

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6625529号
(P6625529)

(45) 発行日 令和1年12月25日 (2019. 12. 25)

(24) 登録日 令和1年12月6日 (2019.12.6)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 9 C 64/112 (2017.01)	B 2 9 C 64/112
B 2 9 C 64/40 (2017.01)	B 2 9 C 64/40
C 0 9 D 11/38 (2014.01)	C 0 9 D 11/38
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)	B 3 3 Y 10/00
B 3 3 Y 70/00 (2015.01)	B 3 3 Y 70/00

請求項の数 21 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-523930 (P2016-523930)	(73) 特許権者	510333542
(86) (22) 出願日	平成26年10月17日 (2014.10.17)		エックスジェット・リミテッド
(65) 公表番号	特表2017-500222 (P2017-500222A)		X J E T L T D.
(43) 公表日	平成29年1月5日 (2017.1.5)		イスラエル、76701 レボト、オペ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2014/065402		ンハイマー・ストリート、10
(87) 国際公開番号	W02015/056232	(74) 代理人	100071010
(87) 国際公開日	平成27年4月23日 (2015.4.23)		弁理士 山崎 行造
審査請求日	平成29年10月16日 (2017.10.16)	(74) 代理人	100118647
(31) 優先権主張番号	61/891, 926		弁理士 赤松 利昭
(32) 優先日	平成25年10月17日 (2013.10.17)	(74) 代理人	100138438
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 尾首 亘聰
		(74) 代理人	100138519
			弁理士 奥谷 雅子
		(74) 代理人	100123892
			弁理士 内藤 忠雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 3次元 (3D) プリント用支持体インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3次元物品を製造する方法であって、
 第1の固形粒子を含んでいる物品インク組成物を準備する工程、
 液状担体中の第2の固形粒子と分散剤とを含んでいる支持体インク組成物を準備する工程であって、前記第2の固形粒子が前記第1の固形粒子とは異なるものである工程、
 プリントヘッドから前記物品インク組成物を施与して、前記第1の固形粒子の物品層を形成する工程、
 前記プリントヘッドから前記支持体インク組成物を施与して、前記第2の固形粒子の支持体層を形成する工程、
 前記物品層および前記支持体層を加熱して、前記液状担体を蒸発させる工程であって、前記分散剤が前記支持体層の結合剤の役割をする工程、および
 物品の部分および支持体構造物を含んでいるプリントされた物品を構築する工程であって、前記プリントされた物品が一連の層を施与することによって構築され、各層が次の層が施与される前に乾燥される工程
 を含む、方法。

【請求項 2】

前記第1の固形粒子が金属粒子である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記プリントされた物品から前記支持体構造物を除去する工程をさらに含む、請求項1

に記載の方法。

【請求項 4】

前記支持体構造物を除去する工程が、機械的な力がかかる工程を含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記支持体構造物を除去する工程が、前記プリントされた物品を焼結する前または後に前記プリントされた物品を水溶液中に浸漬する工程を含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記支持体構造物を除去する工程が、前記プリントされた支持体構造物に熱をかける工程を含む、請求項 3 に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記支持体構造物が、前記物品の部分を焼結する第 2 の温度よりも低い第 1 の温度で融解しまたは崩壊する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

以下の工程を含むプロセスを使用して製造される 3 次元物品を支持する構造物をプリントするための支持体インク組成物であって、前記以下の工程が、

第 1 の固形粒子を含んでいる物品インク組成物を準備する工程、

液状担体中の第 2 の固形粒子と分散剤とを含んでいる支持体インク組成物を準備する工程であって、前記第 2 の固形粒子が前記第 1 の固形粒子とは異なるものである工程、

プリントヘッドから前記物品インク組成物を施与して、前記第 1 の固形粒子の物品層を形成する工程、

20

前記プリントヘッドから前記支持体インク組成物を施与して、前記第 2 の固形粒子の支持体層を形成する工程、

前記物品層および前記支持体層を加熱して、前記液状担体を蒸発させる工程であって、前記分散剤が前記支持体層の結合剤の役割をする工程、および

物品の部分および支持体構造物を含んでいるプリントされた物品を構築する工程であって、前記プリントされた物品が一連の層を施与することによって構築され、各層が次の層が施与される前に乾燥される工程

を含む、支持体インク組成物。

【請求項 9】

30

前記第 2 の固形粒子が、前記支持体インク組成物の 15 ~ 60 重量パーセント である、請求項 8 に記載の支持体インク組成物。

【請求項 10】

前記第 2 の固形粒子が、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸ナトリウムおよび重炭酸ナトリウム からなる群 から選ばれた無機塩からつくられたものである、請求項 8 に記載の支持体インク組成物。

【請求項 11】

前記第 2 の固形粒子が、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素（シリカ）、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン（チタニア）および酸化イットリウム（イットリア） からなる群 から選ばれた金属酸化物からつくられたものである、請求項 8 に記載の支持体インク組成物。

40

【請求項 12】

前記第 2 の固形粒子が、炭化ケイ素、炭化タングステンおよび炭化チタン からなる群 から選ばれた金属炭化物からつくられたものである、請求項 8 に記載の支持体インク組成物。

