



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월13일
 (11) 등록번호 10-0785584
 (24) 등록일자 2007년12월06일

(51) Int. Cl.
 B29C 67/00 (2006.01) B29C 67/04 (2006.01)
 B29C 35/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7019070
 (22) 출원일자 2006년09월15일
 심사청구일자 2006년09월15일
 번역문제출일자 2006년09월15일
 (65) 공개번호 10-2006-0123637
 (43) 공개일자 2006년12월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2005/050345
 국제출원일자 2005년01월27일
 (87) 국제공개번호 WO 2005/090055
 국제공개일자 2005년09월29일
 (30) 우선권주장
 10 2004 012 682.8 2004년03월16일 독일(DE)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO 01/38061
 전체 청구항 수 : 총 24 항

(73) 특허권자
 테구사 게엠베하
 독일 테-40474 뒤셀도르프 벤니그젠플라츠 1
 (72) 발명자
 몬샤이며, 실비아
 독일 45721 할터른 암 제 탄넨베르거 베그 47
 그레베, 마이크
 독일 44805 보슈 발두르스트라쎄 24
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김영, 주성민

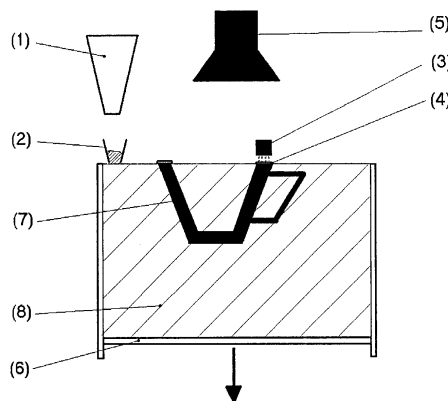
심사관 : 이옥주

(54) 레이저 기술 및 잉크젯 방식에 의한 흡수제 도포를 이용한 3차원 물체의 제조 방법 및 제조 장치

(57) 요약

본 발명은 100 내지 3000 nm 파장의 레이저 (5)로 선택적으로 가열하는, 3차원 물체 (7)의 제조를 위한 물질의 결합 방법 및 장치에 관한 것이다. 이를 위해, 광선점은 초점식 또는 비초점식 광선점일 수 있거나, 막대가 적층 배열될 수 있는 다이오드 레이저를 사용하는 경우처럼 2차원일 수 있다. 용융 과정의 선택성은 미세분말 기재 (8)로 구성된 층의 일부 특정 영역에 흡수제를 도포한 뒤, 100 내지 3000 nm 파장의 레이저 조사로 흡수제를 가열하여 달성될 수 있다. 가열된 흡수제는 흡수제 내에 존재하는 에너지를 그의 주변 미세분말 기재로 전달하여, 그로 인해 미세분말 기재가 용융되고, 냉각된 후 견고한 점착성 결합이 형성된다. 본 방법은 종전의 레이저 소결법에 비해 현저하게 더 유용하고 경제적이며 신속하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

괴링, 라이너

독일 46325 보르켄 클로스터르디엡 46

바우만, 프란츠-에리히

독일 48249 뮐덴 라이테커 17

특허청구의 범위

청구항 1

현탁액 중 흡수제 또는 액체 흡수제를 잉크젯 방식으로 소결될 영역에 선택적으로 도포하는 단계, 및 100 내지 3000 nm 파장의 레이저로 전자기 에너지를 도입하여 선택적으로 용융시키는 단계를 포함하는, 미세분말 기재 층을 제공하고 레이저를 사용하는 3차원 물체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

- a) 미세분말 기재 층을 제공하는 단계,
- b) 제조 챔버의 온도를 조절하는 단계,
- c) 소결될 영역에 잉크젯 방식으로 현탁액 중 흡수제 또는 액체 흡수제를 선택적 도포하는 단계,
- d) 전기 또는 자기 전도성을 갖는 액체 또는 현탁액, 또는 잉크를 도포하는 단계,
- e) 분말 층의 영역을 100 내지 3000 nm 파장의 레이저를 사용하여 전자기 에너지를 도입하여 선택적으로 용융시키는 단계,
- f) 용융 및 비-용융 영역을 성형물이 온전하게 제거될 수 있도록 하는 온도로 냉각시키는 단계, 및
- g) 성형물을 제거하는 단계를 포함하는, 3차원 물체의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, e) 단계를 먼저 1회 실시한 뒤, a) 내지 d) 단계를 1회 실시하고, 그후 b) 단계를 1회 실시하고 a) 단계를 다시 1회 실시한 뒤, 다른 단계들을 c), d), a), b) 및 e)의 순서로 실시하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 미세분말 기재가 10 내지 150 μm 의 중간 입자 크기를 가지는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 800 내지 1070 nm 파장의 레이저를 이용하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 1900 내지 2100 nm 파장의 레이저를 이용하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, Nd:YAG 레이저를 이용하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 다이오드 레이저를 이용하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 비초점식, 직선 또는 확산 광선의 레이저를 이용하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 흡수제가 착색제를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 흡수제가 안료를 포함하는 것인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 흡수제가 염료를 포함하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 흡수제가 카본 블랙, CHP, 동물성 목탄, 흑연, 탄소 섬유, 초크 또는 간섭 안료를 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 흡수제가 카본 블랙, CHP, 동물성 목탄, 흑연, 탄소 섬유, 초크 또는 간섭 안료와 함께, 운모 또는 운모 안료, 이산화티탄, 카올린, 유기 착색 안료, 무기 착색 안료, 산화 안티몬 (III), 금속 안료, 비스무트 옥시클로라이드 기재 안료, 인듐 주석 산화물, 산화 아연, 및 란탄 헥사클로라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 다른 성분을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 흡수제가 인 또는 멜라민 시아누레이드를 기재로 하는 난연제를 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 흡수제가 증류수 또는 알콜, 또는 용매를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제10항에 있어서, 흡수제가 계면활성제 및(또는) 습윤제 및(또는) 살생물제 및(또는) 보습제를 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 미세분말 기체가 중합체를 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 미세분말 기체가 중합체 물질로 캡슐화된 모래, 금속 입자 또는 세라믹 입자를 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 중합체가 폴리에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아세탈, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리술폰, 폴리아릴렌 에테르, 폴리우레탄, 열가소성 엘라스토머, 폴리락티드, 폴리옥시알킬렌, 폴리(N-메틸메타크릴이미드) (PMMI), 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 이오노머, 폴리아미드, 코폴리에스테르, 코폴리아미드, 실리콘 중합체, 삼원중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 단독- 또는 공중합체인 방법.

청구항 21

제18항에 있어서, 0.05 내지 5 중량%의 분말-유동 보조제를 포함하는 미세분말 기체를 사용하는 방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 무기 충전제를 포함하는 미세분말 기체를 사용하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 사용된 충전제가 유리 비드를 포함하는 것인 방법.

청구항 24

제18항에 있어서, 무기 또는 유기 안료를 포함하는 미세분말 기재를 사용하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 기재 일부의 결합, 예를 들어 용합 또는 소결을 통해 미세분말 기재로부터 3차원 물체를 제조하고, 이때, 미세분말 기재는 적층식으로 (layer-by-layer) 적용되고, 기재의 용융에 필요한 전자기 에너지는 100 내지 3000 nm 파장의 레이저를 통해 발생되어 흡수체를 통과하며 기재의 처리된 영역으로 발산되는 방법에 관한 것이다. 이로 인해 이 처리된 영역이 층층이 용융되고, 냉각된 후에 결합되어 원하는 성형물을 수득된다.

배경기술

<2> 최근, 모형을 신속하게 생산해야 할 경우를 종종 대면하게 된다. 선행기술에 기재된 방법 중 하나는 광 조형인데, 이는 액체(수지)로부터 모형을 제조하는 동안 복잡한 지지체를 필요로 하는 단점이 있고, 생성된 모형의 기계적 특성이 상대적으로 불량한 단점이 있어 출발 물질의 수를 제한하는 데 기여한다.

<3> 선행기술에서 종종 언급된 바 있고, 신속한 모형 생산에 매우 적절한 다른 방법은 선택적 레이저 소결법 (SLS)이며, 현재 널리 보급되어 있다. 이 방법에서는, 중합체 분말, 또는 플라스틱-캡슐화된 금속, 세라믹 또는 모래의 입자를 챔버 내에서 레이저 광선으로 선택적으로 짧게 조사하여, 레이저 광선에 의한 충격으로 분말 입자를 용융시킨다. 용융된 입자는 상대적으로 빠르게 용합하고 고화되어 다시 고형체를 생성한다. 이 방법은 새로이 도포된 일련의 층에 반복적인 조사를 통해 복잡한 3차원 물체를 간단하고 신속하게 제조할 수 있도록 한다.

