



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월09일
(11) 등록번호 10-2287858
(24) 등록일자 2021년08월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 67/00 (2017.01) B33Y 30/00 (2015.01)
B33Y 50/02 (2015.01) B33Y 70/00 (2020.01)
B33Y 80/00 (2015.01) C08K 5/00 (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01) C08L 91/06 (2006.01)
B29K 33/00 (2006.01) B29K 91/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B29C 64/20 (2017.08)
B29C 64/386 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2016-0014787
(22) 출원일자 2016년02월05일
심사청구일자 2021년02월03일
(65) 공개번호 10-2016-0103508
(43) 공개일자 2016년09월01일

(30) 우선권주장
14/630,629 2015년02월24일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
JP2005504860 A
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 19 항

(73) 특허권자
제록스 코포레이션
미국 06851-1056 코네티컷주 노워크 메리트 7 201
피.오. 박스 4505

(72) 발명자
마르셀 피. 브레튼
캐나다 엘5케이 2에스6 온타리오주 미시사가 린네
블바드 53-2080

제니퍼 엘. 벨레리에
캐나다 엘6엘 4에이5 온타리오주 오크빌 리지뱅크
드라이브 1320
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인태평양

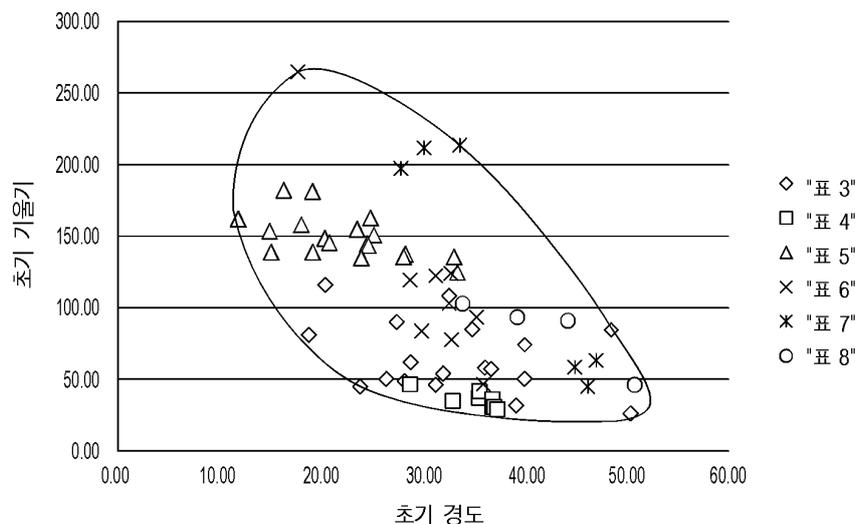
심사관 : 이상호

(54) 발명의 명칭 착색제를 포함하는 고체 형성 잉크로 구성되는 3D 인쇄 시스템

(57) 요약

칼라 3-차원 (3D) 인쇄 시스템은 (1) 다수의 색상 각각에 대한 고체 형성 잉크, 상기 각각의 고체 형성 잉크는 (a) 약 40 내지 약 70 중량%의 고체 아크릴레이트, (b) 약 10 내지 약 45 중량%의 비-경화성 왁스, (c) 약 1 내지 약 15 중량%의 경화성 왁스, (d) 광개시제, 및 (e) 착색제를 포함하고, 각각의 고체 형성 잉크의 초기 경화 속도 및 최종 경도는 다수의 색상 각각에 대하여 대략 동일하도록 상기 각각의 고체 형성 잉크의 경화 속도는 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율로 조정되고; 및 (2) 각각의 형성 잉크 증착을 위한 비계를 제공하고 각각의 형성 잉크에 사용되는 비-경화성 왁스를 포함하는 지지 재료를 포함한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B33Y 30/00 (2013.01)
B33Y 50/02 (2013.01)
B33Y 70/00 (2013.01)
B33Y 80/00 (2013.01)
C08K 5/0041 (2013.01)
C08L 33/08 (2013.01)
C08L 91/06 (2013.01)
B29K 2033/08 (2019.01)
B29K 2091/00 (2019.01)

(72) 발명자

미셸 엔, 크레티앙

캐나다 엘5엔 1제이2 온타리오주 미시사가 보우 리
버 크레센트 86

나빈 초프라

캐나다 엘6에이치 5더블유4 온타리오주 오크빌 스
프루스데일 드라이브 2071

마르케브 케오시케리안

캐나다 엘4제이 7이8 온타리오주 쏘힐 마운트필드
크레센트 40

(56) 선행기술조사문헌

JP2013067118 A
US05782966 A
US20100055484 A1
US20120287212 A1
US20130236706 A1

명세서

청구범위

청구항 1

다수의 색상 각각에 대한 고체 형성 잉크, 및 각각의 형성 잉크에 사용되는 비-경화성 왁스를 포함하는 지지 재료;를 포함하는 칼라 3-차원(3D) 인쇄 시스템으로서,

각각의 고체 형성 잉크는

40 내지 70 중량% 함량의 고체 아크릴레이트,

10 내지 45 중량% 함량의 비-경화성 왁스,

1 내지 15 중량% 함량의 경화성 왁스,

광개시제, 및

착색제를 포함하고,

각각의 고체 형성 잉크는 각각의 고체 형성 잉크의 초기 경화 속도 및 최종 경도가 다수의 색상 각각에 대하여 동일하도록 상기 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율에 의해 조정되는 경화 속도를 갖고,

상기 지지 재료는 각각의 형성 잉크 증착을 위한 비계(scaffold)를 제공하는 칼라 3-차원 인쇄 시스템.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

각각의 고체 형성 잉크는 상기 다수의 색상 각각에 대하여 상이한 초기 경도를 갖는 시스템.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

각각의 형성 잉크의 경화 속도는 각각의 형성 잉크에 대하여 선택된 광개시제와 부분적으로 독립적인 시스템.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 다수의 색상은 시안, 마젠타, 황색, 및 블랙을 포함하는 시스템.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 색상이 시안일 때, 상기 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율은 2:1 내지 5:1의 범위인 시스템.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 색상이 블랙일 때, 상기 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율은 2:1 내지 5:1의 범위인 시스템.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 색상이 황색일 때, 상기 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율은 0.5:1 내지 4:1의 범위인 시스템.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 색상이 마젠타일 때, 상기 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율은 0.5:1 내지 4:1의 범위인 시스템.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

경화 전 층의 두께는 최대 10 마이크로미터 내지 5 mm의 범위인 시스템.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

각각의 형성 잉크는 5 내지 60 단위 범위의 초기 경도를 갖는 시스템.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

각각의 형성 잉크는 초기 기울기를 갖고, 상기 기울기는 경화 속도에 상당하며, 25 내지 300의 범위인 시스템.

청구항 12

다수의 색상 각각에 대한 고체 형성 잉크를 제공하는 단계;

각각의 형성 잉크에 사용되는 비-경화성 왁스를 포함하는 지지 재료를 제공하는 단계;

하나 이상의 고체 형성 잉크를 다수의 형성 잉크 층으로 증착하여 3-차원 물품을 기재에 형성하는 단계;

지지 재료를 하나 이상의 비계 층으로 증착하는 단계; 및

3-차원 물품을 형성하기 위하여 다수의 형성 잉크 층 각각을 경화하는 단계;를 포함하는 3-차원 물품의 칼라 3D 인쇄 방법으로서,

각각의 고체 형성 잉크는

40 내지 70 중량% 함량의 고체 아크릴레이트,

10 내지 45 중량% 함량의 비-경화성 왁스,

1 내지 15 중량% 함량의 경화성 왁스,

광개시제, 및

착색제를 포함하고,

각각의 고체 형성 잉크는 각각의 고체 형성 잉크의 경화 속도 및 최종 경도가 다수의 색상 각각에 대하여 동일하도록 상기 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율에 의해 조정되는 경화 속도를 갖고,

상기 지지 재료는 3-차원 물품의 기하 구조에 의해 지지되는 적어도 하나의 고체 형성 잉크 층의 증착을 위한 하나 이상의 비계 층을 제공하고,

상기 다수의 형성 잉크 층의 각각의 증착된 형성 잉크 층은 (1) 기재, (2) 이전 고체 형성 잉크 층의 일부, (3) 하나 이상의 비계 층의 일부, 또는 이들의 조합에 배치되고,

각각의 증착된 비계 층은 (1) 기재, (2) 이전 고체 형성 잉크 층의 일부, (3) 하나 이상의 비계 층의 일부, 또는 이들의 조합에 배치되는 3-차원 물품의 칼라 3D 인쇄 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

경화 전 다수의 층들 중 하나의 두께는 최대 10 마이크로미터 내지 5 mm의 범위인인 방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서,
3-차원 물품 완료 후 상기 지지 재료를 제거하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,
상기 제거하는 단계는 상기 지지 재료를 세척, 용융 또는 물리적으로 제거하는 것을 포함하는 방법.

청구항 16

청구항 12에 있어서,
혼합된 형성 잉크를 이용해 층을 증착하기 전 새로운 색상을 형성하기 위하여 2 이상의 형성 잉크를 혼합하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 17

청구항 12에 있어서,
상기 증착하는 단계는 잉크젯 프린터를 이용하는 방법.

청구항 18

청구항 12에 있어서,
상기 경화하는 단계는 UV 복사선 조사를 포함하는 방법.

청구항 19

청구항 12의 방법에 의해 제조된 3-차원 물품으로서,
상기 물품은 각각의 형성 잉크에 사용되는 비-경화성 왁스를 포함하는 지지 재료를 포함하고, 상기 지지 재료는 3-차원 물품의 기하 구조에 의해 지시되는 적어도 하나의 고체 형성 잉크 층의 증착을 위한 하나 이상의 비계 층을 제공하고, 하나 이상의 형성 잉크 층은 기재에 3차원 물품을 형성하고, 상기 다수의 형성 잉크 층의 각각의 증착된 형성 잉크 층은 (1) 기재, (2) 이전 고체 형성 잉크 층의 일부, (3) 하나 이상의 비계 층의 일부, 또는 이들의 조합에 배치되는 3-차원 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3-차원 인쇄에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 다종의 착색제가 함유될 수 있는 UV 경화성 고체 잉크를 이용하는 3-차원 인쇄에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 3-차원 (3D) 프린터는 가정 및 직장에서 점차 대중적으로 사용되고 있다. 3D 프린터를 이용하면, 더욱 신속하고, 더욱 경제적이고 빠른 원형 평가 처리를 포함한 여러 이점들이 존재한다. 현재 3D 프린터는 다양한 전문가용 선택 증착 모델링 해결책을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 전형적인 인쇄 시스템은 잉크젯을 통해 UV 경화성 핫멜트 재료를 비-경화성 왁스 지지 재료에 인가한다. 전형적으로 미크론 크기인 각각의 층은 증착 후에 경화된다. 제작이 완료되면, 지지 재료는 조성에 따라 세척, 용융 또는 송풍 제거되고 3D 제작물이 남는다. UV 경화성 재료는 광범위한 물성 (예를들면, 인장 강도, 인장 탄성률, 굽힘 강도, 및 기타 등)을 가지지만, 색상은 제한적이고, 상이한 색상을 사용하는 것은 상이한 경화 속도 및 최

중 경화 정도 값으로 특히 도전적이고 다색 인쇄 물품이 불가능하다.

과제의 해결 수단

[0004] 일부 양태들에서, 본원 실시태양들은 칼라 3-차원 (3D) 인쇄 시스템을 제공하고, 이는 (1) 다수의 색상 각각에 대한 고체 형성 잉크, 상기 각각의 고체 형성 잉크는 (a) 약 40 내지 약 70 중량%의 고체 아크릴레이트, (b) 약 10 내지 약 45 중량%의 비-경화성 왁스, (c) 약 1 내지 약 15 중량%의 경화성 왁스, (d) 광개시제, 및 (e) 착색제를 포함하고, 각각의 고체 형성 잉크의 초기 경화 속도 및 최종 경도는 다수의 색상 각각에 대하여 대략 동일하도록 상기 각각의 고체 형성 잉크의 경화 속도는 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율로 조정되고, 및 (2) 각각의 형성 잉크 증착을 위한 비계 (scaffold)를 제공하고 각각의 형성 잉크에 사용되는 비-경화성 왁스를 포함하는 지지 재료를 포함한다.

