青色蛍光は他の原材料の自然の黄みを消すのに役立つ。定量的に、図12で示されるように、これは青色反射率におけるより高い放射として表され得る。図12は、%反射率に対する、UvitexRSB光学的増白剤を用いて印刷された3次元印刷石膏物品について測定された波長、のプロットであり、420nmより下で測定された反射光の低下(領域1201)と425nmから約500nmで測定された反射率への対応する増加(領域1202)を表す。蛍光増白剤で処理された石膏を基材とする物品の試料のUV領域からの反射光が測定された。物品の黄みは、蛍光が青色波長(430-460nm)において放射される光の量を増すに従い中和される。光学的増白剤、例えばUvitexRSB、の濃度増加は蛍光の量を増す。

【0100】

図13を参照するに、光学的増白剤の効果はまた、光学的増白剤を含む水性流体により印刷された石膏物品の白色点の $a^*$ 、 $b^*$ プロットで示され得る。このプロットにおいて、 $a^*$ 軸は緑から赤の色を示し、 $b^*$ 軸は黄から青のスペクトルを示す。名称上白とした3次元印刷物品への蛍光増白剤の添加は、反射光の色を黄色( $+b^*$ )から遠ざけ( $b^*=0$ )、一方、増白剤の濃度の増加にしたがって $a^*$ における若干の増加を引き起こす。これは、光学的増白剤の多すぎる使用は物品に若干の紫みを引起し得る。

【0101】

図14は、水性流体中のUvitexRSBの濃度が0-1.5重量%に増加される間の名称上白とした3D石膏物品についての、 $L^*$ 明度に対する $C^*$ 彩度のプロットである。完全な白は $L^*=100$ 且つ $C^*=0$ を持つであろう。彩度 $C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ 。図14において、 $C^*$ は、明度 $L^*$ は水性流体中の光学的増白剤の濃度が1.5重量%までは本質的に変化しない間、連続的に低下する。白色点の $C^*$ は、石膏を含む3次元印刷用粉に適用された該流体について光学的増白剤の濃度が0-1.5重量%に増加する間、2の因子により減少する。図14は、白色3次元印刷物品の明度及び彩度へのUvitexRSBの濃度の効果に関する具体的なデータを提供する。見るとおり、水性流体への蛍光増白剤の添加は物品の彩度 $C^*$ の減少をもたらし得るが、物品の明度には殆どないし全く影響を与えない。

【0102】

幾つかの粉状の白色化剤は、着色剤の能力を圧倒して最終物品に濃色(deep color)をもたらし得、特に完全に正確な彩度( $C^*$ )がディフェクト(defect)するような濃度で使用されると著しい。結合剤/粉システム中における、光学的増白剤と組み合わせた白色化剤の使用は、白色化剤のみにより達成し得るより効果的に、白色及び淡色領域における全色域(color gamut)を増加し得る。好ましい実施態様において、該光学的増白剤は透明な結合剤チャンネル(clear binder channel)中のみであり、光学的増白剤を例えば黒のような濃色中に添加する必要はない。

【0103】

光学的増白剤、蛍光増白剤としても知られている、は、Zollingerにより、一般に次の6種類に分類される：スチルベン、2つの複素芳香族残基を持つ1,2-エチレン誘導体、クマリンの誘導体、1,3-ジフェニル-2-ピラゾリンの誘導体、ナフタルイミド化合物、及び芳香族と複素芳香族環の直接結合により得られる化合物。本発明の幾つかの実施態様において、2から6個のスルホン酸基を持つ水溶性スチルベンが、0-2重量%の範囲の濃度で有用であり得る。該増白剤は、好ましくは、印刷プロセスの間安定である。2から6個のスルホン酸基を持つ、スチルベン及びジスチリルピフェニルは、最上の組み合わせられた印刷性及び光学的増白性を示した。適切な光学的増白剤の例は、Cibaにより製造されるUvitex NFW、Tinopal MSP、及びTinopal SFP、及びHuntsmanにより製造されるUvitex RSBのような製品を含む。

【0104】

該水性流体は、該物品の明度 $L^*$ を落とさない、又はその彩度 $C^*$ を増加しないように、好ましくは実質的に透明である。

【0105】

キット

粒状材料と水性流体とは、3次元印刷により作られる物品の白色度及び明度を高めるた

10

20

30

40

50

め一緒に使用され得る。好ましいキットは、3次元印刷に適合した粉、及び該3次元印刷用粉の水溶性成分を活性化するための水性流体を含む。該粉は、水溶性接着剤、石膏、石膏硬化促進剤、少なくとも約90のL\*と約5.5までのC\*を持つ白色化剤、及び酸を含む固体粒状添加剤を含む、パラパラで、乾燥した、そして実質的にさらさらした粒状混合物、を含み得る。該水性流体は、水、保湿剤、界面活性剤、保恒剤、及び約0.05-約5重量%の範囲の光学的増白剤を含み得る。

#### 【0106】

該粒状材料は、複数の層を含み、該層は該粒状材料と、3次元印刷の間に該粒状材料と接触する該水性流体、との反応性生物を含む、物品を形成するための3次元印刷における使用に適合される。該酸は、約0-20g/水100mlの範囲から選ばれる水溶解度、約1-約4の範囲から選ばれるpKa、及び約-0.4-約1の範囲から選ばれる $K_{ow}$ を持ち、そして該物品中への浸透剤の浸透を容易にするため浸透剤の硬化速度を変えるように適合される。該粒状混合物は石膏硬化遅延剤を実質的に含まない。該水性流体は、実質的に透明であり、1-1.35 cpsの範囲から選ばれる粘度、30-36dynes/cmの範囲から選ばれる表面張力、及び4.9-10.3の範囲から選ばれるpHを持つ。該キットはまた、シアン、マゼンタ、及び黄色の結合剤の組み合わせを含み得る。

