

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-155371

(P2016-155371A)

(43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 2 9 C 67/00 (2006.01)	B 2 9 C 67/00	2 C 0 5 6
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)	B 3 3 Y 10/00	4 F 2 1 3
B 3 3 Y 70/00 (2015.01)	B 3 3 Y 70/00	
B 3 3 Y 80/00 (2015.01)	B 3 3 Y 80/00	
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 2/01 5 0 1	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-18346 (P2016-18346)	(71) 出願人	596170170 ゼロックス コーポレイション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国、コネチカット州 068 56、ノーウォーク、ピーオーボックス 4505、グローバー・アヴェニュー 4 5
(22) 出願日	平成28年2月2日 (2016.2.2)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	14/630, 629	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(32) 優先日	平成27年2月24日 (2015.2.24)	(72) 発明者	マーセル・ピー・ブレトン カナダ国 オンタリオ州 エル5ケイ 2 エス6 ミシサガ リーン・ブルバード 53-2080
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素を含む固体組立インクを含む3D印刷システム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】多様な色素を担持するUV硬化性固体インクを用いる三次元印刷システムの提供。

【解決手段】カラー三次元(3D)印刷システムは、(1)複数の色それぞれのための固体組立インクであって、各固体組立インクは、(a)約40~約70重量パーセントの量の固体アクリラート、(b)約10~約45重量パーセントの量の非硬化性ワックス、(c)約1~約15重量パーセントの量の硬化性ワックス、(d)光開始剤、(e)色素を含み、各固体組立インクの初期硬化速度および最終硬度が、複数の色それぞれについてほぼ同じになるように、各固体組立インクは前記非硬化性ワックスと前記硬化性ワックスの比によって調節される前記硬化速度を有する固体組立インクと、(2)各組立インクに使用される前記非硬化性ワックスを含む、各組立インクの堆積のための足場を設ける支持材とを含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の色それぞれのための固体組立インクであって、
各固体組立インクは、
約 40 ~ 約 70 重量パーセントの量の固体アクリラートと、
約 10 ~ 約 45 重量パーセントの量の非硬化性ワックスと、
約 1 ~ 約 15 重量パーセントの量の硬化性ワックスと、
光開始剤と、
色素とを含み、

ここで、各固体組立インクの初期硬化速度および最終硬度が、前記複数の色それぞれについてほぼ同じになるように、各固体組立インクは前記非硬化性ワックスと前記硬化性ワックスの比によって調節される前記硬化速度を有する固体組立インクと、

各組立インクに使用される前記非硬化性ワックスを含む、各組立インクの堆積のための足場を設ける支持材と

を含むカラー三次元 (3D) 印刷システム。

【請求項 2】

各固体組立インクが、前記複数の色それぞれについて異なる初期硬度を有する、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 3】

各組立インクの前記硬化速度が、各組立インク用に前記選択された光開始剤に部分的に依存しない、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 4】

前記複数の色がシアン、マゼンタ、イエローおよびブラックを含む、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 5】

組立インクのそれぞれが約 5 ~ 約 60 単位の範囲の初期硬度を有する、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 6】

各組立インクが約 25 ~ 約 300 の範囲の硬化速度に対応する初期勾配を有する、請求項 1 に記載のシステム。

【請求項 7】

複数の色それぞれのための固体組立インクであって、
各固体組立インクは、
約 40 ~ 約 70 重量パーセントの量の固体アクリラートと、
約 10 ~ 約 45 重量パーセントの量の非硬化性ワックスと、
約 1 ~ 約 15 重量パーセントの量の硬化性ワックスと、
光開始剤と、
色素とを含み、

ここで、各固体組立インクの硬化速度および最終硬度が、前記複数の色それぞれについてほぼ同じになるように、各固体組立インクは前記非硬化性ワックスと前記硬化性ワックスの比によって調節される前記硬化速度を有する固体組立インクを準備する工程と、

各組立インクに使用される前記非硬化性ワックスを含み、三次元物品の幾何構造によって規定される少なくとも 1 つの固体組立インク層の堆積のための 1 つまたは複数の足場層を設ける支持材を準備する工程と、

複数の組立インク層において 1 種または複数の固体組立インクを堆積させて基材上に前記三次元物品を形成し、前記複数の組立インク層の各堆積組立インク層が、(1) 前記基材、(2) 前の固体組立インク層の一部、(3) 前記 1 つまたは複数の足場層の一部またはその組み合わせに配置される工程と、

前記 1 つまたは複数の足場層において前記支持材を堆積させ、各堆積組立インク足場層が、(1) 前記基材、(2) 前の固体組立インク層の一部、(3) 前記 1 つもしくはは複数

10

20

30

40

50

の足場層の一部またはその組み合わせに配置される工程と、
前記複数の組立インク層のそれぞれを硬化させて前記三次元物品を形成する工程と
を含む、前記三次元物品をカラー 3 D 印刷する方法。

【請求項 8】

硬化前の前記複数の層の 1 つの厚さが約 10 ミクロン～約 5 mm の範囲で最大となる、
請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の方法によって製造された三次元物品。

【請求項 10】

カラー三次元印刷で使用される固体組立インクの一式であって、

前記固体組立インクの一式それぞれが、

約 40～約 70 重量パーセントの量の固体アクリラートと、

約 10～約 45 重量パーセントの量の非硬化性ワックスと、

約 1～約 15 重量パーセントの量の硬化性ワックスと、

光開始剤と、および

色素とを含み、

ここで、各固体組立インクの硬化速度および最終硬度が、所与の固体組立インク中の色素と無関係に実質的に同じになるように、前記一式中の各固体組立インクは前記非硬化性ワックスと前記硬化性ワックスの比によって調節される前記硬化速度を有する固体組立インクの一式。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は三次元印刷に関する。特に、本開示は、多様な色素を担持する UV 硬化性固体インクを用いる三次元印刷に関する。

【背景技術】

【0002】

三次元 (3D) 印刷機は、家庭および専門的な用途においてますます普及しつつある。より速くより経済的で高生産性のプロトタイプの評価を含む 3D 印刷機の使用には、多数の利点がある。3D 印刷機は、現在、専門的な使用のための選択的な堆積のモデル化について幾つかの解決法を提示している。

30

【0003】

典型的な印刷システムでは、UV 硬化性ホットメルト材を非硬化性ワックス支持体にインクジェットによって施す。各層は、通常、ミクロンの大きさで、堆積後硬化される。製作が完了したら、支持材は、支持材の組成に応じて、洗い流されるか、溶かし出されるか、吹き飛ばされるかして、3D 製作物を残す。種々様々の物理的特性 (例えば引張強さ、引張モジュラス、曲げ強さなど) の UV 硬化性材料が入手可能であるが、色の数は限られ、異なる色の使用は、硬化速度および最終硬化硬度値が異なるために特別の難問を提起し、そのために複数の色を有する印刷物品を不可能にする場合がある。

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0004】

幾つかの態様において、本明細書の実施形態は、(1) 複数の色それぞれのための固体組立インクであって、各固体組立インクは、(a) 約 40～約 70 重量パーセントの量の固体アクリラート、(b) 約 10～約 45 重量パーセントの量の非硬化性ワックス、(c) 約 1～約 15 重量パーセントの量の硬化性ワックス、(d) 光開始剤、および (e) 色素を含み、ここで、各固体組立インクの初期硬化速度および最終硬度が、複数の色それぞれ

50

れについてほぼ同じになるように、各固体組立インクは前記非硬化性ワックスと前記硬化性ワックスの比によって調節される前記硬化速度を有する固体組立インクと(2)各組立インクに使用される前記非硬化性ワックスを含む、各組立インクの堆積のための足場を設ける支持材とを含むカラー三次元(3D)印刷システムを提供する。

【0005】

幾つかの態様において、本明細書の実施形態は、(1)複数の色それぞれのための固体組立インクであって、各固体組立インクは、(a)約40~約70重量パーセントの量の固体アクリレート、(b)約10~約45重量パーセントの量の非硬化性ワックス、(c)約1~約15重量パーセントの量の硬化性ワックス、(d)光開始剤および(e)色素を含み、ここで、各固体組立インクの硬化速度および最終硬度が、前記複数の色それぞれについてほぼ同じになるように、各固体組立インクは前記非硬化性ワックスと前記硬化性ワックスの比によって調節される前記硬化速度を有する固体組立インクを準備する工程と、(2)各組立インクに使用される前記非硬化性ワックスを含み、三次元物品の幾何構造によって規定される少なくとも1つの固体組立インク層の堆積のための1つまたは複数の足場層を設ける支持材を準備する工程と、(3)複数の組立インク層において1個または複数の固体組立インクを堆積させて基材上に前記三次元の物品を形成し、前記複数の組立インク層の各堆積組立インク層が、(a)前記基材、(b)前の固体組立インク層の一部、(c)前記1つまたは複数の足場層の一部または(d)その組み合わせに配置される工程と、(4)前記1つまたは複数の足場層において前記支持材を堆積させ、各堆積足場層が、(a)前記基材、(b)前の固体組立インク層の一部、(c)前記1つまたは複数の足場層の一部または(d)その組み合わせに配置される工程と、(5)前記複数の組立インク層のそれぞれを硬化させて前記三次元物品を形成する工程とを含む三次元物品をカラー3D印刷する方法を提供する。

【0006】

幾つかの態様において、本明細書の実施形態は、カラー三次元印刷で使用される固体組立インクの一式であって、固体組立インクの一式それぞれが、約40~約70重量パーセントの量の固体アクリレート、約10~約45重量パーセントの量の非硬化性ワックス、約1~約15重量パーセントの量の硬化性ワックスと、光開始剤と、および色素とを含み、ここで、各固体組立インクの硬化速度および最終硬度が、所与の固体組立インク中の色素と無関係に実質的に同じになるように、前記一式中の各固体組立インクは前記非硬化性ワックスと前記硬化性ワックスの比によって調節される異なる色素および前記硬化速度を有する固体組立インクの一式を提供する。

【0007】

本開示の様々な実施形態は、以下の図を参照して本明細書において以下に記載される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本明細書の実施形態による例示のシアン固体組立インクの複素粘度対温度のプロットを示す。

【図2】図1の例示の固体組立インクの、色素の添加前の硬化プロファイルのプロットを示す。

【図3】本明細書の実施形態による様々な固体組立インクの初期の勾配対初期硬度のプロットを示す。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書の実施形態は、三次元印刷で使用される一組の固体組立インクの条件を提供する。固体組立インクはUV硬化性インク(液体成分を含まない)であり、現在の三次元インクジェット印刷システムと適合する仕様にあてはまるように容易に適合させられる。固体組立インクは、例えば米国特許第7,378,460号および第6,841,589号明細書に記載されているウレタン樹脂およびワックスシステムに基づくものなどの、当業界で知られている従来のUV硬化性組立インクに対して多数の利点を提供する。

【 0 0 1 0 】

本明細書に開示される固体組立インクは、容易な色素組み込みのために設計されていて、種々様々の色、および硬化前に厚さ約10ミクロン～約5mmまでの層を印刷する能力を提供する。特に、一組の固体組立インクの各色が硬化時間および最終硬度を同期するように修飾し、それによって異なる色の間でむらのある収縮および硬化速度にまつわる潜在的な問題を回避することができるように、固体組立インクは、初期硬度および硬化速度の違いを考慮した設計において融通性がある。

