



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월09일  
(11) 등록번호 10-2337095  
(24) 등록일자 2021년12월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B29C 64/135 (2017.01) B29C 64/264 (2017.01)  
B33Y 30/00 (2015.01) B33Y 70/00 (2020.01)  
C08K 3/36 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)  
C08L 33/00 (2006.01) B29K 21/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B29C 64/135 (2017.08)  
B29C 64/264 (2021.08)
- (21) 출원번호 10-2018-7038231
- (22) 출원일자(국제) 2017년05월29일  
심사청구일자 2020년05월14일
- (85) 번역문제출일자 2018년12월31일
- (65) 공개번호 10-2019-0015421
- (43) 공개일자 2019년02월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/IL2017/050604
- (87) 국제공개번호 WO 2017/208238  
국제공개일자 2017년12월07일
- (30) 우선권주장  
62/342,970 2016년05월29일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020110014154 A\*  
US07183335 B2\*  
WO2015056483 A1  
KR1020160073378 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
스트라타시스 엘티디.  
이스라엘 7670401 레호봇 사이언스 파크 홀츠만 스트리트 1
- (72) 발명자  
마츠너, 아이나트  
이스라엘 1794000 도아나 하모빌 아디 하브로쉬 스트리트 402  
루포, 쉬란  
이스라엘 2067116 요크니암 일리트 아비탈 스트리트 66  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 48 항

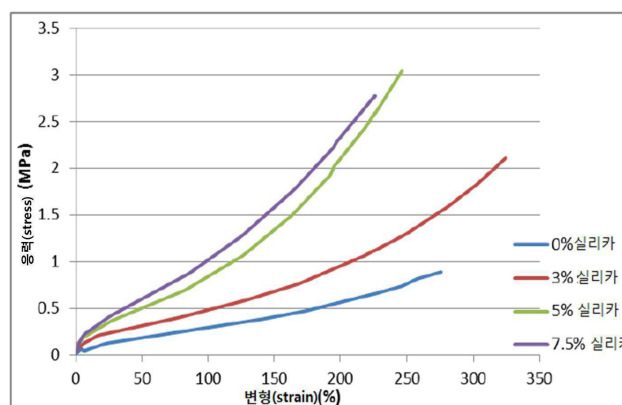
심사관 : 이상호

(54) 발명의 명칭 고무질 재료의 적층 가공

(57) 요약

엘라스토머 경화성 재료 및 실리카 입자들을 포함하는 하나 이상의 모델링 재료 조성물을 이용하는 3차원 고무질 물체를 가공하는 방법에 관한 것이다. 모델링 재료 조성물로 제조되고 개선된 기계적 특징을 나타내는 물체를 또한 제공한다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

*B33Y 30/00* (2013.01)

*B33Y 70/00* (2013.01)

*C08K 3/36* (2013.01)

*C08K 9/04* (2013.01)

*C08L 33/00* (2013.01)

*B29K 2021/00* (2019.01)

(72) 발명자

**이르슈, 샤이**

이스라엘 7630521 레호보트 카멜 스트리트 21

**멜라메드, 오피라**

이스라엘 6081834 소함 야스민 스트리트 137

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

엘라스토머 재료로 제조되는 3차원 물체의 적층 가공 방법으로, 상기 방법은 물체의 형상에 따라 구성된 패턴으로 복수의 층을 순차적으로 형성하여 물체를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 적어도 일부 층 각각의 형성은 적어도 하나의 모델링 재료 조성물을 디스펜싱하는 단계, 및 상기 디스펜싱된 모델링 재료를 경화 에너지에 노출시켜 경화된 모델링 재료를 형성하는 단계를 포함하며,

상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 엘라스토머 경화성 재료 및 실리카 입자들을 포함하고,

상기 엘라스토머 경화성 재료는 아크릴 엘라스토머이고, 및

상기 엘라스토머 경화성 재료 및 상기 실리카 입자들의 중량비는 30:1 내지 4:1의 범위인 방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 상기 실리카 입자들의 평균 입자 크기는 1미크론(micron)이하인 방법.

**청구항 3**

제 1항에 있어서, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 친수성 표면을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4**

제 1항에 있어서, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 소수성 표면을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제 1항에 있어서, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 기능성 실리카 입자들을 포함하는 방법.

**청구항 6**

제 5항에 있어서, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 경화성 작용기에 의해 기능화된 방법.

**청구항 7**

제 6항에 있어서, 상기 경화성 작용기는 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서, 상기 모델링 재료 조성물에서 실리카 입자들의 양은 상기 입자들을 포함하는 모델링 재료 조성물의 전체 중량 중 1 내지 20, 또는 1 내지 15, 또는 1 내지 10 중량%인 방법.

**청구항 9**

제 1항에 있어서, 상기 엘라스토머 경화성 재료의 양은 상기 재료를 포함하는 모델링 재료 조성물의 전체 중량 중 적어도 40중량%, 또는 적어도 50중량% 인 방법.

**청구항 10**

제 8항에 있어서, 상기 엘라스토머 경화성 재료의 양은 상기 재료를 포함하는 모델링 재료 조성물의 전체 중량 중 적어도 40중량%, 또는 적어도 50중량% 인 방법.

**청구항 11**

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 엘라스토머 경화성 재료 및 상기 실리카 입자들은 동일한 모델링 재료 조성물 내에 있는 것인 방법.

**청구항 12**

제 1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 적어도 하나의 추가 경화성 재료를 더 포함하는 것인 방법.

**청구항 13**

제 12항에 있어서, 상기 엘라스토머 경화성 재료, 상기 실리카 입자들 및 상기 추가 경화성 재료는 동일한 모델링 재료 조성물 내에 있는 것인 방법.

**청구항 14**

제 12항에 있어서, 상기 디스펜싱하는 단계는 적어도 두개의 모델링 재료 조성물에 대해서이고, 상기 조성물 중 하나는 상기 엘라스토머 경화성 재료를 포함하고 다른 조성물은 상기 추가적인 경화성 재료를 포함하는 것인 방법.

**청구항 15**

제 1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 적어도 하나의 추가, 비경화성 재료를 더 포함하는 것인 방법.

**청구항 16**

제 1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 경화시, 인열 저항(Tear Resistance)이 적어도 4,000N/m인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 17**

제 1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 경화시, 인열 저항이 상기 실리카 입자들이 없는 경화된 모델링 재료보다 적어도 500N/m 더 높은 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 18**

제 1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 경화시, 인장 강도(Tensile Strength)가 적어도 2Mpa인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 19**

제 1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 상기 경화된 모델링 재료로 이루어지고 두 개의 O-링 및 상기 링들을 연결하는 튜브로 특징지어지는 물체는 적어도 1시간, 또는 적어도 1일의 일정한 신장하에서 인열 저항을 특징으로 하는 방법.

**청구항 20**

제 1항의 방법에 의해 제조된 3차원 물체로, 상기 물체는 적어도 일 부분이 엘라스토머 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 3차원 물체.

**청구항 21**

엘라스토머 경화성 재료 및 실리카 입자들을 포함하는 조성물 시스템으로,

상기 조성물 시스템은 하나 이상의 조성물들을 포함하고;

상기 엘라스토머 경화성 재료는 아크릴 엘라스토머이며; 및

상기 엘라스토머 경화성 재료 및 상기 실리카 입자들의 중량비는 30:1 내지 4:1의 범위인 조성물 시스템.

**청구항 22**

제 21항에 있어서, 상기 실리카 입자들의 평균 입자 크기는 1미크론 이하인 조성물 시스템.

**청구항 23**

제 21항에 있어서, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 친수성 표면을 특징으로 하는 조성물 시스템.

**청구항 24**

제 21항에 있어서, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 소수성 표면을 특징으로 하는 조성물 시스템.

**청구항 25**

제 21항에 있어서, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 기능화된 실리카 입자들을 포함하는 조성물 시스템.

**청구항 26**

제 25항에 있어서, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 경화성 작용기에 의해 기능화되는 것인 조성물 시스템.

**청구항 27**

제 26항에 있어서, 상기 경화성 작용기들은 (메트)아크릴레이트기를 포함하는 조성물 시스템.

**청구항 28**

제 1항에 있어서, 상기 조성물 시스템 내에서 상기 실리카 입자들의 양은 1 내지 20, 또는 1 내지 15, 또는 1 내지 10 중량%인 조성물 시스템.

**청구항 29**

제 1항에 있어서, 상기 조성물 시스템 내에서 상기 엘라스토머 경화성 재료의 양은 적어도 40중량%, 또는 적어도 50중량% 인 조성물 시스템.

**청구항 30**

제 28항에 있어서, 상기 조성물 시스템 내에서 상기 엘라스토머 경화성 재료의 양은 적어도 40중량%, 또는 적어도 50중량% 인 조성물 시스템.

**청구항 31**

제 21항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 엘라스토머 경화성 재료 및 상기 실리카 입자들은 동일한 조성물 내에 있는 것인 조성물 시스템.

**청구항 32**

제 21항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 추가 경화성 재료를 더 포함하는 것인 조성물 시스템.

**청구항 33**

제 32항에 있어서, 상기 엘라스토머 경화성 재료, 상기 실리카 입자들 및 상기 추가 경화성 재료는 동일한 조성물 내에 있는 것인 조성물 시스템.

**청구항 34**

제 32항에 있어서, 적어도 2 개의 조성물을 포함하며, 상기 조성물들 중 하나는 상기 엘라스토머 경화성 재료를 포함하고 다른 조성물은 상기 추가 경화성 재료를 포함하는 조성물 시스템.

**청구항 35**

제 21항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 추가 비경화성 재료를 더 포함하는 조성물 시스템.

**청구항 36**

제 21항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료; 적어도 하나의 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료 및 적어도 하나의 추가 단일-작용 경화성 재료를 포함하는 조성물 시스템.

**청구항 37**

제 36항에 있어서, 상기 적어도 하나의 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 전체 농도는 10중량% 내지 30중량%인 조성물 시스템.

**청구항 38**

제 36항에 있어서, 상기 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 전체 농도는 50 중량% 내지 70중량%인 조성물 시스템.

**청구항 39**

제 36항에 있어서, 상기 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 전체 농도는 10중량% 내지 20중량%인 조성물 시스템.

**청구항 40**

제 36항에 있어서, 상기 적어도 하나의 추가 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 전체 농도는 20중량% 내지 30중량%인 조성물 시스템.

**청구항 41**

제 36항에 있어서, 상기 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 전체 농도는 30중량% 내지 50중량%인 조성물 시스템.

**청구항 42**

제 40항에 있어서, 상기 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 전체 농도는 30중량% 내지 50중량%인 조성물 시스템.

**청구항 43**

제 42항에 있어서, 상기 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 전체 농도는 10중량% 내지 30중량%인 조성물 시스템.

**청구항 44**

제 21항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 3차원 물체의 적층 가공에 사용하기 위한 조성물 시스템.

**청구항 45**

제21항 내지 제30항 중 어느 한 항의 조성물 시스템을 포함하는 키트.

**청구항 46**

제21항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 경화시, 인열 저항은 적어도 4,000 N/m인 것을 특징으로 하는 재료를 제공하는 조성물 시스템.

**청구항 47**

제 21항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 경화시, 인열 저항이 상기 실리카 입자들이 없는 경화된 재료보다 적어도 500 N/m 더 높은 것을 특징으로 하는 재료를 제공하는 조성물 시스템.

**청구항 48**

제 21항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 경화시, 인장 강도가 적어도 2 MPa인 것을 특징으로 하는 재료를 제공하는 조성물 시스템.

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이들의 일부 실시예에서, 적층 가공(Additive manufacturing, AM), 및, 특히 적어도 그 일부가 고무 질 재료(들)로 제조된 물체의 적층 가공에 유용한 조성물 및 방법에 관한 것이나, 이에 제한되지 않는다.

**배경 기술**

[0002] 합성 고무는 일반적으로 인공 엘라스토머로 제조된다. 엘라스토머는 점탄성 고분자(viscoelastic polymer)이고, 일반적으로 다른 재료에 비해 낮은 영 모듈러스(Young's modulus) 및 높은 항복 변형(yield strain)을 나타낸다. 엘라스토머는 일반적으로 유리 전이 온도 이상에서 존재하는 무정형 고분자로, 상당한 분절 운동이 가능하다. 주위 온도에서, 고무들은 3MPa의 탄성을 특징으로 하여 비교적 부드러우며, 변형 가능하다.

[0003] 엘라스토머는 보통 열 경화성 고분자(또는 공중합체)이며, 고분자 사슬들을 교차 결합시키기 위해 경화(가황)를 요구한다. 탄성은 긴 사슬이 적용된 응력(stress)을 분산시키기 위해 스스로를 재구성할 수 있는 능력에서 파생된다. 공유 교차 결합은 응력이 제거될 때 엘라스토머가 원래의 형상으로 돌아가는 것을 보장한다. 엘라스토머는 일반적으로 가역적으로 5% 내지 700%까지 확장될 수 있다.

[0004] 고무는 종종 충전제(filler) 또는 보강제(reinforcing agents)를 더 포함하고, 보통 그 강도를 증가시키기 위한 것이다. 가장 보편적인 보강제는 미세하게 분할된 카본 블랙(carbon black) 및/또는 미세하게 분할된 실리카(<sup>silica</sup>)를 포함한다.

[0005] 카본 블랙 및 실리카는 고무 생산 중에 고분자 혼합물에 첨가되면, 일반적으로 약 30중량% 농도로 고무의 탄성 모듈러스를 2배 내지 3배 증가시키고 현저한 인성(toughness), 특히, 마모, 다른 약한 재료에 대한 저항성을 부여한다. 더 많은 카본 블랙 및 실리카 입자들이 첨가되면, 상기 모듈러스는 더 증가되지만, 인장 강도는 낮아질 것이다.

[0006] 적층 가공은 일반적으로 물체의 컴퓨터 모델을 이용하여 3차원 물체를 제조하는 공정이다. 이러한 공정은 예를 들면 시각화, 데모 및 기계적 프로토타이핑뿐만 아니라 신속한 가공(rapid manufacturing, RM)을 목적으로하는 디자인 관련 분야와 같은 다양한 분야에 사용된다.

[0007] AM 시스템의 기본 동작은 3차원 컴퓨터 모델을 얇은 단면으로 슬라이싱하고, 그 결과를 2차원 위치 데이터로 변환하고, 그리고 층 형태로 3차원 구조를 가공하는 제어 장치로 상기 데이터를 공급하는 것으로 구성된다.

[0008] 다양한 AM 기술들이 존재하는데, 그 중에서도 광조형 기술(stereolithography), 디지털 광처리 기술(digital light processing, DLP), 및 3차원 프린팅 기술, 특히 3D 잉크젯 프린팅 기술이 있다. 이러한 기술들은 일반적으로 층 적층(layer by layer deposition) 및 하나 이상의 건축 재료, 일반적으로 광중합성(광경화성) 재료의 경화에 의해 수행된다.

[0009] 3차원 프린팅 공정에서, 예를 들면, 건축 재료는 한 세트의 노즐을 가진 디스펜싱 헤드로부터 디스펜싱되어 지지체 구조물상에 층들이 적층된다. 건축 재료에 따라, 상기 층들은 적절한 장치를 사용하여 경화되거나 응고될

수 있다.

- [0010] 다양한 3차원 프린팅 기술들이 존재하고 예를 들면, 미국 특허 제 6,259,962, 6,569,373, 6,658,314, 6,850,334, 7,183,335, 7,209,797, 7,225,045, 7,300,619, 7,479,510, 7,500,846, 7,962,237 및 9,031,68호에 개시되고, 모두 동일한 양수인이며, 상기 내용은 본 명세서에서 참조로 포함된다.
- [0011] 적층 가공에 사용되는 프린팅 시스템은 수용 매체 및 하나 이상의 프린팅 헤드를 포함할 수 있다. 수용 매체는 예를 들어, 프린팅 헤드로부터 디스펜싱된 물질을 운반하기 위한 수평 표면을 포함할 수 있는 제조 트레이일 수 있다. 프린팅 헤드는 예를 들어, 프린팅 헤드의 종축(longitudinal axis)을 따라 하나 이상의 열의 어레이로 배열된 복수의 디스펜싱 노즐을 갖는 잉크젯 헤드일 수 있다. 프린팅 헤드는 그 종축이 인젝션 방향에 실질적으로 평행하도록 위치될 수 있다. 상기 프린팅 시스템은 미리 정의된 스캐닝 계획에 따라 프린팅 헤드의 이동을 포함하는 프린팅 공정을 제어하기 위한 마이크로 프로세서와 같은 제어기를 더 포함할 수 있다(예를 들어, 스테레오 리소그래피(STL) 포맷으로 변환되고 제어기로 프로그램된 CAD 구성). 프린팅 헤드는 복수의 분사 노즐을 포함할 수 있다. 분사 노즐은 재료를 수용 매질로 디스펜싱하여 3D 물체의 단면을 나타내는 층을 생성시킨다.
- [0012] 프린팅 헤드에 추가하여, 디스펜싱된 건축 재료를 경화시키기 위한 경화 에너지원이 있을 수 있다. 경화 에너지는 일반적으로 방사선, 예를 들면, UV-방사선이다.
- [0013] 선택적으로, 상기 프린팅 시스템은 다음 층의 증착 전에 증착 및 적어도 부분 응고 후 각 층의 높이를 레벨링(leveling) 및/또는 확립하기 위한 레벨링 장치를 포함할 수 있다.
- [0014] 건축 재료들은 모델링 재료들 및 지지체 재료들을 포함할 수 있고, 이것들은 물체 및 건축될 때 물체를 지지하는 일시적인 지지체 구조물들을 각각 형성한다.
- [0015] (하나 이상의 재료(들)을 포함할 수 있는) 상기 모델링 재료는 증착되어 원하는 물체(들)를 생산하고 (하나 이상의 재료(들)을 포함할 수 있는) 상기 지지체 재료는 모델링 재료 요소들의 유무에 관계없이 사용되어 건축 동안 물체의 특정 영역을 위한 지지체 구조물을 제공하고 예를 들면, 물체가 굴곡된 기하학(curved geometries), 음각(negative angles), 보이드(voids), 기타 등과 같은 돌출된 특징 및 형성을 포함하는 경우에 다음 물체 층들의 적절한 수직 배치를 보장한다.
- [0016] 모델링 재료 및 지지체 재료들은 바람직하게는 디스펜싱되는 작업 온도에서 액체이고, 그 다음 일반적으로 경화 에너지(예, UV 경화)에 노출되면 경화되어 요구되는 층 형성을 형성한다. 프린팅이 끝난 후, 지지체 구조물들은 제거되어 가공된 3D 물체의 최종 형상이 나타난다.
- [0017] 몇몇 적층 가공 공정은 하나 이상의 모델링 재료를 사용하여 물체를 추가로 형성하게 한다. 예를 들면, 본 출원인의 제2010/0191360호의 공개번호를 갖는 미국 특허 출원은 복수의 디스펜싱 헤드를 갖는 임의의 형상 가공 장치, 상기 가공 장치에 복수의 건축 재료들을 공급하도록 구성된 건축 재료 공급 장치, 및 상기 가공 및 공급 장치들을 제어하도록 구성된 제어 유닛을 포함하는 시스템을 개시한다. 상기 시스템은 몇몇 동작 모드를 갖는다. 한 모드에서, 모든 디스펜싱 헤드는 상기 가공 장치의 단일 건축 스캔 사이클 동안 작동한다. 다른 모드에서, 하나 이상의 디스펜싱 헤드는 단일 건축 스캔 사이클 또는 그 파트 동안 작동하지 않는다.
- [0018] Polyjet 프(Stratasys Ltd., Israel)과 같은 3D 잉크젯 프린팅 공정에서, 상기 건축 재료는 하나 이상의 프린팅 헤드로부터 선택적으로 분사되고 소프트웨어 파일에 의해 정의되는 미리 결정된 구성에 따라 연속적인 층 내에 가공 트레이상에 증착된다.
- [0019] 본 출원인에 의한 미국 특허 번호 제9,227,365호는 복수의 층들 및 코어 영역을 구성하는 적층된 코어 및 껍질 영역을 구성하는 적층된 셸로 구성된 셸 물체의 임의의 형상 가공 방법 및 시스템을 개시한다.
- [0020] 적층 가공 공정은 고무질 재료들을 형성하는데 사용되었다. 예를 들면, 고무질 재료들은 전술한 바와 같이 PolyJet™ 시스템에 사용된다. 이러한 재료들은 예를 들면 잉크젯에 의한 디스펜싱이 가능하고, 실온보다 낮은, 예를 들면 -10° C 이하의 Tg를 생성할 수 있는 비교적 낮은 점성을 갖도록 조성물화된다. 후자는 비교적 가교 결합의 정도가 낮은 생성물을 조성물화함으로써 고유 유동적 분자 구조(예, 아크릴 엘라스토머)를 갖는 모노머 및 올리고머를 사용함으로써 얻어진다.
- [0021] PolyJet™ 시스템 (상품명 "Tango" 계열로 시판)에서 사용 가능한 고무질 재료들의 예시적인 균은 쇼어 스케일 A 경도(Shore scale A hardness), 신장률(elongation at break), 인열 저항(Tear Resistance) 및 인장 강도(tensile strength)를 포함하는 다양한 엘라스토머 특성을 제공한다.



[0022] 고무질 재료는 다음과 같은 다양한 모델링 응용에 유용하다: 전시 및 커뮤니케이션 모델; 고무 서라운드(Rubber surrounds) 및 오버 몰딩(over-molding); 소프트-터치 코팅(Soft-touch coatings) 및 압형(tooling) 및 프로토타입(prototypes)을 위한 미끄럼 방지 표면; 및 손잡이(Knob), 그립(grip), 풀(pull), 핸들(handle), 개스킷(gasket), 씰(seal), 호스(hose), 풋웨어(footwear).

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0023] 엘라스토머 재료들(엘라스토머, 고무질 재료들)의 통상적인 제조에서, 시작 재료는 일반적으로 낮은 Tg를 갖는 열가소성 고분자이며 목적하는 최종 특성을 달성하기 위해 배합되고 경화되거나 가황된다. 대조적으로, 3D (잉크젯) 프린팅과 같은 적층 가공 공정에서, 경화된 고분자는 적합한 모노머 및/또는 저 분자량 가교제 및 올리고머로부터 한 단계로 제조된다. 따라서, 이러한 공정에서 수득된 고무질 재료의 분자량, 가교 결합 밀도 및 기계적 특성을 제어하는 것은 어렵다. 따라서, 예를 들어 PolyJet®고무질 재료는 흔히 전통적인 엘라스토머와 비교할 때 낮은 인열 저항 (TR) 값 및/또는 변형 후 느린 복구 속도를 특징으로 한다. 높은 신장률을 나타내는 PolyJet®고무질 재료는 종종 낮은 모듈러스(modulus), 낮은 인열 저항 및/또는 낮은 Tg 및 점착성을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명자들은 고무질 재료들의 가공에서 예를 들면 미세하게 분할된 친수성 실리카, 소수성 실리카 및 아크릴 코팅된 실리카를 포함하는 다양한 형태의 나노 크기 실리카 입자를 이용하여 향상된 기계적 특징을 가진 고무질 재료를 생산할 수 있음을 밝혀냈다. 본 발명자들은 이러한 방법론을 사용하여 향상된 신장률, 모듈러스 및 인열 저항을 동시에 나타내는 고무질 재료가 얻어질 수 있음을 보여주었다.

**과제의 해결 수단**

[0025] 본 발명의 일부 실시예의 한 양태에 따르면 엘라스토머 재료로 제조된 3차원 물체의 적층 가공 방법이 제공되며, 상기 방법은 물체의 형상에 따라 구성된 패턴으로 복수의 층을 순차적으로 형성하여 물체를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 적어도 일부 각층의 형성은 적어도 하나의 모델링 재료 조성물을 디스펜싱하는 단계, 및 상기 디스펜싱된 모델링 재료를 경화 에너지에 노출시켜 경화된 모델링 재료를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 엘라스토머 경화성 재료 및 실리카 입자들을 포함한다.

[0026] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 실리카 입자들의 평균 입자 크기는 1미크론(micron)이하이다.

[0027] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 친수성 표면을 특징으로 한다.

[0028] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 소수성 표면을 특징으로 한다.

[0029] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 기능성 실리카 입자들을 포함한다.

[0030] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부는 경화 작용기(예, (메트)아크릴레이트기((meth)acrylate groups))에 의해 기능화된다.

[0031] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 모델링 재료 조성물에서 실리카 입자들의 양은 상기 입자들을 포함하는 모델링 재료 조성물의 전체 중량 중 1 내지 20, 또는 1 내지 15, 또는 1 내지 10 중량% 범위를 갖는다.

[0032] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 모델링 재료 조성물에서 실리카 입자들의 양은 하나 이상의 모델링 재료 조성물(들) 또는 전술한 바와 같은 조성물 시스템의 전체 중량 중 1 내지 20, 또는 1 내지 15, 또는 1 내지 10 중량% 범위를 갖는다.

[0033] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료 및 상기 실리카 입자들의 중량비는 30:1 내지 4:1이다.

[0034] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료의 양은 상기 재료를 포함하는 모델링 재료 조성물의 전체 중량 중 적어도 40중량%, 또는 적어도 50중량% 의 범위를 갖는다.

[0035] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료의 양은 하나 이상의 모델링 재료 조성물(들) 또는 전술한 바와 같은 조성물 시스템의 전체 중량 중 적어도 40중량%, 또는 적어도 50중량% 의 범위를 갖는다.

- [0036] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료는 단일-작용 엘라스토머 경화 모노머, 단일-작용 엘라스토머 경화 올리고머, 다중-작용 엘라스토머 경화 모노머, 다중-작용 엘라스토머 경화 올리고머, 및 그들의 임의 조합으로부터 선택된다.
- [0037] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료 및 상기 실리카 입자들은 동일한 모델링 재료 조성물 내에 있다.
- [0038] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 적어도 한 모델링 재료 조성물은 적어도 하나의 추가적인 경화성 재료를 더 포함한다.
- [0039] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 추가 경화성 재료는 단일-작용 경화 모노머, 단일-작용 경화 올리고머, 다중-경화 경화 모노머, 다중-작용 경화 올리고머 및 그들의 임의 조합으로부터 선택된다.
- [0040] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료, 상기 실리카 입자들 및 상기 추가적인 경화성 재료는 동일한 모델링 재료 조성물 내에 있다.
- [0041] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 디스펜싱하는 단계는 하나의 모델링 재료 조성물에 대해서이다.
- [0042] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 디스펜싱하는 단계는 2개 이상의 모델링 재료 조성물에 대해서이다.
- [0043] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 적어도 2개의 모델링 재료 조성물에 대해서이고, 상기 조성물 중 하나는 상기 엘라스토머 경화성 재료를 포함하고 다른 조성물은 상기 추가적인 경화성 재료를 포함한다.
- [0044] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 적어도 하나의 추가, 비경화성 재료, 예를 들면 착색제, 개시제, 분산제, 계면 활성제, 안정제 및 억제제 중 하나 이상을 더 포함한다.
- [0045] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료는 UV-경화 엘라스토머 재료이다.
- [0046] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 경화 에너지는 UV 조사를 포함한다.
- [0047] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료는 아크릴 엘라스토머이다.
- [0048] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 경화시, 인열 저항(Tear Resistance)은 적어도 4,000N/m인 것을 특징으로 한다.
- [0049] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 경화시, 인열 저항은 상기 실리카 입자들이 없는 경화된 모델링 재료보다 적어도 500N/m 더 높은 것을 특징으로 한다.
- [0050] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 경화시, 인장 강도(Tensile Strength)는 적어도 2MPa인 것을 특징으로 한다.
- [0051] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 적어도 하나의 모델링 재료 조성물은 상기 경화된 모델링 재료로 이루어지고 예를 들면 도 6a 내지 6c에 도시된 것과 같이 두 개의 0-링 및 상기 링들을 연결하는 튜브로 특징지어지는 물체는 적어도 1시간, 또는 적어도 1일의 일정한 신장하에서 인열 저항을 특징으로 한다.
- [0052] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 디스펜싱하는 단계는 적어도 2개의 모델링 재료 조성물에 대하여 복셀화 방식(in a voxelated manner) 이루어지며, 상기 모델링 재료 조성물들 중 하나의 복셀(voxels)적어도 하나의 다른 모델링 재료 조성물과 인터레이스된다(interlace).
- [0053] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 디스펜싱하는 단계는 적어도 2개의 모델링 재료 조성물들에 대한 것이며, 코어 영역(core region) 상기 코어 영역을 적어도 일부 둘러싸는 하나 이상의 껍질 영역(envelope regions)형성하여 복수의 층들 및 코어 영역을 구성하는 적층된 코어 및 껍질 영역을 구성하는 적층된 셸(shell)로 구성되는 물체를 제조한다.
- [0054] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 하나 이상의 껍질 영역은 복수의 껍질 영역들을 포함한다.
- [0055] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 층들을 디스펜싱하는 단계는 지지체 재료 조성물을 디스펜싱하는 단계를 더 포함한다.
- [0056] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 방법은 그 다음 상기 지지체 재료를 제거하는 노출시키는 단계를 더 포함한다.