10

#### 【0107】

他の好ましい実施態様において、該粉は、水溶性接着剤、部分溶解性充填剤、促進剤、及び酸を含む固体粒状添加剤、を含む実質的に乾燥した粒状混合物、を含む。それはまた、水、保湿剤、保恒剤、及び光学的増白剤、を含む水性流体を含み得る。該粒状材料は、複数の層を含み、該層は該粒状材料と、3次元印刷の間に該粒状材料と接触する該水性流体、との反応生成物を含む、物品を形成するための3次元印刷における使用に適する。該添加剤は、1-4の間のpKa、及び-0.4-1の範囲から選ばれる $K_{ow}$ を持ち、該物品中への更なる浸透剤の浸透を容易にするため浸透剤の硬化速度を変えるのに適する。該キットは、シアン、マゼンタ、及び黄色の結合剤を含む結合剤の組み合わせ、を含み得る。

20

#### 【0108】

##### 印刷方法

物品は、上記の印刷方法により形成され得る。特に、複数の隣接した粒子を含み、粒状材料は実質的に乾燥しておりそして水溶性接着剤、促進剤、及び(i)白色化剤及び(ii)浸透剤の硬化速度を制御するための酸性添加剤、の少なくとも1つを含む、実質的に乾燥した粒状材料が提供され得る。流体結合剤は、該物品の少なくとも1部分を輪郭付ける(define)ため粒子同士を結合するのに十分な量で、少なくとも幾分かの粒子に適用され、該流体結合剤は1つ又はより多くの次の成分を含み得る：水、保湿剤、流動性改良剤、界面活性剤、及び光学的増白剤。該物品は、該粒状材料の機械的攪拌及び/又は補助的な電磁放射なしに結合され得る。該結合された粒子は、該粒状材料と、3次元印刷の間に該粒状材料と接触する該水性流体、との反応生成物を含む層を輪郭づけ得、該粒状材料により3次元印刷の間該物品を支持(support)することが出来、約12-約125 $\mu$ mの範囲から選ばれる厚さを持つ乾燥粒子の層に拡がる(spread)のに適する。

30

#### 【0109】

該物品は、印刷されてから1時間以内に少なくとも1MPaの強度を発揮し得る。この強度の急速な発揮は、好ましい実施態様において、石膏充填剤の硬化による。該水溶性接着剤の溶解と乾燥は該物品に靱性を付加する。

40

#### 【0110】

##### 構成材料(build material)の流動性

3次元印刷機における構成材料の流動性の制御に係る組成物が開示されてきた。3つの原理的方法は、液体「加工助剤」の添加、粒子径分布の制御、及び該構成材料の摩擦性に寄与する固体充填剤の添加である。多くの候補材料が、従来、例えば米国特許公開番号2005/0003189中に、開示されてきた。従来は、しかし、これらの方法の正確な実施は試行錯誤によるものであった。ここに、3次元印刷における使用に特に適する乾燥構成材料の幾つかの機械的性質が、特に該原材料の特別な流動性を必要としない他の使用のための

50

同様な材料の配合と対比して、開示される。

【0111】

図15を参照するに、3次元印刷機の実施態様において、乾燥した、自由流動性の粒状構成材料は、回転スプレダー(spreader)ロッド(rod)1500により拡げられる(spread)。該ロッドは、拡げ機構の動作方向と反対の方向に回転する。構成材料32の循環する粒子1510は、移動ロッドの前に固定床を越えて押出される。便宜上、該システムは、移動床1520及び固定粒子と共に該ロッドの機構(frame)中に示される。該床は該スプレダーに接近すると考えられ、構成材料の粒子はほぼ固定された中心の周りを循環する。該構成材料は、ロッドの表面1530に接着するため、該スプレダーロッドの前部表面(leading surface)により持ち上げられることが考えられ得る。該構成材料の流れ方向は、ニップ1540の近く、即ち該スプレダーローラー1500と該移動床1520の間の接点、において逆転する。

10

【0112】

該スプレダーロッドの直下を通過するときの小さい印刷造作物(feature)の平衡が分析される。典型的な3次元印刷機の場合、構成材料32の単一印刷層の厚さは、スプレダーロッドの半径の約1/100である。図16を参照するに、該スプレダーはその直下の構成材料に、圧縮応力 $\sigma_{zz}$ 及びせん断応力 $\tau_{xz}$ を及ぼす。水平応力 $\sigma_{xx}$ も存在する。

【0113】

造作物の左縁1600にかかる水平応力は、右縁1610における他の応力により妨害されないと考えられ得る。該造作物は、その背後のウエーク(wake)を離れ、そこでは上表面に沿ってスイープ(sweep)された後の構成材料は下流の角(corner)の周りに重なる(wrap around)ことが出来ず且つ右表面(right surface)に対する静水圧に類似した応力を確立する(establish)が出来ない、と考えられる。左に加わる水平応力は、底部表面に沿ったせん断応力により妨害され得る。

20

【0114】

動作中の(in motion)乾燥した、さらさらの粒状構成物は、ある時間放置された構成材料とは異なるせん断強度を持つと考えられる。一般に、異なる動作状況にある構成材料については異なる降伏軌跡(yield locus)が期待され得る。この導関数(derivation)の目的について、これは、2つの異なる一式の降伏パラメーター、「静的」及び「動的」な凝集力(cohesion)及び摩擦角の値、としてここでは表現される。

【0115】

粒状材料のこれらの性質は文献中で十分に裏付けられる。例えば、引用により全文が含まれる、B.M. Das, Advanced Soil Mechanics, Hemisphere Pr. 1997, pp. 315-317 又は S. Aranson & L.S. Tsimring in The Physics of Granular Media, H. Hinrichsen & D. Wolf, eds, Wiley-VCH, (2004) pp. 146-147、参照。

30

図17に示される造作物に関する力の平衡は、次の等式に導く：

【化1】

$$l [c_s - c_d + \sigma_{zz} (\tan\phi_s - \tan\phi_d)] = L \Delta\tau > t\sigma_{xx} \quad (3)$$

40

静置した(to remain in place)造作物について。該造作物の底部表面に対する垂直応力は頂部表面に対するものと同じと考えられる。垂直応力 $\sigma_{zz}$ による静的値(静的降伏軌跡1700)及び動的値(動的降伏軌跡1710)間のせん断強度の相異は、 $\sigma_{zz}$ により表される。

【0116】

「Bredtの流動パラメーター」(Br)は、ここで、一般に、構成材料の拡がりの間の3次元印刷機の構成領域において印刷造作物が移動(shift)する傾向を示すもの、と定義される：