【 0 0 1 1 】

本明細書に開示される選択的な堆積方法において、硬化性固体組立インクは非硬化性ワックス支持材上に吐出することができ、場合によって、この非硬化性ワックスは、光開始剤（複数可）を含まない硬化性固体インクの変形であってもよい。通常、支持ワックスは、材料の経済性および方法論のために固体組立インクを調合するために使用されるのと同じワックスとするが、同じであるべきという厳格な要件はない。各層は、各堆積後、または代替として複数の経路の後、硬化され、または、幾つかの実施形態において、完全な三次元物体が製作されたときのみ硬化を行う。製作が完了したとき、支持材は、支持材の組成に応じて、3D製作物から洗い流すか、溶かし出すか、吹き飛ばしてもよい。

10

【 0 0 1 2 】

本明細書において開示されるUV硬化性固体組立インクは、一般に、インクジェット印刷システムに関連して用いられる場合、以下の特性を有することができる。（1）約8～約16cPの粘度を約70～95の間の温度で有し吐出可能であること、（2）硬化前に約30未満の温度で柔らかい固体であること、（3）UV照射への曝露で高速の硬化を示すこと。

20

【 0 0 1 3 】

実施形態において、固体組立インク成分（すなわちモノマー、光開始剤など）はすべて、周囲温度で固体である。これらの固体組立インクは、容易に着色されるという追加の利点を有し、その相変化特性によって、多孔性支持材を含む事実上いかなる基材の印刷にも適するようになる。さらに、上に述べたように、固体組立インクは、従来の3Dプロセスに印刷/硬化段階を介在することなく、所望の3D次元へ1つの経路で印刷することができる。これらおよび他の利点は当業者に明白であろう。

【 0 0 1 4 】

実施形態において、複数の色それぞれのための固体組立インクであって、各固体組立インクが、約55～約95重量パーセントの量の固体アクリラート、約5～約45パーセントの量の非硬化性ワックス、約0.1～約30パーセントの量の硬化性ワックス、光開始剤および色素を含み、ここで、各固体組立インクの硬化速度および最終硬度が、複数の色それぞれについてほぼ同じになるように、各固体組立インクは前記非硬化性ワックスと前記硬化性ワックスの比によって調節される前記硬化速度を有する固体組立インクと、各組立インクに使用される前記非硬化性ワックスを含む、各組立インクの堆積のための足場を設ける支持材とをさらに含むカラー3D印刷システムが提供される。支持材は、一般に、固体組立インクが堆積するのと同じ印刷メカニズムによって組み立てられる。

30

【 0 0 1 5 】

本実施形態は、三次元印刷における用途のための高い反応性および最小限の収縮を有する低いエネルギー紫外線（UV）硬化性の着色固体組立インクを提供する。これらの固体組立インクは、場合によってゲル化添加剤を含んでよく、90で20cP未満、90で約20～約5cP、または90で約15～約8cPの範囲の粘度、および3%未満、または約1～約3%の収縮値で調合されてもよい。本明細書において使用される場合、収縮値は、液体状態から冷却したときのインクの収縮を示す。さらに、これらのインクは、Xerox CorporationまたはOce North Americaからの市販のものなどの従来の固体インクよりはるかに高い、硬化後の硬度を示す。硬化速度および硬化後の最終硬度の調整特性も、固化したときの成分間の改善された混合適応性とともこれらの固体組立インクについて示された。硬化速度は、UV光への曝露のft/s

40

50

(フート毎秒)での継続時間 (Fusions UV水銀ドープ処理D電球、600W/cm)に対する硬度をプロットし、次式を適用することにより得ることができる。

$$y = m_1 + m_2 \cdot (1 - \exp(-m_3 \cdot x))$$

$$\text{初期硬度} = m_1$$

$$\text{初期勾配} = m_2 \cdot m_3$$

$$\text{最終硬度} = m_1 + m_2$$

式中、初期勾配には初期硬化速度を用いる。本明細書の固体組立インクは、硬化速度約130～約250ft/s、例えば約180～約250ft/sまたは約200～約250ft/sを示すことができる。UV硬化ランプに使用される電球の種類に応じて、硬化に使用される特性出力は約200nm～約450nmであってもよい。

10

【0016】

固体組立インクは、硬化性ワックス、非硬化性ワックス、モノマー、任意選択のゲル化剤、色素、遊離ラジカル光開始剤、および場合によって5重量パーセントまでの、粘性調整剤などの非硬化性樹脂のブレンドを含んでもよい。様々な成分は、約40未満、または約40未満～約30未満で固体材料である。これらの成分は、約70～約100、約80～約100、または約70～約90の範囲の温度で吐出を達成するために選択された。このように、これらの固体組立インクは、このような温度での約5～約15cP、または約10～約15cP、または約8～約12cPの粘度により高温で堅牢な吐出を有し、室温で固体であるので、印刷された小滴の、例えば多孔基材での過度の広がりまたは移動を阻止する。三次元物品の構造中の1つまたは複数の層を印刷した後、組成物は硬化されて堅牢な物品を与える。

20

【0017】

硬化性固体組立インクは、約0.1～約50、約5～約50、または約10～約50の予備硬化硬度を有することができる。これらインクは、約70～約100、約80～約97、または約80～約95の後硬化硬度を有することができる。当業者は、これらがShore Durometer硬度値であり、デュロメーター値が無次元量であることを認識している。

【0018】

硬化性固体組立インク成分は、モノマー、硬化性ワックスおよび場合によってゲル化剤を含んでもよい。硬化性ワックスは室温(約25)で固体であってもよい。ワックスの包含は、組成物が適用温度から冷却するにつれて、固体組立インクの粘度の増加を促進することができる。硬化性ワックスは、他の成分と混和性があり、重合してポリマーを形成する任意のワックス成分であってもよい。ワックスという用語は、一般にワックスと称される、例えば、様々な天然、天然加工、および合成材料のいずれかを含む。

30

【0019】

硬化性ワックスの適切な例は、硬化性基を含むか、またはそれで官能化されたワックスを含む。硬化性基は、例えば、アクリラート、メタクリラート、アルケン、アリルエーテル、エポキシド、オキセタンなどを含んでもよい。これらのワックスは、カルボン酸またはヒドロキシル変形可能な官能基を備えたポリエチレンワックスなどのワックスの反応によって合成することができる。本明細書において記載される硬化性ワックスは、少なくとも1個の硬化性基および/または追加の硬化性モノマー(複数可)で官能化された上記イソソルビドを用いて硬化されてもよい。

40

【0020】

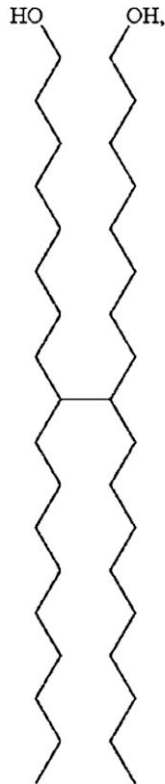
硬化性基で官能化することができるヒドロキシル末端ポリエチレンワックスの適切な例は、構造 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2\text{OH}$ を有する炭素鎖の混合物を含み、式中、平均鎖長が約16～約50の範囲であることができる鎖長 n と、同様の平均鎖長の直鎖低分子量ポリエチレンとの混合物である。そのようなワックスの適切な例は、それぞれ375、460、550および700g/molとほぼ等しい M_n を有するUNILIN 350、UNILIN 425、UNILIN 550およびUNILIN 700などの材料のUNILINシリーズを含むがこれらに限定されない。これらのワックスはすべてBa

50

ker - Petrolite から市販されている。2, 2 - ジアルキル - 1 - エタノールであることを特徴とする Guerbet アルコールもまた適切な化合物である。例示の Guerbet アルコールは約 16 ~ 約 36 個の炭素を含有するものを含み、その多くは、Jarchem Industries Inc., Newark, N.J. から市販の PRI POL (商標登録) 2033 (次式の異性体を含む C - 36 ダイマージオール混合物)

【0021】

【化1】



10

20

30

【0022】

、ならびに Uniqema, New Castle, Del. から入手可能な不飽和基および環式基を含んでもよい他の分岐異性体であり、この種類の C₃₆ ダイマージオールについてのさらなる情報は、例えば "Dimer Acids," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 4th Ed. (1992), pp. 223 - 237) に公開されている。これらのアルコールは、UV硬化性部分を備えたカルボン酸と反応させて反応性エステルを形成することができる。これらの酸の例は、Sigma-Aldrich Co. から入手可能なアクリル酸およびメタクリル酸を含む。

【0023】

硬化性基で官能化することができるカルボン酸末端ポリエチレンワックスの適切な例は、構造 CH₃ - (CH₂)_n - COOH を有する炭素鎖の混合物を含み、式中、平均鎖長が約 16 ~ 約 50 である鎖長 n と、同様の平均鎖長の直鎖低分子量ポリエチレンとの混合物である。そのようなワックスの適切な例はそれぞれ 390、475、565 および 720 g/mol とほぼ等しい M_n を有する UNICID (商標登録) 350、UNICID (商標登録) 425、UNICID (商標登録) 550 および UNICID (商標登録) 700 を含む。他の適切なワックスは、構造、CH₃ - (CH₂)_n - COOH を有し、例えば n = 14 を有するヘキサデカン酸またはパルミチン酸、n = 15 を有するヘプタデカン酸、マルガリン酸またはダツリン酸、n = 16 を有するオクタデカン酸またはステアリン酸、n = 18 を有するエイコサン酸またはアラキジン酸、n = 20 を有する

40

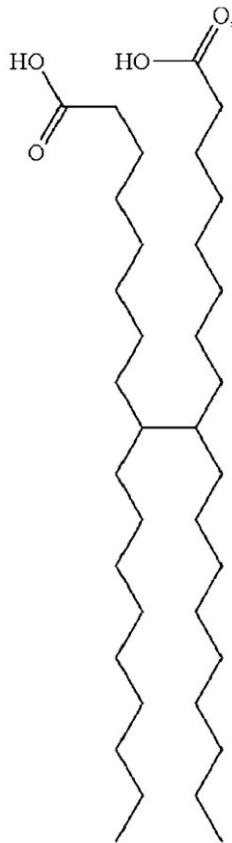
50

ドコサン酸またはベヘン酸、 $n = 22$ を有するテトラコサン酸またはリグノセリン酸、 $n = 24$ を有するヘキサコサン酸またはセロチン酸、 $n = 25$ を有するヘプタコサンまたはカルボセリン(carboceric)酸、 $n = 26$ を有するオクタコサン酸またはモンタン酸、 $n = 28$ を有するトリアコンタン酸またはメリシン酸、 $n = 30$ を有するドトリアコンタン酸またはラッセル酸、 $n = 31$ を有するトリトリアコンタン酸、セロメリシン酸またはプシリン酸、 $n = 32$ を有するテトラトリアコンタン酸またはゲダ酸、 $n = 33$ を有するトリアコンタン酸ペンタまたはセロプラスチン酸である。2,2-ジアルキルエタン酸であることを特徴とするGuerbet酸もまた適切な化合物である。例示のGuerbet酸としては16から36個の炭素を含むものが挙げられ、その多くは、Jarchem Industries Inc., Newark, N.J.から市販のPRIPOL(商標登録) 1009(次式の異性体を含むC-36ダイマー酸混合物)

