

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2022-541148

(P2022-541148A)

(43)公表日 令和4年9月22日(2022.9.22)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 C 64/135 (2017.01)	B 2 9 C 64/135	4 F 2 1 3
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)	B 3 3 Y 10/00	4 J 0 0 2
B 3 3 Y 70/00 (2020.01)	B 3 3 Y 70/00	4 J 0 1 1
B 3 3 Y 80/00 (2015.01)	B 3 3 Y 80/00	4 J 1 0 0
C 0 8 F 20/10 (2006.01)	C 0 8 F 20/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全23頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2022-501035(P2022-501035)	(71)出願人	590004718
(86)(22)出願日	令和2年7月15日(2020.7.15)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リ
(85)翻訳文提出日	令和4年2月15日(2022.2.15)		ミテッド、カンパニー
(86)国際出願番号	PCT/GB2020/051698		JOHNSON MATTHEY PUB
(87)国際公開番号	WO2021/009508		L I C L I M I T E D C O M P A N Y
(87)国際公開日	令和3年1月21日(2021.1.21)		イギリス国ロンドン、ファリドン、スト
(31)優先権主張番号	1910106.2		リート、25、フィフス、フロア
(32)優先日	令和1年7月15日(2019.7.15)	(74)代理人	100145403
(33)優先権主張国・地域又は機関	英国(GB)		弁理士 山尾 憲人
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く	(74)代理人	100132263
			弁理士 江間 晴彦
		(72)発明者	エドガー、ジョナサン
			イギリス国 クリーブランド T S 2 3
			1 L B, ビリンガム, ベラシスアヴェニ
			ュー, ビーオーボックス 1, ジョンソ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 プロセス

(57)【要約】

本発明は、硬化された三次元重合物体、又は自ら又はその一部の上、中、及び／又は周りに硬化されたポリマーを含む物体を製造するための積層造形製造方法に関する。苦味剤が、硬化されたポリマー内に分布している。

【選択図】 図 2

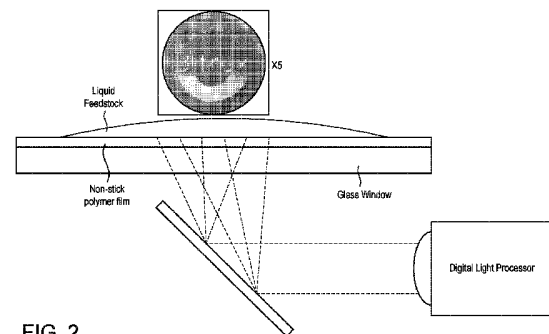


FIG. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

三次元物体を製造するための積層造形製造方法であって、

(i) 重合可能な液体樹脂及び苦味剤を含む供給原料を形成するステップと、

(ii) 所定のパターンに従って前記供給原料を硬化ビームに曝露して、硬化されたポリマーの層を形成するステップと、

(iii) ステップ(ii)を繰り返して、層を次々に形成し、硬化した三次元の重合物体を形成するステップと、

を含む方法。

【請求項 2】

前記積層造形製造方法が、電子ビーム硬化又は液槽光重合積層造形製造である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

積層造形製造方法が、液槽光重合積層造形製造であり、前記重合可能な液体樹脂が、光硬化性液体樹脂である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記光硬化性液体樹脂が、光重合開始剤を更に含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記光重合開始剤が、約 200 nm 以上、約 700 nm 以下の吸収波長を有する、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記重合可能な液体樹脂が、アクリレートによって官能化された多官能性モノマーとオリゴマーとの混合物を含む、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記苦味剤が、安息香酸デナトニウム、デナトニウムサッカライド、キニーネ塩酸塩、ナリンギン、スクロースオクタアセテート、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記苦味剤が安息香酸デナトニウムである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記供給原料中の前記苦味剤の濃度が、約 100～約 10,000 ppm、例えば約 100～約 5000 ppm である、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記供給原料中の苦味剤の濃度が、約 500 ppm 以上、1100 ppm 以下である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記硬化ビームが、約 200 nm 以上、約 700 nm 以下の波長を有する電磁放射線である、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記電磁放射線が、約 365 nm、約 405 nm、又は約 460 nm の波長を有する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記硬化ビームへの前記曝露時間が、約 1～約 60 秒である、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

硬化されたポリマーを、自ら又はその一部の上、中、及び／又は周りに含む物体を製造するための積層造形製造方法であって、

(i) 重合可能な液体樹脂及び苦味剤を含む供給原料を形成するステップと、

(ii) 物体又はその一部を、前記供給原料に浸漬するステップと、

(iii) 前記供給原料を、所定のパターンに従って硬化ビームに曝露させて、前記

10

20

30

40

50

物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに、硬化されたポリマーの層を形成するステップと、

(i v) 任意選択で、ステップ(i i i)を繰り返して、層を次々に形成し、前記物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに、硬化されたポリマーを含む物体を形成するステップと、

を含む方法。

【請求項 1 5】

硬化されたポリマーを、自ら又はその一部の上、中、及び／又は周りに含む物体を製造するための積層造形製造方法であって、

(i) 重合可能な液体樹脂及び苦味剤を含む供給原料を形成するステップと、

10

(i i) 所定のパターンに従って、物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに前記供給原料を堆積させるステップと、

(i i i) 前記供給原料を硬化ビームに曝露させて、前記物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに、硬化されたポリマーの層を形成するステップと、

(i v) 任意選択で、ステップ(i i i)を繰り返して、層を次々に形成し、前記物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに、硬化されたポリマーを含む物体を形成するステップと、

を含む方法。

【請求項 1 6】

請求項 2 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の特徴を有する、請求項 1 4 又は請求項 1 5 に記載の方法。

20

【請求項 1 7】

前記硬化されたポリマー内に分布する苦味剤を含む、請求項 1 ～ 1 3 のいずれか一項に記載の方法に従って製造された、硬化された 3 D 重合物体。

【請求項 1 8】

硬化されたポリマーと苦味剤とを含む、硬化された 3 D 重合物体であって、前記物体が、個別に硬化されたポリマーの複数の層を含み、前記苦味剤が、前記個別に硬化されたポリマー層内に分布している、硬化された 3 D 重合物体。

【請求項 1 9】

前記苦味剤が、前記個別に硬化されたポリマー層内に実質的に均質に分布している、請求項 1 7 又は請求項 1 8 に記載の硬化された 3 D 重合物体。

30

【請求項 2 0】

前記物体が、耳内補聴器のシェルである、請求項 1 7 ～ 1 9 のいずれか一項に記載の硬化された 3 D 重合物体。

【請求項 2 1】

物体又はその一部であって、前記物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに、ポリマーの、複数の個別に硬化された層を含み、苦味剤が、前記個別に硬化されたポリマー層内に分布している、物体又はその一部。

【請求項 2 2】

前記苦味剤が、前記個別に硬化されたポリマー層内に実質的に均質に分布している、請求項 2 1 に記載の物体。

40

【請求項 2 3】

重合可能な液体樹脂及び苦味剤を含む供給原料。

【請求項 2 4】

請求項 4 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の特徴を備える、請求項 2 3 に記載の供給原料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、重合法積層造形製造 (A L M) 技術による三次元物体の製造、及び重合 A

