



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09D 11/34 (2019.08); C09D 11/38 (2019.08); B29C 64/112 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2016139693, 11.10.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.10.2016

Дата регистрации:
21.02.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.10.2015 US 14/927,844

(43) Дата публикации заявки: 13.04.2018 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 21.02.2020 Бюл. № 6

Адрес для переписки:

119019, Москва, Гоголевский б-р, 11, этаж 3,
"Гоулинг ВЛГ (Интернэшнл) Инк.", Лыу
Татьяна Нгоковна

(72) Автор(ы):

ЧОПРА Навин (СА),
КЕОШКЕРИАН Баркев (СА),
МООРЛАГ Каролин (СА),
АЛЛЕН Джеффри К. (СА),
БРЕТОН Марсель П. (СА),
СИСЛЕР Гордон (СА)

(73) Патентообладатель(и):

Зирокс Корпорейшн (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 8916084 B2, 23.12.2014. US 8882256
B2, 11.11.2014. RU 2001128221 A, 27.06.2003.

(54) КОМПОЗИЦИИ СТРУЙНЫХ ЧЕРНИЛ ДЛЯ ЦИФРОВОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ОБЪЕКТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композициям струйных чернил для цифрового получения прозрачных объектов. Предложены отверждаемые чернила, содержащие по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер; необязательный фотоинициатор; необязательное красящее вещество и амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль, где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования низкомолекулярного амидного гелеобразующего агента, в соответствии с

выражением: начало гелеобразования (K) = (константа) Tg гелеобразующего агента (K), где константа меньше 1,5, причем чернила отверждают с получением прозрачного объекта и при этом в чернилах отсутствует воск. Предложен также способ печатания трехмерного изделия, включающий обеспечение отверждаемых чернил; нанесение отверждаемых чернил в один или более слоев и отверждение нанесенных чернил с получением трехмерного объекта. Технический результат - предложенные чернила не желтеют при отверждении, а также не желтеют со временем. 3 н. и 19 з.п. ф-лы, 4 ил., 3 табл., 8 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09D 11/34 (2019.08); *C09D 11/38* (2019.08); *B29C 64/112* (2019.08)(21)(22) Application: **2016139693**, 11.10.2016

(24) Effective date for property rights:
11.10.2016

Registration date:
21.02.2020

Priority:

(30) Convention priority:
30.10.2015 US 14/927,844

(43) Application published: 13.04.2018 Bull. № 11

(45) Date of publication: 21.02.2020 Bull. № 6

Mail address:

119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, etazh 3,
"Gouling VLG (Interneshnl) Ink.", Lyu Tatyana
Ngokovna

(72) Inventor(s):

**CHOPRA Navin (CA),
KEOSHKERIAN Barkev (CA),
MOORLAG Karolin (CA),
ALLEN Dzheffri K. (CA),
BRETON Marsel P. (CA),
SISLER Gordon (CA)**

(73) Proprietor(s):

Ziroks Korporejshn (US)(54) **INK JET INK COMPOSITION FOR DIGITAL MANUFACTURING OF TRANSPARENT OBJECTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to jet ink compositions for digital production of transparent objects. Invention discloses curable ink containing at least one monomer, oligomer or prepolymer; optional photoinitiator; an optional colorant and an amide gel-forming agent having a molecular weight from about 800 to about 2500 g/mol, where said ink has a gelation start, determined by the vitrification temperature of the low-molecular amide gel-forming agent, in accordance with the expression: beginning of gelling (K) =

(constant) Tg of gelling agent (K), where the constant is less than 1.5, wherein the ink is cured to obtain a transparent object and no wax is found in the ink. Also disclosed is a method of printing a three-dimensional article, comprising providing curable ink; applying curable ink in one or more layers and curing the applied ink to obtain a three-dimensional object.

EFFECT: technical result is that the disclosed ink does not turn yellow when cured, and does not turn yellow with time.

22 cl, 4 dwg, 3 tbl, 8 ex

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[001] В настоящем документе описана композиция струйных чернил для цифрового получения прозрачных объектов. Дополнительно описаны отверждаемые чернила, содержащие по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер; необязательный фотоинициатор; необязательное красящее вещество; и амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль; где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования амидного гелеобразующего агента, в соответствии с выражением: начало гелеобразования (K) = (константа) Tg гелеобразующего агента (K); где константа меньше 1,5.

[002] Дополнительно описан способ печати трехмерного изделия, включающий обеспечение отверждаемых чернил, содержащих по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер; необязательный фотоинициатор; необязательное красящее вещество; и амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль; где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования амидного гелеобразующего агента, в соответствии с выражением: начало гелеобразования (K) = (константа) Tg гелеобразующего агента (K); где константа меньше 1,5; нанесение отверждаемых чернил в один или более слоев; и отверждение нанесенных чернил с получением трехмерного объекта.

[003] Трехмерные (3D) принтеры становятся все более популярными для бытового и профессионального применения. Существует множество преимуществ использования 3D принтеров, включая более быструю, более экономичную и высокопроизводительную оценку прототипов. Современные 3D принтеры обеспечивают множество решений для моделирования избирательным осаждением для профессионального применения.

[004] Типичная печатающая система обеспечивает нанесение отверждаемого ультрафиолетом (УФ) термоплавкого материала на неотверждаемую восковую подложку через сопло для распыления краски. После нанесения отверждают каждый слой, обычно имеющий толщину несколько микрон. По завершении процесса изготовления материал подложки смывают, выплавляют или выдувают, в зависимости от его состава, в результате чего получают 3D изделие. УФ-отверждаемые материалы имеются в продаже в широком диапазоне физических характеристик (например, прочность на разрыв, модуль упругости при растяжении, прочность на изгиб и т.п.), но в ограниченном количестве цветов, и применение различных цветов представляет собой особую трудность вследствие различных скоростей отверждения и конечного значения прочности после отверждения, что может препятствовать печатанию изделий разными цветами. Многие из существующих материалов доступны в ограниченном количестве цветов, и многие из указанных материалов не являются прозрачными и зачастую имеют слегка желтый цвет, даже в отсутствие окрашивающих веществ.

[005] Кроме того, аддитивная технология, используемая в промышленности, в настоящее время по большей части связана с печатанием структурных элементов с применением обычных отверждаемых ультрафиолетом (УФ) чернил, в случае использования процесса многоструйного моделирования (МММ). В процессе МММ жидкий мономер разбрызгивают на подложку слой за слоем, чередуя со стадией отверждения УФ светом, для построения с течением времени трехмерного объекта. Для объектов, имеющих выступы, необходим поддерживающий слой, который может быть нанесен разбрызгиванием, является отверждаемым и который можно удалить после завершения формования объекта. Такой подход используют, например, для печати бесцветных,

стеклоподобных, прозрачных и/или окрашенных объектов. Однако указанные объекты зачастую со временем желтеют и не являются полностью прозрачными. Предпринятые ранее попытки получения объектов из УФ гелеобразных чернил в некоторых случаях приводили к получению матовых образцов и/или объектов, имеющих желтый цвет или желтеющих со временем.

[006] В заявке на патент США с серийным номером 14/630629, полное содержание которой включено в настоящий документ посредством ссылки, в ее реферате, описана система для цветной трехмерной (3D) печати, содержащая (1) твердые модельные чернила для каждого из множества цветов, где каждые твердые модельные чернила содержат (а) твердый акрилат в количестве от примерно 40 до примерно 70 процентов по массе, (b) неотверждаемый воск в количестве от примерно 10 до примерно 45 процентов по массе, (с) отверждаемый воск в количестве от примерно 1 до примерно 15 процентов по массе, (d) фотоинициатор и (е) красящее вещество; каждые твердые модельные чернила имеют скорость отверждения, регулируемую соотношением неотверждаемого воска к отверждаемому воску, так что первоначальная скорость отверждения и конечная твердость каждого твердых модельных чернил приблизительно одинакова для каждого из множества цветов, и (2) поддерживающий материал, содержащий неотверждаемый воск, используемый в каждом модельных чернилах, при этом поддерживающий материал обеспечивает каркас для нанесения каждого модельных чернил.

[007] В патенте США 8882256, полное содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки, в его реферате, описаны отверждаемые твердые чернила, которые являются твердыми при комнатной температуре и расплавленными при повышенной температуре, при которой расплавленные чернила наносят на подложку. В частности, указанные отверждаемые твердые чернила содержат низкомолекулярные амидные гелеобразующие агенты, которые обеспечивают способность чернил к самовыравниванию. Описаны также способы получения амидного гелеобразующего агента и чернила, содержащие указанные амидные гелеобразующие агенты.

[008] В патенте США 8916084, полное содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки, в его реферате, описан способ получения трехмерного объекта, включающий нанесение первого количества отверждаемой ультрафиолетом композиции с фазовым переходом, содержащей необязательное красящее вещество и носитель чернил с фазовым переходом, содержащий отверждаемый излучением мономер или преполимер; фотоинициатор; реакционноспособный воск; и гелеобразующий агент на поверхности области печати; последовательное нанесение дополнительных количеств отверждаемой ультрафиолетом композиции чернил с фазовым переходом с получением трехмерного объекта; и отверждение отверждаемой ультрафиолетом композиции с фазовым переходом.

