

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6678208号
(P6678208)

(45) 発行日 令和2年4月8日(2020.4.8)

(24) 登録日 令和2年3月18日(2020.3.18)

(51) Int.Cl.		F I	
B 2 9 C	64/106	(2017.01)	B 2 9 C 64/106
B 2 9 C	64/264	(2017.01)	B 2 9 C 64/264
B 3 3 Y	10/00	(2015.01)	B 3 3 Y 10/00
B 3 3 Y	70/00	(2020.01)	B 3 3 Y 70/00
C O 8 F	2/46	(2006.01)	C O 8 F 2/46

請求項の数 8 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2018-146399 (P2018-146399)	(73) 特許権者	597013711
(22) 出願日	平成30年8月3日(2018.8.3)		スリーディー システムズ インコーポレ ーテッド
(62) 分割の表示	特願2017-79539 (P2017-79539) の分割		アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 2 9 7 3 0 ロック ヒル スリー ディー システムズ サークル 3 3 3
原出願日	平成25年8月22日(2013.8.22)	(74) 代理人	100139723
(65) 公開番号	特開2019-1170 (P2019-1170A)		弁理士 樋口 洋
(43) 公開日	平成31年1月10日(2019.1.10)	(72) 発明者	ピンヨン シュイ
審査請求日	平成30年8月6日(2018.8.6)		アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 1 3 5 4 ヴァレンシア セイヴォリー プ レイス 2 3 2 2 9
(31) 優先権主張番号	13/596,607		
(32) 優先日	平成24年8月28日(2012.8.28)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	審査官	関口 貴夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色安定性インクおよびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

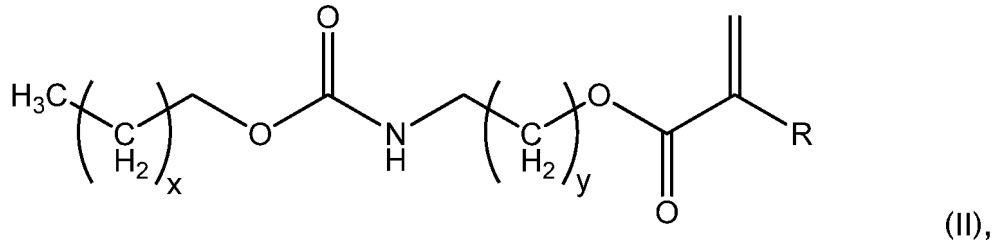
【請求項 1】

三次元物品をプリントする方法において、
重合性材料と、
ウレタン結合を通じてエチレン性不飽和部分と結合した飽和アルキル部分を含む反応性ワックスと、
を含み、
前記反応性ワックスが、そのアルキル鎖に 2 ~ 1 8 の炭素原子を有するイソシアナートアルキル(メタ)アクリレートと、そのアルキル鎖に 4 ~ 3 6 の炭素原子を有する脂肪族アルコールとの反応生成物を含む、
インクからなる流体インクの層を選択的に堆積させて、基体上に前記三次元物品を形成する工程、
を有してなる方法。

【請求項 2】

三次元物品をプリントする方法において、
重合性材料と、
ウレタン結合を通じてエチレン性不飽和部分と結合した飽和アルキル部分を含む反応性ワックスと、
を含み、
前記反応性ワックスが、式(II)：

【化 1】



の化学種を含み、式中、 x は 0 から 3 4 の整数であり、 y は 1 から 1 7 の整数であり、 R は H または $C H_3$ である、

インクからなる流体インクの層を選択的に堆積させて、基体上に前記三次元物品を形成する工程、

を有してなる方法。

【請求項 3】

三次元物品をプリントする方法において、

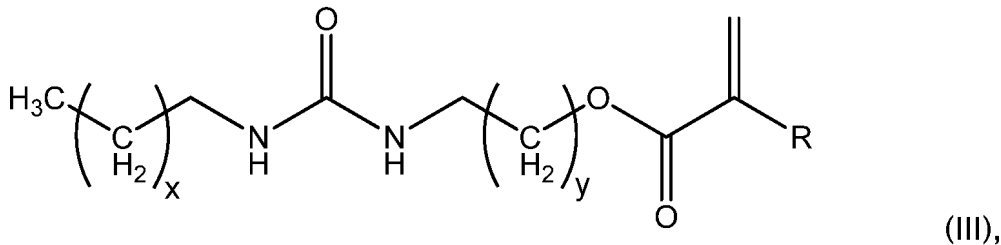
重合性材料と、

尿素結合を通じてエチレン性不飽和部分と結合した飽和アルキル部分を含む反応性ワックスと、

を含み、

前記反応性ワックスが、式 (I I I) :

【化 2】



の化学種を含み、式中、 x は 0 から 3 4 の整数であり、 y は 1 から 1 7 の整数であり、 R は H または $C H_3$ である、

インクからなる流体インクの層を選択的に堆積させて、基体上に前記三次元物品を形成する工程、

を有してなる方法。

【請求項 4】

前記反応性ワックスが、5 0 と 8 0 の間を中心とする融点範囲を示す、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記重合性材料が (メタ) アクリレートの 1 種類以上の種を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記重合性材料が UV 硬化性である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記インクが、光開始剤、抑制剤、安定剤、増感剤、およびそれらの組合せからなる群より選択される添加剤を 1 種類以上さらに含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記インクが、2 5 と 5 5 の間で相変化を示す、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、インクに関し、特に、三次元(3D)プリントシステムに使用するためのインクに関する。

【背景技術】**【0002】**

サウスカロライナ州、ロックヒル所在の3D Systems社製のProject(商標)3D Printerなどの市販の三次元プリンターには、様々な三次元物体または部品を形成するために液体としてプリントヘッドを通じて吐出されるインク(構築材料としても知られている)が使用される。他の三次元プリントシステムでも、プリントヘッドを通じて吐出されるインクが使用される。ある場合には、インクは、周囲温度で固体であり、上昇した吐出温度で液体に転化する。他の例では、インクは周囲温度で液体である。

10

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0003】**

場合によっては、プリントされた部品のプリント後加工により、部品の外観が変わり得る。特に、プリントされた部品の加熱および/または水への曝露により、部品の表面に白色の外観または白色残留物が生じ得る。時間の経過によっても、プリントされた部品に白色の外観または表面残留物が生じ得る。ある用途には、プリントされた部品のそのような残留物または白色の外観は望ましくない。

20

【課題を解決するための手段】**【0004】**

1つの態様において、3Dプリンターに使用するためのインクがここに記載されており、そのインクは、いくつかの実施の形態において、従来のインクを上回る利点を1つ以上提供するであろう。いくつかの実施の形態において、例えば、ここに記載されたインクは、色安定性を示し、それによって、時間の経過により、またはプリント後加工の結果として、白色の外観を生じない完成部品を提供する。その上、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、硬化されたときに、高い強度と靱性を示し、それによって、様々な工学用途において有用な完成部品を提供する。

30

【0005】

ここに記載されたインクは、いくつかの実施の形態において、重合性材料と、ウレタン、尿素、エステル、または炭酸エステル結合を通じてエチレン性不飽和部分と結合した飽和アルキル部分を含む反応性ワックスとを含み、非反応性ワックスを含まないまたは実質的に含まない。この重合性材料および反応性ワックスは、同じ材料ではなく、それぞれが、インクの別個の成分である。いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクの重合性材料は、UV重合性または硬化性である。いくつかの実施の形態において、重合性材料は、(メタ)アクリレートの1種類以上の種を含む。その上、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクの反応性ワックスの結合は、ウレタンまたは尿素結合を含む。さらに、いくつかの実施の形態において、反応性ワックスのエチレン性不飽和部分は、アルキル(メタ)アクリレート部分を含む。さらに、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、インクの表面の迅速硬化を促進するおよび/または不粘着の完成部品の製造を促進する添加剤をさらに含む。いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、光開始剤、抑制剤、安定剤、増感剤、およびそれらの組合せからなる群より選択される添加剤を1種類以上さらに含む。

40

【0006】

その上、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、約50と約80の間で相変化を示す。さらに、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、硬化したときに、ASTM D638にしたがって測定した場合、約1300から約2800MPaの引張弾性率を示す。いくつかの実施の形態において、インクは、硬

50

化したときに、ASTM D 638にしたがって測定した場合、約5%から約40%の破断伸びを示す。さらに、いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ASTM D 648にしたがって測定した場合、約50 から約120 に及ぶ熱撓み温度を示す。

【0007】

別の態様において、組成物がここに記載されている。いくつかの実施の形態において、組成物は、インクからなる三次元プリント物品を構成し、そのインクは、重合性材料と、ウレタン、尿素、エステル、または炭酸エステル結合を通じてエチレン性不飽和アルキル部分と結合した飽和アルキル部分を含む反応性ワックスとを含み、このインクは、非反応性ワックスを含まないまたは実質的に含まない。このインクの重合性材料および反応性ワックスは、同じ材料ではなく、それどころか、インクの別個の成分である。

