(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6月23日(23.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/131227 A1

(51) 国際特許分類:
B29C 64/165 (2017.01) *B33Y 30/00* (2015.01)
B29C 64/307 (2017.01) *B33Y 70/00* (2020.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/045913

(22) 国際出願日： 2021年12月13日(13.12.2021)

(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 2020-207029 2020年12月14日(14.12.2020) JP

(71) 出願人: ＡＧＣセラミックス株式会社(**AGC CERAMICS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目１番２３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: ▲高▼田 崇志(**TAKADA, Takashi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 下坂 鷹典(**SHIMOSAKA Takamichi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 澁谷 崇(**SHIBUYA, Takashi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 梶 哲郎(**KAJI, Tetsuo**); 〒1080014 東京都港区芝四丁目１番２３号ＡＧＣセラミックス株式会社内 Tokyo (JP). 奈部谷 光一郎(**NABETANI, Koichiro**); 〒1080014 東京都港区芝四丁目１番２３号ＡＧＣセラミックス株式会社内 Tokyo (JP). 桜木 優輔(**SAKURAGI, Yuusuke**); 〒1080014 東京都港区芝四丁目１番２３号 ＡＧＣセラミックス株式会社内 Tokyo (JP). 村山 優(**MURAYAMA, Suguru**); 〒1080014 東京都港区芝四丁目１番２３号ＡＧＣセラミックス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 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).

(54) **Title:** MODELING LIQUID, MODELING MATERIAL SET, AND METHOD FOR MANUFACTURING MODELING OBJECT

(54) 発明の名称： 造形用液体、造形用材料セット、及び造形物の製造方法

(57) **Abstract:** Provided are: a modeling liquid which is used for modeling a water-curable powder material, and includes water and a viscosity modifier, the water content being 76% by mass or more with respect to the total amount of the modeling liquid, the viscosity modifier containing a component A that is a water-soluble polymer having a number average molecular weight of 5,000-80,000, and the number average molecular weight x1 of the component A and the content y1 (%) of the component A with respect to the total amount of the modeling liquid satisfying the relational expression, or the viscosity at 20 ° C being 2.0 mPa · s to 20 mPa · s; a modeling material set using the modeling liquid; and a method for manufacturing a modeling object using the modeling liquid.

(57) 要約：水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられ、水と粘度調整剤とを含み、水の含有率は造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、粘度調整剤は数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、成分Ａの数平均分子量ｘ１と造形用液体全量に対する成分Ａの含有率ｙ１（％）とが関係式を満たすか、２０℃における粘度が２．０ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓである、造形用液体；前記造形用液体を用いた造形用材料セット；並びに前記造形用液体を用いた造形物の製造方法が提供される。

WO 2022/131227 A1

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

造形用液体、造形用材料セット、及び造形物の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、造形用液体、造形用材料セット、及び造形物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 三次元製品の造形において、積層造形法の一種である粉末固着積層法と称される手法が知られている（例えば、特許文献１参照）。この方法では、鋳造砂と、鋳造砂を相互に結着させる鉱物石膏を含有するプラスターと、を含む粒状材料に、インクジェットヘッドから水性流体を供給して、三次元製品の断面形状を有する層を形成し、各層を組み合わせて造形物を製造する。

[0003] インクジェット法の方式としては、サーマル方式とピエゾ方式が知られている。サーマル式インクジェットヘッドは、水を多く含む液体を吐出しやすいため、粉末固着積層法に一般的に用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００２－５２８３７５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 造形物の大型化に伴い、使用寿命の短いサーマル式インクジェットヘッドに代えて、耐久性に勝るピエゾ式インクジェットヘッドを採用することが望まれている。ピエゾ式インクジェットヘッドでは、液体を吐出するための圧力の付加方法がサーマル式インクジェットヘッドとは異なり、高速で安定した吐出を行うための別個の組成設計が求められる。

[0006] 一般的な画像形成用途の水性インクでは、乾燥性、粘度等の調整のために各種溶媒が添加される。一方、水で硬化する粉体材料の造形に用いる造形用

液体においては、水の量が減少するに従い硬化性が低下し、造形物の強度が低下する。硬化性の維持のために、粉体材料への供給液量を増やすことも考えられるが、多量の吐出液供給は造形物の形状精度を低下させる可能性がある。したがって、造形用液体に水を多く含ませる観点から、溶媒の添加以外の方法での粘性調節を検討する必要がある。溶媒以外の粘度調整剤を添加する場合にも、硬化のための水の含有量を確保することが前提となり、加えて、粘度調整剤の存在自体による硬化性の低下も考慮する必要がある。このように、造形物の硬化性と造形用液体の吐出性は背反する関係にあるが、これまでに、造形物の十分な強度が得られ、かつ吐出性に優れる造形用液体にかかる知見は得られていない。

[0007] 本開示は、水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられ、ピエゾ式インクジェットヘッドからの吐出性と硬化性を両立する造形用液体、該造形用液体を備える造形用材料セット、及び該造形用液体を用いた造形物の製造方法を提供することに関する。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための手段は、以下の態様を含む。

＜１＞ 水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられる造形用液体であって、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、

前記成分Ａの数平均分子量をｘ１とし、前記造形用液体全量に対する前記成分Ａの含有率をｙ１（％）としたとき、ｘ１とｙ１は下記式１及び式２の関係を満たす、ピエゾ式インクジェット用の造形用液体。

［式１］ $y_1 \leqq 4654.9 \times (x_1)^{-0.622}$

［式２］ $y_1 \geqq 2241.0 \times (x_1)^{-0.69}$

＜２＞ 水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられる造形用液体であって、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、

前記成分Ａの数平均分子量をｘ１とし、前記造形用液体全量に対する前記成分Ａの含有率をｙ１（％）としたとき、ｘ１とｙ１は下記式３及び式４の関係を満たす、ピエゾ式インクジェット用の造形用液体。

［式３］$y1 \leqq 4654.9 \times (x1)^{-0.622}$

［式４］$y1 \geqq 2241.0 \times (x1)^{-0.626}$

＜３＞　水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられる造形用液体であって、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、

２０℃における粘度が２．０ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓである、

ピエゾ式インクジェット用の造形用液体。

＜４＞　前記２０℃における粘度が４ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓである、＜３＞に記載の造形用液体。

＜５＞　前記粘度調整剤は、前記成分Ａに加えて、数平均分子量が６０～９００の水溶性ポリマーである成分Ｂを含み、

前記成分Ａの含有率は、前記造形用液体の全量に対して２３．０質量％以下であり、

前記成分Ｂの含有率は、前記造形用液体の全量に対して１．０質量％～１０質量％であり、

前記成分Ａと前記成分Ｂの合計含有率は、前記造形用液体の全量に対して２４質量％以下である、

＜１＞～＜４＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜６＞　前記成分Ｂの水溶性ポリマーが、エチレングリコール単位を有する、＜５＞に記載の造形用液体。

＜７＞　前記成分Ａの水溶性ポリマーが、エチレングリコール単位を有する、＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜８＞　前記成分Ａの水溶性ポリマーが、ビニルピロリドン単位を有する、＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜９＞　前記水の含有率が、前記造形用液体の全量に対して８３質量％以上である、＜１＞～＜８＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜１０＞　さらに界面活性剤を含む、＜１＞～＜９＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜１１＞　粉末固着積層法により前記粉体材料を造形可能であり、

前記粉体材料が、骨材と、前記骨材を相互に結着させる粉状前駆体と、を含み、

前記骨材は鋳物砂を含み、

前記粉状前駆体は、硬化性成分と硬化促進成分とを含む、

＜１＞～＜１０＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜１２＞　前記骨材が、化学成分として、ZrO_2及びAl_2O_3からなる群より選択される少なくとも１つを７５質量％～９７質量％、並びにSiO_2を２質量％～２５質量％含む、人工鋳物砂である、＜１１＞に記載の造形用液体。

＜１３＞　＜１＞～＜１２＞のいずれか１項に記載の造形用液体と、

水で硬化可能な粉体材料と、

を備え、

前記粉体材料が、骨材と、前記骨材を相互に結着させる粉状前駆体と、を含み、

前記骨材は鋳物砂を含み、

前記粉状前駆体は、硬化性成分と硬化促進成分とを含む、

造形用材料セット。

＜１４＞　前記骨材が、化学成分として、ZrO_2及びAl_2O_3からなる群より選択される少なくとも１つを７５質量％～９７質量％、並びにSiO_2を２質量％～２５質量％含む、人工鋳物砂である、＜１３＞に記載の造形用材料セット。

