



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년07월25일
(11) 등록번호 10-2424084
(24) 등록일자 2022년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/30 (2014.01) B29C 67/00 (2017.01)
C09D 11/101 (2014.01) C09D 11/38 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09D 11/30 (2013.01)
B29C 64/00 (2021.08)
(21) 출원번호 10-2016-0134244
(22) 출원일자 2016년10월17일
심사청구일자 2021년10월13일
(65) 공개번호 10-2017-0051258
(43) 공개일자 2017년05월11일
(30) 우선권주장
14/927,844 2015년10월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100106932 A*
KR1020130125326 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제록스 코포레이션
미국 06851-1056 코네티컷주 노워크 메리트 7 201
피.오. 박스 4505
(72) 발명자
나빈 초프라
캐나다 엘6에이치 5더블유4 온타리오주 오크빌 스프루스데일 드라이브 2071
바르케브 케오시케리안
캐나다 엘4제이 7이8 온타리오주 쏘힐 마운트필드 크레센트 40
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 22 항

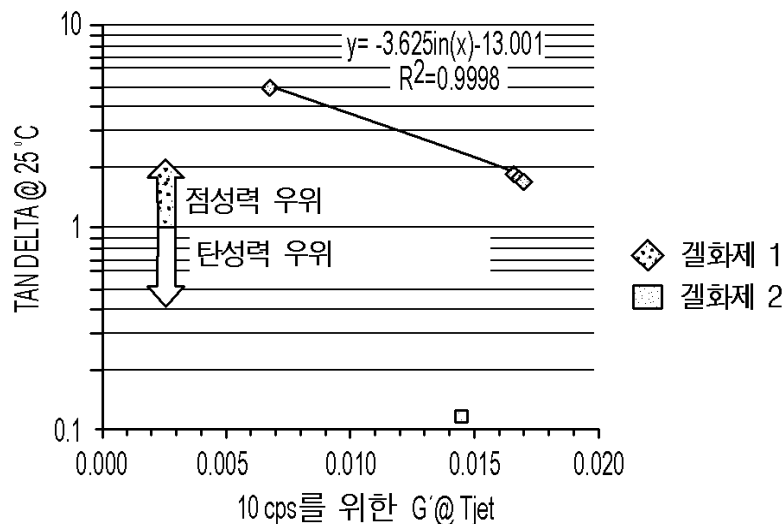
심사관 : 조미선

(54) 발명의 명칭 투명 물체의 디지털 제조용 잉크젯 잉크 조성물

(57) 요약

경화성 잉크는 적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체; 임의의 광개시제; 임의의 착색제; 및 분자량이 약 800 내지 약 2,500 g/mole인 아미드 겔화제를 포함하고; 잉크는 겔화 개시를 가지고 이는 관계식인 겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K)에 따라 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 정의되고; 상수는 1.5 미만이다. 3-차원 물품 인쇄 방법은 경화성 잉크를 제공하는 단계; 경화성 잉크를 하나 이상의 층들로 적층하는 단계; 및 적층된 잉크를 경화하여 3-차원 물체를 형성하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C09D 11/101 (2013.01)

C09D 11/38 (2013.01)

(72) 발명자

캐롤린 모어랙

캐나다 엘5지 4에이7 온타리오주 미시사가 캔터버리 로드 1278

씨. 제프리 알렌

캐나다 엘0알 2에이치5 온타리오주 워터다운 헤스필드 크레센트 8

마르셀 피. 브레톤

캐나다 엘5케이 2에스6 온타리오주 미시사가 린네블바드 53-2080

고든 시슬러

캐나다 엘2알 6피7 온타리오주 세인트 캐서린 파워글렌 28

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체;

임의의 광개시제;

임의의 착색제; 및

800 내지 2,500 g/mole의 분자량을 갖는 아미드 겔화제;를 포함하는 3-차원 인쇄를 위한 경화성 잉크로서,

상기 잉크는 [겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K)]의 관계식에 따른 저분자량 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 정의되는 겔화 개시를 갖고;

상기 상수는 1.5 미만이고;

상기 잉크는 경화되어 투명한 물체를 생성하고; 및

상기 잉크는 무-왁스인 3-차원 인쇄를 위한 경화성 잉크.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

UV 광을 통한 경화 및 1 개월의 기간 동안의 노화 후, 상기 물체는 투명하고 황변이 없는 외관을 갖는 잉크.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 상수는 1.1인 잉크.

청구항 4

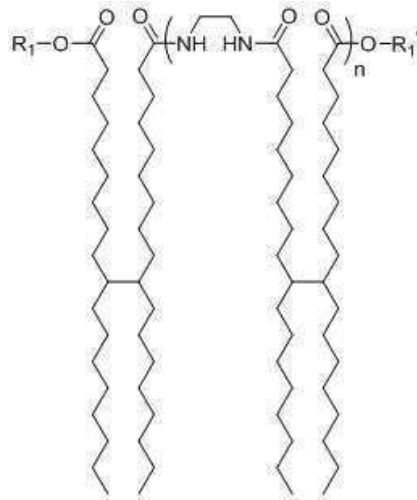
청구항 1에 있어서,

실내 환경에서, 경화 후, 상기 물체는 1년 이상 비-황변인 잉크.

청구항 5

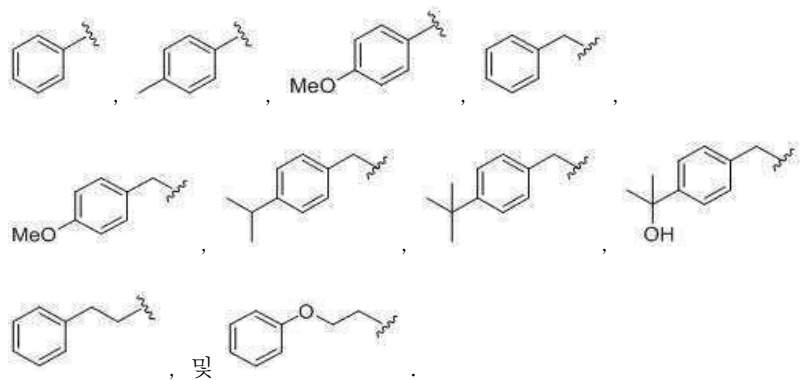
청구항 1에 있어서,

상기 아미드 겔화제는 다음의 식을 갖는 잉크:



상기에서, n은 1 내지 10이고; 및

R₁ 및 R₁'은 각각 서로 독립적으로 다음으로 이루어진 군으로부터 선택된다:



청구항 6

청구항 5에 있어서,

n은 1 내지 2인 잉크.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 아미드 겔화제는 2,000 g/mole 미만의 분자량을 갖는 잉크.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 잉크의 겔화 개시는 75℃ 이하인 잉크.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 잉크의 겔화 개시는 70℃ 미만인 잉크.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 아미드 겔화제의 유리전이 온도는 40℃ 미만인 잉크.

청구항 11

적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체; 임의의 광개시제; 임의의 착색제; 및 800 내지 2,500 g/mole의 분자량을 갖는 저분자량 아미드 겔화제;를 포함하는 경화성 잉크를 제공하는 단계;

상기 경화성 잉크를 하나 이상의 층들로 적층하는 단계; 및

상기 적층된 잉크를 경화하여 3-차원 물체를 형성하는 단계;를 포함하는 3-차원 물품의 인쇄 방법으로서,

상기 잉크는 [겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K)]의 관계식에 따른 저분자량 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 정의되는 겔화 개시를 갖고; 상기 상수는 1.5 미만이고; 및 상기 잉크는 무-왁스이고;

상기 경화된 3-차원 물체는 투명한 것인 3-차원 물품의 인쇄 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 적층하는 단계는 잉크젯 인쇄를 포함하는 방법.

청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 경화는 상기 하나 이상의 층들 중 최종 층이 적층된 후의 경화를 포함하는 방법.

청구항 14

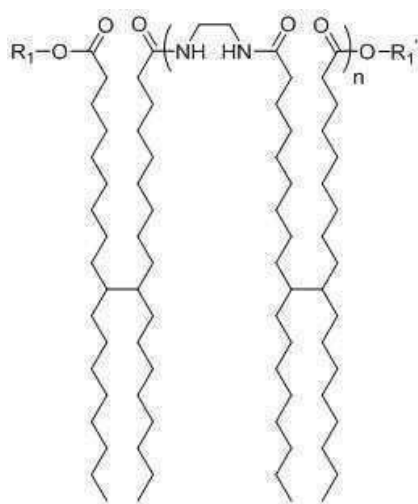
청구항 11에 있어서,

상기 3-차원 물체는 투명한 것인 방법.