<4> 미세분말 중합체로 구성된 성형물을 제조하기 위한 레이저-소결법 (신속한 모형제작)이 US 6,136,948 및 WO 96/06881 (양자 모두 DTM 코포레이션)의 특허 명세서에 상세하게 기재되어 있다. 선행기술에 기재된 SLS법은 공정에 고비용의 레이저 기술이 요구되는 단점이 있다. 에너지원으로서의 레이저 기능은 그 비용이 극히 높고 민감하며, 레이저 광선의 공급 및 조절에 필요한 광학 장치, 예를 들어, 렌즈, 신장기 및 반사경을 필요로 한다.

<5> 공지된 방법의 단점은 상업적으로 입수가 가능한 몇몇 레이저를 사용할 수 없다는 점이다. 중합체 분말 또는 플라스틱으로 캡슐화된 입자를 소결시키기 위해서는 CO₂ 레이저가 필요한데, 이는 구입 비용이 비싸며, 보수, 작동 및 유지 비용도 높다. CO₂ 레이저의 특징적인 성질은 10,600 nm의 파장이다. 이는 원적외선 영역에 해당한다. 따라서 바닥면을 가로질러 레이저를 쏘기 위해서는 복잡한 거울 시스템을 사용하여야 하며, 또한 레이저는 지속적인 냉각을 필요로 한다. 광학적 전도체는 사용될 수 없다. 일반적으로, 특수하게 훈련받은 작동자가 있어야 한다. 따라서, 많은 최종 사용자들은 이러한 시스템을 사용할 수 없다. 그러나, 중간 또는 근적외선 영역 파장, 가시광선 영역 또는 자외선 영역의 저가 레이저는 일반적으로 플라스틱을 용융시킬 수 없거나, 레이저 소결법에 요구되는 정도로 용융시킬 수 없기 때문에 사용될 수 없다.

발명의 상세한 설명

<6> 따라서, 본 발명의 목적은 레이저 소결된 모형을 저가로 제조할 수 있는 방법을 개발하는 것이다.

<7> 놀랍게도, 청구항에 기재한 바와 같이, 특정한 흡수체를 잉크젯 방식으로 각각의 층에서 용융될 영역에 선택적으로 도포하고, 전자기 에너지 도입을 통해 생성된 열을 소결될 입자에 통과시키면, 100 내지 3000 nm 파장의 레이저를 사용하는 방법으로 성형물을 제조할 수 있음을 발견하였다. 레이저 광선은 통상적으로 초점시킬 수 있다. 그러나, 제조 과정을 신속히하기 위해서는 특정하게 초점화되지 않은 레이저, 예를 들면 다이오드 레이저를 사용하고, 흡수체를 도포하여 완전한 선택성을 달성하는 것이 유리하다. 이로 인해 달성할 수 있는 정확성 및 제조 방법의 속도는 CO₂ 레이저를 사용한 종래의 레이저 소결법으로 얻어지는 것과 동일하거나 더 높다. 본 방법은 실시하기에 현저하게 경제적이고 간단하며 보다 유용하다. 또한 잉크젯 방식을 사용하여 최종 생성물에 다른 특성을 부여하거나, 제조 공정 동안에 예를 들어 전도성 영역 또는 잉크로 인쇄할 수도 있다.

<8> 사용된 레이저는 100 내지 3000 nm, 바람직하게는 800 내지 1700 nm, 또는 1900 내지 2100 nm, 특히 바람직하게는 800 내지 1000 nm (다이오드 레이저) 또는 1064 nm (Nd:YAG 레이저) 파장으로 전자기파를 발생시킨다. 광

선은 펄스형 또는 연속형 (연속파)일 수 있다. 본 발명을 제한함 없이 특히 언급할 수 있는 것은 488 및 514 nm 파장의 아르곤 레이저, 543, 633 또는 1150 nm 파장의 헬륨 네온 레이저, 337 nm 파장의 질소 레이저, 2600 내지 3000 nm 파장의 수소 레이저, 330 내지 360 nm, 또는 420 내지 800 nm 파장의 크립톤 레이저, 694 nm의 루비 레이저, 532 nm 파장의 KTP 레이저 (2배 주파수 Nd:YAG 레이저), 355 nm 파장의 3배 주파수 Nd:YAG 레이저, 또는 266 nm 파장의 4배 주파수 Nd:YAG 레이저, 755 nm 파장의 알렉산드라이트 레이저 및 YAG 레이저이다. YAG 레이저는 이트륨 알루미늄 가넷 결정 막대(rod)를 레이저 매질로써 가진다. 막대는 희귀 토금속, 예컨대 네오디뮴 (1000 nm 파장의 Nd:YAG), 에르븀 (Er:YAG, 2940 nm 파장), 홀뮴 (Ho:YAG, 2070 nm 파장) 또는 툴륨 (Tm, 2074 nm 파장), 또는 크로뮴 (Cr) 또는 이들의 조합으로 도핑된다. 다른 일례로는 상이한 레이저 매질을 사용하고, 유사하게 약 2000 nm 파장을 가지는 Tm:YLF 레이저 또는 Ho:YLF 레이저가 있다. 800 내지 1000 nm 파장의 고효율 다이오드 레이저 또는 193 또는 352 nm 파장의 엑시머 레이저를 사용할 수도 있다. 언급할 수 있는 특정 엑시머 레이저는 157 nm 파장의 F2 엑시머 레이저, 193 nm 파장의 ArF 엑시머 레이저, 222 nm 파장의 KrCl 레이저, 248 nm 파장의 KrF 엑시머 레이저, 308 nm 파장의 XeCl 엑시머 레이저 및 351 nm 파장의 XeF 엑시머 레이저가 있다.

- <9> 레이저는 고체상 레이저 (예를 들어, 루비 레이저 및 Nd:YAG 레이저), 반도체 레이저 또는 가스 레이저 (예를 들어, 아르곤 레이저, 헬륨 네온 레이저 또는 크립톤 레이저) 또는 섬유 레이저일 수 있다.
- <10> 사용되는 레이저에서 통상적으로 작동할 수 있는 출력은 1 내지 1200 와트, 바람직하게는 10 내지 500 와트, 특히 바람직하게는 12 내지 100 와트이다. 레이저 광선의 초점은 본 방법에서 달성할 수 있는 제품의 해상도를 위해 중요한 변수이다. 그 지름은 통상 0.05 내지 1 mm, 바람직하게는 0.1 내지 0.4 mm이다. 그러나, 초점 또는 광선점의 면적이 넓으면 흡수체가 내재적으로 선택성을 가지므로 본 방법에서 유리할 수 있다. 넓은 면적의 초점 또는 광선점은 층에 대한 조사가 더욱 빠르게 진행되도록 한다. 특히 바람직한 것은 다이오드 레이저로부터 알려진 막대(bar)이며, 이는 상대적으로 넓은 장방형 면적에 에너지가 도입되는 것을 의미한다. 이를 위해, 개별적인 다이오드 바들이 조합되어 적층체(stack)로 알려진 것을 생성한다. 그러면, 전자기 에너지가 도입되는 영역의 단면적이 밀리미터 또는 센티미터 범위가 된다. 예를 들어, 이때 장방형 영역의 면적은 폭이 0.1 내지 100 mm일 수 있고, 길이는 RP 장치의 제조 챔버의 높이에 기초하거나 그보다 작을 수 있는데, 이로 인해 제조 영역이 한 라인(line) 씩 이동하는 것처럼 레이저 광선에 의해 스캔된다. 조사 속도는 통상 10 내지 10,000 mm/s, 바람직하게는 700 내지 5,000 mm/s이다. 이는 레이저의 속도가 분말 베드를 통과하는 광선을 집중시킨다는 것을 의미하고, 예를 들어 거울 또는 연성 전도성 케이블로 레이저 광선을 이동시키거나 분말 베드를 이동시킬 수도 있다.
- <11> 본 발명의 중합체 분말을 층층이 용융시키기 위해서, 공정 파라미터를 적절히 선택하여야 한다. 이와 관련된 요소의 예는, 층 두께, 레이저 출력 및 조사 속도, 및 사용하는 레이저 파장과 분말, 그리고 특히 흡수체와 단위 면적당 도포된 흡수체의 비율이다.
- <12> 성분의 특성에 따라 흡수체의 양을 조절하는 것이 유리하다. 예를 들어, 영역의 중간에는, 특히 그 밑에 용융된 영역이 존재한다면 흡수체를 적게 도포할 수 있다. 용융될 영역의 제1 층에 그 이후의 층들과 상이한 방법을 사용하여 흡수체로 코팅하는 경우 다른 장점을 얻을 수 있다.
- <13> 흡수는 물질을 통과하는 광선 (빛, 전자 등) 에너지의 감쇠로 정의된다. 여기서 감소된 에너지는 다른 형태의 에너지, 예를 들어, 열로 전환된다. 따라서, 흡수체는 광선을 흡수하기 위한 물질 또는 입자이다 (www.wissen.de 참조). 본원에서 흡수체란 100 내지 3000 nm 영역의 레이저 조사의 모두 또는 대부분을 흡수할 수 있는 첨가제를 의미하며, 이때 흡수체의 일부가 이러한 기능을 수행하기에 충분한 것이다.
- <14> 따라서, 본 발명은
- <15> a) 미세분말 기재 층을 제공하는 단계,
- <16> b) 제조 챔버의 온도를 조절하는 단계,
- <17> c) 소결될 영역에 잉크젯 방식으로 현탁액 중 흡수체 또는 액체 흡수체를 선택적으로 도포하는 단계,
- <18> d) 전기 또는 자기 전도성을 갖는 액체 또는 현탁액, 또는 잉크를 도포하는 단계,
- <19> e) 분말 층의 영역에 100 내지 3000 nm, 바람직하게는 800 내지 1070 nm 파장의 레이저, 보다 바람직하게는 YAG 레이저 또는 다이오드 레이저를 통해 전자기 에너지를 도입하여 선택적으로 용융시키는 단계,

