

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7676357号
(P7676357)

(45)発行日 令和7年5月14日(2025.5.14)

(24)登録日 令和7年5月2日(2025.5.2)

(51)国際特許分類		F I	
B 2 2 F	10/10 (2021.01)	B 2 2 F	10/10
B 2 2 F	1/10 (2022.01)	B 2 2 F	1/10
B 2 2 F	9/00 (2006.01)	B 2 2 F	9/00 B
B 2 2 F	10/34 (2021.01)	B 2 2 F	10/34
B 3 3 Y	10/00 (2015.01)	B 3 3 Y	10/00
請求項の数 16 (全24頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-503572(P2022-503572)	(73)特許権者	510054027
(86)(22)出願日	令和2年7月20日(2020.7.20)		ヴィート エヌバイ
(65)公表番号	特表2022-540715(P2022-540715 A)		ベルギー、ペー - 2 4 0 0 モル、ブー レタング 2 0 0
(43)公表日	令和4年9月16日(2022.9.16)	(74)代理人	110001195
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/070490		弁理士法人深見特許事務所
(87)国際公開番号	WO2021/013812	(72)発明者	ムッレンス、ステーフェン
(87)国際公開日	令和3年1月28日(2021.1.28)		ベルギー、ペー - 2 4 0 0 モル、ブー レタング、2 0 0、ヴィート・エヌバイ 内
審査請求日	令和5年5月24日(2023.5.24)	(72)発明者	デイス、イーフォ
(31)優先権主張番号	19187433.8		ベルギー、ペー - 2 4 0 0 モル、ブー レタング、2 0 0、ヴィート・エヌバイ 内
(32)優先日	令和1年7月19日(2019.7.19)	(72)発明者	ミヒエルゼン、バルト
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 付加製造用のペースト組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

目的の材料の三次元成形物品を製造するための付加製造ペースト組成物であって、前記付加製造ペースト組成物が、

- 前記付加製造ペースト組成物の重量に対して、70～99.8重量%の目的の材料の粒子であって、前記目的の材料が、金属および金属合金ならびにそれらの混合物の群から選択される1つ以上の化合物である、目的の材料の粒子と、

- 少なくとも1つのバインダー成分と、

- 潤滑剤である少なくとも1つの添加剤成分であって、前記少なくとも1つの添加剤成分が、水分散性ワックス、水分散性油もしくは水分散性脂肪、またはこれらの2つ以上の混合物である、少なくとも1つの添加剤成分と、

- 互いに混和性である1つ以上の溶媒であって、前記溶媒の少なくとも1つが水を含む、互いに混和性である1つ以上の溶媒と、

を含み、前記少なくとも1つの添加剤成分および前記少なくとも1つのバインダーの濃度の合計が、前記付加製造ペースト組成物の重量に対して、0.06重量%～10.0重量%であり、前記添加剤成分および前記バインダー成分またはそれらの混合物のうちの少なくとも1つが、剪断減粘である、付加製造ペースト組成物。

【請求項 2】

前記少なくとも1つの添加剤成分が、植物性および動物性ワックス、鉱物ワックス、石油化学ワックス、化学修飾ワックス、および合成ワックス；特に、キャンドリラワックス

、カルナバワックス、日本ワックス、エスパルトワックス、コルクワックス、グアーマワックス、米胚芽油ワックス、サトウキビワックス、ウリキュリーワックス、モンタンワックスの群から選択される植物性ワックス；蜜蝋、シェラックワックス、鯨蝋、ラノリン（ウールワックス）、臀部脂肪の群から選択される動物性ワックス；セレシン、オゾケライト（土蝋）の群から選択される鉱物ワックス；モンタンエステルワックス、サゾールワックス、水素化ホホバワックスの群から選択される化学修飾ワックス；またはパラフィン、ポリアルキレンワックス、ポリエチレングリコールワックスの群から選択される合成ワックスからなる群から選択される、請求項 1 に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項 3】

100 重量%までの残部が、前記 1 つ以上の溶媒および前記付加製造ペースト組成物の従来の追加の構成成分によって構成される、請求項 1 または 2 に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも 1 つの添加剤成分および前記少なくとも 1 つのバインダーの濃度の合計が、前記付加製造ペースト組成物の総重量に対して、最大 7.5 重量%である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 つの添加剤成分が、前記付加製造ペースト組成物の総重量に対して、少なくとも 0.05 重量%の濃度を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの添加剤成分が、前記付加製造ペースト組成物の総重量に対して、重量パーセント乾燥物質で、多くとも 7.5 重量%の濃度を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項 7】

前記目的の材料の粒子が、前記付加製造ペースト組成物の総重量に対して、少なくとも 75.0 重量%の濃度を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 つのバインダー成分が、可塑剤、親水コロイド、セルロース誘導体またはそれらの組み合わせ、ポリマーアルコール、特にポリビニルアルコール、グリコール、特にポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルピロリドン、およびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 つのバインダー成分が、親水性バインダーである、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 つのバインダー成分が、前記付加製造ペースト組成物の総重量に対して、重量パーセント乾燥物質で、少なくとも 0.01 重量%である濃度を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項 11】

前記少なくとも 1 つのバインダー成分が、前記付加製造ペースト組成物の総重量に対して、重量パーセント乾燥物質で、多くとも 7.5 重量%の最大濃度を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項 12】

前記付加製造ペースト組成物中の前記目的の材料の濃度が、最大 99.5 重量%である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項 13】

前記 1 つ以上の溶媒が、水、有機溶媒、イオン液体、またはこれらの 2 つ以上の混合物

10

20

30

40

50

の群から選択される１つ以上の溶媒からなる群から選択される、請求項１～１２のいずれか１項に記載の付加製造ペースト組成物。

【請求項１４】

付加製造、特にロボカスティング用の請求項１～１３のいずれか１項に記載の付加製造ペースト組成物における、溶媒分散性ワックス、溶媒分散性脂肪もしくは溶媒分散性油、またはそれらの２つ以上の混合物のうちの１つ以上の使用。

【請求項１５】

付加製造を使用して目的の材料の三次元成形物品を生成するための方法であって、グリーン構造を形成するために、複数の連続して積層された層における所定の配置で付加製造粘性ペースト組成物の相互接続されたフィラメントをノズルに送り、印刷表面上に前記ノズルから分配することと、前記グリーン構造を乾燥させて前記三次元成形物品を得ることと、を含み、前記連続して積層された層の前記フィラメントが、少なくとも連続して積層された層のフィラメント間の接触点で互いに接続され、前記付加製造粘性ペースト組成物が、

- 前記付加製造粘性ペースト組成物の重量に対して、７０～９９．８重量％の前記目的の材料の粒子であって、前記目的の材料が、金属および金属合金ならびにそれらの混合物の群から選択される１つ以上の化合物である、目的の材料の粒子と、

- 少なくとも１つのバインダー成分と、

- 潤滑剤である少なくとも１つの添加剤成分であって、前記少なくとも１つの添加剤成分が、水分散性ワックス、水分散性油もしくは水分散性脂肪、またはこれらの２つの混合物である、少なくとも１つの添加剤成分と、

- 互いに混和性である１つ以上の溶媒であって、前記溶媒の少なくとも１つが水を含む、互いに混和性である１つ以上の溶媒と、

を混合することによって製造され、前記少なくとも１つの添加剤成分および前記少なくとも１つのバインダーの濃度の合計が、前記付加製造粘性ペースト組成物の重量に対して、０．０６重量％～１０．０重量％であり、

前記添加剤成分および前記バインダー成分またはそれらの混合物のうちの少なくとも１つが、剪断減粘である、方法。

【請求項１６】

多孔質構造を印刷するためのコンピュータ実装方法であって、前記コンピュータ実装方法が、少なくとも、

- 製造される多孔質物体のモデルを受信するステップと、

- 前記多孔質物体の所望の特徴に応じて印刷経路を画定するステップと、

- 前記印刷経路に従って、請求項１～１３のいずれか１項に記載の付加製造ペースト組成物のフィラメントを堆積させるステップと、

を実行するために付加製造システムを動作させるように構成される、コンピュータ実装方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

技術分野

本発明は、目的の材料、特に金属もしくは金属合金またはそれらの混合物の三次元物体の付加製造に使用するためのペースト組成物に関する。本発明はまた、そのようなペースト組成物を使用する三次元物体の付加製造のための方法、およびペースト組成物の付加製造によって得られる三次元物体に関する。

【背景技術】

【０００２】

背景技術

付加製造、特にロボカスティングは、当技術分野で周知の技術である。典型的には、所望の物体のＣＡＤモデルから出発して、ロボカスティングにおいて、粘性ペーストが

10

20

30

40

50

、所定のパターンに従って位置決めステージまたはプラットフォーム上に層ごとに堆積される連続フィラメントに形成される。このプロセスは、最終的に、所望の形状を有する物体をもたらす。

【 0 0 0 3 】

ロボキャスティングシステムは、典型的には、1つ以上のノズルおよび/またはノズルアレイを有する材料堆積装置を備える。目的の材料を含有するペースト組成物は、連続フィラメントの形態で、1つ以上のノズルを通して制御可能に分配または押し出される。ロボキャスティングシステムは、フィラメントの連続層が堆積され、三次元物体が印刷される位置決めステージをさらに備える。位置決めステージは、X - Y平面で移動可能であり得るテーブルであってもよい。分配装置は、X、Y、およびZ方向のうちの1つ以上において従来の手段によって駆動され得るが、当然ながら、プラットフォームおよび堆積装置を互いに対して移動させるいくつかの方法が可能である。

