



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월02일
 (11) 등록번호 10-1653831
 (24) 등록일자 2016년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B29C 67/00 (2006.01) B33Y 10/00 (2015.01)
 B33Y 70/00 (2015.01) B41M 7/00 (2006.01)
 C09D 11/101 (2014.01) C09D 11/34 (2014.01)

(21) 출원번호 10-2009-0083059
 (22) 출원일자 2009년09월03일
 심사청구일자 2014년08월26일
 (65) 공개번호 10-2010-0028507
 (43) 공개일자 2010년03월12일
 (30) 우선권주장
 12/204,307 2008년09월04일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20080000384 A1*
 US20070120910 A1
 US20070142492 A1
 JP2005504654 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제록스 코포레이션
 미국 코네티컷주 노워크 피.오.박스 4505 글로버
 애비뉴 45

(72) 발명자
크레티엔 미셸
 캐나다 엘5엠 7제이5 온타리오 미시사우가 유닛
 161 맥파렌 볼러바드 5260
케오슈케리안 바케브
 캐나다 엘4제이 7이8 온타리오 쏘힐 마운트필드
 크레센트 40
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 4 항

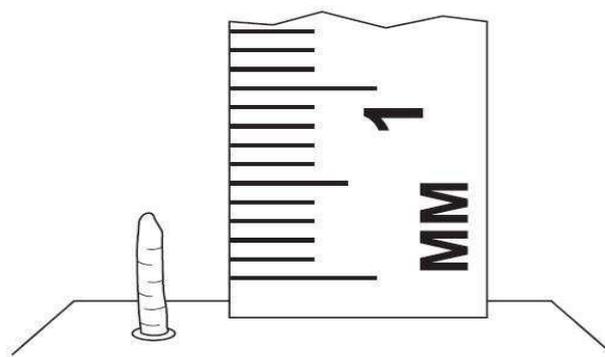
심사관 : 김계숙

(54) 발명의 명칭 **3차원 인쇄 및 디지털 제작용 자외선 경화성 젤화제 잉크**

(57) 요약

본 발명은 조사 경화성 모노머 또는 프리폴리머; 광 개시제; 반응성 왁스 및 젤화제를 포함하는 상 변화 잉크 전색제(展色劑, vehicle), 및 선택적으로 착색제를 포함하는 제1량의 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물 인쇄 영역 표면에 증착하는 단계; 연속적으로 추가량의 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물을 증착하여 3차원 물체를 생성하는 단계; 및 상기 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물을 경화하는 단계를 포함하는 3차원 물체를 제작하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

오델 피터 지.

캐나다 엘5제이 1엘3 온타리오 미시사우가 발삼 애
비뉴 1855

벨엘리 제니퍼 엘.

캐나다 엘6엔 4에이5 온타리오 오크빌 리지뱅크
드라이브 1320

와그너 크리스토퍼 에이.

캐나다 엠9에이 1엘3 온타리오 에토비코크 골프 크
레스트 로드 28

쇼프라 나빈

캐나다 엘6에이치 6에스7 온타리오 오크빌 라빈뷰
웨이 391

명세서

청구범위

청구항 1

조사 경화성 모노머 또는 프리폴리머; 광 개시제; 반응성 왁스; 및 겔화제를 포함하는 상 변화 잉크 전색제(展色劑, vehicle), 및 선택적으로 착색제를 포함하는, 제1량의 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물을 인쇄 영역 표면에 증착시키는 단계;

상기 인쇄 영역 표면에 증착된 제1량의 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물 상에 연속적으로 추가적인 제2량의 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물을 증착하여 3차원 물체를 생성하는 단계; 및

상기 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물을 경화시키는 단계;를 포함하고,

상기 제1량 및 제2량의 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물은 액체 상태로 증착된 후 겔 상태로 상 전이되고,

상기 상 전이 과정에서 상기 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물의 점도가 적어도 $10^{2.5}$ 배 증가하는 것을 특징으로 하는 3차원 물체를 제작하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

3차원 물체를 제작하는 방법은 디지털 제작을 포함하는 방법.

청구항 3

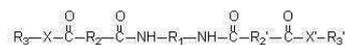
청구항 1에 있어서,

적어도 하나의 경화성 모노머 또는 프리폴리머가 다기능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 화합물인 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

겔화제는 하기 식의 화합물이고,



상기 식에서, R₁은 (i) 알킬렌기로서, 선형 및 분지형, 포화형 및 불포화형, 환형 및 비환형, 및 치환형 및 비치환형의 알킬렌기를 포함하고, 헤테로 원자가 알킬렌기에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, (ii) 아릴렌기로서, 치환형 및 비치환형의 아릴렌기를 포함하고, 헤테로 원자가 아릴렌기에 존재하거나 존재하지 않을 수 있고, (iii) 아릴알킬렌기로서, 치환형 및 비치환형 아릴알킬렌기를 포함하고, 아릴알킬렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로 원자가 아릴알킬렌기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 또는 (iv) 알킬아릴렌기로서, 치환형 및 비치환형 알킬아릴렌기를 포함하고, 알킬아릴렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로 원자가 알킬아릴렌기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 존재하거나 존재하지 않을 수 있고, R₂ 및 R₂'는 각각 서로 독립적으로 (i) 알킬렌기로서, 선형 및 분지형, 포화형 및 불포화형, 환형 및 비환형, 및 치환형 및 비치환형의 알킬렌기를 포함하고, 헤테로 원자가 알킬렌기에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, (ii) 아릴렌기로서 치환형 및 비치환형의 아릴렌기를 포함하고, 헤테로 원자가 아릴렌기에 존재하거나 존재하지 않을 수 있고, (iii) 아릴알킬렌기로서, 치환형 및 비치환형 아릴알킬렌기를 포함하고, 아릴알킬렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로 원자가 아릴알킬렌기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 또는 (iv) 알킬아릴렌기로서, 치환형 및 비치환형 알킬아릴렌기를 포함하고, 알킬아릴렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로 원자가 알킬아릴렌기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 존재하거나 존재하지 않을 수 있고, R₃ 및 R₃'는 각각 서로 독립적으로 (a) 광 개시제 또는 (b) (i) 알

킬기로서, 선형 및 분지형, 포화형 및 불포화형, 환형 및 비환형, 및 치환형 및 비치환형 알킬기를 포함하고, 헤테로 원자가 알킬기에 존재하거나 존재하지 않을 수 있는 알킬기, (ii) 아릴기로서, 치환형 및 비치환형 아릴기를 포함하고, 헤테로 원자가 아릴기에 존재하거나 존재하지 않을 수 있는 아릴기, (iii) 아릴알킬기로서, 치환형 및 비치환형 아릴알킬기를 포함하고, 아릴알킬기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로 원자가 아릴알킬기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 존재하거나 존재하지 않을 수 있는 아릴알킬기, 또는 (iv) 알킬아릴기로서, 치환형 및 비치환형 알킬아릴기를 포함하고, 알킬아릴기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로 원자가 알킬아릴기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 존재하거나 존재하지 않을 수 있는 알킬아릴기인 기일 수 있고, X 및 X'는 각각 서로 독립적으로 산소 원자 또는 식 $-NR_4-$ 인 기이고, R_4 는 i) 수소 원자; ii) 알킬기로서, 선형 및 분지형, 포화형 및 불포화형, 환형 및 비환형, 및 치환형 및 비치환형 알킬기를 포함하고, 헤테로 원자가 알킬기에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, (iii) 아릴기로서, 치환형 및 비치환형 아릴기를 포함하고, 헤테로 원자가 아릴기에 존재하거나 존재하지 않을 수 있고, (iv) 아릴알킬기로서, 치환형 및 비치환형 아릴알킬기를 포함하고, 아릴알킬기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로 원자가 아릴알킬기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 또는 (v) 알킬아릴기로서, 치환형 및 비치환형 알킬아릴기를 포함하고, 알킬아릴기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 헤테로 원자가 알킬아릴기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 존재하거나 존재하지 않을 수 있는 방법.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3차원 프린트, 디지털 제작(digital fabrication) 및 쾌속 성형(rapid prototyping) 용도로 자외선 경화성 겔화제 잉크에 관한 것이다. 또한 본 발명은 상기 자외선 경화성 겔화제 잉크로 3차원 이미지 및 물체를 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아날로그 제조(analog manufacturing)는 디지털 제조(digital manufacturing)를 지향하고 있고, 언젠가 디지털 제조로 인해 사라질 것이다. 이러한 변화는 소비자 주도에 의한 것이고, 더 많은 맞춤형 상품, 주문형 배달(on-demand delivery) 및 전통적인 제조에 비해 저가인 대안을 지향하는 것을 지원하는 다른 시장 요인에 대한 요구로부터 유래한다. 디지털 제작은 일련의 기술을 포함한다.

[0003] 현재의 3차원 프린트 기술은 입체 석판술(stereolithography) 및 쾌속 성형을 포함한다. 이러한 기술은 어떤 용도에는 적합한 반면에 각각 그들 자신의 한계를 가지고 있다. 입체 석판술은 종종 250,000 달러를 넘는 비용이 드는 기계로 하는 값비싼 공정이다. 사용되는 중합체 재료는 또한 매우 비싸고, 일반적인 입체 석판술 광중합체가 겔당 약 800 달러의 비용이 든다. 쾌속 성형 시스템은 일반적으로 융합된 증착(deposition) 방법을 사용하고, 용해된 아크릴로니트릴 부타디엔 스티렌(ABS) 중합체가 증착된다. ABS의 초고속 고화는 최종 물체에 용기가 형성되어 나타난다. 부드러운 물체를 만들기 위해, 성형품(prototype)을 인쇄 후 처리(연마 또는 광택 내기와 같은)할 필요가 있다.

[0004] "동결" 또는 상 변화라는 개념은 차가운(즉, 0도 이하 온도) 기체에 수성 잉크를 사용하여 3차원 프린트를 하는 것을 표현한다. D. Mager et al., "수성 잉크를 사용한 상 변화 쾌속 성형", NIP23 및 디지털 제작 2007 콘퍼런스 회보, 페이지 908-911 참조(상기 문헌은 전체가 본 명세서에 참고로 포함되어 있음). 왁스 기반의 재료를 사용한 잉크 젯 제작이 기재되어 있으나, 결과로 생기는 1차 구조가 단단하지도 영구적이지도 않다는 단점이 있다.