＜１５＞　水で硬化可能な粉体材料に、＜１＞～＜１２＞のいずれか１項に記載の造形用液体を、ピエゾ式インクジェット法で滴下して前記粉体材料を硬化させることを含み、

前記粉体材料が、骨材と、前記骨材を相互に結着させる粉状前駆体と、を含み、

前記骨材は鋳物砂を含み、

前記粉状前駆体は、硬化性成分と硬化促進成分とを含む、

造形物の製造方法。

発明の効果

[0009]　本開示によれば、水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられ、ピエゾ式インクジェットヘッドからの吐出性と硬化性を両立する造形用液体、該造形用液体を備える造形用材料セット、及び該造形用液体を用いた造形物の製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0010]　以下、本開示の実施形態を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本開示の実施形態は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本開示の実施形態を制限するものではない。

[0011]　本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有

量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において、第１～第４の実施形態に言及されている記載は、それぞれ該当する実施形態についての説明であり、第１～第４のいずれの実施形態にも言及されていない記載は第１～第４の実施形態のいずれにも適用可能である。また、以下、第１～第４の実施形態にかかる造形用液体を包括的に本開示の造形用液体、又は単に造形用液体ということがある。

[0012] ≪造形用液体≫

第１の実施形態において、造形用液体は、

ピエゾ式インクジェット用の造形用液体であり、

水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられ、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、

前記成分Ａの数平均分子量をｘ１とし、前記造形用液体全量に対する前記成分Ａの含有率をｙ１（％）としたとき、ｘ１とｙ１は下記式１及び式２の関係を満たす。

［式１］$y_1 \leqq 4654.9 \times (x_1)^{-0.622}$

［式２］$y_1 \geqq 2241.0 \times (x_1)^{-0.69}$

[0013] 第２の実施形態において、造形用液体は、

ピエゾ式インクジェット用の造形用液体であり、

水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられ、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポ

リマーである成分Ａを含み、

前記成分Ａの数平均分子量をｘ１とし、前記造形用液体全量に対する前記成分Ａの含有率をｙ１（％）としたとき、ｘ１とｙ１は下記式３及び式４の関係を満たす。

［式３］ｙ１≦４６５４．９×（ｘ１）$^{-0.622}$

［式４］ｙ１≧２２４１．０×（ｘ１）$^{-0.626}$

[0014] 第３の実施形態において、造形用液体は、

ピエゾ式インクジェット用の造形用液体であり、

水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられ、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、

２０℃における粘度が２．０ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓである。

[0015] 第４の実施形態において、造形用液体は、

ピエゾ式インクジェット用の造形用液体であり、

水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられ、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、

２０℃における粘度が４ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓである。

[0016] 第１～第４の実施形態にかかる造形用液体は、ピエゾ式インクジェットヘッドからの吐出性に優れることが見出された。また、第１～第４の実施形態の造形用液体を用いて得られた造形物の硬化性も良好に維持されていることが見出された。

[0017] 造形用液体の２０℃における粘度は２．０ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓであることが好ましく、４ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓであることがより好ましく、５ｍＰａ・ｓ～１５ｍＰａ・ｓであることがさらに好ましく、６ｍＰａ・ｓ～１２ｍＰａ・ｓであることが特に好ましい。粘度が上記範囲であると、ピエゾ式インクジェットヘッドからの吐出性に優れることが見出された。

[0018] 比較的低粘性な造形用液体を吐出可能なピエゾ式インクジェットヘッドを用いる場合、造形用液体の２０℃における粘度は２．０ｍＰａ・ｓ以上であることが好ましく、２．３ｍＰａ・ｓ以上であることがより好ましく、２．５ｍＰａ・ｓ以上であることがさらに好ましく、３．０ｍＰａ・ｓ～９．０ｍＰａ・ｓであることが特に好ましい。また、造形用液体の２０℃における粘度は２０ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、１５ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましく、１２ｍＰａ・ｓ以下であることがさらに好ましく、１０ｍＰａ・ｓ以下であることが特に好ましく、９．０ｍＰａ・ｓ以下であることが殊更に好ましく、７．０ｍＰａ・ｓ以下であること極めて好ましく、６．５ｍＰａ・ｓ以下であることが最も好ましい。粘度が上記範囲であると、比較的低粘性な造形用液体を吐出可能なピエゾ式インクジェットヘッドからの吐出性に優れ、かつ造形物の硬化性に優れることが見出された。

[0019] なお、第３の実施形態にかかる造形用液体の２０℃における粘度は２．０ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓであり、好ましい粘度範囲は上述の通りである。第４の実施形態にかかる造形用液体の２０℃における粘度は４ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓであり、好ましい粘度範囲は上述の通りである。

[0020] 造形用液体の粘度は、回転型レオメーター（例えば、Ａｎｔｏｎ－Ｐａａｒ社製、ＭＣＲ）により、剪断速度５００／ｓで測定できる。具体的には、実施例に記載の方法により測定できる。

[0021] 一態様において、造形用液体は、粉末固着積層法により粉体材料を造形可能である。

以下、造形用液体の各成分について説明する。

[0022] ＜粘度調整剤＞

粘度調整剤は成分Ａを含み、任意で後述の成分Ｂ、他の添加剤等を含んでもよい。粘度調整剤は１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、本開示において、「水溶性ポリマー」とは、２５℃で溶解度が１ｇ／１００ｇ水以上であるポリマーをいう。

[0023] （成分Ａ）

粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含む。水溶性ポリマーの種類は特に制限されず、非イオン性ポリマー、アニオン性ポリマー、及びカチオン性ポリマーのいずれであってもよい。他の添加剤成分の選択肢を広げる観点、及び長期保管時の安定性の観点からは、水溶性ポリマーは、非イオン性ポリマーであることが好ましい。

[0024] 水溶性ポリマーとしては、カルボキシビニルポリマー、アクリル酸系ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、セルロース誘導体、水溶性ポリウレタン、ポリアリルアミン、及びこれらの共重合体等の各種水溶性ポリマーが挙げられる。成分Ａは１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。一態様において、成分Ａの水溶性ポリマーはエチレングリコール単位を有する水溶性ポリマーであってもよい。一態様において、成分Ａはポリエチレングリコールであってもよい。また、別の一態様において、成分Ａの水溶性ポリマーはビニルピロリドン単位を有する水溶性ポリマーであってもよい。一態様において、成分Ａはポリビニルピロリドンであってもよい。

[0025] 成分Ａは、２５℃で液体であっても固体であってもよく、典型的には固体である。

[0026] 成分Ａの数平均分子量は、間欠吐出性の観点からは小さい方が好ましく、一方、造形用液体の水分量向上の観点からは大きい方が好ましい。

成分Ａの数平均分子量は、５，０００～８５，０００である。一態様において、成分Ａの数平均分子量は、５，０００～６０，０００であることが好

ましく、８，０００～６０，０００であることがより好ましく、１０，０００～６０，０００であることがさらに好ましく、１０，０００～５０，０００であることが特に好ましく、１０，０００～４０，０００であることが極めて好ましい。さらなる一態様において、成分Ａの数平均分子量は、５，０００～５０，０００であることが好ましく、５，０００～４０，０００であることがより好ましく、５，０００～３０，０００であることがさらに好ましく、８，０００～３０，０００であることが特に好ましく、８，０００～２０，０００であることが極めて好ましい。

成分Ａの数平均分子量が上記範囲であると、ピエゾ式インクジェットヘッドからの吐出性が向上する傾向にある。

本開示においてポリマーの数平均分子量は、公称値又はゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される数平均分子量とする。以下、ＧＰＣにより測定される数平均分子量を実測値ともいう。ポリマーがポリエチレングリコール等のエチレングリコール単位を有するポリマーである場合、公称値と実測値が異なる場合は実測値を採用する。ポリマーがエチレングリコール単位を有するポリマー以外（例えば、ポリビニルピロリドン等のビニルピロリドン単位を有するポリマー）の場合は、公称値を採用し、公称値が不明な場合は実測値を採用する。

数平均分子量を測定する場合のＧＰＣの条件は以下の通りとする。テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）への溶解性が高いポリマー、例えばエチレングリコール単位を有する水溶性ポリマーの場合は、ＴＨＦを移動相とし、ポリスチレン（公称値）換算の数平均分子量を得る。ＴＨＦへの溶解性が低いポリマーの場合は、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）を移動相とし、ポリスチレン（公称値）換算の数平均分子量を得る。ＴＨＦ及びＤＭＦへの溶解性が低いポリマーの場合は、リン酸緩衝液等の水を主成分とする溶媒を移動相とし、ポリエチレングリコール（公称値）換算の数平均分子量を得る。

