



(10) **DE 10 2011 007 044 B4** 2021.02.25

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 007 044.3**  
(22) Anmeldetag: **08.04.2011**  
(43) Offenlegungstag: **21.06.2012**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **25.02.2021**

(51) Int Cl.: **C09D 11/34** (2014.01)  
**C08J 5/00** (2006.01)  
**C08J 3/28** (2006.01)  
**C09D 11/101** (2014.01)  
**B29C 64/106** (2017.01)  
**B33Y 70/00** (2020.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:  
**12/765,309**                      **22.04.2010**      **US**

(73) Patentinhaber:  
**Xerox Corp., Rochester, N.Y., US**

(74) Vertreter:  
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG  
mbB, 80802 München, DE**

(72) Erfinder:  
**Chopra, Naveen, Ontario, CA; Chretien, Michelle  
N., Ontario, CA; Keoshkerian, Barkev, Ontario, CA**

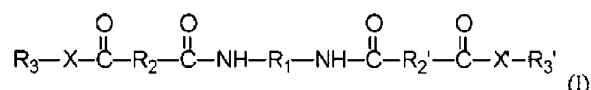
(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>10 2011 002 511</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>10 2011 002 513</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>60 2006 000 182</b>	<b>T2</b>
<b>US</b>	<b>2003 / 0 032 692</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2003 / 0 092 820</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2006 / 0 159 869</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2007 / 0 120 924</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2007 / 0 123 724</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2010 / 0 055 484</b>	<b>A1</b>

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzung für dreidimensionales Drucken, Satz aus phasenändernden Tinten, dreidimensionaler, gedruckter Gegenstand und Verfahren zum Drucken eines dreidimensionalen Gegenstands**

(57) Hauptanspruch: Zusammensetzung für dreidimensionales Drucken, umfassend:

ein mit Strahlung härtpbares Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylmonomer, Polybutadien-Addukten mit Maleinsäureanhydrid, aliphatischem Urethanaacrylat, Polyesteracrylat und 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan in einer Menge von 15 bis 60 Gew.-% der Zusammensetzung;  
einen Photoinitiator;  
ein Wachs, das mit einer härtpbaren Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylat, Methacrylat, Alken, Allylether, Epoxid und Oxetan, funktionalisiert ist, wobei das Wachs in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist;  
ein reaktives Verdünnungsmittel ausgewählt aus einem multifunktionellen Acrylat- und Methacrylatmonomer oder -oligomer, wobei das reaktive Verdünnungsmittel in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist; und  
ein Gelmittel, welches eine Verbindung der folgenden Formel (I) ist



in der R<sub>1</sub> Folgendes ist:

- (i) eine Alkylengruppe mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylengruppe eine zweiwertige aliphatische Gruppe oder Alkylgruppe ist und gegebenenfalls Heteroatome in der Alkylengruppe eingeschlossen sind;
- (ii) eine Arylengruppe mit von 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei die Arylengruppe eine zweiwertige aromatische Gruppe oder Arylgruppe ist und gegebenenfalls Heteroatome in der Arylengruppe vorhanden sind;
- (iii) eine Arylalkylengruppe mit von 6 bis 32 Kohlenstoffatomen, wobei die Arylalkylengruppe eine zweiwertige Arylalkylgruppe ist, ...

**Beschreibung****STAND DER TECHNIK**

**[0001]** Analoge Herstellungsverfahren weichen immer mehr digitalen Herstellungsverfahren und werden eines Tages sehr wahrscheinlich durch diese ersetzt. Diese Verschiebung geht von den Kunden aus und resultiert aus dem Wunsch nach kundenspezifischeren Produkten, On-Demand-Lieferung und anderen Marktfaktoren, die eine Hinwendung in Richtung zu weniger kostspieligen Alternativen zu traditionellen Herstellungsverfahren unterstützen.

**[0002]** Digitale Herstellung umfasst einen Bereich an Technologien, einschließlich dem Tintenstrahl. Tintenstrahl hat den Vorteil, ein kontaktloses, additives Verfahren zu sein (im Gegensatz zu subtraktiven Verfahren wie Verarbeiten unter computerisierter numerischer Steuerung (CNC)) mit der integrierten Fähigkeit, abgemessenen Mengen verschiedener Flüssigkeiten zu einem bestimmten Ort in Raum und Zeit zu liefern. Darüber hinaus bieten digitale Tintenstrahlproduktionen einen weiten Materialbereich und können zum Drucken einer Vielzahl von Materialien wie z. B. UV-härtbaren Harzen und geschmolzenen thermoplastischen Polymeren verwendet werden.

**[0003]** Derzeitige Technologien zum dreidimensionalen Drucken umfassen Stereolithographie und Rapid Prototyping. Zwar sind beide Technologien für einige Zwecke gut geeignet, aber beide sind doch jeweils nur eingeschränkt nutzbar. Die Stereolithographie ist ein kostspieliges Verfahren, bei dem die Geräte oftmals mehr als 250.000 \$ kosten. Die eingesetzten Polymermaterialien sind ebenfalls extrem teuer; so kostet ein übliches Stereolithographie-Photopolymer etwa 800 \$ pro Gallone (ca. 211 \$ pro Liter). Rapid-Prototyping-Systeme nutzen typischerweise eine Schmelzfixierabscheidungsmethode, bei der geschmolzenes Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS)-Polymer abgeschieden wird. Die äußerst schnelle Erstarrung von ABS führt zu Furchen, die sich auf dem fertigen Gegenstand bilden. Nach dem Drucken des Prototyps sind Behandlungen (wie z. B. Schleifen oder Polieren) erforderlich, um einen glatten Gegenstand zu erhalten.

**[0004]** Das Konzept des „Einfrierens“ oder der Phasenänderungen wurde für dreidimensionales Drucken unter Verwendung von wässrigen Tinten auf einem gekühlten (d. h. bei einer Temperatur unterhalb von 0°C) Substrat beschrieben. Siehe D. Mager et al., „Phase Change Rapid Prototyping With Aqueous Inks,“ NIP23 and Digital Fabrication 2007, Tagungsband, Seiten 908-911. Tintenstrahlherstellungen unter Verwendung von auf Wachs basierenden Materialien wurden beschrieben, sind aber nicht vorteilhaft, da die resultierenden Primärstrukturen weder robust noch dauerhaft sind.