[0005] 2006년 12월 20일 출원된, 명칭 "문서 및 서명 인증을 위한 촉각적 보안 기능", Peter M. Kazmaier, Hadi K. Mahabadi, Paul F. Smith, Chris A. Wagner, Gabriel Iftime, 및 Tyler B. Norsten의 함께 양도되어 동시 계류 중인 미국 특허 출원인 일련번호 11/613,759(상기 문헌은 전체가 본 명세서에 참고로 포함되어 있음)는 구현예에서 이미지 영역의 매체에 마크 재료를 증착하여 마크 재료 이미지를 생성하고 마크 재료 인증 이미지를 생성함으로써 기록 매체에 인증 마크를 생성하는 시스템 및 방법을 기재하고 있다. 소정량의 추가적인 마크 재료를

인증 이미지 영역의 매체에 추가로 증착시켜 인증 이미지 영역에서 마크 재료 인증 이미지와 결합되는 마크 재료의 양을 증가시킨다. 인증 이미지 영역과 결합된 고정된 마크 재료는 인증 마크와 결합된 고정된 마크 재료가 매체 표면에 대해 촉각적으로 인지가 가능한 높이를 갖는 촉각적으로 인지가 가능한 인증 마크이다.

[0006] 미국 특허 제6,644,763호는 잉크 젯 기술을 사용하여 볼록하고 특별한 인쇄 효과를 생성하는 방법에 대해 기술하고 있다. 상기 방법은 광 경화성 광 중합체 재료를, 인쇄 효과를 위해 선택된 영역에 증착하고, 상기 영역을 경화시키는 단계를 포함한다. 증착시킬 재료의 양은 인쇄 효과를 위해 선택된 면적 및 광 중합체 재료가 증착되는 매체에 대한 볼록한 영역의 높이에 상응한다. 요약 참조.

[0007] 미국 특허 제5,627,578호는 인쇄 기재 상에 분무된 습식 잉크를 증착(sprayed wet ink deposition)하는 수단에 의한, 볼록한 글자 또는 그래픽 인쇄용 방법 및 장치를 기재한다. 습식 잉크에만 분말이 부착하도록 그 위에 온도 기록용 분말(thermographic powder)을 이어서 뿌리고, 그 후 분말 고정 온도로 가열하여 볼록한 글자 또는 그래픽을 생성한다. 개인용 컴퓨터에서 그래픽 소프트웨어 컨트롤로 제어되는, 버블 젯 타입의 표준 휴대용 잉크 젯 프린터는 필수적인 비접촉식 잉크 증착을 제공한다. 잉크 젯 프린터의 분배 카트리지는, 볼록한 형태가 될 그래픽이나 인쇄 영역용으로, 비접촉식 건조 잉크 포물레이션(non-contact-drying ink formulation, 원한다면 두 가지 이상의 개별 색상으로)으로 제공된다. 온도 기록용 분말 디스펜서 및 가열 부재는 볼록한 인쇄 공정의 완성을 위해 잉크 젯 프린터의 출력 장치에 연결되거나 출력 장치에 통합된다. 볼록한 인쇄 및 볼록하지 않은 인쇄는 개별적으로 분배된 건조 및 비건조 잉크를 사용함으로써도 가능하다. 요약 참조.

[0008] 잉크 젯 인쇄 장치가 당업계에 알려져 있다. 예를 들어, 잉크 젯 인쇄 장치는 일반적으로 컨티뉴어스 스트림(continuous stream) 및 드롭-온-디맨드(drop on demand)의 두 가지 타입이 있다. 컨티뉴어스 스트림 잉크 젯 시스템에서 잉크는 압력하에서 적어도 하나의 구멍이나 노즐을 통해 컨티뉴어스 스트림으로 분사된다. 상기 흐름은 섭동(攪動)되어 구멍으로부터 일정 거리에서 작은 방울로 흩어지게 된다. 흩어지는 지점에서 디지털 데이터 신호에 따라 작은 방울이 충전되고, 각각의 방울은 재순환용 흡이나 기록 매체의 특정 위치로 각각의 방울의 궤도를 맞추는 정전기장을 통과한다. 드롭-온-디맨드 시스템에서, 작은 방울은 디지털 데이터 신호에 따라 구멍에서 직접 기록 매체 상의 위치로 분사된다. 기록 매체 상에 위치해야만 작은 방울이 형성되거나 분사된다. 일반적으로 세 가지 타입의 드롭-온-디맨드 잉크 젯 시스템이 있다. 드롭-온-디맨드 시스템의 한 가지 타입은 그 주요 구성요소로 하나의 말단에, 노즐을 갖는 잉크가 채워진 채널이나 통로를 갖고, 압력 펄스를 생산하기 위해 다른 말단 근처에 압전 변환기를 갖는 압전 장치이다. 다른 타입의 드롭-온-디맨드 시스템은 어쿠스틱 잉크 인쇄로 알려져 있다. 공지와 같이, 어쿠스틱 빔은 그것과 접하는 물체에 대해 복사압(radiation pressure)을 가한다. 그러므로, 어쿠스틱 빔이 밑에서부터 액체 풀(pool)의 자유 표면(즉, 액체/공기 계면)에 충돌할 때, 상기 풀의 표면에 가하는 복사압은 상당히 높은 수준에 도달하여, 역제력인 표면 장력에도 불구하고 풀로부터 각각의 액체 방울을 내보낼 수 있다. 풀 표면 또는 가까이에 빔을 집중시키면 주어진 투입 전력량에 대하여 만큼, 빔이 가하는 복사압을 강화시킨다. 또한 다른 타입의 드롭-온-디맨드 시스템은 열 잉크 젯 또는 버블 젯으로 알려져 있고, 고속의 작은 방울을 만들어낸다. 이 타입의 드롭-온-디맨드 시스템의 주요 구성요소는 하나의 말단에 노즐을 갖고 노즐 가까이에 열 발생 레지스터를 갖는, 잉크가 채워진 채널이다. 디지털 정보를 나타내는 인쇄 신호는 구멍 또는 노즐 가까이의 각각의 잉크 통로 내의 저항성 층 안에 전류 펄스를 발생시켜, 잉크 전색제(일반적으로 물)가 거의 즉시 기화하여 기포를 생성하는 바로 근처까지 도달하게 한다. 구멍에서 잉크는 기포가 팽창할 때, 추진력을 갖춘 작은 물방울로 밀려나간다.

[0009] 대표적인 압전 잉크 젯 장치 디자인에서, 이미지는 잉크 분사 헤드에 대하여 이미지 수신 부재 또는 중간 전사 부재와 같은 기재의, 4 내지 18 회전(점증 운동) 동안 적당히 착색된 잉크를 분사함으로써 도포된다. 즉, 각각의 회전 사이에서 기재에 대해 인쇄 헤드의 약간의 병진(並進, translation)이 있다. 이러한 접근은 인쇄 헤드 디자인을 단순화하고, 이러한 약간의 움직임이 방울의 정합(droplet registration)이 양호하게 한다. 젯 작동 온도에서 액체 잉크 방울이 인쇄 장치로부터 분사된다. 잉크 방울이 기재의 표면에 접촉하면, 빨리 고체화되어 고체화된 잉크 방울의 소정의 패턴을 형성한다.

[0010] 미국 특허 제6,644,763호는 잉크 젯 기술을 사용하여 볼록하고(raised) 특별한 인쇄 효과를 생성하는 방법을 기술한다. 상기 방법은 광 경화성 광 중합체 재료를, 인쇄 효과를 위해 선택된 영역에 증착하고, 상기 영역을 경화시키는 단계를 포함한다. 증착되는(deposited) 재료의 양은 인쇄 효과를 위해 선택된 면적 및 광 중합체 재료가 증착되는 매체에 대한 볼록한 영역의 높이에 상응한다.

[0011] 잉크 젯 인쇄 공정은 실온에서 고체이고, 상승된 온도에서 액체인 잉크를 사용할 수 있다. 그러한 잉크는 고체 잉크, 핫 멜트 잉크, 상 변화 잉크 등으로 일컬어질 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제4,490,731호(상기 문헌

은 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다)는 종이와 같은 기재에 인쇄하기 위한 고체 잉크 분배용 장치를 기재한다. 핫 멜트 잉크를 사용하는 열 잉크 젯 인쇄 공정에서, 고체 잉크는 종래의 열 잉크 젯 인쇄의 것과 유사한 방식으로 인쇄 장치에서 히터에 의해 용융되어, 액체로서 사용(분사)된다. 인쇄 기재와 접촉하면, 용융된 잉크는 빨리 고체화하여, 착색제가 모세관 현상에 의해 기재(예를 들어 종이)로 옮겨지는 대신 실질적으로 기재의 표면에 남아있을 수 있게 하여, 일반적으로 액체 잉크로 얻어지는 것보다 더 높은 인쇄 밀도를 가능하게 한다. 그러므로 잉크 젯 인쇄에서 상 변화 잉크의 잇점은, 다루는 중에 잉크의 유출 가능성을 배제할 수 있고, 인쇄 밀도 및 품질이 광범위하게 유효하며, 종이 주름이나 변형이 최소이고, 뚜껑을 덮지 않아도 노즐이 막힐 위험없이 무한정 인쇄하지 않을 수 있다는 것이다.

[0012] 불룩하게 인쇄된 이미지를 형성하는데 잉크 젯 프린터를 사용하는 것은 또한, 예를 들어 미국 특허 제6,644,763호 및 제5,627,578호에 나타나 있는대로 이미 알려져 있다.

[0013] 2007년 3월 7일 출원된, 명칭 "일반 및 불룩한 인쇄를 위한 듀얼 프린터", Gabriel Iftime et al의 공동 출원된 동시 계속 출원인 일련번호 11/683,011(상기 문헌은 전체가 본 명세서에 참고로 포함되어 있음)은 일반적인 인쇄 이미지 및 불룩한 인쇄 이미지 모두를 형성할 수 있는 비용면에서 효과적인 잉크 젯 인쇄 장치를 기재한다.

[0014] 일반적으로 상 변화 잉크(종종 "핫 멜트 잉크"로 일컬어짐)는 주변 온도에서 고체 상태이나, 잉크 젯 인쇄 장치의 상승된 작동 온도에서는 액체 상태로 존재한다. 젯 작동 온도에서 액체 잉크 방울이 인쇄 장치로부터 분사되어, 잉크 방울이 직접 또는 중간에 가열된 전사 벨트 또는 드럼을 통해 기록 매체의 표면과 접촉하면, 빠르게 고체화하여 고체화된 잉크 방울의 소정의 패턴을 형성한다. 상 변화 잉크는 또한, 예를 들어 미국 특허 제 5,496,879 및 독일 특허 공개 DE 4205636AL 및 DE 4205713AL(상기 문헌 각각은 전체가 본 명세서에 참고로 포함되어 있다)에 기재된 그라비아 인쇄와 같은, 다른 인쇄 기술에 사용되어 왔다.