【請求項 13】

前記第 2 の固形粒子が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリスチレン、ポリアミドおよびポリオキシメチレン からなる群 から選ばれたポリマー材料からつくられたものである、請求項 8 に記載の支持体インク組成物。

【請求項 14】

50

前記液状担体が、前記支持体インク組成物の40重量パーセント超である、請求項8に記載の支持体インク組成物。

【請求項15】

前記液状担体が、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジメトキシエタンおよびエチレングリコールジメチルエーテルからなる群から選ばれたグリコールエーテルを含んでいる、請求項8に記載の支持体インク組成物。

【請求項16】

前記分散剤が、前記支持体インク組成物の1～10重量パーセントである、請求項8に記載の支持体インク組成物。

【請求項17】

前記分散剤が、Disperbyk(登録商標)180、Disperbyk(登録商標)190、Disperbyk(登録商標)2013、Disperbyk(登録商標)163、Solsperser(登録商標)39000、Solsperser(登録商標)33000、Solsperser(登録商標)35000、Rheosperser(商標)3020、Rheosperser(商標)3450、Rheosperser(商標)3620、Efka(登録商標)7701、Efka(登録商標)7731およびEfka(登録商標)7732を含む群から選ばれた少なくとも1種のポリマー分散剤を含んでいる、請求項8に記載の支持体インク組成物。

【請求項18】

前記分散剤が、ラウリル硫酸ナトリウム、臭化セチルテトラアンモニウムおよびスルホコハク酸ジオクチルからなる群から選ばれた少なくとも1種のイオン性分散剤を含んでいる、請求項8に記載の支持体インク組成物。

【請求項19】

前記支持体インク組成物が、表面改質剤としての役割をする、ポリブチラルまたは少なくとも1種のセルロースポリマーを含んでおり、前記少なくとも1種のセルロースポリマーが、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースおよび酢酸セルロースからなる群から選ばれたものである、請求項8に記載の支持体インク組成物。

【請求項20】

前記支持体インク組成物が、前記第2の固形粒子として使用される26重量パーセントのチタニア、前記分散剤として使用される2重量パーセントのDisperbyk(登録商標)190および表面改質剤として使用される1重量パーセント未満のButvar(登録商標)B-90を含んでいる、請求項8に記載の支持体インク組成物。

【請求項21】

前記支持体インク組成物が、前記第2の固形粒子として使用される32重量パーセントの硫酸カルシウム、前記分散剤として使用される2重量パーセントのDisperbyk(登録商標)190および表面改質剤として使用される2重量パーセント未満のButvar(登録商標)B-90を含んでいる、請求項8に記載の支持体インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2013年10月17日に出願され、「3D粒子プリント法」と題する共同出願に係る米国特許仮出願第61/891,926号に関連するものであり、それに基づく優先権を主張し、その開示内容は、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。

本出願はまた、共同出願に係るPCT特許出願、すなわち、1)「3D粒子プリント法」と題する整理番号4619/20、および2)「プリントインク」と題する整理番号4619/21に関連するものであり、これらの両方の特許出願は本出願と同日に出願され、その開示内容は、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。

技術分野

本発明は全般にプリントインクに関し、詳細には３Ｄ（３次元）プリントインクに関する。

【背景技術】

【０００２】

３Ｄ（３次元）プリント市場は急速に成熟しつつある。３Ｄプリント法または積層造形法（ＡＭ）は主として、材料の一連の層がコンピュータ制御の下で積層される積層法によって、３Ｄコンピュータモデルまたは他の電子データソースから、ほとんどどのような形状のものでも３Ｄ物品をつくるためのあらゆる様々なプロセスである。３Ｄプリンターは一種の工業用ロボットであり、それは必要な物品を製作するためにプリント技術を利用する。

10

【０００３】

従来の３Ｄ法としては、ＵＶレーザーを使用してフォトリソを硬化する光造形法、ＵＶ放射線を使用して光モノマーおよび光オリゴマーを重合するインクジェットプリンター、金属焼結法（たとえば、選択的レーザー焼結法および直接金属レーザー焼結法）、押出技術に基づいた熱溶解積層法（ＦＤＭ）および粉体への液状バインダー堆積法が挙げられる。

【０００４】

いくつかの３Ｄプリントプロセスは、そのプリントの間、プリントされた物品を支持するための支持物質を必要とする。これらの支持物質は仮のものであり、物品がプリントされてしまうと取り除かれる。

20

【０００５】

３Ｄインクジェットプリントにおける別の方法は、ＵＶ硬化性ポリマーの使用であり、これはプリントされる物品のＵＶ硬化性ポリマーに類似してはいるが、水溶性であるように改質されたものである。これらのシステムでは支持体を完全に除去することは困難であり、形成された界面はシャープではない。そのうえ、高温、たとえば焼結に使用される温度において、形成された水溶性支持体ポリマーがその寸法および３Ｄ構造を維持することは困難である。

【発明の概要】

【０００６】

本発明のいくつかの実施形態は支持体インクに関し、これはプリントの間に、典型的には特定の回数使用されるが、３Ｄプリントプロセス全体を通して使用されてもよい。支持体インクは、たとえば３Ｄプリント法によってプリントされつつある物品の「負に」傾いた壁を支持するための、たとえばプリント構造体用として使用される。支持体インクは、モールドに類似した構造体をプリントするためにも使用される。

