

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年4月28日(28.04.2022)



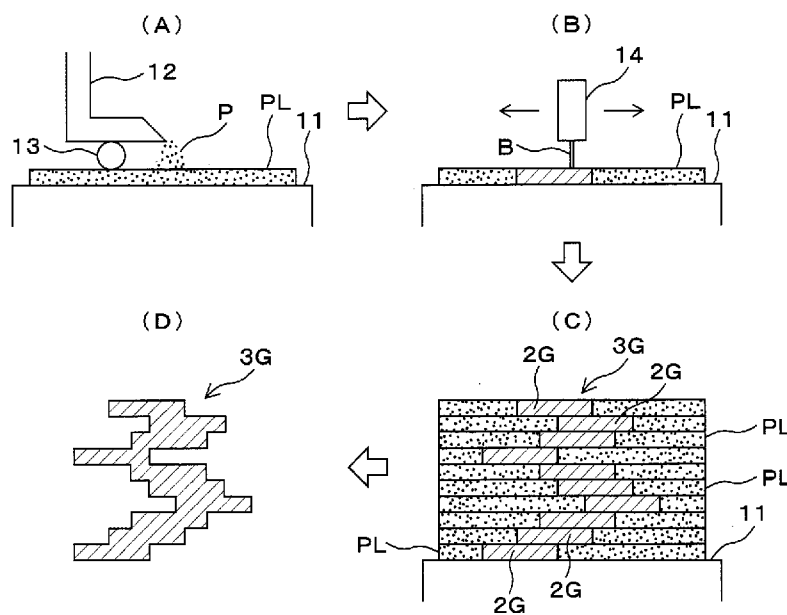
(10) 国際公開番号

WO 2022/085672 A1

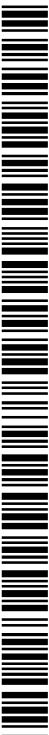
- (51) 国際特許分類:  
*B28B 1/30* (2006.01)      *B29C 64/165* (2017.01)  
*B33Y 10/00* (2015.01)      *B22F 10/14* (2021.01)
- (21) 国際出願番号:                      PCT/JP2021/038563
- (22) 国際出願日:                      2021年10月19日(19.10.2021)
- (25) 国際出願の言語:                      日本語
- (26) 国際公開の言語:                      日本語
- (30) 優先権データ:  
 特願 2020-175211    2020年10月19日(19.10.2020) JP
- (71) 出願人: ユニテックフーズ株式会社 (UNITEC FOODS CO., LTD.,) [JP/JP]; 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町14番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 戸田 拓士 (TODA, Takushi); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町14-4 ユニテックフーズ株式会社内 Tokyo (JP). 坂本 有宇 (SAKAMOTO, Yu); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町14-4 ユニテックフーズ株式会社内 Tokyo (JP). 飯塚 隆将 (IIZUKA, Takamasa); 〒2560804 神奈川県小田原市羽根尾161-5 株式会社 E × O n e 内 Kanagawa (JP). 岩崎 俊紀 (IWASAKI, Toshinori); 〒2560804 神奈川県小田原市羽根尾161-5 株式会社 E × O n e 内 Kanagawa (JP). 高橋 友 (TAKAHASHI, Tomo); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-4-1 株式会社 パシフィックソーワ内 Tokyo (JP).

(54) Title: THREE-DIMENSIONAL MODELING METHOD USING BINDER JETTING PROCESS

(54) 発明の名称: バインダージェット法を用いた三次元物体造形方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a three-dimensional modeling method using a binder jetting process, said three-dimensional modeling method being more safe and harmless than ever before without causing environmental contamination. [Solution] A three-dimensional modeling method using a binder jetting process, wherein a step for forming a starting material powder layer having a predetermined layer thickness is formed by supplying a starting material powder, and a step for forming a two-dimensional bonded body by selectively jetting a binder to the starting material powder layer so that a desired shape is drawn therein are repeated so as to form a three-dimensional body, in which two-dimensional bonded bodies are stacked and bonded, within a plurality of stacked starting material powder layers. In this three-dimensional



WO 2022/085672 A1

(74) 代理人: 未成 幹生(SUENARI, Mikio); 〒1030027  
東京都中央区日本橋2丁目12番9号 日  
本橋グレイスビル4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): 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, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,  
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,  
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,  
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,  
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))
- 一 補正された請求の範囲及び説明書(条約第19条  
(1))

---

modeling method using a binder jetting process, an aqueous solution containing a hydrocolloid is used as the binder.

(57) 要約: 【課題】従来よりも安全かつ無害で、環境の汚染を招くことのないバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法を提供する。【解決手段】原料粉末を供給して所定の層厚を有する一層の原料粉末層を形成するステップと、一層の原料粉末層に、所望の形状が描かれるようにバインダを選択的に噴出させて、二次元状の結合体を形成するステップと、を繰り返し行って、多層に積層された原料粉末層の内部に、二次元状の結合体が積層して結合した三次元結合体を形成するバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法において、バインダとして、ハイドロコロイドを含む水溶液を用いる。

## 明 細 書

発明の名称： バインダジェット法を用いた三次元物体造形方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、三次元物体造形方法に係り、特に、バインダジェット法に用いるバインダに関する。

### 背景技術

[0002] 積層造形法による三次元物体の造形方法として、原料粉末（金属粉や合金粉、セラミックス粉等）をパウダーベッド上に積層しながら、一層を積層するごとにバインダを選択的に噴出して原料粉末とバインダとの結合体を造形し、その結合体を焼結して三次元の焼結体を得るバインダジェット法がある（例えば、特許文献1）。このようなバインダジェット法は、レーザービームや電子ビームを照射して積層粉末を直接焼結する選択焼結法と比べると安価に実施できるなどの利点があることから、実用化が図られてきている。

[0003] 特許文献1：特開2019-157217号公報

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 上記特許文献1には、バインダとして、エチレングリコールやエチレングリコールモノブチルエーテル等の混合溶液が例示されている。しかし、この種の有機系バインダは、作業環境を汚染させる可能性があるため、より安全かつ無害なバインダの開発が望まれた。