- <20> f) 용융 및 비-용융 영역을 성형물이 온전하게 제거될 수 있도록 하는 온도로 냉각시키는 단계, 및
- <21> g) 성형물을 제거하는 단계
- <22> 를 포함하는 3차원 물체의 제조 방법을 제공하며, 이러한 방법에 의해 제조된 성형물도 또한 제공한다. 여기서 a) 내지 e) 단계는 원하는 성형물이 적층식으로 성형될 때까지 반복한다. b) 단계는 물질-의존적이며, 따라서 임의적으로 수행할 수 있다. d) 단계도 마찬가지로 임의적으로 수행할 수 있다. 예를 들어, 도포되는 층의 두께는 0.05 내지 2 mm, 바람직하게는 0.08 내지 2 mm이다.
- <23> 다른 순서에서는, 제1 층에서는 e) 단계를 생략하고, 다음 단계 이후부터는 a) 단계 후에 실시하는 것으로 구성된다. 이로써 정확히 최상부 분말층과 그 밑에 위치한 분말층 간의 경계층에서 분말 입자의 융합이 일어나, 실질적으로 컬(curl; 용융된 영역의 가장자리 또는 말단이 말려 올라가는 것)을 제거하기 때문에 특히 양호한 결합을 생성하고, 또한 공정 유연도를 증가시킨다.
- <24> 또다른 순서에서는, e) 단계를 모든 주기 내에서 실시하지 않고, 주기 사이에서만 또는 극단적인 경우에는 f) 및 g) 단계 직전에 단 한번만 실시한다.
- <25> 놀랍게도, 100 내지 3000 nm 파장의 레이저의 에너지를 흡수하지 않거나 불량한 흡수를 나타내는 미세분말 기재로 구성된 층의 결합될 영역에, 레이저 에너지를 흡수할 수 있고, 흡수된 에너지를 열 형태로 그 주변 기재에 분산시켜, 상기 언급된 기재 층, 또는 적절하게는 그 밑 또는 그 위에 위치한 층의 상기 언급된 영역을 융합 또는 소결에 의해 결합시킬 수 있는 흡수제를 포함하는 물질을 도포함으로써, 상기 파장의 레이저를 사용하여 미세분말 기재로부터 3차원 물체를 제조하는 것이 상대적으로 간단하다는 것이 밝혀졌다. 흡수제 또는 다른 첨가제를 도포하기 위해 잉크젯 프린터의 노즐과 유사한 1개 이상의 노즐을 가지는, 예를 들어, 피에조 전기효과 또는 버블젯 원리를 이용한 프린트 헤드가 사용될 수 있다.
- <26> 본 발명은 또한
- <27> - 미세분말 기재를 작업 플랫폼 또는 현 단계에서 작업 플랫폼 상에 존재할 수 있는 처리되거나 비처리된 미세분말 기재 층에 적층식으로 도포하기 위한 이동가능한 장치 (2);
- <28> - 흡수제 및 임의로는 다른 첨가제를 포함하는 물질 (4)을 미세분말 기재로 구성된 층의 선택된 영역에 도포하기 위한, x, y평면에서 이동가능한 장치 (3); 및
- <29> - 100 내지 3000 nm, 바람직하게는 800 내지 1070 nm 또는 1900 내지 2100 nm 파장의, 초점식 또는 비초점식, 바람직하게는 비초점식으로 에너지를 도입하는 레이저
- <30> 를 포함하는, 3차원 물체의 적층식 제조용 장치도 제공한다.
- <31> 다른 방법으로, 이동가능한 작업 플랫폼은 장치 또는 레이저 및 작업 플랫폼에 대해 상대적으로 움직이게 할 수도 있다. 또한, 작업 플랫폼을 사용하여 x 방향으로의 상대적 이동을 실현하고, 각각의 장치 또는 레이저를 사용하여 y 방향으로의 이동을 실현할 수 있으며, 그 반대도 가능하다.
- <32> 본 발명의 방법은 종래의 방법보다 간단하고, 신속하고, 정확하다는 장점을 가지며, 또한 더 유리하다. 층의 원하는 영역에 도포되고, 100 내지 3000 nm 파장의 레이저에 적합한 흡수제를 사용하여, 층 상의 특정 위치에 에너지를 조절하여 가할 수 있다.
- <33> 본 발명의 방법은 100 내지 3000 nm 파장의 레이저를 적합한 흡수제와 함께 사용하여 3차원 물체를 적층식으로 자동화 제조할 수 있는 간단한 방법이다. 흡수제로 처리되지 않은 분말은 간단히 재사용할 수 있다. 또한, 특정 성질, 예컨대 전기 전도성 또는 잉크도 "프린팅" 공정에 포함될 수 있다. 이 방법을 사용하여, 선택된 성질들을 갖는 부분을 동시에 제공할 수 있다.
- <34> 3차원 물체의 제조를 위한 본 발명의 방법의 작동 원리는 다른 신속한 모형 제조 방법에 사용된 원리를 기반으로 한다. 3차원 물체는 층의 형태로 제조된다. 제조 방법은 액체층(광 조형) 또는 분말층(레이저 소결법)의 일부에 에너지를 도입하여 그 밑에 위치한 층의 부분들과 함께 경화시키거나 또는 함께 용융시킨다. 에너지가 전혀 도입되지 않은 층의 부분들은 액체 또는 분말 형태로 남는다. 분말 또는 액체의 도포 및 용융 과정 및 경화 과정을 반복하면서 3차원 물체를 층층이 제공한다. 전환되지 않은 분말 또는 전환되지 않은 액체를 제거하면, 분말이 사용된 경우, 특히 층 두께 및 사용된 미세분말 기재의 입자 크기에 따라 해상도 (윤곽선이라는 측면에서)가 달라지는 3차원 물체가 수득된다.