[0027] 第１の実施形態では、成分Ａの数平均分子量をｘ１とし、造形用液体全量に対する成分Ａの含有率をｙ１（％）としたとき、ｘ１とｙ１は下記式１及

び式２の関係を満たす。第２～第４の実施形態では、成分Ａの数平均分子量ｘ１及び含有率ｙ１が下記式１及び式２の関係を満たすことが好ましい。

［式１］ｙ１≦４６５４．９×（ｘ１）$^{-0.622}$

［式２］ｙ１≧２２４１．０×（ｘ１）$^{-0.69}$

[0028] 発明者らは、水溶性ポリマーの数平均分子量と含有率との関係に着目し、鋭意検討を行った。その結果、造形用液体中の水溶性ポリマーの数平均分子量と含有率が上記式１と式２を満たせば、水の含有率を７６質量％以上とした場合であっても、造形用液体の粘度をピエゾ式インクジェットヘッドからの吐出に適した粘度に調整でき、かつ造形物の硬化性を良好に維持できることを見出した。

[0029] 第２の実施形態では、成分Ａの数平均分子量をｘ１とし、造形用液体全量に対する成分Ａの含有率をｙ１（％）としたとき、ｘ１とｙ１は下記式３及び式４の関係を満たす。第１、３、４の実施形態では、成分Ａの数平均分子量ｘ１及び含有率ｙ１が下記式３及び式４の関係を満たすことが好ましい。

［式３］ｙ１≦４６５４．９×（ｘ１）$^{-0.622}$

［式４］ｙ１≧２２４１．０×（ｘ１）$^{-0.626}$

[0030] 発明者らは、水溶性ポリマーの数平均分子量と含有率との関係に着目し、鋭意検討を行った。その結果、造形用液体中の水溶性ポリマーの数平均分子量と含有率が上記式３と式４を満たせば、水の含有率を７６質量％以上とした場合であっても、造形用液体の粘度をピエゾ式インクジェットヘッドからの吐出に適した粘度に調整でき、かつ造形物の硬化性を良好に維持できることを見出した。

[0031] なお、上記式１～式４において、式１と式３は同一であるが、便宜的に異なる式番号を用いている。

第２の実施形態は第１の実施形態を満たすものであってもよい。

[0032] 上記各式の他、造形用液体の全量に対する成分Ａの含有率は２４質量％以下であり、硬化性の観点からは、２０質量％以下であることが好ましく、１８質量％以下であることがより好ましく、１６質量％以下であることがさら

に好ましく、１４質量％以下であることが特に好ましい。また、粘度調整の観点から、成分Ａの含有率は１質量％以上であってもよく、２質量％以上であってもよく、３質量％以上であってもよい。かかる観点から、造形用液体の全量に対する成分Ａの含有率は１質量％～２４質量％であってもよく、１質量％～２０質量％であってもよく、２質量％～１８質量％であってもよく、３質量％～１６質量％であってもよく、３質量％～１４質量％であってもよい。

本開示において成分Ａの含有量又は含有率に言及する場合、当該含有量又は含有率は、造形用液体中の数平均分子量５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーの全含有量又は全含有率を意味する。

[0033]（成分Ｂ）

粘度調整剤は、成分Ａに加えて、数平均分子量が６０～９００の水溶性ポリマーである成分Ｂを含んでもよい。この場合、成分Ａの含有率は、造形用液体の全量に対して２３．０質量％以下であり、かつ成分Ｂの含有率は、造形用液体の全量に対して１．０質量％～１０質量％であり、かつ成分Ａと成分Ｂの合計含有率は、造形用液体の全量に対して２４質量％以下であってもよい。

[0034] 三次元製品の造形においては、一般的に、造形用液体の吐出と停止を繰り返す。ピエゾ式インクジェットヘッドを用いて造形用液体を吐出する際、吐出を一時停止すると、吐出口に残存した造形用液体が局所的に増粘して、ノズルの詰まりを生じる場合がある。発明者らは、成分Ａに加えて、成分Ａよりも分子量の低い成分Ｂを配合し、さらに２種類の成分の含有量を上記割合に調整することによって、間欠吐出性を良好に調整しうることを見出した。

[0035] 成分Ｂとしての水溶性ポリマーの種類は特に制限されず、非イオン性ポリマー、アニオン性ポリマー、及びカチオン性ポリマーのいずれであってもよい。他の添加剤成分の選択肢を広げる観点、及び長期保管時の安定性の観点からは、粘度調整剤は、非イオン性ポリマーであることが好ましい。

[0036] 水溶性ポリマーとしては、カルボキシビニルポリマー、アクリル酸系ポリ

マー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、セルロース誘導体等の各種水溶性ポリマーが挙げられる。成分Ｂは１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。一態様において、成分Ｂの水溶性ポリマーはエチレングリコール単位を有する水溶性ポリマーであってもよい。一態様において、成分Ｂはポリエチレングリコールであってもよい。

[0037] 成分Ｂは、２５℃で液体であっても固体であってもよく、典型的には液体である。

[0038] 成分Ｂの数平均分子量は、６０～９００であり、７０～８００であることが好ましく、８０～７００であることがより好ましく、９０～５００であってもよく、１００～３００であってもよい。成分Ｂの数平均分子量が上記範囲であると、間欠吐出性をより良好に調節できる傾向にある。

[0039] 水の含有量を７６質量％以上とする観点から、成分Ａと成分Ｂの合計含有率は、造形用液体の全量に対して２４質量％以下である。ここで、間欠吐出性の観点から、成分Ａの含有率は、造形用液体の全量に対して２３．０質量％以下であり、かつ成分Ｂの含有率が造形用液体の全量に対して１．０質量％～１０質量％であることが好ましい。

上述の通り、本開示において成分Ａの含有量又は含有率に言及する場合、当該含有量又は含有率は、造形用液体中の数平均分子量５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーの全含有量又は全含有率を意味する。また、本開示において成分Ｂの含有量又は含有率に言及する場合、当該含有量又は含有率は、造形用液体中の数平均分子量６０～９００の水溶性ポリマーの全含有量又は全含有率を意味する。

[0040] 成分Ａと成分Ｂとを併用する場合、硬化性及び間欠吐出性の観点からは、造形用液体の全量に対する成分Ａの含有率は２３．０質量％以下であることが好ましく、２２．５質量％以下であることがより好ましく、１８．５質量％以下であることがさらに好ましく、１６．５質量％以下であることが特に好ましく、１４．５質量％以下であることが極めて好ましい。また、粘度調

整の観点から、成分Ａの含有率は１．０質量％以上であってもよく、２．０質量％以上であってもよく、３．０質量％以上であってもよい。かかる観点から、造形用液体の全量に対する成分Ａの含有率は１．０質量％～２３．０質量％であってもよく、１．０質量％～２２．５質量％であってもよく、１．０質量％～１８．５質量％であってもよく、２．０質量％～１６．５質量％であってもよく、３．０質量％～１４．５質量％であってもよい。

[0041] 成分Ａと成分Ｂとを併用する場合、間欠吐出性の観点からは、造形用液体の全量に対する成分Ｂの含有率は１．０質量％以上であることが好ましく、１．５質量％以上であってもよく、２．０質量％以上であってもよく、３．０質量％以上であってもよい。また、成分Ａによる粘度調整の観点からは、成分Ｂの含有率は１０質量％以下であることが好ましく、９．５質量％以下であってもよく、８．０質量％以下であってもよく、６．０質量％以下であってもよい。かかる観点から、造形用液体の全量に対する成分Ｂの含有率は、１．０質量％～１０質量％であることが好ましく、１．５質量％～１０．０質量％であってもよく、１．５質量％～９．５質量％であってもよく、２．０質量％～８．０質量％であってもよく、３．０質量％～６．０質量％であってもよい。

[0042] ＜水＞

本開示の造形用液体は水を含む。水で硬化可能な粉体材料の場合、造形体の硬化性の観点からは造形用液体中の水の含有量が大きいほど好ましい。造形用液体中の水の含有率は、造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、８０質量％以上であることが好ましく、８３質量％以上であることがより好ましく、８５質量％以上であることがさらに好ましく、８７質量％以上であることが特に好ましく、８９質量％以上であることが極めて好ましく、９０質量％以上であってもよい。造形用液体の全量に対する水の含有率は、粘度調整剤及び他の任意成分の含有量に応じて決定され、９９質量％以下であってもよく、９７質量％以下であってもよく、９５質量％以下であってもよい。

[0043] ＜界面活性剤＞

造形用液体は、さらに界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤は、表面エネルギー調整剤として機能する。インクジェット吐出装置においては、ノズル先端部のメニスカス形状安定性の確保及び液供給の観点から、界面活性剤の添加により表面エネルギーを調整することが好ましい。

[0044] 界面活性剤としては、アセチレングリコール系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類等が挙げられる。なかでも、少ない添加量で表面エネルギーを調整できるため、水の含有量を確保できる観点からは、アセチレングリコール系界面活性剤が好ましい。