[0005] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、従来よりも安全かつ無害で、環境の汚染を招くことのないバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、原料粉末を供給して所定の層厚を有する一層の原料粉末層を形成するステップと、前記一層の原料粉末層に、所望の形状が描かれるようにバインダを選択的に噴出させて、二次元状の結合体を形成するステップと、

を繰り返し行って、多層に積層された原料粉末層の内部に、前記二次元状の結合体が積層して結合した三次元結合体を形成するバイндаジェット法を用いた三次元物体造形方法において、前記バイндаとして、ハイドロコロイドを含む水溶液を用いることを特徴とする。

[0007] 本発明においては、バイнда中のハイドロコロイドの濃度  $A \text{ wt} \%$ 、原料粉末に対するバイндаの添加量  $B \text{ wt} \%$ とした場合において、原料粉末に対するハイドロコロイドの濃度  $[A \times B] \text{ wt} \%$ が、 $0.16 \text{ wt} \%$ 以上であることが好ましい。

[0008] 本発明においては、バイнда中のハイドロコロイドの濃度は  $2 \text{ wt} \%$ 以上であり、原料粉末に対するバイндаの添加量は  $4 \text{ wt} \%$ 以上であることが好ましい。

[0009] 本発明においては、ハイドロコロイドは、ペクチン単体であることが好ましい。

[0010] 本発明においては、ハイドロコロイドは、ペクチンとプルランとの混合物であることが好ましい。

[0011] 本発明においては、ペクチンとプルランとの配合比は、合計を  $10$ とした場合において、ペクチン：プルラン= $0.1 : 9.9 \sim 9.9 : 0.1$ であることが好ましい。

[0012] 本発明においては、バイндаは、抗酸化物質を含むことが好ましい。

[0013] 本発明においては、バイндаは、界面活性剤を含むことが好ましい。

[0014] 本発明におけるバイндаの粘度や表面張力といった物性は、噴出条件に応じて適宜調整してもよい。

## 発明の効果

[0015] 本発明によれば、従来よりも安全かつ無害で、環境の汚染を招くことのないバイндаジェット法を用いた三次元物体造形方法を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一実施形態に係る三次元物体造形方法の工程を模式的に示す図

である。

[図2]同方法による原料粉末の積層の状況を示す断面図である。

[図3]実施例の曲げ応力試験の方法を説明する図であって、(a)試験片の形状・寸法を示す斜視図、(b)試験方法を模式的に示す正面図である。

[図4]実施例において、原料粉末に対するハイドロコロイドの濃度  $[A \times B]$  wt % と各試験片の曲げ応力  $[N / c m^2]$  の関係を示すグラフである。

[図5]実施例において、ペクチンおよびプルランの配合比と各試験片の曲げ応力  $[N / c m^2]$  の関係を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0017] 以下、図面を参照して本発明の一実施形態を説明する。

図1は、バイндаジェット法で三次元物体を積層造形し、造形した目的形状の三次元結合体を焼結して焼結体を成形する方法の工程を模式的に示している。

[0018] 図1に示す焼結体の成形方法は、はじめに、図1(A)に示すように、所定の面積を有する水平にセットされたパウダーベッド11上に、ホッパー12から原料粉末Pを自然落下させつつ供給して敷き詰め、所定厚さの一層の原料粉末層PLを形成する。原料粉末層PLは、図2に示すように、ホッパー12と連動して移動するローラ13により表面が加圧されることで、平坦、かつ均一な厚さになるよう均される。一層の原料粉末層PLの厚さは例えば40~50 $\mu m$ 程度とされるが、概ね100 $\mu m$ 以下の範囲で適宜に設定される。

[0019] 次に、図1(B)に示すように、積層した原料粉末層PLの表面に、プリンターヘッド14からバイндаBを、所望の形状が描かれるように選択的に噴出して印刷する。バイндаBの噴出を受けた部分の原料粉末Pは、バイндаBによって結合して硬化し、二次元状の結合体2Gが形成される。プリンターヘッド14は、目的とする三次元の焼結体の形状に応じた三次元データに基づきコンピュータ制御されて、原料粉末層PL上を駆動させられる。

[0020] 次に、二次元状の結合体2Gが形成された最初の原料粉末層PLの上に、

再びホッパー 1 2 から原料粉末 P を供給するとともにローラ 1 3 で平坦化し、二層目の原料粉末層 P L を積層する。次いで、二層目の原料粉末層 P L の表面に、プリンターヘッド 1 4 からバインダ B を、所望の形状が描かれるように選択的に噴出させ、原料粉末 P をバインダによって結合させ、二次元状の結合体 2 G を形成する。

[0021] このように、バインダ B によって所望の形状の二次元状の結合体 2 G が形成された原料粉末層 P L 上に原料粉末 P を積層して次の原料粉末層 P L を形成し、次いでその原料粉末層 P L にバインダ B を選択的に噴出させるという工程を多数回繰り返して、多層の原料粉末層 P L の内部に、多数の二次元状の結合体 2 G が積層して結合した三次元結合体 3 G を造形する（図 1 (C) に示す）。一体の三次元結合体 3 G を造形するために、上下に隣接して重畳する原料粉末層 P L は少なくとも部分的にバインダ B の供給部分が重畳して二次元状の結合体 2 G は互いに結合し、これにより上下に連続する三次元結合体 3 G が造形される。

[0022] 次に、内部に三次元結合体 3 G が埋められた状態の多層の原料粉末層 P L を、乾燥させる。次いで、図 1 (D) に示すように、上記三次元結合体 3 G を原料粉末層 P L の内部から取り出す。三次元結合体 3 G を原料粉末層 P L の内部から取り出すには、三次元結合体 3 G を囲んでおりバインダ B が印刷されておらず結合されていない積層された原料粉末 P を、例えば吸入ノズルを用いて吸入するなどの方法で除去することができる。バインダ B で結合されていない原料粉末 P の除去方法はこれに限られず適宜方法が選択される。次いで、取り出した三次元結合体 3 G を、所定の焼結条件で焼結し、焼結体を得る。

[0023] 以上が本実施形態に係るバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法によって、原料粉末 P をバインダ B で結合した三次元結合体 3 G を得、次いでこの三次元結合体 3 G を焼結して三次元形状の焼結体を成形する方法である。