- <35> 종래 공지된 방법과 대조적으로, 에너지가 결합될 기체에 직접 공급되지 않고, 에너지를 흡수하여 열 형태로 주변 기체에 분산시키는 흡수제의 방식을 사용한다. 그 결과 종래 레이저 소결법과 비교할 때, 사용할 수 있는 미세분말 기체의 범위가 현저하게 넓어졌다. 본 발명의 방법은 100 내지 3000 nm, 바람직하게는 800 내지 1700 nm 또는 1900 내지 2100 nm 파장의 레이저 조사의 형태로 에너지를 도입하고, 이를 흡수제가 흡수하여 열로 전환하고, 흡수제에 바로 인접하고 상기 언급한 레이저 방사선을 흡수할 수 없거나 불충분하게 흡수할 수 있는 미세분말 물질에 분산시킨다. 이때, "불충분"이란 100 내지 3000 nm 파장의 레이저 방사선을 흡수하여도 융합 또는 소결을 통해 미세분말 기체를 결합시키기에 충분하지 않다는 것을 의미하거나, 결합시키는데 시간이 매우 오래 걸린다는 것을 의미한다. 그러나, 흡수제로부터 분산된 열은 흡수제에 인접한 미세분말 기체가 그 자체에 또는 흡수제에 융합 또는 소결을 통해 결합하기에 충분하다. 따라서, 본 발명의 방법은 미세분말 기체의 융합 또는 소결을 통해 3차원 물체를 제조하는 것이다.
- <36> 단면적을 계산하기 위해 통상 CAD 프로그램을 사용하여 컴퓨터로 제어되는 c) 단계에서 흡수제를 도포하는 결과는, 단지 처리된 미세분말 기체만 이후 처리 단계 e)에서 용융된다는 것이다. 따라서, 흡수제를 포함하는 물질은 생산될 제조할 3차원 물체의 단면 내인 층의 선택된 영역에만 도포된다. 예를 들어, 실질적인 도포 방법으로 1개 이상의 노즐이 장착된 프린트 헤드를 사용할 수 있다. 최종 층에 대해 최종 처리 단계 e)를 수행한 후, 본 발명의 방법은 분말 물질의 일부가 결합되고, 냉각 후 비-결합된 분말을 제거하면 고체 3차원 물체를 생성시키는 매트릭스를 제공한다.
- <37> 본 발명의 방법을 하기 실시예로 설명하나, 본 발명을 이에 제한할 목적은 아니다.
- <38> 본 발명의 3차원 물체의 제조 방법은
- <39> a) 미세분말 기체 층을 제공하는 단계,
- <40> b) 제조 챔버의 온도를 조절하는 단계,
- <41> c) 소결될 영역에 잉크젯 방식으로 현탁액 중 흡수제 또는 액체 흡수제를 선택적으로 도포하는 단계,
- <42> d) 전기 또는 자기 전도성을 갖는 액체 또는 현탁액, 또는 잉크를 도포하는 단계,
- <43> e) 분말 층의 영역을 100 내지 3000 nm, 바람직하게는 800 내지 1070 nm 또는 1900 내지 2100 nm 파장의 레이저, 더욱 바람직하게는 YAG 레이저 또는 다이오드 레이저로 전자기 에너지를 도입하여 선택적으로 용융시키는 단계,
- <44> f) 용융 및 비용융 영역을 성형물이 온전하게 제거될 수 있도록 하는 온도로 냉각시키는 단계, 및
- <45> g) 성형물을 제거하는 단계
- <46> 를 포함한다.
- <47> 여기서, a) 내지 e) 단계는 원하는 성형물이 적층식으로 성형될 때까지 반복한다. b) 단계는 물질-의존적이며, 따라서 임의로 수행할 수 있다. d) 단계도 마찬가지로 임의로 수행할 수 있다. 도포된 층의 두께는 예를 들어, 0.05 내지 2 mm, 바람직하게는 0.08 내지 0.2 mm이다.
- <48> 다른 순서로는, 제 1 층에서는 e) 단계를 생략하고, 다음 단계 이후부터는 a) 단계 후에 실시하는 것으로 구성된다. 이로써 정확히 최상부 분말층과 그 밑에 위치한 분말층 간의 경계층에서 분말 입자의 융합이 일어나, 실질적으로 컬(curl; 용융된 영역의 가장자리 또는 말단이 말려올라가는 것)을 제거하기 때문에 특히 양호한 결합을 생성하고, 또한 공정 유연도를 증가시킨다.
- <49> 미세분말층 제조 방법의 일례는, 바닥판 또는 b) 내지 e) 단계에서 처리된 이미 제조된 층 (이러한 층이 존재하는 경우)에 기체로써 분말 물질을 도포하는 것이다. 도포 방법은 닥터링(doctering), 롤링 또는 살포 후 스트리핑, 또는 이와 유사한 방법일 수 있다. 층에 대한 전제조건은 균일한 높이어야 한다는 것이다. a) 단계에서 제공되는 층 높이는 바람직하게는 3 mm 미만, 바람직하게는 20 내지 2,000 μm , 특히 바람직하게는 80 내지 200 μm 이다. 이때 층 높이는 해상도를 결정하고, 따라서 제조된 3차원 물체의 외부 구조의 평활도를 결정한다. 바닥판 또는 층을 제공하기 위한 다른 장치는, d) 또는 e) 단계가 실시된 후에, 생성된 층이 그 다음에 도포될 층 높이만큼 낮아지거나 또는 이전 층과 다음 층의 높이 차이만큼 높아질 수 있도록 조정가능한 높이로 설계될 수 있다.
- <50> 미세분말 기체로 바람직하게 사용되는 분말 물질은 10 내지 150 μm , 특히 바람직하게는 20 내지 100 μm , 더욱

더 바람직하게는 40 내지 70 μm 의 중간 입자 크기 (d_{50})를 가진다. 그러나, 의도하는 용도에 따라, 특히 작은 입자를 포함하는 분말 물질이나 특히 큰 입자를 포함하는 분말 물질을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 최대 해상도 및 최대 표면 평활도를 가지는 3차원 입체를 실현하기 위해서, 10 내지 45 μm , 바람직하게는 10 내지 35 μm , 더욱 더 바람직하게는 20 내지 30 μm 의 중간 입자 크기를 가지는 입자를 사용하는 것이 유리할 수 있다.

- <51> 20 μm 보다 작은, 특히 10 μm 보다 작은 크기의 미세 물질은 흐르지 않고, 벌크 밀도가 급격히 감소하며, 이로 인해 공극의 증가를 야기할 수 있으므로 가공하기에 매우 어렵다. 용이한 작업을 위해, 60 내지 150 μm , 바람직하게는 70 내지 120 μm , 더욱 더 바람직하게는 75 내지 100 μm 의 중간 입자 크기를 가지는 입자를 사용하는 것이 유리할 수 있다.
- <52> 사용되는 미세분말 기재는 바람직하게는 분쇄, 침전 및(또는) 음이온성 중합, 또는 이들의 조합으로 제조된 분말 물질을 포함한다. 이후 분별 및(또는) 분말 유동 보조제의 첨가가 이어질 수 있다. 분쇄 공정 중에 날카로운 가장자리를 가지는 입자가 둥근 모서리가 되도록 함으로써, 얇은 층을 도포하기 쉽도록 하기 위하여, 예를 들어 고속 혼합기 내에서의 기계적 후처리도 마찬가지로 바람직하다.
- <53> 입자 크기 분포는 분말 물질의 상술한 중간 입자 크기에 대해 원하는 대로 선택할 수 있다. 넓거나 좁은 입자 크기 분포, 바람직하게는 좁은 입자 크기 분포를 가지는 분말 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 이중피크 입자 크기 분포도 유리하다. 본 발명의 방법에서 사용하기에 특히 바람직한 미세분말 물질은 D_{50} 값에 대한, D_{90} 값과 D_{10} 값의 차로 정의되는 다분산도가 0.05 내지 15, 바람직하게는 0.1 내지 10, 특히 바람직하게는 0.5 내지 5인 입자 크기 분포를 가진다. 입자 크기 분포를 측정하는 방법의 일례는 말베른 마스터사이저 에스(Malvern Mastersizer S)를 사용한 레이저 회절법이다. 입자 크기 분포는 통상의 분류법, 예를 들어 유압 분리를 통해 조정될 수 있다. 본 발명의 방법에서 입자 크기 분포가 최대한으로 좁으면, 매우 균일한 표면과 매우 균일한 세공(세공이 존재하는 경우)을 가지는 3차원 물체가 수득된다.
- <54> 사용되는 미세분말 기재의 적어도 일부는 비정질, 결정질 또는 반결정질일 수 있다. 또한 방향족 구조도 존재할 수 있다. 바람직한 분말 물질은 직쇄 또는 분지쇄 구조이다. 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 특히 바람직한 분말 물질은 50 내지 350 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 70 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 용점을 가지는 몇몇 물질이다.
- <55> 본 발명의 방법에 적합한 기재는 선택된 흡수제와 비교하여, 100 내지 3000 nm 파장의 레이저 조사에 의해 덜 효과적으로 가열되는 물질이다. 사용되는 미세분말 기재는 또한 용융 상태에서 충분한 유동성을 가져야 한다. 특히 사용될 수 있는 미세분말 기재는 폴리에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아세탈, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리술폰, 폴리아릴렌 에테르, 폴리우레탄, 폴리락티드, 열가소성 엘라스토머, 폴리옥시알킬렌, 폴리(N-메틸메타크릴이미드) (PMMI), 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 이오노머, 폴리아미드, 코폴리에스테르, 코폴리아미드, 실리콘 중합체, 삼원중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 중합체 또는 공중합체이다.
- <56> 본 발명의 방법에서 사용되는 특히 바람직한 미세분말 기재는 폴리아미드, 바람직하게는 나일론-6, 나일론-11 및(또는) 나일론-12 중 1종 이상을 포함하는 물질, 또는 코폴리에스테르를 포함하거나 코폴리아미드를 포함하는 물질이다. 폴리아미드를 사용하면 특히 치수적으로 안정한 3차원 성형물이 제조될 수 있다. 바람직하게는 DE 197 08 946 또는 DE 44 21 454에 기재된 대로 제조된 나일론-12 분말, 특히 바람직하게는 EP 0 911 142에 기술된 바와 같은 용점 및 용합 엔탈피를 가지는 나일론-12 분말을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이들은 조절, 반조절 또는 비조절될 수 있고, 바람직하게는 비조절될 수 있다. 이들은 직쇄 지방족 구조 또는 방향족 단위를 가질 수 있다. 사용되는 바람직한 코폴리아미드 또는 코폴리에스테르는 데구사 아게로부터 상품명 베스타멜트 (VESTAMELT)로 입수할 수 있는 것이다. 특히 바람직한 폴리아미드는 시차주사열량계 (DSC)로 측정된 76 내지 159 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 98 내지 139 $^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 110 내지 123 $^{\circ}\text{C}$ 의 용점을 가진다. 예를 들어, 코폴리아미드는 예를 들어 이관능성 성분으로서 라우로락탐 및(또는) 카프로락탐, 산기를 가지는 성분으로서 수베르산, 아젤라산, 도데칸디오산, 아디프산 및(또는) 세박산, 디아민으로서 1,6-헥산디아민, 이소포론디아민 및(또는) 메틸헥사메틸렌디아민으로부터 선택되는 적절한 단량체 혼합물의 중합을 통해 제조될 수 있다. 방향족 단위도 사용될 수 있다. 적절한 다른 공단량체 및 이들의 선택 기준은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌[J. G. Dolden, Polymer (1976, 17), pp. 875-892]에 기재되어 있다.
- <57> 미세분말 기재의 가공성을 향상시키기 위해, 첨가제를 포함하는 분말 물질을 사용하는 것이 유리하다. 이러한 첨가제는 예를 들어, 분말 유동 보조제일 수 있다. 사용되는 미세분말 기재는 0.05 내지 5 중량%, 바람직하게