10

【0024】

【化2】



20

30

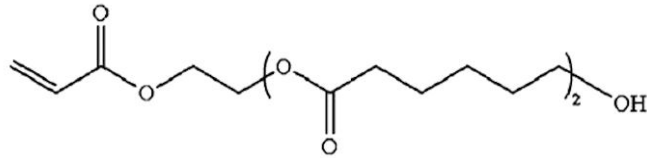
【0025】

、ならびにUniqema, New Castle, Del.から入手可能な不飽和基および環式基を含んでもよい他の分岐異性体であり、この種類のC₃₆ダイマー酸についてのさらなる情報は、例えば“Dimer Acids,” Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 4th Ed. (1992), pp. 223-237)に公開されている。これらのカルボン酸は、UV硬化性部分を備えたアルコールと反応させて反応性エステルを形成することができる。これらのアルコールの例は、Sigma-Aldrich Co.からの2-アリルオキシエタノール、

40

【0026】

【化3】

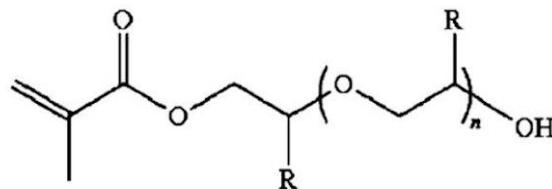


【0027】

Sartomer Company, Inc. (Exton, Pa.) からのSR495B、および

【0028】

【化4】



【0029】

CD572 (R = H、n = 10) および Sartomer Company, Inc. からのSR604 (R = Me、n = 4) を含むがこれらに限定されない。 20

【0030】

硬化性ワックスは、例えば、組成物の約0.1～約30重量%、約0.5～約20重量%または約0.5～15重量%の量で固体組立インク中に含むことができる。

【0031】

本実施形態において使用されてもよいモノマーは、実施形態において、米国特許第7,559,639号明細書に記載されているものである。例えば、モノマーは、ジメタノールジアクリレートシクロヘキサン二官能性モノマー、例えばSartomerからのCD-406 (mp = 78) など、イソシアヌラートトリアクリレート三官能性モノマー、例えばSartomerからのSR-368 (mp = 50 - 55) など、ベヘニルアクリレート一官能性モノマーC18、C20、C22混合物、例えばSartomerからのCD587 (mp = 55) など、アクリレート硬化性一官能性アクリレートワックスC22、C23、C24混合物、例えば、Baker Petrolite (Houston, Tex.) からのUNILIN 350 (mp = 78 - 83) など、および場合によって、硬化性アミドゲル化剤であってもよい。 30

【0032】

放射線硬化性固体組立インクにおける使用に適した任意要素のゲル化剤としては、硬化性アミド、硬化性ポリアミド-エポキシアクリレート成分、ポリアミド成分、その混合物などで構成されるゲル化剤を含んでもよい。さらなる実施形態において、硬化性複合ゲル化剤は、硬化性エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、その混合物などで構成されてもよい。ゲル化剤は、また組成物中のモノマー（複数可）の硬化に関与することができる。固体インクにおける使用に適するゲル化剤は、インク組成物が基材上にシリコンまたは他の油を有する前記基材に利用される場合、濡れを改善するために性質が両親媒性であってもよい。両親媒性とは、分子の極性と無極性の部分を有する分子を指す。例えば、ゲル化剤には、無極性の炭化水素長鎖および極性のアミド連結があってもよい。 40

【0033】

使用に適するアミドゲル化剤は、米国特許出願公開第2008/0122914号明細書、および米国特許第7,276,614号および第7,279,587号明細書に記載されているものを含む。しかし、ゲル化剤の存在下および存在しない状態の両方において室温で固体の硬化性インクである本実施形態と異なり、上記特許は液体の硬化性インクを 50

対象とする。特定の実施形態において、ゲル化剤は、硬化性および非硬化性ゲル化剤の両方をも含む、成分の混合物である。

【0034】

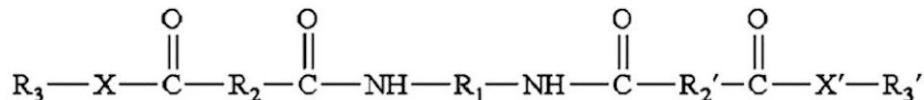
実施形態において、固体組立インクはゲル化剤材料と調合される。インク組成物における使用に適するゲル化剤は、米国特許出願第12/474,946号明細書に開示されている、硬化性アミドで構成されるゲル化剤、硬化性ポリアミド-エポキシアクリレート成分およびポリアミド成分、硬化性エポキシ樹脂およびポリアミド樹脂で構成される硬化性複合ゲル化剤、その混合物などを含む。ゲル化剤は、また組成物のモノマー（複数可）の硬化に関与してもよい。

【0035】

固体組立インクにおける使用に適するゲル化剤は、組成物が基材上にシリコンまたは他の油を有する前記基材に利用される場合、濡れを改善するために性質が両親媒性であってもよい。両親媒性とは、分子の極性および無極性の部分を有する分子を指す。例えば、ゲル化剤には無極性の炭化水素鎖および極性のアミド連結があってもよい。使用に適するアミドゲル化剤は、米国特許出願公開第2008/0122914号明細書、および米国特許第7,276,614号および第7,279,587号明細書に記載されているものを含む。使用に適する追加のゲル化剤は、また、2010年4月22日に出願されたChopraらの米国特許出願第12/765,148号明細書に記載されているものを含む。米国特許第7,279,587号明細書に記載されているように、アミドゲル化剤は次式の化合物であってもよい。

【0036】

【化5】



【0037】

式中、

・ R_1 は、(i)、(ii)、(iii)または(iv)である。

・ (i) 約1炭素原子～約8炭素原子または約1炭素原子～約5炭素原子などの、約1炭素原子～約12炭素原子を有するアルキレン基（アルキレン基は、直鎖および分岐、飽和および不飽和、環式および非環式、置換および非置換アルキレン基を含む二価の脂肪族基またはアルキル基であり、アルキレン基中に、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などのヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい）、

・ (ii) 約3炭素原子～約10炭素原子または約5炭素原子～約8炭素原子などの、約1炭素原子～約15炭素原子を含むアリーレン基（アリーレン基は、置換および非置換アリーレン基を含む二価の芳香族基またはアリール基であり、アリーレン基中に、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などのヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい）、

・ (iii) 約6炭素原子～約22炭素原子または約6炭素原子～約12炭素原子などの、約6炭素原子～約32炭素原子を含むアリールアルキレン基（アリールアルキレン基は、置換および非置換アリールアルキレン基を含む二価アリールアルキル基であり、アリールアルキレン基のアルキル部分は、直鎖または分岐、飽和または不飽和、環式または非環式であってもよく、アリールアルキレン基のアリールまたはアルキル部分のいずれかに、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などのヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい）、または

・ (iv) 約6炭素原子～約22炭素原子または約7炭素原子～約15炭素原子など

10

20

30

40

50

の、約 5 炭素原子～約 32 炭素原子を有するアルキルアリーレン基（アルキルアリーレン基は、置換および非置換アルキルアリーレン基を含む二価アルキルアリーレン基であり、アルキルアリーレン基のアルキル部分は、直鎖または分岐、飽和または不飽和、環式または非環式であってもよく、アルキルアリーレン基のアリールまたはアルキル部分のいずれかに、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などのヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい）、

ここで、置換アルキレン、アリーレン、アリールアルキレンおよびアルキルアリーレン基上の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、ピリジン基、ピリジニウム基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルフィド基、ニトロ基、ニトロソ基、アシル基、アゾ基、ウレタン基、ウレア基、その混合物などであってもよく、2 個以上の置換基が一緒に結合して環を形成していてもよい。

【0038】

R_2 および R_2 はそれぞれ、他方から独立して、(i)、(ii)、(iii)または(iv)である。

・(i) 約 1 炭素原子～約 48 炭素原子または約 1 炭素原子～約 36 炭素原子などの、約 1 炭素原子～約 54 炭素原子を有するアルキレン基、

・(ii) 約 5 炭素原子～約 13 炭素原子または約 5 炭素原子～約 10 炭素原子などの、約 5～約 15 個の炭素原子を有するアリーレン基、

・(iii) 約 7 炭素原子～約 33 炭素原子または約 8 炭素原子～約 15 炭素原子などの、約 6 炭素原子～約 32 炭素原子を有するアリールアルキレン基、または

・(iv) 約 6 炭素原子～約 22 炭素原子または約 7 炭素原子～約 15 炭素原子などの、約 6 炭素原子～約 32 炭素原子を有するアルキルアリーレン基。

【0039】

ここで、置換アルキレン、アリーレン、アリールアルキレンおよびアルキルアリーレン基上の置換基は、ハロゲン原子、シアノ基、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスファート基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、アシル基、酸無水物基、アジド基、アゾ基、シアナト基、ウレタン基、ウレア基、その混合物などであってもよく、2 個以上の置換基が一緒に結合して環を形成していてもよい。

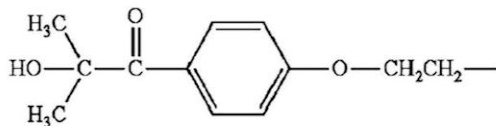
【0040】

R_3 および R_3 はそれぞれ、他方から独立して、(a)または(b)のいずれかである。

・(a) 光開始基、例えば次式の 1 - (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル) - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロパン - 1 - オンから誘導した基

【0041】

【化 6】



【0042】

、次式の 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンから誘導した基

【0043】

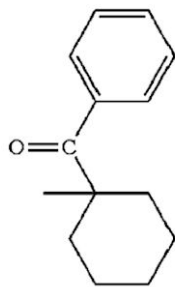
10

20

30

40

【化 7】



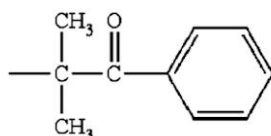
10

【 0 0 4 4 】

、次式の 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンから誘導した基

【 0 0 4 5 】

【化 8】



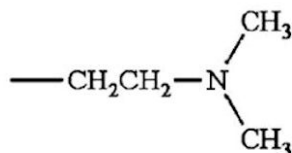
20

【 0 0 4 6 】

、次式の N , N - ジメチルエタノールアミンまたは N , N - ジメチルエチレンジアミンから誘導した基

【 0 0 4 7 】

【化 9】



30

【 0 0 4 8 】

、など、または、

(b) 次の、(i)、(i i)、(i i i)または(i v)である基。

・ (i) 約 3 炭素原子 ~ 約 6 0 炭素原子または約 4 炭素原子 ~ 約 3 0 炭素原子などの、約 2 炭素原子 ~ 約 1 0 0 炭素原子を含むアルキル基 (直鎖および分岐、飽和および不飽和、環式および非環式、置換および非置換アルキル基を含み、アルキル基中に、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などのヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい)、

・ (i i) フェニルなどの、約 5 炭素原子 ~ 約 6 0 炭素原子または約 6 炭素原子 ~ 約 3 0 炭素原子などの、約 5 炭素原子 ~ 約 1 0 0 炭素原子を有するアリール基 (置換および非置換アリール基を含み、アリール基中に、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などのヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい)、