続いて、上記原料粉末 P およびバインダ B について詳細を説明する。

## [0024] [原料粉末]

原料粉末としては、微細な任意の主原料粉末中に、流動化剤として、超微粒子の $\text{SiO}_2$ 粉末、 $\text{TiO}$ 粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末のうちの一つ、または二種以上の混合粉末を微量添加したものが好ましく用いられる。

## [0025] ・主原料粉末

主原料粉末としては、金属粉末またはセラミックス粉末が用いられる。金属粉末としては、ステンレス、高速度鋼、ニッケル基耐熱鋼、低炭素鋼等の粉末冶金や金属射出成形法（MIM：Metal Injection Molding）等で使用されている粉末全般が挙げられる。また、セラミックス粉末としては、アルミナや炭化ケイ素等が挙げられる。

[0026] 主原料粉末の粒度は、平均粒径が例えば $2\sim 25\ \mu\text{m}$ のものが用いられる。 $2\ \mu\text{m}$ 未満では、微細粉末の均質な流動性と積層状態を得ることが困難であり、 $25\ \mu\text{m}$ 超では、バインダジェット法で得た三次元の粉末成形体を通常の金属粉末の焼結温度で焼結した場合において、焼結密度が工業的に要求される95%以上を確保しにくい場合がある。この範囲中では、 $5\sim 15\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $7\sim 10\ \mu\text{m}$ がさらに好ましい。例えば $-22\ \mu\text{m}$ と表記される平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ 程度の粉末、あるいは $-15\ \mu\text{m}$ と表記される平均粒径が $7.5\ \mu\text{m}$ 程度の粉末が市販されており、これらが好適であって入手可能である。

## [0027] ・流動化剤

流動化剤が添加されると、原料粉末Pの供給時において流動性が良好となり、好適な原料粉末層PLが形成される。流動化剤の粒度は、例えば一次粒子径が $7\sim 40\ \text{nm}$ のものが用いられる。 $7\ \text{nm}$ 未満では、粒子の凝集が生じて主原料粉末との混合時に均質な分散状態が得られず、 $40\ \text{nm}$ 超では、製造する上で球状のナノ粒子が不規則化するため主原料粉末に対する潤滑効果が低下する場合がある。この範囲中では、 $7\sim 30\ \text{nm}$ が好ましく、 $10\sim 20\ \text{nm}$ がさらに好ましい。本発明の流動化剤としては、上記のように $\text{SiO}_2$ 粉末、 $\text{TiO}$ 粉末、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末のうちの一つ、または二種以上の混合

粉末が用いられ、これらはいずれのものも同等の効果を示す。

[0028] 流動化剤の上記主原料粉末に対する添加量は、例えば0.01~0.15 wt %とされる。0.01 wt %未満では、流動性を改善させる効果がなく、0.15 wt %超では、積層時にホッパーからの適切な切り出しができず流体状となってホッパーから流失し、適切な積層、ひいては成形が不可能になる場合がある。この範囲中では、0.02~0.07 wt %が好ましく、0.025~0.05 wt %がさらに好ましい。

なお、本実施形態の原料粉末は、上記構成に制限されず、例えば上記流動化剤は添加せずに、主原料粉末のみを原料粉末としてもよい。

[0029] [バインダ]

本実施形態のバインダBは、水溶性のヒドロコロイドの水溶液を用いる。

ヒドロコロイドとしては、例えば、ペクチン、プルラン、ゼラチン、コラーゲン、コラーゲンペプチド、乳タンパク、大豆タンパク、小麦タンパク、卵タンパク、キサントガム、カラギナン、アラビアガム、カードラン、澱粉、デキストリン、グルコマンナン、アガロース、グアーガム、ローカストビーンガム、トラガントガム、クインシードガム、寒天、コンニャクマンナン、ガラクトマンナン、加工澱粉、脱アシル型ジェランガム、ネイティブ型ジェランガム、ウェランガム、アグロバクテリウムスクシノグリカン、キシログルカン、セルロース、マクロホモプシスガム、ガティガム、ラムザンガム、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、微結晶セルロース、微小繊維状セルロース、セルロースナノファイバー、発酵セルロース、ダイズ多糖類、アルギン酸、アルギン酸塩、キチン、キトサン、サイリウムシードガム、ファーセララン、カシアガム、カラヤガム、マンナン等の高分子化合物が挙げられるが、これに限定されない。ヒドロコロイドは、1種あるいは少なくとも2種を混合して用いることができる。

[0030] バインダ中のヒドロコロイドの濃度は4.5 wt %以下が好ましく、原

料粉末に対するバインダの添加量は8wt%以下であることが好ましい。

- [0031] ハイドロコロイドの含有量に関しては、本実施形態では次のように規定される。すなわち、バインダB中のハイドロコロイドの濃度Awt%、原料粉末Pに対するバインダBの添加量Bwt%とした場合において、原料粉末Pに対するハイドロコロイドの濃度 $[A \times B]$ wt%が、0.16wt%以上であることが好ましい。
- [0032] 上記 $[A \times B]$ が0.16wt%を下回ると、焼結前の三次元結合体3Gの強度を、所望の強度（曲げ応力が150 $[N/cm^2]$ 以上）に確保できない場合がある。したがって、上記 $[A \times B]$ は、0.16wt%以上であることが好ましい。なお、この範囲の中で上記 $[A \times B]$ は、0.36wt%以下が好ましく、0.33wt%以下がより好ましく、0.30wt%以下であればさらに好ましい。
- [0033] 本実施形態のバインダBに含まれるハイドロコロイドとしては、特に、ペクチンやプルランが好適に用いられる。ペクチンは、ペクチン単体で用いることが好ましい。また、プルランを用いる場合は、ペクチンとの混合物で用いることが好ましい。このように、ハイドロコロイドとして、ペクチンを単体として用いたり、あるいはペクチンとプルランとの混合物として用いたりすることにより、焼結前の三次元結合体3Gを、所望の強度（曲げ応力が150 $[N/cm^2]$ 以上）を有するものとすることができる。
- [0034] ペクチンとプルランとの混合物を用いる場合、その配合比（ペクチン：プルラン）は、合計を10とした場合において、ペクチン：プルラン=0.1：9.9～9.9：0.1であることが好ましい。この範囲の中では、ペクチン：プルラン=0.5：9.5～9.5：0.5がより好ましく、ペクチン：プルラン=1：9～9：1であればさらに好ましい。
- [0035] 本実施形態のバインダBとしては、上記ハイドロコロイドの他に、抗酸化物質を含有させることができる。抗酸化物質としては、アスタキサンチン、ゼアキサンチン、ルテイン、 $\alpha$ カロテン、 $\beta$ カロテン、リコピン等のカロテノイド類、アントシアニン、タンニン、カテキン、フラボノイド等のポリフ