는 0.1 내지 1 중량%의 첨가제를 특히 바람직하게 포함한다. 분말 유동 보조제의 예는 훈증 실리카, 실리케이 트 또는 문헌으로부터 알려진 다른 분말 유동 보조제, 예를 들어 트리칼슘 포스페이트, 칼슘 실리케이 트, Al₂O₃, MgO, MgCO₃ 또는 ZnO일 수 있다. 예를 들어, 훈증 실리카는 테구사 아게로부터 상품명 에어로실(Aerosil)[®]로 공급된다. 또한, 사용되는 미세분말 기재에 흡수제가 존재하지만, 흡수제의 양이 원하지 않는 영역의 원하지 않는 용융을 일으키는 것보다 적은 것이 유리할 수 있다. 당업자는 탐색적 실험을 통해 그 한계를 쉽게 정립할 수 있다.

<58> 이러한 무기 분말 유동 보조제 또는 다른 첨가제와 함께, 또는 대신에, 본 발명에 따라 사용되는 미세분말 기재 내에 무기 충전제도 존재할 수 있다. 이러한 충전제를 사용하는 것은 이들이 실질적으로 결합 과정 동안 처리 하는 내내 이들의 모양을 유지하여, 3차원 물체의 수축을 감소시키므로 유리하다. 충전제를 사용하여 얻어지는 다른 가능성은 물체의 플라스틱 및 물리적 성질의 변형이다. 예를 들어, 금속 분말을 포함하는 분말 재료를 사용하면 물체의 투명도 및 색상뿐만 아니라 그의 자기적 및 전기적 성질도 조정할 수 있다. 분말 물질에 존재할 수 있는 충전제의 예는 유리 입자, 세라믹 입자 또는 금속 입자이다. 전형적인 충전제의 예는 금속 과립, 알루미늄 분말, 강철 샷(shot) 또는 유리 비드이다. 충전재로서 유리 비드가 존재하는 분말 물질을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 한 바람직한 실시태양에서, 본 발명의 분말 물질은 1 내지 70 중량%, 바람직하게는 5 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 충전제를 포함한다.

<59> 무기 분말 유동 보조제 또는 충전제와 함께 또는 대신에, 무기 또는 유기 안료도 본 발명에 따라 사용되는 미세 분말 기재에 존재할 수 있다. 이러한 안료는 제조될 3차원 물체의 인식될 수 있는 색상을 결정하는 색상 안료 뿐만 아니라, 제조될 3차원 제품의 다른 물성에 영향을 미칠 수 있는 안료, 예를 들어 각각 제품의 자성과 전도 성을 개선하는 자성 안료 또는 전도성 안료, 예를 들어 전도성-개질된 이산화티탄 또는 산화주석일 수도 있다. 그러나, 사용될 분말 물질은 초크, 황토, 엄버(umber), 녹토, 구운 시에나토, 흑연, 티탄백 (이산화티탄), 백연, 아연백, 리토폰, 안티몬백, 카본 블랙, 흑색 이산화철, 망간 블랙, 코발트 블랙, 안티몬 블랙, 크롬철 납, 펜늄, 아연 옐로우, 아연 그린, 카드뮴 레드, 코발트 블루, 프리시안 블루, 울트라마린, 망간 바이올렛, 카 드뮴 옐로우, 슈바인푸르터 그린, 몰리브데이트 오렌지, 몰리브데이트 레드, 크롬 오렌지, 크롬 레드, 이산화철 레드, 이산화크롬철 그린, 스트론튬 옐로우, 금속 효과 안료, 진주광택 안료, 형광 및(또는) 인광성 안료를 이 용한 발광 안료, 엄버, 적갈색, 동물성 목탄, 카젤 브라운, 인디고, 염록소, 아조 염료, 인디고이드, 디옥사진 안료, 퀴나크리돈 안료, 프탈로시아닌 안료, 이소인돌리논 안료, 페릴렌 안료, 페리논 안료, 금속 착물 안료, 알칼리 블루 안료 및 디케토포폴로피롤로부터 선택되는 무기 또는 유기 색상 안료를 특히 바람직하게 포함한다. 예를 들어, 사용될 수 있는 안료에 관한 추가적인 정보는 문헌[Roempp Lexikon Chemie(Roempp Chemical Encyclopedia) - Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999]과 그 안에 제시한 참고문헌에 서 찾을 수 있다. 그러나, 분말 내에 이러한 안료의 농도는 도입되는 에너지가 거의 흡수되지 않도록 선택되어 야하며, 전달되는 열에 의해 분말 입자가 소결되는 한계점보다 낮아야 한다.

<60> 분말 물질로 사용될 수 있는 다른 기재는 상기 언급된 충전제 또는 안료의 특화된 형태로 여겨질 수 있는 것들 이다. 이러한 종류의 분말 물질에서, 분말은 분말 재료에 대해 상기 언급된 크기보다 작은 크기의 제1 물질로 구성된 입자를 포함한다. 입자는 제1 물질의 입자와 제2 물질의 코팅의 조합으로 구성된 분말 물질이 상기 제 시한 크기를 가지도록 선택된 층 두께로, 제2 물질 층으로 코팅된다. 제1 물질의 입자는 바람직하게는 분말 물 질 크기로부터 25% 미만의 편차, 바람직하게는 10% 미만, 특히 바람직하게는 5% 미만의 편차를 나타내는 크기를 가진다. 입자에 코팅된 제2 물질은 선택된 흡수제와 비교할 때, 100 내지 3000 nm 파장의 레이저 조사에 의해 덜 효과적으로 가열되는 물질이다. 제2 물질은 또한 가열된 상태에서 충분한 유동성을 가져야 하고, 흡수제로 부터 제공되는 열에 노출됨으로써 소결 또는 융합될 수 있어야 한다. 미세분말 기재 (분말 재료)에 존재하는 코팅 물질은 특히, 바람직하게는 폴리에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아세탈, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리술폰, 폴리아릴렌 에테르, 폴리우레탄, 열가소성 엘라스토머, 폴리락타이드, 폴리옥시알킬렌, 폴리(N-메틸메타크릴이미드) (PMMI), 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 이오노머, 폴리아미드, 코폴리에스테르, 코폴리아미드, 실리콘 중합체, 삼원 중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 중합체 또는 공중합 체일 수 있다. 분말 물질의 이러한 특화된 형태의 제1 물질은 예를 들어, 모래, 세라믹, 금속 및(또는) 합금으 로 구성된 입자를 포함할 수 있다. 이러한 형태의 분말 물질 중 특히 바람직한 것은 성형 모래로 알려진 페놀 계-수지-코팅된 모래 또는 열가소성-코팅된 모래이다.