[009] Существующие в настоящее время композиции чернил подходят для их предназначенных целей. Однако сохраняется потребность в улучшенных композициях чернил, которые являются прозрачными и не желтеют при отверждении. Кроме того, сохраняется потребность в улучшенных композициях чернил, подходящих для трехмерной печати прозрачных объектов. Кроме того, сохраняется потребность в улучшенных композициях, подходящих для трехмерной печати прозрачных объектов, которые не желтеют со временем.

[0010] Для различных вариантов реализации настоящего описания могут быть выбраны подходящие компоненты и технологические аспекты каждого из предшествующих патентов и патентных публикаций США. Кроме того, в настоящей

заявке отождествляющим цитированием упомянуты различные публикации, патенты и опубликованные патентные заявки. Описание публикаций, патентов и опубликованных патентных заявок, упомянутых в настоящей заявке, включено в настоящее описание посредством ссылки для более полного описания уровня техники в области, к которой

относится настоящее изобретение.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ

[0011] Описаны отверждаемые чернила, содержащие по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер; необязательный фотоинициатор; необязательное красящее вещество; и амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль; где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования амидного гелеобразующего агента, в соответствии с выражением: начало гелеобразования (K) = (константа) Tg гелеобразующего агента (K); где константа меньше 1,5.

[0012] Описан также способ печати трехмерного изделия, включающий обеспечение отверждаемых чернил, содержащих по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер; необязательный фотоинициатор; необязательное красящее вещество; и амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль; где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования амидного гелеобразующего агента, в соответствии с выражением: начало гелеобразования (K) = (константа) Tg гелеобразующего агента (K); где константа меньше 1,5; нанесение отверждаемых чернил в один или более слоев; отверждение нанесенных чернил с получением трехмерного объекта.

[0013] Описаны также отверждаемые чернила, содержащие по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер; фотоинициатор; необязательное красящее вещество; и амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль; где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования низкомолекулярного амидного гелеобразующего агента, в соответствии с выражением: начало гелеобразования (K) = (константа) Tg гелеобразующего агента (K); где константа меньше 1,5; и при этом низкомолекулярный амидный гелеобразующий агент демонстрирует трехступенчатый профиль гелеобразования.

[0014] КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0015] На фиг. 1 представлен график, демонстрирующий зависимость Tg (ось y, °C) от молярной стехиометрии этилендиамина (EDA) и димерной кислоты (ось x).

[0016] На фиг. 2 представлен график, демонстрирующий зависимость комплексной вязкости некоторых чернил (ось y, сП) от температуры (ось x, °C).

[0017] На фиг. 3 представлен график, демонстрирующий зависимость тангенса дельта некоторых чернил (ось y) от температуры (ось x, °C).

[0018] На фиг. 4 представлен график, демонстрирующий зависимость тангенса дельта при 25 °C (ось Y) от G' при температуре разбрызгивания для 10 сП сравнительных чернил и чернил в соответствии с вариантами реализации настоящего изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0019] В вариантах реализации настоящего изобретения представлено применение низкомолекулярного амидного гелеобразующего агента, в различных вариантах реализации с соотношением димерная кислота : EDA (этилендиамин) 2 : <1,1, для получения отверждаемых излучением чернил, в различных вариантах реализации отверждаемых ультрафиолетом (УФ) гелеобразных чернил, которые отверждают с

получением прозрачных объектов, эквивалентных или улучшенных по сравнению с обычными УФ отверждаемыми чернилами при выборе такого же пакета фотоинициатора. Неожиданно было также обнаружено, что составы согласно вариантам реализации настоящего изобретения обладают улучшенными и предсказуемыми свойствами фазового перехода, в различных вариантах реализации (начало гелеобразования $(K) = T_g(K) * 1,1$), и отсутствием пожелтения по сравнению с составами, содержащими более высокомолекулярные полимерные амидные гелеобразующие агенты того же семейства, например, с соотношением димерная кислота : EDA 2 : >1,1.

[0020] В конкретных вариантах реализации новый процесс получения согласно настоящему описанию включает применение отверждаемых излучением чернил с фазовым переходом, посредством добавления гелеобразующего агента к чернилам, которые могут образовывать прозрачный объект, но при этом имеют подходящее начало гелеобразования и не проявляют пожелтения. Предложенный материал может образовывать свободно стоящие пленки сразу после фазового перехода. В некоторых вариантах реализации выбраны низкомолекулярные гелеобразующие агенты.

[0021] В некоторых вариантах реализации отверждаемые чернила согласно настоящему документу содержат по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер; фотоинициатор; необязательное красящее вещество; и амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль; где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования низкомолекулярного амидного гелеобразующего агента в соответствии с выражением:

[0022] Начало гелеобразования $(K) = (\text{константа}) T_g \text{ гелеобразующего агента } (K)$;

[0023] где константа меньше 1,5. В различных вариантах реализации указанная константа равна 1,1. В различных вариантах реализации чернила не содержат воска.

[0024] В различных вариантах реализации чернила отверждают с получением прозрачного объекта. В различных вариантах реализации чернила не желтеют. То есть чернила отверждают с получением прозрачного объекта, который остается прозрачным и не желтеет с течением времени. В различных вариантах реализации чернила отверждают с получением прозрачного, окрашенного объекта, при этом цвет не имеет ограничения. Например, цвет может быть чистым желтым, чистым синим, чистым циановым, чистым пурпурным и т.д. В других вариантах реализации «прозрачный» означает прозрачный и бесцветный. В данном контексте, в различных вариантах реализации «прозрачный» может означать прозрачный, без обесцвечивания, чистый ровный цвет. В различных вариантах реализации «прозрачный» означает, что детали являются просвечивающимися или прозрачными. Например, в различных вариантах реализации «прозрачный» означает, что детали являются просвечивающимися, если детали имеют большую толщину, и прозрачными, если детали имеют небольшую толщину. В различных вариантах реализации прозрачные чернила согласно настоящему документу имеют значение светопропускания более 80 процентов. В различных вариантах реализации отвержденные чернила представляют собой окрашенные чернила чистого цвета, такого как чистый желтый, хотя их цвет не ограничен чистым желтым. В других вариантах реализации отвержденные чернила представляют собой прозрачные бесцветные чернила. В различных вариантах реализации чернила, которые отверждают прозрачными, демонстрируют меньшее пожелтение с течением времени, чем чернила, которые отверждают желтыми. Отвержденные чернила могут быть прозрачными и окрашенными или прозрачными и бесцветными. В различных вариантах реализации деталь небольшой толщины согласно настоящему документу включает деталь, которая

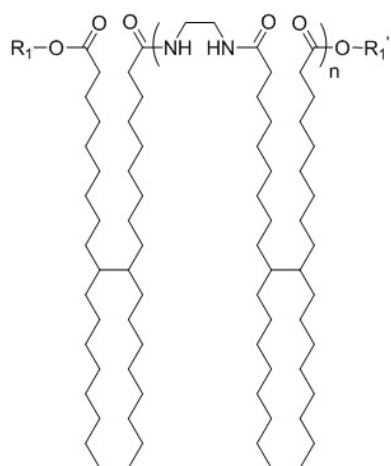
имеет толщину до примерно 1 см. В различных вариантах реализации деталь небольшой толщины включает деталь, имеющую толщину от примерно 0,1 см до примерно 1 см. В различных вариантах реализации деталь большой толщины включает деталь, имеющую толщину более 1 см. В различных вариантах реализации деталь большой толщины включает деталь, имеющую толщину от примерно более 1 см до примерно 100 см или толщину от примерно 2 см до примерно 100 см, или толщину от примерно 3 см до примерно 100 см.

[0025] В различных вариантах реализации чернила согласно настоящему документу, содержащие низкомолекулярный гелеобразующий агент, являются менее желтыми в нулевое время (сразу после отверждения), чем чернила, содержащие стандартные или более высокомолекулярные гелеобразующие агенты, которые сами по себе являются более желтыми в нулевое время.

[0026] В различных вариантах реализации после отверждения и искусственного старения чернила выглядят прозрачными и по существу не имеющими желтоватого цвета. Например, после отверждения УФ светом и искусственного старения в течение 1 месяца чернила согласно настоящему документу выглядят прозрачными и по существу не имеющими пожелтения. В различных вариантах реализации, в условиях окружающей среды в помещении, после отверждения чернила согласно настоящему документу являются стабильными и не имеющими пожелтения в течение до одного года или более.

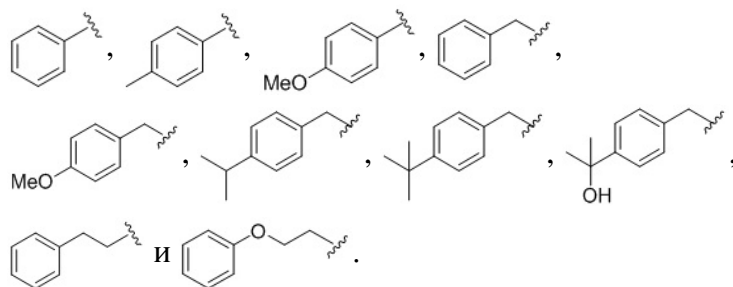
[0027] В различных вариантах реализации чернила согласно настоящему документу содержат безвосковые чернила; то есть чернила не содержат воска или по существу не содержат воска. В различных вариантах реализации отверждаемые чернила согласно настоящему документу содержат по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер; необязательный фотоинициатор; необязательное красящее вещество; и амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль; где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования амидного гелеобразующего агента, в соответствии с выражением: начало гелеобразования (К) = (константа) T_g гелеобразующего агента (К); где константа меньше 1,5; и при этом чернила являются безвосковыми. Наличие воска ухудшает температуру начала гелеобразования чернил. В различных вариантах реализации чернила согласно настоящему документу не содержат воска, и поэтому температура начала гелеобразования чернил не ухудшена наличием воска.