50

LM技術に従って生成された三次元物体に関する。

【0002】

積層造形製造（ALM）技術は、粉末又は液体材料の二次元の層を順次敷設し、一体に融着又は結合して、三次元の固体物体を形成する技術である。航空宇宙用途及び医療用途で使用するための金属、セラミック、及びポリマー構成要素の製作のための技術が開発されてきた。

【0003】

液槽光重合積層造形製造（VP-ALM）技術では、光硬化性液体供給原料を利用して、三次元の固体物体を形成する。供給原料を制御された方法で光源に曝露して、二次元の薄片による固化された物体を構築する。光源は、露光層上を走査するレーザ光源であってよく、または一度の露光で層全体を照明する投影された像であってもよい。層どうしの間の遷移は、VP-ALM機械のアーキテクチャに応じて、不連続的であっても、又は連続的であってもよい。

10

【0004】

安息香酸デナトニウムは、人類に知られている最も苦い物質であると考えられ、濃度がppmレベルであっても、その味は人間には異常に苦いものである。安息香酸デナトニウムをはじめとする苦味剤は、一般に、脆弱な人々すなわち危険性を認識していない人々が、彼らにとって有害な物質を摂取してしまうのを防ぐために使用される。更に、苦味剤を適用して、重要な機器／インフラストラクチャに、有害な獣、鳥、虫が損傷を与えるのを防ぐことができる。

20

【0005】

安息香酸デナトニウムなどの苦味剤を液体（例えば、自動車のフロントガラス洗浄液、凍結防止液、及び各種洗剤）中に組み込むことは、苦味剤を固体物体（例えば、ケーブルのプラスチック製被覆）の外側にコーティングすることと同様に既に知られている。

【0006】

米国特許第6468554号（Ted Ichinoに対して付与された特許）は、熔融軟質ポリ塩化ビニル中に安息香酸デナトニウムを溶解することを記載している。熔融プラスチック材料は、同軸状に押し出されて、円筒形シースを形成する。米国特許第6468554号は、複雑な幾何学的形状を有する三次元物体を形成するための方法も、積層造形製造方法も開示してはいない。

30

【0007】

本発明の目的は、通常の使用において非食用であり、脆弱な人々に対して高い安全性を有する三次元物体を提供することである。特定の実施形態では、三次元物体は、動物を寄せ付けない性質を有するものである。

【0008】

したがって、本発明は、三次元物体を製造するための積層造形方法を提供し、その方法は、以下のステップを含むものである：

（i）重合可能な液体樹脂及び苦味剤を含む供給原料を形成すること、

（ii）所定のパターンに従って供給原料を硬化ビームに曝露して、硬化されたポリマーの層を形成すること、及び

40

（iii）ステップ（ii）を繰り返して層を次々に形成し、硬化した三次元の重合物体を形成すること。

【0009】

ポリマー製部品の大部分は熱形成される、すなわちポリマーを熔融させ、金型内に押し出す／注ぐことによって形成される。このアプローチでは、安息香酸デナトニウムなどの苦味剤を添加する可能性が制約される。というのは、苦味剤は、約160～180℃で分解し始めるからである。多くのポリマーは、この温度の近く又はそれを超える融点を有する。したがって、安息香酸デナトニウムなどの苦味剤の少なくとも一部は、熱へ曝露されることで分解してしまう。その結果、製品に苦味をつけたり嫌悪刺激を付与したりする特性の有効性が制限されてしまう。

50

【0010】

A L M 法は、固体のポリマー製部品を形成するために温度を必要としないため、苦味剤は、この技術に適用される任意の樹脂のために液体原料に混合され得る。一実施形態では、A L M 法は、電子ビーム硬化である。別の実施形態では、A L M 法は、液槽光重合 A L M (V P - A L M) 法である。

【0011】

「硬化」とは、プレポリマー又はポリマーをより高いモル質量のポリマーに、次いで網目構造に変換する化学プロセスである。硬化は、化学硬化剤と混合することを必要とするか否かに関わらず、化学反応を誘発させることによって達成される (I U P A C . C o m p e n d i u m o f C h e m i c a l T e r m i n o l o g y , 2 n d e d . (the「Gold Book」). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.)。

10

【0012】

硬化ビームは、荷電粒子ビームであり、(A L M 法が光重合である場合には) 電磁放射線を含んでいてよく、あるいは (A L M 法が電子ビーム硬化である場合には) 電子ビームを含んでいてよい。

20

【0013】

電子ビーム硬化は、重合可能な液体樹脂に、電子ビームを発射することを伴う。光重合とは異なり、電子ビーム硬化は光重合開始剤を必要としない。電子ビームは、高エネルギービーム又は低エネルギービームであり得る。高エネルギービームは、複数の低エネルギービーム、典型的には同じ又は実質的に同じエネルギーを有する複数の低エネルギービームに分割され得る。

【0014】

光重合プロセス及び装置の説明は、「Additive Manufacturing Technologies - Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing」by Ian Gibson, David W. Rosen and Brent Stucker, 15 Spring (2010)に見出すことができる。光重合は、光硬化性液体樹脂を硬化させて化学的架橋ポリマーを形成することを伴う。重合可能な液体樹脂は、多官能性モノマーとオリゴマーとの混合物を含み得る。オリゴマーは、典型的には、エポキシド、ウレタン、ポリエーテル、又はポリエステルであり、これらはそれぞれ、得られる材料に特定の特性を提供する。これらのオリゴマーのそれぞれは、典型的にはアクリレートによって官能化される。硬化は、ポリマー網目構造として知られるものを形成する。多くの場合、光硬化性液体樹脂は光重合開始剤を含有する。光重合開始剤とは、光の放射により、オリゴマー上の特定の官能基の重合を活性化する反応種に分解される化合物である。光開始には、フリーラジカルとイオンという2つの一般的な経路が存在し、そのいずれかを使用してもよい。

30

40

【0015】

好適な光硬化性液体樹脂としては、広範な反応性モノマー又は他のオリゴマーと光重合開始剤とともに組み合わせられて使用され得る、アクリレートオリゴマーが挙げられ得る。光硬化性液体樹脂は、十分な架橋を可能にすべきものであり、理想的には、硬化した3D物体の歪みを回避するため、重合時の体積収縮が最低限となるように設計されるべきである。撮像に利用される一般的なモノマーとしては、多くの場合、体積収縮を低減するために非ポリマー成分と組み合わせられる、多官能性アクリレート及びメタクリレートが挙げられる。エポキシド樹脂とカチオン性光重合開始剤との競合複合混合物は、開環重合時の

50

体積収縮がアクリレート及びメタクリレートよりも著しく低いため、使用が増えている。エポキシド及びアクリレートモノマーの両方からなるフリーラジカル及びカチオン性重合もまた使用されてよく、アクリルモノマー由来の高い重合速度と、エポキシマトリックス由来のより良好な機械的特性を提供する。好適な光硬化性液体樹脂は、市販されている。一実施形態では、光硬化性液体樹脂は、CPS2030、Genesis、及びENG1からなる群から選択され得る。

【0016】

光重合開始剤が使用される場合、苦味剤の分解を促進しない波長に調整される。一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約200nm以上、約700nm以下であり得る。一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約250nm以上であり得る。別の一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約300nm以上であり得る。別の一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約350nm以上であり得る。別の一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約400nm以上であり得る。別の一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約650nm以下であり得る。別の一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約600nm以下であり得る。別の一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約550nm以下であり得る。別の一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約500nm以下であり得る。別の一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約475nm以下であり得る。一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約365nm以上、約460nm以下であり得る。