[0005] 일부 양태들에서, 본원 실시태양들은 3-차원 물품의 칼라 3D 인쇄 방법을 제공하는, 이는 (1) 다수의 색상 각각에 대한 고체 형성 잉크 제공 단계, 상기 각각의 고체 형성 잉크는 (a) 약 40 내지 약 70 중량%의 고체 아크릴레이트, (b) 약 10 내지 약 45 중량%의 비-경화성 왁스, (c) 약 1 내지 약 15 중량%의 경화성 왁스, (d) 광개시제, 및 (e) 착색제를 포함하고, 각각의 고체 형성 잉크의 초기 경화 속도 및 최종 경도는 다수의 색상 각각에 대하여 대략 동일하도록 상기 각각의 고체 형성 잉크의 경화 속도는 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율로 조정되고, (2) 3-차원 물품 기하 구조에 의해 지시되는 적어도 하나의 고체 형성 잉크 층의 증착을 위한 하나 이상의 비계 층을 제공하고, 각각의 형성 잉크에 사용되는 비-경화성 왁스를 포함하는 지지 재료 제공 단계, (3) 하나 이상의 고체 형성 잉크를 다수의 형성 잉크 층들로 증착하여 3-차원 물품을 기체에 형성하는 단계, 상기 다수의 형성 잉크 층의 각각의 증착된 형성 잉크 층은 (a) 기체, (b) 이전 (previous) 고체 형성 잉크 층 일부, (c) 하나 이상의 비계 층 일부, 또는 (d) 이들의 조합에 배치되고, (4) 지지 재료를 하나 이상의 비계 층들로 증착하는 단계, 각각의 증착된 비계 층은 (a) 기체, (b) 이전 고체 형성 잉크 층 일부, (c) 하나 이상의 비계 층 일부, 또는 (d) 이들의 조합에 배치되고, 및 (5) 다수의 형성 잉크 층 각각을 경화하여 3-차원 물품을 형성하는 단계를 포함한다.

[0006] 일부 양태들에서, 본원 실시태양들은 칼라 3-차원 인쇄용 고체 형성 잉크 세트를 제공하고, 고체 형성 잉크 세트 각각은 약 40 내지 약 70 중량%의 고체 아크릴레이트, 약 10 내지 약 45 중량%의 비-경화성 왁스, 약 1 내지 약 15 중량%의 경화성 왁스; 광개시제; 및 착색제를 포함하고, 세트에서 각각의 고체 형성 잉크는 상이한 착색제를 가지고 각각의 고체 형성 잉크의 초기 경화 속도 및 최종 경도는 주어진 고체 형성 잉크에서 착색제와 독립적으로 실질적으로 동일하도록 경화 속도는 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율로 조정된다.

도면의 간단한 설명

[0007] 본 발명의 다양한 실시태양들이 도면을 참조하여 하기된다:
 도 1은 본원 실시태양들에 의한 예시적 시안 고체 형성 잉크에 대한 복소 점도 대 온도 그래프이다.
 도 2는 착색제 첨가 전 도 1의 예시적 고체 형성 잉크의 경화 프로파일 그래프이다.
 도 3은 본원 실시태양들에 의한 다양한 고체 형성 잉크에 대한 초기 기울기 대 초기 경도에 대한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 본원 실시태양들은 3-차원 인쇄용 고체 형성 잉크 세트 조건을 제공한다. 고체 형성 잉크는 UV 경화성 잉크 (액체 성분들 부재)이고 현존 3-차원 잉크젯 인쇄 시스템과 사용되도록 사양이 쉽게 제단될 수 있다. 고체 형성 잉크는 본 분야에서 공지된 종래 UV 경화성 형성 잉크, 예컨대 미국특허번호 7,378,460 및 6,841,589에 기술된 우레탄 수지 및 왁스 시스템에 기초한 것보다 많은 이점을 제공한다.

[0009] 본원에 개시된 고체 형성 잉크는 광범위한 색상을 제공하기 위하여 용이하게 착색제를 통합하고 경화 전 인쇄층 두께를 약 10 마이크로 내지 약 5 mm로 제공하기 위하여 설계된다. 특히, 고체 형성 잉크는 초기 경도 및 경화 속도 차이를 감안하여 융통성 있게 설계되어 고체 형성 잉크 세트에서 각각의 색상은 경화 시간 및 최종 경도가 동기화 되도록 변형됨으로써 상이한 색상들 간 불균일한 수축 및 경화 속도로 인한 잠재적 문제점들을 회피할 수 있다.

[0010] 본원에 개시된 선택 증착 방법에서, 경화성 고체 형성 잉크는 비-경화성 왁스 지지 재료에 분사될 수 있고; 임의선택적으로 본 비-경화성 왁스는 광개시제(들) 부재의 경화성 고체 잉크의 변형일 수 있다. 전형적으로 지지

왁스는 재료 경제성 및 방법을 위하여 고체 형성 잉크 조제에 사용되는 것과 동일한 왁스일 수 있지만, 반드시 동일할 필요는 없다. 각각의 층은 각각 증착 후 또는 달리 다중 패스 후 경화되거나 일부 실시태양들에서, 경화는 3-차원 물체가 완전히 제작된 후에만 수행된다. 제작물이 완료되면, 지지 재료는 지지 재료 조성에 따라 3D 제작물로부터 세척, 용융, 송풍 제거된다.

[0011] 본원에 개시된 UV 경화성 고체 형성 잉크는 일반적으로 제트 인쇄 시스템과 함께 사용될 때 하기 특성을 가진다: (1) 약 70 °C 내지 95 °C에서 점도 약 8 내지 약 16 cps로 분사 가능하고; (2) 경화 전에 약 30 °C 이하에서 연질 고체이고; 및 (3) UV 복사선에 노출되어 빠른 경화 속도를 보인다.

[0012] 실시태양들에서, 모든 고체 형성 잉크 성분들 (즉, 단량체, 광개시제, 및 기타 등)은 주변 온도에서 고체이다. 이러한 고체 형성 잉크는 용이하게 안료화되는 추가 이점을 가지고 이들의 상변화 특성으로 다공성 지지 재료를 포함한 실질적으로 임의의 기체에 인쇄하기에 적합하다. 또한, 전기된 바와 같이, 고체 형성 잉크는 종래 3D 방법에서의 간접 인쇄/경화 단계 없이 단일 패스로 바람직한 3D으로 인쇄될 수 있다. 이들 및 기타 이점들은 당업자들에게 명백할 것이다.

[0013] 실시태양들에서, 다수의 색상 각각에 대한 고체 형성 잉크를 포함하는 칼라 3D 인쇄 시스템이 제공되고, 각각의 고체 형성 잉크는 약 55 내지 약 95 중량%의 고체 아크릴레이트, 약 5 내지 약 45 %의 비-경화성 왁스, 약 0.1 내지 약 30 %의 경화성 왁스, 광개시제; 및 착색제를 포함하고, 각각의 고체 형성 잉크의 경화 속도 및 최종 경도가 다수의 색상 각각에 대하여 대략 동일하도록 각각의 고체 형성 잉크의 경화 속도는 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율로 조정되고, 시스템은 각각의 형성 잉크 증착을 위한 비계를 제공하고, 각각의 형성 잉크에 사용되는 비-경화성 왁스를 포함하는 지지 재료를 더욱 포함한다. 지지 재료는 일반적으로 고체 형성 잉크가 증착된 것과 동일한 인쇄 메카니즘으로 증착된다.

[0014] 본 실시태양들은 3-차원 인쇄에서 인가되고, 높은 반응성 및 최소 수축률을 가지는 저에너지 자외선 (UV) 경화성 안료화 고체 형성 잉크를 제공한다. 이들 고체 형성 잉크는 임의선택적으로 겔화 첨가제를 포함할 수 있고 90 °C에서 20 cPs 미만, 또는 90 °C에서 약 20 내지 약 5 cPs, 또는 90 °C에서 약 15 내지 약 8 cPs 점도를 가지고, 수축 값이 3% 미만, 또는 약 1 내지 약 3%를 가지도록 조제될 수 있다. 본원에서 사용되는, 수축 값이란 액체 상태에서 냉각될 때 잉크 수축률을 나타낸다. 또한, 이들 잉크는 종래 고체 잉크, 예컨대 Xerox Corporation 또는 Océ North America에서 상업적으로 입수되는 것들보다 훨씬 더 높은 경화 후 경도를 보인다. 이들 고체 형성 잉크에 대하여 경화 후 경화 속도 및 최종 경도의 조절성이 보이고 또한 고화 시 성분들 간 상용성이 개선된다. 경화 속도는 ft/s (초 당 피트) 단위로 경도 대 UV 광 노출 시간을 도시하고 (Fusions UV 도핑 수는 D-벌브, 600 W/cm) 하기 식에 적용하여 구한다:

[0015] $y = m_1 + m_2 \cdot (1 - \exp(-m_3 \cdot x))$

[0016] 초기 경도 = m_1

[0017] 초기 기울기 = $m_2 \cdot m_3$

[0018] 최종 경도 = $m_1 + m_2$

[0019] 식 중 초기 기울기는 초기 경화 속도로 취한다. 본원의 고체 형성 잉크의 경화 속도는 약 130 내지 약 250 ft/s, 예컨대 약 180 내지 약 250 ft/s 또는 약 200 내지 약 250 ft/s이다. UV 경화성 램프에 사용되는 벌브 종류에 따라서, 경화 특성 출력은 약 200 nm 내지 약 450 nm이다.

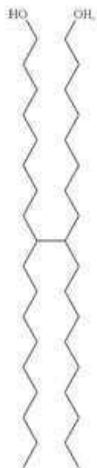
[0020] 고체 형성 잉크는 경화성 왁스, 비-경화성 왁스, 단량체, 임의선택적인 겔화제, 착색제, 및 자유-라디칼 광개시제, 및 임의선택적으로 5 중량%까지의 비-경화성 수지, 예컨대 점도 개질제의 혼합물을 포함한다. 다양한 성분들은 약 40 °C 이하, 또는 약 40 °C 이하 내지 약 30 °C 이하에서 고체 재료이다. 이들 성분은 약 70 °C 내지 약 100 °C, 또는 약 80 °C 내지 약 100 °C, 또는 약 70 °C 내지 약 90 °C에서 분사되도록 선택된다. 따라서 이들 고체 형성 잉크는 승온에서 점도 약 5 내지 약 15 cPs, 또는 약 10 내지 약 15 cPs, 또는 약 8 내지 약 12 cPs로 분사되고, 예를들면, 다공성 기체에 인쇄된 액적의 과도한 퍼짐 또는 이동을 방지하도록 실온에서는 고체이다. 3-차원 물품 구조에서 하나 이상의 층이 인쇄된 후, 조성물은 강건한 물품으로 경화된다.

[0021] 경화성 고체 형성 잉크의 경화-전 경도는 약 0.1 내지 약 50 또는 약 5 내지 약 50, 또는 약 10 내지 약 50이다. 이들 잉크의 경화-후 경도는 약 70 내지 약 100, 또는 약 80 내지 약 97, 또는 약 80 내지 약 95이다. 당업자는 이들은 쇼어 경도계 경도 값들이고 경도계 값들은 무차원이라는 것을 이해할 것이다.

[0022] 경화성 고체 형성 잉크 성분들은 단량체, 경화성 왁스 및 임의선택적으로 겔화제를 포함한다. 경화성 왁스는 실온 (약 25 °C)에서 고체이다. 왁스가 포함되면 조성물이 인가 온도에서 냉각될 때 고체 형성 잉크의 점도가 증가된다. 경화성 왁스는 다른 성분들과 혼용되고 중합되어 고분자를 형성할 수 있는 임의의 왁스 성분일 수 있다. 왁스라는 용어는, 예를들면, 통상 왁스라고 칭하는 임의의 다양한 천연, 개질된 천연, 및 합성 재료를 포함한다.