<61> 흡수제가 충분한 열을 전달할 수 있다면, 사용되는 분말 물질이 금속 분말, 특히 저융점을 가지는 금속, 예를

들어 납 또는 주석, 또는 예를 들어 납 또는 주석을 포함하는 합금의 분말을 포함할 수도 있다. 이러한 분말 물질도 바람직하게는 상기 언급한 크기를 갖는다. 금속 분말이 사용되는 경우, 금속이 100 내지 3000 nm 파장의 레이저 처리에 적합하지, 또는 스파크의 발생 또는 기타 바람직하지 않은 효과가 발생하는지 먼저 확인하는 것이 필수적이다. 이러한 확인은 간단한 예비 실험을 통해 실시할 수 있다.

- <62> 따라서, 본 발명의 방법은 1개 이상의 기능화된 층이 설치될 수 있는 3차원 물체를 제조할 수 있다. 기능화의 일례로는 성형물 전체 또는 특정 영역에만 흡수제와 유사한 방식으로 적절한 안료 또는 기재를 도포하거나 또는 이러한 안료가 존재하는 미세분말 기재로 구성된 층을 도포하는 것을 통해 전도성을 가하는 것이다.
- <63> 흡수제를 도포하는 방법은 억제제의 도포에 대해 WO 01/38061에 기재된 바에 기초할 수 있다. 흡수제는 바람직하게는 x, y 평면 상에 이동가능한 장치를 사용하여 도포될 수 있다. 장치는 액체 및(또는) 미세분말 흡수제를 a) 단계에서 제공된 층 상의 한정된 부위에 침적할 수 있다. 예를 들어, 장치는 1개 이상의 노즐을 가지는, 잉크젯 프린터에 사용되는 것과 같은 프린트 헤드일 수 있다. 프린트 헤드의 위치 결정을 위한 장치의 가이드 방법(guiding)도 잉크젯 프린터에서 프린트 헤드를 가이드하는 방식과 동일한 방법으로 일어날 수 있다. 이러한 장치를 사용하여 흡수제는 a) 단계에서 제공된 층 상의, 기제가 소결 또는 용합을 통해 결합될 한정된 부위에 도포된다.
- <64> 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 흡수제는 100 내지 3000 nm 파장의 레이저로부터의 전자기 방사선으로 가열될 수 있는 임의의 것이다.
- <65> 가장 단순한 경우에, 흡수제는 착색제로 알려진 것을 포함할 수 있다. 착색제는 무기 및 유기 착색제, 천연 및 합성 착색제로 분류될 수 있는, DIN 88944에 따른 임의의 착색 물질이다 (문헌[Roempps Chemielexikon(Roempp's Chemical Encyclopedia), 1981, 8th edition, p. 1237]을 참조하라.). DIN 55943 (1984년 9월) 및 DIN 55945 (1983년 8월)에 따르면, 안료는 색상이 비천연 또는 천연적이고, 안료에 사용되는 매질에 실질적으로 불용성인 무기 또는 유기 착색제이다. 염료는 색상이 비천연 또는 천연적이고, 염료에 사용되는 용매 및(또는) 결합제에 가용성인 무기 또는 유기 착색제이다.
- <66> 그러나, 흡수제는 첨가제를 포함함으로써 흡수능을 얻을 수도 있다. 예를 들어, 멜라민 시아누레이트 (DSM으로부터의 멜라푸르(Melapur)) 또는 인, 바람직하게는 포스페이트, 포스파이트, 포스포나이트 또는 적린 원소를 기재로 하는 난연제일 수 있다. 다른 적합한 첨가제는 탄소 섬유, 바람직하게는 중공 비드(hollow bead)를 포함하는 분쇄된 유리 비드, 또는 카올린, 초크, 규회석 또는 흑연이다.
- <67> 본 발명의 분말에 존재하는 흡수제는 주성분으로서 바람직하게 카본 블랙 또는 CHP (수산화구리 인산염), 또는 초크, 동물성 목탄, 탄소 섬유, 흑연, 난연제 또는 간접 안료를 포함할 수 있다. 간접 안료는 진주광택 안료로 알려진 것이다. 이들은 천연광물성 운모를 기재로 하여, 금속 산화물, 예컨대 이산화티탄 및(또는) 산화철로 이루어진 얇은 층으로 캡슐화되어 있으며, 1 내지 60 μm 의 중간 입자 크기 분포를 가지는 것이 입수가 가능하다. 예를 들어, 간접 안료는 머크로부터 이리오딘(Iriodin)이라는 상품명으로 공급된다. 머크의 이리오딘 계열 제품은 진주광택 안료 및 금속산화물 코팅된 운모 안료를 포괄하며, 간접 안료, 금속광택 특수효과 안료 (운모 코어 상에 산화철 코팅), 은백색 특수효과 안료, 금광택 특수효과 안료 (운모 코어 상에 이산화티탄 및 산화철로 코팅)의 하위군을 포함한다. 이리오딘 LS 시리즈의 이리오딘 그레이드를 사용하는 것이 특히 바람직하며, 예를 들어 이리오딘 LS 820, 이리오딘 LS 825, 이리오딘 LS 830, 이리오딘 LS 835 및 이리오딘 LS 850이다. 이리오딘 LS 820 및 이리오딘 LS 825를 사용하는 것이 특히 더 바람직하다.
- <68> 다른 적합한 물질은 운모 또는 운모 안료, 이산화티탄, 카올린, 유기 및 무기 착색 안료, 산화 안티몬 (III), 금속 안료, 비스무트 옥시클로라이드를 기재로하는 안료 (예를 들어, 머크의 비플레어(Biflair) 시리즈, 고풍택 안료), 인디움 주석 산화물 (나노게이트 테크놀로지스 게엠베하의 나노-ITO 파우더, 또는 테구사로부터의 애드나노(AdNano)[®] ITO), 애드나노[®] 산화 아연(테구사), 란타넘 헥사클로라이드, 클리어웰드(ClearWeld)[®] (WO 2038677); 및 멜라닌 시아누레이트를 포함하거나 인, 바람직하게는 포스페이트, 포스파이트, 포스포나이트 또는 (적)인 원소를 포함하는 상업적으로 입수가 가능한 난연제이다.
- <69> 분말의 원래 색상에 대한 역효과를 피하기 위해, 흡수제는 바람직하게는 간접 안료, 특히 바람직하게는 머크의 이리오딘 LS 시리즈, 또는 클리어웰드[®]를 포함한다.
- <70> CHP의 화학명은 수산화구리 인산염이며, 이는 연한 녹색의 평균 입자 지름이 3 μm 밖에 되지 않는 미세 결정 분말 형태로 사용된다.