10

【0008】

別の態様において、三次元物品をプリントする方法がここに記載されている。いくつかの実施の形態において、三次元物品をプリントする方法は、流体インクであって、重合性材料と、ウレタン、尿素、エステル、または炭酸エステル結合を通じてエチレン性不飽和アルキル部分と結合した飽和アルキル部分を含む反応性ワックスとを含み、非反応性ワックスを含まないまたは実質的に含まない流体インクの層を選択的に堆積させて、基体上に三次元物品を形成する工程を有してなる。このインクの重合性材料および反応性ワックスは、同じ材料ではなく、それどころか、インクの別個の成分である。いくつかの実施の形態において、インクは、堆積の際に相変化を示す。さらに、いくつかの実施の形態において、この方法は、インクの層の少なくとも一層を、水溶性または水分散性支持材料を含む支持材料で支持する工程をさらに含む。

20

【0009】

これらと他の実施の形態が、以下の詳細な説明においてより詳しく記載されている。

【発明を実施するための形態】

【0010】

ここに記載された実施の形態は、以下の詳細な説明および実施例を参照することによって、より容易に理解できる。しかしながら、ここに記載された要素、装置および方法は、その詳細な説明および実施例に提示された具体的な実施の形態に制限されない。これらの実施の形態は、本発明の原理の単なる実例であることを認識すべきである。本発明の精神および範囲から逸脱せずに、数多くの改変および適用が当業者にとって容易に明白となるであろう。

30

【0011】

その上、ここに記載された全ての範囲は、その中に含まれる任意の部分的な範囲と全ての部分的な範囲を包含することを理解すべきである。例えば、「1.0から10.0」の規定された範囲は、1.0以上の最小値で始まり、10.0以下の最大値で終わる任意の部分的な範囲と全ての部分的な範囲、例えば、1.0から5.3、または4.7から10.0、または3.6から7.9を含むと考えるべきである。

【0012】

「三次元プリントシステム」、「三次元プリンター」、「プリント」などの用語は、概して、選択的堆積、吐出、熔融堆積モデリング、マルチジェット・モデリング、および三次元物体を製造するために構築材料またはインクを使用する、現在当該技術分野で公知のまたは将来知られるであろう他の技法によって、三次元物体を製造するための様々な固体自由形状製造技法を記述するものである。

40

【0013】

I. 3Dプリントシステムに使用するためのインク

1つの態様において、3Dプリントシステムに使用するためのインクがここに記載されている。ここに記載されたインクは、いくつかの実施の形態において、従来のインクを上回る利点を1つ以上提供するであろう。いくつかの実施の形態において、例えば、ここに記載されたインクは、色安定性を示し、それによって、時間の経過により、またはプリン

50

ト後加工の結果として、白色の外観を生じない完成部品を提供する。理論により拘束することを意図するものではないが、白色の外観は、ある場合には、プリントされた部品のワックス成分の、その部品の表面への移行により生じ得ると考えられる。重ねて、理論により拘束することを意図するものではないが、時間の経過またはプリント後加工により、従来のインクから形成されたプリント部品において、そのようなワックスの移行が生じ得ると考えられる。ある場合には、特に、従来のインクが使用された場合、プリントされた部品の温水への曝露により、部品表面へのワックス成分の移行が増加することがある。しかしながら、いくつかの実施の形態において、そのような色の不安定性を示さない3Dプリント部品を提供するために、ここに記載されたインクを使用することができる。その上、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、他の利点を1つ以上提供できる。いくつかの実施の形態において、例えば、ここに記載されたインクは、硬化したときに、高い強度および/または耐熱性を示し、それによって、様々な工学用途において有用な完成部品を提供する。

10

【0014】

いくつかの実施の形態において、3Dプリントシステムに使用するためのインクは、重合性材料と、ウレタン、尿素、エステル、または炭酸エステル結合を通じてエチレン性不飽和部分と結合した飽和アルキル部分を含む反応性ワックスとを含み、非反応性ワックスを含まないまたは実質的に含まない。この重合性材料および反応性ワックスは、同じ材料ではなく、それぞれか、インクの別個の成分である。さらに、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、インクの表面の迅速硬化を促進するおよび/または不粘着の完成部品の製造を促進する添加剤をさらに含む。いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、光開始剤、抑制剤、安定剤、増感剤、およびそれらの組合せからなる群より選択される添加剤を1種類以上さらに含む。

20

【0015】

ここに記載されたインクは、重合性材料を含む。いくつかの実施の形態において、インクは、複数の重合性材料を含む。本発明の目的に矛盾しないどのような重合性材料または重合性材料の組合せを使用してもよい。いくつかの実施の形態において、重合性材料は、重合反応などにおいて、別の単量体化学種の同じまたは異なる官能基または部分と反応して、1つ以上の共有結合を形成できる官能基または部分を1つ以上有する化学種などの、単量体化学種を含む。重合反応は、いくつかの実施の形態において、エチレン性不飽和の地点を含む不飽和の地点の間のものである、フリーラジカル重合を含む。いくつかの実施の形態において、重合性材料は、ビニル基またはアリル基などの、エチレン性不飽和部分を少なくとも1つ含む。いくつかの実施の形態において、重合性材料は、ここに記載された不飽和の1つ以上の地点などを通じて、追加の重合を経験できるオリゴマー化学種を含む。いくつかの実施の形態において、重合性成分は、ここに記載された、1つ以上の単量体化学種および1つ以上のオリゴマー化学種を含む。ここに記載された単量体化学種および/またはオリゴマー化学種は、1つの重合性部分または複数の重合性部分を有し得る。

30

【0016】

いくつかの実施の形態において、重合性材料は、1つ以上の光重合性化学種を含む。光重合性化学種は、いくつかの実施の形態において、紫外線(UV)重合性化学種を含む。いくつかの実施の形態において、重合性材料は、約300nmから約400nmに及ぶ波長で光重合性または光硬化性である。あるいは、いくつかの実施の形態において、重合性材料は、電磁スペクトルの可視波長で光重合性である。

40

【0017】

いくつかの実施の形態において、ここに記載された重合性材料は、(メタ)アクリレートの種類以上の種を含む。ここに用いたように、「(メタ)アクリレート」という用語は、アクリレートまたはメタアクリレートもしくはそれらの混合物または組合せを含む。いくつかの実施の形態において、重合性材料は、ウレタン(メタ)アクリレート樹脂を含む。いくつかの実施の形態において、UV重合性または硬化性ウレタン(メタ)アクリレート樹脂は、メタアクリレートまたはアクリレート樹脂であって、フリーラジカル光開始剤の

50

存在下で重合する、吐出温度で曝露状態において少なくとも1週間および密閉状態で少なくとも4週間に亘り熱的に安定である、および/または吐出温度よりも高い沸点を有する、どのようなメタクリレートまたはアクリレート樹脂を含んでも差し支えない。いくつかの実施の形態において、重合性材料は、吐出温度より高い引火温度を有する。ここでの参照目的のために、熱安定性材料は、所定の期間(例えば、4週間)の始めと終わりで所定の温度(例えば、85の吐出温度)で測定した場合、その所定の期間に亘り約35パーセント以下しか粘度変化を示さない。いくつかの実施の形態において、粘度変化は、約30パーセント以下または約20パーセント以下である。いくつかの実施の形態において、粘度変化は、約10パーセントと約20パーセントの間、または約25パーセントと約30パーセントの間である。いくつかの実施の形態において、粘度変化は、粘度の上昇である。その上、粘度は、ASTM D2983にしたがって測定できる。

10

【0018】

ここに記載されたインクに適したウレタン(メタ)アクリレートは、いくつかの実施の形態において、公知の様式で、典型的に、ヒドロキシル末端ウレタンをアクリル酸またはメタクリル酸と反応させて、対応するウレタン(メタ)アクリレートを生成することにより、またはイソシアネート末端プレポリマーをヒドロキシルアルキルアクリレートまたはメタクリレートと反応させて、ウレタン(メタ)アクリレートを生成することによって、調製できる。適切なプロセスが、とりわけ、欧州特許出願公開第114982号および同第133908号の各明細書に開示されている。そのような(メタ)アクリレートオリゴマーの重量平均分子量は、一般に、約400から10,000、または約500から7,000の範囲にある。ウレタン(メタ)アクリレートは、製品名CN980、CN981、CN975およびCN2901でSARTOMER Companyから、または製品名BR-741でBomar Specialties Co.(コネチカット州、ウィンステッド所在)から市販もされている。ここに記載されたいくつかの実施の形態において、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、ASTM D2983にしたがう様式で測定して、約50で約140,000センチポアズから約160,000センチポアズまたは約50で約125,000センチポアズから約175,000センチポアズに及ぶ粘度を有する。ここに記載されたいくつかの実施の形態において、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーは、ASTM D2983にしたがう様式で測定して、約50で約100,000センチポアズから約200,000センチポアズまたは約50で約10,000センチポアズから約300,000センチポアズに及ぶ粘度を有する。