【化2】

$$\Delta\tau/\sigma_{xx} = Br > t/L \approx 0.1 \quad (4)$$

【0117】

比 $t/L$ は、若干任意的な(arbitrary)ものである。実用目的のためには、該層の厚さの少なくとも数倍の長さを持つ造作物( $L \sim 10t$ )が、この模型において好ましく考慮されると考えられる。100 $\mu\text{m}$ の厚さを持つ層は、現在入手可能な3次元印刷機での標準であり、1.0mmより小さい孤立断片(isolated patch)の不安定性は模型の外観に殆ど見分け難い(minimally discernable)影響を持ち得る。

10

【0118】

3次元印刷のための最も有用な流れ条件のためには、構成材料は非凝集性(non-cohesive)である、即ち、該粒状材料の凝集力(cohesion)は流れ中の材料の動圧よりはるかに小さい。該構成材料の嵩密度及び標準ZPrinter登録商標3103次元印刷機における拡がり速度(spreading speed)について合理的な値を用いて、大きさの程度の推定値(order of magnitude estimate)を得る：

【化3】

$$c_s \approx c_d \ll \rho(u+\omega a)^2 \approx 600 \text{ Pa} \quad (5)$$

20

【0119】

この大きさのせん断強度を持つ材料は、ヨーグルトのような弱いゲルである。それは、言葉の如何なる意味においても「強い(strong)」ことはないが、決して「自由流動性」ではない。凝集力のより低い限界の更なる推定値として、我々は、さらさらの粒状構成材料の粒子(bead)は、該逆転ローラーが該構成領域(build area)を横切って堆積物(pile)を動かす始めるとき、堆積物の底部において降伏状態(state of yielding)にあり得ることを観察し得る。ZPrinter登録商標3103次元印刷機中で、該粒子の高さは約1cmである。従って、我々は、次の不等式を必要とする：

30

【化4】

$$c_s \approx c_d \ll \rho gh \approx 100 \text{ Pa} \quad (6)$$

【0120】

これは、典型的に、「自由流動性」と考えられるべき粒状構成材料中の凝集力についての最小の許容範囲である。該逆転ローラーの動作による該構成材料への圧縮及びせん断応力は約600Paの大きさを持ち得るが、該凝集力は好ましくは、構成材料の層形成に悪影響を与えないように、100Paより小さい。

40

【0121】

該凝集力が無視できると仮定すると、次の簡易化がなされ得る。

【化5】

$$(\tan\phi_s - \tan\phi_d) > t \sigma_{xx} / L \sigma_{zz} \quad (7)$$

及び

【化6】

$$\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{zz}} = \frac{(1 + \sin\phi_d)}{(1 - \sin\phi_d)} \quad (8)$$

10

これは、次の等式に導く。

【化7】

$$(\tan\phi_s - \tan\phi_d) \frac{(1 - \sin\phi_d)}{(1 + \sin\phi_d)} = Br_{nc} > 0.1 \quad (9)$$

20

等式9は、3次元印刷機での使用に適したさらさらの粒状構成材料の非常に重要な特徴を示す。左の量、 $Br_{nc}$ は、「非凝集性粒状材料についてのBredtの流動パラメーター」と呼ばれ、拡がりの間静止している小さい印刷造作物について、好ましくは、約1/10より大きい値を持つ。

【0122】

静止及び動的摩擦係数の測定

30

せん断における粒状材料の静的降伏性を測定する方法がある。例えば、B.M. Das, Advanced Soil Mechanics, Hemisphere Pr. 1997, pp 313-326参照。しかし、該降伏パラメーター及びcについての値は実験条件により変わるので、問題としている応力範囲で該性質を測定する必要がある。

【0123】

粒状材料の静的摩擦特性を測定し得る1つの実験室用装置の例は、Sci-Tec Inc.により製造される「ShearScan TS12」である。この装置は、円筒状の容器中に材料の試料を保持し、該材料を特定のレベルまで圧縮するため垂直荷重をかける。該装置は次いで、装置が材料試料中にスベリ(slip)を検出するまで、徐々に増加する横方向のせん断力をかける。装置は適用される荷重の範囲に亘ってこの測定を行い、図17に示されるものと類似の降伏軌跡をもたらす。害装置は破断の瞬間におけるせん断応力を測定するので、これは、該粒状材料における「静的」摩擦である。

40

【0124】

このShearScan装置を用いる分析における困難さは、それが、3次元印刷の拡がりシステムで見られるよりかなり高い応力をかけられたときの、大きなサイロ(silos)中での粒状材料の摩擦特性を測定するように設計されていることである。該応力は、上記等式(5)において、1/2kPa程度、ShearScanの操作範囲における応力の約1/10程度と推定された。

【0125】

更に、粒状材料の「動的」摩擦特性を測定するための類似装置は無い。「粉レオメーター」と呼ばれる幾つかの装置、例えばFreeman Technologyにより製造されるFT4 Powder R

50

heometerがある。この装置は、しかし、厳密には降伏軌跡を測定しない。それは、試料中の応力が知られていない場合に特殊な混合容器中での粒状材料の作動速度(rate of working)を測定する。従って、この模型における使用には適さない。

【 0 1 2 6 】

概略の実験室手法は非凝集性粒状構成材料についての流動パラメーターの推定値を提供し得る。これは、静的及び動的条件下での粒状材料の堆積物の安息角を測定することによりなされる。この手法は次のようになされる。Elmhurst, ILにあるMcMaster-Carrから入手可能な2Bミル仕上げされた(with a 2B mill finish)12インチの正方形で0.060の厚さの非研磨タイプ304ステンレス製シートの上に、Janesville, WIのLab Safety Supplyから入手可能な385mlのステンレス製漏斗を用い、堆積物の成長する頂部上約1cmの高さから一点に(over one point)極めてゆっくり、 $30 \pm 15$ ml/分の高容積流速で、粒子を撒くことにより、粒状材料試料から円錐形の堆積物が形成される。

10

【 0 1 2 7 】

該堆積物の高さは次のように選ばれる。

【 化 8 】

$$gh \approx (u + \omega a)^2$$

20

【 0 1 2 8 】

これは、該山の底部における応力が概略正しい範囲にあることを保証する。Z Corporationにより製造される普通の3次元印刷機については、この高さは大体2インチである。