ェノール類、ビタミンC、ビタミンE、ミネラル類が挙げられるが、これらに限定されない。抗酸化物質は、特に、上記主原料粉末として、鉄系の粉末を用いる場合、上記乾燥の工程で原料粉末層P Lの酸化（錆び）を効果的に抑制することができる。したがって、主原料粉末として鉄系の粉末を用いる場合、抗酸化物質を必要に応じた添加量で添加すると好ましい。

[0036] 本実施形態のバインダBとしては、上記 hidroコロイドの他に、界面活性剤（乳化剤）を含有させると好適である。界面活性剤を含有させることにより、バインダの表面張力が低下し、プリンターヘッドからバインダBが噴出し易くなる。界面活性剤としては、合成添加物のグリセリン脂肪酸エステルなどを用いることができる。

[0037] 以上説明した本実施形態の三次元物体造形方法は、原料粉末Pを供給して所定の層厚を有する一層の原料粉末層P Lを形成するステップと、一層の原料粉末層P Lに、所望の形状が描かれるようにバインダBを選択的に噴出させて、二次元状の結合体2 Gを形成するステップと、を繰り返し行って、多層に積層された原料粉末層P Lの内部に、二次元状の結合体2 Gが積層して結合した三次元結合体3 Gを形成するバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法において、バインダBとして、hidroコロイドの水溶液を用いることを特徴とする。

[0038] hidroコロイドは、食物由来の成分からなる物質であって、食品に対して、例えば増粘性、ゲル化、乳化、乳たんぱく安定などの、様々な加工を施すことができる物質である。したがって、人体に取り込まれたとしても無害であり、悪影響を及ぼすものではない。本実施形態では、このようなhidroコロイドを水に含有させた水溶液をバインダBとしているため、上記の三次元結合体3 Gを造形する方法において、作業環境は汚染されることなく、従来よりも安全かつ無害な状態で、その作業を実施することができる。

[0039] 本実施形態は、原料粉末Pの中にhidroコロイドを分散させて含有させるのではなく、hidroコロイドをバインダとして用いるため、原料粉末Pは、従来のものであることが可能である。したがって、三次元結合体3 G

を取り出した後の原料粉末Pの再利用を容易に行うことができる。また、ハイドロコロイドの使用量は必要最低限で済み、コストアップを抑えることができる。

[0040] 本実施形態においては、バインダB中の前記ハイドロコロイドの濃度A w t %、原料粉末Pに対するバインダBの添加量B w t %とした場合において、原料粉末Pに対するハイドロコロイドの濃度  $[A \times B]$  w t %が、0.16 w t %以上とする。これにより、三次元結合体3Gの強度を効果的に向上させることができる。

[0041] 本実施形態においては、バインダBに含有されるハイドロコロイドは、ペクチン単体である。これにより、三次元結合体3Gの強度を効果的に向上させることができる。あるいは、他の実施形態においては、バインダBに含有されるハイドロコロイドは、ペクチンとプルランとの混合物である。これにより、三次元結合体3Gの強度を効果的に向上させることができる。特に、ペクチンとプルランとの配合比が、合計を10とした場合において、ペクチン：プルラン=0.1：9.9～9.9：0.1である場合、三次元結合体3Gの強度向上の効果を顕著に得ることができる。ペクチン：プルランは、1：9～3：7が好ましく、1：9～2：8であればより好ましい。

[0042] 本実施形態においては、バインダBは、抗酸化物質を含む。これにより、原料粉末Pの主原料粉末として、鉄系の粉末を用いる場合、上記乾燥の工程で原料粉末層PLの酸化（錆び）を効果的に抑制することができ、その結果、原料粉末Pが鉄系粉末であった場合にも粉末の再利用が可能となる。

## 実施例

[0043] 以下、バインダに含有させるハイドロコロイドの種類、および含有量の適正值を調べた実施例について説明する。実施例で用いた原料粉末は、主原料として平均粒径が10  $\mu$ mのSUS316Lを用いた。

[0044] 表1に示すように、ハイドロコロイドの水溶液をバインダとするにあたり、ハイドロコロイドとして、ペクチン単体、プルラン単体、およびペクチンとプルランの両方を混合させた試験例1～16のバインダを用意した。試験

例 1 ~ 16 においては、バインダ（水溶液）中のハイドロコロイドの濃度、原料粉末に対するバインダの添加量、ペクチンとプルランの混合である場合の比率、のそれぞれを、表 1 に示すように変化させた。

[0045] 原料粉末に試験例 1 ~ 16 のバインダをプリンターヘッドから噴出させ乾燥して結合した三次元結合体の試験片をそれぞれ作製し、焼結前のそれら試験片について J I S Z 2 5 1 1 に準拠する試験方法により、曲げ応力を求める試験を行った。曲げ応力は、図 3 に示すように、ステージ J 1 に規定の試験片 T P を架け渡し、その中央部に上から治具 J 2 で鉛直方向に力を加え、試験片 T P が破壊した時点を曲げ応力として測定する。その結果を、表 1 に併記する。

[0046] バインダ中のハイドロコロイドの濃度 A w t %、原料粉末に対するバインダ（試験例 1 ~ 16）の添加量 B w t %とした場合において、原料粉末に対するハイドロコロイドの濃度  $[A \times B] w t \%$  と、各試験片の曲げ応力  $[N / c m^2]$  の関係を図 4 に示す。また、ハイドロコロイドとして用いたペクチンおよびプルランの配合比と、各試験片の曲げ応力  $[N / c m^2]$  の関係を図 5 に示す。

