

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-199344

(P2015-199344A)

(43) 公開日 平成27年11月12日(2015.11.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B29C 67/00 (2006.01)	B29C 67/00	4F213
B33Y 10/00 (2015.01)	B33Y 10/00	
B33Y 30/00 (2015.01)	B33Y 30/00	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-58855 (P2015-58855)	(71) 出願人	596170170 ゼロックス コーポレーション XEROX CORPORATION アメリカ合衆国、コネチカット州 068 56、ノーウォーク、ピーオーボックス 4505、グローバー・アヴェニュー 4 5
(22) 出願日	平成27年3月23日 (2015.3.23)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(31) 優先権主張番号	14/247,376	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(32) 優先日	平成26年4月8日 (2014.4.8)	(72) 発明者	アテラ・ゴレデマ カナダ国 オンタリオ州 エル5エイチ 3ヴィ1 ミシサガ ショウンマー・ロー ド 130-1050
(33) 優先権主張国	米国 (US)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性化合物およびアモルファス化合物を用いて三次元物体を製造する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ロバスト性の高い3次元物体を製造するための装置及び方法を提供する。

【解決手段】 ステレオリソグラフィの適用によって、物体の層ごとの作成を用いて三次元物体を作成するための方法。さらに具体的には、サーマルステレオリソグラフィと、結晶性化合物およびアモルファス化合物の組み合わせを含む相変化材料とに基づく三次元プリンタを用いて三次元物体を作成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

三次元物体を作成するための方法であって、
 結晶性化合物およびアモルファス化合物を含む相変化材料を与えることと；
 相変化材料を吐出温度まで加熱することと；
 互いの上部で層状に相変化材料を吐出し、その後の層を吐出する前に、それぞれの層を冷却および／または固化することと；
 冷却および／または固化した層から三次元物体を作成することを含む、方法。

【請求項 2】

結晶性化合物は、約 140 の温度での粘度が 12 cP 未満であり、室温での粘度が 1×10^6 cP より大きい、請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

アモルファス化合物は、約 140 の温度での粘度が 100 cP 未満であり、室温での粘度が 1×10^6 cP より大きい、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

吐出温度が約 110 ~ 約 140 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

その後の層を吐出する前に、吐出した層を約 115 ~ 約 75 まで冷却する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

三次元物体を作成するための方法であって、
 結晶性化合物およびアモルファス化合物を含む相変化材料を与えることと；
 相変化材料を吐出温度まで加熱することと；
 相変化材料を吐出して第 1 の層を作成することと；
 第 1 の層を冷却および／または固化することと；
 第 1 の層に、その後の層を部分的または完全に選択的に吐出し、その次の層を吐出する前に、それぞれの層を冷却および／または固化することと；
 冷却および／または固化した層から三次元物体を作成することを含む、方法。 20

【請求項 7】

結晶性化合物およびアモルファス化合物を、それぞれ約 65 : 35 ~ 約 95 : 5 の重量比でブレンドする、請求項 6 に記載の方法。 30

【請求項 8】

三次元物体を作成するためのシステムであって、
 結晶性化合物およびアモルファス化合物を含む相変化材料と；
 インクジェットプリンタとを備え、このインクジェットプリンタは、
 相変化材料を保持するための容器と、
 相変化材料を吐出温度まで加熱するための加熱要素と、
 その後の層に相変化材料を吐出し、三次元物体を作成するための印刷ヘッドとをさらに備える、システム。

【請求項 9】

結晶性化合物は、約 140 の温度での粘度が 12 cP 未満であり、室温での粘度が 1×10^6 cP より大きい、請求項 8 に記載のシステム。 40

【請求項 10】

アモルファス化合物は、約 140 の温度での粘度が 100 cP 未満であり、室温での粘度が 1×10^6 cP より大きい、請求項 8 に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本実施形態は、一般的に、ステレオリソグラフィを適用することによって、物体の層 50

ごとの作成を用いて三次元物体を作成することに関する。さらに具体的には、本実施形態は、三次元プリンタを用いて三次元物体を作成することに関する。

【背景技術】

【0002】

三次元物体を作成するために、室温で固体であり、高温では溶融するか、または流動可能であり、溶融材料を塗布して層を作成することを特徴とする特定の材料が使用される。第1の層に、その後の層を堆積させ、三次元物体を作成する。この材料は、熱放射を適用して、流動可能にされる。したがって、このような実施形態において、三次元プリンタは、サーマルステレオリソグラフィーを使用して三次元物体を作成する。本発明の実施形態において、材料は、米国特許第8,506,040号に記載されるもののように、結晶性材料とアモルファス材料の組み合わせを含む。