[0045] 造形用液体が界面活性剤を含む場合には、水の含有量を確保するため、成分Ａ、界面活性剤、並びに任意の成分Ｂ及び他の添加剤の合計量が２４質量％以下である。表面エネルギー調整の観点からは、界面活性剤の含有量は、造形用液体全量に対して０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０３質量％以上であることがより好ましく、０．０５質量％以上であることがさらに好ましい。また、水の含有量を確保する観点からは、界面活性剤の含有量は造形用液体の全量に対して２．０質量％以下であることが好ましく、１．５質量％以下であることがより好ましく、１．０質量％以下であることがさらに好ましい。かかる観点から、界面活性剤の含有量は、０．０１質量％～２．０質量％であることが好ましく、０．０３質量％～１．５質量％であることがより好ましく、０．０５質量％～１．０質量％であることがさらに好ましい。

[0046] 造形用液体の表面エネルギー値は、表面張力測定により数値化できる。具体的には、動的表面張力計（例えば、共和界面化学株式会社製　ＢＰ－Ｄ５）を用いて測定できる。

造形用液体の２５℃における表面張力は、２０ｍＮ／ｍ～５０ｍＮ／ｍであることが好ましく、２５ｍＮ／ｍ～４０ｍＮ／ｍであることがより好ましく、３０ｍＮ／ｍ～３５ｍＮ／ｍであることがさらに好ましい。

[0047] ＜添加剤＞

造形用液体は、防腐剤、ｐＨ調整剤、着色剤、消泡剤等、上述の成分以外の添加剤を含んでもよい。添加剤の含有量は、実用可能な造形物の硬化性が得られる範囲で選択される。造形用液体がかかる添加剤を含む場合、水の含有量を確保するため、成分Ａ、任意の成分Ｂ、任意の界面活性剤、及びこれらの成分以外の添加剤の含有量は造形用液体の全量に対して２４質量％以下である。

[0048] 水の含有量を確保するため、造形用液体は、水以外の揮発性成分を含有しないか、含有してもその含有率は造形用液体の全量に対して１０質量％以下、より好ましくは５質量％以下、さらに好ましくは３質量％以下に抑えられていることが好ましい。揮発性成分とは、２００℃で１時間熱重量測定を行ったときに、５％以上重量が減少する成分をいい、溶媒等が挙げられる。

[0049] 〔造形用液体の用途〕

造形用液体は、ピエゾ式インクジェット用であり、水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられる。インクジェットヘッドとしては、任意のものを使用可能であり、例えば、コニカミノルタ社製ＫＭ１０２４ｉ　ＬＨＥ－３０、Ｆｕｊｉｆｉｌｍ　Ｄｉｍａｔｉｘ社製Ｓａｍｂａ　Ｇ３Ｌ、ＳｔａｒＦｉｒｅ　ＳＧ１０２４、Ｓａｐｐｈｉｒｅ　ＱＳ－２５６／８０、リコー社製ＭＨ５４２１　ＭＦなどが挙げられる。一態様において、造形は、粉体材料に造形用液体を滴下して前記粉体材料を硬化させることを含む粉末固着積層法により行われてもよい。粉末固着積層法では、硬化させた粉体材料の積層後、造形物を未硬化の粉体材料中から取り出す作業が行われる。このときに造形物の強度を担保し、欠け等の不良を抑制する観点からも、本開示の造形用液体は有用と考えられる。

[0050] ≪粉体材料≫

本開示の造形用液体は、水で硬化可能な粉体材料に用いられる。粉体材料は水で硬化可能な成分を含む粉体材料であれば特に制限されない。水で硬化可能な成分としては、ポルトランドセメント、アルミナセメント、速硬セメ

ント、リン酸セメント、水ガラス、リン酸化合物、金属アルコキシド材料、硫酸塩、ポリ塩化アルミニウム等が挙げられる。水で硬化可能な成分は１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0051] 一態様において、粉体材料は、骨材と、前記骨材を相互に結着させる粉状前駆体と、を含み、前記骨材は鋳物砂を含み、前記粉状前駆体は、硬化性成分と硬化促進成分とを含む。

[0052] 上記態様において、骨材となる鋳物砂は天然鋳物砂であってもよく、セラミックス等の人工鋳物砂であってもよい。鋳物砂としては、例えば化学成分として、ZrO_2及びAl_2O_3からなる群より選択される少なくとも１つを７５質量％～９７質量％、並びにSiO_2を２質量％～２５質量％を含むものが挙げられる。具体的には、鋳物砂としては、ＦＩＮＥ－Ｂｚ（ＡＧＣセラミックス株式会社製）、ルナモス（花王クエーカー株式会社製）、ＡＲ　ＳＡＮＤ（群栄化学工業株式会社製）、ナイガイセラビーズ（伊藤忠セラテック株式会社製）、ジルコンサンド、クロマイトサンド、エスパール（山川産業株式会社製）、球状シリカ、球状に加工されたケイ砂等が挙げられる。なかでも、高耐火度、高熱伝導率の観点から、化学成分としてZrO_2及びAl_2O_3からなる群より選択される少なくとも１つを７５質量％～９７質量％、並びにSiO_2を２質量％～２５質量％を含有する耐火物粒子であるＦＩＮＥ－Ｂｚが好ましい。

[0053] 上記態様において、粉状前駆体は骨材を相互に結着させるバインダーとして機能する。粉状前駆体における硬化性成分としては、上述の、ポルトランドセメント、アルミナセメント、速硬セメント、リン酸セメント、水ガラス、リン酸化合物、金属アルコキシド材料、硫酸塩、ポリ塩化アルミニウム等が挙げられる。

硬化促進成分は、硬化性成分の硬化を促進する機能があれば特に限定されず、リチウム塩又は生石灰が好ましい。リチウム塩としては、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、リン酸リチウム、シュウ酸リチウム等が挙げられ、入手性、安定性等の点から炭酸リチウムが好ま

しい。

粉状前駆体は、任意で、機能性成分として、シリカヒューム、マグネシア超微粉、耐熱性樹脂等を含んでもよい。

[0054] 上記態様において、粉体材料は、粉体材料に水を添加したときに、水がその添加された位置の周辺に染み込むことを抑制する調整剤を含んでもよい。かかる調整剤としては、珪酸ソーダ、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、デキストリン等が挙げられる。

[0055] 上記態様において、粉体材料における各成分は１種を単独で用いても２種以上を組み合わせて用いてもよい。本態様の粉体材料の詳細は、国際公開第２０１８／２１２３１０号に記載される通りである。

[0056] ≪造形用材料セット≫

一態様において、上述の本開示の造形用液体と、水で硬化可能な粉体材料と、を備える造形用材料セットが提供される。一態様において、本開示の造形用液体と、水で硬化可能な粉体材料と、がそれぞれ個別の容器に入れられたセット品として提供される。造形用液体、及び粉体材料の詳細は上述の通りである。

[0057] ≪造形物の製造方法≫

一態様において、水で硬化可能な粉体材料に、上述の本開示の造形用液体を、ピエゾ式インクジェット法で滴下して前記粉体材料を硬化させることを含む、造形物の製造方法が提供される。造形用液体、及び粉体材料の詳細は上述の通りである。

実施例

[0058] 次に本開示の実施形態を実施例により具体的に説明するが、本開示の実施形態はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の例において、例５～７、１２～１７、１９～２３、２５、及び２６は実施例であり、例１～４、８～１１、１８、及び２４は比較例である。

[0059] ＜造形用液体の調製＞

下記の成分を表１及び表２に示す割合で混合して、造形用液体を調製した

。表中の配合量の単位は質量％である。表中、空欄は該当する成分が未配合であることを表す。

[0060]（粘度調整剤）

・グリセリン：試薬

・ジプロピレングリコール：試薬

・ポリエチレングリコールＡ：試薬

・ポリエチレングリコールＢ：試薬

・ポリエチレングリコールＣ：試薬

・ポリエチレングリコールＤ：試薬

・ポリエチレングリコールＥ：試薬

・ポリエチレングリコールＦ：明成化学工業株式会社製、アルコックスＬ－８

・ポリエチレングリコールＧ：明成化学工業株式会社製、アルコックスＬ－１１

・ポリビニルピロリドンＡ：第一工業製薬株式会社製、ピッツコールＫ－３０

・ポリビニルピロリドンＢ：第一工業製薬株式会社製、ピッツコールＫ－９０

・ポリビニルピロリドンＣ：第一工業製薬株式会社製、ピッツコールＫ－３０Ｌ

上記粘度調整剤のうち、グリセリン、ジプロピレングリコール、並びにポリエチレングリコールＡ及びＢは液体であり、ポリエチレングリコールＣ～Ｇ並びにポリビニルピロリドンＡ及びＢは固体である。ポリビニルピロリドンＣは固体のポリビニルピロリドンを３０質量％含む水溶液である。表２中の例２５及び２６の粘度調整剤の配合量は、ポリビニルピロリドンＣに含まれる固体のポリビニルピロリドンに相当する量で記載したものである。