[0023] 경화성 왁스의 적합한 실시예들은 경화성 기들을 포함하거나 이들로 관능화된 왁스를 포함한다. 경화성 기들은, 예를들면, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알켄, 알릴 에테르, 에폭시드, 옥세탄, 및 기타 등을 포함한다. 이들 왁스는 카르복실산 또는 히드록실 변형 가능한 관능기가 구비된 왁스, 예컨대 폴리에틸렌 왁스의 반응으로 합성될 수 있다. 본원에 기술된 경화성 왁스는 적어도 하나의 경화성 기 및/또는 추가 경화성 단량체(들)로 관능화되는 상기 이소소르비드로 경화된다.

[0024] 경화성 기로 관능화될 수 있는 히드록실-말단 폴리에틸렌 왁스의 적합한 실시예들은 구조 $CH_3-(CH_2)_n-CH_2OH$ 를 가지는 탄소 사슬 혼합을 포함하고, 사슬 길이, n의 혼합이 존재하고, 평균 사슬 길이는 약 16 내지 약 50, 유사한 평균 사슬 길이의 선형 저분자량 폴리에틸렌이다. 이러한 왁스의 적합한 실시예들은, 제한되지는 않지만, UNILIN 계열의 재료 예컨대 UNILIN 350, UNILIN 425, UNILIN 550 및 UNILIN 700을 포함하고 M_n 은 각자 대략 375, 460, 550 및 700 g/mol이다. 모든 이들 왁스는 Baker-Petrolite 에서 상업적으로 입수된다. 2,2-디알킬-1-에탄올로 특징되는 게르베 (Guerbet) 알코올 또한 적합한 화합물이다. 예시적 게르베 알코올은 Jarchem Industries Inc., Newark, N.J. 에서 대부분 상업적으로 입수되는 약 16 내지 약 36개의 탄소원자들을 가지는 것들, Uniqema, New Castle, Del. 에서 입수되는 PRIPOL® 2033 (다음 식의 이성질체

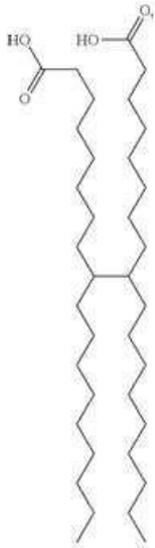


[0025]

[0026] 및 불포화 및 환형 기들을 포함하는 기타 분지형 이성질체를 포함하는 C-36 다이머 디올 혼합물을 포함하고; 이러한 유형의 C_{36} 다이머 디올에 대한 추가 정보는, 예를들면, "Dimer Acids," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 8, 4th Ed. (1992), pp. 223-237에 기술된다. 이들 알코올은 UV 경화성 모이어티가 구비된 카르복실산과 반응하여 반응성 에스테르를 형성한다. 이들 산의 실시예들은 Sigma-Aldrich Co. 에서 입수되는 아크릴산 및 메타크릴산을 포함한다.

[0027] 경화성 기로 관능화될 수 있는 카르복실산-말단 폴리에틸렌 왁스의 적합한 실시예들은 구조 $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ 를 가지는 탄소 사슬 혼합을 포함하고, 사슬 길이, n의 혼합이 존재하고, 평균 사슬 길이는 약 16 내지 약 50, 유사한 평균 사슬 길이의 선형 저분자량 폴리에틸렌이다. 이러한 왁스의 적합한 실시예들은, UNICID® 350, UNICID® 425, UNICID® 550 및 UNICID® 700을 포함하고 M_n 은 각자 대략 390, 475, 565 및 720 g/mol이다. 기타 적합한 왁스는 구조 $CH_3-(CH_2)_n-COOH$ 를 가지고, 예컨대 n=14인 헥사데칸산 또는 팔미트산, n=15인 헵타데칸산 또는 마르가르산 또는 다투르산, n=16인 옥타데칸산 또는 스테아르산, n=18인 아이코산산 또는 아라크산, n=20인 도코산산 또는 베헨산, n=22인 테트라코산산 또는 리그노세르산, n=24인 헥사코산산 또는 세로트산, n=25인 헵타코산산 또는 카르보세르산, n=26인 옥타코산산 또는 몬탄산, n=28인 트리아콘탄산 또는 멜리스산, n=30인 도트리아콘탄산 또는 락세로산, n=31인 트리트리아콘탄산 또는 세로멜리스산 또는 포실산, n=32인 테트라트리아콘탄산 또는 게드산, n=33인 펜타트리아콘탄산 또는 셀로플라스트산이다. 2,2-디알킬 에탄산으로 특징되는 게르베 산 또한 적합한 화합물이다. 예시적 게르베 산은 Jarchem Industries Inc., Newark, N.J. 에서 대부분 상업

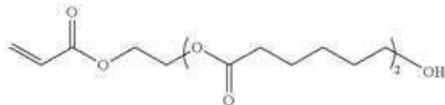
적으로 입수되는 약 16 내지 약 36개의 탄소원자들을 가지는 것들, Uniqema, New Castle, Del. 에서 입수되는 PRIPOL® 1009 (다음 식의 이성질체



[0028]

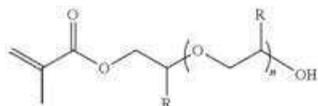
[0029] 및 불포화 및 환형 기들을 포함하는 기타 분지형 이성질체를 포함하는 C-36 다이머 산 혼합물을 포함하고; 이러한 유형의 C₃₆ 다이머 산에 대한 추가 정보는, 예를들면, "Dimer Acids," *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 8, 4th Ed. (1992), pp. 223-237에 기술된다. 이들 산은 UV 경화성 모이머티가 구비된 알코올과 반응하여 반응성 에스테르를 형성한다. 이들 알코올의 실시예들은 Sigma-Aldrich Co. 에서 입수되는 2-알릴옥시에탄올;

[0030]



[0031] Sartomer Company, Inc. (Exton, Pa.)의 SR495B; 및

[0032]



[0033] Sartomer Company, Inc. 의 CD572 (R=H, n=10) 및 SR604 (R=Me, n=4) 이다.

[0034] 경화성 왁스는 고체 형성 잉크에 예를들면, 조성물의 약 0.1% 내지 약 30중량%, 예컨대 조성물의 약 0.5% 내지 약 20% 또는 약 0.5% 내지 15중량%로 포함된다.

[0035] 본 실시태양들에서 사용되는 단량체는, 실시태양들에서, 미국특허번호 7,559,639에 기술된 것들이다. 예를들면, 단량체는 디메탄올 디아크릴레이트 시클로헥산 2 관능성 단량체, 예컨대 예를들면, Sartomer의 CD-406 (mp=78°C); 이소시아누레이트 트리아크릴레이트 3 관능성 단량체, 예컨대 예를들면, Sartomer의 SR-368 (mp=50-55°C); 베헤닐 아크릴레이트 모노 관능성 단량체 (monomer) C18, C20, C22 혼합물, 예컨대 예를들면, Sartomer의 CD587 (mp=55°C); 아크릴레이트 경화성 모노 관능성 아크릴레이트 왁스 C22, C23, C24 혼합물, 예컨대 예를들면, Baker Petrolite (Houston, Tex.)의 UNILIN 350 (mp=78-83°C); 및 임의선택적으로 경화성 아미드 겔화제 일 수 있다.

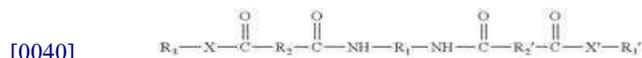
[0036] 조사 (radiation) 경화성 고체 형성 잉크에 사용하기에 적합한 임의선택적인 겔화제는 경화성 아미드, 경화성 폴리아미드-에폭시 아크릴레이트 성분, 폴리아미드 성분, 이들의 혼합물 및 기타 등으로 구성되는 겔화제를 포함한다. 추가 실시태양들에서, 경화성 복합 겔화제는 경화성 에폭시 수지 및 폴리아미드 수지, 이들의 혼합물 및 기타 등으로 구성된다. 겔화제는 또한 조성물에서 단량체(들) 경화에 관여한다. 고체 잉크에서 사용에 적합한 겔화제는 잉크 조성물이 실리콘 또는 기타 오일을 가지는 기재 상에 사용될 때 습윤성을 개선시키기 위하여 친양쪽성일 수 있다. 친양쪽성이란 분자에서 극성 및 비-극성 부분들 모두를 가지는 분자를 말한다. 예를들면,

겔화제는 긴 비-극성 탄화수소사슬 및 극성 아마이드 연결을 가질 수 있다.

[0037] 사용에 적합한 아마이드 겔화제는 미국특허출원 공개번호 2008/0122914 및 미국특허번호 7,276,614 및 7,279,587 에 기재된 것들을 포함한다. 그러나, 겔화제 존재 및 부재 모두인 실온에서 고체 경화성 잉크인 본 실시태양들 과는 달리, 상기 특허들은 액체 경화성 잉크에 관한 것이다. 특정 실시태양들에서, 겔화제는 또한 경화성 및 비-경화성 겔화제 모두를 포함하는 성분들의 혼합물이다.

[0038] 실시태양들에서, 고체 형성 잉크는 겔화제 재료와 함께 조제된다. 잉크 조성물에서 사용에 적합한 겔화제는 경 화성 아마이드, 경화성 폴리아미드-에폭시 아크릴레이트 성분 및 폴리아미드 성분으로 구성되는 겔화제, 경화성 에폭시 수지 및 폴리아미드 수지, 이들의 혼합물 및 기타 등으로 구성되는 경화성 복합 겔화제를 포함하고, 미 국특허출원번호 12/474,946에 기술된다. 또한 겔화제는 조성물의 단량체(들) 경화에 관여한다.

[0039] 고체 형성 잉크에서 사용에 적합한 겔화제는 조성물이 실리콘 또는 기타 오일을 가지는 기재 상에 사용될 때 습윤성을 개선시키기 위하여 친양쪽성일 수 있다. 친양쪽성이란 분자의 극성 및 비-극성 부분들 모두를 가지는 분자를 말한다. 예를들면, 겔화제는 긴 비-극성 탄화수소사슬 및 극성 아마이드 연결을 가질 수 있다. 사용에 적합 한 아마이드 겔화제는 미국특허출원 공개번호 2008/0122914 및 미국특허번호 7,276,614 및 7,279,587에 기재된 것 들을 포함한다. 또한 사용에 적합한 추가 겔화제는 2010.04.22자 출원된 Chopra 등의 미국특허출원번호 12/765,148에 기재된 것들을 포함한다. 미국특허번호 7,279,587에 기재된 바와 같이, 아마이드 겔화제는 다음 식 의 화합물이다:



[0041] 식 중:

[0042] R₁ 은:

[0043] (i) 약 1 탄소원자 내지 약 12개의 탄소원자, 예컨대 약 1 탄소원자 내지 약 8개의 탄소원자 또는 약 1 탄소원 자 내지 약 5 개의 탄소원자를 가지는 알킬렌기 (알킬렌기는 2가 지방족기 또는 알킬기이고, 선형 및 분지형, 포화 및 불포화, 환형 및 비환형, 및 치환 및 미치환 알킬렌기들을 포함하고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등은 알킬렌기에 존재 또는 부재할 수 있다),

[0044] (ii) 약 1 탄소원자 내지 약 15 개의 탄소원자, 예컨대 약 3 탄소원자 내지 약 10 개의 탄소원자 또는 약 5 탄 소원자 내지 약 8개의 탄소원자를 가지는 아릴렌기 (아릴렌기는 2가 방향족기 또는 아릴기이고, 치환 및 미치환 아릴렌기들을 포함하고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등은 아릴렌기에 존재하 거나 부재할 수 있다),

