

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6745187号
(P6745187)

(45) 発行日 令和2年8月26日 (2020.8.26)

(24) 登録日 令和2年8月5日 (2020.8.5)

(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
B 2 9 C 64/286 (2017.01)	B 2 9 C 64/286
B 2 9 C 64/357 (2017.01)	B 2 9 C 64/357
B 3 3 Y 10/00 (2015.01)	B 3 3 Y 10/00

請求項の数 17 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2016-197507 (P2016-197507)
 (22) 出願日 平成28年10月5日 (2016.10.5)
 (65) 公開番号 特開2017-94721 (P2017-94721A)
 (43) 公開日 平成29年6月1日 (2017.6.1)
 審査請求日 令和1年9月13日 (2019.9.13)
 (31) 優先権主張番号 14/886,909
 (32) 優先日 平成27年10月19日 (2015.10.19)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 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
 51-1056 ノーウォーク メリット
 7 201
 (74) 代理人 110001210
 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
 (72) 発明者 バークフ・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
 ド・クレセント 40

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

相転移温度を有する硬化性ゲル化剤インク組成物を与えることと；
 前記インク組成物を前記相転移温度より高い温度まで加熱することと；
 前記インク組成物を基材の上に堆積させ、前記基材と接触すると、前記インク組成物が凍結してゲルインク層を与えることと；
 マスクを使用し、前記堆積した硬化性ゲル化剤インクの1つ以上の部分を覆うことと；
 前記ゲルインク層の少なくとも一部を処理することによって、処理されたゲル化剤インクが反応して三次元物体を生成し、未処理のゲル化剤インクは反応せずにゲル化剤の形態のまま残り、前記三次元物体が作られる支持材を生成することと

10

を含み；
 単一の硬化性ゲル化剤インクが前記三次元物体と前記三次元物体が作られる前記支持材との両方とも生成し、

未反応のゲル化剤インクは、前記三次元物体の突出部分のための支持構造を与え；
 前記未処理のゲル化剤インクは、再使用可能であり、
 前記硬化性ゲル化剤インク組成物は、アミドゲル化剤と、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートと、少なくとも1種類の光開始剤と、任意要素の着色剤とを含み、

前記マスクは、少なくとも1つのエトキシシル部分を有する親水性ワックスと；前記親水性ワックスと混和性であり、少なくとも1つのヒドロキシシル基を有するワックスと；任意要素の安定化剤と；および遮断したい領域で光を吸収するように選択される着色剤と；を

20

含む水分散性の相変化インク組成物を含む、プロセス。

【請求項 2】

前記堆積させることは、インク吐出、流体コーティング、スプレーコーティング、またはこれらの組み合わせを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記処理することは、動的光処理を用いることを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記処理することは、光を照射することを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記処理することは、紫外線を照射することを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

10

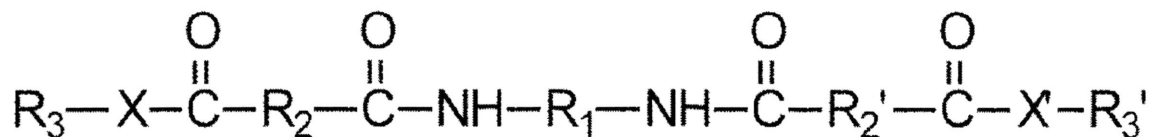
【請求項 6】

前記硬化性ゲル化剤インクは、70 ~ 95 の温度での粘度が 2 ~ 16 センチポイズであり、凍結温度が 30 ~ 75 のインクを含むインクを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記硬化性ゲル化剤インクは、下式の少なくとも 1 種類のゲル化剤を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【化 1】



20

(R₁ は、(i) アルキレン基、(ii) アリーレン基、(iii) アリールアルキレン基または(iv) アルキルアリーレン基であり、R₂ および R₂' は、それぞれ他と独立して、(i) アルキレン基、(ii) アリーレン基、(iii) アリールアルキレン基、または(iv) アルキルアリーレン基であり、R₃ および R₃' は、それぞれ他と独立して、(i) アルキル基、(ii) アリール基、(iii) アリールアルキル基、または(iv) アルキルアリーレン基である基であり、X および X' は、それぞれ他と独立して、酸素原子、または式 -NR₄ - の基であり、R₄ は、(i) 水素原子、(ii) アルキル基、(iii) アリール基、(iv) アリールアルキル基または(v) アルキルアリーレン基である。)

30

【請求項 8】

前記三次元物体は、1 つ以上の突出部分を有し、前記未処理のゲル化剤インクは、前記三次元物体の突出部分のための支持材を与える、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記堆積した硬化性ゲル化剤インクの 1 つ以上のマスクで覆われた部分は、最終的な三次元物体の突出部分のための支持材を形成する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 10】

40

相転移温度を有する硬化性ゲル化剤インク組成物を与えることと；

前記インク組成物を前記相転移温度より高い温度まで加熱することと；

前記インク組成物を基材の上に堆積させ、前記基材と接触すると、前記インク組成物が凍結してゲルインク層を与えることと；

マスクを使用し、前記堆積した硬化性ゲル化剤インクの 1 つ以上の部分を覆うことと；

前記ゲルインク層の少なくとも一部を処理することによって、処理されたゲル化剤インクが反応して三次元物体を生成し、未処理のゲル化剤インクは反応せず、ゲル化剤の形態のまま残り、前記未処理のゲル化剤インクは、再使用可能であり、前記未反応のゲル化剤インクは、前記三次元物体の突出部分のための支持構造を与えることと；

前記未処理のゲル化剤インクを集めることと

50

を含み、

前記硬化性ゲル化剤インク組成物は、アミドゲル化剤と、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートと、少なくとも1種類の光開始剤と、任意要素の着色剤とを含み、

前記マスクは、少なくとも1つのエトキシシル部分を有する親水性ワックスと；前記親水性ワックスと混和性であり、少なくとも1つのヒドロキシシル基を有するワックスと；任意要素の安定化剤と；および遮断したい領域で光を吸収するように選択される着色剤と；を含む水分散性の相変化インク組成物を含む、プロセス。

【請求項11】

前記堆積させることは、インク吐出、流体コーティング、スプレーコーティング、またはこれらの組み合わせを含む、請求項10に記載のプロセス。

【請求項12】

前記処理することは、動的光処理を用いることを含む、請求項10に記載のプロセス。

【請求項13】

前記処理することは、紫外線を照射することを含む、請求項10に記載のプロセス。

【請求項14】

相転移温度を有する硬化性ゲル化剤インク組成物および相転移温度を有する硬化性ゲル化剤のうち、少なくとも1つを与えることと；

前記硬化性ゲル化剤インク組成物の相転移温度より高い温度または前記硬化性ゲル化剤の相転移温度より高い温度まで加熱することと；

前記インク組成物および前記硬化性ゲル化剤の片方または両方を基材の上に堆積させ、前記基材と接触すると、前記インク組成物、前記硬化性ゲル化剤、または両方が凍結してゲルインク層、ゲル化剤層、またはゲルインク層とゲル化剤層の両方を与えることと；

マスクを使用し、前記堆積した硬化性ゲル化剤インク、前記堆積した硬化性ゲル化剤、またはその両方の1つ以上の部分を覆うことと；

前記ゲルインク層の少なくとも一部、前記ゲル化剤層の少なくとも一部、または両方を処理することによって、処理されたゲル化剤インクおよび処理されたゲル化剤が反応して三次元物体を生成し、未処理のゲル化剤インクおよび未処理のゲル化剤は反応せず、ゲル化剤の形態のまま残り、前記未処理のゲル化剤インクおよび未処理のゲル化剤は、再使用可能であり、前記未反応のゲル化剤インク、前記未反応のゲル化剤、または両方は、前記三次元物体の突出部分のための支持構造を与えることと；

前記未処理のゲル化剤インク、前記未処理のゲル化剤、または両方を集めることとを含み、

前記硬化性ゲル化剤インク組成物は、アミドゲル化剤と、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートと、少なくとも1種類の光開始剤と、任意要素の着色剤とを含み、

前記マスクは、少なくとも1つのエトキシシル部分を有する親水性ワックスと；前記親水性ワックスと混和性であり、少なくとも1つのヒドロキシシル基を有するワックスと；任意要素の安定化剤と；および遮断したい領域で光を吸収するように選択される着色剤と；を含む水分散性の相変化インク組成物を含む、プロセス。

【請求項15】

硬化性ゲル化剤を堆積させ、前記三次元物体の突出部分のための前記支持構造を生成することと；

硬化性ゲル化剤インクを堆積させ、前記三次元物体を生成することとを含む、請求項14に記載のプロセス。

【請求項16】

前記堆積させることは、インク吐出、流体コーティング、スプレーコーティング、またはこれらの組み合わせを含む、請求項14に記載のプロセス。

【請求項17】

前記処理することは、動的光処理を用いることを含む、請求項14に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本明細書には、印刷プロセスが開示される。さらに特定のには、硬化性ゲル化剤インク組成物を用いた選択的なレーザーソグラフィーを含む三次元印刷プロセスが記載される。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

三次元（３Ｄ）印刷は、すみやかに主要産業となりつつある。添加剤の製造プロセスを使用し、３Ｄ物体を調製することができる。添加剤の製造は、一般的に、４つの主要なプロセスを使用する。これらのプロセスは、ステレオリソグラフィー（ＳＬＡ）、選択的レーザー焼結（ＳＬＳ）、熱溶解積層法（ＦＤＭ）およびマルチジェットモデリング（ＭＪＭ）である。それぞれのプロセスに利点と欠点がある。主な課題の１つは、一般的に、三次元（３Ｄ）物体は、硬化前に突出部分または支えられていない構造を必要とする３Ｄ物体を取り扱うために、支持構造を必要とすることである。ＳＬＳは、支持構造がどこに必要であれ、支持構造である床部に粉末を用いることによって、この課題に対処したものである。この手法の主な欠点は、わずかに粉末表面の外観を有することであり、平滑な表面を得るために研磨が必要であり、床部の粉末の廃棄、粉末支持構造を構築後に除去する必要があることである。