20

30

【0019】

いくつかの実施の形態において、重合性材料は、様々な組合せで使用できる、メタクリレート、ジメタクリレート、トリアクリレート、およびジアクリレートなどの低分子量材料を1つ以上含む。いくつかの実施の形態において、例えば、重合性材料は、テトラヒドロフルフルルメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレート、およびトリデシルメタクリレートを1つ以上含む。

40

【0020】

いくつかの実施の形態において、重合性材料は、1,3-または1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、エトキシル化またはプロポキシル化ネオペンチルグリコール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンまたはビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、エトキシル化またはプロポキシル化ビスフェノールA、エトキシル化またはプロポキシル化ビスフェノールFもしくはエトキシル化またはプロポキシル化ビスフェノールSを含む、

50

脂肪族、脂環式または芳香族ジオールのジアクリレートおよび/またはジメタクリレートエステルを含む。

【0021】

重合性材料は、いくつかの実施の形態において、1つ以上のトリ(メタ)アクリレートを含む。いくつかの実施の形態において、トリ(メタ)アクリレートとしては、1,1-トリメチロールプロパントリアクリレートまたはメタクリレート、エトキシ化またはプロポキシ化1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレートまたはメタクリレート、エトキシ化またはプロポキシ化グリセロールトリアクリレート、ペンタエリトリトールモノヒドロキシトリアクリレートまたはメタクリレートが挙げられる。

【0022】

いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクの重合性材料は、ジペンタエリトリトールモノヒドロキシペンタアクリレートまたはビス(トリメチロールプロパン)テトラアクリレートなどの1つ以上の高級官能性アクリレートまたはメタクリレートを含む。いくつかの実施の形態において、インクの(メタ)アクリレートは、約250から700に及ぶ分子量を有する。

【0023】

いくつかの実施の形態において、重合性材料は、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレートおよびn-ドデシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-および3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレートおよび2-または3-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、イソデシルアクリレート、またはそれらの組合せを含む。

【0024】

ここに記載されたいくつかの実施の形態において有用な重合性材料の種の非限定的例には以下がある：SR506Aの商標名でSARTOMER社から市販されているイソボルニルアクリレート(IBOA)；SR423Aの商標名でSARTOMER社から市販されているイソボルニルメタクリレート；およびSR205の商標名でSARTOMER社から市販されているトリエチレングリコールジメタクリレート。

【0025】

重合性材料は、本発明の目的に矛盾しない任意の量でここに記載されたインク中に存在し得る。いくつかの実施の形態において、重合性材料は、インクの総質量に基づいて、約10質量パーセントから約99質量パーセントに及ぶ量でインク中に存在する。重合性材料は、いくつかの実施の形態において、インクの総質量に基づいて、約20質量パーセントから約90質量パーセント、約30質量パーセントから約80質量パーセント、または約40質量パーセントから約60質量パーセントに及ぶ量でインク中に存在する。

【0026】

ここに記載されたインクは、反応性ワックスも含む。いくつかの実施の形態において、インクは複数の反応性ワックスを含む。本発明の目的に矛盾しないどのような反応性ワックスまたは反応性ワックスの組合せを使用してもよい。ここでの参照目的のために、反応性ワックスは、重合反応などにおいて、ここに記載された重合性材料の官能基と反応できる官能基または化学部分を1つ以上含むワックスである。例えば、いくつかの実施の形態において、反応性ワックスのエチレン性不飽和部分は、フリーラジカル重合または他のやり方などにより、重合性材料のエチレン性不飽和部分と反応する。いくつかの実施の形態において、反応性ワックスおよび重合性材料の各々は、1つ以上のアクリレートまたはメタクリレート部分を含む。いくつかの実施の形態において、反応性ワックスおよび重合性

10

20

30

40

50

材料の各々は、1つ以上のビニル部分または1つ以上のビニルエーテル部分を含む。いくつかの実施の形態において、反応性ワックスおよび重合性材料の各々は、ここに記載された複数のエチレン性不飽和部分を含む。

【0027】

ここに記載された反応性ワックスは、ウレタン、尿素、エステル、または炭酸エステル結合を通じてエチレン性不飽和部分と結合した飽和アルキル部分を含む。いくつかの実施の形態において、その結合は、ウレタンまたは尿素結合を含む。いくつかの実施の形態において、その結合はウレタン結合を含む。

【0028】

さらに、いくつかの実施の形態において、反応性ワックスの飽和アルキル部分は2~36の炭素原子を含む。この飽和アルキル部分は直鎖であっても分岐鎖であっても差し支えない。いくつかの実施の形態において、飽和アルキル部分は、8~30の炭素原子、10~28の炭素原子、または10~20の炭素原子を含む。他の実施の形態において、飽和アルキル部分は、12~26の炭素原子、14~24の炭素原子、または14~20の炭素原子を含む。いくつかの実施の形態において、飽和アルキル部分は、オクチル、ノニル、デシル、またはウンデシル部分を含む。いくつかの実施の形態において、飽和アルキル部分は、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、またはエイコシル部分を含む。

【0029】

さらに、いくつかの実施の形態において、反応性ワックスのエチレン性不飽和部分は3~22の炭素原子を含む。そのエチレン性不飽和部分は、直鎖であっても分岐鎖であっても差し支えない。いくつかの実施の形態において、エチレン性不飽和部分は、4~20の炭素原子、4~12の炭素原子、または4~8の炭素原子を含む。いくつかの実施の形態において、エチレン性不飽和部分は6~12の炭素原子を含む。それに加え、いくつかの実施の形態において、ここに記載された反応性ワックスのエチレン性不飽和部分は、ビニル部分またはアリル部分を含む。他の実施の形態において、反応性ワックスのエチレン性不飽和部分は、アルキル(メタ)アクリレートを含む。アルキル(メタ)アクリレートは、いくつかの実施の形態において、C2~C18アルキル(メタ)アクリレートまたはC2~C8アルキル(メタ)アクリレートを含む。いくつかの実施の形態において、アルキル(メタ)アクリレートは、エチル、プロピル、またはブチル(メタ)アクリレートを含む。他の実施の形態において、アルキル(メタ)アクリレートは、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、またはデシル(メタ)アクリレートを含む。

【0030】

さらに、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクの反応性ワックスは、そのアルキル鎖に2~36の炭素原子を有するアルキルイソシアネートと、そのアルキル鎖に2~18の炭素原子を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応生成物を含む。アルキルイソシアネートおよびヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの一方または両方のアルキル鎖は、いくつかの実施の形態において、直鎖である。他の実施の形態において、少なくとも1つのアルキル鎖は分岐鎖である。例えば、いくつかの実施の形態において、アルキルイソシアネートは、ドデシルイソシアネート、トリデシルイソシアネート、テトラデシルイソシアネート、ペンタデシルイソシアネート、ヘキサデシルイソシアネート、ヘプタデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、ノナデシルイソシアネート、エイコシルイソシアネート、またはそれらの組合せを含む。さらに、いくつかの実施の形態において、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのヒドロキシル基は、第一級アルコールを構成する。他の実施の形態において、ヒドロキシル基は第二級アルコールを構成する。いくつかの実施の形態において、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、またはそれらの組合せを含む。

【0031】

10

20

30

40

50

他の実施の形態において、ここに記載されたインクの反応性ワックスは、そのアルキル鎖に2～18の炭素原子を有するイソシアナートアルキル(メタ)アクリレートと、そのアルキル鎖に4～36の炭素原子を有する脂肪族アルコールとの反応生成物を含む。例えば、いくつかの実施の形態において、イソシアナートアルキル(メタ)アクリレートは、2-イソシアナートエチルアクリレート、2-イソシアナートエチルメタクリレート、3-イソシアナートプロピルアクリレート、3-イソシアナートプロピルメタクリレート、4-イソシアナートブチルアクリレート、4-イソシアナートブチルメタクリレート、またはそれらの組合せを含む。脂肪族アルコールは、いくつかの実施の形態において、カプリルアルコール、ペラルゴンアルコール、カプリンアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、ノナデシルアルコール、アラキジルアルコール、ヘンエイコシルアルコール、ベヘニルアルコール、リグノセリルアルコール、セリルアルコール、モンタニルアルコール、またはそれらの組合せを含む。

10

【0032】

それに加え、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクの反応性ワックスは、そのアルキル鎖に2～36の炭素原子を有するアルキルイソシアネートと、そのアルキル鎖に2～18の炭素原子を有するアミノアルキル(メタ)アクリレートとの反応生成物を含む。このアルキルイソシアネートおよびアミノアルキル(メタ)アクリレートの一方または両方のアルキル鎖は、いくつかの実施の形態において、直鎖である。他の実施の形態において、少なくとも1つのアルキル鎖は分岐鎖である。例えば、いくつかの実施の形態において、アルキルイソシアネートは、ドデシルイソシアネート、トリデシルイソシアネート、テトラデシルイソシアネート、ペンタデシルイソシアネート、ヘキサデシルイソシアネート、ヘプタデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、ノナデシルイソシアネート、エイコシルイソシアネート、またはそれらの組合せを含む。さらに、いくつかの実施の形態において、アミノアルキル(メタ)アクリレートのアミノ基は第一級アミンを構成する。他の実施の形態において、アミノ基は第二級アミンを構成する。いくつかの実施の形態において、アミノアルキル(メタ)アクリレートは、アミノエチル(メタ)アクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノブチル(メタ)アクリレート、またはそれらの組合せを含む。