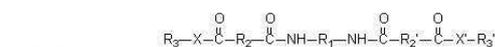
[0015] 컬러 인쇄용 상 변화 잉크는 일반적으로 상 변화 잉크 상용성의 착색제와 혼합된 상 변화 잉크 담체 조성물을 포함한다. 구체적인 구현예에서 일련의 착색된 상 변화 잉크는, 잉크 담체 조성물을 상용성의 감법 원색제(subtractive primary colorant)와 혼합하여 형성할 수 있다. 감법 원색제가 혼합된 상 변화 잉크는 4가지 성분의 염료 또는 색소, 즉 시안, 마젠타, 노랑 및 검정을 포함할 수 있으나 잉크는 이 4 가지 색에 한정되지는 않는다. 이들 감법 원색제가 혼합된 잉크는 단일 염료 또는 색소, 또는 염료 또는 색소의 혼합물을 사용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 마젠타는 Solvent Red Dye의 혼합물을 사용하여 얻어질 수 있거나, 혼합 검정(composite black)은 몇몇 염료를 혼합하여 얻어질 수 있다. 미국 특허 제4,889,560호, 미국 특허 제 4,889,761호 및 미국 특허 제5,372,852호(각각의 문헌은 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다)는 사용된 감법 원색제가 Color Index(C.I.) Solvent Dye, Disperse Dye, 변형된 Acid 및 Direct Dye 및 Basic Dye 클래스의 염료를 포함할 수 있다는 것을 교시한다. 상기 착색제는 또한, 예를 들어 미국 특허 제5,221,335호(상기 문헌은 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다)에 기재된대로 색소를 포함할 수 있다. 미국 특허 제5,621,022호(상기 문헌은 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다)는 상 변화 잉크 조성물에서 특정 클래스의 중합체성 염료의 사용을 기재한다.

[0016] 상 변화 잉크는 또한 우편 마크, 산업적 마크 및 표지와 같은 용도로 사용되어 왔다.

[0017] 상 변화 잉크는 선적, 장기간 저장 등의 동안 실온에서 고체상으로 남아있을 수 있기 때문에 잉크 젯 프린터로 바람직하다. 추가적으로 액체 잉크 젯 잉크의 잉크 증발의 결과인 노즐 막힘과 관련된 문제도 대부분 없어서, 잉크 젯 인쇄의 신뢰성을 향상시킨다. 나아가 잉크 방울이 직접 최종 기록 매체(예를 들어 종이, 투명 재료 등)에 직접 도포되는 상 변화 잉크 젯 프린터에서 잉크 방울은 기재와 접촉하자마자 바로 고체화되어, 인쇄 매체를 따라 잉크가 이동하는 것이 방지되어 도트의 품질이 향상된다.

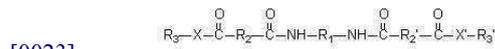
[0018] 조사 경화성 잉크(radiation curable ink)는 일반적으로 적어도 하나의 경화성 모노머, 착색제 및 조사에 의해 활성화되는 개시제, 특히 광 개시제를 포함하여, 잉크의 경화 가능한 구성성분, 특히 경화성 모노머의 중합을 개시한다.

[0019] G.Odell, Eniko Toma 및 Jennifer L.Belelie의 미국 특허 제7,279,587호(상기 문헌은 전체가 본 명세서에 참고로 포함된다)은 경화성 상 변화 잉크 조성물에서 유용한 광 개시 화합물을 기재한다. 구현예에서 하기 식의 화합물이 기재되고,



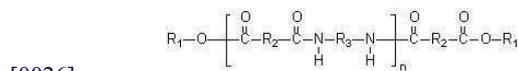
[0021] 상기 식에서 R₁은 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 또는 알킬아릴렌기이고, R₂ 및 R₂' 는 서로 독립적으로 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 또는 알킬아릴렌기이고, R₃ 및 R₃'는 각각 서로 독립적으로 (a) 광 개시기 또는 (b) 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴인 기이고, R₃ 및 R₃' 중 적어도 하나가 광 개시기이면, X 및 X'는 각각 서로 독립적으로 산소 원자 또는 식 -NR₄인 기이고, 상기에서 R₄는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 알킬아릴기이다.

[0022] 명칭 "상 변화 특성 및 겔화제 친화성을 갖는 광 개시제를 포함하는 상 변화 잉크", 출원인 Peter G. Odell, Eniko Toma 및 Jennifer L. Belelie, 2007년 5월 31일에 공개되고 일련번호 11/290,202인 미국 특허 제 20070120910호(전체가 본 명세서에 참고로 포함된다)는 구현예에서 착색제, 개시제 및 잉크 전색제를 포함하는 상 변화 잉크를 기재하고, 상기 잉크 전색제는 (a) 적어도 하나의 라디칼 경화성 모노머 화합물 및 (b) 하기 식의 화합물을 포함한다.



[0024] 상기 식에서 R₁은 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 또는 알킬아릴렌기이고, R₂ 및 R₂' 는 서로 독립적으로 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 또는 알킬아릴렌기이고, R₃ 및 R₃'는 각각 서로 독립적으로 (a) 광 개시기 또는 (b) 알킬, 아릴, 아릴알킬 또는 알킬아릴인 기이고, R₃ 및 R₃' 중 적어도 하나가 광 개시기이면, X 및 X'는 각각 서로 독립적으로 산소 원자 또는 식 -NR₄인 기이고, 상기에서 R₄는 수소 원자, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 또는 알킬아릴기이다.

[0025] 2007년 8월 21일에 출원된, 명칭 "경화성 아미드 겔화제 화합물 제조방법", 출원인 Jennifer L. Belelie, Adela Goredema, Peter G. Odell, 및 Eniko Toma인 미국 특허 7,279,587(본 발명에 전체가 참고로 포함된다)은 구현예에서 하기 식의 화합물 제조 공정을 기재한다.



[0027] 상기 식에서 R₁은 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 알킬기, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 아릴알킬기 또는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 알킬아릴기이고, R₂ 및 R₃는 각각 서로 독립적으로 알킬렌기, 아릴렌기, 아릴알킬렌기 또는 알킬아릴렌기이고, n은 반복 아미드 단위의 수를 나타내는 정수이고, 적어도 1이며, 상기 공정은 (a) 용매 부존재하에서 하기 식의 이염기산(diacid)을



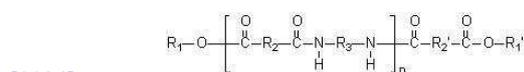
[0029] 하기 식의 디아민과



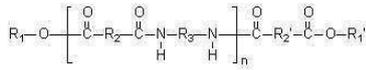
[0031] 반응시키면서 반응 혼합물로부터 물을 제거하여 산 말단 올리고아미드 중간 물질을 형성하는 단계 및 (b) 커플링제 및 촉매의 존재하에서 상기 산 말단 올리고아미드 중간 물질을 하기 식의 모노알코올과



[0033] 반응시켜 생성물을 형성하는 단계를 포함한다.



[0035] 2007년 10월 2일에 출원된, 명칭 "경화성 아미드 겔화제 화합물", 출원인 Eniko Toma, Peter G. Odell, Adela Goredema, 및 Jennifer L. Belelie인 미국 특허 제7,276,614호(본 발명에 전체가 참고로 포함된다)는 구현예에 하기 식의 화합물을 기재한다.



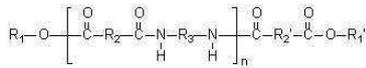
[0036]

[0037]

상기 식에서 R₁ 및 R₁'는 각각 서로 독립적으로 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 알킬기, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 아릴알킬기 또는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 알킬아릴기이고, R₂, R₂' 및 R₃는 각각 독립적으로 알킬렌기, 아틸렌기, 아릴알킬렌기 또는 알킬아틸렌기이고, n은 반복 아미드 단위의 수를 나타내는 정수이고, 적어도 1이다.

[0038]

명칭 "경화성 아미드 겔화제 화합물을 포함하는 상 변화 잉크", 출원인 Eniko Toma, Jennifer L. Belelie, 및 Peter G. Odell, 2007년 5월 31일에 공개된 일련번호 11/290,121인 미국 특허 제20070123606호(본 발명에 전체가 참고로 포함된다)는 구현예에서 착색제, 개시제 및 상 변화 잉크 담체를 포함하는 상 변화 잉크를 개시하고, 상기 담체는 적어도 하나의 라디칼 경화성 모노머 화합물 및 하기 식의 화합물을 포함한다.



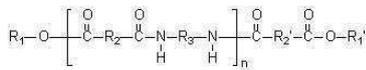
[0039]

[0040]

상기 식에서 R₁ 및 R₁'는 각각 서로 독립적으로 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 알킬기, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 아릴알킬기 또는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 알킬아릴기이고, R₂, R₂' 및 R₃는 각각 독립적으로 알킬렌기, 아틸렌기, 아릴알킬렌기 또는 알킬아틸렌기이고, n은 반복 아미드 단위의 수를 나타내는 정수이고 적어도 1이다.

[0041]

2007년 9월 18일에 출원된, 명칭 "경화성 아미드 겔화제 화합물 제조 공정", 출원인 Eniko Toma, Adela Goredema, Jennifer L. Belelie, 및 Peter G. Odell인 미국 특허 7,271,284(본 발명에 전체가 참고로 포함된다)는 구현예에서 명세서에 정의된 치환기를 갖는 하기 식의 화합물 제조 공정을 기재한다.



[0042]

[0043]

선행 미국 특허 및 특허 공보 각각의 실시양태의 적합한 구성성분 및 공정은 본 발명을 위해 그 구현예에서 선택될 수 있다.

[0044]

비충격식 인쇄 기술(non-impact printing technology)을 사용하는 디지털 제작 및 쾌속 성형은 생명 공학, 조합 화학, 전자 공학, 디스플레이, MEMS (microelectromechanical systems) 장치, 광전 변환 공학 및 유기 반도체를 포함하는 광범위한 기술 분야에 영향을 미치기 시작하고 있다. 현재 잉크 젯 기반 디지털 제작에 사용가능한 재료는 의도하는 목적에 적합하다. 그러나 디지털 제조 및 쾌속 성형 용도를 포함하여, 비충격식 3차원 인쇄에서의 사용에 적합한 향상된 재료가 여전히 필요하다. 추가적으로, 향상된 강도를 갖는 최종 물체 및 용이성, 사용의 단순성, 융통성 및 조정가능성(즉, 상이한 용도에 대한 적응성)을 제공하는 방법을 제공하는, 잉크 젯 기반 3차원 인쇄, 디지털 제작 및 쾌속 성형용 표시 재료가 필요하다.

