

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7153570号

(P7153570)

(45)発行日 令和4年10月14日(2022.10.14)

(24)登録日 令和4年10月5日(2022.10.5)

(51)国際特許分類

F I

B 2 9 C 64/314 (2017.01)

B 2 9 C 64/314

B 2 9 C 64/112 (2017.01)

B 2 9 C 64/112

B 3 3 Y 70/10 (2020.01)

B 3 3 Y 70/10

請求項の数 10 (全35頁)

(21)出願番号	特願2018-567709(P2018-567709)	(73)特許権者	505005049
(86)(22)出願日	平成29年6月27日(2017.6.27)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65)公表番号	特表2019-519405(P2019-519405 A)		ズ カンパニー
(43)公表日	令和1年7月11日(2019.7.11)		アメリカ合衆国、ミネソタ州 5 5 1 3
(86)国際出願番号	PCT/US2017/039515		3 - 3 4 2 7 , セント ポール , ポスト
(87)国際公開番号	WO2018/005501		オフィス ボックス 3 3 4 2 7 , スリー
(87)国際公開日	平成30年1月4日(2018.1.4)	(74)代理人	エム センター
審査請求日	令和2年6月25日(2020.6.25)	(74)代理人	100130339
(31)優先権主張番号	62/356,871		弁理士 藤井 憲
(32)優先日	平成28年6月30日(2016.6.30)	(74)代理人	100110803
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		弁理士 赤澤 太朗
		(74)代理人	100135909
			弁理士 野村 和歌子
		(74)代理人	100133042
			弁理士 佃 誠玄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高粘度成分を含むプリント可能な組成物及びそれから3D物品を生成する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

3次元物体を造形する方法であって、

a) (a) 45 ~ 95 重量%の高粘度の重合性成分、(b) 5 ~ 50 重量%の仮の溶媒、及び(c) 0.1 ~ 5 重量%の重合開始剤を含み、ただし(a) ~ (c)の合計は100重量%を超えない、プリント可能な組成物を提供することと、

b) 前記プリント可能な組成物を選択的に硬化させて前記3次元物体の形状を表す物品を形成することと、

c) 前記物品から相当量の前記仮の溶媒を除去することと、及び

d) 任意に、ステップc)の前又は後に残存する未重合の重合性成分を硬化させることとを含む、

前記高粘度の重合性成分が、前記仮の溶媒と混合する前に、25で少なくとも20,000 cPの粘度を有し、及び

前記仮の溶媒が、少なくとも50の沸点を有し、かつ20で150.0 hPaより低い蒸気圧を有する、方法。

【請求項2】

相当量の前記仮の溶媒を除去することは、前記仮の溶媒の少なくとも60%、前記仮の溶媒の少なくとも90%、又は前記仮の溶媒の95%を除去することを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

10

20

相当量の前記仮の溶媒を除去することは、前記物品を 25 より高く 90 より低い温度で少なくとも 12 時間加熱することを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

相当量の前記仮の溶媒を除去することは、前記物品を少なくとも 12 時間水に浸漬し、前記物品を水から取り出し、前記物品を室温にて乾燥させることを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

付加製造に有用なプリント可能な組成物であって、

前記組成物の総重量に基づいて、(a) 25 で少なくとも 20,000 cP の粘度を有する 45 ~ 95 重量%の重合性成分と、(b) 2.0 ~ 5.0 重量%の仮の溶媒と、(c) 0.1 ~ 5 重量%の光重合開始剤と、(d) 0.001 ~ 1 重量%の重合禁止剤と、及び任意で (e) 0.01 ~ 1 重量%の吸収調整剤とを含み、ただし、前記 (a) ~ (e) の合計は 100 重量%を超えることはなく、

前記仮の溶媒が、少なくとも 50 の沸点を有し、かつ 20 で 150.0 hPa より低い蒸気圧を有する、プリント可能な組成物。

【請求項 6】

前記仮の溶媒は、前記プリント可能な組成物の総重量に基づいて 2.0 ~ 4.0 重量%を構成する、請求項 5 に記載のプリント可能な組成物。

【請求項 7】

前記仮の溶媒は、炭酸プロピレン、イソプロピルアルコール、メタノール、及びトリプロピレングリコールメチルエーテル、並びにこれらの組み合わせから成るグループから選択される、請求項 5 又は 6 に記載のプリント可能な組成物。

【請求項 8】

前記重合性成分は前記仮の溶媒と混合する前に 25 で少なくとも 30,000 cP かつ 300,000 cP 以下の粘度を有する、請求項 5 に記載のプリント可能な組成物。

【請求項 9】

前記重合性成分はポリ(メタ)アクリレートを含む、請求項 5 に記載のプリント可能な組成物。

【請求項 10】

前記重合性成分は 1 つ以上の多官能性ウレタン(メタ)アクリレートを含む、請求項 9 に記載のプリント可能な組成物。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

3次元物品を製造するための光造形法及びインクジェットプリンティングの使用は比較的長年にわたって知られており、これらのプロセスは一般に、いわゆる 3D プリンティングの方法として知られている。光造形技術では、交互に繰り返される連続した 2 つのステップを用いて液体の硬化性組成物から所望の 3D 物品を作り上げる。第 1 のステップでは、液体の硬化性組成物の層であって、片側の境界がその組成物の表面である層を、形成される成形物品のその層の頂部での所望の断面積に対応する表面領域内で適切な放射を用いて硬化させ、第 2 のステップでは、硬化した層を液体の硬化性組成物の新しい層で覆い、この連続するステップを、所望の形状のいわゆる素地 (green body) が完成するまで繰り返す。この素地は、一般にはまだ完全に硬化しておらず、通常は後硬化を施される。硬化直後の素地の機械的強度は生強度としても知られ、プリントされた物品のその後の処理に関連する。

【0002】

他の 3D プリンティング技術は、プリントヘッドを通して液体として噴射されるインクを使用して、様々な 3次元物品を形成する。運転中、プリントヘッドは硬化性フォトリマを 1 層ずつ堆積させてもよい。いくつかのジェットプリンタは、ポリマーを支持材料又は結合剤と共に堆積させる。いくつかの例では、構築材料は室温で固体であり、噴射温

10

20

30

40

50

度に上昇すると液体に変化する。他の例では、構築材料は室温で液体である。

【 0 0 0 3 】

3 D プリンティング向けの特に魅力的な機会は、歯列矯正用の透明トレイアライナの直接形成である。これらのトレイは、アライナ及びポリマー又はシェル装具としても知られ、連なって提供され、歯を、漸増的な段階を経て所望の目標配置に向けて徐々に動かすために、継続的に装着されるように意図される。透明なトレイ型アライナのいくつかのタイプは、患者の歯列弓の各歯を受容する歯の形の受け部の列を有し、この受け部は、ポリマー材料の弾力特性によって各歯を所望の目標位置に向けて漸増的に動くように促すために、装具ごとに少しずつ異なる位置に方向付けされる。透明トレイアライナ及びその他の弾性装具を製造するために、様々な方法がこれまでに提案されてきた。通常、前述した光造形法などの付加製造方法を使用して、それぞれの歯列弓についてポジティブ型 (positive) の歯列弓モデルを製作する。続いて、各歯列弓モデルの上にポリマー材料のシートを置き、熱、圧力及び/又は負圧を加えて、各モデル歯列弓のモデル歯に適合するように形成する。形成されたシートを洗浄し、必要に応じてトリミングし、得られた歯列弓形状の装具を、所望の数の他の装具と共に治療専門家に発送する。

10

【 0 0 0 4 】

3 D プリンティングによって直接形成されるアライナ又は他の弾性装具によって、歯列弓の金型をプリントしてから更に装具を熱形成する必要がなくなるであろう。更に、新たなアライナ設計が可能となり、治療計画の自由度が増すであろう。透明トレイアライナ及び他の弾性歯列矯正装具を直接プリントする例示的な方法が、国際出願 P C T / U S 2 0 1 5 / 0 6 8 0 5 4 (R a b y ら)、P C T / U S 2 0 1 6 / 0 2 1 2 3 9 (C i n a d e r ら)、P C T / U S 2 0 1 6 / 0 2 1 5 8 3 (C i n a d e r ら)、並びに米国公開番号 2 0 1 1 / 0 0 9 1 8 3 2 (K i m ら) 及び U S 2 0 1 3 / 0 0 9 5 4 4 6 (K i t c h i n g) に明記されている。

20

【 0 0 0 5 】

しかし、既存のプリント可能な樹脂は、アライナなどの弾性口腔装具のためには、過度に碎けやすい (すなわち、小さい伸び、短鎖架橋結合、熱硬化性組成物、高いガラス転移温度)。そのような樹脂を使ってプリントされたアライナ又は他の装具は治療中に患者の口内で容易に破断して、露出した組織を摩擦又は穿刺するか、飲み込まれることのある材料片を作り出す可能性がある。こうした破砕は少なくとも治療を中断させ、また、患者に健康に関する重大な影響を与える可能性もある。既存の樹脂の碎けやすい性質は、プリント可能樹脂内で架橋が少なく、伸びの大きい重合性成分 (例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート) を使用することによって矯正することはできるが、そのような樹脂は水に浸されたときに強度を失いやすく、この問題は人の口内などの湿度の高い環境によって悪化する。

30

【 0 0 0 6 】

よって、3 D プリンティング法を使用した弾性装具の形成に適合し、それにふさわしい、硬化性で液体の樹脂組成物の必要性が存在する。好ましくは、3 D プリンティング工程で使用される硬化性で液体の樹脂組成物は、素地と最終的な硬化後の物品の両方で、低粘度、適切な硬化速度及び、優れた機械的特性を有する。

40

【 0 0 0 7 】

本開示は、それ以外の場合には3 D プリンティング工程、特に光造形法で主要な重合性成分の役割を果たすには適さない高粘度の重合性成分を含む、プリント可能な組成物を提供する。高粘度の樹脂では、通常、例えば光造形工程の再塗布ステップが、より困難で時間のかかるものになる。更に、高粘度の硬化性樹脂で作られた硬化後の3次元物品は、光造形工程が終了した後に「素地」パーツから抜き取ることが、より難しくなる可能性がある。加えて、樹脂の粘度を下げるために高い温度を使用することは、3 D プリンティング設備の制限又は不十分な工程制御に起因して、一般的に3 D プリンティング工程には適さない。高粘度樹脂と混合する除去可能な仮の溶媒のレベルを上げることによって、樹脂のプリント適性を犠牲にすることなく、硬化後の物品において重合性成分の材料特性を維持

50

することができる。更に、本開示のプリント可能な組成物から製作された物品は、水又は唾液の存在下で明らかに膨張しない。したがって、本開示のプリント可能な組成物は、弾性口腔治療装具を形成するために特に有用であり、これには透明トレイライナが含まれる。

【0008】

一態様では、本開示は3次元物品を造形する方法を提供し、この方法は、a)高粘度の重合性成分、仮の溶媒、及び重合開始剤を含むプリント可能な組成物を提供することと、b)プリント可能な組成物を選択的に硬化させて3次元物体の形状を表す物品を形成することと、c)物品から相当量の仮の溶媒を除去することと、及びd)任意に、ステップc)の前又は後に残存する未重合の重合性成分を硬化させることとを含む。

10

【0009】

別の態様では、本開示は付加製造に有用なプリント可能な組成物を提供し、この組成物は、組成物の総重量に基づいて、(a)25で少なくとも20,000cPの粘度を有する45~95重量%の重合性成分と、(b)5~50重量%の仮の溶媒と、(c)0.1~5重量%の光重合開始剤と、(d)0.001~1重量%の重合禁止剤と、及び任意で(e)0.01~1重量%の吸収調整剤とを含む。

【0010】

別の態様では、本開示は、液槽と、液槽内のプリント可能な組成物とを含む光造形装置を提供し、プリント可能な組成物は、組成物の総重量に基づいて、

(a)25で少なくとも20,000cPの粘度を有する45~95重量%の重合性成分と、(b)5~50重量%の仮の溶媒と、(c)0.1~5重量%の光重合開始剤と、(d)0.001~1重量%の重合禁止剤と、及び任意で(e)0.01~1重量%の吸収調整剤とを含む。

20

【0011】

本明細書で使用されるとき、「硬質化可能」という用語は、例えば、加熱して溶媒を除去することや、加熱して重合、化学的架橋、放射線誘起重合若しくは架橋を生じさせることなどにより、硬化又は凝固され得る材料を指す。

【0012】

本明細書で使用されるとき、「硬化」とは、例えば、熱、光、放射線、電子ビーム、マイクロ波、化学反応、又はこれらの組み合わせなどの何らかの機構による組成物の硬質化又は部分的硬質化を意味する。

30

【0013】

本明細書で使用されるとき、「硬化した」は、硬化によって硬質化又は部分的硬質化されている(例えば、重合又は架橋)材料又は組成物を指す。

【0014】

本明細書で使用されるとき、「(メタ)アクリレート」という用語は、アクリレート、メタクリレート、又はこれらの組み合わせの略記であり、「(メタ)アクリル」は、アクリル、メタクリル、又はこれらの組み合わせの略記である。本明細書で使用されるとき、「(メタ)アクリレート官能性化合物」は、とりわけ(メタ)アクリレート部分を含む化合物である。

40

【0015】

本明細書で使用されるとき、「プリント可能」とは、硬質化可能な組成物が、重合(すなわち、硬質化)の前に、例えば光造形法(SLA)液槽重合工程及びインクジェット3Dプリンティングなどに向けたものを含む、1つ以上の3Dプリンティングシステムの要件及びパラメータにふさわしい粘度プロファイルを有することを意味する。

【0016】

本明細書で使用されるとき、「プリント」及び「プリンティング」は、液槽重合(光造形法及びデジタル光処理など)及びインクジェット3Dプリンティングを含む、3Dプリンティングの文脈で意味をもち、液体の硬化性組成物から3次元物品を造形する工程である。

50

【 0 0 1 7 】

本明細書で使用されるとき、「樹脂」は、硬化可能でプリント可能な組成物の中に存在する全ての重合性成分（モノマー、オリゴマー及び／又はポリマー）を含有する。樹脂は、ただ1つの重合性成分化合物を含有してもよいし、又は異なる重合性化合物の混合物を含有してもよい。

【 0 0 1 8 】

本明細書で使用する場合、「近心側」は、患者の湾曲した歯列弓の中心に向かう方向を意味し、「遠心側」は、患者の湾曲した歯列弓の中心から離れる方向を意味し、「咬合側」は、患者の歯の外側先端部に向かう方向を意味し、「歯肉側」は、患者の歯茎又は歯肉に向かう方向を意味し、「顔面側」は、患者の唇又は頬に向かう方向を意味し、「舌側」は、患者の舌に向かう方向を意味する。