[0047] 表 1 の試験結果および図 4 によれば、原料粉末に対するハイドロコロイドの濃度  $[A \times B] w t \%$  が、 $0.16 w t \%$  以上であると、所望の曲げ応力  $150 [N / c m^2]$  以上を確保することができる。したがって、原料粉末に対するハイドロコロイドの濃度  $[A \times B] w t \%$  は、 $0.16 w t \%$  以上が好適であることが確かめられた。

[0048] 原料粉末とバインダから得られる焼結前の三次元結合体が所望の強度（曲げ応力が  $150 [N / c m^2]$  以上）を有する場合を○、両者から得られる焼結前の三次元結合体が所望の強度（曲げ応力が  $150 [N / c m^2]$  以上）を有していない場合を×として、その結果を表 1 に併記する。

[0049] また、図 5 によれば、ハイドロコロイドとしてペクチンのみを混合した水溶液のバインダでは、三次元結合体の曲げ応力は  $200 [N / c m^2]$  程度であり、所望の曲げ応力（ $150 [N / c m^2]$ ）を得られている。一方、ハイ

ドロコロイドをペクチンとプルランの混合物とした場合、ペクチン：プルラン＝0.5：9.5～9.5：0.5、さらには、ペクチン：プルラン＝1：9～9：1であれば、所望の曲げ応力（150 [N/cm<sup>2</sup>]）が得られ、特にペクチン：プルラン＝1：9付近であると、曲げ応力が最も高い数値（370 [N/cm<sup>2</sup>] 程度）が得られた。

[0050] したがって、バインダとして用いるドロコロイドは、ペクチン単体、あるいは、ペクチンとプルランとの混合物が好ましいことが確かめられた。また、ペクチンとプルランとの配合比は、合計を10とした場合において、ペクチン：プルラン＝0.1：9.9～9.9：0.1が好ましいことが確かめられた。

[0051]

[表1]

	バインダの組成										評価				
	ペクチン濃度		プルラン濃度		水		バインダ中の 総ハイドロコロイド濃度		原料粉末に対する バインダ添加量			ペクチン比	プルラン比	原料粉末に対する ハイドロコロイド濃度 [wt%]	曲げ応力 [N/cm <sup>2</sup> ]
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]					
試験例 1	2	0	98	2	8	10	0	0.16	191.26	○					
試験例 2	2	2	96	4	8	5	5	0.32	380.54	○					
試験例 3	0.5	4	95.5	4.5	2	1	9	0.09	33.93	×					
試験例 4	0.5	4	95.5	4.5	4	1	9	0.18	370.18	○					
試験例 5	0.5	4	95.5	4.5	6	1	9	0.27	296.14	○					
試験例 6	0.5	4	95.5	4.5	8	1	9	0.36	573.78	○					
試験例 7	2	2	96	4	2	5	5	0.08	51.41	×					
試験例 8	3	3	94	6	2	5	5	0.12	47.81	×					
試験例 9	0.8	3.2	96	4	2	2	8	0.08	39.07	×					
試験例 10	1.2	2.8	96	4	2	3	7	0.08	26.74	×					
試験例 11	2	2	96	4	4	5	5	0.16	158.87	○					
試験例 12	0.8	3.2	96	4	4	2	8	0.16	225.19	○					
試験例 13	1.2	2.8	96	4	4	3	7	0.16	170.69	○					
試験例 14	0.4	3.6	96	4	4	1	9	0.16	271.46	○					
試験例 15	0.4	3.6	96	4	6	1	9	0.24	401.18	○					
試験例 16	0.5	4	95.5	4.5	4	1	9	0.18	309.35	○					

産業上の利用可能性

[0052] 本発明は、バインダジェット法により三次元の焼結体を成形する際に利用可能な技術である。

## 符号の説明

[0053] P…原料粉末

P L…原料粉末層

B…バインダ

2 G…二次元状の結合体

3 G…三次元結合体

## 請求の範囲

- [請求項1] 原料粉末を供給して所定の層厚を有する一層の原料粉末層を形成するステップと、
- 前記一層の原料粉末層に、所望の形状が描かれるようにバインダを選択的に噴出させて、二次元状の結合体を形成するステップと、を繰り返し行って、多層に積層された原料粉末層の内部に、前記二次元状の結合体が積層して結合した三次元結合体を形成するバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法において、
- 前記バインダとして、ハイドロコロイドを含む水溶液を用いることを特徴とする三次元物体造形方法。
- [請求項2] 前記バインダ中の前記ハイドロコロイドの濃度  $A \text{ w t } \%$ 、
- 前記原料粉末に対する前記バインダの添加量  $B \text{ w t } \%$ とした場合において、
- 前記原料粉末に対する前記ハイドロコロイドの濃度  $[A \times B] \text{ w t } \%$ が、 $0.16 \text{ w t } \%$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載のバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法。
- [請求項3] 前記バインダ中の前記ハイドロコロイドの濃度は  $2 \text{ w t } \%$ 以上であり、前記原料粉末に対する前記バインダの添加量は  $4 \text{ w t } \%$ 以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の三次元物体造形方法。
- [請求項4] 前記ハイドロコロイドは、ペクチン単体であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法。
- [請求項5] 前記ハイドロコロイドは、ペクチンとプルランとの混合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法。
- [請求項6] 前記ペクチンと前記プルランとの配合比は、合計を10とした場合において、ペクチン：プルラン= $0.1 : 9.9 \sim 9.9 : 0.1$ であることを特徴とする請求項5に記載のバインダジェット法を用いた

三次元物体造形方法。

[請求項7] 前記バイндаは、抗酸化物質を含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のバイндаジェット法を用いた三次元物体造形方法。

[請求項8] 前記バイндаは、界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のバイндаジェット法を用いた三次元物体造形方法。

補正された請求の範囲  
[2022年2月21日(21.02.2022)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) 原料粉末を供給して所定の層厚を有する一層の原料粉末層を形成するステップと、

前記一層の原料粉末層に、所望の形状が描かれるようにバインダを選択的に噴出させて、二次元状の結合体を形成するステップと、を繰り返し行って、多層に積層された原料粉末層の内部に、前記二次元状の結合体が積層して結合した三次元結合体を形成するバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法において、