10

【 0 0 0 3 】

ＳＬＡおよびＭＪＭは、表面仕上げという観点ではより望ましい場合があるが、支持材を溶解するか、または支持材の洗い流しを容易にするために、浴を用いて構築後に除去しなければならない、全体的な構築物の中で組み立てられる支持構造を必要とする。ＳＬＡは、一般的に、図１に示される。ＳＬＡプロセス１０において、液体モノマー１２は、浴または桶１４の中で小さな層状に堆積し、ＵＶレーザー１６によって紫外（ＵＶ）光が照射され、モノマーを架橋する。次いで、ステレオリソグラフィーパターン２０を表面に有する構築プラットフォーム１８は、例えば、Ｚ軸移動２４が可能な昇降部２２によって、別の層への照射の準備ができるまで、下がる。２６は、樹脂表面を示す。このプロセスは、物体が作られるまで続く。突出部分などが存在する複合３Ｄ物体において、突出部分を可能にするために、支持材料が必要である。これは、架橋可能であるが、除去可能でもある（例えば、溶媒洗浄または物理的な手段によって）支持材料を必要とする。この必要性は、ＳＬＡプロセスに対する主な障害となる。

20

【 0 0 0 4 】

ＭＪＭプロセスにおいて、液体モノマーは、基材に層ごとに吐出され、例えば、ＵＶ光を照射することによる硬化工程を交互に行う。このようにして、３Ｄ物体が時間をかけて構築される。しかし、ここでも、突出部分を有する物体の場合、吐出可能であり、硬化可能であり、物体が作られた後に除去可能である支持層が必要である。

30

【 0 0 0 5 】

ＳＬＳは、一般的に、図２に示される。ＳＬＳプロセス２００において、粉末運搬ピストン２１２と、構築領域の製造粉末床２１６に沿った領域によって示される方向（および後側）に沿って可逆的に移動可能なローラ２１４とを備える粉末運搬システム２１０によって粉末粒子が堆積し、次いで、層ごとに選択的に熔融する。レーザー２１８およびスキャナシステム２２０は、製造ピストン２２４の上の製造される物体２２２に向かって移動する。それぞれの工程の間に、新しい粉末が物体表面の上を転がっていく。ＳＬＳを用いる利点は、別個の支持材料を必要としないことである。物体が存在しない領域において、粒子は、レーザー光によって焼結されない。３Ｄ物体の突出部と共に、焼結されていない粉末が支持材料として作用する。しかし、ＳＬＳプロセスは、他の３Ｄプロセスよりも構築速度が遅いという欠点があり、ほとんどの場合には、粉末を再使用することはできない。

40

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

現時点で利用可能な印刷プロセスは、意図した目的に適切な場合もある。しかし、改良された印刷プロセスが依然として必要である。さらに、改良された三次元印刷プロセスが

50

依然として必要である。さらに、改良された速度を与え、現時点で利用可能なプロセスよりも材料の廃棄が少ない改良された三次元印刷プロセスが依然として必要である。さらに、別個の支持材料を与え、この別個の支持材料を除去する必要性に関連する問題を克服する、改良された三次元印刷プロセスが依然として必要である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

相転移温度を有する硬化性ゲル化剤インク組成物を与えることと；前記インク組成物を前記相転移温度より高い温度まで加熱することと；前記インク組成物を基材の上に堆積させ、基材と接触すると、インク組成物が凍結してゲルインク層を与えることと；ゲルインク層の少なくとも一部を処理することによって、処理されたゲル化剤インクが反応して三次元物体を生成し、未処理のゲル化剤インクは反応せずにゲル化剤の形態のまま残ることとを含み；場合により、未反応のゲル化剤インクは、三次元物体の突出部分のための支持構造を与え；未処理のゲル化剤インクは、再使用可能である、プロセスが記載される。

10

【0008】

また、相転移温度を有する硬化性ゲル化剤インク組成物を与えることと；前記インク組成物を前記相転移温度より高い温度まで加熱することと；前記インク組成物を基材の上に堆積させ、基材と接触すると、インク組成物が凍結してゲルインク層を与えることと；ゲルインク層の少なくとも一部を処理することによって、処理されたゲル化剤インクが反応して三次元物体を生成し、未処理のゲル化剤インクは反応せず、ゲル化剤の形態のまま残り、未処理のゲル化剤インクは、再使用可能であり、未反応のゲル化剤インクは、三次元物体の突出部分のための支持構造を与えることと；未処理のゲル化剤インクを集めることとを含む、プロセスも記載される。

20

【0009】

また、相転移温度を有する硬化性ゲル化剤インク組成物および相転移温度を有する硬化性ゲル化剤のうち、少なくとも1つを与えることと；硬化性ゲル化剤インク組成物の相転移温度より高い温度または硬化性ゲル化剤の相転移温度より高い温度まで加熱することと；前記インク組成物および硬化性ゲル化剤の片方または両方を基材の上に堆積させ、基材と接触すると、インク組成物、硬化性ゲル化剤、または両方が凍結してゲルインク層、ゲル化剤層、またはゲルインク層とゲル化剤層の両方を与えることと；ゲルインク層の少なくとも一部、ゲル化剤層の少なくとも一部、または両方を処理することによって、処理されたゲル化剤インクおよび処理されたゲル化剤が反応して三次元物体を生成し、未処理のゲル化剤インクおよび未処理のゲル化剤は反応せず、ゲル化剤の形態のまま残り、未処理のゲル化剤インクおよび未処理のゲル化剤は、再使用可能であり、未反応のゲル化剤インク、未処理のゲル化剤、または両方は、三次元物体の突出部分のための支持構造を与えることと；未処理のゲル化剤インク、未処理のゲル化剤、または両方を集めることとを含む、プロセスも記載される。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、ステレオリソグラフィーの図である。

【図2】図2は、選択的レーザ焼結の図である。

40

【図3】図3は、本開示の紫外線硬化性ゲル化剤インクについて、粘度（センチポイズ、y軸）対温度（℃、x軸）を示すグラフである。

【図4】図4は、本開示に従って調製された突出部分を有する三次元物体の図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

いくつかの実施形態において、硬化性ゲル化剤インクの固有の特性を利用し、いくつかの実施形態において、硬化性ゲル化剤インクの相挙動の特徴を利用し、選択的レーザ焼結（SLS）の属性と、ステレオリソグラフィー（SLA）の属性を本質的にあわせもち、これらのプロセスの欠点を減らすか、または完全になくしたプロセスが提供される。従って、いくつかの実施形態において、本発明のプロセスは、硬化性ゲル化剤インクを、その

50

相転移温度より高い温度まで加熱することを含み、インクを容易に吐出させることができるか、またはタンクの全容積にわたって噴霧によって堆積させることができる。次いで、本プロセスは、冷却を含み、インクは、固体状のゲルを生成する。次いで、本プロセスは、架橋を誘発することによって三次元（３Ｄ）物体を作成することを含み、いくつかの実施形態において、架橋を誘発することは、構築領域に光を照射し、いくつかの実施形態において、紫外線を照射し、架橋を誘発することを含む。照射されていない領域において、ゲル構造が維持される。このようにして、３Ｄ物体は、層ごとに構築される。ゲル化剤インク自体は、構築領域以外の領域では、支持材として作用するため、本プロセスは、支持材料の必要がない。３Ｄ物体が完全に生成したら、このプロセスは、インクの相転移温度より高い温度まで加熱することによって、構築材料が簡単に溶解して除去され、場合により、溶解した構築材料を回収することを含み、その後、再使用することができる。

10

【００１２】

本発明のプロセスは、室温で固体であるが、高温で吐出可能な特徴を有する硬化性ゲル化剤インク、いくつかの実施形態において、紫外線硬化性ゲル化剤インクを利用する。このゲルは、図３に示されるような興味深いレオロジー挙動を示す。転移温度で、すなわち、ゲル構造によって制御可能な温度で、ゲルは、 10^{-6} センチポイズから、 10 センチポイズ未満まで下がる。従って、このゲル材料を含む紫外線インクを配合することができる。紫外線硬化性ゲル化剤インクは、さらに、同じ相転移現象を示す。従って、インクを基材に吐出したとき、ゲル層を生成し、これは、ＳＬＳプロセスの粉末床層と似ている。（例えば、紫外光を）照射したら、照射された領域が架橋する。照射されていない領域は、ゲルのまま残り、突出領域のための支持材として作用することができる。３Ｄ物体全体が構築されたら、次いで、これをインクの相転移温度より高い温度まで加熱してもよく、インクが溶解して除去され、望ましい３Ｄ物体を得ることができる。溶解して除去されたインクは、光が照射されなかったため、簡単に再使用することができる。

20

【００１３】

いくつかの実施形態において、このプロセスは、ＳＬＳ／ＳＬＡ型のプロセスを合わせることによって、紫外線硬化性ゲル化剤インクを、その相転移温度より高い温度まで加熱し、次いで、層ごとに堆積させることができ（例えば、マルチジェットまたはスプレーコーティング技術によって）、構築基材と接触したら、インクが凍結してゲル化剤インク層を与える。次いで、紫外光を照射し、３Ｄ物体を構築する。照射されていない領域は、ゲルのまま残り、３Ｄ物体の突出部分のための支持格子を与える。さらに、ゲルが固体であるため、ＵＶ照射の前にもっと厚い層を作成することができ、３Ｄ物体の構築時間が短くなる。

30

【００１４】

いくつかの実施形態において、本発明のプロセスは、相転移温度を有する硬化性ゲル化剤インク組成物を与えることと、前記インク組成物を、前記相転移温度より高い温度まで加熱することと、インク組成物を基材の上に堆積させ、基材と接触すると、インク組成物が凍結してゲルインク層を与えることと、ゲルインク層の少なくとも一部を処理することによって、処理されたゲル化剤インクが反応して三次元物体を生成し、未処理のゲル化剤インクは反応せずにゲル化剤の形態のまま残ることとを含み、場合により、未反応のゲル化剤インクは、三次元物体の突出部分のための支持構造を与える。