10

【 0 0 0 4 】

使用時に、ペースト組成物は、貯蔵器から1つ以上のノズルに供給され、そこからフィラメントの形態で吐出される。ペースト組成物は、剪断減粘特性を有するので、堆積後のフィラメントの流動は、制限されたままであるが、ノズルからの分配が容易になる。その結果、ペースト組成物は、ノズルから吐出された後もその形状を保持する。より大きな開口部を有するノズルほど、一般に、より大きな断面を有するフィラメントの形成を生じさせ、三次元物体において、層は、互いに視覚的に区別され得るが、物体の表面は、通常、フィラメントに由来する特定の軽減を示す。一方、より小さいノズル開口部を有するノズルほど、一般に、より小さい断面を有するフィラメントの堆積を生じさせ、より滑らかな表面を有する物体の生成を可能にし得る。生成する三次元物体のサイズに応じて、より小さいノズル開口部を有するノズルほど、より長い処理時間が必要になる場合がある。

20

【 0 0 0 5 】

三次元成形物品は、典型的には、複数の積層された層に所定の配置で相互接続されたフィラメントを堆積させることを含む方法によって得ることができる。各層は、複数の隣接するフィラメントまたはフィラメント部分を含有し、1つの層内の連続フィラメントまたはフィラメント部分と後続の層内の連続フィラメントまたはフィラメント部分との間の距離は、同じまたは異なる。連続層のフィラメントは、少なくとも連続層が互いに接触する位置で互いに接続され、それによって成形物品を形成する。連続層のフィラメントは、互いに対してある角度下で位置決めされてもよい。

30

【 0 0 0 6 】

所望のパターンに従って所望の数のフィラメント層が堆積された後、多くの場合、非常に脆く柔らかい三次元構造、いわゆる「グリーン体」が得られる。典型的には、乾燥プロセスは、グリーン体から溶媒を蒸発させる目的で堆積または分配ステップに続く。このステップの後に、ペースト組成物中に存在する有機成分の少なくとも一部を燃焼除去および/または分解するための焼ステップが続いてもよい。所望の機械的特性を有する三次元成形物品を得るために、三次元構造を強化および/もしくは圧縮し、ならびに/または目的の材料の粒子を融合する目的で、焼結もしくは焼成ステップも提供され得る。

【 0 0 0 7 】

40

三次元物品は、実質的に高密度な固体物体であってもよく、それは、中空構造であってもよく、またはフィラメント間に孔およびチャネルが形成され、フィラメント間に空隙または細孔を含む多孔性構造が得られるように、フィラメントが互いに距離を置いて堆積された1つの層内でいくつかの平行なフィラメントに形成されてもよい。連続層において、フィラメントは、互いに対してある角度で位置決めされてもよい。ペースト組成物は、堆積されたペーストを支持するための支持構造の使用を必要とせずに、印刷プラットフォームまたは印刷表面自体に堆積されてもよい。必要に応じて、例えばオーバーハング部品の場合、支持構造の使用が想定され得る。ペースト組成物は、一般に、最終物体が構成される材料（目的の材料とも呼ばれる）を含む。目的の材料は、典型的には、粒子の形態でペースト組成物に組み込まれる。ペースト組成物は、通常、少なくともフィラメント堆積中

50

に目的の材料の粒子を結合するためのバインダー成分をさらに含有する。

【 0 0 0 8 】

理想的には、装置のノズルを通る材料の迅速な分配、押出、または流動、ならびに押し出された材料が位置決めステージに衝突したときに再現可能な堆積を可能にするペースト組成物が使用される。後続の層または複数の層が適用される場合、隣接する層は、一体構造を形成するためにある程度一緒に流動することができ、連続層は、ある程度互いに接続されることが多くの場合望ましい。いくつかの材料の流動が所望され得るが、それは、印刷された構造または「グリーン体」の所望の形状を歪ませないそのような程度に制限されるべきである。

【 0 0 0 9 】

分配中にノズルを通して移動すると、ペースト組成物は、高剪断条件を経験する。意図された形状でのフィラメントの堆積を容易にするために、ペースト組成物が分配中にノズルを通して滑らかに流動することができ、剪断応力が除去されると堆積時に急速な固化が起こるように、多くの場合、ペースト組成物が擬似プラスチックレオロジーと共に使用される。堆積時にペーストが流動性でありすぎると、ペースト材料の押し出されたフィラメントが制御不能に広がるリスクがある。一方、ペースト組成物が堆積時に粘度が高すぎる場合、ペースト材料の層またはフィラメントは、丸みを帯びた上部を有するローブのストリングのように見える場合があり、一体構造を得るために必要な連続層と一緒に流動することが、制限されたままになる場合がある。したがって、剪断応力下で、ペースト配合物は、理想的には、極端に高い駆動圧力を必要とせずにペーストが小径ノズルを通して流動

【 0 0 1 0 】

高い密度および高い機械的強度を有する物品の製造を可能にするために高い固形分を有する、付加製造、特にロボキャスティングに使用するためのペースト組成物が必要とされている。これに加えて、関与する付加製造技術、すなわちノズルを通したペーストの分配または堆積を考慮して所望のレオロジー挙動を示し、かつ破損率を絶対最小値に抑えることを可能にするペースト組成物が必要とされている。

【 0 0 1 1 】

したがって、本発明の1つの目的は、前記目的の材料を所望の形状を有する三次元成形物品へ付加製造する際に使用するための、特にロボキャスティングする際に使用するための、目的の材料の粒子を含有するペースト組成物を提供することである。本発明の別の目的は、印刷物体の品質に悪影響を及ぼすことなくペースト組成物の固形分を最大化することである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

発明の概要

したがって、本発明は、特に前記目的の材料を所望の形状を有する三次元成形物品へ付加製造する際に使用するための、特にロボキャスティングする際に使用するための、目的の材料の粒子を含有するペースト組成物を提供しようとするものである。本発明は、ペースト組成物の固形分をさらに最大化しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

これは、本発明によれば、第1の請求項に記載の目的の材料の成形物品を製造するための付加製造ペースト組成物によって達成される。

【 0 0 1 4 】

それに加えて、目的の材料の三次元成形物品を製造するための付加製造ペースト組成物であって、前記ペースト組成物が、

- 組成物の重量に対して、70～99.8重量%の目的の材料の粒子であって、目的の材料が、金属および金属合金ならびにそれらの混合物の群から選択される1つ以上の化合

10

20

30

40

50

物である、目的の材料の粒子と、

- 少なくとも１つのバインダー成分と、
- 潤滑剤である少なくとも１つの添加剤成分と、
- 互いに混和性である１つ以上の溶媒と、

を含み、少なくとも１つの添加剤成分および少なくとも１つのバインダーの濃度の合計が、組成物の重量に対して、０．０６重量％～１０．０重量％であり、添加剤成分およびバインダー成分またはそれらの混合物のうちの少なくとも１つが、剪断減粘である、ペースト組成物。

【００１５】

１つ以上の溶媒が互いに混和性であるという表現は、１つ以上の溶媒が均質相を形成するように本発明の組成物に使用される全ての割合で混合することを意味する。

10

【００１６】

好ましい実施形態では、１００重量％までの残部は、ペースト組成物中に存在する１つ以上の溶媒および従来の追加の構成成分によって構成される。

【００１７】

好ましい実施形態によれば、前記少なくとも１つの添加剤成分は、溶媒に可溶性であってもよく、特に、添加剤成分は、溶媒可溶性ワックス、脂肪もしくは油、またはそれらの２つ以上の混合物であってもよく、添加剤成分およびバインダー成分またはそれらの混合物のうちの少なくとも１つは、剪断減粘である。別の好ましい実施形態によれば、少なくとも１つの添加剤成分は、溶媒分散性ワックス、溶媒分散性脂肪もしくは溶媒分散性油、またはそれらの２つ以上の混合物であってもよく、添加剤成分およびバインダー成分またはそれらの混合物のうちの少なくとも１つは、剪断減粘である。

20

【００１８】

高い固形分を実現することは、高密度材料で作製されたフィラメントおよび３Ｄ印刷物品の製造、ならびに特定の用途に望ましい場合がある高い機械的強度を可能にするので重要である。高い固形分を実現することにより、有機材料の含有量が制限されたフィラメントおよび３Ｄ印刷物品の製造が可能になる。か焼および／または焼結後に残存する有機材料は、３Ｄ印刷物品の機械的特性および機械的強度に悪影響を及ぼすことがあるので、ペースト組成物中の有機材料の量を低減することは重要である。炭素系不純物は、焼結に供された後、特に材料が金属または金属合金である場合、それを含有する材料の脆性を引き起こす場合がある。したがって、炭素系不純物は、機械的特性、特に機械的強度に悪影響を及ぼす場合があり、最終生成物の密度を最初に意図されたものよりも低くする場合がある。さらに、特に目的の材料が金属および／または金属合金を含有し、機械的特性の劣化を引き起こす場合、炭素が目的の材料に組み込まれるかまたは蓄積され得る。いくつかの用途では、可能な限り高い純度を有する物品を有することが必要とされ得る。

30

【００１９】

ペースト組成物中の有機材料の量を低減することにより、乾燥およびか焼中の３Ｄ印刷物品のフィラメント収縮ならびに収縮に対するリスクを低減することが可能である。フィラメント収縮は、亀裂形成を誘発し、３Ｄ印刷物品の排除につながる場合がある。

【００２０】

40

本発明のペースト組成物は、目的の材料の粒子の含有量が高くても、流体相（少なくとも溶媒を含む）および固相の相分離に対する最小限のリスクを示す均質なペーストとして生成され得る。相分離を防止することは、ペーストの調製および貯蔵中に重要であり得るが、分配時に最も重要である。

【００２１】

本発明者らは、本発明のペースト組成物では、相分離に対するリスクが押出プロセスの過程でも最小限のままであり、この場合、ペースト組成物は、圧力下で貯蔵器からノズルに向かっておよびノズルを通して変位し、所望の断面および長さの１つ以上のフィラメントに形成され、ノズルから印刷テーブル上に吐出されることを観察した。フィラメント形成に使用される圧力は、多くの場合、相分離を引き起こす値に近づくので、これは驚くべ

50

きことである。通常、ノズルは、ペースト送り部の断面よりも実質的に小さい断面を有する。この有利な効果は、驚くべきことに、目的の材料が金属粒子および/または金属合金粒子で構成されている本発明のペースト組成物で観察され、そうでなければ、特にそのような粒子の含有量が、ペースト組成物の重量に対して、70.0～99.8重量に上昇した場合に、相分離を容易に生じさせる。結果として、少なくとも本発明によって想定されるような高濃度の目的の材料ではなく、ペースト押出プロセスを利用する3D印刷プロセスでの処理にこれまで好適でなかったペースト組成物が提供される。

