

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6659844号
(P6659844)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月10日(2020.2.10)

(51) Int. Cl.		F I
B 2 9 C	67/00	(2017.01)
C 0 9 D	11/00	(2014.01)
C 0 9 D	11/30	(2014.01)
B 3 3 Y	10/00	(2015.01)
B 2 9 C	64/165	(2017.01)

B 2 9 C	67/00
C 0 9 D	11/00
C 0 9 D	11/30
B 3 3 Y	10/00
B 2 9 C	64/165

請求項の数 14 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-531113 (P2018-531113)
(86) (22) 出願日	平成28年1月27日(2016.1.27)
(65) 公表番号	特表2019-500458 (P2019-500458A)
(43) 公表日	平成31年1月10日(2019.1.10)
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/015056
(87) 国際公開番号	W02017/131652
(87) 国際公開日	平成29年8月3日(2017.8.3)
審査請求日	平成30年6月14日(2018.6.14)

(73) 特許権者	511076424
	ヒューレット・パカード デベロップメント カンパニー エル.ピー.
	Hewlett-Packard Development Company, L.P.
	アメリカ合衆国 テキサス州 77389
	スプリング エナジー ドライブ 10300
(74) 代理人	100087642
	弁理士 古谷 聡
(74) 代理人	100082946
	弁理士 大西 昭広
(74) 代理人	100121061
	弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 凝結インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3次元印刷用凝結インクであって:

共役ポリマー;

凝結インクに可視色を付与する着色剤;および

250 またはそれを超える沸点を有する高沸点共溶媒を含むインクビヒクルを含み、高沸点共溶媒が凝結インクに対して1重量%から4重量%の量で存在する、凝結インク。

【請求項 2】

共役ポリマーが水分散性共役ポリマーである、請求項1の凝結インク。

【請求項 3】

共役ポリマーが凝結インク中に0.02重量%から10重量%の濃度で存在するポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリ(スチレンスルホネート)である、請求項1または2に記載の凝結インク。

【請求項 4】

共役ポリマーが800nmから1400nmのピーク吸収波長を有する、請求項1から3のいずれか一項記載の凝結インク。

【請求項 5】

凝結インクがポリマー粒子上に噴射された場合に可視色を付与し、ポリマー粒子に対して0.0003重量%から5重量%の濃度のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリ(スチレンスルホネート)をもたらす、請求項3の凝結インク。

10

20

【請求項 6】

着色剤が凝結インク中で0.5重量%から10重量%の濃度を有する顔料である、請求項 1 から 5 のいずれか一項記載の凝結インク。

【請求項 7】

共役ポリマーが凝結インクの可視色を変化させない、請求項 1 から 6 のいずれか一項記載の凝結インク。

【請求項 8】

材料セットであって:

インクビヒクルおよび800nmから1400nmのピーク吸収波長を有する共役ポリマーを含む凝結インク、および

凝結インクに接触されピーク吸収波長を放出する近赤外エネルギーによって照射された場合に凝結するよう配合処方された粒状ポリマーを含む、

該粒状ポリマーが70 から350 の融点または軟化点を有する、3次元印刷用材料セット。

【請求項 9】

共役ポリマーがポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリ(スチレンスルホネート)の水中分散物を含む、請求項 8 の材料セット。

【請求項 10】

凝結インクがさらに、凝結インクに可視色を付与する着色剤を含む、請求項 8 または 9 に記載の材料セット。

【請求項 11】

粒状ポリマーが、ナイロン6パウダー、ナイロン9パウダー、ナイロン11パウダー、ナイロン12パウダー、ナイロン66パウダー、ナイロン612パウダー、ポリエチレンパウダー、熱可塑性ポリウレタンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリエステルパウダー、ポリカーボネートパウダー、ポリエーテルケトンパウダー、ポリアクリレートパウダー、ポリスチレンパウダー、およびこれらの混合物からなる群より選択される、請求項 8 から 10 のいずれか一項記載の材料セット。

【請求項 12】

凝結インクが粒状ポリマーの一部に印刷された場合に、印刷部分と非印刷部分が両方とも800nmから1400nmの波長で照射された時に印刷された部分の粒状ポリマーが粒状ポリマーの非印刷部分より温度が少なくとも10 上昇する、請求項 8 から 11 のいずれか一項記載の材料セット。

【請求項 13】

3次元印刷部品の形成方法であって:

粒状ポリマーのベッドを粒状ポリマーの融点または軟化点より10 から70 下まで予備加熱し;

凝結インクを粒状ポリマーのベッドの一部上に噴射し、ここで凝結インクがインクビヒクルおよび800nmから1400nmのピーク吸収波長を有する共役ポリマーを含み;

粒状ポリマーのベッドを800nmから1400nmからの波長で発光するよう構成された溶融ランプで照射して粒状ポリマーのベッドの一部の溶融を生じさせ;

一部の溶融後に粒状ポリマーのベッドの層を付加し;そして

噴射工程、照射工程、および付加工程を繰り返して部品を形成する、方法。

【請求項 14】

溶融ランプが粒状ポリマーのベッドの全体を均一な照射強度に曝露するよう構成されている、請求項 13 の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

付加製造の一つの種類である3次元(3D)デジタル印刷方法は、ここ数十年にわたって開発が続けられてきた。しかしながら、3D印刷のためのシステムは、最近になって価格

10

20

30

40

50

がより手の届く水準まで低下しつつあるとはいえ、歴史的に非常に高価であった。一般に、3D印刷技術は、検討および試験のためのプロトタイプモデルの迅速な生成を可能にすることによって、製品の開発サイクルを改善する。残念ながらこの概念は、商業的な製造能力に関しては幾らか制約されているが、それは3D印刷に使用される材料の範囲も同様に制約されているからである。それでもなお、航空産業や医療産業のような幾つかの商業部門は、部品のプロトタイプングを迅速に行い顧客のためにカスタマイズするという能力の恩恵を受けている。

【0002】

3D印刷のための種々の方法が開発されてきており、それには熱補助式押し出し、選択的レーザー焼結、フォトリソグラフィ、およびその他が含まれる。選択的レーザー焼結においては、パウダーのベッド(床)がレーザーからの点状の加熱に曝露され、物体を形成する部分でパウダーが熔融される。この方法には多くの時間がかかる可能性があり、例えば単純な部品を作成するのに8時間より多くを要しうる。得られた部品もまた、縁部の精度や滑らかさを欠いている。加えて、この方法は着色された物品を非常に簡単に生成する、という訳ではない。またこれは費用のかかる方法であって、システムの費用は典型的には20万ドルを超える。したがって、新しい3D印刷技術の開発が続けられている。

【図面の簡単な説明】

【0003】

図1は、本開示の例にしたがう水分散性共役ポリマーの幾つかの分散物についての吸収スペクトルを示す。

【0004】

図2は、本開示の例にしたがって3D印刷部品を形成するための方法を示すフローチャートである。

【0005】

図3は、本開示の例にしたがう水分散性PEDOT:PSSの分散物の30日の期間にわたる吸収スペクトルを示す。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本開示は、3D部品を印刷するといった目的の、凝結(合体用)インク、材料セット、および方法に向けられている。例えば光領域処理(LAP)においては、ポリマーパウダーの薄い層がベッド上に広げられてパウダーベッドが形成される。次いでインクジェットプリントのような印刷ヘッドが使用されて、形成すべき3次元物品の薄い層に対応するパウダーベッドの部分に対して、凝結インクが印刷される。次いでベッドは、例えば典型的にはベッドの全体が、光源に曝露される。凝結インクは光から、印刷されていないパウダー部分よりも多くのエネルギーを吸収する。吸収された光エネルギーは熱エネルギーに変換され、パウダーの印刷部分が熔融し合体するようにさせる。これにより固体層が形成される。最初の層が形成された後に、ポリマーパウダーの新たな薄い層がパウダーベッド上に広げられ、完全な3D部品が印刷されるまで、プロセスが繰り返されて追加の層が形成される。本技術によれば、このLAPプロセスは高速のスループットを良好な精度で達成することができる。