- [0057] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 대표 실시예들에 기술된 바와 같은 방법에 의해 제조된 3차원 물체를 제공하며, 상기 물체는 적어도 한 부분은 엘라스토머 재료를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0058] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 대표 실시예에 기술된 바와 같이, 경화 엘라스토머 재료 및 실리카 입자들을 포함하는 조성물 시스템을 제공하며, 상기 조성물 시스템은 하나 이상의 조성물들을 포함한다.
- [0059] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템에서 실리카 입자들의 양은 조성물 시스템의 전체 중량 중 1 내지 20, 또는 1 내지 15, 또는 1 내지 10 중량%의 범위를 갖는다.
- [0060] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료의 전체 중량 및 상기 실리카 입자들의 전체 중량의 중량비는 30:1 내지 4:1 범위를 갖는다.
- [0061] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템에서 상기 엘라스토머 경화성 재료의 양은 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 적어도 40중량%, 또는 적어도 50중량% 이다.
- [0062] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료는 단일-작용 엘라스토머 경화 모노머, 단일-작용 엘라스토머 경화 올리고머, 다중-작용 엘라스토머 경화 모노머, 다중-작용 엘라스토머 경화 올리고머, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0063] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료 및 실리카 입자들은 동일한 조성물 내에 있다.
- [0064] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템은 적어도 하나의 추가적인 경화성 재료를 더 포함한다.
- [0065] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 추가 경화성 재료는 단일-작용 경화 모노머, 단일-작용 경화 올리고머, 다중-작용 경화 모노머, 다중-작용 경화 올리고머, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0066] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료, 상기 실리카 입자들 및 상기 추가적인 경화성 재료는 동일한 조성물내에 있다.
- [0067] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템은 하나의 조성물을 포함한다.
- [0068] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템은 2개 이상의 조성물들을 포함한다.
- [0069] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템은 적어도 2개의 조성물들을 포함하며, 상기 조성물들중 하나는 엘라스토머 경화성 재료를 포함하고 다른 조성물은 추가적인 경화성 재료를 포함한다.
- [0070] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템은 적어도 하나의 추가적인, 비-경화성 재료를 포함한다.
- [0071] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 비-경화성 재료는 착색제, 개시제, 계면활성제, 분산제, 안정제, 억제제 및 이들의 임의 조합으로부터 선택된다.
- [0072] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템은 적어도 하나의 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료, 적어도 하나의 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료 및 적어도 추가 단일-작용 경화성 재료를 포함한다.
- [0073] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 경화 단일-작용 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 10중량 % 내지 30 중량 %의 범위를 갖는다.
- [0074] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 50중량 % 내지 70 중량 %의 범위를 갖는다.
- [0075] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 10중량 % 내지 20 중량 %의 범위를 갖는다.
- [0076] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 경화 단일-작용 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 10중량 % 내지 30 중량 %의 범위를 갖고; 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 50중량% 내지 70중량%의 범위를 갖고; 그리고 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 10중량% 내지 20중량%의 범위를 갖는다.
- [0077] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 경화 단일-작용 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량

중 20중량 % 내지 30 중량 %의 범위를 갖는다.

- [0078] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 30중량 % 내지 50 중량 %의 범위를 갖는다.
- [0079] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 10중량 % 내지 30 중량 %의 범위를 갖는다.
- [0080] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 경화 단일-작용 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 20중량 % 내지 30 중량 %의 범위를 갖고; 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 30중량% 내지 50중량%의 범위를 갖고; 그리고 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 전체 농도는 상기 조성물 시스템의 전체 중량 중 10중량% 내지 30중량%의 범위를 갖는다.
- [0081] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료는 UV-경화 엘라스토머 재료이다.
- [0082] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료는 아크릴 엘라스토머이다.
- [0083] 본 명세서에 기술된 일부 실시예에 따라, 대표 실시예에 기술된 바와 같은 조성물 시스템은 모델링 재료 조성물 시스템과 같은 3차원 물체의 적층 가공에 사용하기 위한 것이다.
- [0084] 본 발명의 일부 실시예의 일 양태에 따라, 대표 실시예에서 기술된 바와 같은 조성물 시스템을 포함하는 키트를 제공한다.
- [0085] 여기서 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템은 적어도 2개의 조성물들을 포함하며, 상기 각 조성물들은 개별적으로 키트에 포장된다.
- [0086] 여기서 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템은 경화시, 인열 저항(Tear Resistance)이 적어도 4,000N/m인 것을 특징으로 하는 재료를 제공한다.
- [0087] 여기서 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템은 경화시, 인열 저항이 상기 실리카 입자들이 없는 경화된 모델링 재료보다 적어도 500N/m 더 높은 것을 특징으로 하는 재료를 제공한다.
- [0088] 여기서 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템은 경화시, 인장 강도(Tensile Strength)는 적어도 2MPa인 것을 특징으로 하는 재료를 제공한다.
- [0089] 여기서 기술된 일부 실시예에 따라, 상기 조성물로 이루어지며, 2개의 O-링 및 상기 링을 연결하는 튜브를 특징으로 물체는 경화시, 적어도 1시간 또는 적어도 1일의 일정한 신장하에서 인열 저항을 특징으로 한다.
- [0090] 달리 정의되지 않는 한, 여기서 사용되는 모든 기술적 및/또는 과학적 용어는 본 발명이 속하는 분야의 통상의 기술자에 의해 흔히 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 여기서 기술된 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시형태의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 예시적인 방법 및/또는 재료가 이하에서 기술된다. 상충하는 경우, 정의를 포함하는 특허 명세서가 제어할 것이다. 또한, 재료, 방법 및 실시예는 단지 예시적인 일 뿐이고 필연적으로 제한되는 것으로 의도되지 않는다.
- [0091] 본 발명의 실시형태의 방법 및/또는 시스템의 구현은 수동으로, 자동으로 또는 그 조합으로 선택된 작업을 수행 또는 완료하는 것을 수반할 수 있다. 또한, 본 발명의 방법 및/또는 시스템의 실시형태의 실제 설비 및 장비에 따르면, 몇몇 선택된 작업은 운영 체계를 이용하여 하드웨어에 의해, 소프트웨어에 의해 또는 펌웨어에 의해 또는 그 조합에 의해 구현될 수 있다.
- [0092] 예를 들어, 본 발명의 실시형태에 따라 선택된 작업을 수행하는 하드웨어는 칩 또는 회로로서 구현될 수 있다. 소프트웨어로서, 본 발명의 실시형태에 따라 선택된 작업은 적절한 운영 체계를 이용한 컴퓨터에 의해 실행되고 있는 복수의 소프트웨어 명령으로서 구현될 수 있다. 본 발명의 예시적인 실시형태에서, 여기서 기술된 바와 같은 방법 및/또는 시스템의 예시적인 실시형태에 따른 하나 이상의 작업은 복수의 명령을 실행하는 컴퓨팅 플랫폼(computing platform)과 같은 데이터 프로세서에 의해 수행된다. 선택적으로, 데이터 프로세서는 명령 및/또는 데이터를 저장하는 휘발성 메모리; 및/또는 명령 및/또는 데이터를 저장하는 비-휘발성 메모리, 예를 들어 마그네틱 하드-디스크 및/또는 제거 가능한 매체를 포함한다. 선택적으로, 네트워크 연결이 또한 제공된다. 디스플레이 및/또는 키보드 또는 마우스와 같은 사용자 입력 장치가 또한 선택적으로 제공된다.

**도면의 간단한 설명**



[0093] 본 발명의 특정 실시형태는 첨부 도면을 참조하여 단지 예로서만 여기서 기술된다. 이제 상세한 도면과 특히 관련하여, 도시된 특정사항은 단지 예이고 본 발명의 실시형태의 예시적인 논의의 목적이 강조된다. 이와 관련하여, 도면과 관련된 설명은 이 분야의 기술자에게 본 발명의 실시형태가 어떻게 실시될 수 있는지를 명백하게 한다.

도면에서:

도 1a-d는 본 발명의 일부 실시예에 따른 적층 가공에 적합한 시스템 대표적이고 비 제한적인 예의 개략도이다.

도 2a-c는 본 발명의 일부 실시예에 따른 디스펜싱 헤드의 개략도이다.

도 3은 본 발명의 일부 실시예의 형태에 따른 적층 가공으로 물체를 제조하는데 적합한 방법의 흐름도이다.

도 4는 인터레이스된 모델링 재료를 포함하는 영역의 개략도이다.

도 5a-d는 본 발명의 일부 실시예에 따른 구조물의 대표적이고 비 제한적인 예의 개략도이다.

도 6a-c는 본 발명의 일 실시예에 따른 O-링 테스트에서 정적 인열 저항을 측정하는데 사용되는 물체(도 6a) 및 스트레칭 장치(도 6b)의 개략도를 나타내며, 샘플을 신장 스트레스에 적용하기 전(우측 물체) 및 후(좌측 물체)의 예시적인 실험을 나타내는 사진이다(도 6c)

도 7은 각각의 조성물로부터 얻은 고무 재료로 만들어진 3D 잉크젯 프린트된 물체의 응력-변형 곡선에 대한 소수성이며, 아크릴 코팅된 흡수 실리카(acrylic coated fumed silica)인, 실리카 R7200의 다양한 농도별 효과를 나타내는 비교 플롯을 나타낸다.

도 8은 각각의 조성물로부터 얻은 고무 재료로 만들어진 3D 잉크젯 프린트된 물체의 응력-변형 곡선에 대한 소수성이며, 아크릴 코팅된 흡수 실리카(acrylic coated fumed silica), 실리카 R7200 및 10%(친수성) 콜로이드 실리카(실리카 나노파우더)의 다양한 농도별 효과를 나타내는 비교 플롯을 나타낸다.

도 9는 본 발명의 일부 실시예에 따른 예시적 조성물을 사용하여 프린트된 물 튜브에 10시간 동안 장착한 수도 파이프 커넥터(좌측 튜브) 및 실리카를 함유하지 않는 조성물을 사용하여 프린트된 수도 파이프 커넥터(우측 튜브)를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0094] 이의 일부 실시예에서, 본 발명은 적층 가공(AM), 더 구체적으로는 이의 적어도 일부는 고무질 재료(들)로 제조된 물체의 적층 가공에 유용한 조성물 및 방법에 관한 것이나, 이에 제한되지 않는다.

[0095] 본 발명의 적어도 하나의 실시예를 상세하게 설명하기 전에, 본 발명은 그 적용에 있어서, 다음의 설명에 기재된, 및/또는 도면 및/또는 실시예에 예시된, 성분 및/또는 방법의 구성 및 배치의 상세사항에 반드시 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명은 다른 실시형태가 가능하거나, 다양한 방식으로 실시 또는 수행될 수 있다.

[0096] 위에서 논의한 바와 같이, 통상적인 엘라스토머 재료의 생산과는 달리, 3D(잉크젯) 프린팅과 같은 적층 가공 공정에서, 경화성 고분자는 적절한 경화 성분으로부터 하나의 단계로 제조되며, 그러한 공정에서 얻어진 고무질 재료의 화학적 기계적 특성을 조절하는 것은 어렵다. 따라서, 적층 가공을 위한 현재 기술들은 종종 통상적인 엘라스토머와 비교할 때, 낮은 인열 저항(TR) 값 및/또는 변형 후 늦은 회복 속도를 특징으로 하는 고무질 재료를 생성하여 높은 신장률을 나타내는 고무질 재료들은 종종 낮은 모듈러스, 낮은 인열 저항 및/또는 낮은 Tg 및 강성을 특징으로 한다.

[0097] 본 발명자들은 고무질 재료들의 적층 가공(예, 3D 잉크젯 프린팅)에서 예를 들면 미세하게 분할된 친수성 실리카, 소수성 실리카 및 기능화된(예, 아크릴 코팅된) 실리카를 포함하는 다양한 형태의 서브미크론(예, 나노 크기) 실리카 입자들을 이용하여 향상된 기계적 특성을 가진 고무질 재료를 생산할 수 있음을 밝혀냈다. 본 발명자들은 이러한 방법론을 사용하여 향상된 신장률, 탄성 모듈러스 및 인열 저항을 동시에 나타내는 고무질 재료가 얻어질 수 있음을 보여주었다.

[0098] 이하 실시예 섹션에서 입증된 바와 같이, 서브 미크론 실리카 입자를 고무질 물질의 3D 잉크젯 프린팅에서 현재 수행되는 조성물에 첨가하면, 현재 실시된 조성물로 제조된 물체와 비교하여 연신율 및 신장 강도와 같은 다른 성질을 손상시키지 않고 심지어는 향상시키면서도 수 분/시간에서 수 일까지 일정한 신장하에 인열 저항을 실질적으로 개선시킴으로써 적어도 500 N/m 이상의 높은 인열 저항 및 적어도 2 배 이상 높은 탄성 모듈러스를 특징

으로 하는 프린트된 물체가 얻어진다. 이러한 개선된 기계적 성질은 조성물의 총 중량의 10 중량 % 이하의 양으로 실리카 입자를 사용할 때 입증되었다.

- [0099] 이제 도면을 참조하면, 도 1a 내지도 5d는 본 발명의 일부 실시예에 따른 예시적인 시스템, 방법 및 구조의 개략도이다. 도 6a-c는 일정한 신장하에서 인열 저항의 측정치를 나타내는 개략도 및 사진이다; 도 7 및 8은 아크릴-코팅된 실리카 입자의 증가된 양의 첨가가 수득된 고무질 물질의 증가된 탄성률을 초래한다는 것을 보여준다. 도 9는 물 튜브에서 사용시 본 발명의 일부 실시예에 따라 실리카 입자를 함유하는 조성물로 제조된 고무질 물질의 개선된 인열 저항을 보여주는 사진을 나타낸다. 하기 실시예 섹션의 표 1 내지 4는 실리카 입자를 함유하는 조성물의 3D 잉크젯 프린팅에서 얻어진 고무질 물질의 개선된 기계적 특성을 나타낸다.
- [0100] 여기에서, "고무", "고무 재료", "엘라스토머 재료" 및 "엘라스토머"라는 문구는 엘라스토머의 특성을 특징으로 하는 재료를 설명하기 위해 상호 교환 적으로 사용된다. "고무형 재료" 또는 "고무질 재료"이라는 문구는 열가소성 중합체의 가황을 포함하는 통상적인 공정보다는 적층 가공(예: 3D 잉크젯 프린팅)에 의해 제조된 고무의 특성을 특징으로 하는 재료를 기술하는데 사용된다.
- [0101] 상기 용어 "고무질 재료"는 또한 "엘라스토머 재료"와 교환적으로 언급된다.
- [0102] 엘라스토머, 또는 고무는 낮은 Tg(예, 실온보다 낮고, 바람직하게는 10 °C보다 낮고, 0 °C 보다 낮고 심지어 -10 °C보다 낮음)를 특징으로 하는 가용성 재료이다.
- [0103] 하기는 본 명세서 및 당업계에서 사용되는 고무질 재료를 특성화하는 몇가지 특징을 기술한다.
- [0104] 쇼어 A 경도(Shore A Hardness)는 쇼어 경도 또는 간단히 경도로 언급되며, A형 듀러미터 스케일(type A durometer scale)로 정의된 영구적 만입 (permanent indentation)에 대한 재료의 저항을 나타낸다. 쇼어 경도는 일반적으로 ASTM D2240에 따라 결정됩니다.
- [0105] 탄성 모듈러스(Elastic Modulus)는 탄성의 모듈러스 또는 영 모듈러스, 또는 인장 모듈러스 또는 "E"라고도 하며, 힘이 가해질 때 탄성 변형에 대한 재료의 저항, 또는 즉, 그 축을 따라 반대되는 힘이 가해질 때 축을 따라 변형되는 물체의 성향을 나타낸다. 탄성 모듈러스는 일반적으로 인장 시험 (예: ASTM D 624)에 따라)에 의해 측정되며 탄성 변형 영역에서 응력-변형 곡선의 선형 기울기에 의해 결정되는데, 상기 응력은 변형을 일으키는 힘을 힘이 적용되는 면적으로 나눈 값이고, 상기 변형은 길이 파라미터의 기본 값에 대한 변형으로 인한 일부 길이 파라미터의 변화 비율이다. 상기 응력은 재료의 인장력에 비례하며 변형은 길이에 비례한다.
- [0106] 인장 강도는 인장에 대한 재료의 저항력을 나타내며, 다시 말하면, 늘어나는 경향이 있는 하중에 견딜 수 있는 능력을 말하며, 파열(rupture) 전에 엘라스토머 복합체의 신축 중에 적용되는 최대 응력 (MPa)으로 정의된다. 인장 강도는 일반적으로 인장 시험 (예를 들면, ASTM D 624에 따라)에 의해 측정되고, 본 명세서 및 당업계에서 기술된 바와 같이 응력-변형 곡선의 가장 높은 지점으로서 결정된다.
- [0107] 신장은 재료의 균일한 섹션의 확장이며, 다음과 같이 처음 길이의 백분율로 표현된다:
- [0108] 
$$\text{신장률(Elongation) \%} = \frac{\text{최종 길이} - \text{처음 길이}}{\text{처음 길이}} \times 100.$$
- [0109] 신장률(Elongation) % = ----- x 100.
- [0110] 처음 길이
- [0111] 신장률은 일반적으로 ASTM D412에 따라 결정된다.
- [0112] Z 인장 신장률은 Z 방향에서 프린팅시에 여기서 기술되는 것과 같이 측정되는 신장률이다.
- [0113] 본 명세서 및 당업계에서 "인열 강도" 로도 지칭되는 인열 저항(Tear Resistance, TR)은 mm당 N으로 표현되는 재료를 찢을 때 필요한 최대 힘을 나타내며, 여기서 힘은 샘플의 장축에 실질적으로 평행하게 작용한다. 인열 저항은 ASTM D 412 방법으로 측정할 수 있다. ASTM D 624는 찢음 형성(찢음 개시)에 대한 저항 및 찢음 확장(찢음 파급)에 대한 저항성을 측정하는데 사용될 수 있다. 일반적으로, 샘플은 두 개의 홀더 사이에 고정되고, 변형이 발생할 때까지 균일한 견인력이 가해진다. 그 다음 인열 저항은 적용되는 힘을 재료의 두께로 나눔으로써 계산된다. 낮은 인열 저항을 갖는 재료는 내마모성이 떨어지는 경향이 있다.
- [0114] 일정한 신장률하에서 인열 저항은 일정한 신장률(파손시 신장률보다 낮은)이 가해질 때 견본이 찢어지는데 필요한 시간을 나타낸다. 이 값은 예를 들면, 하기 실시예 및 도 6 a-c에서 기술된 바와 같이 "O-링" 테스트에서 결정된다.

- [0115] 본 발명의 실시예들은 고무질 재료로 제조된 3 차원 (3D) 물체 또는 그 부품 (부분)의 적층 가공에 사용가능한 조성물, 이를 사용하는 적층 가공 공정 및 이들 공정에 의해 제조된 물체에 관한 것이다.
- [0116] 여기에서, "물체(object)"라는 용어는 적층 가공의 최종 생성물을 의미한다. 이 용어는 지지체 물질을 제거한 후에 본 명세서에 기술된 방법에 의해 수득된 생성물을 건축 재료의 일부로 사용했다는 것을 의미한다. 따라서, "물체"는 본질적으로 (적어도 95 중량 % 이상) 경화된 (예를 들어, 응고된) 모델링 재료로 구성된다.
- [0117] 여기 전체에 걸쳐 사용된 상기 용어 “물체”는 전체 물체 또는 이들의 부분을 지칭한다.
- [0118] 본 실시예에 따른 물체는 적어도 그 일부 또는 일부가 고무질 재료로 이루어지며, 본 명세서에서 "고무질 재료로 만들어진 물체"라고도 지칭된다. 상기 물체는 여러 부분 또는 부분이 고무질 재료로 이루어 지거나 전체가 고무질 재료로 만들어진 것일 수 있다. 고무질 재료는 상이한 부품 또는 부분, 및 고무질 재료로 만들어진 각각의 부품, 부분 또는 전체 물체에서 동일하거나 상이할 수 있고, 상기 고무질 재료는 상기 부품, 부분 또는 물체 내에서 동일하거나 상이할 수 있다. 상이한 고무질 재료가 사용되는 경우, 이들은 이후에 추가로 설명되는 바와 같이, 화학적 조성 및/또는 기계적 특성이 다를 수 있다.
- [0119] 본 명세서 전반에 걸쳐, "건축 재료 조성물", "경화되지 않은 건축 재료", "경화되지 않은 건축 재료 조성물", "건축 재료" 및 이들의 다른 변형은 본 명세서에 기재된 바와 같이 층을 순차적으로 형성하도록 디스펜싱되는 재료를 집합적으로 기술한다. 이 문구는 물체를 형성하도록 디스펜싱된 경화되지 않은 재료, 즉 하나 이상의 경화되지 않은 모델링 재료 조성물(들) 및 지지체를 형성하도록 디스펜싱된 경화되지 않은 재료, 즉 경화되지 않은 지지체 재료를 포함한다.
- [0120] 본 명세서에서, "경화된 모델링 재료" 또는 "강화된 모델링 재료"라는 문구는 본 명세서에서 정의된 바와 같이, 디스펜싱된 건축 재료를 경화시켜 물체를 형성하는 건축 재료의 부분을 설명하고, 선택적으로 지지체 재료가 본 명세서에 기재된 바와 같이, 경화된 지지체 재료의 제거시에도 디스펜싱된다. 경화된 모델링 재료는 본 명세서에 기술된 바와 같이 본 방법에 사용된 모델링 재료 조성물에 따라 단일 경화된 재료 또는 2 개 이상의 경화된 재료의 혼합물일 수 있다.
- [0121] "경화된 모델링 재료" 또는 "경화된 모델링 재료 조성물"은 건축 재료가 모델링 재료 조성물 (및 지지체 재료 조성물이 아닌) 만으로 구성된 경화된 건축 재료로 간주될 수 있다. 즉, 이 문구는 최종 물체를 제공하는 데 사용되는 건축 재료의 부분을 지칭한다.
- [0122] 본 명세서에서, "모델링 조성물", "모델 조성물", "모델 재료 조성물" 또는 단순히 "조성물"으로도 여기에서 상호 교환적으로 지칭되는 "모델링 재료 조성물" 문구는 본 명세서에 기술된 바와 같이 물체를 형성하도록 디스펜싱된다. 모델링 재료 조성물은 경화 에너지에 노출시 물체 또는 그 일부를 형성하는 경화되지 않은 모델링 조성물 (달리 명시하지 않는 한)이다.
- [0123] 본 발명의 일부 실시예에서, 모델링 재료 조성물은 3 차원 잉크젯 프린팅에 사용하기 위해 조성물화되고, 그 자체로, 즉 임의의 다른 물질과 혼합되거나 결합될 필요없이 3 차원 물체를 형성할 수 있다.
- [0124] 경화되지 않은 건축 재료는 하나 이상의 모델링 조성물을 포함할 수 있으며, 경화시에 물체의 상이한 부분들이 상이한 경화 모델링 조성물 또는 이들의 상이한 조합물로 제조되도록, 그리고 따라서 상이한 경화 모델링 재료 또는 상이한 경화된 모델링 재료의 혼합물로 제조되도록 디스펜싱될 수 있다.
- [0125] 건축 재료를 형성하는 조성물 (모델링 재료 조성물 및 지지체 재료 조성물)은 경화 에너지에 노출되면 경화된 (응고된) 재료를 형성하는 하나 이상의 경화성 재료를 포함한다.
- [0126] 본 명세서 전반에 걸쳐, "경화성 재료"는 본 명세서에 기술된 바와 같이 경화 에너지에 노출될 때 경화되거나 응고되어 경화된 재료를 형성하는 화합물 (일반적으로 모노머 또는 올리고머 화합물, 그러나 선택적으로 고분자 재료)이다. 경화성 재료는 일반적으로 적당한 에너지원에 노출될 때 중합 및/또는 가교 결합을 일으키는 중합성 재료이다.
- [0127] 본 발명에 따른 경화성 재료는 또한 경화 에너지에 노출이 아닌, 경화 조건(예를 들면, 화학 시약에 노출시)에 또는 단순히 환경에 노출시에 경화되거나 고체화(응고)되는 재료를 포함한다.
- [0128] 상기 용어 “응고” 및 “고체화”는 교환적으로 사용된다.
- [0129] 중합은 예를 들어, 자유-라디칼 중합, 양이온 중합 또는 음이온 중합일 수 있으며, 각각은 본 명세서에 기술된

바와 같이 예를 들어 방사선, 열 등과 같은 경화 에너지에 노출될 때 유도될 수 있다.

- [0130] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 경화성 재료는 본 명세서에 기재된 바와 같이 방사선에 노출시 중합 및/또는 가교 결합하는 광중합성 재료이고, 일부 실시예에서 경화성 재료는 UV 경화성 재료고, 여기에 기술된 바와 같이, UV 방사선 노출시에 중합 및/또는 교차 결합이 형성된다.
- [0131] 일부 실시예에서, 본 명세서에 기재된 경화성 재료는 광 유도된 자유 라디칼 중합을 통해 중합하는 광중합성 재료이다. 또한, 경화성 재료는 광-유도 양이온 중합을 통해 중합하는 광중합성 재료이다.
- [0132] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 경화성 재료는 모노머, 올리고머 또는 단일 사슬 고분자일 수 있으며, 각각은 본 명세서에 기재된 바와 같이 중합성 및/또는 교차 결합성이다.
- [0133] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에서, 경화성 재료가 경화 에너지 (예를 들어, 방사선)에 노출되는 경우, 사슬 연장 및 교차 결합 중 임의의 하나 또는 조합에 의해 경화될 수 있다.
- [0134] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 경화성 재료는 중합 반응이 일어나는 경화 에너지에 노출될 때 중합 반응시 고분자 재료를 형성할 수 있는 모노머 또는 모노머의 혼합물이다. 이러한 경화성 재료는 본 명세서에서 모노머 경화성 재료로도 지칭된다.
- [0135] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 경화성 재료는 중합 반응이 일어나는 경화 에너지에 노출될 때 중합 반응시 고분자 재료를 형성할 수 있는 올리고머 또는 올리고머의 혼합물이다. 이러한 경화성 재료는 또한 본 명세서에서 올리고머 경화성 재료로 지칭된다.
- [0136] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 경화 재료는 모노머 또는 올리고머 중 어느 것이든 모노 작용 경화성 재료 또는 다중 작용 경화성 재료일 수 있다.
- [0137] 본 명세서에서, 모노 작용 경화성 재료는 경화 에너지 (예를 들어, 방사선)에 노출될 때 중합될 수 있는 하나의 작용기를 포함한다.
- [0138] 다중 작용 경화성 재료는 경화 에너지에 노출될 때 중합될 수 있는 2 이상의, 예를 들어 2, 3, 4 또는 그 이상의 작용기를 포함한다. 다중 작용 경화성 재료는 예를 들어 중합될 수 있는 2, 3 또는 4 개의 기를 각각 포함하는 이 작용성, 3 작용성 또는 4 작용 경화성 재료일 수 있다. 다중 작용 경화성 재료에서 2 개 이상의 작용기는 일반적으로 본 명세서에서 정의된 바와 같은 연결 모이어티에 의해 서로 연결된다. 연결 모이어티가 올리고머 또는 폴리머 모이어티일 때, 다중 작용기는 올리고머 또는 폴리머 다중 작용 경화성 재료다. 다중 작용 경화성 재료는 경화 에너지가 가해질 때 및/또는 교차 결합체로서 작용할 때 중합 반응이 일어날 수 있다.
- [0139] 본 실시예의 방법은 본 명세서에 설명된 바와 같이 물체의 형상에 상응하는 구성된 패턴으로 복수의 층을 형성함으로써 층별로 3 차원 물체를 제조한다.
- [0140] 최종 3 차원 물체는 모델링 재료 또는 모델링 재료의 조합 또는 모델링 재료/지지체 재료의 조합 또는 이들의 변형 (예를 들어, 경화 후)으로 이루어진다. 이러한 모든 작업은 임의의 형상 가공(solid freeform fabrication) 분야의 당업자에게 잘 알려져있다.
- [0141] 본 발명의 일부 실시예에 따르면, 본 명세서에 기술된 바와 같이 엘라스토머 (고무질) 재료로 제조된 3 차원 물체의 적층 각오 방법이 제공된다.
- [0142] 상기 방법은 일반적으로 상기 물체의 형상에 상응하는 구성된 패턴으로 복수의 층을 순차적으로 형성함으로써 이루어지며, 상기 층의 적어도 몇 층 또는 상기 층 각각의 형성은 건축 재료 하나 이상의 모델링 재료 조성물 (들)을 포함하는 경화되지 않은 (응고되지 않은) 경화된 모델링 재료를 경화 에너지에 노출시켜 경화된 모델링 재료를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0143] 본 발명의 실시예에 따라, 하나 이상의 모델링 재료 조성물(들)은 엘라스토머 경화성 재료 및 실리카 입자들을 포함한다. 엘라스토머 경화성 재료 및 실리카 입자는 동일한 모델링 재료 조성물 내에 존재할 수 있고, 또는 2 개 이상의 모델링 재료 조성물이 사용될 때는 상이한 모델링 재료 조성물 내에 존재할 수 있다.
- [0144] 본 발명의 일부 예시적인 실시예에서, 물체는 잉크젯 프린팅 장치의 상이한 디스펜싱 헤드로부터의 각각의 모델링 재료 조성물을 2 개 이상의 상이한 모델링 재료 조성물을 포함하는 (경화되지 않은) 건축 재료를 디스펜싱함으로써 제조된다. 모델링 재료 조성물은 선택적으로 및 바람직하게는 프린팅 헤드의 같은 차례동안 층으로 증착된다. 층 내의 모델링 재료 조성물 및/또는 조성물의 조합은 물체의 원하는 특성에 따라 선택되며, 이하에서 더



상세하게 기술된다.