10

【 0 0 1 9 】

「好ましい」及び「好ましくは」という言葉は、一定の状況下で一定の利益を提供できる、本開示の実施形態を指す。しかし、他の実施形態もまた、同じ又は他の状況において好ましい場合がある。更には、1つ以上の好ましい実施形態の記載は、他の実施形態が有用ではないことを示唆するものではなく、本開示の範囲から他の実施形態を排除することを意図するものではない。

【 0 0 2 0 】

本出願では、「a」、「an」、及び「the」等の用語は、単数の実体のみを指すことを意図するものではなく、例示のために具体例の使用が可能な、一般分類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つの」と互換的に使用される。列举が後続する「～のうちの少なくとも1つ（at least one of）」及び「～のうちの少なくとも1つを含む（comprises at least one of）」という語句は、列举内の項目のうちのいずれか1つ、及び、列举内の2つ以上の項目のいずれかの組み合わせを指す。

20

【 0 0 2 1 】

本明細書で使用する場合、用語「又は」は、内容がそうでない旨を特に明示しない限り、概して「及び／又は」を含む通常の意味で使用される。

【 0 0 2 2 】

用語「及び／又は」は、列举された要素のうちの1つ若しくは全て、又は列举された要素のうちの任意の2つ以上の組み合わせを意味する。

30

【 0 0 2 3 】

また、本明細書においては、全ての数は「約」という用語で修飾されるものと想定され、好ましくは「厳密に」という用語で修飾されると想定される。本明細書で、測定量に関して使用する場合、用語「約」は、当業者が測定を行い、測定の目的にふさわしい程度の注意を払ったこと、及び使用された測定機器の精度によって予想されるであろう、測定量のばらつきを指す。

【 0 0 2 4 】

また、本明細書では、端点による数値範囲の記載は、その範囲内に包含される全ての数及びその端点を含む（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5などを含む）。

40

【 0 0 2 5 】

特性又は属性に対する修飾語として本明細書で使用する場合、用語「概して」とは、特に定めのない限り、その特性又は属性が、当業者によって容易に認識されるものであるが、絶対的な精度又は完全な一致を必要とするものではないこと（例えば、定量化可能な特性に関しては、+/-20%の範囲内）を意味する。用語「実質的に」とは、特に定めのない限り、高い近似度（例えば、定量化可能な特性に関しては、+/-10%の範囲内）を意味するが、この場合もまた、絶対的な精度又は完全な一致を必要とするものではない。同一、等しい、均一な、一定の、厳密に、などの用語は、絶対的な精度又は完全な一致を必要とするものではなく、特定の状況に適用可能な、通常の許容誤差又は計測誤差の範囲内にあるものと理解される。

50

【 0 0 2 6 】

本開示の上記の概要は、開示される各々の実施形態、又は本開示の全ての実装形態を説明することを目的としたものではない。以下の説明は、例示的な実施形態をより具体的に例示する。本出願を通していくつかの箇所において、例を列挙することによって指針が示されるが、それらの例は様々な組み合わせで使用することができる。いずれの場合にも、記載された列挙は、代表的な群としての役割のみを果たすものであり、排他的な列挙として解釈されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 7 】

【図 1】本明細書で開示されるプリント可能な組成物を使用して物品を構築する工程のフローチャートである。

10

【図 2】光造形装置の概略図である。

【図 3】インクジェット 3 D プリンタの概略図である。

【図 4】本開示の一実施形態による 3 D プリントされた透明トレイアライナの等角図である。

【図 5】本開示によって 3 D プリントされた歯科矯正装具を製造する工程のフローチャートである。

【 0 0 2 8 】

上記で特定された図は、本開示のいくつかの実施形態を記載するものであるが、本明細書で言及されるとおり、他の実施形態もまた企図される。全ての場合において、本開示は、限定ではなく、代表例の提示によって、本発明を提示する。当業者によって多数の他の改変及び実施形態が考案され得、それらは、本発明の原理の範囲内及び趣旨内に含まれることを理解されたい。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 9 】

本開示のプリント可能な組成物は、3 D プリンティング技術で一般的に使用される、より低濃度の主要な重合性成分において通常見られる、高粘度の重合性成分を含む。高粘度樹脂と混合する除去可能な仮の溶媒のレベルを上げることによって、樹脂のプリント適性を犠牲にすることなく、硬化後の本体においてこの高粘度の重合性成分の材料特性を維持することができる。

30

【 0 0 3 0 】

本開示は、硬質化可能でプリント可能な組成物を提供し、この組成物は通常、組成物の総重量に基づいて、(a) 4 5 ~ 9 5 重量%の重合性成分と、(b) 5 ~ 5 0 重量%の仮の溶媒と、(c) 0 . 1 ~ 5 重量%の光重合開始剤と、(d) 0 . 0 0 1 ~ 1 重量%の重合禁止剤と、及び任意で(e) 0 . 0 1 ~ 1 重量%の吸収調整剤とを含む。

【 0 0 3 1 】

重合性成分

本開示のプリント可能な組成物は、少なくとも 1 つの重合性成分を含む。本明細書で参照する目的では、「重合性成分」は、プリントされた 3 D 物品を提供するために硬化することのできる、硬質化可能成分を含む。例えば、いくつかの実施形態では、硬質化は、重合又は架橋結合反応を開始するために十分なエネルギーを有する電磁放射線を照射することを含む。例えば、いくつかの実施形態では、紫外線 (U V) 放射を使用することができる。

40

【 0 0 3 2 】

好適な重合性成分は、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和結合を含有し、付加重合を経ることができる。このようなフリーラジカル重合性材料は、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリル酸エチル、イソプロピルメタクリレート、n - アクリル酸ヘキシル、ステアリルアクリレート、アリルアクリレート、グリセロールジアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (H E M A) と 2 , 2 , 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート (T M D I) との反応生成物である U D M A (例えば、R o h m P

50

1 e x 6 6 6 1 - 0 などの異性体の混合物) と呼ばれるジウレタンジメタクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3 - プロパンジオールジアクリレート、1, 3 - プロパンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 2, 4 - ブタントリオールトリメタクリレート、1, 4 - シクロヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ソルビトールヘキサクリレート、ビス[1 - (2 - アクリルオキシ)] - p - エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1 - (3 - アクリルオキシ - 2 - ヒドロキシ)] - p - プロポキシフェニルジメチルメタン、及びトリスヒドロキシエチル - イソシアヌレートトリメタクリレートなどのモノ、ジ、又はポリアクリレート及びメタクリレートと、分子量 200 ~ 500 のポリエチレングリコール、米国特許第 4652274 号 (Boettcher ら) に記載のものなどのアクリレート化モノマー共重合性混合物、及び、米国特許第 4642126 号 (Zador ら) に記載のものなどのアクリレート化オリゴマーのビス - アクリレート及びビス - メタクリレートと、スチレン、ジアリルフタレート、ジビニルスクシネート、ジビニルアジパート、及びジビニルフタレートなどのビニル化合物と、欧州特許出願公開第 2008636 号 (Hecht ら) に記載のものなどの、ウレタン、尿素、又はアミド基を含む多官能性 (メタ) アクリレートと、を含む。重合性成分は、シリコンアクリレートオリゴマー、エポキシ (メタ) アクリレートオリゴマー、ポリエステル (メタ) アクリレートオリゴマー又は塩素化ポリエステル (メタ) アクリレート、アリル系オリゴマー及び (メタ) アクリルオリゴマーを更に含んでもよい。所望により、これらのフリーラジカル重合性材料の 2 つ以上の混合物を使用することができる。

【0033】

重合性成分は、好ましくは 1 つ以上のポリ (メタ) アクリレートを含み、例えば、ジ、トリ、テトラ又はペンタ官能性のモノマー又はオリゴマーの脂肪族、脂環式又は芳香族のアクリレート又はメタクリレートなどである。現在好ましい実装形態では、重合性成分は高粘度ポリ (メタ) アクリレートを含む。プリント可能な組成物に使用するための好ましいポリ (メタ) アクリレートは、室温では流動性でなく、25 で 20, 000 cP より高い粘度を有する。本明細書で使用されるとき、「流動性である」とは、室温 (例えば、20 ~ 25) において重合性成分が自重で変形又は流動することを意味する。本明細書に記載されるいくつかの実施形態では、ウレタン (メタ) アクリレート又は他のポリ (メタ) アクリレートは、下記の例で述べるように、ASTM D4287 に従う様式で測定したときに、約 25 で約 20, 000 cP ~ 300, 000 cP の範囲の粘度を有する。

【0034】

例えば、重合性成分は、多官能性ウレタンアクリレート又はウレタンメタクリレートを含むことができる。これらのウレタン (メタ) アクリレートは当業者に知られており、例えば、ヒドロキシル基末端ポリウレタンとアクリル酸若しくはメタクリル酸を反応させるか、又は、イソシアネート末端プレポリマーとヒドロキシアシル (メタ) アクリレートを反応させてウレタン (メタ) アクリレートを得ることによって調製することができる。好適な工程が、とりわけ、米国特許第 8329776 号 (Hecht ら) 及び 9295617 号 (Cub ら) に開示されている。好適なウレタンメタクリレートは、PEGDMA (約 400 の分子量を有するポリエチレングリコールジメタクリレート)、脂肪族ウレタンメタクリレート、脂肪族ポリエステルウレタンメタクリレート、脂肪族ポリエステルトリウレタンアクリレートを含むことができる。

【0035】

分子内に 2 つ以上の (メタ) アクリレート基を有する好適な脂肪族ポリ (メタ) アクリレートの例は、ヘキサン - 2, 4, 6 - トリオールのトリアクリレート及びトリメタクリレート、グリセロール又は 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、エトキシ化又はプロポキシ化グリセロール又は 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、並びに、例えば上記トリオールのトリグリシジルエーテルなどのトリエポキシド化合物を (メタ) アクリレー

トと反応させて得られる、ヒドロキシル含有トリ（メタ）アクリレートなどである。更に、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ビストリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリアクリレート若しくはメタクリレート、又はジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート若しくはメタクリレートを使用することも可能である。

【0036】

フリーラジカル重合性化合物の別の好適なクラスには、芳香族ジ（メタ）アクリレート化合物及び3官能以上の（メタ）アクリレート化合物が含まれる。3官能以上のメタ（アクリレート）は、トリ、テトラ又はペンタ官能性のモノマー又はオリゴマーの脂肪族、脂環式又は芳香族のアクリレート又はメタクリレートであることができる。

10

【0037】

分子内に2つ以上の（メタ）アクリレート基を有する好適な脂肪族トリ、テトラ、及びペンタアクリレートの例は、ヘキサン-2,4,6-トリオールのアクリレート及びトリメタクリレート、グリセロール又は1,1,1-トリメチロールプロパン、エトキシル化又はプロポキシ化グリセロール又は1,1,1-トリメチロールプロパン、並びに、例えば上記トリオールのアクリレートなどのトリエポキシ化合物を（メタ）アクリル酸と反応させて得られる、ヒドロキシル含有トリ（メタ）アクリレートなどである。更に、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ビストリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリアクリレート若しくはメタクリレート、又はジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート若しくはメタクリレートを使用することも可能である。いくつかの実施形態では、トリ（メタ）アクリレートは、1,1-トリメチロールプロパントリアクリレート若しくはメタクリレート、エトキシル化若しくはプロポキシ化1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレート若しくはメタクリレート、エトキシル化若しくはプロポキシ化グリセロールトリアクリレート、ペンタエチルトリオールモノヒドロキシトリアクリレート若しくはメタクリレート、又は、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレートを含む。

20

【0038】

好適な芳香族トリ（メタ）アクリレートの更なる例は、3つの水酸基を含むトリヒドロキシベンゼンとフェノール又はクレゾールノボラックのアクリレートと、（メタ）アクリル酸との反応生成物である。

30

【0039】

いくつかの事例では、重合性成分は、脂肪族、脂環式又は芳香族ジオールのジアクリレート及び/又はジメタクリレートを含み、これには、1,3-若しくは1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、エトキシル化若しくはプロポキシ化ネオペンチルグリコール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、2,2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン若しくはビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）メタン、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、エトキシル化若しくはプロポキシ化ビスフェノールA、エトキシル化若しくはプロポキシ化ビスフェノールF、又は、エトキシル化若しくはプロポキシ化ビスフェノールSを含む。

40

【0040】

いくつかの事例では、本明細書に記載のプリント可能な重合性成分は、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート又はビス（トリメチロールプロパン）テトラアクリレートなどの1つ以上の高官能性のアクリレート又はメタクリレートを含む。

【0041】

特に好適な、高官能性の（メタ）アクリレート化合物の1つはExothane 108であり、これはEsschem Europe LTD (Seaham, UK) から入手

50

可能な二官能ウレタンアクリレートで、38,000のcP粘度を有する。別の好適な高官能性の(メタ)アクリレート化合物はExothane 10で、粘度は70,000cPである。更に別の好適な高官能性アクリレート化合物はCN9005であり、これはSartomer Arkema(Extol, Pa)から入手可能な脂肪族ウレタンオリゴマーで、60で9,100cP、25で232,000cPの粘度を有する。更に別の好適な高官能性アクリレート化合物はCN9009であり、これはSartomer Arkema(Extol, Pa)から入手可能な脂肪族ウレタンオリゴマーで、60で3,000cPの粘度を有する。

【0042】

ポリ(メタ)アクリレート重合性成分は通常、プリント可能な組成物の中に、プリント可能な組成物の総重量に基づき約45重量%以上、約50重量%以上、約60重量%以上、又は約70重量%以上の量で存在する。

10

【0043】

ポリ(メタ)アクリレート重合性成分の量は通常、組成物の総重量に基づき約95重量%まで、又は約90重量%まで、又は約85重量%までである。

【0044】

通常、重合性成分は、プリント可能な材料の組成物全体の重量の約45%~約95%、より好ましくは約60%~約95%を構成する。

【0045】

仮の溶媒

20

重合性成分の粘度は、非反応性の溶媒の中で成分を希釈することにより大幅に低下させることができる。本明細書で使用されるとき、「非反応性の溶媒」は、プリント可能な樹脂に重合しない溶媒である(例えば、ポリ(メタ)アクリレート、重合開始剤、及び、任意で充填剤などの他の添加剤)。溶媒は非反応性なので、例えば高粘度の重合性成分樹脂の材料特性に有害な影響を及ぼすことなく、下記に説明する方法に従って、プリントされた物品から抜き取ることができる。したがって、本開示で有用な溶媒を、本明細書では仮の溶媒と称する。