청구항 15

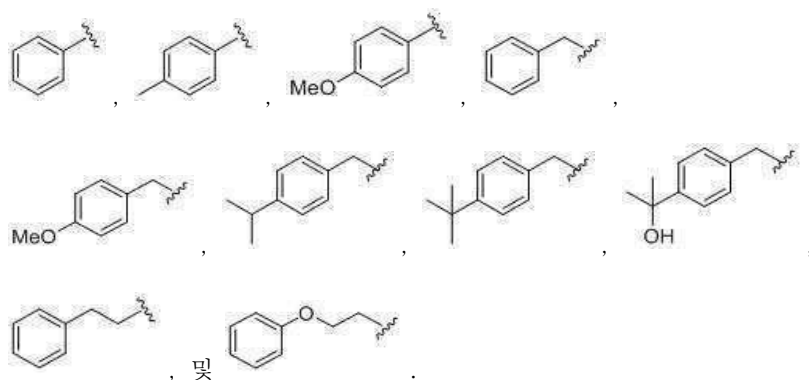
청구항 11에 있어서,

상기 아미드 겔화제는 다음의 식을 갖는 방법:



상기에서, n은 1 내지 10이고; 및

R₁ 및 R₁'은 각각 서로 독립적으로 다음으로 이루어진 군으로부터 선택된다:



청구항 16

적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체;

임의의 광개시제;

임의의 착색제; 및

800 내지 2,500 g/mole의 분자량을 갖는 저분자량 아미드 겔화제;를 포함하는 3-차원 인쇄를 위한 경화성 잉크로서,

상기 잉크는 [겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K)]의 관계식에 따른 저분자량 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 정의되는 겔화 개시를 갖고;

상기 상수는 1.5 미만이고;

상기 저분자량 아미드 겔화제는 3 단계의 겔화 프로파일을 나타내고;

상기 잉크는 경화되어 투명한 물체를 생성하고; 및

상기 잉크는 무-왁스인 3-차원 인쇄를 위한 경화성 잉크.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 아미드 겔화제는 2,000 g/mole 미만의 분자량을 갖는 잉크.

청구항 18

청구항 16에 있어서,

상기 잉크의 겔화 개시는 70℃ 미만인 잉크.

청구항 19

청구항 16에 있어서,

경화성 아미드 겔화제의 유리전이 온도는 40℃ 미만인 잉크.

청구항 20

청구항 11에 있어서,

상기 저분자량 아미드 겔화제는 3 단계의 겔화 프로파일을 나타내는 방법.

청구항 21

청구항 1에 있어서,

상기 잉크는 경화되어 투명한 무색의 물체를 생성하고;

상기 잉크는 상기 잉크 중량 기준으로 0.005 내지 0.1 중량%의 양으로 착색제를 함유하고; 및
상기 잉크는 상기 잉크 중량 기준으로 2 중량% 미만의 광개시제를 함유하는 잉크.

청구항 22

청구항 11에 있어서,

상기 잉크는 경화되어 투명한 무색의 물체를 생성하고;

상기 잉크는 상기 잉크 중량 기준으로 0.005 내지 0.1 중량%의 양으로 착색제를 함유하고; 및

상기 잉크는 상기 잉크 중량 기준으로 2 중량% 미만의 광개시제를 함유하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원에서 투명 물체의 디지털 제조용 잉크젯 잉크 조성물이 개시된다. 또한 적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체; 임의의 광개시제; 임의의 착색제; 및 분자량이 약 800 내지 약 2,500 g/mole인 아미드 겔화제를 포함하는 경화성 잉크가 개시되고; 상기 잉크의 겔화 개시 (onset of gelation)는 겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K) 관계식에 따른 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 정의되고; 상수는 1.5 미만이다.

[0002] 또한 3-차원 물품 인쇄 프로세스가 개시되고 이는 경화성 잉크를 제공하는 단계, 잉크는 적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체; 임의의 광개시제; 임의의 착색제; 및 분자량이 약 800 내지 약 2,500 g/mole인 아미드 겔화제를 포함하는 경화성 잉크가 개시되고; 상기 잉크의 겔화 개시는 겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K) 관계식에 따른 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 정의되고; 상수는 1.5 미만이고; 경화성 잉크를 하나 이상의 층들로 적층하는 단계; 및 적층된 잉크를 경화하여 3-차원 물체를 형성하는 단계를 포함한다.

배경 기술

[0003] 3-차원 (3D) 프린터는 가정 및 전문 분야에서 점차 대중화되고 있다. 3D 프린터를 이용하면, 신속하고 더욱 경제적이고 처리율이 높은 프로토타입 평가가 가능한 등의 많은 이점들이 있다. 현재 3D 프린터는 전문용으로 선택적 적층 조형을 위한 다수의 해결책을 제공한다.

[0004] 전형적인 인쇄 시스템은 잉크젯을 통해 자외선 (UV) 경화성 핫멜트 재료를 비-경화성 왁스 지지체에 인가한다. 적층 후 전형적으로 마이크론 크기의 각각의 층이 경화된다. 제작이 완료되면, 조성물에 따라 지지체 재료를 세척, 용해 또는 블라스트 처리하여, 3D 제작물을 남긴다. UV 경화성 재료는 다양한 물성 (예를들면, 인장강도, 인장 탄성률, 굽힘 강도, 및 기타 등)으로 입수되지만, 색상에서는 제한이 있고, 상이한 색상을 사용하는 것은 상이한 경화 속도 및 최종 경화 정도값으로 인하여 어려운 일이고 이는 다중 색상의 인쇄 물품이 배제되고 있는 이유이다. 현재 많은 재료가 한정된 색상으로 입수되고, 많은 재료는 투명하지 않고 착색제 부재에서도 때로 약간 황색을 띤다.

[0005] 또한, 산업에서 구현되는 적층 가공은 현재까지 다중-젯 조형 (MJM) 프로세스가 적용될 때 종래 경화성 자외선 (UV) 잉크를 이용하여 인쇄 구조 특징부와 가장 관련된다. MJM 프로세스에서, 액체 단량체는 기재에 층별로 분사되고, UV 광으로 경화 단계에서 배치되어 (interspersed) 시간 경과에 따라 3-차원 물체를 형성한다. 현수부 (overhangs)를 가지는 물체는 분사성, 경화성, 및 물체 형성 후 제거 가능성의 지지체 층을 필요로 한다. 이러한 방식은 예를들면, 맑은 (clear), 유리-같은, 투명한, 및/또는 유색의 물체를 인쇄하는데 사용된다. 그러나, 이들 물체는 때로 시간 경과에 따라 황변 (yellowing)되거나 또는 완전히 맑지 못하다. UV 겔 잉크로 물체를 제작하는 초기 시도는 일부 경우들에서 불투명한 샘플 및/또는 황색 또는 시간 경과에 따라 황화되는 물체를 생산하게 되었다.

[0006] 미국특허출원번호 14/630,629는, 요약서에서 칼라 3-차원 (3D) 인쇄 시스템을 개시하고, 이는 (1) 다수의 색상 각각을 위한 고체 형성 (build) 잉크, 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) 착색제; 각각의 고체 형성 잉크의 경화 속도는 경화성 왁스에 대한 비-경화성 왁스의 비율로 조정되어 각각의 고체 형성 잉크의 초기 경화 속도 및 최종 경도가 다수의 색상 각각에 대하여 대략 동일하고, 및 (2) 각각의 형성 잉크에서 사용되는 비-경화성 왁스를 포함하고, 각각의 형성 잉크 적층을 위한 작업대 (scaffold)를

제공하는 지지체 재료를 포함한다.

[0007] 미국특허 8,882,256은, 요약서에서 경화성 고체 잉크를 기술하고 이는 실온에서 고체이고 승온에서 용융되어 용융 잉크가 기재에 적용된다. 특히, 경화성 고체 잉크는 자가-평탄 성능을 잉크에 부여하는 저분자량 아미드 겔화제를 포함한다. 또한 아미드 겔화제 및 아미드 겔화제를 포함하는 잉크 제조 방법이 개시된다.