[0045] (iii) 약 6 탄소원자 내지 약 32개의 탄소원자, 예컨대 약 6 탄소원자 내지 약 22 개의 탄소원자 또는 약 6 탄 소원자 내지 약 12 개의 탄소원자를 가지는 아릴알킬렌기 (아릴알킬렌기는 2가 아릴알킬기이고, 치환 및 미치환 아릴알킬렌기들을 포함하고, 아릴알킬렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 및 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등은 아릴알킬렌기의 아릴 또 는 알킬 부분에 존재하거나 부재할 수 있다), 또는

[0046] (iv) 약 5 탄소원자 내지 약 32 개의 탄소원자, 예컨대 약 6 탄소원자 내지 약 22 개의 탄소원자 또는 약 7 탄 소원자 내지 약 15 개의 탄소원자를 가지는 알킬아릴렌기 (알킬아릴렌기는 2가 알킬아릴기이고, 치환 및 미치환 알킬아릴렌기들을 포함하고, 알킬아릴렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 및 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등은 알킬아릴렌기의 아릴 또 는 알킬 부분에 존재하거나 부재할 수 있다),

[0047] 이 때 치환 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌, 및 알킬아릴렌기의 치환체는 할로젠 원자, 시아노기, 피리딘기, 피리 디늄기, 에테르기, 알데히드기, 케톤기, 에스테르기, 아마이드기, 카르보닐기, 티오카르보닐기, 술피드기, 니트로 기, 니트로소기, 아실기, 아조기, 우레탄기, 우레아기, 이들의 혼합물, 및 기타 등일 수 있고, 2 이상의 치환체 는 함께 결합되어 고리를 형성할 수 있고;

[0048] R₂ 및 R₂' 각각은, 서로 독립적으로:

[0049] (i) 약 1 개의 탄소원자 내지 약 54 개의 탄소원자, 예컨대 약 1 개의 탄소원자 내지 약 48 개의 탄소원자 또는 약 1 개의 탄소원자 내지 약 36 개의 탄소원자를 가지는 알킬렌기들,

[0050] (ii) 약 5 개의 탄소원자 내지 약 15 개의 탄소원자, 예컨대 약 5 개의 탄소원자 내지 약 13 개의 탄소원자 또는 약 5 개의 탄소원자 내지 약 10 개의 탄소원자를 가지는 아릴렌기들,

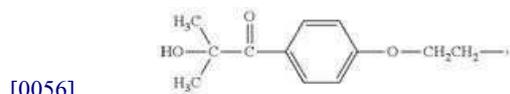
[0051] (iii) 약 6 개의 탄소원자 내지 약 32 개의 탄소원자, 예컨대 약 7 개의 탄소원자 내지 약 33 개의 탄소원자 또는 약 8 개의 탄소원자 내지 약 15 개의 탄소원자를 가지는 아릴알킬렌기들, 또는

[0052] (iv) 약 6 개의 탄소원자 내지 약 32 개의 탄소원자, 예컨대 약 6 개의 탄소원자 내지 약 22 개의 탄소원자 또는 약 7 개의 탄소원자 내지 약 15 개의 탄소원자를 가지는 알킬아릴렌기들이고,

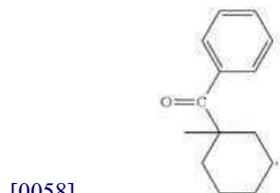
[0053] 치환 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌, 및 알킬아릴렌기의 치환체는 할로젠 원자, 시아노기, 에테르기, 알데히드기, 케톤 기, 에스테르 기, 아마이드 기, 카르보닐기, 티오키, 포스핀기, 포스포늄기, 포스페이트기, 니트릴기, 페르카프토기, 니트로기, 니트로소기, 아실기, 산무수물기, 아지드기, 아조기, 시아나토기, 우레탄기, 우레아기, 이들의 혼합물, 및 기타 등이고, 2 이상의 치환체가 함께 결합하여 고리를 형성하고;

[0054] R_3 및 R_3' 각각은, 서로 독립적으로, 다음 중 하나이고:

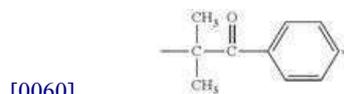
[0055] (a) 광개시 기들, 예컨대 식의 1-(4-(2-히드록시에톡시)페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온에서 유도된 기들



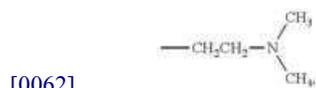
[0057] 식의 1-히드록시시클로헥실페닐케톤에서 유도된 기들



[0059] 식의 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온에서 유도된 기들



[0061] 식의 N,N-디메틸에탄올아민 또는 N,N-디메틸에틸렌디아민에서 유도된 기들



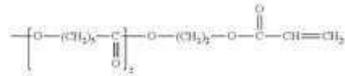
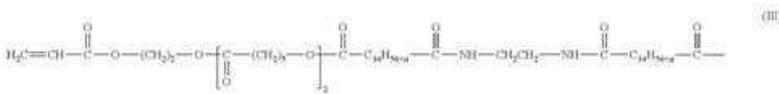
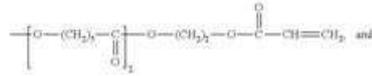
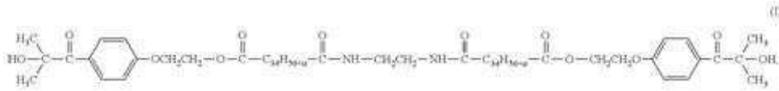
[0063] 또는 기타 등, 또는:

[0064] (b) 다음의 기:

[0065] (i) 약 2 탄소원자 내지 약 100 개의 탄소원자, 예컨대 약 3 탄소원자 내지 약 60 개의 탄소원자 또는 약 4 탄소원자 내지 약 30개의 탄소원자를 가지는 알킬기 (선형 및 분지형, 포화 및 불포화, 환형 및 비환형, 및 치환 및 미치환 알킬기들을 포함하고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등은 알킬기에서 존재하거나 부재할 수 있다),

[0066] (ii) 약 5 탄소원자 내지 약 100 개의 탄소원자, 예컨대 약 5 탄소원자 내지 약 60 개의 탄소원자 또는 약 6 탄소원자 내지 약 30 개의 탄소원자를 가지는 아릴기 (치환 및 미치환 아릴기들을 포함하고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등은 아릴기에 존재하거나 부재할 수 있다), 예컨대 페닐 또는 기타 등,

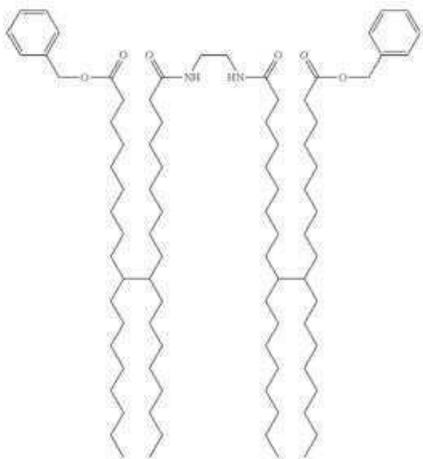
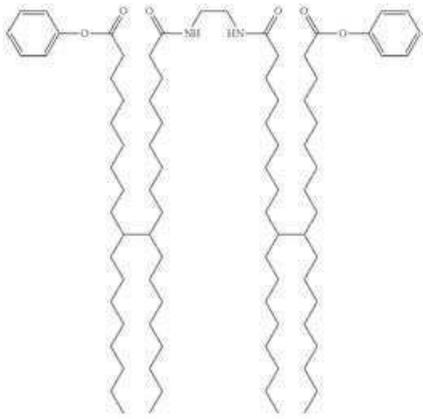
[0067] (iii) 약 5 개의 탄소원자 내지 약 100 개의 탄소원자, 예컨대 약 5 개의 탄소원자 내지 약 60 개의 탄소원자 또는 약 6 개의 탄소원자 내지 약 30 개의 탄소원자를 가지는 아릴알킬기 (치환 및 미치환 아릴알킬기들을 포함하고, 아릴알킬기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 및 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등은 아릴알킬기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나



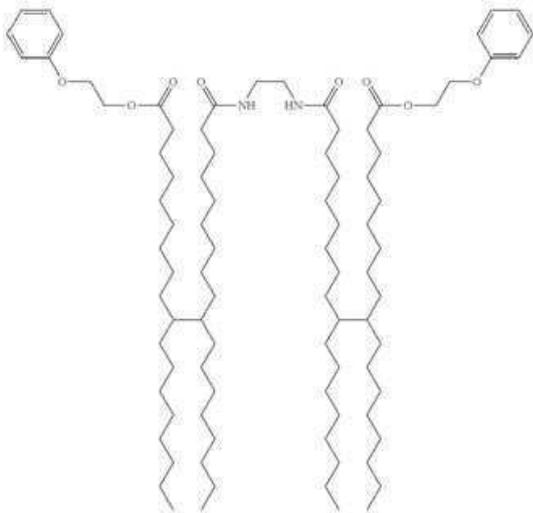
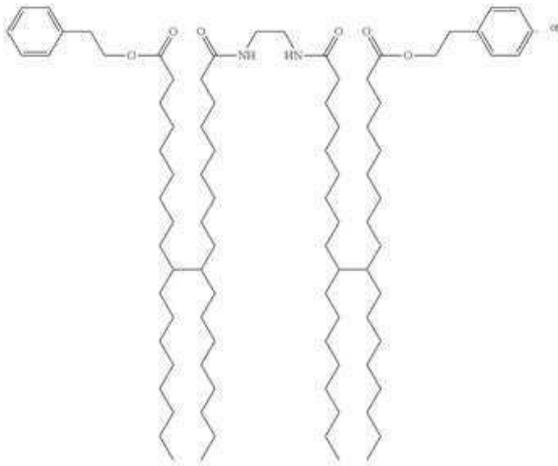
[0078]

[0079] 식 중 $-C_{34}H_{56+a}-$ 는 분지형 알킬렌기를 나타내고 불포화 및 환형 기들을 포함하고, 변수 “a” 는 0-12인 정수이다.

[0080] 실시태양들에서, 겔화제는 2010.4.22 출원된 Chopra 등의 미국특허출원번호 12/765,148에 기재된 방향족 말단-캡 겔화제 중 하나일 수 있다. 실시태양들에서, 잉크의 겔화제는 하기 일반 구조식을 가지는 화합물일 수 있다.



[0081]



[0082]

[0083] 전기된 바와 같이, 고체 형성 잉크는 임의선택적인 고형화제, 또는 겔화제를, 임의의 적합한 함량, 예컨대 잉크 중 약 1% 내지 약 50% 또는 약 2% 내지 약 20% 또는 약 5% 내지 약 15 중량%로 포함한다.

[0084] 고체 형성 잉크의 비-경화성 고체 성분들은 에톡시화 옥틸페놀 유도체를 포함한 비-경화성 왁스를 포함하며, 잉크 조성물에서 용해되거나 및/또는 용점이 분사 온도보다 약 5 °C 내지 약 10 °C 낮아 (약 70 °C 내지 약 100 °C) 비-경화성 왁스는 균질하게 고체 형성 잉크 조성물의 다른 성분들과 조합될 수 있다. 또한, 에톡시화 옥틸페놀 유도체 분자량 (MW) 범위는 약 600 내지 약 5000 g/mole이다.

[0085] 에톡시화 옥틸페놀 유도체를 위한 반응물은 옥틸페놀 에톡실레이트 기반의 Triton 및 IGEPAL CA 계열, 예컨대 예를들면, IGEPAL CA-210 (Triton X-15와 동등), IGEPAL CA-420 (Triton X-35와 동등), IGEPAL CA-510 (Triton X-45와 동등), IGEPAL CA-620 (Triton X-114와 동등), IGEPAL CA-630 (Triton X-100와 동등), IGEPAL CA-720 (Triton X-102와 동등), IGEPAL CA-887 (Triton X-305와 동등), IGEPAL CA-890 (Triton X-405와 동등), IGEPAL CA-897 (Triton X-705와 동등), 및 IGEPAL CO 계열 (노닐페놀 에톡실화 기반) 예컨대 IGEPAL CO210, IGEPAL CO520, IGEPAL CO630, IGEPAL CO720, IGEPAL CO890, 및 디노닐페놀 에톡실레이트 기반 IGEPAL DM970에서 선택된다.