[0028] Для различных вариантов реализации может быть выбран любой подходящий или требуемый низкомолекулярный амидный гелеобразующий агент. В различных вариантах реализации амидный гелеобразующий агент имеет формулу



[0029] где n равен от 1 до 10; и

[0030] где R_1 и R_1' независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из



[0031] В некоторых вариантах реализации n равен от 1 до 2.

[0032] В различных вариантах реализации амидный гелеобразующий агент имеет молекулярную массу менее примерно 2000 г/моль.

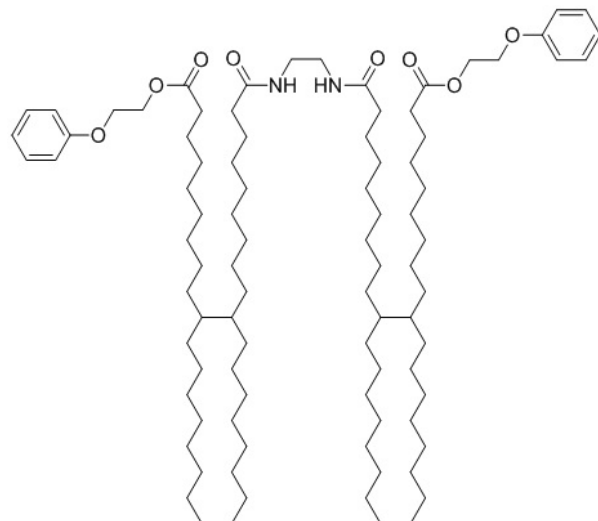
[0033] В различных вариантах реализации гелеобразующий агент и носитель чернил
15 выбраны так, что начало гелеобразования готовых чернил происходит при температуре примерно 75 °С или менее, и в различных вариантах реализации менее 70 °С. Таким образом, в различных вариантах реализации начало гелеобразования чернил происходит при температуре примерно 75 °С или менее. В конкретном варианте реализации начало гелеобразования чернил происходит при температуре менее примерно 70 °С.

[0034] В различных вариантах реализации температура стеклования гелеобразующего
20 материала составляет менее примерно 40 °С. В различных вариантах реализации температура стеклования гелеобразующего материала составляет менее примерно 40 °С, и гелеобразующий агент удовлетворяет следующему соотношению свойств при температурах, выраженных в градусах Кельвина:

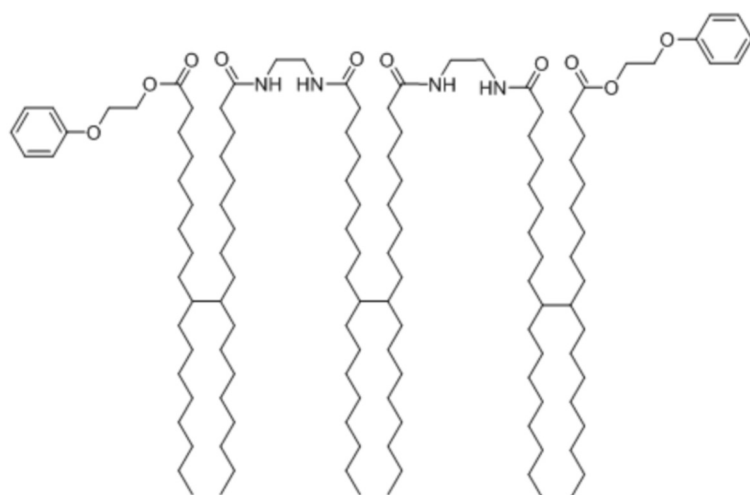
[0035] начало гелеобразования (K) = (константа) T_g гелеобразующего агента (K);

[0036] где константа меньше 1,5, и в различных вариантах реализации равна 1,1.

[0037] В одном из вариантов реализации амидный гелеобразующий агент имеет формулу $C_{90}H_{160}N_2O_8$, имеющую молекулярную массу 1398,24, следующей структуры



[0038] В одном из вариантов реализации амидный гелеобразующий агент имеет формулу $C_{128}H_{234}N_4O_{10}$, имеющую молекулярную массу 1989,25, следующей структуры

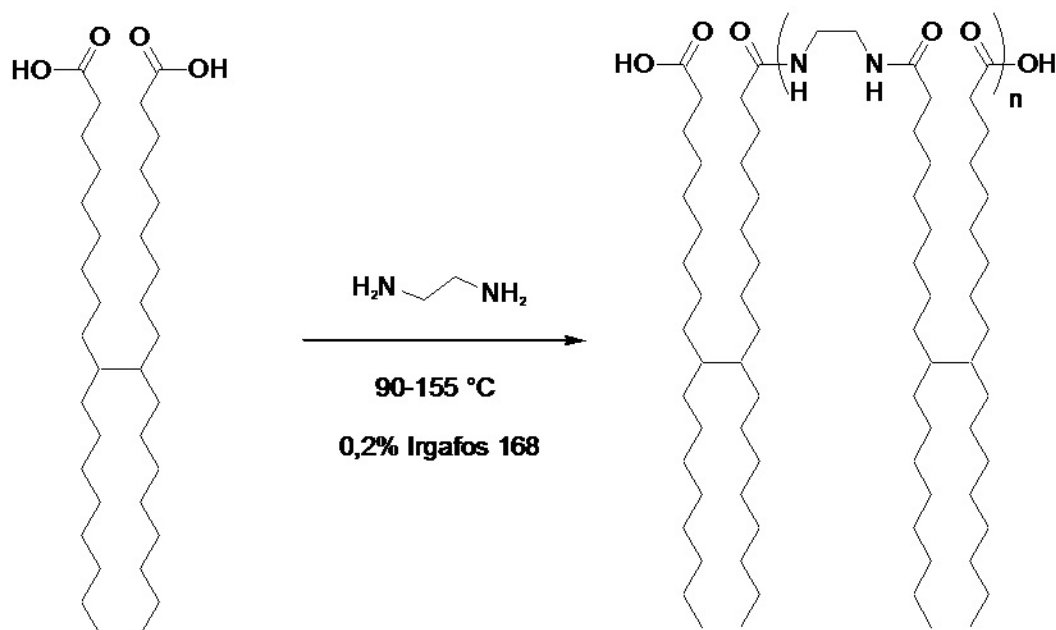


Химическая формула: $C_{128}H_{234}N_4O_{10}$
Молекулярная масса: 1989.25

[0039] В различных вариантах реализации амидный гелеобразующий агент имеет средневесовую молекулярную массу (M_w) от примерно 800 до примерно 2500 г/моль или от примерно 900 до примерно 2400 г/моль, или от примерно 1000 до примерно 2300 г/моль. В различных вариантах реализации амидный гелеобразующий агент имеет среднечисловую молекулярную массу (M_n) от примерно 500 до примерно 2500 или от примерно 700 до примерно 2300, или от примерно 900 до примерно 2000 г/моль.

[0040] Низкомолекулярный амидный гелеобразующий агент может быть выбран из агентов, описанных в патенте США 8882256, полное содержание которого включено в настоящий документ посредством ссылки.

[0041] Амидный гелеобразующий агент может быть получен любым подходящим или требуемым способом. В различных вариантах реализации амидный гелеобразующий агент получают двухстадийным процессом. На первой стадии синтезируют предшественник амидного гелеобразующего агента (органический амид), используя два эквивалента димерной кислоты, такой как Pripol 1009 (производства компании Croda Inc., Эдисон, штат Нью-Джерси), и один эквивалент этилендиамина (EDA), как показано на следующей схеме реакции



[0042] где n может быть равен от 0 до примерно 20, от примерно 0 до примерно 15

или от примерно 0 до примерно 10. В некоторых вариантах реализации n равен от примерно 1 до примерно 10.

[0043] На второй стадии концевые группы органического амида блокируют различными концевыми спиртами с получением сложных эфиров. При получении органического амида образуются олигомеры (также упоминаемые как x -меры) полиамидного гелеобразующего агента с концевыми сложноэфирными группами (ЕТРА) (блокирование концевых групп с получением сложных эфиров в готовом гелеобразующем агенте не меняет олигомерное распределение).

[0044] В указанном двухстадийном процессе получают гелеобразующие композиции, которые содержат смесь олигомеров или x -меров полиамидного гелеобразующего агента со сложноэфирными концевыми группами. Смесь олигомеров или x -меров может содержать мономеры или юнимеры, поэтому в данном контексте термин «олигомер» или « x -мер» включает мономеры или юнимеры, помимо молекул, которые состоят из множества мономеров, таких как димеры, тримеры, тетрамеры, пентамеры и т.д.

Композиция олигомерного амидного гелеобразующего агента содержит дискретные диапазоны олигомеров или x -меров, которые обеспечивают оптимальную точку гелеобразования и вязкость при комнатной температуре для облегчения устойчивого разбрызгивания и контролируемого просвечивания напечатанных чернил.