【 0 1 2 9 】

該堆積物の初めの直径、 $d$ 、及び高さ、 $h$ 、が測定される。比 $2h/d$ は、該静止摩擦係数 $\tan \phi_s$ の概略の尺度である。次に、McMaster-Carrから入手可能な直径1/2インチ、長さ2.25インチ、重さ $32 \pm 0.5$ gの18-8ステンレス製のスロットされたばねピン(slotted spring pin)から加えられる小さな衝撃力が、 $0.65 \pm 0.02$ の高さから該ステンレス製シートの縁に落され、それにより該堆積物は壊れる。該板には、衝撃後の堆積物の動きが、動力学的エネルギーによらず、一義的に重力により加速されるように、比較的軽い衝撃を加えることが必要である。2度の衝撃で十分であろう。壊れた堆積物の最終の高さと直径が測定され、 $2h/d$ が動的摩擦係数 $\tan \phi_d$ の概略の尺度である。

30

【 0 1 3 0 】

幾つかの粒状試料がこの仕方で測定され、データは下に示される。計算された流動パラメーターは、等式9において与えられる「非凝集性」型である。

## 【表 2】

表 2 様々な候補粒状構成材料についての流動パラメーターの測定

粒状試料	tan phi s	tan phi d	Br <sub>nc</sub>
zp100	0.83	0.52	0.11
Zp100	0.91	0.45	0.19
zp100	1.00	0.65	0.10
zp130	0.65	0.35	0.15
zp130	0.74	0.42	0.16
zp130	0.79	0.45	0.14
4F Lucite	0.53	0.28	0.14
50 μm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.64	0.44	0.09
Coated glass beads	0.45	0.35	0.05
+10 ppm Neobee M20	0.46	0.32	0.07
+20 ppm Neobee M20	0.52	0.33	0.10
+30 ppm Neobee M20	0.67	0.53	0.05
+40 ppm Neobee M20	0.79	0.69	0.03
+50 ppm Neobee M20	0.78	0.76	0.00

- ・ zp100とzp130は、建物外観用にZ Corporationから市販される製品である。
- ・ Ineos Acrylicsからの4F Luciteは55~70 μmの粒子径を持つ。
- ・ 表の50 μm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はKC Industriesから得られる。
- ・ Potter's Industriesからのガラスビーズ、粒径72 μm、アミノシラン表面処理
- ・ Neobee M20はガラスビーズを被覆するのに使用された。  
Neobee M20はStepan Industriesから。

## 【0131】

これらのデータが概略示すように、3次元印刷用にZ Corpにより設計された構成材料は全て、要求されるより低い境界値より若干高い同一の範囲にあった。結果における幾らかのばらつきは概略の技術から予期される。Zp100の安息角はzp130より高いが、これら2つの構成材料についての流動パラメーターは殆ど同一である。事実、質的な経験によれば、これら2つの製品はほぼ同一の性能を示す。

## 【0132】

試験された他の3種の材料については、ガラス球単独は、流動パラメーターが僅かに約0.05であって、最も性能が劣る。これは又、質的な経験により裏付けられる：ガラスビーズ単独は、拡がりの点で3次元印刷には不適である。しかし、ガラスビーズは様々な加工助剤及びより細かいか又は同等の粒子径であり非球状及び不規則な粒子形状をもつ他の粒状材料と混合されて0.10より大きいような望ましいBredtパラメーターを達成することが出来、それにより3次元印刷での使用に適する。

## 【0133】

一般に「加工助剤」と呼ばれるある種の化学物質のほんの少量の添加による粒状挙動の極端な感受性を説明するため、1連のデータが採られ、その中で低粘度乳化剤の僅かな(10ppm)増加がガラス球の試料に添加される。流動パラメーターは急速に上昇し、最大になり、そして、静的及び動的摩擦角が1連を通じて増加するにも拘らず、より急速に低下する。動的安息角が殆ど一定の値から直線的に上昇する値に移行するときに臨界点が発生する。これは、有用な拡がり特性を得るため組成にむしろ鋭角的な最適条件があり得ることを示す。

## 【0134】

この試験は、様々な候補材料の間の相対的な性能上の性質を把握するのにかなり有用な技術である。当初の選択期間後の本格的な最適化の間における候補構成材料の流動性を評価するこのましい方法は、該材料の試料を、作動している3次元印刷機で試験することである。ある種の不自然な(pathological)配置(geometry)が当業者に知られており、それらは質的に又は量的に評価され得る。拡がりの間の安定性を観察するための1つの特に有用な配置(geometry)は、構成(build)の間下向きに方向付けられる栓(peg)を植込んだ(studded)平板である。印刷の間、アドレスされた(addressed)最初の複数の層(layers)は1連の、構成材料中で比較的移動自由な、結合されていない複数の断片(patches)である。これらが形成された後、板は全ての栓を単一の物品中に一緒にして印刷される。該栓が均一で直線的かどうかは容易に検査出来、その基準に基づき(on that basis)拡がりの質を評価し得る。

10

## 【0135】

## 構成材料の更なる流動性

3次元印刷における構成材料の流動性の制御に係る組成物が開示されてきた。3つの原理的な方法は、液体「加工助剤」の添加、粒子径分布の制御、及び該構成材料の摩擦挙動に寄与する固体充填剤の添加である。多くの候補材料が以前から、例えば米国特許公開番号2005/0003189中で、この開示は引用により全文がここに包含される、開示されて来た。乾燥粒状構成材料の幾つかの機械的性質は次の議論の中で開示され、それは、特に原料の特殊な流動特性を必要としない他の用途のための同様な材料の他の配合との対比において、3次元印刷における使用に特に適する。

20

## 【0136】

3次元印刷のための粒状材料の適合性を定量するのに使用され得る方法は、粒状材料の嵩容積での1リットルを内径6.1インチ、内部高さ6.2インチの金属製筒中に置き、該筒が半透明の蓋により蓋をされ横たえられた(即ち筒の高さが水平)とき該粉の高さが2.3~3.0インチとなるようにすることを含む。該ドラムは次いで、該粉がそれ自身の上になだれる角度に達するまで $2.5 \pm 0.5$ 回転/分の回転速度でゆっくり回転される。ドラムが回転した距離、 $s$ 、が記録されそして角度、 $\phi$ 、は等式10から決定される：

## 【化9】

$$\phi = \frac{s}{r} \cdot \frac{180}{\pi}$$

(10)