[0045]

본 발명의 재료는 실온에서 상 변화가 일어나고, 단단한 최종 물체 및 용이성, 사용의 단순성, 융통성 및 조정가능성을 제공하는 공정을 얻을 수 있는 잉크 젯 기반 디지털 제작 기술을 제공한다. 본 잉크의 특이한 유체 화학(fluid chemistry)은 2차 및 3차원 구조체를 수 나노미터 내지 수 미터 이상인 물리적 규모로 디지털 제작이 가능하게 한다. 본 디지털 제작 재료의 유동학적 특성은 상승된 온도에서 단단한 분사 및 주변 기재 온도에서 기계적 안정도를 달성하도록 조정될 수 있다. 실온에서 잉크가 겔 성질(gel nature)을 가지므로 인쇄된 방울의 퍼짐이나 이동을 막아 3차원 구조의 형성이 용이하게 한다. 일반적으로 감원(subtractive) 방식의 종래의 제작 기술과 반대인 첨가(additive) 방식으로, 자외선 경화성 겔화제 상 변화 잉크 조성물로부터 복잡한 부분이 생성될 수 있다. 추가적인 장점은 현재의 디지털 제작 및 쾌속 성형 재료와 비교하여 더 낮은 비용의 재료, 융합된 증착 기술을 사용하여 제작되는 물체와 비교하여 더 부드러운 특성, 색소 재료를 포함하는 무색 또는 유색 재료의 선택, 상 전이 온도, 겔 강도, 점도 및 증진된 강도 또는 선별된 질감과 같이 선택되어 첨가된 기능(예를 들어 원하는 기재, 나노입자 및 금속 입자용 점착 프로모터)과 같이 조정가능한 특성을 포함한다. 인쇄되는 잉크의 강건성(robustness)을 증진시키거나 제작된 물체에 거칠기나 질감을 제공하기 위해 특정 크기의 실리카 입자가 선택될 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0046] 본 발명은 조사 경화성 모노머 또는 프리폴리머; 광 개시제; 반응성 왁스; 및 겔화제를 포함하는 상 변화 잉크 전색제(展色劑, vehicle), 및 선택적으로 착색제를 포함하는, 제1량의 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물을 인쇄 영역 표면에 증착시키는 단계;
- [0047] 연속적으로 추가량의 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물을 증착하여 3차원 물체를 생성하는 단계; 및
- [0048] 상기 자외선 경화성 상 변화 잉크 조성물을 경화시키는 단계를 포함하는 3차원 물체를 제작하는 방법을 제공한다.
- [0049] 또한, 본 발명은 디지털 제작을 포함하는 3차원 물체를 제작하는 방법을 제공한다.
- [0050] 아울러, 본 발명은 상기 적어도 하나의 경화성 모노머 또는 프리폴리머가 다기능성 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 화합물인 3차원 물체를 제작하는 방법을 제공한다.

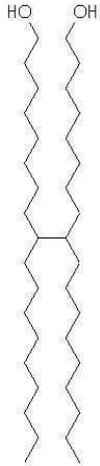
과제 해결수단

- [0051] 본 발명은 3차원 물체 제작용 재료로서 조사 경화성 상 변화 잉크에 관한 것이다. 본 발명의 제작 기술은 잉크 젯 기반 디지털 제작 및 캐속 성형 기술을 포함할 수 있다. 이들 재료는 조사 경화성 모노머, 프리폴리머 및/또는 올리고머, 광 개시제 패키지, 반응성 왁스 및 겔화제를 포함한다. 색소 또는 다른 기능성 입자가 선택적으로 포함될 수 있다. 유동학적 특성은 상승된 온도(예를 들어 85°C)에서 강한 분사 및 주변 기재 온도에서 기계적 안정도(예를 들어 10⁵ 내지 10⁶ 센티포어)를 달성하기 위해 조정될 수 있다. 점도 증가로 인해 구조 형태가 만들어질 수 있게 한다. 경화 전에, 구조는 치약과 유사한 경도를 가질 수 있고 만져서 바꿀 수 있다. 경화에 의해 상기 구조는 매우 단단해진다. 실온에서 재료의 겔 성질은 인쇄된 방울의 퍼짐이나 이동을 막아 3차원 구조를 만드는 것이 용이하게 한다. 이 재료의 조사 경화성 때문에 인쇄된 물체는 제작 공정 중 어느 때에나 자외선 조사에 노출시켜 경화될 수 있고 이로부터 고수준의 기계적 강도를 갖는 단단한 물체가 얻어진다. 조사 경화성 상 변화 겔화제 잉크는 3차원 물체의 각 층이 증착된 후에 경화시킬 수 있다. 대안으로 잉크는 3차원 물체의 모든 층의 증착이 완료된 후에 경화시킬 수 있다.
- [0052] 본 발명의 방법은 경화성 잉크의 연속적인 층을 증착하여, 선택된 높이 및 형태를 갖는 물체를 형성하는 단계를 포함한다. 경화성 잉크의 연속적인 층은 층별 방식으로 3차원 물체를 만들기 위해 빌드 플랫폼(build platform) 또는 이전 층인 교체된 재료에 증착할 수 있다. 마이크로 크기 규모에서 매크로 크기 규모로, 실제로 어떤 디자인을 갖는 물체라도 만들 수 있고, 단순한 물체에서 복잡한 기하학 형태의 물체를 포함할 수 있다. 본 발명에 따르는 잉크 젯 재료 및 방법은 비접촉식 첨가 공정(감원 공정과 반대로)을 제공하고, 이는 제 시간 및 공간의 정확한 위치로 계량된 양의 재료를 전사하는 빌트인(built-in) 능력을 제공한다.
- [0053] 본 발명에 기재된 잉크 전색제는 임의의 적합한 경화성 모노머 또는 프리폴리머를 포함할 수 있다. 적합한 재료는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머와 같은 경화성 모노머 화합물을 포함한다. 상대적으로 비극성인 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 모노머의 예는 이소보닐 아크릴레이트, 이소보닐 메타크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, 이소데실아크릴레이트, 이소데실메타크릴레이트, 카프로락톤 아크릴레이트, 2-페녹시에틸 아크릴레이트, 이소옥틸아크릴레이트, 이소옥틸메타크릴레이트 및 부틸 아크릴레이트를 포함한다. 다기능 아크릴레이트, 및 메타크릴레이트 모노머 및 올리고머를 반응 희석제 및 경화된 이미지의 교차결합 밀도를 증가시켜 경화된 이미지의 거칠기를 증진시킬 수 있는 재료로서 상 변화 잉크 담체에 포함시킬 수 있다. 또한 상이한 모노머 및 올리고머를 경화된 물체의 가소성이나 신축성을 조정하기 위해 첨가할 수 있다. 적합한 다기능 아크릴레이트, 및 메타크릴레이트 모노머 및 올리고머는 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라메타크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,2-에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 1,12-도데칸올 디아크릴레이트, 1,12-도데칸올 디메타크릴레이트, 트리스(2-히드록시 에틸) 이소시아눌레이트 트리아크릴레이트, 프로폭실레이트 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트, 헥산디올 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 아민 변형된 폴리에테르 아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 글리세롤 프로폭실레이트 트리아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사아크릴레이트, 에톡실레이트 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트를 포함한다. 반응 희석제는 담체의 적어도 1 또는 70 중량% 미만과 같

이 임의의 원하는 양이나 유효량으로 첨가된다.

- [0054] 잉크 전색제는 자외선과 같은 조사에 노광되었을 때 경화성 모노머로 작용하는 화합물과 같이 액체에 용해되었을 때 비교적 좁은 온도 범위에 걸쳐 점도가 비교적 급격히 증가하는 겔-유사 거동을 나타낼 수 있는 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 일례는 프로폭실레이트드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트이다.
- [0055] 본 발명에 기재된 몇몇 화합물은 적어도 30℃, 적어도 10℃, 적어도 5℃의 온도 범위에 걸쳐 적어도 10³, 적어도 10⁵, 적어도 10⁶ 센티포즈의 점도 변화를 갖는다.
- [0056] 본 발명에서 몇몇 화합물은 제1 온도에서 반고체 겔을 형성할 수 있다. 화합물이 상 변화 잉크로 혼합될 때, 이 온도는 잉크가 분사되는 특정 온도 이하이다. 반고체 겔상은 하나 이상의 고체 겔화제 분자 및 액체 용매를 포함하는 동적 평형으로 존재하는 물리적 겔이다. 반고체 겔상은 수소 결합, 반 데르 발스 상호작용, 방향성 (aromatic) 비결합 상호작용, 이온 또는 배위 결합, 런던 분산력과 같은 비공유 상호작용에 의해 함께 고정된 분자 성분이 동적 네트워크화된 어셈블리이고 이는 온도, 기계적 교반과 같은 물리적 힘, pH, 이온 강도와 같은 화학적 힘으로 자극되면 거시적 수준에서 액체에서 반고체 상태로의 가역적인 전이를 거칠 수 있다. 겔화제 분자를 포함하는 용액은 온도가 용액의 겔 포인트 이상 또는 이하로 변할 때, 반고체 겔 상태와 액체 상태 사이의 열적으로 가역적인 전이를 나타낸다. 반고체 겔상과 액체상 사이의 이러한 가역적인 전이 주기는 용액 제형 (solution formulation)에서 수차례 반복될 수 있다.
- [0057] 본 발명에 기재된 잉크 전색제는 Irgacure[®] 127, Irgacure[®] 379 및 Irgacure[®] 819와 같은 임의의 적합한 광 개시제를 포함할 수 있다. 추가적인 예는 벤조페논, 벤질 케톤, 모노머성 히드록실 케톤, 폴리머성 히드록실 케톤, α-알콕시 벤질 케톤, α-아미노 케톤, 아실 포스핀 옥시드, 메탈로센, 벤조인 에테르, 벤질 케탈, α-히드록시알킬페논, α-아미노알킬페논, 아실포스핀 광 개시제를 포함한다. 구체적인 예는 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤, 벤조페논, 2-벤질-2-(디메틸아미노)-1-(4-(4-모르폴리닐)페닐)-1-부탄온, 2-메틸-1-(4-메틸티오)페닐-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온, 디페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드, 페닐 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드, 벤질-디메틸케탈, 이소프로필티오크산톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀 옥시드, 2,4,6-트리메틸벤조일에톡시페닐포스핀 옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐-포스핀 옥시드 및 다른 아실 포스핀, 2-메틸-1-(4-메틸티오)페닐-2-(4-모르폴리닐)-1-프로판온 및 1-(4-(2-히드록시에톡시)페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄온-1, 2-히드록시-1-(4-(4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)-벤질)-페닐)-2-메틸프로판-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴린-4-일페닐)-부탄온, 티타노센, 이소프로필티오크산톤, 1-히드록시-시클로헥실페닐케톤, 벤조페논, 2,4,6-트리메틸벤조페논, 4-메틸벤조페논, 디페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥시드, 2,4,6-트리메틸벤조일페닐포스핀산 에틸 에스테르, 올리고(2-히드록시-2-메틸-1-(4-(1-메틸비닐)페닐)프로판온), 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온 및 벤질-디메틸케탈을 포함한다.
- [0058] 선택적으로, 상 변화 잉크는 또한 아민 상승제를 포함할 수 있다. 아민 상승제의 예는 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트 및 2-에틸헥실-4-디메틸아미노벤조에이트를 포함한다.
- [0059] 본 발명에서 개시제는 적어도 200 또는 560 미만 또는 420nm 미만과 같은 임의의 원하는 파장 또는 유효한 파장의 조사광을 흡수할 수 있다.
- [0060] 선택적으로, 광 개시제는 잉크 조성물의 적어도 0.5, 적어도 1, 15 미만 또는 10 중량% 미만과 같이 원하는 양 또는 유효한 양으로 존재한다.
- [0061] 임의의 적합한 반응성 왁스는 다른 구성요소와 섞일 수 있어 경화성 모노머와 중합하여 중합체를 형성할 수 있는 경화성 왁스와 같이, 본 발명에 기재된 전색제의 상 변화에 사용될 수 있다. 왁스를 함유하면 분사 온도로부터 냉각됨에 따라 잉크의 점도 증가가 촉진된다.
- [0062] 왁스의 적합한 예는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 알켄, 알릴 에테르, 에폭시드 및 옥세탄과 같이 경화성 기와 작용하는 것을 포함한다. 이들 왁스는 카르복시산이나 히드록실과 같이 변형가능한 작용기가 구비된 왁스의 반응에 의해 합성될 수 있다.
- [0063] 경화성 기로 관능화될 수 있는, 히드록실-말단 폴리에틸렌 왁스의 적합한 예는 CH₃-(CH₂)_n-CH₂OH 구조(사슬 길이 n이 섞여있으며, 평균 사슬 길이는 16 내지 50)를 갖는 탄소 사슬과 유사한 평균 사슬 길이인 선형의 저분자량 폴리에틸렌과의 혼합물을 포함한다. 이러한 왁스의 예는 대략 375, 460, 550 및 700g/mol의 Mn을 각각 갖는