[0145] 본 명세서 및 당업계에서 사용된 "디지털 재료"라는 문구는 미세한 스케일 또는 복셀 수준의 2 이상의 재료의 조합을 기술하며, 특정 재료의 인쇄된 구역이 소수의 복셀의 수준 또는 복셀 블록의 수준에 있다. 그러한 디지털 재료는 재료 유형의 선택 및/또는 2 이상의 재료의 비율 및 상대적 공간 분포에 영향을 받는 새로운 특성을 나타낼 수 있다.

[0146] 예시적인 디지털 재료에서, 경화시에 얻어진 각 복셀 또는 복셀 블록의 모델링 재료는 경화시에 얻어진 이웃하는 복셀 또는 복셀 블록의 모델링 재료와는 독립적이므로, 각 복셀 또는 복셀 블록은 상이한 모델 재료를 생성할 수 있고 전체 부분의 새로운 특성은 여러 다른 모델 재료의 복셀 수준에서의 공간 조합의 결과이다.

[0147] 여기서 "복셀 레벨에서"라는 표현이 다른 재료들 및/또는 특성들의 내용에서 사용될 때에는 복셀 블록들간의 차이점 및 복셀 또는 몇 개의 복셀 그룹 간의 차이가 포함된다. 바람직한 실시예에서, 전체 부분의 특성은 복셀 블록 수준에서 몇몇 상이한 모델 재료의 공간 조합의 결과이다.

[0148] **모델링 재료 조성물 및 조성물 시스템:**

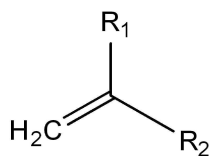
[0149] 엘라스토머 경화성 재료:

[0150] 여기서 기술된 바와 같이 방법에 이용할 수 있는 하나 이상의 모델링 재료 조성물들은 엘라스토머 경화성 재료를 포함한다.

[0151] 문구 "엘라스토머 경화성 재료"는 정의한 바와 같이, 경화성 재료를 나타내며, 경화 에너지에 노출시, 엘라스토머의 특성을 특징으로 하는 경화성 재료(고무, 또는 고무질 재료)를 제공한다.

[0152] 엘라스토머 경화성 재료는 일반적으로 중합된 및/또는 교차 결합된 재료에 탄성을 주는 모이어티와 연결된 적절한 경화 에너지에 노출시 중합 반응을 일으키는 하나 이상의 중합 가능한 (경화 가능한) 기를 포함한다. 그러한 모이어티는 일반적으로 본 명세서에서 정의된 바와 같은 알킬, 알킬렌 사슬, 탄화수소, 알킬렌 글리콜기 또는 사슬 (예: 본 명세서에서 정의된 올리고 또는 폴리 (알킬렌 글리콜)), 본 명세서에서 정의된 우레탄, 올리고우레탄 또는 폴리우레탄 모이어티 등 및 이들의 조합을 포함하며, 또한, 본 명세서에서 "엘라스토머 모이어티"로도 지칭된다.

[0153] 본 발명의 일부 실시예에 따른 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료는 화학식 1로 표시되는 비닐-함유 화합물일 수 있다:



[0154]

[0155] [화학식 1]

[0156] 상기  $R_1$  및  $R_2$  중 적어도 하나는 여기서 설명한 바와 같이, 엘라스토머 모이어티이고/이거나 엘라스토머 모이어티를 포함할 수 있다.

[0157] 상기 화학식 1에서  $=CH_2$ 기는 중합 가능한 기를 나타내며, 일부 실시예에 따라, UV-경화가능한 기이므로, 상기 엘라스토머 경화성 재료는 UV-경화성 재료다.

[0158] 예를 들면,  $R_1$ 은 여기서 정의된 바와 같이 엘라스토머 모이어티이거나 엘라스토머 모이어티를 포함하며,  $R_2$ 는 예를 들면, 수소, C(1-4)알킬, C(1-4)알콕시, 또는 경화성 재료의 엘라스토머 특성을 방해하지 않는 다른 치환기이다.

[0159] 일부 실시예에서,  $R_1$ 은 카르복실레이트이고, 화합물은 단일 작용성 아크릴 레이트 모노머이다. 이들 실시예의 일부에서,  $R_2$ 는 메틸이고, 화합물은 단일 작용성 메타크릴레이트 모노머이다.  $R_1$ 이 카르복실레이트이고  $R_2$ 가 수소 또는 메틸인 경화성 재료는 본 명세서에서 총괄하여 "(메트) 아크릴레이트"로 지칭된다.

[0160] 이들 실시예들 중 일부에서, 상기 카르복실레이트기,  $-C(=O)-ORa$ 는 본 명세서에서 기술된 바와 같이 엘라스토머 모이어티인  $Ra$ 를 포함한다.

[0161] 일부 실시예에서, R<sub>1</sub>는 아마이드이고, 상기 화합물은 단일-작용성 아크릴아마이드 모노머이다. 이들 실시예들 중 일부에서, R<sub>2</sub>가 메틸이고, 상기 화합물이 단일-작용성 메트아크릴아마이드 모노머이다. R<sub>1</sub>이 아마이드이고 R<sub>2</sub>가 수소 또는 메틸인 경화성 재료는 본 명세서에서 총괄하여 "(메트) 아크릴아마이드"로 지칭된다.

[0162] (메트)아크릴레이트 및 (메트)아크릴아마이드는 총괄하여 본 명세서에서 (메트)아크릴 재료로 지칭된다.

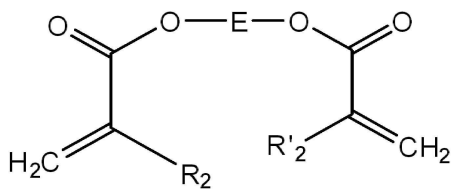
[0163] 일부 실시예에서, R<sub>1</sub>는 사이클릭 아마이드이고, 일부 실시예에서 락탐과 같은 사이클릭 아마이드이며, 상기 화합물은 비닐락탐이다. 일부 실시예에서, R<sub>1</sub>이 락탐과 같은 사이클릭 카복실레이트이고, 상기 화합물은 비닐락톤이다.

[0164] R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub> 중 하나 또는 모두가 폴리머 또는 올리고머 모이어티를 포함하는 경우, 상기 화학식 1의 단일-작용 경화성 화합물은 폴리머 또는 올리고머 단일-작용 경화성 재료의 한 예이다. 달리 말하면, 모노머 단일-작용 경화성 재료의 한 예이다.

[0165] 다중-작용 엘라스토머 재료들에서, 여기 기술한 바와 같이, 두 개 이상의 중합기는 엘라스토머 모이어티에 의해서로 연결된다.

[0166] 일부 실시예에서, 다중 작용 엘라스토머 재료는 상기 기술한 바와 같이, 화학식 1로 표현될 수 있고, 여기 기술한 바와 같이, 상기 R<sub>1</sub>은 중합기로 끝나는 엘라스토머 재료를 포함한다.

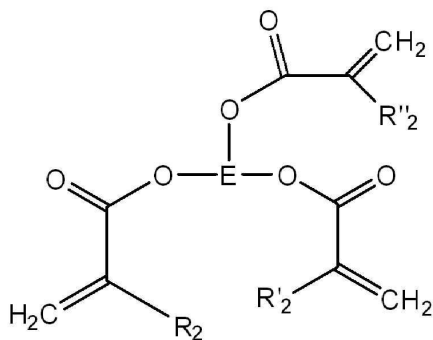
[0167] 예를 들면, 이중-작용 엘라스토머 경화성 재료는 화학식 1\*로 표현될 수 있다:



[0168] [화학식 1\*]

[0170] 상기 E는 여기서 기술한 바와 같이, 엘라스토머 연결 모이어티이고, R'<sub>2</sub>는 여기서 R<sub>2</sub>에 대하여 정의한 바와 같다.

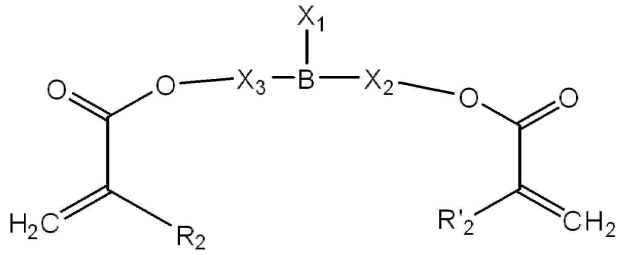
[0171] 다른 예시에서, 삼중-작용 엘라스토머 경화성 재료는 화학식 2로 표현될 수 있다.



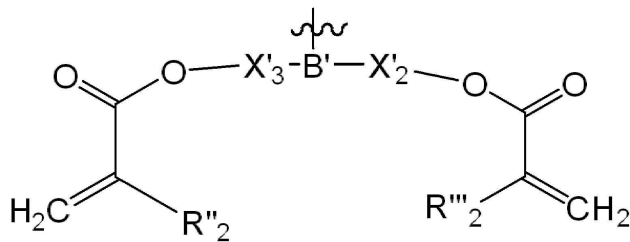
[0172] [화학식 2]

[0174] 상기 E는 여기서 기술한 바와 같이, 엘라스토머 연결 모이어티이고, R'<sub>2</sub> 및 R''<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 여기서 R<sub>2</sub>에 대하여 정의한 바와 같다.

[0175] 일부 실시예에서, 다중-작용(예, 이중-작용, 삼중-작용 또는 그 이상)엘라스토머 경화성 재료는 총괄하여 화학식 3으로 표현될 수 있다:



- [0176]
- [0177] [화학식 3]
- [0178] 여기서
- [0179] R<sub>2</sub> 및 R'<sub>2</sub>는 여기서 정의된 바와 같으며;
- [0180] B는 여기서 정의된 바와 같이, (X<sub>1</sub>의 특성에 의존하는) 이중-작용 또는 삼중-작용 브랜칭 유닛이며;
- [0181] X<sub>2</sub> 및 X<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 부재, 여기 기술된 바와 같이 엘라스토머 모이어티, 또는 알킬, 탄화수소, 알킬렌 사슬, 사이클로알킬, 아릴, 알킬렌 글리콜, 우레탄 모이어티 및 이들의 조합으로부터 선택되며; 그리고
- [0182] X<sub>2</sub> 및 X<sub>3</sub>
- [0183] X<sub>1</sub>은 부재 또는 알킬, 탄화수소, 알킬렌 사슬, 사이클로알킬, 아릴, 알킬렌 글리콜, 우레탄 모이어티, 및 알라 스토머 모이어티, 각각 선택적으로 (예, 말단에) 메트(아크릴레이트) 모이어티(O-C(=O) CR'<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)로 치환 것, 및 이들의 조합으로부터 선택되거나, 또는 대안으로, X<sub>1</sub>은 하기와 같다:



- [0184]
- [0185] 여기서:
- [0186] 상기 굴곡선은 부착지점을 표시하며;
- [0187] B'는 B와 동일하거나 다른 브랜칭 유닛;
- [0188] X'<sub>2</sub> 및 X'<sub>3</sub>는 각각 독립적으로 여기서 정의된 X<sub>2</sub> 및 X<sub>3</sub>와 같으며; 및
- [0189] R''<sub>2</sub> 및 R'''<sub>2</sub>는 여기서 정의된 R<sub>2</sub> 및 R'<sub>2</sub>와 같다.
- [0190] 단, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> 및 X<sub>3</sub> 중 적어도 하나는 여기서 기술된 바와 같은 엘라스토머 모이어티를 포함한다.
- [0191] 여기서 사용된 것과 같은 상기 용어 “브랜칭 유닛”은 다중-라디칼, 바람직하게는 지방족 또는 지환기를 나타 낸다. “다중-라디칼”에 의하는 것은 연결 모이어티가 2개 이상의 원자 및/또는 그룹 또는 모이어티들을 연결 하도록 2개 이상의 부착점을 갖는 것을 의미한다.
- [0192] 즉, 브랜칭 유닛은 물질의 단일 위치, 기 또는 원자에 부착될 때, 이러한 단일 위치, 기 또는 원자에 연결된 2 개 이상의 작용기들을 생성하여 단일 기능을 2개 이상의 기능으로 브랜칭하는 화학적 모이어티이다.
- [0193] 일부 실시예에서, 상기 브랜칭 유닛은 2, 3, 또는 이상의 작용기들을 갖는 화학적 모이어티로부터 유래된다. 일 부 실시예에서, 상기 브랜칭 유닛은 여기서 기술된 바와 같이 가지친 알킬 또는 가지친 연결 모이어티이다.
- [0194] 4이상 중합 가능한 기를 특징으로 하는 다중-작용 엘라스토머 경화성 재료들 또한 고려되며, 화학식 3에 표시된 것과 유사한 구조를 특징으로 할 수 있지만, 예를 들면, 더 높은 브랜칭을 갖는 브랜칭 유닛 B를 포함하거나, 또는 여기서 정의된 바와 같이 2개의 (메트)아크릴레이트 모이어티를 특징으로 하는 X<sub>1</sub>을 포함하거나, 또는 화학

식 2로 표현되는 것과 유사하지만, 예를 들면, 엘라스토머 모이어티에 부착된 다른 (메트)아크릴레이트 모이어티를 포함한다.

- [0195] 일부 실시예에서, 엘라스토머 모이어티, 예, 화학식 1에서의 Ra 또는 화학식 1\*, 2 및 3에서 E로 나타낸 모이어티는 알킬로 선형 또는 분지일 수 있는 바람직하게는 3 개 이상 또는 4 개 이상의 탄소 원자인 알킬; 알킬렌 사슬, 바람직하게는 3 개 이상 또는 4 개 이상의 탄소 원자 길이의 알킬렌 사슬; 여기서 정의된 바와 같은 알킬렌 글리콜, 올리고(알킬렌 글리콜) 또는 폴리(알킬렌 글리콜), 바람직하게는 4 개 이상의 원자 길이인 것, 여기서 정의된 바와 같은 우레탄, 올리고우레탄 또는 폴리우레탄, 바람직하게는 4 이상의 탄소 원자 길이인 것 및 이들의 임의의 조합이거나 이를 포함한다.
- [0196] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 엘라스토머 경화성 재료는 본 명세서에 기재된 바와 같이 (메트)아크릴 경화성 재료이고, 일부 실시예에서는 아크릴레이트이다.
- [0197] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 엘라스토머 경화성 재료는 단일 작용 엘라스토머 경화성 재료이거나 이를 포함하며, 그 일부 실시예이며, 상기 단일-작용 엘라스토머 경화성 재료는 화학식 1로 표현되며, 여기서 정의된 것과 같이, 상기 R<sub>1</sub>은 -C(=O)-ORa이고, Ra는 알킬렌 사슬 (예를 들어, 바람직하게는 탄소 원자 길이가 4 이상, 바람직하게는 6 이상, 바람직하게는 8 이상), 또는 폴리(알킬렌 글리콜) 사슬을 의미한다.
- [0198] 일부 실시예에서, 엘라스토머 경화성 재료는 다중-작용 엘라스토머 경화성 재료이거나 이를 포함하며, 일부 실시예에서 다중-작용 엘라스토머 경화성 재료는 화학식 1\*로 나타내어지고, E는 여기서 정의된 바와 같이, 알킬렌 사슬 (예: 4 이상, 또는 6이상의 탄소 원자 길이의) 및/또는 폴리(알킬렌 글리콜) 사슬이다.
- [0199] 일부 실시예에서, 엘라스토머 경화성 재료는 다중-작용 엘라스토머 경화성 재료이거나 이를 포함하며, 일부 실시예에서 다중-작용 엘라스토머 경화성 재료는 화학식 2로 나타내어지고, E는 분지된 알킬 (예를 들어, 3 개 이상의 또는 4 개 이상, 또는 5 개 이상의 탄소 원자 길이)이다.
- [0200] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에서, 엘라스토머 경화성 재료는 예를 들어 화학식 1, 1\*, 2 또는 3의 엘라스토머 아크릴레이트 또는 메트아크릴레이트 (아크릴 또는 메트아크릴 엘라스토머로도 지칭됨)이며, 아크릴 레이트 또는 메트 아크릴레이트는 경화될 때 중합 재료가 0 °C보다 낮거나 -10 °C보다 낮은 Tg를 특징으로 하도록 선택된다.
- [0201] 예시적인 엘라스토머 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트 경화성 재료는 2-프로펜산, 2-[[[(부틸아미노)카르보닐]옥시]에틸 에스테르 (예시적인 우레탄 아크릴레이트) 및 상품명 SR335 (라우릴 아크릴레이트) 및 SR395 (이소데실 아크릴레이트) (Sartomer 사 제품)을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 다른 예는 SR350D (3 작용 트리메틸올프로판 트리메트아크릴레이트 (TMPTMA)), SR256 (2-(2-에톡시에톡시) 에틸 아크릴레이트), SR252 (폴리에틸렌 글리콜 (600) 디메트아크릴레이트), SR561 (알콕시화 헥산 디올 디아크릴레이트) (Sartomer)의 상표명으로 표시되는 화합물을 포함한다.
- [0202] 하나 이상의 아크릴레이트기 또는 메트아크릴레이트기 대신에 예를 들어 하나 이상의 아크릴아마이드기를 특징으로하는 다른 아크릴 재료들도 또한 고려 될 수 있다.
- [0203] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 하나 이상의 엘라스토머 경화성 재료가 하기에 더욱 상세히 기술되는 바와 같이 하나 이상의 모델링 재료 조성물에 포함된다.
- [0204] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 엘라스토머 경화성 재료는 하나 이상의 단일 작용 엘라스토머 경화성 재료 (예를 들어, 화학식 1로 표시되는 단일 작용 엘라스토머 아크릴레이트) 및 하나 이상의 (예컨대, 2 작용) 엘라스토머 경화성 재료(들)(예컨대, 화학식 1\*, 2 또는 3에 나타낸 바와 같은 2 작용 엘라스토머 아크릴레이트), 및 여기서 기술된 바와 같은 각각의 실시예 중 임의의 것에 설명된 것을 포함한다.
- [0205] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 엘라스토머 경화성 재료(들)의 총량은 모델링 재료 조성물(들) 또는 이를 포함하는 조성물 시스템의 전체 중량에 대하여 적어도 40 %, 또는 적어도 50 %, 또는 적어도 60 %이고, 70 % 까지 또는 심지어 80 %이다.
- [0206] 일부 실시예에서, 하나 이상의 모델링 재료 조성물(들)은 하나의 모델링 재료 조성물을 포함한다. 일부 실시예에서, 하나 이상의 모델링 재료 조성물(들)은 둘 이상의 조성물을 포함하고, 하나 이상의 엘라스토머 경화성 재료(들)은 조성물의 1 또는 2 또는 모든 조성물 내에 포함된다.
- [0207] 본 명세서 전반에 걸쳐, 하나 이상의 모델링 재료 조성물(들)은 하기에 더 상세히 설명되는 바와 같이, 본 명

세서에서 조성물 시스템으로도 지칭된다.

- [0208] 실리카 입자들:
- [0209] 하나 이상의 모델링 조성물 각각은 적어도 하나의 경화성 재료를 포함하고, 적어도 하나의 모델링 조성물은 실리카 입자를 포함한다.
- [0210] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 실리카 입자들은 1 마이크로 미만의 평균 입자 크기를 가지며, 즉 실리카 입자들은 서브-미크론 입자들이다. 일부 실시예에서, 실리카 입자들은 0.1 nm 내지 900 nm, 또는 0.1 nm 내지 700 nm, 또는 1 nm 내지 700 nm, 또는 1 nm 내지 500 nm 또는 1 nm 내지 200 nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 나노 크기의 입자 또는 나노 입자이며, 이들의 중간값 및 이들 사이의 부분 범위를 포함한다.
- [0211] 일부 실시예에서, 이러한 입자들의 적어도 일부는 조성물에 도입될 때 응집 될 수 있다. 이들 실시예의 일부에서, 상기 응집체는 3 마이크로 이하 또는 1.5 마이크로 이하의 평균 크기를 갖는다.
- [0212] 흙드 실리카, 콜로이드성 실리카, 침강 실리카, 층상 실리카 (예: 몬모릴로나이트) 및 에어로졸 어스시트 자기 조립 실리카 입자를 포함하는, 상업적으로 입수 가능한 서브-마이크론 실리카 입자들의 조성물이 본 발명의 실시예에서 사용될 수 있다.
- [0213] 실리카 입자들은 소수성 또는 친수성 표면을 특징으로 할 수 있다. 입자 표면의 소수성 또는 친수성 성질은 입자상의 표면기의 성질에 의해 결정된다.
- [0214] 실리카가 처리되지 않은 경우, 즉 실질적으로 Si 및 O 원자로 구성되는 경우, 입자들은 일반적으로 실란올 (Si-OH) 표면을 특징으로 하며, 따라서 친수성이다. 미처리 (또는 코팅되지 않은)된 콜로이드성 실리카, 흙드 실리카, 침강 실리카 및 층상 실리카는 모두 친수성 표면을 특징으로 하며 친수성 실리카로 간주된다.
- [0215] 층상 실리카는 표면기로서 4 차 암모늄 및/또는 암모늄으로 종결되는 긴 사슬 탄화수소를 특징으로 하도록 처리될 수 있으며, 그 표면의 성질은 탄화 수소 사슬의 길이에 의해 결정된다. 소수성 실리카는 소수성기가 입자의 표면에 결합된 실리카의 한 형태이며, 처리된 실리카 또는 기능화된 실리카 (소수성기과 반응하는 실리카)로도 지칭된다.
- [0216] 알킬, 바람직하게는 2개 이상의 탄소 원자 길이, 바람직하게는 4 개 이상 또는 6 개 이상의 탄소 원자 길이의 중간 내지 많은 알킬들, 사이클로알킬, 아릴, 및 여기서 정의된 것과 같은 다른 탄화 수소들과 같지만, 이에 제한되지 않는 소수성 표면을 특징으로 하는 실리카 입자들, 또는 소수성 중합체 (예 : 폴리 디메틸 실록산)는 소수성 실리카의 입자들이다.
- [0217] 따라서, 본 명세서에 기재된 실리카 입자들은 처리되지 않은 (비-기능화된) 것으로서 친수성 입자이다.
- [0218] 다르게는, 본 명세서에 기술된 바와 같은 실리카 입자들은 그 표면상의 모이어티와 결합을 형성하도록 반응함으로써 처리되거나 기능화될 수 있다.
- [0219] 상기 모이어티들이 친수성 모이어티일 때, 상기 기능화된 실리카 입자들은 친수성이다.
- [0220] 하이드록시, 아민, 암모늄, 카르복시, 실란올, 옥소, 등등 이에 제한되지 않는 친수성 표면을 특징으로 하는 실리카 입자들은 친수성 실리카의 입자들이다.
- [0221] 상기 모이어티들이 소수성 모이어티일 때, 여기서 기술된 바와 같이, 상기 기능화된 실리카 입자들은 소수성이다.
- [0222] 여기서 기술된 실시예 중 일부에서, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부, 또는 전체는 친수성 표면을 특징으로 한다(즉, 친수성 실리카 입자들이며, 예를 들면 콜로이드성 실리카와 같은 미처리된 실리카이다).
- [0223] 여기 기술된 실시예들 중 일부에서, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부 또는 전체는 소수성 표면을 특징으로 한다(즉, 소수성 실리카 입자들이다).
- [0224] 일부 실시예에서, 상기 소수성 실리카 입자들은 기능화된 실리카 입자들이며, 즉, 실리카의 입자들은 하나 이상의 소수성 모이어티로 처리되었다.
- [0225] 여기 기술된 실시예들 중 일부에서, 상기 실리카 입자들의 적어도 일부 또는 전체는 소수성 실리카 입자들이며, 경화성 작용기에 의해 기능화된 것이다(그들의 표면에 경화성 기를 특징으로 하는 입자들).
- [0226] 경화성 작용기는 본 명세서에 기재된 바와 같은 임의의 중합 가능한 기일 수 있다. 일부 실시예에서, 경화성 작



용기는 조성물 내의 경화성 모노머와 동일한 중합 반응에 의해 중합될 수 있고 및/또는 경화성 모노머와 동일한 경화 조건에 노출되는 경우 중합될 수 있다. 일부 실시예에서, 경화성 기는 본 명세서에서 정의된 바와 같은 (메트)아크릴(아크릴 또는 메트아크릴) 기이다.

- [0227] 본 명세서에 기재된 바와 같은 친수성 및 소수성, 기능화된 및 처리되지 않은 실리카 입자들은 시판되는 물질일 수 있거나 당업계에 공지된 방법을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0228] 이들 실시예의 문맥에서 사용된 "적어도 일부"는 입자들의 적어도 10 %, 또는 적어도 20 %, 또는 적어도 30 %, 또는 적어도 40 %, 또는 적어도 50 %, 또는 적어도 60 %, 또는 적어도 70 %, 또는 적어도 80 %, 또는 적어도 90 %, 또는 적어도 95 %, 또는 적어도 98 % 를 의미할 수 있다.
- [0229] 상기 실리카 입자들은 또한 2 개 이상의 형태의 실리카 입자들의 혼합물일 수 있고, 예를 들면, 여기서 기술된 임의의 실리카 입자들의 2개 이상의 형태일 수 있다.
- [0230] 본 명세서에 기술된 실시예들중 일부에서, 모델링 재료 조성물 내 상기 실리카 입자들의 양은 모델링 재료 조성물의 전체 중량에 대하여 약 1 % 내지 약 20 %, 또는 약 1 % 내지 약 15 %, 또는 약 1 % 내지 약 10 %의 범위를 갖는다.
- [0231] 본 명세서에 기술된 실시예들중 일부에서, 본 명세서에 기술된 바와 같은 조성물 시스템 내 상기 실리카 입자들의 양은 조성물 시스템의 전체 중량에 대하여 약 1 % 내지 약 20 %, 또는 약 1 % 내지 약 15 %, 또는 약 1 % 내지 약 10 %의 범위를 갖는다.
- [0232] 일부 실시예에서, 조성물 시스템은 하나의 조성물을 포함한다. 일부 실시예에서, 조성물 시스템은 둘 이상의 조성물을 포함하고, 실리카 입자들은 조성물의 1 또는 2 또는 모든 조성물 내에 포함된다.
- [0233] 실리카 입자들의 양은 경화된 모델링 재료 및/또는 이를 포함하는 물체 또는 부분의 기계적 특성을 제어하기 위해 원하는 대로 조작될 수 있다. 예를 들어, 보다 많은 양의 실리카 입자들은 경화된 모델링 재료 및/또는 이를 포함하는 물체 또는 그 일부의 보다 높은 탄성 모듈러스를 야기할 수 있다.
- [0234] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 실리카 입자의 양은 하나 이상의 모델링 재료 조성물(들)에서 엘라스토머 경화성 재료(들) 및 실리카 입자의 중량비가 약 50 : 1 내지 약 4 : 1 또는 약 30 : 1 내지 약 4 : 1 또는 약 20 : 1 내지 약 2 : 1이며, 이들 사이의 중간값 및 부분범위를 포함하는 범위를 갖도록 하는 값이다.
- [0235] 추가적인 성분
- [0236] 본 명세서에 기술된 실시예들 중 일부에 따라, 하나 이상의 모델링 재료 조성물(들)은 하나 이상의 추가적인 경화성 재료(들)을 더 포함한다.
- [0237] 상기 추가적인 경화성 재료는 단일-작용 경화성 재료, 다중-작용 경화성 재료, 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 각 재료는 모노머, 올리고머 또는 폴리머, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0238] 바람직하게는 필수적이지는 않지만 추가적인 경화성 재료는 경화성 엘라스토머 재료가 중합될 수 있는 동일한 경화 에너지에 노출될 때, 예를 들어 방사선 조사에 노출 (예를 들어, UV-조사) 될 때 중합될 수 있다.
- [0239] 일부 실시예에서, 상기 추가적인 경화성 재료는 경화시, 상기 중합된 재료가 엘라스토머 재료보다 더 높은 Tg를 특징으로 하며, 예를 들면, 0 °C보다 높은 Tg 또는 5 °C보다 높거나 10 °C보다 높은 Tg를 특징으로 한다.
- [0240] 여기서, "Tg"는 E' 곡선의 로컬 최대 값의 위치로서 정의되는 유리 전이 온도를 나타내며, 여기서 E'는 온도의 함수로서 재료의 손실 모듈러스이다.
- [0241] 일반적으로, Tg 온도를 포함하는 온도 범위 내에서 온도가 상승함에 따라, 재료, 특히 중합 재료의 상태는 유리질 상태에서 고무질 상태로 점진적으로 변한다.
- [0242] 여기서, "Tg 범위"는 상기 정의된 Tg 온도에서 E' 값이 그 값의 적어도 절반 (예를 들어, 그 값까지 될 수 있음)인 온도 범위이다.
- [0243] 임의의 특정 이론에 구속되기를 바라지 않고, 중합 재료의 상태는 상기 정의된 Tg 범위 내에서 유리질 상태에서 고무질 상태로 점진적으로 변하는 것으로 가정된다. 본 명세서에서, 용어 "Tg"는 본 명세서에서 정의된 Tg 범위 내의 임의의 온도를 지칭한다.
- [0244] 일부 실시예에서, 추가적인 경화성 재료는 예컨대 경화시, 엘라스토머 재료를 대표하는 재료와 다른 Tg 및/또는

탄성 모듈러스를 특징으로하는 비-엘라스토머 경화성 재료이다.