30

【０００７】

本明細書全体を通して、用語「分散物」とは、概して液体中に均質に分配され懸濁された粒子をいう。

【０００８】

本発明のいくつかの実施形態はインク組成物に関する。このインク組成物は、インクジェットプリントヘッドに適合した、液状担体中の固形粒子の分散物であって、液状担体が除去された後、固形粒子が３次元（３Ｄ）プリントされた物品のための支持体物質としての役割をし、支持体物質が前記３次元（３Ｄ）プリントされた物品から分離可能である分散物、を含む。

40

【０００９】

任意的に、固形粒子は約１０ナノメートル～約１０００ナノメートルの直径を有する。

任意的に、固形粒子はインク組成物の約１５～約６０重量パーセントである。

任意的に、固形粒子は無機塩類、金属炭化物、金属酸化物およびポリマーのうちの１種以上のものである。

任意的に、固形粒子は水または水性酸性溶液に混和性もしくは少なくとも部分的に可溶性である。

50

任意的に、固形粒子は、800 超まで加熱された後、水に混和性または少なくとも部分的に可溶性である。

任意的に、固形粒子は、3Dプリントされた物品から融解除去されるか、あるいは焼却除去されるように構成されたポリマーを含む。

【0010】

任意的に、無機塩類はカルシウム塩を含む。

任意的に、カルシウム塩は硫酸カルシウムを含む。

任意的に、金属酸化物は、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、シリカ、アルミナ、酸化チタンおよびイットリアのうちの1種以上を含む。

任意的に、金属炭化物は、炭化ケイ素、炭化タングステンおよび炭化チタンのうちの1種以上を含む。

10

任意的に、ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリスチレン、ポリアミド（ナイロン（商標））およびポリオキシメチレンのうちの1種以上を含む。

【0011】

任意的に、液状担体は、インク組成物の約40～約85重量パーセントの担体媒体を含む。

任意的に、担体媒体は、溶媒、水およびこれらの混合物のうちの1種以上を含む。

【0012】

本発明のいくつかの実施形態は、（a）固形粒子の分散物であって、該固形粒子が該分散物の約15～約40重量パーセントである分散物、および（b）該分散物のための担体媒体、を含むインキ組成物にも関する。

20

【0013】

任意的に、固形粒子は約10ナノメートル～約1000ナノメートルの直径を有する。

任意的に、固形粒子はインク組成物の約15～約60重量パーセントである。

任意的に、固形粒子は無機塩類、金属炭化物、金属酸化物およびポリマーのうちの1種以上を含む。

任意的に、固形粒子は水または水性酸性溶液に混和性もしくは少なくとも部分的に可溶性である。

任意的に、固形粒子は、800 超まで加熱された後、水に混和性または少なくとも部分的に可溶性である。

30

任意的に、固形粒子は、関連付けられた3次元（3D）プリントされた物品から融解除去されるか、あるいは焼却除去されるように構成されたポリマーを含む。

【0014】

任意的に、無機塩類はカルシウム塩を含む。

任意的に、カルシウム塩は硫酸カルシウムを含む。

任意的に、金属酸化物は、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、シリカ、アルミナ、酸化チタンおよびイットリアのうちの1種以上を含む。

任意的に、金属炭化物は、炭化ケイ素、炭化タングステンおよび炭化チタンのうちの1種以上を含む。

40

任意的に、ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリスチレン、ポリアミド（ナイロン（商標））およびポリオキシメチレンのうちの1種以上を含む。

【0015】

任意的に、液状担体は、インク組成物の約40～約85重量パーセントの担体媒体を含む。

任意的に、担体媒体は、溶媒、水およびこれらの混合物のうちの1種以上を含む。

【0016】

本発明の別の実施形態は、3次元（3D）プリントされた物品を製造する方法に関する。この方法は、

50

３Ｄ物品の少なくとも一部を物品インクでプリントする工程、

該３Ｄ物品に関連付けられた少なくとも支持体を支持体インクでプリントする工程であって、該支持体インクが、（ａ）固形粒子の分散物であって、該固形粒子が該分散物の約１５～約４０重量パーセントである分散物、および（ｂ）該分散物のための担体媒体、を含む工程、および

該３Ｄ物品の少なくとも一部から該支持体を除去する工程を含む。

【００１７】

任意的に、固形粒子は、無機塩類、金属炭化物、金属酸化物およびポリマーのうちの１種以上のものである。

任意的に、支持体を除去する工程は、機械補助分解、蒸発、融解、崩壊、焼却のうちの少なくとも１種による工程である。

【００１８】

別段の指定のない限り、本明細書で使用されるすべての技術および／または科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者によって普通に理解されるのと同じ意味を有する。本明細書に記載されたのと類似のまたは同等の方法および材料が本発明の実施形態の実施または試験に使用されることができても、典型的な方法および／または材料が以下に記載される。矛盾が生じる場合には、本特許明細書が定義を含めて統括する。さらに、材料、方法および実施例は例示のためのみのものであり、必然的に限定することを意図するものではない。