40

【００１５】

インク組成物

このプロセスのために、任意の適切なインクまたは望ましいインクを選択することができる。いくつかの実施形態において、インクは、硬化性相変化インク、望ましくは、放射線硬化性相変化インク、例えば、紫外線照射によって硬化可能なインクである。インクは、室温または周囲温度（約 25°C ）で固体またはゲル状態である。インクを吐出するために、インクを、その融点より高い温度まで加熱し、液相または吐出可能な相に変化させる。いくつかの実施形態において、紫外線硬化性ゲル化剤インクが選択され、紫外線硬化性ゲル化剤インクは、顔料を容易に組み込むことができ、そのため、種々の色が可能なイン

50

クである。さらなる実施形態において、硬化前に厚みが約 2 マイクロメートル～約 5 ミリメートルの個々の層を印刷する能力を有する紫外線硬化性ゲル化剤インクが選択される。

【 0 0 1 6 】

いくつかの実施形態において、本プロセスに適した紫外線硬化性ゲル化剤インクは、アミドゲル化剤と、少なくとも 1 種類のアクリレートモノマーと、少なくとも 1 種類の光開始剤と、少なくとも 1 種類の着色剤とを含み、いくつかの実施形態において、着色剤は顔料である。他の実施形態において、本プロセスに適した紫外線硬化性ゲル化剤インクは、アミドゲル化剤と、少なくとも 1 種類のアクリレートモノマーと、少なくとも 1 種類の光開始剤と、任意要素の着色剤を含み、すなわち、いくつかの実施形態において、インクは、着色剤を含まない。

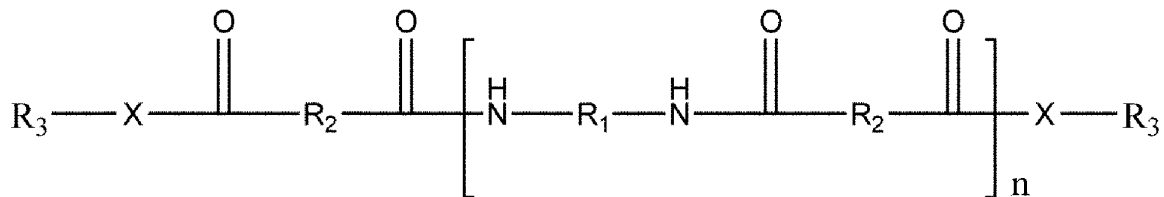
10

【 0 0 1 7 】

本発明のインクは、任意の適切または望ましいゲル化する薬剤またはゲル化剤を含んでもよい。いくつかの実施形態において、アミドゲル化剤を選択することができる。アミドゲル化剤は、任意の適切なまたは望ましいアミドゲル化剤であってもよい。アミドゲル化剤は、米国特許第 8, 142, 557 号に開示されるものを含む。アミドゲル化剤は、以下の式を有していてもよく、

【 0 0 1 8 】

【 化 1 】



20

【 0 0 1 9 】

式中、 R_1 は、

(i) アルキレン基 (アルキレン基は、二価の脂肪族基またはアルキル基であると定義され、直鎖および分枝鎖、飽和および不飽和、環状および非環状、置換および非置換のアルキレン基を含み、ヘテロ原子、例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキレン基に存在していてもよく、または存在していなくてもよい)、例えば、アルキレン鎖に 1 ～ 約 20 個の炭素原子、例えば、1 ～ 約 12 個、または 1 ～ 約 4 個の炭素原子を含むもの、

30

(i i) アリーレン基 (アリーレン基は、二価の芳香族基またはアリール基であると定義され、置換および非置換のアリーレン基を含み、ヘテロ原子、例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリーレン基に存在していてもよく、または存在していなくてもよい)、例えば、アリーレン鎖に約 5 ～ 約 20 個の炭素原子、例えば、約 6 ～ 約 14 個、または約 6 ～ 約 10 個の炭素原子を含むもの、

(i i i) アリールアルキレン基 (アリールアルキレン基は、二価のアリールアルキル基であると定義され、置換および非置換のアリールアルキレン基を含み、アリールアルキレン基のアルキル部分は、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状であってもよく、ヘテロ原子、例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリールアルキレン基のアリール部分またはアルキル部分に存在していてもよく、または存在していなくてもよい)、例えば、アリールアルキレン鎖に約 6 ～ 約 32 個の炭素原子、例えば、約 7 ～ 約 22 個、または約 7 ～ 約 20 個の炭素原子を含むもの、または

40

(i v) アルキルアリーレン基 (アルキルアリーレン基は、二価のアルキルアリール基であると定義され、置換および非置換のアルキルアリーレン基を含み、アルキルアリーレン基のアルキル部分は、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状であってもよく、ヘテロ原子、例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキルアリーレン基のアリール部分またはアルキル部分に存在していてもよく、または存在

50

していなくてもよい)、例えば、アルキルアリーレン鎖に約 6 ~ 約 32 個の炭素原子、例えば、約 7 ~ 約 22 個、または約 7 ~ 約 20 個の炭素原子を含むものであり、置換されたアルキレン基、アリーレン基、アリールアルキレン基およびアルキルアリーレン基の置換基は、例えば、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、尿素基、これらの混合物などであってもよく、2 つ以上の置換基が合わさって環を形成していてもよく；

R_2 は、

(i) アルキレン基 (アルキレン基は、二価の脂肪族基またはアルキル基であると定義され、直鎖および分枝鎖、飽和および不飽和、環状および非環状、置換および非置換のアルキレン基を含み、ヘテロ原子、例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキレン基に存在していてもよく、または存在していなくてもよい)、例えば、アルキレン鎖に 1 ~ 約 54 個の炭素原子、例えば、1 ~ 約 44 個、または 1 ~ 約 36 個の炭素原子を含むもの、

10

(i i) アリーレン基 (アリーレン基は、二価の芳香族基またはアリール基であると定義され、置換および非置換のアリーレン基を含み、ヘテロ原子、例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリーレン基に存在していてもよく、または存在していなくてもよい)、例えば、アリーレン鎖に約 5 ~ 約 14 個の炭素原子、例えば、約 6 ~ 約 14 個、または約 7 ~ 約 10 個の炭素原子を含むもの、

(i i i) アリールアルキレン基 (アリールアルキレン基は、二価のアリールアルキル基であると定義され、置換および非置換のアリールアルキレン基を含み、アリールアルキレン基のアルキル部分は、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状であってもよく、ヘテロ原子、例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アリールアルキレン基のアリール部分またはアルキル部分に存在していてもよく、または存在していなくてもよい)、例えば、アリールアルキレン鎖に約 6 ~ 約 32 個の炭素原子、例えば、約 7 ~ 約 22 個、または約 8 ~ 約 20 個の炭素原子を含むもの、または

20

(i v) アルキルアリーレン基 (アルキルアリーレン基は、二価のアルキルアリール基であると定義され、置換および非置換のアルキルアリーレン基を含み、アルキルアリーレン基のアルキル部分は、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状であってもよく、ヘテロ原子、例えば、酸素、窒素、硫黄、ケイ素、リン、ホウ素などが、アルキルアリーレン基のアリール部分またはアルキル部分に存在していてもよく、または存在していなくてもよい)、例えば、アルキルアリーレン鎖に約 6 ~ 約 32 個の炭素原子、例えば、約 7 ~ 約 22 個、または約 7 ~ 約 20 個の炭素原子を含むものであり、置換されたアルキレン基、アリーレン基、アリールアルキレン基およびアルキルアリーレン基の置換基は、例えば、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、ホスフェート基、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、シアナート基、ウレタン基、尿素基、これらの混合物などであってもよく、2 つ以上の置換基が合わさって環を形成していてもよく；

30

R_3 は、(i) アルキル基、直鎖および分枝鎖、飽和および不飽和、環状および非環状、置換および非置換のアルキル基を含み、ヘテロ原子が、アルキル基に存在していてもよく、または存在していなくてもよい、アルキル基、(i i) アリール基、置換および非置換のアリール基を含み、ヘテロ原子が、アリール基に存在していてもよく、または存在していなくてもよい、アリール基、(i i i) アリールアルキル基、置換および非置換の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、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状であってもよく、ヘテロ原子が、アリールアルキル基のアリール部分またはアルキル部分に存在していてもよく、または存在していなくてもよい、アリールアルキル基、または(i v) アルキルアリール基、置換および非置換の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、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状であってもよく、ヘテロ原子が、アルキルアリール基の

40

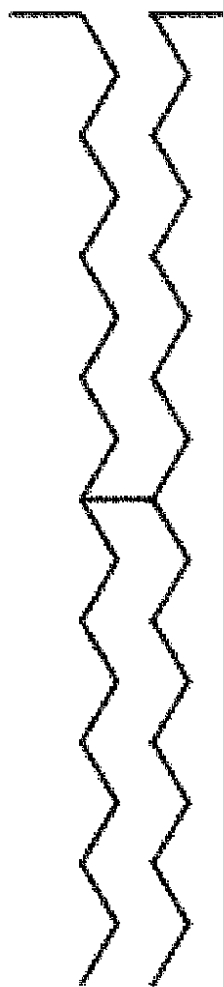
50

アリール部分またはアルキル部分に存在していてもよく、または存在していなくてもよい、アルキルアリール基であり、Xは、酸素原子、または式 $-NR_4-$ の基であり、 R_4 は、(i) 水素原子、(ii) アルキル基、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状、置換または非置換のアルキル基を含み、ヘテロ原子が、アルキル基に存在していてもよく、または存在していなくてもよい、アルキル基、(iii) アリール基、置換または非置換のアリール基を含み、ヘテロ原子が、アリール基に存在していてもよく、または存在していなくてもよい、アリール基、(iv) アリールアルキル基、置換または非置換の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、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状であってもよく、ヘテロ原子が、アリールアルキル基のアリール部分またはアルキル部分に存在していてもよく、または存在していなくてもよい、アリールアルキル基、または(v) アルキルアリール基、置換および非置換の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、直鎖または分枝鎖、飽和または不飽和、環状または非環状であってもよく、ヘテロ原子が、アルキルアリール基のアリール部分またはアルキル部分に存在していてもよく、または存在していなくてもよい、アルキルアリール基であり、

nは、約1～約20、約1～約15、約1～約10、または約1～約5である。ある特定の実施形態において、 R_2 は、式 $-C_{3-4}H_{5-6+a}-$ であり、不飽和部と環状の基を含んでいてもよい分枝鎖アルキレン基であり、aは、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12の整数であり、例えば、以下の式の異性体を含む。

