(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0058527
(43) 공개일자 2019년05월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 64/112 (2017.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
B33Y 70/00 (2015.01) *B33Y 80/00* (2015.01)
C08F 220/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B29C 64/112 (2017.08)
B33Y 10/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7010849
(22) 출원일자(국제) 2017년09월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년04월16일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2017/055692
(87) 국제공개번호 WO 2018/055521
국제공개일자 2018년03월29일
(30) 우선권주장
62/397,952 2016년09월22일 미국(US)

(71) 출원인
스트라타시스 엘티디.
이스라엘 7670401 레호봇 사이언스 파크 홀츠만 스트리트 1
(72) 발명자
레비, 아브라함
이스라엘 4937554 페타티크바 이츠하크 벤즈비 스트리트 14/21
라비츠, 디아나
이스라엘 4270128 나타니아 핀커스 라본 스트리트 22 아파트 18
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인다나

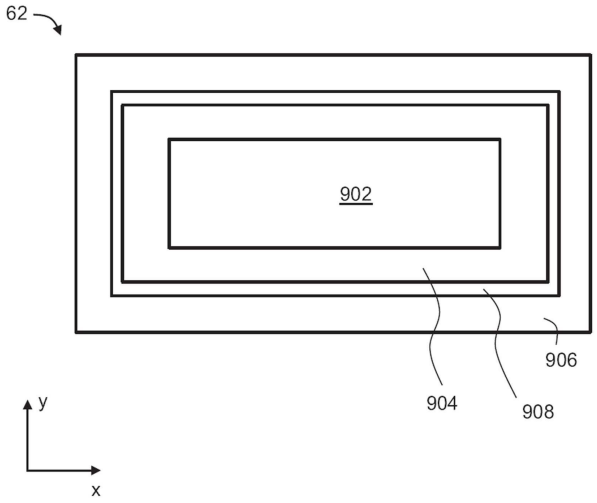
전체 청구항 수 : 총 43 항

(54) 발명의 명칭 **임의 형상 제작 방법 및 시스템**

(57) 요 약

3차원 대상물의 층별 제조 방법과 이에 의하여 수득된 대상물을 제공한다. 본 방법은 적어도 제 1 모델링 제형 및 제 2 모델링 제형을 분배하여, 상기 제 1 모델링 제형 및 제 2 모델링 제형 모두를 사용하여, 코어 영역, 상기 제 2 모델링 제형을 사용하지는 않으나, 상기 제 1 모델링 제형을 사용하여, 상기 코어 영역을 적어도 부분적으로 둘러싸는 내측 엔벨로프 영역 및 상기 제 1 모델링 제형을 사용하지는 않으나, 상기 제 2 모델링 제형을 사용하여, 상기 내측 엔벨로프 영역을 적어도 부분적으로 둘러싸는 외측 엔벨로프 영역을 형성하는 단계; 및 상기 층을 경화 에너지에 노출하여, 상기 대상물을 제조하여 수행된다. 상기 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형은 경화시, 열 변형 온도, 아이조드 내충격성, Tg 및 탄성 모듈러스 중 적어도 하나에 의해 서로 상이하도록 선택된다.

대 표 도 - 도9e



(52) CPC특허분류
B33Y 70/00 (2013.01)
B33Y 80/00 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)
(72) 발명자
존더, 리오르
이스라엘 6941415 텔아비브 람단 스트리트 15
쉘레프, 길
이스라엘 7985600 도아나 라키시 다롬 키부츠 네그바
만나, 세사르 엠.
이스라엘 7634941 레호보트 토브 치포라 스트리트 7 아파트 63

명 세 서

청구범위

청구항 1

3 차원 대상물의 층별 제조 방법으로서, 상기 방법은 적어도 일부 층 각각에 대해:

적어도 제 1 모델링 제형 및 제 2 모델링 제형을 분배하여, 상기 제 1 모델링 제형 및 제 2 모델링 제형 모두를 사용하여 코어 영역을, 상기 제 2 모델링 제형을 제외한 상기 제 1 모델링 제형을 사용하여 상기 코어 영역을 적어도 부분적으로 둘러싸는 내측 엔벨로프(envelope) 영역을, 및 상기 제 1 모델링 제형을 제외한 상기 제 2 모델링 제형을 사용하여 상기 내측 엔벨로프 영역을 적어도 부분적으로 둘러싸는 외측 엔벨로프 영역을 형성하는 단계;

상기 층을 경화 에너지에 노출하여, 상기 대상물을 제조하는 단계를 포함하며,

상기 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형 각각은 적어도 하나의 UV-경화성 물질을 포함하고, 상기 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형은 경화시: 열 변형 온도(HDT), 아이조드 내충격성(Izod Impact resistance), Tg 및 탄성 모듈러스 중 적어도 하나에 의해 서로 상이한 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 HDT는 상기 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 HDT보다 높은 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 HDT는 50 ℃ 보다 낮고, 상기 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 HDT는 50 ℃보다 높은 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 아이조드 내충격성은 상기 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 아이조드 내 충격성 보다 높은 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 탄성 모듈러스와 상기 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 탄성 모듈러스의 비율은 1 내지 20, 1 내지 10, 1 내지 5, 2 내지 5, 2 내지 3, 2.5 내지 3 또는 2.7 내지 2.9의 범위인 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 모델링 물질 제형은 경화시 Tg가 적어도 50 ℃인 적어도 하나의 경화성 물질을 포함하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 제 1 모델링 물질 제형은 적어도 두 개의 경화성 물질을 포함하며, 상기 경화성 물질의 적어도 하나는 경화시 Tg가 적어도 80 ℃인 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 모델링 물질 제형은 적어도 두 개의 경화성 물질을 포함하며, 상기 경화성 물질의 적어도 하나는 경화시 Tg가 적어도 100 ℃ 또는 적어도 150 ℃인 방법.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 모델링 물질 제형은:

적어도 하나의 경화성 (메타)아크릴 모노머;

적어도 하나의 경화성 (메타)아크릴 올리고머; 및

선택적으로, 경화시 Tg가 0 ℃ 보다 낮은 적어도 하나의 경화성 (메타)아크릴 모노머를 포함하는 방법.

청구항 10

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 모델링 물질 제형은:

경화시 Tg가 적어도 85 ℃인 적어도 하나의 경화성 (메타)아크릴 모노머;

경화시 Tg가 적어도 150 ℃인 적어도 하나의 경화성 (메타)아크릴 모노머;

경화시 Tg가 적어도 50 ℃인 적어도 하나의 경화성 (메타)아크릴 올리고머머; 및

선택적으로, 경화시 Tg가 0 ℃ 보다 낮은 적어도 하나의 경화성 (메타)아크릴 모노머를 포함하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한항에 있어서, 상기 제 2 모델링 물질 제형은 적어도 두 개의 경화성 물질을 포함하며, 상기 경화성 물질의 적어도 하나는 경화시 Tg가 -20 ℃ 보다 낮은 (메타)아크릴 모노머인 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 제 2 모델링 물질 제형은 경화시 Tg가 적어도 70 ℃인 적어도 하나의 경화성 메타(아크릴) 모노머를 추가로 포함하는 방법.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 상기 제 2 모델링 물질 제형은 경화시 Tg가 적어도 10 ℃인 적어도 하나의 경화성 메타(아크릴) 올리고머를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 코어 영역은 상기 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형 사이의 복셀 결합(voxelated combination)을 포함하는 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 층의 평면내 및 상기 대상물의 표면에 대해 수직으로 측정한 상기 내측 엔벨로프 영역의 두께는 바람직하게는 약 0.1 ㎜ 내지 약 4 ㎜인 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 층의 평면내 및 상기 대상물의 표면에 대해 수직으로 측정한 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께는 약 150 마이크론 내지 약 600 마이크론인 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분배가 실시되어, 상기 내측 엔벨로프 영역과 상기 외측 엔벨로프 영역 사이에 적어도 하나의 추가 엔벨로프 영역을 형성하는 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 추가 엔벨로프 영역의 분배는 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두를 사용하는 방법.

청구항 19

제 17 항 또는 제 18 항에 있어서, 상기 층의 평면내 및 상기 대상물의 표면에 대해 수직으로 측정한 상기 추가

엔벨로프 영역의 두께는 상기 내측 엔벨로프 영역의 두께보다 작고 또한 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께보다 작은 방법.

청구항 20

제 17 항 또는 제 19 항에 있어서, 상기 층의 평면내 및 상기 대상물의 표면에 대해 수직으로 측정한 상기 추가 엔벨로프 영역의 두께는 약 70 마이크론 내지 약 100 마이크론인 방법.

청구항 21

제 18 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 모델링 제형에 의해 점유되는 상기 추가 엔벨로프 영역 내의 복셀(voxel)의 수와 상기 제 2 모델링 제형에 의해 점유되는 상기 추가 엔벨로프 영역 내의 복셀의 수의 비율은 약 1인 방법.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 하부층을 분배하여, 상기 대상물의 하부 섹션을 형성하는 단계를 추가로 포함하며,

상기 복수의 하부층은 상기 제 1 모델링 제형을 제외한 상기 제 2 모델링 제형으로 제조된 적어도 하나의 외측 하부층 및 상기 제 2 모델링 제형을 제외한 상기 제 1 모델링 제형으로 제조된 적어도 하나의 내측 하부층을 포함하는 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 외측 하부층의 상기 대상물의 성형 방향을 따른 전체 두께는 상기 외측 엔벨로프 영역에 결합된 평면내 및 상기 대상물의 표면에 수직으로 측정된 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께와 대략적으로 동일한 방법.

청구항 24

제 22 항 또는 제 23 항에 있어서, 상기 복수의 하부층은 상기 적어도 하나의 내측 하부층과 상기 적어도 하나의 외측 하부층 사이에 적어도 하나의 중간 하부층을 포함하고,

상기 중간 하부층은 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두로 제조된 방법.

청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서, 복수의 상부층을 분배하여, 상기 대상물의 상부 섹션을 형성하는 단계를 추가로 포함하고,

상기 복수의 상부층은 상기 제 1 모델링 제형을 제외한 상기 제 2 모델링 제형으로 제조된 적어도 하나의 외측 상부층 및 상기 제 2 모델링 제형을 제외한 상기 제 1 모델링 제형으로 제조된 적어도 하나의 내측 상부층을 포함하는 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 외측 상부층의 상기 대상물의 성형 방향을 따른 전체 두께는 상기 외측 엔벨로프 영역에 결합된 평면내 및 상기 대상물의 표면에 수직으로 측정된 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께와 대략적으로 동일한 방법.

청구항 27

제 25 항 또는 제 26 항에 있어서, 상기 복수의 상부층은 상기 적어도 하나의 내측 상부층과 상기 적어도 하나의 외측 상부층 사이에 적어도 하나의 중간 상부층을 포함하고,

상기 중간 상부층은 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두로 제조된 방법.

청구항 28

제 1 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 제형을 특징으로 하는 적어도 하나의 파라미터가 선

택되어, 상기 코어를 위한 소정의 댐핑(damping)을 제공하는 방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 파라미터는 상기 모델링 제형의 가교 결합 정도(extent)를 포함하는 방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 파라미터는 경화시 제 1 모델링 제형 내에 포함된 중합체 재료의 개별적인 Tg 수치를 합하여 계산된, 상기 제 1 제형의 계산된 총 Tg를 포함하는 방법.

청구항 31

제 1 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 제형 및 상기 제 2 제형의 상대적인 양이 선택되어, 상기 코어를 위한 소정의 댐핑을 제공하는 방법.

청구항 32

층별 임의 형상 제작(layerwise solid freeform fabrication)으로 수득한 3D 대상물로서, 상기 대상물은 복수의 층을 포함하고, 적어도 하나의 층은:

제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형으로 형성된 제 1 경화 모델링 물질로 적어도 일부가 제조된 코어 영역,

상기 제 2 모델링 제형을 제외한 제 1 모델링 제형으로 형성된 제 2 경화 모델링 물질로 적어도 일부가 제조되고, 상기 코어 영역을 적어도 일부분 둘러싸는 내측 엔벨로프 영역, 및

상기 제 1 모델링 제형을 제외한 제 2 모델링 제형으로 형성된 제 3 경화 모델링 물질로 적어도 일부가 제조되고, 상기 내측 엔벨로프 영역을 적어도 일부분 둘러싸는 외측 엔벨로프 영역을 포함하고,

상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 각각은 적어도 하나의 UV-경화성 물질을 포함하고, 상기 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형은 경화시, 열 변형 온도, 아이조드 내충격성 및 탄성 모듈러스 중 적어도 하나에 의해 서로 상이한 대상물.

청구항 33

제 32 항에 있어서, 상기 코어 영역은 상기 제 1 모델링 제형으로 형성된 경화된 물질과 제 2 모델링 제형으로 형성된 경화된 물질 사이의 복셀 결합을 포함하는 대상물.

청구항 34

제 32 항 또는 제 33 항에 있어서, 상기 내측 엔벨로프 영역과 상기 외측 엔벨로프 영역 사이에 적어도 하나의 추가 엔벨로프 영역을 추가로 포함하는 대상물.

청구항 35

제 34 항에 있어서, 상기 추가 엔벨로프 영역은 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두로 형성된 제 4 경화 모델링 물질로 적어도 일부가 제조된 대상물.

청구항 36

제 35 항에 있어서, 상기 제 1 모델링 제형으로 형성된 경화된 재료에 의해 점유되는 상기 추가 엔벨로프 영역 내의 복셀의 수와 상기 제 2 모델링 제형으로 형성된 경화된 재료에 의해 점유되는 상기 추가 엔벨로프 영역 내의 복셀의 수의 비율은 약 1인 대상물.

청구항 37

제 32 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 대상물의 하부 섹션을 형성하는 복수의 하부층을 추가로 포함하고,

상기 복수의 하부층은 상기 제 1 모델링 제형을 제외한 상기 제 2 모델링 제형으로 형성된 경화 물질로 제조된 적어도 하나의 외측 하부층 및 상기 제 2 모델링 제형을 제외한 상기 제 1 모델링 제형으로 형성된 경화 물질로

제조된 적어도 하나의 내측 하부층을 포함하는 대상물.

청구항 38

제 37 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 외측 하부층의 상기 대상물의 성형 방향을 따른 전체 두께는 상기 외측 엔벨로프 영역에 결합된 평면내 및 상기 대상물의 표면에 수직으로 측정된 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께와 대략적으로 동일한 대상물.

청구항 39

제 37 항 또는 제 38 항에 있어서, 상기 복수의 하부층은 상기 적어도 하나의 내측 하부층과 상기 적어도 하나의 외측 하부층 사이에 적어도 하나의 중간 하부층을 포함하고,

상기 중간 하부층은 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두로 형성된 경화 물질로 제조된 대상물.

청구항 40

제 32 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 대상물의 상부 섹션을 형성하는 복수의 상부층을 추가로 포함하고,

상기 복수의 상부층은 상기 제 1 모델링 제형을 제외한 상기 제 2 모델링 제형으로 형성된 경화된 모델링 물질로 제조된 적어도 하나의 외측 상부층 및 상기 제 2 모델링 제형을 제외한 상기 제 1 모델링 제형으로 형성된 경화된 모델링 물질로 제조된 적어도 하나의 내측 상부층을 포함하는 대상물.

청구항 41

제 40 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 외측 상부층의 상기 대상물의 성형 방향을 따른 전체 두께는 상기 외측 엔벨로프 영역에 결합된 평면내 및 상기 대상물의 표면에 수직으로 측정된 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께와 대략적으로 동일한 대상물.

청구항 42

제 40 항 또는 제 41 항에 있어서, 상기 복수의 상부층은 상기 적어도 하나의 내측 상부층과 상기 적어도 하나의 외측 상부층 사이에 적어도 하나의 중간 상부층을 포함하고,

상기 중간 상부층은 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두로 형성된 경화 물질로 제조된 대상물.

청구항 43

제 32 항 내지 제 42 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 모델링 물질 제형과 상기 제 2 모델링 물질 제형은 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 기재된 대상물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일부 실시형태에서 대상물의 적층 가공(additive manufacturing, AM)에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 적층물의 적층 가공 방법 및 시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 적층 가공은 일반적으로 3 차원(3D) 물체를 그 물체에 대한 컴퓨터 모델을 이용하여 제조하는 공정이다. 이러한 공정은 시각화, 시연 및 기계적 프로토타입 제작 목적 뿐만 아니라, 쾌속 가공(rapid manufacturing, RM)을 위한 디자인 관련 분야와 같은 다양한 분야에서 사용된다.

[0003] 임의의 AM 시스템의 기본 작동은 3 차원 컴퓨터 모델을 얇은 단면으로 슬라이싱하여, 결과물을 2 차원 위치 데

이터로 변환하고, 그 데이터를 층별로 3 차원 구조를 제조하는 제어 장비에 공급하는 것으로 구성된다.

[0004] 다양한 AM 기술은 광조형 기술(stereolithography), 디지털 광 처리(DLP) 및 3 차원 (3D) 프린팅, 특히 3D 잉크젯 프린팅에 존재한다. 이러한 기술은 일반적으로 층별 증착(layer by layer deposition) 및 하나 이상의 빌딩(building) 재료, 일반적으로 광중합성(광경화성) 물질의 응고에 의해 수행된다.

[0005] 예를 들어, 광조형 기술은 액체 UV 경화성 빌딩 재료와 UV 레이저를 사용하는 적층 가공 공정이다. 이러한 공정에서, 빌딩 재료 각각의 분배된 층에 대해, 레이저 빔이 분배된 액체 빌딩 재료의 표면상의 부품 패턴의 단면을 따라 진행된다. UV 레이저 광에 노출되면, 빌딩 재료의 패턴이 경화되고 응고되어, 하부층과 결합된다. 빌드 후, 여분의 빌딩 재료를 세정하기 위해, 형성된 부품은 화학 조(chemical bath)에 침지되고, 후속적으로 자외선 오븐에서 경화된다.

[0006] 예를 들어, 3 차원 잉크젯 프린팅 공정에서, 빌딩 재료는 노즐 세트를 구비한 분배 헤드로부터 분배되어, 층이 지지체 상에 도포된다. 그 후, 빌딩 재료에 따라, 적합한 기기를 사용하여, 층을 경화시키거나 응고시킬 수 있다.

[0007] 다양한 3 차원 잉크젯 프린팅 기술이 존재하며, 예를 들어, 동일한 양수인(assignee)의 미국 특허 제 6,259,962호, 6,569,373호, 6,658,314호, 6,850,334호, 7,183,335호, 7,209,797호, 7,225,045호, 7,300,619호, 7,479,510호, 7,500,846호, 7,962,237호, 9,031,680호 및 미국 공개 번호 2015/0210010호에 개시되어 있다.

[0008] 적층 가공에 사용되는 프린팅 시스템은 수용 매체 및 하나 또는 그 이상의 프린팅 헤드를 포함할 수 있다. 수용 매체는, 예를 들어, 프린팅 헤드로부터 분배 된 재료를 운반하기 위한 수평 표면을 포함할 수 있는 제조 트레이일 수 있다. 프린팅 헤드는, 예를 들어, 프린팅 헤드의 길이 방향 축을 따라, 하나 또는 그 이상의 열(row)의 어레이로 배열된 복수의 분배 노즐을 구비한 잉크 제트 헤드일 수 있다. 프린팅 헤드는 그 길이 방향 축이 인덱싱 방향(indexing direction)에 실질적으로 평행하도록 위치될 수 있다. 프린팅 시스템은 미리 정의된 스캐닝 플랜(예를 들어, 광조형 기술(STL) 포맷으로 변환되고, 제어기에 프로그램된 CAD 구성)에 따라, 프린팅 헤드의 이동을 포함하는, 프린팅 공정을 제어하는 마이크로 프로세서(microprocessor)와 같은 제어기를 추가로 포함할 수 있다. 프린팅 헤드는 복수의 분사 노즐을 포함할 수 있다. 분사 노즐은 3D 대상물의 단면을 나타내는 층을 생성하기 위해 재료를 수용 매체 상에 분배한다.

[0009] 프린팅 헤드 이외에, 분배된 빌딩 재료를 경화시키기 위한 경화 에너지 소스가 있을 수 있다. 경화 에너지는 전형적으로 방사선이며, 예를 들어 UV 방사선이다.

[0010] 또한, 프린팅 시스템은 후속 층을 증착하기 전에, 증착 및 적어도 부분 응고 후에 각 층의 높이를 레벨링하거나 및/또는 형성하기 위한 레벨링 장치를 포함할 수 있다.

[0011] 빌딩 재료는 각각 빌드되는 바와 같이, 대상물과 대상물을 지지하는 임시 지지체 구조물를 형성하는 모델링 물질과 지지체 물질을 포함할 수 있다.

[0012] 모델링 물질(하나 또는 그 이상의 물질을 포함할 수 있음)은 원하는 대상물(들)을 제조하기 위해 증착되고, 지지체 물질(하나 또는 그 이상의 물질을 포함할 수 있음)은 모델링 물질 성분의 유무에 관계없이, 예를 들어, 대상물이 굴곡된 기하학 구조, 음각 구조, 공극 등과 같은 돌출된 특징 또는 형상을 구비하는 경우에, 빌드 중 대상물의 구체적인 영역을 위한 지지체 구조물을 제공하고, 후속 대상 층의 적절한 수직 배치를 보장한다.

[0013] 모델링 물질 및 지지체 물질 모두는 바람직하게는, 분배되는 때의 작업 온도에서는 액체이고, 후속적으로 필요한 층 모양을 형성하기 위해 일반적으로 경화 에너지(예를 들어, UV 경화)에 노출시, 경화된다. 프린팅이 완료된 후, 지지체 구조물을 제거하면, 3D 대상물의 최종 형상이 나타난다.

[0014] 몇몇 적층 가공 공정을 통해 하나 또는 그 이상의 모델링 재료를 사용하여 대상물을 추가로 형성할 수 있다. 예를 들어, 본 양수인의 미국 특허 공개 번호 제 2010/0191360호는 복수의 분배 헤드, 복수의 빌딩 재료를 제조 장치에 공급하도록 구성된 빌딩 재료 공급 장치 및 상기 제조 장치 및 공급 장치를 제어하기 위한 제어 유닛을 구비한 임의 형상 제작 장치(solid freeform fabrication apparatus)를 포함한 시스템을 개시한다. 본 시스템은 여러 가지 작동 모드를 갖는다. 일 모드에서, 모든 분배 헤드는 제조 장치의 단일 빌딩 스캔 사이클 동안 작동한다. 다른 모드에서, 하나 또는 그 이상의 분배 헤드는 단일 빌딩 스캔 사이클 또는 그 사이클의 일부 동안에 작동하지 않는다.

[0015] Polyjet™(Stratasys Ltd., Israel)과 같은 3D 잉크젯 프린팅 공정에서, 빌딩 재료는 하나 또는 그 이상의 프린

팅 헤드로부터 선택적으로 분사되고 소프트웨어 파일(software file)에 의해 정의된 바와 같은 사전 결정된 구성에 따라 연속적인 층으로 제조 트레이 상에 증착된다.

[0016] 경화된 강성 모델링 물질이 최종 대상물로 형성될 때, 경화된 물질은 바람직하게는 사용성을 보장하기 위해 실온보다 높은 열 변형 온도(HDT)를 나타내야 한다. 일반적으로 경화된 모델링 물질은 적어도 35 ℃의 HDT를 나타내야 한다. 가변 조건에서 안정된 대상물을 위하여, HDT가 높은 것이 바람직하다.

[0017] 본 양수인에 의한 미국 특허 공개 번호 제 2013/0040091호는 복수의 층과 코어 영역을 구성하는 적층된 코어(core) 및 엔벨로프(envelope) 영역을 구성하는 적층된 쉘로 구성된 쉘 대상물의 임의 형상 제작 방법 및 시스템을 개시한다.

발명의 내용

[0018] 본 발명의 일부 실시형태의 일 측면에 따르면, 3 차원 대상물의 층별 제조 방법으로서, 상기 방법은 적어도 일부 층 각각을 위해:

[0019] 적어도 제 1 모델링 제형 및 제 2 모델링 제형을 분배하여, 상기 제 1 모델링 제형 및 제 2 모델링 제형 모두를 사용하여 코어 영역을, 상기 제 2 모델링 제형을 제외하고 상기 제 1 모델링 제형을 사용하여, 상기 코어 영역을 적어도 부분적으로 둘러싸는 내측 엔벨로프 영역을, 및 상기 제 1 모델링 제형을 제외하고 상기 제 2 모델링 제형을 사용하여, 상기 내측 엔벨로프 영역을 적어도 부분적으로 둘러싸는 외측 엔벨로프 영역을 형성하는 단계;

[0020] 상기 층을 경화 에너지에 노출하여, 상기 대상물을 제조하는 단계를 포함하며,

[0021] 상기 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형 각각은 적어도 하나의 UV-경화성 물질을 포함하고, 상기 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형은 경화시, 열 변형 온도(HDT), 아이조드 내 충격성(Izod Impact resistance), Tg 및 탄성 모듈러스 중 적어도 하나에 의해 서로 상이한 방법을 제공한다.

[0022] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 HDT는 상기 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 HDT보다 높다.

[0023] 본 명세서에서 설명되는 임의의 실시형태의 일부에 따르면, 상기 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 HDT는 50 ℃보다 낮고, 상기 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 HDT는 50 ℃보다 높다.

[0024] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 아이조드 내충격성은 상기 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 아이조드 내충격성 보다 높다.

[0025] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 탄성 모듈러스와 상기 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 탄성 모듈러스의 비율은 1 내지 20, 1 내지 10, 1 내지 5, 2 내지 5, 2 내지 3, 2.5 내지 3 또는 2.7 내지 2.9의 범위이다.

[0026] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 모델링 물질 제형은 각각의 실시형태의 어느 하나에서 설명되는 바와 같은, 경화시 Tg가 적어도 50 ℃인 적어도 하나의 경화성 물질을 포함한다.

[0027] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 모델링 물질 제형은 각각의 실시형태의 어느 하나에서 설명되는 바와 같은, 적어도 두 개의 경화성 물질을 포함하며, 상기 경화성 물질의 적어도 하나는 경화시 Tg가 적어도 80 ℃이다.

[0028] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 모델링 물질 제형은 각각의 실시형태의 어느 하나에서 설명되는 바와 같은, 적어도 두 개의 경화성 물질을 포함하며, 상기 경화성 물질의 적어도 하나는 경화시 Tg가 적어도 100 ℃ 또는 적어도 150 ℃이다.

[0029] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 모델링 물질 제형은: 각각의 실시형태의 어느 하나에서 설명되는 바와 같은, 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 모노머; 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 올리고머; 및 선택적으로, 경화시 Tg가 0 ℃ 보다 낮은 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 모노머를 포함한다.

[0030] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 모델링 물질 제형은: 각각의 실시형태의 어느 하나에서 설명되는 바와 같은, 경화시 Tg가 적어도 85 ℃인 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 모노머; 경화시 Tg가 적어도 150 ℃인 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 모노머; 경화시 Tg가 적어도 50 ℃인 적어도 하

나의 경화성 (메트)아크릴 올리고머머; 및 선택적으로, 경화시 Tg가 0 ℃ 미만* 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 모노머를 포함한다.

[0031] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 2 모델링 물질 제형은 각각의 실시형태의 어느 하나에서 설명되는 바와 같은, 적어도 두 개의 경화성 물질을 포함하며, 상기 경화성 물질의 적어도 하나는 경화시 Tg가 -20 ℃ 미만인 (메트)아크릴 모노머이다.

[0032] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 2 모델링 물질 제형은 각각의 실시형태의 어느 하나에서 설명되는 바와 같은, 경화시 Tg가 적어도 70 ℃인 적어도 하나의 경화성 메트(아크릴) 모노머를 추가로 포함한다.

[0033] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 2 모델링 물질 제형은 각각의 실시형태의 어느 하나에서 설명되는 바와 같은, 경화시 Tg가 적어도 10 ℃인 적어도 하나의 경화성 메트(아크릴) 올리고머를 추가로 포함한다.

[0034] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 코어 영역은 상기 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형 사이의 복셀 결합(voxelated combination)을 포함한다.

[0035] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 층의 평면내 및 상기 대상물의 표면에 대해 수직으로 측정된 상기 내측 엔벨로프 영역의 두께는 바람직하게는 약 0.1 ㎜ 내지 약 4 ㎜이다.

[0036] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 층의 평면내 및 상기 대상물의 표면에 대해 수직으로 측정된 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께는 약 150 마이크론 내지 약 600 마이크론이다.

[0037] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 분배가 실시되어, 상기 내측 엔벨로프 영역과 상기 외측 엔벨로프 영역 사이에 적어도 하나의 추가 엔벨로프 영역을 형성한다.

[0038] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 추가 엔벨로프 영역의 분배는 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두를 사용한다.

[0039] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 층의 평면내 및 상기 대상물의 표면에 대해 수직으로 측정된 상기 추가 엔벨로프 영역의 두께는 상기 내측 엔벨로프 영역의 두께보다 작고 또한 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께보다 작다.

[0040] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 층의 평면내 및 상기 대상물의 표면에 대해 수직으로 측정된 상기 추가 엔벨로프 영역의 두께는 약 70 마이크론 내지 약 100 마이크론이다.

[0041] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 모델링 제형에 의해 점유되는 상기 추가 엔벨로프 영역 내의 복셀(voxel)의 수와 상기 제 2 모델링 제형에 의해 점유되는 상기 추가 엔벨로프 영역 내의 복셀의 수의 비율은 약 1이다.

[0042] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 복수의 하부층을 분배하여, 상기 대상물의 하부 섹션을 형성하는 단계를 추가로 포함하며, 상기 복수의 하부층은 상기 제 1 모델링 제형을 제외한 상기 제 2 모델링 제형으로 제조된 적어도 하나의 외측 하부층 및 상기 제 2 모델링 제형을 제외한 상기 제 1 모델링 제형으로 제조된 적어도 하나의 내측 하부층을 포함한다.

[0043] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 적어도 하나의 외측 하부층의 상기 대상물의 빌드 방향을 따른 전체 두께는 상기 외측 엔벨로프 영역에 결합된 평면내 및 상기 대상물의 표면에 수직으로 측정된 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께와 대략적으로 동일하다.

[0044] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 복수의 하부층은 상기 적어도 하나의 내측 하부층과 상기 적어도 하나의 외측 하부층 사이에 적어도 하나의 중간 하부층을 포함하고, 상기 중간 하부층은 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두로 제조된다.

[0045] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 복수의 상부층을 분배하여, 상기 대상물의 상부 섹션을 형성하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 복수의 상부층은 상기 제 1 모델링 제형을 제외한 상기 제 2 모델링 제형으로 제조된 적어도 하나의 외측 상부층 및 상기 제 2 모델링 제형을 제외한 상기 제 1 모델링 제형으로 제조된 적어도 하나의 내측 상부층을 포함한다.

[0046] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 적어도 하나의 외측 상부층의 상기 대상물의 형

성 방향을 따른 전체 두께는 상기 외측 엔벨로프 영역에 결합된 평면내 및 상기 대상물의 표면에 수직으로 측정된 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께와 대략적으로 동일하다.

[0047] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 복수의 상부층은 상기 적어도 하나의 내측 상부층과 상기 적어도 하나의 외측 상부층 사이에 적어도 하나의 중간 상부층을 포함하고, 상기 중간 상부층은 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두로 제조된다.

[0048] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 제형을 특징으로 하는 적어도 하나의 파라미터가 선택되어, 상기 코어를 위한 소정의 댐핑(damping)을 제공한다.

[0049] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 적어도 하나의 파라미터는 상기 모델링 제형의 가교 결합 정도(extent)를 포함한다.

[0050] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 적어도 하나의 파라미터는 경화시 제 1 모델링 제형 내에 포함된 중합체 재료의 개별적인 Tg 수치를 합하여 계산된, 상기 제 1 제형의 계산된 총 Tg를 포함한다.

[0051] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 제형 및 상기 제 2 제형의 상대적인 양이 선택되어, 상기 코어를 위한 소정의 댐핑을 제공한다.

[0052] 본 발명의 일부 실시형태의 일 측면에 따르면, 층별 임의 형상 제작(layerwise solid freeform fabrication)으로 수득한 3D 대상물로서, 상기 대상물은 복수의 층을 포함하고, 적어도 하나의 층은:

[0053] 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형으로 형성된 제 1 경화된 모델링 물질로 적어도 일부가 제조된 코어 영역, 상기 제 2 모델링 제형을 제외한 제 1 모델링 제형으로 형성된 제 2 경화된 모델링 물질로 적어도 일부가 제조되고, 상기 코어 영역을 적어도 일부분 둘러싸는 내측 엔벨로프 영역, 및 상기 제 1 모델링 제형을 제외한 제 2 모델링 제형으로 형성된 제 3 경화된 모델링 물질로 적어도 일부가 제조되고, 상기 내측 엔벨로프 영역을 적어도 일부분 둘러싸는 외측 엔벨로프 영역을 포함하고,

[0054] 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 각각은 적어도 하나의 UV-경화성 물질을 포함하고, 상기 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형은 경화시, 열 변형 온도, 아이조드 내충격성 및 탄성 모듈러스 중 적어도 하나에 의해 서로 상이한 대상물을 제공한다.

[0055] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 코어 영역은 상기 제 1 모델링 제형으로 형성된 경화된 물질과 제 2 모델링 제형으로 형성된 경화된 물질 사이의 복셀 결합을 포함한다.

[0056] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 내측 엔벨로프 영역과 상기 외측 엔벨로프 영역 사이에 적어도 하나의 추가 엔벨로프 영역을 추가로 포함한다.

[0057] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 추가 엔벨로프 영역은 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두로 형성된 제 4 경화 모델링 물질로 적어도 일부가 제조된다.

[0058] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 모델링 제형으로 형성된 경화된 물질에 의해 점유되는 상기 추가 엔벨로프 영역 내의 복셀의 수와 상기 제 2 모델링 제형으로 형성된 경화된 물질에 의해 점유되는 상기 추가 엔벨로프 영역 내의 복셀의 수의 비율은 약 1이다.

[0059] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 대상물의 하부 섹션을 형성하는 복수의 하부층을 추가로 포함하고, 상기 복수의 하부층은 상기 제 1 모델링 제형이 아닌 상기 제 2 모델링 제형으로 형성된 경화된 재료로 제조된 적어도 하나의 외측 하부층 및 상기 제 2 모델링 제형이 아닌 상기 제 1 모델링 제형으로 형성된 경화된 재료로 제조된 적어도 하나의 내측 하부층을 포함한다.

[0060] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 적어도 하나의 외측 하부층의 상기 대상물의 성형 방향을 따른 전체 두께는 상기 외측 엔벨로프 영역에 결합된 평면내 및 상기 대상물의 표면에 수직으로 측정된 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께와 대략적으로 동일하다.

[0061] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 복수의 하부층은 상기 적어도 하나의 내측 하부층과 상기 적어도 하나의 외측 하부층 사이에 적어도 하나의 중간 하부층을 포함하고, 상기 중간 하부층은 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두로 형성된 경화된 물질로 제조된다.

[0062] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 대상물의 상부 섹션을 형성하는 복수의 상부층을

추가로 포함하고, 상기 복수의 상부층은 상기 제 1 모델링 제형이 아닌 상기 제 2 모델링 제형으로 형성된 경화 모델링 물질로 제조된 적어도 하나의 외측 상부층 및 상기 제 2 모델링 제형이 아닌 상기 제 1 모델링 제형으로 형성된 경화 모델링 물질로 제조된 적어도 하나의 내측 상부층을 포함한다.

[0063] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 적어도 하나의 외측 상부층의 상기 대상물의 성형 방향을 따른 전체 두께는 상기 외측 엔벨로프 영역에 결합된 평면내 및 상기 대상물의 표면에 수직으로 측정된 상기 외측 엔벨로프 영역의 두께와 대략적으로 동일하다.

[0064] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 복수의 상부층은 상기 적어도 하나의 내측 상부층과 상기 적어도 하나의 외측 상부층 사이에 적어도 하나의 중간 상부층을 포함하고, 상기 중간 상부층은 상기 제 1 모델링 제형과 상기 제 2 모델링 제형 모두로 형성된 경화된 재료로 제조된다.

[0065] 본 명세서에서 설명되는 일부 임의의 실시형태에 따르면, 상기 제 1 모델링 물질 제형과 상기 제 2 모델링 물질 제형은 각각의 실시형태의 어느 하나 및 그들의 임의의 조합에서 설명되는 바와 같다.

[0066] 다르게 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술 용어 및/또는 과학 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 본 명세서에서 기재된 것과 유사한 또는 동등한 방법 및 물질이 본 발명의 실시형태를 실시하거나 또는 시험하는데 사용될 수 있지만, 예시적인 방법 및/또는 물질은 하기에 기재된다. 상충하는 경우에는 정의를 포함한 특허 명세서가 우선될 것이다. 또한, 물질, 방법 및 실시형태는 단지 예시적인 것이며, 반드시 제한하려는 의도는 아니다.

[0067] 본 발명의 실시형태의 방법 및/또는 시스템의 구현은 선택된 작업을 수동, 자동 또는 이들의 조합으로 수행하거나 완료하는 것을 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법 및/또는 시스템의 실시형태의 실제 기기 및 장비에 따라, 몇몇 선택된 작업은 하드웨어에 의해, 소프트웨어에 의해 또는 펌웨어에 의해 또는 운영 체제를 사용하여 이들의 조합에 의해 구현될 수 있다.

[0068] 예를 들어, 본 발명의 실시형태에 따라 선택된 작업을 수행하기 위한 하드웨어는 칩 또는 회로로서 구현될 수 있다. 소프트웨어로서, 본 발명의 실시형태에 따라 선택된 작업은 임의의 적합한 운영 시스템을 사용하여 컴퓨터에 의해 실행되는 복수의 소프트웨어 명령어로서 구현될 수 있다. 본 발명의 예시적인 실시형태에서, 본 명세서에서 설명된 방법 및/또는 시스템의 예시적인 실시형태에 따른 하나 또는 그 이상의 작업은 복수의 명령어를 실행하기 위한 컴퓨팅 플랫폼과 같은 데이터 프로세서에 의해 수행된다. 선택적으로, 데이터 프로세서는 명령어 및/또는 데이터를 저장하기 위한 휘발성 메모리, 및/또는 명령어 및/또는 데이터를 저장하기 위한 자기 하드 디스크 및/또는 제거 가능한 매체와 같은 비-휘발성 스토리지를 포함한다. 선택적으로, 네트워크 연결도 제공된다. 디스플레이 및/또는 키보드 또는 마우스와 같은 사용자 입력 장치가 선택적으로 또한 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0069] 본 발명의 일부 실시형태는 본 명세서에서 첨부된 도면을 참조하여, 예시로서만 설명된다. 이제 도면을 상세하게 참조하여, 도시된 세부 사항은 예시로서 및 본 발명의 실시형태에 대한 설명을 목적으로 한 것임을 강조한다. 이와 관련하여, 도면과 함께 제공된 설명을 통해, 본 발명의 실시형태가 실시될 수 있는 방법을 당업자에게 명백하게 한다.