30

式中、 $r$ は、該ドラムの外半径に等しいであろう。角、 $\phi$ 、は、粒状材料が華氏65~75°の室温におけるこれらの特別な試験条件下で持つ内部摩擦角である。良い及び悪い拡がり特性を持つことが知られている様々な粒状材料が、この試験法を用いて比較され、内部摩擦角の望ましい範囲が決定された。

【表 3】

成分	粉組成物							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Potterの Spherglass 2530 CP03	84.64%		79.72%			100%	99.8%	
酸化亜鉛顔料			4.75%					
Lucite Elvacite 2014	15.00%		15.19%					
鉱油	0.19%		0.18%				0.2%	
オクタン酸コバルト 65%ミネラル スピリット中	0.17%		0.16%					
Z Corporation zp131		100%						
Z Corporation zp102				100%				
Z Corporation zp100					100%			
Z Corporation zp130								100%
内部摩擦角 $\pm$ 95% 信頼区間	77° $\pm$ 3°	52.6° $\pm$ 4.9°	36° $\pm$ 3°	53° $\pm$ 12°	59° $\pm$ 13°	32° $\pm$ 3°	81° $\pm$ 9°	48° $\pm$ 5°
3次元印刷適性	凝集性が 高すぎる	良好	流動性が 高すぎる	良好	良好	流動性が 高すぎる	流動性が 高すぎる	良好

表 3

10

20

30

40

表 3 に示された結果に基づいて、40°より大きく70°より小さい内部摩擦角を持つ粉が、125  $\mu$ m程度の層を用いるシステムにおける3次元印刷に適することが分かる。

【 0 1 3 7 】

図 1 8 aは、流動性が高すぎる粉による物品の引きずり(dragging)によって引起される変形(distortion)を示す試験配置(test geometry)の模範的なCAD図である。図 1 8 b及び

50

18cは、SolarisusからのVIKINGレーザープロフィロメーターからの表面仕上げ走査(surface finish scans)である。この形は、3次元印刷により形成された物品の地形的な表現(topographical representation)を示す。図18bにおいて、Z Corporationからのzp131で作られた物品の走査は、意図したCADデータを忠実になぞる、滑らかな、一様な(even)等高線(contours)を示す。図18cは、内部摩擦角が40°より小さい典型的に「流動性が高すぎる」粉の走査である；該粉は流動性が高すぎて先に印刷された層が移動されるのを引き起こす拡がり力(spreading force)に抵抗することが出来ず、ざらざら(rough)で平坦でない(uneven)表面仕上げ、又は該物品の表面から失われた(missing)人工物(artifacts)さえ、を持つ物品をもたらす。

【0138】

10

図19aは、図19b及び19cに示される形成された物品のCAD図である。図19bを参照するに、期待されるように、内部摩擦角が40°~70°の粒状材料、例えばzp131、は内部摩擦角が70°より大きい粒状材料(図19c)よりも滑らかな仕上げを提供する、後者の場合は、粉の凝集性が粒状材料の平坦な層に拡がるには高すぎて、ざらざらで平坦でない表面仕上げを持つ物品をもたらす。

【0139】

この試験、即ち内部摩擦角の決定、は様々な候補材料間の相対的な性能を知るのに有用である。当初の選択期間後の本格的な最適化の間における候補構成材料の流動性を評価するこのましい方法は、該材料の試料を、作動している3次元印刷機で試験することである。ある種の不自然な配置(pathological geometry)が当業者に知られており、それらは質的に又は量的に評価され得る。拡がりの間の安定性を観察するための1つの特に有用な配置(geometry)は、構成の間下向きに方向付けられる栓を植込んだ平板である。印刷の間、アドレスされた最初の複数の層は1連の、構成材料中で比較的移動自由な、結合されていない複数の断片である。これらが形成された後、板は全ての栓を単一の物品中に一緒にして印刷される。該栓が均一で直線的かどうかは容易に検査出来、その基準に基づき拡がりの質を評価し得る。

20

【0140】

当業者は、ここで挙げた全てのパラメーターは模範的なものであり、実際のパラメーターは本発明の方法及び材料が使用される特定の用途に依存することを容易に認めるであろう。従って、先の実施態様はただの例として示されたものであり、付加された請求項及びその等価物の範囲内で、本発明は特別に記載されたものとは違って実施され得ることが理解される。