- [0245] 일부 실시예에서, 추가적인 경화성 재료는 단일-작용 아크릴레이트 또는 메트아크릴레이트((메트) 아크릴 레이트)이다. 비 제한적 예로는 이소보르닐 아크릴레이트 (IBOA), 이소보르닐 메트아크릴레이트, 아크릴로일 모르폴린 (ACMO), 상품명 SR-339로 시판되는 Sartomer Company (미국)의 페녹시에틸 아크릴레이트, CN 131B라는 이름으로 시판되는 우레탄 아크릴레이트 올리고머 및 AM 방법론에서 사용 가능한 다른 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트를 포함한다.
- [0246] 일부 실시예에서, 추가적인 경화성 재료는 다중-작용 아크릴레이트 또는 메트아크릴레이트 ((메트)아크릴 레이트)이다. 다중-작용 (메트)아크릴레이트의 비 제한적인 예는 상품명 SR-9003으로 시판되는 Sartomer Company (미국)의 프로폭시화 (2) 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라-아크릴레이트 (DiTMPPTA), 펜타에리티톨 테트라-아크릴레이트 (TETTA) 및 다이펜타에리티톨 펜타 아크릴레이트 (DiPEP) 및 예컨대 Ebecryl 230으로 시판되는 지방족 우레탄 디아크릴레이트를 포함한다. 다중 작용 (메트)아크릴레이트 올리고머의 비 제한적인 예는 에톡시화 또는 메톡시화된 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 또는 디메트아크릴레이트, 에톡시화된 비스페놀 A 디아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜-폴리에틸렌 글리콜 우레탄 디아크릴레이트, 부분적으로 아크릴화된 폴리올 올리고머, 예컨대 CNN91로 시판되는 것과 같은 폴리에스테르계 우레탄 디아크릴레이트를 포함한다.
- [0247] 임의의 다른 경화성 재료, 바람직하게는 본 명세서에서 정의된 Tg를 특징으로 하는 경화성 재료가 추가적인 경화성 재료로서 고려된다.
- [0248] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 하나 이상의 모델링 재료 조성물 (들)은 경화성 재료의 중합을 개시하기 위한 개시제를 추가로 포함한다.
- [0249] 모든 경화성 재료들 (존재한다면, 엘라스토머 및 추가 재료)이 광중합성 가능할 때, 광개시제가 이들 실시예에서 사용될 수 있다.
- [0250] 적합한 광개시제의 비 제한적인 예는 벤조페논, 메틸 벤조페논, 미클러 (Michler) 케톤 및 크산톤과 같은 벤조페논 (방향족 케톤); 2,4,6- 트리메틸벤조일디 페닐 포스핀 옥사이드 (TMPO), 2,4,6- 트리메틸벤조일에톡시페닐 포스핀 옥사이드 (TEPO), 및 비스아실포스핀 옥사이드 (BAPO 's) 등의 아실포스핀 옥사이드계 광개시제; 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 및 벤조인 이소프로필 에테르 등의 벤조인 및 베조인 알킬 에테르 등을 들 수 있다. 광개시제의 예는 알파-아미노 케톤, 비스아실포스핀 옥사이드 (BAPO 's) 및 Irgacure®라는 상품명으로 시판되는 것들이다.
- [0251] 광개시제는 단독으로 또는 보조 개시제와 함께 사용될 수 있다. 벤조 페논은 자유 라디칼을 생성하기 위해 아민과 같은 제 2 분자를 필요로 하는 광개시제의 예이다. 방사선을 흡수한 후, 벤조 페논은 수소 추출에 의해 3차 아민과 반응하여 아크릴레이트의 중합을 개시하는 알파-아미노 라디칼을 생성한다. 보조-개시제 부류의 비 제한적인 예는 트리에틸아민, 메틸디에탄올 아민 및 트리에탄올아민과 같은 알칸올아민이다.
- [0252] 동일 성분을 함유하는 조성물 중의 광개시제의 농도는 중간값 및 그 중간 범위를 포함하여 약 0.1 내지 약 5 중량 %, 또는 약 1 내지 약 5 중량 %의 범위일 수 있다.
- [0253] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따르면, 하나 이상의 모델링 재료 조성물(들)은 하나 이상의 추가적인 비경화성 재료, 예를 들어, 착색제, 분산제, 계면 활성제, 안정제 및 억제제를 포함한다.
- [0254] 경화 조건에 노출되기 전에 중합 및/또는 경화를 방지 또는 지연시키기 위한 억제제가 조성물(들)에 포함된다. 라디칼 억제제와 같은 통상적으로 사용되는 억제제가 고려된다.
- [0255] 통상적으로 사용되는 계면 활성제, 분산제, 착색제 및 안정제가 고려된다. 존재하는 경우, 각 성분의 예시적인 농도는 이를 함유하는 조성물의 전체 중량의 약 0.01 내지 약 1, 또는 약 0.01 내지 약 0.5, 또는 약 0.01 내지 약 0.1 중량 %의 범위이다.
- [0256] 예시적인 조성물:
- [0257] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 엘라스토머 경화성 재료는 UV 경화성 재료이고, 일부 실시예에서는 엘라스토머 (메트)아크릴레이트, 예를 들어 엘라스토머 아크릴레이트이다.
- [0258] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 추가적인 경화성 성분이 모델링 재료 조성물에 포함되고, 일부 실시예에서, 이 성분은 UV-경화성 아크릴레이트 또는 메트아크릴레이트이다.

- [0259] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 실리카 입자들은 (메트)아크릴 레이트-기능화된 실리카 입자들이다.
- [0260] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 하나 이상의 모델링 재료 조성물(들)은 하나 이상의 단일 작용 엘라스토머 아크릴레이트, 하나 이상의 다중 작용 엘라스토머 아크릴레이트, 하나 이상의 단일-작용 아크릴레이트 또는 메트아크릴레이트 및 하나 이상의 다중-작용 아크릴레이트 또는 메트아크릴 레이트를 포함한다.
- [0261] 이들 실시예 중 일부에서, 하나 이상의 모델링 재료 조성물은 예를 들어, Igracure® 계열의 하나 이상의 광개시제를 추가로 포함한다.
- [0262] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에서, 모든 경화성 재료 및 실리카 입자들은 단일 모델링 재료 조성물에 포함된다. 이들 실시예에서, 모델링 재료 조성물은 하나의 모델링 재료 조성물로 구성된 조성물 시스템을 형성한다.
- [0263] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, (경화되지 않은) 건축 재료는 2 개 이상의 모델링 재료 조성물을 포함한다. 이들 실시예에서, 모델링 재료 조성물은 2 이상의 모델링 재료 조성물을 포함하는 조성물 시스템을 형성한다.
- [0264] 이들 실시예 중 일부에서, 하나의 모델링 재료 조성물 (예를 들어, 제 1 제제 또는 파트 A)은 엘라스토머 경화성 재료 (예를 들어, 엘라스토머 아크릴레이트)를 포함하고 또 다른 모델링 재료 조성물(예를 들어, 제 2 제제 또는 B 파트)은 추가적인 경화성 재료를 포함한다.
- [0265] 대안적으로, 2 개의 모델링 재료 조성물 각각은 엘라스토머 경화성 재료를 포함하고, 상기 조성물 중 하나는 추가적인 경화성 재료를 더 포함한다.
- [0266] 또한, 2개의 모델링 재료 조성물 각각은 엘라스토머 경화성 재료를 포함하지만, 엘라스토머 재료는 각각의 조성물에서 상이하다. 예를 들어, 하나의 조성물은 단일-작용 엘라스토머 경화성 재료를 포함하고 다른 조성물은 다중-작용 엘라스토머 재료를 포함한다. 대안적으로, 하나의 조성물은 비율 W로 단일-작용 및 다중-작용 엘라스토머 경화성 물질의 혼합물을 포함하고, 다른 조성물은 비 Q (여기서, W 및 Q는 상이한)로 단일-작용 및 다중-작용 엘라스토머 경화성 재료의 혼합물을 포함한다.
- [0267] 각각의 모델링 재료 조성물이 본 명세서에 기술된 바와 같은 엘라스토머 재료를 포함할 때마다, 하나 이상의 모델링 재료 조성물이 추가적인 경화성 재료를 더 포함할 수 있다. 예시적인 실시예에서, 조성물 중 하나는 단일-작용 추가 재료를 포함하고, 다른 것은 다중-작용 추가 재료를 포함한다. 추가의 예시적인 실시예에서, 조성물 중 하나는 올리고머 경화성 재료를 포함하고, 다른 조성물은 모노머 경화성 재료를 포함한다.
- [0268] 본 명세서에 기재된 엘라스토머 및 추가적인 경화성 재료들의 임의의 조합은 2 이상의 모델링 재료 조성물에 포함시키기 위해 고려된다. 모델링 재료 조성물의 조성 및 프린팅 모드를 선택하는 것은 이후에 더욱 상세히 설명되는 바와 같이 제어 가능한 방식으로 다양한 특성을 특징으로하는 물체를 제조할 수 있게 한다.
- [0269] 일부 실시예에서, 하나 이상의 모델링 재료 조성물은 엘라스토머 경화성 재료와 추가적인 경화성 재료의 비율이 특정 쇼어 A 경도를 특징으로 하는 고무질 재료를 제공하도록 선택된다.
- [0270] 일부 실시예에서, 일련의 모델링 재료 조성물 또는 모델링 재료 조성물 시스템 (예를 들어, 2 이상의 모델링 재료 조성물)은 일련의 쇼어 A 경도 값을 특징으로하는 일련의 고무질 재료를 제공한다.
- [0271] 일부 실시예에서, 실리카 입자, 하나 이상의 광개시제 및 임의의 다른 성분이 하나 또는 모든 모델링 재료 조성물에 포함된다.
- [0272] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에 따른 예시적인 모델링 재료 조성물에서, 모든 경화성 재료는 (메트)아크릴 레이트이다.
- [0273] 본 명세서에 기재된 임의의 예시적인 모델링 재료 조성물에서, 광개시제의 농도는 조성물 또는 이를 포함하는 조성물 시스템의 전체 중량에 대하여 약 1 중량 % 내지 약 5 중량 %, 또는 약 2 중량 % 내지 약 5 중량 %, 또는 약 3 중량 % 내지 약 5 중량 %, 또는 약 3 % 내지 약 4 % (예를 들어, 그 사이의 중간값을 포함하여 3, 3.1, 3.2, 3.25, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.85, 3.9)의 범위를 갖는다.
- [0274] 본 명세서에 기술된 예시적인 모델링 재료 조성물에서, 억제제의 농도는 조성물 또는 이를 포함하는 조성물 시스템의 전체 중량에 대하여 0 내지 약 2 중량 %, 또는 0 내지 약 1 %의 범위이고, 예를 들어, 이들 사이의 중간값을 포함하여, 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 또는 약 1 중량 %의 범위를 갖는다..
- [0275] 본 명세서에 기재된 예시적인 모델링 재료 조성물에서, 계면 활성제의 농도는 조성물 또는 이를 포함하는 조성



물 시스템의 전체 중량에 대하여 0 내지 약 1 중량 % 범위이고, 예를 들어, 이들 사이의 중간값을 포함하여 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 또는 약 1 중량 %의 범위를 갖는다.

- [0276] 본 명세서에 기재된 예시적인 모델링 재료 조성물에서, 분산제의 농도는 조성물 또는 이를 포함하는 조성물 시스템의 전체 중량에 대하여 0 내지 약 2 중량 %의 범위이고, 예를 들어 이들 사이의 중간값을 포함하여 0, 0.1, 0.5, 0.7, 1, 1.2, 1.3, 1.35, 1.4, 1.5, 1.7, 1.8 또는 약 2 중량 %의 범위를 갖는다.
- [0277] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에 따른 예시적인 모델링 재료 조성물에서, 엘라스토머 경화성 재료의 총 농도는 약 30 % 내지 약 90 %, 또는 약 40 % 내지 약 90 %, 또는 약 40 중량 % 내지 약 85 중량 %의 범위를 갖는다.
- [0278] "총 농도"는 모든 (하나 이상의) 모델링 재료 조성물 또는 본 명세서에 기재된 바와 같은 조성물 시스템의 전체 중량 내에서의 총 중량을 의미된다.
- [0279] 일부 실시예에서, 엘라스토머 경화성 재료는 단일-작용 엘라스토머 경화성 재료 및 다중-작용 엘라스토머 경화성 재료를 포함한다.
- [0280] 일부 실시예에서, 단일-작용 엘라스토머 경화성 재료의 총 농도는 임의의 중간값 및 이들 사이의 부분 범위를 포함하여 약 20 내지 약 70 중량 %, 또는 약 30 내지 약 50 중량 %이다. 예시적인 실시예에서, 단일-작용 엘라스토머 경화성 재료의 총 농도는 약 50 % 내지 약 70 중량%, 또는 약 55 % 내지 약 중량65 %, 또는 약 55 % 내지 약 60 중량 % (예: 58 %)이며, 그 사이의 임의의 중간값 및 부분 범위를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 예시적인 실시예에서, 단일-작용 엘라스토머 경화성 재료의 총 농도는 약 30 % 내지 약 50 중량%, 또는 약 35 % 내지 약 50 중량 %, 또는 약 40 % 내지 약 중량45 % (예: 42 %)이며, 그 사이의 임의의 중간값 및 부분 범위를 포함한다.
- [0281] 일부 실시예에서, 다중-작용 엘라스토머 경화성 재료의 총 농도는 약 10 중량 % 내지 약 30 중량 %이다. 예시적인 실시예에서, 단일-작용 엘라스토머 경화성 재료의 농도는 약 10 중량 % 내지 약 20 중량 %, 또는 약 10 중량 % 내지 약 15 중량 % (예를 들어, 12 중량 %)의 범위이다. 예시적인 실시예에서, 단일-작용 엘라스토머 경화성 재료의 농도는 약 10 % 내지 약 30 %, 또는 약 10 % 내지 약 20 %, 또는 약 15 % 내지 약 20 % (예, 16 %)의 범위를 갖는다.
- [0282] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에 따른 예시적인 모델링 재료 조성물에서, 추가적인 경화성 재료의 총 농도는 약 10 중량 % 내지 약 40 중량 %, 또는 약 15 중량 % 내지 약 35 중량 %로, 그 사이의 임의의 중간값 및 부분 범위를 포함한다.
- [0283] 일부 실시예에서, 상기 추가적인 경화성 재료는 단일-작용 경화성 재료를 포함한다.
- [0284] 일부 실시예에서, 단일-작용 추가적인 경화성 재료의 총 농도는 약 15 중량 % 내지 약 25 중량 %, 또는 약 20 중량 % 내지 약 25 중량 % (예, 21 중량 %)이며, 이들 사이의 임의의 중간값 및 부분 범위를 포함한다. 예시적인 실시예에서, 단일-작용 엘라스토머 경화성 재료의 농도는 약 20 중량 % 내지 약 30 중량 %, 또는 약 25 중량 % 내지 약 30 중량 % (예, 28 중량 %)이며, 이들 사이의 임의의 중간값 및 부분 범위를 포함한다.
- [0285] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에 따른 예시적인 모델링 재료 조성물 또는 조성물 시스템에서, 엘라스토머 경화성 재료는 단일-작용 엘라스토머 경화성 재료 및 다중-작용 엘라스토머 경화성 재료를 포함하고; 단일-작용 엘라스토머 경화성 재료의 총 농도는 약 30 중량 % 내지 약 50 중량% (예를 들어, 약 40 중량% 내지 약 45 중량 %) 또는 약 50 중량% 내지 약 중량70 중량% (예를 들어, 약 55 중량% 내지 약 60 중량 %)의 범위를 갖고; 다중-작용 엘라스토머 경화성 재료의 총 농도는 약 10 중량 % 내지 약 20 중량 %의 범위이고; 하나 이상의 조성물은 약 20 중량% 내지 약 30 중량% 범위의 총 농도를 갖는 추가적인 단일-작용 경화성 물질을 더 포함한다.
- [0286] 본 명세서에 기술 된 임의의 실시예에 따라, 하나 이상의 모델링 조성물 (들)은 적어도 하나의 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료, 적어도 하나의 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료 및 적어도 추가적인 단일-작용 경화성 재료를 포함한다.
- [0287] 본 명세서에 기술 된 임의의 실시예에 따라, 경화성 단일-작용 재료의 총 농도는 하나 이상의 모델링 조성물(들)의 총 중량의 10 내지 30 중량 %이다.
- [0288] 본 명세서에 기술 된 임의의 실시예에 따르면, 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 총 농도는 하나 이상의 모델링 조성물(들)의 총 중량의 50~70 중량 %이다.

- [0289] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따르면, 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 총 농도는 하나 이상의 모델링 조성물(들)의 총 중량의 10 내지 20 중량 %이다.
- [0290] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 경화성 단일-작용 재료의 총 농도는 10 중량 % 내지 30 중량 %의 범위이고; 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 총 농도는 50 중량 % 내지 70 중량 %의 범위이고; 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 총 농도는 하나 이상의 모델링 조성물(들)의 총 중량의 10 내지 20 중량 %이다.
- [0291] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 경화성 단일-작용 재료의 총 농도는 하나 이상의 모델링 조성물(들)의 총 중량의 20 내지 30 중량 %이다.
- [0292] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 총 농도는 하나 이상의 모델링 조성물(들)의 총 중량의 30 중량 % 내지 50 중량 %이다.
- [0293] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따르면, 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 총 농도는 하나 이상의 모델링 조성물(들)의 총 중량의 10 내지 30 중량 %이다.
- [0294] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에 따라, 경화성 단일-작용 재료의 총 농도는 20 중량 % 내지 30 중량 %의 범위이고; 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 총 농도는 30 중량 % 내지 50 중량 %의 범위이고; 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 총 농도는 하나 이상의 모델링 조성물의 총 중량의 10 내지 30 중량 %이다.
- [0295] 본 명세서에 기술된 예시적인 모델링 재료 조성물에서, 각 성분의 농도는 하나의 모델링 재료 조성물이 사용될 때의 농도, 또는 2 개 이상의 모델링 재료 조성물에서의 총 농도로서 제공된다.
- [0296] 일부 실시예에서, 본 명세서에 기술된 모델링 재료 조성물(또는 2 개 이상의 모델링 재료 조성물)은 경화시 인열 저항이 적어도 4,000 N/m, 또는 적어도 4500 N/m 또는 적어도 5,000 N/m인 것을 특징으로 한다.
- [0297] 일부 실시예에서, 본 명세서에 기술된 바와 같은 모델링 재료 조성물 (또는 2 개 이상의 모델링 재료 조성물)은 경화시 인열 저항이 상기 실리카 입자들이 존재하지 않는 동일한 모델링 재료 조성물(들) 보다 적어도 500 N/m 이상, 또는 적어도 700 N/m 이상, 또는 적어도 800 N/m 이상 높은 것을 특징으로 한다.
- [0298] 일부 실시예에서, 본 명세서에 기술된 바와 같은 모델링 재료 조성물(또는 2개 이상의 모델링 재료 조성물)은 경화시, 인장 강도가 적어도 2 MPa인 것을 특징으로 한다.
- [0299] 일부 실시예에서, 본 명세서에 기재된 모델링 재료 조성물 (또는 2 개 이상의 모델링 재료 조성물)은 경화된 모델링 재료로 이루어지고 2 개의 O-링 및 상기 링을 연결하는 튜브를 특징으로하는 물체가 적어도 1 시간, 또는 적어도 1 일의 일정한 신장하에서 인열 저항을 특징으로 하도록 하는 것이다. 이들 실시예들 중 일부에서, 상기 물체는 도 6a-c에 도시된 것과 같다.
- [0300] 조성물 시스템 및 키트
- [0301] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에서, 각각의 실시예 중 임의의 실시예에서 기재된 바와 같은 엘라스토머 경화성 재료(들) 및 각각의 실시예 중 임의의 실시예에서 기재된 실리카 입자를 포함하는 조성물 시스템이 제공된다.
- [0302] 상기 조성물 시스템은 하나의 조성물, 또는 2개 이상의 조성물을 포함할 수 있다.
- [0303] 일부 실시예에서, 상기 조성물 시스템은 각각의 실시예 중 임의의 실시예에서 기술된 것과 같은, 예를 들면 모델링 재료 조성물 시스템으로써 적층 가공에 사용하거나 사용하기 위한 것이다.
- [0304] 본 실시예의 조성물 시스템을 구성하는 하나 이상의 조성물은 각각의 실시예 중 임의의 조합으로서 하나 이상의 모델링 재료 조성물에 대해 본 명세서에서 기재된 바와 같다.
- [0305] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 조성물 시스템에서 실리카 입자의 양은 조성물 시스템의 총 중량의 1 내지 20, 또는 1 내지 15, 또는 1 내지 10 중량 %의 범위를 갖는다.
- [0306] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 엘라스토머 경화성 재료의 총 중량 및 조성물 시스템에서 실리카 입자의 총 중량의 중량비는 30 : 1 내지 4 : 1의 범위이다.
- [0307] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 조성물 시스템에서 엘라스토머 경화성 재료의 양은 조성물 시스템의 총 중량의 40 중량 % 이상, 또는 50 중량 % 이상이다.
- [0308] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 엘라스토머 경화성 재료는 단일-작용 엘라스토머 경화성 모노머, 단

일-작용 엘라스토머 경화성 올리고머, 다중-작용 엘라스토머 경화성 모노머, 다중-작용 엘라스토머 경화성 올리고머, 및 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

- [0309] 일부 실시예에서, 엘라스토머 경화성 재료는 각각의 실시예 중 임의의 것으로 본 명세서에 기재된 바와 같이 화학식 1, 1\*, 2 및 3으로 표시되는 재료로부터 선택된 하나 이상의 재료 및 이들의 임의의 조합을 포함한다.
- [0310] 본 명세서에서 기술된 임의의 실시예 중 일부에 따라, 상기 엘라스토머 경화성 재료 및 실리카 입자들은 동일한 조성물 내에 존재한다.
- [0311] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예 중 일부에 따라, 상기 조성물 시스템은 적어도 하나의 추가적인 경화성 재료를 더 포함한다.
- [0312] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에 따라, 추가적인 경화성 재료는 임의의 각각의 실시예에서의 추가적인 경화성 재료 및 이들의 임의의 조합에 대해 본 명세서에서 기술된 바와 같이, 단일-작용 경화성 모노머, 단일-작용 경화성 올리고머, 다중-작용 경화성 모노머, 다중-작용 경화성 올리고머 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.
- [0313] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따르면, 엘라스토머 경화성 재료, 실리카 입자 및 추가적인 경화성 재료는 동일한 조성물 내에 존재한다.
- [0314] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 조성물 시스템은 하나의 조성물로 이루어지며, 일부 실시예에 따르면, 이 조성물은 각각의 실시예 중 임의의 실시예에서 본 명세서에 기술된 바와 같이 엘라스토머 경화성 재료, 실리카 입자 및 추가적인 경화성 물질을 포함한다 .
- [0315] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 상기 조성물 시스템은 2개 이상의 조성물을 포함한다.
- [0316] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에 따라, 조성물 시스템은 조성물 중 하나가 엘라스토머 경화성 재료를 포함하고 또 다른 조성물은 추가적인 경화성 재료를 포함하는 2 이상의 조성물을 포함한다. 선택적으로, 2 이상의 조성물은 각 실시예 및 이들의 임의의 조합에서 2 개 이상의 모델링 재료 조성물에 대해 본 명세서에서 기술된 바와 같은, 엘라스토머 경화성 재료, 실리카 입자 및 임의의 추가적인 경화성 재료를 포함한다.
- [0317] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 조성물 시스템은 하나 이상의 추가적인 비 경화성 재료를 더 포함한다.
- [0318] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 비경화성 재료는 임의의 각 실시예 및 이들의 조합에서 하나 이상의 모델링 재료 조성물에 대해 본 명세서에 기재된 바와 같이, 착색제, 개시제, 분산제, 계면 활성제, 안정제, 억제제 및 이들의 임의의 조합으로부터 선택된다.
- [0319] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 조성물 시스템은 적어도 하나의 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료, 적어도 하나의 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료 및 적어도 추가적인 단일-작용 경화성 재료를 포함한다.
- [0320] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 경화성 단일-작용 재료의 총 농도는 조성물 시스템의 총 중량의 10 내지 30 중량 %이다.
- [0321] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 총 농도는 조성물 시스템의 총 중량의 50 중량 % 내지 70 중량 %이다.
- [0322] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 총 농도는 조성물 시스템의 총 중량의 10 내지 20 중량 %이다.
- [0323] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 경화성 단일-작용 재료의 총 농도는 10 중량 % 내지 30 중량 %의 범위이고; 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 총 농도는 50 중량 % 내지 70 중량 %의 범위이고; 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 총 농도는 조성물 시스템의 총 중량의 10 내지 20 중량 %이다.
- [0324] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따라, 경화성 단일-작용 재료의 총 농도는 조성물 시스템의 총 중량의 20 내지 30 중량 %이다.
- [0325] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따르면, 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 총 농도는 조성물 시스템의 총 중량의 30 내지 50 중량 %이다.
- [0326] 본 명세서에 기술된 임의의 실시 양태에 따르면, 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 총 농도는 조성물 시스템

의 총 중량의 10 내지 30 중량 %이다.