도면에서:

도 1a 내지 도 1g는 모델링 제형 내의 균열에 기인한 응력 분포를 분석하기 위한 본 발명의 일부 실시형태에 따라 수행된 컴퓨터 시뮬레이션 결과를 도시하고,

도 2는 다양한 프린팅된 대상물의 HDT에서, 코어에서 제형의 다양한 농도의 효과를 도시하며;

도 3은 본 발명의 일부 실시형태에 따른 적층 가공 시스템의 개략도이고;

도 4a 및 4b는 본 발명의 일부 실시형태에 따른 회전 운동을 사용하는 적층 가공 시스템의 개략적인 평면도(도 4a) 및 측면도(도 4b)이며;

도 5는 본 발명의 일부 실시형태에 따른 회전 운동을 사용하는 적층 가공 시스템의 개략적인 등각 투상도이고;

도 6a 내지 6c는 본 발명의 일부 실시형태에 따른 프린팅 헤드의 개략도이며;

도 7은 시스템이 열 스크린을 포함하는 본 발명의 실시형태에서 적층 가공 시스템의 개략도이고;

도 8은 적외선 소스에 인가된 전압에 대한 온도의 일반적인 선형 의존성을 나타내는 그래프이며;

도 9a 내지 9f는 본 발명의 일부 실시형태에 따른 쉘 구조의 개략도이며;

도 10a 및 도 10b는 본 발명의 일부 실시형태에 따른 받침대 상에 형성된 대상물의 개략도이며;

도 11은 본 발명의 일부 실시형태에 따른 코어 영역이 없는 부분을 갖는 쉘 구조의 개략도이고;

도 12는 본 발명의 일부 실시형태에 따른 인터레이스 모델링 물질을 포함하는 영역의 개략도이며; 및

도 13a 내지 도 13e는 본 발명의 일부 실시형태에 따라 제조된 대상물을 분석하기 위해 수행된 동적 기계적 분석 결과를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 본 발명은 일부 실시형태에서 대상물의 적층 가공(AM)에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 적층물의 적층 가공 방법 및 시스템에 관한 것이다.

[0071] 본 발명의 적어도 하나의 실시형태를 상세히 설명하기 전에, 본 발명은 그 응용에서, 이하의 설명에서 제시되거나 및/또는 도면 및/또는 예시에서 설명된 구조 및 구성요소 및/또는 방법의 배열의 세부 사항으로 반드시 제한되는 것은 아님이 이해되어야 한다. 본 발명은 다른 실시형태가 가능하거나 다양한 방법으로 실시되거나 수행될 수 있다.

[0072] 본 실시형태의 방법 및 시스템은 대상물의 형상에 대응하도록 구성된 패턴으로 복수의 층을 형성함으로써, 컴퓨터 객체 데이터에 기초한 3 차원 대상물을 층별로 제조한다. 컴퓨터 객체 데이터는 이에 한정되는 것은 아니지만 STL(Standard Tessellation Language) 또는 SLC(StereoLithography Contour) 포맷, VRML (Virtual Reality Modeling Language), AMF(Additive Manufacturing File) 포맷, DXF(Drawing Exchange Format), PLY(Polygon File Format) 또는 CAD(Computer-Aided Design)에 적합한 임의의 다른 포맷을 포함한 임의의 공지의 포맷을 사용할 수 있다.

[0073] 본 명세서에서 사용되는 용어 "대상물"은 대상물 전체 또는 일부를 의미한다.

[0074] 각 층은 2 차원 표면을 스캔하여 패턴화하는 적층 가공 장치에 의해 형성된다. 스캐닝 동안, 본 장치는 2 차원 층 또는 표면상의 복수의 목표 위치에 도달하고, 각각의 목표 위치 또는 목표 위치의 그룹에 대해, 목표 위치 또는 목표 위치의 그룹이 빌딩 재료에 의해 점유되어야 하는지와 어떤 유형의 빌딩 재료가 거기에 전달되어야 하는지를 결정한다. 본 결정은 표면의 컴퓨터 이미지에 따라 이루어진다.

[0075] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, AM은 3 차원 프린팅, 보다 바람직하게는 3 차원 잉크젯 프린팅을 포함한다. 이들 실시형태에서, 빌딩 재료는 지지체 구조물 상의 층에 빌딩 재료를 제어 가능하게 분배하기 위한 회로를 구비한 분배 헤드로부터 분배된다. 일반적으로, 각각의 분배 헤드는 선택적으로 및 바람직하게는 지지체 구조물 상의 층에 빌딩 재료를 적층하기 위한 노즐 세트를 구비한다. 따라서, AM 장치는 점유될 목표 위치에 빌딩 재료를 분배하고, 다른 목표 위치는 공백(void)으로 남긴다. 본 장치는 일반적으로 각각 다른 빌딩 재료를 분배하도록 구성될 수 있는 복수의 분배 헤드를 포함한다. 따라서, 상이한 목표 위치는 상이한 빌딩 재료에 의해 점유될 수 있다. 빌딩 재료의 유형은 모델링 물질과 지지체 재료라는 두 가지 주요 카테고리로 분류할 수 있다. 지지체 물질은 제조 공정 및/또는 다른 목적, 예를 들어 중공 또는 다공성 대상물을 제공하는 동안 대상물 또는 대상물의 부품을 지지하기 위한 지지체 매트릭스 또는 구조물로서 작용한다. 지지체 구조물은 예를 들어 추가 지지 강도를 위해 추가로 모델링 물질 요소를 포함할 수 있다.

[0076] 모델링 물질은 일반적으로 적층 가공에 사용하기 위하여 제형화되고, 일단 경화되면 3 차원 대상물 그 자체로, 즉, 임의의 다른 물질과 혼합되거나 결합될 필요없이 형성되는 하나 또는 그 이상의 제형으로 형성된다.

[0077] 최종 3 차원 대상물은 모델링 물질, 모델링 물질의 조합, 모델링 및 지지체 물질의 조합 또는 그 변형(예를 들어, 후 경화)으로 만들어진다. 이러한 모든 작업은 임의 형상 제작 분야의 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0078] 본 발명의 일부 예시적인 실시형태에서, 대상물은 AM의 상이한 분배 헤드로부터 각각의 제형으로서, 둘 또는 그 이상의 상이한 모델링 물질 제형를 포함하는 빌딩 재료(미경화)를 분배하여 제조된다. 제형은 선택적으로 및 바람직하게는 분배 헤드가 동일하게 통과하는 동안 층에 증착된다. 층 내의 제형 및 제형의 조합은 대상물의 목적하는 물성에 따라 선택된다.

[0079] 본 발명의 일부 실시형태에 따른 대상물(112)의 AM에 적합한 시스템(110)의 대표적이며 비-제한적인 예시를 도

3에 도시한다. 시스템(110)은 복수의 분배 헤드를 포함하는 분배 유닛(16)을 구비한 적층 가공 장치(114)를 포함한다. 각각의 헤드는 바람직하게는 하기에서 설명되는 도 6a 내지 도 6c에 도시된 바와 같이, 액체(미경화) 빌딩 재료(124)가 관통하여 분배되는 하나 또는 그 이상의 노즐(122)의 어레이를 포함한다.

[0080] 필수적이지는 않지만, 바람직하게는 장치(114)는 3 차원 프린팅 장치이고, 이 경우, 분배 헤드는 프린팅 헤드이고 빌딩 재료(미경화)는 잉크젯 기술을 통해 분배된다. 일부 응용 분야에서, 적층 가공 장치가 3 차원 프린팅 기술을 적용할 필요가 없을 수도 있기 때문에, 이와 같은 경우가 반드시 필요한 것은 아니다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시형태에 따라 고려되는 적층 가공 장치의 대표적인 예는 융착 모델링 장치 및 융착 재료 증착 장치를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0081] 각각의 분배 헤드는 선택적으로 및 바람직하게는 온도 조절 장치(예를 들어, 온도 센서 및/또는 가열 장치) 및 재료 레벨 센서를 선택적으로 포함할 수 있는 빌딩 재료 저장소를 통해 공급된다. 빌딩 재료(미경화)를 분배하기 위해, 전압 신호가 분배 헤드에 인가되어, 예를 들어 압전 잉크젯 프린팅 기술에서와 같이, 분배 헤드 노즐을 통해 재료의 액적을 선택적으로 증착시킨다. 각 헤드의 분배 속도는 노즐 수, 노즐 유형 및 인가 전압 신호 속도(주파수)에 의존한다. 이러한 분배 헤드는 임의 형상 제작 분야의 당업자에게 잘 알려진 것이다.

[0082] 필수적이지는 않지만, 바람직하게는 분배 노즐 또는 노즐 어레이의 전체 개수는 선택되어, 분배 노즐의 절반이 지지체 물질 제형을 분배하도록 지정되고, 분배 노즐의 절반이 모델링 물질 제형(들)을 분배하도록 지정되며, 즉, 모델링 물질 제형(들)을 분사하는 노즐의 수는 지지체 물질 제형을 분사하는 노즐의 수와 동일하다. 도 3의 대표적인 예에서, 4 개의 분배 헤드(16a, 16b, 16c, 16d)가 도시되어 있다. 각각의 헤드(16a, 16b, 16c, 16d)는 노즐 어레이를 갖는다. 이러한 예시에서, 헤드(16a 및 16b)는 모델링 물질을 위해 지정될 수 있고, 헤드(16c 및 16d)는지지체 물질을 위해 지정될 수 있다. 따라서, 헤드(16a)는 제 1 모델링 물질 제형을 분배할 수 있고, 헤드(16b)는 제 2 모델링 물질 제형을 분배할 수 있으며, 헤드 (16c, 16d) 모두는 지지체 물질 제형을 분배할 수 있다. 대안적인 실시형태에서, 예를 들어, 헤드(16c, 16d)는 지지체 물질 제형을 증착하기 위한 2 개의 노즐 어레이를 구비한 단일 헤드로 결합될 수 있다.

[0083] 그러나, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니며, 모델링 물질 제형 증착 헤드(모델링 헤드)의 수 및 지지체 물질 제형 증착 헤드(지지체 헤드)의 수가 다를 수 있다는 것은 이해되어야 한다. 일반적으로, 각각의 헤드 또는 헤드 어레이에서의 모델링 헤드의 수, 지지체 헤드의 수 및 노즐의 수는 지지체 물질 제형의 최대 분배 속도와 모델링 물질 제형의 최대 분배 속도 사이의 소정의 비율(a)을 제공하도록 선택된다. 소정의 비율(a)의 값은 바람직하게는 각각의 형성된 층에서 분배된 모델링 물질 제형(들)의 높이가 분배된 지지체 물질 제형(들)의 높이와 동일하게 되도록 선택된다. α에 대한 일반적인 수치는 약 0.6 내지 약 1.5이다.

[0084] 본 명세서 전체에서 사용된 바와 같이, 용어 "약"은 ± 10 % 또는 ± 5 %를 지칭한다.

[0085] 예를 들어, a = 1 인 경우, 지지체 물질 제형의 전체 분배 속도는 일반적으로 모든 모델링 헤드 및 지지체 헤드가 작동할 때의 모델링 물질 제형(들)의 전체 분배 속도와 동일하다.

[0086] 바람직한 실시형태에서, M×m×p = S×s×q 가 되도록, p 개의 노즐의 m 개의 어레이를 각각 갖는 M 개의 모델링 헤드와 q 개의 노즐의 s 개의 어레이를 각각 갖는 M 개의 지지체 헤드가 존재한다. M×m 모델링 어레이와 S×s 지지체 어레이는 별도의 물리적 유닛으로 제조할 수 있다. 이러한 실시형태에서, 이러한 각각의 어레이는 선택적으로 및 바람직하게는 온도 제어 유닛 및 그 자체의 물질 레벨 센서를 포함하고, 그 작동을 위해 개별적으로 제어된 전압을 수신한다.

[0087] 장치(114)는 추가로 경화 장치(324)를 더 포함할 수 있으며, 경화 장치(324)는 증착된 물질(분배된 제제)이 경화되도록 할 수 있는 빛, 열 등을 방출하도록 구성된 임의의 장치를 포함할 수 있다. 예를 들어, 경화 장치(324)는 하나 또는 그 이상의 방사선 소스를 포함할 수 있으며, 방사선 소스는 사용되는 모델링 물질 제형 또는 지지체 물질 제형에 따라, 예를 들어, 자외선 또는 가시 광선 또는 적외선 램프, 또는 전자기 방사선의 다른 소스 또는 전자 빔 소스일 수 있다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 경화 장치(324)는 제형(들) 내의 경화성 물질(들)을 경화 또는 응고시키는 역할을 한다.

[0088] 분배 헤드 및 방사선 소스는 바람직하게 작업 표면으로서 작용하는 트레이(360) 상에서 왕복 운동하도록 바람직하게는 작동하는 프레임 또는 블록(128)에 장착된다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 방사선 소스는 블록에 장착되며, 분배 헤드를 따라가면서, 분배 헤드에 의해 바로 분배된 경화성 물질을 적어도 부분적으로 경화시키거나 응고시킨다. 트레이(360)는 수평으로 위치된다. 일반적인 종래기술에 따르면, X-Y-Z 데카르트 좌표계는 X-Y 평면이 트레이(360)에 평행하도록 선택된다. 트레이(360)는 바람직하게는 수직 방향(Z 방향을 따라)으로, 일반적

으로 하향으로 이동하도록 구성된다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시형태에서, 장치(114)는 하나 또는 그 이상의 레벨링 장치(132), 예를 들어 롤러(326)를 더 포함한다. 레벨링 장치(326)는 그 위에 연속적인 층을 형성하기 전에, 새로 형성된 층의 두께를 직선화, 레벨링화 및/또는 형성하는 역할을 한다. 레벨링 장치(326)는 바람직하게는 레벨링하는 동안 형성된 여분의 물질을 수집하기 위한 폐기물 수집 장치(136)를 포함한다. 폐기물 수집 장치(136)는 물질을 폐기물 탱크 또는 폐기물 카트리지로 전달하는 임의의 메카니즘을 포함할 수 있다.

[0089] 사용시, 유닛(16)의 분배 헤드는 본 명세서에서 X 방향으로 지칭되는 스캐닝 방향으로 이동하고, 트레이(360)를 지나가는 과정 동안 소정의 구성으로 빌딩 재료(미경화)를 선택적으로 분배한다. 빌딩 재료는 일반적으로 하나 또는 그 이상의 유형의 지지체 물질 제형(들) 및 하나 또는 그 이상의 유형의 모델링 물질 제형(들)을 포함한다. 유닛(16)의 분배 헤드의 통과 후 방사선 소스(126)에 의해 분배 된 모델링 물질 제형(들)의 경화가 이어진다. 헤드의 출발점으로 돌아가는 역방향 경로에서, 방금 증착된 층에 대해서, 소정의 구성에 따라, 빌딩 재료(미경화)의 추가 분배가 실시될 수 있다. 분배 헤드의 전방향 및/또는 역방향 경로에서, 이에 따라 층은 레벨링 장치(326)에 의해 직선화될 수 있으며, 레벨링 장치(326)는 바람직하게는 전방향 및/또는 역방향 운동시 분배 헤드의 경로를 따라 간다. 분배 헤드가 X 방향을 따라 출발점으로 복귀하면, 이들은 본 명세서에서 Y 방향으로 지칭되는 인덱싱 방향을 따라 다른 위치로 이동할 수 있고, X 방향을 따른 왕복 운동에 의해 동일한 층을 계속 형성할 수 있다. 대안적으로, 분배 헤드는 전방향 및 역방향 이동 사이 또는 하나 이상의 전방향-역방향 이동 후에 Y 방향으로 이동할 수 있다. 본 명세서에서는 단일 층을 완성하기 위한 분배 헤드에 의해 수행되는 일련의 스캔을 단일 스캔 사이클이라고 한다.

[0090] 일단, 층이 완성되면, 이후에 프린팅될 층의 원하는 두께에 따라, 트레이(360)는 Z 방향으로 소정의 Z 레벨로 낮아진다. 이러한 절차는 3 차원 대상물(112)을 형성하기 위해 층별로 반복된다.

[0091] 다른 실시형태에서, 트레이(360)는 층 내에서 유닛(16)의 분배 헤드의 전방향 및 역방향 경로 사이에서 Z 방향으로 변위될 수 있다. 이러한 Z 변위가 수행되어, 레벨링 장치는 일 방향으로는 그 표면과 접촉하게 되고, 다른 방향으로는 접촉을 방지하게 된다.

[0092] 시스템(110)은 선택적으로 및 바람직하게는 빌딩 재료 공급 시스템(330)을 포함하고, 빌딩 재료 공급 시스템(330)은 빌딩 재료 용기 또는 카트리지를 포함하고, 복수의 빌딩 재료를 제작 장치(114)에 공급한다.

[0093] 제어 유닛(340)은 제작 장치(114)를 제어하고, 선택적으로 및 바람직하게는 공급 시스템(330)을 또한 제어한다. 제어 유닛(340)은 일반적으로 제어 작업을 수행하도록 구성된 전자 회로를 포함한다. 제어 유닛(340)은 바람직하게는 데이터 프로세서(154)와 통신하고, 데이터 프로세서(154)는 컴퓨터 객체 데이터, 예를 들어, STL(Standard Tessellation Language) 포맷 등의 형태로 컴퓨터 판독 가능한 매체 상에 표시된 CAD 구성에 기초한 제작 명령서에 관한 디지털 데이터를 전송한다. 일반적으로, 제어 유닛(340)은 각 분배 헤드 또는 노즐 어레이에 인가되는 전압 및 각각의 프린팅 헤드 내의 빌딩 재료의 온도를 제어한다.

[0094] 일단 제조 데이터가 제어 유닛(340)에 로드되면, 이는 사용자의 개입없이도 작동할 수 있다. 일부 실시형태에서, 제어 유닛(340)은 예를 들어 데이터 프로세서 (154)를 사용하거나 유닛(340)과 통신하는 사용자 인터페이스(116)를 사용하여, 작업자부터 추가적인 입력을 수신한다. 사용자 인터페이스(116)는 이에 한정되는 것은 아니지만, 키보드, 터치 스크린 등과 같이 당 업계에 공지된 임의의 유형일 수 있다. 예를 들어, 제어 유닛(340)은 추가의 입력으로서, 이에 한정되는 것은 아니지만, 색상, 특징적 변위 및/또는 전이 온도, 점도, 전기적 특성, 자기적 특성과 같은 하나 또는 그 이상의 빌딩 재료 유형 및/또는 속성을 수신할 수 있다. 다른 속성 및 속성 그룹도 고려된다.

[0095] 본 발명의 일부 실시형태에 따른 대상물의 AM에 적합한 시스템(10)의 다른 대표적이고 비제한적인 예시를 도 4a 내지 4b 및 도 5에 도시한다. 도 4a 내지 도 4b는 시스템(10)의 평면도(도 4a) 및 측면도(도 4b)이고, 도 5는 시스템(10)의 개략적인 등각 투상도이다.

[0096] 본 실시형태에서, 시스템(10)은 트레이(12) 및 복수의 잉크젯 프린팅 헤드 (16)를 포함하며, 각각의 잉크젯 프린팅 헤드(16)는 복수의 분리된 노즐을 구비한다. 트레이(12)는 디스크 형태이거나 환형일 수 있다. 수직 축을 중심으로 회전할 수 있으면 비-둥근 형상도 고려된다.

[0097] 트레이(12)와 헤드(16)는 선택적으로 및 바람직하게는 트레이(12)와 헤드 (16) 사이의 상대 회전 운동을 허용하도록 장착된다. 이는 (i) 트레이(12)를 헤드(16)에 대해 수직축(14)을 중심으로 회전시키는 구성, (ii) 헤드(16)를 트레이(12)에 대해 수직축(14)을 중심으로 회전시키는 구성 또는 (iii) 트레이(12) 및 헤드(16) 모두를 수직축(14)을 중심으로 회전시키지만 상이한 회전 속도(예를 들어, 반대 방향으로의 회전)로 회전시키는 구성에

의하여 달성될 수 있다. 이하의 실시형태는 트레이가 헤드(16)에 대해 수직축(14)을 중심으로 회전하도록 구성된 회전 트레이인 구성 (i)을 특히 강조하면서 설명되지만, 본 출원은 구성 (i) 및 (iii) 또한 고려하는 것은 이해되어야 한다. 본 명세서에서 설명된 실시형태 중 어느 하나는 구성 (ii) 및 (iii) 중 임의의 것에 적용되도록 조정될 수 있으며, 본 명세서에 설명된 세부 사항이 제공되면, 당업자는 그러한 조정을 하는 방법을 인지할 것이다.

[0098] 이하의 설명에서, 트레이(12)에 평행하고, 축(14)으로부터 외측을 향하는 방향은 방사상 방향(r)으로 지칭되고, 트레이(12)에 평행하고, 방사상 방향(r)에 수직인 방향은 본 명세서에서 방위각 방향(ϕ)으로 지칭되며, 트레이(12)에 수직한 방향은 본 명세서에서 수직 방향(z)이다.

[0099] 본 명세서에서 사용된 용어 "반경 위치"는 축(14)으로부터 특정 거리에 있는 트레이(12) 상의 또는 위에 있는 위치를 의미한다. 이 용어가 프린팅 헤드와 관련하여 사용되면, 이 용어는 축(14)으로부터 특정 거리에 있는 헤드의 위치를 지칭한다. 이 용어가 트레이(12) 상의 하나의 점과 관련하여 사용되면, 이 용어는 축 (14)으로부터 특정 거리인 반경을 가지며, 축(14)에 중심이 위치된 원(circle)의 점들의 궤적에 속하는 임의의 점에 상응한다.

[0100] 본 명세서에서 사용된 용어 "방위각 위치"는 소정의 기준점에 대한 특정 방위각에서 트레이(12) 상의 또는 위에 있는 위치를 나타낸다. 따라서, 반사성 위치는 기준점에 대해 특정 방위각을 형성하는 직선인 점의 궤적에 속하는 임의의 점을 지칭한다.

[0101] 본 명세서에서 사용된 용어 "수직 위치"는 특정 지점에서 수직축(14)과 교차하는 평면 위의 위치를 지칭한다.

[0102] 트레이(12)는 3 차원 프린팅을 위한 지지 구조로 사용된다. 하나 또는 복수의 대상물이 프린팅되는 작업 영역(working area)은 필수적이지는 않지만, 일반적으로 트레이(12)의 총 면적보다 작다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 작업 영역은 환형이다. 작업 영역은 도면 부호 26으로 나타낸다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 트레이(12)는 대상물의 형성 전체에서, 동일한 방향으로 연속적으로 회전하고, 본 발명의 일부 실시형태에서, 트레이는 대상물의 형성 중 적어도 한번 회전 방향을 역으로 바꾼다(예를 들어, 진동 방식). 트레이(12)는 선택적으로 및 바람직하게는 제거될 수 있다. 트레이(12)를 제거하는 것은 시스템(10)의 유지 보수를 위해, 또는 필요하다면 새로운 대상물을 프린팅하기 전에 트레이를 교체하기 위한 것일 수있다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 시스템(10)은 하나 또는 그 이상의 상이한 교체 트레이(예를 들어, 교체 트레이의 키트)를 구비하며, 둘 또는 그 이상의 트레이는 상이한 대상물 유형(예를 들어, 상이한 중량), 상이한 작업 모드(예를 들어, 상이한 회전 속도) 등을 위하여 지정된다. 트레이(12)의 교체는 필요에 따라 수동 또는 자동으로 될 수 있다. 자동 교체가 적용되면, 시스템(10)은 트레이(12)를 헤드 (16) 아래의 위치로부터 제거하고, 그것을 교체 트레이(미도시)로 교체하도록 구성된 트레이 교체 장치(36)를 포함한다. 도 4a의 대표적인 설명에서, 트레이 교체 장치(36)는 트레이(12)를 당기도록 구성된 이동형 암(40)을 구비한 구동 장치(38)로서 도시되어 있지만, 다른 유형의 트레이 교체 장치도 고려된다.

[0103] 프린팅 헤드(16)에 대한 예시적인 실시형태를 도 6a 내지 도 6c에 도시한다. 이들 실시형태는 제한없이 시스템(110) 및 시스템(10)을 포함하는, 전술된 임의의 AM 시스템에 사용될 수 있다.

[0104] 도 6a 내지 도 6b는 하나의 노즐 어레이(22)(도 6a) 및 두 개의 노즐 어레이 (도 6b)를 구비한 프린팅 헤드(16)를 도시한다. 어레이 내의 노즐은 바람직하게는 직선을 따라 선형으로 정렬된다. 특정 프린팅 헤드가 둘 또는 그 이상의 선형 노즐 어레이를 갖는 실시형태에서, 노즐 어레이는 선택적으로 및 바람직하게는 서로 평행할 수 있다.

[0105] 시스템(110)과 유사한 시스템이 채용될 때, 모든 프린팅 헤드(16)는 선택적으로 및 바람직하게는 스캐닝 방향에 따른 그들의 위치가 서로 오프셋되어 인덱싱 방향을 따라 배향된다.

[0106] 시스템 (10)과 유사한 시스템이 채용될 때, 모든 프린팅 헤드(16)는 선택적으로 및 바람직하게는 방위각 위치가 서로 오프셋되어 방사상으로(방사상 방향에 평행) 배향된다. 따라서, 이들 실시형태에서, 상이한 프린팅 헤드의 노즐 어레이는 서로 평행하지 않고, 오히려 각 헤드 사이의 방위각 오프셋과 대략 동일한 각도로 서로 각도를 이룬다. 예를 들어, 하나의 헤드는 방사상으로 배향될 수 있고 방위각 ϕ1에 배치될 수 있고, 다른 헤드는 방사상으로 배향될 수 있고 방위각 ϕ 2에 배치될 수 있다. 이러한 예시에서 두 헤드 간의 방위각 오프셋은 ϕ1-ϕ2이며, 두 헤드의 선형 노즐 어레이 사이의 각도도 ϕ1-ϕ2이다.

[0107] 일부 실시형태에서, 둘 또는 그 이상의 프린팅 헤드는 프린팅 헤드의 블록으로 조립될 수 있으며, 그 경우 블록의 프린팅 헤드는 일반적으로 서로 평행하다. 몇몇 잉크젯 프린팅 헤드(16a, 16b, 16c)를 포함하는 블록을 도

6c에 도시한다.

[0108] 일부 실시형태에서, 시스템(10)은 헤드(16) 아래에 위치된 지지체 구조물(30)을 포함하여, 트레이(12)는 지지체 구조물(30)과 헤드(16) 사이에 위치한다. 지지체 구조물(30)은 잉크젯 프린팅 헤드(16)가 작동하는 동안, 발생할 수 있는 트레이(12)의 진동을 방지하거나 감소하도록 작용할 수 있다. 프린팅 헤드(16)가 축(14)을 중심으로 회전하는 구성에서, 지지체 구조물(30)은 바람직하게는 또한 회전하여, 지지체 구조물(30)이 항상 헤드(16) 바로 아래에 위치한다(헤드(16) 사이의 트레이(12) 및 트레이(12)를 구비).

[0109] 트레이(12) 및/또는 프린팅 헤드(16)는 선택적으로 및 바람직하게는 수직축(14)에 평행한 수직 방향(z)을 따라 이동하도록 구성되어, 트레이(12)와 프린팅 헤드(16) 사이의 수직 거리를 변화시킨다. 수직 방향을 따라 트레이(12)를 이동시킴으로써, 수직 거리가 변화되는 구성에서, 지지체 구조물(30)은 바람직하게는 트레이(12)와 함께 수직으로 또한 이동한다. 고정된 트레이(12)의 수직 위치를 유지하면서, 수직 방향을 따라 헤드(16)에 의해 수직 거리가 변화되는 구성에서, 지지체 구조물(30)은 항상 고정된 수직 위치로 유지된다.

[0110] 수직 운동은 수직 구동부(28)에 의해 형성될 수 있다. 일단, 층이 완성되면, 트레이(12)와 헤드(16) 사이의 수직 거리는 후속하여 프린팅될 층의 원하는 두께에 따라, 소정의 수직 단계(vertical step) 만큼 증가될 수 있다(예를 들어, 트레이(12)가 헤드(16)에 비해 낮아진다). 이러한 절차를 반복하여, 층별로 3 차원 대상물을 형성한다.

[0111] 잉크젯 프린팅 헤드(16)의 작동과 선택적으로 및 바람직하게는 시스템(10)의 하나 또는 그 이상의 다른 구성 요소의 작동, 예를 들어, 트레이(12)의 운동은 제어기(20)에 의해 제어된다. 제어기는 전자 회로 및 회로에 의해 판독가능한 비-휘발성 메모리 매체를 구비할 수 있으며, 메모리 매체는 프로그램 명령어를 저장하고, 프로그램 명령어는, 회로에 의해 판독될 때, 회로가 추가로 하기에서 설명되는 바와 같은 제어 작동을 수행하도록 한다.

[0112] 제어기(20)는 컴퓨터 객체 데이터, 예를 들어, STL(Standard Tessellation Language) 또는 SLC(StereoLithography Contour) 포맷, VRML(Virtual Reality Modeling Language), AMF(Additive Manufacturing File) 포맷, DXF(Drawing Exchange Format), PLY(Polygon File Format) 또는 CAD(Computer-Aided Design)에 적합한 임의의 다른 포맷에 기초한 제작 명령어에 관한 디지털 데이터를 전송하는 호스트 컴퓨터와도 통신한다. 객체 데이터 포맷은 일반적으로 좌표 데카르트 시스템에 따라 구조화된다. 이러한 경우, 컴퓨터(24)는 바람직하게는 컴퓨터 객체 데이터 내의 각 슬라이스의 좌표를 데카르트 시스템 좌표로부터 극좌표 시스템으로 변환하는 절차를 실행한다. 컴퓨터(24)는 선택적으로 및 바람직하게는 좌표의 변환 된 시스템에 관한 제작 명령어를 전송한다. 대안적으로, 컴퓨터(24)는 컴퓨터 객체 데이터에 의해 제공되는 좌표의 원래 시스템에 관한 제작 명령어를 전송할 수 있으며, 이 경우 좌표의 변환은 제어기(20)의 회로에 의해 실행된다.

[0113] 좌표의 변환은 회전하는 트레이에 3 차원 프린팅을 허용한다. 종래의 3 차원 프린팅에서, 프린팅 헤드는 직선을 따라 고정된 트레이 위에서 왕복 운동을 한다. 이러한 종래의 시스템에서, 헤드의 분배 속도가 균일하다면, 프린팅 해상도는 트레이의 임의의 지점에서 동일하다. 종래의 3 차원 프린팅과 달리, 헤드 포인트의 모든 노즐이 동시에 트레이(12)에 대해 동일한 거리를 두는 것은 아니다. 좌표의 변환은 선택적으로 및 바람직하게는 상이한 반경 위치에서 여분의 재료의 양을 동일하게 보장하도록 실행된다.

[0114] 일반적으로, 제어기(20)는 제작 명령어에 기초하고, 후술되는 바와 같은 저장된 프로그램 명령어에 기초하여 시스템(10)의 각 구성요소에 인가된 전압을 제어한다.

[0115] 일반적으로, 제어기(20)는 프린팅 헤드(16)를 제어하여, 3 차원 대상물을 트레이(12) 상에 프린팅하는 것과 같이, 트레이(12)가 회전하는 동안, 빌딩 재료의 액적을 층에 분배한다.

[0116] 시스템(10)은 선택적으로 및 바람직하게는 하나 또는 그 이상의 방사선 소스(18)를 포함하고, 이는 예를 들어 사용되는 모델링 재료에 따라 자외선 또는 가시 광선 또는 적외선 램프, 또는 전자기 방사선의 다른 소스 또는 전자빔 소스일 수 있다. 방사선 소스는 제한없이, 발광 다이오드(LED), 디지털 광 처리(DLP) 시스템, 저항성 램프 등을 포함하는 임의 유형의 방사선 방출 장치를 포함할 수 있다. 방사선 소스(18)는 분배된 모델링 물질 제형(들) 및/또는 지지체 물질 제형(들)을 경화시키거나 응고시키거나 강화시키는 역할을 한다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시형태에서, 방사선 소스(18)의 작동은 방사선 소스(18)를 활성화 및 비활성화시킬 수 있고, 선택적으로 방사선 소스(18)에 의해 생성되는 방사선의 양도 제어할 수 있는 제어기(20)에 의해 제어될 수 있다.

[0117] 본 발명의 일부 실시형태에서, 시스템(10)은 롤러 또는 블레이드로서 제조될 수 있는 하나 또는 그 이상의 레벨링 장치(32)를 추가로 포함한다. 레벨링 장치(32)는 그 위에 연속층을 형성하기 전에 새로 형성된 층을 레벨링하는 역할을 한다. 일부 실시형태에서, 레벨링 장치(32)는 원추형 롤러의 형상을 가지며, 이의 대칭축(34)은 트

레이(12)의 표면에 대해 기울어지고, 이의 표면은 트레이의 표면에 평행하다. 이러한 실시형태는 시스템(10)의 측면도에 도시되어 있다(도 4b).

[0118] 원추형 롤러는 원뿔 또는 원뿔형 절두체(conical frustum)의 형상을 가질 수 있다.

[0119] 원추형 롤러의 개방각은 바람직하게는 그 축(34)을 따라 임의의 위치에서의 원뿔의 반경과 그 위치와 축(14) 사이의 거리 사이의 일정한 비로 선택된다. 이 실시형태는 롤러가 회전하는 동안, 롤러의 표면 상의 임의의 지점 p가 그 지점 p의 수직 아래 지점에서 트레이의 선 속도에 비례(예, 동일)하는 선 속도를 갖기 때문에, 롤러(32)가 층을 효율적으로 편평하게 한다. 일부 실시형태에서, 롤러는 높이 h, 축(14)으로부터 가장 가까운 거리에서 반경 R_1, 및 축(14)으로부터 가장 먼 거리에서의 반경 R_2을 갖는 원뿔형 절두체의 형상을 가지며, 파라미터 h, R_1 및 R_2는 $R_1/R_2 = (R-h)/h$의 관계를 충족하고, R은 축(14)으로부터 롤러의 가장 먼 거리이다 (예를 들어, R은 트레이(12)의 반경일 수 있다).

[0120] 레벨링 장치(32)의 작동은 선택적으로 및 바람직하게는 레벨링 장치(32)를 활성화 및 비활성화할 수 있고, 선택적으로 및 바람직하게는 수직 방향(축(14)에 평행한) 및/또는 방사상 방향(트레이(12)에 평행한)을 따라 그의 위치 또한 제어하여, 축(14)을 향하거나 축(14)으로부터 멀어지도록 제어하는 제어기(20)에 의해 제어될 수 있다.

[0121] 본 발명의 일부 실시형태에서, 프린팅 헤드(16)는 방사상 방향 *r*을 따라 트레이에 대해 왕복 운동하도록 구성된다. 이들 실시형태는 헤드(16)의 노즐 어레이(22)의 길이가 트레이(12) 상의 작업 영역(26)의 방사상 방향을 따른 너비보다 짧은 경우에 유용하다. 방사상 방향을 따른 헤드(16)의 운동은 선택적으로 및 바람직하게는 제어기(20)에 의해 제어된다.

[0122] 일부 실시형태는 상이한 분배 헤드로부터, 예를 들어, 상이한 경화성 물질을 포함하는 상이한 제형을 분배하여, 대상물을 제조하는 것을 고려한다. 이들 실시형태는 특히, 주어진 다수의 물질로부터 경화성 물질 또는 경화성 물질의 조합을 선택하고, 선택된 경화성 물질 및 그 특성의 원하는 조합을 특정하는 능력을 제공한다. 본 실시형태에 따르면, 층에서 각 경화성 물질 또는 경화성 물질의 조합의 증착의 공간적 위치가 특정되어, 상이한 물질 또는 상이한 물질의 조합에 의해 상이한 3 차원 공간적 위치를 효과적으로 점유하거나, 둘 또는 그 이상의 상이한 경화성 물질 또는 상이한 경화성 물질의 조합에 의해 실질적으로 동일한 3 차원 위치 또는 인접한 3 차원 위치를 효과적으로 점유하여, 증착 후, 층 내의 물질의 공간적 결합을 허용함으로써, 각 위치 또는 위치들에서 복합 물질을 형성할 수 있다.

[0123] 모든 증착 후 모델링 물질 제형의 조합 또는 혼합이 고려된다. 예를 들어, 특정 모델링 물질이 분배되면, 원래의 특성을 유지할 수 있다. 그러나, 그것이 동일하거나 가까운 위치에서 분배되는 다른 모델링 물질 제형 또는 다른 분배된 (경화성) 물질과 동시에 분배되면, 분배된 물질과 상이한 특성 또는 특성들을 갖는 복합 물질이 형성된다.

[0124] 따라서, 본 실시형태는 넓은 범위의 물질 조합의 증착을 가능하게 하고, 대상물의 각 부분을 특징화하기 위해 요구되는 특성에 따라, 대상물의 상이한 부분에서, 다수의 상이한 물질 조합으로 이루어질 수 있는 대상물의 제조를 가능하게 한다.

[0125] 본 실시형태에 적합한 AM 시스템의 원리 및 작동에 대한 더 상세한 설명은 미국 특허출원 공개 제 20100191360호 및 국제 특허출원 공개 WO2016/009426호에 개시되어 있으며, 그 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0126] 본 실시형태의 시스템(시스템(10) 및 시스템(110))은 선택적으로 및 바람직하게는 열 스크린이 보강되어, 분배 헤드 또는 프린팅 헤드의 회로를 헤드와 트레이 사이의 공간으로부터 열적으로 분리한다. 이 실시형태의 대표적인 개략도를 도 7에 도시한다. 도 7은 트레이와 헤드 사이의 선형 상대 운동에 대한 시스템을 도시하지만, 본 명세서에 기재된 세부 사항이 제공되는 경우, 당업자는 상대 운동이 회전하는 경우에 대해 도면을 조정하는 방법을 알 것이다(예를 들어, 트레이(360)를 트레이(12)로 교체하고, 프린팅 블록(128)을 프린팅 헤드(16), 방사선 소스(18) 및 레벨링 장치(32) 중 적어도 하나에 의해 교체). 명료한 설명을 위해, 공급 장치, 사용자 인터페이스 및 제어기와 같은 시스템의 몇몇 특징구조는 도 7에서 생략한다.

[0127] 트레이(360) 및 프린팅 블록(128)을 구비한 프린팅 챔버(700)를 도 7에 도시한다. 블록(128)은 제한없이 프린팅 헤드, 레벨링 장치 및 경화 장치를 포함하여 빌딩 재료를 분배하고 경화시키는데 사용되는 모든 부재를 나타낸다. 블록(128)의 전자 회로(예를 들어, 프린팅 헤드, 레벨링 장치 및/또는 경화 장치의 전자 회로)는 블록(128)의 상부에 위치되고, 도면부호 704로 집합적으로 나타낸다. 블록의 하부는 프린팅 헤드의 노즐(122), 레벨링

장치(326)의 기계 파트 및 경화 장치(324)의 출력부를 포함할 수 있다.

[0128] 열 스크린(702)는 챔버(700)의 상부(700a)와 하부(700b)를 구분하여, 전자 회로(704)를 포함하는 블록(128)의 상부는 열 스크린(702) 위에 위치하고, 블록(128)의 하부는 열 스크린(702) 아래에 위치한다. 이는 전자 회로(704)가 빌딩 재료를 분배하거나 그렇지 않으면 빌딩 재료과 상호 작용하는 블록(128)의 부품으로부터 열적으로 분리되도록 보장한다. 이 실시형태는 시스템이 사용되어 본 명세서에 기재된 제 1 모델링 제형 및/또는 제 2 모델링 제형을 분배하는 경우에 유용하고, 특히, 예를 들어 컬링 효과(curling effect)를 감소시키기 위해 제형에 열을 인가하는 경우에 유용하다.