30

【 図 1 】

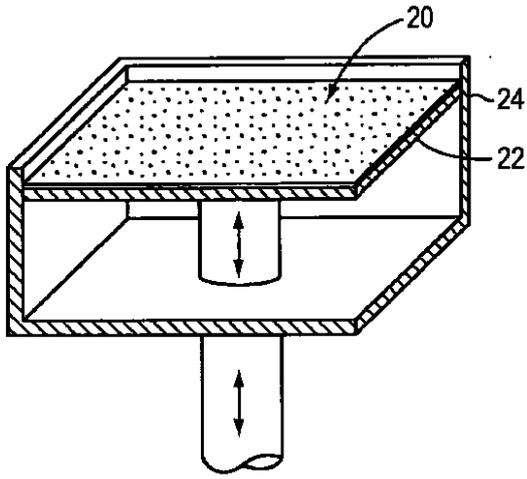


FIG. 1

【 図 2 】

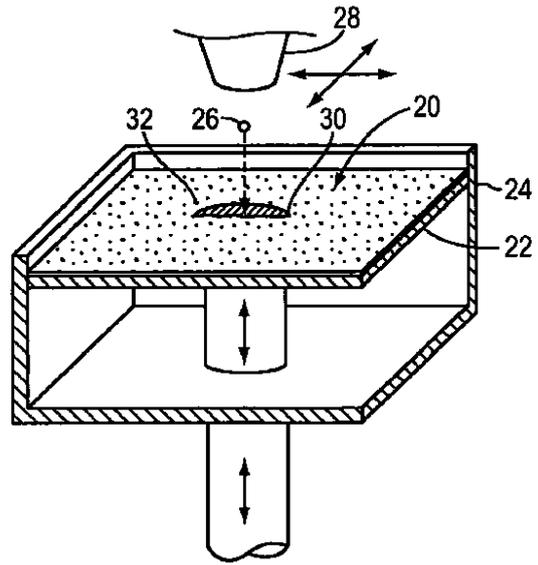


FIG. 2

【 図 3 】

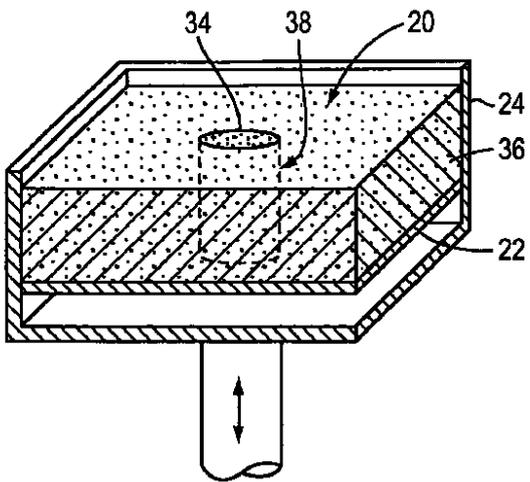


FIG. 3

【 図 4 】

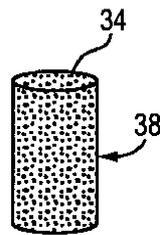


FIG. 4

【 図 5 】

3D印刷のための様々な白色化剤のL\*-C\*データ

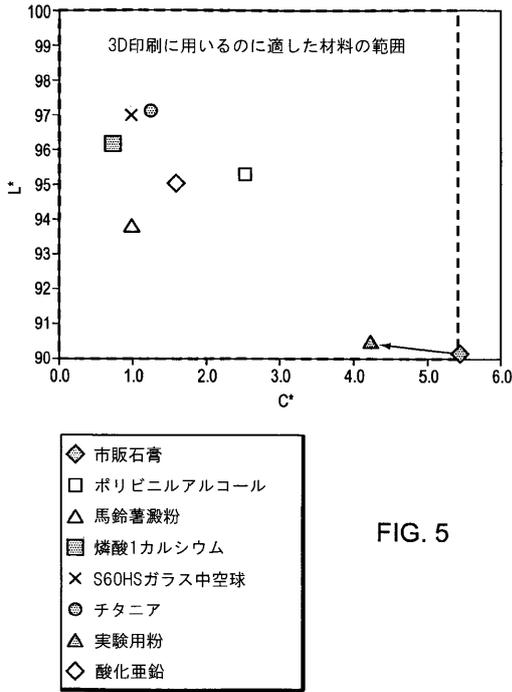


FIG. 5

【 図 6 】

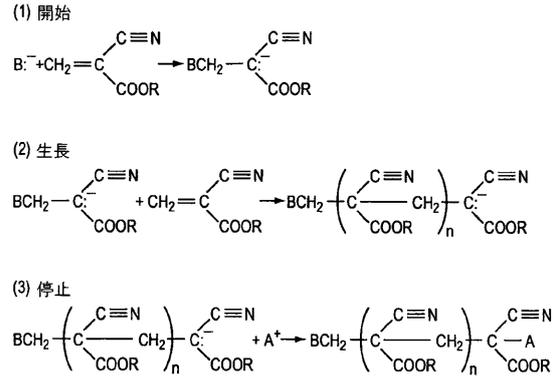


FIG. 6

【 図 7 】

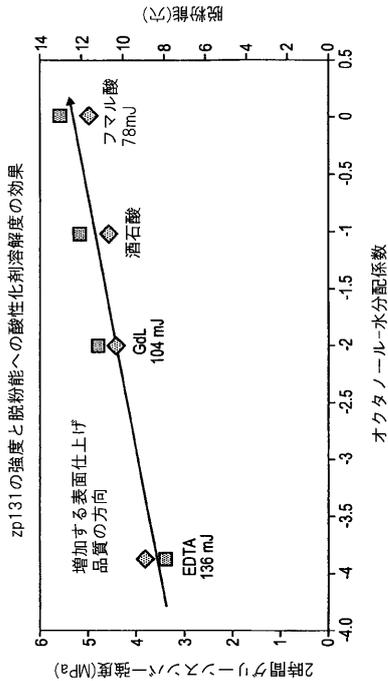


FIG. 7

【 図 8 】