10

【0017】

一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約365nmであり得る。別の一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約460nmであり得る。別の一実施形態では、光重合開始剤吸収波長は、約405nmであり得る。

20

【0018】

光硬化性液体樹脂はまた、例えば顔料又は光遮断薬などの、追加的成分をも含み得る。

【0019】

苦味剤を形成技術（例えば、VP-ALM）用の樹脂に組み込むことによって、この技術で製造することができる任意の所望の形状を形成することが可能である。この特性から有意に利益を得るであろう特定の例は、耳内補聴器シェルの製造である。これらのデバイスは現在、（ほぼ支配的に）VP-ALMによって作製され、小児、脆弱な人々、又はペットによる摂取を防ぐために組み込まれた苦味剤を有していることから利益を得るであろう。

30

【0020】

苦味剤をボディ全体にわたって分散させたことによって得られる追加的利点として、製品の破碎／破損が発生しても、内表面又は内側のピースもまた苦味特性を有するようになっていることである。これは、製品全体にわたっては苦味特性を有しない、苦味剤配合物で外側をコーティングされた物体とは対照的である。

【0021】

苦味剤は、安息香酸デナトニウム、デナトニウムサッカライド、キニーネ塩酸塩、ナリンギン、スクロースオクタセテート、及びそれらの混合物からなる群から選択され得る。一実施形態では、苦味剤は、安息香酸デナトニウムである。

40

【0022】

安息香酸デナトニウムは、固体として、例えば無水結晶として、重合可能な液体樹脂に組み込まれ得る。この場合、安息香酸デナトニウムは、樹脂に組み込む前に、任意の好適な手段によって（例えば、乳棒及び乳鉢を使用して）、微粉末に粉碎されてよい。

【0023】

あるいは、安息香酸デナトニウムは溶媒中の溶液として樹脂に組み込まれ得る。例としては、モノエチレングリコール又はプロピレングリコールなどのグリコール中の安息香酸デナトニウムが挙げられるが、これらに限定されない。

50

【0024】

重合可能な液体樹脂には、任意の好適な量の苦味剤を添加してよいが、その前提条件として、その量は、製造後に成形された製品が、その苦味特性を保持するのに十分である量でなければならない。重合可能な液体樹脂中の苦味剤の最大量は、重合可能な液体樹脂中の苦味剤の溶解度及び／又は分散性によって課される限界までであるということが想定される。一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約100～約10,000ppm、例えば、約100～約5000ppmである。一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約150ppm以上である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約200ppm以上である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約250ppm以上である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約300ppm以上である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約350ppm以上である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約400ppm以上である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約450ppm以上である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約9000ppm以下である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約8000ppm以下である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約7000ppm以下である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約6000ppm以下である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約5000ppm以下である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約4500ppm以下である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約4000ppm以下である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約3500ppm以下である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約3000ppm以下である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約2500ppm以下である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約2000ppm以下である。別の一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約1500ppm以下である。一実施形態では、供給原料中の苦味剤の濃度は、約500ppm以上、約1100ppm以下である。

10

20

【0025】

ステップ(ii)では、供給原料は、所定のパターンに従って硬化ビームに曝露されて、硬化されたポリマーの層を形成する。

【0026】

VP-ALMプロセス及び電子ビーム硬化プロセスは、3D形状の単純なメッシュ描図、例えば「STLファイル」として成形ユニットの設計を可能にする、従来の3D設計コンピュータパッケージによって可能になる。メッシュ描図を、設計ソフトウェアを使用してその断面を取り、製作プロセスの基礎である複数の二次元層に分ける。製造装置は、二次元パターンを読み取り、供給原料の層を次々に、2Dスライスに対応する硬化ビームに曝露させる。成形ユニットが構造的完全性を有するためには、層が堆積されるにつれて、供給原料が結合又は融合される。堅牢な成形ユニットが生じるまで、層の堆積と、結合又は融合とのプロセスが繰り返される。未硬化の液体供給原料は、例えば、別の容器に移すことによって、成形ユニットから容易に分離される。

30

【0027】

電磁放射線は、約200nm以上、約700nm以下の波長を有し得る。一実施形態では、電磁放射線は、約250nm以上の波長を有し得る。別の一実施形態では、電磁放射線は、約300nm以上の波長を有し得る。別の一実施形態では、電磁放射線は、約350nm以上の波長を有し得る。別の一実施形態では、電磁放射線は、約400nm以上の波長を有し得る。別の一実施形態では、電磁放射線は、約650nm以下の波長を有し得る。別の一実施形態では、電磁放射線は、約600nm以下の波長を有し得る。別の一実施形態では、電磁放射線は、約550nm以下の波長を有し得る。別の一実施形態では、電磁放射線は、約500nm以下の波長を有し得る。別の一実施形態では、電磁放射線は、約475nm以下の波長を有し得る。一実施形態では、電磁放射線は、約365nm以上、約460nm以下の波長を有し得る。

40

50

【0028】

一実施形態では、電磁放射線は、約365nmの波長を有し得る。別の実施形態では、電磁放射線は、約405nmの波長を有し得る。別の実施形態では、電磁放射線は、約460nmの波長を有し得る。

【0029】

供給原料は、硬化されたポリマーの好適に厚い層を生成するのに十分な期間、電磁放射線に曝露される。一実施形態では、曝露時間は、約1～約60秒であってよく、例えば、約3～約30秒（約5～約15秒など）であってよい。

【0030】

ステップ(iii)においては、ステップ(ii)が繰り返されて層を次々に形成し、成形生成物が形成される。

10

【0031】

硬化した3D物体は、1つ以上の層を含む。ほとんどの用途では、硬化した3D物体は複数の層を含む。物体中の層の数は、光重合法の分解能と物体のサイズとに依存するが、2層から5000層、又はそれ以上の範囲であってよい。複数の層を含む硬化した3D物体中の層の厚さは、10～300μmの範囲内であってよく、例えば20～100μmの範囲内であってよい。ベース層（すなわち、第1層）の厚さは、典型的には、後続の構築（又は取り付け）層よりも厚くなっている。ベース層は、しばしば、最終硬化3D物体の幾何学的形状の一部であって、硬化した3D物体の機能に典型的には重要ではない一部であるように設計される。

20

【0032】

ALM法は、周囲光源（すなわち、可視放射線若しくはUV電磁放射線又はそれらの組み合わせ）を除外するか、又は実質的に除外する条件下で実施され得る。周囲光源を除外又は実質的に除外するための方法は、当業者には既に知られている。

【0033】

硬化された3D重合物体が形成された後、（もしそれが存在する場合に）液体樹脂の残留物を溶解することができるが、苦味剤を洗い流してしまうことのない好適な溶媒で、その形成された物体を1回以上洗浄することが望ましい場合があり得る。好適な溶媒としては、アルコール（例えば1-プロパノール又は2-プロパノールなど）及びプロピレンカーボネートが挙げられるが、これらに限定されない。あるいは又はそれに加えて、過剰な樹脂を、圧縮空気除去してもよい。樹脂を溶媒を用いずに（例えば、圧縮空気を使用して）取り除くことができれば、仮に溶媒を用いればその溶媒と接触するであろう硬化された3D重合物体の表面から、苦味剤の一部又は全てを洗い流してしまう可能性を防止できるので、有利であり得る。洗浄又は他の樹脂除去方法を実施した後、硬化された3D重合物体を乾燥させてもよい。乾燥は、既知の方法で実施してもよく、例えば、約10～約60℃の範囲の温度（例えば、約20～約40℃、例えば周囲温度など）で実施することができる。乾燥は、真空下（例えば、約1～約30mbar）で、約1～約24時間にわたって実施してよい。乾燥条件は、苦味剤が劣化する点よりも低く維持されることが好ましく、したがって苦味剤が上記の温度又は圧力範囲内で劣化することが知られているとき、乾燥条件は、劣化温度又は真空度よりも低く維持されるべきである。