**[0005]** Derzeit werden in vielen dreidimensionalen Drucktechnologien steife Materialien eingesetzt. Zum Beispiel werden bei Schmelzfixierabscheidungsverfahren geschmolzene duroplastische Harze wie z. B. ABS-Kunststoffe und harte Acrylate eingesetzt. Darüber hinaus nutzen viele aktuelle Technologien ultradünn ausgestoßene Schichten (zum Beispiel 0,6 mm), die nach jedem Abscheidungsschritt gehärtet werden müssen. Also solches bleibt ein Bedarf nach einer breiteren Materialauswahl mit einer Vielzahl an verschiedenen Eigenschaften bestehen, insbesondere einem breiteten Bereich an E-Modulen bei Raumtemperatur, wodurch steife und kautschukartige Gegenstände bereitgestellt werden, sowie nach Materialien, bei denen die Anzahl an Härtungsschritten zwischen den Abscheidungsschritten verringert ist, wodurch ein schnellerer Aufbau von Gegenständen und ein geringerer Energiebedarf gewährleistet werden.

US 2010/0055484 A1 offenbart ein Verfahren zum Herstellen von dreidimensionalen Objekten durch Aufbringen einer ultraviolett-härtbaren Phasenwechseltinte auf einen Träger, wobei die Phasenwechseltinte ein durch Strahlung härtpbares Monomer oder Präpolymer, bevorzugt eine multifunktionelle Acrylat- oder Methacrylatverbindung, enthält neben weiteren Komponenten wie einen Photoinitiator, ein reaktives Wachs und ein Geliermittel. US 2003/0092820 A1 beschreibt eine UV-härtbare Zusammensetzung für dreidimensionales Drucken, die mindestens ein UV-härtbares Urethan-(Meth)acrylat-Harz, mindestens ein Wachs, mindestens ein (Meth)acrylat-Verdünnungsmittel, mindestens einen Photoinitiator und mindestens einen Polymerisationsinhibitor umfasst.

US 2003/0032692 A1 offenbart eine durch Strahlung härtpbare Tintenstrahlzusammensetzung zur Bildung von 3D-Modellen oder Bildern, die ein halb-kristallines oder kristallines, schrumpfarmes, durch Strahlung härtpbares oligomeres Material, einen Photoinitiator und ein Verdünnungsmittel umfasst, wobei die Zusammensetzung eine Viskosität zwischen 10 bis 50 mPa · s bei einer Temperatur zwischen 50 bis 140°C aufweist.

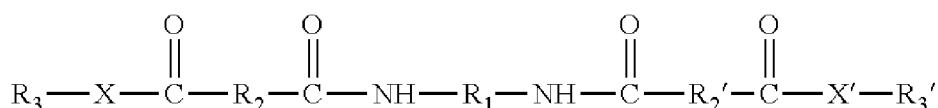
US 2006/0159869 A1 beschreibt die Herstellung von dreidimensionalen Objekten, für welche mehrere unterschiedliche Zusammensetzungen verwendet werden.

## ZUSAMMENFASSUNG

**[0006]** Die vorliegende Offenbarung betrifft diese und weitere Anforderungen, indem sie einen erweiterten Satz an Materialien anbietet, der eine digitale Tintenstrahlproduktion von Gegenständen mit einem ganzen Bereich an E-Modulen bei Raumtemperatur, wie z. B. zwischen 0,01 bis 5 GPa ermöglicht. Die vorliegende Offenbarung bietet auch gedruckte Schichten mit einer Dicke von 1-6 mm.

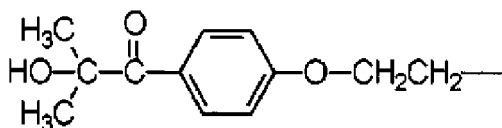
**[0007]** In Ausführungsformen stellt die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung für dreidimensionales Drucken zur Verfügung, umfassend ein mit Strahlung härtbares Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylmonomer, Polybutadien-Addukten mit Maleinsäureanhydrid, aliphatischem Urethanacrylat, Polyesteracrylat und 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan in einer Menge von 15 bis 60 Gew.-% der Zusammensetzung; einen Photoinitiator, ein Wachs, das mit einer härtbaren Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylat, Methacrylat, Alken, Allylether, Epoxid und Oxetan, funktionalisiert ist, wobei das Wachs in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist; ein reaktives Verdünnungsmittel ausgewählt aus einem multifunktionellen Acrylat- und Methacrylatmonomer oder -oligomer, wobei das reaktive Verdünnungsmittel in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist; und ein Geliermittel, welches eine Verbindung der folgenden Formel (I) ist

(I)



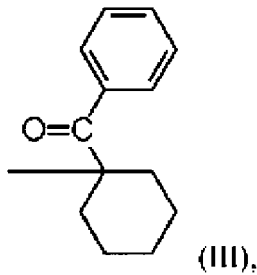
in der  $R_1$  Folgendes ist:

- (i) eine Alkylengruppe mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylengruppe eine zweiwertige aliphatische Gruppe oder Alkylgruppe ist und gegebenenfalls Heteroatome in der Alkylengruppe eingeschlossen sind;
- (ii) eine Arylengruppe mit von 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei die Arylengruppe eine zweiwertige aromatische Gruppe oder Arylgruppe ist und gegebenenfalls Heteroatome in der Arylengruppe vorhanden sind;
- (iii) eine Arylalkylengruppe mit von 6 bis 32 Kohlenstoffatomen, wobei die Arylalkylengruppe eine zweiwertige Arylalkylgruppe ist, wobei der Alkylteil der Arylalkylengruppe linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sowie cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei gegebenenfalls Heteroatome entweder im Aryl- oder im Alkylteil der Arylalkylengruppe vorhanden sind; oder
- (iv) eine Alkylarylengruppe mit von 5 bis 32 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylarylengruppe eine zweiwertige Alkylarylgruppe ist, wobei der Alkylteil der Arylalkylengruppe linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sowie cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei gegebenenfalls Heteroatome entweder im Aryl- oder im Alkylteil der Alkylarylengruppe vorhanden sind;  $R_2$  und  $R_2'$  jeweils unabhängig voneinander Folgendes sind:
  - (i) Alkylengruppen mit von 1 bis 54 Kohlenstoffatomen,
  - (ii) Arylengruppen mit von 5 bis 15 Kohlenstoffatomen,
  - (iii) Arylalkylengruppen mit von 6 bis 32 Kohlenstoffatomen, oder
  - (iv) Alkylarylengruppen mit von 6 bis 32 Kohlenstoffatomen;  $R_3$  und  $R_3'$  jeweils unabhängig voneinander Folgendes sind:
    - (a) eine von 1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on abgeleitete Photoinitiator-Gruppe der Formel (II):

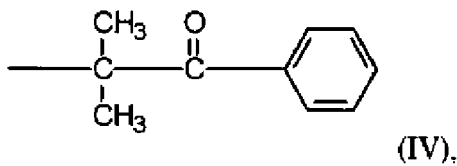


(II),

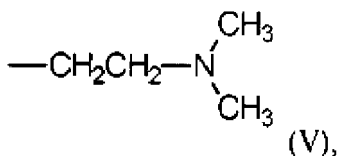
eine von 1-Hydroxycyclohexylphenylketon abgeleitete Gruppe der Formel (III):



eine von 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on abgeleitete Gruppe der Formel (IV):



eine von N,N-Dimethylethanolamin oder N,N-Dimethylethylendiamin abgeleitete Gruppe der Formel (V):



oder

(b) eine Gruppe, die:

(i) eine Alkylgruppe mit von 2 bis 100 Kohlenstoffatomen ist, wobei die Alkylgruppe linear oder verzweigt, cyclisch oder acyclisch sowie substituiert oder unsubstituiert ist und wobei gegebenenfalls Heteroatome in der Alkylgruppe vorhanden sind;

(ii) eine Arylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatome, wobei die Arylgruppe substituiert oder unsubstituiert ist;

(iii) eine Arylalkylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen, oder

(iv) eine Alkylarylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen; und X und X' jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR<sub>4</sub>-sind, wobei R<sub>4</sub> Folgendes ist:

(i) ein Wasserstoffatom;

(ii) eine Alkylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen,

(iii) eine Arylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen,

(iv) eine Arylalkylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen, oder

(v) eine Alkylarylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen; wobei das Geliermittel in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist; und wobei die Zusammensetzung des gedruckten und gehärteten Gegenstands ein E-Modul bei Raumtemperatur von weniger als 0,01 bis 5 GPa aufweist.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung stellt außerdem einen dreidimensionalen Gegenstand zur Verfügung, umfassend eine erste Komponente mit der oben genannten Zusammensetzung, die ein erstes mit Strahlung vernetzbares Monomer umfasst, und mindestens ein zweite Komponente mit einer Zusammensetzung, die ein zweites mit Strahlung vernetzbares Monomer umfasst.

**[0009]** Die vorliegende Erfindung stellt weiterhin einen Satz aus phasenändernden Tinten zur Verfügung, umfassend die oben genannte Tintenzusammensetzung und mindestens eine weitere Tintenzusammensetzung.

**[0010]** Außerdem wird ein Verfahren zum Drucken eines dreidimensionalen Gegenstands zur Verfügung gestellt, umfassend das Aufbringen einer anfänglichen Menge der oben genannten Zusammensetzung auf eine Druckbereichsoberfläche, das nachfolgende Aufbringen von Mengen der oben genannten Zusammensetzung zur Erzeugung eines dreidimensionalen Gegenstands und Härten der oben genannten Zusammensetzung, wodurch der dreidimensionale Gegenstand erhalten wird.

## AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0011]** In Ausführungsformen können mit Strahlung härtbare phasenändernde Tinten, die als Material zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen verwendet werden, ein E-Modul bei Raumtemperatur von 0,01 bis 5 GPa aufweisen. Diese Tinten umfassen ein mit Strahlung vernetzbares Monomer, einen Photoinitiator, ein reaktives Wachs und ein Geliermittel. Gegebenenfalls können Pigmente oder andere funktionelle Partikel eingeschlossen sein, je nach der gewünschten Anwendung. In weiteren Ausführungsformen werden Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen unter Verwendung solcher mit Strahlung härtbaren phasenändernden Tinten offenbart.

**[0012]** Wie hier in dieser Offenbarung verwendet, bezieht sich das E-Modul bei Raumtemperatur auf E-Modulwerte von Tintenzusammensetzungen bei Raumtemperatur nachdem die Zusammensetzungen polymerisiert und gehärtet sind. Des Weiteren bezieht sich ein Monomer auf ein Monomer, das reaktiv und vernetzbar ist.

## MONOMER

**[0013]** In Ausführungsformen sind die Monomere aus der Gruppe bestehend aus Acrylmonomer, Polybutadien-Addukten mit Maleinsäureanhydrid, aliphatischem Urethanacrylat, Polyester-acrylat und 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan oder einer Mischung davon enthalten. Weitere beispielhafte Monomere umfassen alle Monomere, die in der Produktliste von Sartomer unter „monofunktionelle Monomere“ aufgeführt sind (erhältlich unter <http://www.sartomer.com/prodsubgroup.asp?plid=1&sgid=2>).

**[0014]** In Ausführungsformen kann die Zusammensetzung das Monomer in einer Menge von 15 bis 60 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden sein, wie z. B. von 20 bis 55 Gew.-% oder von 25 bis 50 Gew.-%. In weiteren Ausführungsformen kann die Zusammensetzung das Monomer in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-% der Zusammensetzung oder von 40 bis 60 Gew.-% der Zusammensetzung enthalten.