[0045] Свойства амидных гелеобразующих агентов и чернил согласно настоящему документу представлены в таблице 1.

Таблица 1

Амидный гелеобразующий агент	Чернила	Молярное соотношение EDA : димерная кислота	Tg гелеобразующего агента, °C	Начало гелеобразования чернил, °C **	Начало гелеобразования чернил (K) / Tg гелеобразующего агента (K)
Иллюстративный гелеобразующий агент 2	Пример 2	0,75 : 2	37	64,8	1,09
Иллюстративный гелеобразующий агент 1	Сравнительный пример 3	1,1 : 2	45	74,5	1,09
Иллюстративный гелеобразующий агент 3	-	1,3 : 2	54	-	-
Иллюстративный гелеобразующий агент 4	-	1,5 : 2	62	-	-

[0046] ** Начало гелеобразования относится к чернилам, содержащим 7,5 масс. процента гелеобразующего агента.

[0047] Температура стеклования (Tg) гелеобразующих агентов, полученных взаимодействием различных молярных соотношений этилендиамина и димерной кислоты, демонстрирует почти линейную зависимость от молярного соотношения, как показано на фиг. 1.

[0048] Было обнаружено, что соотношение температуры начала гелеобразования (K) к температуре стеклования (K) является постоянным, имеющим значение 1,09.

Расчетное начало гелеобразования гелеобразующих агентов с высокой M_w составило 87 и 96 °C, соответственно, поэтому указанные агенты хуже подходят для струйных чернил, используемых для построения объектов. Таким образом, соотношение EDA к димерной кислоте, используемое для синтеза гелеобразующего агента, определяет

5 требуемую температуру стеклования (T_g) гелеобразующего агента и косвенно определяет начало гелеобразования чернил, содержащих указанный агент.

[0049] В конкретном варианте реализации отверждаемые чернила согласно настоящему документу содержат по меньшей мере один мономер, олигомер или

10 преполимер; необязательный фотоинициатор; необязательное красящее вещество; и низкомолекулярный амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль; где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования низкомолекулярного амидного гелеобразующего агента, в соответствии с выражением: начало

гелеобразования (K) = (константа) T_g гелеобразующего агента (K);

15 [0050] где константа меньше 1,5; и где низкомолекулярный амидный гелеобразующий агент демонстрирует трехступенчатый профиль гелеобразования. В различных вариантах реализации указанная константа равна примерно 1,1. В некоторых вариантах реализации низкомолекулярный амидный гелеобразующий агент имеет молекулярную массу менее примерно 2000 г/моль. В некоторых вариантах реализации начало гелеобразования

20 чернил происходит при температуре менее примерно 70 °C. В некоторых вариантах реализации температура стеклования отверждаемого амидного гелеобразующего агента составляет менее примерно 40 °C.

[0051] В различных вариантах реализации чернила содержат по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер. В конкретных вариантах реализации чернила,

25 описанные в настоящем документе, могут содержать любой подходящий отверждаемый мономер, олигомер или преполимер. Примеры подходящих материалов включают отверждаемые излучением мономерные соединения, такие как акрилатные и метакрилатные мономерные соединения, которые подходят для применения в качестве

30 носителей чернил с фазовым переходом. Конкретные примеры относительно неполярных акрилатных и метакрилатных мономеров включают (но не ограничиваются ими) изоборнилакрилат (производства компании Sartomer Co. Inc. под торговой маркой SR506A), 4-акрилоилморфолин (производства компании Aldrich Chemical Co.), изоборнилметакрилат, лаурилакрилат, лаурилметакрилат, изодецилакрилат, изодецилметакрилат, капролактонакрилат, 2-феноксэтилакрилат, изооктилакрилат,

35 изооктилметакрилат, бутилакрилат и т.п., а также их смеси и комбинации. Кроме того, в носитель чернил с фазовым переходом могут быть включены многофункциональные акрилатные и метакрилатные мономеры и олигомеры в качестве реакционноспособных разбавителей и материалов, которые могут увеличивать плотность поперечной сшивки отвержденного изображения, усиливая прочность отвержденных изображений. Могут

40 быть также добавлены различные мономеры и олигомеры для регулирования пластичности или эластичности отвержденных объектов. Примеры подходящих многофункциональных акрилатных и метакрилатных мономеров и олигомеров включают (но не ограничиваются ими) пентаэритриттетраакрилат, пентаэритриттетраметакрилат, 1,2-этиленгликольдиакрилат, 1,2-

45 этиленгликольдиметакрилат, 1,6-гександиолдиакрилат, 1,6-гександиолдиметакрилат, 1,12-додеканолдиакрилат, 1,12-додеканолдиметакрилат, трис(2-гидроксиэтил) изоцианураттриакрилат, пропоксированный неопентилгликольдиакрилат (производства компании Sartomer Co. Inc. под торговой маркой SR 9003),

гександиолдиакрилат, трипропиленгликольдиакрилат, дипропиленгликольдиакрилат, модифицированные амином простые полиэфиракрилаты (выпускаемые под торговыми

марками PO 83 F, LR 8869 и/или LR 8889 компанией BASF Corporation),

триметилпропантриакрилат, глицеринпропоксилаттриакрилат,

дипентаэритритпентаакрилат, дипентаэритритгексаакрилат, этоксилированный

пентаэритриттетраакрилат (производства компании Sartomer Co. Inc. под торговой

маркой SR 494) и т.п., а также их смеси и комбинации. При добавлении

реакционноспособного разбавителя к материалу-носителю чернил,

реакционноспособный разбавитель добавляют в любом требуемом или эффективном

количестве, в одном из вариантов реализации по меньшей мере примерно 1 процент по

массе носителя, и в другом варианте реализации по меньшей мере примерно 35 процентов

по массе носителя, и в одном из вариантов реализации не более примерно 80 процентов

по массе носителя, и в другом варианте реализации не более примерно 70 процентов

по массе носителя, хотя может быть использовано количество разбавителя за пределами

указанных диапазонов.

[0052] В различных вариантах реализации носители чернил содержат по меньшей мере одно соединение, которое может демонстрировать гелеподобные характеристики в том отношении, что оно подвергается относительно быстрому увеличению вязкости в относительно узком температурном диапазоне при растворении в жидкости, как

соединения, демонстрирующие свойства отверждаемых мономеров при воздействии

излучения, такого как ультрафиолетовый свет. Один из примеров такого жидкого

отверждаемого мономера представляет собой 4-акрилоилморфолин (АСМО), имеющийся

в продаже у компании Sigma-Aldrich.

[0053] В одном из вариантов реализации некоторые соединения, описанные в

настоящем документе, подвергаются изменению вязкости, составляющему по меньшей

мере примерно 10^3 сантипуаз, в другом варианте реализации по меньшей мере примерно

10^5 сантипуаз, и в другом варианте реализации по меньшей мере примерно 10^6 сантипуаз

в диапазоне температур, составляющем в одном варианте реализации по меньшей мере

примерно 30 °C, в другом варианте реализации по меньшей мере примерно 10 °C и в

другом варианте реализации по меньшей мере примерно 5 °C, хотя изменение вязкости

и температурный диапазон могут быть за пределами указанных диапазонов, и

соединения, которые не подвергаются изменениям в указанных диапазонах, также

включены в настоящий документ.

[0054] По меньшей мере некоторые варианты реализации соединений, описанных в настоящем документе, могут образовывать полутвердый гель при первой температуре.

Например, при введении соединения в чернила с фазовым переходом указанная

температура ниже определенной температуры, при которой разбрызгивают чернила.

Полутвердая фаза геля представляет собой физический гель, который существует как

динамическое равновесие, содержащее одну или более молекул твердого

гелеобразующего агента и жидкого растворителя. Полутвердая фаза геля представляет

собой динамическую сетчатую группу молекулярных компонентов, удерживаемых

вместе нековалентными взаимодействиями, такими как водородное связывание, ванн-

дер-ваальсовы взаимодействия, ароматические несвязывающие взаимодействия, ионное

или координационное связывание, лондоновские дисперсионные силы или т.п., которые

при стимулировании физическими воздействиями, такими как температура, механическое

перемешивание или т.п., или химическими воздействиями, такими как pH, ионная сила

или т.п., могут подвергаться обратимым переходам из жидкого в полутвердое состояние

на макроскопическом уровне. Растворы, содержащие молекулы гелеобразующего

агента, демонстрируют термически обратимый переход между полутвердым гелеобразным состоянием и жидким состоянием при изменении температуры выше или ниже точки гелеобразования раствора. Такой обратимый цикл перехода между полутвердой гелеобразной фазой и жидкой фазой может быть повторен в композиции раствора множество раз.

[0055] В конкретных вариантах реализации носители чернил, описанные в настоящем документе, могут содержать любой подходящий фотоинициатор. Примеры конкретных инициаторов включают, но не ограничиваются ими, Irgacure® 127, Irgacure® 379 и Irgacure® 819 производства компании Ciba Specialty Chemicals, среди прочих.