・ (i i i) ベンジルなどの、約 5 炭素原子 ~ 約 6 0 炭素原子または約 6 炭素原子 ~ 約 3 0 炭素原子などの、約 5 炭素原子 ~ 約 1 0 0 炭素原子を有するアリールアルキル基 (置換および非置換アリールアルキル基を含み、アリールアルキル基のアルキル部分は、直鎖または分岐、飽和または不飽和、環式または非環式であってもよく、アリールアルキル基のアリールまたはアルキル部分のいずれかに、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などのヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい)、または、

・ (i v) トリルなどの、約 5 炭素原子 ~ 約 6 0 炭素原子または約 6 炭素原子 ~ 約 3

50

0炭素原子などの、約5炭素原子～約100炭素原子を有するアルキルアリール基（置換および非置換アルキルアリール基を含み、アルキルアリール基のアルキル部分は、直鎖または分岐、飽和または不飽和、環式または非環式であってもよく、アルキルアリール基のアリールまたはアルキル部分のいずれかに、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などのヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい）。

【0049】

ここで、置換アルキル、アリールアルキルおよびアルキルアリール基上の置換基は、ハロゲン原子、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルフィド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスファート基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、アシル基、酸無水物基、アジド基、アゾ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、カルボキシラート基、カルボン酸基、ウレタン基、ウレア基、その混合物などであってもよく、2個以上の置換基と一緒に結合して環を形成していてもよい。XおよびX'はそれぞれ他方から独立して、酸素原子、または式-NR₄-の基であって、式中、R₄は、(i)、(ii)、(iii)、(iv)または(v)である。

10

【0050】

(i) 水素原子

(ii) 約5炭素原子～約60炭素原子または約6炭素原子～約30炭素原子などの、約5炭素原子～約100炭素原子を有する、直鎖および分岐、飽和および不飽和、環式および非環式、置換および非置換アルキル基を含むアルキル基であり、アルキル基中にヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい。

20

(iii) 約5炭素原子～約60炭素原子または約6炭素原子～約30炭素原子などの、約5炭素原子～約100炭素原子を有する、置換および非置換アリール基を含むアリール基であり、アリール基中に、ヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい。

(iv) 約5炭素原子～約60炭素原子または約6炭素原子～約30炭素原子などの、約5炭素原子～約100炭素原子を有する、置換および非置換アリールアルキル基を含むアリールアルキル基であり、アリールアルキル基のアルキル部分は、直鎖または分岐、飽和または不飽和、環式または非環式であってもよく、アリールアルキル基のアリールまたはアルキル部分のいずれかに、ヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい。

(v) 約5炭素原子～約60炭素原子または約6炭素原子～約30炭素原子などの、約5炭素原子～約100炭素原子を有する、置換および非置換アルキルアリール基を含むアルキルアリール基であり、アルキルアリール基のアルキル部分は、直鎖または分岐、飽和または不飽和、環式または非環式であってもよく、アルキルアリール基のアリールまたはアルキル部分のいずれかに、ヘテロ原子が存在しても存在していなくてもよい。

30

【0051】

ここで、置換アルキル、アリール、アリールアルキルおよびアルキルアリール基上の置換基は、ハロゲン原子、エーテル基、アルデヒド基、ケトン基、エステル基、アミド基、カルボニル基、チオカルボニル基、スルファート基、スルホナート基、スルホン酸基、スルフィド基、スルホキシド基、ホスフィン基、ホスホニウム基、ホスファート基、ニトリル基、メルカプト基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホン基、アシル基、酸無水物基、アジド基、アゾ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、カルボキシラート基、カルボン酸基、ウレタン基、ウレア基、その混合物などであってもよく、2個以上の置換基と一緒に結合して環を形成していてもよい。

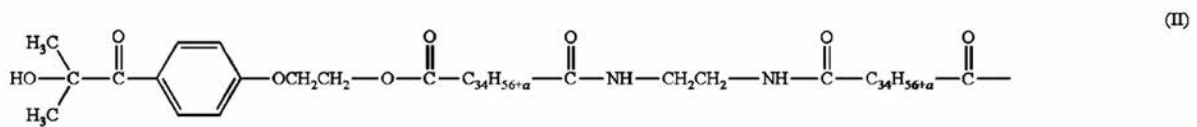
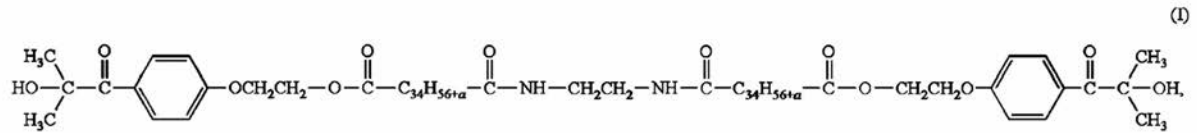
40

【0052】

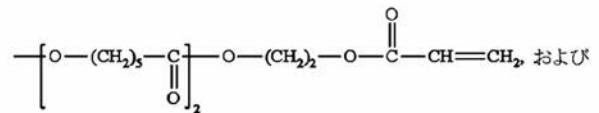
上記の特定の適切な置換基およびゲル化剤は、米国特許第7,279,587号および第7,276,614号明細書にさらに述べられている。実施形態において、ゲル化剤は、以下を含む混合物を含んでもよい、

【0053】

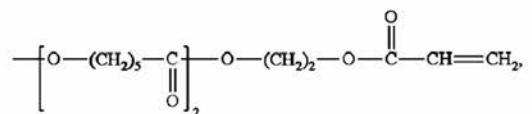
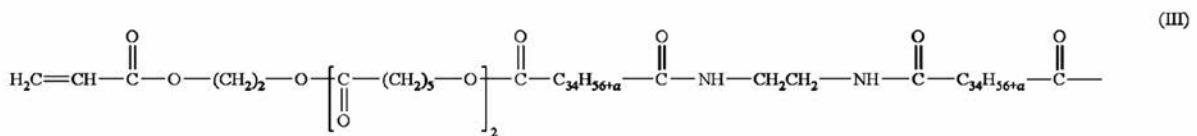
【化 1 0】



10



20



30

【 0 0 5 4 】

式中、 $-\text{C}_{34}\text{H}_{56+a}-$ は、不飽和基および環式基を含んでもよい分岐アルキレン基を表し、可変項「a」は0～12の整数である。

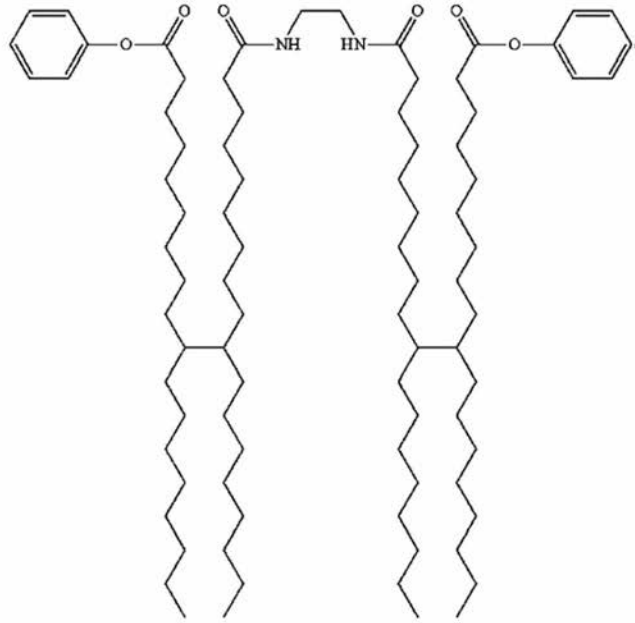
【 0 0 5 5 】

実施形態において、ゲル化剤は、2010年4月22日に出願されたChopraらの米国特許出願第12/765,148号明細書に記載されている芳香族末端封止したゲル化剤の1つであってもよい。実施形態において、インクのゲル化剤は以下の一般構造を有する化合物であってもよい。

40

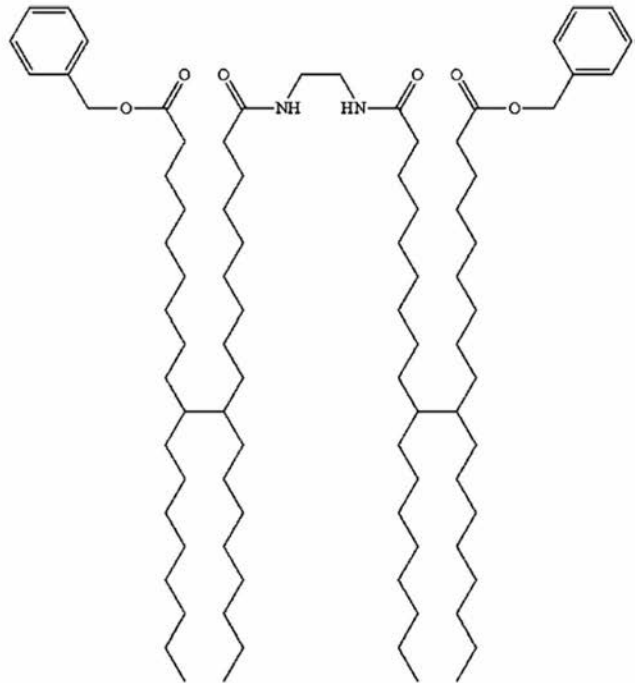
【 0 0 5 6 】

【化 1 1】



10

20

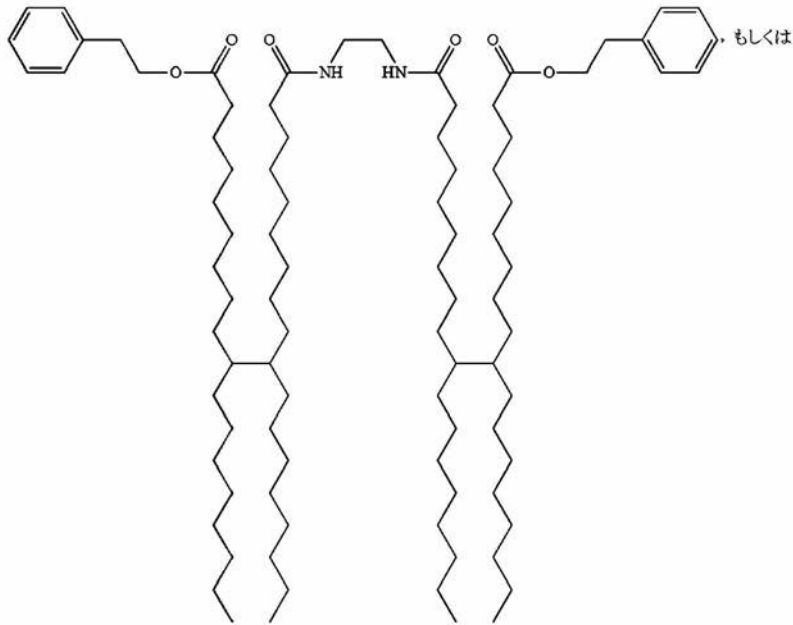


30

40

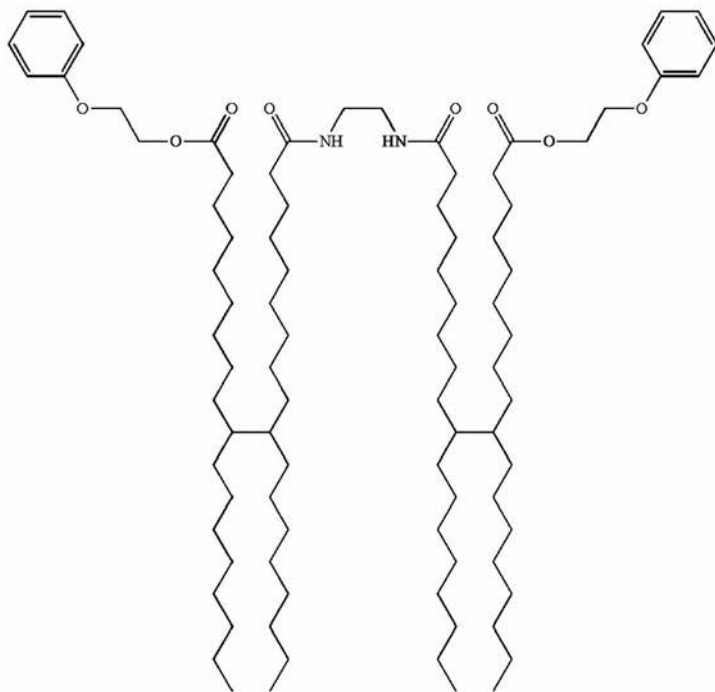
【 0 0 5 7 】

【化 1 2】



10

20



30

40

【 0 0 5 8】

上に述べたように、固体組立インクは、インクの約 1 重量パーセント～約 5 0 重量パーセント、または約 2 重量パーセント～約 2 0 重量パーセント、または約 5 重量パーセント～約 1 5 重量パーセントなどの任意の適切な量の任意選択のゲル化薬剤またはゲル化剤を含むことができる。