[0008] 미국특허 8,916,084는, 요약서에서 3-차원 물체 제작 방법을 기재하고 이는 자외선 경화성 상변화 잉크 조성물 제1 함량을 인쇄 영역 표면에 적층하는 단계, 이때 임의의 착색제 및 상변화 잉크 전색제를 포함하고 전색제는 조사선 (radiation) 경화성 단량체 또는 예비중합체; 광개시제; 반응성 왁스; 및 겔화제를 포함하고; 연속하여 추가 함량의 자외선 경화성 상변화 잉크 조성물을 적층하여 3-차원 물체를 만드는 단계; 및 자외선 경화성 상변화 잉크 조성물을 경화하는 단계를 포함한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 현재 가용 잉크 조성물은 의도된 목적으로는 적합하다. 그러나, 맑고 경화 시에 황변되지 않는 개선된 잉크 조성물에 대한 필요성이 존재한다. 또한, 3-차원 투명 물체 인쇄에 적합한 개선된 잉크 조성물에 대한 필요성은 여전히 존재한다. 또한, 시간 경과에 따라 황색이 되지 않는 맑은 3-차원 물체 인쇄에 적합한 개선된 조성물에 대한 필요성이 존재한다.

과제의 해결 수단

[0010] 경화성 잉크가 개시되고 이는 적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체; 임의의 광개시제; 임의의 착색제; 및 분자량이 약 800 내지 약 2,500 g/mole인 아미드 겔화제를 포함하고; 잉크는 겔화 개시를 가지고 이는 관계식인 겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K)에 따라 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 정의되고; 상수는 1.5 미만이다.

[0011] 또한 3-차원 물품 인쇄 프로세스가 개시되고 이는 경화성 잉크를 제공하는 단계, 잉크는 적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체; 임의의 광개시제; 임의의 착색제; 및 분자량이 약 800 내지 약 2,500 g/mole인 아미드 겔화제를 포함하는 경화성 잉크가 개시되고; 상기 잉크의 겔화 개시는 겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K) 관계식에 따른 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 정의되고; 상수는 1.5 미만이고; 경화성 잉크를 하나 이상의 층들로 적층하는 단계; 및 적층된 잉크를 경화하여 3-차원 물체를 형성하는 단계를 포함한다.

[0012] 또한 경화성 잉크가 개시되고, 이는 적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체; 광개시제; 임의의 착색제; 및 분자량이 약 800 내지 약 2,500 g/mole인 아미드 겔화제를 포함하고; 잉크는 겔화 개시를 가지고 이는 관계식인 겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K)에 따라 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 정의되고; 상수는 1.5 미만이고; 상기 저분자량 아미드 겔화제는 3 단계의 겔화 프로파일을 보인다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 에틸렌 디아민 (EDA) 다이머산 몰 화학양론 (x-축) 함수로서 Tg (y-축, °C)를 보이는 그래프이다.

도 2는 선택된 잉크의 복소 점도 (y-축, cps) 대 온도 (x-축, °C)를 보이는 그래프이다.

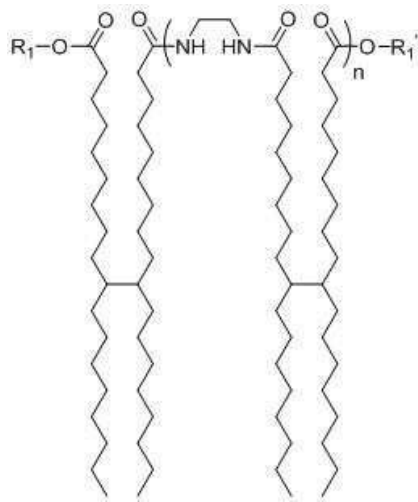
도 3은 선택된 잉크의 Tan Delta (y-축) 대 온도 (x-축, °C)를 보이는 그래프이다.

도 4는 비교 잉크 및 본 실시태양들에 의한 잉크의 25 °C에서의 Tan Delta (y-축) 대 10 cps에 대한 분사 온도에서 G' 를 보이는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본원 실시태양들은, 유사한 광개시제 패키지가 사용된다면 종래 경화성 UV 잉크와 동등하거나 양호하고 경화되어 맑은 물체를 제조하는 조사선 경화성 잉크, 실시태양들에서, 자외선 (UV) 경화성 겔 잉크를 생산하기 위하여 저분자량 아미드 겔화제 (겔화 조제), 실시태양들에서, 다이머산: EDA (에틸렌 디아민), 2: <1.1의 사용을 제공한다. 예상치 못하게, 또한 본 실시태양들의 제제는 개선되고 예측 가능한 상변화 전이 특성, 실시태양들에서, (겔화 개시(K) = Tg (K) * 1.1)을 가지고, 동일 계통의 더욱 높은 분자량 고분자성 아미드 겔화 조제, 예를들면, 다이머산: EDA, 2 : >1.1를 함유한 제제와 비교할 때 황변되지 않는다는 것을 알았다.

- [0015] 특정 실시태양들에서, 본원의 새로운 제조 프로세스는, 겔화제가 잉크에 첨가되는 상-변화 조사선 경화성 잉크를 이용하고 이는 맑은 물체를 형성하면서도 동시에 적합한 겔화 개시 및 비-황변 특성을 가진다. 본 재료는 상-변화가 진행되면 독립된 필름을 형성할 수 있다. 소정의 실시태양들에서, 저분자량의 겔화제가 선택된다.
- [0016] 실시태양들에서, 본원의 경화성 잉크는 적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체; 광개시제; 임의의 착색제; 및 분자량이 약 800 내지 약 2,500 g/mole인 아미드 겔화제를 포함하고, 잉크는 겔화 개시를 가지고 이는 관계식인 겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K)에 따라 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 정의되고, 상수는 1.5 미만이다. 실시태양들에서, 상수는 1.1이다. 실시태양들에서, 잉크는 무-왁스이다.
- [0017] 실시태양들에서, 잉크는 경화되어 투명한 물체를 생성한다. 실시태양들에서, 잉크는 비-황변이다. 즉, 잉크는 경화되어 맑은 물체를 생성하고 투명하게 유지되고 시간 경과에 따라 황변되지 않는다. 실시태양들에서, 잉크는 경화되어 맑은, 유색 물체를 생성하고, 이때 칼러는 제한되지 않는다. 예를들면, 칼러는 맑은 황색, 맑은 청색, 맑은 시안, 맑은 마젠타, 기타 등일 수 있다. 다른 실시태양들에서, 맑은이란 맑은 무색을 의미한다. 실시태양들에서, 본원에서 사용되는 바와 같이, 맑은이란 변색이 없는 심지어 칼러라도 순수한 투명성을 의미한다. 실시태양들에서, 맑은이란 일부가 반투명 또는 투명한 것을 의미한다. 예를들면, 실시태양들에서, 맑은이란 일부가 두꺼울 때 반투명이고 일부가 얇을 때 투명한 것을 의미한다. 실시태양들에서, 본원의 맑은 잉크의 투과도는 80 % 이상이다. 실시태양들에서, 경화된 잉크는 맑은 유색 잉크, 예컨대 맑은 황색에 한정되지 않지만 맑은 황색이다. 다른 실시태양들에서, 경화된 잉크는 맑은 무색 잉크이다. 실시태양들에서, 맑게 경화된 잉크는 황색으로 경화된 잉크보다 시간 경과에 따라 덜 황변된다. 경화된 잉크는 맑은 유색 또는 맑은 무색이다. 실시태양들에서, 본원의 맑은 부분은 두께 약 1 센티미터까지의 부분을 포함한다. 실시태양들에서, 맑은 부분은 두께가 약 0.1 센티미터 내지 약 1 센티미터인 부분을 포함한다. 실시태양들에서, 맑은 부분은 두께가 1 센티미터 이상인 부분을 포함한다. 실시태양들에서, 두꺼운 부분은 두께가 약 1 센티미터 이상 내지 약 100 센티미터, 또는 약 2 센티미터 내지 약 100 센티미터, 또는 약 3 센티미터 내지 약 100 센티미터인 부분을 포함한다.
- [0018] 실시태양들에서, 저분자량 겔화제를 함유하는 본원의 잉크는 표준 또는 더욱 높은 분자량 겔화제를 함유하고, 본질적으로 시간 0에 더욱 황색인 잉크보다 시간 0 (경화 직후)에 덜 황색이다.
- [0019] 실시태양들에서, 경화 및 노화 후, 잉크는 맑고 실질적으로 황색이 없다. 예를들면, UV 광을 통해 경화되고 1개월 노화 후, 본원의 잉크는 맑은 외관을 유지하고 실질적으로 황변이 없다. 실시태양들에서, 실내 환경의 주변 조건에서, 경화 후, 본원의 잉크는 1년 이상 안정적이고 비-황변이다.
- [0020] 실시태양들에서, 본원의 잉크는 무-왁스 잉크를 포함하고; 즉, 잉크는 왁스를 함유하지 않고 또는 실질적으로 왁스가 부재이다. 실시태양들에서, 본원의 경화성 잉크는 적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체; 임의의 광개시제; 임의의 착색제; 및 분자량이 약 800 내지 약 2,500 g/mole인 아미드 겔화제를 포함하고; 잉크는 겔화 개시를 가지고 이는 관계식인 겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K)에 따라 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 정의되고; 상수는 1.5 미만이고; 잉크는 무-왁스이다. 왁스가 존재하면 잉크 겔화 개시 온도에 영향을 준다. 실시태양들에서, 본원의 잉크는 왁스를 함유하지 않고 따라서 잉크 겔화개시 온도는 왁스 존재로 인하여 영향을 받지 않는다.
- [0021] 임의의 적합한 또는 바람직한 저분자량 아미드 겔화제가 본원 실시태양들에서 선택된다. 실시태양들에서, 아미드 겔화제는 식



[0022] 이고,

[0023] 식 중 n 은 1 내지 10; 및

[0024] 식 중 R_1 및 R_1' 각각은, 서로 독립적으로, 다음으로 이루어진 군에서 선택된다

[0025] ,

[0026] ,

[0027] , 및 .