【0007】

光エネルギーを吸収して熱エネルギーに変換するために、凝結インク中では吸収剤として共役ポリマーを使用可能である。こうした共役ポリマーは、約800nmから1400nmの範囲内(近赤外の範囲内)において光波長を吸収し、吸収した光エネルギーを熱エネルギーに変換することができる。この範囲内の波長を放出する光源、およびこの範囲内において低い吸収性を有するポリマーパウダーと共に使用された場合、共役ポリマーは、残りの部分のポリマーパウダーを熔融させることなしに、ポリマーパウダーの印刷された部分の熔融および合体を生じさせる。カーボンブラックと比較した場合、共役ポリマーは、熱の生成およびポリマーパウダーの合体を生じさせるについて、同程度に効率的かまたはより効率的なものでありうる(カーボンブラックは光エネルギーを吸収しパウダーベッド

10

20

30

40

50

の印刷部分を加熱するのにやはり有効なものであるが、常に黒色または灰色の部品が提供されるといふ欠点を有する)。

【0008】

本願で使用するところでは、「共役」は、分子内の原子の間で二重結合と単結合が交互になっていることを参照する。したがって「共役ポリマー」は、互い違いになった二重結合と単結合の主鎖を有するポリマーを参照する。

【0009】

本技術によれば、凝結インクは共役ポリマーと共に配合することができ、共役ポリマーはインクの見かけ上の色に対して実質的に何の影響も有しない。このことは、ポリマーパウダーを合体させるのに使用可能であるが、ポリマーパウダーに著しい可視色を付与することのない、無色の凝結インクを配合することを可能にする。あるいはまた、凝結インクは顔料および/または染料のような着色剤を含有することができ、インクに対してシアン、マゼンタ、イエロー、レッド、ブルー、グリーン、オレンジ、バイオレット、ブラックその他の色を与える。そうしたカラー凝結インクは、受け入れ可能な光学濃度を備えた、着色された3D部品を印刷するのに使用できる。凝結インクはまた、インクビヒクル中で安定であり、良好なインク射出挙動をもたらす共役ポリマーと共に配合することができる。幾つかの例においては、共役ポリマーは水溶性、水分散性、有機溶媒可溶性、または有機溶媒分散性であることができる。共役ポリマーはまたポリマーパウダーと相溶性であることができ、インクをポリマーパウダー上に射出すると、共役ポリマーによる適切な被覆と、パウダー中への内部濾過をもたらされる。

【0010】

したがって共役ポリマーは、その吸収スペクトル、インクビヒクル中への溶解性または分散性、およびポリマーパウダーとの相溶性に基づいて選択することができる。図1は、二つの異なる共役ポリマー分散物について、二つの異なる濃度における吸収スペクトルを示している。実線は、Heraeus社から商品名CleviosTM P Jet(OLE D)によって入手可能な水分散性のポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリ(スチレンスルホネート)(PEDOT:PSS)の0.001%分散物を示している。破線は、Heraeus社から商品名CleviosTM P Jet NV 2によって入手可能な別のPEDOT:PSSの0.001%分散物を示している。点線はPJet(OLE D)の0.005%分散物を示し、一点鎖線はP JetNV 2の0.005%分散物を示す。これらの共役ポリマー分散物のそれぞれは、約400nmから700nmである可視光領域において、比較的低い吸光度を有する。しかしながら各々の共役ポリマーは、800nmから1400nmの範囲において、ブロードな高い吸光度を有している。

【0011】

もちろん、共役ポリマーは、図表に示された共役ポリマーや、上に列挙した共役ポリマーに限定されるものではない。他の共役ポリマーもまた適切でありうる。一つの例では、凝結インクは、800nmから1400nmのピーク吸収波長を有する共役ポリマーを含むことができ、ここで共役ポリマーはPEDOT:PSSを含む。他の例では、共役ポリマーは、PEDOT:PSS、ポリチオフエン、ポリ(p-フェニレンスルフィド)、ポリアニリン、ポリ(ピロール)、ポリ(アセチレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリパラフェニレン、またはこれらの組み合わせを含むことができる。凝結インクはまた、着色剤、例えば凝結インクに対して視認性の色を付与する顔料または染料、および水性インクビヒクルを含むことができる。

【0012】

幾つかの例では、凝結インク中の共役ポリマーの濃度は、0.1重量%から10重量%であることができる。一つの例では、凝結インク中の共役ポリマーの濃度は0.1重量%から8重量%であることができる。別の例では、濃度は0.1重量%から5重量%であることができる。さらに別の例では、濃度は0.5重量%から2重量%であることができる。特定の例では、濃度は0.5重量%から1.2重量%であることができる。

【0013】

10

20

30

40

50

この濃度は、凝結インクを提供するように調節することができ、そこでは凝結インクの視認される色は、共役ポリマーによって実質的に変更されない。共役ポリマーは一般に、可視光領域においては低い吸光度を有するが、吸光度は通常ゼロよりも大きい。したがって、共役ポリマーは典型的には、幾らかの可視光を吸収可能であるものの、可視スペクトルにおけるその色は十分に最小限であって、着色剤が添加された場合に別の色を帯びるといったインクの性質に対して、(黒またはグレーの色調でインクの色を支配するカーボンブラックとは異なり)実質的な影響を与えない。共役ポリマーは濃縮形態では、その特定の共役ポリマーの吸収スペクトルに基づいて、ブルーその他の色のような視認性の色を有する。したがって、凝結インク中の共役ポリマーの濃度は、共役ポリマーが、凝結インクの視認性の色を変更するような大きな量で存在することがないように調節可能である。例えば可視光波長の吸収性が非常に小さな共役ポリマーは、可視光の吸収性が比較的大きな共役ポリマーと比較して、より大きな濃度で含有させることができる。こうした濃度は、幾らかの実験を行い、特定の用途に基づいて調節可能である。

10

【0014】

さらなる例において、共役ポリマーの濃度は、共役ポリマーが凝結インクの色に影響を与えるほど十分に高くあってよいが、インクがポリマーパウダー上に印刷された場合に、共役ポリマーがポリマーパウダーの色に影響を与えないよう十分に低い。共役ポリマーの濃度は、ポリマーパウダー上に印刷される凝結インクの量と均衡させることができる。ポリマーパウダー上に印刷される共役ポリマーの合計量は、ポリマーパウダーの視認性の色が影響されない程度に、十分に少ない。一つの例では、共役ポリマーは凝結インク中において、凝結インクがポリマーパウダー上に印刷された後の、ポリマーパウダー中における共役ポリマーの量が、ポリマーパウダーの重量に関して0.0003重量%から5重量%となるような濃度を有することができる。

20

【0015】

共役ポリマーは、ポリマーパウダーの温度をポリマーパウダーの融点または軟化点を超えて上昇させるのに十分な、温度上昇能力を有することができる。本願で使用するところでは、「温度上昇能力」は、近赤外の光エネルギーを熱エネルギーに変換して、印刷されたポリマーパウダーの温度を、ポリマーパウダーの非印刷部分の温度を超えて上昇させるという、共役ポリマーの性能を参照している。典型的にはポリマーパウダー粒子は、温度がポリマーの融点または軟化点まで上昇したときに融合することができる。本願で使用するところでは、「融点」は、ポリマーが結晶相から柔軟な非晶相に遷移する温度を参照している。幾つかのポリマーは融点を持たないが、その代わりにポリマーが軟化する温度範囲を有している。この範囲は低軟化範囲、中軟化範囲、および高軟化範囲に分けることができる。低軟化範囲および中軟化範囲においては、粒子は部分的に凝結可能であるが、残余のポリマーパウダーは遊離のままである。高軟化範囲が用いられる場合には、すべてのパウダーベッドが固形状になることができる。「軟化点」は、本願で使用するところでは、ポリマー粒子が凝結するが、残りのパウダーが別々で遊離したままとなる温度を参照する。凝結インクがポリマーパウダーの一部の上に印刷された場合、共役ポリマーは印刷された部分を融点または軟化点、あるいはそれ以上の温度に加熱することができ、その一方でポリマーパウダーの非印刷部分は融点または軟化点未満にとどまる。これは固形の3D印刷部品の形成を可能にするが、その一方で遊離のパウダーは仕上がった印刷部品から容易に分離することができる。