【図面の簡単な説明】

【００１９】

本発明のいくつかの実施形態が、添付された図面を参照して、実施例としてのみの目的で以下に記載される。ここで特に図面を詳細に参照して示される詳細は、実施例としてのみのため、および本発明の実施形態の例示的な検討の目的のためであることが強調される。この点において、図面とともにされる記載を読めば、本発明の実施形態がどのように実施されることができるかは当業者には明らかである。

【図１】以下の実施例１に詳細に説明されている、プリントされた支持体を備えたプリントされた物品の写真である。

【発明を実施するための形態】

【００２０】

本発明の実施形態は、インクに、典型的には３Ｄ（３次元）プリント操作で使用するインクに関するものであり、これは支持体物質または支持体インクとしての役割をする。この支持体インクは、物品中の空間を満たして、プリント後工程の間にこのような領域中に流れ込む可能性がある粒子からこの空間を遮蔽するように設計される。この支持体インクはまた、たとえばモールドに類似した様式でも使用される。支持体インクは、最終的に空のままであるべき領域、たとえば支柱なしで立っている円弧の下スペースへのその物品モデルのインク層のプリントのための支持基盤を提供する。本明細書に開示される実施形態の支持体インクは、たとえば上記で参照された整理番号４６１９／２１の共同出願に係るＰＣＴ特許出願に開示されたインキ組成物とともに使用される。

【００２１】

たとえば物品をプリントするためには、たとえば炭化タングステン／コバルト（ＷＣ／Ｃｏ）の物品をプリントするためには、支持体物質は、１つの方法としては、その物品がプリントされ終わったら、典型的には何らかのプリント後工程、たとえば焼結工程のような熱処理工程の前に除去されなければならない。あるいは別の方法としては、支持体インクでプリントされた支持構造体が、プリント後工程の間、プリントされた物品とともに残っていてもよい。この場合には、支持体インクの支持構造体は、十分な柔らかさおよび／または砕け易さを保持して焼結工程の後で除去可能でなければならない。最終物品の金属組成は、最初のインクのそれに類似しているかまたはそれに近いが、いくつかの実施形態では、プリント工程の間に材料のうちのいくらかが失われるので出発の組成と異なること

10

20

30

40

50

がある。

【0022】

本発明のいくつかの実施形態は、インクに、本明細書で「支持体インク」と呼ぶものに関する。支持体インクは、固形粒子、または担体媒体中に分散されたそのような固形粒子の分散物を含み、該担体媒体は、たとえば揮発性液体を含み、支持体インクは、プリントされた後の物品に隣接して支持構造体を構築するために使用される。支持体インクのさらなる成分は、たとえば分散剤および表面改質剤を含む。担体媒体は、所定温度で蒸発するように選択され、その場合に乾燥した支持体材料は物品材料から分離可能である。インク組成物は、インクジェットプリントインクとしての使用に適するように、ジェットプリント温度において、約10 c P s (センチポイズ) ~ 約30 c P s、典型的には15 ± 5 c P sの粘度を有する。

10

【0023】

本発明では、最初に、インクジェットプリント装置が使用されて3D構造体(または物品)が形成され、この物品は積層された層としてプリントされる。各層は、次のまたは後続の層が施与される前に硬化される。追加の形状が所望される場合には、第2のインクまたは支持体インクがその物品に、典型的には第2のインクジェットプリントヘッドによって施与される。支持体インクは、最終的に空のままであるべき領域、たとえば支柱なしで立っている円弧の下のスペースへの、物品インク層のプリントのための支持体を提供するために必要とされる。本明細書で使用される態様では、「負の物品壁」は常に支持体構造物によって支持される。焼結工程をさらに経る物品をプリントするためには、支持体材料は、焼結工程前に除去されなければならないか、あるいは十分な柔らかさおよび/または砕け易さを保持して焼結工程の後で除去可能でなければならない。

20

【0024】

本明細書に記載されているのは、3Dプリント機械用の支持体インクとして有用な安定した液状配合物、およびこのインクを使用してプリントする方法である。これらのインクは、液体担体中の粒子を含み、さらにそのインクの一部として追加の添加物を単独でまたは任意の組み合わせで含む。このような添加物としては、たとえば分散剤および表面改質剤が挙げられる。

【0025】

支持体インクは、本明細書に開示された実施形態によれば、化学物質、たとえば固形粒子、例として担体媒体中に分散されたもの、分散剤、および添加物を含む。該添加物は、たとえば表面改質剤を含む。

30

【0026】

固形粒子

粒子は、たとえば1種類以上の粒子と一緒に混合されていてもよい。特に明示のない限り、粒子のサイズは直径によって示される。

【0027】

粒子は直径がナノメートル規模(たとえば、約10 nm ~ 約300 nm)からサブミクロン(約0.4 μm ~ 約1 μm)までの範囲であり、支持体の一般的な特徴を備えている。固形粒子は、無機塩類、たとえば炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸ナトリウムまたは重炭酸ナトリウム; 金属酸化物、たとえば酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ケイ素(シリカ)、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化チタン(チタニア)または酸化イットリウム(イットリア); 金属炭化物、たとえば炭化ケイ素、炭化タングステンまたは炭化チタン; またはポリマー粒子、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリスチレン、ポリアミド(ナイロン(商標))、ポリオキシメチレンであることができる。ポリマー粒子の例としては、ナイロン6、6および分枝状置換ポリオレフィン、たとえばポリスチレンおよびポリアルキルペンテン(たとえば、ポリ(4-メチル-1-ペンテン))が挙げられる。