[0028] 소정의 실시태양들에서, n 은 1 내지 2이다.

[0029] 실시태양들에서, 아미드 겔화제의 분자량은 약 2,000 g/mole 미만이다.

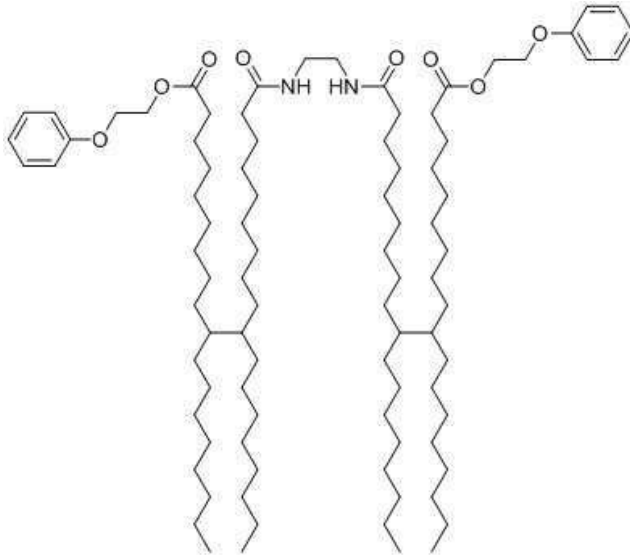
[0030] 실시태양들에서, 최종 잉크의 겔화 개시가 약 75 °C 이하, 및 실시태양들에서 70 °C 미만이 되도록 겔화제 및 잉크 전색제가 선택된다. 따라서, 실시태양들에서, 잉크 겔화 개시는 약 75 °C 이하이다. 특정 실시태양에서, 잉크 겔화 개시는 약 70 °C 미만이다.

[0031] 실시태양들에서, 겔화제 물질의 유리전이 온도는 약 40 °C 미만이다. 실시태양들에서, 겔화제 재료의 유리전이 온도는 약 40 °C 미만이고 겔화제는 다음 특성 관계식을 만족하고 온도는 켈빈 (Kelvin)이고:

[0032] 겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K);

[0033] 식 중 상수는 1.5 미만이고, 실시태양들에서, 1.1과 같다.

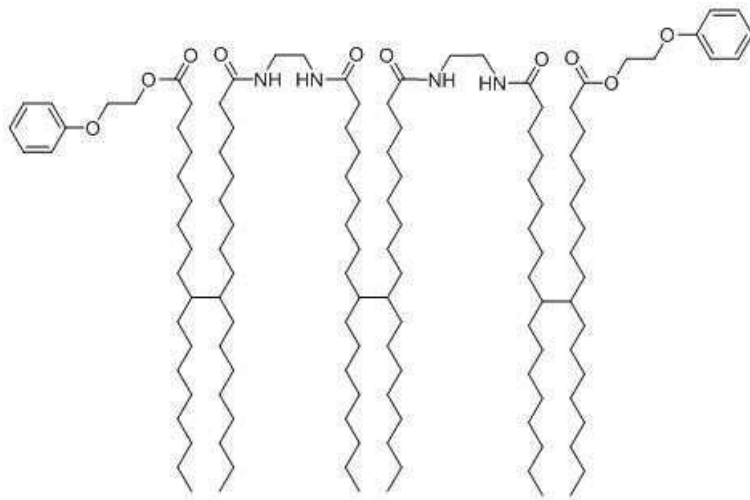
[0034] 하나의 실시태양에서, 아미드 겔화제는 분자량 1398.24, 다음 구조를 가지는식 $C_{90}H_{160}N_2O_8$ 이다



[0035]

[0036]

하나의 실시태양에서, 아미드 겔화제는 분자량 1989.25, 다음 구조를 가지는 식 $C_{128}H_{234}N_4O_{10}$ 이다



화학식 : $C_{128}H_{234}N_4O_{10}$
분자량 : 1989.25

[0037]

[0038]

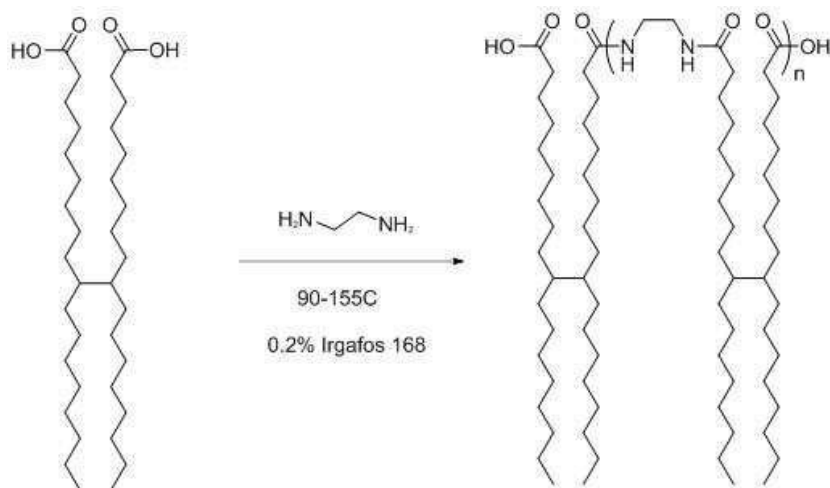
실시태양들에서, 아미드 겔화제의 중량 평균 분자량 (Mw)는 약 800 내지 약 2,500, g/mole 또는 약 900 내지 약 2,400 g/mole, 또는 약 1,000 내지 약 2,300 g/mole이다. 실시태양들에서, 아미드 겔화제의 수 평균 분자량 (Mn)은 약 500 내지 약 2,500, 또는 약 700 내지 약 2,300, 또는 약 900 내지 약 2000이다.

[0039]

저분자량 아미드 겔화제는 미국특허 8, 882,256에 기재된 것들에서 선택될 수 있다.

[0040]

아미드 겔화제는 임의의 적합한 또는 바람직한 프로세스로 제조 가능하다. 실시태양들에서, 아미드 겔화제는 2 단계 공정으로 제조된다. 제1 단계에서, 2 당량의 다이머산, 예컨대 Pripol 1009 (Croda Inc., Edison, NJ 에서 입수), 및 1 당량의 에틸렌디아민 (EDA)을 이용하여, 다음 반응식과 같이 아미드 겔화제 전구체 (유기아미드)를 합성한다



[0041]

[0042]

식 중 n은 0 내지 약 20, 약 0 내지 약 15, 또는 약 0 내지 약 10이다. 소정의 실시태양들에서, n은 약 1 내지 약 10이다.

[0043]

제2 단계에서, 유기아미드는 다양한 말단 캡 알코올로 말단-처리되어 에스테르를 생성한다. 유기아미드 제조 과정에서, 에스테르-말단 폴리아미드 (ETPA) 겔화제의 올리고머 (또한 x-머 (x-mer)라고도 칭함)가 생성된다 (최종 겔화제에서 에스테르를 생성하기 위한 말단-캡핑은 올리고머 분배를 변화시키지 않는다).