[0061]（界面活性剤）

・界面活性剤１：日信化学工業株式会社製、オルフィンＥ１０１０

・界面活性剤２：日信化学工業株式会社製、オルフィンＥ１００４

・界面活性剤３：Ｅｖｏｎｉｋ社製、サーフィノール４２０

[0062]〔数平均分子量（Ｍｎ）〕

粘度調整剤の数平均分子量（Ｍｎ）は以下のように測定した。

試料をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）に溶解しゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）装置を用いてポリスチレン（公称値）換算の数平均分子量を測定した。ポリエチレングリコールは公称値と実測値が異なるので、実測値を採用した。グリセリン及びジプロピレングリコールについては理論値を採用した。また、ポリビニルピロリドンについては公称値を採用した。

[0063]＜液特性の測定条件＞

得られた造形用液体の特性を以下の条件で測定した。結果を表１及び表２に示す。

[0064]〔粘度〕

・装置：回転型レオメーター（Ａｎｔｏｎ－Ｐａａｒ社製　ＭＣＲ）

・測定温度：２０℃

・剪断速度：５００［／ｓ］

[0065]〔表面張力〕

・装置：バブルプレッシャー法動的表面張力計（協和界面科学株式会社製、ＢＰ－Ｄ５）

・ライフタイム：１０００ｍｓ

・測定温度：２５℃

[0066]〔ｐＨ〕

・装置：ｐＨメーター（堀場製作所製　ＬＡＱＵＡ　Ｄ－７５）

[0067]＜評価＞

〔吐出性〕

・使用ヘッド：株式会社マイクロジェット　ＩＪＨＢ－３０

・吐出装置：株式会社マイクロジェット　ＩＪＫ－２００Ｓ

[0068]（吐出可否）

試験液を導入しピエゾ式ヘッドノズルから吐出を実施した。ノズルからの吐出状態を画像で確認し、曲がりなどの吐出異常がないものを吐出可とした。表３及び表４において、「吐出可」をＡ、「吐出不可」をＣで表す。表中、「－」は評価が未実施であることを表す。

[0069]（間欠吐出性）

ノズルからの吐出確認後、１秒間吐出を停止させ、吐出を再開させた際の吐出状況を確認した。吐出再開時に曲がりなどの吐出異常がないものを合格とした。また、吐出停止時間を３秒間、５秒間、１０秒間、又は１２秒間として、同様に試験を行った。表３及び表４中、「合格」をＡ、「不合格」をＣで表す。表中、「－」は評価が未実施であることを表す。

[0070] 吐出性の総合評価を以下の基準で表３及び表４に示す。

Ａ：「吐出可」であり、間欠吐出性試験で停止１０秒後、停止１２秒後のいずれも「合格」であった。

Ｂ：「吐出可」であり、間欠吐出性試験で停止１０秒後では「合格」であったが、停止１２秒後では「不合格」であった。

Ｃ：「吐出可」であり、間欠吐出性試験で停止５秒が「合格」、１０秒が「不合格」であった。

Ｄ：「吐出可」であり、間欠吐出性試験で停止３秒が「合格」、５秒が「不合格」であった。

Ｅ：「吐出可」であり、間欠吐出性試験で停止１秒が「合格」、３秒が「不合格」であった。

Ｆ：「吐出可」であり、間欠吐出性試験で停止１秒が「不合格」、もしくは「吐出不可」であった。

[0071] 上記の間欠吐出性試験において、再吐出可能な停止時間は長いほど、実用上優れている造形用液体ということができる。循環式ピエゾヘッドインクジェットヘッド、ヘッドクリーニング機構や、ヘッド湿潤機構など、造形用液体の吐出性を安定させ向上させる機構を搭載したプリンターにおいては、上

記の間欠吐出性試験においてＥ以上の総合評価であれば、実用上使用可能であり、合格と判断した。

[0072] 〔造形物の抗折強度〕

・使用ヘッド：コニカミノルタ株式会社製　ＫＭ１０２４ｉＬＨＥ－３０

・造形設備：株式会社マイクロジェット製　ＭａｔｅｒｉＡＲＴ－３Ｄ

・環境温度：２５℃

・ヘッド温度：２５℃

造形粉体としてＡＧＣセラミックス株式会社製Ｂｒｉｇｈｔｏｒｂ（品番：ＦＢＢ）を使用し、造形設備を用いて、造形試験を行った。

曲げ強度試験用の造形体として、（長さ）６０ｍｍ～７０ｍｍ×（幅ｂ）１５～１８ｍｍ×（厚さｈ）１０ｍｍ～１２ｍｍの角柱を作製した。曲げ強度試験機としては、日本計測システム株式会社製ＪＳＶ－Ｈ１０００及びＨＦ－１００を使用した。上記曲げ強度試験機を用い、下スパンｌ：５０ｍｍの条件で３点曲げ破壊荷重ｗ（単位：Ｎ）を測定し、下記式を用いて破壊応力σ（単位：ＭＰａ）を求めた。

$\sigma = 3wl / 2bh^2$

上記試験を実施し、２．０ＭＰａ以上の破壊強度を持つものを「最良」、０．８０ＭＰａ以上の破壊強度を持つものを「良」、０．５０ＭＰａ以上０．８０ＭＰａ未満の破壊強度を持つものを「可」、０．５０ＭＰａ未満の破壊強度を持つものを「不可」とした。表３及び表４中、「最良」をＳ、「良」をＡ、「可」をＢ、「不可」をＣで表す。表中、「－」は評価が未実施であることを表す。抗折試験の破壊強度が高い結果程、高い硬化性を発現するといえる。上記の抗折強度評価において、Ｂ以上の評価であれば、実用上の使用が可能であり、合格と判断した。

[0073] 表５及び表６に、各例における、粘度調整剤の数平均分子量及び含有率、吐出性の総合評価と造形物の抗折強度、並びに第１及び第２の実施形態にかかる各式を満たすか否かをまとめて示す。なお、表５及び表６中、粘度調整剤を複数使用した例では、成分Ａとして比較検討した成分の数平均分子量及

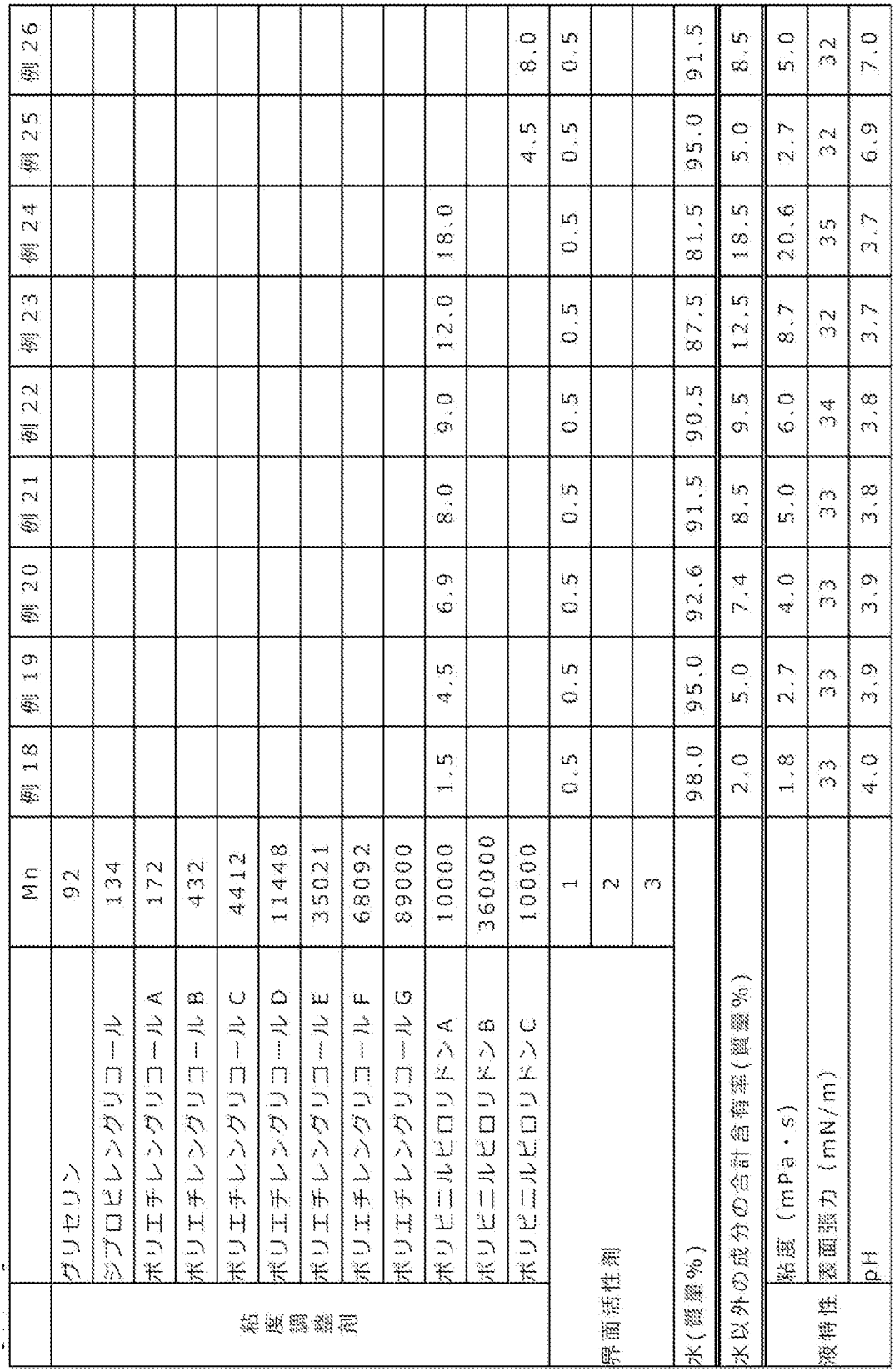
び含有率を掲載している。また、５，０００≦ｘ１≦８５，０００かつ各式を満たすか否かの評価において、「ｙ」は条件を満たすことを示し、「ｎ」は条件を満たさないことを示す。