30

40

【0016】

本願では融点および軟化点はしばしば、ポリマーパウダーを凝結させる温度として記述されるが、幾つかの場合にはポリマー粒子は、融点または軟化点よりも僅かに低い温度において凝結または焼結されることができる。したがって、本願で使用するところでは「融点」および「軟化点」は、実際の融点または軟化点よりも僅かに低い、例えば約20まで低い温度を含みうる。

【0017】

一つの例では、共役ポリマーは、融点または軟化点が約100 から約350 のポリ

50

マーについて、約10 から約70 の温度上昇能力を有することができる。パウダーベッドが融点または軟化点の約10 から約70 の範囲内の温度にある場合、そうした共役ポリマーは印刷されたパウダーの温度を融点または軟化点まで上昇させることができる一方で、印刷されていないパウダーはより低い温度に留まる。幾つかの例では、パウダーベッドは、ポリマーの融点または軟化点よりも約10 から約70 低い温度まで予備加熱することができる。次いで凝結インクをパウダー上へと印刷することができ、そしてパウダーベッドは近赤外光で照射して、パウダーの印刷部分を凝結させることができる。

【0018】

本願に記載の共役ポリマーは、IR吸収剤として代替的に使用することが考えられる近赤外吸収染料に対して、いくつかの利点をもたらす。共役ポリマーは近赤外範囲において幅広い吸収スペクトルを有する傾向があるのに対し、染料は典型的に、狭い吸収範囲を有する。したがって共役ポリマーは、これまでの近赤外吸収染料と比較してより小さな濃度の共役ポリマーを使用しながらも、より多くのエネルギーを吸収可能であり、パウダーベッドの印刷部分の温度を上昇させる。共役ポリマーを含有する凝結インクは、近赤外吸収染料の場合よりも良好な融合効率を有するものであり、より機械的性質の良好な密な部品を印刷することが可能になる。染料はまたしばしば、可視光領域において高い吸収性を有し、印刷された部品に濃い可視色をもたらす。

10

【0019】

幾つかの例では、凝結インク中に共役ポリマーを用いることはまた、印刷部品の機械的性質を改善する。というのは、共役ポリマーはそれ自体が、印刷部品を形作っている融合したポリマー中に取り込まれているからである。凝結インクはポリマー粒子の間へと内部濾過(interfiltrate)されることができる。粒子がIR放射線によって融合された場合、共役ポリマーは粒子の間に残存することができ、融合粒子の間で幾らかの空間を占める。かくして、共役ポリマーは融合粒子の層の間での層間接合を増大させることができ、印刷部品の密度を増大させ、そして表面を滑らかにすることによって、印刷部品の表面仕上げ改善する。

20

【0020】

共役ポリマーはまた、以前の近赤外吸収染料と比べて、より良好な熱安定性をも有する。本願で使用するところでは、「熱安定性」とは、高温に曝露された後に、赤外エネルギーの一定した吸収を維持することのできる、材料の性質を参照している。これに対して近赤外吸収染料では、インク製造プロセス、3次元印刷プロセス、および/または最終の印刷部品の経年の間に染料が劣化するにつれて色が変化しがちである。本願に記載する共役ポリマーは、経時的にまたは3次元印刷で使用される温度に曝露された際に共役ポリマーが劣化しないため、より一層一定した色および赤外吸収を有することができる。

30

【0021】

幾つかの例では、共役ポリマーはまた印刷部品に対し、導電性、半導電性、および帯電防止性といった、新たな機能性または性質を付与することが可能である。

【0022】

凝結インクはまた、顔料または染料の着色剤を含むことが可能であり、これは凝結インクに対して可視色を付与する。幾つかの例では、着色剤は凝結インク中に、0.5重量%から10重量%の量で存在することができる。一つの例では、着色剤は1重量%から5重量%の量で存在することができる。別の例では、着色剤は5重量%から10重量%の量で存在することができる。しかしながら、着色剤は任意選択であり、幾つかの例では凝結インクは、付加される着色剤を含まないことができる。こうした凝結インクは、ポリマーパウダーの自然の色を維持した3D部品を印刷するのに使用することができる。さらに、凝結インクは二酸化チタンのような白色顔料を含むことができ、これは最終的な印刷部品に対して白色を付与することができる。アルミナや酸化亜鉛のような他の無機顔料もまた使用可能である。

40

【0023】

幾つかの例では、着色剤は染料であることができる。染料はノニオン性染料、カチオン

50

性染料、アニオン性染料、またはノニオン性染料、カチオン性染料、および/またはアニオン性染料の混合物であることができる。使用することができる染料の具体的な例には、限定するものではないが、スルホローダミンB、アシッドブルー113、アシッドブルー29、アシッドレッド4、ローズベンガル、アシッドイエロー17、アシッドイエロー29、アシッドイエロー42、アクリジンイエローG、アシッドイエロー23、アシッドブルー9、ニトロブルーテトラゾリウムクロリドモノハイドレートすなわちニトロBT、ローダミン6G、ローダミン123、ローダミンB、ローダミンBイソシアネート、サフランinO、アズールB、およびアズールBエオシネートがあり、これらはSigma-Aldrich Chemical Company(ミズーリ州セントルイス)から入手可能である。水溶性アニオン性染料の例には、限定するものではないが、ダイレクトイエロー132、ダイレクトブルー199、マゼンタ377(スイス国のIlfordAGから入手可能)が単独で、またはアシッドレッド52と共に含まれる。非水溶性染料の例には、アゾ染料、キサンテン染料、メチン染料、ポリメチン染料、およびアントラキノン染料がある。非水溶性染料の具体的な例には、Ciba-Geigy Corpから入手可能なOrasol登録商標ブルーGN染料、Orasol登録商標ピンク染料、およびOrasol登録商標イエロー染料がある。ブラック染料には、限定するものではないが、ダイレクトブラック154、ダイレクトブラック168、ファストブラック2、ダイレクトブラック171、ダイレクトブラック19、アシッドブラック1、アシッドブラック191、モベイ(Mobay)ブラックSP、およびアシッドブラック2がある。