Дополнительные примеры подходящих инициаторов включают (но не ограничиваются ими) бензофеноны, бензилкетоны, мономерные гидроксикетоны, полимерные гидроксикеторы, α -алкоксибензилкетоны, α -аминокетоны, ацилфосфиноксиды, металлоцены, простые бензоиновые эфиры, бензилкетали, α -гидроксиалкилфеноны, α -аминоалкилфеноны, ацилфосфиновые фотоинициаторы, выпускаемые под торговыми названиями IRGACURE и DAROCUR компанией Ciba, и т.п. Конкретные примеры включают 1-гидроксициклогексилфенилкетон, бензофенон, 2-бензил-2-(диметиламино)-1-(4-(4-морфолинил)фенил)-1-бутанон, 2-метил-1-(4-метилтио)фенил-2-(4-морфолинил)-1-пропанон, дифенил-(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид, фенил-бис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид, бензилдиметилкеталь, изопропилтиоксантон, 2,4,6-триметилбензоилдифенилфосфиноксид (выпускаемый BASF под торговой маркой LUCIRIN TPO), 2,4,6-триметилбензоилэтоксифенилфосфиноксид (выпускаемый BASF под торговой маркой LUCIRIN TPO-L), бис(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфиноксид (выпускаемый Ciba под торговой маркой IRGACURE 819) и другие ацилфосфины, 2-метил-1-(4-метилтио)фенил-2-(4-морфолинил)-1-пропанон (выпускаемый Ciba под торговой маркой IRGACURE 907) и 1-(4-(2-гидроксиэтокси)фенил)-2-гидрокси-2-метилпропан-1-он (выпускаемый Ciba под торговой маркой IRGACURE 2959), 2-бензил-2-диметиламино-1-(4-морфолинофенил)бутанон-1 (выпускаемый Ciba под торговой маркой IRGACURE 369), 2-гидрокси-1-(4-(4-(2-гидрокси-2-метилпропионил)бензил)фенил)-2-метилпропан-1-он (выпускаемый Ciba под торговой маркой IRGACURE 127), 2-диметиламино-2-(4-метилбензил)-1-(4-морфолин-4-илфенил)бутанон (выпускаемый Ciba под торговой маркой IRGACURE 379), титаноцены, изопропилтиоксантон, 1-гидроксициклогексилфенилкетон, бензофенон, 2,4,6-триметилбензофенон, 4-метилбензофенон, дифенил-(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид, этиловый эфир 2,4,6-триметилбензоилфенилфосфиновой кислоты, олиго(2-гидрокси-2-метил-1-(4-(1-метилвинил)фенил)пропанон), 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон, бензилдиметилкеталь и т.п., а также их смеси.

[0056] Необязательно, чернила с фазовым переходом также могут содержать аминный синергист, который представляет собой совместный инициатор, который может отдавать атом водорода фотоинициатору и тем самым образовывать радикальные частицы, иницирующие полимеризацию, а также может поглощать растворенный кислород, который ингибирует свободнорадикальную полимеризацию, тем самым повышая скорость полимеризации. Примеры подходящих аминных синергистов включают (но не ограничиваются ими) этил-4-диметиламинобензоат, 2-этилгексил-4-диметиламинобензоат и т.п., а также их смеси.

[0057] Инициаторы для чернил, описанных в настоящем документе, могут поглощать излучение при любой требуемой или эффективной длине волны, в одном из вариантов реализации по меньшей мере примерно 200 нм и в одном из вариантов реализации не более примерно 560 нм, и в другом варианте реализации не более примерно 420 нм,

хотя может быть использована длина волны за пределами указанных диапазонов.

[0058] Необязательно, фотоинициатор присутствует в чернилах с фазовым переходом в любом требуемом или эффективном количестве, в одном из вариантов реализации по меньшей мере примерно 0,5 процента по массе композиции чернил, и в другом варианте реализации по меньшей мере примерно 1 процент по массе композиции чернил, и в одном из вариантов реализации не более примерно 15 процентов по массе композиции чернил, и в другом варианте реализации не более примерно 10 процентов по массе композиции чернил, хотя может быть использовано количество за пределами указанных диапазонов.

[0059] В конкретных вариантах реализации чернила согласно настоящему документу являются прозрачными. Таким образом, в различных вариантах реализации чернила не содержат красящего вещества. В других вариантах реализации чернила содержат красящее вещество для обеспечения просвечивающегося (прозрачного/окрашенного/просвечивающегося) продукта. В различных вариантах реализации прозрачные и/или просвечивающиеся чернила согласно настоящему документу получают ограничением количества фотоинициатора, в различных вариантах реализации ограничением количества фосфиноксидного фотоинициатора. В различных вариантах реализации чернила содержат менее 2 масс. процентов фотоинициатора, в различных вариантах реализации менее 2 масс. процентов фосфиноксидного фотоинициатора от общей массы чернил.

[0060] Необязательно, чернила согласно настоящему документу могут содержать красящее вещество. Необязательное красящее вещество, при его наличии, может присутствовать в любом требуемом количестве, например, от примерно 0,5 до примерно 75% по массе чернил, например, от примерно 1 до примерно 50% или от примерно 1 до примерно 25% по массе чернил. В некоторых вариантах реализации красиво окрашенные отпечатанные детали могут быть получены с применением очень разбавленного красителя. В различных вариантах реализации детали большой толщины, описанные в настоящем документе, могут быть получены и отверждены с получением красиво окрашенных отпечатанных деталей с применением очень разбавленного красителя. В различных вариантах реализации красящее вещество может присутствовать в количестве от примерно 0,005 до примерно 75% по массе чернил, например, от примерно 0,01 до примерно 50% или от примерно 0,1 до примерно 25% по массе чернил. В различных вариантах реализации красящее вещество может присутствовать в количестве от примерно 0,005 до 0,1% или от примерно 0,005 до менее примерно 25% по массе чернил.

[0061] В вариантах реализации согласно настоящему документу может быть использовано любое подходящее красящее вещество, включая красители, пигменты или их комбинации. Примеры красящих веществ могут включать любой краситель или пигмент, который может быть диспергирован или растворен в носителе.

[0062] В конкретном варианте реализации чернила согласно настоящему документу используют для получения трехмерного объекта, где трехмерный объект является прозрачным.

[0063] Чернила согласно настоящему документу также могут необязательно содержать антиоксидант. Необязательные антиоксиданты могут защищать изображения от окисления и также могут защищать компоненты чернил от окисления на стадии нагревания в процессе получения чернил. Конкретные примеры подходящих антиоксидантов-стабилизаторов включают (но не ограничиваются ими) NAUGARD® 524, NAUGARD® 635, NAUGARD® A, NAUGARD® I-403 и NAUGARD® 959 производства

компания Crompton Corporation, Миддлбери, штат Коннектикут; IRGANOX® 1010 и IRGASTAB® UV 10 производства компании Ciba Specialty Chemicals; GENORAD™ 16 и GENORAD™ 40 производства компании Rahn AG, Цюрих, Швейцария, и т.п., а также их смеси. При его наличии, необязательный антиоксидант присутствует в чернилах в любом требуемом или эффективном количестве, в одном из вариантов реализации по меньшей мере примерно 0,01 процента по массе носителя чернил, в другом варианте реализации по меньшей мере примерно 0,1 процента по массе носителя чернил, и в другом варианте реализации по меньшей мере примерно 1 процент по массе носителя чернил, и в одном из вариантов реализации не более примерно 20 процентов по массе носителя чернил, в другом варианте реализации не более примерно 5 процентов по массе носителя чернил, и в другом варианте реализации не более примерно 3 процентов по массе носителя чернил, хотя количество может быть за пределами указанных диапазонов.

[0064] Отверждаемые излучением чернила с фазовым переходом, при необходимости, также могут содержать добавки для достижения преимущества известной функциональности, связанной с такими добавками. Такие добавки могут включать, например, пеногасители, скользящие и выравнивающие агенты, диспергаторы пигментов, поверхностно-активные вещества и т.п., а также их смеси. При необходимости, чернила также могут содержать дополнительные мономерные или полимерные материалы.

[0065] В различных вариантах реализации отверждаемые чернила согласно настоящему документу являются отверждаемыми излучением. Термин «отверждаемые излучением» включает все формы отверждения при воздействии источника излучения, включая источники света и тепла и включая отверждение в присутствии или в отсутствие инициаторов. Способы отверждения излучением включают, но не ограничиваются ими, отверждение с помощью ультрафиолетового (УФ) света, например, имеющего длину волны от примерно 200 до примерно 400 нм, или реже видимого света, например, в присутствии фотоинициаторов и/или сенсibilизаторов, отверждение с помощью электронно-лучевого излучения, например, в отсутствие фотоинициаторов, отверждение с помощью термического отверждения, в присутствии или в отсутствие высокотемпературных термических инициаторов (и которые, в целом, по большей части неактивны при температуре разбрызгивания) и их соответствующие комбинации. В конкретных вариантах реализации отверждение согласно настоящему документу включает термическое отверждение или ультрафиолетовое отверждение.