10

【0003】

ステレオリソグラフィーは、米国特許第4,575,330号および第4,929,402号に記載されるように、三次元物体を層状に構築するモデル構築技術である。

【0004】

一般的に、ステレオリソグラフィーにおいて、三次元物体は、相乗的な刺激にさらされると物理的な変換が可能な材料から、段階的な様式で層ごとに作成される。例えば、ステレオリソグラフィーの一実施形態において、液体光ポリマーのような変換されていない材料の層が、容器に含まれる所定量の液体光ポリマーの作業表面に連続して作られる。変換されていない層が、すでに変換した材料の上に連続して作られる。変換されていない層は、UV照射などのような相乗的な刺激に選択的にさらされ、このような層が物体の層を形成する。物体の層に形成された後、変換されていない層が、典型的には、固化したときの光ポリマーの天然の接着特性によって、すでに形成された層に付着する。

20

【0005】

もっと近年では、三次元物体を作成するための三次元印刷は、人気が高まってきている。このような印刷方法を使用し、家庭用電化製品および玩具のための小さな部品から、コンピュータおよび自動車のための構成要素まで任意のものを作成することができる。近年では、三次元プリンタは、家庭および職場でもっと頻繁に用いられている。現在の三次元プリンタは、サーマルステレオリソグラフィーに基づいて動く。これらのプリンタが内部で使用する設定は、印刷材料が非反応性であり、非毒性であることを必要とする。

30

【0006】

サーマルステレオリソグラフィーに関連して依然として存在する問題は、特に、三次元印刷に関連するように、このようなシステム（例えば、インクジェット印刷ヘッド）に現在使用されているディスペンサから分配することができ、作成において適切なロバスト性および正確性を有する三次元物体を作成することもできる適切な材料を発見することである。例えば、サーマルステレオリソグラフィーにおいて、分配した後に流動可能な材料を迅速に固化させることが必要である。熱によって、取り外し、十分な材料の固化を可能にするのに必要な時間は、新しく分配した材料が、次の層が分配される前に十分に冷やされなければ変形し得るため、その後の層を層状にする能力を制限する。従って、この相変化特性は、物品の全体的な構築時間に影響を与える。他の既知の材料（例えば、ホットメルトインク）は、十分にロバスト性が低くなく、脆く、顕著に層ごとの変形を示し、粘度が高く、または、サーマルステレオリソグラフィーで使用可能な、取り扱い、マルチオリフィスインクジェットディスペンサから分配することを困難にする他の特性を有する傾向がある。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本実施形態の目的は、サーマルステレオリソグラフィーの適用によって、ロバスト性の高い三次元物体を製造するための装置および方法を提供することである。さらなる目的は、従来の既知の材料および組成物を用いて作成されるよりもロバスト性の高い改

50

良された三次元物体を作成するためのこのような装置および方法で使用可能な材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本明細書で示される実施形態によれば、結晶性化合物およびアモルファス化合物を含む相変化材料を与えることと；相変化材料を吐出温度まで加熱することと；互いの上部で層状に相変化材料を吐出し、その後の層を吐出する前に、それぞれの層を冷却および／または固化することと；冷却および／または固化した層から三次元物体を作成することを含む、三次元物体を作成するための方法が提供される。

【0009】

特に、本実施形態は、結晶性化合物およびアモルファス化合物を含む相変化材料を与えることと；相変化材料を吐出温度まで加熱することと；相変化材料を吐出して第1の層を作成することと；第1の層を冷却および／または固化することと；第1の層に、その後の層を部分的または完全に選択的に吐出し、その次の層を吐出する前に、それぞれの層を冷却および／または固化することと；冷却および／または固化した層から三次元物体を作成することを含む、三次元物体を作成するための方法を提供する。

【0010】

さらなる実施形態において、結晶性化合物およびアモルファス化合物を含む相変化材料と；インクジェットプリンタとを備え、このインクジェットプリンタは、相変化材料を保持するための容器と、相変化材料を吐出温度まで加熱するための加熱要素と、その後の層に相変化材料を吐出し、三次元物体を作成するための印刷ヘッドとをさらに備える、三次元物体を作成するためのシステムが提供される。

【0011】

本実施形態のよりよい理解のために、添付の図面を参照してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、本実施形態に従って製造された3種類の相変化材料のレオロジープロフィールを与える。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下の記載において、他の実施形態を利用してもよく、本明細書に開示する本実施形態の範囲から逸脱することなく、構造上および操作上の変更を行ってもよいことが理解される。

【0014】

三次元物体を作成するための三次元印刷は、多くの市場で人気を集めつつあり、その使用の可能性は、技術が改良されるにつれて拡大し続けている。本実施形態は、熱放射（例えば、熱）の適用時に溶融するか、または流動可能になる固体材料を用い、ステレオリソグラフィーの適用によって三次元物体を提供するための装置および方法を提供する。本実施形態は、さらに、室温で固体であり、高温で溶融し、三次元印刷で典型的に用いられるワックス系材料と比較して改良されたロバスト性を与える、結晶性化合物とアモルファス化合物を含む固有の材料を提供する。本明細書で使用する場合、室温は、約20～約27であると定義される。

