



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월01일
(11) 등록번호 10-2439368
(24) 등록일자 2022년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 67/00 (2017.01) B05D 1/00 (2006.01)
B05D 1/02 (2006.01) B33Y 70/00 (2020.01)
C09D 11/00 (2014.01)
(52) CPC특허분류
B29C 64/00 (2021.08)
B05D 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0129724
(22) 출원일자 2016년10월07일
심사청구일자 2021년10월05일
(65) 공개번호 10-2017-0045717
(43) 공개일자 2017년04월27일
(30) 우선권주장
14/886,909 2015년10월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001342204 A

(73) 특허권자
제록스 코포레이션
미국 06851-1056 코네티컷주 노워크 메리트 7 201
피.오. 박스 4505
(72) 발명자
바르케브 케오시케리안
캐나다 엘4제이 7이8 온타리오주 쏘힐 마운트필드
크레센트 40
캐롤린 모어랙
캐나다 엘5지 4에이7 온타리오주 미시사가 캔터버
리 로드 1278
(74) 대리인
특허법인코리어나

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 22 항

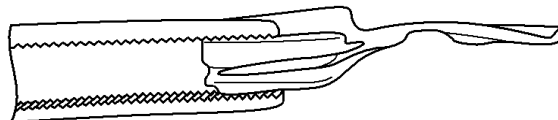
심사관 : 이태우

(54) 발명의 명칭 인쇄 프로세스

(57) 요약

프로세스는, 상전이온도를 가지는 경화성 겔화제 잉크 조성물을 제공하는 단계; 잉크 조성물을 상전이온도 이상으로 가열하는 단계; 잉크 조성물을 기재에 증착하는 단계로서, 기재에 접촉시 잉크 조성물은 동결되어 겔 잉크 층을 제공하는, 상기 증착하는 단계; 적어도 겔 잉크 층 일부를 처리하는 단계로서, 상기 처리된 겔화제 잉크가 반응하여 3-차원 물체를 형성하고 미처리된 겔화제 잉크는 반응하지 않고 겔화제 형태로 있는, 상기 처리하는 단계를 포함하고; 선택적으로, 상기미반응 겔화제 잉크는 3-차원 물체의 돌출 부분에 대한 지지 구조체를 제공한다

대표도 - 도4



- | | |
|---|--|
| <p>(52) CPC특허분류
<i>B05D 1/60</i> (2013.01)
<i>B33Y 70/00</i> (2013.01)
<i>C09D 11/00</i> (2013.01)</p> <p>(72) 발명자
에드워드 지. 츠발츠
캐나다 엘5케이 4비2 온타리오주 미시사가 유닛 85
인버하우스 드라이브 915
나빈 초프라
캐나다 엘6에이치 5더블유4 온타리오주 오크빌 스프루스데일 드라이브 2071
마르셀 피. 브레튼
캐나다 엘5케이 2에스6 온타리오주 미시사가 린네블바드 53-2080
사라 제이. 벨라
캐나다 엘9티 8이1 온타리오주 밀톤 리고 크로싱 921</p> | <p>(56) 선행기술조사문헌
US06902246 B2
US08916084 B2
JP07195542 A
JP2010058510 A</p> |
|---|--|
-

명세서

청구범위

청구항 1

프로세스로서,

상전이온도를 가지는 경화성 겔화제 (gallant) 잉크 조성물을 제공하는 단계,

상기 잉크 조성물을 상기 상전이온도 이상의 온도로 가열하는 단계,

상기 잉크 조성물을 기재에 디포짓하는 단계로서, 상기 기재에 접촉시 상기 잉크 조성물은 동결되어 겔 잉크 층을 제공하는, 상기 디포짓하는 단계,

상기 겔 잉크 층의 적어도 일부를 처리하는 단계로서, 처리된 겔화제 잉크는 반응하여 3-차원 물체를 형성하고 미처리된 겔화제 잉크는 반응하지 않고 상기 3-차원 물체가 형성되는 지지체를 형성하면서 겔화제 형태로 있는, 상기 처리하는 단계

를 포함하고,

단일의 경화성 겔화제 잉크는 상기 3-차원 물체와 상기 3-차원 물체가 형성되는 상기 지지체 둘 다를 형성하고,

상기 미처리된 겔화제 잉크는 재-사용 가능한, 프로세스.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

디포짓하는 단계는 잉크 분사, 유체 코팅, 분무 코팅, 또는 이들의 조합을 포함하는, 프로세스.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

처리하는 단계는 동적 광 프로세싱을 이용하는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

처리하는 단계는 조사 (irradiation) 에 노출시키는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

처리하는 단계는 자외선 조사에 노출시키는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 경화성 겔화제 잉크는 아미드 겔화제, 적어도 하나의 아크릴레이트 단량체, 및 적어도 하나의 광개시제를 포함하는, 프로세스.

청구항 7

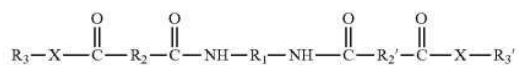
제 1 항에 있어서,

상기 경화성 겔화제 잉크는 70 °C 내지 95 °C 의 온도에서 2 내지 16 센티포아즈의 점도 및 30 °C 내지 75 °C 의 동결점을 가지는 잉크를 포함하는, 프로세스.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 경화성 겔화제 잉크는 하기의 식의 적어도 하나의 겔화제를 포함하고,



R_1 은 (i) 알킬렌기, (ii) 아릴렌기, (iii) 아릴알킬렌기, 또는 (iv) 알킬아릴렌기이고, R_2 및 R_2' 각각은, 서로 독립적으로, (i) 알킬렌기, (ii) 아릴렌기, (iii) 아릴알킬렌기, 또는 (iv) 알킬아릴렌기이며, R_3 및 R_3' 각각은, 서로 독립적으로, (i) 알킬기, (ii) 아릴기, (iii) 아릴알킬기, 또는 (iv) 알킬아릴기이고, X 및 X' 각각은, 서로 독립적으로, 산소 원자 또는 식 $-NR_4-$ 기이며, 여기서 R_4 는 (i) 수소 원자, (ii) 알킬기, (iii) 아릴기, (iv) 아릴알킬기 또는 (v) 알킬아릴기인, 프로세스.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 3-차원 물체는 하나 이상의 돌출 부분들을 가지고, 상기 미처리된 겔화제 잉크는 상기 3-차원 물체의 돌출 부분들을 위한 지지체를 제공하는, 프로세스.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

디포짓된 상기 경화성 겔화제 잉크의 하나 이상의 부분들을 차폐하도록 마스크를 사용하는 단계를 더 포함하는, 프로세스.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 프로세스는, 디포짓된 상기 경화성 겔화제 잉크의 하나 이상의 부분들을 차폐하도록 마스크를 사용하는 단계를 더 포함하고,

그 후에, 디포짓된 상기 경화성 겔화제 잉크의 하나 이상의 마스크된 부분들은 최종 3-차원 물체의 돌출 부분들을 위한 지지체를 형성하는, 프로세스.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 프로세스는, 디포짓된 상기 경화성 겔화제 잉크의 하나 이상의 부분들을 차폐하도록 마스크를 사용하는 단계를 더 포함하고,

상기 마스크는 수분산성 상변화 잉크 조성물을 포함하며,

상기 수분산성 상변화 잉크 조성물은 적어도 하나의 에톡실 부분을 가지는 친수성 왁스, 적어도 하나의 히드록실기를 가지고, 친수성 왁스와 혼화되는 저점도 왁스, 및 차단하기를 원하는 영역에서 광을 흡수하는 착색제를 포함하는, 프로세스.

청구항 13

프로세스로서,

상전이온도를 가지는 경화성 겔화제 잉크 조성물을 제공하는 단계,

상기 잉크 조성물을 상기 상전이온도 이상으로 가열하는 단계,

상기 잉크 조성물을 기재에 디포짓하는 단계로서, 상기 기재에 접촉시 상기 잉크 조성물은 동결되어 겔 잉크 층

을 제공하는, 상기 디포짓하는 단계,

상기 겔 잉크 층의 적어도 일부를 처리하는 단계로서, 처리된 겔화제 잉크가 반응하여 3-차원 물체를 형성하고 미처리된 겔화제 잉크는 반응하지 않고 겔화제 형태로 있고, 상기 미처리된 겔화제 잉크는 재-사용 가능한, 상기 처리하는 단계, 및

상기 미처리된 겔화제 잉크를 수집하는 단계

를 포함하고,

미반응 겔화제 잉크는 상기 3-차원 물체의 돌출 부분들을 위한 지지 구조체를 제공하는, 프로세스.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

디포짓하는 단계는 잉크 분사, 유체 코팅, 분무 코팅, 또는 이들의 조합을 포함하는, 프로세스.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

처리하는 단계는 동적 광 프로세싱을 이용하는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

처리하는 단계는 자외선 조사에 노출시키는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 경화성 겔화제 잉크는 아미드 겔화제, 적어도 하나의 아크릴레이트 단량체, 및 적어도 하나의 광개시제를 포함하는, 프로세스.

청구항 18

프로세스로서,

상전이온도를 가지는 경화성 겔화제 잉크 조성물 및 상전이온도를 가지는 경화성 겔화제 중 적어도 하나를 제공하는 단계,

상기 경화성 겔화제 잉크 조성물의 상기 상전이온도 이상의 온도로 가열하는 단계 또는 상기 경화성 겔화제의 상전이온도 이상의 온도로 가열하는 단계,

상기 잉크 조성물 및 상기 경화성 겔화제 중 하나 또는 둘 모두를 기재에 디포짓하는 단계로서, 상기 기재에 접촉시 상기 잉크 조성물, 상기 경화성 겔화제, 또는 둘 모두는 동결되어 겔 잉크 층, 겔화제 층, 또는 겔 잉크 층 및 겔화제 층 둘 모두를 제공하는, 상기 디포짓하는 단계,

상기 겔 잉크 층의 적어도 일부, 상기 겔화제 층의 적어도 일부, 또는 둘 모두를 처리하는 단계로서, 처리된 겔화제 잉크 및 처리된 겔화제가 반응하여 3-차원 물체를 형성하고 미처리된 겔화제 잉크 및 미처리된 겔화제는 반응하지 않고 겔화제 형태로 있고, 상기 미처리된 겔화제 잉크 및 상기 미처리된 겔화제는 재-사용 가능한, 상기 처리하는 단계, 및

상기 미처리된 겔화제 잉크, 상기 미처리된 겔화제, 또는 둘 모두를 수집하는 단계

를 포함하고,

미반응 겔화제 잉크, 미반응 겔화제, 또는 둘 모두는 상기 3-차원 물체의 돌출 부분들을 위한 지지 구조체를 제공하는, 프로세스.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 3-차원 물체의 돌출 부분들을 위한 상기 지지 구조체를 형성하기 위하여 경화성 겔화제를 디포짓하는 단계, 및

상기 3-차원 물체를 형성하기 위하여 경화성 겔화제 잉크를 디포짓하는 단계

를 포함하는, 프로세스.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

디포짓하는 단계는 잉크 분사, 유체 코팅, 분무 코팅, 또는 이들의 조합을 포함하는, 프로세스.