**[0015]** In Ausführungsformen können die oben beschriebenen Monomere den gehärteten Tinten ein E-Modul bei Raumtemperatur von 0,01 bis 5 GPa verleihen, wie z. B. von 0,51 bis 4,5 GPa, von 1,01 bis 4 GPa, von 1,51 bis 3,5 GPa oder von 2,01 bis 3 GPa. Das E-Modul bei Raumtemperatur kann auch von 0,01 bis 1,7 GPa, von 1,7 bis 3,4 GPa oder von 3,4 bis 5 GPa betragen.

**[0016]** In Ausführungsformen kann ein Satz aus phasenändernden Tinten verschiedene Zusammensetzungen umfassen, wobei jede Tintenzusammensetzung einen anderen Bereich eines E-Moduls bei Raumtemperatur bietet.

**[0017]** In Ausführungsformen kann der Satz aus phasenändernden Tinten eine erste Tintenzusammensetzung und mindestens eine weitere Tintenzusammensetzung umfassen, wobei jede Tintenzusammensetzung ein anderes E-Modul bei Raumtemperatur zwischen 0,01 und 5 GPa aufweist. Zum Beispiel kann der Satz aus phasenändernden Tinten eine erste Tintenzusammensetzung mit einem E-Modul bei Raumtemperatur von 0,01 bis 2,5 GPa, wie z.B. von 0,01 bis 1,25 GPa oder von 1,25 bis 2,5 GPa und eine zweite Tintenzusammensetzung mit einem E-Modul bei Raumtemperatur von 2,5 bis 5 GPa, wie z. B. von 2,5 bis 3,75 GPa oder von 3,75 bis 5 GPa umfassen.

**[0018]** Der Satz aus phasenändernden Tinten kann eine erste Tintenzusammensetzung mit einem E-Modul bei Raumtemperatur von 0,01 bis 1,72,5 GPa, wie z. B. von 0,01 bis 0,9 GPa oder von 0,9 bis 1,7 GPa, eine zweite Tintenzusammensetzung mit einem E-Modul bei Raumtemperatur von 1,7 bis 3,4 GPa, wie z. B. von 1,7 bis 2,6 GPa oder von 2,6 bis 3,4 GPa und eine dritte Tintenzusammensetzung mit einem E-Modul bei Raumtemperatur von 3,4 bis 5 GPa, wie z. B. von 3,4 bis 4,3 GPa oder von 4,3 bis 5 GPa umfassen.

**[0019]** In Ausführungsformen kann der Satz aus phasenändernden Tinten 2 bis 10 verschiedene Tintenzusammensetzungen umfassen, wie z. B. von 3 bis 8 oder 4 bis 6 oder 2 bis 4 oder 5 bis 9 verschiedene Tintenzusammensetzungen.

**[0020]** Es werden multifunktionelle Acrylat- und Methacrylatmonomere und -oligomere in den phasenändernden Tintenträgern sowohl als reaktive Verdünnungsmittel als auch als Materialien eingesetzt, welche die Vernetzungsdichte des gehärteten Bildes erhöhen und dadurch die Festigkeit der gehärteten Bilder verstärken können. Um die Formbarkeit oder Elastizität der gehärteten Gegenstände abzustimmen, können auch unterschiedliche Monomere und Oligomere zugegeben werden. Beispiele für geeignete multifunktionelle Acrylat- und Methacrylatmonomere und -oligomere umfassen Pentaerythritetraacrylat, Pentaerythritetramethacrylat, 1,2-Ethylenglykoldiacrylat, 1,2-Ethylenglykoldimethacrylat, 1,6-Hexandioldiacrylat (erhältlich als SR238® von Sartomer Co. Inc.), 1,6-Hexandioldimethacrylat, 1,12-Dodecanoldiacrylat, 1,12-Dodecanoldimethacrylat, Tris (2-hydroxyethyl)isocyanuratriacrylat, propoxyliertes Neopentylglykoldiacrylat (erhältlich als SR 9003® von Sartomer Co. Inc.), Neopentylglykoldiacrylatester (erhältlich als SR247® von Sartomer Co. Inc.), 1,4-Butandioldiacrylat (BDDA, erhältlich als SR213® von Sartomer Co. Inc.), Tripropylenglykoldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Dioxanglykoldiacrylat (DOGDA, erhältlich als CD536® von Sartomer Co. Inc.), aminmodifizierte Polyetheracrylate (erhältlich als PO 83 F®, LR 8869® und/oder LR 8889®, alle erhältlich von der BASF), Trimethylolpropantriacyrat, ethoxyliertes Trimethylolpropantriacyrat (erhältlich als SR454® von Sartomer Co. Inc.) Glycerin-propoxyliertes Triacrylat, Dipentaerythritpentaacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat, ethoxyliertes Pentaerythrittetraacrylat (erhältlich als SR494® von Sartomer Co. Inc.) und dergleichen, sowie Mischungen und Kombinationen davon.

**[0021]** Das reaktive Verdünnungsmittel kann in jeglicher gewünschten oder wirksamen Menge zugegeben werden. Zum Beispiel kann das reaktive Verdünnungsmittel in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% des Trägers, wie zum Beispiel 10 bis 70% oder 30 bis 50 Gew.% der Zusammensetzung zugegeben werden.

**[0022]** In Ausführungsformen kann das vernetzbare Monomer zusammen mit Klebrigmachern, wie zum Beispiel Kohlenwasserstoff-Klebrigmachern zu der Tintenzusammensetzung gegeben werden. Weitere beispielhafte Klebrigmacher umfassen FORAL 85®, einen Glycerinester der hydrierten Abietin(kolophonium)säure (käuflich erhältlich von Hercules), FORAL 105®, einen Pentaerythritester der Hydroabietin(kolophonium)säure (käuflich erhältlich von Hercules), CELLOLYN 21®, ein Hydroabietin(kolophonium)säureester der Phthalsäure (käuflich erhältlich von Hercules), ARAXAWA KE-311-Harz®, ein Triglycerid der hydrierten Abietin(kolophonium)säure (käuflich erhältlich von Arakawa Chemical Industries, Ltd.), synthetische Polyterpenharze, wie z. B. NEVTAC 2300®, NEVIAC 100® und NEVRAC 80® (käuflich erhältlich von Neville Chemical Company), WINGTACK 86®, ein modifizierter synthetischer Polyterpenharz (käuflich erhältlich von Goodyear), und dergleichen. Sofern vorhanden, kann der Klebrigmacher in der Tinte in einer beliebigen, gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden sein, wie z. B. mindestens 0,1 Gew.-% der Tinte, mindestens etwa 5%, mindestens 10% oder höchstens 50%.