[0129] 열 스크린(702)은 선택적으로 및 바람직하게는 접을 수 있고 확장 가능하며, 블록(128)의 운동 중에 블록(128)의 일측에서 동시에 접히고 블록(128)의 대향측에서 팽창하도록 위치된다. 예를 들어, 스크린(702)은 아코디언 폴딩 스크린 또는 텔레스코픽 스크린, 예를 들어, 점차 치수가 감소하는, 일련의 중첩되고 축방향으로 연동되는 중공 구조물의 동심 커플링과 같은 구조일 수 있다. 스크린(702)은 열 반사 물질로 제조되거나 코팅될 수있다.

[0130] 본 발명의 일부 실시형태에서, 시스템(110)(또는 시스템 (10))은 히팅 시스템(706)을 포함하고, 챔버(700)의 하부(700b), 특히, 프린팅 헤드와 트레이 사이의 공간을 가열한다. 히팅 시스템(706)은 하나 또는 그 이상의 방식으로 구현될 수 있다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 히팅 시스템(706)은 트레이(360)의 후면과 열 접촉하는 트레이 히터(708)를 포함하며, 열 전도에 의해 트레이의 전방 측 상에 분배된 모델링 물질에 열을 전달한다.

[0131] 트레이 히터(708)는 저항 필라멘트를 갖는 하나 또는 그 이상의 히팅 패널을 포함할 수 있다. 트레이 히터(708)가 사용될 때, 트레이(360)는 금속, 예를 들어, 알루미늄과 같은 열전도성 물질로 제조된다. 일반적으로, 필수적이지는 않지만, 이에 한정되는 것은 아니지만, 실리콘 캡슐화 등과 같은 캡슐화에 의해 코팅되거나 내장될 수 있다. 히팅 패널(들)은 바람직하게는 트레이(360)의 작업 영역의 전체 후면을 덮도록 배치된다. 히터(708)의 온도는 이에 한정되는 것은 아니지만, PID(proportional-integral-derivative) 제어기와 같은 온도 제어 회로(714)에 의해 제어될 수 있다. 온도 제어 회로(714)는 이에 한정되는 것은 아니지만, 히터(708)와 접촉되도록 배치된 열전대(thermocouple)와 같은 온도 센서(716)로부터 온도 데이터를 수신할 수 있고, 수신된 온도 데이터와 주 제어기(미도시, 도 3의 도면부호 152 및 도 4a의 도면부호 20 참조)로부터 수신된 제어 신호에 응답하여 저항 필라멘트 상의 전압을 제어할 수 있다.

[0132] 트레이 히터(708)의 일반적인 작동 파라미터는 이에 한정되는 것은 아니지만, 온도 범위는 40 ℃ 내지 100 ℃이고, 최대 플럭스는 약 1 W/㎠ 내지 약 2 W/㎠, 예를 들어, 약 1.5 W/㎠이며, 최대 인가 전압은 약 360 볼트 내지 약 400 볼트, 예를 들어, 약 380 볼트 또는 약 150 볼트 내지 약 230 볼트이다.

[0133] 본 발명의 일부 실시형태에서, 히팅 시스템(706)은 방사선 소스(718)를 포함하며, 방사선(예를 들어, 적외선 방사)에 의해 분배된 모델링 물질 제형(들)에 열을 전달한다. 복사 가열(radiative heat) 선택적으로 및 바람직하게는 트레이의 상부면으로부터 인가되어 트레이로부터 먼 분배된 물질을 가열하도록 한다. 예를 들어, 소스(718)는 블록(128) 상에 (예를 들어, 장치(324)와 함께) 장착되어, 트레이 위에서 왕복으로 운동할 수 있다. 방사선 소스(718)는 이에 한정되는 것은 아니지만, 소스(718) 상에 장착된 온도 센서(미도시)로부터 온도 데이터를 수신하고 주 제어기(미도시, 도 3의 도면부호 152 및 도 4a의 도면부호 20 참조)로부터 수신된 제어 신호에 응답하여 전압 펄스를 소스로 제공하는 (PID) 제어기와 같은 온도 제어 회로(720)에 의해 제어될 수 있다. 대안적으로, 개방 루프 제어가 사용될 수 있으며, 이 경우 온도 데이터에 기초하여 전압을 동적으로 제어하지 않으면서, 일정한 전압 레벨이 소스에 인가된다.

[0134] 적외선 소스(718)의 일반적인 작동 파라미터는 이에 한정되는 것은 아니지만, 온도 범위는 40 ℃ 내지 900 ℃이고, 파장 범위는 2 ㎛ 내지 10 ㎛이며, 최대 플럭스는 6 W/㎠ 내지 7 W/㎠, 예를 들어, 약 6.4 W/㎠이며, 전압은 150 볼트 내지 400 볼트, 예를 들어, 약 180 볼트이다. 도 8은 소스(718)에 인가되는 전압의 함수로서, 적외선 소스(718) 내부의 온도의 전형적인 선형 의존성을 도시하는 그래프이다.

[0135] 본 발명의 일부 실시형태에서, 히팅 시스템(706)은 챔버 히터(712)를 포함하며, 열 전도에 의해 트레이의 전방 측 상에 분배된 모델링 재료에 열을 전달한다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 히팅 시스템(706)은 블록(128)과 트레이(360) 사이의 공간 외부(예를 들어, 트레이 아래)에 배치된 송풍기 및/또는 팬(710)을 포함하여, 대류에 의해 분배된 모델링 물질에 열을 전달한다. 열 대류(예를 들면, 공기)는 일반적으로 블록 화살표로 표시된다. 챔버 히터(712)를 선택적으로 및 바람직하게는 송풍기 및/또는 팬(710)과 함께 사용하면, 프린팅된 대상물의 측벽 및 상부도 가열할 수 있기 때문에 유리하다. 바람직하게는, 챔버 히터(712)는 빌딩 재료의 분배가 시작되기 전(예를 들어, 10 분 내지 60 분 전에)에 활성화된다.

[0136] 히팅 챔버(712) 및/또는 송풍기 및/또는 팬(710)은 이에 한정되는 것은 아니지만, 블록(128)과 트레이(360) 사이의 공간에 장착된 온도 센서(724)로부터 온도 데이터를 수신하고 주 제어기(미도시, 도 3의 도면부호 152 및 도 4a의 도면부호 20 참조)로부터 수신된 제어 신호에 응답하여 히팅 챔버(712)의 온도 및/또는 송풍기 및/또는 팬(710)의 팬 속도를 제어하는 (PID) 제어기와 같은 온도 제어 회로(722)에 의해 제어되거나 제어될 수 있다. 히터(712)의 최대 온도는 이에 한정되는 것은 아니지만, 600 ℃ 내지 700 ℃, 예를 들어, 약 650 ℃이며, 송풍기 또는 팬(710)에 의해 생성되는 최대 공기 흐름은 이에 한정되는 것은 아니지만, 250 l/min 내지 350 l/min, 예를 들어, 약 300 l/min이다.

[0137] 바람직하게는, 히팅 시스템(706)은 둘 또는 그 이상의 전술한 부품을 포함하여, 시스템(706)이 열 전도, 열 대류 및 방사선으로 구성된 그룹으로부터 선택된 둘 또는 그 이상의 메커니즘에 의해 열을 전달할 수 있도록 한다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 제어기(미도시, 도 3의 도면부호 152 및 도 4a의 도면부호 20 참조)는 사용자 인터페이스로부터 히팅 모드를 수신하고, 수신된 모드에 따라 히팅 시스템을 작동시킨다. 이러한 모드는 소정의 히팅 모드 리스트로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 하나의 히팅 모드에서, 트레이 히터, 적외선 방사, 챔버 히터 및 송풍기 또는 팬이 작동된다. 다른 히팅 모드에서는, 트레이 히터, 적외선 및 챔버 히터가 작동하지만, 송풍기 또는 팬은 작동되지 않는다. 다른 히팅 모드에서는, 트레이 히터와 적외선이 작동하지만, 챔버 히터와 송풍기 또는 팬이 작동되지 않는다. 다른 히팅 모드에서는, 트레이 히터, 적외선 방사 및 송풍기 또는 팬이 작동되지만 챔버 히터가 작동되지 않는다. 다른 히팅 모드에서는, 트레이 히터 및 챔버 히터가 작동되지만 적외선 방사 및 송풍기 또는 팬이 작동되지 않는다. 다른 히팅 모드에서는 트레이 히터, 챔버 히터가 작동되고 송풍기 또는 팬이 작동되지만 적외선 방사가 작동되지 않는다. 반드시 필요한 것은 아니지만, 일반적으로 사용자 인터페이스는 이 모드 리스트를 사용자에게 표시하고, 사용자가 원하는 모드를 선택할 수 있도록 한다.

[0138] 잉크젯 프린팅이 널리 시행되고 있으며, 전 세계에 걸쳐 임의 성형 구조물을 제작하기 위한 일반적인 절차가 되어 왔지만, 특정한 작동상의 제한이 없는 것은 아니다. 예를 들어, 현재 이용 가능한 모델링 물질로부터 얻을 수 있는 열-기계적 특성의 범위는 특히, UV 중합과 관련되고 저 분자량 원료(예를 들어, 모노머 및 올리고머)로 형성된 모델링 재료에 대해서는 불충분할 수 있으며, 특히 원료가 라디칼 메카니즘, 예를 들어 아크릴 작용기의 부가 반응에 의해 중합되는 경우에 그러하다.

[0139] 본 발명자들은 AM을 통해 제작된 다른 대상물과 비교하여, 개선된 열-기계적 성질을 갖는 적층(예를 들어, 중합체) 대상물 또는 구조물을 고안하였다.

[0140] 일반적으로, 본 발명의 다양한 실시형태에 따른 구조물은 둘 또는 그 이상의 모델링 제형(예를 들어, UV- 중합성 또는 UV- 경화성 모델링 제형)로 이루어진 적층 쉘 구조이다. 이 구조물은 일반적으로 하나 또는 그 이상의 적층된 쉘로 적어도 일부가 코팅된 적층 코어를 포함하여, 코어의 적어도 하나의 층이 쉘의 적어도 하나의 층과 동일한 평면으로 결합한다. 구조물의 표면에 수직으로 측정한 각각의 쉘 두께는 반드시 필요한 것은 아니지만, 일반적으로 적어도 10 ㎛이다. 본 발명의 다양한 실시형태에서, 코어와 쉘은 열-기계적 성질이 서로 상이하다. 이는 상이한 모델링 제형 또는 모델링 제형의 상이한 조합으로부터 코어 및 쉘을 제작함으로써, 용이하게 달성된다. 코어 및 쉘의 열-기계적 특성은 본 명세서에서 각각 "코어 열-기계적 특성" 및 "쉘 열-기계적 특성"으로 지칭된다.

[0141] 본 발명의 일부 실시형태에 따른 구조물의 대표적이고 비-제한적인 예시를 도 9a 내지 도 9d에 도시한다.

[0142] 도 9a는 구조물(60)의 개략적인 사시도이며, 도 9b는 도 9a의 라인 A-A를 따른 구조물(60)의 단면도이다. 명확한 설명을 위하여, 데카르트 좌표계도 도시된다.

[0143] 구조물(60)은 z 방향을 따라 적층된 복수의 층(62)을 포함한다. 구조물(60)은 일반적으로, 예를 들어 시스템(10)을 사용하는 AM 기술에 의해 제작되며, 이에 의해, 층들은 순차적인 방식으로 형성된다. 따라서, z 방향은 본 명세서에서 구조물의 "빌딩 방향(building direction)"이라고도 한다. 따라서, 층(62)은 빌딩 방향에 수직한다. 구조물(60)이 원통형으로 도시되어 있지만, 본 실시형태의 구조물은 임의의 형상을 가질 수 있기 때문에, 반드시 원통형일 필요는 없다.

[0144] 구조물(60)의 쉘 및 코어는 각각 도면부호 64 및 66으로 도시한다. 도시된 바와 같이, 코어(66)의 층과 쉘(64)의 층은 동일 평면 상에 있다. AM 기술이 쉘(64) 및 코어(66)의 동시 제조를 가능하게 하여, 특정하게 형성된 층을 위해, 층의 내부 부분이 코어 층을 구성하고, 층 또는 그 일부의 주변부가 쉘 층을 구성한다.

[0145] 쉘(64)에 기여하는 층의 주변 섹션은 본 명세서에서 층의 "엔벨로프 영역"으로 지칭된다. 도 9a 및 도 9b의 비-제한적인 예시에서, 각 층(62)은 엔벨로프 영역을 갖는다. 즉, 도 9a 및 도 9b의 각 층은 코어 및 쉘 모두에 기

여한다. 그러나, 일부 응용 분야에서, 코어가 일부 영역에서 환경에 노출되도록 하는 것이 바람직할 수 있기 때문에, 이것이 반드시 필요한 것은 아니다. 이러한 응용 분야의 경우, 층의 적어도 일부는 엔벨로프 영역을 포함하지 않는다. 이러한 구성의 대표적인 예시를 도 9c의 단면도로 도시하며, 도 9c는 코어에 기여하지만, 쉘에는 기여하지 않는 일부 층(68)을 나타내고, 코어와 쉘 모두에 기여하는 일부 층(70)을 나타낸다. 일부 실시형태에서, 하나 또는 그 이상의 층은 코어의 열-기계적 특성을 갖는 영역을 포함하지 않고, 쉘의 열-기계적 특성을 갖는 영역만을 포함한다. 이들 실시형태는 구조물이 하나 또는 그 이상의 얇은 부분을 갖는 경우에 특히 유용하며, 구조물의 그러한 부분을 형성하는 층은 바람직하게는 코어 영역을 포함하지 않는다. 그러한 구조물의 대표적인 예시를 후술하는 도 11에 도시한다. 또한, 하나 또는 그 이상의 층이 쉘 열-기계적 특성을 갖는 영역을 포함하지 않고, 코어 열-기계적 특성을 갖는 영역만을 포함하는 실시형태가 고려된다.

[0146] 쉘은 선택적으로 및 바람직하게는 z 방향에 대해 위로 및/또는 아래로부터 구조물(60)을 또한 커버한다. 이들 실시형태에서, 구조물(60)의 최상부 대부분 및/또는 최하부 대부분의 일부 층은 코어(66)와 상이한 적어도 하나의 물질 특성을 갖는다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시형태에서, 구조물(60)의 최상부 대부분 및/또는 최하부 대부분은 쉘(64)과 동일한 물질 특성을 갖는다. 이 실시형태의 대표적인 예시를 도 9d에 도시한다. 구조물(60)의 상부/하부 쉘은 측면 쉘보다 얇을 수 있으며(예를 들어, 2 배 더 얇을 수 있음), 상부 쉘 또는 하부 쉘이 구조물의 위 또는 아래의 층을 포함하면, 따라서, 대상물을 형성하는 층에 대해 요구되는 두께와 동일한 두께를 갖는다.

[0147] 본 발명의 일부 실시형태에 적합한 층(62)의 대표적인 예시를 도 9e에 도시한다. 도 9e의 개략도는 한정적인 것으로 고려되지 않으며, 층(62)은 코어 영역 (902), 적어도 부분적으로, 보다 바람직하게는 완전히 코어 영역(902)을 둘러싸는 내측 엔벨로프 영역(904) 및 적어도 부분적으로, 보다 바람직하게는 완전히 내측 엔벨로프 영역(904)을 둘러싸는 외측 엔벨로프 영역(906)을 구비한다. 반드시 필수적인 것은 아니지만 바람직하게는, 외측 엔벨로프 영역(906)은 층(62)의 최외측 영역이다.

[0148] 코어 영역(902)은 바람직하게는 적어도 2 개의 모델링 제형의 조합을 포함한다. 이 조합은 선택적으로 및 바람직하게는 복셀 방식으로 구현되며, 영역(902)을 형성하는 일부 복셀은 모델링 물질 제형 중 하나로 제조되고, 다른 복셀은 모델링 물질 제형 중 다른 하나로 제조된다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시형태에서, 코어 영역(902)은 후술되는 바와 같이, 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형 사이의 복셀 결합으로 제조된다. 복셀 결합은 제 1 제형에 의해 점유된 복셀은 이에 한정되는 것은 아니지만, 무작위 분포와 같은 제 2 제형에 의해 점유된 복셀 내에서 인터레이스되는 임의의 분포에 따라 이루어질 수 있다.

[0149] 제 1 모델링 제형에 의해 점유되는 영역(902) 내의 복셀의 수와 제 2 모델링 제형에 의해 점유되는 영역(902) 내의 복셀의 수 사이의 비율은 선택적으로 약 0.25 내지 약 0.45, 약 0.25 내지 약 0.4 또는 약 0.3 내지 약 0.4, 예를 들어, 약 0.33이다. 다른 비율들, 예를 들어, 제 1 모델링 제형에 의해 점유된 영역(902) 내의 복셀의 수가 제 2 모델링에 의해 점유되는 영역 (902) 내의 복셀의 수와 동일하거나 큰 비율(예를 들면, 1.5 배 크거나, 2 배 크거나, 2.5 배 크거나 또는 3 배 크거나) 또한 일부 실시형태에서 고려된다. 본 발명의 임의의 실시형태에서, 전술한 비율을 포함하는 임의의 실시형태를 포함하고, 영역(902)은 선택적으로 및 바람직하게는 본 명세서에서 설명된 제 1 제형 및 제 2 제형 이외의 임의의 물질을 포함하지 않는다.

[0150] 제 1 모델링 물질 제형과 제 2 모델링 물질 제형 사이의 비율과 관련된 추가 실시형태가 하기에 제공된다.

[0151] 내측 엔벨로프 영역(904)은 바람직하게는 단일 모델링 제형, 예를 들어, 후술하는 제 1 모델링 제형으로 제조된다. 외측 엔벨로프 영역(906)은 바람직하게는 단일 모델링 제형, 예를 들어, 후술하는 제 2 모델링 제형으로 제조된다.

[0152] 층(62)의 평면내 및 구조물(60)의 표면에 수직으로 측정된 영역(904)의 두께는 바람직하게는 약 0.1 ㎜ 내지 약 4 ㎜, 약 0.1 ㎜ 내지 약 3.5 ㎜, 약 0.1 ㎜ 내지 약 3 ㎜, 약 0.1 ㎜ 내지 약 2.5 ㎜, 약 0.1 ㎜ 내지 약 2 ㎜, 약 0.2 ㎜ 내지 약 1.5 ㎜, 약 0.3 ㎜ 내지 약 1.5 ㎜, 약 0.4 ㎜ 내지 약 1.5 ㎜, 약 0.4 ㎜ 내지 약 1.4 ㎜, 약 0.4 ㎜ 내지 약 1.3 ㎜, 약 0.4 ㎜ 내지 약 1.2 ㎜ 또는 약 0.4 ㎜ 내지 약 1.1 ㎜이다. 층(62)의 평면내 및 구조물(60)의 표면에 수직으로 측정된 영역(906)의 두께는 바람직하게는 약 150 마이크론 내지 약 600 마이크론, 약 150 미크론 내지 약 550 미크론, 약 150 마이크론 내지 약 500 마이크론, 약 150 마이크론 내지 약 450 마이크론 또는 약 150 마이크론 내지 약 400 복셀 결합으로 제조된다. 이에 한정되는 것은 아니지만, 일반적으로 영역(908)은 모델링 제형화 영역(904)(상기 예시에서 제 1 모델링 제형) 및 모델링 제형화 영역(906)(상기 예t시에서 제 2 모델링 제형)을 포함하는 복셀 결합으로 제조된다. 본 발명의 발명자들은 영역(908)이 영역(906)을 영역(904)에 결합시키는 스티칭 영역(stitching region)으로서의 역할을 하는 것을 발견하였다.

[0153] 제 1 모델링 제형에 의해 점유되는 영역(908) 내의 복셀의 수와 제 2 모델링 제형에 의해 점유되는 영역(902) 내의 복셀의 수 사이의 비율은 바람직하게는 약 0.9 내지 약 1.1, 예를 들면 약 1이다. 이러한 비율을 포함하는 임의의 실시형태를 포함하는 본 발명의 실시형태에서, 영역(908)은 선택적으로 및 바람직하게는 본 명세서에 기재된 제 1 제형 및 제 2 제형 이외의 임의의 물질을 포함하지 않는다. 층(62)의 평면내 및 구조물(60)의 표면에 수직으로 측정된 영역(908)의 두께는 바람직하게는 영역(904)의 두께보다 작고, 또한 영역(906)의 두께보다 작다. 예를 들어, 영역(908)의 두께가 약 70 마이크론 내지 약 100 마이크론, 약 75 마이크론 내지 약 95 마이크론 또는 약 80 마이크론 내지 약 90 마이크론일 수 있다.

[0154] 일부 실시형태에서, 하나 또는 그 이상의 층은 코어 영역을 포함하지 않고, 엔벨로프 영역만을 포함한다. 이들 실시형태는 구조물이 하나 또는 그 이상의 얇은 부분을 갖는 경우에 특히 유용하며, 구조물의 부분을 형성하는 층은 바람직하게는 코어 영역을 포함하지 않는다. 그러한 구조물의 대표적인 예시를 도 11에 도시한다. 도 11에서, 점선 원으로 표시된 영역에는 코어(902)가 존재하지 않는다.

[0155] 도 9f는 본 발명의 실시형태에서 구조물(60)의 개략적인 사시도이며, 구조물(60)의 층(62) 중 적어도 일부는 코어 영역(902), 엔벨로프 영역(904, 906) 및 선택적으로 영역(904, 906) 사이의 추가 엔벨로프 영역(908)을 포함한다. 이러한 실시형태에서, 구조물(60)은 선택적으로 및 바람직하게는 하부 섹션(910) 및/또는 상부 섹션(920)을 포함하고, 각각은 선택적으로 및 바람직하게는 복수의 층을 포함한다.

[0156] 섹션(910, 920)의 층은 상부 섹션(920)의 최상층(922) 중 하나 또는 그 이상과 하부 섹션(910)의 최하층(912) 중 하나 또는 그 이상이 전술한 엔벨로프 영역(906)에서 동일한 제형으로 제조되도록 배열될 수 있다. 대안적으로, 또는 보다 바람직하게는, 섹션(910, 920)의 층은 상부 섹션(920)의 최하층(924) 중 하나 또는 그 이상과 하부 섹션(910)의 최상층(914) 중 하나 또는 그 이상이 전술한 엔벨로프 영역(906)에서 동일한 제형으로 제조되도록 배열될 수 있다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 하부 섹션(910) 및 상부 섹션(920) 중 적어도 하나는 전술한 영역(908)과 동일한 또는 유사한 조합의 제형으로 제조된 하나 또는 그 이상의 중간층 (각각 도면부호 918, 928로 나타냄)을 포함한다.

[0157] 명확한 설명을 위해, 도 9f는 층(912, 914, 918, 922, 924 및 928)의 각각에 대한 단일 층을 도시하지만, 일부 응용 분야에 있어서, 이들 층 중 적어도 하나는 층들의 스택으로서 구현되므로, 이러한 경우가 반드시 필요한 것은 아니다. 각각의 스택 내의 층의 수는 바람직하게는 스택의 성형 방향(본 예시에서 z 방향)을 따른 두께가 각각의 엔벨로프 영역의 두께와 근사하게 같도록 선택된다. 구체적으로, 스택(912, 922)의 층의 수는 바람직하게는 성형 방향을 따른 이들 스택의 전체 두께가 층(62)의 평면내 및 구조물(60)의 표면에 수직하게 측정된, 외측 엔벨로프 영역(906)의 두께와 거의 동일(예를 들어, 10 % 이내)하도록 선택된다. 스택(914, 924)의 층의 수는 바람직하게는 성형 방향을 따른 이들 스택의 전체 두께가, 층(62)의 평면내 및 구조물(60)의 표면에 수직하게 측정된, 내측 엔벨로프 영역(904)의 두께와 거의 동일(예를 들어, 10 % 이내)하도록 선택된다. 스택(918, 928)의 층의 수는 바람직하게는 성형 방향을 따른 이들 스택의 전체 두께가, 층(62)의 평면내 및 구조물(60)의 표면에 수직하게 측정된, 추가 엔벨로프 영역(908)의 두께와 거의 동일(예를 들어, 10 % 이내)하도록 선택된다.

[0158] 따라서, 본 실시형태는 3 차원 대상물의 층별 제조 방법을 제공하며, 층의 적어도 몇 개(예를 들어, 적어도 2 개 또는 적어도 3 개 또는 적어도 10 개 또는 적어도 20 개 또는 적어도 40 개 또는 적어도 80 개) 또는 모든 층에 대해, 둘 또는 그 이상의 모델링 제형을 포함하는 빌딩 재료가 선택적으로 및 바람직하게는 시스템(10) 또는 시스템(110)을 사용하여 분배된다. 각각의 실시형태 중 임의의 것에 기재된 바와 같이, 본 실시형태에 따른 빌딩 재료는 적어도 제 1 모델링 물질 제형 및 제 2 모델링 물질 제형을 포함하고, 이들이 분배되며, 제 1 모델링 물질 제형 및 제 2 모델링 물질 제형 모두를 사용하여, 코어 영역을 형성하고, 제 2 모델링 물질 제형을 사용하지는 않으나, 제 1 모델링 물질 제형을 사용하여, 코어 영역을 적어도 부분적으로 둘러싸는 내측 엔벨로프 영역을 형성하며, 제 1 모델링 물질 제형을 사용하지는 않으나, 제 2 모델링 물질 제형을 사용하여, 내측 엔벨로프 영역을 적어도 부분적으로 둘러싸는 외측 엔벨로프 영역을 형성한다. 각 모델링 제형은 바람직하게는 프린팅 헤드(예를 들어, 프린팅 헤드(16))의 복수의 노즐로부터 분사되어 분배된다. 이 분배는 선택적으로 및 바람직하게는 복셀 방식으로 수행된다.

[0159] 코어 영역은 선택적으로 및 바람직하게는 각각의 실시형태 중 임의의 것에 기재된 바와 같이, 제 1 모델링 제형뿐만 아니라 제 2 모델링 제형으로부터 형성된다. 이는 필수적이지는 않지만, 선택적으로 및 바람직하게는 제 1 모델링 제형의 복셀 및 제 2 모델링 제형의 복셀을 소정의 복셀 비율에 따라 코어 내에서 인터레이스함으로써 달성된다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 코어 영역에서의 제 1 모델링 제형의 양은 코어 영역의 총 중량의 25 %, 25 % 초과, 26 % 초과, 27 % 초과, 28 % 초과, 29 % 초과 또는 30 % 초과이다. 본 발명의

일부실시형태에서, 코어 영역에서의 제 1 모델링 제형의 중량과 코어 영역에서의 제 2 모델링 제형의 중량 사이의 비율은 약 0.1 내지 약 10, 약 0.2 내지 약 5, 약 0.2 내지 약 2, 약 0.2 내지 약 1, 약 0.2 내지 약 0.5, 약 1 내지 약 10, 약 2 내지 약 10, 또는 약 5 내지 약 10이다.

[0160] 일단 형성되면, 2 개의 모델링 제형을 포함하는 층은 바람직하게는 제형을 경화 조건(예를 들어, 경화 에너지)에 노출시켜, 제형을 경화한다. 이는 선택적으로 및 바람직하게는 경화 장치(324) 또는 방사선 소스(18)를 사용하여 실행된다. 대안적으로, 경화 조건은 환경 및/또는 화학 시약에 노출될 수 있다.

[0161] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에서, 빌딩 재료는 지지체 물질 제형을 추가로 포함한다.

[0162] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에서, 빌딩 재료 제형(미경화 성형재료)을 분배하는 단계는 경화 에너지의 적용시 지지체 물질 형성하는 지지체 물질 제형(들)을 분배하는 단계를 추가로 포함한다.

[0163] 지지체 물질 제형을 분배하는 단계는 일부 실시형태에서 모델링 물질을 형성하는 제 1 조성물 및 제 2 조성물(및 다른 조성물)을 분배하는데 사용되는 잉크젯 프린팅 헤드 이외의 잉크젯 프린팅 헤드에 의해 수행된다.

[0164] 일부 실시형태에서, 분배된 빌딩 재료를 경화 조건(예를 들어, 경화 에너지)에 노출시키는 단계는 지지체 물질 제형의 경화에 영향을 주는 경화 조건(예를 들어, 경화 에너지)을 인가하여 경화된 지지체 물질을 수득하는 단계를 포함한다.

[0165] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에서, 분배된 빌딩 재료가 경화되면, 상기 방법은 경화된 지지체 물질을 제거하는 단계를 추가로 포함한다. 모델링 물질 및 지지체 물질을 형성하는 재료에 따라, 지지체 물질을 제거하는데 사용할 수 있는 임의의 방법이 사용될 수 있다. 이러한 방법은 예를 들어, 경화된 지지체 물질을 기계적으로 제거하거나 및/또는 경화된 지지체 물질을 용해가능한 용액(예를 들어, 알칼리성 수용액)과 접촉시킴으로써, 경화된 지지체 물질을 화학적으로 제거하는 방법을 포함한다.

[0166] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "경화(curing)"는 제형이 경화되거나 응고되는 공정을 의미하며, 본 명세서에서 "경화(hardening)"로도 지칭된다. 이 용어는 모노머(들) 및/또는 올리고머(들)의 중합 및/또는 고분자 사슬(경화 이전에 존재하는 중합체 또는 모노머 또는 올리고머의 중합에서 형성된 중합체 물질 중 하나)의 교차결합을 포함한다. 이 용어는 대안적으로 중합 및/또는 가교 결합을 포함하지 않는 제형의 응고를 포함한다.

[0167] 경화 반응의 생성물은 일반적으로 중합체 물질이고, 일부 경우에는 가교 결합된 중합체 물질이다. 본 명세서에서 사용되는 이 용어는 부분 경화, 예를 들어 제형의 적어도 20 %, 적어도 30 %, 적어도 40 %, 적어도 50 %, 적어도 60 % 또는 적어도 70 %의 경화 뿐만 아니라 100 %의 경화도 포함한다.

[0168] "경화 에너지"는 전형적으로 본 명세서에 기재된 바와 같이 방사선의 적용 또는 열의 적용을 포함한다.

[0169] 전자기 방사선에 노출시 경화되는 경화성 재료 또는 제형은 본 명세서에서 상호 교환적으로 "광중합성" 또는 "광활성화성" 또는 "광경화성"으로 지칭된다.

[0170] UV 방사선에 노출시 경화되는 경화성 재료 또는 제형은 본 명세서에서 상호 교환 적으로 "UV-경화성" 또는 "UV-중합성"으로 지칭된다.

[0171] 경화 에너지가 열을 포함 할 때, 경화는 본 명세서 및 당업계에서 "열 경화"로도 지칭되며, 열 에너지의 적용을 포함한다. 열 에너지의 인가는, 예를 들어, 본 명세서에 기재된 바와 같이, 층들이 분배되는 수용 매체 또는 수용 매체를 호스팅하는 챔버를 가열함으로써 달성될 수 있다. 일부 실시형태에서, 가열은 저항성 히터를 사용하여 수행된다.

[0172] 일부 실시형태에서, 가열은 열-유도 방사선을 분배된 층에 조사함으로써 수행된다. 이러한 조사는 예를 들어, 증착된 층 위에 방사선을 방출하도록 작동되는 IR 램프 또는 Xenon 램프에 의해 수행될 수 있다.

[0173] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에서, 본 방법은 지지체 물질 제형이 빌딩 재료에 포함된다면, 경화된 지지체 물질을 제거하기 전이나 후에, 경화되거나 응고된 모델링 물질을 후-처리 조건에 노출시키는 단계를 포함한다. 후-처리 조건은 일반적으로 경화된 모델링 물질을 더욱 경화시키는 것을 목표로 한다. 일부 실시형태에서, 후-처리는 부분적으로 경화된 물질을 경화시켜, 완전히 경화된 물질을 수득한다.

[0174] 일부 실시형태에서, 후-처리는 본 명세서의 임의의 각 실시형태에 기재된 바와 같이 열 또는 방사선에 노출시킴으로써 수행된다. 일부 실시형태에서, 그 조건이 열일 때, 후-처리는 수 분(예를 들어, 10 분) 내지 수 시간(예를 들어, 1 시간 내지 24 시간) 범위의 시간동안 수행될 수 있다.

[0175] 후-처리 조건은 본 명세서에서 후 경화처리(post curing)의 후 경화처리(post hardening)로도 지칭된다.

[0176] 본 발명의 일부 실시형태에서, 층이 형성되고, 경화되면, 층은 후-경화처리된다. 바람직하게는, 후 경화처리는 열처리이고, 보다 바람직하게는 가열이다. 바람직한 실시형태에서, 후 경화처리는 적어도 1 시간의 기간 동안 적어도 120 ℃의 온도를 유지하는 것을 포함한다.

[0177] 본 명세서에서 용어 "후-처리(post-treatment)"는 "후 경화처리(post-curing treatment)" 또는 간단히 "후 경화(post-curing)" 또는 "후 경화 처리(post-hardening treatment)"로도 불린다.

[0178] 본 발명의 일부 실시형태에서, 제형이 분배되는 동안 및/또는 경화 에너지에 노출되는 동안, 층은 열에 노출된다. 이는 히팅 시스템(706)을 사용하여 실행될 수있다. 가열은 바람직하게는 제 1 모델링 제형의 HDT 미만의 온도, 예를 들어, 제 1 제형의 HDT보다 적어도 10 ℃ 낮은 온도이다. 가열은 제 2 모델링 제형의 HDT 초과인 온도일 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 가열은 제 1 모델링 제형의 HDT 미만 (예를 들어, 적어도 10 ℃ 이하) 및 제 2 모델링 제형의 HDT 초과의 온도이다.

[0179] 층이 가열되는 일반적인 온도는 제한없이 적어도 40 ℃ 또는 약 40 ℃ 내지 약 60 ℃를 포함한다.

[0180] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에 따라, 각 모델링 물질 제형은 하나 또는 그 이상의 경화성 물질을 포함한다.

[0181] 본 명세서 전체에 걸쳐, "경화성 물질" 또는 "응고성 물질"은 본 명세서에 기재된 바와 같은 경화 조건(예를 들어, 경화 에너지)에 노출될 때, 응고되거나 경화되어, 본 명세서에 기재된 바와 같은 경화된 모델링 물질을 형성하는 화합물(예를 들어, 모노머 또는 올리고머 또는 중합체 화합물)이다. 경화성 물질은 일반적으로 적당한 에너지 소스에 노출시, 중합 및/또는 가교 결합을 일으키는 중합성 물질이다.

[0182] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에서, 경화성 물질은 본 명세서에 기재된 바와 같이, 방사선에 노출시, 중합되거나 가교 결합을 수행하는 광중합성 재료이고, 일부 실시형태에서, 경화성 물질은 본 명세서에 기재된 바와 같이, UV-가시광선에 노출시, 중합되거나 가교 결합을 수행하는 UV-경화성 재료이다.

[0183] 일부 실시형태에서, 본 명세서에서 기재된 경화성 물질은 광-유도 라디칼 중합에 의해 중합되는 중합성 재료이다.

[0184] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에서, 경화성 물질은 모노머, 올리고머 또는 단사슬 중합체일 수 있으며, 각각은 본 명세서 기재된 바와 같이 중합성이다.

[0185] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에서, 경화성 물질이 경화 에너지 (예를 들어, 방사선)에 노출되는 경우, 경화성 물질은 사슬 연신 및 가교 결합 중 임의의 하나 또는 이들의 조합에 의해 중합된다.

[0186] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에서, 경화성 물질은 중합 반응이 일어나는 경화 에너지에 노출될 때, 중합 반응시 중합체 모델링 물질을 형성할 수있는 모노머 또는 모노머의 혼합물이다. 이러한 경화성 물질은 본 명세서에서 모노머 경화성 물질로도 지칭된다.

[0187] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에서, 경화성 물질은 중합 반응이 일어나는 경화 에너지에 노출될 때, 중합 반응시 중합체 모델링 물질을 형성할 수있는 올리고머 또는 올리고머의 혼합물이다. 이러한 경화성 물질은 본 명세서에서 올리고머 경화성 물질로도 지칭된다.

[0188] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에서, 경화성 물질은 중합 반응이 일어나는 경화 에너지에 노출될 때, 중합 반응시 중합체 모델링 물질을 형성할 수있는 하나 또는 그 이상의 모노머 및 하나 또는 그 이상의 올리고머의 혼합물이다.

[0189] 본 명세서에 기재된 일부 임의의 실시형태에서, 경화성 물질은 모노머 및/또는 올리고머가 단관능성 경화성 물질 또는 다관능성 경화성 물질일 수 있다.

[0190] 본 명세서에서, 단관능성 경화성 물질은 경화 에너지(예를 들어, 방사선)에 노출될 때 중합될 수 있는 하나의 작용기를 포함한다.

[0191] 다관능성 경화성 물질은 경화 에너지에 노출될 때 중합될 수 있는 둘 또는 그 이상, 예를 들어 2, 3, 4 또는 그 이상의 작용기를 포함한다. 다관능성 경화성 물질은 예를 들어, 각각 중합될 수 있는 2, 3 또는 4 개의 기를 포함하는 2-관능, 3-관능, 4-관능 경화성 재료일 수 있다. 다관능성 경화성 재료에서 둘 또는 그 이상의 작용기는 일반적으로 연결 부위(moiety)에 의해 서로 연결된다. 연결 부위가 올리고머 부위이면, 다관능성 기는 올리고머

다관능성 경화성 물질이다.

[0192] 다관능성 경화성 물질은 전형적으로, 예를 들어, 단관능성 또는 다관능성 경화성 물질로 형성된 중합체 사슬의 교차 결합을 일으키므로, 가교 결합제로서 작용할 수 있다. 본 명세서에 기술된 경화성 제형(예를 들어, 제 1 모델링 제형 및/또는 제 2 모델링 제형)은 그러한 경화성 가교 결합제 또는 대안적으로 또는 추가로 비-경화성 가교 결합제를 포함할 수 있음을 알아야한다.

[0193] 일부 실시형태에서, 제 1 제형 및 제 2 제형 각각의 경화성 물질의 적어도 일부 또는 각각은 (메트)아크릴 물질이다.

[0194] 본 명세서 전체에서, 용어 "(메트)아크릴" 또는 "(메트)아크릴레이트" 및 이의 변형은 아크릴 및 메타크릴 물질 모두를 포함한다.

[0195] 아크릴 및 메타크릴 물질은 하나 또는 그 이상의 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드 및/또는 메타크릴아미드 기를 갖는 물질을 포함한다.

[0196] 경화성 물질 각각은 독립적으로 모노머, 올리고머 또는 중합체(예를 들어, 경화 될 때, 가교될 수 있음)일 수 있다.

[0197] 경화성 물질 각각은 독립적으로 단관능성 또는 다관능성 물질일 수 있다.

[0198] 본 명세서에 기술된 제 1 제형 및 제 2 제형에 포함된 경화성 물질은 경화될 때 각각의 물질에 의해 제공되는 특성에 의해 정의될 수 있다. 즉, 물질이 경화 에너지에 노출시, 즉 중합시 형성되는 물질의 특성에 의해 정의된다. 이러한 특성들 (예를 들어, Tg)은 전술된 경화성 물질들 중 임의의 것을 단독으로 경화시 형성된 중합성 물질이다.

[0199] 본 실시형태는 각각의 실시형태 중 임의의 실시형태에서 기술된 바와 같이, 대상물의 층을 형성하도록 분배되는 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형 각각에 대한 몇 가지 유형의 제형을 고려한다. 본 발명의 일부 실시형태에 따른 모델링 제형에 대한 보다 상세한 설명을 제공하기 전에, 그에 의해 제공되는 장점 및 잠재적 응용 분야에 주목한다.