【0024】

他の例では、着色剤は顔料であることができる。顔料はポリマー、オリゴマー、または小分子で自己分散性とすることができ；または別個の分散剤で分散することができる。適切な顔料には、限定するものではないが、BASF社から入手可能な以下の顔料:Palioen登録商標オレンジ、Heliogen登録商標ブルーL6901F、Heliogen登録商標ブルーNB7010、Heliogen登録商標ブルーK7090、Heliogen登録商標ブルーL7101F、Palioen登録商標ブルーL6470、Heliogen登録商標グリーンK8683、およびHeliogen登録商標グリーンL9140が含まれる。以下のブラック顔料はCabot社から入手可能である:Monarch登録商標1400、Monarch登録商標1300、Monarch登録商標1100、Monarch登録商標1000、Monarch登録商標900、Monarch登録商標880、Monarch登録商標800、およびMonarch登録商標700。以下の顔料はCIBA社から入手可能である:Chromophtal登録商標イエロー3G、Chromophtal登録商標イエローGR、Chromophtal登録商標イエロー8G、Igrazin登録商標イエロー5GT、Igralite登録商標ルーピン4BL、Monastral登録商標マゼンタ、Monastral登録商標スカーレット、Monastral登録商標バイオレットR、Monastral登録商標レッドB、およびMonastral登録商標バイオレットマルーンB。以下の顔料はDegussa社から入手可能である:Printex登録商標U、Printex登録商標V、Printex登録商標140U、Printex登録商標140V、カラーブラックFW200、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラックFW1、カラーブラックFW18、カラーブラックS160、カラーブラックS170、スペシャルブラック6、スペシャルブラック5、スペシャルブラック4A、およびスペシャルブラック4。以下の顔料はDuPont社から入手可能である:Tipure登録商標R-101。以下の顔料はHeubach社から入手可能である:DaIamar登録商標イエローYT-858-DおよびHeucophthalブルーGXBT-583D。以下の顔料はClariant社から入手可能である:パーマネントイエローGR、パーマネントイエローG、パーマネントイエローDHG、パーマネントイエローNCG-71、パーマネントイエローGG、ハンザイエローRA、ハンザブリリアントイエロー5GX-02、ハンザイエローX、Novoperm登録商標イエローHR、Novoperm登録商標イエローFGL、ハンザブリリアントイエロー10GX、パーマネントイエローG3R-01、Hostaperm登録商標イエローH4G、Hostaperm登録商標イエローH3G、Hostaperm登録商標オレンジGR、Hostaperm登録商標スカーレットGO、およびパーマネントルーピンF6B。以下の顔料はMobay社から入手可能である:Quindo登録商標マゼンタ、Indofast登録商標ブリリアントスカーレット、Quindo登録商標レッドR6700、Quindo登録商標レッドR6713、およびIndofast登録商標バイオレット。以

10

20

30

40

50

下の顔料はSunChemical社から入手可能である：L74 - 1357イエロー、L75 - 1331イエロー、およびL75 - 2577イエロー。以下の顔料はColumbian社から入手可能である：Raven登録商標7000、Raven登録商標5750、Raven登録商標5250、Raven登録商標5000、およびRaven登録商標3500。以下の顔料はSun Chemical社から入手可能である：LHD9303ブラック。凝結インクの色、および/または最終的には印刷部品の色を修正するために有用な、任意の他の顔料および/または染料を使用することができる。

【0025】

着色剤は、凝結インクがパウダーベッド上に噴射された場合に印刷されたオブジェクトに色を付けるように、凝結インク中に含有させることができる。任意選択的に、多色を印刷するために、異なる色を有する凝結インクのセットを使用することができる。例えば、シアン、マゼンタ、イエロー(および/または任意の他の色)、無色、白色、および/またはブラック凝結インクの任意の組み合わせを含む、凝結インクのセットを使用して、オブジェクトをフルカラーで印刷することができる。代替的にまたは追加的に、無色の凝結インクをカラーの、非凝結インクのセットと共に使用して、色を付けることができる。幾つかの例では、共役ポリマーを含有する無色の凝結インクを使用してポリマーパウダーを凝結させ、共役ポリマーを含有していないカラーインクまたはブラックもしくは白色インクの別個のセットを使用して色を付けることができる。

10

【0026】

凝結インクの成分は、インクに対して良好なインク噴射挙動を付与し、または良好な光学濃度でポリマーパウダーを着色することのできる性能を付与するように、選択可能である。共役ポリマーおよび着色剤のほか、存在するのであれば、凝結インクは液体ビヒクルを含むことができる。幾つかの例では、液体ビヒクルの配合処方は、噴射構成に応じて合計1重量%から50重量%で存在する、水および一つまたはより多くの共溶媒を含むことができる。さらに、一つまたはより多くのノニオン性、カチオン性、および/またはアニオン性界面活性剤が任意選択的に、0.01重量%から20重量%の範囲で存在することができる。一つの例では、界面活性剤は5重量%から20重量%の量で存在することができる。液体ビヒクルはまた、分散剤を5重量%から20重量%の量で含むことができる。配合処方の残部は、精製水、または殺生物剤、粘度調節剤、pH調節のための材料、金属イオン封鎖剤、保存剤、およびその他といった、他のビヒクル成分であることができる。一つの例では、液体ビヒクルは主として水であることができる。幾つかの例では、水分散性共役ポリマーは、水性ビヒクルと共に使用することができる。共役ポリマーは水分散性であるから、共役ポリマーを可溶化するための有機共溶媒は必要ない。したがって幾つかの例では、凝結インクは実質的に有機溶媒を含まないことができる。しかしながら他の例では、他の染料または顔料を分散させるのを助け、またはインクの噴射特性を改善するのに助けるために、共溶媒を使用することができる。さらに別の例では、非水性ビヒクルを有機可溶性または有機分散性共役ポリマーと共に使用することができる。

20

30

【0027】

ある例では、インクに高沸点共溶媒を含有させることができる。高沸点共溶媒は、印刷中にパウダーベッドの温度よりも高い温度で沸騰する有機共溶媒であることができる。幾つかの例では、高沸点共溶媒は250を超る沸点を有することができる。さらに別の例では、高沸点共溶媒はインク中に、約1重量%から約4重量%の濃度で存在することができる。

40

【0028】

使用可能な共溶媒の類には、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、ジオール、グリコールエーテル、ポリグリコールエーテル、カプロラクタム、ホルムアミド、アセトアミド、および長鎖アルコールなどの有機共溶媒が含まれる。そうした化合物の例には、一級脂肪族アルコール、二級脂肪族アルコール、1,2-アルコール、1,3-アルコール、1,5-アルコール、エチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコールアルキルエーテルの高級(C₆~C₁₂)同族体、

50

N - アルキルカプロラクタム、未置換カプロラクタム、置換および未置換の両方のホルムアミド、置換および未置換の両方のアセトアミド、その他が含まれる。使用可能な溶媒の具体的な例には、限定するものではないが、2 - ピロリジノン、N - メチルピロリドン、2 - ヒドロキシエチル - 2 - ピロリドン、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、テトラエチレングリコール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 5 - ヘキサジオール、および1, 5 - ペンタンジオールが含まれる。

【0029】

アルキルポリエチレンオキシド、アルキルフェニルポリエチレンオキシド、ポリエチレンオキシドブロックコポリマー、アセチレン系ポリエチレンオキシド、ポリエチレンオキシド(ジ)エステル、ポリエチレンオキシドアミン、プロトン化ポリエチレンオキシドアミン、プロトン化ポリエチレンオキシドアミド、ジメチコーンコポリマー、置換アミンオキシド、その他のような、一つまたはより多くの界面活性剤もまた使用可能である。本開示の配合物に添加される界面活性剤の量は、0.01重量%から20重量%の範囲にあってよい。適切な界面活性剤には、限定するものではないが、Dow Chemical社から入手可能なTergitolTM 15 - S - 12、TergitolTM 15 - S - 7のようなリポニック(liponic)エステル；LEG - 1およびLEG - 7；Dow Chemical社から入手可能なTritonTM X - 100、TritonTM X - 405；およびドデシル硫酸ナトリウムが含まれる。

【0030】

この開示の配合処方と矛盾のない、種々の他の添加剤を使用して、インク組成物の特性を特定の用途について最適化することができる。そうした添加剤の例は、有害な微生物の生育を阻止するために添加される添加剤である。そうした添加剤は、インクの配合処方において日常的に使用されている、殺生物剤、殺菌剤、および他の抗微生物剤であってよい。適切な抗微生物剤の例には、限定するものではないが、NUOSEPT^{登録商標}(Nudex社)、UCARCIDETM(Union Carbide社)、VANCIDE^{登録商標}(R.T. Vanderbilt社)、PROXEL^{登録商標}(ICI America社)、およびこれらの組み合わせが含まれる。

【0031】

EDTA(エチレンジアミン四酢酸)のような金属イオン封鎖剤を含有させて、重金属不純物の有害な影響を排除してよく、またバッファ溶液を使用してインクのpHを制御してよい。例えば0.01重量%から2重量%を使用することができる。インクの性質を所望に応じて修正するために、粘度調節剤およびバッファ、並びに他の添加剤もまた存在させてよい。こうした添加剤は、0.01重量%から20重量%で存在することができる。