[0074]

[表1]

		Mn	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17
粘度調整剤	グリセリン	92	5.0	20.0	20.0	8.0													
	ジプロピレングリコール	134		10.0															
	ポリエチレングリコールA	172									4.8	11.9	11.7	9.2	4.5	2.0	1.5	6.0	
	ポリエチレングリコールB	432			30.0														
	ポリエチレングリコールC	4412				18.0													
	ポリエチレングリコールD	11448					13.5								9.0	11.5	12.0	12.0	13.5
	ポリエチレングリコールE	35021						6.0						4.3					
	ポリエチレングリコールF	68092							3.0										
	ポリエチレングリコールG	89000								2.4	2.2	1.6	1.8						
	ポリビニルピロリドンA	10000																	
	ポリビニルピロリドンB	360000	0.3	0.1															
	ポリビニルピロリドンC	10000																	
界面活性剤		1		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.1
		2	0.1																
		3	0.05																
水（質量%）			94.6	69.4	49.5	72.5	86.0	93.5	96.5	97.1	92.5	86.0	86.0	85.0	86.0	86.0	86.0	81.5	86.4
水以外の成分の合計含有率（質量%）			5.5	30.6	50.5	27.5	14.0	6.5	3.5	2.9	7.5	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	18.5	13.6
液特性	粘度（mPa・s）		9.4	9.8	9.8	10.1	10.0	9.8	9.7	9.5	10.0	8.0	9.3	8.0	6.0	7.8	8.3	9.4	9.7
	表面張力（mN/m）		30	30	33	34	32	32	32	32	32	32	32	31	32	32	32	34	38
	pH		7.7	7.9	7.9	7.9	8.1	8.1	8.1	8.1	7.7	7.7	7.7	7.7	7.7	6.1	6.1	8.1	8.1

[0075] [表2]



		Mn	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26
粘度調整剤	グリセリン	92									
	シプロピレングリコール	134									
	ポリエチレングリコールA	172									
	ポリエチレングリコールB	432									
	ポリエチレングリコールC	4412									
	ポリエチレングリコールD	11448									
	ポリエチレングリコールE	35021									
	ポリエチレングリコールF	68092									
	ポリエチレングリコールG	89000									
	ポリビニルピロリドンA	10000	1.5	4.5	6.9	8.0	9.0	12.0	18.0		
	ポリビニルピロリドンB	360000									
	ポリビニルピロリドンC	10000								4.5	8.0
界面活性剤		1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		2									
		3									
水（質量%）			98.0	95.0	92.6	91.5	90.5	87.5	81.5	95.0	91.5
水以外の成分の合計含有率（質量%）			2.0	5.0	7.4	8.5	9.5	12.5	18.5	5.0	8.5
液特性	粘度（mPa・s）		1.8	2.7	4.0	5.0	6.0	8.7	20.6	2.7	5.0
	表面張力（mN/m）		33	33	33	33	34	32	35	32	32
	pH		4.0	3.9	3.9	3.8	3.8	3.7	3.7	6.9	7.0

[0076]

[表3]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17
吐出性	吐出可否	C	C	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	開欠吐出性 1秒後	-	-	-	-	-	-	-	C	C	C	C	-	-	-	-	-	-
	開欠吐出性 3秒後	-	-	-	-	-	-	-	C	C	C	C	-	-	-	-	-	-
	開欠吐出性 5秒後	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	開欠吐出性 10秒後	-	-	-	-	A	A	A	C	C	C	C	A	A	A	A	A	A
	開欠吐出性 12秒後	-	-	-	-	C	C	C	-	-	-	-	A	A	A	A	A	C
吐出性の総合評価		F	F	-	-	B	B	B	F	F	F	F	A	A	A	A	A	B
造形物の抗折強度		-	-	C	C	B	S	S	S	S	B	B	B	B	B	B	B	B

[0077] [表4]

		例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26
吐出性	吐出可否	C	A	A	A	A	A	C	A	A
	開欠吐出性 1秒後	-	A	A	A	A	A	-	A	A
	開欠吐出性 3秒後	-	A	A	A	A	C	-	A	A
	開欠吐出性 5秒後	-	A	C	C	C	-	-	A	C
	開欠吐出性 10秒後	-	C	C	C	C	C	-	C	C
	開欠吐出性 12秒後	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	吐出性の総合評価	F	C	D	D	D	E	F	C	D
造形物の抗折強度		-	S	S	S	S	A	B	S	S

[0078]

[表5]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17
粘度調整剤のMn	360000	360000	432	4412	11448	35021	68092	89000	89000	89000	89000	35021	11448	11448	11448	11448	11448
粘度調整剤の含有率(%)	0.3	0.1	30.0	19.0	13.5	6.0	3.0	2.4	2.2	1.6	1.8	4.3	9.0	11.5	12.0	12.0	13.5
[式1,3] $4654.9\times(x1)^{-0.622}$	1.6	1.6	106.8	25.2	13.9	6.9	4.6	3.9	3.9	3.9	3.9	6.9	13.9	13.9	13.9	13.9	13.9
[式2] $2241.0\times(x1)^{-0.69}$	0.33	0.3	34.0	6.8	3.5	1.6	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	1.6	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
[式4] $2241.0\times(x1)^{-0.626}$	0.7	0.7	50.2	11.7	6.5	3.2	2.1	1.8	1.8	1.8	1.8	3.2	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
吐出性の総合評価	F	F	-	-	B	B	B	F	F	F	F	A	A	A	A	A	B
造形物の抗折強度	-	-	C	C	B	S	S	S	S	B	B	B	B	B	B	B	B
$5,000\leq x1\leq 85,000$ かつ[式1]かつ[式2]を満たすか否か	n	n	n	n	y	y	y	n	n	n	n	y	y	y	y	y	y
$5,000\leq x1\leq 85,000$ かつ[式3]かつ[式4]を満たすか否か	n	n	n	n	y	y	y	n	n	n	n	y	y	y	y	y	y

[0079] [表6]

	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26
粘度調整剤のMn	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
粘度調整剤の含有率(%)	1.5	4.5	6.9	8.0	9.0	12.0	18.0	4.5	8.0
[式1,3] $4654.9\times(x1)^{-0.622}$	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1	15.1
[式2] $2241.0\times(x1)^{-0.69}$	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
[式4] $2241.0\times(x1)^{-0.626}$	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
吐出性の総合評価	F	C	D	D	D	E	F	C	D
造形物の抗折強度	-	S	S	S	S	A	B	S	S
$5,000\leqq x1\leqq 85,000$ かつ[式1]かつ[式2]を満たすか否か	n	y	y	y	y	y	n	y	y
$5,000\leqq x1\leqq 85,000$ かつ[式3]かつ[式4]を満たすか否か	n	n	n	y	y	y	n	n	y