【0022】

相分離を防止することは、形成されたフィラメントの断面および長さによって組成物中の所望の均質性を達成することを可能にするので、重要である。そのようなフィラメントは、フィラメントの長さおよび断面にわたってより均質な密度、多孔性、機械的強度、および他の機械的特性を有し得る。本発明のペースト組成物の相互接続されたフィラメントの複数の積層された層を所定の配置で堆積させることによって生成された成形物品は、積層された層の各々および物品全体にわたって実質的に均質な組成を有し得る。そのような成形物品は、より均質な密度、多孔性、機械的強度、および他の機械的特性を有し得る。

10

【0023】

相分離を防止することは、ノズルを通るペースト組成物の変位中に材料の残部が後に残り、ノズルの目詰まり、フィラメントにおける欠陥の形成、したがってそこから形成される物品の排除を引き起こす場合があることを防止するという観点からさらに重要である。

【0024】

ノズルからのペーストの押出を達成するのに必要な力は、異なる材料に対して異なり得るが、本発明のペースト組成物を使用する場合、特定のペースト組成物に対して条件が設定されると、押出プロセスの過程でこれらの条件を調整する必要がない場合があることが分かった。特に、所望の断面および/または長さのフィラメントを生成するためにペースト組成物に加えられる圧力が設定されると、その調整は、押出プロセスの過程で必要ない場合がある。したがって、ペースト組成物に加えられる圧力は、押出プロセス全体を通して実質的に一定に保たれてもよく、最小限の範囲にのみ適合する必要がある。また、ペースト組成物の温度などの他の条件は、最小限の範囲にのみ適合する必要がある。これは、押出ステップで生成されるフィラメントに発生する変動、例えば組成および/または密度の変動に対するリスクを最小限に抑えることを可能にするので、利点である。これらの変動は、様々な機械的特性、例えば、フィラメントにおける様々な機械的強度を生じさせ、結果として、そのようなフィラメントを組み込んだ3D印刷物品に生じさせる場合がある。ペースト組成物の押出の過程における条件を一定に保つことは、相分離の発生に対するリスクを低減することを可能にするので、さらに重要である。

20

30

【0025】

したがって、本発明は、圧力および剪断力に供された場合でも、高い凝集強度を示すペースト組成物を提供する。

【0026】

バインダーおよび目的の材料は、ペースト組成物が上記のようなロボカスティングでの使用に好適な所望の粘度を有する粘性ペーストの形態をとることができるように、本発明のペースト組成物の粘度を制御することに寄与する。本発明のペースト組成物は、容器から、関与する任意の管を通して、必要に応じて押出装置に向かって、さらに、ペースト組成物送り部の断面と比較して通常小さい断面を有するノズルに向かって、およびノズルを通して送られるのに好適である。少なくとも1つのバインダー成分および少なくとも1つの添加剤成分のうちの少なくとも1つは、剪断減粘であるため、ペースト組成物の粘度は、ペースト組成物が剪断力に供されると、ある程度低下する。剪断減粘特性のために、ノズルを通した押出を達成することができるような程度に粘度を低減することができ、ペースト組成物は、所望の断面および長さのフィラメントに形成される。剪断減粘特性の結果として、押出を達成するために必要な圧力が低減され、それによってペースト中の相分離の発生に対するリスクを最小限に抑え得る。粘度は、剪断力の除去時に少なくとも部分

40

50

的に回復することが分かっている。粘度の回復は、ほぼ瞬間的であるように見えるが、異なる材料ではいくらかの変動が発生し得る。その結果、フィラメントがノズルから分配された後に、フィラメント中のペースト組成物のいくらかの流動が起こり得る。これにより、互いに接触する連続フィラメントおよび/または連続層におけるフィラメントの接着性が改善される。さらなる実施形態によれば、いくらかの流動が所望され得るが、ペースト組成物の流動は、生成されるフィラメントおよび3D物品の所望の形状から過度に逸脱しないように制限されるべきである。

【0027】

本発明はまた、付加製造、特にロボキャスティング用のペースト組成物における溶媒分散性もしくは溶媒可溶性のワックス、脂肪もしくは油、またはこれらの2つ以上の混合物の使用に関し、ペースト組成物は、ペースト組成物を圧力に供することによって、縮径したノズルを通して変位され、長さが長い連続フィラメントの形態でノズルから吐出される。本発明は、特に、付加製造、特にロボキャスティング用の、本発明のペースト組成物における水溶性または水分散性のワックス、脂肪および/または油の使用に関する。これにより、後述するように、水分散性ワックスは、ラノリンを含むことが好ましい。少量の添加剤は、ノズルおよびノズル開口部を通るペースト組成物の変位を容易にし、ノズルの詰まりを打ち消すのに十分である。

【0028】

本発明はまた、付加製造を使用して目的の材料の三次元成形物品を生成するための方法に関し、方法は、グリーン構造を形成するために、複数の連続して積層された層における所定の配置で付加製造粘性ペースト組成物の相互接続されたフィラメントをノズルに送り、印刷表面上に前記ノズルから分配することによりグリーン構造を形成することと、グリーン構造を乾燥させて三次元成形物品を得ることと、を含み、連続層のフィラメントは、少なくとも連続層のフィラメント間の接触点で互いに接続され、前記ペースト組成物は、

- 組成物の重量に対して、70～99.8重量%の目的の材料の粒子であって、目的の材料が、金属および金属合金ならびにそれらの混合物の群から選択される1つ以上の化合物である、目的の材料の粒子と、
- 少なくとも1つのバインダー成分と、
- 潤滑剤である少なくとも1つの添加剤成分と、
- 互いに混和性である1つ以上の溶媒と、

を混合することによって製造され、少なくとも1つの添加剤成分および少なくとも1つのバインダーの濃度の合計は、目的の材料の粒子の組成物の重量に対して、0.06重量%～10.0重量%であり、添加剤成分およびバインダー成分またはそれらの混合物のうちの少なくとも1つは、剪断減粘である。

【0029】

本発明のペースト組成物を製造する場合、構成成分の混合を行うことが好ましい場合がある。混合は、当業者が好適と考える任意の温度で行われ得るが、好ましくは構成成分は、室温で混合される。混合の過程で維持される温度は、所望のレベルに制御されてもよく、または混合エネルギーの結果として特定の温度まで発展するように放置されてもよい。好ましくは、混合中の混合物の温度は、75 未満または最大60 もしくは50 、好ましくは最大40 、より好ましくは最大30 かつ最小10 、好ましくは最小15 、より好ましくは最小20 に維持される。

【0030】

本発明のペースト組成物の分配は、当業者が好適と考える任意の温度で行われ得る。当業者は、ペースト組成物の性質、特に目的の材料の粒子の性質および量、バインダー材料の性質および量、ならびに少なくとも1つの添加剤成分の性質および量を考慮して適切な分配温度を選択することができる。分配が高温で行われる場合、例えば、ペースト組成物の粘度を低下させることが望まれる場合、当業者は、ペースト貯蔵器中、ノズル中、またはペースト貯蔵器とノズルとの間に配置された分配装置の任意の部分でペースト組成物の温度を加熱したい場合がある。

【 0 0 3 1 】

本発明はさらに、本明細書に記載のペースト組成物の付加製造、特にロボキャスティングによって、または本明細書に記載の方法を使用して形成された成形物品に関する。特に、本発明は、三次元成形物品に関する。より詳細には、本発明は、本発明のペースト組成物の押出によって得られる三次元成形物品に関し、成形物品は、複数の積層された層に所定の配置で相互接続されたフィラメントを有し、連続層のフィラメントは、互いに接続されている。それにより、成形物品は、細孔が複数の積層された層において互いに距離を置いて位置決めされたフィラメントによって形成された多孔質構造であり得、それは、実質的に高密度な固体物体もしくは中空構造、またはそのような構造の組み合わせであってもよい。

10

【 0 0 3 2 】

本発明はまた、多孔質構造を印刷するためのコンピュータ実装方法に関し、コンピュータ実装方法は、少なくとも以下のステップ：

- 製造される多孔質物体のモデルを受信するステップと、
- 多孔質物体の所望の特徴に応じて印刷経路を画定するステップと、
- 印刷経路に従って、本明細書に記載のペースト組成物のフィラメントを堆積させるステップと、

を実行するために付加製造システムを動作させるように構成される。

【 0 0 3 3 】

受信されたモデルは、例えば、印刷される物体の3D表現であってもよい。この方法は、フィラメントの層を堆積させる前に、フィラメント間距離、フィラメント直径、材料、フィラメント間特性、およびフィラメント内特性のうちの少なくとも1つである、フィラメントの所定の配置を決定することをさらに含み得る。

20

【 0 0 3 4 】

図面の簡単な説明

次に、本発明の実施形態のこれらおよび他の特徴および利点を、添付の図面を参照してより詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 5 】

【図1】押出プロセスの概略図である。

30

【図2】多孔質構造の実施形態の概略図である。

【図3】多孔質構造の実施形態の概略図である。

【図4】以下の実施例に記載のペースト組成物について、時間の関数としてフィラメント堆積装置のロードセルに加えられる力を示す図である。

【図5】以下の実施例に記載のペースト組成物について、時間の関数としてフィラメント堆積装置のロードセルに加えられる力を示す図である。

【図6】以下の実施例に記載のペースト組成物について、時間の関数としてフィラメント堆積装置のロードセルに加えられる力を示す図である。

【図7】以下の実施例に記載のペースト組成物について、時間の関数としてフィラメント堆積装置のロードセルに加えられる力を示す図である。より詳細には、図4～7は、ニュートンで表される前記力対分で表される時間を示す。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 6 】