【0032】

一つの非限定的な例において、液体ビヒクルは表1に示すような成分および量を含むことができる：

【表1】

成分	Wt (%)
2 - ピロリジノン	50 ~ 75
2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール	5 ~ 12
テトラエチレングリコール	5 ~ 12
LEG - 1	5 ~ 10
Air Products and Chemicals社の界面活性剤Surfynol ^{登録商標} CT151	0.2 ~ 1.2
DuPont社のフルオロ界面活性剤Zonyl ^{登録商標} FSO	0.01 ~ 1
SMA1440H	1 ~ 5
トリス塩基	0.1 ~ 1

【0033】

別の非限定的な例において、液体ビヒクルは表 2 に示すような成分および量を含有することができる：

【表 2】

インク成分	W t (%)
2-ピロリジノン	50~100
C r o d a 社の界面活性剤 Crodafos N 3 TM	0.1~5

【0034】

さらに別の非限定的な例において、液体ビヒクルは表 3 に示すような成分および量を含有することができる：

【表 3】

成分	W t %
2-メチル-1,3-プロパンジオール	10~40
C r o d a 社の界面活性剤 Crodafos N 3 TM	0.1~5
Dow Chemical 社の界面活性剤 Tergitol TM 15-S-12	0.1~3
Du P o n t 社のフルオロ界面活性剤 Z o n y l ^{登録商標} F S O-100	0.5~5
L o n z a 社の殺生物剤 P r o x e l TM G X L (20%のまま)	0.1~1

【0035】

さらに別の非限定的な例において、液体ビヒクルは表 4 に示すような成分および量を含有することができる：

【表 4】

成分	W t %
2-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	5~20
L o n z a 社の結合剤 Dantocol TM DHE	30~80
LEG	1~20
C r o d a 社の界面活性剤 Crodafos N 3 TM	1~20
Air Products and Chemicals 社の界面活性剤 Surfynol ^{登録商標} S E F (75%のまま)	1~10
Dow Chemical 社の殺生物剤 K o r d e k TM M L X (10%のまま)	0.1~5
L o n z a 社の殺生物剤 P r o x e l TM G X L (20%のまま)	0.1~5

【0036】

さらなる非限定的な例において、液体ビヒクルは表 5 に示すような成分および量を含有することができる：

10

20

30

40

【表 5】

インクビヒクル成分	W t %
トリプロピレングリコール	20～60
1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリジノン	20～40
LEG-1	0.5～5
Croda社の界面活性剤Crodafos N3 TM	1～6
Dow Chemical社の界面活性剤Tergitol TM 15-S-7	1～6
DuPont社のフルオロ界面活性剤Zonyl ^{登録商標} FSO	0.1～1.2
Lonza社の殺生物剤Proxel TM GXL	0.1～1.2

10

【0037】

表1から表5の液体ビヒクル配合処方例は例としてのみ提供されたものであって、本件技術によれば、類似の性質を有する他の配合処方を同様に配合することが可能であることが留意される。

【0038】

本件技術はまた、3Dパウダーベッド印刷用といった、材料セットを含んでいる。3Dパウダーベッド印刷用の材料セットは、800nmから1400nmのピーク吸収波長を有する共役ポリマーおよびインクビヒクルを含有する、凝結インクを含むことができる。この材料セットはまた、凝結インクによって接触され、ピーク吸収波長を発生する近赤外エネルギーによって照射された場合に凝結するよう配合された、粒状ポリマーを含むことができる。凝結インクは、本願で記載した任意の成分を含むことができる。

20

【0039】

粒状ポリマーは、ポリマーパウダーであることができる。一つの例では、ポリマーパウダーは10から100マイクロメートルの平均粒径を有することができる。粒子は、実質的に球形の粒子や不規則形状の粒子といった、種々の形状を有することができる。幾つかの例では、ポリマーパウダーは、10から100マイクロメートルの解像度で3D印刷部品へと形成されることのできるものであることができる。本願で使用するところでは、「解像度」は、3D印刷部品上に形成可能な最も小さな造作の寸法を参照している。ポリマーパウダーは約10から約100マイクロメートルの厚さの層を形成することができ、印刷部品の凝結層がそれと大体同じ厚さを有することを可能にする。これはz軸方向に約10から約100マイクロメートルの解像度をもたらすことができる。ポリマーパウダーはまた、x軸およびy軸に沿って約10から約100マイクロメートルの解像度をもたらすのに十分小さな粒径および十分規則的な粒子形状を有することができる。

30

【0040】

幾つかの例では、粒状ポリマーは無色であることができる。例えば粒状ポリマーは、白色、半透明、または透明な外観を有することができる。目に見えない共役ポリマーを有し追加の着色剤を含まない凝結インクと組み合わせると、これによって白色、半透明、または透明な印刷部品をもたらすことができる。他の例では、粒状ポリマーは着色部品を作成するために着色することができる。さらに他の例において、ポリマーパウダーが白色、半透明、または透明である場合、先に説明したように、凝結インクまたは他のインクによって部品に色を付けることができる。

40

【0041】

粒状ポリマーは、約70 から約350 の融点または軟化点を有することができる。さらなる例において、ポリマーは約150 から約200 の融点または軟化点を有することができる。これらの範囲内に融点または軟化点を有する、種々の熱可塑性ポリマーを使用することができる。例えば、粒状ポリマーは、ナイロン6パウダー、ナイロン9パウダー、ナイロン11パウダー、ナイロン12パウダー、ナイロン66パウダー、ナイロン612パウダー、ポリエチレンパウダー、熱可塑性ポリウレタンパウダー、ポリプロピレンパウダー、ポリエステルパウダー、ポリカーボネートパウダー、ポリエーテルケトンパ

50

ウダー、ポリアクリレートパウダー、ポリスチレンパウダー、およびこれらの混合物からなる群より選択することができる。特定の例では、粒状ポリマーはナイロン12であることができ、これは約175 から約200 の融点を有することができる。別の特定の例では、粒状ポリマー熱可塑性ポリウレタンであることができる。

【0042】

粒状ポリマー および凝結インク中で使用される共役ポリマーは、相溶性を有するように選択することができる。例えば共役ポリマーは、粒状ポリマーの一部の上に印刷された場合に、印刷部分および非印刷部分の両者が約800 nmから約1400 nmの波長で照射されたとき、印刷された部分の粒状ポリマーの温度が粒状ポリマーの非印刷部分よりも少なくとも10 増大するような、十分な温度上昇能力を有することができる。

10

【0043】

幾つかの例では、共役ポリマー粒状ポリマー中へと内部濾過することができ、ポリマー粒子の表面を不動態化することができる。一つの例では、凝結インクの液体ビヒクルは、インクがポリマー粒子上へと印刷された後に蒸発することができる。その後には、ポリマー粒子の表面上に、共役ポリマー分子および存在する場合には他の顔料や染料が残される。ポリマー粒子の凝結は、粒子表面の溶融または軟化に強く依存しているから、表面にある共役ポリマーは、粒子の効率的な凝結をもたらすことができる。

【0044】

図2は、3D印刷部品を形成するための方法200のフローチャートである。この方法は、粒状ポリマーのベッドを、粒状ポリマーの融点または軟化点よりも約10 から約70 下まで予備加熱すること210を含んでいる。付加的な工程には、粒状ポリマーのベッドの一部上へと凝結インクを噴射すること220が含まれ、ここで凝結インクは800 nmと1400 nmの間のピーク吸収波長を有する共役ポリマーおよびインクビヒクルを含み；そして800 nmから1400 nmの波長を放出するよう構成された溶融ランプで粒状ポリマーのベッドを照射して、粒状ポリマーのベッドの一部の融合を生じさせること230が含まれる。付加的に、一部が融合した後に粒状ポリマーの層を追加する工程240、および噴射、照射および追加工程を繰り返して部品を形成する工程450もまた、行うことができる。