청구항 21

제 18 항에 있어서,

처리하는 단계는 동적 광 프로세싱을 이용하는 단계를 포함하는, 프로세스.

청구항 22

제 18 항에 있어서,

상기 경화성 겔화제 잉크는 아미드 겔화제, 적어도 하나의 아크릴레이트 단량체, 및 적어도 하나의 광개시제를 포함하는, 프로세스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원에 인쇄 프로세스가 개시된다. 더욱 상세하게는 경화성 겔화제 (gellant) 잉크 조성물을 이용한 선택적 레이저 리소그래피를 포함하는 3-차원 인쇄 프로세스가 기술된다.

배경 기술

[0002] 3-차원 (3D) 인쇄는 빠르게 주요 산업이 되어간다. 적층가공 프로세스를 이용하여 3D 물체를 제작한다. 적층가공은 일반적으로 4종의 주요 프로세스를 활용한다. 이는 입체리소그래피 (stereolithography) (SLA), 선택적 레이저소결조형 (selective laser sintering) (SLS), 압출적층조형 (fused deposition modeling) (FDM), 및 다중-분사 조형 (multi-jet modeling) (MJM)이다. 이들 프로세스는 서로 장단점들이 있다. 일반적으로 주요 난점 중 하나는 경화되기 전 현수 (overhangs) 또는 미지지 구조체가 필요한 3D 물체를 취급하기 위하여 3-차원 (3D) 물체는 지지 구조체가 요구된다는 것이다. SLS는 필요한 경우 지지 구조체인 베드 (bed) 내의 분말을 이용하여 이러한 난점을 해결한다. 이러한 방법의 큰 단점은 약간의 분말 표면 외관 및 유연한 표면을 제공하기 위하여 연마가 필요한 것, 베드 분말 소모, 및 형성-후 (post-build) 분말 지지 구조체 제거의 필요성이다.

[0003] SLA 및 MJM은 표면 마감에 있어서는 더욱 바람직하지만, 지지 구조체가 전체 형상 내에 형성되고 이는 지지체를 용해하거나 세척하도록 조 (bath)에서 형성-후 제거되어야 한다. SLA를 대략 도 1에 도시한다. SLA 프로세스 (10)에서, UV 레이저 (16)를 통해 단량체를 가교하는 자외선 (UV)에 노출되면 액체 단량체 (12)는 조 또는 통 (14) 내에서 소형 층으로 적층된다. 상부에 입체리소그래피 패턴 (20)을 가지는 형성 플랫폼 (18)은 Z-축 이동 (24)이 가능한 승강기 (22)를 통해 또 다른 층이 노출될 때까지 하강된다. 26은 수지 표면을 나타낸다. 이러한 프로세스는 물체가 형성될 때까지 계속된다. 현수 및 기타 등이 있는 복잡한 3D 물체에서, 현수를 형성할 수 있는 지지체 재료가 필요하다. 이는 가교 동시에 예컨대 용매 세척 또는 물리적 수단으로 제거 가능한 지지체 재료를 필요로 한다. 이러한 요건이 SLA 프로세스에서 주요 장애가 된다.

[0004] MJM 프로세스에서, 액체 단량체는 기재에 층 마다 분사되고, 경화 단계로 예컨대 자외선 노출에 의해 배치된다. 따라서, 시간 경과에 따라 3D 물체가 형성된다. 그러나, 제차 현수를 가지는 물체의 경우, 분사성, 경화성, 및 물체가 형성된 후 제거 가능한 지지체 층이 요구된다.

[0005] 포괄적으로 SLS가 도 2에 도시된다. SLS 프로세스 (200)에서, 분말 입자들이 분말 이송 피스톤 (212) 및 형성

영역에서 제작 분말 베드 (216)를 따라 영역으로 표시되는 방향으로 가역적 이동되는 (및 후진) 롤러 (214)를 포함한 분말 이송 시스템 (210)으로 적층된 후 선택적으로 층 별로 용융된다. 레이저 (218) 및 스캐너 시스템 (220)은 제작 피스톤 (224)에서 제조되는 물체 (222)에 지향된다. 각각의 단계 사이에, 새로운 분말이 물체 표면으로 밀려 펼쳐진다. SLS의 이점은 별도의 지지체 재료가 필요 없다는 것이다. 물체가 없는 영역에서, 입자들은 레이저 빛으로 소결되지 않는다. 3D 물체의 현수 부분에서, 소결되지 않은 분말이 지지체 재료로 기능한다. 그러나, SLS 프로세스는 다른 3D 프로세스보다 형성 속도가 느리다는 단점이 있고, 분말은 다시 사용할 수 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

현재 가용 인쇄 프로세스는 의도된 용도에서는 적합할 수 있다. 그러나 인쇄 프로세스 개선이 요구된다. 또한, 3-차원 인쇄 프로세스 개선이 요구된다. 또한, 현재 가용 프로세스보다 속도가 향상되고 재료 소모를 줄일 수 있는 3-차원 인쇄 프로세스 개선이 요구된다. 또한, 별도의 지지체 재료를 제공하고 별도의 지지체 재료를 제거하는 것과 관련된 문제를 해결할 수 있는 3-차원 인쇄 프로세스 개선이 요구된다.

과제의 해결 수단

[0007]

프로세스가 기술되며, 이는 상전이온도를 가지는 경화성 겔화제 잉크 조성물을 제공하는 단계; 잉크 조성물을 상전이온도 이상으로 가열하는 단계; 잉크 조성물을 기재에 적층하는 단계; 이때 기재에 접촉하면 잉크 조성물은 동결되어 겔 잉크 층을 제공하고; 처리된 겔화제 잉크가 반응하여 3-차원 물체를 형성하고 미처리된 겔화제 잉크는 반응하지 않아 겔화제 형태로 남도록 적어도 겔 잉크 층 일부를 처리하는 단계를 포함하고; 임의선택적으로, 미반응 겔화제 잉크는 3-차원 물체의 현수부 (overhang portions)를 위한 지지 구조체를 제공하고; 미처리된 겔화제 잉크는 재-사용 가능하다.

[0008]

또한 프로세스가 기술되고, 이는 상전이온도를 가지는 경화성 겔화제 잉크 조성물을 제공하는 단계; 잉크 조성물을 상전이온도 이상으로 가열하는 단계; 잉크 조성물을 기재에 적층하는 단계; 이때 기재에 접촉하면 잉크 조성물은 동결되어 겔 잉크 층을 제공하고; 처리된 겔화제 잉크가 반응하여 3-차원 물체를 형성하고 미처리된 겔화제 잉크는 반응하지 않아 겔화제 형태로 남도록 적어도 겔 잉크 층 일부를 처리하는 단계; 미처리된 겔화제 잉크는 재-사용 가능하고; 미반응 겔화제 잉크는 3-차원 물체의 현수부를 위한 지지 구조체를 제공하고; 및 미처리된 겔화제 잉크를 회수하는 단계를 포함한다.

[0009]

또한 프로세스가 기술되고, 이는 상전이온도를 가지는 경화성 겔화제 잉크 조성물 및 상전이온도를 가지는 경화성 겔화제 중 적어도 하나를 제공하는 단계; 경화성 겔화제 잉크 조성물의 상전이온도 이상으로 가열하는 단계 또는 경화성 겔화제의 상전이온도 이상으로 가열하는 단계; 잉크 조성물 및 경화성 겔화제 중 하나 또는 모두를 기재에 적층하는 단계; 이때 기재에 접촉하면 잉크 조성물, 경화성 겔화제, 또는 모두는 동결되어 겔 잉크 층, 겔화제 층, 또는 겔 잉크 층 및 겔화제 층 모두를 제공하고; 처리된 겔화제 잉크 및 처리된 겔화제가 반응하여 3-차원 물체를 형성하고 미처리된 겔화제 잉크 및 미처리된 겔화제는 반응하지 않아 겔화제 형태로 남도록 적어도 겔 잉크 층 일부, 적어도 겔화제 층 일부, 또는 모두를 처리하는 단계, 이때 미처리된 겔화제 잉크 및 미처리된 겔화제는 재-사용 가능하고; 미반응 겔화제 잉크, 미반응 겔화제, 또는 모두는 3-차원 물체의 현수부를 위한 지지 구조체를 제공하고; 및 미처리된 겔화제 잉크, 미처리된 겔화제, 또는 모두를 회수하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0010]

도 1은 입체리소그래피를 도시한 것이다.

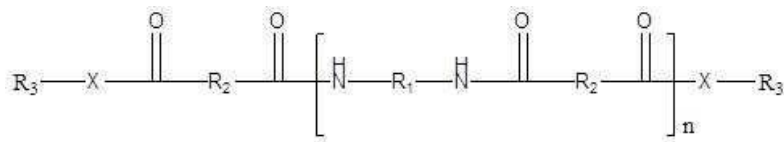
도 2는 선택적레이저소결조형을 도시한 것이다.