[0086] 에톡시화 옥틸페놀 유도체는 특정 반응성 성분들, 예를들면, 에톡시화 옥틸페놀, 선형 알코올, 및 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트를 혼합하여 제조된다. 이들 반응성 성분은 38 또는 30 개의 탄소원자들을 가지는 선형 알코올 (상표 UNILIN 425로 판매); 에톡시화 옥틸페놀, 예컨대 IGEPAL CA-210, IGEPAL CA-420, IGEPAL CA-520, IGEPAL CA-620, IGEPAL CA-630, 및 IGEPAL CA-720 (상표 IGEPAL로 판매되는 에톡시화 옥틸페놀; 이전에 Rhone-Poulenc Co.에서 제조, 및 현재 Rhodia에서 제조; Triton 계열은 이전에 Union Carbide에서 제조 및 현재 Dow Chemical Company에서 제조); 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트, 예컨대 방향족, 지방족, 시클로지방족 및/또는 (시클로)지방족 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트를 포함한다.

다. 적합한 지방족 디이소시아네이트 또는 폴리이소시아네이트는 3 내지 16 개의 탄소원자 또는 4 내지 12 개의 탄소원자를, 선형 또는 분지형 알킬 부분에서 가지고, 적합한 시클로지방족 또는 (시클로)지방족 디이소시아네이트는 4 내지 18 개의 탄소원자 또는 6 내지 15 개의 탄소원자를, 시클로알킬 부분에 가진다. 용어 “(시클로)지방족 디이소시아네이트”란, 예를들면, 환형 및 지방족 형태로 동일한 시간에 부착되는 NCO 기들을 언급하고 (예컨대 이소포론 디이소시아네이트); 시클로지방족 디이소시아네이트는 시클로지방족 고리에 직접 부착되는 NCO 기들만을 포함하는 것, 예컨대 H₁₂MDI이다. 적합한 디이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트는, 예를들면, Breton 등의 미국특허출원번호 12/704,194에 나열된 것들이다

[0087] 고체 형성 잉크는 비-경화성 성분들 및 모두 상업적 수지인 Licowax-KFO 및 IGEPAL 고객 원료를 이용하여 조제될 수 있다. 하나의 실시태양에서, 잉크에서 0 내지 25 중량%로 존재하는 본 실시태양들의 비-경화성 성분은 IGEPAL CA210 유도체 또는 IGEPAL CA210 유도체의 혼합물이다. 특정 실시태양들은 각자 87°C 및 88°C에서 용융되는 TMHDI 및 IPDI 유도체를 이용한다.

[0088] 고체 형성 잉크는 또한 착색제를 포함한다. 착색제가 잉크 비히클에 용해되거나 분산되고 다른 잉크 성분들과 상용된다면 임의의 바람직한 또는 효과적인 착색제가 잉크 조성물에서 적용되고, 염료, 안료, 이들의 혼합물, 및 기타 등을 포함한다. 전형적으로 염료보다 저렴하고 더욱 견고한 안료는, 경화성 고체 형성 잉크에 포함될 수 있다. 아마도 자유 라디칼에 의해 분자 구조가 공격을 받아 경화 단계에서의 중합으로 많은 염료의 색이 변색될 수 있다. 조성물은 종래 잉크 착색제 물질들, 예컨대 색지수 (C.I.) Solvent Dyes, Disperse Dyes, 개질 Acid 및 Direct Dyes, Basic Dyes, Sulphur Dyes, Vat Dyes, 및 기타 등과 조합되어 사용된다.

[0089] 적합한 염료의 예시로는 Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Ciba); Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes); Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs); Supranol Brilliant Red 3BW (Bayer AG); Lemon Yellow 6G (United Chemie); Light Fast Yellow 3G (Shaanxi); Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Bernachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Cibanon Yellow 2GN (Ciba); Orasol Black CN (Ciba); Savinyl Black RLSN (Clariant); Pyrazol Black BG (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm & Haas); Diaazol Black RN (ICI); Orasol Blue GN (Ciba); Savinyl Blue GLS (Clariant); Luxol Fast Blue MBSN (Ciba); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Neozapon Black X51 (BASF); Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 26050) (BASF); C.I. Disperse Yellow 238; Neptune Red Base NB543 (BASF, C.I. Solvent Red 49); BASF의 Neopen Blue FF-4012; ICI의 Lampronol Black BR (C.I. Solvent Black 35); Morton Morplas Magenta 36 (C.I. Solvent Red 172); 금속 프탈로시아닌 착색제 예컨대 미국특허번호 6,221,137에서 기재된 것을 포함한다. 미국특허번호 5,621,022 및 미국특허번호 5,231,135에 기재된 것, 예를들면, Milliken & Company에서 상업적으로 입수되는 Milliken Ink Yellow 869, Milliken Ink Blue 92, Milliken Ink Red 357, Milliken Ink Yellow 1800, Milliken Ink Black 8915-67, uncut Reactant Orange X-38, uncut Reactant Blue X-17, Solvent Yellow 162, Acid Red 52, Solvent Blue 44, 및 언컷 Reactant Violet X-80와 같은 중합체 염료가 사용될 수도 있다.

[0090] 안료 역시 경화성 상 변화 잉크용 적합한 착색제이다. 적합한 안료의 예시로는 PALIOGEN Violet 5100 (BASF에서 상업적으로 입수); PALIOGEN Violet 5890 (BASF에서 상업적으로 입수); HELIOGEN Green L8730 (BASF에서 상업적으로 입수); LITHOL Scarlet D3700 (BASF에서 상업적으로 입수); SUNFAST Blue 15:4 (Sun Chemical에서 상업적으로 입수); Hostaperm Blue B2G-D (Clariant에서 상업적으로 입수); Hostaperm Blue B4G (Clariant에서 상업적으로 입수); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm Violet BL (Clariant에서 상업적으로 입수); LITHOL Scarlet 4440 (BASF에서 상업적으로 입수); Bon Red C (Dominion Color Company에서 상업적으로 입수); ORACET Pink RF (Ciba에서 상업적으로 입수); PALIOGEN Red 3871 K (BASF에서 상업적으로 입수); SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemical에서 상업적으로 입수); PALIOGEN Red 3340 (BASF에서 상업적으로 입수); SUNFAST Carbazole Violet 23 (Sun Chemical에서 상업적으로 입수); LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASF에서 상업적으로 입수); SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemical에서 상업적으로 입수); HELIOGEN Blue L6900, L7020 (BASF에서 상업적으로 입수); SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemical에서 상업적으로 입수); SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemical에서 상업적으로 입수); HELIOGEN Blue K6902, K6910 (BASF에서 상업적으로 입수); SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemical에서 상업적으로 입수); HELIOGEN Blue D6840, D7080 (BASF에서 상업적으로 입수); Sudan Blue OS (BASF에서 상업적으로 입수); NEOPEN Blue FF4012 (BASF에서 상업적으로 입수); PV Fast Blue 82001 (Clariant에서 상업적으로 입수); IRGALITE Blue BCA (Ciba에서 상업적으로 입수); PALIOGEN Blue 6470 (BASF에서 상업적으로 입수); Sudan Orange G (Aldrich에서 상업적으로 입수); Sudan Orange 220 (BASF에서 상업적으로 입수)

수); PALIOGEN Orange 3040 (BASF에서 상업적으로 입수); PALIOGEN Yellow 152, 1560 (BASF에서 상업적으로 입수); LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASF에서 상업적으로 입수); PALIOTOL Yellow 1840 (BASF에서 상업적으로 입수); NOVOPERM Yellow FGL (Clariant에서 상업적으로 입수); Ink Jet Yellow 4G VP2532 (Clariant에서 상업적으로 입수); Toner Yellow HG (Clariant에서 상업적으로 입수); Lumogen Yellow D0790 (BASF에서 상업적으로 입수); Suco-Yellow L1250 (BASF에서 상업적으로 입수); Suco-Yellow DI355 (BASF에서 상업적으로 입수); Suco Fast Yellow DI355, DI351 (BASF에서 상업적으로 입수); HOSTAPERM Pink E 02 (Clariant에서 상업적으로 입수); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariant에서 상업적으로 입수); Permanent Yellow GRL 02 (Clariant에서 상업적으로 입수); Permanent Rubine L6B 05 (Clariant에서 상업적으로 입수); FANAL Pink D4830 (BASF에서 상업적으로 입수); CINQUASIA Magenta (DU PONT에서 상업적으로 입수); PALIOGEN Black L0084 (BASF에서 상업적으로 입수); Pigment Black K801 (BASF에서 상업적으로 입수); 및 카본 블랙 예컨대 REGAL 330™ (Cabot에서 상업적으로 입수), Nipex 150 (Degussa에서 상업적으로 입수) Carbon Black 5250 및 Carbon Black 5750 (Columbia Chemical에서 상업적으로 입수), 및 기타 등 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0091] 미국특허번호 6,472,523, 미국특허번호 6,726,755, 미국특허번호 6,476,219, 미국특허번호 6,576,747, 미국특허번호 6,713,614, 미국특허번호 6,663,703, 미국특허번호 6,755,902, 미국특허번호 6,590,082, 미국특허번호 6,696,552, 미국특허번호 6,576,748, 미국특허번호 6,646,111, 미국특허번호 6,673,139, 미국특허번호 6,958,406, 미국특허번호 6,821,327, 미국특허번호 7,053,227, 미국특허번호 7,381,831 및 미국특허번호 7,427,323에 개시된 착색제 역시 적합하다.

[0092] 실시태양들에서, 용제 염료들이 적용된다. 본원에서 사용에 적합한 예시적 용제 염료는 본원에 개시되는 담체와 상용성이 있으므로 주정용 (spirit soluble) 염료를 포함한다. 예시적으로 적합한 주정용 염료는 Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Ciba); Direct Brilliant Pink B (Global Colors); Aizen Spilon Red C-BH (Hodogaya Chemical); Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku); Spirit Fast Yellow 3G; Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Pergasol Yellow CGP (Ciba); Orasol Black RLP (Ciba); Savinyl Black RLS (Clariant); Morfast Black Conc. A (Rohm and Haas); Orasol Blue GN (Ciba); Savinyl Blue GLS (Sandoz); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue E (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X51 (C.I. 용매 Black, C.I. 12195) (BASF); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 260501) (BASF), 이들의 혼합물 및 기타 등을 포함한다.

[0093] 착색제는 고체 형성 잉크에 원하는 칼러 또는 색상을 획득하기 위하여 임의의 바람직한 또는 유효 함량으로 존재하며 예를들면, 적어도 잉크의 약 0.1 중량% 내지 잉크의 약 30 중량%, 적어도 잉크의 약 0.2 중량% 내지 잉크의 약 20 중량%, 및 적어도 잉크의 약 0.5 중량% 내지 잉크의 약 10 중량%로 존재한다.