[0066] В различных вариантах реализации отверждение чернил может быть проведено посредством воздействия на чернильное изображение актиничного излучения при любой требуемой или эффективной длине волны, в одном из вариантов реализации по меньшей мере примерно 200 нм, и в одном из вариантов реализации не более примерно 480 нм, хотя длина волны может быть за пределами указанных диапазонов. Воздействие актиничного излучения может иметь любую требуемую или эффективную продолжительность, в одном из вариантов реализации по меньшей мере примерно 0,2 с, в другом варианте реализации по меньшей мере примерно 1 с, и в другом варианте реализации по меньшей мере примерно 5 с, и в одном из вариантов реализации не более примерно 30 с, и в другом варианте реализации не более примерно 15 с, хотя период воздействия может быть за пределами указанных диапазонов. Под отверждением подразумевают, что отверждаемые соединения в чернилах подвергаются увеличению молекулярной массы под воздействием актиничного излучения, такому как (но не ограничиваясь им) поперечное сшивание, удлинение цепи или т.п.

[0067] Композиции чернил, в целом, имеют вязкость расплава при температуре разбрызгивания (в одном из вариантов реализации не менее примерно 50 °С, в другом варианте реализации не менее примерно 60 °С, и в другом варианте реализации не менее примерно 70 °С, и в одном из вариантов реализации не более примерно 120 °С, и в другом варианте реализации не более примерно 110 °С, хотя температура разбрызгивания может быть за пределами указанных диапазонов) в одном из вариантов реализации не более примерно 30 сП, в другом варианте реализации не более примерно 20 сП, и в другом варианте реализации не более примерно 15 сП, и в одном из вариантов реализации не менее примерно 2 сП, в другом варианте реализации не менее примерно 5 сП, и в другом варианте реализации не менее примерно 7 сП, хотя вязкость расплава может быть за пределами указанных диапазонов.

[0068] В одном конкретном варианте реализации чернила разбрызгивают при низких температурах, в частности, при температурах ниже примерно 110 °С, в одном из вариантов реализации от примерно 40 °С до примерно 110 °С, в другом варианте реализации от примерно 50 °С до примерно 110 °С, и в другом варианте реализации от примерно 60 °С до примерно 90 °С, хотя температура разбрызгивания может быть за пределами указанных диапазонов. При таких низких температурах разбрызгивания обычное применение температурной разности между разбрызгиваемыми чернилами и подложкой, на которую наносят чернила, для обеспечения быстрого фазового перехода чернил (т.е. из жидкого состояния в твердое) может не быть эффективным. Таким образом, гелеобразующий агент может быть использован для обеспечения быстрого увеличения вязкости чернил, нанесенных на подложку. В частности, нанесенные разбрызгиванием капли чернил могут быть закреплены на принимающей подложке, такой как конечная записывающая подложка, такая как бумага или прозрачный материал, или на промежуточном элементе для переноса изображения, таком как промежуточный барабан или лента, которую поддерживают при более низкой температуре, чем температура разбрызгивания чернил, посредством фазового перехода, при котором чернила подвергаются существенному изменению вязкости из жидкого состояния в гелеобразное состояние (или полутвердое состояние).

[0069] В некоторых вариантах реализации температура, при которой чернила образуют гелеобразное состояние, представляет собой любую температуру ниже температуры разбрызгивания чернил, в одном из вариантов реализации любую температуру, которая на примерно 5 °С или более ниже температуры разбрызгивания чернил. В одном из вариантов реализации гелеобразное состояние может быть образовано при температуре по меньшей мере примерно 25 °С, и в другом варианте реализации при температуре по меньшей мере примерно 30 °С, и в одном из вариантов реализации не более примерно 100 °С, и в другом варианте реализации не более примерно 70 °С, и в другом варианте реализации не более примерно 50 °С, хотя температура может быть за пределами указанных диапазонов. Быстрое и резкое увеличение вязкости чернил происходит при охлаждении от температуры разбрызгивания, при которой чернила находятся в жидком состоянии, до температуры геля, при которой чернила находятся в гелеобразном состоянии. Увеличение вязкости в одном из конкретных вариантов реализации представляет собой по меньшей мере $10^{2.5}$ -кратное увеличение вязкости.

[0070] В различных вариантах реализации способ печати трехмерного изделия включает обеспечение отверждаемых чернил, содержащих по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер; необязательный фотоинициатор; необязательное красящее вещество; и амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу

от примерно 800 до примерно 2500 г/моль; где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования низкомолекулярного амидного гелеобразующего агента, в соответствии с выражением: начало гелеобразования (K) = (константа) T_g гелеобразующего агента (K); где константа меньше 1,5; нанесение отверждаемых чернил в один или более слоев; отверждение нанесенных чернил с получением трехмерного объекта.

[0071] В некоторых вариантах реализации отверждение согласно настоящему документу включает отверждение после нанесения последнего из одного или более слоев.

[0072] В различных вариантах реализации способ согласно настоящему документу включает нанесение последовательных слоев отверждаемых чернил с получением объекта, имеющего выбранную высоту и форму. Последовательные слои отверждаемых чернил могут быть нанесены на строительную платформу или предыдущий слой отвержденного материала для послойного построения трехмерного объекта. В различных вариантах реализации настоящего документа могут быть созданы объекты практически любой конструкции, от микроразмерного масштаба до макроразмерного масштаба, и они могут включать простые объекты и объекты, имеющие сложную геометрию. Материалы струйных чернил и способ, описанный в настоящем документе, дополнительно преимущественно обеспечивают бесконтактный аддитивный процесс (в отличие от субтрактивного процесса, такого как обработка на станке с числовым программным управлением), обеспечивая возможность встраивания для доставки дозированных количеств представленных чернильных материалов в точное время и в точном месте.

[0073] В способах согласно настоящему документу может быть использована любая требуемая печатающая система, включая системы, подходящие для получения трехмерных объектов, такие как твердотельный принтер, термографический струйный принтер (с чернилами, жидкими при комнатной температуре, и с чернилами с фазовым переходом), пьезоэлектрический струйный принтер (с чернилами, жидкими при комнатной температуре, и с чернилами с фазовым переходом), акустический струйный принтер (с чернилами, жидкими при комнатной температуре, и с чернилами с фазовым переходом), термотрансферный принтер, принтер глубокой печати, электростатографические методы печати (с применением сухих маркирующих материалов и жидких маркирующих материалов) и т.п. В альтернативных вариантах реализации чернильные материалы могут быть использованы для получения трехмерных объектов вручную, например, при помощи форм или ручного нанесения чернильного материала с получением требуемого трехмерного объекта.

[0074] В конкретном варианте реализации способ согласно настоящему изобретению включает нанесение чернил посредством струйной печати.

[0075] Настоящее описание включает получение объектов, варьирующихся от исключительно мелких объектов для очень крупных объектов. Например, могут быть получены объекты от примерно 1 мкм до примерно 10000 мкм в высоту или в наибольшем направлении, хотя высота не ограничена указанными диапазонами. Может быть выбрано подходящее количество проходов или разбрызгиваний чернил для построения объекта требуемой общей высоты печати и требуемой формы.

[0076] В трехмерной печати печатающая головка или платформа мишени являются подвижными в трех направлениях, x, y и z, что обеспечивает возможность построения объекта любого требуемого размера. Не существует ограничений относительно высоты или общего размера получаемого объекта; однако для очень крупных объектов в

процессе нанесения может потребоваться промежуточное отверждение. Построение изображения осуществляют, например, посредством многократных проходов печатающей головки над частями изображения для создания выступающих изображений, посредством нанесения последовательных слоев чернил, так чтобы объект или часть

5 объекта имела требуемую высоту и геометрию отпечатка.

[0077] Головка струйного печатающего устройства может поддерживать однокрасочную или четырехкрасочную печать. При четырехкрасочной печати головка струйного печатающего устройства обычно содержит различные каналы для печати различными цветами. Головка печатающего устройства может содержать четыре

10 различных набора каналов, например, по одному для каждого из следующих цветов: циановый, маджента, желтый и черный. В таких вариантах реализации печатающая головка может печатать либо четырехкрасочные отпечатки одинаковой высоты, если головка струйного печатающего устройства установлена на минимальное расстояние от поверхности области печати, либо отпечатки увеличенной высоты любого цвета,

15 если головка струйного печатающего устройства находится на расстоянии больше минимального расстояния от поверхности области печати.

[0078] Например, трехмерные объекты могут быть получены посредством соответствующего многократного прохода головки струйного печатающего устройства над определенной областью для достижения требуемой высоты и геометрии объекта.

20 Для создания объектов увеличенной высоты также может быть использовано разбрызгивание чернил из нескольких различных сопел головки струйного печатающего устройства на одно и то же место изображения за один проход. Как описано выше, в различных вариантах реализации каждый слой чернил может обеспечивать увеличение высоты изображения от примерно 4 мкм до примерно 15 мкм. Зная общую требуемую

25 высоту печати, можно легко рассчитать соответствующее количество проходов или разбрызгиваний.

[0079] Затем может быть использован контроллер для регулирования головки струйного печатающего устройства для нанесения соответствующего количества и/или слоев чернил в определенных местах изображения с получением изображения требуемой

30 высоты и общей геометрии отпечатка.