도 3은 본 발명에 의한 자외선 경화성 겔화제 잉크에 대한 점도 (센티포아즈, y-축) 대 온도 (°C, x-축)를 보이는 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따라 제조되는 현수부를 가지는 3-차원 물체를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 실시태양들에서, 경화성 겔화제 잉크의 특유한 특성을 이용하고, 실시태양들에서 경화성 겔화제 잉크의 상 거동 특성을 활용하여, 실질적으로 선택적레이저소결조형 (SLS) 및 입체리소그래피 (SLA)의 특성들을 조합하면서도 이들 프로세스의 단점들을 감소 또는 제거하는 프로세스가 제공된다. 따라서, 실시태양들에서, 본원의 프로세스는 경화성 겔화제 잉크를 상전이온도 이상의 온도로 가열하는 단계를 포함하고, 상기 잉크는 전체 탱크 용적에 걸쳐 용이하게 분사 또는 분무 적층된다. 이후, 프로세스는 냉각 단계를 포함하고, 상기 잉크는 고체-유사 겔 (solid-like gel)을 형성한다. 이어 프로세스는 가교 유도를 통한 3-차원 (3D) 물체 형성 단계를 포함하고; 실시태양들에서, 가교 유도는 형성 영역을 조사선, 실시태양들에서, 자외선에 노출하여 가교를 유도하는 단계를 포함한다. 비-노출 영역에서, 겔 구조는 유지된다. 따라서, 3D 물체는 층상으로 형성된다. 비-형성 영역에서 겔화제 잉크 자체가 지지체로 작용하므로 본 프로세스는 지지체 재료가 필요하지 않다. 3D 물체가 완전히 형성되면, 프로세스는 잉크 상전이온도 이상의 온도로 가열하는 단계를 포함하여 상기 형성 재료는 간단히 용융 제거되고, 및 임의선택적으로, 용융된 형성 재료는 회수되어 재-사용될 수 있다.
- [0012] 본원 프로세스는 실온에서는 고체이지만 승온에서는 분사되는 경화성 겔화제 잉크, 실시태양들에서, 자외선 경화성 겔화제 잉크를 이용한다. 겔은 도 3에 도시된 바와 같이 흥미로운 유변학적 거동을 보인다. 겔 구조에 의해 조절 가능한 전이 온도에서, 겔은 10^6 센티포아즈에서 10 센티포아즈 미만으로 떨어진다. 따라서, 겔 물질을 가지는 자외선 잉크를 조제할 수 있다. 자외선 경화성 겔화제 잉크는 또한 동일한 상 전이 현상을 보인다. 따라서, 잉크가 기재에 분사되면, 겔 층을 형성하고, 이는 SLS 프로세스의 분말 베드 층과 유사하다. 조사선 예컨대 자외선을 받으면, 노출 영역은 가교된다. 미-노출 영역은 겔로서 잔류하고 현수 영역을 위한 지지체로 작용한다. 전체 3D 물체가 형성된 후, 잉크의 상전이온도 이상으로 가열되고 잉크는 용융 제거되어 원하는 3D 물체가 획득된다. 용융 제거된 잉크는 조사선에 노출되지 않았으므로, 쉽게 재-사용된다.
- [0013] 실시태양들에서, 본 프로세스는 조합된 SLS/SLA 유형의 프로세스를 포함하고 자외선 경화성 겔화제 잉크는 상전이온도 이상으로 가열된 후 층상으로 적층되고 (예컨대 다중-제트 또는 분무 코팅 기법으로), 형성 기재와 접촉되면, 잉크는 동결되어 겔화제 잉크 층을 제공한다. 이어 자외선에 노출되어 3D 물체를 형성한다. 미노출 영역은 겔로 남아 3D 물체의 현수 부분을 위한 지지체 격자를 제공한다. 또한, 겔이 고체이므로, UV 노출 전에 더욱 두꺼운 층이 형성되어, 따라서 3D 물체 형성 시간이 감소된다.
- [0014] 실시태양들에서, 본원의 프로세스는, 상전이온도를 가지는 경화성 겔화제 잉크 조성물을 제공하는 단계; 잉크 조성물을 상전이온도 이상으로 가열하는 단계; 잉크 조성물을 기재에 적층하는 단계; 이때 기재에 접촉하면 잉크 조성물은 동결되어 겔 잉크 층을 제공하고; 처리된 겔화제 잉크가 반응하여 3-차원 물체를 형성하고 미처리된 겔화제 잉크는 반응하지 않아 겔화제 형태로 남도록 적어도 겔 잉크 층 일부를 처리하는 단계를 포함하고; 임의선택적으로, 미반응 겔화제 잉크는 3-차원 물체의 현수부를 위한 지지 구조체를 제공한다.
- [0015] 잉크 조성물
- [0016] 프로세스를 위한 임의의 적합한 또는 바람직한 잉크가 선택될 수 있다. 실시태양들에서, 잉크는 경화성 상변화 잉크, 바람직하게는 조사선 (radiation) 경화성, 예를들면, 자외선 노출에 의한 경화성 상변화 잉크이다. 잉크는 실온 또는 주변 온도 (약 25 °C)에서 고체 또는 겔 상태이다. 잉크를 분사하기 위하여, 잉크는 용융 온도 이상으로 가열되어 액체 또는 분사 가능상 상으로 변화된다. 실시태양들에서, 자외선 경화성 겔화제 잉크는 용이하게 안료 조합이 가능하고 따라서 광범위한 색상이 가능한 잉크로 선택된다. 추가 실시태양들에서, 자외선 경화성 겔화제 잉크는 경화 전 두께가 약 2 마이크로미터 내지 약 5 밀리미터인 개별 층을 인쇄할 수 있는 잉크로 선택된다.
- [0017] 실시태양들에서, 본 프로세스에서 적합한 자외선 경화성 겔화제 잉크는 아미드 겔화제, 적어도 하나의 아크릴레이트 단량체, 적어도 하나의 광개시제, 및 적어도 하나의 착색제, 실시태양들에서 착색제는 안료를 포함한다. 다른 실시태양들에서, 본 프로세스에 적합한 자외선 경화성 겔화제 잉크는 아미드 겔화제, 적어도 하나의 아크릴레이트 단량체, 적어도 하나의 광개시제, 및 선택적인 착색제를 포함하고; 즉, 실시태양들에서, 잉크는 착색제가 없다.
- [0018] 본원의 잉크는 임의의 적합한 또는 바람직한 겔화 조제 또는 겔화제를 포함한다. 실시태양들에서, 아미드 겔화제가 선택된다. 아미드 겔화제는 임의의 적합한 또는 바람직한 아미드 겔화제일 수 있다. 아미드 겔화제는 미국 특허번호 8,142,557에 개시된 것을 포함한다. 아미드 겔화제는 다음 식을 가질 수 있다:



[0019]

[0020]

식 중 R_1 은: (i) 알킬렌 사슬에 예를들면, 1 내지 약 20 개의 탄소원자, 예컨대 1 내지 약 12 또는 1 내지 약 4 개의 탄소원자를 가지는 알킬렌기 (알킬렌기는 2가 지방족 기 또는 알킬기로 정의되며, 선형 및 분지형, 포화 및 불포화, 환형 및 비환형, 및 치환 및 미치환 알킬렌기를 포함하고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등이 알킬렌기에 존재하거나 부재할 수 있다),

[0021]

(ii) 아릴렌 사슬에 예를들면, 약 5 내지 약 20 개의 탄소원자, 예컨대 약 6 내지 약 14 또는 약 6 내지 약 10 개의 탄소원자를 가지는 아릴렌기 (아릴렌기는 2가 방향족 기 또는 아릴기로 정의되고, 치환 및 미치환 아릴렌기를 포함하고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등이 아릴렌기에 존재하거나 부재할 수 있다),

[0022]

(iii) 아릴알킬렌 사슬에서 예를들면, 약 6 내지 약 32 개의 탄소원자, 예컨대 약 7 내지 약 22 또는 약 7 내지 약 20 개의 탄소원자를 가지는 아릴알킬렌기 (아릴알킬렌기는 2가 아릴알킬기로 정의되고, 치환 및 미치환 아릴알킬렌기를 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 또는 알킬 부분에 존재하거나 부재할 수 있다), 또는

[0023]

(iv) 알킬아릴렌 사슬에서 예를들면, 약 6 내지 약 32 개의 탄소원자, 예컨대 약 7 내지 약 22 또는 약 7 내지 약 20 개의 탄소원자를 가지는 알킬아릴렌기 (알킬아릴렌기는 2가 알킬아릴기로 정의되고, 치환 및 미치환 알킬아릴렌기를 포함하고, 알킬아릴렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 및 환형 또는 비환형이고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등은 알킬아릴렌기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 부재할 수 있다)이고, 치환된 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌, 및 알킬아릴렌기에서 치환체는, 예를들면, 할로겐 원자, 시아노기, 페리딘기, 페리디닐기, 에테르기, 알데히드기, 케톤기, 에스테르기, 아미드기, 카르보닐기, 티오카르보닐기, 술피드기, 니트로기, 니트로소기, 아실기, 아조기, 우레탄기, 우레아기, 이들 혼합물, 및 기타 등일 수 있고, 2 이상의 치환체는 함께 결합되어 고리를 형성할 수 있고;

[0024]

R_2 는 (i) 알킬렌 사슬에 예를들면, 1 내지 약 54 개의 탄소원자, 예컨대 1 내지 약 44 또는 1 내지 약 36개의 탄소원자를 가지는 알킬렌기 (알킬렌기는 2가 지방족 기 또는 알킬기로 정의되며, 선형 및 분지형, 포화 및 불포화, 환형 및 비환형, 및 치환 및 미치환 알킬렌기를 포함하고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등이 알킬렌기에 존재하거나 부재할 수 있다),

[0025]

(ii) 아릴렌 사슬에 예를들면, 5 내지 약 14 개의 탄소원자, 예컨대 6 내지 약 14 또는 7 내지 10 개의 탄소원자를 가지는 아릴렌기 (아릴렌기는 2가 방향족 기 또는 아릴기로 정의되고, 치환 및 미치환 아릴렌기를 포함하고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등이 아릴렌기에 존재하거나 부재할 수 있다),

[0026]

(iii) 아릴알킬렌 사슬에서 예를들면, 약 6 내지 약 32 개의 탄소원자, 예컨대 약 7 내지 약 22 또는 8 내지 약 20 개의 탄소원자를 가지는 아릴알킬렌기 (아릴알킬렌기는 2가 아릴알킬기로 정의되고, 치환 및 미치환 아릴알킬렌기를 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 또는 알킬 부분에 존재하거나 부재할 수 있다), 또는

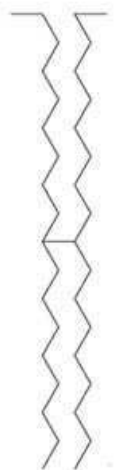
[0027]

(iv) 알킬아릴렌 사슬에서 예를들면, 약 6 내지 약 32 개의 탄소원자, 예컨대 약 7 내지 약 22 또는 약 7 내지 약 20 개의 탄소원자를 가지는 알킬아릴렌기 (알킬아릴렌기는 2가 알킬아릴기로 정의되고, 치환 및 미치환 알킬아릴렌기를 포함하고, 알킬아릴렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 및 환형 또는 비환형이고, 헤테로원자, 예컨대 산소, 질소, 황, 규소, 인, 붕소, 및 기타 등은 알킬아릴렌기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 부재할 수 있다)이고, 치환된 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌, 및 알킬아릴렌기에서 치환체는, 예를들면, 할로겐 원자, 시아노기, 에테르기, 알데히드기, 케톤기, 에스테르기, 아미드기, 카르보닐기, 티오카르보닐기, 포스핀기, 포스포늄기, 인산염기, 니트릴기, 메르캅토기, 니트로기, 니트로소기, 아실기, 산무수물기, 아지드기, 아조기, 시아나토기, 우레탄기, 우레아기, 이들 혼합물, 및 기타 등일 수 있고, 2 이상의 치환체는 함

께 결합되어 고리를 형성할 수 있고;