前記バインダは、ハイドロコロイドを含む水溶液であり、  
前記ハイドロコロイドは、ペクチンとプルランとの混合物であることを特徴とする三次元物体造形方法。

[請求項2] 前記バインダ中の前記ハイドロコロイドの濃度  $A$  w t %、  
前記原料粉末に対する前記バインダの添加量  $B$  w t %とした場合において、  
前記原料粉末に対する前記ハイドロコロイドの濃度  $[A \times B]$  w t %が、 $0.16$  w t %以上であることを特徴とする請求項1に記載のバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法。

[請求項3] 前記バインダ中の前記ハイドロコロイドの濃度は  $2$  w t %以上であり、前記原料粉末に対する前記バインダの添加量は  $4$  w t %以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の三次元物体造形方法。

[請求項4] (削除)

[請求項5] (削除)

[請求項6] (補正後) 前記ペクチンと前記プルランとの配合比は、合計を  $10$  とした場合において、ペクチン：プルラン =  $0.1 : 9.9 \sim 9.9 : 0.1$  であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法。

[請求項7] (補正後) 前記バインダは、抗酸化物質を含むことを特徴とする請求項1～3、および6のいずれかに記載のバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法。

[請求項8] (補正後) 前記バインダは、界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1～3、6および7のいずれかに記載のバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法。

[請求項9] (追加) 前記原料粉末に対する前記ハイドロコロイドの濃度  $[A \times B]$  w t %が、 $0.36$  w t %以下であることを特徴とする請求項2および3、6～8のいずれかに記載のバインダジェット法を用いた三次元物体造形方法。

[請求項10] (追加) 前記ペクチンと前記プルランとの配合比は、ペクチン：プルラン＝  
1：9～2：8であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のバ  
インダジェット法を用いた三次元物体造形方法。

## 条約第19条 (1) に基づく説明書

請求項1を請求項5で限定し、ハイドロコロイドは、ペクチンとプルランとの混合物であることを特定した。この発明特定事項はいずれの引用文献にも開示されていない。

請求項2および3は変更していない。

請求項4および5を削除した。

請求項6の補正は、従属先を請求項1～3のいずれかに変更したものである。

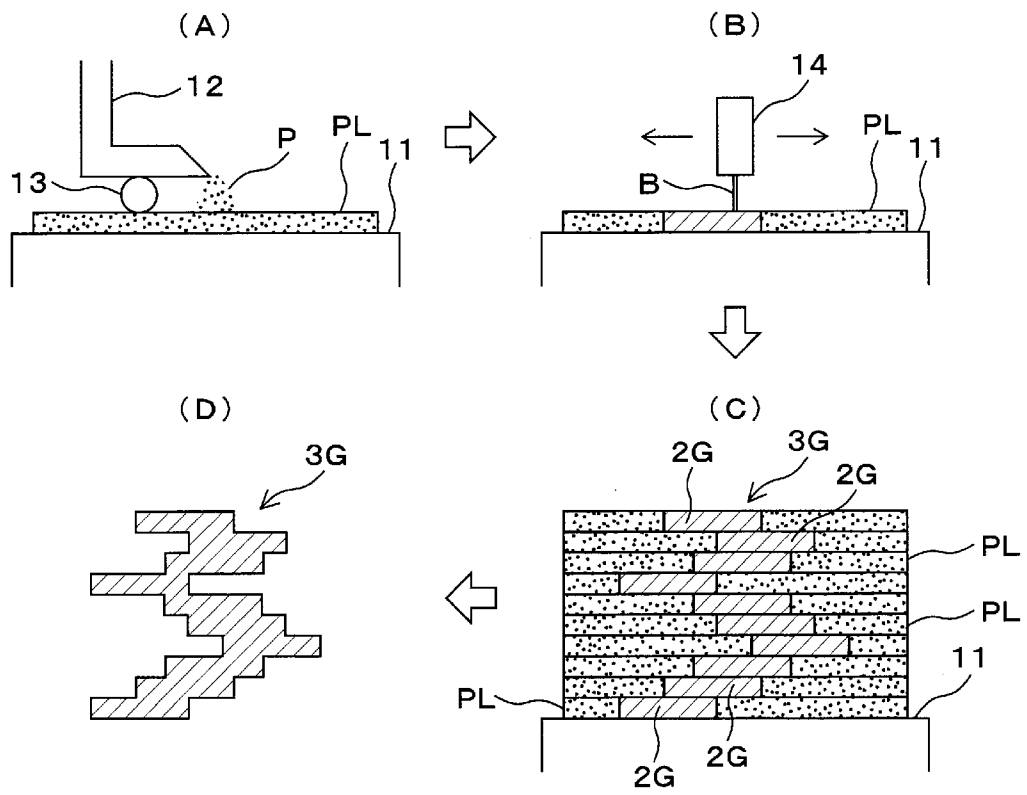
請求項7の補正は、従属先を請求項1～3、および6のいずれかに変更したものである。