【0015】

相変化材料中で結晶性材料とアモルファス化合物の混合物をサーマルステレオリソグラフィーに基づく三次元印刷に使用すると、ロバスト性の高い物体を与えることを発見した。この手法を用いることは、驚くべきことであるが、結晶性材料またはアモルファス材料の既知の特性に起因する。結晶性材料のために、低分子は、一般的に、固化させると結晶化する傾向があり、低分子量有機固体は、一般的に結晶である。結晶性材料が、一般的に硬度が高く、抵抗力が高いため、このような材料は、かなり脆くもあり、その結果、主に結晶性インク組成物を用いて製造した印刷物は、かなり損傷しやすい。アモルファス材料

10

20

30

40

50

のために、高分子量アモルファス材料（例えば、ポリマー）は、高温では粘性が高く、粘着性の液体となるが、高温で十分に低い粘度を示さない。結果として、このポリマーは、望ましい吐出温度（ 140 ）で吐出させることができない。しかし、本実施形態において、結晶性化合物とアモルファス化合物のブレンドによって、ロバスト性の高い相変化材料を得ることができることを発見した。

【0016】

本実施形態は、（１）結晶性化合物と（２）アモルファス化合物のブレンドを、一般的に、それぞれ、約 60 : 40 ~ 約 95 : 5 の重量比で含む新しい種類の相変化材料を与える。さらに具体的な実施形態において、結晶性化合物とアモルファス化合物の重量比は、約 65 : 35 ~ 約 95 : 5、または約 70 : 30 ~ 約 90 : 10 である。一実施形態において、この重量比は、結晶性化合物およびアモルファス化合物について、それぞれ 70 : 30 である。別の実施形態において、この重量比は、結晶性化合物およびアモルファス化合物について、それぞれ 80 : 20 である。

10

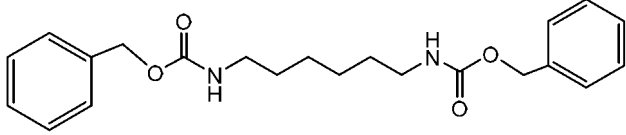
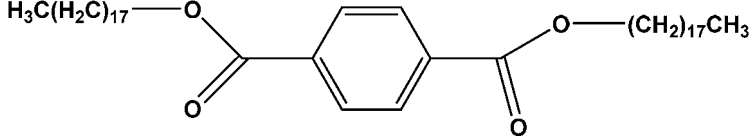
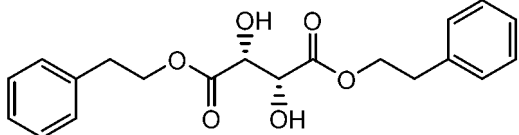
【0017】

それぞれの成分は、相変化材料に特定の特性を付与し、この成分のブレンドは、優れたロバスト性を示す材料を提供する。相変化配合物中の結晶性化合物は、冷却すると迅速に結晶化することによって相変化を誘発する。結晶性化合物も、最終的な印刷した物体の構造を固定し、アモルファス化合物の粘着性を減らすことによって、硬い三次元物体を作り出す。結晶性化合物は、結晶性、約 140 で比較的低い粘度（ 12 センチポイズ（cP）、または約 0.5 ~ 約 10 cP、または約 1 ~ 約 10 cP）、室温で高い粘度（ > 10⁶ cP）を示す。結晶性化合物は、材料の相変化を規定するため、次の層を迅速に印刷する能力を促進するために、迅速な結晶化が必要とされる。示差走査熱量測定（DSC）（ 10 /分で - 50 から 200、次いで - 50 ）によって、望ましい結晶性化合物は、鋭敏な結晶化ピークおよび溶融ピークを示し、これらの間の T は、55 未満である。もっと低い温度で吐出させるためには、融点は、150 未満でなければならず、または好ましくは、約 145 未満 ~ 約 140 でなければならない。融点は、好ましくは、65 までの温度に放置した後に構造一体性を与えるために、65 より高く、またはさらに好ましくは、約 66 より高く、または約 67 より高い。適切な結晶性化合物の例を表 1 に示す。

20

【表 1】

表 1. 結晶性化合物

化合物番号	構造	参考文献
1	 <p>ジベンジルヘキサン-1,6-ジイル ジカルバメート</p>	Gorede maらに対す る米国特許出 願第13/1 96,227 号
2	 <p>ジステアрилテレフタレート (DST)</p>	Gorede maらに対す る米国特許出 願第13/6 81,106 号
3	 <p>ジフェニルエチル- (L) -タートレート</p>	Morimi tsuらに対 する米国特許 出願第13/ 095,71 5号