【0046】

仮の溶媒は、通常、沸点が50以上の有機溶媒である。多くの場合、沸点は、100以上、200以上、かつ、通常は300以下である。好適な仮の溶媒は、通常、常温(20~25)で不揮発性で、20で約15.0hPaより低く(好ましくは、20で約15.0hPaより低い)、より好ましくは20で約1.5hPaより低く、最も好ましくは20で約0.15hPaより低い蒸気圧を有する。上記の特性を示す仮の溶媒は通常、プリント工程中はプリント可能な組成物の中に高温下でも保持可能でありながら、プリントされた物品からは真空蒸発などの従来技術を使用して除去することができる。

30

【0047】

現在好ましい実装形態では、仮の溶媒は、炭酸プロピレン、メタノール、イソプロピルアルコール、及びトリプロピレングリコールメチルエーテル(TPM)のうちの1つ以上、及びそれらの混合物を含むことができる。現在好ましい状況においては、溶媒は炭酸プロピレンである。

40

【0048】

仮の溶媒は通常、プリント可能な組成物の中に、プリント可能な組成物の総重量に基づいて、約5重量%以上、約10重量%以上、又は約20重量%以上の量で存在する。

【0049】

仮の溶媒の量は通常、プリント可能な組成物の総重量に基づいて、約30重量%まで、約30重量%まで、40重量%まで、又は約50重量%までである。

【0050】

通常、仮の溶媒は、プリント可能な組成物全体の重量に基づき、重量の約10%~約40%、より好ましくは約15%~約30%を構成する。一定の条件下では、仮の溶媒を5

50

～ 10 重量%未満を有するプリント可能な組成物は 3D プリンティングに適した粘度を有さないことがあり、その場合は、重合性成分の粘度が適切に低減されていない。逆に、仮の溶媒を 40～50 重量%を超えて含むプリント可能な組成物では、一定の条件下で、素地の生強度が不十分になる可能性があり、プリントされた物品から仮の溶媒を適切に除去することが困難になることがある。

【0051】

添加剤

本明細書に記載のプリント可能な組成物は、いくつかの例では 1 つ以上の添加剤を更に含み、それらは、光開始剤、禁止剤、安定剤、増感剤、吸収調整剤、充填剤及びそれらの組み合わせからなるグループから選択される 1 つ以上の添加剤などである。例えば、いくつかの実施形態では、プリント可能な組成物は、1 つ以上の光開始剤を更に含む。好適な例示的光開始剤は商品名 IRGACURE 及び DAROCUR で BASF (Ludwigshafen, Germany) から入手可能なもので、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (IRGACURE 184)、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン (IRGACURE 651)、ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド (IRGACURE 819)、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (IRGACURE 2959)、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) ブタノン (IRGACURE 369)、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン (IRGACURE 907)、オリゴ [2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル) フェニル] プロパン] ESACURE ONE (Lamberti S.p.A., Gallarate, Italy)、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン (DAROCUR 1173)、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド (IRGACURE TPO)、及び 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンエート (IRGACURE TPO-L) を含む。更なる好適な光開始剤には、例えば、ベンジルジメチルケタール、2 - メチル - 2 - ヒドロキシプロピオフェノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アニソインメチルエーテル、芳香族塩化スルホニル、光活性オキシム、及びこれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

【0052】

光開始剤は、本明細書に記載のプリント可能な組成物の中に、3D プリンタの特定の制約に従うどのような量でも存在することができる。いくつかの実施形態では、光開始剤は、プリント可能な組成物の総重量に基づき、約 5 重量%までの量でプリント可能な組成物の中に存在する。いくつかの事例では、光開始剤は、プリント可能な組成物の総重量に基づき、約 0.1～5 重量%の量で存在する。

【0053】

本開示の別の実施形態では、重合開始剤の系は、プリントされた素地の硬化を補助するために任意で熱開始剤を含んでもよい。好適な熱開始剤には、有機過酸化物 (例えば、過酸化ベンゾイル)、アゾ化合物、キノン、ニトロソ化合物、ハロゲン化アシル、ヒドラゾン、メルカプト化合物、ピリリウム化合物、イミダゾール、クロロトリアジン、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ジケトン、フェノン、及びこれらの混合物が含まれる。好適な熱開始剤の例は、アゾ化合物熱開始剤の Vazo 52、Vazo 64、及び Vazo 67 で、これらは全て DuPont から入手可能である。特に適切な熱開始剤には、過酸化ベンゾイル、ジクミルペルオキシド、及び、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) が含まれる。熱開始剤を使用する場合は、組成物の総重量に基づき、約 0.01～2.5 重量%の量で存在する。特定の実装形態では、光開始剤は、高温下で熱開始剤として働くこともできる。

【0054】

加えて、本明細書に記載のプリント可能材料の組成物は、1 つ以上の増感剤を更に含ん

で、これもまた存在してもよい1つ以上の光開始剤の有効性を増加させることもできる。いくつかの実施形態では、増感剤は、イソプロピルチオキサントン（ITX）又は2-クロロチオキサントン（CTX）を含む。他の増感剤もまた使用されてもよい。プリント可能な組成物の中で使用する場合、増感剤は、プリント可能な組成物の総重量に基づいて、約0.01重量%又は約1重量%の範囲の量で存在することができる。

【0055】

本明細書に記載のプリント可能な組成物はまた、1つ以上の重合禁止剤又は安定剤を含むことができる。重合禁止剤は、組成物に更なる熱安定性を加えるために組成物に添加することができる。いくつかの例では、安定剤は1つ以上の抗酸化剤を含む。本開示の目的に反さない酸化防止剤は、いずれも使用してよい。例えば、いくつかの実施形態では、好適な抗酸化剤は様々なアリール化合物を含み、これにはブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）が含まれ、これは、本明細書に記載の実施形態で重合禁止剤としてもまた使用することができる。加えて、又は代替として、重合禁止剤は、メトキシヒドロキノン（MEHQ）を含む。

【0056】

いくつかの実施形態では、重合禁止剤を使用する場合は、プリント可能な組成物の総重量に基づいて、約0.001～2重量%又は約0.01～1重量%の量で存在する。更に、安定剤を使用する場合は、本明細書に記載のプリント可能な組成物の中に、プリント可能な組成物の総重量に基づいて、約0.1～5重量%、約0.5～4重量%、又は約1～3重量%の量で存在する。

【0057】

本明細書に記載のプリント可能な組成物はまた、化学線の貫入深さを制御するために、1つ以上の吸収調整剤（例えば、染料、光学的光沢剤、顔料、微粒子充填剤など）を含むことができる。特に好適な吸収調整剤の1つはTinopal OBで、BASF Corporation（Florham Park, NJ）から入手可能なベンゾオキサゾール、2,2'-(2,5-チオフェンジイル)ビス[5-(1,1-ジメチルエチル)]である。吸収調整剤を使用する場合は、プリント可能な組成物の総重量に基づいて、約0.01～5重量%、約0.1～3重量%又は約0.1～1重量%の量で存在する。

【0058】

プリント可能な組成物は充填剤を含んでもよく、これにはナノスケールの充填剤を含む。適切な充填剤の例は自然発生又は合成の材料で、石英（すなわち、シリカ、SiO₂）と、窒化物（例えば、窒化ケイ素）と、例えばZr、Sr、Ce、Sb、Sn、Ba、Zn、及びAlから得られたガラス及び充填剤と、長石と、ホウケイ酸塩ガラスと、カオリン（陶土）と、タルクと、ジルコニアと、チタニアと、サブミクロンシリカ粒子（例えば商標名AEROSILで入手可能なものなどの発熱性シリカで、Degussa Corp.（Akron, OH）の「OX50」、「130」、「150」及び「200」シリカと、Cabot Corp.（Tuscola, IL）のCAB-O-SIL M5及びTS-720シリカを含む）とを含むが、これらに限定されない。国際公開第WO09/045752号（Kalgutkarら）に開示されるものなどの、ポリマー材料から製造される有機充填剤もまた可能である。

【0059】

組成物は、繊維強化材並びに、染料、顔料及び色素染料等の着色剤を更にも含む。好適な繊維強化材の例には、PGAマイクロフィブリル、コラーゲンマイクロフィブリル、及び米国特許第6183593号（Narangら）に記載されるその他のものが含まれる。米国特許第5981621号（Clarkら）に記載される好適な着色剤の例には、1-ヒドロキシ-4-[4-メチルフェニルアミノ]-9,10-アントラセンジオン（FD&C紫色2号）、6-ヒドロキシ-5-[(4-スルホフェニル)オキソ]-2-ナフタレンスルホン酸の二ナトリウム塩（FD&C黄色6号）、9-(o-カルボキシフェニル)-6-ヒドロキシ-2,4,5,7-テトラヨード-3H-キサンテン-3-オン、二ナトリウム塩、一水和物（FD&C赤色3号）などが含まれる。

【 0 0 6 0 】

有用な顔料の非限定的な例には、酸化チタン、リン酸亜鉛、硫化亜鉛、酸化亜鉛及びリトボンなどの白色顔料と、酸化鉄（栗色、赤色、明るい赤色）、鉄／クロム酸化物、硫セレン化カドミウム及び水銀カドミウム（栗色、赤色、橙色）などの赤色及び赤橙色顔料と、ウルトラマリン（青色、ピンク色及び紫色）、クロム錫（ピンク色）、マンガン（紫色）、コバルト（紫色）と、チタン酸バリウム、硫化カドミウム（黄色）、クロム（橙色、黄色）、モリブデン酸塩（橙色）、クロム酸亜鉛（黄色）、チタン酸ニッケル（黄色）、酸化鉄（黄色）、ニッケルタングステンチタン、亜鉛フェライト及びチタン酸クロムなどの橙色、黄色及びパフ色の顔料と、酸化鉄（パフ色、褐色）、酸化マンガン／酸化アンチモン／酸化チタン、チタン酸マンガン、天然シエナ（アンバー色）、チタンタングステンマンガンなどの茶色顔料と、アルミン酸クロム（青色）、クロムコバルトアルミナ（ターコイズ色）、アイアンブルー（青色）、マンガン（青色）、クロム及びクロム酸化物（緑色）及びチタングリーンなどのなどの青緑色顔料と、酸化鉄ブラック及びカーボンブラックなどの黒色顔料とを含む。硬化した組成物で所望の色調を実現するために、顔料の組み合わせが一般に使用される。

10

【 0 0 6 1 】

プリントされた組成物を不可視光下で見えるようにするときに、蛍光染料及び顔料の使用が有用な場合もある。特に有用な炭化水素系可溶性蛍光染料の1つに、2, 5 - ビス（5 - t e r t - プチル - 2 - ベンゾオキザゾリル）1チオフェンがある。また、ローダミン等の蛍光染料をカチオン性ポリマーに結合させ、樹脂の一部として組み込んでもよい。

20

【 0 0 6 2 】

望ましい場合は、本発明の組成物は他の添加剤を含有してもよく、それらは、指示薬、促進剤、界面活性剤、湿潤剤、酸化防止剤、酒石酸、キレート化剤、緩衝剤、及び当業者に明らかであろう他の類似成分などである。界面活性剤、例えば、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、及びそれらの組み合わせを、必要に応じて組成物に使用してもよい。有用な界面活性剤には、非重合性及び重合性の界面活性剤が挙げられる。加えて、医薬又は他の治療用物質を、プリントされた組成物に任意で添加することができる。その例には、フッ化物供給源、増白剤類、抗カリエス剤類（例えば、キシリトール）、無機成分補給剤類（例えば、リン酸カルシウム化合物、並びにその他のカルシウム供給源及びホスフェート供給源）、酵素類、気分転換剤類、麻酔剤類、凝固剤類、酸中和剤類、化学療法剤類、免疫反応調整剤類、チキソトロップ類、ポリオール類、抗炎症剤類、抗菌剤類、抗カビ剤類、口内乾燥処理剤、減感剤類、など、多くの場合、歯科用組成物にて使用されるタイプのものが含まれるが、これらに限定されない。

30

【 0 0 6 3 】

上記の添加剤のうちの任意のもの組み合わせもまた、利用され得る。当業者であれば、所望される結果を達成するために、過度な実験を行うことなく、そのような添加剤のいずれかを選び、その量を選択することができる。

【 0 0 6 4 】

本明細書に記載のプリント可能な組成物材料はまた、未硬化の素地として、また、硬化後の3D物品として、種々の望ましい特性を示すことができる。プリント可能な組成物は、未硬化の時点では、1つ以上の3Dプリンティングシステムの要件及びパラメータに従う粘度プロファイルを有する。いくつかの例では、本明細書に記載のプリント可能な組成物は、未硬化時に、下記の例で述べるように、ASTM D 4 2 8 7に従う様式で測定したときに、25 で約0.1 ~ 15, 000 cP、約100 ~ 5, 000 cP、又は約200 ~ 3, 000 cPの動的粘度を示す。いくつかの事例では、本明細書に記載のプリント可能な組成物は、未硬化時に、ASTM D 4 2 8 7に従う様式で測定したときに、約100 cPより低いか約1, 000 cPより高い動的粘度を示す。一定のインクジェットプリント可能な組成物では、未硬化時の動的粘度は、噴射温度において、約10 cPと約30 cPの間であることができる。

40

【 0 0 6 5 】

50

加えて、本明細書に記載のプリント可能な組成物は、3Dプリンティングシステムで遭遇する噴射温度では、流体であることができる。更に、いくつかの実施形態では、プリント可能な組成物は、3次元プリントされた物品又は物体の製作中に表面上に堆積されると、凝固する。あるいは、他の例では、プリント可能な組成物は、表面上に堆積したとき、ほぼ流体のままである。いくつかの実施形態では、プリント可能な組成物の凝固は、プリント可能な組成物又はプリント可能な組成物の構成成分の相変化を通して発生する。相変化には、液体から固体への相変化又は液体から半固体への相変化を含むことができる。更に、いくつかの例では、プリント可能な組成物の凝固は、低粘度状態から高粘度状態への粘度の上昇などの、プリント可能な組成物の粘度の上昇を含む。

【0066】

10

更に、硬化した状態の本明細書中に記載のプリント可能な組成物は、いくつかの実施形態では、1つ以上の所望の特性を示すことができる。「硬化した」状態のプリント可能な組成物は、少なくとも部分的に重合及び/又は架橋結合されている重合性成分を含むプリント可能な組成物を含むことができる。例えば、いくつかの例では、硬化した物品は、少なくとも約10%重合又は架橋結合されているか、少なくとも約30%重合又は架橋結合されている。いくつかの事例では、硬化したプリント可能な組成物は、少なくとも約50%、少なくとも約70%、少なくとも約80%、又は少なくとも約90%重合又は架橋結合されている。硬化したプリント可能な組成物はまた、約10%と約99%の間で重合又は架橋結合されていることもできる。