発明を実施するための形態

本発明の第1の態様は、目的の材料の三次元成形物品を製造するための付加製造ペースト組成物を提供することである。

【 0 0 3 7 】

本発明の第2の態様は、付加製造、特にロボキャスティング用のペースト組成物における、溶媒分散性ワックス、溶媒分散性脂肪もしくは溶媒分散性油、またはそれらの2つ以上の混合物のうちの1つ以上の使用を提供することである。

50

【 0 0 3 8 】

本発明の第 3 の態様は、付加製造を使用して目的の材料の三次元成形物品を生成するための方法を提供することである。

【 0 0 3 9 】

本発明の第 4 の態様は、付加製造を使用して、特にロボキャスティングを使用して、そのペースト組成物からの押出によって得られる三次元成形物品を提供することである。

【 0 0 4 0 】

本発明の第 5 の態様は、多孔質構造を印刷するためのコンピュータ実装方法を提供することであり、コンピュータ実装方法は、付加製造システムを動作させるように構成される。

【 0 0 4 1 】

本明細書に記載のペースト組成物の具体的な用途は、強くて開いた多孔質物品および高密度構造を有する高密度物品の製造に適用することができる付加製造ペースト組成物、特にロボキャスティング用のペースト組成物としてである。そのような物品は、連続フィラメントの層ごとの堆積によって、例えば、複数の積層された層に所定の配置で相互接続されたフィラメントを堆積させることによって得られてもよく、連続層のフィラメントは、互いに接続されて物品を形成する。これにより、連続層のフィラメントは、互いにある角度で位置決めされ得る。物品は、フィラメント配置に応じて等方性または異方性特性を有し得る。物品の所望の異方性特性を得るために、特定のフィラメント配向または設計を用いることができる。

【 0 0 4 2 】

ペースト組成物は、三次元フィラメント堆積のためのノズルを通して押し出すことができる。堆積されたフィラメントは、層状ネットワークを形成することができる。層は、例えば、互いの上部に連続的に印刷され、連続層の積層によって形成された構造をもたらし得る。フィラメントは、それらの間にチャンネルを画定するために、互いに対して離間していてもよい。このようにして、細孔、すなわちフィラメント間の孔またはチャンネルを有する多孔質構造を得ることができる。2つの隣接する層は、整列して互いの上部に位置決めすることができる。しかしながら、上層におけるフィラメントが下層における繊維とは異なる方向に延びることも可能である。フィラメントの層ごとの堆積は、堆積ノズルを印刷ベッドに対して移動させながら、堆積ノズルを通して材料を押し出してフィラメントを形成することを含んでもよい。ノズルは、印刷ベッドに対して移動することができ、およびノズルまたはその逆も可能である。したがって、運動学的反転も想定される。異なるタイプの多孔質構造を得ることができる。そのような構造は、メッシュ、格子構造、フィラメントネットワーク、足場、フィラメント骨格などを表し得る。多くのタイプの配置および構造が可能である。フィラメントの具体的な配置は、用途に基づいて選択され得る。

【 0 0 4 3 】

押し出されたフィラメントは、ストラット、繊維 (f i b r e) / 繊維 (f i b e r)、ロッド、ラスタ、押出物、および他の用語として当技術分野で公知であってもよいことが理解されよう。

【 0 0 4 4 】

本発明のペースト組成物は、粘性ペースト組成物がペースト送り部もしくは供給部または貯蔵器からノズルに向かって送られ、ペースト組成物が圧力に供されながらノズルを通して変位する、異なるタイプの直接押出付加製造配置での使用に好適である。結果として、ペースト組成物は、ペースト組成物の長い連続フィラメント、ストラット、繊維、ロッド、押出物、もしくは類似物の形態で、またはノズルを出る特定の長さの複数のそのようなフィラメント、ストラット、繊維、ロッド、押出物、もしくは類似物の形態でノズルから吐出される。ペースト組成物の供給部または送り部とノズルとの間に、配置は、いくつかの管材および任意の他の好適な部品、例えば押出スクリーンを含有し得る。このようにして生成された 1 つまたは複数のフィラメントは、3D 形状の物体または物品を提供するために 3D 配置で位置決めされる。

【 0 0 4 5 】

本発明のペースト組成物は、所望のフィラメント配置および構造を有する３Ｄ成形物品への粘性ペーストの直接押出を利用するそのような付加製造技術における使用に特に好適である。本発明のペースト組成物は、例えば、スクリュー押出またはシリンジ押出などでの使用に好適である。これらの技術の組み合わせも可能である。シリンジ押出機では、材料をシリンジ中に入れることができ、プリンタは、制御された速度でプランジャを押し下げて、ペースト組成物をノズルを通して変位させ、所望の形状および長さならびに３Ｄ配置でフィラメントを分配または押し出すことができる。シリンジは、本発明のペースト組成物で充填されてもよい。異なるタイプのシリンジ押出システムが可能である。プランジャに空気圧を加えることができる。あるいは、プランジャは、例えば電気モータによって達成される機械的変位によって押し下げることができる。機械的変位は、体積押出速度に対するより直接的な制御を可能にし得るのに対して、空気圧プリンタでは、押出速度は、針の形状、材料の粘度、空気圧、および以前に押し出されたフィラメントによる閉塞の間の相互作用にさらに依存し得る。他の代替設計も可能である。スクリュー押出機では、バレルと呼ばれる密着スリーブによって囲まれたスクリューに材料を送ることができる。スクリューが回転すると、材料をバレルの端部のノズルを通して押し込むことができる。ノズルからの材料押出の速度は、スクリュー回転速度に依存し得る。スクリュー押出機は、ペースト形態の材料を収容することができるが、例えば顆粒を使用することもできる。付加製造ソフトウェアは、押し出されたフィラメントの所望の直径およびノズルが移動している速度に基づいて押出速度を制御し得る。本発明による押出ベースの付加製造方法を実行するために、様々なシステムを使用することができる。

10

20

【００４６】

本発明の実施形態による目的の材料を３Ｄ印刷するための付加製造ペースト組成物は、以下の成分：

- 組成物の重量に対して、７０．０～９９．８重量％の目的の材料の粒子であって、金属および金属合金ならびにそれらの混合物の群から選択される１つ以上の化合物である、目的の材料の粒子と、
- 少なくとも１つのバインダー成分と、
- 潤滑剤である少なくとも１つの添加剤成分と、
- 互いに混和性である１つ以上の溶媒と、

を含み、少なくとも１つの添加剤成分および少なくとも１つのバインダーの濃度の合計は、組成物の重量に対して、０．０６重量％～１０．０重量％であり、添加剤成分およびバインダー成分またはそれらの混合物のうちの少なくとも１つは、剪断減粘である。

30

【００４７】

ペースト組成物は、溶媒および任意のさらなる従来の追加構成成分をさらに含有してもよい。本発明のペースト組成物は、いくつかの材料および機械的特性を示し、これにより、以下の理由により、三次元成形物品の付加製造、特にロボキャスティングにおける使用に特に好適である。

【００４８】

第１に、本発明のペースト組成物は、組成物のレオロジーに関して特定の基準を満たすことができることが分かった。バインダーおよび添加剤の存在により、ペースト組成物自体は、ペーストをストラットまたは任意の他の所望の形態のフィラメントもしくは繊維に成形する目的でノズルを通して変位させる、所望のレオロジー特性を示すペースト状の塊を得るのに十分に高い所望の凝集性および所望の粘度を示し、フィラメントは、印刷表面上に位置決めされ、層状配置における３Ｄ配置で位置決めされることが意図され、隣接する層のフィラメントは、互いに接触し、少なくとも接触点で互いに接着し、乾燥および焼結に供されたときに目的の材料の所望の３Ｄ物品を生じるいわゆるグリーン形状を提供する。バインダーまたは添加剤成分のうちの少なくとも１つの限定された量の存在は、目的の多種多様な材料、特に１つ以上の金属、１つ以上の金属合金、またはそれらの混合物と組み合わせて使用される場合、ペーストの押出挙動に有益な効果を有するよう見える。特に、バインダーまたは添加剤のうちの少なくとも１つの限定された量の存在は、ペース

40

50

ト組成物に擬似塑性特性を提供し、これにより、ペースト組成物を、過剰な力を加える必要なく、ノズル、例えば、ロボキャスティングで典型的に使用される押出装置のノズルの開口部を通して流動し、そこから吐出することを可能にする。バインダーまたは添加剤成分のうちの少なくとも1つの限定された量の存在は、ノズルを通るペースト組成物の輸送およびそこからの吐出を容易にするのに十分であるように見え、ノズル開口部を画定し、ノズル中にペースト詰まりを引き起こし、ノズルから押し出されるフィラメントに欠陥の発生をもたらすペースト組成物の壁への付着に対するリスクを最小限に抑えることができるように見える。

【0049】

これに加えて、上述したように、本発明のペースト組成物は、改善された凝集強度を示し得、これはまた、ペースト組成物が、ペースト組成物の製造および貯蔵時に流体相および固相の相分離に対する最小限のリスクを示し得ることを意味する。この効果は、ノズルまたは複数のノズルを通した押出によってバルクペーストをフィラメントに変換する場合に、ペースト組成物が押出装置で使用される典型的な圧力に供されて、送り部の寸法と比較した場合に比較的小さい断面を有するノズルに向かっておよびノズルを通して送り部からペーストの変位を達成する場合でも観察された。

【0050】

剪断減粘特性の結果として、また、改善された凝集強度の結果として、バインダーおよび添加剤成分のうちの少なくとも1つを含有しない当技術分野で公知のペースト組成物と比較した場合、高い固形分、すなわち、目的の材料の重量百分率に関してより高い濃度を有するペースト組成物を製造し、三次元成形品の製造に使用することができる。したがって、三次元成形物品は、バインダー材料、少なくとも1つの添加剤、および少なくとも1つの溶媒から生じる減少した有機含有量のために、高い含有量の目的の材料、高密度、および高純度で得られ得る。また、所望の率または速度で押出速度を達成するために押出または堆積装置のロードセル中のペーストに加えられる力または圧力を増加させる必要性は、不要になり得る。圧力を増加させることは、ペーストからの液体の相分離が発生するときにペースト組成物の押出時にとられる典型的な手段であり、ペースト組成物の残部からの溶媒の分離は、固体含有量が増加するペーストが押出機のノズルを通して輸送され得ることを達成するために圧力を増加させる必要性を課す。