[0044]

2-단계 프로세스로부터, 에스테르-말단 폴리아미드 겔화제의 올리고머 또는 x-머 블렌드를 포함하는 겔화제 조성물이 획득된다. 블렌드 올리고머 또는 x-머는 단량체 또는 유니머를 포함하고, 따라서 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 “올리고머” 또는 “x-머”는 단량체 또는 유니머 및 다수의 단량체로 이루어진 분자들 예컨대 다이머, 삼합체, 사합체, 오합체, 기타 등을 포함한다. 올리고머성 아미드 겔화제 조성물은 안정된 분사 및 인쇄된 잉크의 조절된 비침 (showthrough)을 구현하는 최적 겔 온도 및 실온 점도를 제공하는 분별된 범위의 올리고머 또는 x-머를 포함한다.

[0045]

본원의 아미드 겔화제 및 잉크 특성은 표 1에 제시된다.

표 1

[0046]

아미드 겔화제	잉크	EDA: 다이머 산의 몰비	겔화제 Tg, °C	잉크 겔화 개시, °C **	잉크 겔화 개시 (K) / 겔화제 Tg (K)
실시예 겔화제 2	실시예 2	0.75 : 2	37	64.8	1.09
실시예 겔화제 1	비교 실시예 3	1.1 : 2	45	74.5	1.09
실시예 겔화제 3	-	1.3 : 2	54	-	-
실시예 겔화제 4	-	1.5 : 2	62	-	-

[0047]

** 겔화 개시는 7.5 중량 % 겔화제 함유 잉크에 관한 것이다.

[0048]

상이한 몰비의 에틸렌 디아민 및 다이머 산을 반응하여 제조되는 겔화제 유리전이 온도 (Tg)는 도 1에 도시된 바와 같이 몰비에 대하여 거의 선형 의존성을 보였다.

[0049]

유리전이 온도 (K)에 대한 겔화 개시 온도 (K)의 비율은 1.09의 상수 값이었다. 고 Mw 겔화제의 예측된 겔화 개시는 각각 87 및 96 °C이고, 따라서 이들은 물체 형성용 잉크젯 잉크에서 덜 적합하다. 겔화제 합성에 사용되는 다이머산에 대한 EDA 비율은 따라서 겔화제의 목표 유리전이 온도 (Tg) 간접적으로 겔화제를 포함하는 잉크의 겔화 개시를 정의한다.

[0050]

특정 실시태양에서, 본원의 경화성 잉크는 적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체; 임의의 광개시제; 임의의 착색제; 및 분자량이 약 800 내지 약 2,500 g/mole인 저분자량 아미드 겔화제를 포함하고; 잉크의 겔화 개시는 저분자량 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 겔화 개시 (K) = (상수) 겔화제 Tg (K) 관계식으로 정의되고;

- [0051] 상수는 1.5 미만이고; 저분자량 아미드 겔화제는 3 단계의 겔화 프로파일을 보인다. 실시태양들에서, 상수는 약 1.1이다. 소정의 실시태양들에서, 저분자량 아미드 겔화제의 분자량은 약 2,000 g/mole 미만이다. 소정의 실시태양들에서, 잉크의 겔화 개시는 약 70 °C 미만이다. 소정의 실시태양들에서, 경화성 아미드 겔화제의 유리전이 온도는 약 40 °C 미만이다.
- [0052] 실시태양들에서, 잉크는 적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체를 포함한다. 특정 실시태양들에서, 본원에 개시된 잉크는 임의의 적합한 경화성 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체를 포함한다. 적합한 재료의 예시로는 조사선 경화성 단량체 화합물, 예컨대 잉크 캐리어로 사용하기에 적합한 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체 화합물을 포함한다. 상대적으로 비극성인 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 단량체의 특정 예시로는 (제한되지는 않지만) 이소보르닐 아크릴레이트 (Sartomer Co. Inc. 에서 SR506A로서 입수), 4-아크릴오일모르포린 (Aldrich Chemical Co. 에서 입수), 이소보르닐 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 이소데실아크릴레이트, 이소데실메타크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 이소옥틸메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트 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. 또한 상이한 단량체 및 올리고머가 첨가되어 경화된 물체의 가소성 또는 탄성을 조절한다. 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 (Sartomer Co. Inc. 에서 SR 9003로서 입수), 헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 아민 개질 폴리에테르 아크릴레이트 (PO 83 F, LR 8869, 및/또는 LR 8889 (모두 BASF Corporation 에서 입수), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 글리세롤 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트 (SR 494로서 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 80 중량% 이하, 또 다른 실시태양에서 캐리어의 약 70 중량% 이하로 첨가되지만, 희석제 함량은 이들 범위 외에 있을 수 있다.
- [0053] 실시태양들에서 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 액체 경화성 단량체의 일 예시로는 Sigma-Aldrich에서 상업적으로 입수되는 4- 아크릴오일모르포린 (ACMO)이다.
- [0054] 하나의 실시태양에서, 본원에 개시된 일부 화합물은 하나의 실시태양에서 적어도 약 30°C, 또 다른 실시태양에서 적어도 약 10°C, 및 또 다른 실시태양에서 적어도 약 5°C,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 화합물 또한 본원에 포함될 수 있다.
- [0055] 적어도 일부 실시태양들에서 본원에 개시된 화합물은 제1 온도에서 반-고체 겔을 형성한다. 예를들면, 화합물이 상변화 잉크에 포함되면, 이 온도는 잉크가 분사되는 특정 온도 아래이다. 반-고체 겔 상은 동적 평형으로 존재하는 물리적 겔이고 하나 이상의 고체 겔화제 분자 및 액체 용매를 포함한다. 반-고체 겔 상은 비-공유 상호작용 예컨대 수소 결합, 반 데르 발스 상호작용, 방향족 비-결합 상호작용, 이온 또는 배위 결합, 런던 분산력, 또는 기타 등에 의해 함께 결합되는 분자 성분들의 동적 망 조립체이고, 물리력, 예컨대 온도, 기계적 교반, 또는 기타 등, 또는 화학력, 예컨대 pH, 이온 강도, 또는 기타 등에 의해 자극되면, 거시적 수준에서 액체에서 반-고체 상태로 가역적 전이가 진행된다. 겔화제 분자를 함유하는 용액은 용액의 겔 온도 이상 또는 이하로 온도가 변하면 반-고체 겔 상태 및 액체 상태 간에 열적인 가역적 전이를 보인다. 반-고체 겔 상 및 액체 상 간의 전이에 대한 이러한 가역적 사이클은 용액 체제에서 수회 반복된다.
- [0056] 특정 실시태양들에서, 본원에 개시된 잉크 전색제는 임의의 적합한 광개시제를 포함한다. 특정 개시제의 예시로는, 제한되지는 않지만, Irgacure® 127, Irgacure® 379, 및 Irgacure® 819를 포함하고, 이들 모두는 무엇보

다도 Ciba Specialty Chemicals 에서 상업적으로 입수된다. 또한 적합한 개시제 예시는 (제한되지는 않지만) 벤조페논, 벤질 케톤, 단량체성 히드록실 케톤, 중합성 히드록실 케톤, α -알콕시 벤질 케톤, α -아미노 케톤, 아실 포스핀 옥시드, 메탈로센, 벤조인 에테르, 벤질 케탈, α -히드록시알킬페논, Ciba에서 상표 IRGACURE 및 DAROCUR로 판매되는 α -아미노알킬페논, 아실포스핀 광개시제, 및 기타를 포함한다. 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-프로판논, 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 (Ciba IRGACURE 819 로서 입수) 및 기타 아실 포스핀, 2-메틸-1-(4-메틸티오)페닐-2-(4-몰포르리닐)-1-프로판논 (Ciba IRGACURE 907 로서 입수) 및 1-(4-(2-히드록시에톡시)페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온 (Ciba IRGACURE® 2959로서 입수), 2-벤질 2-디메틸아미노 1-(4-몰포르리노페닐) 부타논-1 (Ciba IRGACURE 369 로서 입수), 2-히드록시-1-(4-(4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)-벤질)-페닐)-2-메틸프로판-1-온 (Ciba IRGACURE 127 로서 입수), 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-몰포르린-4-일페닐)-부타논 (Ciba 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)프로판논), 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판논, 벤질-디메틸케탈, 및 기타 등, 및 이들 혼합물을 포함한다.

[0057] 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.

[0058] 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.

[0059] 선택적으로, 광개시제는 상변화 잉크 중에 임의의 바람직한 또는 효과적인 함량, 하나의 실시태양에서 잉크 조성물의 적어도 약 0.5 중량%, 또 다른 실시태양에서 잉크 조성물의 적어도 약 1 중량%, 하나의 실시태양에서 잉크 조성물의 약 15 중량% 이하, 또 다른 실시태양에서 잉크 조성물의 약 10 중량% 이하로 존재하지만, 함량은 이들 범위 외에 있을 수 있다.