[0094] 경화성 고체 형성 잉크는 임의선택적으로 개시제, 예컨대, 예를들면, 광개시제를 포함한다. 이러한 개시제는 고체 형성 잉크의 경화에 조력하는데 바람직하다. 실시태양들에서, 광개시제는 복사선, 예를들면 UV 광선을 흡수하여, 고체 형성 잉크의 경화성 성분들의 경화를 개시한다. 자유-라디칼 중합으로 경화되는 고체 형성 잉크 예로써, 아크릴레이트기 함유 잉크 조성물 또는 폴리아미드로 구성된 잉크용 광개시제는, Ciba에서 IRGACURE 및 DAROCUR 상표로 판매되는 예컨대 벤조페논, 벤조인 에테르, 벤질 케탈, α-히드록시알킬페논, α-알콕시알킬페논 α-아미노알킬페논 및 아실포스핀 광개시제로 구성된다. 적합한 광개시제의 특정 실시예들은 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드 (BASF LUCIRIN TPO로서 입수); 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥시드 (BASF LUCIRIN TPO-L로서 입수); bis(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥시드 (Ciba IRGACURE 819로서 입수) 및 기타 아실 포스핀; 2-메틸-1-(4-메틸티오)페닐-2-(4-몰폴리닐)-1-프로판 (Ciba IRGACURE 907로서 입수) 및 1-(4-(2-히드록시에톡시)페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온 (Ciba IRGACURE 2959로서 입수); 2-벤질 2-디메틸아미노 1-(4-몰포리노페닐)부타논-1 (Ciba IRGACURE 369로서 입수); 2-히드록시-1-(4-(4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)-벤질)-페닐)-2-메틸프로판-1-온(Ciba IRGACURE 127로서 입수); 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-몰포린-4-일페닐)-부타논(Ciba IRGACURE 379로서 입수); 티타노센; 이소프로필티옥산톤; 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤; 벤조페논; 2,4,6-트리메틸벤조페논; 4-메틸벤조페논; 디페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드; 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀산 에틸 에스테르; 올리고(2-히드록시-2-메틸-1-(4-(1-메틸비닐)페닐)프로판); 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판; 벤질-디메틸케탈; 및 이들의 혼합물을 포함한다. 또한 아민 상승화제가 사용되고, 공-개시제로서 수소 원자를 광개시제에 제공하여 중합을 개시하는 라디칼 중 예컨대 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트 및 2-에틸헥실-4-디메틸아미노벤조에이트를 형성하는 것으로 기재된다 (아민 상승화제는 또한 잉크에 용해된 산소를 소비한다 - 산소는 자유-라디칼 중합을 억제하므로 이를 소비하면 중합 속도가

증가한다),. 이러한 나열은 전적이 없고, 복사선 예컨대 UV 광선의 바람직한 파장에 노출될 때 자유-라디칼 반응을 개시하는 임의의 공지 광개시제도 제한 없이 적용될 수 있는 것이다.

- [0095] 광개시제는 약 200 내지 약 420 nm 파장의 복사선을 흡수하여 경화를 개시하지만, 더욱 긴 파장을 흡수하는 개시제, 예컨대 560 nm까지 흡수하는 티타노센 역시 제한 없이 사용 가능하다. 고체 형성 잉크에 포함되는 개시제 총량은, 예를들면, 잉크 조성물의 약 0.5 내지 약 15중량%, 예컨대 약 1 내지 약 10중량%이다. 실시태양들에서, 각각의 형성 잉크의 경화 속도는 각각의 형성 잉크에 대한 선택된 광개시제 뿐 아니라 잉크에서 경화성 및 비-경화성 왁스의 비율에 따라 달라진다.
- [0096] 특정 실시태양들에서, 경화성 단량체는 고체 형성 잉크에서 경화성 고체 잉크 총 중량의 약 50 내지 약 95 %, 또는 약 60 내지 약 90 중량%로 존재한다. 경화성 왁스는 고체 형성 잉크에서 경화성 고체 잉크 총 중량의 약 0.1 내지 약 30 %로 존재한다. 임의선택적인 겔화제는 경화성 고체 잉크에서 경화성 고체 잉크 총 중량의 약 1 내지 약 30 %, 또는 약 5 내지 약 10 중량%로 존재한다. 특정 실시태양에서, 겔화제는 경화성 고체 잉크에서 경화성 고체 잉크 총 중량의 약 7 중량%로 존재한다. 착색제는 경화성 고체 잉크에서 경화성 고체 잉크 총 중량의 약 0.1 내지 약 10 %, 또는 약 1 내지 약 5 중량%로 존재한다. 광개시제는 경화성 고체 잉크에서 경화성 고체 잉크 총 중량의 약 0.5 내지 약 15 %, 또는 약 1 내지 약 10 중량%로 존재한다.
- [0097] 실시태양들에서, 각각의 고체 형성 잉크는 다수의 색상 각각에 대하여 상이한 초기 경도를 가진다.
- [0098] 실시태양들에서, 다수의 색상은 시안, 마젠타, 황색, 및 블랙을 포함한다. 실시태양들에서, 색상이 시안 또는 블랙일 때, 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 중량비는 약 2:1 내지 약 5:1, 또는 약 3:1 내지 약 4.5:1이다. 실시태양들에서, 색상이 황색 또는 마젠타일 때, 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 중량비는 약 0.5:1 내지 약 4:1, 또는 약 1:1 내지 약 3:1이다.
- [0099] 대등한 최종 경도를 달성하기 위하여 각각의 유색 왁스에서 광개시제 함량 및 유형 또한 조정될 수 있다. 실시태양들에서, 약 4 내지 약 10 중량%의 황색 잉크 및 약 7 내지 약 15 중량%의 시안, 마젠타 및 블랙 잉크에서 광개시제의 혼합물 총량은 약 4 내지 약 15 중량%이다.
- [0100] 실시태양들에서, 경화 전 층 두께는 최대 약 10 마이크로미터 내지 약 5 mm이다. 실시태양들에서, 각각의 형성 잉크의 초기 경도는 약 5 내지 약 60 단위, 또는 약 10 내지 약 50, 또는 약 20 내지 약 50 단위이다. 실시태양들에서, 각각의 형성 잉크의 초기 경화 속도를 나타내는 초기 기울기는 약 25 내지 약 300 단위, 또는 약 100 내지 약 300 단위, 또는 약 150 내지 300 단위이다.
- [0101] 실시태양들에서, 칼라 3D 인쇄 방법이 제공되고, 다수의 색상 각각에 대한 고체 형성 잉크 제공 단계, 상기 각각의 고체 형성 잉크는 약 40 내지 약 70 중량%의 고체 아크릴레이트, 약 10 내지 약 45 중량%의 비-경화성 왁스, 약 1 내지 약 15 중량%의 경화성 왁스, 광개시제, 및 착색제를 포함하고, 각각의 고체 형성 잉크의 초기 경화 속도 및 최종 경도는 다수의 색상 각각에 대하여 대략 동일하도록 상기 각각의 고체 형성 잉크의 경화 속도는 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율로 조정되고, 각각의 형성 잉크 증착을 위한 비계를 제공하고, 각각의 형성 잉크에 사용되는 비-경화성 왁스를 포함하는 지지 재료 제공 단계, 하나 이상의 고체 형성 잉크를 다수의 층들로 증착하여 3-차원 물품을 기계에 형성하는 단계, 다수의 층 각각을 경화하는 단계, 및 지지 재료로 하나 이상의 다수의 층을 지지하는 단계를 포함한다.
- [0102] 실시태양들에서, 경화 전 다수의 층들 중 하나의 두께는 최대 약 10 마이크로미터 내지 약 5 mm이다. 실시태양들에서, 방법은 3-차원 물품 완료 후 지지 재료 제거 단계를 더욱 포함한다. 실시태양들에서, 제거 단계는 지지 재료의 세척, 용융 또는 물리적 제거를 포함한다.
- [0103] 실시태양들에서, 방법은 혼합된 형성 잉크로 증착 전 새로운 색상을 형성하기 위하여 2 이상의 형성 잉크 혼합 단계를 더욱 포함한다. 단일 잉크 또는 잉크 조합물/혼합물을 사용할 때, 본원 실시태양들은 실질적으로 동일한 초기 경화 속도 및 최종 경도를 가지는 잉크를 포괄한다. 초기 경화 속도 및/또는 최종 경도와 관련하여 본원에서 사용되는, “실질적으로 동일한”이란 서로 약 10% 이내, 또는 서로 약 5% 이내, 또는 서로 약 2% 이내, 또는 서로 약 1% 이내인 것을 의미한다.
- [0104] 실시태양들에서, 증착 단계는 잉크젯 프린터를 이용한다. 실시태양들에서, 경화 단계는 UV 복사선 조사를 포함한다.
- [0105] 실시태양들에서, 본원에 개시된 방법으로 제조되는 3-차원 물품이 제공된다. 실시태양들에서, 본원에 기술된 3차원적으로 인쇄된 물품은 다수의 고체 형성 잉크층을 포함하고, 상기 고체 형성 잉크층은 컴퓨터 판독 형태의 데

이터에 따라 증착된다. 또한, 하나 이상의 증착된 고체 형성 잉크층은 본원에 기술된 지지 재료에 의해 지지된다. 지지 재료는 제거되어 3-차원적으로 인쇄된 물품 또는 물체 생산이 완료된다.

[0106] 또 다른 양태에서, 3-차원 물품 또는 물체 인쇄 방법이 본원에 기술된다. 실시태양들에서, 3-차원 물품 인쇄 방법은 기재 상에 3-차원 물품을 형성하기 위하여 다양한 색상이 가능한 고체 형성 잉크층의 선택적 증착 단계, 임의선택적으로 비-경화성 왁스 성분을 포함하고 하나 이상의 고체 형성 잉크층을 지지하는 재료로 지지하는 단계를 포함한다.

[0107] 실시태양들에서, 3-차원 물품 인쇄 방법은 기재에 3-차원 물품을 형성하기 위하여 다양한 색상이 가능한 고체 형성 잉크층의 선택적 증착 단계, 및 비-경화성 왁스 성분 및 임의선택적으로 점도 개질 성분을 포함하는 지지 재료로 하나 이상의 고체 형성 잉크 층을 지지하는 단계를 포함한다.

[0108] 일부 실시태양들에서, 3-차원 물품 인쇄 방법은 고체 형성 잉크의 경화 단계를 더욱 포함한다. 이는 완전히 형성된 3-차원 물체의 하나의 경화 단계를 포함하여 각각의 개별 형성 잉크층 또는 임의의 조합 층들을 포함한 임의의 단계에서 수행될 수 있다. 실시태양들에서, 3-차원 물품 인쇄 방법은 형성 재료를 경화하기 위하여 형성 잉크가 충분한 과장 및 강도의 전자기 복사선에 조사되는 단계를 더욱 포함한다. 3-차원 물품 인쇄를 위한 실시태양들에서, 증착된 고체 형성 잉크층은 또 다른 또는 인접 형성 재료 층의 증착 전에 경화될 수 있다.

[0109] 실시태양들에서, 예정 함량의 고체 형성 잉크는 적합한 온도로 가열되고 적합한 잉크젯 프린터의 프린트헤드 또는 다수의 프린트헤드들을 통해 분사되어 형성실 (build chamber)의 지지 플랫폼에 층을 형성한다. 각각의 형성 잉크층은 예정된 CAD 인자들에 따라 증착된다. 형성 재료 증착에 적합한 프린트헤드는 Xerox Corporation, OR에서 입수되는 압전식 Z850 프린트헤드를 포함한다. 본원에 기술된 형성 및 지지 재료들 증착에 적합한 추가 프린트헤드는 다양한 잉크 제트 인쇄 장치 제조업자로부터 상업적으로 입수된다. 예를들면, Xerox 또는 Ricoh 프린트헤드에서 입수되는 Taipan 프린트헤드 또한 이용될 수 있다.

[0110] 실시태양들에서, 형성 환경 온도가 제어되어 고체 형성 잉크의 분사 액적은 수용 표면과 접촉하여 고화되고, 다른 실시태양들에서, 형성 재료의 분사 액적은 수용 표면과 접촉하여 고화되지 않고, 반-유체 상태로 존재한다. 일부 실시태양들에서, 각각의 층이 증착된 후, 다음 층이 증착되기 전 증착된 재료는 임의선택적으로 평탄화되고 전자기 (예를들면, UV) 복사선으로 경화된다. 임의선택적으로, 여러 층들이 증착된 후 임의선택적인 평탄화 및 경화가 가능하고, 또는 다중 층들이 증착 및 경화되고 이어 하나 이상의 층들이 증착되고 임의선택적으로 평탄화되고 경화되지 않는다. 평탄화는 과도한 재료를 제거하고 프린터의 지지 플랫폼에서 균일하게 매끄러운 노출 또는 평탄한 상향 표면을 생성하기 위하여 분배된 재료를 균등화함으로써 고체 형성 잉크 경화 전에 하나 이상의 층의 두께를 보정하기 위하여 적용된다. 실시태양들에서, 평탄화는 와이퍼 장치, 예컨대 하나 이상의 인쇄 방향에서는 반대-회전하지만 하나 이상의 다른 인쇄 방향에서 반대-회전하지 않는 롤러로 달성된다. 실시태양들에서, 와이퍼 장치는 롤러 및 롤러에서 과도 재료를 제거하는 와이퍼를 포함한다. 실시태양들에서, 와이퍼 장치는 가열된다. 본 공정은 유용한 최종 3-차원 디자인이 준비될 때까지 계속된다. 경화 전 분사 고체 형성 잉크의 점조도는 형태를 유지하고 평탄화기로부터 과도한 점성 저항을 받지 않을 정도로 충분하여야 한다. 실시태양들에서, 분사 고체 형성 잉크의 점조도 및 정밀도는 평탄화가 필요 없을 정도로 충분할 수 있다.