10

20

【0018】

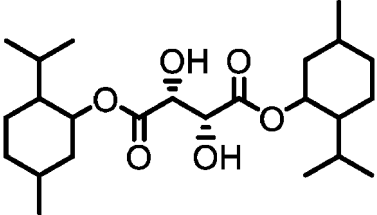
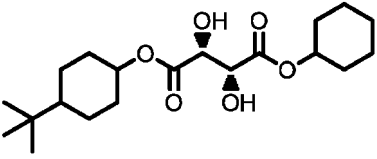
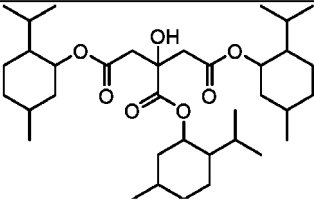
アモルファス化合物は、印刷した三次元物体に粘着性を付与し、ロバスト性を付与する。本実施形態において、望ましいアモルファス化合物は、約140 で比較的低い粘度を有する ($< 10^2$ cP、または約1~約100 cP、または約5~約95 cP) が、室温では非常に高い粘度を有する ($> 10^6$ cP)。140 での低い粘度は、広い配合自由度を与え、一方、室温での高い粘度は、ロバスト性を付与する。アモルファス化合物は、 T_g (ガラス転移温度) を有するが、DSC (10 /分で -50 から200、次いで -50) によって、結晶化ピークおよび溶融ピークを示さない。相変化材料に望ましい靱性および柔軟性を付与するために、 T_g 値は、典型的には、約10~約50、または約10~約40、または約10~約35 である。選択されるアモルファス化合物は、分子量が低く、例えば、1000 g/mol 未満、または約100~約1000 g/mol、または約200~約1000 g/mol、または約300~約1000 g/mol である。もっと分子量が大きなアモルファス化合物 (例えば、ポリマー) は、高温で粘性であり、粘着性の液体となるが、望ましい温度で印刷ヘッドを用いて吐出することができないほど高すぎる粘度を有する。適切なアモルファス化合物の例を表2に示す。

30

40

【表 2】

表 2. アモルファス化合物

化合物番号	構造	参考文献
1	 <p>および異性体 ジメントールタートレート DMT</p>	Morimitsuらに対する米国特許第8,500,896号
2	 <p>および混合物 TBCT (<i>t</i>-ブチルシクロヘキシル-シクロヘキシルタートレート)</p>	Morimitsuらに対する米国特許第8,500,896号
3	 <p>トリメントールシトレート</p>	Morimitsuらに対する米国特許出願第13/095,795号

10

20

30

【0019】

いくつかの実施形態において、相変化材料のための担体は、例えば、10 / 分の速度で示差走査熱量測定によって決定したとき、融点が約65 ~ 約150、例えば、約70 ~ 約140、約75 ~ 約135、約80 ~ 約130、または約85 ~ 約125であってもよい。いくつかの実施形態において、得られた相変化材料は、融点が約65 ~ 約140、または約65 ~ 約135、または約70 ~ 約130である。いくつかの実施形態において、得られた相変化材料は、結晶化温度が約65 ~ 約130、または約66 ~ 約125、または約66 ~ 約120である。さらなる実施形態において、得られた相変化材料は、約140での粘度が約1 ~ 約15 cP、または約2 ~ 約14 cP、または約3 ~ 約13 cPである。室温では、得られた相変化材料は、約10⁶ cP以上の粘度を有するロバスト性の高い固体である。本実施形態の相変化材料は、冷却すると迅速に固化する。いくつかの実施形態において、相変化材料は、冷却すると約5 ~ 約15秒以内、または約5 ~ 約8秒以内に、1 × 10⁶ cPより大きい粘度を有する固体形態に達する。本明細書で使用する場合、「冷却する」は、熱を取り除き、周囲温度に戻すことを意味する。

40

【0020】

本実施形態の相変化材料は、さらに、このような従来の添加剤に関連する既知の機能をうまく利用するために、従来の添加剤をさらに含んでもよい。このような添加剤は、例えば、少なくとも1つの酸化防止剤、消泡剤、すべり剤およびレベリング剤、清澄剤、粘度調整剤、接着剤、可塑剤などを含んでもよい。