20

【0045】

一つの例では、粒状ポリマーのベッドは、ポリマーパウダーをポリマーパウダー供給部から導入し、ローラーを使用してパウダーを薄い層に延ばすことによって形成可能である。凝結インクは在来のインクジェットプリントヘッド、例えばサーマルインクジェット(TIJ)印刷システムを用いて噴射することができる。印刷される凝結インクの量は、特にインク中の共役ポリマーの濃度、共役ポリマーの温度上昇能力といった要因に基づいて調整することができる。印刷される共役ポリマーの量は、共役ポリマーがポリマーパウダーの層全体と接触するのに十分なものであることができる。例えば、ポリマーパウダーの層の各々が100マイクロメートルの厚さであったとすると、その場合に凝結インクはポリマーパウダー内へと少なくとも100マイクロメートル浸透することができる。かくして共役ポリマーはポリマーパウダーを層全体にわたって加熱することができ、層は凝結して、下側にある層に結合することができる。固体層が形成された後、パウダーベッドを降下させるかまたはローラーの高さを上昇させ、パウダーの新たな層をローラーで延ばすことにより、結合されていないパウダーの新たな層を形成することができる。

30

40

【0046】

パウダーベッドの全体、またはパウダーベッドの一部は、ポリマーパウダーの融点または軟化点未満の温度に予備加熱することができる。一つの例では、予備加熱の温度は融点または軟化点より約10 から約70 低くあることができる。別の例では、予備加熱の温度は融点または軟化点から50 以内であることができる。特定の例では、予備加熱の温度は約160 から約170 であることができ、そしてポリマーパウダーはナイロン12パウダーであることができる。別の例では、予備加熱の温度は約90 から約100 であることができ、そしてポリマーパウダーは熱可塑性ポリウレタンであることがで

50

きる。予備加熱は、一つまたはより多くのランプ、オープン、加熱支持ベッド、または他の種類のヒーターで達成することができる。幾つかの例では、パウダーベッドの全体を実質的に均一な温度に加熱することができる。

【0047】

パウダーベッドは、800nmから1400nmの波長を放出するよう構成された溶融ランプを用いて照射することができる。適切な溶融ランプには、商業的に入手可能な赤外線ランプおよびハロゲンランプが含まれる。溶融ランプは固定ランプであることも、可動ランプであることもできる。例えばランプは軌道上に設置して、パウダーベッドを水平方向に横断して移動するようにすることができる。こうした溶融ランプは、印刷層の各々を凝結させるのに必要な露光量に応じて、ベッドの上を複数回通過することができる。溶融ランプは、実質的に一様なエネルギー量でパウダーベッドの全体を照射するように構成することができる。これは印刷部分を共役ポリマーと共に選択的に凝結させることができ、ポリマーパウダーの非印刷部分は融点または軟化点未満のままとされる。

10

【0048】

一つの例では、溶融ランプを共役ポリマーと調和させて、溶融ランプが共役ポリマーの最も高い吸収波長に適合する波長の光を放出するようにすることができる。特定の近赤外波長において幅の狭いピークを有する共役ポリマーは、おおよそ共役ポリマーのピーク波長において狭い帯域幅の波長で発光する溶融ランプと共に使用することができる。同様に、広い範囲の近赤外波長を吸収する共役ポリマーは、広い帯域幅の波長で発光する溶融ランプと共に使用することができる。共役ポリマーと溶融ランプをこのようにして調和させると、ポリマー粒子がその上に印刷された共役ポリマーと共に凝結する効率を増大させることができ、その一方で印刷されていないポリマー粒子は十分な光を吸収せず、低い温度にとどまる。

20

【0049】

ポリマーパウダー中に存在する共役ポリマーの量、共役ポリマーの吸光度、予備加熱の温度、およびポリマーの融点または軟化点に応じて、溶融ランプから適切な量の照射を供給することができる。幾つかの例では、溶融ランプは層の各々を、約0.5から約10秒照射することができる。

【0050】

幾つかの場合には、変性インクを使用してサーマルブリードに対処し、最終的な印刷製品の表面品質を改善することができる。変性インクには、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムまたは硫酸カリウムといった、熱伝導性の低い材料が含まれる。変性インクは、凝結部分と非凝結部分の間の境界に印刷して、凝結部分から隣接するポリマー粒子へと熱が消散されるのを遅らせることができる。これは、パウダーベッドの融合領域と非融合領域の分離を改善することができる。

30

【0051】

本件開示は、本願に開示された特定のプロセス工程および材料に限定されるものでないことが理解されよう。なぜならそうしたプロセス工程および材料は幾らか変更されてよいからである。また理解されるように、本願で使用する用語は、特定の例だけを記載する目的で使用されている。こうした用語は限定的であることを意図していないが、なぜなら本開示の範囲は添付の特許請求の範囲およびその均等物によってのみ限定されることを意図したものである。

40

【0052】

この明細書および特許請求の範囲において使用するところでは、単数形「ある」、「あの」および「その」は、文脈が明らかに他のことを意図しているのではない限り、複数物への参照を含んでいることが留意されよう。

【0053】

本願で使用するところでは、「液体ビヒクル」または「インクビヒクル」は、着色剤が入ってインクを形成する液体を参照している。本開示のシステムおよび方法については、広範な種類のインクビヒクルを使用することができる。こうしたインクビヒクルは、種々

50

の異なる剤の混合物を含んでよく、それには界面活性剤、溶媒、共溶媒、抗コゲーション剤、バッファ、殺生物剤、金属イオン封鎖剤、粘度調節剤、表面活性剤、水、その他が含まれる。液体ビヒクルそれ自体という訳ではないが、着色剤および/または共役ポリマーに加えて、液体ビヒクルはポリマー、ラテックス、UV硬化性材料、可塑剤、塩、その他といった、固形の添加剤を担持することができる。

【0054】

本願で使用するところでは、「着色剤」は染料および/または顔料を含むことができる。

【0055】

本願で使用するところでは、「染料」は、電磁放射線またはそのある波長を吸収する化合物または分子を参照する。染料は、その染料が可視スペクトルにおいて波長を吸収するのであれば、インクに可視色を付与することができる。

10

【0056】

本願で使用するところでは、「顔料」は一般的に、顔料着色剤、磁性粒子、アルミナ、シリカ、および/または他のセラミック、有機金属または他の不透明粒子を、それらの粒子が色を付与すると否とを問わず参照する。したがって本件の記載は基本的には顔料着色剤の使用を例示しているが、用語「顔料」はより一般的に、顔料着色剤だけではなく、有機金属、フェライト、セラミックなどといった他の顔料を記述するために使用されうる。しかしながら一つの特定の面において、顔料は顔料着色剤である。

【0057】

20

本願で使用するところでは、「可溶性」は共役ポリマーを参照する場合、5重量%を超える溶解率を有する共役ポリマーを参照している。

【0058】

本願で使用するところでは、「インク噴射」または「噴射」は、インクジェットアーキテクチャのような噴射アーキテクチャから噴出された組成物を参照している。インクジェットアーキテクチャは、サーマルアーキテクチャまたはピエゾアーキテクチャを含むことができる。加えて、こうしたアーキテクチャは、10ピコリットル未満、20ピコリットル未満、30ピコリットル未満、40ピコリットル未満、50ピコリットル未満、その他といった可変の液滴寸法で印刷を行うように構成可能である。

【0059】

30

本願で使用するところでは、用語「実質的」または「実質的に」は、材料の数量や量に関して、またはその特定の性質について使用される場合、その材料または特性が提供することを意図していた効果をもたらすのに十分な量を参照している。許容される逸脱の正確な度合いは、幾つかの場合には特定の文脈に依存するものであってよい。