【0051】

本発明のペースト組成物はまた、例えば局所的な変形または中断の形態で、ノズルの目詰まりまたはノズルを出るフィラメントにおける欠陥を引き起こす最小限の傾向を示し得る。これらの効果が観察される程度は、ペースト成分の濃度および性質、目的の材料の粒子の粒径分布などに関して、ペースト組成物の特異性に依存し得ることが理解されよう。

【0052】

第2に、フィラメントの寸法および幾何学的配置に応じて、ならびにペースト組成物の流動およびノズルから押し出される成形ペースト組成物の変形に対するリスクを最小限に抑えるために、ペースト組成物は、目的の材料、すなわち所望の機械的強度および完全性を有する物品の生成を可能にするために、成形物品が本質的に作製される材料の十分に高い濃度の粒子を含有する。その結果、ペースト組成物は、できるだけ少ない溶媒、バインダー、添加剤、および他の成分を含有することが望ましい。したがって、本発明のペースト組成物中の目的の材料の濃度は、ペースト組成物の総重量に対して、少なくとも70.0重量%、好ましくは少なくとも75.0重量%、好ましくは少なくとも80.0重量%である。少なくとも70.0重量%の目的の材料の粒子の濃度で、高い固形分、高い材料密度、高い機械的強度、高純度、および低い有機物含有率を有する三次元成形物品が焼結後に得られ得る。高純度は、特定の用途にとって重要であり得、成形物品の機械的強度および機械的特性に有利である。目的となる可能性のある材料の様々な性質および密度を考慮する必要があるため、目的の材料の濃度は、いくらかの範囲内で変動し得ることが理解されよう。ペースト組成物中の目的の材料の濃度は、一般に、目的の材料の性質および密度に応じて、ペースト組成物の総重量に対して、最大99.8重量%、好ましくは最大9

10

20

30

40

50

9.5重量%、好ましくは最大99.0重量%、より好ましくは最大95.0重量%、最も好ましくは最大90.0重量%である。目的の材料の粒子の密度および粒径に応じて、ペースト中の材料粒子の濃度が高すぎると、一時的または長期間続く場合がある堆積装置のノズルの目詰まりを引き起こすリスクがあり、これは堆積したフィラメントの中断または堆積したフィラメントの局所的な肥厚および後続の印刷物の排除につながる。その結果、そのようなペーストを使用した大量生産は、高い故障率を特徴とする。

【0053】

本発明のペースト組成物に擬似塑性特性を暗示するために、少なくとも1つの添加剤成分および少なくとも1つのバインダーの濃度の合計は、通常、目的の材料の性質および密度に応じて、組成物の総重量に対して、最大10.0重量%、好ましくは最大7.5重量%、または7.0重量%、より好ましくは最大6.0重量%である。少なくとも1つの添加剤成分および少なくとも1つのバインダーの濃度の合計は、通常、組成物の総重量に対して、少なくとも0.06重量%、好ましくは少なくとも0.1重量%、より好ましくは少なくとも0.4重量%、さらにより好ましくは少なくとも0.7重量%、より好ましくは少なくとも1.0重量%、最も好ましくは少なくとも1.5重量%であることがさらに理解されよう。

【0054】

本発明のペースト組成物中に含有される目的の材料は、当業者に公知の多種多様な金属または金属合金から選択され得る。目的の材料は、金属状態の金属または金属状態の2つ以上の金属の混合物であり得る。実施形態によれば、金属は、以下：チタン、タンタル、タングステン、モリブデン、銅、アルミニウム、銀、白金、鉄、金、スズ、およびそれらの2つ以上の組み合わせから選択され得る。

【0055】

目的の材料は、金属合金または2つ以上の合金の混合物であり得る。合金は、2つ以上の金属または1つ以上の他の元素と組み合わせられた金属の組み合わせである。本発明での使用に好適な金属合金の例としては、アルミニウム合金；オーステナイト系、フェライト系、およびマルテンサイト系ステンレス鋼の合金を含むステンレス鋼合金；コバルト合金；銅合金；ニッケル合金；銀合金；金合金；白金合金、フェロアロイ、例えば鉄-クロム合金、銀-銅合金、チタン合金、ベリリウム銅合金、チタン-6アルミニウム-4-バナジウム、亜鉛合金が挙げられる。

【0056】

目的の材料はさらに、1つ以上の金属と1つ以上の金属合金との混合物であり得る。好ましくは、目的の材料は、典型的には特定の粒径分布および特定の表面積を特徴とする粒子の形態および形状を有する。目的の材料の粒子は、典型的には、少なくとも5 μm 、好ましくは少なくとも10 μm 、より好ましくは少なくとも15 μm 、さらにより好ましくは少なくとも20 μm 、最も好ましくは少なくとも25 μm である平均粒径を有するが、例えば1または2 μm の平均直径を有するより小さな粒子も存在し得る。前記平均粒径は、一般に、多くとも100 μm 、好ましくは多くとも90 μm 、より好ましくは多くとも80 μm 、さらにより好ましくは多くとも70 μm 、より好ましくは多くとも60 μm 、さらにより好ましくは多くとも50 μm 、最も好ましくは多くとも40 μm であることがさらに理解される。好ましい実施形態によれば、目的の材料の粒子は、30~50 μm の範囲の平均粒径を有する。しかしながら、平均粒径および平均粒径の好ましい範囲は、目的の異なる材料に対して異なり得、上記の範囲外であり得ることは当業者には明らかであろう。目的の材料の粒径は、ペースト組成物が変位および押し出されるノズルの断面に応じて当業者によって好適に選択され得、その結果、ノズルの目詰まりに対するリスクを最小限に抑えながら、所望の断面のフィラメントの押出が達成され得る。

【0057】

それにより、当業者は、目的の材料の平均粒径とペースト組成物の総重量に対する目的の材料の重量百分率との間の一般的な関係を理解するであろう。許容可能な方法で印刷可能であるために、細粒度を有する材料は、一般に、前記材料がより粗い粒度を有する組成

10

20

30

40

50

物に対して低い最大重量百分率に限定され、後者の場合、ノズルを通してペーストを快適に押すためにロードセルに必要な力を少なくしてレオロジー特性を処理し得ることが理解されよう。本発明の利点のうちの1つは、前記少なくとも1つの添加剤成分を含めることによって、最大動作可能重量百分率に対するそのような制限をより高い値にシフトできることであることがさらに理解される。

【0058】

本発明の実施形態によれば、前記少なくとも1つのバインダー成分は、無機もしくは有機化合物、または1つ以上の無機化合物と1つ以上の有機化合物との混合物であり得る。バインダーの性質、すなわち、より親水性またはより疎水性の性質を有するバインダーを使用するかどうかは、ペースト組成物の性質および組成によって変動し得ることが理解されよう。しかしながら、好ましくは、前記少なくとも1つのバインダーは、有機化合物、より好ましくは、圧力の影響下でペースト組成物のレオロジーまたは流動特性を変更することができる有機化合物である。好ましい実施形態によれば、前記少なくとも1つのバインダー成分は、以下：可塑剤、親水コロイド、メチルセルロースおよびエチルセルロースのようなセルロース誘導体、ならびに/またはそれらの組み合わせ、ポリマーアルコール、特にポリビニルアルコール、ポリアルコール、例えばポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポロキサマー、すなわち自己集合性および熱ゲル化が可能であり、かつ一般に Syperonic (Croda)、Pluronic (BASF)、および Kolliphor (BASF) という名称で入手可能なポリオキシエチレン (ポリ (エチレンオキシド) の2つの親水性鎖に隣接するポリオキシプロピレン (ポリ (プロピレンオキシド)) の中央疎水性鎖で構成される非イオン性トリブロックコポリマー、ならびに前述のバインダー材料のうちの2つ以上の組み合わせから選択される。同等の特性を示す他の材料も同様に使用できることが当業者には明らかであろう。

【0059】

本発明での使用に好適な可塑剤としては、典型的には $C_8 \sim C_{14}$ のアルコールおよび有機酸のモノマーエステルが挙げられ、これは飽和または不飽和であってもよく、モノまたはポリカルボン酸有機酸のいずれかであってもよい。本発明の可塑剤に使用するのに好適な有機酸の例としては、トリメリット酸 (例えば、オクチルトリメリテート - TMO)、セバシン酸 (例えば、ジオクチルセバケート - DOS、ジイソデシルセバケート - DIDS)、アゼライン酸 (例えば、ジオクチルアゼレート - DOZ)、アジピン酸 (例えば、ジオクチルアジペート - DOA、ジイソデシルアジペート - DIDA、ジトリデシルアジペート (DTDA)、フタル酸 (例えば、ジブチルフタレート - DBP、ジオクチルフタレート - DOP、ジウンデシルフタレート - DUP、ジトリデシルフタレート - DTD P)、クエン酸、安息香酸、グルタル酸、フマル酸、マレイン酸、オレイン酸 (例えば、ブチルオレート)、パルミチン酸およびアゼライン酸のエステル、ならびにこれらの2つ以上の混合物が挙げられる。リン酸のエステルも使用され得る。当業者は、組成物が処理される温度および可塑剤の揮発性を考慮して適切な可塑剤を選択することができる。好ましいのは、高分子量、好ましくは少なくとも300、より好ましくは少なくとも350の分子量を有するそれらの可塑剤である。

【0060】

そのようなモノマー可塑剤での使用に好適なアルコールの例は、直鎖または分岐 $C_8 \sim C_{14}$ アルコールであり得る。好ましい実施形態では、少なくとも60重量%、または少なくとも80重量%、ただし最大95重量%の直鎖アルコールを含む C_9 脂肪アルコールまたはジオールが使用される。分岐 C_9 アルコールの濃度は、最大40重量%、好ましくは5~40重量%であり得る。アルコールは、2-炭素位置に分岐を有する、少なくとも15重量%の分岐ノニルアルコールを含有し得る。