【0067】

20

本開示のプリント可能な組成物から作られた硬化した物品の適合性及び耐久性は、部分的には標準の引張伸び試験によって判断することができる。プリント可能な組成物は通常、硬化後に、下記のパラメータの少なくとも1つによって特徴付けることができる。硬化した物品の破断伸びは、80%から600%の範囲であることができる。いくつかの実施形態では、破断伸びは、100%以上かつ500%以下である。最大引張強度は、通常、2、3、又は4MPa以上で、通常、80MPa以下である。ヤングの弾性率は、通常、3.0、5.0、7.0、又は8.0MPa以上で、通常、約500MPa以下である。いくつかの実施形態では、硬化した物品のヤングの弾性率は、5.0MPa以上で、通常、350MPa以下である。このような引張伸び特性は、例えば、ASTM D638-10に概説されている方法によって、試験片タイプVを使用して測定することができる。

30

【0068】

上記の機械的性質は、適度な摩耗強度及び低吸湿性に加えて弾力性及び柔軟性を必要とする物品に特によく適している。

【0069】

本明細書に記載のプリント可能な組成物は、知られている技術によって混合することができる。いくつかの実施形態では、例えば、本明細書に記載のプリント可能な組成物を調製するための方法は、プリント可能な組成物の全て又はほぼ全ての成分を混合し、混合物を溶融し、溶融混合物を濾過するステップを含む。いくつかの実施形態では、混合物の溶融は、約50又は約50～約85の範囲内の温度で行われる。いくつかの実施形態では、本明細書に記載のプリント可能な組成物は、組成物の全て又はほぼ全ての成分を反応容器に入れて、結果の混合物を約50～約85の範囲内の温度まで攪拌しながら加熱することによって生産される。加熱及び攪拌は、混合物がほぼ均質化された溶融状態に達するまで継続される。

40

【0070】

物品の製作

上記のとおり調製した後は、本開示のプリント可能な組成物を多様な付加製造工程に使用して、様々な物品を形成することができる。3次元物品を形成するための一般化された方法100が、図1に示されている。方法の各ステップについて、下記に詳細に説明する。まず、ステップ110で、所望のプリント可能な組成物が提供され、3Dプリンタに

50

よって使用されるように、又は３Ｄプリンタ内で使用されるように、リザーバ、カートリッジ、又は他の適切な容器に導入される。３Ｄプリンティング装置はステップ１２０で、指定のコンピュータ化された設計指示のセットに従ってプリント可能な組成物を選択的に硬化させて、所望の物品を表現する素地を形成する。初期の硬化工程が完了すると、ステップ１３０で、加熱、溶媒の抜き取り、又は当技術分野で知られている溶媒を除去するための他の方法を通して、硬化した物品から仮の溶媒が除去される。ステップ１３０の溶媒除去工程に続いて、ステップ１４０で、素地に追加の硬化が施され、残存している未硬化の重合性成分が重合化される。

【００７１】

本明細書に記載の３次元物品又は物体をプリントする方法は、一層ずつ重ねる方式で、本明細書に記載のプリント可能な組成物の複数の層から物品を形成することを含むことができる。更に、構築される材料組成物の層は、コンピュータ可読形式の３次元物品の画像に従って堆積させることができる。いくつか又は全ての実施形態で、プリント可能な組成物は、予め選択されたコンピュータ支援設計（ＣＡＤ）パラメータに従って堆積される。

【００７２】

加えて、本明細書に記載の３Ｄ物品をプリントする方法は、いわゆる「インクジェット」又は「光造型法／液槽重合」３Ｄプリンティング方法を含むことができる。例えば、いくつかの実装形態では、３Ｄ物品をプリントするインクジェットプリンティング方法は、流体状態にある本明細書に記載のプリント可能な組成物の層を、３Ｄプリンティングシステムのビルドパッドなどの基板上に選択的に堆積させることを含む。これらの製作技法のそれぞれについて、下記に詳細に説明する。３次元製造のための他の技法が知られており、本明細書に記載の適用例で使用するために適切に適合されてもよい。より一般的には、３次元製作技法が次々と利用可能になってきている。そのような技法は全て、指定された物品特性にかなう製作粘度及び分解能を提供する限り、本明細書に記載のプリント可能な組成物と共に使用するように適合されてもよい。製作は、本明細書に記載の製作技術のいずれかを、単独で、又は様々な組み合わせで使用し、３次元物体を表現するデータを使用して行われてもよく、このデータは必要に応じて、特定のプリンティング技術又は他の製作技術に合わせてフォーマットし直すか、あるいは他の方法で適合させてもよい。

【００７３】

本明細書に記載のプリント可能な組成物から光造型法（例えば、液槽重合）を使用して３Ｄ物品を形成することは、完全に可能である。例えば、いくつかの事例では、３Ｄ物品をプリントする方法は、本明細書に記載のプリント可能な組成物を流体状態で容器内に保持し、容器内のプリント可能な組成物に選択的にエネルギーを加えてプリント可能な組成物の流体層の少なくとも一部分を凝固させ、それによって、３Ｄ物品の断面を画定する硬質化された層を形成することを含む。加えて、本明細書に記載の方法は、プリント可能な組成物の硬質化された層を上昇又は下降させて、未硬化のプリント可能な組成物の新たな、つまり第２の流体層を容器内の流体の表面に提供し、続いて、容器内のプリント可能な組成物に再び選択的にエネルギーを加えて、プリント可能な組成物の新たな、つまり第２の流体層の少なくとも一部分を凝固させ、３Ｄ物品の第２の断面を画定する第２の硬質化された層を形成することを更に含む。更に、プリント可能な組成物を凝固させるためのエネルギーの印加によって、３Ｄ物品の第１及び第２の断面をｚ方向（つまり、上記の上昇又は下降の方向に相当する構築方向）に互いに接着又は接合することができる。更に、コンテナ内のプリント可能な組成物に選択的にエネルギーを加えることは、プリント可能な組成物を硬化させるのに十分なエネルギーを有する、紫外線放射などの電磁放射を加えることを含むことができる。本明細書に記載の方法はまた、昇降機のプラットフォームを昇降させることによって提供される、プリント可能な組成物の流体の新たな層を平坦化することを含むことができる。このような平坦化は、いくつかの事例では、ワイパー若しくはローラ又はリコータピースを利用することにより行うことができる。平坦化では、分注された材料を平らにして余分の材料を除去し、プリンタの支持プラットフォーム上に一様かつ円滑に露出された、又は平らな上向きの面を作り出すことによって、１つ以上の層の厚

10

20

30

40

50

みを硬化の前に補正する。

【0074】

3D物品を提供するために上記の工程を選択された回数だけ繰り返すことができることが、更に理解される。例えば、いくつかの事例では、この工程を「n」回繰り返すことができる。更に、プリント可能な組成物の層に選択的にエネルギーを加えるステップなどの、本明細書に記載の方法の1つ以上のステップをコンピュータ可読形式の3D物品の画像に従って行うことができることが理解される。好適な光造型プリンタには、3D Systems (Rock Hill, SC) から入手可能なViper Pro SLA及び、Asiga USA (Anaheim Hills, CA) から入手可能なAsiga Pico Plus 39が含まれる。

10

【0075】

図2は、本明細書に記載のプリント可能な組成物及び方法と共に使用されてもよい、光造型法(SLA)による液槽重合のための例示的な装置を示す。一般に、SLA 200は、レーザ202、光学系204、ステアリングレンズ206、昇降機208、プラットフォーム210、及び、直線状の縁部212をプリント可能な組成物で満たされた液槽214内に含んでもよい。動作において、レーザ202がプリント可能な組成物の表面にわたって操舵されてプリント可能な組成物の断面が硬化され、その後、昇降機208がプラットフォーム210をわずかに降下させ、別の断面が硬化される。直線状の縁部212が層と層の間の硬化した組成物の表面を掃引して、新たな層を追加する前に表面を平滑化及び正規化してもよい。他の実施形態では、プリント可能な組成物の上面に1層ずつ物品が描かれる間に、液槽214に液体の樹脂を、ゆっくりと満たしてもよい。

20

【0076】

関連技術である、デジタル光処理(DLP)を使用する液槽重合は、硬化性ポリマー(例えば、プリント可能な組成物)の容器を使用する。しかし、DLPに基づくシステムでは、デジタル制御されたマイクロミラーの配列の使用により、硬化性材料の上に2次元の断面を投影して、投影されたビームに直交する平面全体の所望の部分を一度に硬化させる。本明細書に記載のプリント可能な組成物と共に使用するように適合されてもよい硬化性ポリマーシステムは全て、本明細書で使用するとき「光造型システム」、「3Dインクジェットプリンティング」、及び「デジタル光処理」を含む「液槽重合」という用語の範囲内にあることが意図される。

30

【0077】

現在の好ましい実装形態では、プリント可能な組成物は特に光造型法システムで使用するよう設計されるが、当業者は、そうでない場合に、本明細書に記載のプリント可能な組成物がインクジェット3Dプリンタでの使用に適用可能であると企図する。このように、予め選択された量のプリント可能な組成物を適切な温度に加熱し、適切なインクジェットプリンタのプリントヘッド又は複数のプリントヘッドを通して噴射して、プリントチャンバ内のプリントパッド上に構築材料の層を形成することができる。いくつかの事例では、構築材料の層は、予め選択されたCADパラメータに従って堆積される。本明細書に記載の構築材料及び支持材料の堆積に好適なプリントヘッドは、様々なインクジェットプリンティング装置製造業者から商業的に入手可能である。好適なインクジェットプリンタには、例えば、Objet 30Pro、Objet Eden 260VS、及びObjet Eden 500Vが含まれ、これらは全てStratasys (Eden Prairie, MN) から入手可能である。

40

【0078】

更に、インクジェット3Dプリンタを特徴とするいくつかの実施形態では、本明細書に記載のプリント可能な組成物は、堆積時にほぼ流体のままである。あるいは、他の例では、プリント可能な組成物は、堆積の際に相変化を示し、かつ/又は堆積の際に凝固する。更に、いくつかの場合では、噴射されたプリント可能な組成物の液滴が受容面に接触すると凝固するようにプリンティング環境の温度を制御することができる。他の実施形態では、噴射された液滴は受容面に接触しても凝固せず、ほぼ流体の状態のままとなる。加えて

50

、いくつかの例では、各層が堆積された後、堆積された材料は、次の層の堆積の前に平坦化され、電磁（例えば、UV）放射によって硬化される。任意で、平坦化と硬化の前にいくつかの層を堆積させること、又は、複数の層を堆積させて硬化させてから続いて1つ以上の層を堆積させ、次に硬化させずに平坦化させることができる。

【0079】

図3は、インクジェット3Dプリンタの全体概略図を示す。3Dプリンタ300は、プリントヘッド302、材料供給304、プラットフォーム306、及び昇降機、アーム、ベルトなどの位置決め機構（図示せず）を含んでもよく、位置決め機構はプリント動作中にプリントされる品目308に対してプリントヘッド302の位置決めを行うために使用されてもよい。動作において、プリントヘッド302はプリント可能な組成物を1層ずつ堆積させてもよい。

10

【0080】

支持材料を使用するときは、プリント可能な組成物について本明細書で前述した様式に矛盾しない様式で堆積させることができる。支持材料は、例えば、プリント可能な組成物の1つ以上の層に支持材料が隣接又は連続するように、予め選択されたCADパラメータに従って堆積させることができる。噴射された支持材料の液滴は、いくつかの実施形態では、受容面に接触すると凝固又は凍結する。いくつかの事例では、堆積された支持材料はまた、平坦化も施される。

【0081】

3D物品が形成されるまで、プリント可能な組成物と支持材料の層状堆積を繰り返すことができる。いくつかの実施形態では、3D物品をプリントする方法は、構築材料から支持材料を除去することを更に含む。

20

【0082】

3D物品は、形成された後に、通常、3Dプリント装置から取り外されて洗浄され（例えば、溶媒（プリント可能な組成物内の仮の溶媒と同じでも異なってもよい）内での超音波洗浄、泡沫洗浄又は噴霧洗浄など）、硬化した固体の素地を除いて一部の未硬化のプリント可能な組成物を溶解する。物品を洗浄し、物品表面の未硬化物を除去するための、どのような他の従来の方法を利用してよい。この段階で、3次元物品は通常、方法100の残りのステップでの取り扱いのために十分な生強度を有する。

【0083】

図1に戻ると、仮の溶媒は、ステップ130で、素地からほぼ除去される。現在好ましい実施形態では、仮の溶媒の除去は、ステップ140での後硬化工程の前に行われる。あるいは、仮の溶媒は、後硬化の後又は後硬化の間に除去されてもよい。溶媒除去には、知られているどのような手段でも使用することができる。素地には、例えば、オープン乾燥、真空加圧、及び溶媒交換のうち少なくとも1つを施すことができる。仮の溶媒は、ホットエアガン、ホットプレート、蒸気、従来型のオープン、赤外線ヒーター、高周波（RF）源、又はマイクロ波源などの熱源を用いて素地から除去してもよい。いくつかの実施形態では、ステップ130の溶媒除去工程の間、硬化した物品を、室温より高い温度、例えば約60℃に加熱する。ただし、様々な温度及び時間が用いられてもよい。

30

【0084】

いくつかの実施形態では、溶媒は、オープン乾燥プロセスによって除去される。例えば、物品は、従来型のオープン内で、30℃以上、40℃以上、60℃以上、70℃以上に等しい温度で乾燥させることができる。乾燥時間は、多くの場合、6時間超、12時間超、24時間超、又は36時間超である。いくつか又は全ての実施形態では、温度はオープン内で徐々に上げられる。例えば、温度上昇の速度は、毎分約0.5℃～約10℃の範囲であることもできる。現在好ましい実装形態では、温度は、温度上昇と温度上昇の間に所与の温度で少なくとも10分間の休止時間を挟んで段階的に上げられる。

40

【0085】

あるいは、装具を溶解させず、歪曲させない適切な不活性液体（例えば、水）の入った加熱浴内に装具を浸してもよい。更に、不活性液体は通常、仮の溶媒よりも低い沸点を有

50

するため、不活性液体は仮の溶媒より簡単に素地から除去することができる。仮の溶媒の除去の実施形態で溶媒交換を利用するものでは、素地を、例えば33で24～48時間、液浴に浸すことができる。除去の際には、素地を最長で48時間まで室温（約20～25）に置いて乾燥させることができる。ただし、様々な温度及び時間を利用して、乾燥時間、浸漬時間、及びそれらの組み合わせを短縮又は延長することもできる。

【0086】

上記の溶媒除去の技法を真空圧と組み合わせ、硬化した物品からの仮の溶媒の蒸発を増進させてもよい。いくつかの実施形態では加えられる真空圧は500hPa以下、いくつかの実施形態では200hPa以下、いくつかの実施形態では100hPa以下、更に別の実施形態では20hPa未満である。一定の状況では、溶媒の除去は、1hPa以下の真空圧で行われてもよい。素地内の仮の溶媒が沸騰すると成形された物品に発泡領域をもたらす可能性があるので、真空圧上昇の速度は、通常、沸騰を回避するように選択される。