[0060] 특정 실시태양들에서, 본원의 잉크는 맑다. 따라서, 실시태양들에서, 잉크는 착색제를 함유하지 않는다. 다른 실시태양들에서, 잉크는 착색제를 함유하여 반투명 (맑은/유색/비침) 제품을 제공한다. 실시태양들에서, 본원의 투명 및/또는 반투명 잉크는 광개시제, 실시태양들에서 포스핀 옥시드 광개시제 함량을 제한하여 획득된다. 실시태양들에서, 잉크는 잉크 총 중량 기준으로 2 중량 % 미만의 광개시제, 실시태양들에서, 2 중량 % 미만의 포스핀 옥시드 광개시제를 함유한다.

[0061] 선택적으로, 본원의 잉크는 착색제를 함유한다. 임의의 착색제는, 존재한다면, 임의의 바람직한 함량, 예를들면 잉크 중량 기준으로 약 0.5 내지 약 75%, 예를들면 잉크 중량 기준으로 약 1 내지 약 50% 또는 약 1 내지 약 25% 존재한다. 소정의 실시태양들에서, 정확히 칼러 인쇄된 부분은 매우 희석된 착색제 로딩으로 획득될 수 있다. 실시태양들에서, 본원에서 정의된 바와 같은 두꺼운 부분이 제조되고, 경화되어, 매우 희석된 착색제 로딩으로 정확히 (nicely) 칼러 인쇄된 부분을 제공한다. 실시태양들에서, 착색제는 잉크 중량 기준으로 약 0.005 내지 약 75%, 예를들면 약 0.01 내지 약 50% 또는 약 0.1 내지 약 25% 존재할 수 있다. 실시태양들에서, 착색제는 잉크 중량 기준으로 약 0.005 내지 0.1 %, 또는 약 0.005 내지 약 25% 미만으로 존재할 수 있다.

[0062] 염료, 안료, 또는 이들 조합을 포함한 임의의 적합한 착색제가 본원의 실시태양들에서 사용될 수 있다. 착색제로서, 예시는 전색제에 분산 또는 용해될 수 있는 임의의 염료 또는 안료를 포함한다.

[0063] 특정 실시태양에서, 본원의 잉크는 맑은 3-차원 물체를 생성하기 위하여 사용된다.

[0064] 본원의 잉크는 또한 임의선택적으로 항산화제를 함유한다. 임의의 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, 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, 임의의 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.

[0065] 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, 표면활성제 및 기타 등, 및 이들 혼합물 및 조합물을 포함한다. 필요하다면 잉크는 또한 추가 단량체성 또는 중합성 재료를 포함한다.

[0066] 실시태양들에서, 본원의 경화성 잉크는 조사선 경화성이다. 용어 "조사선 경화성"은 개시제 존재 또는 부재에서 광원 및 열원을 포함한 복사선원에 노출될 때 모든 형태의 경화를 포함할 의도이다. 조사선 경화 경로는, 제한되지는 않지만, 예컨대 광개시제 및/또는 증감제 존재에서 자외선 (UV), 예를들면 약 200 내지 약 400 나노미터 파장 또는 드물게는 가시광선을 이용한 경화, 예컨대 광개시제 부재에서 e-빔 조사선을 이용한 경화, 고온 열적 개시제 (및 이들은 일반적으로 분사 온도에서 대개 비활성이다) 존재 또는 부재에서 열적 경화를 이용한 경화, 및 적합한 이들 조합을 포함한다. 특정 실시태양들에서, 본원의 경화는 열적 경화 또는 자외선 경화를 포함한다.

[0067] 실시태양들에서, 잉크 경화는 임의의 바람직한 또는 유효 파장, 하나의 실시태양에서 적어도 약 200 나노미터, 및 하나의 실시태양에서 약 480 나노미터 이하의 화학 조사선에 잉크 화상을 노출시켜 구현되고 파장은 이들 범위 외에 있을 수 있다. 화학 조사선에 대한 노출은 임의의 바람직한 또는 유효 시간 구간, 하나의 실시태양에서 적어도 약 0.2 초, 또 다른 실시태양에서 적어도 약 1 초, 및 또 다른 실시태양에서 적어도 약 5 초, 및 하나의 실시태양에서 약 30 초 이하, 및 또 다른 실시태양에서 약 15 초 이하이지만, 노출 시간 구간은 이들 범위 외에 있을 수 있다. 경화란 화학 조사선에 노출될 때 잉크에서, 예컨대 (제한되지는 않지만) 가교, 사슬 연장, 또는 기타 등의 경화성 화합물의 분자량 증가를 의미한다.

[0068] 잉크 조성물은 일반적으로 분사 온도 (하나의 실시태양에서 약 50°C 이상, 또 다른 실시태양에서 약 60°C 이상, 및 또 다른 실시태양에서 약 70°C 이상, 및 하나의 실시태양에서 약 120°C 이하, 및 또 다른 실시태양에서 약 110°C 이하, 그러나 분사 온도는 이들 범위 외에 있을 수 있다)에서 용융 점도는 하나의 실시태양에서 약 30 센티포아즈 이하, 또 다른 실시태양에서 약 20 센티포아즈 이하, 및 또 다른 실시태양에서 약 15 센티포아즈 이하, 및 하나의 실시태양에서 약 2 센티포아즈 이상, 또 다른 실시태양에서 약 5 센티포아즈 이상, 및 또 다른 실시태양에서 약 7 센티포아즈 이상이지만, 용융 점도는 이들 범위 외에 있을 수 있다.

[0069] 하나의 특정 실시태양에서, 잉크는 저온, 특히 약 110°C 이하, 하나의 실시태양에서 약 40°C 내지 약 110°C, 또 다른 실시태양에서 약 50°C 내지 약 110°C, 및 또 다른 실시태양에서 약 60°C 내지 약 90°C에서 분사되지만, 분사 온도는 이들 범위 외에 있을 수 있다. 이러한 낮은 분사 온도에서, 종래에는 분사된 잉크 및 잉크가 분사되는 기재 간 온도 차등이 잉크에서 신속한 상변화 (즉, 액체에서 고체로)를 일으키기에 유효하지 않다. 따라서 겔화제가 사용되어 기재에 분사되는 잉크의 신속한 점도 증가를 유도한다. 특히, 분사된 잉크 액적은 수용 기재 예컨대 최종 기록 기재, 예컨대 종이 또는 투명 재료, 또는 중간 전달 부재, 예컨대 주입 드럼 또는 벨트에 고정되고, 이것은 잉크의 분사 온도보다 낮은 온도로 유지되어 상변화 전이가 일어나 잉크는 액체 상태에서 겔 상태 (또는 반-고체 상태)로 상당한 점도 변화를 일으킨다.

[0070] 일부 실시태양들에서, 잉크가 겔 상태를 형성하는 온도는 잉크 분사 온도 아래 임의의 온도, 하나의 실시태양에서 잉크 분사 온도 아래 약 5°C 이상 임의의 온도이다. 하나의 실시태양에서, 겔 상태는 적어도 약 25°C, 또 다른 실시태양에서 적어도 약 30°C, 하나의 실시태양에서 약 100°C 이하, 또 다른 실시태양에서 약 70°C 이하, 및 또 다른 실시태양에서 약 50°C 이하에서 형성되지만, 온도는 이들 범위 외에 있을 수 있다. 잉크가 액체 상태인 분사 온도에서 잉크가 겔 상태인 겔 온도로 냉각될 때 신속하고 상당한 잉크 점도 증가가 발생된다. 하나의 특정 실시태양에서 점도 증가는 적어도 $10^{2.5}$ -배이다.