【0060】

本開示で使用するところでは、用語「約」は、ある所与の値が端点よりも「少し上」でもまたは「少し下」でもよいと規定することにより、数値範囲の端点に柔軟性を提供するために使用される。この用語の柔軟性の度合いは、具体的な変数によって定まる可能性があり、また本願における関連記載に基づいて決定されうる。

【0061】

40

本願で使用するところでは、便宜上、複数の品目、構成要素、組成要素、および/または物質は、一般的なリストで提示されてよい。しかしながらこうしたリストは、羅列された各々の要素が別々に、唯一の要素として個々に識別されているかのように解釈されるべきである。よって、逆の表示がなければ、こうしたリストの個々の要素のどれ一つも、それらが共通の群に提示されていることのみをもって、同じリストの任意の他の要素の事実上の均等物として解釈されるべきではない。

【0062】

本開示において、濃度、量、および他の数値データは、範囲形式で表現または提示されてよい。そうした範囲形式は、単に便宜上と簡潔さのために使用されるものであり、よって範囲の限界として明確に示された数値だけでなく、その範囲内に包含される全ての個々

50

の数値または部分範囲をも、あたかも各々の数値および部分範囲が明示的に示されているかのようにして含むよう、柔軟に解釈されるべきであることが理解されよう。例を示せば、「約1重量%から約5重量%」の数値範囲は、明示的に示された約1重量%から約5重量%の値だけを含むようではなく、示された範囲内の個々の値および部分範囲をも含むように解釈されるべきである。よって、この数値範囲に含まれるものは、2、3.5、および4といった個別の値と、1~3、2~4、および3~5等といった部分範囲である。これと同じ原則が、単一の数値を示す範囲に対しても適用される。さらにまた、このような解釈は、範囲の広さや記述されている特性とは無関係に適用されるべきである。

【実施例】

【0063】

10

以下では本開示の幾つかの例を示す。しかしながら、以下は本開示の原理の適用を例示したに過ぎないことが理解されよう。本開示の思想および範囲から逸脱することなしに、多くの修正および代替的な組成物、方法、およびシステムを想到しうる。添付の請求項は、そうした修正および配置を包含することを意図している。

【0064】

例1

インクジェットインク中でIR吸収剤として働くPEDOT:PSS分散物である、0.5重量%のHeraeus社のCleviosTM P Jet (OLE D)を使用してインクジェットインクを配合処方した。この分散物は、2-ピロリジノン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、テトラエチレングリコール、リポニックエステル、Surfynol CT151、Zonyl FS Oおよびトリス塩基といった成分からなるインクビヒクルに添加した。このインクビヒクルは、インクビヒクルが最終的にインク中で30重量%の量で存在し、また最終的なインク中のPEDOT:PSSの合計含量が0.5重量%であるようにして、PEDOT:PSS分散物および水と混合した。このインクは42番のプリントヘッドを用いて、サーマルインクジェット・ピコジェットシステム(TIPS)テストベッド上で試験した。液滴サイズは10ピコリットルであった。インクは、24ボルトにおいて2マイクロ秒のパルスを用いて、20メートル毎秒を超える優れた液滴速度でもって、申し分なく噴射された。

20

【0065】

このインクは次いで、LAP3次元印刷において試験した。ナイロン12パウダーの100マイクロメートルの層を150℃に加熱し、次いでインクを印刷してある形状を形成した。次にパウダーを赤外線ランプで露光した。赤外線ランプは、2200℃の温度の黒体放射に相当する放射線を放出する。赤外線ランプは約1100nmの最大波長を有し、より高い波長においては急激に末端を形成する。この露光は温度を上昇させ、印刷されたナイロン12の粒子を溶融させた。ナイロン12パウダーの100マイクロメートルの厚さの別の層をベッド上に被覆させ、このプロセスを繰り返して最終的な部品を得た。最終部品を構築されたベッドから取り出し、中程度のサンドブラストによって洗浄した。得られた最終部品は色がライトブルーであり、良好な色の一貫性を有していた。さらなる最適化によって、良好な機械的性質を得ることができる。部品を後でアニーリングすることによっても、部品の精度を変化させることなしに、機械的性質を向上させることができる。

30

40

【0066】

例2

PEDOT:PSS分散物がHeraeus社のCleviosTM P Jet NV2であった点を除き、例1に従ってインクジェットインクを配合処方した。このインクは、例1と同様にしてTIPSにおいて試験し、同様の結果を示した。このインクは、例1と同様にしてLAP3次元印刷において試験した。得られた最終部品は色がライトブルーであり、良好な色の一貫性を有していた。

【0067】

例3

50

P E D O T : P S S 分散物を近赤外線吸収性染料(Fabricolor Holding International社の F H I 1 0 4 4 2 2 P)で置き換えた点を除き、例 1 に従って比較用インクを配合処方した。この近赤外線吸収性染料はまた、例 1 におけるように 0.5 重量%ではなく、1 重量%の濃度で存在させた。このインクは、例 1 におけるように L A P 3 次元印刷において試験した。最終的に得られた部品はグリーンの色を有していた。近赤外線吸収性染料のグリーンの色は、高い温度、酸素曝露、光曝露、および UV 曝露といった、種々の条件で変化しうる。

【 0 0 6 8 】

例 4

例 3 におけるのと同じ近赤外線吸収性染料を用い、イエロー顔料を添加して、比較用のインクを配合処方した。このインクは例 1 と同様に、L A P 3 次元印刷において試験した。最終部品はイエローの色を有していた。

【 0 0 6 9 】

例 5

例 1 ~ 4 の印刷部品について、溶融効率を比較した。0.5 重量%の P E D O T : P S S を含有するインクを使用して印刷した例 1 ~ 2 の部品は、1.2 g の質量を有していた。

1 重量%の近赤外線吸収性染料を含有するインクを使用して印刷した例 3 の部品は、0.8 g の質量を有していた。1 重量%の近赤外線吸収性染料に加えてイエロー顔料を含有するインクを使用して印刷した例 4 の部品は、1.4 g の質量を有していた。例 4 の部品の質量が大きいのは、追加のイエロー顔料がインクの赤外線吸収に寄与したことに起因する。透明な P E D O T : P S S ベースのインクを用いて印刷された部品と透明な近赤外線吸収性染料ベースのインクを用いて印刷された部品との間の質量の相違は、P E D O T : P S S ベースのインクの場合にパウダーの溶融効率が大きいことを示している。溶融効率におけるこの増大は、引張強度、引張モジュラス、および破断伸びといった機械的性質がより良好な印刷部品をもたらす結果となりうる。

【 0 0 7 0 】

例 6

P E D O T : P S S のサンプルを熱安定性についてテストした。P E D O T : P S S の吸光度は、P E D O T : P S S を約 60 に保ちながら、30 日の期間にわたって測定した。図 3 は、0 日目、1 日目、2 日目、3 日目、6 日目、8 日目、15 日目、および 30 日目に測定した、吸光度対波長のグラフを示している。1 日目から 30 日目にかけて、吸光度は時間をかけて僅かに減少することが見出されたが、これは恐らく、高分子量ポリマーの相分離に起因するものである。しかしながら P E D O T : P S S は、L A P プロセスのような高温を伴う 3 次元印刷プロセスにおいて使用するについて十分に熱安定であることが見出された。P E D O T : P S S はまた、例 3 ~ 例 4 で使用された近赤外線吸収性染料よりも遙かに熱安定であった。

【 0 0 7 1 】

例 7

Clevios^{T M} P E D O T : P S S 分散物、水、および表 6 にある化学物質の比率にしたがって調製したインクビヒクルを混合することにより、凝結インクを調製した。凝結インク中における P E D O T : P S S の濃度は 0.5 重量%である。インクの残りの 99.5 重量%は、インクビヒクルと水のそれぞれの 30 : 70 の混合物である。加えて、Crodafos、P E I、グリセリンまたはグリコール酸エステルおよびエーテル、および / または S D S 界面活性剤のような添加剤を添加することができる。