[0080] Трехмерные объекты, полученные согласно настоящему документу, могут представлять собой свободно стоящие детали или объекты, устройства для быстрого прототипирования, возвышенные конструкции на подложках, такие как, например, топографические карты, или другие требуемые объекты. Для нанесения трехмерных

35 объектов может быть использована любая подходящая подложка, записывающий лист или удаляемая подложка, подставка, платформа и т.п., включая плоскую бумагу, такую как бумага XEROX® 4024, бумага XEROX® Image Series, бумага Courtland 4024 DP, линованная бумага для записей, документная бумага, бумага с покрытием из диоксида кремния, такая как бумага с покрытием из диоксида кремния производства компании

40 Sharp Company, бумага JuJo, бумага HAMMERMILL LASERPRINT® и т.п., бумага с глянцевым покрытием, такая как бумага XEROX® Digital Color Gloss, бумага Sappi Warren LUSTROGLOSS® и т.п., прозрачные материалы, ткани, текстильные продукты, пластики, полимерные пленки, неорганические подложки, такие как металлы и древесина, а также плавкие или растворимые подложки, такие как воски или соли, в

45 случае удаляемых подложек для свободно стоящих объектов, и т.п.

ПРИМЕРЫ

[0081] Следующие примеры представлены для дополнительного определения различных особенностей данного описания. Предполагается, что указанные примеры

являются лишь иллюстративными, и они не предназначены для ограничения объема настоящего описания. Кроме того, доли и проценты выражены относительно массы, если не указано иное.

[0082] Получали множество отверждаемых излучением не гелеобразных чернил и отверждаемых излучением гелеобразных чернил, содержащих относительно большое количество гелеобразующих агентов с низкой Mw, для демонстрации обоснованности настоящего изобретения (без применения отверждаемого воска). Ниже в таблице 2 и таблице 3 представлены восемь конкретных примеров:

Таблица 2

Компонент	Химический состав	Сравнитель- ный пример 1	Пример 2	Сравнитель- ный пример 3	Сравнитель- ный пример 4
Мономеры	Sartomer SR-9003	93	85,5	85,5	82,8
	Sartomer SR399LV	5	5	5	5
Гелеобразую- щие агенты	Иллюстративный гелеобразующий агент 1	-	-	7,5	7,5
	Иллюстративный гелеобразующий агент 2	-	7,5	-	-
Фотоинициато- ры	IRGACURE® 819	1	1	1	1
	IRGACURE® TPO-L	-	-	-	-
	IRGACURE® 184	-	-	-	-
	ESACURE® KIP 150	-	-	-	3,5
Акцептор радикалов Стабилизаторы	BASF UV-10	-	-	-	0,2
	Sartomer CN3216	1	1	1	-
Всего		100	100	100	100

Таблица 3

Компонент	Химический состав	Сравнитель- ный пример 5	Пример 6	Сравнительный пример 7	Сравнитель- ный пример 8
Мономеры	Sartomer SR-9003	83,3	84	82,8	86,8
	Sartomer SR399LV	5	5	5	5
Гелеобразую- щие агенты	Иллюстративный гелеобразующий агент 1	7,5	-	7,5	7,5
	Иллюстративный гелеобразующий агент 2	-	7,5	-	-
Фотоинициато- ры	IRGACURE® 819	-		1	0,5
	IRGACURE® TPO-L	1	1,5	-	-
	IRGACURE® 184	-	2	-	-
	ESACURE® KIP 150	3	-	3,5	-
Акцептор радикалов Стабилизаторы	BASF UV-10	0,2	-	0,2	0,2
	Sartomer CN3216	-	-	-	-
Всего		100	100	100	100

[0083] Чернила согласно вариантам реализации настоящего описания облучали УФ светодиодной лампой Phoseon (8 Вт, средняя пиковая длина волны 395 нм) до полного отверждения с получением твердых объектов в форме «собачьей кости» толщиной примерно 3 мм для наглядной демонстрации преимуществ настоящего изобретения.

[0084] Сравнение чернил, полученных с различными гелеобразующими агентами, с контрольным образцом без гелеобразующего агента показало, что чернила из примера 2, содержащие низкомолекулярный иллюстративный гелеобразующий агент 2, обуславливает такую же низкую желтизну и прозрачность, что и чернила сравнительного примера 1, не содержащие гелеобразующего агента.

[0085] Гораздо более высокая прозрачность была достигнута с применением чернил примера 6, содержащих низкомолекулярный иллюстративный гелеобразующий агент 2, по сравнению с чернилами сравнительного примера 4 и 5, полученными с более высокомолекулярным иллюстративным гелеобразующим агентом 1.

[0086] Реологические данные чернил и визуальные наблюдения образцов УФ отверждаемых гелеобразных чернил.

[0087] Реологические свойства УФ отверждаемых гелеобразных чернил согласно настоящему изобретению исследовали на реометре Ares G2 (TA Instruments) по следующему протоколу измерений:

[0088] протокол измерений:

[0089] развертывание температуры проводили от 102 до 25 °C

50 мм [0090] конус и пластина, 0,0486 мм, 2° радиан

[0091] 1,5 °C/мин.

[0092] время отбора образцов 12 с.

[0093] Многократное приложение усилия.

[0094] Измеряли реологические свойства следующих типичных составов, содержащих варианты диамидного гелеобразующего агента с различными Mw в составах чернил на основе SR-9003. Визуально наблюдали, что стандартный гелеобразующий агент с высокой Mw обеспечивает получение матовых гелеобразных чернил, тогда как агент с низкой Mw обеспечивает получение более прозрачных гелеобразных чернил; наблюдения проводили при комнатной температуре.

[0095] Указанные чернила, использованные в сравнениях, представленных на фиг. 2, представляли собой чернила из сравнительных примеров 1, 3, 7 и 8, и из примера 2.

[0096] Наблюдали, что низкомолекулярный гелеобразующий агент имеет более низкую температуру начала гелеобразования и повышенную прочность геля (в 50 раз), также демонстрируя 3-ступенчатый профиль гелеобразования, как и иллюстративный гелеобразующий агент с низкой Mw, представленный на фиг. 2. Указанная характеристика предположительно может обеспечивать существенное преимущество при создании объекта (работы продолжаются).

[0097] На фиг. 3 дополнительно подчеркнуты преимущества иллюстративного гелеобразующего агента 2 с низкой Mw, демонстрирующего гораздо более жесткую сеть предварительно отвержденного геля, чем образуется при температурах, приближающихся к примерно 30 °C и ниже.

[0098] Предсказуемость структурных изменений в зависимости от температуры.

[0099] На фиг. 4 показано, что характеристика эластичности «способных к разбрызгиванию» составов (содержащих иллюстративный гелеобразующий агент 1, имеющий относительно более высокую Mw) при нормализованной вязкости 10 мПа.с может обеспечивать возможность прогнозирования модуля пересечения при 25 °C (логарифмическая зависимость). G' состава чернил, содержащего иллюстративный гелеобразующий агент 2 (имеющий относительно более низкую Mw) в расплавленной/растворенной фазе чернил, ниже, чем G' составов на основе иллюстративного гелеобразующего агента 1, но при этом имеет гораздо более низкий тангенс дельта (гораздо более жесткий гель). Это означает, что аналог гелеобразующего агента с низкой Mw (иллюстративный гелеобразующий агент 2) является превосходным гелеобразующим агентом для системы SR-9003/SR-399LV и других мономерных/олигомерных систем в соответствии с вариантами реализации настоящего описания.

[00100] Таким образом, успешно составлены композиции струйных чернил для цифрового получения прозрачного объекта, и были показаны их преимущества, включая, но не ограничиваясь ими:

[00101] Улучшенный бесцветный и прозрачный объект может быть построен с помощью УФ гелеобразных чернил посредством выбора:

[00102] подходящего химического состава гелеобразующего агента;

[00103] использования низкомолекулярного гелеобразующего агента ($M_n < 2000$ г/моль), который обладает превосходными гелеобразующими свойствами и обеспечивает широкий диапазон для разработки чернил, а также улучшение характеристик печати (работа продолжается);

[00104] Составы согласно настоящему изобретению имеют требуемое начало гелеобразования, определяемое стеклованием гелеобразующего агента в соответствии со следующим выражением:

[00105] начало гелеобразования (K) = (константа) X Tg (K),

[00106] где константа меньше 1,5 или равна 1,1.

[00107] Следует понимать, что описанные выше и другие особенности и функции

или их альтернативные варианты можно при желании объединить с получением многих других различных систем или применений. Кроме того, специалистами в данной области впоследствии могут быть выполнены различные непредвиденные в настоящее время или неожиданные альтернативные варианты, модификации, вариации или их улучшения, и они также подразумеваются входящими в следующую формулу изобретения. Если это специально не указано в формуле изобретения, то стадии или компоненты формулы изобретения не следует использовать или переносить из данного описания или любой другой формулы изобретения в отношении любого конкретного порядка, количества, положения, размера, формы, угла, цвета или материала.

(57) Формула изобретения

1. Отверждаемые чернила, содержащие:

по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер;

необязательный фотоинициатор;

необязательное красящее вещество; и

амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль,

где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования амидного гелеобразующего агента, в соответствии с выражением

начало гелеобразования (K) = (константа) T_g гелеобразующего агента (K), где константа меньше 1,5;

причем чернила отверждают с получением прозрачного объекта;

и при этом в чернилах отсутствует воск.