10

【0087】

いくつか又は全ての実施形態で、仮の溶媒のうち相当な部分が素地から除去される。プリントされた物品の中に余分な仮の溶媒を残したままにすると、そうでない場合には望まれる硬化した材料の特性に、特定の適用例及び樹脂組成に応じて有害な影響が及ぼされる可能性がある。現在好ましい実装形態では、仮の溶媒の60パーセント以上が除去される。他の実装形態では、仮の溶媒の80パーセント以上、90パーセント以上、95パーセント以上、98パーセント以上、及び99パーセント以上が3次元物体から除去される。溶媒除去の割合は、下記の実施例に明記されるように、硬化の前後の物品の質量を記録することによって確認することができる。一定の実施形態、特に、仮の溶媒のレベルが比較的高い実施形態では、仮の溶媒のいくつかの部分が初期の溶媒3D印刷工程の間に除去されてもよい。したがって、後続の溶媒除去ステップの間に除去される仮の溶媒の量は、関連するプリント可能な組成物内の溶媒の濃度を与えられたときに予想される量よりも少なくなる。

20

【0088】

一定の実装形態では、ある量の仮の溶媒を物品の中に残しておくことが許容される。その理由は、特にプリント前にプリント可能な樹脂内の仮の溶媒の濃度が低い場合には、これによって工程及び製造時間が短縮されることがあるからである。更に、許容量の仮の溶媒が存在すると、その結果、より柔らかい3次元物品が得られることがあり、これは一定の実装形態では有利であり得る。

30

【0089】

仮の溶媒の除去に部分的に起因して、本開示の一定の実施形態では、ステップ120で得られるプリントされた物品は収縮し（すなわち、体積が減少する）、ステップ130の後の物品の寸法が予想よりも小さくなる。例えば、プリントされた物品は、溶媒除去の際に約6～8%収縮するが、通常、これに起因して最終的な物体の際に形状に著しい歪みが生じることはない。したがって、硬化された最終的な物品のデジタル表現の中の寸法は、この収縮を補償する全体的な倍率に従って拡大されてもよいことが、特に企図される。例えば、いくつかの実施形態では、デジタルの物品表現の少なくとも一部は、プリントされた装具の所望のサイズの101%以上、いくつかの実施形態では102%以上、いくつかの実施形態では105%以上、いくつかの実施形態では110%以上、いくつかの実施形態では120%以上であることができる。

40

【0090】

全体的な倍率は、ステップ210及び220に従って校正用部品を形成することにより、所与のプリント可能な組成物の処方に対して計算することができる。ステップ230での溶剤除去及びステップ240での後硬化の前に校正用物品の寸法を測定することができる。

【0091】

一般に、ステップ120の初期の3Dプリンティングステップによって形成された3次

50

元物品は、前述したように、完全には硬化しておらず、それは、洗浄及び溶剤除去の後であっても組成物内の全ての重合性材料が重合しているわけではないことを意味する。ステップ130の仮の溶媒の除去に先行する洗浄工程の間に、通常、プリントされた物品の表面からいくらかの未硬化の重合性材料が除去される。通常、物品の表面及び、かさばった物品そのものに未硬化の重合性材料が保持されており、追加の硬化が示唆される。追加の硬化は、更なる化学線放射、加熱、又はその両方によって行うことができる。化学線放射への暴露は、約10分～60分超の範囲の時間の、どのような好都合な放射源で行ってもよく、一般にはUV放射である。加熱は一般に、不活性雰囲気下で約10分～60分超の範囲の時間、約75～150の範囲の温度で行われる。UV放射と熱エネルギーとを組み合わせる、いわゆる後硬化オープンは、ステップ140の後硬化工程での使用に特に好適である。一般に、後硬化は、素地に比較して3次元物品の安定性及び機械物性を向上させる。

10

【0092】

下記に、透明トレイライナをプリントされた装具400として形成する一般的な方法を記載する。ただし、類似の技法及び本開示のプリント可能な組成物を使用して、他の歯科及び歯列矯正用の物品を形成することができる。代表例には、国際出願PCT/US2015/068054号(Rabyら)に記載の咬合窓を有する取り外し可能な装具、米国特許出願第20140/356799号(Cinaderら)に記載の口蓋床を備えた取り外し可能な装具、及び、国際出願PCT/US2016/021239号及びPCT/US2016/021583号(Cinaderら)並びに米国特許出願公開第2008/0248442号(Cinaderら)に記載の弾性高分子歯列弓部材が含まれるが、これらに限定されない。更に、このプリント可能な組成物は、国際公開第2015/094842(Paehlら)及び米国特許出願公開第2011/0091832号(Kimら)に記載のものなどのボンディングトレイ、並びに、クラウン、ブリッジ、ベニア、インレー、オンレー、充填材、及びプロテーゼ(例えば、部分義歯又は総義歯)を非限定的に含む他の歯科用物品に使用することができる。他のプリント可能な歯列矯正の装具及び装置には、歯科矯正ブラケット、頬面管、下側リテーナ、歯列矯正バンド、クラスII及びクラスIII矯正器、睡眠時無呼吸用装置、開口器、ボタン、クリート、その他の付属装置が含まれるが、これらに限定されない。

20

【0093】

あるいは、このプリント可能な組成物は、航空宇宙、アニメーションと娯楽、建築と芸術、自動車、消費財と包装、教育、エレクトロニクス、補聴器、スポーツ用品、宝飾品、医療、製造などの他の産業で使用することができる。

30

【0094】

その中では、別の代替例として、このプリント可能な組成物を、接着剤として、又はコーティング組成物として使用することが可能である。この新規の混合物をコーティング組成物として使用すると、その結果、木材、紙、金属、セラミック、ポリマー、又は他の表面上に得られるコーティングは耐擦傷性であることができ、適用例に応じて他の望ましい品質を有する。本明細書に記載のコーティング組成物は、コーティング組成物を(例えば、基板又は物品の)表面に塗布し、コーティング組成物の重合性成分を硬化させることなどによって、(例えば、硬化した)表面層、コーティングされた物品、又はコーティングされた表面を形成するために用いることができる。コーティング組成物中に存在する重合性成分が硬化した後は、好適な溶媒(いくつかの実施形態での水など)を使用して、コーティングされた表面又は硬化したコーティング組成物から非反応性の仮の溶媒を抜き取ることができる。したがって、プリントされた物品及び他のいずれかの方法によって製造された物品の特性を高めるために、このプリント可能な組成物をコーティング組成物として塗布してもよい。

40

【0095】

本プリント可能な組成物での歯列矯正装具の製作

プリントされる物品の特に興味深い実装例の概要を図4に示す。プリントされる物品4

50

00は透明なトレイライナで、患者の歯の一部又は全部にわたって取り外し可能に配置することができる。いくつかの実施形態では、装具400は、複数の段階的調整装具のうちの1つである。プリントされた装具400は、内部に空洞を有するシェルを含むことができる。内部空洞は、歯を受け入れ、1つの歯の配列から連続する歯の配列に弾性的に再配置するように形成される。内部空洞は複数の受け部を含んでよく、その各々は、患者の歯列弓のそれぞれの歯と接続し、受け入れるようになっている。隣接する受け部の付近の領域は互いに連通し得るが、受け部は空洞の長さに沿って互いに離隔される。いくつかの実施形態では、シェルは上顎又は下顎に存在する全ての歯に嵌合する。通常、歯のうちの特定の1つのみが再配置され、他の歯は治療対象の歯に対して弾性的な再配置力を加えながら歯科装具を所定の位置に保持する基部又はアンカーの領域を提供することになる。

10

【0096】

患者の歯の位置決めを容易にするために、受け部の少なくとも1つは、患者の対応する歯に対して整列していなくてもよい。このように、装具本体がプリントされた装具400は、プリントされた装具400が患者によって装着されているときに患者の対応する歯に回転力及び/又は並進力を加えるように構成されてもよい。いくつかの特定の例では、プリントされた装具400は、圧縮力又は直線力のみを付与するように構成されてもよい。同じ例又は異なる例では、プリントされた装具400は、受け部内の歯の1つ又は複数に並進力を印加するように構成されてもよい。

【0097】

いくつかの実施形態では、プリントされた装具400のシェルは上顎又は下顎に存在する一部又は全ての前方歯にわたって嵌合する。通常、歯のうちの特定の1つのみが再配置され、他の歯は治療対象の歯に対して弾性的な再配置力を加えながら装具を所定の位置に保持する基部又はアンカーの領域を提供することになる。したがって、プリントされた装具400は、いずれの受け部も、歯の現在の位置を維持するために特定の位置での歯の保定を容易にする形状になるように設計することができる。

20

【0098】

本開示のプリント可能な組成物を使用して歯科矯正装具を形成する方法500は、図5に概要を示す全体的な一般的なステップを含むことができる。プロセスの個々の態様は、下記で更に詳細に説明する。プロセスは、患者の歯を再配置する治療計画を形成することを含む。簡潔に説明すると、治療計画は、患者の歯の初期の配列を表現するデータを得ること(ステップ510)を含むことができ、これは通常、治療開始に先立って患者の歯の印象又は走査画像を得ることを含む。治療計画はまた、患者の前方歯及び後方歯の最終配列又は目標配列を所望されるとおりに特定すること(ステップ520)、並びに、少なくとも前方歯を初期の配列から治療経路に沿って選択された最終配列又は目標配列に向けて移動させるための、計画された複数の連続的又は中継的な歯の配列を特定すること(ステップ530)を含む。1つ以上の装具を治療計画に基づいて設計し(ステップ540)、その装具を表現する画像データを、STLフォーマット又は他の適切なコンピュータ処理可能フォーマットで3Dプリンティングシステムにエクスポートすることができる(ステップ550)。3Dプリンタ内に保持される本開示のプリント可能な組成物を使用して、装具をプリントすることができる(ステップ560)。

30

40

【0099】

透明トレイライナなどのプリントされた装具は、単一の装具として、又は1組若しくは複数の装置の一部として設計され、かつ/又は提供されることができる。各装置は、歯を受容する空洞が、装置のために意図される中間的又は最終的な歯の配列に対応する幾何形状を有するように構成されてもよい。患者の一部又は全部の歯は、患者の歯の上にわたる装具の幾何学配列(例えば、歯を受容する空洞の幾何学配列)を修正することによって、初期の歯の配列から目標の歯の配列まで漸進的に再配置することができる。目標の歯の配列は、計画された全ての矯正治療の最後における患者の歯に対して選択された、計画された最終的な歯の配列であることができる。あるいは、目標の配列は、矯正治療経過中の患者の歯の、多くの中間配列のうちの1つとすることができる。このように、目標の歯の

50

配列は、1つ以上の漸進的な再配置段階に従う患者の歯の、任意の計画された結果の配列であり得ることが理解される。同様に、初期の歯の配列は、その後に1つ以上の漸増的な再配置段階が続く、患者の歯の任意の初期の配列であり得る。2つ以上のプリントされた装具を全て同時に作製することもできるし、又はセット若しくはバッチで作製することもできる。患者は通常、処方する医師によって指示される決められた期間の間、各装具を装着する。下記に詳細に明記する方法に従って、患者が装具又は一連の装具のうちいずれかの装置を装着する前に複数の異なる装具構成を設計して製造することができる。あるいは、プリントされた装具を一度に引き渡すこともできる。患者は、一連の装具構成を全て装着し終わるまで、ある装具構成を適切な期間にわたって装着した後に現在の装置構成を次の装置に交換する。満足な治療結果が達成されるまで、追加の一連の装具が製作され、装着されてもよい。

10

【0100】

治療計画の作成及び装置の設計

患者の歯科矯正治療のための、プリントされた装具を含めた治療計画の規定及び作成の過程のステップは、1つ以上のコンピュータプログラムで実行するためのコンピュータプログラムとして実装することができる。治療計画を作成するシステム及び方法を、例えば、米国特許第7435083号(C h i s t i ら)、米国特許第7134874号(C h i s t i ら)、米国特許出願公開第2009/0286296号(W e n ら)、同第2010/0260405号(C i n a d e r , J r .)、及び米国特許出願公開第2012/0061868号(R a b y ら)に見出すことができる。

20

【0101】

最初のステップとして、患者の歯(及び場合によっては、口腔組織)の型又は走査写真を取得する。これは一般的に、患者の歯及び歯茎の型を取ることを含み、追加又は代替で、ワックスバイトを取る、直接接触走査、X線撮像、断層撮像、ソノグラフ撮像、並びに歯、顎、歯茎及び他の歯科矯正に関する組織の位置並びに構造についての情報を得るための、他の技法を含む。初期の(例えば事前治療)の患者の歯の配列及び他の組織を表わすこのデータから、デジタルデータのセットが導出される。次に歯列弓のコンピュータモデルが、走査データに基づいて再構築され得る。

【0102】

初期の配列(又は任意のその後の配列)の少なくとも一部分を取得するための1つの例示的な技法はデジタル走査である。患者の歯科構造体を表す仮想歯科モデルを、デジタル口腔内走査を用いて、又は、印象若しくは他の物理的な歯科モデルをデジタル走査することによって、取り込むことができる。デジタル画像は、例えば、Brontes Technologies, Inc. (Lexington, MA)によって開発され、PCT国際公開第2007/084727号(Boerjesら)に記載される、能動波面サンプリングを使用する口腔内スキャナなどの、手持ち式口腔内スキャナを使用して提供され得る。仮想歯科用モデルをデジタルデータとして提供することを考慮した走査装置は、例えば、Lava(商標)Scan ST及びLava(商標)Chairside Oral Scanner C.O.S.の商標名で、共に3M Deutschland GmbHから入手可能である。あるいは、3M Companyから入手可能な、3M True Definition(商標)スキャナなどの、他の口腔内スキャナ又は口腔内接触プローブが使用され得る。1つ以上の実施形態では、他の口腔内スキャナ又は口腔内接触プローブを使用し得る。別の選択肢として、デジタル構造データは、患者の歯のネガティブな印象を走査することによって提供され得る。更に別の選択肢として、デジタル構造データは、患者の歯のポジティブな物理的モデルを撮像することにより、又は患者の歯のモデル上で接触プローブを使用することにより提供され得る。スキャンのために使用されるモデルは、例えば、アルギネート又はポリビニルシロキサン(PVS)などのような適切な印象材から患者の歯列の印象をキャストし、キャスト材料(例えば、歯科矯正石膏又はエポキシ樹脂など)を印象の中へ注ぎ、キャスト材料を硬化させることによって作製され得る。X線撮影、レーザスキャン、コンピュータ断層撮影(