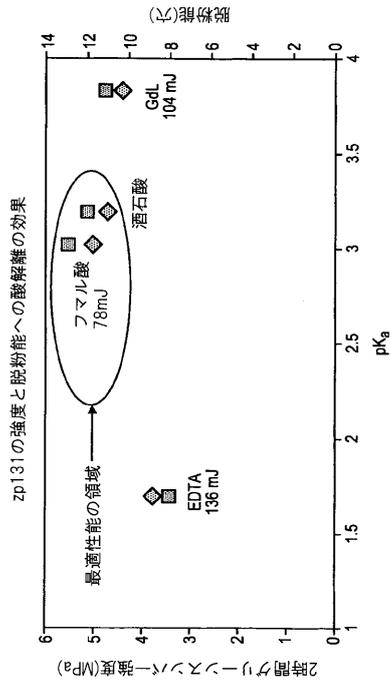


FIG. 8

【 図 9 】

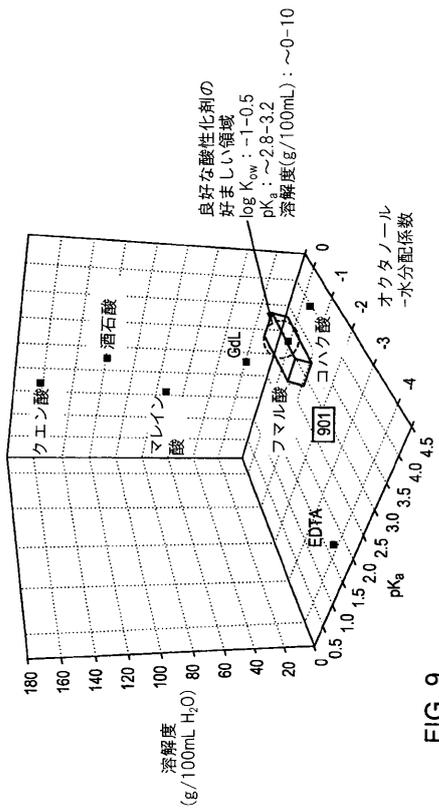


FIG. 9

【 図 10 】

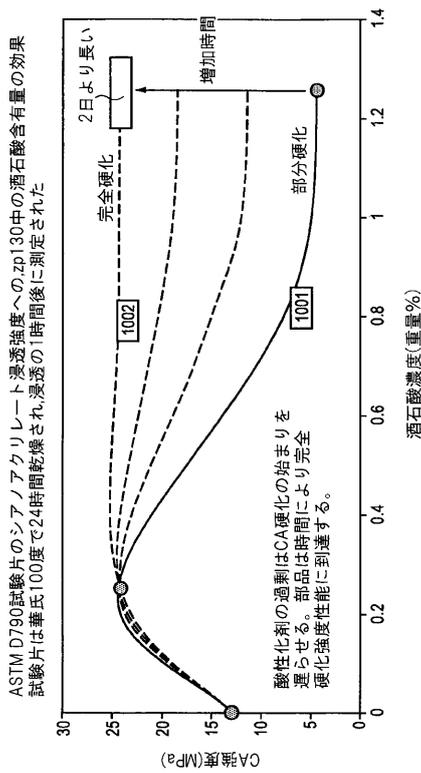


FIG. 10

【 図 11 】

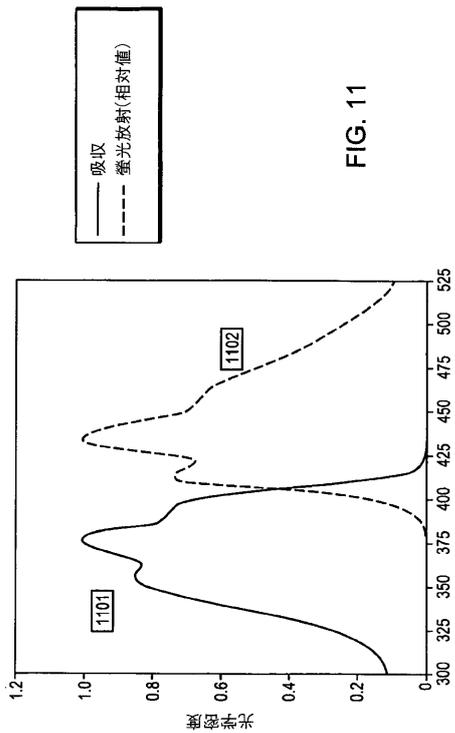


FIG. 11

【 図 12 】

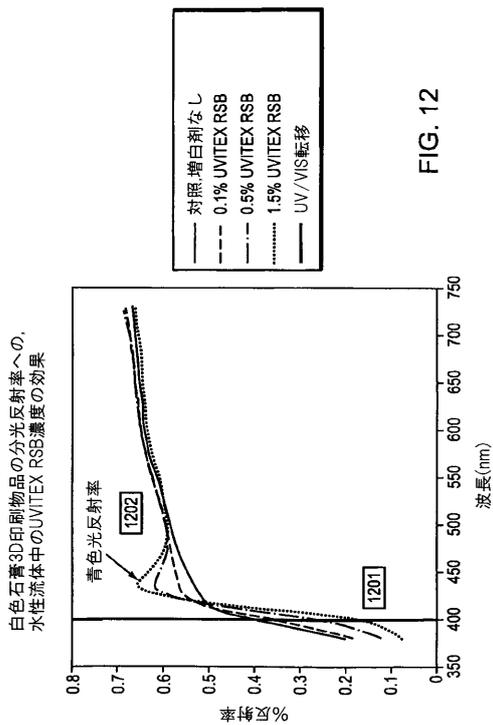


FIG. 12

【 図 1 3 】

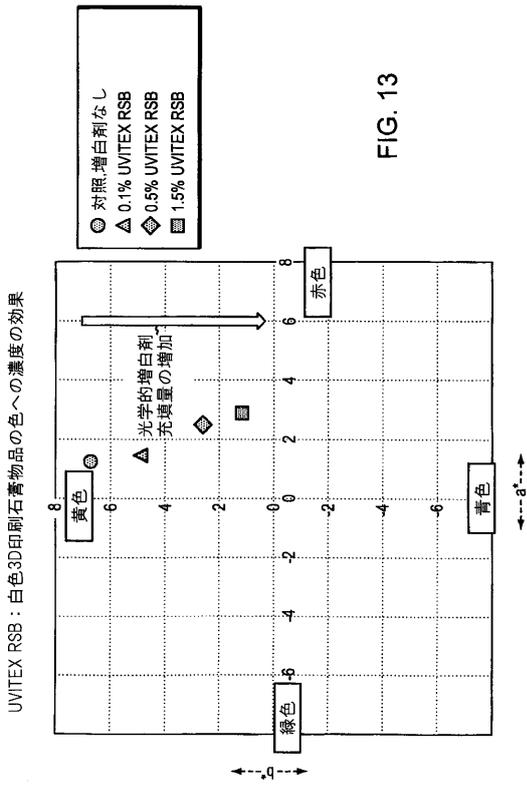


FIG. 13

【 図 1 4 】

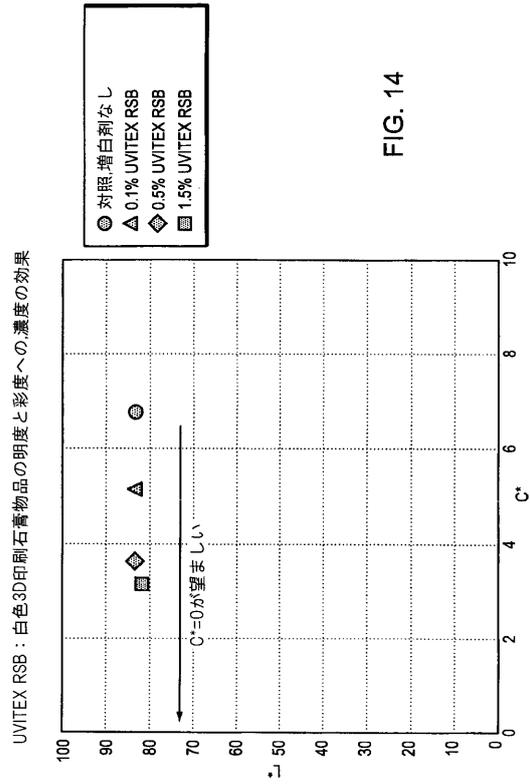
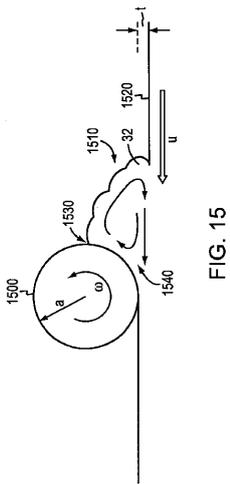
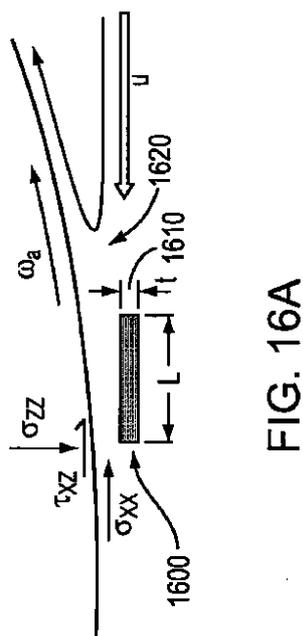