[0080] 例５～７、１２～１７、１９～２３、２５、及び２６では、良好な吐出性と硬化性が観察された。

[0081] 水分量が７６質量%以上である例では良好な硬化性が得られたが、水分量

が７６質量％以下である例３、４では硬化性が劣っていた。

[0082] 数平均分子量３６０，０００のポリビニルピロリドンを用いた例１、２、及び数平均分子量８９，０００のポリエチレングリコールＧを用いた例８では、吐出性が劣っていた。また、ポリエチレングリコールＧに加えて、液状の低分子量ポリエチレングリコールを添加し、ポリエチレングリコールＧの含有量を低減した例９～１１でも、間欠吐出性停止１秒後、３秒後、及び１０秒後の吐出再開性は改善しなかった。なお、例８～１１では間欠吐出性停止１秒後、３秒後、及び１０秒後の吐出再開で合格とはならなかったが、液状低分子ポリエチレングリコールを添加することによって液滴飛翔状況に改善が見られたことから、液状低分子ポリエチレングリコールの添加によって吐出性が改善すると考えられた。

[0083] 例５～８において、粘度が約１０ｍＰａ・ｓであって、ポリエチレングリコールの分子量を、ポリエチレングリコールＤ、Ｅ、Ｆ、Ｇの順に増加させると、より少量のポリエチレングリコールの添加で好適な粘度を得ることができ、水分量を増加させることができる。

また、例６～９では、水分量が９０質量％以上であり、造形体が高い硬化性を発現することを確認した。

一方、ポリエチレングリコールＧを用いた例８、９では、高い硬化性が得られるものの、停止１秒後、３秒後、及び停止１０秒後の間欠吐出性試験で「不合格」であり、実用上の使用が困難と考えられた。

[0084] 例１２では、ポリエチレングリコールＥに液状ポリエチレングリコールＡを添加することで間欠吐出性１２秒後の間欠吐出性が改善した。また、例１３～１５では、例１２に対して固形ポリエチレングリコールの分子量を小さくすることで、間欠吐出性の改善がみられた。

[0085] 例１７では、表面張力が比較的高いが、吐出性及び硬化性に問題がないことが確認された。

[0086] 例１～１７において、含水率と強度のプロットにより、含水率が造形用液体全量に対して７６質量％以上であると、良好な抗折強度が担保できること

が見出された。また、含水率が造形用液体全量に対して９０質量％以上であると、造形体がさらに良好な評価Ｓの抗折強度が担保できることを確認した。また、水溶性ポリマーの数平均分子量（ｘ１）と、造形用液体全量に対する当該水溶性ポリマーの含有量（ｙ１（％））と、のプロットにより、ｘ１とｙ１とが下記式３及び式４の関係を満たすと、抗折強度を良好に維持しつつ、ピエゾ式インクジェットヘッドからの吐出性に優れることが見出された。

［式３］$y1 \leqq 4654.9 \times (x1)^{-0.622}$

［式４］$y1 \geqq 2241.0 \times (x1)^{-0.626}$

また、２０℃における粘度が２．０ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓ、特に４ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓであると、良好な吐出性が得られることが見出された。

[0087] 例１８では、良好な硬化性を狙い、比較的分子量の大きなポリビニルピロリドンＡを用いて水分率を９８質量％と大きくしたが、粘性が小さく、吐出試験において曲がりなどの吐出異常が生じ、安定して吐出ができなかった。

[0088] 例１９～２２では、例１８よりもポリビニルピロリドンＡの添加量を増加させることで適度な粘性を得ることができ、安定して吐出可能であり、停止３秒後の間欠吐出試験で合格であった。

[0089] 例１９～２２では、水分量が９０質量％以上であり、造形体が特に高い硬化性を発現することを確認した。

[0090] 例２３では、安定吐出が可能であり、間欠吐出性試験でも実用上使用可能なレベルであった。また、水分量が８７質量％以上であり、造形体が良好な評価Ａの抗折強度が担保できることを確認した。

[0091] ポリビニルピロリドンＡの添加量を増やした例２４では、抗折強度の評価はＢであったが、吐出試験において安定して吐出ができなかった。

[0092] 例２５、２６では、数平均分子量１０，０００のポリビニルピロリドンを３０質量％含む水溶液である、ポリビニルピロリドンＣを添加して液を調製した。例２５、２６では、適度な粘性を得ることができ、安定して吐出可能

であった。例２５では、停止５秒後の間欠吐出試験で合格であり、例２６では、停止３秒後の間欠吐出試験で合格であった。例２５、２６では、水分量が９０質量％以上であり、造形体がさらに良好な評価Ｓの抗折強度が担保できることを確認した。

[0093] 例１～２６より、含水率が造形用液体全量に対して７６質量％以上であると、良好な抗折強度が担保できることが見出された。また、含水率が造形用液体全量に対して８７質量％以上であると、より良好な抗折強度が担保でき、含水率が造形用液体全量に対して９０質量％以上であると、さらに良好な抗折強度が担保できることが見出された。

[0094] 表５及び表６に、各例について、粘度調整剤の数平均分子量、含有率、及び[式１]～[式４]中の各値を示した。表５及び表６より、次の関係が見出せる。

吐出性の総合評価においてＥ以上であり、かつ造形物の抗折強度評価においてＢ以上である造形用液体を得る場合、水溶性ポリマーの分子量（ｘ１）が５，０００～８５，０００であり、ｘ１とｙ１とが下記式１及び式２の関係を満たすように調整すればよいことが分かる。すなわち、水溶性ポリマーの数平均分子量（ｘ１）と、造形用液体全量に対する当該水溶性ポリマーの含有率（ｙ１（％））と、のプロットにより、ｘ１とｙ１とが下記式１及び式２の関係を満たすと、抗折強度を良好に維持しつつ、実用的なピエゾ式インクジェットヘッドからの吐出性を確保できることが見出された。

［式１］$y_1 \leqq 4654.9 \times (x_1)^{-0.622}$

［式２］$y_1 \geqq 2241.0 \times (x_1)^{-0.69}$

[0095] また、２０℃における粘度が２．０ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓであると、良好な吐出性が得られることが見出された。

[0096] （付記）

本開示には以下の態様も含まれる。

＜１＞ 水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられる造形用液体であって、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、

前記成分Ａの数平均分子量をｘ１とし、前記造形用液体全量に対する前記成分Ａの含有率をｙ１（％）としたとき、ｘ１とｙ１は下記式３及び式４の関係を満たす、ピエゾ式インクジェット用の造形用液体。

［式３］$y1 \leqq 4654.9 \times (x1)^{-0.622}$

［式４］$y1 \geqq 2241.0 \times (x1)^{-0.626}$

＜２＞　水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられる造形用液体であって、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、

２０℃における粘度が４ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓである、

ピエゾ式インクジェット用の造形用液体。

＜３＞　前記粘度調整剤は、前記成分Ａに加えて、数平均分子量が６０～９００の水溶性ポリマーである成分Ｂを含み、

前記成分Ａの含有率は、前記造形用液体の全量に対して２２．５質量％以下であり、

前記成分Ｂの含有率は、前記造形用液体の全量に対して１．５質量％～１０質量％であり、

前記成分Ａと前記成分Ｂの合計含有率は、前記造形用液体の全量に対して２４質量％以下である、

＜１＞又は＜２＞に記載の造形用液体。

＜４＞　前記成分Ｂの水溶性ポリマーが、エチレングリコール単位を有する、＜３＞に記載の造形用液体。

＜５＞　前記成分Ａの水溶性ポリマーが、エチレングリコール単位を有する、＜１＞～＜４＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜６＞　前記水の含有率が、前記造形用液体の全量に対して８５質量％以上である、＜１＞～＜５＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜７＞　２０℃における粘度が５ｍＰａ・ｓ～１２ｍＰａ・ｓである、＜１＞～＜６＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜８＞　さらに界面活性剤を含む、＜１＞～＜７＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜９＞　粉末固着積層法により前記粉体材料を造形可能である、＜１＞～＜８＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜１０＞　前記粉体材料が、骨材と、前記骨材を相互に結着させる粉状前駆体と、を含み、

前記骨材は鋳物砂を含み、

前記粉状前駆体は、硬化性成分と硬化促進成分とを含む、

＜１＞～＜９＞のいずれか１項に記載の造形用液体。

＜１１＞　＜１＞～＜９＞のいずれか１項に記載の造形用液体と、

水で硬化可能な粉体材料と、

を備える、造形用材料セット。

＜１２＞　前記粉体材料が、骨材と、前記骨材を相互に結着させる粉状前駆体と、を含み、

前記骨材は鋳物砂を含み、

前記粉状前駆体は、硬化性成分と硬化促進成分とを含む、

＜１１＞に記載の造形用材料セット。

＜１３＞　水で硬化可能な粉体材料に、＜１＞～＜９＞のいずれか１項に記載の造形用液体を、ピエゾ式インクジェット法で滴下して前記粉体材料を硬化させることを含む、造形物の製造方法。

＜１４＞　前記粉体材料が、骨材と、前記骨材を相互に結着させる粉状前駆体と、を含み、

前記骨材は鋳物砂を含み、

前記粉状前駆体は、硬化性成分と硬化促進成分とを含む、

＜１３＞に記載の製造方法。

[0097] 日本国特許出願第２０２０－２０７０２９号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に援用されて取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられる造形用液体であって、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、