【 0 0 5 9】

固体組立インクの前硬化性固体成分は、エトキシ化オクチルフェノール誘導体を含む非硬化性ワックスを含んでもよく、これはインク組成物に可溶性であり、および/または吐出温度(約 7 0 ～ 約 1 0 0 の範囲であってもよい)より約 5 ～ 約 1 0 低い融点を有し、その結果、非硬化性ワックスは、固体組立インク組成物の他の成分と均質に混じり

50

合う。さらに、エトキシ化オクチルフェノール誘導体の分子量(MW)は約600~約5000g/モルの範囲にある。

【0060】

エトキシ化オクチルフェノール誘導体の反応体は、オクチルフェノールエトキシラート系のTritonおよびIGEPAL CAシリーズ、例えば、IGEPAL CA-210(Triton X-15相当物)、IGEPAL CA-420(Triton X-35相当物)、IGEPAL CA-510(Triton X-45相当物)、IGEPAL CA-620(Triton X-114相当物)、IGEPAL CA-630(Triton X-100相当物)、IGEPAL CA-720(Triton X-102相当物)、IGEPAL CA-887(Triton X-305相当物)、IGEPAL CA-890(Triton X-405相当物)、IGEPAL CA-897(Triton X-705相当物)、ならびにIGEPAL COシリーズ(ノニルフェノールエトキシ化に基づく)例えばIGEPAL CO 210、IGEPAL CO 520、IGEPAL CO 630、IGEPAL CO 720、IGEPAL CO 890、およびジノニルフェノールエトキシラート系のIGEPAL DM970から選択されてもよい。

10

【0061】

エトキシ化オクチルフェノール誘導体は、特定の反応性成分、例えばエトキシ化オクチルフェノール、直鎖アルコールおよびジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートを混合することにより調製することができる。これらの反応性成分は、38または30個の炭素を有する直鎖アルコール(商品名UNILIN 425で販売)、エトキシ化オクチルフェノール、例えば、IGEPAL CA-210、IGEPAL CA-420、IGEPAL CA-520、IGEPAL CA-620、IGEPAL CA-630、およびIGEPAL CA-720(商品名IGEPALで販売されているエトキシ化オクチルフェノール、以前Rhône-Poulenc Co.によって製造され、現在はRhodiaによって製造されている)、Tritonシリーズは以前Union Carbideによって製造され、現在はthe Dow Chemical Companyによって製造されている)、芳香族、脂肪族、脂環式および/または(環状)脂肪族ジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートを含むジイソシアネートおよびポリイソシアネートを含んでもよい。適切な脂肪族ジイソシアネートまたはポリイソシアネートは、直鎖または分岐アルキル部分に3~16個の炭素原子または4~12個の炭素原子を有していてもよく、適切な脂環式または(環状)脂肪族ジイソシアネートは、環状アルキル部分に4~18個の炭素原子または6~15個の炭素原子を有してもよい。用語「(環状)脂肪族ジイソシアネート」は、例えば、環と脂肪族に同時に結合したNCO基(イソフロンジイソシアネートなど)を指し、脂環式ジイソシアネートは、H₁₂MDIなどの脂環式環に直接結合したNCO基のみを含むものが含まれる。適切なジイソシアネートおよびポリイソシアネートは、例えば、Brettonらの米国特許出願第12/704,194号明細書にリストされているものを含む。

20

30

【0062】

固体組立インクは、非硬化性成分、ならびに、市販樹脂Licowax-KFOとIGEPALカスタム材料の両方を使用して調合してもよい。一実施形態において、本実施形態の非硬化性成分は、インク中に0~25重量パーセントの範囲で存在し、IGEPAL CA 210誘導体またはIGEPAL CA 210誘導体の混合物である。特定の実施形態では、それぞれ87 および88 で溶融するTMHDIおよびIPDIの誘導体を使用した。

40

【0063】

固体組立インクはまた色素を含んでもよい。色素がインクビヒクル中に溶解または分散することができ、他のインク成分と相溶性であることを条件として、任意の所望のまたは効果的な色素を、染料、顔料およびその混合物などを含むインク組成物において用いることができる。通常、染料より安価で堅牢である顔料を硬化性固体組立インク中に含むこと

50

ができる。多数の染料の色は、硬化段階中に起こる重合プロセスによって、たぶん遊離ラジカルによる分子構造の攻撃によって変化するおそれがある。組成物は、従来のインク色素材料、例えばカラーインデックス(C.I.)ソルベント染料、ディスパース染料、変性アシッドおよびダイレクト染料、ベーシック染料、サルファー染料、バット染料などと組み合わせて使用することができる。

【0064】

適切な染料の例には、Neozapon Red 492 (BASF)、Orasol Red G (Ciba)、Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes)、Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs)、Supranol Brilliant Red 3BW (Bayer AG)、Lemon Yellow 6G (United Chemie)、Light Fast Yellow 3G (Shaanxi)、Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical)、Bernachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs)、Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant)、Cibanon Yellow 2GN (Ciba)、Orasol Black CN (Ciba)、Savinyl Black RLSN (Clariant)、Pyrazol Black BG (Clariant)、Morfast Black 101 (Rohm & Haas)、Diaazol Black RN (ICI)、Orasol Blue GN (Ciba)、Savinyl Blue GLS (Clariant)、Luxol Fast Blue MBSN (Pylam Products)、Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs)、Basic Blue 750 (BASF)、Neozapon Black X51 (BASF)、Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs)、Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF)、Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF)、Sudan Red 462 (C.I. 26050) (BASF)、C.I. Disperse Yellow 238、Neptune Red Base NB543 (BASF)、C.I. Solvent Red 49)、BASFからのNeopen Blue FF-4012、ICIからのLampronol Black BR (C.I. Solvent Black 35)、Morton Morplas Magenta 36 (C.I. Solvent Red 172)、米国特許第6,221,137号明細書に開示されている金属フタロシアニン色素が挙げられる。ポリマー染料も使用することができる、例えば、それは、米国特許第5,621,022号明細書および米国特許第5,231,135号明細書に開示されているもの、および例えば、Milliken Ink Yellow 869、Milliken Ink Blue 92、Milliken Ink Red 357、Milliken Ink Yellow 1800、Milliken Ink Black 8915-67、uncut Reactant Orange X-38、uncut Reactant Blue X-17、Solvent Yellow 162、Acid Red 52、Solvent Blue 44、およびuncut Reactant Violet X-80としてMilliken & Companyから市販されているものである。

【0065】

顔料はまた硬化性相変化インクに適する色素である。適切な顔料の例には、PALIOGEN Violet 5100 (BASFから市販)、PALIOGEN Violet 5890 (BASFから市販)、HELIOGEN Green L8730 (BASFから市販)、LITHOL Scarlet D3700 (BASFから市販)、SUNFAST Blue 15:4 (Sun Chemicalから市販)、Hostaperm Blue B2G-D (Clariantから市販)、Hostaperm Blue B4G (Clariantから市販)、Permanent Red P-F

7RK、Hostaperm Violet BL (Clariantから市販)、LITHOL Scarlet 4440 (BASFから市販)、Bon Red C (Dominion Color Companyから市販)、ORACET Pink RF (Cibaから市販)、PALIOGEN Red 3871 K (BASFから市販)、SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemicalから市販)、PALIOGEN Red 3340 (BASFから市販)、SUNFAST Carbazole Violet 23 (Sun Chemicalから市販)、LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASFから市販)、SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemicalから市販)、HELIOGEN Blue L6900、L7020 (BASFから市販)、SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemicalから市販)、SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemicalから市販)、HELIOGEN Blue K6902、K6910 (BASFから市販)、SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemicalから市販)、HELIOGEN Blue D6840、D7080 (BASFから市販)、Sudan Blue OS (BASFから市販)、NEOPEN Blue FF4012 (BASFから市販)、PV Fast Blue 82001 (Clariantから市販)、IRGALITE Blue BCA (Cibaから市販)、PALIOGEN Blue 6470 (BASFから市販)、Sudan Orange G (Aldrichから市販)、Sudan Orange 220 (BASFから市販)、PALIOGEN Orange 3040 (BASF)、PALIOGEN Yellow 152, 1560 (BASFから市販)、LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASFから市販)、PALIOTOL Yellow 1840 (BASFから市販)、NOVOPERM Yellow FGL (Clariantから市販)、Ink Jet Yellow 4G VP2532 (Clariantから市販)、Toner Yellow HG (Clariantから市販)、Lumogen Yellow DO790 (BASFから市販)、Suco - Yellow L1250 (BASFから市販)、Suco - Yellow DI355 (BASFから市販)、Suco Fast Yellow DI355, DI351 (BASFから市販)、HOSTAPERM Pink E 02 (Clariantから市販)、Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariantから市販)、Permanent Yellow GRL 02 (Clariantから市販)、Permanent Rubine L6B 05 (Clariantから市販)、FANAL Pink D4830 (BASFから市販)、CINQUASIA Magenta (DU PONTから市販)、PALIOGEN Black L0084 (BASFから市販)、Pigment Black K801 (BASFから市販)、カーボンブラック、例えば、REGAL 330 (商標) (Cabotから市販)、Nipe x 150 (Degussaから市販)、Carbon Black 5250、Carbon Black 5750 (Columbia Chemicalから市販)など、ならびにその混合物が含まれる。

【0066】

また、適切なものは、以下に開示されている色素である。米国特許第6,472,523号、米国特許第6,726,755号、米国特許第6,476,219号、米国特許第6,576,747号、米国特許第6,713,614号、米国特許第6,663,703号、米国特許第6,755,902号、米国特許第6,590,082号、米国特許第6,696,552号、米国特許第6,576,748号、米国特許第6,646,111号、米国特許第6,673,139号、米国特許第6,958,406号、米国特許第6,821,327号、米国特許第7,053,227号、米国特許第7,381,831号および米国特許第7,427,323号。