40

【0028】

例示的なインキ組成物では、固形粒子自体は、典型的にはインキ組成物の約15 ~ 約6

50

0重量パーセントである。

【0029】

上に列挙された固形粒子の例は、以下の例示的な分散物に従って使用されるのに適している。

【0030】

(直径が約20nm~約300nmの)酸化チタン(チタニア、 TiO_2)粒子が、典型的には溶媒中に分散される。例示的な分散物が、グリコールエーテル中 50 ± 2 wt% (重量パーセント)のルチルチタニア粉体(Kronos社から市販)の混合物として調製され、ポリマー分散剤(固形粒子当たり3wt%)で安定化される。炭化タングステン(WC)粒子は、グリコールエーテル中 45 ± 2 wt%のWC粉体(0.8ミクロンのWC粉体、米国、ペンシルバニア州、Greensburg、General Carbide社から入手可能)を含む分散物であり、WC粒子当たり約5wt%までのポリマー分散剤で安定される。

10

【0031】

Sigma-Aldrich社からの固形無水硫酸カルシウム($CaSO_4$)(約325メッシュの約44ミクロンの粒子)が3 μ mフィルタを通過する未確認のミクロン範囲の粒子にまで摩砕され、約20~約30wt%のグリコールエーテル溶媒中約65~約80重量パーセント(wt%)の混合物とされ、(約1.5~約2.5重量パーセント(wt%)の)イオン性分散剤と(約1~約2重量パーセント(wt%)の)ポリマー分散剤との組み合わせが加えられた。

20

【0032】

担体媒体

担体媒体、たとえば液状の担体媒体は、上記の粒子分散物を支持する。典型的な担体媒体としては、溶媒、たとえば有機溶媒、水、およびこれらの混合物が挙げられる。担体媒体が溶媒である場合、支持体インクは溶媒系支持体インクと呼ばれる。担体媒体が水である場合、支持体インクは水系支持体インクと呼ばれる。

【0033】

担体媒体は、1種以上の混和性液体を含んでいて、たとえば蒸発速度、遅延時間、粘度および表面張力のようなパラメーターの適切な調節を可能にすることもできる。担体媒体はプリント後、後続の層が固形層の上に堆積されるように迅速に蒸発するものである。この特性を達成するために、担体媒体は、プリントの間の物品表面と同じ温度の沸点またはその温度未満の沸点を有し、それと同時にプリントヘッドの適切な動作を可能にする。

30

【0034】

典型的な担体媒体としては、グリコールエーテル、およびプロピレングリコールのような水溶性液体が挙げられる。グリコールエーテルの例としては以下のものが挙げられる：Dow Chemical社(米国、ミシガン州、Midland)からの全てのプロピレングリコールまたはエチレングリコールの商品シリーズ、たとえばジプロピレングリコールメチルエーテル(DPM)もしくはジエチレングリコールブチルエーテル(DEGBE)；Clariant社からのジメトキシエタン(グライム、モノグライム、ジメチルグリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルセロソルブとも呼ばれる。)の商品シリーズ；およびこれらの混合物。

40

【0035】

支持体インク中に存在するとき、液状担体は、粘度のような最終インク特性とともに形成されるプリント層の厚さに応じて、支持体インクの約40~85重量パーセントであることができる。

【0036】

分散剤

分散剤、たとえば界面活性剤およびポリマーは、支持体インクを安定化させるための安定化剤として使用されることができる。分散剤は、分散剤組成物でなければならず、これは、上で詳細に説明した粒子の表面と親和性を有し、立体的、静電的またはエレクトロ

50

ステリックな安定化機構によって、分散された粒子の凝集を防ぐ。

【0037】

分散剤は、安定化の目的のために担体媒体と分子的に相容性である。水系インクでは、安定化は、表面特性の適切な調節によって、たとえば分散物のpHを変えることによって達成されることができる。安定化剤は、共有結合によってまたは物理吸着によって粒子の表面に結合されることができることに留意するべきである。分散剤はまた、何らかの所望の後処理段階の前に、特にプリンター物品への熱処理の前に、たとえば焼結の前に、プリントされた物品から除去されることができるようなものでなければならない。

【0038】

例示的な分散剤としては、ポリマー分散剤、たとえば独国のByk Chemie社からのDisperbyk 180、Disperbyk 190、Disperbyk 2013、Disperbyk 163；英国のLubrizol社からのSolspersse 39000、Solspersse 33000、Solspersse 35000；Coatex社（仏国のArkema社）からのRheospersse 3020、3450、3620；独国のBASF社からのEfka 7701、Efka 7731、Efka 7732が挙げられる。

10

【0039】

イオン性分散剤としては、たとえばSLS（ラウリル硫酸ナトリウム）、CTAB（臭化セチルテトラアンモニウム）、AOT（スルホコハク酸ジオクチル）および脂肪酸、たとえばオレイン酸が挙げられる。