【0020】

【化2】



【0021】

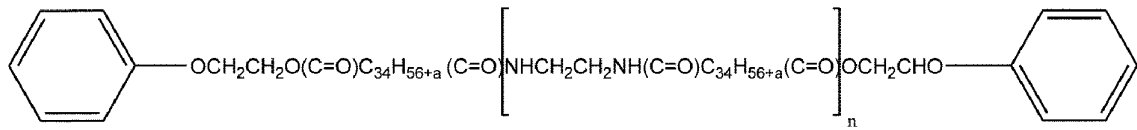
ある特定の実施形態において、 R_1 は、エチレン $(-CH_2CH_2-)$ 基である。

【 0 0 2 2 】

ある特定の実施形態において、 R_3 は、

【 0 0 2 3 】

【 化 3 】



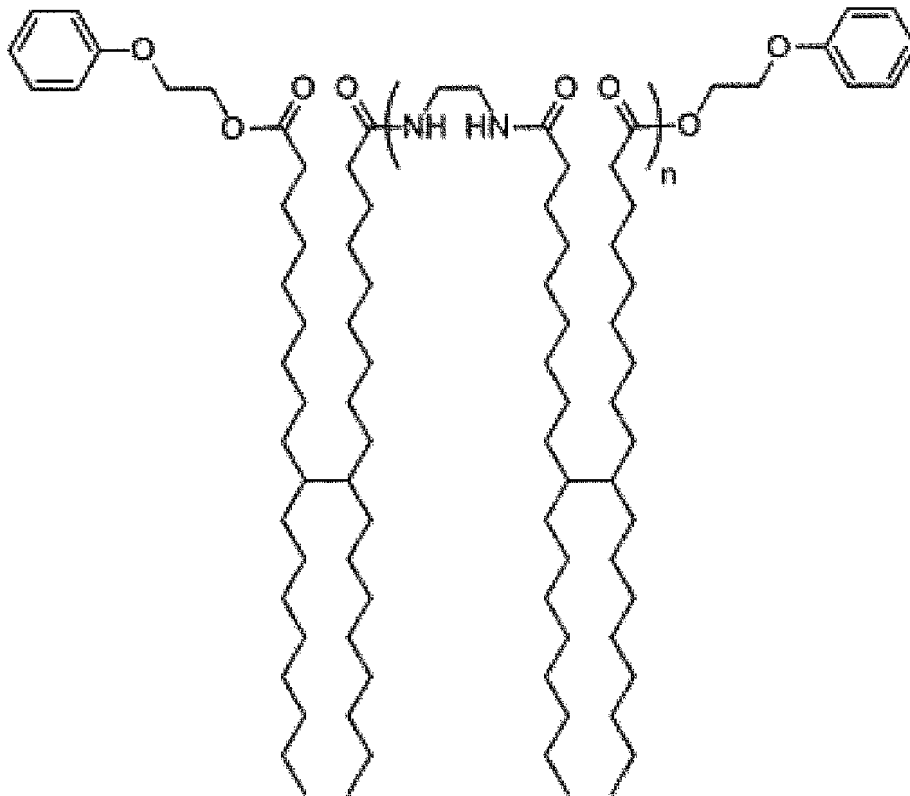
【 0 0 2 4 】

10

であり、式中、 $-C_{34}H_{56+a}-$ は、不飽和部と環状の基を含んでいてもよい分枝鎖アルキレン基を表し、 a は、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11または12の整数であり、 n は、1～約20、約1～約15、約1～約10、または約1～約5の整数であり、例えば、以下の式の異性体を含む。

【 0 0 2 5 】

【 化 4 】



20

30

【 0 0 2 6 】

40

本明細書に開示されるゲル化剤化合物は、任意の望ましい方法または有効な方法によって調製することができる。

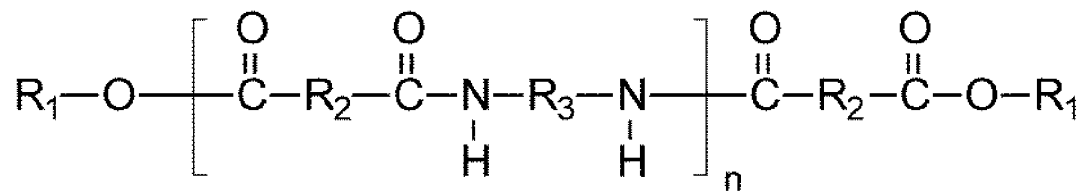
【 0 0 2 7 】

例えば、いくつかの実施形態において、ゲル化剤は、以下の式の化合物を調製するためのプロセスを記載する米国特許第7,259,275号、発明者がJennifer L. Belletie、Adela Goredema、Peter G. OdellおよびEniko Tomaの名称「Method for Preparing Curable Amide Gellant Compounds」に記載されるように調製することができ、

【 0 0 2 8 】

50

【化5】



【0029】

10

R_1 は、少なくとも1つのエチレン性不飽和部を有するアルキル基、少なくとも1つのエチレン性不飽和部を有するアリールアルキル基、または少なくとも1つのエチレン性不飽和部を有するアルキルアリール基であり、 R_2 および R_3 は、それぞれ他と独立して、アルキレン基、アリーレン基、アリールアルキレン基またはアルキルアリーレン基であり、 n は、繰り返しアミド単位の数を表す整数であり、少なくとも1であり、上述のプロセスは、(a)以下の式の二酸

【0030】

【化6】

20



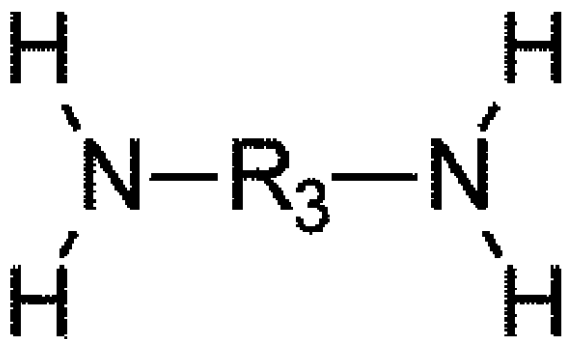
【0031】

と、以下の式のジアミン

【0032】

【化7】

30



40

とを、溶媒非存在下、反応混合物から水を除去しつつ反応させ、末端が酸のオリゴアミド中間体を生成することと；(b)末端が酸のオリゴアミド中間体と、以下の式のモノアルコール

【0033】

【化 8】



【0034】

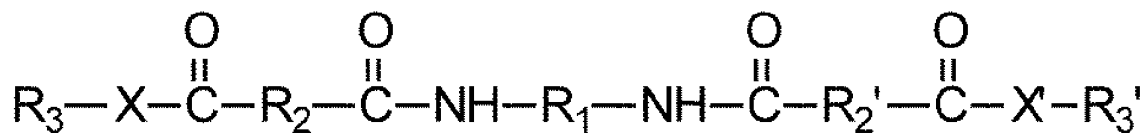
とを、カップリング剤および触媒存在下で反応させ、生成物を生成することを含む。

【0035】

いくつかの実施形態において、硬化性ゲル化剤インクは、下式の少なくとも 1 種類のゲル化剤を含み、

【0036】

【化 9】



【0037】

R_1 は、(i) アルキレン基、(ii) アリーレン基、(iii) アリールアルキレン基または (iv) アルキルアリーレン基であり、 R_2 および R_2' は、それぞれ他と独立して、(i) アルキレン基、(ii) アリーレン基、(iii) アリールアルキレン基、または (iv) アルキルアリーレン基であり、 R_3 および R_3' は、それぞれ他と独立して、(i) アルキル基、(ii) アリール基、(iii) アリールアルキル基、または (iv) アルキルアリール基である基であり、 X および X' は、それぞれ他と独立して、酸素原子、または式 $-NR_4-$ の基であり、 R_4 は、(i) 水素原子、(ii) アルキル基、(iii) アリール基、(iv) アリールアルキル基または (v) アルキルアリール基である。

【0038】

ゲル化剤、ゲル化する薬剤、またはアミドゲル化剤は、インク中に任意の望ましい量または有効な量で存在し、いくつかの実施形態において、アミドゲル化剤は、インクの合計重量を基準として約 1 ~ 約 30 重量%、またはインクの合計重量を基準として約 2 ~ 約 20 重量%、またはインクの合計重量を基準として約 5 ~ 約 12 重量%の量で存在する。

【0039】

本明細書に開示されるインク媒剤は、任意の適切な硬化性モノマーまたはオリゴマーを含んでいてもよい。適切な材料の例としては、ラジカル硬化性モノマー化合物、例えば、アクリレートモノマー化合物およびメタクリレートモノマー化合物が挙げられ、これらは、相変化インク担体として使用するのに適している。

【0040】

紫外線硬化性相変化ゲル化剤インクは、任意の適切なまたは望ましいアクリレートモノマーを含んでいてもよい。いくつかの実施形態において、本発明のインクは、少なくとも 1 種類のアクリレートモノマーを含む。

【0041】

アクリレートモノマーおよびメタクリレートモノマーの具体例としては、(限定されないが)、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸イソデシル、メタクリル酸イソデシル、カプロラクトンアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸イソオクチル、アクリル酸ブチル、アルコキシ化ラウリルアクリレート、エトキシ