請求項8の補正は、従属先を請求項1～3、6および7のいずれかに変更したものである。

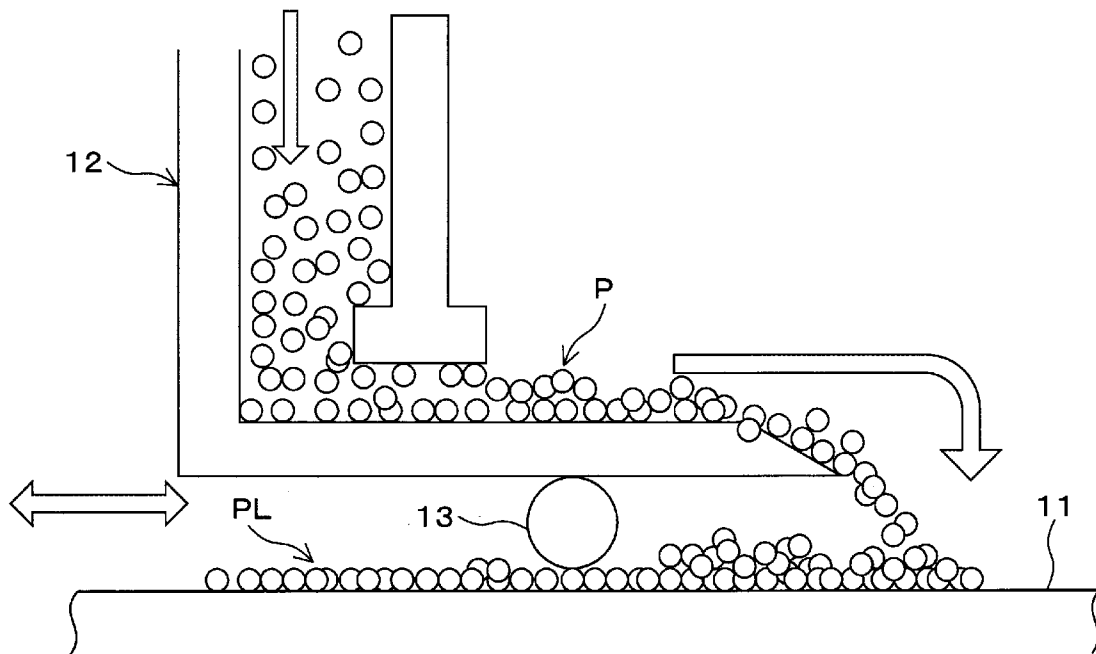
追加した請求項9は、原料粉末に対するハイドロコロイドの濃度 $[A \times B]$  wt %が、 $0.36$  wt %以下であることを特定したものである。表1に記載した実施例では、ハイドロコロイドの濃度 $[A \times B]$  wt %の最大値は $0.36$  wt %である。

追加した請求項10は、ペクチンとプルランとの配合比は、ペクチン：プルラン＝ $1 : 9 \sim 2 : 8$ であることを特定したものである。図5に示すように、ペクチン比が $1 \sim 2$ のときに高い曲げ応力を得ており、この数値限定の臨界的意義を示している。

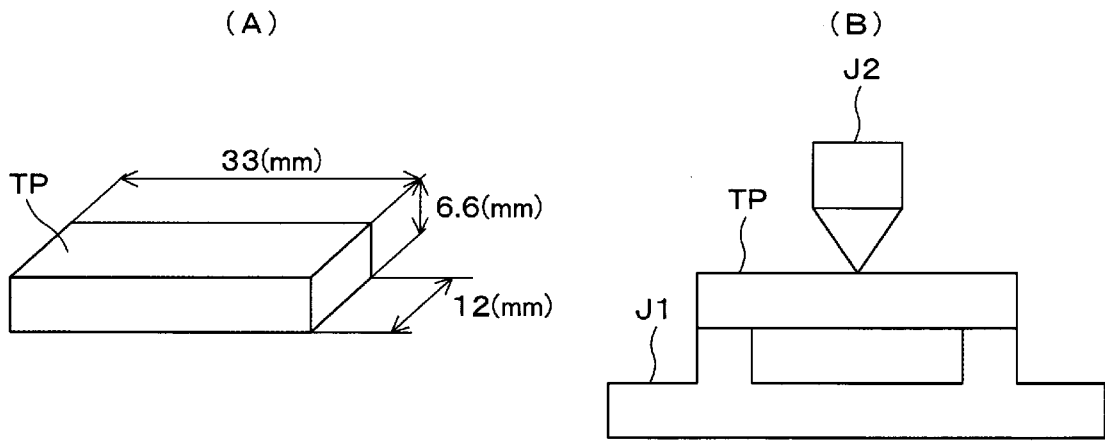
[図1]



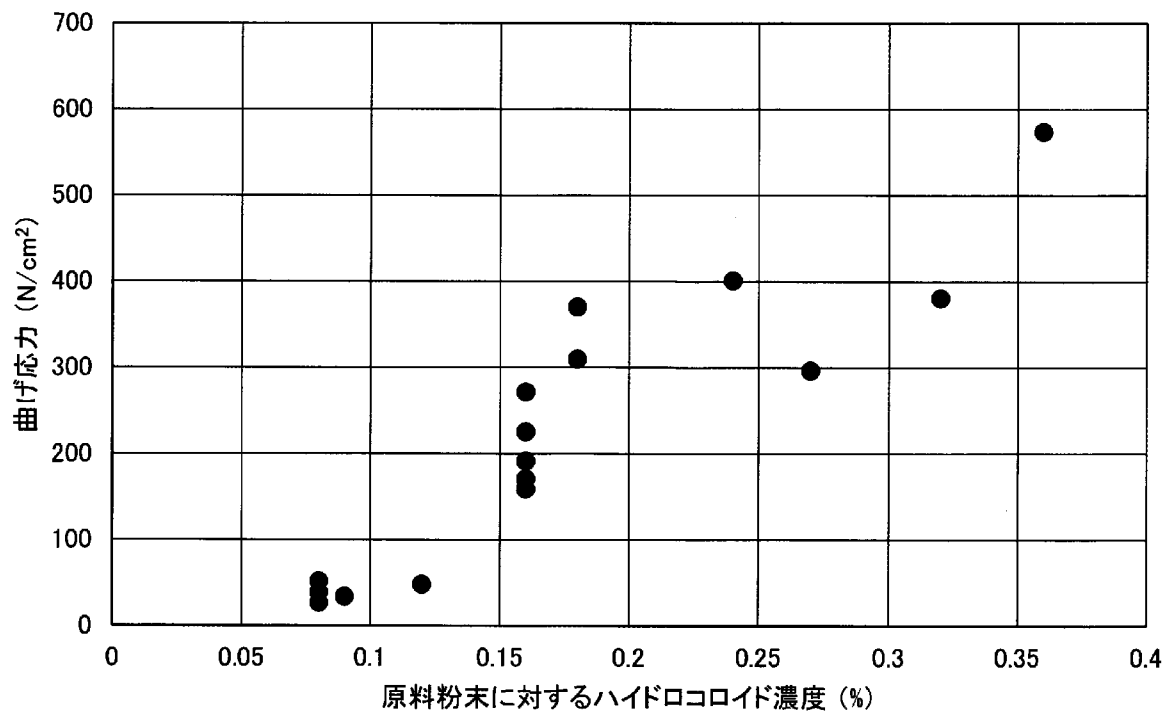
[図2]