20

30

【0033】

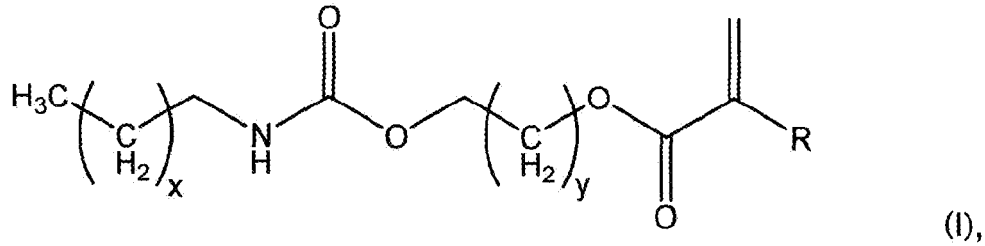
他の実施の形態において、ここに記載されたインクの反応性ワックスは、そのアルキル鎖に2～18の炭素原子を有するイソシアナートアルキル(メタ)アクリレートと、そのアルキル鎖に4～36の炭素原子を有する脂肪族アミンとの反応生成物を含む。例えば、いくつかの実施の形態において、イソシアナートアルキル(メタ)アクリレートは、2-イソシアナートエチルアクリレート、2-イソシアナートエチルメタクリレート、3-イソシアナートプロピルアクリレート、3-イソシアナートプロピルメタクリレート、4-イソシアナートブチルアクリレート、4-イソシアナートブチルメタクリレート、またはそれらの組合せを含む。脂肪族アミンは、いくつかの実施の形態において、直鎖1-アルキルアミンを含む。いくつかの実施の形態において、脂肪族アミンは、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ノナデシルアミン、またはエイコシルアミンを含む。

40

【0034】

いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクの反応性ワックスは、式(I)：

【化1】



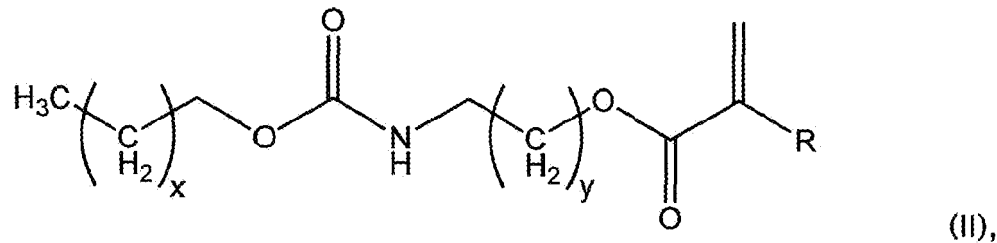
の化学種を含み、式中、 x は0から34の整数であり、 y は1から17の整数であり、 R はHまたは CH_3 である。いくつかの実施の形態において、 x は8から20または10から16の整数である。いくつかの実施の形態において、 y は1から6または1から4の整数である。

10

【0035】

いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクの反応性ワックスは、式(I)

【化2】



20

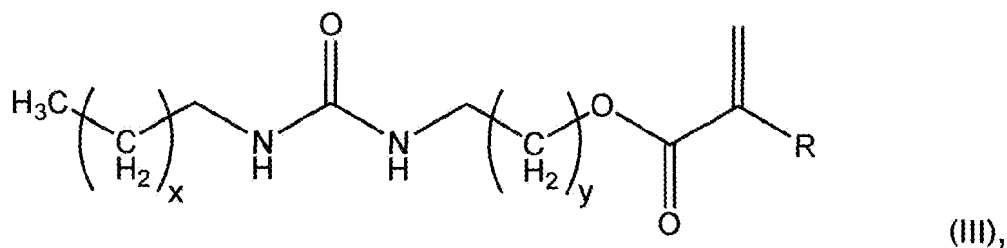
の化学種を含み、式中、 x は0から34の整数であり、 y は1から17の整数であり、 R はHまたは CH_3 である。いくつかの実施の形態において、 x は8から20または10から16の整数である。いくつかの実施の形態において、 y は1から6または1から4の整数である。

【0036】

いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクの反応性ワックスは、式(II)

30

【化3】



40

の化学種を含み、式中、 x は0から34の整数であり、 y は1から17の整数であり、 R はHまたは CH_3 である。いくつかの実施の形態において、 x は8から20または10から16の整数である。いくつかの実施の形態において、 y は1から6または1から4の整数である。

【0037】

さらに、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクの反応性ワックスは、3Dプリントシステムに適用できる幅広い温度範囲に亘る融点を有する。ここに記載されたいくつかの実施の形態において有用な反応性ワックスは、本発明の目的に矛盾しない任意の温度を中心とする融点範囲を示すことができる。いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクの反応性ワックスは、約50 と約80 の間(含む)を中心と

50

する融点範囲を示す。いくつかの実施の形態において、反応性ワックスは、約 55 と約 75 の間、または約 60 と約 75 の間を中心とする融点範囲を示す。

【0038】

さらに、ここに記載された反応性ワックスは、いくつかの実施の形態において、両方とも液体である場合、および/または相変化インクに使用するために設計された 3D プリントシステムなどの 3D プリントシステムの吐出温度において、反応性ワックスと重合性材料が混ぜ合わされたときを含む、ここに記載された重合性材料と混ぜ合わされたときに、均一混合物を形成する。均一混合物は、いくつかの実施の形態において、反応性ワックスと重合性材料との間などの、複数の成分間でバルク相分離を示さないまたは実質的に示さない混合物を含む。

10

【0039】

ここに記載された反応性ワックスまたは複数の反応性ワックスは、本発明の目的に矛盾しない任意の量でここに記載されたインク中に存在してよい。ここに記載されたインク中の反応性ワックスの量は、3D プリントシステムの吐出温度、インクの所望の粘度、プリント用途のためにインクに要求される機械的完全性、使用されるインクおよび/または任意の支持材料の所望の堆積速度、硬化したインクの所望の破断伸び、硬化したインクの所望の引張弾性率、硬化したインクの所望の引張強度、硬化したインクの所望の耐変形性、およびそれらの組合せを含む一因または複数の要因にしたがって選択することができる。いくつかの実施の形態において、反応性ワックスは、ここに記載されたインクの約 5 から約 50 質量パーセント（インクの総質量に基づく）を構成する。いくつかの実施の形態において、反応性ワックスは、前記インクの約 5 から約 30 質量パーセント、約 5 から約 15 質量パーセント、または約 5 から約 10 質量パーセントを構成する。

20

【0040】

さらに、ここに記載されたインクが複数の反応性ワックスを含む場合、その複数の反応性ワックスは、本発明の目的に矛盾しない任意の比率で存在して差し支えない。例えば、いくつかの実施の形態において、第 1 の反応性ワックスの第 2 の反応性ワックスに対する質量比は、約 20 : 1 と約 1 : 20 の間である。いくつかの実施の形態において、その比率は、約 10 : 1 と約 1 : 10 の間または約 5 : 1 と約 1 : 5 の間である。いくつかの実施の形態において、その比率は、約 1.5 : 1 と約 1 : 1.5 の間または約 1.2 : 1 と約 1 : 1.2 の間である。いくつかの実施の形態において、その比率は約 1.05 : 1 と約 1 : 1.05 の間である。いくつかの実施の形態において、その比率は約 1 : 1 または約 1 : 1 と約 20 : 1 の間である。例えば、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、 x が 16 であり、 y が 1 であり、 R が H である式 (I) の化学種を含む第 1 の反応性ワックスと、 x が 16 であり、 y が 3 であり、 R が H である式 (I) の化学種を含む第 2 の反応性ワックスとを含む。ここに記載されたインク中の複数の反応性ワックスの比率は、いくつかの実施の形態において、インクの所望の融点および所望の硬化時間の 1 つ以上に基づいて変えることができる。

30

【0041】

ここに記載されたインクは、いくつかの実施の形態において、インクの表面の迅速硬化を促進するおよび/または不粘着の完成部品の製造を促進する添加剤をさらに含む。本発明の目的に矛盾しないこれらの目的のためのどのような適切な添加剤を使用してもよい。いくつかの実施の形態において、インクの表面の迅速硬化を促進するおよび/または不粘着の完成部品の製造を促進する添加剤は、アミン修飾オリゴマーを含む。ここに記載されたいくつかの実施の形態において有用なアミン修飾オリゴマーの非限定的例は E b e c r y l 83 であり、これは、C y t e c C o r p . 社から市販されているアミン修飾アクリレートオリゴマーである。いくつかの実施の形態において、アミン修飾オリゴマーは、本発明の目的に矛盾しない任意の量で存在してよい。いくつかの実施の形態において、アミン修飾オリゴマーは、インクの総質量に基づいて、約 1 から約 10 質量パーセントに及ぶ量でここに記載されたインク中に存在する。いくつかの実施の形態において、アミン修飾オリゴマーは、約 3 質量パーセント未満の量で存在する。