10

20

30

40

50

ル化ノニルフェノールアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールメタクリレート、エトキシ化ヒドロキシエチルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど、およびこれらの混合物または組み合わせが挙げられる。これに加えて、多官能のアクリレートおよびメタクリレートのモノマーおよびオリゴマーが、反応性希釈剤として、また、硬化した画像の架橋密度を大きくすることができる材料として、相変化インク担体中に含まれていてもよく、それによって、硬化した画像の靱性が大きくなる。適切な多官能のアクリレートおよびメタクリレートのモノマーおよびオリゴマーの例としては、(限定されないが)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、1, 2 - エチレングリコールジアクリレート、1, 2 - エチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、1, 12 - ドデカノールジアクリレート、1, 12 - ドデカノールジメタクリレート、トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、アルコキシ化ヘキサジオールジアクリレート、アルコキシ化シクロヘキサジメタノールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(Sartomer Co. Inc. からSR833 S(登録商標)として入手可能)、トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、Sartomer Co. Inc. から入手可能な三官能アクリレートエステルブランドであるSR9012(登録商標)、アミン修飾されたポリエステルアクリレート(PO 83 F(登録商標)、LR 8869(登録商標)、および/またはLR 8889(登録商標)(すべてBASF Corporationから入手可能))、トリメチロールプロパントリアクリレート、グリセロールプロポキシレートトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート(Sartomer Co. Inc. からSR 494(登録商標)として入手可能)など、およびこれらの混合物および組み合わせが挙げられる。反応性希釈剤をインク担体材料に加えると、反応性希釈剤は、任意の望ましい量または有効な量で、一実施形態において、担体の少なくとも約1重量%、別の実施形態において、担体の少なくとも約35重量%、一実施形態において、担体の約98重量%以下、別の実施形態において、担体の約75重量%以下の量で加えられるが、希釈剤の量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

【0042】

インク媒剤は、液体に溶解したとき、比較的狭い温度範囲で比較的鋭い粘度上昇を受けるゲル様の挙動を示すことができる少なくとも1種類の化合物、例えば、紫外光のような光を照射したとき、硬化性モノマーとして挙動する化合物を含有する。このような硬化性液体モノマーの2つの例は、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレートおよびトリシクロデカンジメタノールジアクリレート(両方とも、それぞれSR9003(登録商標)およびSR833 S(登録商標)としてSartomer Co. Inc. から入手可能)である。一実施形態において、本明細書に開示されるいくつかの媒剤は、一実施形態において、少なくとも約30、別の実施形態において、少なくとも約10、さらに別の実施形態において、少なくとも約5の温度範囲で、少なくとも約10³センチポイズ、別の実施形態において、少なくとも約10⁵センチポイズ、さらに別の実施形態において、少なくとも約10⁶センチポイズの粘度変化を受けるが、粘度変化および温度範囲は、これらの範囲からはずれていてもよく、これらの範囲内で変化を受けない媒材も本発明に含まれる。

【0043】

硬化性のモノマーまたはオリゴマー（例えば、アクリレートモノマー）は、インク中に任意の望ましい量または有効な量で存在し、いくつかの実施形態において、アクリレートモノマーは、インクの合計重量を基準として、約20～約90重量%、またはインクの合計重量を基準として、約30～約80重量%、またはインクの合計重量を基準として、約50～約70重量%の量で存在する。

【0044】

いくつかの実施形態において、本発明の紫外線硬化性相変化ゲル化剤インクは、少なくとも1種類の光開始剤を含む。本発明に使用される光開始剤の例としては、（限定されないが）、ベンゾフェノン誘導体、ベンジルケトン、ヒドロキシルケトンモノマー、ヒドロキシルケトンポリマー、
- アミノケトン、アシルホスフィンオキシド、メタロセン、ベンゾインエーテル、ベンジルケタール、
- ヒドロキシアルキルフェノン、
- アミノアルキルフェノン、IRGACURE（登録商標）およびDAROCUR（登録商標）の商品名でBASFから販売されているアシルホスフィン光開始剤、イソプロピルチオキサントノン、アリアルスルホニウム塩およびアリアルヨードニウム塩など、およびこれらの混合物または組み合わせが挙げられる。具体例としては、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2 - ベンジル - 2 - （ジメチルアミノ） - 1 - （4 - （4 - モルホリニル）フェニル） - 1 - ブタノン、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、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、フェニルビス（2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド、ベンジル - ジメチルケタール、イソプロピルチオキサント
ン、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（登録商標）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（登録商標）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（BASF IRGACURE（登録商標）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（BASF IRGACURE（登録商標）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（BASF IRGACURE（登録商標）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）ブタ
ノン - 1（BASF IRGACURE（登録商標）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（BASF IRGACURE（登録商標）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（BASF IRGACURE（登録商標）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 - ジメチルケタールなど、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0045】

場合により、相変化インクは、アミン共力剤も含有していてもよく、アミン共力剤は、共開始剤であり、光開始剤に水素原子を供与することによってラジカル種を生成し、このラジカル種が重合を開始し、遊離ラジカル重合を阻害する溶存酸素を消費することでもでき、それによって、重合速度が大きくなる。適切なアミン共力剤の例としては、（限定されないが）エチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、2 - エチルヘキシル - 4 - ジメチルアミノベンゾエートなど、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0046】

本明細書に開示されるインクの開始剤は、任意の望ましい波長または有効な波長で、一実施形態において、少なくとも約200ナノメートル、一実施形態において、約560ナノメートル以下、別の実施形態において、約420ナノメートル以下の波長で光を吸収することができるが、波長は、これらの範囲からはずれていてもよい。

【0047】

開始剤は、インク中に任意の望ましい量または有効な量で、一実施形態において、インクの少なくとも約0.5重量%、別の実施形態において、インクの少なくとも約1重量%、一実施形態において、インクの約15重量%以下、別の実施形態において、インクの約10重量%以下の量で存在していてもよいが、この量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

10

【0048】

いくつかの実施形態において、本発明の紫外線硬化性相変化ゲル化剤インクは、着色剤を含む。染料、顔料、これらの混合物などを含め、着色剤がインク媒剤に溶解または分散することができる限り、任意の望ましい着色剤または有効な着色剤を使用してもよい。適切な染料の例としては、限定されないが、Ushanti Colourから入手可能なUsharect Blue 86(Direct Blue 86); Classic Dyestuffsから入手可能なIntralite Turquoise 8GL(Direct Blue 86); Chemiequipから入手可能なChemitive Brilliant Red 7BH(Reactive Red 4); Bayerから入手可能なLevafix Black EB; Atlas Dye-Chemから入手可能なReactron Red H8B(Reactive Red 31); Warner-Jenkinsonから入手可能なD&C Red #28(Acid Red 92); Global Colorsから入手可能なDirect Brilliant Pink B; Metrochem Industriesから入手可能なAcid Tartrazine; Clariantから入手可能なCartasol Yellow 6GF; Clariantから入手可能なCarta Blue 2GL; スピリット可溶性染料を含む溶剤染料、例えば、Neozapon Red 492(BASF); Orasol Red G(BASF); 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(BASF); Orasol Black RLP(Ciba); Savinyl Black RLS(Clariant); Morfast Black Conc. A(Rohm and Haas); Orasol Blue GN(BASF); Savinyl Blue GLS(Sandoz); Luxol Fast Blue MBSN(Pyram); 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)など、およびこれらの混合物が挙げられる。

20

30

40

【0049】

顔料も相変化インクのための適切な着色剤である。適切な顔料の例としては、PALIOGEN(登録商標) Violet 5100(BASF); PALIOGEN(登録商標) Violet 5890(BASF); HELIOGEN(登録商標) Green L8730(BASF); LITHOL(登録商標) Scarlet D3700(BASF); SUNFAST(登録商標) Blue 15:4(Sun Chemical)

50

; Hostaperm (登録商標) Blue B2G-D (Clariant); Permanent Red P-F7RK; Hostaperm (登録商標) Violet BL (Clariant); Permanent Rubine L5B 01 (Clariant); LITHOL (登録商標) Scarlet 4440 (BASF); Bon Red (登録商標) C (Dominion Color Company); ORACET (登録商標) Pink RF (BASF); PALIOGEN (登録商標) Red 3871 K (BASF); SUNFAST (登録商標) Blue 15:3 および SUNFAST (登録商標) 15:4 (Sun Chemical); PALIOGEN (登録商標) Red 3340 (BASF); SUNFAST (登録商標) Carbazole Violet 23 (Sun Chemical); LITHOL (登録商標) Fast Scarlet L4300 (BASF); SUNBRITE (登録商標) Yellow 17 (Sun Chemical); HELIOGEN (登録商標) Blue L6900、L7020 (BASF); SUNBRITE (登録商標) Yellow 74 (Sun Chemical); SPECTRA PAC (登録商標) C Orange 16 (Sun Chemical); HELIOGEN (登録商標) Blue K6902、K6910 (BASF); SUNFAST (登録商標) Magenta 122 (Sun Chemical); HELIOGEN (登録商標) Blue D6840、D7080 (BASF); Sudan Blue OS (BASF); NEOPEN (登録商標) Blue FF4012 (BASF); PV Fast Blue B2G01 (Clariant); IRGALITE (登録商標) Blue BCA (BASF); PALIOGEN (登録商標) Blue 6470 (BASF); Sudan Orange G (Aldrich)、Sudan Orange 220 (BASF); PALIOGEN (登録商標) Orange 3040 (BASF); PALIOGEN (登録商標) Yellow 152、1560 (BASF); LITHOL (登録商標) Fast Yellow 0991 K (BASF); PALIOTOL (登録商標) Yellow 1840 (BASF); NOVOPERM (登録商標) Yellow FGL および NOVOPERM (登録商標) Yellow P-HG (Clariant); Lumogen (登録商標) Yellow D0790 (BASF); Suco-Yellow L1250 (BASF); Suco-Yellow D1355 (BASF); Suco Fast Yellow D1355、D1351 (BASF); HOSTAPERM (登録商標) Pink E 02 (Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariant); Permanent Yellow GRL 02 (Clariant); Permanent Rubine L6B 05 (Clariant); FANAL Pink D4830 (BASF); CINQUASIA (登録商標) Magenta (DU PONT); PALIOGEN (登録商標) Black L0084 (BASF); Pigment Black K801 (BASF); およびカーボンブラック、例えば、REGAL 330 (商標) (Cabot)、Carbon Black 5250、Carbon Black 5750 (Columbia Chemical)、Mogul (登録商標) E (Cabot) など、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0050】