30

40

50

ＣＴ）、磁気共鳴映像法（ＭＲＩ）、超音波画像診断を含む任意の他の適切な走査技法を、モデル又は実際の歯列を走査するために使用することができる。他の可能な走査方法が、例えば米国特許出願公開第２００７／００３１７９１号（Ｃｉｎａｄｅｒ，Ｊｒ．ら）に記載されている。

【０１０３】

初期のデジタルデータのセットは走査操作からの生データ、及び生データから導出した表面モデルを表すデータの両方を含んでもよく、この初期のデジタルデータのセットを、組織組成を互いから分割するように処理することができ、それには個別の歯科オブジェクトを画定することを含む。例えば、個々の歯冠をデジタルで表わすデータ構造が形成され得る。いくつかの実施形態において、計測又は推定される隠された表面及び根の構造を含む、歯全体のデジタルモデルが作成される。

10

【０１０４】

初期のデータセットが処理されると、前方歯及び後方歯の所望の位置が決定される。前方歯及び後方歯（例えば、１つ以上のプリントされた装具を使用して治療される歯）の所望の最終位置は、例えば、記載された処方箋の形で施術者から受け取ること、歯科矯正処方を用いて計算すること、又は臨床処方からコンピュータで推定することができる。所望の最終的な歯の位置の指定、及び歯自体のデジタル表現を用いることにより、各歯の最終的位置及び表面形状を指定し、所望の治療目標又は治療段階における歯の完全なモデルを形成することができる。このステップの結果は、推定される安定した組織に対してモデル化した歯の、所望の、及び／又は歯科矯正的に正しい再配置を表わす、デジタルデータ構造のセットである。歯及び周囲の組織は共に、デジタルデータとして表現される。目標の歯列の導出に使用可能なソフトウェア及びプロセスについての更なる詳細が、例えば、米国特許第６７３９８７０号（Ｌａｉら）、並びに米国特許出願公開第２００５／０１１７０３０９号、同第２００６／００７３４３５号、同第２００６／００７３４３６号、同第２００６／０１０５２８６号、及び同第２００８／０２３３５３１号（Ｒａｂｙら）に開示されている。

20

【０１０５】

それぞれの歯について開始位置と最終目標位置の両方が得られたら、プロセスは次に、それぞれの歯が受容され再配置されるべき治療経路又は歯の経路を定める。これには、歯を初期の配列から治療経路に沿って選択された最終配列に向けて移動させるための、計画された複数の連続的な歯の配列を画定することが含まれる。

30

【０１０６】

初めの位置と所望の最終的位置との間の、各歯の移動経路は、歯の移動の合計距離、歯を移動させる困難さ（例えば周囲の構造、移動させる歯の種類及び箇所等に基づく）、及び提供され得る他の対象者固有データを含む、多数のパラメータに基づいて計算され得る。この種の情報に基づき、使用者又はコンピュータプログラムは、適切な数の中間ステップ（治療ステップに対応する）を作成することができる。いくつかの変形形態において、使用者はステップの数を特定することができ、ソフトウェアはそれに応じて異なる装具構成をマッピングすることができる。あるいは、移動経路は使用者によって誘導（又は設定）され得る。

40

【０１０７】

移動経路によって、歯が所定の量（例えば、 X 又は Y の平行移動において 0.3 mm 未満）よりも多く動くことが必要となる場合、動きの経路は複数のステップに分割されてよく、各ステップは別々の目標配列に対応する。所定の量は一般に、プリントされた装具がそれぞれの治療ステップに必要とされる時間の間、歯を特定の方向に移動させることができる量である。例えばステップの規定と計算は、その前の別のステップによって達成した歯の位置から直線的な歯の移動又は単純な回転によって、離散した各位置へ進むことができるように、かつ、各ステップに必要な再配置の量に伴って患者の歯列にかかる力の量が歯科矯正的に最適になるように行うことができる。治療計画の他のステップと同様に、この算出ステップは施術者との関係を含むことができる。施術者の関係は、歯の位置及びモ

50

デルを受け入れるようにプログラムされたクライアントプロセス、並びにプロセスの他のステップが実施されるサーバコンピュータ又はウェブベースのポータルからの経路情報を用いて実施され得る。

【 0 1 0 8 】

他の例では、治療計画を作成することは、所定の設計制約のセットに従って受け部の寸法及び形状を選択することを含む。所定の設計制約のセットは1つ以上の因子を含んでもよく、それらは、包囲される歯が初期の位置にある時に患者によって装着された場合に、包囲される歯のうちの1本以上に印加される最大局所力、包囲される歯のうちの1本以上に印加される最大回転力、包囲される歯のうちの1本以上に印加される最大並進力、包囲される歯のうちの1本以上に印加される最大合力、包囲される歯の歯周靱帯に伝えられる最大応力及び歪み、並びにプリントされた装具に印加される最大歪みを含むが、これらに限定されない。

10

【 0 1 0 9 】

同じ例又は異なる例では、プリントされた装具の寸法及び形状を決定することは、取り外し可能な歯科装具が患者によって装着された時に患者の1本以上の歯を初期の位置から調節された位置へ再配置するのに適した剛性を提供するために、シェルの厚さを選択することを含む。このように選択された厚さは、厚さ約0.5～約1.0ミリメートルなど、厚さ約0.25ミリメートル～約2.0ミリメートルの範囲であってもよい。いくつかの例では、シェルの少なくとも一部分のために、材料を、所定の設計制約に従って、又は必ずしも厚さを増さなくても所望の剛性特性を得られるように選択することができる。シェルの厚さは、通常、結果の装具内の材料に、臨床的に適切な厚さが得られるように選ばれる。シェルの厚さは、通常、装具が歯に十分な力を加えるに足る弾性を有するために十分な厚さでありながら、快適に装着するために十分な薄さであるべきである。

20

【 0 1 1 0 】

いくつか又は全ての実施形態では、取り外し可能な歯科装置の寸法及び形状の決定時に、患者の歯及び取り外し可能な歯科装置にかかる力を解析するために、有限要素解析(finite element analysis、FEA)が用いられ得る。例えば、FEAは、モデル化された歯が初期の位置からそれらの最終的位置へ移動する際の患者の歯のソリッドモデルを解析するために用いられ得る。いくつか又は全ての実施形態において、本明細書に記載の治療計画は、臨床医のコンピューティング装置及び/又は製造者のコンピュータのコンピュータ可読記憶媒体等の、コンピュータ可読記憶媒体内で具現化することができる。コンピュータ可読記憶媒体は、実行されると上述の技法を実行するようにプロセッサを構成する、コンピュータ実行可能命令を記憶する。装置設計におけるFEAの使用が、例えば、米国特許第6739870号(Laird)に記載されている。

30

【 0 1 1 1 】

装具を製造するために使用する完成した治療計画は、初期の配列と所望の最終的配列との間に、複数の連続した配列を含む。複数の連続した歯列は、単一の装具に組み込まれてよく、又は連続して装着される複数の装具間に割り当てられてもよい。したがって、好適な治療計画は、許容される一連の装具の中の取り外し可能部分、アンカー、及び歯列弓部材の数、並びに一連の装具のうち各装具の目標配列及び開始時の配列を特定する。計画された複数の連続的配列は、目標の配列と開始時の配列との間に収納され得る。本明細書で定義する「目標配列」は、所望の最終的歯列、又は装具を用いた治療の後で患者が到達すべき、計画した連続する歯列であり得る。対照的に、「開始時の配列」は、装具が最初に患者の口に設置される時に、装具が対応するように構成される歯列である。このように、開始時の配列は、患者の歯の初期の配列又は現在の配列に方向が最も近く、いくつかの実施形態では、現在の配列を表現する。

40

【 0 1 1 2 】

複数の配列(初期の配列と最後の配列を含む)のいずれか1つ、いくつか、又は全てに従って、装具のデジタル表現が作成されてもよい。別の代替例として、米国特許出願公開第2011/0091832号(Kim)に記載されているものなどの方法を用いて、

50

歯の仮想モデルから仮想の装置構成が直接導出されてもよい。そのような方法の一例では、導出はガイダンスラインを画定することにより行うことができ、ガイダンスラインは、初期、連続的、又は目標の所与の構成の中のモデル歯列弓の少なくとも一部分にわたって延在し、歯列弓及び設置されたアンカーから離して配置される。例えばガイダンスラインは、仮想の歯の顔面側表面に概ね平行で、かつ概ね咬合平面内に存在する曲線経路をたどる。コンピュータ支援された一実施形態では、ガイダンスラインは、咬合方向から見た歯の最も顔面側のエッジをつなぐラインセグメントをトレースし、そのラインセグメントを一定の距離だけ顔面方向へ外側にオフセットさせてから、ラインセグメントに平滑化操作を施すことによって画定される。所望する場合、一定の距離を使用して、所望の装置の厚さを画定することができる。例えば、いくつか又は全ての実装形態では、形成されるオフセットは、各クラウンの表面から約 0.05 mm 以上である。プロセスは、一連の嵌合弓を画定することによって継続してもよく、嵌合弓のそれぞれは、仮想歯列弓モデルの舌側、咬合側、及び顔側面にわたり延在し、かつ、それぞれの嵌合弓が仮想モデルに接触せずに仮想モデルの上を越えるように、各ガイダンスラインと概ね直交の関係で交差する。

【0113】

仮想装具シェルの外面は、表面を嵌合弧のセットに嵌合させることによって形成されてもよい。装具の外側面の計算は、内側面からオフセットされた指定の距離であることができ、個々の歯の予定された動きに応じて、全体的に、又は目標の位置で増減させることができる。いくつかの実施形態では、外面は、モデル歯を含む仮想モデルの咬合側、舌側、及び顔面側を完全に覆う、開放型のシェルである。任意選択的に、その後、表面平滑化操作が外面に対して実行される。次いで、外面を使用して仮想シェルの残りの部分が導出される。外面、及び外面によって形成される空洞にわたって延在する平坦な表面を含む複合表面を画定することによって、ソリッドなシェルが形成され得る。仮想トレイ本体は、仮想の結合モデルと仮想的に整列されると、1 本以上の歯を包囲する。次に、歯の結合モデルを仮想的に仮想のトランスファートレイから取り去って仮想の装置プリカーサを作り出してもよい。仮想の装置プリカーサは最終的にプリントされる装具のデジタル表現で、この例では凹状シェル構成を有する本体を含む。仮想のプリカーサは好ましくはコンピュータ処理可能な 3 次元データファイルの形で存在し、本明細書に記載の製造技法によって仮想のプリカーサに基づき物理的な装具を製造する 3D プリントに伝送されてもよい。

【0114】

いくつか又は全ての実施形態で、前述したデジタル形状サンプリングと処理のソフトウェアは、プリントされた物品の収縮などの材料特性を、特に溶媒除去の後に、分析して補正するために使用されてもよい。ソフトウェア及びデジタルデータの処理は、装具の製造業者によって使用される特定の製造方法に合わせてカスタマイズすることもできる。

【0115】

装具の製造

所望のプリントされた装具構成はそれぞれ、そのプリントされた装具構成の、コンピュータシステムによって作成されたデジタルモデルに基づいて自動製造システムを使用して製造されてもよい。デジタルモデルは STL ファイルフォーマットでもよいが、3D プリンティングシステムで使用するために適した他のフォーマットもまた企図される。異なる例では、プリントされた装具は、3D プリンティングを使用して形成されるか熱形成されてから、5 軸ミリング加工又はレーザ切削加工によるトリミングなどのようなトリミングを施されてもよい。3D プリンティングでは、プリントされた装具は 3D プリンティングシステムによって直接 3D プリントされてもよいが、他の例では、プリントされた装置は、3D プリンティングを使用して形成された歯の金型の上で熱形成されてもよい。例えば、最終的歯列を、コンピューターアルゴリズム、又は治療専門家からの上述の治療計画への入力を用いて決定することができ、治療を一連の個別のステップに細分化することによって導出される 1 つ以上の中間歯列を作り出すことができる。1 つ以上の実施形態では、中間歯列のうちの 1 つ以上は、例えば、米国特許出願公開第 2010/0260405 号 (Cinader, Jr.) に説明されているように、縮小画像を含むことができる。中

10

20

30

40

50

間又は最終の歯列がそのような様式で導出された後は、それぞれの歯科的モデル及び／又は装具を、前述した方法を使用して直接製作してもよい。

【0116】

製造は、例えば、支持部材を除去するため、又は様々な構成要素を組み立てるための後処理を含んでもよく、後処理は、臨床的環境において必要なこともあり、実行されることもある。

【0117】

3Dプリントされた装具を使用した治療

施術者又は患者によって受け取られた後、第1のプリントされた装具は歯列弓上に設置される。第1のプリントされた装具は、第1の装着期間を定める処方された時間にわたって継続的に装着される。第1の装着期間の終わりに、患者（又は施術者）はプリントされた装具を口から取り外し、患者の治療計画における次の連続的な中間配列に患者の歯を移動させるように構成された新しいプリントされた装具と交換する。

【0118】

患者はいくつかの数のプリントされた装具を装着した後、施術者の元に戻ってもよく、施術者は治療の第1の繰り返しの結果を評価してもよい。治療の第1の繰り返しの結果、患者の歯の最終的な配置に成功した場合には、治療を終了してもよい。しかしながら、治療の第1の繰り返しによって、患者の歯の所望の移動が完了しなかった場合、1回以上の追加の治療の繰り返shiを実施してもよい。治療の次の繰り返shiを開始するために、施術者は、発注する取り外し可能な歯科装具のセットの設計を容易にするように、患者の歯の走査をもう一度行ってもよい。いくつかの例において、治療の第1の繰り返shiの結果の評価には、患者の歯の走査をもう一度行うことを含んでもよく、この場合、治療の次の繰り返shiを開始することには、新しく得られた患者の歯の位置に基づいて、患者の別のプリントされた装具又は一連のプリントされた装具を製造するために、患者の歯のデジタルモデルを製造施設に送ることを単に含んでもよい。更に他の例では、新たに取得した走査画像を用いて、プリントされた装具の1つ以上の繰り返shiを施術者の施設で形成してもよい。

【0119】

患者の歯の漸進的治療を利用する1つ以上の実施形態では、歯の、第2、第3、又はそれ以降の中間走査が、任意の適切な技法又は技法の組み合わせを使用して行われてもよい。次に、施術者又は製造者はこれらの中間走査を利用して1つ以上の追加的な装具を提供することができ、1つ以上の追加的な装具は、1つ以上の歯が後続の中間配列又は最終的な目標配列のいずれかに再配置されるように、1つ以上の矯正力を歯に提供するようになっている。例えば、例えば、米国特許出願公開第2010/0260405号（Cinder Jr.）及び米国仮特許出願第62/097733号（代理人整理番号75174US002）に説明されている技法などの、任意の適切な技法又は技法の組み合わせを利用して、これらの中間走査、モデル、及び歯列弓部材を提供することができる。