40

50

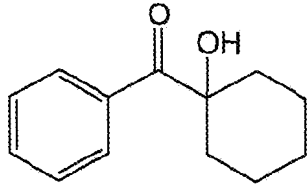
【 0 0 4 2 】

いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、光開始剤、抑制剤、安定剤、増感剤、およびそれらの組合せからなる群より選択される添加剤を1種類以上さらに含む。例えば、いくつかの実施の形態において、インクは1種類以上の光開始剤をさらに含む。本発明の目的に矛盾しないどの光開始剤も使用できる。いくつかの実施の形態において、光開始剤は、好ましくは約250nmと約400nmの間または約300nmと約365nmの間の光を吸収して、フリーラジカルを生成する働きをする、アルファ-開裂型(単分子分解プロセス)光開始剤または水素引き抜き増感性(hydrogen abstraction photosensitizer)第三級アミン共力剤(synergist)を含む。

【 0 0 4 3 】

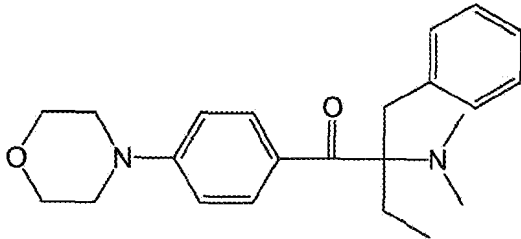
アルファ開裂型光開始剤の例に、Irgacure 184 (CAS - 947 - 19 - 3)、Irgacure 369 (CAS 119313 - 12 - 1)、およびIrgacure 819 (CAS 162881 - 26 - 7)がある。増感性アミンの組合せの例に、ジエチルアミノエチルメタクリレートとのDarocur BP (CAS 119 - 61 - 9)がある。いくつかの光開始剤の化学構造が以下に与えられている：

【化4】



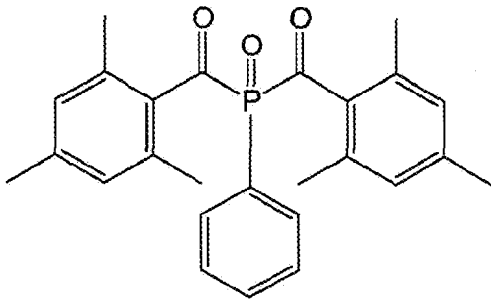
Irgacure 184

10



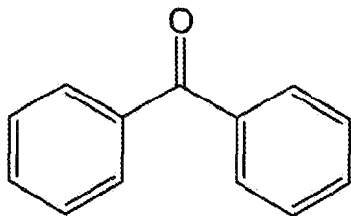
Irgacure 369

20



Irgacure 819

30



Darocure BP

40

【0044】

いくつかの実施の形態において、適切な光開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイルエチルエーテルおよびベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルなどのベンゾインエーテルおよびベンゾインアセテートを含むベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシアセトフェノンおよび1,1-ジクロロアセトフェノンを含むアセトフェノン類；ベンジル、ベンジルジメチルケタールおよびベンジルジエチルケタールなどのベンジルケタール；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン

50

および 2 - アミルアントラキノンを含むアントラキノン類；トリフェニルホスフィン、ベンゾイルホスフィンオキシド、例えば、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (Lucirin TPO)；ベンゾフェノンおよび 4, 4' - ビス (N, N' - ジメチルアミノ) ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；チオキサントンおよびキサントン；アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、キノキサリン誘導体または 1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン、2 - O - ベンゾイルオキシム；1 - アミノフェニルケトンまたは 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル 1 - ヒドロキシイソプロピルケトンおよび 4 - イソプロピルフェニル 1 - ヒドロキシイソプロピルケトンなどの 1 - ヒドロキシフェニルケトン類が挙げられる。

【0045】

いくつかの実施の形態において、適切な光開始剤としては、アセトフェノン、2, 2 - ジアルコキシベンゾフェノンおよび 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンまたは 2 - ヒドロキシイソプロピルフェニルケトン (= 2 - ヒドロキシ - 2, 2 - ジメチルアセトフェノン) などの 1 - ヒドロキシフェニルケトンを含む、HeCd レーザ放射線源への使用に機能できるものが挙げられる。それに加え、いくつかの実施の形態において、適切な光開始剤としては、ベンジルジメチルケタールなどのベンジルケタールを含む、Ar レーザ放射線源への使用に機能できるものが挙げられる。いくつかの実施の形態において、光開始剤は、1 - ヒドロキシフェニルケトン、ベンジルジメチルケタールまたは 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドまたはそれらの混合物を含む。

【0046】

適切な光開始剤の別の部類は、いくつかの実施の形態において、化学線を吸収し、重合開始のためのフリーラジカルを生成することができるイオン性染料 - 対イオン化合物を含む。いくつかの実施の形態において、イオン性染料 - 対イオン化合物を含有するインクは、約 400 nm から約 700 nm の調整可能な波長範囲内の可視光でより可変的に硬化させることができる。イオン性染料 - 対イオン化合物およびそれらの機能様式が、欧州特許出願公開第 0223587 号、並びに米国特許第 4751102 号、同第 4772530 号および同第 4772541 号の各明細書に開示されている。

【0047】

光開始剤は、本発明の目的に矛盾しない任意の量で、ここに記載されたインク中に存在して差し支えない。いくつかの実施の形態において、光開始剤は、インクの総質量に基づいて、約 5 質量パーセントまでの量でインク中に存在する。いくつかの実施の形態において、光開始剤は、約 0.1 質量パーセントから約 5 質量パーセントに及ぶ量で存在する。

【0048】

いくつかの実施の形態において、インクは 1 種類以上の増感剤をさらに含む。増感剤は、存在することもある 1 種類以上の光開始剤の有効性を増大させるためにインクに加えることができる。本発明の目的に矛盾しないどの増感剤を使用してもよい。いくつかの実施の形態において、増感剤はイソプロピルチオキサントン (ITX) を含む。いくつかの実施の形態において、増感剤は 2 - クロロチオキサントン (CTX) を含む。

【0049】

増感剤は、本発明の目的に矛盾しない任意の量でインク中に存在しても差し支えない。いくつかの実施の形態において、増感剤は、インクの総質量に基づいて、約 0.1 質量パーセントから約 2 質量パーセントに及ぶ量で存在する。増感剤は、いくつかの実施の形態において、約 0.5 質量パーセントから約 1 質量パーセントに及ぶ量で存在する。

【0050】

インクは、いくつかの実施の形態において、1 種類以上の重合抑制剤または安定剤をさらに含む。重合抑制剤は、組成物に追加の熱安定性を与えるためにインクに加えることができる。本発明の目的に矛盾しないどの重合抑制剤を使用してもよい。いくつかの実施の形態において、重合抑制剤はメトキシヒドロキノン (MEHQ) を含む。安定剤は、いくつかの実施の形態において、1 種類以上の酸化防止剤を含む。安定剤は、本発明の目的に矛盾しないどのような酸化防止剤を含んでも差し支えない。いくつかの実施の形態におい

10

20

30

40

50

て、例えば、適切な酸化防止剤としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）を含む様々なアリール化合物が挙げられ、これは、ここに記載されたいくつかの実施の形態において重合抑制剤としても使用できる。

【0051】

重合抑制剤および/または安定剤は、本発明の目的に矛盾しない任意の量でインク中に存在して差し支えない。いくつかの実施の形態において、重合抑制剤は、インクの総質量に基づいて、約0.1質量パーセントから約2質量パーセントに及ぶ量で存在する。重合抑制剤は、いくつかの実施の形態において、約0.5質量パーセントから約1質量パーセントに及ぶ量で存在する。いくつかの実施の形態において、安定剤は、約0.1質量パーセントから約5質量パーセントまたは約0.5質量パーセントから約4質量パーセントに及ぶ量でインク中に存在する。いくつかの実施の形態において、安定剤は、約1質量パーセントから約3質量パーセントに及ぶ量で存在する。