UNILIN[®] 350, UNILIN[®] 425, UNILIN[®] 550 및 UNILIN[®] 700를 포함한다. 2,2-디알킬-1-에탄올로 규정되는 구에베 (Guerbet) 알코올 또한 적합한 화합물이다. 구에베 알코올의 구체적인 구현에는 16 내지 36 탄소를 포함하는 것들을 포함한다. 구현예에서 하기 화학식의 PRIPOL[®] 2033이 선택된다.



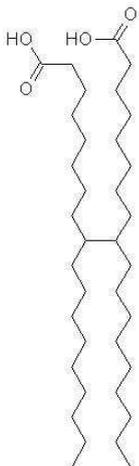
[0064]

[0065]

이들 알코올은 UV 경화성 부분(moieties)을 구비한 카르복실산과 반응하여 반응성 에스테르를 형성할 수 있다. 그러한 산의 예로는 아크릴산 및 메타크릴산을 포함한다. 구체적인 경화성 모노머는 UNILIN[®] 350, UNILIN[®] 425, UNILIN[®] 550 및 UNILIN[®] 700의 아크릴레이트를 포함한다.

[0066]

경화성 기로 관능화될 수 있는, 카르복실산-말단 폴리에틸렌 왁스의 적합한 예는 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 구조(사슬 길이 n이 섞여 있으며, 평균 사슬 길이는 16 내지 50)를 갖는 탄소 사슬의 혼합물과 유사한 평균 사슬 길이인 선형의 저분자량 폴리에틸렌과의 혼합물을 포함한다. 그러한 왁스의 적합한 예는 대략 390, 475, 565 및 720g/mol의 Mn을 각각 갖는 UNILIN[®] 350, UNILIN[®] 425, UNILIN[®] 550 및 UNILIN[®] 700를 포함한다. 다른 적합한 왁스는 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 구조를 갖고 예컨대 n=14인 헥사데카노산 또는 팔미트산, n=15인 헵타데카노산 또는 마가르산 또는 다투르산, n=16인 옥타데카노산 또는 스테아르산, n=18인 에이코사노산 또는 아라키드산, n=20인 도코사노산 또는 베헨산, n=22인 테트라코사노산 또는 리그노세르산, n=24인 헥사코사노산 또는 세로트산, n=25인 헵타코사노산 또는 카르보세르산, n=26인 옥타코사노산 또는 몬탄산, n=28인 트리아콘타노산 또는 멜리스산, n=30인 도트리아콘타노산 또는 라세로산, n=31인 트리트리아콘탄산 또는 세로멜리스산 또는 실산(phylic acid), n=32인 테트라트리아콘탄산 또는 게드산, n=33인 펜타트리아콘탄산 또는 세로플라스트산이다. 또한, 2,2-디알킬 에탄산으로 규정되는 구에베산은 하기 식의 PRIPOL[®] 1009와 같이, 16 내지 36 탄소를 갖는 것들을 포함한다.

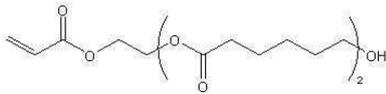


[0067]

[0068]

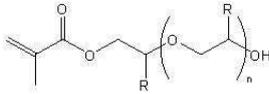
이들 카르복실산은 UV 경화성 부분을 구비한 알코올과 반응하여 반응성 에스테르를 형성할 수 있다. 예로는 하기를 포함한다:

[0069] 2-알릴옥시에탄올;



[0070]

[0071] SR495B[®];



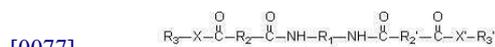
[0072]

[0073] CD572[®] (R=H, n=10) 및 SR604(R=Me, n=4).

[0074] 선택적인 경화성 왁스는 예를 들어, 잉크 중량의 1 내지 25 중량%의 양으로 잉크에 포함된다.

[0075] 경화성 모노머 또는 프리폴리머 및 경화성 왁스는 모두 잉크의 약 50 중량% 이상 또는 적어도 70 중량% 또는 적어도 80 중량%를 형성할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0076] 임의의 적합한 겔화제는 미국 특허 출원 제11/290,202호에 기재된 하기 식의 겔화제와 같은 것이 사용될 수 있다.



[0077]

[0078] 상기 식에서, R₁은 하기와 같다:

[0079] (i) 적어도 1개, 12개 미만, 4개 미만 또는 2개 미만의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기(알킬렌기는 2가의 지방족기 또는 알킬기이고, 선형 및 분지형, 포화형 및 불포화형, 환형(cyclic) 및 비환형(acyclic), 및 치환형 및 비치환형의 알킬렌기를 포함하고 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소와 같은 헤테로 원자가 선택적으로 알킬렌기에 존재할 수 있다);

[0080] (ii) 적어도 5개, 적어도 6개, 14개 미만, 10개 미만 또는 약 6개 미만의 탄소 원자를 갖는 아릴렌기(아릴렌기는 2가의 지방족기 또는 아릴기이고, 치환형 및 비치환형의 아릴렌기를 포함하고 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소와 같은 헤테로 원자가 선택적으로 아릴렌기에 존재할 수 있다);

[0081] (iii) 적어도 6개, 적어도 7개, 32개 미만, 22개 미만 또는 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 아릴알킬렌기(아릴알킬렌기는 2가의 아릴알킬기이고, 치환형 및 비치환형 아릴알킬렌기를 포함하고, 아릴알킬렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소와 같은 헤테로 원자가 아릴알킬렌기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 선택적으로 존재할 수 있다); 또는

[0082] (iv) 적어도 6개, 적어도 7개, 32개 미만, 22개 미만 또는 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴렌기(알킬아릴렌기는 2가의 알킬아릴기이고, 치환형 및 비치환형 알킬아릴기를 포함하고, 알킬아릴렌기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소와 같은 헤테로 원자가 알킬아릴렌기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 선택적으로 존재할 수 있다)이며, 여기서 치환형의 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 및 알킬아릴렌기에서 치환된 기는 할로겐 원자, 또는 시아노, 피리딘, 피리디늄, 에테르, 알데히드, 케톤, 에스테르, 아마이드, 카르보닐, 티오카르보닐, 설피드, 니트로, 니트로소, 아실, 아조, 우레탄, 우레아, 그의 혼합물과 같은 기일 수 있고 둘 이상의 치환된 기가 함께 결합하여 고리를 형성할 수 있다;

[0083] R₂ 및 R₂'는 각각 서로 독립적으로 하기와 같다:

[0084] (i) 적어도 1개, 54개 미만 또는 36개 미만의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기(알킬렌기는 상기와 같이 정의된다),

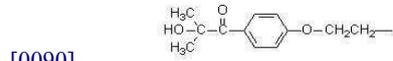
[0085] (ii) 적어도 5개, 적어도 6개, 14개 미만, 10개 미만 또는 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 아릴렌기(아릴렌기는 상기와 같이 정의된다),

[0086] (iii) 적어도 6개, 적어도 7개, 32개 미만, 22개 미만 또는 8개 미만의 탄소를 갖는 아릴알킬렌기(아릴알킬렌기는 상기와 같이 정의된다) 또는

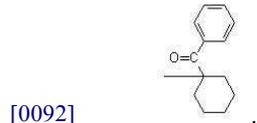
[0087] (iv) 적어도 6개, 적어도 7개, 32개 미만, 22개 미만 또는 7개 미만의 탄소 원자를 갖는 알킬아릴렌기(알킬아릴렌기는 상기와 같이 정의된다)이며, 여기서 치환형의 알킬렌, 아릴렌, 아릴알킬렌 및 알킬아릴렌기에서 치환된 기는 상기에서 알킬아릴렌기에 대해 기술된 바와 같을 수 있다;

[0088] R₃ 및 R₃'는 각각 서로 독립적으로 다음 중 어느 하나이다:

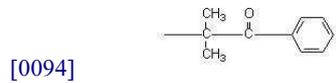
[0089] (a) 1-(4-(2-히드록시에톡시)페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온으로부터 유도된 하기 식의 기



[0091] 1-히드록시시클로헥실페닐케톤으로부터 유도된 하기 식의 기



[0093] 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온으로부터 유도된 하기 식의 기



[0095] N,N-디메틸에탄올아민 또는 N,N-디메틸에틸렌디아민으로부터 유도된 하기 식의 기



[0097] 와 같은 광 개시성 기(photoinitiating group) 또는:

[0098] (b) 하기의 기:

[0099] (i) 적어도 2개, 적어도 3개, 적어도 4개, 100개 미만, 60개 미만 또는 30개 미만의 탄소 원자를 갖는 알킬기(선형 및 분지형, 포화형 및 불포화형, 환형 및 비환형, 및 치환형 및 비치환형 알킬기를 포함하고 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소와 같은 헤테로 원자가 선택적으로 알킬기에 존재할 수 있다);

[0100] (ii) 적어도 5개, 적어도 6개, 100개 미만, 60개 미만 또는 30개 미만의 탄소 원자를 갖는 페닐과 같은 아릴기(치환형 및 비치환형 아릴기를 포함하고 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소와 같은 헤테로 원자가 선택적으로 아릴기에 존재할 수 있다);