[0071] 실시태양들에서, 3-차원 물품 인쇄 프로세스는 경화성 잉크를 제공하는 단계, 잉크는 적어도 하나의 단량체, 올리고머, 또는 예비중합체; 임의의 광개시제; 임의의 착색제; 및 분자량이 약 800 내지 약 2,500 g/mole인 아미드 겔화제를 포함하고; 잉크는 겔화 개시를 가지되 이는 저분자량 아미드 겔화제의 유리전이에 의해 다음 관계

식

- [0072] 젤화 개시 (K) = (상수) 젤화제 Tg (K)으로 정의되고; 상수는 1.5 미만이고; 경화성 잉크를 하나 이상의 층들로 적층하는 단계; 및 적층된 잉크를 경화하여 3-차원 물체를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0073] 소정의 실시태양들에서, 본원의 경화 단계는 하나 이상의 층들 중 마지막이 적층된 후에 경화하는 단계를 포함한다.
- [0074] 실시태양들에서, 본원의 프로세스는 연속 경화성 잉크 층들을 적층하여 선택된 높이 및 형상을 가지는 물체를 형성하는 단계를 포함한다. 연속 경화성 잉크 층들은 형성 플랫폼 또는 이전 고화 재료 층에 적층되어 층상 방식으로 3-차원 물체를 형성한다. 본원의 실시태양들에서, 마이크로-크기 내지 마크로 크기의 거의 임의의 디자인의 물체가 생성되고, 단순한 물체 내지 복잡한 기하 구조의 물체를 포함한다. 또한 본원의 잉크젯 재료 및 방법은 유리하게도 비-접촉, 적층 가공 (절삭 가공 예컨대 컴퓨터 수치 제어 가공과는 반대)을 제공하여 계량된 본 잉크 재료를 시간 및 공간적으로 정확한 위치에 전달하는 본질적 능력을 제공한다.
- [0075] 본원의 방법은, 3-차원 물체 제작에 적합한 시스템을 포함한 임의의 바람직한 인쇄 시스템, 예컨대 고체 물체 프린터, 열적 잉크젯 프린터 (실온에서는 잉크 액체 및 상변화 잉크로 모두), 압전식 잉크젯 프린터 (실온에서는 잉크 액체 및 상변화 잉크로 모두), 음향 잉크젯 프린터 (실온에서는 잉크 액체 및 상변화 잉크로 모두), 열적 전달 프린터, 그라비어 프린터, 정전사진식 인쇄 방법 (건식 표기 재료를 이용하는 것들 및 액체 표기 재료를 이용하는 것들 모두), 및 기타 등으로 이용된다. 대안 실시태양들에서, 잉크 재료는 바람직한 3-차원 물체를 제조하기 위하여 예컨대 몰드를 이용하여 또는 잉크 재료를 수동 적층하여 3-차원 물체 수동 제작에도 사용될 수 있다.
- [0076] 특정 실시태양에서, 본원의 프로세스는 잉크젯 인쇄를 이용하는 잉크 적층 단계를 포함한다.
- [0077] 본 발명은 극히 소형 물체에서 극단의 대형 물체에 이르는 물체 제작을 포괄한다. 예를들면, 약 1 마이크로미터 내지 약 10,000 마이크로미터의 높이 또는 최장 치수의 물체가 제조되지만, 높이는 이들 범위에 한정되지 않는다. 적합한 회수의 패스 또는 잉크 분사가 선택되어 바람직한 총 인쇄 높이 및 바람직한 형상까지 물체가 형성될 수 있다.
- [0078] 3-차원 인쇄에서, 프린트헤드 또는 목표 스테이지는 3차원, x, y, 및 z에서 이동 가능하여, 임의의 바람직한 크기의 물체가 형성될 수 있다. 생성되는 물체의 높이 또는 전체 크기에 대한 제한은 없다; 그러나, 대단히 대형의 물체는 적층 프로세스에서 중간 경화가 필요하다. 화상 형성에 있어서, 예를들면 용기 화상을 포함하기 위하여 화상 부분에 대한 프린트헤드의 다중 패스에 의해, 연속 잉크 층들 적층에 의해 물체, 또는 물체 일부는 바람직한 인쇄 높이 및 기하 구조를 가진다.
- [0079] 잉크젯 헤드는 단일 칼러 또는 완전 칼러 인쇄를 지원한다. 완전 칼러 인쇄에서, 잉크젯 헤드는 전형적으로 상이한 색상 인쇄용 상이한 채널들을 포함한다. 잉크젯 헤드는 4개의 상이한 채널들 세트, 예를들면 각각의 시안, 마젠타, 황색 및 블랙용 채널을 포함한다. 이러한 실시태양들에서, 프린트헤드는 잉크젯 헤드가 인쇄 영역 표면으로부터 최소 거리로 설정되면 완전 칼러 정규 높이 프린트를 인쇄할 수 있고, 또는 잉크젯 헤드가 인쇄 영역 표면으로부터 최소 거리 이상의 거리에 있을 때 임의의 칼러의 용기 높이를 프린트를 인쇄할 수 있다.
- [0080] 예를들면, 3차원 물체는 바람직한 물체 높이 및 기하 구조를 달성하기 위하여 영역 상에 잉크젯 프린트헤드의 적합한 다중 패스로 형성될 수 있다. 또한 단일 패스 과정에서 잉크젯 헤드의 다중 상이한 잉크젯으로부터 화상의 동일 지점을 향한 잉크 분사로 용기 높이가 물체가 형성된다. 상기된 바와 같이, 실시태양들에서, 각각의 잉크 층이 높이 약 4 μm 내지 약 15 μm 로 화상 높이에 추가된다. 총 인쇄 높이를 알면 바람직한 적합한 회수의 패스 또는 분사가 쉽게 결정된다.
- [0081] 제어기는 잉크젯 프린트헤드를 조절하여 적합한 잉크 함량 및/또는 층들을 화상 지점에 적층하여 바람직한 인쇄 높이 및 전체 기하 구조를 가지는 화상을 획득할 수 있다.
- [0082] 본원에서 제조되는 3-차원 물체는 기재 상에 독립된 부분 또는 물체, 신속한 프로토타입 기구, 용기 구조체, 예를들면, 지형도, 또는 기타 바람직한 물체일 수 있다. 임의의 적합한 기재, 기록 시트, 또는 제거 가능한 지지체, 스테이지, 플랫폼, 및 기타 등이, 3-차원 물체를 적층하기 위하여 사용될 수 있고, 예를들면 보통 용지 예컨대 XEROX® 4024 용지, XEROX® 화상 시리즈 용지, Courtland 4024 DP 용지, 패션 노트용지, 결합 용지, 실리카 도포 용지 예컨대 Sharp Company 실리카 도포지, JuJo 용지, HAMMERMILL LASERPRINT® 용지, 및 기타 등, 광택 코팅지 예컨대 XEROX® 디지털 칼러 광택, Sappi Warren 용지 LUSTROGLOSS®, 및 기타 등, 투명 재료, 섬

유, 식물 제품, 플라스틱, 고분자 필름, 무기 기재 예컨대 금속 및 목재, 및, 독립적 물체를 위한 제거 가능한 지지체의 경우 용융 또는 용해성 기재, 예컨대 왁스 또는 염, 및 기타 등을 포함한다.

[0083] 실시예

[0084] 다음 실시예들은 본 발명의 다양한 형태들을 더욱 정의하기 위하여 제출된다. 이들 실시예는 단지 예시를 위한 것이고 본 발명의 범위를 제한할 의도는 아니다. 또한, 부 및 %는 달리 표기가 없는 한 중량 기준이다.

[0085] 본 발명의 실현 가능성을 보이기 위하여 다수의 조사선 경화성 비-겔 잉크 및 상대적으로 높고 또는 낮은 Mw 겔 화 조제들을 함유한 조사선 경화성 겔 잉크를 제조하였다 (경화성 왁스는 사용하지 않음). 8 종의 특정 실시예 들을 하기 표 2 및 표 3에 제시한다:

표 2

[0086]

성분	화학물질	비교 실시 예 1	실시예 2	비교 실시 예 3	비교 실시 예 4
단량체	Sartomer SR-9003	93	85.5	85.5	82.8
	Sartomer SR399LV	5	5	5	5
겔화제	실시예 겔화제 1	-	-	7.5	7.5
	실시예 겔화제 2	-	7.5	-	-
광개시제	IRGACURE® 819	1	1	1	1
	IRGACURE® TPO-L	-	-	-	-
	IRGACURE® 184	-	-	-	-
	ESACURE® KIP 150	-	-	-	3.5
라디칼 포획제	BASF UV-10	-	-	-	0.2
안정제	Sartomer CN3216	1	1	1	-
총		100	100	100	100

표 3

[0087]

성분	화학물질	비교 실시 예 5	실시예 6	비교 실시 예 7	비교 실시 예 8
단량체	Sartomer SR-9003	83.3	84	82.8	86.8
	Sartomer SR399LV	5	5	5	5
겔화제	실시예 겔화제 1	7.5	-	7.5	7.5
	실시예 겔화제 2	-	7.5	-	-
광개시제	IRGACURE® 819	-	-	1	0.5
	IRGACURE® TPO-L	1	1.5	-	-
	IRGACURE® 184	-	2	-	-
	ESACURE® KIP 150	3	-	3.5	-
라디칼 포획제	BASF UV-10	0.2	-	0.2	0.2
안정제	Sartomer CN3216	-	-	-	-
총		100	100	100	100

[0088] 본 발명의 이점을 분명히 제시하기 위하여 완전히 경화되어 두께 약 3 밀리미터의 고체 “개 뼈다귀” 형상의 물체를 형성하도록 본 실시태양들의 잉크를 Phoseon UV LED 램프 (8W, 395 nm 중앙-피크 복사조도)에 노출하였다.