【0067】

実施形態において、溶剤染料が用いられてもよい。本明細書において使用に適す

るソルベント染料の例は、本明細書において開示されるインク担体との相溶性のためにスピリット可溶性染料を含むことができる。適切なスピリットソルベント染料の例には、Neozapon Red 492 (BASF)、Orasol Red G (Ciba)、Direct Brilliant Pink B (Global Colors)、Aizen Spilon Red C-BH (Hodogaya Chemical)、Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku)、Spirit Fast Yellow 3G、Aizen Spilon Yellow C-GNH (Hodogaya Chemical)、Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant)、Pergasol Yellow CGP (Ciba)、Orasol Black RLP (Ciba)、Savinyl Black RLS (Clariant)、Morfast Black Conc. A (Rohm and Haas)、Orasol Blue GN (Ciba)、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)、その混合物などが含まれる。

10

20

【0068】
色素は、所望の色または色相を得るために任意の所望のまたは効果的な量、例えば、少なくともインクの約0.1重量パーセント～インクの約30重量パーセント、または少なくともインクの約0.2重量パーセント～インクの約20重量パーセント、または少なくともインクの約0.5重量パーセント～インクの約10重量パーセントなどで固体組立インク中に存在してもよい。

【0069】

硬化性固体組立インクは、場合によって、例えば光開始剤などの開始剤を含んでよい。そのような開始剤は、固体組立インクの硬化を助けるのに望ましい。実施形態において、放射線、例えばUV光放射線を吸収する光開始剤は、固体組立インクの硬化性成分の硬化を開始する。遊離ラジカル重合によって硬化される固体組立インクのための光開始剤として、例えばアクリレート基を含有するインク組成物、または上述のポリアミドで構成されるインクは、CibaからIRGACUREおよびDAROCURの商品名で販売されているベンゾフェノン、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、 α -ヒドロキシアルキルフェノン、 α -アルコキシアルキルフェノン、 α -アミノアルキルフェノンおよびアシルホスフィン光開始剤などの光開始剤で製造されてもよい。適切な光開始剤の特定の例には、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (BASF LUCIRIN TPOとして入手可能)、2,4,6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキシド (BASF LUCIRIN TPO-Lとして入手可能)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニル-ホスフィンオキシド (Ciba IRGACURE 819として入手可能) および他のアシルホスフィン、2-メチル-1-(4-メチルチオ)フェニル-2-(4-モルホリニル)-1-プロパノン (Ciba IRGACURE 907として入手可能) および1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン (Ciba IRGACURE 2959として入手可能)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン (Ciba IRGACURE 369として入手可能)、2-ヒドロキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル)フェニル)-2-メチルプロパン-1-オン (Ciba IRGACURE 127として入手可能)、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリン-4-イルフェニル)ブタノン (Ciba IRGACURE 379として入手可能)、チタノセン、イソプロピルチオキサントン、1-ヒドロキシシクロヘキ

30

40

50

シルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、ジフェニル(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸エチルエステル、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、ベンジルジメチルケタール、およびその混合物が含まれる。光開始剤に水素原子を供与し、それによって重合を開始させるラジカル種を形成する共開始剤として記載されるアミン相乗剤(アミン相乗剤はまたインク中に溶解した酸素を消費することができる。酸素が遊離ラジカル重合を阻害するのでその消費は重合の速度を高める。)、例えばエチル-4-ジメチルアミノベンゾアートおよび2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾアートなども用いられてもよい。このリストは網羅的ではなく、UV光などの放射線の所望の波長への曝露で遊離ラジカル反応を開始させる任意の公知の光開始剤を限定なしで使用することができる。

10

20

30

40

50

【0070】

光開始剤は、硬化を開始するために約200~約420nmの波長の放射線を吸収することができるが、最大560nmを吸収し得るチタノセンなどの、より長い波長を吸収する開始剤の使用も、制約なしで使用することができる。固体組立インク中に含まれる開始剤の合計量は、例えば、インク組成物の約0.5~約15重量%、例えば約1~約10重量%であってもよい。実施形態において、各組立インクの硬化速度は、各組立インクについて選択された光開始剤にだけでなく、インク中の硬化性と非硬化性ワックスの比にも依存する。

【0071】

特定の実施形態において、硬化性モノマーは、硬化性固体インクの合計重量の約50~約95重量パーセント、または約60~約90重量パーセントの量で固体組立インク中に存在してもよい。硬化性ワックスは、硬化性固体インクの合計重量の約0.1~約30パーセントの量で固体組立インク中に存在してもよい。任意選択のゲル化剤は、硬化性固体インクの合計重量の約1~約30重量パーセント、または約5~約10重量パーセントの量で硬化性固体インク中に存在してもよい。特定の実施形態において、ゲル化剤は、硬化性固体インクの合計重量の約7重量パーセントの量で硬化性固体インク中に存在する。色素は、硬化性固体インクの合計重量の約0.1~約10重量パーセント、または約1~約5重量パーセントの量で硬化性固体インク中に存在してもよい。光開始剤は、硬化性固体インクの合計重量の約0.5~約15重量パーセント、または約1~約10重量パーセントの量で硬化性固体インク中に存在してもよい。

【0072】

実施形態において、各固体組立インクは、複数の色それぞれに対して異なる初期硬度を有する。

【0073】

実施形態において、複数の色がシアン、マゼンタ、イエローおよびブラックを含む。実施形態において、色がシアンまたはブラックである場合、非硬化性ワックスと硬化性ワックスの重量比は、約2:1~約5:1、または約3:1~約4.5:1の範囲にある。実施形態において、色がイエローまたはマゼンタである場合、非硬化性ワックスと硬化性ワックスの重量比は、約0.5:1~約4:1、または約1:1~約3:1の範囲にある。

【0074】

着色したワックスそれぞれの光開始剤の量および種類は、また同等の最終硬度を達成するために調節することができる。実施形態において、光開始剤の混合物の合計量は約4~約15重量パーセントの間であり、イエローインクは約4~約10重量パーセント、ならびにシアン、マゼンタおよびブラックインクは約7~約15重量パーセント含有する。

【0075】

実施形態において、硬化前の層の厚さは約10ミクロン~約5mmの範囲で最大となる。実施形態において、組立インクはそれぞれ、約5~約60単位、または約10~約50、または約20~約50単位の範囲の初期硬度を有する。実施形態において、各組立イン

クは、約 25 ~ 約 300 単位、または約 100 ~ 約 300 単位、または約 150 ~ 300 単位の範囲の初期硬化速度を表す初期勾配を有する。

【0076】

実施形態において、複数の色それぞれのための固体組立インクであって、各固体組立インクが、約 40 ~ 約 70 重量パーセントの量の固体アクリレートと、約 10 ~ 約 45 パーセントの量の非硬化性ワックスと、約 1 ~ 約 15 パーセントの量の硬化性ワックスと、光開始剤と、色素とを含み、ここで、各固体組立インクの硬化速度および最終硬度が、前記複数の色それぞれについてほぼ同じになるように、各固体組立インクは前記非硬化性ワックスと前記硬化性ワックスの比によって調節される初期硬化速度を有する固体組立インクを準備する工程と、各組立インクに使用される前記非硬化性ワックスを含み、各固体組立インクの堆積のための足場層を設ける支持材を準備する工程と、1 種または複数の固体組立インクを基材に複数の層で堆積させて三次元物品を形成する工程と、前記複数の層それぞれを硬化する工程と、前記複数の層の 1 つまたは複数層を前記支持材で支持する工程とを含むカラー 3D 印刷する方法を提供する。

10

【0077】

実施形態において、硬化前の複数の層の 1 つの厚さは、約 10 ミクロン ~ 約 5 mm の範囲で最大となる。実施形態において、方法は、三次元物品を完成した後に支持材を除去する工程をさらに含んでもよい。実施形態において、除去する段階は、支持材の洗浄、溶融または物理的除去を含む。

【0078】

実施形態において、方法は、2 種以上の組立インクをブレンドして、層を堆積させる前に前記ブレンド組立インクを使用して新しい色を形成する工程をさらに含む。用いるのが単一インク、インクのブレンド / 混合物かにかかわらず、本明細書の実施形態は、実質的に同じ初期硬化速度および最終硬度を有するインクを包含する。本明細書において使用される場合、初期硬化速度および / または最終硬度に関して「実質的に同一の」は、互いの約 10 % 以内、互いの約 5 % 以内、または互いの約 2 % 以内、または互いの約 1 % 以内を意味する。

20

【0079】

実施形態において、堆積させる段階はインクジェットプリンタを用いる。実施形態において、硬化段階は UV 照射を含む。

30

【0080】

実施形態において、本明細書において開示される方法によって製造された三次元物品が提供される。実施形態において、本明細書において記載される三次元的に印刷された物品は、固体組立インクの複数の層を含み、ここで、固体組立インクの層はコンピュータ読取り可能な方式でのデータに従って堆積される。さらに、固体組立インクの堆積層の 1 つまたは複数層は、本明細書に記載される支持材によって支持されてもよい。支持材が除去されて、三次元的に印刷された物品または対象の製造を完了することができる。

【0081】

別の態様において、三次元の物品または対象を印刷する方法が本明細書において記載される。実施形態において、三次元物品を印刷する方法は、様々な色が入手可能な固体組立インクの層を選択的に堆積させて基材に三次元物品を形成する工程と、場合によって、非硬化性ワックス成分を含む支持材で固体組立インク層の 1 つまたは複数層を支持する工程とを含む。

40

【0082】

実施形態において、三次元物品を印刷する方法は、様々な色が入手可能な固体組立インクの層を選択的に堆積させて三次元物品を基材に形成する工程と、非硬化性ワックス成分および場合によって粘度調整成分を含む支持材で 1 つまたは複数層の固体組立インク層を支持する工程とを含む。

【0083】

幾つかの実施形態において、三次元物品を印刷する方法は、固体組立インクを硬化させ

50

る工程をさらに含む。これは、完全に形成された三次元物体の一硬化段階を含む、個々の組立インク層それぞれまたは層の任意の組み合わせを含む、任意の段階で行われてもよい。実施形態において、三次元物品を印刷する方法は、組立材料を硬化させるのに十分な波長および強度の電磁放射線に組立インクをさらす工程をさらに含む。三次元物品を印刷するための実施形態において、堆積した固体組立インクの層は、組立材料の別のまたは隣接する層の堆積前に硬化されてもよい。

【0084】

実施形態において、予備選択された量の固体組立インクを好適な温度に加熱し、適切なインクジェットプリンタの印刷ヘッドまたは複数の印刷ヘッドによって吐出させて組立槽中の支持プラットフォーム上に層を形成してもよい。組立インクの各層はあらかじめ選ばれたCADパラメータに従って堆積してもよい。組立材料を堆積させる適切な印刷ヘッドは、Xerox Corporation, ORから入手可能な圧電型Z850印刷ヘッドを含んでもよい。本明細書において記載される組立および支持材の堆積に適する追加の印刷ヘッドは、様々なインクジェット印刷装置製造業者から市販されている。例えば、Xeroxから入手可能なTaiPan印刷ヘッドまたはRicoh印刷ヘッドも使用されてよい。