特定の実施形態において、本発明の紫外線硬化性相変化ゲル化剤インクは、少なくとも1種類の顔料を含む。限定されないが、本明細書に記載する顔料を含め、任意の適切な顔料または望ましい顔料を選択することができる。

【0051】

着色剤は、望ましい色または色相を得るのに望ましい任意の量または有効な量で、いくつかの実施形態において、インクの約0.1重量%～約15重量%、またはインクの約0.2重量%～約8重量%の量で相変化インク中に存在していてもよいが、この量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

【0052】

特定の実施形態において、本発明の紫外線硬化性相変化ゲル化剤インクは、白色着色剤を含み、白色着色剤は、着色剤がインク媒剤に溶解または分散することができる限り、染料、顔料、これらの混合物などから選択されてもよい。

【0053】

本発明のいくつかの実施形態において、白色着色剤は、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸カルシウム、クレイ、リトポン（硫酸バリウムと硫化亜鉛の混合物）、またはこれらの混合物または組み合わせから選択される白色顔料である。特定の実施形態において、白色着色剤は、二酸化チタン顔料である。商業グレードの TiO_2 は、着色力や淡い色のような光学特性を高め、分散安定性を高めるために、さらなる人工物を含むように設計されている。顔料の特徴には、大きさ、シリカおよびまたはアルミナでのコーティングの程度および任意要素の有機物質が挙げられる。適切な酸化チタン顔料の具体例としては、Ti - Pure（登録商標）R - 108、Ti - Pure（登録商標）R - 104、Ti - Pure（登録商標）R - 103、Ti - Pure（登録商標）R - 102、Ti - Pure（登録商標）R - 700、Ti - Pure（登録商標）R - 706、Ti - Pure（登録商標）R - 760、Ti - Pure（登録商標）R - 900、Ti - Pure（登録商標）R - 960（DuPont Titanium Technologies、ウィルミントン、DEから入手可能）、Kronos Inc.、クランベリー、NJから入手可能な2020（登録商標）、2063（登録商標）、2090（登録商標）、2310（登録商標）、2450（登録商標）、Millennium Inorganic Chemicals、ハントバレー、MDから入手可能なTiona（登録商標）595、Tiona（登録商標）568、Tiona（登録商標）RCL - 6、Tiona（登録商標）RCL - 9およびTiona（登録商標）696が挙げられる。

【0054】

いくつかの実施形態において、本明細書で選択される顔料は、体積平均粒径（直径）が約150～約450ナノメートル、または約200～約300ナノメートルであってもよい。一実施形態において、白色着色剤は、粒径が約200～約300ナノメートルの二酸化チタン顔料である。

【0055】

白色着色剤は、インク中に任意の望ましい量または有効な量で存在し、いくつかの実施形態において、白色着色剤は、インクの合計重量を基準として約1～約60重量%、またはインクの合計重量を基準として約20～約40重量%の量で存在する。一実施形態において、白色着色剤は、インク中に、インクの合計重量を基準として約1～約60重量%、またはインクの合計重量を基準として約20～約40重量%、またはインクの合計重量を基準として約10重量%の量で存在する白色顔料である。

【0056】

いくつかの実施形態において、紫外線硬化性相変化ゲル化剤インクは、粒径が約200～約300ナノメートルの白色二酸化チタン顔料を含む白色着色剤と、着色分散剤と、少なくとも1種類の硬化性モノマーを含むインク媒剤と、少なくとも1種類の光開始剤と、場合により、少なくとも1種類の安定化剤と、場合により、少なくとも1種類のワックスとを含む。

【0057】

いくつかの実施形態において、紫外線硬化性相変化ゲル化剤インクは、複数の異なる色の硬化性相変化インクを含むインクセットを含み、インクセットのそれぞれの色のインクは、インク媒剤と、ゲル化する薬剤と、顔料と、分散剤とで構成され、分散剤は、インクセットのそれぞれの色のインクで同一であり、分散剤は、インクセットのそれぞれの色のインクに実質的に同じ量で存在する。いくつかの実施形態において、本プロセスで使用されるインクは、米国特許第8,545,002号に記載されるインクから選択される。

【0058】

いくつかの実施形態において、本発明のインクは、少なくとも2種類、望ましくは3種類または4種類の異なる色の相変化インクを含むベースインクセットを含む。着色したイ

10

20

30

40

50

ンクは、例えば、インクが感知可能な色を示す着色剤を含む結果として、観察者の肉眼で感知可能な色を示すインクである。望ましくは、ベースインクセットは、C Y M K色を表す4色のインクを含む。しかし、ベースインクセットは、青色、緑色、赤色、紫色、橙色、白色および黒色のような異なる色を含んでいてもよい。ベースインクセット中のそれぞれの着色したインクは、インク媒剤と、顔料と、分散剤とで構成される。それぞれのインクは、異なるインク媒剤を利用していてもよく、または、同じインク媒剤を利用していてもよい。インクセットのそれぞれの色のインクの分散剤は、インクセット中のすべての色のインクについて同じ分散剤でなければならない。また、インクセットのそれぞれの着色したインク中の分散剤の量は、望ましくは、着色したインク中に同じ量で存在する。

【0059】

10

インクセットは、顔料を含まない（無色の）インクも含んでいてもよく、このインクは、ベースインクセットの着色したインクと同じ分散剤を、場合により同じ量で、または異なる量で（存在する場合）含んでいてもよく、または含んでいなくてもよい。顔料を含まないインクと、インクセットの1種類以上の着色したインクとを混合することによって、淡い陰影を有する特注の着色インクを作成する際に、顔料を含まない相変化インクを使用してもよく、または、インクジェット装置の洗浄に使用してもよい。

【0060】

インクセットのすべての色のインクについて、同じ顔料分散剤を同じ量用いると、特注の色を作成する際にインクを混合するとき、分散剤同士の相互作用および/または顔料 - 分散剤の意図しない相互作用をなくすることができる。

20

【0061】

放射線硬化性相変化インクは、所望な場合、添加剤に関連する既知の機能を利用するために、添加剤も含有していてもよい。このような添加剤としては、例えば、消泡剤、すべり剤およびレベリング剤、顔料分散剤など、およびこれらの混合物および組み合わせが挙げられるだろう。インクは、所望なように、さらなるモノマー材料またはポリマー材料も含んでいてもよい。

【0062】

任意の適切な添加剤または望ましい添加剤を選択することができる。いくつかの実施形態において、分散剤は、ランダムコポリマーおよびブロックコポリマー、例えば、アミノアクリレートブロックコポリマー、例えば、アミノまたはアミノアクリレートブロックAとアクリレートブロックBを含み、アクリレート部分が、分散剤を安定化し、インク媒剤中に十分に分散させ、アミノ部分が、顔料表面に十分に吸着する。ブロックコポリマー分散剤の市販の例としては、DISPERBYK-2001（登録商標）（BYK Chemie GmbH）およびBASF Corporationから入手可能なEFKA（登録商標）4340ポリマー顔料分散剤が挙げられる。

30

【0063】

いくつかの実施形態において、ベースインクセットは、それぞれ同じ分散剤または分散剤の組み合わせを含む着色したインクを含み、インクセットのそれぞれの着色したインク中の分散剤の構成要素に違いはない。インクセットのそれぞれの着色したインクは、望ましくは、インクセットの他の着色したインクと比較して、分散剤を合計で同じ量含む。任意の適切な量または望ましい量で、いくつかの実施形態において、顔料に対して約20～約200重量%、例えば、顔料に対して約20～約150重量%、または顔料に対して約20～約100重量%の量で、分散剤をインクに加えてもよい。

40

【0064】

顔料および分散剤を、顔料および分散剤の分散物としてインクに加えてもよい。顔料分散物は、固体の割合が約5～約50%、例えば、約50～約40%、または約10～約40%であってもよい。

【0065】

本発明の放射性硬化性相変化インクは、場合により、酸化防止剤も含んでいてもよい。任意要素の酸化防止剤は、画像が酸化するのを防ぐことができ、インク調製プロセスの加

50

熱部分の間にインク構成要素が酸化するのも防ぐことができる。適切な酸化防止性安定化剤の具体例としては、(限定されないが)、Crompton Corporation、ミドルベリー、CTから市販されるNAUGARD(登録商標)524、NAUGARD(登録商標)635、NAUGARD(登録商標)A、NAUGARD(登録商標)I-403およびNAUGARD(登録商標)959;以前はCiba Specialty Chemicalsから市販されていたIRGANOX(登録商標)1010およびIRGASTAB(登録商標)UV 10;Rahn AG、チューリッヒ、Switzerlandから市販されているGENORAD(登録商標)16およびGENORAD(登録商標)40など、およびこれらの混合物が挙げられる。存在する場合、任意要素の酸化防止剤は、インク中に任意の望ましい量または有効な量で、一実施形態において、インク担体の少なくとも約0.01重量%、別の実施形態において、インク担体の少なくとも約0.1重量%、さらに別の実施形態において、インク担体の少なくとも約1重量%、一実施形態において、インク担体の約20重量%以下、別の実施形態において、インク担体の約5重量%以下、さらに別の実施形態において、インク担体の約3重量%以下の量で存在するが、この量は、これらの範囲からはずれていてもよい。

10

【0066】

インクの硬化は、任意の望ましい波長または有効な波長、いくつかの実施形態において、約200ナノメートル~約480ナノメートルの化学線をインク画像に照射することによって行うことができるが、波長は、この範囲からはずれていてもよい。化学線の照射は、任意の望ましい時間または有効な時間、いくつかの実施形態において、約0.2秒~約30秒、または約1秒~15秒行われてもよいが、照射時間は、これらの範囲からはずれていてもよい。硬化とは、インク中の硬化性化合物が、化学線を照射されたときに、分子量の増加、例えば、(限定されないが)架橋、鎖の伸長などを受けることを意味する。