[0200] 본 발명자들은 대상물을 제작하기 위하여 사용된 모델링 제형 중 어느 하나에 의해 그 특성이 유지되지 않는 경우에도, 개선된 열-기계적 특성을 갖는 빌딩 대상물을 제조할 수 있는 적층형 제조 AM 기술을 고안하였다. 예를 들어, 본 발명의 실시형태는 AM 구조물을 제공하고, 바람직하게는 높은 온도 저항 뿐만 아니라 높은 인성을 갖는 3 D 잉크젯 프린팅 기술을 통해 2 개의 모델링 제형을 분사함으로써 제조된 구조물을 제공한다. 본 발명의 실시형태는 또한 예를 들어 고 내열성 뿐만 아니라 낮은 컬링(curling)을 갖는 구조물을 제조할 수 있게 한다.

[0201] 따라서, 본 실시형태는 바람직하게는 AM, 보다 바람직하게는 3 D 잉크젯 프린팅 기술에 의해 제조되고, 적어도 100 ℃, 적어도 130 ℃ 또는 적어도 140 ℃의 HDT를 특징으로 하는 대상물을 제공한다. 본 실시형태는 바람직하게는 AM, 보다 바람직하게는 3D 잉크젯 프린팅 기술에 의해 제조되고, 적어도 100 J/m, 적어도 110 J/m 또는 적어도 120 J/m의 아이조드 노치 내충격성(Izod notch impact resistance)을 특징으로 하는 대상물을 제공할 수 있다. 본 실시형태는 바람직하게는 AM, 보다 바람직하게는 3D 잉크젯 프린팅 기술에 의해 제조되고, 4 mm 미만 또는 3 mm 미만의 컬링을 특징으로 하는 대상물을 제공할 수 있다.

[0202] 본 명세서에 기술된 임의의 방법과 시스템 및 그에 의해 형성된 대상물에서, 적어도 제 1 모델링 물질 제형 및 제 2 모델링 물질 제형이 이용된다.

[0203] 본 발명자들은 본 명세서에 기술된 바와 같은 임의의 각각의 실시형태에서, 특정한 특성을 갖는 제 1 모델링 물질 제형 및 제 2 모델링 물질 제형을 선택하고, 적층 구조물을 사용하여, 수득된 대상물의 적어도 원하는 강성 및 강도를 제공할 수 있다. 예를 들어, 코어 영역에서 제 1 제형의 함량을 증가시켜, HDT를 증가시키지 않고, 제조된 대상물의 강도 및 강성을 증가시킬 수 있다. 다른 예에서, 코어 영역에서 제 1 제형의 함량을 증가시키고 및/또는 (본 명세서에 정의된 바와 같이) 높은 Tg 합계를 특징으로 하는 제 1 모델링 제형을 선택하여, 코어 및 선택적으로 및 바람직하게는 제조된 대상물의 댐핑을 증가시킬 수 있다.

[0204] 본 발명자들은 대상물을 제작하기 위하여 사용된 모델링 제형 중 어느 하나에 의해 그 특성이 유지되지 않는 경우에도, 개선된 열-기계적 특성을 갖는 빌딩 대상물을 제조할 수 있는 적층형 제조 SFF 기술을 고안하였다. 예를 들어, 본 발명의 실시형태는 높은 온도 저항 뿐만 아니라 높은 인성을 갖는 구조물을 제작 가능하게 한다. 열경화성 물질(예를 들어, UV 경화성 물질)을 사용하는 SFF 분야에서는 높은 온도 저항을 갖는 모델링 물질이

상대적으로 부서지기 쉬운 반면에, 높은 인성을 갖는 모델링 물질은 상대적으로 낮은 온도 저항을 갖기 때문에, 공지된 임의의 모델링 물질은 이러한 특성을 유지하지 않는다. 또한, 본 발명의 실시형태는 예를 들어, 높은 온도 저항 뿐만 아니라 낮은 컬링을 갖는 구조물의 제작을 가능하게 한다. 또한, 본 발명의 실시형태는 엘라스토머 물질을 기본으로 하는 구조물의 제조를 허용한다. 예를 들어, 본 발명의 실시형태는 증가된 인열 저항(tear resistance)(TR)뿐만 아니라 비교적 빠른 복귀 시간을 갖는 엘라스토머 구조의 제작을 가능하게 한다.

[0205] 모델링 물질은 임의 형상 제작 장치의 특정 용기 또는 카트리지에 포함된 물질 또는 장치의 상이한 용기로부터 증착된 모델링 물질의 조합일 수 있다. 본 실시형태의 코어 및 쉘이 형성되는 모델링 물질은 그 자체로 전술한 하나 또는 그 이상의 실시형태에에 따라 원하는 열적 및 기계적 성질을 가질 수 있다. 그러나, 이는 반드시 그러한 것은 아니며, 본 발명의 발명자들은 물질의 조합으로부터 원하는 특성을 얻기 위한 기술을 고안했기 때문이다. 이러한 기술을 이제 설명한다.

[0206] 예를 들어, 원하는 HDT를 갖는 코어를 구비하는 것이 바람직하다고 가정한다. 추가로, 원하는 HDT 보다 큰 HDT를 갖는 제형 A로 표시된 시판용 모델링 물질 제형이 존재하고, 원하는 HDT 보다 적은 HDT를 갖는 제형 B로 표시된 또 다른 시판용 모델링 물질 제형이 존재한다고 가정한다. 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 코어는 이들 모델링 제형 모두로부터 형성되며, 구조물의 각 층에 대해, 제형 A 및 제형 B는 복셀 방식으로 층의 코어 영역 위에 인터레이스되어, 원하는 HDT에 의해 특징짓는 조합을 제공한다. 따라서, 제형을 구성하는 재료를 혼합하는 대신에, 층을 형성하는 혼합물을 미리 이용하여, 제형 A 및 제형 B는 층의 코어 영역을 넘어 서로 측 방향으로 변위되는 상이한 공간적 위치를 점유하여, 각 물질의 기초 변위 단위(elementary displacement unit)는 단일 복셀이다. 그러한 조합을 디지털 물질(DM)이라고 지칭한다. 디지털 물질의 대표적인 예시를 도 12에 도시한다. 도 12는 복셀 방식으로 층의 영역 위로 인터레이스된 모델링 제형 A 및 제형 B를 도시한다.

[0207] 대표적인 예시로서, 약 40 ℃의 HDT(경화시)로 특성화된 제형 A와 약 75 ℃의 HDT(경화시)로 특성화된 제형 B를 고려한다. 제형 A와 제형 B가 A : B = 3 : 1의 상대 표면 밀도 비율, 즉, 제형 B의 각 픽셀에 대해 제형 A의 3개 픽셀로, 증착되면, 약 50 ℃의 HDT에 의해 특성화된 DM을 수득할 수 있다. 물질의 소정의 표면 밀도 비율에 대해, 디지털 물질은 예를 들어 순서화되거나 또는 랜덤한 인터레이싱에 의해 형성될 수 있다. 또한, 인터레이스가 세미-랜덤, 예를 들어, 각각의 서브-영역이 랜덤한 인터레이스를 포함하는 서브-영역의 반복적인 패턴을 갖는 실시형태가 고려된다.

[0208] 전술한 실시형태에서 구조물의 코어를 위한 DM이 특히 강조되어 기술되었지만, 코어에 대한 보다 상세한 참조가 본 발명의 범위를 어떤 방식으로든 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 구체적으로, 임의의 코어 및 셸은 DM으로 형성할 수있다.

[0209] 본 발명의 일부 선택적 실시형태에서, x-y 평면(성형 방향 z에 대해 수직으로)에서 측정된 쉘의 두께는 성형 방향을 가로 질러 불균일하다. 즉, 구조물의 상이한 층은 선택적으로 상이한 폭의 엔벨로프 영역을 가질 수 있다. 예를 들어, x-y 평면에 평행한 방향을 따른 쉘의 두께는 선택적으로 그 방향을 따르는 각 층의 직경의 백분율로서 계산될 수 있으며, 이에 따라, 층의 크기에 의존하는 두께를 제조한다. 본 발명의 일부 선택적 실시형태에서, 쉘의 두께는 쉘의 외부 표면에 접하고 빌딩 방향에 수직인 방향을 가로 질러 불균일하다. 구조물의 층에 관하여, 이들 선택적인 실시형태는 각각의 층의 주변부를 따라 불균일한 너비를 갖는 엔벨로프 영역에 대응한다.

[0210] 본 발명의 일부 선택적 실시형태에서, 구조물의 쉘 또는 그 일부분은 그 자체로 엔벨로프 영역보다 많은 부분을 포함하는 쉘 구조물이다. 특히, 이러한 선택적 실시형태에서, 구조물은 적어도 하나의 중간 엔벨로프 영역에 의해 적어도 부분적으로 둘러싸인 내측 코어를 포함하며, 중간 엔벨로프(들)은 외측 엔벨로프 영역에 의해 둘러싸인다. 성형 방향에 수직으로 측정된 중간 엔벨로프 영역(들)의 두께는 선택적으로 및 바람직하게는 최외측 엔벨로프 영역의 두께보다 크다(예를 들어, 10 배 더 크다). 이들 실시형태에서, 중간 엔벨로프 영역(들)은 구조의 쉘로서 작용하며, 따라서, 추가적으로 상세하게 전술된 쉘의 성질을 갖는다. 최외측 엔벨로프는 선택적으로 또한 부하시 파단으로부터 중간 엔벨로프(들)를 보호하는 역할을 할 수 있다.

[0211] 본 발명자들은 중간 엔벨로프 영역과 최외측 엔벨로프의 최외측 계면에서의 불규칙성은 하중 하에서, 균열의 출현을 야기할 수 있으며, 그러한 균열은 쉘 및 가능하게는 코어로 전파됨을 확인하였다. 본 발명의 일부 선택적 실시형태에서, 최외측 엔벨로프는 보호 덮개를 제공하여, 중간 엔벨로프 영역과 최외측 엔벨로프 영역 사이의 계면에서의 외관 균열의 전파를 방지하거나 또는 감소시킨다. 최외측 엔벨로프는 선택적으로 최외측 엔벨로프-공기 계면에서 시작하는 균열을 분산시키는 기능을 할 수도 있다. 또한, 본 발명자들은 엔벨로프-엔벨로프 계면에서 균열의 출현을 방지하기 위한 최외측 엔벨로프의 능력은 엔벨로프-엔벨로프 재료의 모듈 비와 관련되지만,

엔벨로프-공기 계면에서의 균열 전파를 견디기 위한 최외측 엔벨로프의 능력은 최외측 엔벨로프의 인성과 관련된다. 따라서, 본 발명의 일부 선택적인 실시형태에 따라, 최외측 엔벨로프의 탄성 모듈러스를 ε1로 나타내고, 그 다음 외측 엔벨로프의 탄성 모듈러스를 ε2로 나타낼 때, ε2/ε1 비율은 약 1.3 내지 약 5이고, 최외측 엔벨로프의 충격 내성은 적어도 약 40 J/m, 적어도 약 50 J/m, 적어도 약 60 J/m, 또는 적어도 약 70 J/m, 예를 들어, 약 80 J/m 이상이다.

[0212] 전술한 선택적 기계적 특성 및 열적 특성 중 임의의 하나 또는 조합은 코어 및 쉘이 형성되는 모델링 재료의 특성 및 구성을 적절하게 선택하여 달성할 수 있다.

[0213] 본 발명의 일부 선택적 실시형태에서, 쉘은 코어보다 낮은 강성을 갖는다. 본 발명자들이 수행한 일부 실험에서, 개선된 열-기계적 특성은 2 개의 인접한 쉘 재료 사이 또는 쉘(코어를 덮는) 물질과 코어 물질 사이의 탄성 모듈러스 비율을 선택함으로써 수득할 수 있고, 그 탄성 모듈러스 비율은 약 1 내지 약 20임이 확인되었다. 일부 실시형태에서, 상기 비율은 약 1.3 내지 약 5이다.

[0214] 향상된 인성을 갖는 구조물을 제작하는 것이 요구되는 경우, 가장 낮은 모듈러스를 갖는 물질은 선택적으로 외측 쉘 물질로서 사용되며, 높은 모듈러스를 갖는 재료는 선택적으로 내측 쉘 또는 코어 물질로서 사용된다.

[0215] 향상된 내열성 및 컬링에 대한 기여도가 감소된 구조물을 제작하는 것이 요구되는 경우, 높은 모듈러스를 갖는 물질은 선택적으로 쉘로서 사용되며, 낮은 모듈러스를 갖는 물질은 선택적으로 코어로서 사용된다. 추가 최외측 쉘이 추가된 선택적 실시형태가 또한 고려되며, 그러한 구조물은 코어, 중간 쉘 및 최외측 쉘을 포함하며, 낮은 컬링, 높은 온도 저항 및 높은 인성을 각각 갖는 것을 특징으로 한다.

[0216] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 제 1 모델링 물질 제형 및 제 2 모델링 물질 제형은 경화시 적어도 하나의 열-기계적 특성에 의해 서로 상이하도록 선택된다. 각각의 실시형태 중 임의의 실시형태에서 본 명세서에 기술된 적층 구조물 내에서 경화시 하나 또는 그 이상의 열-기계적 특성에 의해 서로 상이한 모델링 물질 제형 조합을 사용하여, 제어 가능한 방식으로 바람직한 특성을 특징으로 하는 최종 대상물을 얻을 수 있다.

[0217] 제 1 모델링 제형 및 제 2 모델링 제형은 본 명세서에서 기술된 바와 같이 열 변형 온도(HDT), 아이조드 내충격성, Tg 합계 및 탄성 모듈러스 또는 다른 인장 특성 중 적어도 하나에 의해 서로 상이할 수 있다.

[0218] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, HDT는 일부 특정 온도에서 소정의 하중 하에서 각각의 제형 또는 제형의 조합이 변형되는 온도를 지칭한다. 제형 또는 제형의 조합의 HDT를 결정하기 위한 적합한 시험 절차는 ASTM D-648 시리즈, 특히 ASTM D-648-06 및 ASTM D-648-07 방법이다. 본 발명의 다양한 실시형태에서, 구조물의 코어 및 쉘은 ASTM D-648-06 방법에 의해 측정된 HDT가 상이할 뿐만 아니라 ASTM D-648-07 방법에 의해 측정된 HDT도 상이하다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 구조물의 코어 및 쉘은 ASTM D-648 시리즈의 임의의 방법에 의해 측정된 HDT가 상이하다. 본 명세서의 실시예의 대부분에서, 0.45 MPa의 압력에서 HDT가 사용되었다.

[0219] 본 명세서에서 사용되는 용어 "아이조드 내충격성"은 각각의 제형 또는 제형의 조합에 인가되는 충격력 이후의 단위 두께 당 에너지 손실을 의미한다. 제형 또는 제형의 조합의 아이조드 내충격성을 결정하기 위한 적합한 시험 절차는 ASTM D-256 시리즈, 특히 ASTM D-256-06 시리즈이다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 구조물의 코어 및 쉘은 ASTM D-256-06 시리즈의 임의의 방법에 의해 측정된 아이조드 내충격성 값이 상이하다. 표준 ASTM 방법에서는 노치를 기계 가공해야 한다. 그러나 대부분의 경우, 이 절차에서 쉘이 절단되고, 코어가 노치 끝에 노출된다. 따라서, 본 표준 방법은 본 발명의 일부 실시형태에 따라 형성된 구조물의 내충격성을 평가하기에 바람직하지 않다. 내충격성을 결정하기 위한 바람직한 방법을 이제 설명한다. 이 절차는 AM이 3 차원 프린팅을 포함하는 경우에 특히 유용하다.

[0220] 제 1 절차에 따르면, 시험편은 쉘 제형 또는 제형의 조합으로 제조된 직사각형 패치로 프린팅된다. 패치의 치수는 노치 준비 후 (표준 ASTM 절차에서 요구되는 바와 같이) 쉘 제형 또는 제형의 조합의 0.25㎜ 층이 완전하게 남아있는 방식으로 계산된다.

[0221] 제 2 절차에 따르면, 시험편을 프린팅한 후에 노치를 절단하는 대신 시험편에 노치로 프린팅한다. 트레이 상의 시험편의 방향은 예를 들어 Z-Y 평면(본 명세서에서 "배향 F"라고 지칭함)에서 수직이다.

[0222] 본 명세서에 기술된 인장 특성 (예를 들어, 탄성 모듈러스, 파단시 신장, 복원)은 ASTM 국제 표준(예, ASTM D638)에 따라 결정된다. 인장 시험은 물질의 인장 응력(원래 길이의 백분율로서, 인장 응력으로 인한 길이 증가)의 함수로 시험된 물질에 인가되는 인장 응력의 양을 특성화한다.

[0223] 본 명세서 전체에서, 용어 "탄성 모듈러스"는 인장 응력의 인가에 대한 재료의 응답에 의해 결정되는 영 모듈러

스(Young's modulus)를 의미한다.

[0224] 탄성 모듈러스는 응력과 변형의 범위에 따른 변형률의 함수로서 응력의 구배로 결정되며, 응력은 변형률의 선형 함수이다(예를 들어, 응력과 변형률이 0 부터 탄성 비례 한도까지, 선택적으로 응력 0 부터 파괴시 연신율의 50 % 이하의 응력까지).

[0225] 본 명세서 및 당업계에서 파단 연신율(elongation at break)(εR)로 지칭되는 파괴 연신율(elongation at failure)은 시험 재료의 파단이 발생(예를 들어, 파열 또는 네킹)하기 전(최대 인장 강도와 동일한 인장 응력의 인가시)에 발생할 수 있는 최대 변형률(연신율)로서 결정된다.

[0226] 복원(recovery)은 재료(예를 들어, 탄성 층)가 파괴시의 연신율과 거의 같은 이전의 변형률을 겪은 후에, 이전의 변형률에 대한 길이 감소의 비율로서, 시험된 재료에 인장 응력을 풀어서 결정한다(선택적으로 파괴시 연신율의 약 90 %, 선택적으로 파괴시 연신율의 약 95 %, 선택적으로 파괴시 연신율의 약 98 %, 선택적으로 파괴시 연신율의 약 99 %이며, 여기서 파괴시 연신율은 동등한 샘플을 사용하여 결정할 수 있음). 그래서, 예를 들어, 200 %로 파괴시 연신율이 연장되고, 인장 응력의 방출시 원래 길이에 비하여 20 %의 변형율로 특징되는 물질은 90 %(즉, 200 % - 20 % 를 200 %로 나눈 값)의 복원률을 갖는 것으로서 특징지어질 것이다.

[0227] 본 명세서에서, "Tg"는 E "곡선의 국부적 최대 값의 위치로서 정의되는 유리 전이 온도를 나타내며, 여기서, "E"는 온도의 함수로서 물질의 손실 계수이다. 대체로, Tg 온도를 포함하는 온도 범위 내에서 온도가 상승함에 따라, 재료, 특히 중합체 물질의 상태는 유리 상태에서 고무 상태로 점진적으로 변한다.

[0228] 본 명세서에서, "Tg 범위"는 상기 정의된 Tg 온도에서, "E" 값이 그의 값의 적어도 절반(예를 들어, 그 값까지 될 수 있음)이 되는 온도 범위이다.

[0229] 임의의 특정 이론에 한정되는 것은 아니지만, 중합체 물질의 상태는 상기 정의된 Tg 범위 내에서 유리 상태로부터 고무 상태로 점진적으로 변하는 것으로 가정된다. Tg 범위의 최저 온도는 본 명세서에서 Tg(low)로 지칭하고, Tg 범위의 최고 온도는 본 명세서에서 Tg(high)로 지칭한다.

[0230] 본 명세서에 기재된 임의의 실시형태에서, 용어 "Tg보다 높은 온도"는 Tg 온도보다 높은 온도, 또는 보다 바람직하게는 Tg(high)보다 높은 온도를 의미한다.

[0231] 본 명세서에서, "Tg 합계"는 제형의 중합체 성분의 개별적인 Tg 값을 합산함으로써 계산된 제형(예를 들어, 모델링 제형)의 계산된 총 Tg를 나타낸다. 합계는 선택적으로 및 바람직하게는 각각의 Tg 값에 제 1 모델링 제형 중 각각의 중합체 성분의 상대적인 양(예를 들어, 중량 %)을 곱한 중량의 합이다. 중합체 성분은 Tg를 특징으로 하는 중합체 성분 또는 제형에 첨가된 비경화성 중합체 성분을 제공하는 각각의 경화성 성분일 수 있다.

[0232] 본 명세서에 기술된 임의의 실시형태에 따르면, 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 HDT는 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 HDT보다 높다.

[0233] 제 1 모델링 물질 제형의 HDT는 제 2 모델링 물질 제형의 HDT보다 적어도 10 ℃, 적어도 20 ℃, 적어도 30 ℃, 적어도 40 ℃, 적어도 50 ℃, 적어도 60 ℃, 적어도 70 ℃, 적어도 80 ℃, 적어도 90 ℃ 또는 적어도 100 ℃ 높을 수 있으며, 이들 범위는 이들 수치 사이의 임의의 중간 값을 포함하고 임의의 하부 범위를 포함한다.

[0234] 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 HDT는 50 ℃ 보다 낮고, 예를 들어, 임의의 값은 약 30 ℃ 내지 약 45 ℃ 또는 약 35 ℃ 내지 약 45 ℃의 범위일 수 있다.

[0235] 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 HDT는 50 ℃ 보다 높으며, 예를 들어, 60 ℃ 초과, 70 ℃ 초과, 또는 80 ℃ 초과, 바람직하게는 90 ℃ 초과, 90 ℃ 초과, 100 ℃ 초과, 100 ℃ 초과 또는 심지어 이보다 클 수 있다.

[0236] 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 재료 제제의 HDT는 경화시 50 ℃ 보다 낮고, 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 HDT는 50 ℃ 보다 높다.

[0237] 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 아이조드 내충격성은 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 아이조드 내충격성보다 높다.

[0238] 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 아이조드 내충격성은 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 아이조드 내충격성보다 예를 들어 적어도 5 J/m, 적어도 10 J/m, 적어도 15 J/m, 적어도 20 J/m, 적어도 25 J/m, 적어도 30 J/m, 적어도 35 J/m, 적어도 40 J/m, 적어도 45 또는 적어도 50 J/m 또는 심지어 그 이상 클 수 있으며, 이들 범위는 이

들 수치 사이의 임의의 중간 값을 포함하고 임의의 하부 범위를 포함한다.

[0239] 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 물질 제형의 경화시 아이조드 내충격성은 20 J/m 초과, 25 J/m 초과, 30 J/m 초과, 35 J/m 초과, 40 J/m 초과, 45 J/m 초과, 또는 심지어 그 이상 클 수 도 있으며, 예를 들어, 40 J/m 내지 120 J/m의 범위일 수 있으며, 이 범위는 이들 수치 사이의 임의의 중간 값을 포함하고 임의의 하부 범위를 포함한다.

[0240] 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형의 경화시 아이조드 내충격성은 10 J/m 내지 40 J/m, 10 J/m 내지 30 J/m 또는 10 J/m 내제 20 J/m의 범위이며, 이 범위는 이들 수치 사이의 임의의 중간 값과 임의의 하부 범위를 포함한다.

[0241] 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형과 제 2 모델링 물질 제형은 경화시 제 1 모델링 물질 제형의 탄성 모듈러스와 경화시 제 2 모델링 물질 제형의 탄성 모듈러스의 비율이 1 내지 20, 1 내지 10, 1 내지 5, 2 내지 5, 2 내지 3, 2.5 내지 3 또는 2.7 내지 2.9의 범위를 갖는다.

[0242] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 제 1 모델링 물질 제형은 경화시 약 10 J/m 내지 약 20 J/m의 내충격성, 0.45 MPa에서 약 51 ℃ 내지 약 150 ℃ 열 변위 온도, 약 2 % 내지 약 15 %의 파단시 변형률, 약 2.3 GPa 내지 약 3.5 GPa의 탄성 모듈러스 및 약 70 ℃ 내지 약 170 ℃의 유리 전이 온도로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 특성을 갖는다.

[0243] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 제 2 모델링 물질 제형은 약 45 J/m 내지 약 120 J/m의 내충격성, 0.45 MPa에서 약 25 ℃ 내지 약 39 ℃의 열 변위 온도, 약 40 % 내지 약 100 %의 파단시 변형률, 약 0.5 GPa 내지 약 1.5 GPa의 탄성 모듈러스 및 약 25 ℃ 내지 약 40 ℃의 유리 전이 온도로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 특성을 갖는다.

[0244] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 제 1 모델링 물질 제형은 약 3 MPa 내지 약 5 MPa의 인장 강도, 약 45 % 내지 약 50 %의 파단시 변형률, 약 8 Kg/cm 내지 약 12 kg/cm의 인장 인내 저항 및 약 0 ℃ 내지 약 4 ℃의 유리 전이 온도로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 특성을 갖는다.

[0245] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 제 2 모델링 물질 제형은 약 1 MPa 내지 약 2 MPa의 인장 강도, 50 % 초과의 파단시 변형률 및 약 -12 ℃ 내지 약 0 ℃의 유리 전이 온도로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 특성을 갖는다.

[0246] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 제 1 모델링 물질 제형은 0.45MPa에서 약 45 ℃ 내지 약 51 ℃의 열 변형 온도 및 약 20 J/m 내지 약 30J/m의 아이조드 내충격성으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 특성을 갖는다.

[0247] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 제 1 모델링 물질 제형은 0.45MPa에서 약 34 ℃ 내지 약 38 ℃의 열 변형 온도 및 약 40 J/m 내지 약 50J/m의 아이조드 내충격성으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 특성을 갖는다.

[0248] 본 발명의 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 제형은 경화시 적어도 90 ℃의 HDT의 특징을 가지며, 본 발명의 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 제형은 경화시 적어도 45 J/m의 아이조드 내충격성(IR) 값의 특성을 가지며, 본 발명의 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 제형은 경화시 50 ℃ 미만 또는 45 ℃ 미만의 HDT의 특징을 가지며, 본 발명의 일부 실시형태에서, 경화시 제 1 모델링 제형의 탄성 모듈러스와 경화시 제 2 모델링 제형의 탄성 모듈러스의 비율은 약 2.7 내지 약 2.9이다.

[0249] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 제형은 경화시 적어도 90 ℃의 열 변형 온도(HDT)의 특징을 갖거나 그러한 특징을 갖도록 선택된다.

[0250] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 2 모델링 제형은 경화시 적어도 45 J/m의 아이조드 내충격성(IR) 값의 특징을 갖거나 그러한 특징을 갖도록 선택된다.

[0251] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 제형은 경화시 적어도 90 ℃의 열 변형 온도(HDT)의 특징을 갖거나 그러한 특징을 갖도록 선택되고, 제 2 모델링 제형은 경화시 적어도 45 J/m의 아이조드 내충격성(IR) 값의 특징을 갖거나 그러한 특징을 갖도록 선택된다.

[0252] 일부 실시형태에서, 제 1 제형의 경화시 HDT는 적어도 100 ℃, 적어도 110 ℃, 적어도 120 ℃, 적어도 130 ℃, 적어도 135 ℃ 또는 적어도 140 ℃, 또는 그 이상이다.

[0253] 일부 실시형태에서, 제 2 제형의 내충격성(아이조드 내충격성)은 적어도 47 J/m, 적어도 48 J/m, 적어도 49 J/m, 적어도 50 J/m, 적어도 51 J/m, 적어도 52 J/m, 적어도 53 J/m, 적어도 54 J/m 또는 적어도 55 J/m, 또는 그 이상이다.

[0254] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 2 모델링 제형은 경화시 50 ℃ 미만 또는 45 ℃ 미만의 HDT의 특징을 갖거나 그러한 특징을 갖도록 선택된다.

[0255] 일부 실시형태에서, 제 2 제형의 경화시 HDT는 30 ℃ 내지 50 ℃, 35 ℃ 내지 50 ℃, 38 ℃ 내지 50 ℃, 40 ℃ 내지 50 ℃, 40 ℃ 내지 48 ℃, 40 ℃ 내지 45 ℃, 30 ℃ 내지 45 ℃ 또는 35 ℃ 내지 45 ℃의 범위이고, 이 범위는 이들 사이의 임의의 중간 값과 하부 범위를 포함한다.

[0256] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 제형 및 제 2 제형은 경화시 3 미만의 탄성 모듈러스 비율의 특징을 갖거나 그러한 특징을 갖도록 선택된다.

[0257] 일부 실시형태에서, 상기 비율은 2.7 내지 2.9 범위이다.

[0258] 본 발명자들은 제작된 대상물의 점탄성 특성이 모델링 제형의 적절한 선택 및/또는 대상물의 다양한 영역, 특히 코어 영역에서 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형 사이의 비율에 의해 제어될 수 있음을 확인하였다. 예를 들어, 코어, 쉘 또는 전체 대상물의 소정의 댐핑 범위는 코어에서 제 1 모델링 제형의 중량 백분율을 특징짓는 하나 또는 그 이상의 파라미터를 선택함으로써 및/또는 제 1 제형을 특징짓는 하나 또는 그 이상의 파라미터를 선택함으로써 획득될 수 있다. 댐핑 범위는 예를 들어, 특정 온도 범위에서 코어, 쉘 또는 전체 대상물 사이의 응력과 변형율의 위상 지연(δ)을 사용하여 표현할 수 있다.

[0259] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 제형과 제 2 제형은 경화시 각 구조물(코어, 쉘 또는 전체 대상물)의 응력과 변형율 사이의 위상 지연의 탄젠트(tangent)가 약 70 ℃ 내지 약 90 ℃의 온도 범위에서 약 0.25이고, 약 90 ℃ 내지 약 110 ℃의 온도 범위에서 약 0.20이고, 약 110 ℃ 내지 약 160 ℃의 온도 범위에서 약 0.15이고, 약 130 ℃ 내지 약 160 ℃의 온도 범위에서 약 0.15인 특징을 갖거나 그러한 특징을 갖도록 선택된다.

[0260] 선택된 특성 파라미터는 제 1 제형의 가교 결합 정도(예를 들어, 제 1 제형 내에 가교 결합 성분(예를 들어, 다과능성 경화성 성분)의 상대적 양에 의해 표현됨)일 수 있다. 선택된 특성 파라미터는 대안적으로 또는 추가적으로 제 1 제형의 화학적 구성요소의 개별적 Tg 수치를 합하여 계산된, 제 1 제형의 계산된 총 Tg일 수 있다. 합계는 선택적으로 및 바람직하게는 각각의 Tg 값에 제 1 모델링 제형 중 각각의 화학적 성분의 상대적인 양(예를 들어, 중량 %)을 곱한 중량의 합이다.

[0261] 특성 파라미터(들)를 선택하는 것은, 예를 들어, 복수의 엔트리를 갖는 룩업 테이블(look-up table)에 의해 달성될 수 있으며, 각각은 댐핑(예를 들어, 위상 δ의 탄젠트)을 나타내는 값 및 댐핑에 대응하는 파라미터 또는 파라미터 세트(코어에서의 제 1 모델링 제형의 중량 퍼센트, 가교 결합 정도, 계산된 총 Tg 등)를 포함할 수 있다. 특성 파라미터(들)를 선택하는 것은 대안적으로 또는 추가적으로 각각의 파라미터의 함수로서 댐핑을 나타내는 값을 나타내는 하나 또는 그 이상의 캘리브레이션 곡선에 의해 달성될 수 있다. 그러한 캘리브레이션 곡선의 대표적인 예시는 하기의 실시예 섹션에 제공된다(도 13a 내지 도 13c 참조).

[0262] 본 발명의 다양한 예시적인 실시형태에서, 선택은 데이터 프로세서, 예를 들어, 데이터 프로세서(24 또는 154)에 의해 수행된다. 예를 들어, 작업자는 사용자 인터페이스를 통해, 원하는 댐핑 또는 댐핑 범위를 입력할 수 있고, 프로세서는 룩업 테이블 또는 캘리브레이션 곡선의 디지털 표현을 저장하는 메모리 매체에 접근할 수 있으며, 원하는 댐핑 또는 댐핑 범위를 제공하는 파라미터 또는 파라미터 세트를 디스플레이하거나 자동으로 선택할 수 있다. 선택은 선택적으로 및 바람직하게는 제작 시스템에 로딩되는 모델링 제형의 유형(예를 들어, 공급 장치(330) 내의 모델링 제형의 유형)에 기초하여, 데이터 프로세서가 시스템 내에 이미 로딩된 모델링 제형에 적용 가능한 파라미터만을 선택한다. 대안적으로, 작업자는 사용자 인터페이스를 통해, 원하는 모델링 제형을 입력할 수 있으며, 이 경우 데이터 프로세서는 작업자에 의해 입력된 모델링 제형에 적용 가능한 파라미터만을 선택한다.

[0263] 본 발명의 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 제형의 계산된 총 Tg 수치는 약 100 ℃ 내지 약 115 ℃, 예를 들어, 약 107 ℃이다.

[0264] 본 발명의 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 제형의 계산된 총 Tg 수치는 약 120 ℃ 내지 약 135 ℃, 예를 들어, 약 127 ℃이다.

[0265] 본 발명의 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 제형의 계산된 총 Tg 수치는 약 140 ℃ 내지 약 152 ℃, 예를 들어, 약 146 ℃이다.

[0266] 본 발명의 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 제형은 하나 또는 그 이상의 단관능성 경화성 물질을 포함하며, 각각은 상대적으로 높은 Tg를 특징으로 하며(예를 들어, 80 ℃ 초과, 85 ℃ 초과, 90 ℃ 초과 또는 100 ℃ 초과 또는 그 이상), 제 1 모델링 제형은 적어도 하나의 다관능성 경화성 물질을 포함하며, 일반적으로 상대적으로 낮은 Tg를 특징으로 한다(예를 들어, 0 ℃ 미만 또는 -10 ℃, -20 ℃, -30 ℃ 미만).

[0267] 본 발명의 일부 실시형태에서, 하나 또는 그 이상의 단관능성 경화성 물질(들)과 다관능성 경화성 물질의 총 함량(예를 들어, 중량 퍼센트) 사이의 비율은 약 2 내지 약 2.8 또는 약 2.2 내지 약 2.6, 예를 들어, 약 2.4이다.

[0268] 본 발명의 일부 실시형태에서, 하나 또는 그 이상의 단관능성 경화성 물질(들)과 다관능성 경화성 물질의 총 함량(예를 들어, 중량 퍼센트) 사이의 비율은 약 5 내지 약 6 또는 약 5.2 내지 약 5.8, 예를 들어, 약 5.5이다.

[0269] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 제형은 경화시 적어도 50 ℃의 Tg로 특징되는 하나 또는 그 이상의 경화성 (메트)아크릴 재료(예를 들어, 모노머 및/또는 올리고머)를 포함한다.

[0270] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 제형은 경화시 적어도 80 ℃의 Tg로 특징되는 하나 또는 그 이상의 경화성 (메트)아크릴 재료(예를 들어, 모노머 및/또는 올리고머)를 포함한다.

[0271] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형은 적어도 하나가 경화시 적어도 80 ℃의 Tg로 특징되는 둘 또는 그 이상의 경화성 물질을 포함한다.

[0272] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 제형은 경화시 높은 Tg, 예를 들어 적어도 100 ℃, 적어도 110 ℃, 적어도 120 ℃, 적어도 130 ℃, 적어도 140 ℃ 또는 적어도 150 ℃로 특징되는 하나 또는 그 이상의 경화성 (메트)아크릴 재료(예를 들어, 모노머 및/또는 올리고머)를 포함한다.

[0273] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형은 적어도 하나가 본 명세서에서 기술된 바와 같이 경화시 높은 Tg로 특징되는 둘 또는 그 이상의 경화성 (메트)아크릴 재료를 포함한다.

[0274] 이러한 일부 실시형태에서, 높은 Tg와 같은 특징을 갖는 경화성 물질은 모노머이며, 일부 실시형태에서, 이는 2-관능성 모노머이다.

[0275] 일부 실시형태에서, 높은 Tg와 같은 특징을 갖는 경화성 물질은 메타크릴레이트 모노머이다.

[0276] 경화시 150 ℃ 보다 높은 Tg 및/또는 본 명세서에 기술된 경화 속도의 특징을 갖는 비제한적이고 예시적인 메타크릴 모노머는 SR 843(트리시클로데칸디메탄올 디메타크릴레이트(TCDDMDMA))이다. 그러한 재료의 추가적인 예시는 SR-423D라는 상표명으로 판매된다. 예를 들어, 표 1을 참조한다.

[0277] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형은: 경화시 적어도 50 ℃의 Tg로 특징되는 경화성 (메트)아크릴 재료(예를 들어, 모노머 또는 올리고머); 경화시 적어도 80 ℃의 Tg로 특징되는 경화성 (메트)아크릴 재료(예를 들어, 모노머 또는 올리고머); 및 경화시 높은 Tg, 예를 들어, 적어도 100 ℃, 적어도 110 ℃, 적어도 120 ℃, 적어도 130 ℃, 적어도 140 ℃ 또는 적어도 150 ℃로 특징되는 경화성 (메트)아크릴 재료(예를 들어, 모노머 또는 올리고머)를 포함한다.

[0278] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형은 경화시 적어도 85 ℃의 Tg로 특징되는 경화성 (메트)아크릴 모노머;

[0279] 제 1 모델링 물질 제형은 경화시 적어도 150 ℃의 Tg로 특징되는 경화성 (메트)아크릴 모노머; 및

[0280] 제 1 모델링 물질 제형은 경화시 적어도 50 ℃의 Tg로 특징되는 경화성 (메트)아크릴 올리고머를 포함한다.

[0281] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형은: 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 모노머; 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 올리고머; 및 선택적으로, 경화시 0 ℃ 미만 또는 그보다 작은 Tg로 특징되는 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 모노머를 포함한다.

[0282] 본 명세서에 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형은: 경화시 적어도 85 ℃의 Tg로 특징되는 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 모노머; 경화시 적어도 150 ℃의 Tg로 특징되는 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 올리고머; 및 선택적으로, 경화시 0 ℃ 미만 또는 그보다 작은 Tg로 특징되는 적어도 하나의 경화

성 (메트)아크릴 모노머를 포함한다.

[0283] 제 1 모델링 물질 제형이 둘 또는 그 이상(예를 들어, 3 가지)의 유형의 경화성 물질을 포함하는 일부 실시형태에서, 제형 내 경화성 재료 각각의 농도는 개별적으로 제 1 제형 총 중량의 10 중량 % 내지 60 중량 % 범위이다.

[0284] 일부 실시형태에서, 경화시 85 ℃ 초과의 Tg로 특징되는 아크릴 모노머는 단관능성, 2-관능성, 다른 다관능성 아크릴레이트 모노머 및 이들의 임의의 혼합을 포함한다. 일부 실시형태에서, 아크릴레이트 모노머의 Tg는 86 ℃ 내지 약 300 ℃ 범위이다.

[0285] Tg와 같이 특징되는 아클릴레이트 모노머는 예를 들어 일반적으로 사용되는 ACMO 및 IBOA와 같은 단관능성 아크릴레이트 모노머; 예를 들어, 상표명 SE368로 시판중인 트리스(2-히드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THEICTA)와 같은 다관능성 아크릴레이트 모노머; 예를 들어, DPGDA (SR508이라는 명칭으로 시판 중)와 같은 단사슬 알킬렌 글리콜-함유 (에톡시화된) 2-관능성 및 3-관능성 아크릴레이트 모노머; SR454이라는 명칭으로 시판중인 에톡시화 3 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMP3EOTA); 및 R833S이라는 명칭으로 시판중인 트리시클로데칸디 메탄올 디아크릴레이트(TCDDMDA)와 같은 장사슬 또는 고-탄소 고리 다관능성 아크릴레이트 모노머일 수 있다.