[0111] 실시태양들에서, 지지 재료는 고체 형성 잉크에 대하여 본원에 기술된 것과 일치된 방식으로 증착된다. 지지 재료는, 예를들면, 예정된 CAD 인자들에 따라 증착되어 지지 재료는 하나 이상의 형성 재료층에 인접하거나 연속적일 수 있다. 지지 재료의 분사 액적은 수용 표면에 접촉되어 고화 또는 냉각된다. 일부 실시태양들에서, 증착된 지지 재료는 또한 임의선택적으로 평탄화될 수 있다.

[0112] 고체 형성 잉크 및 지지 재료의 증착화는 3-차원 물품이 형성될 때까지 반복된다. 일부 실시태양들에서, 3-차원 물품 인쇄 방법은 형성 재료로부터 지지 재료를 제거하는 단계를 더욱 포함한다. 본원에 기술된 지지 재료는 수분산성 및/또는 적어도 부분적으로 수용성이므로, 형성 재료로부터 지지 재료 제거 단계는, 일부 실시태양들에서, 지지 재료를 물에 분산하는 것을 포함한다. 지지 재료의 수중 분산은, 일부 실시태양들에서, 지지 재료를 유수와 접촉하는 단계를 포함한다. 일부 실시태양들에서, 지지 재료의 수중 분산은 적어도 부분적으로 3-차원적으로 인쇄된 물품을 수조에 담그는 단계를 포함한다. 일부 실시태양들에서, 수조는 3-차원적으로 인쇄된 물품이 담기는 동안 교반된다. 다른 실시태양들에서, 물 외에 용제 예컨대 아세톤, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 2-부탄올, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 및 이들의 혼합물이 사용되어 지지 재료를 세척할 수 있다.

[0113] 일부 실시태양들에서, 하나 이상의 계면활성제 또는 세제가 형성 재료로부터 지지 재료를 제거하기 위하여 물에

첨가될 수 있다. 또한, 일부 실시태양들에서, 지지 재료는 기계적 교반을 받는다. 일부 실시태양들에서, 지지 재료의 기계적 교반은 지지 재료를 유동수 또는 분사수와 접촉시켜 진행된다. 일부 실시태양들에서, 지지 재료는 초음파 교반되어 형성 재료에서 지지 재료가 제거되고, 일부 실시태양들에서, 지지 재료는 기계적 및 초음파 교반의 조합으로 지지 재료는 경화된 형성 잉크에서 제거된다.

[0114] 실시태양들에서, 칼라 3-차원 인쇄에 사용되는 고체 형성 잉크 세트가 제공되고, 각각의 고체 형성 잉크 세트는 약 40 내지 약 50 중량%의 고체 아크릴레이트, 약 30 내지 약 40 %의 비-경화성 왁스, 약 5 내지 약 10 %의 경화성 왁스, 광개시제, 및 착색제를 포함하고, 세트에서 각각의 고체 형성 잉크는 상이한 착색제를 가지고 경화 속도는 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율로 조정되어 각각의 고체 형성 잉크의 경화 속도 및 최종 경도는 주어진 고체 형성 잉크에서 착색제와 무관하게 대략 동일하다.

[0115] 당업자는 본원에 제공되는 교시 및 안내를 쉽게 적용하여 일련의 바람직한 특성을 가지는 새로운 잉크 디자인을 얻을 수 있다. 따라서, 일부 실시태양들에서, 바람직한 초기 경화 속도 및 바람직한 최종 경도를 가지는 목표 잉크 설계 방법이 제공되고, 이는 다수의 설정된 (established) 잉크 디자인 (예컨대 도 3에서 설정된 디자인)에서 초기 경화 속도 및 최종 경도가 바람직한 경화 속도 및 최종 경도와 근사한 적어도 하나의 잉크를 선택하는 단계, 및 목표 잉크를 제공하기 위하여 적어도 하나의 잉크에서 적어도 비-경화성 왁스에 대한 경화성 왁스의 비율에 대한 변경을 예측하는 단계를 포함한다. 기타 잠재적 변경은 특정 착색제 및/또는 광개시제 선택에 따라 달라진다.

[0116] 하기 실시예들은 본 발명의 실시태양들을 보이도록 제시된다. 이들 실시예들은 단지 예시적인 것이고 본 발명 범위를 제한할 의도는 아니다. 또한, 부s 및 %는 달리 언급이 없는 한 중량 기준이다. 본원에서 사용되는, "실온"이란 약 20 °C 내지 약 25°C를 의미한다.

[0117] **실시예들**

[0118] **실시예 1**

[0119] 본 실시예는 예시적 고체 형성 잉크 형성 및 일부 물성 특정을 기술한다.

[0120] 염료화 잉크 제제를 다음과 같이 제조하였다: 30 mL 갈색 유리병에, Sartomer Company Inc. 에서 모두 입수 가능한 2.019g CD406, 1.007g SR368, 2.843g CD587, 0.825g Unilin 350 아크릴레이트, 용점이 50 내지 60 °C인 아크릴레이트 경화성 모노 관능성 아크릴레이트 왁스 C22, C23, C24 혼합물, Clariant 에서 입수되는 2.528g Licowax KFO, 에스테르 왁스, Ciba Specialty Chemicals에서 모두 입수 가능한 0.155g Irgacure 819, 0.224g Irgacure 184, 및 0.100g Irgacure 907를 투입하였다. 상기 혼합물에 교반 막대를 넣고 혼합물을 Variomag 반응 블록에 두었다. 잉크 혼합물을 가열하고 90 °C에서, 300 RPM으로 적어도 20 분 또는 혼합물이 균질화될 때까지 교반하였다. 온도를 100°C로 5분 동안 올린 후 0.300g Blue Olefin Dye를 첨가하였다. 혼합물을 다시 90°C로 내리고 1.5 시간 동안 교반하고, 이때 혼합물은 균질화되었다.

[0121] 안료화 잉크 제제를 다음과 같이 제조하였다: 30 mL 갈색 유리병에, 2.019g CD406, 1.007g SR368, 2.843g CD587, 0.825g Unilin 350 아크릴레이트, 2.528g Licowax KFO, 0.155g Irgacure 819, 0.224g Irgacure 184, 및 0.100g Irgacure 907를 투입하였다. 상기 혼합물에 교반 막대를 넣고 혼합물을 Variomag 반응 블록에 두었다. 잉크 혼합물을 가열하고 약 90 °C에서, 300 RPM으로 적어도 20 분 또는 혼합물이 균질화될 때까지 교반하였다. 온도를 100°C로 약 5분 동안 올린 후 0.300g Microlith 마젠타 안료를 첨가하였다. 혼합물을 다시 90°C로 내리고 밤새 (16 시간) 교반하고, 이때 혼합물은 균질화되었다.

[0122] 잉크 제제를 다음과 같이 제조하였다: 30 mL 갈색 유리병에, 2.019g CD406, 1.007g SR368, 2.843g CD587, 0.825g Unilin 350 아크릴레이트, 2.528g Licowax KFO, 0.155g Irgacure 819, 0.224g Irgacure 184, 및 0.100g Irgacure 907를 투입하였다. 상기 혼합물에 교반 막대를 넣고 혼합물을 Variomag 반응 블록에 두었다. 잉크 혼합물을 가열하고 90 °C에서, 300 RPM으로 적어도 20 분 또는 혼합물이 균질화될 때까지 교반하였다. 온도를 100°C로 약 5분 동안 올리고 10분 동안 교반하였다.

[0123] 본원에 개시된 변수들에 속하는 경화성 고체 형성 잉크의 다른 실시예들은 미국특허출원번호 2012/0287212, 2012/0287199, 및 2012/0274699에 기재된다.

[0124] 3-차원 인쇄 방법에 적합한 경화성 고체 형성 잉크의 특정 실시예들을 하기 표 1에 제시한다. 제제 01 내지 03은 경화 특성 범위를 포괄하면서 균질하고 분사 온도에서 적합한 점도를 가지는 것으로 선택되었다.

표 1

성분	01	02	03	L1
단량체				
CD406	31.105	28.861	20.600	20.394
SR368	0	2.244	10.250	10.172
CD587	17.581	17.581	29.010	28.724
경화성 왁스				
Unilin 350 아크릴레이트	8.330	8.330	8.330	8.330
비-경화성 왁스				
Licowax KFO	36.142	0	0	25.539
Igepal A	0	36.142	24.970	0
광개시제				
Irgacure 819	1.568	1.568	1.570	1.570
Irgacure 184	2.264	2.264	2.260	2.258
Irgacure 907	1.009	1.009	1.010	1.013
착색제				
Blue Olefin Dye	2.00	2.00	2.00	2.00
총계	100	100	100	100

[0125]

[0126]

본 발명 잉크에 대한 레올로지 프로파일을 도 1에 제시한다. 잉크는 온도 범위 약 80 °C 내지 약 90 °C에서 뉴턴 거동을 보인다. 착색제 부재의 유사 제제에 대한 경화 프로파일 또한 도 2에서 표기되고 하기 표 2에 제시된다. 간결성을 위해 데이터는 착색제 부재에서 생성되어 착색제 영향에 대한 고려 없이 제제의 비고가 편리하도록 제공된다는 점에 유의하여야 한다. 그러나, 당업자는 착색제를 포함하고 각각의 색상에 대한 최적 광개시제 패키지를 결정하고 이들 최적 포인트에서 이들을 비교할 수 있다는 것을 이해할 것이다.

[0127]

표 2의 데이터는 도 2 데이터를 다음 식을 이용하여 피팅하여 구한 것이다:

[0128]

$$y = m_1 + m_2 \cdot (1 - \exp(-m_3 \cdot x))$$

[0129]

$$\text{초기 경도} = m_1$$

[0130]

$$\text{초기 기울기} = m_2 \cdot m_3$$

[0131]

$$\text{최종 경도} = m_1 + m_2$$

표 2

[0132]

예측 특성 (착색제 부재의 유사 제제)			
초기 경도	50.4	33.5	17.8
최종 경도	82.3	82.9	81.4
초기 기울기	46	214	280

[0133]

수많은 경화성 고체 형성 잉크들을 조제하여 인쇄 설계 공간 (design space)을 정의하였다. 신속한 경화 속도가 초기 경도가 약 20 미만인 종래 인쇄 방법에서 유용하지만, 본원에 개시된 고체 형성 잉크의 초기 경도는 일반적으로 약 30 이상이고 초기 기울기는 약 25 이상이다. 실시태양들에서, 초기 경도는 더욱 낮아질 수 있고 이러한 경우, 재료는 매우 높은 경화 속도, 예컨대 약 200 이상의 초기 기울기를 가져야 한다.

[0134]

도 3은 본원 실시태양들에 의한 다양한 고체 형성 잉크의 초기 기울기 대 초기 경도를 도시한 것이다. 상부 우측 사분면은 재료에 대한 유익한 작동 위치 즉 최고 신속한 초기 경화 속도 (초기 기울기) 또는 최고의 초기 경도를 나타낸다. 3D 물체 인쇄에 있어서, 물체 형성 시간 구간에서 주변 온도에서 유동이 방지될 정도라면 더욱 낮은 초기 경도는 허용될 수 있다. 하기 표의 일련의 잉크는 본원 실시태양들에 의한 3D 제제를 예시한 것이고 도 3에 도시된 데이터 생성에 이용되었다.