[0101] (iii) 적어도 6개, 적어도 7개, 100개 미만, 60개 미만 또는 30개 미만의 탄소 원자를 갖는 벤질과 같은 아릴알킬기(치환형 및 비치환형 아릴알킬기를 포함하고, 아릴알킬기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소와 같은 헤테로 원자가 아릴알킬기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 존재하거나 존재하지 않을 수 있다); 또는

[0102] (iv) 적어도 6개, 적어도 7개, 100개 미만, 60개 미만 또는 30개 미만의 탄소 원자를 갖는 톨릴기와 같은 알킬아릴기(치환형 및 비치환형 알킬아릴기를 포함하고, 알킬아릴기의 알킬 부분은 선형 또는 분지형, 포화형 또는 불포화형, 환형 또는 비환형일 수 있고, 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소와 같은 헤테로 원자가 알킬아릴기의 아릴 또는 알킬 부분 중 어느 하나에 선택적으로 존재할 수 있다)이며, 여기서 치환된 알킬, 아릴알킬 및 알킬아릴기에서 치환된 기는 상기 알킬아릴렌기에 대해 기재된 것과 같을 수 있다;

[0103] 단, R₃ 및 R₃' 중 적어도 하나가 광 개시기이고;

[0104] X 및 X'는 각각 서로 독립적으로 산소 원자 또는 식 -NR₄-인 기이고, R₄는 하기와 같다:

[0105] (i) 수소 원자;

[0106] (ii) 적어도 1개, 100개 미만, 60개 미만 또는 30개 미만의 탄소 원자를 갖는, 상기와 같은 알킬기,

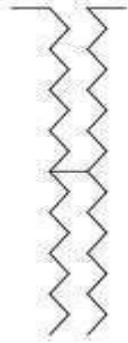
[0107] (iii) 적어도 5개, 적어도 6개, 100개 미만, 60개 미만 또는 30개 미만의 탄소 원자를 갖는, 상기와 같은

아릴기,

[0108] (iv) 적어도 6개, 적어도 7개, 100개 미만, 60개 미만 또는 30개 미만의 탄소 원자를 갖는, 상기와 같은 아릴알킬기, 또는

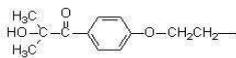
[0109] (v) 적어도 6개, 적어도 7개, 100개 미만, 60개 미만 또는 30개 미만의 탄소 원자를 갖는 상기와 같은 알킬아릴기로서, 상기에서 치환된 알킬, 아릴, 아릴알킬 및 알킬아릴기에서의 치환기는 상기 알킬아릴렌기에 대해 기재된 것과 같을 수 있다.

[0110] 하나의 구현예에서, R₂ 및 R₂'는 각각 식 -C₃₄H_{56+a}-인 기이고 불포화 부분(unsaturation) 및 환형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기이며, a는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12인 정수이고, 하기 식의 아이소머를 포함한다.

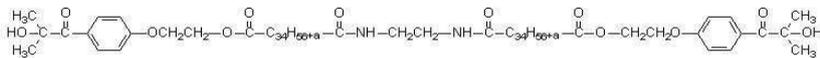


[0111] 하나의 구현예에서 R₁은 에틸렌(-CH₂CH₂-)기이다.

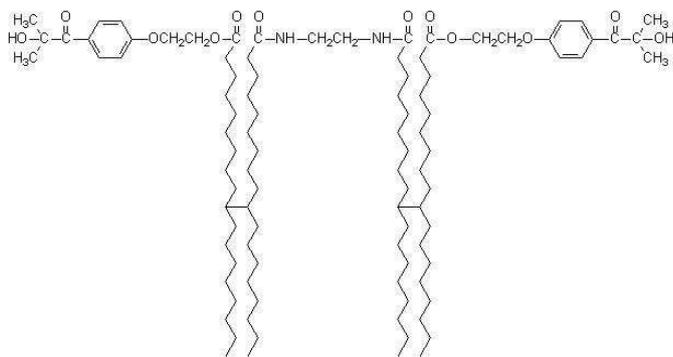
[0113] 하나의 구현예에서 R₃ 및 R₃'는 모두 하기 식을 갖는다.



[0114] 하나의 구현예에서 상기 화합물은 하기 식을 갖고

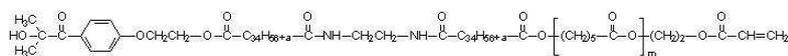


[0117] -C₃₄H_{56+a}-은 불포화 부분 및 환형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기를 나타내고, a는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12이고, 하기 식



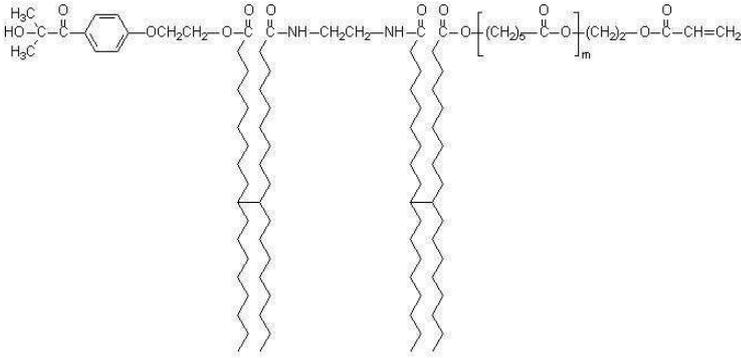
[0118] 의 아이소머를 포함한다.

[0120] 이러한 식의 화합물의 추가적인 예는 하기 식의 화합물 등과 그 혼합물을 포함한다.



[0122] (상기 식에서, -C₃₄H_{56+a}-은 불포화 부분 및 환형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기를 나타내고, a는 0, 1, 2,

3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12이고, m은 정수이며, m이 2인 것을 포함하고, 하기 식



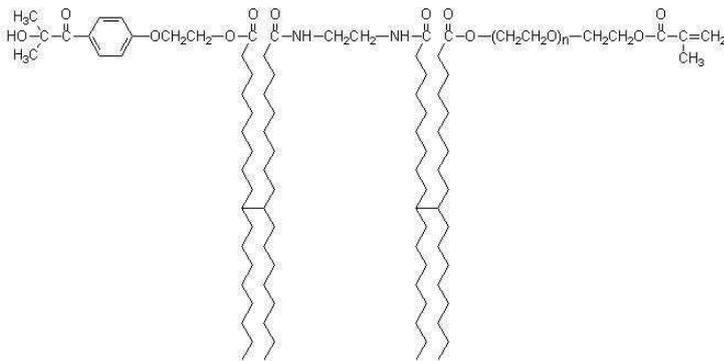
[0123]

[0124] 의 아이소머들을 포함한다.),

[0125] 하기 식의 화합물들

[0126]

[0127] (상기 식에서, -C₃₄H_{56+a}-은 불포화 부분 및 환형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기를 나타내고, a는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12이고, n은 정수이며, n은 2 또는 5인 것을 포함하고, 하기 식



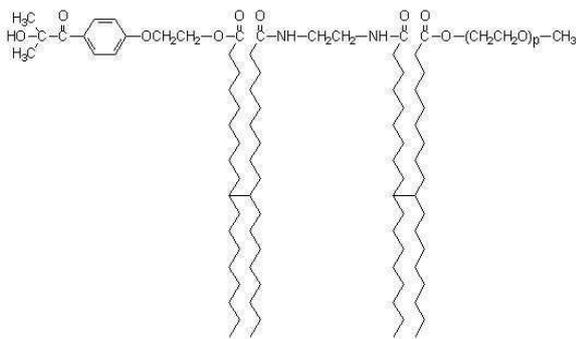
[0128]

[0129] 의 아이소머들을 포함한다.),

[0130] 하기 식의 화합물들

[0131]

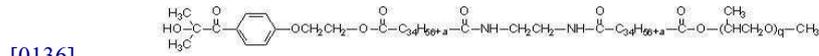
[0132] (상기 식에서, -C₃₄H_{56+a}-은 불포화 부분 및 환형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기를 나타내고, a는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12이고, p는 정수이며, p는 2 또는 3인 것을 포함하고, 하기 식



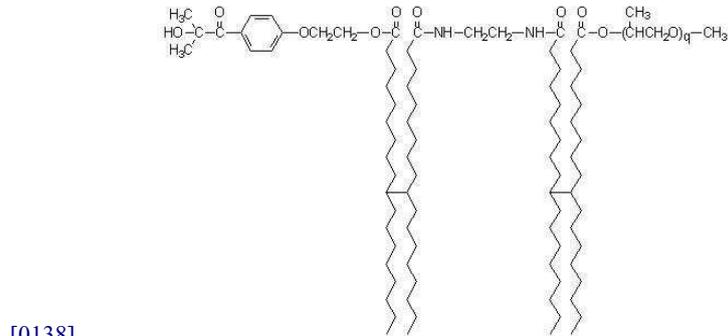
[0133]

[0134] 의 아이소머들을 포함한다.),

[0135] 하기 식의 화합물들

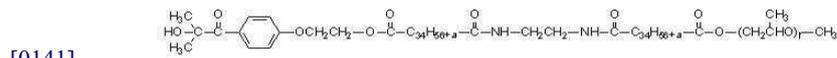


[0137] (상기 식에서, $-C_{34}H_{66+a}$ -은 불포화 부분 및 환형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기를 나타내고, a는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12이고, q는 정수이며, q는 2 또는 3인 것을 포함하며, 하기 식

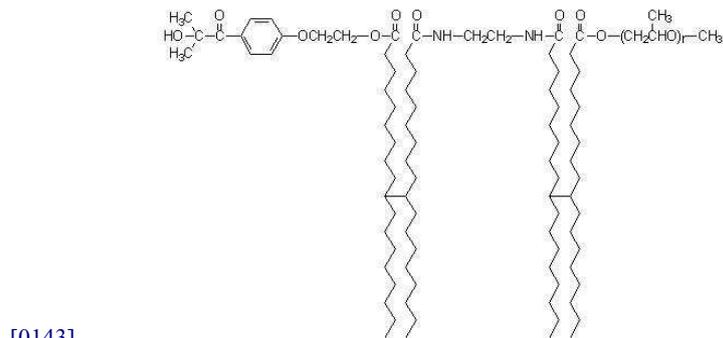


[0139] 의 아이소머들을 포함한다.),

[0140] 하기 식의 화합물들을 포함한다.

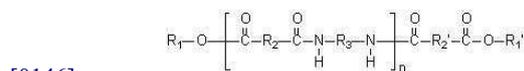


[0142] (상기 식에서, $-C_{34}H_{66+a}$ -은 불포화 부분 및 환형기를 포함할 수 있는 분지형 알킬렌기를 나타내고, a는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 또는 12이고, r은 정수이며, r이 2 또는 3인 것을 포함하고, 하기 식



[0144] 의 아이소머들을 포함한다.)