10

【0085】

実施形態において、固体組立インクの吐出小滴が受け取る表面と接触して固化するように、他の実施形態においては、組立材料の吐出小滴が受け取る表面と接触して固化しないで半流動状態のままであるように組立環境の温度を制御することができる。幾つかの実施形態において、各層が堆積した後、堆積した材料は、次の層の堆積前に、場合によって平坦化され電磁（例えばUV）放射線を用いて硬化されてもよい。場合によって、幾つかの層は任意選択の平坦化および硬化の前に堆積することができ、または、多層を堆積し硬化させることができ、続いて1つまたは複数の層を堆積させ、場合によって硬化せずに平坦化する。過剰材料を除去し、印刷機の支持体プラットフォーム上に一様に滑らかなむき出しの、または平坦な上向きの表面を作成するために、平坦化は、固体組立インクを硬化させる前に分注された材料を均一にすることにより1つまたは複数の層の厚さを修正するために使用されてもよい。実施形態において、平坦化は、ローラなどのワイパ装置を用いて遂行されてもよく、それは1つまたは複数の印刷方向と逆回転していてもよいが、1つまたは複数の他の印刷方向においては逆回転しない。実施形態において、ワイパ装置は、ローラ、およびローラから過剰材料を除去するワイパを含む。実施形態において、ワイパ装置は加熱されてもよい。有用な仕上げの三次元設計が調製されるまで、本プロセスが継続される。硬化前の吐出固体組立インクのコンシステンシがその形状を保持し、平坦化剤からの過度の粘性の引きずりを受けずにいるのに十分であり得ることは留意されるべきである。実施形態において、吐出固体組立インクのコンシステンシおよび正確さは平坦化の必要性をなくすのに十分であり得る。

20

30

【0086】

実施形態において、支持材は、固体組立インクについて本明細書において記載される方式と矛盾しない方式で堆積させることができる。支持材は、例えば、支持材が組立材料の1つまたは複数の層と隣接するか連続するように先に選ばれたCADパラメータに従って堆積させることができる。支持材の吐出小滴は、受け取る表面と接触して固化または凍結してもよい。幾つかの実施形態において、堆積した支持材も、場合によって、平坦化にかける。

40

【0087】

固体組立インクおよび支持材の階層状の堆積は、三次元物品が形成されるまで、繰り返すことができる。幾つかの実施形態において、三次元物品を印刷する方法は、組立材料から支持材を除去する工程をさらに含む。本明細書において記載される支持材は、水分散性および/または少なくとも部分的に水溶性であってもよいので、組立材料から支持材を除去する工程は、幾つかの実施形態において、水中に支持材を分散させる工程を含む。幾つかの実施形態において、水中に支持材を分散させる工程は、支持材を流水と接触させる工

50

程を含む。幾つかの実施形態において、水中に支持材を分散させる工程は、水浴に三次元印刷した物品を少なくとも部分的に浸す工程を含む。幾つかの実施形態において、水浴は三次元印刷した物品の浸漬中に攪拌される。他の実施形態において、水以外の溶媒、例えばアセトン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびその混合物が、支持材を洗い流すために使用されてもよい。

【0088】

幾つかの実施形態において、1つまたは複数の界面活性剤または洗浄剤を、組立材料から支持材を除去するために使用する水に加えることができる。さらに、幾つかの実施形態において、支持材を機械的揺動にかけることができる。幾つかの実施形態において、支持材の機械的揺動は、支持材を流水または吐出水と接触させることにより実施する。幾つかの実施形態において、支持材を、支持材を組立材料から除去するために、超音波揺動にかけることができ、幾つかの実施形態においては、支持材を硬化した組立インクから除去するために、支持材を機械的および超音波揺動の組み合わせにかけることができる。

10

【0089】

実施形態において、カラー三次元印刷で使用される固体組立インクの一式であって、固体組立インクの前記一式のそれぞれが、約40～約50重量パーセントの量の固体アクリラート、約30～約40重量パーセントの量の非硬化性ワックス、約5～約10重量パーセントの量の硬化性ワックス、光開始剤および色素を含み、ここで、前記一式中の各固体組立インクは異なる色素を有し、各固体組立インクの硬化速度および最終硬度が、所与の固体組立インク中の色素と無関係にほぼ同じとなるように前記非硬化性ワックスと前記硬化性ワックスの比によって調節される前記硬化速度を有する固体組立インクの一式が提供される。

20

【0090】

当業者は、本明細書において提供される教示および手引きを容易に適用して所望の特性の一式を有する新しいインク設計を生み出すことができる。したがって、幾つかの実施形態において、複数の確立したインク設計(図3中の確立した設計など)から、所望の初期硬化速度および最終硬度に近い前記硬化速度および最終硬度を有する少なくとも1種のインクを選択する工程と、前記少なくとも1種のインク中の硬化性ワックスと非硬化性ワックスの少なくとも比への修正を予測して目標インクを与える工程とを含む、所望の初期硬化速度および所望の最終硬度を有する前記目標インクを設計する方法が提供される。他の潜在的な修正は、特定の色素および/または光開始剤の選択に依存し得る。

30

【0091】

以下の実施例は本開示の実施形態を説明するために提出される。これらの実施例は、例証となるようにのみ意図され、本開示の範囲を限定するように意図するものではない。また、特に断らなければ、割合および百分率は重量による。本明細書において使用される場合、「室温」は、約20～約25の温度を指す。

【実施例】

【0092】

実施例1

この実施例は、例示の固体組立インクの形成、およびその物理的性質の幾つかの特性評価について記載する。

40

【0093】

染色インク調合物を以下のように調製した。30mLのアンバーガラス瓶へ、2.019gのCD406、1.007gのSR368、2.843gのCD587(Sartomer Company Inc.からすべて入手可能)、0.825gのUnilin 350 Acrylate、硬化性アクリラート-官能性アクリラートワックス(50～60の間の融点のC22、C23、C24混合物)、2.528gのLicowax KFO(Clariantから入手可能なエステルワックス)、0.155gのIrgacure 819、0.224gのIrgacure 184および0.100gのI

50

rgacure 907 (Ciba Specialty Chemicals からすべて入手可能) を加えた。この混合物に、攪拌棒を加え、混合物を Variomag 反応ブロック中に置いた。インク混合物をそれぞれ 90 および 300 RPM で少なくとも 20 分間、または混合物が均質に見えるまで加熱、攪拌した。温度を 100 に 5 分間上げ、0.300 g の Blue Olefin Dye を加えた。混合物を 90 に戻し、1.5 時間攪拌し続けると、混合物はこの時点で均質に見えた。

【0094】

顔料インク調合物は以下のように調製した。30 mL のアンバーガラス瓶へ、2.019 g の CD406、1.007 g の SR368、2.843 g の CD587、0.825 g の Unilin 350 Acrylate、2.528 g の Licowax KFO、0.155 g の Irgacure 819、0.224 g の Irgacure 184 および 0.100 g の Irgacure 907 を加えた。この混合物に、攪拌棒を加え、混合物を Variomag 反応ブロック中に置いた。インク混合物をそれぞれ約 90 および 300 RPM で少なくとも 20 分間、または混合物が均質に見えるまで加熱、攪拌した。温度を 100 に約 5 分間上げ、その後 0.300 g の Microolith Magenta Pigment を加えた。混合物を 90 に戻し、一晚 (16 時間) 攪拌し続けると、混合物はこの時点で均質に見えた。

10

【0095】

インク調合物を以下のように調製した。30 mL のアンバーガラス瓶へ、2.019 g の CD406、1.007 g の SR368、2.843 g の CD587、0.825 g の Unilin 350 Acrylate、2.528 g の Licowax KFO、0.155 g の Irgacure 819、0.224 g の Irgacure 184 および 0.100 g の Irgacure 907 を加えた。この混合物に、攪拌棒を加え、混合物を Variomag 反応ブロック中に置いた。インク混合物をそれぞれ 90 および 300 RPM で少なくとも 20 分間、または混合物が均質に見えるまで加熱、攪拌した。温度を 100 に約 5 分間上げ、10 分間攪拌し続けた。

20

【0096】

本明細書において開示されるパラメータ内であってもよい硬化性固体組立インクの他の例は、米国特許出願公開第 2012/0287212 号、第 2012/0287199 号 および第 2012/0274699 号明細書に記載されている。

30

【0097】

三次元印刷プロセスに適する硬化性固体組立インクの特定の例は、以下の表 1 に示す。O1 から O3 の調合物は、吐出温度で適正な粘度を有するだけでなく均質でありながら硬化特性範囲をカバーするように選んだ。

【0098】

【表 1】

表1

成分	O1	O2	O3	L1
モノマー				
CD406	31.105	28.861	20.600	20.394
SR368	0	2.244	10.250	10.172
CD587	17.581	17.581	29.010	28.724
硬化性ワックス				
Unilin 350 acrylate	8.330	8.330	8.330	8.330
非硬化性ワックス				
Licowax KFO	36.142	0	0	25.539
Igepal A	0	36.142	24.970	0
光開始剤				
Irgacure 819	1.568	1.568	1.570	1.570
Irgacure 184	2.264	2.264	2.260	2.258
Irgacure 907	1.009	1.009	1.010	1.013
色素				
Blue Olefin Dye	2.00	2.00	2.00	2.00
合計	100	100	100	100

10

【0099】

本発明のインクのレオロジプロファイルを図1に示す。インクは約80～約90の温度範囲においてニュートン流体である。色素を含まない類似の調合物の硬化プロファイルも得られ、以下の図2および表2に示す。注)簡単にするために、色素の影響に配慮せず調合物の好都合な比較を得るために、データは色素なしで作成した。しかし、色素を含めて、色のそれぞれに対し最適の光開始剤パッケージを求め、この最適条件でそれらを比較することができることを当業者は認識している。

20

【0100】

表2中のデータは次の関係式を使用して、図2のフィッティングデータから抽出した。

$$y = m_1 + m_2 \cdot (1 - \exp(-m_3 \cdot x))$$

$$\text{初期硬度} = m_1$$

$$\text{初期勾配} = m_2 \cdot m_3$$

$$\text{最終硬度} = m_1 + m_2$$

30

【0101】

【表2】

表2

予測された特性 (色素を含まない類似の調合物)			
初期硬度	50.4	33.5	17.8
最終硬度	82.3	82.9	81.4
初期勾配	46	214	280

40

【0102】

多数の硬化性固体組立インクを、印刷用の設計空間を画定するために調合した。初期硬度が約20未満である従来の印刷プロセスには速い硬化速度が有用であるが、本明細書において開示される固体組立インクは、一般に約25を超える初期勾配を有する約30を超える初期硬度を有する。実施形態において、初期硬度は低くてもよいが、そのような場合、材料は、約200より大きい初期勾配などの非常に高い硬化速度を有するべきである。

【0103】

図3は、本明細書の実施形態に従って調製した様々な固体組立インクの初期勾配対初期

50

硬度のプロットを示す。右上の四分の一は、材料の有益な作業位置、すなわち、最速の初期硬化速度（初期勾配）または最高の初期硬度を表す。3D対象印刷については、より低い初期硬度は、十分に高くして周囲温度で対象を組み立てる時間枠内で流動を阻止する限り、許容される。インクの以下に作表したシリーズは、本明細書の実施形態による3D調合物を例示し、図3に示すデータを作成するために使用した。