#### PHOTOINITIATOR

**[0023]** In Ausführungsformen umfassen die hierin offenbarten phasenändernden Tinten jeglichen geeigneten Photoinitiator. Es kann eine Strahlung, wie zum Beispiel UV-Lichtstrahlung, absorbierender Photoinitiator eingesetzt werden, um das Härten der vernetzbaren Komponenten der Tinte einzuleiten. Acrylatgruppen enthaltende Tintenzusammensetzungen oder aus Polyamid bestehende Tinten können Photoinitiatoren wie z. B. Benzophenone, Benzoinether, Benzilketale,  $\alpha$ -Hydroxyalkylphenone,  $\alpha$ -Alkoxyalkylphenone,  $\alpha$ -Aminoalkylphenone und Acylphosphin-Photoinitiatoren umfassen, die unter der Handelsbezeichnung IRGACURE® und DAROCUR® (erhältlich von der BASF) vertrieben werden. Beispiele für geeignete Photoinitiatoren umfassen 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (erhältlich als LUCIRIN TPO® von der BASF); 2,4,6-Trimethylbenzoylthioxyphenylphosphinoxid (erhältlich als LUCIRIN TPO-L® von der BASF); Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (erhältlich als IRGACURE 819® von der BASF) und andere Acylphosphine; 2-Methyl-1-(4-methylthio)phenyl-2-(4-morpholinyl)-1-propanon (erhältlich als IRGACURE 907® von der BASF) und 1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on (erhältlich als IRGACURE 2959® von der BASF); 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanon-1 (erhältlich als IRGACURE 369® von der BASF); 2-Hydroxy-1-(4-(4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)benzyl)phenyl)-2-methylpropan-1-on (erhältlich als IRGACURE 127® von der BASF); 2-Dimethylamino-2-(4-methylbenzyl)-1-(4-morpholin-4-ylphenyl)butanon (erhältlich als IRGACURE 379® von der BASF); Titanocene; Isopropylthioxanthone (erhältlich als Darocur® ITX von der BASF); 1-Hydroxycyclohexylphenylketon; Benzophenon; 2,4,6-Trimethylbenzophenon; 4-Methylbenzophenon; 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäure-ethylester; Oligo(2-hydroxy-2-methyl-1-(4-(1-methylvinyl)phenyl)propanon); 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon; Benzylidimethylketal sowie Mischungen

davon. Es können auch Aminsnergisten verwendet werden. Aminsnergisten sind Co-Initiatoren, die ein Wasserstoffatom auf den Photoinitiator übertragen und dadurch eine radikalische Spezies erzeugen, welche die Polymerisierung einleitet (ein Aminsnergist kann auch in der Tinte gelösten Sauerstoff verbrauchen; da Sauerstoff die Polymerisation über freie Radikale inhibiert, erhöht dessen Verbrauch die Polymerisationsgeschwindigkeit). Beispielhafte Aminsnergisten umfassen zum Beispiel Ethyl-4-dimethylaminobenzoat und 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat. Diese Liste ist nicht erschöpfend und es kann ohne Einschränkung jeder beliebige, bekannte Photoinitiator eingesetzt werden, der bei Bestrahlung mit einer gewünschten Wellenlänge einer Strahlung wie UV-Licht eine Reaktion mit freien Radikalen auslöst.

**[0024]** Gegebenenfalls können phasenändernde Tinten auch einen Aminsnergisten enthalten, der ein Co-Initiator ist, der ein Wasserstoffatom auf einen Photoinitiator übertragen und dadurch eine radikalische Spezies erzeugen kann, welche die Polymerisierung einleitet, und auch gelösten Sauerstoff verbrauchen kann, der die Polymerisation über freie Radikale inhibiert, wodurch die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht wird. Beispiele für geeignete Aminsnergisten umfassen Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat und dergleichen sowie Mischungen davon.

**[0025]** Der Photoinitiator kann Strahlung in einem Wellenlängenbereich von 200 bis 420 nm absorbieren, um die Vernetzung einzuleiten, obwohl die Verwendung von Initiatoren, die bei längeren Wellenlängen absorbieren, wie z. B. die Titanocene, die bei bis zu 560 nm absorbieren können, ebenfalls ohne Einschränkung eingesetzt werden kann.

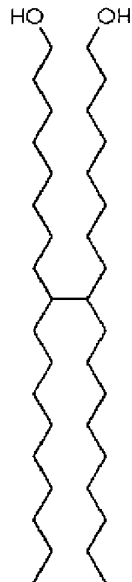
**[0026]** Die Gesamtmenge an in der Tintenzusammensetzung befindlichem Initiator kann zum Beispiel 0,5 bis 15 Gew.-% der Tintenzusammensetzung, wie z. B. von 1 bis 10 Gew.-% betragen.

#### REAKTIVES WACHS

**[0027]** Die hierin offenbarten phasenändernden Tinten können auch ein reaktives Wachs umfassen. Das reaktive Wachs kann eine härtbare Wachskomponente umfassen, die mit den anderen Komponenten mischbar ist und mit dem vernetzbaren Monomer unter Bildung eines Polymers polymerisiert. Der Einschluss von Wachs fördert eine Erhöhung der Tintenviskosität beim Abkühlen von der Ausstoßtemperatur.