표 3

[0135]

잉크 #	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CD406	2.00	2.00	4.74	3.34	2.74	6.00	6.00	2.00	2.00	3.57
SR368	1.44	2.10	0.70	2.10	0.70	1.44	0.70	2.10	2.10	1.25
CD587	4.00	3.34	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	1.34	1.34	1.57
Unilin 350 아크릴레이트	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.74	2.00	0.00	0.53
Licowax KFO	2.00	2.00	4.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	4.00	2.53
ITX	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Irgacure 907	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
총계	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
잉크 #	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
CD406	2.00	3.57	2.00	2.00	2.00	6.00	5.34	4.74	3.34	6.00
SR368	0.70	1.25	0.70	0.70	0.70	0.70	2.10	0.70	2.10	0.70
CD587	2.74	1.57	4.00	2.74	4.00	0.74	0.00	0.00	0.00	0.00
Unilin 350 아크릴레이트	2.00	0.53	0.00	0.00	0.74	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00
Licowax KFO	2.000	2.527	2.740	4.000	2.000	2.000	2.000	2.000	4.000	2.740
ITX	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Irgacure 907	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
총계	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

표 4

[0136]

잉크 #	21	22	23	24	25	26	27	28
단량체								
CD406	2.000	2.000	2.000	2.010	2.901	2.000	2.000	2.010
SR368	1.025	1.025	1.025	1.030	1.600	1.025	1.025	1.030
CD587	3.037	3.037	3.037	3.052	2.563	3.037	3.037	3.052
경화성 왁스								
Unilin 350 아크릴레이트	0.806	0.806	0.806	0.810	0.374	0.806	0.806	0.810
올리고머								
CN2255	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.077	0.000	0.000
CN2256	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.077	0.000
비-경화성 왁스								
Licowax KFO	2.570	2.570	2.570	2.583	2.000	2.493	2.493	2.583
광개시제								
Darocur ITX	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.000
Irgacure 907	0.510	0.510	0.510	0.513	0.510	0.510	0.510	0.513
총계	10.00	10.00	10.00	10.05	10.00	10.00	10.00	10.00

표 5

[0137]

잉크 #	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
단량체										
CD406	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
SR368	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
CD587	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93
경화성 왁스										
Unilin 350 아크릴레이트	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
비-경화성 왁스										
Licowax KFO	1.60	1.70	1.60	1.80	1.94	2.70	2.20	1.60	2.30	2.10
광개시제										

Irgacure 819	0.30	0.30	0.10	0.10	0.19	0.10	0.10	0.30	0.10	0.30
Irgacure 184	0.10	0.50	0.30	0.50	0.31	0.10	0.10	0.50	0.10	0.10
Irgacure 379	0.50	0.50	0.50	0.10	0.31	0.10	0.10	0.50	0.50	0.50
Irgacure 907	0.60	0.10	0.60	0.60	0.34	0.10	0.60	0.20	0.10	0.10
총계	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
잉크 #	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
단량체										
CD406	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	
SR368	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	
CD587	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	
경화성 왁스										
Unilin 350 아크릴레이 트	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	
비-경화성 왁스										
Licowax KFO	1.60	1.80	2.00	2.10	1.60	2.30	1.90	2.50	1.60	
광개시제										
Irgacure 819	0.10	0.10	0.30	0.30	0.10	0.10	0.10	0.30	0.30	
Irgacure 184	0.50	0.10	0.10	0.50	0.50	0.50	0.50	0.10	0.50	
Irgacure 379	0.30	0.50	0.10	0.10	0.50	0.10	0.50	0.10	0.10	
Irgacure 907	0.60	0.60	0.60	0.10	0.40	0.10	0.10	0.10	0.60	
총계	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	

표 6

[0138]

잉크 #	39	40	41	42	43	44	45	46	47
단량체									
CD406	2.081	2.081	2.081	2.081	2.081	2.081	2.081	2.081	2.010
SR368	1.038	1.038	1.038	1.038	1.038	1.038	1.038	1.038	1.030
CD587	2.931	2.931	2.931	2.931	2.931	2.931	2.931	2.931	3.052
경화성 왁스									
Unilin 350 아크릴레 이트	0.850	0.850	0.850	0.850	0.850	0.850	0.850	0.850	0.810
Licowax KFO	2.522	2.606	2.606	2.655	2.717	2.522	0.000	2.217	2.326
광개시제									
Irgacure 819	0.155	0.160	0.160	0.000	0.167	0.000	0.155	0.100	0.000
Irgacure 184	0.223	0.230	0.230	0.235	0.000	0.581	0.223	0.353	0.000
Irgacure 907	0.100	0.103	0.000	0.105	0.108	0.000	0.100	0.330	0.513
총계	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

표 7

[0139]

잉크 #	48	49	50	51	52	53
단량체						
CD406	2.945	2.945	2.945	2.442	3.234	2.945
SR368	0.229	0.229	0.229	0.319	0.251	0.229
CD587	1.794	1.794	1.794	2.501	1.970	1.794
경화성 왁스						
Unilin 350 아크릴레 이트	0.850	0.850	0.850	1.185	0.000	0.850
비-경화성 왁스						
Licowax KFO	3.688	0.000	0.000	0.000	4.050	2.889
Igepal A	0.000	3.688	0.000	3.058	0.000	0.800
Igepal D	0.000	0.000	3.688	0.000	0.000	0.000
광개시제						
Irgacure 819	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160
Irgacure184	0.231	0.231	0.231	0.231	0.231	0.231

Irgacure 907	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
총계	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

표 8

[0140]

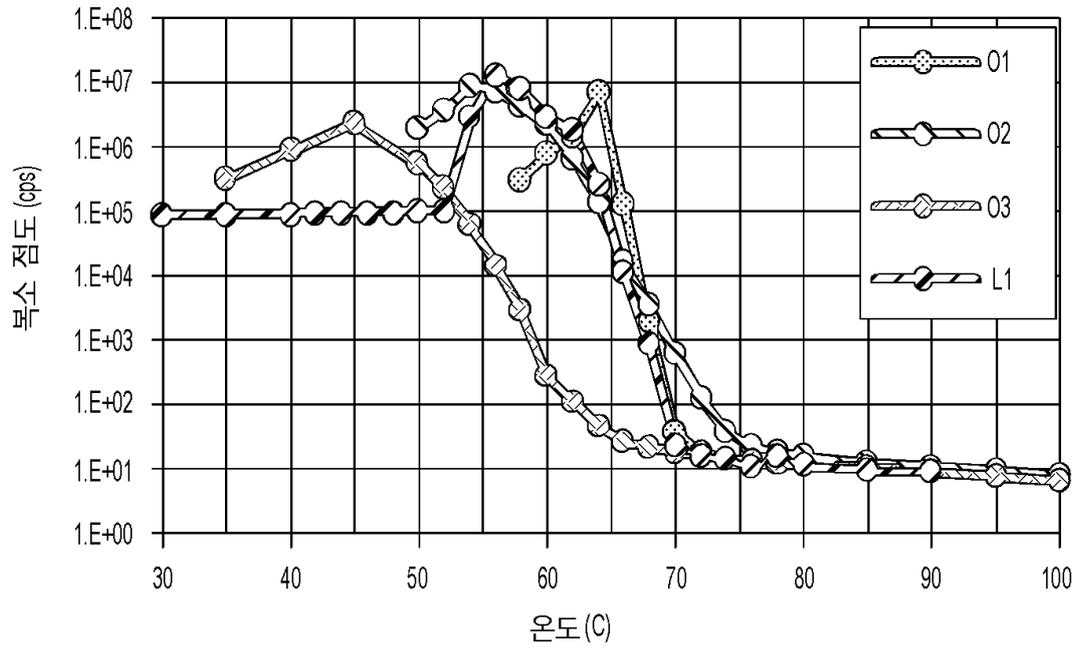
잉크 #	54	55	56	57
단량체				
CD406	2.234	2.234	2.234	3.174
SR368	0.174	0.174	0.174	0.000
CD587	1.361	1.361	1.361	1.794
경화성 왁스				
Unilin 350 아크릴레이트	0.850	0.850	0.850	0.850
비-경화성 왁스				
Licowax KFO	0.000	0.000	0.000	3.688
Igepal A	4.888	0.000	4.088	0.000
Igepal D	0.000	4.888	0.000	0.000
아미드 겔화제	0.000	0.000	0.800	0.000
광개시제				
Irgacure 819	0.160	0.160	0.160	0.160
Irgacure 184	0.231	0.231	0.231	0.231
Irgacure 907	0.103	0.103	0.103	0.103
총계	10.00	10.00	10.00	10.00

[0141]

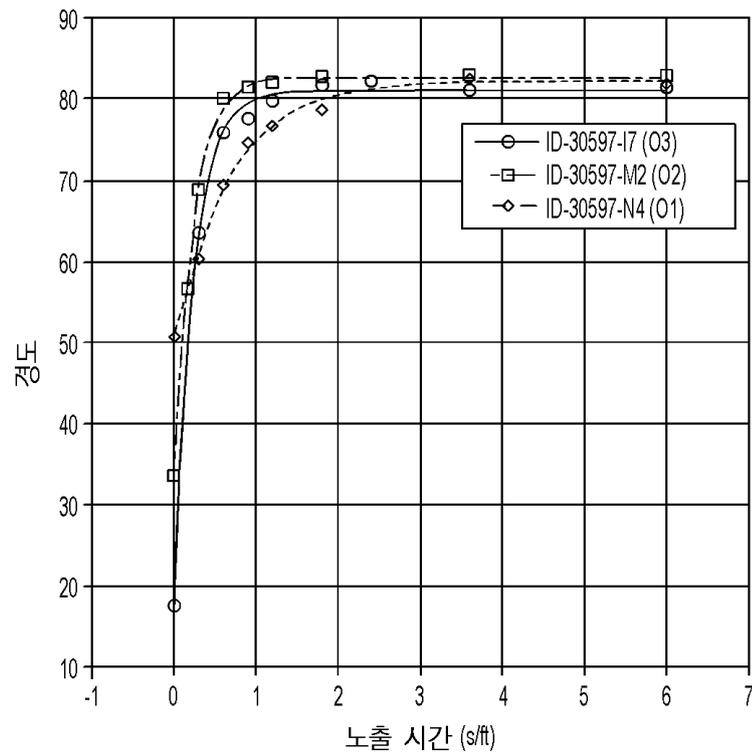
표 3 내지 표 8에 포함되는 각각의 잉크를 표 1의 잉크에 대하여 적용된 동일한 방법으로 평가하여, 각각에 대하여 “초기 기울기” (초기 경화 속도) 및 “초기 경도” 데이터를 생성하였다. 이어 데이터를 표시하여 (도 3) 제제 설계 폭 /공간을 정의한다. 이는 시각적으로 도 3의 데이터 점들을 포함하는 만곡 실선으로 나타난다. 결과에 기초하여 표 3에 도시된 것의 중간 특성을 가지는 잉크를 예측할 수 있고 이러한 잉크는 존재하는 잉크 성분들의 비율을 변경시켜 조제될 수 있다. 중간 특성을 가지는 잉크는 또한 데이터 점들이 서로 근접한 조성물을 조합하여 생성할 수 있다 (도 3 참고). 따라서, 모든 색상이 대략 동일한 초기 경도 및 경화 속도를 가지도록 잉크 세트 제제를 조정할 수 있다. 임의선택적으로, 이러한 방법은 상이한 출발 초기 특성 및 상이한 경화 특성을 가지는 형성 재료를 조제하여 경화 프로파일이 제어된 부분을 발생시키는데 하는데 사용될 수 있다. 이는 예를들면, 일부 표면이 전체와는 상이할 필요가 있을 때 또는 인쇄된 물체의 일부 개별 영역이 공정 후 적용을 위해 상이한 초기 경화 특성을 가질 필요가 있을 때 유용할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