50

【0021】

相変化材料は、場合により、作成した物体を酸化から保護するために、酸化防止剤を含んでいてもよく、さらに、プリンタ容器中に加熱し、溶融した材料として存在している間に、相変化材料成分を酸化から保護するだろう。適切な酸化防止剤の例としては、N, N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロ桂皮酸アミド)(IRGANOX 1098、BASFから入手可能)；2,2-ビス(4-(2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナモイルオキシ))エトキシフェニル)プロパン(TOPANOL-205、Vertellusから入手可能)；トリス(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート(Aldrich)；2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)フルオロホスホナイト(ETHANOX-398、Albermarle Corporationから入手可能)；テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニルジホスホナイト(Aldrich)；ペンタエリスリトールテトラステアレート(TCI America)；トリブチルアンモニウム次亜リン酸塩(Aldrich)；2,6-ジ-tert-ブチル-4-メトキシフェノール(Aldrich)；2,4-ジ-tert-ブチル-6-(4-メトキシベンジル)フェノール(Aldrich)；4-プロモ-2,6-ジメチルフェノール(Aldrich)；4-プロモ-3,5-ジメチルフェノール(Aldrich)；4-プロモ-2-ニトロフェノール(Aldrich)；4-(ジエチルアミノメチル)-2,5-ジメチルフェノール(Aldrich)；3-ジメチルアミノフェノール(Aldrich)；2-アミノ-4-tert-アミルフェノール(Aldrich)；2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール(Aldrich)；2,2'-メチレンジフェノール(Aldrich)；5-(ジエチルアミノ)-2-ニトロソフェノール(Aldrich)；2,6-ジクロロ-4-フルオロフェノール(Aldrich)；2,6-ジブロモフルオロフェノール(Aldrich)；-トリフルオロ-o-クレゾール(Aldrich)；2-プロモ-4-フルオロフェノール(Aldrich)；4-フルオロフェノール(Aldrich)；4-クロロフェニル-2-クロロ-1,1,2-トリフルオロエチルスルホン(Aldrich)；3,4-ジフルオロフェニル酢酸(Aldrich)；3-フルオロフェニル酢酸(Aldrich)；3,5-ジフルオロフェニル酢酸(Aldrich)；2-フルオロフェニル酢酸(Aldrich)；2,5-ビス(トリフルオロメチル)安息香酸(Aldrich)；エチル-2-(4-(4-(トリフルオロメチル)フェノキシ)フェノキシ)プロピオネート(Aldrich)；テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニルジホスホナイト(Aldrich)；4-tert-アミルフェノール(Aldrich)；3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェネチルアルコール(Aldrich)；NAUGARD 76、NAUGARD 445、NAUGARD 512およびNAUGARD 524(Chemtura Corporationによって製造)など、およびこれらの混合物が挙げられる。酸化防止剤は、存在する場合、相変化材料中に任意の望ましい量または効果的な量で、例えば、相変化材料の約0.25重量%~約10重量%、または相変化材料の約1重量%~約5重量%の量で存在していてもよい。

【0022】

いくつかの実施形態において、本明細書に記載する相変化材料は、着色剤も含む。相変化材料は、場合により、染料または顔料のような着色剤を含んでいてもよい。着色剤は、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック(CMYK)のセット、または特注のカラー染料または顔料または顔料混合物から得られるスポットカラーのいずれかであってもよい。染料系着色剤は、結晶性化合物とアモルファス化合物と任意の他の添加剤を含むベース組成物と混和性である。

【0023】

着色剤が担体に溶解または分散可能であり、相変化材料に使用される他の成分と相溶性である限り、相変化材料に、染料、顔料、これらの混合物などを含め、任意の望ましい着

10

20

30

40

50

色剤または効果的な着色剤を使用することができる。相変化材料を、従来の相変化インク着色材料、例えば、Color Index (C.I.) Solvent Dyes、Disperse Dyes、改変された Acid and Direct Dyes、Basic Dyes、Sulphur Dyes、Vat Dyes などと組み合わせて使用することができる。適切な染料の例としては、Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Pylam Products); Direct Brilliant Pink B (Oriental Giant Dyes); Direct Red 3BL (Classic Dyestuffs); Supranol Brilliant Red 3BW (Bayer AG); Lemon Yellow 6G (United Chemie); Light Fast Yellow 3G (Shaanxi); Aizen Spilon Yellow C-GNH (保土谷化学工業株式会社); Bemachrome Yellow GD Sub (Classic Dyestuffs); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Cibanone Yellow 2G (Classic Dyestuffs); Orasol Black RLI (BASF); Orasol Black CN (Pylam Products); Savinyl Black RLSN (Clariant); Pyrazol Black BG (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm & Haas); Diaazol Black RN (ICI); Thermoplast Blue 670 (BASF); Orasol Blue GN (Pylam Products); Savinyl Blue GLS (Clariant); Luxol Fast Blue MB SN (Pylam Products); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X51 (BASF); Classic Solvent Black 7 (Classic Dyestuffs); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 26050) (BASF); C.I. Disperse Yellow 238; Neptune Red Base NB543 (BASF、C.I. Solvent Red 49); Neopen Blue FF-4012 (BASF); Fatsol Black BR (C.I. Solvent Black 35) (Chemische Fabriek Triade BV); Morton Morplas Magenta 36 (C.I. Solvent Red 172); 金属フタロシアニン着色剤、例えば、米国特許第6,221,137号に開示されるものなどが挙げられる。ポリマー染料、例えば、米国特許第5,621,022号および米国特許第5,231,135号に開示されるもの、例えば、Milliken & Companyから Milliken Ink Yellow 869、Milliken Ink Blue 92、Milliken Ink Red 357、Milliken Ink Yellow 1800、Milliken Ink Black 8915-67、無希釈 Reactint Orange X-38、無希釈 Reactint Blue X-17、Solvent Yellow 162、Acid Red 52、Solvent Blue 44 および 無希釈 Reactint Violet X-80 も使用することができる。