[0286] 경화시 85 ℃ 초과의 Tg로 특징되는 아크릴 모노머의 예시는 이에 한정되는 것은 아니지만, 하기 표 1에 나타내는 것을 포함한다. 나타낸 Tg로 특징되는 임의의 다른 아크릴 모노머가 고려된다. 당업자는 85 ℃보다 높은 Tg로 특징되는 추가 아크릴레이트 모노머를 용이하게 인식할 것이다.

[0287] 경화시 나타낸 Tg로 특징되는 아크릴 모노머는 둘 또는 그 이상의 그러한 모노머의 혼합물일 수 있다.

[0288] 일부 실시형태에서, (메트)아크릴 올리고머는 경화시 적어도 50 ℃로 특징되고, 아크릴 올리고머를 포함하고, 또는 대안적으로 둘 또는 그 이상의 아크릴 모노머의 혼합물 또는 하나 또는 그 이상의 아크릴 모노머와 하나 또는 그 이상의 메타크릴 모노머의 혼합물을 포함한다.

[0289] 그러한 올리고머의 예시는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 개질된 (예를 들어, 아민으로 개질된) 에폭시 아크릴레이트 등을 포함한다. 나타낸 Tg로 특징되는 임의의 다른 아크릴 올리고머가 고려된다. 당업자는 50 ℃보다 높은 Tg로 특징되는 추가 아크릴레이트 올리고머를 용이하게 인식할 것이다.

[0290] 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 제형은 추가로 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 모노머를 포함하며, 이는 경화시 0 ℃ 미만, -10 ℃ 미만 또는 -20 ℃ 미만의 Tg로 특징되는 가요성 물질을 제공한다.

[0291] 일부 실시형태에서, 경화시 0 ℃ 미만 또는 -10 ℃ 미만의 Tg로 특징되는 (메트)아크릴 모노머는 아크릴 모노머를 포함하고, 또는 대안적으로 둘 또는 그 이상의 아크릴 모노머의 혼합물 또는 하나 또는 그 이상의 아크릴 모노머와 하나 또는 그 이상의 메타크릴 모노머의 혼합물을 포함한다.

[0292] 이러한 낮은 Tg로 특징되는 아크릴 및 메타크릴 모노머는 본 명세서에 기술된 임의의 각각의 실시형태에서, 예를 들어, 에톡시화된 단관능성 또는 바람직하게는 다관능성(예를 들어, 2-관능성 또는 3-관능성)을 포함한다.

[0293] 이러한 가요성 아크릴 모노머의 예시는 하기 표 1에 나타낸다. 임의의 다른가요성 아크릴(또는 메타크릴) 모노머가 고려된다. 당업자는 나타낸 낮은 Tg로 특징되는 추가 아크릴레이트 모노머를 용이하게 인식할 것이다.

[0294] 본 명세서에서, "에톡시화" 물질은 본 명세서에서 정의된 바와 같이, 하나 또는 그 이상의 알킬렌 글리콜 기 또는 바람직하게는 하나 또는 그 이상의 알킬렌 글리콜 사슬을 포함하는 아크릴 또는 메타크릴 화합물을 나타낸다. 에톡시화 (메트)아크릴레이트 물질은 단관능성, 또는 바람직하게는 다관능성, 즉, 2-관능성, 3-관능성, 4-관능성 등일 수 있다.

[0295] 다관능성 물질에서, 일반적으로 각각의 (메트)아크릴레이트 기는 알킬렌 글리콜 기 또는 사슬과 연결되고, 알킬렌 글리콜 기 또는 사슬은 예를 들어, 분지형 알킬, 시클로알킬, 아릴(예를 들어, 비스페놀 A) 등과 같은 분지형 단위를 통해 서로 연결된다.

[0296] 일부 실시형태에서, 에톡시화 물질은 적어도 5 개의 에톡시화 기, 즉, 적어도 5 개의 알킬렌 글리콜 부위 또는 기를 포함한다. 일부 또는 전부의 알킬렌 글리콜 기는 서로 연결되어, 알킬렌 글리콜 사슬을 형성할 수 있다. 예를 들어, 30 개의 에톡시화 기를 포함하는 에톡시화 물질은 30 개의 알킬렌 글리콜 기가 서로 연결된 하나의 사슬, 2 개의 사슬 각각은, 예를 들어 15 개의 알킬렌 글리콜 부위가 서로 연결되고, 두 개의 사슬이 분지형 부

위를 통해 서로 연결된 사슬, 또는 3 개의 사슬 각각은 예를 들어, 10 개의 알킬렌 글리콜 부위가 서로 연결되고, 두 개의 사슬이 분지형 부위를 통해 서로 연결된 사슬을 포함할 수 있다. 더 짧은 사슬과 더 긴 사슬 또한 고려된다.

[0297] 일부 실시형태에서, 에톡시화 물질은 적어도 8 개, 적어도 10 개, 적어도 12 개, 적어도 15 개, 적어도 18 개, 적어도 20 개, 적어도 25 개 또는 적어도 30 개의 에톡시화 (알킬렌 글리콜) 기를 포함한다. 에톡시화 물질은 알킬렌 글리콜 기의 총 수가 지시된 바와 같으면, 임의의 길이의 1 개, 2 개 또는 그 이상의 폴리(알킬 렌 글리콜) 사슬을 포함할 수 있다.

[0298] 일부 실시형태에서, 제 1 제형 내에 포함된다면, 가요성 (메트)아크릴 모노머의 농도는 제형의 총 중량 중 4 중량 퍼센트 내지 30 중량 퍼센트, 4 중량 퍼센트 내지 25 중량 퍼센트, 4 중량 퍼센트 내지 20 중량 퍼센트, 4 중량 퍼센트 내지 15 중량 퍼센트 또는 4.5 중량 퍼센트 내지 13.5 중량 퍼센트의 범위이며, 이 범위는 이들 사이의 임의의 중간값과 하부 범위를 포함한다.

[0299] 일부 실시형태에서, 가요성 모노머는 본 명세서에 기술된 다관능성 에톡시화 모노머이며, 각각의 (메트)아크릴레이트 기는 알킬렌 글리콜 기 또는 사슬에 연결되고, 알킬렌 글리콜 기 또는 사슬은 예를 들어, 하기 추가로 상세히 기술되는 바와 같이, 분지형 알킬, 시클로알킬, 아릴(예를 들어, 비스페놀 A) 등과 같은 분지형 단위를 통해 서로 연결된다.

[0300] 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 제형은 추가로 경화시 0 ℃ 미만, -10 ℃ 미만 또는 -20 ℃ 미만의 Tg로 특징되는 가요성 물질을 제공하는 추가의 경화성 (메트)아크릴 모노머를 포함한다.

[0301] 일부 실시형태에서, 추가 가요성 모노머는 2-관능성 모노머를 포함하고, 이는 양 말단에서 아크릴레이트 또는 메타크릴 레이트 기로 종결되는 알킬렌 글리콜 사슬(본 명세서에서 정의된 폴리(알킬렌 글리콜))을 포함한다.

[0302] 일부 실시형태에서, 폴리(알킬렌 글리콜) 사슬은 적어도 5 개, 바람직하게는 적어도 10 개, 예를 들어, 10 개 내지 15 개의 알킬렌 글리콜 기로 특징된다.

[0303] 일부 실시형태에서, 추가 가요성 모노머의 농도는 제형의 총 중량의 5 중량 퍼센트 내지 20 중량 퍼센트 또는 5 중량 퍼센트 내지 15 중량 퍼센트의 범위이고, 이 범위는 이들 사이의 임의의 중간값과 하부 범위를 포함한다.

[0304] 본 명세서에 기술된 임의의 각각의 실시형태에서, 제 1 제형은 본 명세서에서 지시되는 바와 같은 낮은 Tg를 갖는 가요성 모노머로서, 본 명세서에서 기술된 "추가 가요성 모노머"와 같은 물질만을 포함한다.

[0305] 일부 실시형태에서, 제 1 제형은 본 명세서에서 정의된 바와 같이, 경화시 내충격성 수치 및/또는 HDT로 특징되는 임의의 제 2 제형과 조합되어 사용된다.

[0306] 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 제형은 하나 또는 그 이상의 경화성 물질을 포함하고, 경화성 물질의 적어도 하나는 가요성 경화성 (메트)아크릴 물질(예를 들어, 모노머 또는 올리고머)이고, 바람직하게는 본 명세서에서 기술된 바와 같은, 경화시 0 ℃ 미만, -10 ℃ 미만, 또는 -20 ℃ 미만의 Tg로 특징되는 아크릴 모노머이다.

[0307] 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 물질 제형은 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 물질을 포함하고, 바람직하게는 경화시 적어도 50 ℃, 적어도 60 ℃, 또는 적어도 60 ℃의 Tg로 특징되는 아크릴 올리고머를 포함한다.

[0308] 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 물질 제형은 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 물질을 포함하고, 바람직하게는 경화시 적어도 10 ℃의 Tg로 특징되는 아크릴 올리고머를 포함한다.

[0309] 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 물질 제형은 적어도 두 개의 경화성 물질을 포함하고, 경화성 물질의 적어도 하나는 경화시 -20 ℃ 미만의 Tg로 특징되는 (메트)아크릴 모노머이다.

[0310] 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 물질 제형은 추가로 경화시 적어도 70 ℃의 Tg로 특징되는 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 올리고머를 포함한다. 일부 실시형태에서, 제 2 모델링 제형은: 본 명세서에서 기술된 바와 같이,

[0311] 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 모노머, 바람직하게는 경화시 적어도 50 ℃, 적어도 60 ℃ 또는 적어도 70 ℃의 Tg로 특징되는 아크릴 모노머;

[0312] 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 올리고머, 바람직하게는 경화시 적어도 10 ℃의 Tg로 특징되는 아크릴 올리고머; 및

[0313] 적어도 하나의 가요성 경화성 (메트)아크릴 모노머, 바람직하게는 0 ℃ 미만, -10 ℃ 미만 또는 -20 ℃ 미만의

Tg로 특징되는 아크릴 모노머를 포함한다.

[0314] 본 명세서에 기술된 임의의 각각의 실시형태에서, 제 2 제형은 본 명세서에서 기술된 적어도 하나의 가요성 경화성 물질; 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 모노머, 바람직하게는 경화시 적어도 50 ℃, 적어도 60 ℃ 또는 적어도 70 ℃의 Tg로 특징되는 아크릴 모노머; 및 적어도 하나의 경화성 (메트)아크릴 올리고머, 바람직하게는 경화시 적어도 10 ℃의 Tg로 특징되는 아크릴 올리고머를 포함한다.

[0315] 일부 실시형태에서, 경화성 (메트) 아크릴 모노머, 바람직하게는 경화시 적어도 50 ℃의 Tg로 특징되는 아크릴 모노머는 경화시 적어도 85 ℃의 Tg로 특징되고, 본 명세서에서 기술된 단관능성 모노머 및 다관능성 모노머 및 이러한 모노머의 임의의 혼합물을 포함한다.

[0316] 경화시 적어도 10 ℃의 Tg로 특징되는 경화성 (메트)아크릴 올리고머는 단기 올리고머 및 바람직하게는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트, 에폭시 아크릴레이트, 개질된 에폭시 아크릴레이트 등과 같은 다관능성 올리고머를 포함한다. 당업자는 나타낸 Tg로 특징되는 올리고머를 용이하게 인식할 것이다.

[0317] 일부 실시형태에서, 제 2 제형이 둘 또는 그 이상의 유형의 경화성 물질을 포함하면, 각각의 경화성 물질의 농도는 독립적으로 제 2 모델링 제형의 총 중량의 10 중량 % 내지 50 중량 %이다.

[0318] 본 명세서에서 기술된 열-기계적 특성을 갖는 모델링 물질 제형은 시판용 제형과 지시된 열-기계적 특성을 갖도록 설계된 제형을 포함한다.

[0319] 분 발명의 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 물질과 제 2 모델링 물질은 본 명세서에 기술된 임의의 각각의 실시형태와 같이 적층 구조물을 형성하기 위하여 사용될 때, 본 명세서에서 추가로 상세하게 설명된 바와 같이, ASTM 표준 방법에 의하여 측청된 바와 같이, 코어는 60 ℃ 미만, 50 ℃ 미만, 40 ℃ 미만 또는 40 ℃ 미만의 HDT를 구비하며, 쉘은 60 ℃ 초과, 50 ℃ 초과, 40 ℃ 초과 또는 40 ℃ 초과의 HDT를 구비한다. 일부 실시형태에서 상대적으로 낮은 컬링과 높은 온도 저항성을 갖는 대상물을 수득할 수 있으며, 낮은 HDT 코어는 낮은 컬링 경향성을 제공하고, 쉘의 높은 HDT는 제작된 대상물의 높은 온도 저항성에 기여한다.

[0320] 일부 실시형태에서, 제작된 구조물의 코어 및 쉘은 그들의 열 변형 온도 (HDT) 및/또는 아이조드 내충격성(IR)이 상이하다. 예를 들어, 코어를 특성화하는 IR은 쉘을 특성화하는 IR보다 낮을 수 있으며, 코어를 특성화하는 HDT는 쉘을 특성화하는 HDT보다 높을 수 있다. 이러한 실시형태에서, 높은 HDT 코어는 높은 온도 저항성을 유도하고, 쉘의 높은 IR은 이러한 코어-쉘 구조물 및 물질로 제조된 전체 대상물에 인성을 부여한다. 선택적으로 및 바람직하게는 동일한 구조물에 대해 두 관계가 충족된다. 즉, IR 수치가 쉘보다 코어 영역에서 더 낮지만, HDT는 쉘보다 코어 영역에서 더 높다.

[0321] 본 발명의 일부 실시형태에서, 코어는 0.45MPa의 압력에서 약 40 ℃ 내지 약 50 ℃의 HDT로 특징되는 물질로 제조된다. 이러한 열적 특성을 갖는 모델링 물질의 대표적인 예는 Objet Geometries에 의해 시판되는 상표명 VeroGray™의 모델링 물질이다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 쉘은 약 40 J/m 내지 약 50 J/m, 예를 들어, 약 40 J/m의 IR 값으로 특징되는 물질로 제조된다. 이러한 열적 특성을 갖는 모델링 물질의 대표적인 예는 Objet Geometries에 의해 시판되는 상표명 DurusWhite™의 모델링 재료이다.

[0322] 본 발명의 일부 실시형태에서, 코어 및 쉘 모두는 고무-유사 중합체 물질 (예를 들어, 엘라스토머 물질)을 제공하는 제형 또는 제형의 조합이거나, 이를 포함한다.

[0323] 본 명세서에 사용되는 용어 "고무-유사 물질"은 실온보다 현저히 낮은 Tg로 특징되는 물질을 의미한다. 예를 들어, Tg는 약 10 ℃ 미만이다.

[0324] 코어 및 쉘이 고무-유사 물질로 제조되면, 코어 물질은 쉘 물질보다 파단시 낮은 연신율, 예를 들어, $\varepsilon_R > 1\%$의 연신율을 가질 수 있다. 바람직하게는, 코어의 ε_R 과 쉘의 ε_R 사이의 차이는 적어도 30 %, 적어도 60 %, 적어도 90 % 또는 적어도 120 %이다. 예를 들어, 코어의 ε_R 값이 50 %이면, 셸의 ε_R 값은 적어도 30 %를 초과하는 값, 즉 ε_R 값이 80 % 이상이다. 일반적으로, 쉘의 ε_R 값은 반드시 필수적이지는 않지만 적어도 100 %이다.

[0325] 본 발명의 일부 실시형태에서, 코어는 약 2 kg/cm 내지 약 12 kg/cm, 예를 들어 약 4 kg/cm 또는 약 10 kg/cm의 TR 및 약 45 % 내지 약 50 %의 ε_R 값으로 특징되는 물질로 제조된다. 일부 실시형태에서, 그 물질은 또한 하기와 같은 특성 중 하나 또는 그 이상을 갖는다: 약 1 MPa 내지 약 5 MPa, 예를 들어, 약 2 MPa 또는 약 4.36

MPa의 인장 강도 및 약 -12 ℃ 내지 약 4 ℃, 예를 들어, 약 -10.7 ℃ 또는 약 2.6 ℃의 유리 전이 온도, 이러한 열적 특성을 갖는 모델링 물질의 대표적인 예는 Objet Geometries가 시판하는 상표명 TangoBlack™ 및 TangoGray™의 모델링 물질이다.

[0326] 본 발명의 일부 실시형태에서, 쉘은 약 2 kg/cm 내지 약 4 kg/cm, 예를 들어 약 3 kg/cm의 TR 및 약 200 % 내지 약 236 %의 εR 값으로 특징되는 물질로 제조된다. 일부 실시형태에서, 그 물질은 또한 하기와 같은 특성 중 하나 또는 그 이상을 갖는다: 약 1 MPa 내지 약 2 MPa의 인장 강도 및 약 -12 ℃ 내지 약 -8 ℃의 유리 전이 온도, 이러한 열적 특성을 갖는 모델링 물질의 대표적인 예는 Objet Geometries가 시판하는 상표명 TangoBlackPlus™ 및 Tango Plus™의 모델링 물질이다.

[0327] 층 내의 적어도 한 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 내측 영역을 특성화하는 열 변형 온도(HDT)는 50 ℃ 이상이며, 상기 쌍의 외측 영역을 특성화하는 HDT는 50 ℃ 미만이다.

[0328] 층 내의 적어도 한 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 외측 영역은 상기 쌍의 내측 영역보다 낮은 탄성 모듈러스를 갖는다.

[0329] 층 내의 적어도 한 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 외측 영역은 상기 쌍의 내측 영역보다 높은 탄성 모듈러스를 갖는다.

[0330] 층 내의 적어도 한 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 외측 영역은 상기 쌍의 내측 영역보다 높은 탄성 모듈러스를 갖는다.

[0331] 층 내의 임의의 한 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 외측 영역은 상기 쌍의 내측 영역보다 낮은 탄성 모듈러스를 갖는다.

[0332] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 코어 영역을 특성화하는 열 변형 온도(HDT)는 약 50 ℃ 미만이고, 엔벨로프 영역의 적어도 하나를 특성화하는 HDT는 약 50 ℃를 초과한다. 적어도 한 쌍의 엔벨로프 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 내측 엔벨로프 영역을 특성화하는 열 변형 온도(HDT)는 약 50 ℃를 초과하고, 상기 쌍의 외측 엔벨로프 영역의 적어도 하나를 특성화하는 HDT는 약 50 ℃ 미만이다.

[0333] 적어도 한 쌍의 엔벨로프 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 내측 엔벨로프 영역을 특성화하는 HDT는 약 50 ℃를 초과하고, 상기 쌍의 외측 엔벨로프 영역을 특성화하는 HDT는 약 50 ℃ 미만이다. 층 내의 적어도 한 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 특성 HDT는 상기 쌍의 내측 영역에 대한 것보다 상기 쌍의 외측 영역에 대해 더 높다.

[0334] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 코어 영역 및 엔벨로프 영역 각각은 경화시 파단-연신율(εR)에 의해 특성화되고, 특성 εR은 코어 영역에 대한 것보다 임의의 엔벨로프 영역에 대한 것이 높다. 층 내의 임의의 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 특성 εR은 상기 쌍의 내측 영역에 대한 것보다 상기 쌍의 외측 영역에 대한 것이 높다. 층 내의 임의의 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 외측 영역의 특성 εR은 상기 쌍의 내측 영역의 특성 εR 보다 적어도 30 % 높다. 층 내의 임의의 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 외측 영역의 특성 εR은 적어도 30 %이고, 상기 쌍의 내측 영역의 특성 εR은 약 2 % 내지 약 15 %이다.

[0335] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 제 1 모델링 물질과 제 2 모델링 물질은 유리 전이 온도(Tg)에 의해 특성화되고, 이는 10 ℃ 미만이다. 층 내의 적어도 한 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 외측 영역의 특성 εR은 적어도 200 %이고, 상기 쌍의 내측 영역의 특성 εR은 약 1 % 내지 약 100 %이다. 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 코어 영역의 특성 인장 인열 저항(TR)은 엔벨로프 영역의 적어도 하나의 특성 TR 보다 낮다.

[0336] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 각각의 영역은 경화시 아이조드 내충격성(IR) 및 HDT에 의해서 특징되며, 층 내의 적어도 한 쌍의 영역에 대해, 상기 쌍의 내측 영역은 상기 쌍의 외측 영역과 비교하여 낮은 IR 수치 및 높은 HDT 수치로 특징된다. 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 내측 영역은 약 20 J/m의 IR 수치로 특징된다. 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 외측 영역은 적어도 40 J/m의 IR 수치로 특징된다. 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 내측 영역은 적어도 60 ℃의 HDT로 특징된다. 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 내측 영역은 최대 50 ℃의 HDT로 특징된다.

[0337] 층 내의 적어도 한 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 내측 영역은 상기 쌍의 외

측 영역과 비교하여 높은 IR 수치 및 높은 HDT 수치로 특징된다.

[0338] 층 내의 적어도 한 쌍의 영역에 대한 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 쌍의 내측 영역은 상기 쌍의 외측 영역과 비교하여 높은 IR 수치 및 낮은 HDT 수치로 특징된다.

[0339] 본 명세서에 기술된 임의의 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형과 제 2 모델링 물질 제형 각각은 독립적으로 광개시제를 포함하며, 이는 경화 에너지(예를 들어 방사선)에 노출시 중합화 및 가교 결합(경화)를 개시한다.

[0340] 일부 실시형태에서, 광개시제는 자유 라디칼 개시제(free-radical initiator)이다.

[0341] 자유 라디칼 개시제는 자외선 또는 가시 광선과 같은 방사선 노출시 자유 라디칼을 생성하여, 중합 반응을 개시하는 임의의 화합물일 수 있다.

[0342] 적합한 광개시제의 비 제한적인 예는 벤조페논, 메틸 벤조페논, 미클러 (Michler) 케톤 및 크산톤과 같은 벤조페논(방향족 케톤); 2,4,6-트리메틸벤조일디 페닐 포스핀 옥사이드(TMPO), 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐 포스핀 옥사이드 (TEPO), 모노아실 포스핀 옥사이드(MAPO's) 및 비스아실포스핀 옥사이드 (BAPO's) 등의 아실포스핀 옥사이드계 광개시제; 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 및 벤조인 이소프로필 에테르 등의 벤조인 및 벤조인 알킬 에테르 등을 포함한다. 광개시제의 예시는 알파-아미노 케톤, 알파-히드록시 케톤, 모노아실 포스핀 옥사이드(MAPO's) 및 비스아실포스핀 옥사이드(BAPO's)이다.

[0343] 자유 라디칼 광개시제는 단독으로 사용될 수 있으며, 또는 보조 개시제와 조합으로 사용될 수 도 있다. 보조 개시제는 UV-시스템에서 활성인 라디칼을 생성하기 위해 제 2 분자를 필요로 하는 개시제와 함께 사용된다. 벤조페논은 아민과 같은 제 2 분자를 필요로 하는 광개시제의 예로서, 경화성 라디칼을 생성한다. 방사선을 흡수한 후, 벤조페논은 수소 제거 반응에 의해 3차 아민과 반응하여, 아크릴 레이트의 중합을 개시하는 알파-아미노 라디칼을 생성한다. 보조-개시제의 부류의 비 제한적 예시는 예를 들어, 트리에틸아민, 메틸디에탄올아민 및 트리에탄올 아민과 같은 알카놀아민이다.

[0344] 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형과 제 2 모델링 물질 제형내의 개시제는 독립적으로 각각의 제형의 총 중량의 0.5 중량% 내지 5 중량%, 1 중량% 내지 5 중량% 또는 2 중량% 내지 5 중량%의 범위이다.

[0345] 본 명세서에서 기술된 일부 임의의 실시형태에서, 제 1 모델링 물질 제형 및/또는 제 2 모델링 물질 제형내의 개시제는 독립적으로 하나 또는 그 이상의 추가 물질을 추가로 포함하고, 이는 본 명세서에서 비-반응성 물질(비-경화성 물질)로 지칭된다.

[0346] 이러한 제제는 예를 들어 계면 활성 제제(계면 활성제), 억제제, 항산화제, 충전제, 안료, 염료 및/또는 분산제를 포함한다.

[0347] 계면활성제가 사용되어 제형의 분사 공정 또는 프린팅 공정에서 요구되는 수치의 표면 장력을 감소시키며, 이는 일반적으로 약 30 dyne/cm이다. 이러한 제제는 실리콘 물질, 예를 들어, 시판되는 BYK 유형 계면 활성제 등의 PDMS 및 유도체와 같은 유기 폴리실록산이다.

[0348] 적절한 분산제(분산 제제) 또한, 실리콘 물질이고, 예를 들어, 시판되는 BYK 유형 계면 활성제 등의 PDMS 및 유도체와 같은 유기 폴리실록산이다.

[0349] 적절한 안정화제(안정화 제제)는 예를 들어 고온에서 제형을 안정화시키는 열 안정화제를 포함한다.

[0350] 용어 "충전제"는 중합체 물질의 성질을 변경시키며 및/또는 최종 생성물의 품질을 조절하는 불활성 물질을 의미한다. 충전제는 무기 입자, 예를 들어 탄산 칼슘, 실리카 및 점토일 수 있다.

[0351] 충전제는 모델링 제형에 첨가되어, 중합 중 또는 냉각 중 수축을 감소시켜, 예를 들어, 열 팽창 계수를 감소시키고, 강도를 증가시키며, 열 안정성을 증가시키고, 비용을 감소시키며, 및/또는 유동학적 특성을 채택한다. 나노 입자 충전제는 전형적으로 잉크젯 응용 분야와 같이 낮은 점도를 필요로 하는 응용 분야에 유용하다.

[0352] 일부 실시형태에서, 포함된다면, 계면활성제 및/또는 분산제 및/또는 안정화제 및/또는 충전제 각각의 농도는 각각의 제형의 총 중량의 0.01 중량% 내지 0.1 중량% 또는 0.01 중량% 내지 1 중량%의 범위이다. 분산제는 일반적으로 각각의 제형의 총 중량의 0.01 중량% 내지 0.1 중량% 또는 0.01 중량% 내지 0.05 중량% 범위의 농도로 사용된다.

[0353] 일부 실시형태에서, 제 1 제형 및/또는 제 2 제형은 억제제를 추가로 포함한다. 억제제는 포함되어, 경화 에너

지에 노출되기 전에 경화를 방지하거나 또는 감소시킨다. 적절한 억제제는 예를 들어, Genorad 유형으로서 또는 MEHQ로서 시판되는 억제제를 포함한다. 임의의 다른 적절한 억제제가 고려된다.

[0354] 안료는 유기 및/또는 무기 및/또는 금속 안료일 수 있고, 일부 실시형태에서 안료는 나노 입자를 포함하는 나노스케일 안료이다.

[0355] 무기 안료의 예시는 티타늄 옥사이드 및/또는 징크 옥사이드 및/또는 실리카의 나노 입자를 포함한다. 유기 안료의 예시는 나노 크기의 카본 블랙을 포함한다.

[0356] 일부 실시형태에서, 안료의 농도는 각각의 제형의 총 중량의 0.1 중량% 내지 2 중량% 또는 0.1 중량% 내지 0.5 중량% 범위이다.

[0357] 일부 실시형태에서, 제 1 제형은 안료를 포함한다.

[0358] 일부 실시형태에서, 백색 안료 및 염료의 조합은 착색된 경화성 물질을 제조하는데 사용된다.

[0359] 염료는 광범위한 부류의 용매 가용성 염료 중 임의의 것일 수 있다. 일부 비 제한적인 예는 황색, 오렌지색, 갈색 및 적색인 아조 염료; 녹색 및 청색인 안트라 퀴논 및 트리아릴메탄 염료; 및 흑색 아진 염료이다.

[0360] 각각의 실시형태와 이들의 임의의 조합 중 어느 하나에서 본 명세서에서 기술된 제 1 제형 및/또는 제 2 제형 중 어느 하나는 키트 내에 제공될 수 있으며, 여기서 제 1 제형 및 제 2 제형은 개별적으로 포장된다.

[0361] 일부 실시형태에서, 각각 제형의 모든 성분은 함께 포장된다. 이들 실시형태 중 일부에서, 제형은 제형을 광 또는 임의의 다른 방사선에 노출시키는 것을 방지하는 포장 물질 내에 포장되며, 및/또는 억제제를 포함한다.

[0362] 일부 실시형태에서, 개시제는 각각의 제형의 다른 성분과 별도로 포장되며, 키트는 각각의 제형에 개시제를 첨가하기 위한 지침을 포함한다.

[0363] 본 발명자들은 컬링 효과를 더욱 감소시키는 기술을 고안하였다. 이 기술에서, 본 명세서에서 "받침대(pedestal)"로 지칭되는 구조물은 트레이 상에 직접 분배되고, 이후에 대상물을 구성하는 층이 받침대 상에 분배된다. 이런한 실시형태를 도 10a 및 도 10b에 도시한다.

[0364] 도 10a는 트레이(360)상의 받침대(202)의 측면도를 도시하며, 여기서 대상물(200)의 층이 받침대(202) 상에 분배된다. 대상물(200)은 추가적으로 상술된 바와 같이 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형으로 제조된 쉘 구조물(예를 들어, 구조물(60))을 포함하거나 쉘 구조물일 수 있다. 대안적으로, 대상물(200)은 시판용 모델링 제형과 같은 다른 모델링 제형으로 제조된 비-쉘 구조물 또는 쉘 구조물(예를 들어, 구조물(60))일 수 있다.

[0365] 받침대(202)는 선택적으로 및 바람직하게는 프린팅 트레이로부터 대상물을 용이하게 제거하는 역할을 하고 이를 통해 수동 또는 기계적 손상에 의한 변형을 방지하는데 도움을 준다. 받침대(202)는 또한 Z 방향(높이)에서 대상물의 정확도를 향상시킬 수 있으며 및/또는 X-Y 방향에서 대상물의 정확도를 향상시킬 수 있다.

[0366] 받침대(202)는 바람직하게는 지지체 물질을 포함하는 지지체 제형을 포함한다. 바람직하게는 지지체 제형은 액체, 예를 들어 물에 가용성이다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시형태에서, 받침대(202)는 지지체 제형 및 모델링 제형(예를 들어, 본 명세서에 기술된 제 1 모델링 제형 및 제 2 모델링 제형 중 임의의 것)의 조합을 포함한다. 바람직하게는, 받침대(202) 내의 모델링 제형은 낮은 아이조드 내충격성, 예를 들어 40 J/m 미만이다. 이러한 실시형태의 이점은 받침대가 트레이로부터 상승하는 경향을 감소시킨다는 것이다.

[0367] 프린팅된 대상물의 최하층에서 Z의 부정확성이 발생할 수 있다. 이는 Z 시작 레벨(프린팅이 시작될 때, 트레이의 Z 레벨)에서 트레이의 상부 표면이, 레벨링 장치가 가장 낮은 지점에 될 수 있을 때, 레벨링 장치가 도달하여, 프린팅 공정 중 증착된 제 1 층을 평탄화하는 정확한 높이가 아니기 때문이다(예를 들어, 트레이의 조정 및/또는 불완전한 평탄도 및 수평선의 부정확성으로 인함). 결과적으로, 물체(200)의 하부층은 레벨링 장치에 의해 평탄화되지 않을 수 있고, 따라서 이들의 두께는 설계된 층 두께보다 클 수 있으며, 따라서 설계된 대상물과 대비하여 프린팅된 대상물(200)의 높이가 증가된다. 대상물의 가장 낮은 지점 아래에서 받침대(202)를 사용하여, 실제 대상물의 프린팅 시작 높이가 받침대 자체가 레벨링 장치에 의해 상당히 평탄화될 수 있는 높이일 수 있다는 것을 명시함으로써, 이러한 문제를 해결한다.

[0368] 본 발명의 다양한 예시적인 실시형태에서, 받침대(202)은 코어-쉘 구조물을 가지며, 쉘은 모델링 제형의 이격된 기둥(pillar)과 이들 사이의 지지체 제형을 포함하고, 코어는 가용성(예를 들어, 수용성) 지지체 제형만을 포함하고, 받침대(202)는 비-가용성 모델링 제형을 포함하지 않는다. 이들 실시형태는 도 10b에 도시한다. 도 10b는

받침대 코어(도 10b에서 코어 영역(208)의 도시됨)와 받침대 쉘(도 10b에서 엔벨로프 영역(210)의 도시됨)을 구비한 받침대(202)의 일반적인 층을 도시하는 평면도이다. 지지체 제형은 도면부호 204(패턴형 충전물)로 도시하고, 모델링 제형 기둥은 도면부로 206(백색 충전물)으로 도시한다.

[0369] 상기 정의된 바와 같이, 코어-쉘 구조물을 갖는 받침대를 형성하는 이점은 Z의 부정확성 및 컬링 문제를 해결하면서, 일반적으로 보다 고가이고, 대상물(200)의 바닥에서 가시적으로 잔여물이 남는 경향이 있는 모델링 제형의 사용을 최소화한다.

[0370] 명확한 설명을 위해 별도의 실시형태와 관련하여 기술된 본 발명의 특정 특징 또한 단일 실시형태에서 조합되어 제공될 수 있다. 반대로, 간략화를 위해, 단일 실시형태와 관련하여 기술된 본 발명의 다양한 특징 또한 개별적으로 또는 임의의 적절한 하부 조합으로 또는 본 발명의 임의의 다른 설명된 실시형태에 적절하게 제공될 수 있다. 다양한 실시형태와 관련하여 설명된 특정 특징들은 그 실시형태가 이들 요소 없이 작동되지 않는 한, 그러한 실시형태의 본질적인 특징으로 간주되어서는 안된다.

[0371] 본 명세서 전반에 걸쳐 용어 "대상물"은 적층 가공의 최종 제품을 의미한다. 이 용어는 지지체 물질이 빌딩 재료의 일부로서 사용된 경우, 지지체 물질을 제거한 후에 본 명세서에서 기술된 방법에 의해서 수득된 생성물을 의미한다. 따라서, "대상물"은 본질적으로 경화된(hardened)(예를 들어, 경화된(cured)) 모델링 물질로(적어도 95 중량%) 구성된다.

[0372] 본 명세서 전반에 걸쳐 사용된 용어 "대상물"은 전체 대상물 또는 대상물의 일부를 지칭한다.

[0373] 본 명세서 전반에 걸쳐, 문구 "빌딩 재료 제제", "미경화된 빌딩 재료", "미 경화된 빌딩 재료 제형", "빌딩 재료" 및 다른 변형은 따라서 본 명세서에 기재된 바와 같이 층을 순차적으로 형성하도록 분배되는 재료를 집합적으로 의미한다. 이 문구는 대상물을 형성하도록 분배된 미경화된 물질, 즉 하나 또는 그 이상의 미경화된 모델링 물질 제형(들)과 지지체를 형성하도록 분배된 미경화된 물질, 즉 미경화된 지지체 물질 제형을 포함한다.

[0374] 본 명세서 전반에 걸쳐, 문구 "경화된(cured) 모델링 물질" 또는 "경화된(hardened) 모델링 물질"은 분배된 빌딩 재료를 경화되도록 노출시 및 선택적으로 지지체 재료가 분배된 경우, 본 명세서에서 기술된 바와 같이 경화된 지지체 물질을 제거시에도, 본 명세서에서 정의된 바와 같이, 대상물을 형성하는 빌딩 재료의 부분을 의미한다. 경화된 모델링 물질은 본 명세서에서 기술된 바와 같은 방법에서 사용된 모델링 물질 제형에 따라 단일의 경화된 물질이거나 둘 또는 그 이상의 경화된 물질의 혼합물일 수 있다.

[0375] 문구 "경화된 모델링 물질" 또는 "경화된 모델링 물질 제형"은 빌딩 재료가 모델링 물질 제형만으로 (지지체 물질 제형이 포함되지 않음) 구성된 경화된 빌딩 재료로 간주될 수 있다. 즉, 이 문구는 최종 대상물을 제공하기 위해 사용된 빌딩 재료의 부분을 지칭한다.

[0376] 본 명세서 전반에 걸쳐, "모델링 제형", "모델 제형", "모델 물질 제형" 또는 단순히 "제형"으로도 본 명세서에서 상호교환적으로 지칭되는 문구 "모델링 물질 제형"은 본 명세서에 기술된 바와 같이, 대상물을 형성하도록 분배된 빌딩 재료의 일부 또는 전부를 의미한다. 모델링 물질 제형은 (달리 명시하지 않는 한) 경화 에너지에 노출시, 대상물 또는 대상물의 일부를 형성하는 미경화된 모델링 제형이다.

[0377] 본 발명의 일부 실시형태에서, 모델링 물질 제형은 3 차원 잉크젯 프린팅에 사용되도록 제형화되고, 그 자체로, 즉 임의의 다른 물질과 혼합되거나 결합될 필요없이 3 차원 대상물을 형성할 수 있다.

[0378] 본 명세서 및 당 분야에서 사용되는 문구 "디지털 물질"은 미세한 스케일 또는 복셀 레벨 상의 둘 또는 그 이상의 물질의 조합을 의미하고, 특정 물질의 프린팅된 구역이 소수의 복셀 레벨 또는 복셀 블록의 레벨이 된다. 이러한 디지털 물질은 물질의 유형의 선택 및/또는 둘 또는 그 이상의 물질의 비율 및 상대적 공간 분포에 영향을 받는 새로운 속성을 나타낼 수 있다.

[0379] 예시적인 디지털 재료에서, 경화시 수득된 각 복셀 또는 복셀 블록의 모델링 물질은 경화시 수득된 이웃하는 복셀 또는 복셀 블록의 모델링 물질과는 독립적이므로, 각 복셀 또는 복셀 블록은 상이한 모델 물질이고 전체 부분의 새로운 특성은 여러 상이한 모델 물질의 복셀 레벨에서의 공간적 조합의 결과이다.

[0380] 본 명세서 전반에 걸쳐, 표현 "복셀 레벨에서"가 다른 물질 및/또는 특성에 관하여 사용될 때마다, 이는 복셀 블록 사이의 차이 뿐만 아니라 복셀 사이 또는 몇 개의 복셀의 그룹 사이의 차이도 포함하는 것을 의미한다. 바람직한 실시형태에서, 전체 부분의 특성은 복셀 블록 레벨에서 몇몇 상이한 모델 물질의 공간적 조합의 결과이다.

[0381] 본 명세서에서 사용된 용어 "분지형 유닛"은 다중 라디칼, 바람직하게는 지방족 또는 지환족 부분 및 선택적으로는 아릴 또는 헤테로 아릴 부분을 의미한다. "다중 라디칼"은 분지형 유닛이 둘 또는 그 이상의 부착점을 포함하여, 둘 또는 그 이상의 원자 및/또는 기 또는 부위 사이를 연결하는 것을 의미한다.

[0382] 즉, 분지형 유닛은 물질의 단일 위치, 기 또는 원자에 부착되면 단일 위치, 기 또는 원자에 연결된 둘 또는 그 이상의 관능기를 생성하여, 단일의 관능을 둘 또는 그 이상의 관능으로 "분지"하는 화학적 부위이다.

[0383] 일부 실시형태에서, 분지형 유닛은 2 개, 3 개 또는 그 이상의 관능기를 갖는 화학적 부위로부터 유도된다. 일부 실시형태에서, 분지형 유닛은 본 명세서에 기술된 바와 같은 분지된 알킬 또는 분지형 결합 부위이다.