10

【0052】

ここに記載されたインクは、非反応性ワックスを含まないまたは実質的に含まない。ここに参照目的のために、非反応性ワックスは、重合または架橋反応においてここに記載された重合性材料の官能基と反応できる官能基または化学部分を含まないワックスである。例えば、いくつかの実施の形態において、非反応性ワックスは、ビニル部分または（メタ）アクリレート部分などの、エチレン性不飽和部分を含まないワックスである。いくつかの実施の形態において、非反応性ワックスは蓄熱相変化（SPC）ワックスを含む。非反応性ワックスの非限定的例としては、水素添加ワックス、パラフィン蠟、ミクロクリスタリンワックス、脂肪酸エステルワックスまたはそれらの混合物などの炭化水素ワックスが挙げられる。非反応性ワックスの他の例としては、ウレタンワックスが挙げられる。いくつかの実施の形態において、非反応性ウレタンワックスは、化学式 $C_{18}H_{37}NRCOOCH_{(2n+1)}$ を有する不活性直鎖ウレタンワックスの部類の一員であり、式中、 n は4から16の整数であり、 R はHまたはC1～C20アルキルである。いくつかの実施の形態において、 R はHである。いくつかの実施の形態において、 R はC1～C6アルキルである。いくつかの実施の形態において、 R はC1～C10アルキルである。いくつかの実施の形態において、 R はC1～C20アルキルである。追加の非反応性ウレタンワックスとしては、ADS038 [カルバミン酸1-ドデシル-N-オクタデシル： $CH_3(CH_2)_{17}NHCOO(CH_2)_{11}CH_3$] ワックスおよび/またはADS043 [カルバミン酸1-ヘキサデシル-N-オクタデシル： $CH_3(CH_2)_{17}NHCOO(CH_2)_{15}CH_3$] ワックスが挙げられる。

20

30

【0053】

いくつかの実施の形態において、非反応性ワックスを含まないまたは実質的に含まない、ここに記載されたインクは、約5質量パーセント未満しか非反応性ワックスを含まない（インクの総質量に基づいて）。いくつかの実施の形態において、非反応性ワックスを含まないまたは実質的に含まないインクは、非反応性ワックスを約3質量パーセント未満しか、または非反応性ワックスを約1質量パーセント未満しか含まない。いくつかの実施の形態において、非反応性ワックスを含まないまたは実質的に含まないインクは、非反応性ワックスを約0.5質量パーセント未満しか、または非反応性ワックスを約0.1質量パーセント未満しか含まない。いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、非反応性ワックスをどのような検出可能な量でも含まないおよび/またはどのような意図的に加えられた非反応性ワックスを含まない。

40

【0054】

ここに記載されたインクは、様々な所望の性質を示すことができる。例えば、ここに記載されたインクは、本発明の目的に矛盾しないどのような凝固点、融点、および/または他の相転移温度も有し得る。いくつかの実施の形態において、インクは、いくつかの3Dプリントシステムに使用する温度に矛盾しない凝固点および融点を有する。いくつかの実施の形態において、インクの凝固点は約40より高い。いくつかの実施の形態において、例えば、インクは、約45から約55に及ぶ温度範囲を中心とする凝固点を有する

50

。いくつかの実施の形態において、インクは、約 50 から約 80 に及ぶ温度範囲を中心とする融点を有する。インクは、いくつかの実施の形態において、約 50 から約 65 に及ぶ融点を有する。

【0055】

いくつかの実施の形態において、インクは、約 25 と約 55 の間で相変化を示し、ここで、その相変化は、必ずしも、インクの凝固点または融点には関連付けられない。いくつかの実施の形態において、相変化は、液体から半固体の相変化である。他の実施の形態において、相変化は液体から固体の相変化である。ここに記載されたインクの相変化は、いくつかの実施の形態において、約 30 と約 50 の間、約 35 と約 45 の間、または約 40 未満で生じる。

10

【0056】

ここに記載されたいくつかの実施の形態において、インクは、急な凝固点または他の相転移を示す。いくつかの実施の形態において、インクは、狭い温度範囲で凝固する。いくつかの実施の形態において、インクは、約 1 から約 10 の温度範囲で凝固する。いくつかの実施の形態において、インクは、約 1 から約 8 の温度範囲で凝固する。いくつかの実施の形態において、インクは、約 1 から約 5 の温度範囲で凝固する。いくつかの実施の形態において、急な凝固点を有するインクは、 $X \pm 2.5$ の温度範囲で凝固し、ここで、 X は、凝固点の中心の温度（例えば、 $X = 65$ ）である。

【0057】

その上、ここに記載されたインクは、いくつかの実施の形態において、3Dプリントシステムにおいて遭遇する吐出温度で流体である。さらに、いくつかの実施の形態において、インクは、三次元プリントされた物品または物体の製造中に表面に一度堆積されると、固化する。あるいは、他の実施の形態において、インクは、表面に堆積された際に、実質的に流体のままである。インクの固化は、いくつかの実施の形態において、凝固などのインクの相変化により生じる。相変化は、いくつかの実施の形態において、液体から固体の相変化、または液体から半固体の相変化を含む。いくつかの実施の形態において、インクの固化は、下記にさらに説明するように、低粘度状態から高粘度状態への粘度の上昇などの、粘度の上昇を含む。

20

【0058】

いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、1種類以上の3Dプリントシステムの要件およびパラメータに合致する粘度プロファイルを有する。いくつかの実施の形態において、例えば、ここに記載されたインクは、ASTM基準D2983にしたがって測定して（例えば、Brookfield Model DV-II+Viscometerを使用して）、約 80 の温度で、約 8.0センチポアズ(cP)から約 14.0cPに及ぶ粘度を有する。いくつかの実施の形態において、インクは、約 80 の温度で約 9.5cPから約 12.5cPに及ぶ粘度を有する。インクは、いくつかの実施の形態において、約 80 の温度で約 10.5cPから約 12.5cPに及ぶ粘度を有する。いくつかの実施の形態において、インクは、約 85 ~ 87 の温度で約 8.0cPから約 10.0cPに及ぶ粘度を有する。

30

【0059】

いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、ASTM基準D2983にしたがって測定して、約 65 の温度で、約 8.0cPから約 19.0cPに及ぶ粘度を有する。いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、約 65 の温度で、約 8.0cPから約 13.5cPに及ぶ粘度を有する。インクは、いくつかの実施の形態において、約 65 の温度で、約 11.0cPから約 14.0cPに及ぶ粘度を有する。いくつかの実施の形態において、インクは、約 65 の温度で、約 11.5cPから約 13.5cP、または約 12.0cPから約 13.0cPに及ぶ粘度を有する。

40

【0060】

さらに、ここに記載されたインクは、いくつかの実施の形態において、1つ以上の所望の特徴の組合せを示す。いくつかの実施の形態において、例えば、非硬化状態にあるイン

50

クは、以下の性質の1つ以上を有する：

- 1．約50 から約80 の融点；
- 2．70～95 での約8から約16 c Pの吐出粘度；
- 3．吐出温度での少なくとも3日間の熱安定性。粘度は、ASTM D2983にしたがって測定できる（例えば、Brookfield Model DV-II+Viscometerを使用して）。それに加え、ここでの参照目的のために、熱安定性材料は、所定の期間（例えば、3日間）の始めと終わりで所定の温度（例えば、85 の吐出温度）で測定した場合、その所定の期間に亘り約35パーセント以下しか粘度変化を示さない。いくつかの実施の形態において、粘度変化は、約30パーセント以下または約20パーセント以下である。いくつかの実施の形態において、粘度変化は、約10パーセントと約20パーセントの間、または約25パーセントと約30パーセントの間である。さらに、いくつかの実施の形態において、粘度変化は、粘度の上昇である。

10

【0061】

さらに、硬化状態にある、ここに記載されたインクは、いくつかの実施の形態において、1つ以上の所望の性質を示すことができる。硬化状態にあるインクは、いくつかの実施の形態において、少なくとも部分的に重合したおよび/または架橋した重合性材料を含むインクを含む。例えば、いくつかの実施の形態において、硬化したインクは、少なくとも約10%重合または架橋しているか、もしくは少なくとも約30%重合または架橋している。いくつかの実施の形態において、硬化したインクは、少なくとも約50%、少なくとも約70%、少なくとも約80%、または少なくとも約90%重合または架橋している。いくつかの実施の形態において、硬化したインクは、約10%と約99%の間、重合または架橋している。

20

【0062】

いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、硬化状態において以下の性質の1つ以上を有し得る：

- 1．少なくとも約35 MPaの引張強度（ASTM D638により測定して）；
- 2．少なくとも約1300 MPaの引張弾性率（ASTM D638により測定して）；
- 3．少なくとも約5%の破断伸び（ASTM D638により測定して）；
- 4．少なくとも約40のショアD硬度（ASTM D2240により測定して）；
- 5．少なくとも約0.2 ft·lb/in（10.7 N·cm/cm）の衝撃強度（ノッチ付きアイゾット、ASTM D256により測定して）；
- 6．少なくとも約10 MPaの曲げ強度（ASTM D638により測定して）；
- 7．少なくとも約17 MPaの曲げ弾性率（ASTM D792により測定して）。

30

【0063】

いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、硬化したときに、ASTM D638にしたがって測定して、約1300 MPaから約2800 MPaの引張弾性率を示す。いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、硬化したときに、ASTM D638にしたがって測定して、約1500 MPaから約2000 MPa、約2000 MPaから約2800 MPa、または約2300 MPaから約2800 MPaの引張弾性率を示す。