30

40

【0034】

次いで、硬化された3D重合物体は、例えば硬化チャンバ内での、後続の硬化ステップに供され得る。このステップは、照射下で追加の架橋反応を実行するために、すなわち、いかなる未硬化樹脂も実質的に反応したことを確実にするために実行され得る。任意選択的ではあるが、試料をスライドガラス間で硬化させてもよく、それはポリマーの収縮によって成形された製品がカールするのを最小限に抑えたり、又は排除したりするためである。

【0035】

別の態様では、本発明は、硬化されたポリマーを、自ら又はその一部の上、中、及び／又は周りに含む物体を製造するための積層造形製造方法を提供し、その方法は、

50

(i) 重合可能な液体樹脂及び苦味剤を含む供給原料を形成するステップと、
(ii) 物体又はその一部を、供給原料に浸漬するステップと、
(iii) 供給原料を、所定のパターンに従って硬化ビームに曝露させて、物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに、硬化されたポリマーの層を形成するステップと、
(iv) 任意選択で、ステップ(iii)を繰り返して、層を次々に形成し、物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに、硬化されたポリマーを含む物体を形成するステップと、
を含む。

【0036】

A L M法、供給原料、重合可能液体樹脂、苦味剤、硬化ビーム、硬化ビームへの供給原料の曝露、所定のパターン、(それが必要な場合)層を次々に形成すること、及び硬化後の物体又はその一部の処理については、既に述べたとおりである。

【0037】

物体又はその一部は、A L M法によって悪影響を受けることなく、A L M法に耐えることができる任意の好適な物体であり得る。特許請求される方法に供された後、物体又はその一部は、その元々意図された目的に適したままであるが、苦味剤を含有する硬化されたポリマーの存在によって、脆弱な人々に対する高度の安全性、及び／又は動物に自らを忌避させる特性を有する。例えば、ねじが上述の方法に供されて、ねじ頭及び／又はシャンク部分は硬化されたポリマーを含むが、ねじ山はそれを含まないようにし得ることが想定される。

【0038】

別の一態様では、本発明は、硬化されたポリマーを、自ら又はその一部の上、中、及び／又は周りに含む物体を製造するための積層造形製造方法を提供し、その方法は、

(i) 重合可能な液体樹脂及び苦味剤を含む供給原料を形成するステップと、
(ii) 所定のパターンに従って、物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに供給原料を堆積させるステップと、
(iii) 供給原料を硬化ビームに曝露させて、物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに、硬化されたポリマーの層を形成するステップと、
(iv) 任意選択で、ステップ(iii)を繰り返して、層を次々に形成し、物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに、硬化されたポリマーを含む物体を形成するステップと、
を含む。

【0039】

供給原料、重合可能液体樹脂、苦味剤、硬化ビーム、硬化ビームへの供給原料の曝露、物体(又はその一部)及び(それが必要な場合)層を次々に形成すること、並びに硬化後の物体又はその一部の処理については、既に述べたとおりである。

【0040】

供給原料は、印刷(例えば、kバール又はジェットプリンタを使用する)、鋳込み成形、ローラー塗布、刷毛塗布、スプレーなどの、フィルム又はコーティングを形成する任意の好適な方法によって、物体又はその一部の上、中、及び／又は周りに堆積され得る。供給原料が適用される方法は、供給原料の所望の粘度に影響を及ぼし得る。例えば、スプレーに好適な供給原料は、ローラー塗布に必要なものよりも、粘性が低くなる必要があり得る。

【0041】

本発明者らは、この方法がUV硬化性の指の爪用光沢剤で利用され得ると考える。

【0042】

別の一態様では、本発明は、記載されたA L M方法に従って製造された、硬化された3D重合物体に関し、その硬化された3D重合物体は、硬化したポリマー内に分散された苦味剤を含むものである。

【0043】

一実施形態では、苦味剤は、硬化されたポリマー内に実質的に均質に分布している。

【0044】

一実施形態では、硬化された3D重合物体は、耳内補聴器のシェルである。

【0045】

別の一態様では、本発明は、硬化されたポリマーと苦味剤とを含む、硬化された3D重合物体に関し、その硬化された3D重合物体は、個別に硬化されたポリマーの複数の層を含み、苦味剤が、個別に硬化されたポリマー層内に分布しているものである。

【0046】

一実施形態では、苦味剤は、個別に硬化されたポリマー層内に実質的に均質に分布している。

【0047】

一実施形態では、硬化された3D重合物体は、耳内補聴器のシェルである。

【0048】

別の一態様では、本発明は、ポリマーの、複数の個別に硬化された層を、自ら又はその一部の上、中、及び／又は周りに含む物体又はその一部に関し、その物体又はその一部では、苦味剤が、個別に硬化されたポリマー層内に分布している。

【0049】

一実施形態では、苦味剤は、個別に硬化されたポリマー層内に実質的に均質に分布している。

【0050】

別の態様では、本発明は、重合可能な液体樹脂及び苦味剤を含む供給原料に関する。

【0051】

供給原料、重合可能な液体樹脂、及び苦味剤は、既に説明したとおりである。

【0052】

本発明の実施形態及び／又は任意選択的特徴は、上に説明した。本発明のいかなる態様も、文脈による別途の要求がない限り、本発明の任意の他の態様と組み合わせることができる。いかなる実施形態又はいずれの態様の任意選択的特徴のいずれも、文脈による別途の要求がない限り、本発明のいずれの態様とも、単一又は組み合わせた状態で、組み合わせることができる。

【図面の簡単な説明】

【0053】

例示することを意図するものであり、本発明を限定することを意図するものではない以下の実施例を参照し、また以下の図面を参照して本発明を更に説明する。

【図1】印刷ソフトウェア「Rayware（商標）」においてセットアップされる代表的な3Dファイルを示す。

【図2】試料を硬化させるための代表的な実験構成を示す。

【図3】陥凹した表面形状部を有する代表的な3D物体を示す。

【図4】陥凹した表面形状部が、苦味剤を含有する硬化されたポリマーを含有する図3の代表的な3D物体を示す。苦味剤を含有する硬化されたポリマーは、「JM」及び「Bitrex」ロゴ内の暗色領域として特定可能である。

【図5】予備充填、充填、飽和、過剰な配合物の除去、及び実施例2の実験Cの結果、それぞれの段階の、代表的な一連の写真を示す。

【図6】一对のピンセットの接合端が、苦味剤を含有する供給原料に浸漬された代表的な例を示す。供給原料の層は、その後で硬化された。 実施例 実施例1 全般事項

【0054】

この実験で使用される材料は、405nmの光に対する感応性を有する。周囲条件が結果に影響を与えなかったことを確実にするために、実験を実施した際には光源を限定するか、又は材料を調製するための容器を遮光して周囲の光が入ってこないようにした。実験室の周囲光パワーは、周囲光パワーの効果が最小限になることを確実にするために測定され、しかもその可能性を低減するために追加の手段が使用される。