[0384] 여기서 사용되는 용어 "약"은 ±10% 또는 ±5%를 말한다.

[0385] 용어 "포함한다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는" 및 이들의 조합은 "포함하지만 이에 제한되지 않는"을 의미한다.

[0386] 용어 "~로 구성되는"은 "포함하고 이에 제한되는"을 의미한다.

[0387] 용어 "~로 필수적으로 구성되는"은 조성물, 방법 또는 구조물이 추가 성분, 단계 및/또는 부품을 포함할 수 있지만, 추가 성분, 단계 및/또는 부품이 청구된 조성물, 방법 또는 구조물의 기본적이고 신규한 특성을 실질적으로 변경하지 않는 경우만을 의미한다.

[0388] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태 "일", "하나" 및 "어떤"은 명확하게 달리 기재되지 않는 한, 복수 형태를 포함한다. 예를 들어, 용어 "일 화합물" 또는 "적어도 하나의 화합물"은 복수의 화합물을 포함하고 그 혼합물도 포함할 수 있다.

[0389] 본 명세서의 전반에 걸쳐, 본 발명의 다양한 실시형태가 범위 형태로 기재될 수 있다. 범위 형태의 기재는 편리함 및 간결함을 위함일 뿐이고 본 발명의 범위에 대한 신축성 없는 제한으로서 해석되지 않아야 함이 이해되어야 한다. 따라서, 범위의 기재는 모든 가능한 하위-범위뿐만 아니라, 그 범위 내의 개별 수치를 구체적으로 개시하는 것으로 고려되어야 한다. 예를 들어, 1 내지 6과 같은 범위의 기재는 1 내지 3, 1 내지 4, 1 내지 5, 2 내지 4, 2 내지 6, 3 내지 6 등과 같은 하위-범위뿐만 아니라, 그 범위 내의 개별 수치, 예를 들어, 1, 2, 3, 4, 5 및 6을 구체적으로 개시하는 것으로 고려되어야 한다. 이것은 범위의 폭과 관계없이 적용된다.

[0390] 본 명세서에서 수치 범위가 기재될 경우, 그것은 기재된 범위 내에 어떠한 인용된 수치(분수 또는 정수)도 포함하는 것을 의미한다. 첫 번째 표시 숫자와 두 번째 표시 숫자 "사이의 범위" 및 첫번째 표시 숫자"로부터" 두 번째 표시 숫자"까지의 범위"는 본 명세서에서 상호 교환적으로 사용되며, 첫 번째 표시 숫자와 두 번째 표시 숫자를 포함하고, 그들 사이의 분수 및 정수를 포함하는 것을 의미한다.

[0391] 여기서 사용된 바와 같이, 용어 “아민” 은 -NR'R'' 기 및 -NR'- 기를 모두 말하고, R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 아릴이며, 이들 용어는 이하에서 특정된다.

[0392] 따라서, 아민기는 1차 아민일 수 있고, R' 및 R'' 모두는 수소, 2차 아민이며, R'는 수소이고 R''는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴, 또는 3차 아민이며, R' 및 R'' 각각은 독립적으로 알킬, 시클로알킬 또는 아릴이다.

[0393] 대안적으로, R' 및 R''는 각각 독립적으로 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설포네이트, 설폭사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설폰아미드, 카르보닐, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, N-카르바메이트, O-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니딘 및 히드라진일 수 있다.

[0394] 용어 "아민"은 이하에서 특정되는 바와 같이 아민이 말단 기일 경우 -NR'R'' 기를 말하는 것으로, 본 명세서에서 아민이 연결 기이거나 연결 부위 또는 그 일부일 경우 -NR'- 기를 말하는 것으로 사용된다.

[0395] 용어 "알킬"은 직선형 사슬 및 분지형 사슬기를 포함하는 포화 지방족 탄화수소를 말한다. 바람직하게는, 알킬기는 1 개 내지 30 개 또는 1 개 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는다. 수치 범위; 예를 들어, "1-20"이 본 명세서에서 기재될 경우, 알킬기인 경우라면, 기는 1개 탄소 원자, 2개 탄소 원자, 3개 탄소 원자 등, 20개 탄소 원자까지를 포함할 수 있음을 의미한다. 알킬기는 치환되거나 비치환될 수 있다. 치환된 알킬은 하나 또는 그 이상의 치환기를 가질 수 있고, 이에 따라 각 치환기는 독립적으로 예를 들어 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설포네이트, 설폭사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설폰

아미드, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, N-카르바메이트, O-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니딘 및 히드라진일 수 있다.

[0396] 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 알킬기는 말단 기일 수 있고, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 단일의 인접 원자, 또는 연결 기에 부착되어, 그 사슬에서 적어도 2개의 탄소를 통해 2개 이상의 부위를 연결한다. 알킬이 연결 기일 경우, 그것은 본 명세서에서 "알킬렌" 또는 "알킬렌 사슬"로도 불린다.

[0397] 본 명세서에서 정의된 바와 같이, 친수성 기로 치환된 C(1-4)알킬은 본 명세서에서 용어"친수성 기"에 포함된다.

[0398] 본 명세서에서 사용되는 알켄 및 알킨은 본 명세서에서 특정된 바와 같이, 각각 하나 또는 그 이상의 이중 결합 또는 삼중 결합을 포함한다.

[0399] 용어 "시클로알킬"은 모든 탄소 모노사이클릭 고리 또는 융합 고리(즉, 인접 쌍의 탄소 원자를 공유하는 고리) 기를 말하고, 하나 또는 그 이상의 고리는 완전한 공액 파이-전자(conjugated pi-electron) 시스템을 갖지 않는다. 예는, 제한 없이, 시클로헥산, 아다만틴, 노르보닐, 이소보닐 등을 포함한다. 시클로알킬기는 치환되거나 비-치환될 수 있다. 치환된 시클로알킬은 하나 또는 그 이상의 치환기를 가질 수 있고, 이에 따라 각 치환기는 독립적으로 예를 들어 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설포네이트, 설폭사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설폰아미드, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, N-카르바메이트, O-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니딘 및 히드라진일 수 있다. 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 시클로알킬기는 말단 기일 수 있고, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 단일의 인접 원자, 또는 연결 기에 부착되어, 그 둘 또는 그 이상의 위치에서 둘 또는 그 이상의 부위를 연결한다.

[0400] 본 명세서에서 정의된 바와 같이, 둘 또는 그 이상의 친수성 기로 치환된 1-6 탄소 원자를 갖는 시클로알킬은 본 명세서에서 용어 "친수성 기"에 포함된다.

[0401] 용어 "헤테로알리사이클릭"은 고리에서 질소, 산소 및 황과 같은 하나 또는 그 이상의 원자를 갖는 모노사이클릭 또는 융합 고리기를 말한다. 고리는 또한 하나 또는 그 이상의 이중 결합을 가질 수 있다. 그러나 고리는 완전한 공액 파이-전자 시스템을 갖지 않는다. 대표적인 예는 피페리딘, 피페라진, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 모르폴린, 옥살리딘 등이다.

[0402] 헤테로알리사이클릭은 치환되거나 비-치환될 수 있다. 치환된 헤테로알리사이클릭은 하나 또는 그 이상의 치환기를 가질 수 있고, 이에 따라 각 치환기는 독립적으로 예를 들어 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설포네이트, 설폭사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설폰아미드, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, O-카르바메이트, N-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니딘 및 히드라진일 수 있다. 이 용어가 상기에서 정의된 바와 같이, 헤테로알리사이클릭 기는 말단 기일 수 있고, 이 용어가 상기에서 정의된 바와 같이, 단일의 인접 원자, 또는 연결 기에 부착되어, 그의 둘 또는 그 이상의 위치에서 둘 또는 그 이상의 부위를 연결한다.

[0403] 헤테로알리사이클릭 기는 질소 및 산소와 같은 하나 또는 그 이상의 전자-공여 원자를 포함하며, 헤테로원자에 대한 탄소 원자의 비율은 5:1 또는 그 미만이고, 본 명세서에서 용어 "친수성 기"에 포함된다.

[0404] 용어 "아릴"은 완전한 공액 파이-전자 시스템을 갖는 모든 탄소 모노사이클릭 또는 융합-고리 폴리사이클릭(즉, 인접 쌍의 탄소 원자를 공유하는 고리)기를 말한다. 아릴기는 치환되거나 비-치환될 수 있다. 치환된 아릴은 하나 또는 그 이상의 치환기를 가질 수 있고, 이에 따라 각 치환기는 독립적으로 예를 들어 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설포네이트, 설폭사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설폰아미드, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, N-카르바메이트, O-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니딘 및 히드라진일 수 있다. 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 아릴기는 말단 기일 수 있고, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 단일의 인접 원자, 또는 연결 기에 부착되어, 그 둘 또는 그 이상의 위치에서 둘 또는 그 이상의 부위를 연결한다.

[0405] 용어 "헤테로아릴"은 고리에서 예를 들어 질소, 산소 및 황과 같은 하나 이상의 원자를 갖고, 또한 완전한 공액 파이-전자 시스템을 갖는 모노사이클릭 또는 융합 고리(즉, 인접 쌍의 원자를 공유하는 고리)기를 말한다. 헤테로아릴기의 예는, 제한 없이, 피롤, 푸란, 티오펜, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 피리딘, 피리미딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린 및 푸린을 포함한다. 헤테로아릴기는 치환되거나 비-치환될 수 있다. 치환된 헤테로아릴은 하나 또는 그 이상의 치환기를 가질 수 있고, 이에 따라 각 치환기는 독립적으로 예를 들어 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설포네이트, 설폭사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설폰아미드, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, O-카르바메이트, N-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니딘 및 히드라진일 수 있다. 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 헤테로아릴기는 말단 기일 수 있고, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 단일의 인접 원자, 또는 연결 기에 부착되어, 그 둘 또는 그 이상의 위치에서 둘 또는 그 이상의 부위를 연결한다. 대표적인 예는 피리딘, 피롤, 옥사졸, 인돌, 푸린 등이다.

[0406] 용어 "할라이드" 및 "할로"는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 말한다.

[0407] 용어 "할로알킬"은 상기 정의된 바와 같고, 추가로 하나 또는 그 이상의 할라이드로 치환된 알킬을 말한다.

[0408] 용어 "설페이트"는 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이 -O-S(=O)$_2$-OR' 말단기, 또는 이 용어가 상기에서 정의된 바와 같이 -O-S(=O)$_2$-O- 연결기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.

[0409] 용어 "티오설페이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -O-S(=S)(=O)-OR' 말단 기 또는 -O-S(=S)(=O)-O- 연결기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.

[0410] 용어 "설파이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -O-S(=O)-O-R' 말단기 또는 -O-S(=O)-O- 연결기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.

[0411] 용어 "티오설파이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -O-S(=S)-O-R' 말단기 또는 -O-S(=S)-O- 연결기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.

[0412] 용어 "설피네이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -S(=O)-OR' 말단기 또는 -S(=O)-O- 연결기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.

[0413] 용어 "설폭사이드" 또는 "설피닐"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -S(=O)R' 말단기 또는 -S(=O)- 연결기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.

[0414] 용어 "설포네이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -S(=O)$_2$-R' 말단기 또는 -S(=O)$_2$- 연결기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.

[0415] 용어 "S-설폰아미드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -S(=O)$_2$-NR'R'' 말단기 또는 -S(=O)$_2$-NR'- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0416] 용어 "N-설폰아미드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 R'S(=O)$_2$-NR''- 말단기 또는 -S(=O)$_2$-NR'- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0417] 용어 "디설파이드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -S-SR' 말단기 또는 -S-S- 연결기를 말하고, R'는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0418] 용어 "포스포네이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -P(=O)(OR')(OR'') 말단기 또는 -P(=O)(OR')(O)- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0419] 용어 "티오포스포네이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -P(=S)(OR')(OR'') 말단기 또는 -P(=S)(OR')(O)- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 상기 정의된 바와 같다.

[0420] 용어 "포스피닐"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -PR'R'' 말단기 또는 -PR'- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 상기 정의된 바와 같다.

[0421] 용어 "포스핀 옥사이드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -P(=O)(R')(R'') 말단기 또는 -P(=O)(R')- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0422] 용어 "포스핀 설파이드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -P(=S)(R')(R'') 말단기 또는 -P(=S)(R')- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0423] 용어 "포스파이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -O-PR'(=O)(OR'') 말단 기 또는 -O-PR'(=O)(O)- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.

[0424] 본 명세서에서 사용되는 용어 "카르보닐" 또는 "카르보네이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -C(=O)-R' 말단기 또는 -C(=O)- 연결기를 말하고, R'는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0425] 본 명세서에서 사용되는 용어 "티오카르보닐"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -C(=S)-R' 말단기 또는 -C(=S)- 연결기를 말하고, R'는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0426] 본 명세서에서 사용되는 용어 "옥소"는 (=O) 기를 말하고, 산소 원자는 표시된 위치에서 원자(예를 들어, 탄소 원자)에 이중 결합으로 연결된다.

[0427] 본 명세서에서 사용되는 용어 "티오옥소"는 (=S) 기를 말하고, 황 원자는 표시된 위치에서 원자(예를 들어, 탄소 원자)에 이중 결합으로 연결된다.

[0428] 용어 "옥심"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 =N-OH 말단기 또는 =N-O- 연결기를 말한다.

[0429] 용어 "히드록실"은 -OH 기를 말한다

[0430] 용어 "알콕시"는 본 명세서에서 정의된 바와 같은 -O-알킬 및 -O-시클로알킬기를 모두 말한다.

[0431] 용어 "아릴옥시"는 본 명세서에서 정의된 바와 같은 -O-아릴 및 -O-헤테로아릴기를 모두 말한다.

[0432] 용어 "티오히드록시"는 -SH 기를 말한다.

[0433] 용어 "티오알콕시"는 본 명세서에서 정의된 바와 같은 -S-알킬기 및 -S-시클로알킬기를 모두 말한다.

[0434] 용어 "티오아릴옥시"는 본 명세서에서 정의된 바와 같은 -S-아릴 및 -S-헤테로아릴기를 모두 말한다.

[0435] 용어 "히드록시알킬"은 본 명세서에서 "알코올"로도 불리며, 본 명세서에서 정의된 바와 같이 히드록시기로 치환된 알킬을 말한다.

[0436] 용어 "시아노"는 -C≡기를 말한다.

[0437] 용어 "이소시아네이트"는 -N=C=O 기를 말한다.

[0438] 용어 "이소티오시아네이트"는 -N=C=S 기를 말한다.

[0439] 용어 "니트로"는 $-NO_2$ 기를 말한다.

[0440] 용어 "아실 할라이드"는 -(C=O)R'''' 기를 말하고, R''''는 상기 정의된 바와 같은 할라이드이다.

[0441] 용어 "아조" 또는 "디아조"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -N=NR' 말단기 또는 -N=N- 연결기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.

[0442] 용어 "퍼옥소"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -O-OR' 말단 기 또는 -O-O- 연결 기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.

[0443] 본 명세서에서 사용되는 용어 "카르복실레이트"는 C-카르복실레이트 및 O-카르복실레이트를 포함한다.

[0444] 용어 "C-카르복실레이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -C(=O)-OR' 말단기 또는 -C(=O)-O- 연결기를 말하고, R'는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0445] 용어 "O-카르복실레이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -OC(=O)R' 말단기 또는 -OC(=O)- 연결기를 말하고, R'는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0446] 카르복실레이트는 선형 또는 고리형일 수 있다. 고리형일 경우, C-카르복실레이트에서 R' 및 탄소 원자는 함께 연결되어 고리를 형성하고, 이 기는 락톤으로도 불린다. 대안적으로, O-카르복실레이트에서 R' 및 O는 함께 연결되어 고리를 형성한다. 사이클릭 카르복실레이트는 예를 들어 형성된 고리에서의 원자가 다른 기에 연결될 경우, 연결 기로서 기능을 할 수 있다.

[0447] 본 명세서에서 사용되는 용어 "티오카르복실레이트"는 C-티오카르복실레이트 및 O-티오카르복실레이트를 포함한

다.

[0448] 용어 "C-티오카르복실레이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -C(=S)-OR' 말단기 또는 -C(=S)-O- 연결기를 말하며, R'는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0449] 용어 "O-티오카르복실레이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -OC(=S)R' 말단기 또는 -OC(=S)- 연결기를 말하며, R'는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0450] 티오카르복실레이트는 선형 또는 고리형일 수 있다. 고리형일 경우, C-티오카르복실레이트에서 R' 및 탄소 원자는 함께 연결되어 고리를 형성하고, 이 기는 티오락톤으로도 불린다. 대안적으로, O-티오카르복실레이트에서 R' 및 O는 함께 연결되어 고리를 형성한다. 사이클릭 티오카르복실레이트는 예를 들어 형성된 고리에서의 원자가 다른 기에 연결될 경우, 연결기로서 기능을 할 수 있다.

[0451] 본 명세서에서 사용되는 용어 "카르바메이트"는 N-카르바메이트 및 O-카르바메이트를 포함한다.

[0452] 용어 "N-카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 R''OC(=O)-NR'- 말단기 또는 -OC(=O)-NR'- 연 기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0453] 용어 "O-카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -OC(=O)-NR'R'' 말단기 또는 -OC(=O)-NR'- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0454] 카르바메이트는 선형 또는 고리형일 수 있다. 고리형일 경우, O-카르바메이트에서 R' 및 탄소 원자는 함께 연결되어 고리를 형성한다. 대안적으로, N-카르바메이트에서 R' 및 O는 함께 연결되어 고리를 형성한다. 사이클릭 카르바메이트는 예를 들어 형성된 고리에서의 원자가 다른 기에 연결될 경우, 연결기로서 기능을 할 수 있다.

[0455] 본 명세서에서 사용되는 용어 "카르바메이트"는 N-카르바메이트 및 O-카르바메이트를 포함한다.

[0456] 본 명세서에서 사용되는 용어 "티오카르바메이트"는 N-티오카르바메이트 및 O-티오카르바메이트를 포함한다.

[0457] 용어 "O-티오카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -OC(=S)-NR'R'' 말단기 또는 -OC(=S)-NR'- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0458] 용어 "N-티오카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 R''OC(=S)NR'- 말단기 또는 -OC(=S)NR'- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0459] 티오카르바메이트는 카르바메이트에 대해 본 명세서에서 기술된 바와 같이, 선형 또는 고리형일 수 있다.

[0460] 본 명세서에서 사용되는 용어 "디티오카르바메이트"는 S-디티오카르바메이트 및 N-디티오카르바메이트를 포함한다.

[0461] 용어 "S-디티오카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -SC(=S)-NR'R'' 말단 기 또는 -SC(=S)NR'- 연결 기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0462] 용어 "N-디티오카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 R''SC(=S)NR'- 말단기 또는 -SC(=S)NR'- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0463] 용어 "우레아"는 여기서 "우레이도"로도 불리고, 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -NR'C(=O)-NR''R''' 말단기 또는 -NR'C(=O)-NR''- 연결기를 말하며, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같고, R'''는 본 명세서에서 R' 및 R''에 대해 정의된 바와 같다.

[0464] 용어 "티오우레아"는 여기서 "티오우레이도"로도 불리고, -NR'-C(=S)-NR''R''' 말단 기 또는 -NR'-C(=S)-NR''- 연결 기를 말하며, R', R'' 및 R'''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0465] 본 명세서에서 사용되는 용어 "아미드"는 C-아미드 및 N-아미드를 포함한다.

[0466] 용어 "C-아미드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -C(=O)-NR'R'' 말단기 또는 -C(=O)-NR'- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0467] 용어 "N-아미드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 R'C(=O)-NR''- 말단기 또는 R'C(=O)-N- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0468] 아미드는 선형 또는 고리형일 수 있다. 고리형일 경우, C-아미드에서 R' 및 탄소 원자는 함께 연결되어 고리를 형성하고, 이 기는 락탐으로도 불린다. 사이클릭 아미드는 예를 들어 형성된 고리에서의 원자가 다른 기에 연결

될 경우, 연결기로서 기능을 할 수 있다.

[0469] 용어 "구아닐"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 R'R''NC(=N)- 말단기 또는 -R'NC(=N)- 연결기를 말하고, R' 및 R''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0470] 용어 "구아니딘"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -R'NC(=N)-NR''R''' 말단기 또는 -R'NC(=N)-NR''- 연결기를 말하고, R', R'' 및 R'''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0471] 용어 "히드라진"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -NR'-NR''R''' 말단기 또는 -NR'-NR''- 연결기를 말하고, R', R'' 및 R'''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0472] 본 명세서에서 사용되는 용어 "히드라지드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -C(=O)-NR'-NR''R''' 말단기 또는 -C(=O)-NR'-NR''- 연결기를 말하고, R', R'' 및 R'''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0473] 본 명세서에서 사용되는 용어 "티오히드라지드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -C(=S)-NR'-NR''R''' 말단기 또는 -C(=S)-NR'-NR''- 연결기를 말하고, R', R'' 및 R'''는 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0474] 본 명세서에서 사용되는 용어 "알킬렌 글리콜"은 $-O-[(CR'R'')_z-O]_y-R'''$ 말단기 또는 $-O-[(CR'R'')_z-O]_y-$ 연결기를 말하고, R', R'' 및 R'''는 본 명세서에서 정의된 바와 같으며, z는 1 내지 10, 바람직하게는 2 내지 6, 더욱 바람직하게는 2 또는 3의 정수이고, y는 1 이상의 정수이다. 바람직하게는 R' 및 R''는 모두 수소이다. z가 2이고 y가 1일 경우, 이 기는 에틸렌 글리콜이다. z가 3이고 y가 1일 경우, 이 기는 프로필렌 글리콜이다. y가 2 내지 4일 경우, 본 명세서에서 올리고(알킬렌 글리콜)로 지칭된다.

[0475] y가 4보다 클 경우, 알킬렌 글리콜은 본 명세서에서 폴리(알킬렌 글리콜)로 불린다. 본 발명의 일부 실시형태에서, 폴리(알킬렌 글리콜)기 또는 부위는 10 내지 200개 반복되는 알킬렌 글리콜 단위를 가질 수 있고, 이에 따라 z는 10 내지 200, 바람직하게는 10 내지 100, 더욱 바람직하게는 10 내지 50이다.

[0476] 용어 "실란올"은 $-Si(OH)_2R'$ 기 또는 $-Si(OH)_3$ 기를 말하고, R' 및 R''은 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0477] 용어 "실릴"은 -SiR'R''R''' 기를 말하고, 상술한 바와 같이 R', R'' 및 R'''은 본 명세서에서 정의된 바와 같다.

[0478] 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "우레탄" 또는 "우레탄 부위" 또는 "우레탄 기"는 Rx-O-C(=O)-NR'R'' 말단기 또는 -Rx-O-C(=O)-NR'- 연길기를 말하며, R' 및 R''은 본 명세서에서 정의한 바와 같고, Rx는 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬렌, 글리콜 또는 이들의 임의의 조합이다. 바람직하게는 R' 및 R''은 모두 수소이다.

[0479] 용어 "폴리우레탄" 또는 "올리고우레탄"은 이의 반복된 백본 단위에서 본 명세서 설명한 바와 같은 적어도 하나의 우레탄 기 또는 이의 반복된 백본 단위에서 적어도 하나의 우레탄 결합, -O-C(=O)-NR'- 를 포함하는 부위를 말한다.

[0480] 본 출원으로부터 성숙된 특허의 수명 동안, 본 명세서에 기술된 특성(예를 들어, 경화시 Tg)을 특징으로 하는 많은 관련 경화성 물질이 개발될 것이며, 각각의 경화성 물질의 범위는 이러한 모든 신규성을 포함하도록 선험적으로(*a priori*) 의도된다.

[0481] 상기 상술되고 하기 청구 범위 섹션에서 청구된 바와 같은 본 발명의 다양한 실시형태 및 태양은 하기 실시예에서 실험적 지지를 갖는다.

[0482] **(실시예)**

[0483] 이하의 실시예를 참고하여, 상기 설명과 함께 본 발명의 일부 실시형태를 비-제한적인 방식으로 설명한다.

[0484] **재료 및 방법**

[0485] 쉘 구조물의 3D 잉크젯 프린팅은 미국 특허출원 공개 번호 제 2013/0040091 호에 기재된 방법에 따라, DM 모드(예를 들어, DM 5160 또는 5130으로 지칭되는 DM 모드)에서 Objet C2, C3 Systems를 사용하여 수행된다. 일반적으로, 모든 프린팅된 대상물은 적층 구조물에 대한 본 명세서 기술된 바와 같이, 지시된 비율의 제 1 제형(RF, 파트 A)과 제 2 제형(DLM, 파트 B)으로 제조된 코어 및 하나의 쉘이 제 1 제형을 포함하고, 다른 쉘이 제 2 제형을 포함하는 2개의 쉘로 구성된다.

[0486] HDT 측정은 ASTM D-648-06에 따라 Ceast vicat/HDT 장비로 수행된다.

[0487] 프린팅 변형(컬링)은 230 x 10 x 10mm로 프린팅된 바를 사용하여 정량적으로 평가된다. 프린팅시 바는 프린팅 시스템 내, 닫힌 캐비닛에서 1 시간 동안 방치된 후 실온에서 24 시간 동안 보관된다. 이 후 바를 평평한 평면(평평한 테이블)에 놓고, 바의 한쪽 면에 무게를 가하고, 평면으로부터 바의 가장자리의 높이를 mm로 측정하여, 컬링을 측정한다. 이 연구에서 4 mm 이하의 상승은 대부분의 주(mainstrean) 응용 분야에서 수용 가능한 것으로 간주한다.

[0488] 트레이 온도는 데이터 로거(logger) 장치에 연결된 열전대(Thermocouple)를 사용하여 직접 측정한다.

[0489] 다른 특성의 측정은 달리 명시하지 않는 한 표준 프로토콜에 따라 수행되었다.

[0490] 모델링 물질 제형을 포함하는 모든 시약 및 물질은 공지된 공급 업체로부터 수득하였다.

[0491] **(실시예 1)**

[0492] **예시적인 모델링 물질 제형**

[0493] 하기 제형은 임의의 각각의 실시형태에서 본 명세서에 기재된 바와 같은 적층 구조물을 특징으로 하는 적층 대상물의 AM에서 성공적으로 실시된 예시적인 제형을 나타낸다.

[0494] 제 1 제형

[0495] 하기 표 1은 본 발명의 일부 실시형태에 따라 제 1 (파트 A, RF) 제형에 포함되는 적합한 예시적인 물질을 나타낸다:

[0496] [표 1]

구성요소	예시적 물질	퍼센트(%)
경화시 Tg > 85 ℃로 특징되는 경화성 아크릴 모노머	ACMO (CAS: 5117-12-4) (Tg = 88 ℃) IBOA (CAS:5888-33-5) (Tg = 95 ℃) SR 833S (CAS: 42594-17-2) (Tg = 185 ℃) SR454 에폭시화 (3) TMPTA (CAS: 28961-43-5) (Tg=103 ℃) SR508 (CAS 57472-68-1) (Tg=104 ℃) SR368 (CAS: 40220-08-4) (Tg=272 ℃)	10 - 40
경화시 Tg > 150 ℃로 특징되는 경화성 아크릴 모노머	SR 834 (CAS: 43048-08-4) SR-423D (CAS: 7534-94-3)	35 - 50
경화시 Tg > 50 ℃로 특징되는 (메트)아크릴 올리고머	BR-441 (2-기능성 알리파틱 폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트) (Tg = 71 ℃) PH 6019 (3-기능성 알리파틱 우레탄 아크릴레이트) (Tg=51 ℃) Eb3703 (아민 개질된 에폭시 디아크릴레이트) (Tg = 57 ℃)	10 - 40
낮은 Tg < -20 ℃를 갖는 (메트)아크릴 가요성 모노머	SR 9036 (에폭시화 (30) 비스페놀A 디메타크릴레이트) (CAS: 41637-38-1) (Tg = -43 ℃) SR415 (에폭시화 (20) 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트) (CAS: 28961-43-5) (Tg = -40 ℃) SR 9035 (에폭시화 (15) 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트) (Tg = -30 ℃) SR610 (폴리(에틸렌 글리콜)(600)디아크릴레이트) (Tg = -40 ℃)	5 - 30
광개시제	BAPO 타입 (비스 아실 포스핀 옥사이드)	0.5 - 5
	알파 히드록시 케톤 MAPO (모노아실포스핀 옥사이드)	
계면활성제	BYK 타입 (PDMS 유도체)	0.01 - 1
분산제	BYK 타입 (PDMS 유도체)	0.01 - 1
억제제	MEHQ Genorad 타입	0.1 - 1
무기 안료	나노 스케일 티타늄 옥사이드 나노 스케일 지르코늄 옥사이드 나노 실리카	0.1 - 0.3
유기 안료	나노 스케일 카본 블랙	0.1 - 0.15
광개시제	BAPO 타입 (비스 아실 포스핀 옥사이드) 알파 히드록시 케톤 MAPO (모노아실포스핀 옥사이드)	0.5 - 5
계면활성제	BYK 타입 (PDMS 유도체)	0.01 - 1
분산제	BYK 타입 (PDMS 유도체)	0.01 - 1

[0497]

[0498] 하기 표 2 및 표 3은 RGD531 (표 2) 및 GR-71-black2 또는 RF71 (표 3a)로도 지칭되는 제 1 제형(RF)으로서 사용하기에 적합한 예시적인 제형의 화학적 조성물을 나타낸다. 하기 표 3b는 본 명세서에서 RF71로 지칭된 제형 90 중량 %와 예시적인 추가 가요성 모노머로서 SR-610이 10 중량% 첨가되어 구성된 예시적인 RF 제형의 화학적 조성물을 나타내며, 본 명세서에서 RF71*이라고 지칭된다.

[0499] [표 2]

물질	중량 퍼센트 (%)
단관능 아크릴 모노머Tg > 85 ℃	10 - 30
메타크릴 모노머, Tg > 150 ℃	5 - 20
폴리에스테르계 우레탄 아크릴레이트	5 - 20
(메트)아크릴 올리고머, Tg > 50 ℃	10 - 20
아크릴 다관능성 모노머Tg > 85 ℃	20 - 30
억제제	0.1 - 0.3
광개시제	0.5 - 3
계면활성제	0.01 - 1
에폭시 아크릴레이트	1 - 5
분산제	0.01 - 0.05
나노 스케일 무기 안료	0.2 - 0.6

[0500]

[0501] [표 3a]

물질	중량 퍼센트 (%)
단관능 아크릴 모노머, Tg > 85 ℃	10 - 30
다관능성 아크릴 모노머, Tg > 85 ℃	10 - 20
SR 834	>= 35%
(메트)아크릴 올리고머, Tg > 50 ℃	10 - 20
(메트)아크릴 가요성 모노머, 낮은 Tg < -20 ℃	5 - 15
억제제	0.1 - 0.3
광개시제	2 - 5
계면활성제	0.01 - 1
분산제	0.01 - 1
유기 안료	0.5 - 0.15

[0502]

[0503] [표 3b]

물질	중량 퍼센트 (%)
단관능 아크릴 모노머, Tg > 85 ℃	9 - 27
다관능성 아크릴 모노머, Tg > 85 ℃	9- 18
SR 834	>= 32%
(메트)아크릴 올리고머, Tg > 50 ℃	9 - 18
(메트)아크릴 가요성 모노머, 낮은 Tg < -20 ℃	4.5 - 13.5
억제제	0.09 - 0.3
광개시제	1.8 - 4.5
계면활성제	0.01 - 1
분산제	0.01 - 1
유기 안료	0.5 - 0.15
추가 (메트)아크릴 가요성 모노머, 낮은 Tg < -20 ℃	5-15

[0504]

[0505] 하기 표 4는 추가 예시적인 파트 A 제형(RF4w)의 화학적 조성물을 나타낸다.

[0506] [표 4]

물질	중량 퍼센트 (%)
단관능 아크릴 모노머 Tg > 85 ℃	10 - 30
다관능성 아크릴 모노머Tg > 85 ℃	10 - 30
SR834	< 35 %
폴리에스테르 우레탄 아크릴레이트	5 - 15
(메트)아크릴 가요성 모노머, 낮은 Tg < -20 ℃	10 - 30
억제제	0.1 - 0.3
광개시제	1 - 5
계면활성제	0.01 - 1
분산제	0.01 - 1
무기 안료	0.5 - 1

[0507]

[0508] 제 2 제형

[0509] 하기 표 5는 본 발명의 일부 실시형태에 따른 제 2 (파트 B, DLM) 제형에 포함되는 적합한 예시적인 물질을 나타낸다:

[0510] [표 5]

물질	실시예	퍼센트(%)
경화시 Tg > 85 ℃로 특징되는 경화성 아크릴 모노머	ACMO (CAS: 5117-12-4) (Tg = 88 ℃) IBOA (CAS: 5888-33-5) (Tg = 95 ℃) SR 833S (CAS: 42594-17-2) (Tg = 185 ℃) SR454 에폭시화 (3) TMPTA (CAS 28961-43-5) (Tg = 103 ℃) SR508 (CAS 57472-68-1) (Tg = 104 ℃) SR368 (CAS 40220-08-4) (Tg = 272 ℃) SR423 (CAS 7534-94-3) (Tg = 110 ℃)	10 - 50
경화시 Tg > 10 ℃로 특징되는 경화성 (메트)아크릴 올리고머	CN-991 (알리파틱 폴리에스테르계 우레탄 디아크릴레이트) (Tg = 40 ℃) PH 6019 알리파틱 우레탄 트리아크릴레이트 (Tg = 51 ℃) Eb3708 (개질된 비스페놀-A 에폭시 디아크릴레이트) (Tg = 21 ℃)	10 - 50
경화시 Tg < -20 ℃로 특징되는 경화성 에폭시 3-기능성 (메트)아크릴 모노머	SR 9036 (에폭시화 (30) 비스페놀 A 디메타크릴레이트) (CAS 41637-38-1)(Tg = -43 ℃) SR415 (에폭시화 (20) 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트) (CAS 28961-43-5, Tg = -40 ℃) SR 9035 (에폭시화 (15) 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트) (Tg = -30 ℃) SR610 (폴리(메틸렌 글리콜)(600)디아크릴레이트) (Tg = -40 ℃) *다른 실시예는 하기 표 6에 도시함	5 - 40
광개시제	BAPO 타입 (비스 아실 포스핀 옥사이드)알파 히드록시 케톤 MAPO (모노아실포스핀 옥사이드)	0.5 - 5
계면활성제	BYK 타입 (PDMS 유도체)	0.01 - 1
분산제	BYK 타입 (PDMS 유도체)	0.01 - 1
억제제	MEHQ Genorad 타입	0.1 - 1

[0511]

[0512] 하기 표 6은 제 2 제형(파트 B)에 포함되는 적합한 에폭시화 물질과 그들의 특성을 나타낸다:

[0513] [표 6]

물질		MW (gram/mol)	에폭시화 기의 개수	점도 (25 ℃에서 Cp)
SR-9036	에폭시화 에폭시화 (30) 비스페놀 A 디메타크릴레이트	2156	30	610
SR-415	에폭시화 (20) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트	1176	20	225
SR430	에폭시화 18 트리스티릴페놀 아크릴레이트 (RSP(18EO)A)	1249	18	825
SR9035	에폭시화 15 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트	956	15	177
SR567P	에폭시화 25 C22 메타크릴레이트	1494	25	250
SR480	에폭시화 10 비스페놀 A DMA	808	10	410
SR499	에폭시화 (6) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트	554	6	92
SR610	폴리(에틸렌 글리콜)(600) 디아크릴레이트	726	13	100

[0514]

[0515] 탄성 모듈러스 비율:

[0516] 본 발명의 일부 실시형태에서, 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형은 그들의 특성 탄성 모듈러스에 따라 선택된다. 컴퓨터 시뮬레이션이 수행되어, 두 모델링 제형의 탄성 모듈러스 사이의 바람직한 비율을 결정하였다. 컴퓨터 시뮬레이션이 다양한 조합에 대하여 수행되었으며, 제 1 모델링 제형은 3000 MPa의 탄성 모듈러스를 가지며, 상표명 RGD531의 시판용 제형이었다. 7 가지 유형의 제형을 제 2 제형으로서 테스트하였다. 이들은 Soft-30, Soft-16, RGD515, M-1, M-2, M-3 및 M-4라고 지칭한다.

[0517] 컴퓨터 시뮬레이션은 제 2 모델링 제형에서 균열로 인한 응력 분포 분석을 포함하였다. 시뮬레이션의 결과는 표 7 및 도 1a 내지 도 1g에 도시하며, 하부층은 제 1 모델링 제형(RGD531)에 해당하고, 상부층은 각각의 제 2 모델링 제형(각각 Soft-30, Soft-16, RGD515, M-1, M-2, M-3 및 M-4)에 해당한다.

[0518] [표 7]

제2 제형	영의 모듈러스 [MPa]	최대 응력 수치 및 위치
Soft-30	90	제 1 제형에서 400 MPa
Soft-16	550	제 1 제형에서 283 MPa
RGD515	1000	제 1 제형에서 250 MPa균열하에서 2 개의 제형 사이의 계면에서 250 MPa
M-1	1330	균열하에서, 균열의 바닥에서 및 2 개의 제형 사이의 계면에서 주 응력 250 MPa제 1 제형에서 200 MPa
M-2	1600	균열하에서, 균열의 바닥에서 및 2 개의 제형 사이의 계면에서 주 응력 257 MPa제 1 제형에서 257 MPa
M-3	1700	균열의 바닥에서 주응력 269 MPa 균열하에서 2 개의 제형 사이의 계면에서 주응력220 MPa
M-4	1800	균열의 바닥에서 주응력 285 MPa 균열하에서 2 개의 제형 사이의 계면에서 주응력220 MPa

[0519]

[0520] 표 7은 응력 분포가 최적인 탄성 모듈러스 사이의 비율을 증명한다. 본 실시예에서, 최적의 응력 분포는 탄성 모듈러스 사이의 비율이 2.7 내지 3.0에 대응하는 제 2 모델링 제형의 탄성 모듈러스가 약 1000 내지 약 1330 일 때 달성된다.

[0521] 코어 내 RF 농도의 효과:

[0522] 또한, 코어 및 최종 대상물의 HDT에 대한 코어 영역내 제 1 제형(파트 A, RF)의 농도 효과를 테스트하였다.

[0523] 예시적인 측정에서, 본 명세서에서 RF71로 지칭되는 파트 A 제형은 본 명세서에서 DI-69로 지칭되는 파트 B 제형과 조합되어 사용되었다.

[0524] 두께가 6.35 mm 인 샘플을 하기와 같이 프린팅하였다:

[0525] DM-ABS : 풀 DM 5160 구조물

[0526] DM-ABS PC : 열처리 후-경화와 동일

[0527] RND : 코어 구조물만, 랜덤 DM

[0528] RND PC : 열처리 후-경화와 동일

[0529] 도 2는 두께 6.35 mm의 다양한 프린팅된 대상물의 HDT에서 코어내 다양한 농도의 RF71 효과를 나타낸다.

[0530] 도 2에 도시된 바와 같이, 코어 영역에서 파트 A 제형의 양을 증가시키면 코어의 HDT가 증가한다. 그러나, 본 명세서에 기술된 적층 구조물를 수득하는 ABS DM 모드에서는, 코어가 본 명세서에 기술된 바와 같이 내측 엔벨로프 및 외측 엔벨로프 영역에 의해 둘러싸일 때, 코어 내 제 1 모델링 제형의 백분율에 상관없이 전체 HDT는 일반적으로 동일하며, 이는 샘플의 HDT가 코어 내 파트 A의 상대적 양에 영향을 받지 않음을 나타낸다.