**[0028]** Beispielhafte Wachse umfassen solche, die mit vernetzbaren Gruppen funktionalisiert sind. In Ausführungsformen können die vernetzbaren Gruppen Acrylat, Methacrylat, Alken, Allylether, Epoxid und Oxetan umfassen. Die Wachse können durch die Reaktion eines Wachses synthetisiert werden, der mit einer transformierbaren, funktionellen Gruppe, wie z. B. Carbonsäure oder Hydroxyl versehen ist.

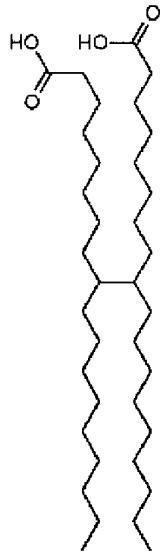
**[0029]** Geeignete Beispiele von hydroxylterminierten Polyethylenwachsen, die mit einer vernetzbaren Gruppe funktionalisiert werden können, umfassen Mischungen von Kohlenstoffketten mit der Struktur  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ , wobei dies eine Mischung aus Kettenlängen  $n$  ist, wobei die mittlere Kettenlänge in Ausführungsformen im Bereich von 16 bis 50 liegen kann, und linearem Polyethylen mit geringem Molekulargewicht mit ähnlicher mittlerer Kettenlänge. Geeignete Beispiele für solche Wachse umfassen UNILIN® 350, UNILIN® 425, UNILIN® 550 und UNILIN® 700 mit einem  $M_n$  von 375, 460, 550 bzw. 700 g/mol. Alle diese Wachse sind käuflich von Baker-Petrolite erhältlich. Guerbet-Alkohole, die als 2,2-Dialkyl-1-ethanole charakterisiert sind, sind ebenfalls geeignete Verbindungen. Spezifische Ausführungsformen von Guerbet-Alkoholen umfassen solche, die 16 bis 36 Kohlenstoffatome umfassen, von denen viele käuflich von JarChem Industries Inc., Newark, NJ, USA erhältlich sind. In Ausführungsformen wird PRIPOL® 2033 gewählt, wobei PRIPOL® 2033 eine dimere C-36-Diolmischung ist, einschließlich der Isomere mit der Formel



sowie anderer verzweigter Isomere, die Ungesättigkeiten und cyclische Gruppen enthalten können und von Uniqema, New Castle, DE, USA erhältlich sind. Weitere Informationen über dimere C36-Diole dieser Art werden, zum Beispiel, in „Dimer Acids,“ Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 4. Aufl. (1992), S. 223 bis 237 beschrieben. Diese Alkohole können mit Carbonsäuren zur Reaktion gebracht werden, die mit UV-vernetzbaaren Einheiten versehen sind, um reaktive Ester zu bilden. Beispiele für diese Säuren umfassen Acryl- und Methacrylsäuren, die von Sigma-Aldrich Co. erhältlich sind. Spezifische vernetzbare Monomere umfassen Acrylate von UNILIN® 350, UNILIN® 425, UNILIN® 550 und UNILIN® 700.

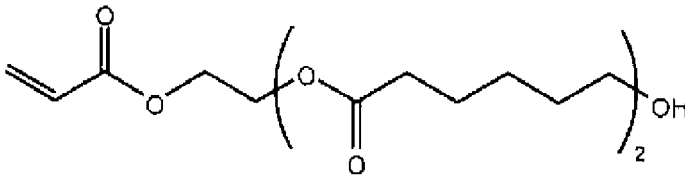
**[0030]** Geeignete Beispiele von carbonsäureterminierten Polyethylenwachsen, die mit einer vernetzbaren Gruppe funktionalisiert werden können, umfassen Mischungen von Kohlenstoffketten mit der Struktur  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , wobei dies eine Mischung aus Kettenlängen  $n$  ist, wobei die mittlere Kettenlänge in gewählten Ausführungsformen im Bereich von 16 bis 50 liegt, und linearem Polyethylen mit geringem Molekulargewicht mit ähnlicher mittlerer Kettenlänge. Geeignete Beispiele für solche Wachse umfassen UNICID® 350, UNICID® 425, UNICID® 550 und UNICID® 700 mit einem  $M_n$  von 390, 475, 565 bzw. 720 g/mol. Weitere geeignete Wachse haben eine Struktur  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ , wie z. B. Hexadecan- oder Palmitinsäure mit  $n = 14$ , Heptadecan- oder Margarinsäure mit  $n = 15$ , Octadecan- oder Stearinsäure mit  $n = 16$ , Eicosan- oder Arachinsäure mit  $n = 18$ , Docosan- oder Behensäure mit  $n = 20$ , Tetracosan- oder Lignocerinsäure mit  $n = 22$ , Hexacosan- oder Cerotinsäure mit  $n = 24$ , Heptacosan- oder Carbocerinsäure mit  $n = 25$ , Octacosan- oder Montansäure mit  $n = 26$ , Triacontan- oder Melissinsäure mit  $n = 28$ , Dotriacontan- oder Laccersäure mit  $n = 30$ , Tritriacontan- oder Ceromelissin- oder Psyllinsäure mit  $n = 31$ , Tetratriacontan- oder Geddinsäure mit  $n = 32$ , Pentatriacontan- oder Ceroplastsäure mit  $n = 33$ . Guerbet-Säuren, die als 2,2-Dialkyl-1-ethansäuren charakterisiert sind, sind ebenfalls geeignete Verbindungen. Ausgewählte Guerbet-Säuren umfassen solche, die 16 bis 36 Kohlenstoffatome umfassen, von denen viele käuflich von Jarchem Industries Inc., Newark, NJ, USA erhältlich sind. PRIPOL® 1009 (dimere C36-Säuremischungen, einschließlich der Isomere mit der Formel



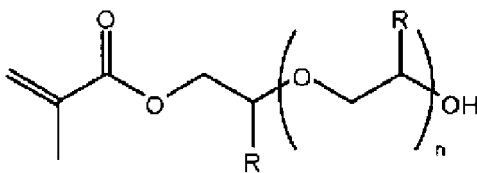


sowie andere verzweigte Isomere, die Ungesättigtheiten und cyclische Gruppen enthalten können und von Uniqema, New Castle, DE, USA erhältlich sind; weitere Informationen über dimere C36-Säuren dieser Art werden, zum Beispiel, in „Dimer Acids,“ Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, 4. Aufl. (1992), S. 223 bis 237 beschrieben und können ebenfalls verwendet werden. Diese Carbonsäuren können mit Alkoholen zur Reaktion gebracht werden, die mit UV-vernetzbaren Einheiten versehen sind, um reaktive Ester zu bilden.