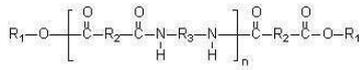
[0145] 본 발명에서 겔화제는 하기 식의 화합물을 포함하여, 미국 특허 출원 번호 제11/290,121호에 기재된 재료를 포함할 수 있다.



[0147] 상기 식에서, R₁ 및 R₁'는 각각 서로 독립적으로 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 알킬기, 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 아릴알킬기 또는 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 부분을 갖는 알킬아릴기이고, R₂, R₂' 및 R₃는 각각 서로 독립적으로 알킬렌기, 아릴렌기, 아릴알킬렌기 또는 알킬아릴렌기이고 n은 반복 아미드 단위의 수를 나타내는 정수이고, 적어도 1이다.

[0148] 본 발명에 기재된 겔화제 화합물은 임의의 원하는 또는 효과적인 방법으로 제조될 수 있다.

[0149] 예를 들어, 겔화제는 미국 특허 7,259,275에 기재된 방법으로 제조될 수 있는데, 여기에는 하기 식의 화합물 제조공정을 기재하고 있으며,

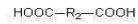


[0150]

[0151]

상기 공정은 하기를 포함한다: (a) 용매의 부존재하에 하기 식의 이염기산(diacid)을

[0152]



[0153]

하기 식의 디아민과

[0154]



[0155]

반응시키면서 반응 혼합물로부터 물을 제거하여 산 말단의 올리고아미드 중간체를 형성하는 단계; 및 (b) 커플링제 및 촉매의 존재하에서 산 말단의 올리고아미드 중간체를 하기 식의 모노알코올과 반응시켜 생성물을 형성하는 단계.

[0156]



[0157]

선택적인 착색제는 착색된 표시 재료에 임의의 원하는 양, 예를 들어 표시 재료의 0.5 내지 75 중량%로 존재할 수 있다.

[0158]

임의의 적합한 착색제는 본 발명의 구현예에서, 염료, 색소 또는 그의 조합을 포함하여 사용될 수 있다. 착색제로서, 예는 전색제에 분산되거나 용해될 수 있는 임의의 염료 또는 색소를 포함할 수 있다.

[0159]

본 발명의 조사 경화성 상 변화 잉크는 또한 향산화제를 선택적으로 포함할 수 있다. 선택적으로 향산화제가 잉크에 존재할 경우에는 잉크 담체의 적어도 0.01 또는 3 중량% 미만과 같이 임의의 원하는 양 또는 유효한 양으로 잉크에 존재한다.

[0160]

조사 경화성 상 변화 잉크는 또한 원한다면 소포제, 슬립 및 레벨링제, 색소 분산제, 계면 활성제 뿐만 아니라 그 혼합물과 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 잉크는 또한 추가적인 모노머 또는 폴리머 재료를 포함할 수 있다.

[0161]

잉크의 경화는 잉크 이미지를 적어도 200 또는 약 480nm 미만과 같이 임의의 원하는 파장 또는 유효한 파장에서 화학선(actinic) 조사에 노광시켜 달성될 수 있다. 화학선 조사에의 노광은 적어도 0.2초, 1초 또는 5초 또는 30초 미만 또는 15초 미만과 같이 임의의 원하는 또는 효과적인 시간 동안 수행할 수 있다. 경화는 화학선 조사에 노광할 때 잉크 내의 경화성 화합물이 가교결합, 사슬 연장(chain lengthening) 등에서와 같이 분자량이 증가함을 의미한다.

[0162]

잉크 조성물은 일반적으로 분사 온도(50°C 이상, 60°C 이상, 70°C 이상, 120°C 이하 또는 110°C 이하)에서 30 미만, 20 미만 또는 15 미만 또는 2 이상, 5 이상 또는 7 센티포즈 이상인 용융 점도를 갖는다.

[0163]

하나의 구현예에서 잉크는 100°C 이하, 40°C 내지 110°C, 50°C 내지 110°C 또는 60°C 내지 90°C와 같이 낮은 온도에서 분사된다. 그와 같이 낮은 분사 온도에서, 분사된 잉크와 그 잉크가 분사되는 기재 사이의 온도 차이를 이용하여 잉크의 급속한 상 변화를 유도하는 종래의 사용방법은 효과적이지 않을 수 있다. 그러므로 겔화제는 기재에 분사된 잉크의 점도를 빠르게 증가시키는데 사용될 수 있다. 분사된 잉크 방울은 최종 기록 기재, 또는 잉크가 액체 상태에서 겔 상태(또는 반고체 상태)로 상당한 점도 변화를 겪는 상 변화 전이 작용을 통해 잉크의 잉크 분사 온도보다 더 낮은 온도로 유지되는 중간 전사 부재와 같은 수신 기재의 위치에 고정될 수 있다.

[0164]

몇몇 구현예에서, 잉크가 겔 상태를 형성하는 온도는, 하나의 구현예에서 잉크의 분사 온도보다 5°C 이상 낮은 임의의 온도와 같이, 잉크의 분사 온도보다 낮은 임의의 온도이다. 하나의 구현예에서, 겔 상태는 적어도 25°C, 적어도 30°C, 100°C 이하, 70°C 이하, 50°C 이하의 온도에서 형성될 수 있으나, 온도는 이들 범위 밖에 있어도 된다. 잉크 점도의 빠르고 큰 증가는 잉크가 액체 상태인 분사 온도로부터 잉크가 겔 상태인 겔 온도로 냉각될 때 일어난다. 점도 증가는 한 구체적인 구현예에서 점도가 적어도 10^{2.5}배 증가하는 것이다.

[0165]

구현예로서 기재에 직접 제작하는 공정을 선택하였다. 대안으로, 예를 들어 물체가 두껍지 않으면, 중간 전사 표면이 사용될 수 있다. 튜니 모양으로 패턴화된 전사 드럼을 특정 용도에서 사용할 수 있다. 중간 전사 표면에서 최종 기록 시트까지의 최적 전사 효율 및 최적 인쇄 품질은, 잉크를 분사한 후에 중간 전사 부재에 증착된 잉크 이미지의 점도가 크게 증가할 경우, 번지지 않는 안정되고 전사가 가능한 이미지를 얻을 수 있도록 달성되는

것이 밝혀졌다. 잉크용으로 적합한 겔화제는 잉크 전색제 내의 모노머/올리고머를 빠르고 가역적으로 겔화시켜, 예를 들어 30℃ 내지 100℃ 또는 30℃ 내지 70℃ 온도 범위 내에서와 같은 좁은 범위의 상 변화 전이를 나타내게 하는 것이다. 하나의 구현예에서 잉크의 겔 상태는 분사 온도에서의 점도에 비해, 예를 들어 30℃ 내지 약 70℃의 전사 온도에서 최소 $10^{2.5}$ 센티포즈 또는 10^3 센티포즈의 점도 증가를 나타낸다. 하나의 구현예는 분사 온도보다 5℃ 내지 10℃ 낮은 온도에서 빠르게 점도가 증가하여 궁극적으로 분사 점도의 10^4 배 또는 분사 점도의 10^5 배 이상의 점도에 도달하는 잉크를 포함하는 겔화제에 관한 것이다.

[0166] 잉크가 겔 상태에 있을 때, 잉크의 점도는 적어도 1,000, 적어도 10,000 또는 적어도 100,000 센티포즈이다. 겔 상태에서 점도값은 적어도 10^3 , 적어도 $10^{4.5}$, 10^9 센티포즈 이하 또는 $10^{6.5}$ 센티포즈 이하이다. 바람직한 겔 상 점도는 인쇄 공정에 따라 다양할 수 있다. 가장 점도가 높은 것은 잉크 번짐(bleed)과 뭉침(feathering)을 최소화하기 위해 다공지로 직접 분사되거나 중간 전사를 이용할 때 바람직하다. 플라스틱과 같이 다공성이 적은 기체는 각각의 잉크 픽셀의 도트 게인(dot gain)과 엉김(agglomeration)을 조절할 수 있도록 더 낮은 점도의 잉크를 사용하게끔 할 수 있다. 겔 점도는 잉크 조성 및 기록 매체 온도에 의해 조절될 수 있다. 조사 경화성 잉크가 겔 상태인 추가적인 잇점은, 10^3 내지 10^4 센티포즈의 더 높은 점도가 잉크 내에서 산소 확산을 감소시킬 수 있어, 결과적으로 자유 라디칼 개시로 경화 속도를 더 빠르게끔 할 수 있다는 것이다. 본 시스템에서, 도달하는 최대 점도는 이들 값을 초과한다(10^5 내지 10^5 cps).

[0167] 잉크가 중간 전사 부재에 인쇄되고, 이어서 최종 기재로 전사되는 제작 용도에서, 하나의 구현예에서 잉크의 점도는 중간 전사 부재 온도에서 10^6 센티포즈 이상으로 증가하여 중간 전사 부재로의 부착을 용이하게 하고, 잉크가 최종 기재에 직접 인쇄되는 제작 용도에서는, 다른 구현예에서 잉크의 점도는 최종 기재 온도에서 10^5 센티포즈 이상으로 증가하여 잉크가 최종 기재로 스며드는 것을 방지 및/또는 조사에 노출되어 경화될 때까지 최종 기재로의 부착을 촉진시킨다. 하나의 구현예에서 잉크가 인쇄되고 잉크 점도가 10^5 센티포즈 이상으로 증가하는 최종 기재 또는 중간 전사 부재의 온도는 50℃ 이하이다.

[0168] 또다른 구현예에서는 x,y,z 이동가능한 기재, 단(stage) 또는 빌드 플랫폼(build platform)을 자유 물체를 생성하는데 사용한다. 제거가능한 빌드 플랫폼은 어느 적합한 재료, 예를 들어 비경화성 재료일 수 있다. 적합한 비경화성 지지 재료의 예는 왁스, 플라스틱, 금속, 나무 및 유리를 포함한다.

[0169] 잉크 조성물은 어떠한 원하는 또는 적합한 방법으로도 제조할 수 있다. 예를 들어, 잉크 성분은 함께 혼합된 후 적어도 80℃ 또는 약 120℃ 미만의 온도로 가열되고, 균일한 잉크 조성물이 얻어질 때까지 교반된 후 잉크가 주변 온도로 냉각될 수 있다.

[0170] 본 발명의 재료 및 방법은 고휘도 물체 프린터, 열 잉크 젯 프린터, 압전 잉크 젯 프린터, 어쿠스틱 잉크 젯 프린터, 열 전사 프린터, 그라비아 프린터 및 정전 인쇄 방법과 같이 3차원 물체를 제작하기 위해 적합한 시스템을 포함하는 원하는 어떠한 인쇄 시스템과도 함께 사용될 수 있다. 대안으로, 잉크 재료는 주형의 사용을 통해 또는 잉크 재료의 수동 증착에 의한 것과 같이, 3차원 물체의 수동 제작을 위해 사용되어 원하는 3차원 물체를 제작할 수 있다.