- <71> 카본 블랙은 퍼네이스(furnace) 블랙법, 가스 블랙법 또는 플레임(flame) 블랙법, 바람직하게는 퍼네이스 블랙법으로 제조될 수 있다. 1차 입자 크기는 10 내지 100 nm, 바람직하게는 20 내지 60 nm이고, 입자 크기 분포는 좁거나 넓을 수 있다. DIN 53601에 따른 BET 표면적은 10 내지 600 m²/g, 바람직하게는 70 내지 400 m²/g이다. 카본 블랙 입자를 산화적 후처리하여 표면 관능성을 얻을 수 있다. 이들은 소수성 (예를 들어, 테구사의 프린텍스(Printex) 55 또는 플레임 블랙 101) 또는 친수성 (예를 들어, 테구사의 FW20 카본 블랙 안료 또는 프린텍스 150 T)일 수 있다. 이들은 높거나 낮은 수준으로 구조화될 수 있으며, 이는 1차 입자의 응집도를 나타낸다. 본 발명의 분말로부터 제조되는 물체의 전기적 전도성을 조정하기 위해 특정한 전도성 카본 블랙을 사용할 수 있다. 카본 블랙을 비드 형태로 사용하여 습식 또는 건식 혼합법 양자 모두에서 더 나은 분산성을 얻을 수 있다. 카본 블랙 분산액을 사용하는 것 또한 유리하다.
- <72> 동물성 목탄은 탄소 원소를 포함하는 무기 흑색 안료이다. 이는 인산칼슘 70 내지 90% 및 탄소 30 내지 10%로 구성된다. 밀도는 전형적으로 2.3 내지 2.8 g/ml이다.
- <73> 흡수제는 예를 들어, 펠렛 형태, 분말 형태 또는 액체 형태일 수 있다. 1개 이상의 미세 노즐을 가지는 프린트 헤드 내에서의 분산을 위해서, 입자가 최대한 미세한 것이 유리하므로, 과다하게 굵은 입자 또는 펠렛은 바람직하게는 저온에서의 분쇄 또는 추가의 분쇄 후 임의로는 분류될 수 있다.
- <74> 본원에서 흡수제로 사용되는 이러한 첨가제는 예를 들어, 머크에서 이리오딘[®]이라는 상품명으로 입수가능하다. 카본 블랙은 테구사 아게, 캐봇 코포레이션(Cabot Corp.)에서 공급하는 것, 또는 컨티넨탈 카본(Continental Carbon)과 같이 상업적으로 입수가능한 표준 카본 블랙을 의미한다.
- <75> 일반적으로 적합한, 상업적으로 입수가능한 흡수제의 예로는 머크의 이리오딘[®] LS 820, 이리오딘[®] LS 825 또는 이리오딘[®] LS 850이 있다. 카본 블랙에 대해 언급할 수 있는 예로는 테구사의 프린텍스 60, 프린텍스 A, 프린텍스 XE2 또는 프린텍스 알파가 있다. 테구사도 베스트두르(Vestodur) FP-LAS라는 상품명으로, 적합한 CHP를 공급한다.
- <76> 흡수제를 포함하고, 잉크처럼 프린트 헤드에서 미세분말 기재로 도포할 수 있는 액체를 제조하는 것이 유리하다. 고체, 액체 또는 고체 및 액체 흡수제의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 제공되는 층의 깊이 전체를 통해 고체 형태의 흡수제가 더 잘 분산되도록 하기 위해, 흡수제가 아닌 액체 중에 현탁된 고체 형태 흡수제를 사용하는 것도 유리하다. 또한, 액체 중 고체 흡수제의 침강을 방지하는 특정한 유동학적 첨가제를 첨가하는 것도 유리하다. 기재의 습윤성을 개선하기 위해 알킬페놀 에톡실레이트, 지방 알콜 에톡실레이트, 지방산 에톡실레이트 및 지방 아민 에톡실레이트와 같은 계면활성제가 흡수제, 특히 액체 흡수제 또는 액체 중 고체 흡수제의 현탁액에 첨가되는 경우 다른 장점도 있다. 액체는 물, 바람직하게는 증류수, 또는 알콜, 에컨대 이소프로판올, 글리세롤 및 디에틸렌 글리콜을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <77> 상업적으로 입수 가능한 분산액을 사용하는 것은 특히 유리하며, 예를 들어 테구사의 데루솔(Derussol) 계열 제품이다.
- <78> 액체 흡수제, 예컨대 클리어웰드[®]를 사용하는 것도 유리하다.
- <79> 본 발명의 방법에서 많은 흡수제/기재 조합의 사용을 고려할 수 있으나, 본 방법에서 중요한 요소는 흡수제와 기재 간에, 100 내지 3000 nm 파장의 레이저 방사선에 의해 여기되는 능력에 충분히 큰 차이가 있어서, 공정 후 반에 수득되는 매트릭스 중에 용융된(즉, 흡수제 처리된) 기재 및 비-용융된 기재 간에 명확한 경계가 존재해야 한다는 것이다. 이는 제조된 3차원 물체가 충분히 매끄러운 윤곽선을 가지며, 비결합된 기재로부터 쉽게 이탈될 수 있음을 보장하는 유일한 방법이다. 본 방법은 예를 들어, 에너지 도입을 보다 잘 조절할 수 있기 때문에 레이저 소결법보다 더 정밀하다.
- <80> 흡수제로부터 기재에 충분한 시간 동안 충분한 양의 열이 전달되도록 하기 위해, 흡수제의 비점, 또는 흡수제가 혼합물인 경우, 1종 이상의 흡수제의 비점이 사용된 기재의 용점보다 높아야 한다. 흡수제가 층을 투과하지 않고, 습윤화될 분말 영역에만 독점적으로 흡수되기 위해서는, 흡수제 함유 액체의 도포, 분말, 흡수제 및 액체 전체의 특성에 관한 파라미터가 서로 균형을 이뤄야 한다. 균형을 조절하는 방법의 일례로, 흡수제 함유 액체의 점도 및 사용량 조절이 있다. 이때 사용되는 액체량은 특히 분말층의 두께, 분말 다공성, 입자 크기 및 액체 또는 고체 흡수제 함량에 의존한다. 각 물질의 조합을 위한 이상적인 양 및 점도는 간단한 예비 실험으로 결정할 수 있다. 점도를 조정하기 위해서는, 공지의 증점제, 예컨대 혼중 실리카 또는 다른 유기 체제를 사용

할 수 있다. 또한 흡수제 함유 액체가 습윤제 및(또는) 살생물제 및(또는) 보습제를 포함하는 것도 유리하다. 액체는 예를 들어, 물, 바람직하게는 증류수, 또는 용매 또는 알콜을 포함할 수 있다. 흡수제 함유 액체는 용융물 및 성형물에 남을 수 있다. 이는 재강화가 일어나거나 흡수제를 통해 다른 특성 (전기 또는 자기 전도성)을 조정할 때 유리할 수 있다. 운반 액체가 사용되는 경우, 운반 액체도 마찬가지로 성형물에 남거나 또는 증기화 또는 증발된다. 사용되는 흡수제, 액체 및 다른 첨가제는 사무실 환경에서 문제를 일으키지 않고 사용할 수 있도록 비독성 물질인 것이 유리하다.

- <81> 흡수제를 가열하는데 필요한 에너지는 100 내지 3000 nm, 바람직하게는 800 내지 1070 nm, 또는 1900 내지 2100 nm 범위의 전자기 방사선의 형태로 도입된다. 소결될 층에 열을 도입하여 승온시키거나, 층을 사용된 중합체의 용융점 또는 소결점보다 낮은 승온으로 유지하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 방법은 선택적 용융법을 위한 전자기 에너지 양을 감소시킨다. 이를 위한 조건은 온도조절되는 제조 챔버가 존재하는 것이지만, 이는 쿨 (단계 a)를 반복할 수 없게 하는, 평면 모서리 및 가장자리의 말려 올라감) 발생확률을 감소시킨다. 또한, 흡수제 또는 흡수제 함유 액체를 예비가열하는 것도 유리할 수 있다.
- <82> 본 발명의 방법에 필요한 조사는 100 내지 3000 nm 범위의 전자기파를 방출하는 레이저에 의해 발생된다. 이러한 레이저는 상기 언급된 바와 같이, 예를 들어 거울, 렌즈 및(또는) 광학적 전도체를 사용하여 그 광선이 대개 초점에 맞추어진다. 그러나, 꼭 초점에 맞추어진 레이저 광선을 방출하지 않아도 되며, 다이오드 바의 적층으로 충분한 강도를 상대적으로 넓은, 대개 장방형 영역에 조사할 수 있는 레이저, 예를 들어 다이오드 레이저일 수도 있다.
- <83> 그러나 잉크젯 방식으로 선택적으로 도포된 흡수제 및(또는) 흡수제 함유 액체에 의해 각 층에 내재적으로 선택성이 제공되기 때문에, 에너지의 비초점식 또는 확산식 도입은 본 방법에서 매우 유리하다. 이로써 공정이 더욱 빨라진다.
- <84> 본 발명의 방법으로 3차원 물체를 제조할 수 있다. 본 발명의 방법이 완료된 후에, 이렇게 적층식으로 제조된 예비적인 제품은 최종적으로 복수개의 층으로 형성된 매트릭스 내에 존재한다. 물체는 결합 또는 비결합 미세분말 기재 및 흡수제로 구성된 이 매트릭스로부터 제거될 수 있으며, 비결합된 기제는 적절하게는 처리, 예를 들어 체질(sieving) 후에 재도입될 수 있다. 본 발명의 성형물은 유리 비드, 실리카 또는 금속 입자로부터 선택되는 충전재를 포함할 수 있다.
- <85> 본 발명의 방법은 바람직하게는
- <86> - 미세분말 기재를 작업 플랫폼 또는 현 단계에서 작업 플랫폼 상에 존재할 수 있는 처리되거나 비처리된 미세분말 기재(2) 층에 적층식으로 도포하기 위한 이동가능한 장치;
- <87> - 흡수제 및 임의로는 다른 첨가제를 포함하는 물질 (4)을 미세분말 기재로 구성된 층의 선택적인 영역에 도포하기 위한, x, y 평면 상에서 이동가능한 장치 (3); 및
- <88> - 100 내지 3000 nm, 바람직하게는 800 내지 1070 nm 또는 1900 내지 2100 nm 파장의, 초점식 또는 비초점식, 바람직하게는 비초점식으로 에너지를 도입하는 레이저를 포함하는, 본 발명의 3차원 물체의 적층식 제조용 장치에서 실시될 수 있다.
- <89> 다른 방법으로, 이동가능한 작업 플랫폼은 장치 또는 레이저 및 작업 플랫폼 서로 간에 상대적으로 이동시킬 수 있다. 또한 작업 플랫폼을 사용하여 x 방향으로의 상대적인 이동을 실현하고, 각각의 장치 및(또는) 레이저를 사용하여 y 방향의 이동을 실현할 수 있으며, 반대로 할 수도 있다.
- <90> 장치는 바람직하게는 가공될 미세분말 기재가 층을 생성시키기 위해 장치로 도입될 수 있고, 사용되는 흡수제가 미세분말 기재로 이루어진 층의 선택적인 영역에 흡수제를 도포하기 위해 장치로 도입될 수 있게 하는 복수 개의 저장기가 장착된다. 1개 이하의 노즐이 있는 프린트 헤드를 사용하고, 혼합기를 제공하여, 층의 특정 대역, 예를 들어 특히 파손되기 쉬운 영역, 예를 들어 제조될 물체의 가장자리에 사용되는 흡수제 혼합물이 제조될 물체의 중심 영역에 사용되는 혼합물과 상이하게 할 수 있다. 이러한 방법을 사용하여, 층의 상이한 부분에 상이한 양의 에너지가 도입될 수 있다.
- <91> 본 발명은 또한 폴리에스테르, 폴리비닐 클로라이드, 폴리아세탈, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리카르보네이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리술폰, 폴리알릴렌 에테르, 폴리우레탄, 열가소성 엘라스토머, 폴리락티드, 폴리옥시알킬렌, 폴리(N-메틸메타크릴이미드) (PMMI), 폴리메틸 메타크릴레이트 (PMMA), 이오노머, 폴리아미드, 코폴리에스테르, 코폴리아미드, 실리콘 중합체, 삼원중합체, 아크릴