- [0327] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에 따라, 경화성 단일-작용 재료의 총 농도는 조성물 시스템의 총 중량의 20 중량 % 내지 30 중량 %의 범위이고; 엘라스토머 단일-작용 경화성 재료의 총 농도는 조성물 시스템의 총 중량의 30 중량 % 내지 50 중량 %의 범위이고; 엘라스토머 다중-작용 경화성 재료의 총 농도는 조성물 시스템의 총 중량의 10 내지 30 중량 %의 범위를 갖는다.
- [0328] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따르면, 엘라스토머 경화성 재료는 UV-경화성 엘라스토머 재료이다.
- [0329] 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에 따르면, 엘라스토머 경화성 재료는 아크릴 엘라스토머이다.
- [0330] 일부 실시예에서, 조성물 시스템은 경화시, 임의의 각 실시예 및 이들의 임의 조합에서 하나 이상의 모델링 재료 조성물에 대해 본 명세서에 기재된 바와 같은 특성을 특징으로 한다.
- [0331] 본 명세서에 기재된 임의의 실시예에서, 임의의 각 실시예 및 이들의 임의 조합에서 기술된 바와 같이, 모델링 재료 조성물(들) 또는 조성물 시스템을 포함하는 키트가 제공된다.
- [0332] 일부 실시예에서, 키트는 2이상의 모델링 재료 조성물 또는 2 이상의 조성물을 포함하는 조성물 시스템을 포함하며, 각 조성물은 키트에 개별적으로 포장된다.
- [0333] 예시적인 실시예에서, 조성물은 적합한 포장재, 바람직하게는 불 투과성 재료 (예를 들어, 물 및 가스 불 투과성 재료), 및 더욱 바람직하게는 불투명한 재료로 키트 내에 포장된다. 일부 실시예에서, 키트는 적층 가공 공정, 바람직하게는 본 명세서에 기술된 3D 잉크젯 프린팅 공정에서 조성물을 사용하기 위한 지침을 추가로 포함한다. 상기 키트는 본 명세서에 기재된 방법에 따른 공정에서 조성물을 사용하기 위한 지침을 추가로 포함할 수 있다.
- [0334] 일부 실시예에서, 키트는 각 실시예 중 어느 하나에 기재된 바와 같은 일련의 조성물 시스템을 포함하며, 상기 조성물 시스템은 경화시 특정 특성을 특징으로하는 엘라스토머 재료를 제공하는데, 이는 일련의 조성물 시스템이 이러한 특성들의 수치 범위를 특징으로 하는 일련의 엘라스토머 재료를 제공하도록 한다(예를 들어, 일련의 Shore A 경도 또는 일련의 인장 강도 또는 일련의 인열 저항을 제공하는 일련의 조성물 시스템). 전술한 바와 같이, 일련의 조성물 시스템은 실리카 입자의 양 및/또는 유형에 의해 서로 상이할 수 있다. 일부 실시예에서, 각 조성물 시스템은 키트 내에 개별적으로 포장된다.
- [0335] **시스템**
- [0336] 본 발명의 일부 실시예에 따른 물체 (112)의 AM에 적합한 시스템 (110)의 대표적인 예가 도 1a에 도시되어 있다. 시스템 (110)은 복수의 디스펜싱 헤드를 포함하는 디스펜싱 유닛 (16)을 갖는 적층 가공 장치 (114)를 포함한다. 각각의 헤드는 도 2a 내지 도 2c에 도시된 바와 같이 하나 이상의 노즐 (122)의 어레이를 포함하는 것이 바람직하며, 이를 통해 액체 건축 재료 (124)가 디스펜싱된다.
- [0337] 장치 (114)는 3 차원 잉크젯 프린팅 장치인 것이 바람직하지만, 필수적이지는 않지만, 디스펜싱 헤드는 잉크젯 프린팅 헤드이고, (경화되지 않은) 건축 재료는 잉크젯 기술을 통해 디스펜싱된다. 일부 용도에 있어서, 적층 가공 장치가 3 차원 프린팅 기술을 채택할 필요가 없을 수도 있기 때문에, 반드시 그런 것은 아니다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시예에 따라 고려되는 적층 가공 장치의 대표적인 예는 퓨전된 증착 모델링 장치(fused deposition modeling apparatus) 및 퓨전된 재료 증착 장치(fused material deposition apparatus)를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.
- [0338] 각각의 디스펜싱 헤드는 선택적으로 그리고 바람직하게 온도 제어 유닛 (예를 들어, 온도 센서 및/또는 가열 장치) 및 재료 수준 센서를 선택적으로 포함할 수 있는 건축 재료 저장소를 통해 공급된다. 건축 재료를 디스펜싱하기 위해, 전압 신호가 디스펜싱 헤드에 인가되어, 예를 들어 압전 잉크젯 프린팅 기술에서와 같이 디스펜싱 헤드 노즐을 통해 재료의 방울을 선택적으로 적층시킨다. 각 헤드의 디스펜싱 속도는 노즐 수, 노즐 유형 및 인가 전압 신호 속도 (주파수)에 따라 달라진다. 이러한 디스펜싱 헤드는 임의의 형상 제조 분야의 당업자에게 공지되어 있다.
- [0339] 디스펜싱 노즐 또는 노즐 어레이의 전체 개수는 디스펜싱 노즐의 절반이 지지체 재료 조성물을 디스펜싱하도록 지정되고 디스펜싱 노즐의 절반은 모델링 재료 조성물(들)을 디스펜싱하도록 지정되는 것이 바람직하지만, 필수적이지는 않지만, 모델링 재료 조성물(들)을 디스펜싱하는 노즐의 수는 지지체 재료 조성물을 분사하는 노즐의 수와 동일하다. 도 1a의 대표예에서는, 4 개의 디스펜싱 헤드(16a, 16b, 16c 및 16d)가 도시되어 있다. 각각의



헤드(16a, 16b, 16c, 16d)는 노즐 어레이를 갖는다. 이 예에서, 헤드 (16a 및 16b)는 재료 조성물을 모델링하기 위해 지정될 수 있고 헤드(16c 및 16d)는 지지체 재료 조성물(들)로 지정될 수 있다. 따라서, 헤드(16a)는 제 1 모델링 재료 조성물을 디스펜싱할 수 있고, 헤드(16b)는 제 2 모델링 재료 조성물을 디스펜싱할 수 있고 헤드 (16c 및 16d)는 모두 지지체 재료 조성물을 디스펜싱할 수 있다. 대안적인 실시예에서, 예를 들어, 헤드 (16c 및 16d)는 지지체 재료 조성물을 증착하기 위한 2 개의 노즐 어레이를 갖는 단일 헤드에 결합될 수 있다.

[0340] 그러나, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니며 모델링 재료 증착 헤드 (모델링 헤드)의 수 및 지지체 재료 증착 헤드 (지지체 헤드)의 수는 다를 수 있다는 것을 이해해야 한다. 일반적으로, 각각의 헤드 또는 헤드 어레이에서의 모델링 헤드의 수, 지지체 헤드의 수 및 노즐의 수는, 지지체 재료 조성물(들)의 최대 디스펜싱 속도 및 모델링 재료 조성물의 최대 디스펜싱 속도 사이의 소정의 비,  $a$  를 제공하도록 선택된다. 소정의 비,  $a$  의 값은 각각의 형성된 층에서 모델링 재료의 높이가 지지체 재료의 높이와 동일하게 되도록 선택되는 것이 바람직하다.  $a$  의 일반적인 값은 약 0.6 내지 약 1.5이다.

[0341] 예를 들어,  $a = 1$  인 경우, 모든 모델링 헤드 및 지지체 헤드가 작동할 때 지지체 재료 조성물의 전체 디스펜싱 속도는 일반적으로 모델링 재료 조성물의 전체 디스펜싱 속도와 동일하다.

[0342] 바람직한 실시예에서, 각각이  $m$  개의  $p$  개의 노즐 어레이를 갖는  $M$  개의 모델링 헤드와, 각각이  $s$  개의  $q$  개의 노즐 어레이를 갖는  $S$  개의 지지체 헤드가 있고,  $M \times m \times p = S \times s \times q$ 로 나타낸다.  $M \times m$  모델링 어레이 및  $S \times s$  지지체 어레이 각각은 별도의 물리적 유닛으로 제조될 수 있으며 어레이의 그룹에서 조립 및 분해될 수 있다. 이 실시예에서, 이러한 각각의 어레이는 선택적으로 및 바람직하게는 온도 제어 유닛 및 그 자체의 재료 레벨 센서를 포함하고, 그 동작을 위해 개별적으로 제어된 전압을 수신한다.

[0343] 장치 (114)는 증착된 재료를 경화시킬 수 있는 (응고를 유발할 수 있는) 빛, 열 등을 방출하도록 구성된 임의의 장치를 포함할 수 있는 경화(응고) 장치 (324)를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 경화 장치 (324)는 사용되는 모델링 재료에 따라, 예를 들어 자외선 또는 가시 광선 또는 적외선 램프, 또는 전자기 방사선의 다른 소스 또는 전자 빔 소스일 수 있는 하나 이상의 방사선 소스를 포함할 수 있다. 본 발명의 일부 실시예에서, 경화 장치 (324)는 모델링 재료를 경화 또는 응고시키는 역할을 한다.

[0344] 디스펜싱 헤드 및 방사선 소스는 바람직하게 작업 표면으로서 작용하는 트레이 (360)상에서 왕복하여 움직이도록 작동하는 프레임 (128)에 장착된다. 본 발명의 일부 실시예에서, 방사선 소스는 프레임에 장착되어, 디스펜싱 헤드에 의해 디스펜싱된 재료를 적어도 부분적으로 경화 또는 응고시키도록 디스펜싱 헤드의 후행을 따른다. 트레이 (360)는 수평으로 위치된다. 통상적인 관례에 따라  $X$ - $Y$ - $Z$  데카르트 좌표계(Cartesian coordinate system)는  $X$ - $Y$  평면이 트레이 (360)와 평행하도록 선택된다. 트레이 (360)는 바람직하게는 수직 방향 ( $Z$  방향을 따라)으로, 일반적으로 하향으로 이동하도록 구성된다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시예에서, 장치 (114)는 하나 이상의 레벨링 장치 (132), 예를 들면 롤러 (326)를 더 포함한다. 레벨링 장치 (326)는 그 위에 연속층을 형성하기 전에 새로이 형성된 층의 두께를 평탄화, 레벨링 및/또는 확립하는 역할을 한다. 레벨링 장치 (326)는 편평하게 하는 동안 생성된 초과 재료를 수집하기 위한 폐기물 수집 장치 (136)를 포함하는 것이 바람직하다. 폐기물 수집 장치 (136)는 재료를 폐기물 탱크 또는 폐기물 카트리지로 전달하는 임의의 메카니즘을 포함할 수 있다.

[0345] 사용시에, 유닛 (16)의 디스펜싱 헤드는 본 명세서에서  $X$  방향으로 지칭되는 스캐닝 방향으로 이동하고 트레이 (360)를 지나갈 때 미리 결정된 형상으로 경화되지 않은 건축 재료를 선택적으로 디스펜싱한다. 건축 재료는 일반적으로 하나 이상의 유형의 지지체 재료 및 하나 이상의 모델링 재료 조성물을 포함한다. 유닛 (16)의 디스펜싱 헤드가 통과한 다음 방사선 소스 (126)에 의해 디스펜싱된 모델링 재료 조성물(들)의 경화가 이어진다. 방금 증착된 층에 대한 출발점으로 되돌아 가면서 헤드의 역방향 통로에서, 미리 결정된 형상에 따라 (경화되지 않은) 건축 재료의 추가적인 디스펜싱이 수행될 수 있다. 디스펜싱 헤드의 순방향 및/또는 역방향 통로에서, 이와 같이 형성된 층은 바람직하게는 정방향 및/또는 역방향으로 이동하는 디스펜싱 헤드의 경로를 따르는 레벨링 장치 (326)에 의해 편평하게 형성될 수 다. 디스펜싱 헤드가  $X$  방향을 따라 시작점으로 되돌아 오면, 이들은 본 명세서에서  $Y$  방향으로 언급되는 인덱싱 방향을 따라 다른 지점으로 이동할 수 있고,  $X$  방향을 따라 왕복 운동에 의해 동일한 층을 계속 형성할 수 있다. 또한, 디스펜싱 헤드는 전방 및 후방 이동 간에 또는 한번 이상의 전방-후방 이동 후에  $Y$  방향으로 이동할 수 있다. 단일 층을 완성하기 위해 디스펜싱 헤드에 의해 수행되는 일련의 스캔은 본 명세서에서 단일 스캔 사이클이라고 한다.

[0346] 일단 가공 데이터가 제어 유닛 (152)에 로드되면, 이는 사용자 개입없이 동작할 수 있다. 일부 실시예에서, 제어 유닛 (152)은 예컨대 데이터 프로세서 (154)를 사용하거나 유닛 (152)과 통신하는 사용자 인터페이스 (116)

를 사용하여 오퍼레이터로부터 추가적인 입력을 수신한다. 사용자 인터페이스 (116)는 키보드 (keyboard), 터치 스크린 (touch screen) 등과 같은 당업계에 공지된 임의의 유형일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 예를 들어, 제어 유닛 (152)은 추가적인 입력으로서, 색상, 특성 왜곡 및/또는 전이 온도, 점도, 전기적 특성, 자기 특성 등과 같은 하나 이상의 건축 재료 유형 및/또는 속성을 수신할 수 있다. 다른 속성 및 속성 그룹도 고려된다.

[0347] 본 발명의 일부 실시예에 따른 물체의 AM에 적합한 시스템 (10)의 다른 대표적이고 비제한적인 예가 도 1b 내지 도 1d에 도시되어 있다. 도 1b-d는 시스템 (10)의 평면도 (도 1b), 측면도 (도 1c) 및 등각도 (도 1d)를 도시한다.

[0348] 본 실시예에서, 시스템 (10)은 트레이 (12) 및 복수의 분리된 노즐을 각각 갖는 복수의 잉크젯 프린트 헤드 (16)를 포함한다. 트레이 (12)는 디스크 형태일 수 있거나 환형일 수 있다. 수직 축에 대하여 회전할 수 있다면 비 등근 형태도 고려된다.

[0349] 트레이 (12) 및 헤드 (16)는 트레이 (12) 및 헤드 (16) 사이의 상대 회전 운동을 허용하도록 선택적으로 그리고 바람직하게 장착된다. 이는 (i) 트레이 (12)를 헤드 (16)의 수직축 (14)에 대하여 회전하도록 또는 (ii) 헤드 (16)를 트레이 (12)의 수직 축에 대하여 회전하도록 또는 (iii) 트레이 (12) 및 헤드 (16) 모두를 수직 축 (14)을 중심으로 하지만 상이한 회전 속도 (즉, 반대 방향으로의 회전)로 회전하도록 구성함으로써 달성된다. 이하의 실시예는 트레이가 헤드 (16)의 수직 축 (14)에 대해 회전하도록 구성된 회전 트레이인 구성 (i)을 특히 강조하면서 설명되지만, 본 출원은 또한 (ii) 및 (iii)도 고려되는 것으로 이해되어야 한다. 여기에 기술된 실시예들 중 어느 하나는 구성 (ii) 및 (iii) 중 임의의 것에 적용 가능하도록 조정될 수 있으며, 본 명세서에 설명된 세부 사항에 제공된 당업자는 그러한 조정을 하는 방법을 알 것이다.

[0350] 이하의 설명에서, 트레이 (12)에 평행하고 축 (14)으로부터 바깥쪽으로 향하는 방향은 방사상 방향  $r$  로 지칭되고, 트레이 (12)에 평행하고 반경 방향  $r$  에 수직인 방향은 본 명세서에서 방위각 방향  $\phi$ 이며 트레이 (12)에 수직인 방향은 본 명세서에서 수직 방향  $z$  이다.

[0351] 본 명세서에 사용된 것과 같은 용어 “방사상 위치”는 축(14)으로부터 특정 거리에 트레이 상의 또는 위의 위치를 지칭한다. 상기 용어가 프린팅 헤드와 관련하여 사용되는 경우, 상기 용어는 축(14)으로부터 특정 거리에 있는 헤드의 위치를 지칭한다. 상기 용어가 트레이(12)상의 한 지점과 관련하여 사용되는 경우, 상기 용어는 축 (14)으로부터 특정 거리를 원의 반경으로 하고 축(14)에 원의 중심이 있는 점들의 궤적에 속하는 임의의 점에 대응한다.

[0352] 본 명세서에서 사용되는 "방위각 위치"라는 용어는 미리 결정된 기준 점에 대한 특정 방위각(azimuthal angle)에서 트레이 (12)상의 또는 위에 있는 위치를 나타낸다. 따라서, 방사상 위치는 기준 점에 대해 특정 방위각을 형성하는 직선인 점의 궤적에 속하는 임의의 점을 지칭한다.

[0353] 본 명세서에서 사용된 것과 같은 상기 용어 “수직 위치”는 특정 지점에서 수직축(14)과 교차하는 평면 상의 위치를 지칭한다.

[0354] 트레이 (12)는 3 차원 프린팅을 위한 지지체 구조로 사용된다. 하나 또는 물체들이 프린트되는 작업 영역은 일반적으로 트레이 (12)의 총 면적보다 작지만, 필수적이지는 않다. 본 발명의 일부 실시예에서, 작업 영역은 환형이다. 작업 영역은 26에 도시되어 있다. 본 발명의 일부 실시예에서, 트레이 (12)는 물체의 형성 동안 동일한 방향으로 연속적으로 회전하고, 본 발명의 일부 실시예에서는 물체의 형성 동안 적어도 1 회 (예를 들어, 진동 방식으로) 반대로 회전한다. 트레이 (12)는 선택적으로 바람직하게는 제거 가능하다. 트레이 (12)를 제거하는 것은 시스템 (10)의 유지 보수를 위해, 또는 필요하다면 새로운 물체를 프린트하기 전에 트레이를 교체하기 위한 것일 수 있다. 본 발명의 일부 실시예에서, 시스템 (10)은 하나 이상의 상이한 교체 트레이 (예를 들어, 교체 트레이의 키트)를 구비하고, 하나 이상의 트레이는 상이한 유형의 물체 (예를 들어, 상이한 중량) 및 상이한 작동 모드(예, 다른 회전 속도)등을 위해 설계된다. 트레이 (12)의 교체는 원할 경우 수동 또는 자동일 수 있다. 자동 교체가 채택될 때, 시스템 (10)은 트레이 (12)를 헤드 (16) 아래의 위치로부터 제거하고 그것을 교체 트레이 (도시되지 않음)로 교체하도록 구성된 트레이 교체 장치 (36)를 포함한다. 도 1b의 대표적인 도면에서, 트레이 교체 장치 (36)는 트레이 (12)를 잡아 당기도록 구성된 움직이는 팔 (40)을 갖는 구동 장치 (38)로 도시되어 있지만, 다른 유형의 트레이 교체 장치도 고려된다.

[0355] 프리팅 헤드 (16)에 대한 예시적인 실시예가 도 2a 내지 도 2c에 도시되어 있다. 이들 실시예는 제한없이 시스템 (110) 및 시스템 (10)을 포함하여, 상술된 임의의 AM 시스템에 사용될 수 있다.

- [0356] 도 2a 내지 도 2b는 하나의 (도 2a) 및 2 개의 (2b) 노즐 어레이 (22)를 갖는 프린팅 헤드 (16)를 도시한다. 어레이 내의 노즐은 바람직하게는 직선을 따라 선형으로 정렬된다. 특정 프린팅 헤드가 2 이상의 선형 노즐 어레이를 갖는 실시예에서, 노즐 어레이는 선택적으로 그리고 바람직하게는 서로 평행할 수 있다.
- [0357] 시스템 (110)과 유사한 시스템이 채용될 때, 모든 프린팅 헤드 (16)는 선택적으로 및 바람직하게는 스캐닝 방향을 따라 이들 위치가 서로 오프셋되어 인택싱 방향을 따라 배향된다.
- [0358] 시스템 (10)과 유사한 시스템이 채용될 때, 모든 프린팅 헤드 (16)는 선택적으로 및 바람직하게는 방위각 위치가 서로 오프셋되어 방사상으로 (방사상 방향에 평행하게) 배향된다. 따라서, 이들 실시예에서, 상이한 프린팅 헤드의 노즐 어레이는 서로 평행하지 않고 오히려 서로 각 헤드 사이의 방위각 오프셋과 대략 동일한 각도를 이룬다. 예를 들어, 하나의 헤드는 방사상으로 배향될 수 있고 방위각  $\phi_1$ 에 위치될 수 있고 다른 헤드는 방사상으로 배향될 수 있고 방위각  $\phi_2$ 에 위치될 수 있다. 이 실시예에서 두 헤드 간의 방위각 오프셋은  $\phi_1 - \phi_2$ 이며 두 헤드의 선형 노즐 어레이 사이의 각도도  $\phi_1 - \phi_2$ 이다.
- [0359] 일부 실시예에서, 2개 이상의 프린팅 헤드가 프린팅 헤드의 블록에 조립될 수 있으며, 이 경우 블록의 프린팅 헤드는 일반적으로 서로 평행하다. 몇몇 잉크젯 프린팅 헤드 (16a, 16b, 16c)를 포함하는 블록이 도 2c에 도시되어 있다.
- [0360] 일부 실시예에서, 시스템 (10)은 트레이 (12)가 지지체 구조물 (30) 및 헤드 (16) 사이에 있도록 헤드 (16) 아래에 위치한 지지체 구조물 (30)을 포함한다. 지지체 구조물 (30)은 잉크젯 프린팅 헤드 (16)가 작동하는 동안 발생할 수 있는 트레이 (12)의 진동을 억제하거나 감소시키는 역할을 할 수 있다. 프린팅 헤드 (16)가 축 (14)을 중심으로 회전하는 구성에서, 지지체 구조물 (30)은 바람직하게는 지지체 구조물 (30)이 항상 헤드 (16) 바로 아래에 있도록 (헤드 (16) 및 트레이 (12) 사이의 트레이 (12))하여 회전한다.
- [0361] 트레이 (12) 및/또는 프린팅 헤드 (16)는 수직축 (14)에 평행한 수직 방향 z를 따라 이동하도록 선택적으로 및 바람직하게 구성되어 트레이 (12) 및 프린팅 헤드 (16) 사이의 수직 거리를 변화시킨다. 트레이 (12)를 수직 방향으로 이동시킴으로써 수직 거리가 변하는 구성에서, 지지체 구조물 (30)도 바람직하게는 트레이 (12)와 함께 수직으로 이동한다. 트레이 (12)의 수직 위치를 고정된 상태로 유지하면서 수직 거리를 따라 헤드 (16)에 의해 수직 거리가 변화되는 구성에서, 지지체 구조물 (30)은 또한 고정된 수직 위치에 유지된다.
- [0362] 수직 모션은 수직 구동부 (28)에 의해 확립될 수 있다. 일단 층이 완성되면, 트레이 (12) 및 헤드 (16) 사이의 수직 거리는 다음 프린트될 층의 원하는 두께에 따라 미리 결정된 수직 단계까지 증가될 수 있다 (예를 들어, 트레이(12)는 헤드(16)보다 상대적으로 낮다). 이 공정은 반복되어 층상 방식으로 3차원 물체를 형성한다.
- [0363] 잉크젯 프린트 헤드 (16) 및 선택적으로 바람직하게는 트레이 (12)의 움직임과 같은 시스템 (10)의 하나 이상의 다른 구성 요소의 동작은 제어기 (20)에 의해 제어된다. 제어기는 전자 회로 및 상기 회로에 의해 판독 가능한 비 휘발성 메모리를 가질 수 있고, 상기 메모리 매체는 회로에 의해 판독될 때, 상기 회로가 이하 더 상세히 설명되는 바와 같이 제어 동작을 수행하게 하는 프로그램 명령들을 저장한다.
- [0364] 제어기 (20)는 또한 예를 들어 STL, SLC 포맷, VRML, AMF 포맷, DXF, PLY 또는 CAD에 적합한 임의의 다른 포맷의 형태로 컴퓨터 물체 데이터에 기초한 가공 명령에 관한 디지털 데이터를 전송하는 호스트 컴퓨터 (24)와 통신할 수 있다. 물체 데이터 포맷은 일반적으로 데카르트 좌표계에 따라 구조화된다. 이러한 경우, 컴퓨터 (24)는 바람직하게는 컴퓨터 물체 데이터 내의 각 슬라이스의 좌표를 데카르트 좌표계로부터 극 좌표계로 변환하는 공정을 실행한다. 컴퓨터 (24)는 선택적으로 및 바람직하게는 변환된 좌표계의 관점에서 가공 명령을 전송한다. 또한, 컴퓨터 (24)는 컴퓨터 물체 데이터에 의해 제공되는 원래 좌표계로 가공 명령을 전송할 수 있으며, 이 경우 좌표의 변환은 제어기 (20)의 회로에 의해 실행된다.
- [0365] 좌표의 변환은 회전하는 트레이에 3차원 프린팅을 허용한다. 종래의 3차원 프린팅에서, 프린팅 헤드는 직선을 따라 고정된 트레이 위에서 왕복 운동한다. 이러한 종래의 시스템에서, 헤드의 디스펜싱 속도가 균일하다면 트레이의 임의의 지점에서 프린팅 해상도는 동일하다. 종래의 3차원 프린팅과 달리, 헤드 지점의 모든 노즐이 동시에 트레이 (12)에 대해 동일한 거리를 덮는 것은 아니다. 좌표의 변형은 선택적으로 및 바람직하게는 상이한 방사상 위치에서 동일한 양의 초과 재료를 보장하도록 수행된다.
- [0366] 일반적으로, 제어기 (152 또는 20)는 가공 명령에 기초하여 그리고 후술되는 바와 같이 저장된 프로그램 명령에 기초하여 시스템 (10)의 각 구성 요소에 인가된 전압을 제어한다.

- [0367] 일반적으로, 제어기 (152 또는 20)는 트레이 (360 또는 12) 회전 중에 프린팅 헤드(16)를 제어하여 트레이 (360 또는 12) 상에 3차원 물체를 프린팅하는 것과 같이, 층에서 건축 재료의 액적을 디스펜싱한다.
- [0368] 시스템 (10 또는 110)은 선택적으로 및 바람직하게는 경화 에너지를 제공하고 예를 들어 사용되는 모델링 재료 조성물에 따라 자외선 또는 가시 광선 또는 적외선 램프, 또는 전자기 방사선의 다른 소스 또는 전자빔 소스일 수 있는 하나 이상의 방사선 소스 (18)를 포함한다. 방사선 소스는 제한없이, 발광 다이오드 (LED), 디지털 광 처리 (DLP) 시스템, 저항성 램프 등을 포함하는 임의 유형의 방사선 방출 장치를 포함할 수 있다. 방사선 소스 (18)는 모델링 재료를 경화 또는 응고시키는 역할을 한다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시예에서, 방사선 소스 (18)의 동작은 방사선 소스 (18)를 활성화 및 비활성화시킬 수 있는 제어기 (20)에 의해 제어되며, 선택적으로 방사선 소스 (18)에 의해 생성되는 방사선의 양도 제어할 수 있다.
- [0369] 본 발명의 일부 실시예에서, 시스템 (10)은 롤러 또는 블레이드로서 제조될 수 있는 하나 이상의 레벨링 장치 (32)를 더 포함한다. 레벨링 장치 (32)는 그 위에 연속 층을 형성하기 전에 새로 형성된 층을 평탄화시키는 역할을 한다. 일부 실시예에서, 레벨링 장치 (32)는 그 대칭축 (34)이 트레이 (12)의 표면에 대해 기울어 지도록 배치되고 그 표면이 트레이의 표면에 평행하도록 위치된 원추형 롤러의 형상을 갖는다. 이 실시예는 시스템 (10)의 측면도가 도시되어 있다(도 1c).
- [0370] 상기 원추형 롤러는 원뿔 또는 원뿔형 절두체(conical frustum)의 형상을 가질 수 있다.
- [0371] 원추형 롤러의 개방 각은 바람직하게는 그 축 (34)을 따라 임의의 위치에서의 원뿔의 반경 및 그 위치와 축 (14) 사이의 거리 사이의 일정한 비로 선택된다. 이 실시예는 롤러 (32)가 회전하는 동안 롤러의 표면상의 임의의 지점  $p$ 는 그 지점  $p$ 의 수직 아래 지점에서 트레이의 선 속도에 비례(예, 동일)하는 선 속도를 갖기 때문에 롤러(32)가 층들을 효율적으로 편평하게 한다. 일부 실시예에서, 롤러는 높이  $h$ , 축 (14)으로부터 가장 가까운 거리에서 반경  $R_1$ , 및 축 (14)으로부터 가장 먼 거리에서의 반경  $R_2$ 을 갖는 원뿔형 절두체의 형상을 가지며, 파라미터  $h$ ,  $R_1$  및  $R_2$ 는  $R_1/R_2 = (R-h)/h$ 의 관계를 충족하고, 상기  $R$ 은 축 (14)으로부터 롤러의 가장 먼 거리이다 (예를 들어,  $R$ 은 트레이 (12)의 반경일 수 있다).
- [0372] 레벨링 장치 (32)의 동작은 레벨링 장치 (32)를 활성화 및 비활성화할 수 있는 제어기 (20)에 의해 선택적으로 그리고 바람직하게 제어되고 선택적으로 수직 방향 (축 (14)에 평행한) 및/또는 방사상 방향(트레이(12)에 평행한)을 따라 그의 위치를 제어할 수 있고, 축 (14)을 향하여 또는 축 (14)으로부터 멀어지는 지을 제어할 수 있다.
- [0373] 본 발명의 일부 실시예에서, 시스템 (10)의 프린팅 헤드 (16)는 방사상 방향  $r$ 을 따라 트레이에 대해 왕복 운동하도록 구성된다. 이들 실시예는 헤드 (16)의 노즐 어레이 (22)의 길이가 트레이 (12)상의 동작 영역 (26)의 방사상 방향을 따른 너비보다 짧은 경우에 유용하다. 방사상 방향을 따르는 헤드 (16)의 운동은 선택적으로 및 바람직하게는 제어기 (20)에 의해 제어된다.
- [0374] 본 실시예에 적합한 AM 시스템의 원리 및 동작에 대한 더 상세한 설명은 미국 특허 출원 제 20100191360 호에 있으며, 그 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.
- [0375] **방법**
- [0376] 도 3은 본 발명의 일부 실시예에 따른 예시적인 방법을 설명하는 흐름도를 나타낸다.
- [0377] 달리 정의되지 않는 한, 이하 설명되는 동작은 다양한 실행 조합 또는 순서로 동시에 또는 순차적으로 중 하나로 실행될 수 있음이 이해되어야 한다. 특히, 흐름도의 순서는 제한되는 것으로 간주되지 않아야 한다. 예를 들면, 특정 순서에서 다음 설명 또는 흐름도에서 나타나는 2 이상의 동작은 다른 순서로(예, 역순으로) 또는 실질적으로 동시에 실행될 수 있다. 또한, 이하 설명된 몇몇 동작은 선택적이며 실행되지 않을 수 있다.
- [0378] 본 실시예의 방법을 실행하는 컴퓨터 프로그램은 통상적으로 플로피 디스크, CD-ROM, 플래시 메모리 장치 및 휴대용 하드 드라이브와 같으나, 이에 한정되지 않는 배포 매체상에 저장되어 사용자에게 배포될 수 있다. 저장 매체로부터, 컴퓨터 프로그램은 하드 디스크 또는 유사한 중간 저장 매체에 복사될 수 있다. 컴퓨터 프로그램은 배포 매체 또는 그들의 중간 저장 매체로부터 컴퓨터의 실행 메모리로 컴퓨터 명령을 로딩하여 컴퓨터가 본 발명의 방법에 따라 동작하도록 구성함으로써 실행될 수 있다. 이러한 모든 동작은 컴퓨터 시스템 분야의 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0379] 본 실시예의 컴퓨터 실행 방법은 많은 형태로 실시될 수 있다. 예를 들어, 이는 방법 동작을 수행하기 위한 컴



퓨터와 같은 유형의 매체 상에 실시될 수 있다. 그것은 방법 동작을 수행하기 위한 컴퓨터 판독 가능 명령을 포함하는 컴퓨터 판독 가능 매체상에 실시될 수 있다. 또한, 컴퓨터 프로그램을 유형의 매체상에서 구동시키거나 컴퓨터 판독 가능 매체상에 명령을 실행하도록 배치된 디지털 컴퓨터 기능을 갖는 전자 장치에서 실시될 수 있다.