【0024】

顔料も、相変化材料に適した着色剤である。適切な顔料の例としては、PALIOGEN Violet 5100 (BASF); PALIOGEN Violet 5890 (BASF); HELIOGEN Green L8730 (BASF); LITHOL Scarlet D3700 (BASF); SUNFAST Blue 15:4 (Sun Chemical); Hostaperm Blue B2G-D (Clariant); Hostaperm Blue B4G (Clariant); Permane

nt Red P-F7RK; Hostaperm Violet BL (Clariant); LITHOL Scarlet 4440 (BASF); Bon Red C (Dominion Color Company); ORACET Pink RF (BASF); PALIOGEN Red 3871 K (BASF); SUNFAST Blue 15:3 (Sun Chemical); PALIOGEN Red 3340 (BASF); SUNFAST Carbazole Violet 23 (Sun Chemical); LITHOL Fast Scarlet L4300 (BASF); SUNBRITE Yellow 17 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue L6900、L7020 (BASF); SUNBRITE Yellow 74 (Sun Chemical); SPECTRA PAC C Orange 16 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue K6902、K6910 (BASF); SUNFAST Magenta 122 (Sun Chemical); HELIOGEN Blue D6840、D7080 (BASF); Sudan Blue OS (BASF); NEOPEN Blue FF4012 (BASF); PV Fast Blue B2G01 (Clariant); IRGALITE Blue GLO (BASF); PALIOGEN Blue 6470 (BASF); Sudan Orange G (Aldrich); Sudan Orange 220 (BASF); PALIOGEN Orange 3040 (BASF); PALIOGEN Yellow 152、1560 (BASF); LITHOL Fast Yellow 0991 K (BASF); PALIOTOL Yellow 1840 (BASF); NOVOPERM Yellow FGL (Clariant); Ink Jet Yellow 4G VP2532 (Clariant); Toner Yellow HG (Clariant); Lumogen Yellow D0790 (BASF); Suco-Yellow L1250 (BASF); Suco-Yellow D1355 (BASF); Suco Fast Yellow D1355、D1351 (BASF); HOSTAPERM Pink E 02 (Clariant); Hansa Brilliant Yellow 5GX03 (Clariant); Permanent Yellow GRL 02 (Clariant); Permanent Rubine L6B 05 (Clariant); FANAL Pink D4830 (BASF); CINQUASIA Magenta (DU PONT); PALIOGEN Black L0084 (BASF); Pigment Black K801 (BASF); およびカーボンブラック、例えば、REGAL 330TM (Cabot)、Nipex 150 (Evonik)、Carbon Black 5250 および Carbon Black 5750 (Columbia Chemical) など、およびこれらの混合物が挙げられる。

【0025】

組成物基剤中の顔料分散物は、相乗剤および分散剤によって安定化されてもよい。一般的に、適切な顔料は、有機材料または無機物であってもよい。磁気材料系顔料も適している。磁気顔料としては、磁気ナノ粒子、例えば、強磁性ナノ粒子が挙げられる。

【0026】

米国特許第6,472,523号、米国特許第6,726,755号、米国特許第6,476,219号、米国特許第6,576,747号、米国特許第6,713,614号、米国特許第6,663,703号、米国特許第6,755,902号、米国特許第6,590,082号、米国特許第6,696,552号、米国特許第6,576,748号、米国特許第6,646,111号、米国特許第6,673,139号、米国特許第6,958,406号、米国特許第6,821,327号、米国特許第7,053,227号、米国特許第7,381,831号および米国特許第7,427,323号に開示される着色剤も適している。

【0027】

いくつかの実施形態において、溶媒染料が使用される。本発明に使用するのに適した溶

媒染料の例としては、本明細書に開示される担体との相溶性のため、スピリット可溶性染料が挙げられるだろう。適切なスピリット溶媒染料の例としては、Neozapon Red 492 (BASF); Orasol Red G (Pyram Products); Direct Brilliant Pink B (Global Colors); Aizen Spilon Red C-BH (保土谷化学工業株式会社); Kayanol Red 3BL (日本化薬株式会社); Spirit Fast Yellow 3G; Aizen Spilon Yellow C-GNH (保土谷化学工業株式会社); Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Clariant); Pergasol Yellow 5RA EX (Classic Dyestuffs); Orasol Black RLI (BASF); Orasol Blue GN (Pyram Products); Savinyl Black RLS (Clariant); Morfast Black 101 (Rohm and Haas); Thermoplast Blue 670 (BASF); Savinyl Blue GLS (Sandoz); Luxol Fast Blue MBSN (Pyram); Sevron Blue 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blue 750 (BASF); Keyplast Blue (Keystone Aniline Corporation); Neozapon Black X51 (C.I. Solvent Black, C.I. 12195) (BASF); Sudan Blue 670 (C.I. 61554) (BASF); Sudan Yellow 146 (C.I. 12700) (BASF); Sudan Red 462 (C.I. 260501) (BASF)、これらの混合物などが挙げられる。