【0120】

本開示の様々な技法は、サーバ（クラウドを含む）、ラップトップコンピュータ、デスクトップコンピュータ、ノートブックコンピュータ、タブレットコンピュータ、ハンドヘルドコンピュータ、スマートフォン、及び同様のものなどの、多様なコンピュータデバイスにおいて実施してもよい。いずれの構成要素、モジュール又はユニットも機能的な側面を強調して記載されており、異なるハードウェアユニットによる実現化は必ずしも必要としない。また、本明細書に記載の技法は、ハードウェア、ソフトウェア、ファームウェア、又はこれらの任意の組み合わせによって実施され得る。モジュール、ユニット又は構成要素として説明した任意の特徴部は、集積論理デバイス中に一緒に実装してもよく、又は、個別であるが相互使用可能な論理デバイスとして別々に実装してもよい。いくつかの事例では、集積回路チップ又はチップセットなどの集積回路デバイスとして、様々な特徴を実装してもよい。更に、本明細書全体にわたって、それらの多くが固有の機能を実行するいくつかの別個のモジュールについて説明してきたが、モジュールの全ての全機能を単一のモジュールへと組み合わせてもよく、又は更なる追加のモジュールへと分割してもよい

。本明細書で説明したモジュールは、例示的なものにすぎず、理解をより一層容易にするように記載したものである。

【0121】

ソフトウェアで実施される場合、この技法は、プロセッサで実行される時に、上述の方法のうちの1つ以上を実行する命令を含む、非一時的コンピュータ可読媒体によって少なくとも部分的に実現され得る。コンピュータ可読媒体は、有形のコンピュータ可読記録媒体を含んでよく、梱包材料を含み得るコンピュータプログラム製品の一部を形成してよい。コンピュータ可読記憶媒体は、同期型ダイナミックランダムアクセスメモリ(SDRAM)等のランダムアクセスメモリ(RAM)、読み取り専用メモリ(ROM)、不揮発性ランダムアクセスメモリ(NVRAM)、電氣的消去型再書き込み可能な読み出し専用メモリ(EEPROM)、フラッシュメモリ、磁気又は光学データ記憶媒体等を含み得る。また、コンピュータ可読記憶媒体は、ハードディスク、磁気テープ、コンパクトディスク(CD)、デジタル多用途ディスク(DVD)、ブルーレイディスク、ホログラフィックデータ記憶媒体又は他の不揮発性記憶デバイス等の不揮発性記憶デバイスを含み得る。本明細書で使用する場合「プロセッサ」という用語は、前述の構造のうちのいずれか、あるいは本明細書で説明した技法の実施に適した任意の他の構造を指し得る。加えて、いくつかの態様において、本明細書で説明した機能は、本開示の技法を実行するように構成された専用のソフトウェアモジュール又はハードウェアモジュール内に提供され得る。ソフトウェアで実施される場合であっても、当該技法は、ソフトウェアを実行するプロセッサ等のハードウェア、又はソフトウェアを記憶するメモリを使用し得る。このような場合には、本明細書で説明したコンピュータは、本明細書で説明した特定の機能を実行することが可能な特定のマシンを規定し得る。また、当該技法は、プロセッサと見なしてもよい1つ以上の回路又は論理素子に完全に実装してもよい。

【0122】

実施形態

1. 3次元物品を造形する方法であって、a)高粘度の重合性成分、仮の溶媒、及び重合開始剤を含むプリント可能な組成物を提供することと、b)プリント可能な組成物を選択的に硬化させて前記3次元物体の形状を表す物品を形成することと、c)物品から相当量の前記仮の溶媒を除去することと、及びd)任意に、ステップc)の前又は後に残存する未重合の前記重合性成分を硬化させることとを含む方法。

【0123】

2. プリント可能な組成物は25で15,000cP以下の粘度を有する、実施形態1の方法。

【0124】

3. プリント可能な組成物は25で10,000cP以下の粘度を有する、実施形態2の方法。

【0125】

4. プリント可能な組成物は25で5,000cP以下の粘度を有する、実施形態3の方法。

【0126】

5. 仮の溶媒はプリント可能な組成物の樹脂内で非反応性である、実施形態1~4のいずれかの方法。

【0127】

6. 仮の溶媒はプリント可能な組成物の総重量に基づいて10~40重量%を組成する、実施形態5の方法。

【0128】

7. 仮の溶媒はプリント可能な組成物の総重量に基づいて15~30重量%を組成する、実施形態6の方法。

【0129】

8. 仮の溶媒は、炭酸プロピレン、イソプロピルアルコール、メタノール、及びトリ

プロピレングリコールメチルエーテル、並びにこれらの組み合わせから成るグループから選択される、実施形態 1 ~ 7 のいずれかの方法。

【 0 1 3 0 】

9 . 仮の溶媒は 5 0 以上の沸点を有する、実施形態 1 ~ 8 のいずれかの方法。

【 0 1 3 1 】

1 0 . 相当量の仮の溶媒を除去することは、仮の溶媒の 6 0 % 以上を除去することを含む、実施形態 1 ~ 9 のいずれかの方法。

【 0 1 3 2 】

1 1 . 相当量の仮の溶媒を除去することは、仮の溶媒の 9 0 % 以上を除去することを含む、実施形態 1 0 の方法。

【 0 1 3 3 】

1 2 . 相当量の仮の溶媒を除去することは、仮の溶媒の 9 5 % 以上を除去することを含む、実施形態 1 1 の方法。

【 0 1 3 4 】

1 3 . 相当量の仮の溶媒を除去することは、物品を 2 5 より高く 9 0 より低い温度で 1 2 時間以上加熱することを含む、実施形態 1 ~ 1 2 のいずれかの方法。

【 0 1 3 5 】

1 4 . 相当量の仮の溶媒を除去することは、物品を 1 2 時間以上水に浸漬し、物品を水から取り出し、物品を室温に置いて乾燥させることを含む、実施形態 1 ~ 1 3 のいずれかの方法。

【 0 1 3 6 】

1 5 . 高粘度の重合性成分は仮の溶媒と混合する前に 2 5 で 2 0 , 0 0 0 c P 以上の粘度を有する、実施形態 1 ~ 1 4 のいずれかの方法。

【 0 1 3 7 】

1 6 . 高粘度の重合性成分は仮の溶媒と混合する前に 2 5 で 3 0 , 0 0 0 c P 以上かつ 3 0 0 , 0 0 0 c P 以下の粘度を有する、実施形態 1 5 の方法。

【 0 1 3 8 】

1 7 . 高粘度の重合性成分はポリ (メタ) アクリレートを含む、実施形態 1 ~ 1 6 のいずれかの方法。

【 0 1 3 9 】

1 8 . 高粘度の重合性成分は 1 つ以上の多官能性ウレタン (メタ) アクリレートを含む、実施形態 1 7 の方法。

【 0 1 4 0 】

1 9 . 高粘度の重合性成分はプリント可能な組成物の総重量に基づいて 4 5 ~ 9 5 重量 % を組成する、実施形態 1 ~ 1 8 のいずれかの方法。

【 0 1 4 1 】

2 0 . プリント可能な組成物は重合禁止剤及び吸収調整剤を更に含む、実施形態 1 ~ 1 9 のいずれかの方法。

【 0 1 4 2 】

2 1 . 付加製造に有用なプリント可能な組成物であって、
組成物の総重量に基づいて、 (a) 2 5 で少なくとも 2 0 , 0 0 0 c P の粘度を有する 4 5 ~ 9 5 重量 % の重合性成分と、 (b) 5 ~ 5 0 重量 % の仮の溶媒と、 (c) 0 . 1 ~ 5 重量 % の光重合開始剤と、 (d) 0 . 0 0 1 ~ 1 重量 % の重合禁止剤と、及び任意で (e) 0 . 0 1 ~ 1 重量 % の吸収調整剤とを含む、プリント可能な組成物。

【 0 1 4 3 】

2 2 . プリント可能な組成物は 2 5 で 1 5 , 0 0 0 c P 以下の粘度を有する、実施形態 2 1 のプリント可能な組成物。

【 0 1 4 4 】

2 3 . 仮の溶媒はプリント可能な組成物の樹脂内で非反応性である、実施形態 2 1 又は 2 2 のプリント可能な組成物。

10

20

30

40

50

【0145】

24. 仮の溶媒はプリント可能な組成物の総重量に基づいて10～40重量%を組成する、実施形態1～23のいずれかのプリント可能な組成物。

【0146】

25. 仮の溶媒はプリント可能な組成物の総重量に基づいて15～30重量%を組成する、実施形態24のプリント可能な組成物。

【0147】

26. 仮の溶媒は、炭酸プロピレン、イソプロピルアルコール、メタノール、及びトリプロピレングリコールメチルエーテル、並びにこれらの組み合わせから成るグループから選択される、実施形態21～25のいずれかのプリント可能な組成物。

10

【0148】

27. 仮の溶媒は50以上の沸点を有する、実施形態21～25のいずれかのプリント可能な組成物。

【0149】

28. 高粘度の重合性成分は仮の溶媒と混合する前に25で20,000cP以上の粘度を有する、実施形態21～27のいずれかのプリント可能な組成物。

【0150】

29. 高粘度の重合性成分は仮の溶媒と混合する前に25で30,000cP以上かつ300,000cP以下の粘度を有する、実施形態28のプリント可能な組成物。

【0151】

30. 高粘度の重合性成分はポリ(メタ)アクリレートを含む、実施形態1～29のいずれかのプリント可能な組成物。

20

【0152】

31. 高粘度の重合性成分は1つ以上の多官能性ウレタン(メタ)アクリレートを含む、実施形態30のプリント可能な組成物。

【0153】

32. 高粘度の重合性成分はプリント可能な組成物の総重量に基づいて60～90重量%を組成する、実施形態1～31のいずれかのプリント可能な組成物。

【0154】

33. 液槽と、液槽内のプリント可能な組成物とを含む光造形装置であって、プリント可能な組成物が、組成物の総重量に基づいて、(a)25で少なくとも20,000cPの粘度を有する45～95重量%の重合性成分と、(b)5～50重量%の仮の溶媒と、(c)0.1～5重量%の光重合開始剤と、(d)0.001～1重量%の重合禁止剤と、及び任意で(e)0.01～1重量%の吸収調整剤とを含む、光造形装置。

30

【実施例】

【0155】

本開示の目的及び利点を、以下の実施例によって更に例示するが、これらの実施例において列挙する特定の材料及びそれらの量、並びに他の条件及び詳細が、本開示を必要以上に限定するものと解釈すべきではない。

【0156】

試験方法

粘度試験の方法

組成物の粘度を、Brookfield AMETEK, Inc. (Middleboro, MA, USA.)製のCAP2000+Viscometerを使用し、ASTM D4287に従って試験した。また、そのように試験することができる。

【0157】

引張強度、伸張及び弾性率の試験方法

ASTM D638-10に記載のタイプVの引張試験片形状に準拠する試験片をプリントすることにより、物体の機械的特性を試験した。また、そのように試験することができる。狭部の幅Wは公称3.18mm、狭部の長さLは9.53mmである。試験片の厚

40

50

さは1 mmである。試験片の全長LOを、各グリップ部を7.75 mmずつ短縮することによって、63.5 mmから48 mmに縮小させた。これを行ったのは、Asiga PicoPlus 39 プリントの利用可能なプリント領域に引張試験片を収めるためである。試験片を、MTS Systems Corp. (Eden Prairie, MN) 製の引張試験機モデルInsight 5SLで、5 kNの負荷セルを使用して5.1 mm/minの速度で試験した。

【0158】

例示的組成物の試験

以降の実施例で使用される材料を表1に要約する。

【表1】

表1：材料の要約

材料	説明	供給元
Exothane 10	二官能性ウレタンメタアクリレート	Esstech, Inc. (Essington, PA)
Exothane 108	二官能性ウレタンメタアクリレート	Esstech, Inc. (Essington, PA)
DESMa	ウレタンメタクリレート、参照：WO 2009/006282の35頁の例1	3M Company (St Paul, MN)
SR-348	エトキシ化(2)ビスフェノール-Aジメタクリレート	Sartomer (Exton, PA)
UDMA	ウレタンジメタクリレート	Esstech, Inc. (Essington, PA)
Procrylate	米国特許第8,389,599号に詳細に記載の2,2-ビス-4-(3-メタクリルオキシプロポキシ)フェニルプロパンジメタクリレート	3M Company (St. Paul, MN)
BHT	2,6ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール	Sigma-Aldrich (St Louis, MO)
Tinopal OB	ベンゾキサゾール, 2,2'-(2,5チオフェンジイル)ビス[5-(1,1-ジメチルエチル)]	BASF Corporation (Florham Park, NJ)
PC	ポリプロピレンカーボネイト (CAS番号107-32-7)	Alfa Aesar (Ward Hill, MA)
TPM	トリプロピレングリコールメチルエーテル	TCI America (Portland, OR)
MOH	メタノール	VWR International LLC (Radnor, PA)
TPO	2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド	BASF Corporation (Florham Park, NJ)
IPA	2-プロパノール(イソプロピルアルコール)	VWR International LLC (Radnor, PA)
S/Tシリカ/ジルコニアクラスター	シラン処理シリカ-ジルコニアナノクラスター充填剤。米国特許第6,730,15号の第25欄50~63行目(予備実施例A)及び第25欄64行目~第26欄40行目(予備実施例B)の記載に概ね準じて調製されるが、小規模な修正を伴い、修正には、(トリフルオロ酢酸でpHを3~3.3に調整するのではなく)NH ₄ OH水溶液でpHを約8.8に調整した、(水ではなく)1-メトキシ-2-プロパノール中でシラン化を行うこと、及び(スプレー乾燥ではなく)ギャップ乾燥によってナノクラスター充填剤を得ることを含む。	3M Company (St Paul, MN)
S/T 75mm シリカ	約75ナノメートルの公称粒径を有するシラン処理シリカナノ粒子充填剤。米国特許第6,899,948号第31欄30~40行目(充填剤C：ナノサイズのシリカ)の記載に概ね準じて調製される。	3M Company (St Paul, MN)

【0159】

特に断りのない限り、プリントされる実施例は全て、Asiga USA (Anaheim Hills, CA) から入手可能な液槽重合3Dプリンタ、Asiga PicoPlus 39でプリントした。

【0160】

実施例1~3

DESMa及びExothane 108を水槽内で50℃に加熱して粘度を低下させ、樹脂の取り扱いが容易になるようにした。125 g褐色ガラス瓶内で、DESMa及びExothane 108を、表2に示される重量だけ計量した。次に、PC、TPO、Tinopal及びBHTを、表2に示される重量だけ追加し、瓶を閉じて、1日間、回