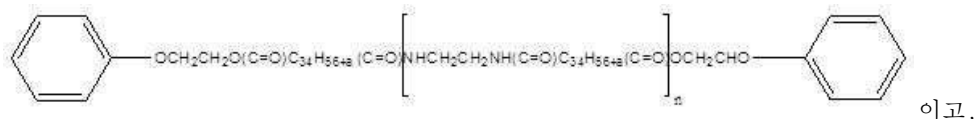
[0028] R_3 은 (i) 알킬기, 이때 선형 및 분지형, 포화 및 불포화, 환형 및 비환형, 및 치환 및 미치환 알킬기를 포함하고, 헤테로원자가 알킬기에 존재하거나 부재할 수 있고, (ii) 아릴기, 이때 치환 및 미치환 아릴기를 포함하고, 헤테로원자는 아릴기에 존재하거나 부재할 수 있고, (iii) 아릴알킬기, 이때 치환 및 미치환 아릴알킬기를 포함하고, 아릴알킬기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 및 환형 또는 비환형이고, 헤테로원자는 아릴알킬기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 부재하고, 또는 (iv) 알킬아릴기, 이때 치환 및 미치환 알킬아릴기를 포함하고, 알킬아릴기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 및 환형 또는 비환형이고, 헤테로원자는 알킬아릴기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 부재할 수 있고, X 는 산소 원자 또는 식 $-NR_4-$ 의 기이고, 식 중 R_4 는: (i) 수소 원자, (ii) 알킬기, 이때 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 환형 또는 비환형, 및 치환 또는 미치환 알킬기를 포함하고, 헤테로원자는 알킬기에 존재하거나 부재할 수 있고, (iii) 아릴기, 이때 치환 또는 미치환 아릴기를 포함하고, 헤테로원자는 아릴기에 존재하거나 부재할 수 있고, (iv) 아릴알킬기, 이때 치환 또는 미치환 아릴알킬기를 포함하고, 아릴알킬기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 또는 환형 또는 비환형일 수 있고, 또는 헤테로원자는 아릴알킬기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 부재할 수 있고, 또는 (v) 알킬아릴기, 이때 치환 및 미치환 알킬아릴기를 포함하고, 알킬아릴기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화 또는 불포화, 또는 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로원자는 알킬아릴기의 아릴 또는 알킬 부분에 존재하거나 부재할 수 있고; 및

[0029] n 은 약 1 내지 약 20, 약 1 내지 약 15, 약 1 내지 약 10, 또는 약 1 내지 약 5이다. 하나의 특정 실시태양에서, R_2 는 식 $-C_{34}H_{56+a}-$ 이고 불포화 및 환형 기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기이고, 식 중 a 는 정수 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 또는 12이고, 예를들면, 다음 식의 이성질체를 포함한다



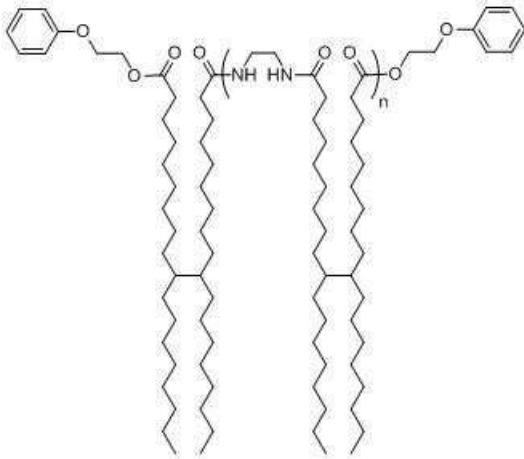
[0030] 하나의 특정 실시태양에서, R_1 은 에틸렌 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 기이다.

[0032] 하나의 특정 실시태양에서, R_3 은



[0033] 이고,

[0034] 식 중 $-C_{34}H_{56+a}-$ 는 불포화 및 환형 기를 포함하는 분지형 알킬렌기를 나타내고, a 는 정수 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 또는 12이고, n 은 1 내지 약 20, 약 1 내지 약 15, 약 1 내지 약 10, 또는 약 1 내지 약 5이고, 예를들면, 다음 식의 이성질체를 포함한다.



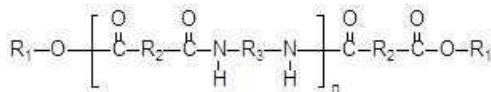
[0035]

[0036]

본원에서 개시된 겔화제 화합물은 임의의 바람직한 또는 효과적인 방법으로 제조될 수 있다.

[0037]

예를들면, 실시태양들에서, 겔화제는 발명자 Jennifer L. Belelie, Adela Goredema, Peter G. Odell, 및 Eniko Toma에 의한 " 경화성 아미드 겔화제 화합물 제조 방법" 명칭으로 다음 식의 화합물 제조 공정을 기술하는 미국 특허 7,259,275에 기재된 바에 따라 제조될 수 있다:



[0038]

[0039]

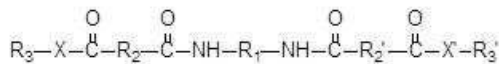
식 중 R_1 은 적어도 하나의 에틸렌성 불포화를 가지는 알킬기, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화를 가지는 아릴알킬기, 또는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화를 가지는 알킬아릴기이고, R_2 및 R_3 각각은, 서로 독립적으로, 알킬렌기, 아릴렌기, 아릴알킬렌기, 또는 알킬아릴렌기이고, n 은 반복 아미드 단위 수를 나타내는 정수이고 적어도 1 이고, 상기 프로세스는: (a) 용매 부재에서 반응 혼합물로부터 물을 제거하면서 식 $\text{HOOC}-R_2-\text{COOH}$ 의 이산

(diacid) 및 식 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{N}-R_3-\text{N} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 의 디아민과의 반응으로 산-말단의 올리고아미드 중간체를 형성하는 단계; 및 (b)

결합제 및 촉매 존재에서 산-말단의 올리고아미드 중간체 및 식 $R_1-\text{OH}$ 의 모노알코올의 반응으로 생성물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0040]

실시태양들에서, 경화성 겔화제 잉크는 식



[0041]

의 적어도 하나의 겔화제를 포함하고:

[0042]

식 중 R_1 은 (i) 알킬렌기, (ii) 아릴렌기, (iii) 아릴알킬렌기, 또는 (iv) 알킬아릴렌기이고, R_2 및 R_2' 은 각각, 서로 독립적으로, (i) 알킬렌기, (ii) 아릴렌기, (iii) 아릴알킬렌기, 또는 (iv) 알킬아릴렌기이고, R_3 및 R_3' 은 각각, 서로 독립적으로, (i) 알킬기, (ii) 아릴기, (iii) 아릴알킬기, 또는 (iv) 알킬아릴기이고, X 및 X' 은 각각, 서로 독립적으로, 산소 원자 또는 식 $-\text{NR}_4-$ 의 기이고, 식 중 R_4 는 (i) 수소 원자, (ii) 알킬기, (iii) 아릴기, (iv) 아릴알킬기 또는 (v) 알킬아릴기이다.

[0043]

겔화제, 겔화 조제, 또는 아미드 겔화제는 잉크에 임의의 바람직한 또는 효과적인 함량으로 존재하고, 실시태양들에서 아미드 겔화제는 잉크 총 중량 기준으로 약 1 내지 약 30 중량%, 또는 잉크 총 중량 기준으로 약 2 내지 약 20 중량%, 또는 잉크 총 중량 기준으로 약 5 내지 약 12 중량%로 존재한다.

[0044]

본원에 개시된 잉크 전색제 (vehicle)는 임의의 적합한 경화성 단량체 또는 올리고머를 포함한다. 적합한 재료

예시로는 상변화 잉크 캐리어로서 사용에 적합한 라디칼 경화성 단량체 화합물, 예컨대 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체 화합물을 포함한다.

[0045] 자외선 경화성 상변화 겔화제 잉크는 임의의 적합한 또는 바람직한 아크릴레이트 단량체를 포함한다. 실시태양들에서, 본원 잉크는 적어도 하나의 아크릴레이트 단량체를 포함한다.

[0046] 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체의 특정 예시로는 (제한되지는 않지만) 이소보르닐 아크릴레이트, 이소보르닐 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 이소데실아크릴레이트, 이소데실메타크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 이소옥틸메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 알콕시화 라우릴 아크릴레이트, 에톡시화 노닐 페놀 아크릴레이트, 에톡시화 노닐 페놀 메타크릴레이트, 에톡시화 히드록시에틸 메타크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 모노아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 모노메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴 메타크릴레이트 및 기타 등, 및 이들 혼합물 또는 조합물을 포함한다. 또한, 다관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체 및 올리고머는 상변화 잉크 캐리어에 반응성 희석제 및 경화 이미지의 가교 밀도를 높이는 재료로 포함되어, 경화된 이미지의 인성을 개선시킨다. 적합한 다관능성 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체 및 올리고머 예시로는 (제한되지는 않지만) 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라메타크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1,12-도데칸올 디아크릴레이트, 1,12-도데칸올 디메타크릴레이트, 트리스(2-히드록시 에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트, 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 알콕시화 헥산디올 디아크릴레이트, 알콕시화 시클로헥산 디메탄올 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리스클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트 (SR833 S®로서 Sartomer Co. Inc. 에서 입수), 트리스(2-히드록시 에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트, Sartomer Co. Inc. 에서 입수되는 SR9012® 삼관능성 아크릴레이트 에스테르 상표, 아민 개질 폴리에테르 아크릴레이트 (PO 83 F®, LR 8869®, 및/또는 LR 8889®로 입수 (모두 BASF Corporation 에서 입수)), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 글리세롤 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 (SR 494®로서 Sartomer Co. Inc. 에서 입수), 및 기타 등, 및 이들 혼합물 및 조합물을 포함한다. 반응성 희석제가 잉크 캐리어 재료에 첨가될 때, 반응성 희석제는 임의의 바람직한 또는 효과적인 함량으로, 하나의 실시태양에서 캐리어의 적어도 약 1 중량%, 또 다른 실시태양에서 캐리어 적어도 약 35 중량%, 및 하나의 실시태양에서 캐리어의 약 98 중량% 이하, 또 다른 실시태양에서 캐리어의 약 75 중량% 이하로 첨가되지만, 희석제 함량은 이들 범위 외에 있을 수 있다.

[0047] 잉크 전색제는 액체 예컨대 복사선 예컨대 자외선에 노출될 때 경화성 단량체로서 거동하는 화합물에 용해될 때 상대적으로 좁은 온도 범위에서 상대적으로 급격한 점도 증가가 가능하도록 겔-유사 거동을 보이는 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 이러한 경화성 액체 단량체의 두 예시로는 프로폭시화 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 및 트리스클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트이다 (모두 SR9003® 및 SR833 S®로서, Sartomer Co. Inc. 에서 입수). 하나의 실시태양에서, 본원에 개시된 일부 전색제는 하나의 실시태양에서 적어도 약 30℃, 또 다른 실시태양에서 적어도 약 10℃, 및 또 다른 실시태양에서 적어도 약 5℃의 온도 변화에서 적어도 약 10³ 센티포아즈, 또 다른 실시태양에서 적어도 약 10⁵ 센티포아즈, 및 또 다른 실시태양에서 적어도 약 10⁶ 센티포아즈의 점도 변화가 진행되지만, 점도 변화 및 온도 범위는 상기 범위 외에 있을 수 있고, 이들 범위에서 변화가 없는 전색제 또한 본원에 포함될 수 있다.