FIG. 14

【 図 1 5 】



【 図 1 6 A 】





【 18 C 】

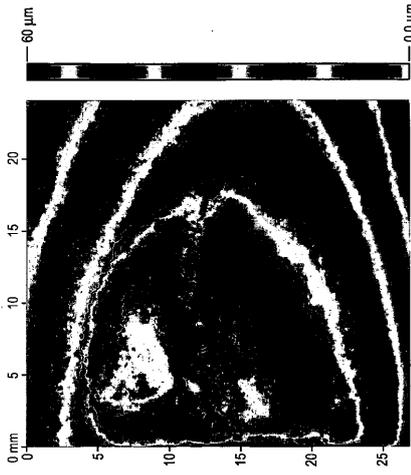


FIG. 18C

【 19 A 】

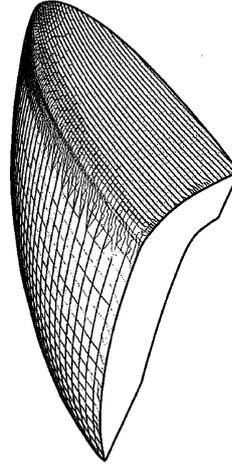


FIG. 19A

【 19 B 】

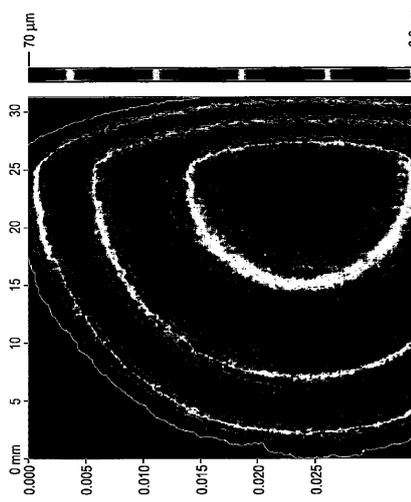


FIG. 19B

【 19 C 】

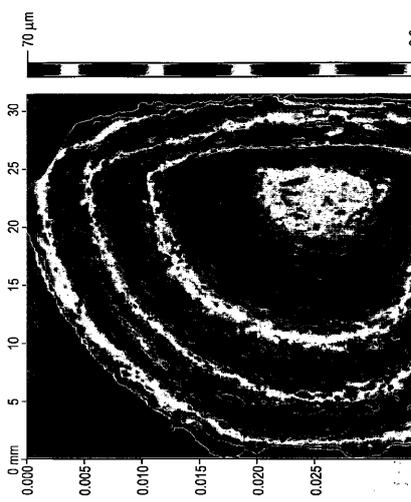


FIG. 19C

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/000366

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
INV. B29C67/00 B22F3/105 B28B7/46 C04B28/14		
ADD. B28B7/40 C04B28/02		
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 B22F B28B C04B		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<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	EP 1 623 816 A (CORP Z [US]) 8 February 2006 (2006-02-08) paragraphs [0015], [0016], [0020], [2130], [0031], [0034], [0043]	1-17
X	US 5 677 107 A (NECKERS DOUGLAS C [US]) 14 October 1997 (1997-10-14)	1-17
Y	paragraphs [0002], [0014], [0017] - [0020], [0022], [0041], [0042], [0045] - [0047], [0063], [0071], [0079] - [0083] page 13, line 13	18-25
	-/-	
<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		*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
*E* earlier document but published on or after the international filing date		*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
*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)		*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.
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*Z* document member of the same patent family.
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
11 June 2008	20/06/2008	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Ullrich, Klaus	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2008/000366

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/023524 A (CORP Z [US]; BREDT JAMES F [US]; WILLIAMS DEREK X [US]; CLARK SARAH L) 17 March 2005 (2005-03-17) column 1, line 60 - line 65 column 6, line 29 - line 32	18-25
Y	EP 1 498 277 A (HEWLETT PACKARD DEVELOPMENT CO [US]) 19 January 2005 (2005-01-19) paragraphs [0001], [0050]	18-25

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
PCT/US2008/000365

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1623816	A	08-02-2006	NONE	
US 5677107	A	14-10-1997	NONE	
WO 2005023524	A	17-03-2005	NONE	
EP 1498277	A	19-01-2005	JP 2005035299 A US 2005014005 A1	10-02-2005 20-01-2005

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(72)発明者 アラム, アミール

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01752, モールバラ, ブロードメドレー ストリート 93-11

(72)発明者 スプローエ, ジャン

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02130, ジャマイカ プレイン, エバーグリーン ストリート 34, アpartment 1

(72)発明者 ブレッド, ジェイムズ エフ.

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02472, ウォータータウン, テンプルトン パークウェイ 73

(72)発明者 クラーク, ナネット

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01845, ノース アンドーバー, ウェスト ブラッドストリート ロード 27

(72)発明者 フリン, メアリー

アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01460, リトルトン, タハッタワン ロード 25

(72)発明者 ウィリアムズ, デレク エックス.

アメリカ合衆国, メーン 03901, バーウィック, オールド ルート 442

Fターム(参考) 4F213 AA20A AB12A AB16A AC04A WA25 WB01 WL25 WL32 WL96

4G052 DA01 DB12 DC01 DC06