【0104】

【表3】

表3

インク#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CD406	2.00	2.00	4.74	3.34	2.74	6.00	6.00	2.00	2.00	3.57
SR368	1.44	2.10	0.70	2.10	0.70	1.44	0.70	2.10	2.10	1.25
CD587	4.00	3.34	0.00	0.00	4.00	0.00	0.00	1.34	1.34	1.57
Unilin 350 acrylate	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.74	2.00	0.00	0.53
Licowax KFO	2.00	2.00	4.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	4.00	2.53
ITX	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Irgacure 907	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
合計	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
インク#	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
CD406	2.00	3.57	2.00	2.00	2.00	6.00	5.34	4.74	3.34	6.00
SR368	0.70	1.25	0.70	0.70	0.70	0.70	2.10	0.70	2.10	0.70
CD587	2.74	1.57	4.00	2.74	4.00	0.74	0.00	0.00	0.00	0.00
Unilin 350 acrylate	2.00	0.53	0.00	0.00	0.74	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00
Licowax KFO	2.000	2.527	2.740	4.000	2.000	2.000	2.000	2.000	4.000	2.740
ITX	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Irgacure 907	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51
合計	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

10

20

【0105】

【表4】

表4

インク#	21	22	23	24	25	26	27	28
モノマー								
CD406	2.000	2.000	2.000	2.010	2.901	2.000	2.000	2.010
SR368	1.025	1.025	1.025	1.030	1.600	1.025	1.025	1.030
CD587	3.037	3.037	3.037	3.052	2.563	3.037	3.037	3.052
硬化性ワックス								
Unilin 350 acrylate	0.806	0.806	0.806	0.810	0.374	0.806	0.806	0.810
オリゴマー								
CN2255	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.077	0.000	0.000
CN2256	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.077	0.000
非硬化性ワックス								
Licowax KFO	2.570	2.570	2.570	2.583	2.000	2.493	2.493	2.583
光開始剤								
Darocur ITX	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.050	0.000
Irgacure 907	0.510	0.510	0.510	0.513	0.510	0.510	0.510	0.513
合計	10.00	10.00	10.00	10.05	10.00	10.00	10.00	10.00

30

40

【0106】

50

【表5】

表5

インク#	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38
モノマー										
CD406	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
SR368	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
CD587	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93
硬化性ワックス										
Unlin 350 acrylate	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
非硬化性ワックス										
Licowax KFO	1.60	1.70	1.60	1.80	1.94	2.70	2.20	1.60	2.30	2.10
光開始剤										
Irgacure 819	0.30	0.30	0.10	0.10	0.19	0.10	0.10	0.30	0.10	0.30
Irgacure 184	0.10	0.50	0.30	0.50	0.31	0.10	0.10	0.50	0.10	0.10
Irgacure 379	0.50	0.50	0.50	0.10	0.31	0.10	0.10	0.50	0.50	0.50
Irgacure 907	0.60	0.10	0.60	0.60	0.34	0.10	0.60	0.20	0.10	0.10
合計	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
インク#										
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
モノマー										
CD406	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	
SR368	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	
CD587	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	
硬化性ワックス										
Unlin 350 acrylate	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	
非硬化性ワックス										
Licowax KFO	1.60	1.80	2.00	2.10	1.60	2.30	1.90	2.50	1.60	
光開始剤										
Irgacure 819	0.10	0.10	0.30	0.30	0.10	0.10	0.10	0.30	0.30	
Irgacure 184	0.50	0.10	0.10	0.50	0.50	0.50	0.50	0.10	0.50	
Irgacure 379	0.30	0.50	0.10	0.10	0.50	0.10	0.50	0.10	0.10	
Irgacure 907	0.60	0.60	0.60	0.10	0.40	0.10	0.10	0.10	0.60	
合計	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	

10

20

30

【0107】

【表6】

表6

インク#	39	40	41	42	43	44	45	46	47
モノマー									
CD406	2.081	2.081	2.081	2.081	2.081	2.081	2.081	2.081	2.010
SR368	1.038	1.038	1.038	1.038	1.038	1.038	1.038	1.038	1.030
CD587	2.931	2.931	2.931	2.931	2.931	2.931	2.931	2.931	3.052
硬化性ワックス									
Unilin 350 acrylate	0.850	0.850	0.850	0.850	0.850	0.850	0.850	0.850	0.810
Licowax KFO	2.522	2.606	2.606	2.655	2.717	2.522	0.000	2.217	2.326
光開始剤									
Irgacure 819	0.155	0.160	0.160	0.000	0.167	0.000	0.155	0.100	0.000
Irgacure 184	0.223	0.230	0.230	0.235	0.000	0.581	0.223	0.353	0.000
Irgacure 907	0.100	0.103	0.000	0.105	0.108	0.000	0.100	0.330	0.513
合計	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

10

【0108】

【表7】

表7

インク#	48	49	50	51	52	53
モノマー						
CD406	2.945	2.945	2.945	2.442	3.234	2.945
SR368	0.229	0.229	0.229	0.319	0.251	0.229
CD587	1.794	1.794	1.794	2.501	1.970	1.794
硬化性ワックス						
Unilin 350 acrylate	0.850	0.850	0.850	1.185	0.000	0.850
非硬化性ワックス						
Licowax KFO	3.688	0.000	0.000	0.000	4.050	2.889
Igepal A	0.000	3.688	0.000	3.058	0.000	0.800
Igepal D	0.000	0.000	3.688	0.000	0.000	0.000
光開始剤						
Irgacure 819	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160	0.160
Irgacure 184	0.231	0.231	0.231	0.231	0.231	0.231
Irgacure 907	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103	0.103
合計	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

30

【0109】

【表 8】

表8

インク#	5 4	5 5	5 6	5 7
モノマー				
CD406	2. 234	2. 234	2. 234	3. 174
SR368	0. 174	0. 174	0. 174	0. 000
CD587	1. 361	1. 361	1. 361	1. 794
硬化性ワックス				
Unilin 350 acrylate	0. 850	0. 850	0. 850	0. 850
非硬化性ワックス				
Licowax KFO	0. 000	0. 000	0. 000	3. 688
Igepal A	4. 888	0. 000	4. 088	0. 000
Igepal D	0. 000	4. 888	0. 000	0. 000
アミドゲル化剤	0. 000	0. 000	0. 800	0. 000
光開始剤				
Irgacure 819	0. 160	0. 160	0. 160	0. 160
Irgacure 184	0. 231	0. 231	0. 231	0. 231
Irgacure 907	0. 103	0. 103	0. 103	0. 103
合計	10. 00	10. 00	10. 00	10. 00

10

20

【0110】

表3から表8に含まれるインクのそれぞれは、表1のインクに使用したのと同じ方法を使用して評価し、それによりそれぞれの「初期勾配」（初期硬化速度）および「初期硬度」データを作成した。次いで、データをプロットして（図3）、調合の設計緯度/空間を画定するのを助けた。これは、図3中のデータ点を包含する曲線の実線によって視覚的に表される。この結果に基づいて、図3に示すものの内側の特性を有するインクを予測することができ、そのようなインクは既存のインク成分の比を変化させることにより調合することができる。内側の特性を有するインクはまた、そのデータ点が互いに近接している組成物を組み合わせることにより作製することができる（図3を参照）。それにより、色がすべてほぼ同じ初期硬度および硬化速度を有するように、インク一式の調合物を調節することが可能になる。場合によって、この手法は、異なる開始時の初期特性および異なる硬化特性を有する組立材料を調合するために使用し、それにより硬化プロファイルを制御した部材を作製することができる。このことは、例えば、ある部材の表面がその部材のバルクとは異なることが必要な場合、または印刷された対象の部材の個々の区分が、後加工を可能にするために異なる初期硬化特性を有する必要がある場合、有用である可能性がある。

30

40

【 図 1 】

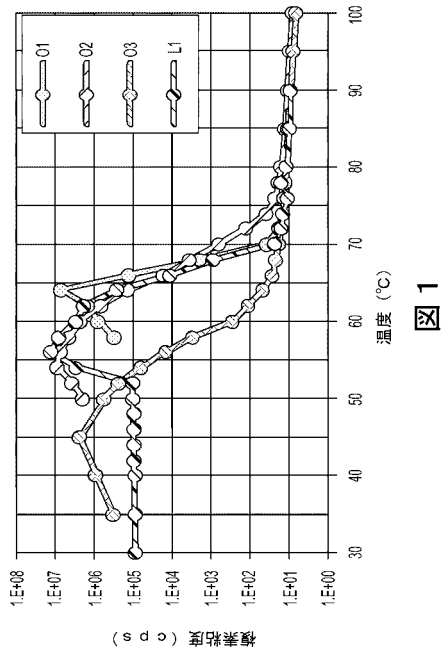


図 1

【 図 2 】

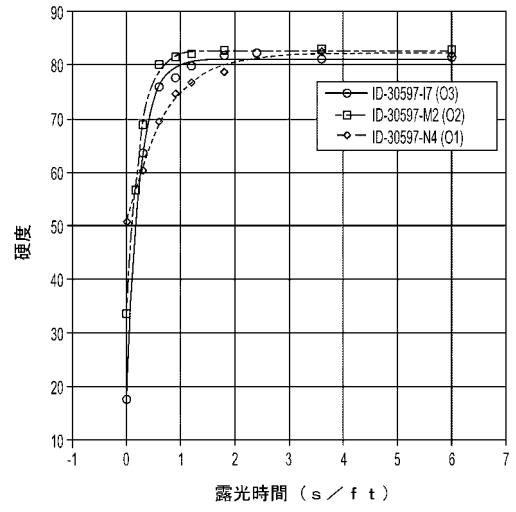


図 2

【 図 3 】

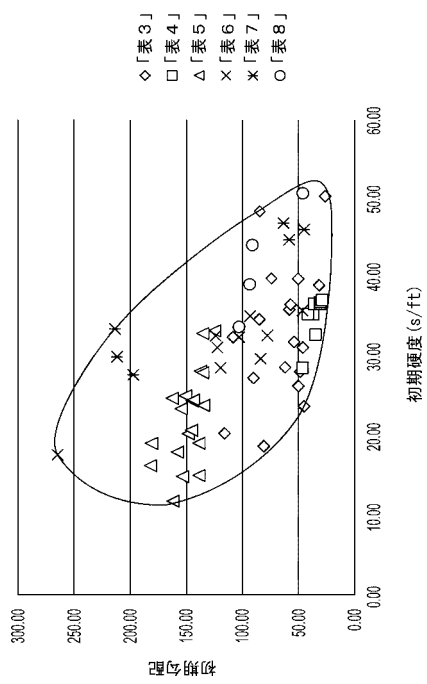


図 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 4 1 J 2/01 1 0 9

(72)発明者 ジェニファー・エル・ベレリー
カナダ国 オンタリオ州 エル6エム 4エイ5 オークビル リッジバンク・ドライブ 1320

(72)発明者 ミシェル・エヌ・クレティエン
カナダ国 オンタリオ州 エル5エヌ 1ジェイ2 ミシサガ ボウ・リバー・クレセント 86

(72)発明者 ナヴィーン・チョプラ
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 5ダブリュ4 オークビル スプルーすデイル・ドライブ 2071

(72)発明者 バーケフ・コシュケリアン
カナダ国 オンタリオ州 エル4ジェイ 7イー8 ソーンヒル マウントフィールド・クレセント 40

Fターム(参考) 2C056 EA11 FB10 FC02 FD20 HA44
4F213 AA21 AA49 AB04 AB12 AC05 AR06 AR15 AR17 WA25 WB01
WL02 WL12 WL23 WL25 WL96