【0061】

上述の可塑剤は、少なくとも1つのポリマー可塑剤と組み合わせて使用され得る。しかしながら、ポリマー可塑剤の含有量は、存在する可塑剤の総量に対して、少なくとも10.0重量%であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0062】

好適なポリマー可塑剤としては、ジカルボン酸、トリカルボン酸もしくはポリカルボン酸、または前述のカルボン酸のうちの2つ以上の混合物と、ジオールとの縮合、または様々なカルボン二酸の混合物と、1つ以上のジオールとの縮合から得られるものが挙げられる。そのようなポリマー可塑剤の調製に好適なジカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、クエン酸、トリメリット酸などが挙げられる。他の好適なポリカルボン酸としては、芳香族トリカルボン酸およびそれらの誘導体、特に1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、またはそれらの誘導体の群から選択される脂環式カルボン酸が挙げられる。そのようなポリマー可塑剤での使用に好適なジオールの例としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオールが挙げられる。本発明と共に使用するための他の好適なポリマー可塑剤としては、特にポリフタレートまたはポリアジベートが挙げられる。

10

【0063】

本発明の実施形態によれば、前記少なくとも1つのバインダー成分は、ペースト組成物の総重量に対して、重量パーセント乾燥物質で、少なくとも0.01重量%、好ましくは少なくとも0.025重量%、より好ましくは少なくとも0.10重量%または0.25重量%、最も好ましくは少なくとも0.50重量%または少なくとも0.75重量%、または少なくとも1.0重量%である濃度を有する。少なくとも1つのバインダー成分は、通常、ペースト組成物の総重量に対して、重量パーセント乾燥物質で、多くとも7.5重量%、好ましくは多くとも6.0重量%、より好ましくは多くとも5.0重量%、最も好ましくは多くとも3.0重量%、特に多くとも2.5重量%である濃度でペースト組成物中に含有されることがさらに理解される。

20

【0064】

本発明の実施形態によれば、前記少なくとも1つの添加剤成分は、本発明のペースト組成物に含有される1つ以上の溶媒に分散することができるワックス、脂肪もしくは油、またはこれらの2つ以上の混合物である。しかしながら、好ましくは、少なくとも1つの添加剤成分は、水分散性ワックス、油、または脂肪である。

【0065】

「ワックス」という用語は、DGF標準方法M-I 1のDeutsche Gesellschaft für Fettwissenschaftによって定義されると理解されるべきである。異なるワックスの化学組成および起源は、大きく異なるため、ワックスは、それらの機械的・物理的特性によって定義される。物質は、20で混練することができ、強くて硬いものから脆くて硬いものであり、粗い結晶構造から微細な結晶構造を有し、かつ色が半透明から不透明であるが、ガラス様ではない場合、ワックスと呼ばれ、それは、分解することなく40超で溶融し、融点より少し上で容易に（低粘度の）液体であり、かつ紐状ではなく、それは、温度に強く依存する稠度および溶解性を有し、かつ軽い圧力下で研磨することができる。ワックスは、典型的には、40～130の溶融状態に移行する。換言すれば、本明細書で使用される「ワックス」という用語は、それが、（i）長鎖不飽和アルキル鎖（通常は $>C_{15}$ ）を有する少なくとも1つの物質を含有し、かつ（ii）20～25の温度で混練可能で固体から脆性剛性であり、かつ40～45の温度で低粘度液体に溶融する場合、物質の混合物（または物質）を指す。

30

40

【0066】

本発明での使用に好適なワックスは、好ましくは40～80未満、好ましくは45～65の範囲の融点を有する。好ましいワックスは、 1000 s^{-1} の剪断速度を有する。さらに好ましいワックスは、 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、好ましくは5～ $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは3～ $4\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の粘度を有する。

【0067】

本発明の目的のために、「水分散性ワックス」という用語は、水への分散性が周囲温度で水1リットル当たり一定の最小重量以上であるワックスを指す。

50

【 0 0 6 8 】

本発明での使用に好適なワックスとしては、植物性および動物性ワックス、鉱物ワックス、石油化学ワックス、化学修飾ワックス、および合成ワックスが挙げられる。本発明での使用に好適な植物性ワックスの例としては、キャンデリラワックス、カルナバワックス、日本ワックス、エスパルトワックス、コルクワックス、グアーマワックス、米胚芽油ワックス、サトウキビワックス、ウリキュリーワックス、モンタンワックスが挙げられる。本発明での使用に好適な動物性ワックスの例としては、蜜蝋、シェラックワックス、鯨蝋、ラノリン（ウールワックス）、臀部脂肪が挙げられる。本発明での使用に好適な鉱物ワックスの例としては、セレシン、オゾケライト（土蝋）が挙げられる。本発明での使用に好適な化学修飾ワックスの例としては、モンタンエステルワックス、サゾールワックス、水素化ホホバワックス、または合成ワックス、例えばパラフィン、ポリアルキレンワックス、ポリエチレングリコールワックスが挙げられる。

10

【 0 0 6 9 】

最も好ましい添加剤成分は、低温、すなわち室温付近の温度、例えば 15 ~ 50 、好ましくは 20 ~ 40 の温度であっても、相分離を最小限に抑え、かつノズルの目詰まりを最小限に抑えながら、高含有量の金属および/または金属合金を有するペースト組成物の押出を補助するその能力のための動物ワックス、特にラノリンである。この温度は、ノズル中に維持される温度またはペースト組成物の温度を指し得る。多少の目詰まりが発生する例外的な状況では、これは、ノズルのわずかな加熱によって容易に修復することができる。ラノリンは、羊毛脂の誘導体を与えられる名称であり、それ自体、ヒツジの皮脂腺によって分泌される黄色ワックス状物質である。本質的にグリセリドを欠いているので、ラノリンは、脂肪としてではなくワックスとして認められる。他の多くの天然物と同様に、ラノリンは、複雑で可変の組成を有する。本明細書で使用されるラノリンは、高級脂肪酸のエステルから主に構成される化合物の複合混合物を指す。より詳細には、高純度グレードのラノリンは、主に長鎖ワックス状エステル（重量基準で約 97 %）から構成され、残部はラノリンアルコール、ラノリン酸、およびラノリン炭化水素である。

20

【 0 0 7 0 】

好ましい実施形態によれば、少なくとも 1 つの添加剤成分は、本発明のペースト組成物中に含有される溶媒、特に水に分散可能な脂肪である。本発明の範囲内で、1 つまたは複数の物質の混合物は、それが少なくとも 1 つの脂肪酸トリグリセリドを含有するかまたは少なくとも 1 つの脂肪酸トリグリセリドであり、25 の温度で固体状態で存在し、かつ実質的に水に不溶性である場合、脂肪と呼ばれる。とりわけ、脂肪は、動物または植物起源のものであり得る。

30

【 0 0 7 1 】

動物ワックスの代替として、本発明の別の好ましい実施形態によれば、少なくとも 1 つの添加剤成分は、油であり得る。化合物は、それが 25 の温度で液体状態で存在し、水よりも高い粘度を有し、かつ水と混和しない（すなわち、水と混合しようとすると別々の相を形成する）場合、油と見なされる。油は、脂肪油、すなわち動物または植物由来の脂肪酸トリグリセリドの混合物、鉱油もしくはシリコン油、またはこれらの 2 つ以上の混合物であり得る。

40

【 0 0 7 2 】

動物の別の代替として、さらに好ましい実施形態によれば、少なくとも 1 つの添加剤成分は、チキソトロピックポリアミド組成物、例えば国際公開第 2019133255 号に開示されている組成物であり得る。

【 0 0 7 3 】

添加剤の濃度は、いくらかの範囲内で変動し得るが、少なくとも 1 つの添加剤成分の濃度は、組成物の総重量に対して、少なくとも 0.05 重量%もしくは少なくとも 0.10 重量%、好ましくは少なくとも 0.15 重量%、より好ましくは少なくとも 0.20 重量%もしくは少なくとも 0.25 重量%、または最も好ましくは少なくとも 0.50 重量%、より好ましくは少なくとも 0.75 重量%であることが好ましい。最大の好ましい濃度

50

は、変動し得るが、好ましくは、少なくとも1つの添加剤成分の最大濃度は、ペースト組成物の総重量に対して、重量パーセント乾燥物質で、多くとも7.5重量%、好ましくは多くとも6.0重量%、より好ましくは多くとも5.0重量%、最も好ましくは多くとも3.0重量%、特に多くとも2.5重量%である。

【0074】

本発明の実施形態によれば、ペースト組成物は、1つ以上の溶媒をさらに含んでもよい。典型的には、本発明のペースト組成物に使用される溶媒は、水、好ましくは脱イオン水である。あるいは、前記溶媒は、以下：水、有機溶媒、イオン液体、またはこれらの2つ以上の混合物のうちの1つか、またはそれらの2つ以上の混合物であり得る。本発明のペースト組成物に使用される溶媒は、好ましくは、水、アルカノール、ケトン、またはこれら
10
の2つ以上の混合物の群から選択される1つ以上の溶媒であり、より好ましくは、水、脱イオン水、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、酢酸エチル、またはこれら
の2つ以上の混合物の群から選択される1つ以上の溶媒である。本発明での使用が考慮され得る他の溶媒としては、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ジオキソラン、1, 4 - ジオキサン、1 - メチル - 2 - ピロリジノン、2 - (2 - ブトキシエトキシ) エチルアセテート、アセトニトリル、ブトキシエチルアセテート、ジメチルアジペート、ジメチルカーボネート、ヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、n - ペンタン、キシレンなどが挙げられる。しかしながら、本発明のペースト組成物が、油、脂肪、またはワックスを含有する場合、すなわち、油、脂肪、またはワックスは、総質量に関連して組成物の主構成物質を表し得、例えば、溶媒または担体として機能することができる。
20