[0531] **(실시예 2)**

[0532] **대상물의 점탄성 특성 제어**

[0533] 대상물의 점탄성 특성을 제어하기 위한 목적으로, 제 1 모델링 제형의 3 가지 유형과 제 1 및 제 2 모델링 제형의 양(본 실시 예에서는 중량) 사이의 몇 가지 비율을 본 실시예에서 실험하였다. 이 실험에서, 잉크젯 프린팅 시스템에 의해, 전체 두께 3 ㎜, 전체 길이 30 ㎜, 2 개의 고정구(스팬) 사이 17 ㎜, 너비 13 ㎜의 직사각형을 제조하였다. 각 층의 두께는 32㎛이었다. 각각의 층은 각각의 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형의 랜덤 인터레이스에 의해 프린팅되어 디지털 물질을 형성하였다. 각각의 제 1 모델링 제형은 경화시 제 2 모델링 제형에 의해 제공되는 경화된 물질보다 경화시 더 단단한 경화된 물질을 제공하도록 선택되고, 각각의 제 1 모델링 제형은 제 2 모델링 제형의 임의의 구성성분 보다 높은 Tg를 갖는 구성요소를 갖는다. "구성요소"는 경화시 지시된 Tg를 특징으로 하는 중합체 물질을 형성하는 비-경화성 중합체 물질 또는 경화성 물질을 의미한다.

[0534] 이 실험에 사용된 3 가지 유형의 제 1 모델링 제형은 본 명세서에서 RF4w, RF535 및 RF71로 표시된다. 이들 3 가지 유형의 제 1 모델링 제형의 계산된 총 Tg 수치(각각의 모델링 제형에서, 각 중량 퍼센트에 가중치가 부여된 각 구성요소의 개별적 Tg 수치의 합에 의하여 얻어짐)는 127 ℃, 107 ℃ 및 146 ℃이다.

[0535] 제형 RF 4w는 각각 경화시 (SR-834 및 SR-833 등으로 제한되지는 않음) 상대적으로 높은 Tg를 특징으로 하는 단관능성 올리고머 경화성 메타크릴 물질 및 단관능성 올리고머 경화성 아크릴 물질과 이에 한정되는 것은 아니지만, 이들 중 가교결합제로서 기능하는 SR-9036 (실시예 1 참조)과 같은 낮은 Tg를 특징으로 하는 2-관능성 올리고머 경화성 아크릴 물질을 포함하며, 단관능성 경화성 물질과 다관능성 물질 사이의 비율은 약 2.4였다. 제형 RF 71은 높은 Tg를 특징으로 하는 단관능성 경화성 물질과 다관능성 경화성 물질의 동일 조합을 포함하며, 단관능성 경화성 물질과 다관능성 경화성 물질의 총량 사이의 비는 약 5.5였다. 제형 RF 535는 메타크릴 단관능성 경화성 물질과 2-관능성 경화성 물질을 포함하지 않으며, 낮은 Tg를 특징으로 하는 다른 단관능성 매타크릴 경화성 물질(예를 들어, IBOMA; CAS No. 7534-94-3)과 조합으로, 다른 제형으로서, 단관능성 아크릴 경화성 물질을 포함하였다. 따라서, RF 535는 RF 4w과 RF 71에 비하여 가교결합이 적다.

[0536] 제작된 적층된 코어에 대해 동적 기계적 분석을 수행하였다. 동적 기계적 분석은 삼각 함수 tan(δ)을 제공하였으며, 여기서 δ는 응력(σ)와 변형율(ε) 사이의 상(pahse)이다. 함수 tan(δ)는 각각의 제형의 댐핑과 관련된 점탄성 특성, 또는 보다 구체적으로는 기계적 에너지를 열로 변환하여 기계적 에너지를 분산시키는 각 제형의 능력을 의미한다. 이러한 측정은 델라웨어 주 뉴 캐슬의 TA Instruments, Inc.로부터 이용가능한 디지털 기계 분석(DMA) 시스템인 모델 Q800을 사용하여 수행되었다. DMA 시스템은 단일 캔틸레버 모드, 진동 모드, 온도 램프, 주파수 1Hz 및 가열 속도 3 ℃/min에서 작동되었다.

[0537] 그 결과를 도 13a 내지 도 13e에 도시한다.

[0538] 도 13a 및 13b는 코어에서 25, 50, 70 및 90 중량 %의 제 1 모델링 제형에 대하여, 온도에 대한 함수로서 tan(δ)을 도시한다. 도 13a의 제 1 모델링 제형은 RF 4w이며, 도 13b는 RF 535이다. 도 13c는 RF 71 및 적층 코어내 25, 50 및 90 중량 %의 제 1 모델링 제형에 관한 것을 제외하고, 도 13a 및 도 13b과 동일하다. 도 13a, 도 13b 및 도 13c에 도시한 바와 같이, 제 1 모델링 제혈의 3 가지 유형 모두에 있어서, 온도의 함수로서의 tan(δ)의 피크 위치와 폭은 제 1 모델링 제형의 중량 퍼센트가 증가할 때 고르고 단조롭게 변화한다.

[0539] 도 13d는 제 1 모델링 제형과 제 2 모델링 제형 사이의 비율이 25/75 중량 퍼센트에서, 3 가지 유형의 제 1 모델링 제형, RF 4w, RF 535 및 RF 71에 대하여, 온도의 함수로서 tan(δ)을 나타낸다. 도 13e는 50/50 중량 퍼센트 비율을 제외하고, 도 13d와 동일하다. 도 13d 및 도 13e에 도시한 바와 같이, 제형 RF 535는 25/75 비율 및 50/50 비율 모두에서, 더 낮은 온도에서 더 높은 피크를 나타낸다.

[0540] 이러한 실시예는 제 1 제형을 특징 짓는 하나 또는 그 이상의 파라미터 및/또는 제 1 제형과 제 2 제형의 상대적 양은 제작된 대상물의 댐핑을 강화시키거나 감소시키도록 선택된다. 예를 들어, 댐핑을 강화하기 위한 제 1 제형 및/또는 비율을 선택하여, 에너지를 소산시킬수 있으며, 내부 응력과 균열 전파에 덜 민감한 대상물을 제공한다. 제 1 제형을 특징 짓는 선택된 파라미터는 제 1 제형의 가교 결합의 정도(예를 들어, 다관능성 경화성 물질의 상대적 양), 중합체 구성요소의 개별적 Tg 수치를 합하여 계산된 제 1 제형의 총 계산된 Tg 등일 수 있다.

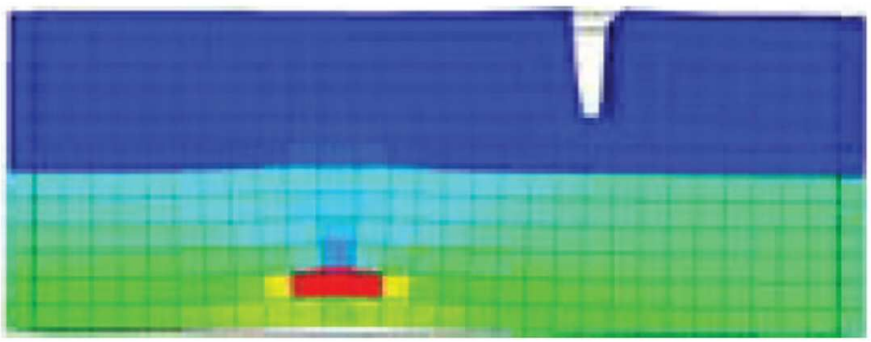
[0541] 본 발명이 특정 실시형태와 관련하여 기술되었지만, 많은 대안, 수정 및 변형이 자명하다는 것이 당업자에게 명백하다. 따라서, 첨부된 청구 범위의 사상 및 넓은 범위 내에 있는 그러한 모든 대안, 수정 및 변형을 포함하고

자 한다.

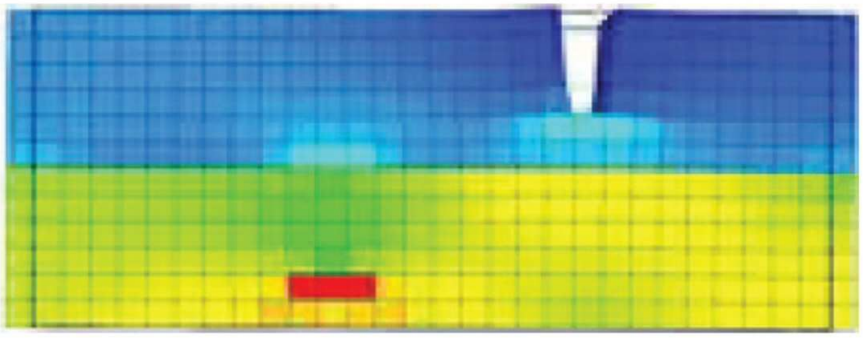
[0542] 본 명세서에서 언급된 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은, 각각의 개별 간행물, 특허 또는 특허 출원이 구체적으로 및 개별적으로 참조로 본 명세서에 포함되는 것으로 표시된 것과 동일한 정도로, 본 명세서에 참조로서 전체적으로 통합된다. 또한, 본 출원에서 임의의 참조 문헌을 인용하거나 또는 인식하여도, 그러한 참조가 본 발명의 선행 기술로서 이용 가능하다는 것을 인정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 섹션의 표제가 사용되더라도, 그러한 표제가 반드시 제한적인 것으로 해석되어서는 안된다.

도면

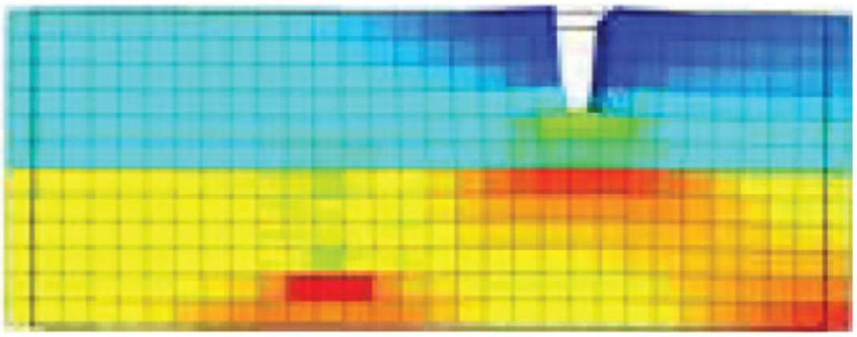
도면1a



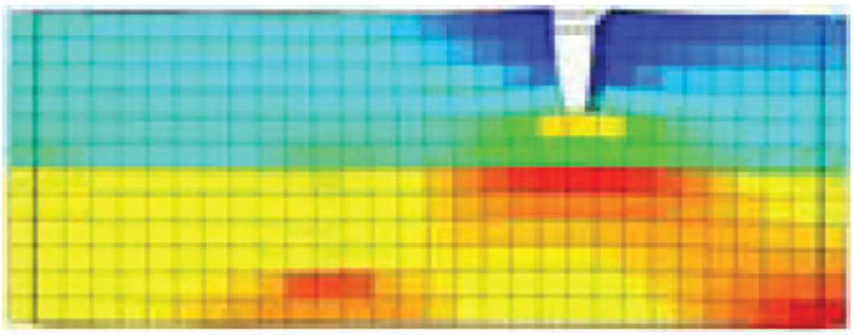
도면1b



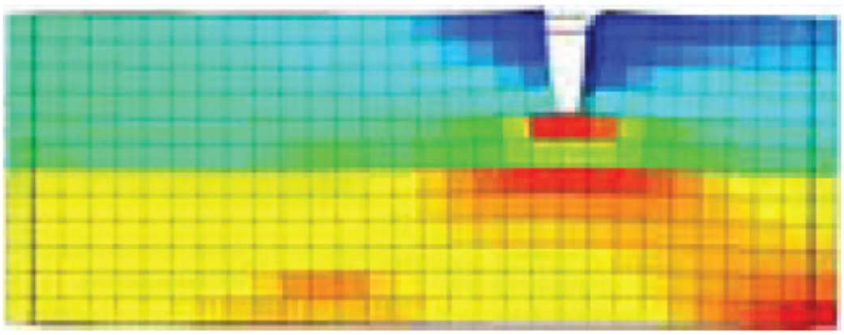
도면1c



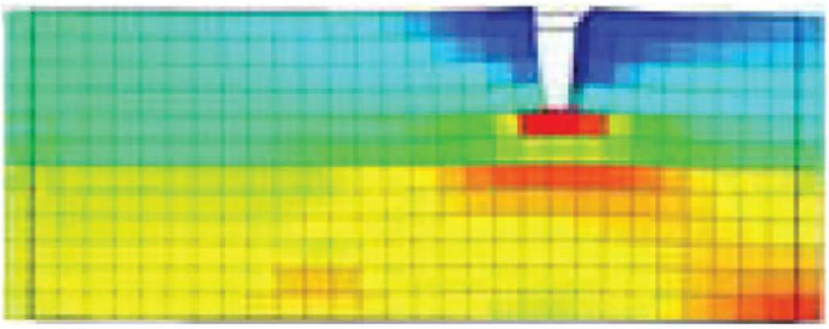
도면1d



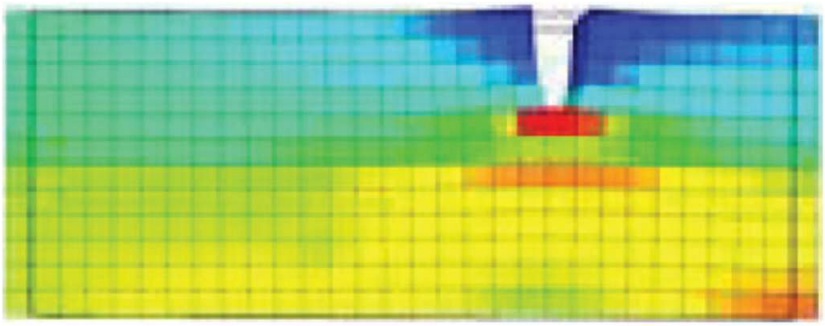
도면1e



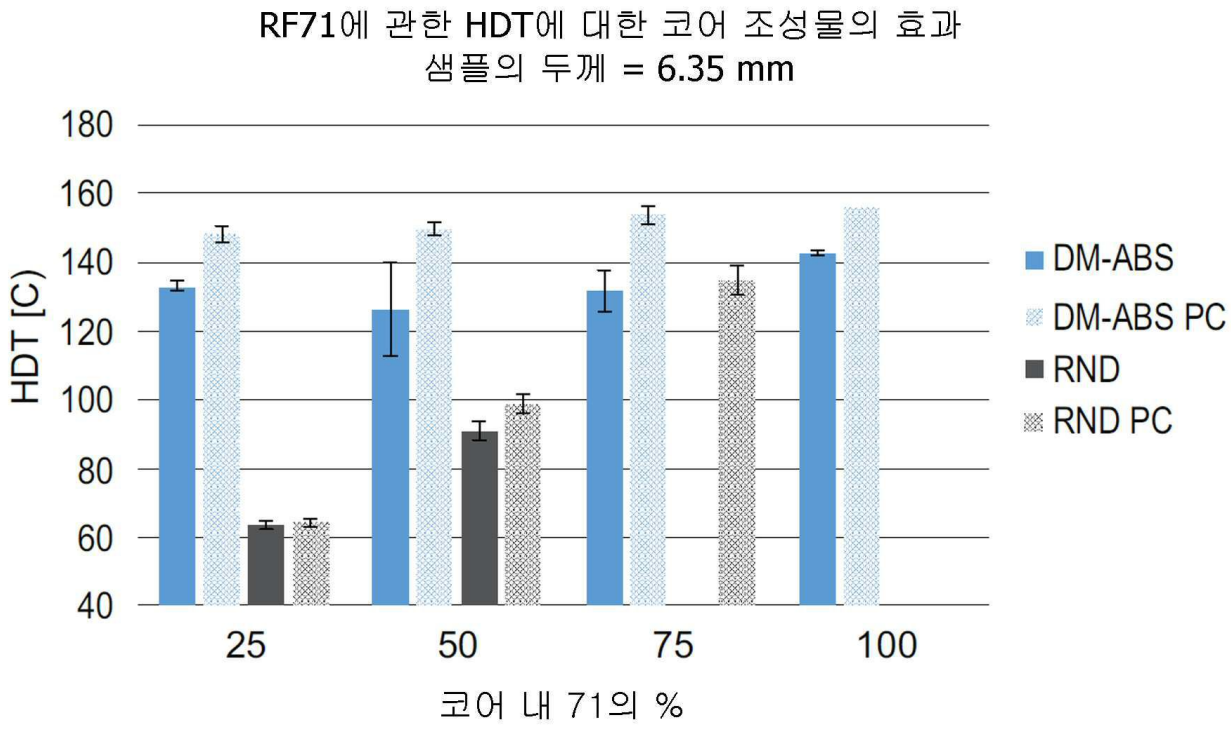
도면1f



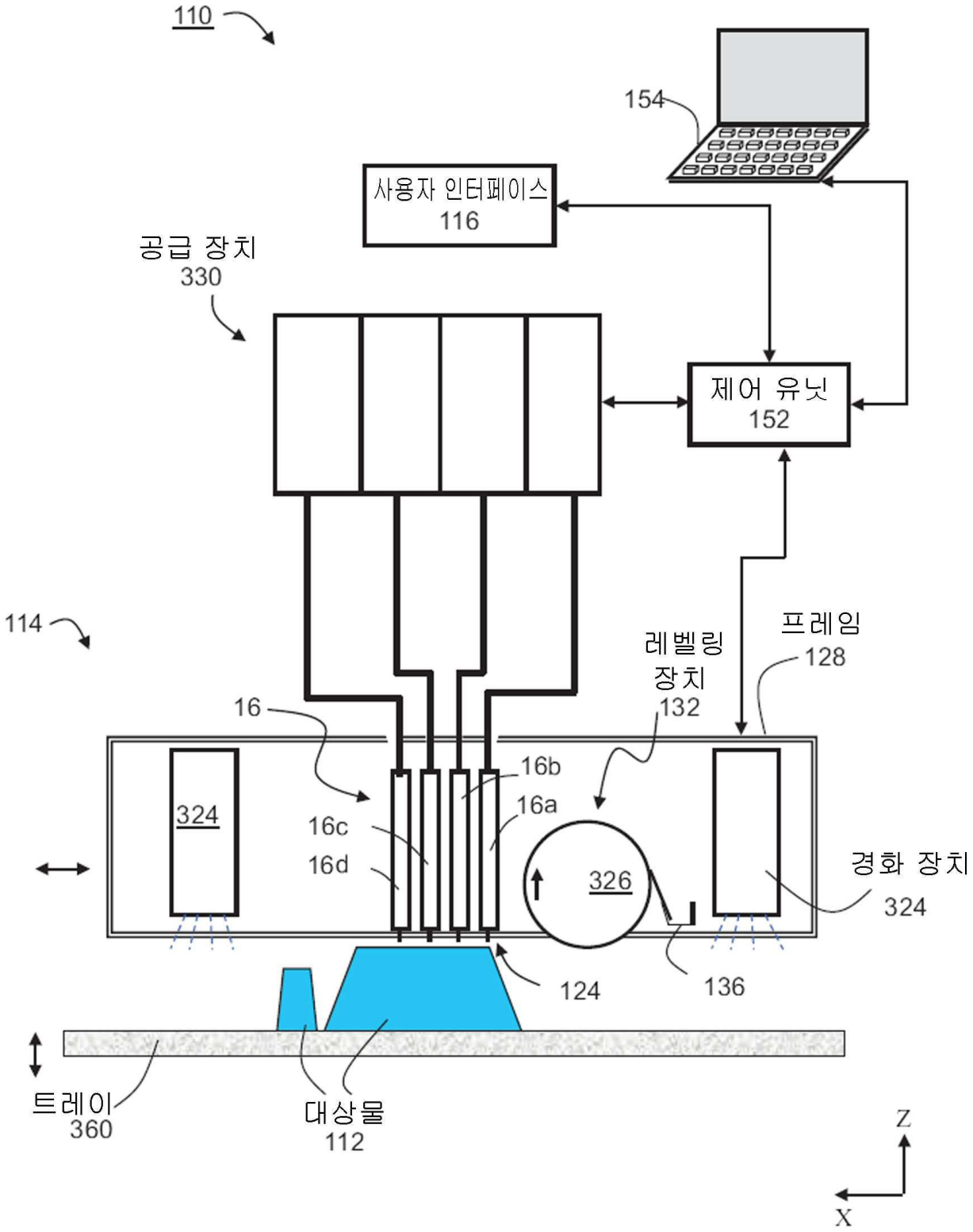
도면1g



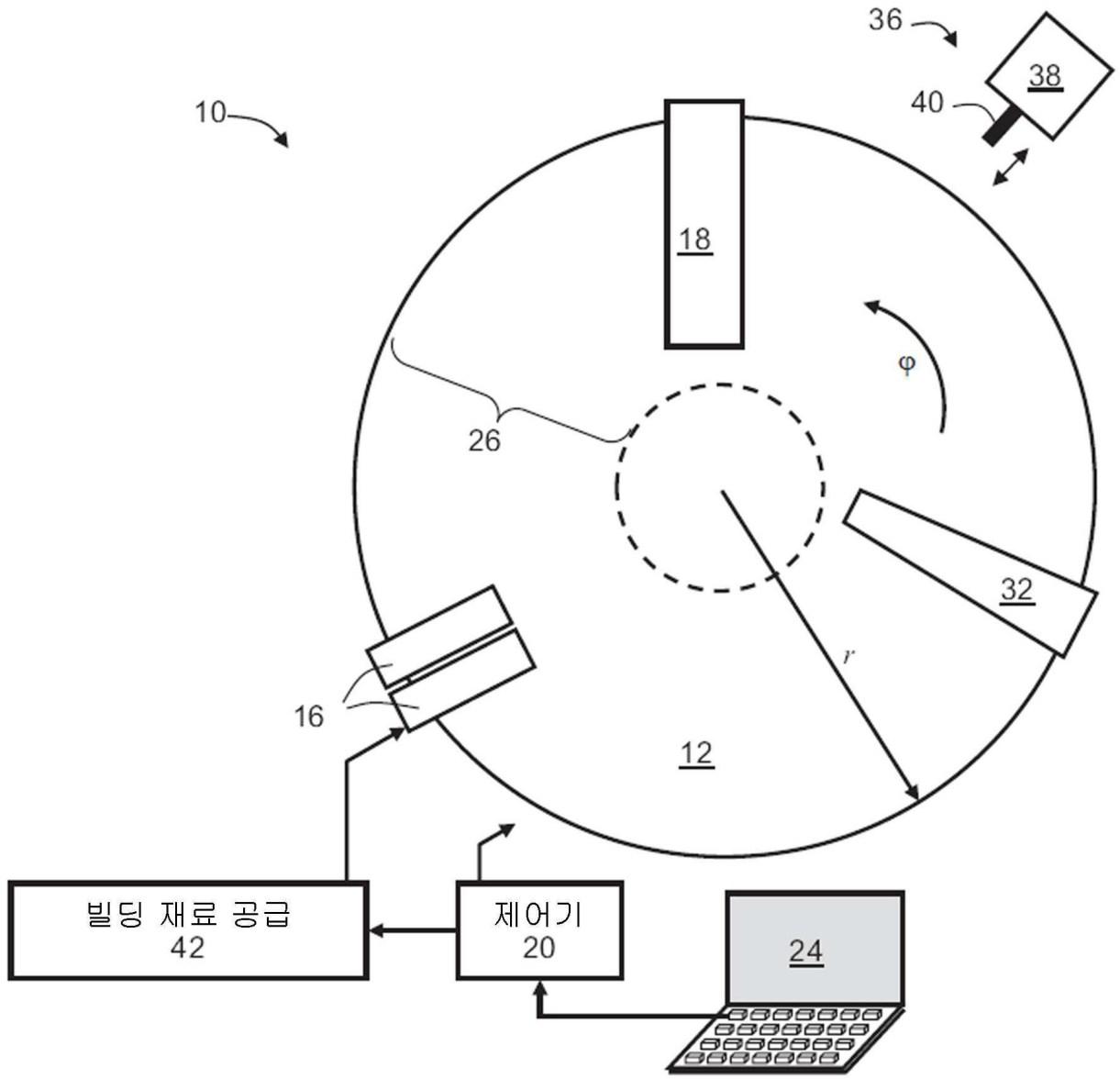
도면2


RF71에 관한 HDT에 대한 코어 조성물의 효과
샘플의 두께 = 6.35 mm
HDT (C)
180
160
140
120
100
80
60
40
25
50
75
100
코어 내 71의 %
DM-ABS
DM-ABS PC
RND
RND PC

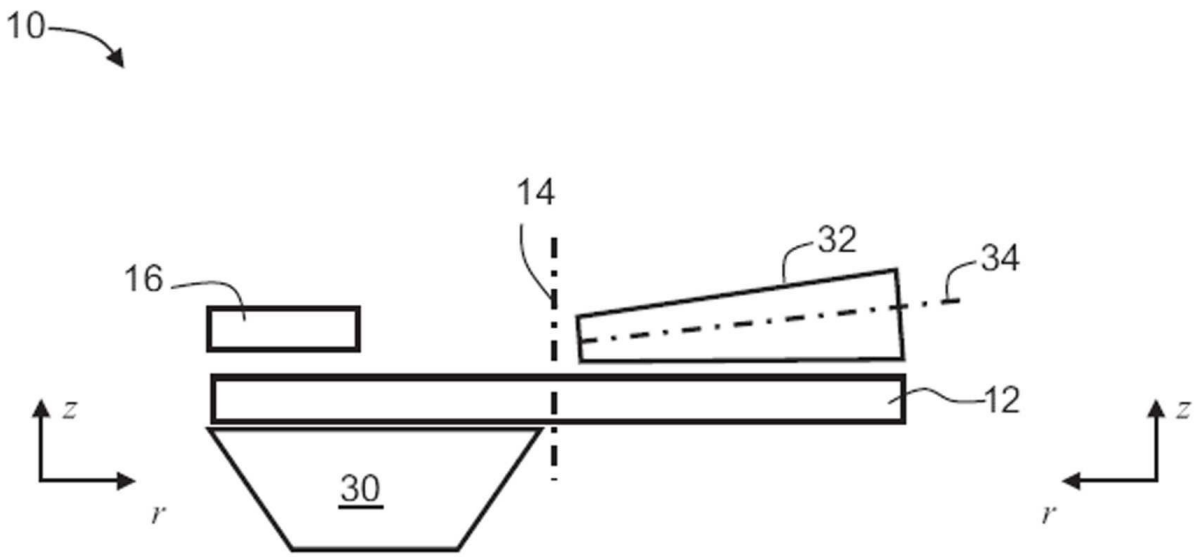
도면3


110
154
사용자 인터페이스
116
공급 장치
330
제어 유닛
152
114
프레임
128
레벨링
장치
132
16
16b
16a
16c
16d
324
326
경화 장치
324
124
136
트레이
360
대상물
112
Z
X

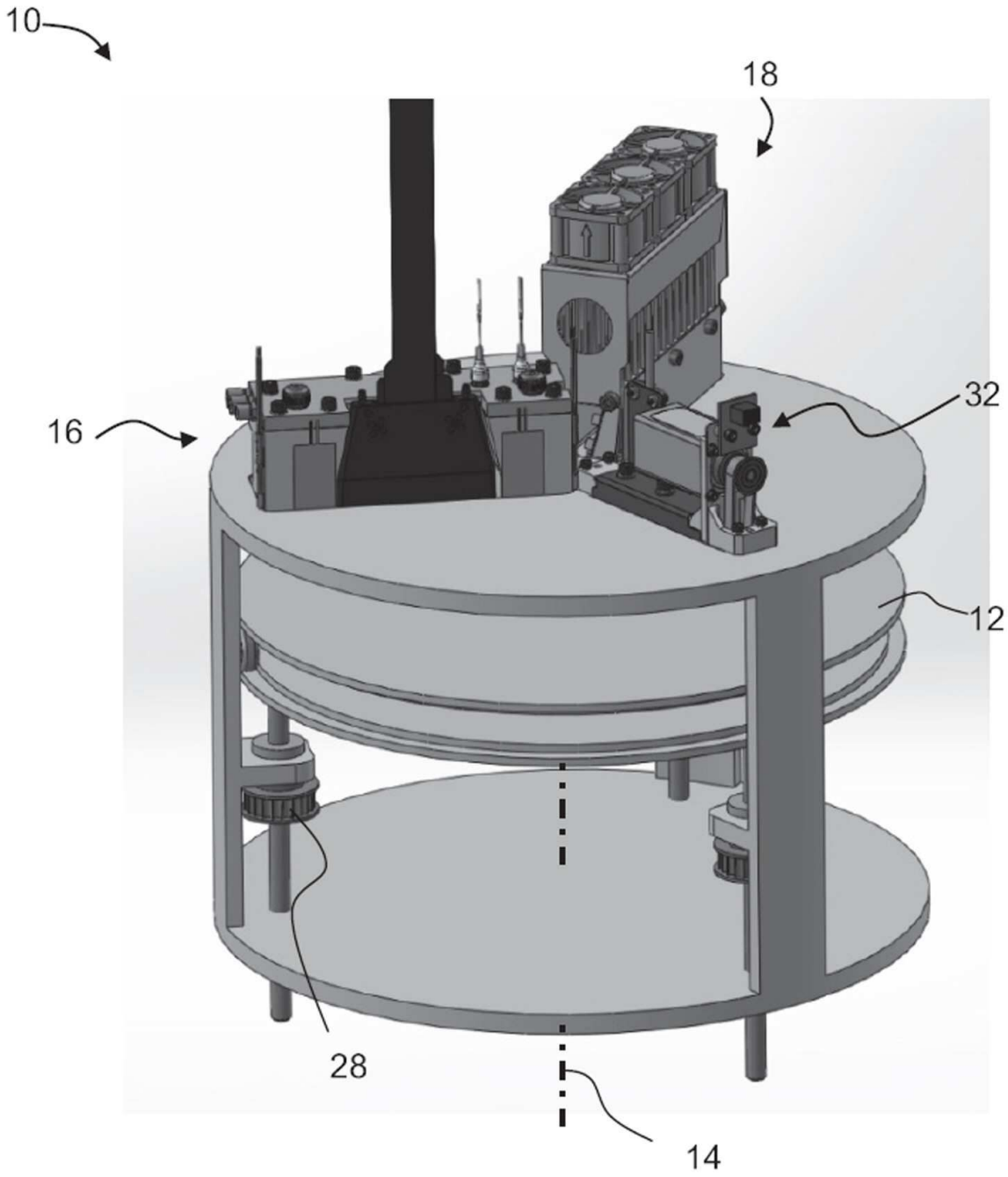
도면4a



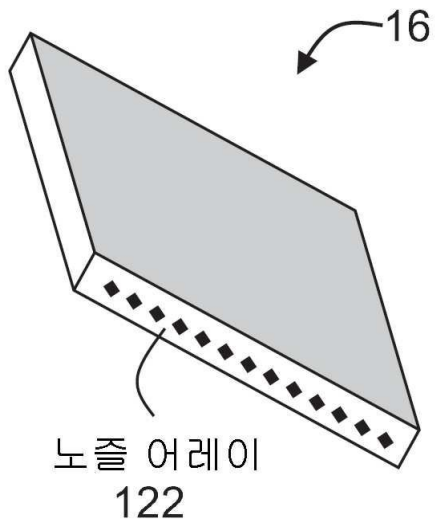
도면4b



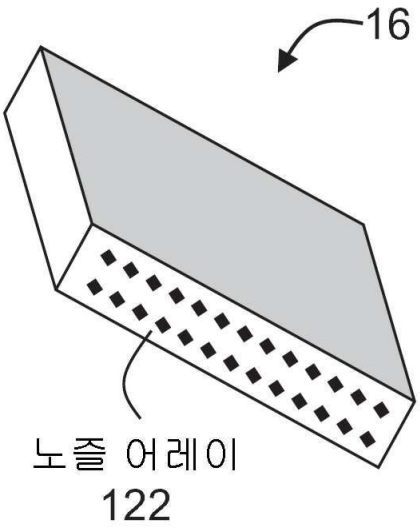
도면5



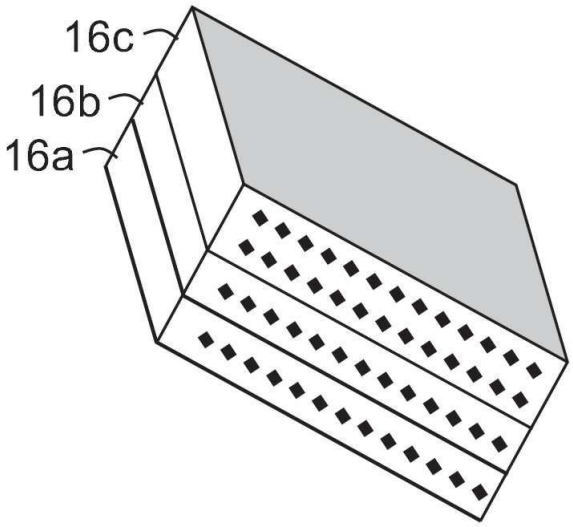
도면6a



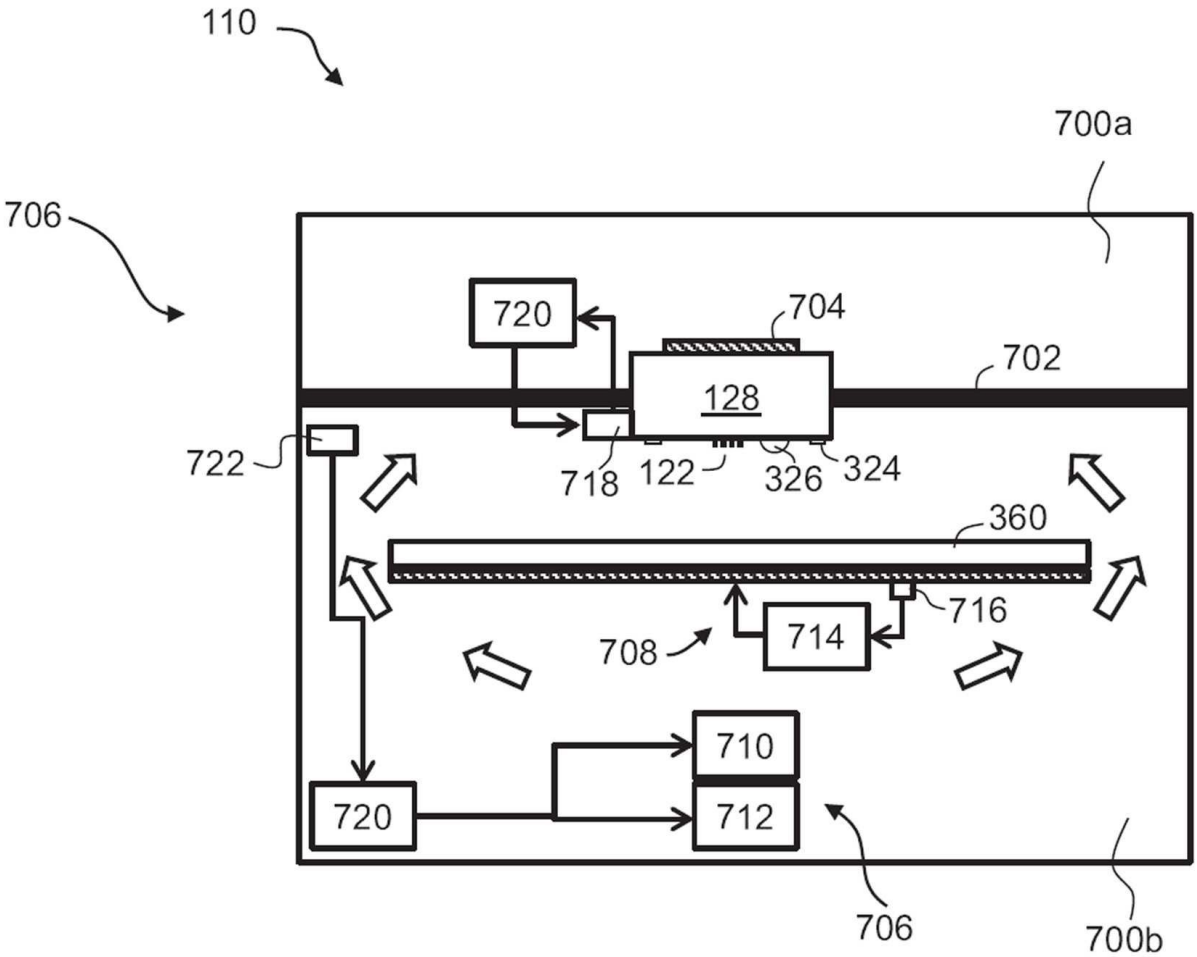
도면6b



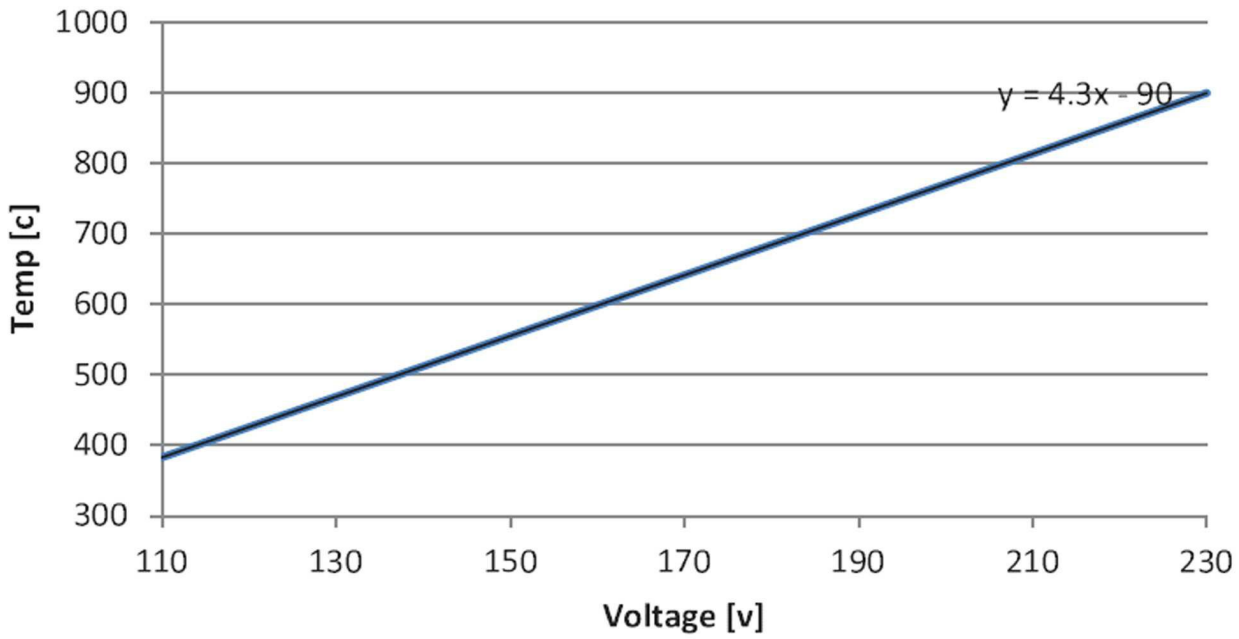
도면6c


16c
16b
16a

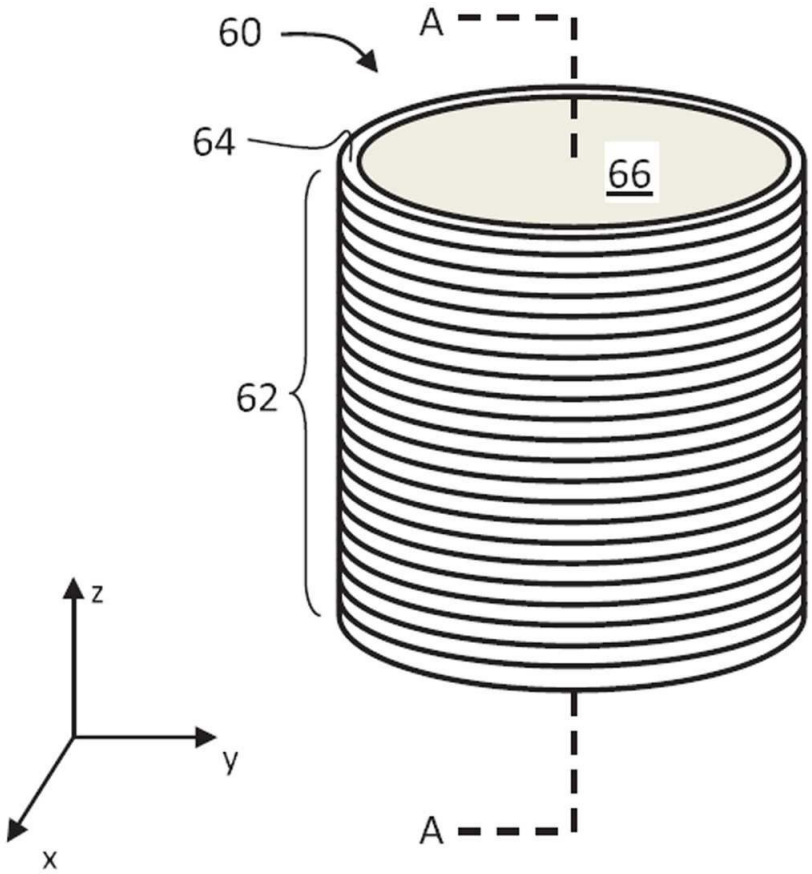
도면7


110
700a
706
720
704
702
128
722
718
122
326
324
360
716
714
708
710
712
720
706
700b