20

【0067】

インク組成物は、一般的に、吐出温度(いくつかの実施形態において、約50以上、約60以上、約70以上、または約120以下、または約110以下などであるが、吐出温度は、これらの範囲からはずれていてもよい)での熔融粘度が、いくつかの実施形態において、約30センチポイズ以下、約20センチポイズ以下、または約15センチポイズ以下、または約2センチポイズ以上、約5センチポイズ以上、または約7センチポイズ以上であるが、熔融粘度は、これらの範囲からはずれていてもよい。

30

【0068】

いくつかの実施形態において、紫外線硬化性相変化ゲル化剤インクは、約70~約95の温度での粘度が約2~約16センチポイズであり、凍結温度が約30~約75のインクを含む。

【0069】

放射線硬化性相変化インクは、所望な場合、添加剤に関連する既知の機能を利用するために、添加剤も含有していてもよい。このような添加剤としては、例えば、消泡剤、すべり剤およびレベリング剤、顔料分散剤など、およびこれらの混合物および組み合わせが挙げられるだろう。インクは、所望なように、さらなるモノマー材料またはポリマー材料も含んでいてもよい。

40

【0070】

いくつかの実施形態において、本プロセスは、ゲルインク層に照射することを含み、これによって、照射されたゲル化剤インクが反応して三次元物体を生成し、照射されていないゲル化剤インクは反応せず、ゲル化剤の形態のまま残る。例えば、マスクを使用し、ゲル化剤インクの一部を覆ってもよい。反応は、任意の適切な方法または望ましい方法によって誘発されてもよい。いくつかの実施形態において、反応は、光を照射して硬化または架橋を行うことを含む。いくつかの実施形態において、処理することは、光を照射することを含み、いくつかの実施形態において、紫外線を照射することを含む。インクの硬化は、任意の望ましい波長または有効な波長、いくつかの実施形態において、約200ナノメートル~約480ナノメートルの化学線をインク画像に照射することによって行うことが

50

できるが、波長は、この範囲からはずれていてもよい。化学線の照射は、任意の望ましい時間または有効な時間、いくつかの実施形態において、約 0.2 秒～約 30 秒、または約 1 秒～15 秒行われてもよいが、照射時間は、これらの範囲からはずれていてもよい。硬化とは、インク中の硬化性化合物が、化学線を照射されたときに、分子量の増加、例えば、（限定されないが）架橋、鎖の伸長などを受けることを意味する。いくつかの実施形態において、インクは、紫外線硬化性相変化インクである。

【0071】

いくつかの実施形態において、ゲルインク層の少なくとも一部、またはゲル化剤層の少なくとも一部を処理することは、動的な光処理を用いて処理することを含む。いくつかの実施形態において、硬化は、動的な光処理を用いたフラッシュ照射またはデジタル光処理（DLP）による。World Wide Webで<http://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide/processes/>に記載されるように、または、デジタル光処理は、フォトリソグラフィーと同様のプロセスであるという点で、ステレオリソグラフィーと同様のプロセスである。主要な違いは、光源である。DLPは、液晶ディスプレイパネルまたは変形可能なミラーデバイス（DMD）を用い、もっと従来からある光源（例えば、アークランプ）を使用し、フォトリソグラフィー樹脂の桶の表面全体に1回だけ塗布し、一般的に、ステレオリソグラフィーよりも速い。さらなる詳細は、<http://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide/processes/>を参照。World Wide WebのWikipediaで、https://en.wikipedia.org/wiki/Digital_Light_Processingに記載されるように、DLP技術は、光源に依存せず、種々の光源を用いて効果的に使用することができる。歴史的に、DLPディスプレイシステムで使用された主な光源は、交換可能な高圧キセノンアークランプユニットであり（クォーツアーク管、反射板、電気接続を含み、時に、クォーツ/ガラスシールドを含む）、一方、ほとんどのピコカテゴリー（極小）のDLPプロジェクトは、照射源として高出力LEDまたはレーザーを使用する。

【0072】

インク組成物は、任意の望ましい方法または適切な方法で調製することができる。例えば、インク成分を一緒に混合し、その後、一実施形態において、少なくとも約 80、一実施形態において、約 120 以下の温度まで加熱してもよいが、この温度は、これらの範囲からはずれていてもよく、均一なインク組成物が得られるまで攪拌し、その後、インクを周囲温度（典型的には約 20 ～約 25）まで冷却してもよい。インクは、周囲温度で固体またはゲルである。

【0073】

インク組成物の加熱

いくつかの実施形態において、インク組成物をその相転移温度より高い温度まで加熱することは、インク組成物を約 70 ～約 120、または約 80 ～約 100、または約 85 ～約 95 の温度まで加熱することを含む。

【0074】

インク組成物の堆積

インク組成物を堆積させることは、任意の適切または望ましい堆積方法を含んでいてもよい。本発明のインクおよび本発明の方法を、画像を受け入れる記録媒体にマーキング材料を直接的に画像状のパターンになるように塗布するのに適した任意の望ましい印刷システムおよびマーキング材料と共に使用してもよい（例えば、インクジェット印刷、サーマルインクジェット印刷、圧電インクジェット印刷、音響インクジェット印刷など）。

【0075】

いくつかの実施形態において、堆積させることは、インクジェット印刷、流体コーティング、スプレーコーティング、またはこれらの組み合わせを含む。特定の実施形態において、堆積させることは、流体コーティング、スプレーコーティング、またはこれらの組み

合わせを含む。いくつかの実施形態において、紫外線硬化性相変化インクの1つ以上の層を堆積させることは、1つ以上の層のインク吐出を含む。それぞれの個々の層は、任意の適切または望ましい厚みまたは印刷高さであってもよい。いくつかの実施形態において、紫外線硬化性相変化インクの1つ以上の層のそれぞれの層は、厚みが約2マイクロメートル～約5ミリメートルである。

【0076】

インクジェット印刷ヘッドは、詰まりのような課題を経験する場合がある。いくつかの実施形態において、堆積させることは、多くの高さを与え、インクジェット印刷に伴って存在し得るいくつかの課題を避けるスプレー技術を含む。いくつかの実施形態において、堆積させることは、流体コーターを用いて行われる。他の実施形態において、堆積させることは、スプレーコーターを用いて行われる。

10

【0077】

いくつかの実施形態において、複数の層が首尾良く堆積したら、複数の層のうち、最後の層の堆積が終了したときに層を硬化させてもよい。別の実施形態において、それぞれの層を、その後の層を堆積させる前に硬化させてもよい。従って、いくつかの実施形態において、硬化させることは、紫外線硬化性相変化インクの次の層を堆積させる前に、紫外線硬化性相変化インクの1つ以上の層のそれぞれの層を硬化させることを含むか、または、硬化させることは、紫外線硬化性相変化ゲル化剤インクの1つ以上の層の最後の層を堆積させた後に硬化させることを含む。

【0078】

20

基材

いくつかの実施形態において、本発明のプロセスは、支持材、足場、または型を堆積させることを含み、紫外線硬化性相変化ゲル化剤インクの1つ以上の層を堆積させることは、インク吐出によって堆積させることを含む。いくつかの実施形態において、基材は、三次元物体が印刷されるプラットフォームである。支持構造は、三次元物体の突出領域のために与えられる構造である。

【0079】

いくつかの実施形態において、硬化性ゲル化剤インク組成物、または硬化性ゲル化剤のみが、支持構造および最終的な三次元物体の両方に用いられる。

【0080】

30

従って、本プロセスによって、支持構造と三次元物体の両方のために用いられる単一の材料を堆積させることができる。

【0081】

特定の実施形態において、本発明のプロセスは、相転移温度を有するゲル化剤または硬化性ゲル化剤インク組成物を堆積させ、支持材または構築物を生成することと；硬化性ゲル化剤または硬化性ゲル化剤インクを相転移温度より高い温度まで加熱することと；生成した支持材または構築物の上に、さらなるゲル化剤または硬化性ゲル化剤インクを堆積させ、支持材または構築物と接触すると、ゲル化剤または硬化性ゲル化剤インクが凍結し、ゲル層を与えることと；ゲル層に選択的に照射することによって、照射されたゲル化剤または照射されたゲル化剤インクが反応して三次元物体を生成し、照射されていないゲル化剤または照射されていないゲル化剤インクは反応せず、ゲル化剤の形態のまま残り、場合により、未反応のゲル化剤インクは、三次元物体の突出部分のための支持構造を与える。

40

【0082】

従って、いくつかの実施形態において、未反応のゲル化剤インクは、三次元物体の突出部分のための支持構造を与える。

【0083】

単一の硬化性ゲル化剤インク組成物を使用し、支持構造と三次元物体を両方とも生成することができる。従って、いくつかの実施形態において、単一の硬化性ゲル化剤インクは、三次元物体と、三次元物体が作られる支持材を両方とも生成する。他の実施形態において、単一のゲル化剤を使用し、支持構造と三次元物体を両方とも生成する。

50

【 0 0 8 4 】

なおさらなる実施形態において、支持構造は、ゲル化剤から生成することができ、三次元物体は、硬化性ゲル化剤インクから生成することができる。従って、いくつかの実施形態において、本プロセスは、硬化性ゲル化剤を堆積させ、三次元物体の突出部分のための支持構造を生成することと；硬化性ゲル化剤インクを堆積させ、三次元物体を生成することとを含む。この実施形態は、硬化性ゲル化剤インクと同じ様式であるが、基材および／または突出部分のための支持構造として機能し得る除去可能であり、再使用可能なゲル化剤の利点を与えつつ、硬化性ゲル化剤インク組成物のすべての構成要素を必要としない単純な組成物を用い、堆積させることができるという支持構造の利点を与える。