10

20

30

40

50

【0055】

最初の試料として、3つの代表的な樹脂を選択した。選択された樹脂は、互いに対して異なる特性を有するので選択された。全ての樹脂は、405nm (Moonray S 3Dプリンタ上の光源の作用波長) に調整された光重合開始剤と、ポリマー前駆体、すなわちアクリル官能基を有するモノマー／オリゴマーを含む。樹脂は、以下のように指定される。

●CPS2030：CPS2030は、光重合開始剤及びポリマー前駆体を含有する、配合された市販製品である。この樹脂は、Colorado Photopolymers Solutions社から入手可能である。

●Genesis：光重合開始剤、分散剤、及びモノマー／オリゴマー／架橋剤を含む、中等度の粘度を有する樹脂。Tethon 3D社によって供給される。

●ENG1：FT1－光重合開始剤（2重量%）、LB1－遮光剤（0.2重量%）、黒色顔料（0.02重量%）、樹脂ベース（97.78重量%、オリゴマー及び青色顔料からなる）を含む、中等度の粘度を有する樹脂。Resyner Technologies Ltdによって供給される。

【0056】

CPS2030とGenesisとは、不完全な配合物（すなわち、それらを完成させるために追加される他の材料を有することが意図されている配合物）である樹脂である。これらは、安息香酸デナトニウムをこれらの配合物の最も基本的な成分に組み込むことの実現可能性を判定するために選択されている。ENG1は、潜在的な生成物が構築され得る供給材料を代表する完全な製剤と見なすことができる。

【0057】

安息香酸デナトニウムは、Johnson Matthey PLCから、Bitrex（商標）として供給された。

【0058】

以下の3つの形態の安息香酸デナトニウムが提供された：

●固体：樹脂に組み込むために微粉末に粉碎された、純粋な安息香酸デナトニウムの無水結晶；

●モノエチレングリコール中の安息香酸デナトニウムの25%溶液：受け取ったままの状態で使用した；

●プロピレングリコール中の安息香酸デナトニウムの25%溶液：受け取ったままの状態で使用した。

機器

【0059】

Moonray（商標）S型液槽光重合積層造形製造（VP-ALM）マシン。＊3Dプリンタ。－このプリンタは、液体樹脂の層を次々に光硬化させることによって、3D部品を生成する。この部品は、Rayware（商標）ソフトウェアによって、定義された層の厚さ（このマシンの場合、20µm、50µm、又は100µm）に対応するようにスライスされた3Dファイルによって、マシンに導入される。構築プロセスのための他のパラメータは、「取り付け」層又は「ベース」層のための曝露時間、「取り付け」層の数、及び通常層用の曝露時間である。ベース層は、典型的には、（それが使用される場合）構築プラットフォームへの部品の接着を確実にするために、より長い曝露時間を必要とする。印刷されている幾何学的形状の部分に、ベース層の数を制限することが重要であるが、これは死活的に重要というわけではない。すなわち、これらの設定としての支持構造は、通常、幾何学的精度のために最適化されてはいない。プリンタは、2.8mW/cm²の光パワーを有する。

【0060】

任意の所与の材料を硬化させるのに必要な曝露時間／エネルギー流束は、樹脂を、複数のエネルギー／時間で曝露させて、フィルムの厚さを測定することによって決定することができる。

10

20

30

40

50

【0061】

X Y Z U V 硬化チャンバ：3 Dプリンタによって生成された部品を、16 Wで、405 nm波長のLEDライトアレイで照射することにより、印刷後硬化させるための、インターロックされたエンクロージャ。印刷後の硬化プロセスは、印刷プロセス中に樹脂が100%は硬化せず、硬化した膜がウィンドウに付着する可能性があり、あるいは部品が収縮によって歪み、その後の層に影響を与える可能性があるため重要である。

【0062】

Speedmixer（商標）：異なる物質及び／又は化学薬品を、特に短時間でかつ結果の再現可能性高く、迅速に混合し、分散させ、又は粉碎するための実験室用混合システム。

試料調製

【0063】

合計質量が約20 gである配合物を調製した。これは、約19.99 gの各樹脂及び500 ppmの濃度用に固体源から0.01 gの安息香酸デナトニウム、及び約19.98 gの各樹脂及び1000 ppmの濃度用に固体源から0.02 gの安息香酸デナトニウムであった。安息香酸デナトニウムの固体を秤量する前に、それを乳鉢及び乳棒を使用して微粉末に粉碎した。結晶は柔らかく、粉碎するのにエネルギー／時間をそれほど必要としなかった。溶液の場合、添加される量は、製剤中の安息香酸デナトニウムが同じ最終濃度を確実にするように調整された。すなわち19.96 g、19.92 gの樹脂（それぞれ500 ppm、1000 ppm）と、0.04 g、0.08 g（それぞれ500 ppm、1000 ppm）の安息香酸デナトニウム溶液とが配合物に含まれるようにした。それぞれに添加された実際の質量によって決定された最終割合で調製された試料を、以下の表に示す。

【0064】

【表1】

樹脂	安息香酸デナトニウムの形態	樹脂質量 (%)	安息香酸デナトニウム質量 (%)	エチレングリコール (%)	プロピレングリコール (%)	安息香酸デナトニウム濃度 (ppm)
Genesis	—	100.000	0.000	—	—	0
CPS2030	—	100.000	0.000	—	—	0
ENG1	—	100.000	0.000	—	—	0
Genesis	固体	99.946	0.054	—	—	539
CPS2030	固体	99.951	0.049	—	—	490
ENG1	固体	99.951	0.049	—	—	493
Genesis	エチレングリコール溶液	99.788	0.053	0.159	—	530
CPS2030	エチレングリコール溶液	99.800	0.050	0.150	—	500
ENG1	エチレングリコール溶液	99.799	0.050	0.151	—	503
Genesis	プロピレングリコール溶液	99.805	0.049	—	0.146	487
CPS2030	プロピレングリコール溶液	99.801	0.050	—	0.149	498
ENG1	プロピレングリコール溶液	99.802	0.049	—	0.148	494
Genesis	固体	99.900	0.100	—	—	1004
CPS2030	固体	99.900	0.100	—	—	998
ENG1	固体	99.900	0.100	—	—	1004
Genesis	エチレングリコール溶液	99.605	0.099	0.296	—	987
CPS2030	エチレングリコール溶液	99.580	0.105	0.315	—	1050
ENG1	エチレングリコール溶液	99.604	0.099	0.297	—	991
Genesis	プロピレングリコール溶液	99.598	0.100	—	0.301	1005
CPS2030	プロピレングリコール溶液	99.584	0.104	—	0.312	1039
ENG1	プロピレングリコール溶液	99.599	0.100	—	0.300	1001

試料混合

【0065】

秤量した後、成分を小さな Speedmixer（商標）ポット内で混合した。各ポット／配合物を、Speedmixer（商標）内で、2000rpmで60秒間にわたって混合した。Speedmixer（商標）は、110g超で、150g未満の容量を有するものである。この数字は、試料とともに、ポット、蓋、及びホルダー（約110g）の質量を含む。