【表 6】

インク成分	W t %
2-ピロリジノン	75
2-メチル-1,3-プロパンジオール	7
テトラエチレングリコール	7
LEG-1	6.36
Air Products and Chemicals 社の界面活性剤 Surfynol <small>登録商標</small> CT151	0.99
DuPont 社のフルオロ界面活性剤 Zonyl <small>登録商標</small> FSO	0.09
SMA1440H	3.11
トリス塩基	0.45

10

【0072】

例 8

表 7 のインクビヒクルを使用した点を除き、同様の条件の下で例 7 を繰り返した。

【表 7】

インク成分	W t %
2-ピロリジノン	98.7
Croda 社の界面活性剤 Crodafos N3 TM	1.6

20

【0073】

例 9

表 8 のインクビヒクルを使用した点を除き、同様の条件の下で例 7 を繰り返した。

【表 8】

インク成分	W t %
2-メチル-1,3-プロパンジオール	95.9
Croda 社の界面活性剤 Crodafos N3 TM	1.3
Dow Chemical 社の界面活性剤 Tergitol TM 15-S-12	1.3
DuPont 社のフルオロ界面活性剤 Zonyl <small>登録商標</small> FSO-100	1
Lonza 社の殺生物剤 Proxel TM GXL (20%のまま)	0.5

30

【0074】

例 10

表 9 のインクビヒクルを使用した点を除き、同様の条件の下で例 7 を繰り返した。

40

【表 9】

インク成分	W t %
2-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	20.3
L o n z a社の結合剤 Dantocol TM DHE	67.7
LEG	2.0
C r o d a社の界面活性剤 Crodafos N3 TM	2.0
Air Products and Chemicals社の界面活性剤 Surfynol 登録商標 SEF	6.8
Dow Chemical社の殺生物剤 K o r d e k TM MLX	0.6
L o n z a社の殺生物剤 P r o x e l TM GXL	0.6

10

【0075】

例 1 1

表 10 のインクビヒクルを使用した点を除き、同様の条件の下で例 7 を繰り返した。

【表 10】

インク成分	W t %
トリプロピレングリコール	52.5
1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリジノン	40
LEG-1	2
C r o d a社の界面活性剤 Crodafos N3 TM	2
Dow Chemical社の界面活性剤 Tergitol TM 15-S-7	2
D u P o n t社のフルオロ界面活性剤 Z o n y l ^{登録商標} FSO	1
L o n z a社の殺生物剤 P r o x e l TM GXL	0.5

20

【0076】

例 1 2

ナイロン 12 パウダーをベッド中で 150 に加熱した。次いで例 7 ~ 11 の一つによる凝結インクを所望の位置に印刷して、ある形状を作成した。ベッド内には一様な温度を維持した。次いで赤外線ランプをベッドの全領域を横断して掃引し、インク印刷領域にある粒子を溶融した。次に追加のパウダー層をベッド上に広げ、プロセスを継続して完成したテスト部品を形成した。この部品をパウダーベッドから取り出し、穏やかにサンドブラストした。

30

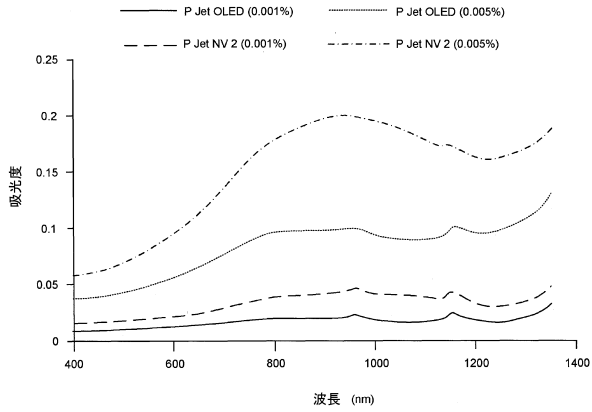
【0077】

例 1 3

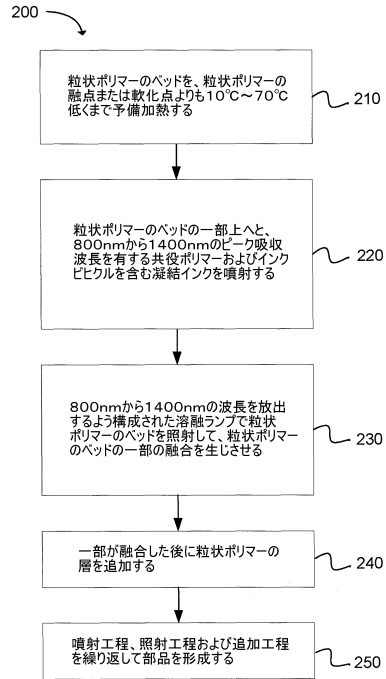
インクに対して着色剤を添加する(本質的に無色であるかまたは使用した量では淡い色だけを付与する共役ポリマーに加えて)ことにより、例 7 から例 11 のインクが特定の所望な色を有するように調製した。この例では、これらのインクのそれぞれに対して、シアン、マゼンタ、イエロー、またはブラック顔料(自己分散性または分散剤により分散)のいずれか一つを 1 重量%、2 重量%、3.5 重量%、5 重量%、または 7 重量%で添加し、一つまたはより多くの主溶媒、例えば水、2-ピロリジノン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-ヒドロキシエチル-2-ピロリジノンなどの同量を置き換え、または全体としての液体ビヒクルの同量を置き換えた。

40

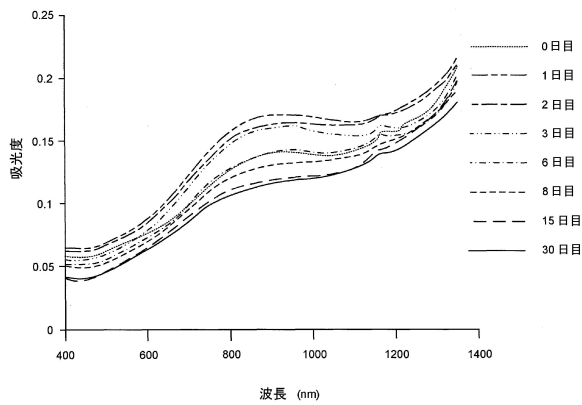
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 3 Y 70/00 (2020.01) B 3 3 Y 70/00

(74)代理人 100195693

弁理士 細井 玲

(72)発明者 ガナパシアパン, シヴァパキア

アメリカ合衆国カリフォルニア州9 4 3 0 4 - 1 1 0 0, パロアルト, ページ・ミル・ロード・1
5 0 1

(72)発明者 トム, ハワード, エス

アメリカ合衆国カリフォルニア州9 4 3 0 4 - 1 1 0 0, パロアルト, ページ・ミル・ロード・1
5 0 1

(72)発明者 ザオ, ヤン

アメリカ合衆国カリフォルニア州9 4 3 0 4 - 1 1 0 0, パロアルト, ページ・ミル・ロード・1
5 0 1

(72)発明者 エリックソン, クリストファー, ジェイ

アメリカ合衆国カリフォルニア州9 4 3 0 4 - 1 1 0 0, パロアルト, ページ・ミル・ロード・1
5 0 1

(72)発明者 ナウカ, クシシュトフ

アメリカ合衆国カリフォルニア州9 4 3 0 4 - 1 1 0 0, パロアルト, ページ・ミル・ロード・1
5 0 1

(72)発明者 ザオ, リフォア

アメリカ合衆国カリフォルニア州9 4 3 0 4 - 1 1 0 0, パロアルト, ページ・ミル・ロード・1
5 0 1

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 米国特許出願公開第2 0 0 8 / 0 1 8 7 6 5 1 (U S , A 1)
特表2 0 0 7 - 5 3 4 5 2 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0

B 2 9 C 6 7 / 0 0