[0048] 경화성 단량체 또는 올리고머, 예를들면 아크릴레이트 단량체는 잉크에 임의의 바람직한 또는 효과적인 함량으로 존재하고, 실시태양들에서 아크릴레이트 단량체는 잉크 총 중량 기준으로 약 20 내지 약 90 중량%, 또는 잉크 총 중량 기준으로 약 30 내지 약 80 중량%, 또는 잉크 총 중량 기준으로 약 50 내지 약 70 중량%로 존재한다.

[0049] 실시태양들에서, 본원의 자외선 경화성 상변화 겔화제 잉크는 적어도 하나의 광개시제를 포함한다. 본원에 사용되는 광개시제 예시로는 (제한되지는 않지만) 벤조페논 유도체, 벤질 케톤, 단량체성 히드록실 케톤, 중합성 히드록실 케톤, α-아미노 케톤, 아실 포스핀 옥시드, 메탈로센, 벤조인 에테르, 벤질 케탈, α-히드록시알킬페논, BASF에서 상표 IRGACURE® 및 DAROCUR®로 판매되는 α-아미노알킬페논, 아실포스핀 광개시제, 이소프로필 티옥산테논, 아릴술포늄 염 및 아릴 인도늄 염 및 기타 등, 및 이들 혼합물 및 조합물을 포함

한다. 특정 예시로는 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤, 벤조페논, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-(4-몰포르리닐)페닐)-1-부타논, 2-메틸-1-(4-메틸티오)페닐-2-(4-몰포르리닐)-1-프로판, 디페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드, 페닐 비스(2,4,6-트리메틸벤조일) 포스핀 옥시드, 벤질-디메틸케탈, 이소프로필티오잔톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드 (BASF LUCIRIN TPO® 로서 입수), 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥시드 (BASF LUCIRIN TPO-L® 로서 입수), 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥시드 (BASF IRGACURE® 819 로서 입수) 및 기타 아실 포스핀, 2-메틸-1-(4-메틸티오)페닐-2-(4-몰포르리닐)-1-프로판 (BASF IRGACURE® 907 로서 입수) 및 1-(4-(2-히드록시에톡시)페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온 (BASF IRGACURE® 2959로서 입수), 2-벤질 2-디메틸아미노 1-(4-몰포르리노페닐) 부타논-1 (BASF IRGACURE® 369 로서 입수), 2-히드록시-1-(4-(4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)-벤질)-페닐)-2-메틸프로판-1-온 (BASF IRGACURE® 127 로서 입수), 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-몰포르리노-4-일페닐)-부타논 (BASF IRGACURE® 379 로서 입수), 티타노센, 이소프로필티오잔톤, 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 기타 등, 및 이들 혼합물을 포함한다.

[0050] 임의선택적으로, 상변화 잉크는 또한 광개시제에 수소 원자를 제공하여 중합 개시 라디칼 종을 형성하는 공-개시제이고, 또한 자유-라디칼 중합을 방해하는 용존 산소를 소모시켜 중합 속도를 증가시키는 아민 상승제를 포함한다. 적합한 아민 상승제 예시로는 (제한되지는 않지만) 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 2-에틸헥실-4-디메틸아미노벤조에이트, 및 기타 등, 및 이들 혼합물을 포함한다.

[0051] 본원에 개시된 잉크 개시제는 임의의 바람직한 또는 효과적인 파장, 하나의 실시태양에서 적어도 약 200 나노미터, 및 하나의 실시태양에서 약 560 나노미터 이하, 및 또 다른 실시태양에서 약 420 나노미터 이하의 조사선을 흡수하지만, 파장은 이들 범위 외에 있을 수 있다.

[0052] 개시제는 잉크 중에 임의의 바람직한 또는 효과적인 함량, 하나의 실시태양에서 잉크의 적어도 약 0.5 중량%, 또 다른 실시태양에서 잉크의 적어도 약 1 중량%, 하나의 실시태양에서 잉크의 약 15 중량% 이하, 또 다른 실시태양에서 잉크의 약 10 중량% 이하로 존재하지만, 함량은 이들 범위 외에 있을 수 있다.

[0053] 실시태양들에서, 본원의 자외선 경화성 상변화 겔화제 잉크는 착색제를 포함한다. 착색제가 잉크 전색제에 용해되거나 분산된다면 염료, 안료, 이들 혼합물, 및 기타 등을 포함한 임의의 바람직한 또는 효과적인 착색제가 적용될 수 있다. 적합한 염료 예시로는, 제한되지는 않지만, Usharect Blue 86 (Direct Blue 86), Ushanti Colour 에서 입수; Intralite Turquoise 8GL (Direct Blue 86), Classic Dyestuffs 에서 입수; Chemictive Brilliant Red 7BH (반응성 Red 4), Chemiequip 에서 입수; Levafix Black EB, Bayer 에서 입수; Reactron Red H8B (반응성 Red 31), Atlas Dye-Chem 에서 입수; D&C Red #28 (Acid Red 92), Warner-Jenkinson 에서 입수; Direct Brilliant Pink B, Global Colors 에서 입수; Acid Tartrazine, Metrochem Industries 에서 입수; Cartasol Yellow 6GF, Clariant 에서 입수; Carta Blue 2GL, Clariant 에서 입수; 용매 염료, 예를들면 주정용 염료 예컨대 Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (BASF); Direct Brilliant Pink B (Global Colors); Aizen Sylon Red C-BH (Hodogaya Chemical); Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku); Spirit Fast Yellow 3G; Aizen Sylon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Pergasol Yellow CGP (BASF); Orasol Black RLP (Ciba); Savinyl Black RLS (Clariant); Morfast Black Conc. A (Rohm 및 Haas); Orasol Blue GN (BASF); Savinyl Blue GLS (Sandoz); Luxol Fast Blue MBSN (Pylam); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Neozapon Black X51 [C.I. Solvent 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); 및 기타 등, 및 이들 혼합물을 포함한다.

[0054] 안료는 또한 적합한 상변화 잉크용 착색제이다. 적합한 안료 예시는 PALIOGEN® Violet 5100 (BASF); PALIOGEN® Violet 5890 (BASF); HELIOGEN® Green L8730 (BASF); LITHOL® Scarlet D3700 (BASF); SUNFAST® Blue 15:4 (Sun Chemical); Hostaperm® Blue B2G-D (Clariant); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm® Violet BL (Clariant); Permanent Rubine L5B 01 (Clariant); LITHOL® Scarlet 4440 (BASF); Bon Red® C (Dominion Color Company); ORACET® Pink RF (BASF); PALIOGEN® Red 3871 K (BASF); SUNFAST® Blue 15:3 및 SUNFAST® 15:4 (Sun Chemical); PALIOGEN® Red 3340 (BASF); SUNFAST® Carbazole Violet 23 (Sun Chemical); LITHOL® Fast Scarlet L4300 (BASF); SUNBRITE® Yellow 17 (Sun Chemical); HELIOGEN® Blue L6900, L7020 (BASF); SUNBRITE® Yellow 74 (Sun Chemical); SPECTRA PAC® C Orange 16 (Sun Chemical); HELIOGEN® Blue K6902, K6910 (BASF); SUNFAST®Magenta 122 (Sun Chemical); HELIOGEN® Blue D6840, D7080 (BASF); Sudan

Blue OS (BASF); NEOPEN® Blue FF4012 (BASF); PV Fast Blue B2G01 (Clariant); IRGALITE® Blue BCA (BASF); PALIOGEN® Blue 6470 (BASF); Sudan Orange G (Aldrich), Sudan Orange 220 (BASF); PALIOGEN® Orange 3040 (BASF); PALIOGEN® Yellow 152, 1560 (BASF); LITHOL® Fast Yellow 0991 K (BASF); PALIOTOL® Yellow 1840 (BASF); NOVOPERM® Yellow FGL 및 NOVOPERM® Yellow P-HG (Clariant); Lumogen® Yellow D0790 (BASF); Suco-Yellow L1250 (BASF); Suco-Yellow D1355 (BASF); Suco Fast Yellow D1 355, D1 351 (BASF); HOSTAPERM® Pink E 02 (Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariant); Permanent Yellow GRL 02 (Clariant); Permanent Rubine L6B 05 (Clariant); FANAL Pink D4830 (BASF); CINQUASIA® Magenta (DU PONT); PALIOGEN® Black L0084 (BASF); 안료 Black K801 (BASF); 및 카본블랙 예컨대 REGAL 330™ (Cabot), Carbon Black 5250, Carbon Black 5750 (Columbia Chemical), Mogul® E (Cabot), 및 기타 등, 및 이들 혼합물을 포함한다.