20

【0040】

支持体インク中に存在するとき、分散剤は、粘度のような最終インク特性に応じて、支持体インクの約1～約10重量パーセントであることができる。

【0041】

表面改質剤

表面改質剤は、引っかかり抵抗性のような特性およびプリントされた物品との界面を制御する特性を付与する。典型的な表面改質剤としては、セルロースポリマー、たとえばエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、酢酸セルロースが挙げられる。他の表面改質剤としては（Butvar社からの）ポリブチラールが挙げられる。

30

【0042】

支持体インク中に存在するとき、表面改質剤は、粘度のような最終インク特性に応じて、支持体インクの約0.1～約5重量パーセントであることができる。

【0043】

プリント工程

プラスチック物品の通常の3Dプリントと異なり、金属物品のプリントは、プリント工程の間のみならずプリント後工程においても高められた温度が必要である。支持体（支持をする）材料の特性は、熱安定性の観点からプリント条件およびプリント後条件によって決められる。

【0044】

その名が示す通りに、支持体材料は、プリント工程の間に、プリント後工程の間に、または物品が完成した後で、プリントされた物品から効率的な様式で取り除かれなければならない。直ぐ上で述べた要件は、支持体材料を選ぶ際に重要な役割を演じる。支持体材料を除去しそれをプリントされた物品から分離することは、いくつかの方法によって実施されることができ、その方法は機械的、化学的または熱的方法であることができる。

40

【0045】

柔らかい材料、たとえば溶融シリカ粒子は、機械的に引っかかり、拭き取ることによって除去されることができる。砕け易い材料、たとえば部分的に焼結されたチタニアは、機械的に壊すことによって除去されることができ、その間、金属物品はそれよりも著しく硬いので機械的な力に耐える。無機塩類、たとえば硫酸カルシウムは、部分的に水溶性である

50

とともに水性酸性溶液でもあるので、プリントされた物品の中に形成された格子は、その物品を水または他の水溶液中に浸漬することによって崩壊されていく。いくつかのカルシウム塩、たとえば硫酸カルシウムは、熱的に安定であり、800 未満の焼結条件で加熱した後も変化しないままである。支持体は、プリントされた物品の完全な焼結の後に、水流を使用して除去されることができる。別の態様では、焼結温度は800 超とされ、その場合には硫酸カルシウム支持体材料はわずかに可溶性の状態に留まるので、その後、水流によって除去されることができる。プリントされた物品から支持体を分離する別の手段は、ポリマー材料の熱分解であり、これは、物品自体が十分に硬くてそれ自体の構造を支持することができる状況において、物品の焼結工程の間に生じる。

【0046】

10

金属炭化物は、高い温度で、セメント結合された炭化物（超硬合金）の焼結温度よりも高い温度で、焼結する傾向を有する。焼結温度に基づいて、セメント結合された炭化物（超硬合金）のモデルを選ぶか、あるいはプリントされた物品の焼結の際に微粉体のまま留まるセメント結合されていない炭化物を選ぶか、の任意選択的な分化能が存在する。この微粉体はその後、穏やかな物理的手段によって除去されることができる。

【0047】

別の実施形態では、液状担体中のポリマー材料の分散物が、支持体材料として使用される。液状担体の蒸発後、プラスチック粒子のマトリクスが形成される。特定のポリマーは、高融点プラスチック、特にプリントされた物品を物理的に支持することができるようにプリント温度で固形のままでいるポリオレフィンである。

20

【0048】

焼結条件の後、ポリマーは分解および蒸発をして、汚れていないプリントされた物品を残す。

【0049】

本明細書に開示された実施形態による支持体インクは、担体液体中に分散された固形材料の粒子を含む。この分散物は、インクジェットヘッドによってプリント可能なように、すなわちインクジェットの要件を満たす粘度、表面張力および粒子サイズを有するように処方される。粒子サイズに関しては、目詰まりまたは不適切な噴出を防ぐように、ノズル直径の1/20以下でなければならない。たとえば、30ミクロン直径のノズルを有するヘッドの場合、粒子サイズは1.5ミクロン以下でなければならない。このようなヘッドは、たとえばコニカミノルタ社からのDiamatics Sapphire QS-256である。インクジェットヘッドから、加熱されたトレイ上に噴出されると、液状担体は蒸発し、残りの粒子が固形層を形成する。一層ずつの手法によって層を施与することによって、本発明の支持体材料によって支持された固形材料の3D物品が形成される。支持体材料を形成する固形粒子は、適切な分散性薬剤（分散剤）によって液状担体中に分散される。分散剤は、化学的または物理的な相互作用によって固形粒子を覆う能力を有する。覆われた粒子の界面は、覆われた粒子が沈降しないで溶液中に留まることができるような様式で変性される。

30

【0050】

プリントの際に、液状担体が蒸発した後、分散剤は粒子上に残り、固体マトリクスが崩壊するのを防ぐ結合剤の役割をする。したがって、分散剤は焼結の加熱過程の間に解結合される。

40

【0051】

支持体を備えたプリントされた物品は、その支持体が以下のうちの少なくとも1種を含む方法によって除去可能であるようなものである：機械補助分解、分解（とそれに続く分解生成物の蒸発）、蒸発、融解、崩壊、焼却。

実施例

【実施例1】

【0052】

チタニア支持体

50

チタニア (TiO_2) 粒子を含むインク配合物が、液状担体中のチタニアナノサイズ粒子 (約 20 ~ 約 250 nm) 分散物および表面改質剤を以下の量で混合することによって調製された。