【0028】

着色剤は、相変化材料中、望ましい色または色相を得るのに望ましい任意の量または効果的な任意の量で、例えば、相変化材料の少なくとも約0.1重量%～約50重量%、相変化材料の少なくとも約0.2重量%～約20重量%、相変化材料の少なくとも約0.5重量%～約10重量%の量で存在していてもよい。

【0029】

相変化材料は、任意の望ましい方法または任意の適切な方法によって調製することができる。例えば、相変化材料のそれぞれの成分と一緒に混合し、その後、混合物を少なくともその融点まで、例えば、約60～約150、80～約145、85～約140まで加熱してもよい。ベース成分を加熱する前、またはベース成分を加熱した後に、着色剤を加えてもよい。顔料が、選択された着色剤である場合、溶融した混合物をアトライタまたはメディアミル装置で研磨し、担体中に顔料を分散させてもよい。次いで、加熱した混合物を約5秒～約30分またはそれ以上攪拌し、実質的に均質で均一な溶融物が得られ、次いで、相変化材料を周囲温度まで冷却する(典型的には、約20～約25)。相変化材料は、周囲温度で固体である。

【0030】

本実施形態の相変化材料は、サーマルステレオリソグラフィーを使用して三次元物体を作成する。この方法は、インクジェット印刷ヘッドを使用してもよい。本実施形態において、この方法は、本明細書に記載するような相変化材料を提供することを含む。相変化材料を、相変化材料が溶融し、吐出可能であるか、または約1～約15cPの粘度を有する液体になる温度まで加熱する。いくつかの実施形態において、吐出温度は、少なくとも140、または約110～約137、または約110～約135である。相変化材料が吐出可能になると、この方法は、相変化材料を層状に選択的に吐出する。例えば、相変化材料を吐出し、第1の層を作成する。第1の層が基材の上に作られていてもよい。第1の層を材料の結晶化温度より少なくとも5低い温度まで冷却し、固化する。いくつかの実施形態において、吐出した層を、その後の層を吐出する前に、約115～約75まで冷却する。上述のように、相変化材料は、冷却してから約1～約10秒以内、または約1～約8秒以内に 1×10^6 cPより大きな粘度を有する固体形態に達する。固化したら、その後の層を第1の層の上に配置し、次の層を吐出する前にそれぞれの層を冷却し

、固化させ、それにより三次元物体を作成する。非平板状の層を作成するとき、支持材料を使用し、層が作られるにつれて、層を支えるように非平板状の層が生成されるようにギャップを埋めてもよい。次いで、プロセス終了時に最終構造から支持材料を除去する。いくつかの実施形態において、支持材料は、融点が相変化材料の融点より少なくとも20～30 低い材料を含んでいてもよい。適切な支持材料の例としては、ステアリン酸、ステアリルアルコール、蜜ろう、Carnubaワックス、KesterワックスK-82H、KesterワックスK-60P、KesterワックスK-82P、KesterワックスK-72および融点が110 より低い任意のワックスが挙げられる。

【0031】

本明細書に記載する相変化材料を以下の実施例でさらに示す。あらゆる部およびパーセントは、他の意味であると示されていない限り、重量基準である。

10

【0032】

種々の上に開示した特徴および機能、またはその代替物、および他の特徴および機能、またはその代替物は、望ましくは、多くの他の異なるシステムまたは用途に組み込まれてもよいことは明らかだろう。また、種々の現時点でわかっていないか、または予想されていない代替物、改変、変形または改良は、当業者によって後でなされてもよく、これらも以下の特許請求の範囲に包含される。

【0033】

上の記載が特定の実施形態に言及しているが、本発明の精神から逸脱することなく、多くの改変がなされてもよいことが理解されるだろう。添付の特許請求の範囲は、本明細書の実施形態の真の範囲および精神に含まれるような改変を包含することを意図している。

20

【実施例】

【0034】

本明細書で以下に記載する実施例は、本実施形態を実施するとき使用可能な異なる組成物および条件の具体例である。すべての割合は、他の意味であると示されていない限り、重量基準である。しかし、本実施形態は、多くの種類の組成物を用いて実施することができ、上の開示に従って、以下に指摘するように多くの異なる用途を有し得ることが明らかだろう。

【0035】

(実施例1)

30

(相変化材料の調製)