[0089] 상이한 겔화제를 가지는 잉크를 겔화제가 없는 대조와 비교하면 더욱 낮은 분자량 실시예 겔화제 2를 가지는 실시예 2 잉크는, 겔화제가 없는 비교 실시예 1 잉크와 동일한 낮은 황변 및 투명성을 보였다.

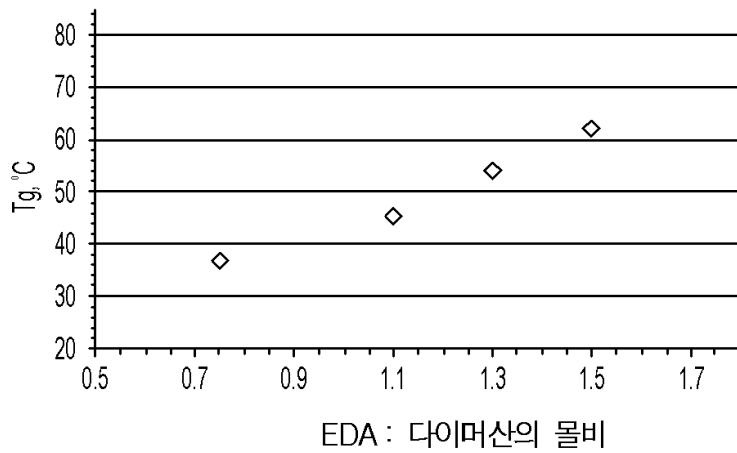
[0090] 더욱 낮은 분자량 실시예 겔화제 2를 포함하는 실시예 6 잉크는, 더욱 높은 분자량 실시예 겔화제 1로 제조되는 비교 실시예 4 및 5 잉크와 비교할 때 훨씬-개선된 투명성이 달성된다.

[0091] 잉크 리올로지 데이터 및 UV 겔 잉크 샘플의 육안 관찰.

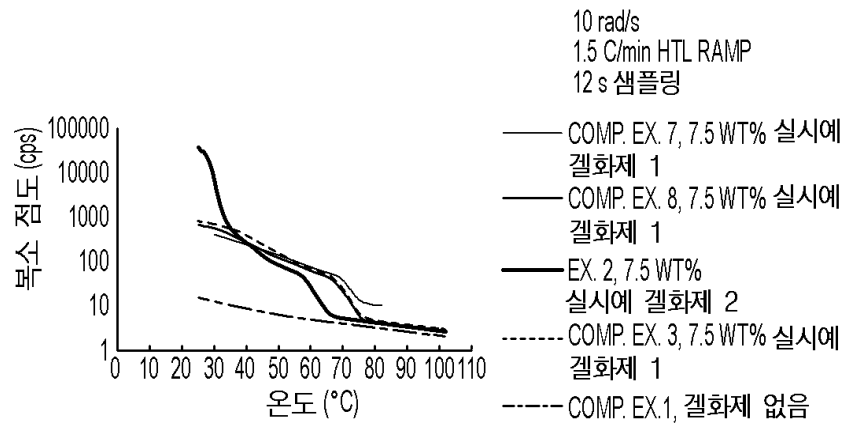
- [0092] 또한 다음 측정 프로토콜에 따라 본 발명의 UV 겔 잉크에 대한 리올로지 특성을 Ares G2 유동계 (TA Instruments)에서 얻었다:
- [0093] 측정 프로토콜:
- [0094] 온도 전개는 102 내지 25 °C
- [0095] 50 mm 콘 및 플레이트, 0.0486 mm, 2° 라디안
- [0096] 1.5 °C/min
- [0097] 12 s 샘플링 시간
- [0098] 반복적 변형 속도 적용
- [0099] 일부 잉크 제제에 대하여 SR-9003-기반 제제에서 다양한 Mw의 디아미드 겔화제들을 함유하는 다음 전형적인 제제의 리올로지 특성을 얻었다. 육안으로는, 표준 고Mw 겔화제는 불투명한 겔 잉크를 형성하였고, 저 Mw는 더욱 맑은 겔 잉크를 형성하였고, 관찰은 실온에서 이루어졌다.
- [0100] 도 2에 도시된 비교에서의 잉크들은 비교 실시예 1, 3, 7, 및 8 및 실시예 2에 관한 것이다.
- [0101] 저분자량 겔화제는 더욱 낮은 겔 개시 온도를 가지고 LMw 실시예 겔화제 2에 대하여 도 2에 도시된 바와 같이 증가된 겔 강도 (50x 배)는 또한 3-단계 겔화 프로파일을 보인다. 이러한 특성은 물체 형성에 있어서 상당한 이점을 제공한다고 판단된다 (작업 진행).
- [0102] 도 3은 또한 LMW 실시예 겔화제 2의 이점을 나타내고 온도가 대략 30 °C 이하로 접근할 때 형성되는 훨씬 강성의 예비-경화된 겔 네트워크를 보인다.
- [0103] 온도에 따른 구조 변화 예측성.
- [0104] 도 4는 10 mPa.s 로의 정규화 점도에서 “분사성” 제제 (상대적으로 높은 Mw를 가지는 실시예 겔화제 1을 함유)의 탄성 특성은 25 °C에서 교차 탄성률 (cross-over modulus)을 예측할 수 있다는 것을 보인다 (대수 관계). 잉크의 용융/용해 상에서 (상대적으로 더욱 낮은 Mw를 가지는) 실시예 겔화제 2를 함유하는 잉크 제제의 G' 는 실시예 겔화제 1에 기반한 제제의 G' 보다 더욱 낮고 훨씬 더욱 낮은 tan delta를 가진다 (훨씬 강성의 겔). 이는 본 실시태양들에 의한 LMw 겔화제 유사체 (실시예 겔화제 2)는 SR-9003/SR-399LV 시스템 및 기타 단량체/올리고머 시스템에서 더욱 우수한 겔화제라는 것을 나타낸다.
- [0105] 따라서, 투명 물체의 디지털 제조를 위한 개선된 잉크젯 잉크 조성물을 성공적으로 제조하고 제한되지는 않지만 다음의 이점들이 입증되었다:
- [0106] 맑고 투명한 개선된 물체를 다음의 선택으로 UV 겔 잉크로 형성할 수 있다:
- [0107] 겔화 조제를 위한 적합한 화학;
- [0108] 우수한 겔화 특성을 가지고 잉크 디자인 폭을 제공하고 인쇄 성능이 개선되는 저분자량 겔화 조제 ($M_n < 2000$ g/mole)의 이용 (활성 진행 중);
- [0109] 본 발명의 제제는 목표 겔화 개시를 가지고 이는 다음 관계식에 따라 겔화 조제의 유리전이에 의해 정의된다:
- [0110] 겔화 개시 (K) = (상수) X Tg (K),
- [0111] 식 중 상수는 1.5 미만 또는 1.1이다.

도면

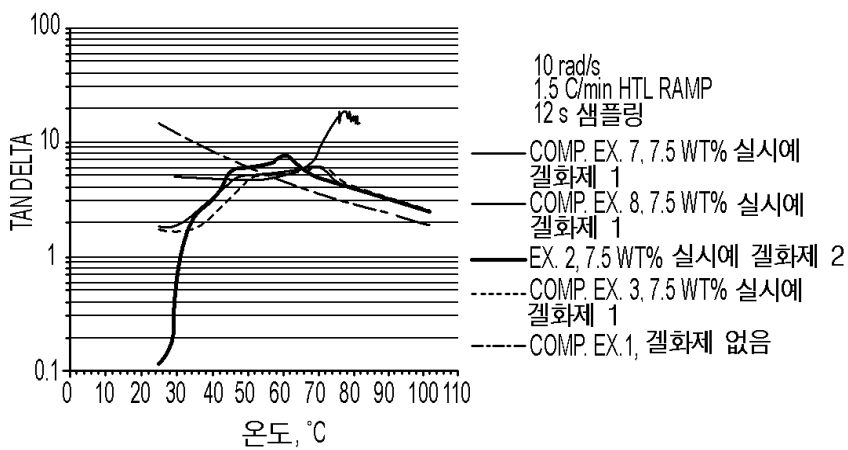
도면1



도면2



도면3



도면4