**[0031]** Beispiele dieser Alkohole umfassen 2-Allyloxyethanol von Sigma-Aldrich Co.;



SR495B von der Sartomer Company, Inc.;



CD572 (R = H, n = 10) und SR604 (R = Me, n = 4) von der Sartomer Company, Inc., sind aber nicht darauf beschränkt.

**[0032]** In Ausführungsformen kann das optionale, härtbare Wachs in der Tinte in einer Menge von zum Beispiel 1 bis 25 Gew.-% der Tinte vorhanden sein, wie z. B. von 2 bis 20 Gew.-% der Tinte oder von 2,5 bis 15 Gew.-% der Tinte.

**[0033]** Das vernetzbare Monomer oder Präpolymer und das härtbare Wachs können zusammen mehr als 50 Gew.-% der Tinte oder mindestens 70 Gew.-% der Tinte oder mindestens 80 Gew.-% der Tinte bilden.

## GELIERMITTEL

**[0034]** Die hierin offenbarten phasenändernden Tinten können auch ein beliebiges geeignetes Geliermittel umfassen. Die Geliermittel dienen dazu, die Viskosität des Tintenvehikels und der Tintenzusammensetzung innerhalb eines gewünschten Temperaturbereichs drastisch zu erhöhen. Insbesondere bildet das Geliermittel ein halbfestes Gel in dem Tintenvehikel bei Temperaturen unterhalb der spezifischen Temperatur, bei der die Tintenzusammensetzung ausgestoßen wird. Die halbfeste Gelphase ist ein physikalisches Gel, das als dynamisches Gleichgewicht vorliegt und aus einem oder mehreren festen gelierenden Molekülen und einem flüssigen Lösungsmittel besteht. Die halbfeste Gelphase ist eine dynamische, vernetzte Anordnung von molekularen Bestandteilen, die durch nicht kovalente Bindungswechselwirkungen wie z. B. eine Wasserstoffbindung, Van-der-Waals-Wechselwirkungen, aromatische, nichtbindende Wechselwirkungen, ionische oder koordinative Bindungen, London-Dispersionskräfte und dergleichen zusammengehalten werden und bei Stimulierung durch physikalische Kräfte wie z. B. Temperatur oder mechanisches Rühren, oder chemische Kräfte wie z. B. dem pH-Wert oder der Ionenstärke auf makroskopischem Niveau reversibel vom flüssigen in den halbfesten Zustand übergehen können. Die Tintenzusammensetzungen weisen einen thermisch reversiblen Übergang zwischen dem halbfesten Gelzustand und dem flüssigen Zustand auf, wenn die Temperatur oberhalb oder unterhalb der Temperatur des Gelphasenübergangs variiert wird. Dieser reversible Zyklus von Übergängen zwischen der halbfesten Gelphase und der flüssigen Phase kann in den Tintenzusammensetzungen viele Male wiederholt werden. Um diesen Phasenwechselübergang zu bewirken, können Mischungen aus einem oder mehreren Geliermitteln eingesetzt werden.

**[0035]** Die Phasenwechselnatur des Geliermittels kann verwendet werden, um eine rasche Zunahme der Viskosität in der ausgestoßenen Tintenzusammensetzung nach dem Ausstoßen der Tinte auf das Substrat zu verursachen. Insbesondere können ausgestoßene Tintentropfen durch die Wirkung eines Phasenwechselübergangs bei einer tieferen Temperatur als der Tintenausstoßtemperatur der Tintenzusammensetzung auf eine Position auf einem Empfangssubstrat geheftet werden.

**[0036]** Die Temperatur, bei der die Tintenzusammensetzung den Gelzustand ausbildet, ist eine beliebige Temperatur unterhalb der Ausstoßtemperatur der Tintenzusammensetzung, zum Beispiel eine beliebige Temperatur, die um 10°C oder mehr tiefer liegt als die Ausstoßtemperatur der Tintenzusammensetzung. Beim Abkühlen von der Ausstoßtemperatur, bei der die Tintenzusammensetzung in einem flüssigen Zustand vorliegt, auf die Gelübergangstemperatur, bei der sich die Tintenzusammensetzung in den Gelzustand umwandelt, gibt es eine rasche und deutliche Zunahme der Tintenviskosität. Die Tintenzusammensetzung einiger Ausführungsformen kann eine mindestens  $10^{2.5}$ -fache Zunahme der Viskosität aufweisen.

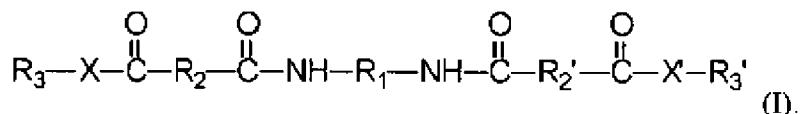
**[0037]** Geeignete Geliermittel können die Monomere/Oligomere im Tintenvehikel rasch und reversibel gelieren und zeigen einen engen Phasenwechselübergang, zum Beispiel innerhalb eines Temperaturbereichs von 20°C bis 85°C. Der Gelzustand der beispielhaften Tintenzusammensetzungen sollte bei Substrattemperaturen, zum Beispiel, von 30°C bis 70°C verglichen mit der Viskosität bei der Ausstoßtemperatur eine minimale Zunahme der Viskosität von  $10^{2.5}$  mPa·s, wie z. B.  $10^3$  mPa·s aufweisen. In einigen Ausführungsformen nimmt die Viskosität von Geliermittel enthaltenden Tintenzusammensetzungen innerhalb von 5°C bis 10°C unterhalb der Ausstoßtemperatur rasch zu und erreicht schließlich eine Viskosität von mehr als dem  $10^4$ -fachen der Ausstoßviskosität, zum Beispiel das  $10^5$ -fache der Ausstoßviskosität.