- [0380] 이 방법은 200에서 시작하고, 선택적으로 및 바람직하게는 물체의 형상에 대응하는 컴퓨터 물체 데이터 (예를 들어, 3D 프린팅 데이터)가 수신되는 단계 (201)로 이어진다. 데이터는 예를 들면 STL, SLC 포맷, VRML, AMF 포맷, DXF, PLY 또는 CAD에 적합한 임의의 다른 포맷의 형태로 컴퓨터 물체 데이터에 기초한 가공 명령에 관한 디지털 데이터를 전송하는 호스트 컴퓨터로부터 수신될 수 있다
- [0381] 본 방법은 본 명세서에 기술된 바와 같은 경화되지 않은된 건축 재료 (예를 들어, 본 명세서에 기술된 하나 이상의 모델링 재료 조성물 및 임의로 지지체 재료 조성물)의 액적을 층들에, 수용 매질상에 선택적으로 및 바람직하게는 컴퓨터 물체 데이터(예, 프린팅 데이터) 및 본 명세서에 기술된 것과 같은 시스템(110) 또는 시스템(10)과 같으나 이에 제한되지 않는 AM 시스템을 사용하여 디스펜싱하는 202로 이어진다. 본 명세서에 기술된 임의의 실시예에서, 디스펜싱 단계 (202)는 적어도 2 개의 상이한 멀티 노즐 잉크젯 프린팅 헤드에 의한 것이다. 수용 매질은 본 명세서에 기재된 AM 시스템의 트레이 (예를 들어, 트레이 (360 또는 12)) 또는 이전에 증착된 층일 수 있다.
- [0382] 본 발명의 일부 실시예에서, 디스펜싱하는 단계 (202)는 주위 환경에 영향을 받는다.
- [0383] 선택적으로, 디스펜싱되기 전에, 경화되지 않은된 건축 재료 또는 그의 일부 (예를 들어, 건축 재료의 하나 이상의 조성물)는 디스펜싱되기 전에 가열된다. 이들 실시예는 3D 잉크젯 프린팅 시스템의 작업 챔버의 동작 온도에서 비교적 높은 점도를 갖는 경화되지 않은 건축 재료 조성물에 특히 유용하다. 조성물(들)의 가열은 3D 잉크젯 프린팅 시스템의 프린팅 헤드의 노즐을 통해 각각의 조성물을 디스펜싱할 수 있는 온도로 하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일부 실시예에서, 가열은 각각의 조성물이 X 센티포아즈(centipoise) 이하의 점도를 나타내는 온도로 하는 것이며, 상기 X는 약 30 센티포아즈, 바람직하게는 약 25 센티포아즈, 보다 바람직하게는 약 20 센티포아즈 또는 18 센티포아즈 16 센티포아즈, 14 센티포아즈, 또는 12 센티포아즈, 또는 10 센티포아즈, 또는 심지어 더 낮을 수 있다.
- [0384] 가열은 각각의 조성물이 AM (예를 들어, 3D 잉크젯 프린팅) 시스템의 프린팅 헤드 내로 로딩되기 전에 또는 조성물이 프린팅 헤드 내에 있거나 조성물이 프린팅 헤드의 노즐을 통과하는 동안에 수행 될 수 있다.
- [0385] 일부 실시예에서, 가열은 점도가 너무 높은 경우에 조성물에 의한 디스펜싱 (예 : 잉크젯 프린팅) 헤드의 막힘을 피하기 위해 디스펜싱 (예 : 잉크젯 프린팅) 헤드에 각각의 조성물을 로딩하기 전에 실행된다 .
- [0386] 일부 실시예에서, 가열은 적어도 모델링 재료 조성물(들)을 디스펜싱 (예를 들어, 잉크젯 프린팅) 헤드의 노즐에 통과시키면서 디스펜싱 (예, 잉크젯 프린팅) 헤드를 가열함으로써 실행된다.
- [0387] 경화되지 않은 건축 재료가 컴퓨터 물체 데이터 (예를 들어, 인쇄 데이터)에 따라 수용 매질상에 디스펜싱되면, 방법은 선택적으로 및 바람직하게는 경화 에너지가 예를 들어 본 명세서에 기술된 바와 같은 방사선 소스의 수단으로써 증착된 층에 적용되는 단계 (203)로 이어진다. 바람직하게는, 경화는 층의 증착 이후 및 이전 층의 증착 이전에 각각의 개별 층에 적용된다.
- [0388] 일부 실시예에서, 경화 에너지의 적용은 본 명세서에 기술된 바와 같이 일반적으로 건조하고 불활성인 환경에 영향을 받는다.
- [0389] 방법은 204에서 끝난다.
- [0390] 일부 실시예에서, 방법은 각각의 실시예 중 하나 및 이의 조합에서 기술된 바와 같이 예시적인 시스템을 사용하여 실행된다.
- [0391] 모델링 재료 조성물(들)은 임의의 형상 가공 장치의 특정 용기 또는 카트리지 또는 장치의 상이한 용기로부터 증착된 모델링 재료 조성물의 조합에 포함될 수 있다.
- [0392] 일부 실시예에서, 적어도 하나, 또는 적어도 몇 개 (예를 들어, 적어도 10 개, 적어도 20 개, 적어도 30 개, 적어도 40 개, 적어도 50 개, 적어도 60 개, 적어도 80 개 또는 그 이상)의 층은 202에서와 같이 각각의 실시예 중 임의의 것에 기술된 바와 같이 단일 모델링 재료 조성물의 액적 (droplet)을 디스펜싱함으로써 형성된다.
- [0393] 일부 실시예에서, 적어도 하나, 또는 적어도 몇 개 (예를 들어, 적어도 10 개, 적어도 20 개, 적어도 30 개, 적

어도 40 개, 적어도 50 개, 적어도 60 개, 적어도 80 개 또는 그 이상), 또는 전체 층은 상이한 디스펜싱 (예를 들어, 잉크젯 프린팅) 헤드로부터 각각의 실시예 중 임의의 것에 기술된 바와 같이, 2 개 이상의 모델링 재료 조성물의 액적을 202에서와 같이 디스펜싱함으로써 형성된다.

- [0394] 이들 실시예는, 특히, 주어진 수의 재료로부터 재료를 선택하고, 선택된 재료 및 그 특성의 원하는 조합을 정의하는 능력을 제공한다. 본 실시예에 따르면, 층과 각 재료의 증착의 공간적 위치가 정의되어 다른 재료들에 의한 다른 3 차원 공간 위치의 점유를 달성하거나 또는 2 이상의 다른 재료들에 의한 실질적으로 동일하거나 인접한 3 차원 위치들의 배치를 수행하도록 하여 3 차원 위치를 형성하여 층 내의 재료들의 증착 후 공간 결합을 허용함으로써 각각의 위치 또는 위치들에서 복합 재료를 형성할 수 있다.
- [0395] 모든 증착 후 조합 또는 모델링 재료들의 혼합이 고려된다. 예를 들어, 특정 재료가 디스펜싱되면 원래 특성을 유지할 수 있다. 그러나, 그것이 동일하거나 가까운 위치에 디스펜싱되는 다른 모델링 재료 또는 다른 디스펜싱된 재료와 동시에 디스펜싱될 때, 디스펜싱된 재료와 상이한 특성 또는 특성들을 갖는 복합 재료가 형성된다.
- [0396] 따라서, 실시예들 중 일부는 원하는 특성에 따라 넓은 범위의 재료 조합의 증착을 가능하게 하고, 물체의 상이한 부분에서 재료들의 다수의 상이한 조합으로 이루어질 수 있는 물체의 가공을 가능하게 하여 물체의 각 부분을 특징 짓는다.
- [0397] 이들 실시예들 중 일부에서, 2 개 이상의 모델링 재료 조성물들은 복셀화된 방식으로 디스펜싱되고, 상기 모델링 재료 조성물 중 하나의 복셀은 적어도 하나의 다른 모델링 재료 조성물의 복셀과 인터레이스된다.
- [0398] 따라서, 일부 실시예는 3 차원 물체의 층별 가공 방법을 제공하며, 상기 방법은 적어도 몇몇 (예를 들어, 적어도 2 개 또는 적어도 3 개 또는 적어도 10 개 또는 적어도 20 개 또는 적어도 40 개 또는 적어도 80개)의 층 또는 모든 층 각각에서 2 이상의 모델링 조성물은 선택적으로 및 바람직하게는 시스템 (10) 또는 시스템(110)을 사용하여 디스펜싱된다. 각 모델링 조성물은 바람직하게는 프린팅 헤드(예, 헤드 (16))의 복수의 노즐의 외부로 분사함으로써 디스펜싱된다. 디스펜싱은 복셀화 된 방식으로 이루어지며, 상기 모델링 재료 조성물 중 하나의 복셀은 미리 결정된 복셀 비에 따라 적어도 하나의 다른 모델링 재료 조성물의 복셀과 인터레이스된다.
- [0399] 미리 결정된 복셀 비에서 2 개의 모델링 재료 조성물의 이러한 조합은 디지털 재료 (DM)로 지칭된다. 디지털 재료의 대표적인 예가 도 4에 도시되어 있다. 도 4는 복셀 방식으로 층의 영역에 인터레이스된 재료 A 및 B를 도시한다.
- [0400] 일부 실시예에서, 2 개의 모델링 재료 조성물을 미리 결정된 복셀 비로 디스펜싱함으로써 원하는 기계적 성질을 특징으로 하는 고무질 재료를 얻을 수 있다. 예를 들어 복셀 비를 조작하여 다양한 쇼어 A 경도 값을 특징으로 하는 일련의 고무질 디지털 재료를 제어 가능한 디지털 방식으로 얻을 수 있다.
- [0401] 임의의 미리 결정된 재료들의 비율에 대해, 디지털 재료는 예를 들어 순서대로 또는 랜덤 인터레이싱에 의해 형성될 수 있다. 또한, 인터레이스가 세미-랜덤인, 예를 들어 각각의 서브-영역이 랜덤 인터레이스를 포함하는 서브-영역의 반복적인 패턴인 실시예가 고려된다.
- [0402] 여기에 설명된 임의의 실시예에서, 2 개 이상의 모델링 재료 조성물의 액적이 디스펜싱될 때, 본 명세서에 기재된 바와 같이, 적어도 몇 개의 층 각각에서, 디스펜싱은 코어 영역 및 상기 코어 영역을 적어도 부분적으로 둘러싸는 하나 이상의 껍질 영역을 형성하는 것이다. 이러한 디스펜싱은 복수의 층 및 코어 영역을 구성하는 적층된 코어 및 껍질 영역을 구성하는 적층된 셸로 구성된 물체의 가공을 야기한다.
- [0403] 이들 실시예의 일부에 따른 구조는 2 이상의 경화성 재료로 제조된 껍질 구조이다. 상기 구조는 일반적으로 하나 이상 적층된 셸로 적어도 부분적으로 코팅된 적층된 코어를 포함하여 코어의 적어도 하나의 층은 적어도 하나의 셸 층과 동일한 평면을 갖는다. 구조 표면에 수직으로 측정된 각 셸의 두께는 일반적으로 10 mm 이상이다. 다양한 예시적인 실시예에서, 코어와 셸은 그들의 열-기계적 특성이 서로 상이하다. 이것은 상이한 모델링 재료 조성물 또는 상이한 조합의 모델링 재료 조성물로부터 코어 및 셸을 제조함으로써 용이하게 달성된다. 코어 및 셸의 열-기계적 특성은 본 명세서에서 각각 "코어 열-기계적 특성" 및 "셸 열 기계적 특성"으로 지칭된다.
- [0404] 본 발명의 일부 실시예에 따른 구조의 대표적이고 비제한적인 예가 도 5a-d에 도시된다.
- [0405] 도 5a는 구조물 (60)의 사시도의 개략도이며, 도 5b는 도 5a의 선 A---A에 의한 구조 (60)의 단면도이다. 표현의 명료성을 위해 데카르트 좌표계도 설명된다.
- [0406] 구조물 (60)은 z 방향을 따라 적층된 복수의 층 (62)을 포함한다. 구조물 (60)은 일반적으로, 예를 들어 시스템

(10 또는 110)을 사용하여 AM 기술에 의해 가공되며, 이에 의해 층들은 순차적인 방식으로 형성된다. 따라서, z 방향은 본 명세서에서 구조물의 "건축 방향"이라고도 한다. 따라서, 층 (62)들은 건축 방향에 수직이다. 비록 구조물(60)이 원통형으로 도시되어 있지만, 본 실시예의 구조는 임의의 형상을 가질 수 있기 때문에 반드시 그럴 필요는 없다.

- [0407] 구조물 (60)의 셸 및 코어는 각각 64 및 66으로 도시된다. 도시된 바와 같이, 코어 (66)의 층 및 셸 (64)의 층은 동일 평면상에 있다. AM 기술은 셸 (64) 및 코어 (66)의 동시 제조를 가능하게 하여, 특정 형성된 층에 대해, 층의 내부 부분이 코어 층을 구성하고, 상기 층의 주변부 또는 그 일부가 셸 층을 구성한다.
- [0408] 셸 (64)에 기여하는 층의 주변부는 본 명세서에서 층의 "겹질 영역"으로 지칭된다. 도 5a 및 도 5b의 비 제한적인 예에서, 각각의 층 (62)들은 겹질 영역을 갖는다. 즉, 도 5a 및 2b의 각 층은 코어 및 셸에 모두 기여한다. 그러나, 일부 응용의 경우, 코어가 일부 영역에서 환경에 노출되는 것이 바람직할 수 있기 때문에, 이는 반드시 그럴 필요는 없다. 이러한 응용에서 적어도 층들 중 일부는 겹질 영역을 포함하지 않는다. 이러한 구성의 대표적인 예가 도 5c의 단면도에 도시되어 있으며, 도 5c는 코어에 기여하지만 셸에 기여하지 않는 일부 층 (68)들 및 코어 및 셸에 모두에 기여하는 일부 층 (70)들을 도시한다. 일부 실시예에서, 하나 이상의 층들은 코어의 열-기계적 특성을 갖는 영역을 포함하지 않고 셸의 열-기계적 특성을 갖는 영역만을 포함한다. 이들 실시예는 구조물이 하나 이상의 얇은 부분을 갖는 경우에 특히 유용하며, 구조물의 부분을 형성하는 층은 바람직하게는 코어 영역이 없다. 또한, 하나 이상의 층이 셸 열-기계적 특성을 갖는 영역을 포함하지 않고 코어 열-기계적 특성을 갖는 영역만을 포함하는 실시예가 고려된다.
- [0409] 셸은 선택적으로 및 바람직하게는 z 방향에 대해 상부 및/또는 하부로부터 구조물 (60)을 덮을 수 있다. 이들 실시예에서, 구조물 (60)의 최상부 및/또는 최하부 대부분의 일부 층들은 코어 (66)와 상이한 적어도 하나의 재료 특성을 갖는다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시예에서, 구조물(60)의 최상부 및/또는 최하부는 셸 (64)과 동일한 물질 특성을 갖는다. 이 실시예의 대표적인 예가 도 5d에 도시되어 있다. 예를 들면 상부 또는 하부 셸이 구조물의 위 또는 아래의 층을 포함할 때, 구조물 (60)의 상부/하부 셸은 측면 셸보다 얇을 수(예를 들어, 2 배 더 얇을 수 있다) 있으며, 따라서 물체를 형성하는 층들에 대해 요구되는 두께와 동일한 두께를 갖는다.
- [0410] 본 발명의 일부 실시예에서, 코어 및 셸 모두 고무질 재료이다.
- [0411] 본 발명의 일부 실시예에서, 코어 및 셸 모두 DM 재료이다.
- [0412] 코어 및 셸이 모두 동일한 모델링 재료 조성물로 이루어진 DM으로 제조된 경우 코어에서 임의의 모델링 재료들의 상대 표면 밀도는 셸 또는 겹질 영역의 상대 표면 밀도와 다르다. 그러나, 일부 실시예에서, 코어는 DM으로 형성되고 셸은 단일 모델링 재료 조성물로 형성되거나 또는 그 반대일 수 있다.
- [0413] 본 발명의 다양한 예시적인 실시예에서, x-y 평면 (건축 방향 z에 수직)에서 측정된 것과 같이, 셸의 두께는 건축 방향을 가로 질러 불균일하다. 즉, 구조물의 상이한 층들은 상이한 너비의 겹질 영역을 가질 수 있다. 예를 들어, x-y 평면에 평행한 방향에 대한 셸의 두께는 그 방향을 따르는 각 층들의 직경에 대한 백분율로서 계산될 수 있으며, 따라서 층의 크기에 의존하는 두께를 생성한다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시예에서, 셸의 두께는 셸의 외부 표면에 접하며 건축 방향에 수직인 방향을 가로 질러 불균일하다. 구조물의 층들에 대하여, 이들 실시 예는 각각의 층의 주변부를 따라 불균일한 너비를 갖는 겹질 영역에 대응한다.
- [0414] 본 발명의 일부 실시예에서, 구조물의 셸 또는 그의 일부는 그 자체로 겹질 영역보다 많은 부분을 포함하는 '셸' 구조물이다. 특히, 이들 실시예에서, 구조물은 적어도 하나의 중간 겹질 영역에 의해 적어도 부분적으로 둘러싸인 내부 코어를 포함하며, 중간 겹질(들)은 외부 겹질 영역에 의해 둘러싸여 있다. 건축 방향에 수직으로 측정된 중간 겹질 영역(들)의 두께는 선택적으로 및 바람직하게는 가장 바깥 쪽 겹질 영역의 두께보다 크다 (예를 들어, 10 배 더 크다). 이러한 실시예에서, 중간 겹질 영역(들)은 구조물의 셸로서의 역할을 하며, 따라서 전술한 바와 같이 셸의 특성을 갖는다. 가장 바깥 겹질 셸은 하중에 중간 겹질이 파손되지 않도록 보호할 수 있다.
- [0415] 본 실시예의 구조물은 전술한 바와 같이, 예를 들어 전술한 시스템 (10 또는 110)을 사용하여 순차적으로 형성될 수 있다. 본 발명의 다양한 예시적인 실시예들에서, 컴퓨터 실행 방법은 구조물의 특정 요소에 대한 셸의 동적 적응을 자동으로 수행한다. 이 방법은 구조물의 각 영역에 대한 셸을 계산하기 위해 사용자 입력을 선택적으로 및 바람직하게 채택할 수 있고 바깥 표면의 복셀을 각각의 모델링 재료 또는 모델링 재료의 조합에 할당할 수 있다. 컴퓨터 실행 방법은 데이터 프로세서 (예를 들어, 데이터 프로세서 (154 또는 24))를 통해 임의의 형사 가공 장치 (예를 들어, 도 1a 및 도 1b를 참조한 제어 유닛 (152 또는 20))를 제어하는 제어 유닛에 의해 실행

될 수 있다.

- [0416] 본 발명의 일부 실시예에서, 구조물의 상부 및/또는 하부 대부분에도 셸을 형성하도록 하나 이상의 추가적인 셸 층이 디스펜싱된다. 이들 층은 상부 또는 하부로부터 코어를 둘러싸는 역할을 하기 때문에 코어 영역이 없는 것이 바람직하다. 코어를 위에서부터 감싸는 것이 바람직할 때, 추가적인 셸 층(들)이 모든 다른 층들의 상부에 디스펜싱되고, 코어를 아래에서부터 감싸고자할 때, 추가적인 층(들)이 작업 표면에(예를 들어, 트레이 (360 또는 12), 도 1a 및 도 1b 참조)에 디스펜싱되며, 다른 모든 층은 이후에 디스펜싱된다.
- [0417] 임의의 껍질 영역들의 너비는 선택적으로 적어도 10 mm이다. 바람직하게는, 모든 껍질 영역의 너비는 적어도 10 μm이다.
- [0418] 임의의 코어 및 껍질 영역들, 및 선택적으로 최상부 및/또는 최하부 대부분의 추가적인 층들은 본 명세서에 기술된 바와 같이, 모델링 재료 조성물들 또는 모델링 재료 조성물들 (예를 들어, 디지털 재료들)의 조합을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0419] 본 발명의 일부 실시예에서, 셸은 구조물의 상이한 영역에서 선택적으로 제조되어 다른 영역의 기계적 특성에 영향을 미치지 않고 선택된 영역에서만 재료 특성을 변화시킨다.
- [0420] 본 발명의 임의의 실시예 중 일부에서, 일단 층들이 본 명세서에 기술된 바와 같이 디스펜싱되면, 본 명세서에 기술된 바와 같은 경화 에너지에의 노출이 수행된다. 일부 실시예에서, 경화성 재료는 UV 경화성 재료이며, 경화 에너지는 방사선 소스가 UV 방사선을 방출하도록 한다.
- [0421] 일부 실시예에서, 건축 재료는 또한 지지체 재료 조성물(들)을 포함하며, 상기 방법은 지지체 재료 조성물을 제거하도록 진행한다. 이는 당업자에 의해 인식되는 바와 같이 기계적 및/또는 화학적 수단에 의해 수행될 수 있다.
- [0422] **물체:**
- [0423] 본 발명의 실시예는 적어도 일부분에 엘라스토머 재료를 포함하는 3차원 물체를 제공한다.
- [0424] 본 명세서에 기술된 바와 같이, 물체가 단일 모델링 재료 조성물로 제조되는 경우, 이는 경화(응고)될 때 모델링 재료 조성물에 대해 본 명세서에 기술된 바와 같은 기계적 특성을 특징으로 한다.
- [0425] 일부 실시예에서, 물체는 2 개 이상의 모델링 재료 조성물로 만들어지고, 일부 실시예에서는 물체의 적어도 일부분이 본 명세서에 기재된 바와 같이 디지털 재료로 제조된다. 일부 실시예에서, 상기 물체는 각각의 실시예들 중 임의의 것에 기술된 바와 같은 코어-셸 구조를 포함하고, 선택된 재료 및 구조에 따른 특성을 특징으로 한다.
- [0426] 일부 실시예에서, 물체는 그것의 상이한 부분 (예를 들어, 그 2 이상의 부분)에서 상이한 엘라스토머 재료로 제조되고, 이들 부분 각각은 원하는 상이한 특성 (예를 들어, 상이한 쇼어 A 경도, 상이한 모듈러스 등)을 특징으로 한다.
- [0427] 이 출원으로부터 성숙되는 특허의 수명 동안, 많은 관련 엘라스토머 경화성 재료, 다른 경화성 재료 및 실리콘 입자가 개발될 것이며, "엘라스토머 경화성 재료", "경화성 재료" 및 "실리카 입자"라는 용어의 범위는, 이러한 모든 신기술을 선형적으로 포함한다.
- [0428] 여기서 사용되는 용어 "약"은 ±10% 또는 ±5%를 말한다.
- [0429] 용어 "포함한다", "포함하는", "함유하다", "함유하는", "갖는" 및 이들의 조합은 "포함하지만 이에 제한되지 않는"을 의미한다.
- [0430] 용어 "~로 구성되는"은 "포함하고 이에 제한되는"을 의미한다.
- [0431] 용어 "~로 필수적으로 구성되는"은 조성물, 방법 또는 구조물이 추가적인 성분, 단계 및/또는 부품을 포함할 수 있지만, 추가적인 성분, 단계 및/또는 부품이 청구된 조성물, 방법 또는 구조물의 기본적인이고 새로운 특성을 실질적으로 변경하지 않는 경우만을 의미한다.
- [0432] 여기서 사용된 바와 같이, 단수 형태 "일", "하나" 및 "어떤"은 명확하게 달리 기재되지 않는 한, 복수 형태를 포함한다. 예를 들어, 용어 "일 화합물" 또는 "적어도 하나의 화합물"은 복수의 화합물을 포함하고 그 혼합물도 포함할 수 있다.



- [0433] 본 명세서의 전체에 걸쳐, 본 발명의 다양한 실시형태가 범위 형태로 기재될 수 있다. 범위 형태의 기재는 편리함 및 간결함을 위함일 뿐이고 본 발명의 범위에 대한 신축성 없는 제한으로서 해석되지 않아야 함이 이해되어야 한다. 따라서, 범위의 기재는 모든 가능한 서브-범위뿐만 아니라, 그 범위 내의 개별 수치 값을 구체적으로 개시하는 것으로 고려되어야 한다. 예를 들어, 1 내지 6과 같은 범위의 기재는 1 내지 3, 1 내지 4, 1 내지 5, 2 내지 4, 2 내지 6, 3 내지 6 등과 같은 서브-범위뿐만 아니라, 그 범위 내의 개별 수치, 예를 들어, 1, 2, 3, 4, 5 및 6을 구체적으로 개시하는 것으로 고려되어야 한다. 이것은 범위의 폭과 관계 없이 적용된다.
- [0434] 여기서 수치 범위가 기재될 경우, 그것은 기재된 범위 내에 어떠한 인용된 수치(분수 또는 정수)도 포함하는 것을 의미한다. 첫 번째 표시 수치 및 두 번째 표시 수치 “사이의 범위” 및 첫 번째 표시 수치 “로부터” 두 번째 표시 수치 “까지의 범위” 는 첫 번째 및 두 번째 표시 수치 그리고 이들 사이의 모든 분수 및 정수 수치를 포함하는 것을 의미한다.
- [0435] 명세서 전체를 통해, 상기 용어 “(메트)아크릴”은 아크릴 및 메트아크릴 화합물을 포함한다.
- [0436] 여기서 전체를 통해, 용어 "연결 부위(linking moiety)" 또는 "연결기"는 화합물에서 2개 이상의 부위 또는 기를 연결하는 기를 말한다. 연결 부위는 통상적으로 이- 또는 삼-관능 화합물로부터 유래하고, 이- 또는 삼-라디칼 부위로서 간주될 수 있으며, 각각 그 2개 또는 3개 원자를 통해 2개 또는 3개의 다른 부위에 연결된다.
- [0437] 예시적인 연결 부위는 선택적으로는 여기서 정의된 바와 같은 하나 이상의 헤테로 원자에 의해 단절된 탄화수소 부위 또는 사슬, 및/또는 연결 기로서 정의될 경우 아래에 열거된 화학적 기를 포함한다.
- [0438] 화학적 기가 여기서 "말단 기"로 지칭될 경우, 그 하나의 원자를 통해 다른 기에 연결되는 치환체로서 해석되어야 한다.
- [0439] 여기 전체를 통해, 용어 "탄화수소"는 주로 탄소 및 수소 원자로 구성되는 화학적 기를 집합적으로 말한다. 탄화수소는 알킬, 알켄, 알킨, 아릴, 및/또는 시클로알킬로 구성될 수 있고, 각각은 치환되거나 비-치환될 수 있으며, 하나 이상의 헤테로원자에 의해 단절될 수 있다. 탄소 원자의 수는 2 내지 20의 범위일 수 있고, 바람직하게는 예를 들어 1 내지 10, 또는 1 내지 6, 또는 1 내지 4로 작다. 탄화수소는 연결 기 또는 말단 기일 수 있다.
- [0440] 비스페놀 A는 2 아릴 기 및 1 알킬 기가 포함된 탄화수소의 일예이다.
- [0441] 여기서 사용된 바와 같이, 용어 “아민”은 -NR'R'' 기 및 -NR'- 기를 모두 말하고, R' 및 R''는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 아릴이며, 이들 용어는 이하에서 특정된다.
- [0442] 따라서, 아민기는 1차 아민일 수 있고, R' 및 R'' 모두는 수소, 2차 아민이며, R'는 수소이고 R''는 알킬, 시클로알킬 또는 아릴, 또는 3차 아민이며, R' 및 R'' 각각은 독립적으로 알킬, 시클로알킬 또는 아릴이다.
- [0443] 대안적으로, R' 및 R''는 각각 독립적으로 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설포네이트, 설폭사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설포아미드, 카르보닐, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, N-카르바메이트, O-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니딘 및 히드라진일 수 있다.
- [0444] 용어 "아민"은 이하에서 특정되는 바와 같이 아민이 말단 기일 경우 -NR'R'' 기를 말하는 것으로 여기서 사용되고, 아민이 연결 기이거나 연결 부위 또는 그 일부일 경우 -NR'- 기를 말하는 것으로 여기서 사용된다.
- [0445] 용어 "알킬"은 직선형 사슬 및 분지형 사슬기를 포함하는 포화 지방족 탄화수소를 말한다. 바람직하게는, 알킬기는 1 내지 20개 탄소 원자를 갖는다. 수치 범위; 예를 들어 기재된 "1-20"이 여기서 기재될 경우, 기가, 이 경우 알킬기가 1개 탄소 원자, 2개 탄소 원자, 3개 탄소 원자 등, 20개 탄소 원자까지를 포함할 수 있음을 의미한다. 더욱 바람직하게는, 알킬은 1 내지 10개 탄소 원자를 갖는 중간 크기 알킬이다. 가장 바람직하게는, 달리 기재되지 않는 한, 알킬은 1 내지 4개 탄소 원자를 갖는 저급 알킬(C(1-4) 알킬)이다. 알킬기는 치환되거나 비-치환될 수 있다. 치환된 알킬은 하나 이상의 치환기를 가질 수 있고, 이에 따라 각 치환기는 독립적으로 예를 들어 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설포네이트, 설폭사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설포아미드, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, N-카르바메이트, O-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니

딘 및 히드라진일 수 있다.