【0066】

これらの条件下で混合した後、材料が完全には混合されていないという明らかな兆候はなかった。すなわち、透明な樹脂に対する曇り又は安息香酸デナトニウム固体の沈殿物は観察されなかった。

試料硬化

【0067】

この実験では、プリンタの構築プラットフォームを用いずに、Moonray（商標）3Dプリンタの光源を使用し、405nmの光に樹脂を曝露させた。これは、配合物の体積が、その配合物から全部品を3D印刷するのに十分ではなかったために行われた。

【0068】

プリンタ上でプリント実行を開始するために、3Dファイルをソフトウェアにロードした。ソフトウェアは、3Dファイルを、プリント実行の設定で定義された層厚に対応する薄片状にスライスした。この実験では、3Dファイルは、単一層の厚さに対応するように、すなわち、各樹脂について決定された好適な時間にわたる一回の曝露に対応するように準備された。

【0069】

3Dファイル及びファイルの複製を、図1に見られるようにプリントソフトウェアに設定した。

【0070】

前述のように、各配合物の体積は、3D部品を生成するために完全自動モードでプリンタを操作するには十分ではなかった。この実験では、樹脂タンクリザーバをベースプレート（ガラスウィンドウからなる）から取り外し、フッ素化エチレンポリマー（FEP）シートを上にした。ポリマーシートは、ウィンドウ表面上に硬化した樹脂が付着するのを防止するための、樹脂タンクの構造の一部である。

【0071】

液体樹脂をFEP／ガラスの上に注ぎ、図2に示すように、曝露領域を覆った。

【0072】

未改質の樹脂を使用して、各樹脂の好適な曝露時間を決定し、曝露時間は、レイウェア（商標）ソフトウェアを介して制御された。各樹脂の十分に厚い層を生成するための曝露時間は、

CPS2030では7秒

Genesisでは10秒

ENG1では10秒であった。

【0073】

硬化後、余分な樹脂を、Speedmixer（商標）ポットに注ぐことによって回収した。

【0074】

硬化された試料は、損傷のリスクが小さい状態で快適に取り扱うのに十分な程度に固体であった。試料をイソプロピルアルコール（2-プロパノール）で洗浄し、吸い取り紙で吸い取り乾燥させた。

【0075】

洗浄後、試料を2枚のスライドガラスの間に置き、硬化チャンバに入れた。スライドガラスは、試料が、照射下で、追加的架橋反応を受ける際に、ポリマーの収縮に起因してカールしてしまうので使用されたものである。

【0076】

10

20

30

40

50

試料を全て、硬化チャンバ内で更に60秒間にわたって硬化させた。次いで、試料を、ラベル付けされた保管用の試料袋であるジップロック（商標）に入れた。

【0077】

送り出す前に、試料をそれらのジップロック（商標）バッグから取り出し、清潔な未使用アルミニウム箔（汚染を防ぐため）上に置き、更に60秒間の硬化サイクルに供した。これは、いかなる未硬化の樹脂も、実質的に反応させたことを確実にするために行われた。

味覚試験

【0078】

試料は4人によって味覚試験され、安息香酸デナトニウム含有試料は、苦味を有することが確認された。

実施例2

全般事項

【0079】

この実験で使用される材料は、405nmの光に対する感応性を有する。周囲条件が結果に影響を与えなかったことを確実にするために、実験を実施した際には光源を限定するか、又は材料を調製するための容器を遮光して周囲の光が入ってこないようにした。実験室の周囲光パワーは、周囲光パワーの効果が最小限になることを確実にするために測定され、しかもその可能性を低減するために追加の手段が使用される。

【0080】

更なる試料として、3つの代表的な樹脂を選択した。選択された樹脂は、互いに対して異なる特性を有するので選択された。全ての樹脂は、405nm（3DシステムのFigure 4スタンドアロン3Dプリンタの光源の作用波長）に調整された光重合開始剤と、ポリマー前駆体、すなわちアクリル官能基を有するモノマー／オリゴマーとを含む。樹脂は、以下のように指定される。

●MED-WHT10：MED-WHT10は、光重合開始剤及びポリマー前駆体を含有する配合された市販製品である。この樹脂は、3D Systems Europe Ltdから入手可能である。

●Fブルー：FT1－光重合開始剤（2.48重量%）、樹脂ベース（97.52重量%、オリゴマー及び青色顔料からなる）を有する、中等度の粘度を有する樹脂。Resyner Technologies Ltdによって供給される。

●HDT1：FT1－光重合開始剤（2.5重量%）、LB1－遮光剤（1.75重量%）、樹脂ベース（96.5重量%、オリゴマーからなる）を含む、中等度の粘度を有する樹脂。Resyner Technologies Ltdによって供給される。

【0081】

MED-WHT10は、液槽光重合積層造形製造（VP-ALM）機器3Dresynの3DシステムFigure 4ライン上において、事前設定条件で動作するように完全に配合済みの、市販の樹脂である。Fブルーは、成分（例えば、樹脂ベース、FT1、LB1－遮光剤）として提供されるが、それは、用いられる液槽光重合積層造形製造機器に適した比率で、FT1などの成分を添加するためである。本明細書で調製された配合物は、概念実験の証明として単一層として適用されているため、先述の混合物とは異なり、LB1を含まなかった。HDT1は、苦味剤を含まない完全なVP-ALM用配合物として配合されたものであり、苦味剤を充填された樹脂とともに層を形成するための3D基材を生成した。

【0082】

安息香酸デナトニウムは、Johnson Matthey PLCから、Bitrex（商標）として供給された。

【0083】

以下の2つの形態の安息香酸デナトニウムが使用された：

●固体：樹脂に組み込むために微粉末に粉碎された、純粋な安息香酸デナトニウムの

10

20

30

40

50

無水結晶；

●モノエチレングリコール中の安息香酸デナトニウムの25%溶液：受け取ったままの状態で使用した。

機器

【0084】

Figure 4 (商標) スタンドアロン式液槽光重合積層造形製造 (VP-ALM) マシン。* 3Dプリンタ。ーこのプリンタは、液体樹脂の層を次々に光硬化させることによって、3D部品を生成する。この部品は、3D Sprint (商標) ソフトウェアによって、定義された層の厚さ (このマシンの場合、 $10\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、又は $100\mu\text{m}$) に対応するようにスライスされた3Dファイルによって、マシンに導入される。構築プロセスのための他のパラメータは、「ベース」層又は「取り付け」層のための曝露時間、「ベース」層の数、及び通常層用の曝露時間である。ベース層は、典型的には、(それが使用される場合) 構築プラットフォームへの部品の接着を確実にするために、より長い曝露時間を必要とする。印刷されている幾何学的形状の部分に、ベース層の数を制限することがしばしば重要であるが、これは死活的に重要というわけではない。すなわち、これらの設定としての支持構造は、通常、幾何学的精度のために最適化されてはいない。

10

【0085】

市販の材料を硬化させるのに必要な曝露時間は、3D Systemsによって事前決定され、材料プロファイルとして3D Sprintソフトウェア内に含まれている。プロファイル及び層の厚さを選択することにより、その材料の構成部品の生成が可能になる。

20

【0086】

XYZ UV硬化チャンバ：3Dプリンタによって生成された部品を、16Wで、405nm波長のLEDライトアレイで照射することにより、印刷後硬化させるための、インターロックされたエンクロージャ。印刷後の硬化プロセスは、印刷プロセス中に樹脂が100%は硬化せず、硬化した膜がウィンドウに付着する可能性があり得る、あるいは部品が収縮によって歪み、その後の層に影響を与える可能性があるため重要であり得る。