転バンクミキサーに置いた。

【 0 1 6 1 】

次に各混合物を A s i g a P i c o P l u s 3 9 3 D プリンタのビルドトレイに移し、8本の引張試験片のプリント情報のデジタルファイルを A s i g a プリンタ制御ソフトウェアにロードした。設計ソフトウェアで、50マイクロメートルの層高さと3秒の露光時間を選択した。次に、一般的なプリンタ指示に従ってプリント工程を開始し、実行した。プリントが終了した後に、引張試験片を除去し、I P A で洗浄した。

【表 2】

表 2：実施例 1～3 の組成物

成分	実施例1	実施例2	実施例3
	100g	100g	100g
DESMA	6.0	7.0	8.0
Exothane 108	54.0	63.0	72.0
PC	40.0	30.0	20.0
TPO	1.00	1.00	4.0
Tinopal	0.10	0.10	0.10
BHT	0.10	0.10	0.10
総重量	101.20	101.20	101.20

【 0 1 6 2 】

観察結果：

実施例 1 は団結せず、プリントされた物体を形成しなかった。

【 0 1 6 3 】

実施例 2 及び 3 の混合物はどちらもプリント可能で、引張試験片を形成した。

【 0 1 6 4 】

実施例 4 ～ 8

上記の方法を使用して、実施例 2 の組成物を有する追加の引張試験片をプリントした。これらの引張試験片に様々な溶媒除去方法を施し、続いて機械的特性を試験した。結果及び溶媒除去パラメータを下記の表 3 に報告する。

【表 3】

表 3：実施例 4～8 の製造パラメータと機械的特性

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
溶媒除去パラメータ	H ₂ Oに 48時間浸漬	H ₂ Oに 96時間浸漬	H ₂ Oに 2週間浸漬	H ₂ Oに 48時間浸漬	なし
試験条件	湿潤	湿潤	湿潤	乾燥 (RTPで3日間乾燥)	乾燥
破断伸び(%)	135.0	109.9	114.3	102.6	97.5
最大引張強度(MPa)	4.6	5.2	5.2	9.4	7.4
弾性率(MPa)	5.6	6.4	6.5	16.1	19.4

【 0 1 6 5 】

実施例 9

追加のサンプルを調製し、実施例 7 の溶媒除去パラメータに従って処理してから、再度水に浸漬し、水吸収があれば、その程度と影響を調べた。乾燥させた物品を周囲温度及び

圧力で48時間水に浸漬した。未乾燥の物品で機械的特性を試験し、下記の表4に報告する結果を得た。

【表4】

表4：実施例9の機械的特性—浸漬後

	実施例9
破断伸び(%)	112.1
最大引張強度(MPa)	4.8
弾性率(MPa)	5.4

10

【0166】

実施例10～12

高粘度ウレタンメタクリレートの混合物を3種類の異なる溶媒で希釈して粘度を測定した。DESMA及びExothane 10を水槽内で50℃に加熱して粘度を低下させ、樹脂の取り扱いが容易になるようにした。次に、125g褐色ガラス瓶内で、8.0gのDESMA及び72.0gのExothane 108を計量した。次に、20.0gの溶媒、TPO、Tinopal及びBHTを追加し、瓶を閉じて、2日間、回転バンクミキサーに置いた。

20

【0167】

CAP 20000+粘度計を使用し、スピンドル#1を使用して、粘度を測定した。温度を22℃に設定し、機械を10分間で平衡させた。運転時間を30秒、続くホールド時間を10秒に設定した。各試験で、約0.1mlの樹脂をスピンドルに追加した。RPMは、測定値が測定範囲の20%～80%になるように選択した。各組成について試験を2回行い、両方の測定値の平均を報告した。

【表5】

表5：実施例10～12の組成と粘度

成分	実施例10	実施例11	実施例12
	100g	100g	100g
DESMA	8.0	8.0	8.0
Exothane 10	72.0	72.0	72.0
PC	20.0	0	0
PM	0	20.0	0
メタノール	0	0	20.0
TPO	1.0	1.0	1.0
Tinopal	0.10	0.10	0.10
BHT	0.10	0.10	0.10
総重量	101.20	101.20	101.20
温度℃	22.0	22.0	22.0
スピンドルRPM	10	10	50
粘度(Pa*s)	11.47	14.22	0.451

30

40

【0168】

実施例13～15

高粘度ウレタンメタクリレートの混合物を3つの異なる分量の炭酸プロピレンで希釈し

50

、オープンにおける溶剤除去とその結果の引張特性を測定した。DESMA及びExothane 108を水槽内で50 に加熱して粘度を低下させ、樹脂の取り扱いが容易になるようにした。125 g 褐色ガラス瓶内で、DESMA及びExothane 108を、表に示される重量だけ計量した。次に、炭酸プロピレン、TPO、Tinopal及びBHTを追加し、瓶を閉じて、2日間、回転バンクミキサーに置いた。各サンプルの組成を、下記の表6に示す。

【表6】

表6：実施例13～15の組成

成分	実施例13	実施例14	実施例15
	100g	100g	100g
DESMA	8.0	7.5	7.0
Exothane 10	72.0	67.5	63.0
PC	20.0	25.0	30.0
TPO	1.0	1.0	1.0
Tinopal	0.10	0.10	0.10
BHT	0.10	0.10	0.10
総重量	101.20	101.20	101.20

【0169】

次いで、実施例13～15のプリント可能な組成物を使用して、引張試験片（すなわち、タイプVサンプルプルジオメトリ）をプリントした。これらの引張試験片をIPAで洗浄し、10分間空気乾燥させて、計量した。次に引張試験片を60 のオープンに2日間置き、次いで温度を90 に上げて、引き続き引張試験片をその温度に28日間置いた。次に引張試験片を取り出し、計量し、引張試験を行った。結果を、下記の表7に要約する。

【表7】

表7：実施例13～15の溶媒除去と機械的特性

	実施例13	実施例14	実施例15
初期重量(g)	1.25660	1.21676	1.19903
48時間後の重量(g)	1.13868	1.10881	1.05749
720時間後の重量(g)	1.04091	1.00719	0.96358
重量喪失(%)	17.16	17.22	19.63
引張強度(MPa)	33.2	32.8	28.1
弾性率(Mpa)	355.0	372.2	293.5
破断伸び(%)	29.1	36.1	66.8

【表 8】

表 8：実施例 16～17 の組成

成分	実施例16	実施例17
	100g	100g
SR-348	14	12.6
UDMA	14	12.6
Procrylate	12	10.8
S/Tシリカ/ジルコニアクラスター	50	45
S/T75nmシリカ	10	9
プロピレンカーボネート	0	10
TPO	1	1
Tinopal 0B	0.1	0.1
BHT	0.1	0.1
総重量	101.20	101.20

温度(°C)	22	22
スピンドルRPM	10	10
粘度(Pa・s)	26.25	1.73

【0170】

実施例 16～17

充填される樹脂（すなわち、プリント用組成物）を、表 8 に示す配合に従って、Thinky（Laguna Hills, CA）プラネタリーミキサー内で 2000rpm で 1 分間混合することにより調製した。混合は 4 回繰り返し、各混合サイクルの間にプリント用組成物を室温まで冷却した。

【0171】

液槽重合を使用して室温でプリント可能となるためには、実施例 16 の粘度は高すぎた。下に記載する方法を用いて実施例 17 をプリントして試験した。

【0172】

プリント及び機械的特性の測定

実施例 17 に記載の充填される樹脂を、385nm、約 23mW/cm² のパワーの LED 光源を使用して、Asiga Pico 2 プリントでプリントした。ISO-4049 に従う曲げ試験片（2×2×25mm）を、2×2 がビルドプレートに面した状態でプリントした。使用した設定は、スライス厚 = 50μm、バーンイン層 = 3、分離速度 = 10mm/s、層当たりのスライド量 = 1、露光時間 = 15.0s、通常露光時間 = 1.5秒である。次に試験片をイソプロピルアルコールで洗浄し、各側で 90 分間ずつ融合ランプの下で後硬化させた。次に、真空オーブンの中で、サンプルを 100℃ で 48 時間超乾燥させた。オーブンで乾燥した後、10% の重量損失が観察された。次に、後硬化された試験片を、ISO-4049 に従う 3 点曲げ治具内で試験した。後硬化された試験片の曲げ強度を、メガパスカル（Mpa）単位で表 9 に報告する。

【表 9】

表 9：3D プリントされた試験片の曲げ強度（MPa）

実施例	曲げ強度 (MPa) (標準偏差)
実施例17	41.61 (5.64)

10

20

30

40

50

【 0 1 7 3 】

上記の特許及び特許出願の全てを、参照により本明細書に明確に援用するものである。上述の実施形態は本発明を例示するものであり、他の構造もまた可能である。したがって、本発明は、上記に詳細に説明し、添付図面に示した実施形態に限定されるものと見なされるべきではなく、均等物を併せた以下の特許請求の範囲の正当な範囲によってのみ限定されるものである。

【圖面】

【图 1】

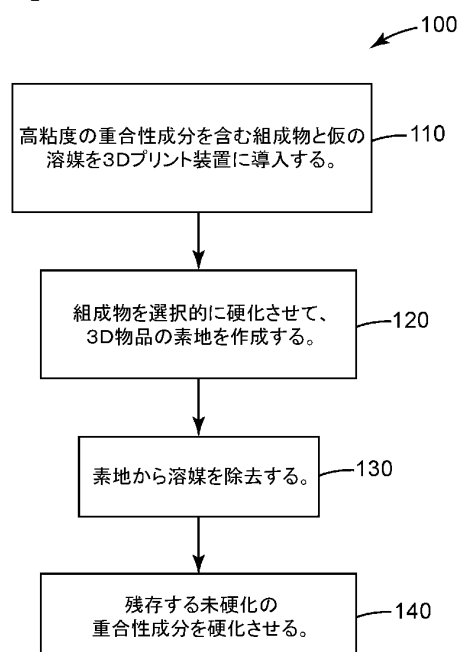


Fig. 1

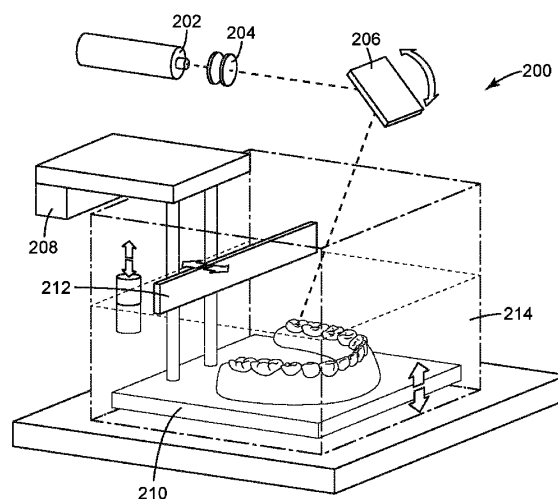
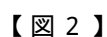


Fig. 2

【圖 3】

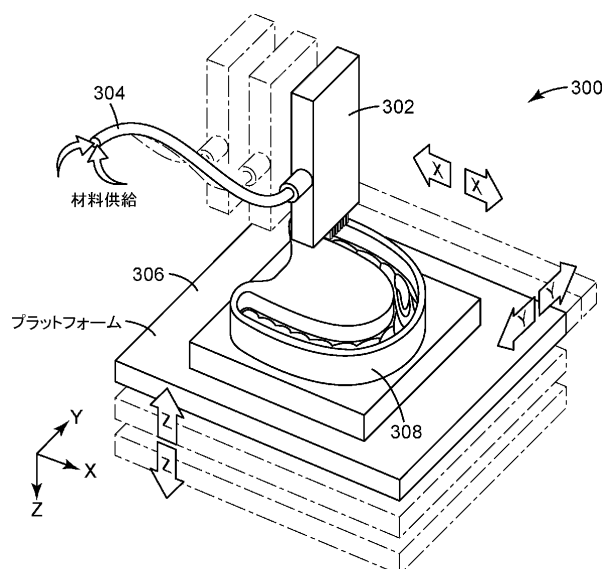


Fig. 3

【圖 4】

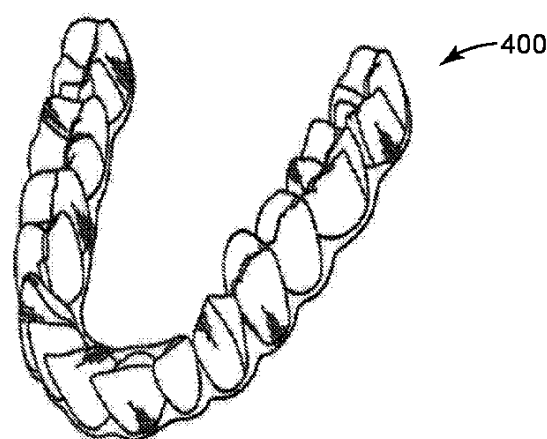


Fig. 4

【 図 5 】

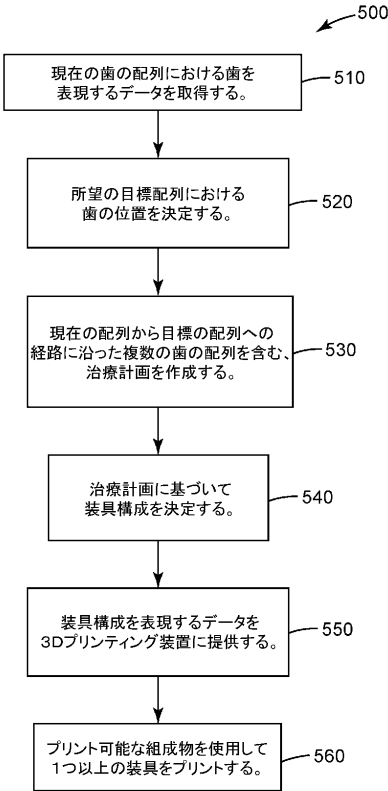


Fig. 5

フロントページの続き

- (74)代理人 100171701
弁理士 浅村 敬一
- (72)発明者 ダニエル ジェイ・スカムザー
アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス
33427, スリーエム センター
- (72)発明者 カーステン フランケ
アメリカ合衆国, ミネソタ 55104, セント ポール, ラフォンド アベニュー 1152
- 審査官 神田 和輝
- (56)参考文献 特開平09-241311(JP, A)
特表2008-534256(JP, A)
特表2005-526896(JP, A)
特開2003-053847(JP, A)
特開2015-036420(JP, A)
特開2015-221566(JP, A)
米国特許出願公開第2005/0218549(US, A1)
中国特許出願公開第105164210(CN, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B29C 64/00-64/40
B33Y 10/00-99/00