アモルファス材料および結晶性材料を、引用した参考文献に従って合成した。表3に示すようにアモルファス化合物と結晶性化合物と他の成分とを溶融混合することによって、数種類の相変化材料を配合した。化学構造を表1(結晶性化合物)および表2(アモルファス化合物)に示す。

【0036】

効果的に吐出させるために、相変化配合物は、溶融物の状態で均質でなければならない。従って、アモルファス材料および結晶性材料は、溶融したときに混和性でなければならない。結晶性化合物は、吐出温度で長時間放置しても相分離してはならない。

【表 3】

表 3

要素	相変化材料、重量%		
	相変化材料 1	相変化材料 2	相変化材料 3
ジベンジルヘキサン-1, 6-ジイルジカルバメート	76.5	76.5	
ジステアリルテレフタレート (DST)			76.5
ジ-DL-メンチル レター トレート (DMT)	3.5		
(t-ブチルシクロヘキシル-シクロヘキシルター ト) (TBCT)		10.2	19.1
DMT中、顔料濃縮物 (10% B4G、10% Solsperser 32000、2% SunFlo SFD-B124)	20	13.3	
Hostaperm Blue B4G			2
アミン系分散剤 (米国特許第 7,973,186号に記載)			2
SunFlo SFD-B124相乗剤			0.4
合計	100	100	100
140℃での粘度 (cP)	7.5	10.4	5.9
140℃での粘度 (cP)	> 10 ⁶	> 10 ⁶	> 10 ⁶

10

20

30

40

50

【0037】

3種類の相変化材料のための上述の配合物のレオロジープロフィールを図1に示す。

【0038】

(実施例2)

135 で吐出する Xerox Phaser (登録商標) 8400 固体インクプリンタを用い、実施例1の相変化材料1をランダム化したパターンで(層ごとに) Xerox Durapaper (登録商標) 紙に吐出することによって、2×2cmのブロックが得られる。約100の層を印刷し、最終的な厚み約1mmを得る。それぞれの層を印刷するまでの待ち時間は、約2秒である。ブロックと印刷ヘッドの距離を一定に保つために、画像を構築するにつれて印刷ヘッドを移動する。室温まで冷却して、良好な構造一体性を有するブロックを基材から剥がす。得られた薄いブロックは、通常の様式で取り扱うことができ、良好な耐破壊性を示し、相変化材料1が多くの用途に適していることを示す。もっと複雑な構造を同様の様式で印刷し、型または機能的な物体を製造することができることが予想される。

【0039】

(実施例3)

実施例1の相変化材料2を使用し、120 で吐出した以外は、実施例2と同じ様式で2×2cmのブロックを印刷する。

【0040】

(実施例4)

実施例1の相変化材料3を使用し、120 で吐出した以外は、実施例2と同じ様式で

2 × 2 c mのブロックを印刷する。

【 0 0 4 1 】

上の特性に基づき、本実施形態の材料は、三次元印刷によって既に達成されたものよりもロバスト性が高い構造を与えると予想される。

【 図 1 】

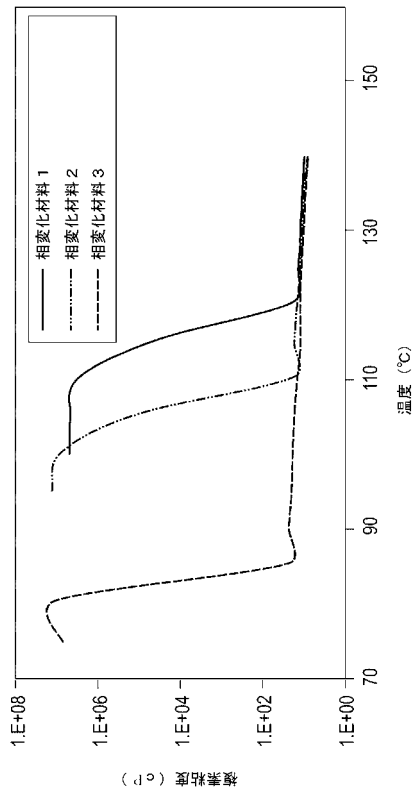


図 1

フロントページの続き

(72)発明者 ジェニファー・エル・ベレリー

カナダ国 オンタリオ州 エル6エム 4エイ5 オークビル リッジバンク・ドライブ 1320

(72)発明者 マーセル・ピー・プレトン

カナダ国 オンタリオ州 エル5ケイ 2エス6 ミシサガ リーン・ブルバード 53-2080

(72)発明者 パーケフ・コシュケリアン

カナダ国 オンタリオ州 エル4ジェイ 7イー8 ソーンヒル マウントフィールド・クレセント 40

Fターム(参考) 4F213 AR06 AR17 WA25 WA83 WA84 WB01 WL02 WL15 WL23 WL25
WL32 WL74 WL96