【0087】

3D Systems NextDent LC-3D Print Box UV Curing チャンバ：VP-ALMによって生成された部品を、12個の18WのUVAランプで照射にすることにより、印刷後硬化させるのための、インターロックされたエンクロージャ。印刷後の硬化プロセスは、印刷プロセス中に樹脂が100%は硬化せず、硬化した膜がウィンドウに付着する可能性があり得る、あるいは部品が収縮によって歪み、その後の層に影響を与える可能性があるため重要であり得る。

30

【0088】

Speedmixer (商標)：異なる物質及び／又は化学薬品を、特に短時間でかつ結果の再現可能性高く、迅速に混合し、分散させ、又は粉碎するための実験室用混合システム。

試料調製

【0089】

配合物は、3つの異なる手法で調製した。

40

【0090】

MED-WHT10は、受け取ったまま使用し、以下の手順で固体の安息香酸デナトニウムと組み合わせた。191.2gのMED-WHT10を、0.96gの固体の安息香酸デナトニウム結晶とともに、Speedmixerのポットに添加した。1mmの直径を有する、499.6gのイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 粉碎ビーズを、ポットに添加して、上記の結晶を破壊し、樹脂全体にそれらを分散させた。

【0091】

Fブルーの保存溶液を、総質量が約20gとなるように調製した。これは、19.62gの上記のベース樹脂と、5000ppmのモノエチレングリコール溶液中の25%安

50

息香酸デナトニウムが 0.40 g とを含み、樹脂／デナトニウムベンゾエート混合物全体で約 20.02 g であった。

【0092】

VP-ALM 用 HDT1 樹脂配合物が、受け取ったままの構成成分を、以下の割合で組み合わせることによって調製された。6.53 g の FT1、4.53 g の LB1、250 g の透明な樹脂ベース。

【0093】

それぞれに添加された実際の質量によって決定された最終割合で調製された試料を、以下の表に示す。

【0094】

【表 2】

樹脂	安息香酸デナトニウムの形態	樹脂質量 (%)	安息香酸デナトニウム質量 (%)	エチレングリコール (%)	安息香酸デナトニウム濃度 (ppm)
HDT1	—	100.0	0.0	—	0
MED-WHT10	固体	99.5	0.5	—	5000
Fブルー	モノエチレングリコール溶液	98.0	0.5	1.5	5000

試料混合

【0095】

Fブルー及びHDT1の配合物の場合：秤量した後、成分を Speedmixer（商標）ポット内で混合した。各ポット／配合物を Speedmixer（商標）で、2000 rpm で 60 秒間にわたり、HDT1 に対しては、1200 rpm で 120 秒間にわたり、それぞれ混合した。

【0096】

これらの条件下で混合した後、材料が完全には混合されていないという明らかな兆候はなかった。すなわち、透明な樹脂に対する曇り又は安息香酸デナトニウム固体の沈殿物は観察されなかった。

【0097】

MED-WHT10／安息香酸デナトニウム混合物の Speedmixer（商標）による混合手順は、混合物が過熱して樹脂を損なうことのないことを確実にするよう、以下のように徐々に実行された。

【0098】

【表 3】

RPM	時間 (秒)	繰り返し回数	追加のアクション
800	30	1	N/A
800	60	1	N/A
1200	60	2	冷蔵庫に約15分間入れた
1200	60	3	冷蔵庫に約120分間入れた
1200	120	1	0.355mmのふるいを通して、YSZビーズを除去した

【0099】

固体の安息香酸デナトニウムの分散度を、0～50 μm のヘグマンゲージを使用して評価した。微粒子には目に見える兆候は観察されなかった。

試料調製

【0100】

前述の配合物の各々を、VP-ALM 法で製造された樹脂を苦味剤で改質した樹脂の異なる用途を試験するために調製した。

実験 A：改質市販配合物の加工性

【0101】

10

20

30

40

50

プリンタ上で印刷実行を開始するために、3Dファイルを3D Sprint (商標) ソフトウェアにロードした。ソフトウェアは、3Dファイルを、プリント実行の設定で定義された層厚に対応する薄片状にスライスした。VP-ALMプロセスの後、余分な樹脂を圧縮空気で除去した。余分な樹脂の除去に続いて、3D部品をNext Dent LC-3D Print Box UV Curing チャンバ内に、それぞれ20分間、2度にわたって入れて、確実に光硬化反応を完了させた。出力が成功した状態を、図3に見ることができる。

実験B：設計された表面形状部への光硬化性苦味剤配合物の適用

【0102】

この実験では、Moonray (商標) S 3Dプリンタを用いて、HDT1配合物から3D構造を作成する(20個のベース層(1層あたり50ミクロン)については、20秒の曝露)を、バルク層(1層あたり50ミクロン)については、6秒の曝露)。プリンタ上で印刷実行を開始するために、制御されたコーティング作業を容易にするように設計された形状部を有する3Dファイルを、Rayware (商標) ソフトウェアにロードした。ソフトウェアは、3Dファイルを、プリント実行の設定で定義された層厚に対応する薄片状にスライスした。

10

【0103】

Moonray (商標) S 3Dプリンタで、3Dファイルを成功裏に再現させた後、5000ppmの安息香酸デナトニウムを充填したFブルー配合物を、ピペットによって3D部品の陥凹した表面形状部に適用して、部品のその表面領域が、苦味のある、光硬化性配合物を含有するように制御した。Fブルーが依然として液体であったので、部品をXYZ硬化チャンバ内に配置した際には、陥凹した表面形状部が上を向くように保持された。コーティングされた3D部品を、フルパワーで10分間にわたって、XYZ硬化チャンバに配置した。

20

【0104】

出力が成功した状態を、図4に見ることができる。

実験C：光硬化性苦味剤配合物の表面への適用

【0105】

この実験では、Fブルー配合物を、配合物を浸漬及び／又は滴下することによって堆積させて、積層製造プロセスが、平坦な表面上又はマスク／エンボス加工された形成部内で実施する必要がないということを実証した。

30

【0106】

配合物を滴下することによって堆積させる場合には、使い捨てシリンジを使用して、Fブルー配合物を3D部品に滴下しつつ添加した。表面は、Fブルー配合物で飽和した。余分な配合物を、圧縮空気を穏やかに適用することによって除去し、部品の内側には、液体配合物の層が残された。予備充填、充填、飽和、余分な配合物の除去、及び結果のそれぞれの段階を、図5に見ることができる。

【0107】

配合物を浸漬することによって堆積させることは、単にアイテムをFブルー配合物に浸漬し、フルパワーで10分間にわたり、XYZチャンバ内で硬化させることによって示された。この結果を図6に示す。