- [0055] 소정의 실시태양들에서, 본원의 자외선 경화성 상변화 겔화제 잉크는 적어도 하나의 안료를 포함한다. 임의의 적합한 또는 바람직한 안료는, 제한되지는 않지만, 본원에 기술되는 안료를 포함하여 선택된다.
- [0056] 착색제는 상변화 잉크 중에 바람직한 색상 또는 색조를 얻기에 임의의 바람직한 또는 효과적인 함량으로, 실시태양들에서 잉크의 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 잉크의 약 0.2 중량% 내지 약 8 중량%로 존재하지만, 함량은 이들 범위 외에 있을 수 있다.
- [0057] 소정의 실시태양들에서, 본원의 자외선 경화성 상변화 겔화제 잉크는 착색제가 잉크 전색제에 용해되거나 분산될 수 있다면 염료, 안료, 이들 혼합물, 및 기타 등에서 선택되는 백색 착색제를 포함한다.
- [0058] 본원의 실시태양들에서, 백색 착색제는 이산화티탄, 산화아연, 황화아연, 탄산칼슘, 점토, 리토폰 (황산바륨 및 황화아연의 혼합물), 또는 이들 혼합물 또는 조합물에서 선택되는 백색 안료이다. 특정 실시태양에서, 백색 착색제는 이산화티탄 안료이다. 상업 등급의 TiO_2 는 광학 특성 예컨대 착색력 및 언더톤 (undertone)을 개선시키고 분산 안정성을 위하여 추가 가공된다. 안료 특징부는 크기, 실리카 및 또는 알루미늄 도포 정도, 및 선택적인 유기 재료를 포함한다. 적합한 산화티탄 안료의 예시로는 Ti-Pure® R-108, Ti-Pure® R-104, Ti-Pure® R-103, Ti-Pure® R-102, Ti-Pure® R-700, Ti-Pure® R-706, Ti-Pure® R-760, Ti-Pure® R-900, Ti-Pure® R-960, DuPont Titanium Technologies, Wilmington 에서 입수, DE, 2020®, 2063®, 2090®, 2310®, 2450® Kronos Inc., Cranbury, NJ 에서 입수, 및 Millennium Inorganic Chemicals, Hunt Valley, MD 에서 입수되는 Tiona® 595, Tiona® 568, Tiona® RCL-6, Tiona® RCL-9, 및 Tiona® 696에서 선택되는 안료를 포함한다.
- [0059] 실시태양들에서, 본원에서 선택되는 안료는 약 150 내지 약 450 나노미터, 또는 약 200 내지 약 300 나노미터의 부피 평균 입자 크기 (직경)를 가진다. 하나의 실시태양에서, 백색 착색제는 입자 크기가 약 200 내지 약 300 나노미터인 이산화티탄 안료이다.
- [0060] 백색 착색제는 잉크 중에 임의의 바람직한 또는 효과적인 함량으로 존재하고, 실시태양들에서 백색 착색제는 잉크 총 중량 기준으로 약 1 내지 약 60 중량%, 또는 잉크 총 중량 기준으로 약 20 내지 약 40 중량%로 존재한다. 하나의 실시태양에서, 백색 착색제는 잉크 중에 잉크 총 중량 기준으로 약 1 내지 약 60 중량%, 또는 잉크 총 중량 기준으로 약 20 내지 약 40 중량%, 또는 잉크 총 중량 기준으로 약 10 중량% 존재하는 백색 안료이다.
- [0061] 실시태양들에서, 자외선 경화성 상변화 겔화제 잉크는 입자 크기가 약 200 내지 약 300 나노미터인 백색 이산화티탄 안료를 포함하는 백색 착색제; 착색제 분산제; 및 적어도 하나의 경화성 단량체, 적어도 하나의 광개시제, 임의선택적으로 적어도 하나의 안정화제, 및 임의선택적으로 적어도 하나의 왁스를 포함하는 잉크 전색제를 포함한다.
- [0062] 실시태양들에서, 자외선 경화성 상변화 겔화제 잉크는 다수의 상이한 유색 경화성 상변화 잉크를 가지는 잉크 세트 (set)를 포함하고, 잉크 세트의 각각 유색 잉크는 잉크 전색제, 겔화 조제, 안료, 및 분산제로 구성되고, 분산제는 잉크 세트의 각각 유색 잉크에서 동일하고 분산제는 잉크 세트의 각각 유색 잉크에서 동일 함량으로 존재한다. 실시태양들에서, 본 프로세스에서 사용되는 잉크는 미국특허 8,545,002에 개술된 잉크에서 선택된다.
- [0063] 실시태양들에서, 본원 잉크는 적어도 2, 및 바람직하게는 3 또는 4 종의 상이한 색상의 상변화 잉크로 구성되는 기본 (base) 잉크 세트를 포함한다. 유색 잉크는 예를들면 인식 가능한 색상을 보이는 착색제를 포함한 잉크로 인하여 관찰자 나안에 인식되는 색상을 보이는 잉크이다. 바람직하게는, 기본 잉크 세트는 CYMK 색상을 나타내는 4종의 유색 잉크를 포함한다. 그러나, 기본 잉크 세트는 또한 상이한 색상, 예컨대 청색, 녹색, 적색, 자주색, 오렌지, 백색, 및 블랙을 포함할 수 있다. 기본 잉크 세트내 각각의 유색 잉크는 잉크 전색제, 안료, 및 분산제로 구성된다. 각각 잉크는 상이한 잉크 전색제 또는 동일한 잉크 전색제를 이용할 수 있다. 잉크 세트 중

각각 유색 잉크의 분산제는 잉크 세트 중 모든 유색 잉크에 대하여 동일한 분산제이어야 한다. 또한, 잉크 세트 중 각각 유색 잉크에서 분산제 함량은 바람직하게는 유색 잉크에서 동일 함량으로 존재한다.

- [0064] 잉크 세트는 또한 기본 잉크 세트의 유색 잉크와 동일한 분산제를 임의선택적으로 동일한 함량 또는 상이한 함량 (존재한다면)으로 함유하거나 함유하지 않은 무-안료 (무색) 잉크를 포함한다. 무-안료 상변화 잉크는 무-안료 잉크를 잉크 세트 중 하나 이상의 유색 잉크와 혼합하여 더욱 밝은 색조의 맞춤형 색상 잉크를 형성하는데 사용되거나, 또는 잉크 젯 장치 세척에 사용된다.
- [0065] 잉크 세트에서 모든 유색 잉크에 걸쳐 동일한 함량으로 동일한 안료 분산제를 사용하면 잉크가 혼합되어 맞춤형 색상을 형성할 때 분산제들 간의 상호작용 및/또는 의도하지 않은 안료-분산제 상호작용이 없어진다.
- [0066] 복사 경화성 상변화 잉크는 또한, 필요하다면, 첨가제와 관련되어 알려진 기능성의 이점을 취하기 위하여 이러한 첨가제를 함유한다. 이러한 첨가제는, 예를들면, 소포제, 슬립 및 균열제, 안료 분산제, 및 기타 등, 및 이들 혼합물 및 조합물을 포함한다. 필요하다면 잉크는 또한 추가 단량체성 또는 중합성 재료를 포함한다.
- [0067] 임의의 적합한 또는 바람직한 첨가제가 선택될 수 있다. 실시태양들에서, 분산제는 랜덤 및 블록 공중합체, 예를들면 아미노 또는 아미노 아크릴레이트 블록 A 및 아크릴레이트 블록 B를 포함하는 아미노 아크릴레이트 블록 공중합체일 수 있고, 아크릴레이트 부분으로 분산제는 잉크 전색제에서 안정화되고 잘 분산되며 아미노 부분은 안료 표면에 잘 흡착된다. 상업적으로 입수되는 블록 공중합체 분산제 예시로는 BASF Corporation 에서 입수되는 DISPERBYK-2001® (BYK Chemie GmbH) 및 EFKA® 4340 중합성 안료 분산제를 포함한다.
- [0068] 실시태양들에서, 기본 잉크 세트는 유색 잉크들을 포함하고 각각은 동일한 분산제 또는 동일한 분산제 조합을 포함하므로, 잉크 세트 중 각각의 유색 잉크에서 분산제 성분 간 차이는 없다. 잉크 세트의 각각 유색 잉크는 바람직하게는 잉크 세트의 다른 유색 잉크와 비교할 때 동일한 총량의 분산제를 포함한다. 분산제는 잉크에 임의의 적합한 또는 바람직한 함량, 실시태양들에서 안료에 대하여 약 20 내지 약 200 중량%, 예컨대 안료에 대하여 약 20 내지 약 150 중량%, 또는 안료에 대하여 약 20 내지 약 100 중량%로 첨가된다.
- [0069] 안료 및 분산제는 안료 및 분산제의 분산체로서 잉크에 첨가된다. 안료 분산제는 약 5 내지 약 50 %, 예컨대 약 50 내지 약 40 %, 또는 약 10 내지 약 40 %의 고체 비율을 가진다.
- [0070] 본원의 조사선 경화성 상변화 잉크는 또한 임의선택적으로 항산화제를 함유한다. 선택적인 항산화제는 이미지가 산화되는 것을 막고 또한 잉크 제조 공정의 가열 과정에서 잉크 성분이 산화되는 것을 방지한다. 적합한 항산화제 안정화제의 특정 예시로는 (제한되지는 않지만) NAUGARD® 524, NAUGARD® 635, NAUGARD® A, NAUGARD® I-403, 및 NAUGARD® 959, Crompton Corporation, Middlebury, CT 에서 상업적으로 입수; IRGANOX® 1010 및 IRGASTAB® UV 10, 이전에 Ciba Specialty Chemicals에서 상업적으로 입수; GENORAD® 16 및 GENORAD® 40 Rahn AG, Zurich, Switzerland 에서 상업적으로 입수, 및 기타 등, 및 이들 혼합물을 포함한다. 존재한다면, 선택적인 항산화제는 잉크 중 임의의 바람직한 또는 효과적인 함량, 하나의 실시태양에서 잉크 캐리어의 적어도 약 0.01 중량%, 또 다른 실시태양에서 잉크 캐리어의 적어도 약 0.1 중량%, 및 또 다른 실시태양에서 잉크 캐리어의 적어도 약 1 중량%, 및 하나의 실시태양에서 잉크 캐리어의 약 20 중량% 이하, 또 다른 실시태양에서 잉크 캐리어의 약 5 중량% 이하, 및 또 다른 실시태양에서 잉크 캐리어의 약 3 중량% 이하로 존재하지만, 함량은 이들 범위 외에 있을 수 있다.
- [0071] 잉크 경화는 임의의 바람직한 또는 효과적인 파장, 실시태양들에서 약 200 나노미터 내지 약 480 나노미터의 화학 복사선에 잉크 이미지 노출에 의해 진행되지만, 파장은 이들 범위 외에 있을 수 있다. 화학 조사선으로 노출은 임의의 바람직한 또는 효과적인 시간, 실시태양들에서 약 0.2 초 내지 약 30 초, 또는 약 1 초 내지 15 초 진행되지만, 노출 시간은 이들 범위 외에 있을 수 있다. 경화란 잉크 중의 경화성 화합물이 화학 조사선에 노출되어, 분자량이 증가되는 것 예컨대 (제한되지는 않지만) 가교화, 사슬 연장, 또는 기타 등이 진행되는 것이다.
- [0072] 잉크 조성물은 일반적으로 분사 온도 (실시태양들에서 약 50℃ 이상, 약 60℃ 이상, 약 70℃ 이상, 또는 약 120℃ 이하, 또는 약 110℃ 이하, 분사 온도는 이들 범위 외에 있을 수 있다)에서 용융 점도는 실시태양들에서 약 30 센티포아즈 이하, 약 20 센티포아즈 이하, 또는 약 15 센티포아즈 이하, 또는 약 2 센티포아즈 이상, 약 5 센티포아즈 이상, 또는 약 7 센티포아즈 이상이고, 용융 점도는 이들 범위 외에 있을 수 있다.
- [0073] 실시태양들에서, 자외선 경화성 상변화 겔화제 잉크는 약 70 ℃ 내지 약 95 ℃에서 약 2 내지 약 16 센티포아즈의 점도 및 약 30 ℃ 내지 약 75 ℃의 동결점을 가지는 잉크를 포함한다.
- [0074] 복사 경화성 상변화 잉크는 또한, 필요하다면, 첨가제와 관련되어 알려진 기능성의 이점을 취하기 위하여 이러

한 첨가제를 함유한다. 이러한 첨가제는, 예를들면, 소포제, 슬립 및 균염제, 안료 분산제, 및 기타 등, 및 이들 혼합물 및 조합물을 포함한다. 필요하다면 잉크는 또한 추가 단량체성 또는 중합성 재료를 포함한다.