40

【0064】

いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ASTM D638にしたがって測定して、約5%から約40%の破断伸びを示す。いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ASTM D638にしたがって測定して、約15%から約30%または約20%から約40%の破断伸びを示す。いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ASTM D638にしたがって測定して、約25%から約40%または約30%から約40%の破断伸びを示す。

【0065】

いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ASTM D638にし

50

たがって測定して、約 35 ~ 55 MPa の引張強度を示す。いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ASTM D638 にしたがって測定して、約 40 ~ 50 MPa の引張強度を示す。いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ASTM D638 にしたがって測定して、約 45 ~ 50 MPa の引張強度を示す。

【0066】

いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ここに記載された複数の機械的性質を示す。例えば、いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ここに記載された引張弾性率と、ここに記載された破断伸びの両方を示す。いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ASTM D638 にしたがって測定して、約 1300 MPa から約 2800 MPa の引張弾性率と、ASTM D638 にしたがって測定して、約 5% から約 40% の破断伸びを示す。いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ASTM D638 にしたがって測定して、約 2400 MPa から約 2800 MPa の引張弾性率と、ASTM D638 にしたがって測定して、約 25% から約 40% の破断伸びを示す。

10

【0067】

ここに記載されたインクは、いくつかの実施の形態において、高温で望ましい性質も示すことができる。いくつかの実施の形態において、例えば、インクは、硬化したときに、ASTM D648 にしたがって試験して、約 50 から約 120 に及ぶ熱撓み温度 (HDT) を示す。いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ASTM D648 にしたがって試験して、約 70 から約 100 に及ぶ HDT を示す。いくつかの実施の形態において、インクは、硬化したときに、ASTM D648 にしたがって試験して、約 80 から約 120 または約 105 から約 120 に及ぶ HDT を示す。

20

【0068】

ここに記載されたインクは、いくつかの実施の形態において、本発明の目的に矛盾しないどのような様式で製造することができる。いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクは、インクの全成分を反応槽に入れ、結果として生じた混合物を、攪拌しながら、約 75 から約 85 に及ぶ温度に加熱することによって生成される。この加熱と攪拌は、混合物を実質的に均一な溶融状態を達成するまで続けられる。この溶融混合物を、流動性状態にある間に濾過して、吐出を妨げるかもしれない、どのような大きい望ましくない粒子も除去する。次いで、濾過した混合物を、インクジェットプリンター内で加熱されるまで、周囲温度に冷却する。

30

【0069】

II. 3D プリント物品を構成する組成物

別の態様において、3D プリントシステム物品または物体を構成する組成物がここに記載されている。いくつかの実施の形態において、組成物は、インクからなる三次元プリント物品を構成し、そのインクは、重合性材料と、ウレタン、尿素、エステル、または炭酸エステル結合を通じてエチレン性不飽和アルキル部分と結合した飽和アルキル部分を含む反応性ワックスとを含み、このインクは、非反応性ワックスを含まないまたは実質的に含まない。このインクの重合性材料および反応性ワックスは、同じ材料ではなく、それぞれか、インクの別個の成分である。先のセクション I に記載されたどのインクを使用してもよい。例えば、ここに記載された組成物のインクは、本発明の目的に矛盾しない、ここに記載された重合性材料、反応性ワックス、および/または他の添加剤のどの組合せを含んでも差し支えない。いくつかの実施の形態において、例えば、インクの重合性材料は (メタ) アクリレート の 1 つ以上の種を含み、反応性ワックスはアルキル (メタ) アクリレート部分を含む。さらに、いくつかの実施の形態において、反応性ワックスの結合は、ウレタンまたは尿素結合を含む。

40

【0070】

その上、いくつかの実施の形態において、ここに記載された組成物のインクの反応性ワックスは、そのアルキル鎖に 2 ~ 36 の炭素原子を有するアルキルイソシアネートと、そ

50

のアルキル鎖に2～18の炭素原子を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応生成物を含む。あるいは、他の実施の形態において、反応性ワックスは、そのアルキル鎖に2～18の炭素原子を有するイソシアナートアルキル(メタ)アクリレートと、そのアルキル鎖に4～36の炭素原子を有する脂肪族アルコールとの反応生成物を含む。いくつかの実施の形態において、ここに記載された組成物のインクの反応性ワックスは、先のセクションIに記載された式(I)の化学種を含む。いくつかの実施の形態において、反応性ワックスは、先のセクションIに記載された式(II)および/または式(III)の化学種を含む。いくつかの実施の形態において、ここに記載された組成物のインクの反応性ワックスは、約50と約80の間を中心とする融点範囲を示す。

【0071】

したがって、いくつかの実施の形態において、物品は、重合性材料と、ウレタン、尿素、エステル、または炭酸エステル結合を通じてエチレン性不飽和アルキル部分と結合した飽和アルキル部分を含む反応性ワックスとを含み、非反応性ワックスを含まないまたは実質的に含まないインクを含む、ここに記載されたインクを硬化させることによって得ることができる。さらに、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクを硬化することによって得られる物品は、以下の性質の1つ以上を示す：

1. ASTM D638にしたがって測定して、2300MPaから2800MPaまたは2400MPaから2800MPaの引張弾性；
2. ASTM D638にしたがって測定して、25%から40%の破断伸び；
3. ASTM D648にしたがって試験して、約105から約120に及ぶ熱撓み温度。

【0072】

それに加え、いくつかの実施の形態において、ここに記載された組成物の3Dプリント物品は、支持材料をさらに含む。3Dプリント過程中に少なくともインクの一層を支持するために、支持材料を使用することができる。いくつかの実施の形態において、ここに記載された3Dプリント物品はインクの複数の層を含み、このインクの層は、コンピュータ可読フォーマットのデータにしたがって堆積される。いくつかの実施の形態において、インクの堆積された層の少なくとも1つは支持材料によって支持されている。いくつかの実施の形態において、その支持材料は、3Dプリント物品または物体の製造を完了するために、取り外し可能である。いくつかの実施の形態において、その支持材料は、水溶性および/または水分散性である、および/または温水を含む水を施すことによって除去できる。温水は、いくつかの実施の形態において、70以上または80以上などの、インクまたはインクの成分の融点より高い温度の水を含む。いくつかの実施の形態において、温水は、約65と約90の間、約70と約85の間、または約80と約90の間の温度の水を含む。

【0073】

さらに、いくつかの実施の形態において、ここに記載された組成物の3Dプリント物品は、色安定性を示す。色安定性3Dプリント物品は、いくつかの実施の形態において、加熱されたとき、および/または温水を含む水に曝露されたとき、白色の表面残留物または白色の表面外観を生じない、または実質的に生じない。加熱は、いくつかの実施の形態において、プリント物品を、インクのワックスなどの、プリント物品のインクの成分の融点よりも高い温度に加熱する工程を含む。いくつかの実施の形態において、加熱は、プリント物品を、70以上または80以上に加熱する工程を含む。いくつかの実施の形態において、加熱は、プリント物品を、約70と約100の間、約80と約100の間、約85と約100の間、または約65と約90の間の温度に加熱する工程を含む。いくつかの実施の形態において、色安定性3Dプリント物品は、3ヶ月まで、6ヶ月まで、1年まで、または2年までに亘り、周囲条件下で経年変化させたときに、白色の表面残留物または白色の表面外観を生じない、または実質的に生じない。いくつかの実施の形態において、3Dプリント物品は、3ヶ月から1年に亘り、周囲条件下で経年変化させたときに、白色の表面残留物または白色の表面外観を生じない、または実質的に生じな

10

20

30

40

50

い。いくつかの実施の形態において、3Dプリント物品は、2年超に亘り、周囲条件下で経年変化させたときに、白色の表面残留物または白色の表面外観を生じない、または実質的に生じない。

【0074】

III. 3D物品をプリントする方法

別の態様において、3D物品または物体をプリントする方法がここに開示されている。いくつかの実施の形態において、三次元物品をプリントする方法は、流体インクであって、重合性材料と、ウレタン、尿素、エステル、または炭酸エステル結合を通じてエチレン性不飽和アルキル部分と結合した飽和アルキル部分を含む反応性ワックスとを含み、非反応性ワックスを含まないまたは実質的に含まない流体インクの層を選択的に堆積させて、基体上に三次元物品を形成する工程を有してなる。このインクの重合性材料および反応性ワックスは、同じ材料ではなく、それどころか、インクの別個の成分である。先のセクションIに記載されたどのインクを使用してもよい。

10

【0075】

いくつかの実施の形態において、前記インクの層は、コンピュータ可読フォーマットの三次元物品の画像にしたがって堆積される。いくつかの実施の形態において、インクは、事前選択されたコンピュータ支援設計(CAD)のパラメータにしたがって堆積される。