- [0446] 알킬기는 말단 기일 수 있고, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 단일의 인접 원자, 또는 연결 기에 부착되며, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 그 사슬에서 적어도 2개의 탄소를 통해 2개 이상의 부위를 연결한다. 알킬이 연결 기일 경우, 그것은 여기서 "알킬렌" 또는 "알킬렌 사슬"로도 불린다.
- [0447] 여기서, 정의된 바와 같이, 친수성 기로 치환된 C(1-4)알킬은 "친수성 기"에 포함된다.
- [0448] 여기서 사용되는 알켄 및 알킨은 여기서 특정된 바와 같이, 각각 하나 이상의 이중 결합 또는 삼중 결합을 포함하는 알킬이다.
- [0449] 용어 "시클로알킬"은 모든 탄소 모노사이클릭 고리 또는 융합 고리(즉, 인접 쌍의 탄소 원자를 공유하는 고리)기를 말하고, 하나 이상의 고리는 완전한 공액 파이-전자(conjugated pi-electron) 시스템을 갖지 않는다. 예는, 제한 없이, 시클로헥산, 아다만틴, 노르보닐, 이소보닐 등을 포함한다. 시클로알킬기는 치환되거나 비-치환될 수 있다. 치환된 시클로알킬은 하나 이상의 치환기를 가질 수 있고, 이에 따라 각 치환기는 독립적으로 예를 들어 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설포네이트, 설포사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설펜아미드, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, N-카르바메이트, O-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니딘 및 히드라진일 수 있다. 시클로알킬기는 말단 기일 수 있고, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 단일의 인접 원자, 또는 연결 기에 부착되며, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 그 2개 이상의 위치에서 2개 이상의 부위를 연결한다.
- [0450] 여기서 정의된 바와 같이, 두개 이상의 친수성 기로 치환된 1-6 탄소 원자를 갖는 시클로알킬은 여기서 "친수성 기"에 포함된다.
- [0451] 용어 "헤테로알리사이클릭"은 고리에서 질소, 산소 및 황과 같은 하나 이상의 원자를 갖는 모노사이클릭 또는 융합 고리기를 말한다. 고리는 또한 하나 이상의 이중 결합을 가질 수 있다. 그러나 고리는 완전한 컨주게이트된 파이-전자 시스템을 갖지 않는다. 대표적인 예는 피페리딘, 피페라진, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 모르폴린, 옥살리딘 등이다.
- [0452] 헤테로알리사이클릭은 치환되거나 비-치환될 수 있다. 치환된 헤테로알리사이클릭은 하나 이상의 치환기를 가질 수 있고, 이에 따라 각 치환기는 독립적으로 예를 들어 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설포네이트, 설포사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설펜아미드, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, O-카르바메이트, N-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니딘 및 히드라진일 수 있다. 헤테로알리사이클릭 기는 말단 기일 수 있고, 이 용어가 상기에서 정의된 바와 같이, 단일의 인접 원자, 또는 연결 기에 부착되며, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 그 2개 이상의 위치에서 2개 이상의 부위를 연결한다.
- [0453] 헤테로알리사이클릭 기는 질소 및 산소와 같은 하나 이상의 전자-공여 원자를 포함하며, 헤테로원자에 대한 탄소 원자의 비율은 5:1 또는 그 미만이고, 여기서 "친수성 기"에 포함된다.
- [0454] 용어 "아릴"은 완전한 공액 파이-전자 시스템을 갖는 모든 탄소 모노사이클릭 또는 융합-고리 폴리사이클릭(즉, 인접 쌍의 탄소 원자를 공유하는 고리)기를 말한다. 아릴기는 치환되거나 비-치환될 수 있다. 치환된 아릴은 하나 이상의 치환기를 가질 수 있고, 이에 따라 각 치환기는 독립적으로 예를 들어 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설포네이트, 설포사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설펜아미드, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, N-카르바메이트, O-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니딘 및 히드라진일 수 있다. 아릴기는 말단 기일 수 있고, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 단일의 인접 원자, 또는 연결 기에 부착되며, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 그 2개 이상의 위치에서 2개 이상의 부위를 연결한다.
- [0455] 용어 "헤테로아릴"은 고리에서 예를 들어 질소, 산소 및 황과 같은 하나 이상의 원자를 갖고, 또한 완전한 공액 파이-전자 시스템을 갖는 모노사이클릭 또는 융합 고리(즉, 인접 쌍의 원자를 공유하는 고리)기를 말한다. 헤테로아릴기의 예는, 제한 없이, 피롤, 푸란, 티오펜, 이미다졸, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 피리딘, 피리미딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린 및 푸린을 포함한다. 헤테로아릴기는 치환되거나 비-치환될 수 있다. 치환된 헤테로아릴은 하나

이상의 치환기를 가질 수 있고, 이에 따라 각 치환기는 독립적으로 예를 들어 히드록시알킬, 트리할로알킬, 시클로알킬, 알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴, 헤테로알리사이클릭, 아민, 할라이드, 설펜네이트, 설펜사이드, 포스포네이트, 히드록시, 알콕시, 아릴옥시, 티오히드록시, 티오알콕시, 티오아릴옥시, 시아노, 니트로, 아조, 설펜아미드, C-카르복실레이트, O-카르복실레이트, N-티오카르바메이트, O-티오카르바메이트, 우레아, 티오우레아, O-카르바메이트, N-카르바메이트, C-아미드, N-아미드, 구아닐, 구아니딘 및 히드라진일 수 있다. 헤테로아릴기는 말단 기일 수 있고, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 단일의 인접 원자, 또는 연결 기에 부착되며, 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이, 그 2개 이상의 위치에서 2개 이상의 부위를 연결한다. 대표적인 예는 피리딘, 피롤, 옥사졸, 인돌, 푸린 등이다.

- [0456] 용어 "할라이드" 및 "할로"는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드를 말한다.
- [0457] 용어 "할로알킬"은 상기 정의된 바와 같고, 또한 하나 이상의 할라이드로 치환된 알킬을 말한다.
- [0458] 용어 "설펜네이트"는 이 용어가 상기에서 특정된 바와 같이  $-O-S(=O)_2-OR'$  말단 기, 또는 이 용어가 상기에서 정의된 바와 같이  $-O-S(=O)_2-O-$  연결 기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.
- [0459] 용어 "티오설펜네이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-O-S(=S)(=O)-OR'$  말단 기 또는  $-O-S(=S)(=O)-O-$  연결 기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.
- [0460] 용어 "설펜사이드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-O-S(=O)-O-R'$  말단 기 또는  $-O-S(=O)-O-$  연결 기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.
- [0461] 용어 "티오설펜사이드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-O-S(=S)-O-R'$  말단 기 또는  $-O-S(=S)-O-$  연결 기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.
- [0462] 용어 "설펜네이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-S(=O)-OR_x$  말단 기 또는  $-S(=O)-O-$  연결 기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.
- [0463] 용어 "설펜사이드" 또는 "설펜닐"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-S(=O)R'$  말단 기 또는  $-S(=O)-$  연결 기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.
- [0464] 용어 "설펜네이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-S(=O)_2-R'$  말단 기 또는  $-S(=O)_2-$  연결 기를 말하고, R'는 상기 정의된 바와 같다.
- [0465] 용어 "S-설펜아미드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-S(=O)_2-NR'R''$  말단 기 또는  $-S(=O)_2-NR'-$  연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0466] 용어 "N-설펜아미드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $R'S(=O)_2-NR'R''$  말단 기 또는  $-S(=O)_2-NR'-$  연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0467] 용어 "디설펜사이드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-S-SR'$  말단 기 또는  $-S-S-$  연결 기를 말하고, R'는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0468] 용어 "포스포네이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-P(=O)(OR')(OR'')$  말단 기 또는  $-P(=O)(OR')(O)-$  연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0469] 용어 "티오포스포네이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-P(=S)(OR')(OR'')$  말단 기 또는  $-P(=S)(OR')(O)-$  연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0470] 용어 "포스포닐"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-PR'R''$  말단 기 또는  $-PR'-$  연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0471] 용어 "포스포 옥사이드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-P(=O)(R')(R'')$  말단 기 또는  $-P(=O)(R')-$  연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0472] 용어 "포스포 설펜사이드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-P(=S)(R')(R'')$  말단 기 또는  $-P(=S)(R')-$  연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0473] 용어 "포스포사이드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-O-PR'(=O)(OR'')$  말단 기 또는  $-O-PR'(=O)(O)-$  연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.

- [0474] 여기서 사용되는 용어 "카르보닐" 또는 "카르보네이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-C(=O)-R'$  말단 기 또는  $-C(=O)-$  연결 기를 말하고,  $R'$ 는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0475] 여기서 사용되는 용어 "티오키르보닐"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-C(=S)-R'$  말단 기 또는  $-C(=S)-$  연결 기를 말하고,  $R'$ 는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0476] 여기서 사용되는 용어 "옥소"는  $(=O)$  기를 말하고, 산소 원자는 표시된 위치에서 원자(예를 들어, 탄소 원자)에 이중 결합으로 연결된다.
- [0477] 여기서 사용되는 용어 "티오옥소"는  $(=S)$  기를 말하고, 황 원자는 표시된 위치에서 원자(예를 들어, 탄소 원자)에 이중 결합으로 연결된다.
- [0478] 용어 "옥심"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $=N-OH$  말단 기 또는  $=N-O-$  연결 기를 말한다.
- [0479] 용어 "히드록실"은  $-OH$  기를 말한다
- [0480] 용어 "알콕시"는 여기서 특정된 바와 같은  $-O-$ 알킬 및  $-O-$ 시클로알킬기를 모두 말한다.
- [0481] 용어 "아릴옥시"는 여기서 정의된 바와 같은  $-O-$ 아릴 및  $-O-$ 헤테로아릴기를 모두 말한다.
- [0482] 용어 "티오히드록시"는  $-SH$  기를 말한다.
- [0483] 용어 "티오알콕시"는 여기서 정의된 바와 같은  $-S-$ 알킬기 및  $-S-$ 시클로알킬기를 모두 말한다.
- [0484] 용어 "티오아릴옥시"는 여기서 정의된 바와 같은  $-S-$ 아릴 및  $-S-$ 헤테로아릴기를 모두 말한다.
- [0485] 용어 "히드록시알킬"은 여기서 "알코올"로도 불리며, 여기서 정의된 바와 같고 히드록시기로 치환된 알킬을 말한다.
- [0486] 용어 "시아노"는  $-C\equiv$ 기를 말한다.
- [0487] 용어 "이소시아네이트"는  $-N=C=O$  기를 말한다.
- [0488] 용어 "이소티오시아네이트"는  $-N=C=S$  기를 말한다.
- [0489] 용어 "니트로"는  $-NO_2$  기를 말한다.
- [0490] 용어 "아실 할라이드"는  $-(C=O)R''''$  기를 말하고,  $R''''$ 는 상기 정의된 바와 같은 할라이드이다.
- [0491] 용어 "아조" 또는 "디아조"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-N=NR'$  말단 기 또는  $-N=N-$  연결 기를 말하고,  $R'$ 는 상기 정의된 바와 같다.
- [0492] 용어 "퍼옥소"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-O-OR'$  말단 기 또는  $-O-O-$  연결 기를 말하고,  $R'$ 는 상기 정의된 바와 같다.
- [0493] 여기서 사용되는 용어 "카르복실레이트"는 C-카르복실레이트 및 O-카르복실레이트를 포함한다.
- [0494] 용어 "C-카르복실레이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-C(=O)-OR'$  말단 기 또는  $-C(=O)-O-$  연결 기를 말하고,  $R'$ 는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0495] 용어 "O-카르복실레이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-OC(=O)R'$  말단 기 또는  $-OC(=O)-$  연결 기를 말하고,  $R'$ 는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0496] 카르복실레이트는 선형 또는 고리형일 수 있다. 고리형일 경우, C-카르복실레이트에서  $R'$  및 탄소 원자는 함께 연결되어 고리를 형성하고, 이 기는 락톤으로도 불린다. 대안적으로, O-카르복실레이트에서  $R'$  및 O는 함께 연결되어 고리를 형성한다. 사이클릭 카르복실레이트는 예를 들어 형성된 고리에서의 원자가 다른 기에 연결될 경우, 연결 기로서 기능을 할 수 있다.
- [0497] 여기서 사용되는 용어 "티오키르복실레이트"는 C-티오키르복실레이트 및 O-티오키르복실레이트를 포함한다.
- [0498] 용어 "C-티오키르복실레이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-C(=S)-OR'$  말단 기 또는  $-C(=S)-O-$  연결 기를 말하며,  $R'$ 는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0499] 용어 "O-티오키르복실레이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-OC(=S)R'$  말단 기 또는  $-OC(=S)-$  연결 기를 말하며,  $R'$ 는 여기서 정의된 바와 같다.



- [0500] 티오펜복실레이트는 선형 또는 고리형일 수 있다. 고리형일 경우, C-티오펜복실레이트에서 R' 및 탄소 원자는 함께 연결되어 고리를 형성하고, 이 기는 티옉락톤으로도 불린다. 대안적으로, O-티오펜복실레이트에서 R' 및 O는 함께 연결되어 고리를 형성한다. 사이클릭 티오펜복실레이트는 예를 들어 형성된 고리에서의 원자가 다른 기에 연결될 경우, 연결 기로서 기능을 할 수 있다.
- [0501] 여기서 사용되는 용어 "카르바메이트"는 N-카르바메이트 및 O-카르바메이트를 포함한다.
- [0502] 용어 "N-카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 R'OC(=O)-NR'- 말단 기 또는 -OC(=O)-NR'- 연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0503] 용어 "O-카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -OC(=O)-NR'R'' 말단 기 또는 -OC(=O)-NR'- 연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0504] 카르바메이트는 선형 또는 고리형일 수 있다. 고리형일 경우, O-카르바메이트에서 R' 및 탄소 원자는 함께 연결되어 고리를 형성한다. 대안적으로, N-카르바메이트에서 R' 및 O는 함께 연결되어 고리를 형성한다. 사이클릭 카르바메이트는 예를 들어 형성된 고리에서의 원자가 다른 기에 연결될 경우, 연결 기로서 기능을 할 수 있다.
- [0505] 여기서 사용되는 용어 "카르바메이트"는 N-카르바메이트 및 O-카르바메이트를 포함한다.
- [0506] 여기서 사용되는 용어 "티옉카르바메이트"는 N-티옉카르바메이트 및 O-티옉카르바메이트를 포함한다.
- [0507] 용어 "O-티옉카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -OC(=S)-NR'R'' 말단 기 또는 -OC(=S)-NR'- 연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0508] 용어 "N-티옉카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 R'OC(=S)NR'- 말단 기 또는 -OC(=S)NR'- 연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0509] 티옉카르바메이트는 카르바메이트에 대해 여기서 기술된 바와 같이, 선형 또는 고리형일 수 있다.
- [0510] 여기서 사용되는 용어 "디티옉카르바메이트"는 S-디티옉카르바메이트 및 N-디티옉카르바메이트를 포함한다.
- [0511] 용어 "S-디티옉카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -SC(=S)-NR'R'' 말단 기 또는 -SC(=S)NR'- 연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0512] 용어 "N-디티옉카르바메이트"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 R'SC(=S)NR'- 말단 기 또는 -SC(=S)NR'- 연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0513] 용어 "우레아"는 여기서 "우레이도"로도 불리고, 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -NR'C(=O)-NR'R'' 말단 기 또는 -NR'C(=O)-NR''- 연결 기를 말하며, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같고, R'''는 여기서 R' 및 R''에 대해 정의된 바와 같다.
- [0514] 용어 "티옉우레아"는 여기서 "티옉우레이도"로도 불리고, -NR'-C(=S)-NR'R'' 말단 기 또는 -NR'-C(=S)-NR''- 연결 기를 말하며, R', R'' 및 R'''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0515] 여기서 사용되는 용어 "아미드"는 C-아미드 및 N-아미드를 포함한다.
- [0516] 용어 "C-아미드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -C(=O)-NR'R'' 말단 기 또는 -C(=O)-NR''- 연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0517] 용어 "N-아미드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 R'C(=O)-NR''- 말단 기 또는 R'C(=O)-N- 연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0518] 아미드는 선형 또는 고리형일 수 있다. 고리형일 경우, C-아미드에서 R' 및 탄소 원자는 함께 연결되어 고리를 형성하고, 이 기는 락탐으로도 불린다. 사이클릭 아미드는 예를 들어 형성된 고리에서의 원자가 다른 기에 연결될 경우, 연결 기로서 기능을 할 수 있다.
- [0519] 용어 "구아닐"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 R'R''NC(=N)- 말단 기 또는 -R'NC(=N)- 연결 기를 말하고, R' 및 R''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0520] 용어 "구아니딘"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -R'NC(=N)-NR'R'' 말단 기 또는 -R'NC(=N)-NR''- 연결 기를 말하고, R', R'' 및 R'''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0521] 용어 "히드라진"은 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이 -NR'-NR'R'' 말단 기 또는 -NR'-NR''- 연결 기를 말하

고, R', R'' 및 R'''는 여기서 정의된 바와 같다.

- [0522] 여기서 사용되는 용어 "히드라지드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-C(=O)-NR'-NR''R'''$  말단 기 또는  $-C(=O)-NR'-NR''-$  연결 기를 말하고, R', R'' 및 R'''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0523] 여기서 사용되는 용어 "티오히드라지드"는 이들 용어가 상기 정의된 바와 같이  $-C(=S)-NR'-NR''R'''$  말단 기 또는  $-C(=S)-NR'-NR''-$  연결 기를 말하고, R', R'' 및 R'''는 여기서 정의된 바와 같다.
- [0524] 여기서 사용되는 용어 "알킬렌 글리콜"은  $-O-[(CR'R'')_z-O]_y-R'''$  말단 기 또는  $-O-[(CR'R'')_z-O]_y-$  연결 기를 말하고, R', R'' 및 R'''는 여기서 정의된 바와 같으며, z는 1 내지 10, 바람직하게는 2-6, 더욱 바람직하게는 2 또는 3의 정수이고, y는 1 이상의 정수이다. 바람직하게는 R' 및 R''는 모두 수소이다. z가 2이고 y가 1일 경우, 이 기는 에틸렌 글리콜이다. z가 3이고 y가 1일 경우, 이 기는 프로필렌 글리콜이다. Y가 2-4일 경우, 알킬렌 글리콜은 여기서 올리고(알킬렌 글리콜)로 지칭된다.
- [0525] y가 4보다 클 경우, 알킬렌 글리콜은 여기서 폴리(알킬렌 글리콜)로 불린다. 본 발명의 특정 실시형태에서, 폴리(알킬렌 글리콜)기 또는 부위는 10 내지 200개 반복되는 알킬렌 글리콜 단위를 가질 수 있고, 이에 따라 z는 10 내지 200, 바람직하게는 10-100, 더욱 바람직하게는 10-50이다.
- [0526] 용어 "실란올"은 상기 정의된 바와 같은 R' 및 R''를 갖는  $-Si(OH)R'R''$  기, 또는  $-Si(OH)_2R'$  기 또는  $-Si(OH)_3$  기를 말한다.
- [0527] 용어 "실릴"은 상술한 바와 같이 R', R'' 및 R'''를 갖는  $-SiR'R''R'''$  기를 말한다.
- [0528] 여기서 사용된 바와 같이, 용어 "우레탄" 또는 "우레탄 부위" 또는 "우레탄 기"는 여기서 정의한 바와 같은 R' 및 R''를 갖는  $Rx-O-C(=O)-NR'R''$  말단 기 또는  $-Rx-O-C(=O)-NR'-$  연결 기를 말하며, Rx는 알킬, 시클로알킬, 아릴, 알킬렌, 글리콜 또는 이들의 임의 조합이다. 바람직하게는 R' 및 R''는 모두 수소이다.
- [0529] 용어 "폴리우레탄" 또는 "올리고우레탄"은 이의 반복된 백본 단위에서 상술한 바와 같은 적어도 하나의 우레탄 기 또는 이의 반복된 백본 단위에서 적어도 하나의 우레탄 결합,  $-O-C(=O)-NR'-$  를 포함하는 부위를 말한다.
- [0530] 명확한 설명을 위해, 개별 실시예들에서 기술된 본 발명의 특정 특징들은 단일 실시예에서 조합하여 제공될 수도 있음을 이해할 것이다. 반대로, 단순화를 위해, 단일 실시예와 관련하여 기술된 본 발명의 다양한 특징은 또한 개별적으로 또는 임의의 적절한 서브 조합으로 또는 본 발명의 임의의 다른 기술된 실시예에 적합하게 제공될 수 있다. 다양한 실시예들에서 기술된 어떤 특징들은 그 실시예가 이들 요소 없이 동작하지 않는 한, 그러한 실시예들의 본질적인 특징으로 간주되어서는 안된다.
- [0531] 상기에서 기술되고 하기 청구범위 섹션에서 청구된 바와 같은 본 발명의 다양한 실시형태 및 측면은 이하의 실시예에서 실험적 뒷받침을 찾는다.
- [0532] **실시예**
- [0533] 이하의 실시예를 참고하여, 상기 설명과 함께 본 발명의 특정 실시형태를 비-제한적인 방식으로 예시한다.
- [0534] **실험 방법**
- [0535] 쇼어 A 경도는 ASTM D2240에 따라 결정된다.
- [0536] 탄성 모듈러스(탄성 모듈러스)는 ASTM D412에 따라, 강도-변형 곡선에 의해 결정된다.
- [0537] 인장 강도는 ASTM D412에 따라 결정된다.
- [0538] Z 인장 강도는 Z 방향으로 프린팅될 때 ASTM D412에 따라 결정된다.
- [0539] 신장률은 ASTM D412에 따라 결정된다.
- [0540] Z 신장률은 Z방향으로 프린팅될 때, ASTM D412에 따라 결정된다.
- [0541] 인열 저항(TR)은 ASTM D 624에 따라 결정된다.
- [0542] O-링 인열 테스트는 도 1a 내지 도 1c에 도시된 바와 같이 수행되며, 테스트된 물체가 부러질때까지의 시간을 측정한다.

- [0543] 보다 구체적으로, 도 1a에 도시된 바와 같이 튜브로 연결된 2 개의 O-링을 특징으로하고 다음 치수를 갖는 : 목 길이 : 50mm; X 길이 : 110 mm; Y 길이 : 30 mm; Z 길이 : 10 mm 인 물체는 도 1b에 도시된 연신 장치를 사용하여 도 1c에 도시된 바와 같이 연신된다. 물체가 파손될 때까지 물체를 잡아 당긴 시간을 측정하여 "정적" 인열 강도, 즉 신장된 상태에서의 정적 장력 (파단시 연신율보다 낮음)에 대한 내성으로 표현한다.
- [0544] 측정을 수행하기 전에 프린트된 물체 (일반적으로 매트 (고속) 모드로 인쇄)를 분사 스테이션을 사용하여 물로 씻어 내고 실험실 조건에서 24 시간 동안 컨디셔닝 및 건조한다.
- [0545] 3D 잉크젯 프린팅은 별도로 명시하지 않는 한 HS 모드에서 작동되는 Triplex/C500 3D 잉크젯 프린팅 시스템을 사용하여 수행되었다.
- [0546] 몰드 제제는 ASTM 412에 따라 수득하였다. 간단히, ASTM 412에 따른 치수를 특징으로 하는 실리콘 몰드가 사용되었다. 테스트된 조성물을 몰드에 붓고, 실리콘 필름을 사용하여 몰드를 덮었다. 제제를 실온에서 UV 챔버에서 3 시간 동안 경화시킨 다음, 샘플을 몰드로부터 조심히 제거하였다. 24 시간 후에, 샘플을 ASTM D412에 따라 측정하였다.
- [0547] 조성물은 달리 명시하지 않는 한, 모든 성분을 실온에서 혼합하여 제조 하였다. 광 개시제와 같은 분말 성분은 85 °C에서 30 분 동안 용해시켰다.
- [0548] "밀 베이스(mill base)" 조성물은 실리카를 경화성 모노머 중 하나에서 고농도로 (예를 들어, 약 20 중량 % 또는 약 25 중량 %의 농도로) 분쇄/분산시킴으로써 "밀 베이스(mill base)" 를 얻은 후, 지시된 바와 같이 최종 농도에 달하도록 조성물에 밀 베이스를 첨가하여 제조하였다.
- [0549] **결과**
- [0550] 하기 표 1은 3D 잉크젯 프린팅에 의해 약 27의 쇼어 (Shore) A 경도를 특징으로 하는 소프트 고무질 재료를 제공하기 위해 현재 사용되는 비교대상 A에 언급되는 참고 조성물의 성분, 엘라스토머 A로 본 명세서에서 언급된 본 발명의 예시적인 실시예에 따른 소프트 고무질 재료의 성분들 및 각각의 조성물을 사용하여 HS 모드에서 작동되는 Triplex/C500 3D 잉크젯 프린팅 시스템 상에 인쇄된 물체의 기계적 성질을 나타낸다.

**표 1**

	비교대상 A (Wt. %)	엘라스토머 A (Wt. %)
실리카(silica) R7200	0	4
경화성 단일-작용 모노머(Curable mono-functional monomer)	15-25	15-25
엘라스토머 단일-작용 경화성 재료(Elastomeric mono-functional curable material)	55-65	55-65
엘라스토머 다중-작용 경화성 재료(Elastomeric multi-functional curable material)	10-20	10-20
억제제(Inhibitor)	0-2	0-2
광-개시제(Photo-initiator)	1-5	1-5
계면 활성제(Surfactant)	0-0.1	0-0.1
분산제(dispersant)	0-1	0-1
<b>인장 강도 (MPa)</b>	<b>1-1.1</b>	<b>2.4 - 3</b>
<b>신장률 (%)</b>	<b>170-220</b>	<b>260-320</b>
<b>O-링 인열 테스트</b>	<b>15-25 분</b>	<b>3-6 일</b>
<b>경도 (쇼어)</b>	<b>27</b>	<b>30</b>
<b>인열 저항 (N/m)</b>	<b>3500</b>	<b>5000-8000</b>

- [0552] 하기 표 2는 3D 잉크젯 프린팅에 의해 약 60의 쇼어 (Shore) A 경도를 특징으로 하는 경질의 고무질 재료를 제공하기 위해 현재 사용되는 비교대상 B에 언급되는 참고 조성물의 성분, 엘라스토머 B로 본 명세서에서 언급된 본 발명의 예시적인 실시예에 따른 소프트 고무질 재료의 성분들 및 각각의 조성물을 사용하여 HS 모드에서 작

동되는 Triplex/C500 3D 잉크젯 프린팅 시스템 상에 인쇄된 물체의 기계적 성질을 나타낸다.