40

【0108】

各実験後、余分な樹脂が、Speedmixer (商標) ポットに注いで戻すことによって回収された。

味覚試験

【0109】

試料は4人によって味覚試験され、安息香酸デナトニウム含有試料は、苦味を有することが確認された。

【図面】
【図 1】

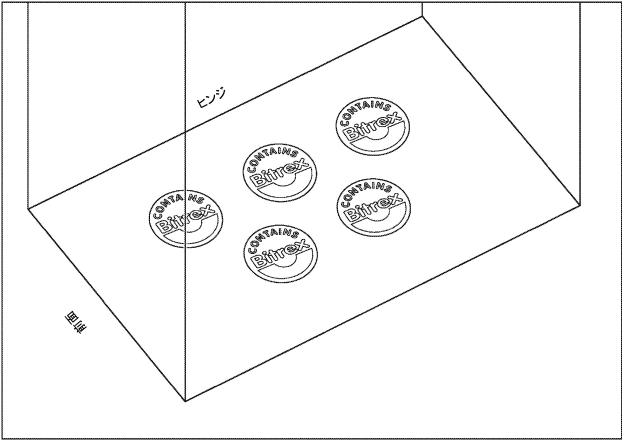


図1

【図 2】

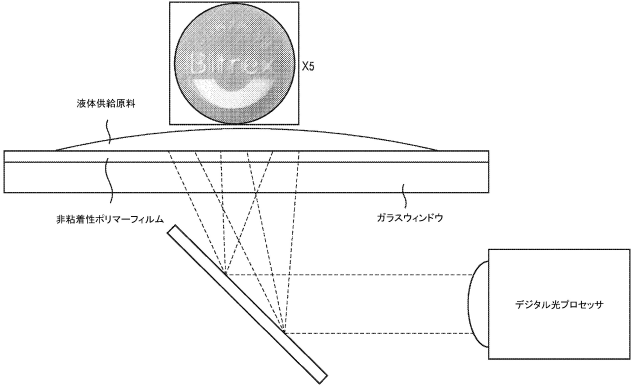


図2

10

【図 3】



図3

【図 4】

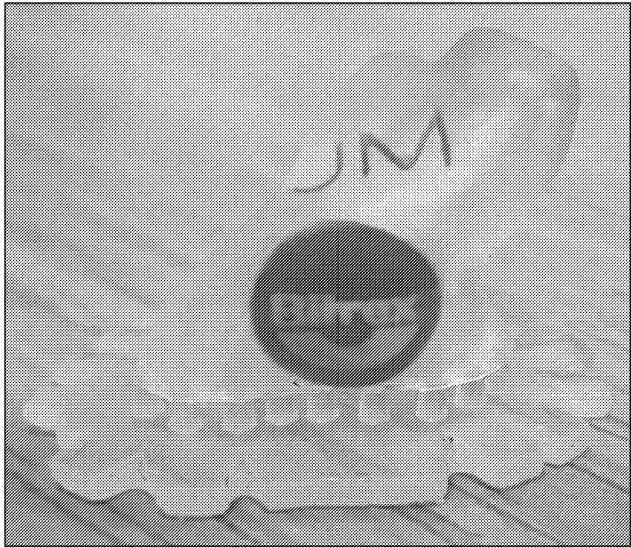


図4

20

30

40

50

【 図 5 】

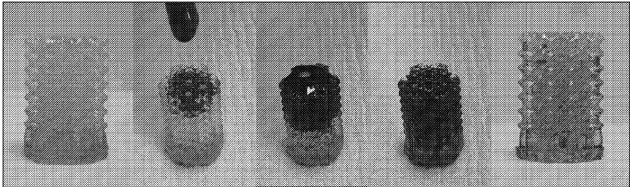


図5

【 図 6 】

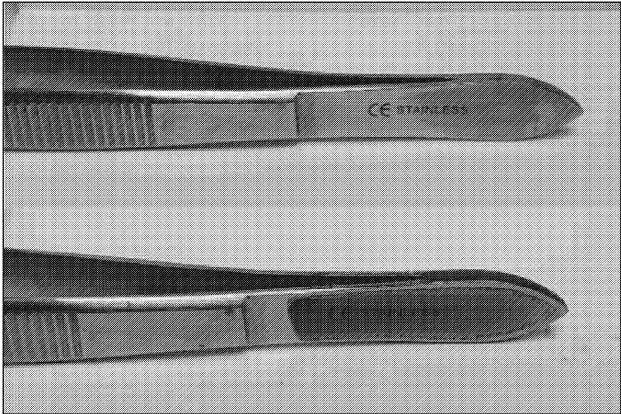


図6

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2020/051698

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B29C64/106 B29C64/124 B29C64/135 B29C64/314 B33Y70/10 B33Y10/00 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B29C B33Y Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/164234 A1 (CARBON3D INC [US]) 29 October 2015 (2015-10-29) pages 2,5 figures 1,2	1-24
A	WO 2018/148632 A1 (CARBON INC [US]) 16 August 2018 (2018-08-16) paragraph [0006] figures 1-12	1-24
A	WO 2018/156141 A1 (HEWLETT PACKARD DEVELOPMENT CO [US]) 30 August 2018 (2018-08-30) paragraphs [0029], [0040] - paragraph [0041] figures 1-3K	1-24
	----- -/--	
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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		Date of mailing of the international search report
7 October 2020		15/10/2020
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 Kreissl, Franz

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2020/051698

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	W0 2018/119067 A1 (BASF SE [DE]) 28 June 2018 (2018-06-28) paragraph [0002] - paragraph [0004] figures 1,2	1-24
X	----- W0 2018/213170 A1 (PROCTER & GAMBLE [US]) 22 November 2018 (2018-11-22)	17-22
A	page 43, line 9 - line 21 page 45, line 6 - line 9	23,24
A	----- EP 3 259 988 A1 (DR TEZZA S R L [IT]) 27 December 2017 (2017-12-27) paragraphs [0041], [0078], [0085] -----	1-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2020/051698

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015164234 A1	29-10-2015	EP 3134250 A1 EP 3656559 A1 US 2017028618 A1 US 2019193326 A1 WO 2015164234 A1	01-03-2017 27-05-2020 02-02-2017 27-06-2019 29-10-2015
WO 2018148632 A1	16-08-2018	US 2019381726 A1 WO 2018148632 A1	19-12-2019 16-08-2018
WO 2018156141 A1	30-08-2018	US 2019343769 A1 WO 2018156141 A1	14-11-2019 30-08-2018
WO 2018119067 A1	28-06-2018	TW 201840515 A WO 2018119067 A1	16-11-2018 28-06-2018
WO 2018213170 A1	22-11-2018	EP 3624759 A1 US 2018334642 A1 WO 2018213170 A1	25-03-2020 22-11-2018 22-11-2018
EP 3259988 A1	27-12-2017	NONE	

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C O 8 F 2/44 (2006.01)**C O 8 F 2/44****B****C O 8 L 101/00 (2006.01)****C O 8 L 101/00****C O 8 K 5/09 (2006.01)****C O 8 K 5/09**

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

ンマッセイ宛

(72)発明者

マリゴ、ミシェル

イギリス国 クリーブランド T S 2 3 1 L B, ビリンガム, ベラシスアヴェニュー, ピーオーボ
ックス 1, ジョンソンマッセイ宛

(72)発明者

メルシエ、ジーナ

アイルランド国 カントリー ウィックロー A 6 3 V R 9 4, デルガニー, プライオリー ロード
, ロックフィールド レーン

F ターム (参考)

4F213 AA44 AB04 AR11 WA25 WB01

4J002 AA001 EF096 FD206 GF00

4J011 AA05 AC04 PA29 PC02 PC08 QA03 QA12 QA22 TA10 UA01
WA07

4J100 AL62P AL63P AL66P AL67P BA07P BA39P BC54P FA03 FA27 JA00
JA01 JA50