【0076】

いくつかの実施の形態において、3D物品をプリントする方法は、インクの層の少なくとも一層を支持材料で支持する工程をさらに含む。本発明の目的に矛盾しないどのような支持材料を使用してもよい。いくつかの実施の形態において、支持材料は水溶性または水分散性である。さらに、いくつかの実施の形態において、ここに記載されたインクの使用により、水溶性または水分散性の支持材料を、プリントされた部品上に白色残留物または白色を生じずに、硬化したインクから温水を使用して除去することができる。温水は、いくつかの実施の形態において、70 以上または80 以上などの、インクまたはインクの成分の融点より高い温度の水を含む。いくつかの実施の形態において、温水は、約65 と約90 の間、約70 と約85 の間、または約80 と約90 の間の水を含む。

20

【0077】

いくつかの実施の形態において、3D物品をプリントする方法は、インクを硬化させる工程をさらに含む。いくつかの実施の形態において、3D物品をプリントする方法は、インクに、インクを硬化させるのに十分な波長と強度の電磁放射線を施す工程をさらに含み、その硬化は、インクの1つ以上の成分の1つ以上の重合性官能基を重合させる工程を含み得る。3D物品をプリントするいくつかの実施の形態において、堆積されたインクの層は、インクの別の層または隣接する層の堆積の前に硬化される。このように、いくつかの実施の形態において、先のセクションIIに記載された物品などの物品は、ここに記載された方法によって得ることができる。

30

【0078】

いくつかの実施の形態において、ここに記載された事前選択された量が、適切な温度に加熱され、適切なインクジェットプリンターのプリントヘッドまたは複数のプリントヘッドを通して吐出されて、プリント槽内のプリントパッド上に層を形成する。いくつかの実施の形態において、インクの各層は、事前選択されたCADパラメータにしたがって堆積される。いくつかの実施の形態において、インクを堆積させるための適切なプリントヘッドは、オレゴン州、ウィルソンビル所在のXerox CorporationのOffice Products Business Unitから得られる圧電式Z850プリントヘッドである。ここに記載されたインクおよび支持材料の堆積のための追加の適切なプリントヘッドは、様々なインクジェットプリント装置の製造業者から市販されている。いくつかの実施の形態において、例えば、Xerox社から得られるTaipanプリントヘッドまたはRicoh社のプリントヘッドも使用してよい。

40

【0079】

50

ここに記載されたインクを含む3D物品をプリントする方法を含むいくつかの実施の形態において、前記インクは、堆積された際に実質的に流体のままである。他の実施の形態において、前記インクは、堆積の際に相変化を示す、および/または堆積の際に固化する。いくつかの実施の形態において、プリント環境の温度は、吐出されたインクの液滴が、受容面と接触した際に固化するように制御することができる。他の実施の形態において、吐出されたインクの液滴は、受容面と接触した際に固化せず、実質的に流体の状態のままである。いくつかの実施の形態において、各層が堆積された後、堆積された材料は、次の層が堆積される前に、平坦化され、電磁（例えば、UV）放射線により硬化される。必要に応じて、平坦化と硬化の前に、いくつかの層を堆積させても差し支えない、または多数の層を堆積させ、硬化させ、その後、一層以上を堆積させ、次いで、硬化させずに平坦化させても差し支えない。平坦化は、分配された材料を平らにして、過剰な材料を除去し、プリンターの支持台上に均一で滑らかな露出面または平らな上向き面を形成することによって、材料を硬化させる前に1つ以上の層の厚さを修正する。いくつかの実施の形態において、平坦化は、1つ以上のプリント方向に逆回転するが、1つ以上のプリント方向には逆回転しないことがある、ローラなどの掃引装置により行われる。いくつかの実施の形態において、その掃引装置は、ローラと、そのローラから過剰の材料を除去するワイパーとを含む。いくつかの実施の形態において、その掃引装置は加熱される。硬化前の、ここに記載された吐出済みインクの粘稠度は、いくつかの実施の形態において、形状を維持するのに十分であるが、平坦化装置からの過剰な粘性抵抗に曝されてはならないことに留意すべきである。

【0080】

さらに、支持材料は、いくつかの実施の形態において、インクについてここに記載された様式に矛盾しない様式で堆積させることができる。支持材料は、例えば、支持材料がインクの1つ以上の層に隣接するまたは連続するように、事前選択されたCADパラメータにしたがって堆積させることができる。支持材料の吐出された液滴は、いくつかの実施の形態において、受容面との接触の際に固化するすなわち凝固する。いくつかの実施の形態において、堆積した支持材料に平坦化も行われる。

【0081】

インクおよび支持材料の層状堆積は、3D物品が形成されるまで繰り返すことができる。いくつかの実施の形態において、3D物品をプリントする方法は、インクから支持材料を除去する工程をさらに含む。その支持材料は、本発明の目的に矛盾しないどのような様式で除去しても差し支えない。いくつかの実施の形態において、支持材料は、ここに記載されたように、温水を施して、支持材料を溶解させるおよび/または分散させることによって除去される。

【実施例】

【0082】

ここに記載されたいくつかの実施の形態を、以下の非限定的実施例によって、さらに説明する。

【0083】

実施例1

反応性ワックス

ここに記載された1つの実施の形態によるインクに使用するための反応性ワックスを以下のように調製した。オクタデシルイソシアネート（295.50グラム、Sigma-Aldrich社）およびヒドロキシブチルアクリレート（144.17グラム、BASF社）を反応槽に装填し、攪拌しながら、75と85の間に加熱した。この反応を、攪拌しながら、7~8時間に亘りこの温度で継続した。結果として得られた反応性ワックスは、63~65の融点を有する固体であった。

【0084】

実施例2

反応性ワックス

ここに記載された1つの実施の形態によるインクに使用するための反応性ワックスを以下のように調製した。オクタデシルイソシアネート(295.50グラム、Sigma-Aldrich社)およびヒドロキシエチルメタクリレート(130.14グラム、Sigma-Aldrich社)を反応槽に装填し、攪拌しながら、75と85の間に加熱した。この反応を、攪拌しながら、7~8時間に亘りこの温度で継続した。結果として得られた反応性ワックスは、73~75の融点を有する固体であった。

【0085】

実施例3
インク

ここに記載された1つの実施の形態によるインクを、表1の配合にしたがって提供した。表1の質量パーセントは、インクの総質量に基づく。

10

【表1】

表1-インク

成分	量 (質量%)
重合性材料 ¹	86.68
反応性ワックス ²	9.36
光開始剤 ³	3.88
抑制剤 ⁴	0.07
合計	100

¹ BR-741 (31.22%) および SR 205 (55.46%)の混合物、ここで、質量パーセントは、それぞれ、コネチカット州、ウinstedd所在の Bomar Specialties Co.,のインクおよびペンシルベニア州、エクストン所在の SARTOMER Company のインクの総質量に基づく。

30

² CH₃(CH₂)₁₆CH₂NHC(O)OCH₂(CH₂)₂CH₂OC(O)CH=CH₂ -サウスカロライナ州、ロックヒル所在の 3D Systems, Inc.,

³ Irgacure 184 (2.91%) および Irgacure 819 (0.97%)の混合物、ここで、質量パーセントは、それぞれ、スイス国、バーゼル所在の Ciba Specialty Chemicals, Inc. (BASF) のインクの総質量に基づく。

⁴ BHT - コネチカット州、ミドルベリ所在の Chemtura Corp.

【0086】

40

重合性材料(86.88グラム)、反応性ワックス(9.36グラム)、光開始剤(3.89グラム)、および抑制剤(0.07グラム)を、機械式攪拌装置および加熱ユニットを備えた容器に装填した。次いで、この混合物を約80~90に加熱した。混合物を溶融した後、攪拌を開始し、混合物を80~90で約1~2時間に亘り混ぜ合わせた。次いで、液体を1マイクロメートルのフィルタで濾過して、固体粒子を除去した。表1に提供されたインクは、85の温度で10cPの粘度を有した(Brookfield Model DV-II+Viscometerで測定)。

【0087】

結果として得られたインクを、Xerox Z850プリントヘッドを使用して、3D Systems社からの「Project」3000 Systemにより約65~6

50

8 で吐出して、三次元部品を形成した。硬化したインクは、A S T M D 6 3 8 にしたがって試験したときの、1 8 9 9 M P a の引張弾性率、A S T M D 6 3 8 にしたがって試験したときの、7 % の破断伸び、および A S T M D 6 3 8 にしたがって試験したときの、4 7 . 9 5 M P a の引張強度を示した。

【 0 0 8 8 】

ここに挙げられた全ての特許文献は、引用により全てが含まれる。本発明の様々な実施の形態を、本発明の様々な目的の遂行において記載してきた。これらの実施の形態は、本発明の原理の単なる説明であることが認識されよう。本発明の精神および範囲から逸脱せずに、その様々な改変および適用が当業者に容易に明白であろう。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2011-074117(JP,A)
特開2011-225878(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 64/00 - 64/40
B33Y 10/00、70/00
C08F 2/46