前記成分Ａの数平均分子量をｘ１とし、前記造形用液体全量に対する前記成分Ａの含有率をｙ１（％）としたとき、ｘ１とｙ１は下記式１及び式２の関係を満たす、ピエゾ式インクジェット用の造形用液体。

［式１］ｙ１≦４６５４．９×（ｘ１）$^{-0.622}$

［式２］ｙ１≧２２４１．０×（ｘ１）$^{-0.69}$

[請求項2] 水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられる造形用液体であって、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、

前記成分Ａの数平均分子量をｘ１とし、前記造形用液体全量に対する前記成分Ａの含有率をｙ１（％）としたとき、ｘ１とｙ１は下記式３及び式４の関係を満たす、ピエゾ式インクジェット用の造形用液体。

［式３］ｙ１≦４６５４．９×（ｘ１）$^{-0.622}$

［式４］ｙ１≧２２４１．０×（ｘ１）$^{-0.626}$

[請求項3] 水で硬化可能な粉体材料の造形に用いられる造形用液体であって、

前記造形用液体は、水と、粘度調整剤と、を含み、

前記水の含有率は、前記造形用液体の全量に対して７６質量％以上

であり、

前記粘度調整剤は、数平均分子量が５，０００～８５，０００の水溶性ポリマーである成分Ａを含み、

２０℃における粘度が２．０ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓである、

ピエゾ式インクジェット用の造形用液体。

[請求項4] 前記２０℃における粘度が４ｍＰａ・ｓ～２０ｍＰａ・ｓである、請求項３に記載の造形用液体。

[請求項5] 前記粘度調整剤は、前記成分Ａに加えて、数平均分子量が６０～９００の水溶性ポリマーである成分Ｂを含み、

前記成分Ａの含有率は、前記造形用液体の全量に対して２３．０質量％以下であり、

前記成分Ｂの含有率は、前記造形用液体の全量に対して１．０質量％～１０質量％であり、

前記成分Ａと前記成分Ｂの合計含有率は、前記造形用液体の全量に対して２４質量％以下である、

請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の造形用液体。

[請求項6] 前記成分Ｂの水溶性ポリマーが、エチレングリコール単位を有する、請求項５に記載の造形用液体。

[請求項7] 前記成分Ａの水溶性ポリマーが、エチレングリコール単位を有する、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の造形用液体。

[請求項8] 前記成分Ａの水溶性ポリマーが、ビニルピロリドン単位を有する、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載の造形用液体。

[請求項9] 前記水の含有率が、前記造形用液体の全量に対して８３質量％以上である、請求項１～請求項８のいずれか１項に記載の造形用液体。

[請求項10] さらに界面活性剤を含む、請求項１～請求項９のいずれか１項に記載の造形用液体。

[請求項11] 粉末固着積層法により前記粉体材料を造形可能であり、

前記粉体材料が、骨材と、前記骨材を相互に結着させる粉状前駆体

と、を含み、

前記骨材は鋳物砂を含み、

前記粉状前駆体は、硬化性成分と硬化促進成分とを含む、

請求項１～請求項１０のいずれか１項に記載の造形用液体。

[請求項12] 前記骨材が、化学成分として、ZrO_2及びAl_2O_3からなる群より選択される少なくとも１つを７５質量％～９７質量％、並びにSiO_2を２質量％～２５質量％含む、人工鋳物砂である、請求項１１に記載の造形用液体。

[請求項13] 請求項１～請求項１２のいずれか１項に記載の造形用液体と、

水で硬化可能な粉体材料と、

を備え、

前記粉体材料が、骨材と、前記骨材を相互に結着させる粉状前駆体と、を含み、

前記骨材は鋳物砂を含み、

前記粉状前駆体は、硬化性成分と硬化促進成分とを含む、

造形用材料セット。

[請求項14] 前記骨材が、化学成分として、ZrO_2及びAl_2O_3からなる群より選択される少なくとも１つを７５質量％～９７質量％、並びにSiO_2を２質量％～２５質量％含む、人工鋳物砂である、請求項１３に記載の造形用材料セット。

[請求項15] 水で硬化可能な粉体材料に、請求項１～請求項１２のいずれか１項に記載の造形用液体を、ピエゾ式インクジェット法で滴下して前記粉体材料を硬化させることを含み、

前記粉体材料が、骨材と、前記骨材を相互に結着させる粉状前駆体と、を含み、

前記骨材は鋳物砂を含み、

前記粉状前駆体は、硬化性成分と硬化促進成分とを含む、

造形物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/045913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C 64/165(2017.01)i; ***B29C 64/307***(2017.01)i; ***B33Y 30/00***(2015.01)i; ***B33Y 70/00***(2020.01)i
FI: B29C64/165; B29C64/307; B33Y30/00; B33Y70/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29C64/165; B29C64/307; B33Y30/00; B33Y70/00

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/043413 A1 (ASAHI YUKIZAI CORP) 08 March 2018 (2018-03-08) claims, paragraphs [0016], [0049]-[0055], [0058]-[0062], [0081]-[0083]	1-15
Y	JP 2011-230421 A (BROTHER INDUSTRIES LTD) 17 November 2011 (2011-11-17) paragraphs [0035], [0040]	1-15
Y	JP 2003-531220 A (Z CORPORATION) 21 October 2003 (2003-10-21) paragraphs [0062]-[0064], [0071], [0072]	7-15
Y	WO 2018/212310 A1 (AGC CERAM CO LTD) 22 November 2018 (2018-11-22) claims	11-15
A	JP 2016-172333 A (RICOH CO LTD) 29 September 2016 (2016-09-29) paragraphs [0118], [0119]	1-15
A	デンカポバール, デンカ株式会社, 2016, pp. 1-5, https://www.denka.co.jp/pdf/product/detail/00009/poval_catalog.pdf pp. 1-5, (DENKA POVAL. DENKA COMPANY LIMITED.)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 February 2022	**15 February 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/045913

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2018/043413 A1	08 March 2018	(Family: none)	
JP 2011-230421 A	17 November 2011	(Family: none)	
JP 2003-531220 A	21 October 2003	US 2001/0050031 A1 paragraphs [0066]-[0069], [0075], [0076] US 2005/0197431 A1 WO 2001/078969 A2 CA 2405539 A1 KR 10-0838878 B1	
WO 2018/212310 A1	22 November 2018	EP 3626691 A1 claims JP 2018-193295 A US 2020/0078856 A1 CN 110678431 A	
JP 2016-172333 A	29 September 2016	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/045913

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B29C 64/165(2017.01)i; B29C 64/307(2017.01)i; B33Y 30/00(2015.01)i; B33Y 70/00(2020.01)i
FI: B29C64/165; B29C64/307; B33Y30/00; B33Y70/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B29C64/165; B29C64/307; B33Y30/00; B33Y70/00

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

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）

C. 関連すると認められる文献

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
Y	WO 2018/043413 A1（旭有機材株式会社）08.03.2018（2018-03-08） 請求の範囲、[0016]、[0049]ないし[0055]、[0058]ないし[0062]、[0081]ないし[0083]	1-15
Y	JP 2011-230421 A（ブラザー工業株式会社）17.11.2011（2011-11-17） 段落００３５及び００４０	1-15
Y	JP 2003-531220 A（ゼット　コーポレーション）21.10.2003（2003-10-21） 段落００６２ないし００６４、００７１及び００７２	7-15
Y	WO 2018/212310 A1（ＡＧＣセラミックス株式会社）22.11.2018（2018-11-22） 請求の範囲	11-15
A	JP 2016-172333 A（株式会社リコー）29.09.2016（2016-09-29） 段落０１１８及び０１１９	1-15
A	デンカポバール，デンカ株式会社，2016，第１ないし５頁，https://www.denka.co.jp/pdf/product/detail/00009/poval_catalog.pdf 第１ないし５頁	1-4

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
01.02.2022	15.02.2022

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）
神田　和輝 4R 3439
電話番号 03-3581-1101 内線 3471

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/JP2021/045913

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/043413 A1	08.03.2018	（ファミリーなし）	
JP 2011-230421 A	17.11.2011	（ファミリーなし）	
JP 2003-531220 A	21.10.2003	US 2001/0050031 A1 [0066]ないし[0069]、[0075]及び[0076] US 2005/0197431 A1 WO 2001/078969 A2 CA 2405539 A1 KR 10-0838878 B1	
WO 2018/212310 A1	22.11.2018	EP 3626691 A1 Claims JP 2018-193295 A US 2020/0078856 A1 CN 110678431 A	
JP 2016-172333 A	29.09.2016	（ファミリーなし）	