로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체 (ABS) 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 중합체 또는 공중합체 1종 이상을 포함하고, 본 발명의 방법에 사용하기 적합하며, 특히 10 내지 150 μm 의 중간 입자 크기를 특징으로 하는 상기 기재한 바와 같은 분말 물질을 제공한다.

실시예

- <93> 하기 실시예는 본 발명의 방법에 대한 더욱 상세한 설명을 제공하나, 본 발명을 이에 제한하려는 의도는 아니다.
- <94> <실시예 1> 다이오드 레이저를 이용한 코폴리아미드로의 플라크 제조
- <95> 도 1에 제시한 장치에서 코폴리아미드 분말 (말(Marl) 소재의 테구사 아게의 베스타멜트(VESTAMELT) 170)로 3 * 20 * 1 mm 크기의 플라크 모델을 제조하였다. 사용한 흡수제는 증류수 40 중량%, CHP 40 중량% 및 이소프로판올 20 중량%를 포함하는, CHP (테구사의 베스토두르 FP-LAS)를 기재로 하는 현탁액을 포함하였다. 장치를 약 40°C의 온도에서 작동시켰다. 다이오드 레이저의 파장은 940 nm이고, 광선점의 크기는 1.5 x 3.5 mm이었다. 층 두께는 0.15 mm이었다. 각 층에 대해, 다이오드 레이저를 700 mm/sec의 속도로, 200 와트의 출력을 사용하여 제조 플랫폼을 가로질러 한 라인씩(line-by-line) 이동시켰다. 분말의 D_{50} 값은 60 μm 였다.
- <96> <실시예 2> 다이오드 레이저를 이용한 나일론-12로의 플라크 제조
- <97> 상기 기재한 장치에서 나일론-12 분말 (독일 크라일링 소재의 에오에스 게엠베하 일렉트로 옵티칼 시스템즈(EOS GmbH Electro Optical Systems)의 EOSINTP PA 2200)로 3 * 20 * 1 mm 크기의 다른 플라크를 제조하였다. 사용한 흡수제는 이리오딘[®] LS 825였다. 잉크젯 방식으로 분사된 액체는 이리오딘 30 중량%, 이소프로판올 59 중량% 및 프리(Pril; 헨켈(Henkel)) 1 중량%로 구성된 것이었다. 장치를 약 160°C의 온도에서 작동시켰다. 확산형 다이오드 레이저의 파장은 940 nm이고, 광선점의 크기는 1.5 x 3.5 mm이었다. 분말 층의 도포 두께는 0.15 mm이었다. 각 층에 대해, 다이오드 레이저를 500 mm/sec의 속도로, 200 와트의 출력을 사용하여 구조축을 가로질러 한 라인씩 이동시켰다. 사용한 분말의 D_{50} 값은 55 μm 였다.
- <98> <실시예 3> Nd:YAG 레이저를 이용한 나일론-12로의 플라크 제조
- <99> 축에 의해 움직일 수 있는 베이스가 있는 10 cm x 10 cm 크기의 상부 개방형 박스를 준비하였다. 베이스를 상부 가장자리로부터 0.5 cm 위치로 이동시키고, 남은 공간을 분말로 채운 뒤, 금속판을 사용하여 평편하게 하였다. 장치를 Nd:YAG 레이저 스타 마르크(Star Mark) 65 (제조사: 칼 바젤 레이저테크닉(Carl Basel Lasertechnik))의 제조 챔버에 넣었다. 박스 상부를 반쯤 덮고, 흡수제 함유 액체를 분무기(향수용으로 상업적으로 입수가능함)를 사용하여 도포하였다. 이때, 균일하게 도포되고 방울지지 않도록 주의해야 한다. 그런 다음 덮은 것을 제거하고, 전체 영역을 레이저 에너지로 스캔하였다.
- <100> 다음 단계에서, 축을 돌려 베이스를 0.1 mm 낮추고, 다음 분말층을 도포하고, 평편하게 하고, 상부를 덮고, 물질의 절반에 흡수제를 도포하고, 덮은 것을 제거한 뒤 Nd:YAG 레이저를 다시 조사하여 분말을 용융시키는 것을 수차례 반복하였다.
- <101> 사용한 중합체는 테구사의 나일론-12, 즉 베스토신트(Vestosint) 2157이었다. 사용한 흡수제도 테구사의 프린텍스 60을 포함하였다. 이때, 10부의 프린텍스 60을 증류수 70부, 이소프로판올 18부 및 프리(헨켈) 2부와 혼합하였다. 장치를 약 165°C의 온도에서 작동시켰다. Nd:YAG 레이저의 파장은 1064 nm였다. 각 층에 대해, Nd:YAG 레이저를 300 mm/sec의 속도로, 30 와트의 출력을 사용하여 바닥면을 가로질러 선택적으로 이동시켰다. 사용한 분말의 D_{50} 값은 55 μm 였다. 이 실험에 의해 흡수제가 제공된 영역에서 플라크가 제조되었다. 흡수제로 처리하지 않은 분말은 용융되지 않았다. 그러나, 자동화된 조작의 부재 및 냉각된 흡수제의 도포로 인해 결이 발생했기 때문에, 특히 온도 프로파일을 최적화할 필요가 있었다.

도면의 간단한 설명

- <92> 도 1은 본 발명의 방법 및 본 발명의 장치를 더욱 상세하게 설명하지만, 이러한 실시태양에 본 발명을 한정할 의도는 아니다. 도 1은 본 발명의 장치를 도식적으로 나타내고 있다. 저장기 (1)에 최초 충전을 형성하는 비처리된 미세분말 기재 (2)를 적층시켜 이동가능한 베이스(6) 상에 매트릭스 (8)를 형성한다. 닥터 블레이드 (2)로 기질을 이동가능한 베이스 또는 충전에 도포된 층 위에 분산시켜 얇은 층을 생성시킨다. 흡수제 (4) 또는 흡수제 함유 액체를 x, y 평면상에 이동가능한 장치 (3)를 사용하여, 미세분말 기재로 이루어진 층의 선택된

영역에 도포한다. 흡수제로 처리한 후, 새로운 미세분말 기재층을 도포한다. 기재 층 중 흡수제로 처리된 부위는 100 내지 3000 nm 파장의 레이저 또는 다른 에너지원 (5)에서 도입된 에너지로 결합되어 3차원 물체, 예를 들어 컵을 생성시킨다. 이 단계는 다음 분말 층을 도포하기 전에도 실시할 수 있다.

도면

도면1