【表 1】

重量(g)	重量(%)	
100.00	26.66	ルチルチタニア (Kronos社)
7.5	2.05	Disperbyk 190 (分散剤)
2.5	0.68	Butvar B-90 (表面改質剤)
265.0	70.66	DPM (ジプロピレングリコールメチルエーテル) (担体媒体)
375.0		全配合物

10

【表 2】

インク特性	
粘度 (cPs), 25°C	15.0 ±5.0
表面張力, 25°C	29.0 ±2.0

【0053】

チタニア (TiO_2) 分散物が、ルチルチタニア粉体 (クロノス 2064、ナノパウダー) をグリコールエーテル中に $50 \pm 2 \text{ wt} \%$ 分散させることによって調製され、ポリマー分散剤 (固形粒子の $3 \text{ wt} \%$) で安定化された。全成分が、0.8 mm の ZrO_2 ビーズを充填された垂直攪拌器 (垂直の攪拌器ミル) 中で 67/33 (ビーズ/生成物、vol/vol) の体積比で 15 において 6 時間混合された。チタニアインクが、前もってつくられた高充填量の分散物を希釈し、それをグリコールエーテル中の表面改質剤溶液とともに混合することによって調製されて、上記の表によるインクが製造された。

20

【0054】

「プリントインク」と題する共同出願に係る特許出願 (整理番号 4619/21) に開示されたインキ組成物のインクと、モールドとしての役割をする上記の支持体インクとを使用して、物品が、「3D 粒子プリント法」と題する共同出願に係る特許出願 (整理番号 4619/20) に従ってプリントされた。物品および支持体インクモールドが図 1 に示され、物品は黒く、支持体インクモールドは白く示されている。分散物が乾燥すると、残った粒子は互いに緩く付着しているだけであった。1000 まで加熱された後、残っている支持体インク粒子は脆くなり、プリントされた物品から除去可能であった。

30

【実施例 2】

【0055】

硫酸カルシウム支持体インク

硫酸カルシウムインクが、以下の工程によって調製された：

- 固形の無水硫酸カルシウム (CaSO_4) が、グリコールエーテル (たとえば、DPM) 溶媒混合物としてイオン性分散剤 (たとえば、SLS) ($\text{約 } 7.5 \text{ wt} \%$) とポリマー分散剤 (たとえば、Disperbyk 190) ($\text{約 } 6 \text{ wt} \%$) との組み合わせとともに攪拌器ミル中で摩砕されて、 $3 \mu\text{m}$ メッシュフィルタを通過する安定な分散物が形成された。
- ポリマー添加物 (ポリブチラール、たとえば Butver B-90、 $\text{約 } < 2 \text{ wt} \%$) が、プリントされた層の引っかかり抵抗性のために添加された。

40

物品が実施例 1 の手法によってプリントされ、約 1000 まで加熱されたオープン中で真空下に加熱された後でも、硫酸カルシウム支持体インクの CaSO_4 は水溶性である。得られた支持体インクを備えた物品は、その物品から支持体インクを (部分的に溶解することによって) 分離するために、水で洗われた。

【表 3】

重量(g)	重量(%)	
100.00	32.73	硫酸カルシウム
7.0	2.3	Disperbyk 190 (分散剤)
8.67	2.83	SDS (分散剤)
5.78	1.9	Butver B-90 (表面改質剤)
184.0	60.23	DPM (担体媒体)
305. 5		全配合物

【表 4】

インク特性	
粘度 (cPs), 25℃	15.0 ±5.0
表面張力, 25℃	29.0 ±2.0

10

【実施例 3】

【0056】

炭化タングステン支持体インク

コバルトが含まれていない炭化物の支持体の使用は、それが物品材料にできるだけ類似しているという事実による利点を有する。これは、2つのプリントされた材料(3D物品および支持体)間の相互汚染を阻止する。炭化タングステン(WC)分散物が、炭化タングステン(WC)粉体(米国、ペンシルベニア州、Greensberg、General Carbide社から入手可能なWC粒子から摩砕された0.8ミクロン粉体)をグリコールエーテル、たとえば下記の表のDPM中に $55 \pm 2 \text{ wt} \%$ 分散させることによって調製され、ポリマー分散剤、たとえばDisperbyk 163(WC粒子当たり $5 \text{ wt} \%$)で安定化され、下記の表に「WC分散物」として示されている。全成分が、0.5mmのWCビーズを充填された垂直攪拌器(垂直の攪拌器ミル)中で、以下の表に従って67/33(ビーズ/生成物、vol/vol)の体積比で15において6時間混合された。

20

【表 5】

重量(g)	重量(g)	
160.0	290.00	WC分散物(金属55%)
	30.0	DPMとDEGBEとの混合物(1:1のwt%)(担体媒体)
160.0	320	全配合物

30

【表 6】

インク特性	
粘度 (cPs), 25℃	15.0 ±5.0
表面張力, 25℃	29.0 ±2.0

40

【0057】

用語「含む」(comprise)、「含んでいる」(comprising)、「含んでいる」(including)「含む」(include)、「有する」(having)及びそれらの複合体は、「含むがこれに限定されない」(including but not limited to)を意味する。この用語は、「から成る」(consisting of)及び「から本質的に成る」(consisting essentially of)を包含する。