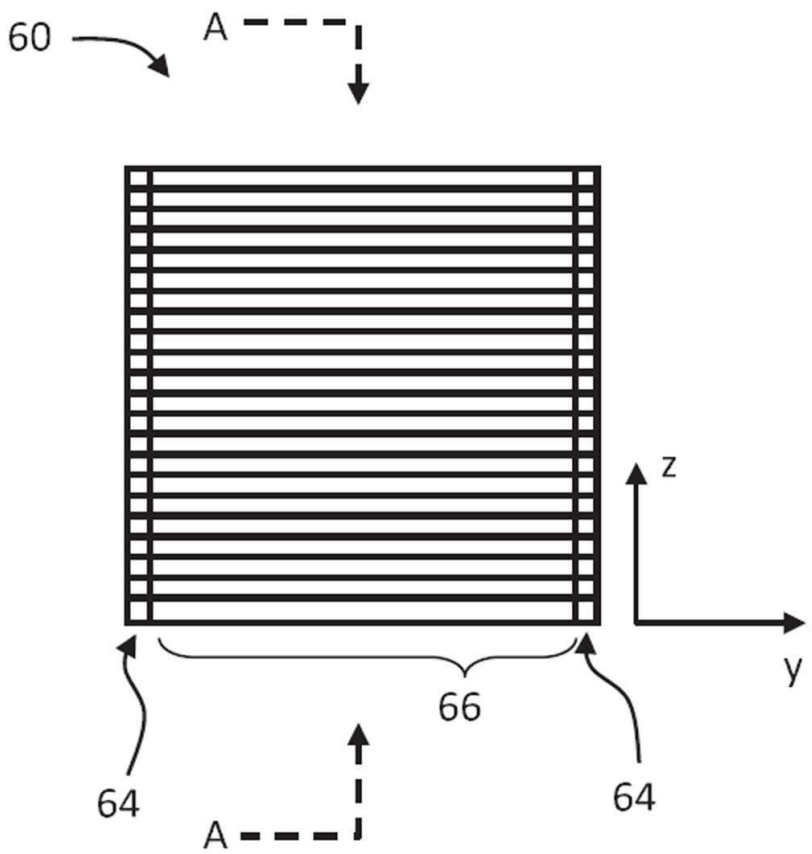
도면8


1000
900
800
700
600
500
400
300
Temp [c]
y = 4.3x - 90
110
130
150
170
190
210
230
Voltage [v]

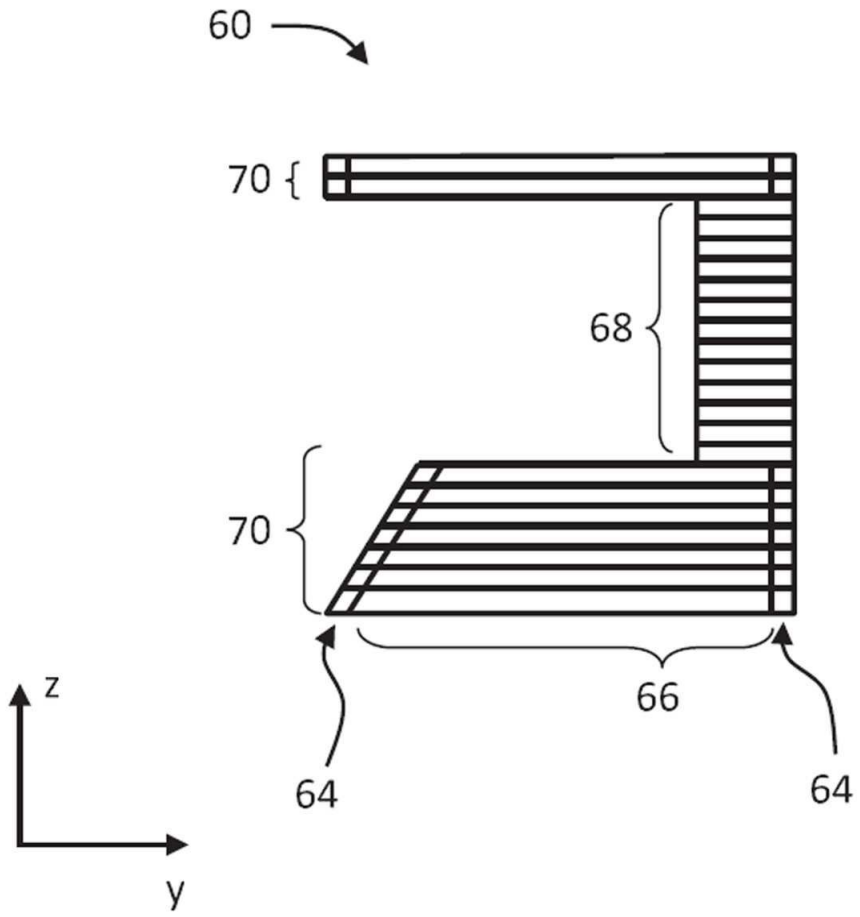
도면9a


60
A
64
66
62
z
y
x
A

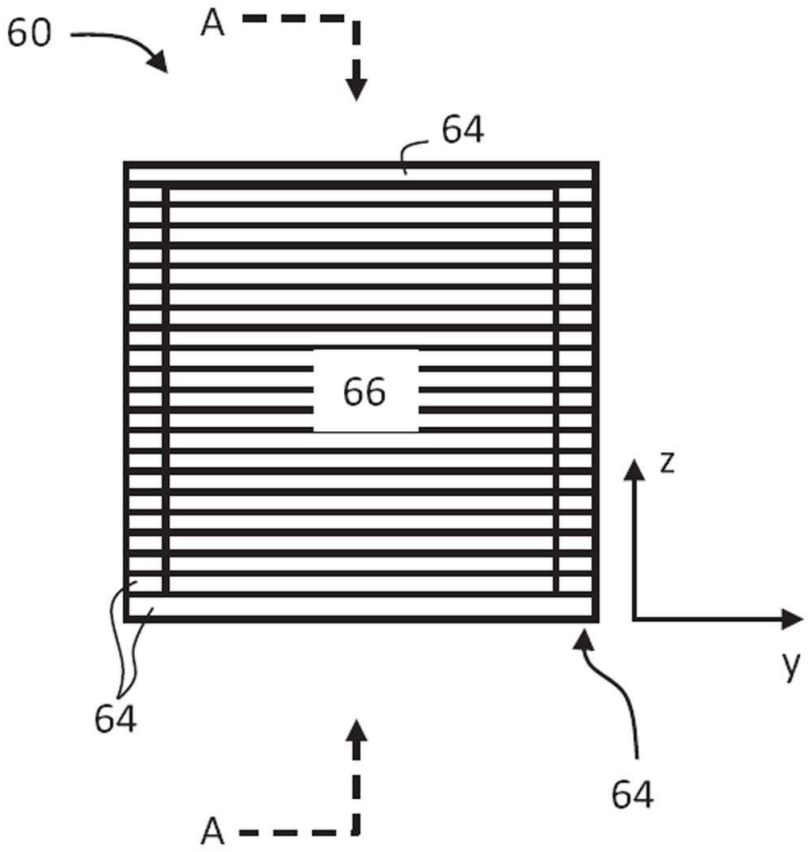
도면9b



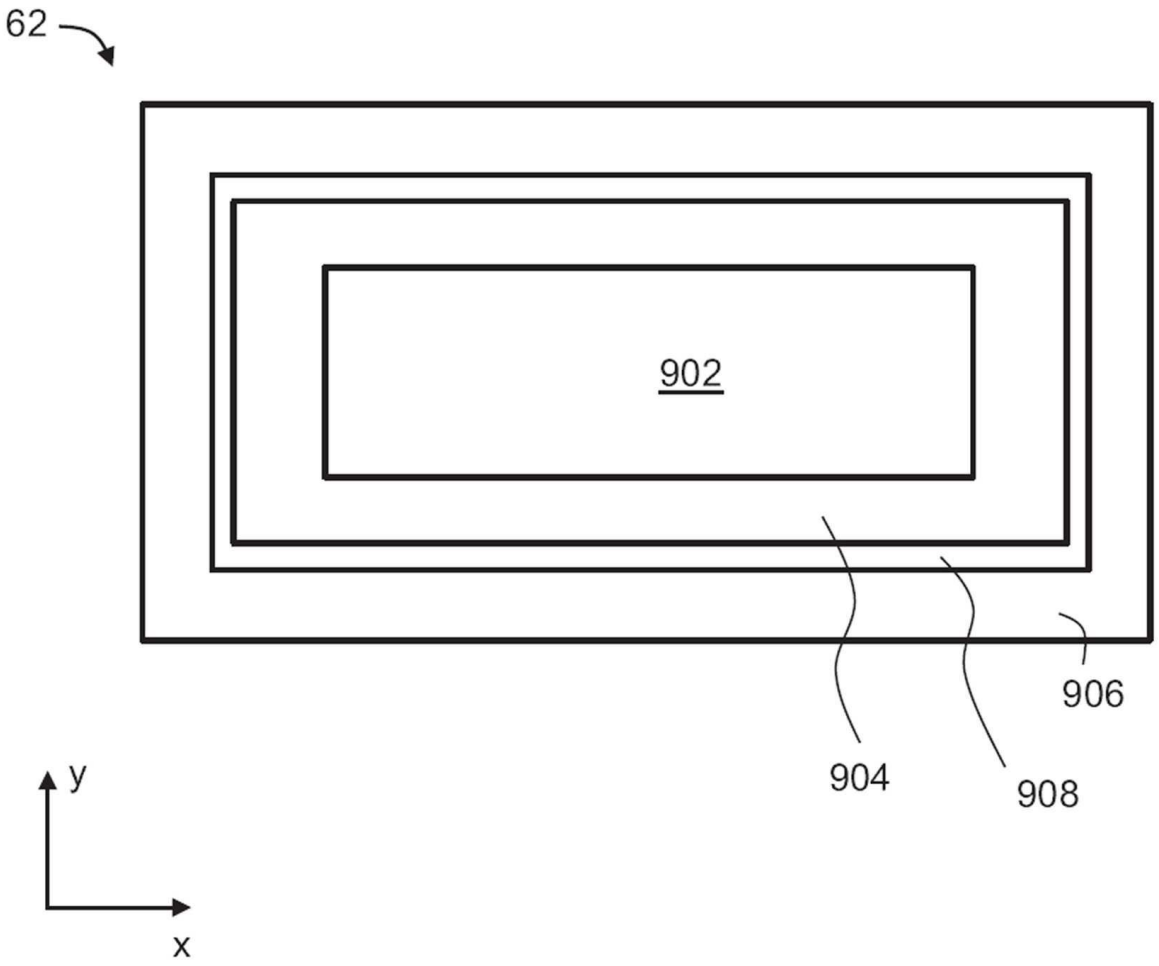
도면9c



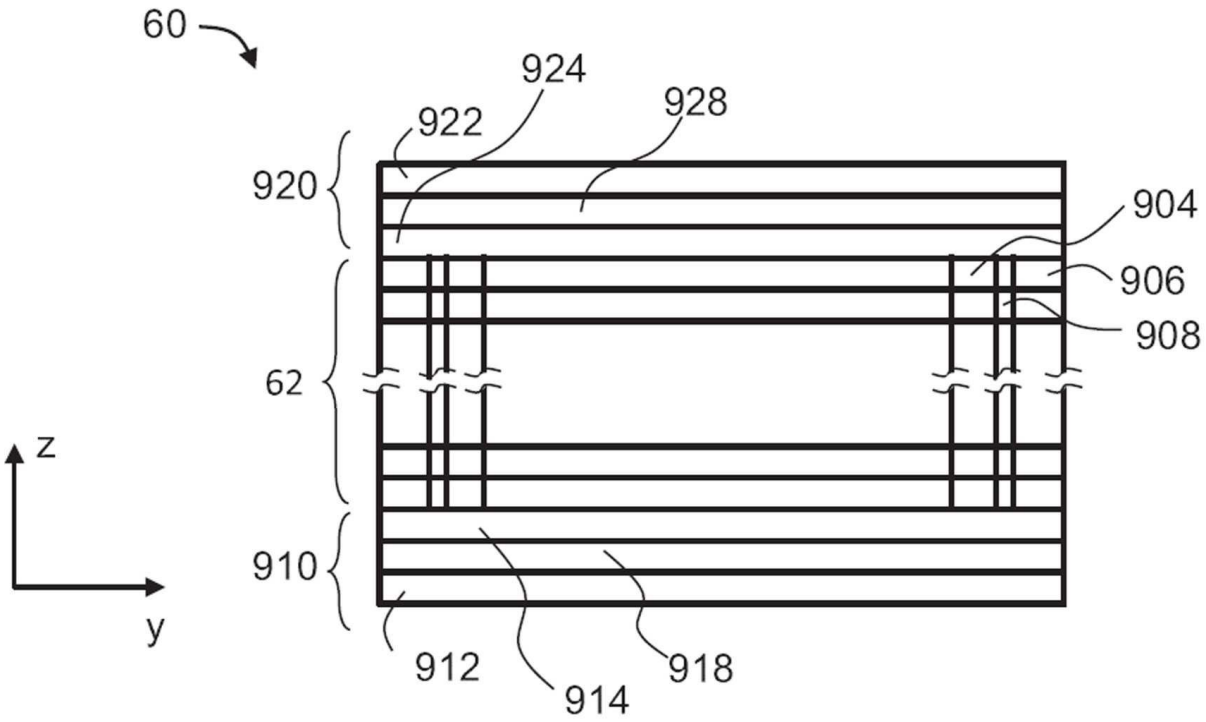
도면9d



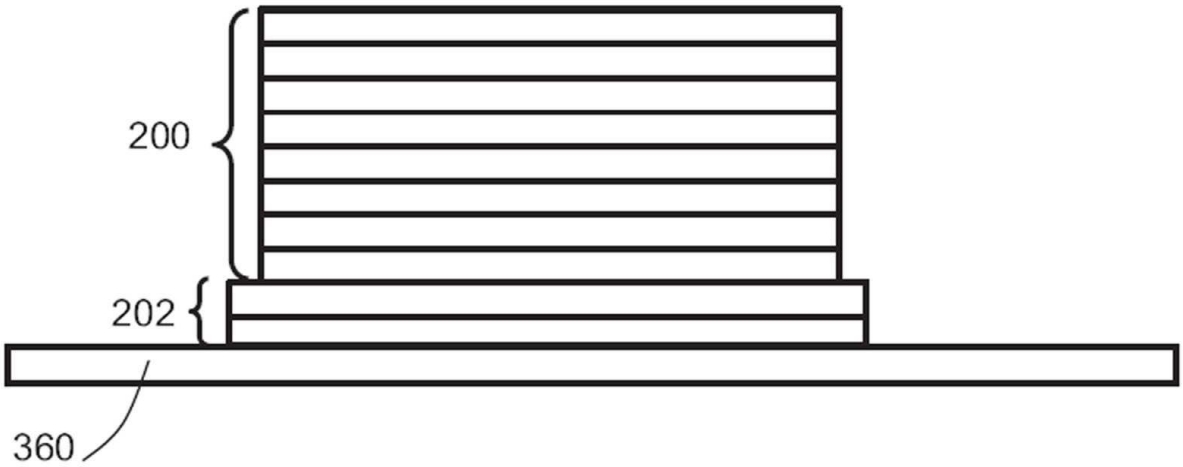
도면9e



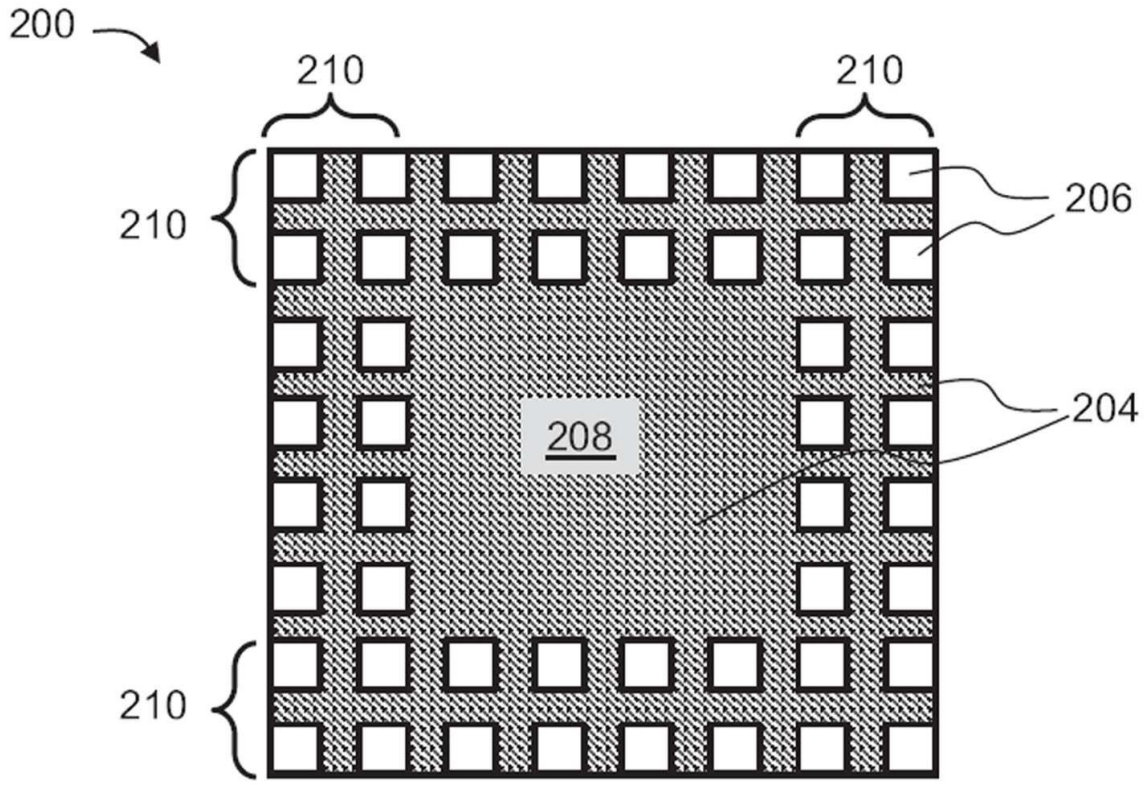
도면9f



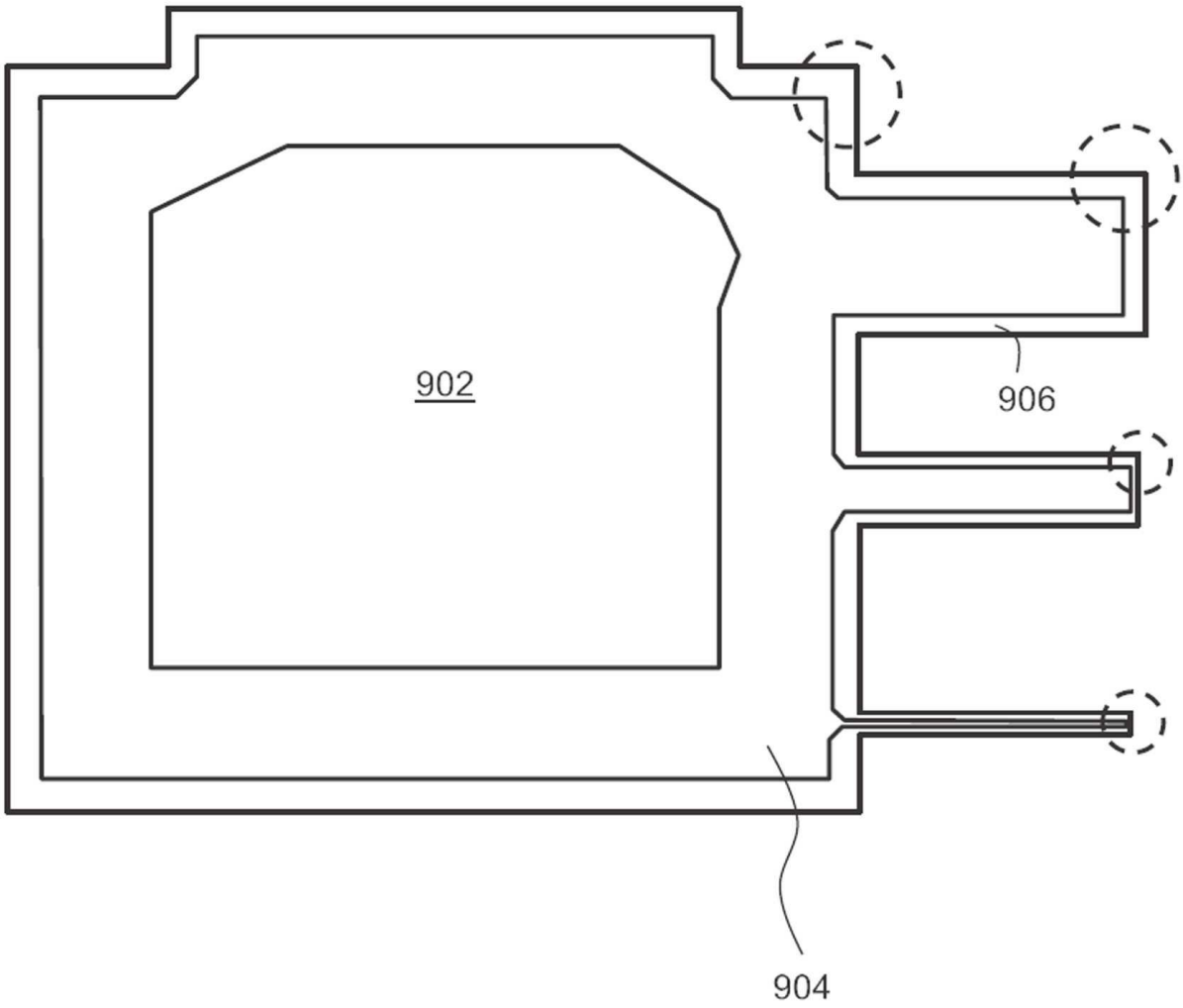
도면10a



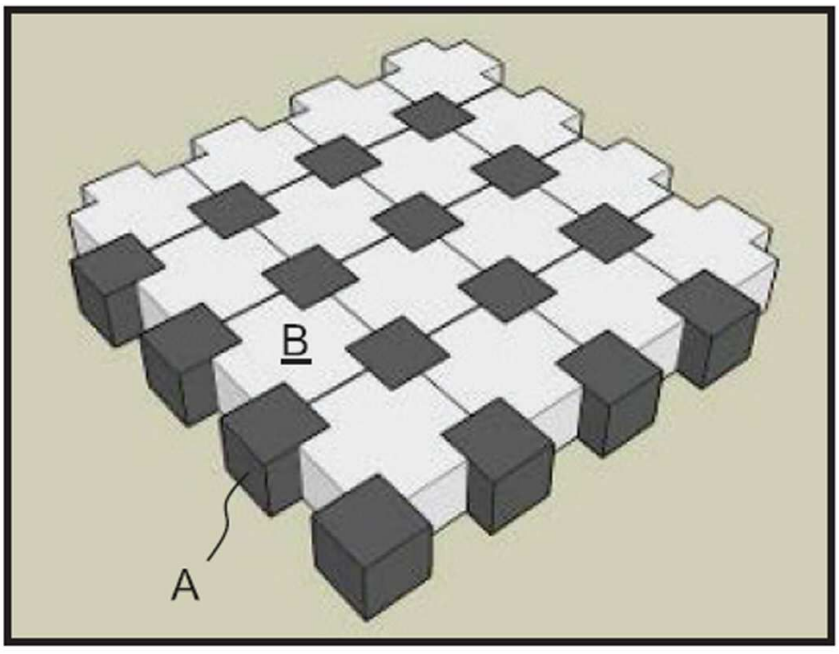
도면10b



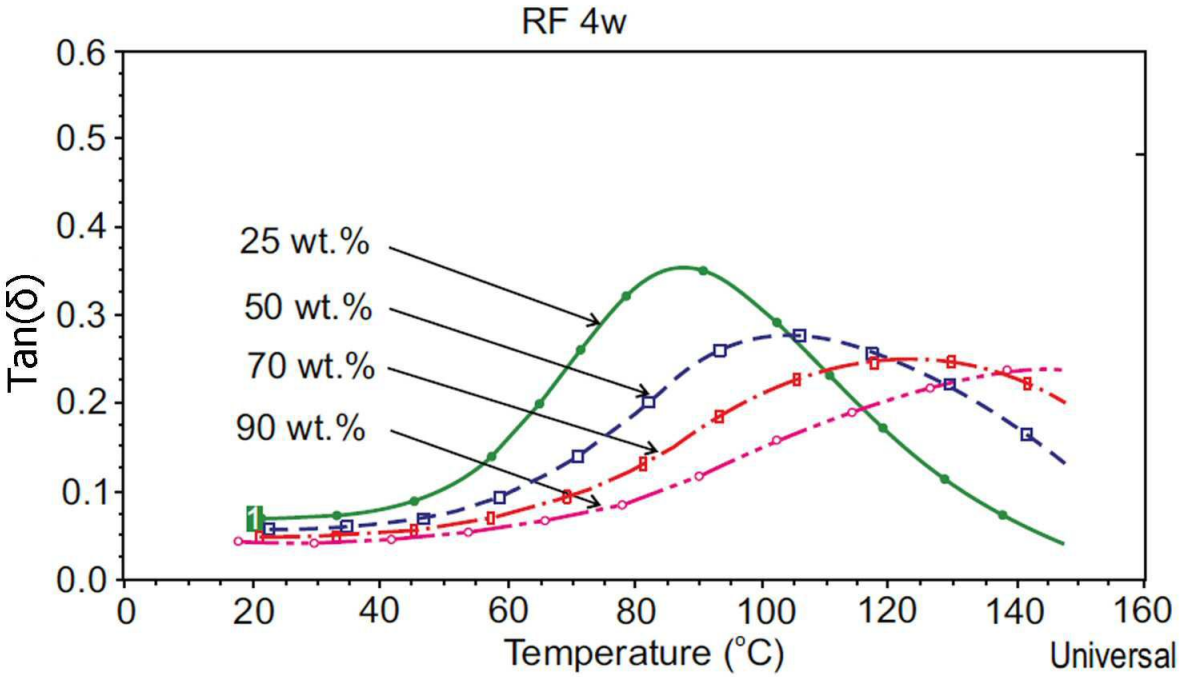
도면11



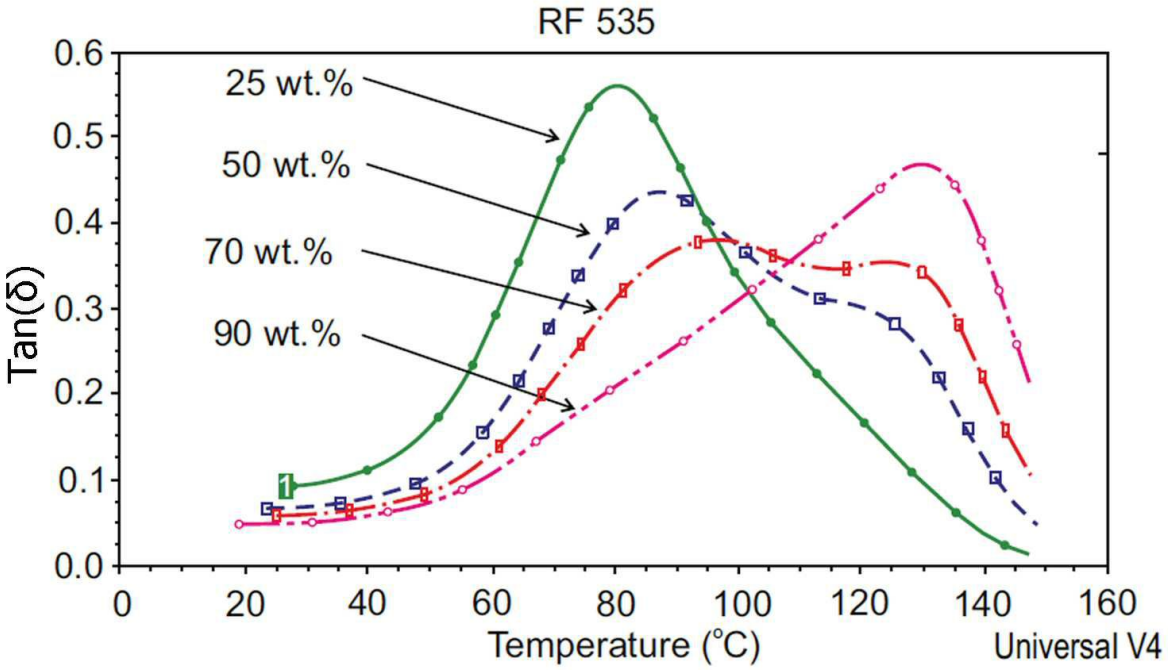
도면12



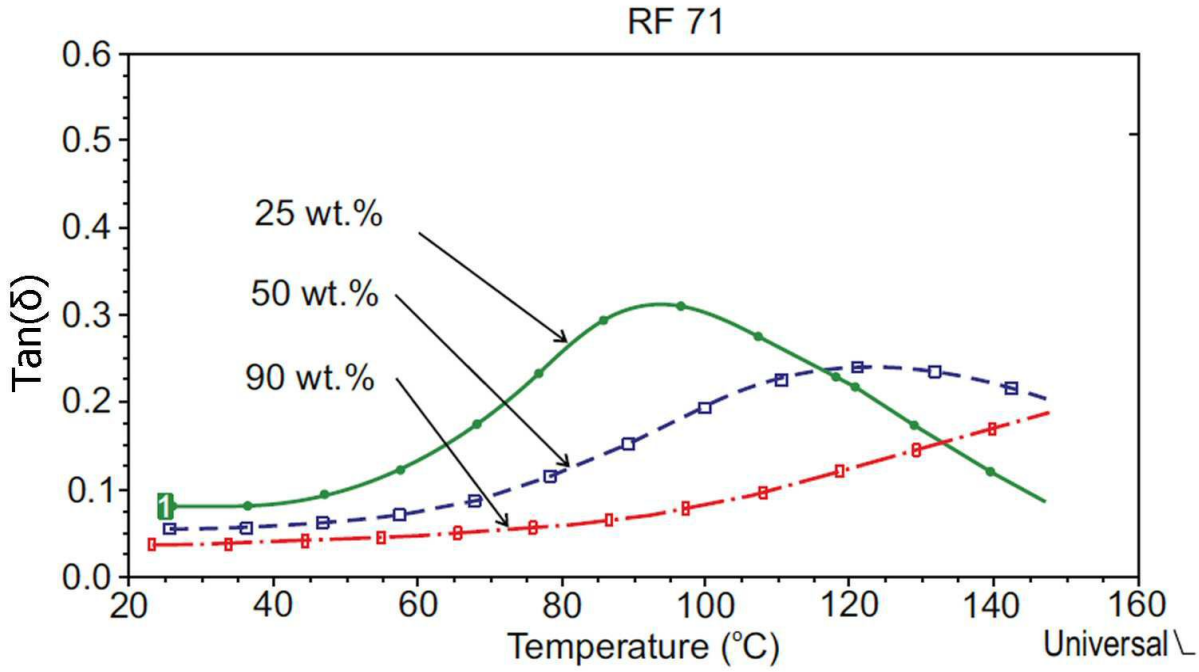
도면13a


RF 4w
Tan(δ)
Temperature (°C)
25 wt.%
50 wt.%
70 wt.%
90 wt.%
Universal

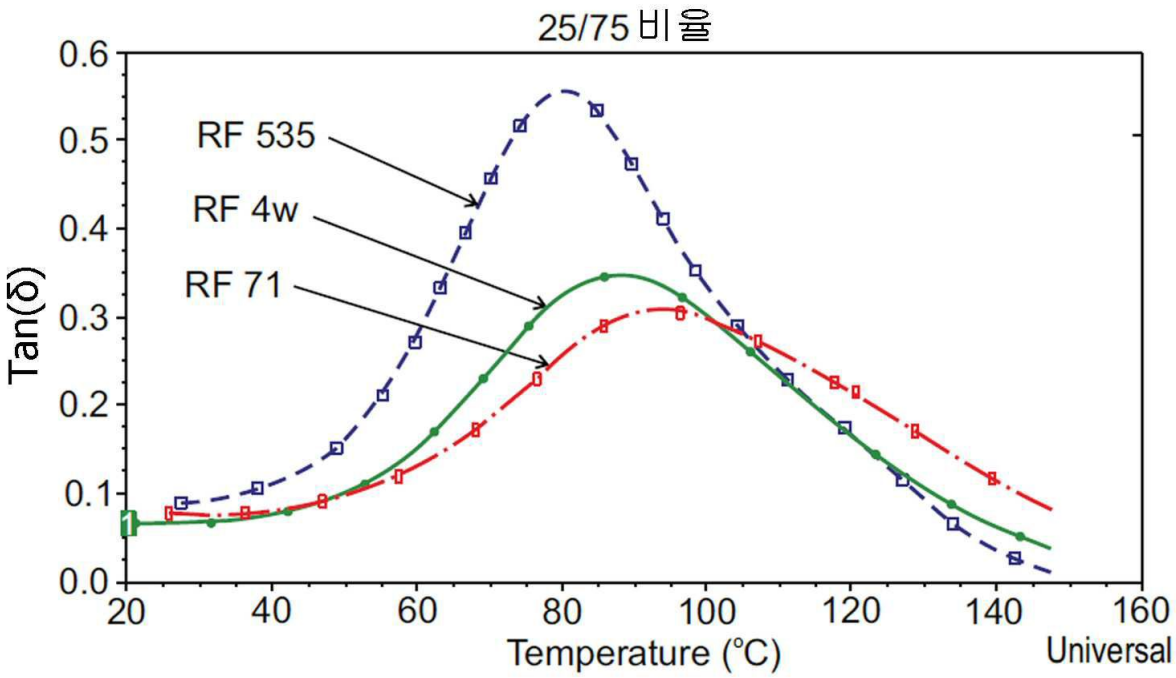
도면13b


RF 535
Tan(δ)
Temperature (°C)
25 wt.%
50 wt.%
70 wt.%
90 wt.%
Universal V4

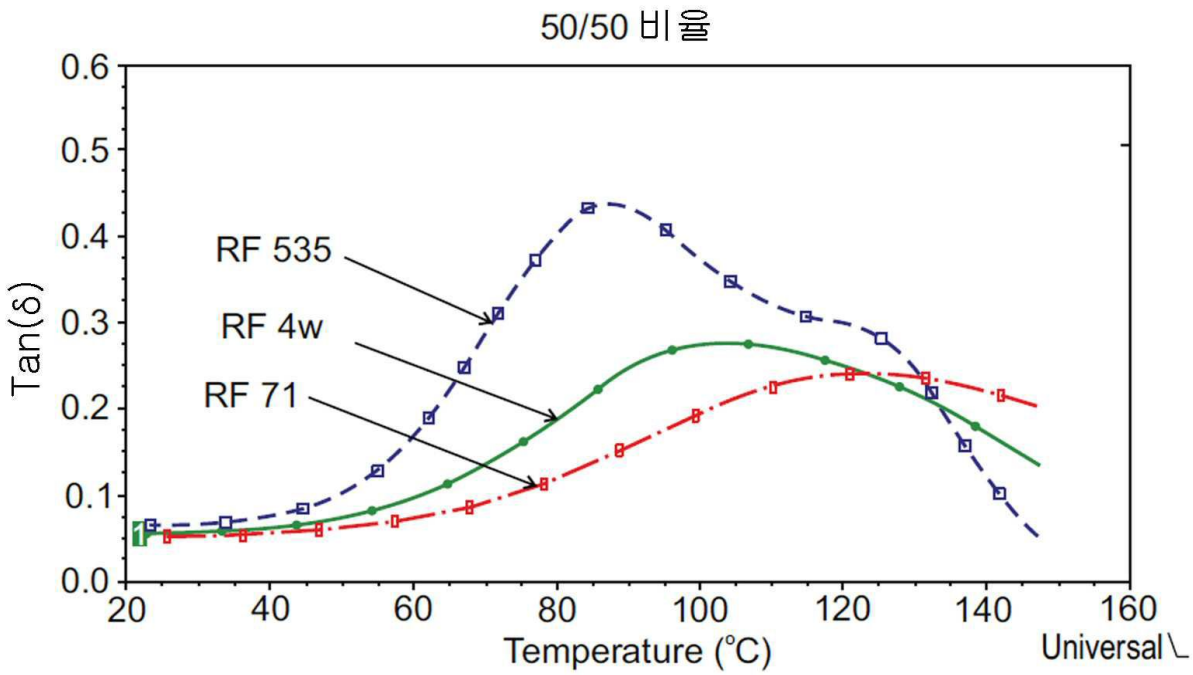
도면13c


RF 71
25 wt.%
50 wt.%
90 wt.%
Tan(δ)
Temperature (°C)
Universal

도면13d


25/75 비율
RF 535
RF 4w
RF 71
Tan(δ)
Temperature (°C)
Universal

도면13e


50/50 비율
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
Tan(δ)
RF 535
RF 4w
RF 71
20
40
60
80
100
120
140
160
Temperature (°C)
Universal