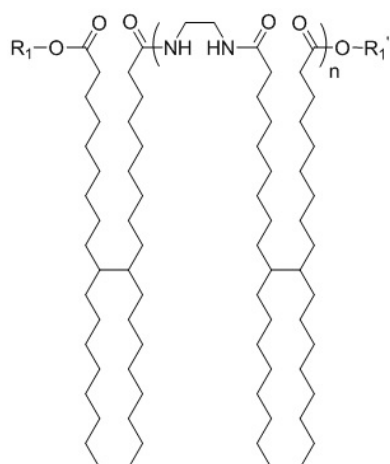
2. Чернила по п. 1, отличающиеся тем, что после отверждения под действием

ультрафиолетового света и старения в течение одномесячного периода объект выглядит прозрачным и по существу не имеющим желтоватого цвета.

3. Чернила по п. 1, отличающиеся тем, что константа составляет примерно 1,1.

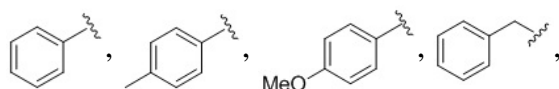
4. Чернила по п. 1, отличающиеся тем, что в условиях окружающей среды в помещении после отверждения объект сохраняет устойчивость и не желтеет в течение вплоть до одного года или более.

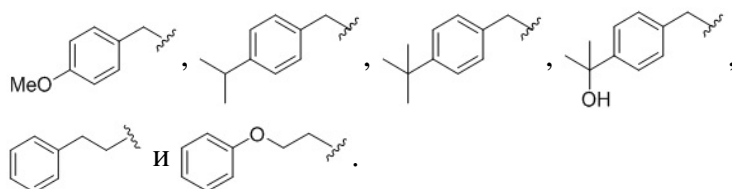
5. Чернила по п. 1, отличающиеся тем, что амидный гелеобразующий агент имеет формулу



где n равен от 1 до 10; и

где R₁ и R₁' независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из





6. Чернила по п. 5, отличающиеся тем, что n равен от 1 до 2.

7. Чернила по п. 1, отличающиеся тем, что амидный гелеобразующий агент имеет молекулярную массу менее чем примерно 2000 г/моль.

8. Чернила по п. 1, отличающиеся тем, что температура начала гелеобразования чернил составляет примерно 75°C или ниже.

9. Чернила по п. 1, отличающиеся тем, что температура начала гелеобразования чернил составляет менее чем примерно 70°C.

10. Чернила по п. 1, отличающиеся тем, что температура стеклования амидного гелеобразующего агента составляет менее чем примерно 40°C.

11. Способ печати трехмерного изделия, включающий:

обеспечение отверждаемых чернил, содержащих по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер; необязательный фотоинициатор; необязательное красящее вещество; и низкомолекулярный амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль, где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования низкомолекулярного амидного гелеобразующего агента, в соответствии с выражением: начало гелеобразования (К) = (константа) T_g гелеобразующего агента (К), где константа меньше 1,5;

нанесение отверждаемых чернил в один или более слоев; и

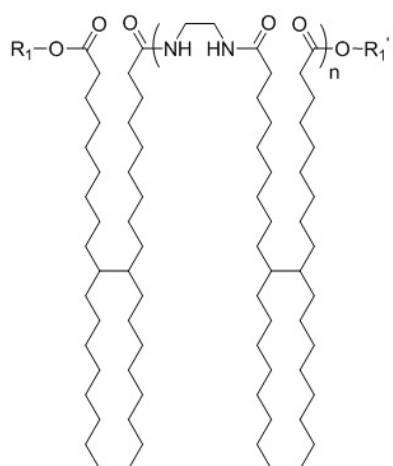
отверждение нанесенных чернил с получением трехмерного объекта, где отверждаемый трехмерный объект является прозрачным.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что нанесение включает струйное печатание.

13. Способ по п. 11, отличающийся тем, что отверждение включает отверждение после нанесения последнего из одного или более слоев.

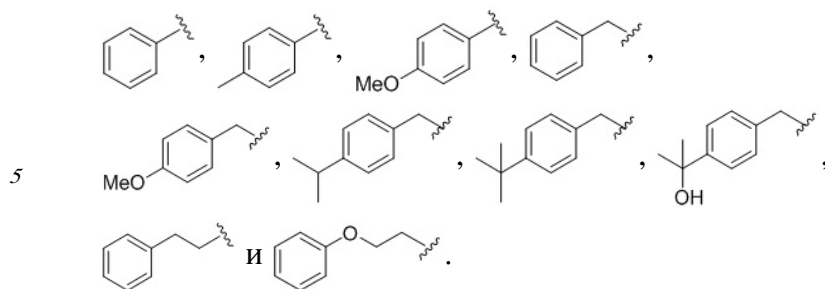
14. Способ по п. 11, отличающийся тем, что трехмерный объект является прозрачным.

15. Способ по п. 11, отличающийся тем, что амидный гелеобразующий агент имеет формулу



где n равен от 1 до 10; и

где R_1 и R_1' независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из



16. Отверждаемые чернила, содержащие:

по меньшей мере один мономер, олигомер или преполимер;

необязательный фотоинициатор;

необязательное красящее вещество; и

низкомолекулярный амидный гелеобразующий агент, имеющий молекулярную массу от примерно 800 до примерно 2500 г/моль,

где указанные чернила имеют начало гелеобразования, определяемое температурой стеклования низкомолекулярного амидного гелеобразующего агента, в соответствии с выражением

начало гелеобразования (K) = (константа) T_g гелеобразующего агента (K),

где константа меньше 1,5; и

где низкомолекулярный амидный гелеобразующий агент демонстрирует трехступенчатый профиль гелеобразования;

причем чернила отверждают с получением прозрачного объекта;

и при этом в чернилах отсутствует воск.

17. Чернила по п. 16, отличающиеся тем, что амидный гелеобразующий агент имеет молекулярную массу менее чем примерно 2000 г/моль.

18. Чернила по п. 16, отличающиеся тем, что температура начала гелеобразования чернил составляет менее чем примерно 70°C.

19. Чернила по п. 16, отличающиеся тем, что температура стеклования амидного гелеобразующего агента составляет менее чем примерно 40°C.

20. Способ по п. 11, отличающийся тем, что низкомолекулярный амидный гелеобразующий агент демонстрирует трехступенчатый профиль гелеобразования.

21. Чернила по п. 1, отличающиеся тем, что чернила отверждают с получением прозрачного окрашенного объекта;

причем чернила содержат красящее вещество в количестве примерно от 0,005 до 0,1 мас.% по отношению к массе чернил; и при этом чернила содержат менее чем 2 мас.% фотоинициатора по отношению к массе чернил.

22. Способ по п. 11, отличающийся тем, что чернила отверждают с получением прозрачного окрашенного объекта;

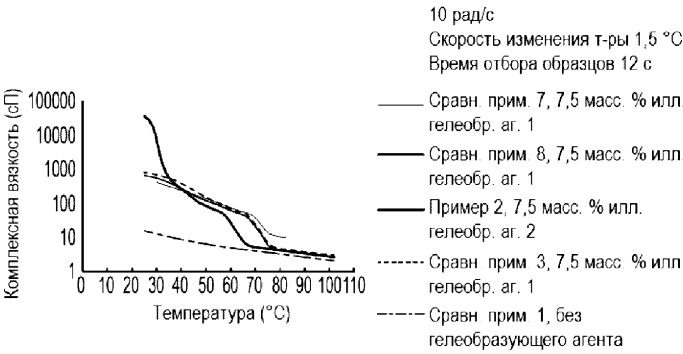
причем чернила содержат красящее вещество в количестве примерно от 0,005 до 0,1 мас.% по отношению к массе чернил; и при этом чернила содержат менее чем 2 мас.% фотоинициатора по отношению к массе чернил.

1

1/2



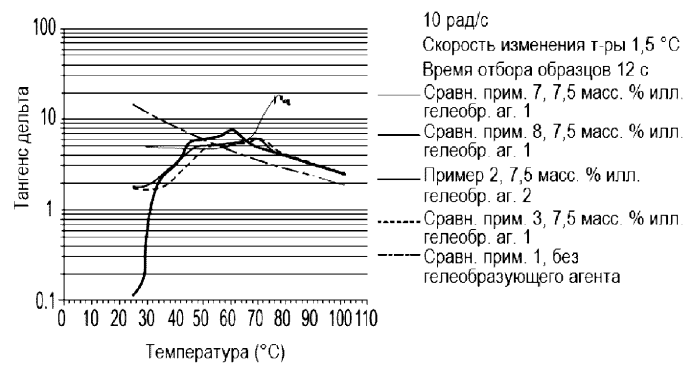
Фиг. 1



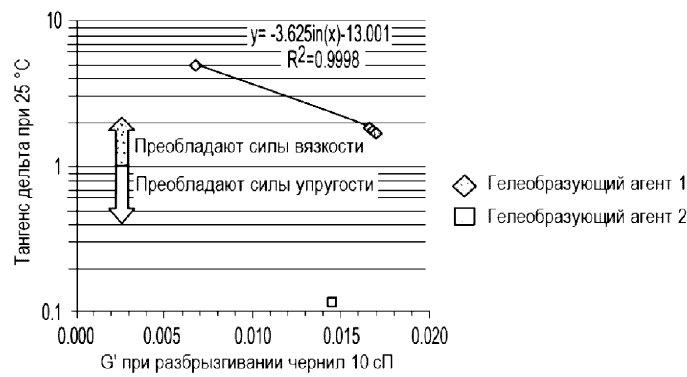
Фиг. 2

2

2/2



Фиг. 3



Фиг. 4