[0075] 실시태양들에서, 프로세스는 겔 잉크 층을 노출시키는 단계를 포함하여 노출된 겔화제 잉크는 반응하여 3-차원 물체를 형성하고 미노출 겔화제 잉크는 반응하지 않아 겔화제 형태로 남는다. 예를들면, 마스크를 이용하여 겔화제 잉크 일부를 차폐할 수 있다. 반응은 임의의 적합한 또는 바람직한 방법으로 유도될 수 있다. 실시태양들에서, 반응 단계는 경화 또는 가교를 일으키도록 조사선에 노출하는 단계를 포함한다. 실시태양들에서, 반응 단계는 조사선 실시태양들에서, 자외선에 노출되는 단계를 포함한다. 잉크 경화는 잉크 이미지를 임의의 바람직한 또는 효과적인 파장, 실시태양들에서 약 200 나노미터 내지 약 480 나노미터에서 화학 조사선에 노출하여 진행되지만, 파장은 이들 범위 외에 있을 수 있다. 화학 조사선에 대한 노출은 임의의 바람직한 또는 효과적인 시간, 실시태양들에서 약 0.2 초 내지 약 30 초, 또는 약 1 초 내지 15 초 진행되지만, 노출 시간은 이들 범위 외에 있을 수 있다. 경화란 화학 조사선에 노출될 때 잉크 중 경화성 화합물의 분자량 증가, 예컨대 (제한되지는 않지만) 가교화, 사슬 연장, 또는 기타 등을 의미한다. 실시태양들에서, 잉크는 자외선 경화성 상변화 잉크이다.

[0076] 실시태양들에서, 적어도 겔 잉크 층 일부 또는 적어도 겔 층 부분을 처리하는 단계는 동적광처리를 이용한 처리 단계를 포함한다. 실시태양들에서, 경화는 동적광처리 또는 디지털 광처리 (DLP)를 이용한 플래시 노출에 의한 다. 의 월드 와이드 웹에 기재된 바와 같이, 또는 디지털 광처리는 광중합체로 가공되는 3D 인쇄 프로세스인 입체리소그래피와 유사한 프로세스이다. 큰 차이는 광원이다. DLP는 더욱 통상적인 광원, 예컨대 아크등을 사용하고, 액정 디스플레이 패널 또는 변형거울장치 (DMD)로는, 단일 패스로 광중합체 수지의 용기 전체 표면에 인가되어, 일반적으로 입체리소그래피보다 더욱 신속하다. 더욱 상세하게는, 참고. 의 월드 와이드 웹에서 위키피디아에 기재된 바와 같이, DLP 기술은 광원에 무관하고 따라서 다양한 광원으로 효과적으로 사용될 수 있다. 역사적으로는, DLP 디스플레이 시스템에서 사용되는 주요 광원은 대체 가능한 고압 제논 아크등 유닛이었고 (석영 아크 튜브, 반사체, 배선, 및 때로 석영/유리 쉴드를 포함), 가장 피코 카테고리 (초-소형) DLP 프로젝터는 강력한 LED 또는 레이저 조사원으로 사용한다.

[0077] 잉크 조성물은 임의의 바람직한 또는 적합한 방법으로 제조된다. 예를들면, 잉크 성분들을 함께 혼합하고, 이어 하나의 실시태양에서 적어도 약 80℃, 및 하나의 실시태양에서 약 120℃ 이하로 가열하지만, 온도는 상기 범위 외에 있을 수 있고, 균질 잉크 조성물이 획득될 때까지 교반한 후, 잉크를 주변 온도 (전형적으로 약 20℃ 내지 약 25℃)로 냉각시킨다. 잉크는 주변 온도에서 고체 또는 겔이다.

[0078] 잉크 조성물 가열

[0079] 실시태양들에서, 상전이온도 이상의 온도로 잉크 조성물을 가열하는 단계는 약 70 내지 약 120 ℃, 또는 약 80 내지 약 100 ℃, 또는 약 85 내지 약 95 ℃로 잉크 조성물을 가열하는 단계를 포함한다.

[0080] 잉크 조성물 적층

[0081] 잉크 조성물을 적층하는 단계는 임의의 적합한 또는 바람직한 적층 방법을 포함한다. 본원 잉크 및 본원 방법은, 이미지 수용 기록 매체에 직접 이미지 방식의 패턴으로 마킹 재료를 인가하기에 적합한 임의의 바람직한 인쇄 시스템 및 마킹 재료에, 예컨대 잉크젯 인쇄, 열적 잉크젯 인쇄, 압전 잉크젯 인쇄, 음향 잉크젯 인쇄, 및 기타 등에 적용될 수 있다.

[0082] 실시태양들에서, 적층 단계는 잉크젯 인쇄, 유체 코팅, 분무 코팅, 또는 이의 조합을 포함한다. 소정의 실시태양들에서, 적층 단계는 유체 코팅, 분무 코팅, 또는 이의 조합을 포함한다. 실시태양들에서, 자외선 경화성 상변화 잉크의 하나 이상의 층을 적층하는 단계는 하나 이상의 층을 잉크 분사하는 단계를 포함한다. 각각의 개별 층은 임의의 적합한 또는 바람직한 두께 또는 인쇄 높이를 가질 수 있다. 실시태양들에서, 자외선 경화성 상변화 잉크의 하나 이상의 층 중 각각은 두께가 약 2 마이크로미터 내지 약 5 밀리미터이다.

[0083] 잉크젯 프린트 헤드는 예컨대 막힘과 같은 문제가 있다. 실시태양들에서, 적층 단계는 분무 기술을 포함하고 이는 더욱 융통성이 제공되어 잉크젯 인쇄에 존재하는 일부 문제를 피할 수 있다. 실시태양들에서, 적층단계는 유체 도포기를 이용하여 수행된다. 다른 실시태양들에서, 적층단계는 분무 도포기를 이용하여 수행된다.

[0084] 실시태양들에서, 다중 층들이 연속하여 적층될 때, 다중 층들의 최종 층이 적층된 후 층들이 경화된다. 또 다른 실시태양에서, 연속 층이 적층되기 전에 각각 층이 경화된다. 따라서, 실시태양들에서, 경화 단계는 자외선 경화성 상변화 잉크의 다음 층이 적층되기 전에 자외선 경화성 상변화 잉크의 하나 이상의 층들의 각각 층을 경화하는 단계를 포함하거나, 또는 경화 단계는 자외선 경화성 상변화 겔화제 잉크의 하나 이상의 층들 중 최종 층

이 적층된 후 경화하는 단계를 포함한다.

- [0085] 기재
- [0086] 실시태양들에서, 본원의 프로세스는 지지체, 작업대 (scaffold), 또는 몰드 적층 단계를 포함하고 자외선 경화성 상변화 겔화제 잉크의 하나 이상의 층을 적층하는 단계는 잉크 분사에 의한 적층을 포함한다. 실시태양들에서, 기재는 3-차원 물체가 인쇄되는 플랫폼이다. 지지 구조체는 3-차원 물체의 현수 영역을 위해 제공되는 구조체이다.
- [0087] 실시태양들에서, 경화성 겔화제 잉크 조성물, 또는 경화성 겔화제 단독이, 지지 구조체 및 최종 3-차원 물체 모두를 위하여 사용된다.
- [0088] 따라서, 본 프로세스는 지지 구조체 및 3-차원 물체 모두를 위하여 사용될 수 있는 단일 재료를 적층한다.
- [0089] 소정의 실시태양들에서, 본원의 프로세스는 지지체 또는 형성체를 위한 상전이온도를 가지는 겔화제 또는 경화성 겔화제 잉크 조성물을 적층하는 단계; 상전이온도 이상으로 경화성 겔화제 또는 경화성 겔화제 잉크를 가열하는 단계; 추가 겔화제 또는 경화성 겔화제 잉크를 형성된 지지체 또는 형성체에 적층하는 단계, 이때 지지체 또는 형성체에 접촉되면, 겔화제 또는 경화성 겔화제 잉크는 동결되어 겔 층을 제공하고; 선택적으로 겔 층을 노출하여 노출 겔화제 또는 노출 겔화제 잉크는 반응하여 3-차원 물체를 형성하고 미노출 겔화제 또는 미노출 겔화제 잉크는 반응하지 않아 겔화제 형태로 남는 단계를 포함하고; 임의선택적으로, 미반응 겔화제 잉크는 3-차원 물체의 현수부를 위한 지지 구조체를 제공한다.
- [0090] 따라서, 실시태양들에서, 미반응 겔화제 잉크는 3-차원 물체의 현수부를 위한 지지 구조체를 제공한다.
- [0091] 지지 구조체 및 3-차원 물체 모두를 형성하기 위하여 단일 경화성 겔화제 잉크 조성물이 사용된다. 따라서, 실시태양들에서, 단일 경화성 겔화제 잉크는 3-차원 물체 및 3-차원 물체가 형성되는 지지체를 형성한다. 다른 실시태양들에서, 단일 겔화제는 지지 구조체 및 3-차원 물체 모두를 형성하는데 사용된다.
- [0092] 추가 실시태양들에서, 지지 구조체는 겔화제로부터 형성되고 3-차원 물체는 경화성 겔화제 잉크로부터 형성된다. 따라서, 실시태양들에서, 본 프로세스는 3-차원 물체의 현수부를 위한 지지 구조체를 형성하기 위하여 경화성 겔화제를 적층하는 단계; 및 3-차원 물체를 형성하기 위하여 경화성 겔화제 잉크를 적층하는 단계를 포함한다. 본 실시태양은 경화성 겔화제 잉크와 동일한 방식으로 적층되는 지지 구조체의 이점을 제공하지만, 경화성 겔화제 잉크 조성물의 모든 성분들이 필요하지 않은 더욱 간단한 조성물을 사용하면서도 기재 및/또는 현수부를 위한 지지 구조체로 기능할 수 있는 제거 가능하고, 재-사용 가능한 겔화제의 이점을 제공한다.
- [0093] 추가 실시태양들에서, 지지 구조체는 경화성 겔화제 잉크로부터 형성되고 3-차원 물체는 겔화제로부터 형성된다.
- [0094] 본원에서 사용되는 바와 같이, 현수 부분이란 3-차원 구조체 일부로 3-차원 물체 주요 부분에서 연장되고 작용되는 중력으로 인하여 경화 전에 변형될 수 있는 부분을 의미한다.
- [0095] 실시태양들에서, 3-차원 물체는 하나 이상의 현수부를 가지고 미처리된 겔화제 잉크는 3-차원 물체의 현수부를 위한 지지체를 제공한다. 이후 미처리된 겔화제 잉크는 용이하게 제거되고 3-차원 물체가 완료된 후 재-사용된다.
- [0096] 동결
- [0097] 실시태양들에서, 기재와 접촉되고 겔 포인트 이하로 냉각되면, 잉크 조성물은 동결되고, 이는 잉크 조성물은 유체에서 중력으로 유동할 수 없는 겔 또는 고체 상태로 전이된다는 것을 의미한다. 실시태양들에서, 자외선 경화성 상변화 겔화제 잉크는 약 70 °C 내지 약 95 °C에서 약 2 내지 약 16 센티포아즈의 점도 및 약 30 °C 내지 약 75 °C의 동결점을 가지는 잉크를 포함한다.
- [0098] **실시예들**
- [0099] 하기 실시예들은 본 발명의 다양한 측면들을 더욱 정의하기 위하여 기술된다. 이들 실시예는 예시적인 것이고 본 발명의 범위를 한정할 의도는 아니다. 또한, 부 및 %는 달리 명기되지 않는 한 중량 기준이다.
- [0100] **실시예 1**
- [0101] 표 1에 제시된 성분들을 가지는 자외선 경화성 겔화제 잉크를 다음과 같이 제조하였다.