【 0 0 8 5 】

10

なおさらなる実施形態において、支持構造は、硬化性ゲル化剤インクから生成することができ、三次元物体は、ゲル化剤から生成することができる。

【 0 0 8 6 】

本明細書で使用される場合、突出部分は、三次元物体の主要な部分を越えて延び、硬化前に、重力の作用に起因して変形する三次元構造の一部を意味し得る。

【 0 0 8 7 】

いくつかの実施形態において、三次元物体は、1つ以上の突出部分を有し、未処理のゲル化剤インクは、三次元物体の突出部分のための支持材を与える。次いで、未処理のゲル化剤インクは、三次元物体が完成した後、簡単に除去し、再使用することができる。

【 0 0 8 8 】

20

凍結

いくつかの実施形態において、基材と接触し、その後に、ゲル温度まで冷却すると、インク組成物が凍結すると言われる場合、インク組成物が、流体から、重力によって流れないゲルまたは固体状態に転移することを意味する。いくつかの実施形態において、紫外線硬化性相変化ゲル化剤インクは、約 70 ～ 約 95 の温度での粘度が約 2 ～ 約 16 センチポイズであり、凍結温度が約 30 ～ 約 75 のインクを含む。

【実施例】

【 0 0 8 9 】

以下の実施例は、本開示のさまざまな種類をさらに定義するために提示される。これらの実施例は、単なる説明のためのものであり、本開示の範囲を限定することを意図していない。また、部およびパーセントは、特に言及されない限り、重量基準である。

30

【 0 0 9 0 】

実施例 1

表 1 に示す構成要素を含む紫外線硬化性ゲル化剤インクを以下のように調製した。

【 0 0 9 1 】

【表 1】

表 1

構成要素	重量%	m / g
PPGEL-19	7.50	15.0
SR833 S	85.30	170.6
Irgacure (登録商標) 819	2	4
Irgastab (登録商標) UV 10	0.2	0.4
Subtotal SR833 S	14.7	200
合計	100	200

40

【 0 0 9 2 】

PPGEL-19 は、米国特許第 8,882,256 号に開示されるような、末端がエステルของポリアミドゲル化剤のオリゴマーまたは x マーのブレンドである。

【 0 0 9 3 】

SR833 S は、Sartomer Chemical Corp. から入手可能な

50

モノマー（トリシクロデカンジメタノールジアクリレート）である。

【0094】

Irgacure（登録商標）379は、光開始剤であり、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） - ブタノンであり、BASF Corporationから入手可能である。

【0095】

Irgacure（登録商標）819は、光開始剤であり、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であり、BASF Corporationから入手可能である。

【0096】

Esacure（登録商標）KP 150は、アルファヒドロキシケトンオリゴマーの光開始剤であり、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]であり、Lambertiから入手可能である。

【0097】

Irgastab（登録商標）UV 10は、以前Ciba Specialty Chemicalsから市販されていた容器内のニトロオキシド系安定化剤である。

【0098】

表1に列挙した構成要素を合わせ、90℃まで加熱し、次いで、片側をマスクで覆った型に注いだ。UV Fusion Light Hammer 6 Ultraviolet Lamp Systemを取り付けたUV Fusion LC - 6B Benc 20
htop Conveyorを用い、「D」球を最低でも1秒間使用し、UV光を照射して硬化させた。さらに溶融したインクを上述の型に注ぎ、異なるマスクを使用し、突出部分を作成した。2回目のUV照射の後、物体を90℃のオープンに入れ、照射されておらず、マスクに覆われたインクを溶融させ、3D物体を持ち上げて取り出し、図4に示されるような照射されていないモノマーが残った状態の最終的な構造を得た。

【0099】

いくつかの実施形態において、紫外線硬化性（UV）ゲル化剤インク組成物の使用を含む、三次元（3D）印刷のための方法が与えられる。硬化性ゲル化剤インク、いくつかの実施形態において、少なくとも1種類の紫外線硬化性モノマー、ゲル化剤および光開始剤を含む紫外線硬化性ゲル化剤インクは、高温で液体であり、吐出可能であり（すなわち、 30
インクジェット印刷によって吐出することができる）、ゲル構造によって制御可能であり、室温で固体である。いくつかの実施形態において、紫外線硬化性ゲル化剤インクを、その相転移温度より高い温度まで加熱し、（例えば、インクジェット印刷またはスプレーコーティングによって）構築基材の上に層ごとに堆積させる。基材と接触すると、層が冷え、固化する。次いで、この層にUVレーザを画像状のパターンになるように照射し、3D構造を構築する。UVを照射すると、照射された領域が架橋し、構築構造を作成し、一方、照射されていない領域は、ゲルのまま残る。照射されていないゲルは、UV処理された構築領域のための支持格子として作用する。構築段階が終了したら、3D物体を、相転移温度より高い温度まで加熱し、ゲルインクを溶融して除去し、望ましい3D構造を与える。過剰なゲルインクは、再使用することができる。いくつかの実施形態において、UVゲ 40
ルインクを溶融し、型に注ぎ、マスクを用いてUVを選択的に照射し、3D構造を作成することができる。このプロセスは、突出部分を支持するための支持構造を必要としないという点で、従来のプロセス（例えば、従来のステレオリソグラフィープロセス）よりも有利である。

【0100】

マスク

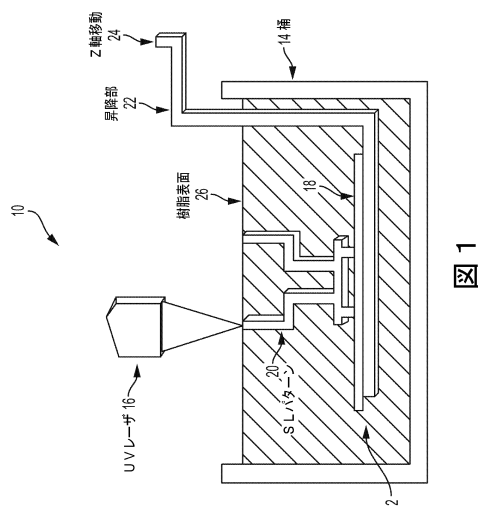
いくつかの実施形態において、三次元物体を作成するために、マスクを使用し、堆積した硬化性ゲル化剤インクの1つ以上の部分を覆うことができる。いくつかの実施形態において、マスクを使用し、堆積した硬化性ゲル化剤インクの一部を覆い、次いで、マスクで覆われた部分は、最終的な三次元物体の突出部分のための支持材を生成する。 50

【 0 1 0 1 】

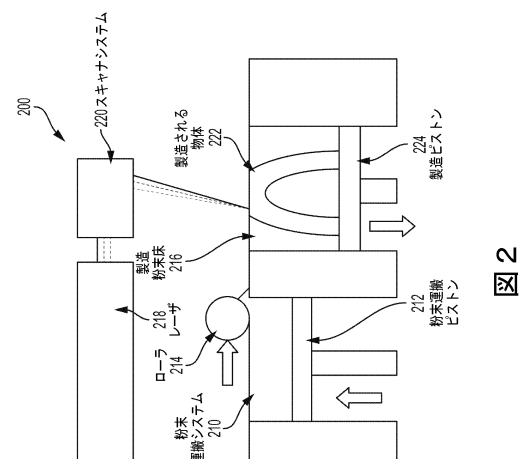
任意の適切なマスクまたは望ましいマスクを選択することができる。いくつかの実施形態において、マスクは、米国特許出願番号第 1 4 / 5 6 9 , 6 7 8 号に記載されるものから選択することができる。いくつかの実施形態において、マスクは、少なくとも 1 つのエトキシル部分を有する親水性ワックスと、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有し、親水性ワックスと混和性の低粘度ワックスと、任意要素の安定化剤と、着色剤とを含む、水分散性の相変化インク組成物を含み、着色剤は、遮蔽したい領域で光を吸収するように選択される。いくつかの実施形態において、本発明のプロセスは、さらに、水分散性の相変化インク組成物を、スクリーンの上に配置された感光性エマルジョン膜の上に配置し、マスクを作成することを含み、水分散性の相変化インク組成物は、少なくとも 1 つのエトキシル部分を有する親水性ワックスと、少なくとも 1 つのヒドロキシル基を有し、親水性ワックスと混和性の低粘度ワックスと、任意要素の安定化剤と、着色剤とを含み、着色剤は、遮蔽したい領域で光を吸収するように選択され、さらに、マスクに光を照射してステンシルを作成することと、水で洗浄してマスクを除去し、光によって画像形成されたステンシルが残ることとを含む。

10

【圖 1】



【圖 2】



【図 3】

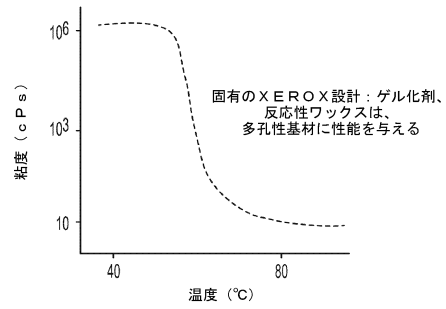


図 3

【図 4】



図 4

フロントページの続き

- (72)発明者 キャロライン・ムーアラグ
カナダ国 オンタリオ州 エル5ジー 4エイ7 ミシサガ カンターベリー・ロード 1278
- (72)発明者 エドワード・ジー・ズワルト
カナダ国 オンタリオ州 エル5ジェイ 4ビー2 ミシサガ インヴァーハウス・ドライブ 9
15 ユニット 85
- (72)発明者 ナヴィーン・チョブラ
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 スプルースデイル・ドライ
ブ 2071
- (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ケー 2エス6 ミシサガ リーン・ブルバード 53-20
80
- (72)発明者 サラ・ジェイ・ヴェラ
カナダ国 オンタリオ州 エル9ティ 8イー1 ミルトン リゴ・クロッシング 921

審査官 一宮 里枝

- (56)参考文献 特開2001-342204(JP,A)
特開2010-058510(JP,A)
特開平07-195542(JP,A)
国際公開第2015/190168(WO,A1)
国際公開第2015/138580(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C 64/00-64/40
B33Y 10/00-99/00