【0075】

本発明の組成物は、粘性ペーストのさらなる従来の構成成分を含み得る。従来の構成成分の1つのタイプは、例えば、1つ以上の分散剤を含む。有用な分散剤としては、ダーバン、ターゴン、トリトンが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、それらは、0.01重量% ~ 5.0重量%、好ましくは0.1 ~ 3.0重量%、より好ましくは0.5重量% ~ 3.0重量%の量で適用される。本発明のペースト組成物中に含有され得る他の従来の構成成分としては、ヒマシ油およびその誘導体、有機粘土、ポリアミドおよびその誘導体、ヒュームドシリカ、カルボン酸誘導体、好ましくは脂肪酸誘導体（例えば、 $C_9H_{19}COOH$ （カプリン酸）、 $C_{11}H_{23}COOH$ （ラウリン酸）、 $C_{13}H_{27}COOH$ （ミリスチン酸）、 $C_{15}H_{31}COOH$ （パルミチン酸）、 $C_{17}H_{35}COOH$
30
（ステアリン酸）、 $C_{18}H_{37}O_2$ （オレイン酸）、 $C_{18}H_{35}O_2$ （リノール酸））、またはそれらの組み合わせに限定されないチキソトロップ剤が挙げられる。例えば、Thixatrol（登録商標）MAX、Thixatrol（登録商標）ST、またはTHIXCIN（登録商標）Eなどの市販のチキソトロピー剤も使用され得る。ペースト組成物は、以下の成分：ペーストのレオロジー特性および/または機械的特性を最適化するための充填材料、顔料、界面活性剤、または発泡材料のうちの1つ以上をさらに含み得る。そのような材料は、最新技術で公知である。これらの成分の濃度は、通常、レオロジー、粘度などのようなペースト組成物の所望の特性に悪影響を及ぼすリスクを最小限に抑えるように制限される。

【0076】

上述のペースト組成物は、ロボキャスティング、すなわち、粘性ペーストが所望の断面を有するノズルに送られ、ノズルを通して変位され、かつノズルから吐出されて、フィラメントまたは繊維またはストラットまたはビーズなどの形態のペーストとして印刷表面上に堆積される技術での使用に特に好適である。ロボキャスティングは、3D印刷、3DFD、3D繊維堆積、フィラメント堆積、マイクロ押出など、またはこれらの2つ以上の組み合わせとも呼ばれ得る。特に、上述のペースト組成物は、三次元構造物を製造するためのシステムにおいて我々に好適であり、システムは、ノズル出口を有するノズルおよび前記ノズル出口と流体連通するペースト容器を含む押出ユニットであって、押出ユニットが、三次元構造物を形成するために、ノズル出口を通して、複数の積層された層中の所定の相互接続された配置でペースト組成物のフィラメントを堆積させるように構成されている
40
50

、押出ユニットと、押出ユニットによるフィラメントの吐出中に、ノズル出口を通して造形材料を吐出するためのノズルの材料容器中の造形材料に加えられた圧力値を監視するためのノズルに少なくとも１つのセンサを含む測定ユニットと、吐出中に到達した圧力値のプラトーレベルに対する圧力値の不規則な上昇および／または下降を識別するために監視された圧力値を処理するように構成された処理ユニットであって、処理ユニットがまた、圧力値の不規則な上昇および／または下降を補償するために、押出パラメータを調整するための押出ユニットを制御するように構成される、処理ユニットと、を含み、不規則な上昇中に圧力値の瞬間的なスパイクが発生し、不規則な下降中に圧力値の瞬間的な低下が発生する。圧力値の不規則な上昇または下降を補償するために印刷プロセスの過程で調整され得る堆積パラメータの例は、限定されるものではないが、例えば、印刷材料がノズルを出る前に、印刷材料貯蔵器中、またはノズル中、または印刷材料フィードラインの任意の位置で印刷材料に加えられる圧力を調整、すなわち増加または減少させることと、印刷材料の粘度を、例えば、印刷材料を加熱または冷却することによって、印刷材料中に含有される溶媒の量を調整することによって、印刷材料がノズルを出る前に、貯蔵器、ノズル、または印刷材料フィードラインの任意の位置に剥離剤を供給することによって調整することと、印刷材料流量を調整し、印刷材料を振動に供することと、ノズル開口部を調整することと、などを含む。圧力値の不規則な上昇または下降を早期に補償するために、測定ユニットは、ノズル貯蔵器、ノズル貯蔵器とノズルの間、またはノズルに位置決め可能な負荷センサを含み得る。

10

【００７７】

20

ここで、以下の図面の詳細な説明において、本発明をより詳細に説明する。図１は、三次元多孔質構造を製造するための押出プロセスにおける印刷経路の概略図である。印刷経路は、多孔質構造のフィラメントが複数の層上にどのように堆積されるかを示す。この方法は、複数の積層された層に所定の配置で相互接続されたフィラメント７、９を堆積させることを含む。連続層１１のフィラメント７、９は、相互接続された細孔を有する多孔質構造を得るために互いに接続される。さらに、連続層のフィラメントは、互いに対して傾斜していてもよい。

【００７８】

押出プロセスにおいて、ノズル１は、示される印刷経路５に従ってフィラメントを堆積させる印刷ベッドまたは位置決めステージ３に沿って走査される。印刷ベッド３がノズル１の代わりに移動する（運動学的反転）ことも想定されることが理解されよう。組み合わせも可能である。代替的な実施例では、堆積プロセスの少なくとも一部の間にノズル１および印刷ベッド３の両方を移動させることができる。

30

【００７９】

図１aには、印刷ベッド３上の第１の層のための印刷経路５が示されている。図１bには、２つの層の印刷経路５が示されている。図１cには、第４の層がまだ完成していない印刷経路５が示されている。

【００８０】

堆積パターンを変更することにより、多孔質構造の局所的な機械的特性を局所的に変化させ得る。示されている実施例では、印刷されている多孔質構造は、不均質なフィラメント間距離（間隔）を有する。

40

【００８１】

図２は、堆積されたフィラメント２の複数の層１１が互いに積層された多孔質構造１０、１０aの実施形態の概略図の断面側面図を示している。フィラメント２は、フィラメント直径Dおよびフィラメント間距離A（図示せず）を有する。フィラメント間距離は、一定であってもよいし、フィラメント配置において変動してもよい。

【００８２】

図３は、異なるフィラメント配置を有する多孔質構造１０の実施形態の概略図を示す。本発明を特定の実施形態を参照して上述したが、これは、本発明を例示するためであって、本発明を限定するためではなく、本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲によって定

50

義される。当業者は、特許請求される発明の範囲から逸脱することなく、本明細書に記載されたものとは異なる特徴の組み合わせが可能であることを容易に理解するであろう。

【0083】

本発明を以下の実施例においてさらに説明する。

実施例1～3.

0～20 μ mの平均粒径を有するTi-6Al-4VグレードVの主に球形粒子からなるTi粉末(AP&C)を、水中メチルセルロース(Across)およびラノリン(Adeps Lanae, Fagron)と以下の表1に示す量で混合した。相分離を示さない均質なペーストを得た。

【0084】

【表1】

実施例	ラノリン (重量%)	メチルセルロース (重量%)	水 (重量%)	Ti (重量%)	押出後の 含水量 (重量%)	押出圧力 400 μ m (N)	押出圧力 800 μ m (N)
1	0.25	0.43	11.89	87.43		200-1000	300
2	0.63	0.43	11.55	87.09	10.38	300-400	
3	1.26	0.43	10.91	87.42	10.78	200	130
比較例A	0	0.43	11.21	87.43	10.0	600-1450	500-2500

【0085】

ペーストを、繊維堆積装置を使用して3D印刷して、それぞれ以下を有する連続フィラメントを提供した。

【0086】

1) 押出速度250 μ l/分で平均直径400 μ m

2) 押出速度700 μ l/分で平均直径800 μ m

図4aおよび図4bは、それぞれ、400 μ mおよび800 μ mの断面ノズルを使用して、実施例1のX軸上の時間(分)の関数として加えられたY軸上の力(N)を示す。それにより、一定かつ適度な力が、下にある層上のペーストフィラメントの円滑かつ成功した堆積に有益であることが理解される。

【0087】

図4aおよび図4bから、ペースト組成物に加えられる圧力の連続的な増加が、押出を達成するために必要であることを観察することができる。

【0088】

図5は、400 μ mの断面ノズルを使用して、実施例2のX軸上の時間(分)の関数として加えられたY軸上の力(N)を示す。これらの図から、圧力が加えられると、ペースト組成物を事実上一定の圧力に供することによって連続フィラメントの押出が達成され得ることを観察することができる。

【0089】

図6aおよび図6bは、それぞれ、400 μ mおよび800 μ mの断面ノズルを使用して、実施例3のX軸上の時間(分)の関数として加えられたY軸上の力(N)を示す。これらの図から、圧力が加えられると、ペースト組成物を事実上一定の圧力に供することによって連続フィラメントの押出が達成され得ることを観察することができる。

【0090】

全てのペースト組成物は、いかなる目に見える欠陥もないフィラメントの押出を可能にした。押出前後の実施例3のペーストの含水量は、同様であった。実施例2の場合、押出後のペースト組成物の含水量は、低下した。相分離を最小限に抑えるためには最小限の量の添加剤が必要であると結論付けられ得る。

【0091】

比較例A.

ラノリンをペースト組成物中に組み込まなかったことを除いて、実施例 1 を繰り返した（表 1 参照）。相分離を示さない均質なペーストを得た。

【 0 0 9 2 】

図 7 a および図 7 b は、それぞれ、400 μm および 800 μm の断面ノズルを使用し、X 軸上に時間（分）の関数として加えられた Y 軸上の力（N）を示す。これらの図から、連続フィラメントの押出を達成するのに必要な力は、時間の関数として指数関数的に増加することを観察することができる。ペースト組成物が押出機のプランジャの力に供されるとすぐに、水がペーストから連続的に吐出され、ペーストの固形分が経時的に増加して相分離が開始した。

【 0 0 9 3 】

実施例 4 ~ 5 .