표 1

[0102]

성분	중량 %	m/g
PPGEL-19	7.50	15.0
SR833 S	85.30	170.6
Irgacure® 819	2	4
Irgastab® UV 10	0.2	0.4
Subtotal SR833S	14.7	200
Total	100	200

[0103]

PPGEL-19는 미국특허 8,882,256에 개시된 에스테르-말단 폴리아미드 겔화제의 올리고머 또는 x-머 (x-mer) 블렌드이다.

[0104]

SR833 S는 Sartomer Chemical Corp. 에서 입수되는 단량체 (트리시클로데칸 디메탄올 디아크릴레이트)이다.

[0105]

Irgacure® 379는 BASF Corporation에서 입수되는 광개시제, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-몰포린-4-일페닐)-부타논이다.

[0106]

Irgacure® 819는 BASF Corporation에서 입수되는 광개시제, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥시드이다.

[0107]

Esacure® KP 150은 Lamberti 에서 입수되는 올리고머성 알파 히드록시케톤 광개시제, 올리고 [2-히드록시-2-메틸-1-[4-(1-메틸비닐) 페닐] 프로판]이다.

[0108]

Irgastab® UV 10은 이전에 Ciba Specialty Chemicals 에서 상업적으로 입수되는 인-캔 (in-can) 니트록시드-계 안정화제이다.

[0109]

표 1에 나열된 성분들을 조합하고 90 °C로 가열한 후 마스크로 일측이 가려진 몰드에 부었다. 이를 "D" 전구를 이용하는 UV Fusion Light Hammer 6 자외선 등 시스템이 구비된 UV Fusion LC-6B Benchtop Conveyor에서 나오는 UV 광에 최소 1초 동안 노출하여 경화하였다. 또한 용융 잉크를 몰드에 붓고 상이한 마스크를 이용하여 현수부를 제작하였다. UV 노출 후, 물체를 90 °C의 오븐에 넣어 미노출, 마스크 처리된 잉크를 녹여, 미노출 단량체를 남기고 도 4에 도시된 바와 같이 3D 물체를 인출하여 마무리된 구조체를 얻었다.

[0110]

실시태양들에서, 자외선 경화성 (UV) 겔화제 잉크 조성물 이용을 포함하는 3-차원 (3D) 인쇄 방법이 제공된다. 경화성 겔화제 잉크, 실시태양들에서, 적어도 하나의 자외선 경화성 단량체, 겔화제, 및 광개시제를 포함하는 자외선 경화성 겔화제 잉크는 승온에서 액체이고 겔 구조에 의해 조절 가능한 분사 가능하고 (즉, 잉크젯 인쇄로 분사될 수 있고), 실온에서 고체이다. 실시태양들에서, 자외선 경화성 겔화제 잉크는 상전이온도 이상으로 가열되고 예컨대 잉크 분사 또는 분무 코팅에 의해 형성 기재에 층상으로 적층된다. 층은 기재와 접촉되어 고화된다. 이어 층은 UV 레이저를 이용하여 이미지 방식으로 노출되어 3D 구조체를 형성한다. UV 조사에 의해, 노출 영역은 가교되어 형성 구조체를 생성하지만 미노출 영역은 겔 상태로 남는다. 미노출 겔은 UV 처리된 형성 영역을 위한 지지체 격자로 기능한다. 형성 단계가 완성되면, 3D 물체를 상전이온도 이상으로 가열하여 겔 잉크를 녹이고 제거하여 바람직한 3D 구조체를 얻는다. 과잉 겔 잉크는 재사용된다. 실시태양들에서, UV 겔 잉크는 용융되고, 몰드에 투입되고, 마스크를 이용하여 선택적으로 UV에 노출되어 3D 구조체를 형성한다. 본 프로세스는 현수 지지를 위한 지지 구조체가 요구되지 않아 종래 프로세스, 예컨대 종래 입체리소그래피 프로세스에 비하여 유리하다.

[0111]

마스크

[0112]

실시태양들에서, 적층된 경화성 겔화제 잉크의 하나 이상의 부분을 차폐하여 3-차원 물체를 형성하기 위하여 마스크가 이용된다. 실시태양들에서, 마스크는 적층된 경화성 겔화제 잉크의 부분들을 차폐하고 마스크 처리된 부분은 최종 3-차원 물체의 현수부를 위한 지지체를 형성한다.

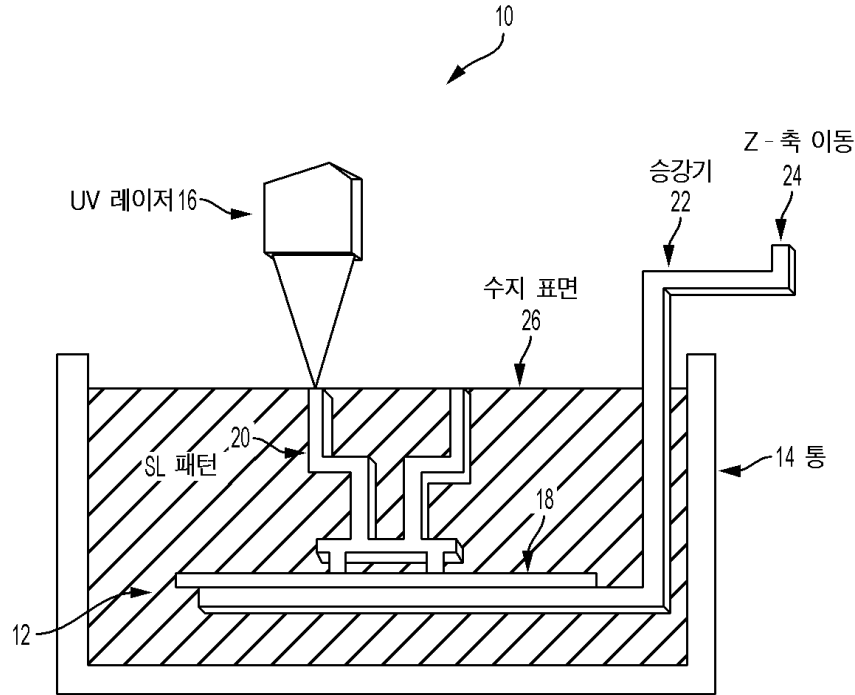
[0113]

임의의 적합한 또는 바람직한 마스크가 선택될 수 있다. 실시태양들에서, 마스크는 미국특허출원번호 14/569,678에 기술된 것들로부터 선택될 수 있다. 실시태양들에서, 마스크는 적어도 하나의 예특실 부분을 가지는 친수성 왁스; 적어도 하나의 히드록실 기를 가지고, 친수성 왁스와 혼화되는 저점도 왁스; 선택적인 안정화제; 및 차단되는 영역에서 광을 흡수하는 착색제로 구성되는 수분산성 상변화 잉크 조성물을 포함한다. 실시태양들에서, 또한 본원의 프로세스는 스크린에 부착하여 마스크를 형성하기 위하여 수분산성 상변화 잉크 조성물

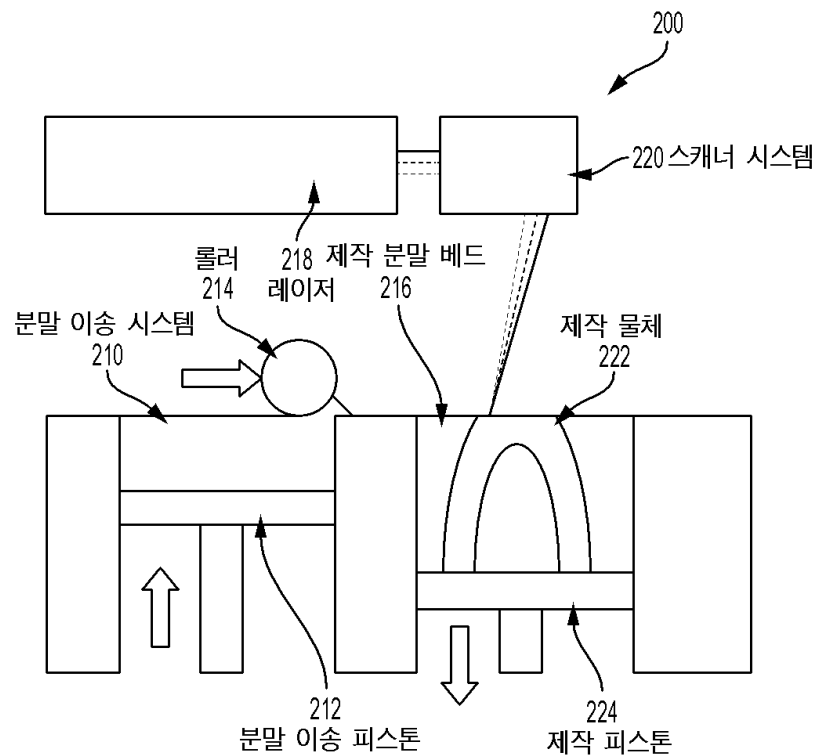
을 감광 에멀전 필름에 배치하는 단계; 이때 수분산성 상변화 잉크 조성물은 적어도 하나의 에톡실 부분을 가지는 친수성 왁스; 적어도 하나의 히드록실 기를 가지고, 친수성 왁스와 혼합되는 저점도 왁스; 선택적인 안정화제; 및 차단되는 영역에서 광을 흡수하는 착색제를 포함하고; 마스크를 조사선에 노출하여 스텐실을 형성하는 단계; 및 마스크를 제거하기 위하여 수세하여, 광-화상화 스텐실을 남기는 단계를 포함한다.

도면

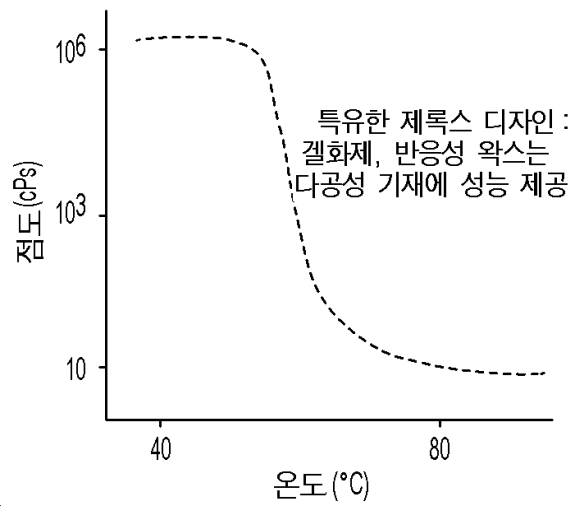
도면1



도면2



도면3



도면4