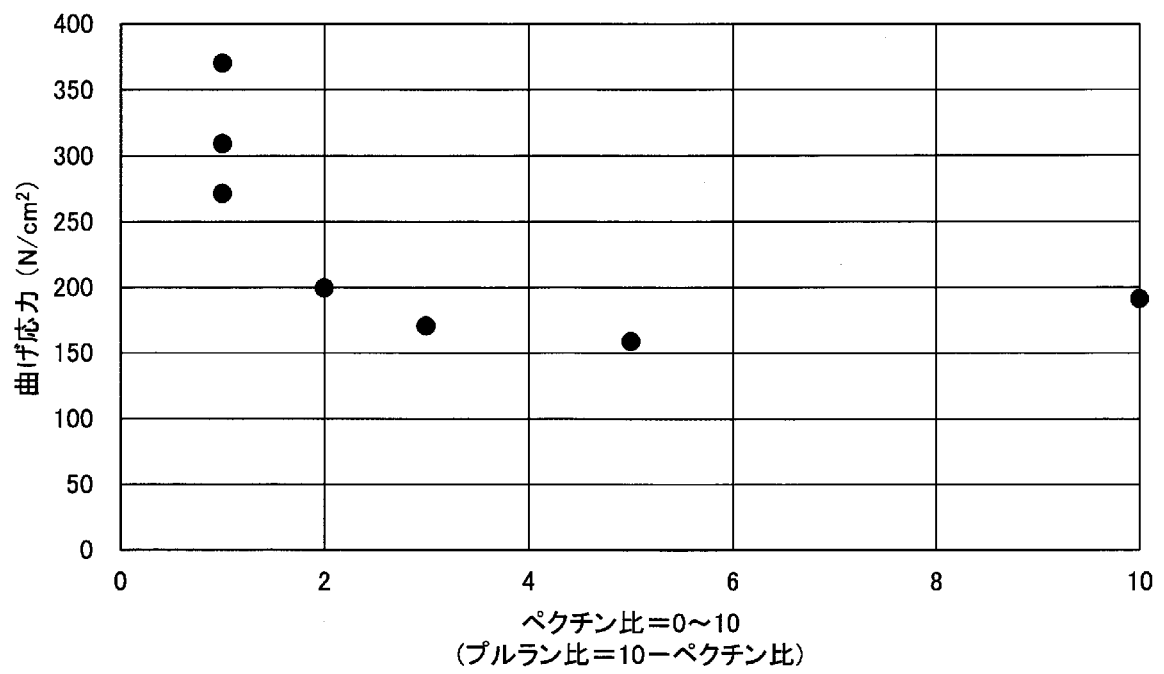
[図3]



[図4]



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/038563

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B28B 1/30</i> (2006.01)i; <i>B33Y 10/00</i> (2015.01)i; <i>B29C 64/165</i> (2017.01)i; <i>B22F 10/14</i> (2021.01)i FI: B22F10/14; B28B1/30; B29C64/165; B33Y10/00		
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) B28B1/30; B33Y10/00; B29C64/165; B22F10/14		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
<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	HOLLAND, Sonia et al. Design and characterisation of food grade powders and inks for microstructure control using 3D printing. Journal of Food Engineering. 2018, vol. 220, pp. 12-19	1-3, 8
Y	1. Introduction, 2. Experimental	4-6, 8
A	entire text	7
X	US 2018/0339946 A1 (SGL CARBON SE) 29 November 2018 (2018-11-29) claims, paragraphs [0028], [0030]	1-3
Y	claims, paragraphs [0028], [0030]	4-6
A	entire text	7-8
Y	WO 2015/115897 A1 (NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO) 06 August 2015 (2015-08-06) claims, p. 4, line 20 to p. 5, line 17	4-6, 8
A	JP 11-172302 A (YAMAHA CORP) 29 June 1999 (1999-06-29) entire text	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>17 December 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>28 December 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/038563**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	2018/0339946	A1	29 November 2018	WO 2017/089494 A1 claims, p. 7, lines 17-22, p. 7, line 31 to p. 8, line 4	
				CN 108290390 A claims, paragraphs [0027], [0029]	
WO	2015/115897	A1	06 August 2015	US 2017/0164650 A1 claims, paragraphs [0016]-[0017]	
JP	11-172302	A	29 June 1999	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  B28B 1/30(2006.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i; B29C 64/165(2017.01)i; B22F 10/14(2021.01)i                  FI: B22F10/14; B28B1/30; B29C64/165; B33Y10/00</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  B28B1/30; B33Y10/00; B29C64/165; B22F10/14</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）                  JSTPlus/JST7580 (JDreamII)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	HOLLAND, Sonia et al., Design and characterisation of food grade powders and inks for microstructure control using 3D printing, Journal of Food Engineering, 2018, vol.220, p.12-19 1. Introduction, 2. Experimental	1-3, 8								
Y	1. Introduction, 2. Experimental	4-6, 8								
A	全文	7								
X	US 2018/0339946 A1 (SGL CARBON SE) 29.11.2018 (2018 - 11 - 29) 請求の範囲, [0028], [0030]	1-3								
Y	請求の範囲, [0028], [0030]	4-6								
A	全文	7-8								
Y	WO 2015/115897 A1 (NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR TOEGEPAST-NATUURWETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK TNO) 06.08.2015 (2015 - 08 - 06) 請求の範囲, 第4頁20行-第5頁17行	4-6, 8								
A	JP 11-172302 A (ヤマハ株式会社) 29.06.1999 (1999 - 06 - 29) 全文	1-8								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                  “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）                  “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                  “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
17.12.2021	28.12.2021									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  向井 佑 4E 5078  電話番号 03-3581-1101 内線 3425									

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/038563

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2018/0339946 A1	29.11.2018	WO 2017/089494 A1 請求の範囲, 第7頁17-22行, 第7頁31行-第8頁4行 CN 108290390 A 請求の範囲, [0027], [0029]	
WO 2015/115897 A1	06.08.2015	US 2017/0164650 A1 請求の範囲, [0016]-[0017]	
JP 11-172302 A	29.06.1999	(ファミリーなし)	