[0171] 하나의 구현예에서, 미국 특허 출원 번호 11/683,011에 기재된 것과 같은 잉크 젯 인쇄 장치가 사용될 수 있다. 잉크 젯 인쇄 장치는 적어도 잉크 젯 프린트 헤드 및 인쇄 영역 표면을 포함하고, 상기 잉크는 잉크 젯 프린트 헤드로부터 인쇄 영역 표면 쪽으로 분사되고, 상기에서 잉크 젯 프린트 헤드와 인쇄 영역 표면 사이의 높이 거리는 조절가능하다. 잉크 젯 프린트 헤드는 규칙적인 높이로 인쇄되기 위해, 잉크 젯 프린트 헤드가 제1 위치에서 제1 높이 거리보다 더 큰 제2 높이 거리로 움직일 수 있도록 인쇄 영역 표면에 대해 간격을 조절할 수 있다. 제2 높이 거리는 고정되지 않고, 주어진 인쇄에 따라 다양할 수 있다. 제2 높이 거리는 필요하다면 인쇄하는 동안 스스로 바뀔 수 있다. 이미지가 만들어질 때 잉크 젯 프린트 헤드에 의해 제1 위치로부터 제2 위치로 높이 거리를 조절하고, 그리고 나서 이미지가 계속해서 만들어짐에 따라 물체의 형성을 완성하기 위해 필요한 만큼 잉크 젯 프린트 헤드를 제2 위치에서 인쇄 영역 표면으로부터의 간격이 훨씬 더 증가된 제3 위치로 조절하는 것 등이 바람직하다.

[0172] 본 발명은 매우 작은 물체부터 매우 큰 물체에 이르는 물체 제작을 포함한다. 예를 들어, 높이 또는 가장 긴 치수가 1 내지 10,000 μ m인 물체가 제작될 수 있으나, 높이는 이들 범위로 한정되지 않는다. 적합한 수의 통과

나 잉크 분사가 물체가 원하는 전체 인쇄 높이 및 원하는 모양으로 축조될 수 있도록 선택될 수 있다.

- [0173] 3차원 인쇄에서, 프린트 헤드 또는 표적 단은 x, y, z 3차원으로 이동가능하여 어떠한 원하는 물체의 형성을 가능하게 한다. 생성될 수 있는 물체의 높이나 전체 크기에 제한은 없으나, 매우 큰 물체는 증착 공정에서 중간 경화를 필요로 할 수 있다. 블록한 이미지를 포함하는 이미지의 일부에 프린트 헤드를 여러번 통과시키거나, 연속적인 잉크층을 증착하여 물체 또는 물체의 일부가 원하는 인쇄 높이 및 기하학적 배열을 갖게 하여 이미지를 형성할 수 있다.
- [0174] 잉크 젯 헤드는 단색 또는 모든 색의 인쇄를 지원할 수 있다. 잉크 젯 헤드는 하나가 예를 들어 시안, 마젠타, 노랑 및 검정 각각에 해당하는 4개의 상이한 세트의 채널을 포함할 수 있다. 그러한 하나의 구현예에서, 프린트 헤드는 잉크 젯 헤드가 인쇄 영역 표면으로부터 최소 거리로 세팅될 때, 모든 색의 규칙적인 높이의 인쇄물을 인쇄하거나, 잉크 젯 헤드가 인쇄 영역 표면으로부터 최소 거리보다 더 먼 거리에 있을 때, 어떠한 색인 블록한 높이의 인쇄물이라도 인쇄할 수 있다.
- [0175] 3차원 물체는 원하는 물체 높이 및 기하학적 배열을 달성할 수 있도록, 잉크 젯 프린트 헤드가 영역에 대해 적당하게 여러번 통과하여 형성될 수 있다. 한번 통과하는 동안 이미지의 동일한 위치를 향해 잉크 젯 헤드가 여러개의 상이한 잉크 젯으로부터 잉크를 분사하는 방법을 사용하여 블록한 높이의 물체를 형성시킬 수 있다. 상기와 같이, 각각의 잉크 층은 이미지 높이에 4 μ m 내지 15 μ m 높이를 추가할 수 있다. 원하는 전체 인쇄 높이를 알면, 적당한 통과나 분사 수가 쉽게 정해질 수 있다.
- [0176] 그리고나면 제어기가 잉크 젯 프린트 헤드를 제어하여 이미지의 위치에 적당한 양의 잉크 및/또는 층을 증착하여 원하는 인쇄 높이 및 그 안에 전체가 기하학적인 배열을 갖는 이미지를 얻을 수 있다.
- [0177] 3차원 물체는 자립 부분 또는 물체, 캐속 성형 장치, 지형도와 같이 기재상의 블록한 구조 또는 다른 원하는 물체일 수 있다. 임의의 적합한 기재, 기록지 또는 제거가능한 지지체, 단, 플랫폼이 그 위에 3차원 물체를 증착하기 위해 사용될 수 있고, 제록스 4024 페이퍼(XEROX[®] 4024 paper), 제록스 이미지 시리즈 페이퍼(XEROX[®] Image Series paper), 커틀랜드 4024 DP 페이퍼(Courtland 4024 DP paper), 줄지 노트, 본드지, 샤프사의 실리카 코팅지와 같은 실리카 코팅지, 주조 페이퍼(JuJo paper), 해머밀 레이저 프린트 페이퍼(HAMMERMILL LASERPRINT[®] paper), 제록스 디지털 컬러 글로스(XEROX[®] Digital Color Gloss)와 같은 광택 코팅지, 사피 워렌 페이퍼 러스트러글로스(Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS[®]), 투명 재료, 직물, 직물 제품, 플라스틱, 폴리머 필름, 금속 및 종이 같은 무기 기재 및 나무 뿐 아니라, 자립 물체용의 제거가능한 지지체의 경우, 왁스나 소금 같은 용융이나 용해가능한 기재를 포함한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0178] 실시예 1

[0179] 자외선 경화성 상 변화 겔화제 잉크는 미국 특허 7,279,587의 실시예 VIII에 기재된 경화성 아미드 겔화제 7.5 중량%, Unilin 350TM 아크릴레이트 왁스 5 중량%, 5관능성(pentafunctional) 아크릴레이트 모노머(Sartomer Co., Inc.로부터 구입가능한 SR 399LV 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트) 5 중량%, 2관능성(difunctional) 아크릴레이트 모노머(프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 SR 9003[®]) 72.8 중량%, IRGACURE[®] 379 광 개시제 3 중량%, IRGACURE[®] 819 광 개시제 1 중량%, IRGACURE[®] 127 광 개시제 3.5 중량%, DAROCUR[®] ITX 광 개시제 2 중량% 및 UV 안정화제(IRGASTAB[®] UV10) 0.24 중량%를 포함하여 제조하였다. 모든 구성성분은 90 $^{\circ}$ C에서 1 시간 동안 함께 교반하였다.

[0180] 잉크 재료는 90 $^{\circ}$ C에서 용융시키고, 유체 잉크는 유리 피펫에서 손으로 코팅되지 않은 Mylar[®] 시트상에 분배했다. 잉크의 상 변화성 때문에, 분배된 유체 잉크는 실온의 Mylar와 접촉하여 빠르게 겔화되어, 높이가 수 mm인 자립 구조를 형성시켰다. 도 1은 UV 경화 후에, 본 발명의 상 변화 잉크 재료가 실온의 기재로 증착되어 생성된 자립 기둥을 자와 나란히 놓은 것이다. 그리고나서 증착된 3차원 구조는 최소 1 초 동안 UV 광에 노출시켜서 경화되었는데, 상기 UV 광은 매우 단단한 폴리머 기둥을 제공하기 위해, "D" 전구를 사용하여 UV 퓨전 라이트 해머 6 자외선 램프 시스템(UV Fusion Light Hammer 6 Ultraviolet Lamp System)을 구비한 UV 퓨전 LC-6B 벤치탑 컨베이어(UV Fusion LC-6B Benchtop Conveyor)로부터 나온 것이다. 실시예 1은 최종 산물이 단단할 뿐만 아니라, 본 발명의 재료 및 방법으로 대규모 3차원 물체가 용이하게 생성될 수 있음을 보여준다.

[0181] 구현예에서, 본 발명의 경화성 겔화제 잉크는 착색제, 기능성 입자 또는 나노입자 등을, 예를 들어 약 10 중량% 까지 포함할 수 있어, 컬러 온 디맨드(color on demand) 3차원 물체 및 기능성 입자 또는 나노입자를 포함하는 물체를 제공할 수 있다. 예를 들어, 기능성 입자 또는 나노입자는 금속, 반도체, 실리카, 금속 산화물, 색소 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0182] 실시예 2

[0183] 실시예 1의 자외선 경화성 상 변화 겔화제 잉크를 변형된 제록스 페이지 860 프린터(Xerox Phaser[®] 860 printer)를 사용하여 디지털 방식으로 인쇄하였다. 기재에 수평 방향인 제록스 압전 잉크 젯 프린트 헤드, 버스트(burst) 수를 증가시키면서 정해진 수의 0.5초 버스트를 분사하여 더 높은 구조를 생성하였다. 실시예 2에서, 세 번 분사할 때마다 기둥 사이에 5.5mm 간격이 생겼다. 도 2는 실시예 2에 기재된 실온 Mylar로 잉크 분사된 6mm와 1.7mm의 자립 구조(도 2에 삽입)를 예시한다. 인쇄 후에, 표시는 UV 광 노출에 의해 경화시켰는데, 상기 UV 광은 단단한 구조를 제공하기 위해 최소 1 초 동안 "D" 전구를 사용하여 UV 퓨전 라이트 해머 6 자외선 램프 시스템(UV Fusion Light Hammer 6 Ultraviolet Lamp System)을 구비한 UV 퓨전 LC-6B 벤치탑 컨베이어(UV Fusion LC-6B Benchtop Conveyor)로부터 나온 것이다.

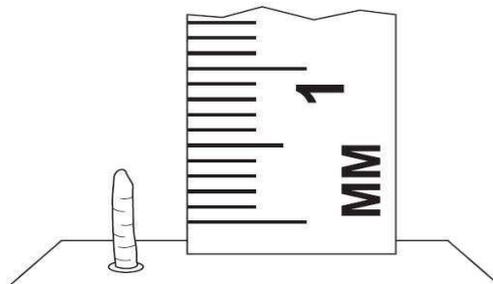
도면의 간단한 설명

[0184] 도 1은 본 발명의 잉크 재료를 기재에 증착시키고 경화시켜 생성되는 자립 포스트의 예시이다.

[0185] 도 2는 압전 잉크 젯 프린터를 사용하여 본 발명의 잉크 재료를 기재에 분사하고, 상기 물체를 경화시켜 생성되는 자립 포스트의 예시이다.

도면

도면1



도면2