以下の表 2 に示すように、以下の所望の材料の粒子を使用してペースト組成物を調製した：ステンレス鋼および銅。ペースト組成物は、表 2 に示すように、所望の材料を溶媒としての水または 1 - プロパノール、バインダー材料、および添加剤と混合することによって調製した。相分離を示さない均質なペーストを毎回得た。

【 0 0 9 4 】

ステンレス鋼は、Carpenter から入手し、タイプ Micro Melt 316 L サイズ - 22 ヒート番号 45704 であった。銅金属粒子は、Sigma Aldrich から入手し、14 ~ 25 μm の平均粒径を有していた。

【 0 0 9 5 】

実施例 4 では、Across から得られたメチルセルロース、4000 cp をバインダー材料として使用した。実施例 5 では、1000000 の MW を有する Sigma Aldrich から得られたヒドロキシプロピルセルロースをバインダー材料として使用した。

【 0 0 9 6 】

実施例 4 および 5 の両方で、添加剤成分としてラノリン（Adeps Lanae, Fagron）を使用した。

【 0 0 9 7 】

【表 2】

実施例	所望の材料	所望の材料の重量%	溶媒（重量%）	バインダー（重量%）	添加剤（重量%）
4	ステンレス鋼	91	水 7.5	0, 3	1, 2
5	銅	88, 4	1 - プロパノール 9.6	0, 3	1, 7

【 0 0 9 8 】

ペーストを押し出し、繊維堆積プロセスに供して、250 μl / 分の押出速度で 400 μm の平均直径を有する連続フィラメントを得た。相分離は、観察されなかった。押出を達成するために加えられる力を一定に保つことができた。

10

20

30

40

50

【図面】
【図 1 a】

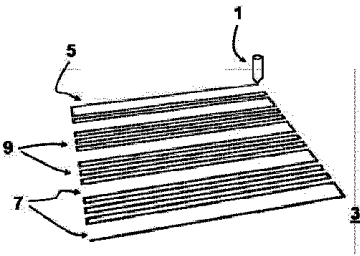


Fig. 1a

【図 1 b】

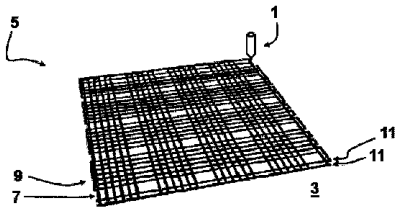


Fig. 1b

【図 1 c】

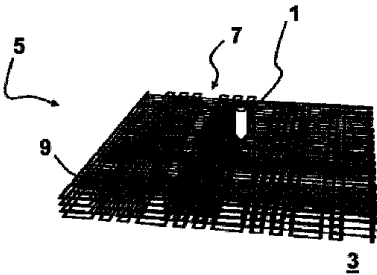


Fig. 1c

【図 2】

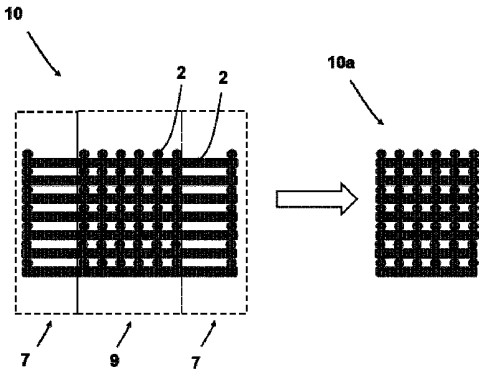


Fig. 2

10

20

30

40

50

【 図 3 】

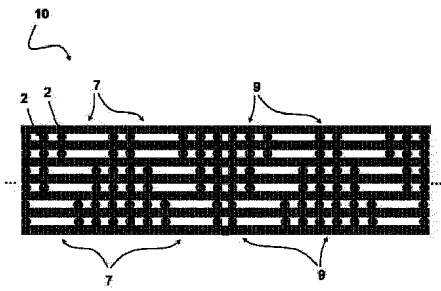


Fig. 3

【 図 4 】

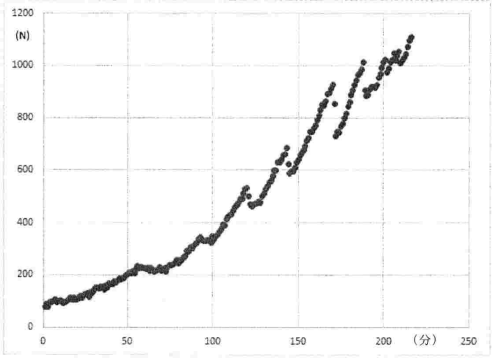


Fig. 4a

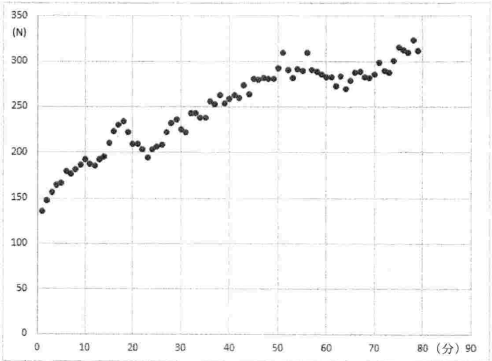


Fig. 4b

【 図 5 】

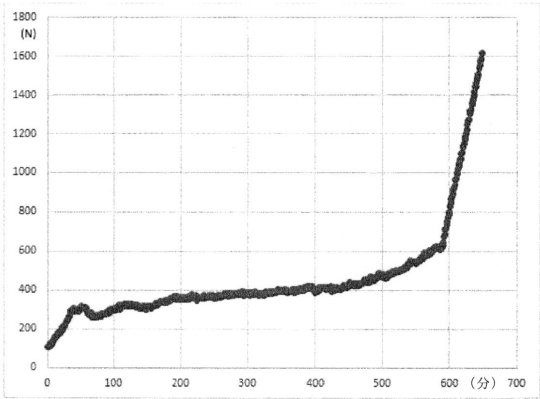


Fig. 5

【 図 6 】

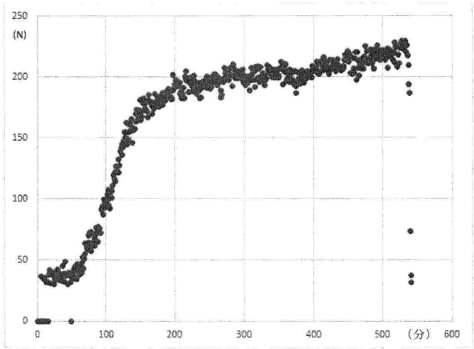


Fig. 6a

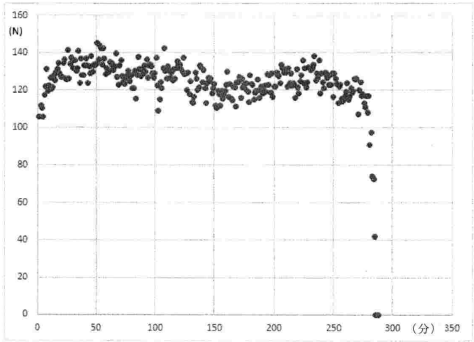


Fig. 6b

10

20

30

40

50

【 図 7 】

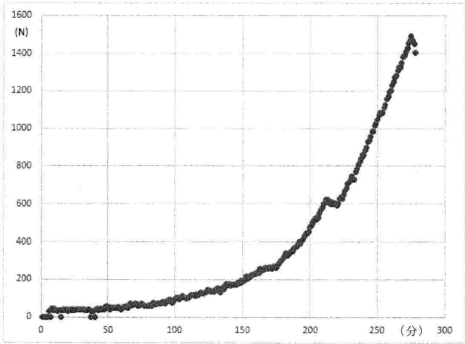


Fig. 7a

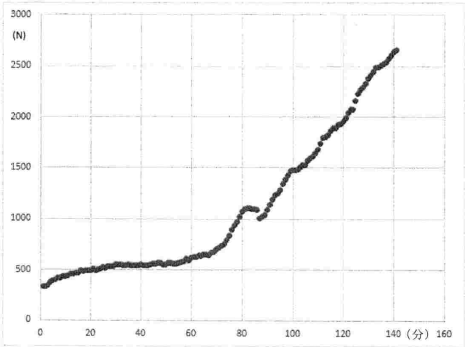


Fig. 7b

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

B 3 3 Y

70/00 (2020.01)

F I

B 3 3 Y

70/00

(72)発明者

ベルギー、ベー - 2 4 0 0

モル、ブーレタング、2 0 0、ヴィート・エヌブイ内

ロムボウトス、マーレーン

(72)発明者

ベルギー、ベー - 2 4 0 0

モル、ブーレタング、2 0 0、ヴィート・エヌブイ内

フェルピンブ、ヨ

(72)発明者

ベルギー、ベー - 2 4 0 0

モル、ブーレタング、2 0 0、ヴィート・エヌブイ内

ギーゼン、マーイン

(72)発明者

ベルギー、ベー - 2 4 0 0

モル、ブーレタング、2 0 0、ヴィート・エヌブイ内

レフェフェレ、ヤスパー

(72)発明者

ベルギー、ベー - 2 4 0 0

モル、ブーレタング、2 0 0、ヴィート・エヌブイ内

審査官

坂本 薫昭

(56)参考文献

特表 2 0 1 0 - 5 3 7 6 7 9 (J P , A)

特開 2 0 1 7 - 1 1 0 1 5 3 (J P , A)

特表 2 0 1 9 - 5 2 1 0 1 0 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 7 / 1 9 1 3 4 0 (W O , A 1)

欧州特許出願公開第 0 3 3 8 5 2 4 4 (E P , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 1 6 / 0 3 4 7 6 6 7 (U S , A 1)

(58)調査した分野

(Int.Cl., D B 名)

B 2 2 F 1 / 1 0 , 3 / 1 6 , 9 / 0 0 , 1 0 / 1 0 , 1 0 / 3 4

B 2 9 C 6 7 / 0 0

B 3 3 Y 1 0 / 0 0 , 7 0 / 0 0