【0058】

50

「から本質的になる」(consisting essentially of)という語句は、組成物または方法は、追加の成分および/またはステップが特許請求の範囲に記載されている組成物または方法の基本的かつ新規な特徴を変更しない場合にのみ、追加の成分および/またはステップを含んでもよいことを意味する。

【0059】

本明細書で使用される場合、単数形の「a」は、「an」および「the」は、文脈が明確に指示しない限り、複数形への言及を含む。例えば、用語「化合物」または「少なくとも1つの化合物」は、その混合物を含む複数の化合物を含んでもよい。

【0060】

「例示的」(exemplary)という用語は、本明細書では、「例、事例、または説明として」の意味を持つように使用される。「例示的」として記載される任意の実施形態は、必ずしも他の実施形態よりも好ましいまたは有利であると解釈されるべきではない、および/または、他の実施形態からの特徴の組み込みを排除するものでもない。

10

【0061】

用語「任意」又は「任意選択的」は、本明細書では「いくつかの実施形態で提供されており、他の実施形態で提供されない」ことを意味する。本発明の特定の実施形態は何れも、このような特徴が競合しない限り、「任意」又は「任意選択的」な複数の特徴を含むことができる。

【0062】

この出願を通して、本発明の様々な実施態様が範囲形式で提示されてもよい。範囲形式での記載は便宜と簡潔さのためにのみ使用されており、本発明の範囲に対する柔軟性のない限定を与えるものとして解釈されるべきではないことを理解すべきである。したがって、範囲の記載は、その範囲が特に開示している範囲内のすべての可能な部分的な範囲だけでなく、その範囲内の個々の数値を開示していると考えべきである。例えば、範囲の記載が、1から6については、特に開示されている範囲、例えば、1から3まで、1から4まで、1から5まで、2から4まで、2から6まで、3から6まで等具体的に開示された部分範囲を有すると考えるべきである。ならびにその範囲内の個々の数字、例えば、1、2、3、4、5、及び6を開示している。これは範囲の広さに関係なく適用される。

20

【0063】

数値範囲が本明細書に示されている場合は常に、指示された範囲内の任意の引用された数字(分数または整数)を含むことを意味する。最初に示された数値と第二に示された数値との「間の範囲」の語句、及び最初に示された数値から第二に示された数値との「間の範囲」は互換的に使用されており、最初に示された数値及び第二に示された数値及びそれらの間のすべての分数および整数の数字を含むことを意味する。

30

【0064】

量、範囲およびサイズ、寸法および他の測定可能な量を表すときに、用語「およそ」(approximately)および「約」(about)は互換的に使用される。

【0065】

本発明のある特徴については、それを明確にするために、別個の実施形態の文脈で説明されているが、単一の実施形態において組み合わせて提供することもできることが理解される。逆に、説明の簡略化のために、単一の実施形態の文脈で記載されているが、別個の実施形態で又は任意の適切なサブコンビネーションにより又は必要に応じて本発明の他の実施形態で提供されてもよい。種々の実施形態の文脈で説明した特定の特徴は、これらの実施形態がこれらの要素なしに作動不能でない限り、これらの実施形態の本質的な特徴と見なされるべきではない。

40

【0066】

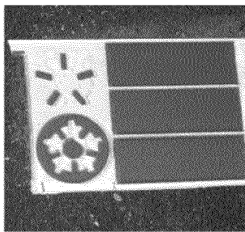
本発明は、その特定の実施形態に関連して説明されているが、多くの代替案、修正および変形が可能であることは当業者に明らかであることは明白である。したがって、そのような全ての代替案、修正および変形は、添付の特許請求の範囲の発明の思想および広い範囲内に入ることが意図されている。

50

【 0 0 6 7 】

本明細書で言及された全ての刊行物、特許および特許出願は、各個々の刊行物、特許または特許出願が具体的かつ個別に、参照によりその全体が本明細書に組み込まれると同様の範囲において、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。また、本出願において引用され又は参考された文献は、そのような参考文献が本発明に対する先行技術として利用可能であることを認めるものと解釈すべきではない。各節の見出しについては、それは見出しとして使用されているものであり、それらは必ずしも発明を限定するものとして解釈すべきではない。

【 図 1 】



1 .FIG

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
B 4 1 M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 0 0
H 0 1 L	21/027	(2006.01)	H 0 1 L	21/30	5 0 2 D

(74)代理人 100169993
弁理士 今井 千裕

(74)代理人 100185535
弁理士 逢坂 敦

(72)発明者 ダヤギ、ヨハイ
イスラエル、ハネゲフ 8 4 9 6 3、キブツ・クラミン

(72)発明者 ベニチャー、アクセル
イスラエル、ギバタイム 5 3 4 1 9、ジネシン 4 / 6

(72)発明者 クリッチマン、イリ
イスラエル、テルアビブ 6 9 0 1 2、モタ・ガー 5 6

審査官 辰己 雅夫

(56)参考文献 特表 2 0 1 7 - 5 0 4 4 6 8 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 2 4 5 8 2 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 2 9 C 6 4 / 0 0 - 6 4 / 4 0
B 3 3 Y 1 0 / 0 0 - 9 9 / 0 0