표 2

[0553]

	비교대상 B (Wt. %)	엘라스토머 B (Wt. %)
실리카(silica) R7200	0	8
엘라스토모 단일-작용 경화성 재료(Elastomeric mono-functional curable material)	30-50	30-50
엘라스토머 다중-작용 경화성 재료(Elastomeric multi-functional curable material)	30-50	10-30
경화성 단일-작용 모노머(Curable mono-functional monomer)	20-30	20-30
억제제(Inhibitor)	0-1	0-1
광-개시제(Photo-initiator)	1-5	1-5
분산제(Dispersant)	0-2	0-2
특수 흑 페이스트(special black paste)	0-1	0-1
계면 활성제(Surfactant)	0-1	0-1
인장 강도 (MPa)	2.2 ± 0.2	4.04 ± 0.11
신장률 (%)	69 ± 6	146 ± 4
경도 (Shore)	60	45-50
인열 저항 (N/m)	4000	10200 ± 640

[0554]

유사한 성분을 함유하는 추가적인 조성물, 및 다양한 유형의 실리카를 다양한 농도로 제조하고 시험 하였다.

[0555]

모든 조성물은 엘라스토머 A, 표 1에 대해 본 명세서에 기재된 바와 같은 반응성 및 비 반응성 성분 (실리카 R7200 제외)을 포함하고, 하기 실리카 나노 입자를 사용하였다 :

[0556]

당해 분야에서 AEROSIL®R 7200이라고도 불리는 실리카 R7200은 메트 아크릴레이트-기능화된 폼드 실리카이다. 실리카 R7200은 본 실시예에 따른 예시적인 소수성 반응 실리카이다.

[0557]

콜로이드성 실리카 및 실리카 나노파우더는 예시적인 친수성 실리카이다. 본 명세서에서 사용된 상기 콜로이드 성 실리카는 단일-작용 경화성 재료에 분산되는 실리카 입자로써 수득되었다.

[0558]

실리카 나노파우더(10-20nm 입자 크기)는 Sigma (Cat No. 637238)로부터 얻었다.

[0559]

당업계에서 AEROSIL®R8200이라고도 불리는 실리카 R8200은 본 실시예에 따른 예시적인 소수성 실리카이다.

[0560]

하기 표 3은 테스트된 조성물로부터 몰드에서 제조된 물체 및 상기 기술된 각 조성물로부터 제조된 프린트된 물체에 대해 얻어진 데이터를 나타낸다.

표 3

[0561]

물체(Object)	실리카(silica)	실리카 유형(Silica type)	% 실리카 (wt.)	인장강도 (MPa)	신장률 (%)
몰드	불포함 (비교대상 A)	----	0	1.25	331
몰드	Aerosil® 90	친수성	3	1.45	357
몰드	Aerosil® R8200	소수성	5	1.40	323
몰드	콜로이드성 실리카	친수성	4	1.75	325
몰드	콜로이드성 실리카	친수성	10	2.2	220
몰드	Aerosil® R7200	소수성 및 반응성	5	1.95	265
프린트된	나노파우더 (Sigma 10 nm silica)	친수성	10	3.6	250
프린트된	Aerosil R7200	소수성 및 반응성	4	2.4-3	260-320

[0562] 하기 표 4는 비교대상 A (표 1 참조)로 표시된 조성물 및 4 중량 % 또는 10 중량 %의 콜로이드성 실리카가 첨가된 동일한 조성물로 제조된 프린트된 물체의 기계적 특성을 비교한 것이다.

표 4

[0563]	비교대상 A	4% 콜로이드성 실리카	10% 콜로이드성 실리카
인장 강도(MPa)	1.05	1.75	2.2
신장률 (%)	236	325	220
Z 신장 강도 (MPa)	0.45	1	1
Z 인장 신장률 (%)	165	300	160
0-링 인열 (일)	25 분	5-6	5-6
쇼어 경도	25	28	37

[0564] 도 7은 각각의 조성물로 제조된 3D 잉크젯 프린트된 물체의 응력-변형 곡선상에, 비교대상 A로서 제시된 고무질 재료 조성물에 첨가될 때, 소수성의 아크릴 코팅된 폼드 실리카인 실리카 R7200의 다양한 농도의 효과를 나타낸다.

[0565] 도 8은 각각의 조성물로 제조된 3D 잉크젯 프린트된 물체의 응력-변형 곡선상에, 비교대상 A로서 제시된 고무질 재료 조성물에 첨가될 때, 소수성의 아크릴 코팅된 폼드 실리카인 실리카 R7200, 및 10%(친수성) 콜로이드성 실리카의 다양한 농도의 효과를 “T” 로 표시하여 나타낸다.

[0566] 도 9는 10시간 동안 물 튜브에 장착시 본 발명의 일부 실시예에 따른 예시적인 조성물 (좌측 튜브)을 사용하여 프린트한 수도 파이프 커넥터 및 실리카 (우측 튜브)를 함유하지 않는 조성물을 사용하여 프린트된 수도 파이프 커넥터를 표시한다. 도시된 바와 같이, 실리카가 없는 엘라스토머 부분은 10 시간 후에 찢어졌고, 실리카를 함유하는 부분은 손상되지 않고 그대로 유지되었으며 수주 동안 유지되었다 (데이터는 나타내지 않음).

[0567] 본 명세서에 제시된 데이터는 3D 프린팅으로 엘라스토머를 제조하는데 사용되는 UV 경화성 조성물의 15 중량 % 이하의 양으로 (아크릴-기능화 된) 폼드 실리카 또는 콜로이드성 실리카와 같은 서브-마이크론 실리카를 사용하면, 프린트된 부분의 기계적 특성을 향상시킬 수 있음을 증명한다.

[0568] 특히, 프린트된 고무질 물체의 인열 저항에서 상당한 개선이 나타난다.

[0569] 프린트된 아크릴 엘라스토머는 일반적으로 일열에 매우 민감하다. 예를 들어, Polyjet<sup>®</sup> 프린팅에서는 아크릴 엘라스토머로 제조된 프린트된 미세 부품이 워터 제트에 의한 지지체 제거 중에 종종 찢어지는 경우가 있다. 이 용될 때 일정한 연신율을 받는 부품은 종종 수 분 내지 수 시간의 기간 후에 종종 찢겨 나간다.

[0570] 미세한 실리카 입자가 조성물에 첨가될 때, 일정 신장하에 인열 저항은 신장을 손상시키지 않으면서 수 분에서 수 일로 증가된다. 예를 들어 표 1-4를 참조하십시오.

[0571] 프린트된 물체의 신장 강도 개선에 추가하여, 실리카 입자의 첨가는 프린트된 물체의 신장에 영향을 미치지 않거나 신장을 증가시키며; 탄성 모듈러스를 예를 들어 2 배, 심지어 3 배 향상시키며; 및/또는 다른 기계적 성질을 실질적으로 손상시키지 않으면서 프린트된 물체의 표면 점착성을 감소시킨다.

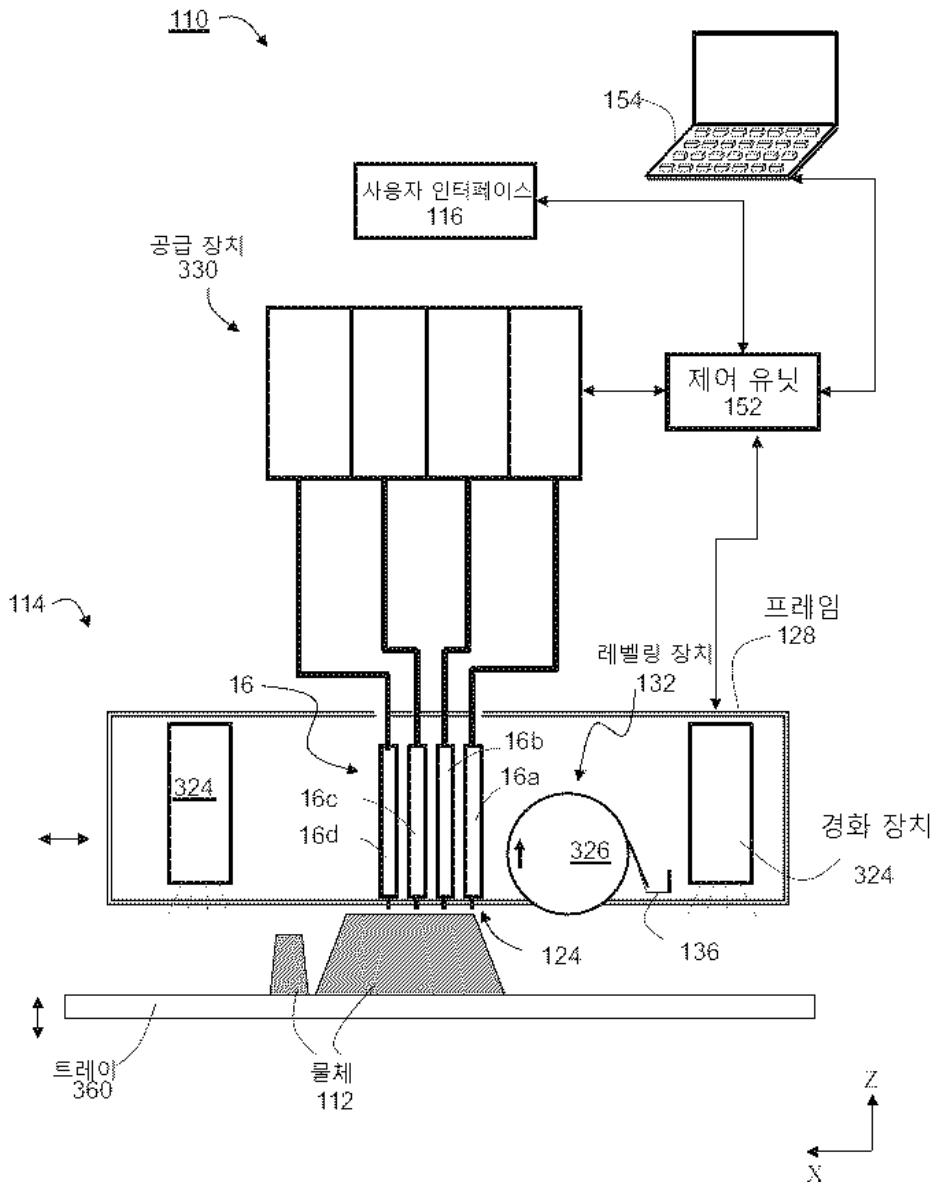
[0572] 소수성 및 친수성 실리카 모두 유사한 효과를 가지며, 소수성 실리카 및 특히 아크릴-기능화된 실리카에 대해 입증된 것보다 실질적인 개선은 아마도 조성물에서 아크릴 모노머와의 상호 작용의 결과로서 나타낼 수 있다.

[0573] 본 발명이 특정 실시예와 관련하여 기술되었지만, 많은 대안, 변경 및 변형이 당업자에게 명백하다는 것이 명백하다. 따라서, 첨부된 청구 범위의 사상 및 넓은 범위 내에 있는 그러한 모든 대안, 변경 및 변형을 포함하고자 한다.

[0574] 본 명세서에 언급된 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은 각각의 개별 간행물, 특허 또는 특허 출원이 구체적으로 및 개별적으로 본 명세서에 참고로 인용된 것처럼 동등한 정도로 본 명세서에 전체적으로 참조로 포함된다. 또한, 본 출원에서 임의의 참조 문헌의 인용 또는 식별은 그러한 참조가 본 발명의 선행 기술로서 이용 가능하다는 인정으로 해석되어서는 안된다. 섹션 표제가 사용되는 한, 반드시 제한적인 것으로 해석되어서는 안된다.

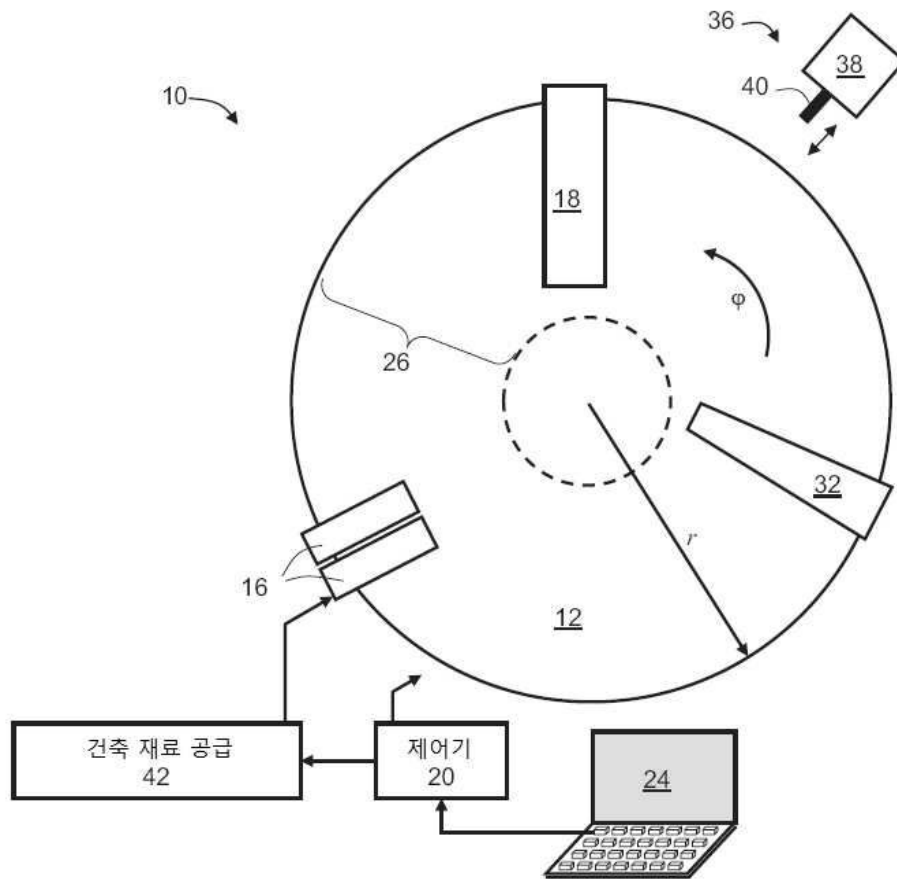
도면

도면1a

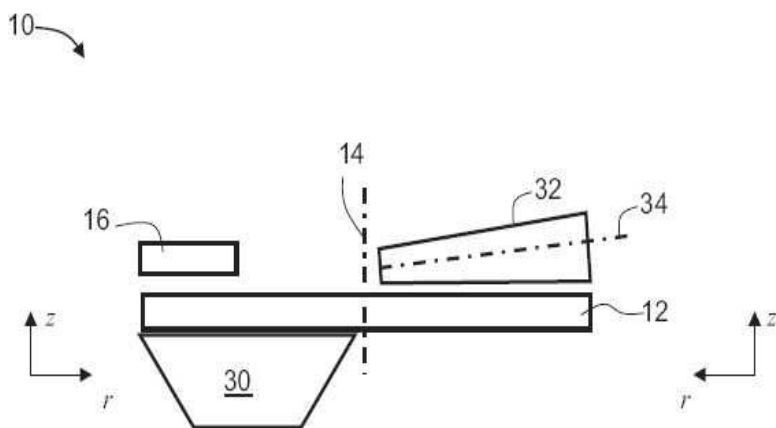




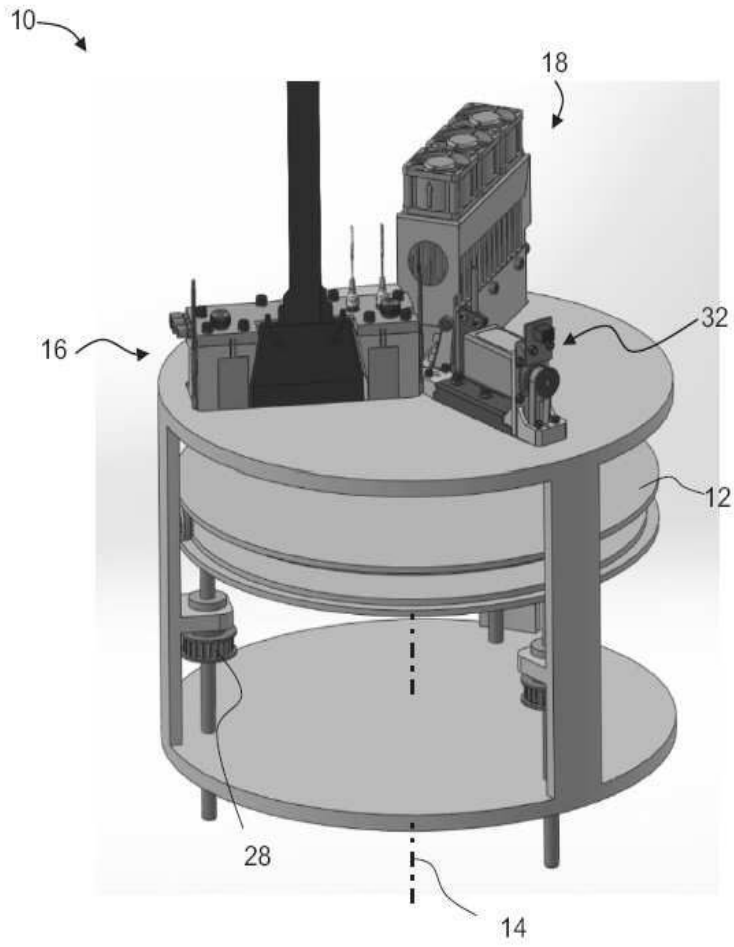
도면1b



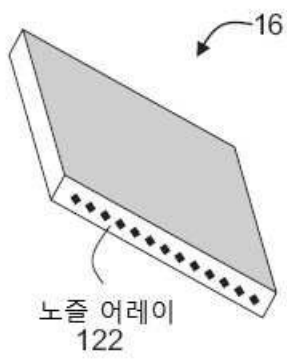
도면1c



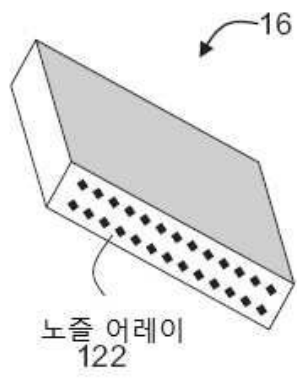
도면1d



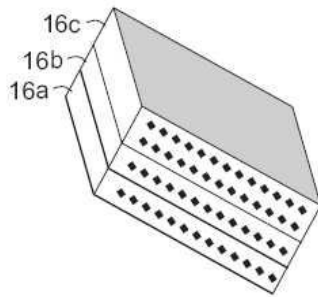
도면2a



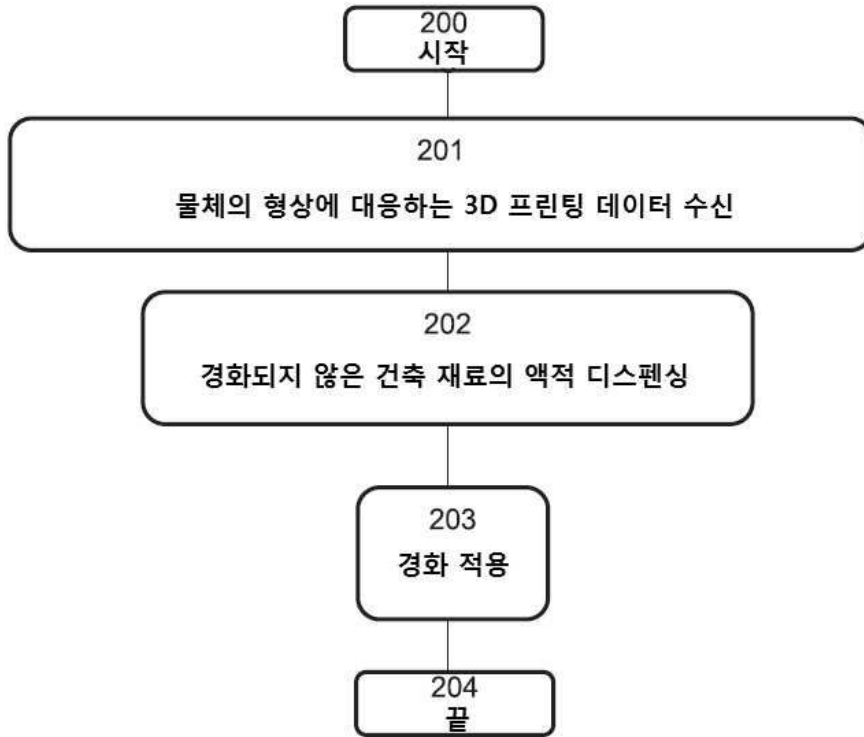
도면2b



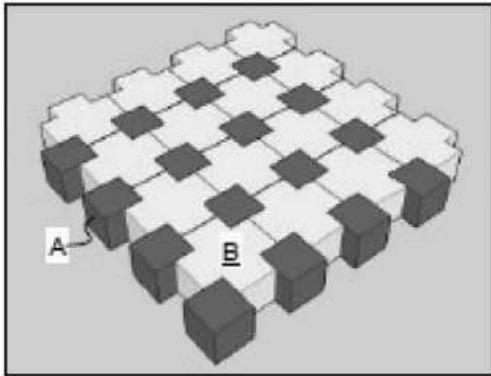
도면2c



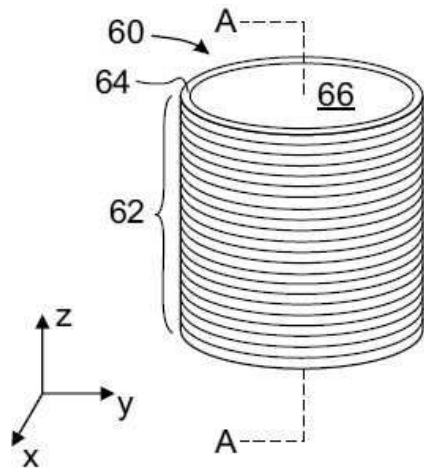
도면3



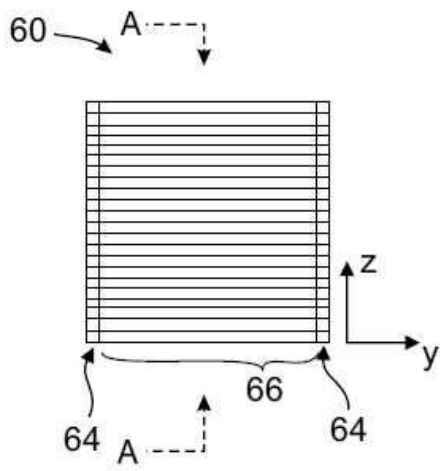
도면4



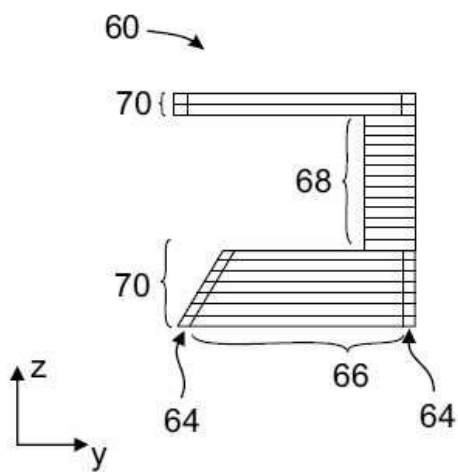
도면5a



도면5b

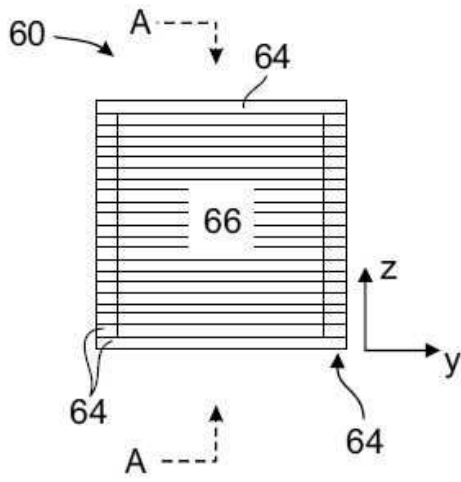


도면5c

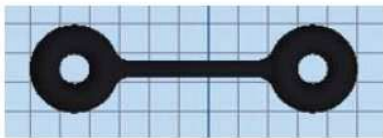




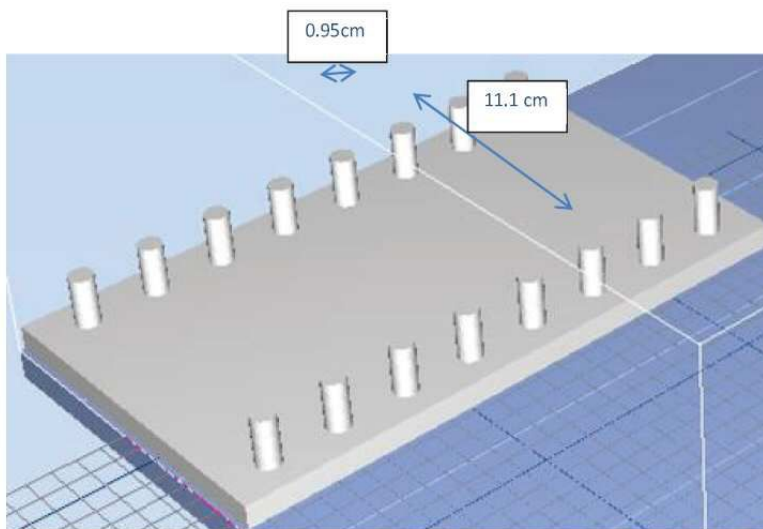
도면5d



도면6a



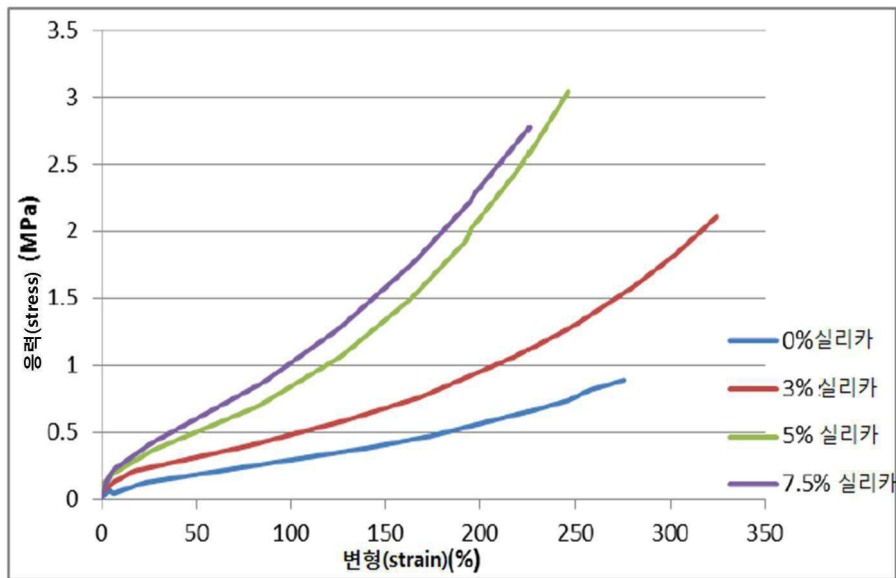
도면6b



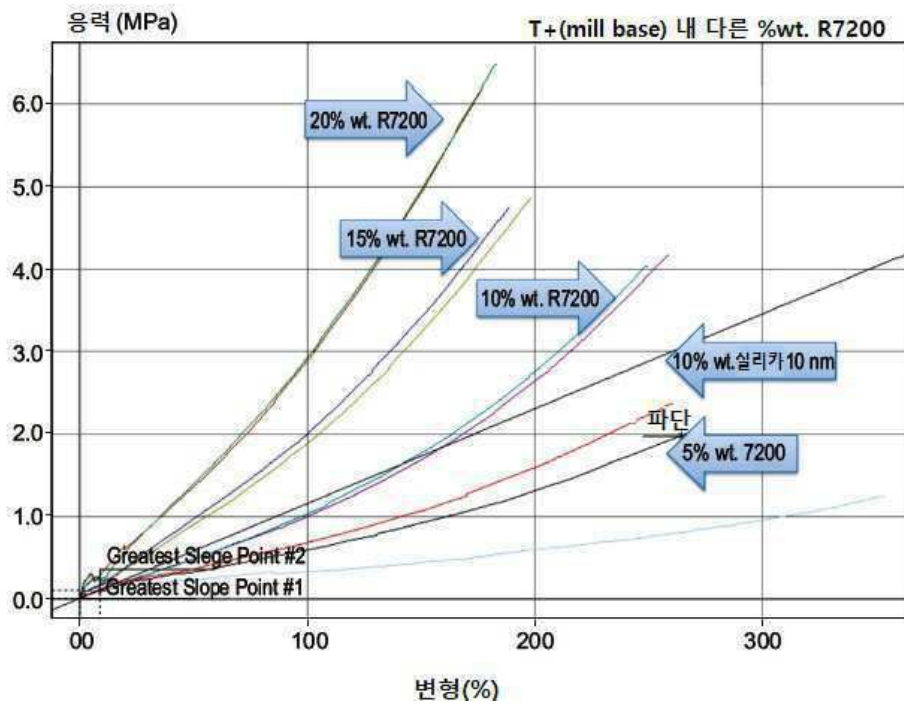
도면6c



도면7



도면8



도면9