**[0038]** Geeignete Geliermittel umfassen ein vernetzbares Geliermittel, das aus einem vernetzbaren Amid, einer vernetzbaren Polyamid-Epoxyacrylat-Komponente, einem vernetzbaren Verbundgeliermittel, das aus einem vernetzbaren Epoxyharz und einem Polyamidharz besteht, Mischungen davon und dergleichen besteht, wie in der USUS8334026 B2 beschrieben. Das Einbringen des Geliermittels in die Zusammensetzung erlaubt das Aufbringen der Zusammensetzung über einem Substrat, wie z. B. auf einem oder mehreren Teilen des Substrats und/oder auf einem oder mehreren Teilen eines vorher auf dem Substrat gebildeten Bildes, ohne übermäßiges Eindringen in das Substrat, da die Viskosität der Zusammensetzung beim Abkühlen der Zusammensetzung nach dem Aufbringen rasch zunimmt. Übermäßiges Eindringen einer Flüssigkeit in ein poröses Substrat wie z. B. Papier kann zu einem unerwünschten Anstieg in der Opazität des Substrats führen. Das vernetzbare Geliermittel kann auch am Härten des/der Monomer(s/e) der Zusammensetzung beteiligt sein.

**[0039]** Die Geliermittel können von Natur amphiphil sein, um die Benetzung zu verbessern, wenn die Zusammensetzung über einem Substrat mit einem Silikon- oder einem anderen Öl darauf verwendet wird. „Amphiphil“ bezieht sich auf Moleküle, die sowohl polare als auch unpolare Molekülteile aufweisen. Zum Beispiel können die Geliermittel lange unpolare Kohlenwasserstoffketten und polare Amidverknüpfungsgruppen aufweisen.

**[0040]** Amidgeliermittel umfassen solche, die in der US 2008/0122914 A1 und in US 7,276,614 B2 und US 7,279,587 B2 beschrieben werden.

**[0041]** Das Amidgeliermittel kann eine Verbindung der folgenden Formel (I) sein:



**[0042]** In Formel (I) kann  $R_1$  Folgendes sein:

(i) eine Alkylengruppe (wobei eine Alkylengruppe eine zweiwertige aliphatische Gruppe oder Alkylgruppe ist, einschließlich linearer und verzweigter, gesättigter und ungesättigter, cyclischer und acyclischer sowie substituierter und unsubstituierter Alkylengruppen und wobei Heteroatome wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen in der Alkylengruppe vorkommen können oder nicht vorkommen können) mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 1 bis 8 oder von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen;

(ii) eine Arylengruppe (wobei eine Arylengruppe eine zweiwertige aromatische Gruppe oder Arylgruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylengruppen und wobei Heteroatome wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen in der Arylengruppe vorkommen können oder nicht vorkommen können) mit von 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 3 bis 10 oder von 5 bis 8 Kohlenstoffatomen;

(iii) eine Arylalkylengruppe (wobei eine Arylalkylengruppe eine zweiwertige Arylalkylgruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Arylalkylengruppen, wobei der Alkylteil der Arylalkylengruppe linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sowie cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei Heteroatome wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen entweder im Aryl- oder im Alkylteil der Arylalkylengruppe vorkommen können oder nicht vorkommen können) mit von 6 bis 32 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 6 bis 22 oder von 6 bis 12 Kohlenstoffatomen; oder

(iv) eine Alkylarylengruppe (wobei eine Alkylarylengruppe eine zweiwertige Alkylarylgruppe ist, einschließlich substituierter und unsubstituierter Alkylarylengruppen, wobei der Alkylteil der Alkylarylengruppe linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sowie cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei Heteroatome wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen entweder im Aryl- oder im Alkylteil der Alkylarylengruppe vorkommen können oder nicht vorkommen können) mit von 5 bis 32 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 6 bis 22 oder von 7 bis 15 Kohlenstoffatomen.

**[0043]** Sofern nicht anders angegeben, können die Substituenten an den oben und hier im Folgenden beschriebenen, substituierten Alkyl-, Aryl-, Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- und Alkylarylengruppen aus Halogenatomen, Cyanogruppen, Pyridingruppen, Pyridiniumgruppen, Ethergruppen, Aldehydgruppen, Ketongruppen, Estergruppen, Amidgruppen, Carbonylgruppen, Thiocarbonylgruppen, Sulfidgruppen, Nitrogruppen, Nitrosogruppen, Acylgruppen, Azogruppen, Urethangruppen, Harnstoffgruppen, Mischungen davon und dergleichen ausgewählt werden. Gegebenenfalls können zwei oder mehr Substituenten miteinander verbunden werden, um einen Ring zu bilden.

**[0044]** In der Formel (I) können  $R_2$  und  $R_2'$  jeweils unabhängig voneinander Folgendes sein:

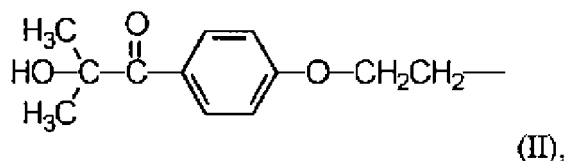
(i) Alkylengruppen mit von 1 bis 54 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 1 bis 48 oder von 1 bis 36 Kohlenstoffatomen;

(ii) Arylengruppen mit von 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 5 bis 13 oder von 5 bis 10 Kohlenstoffatomen;

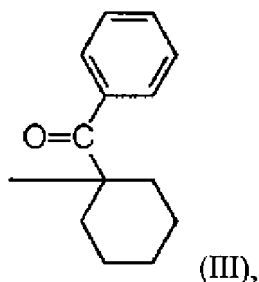
(iii) Arylalkylengruppen mit von 6 bis 32 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 7 bis 33 oder von 8 bis 15 Kohlenstoffatomen; oder

(iv) Alkylarylengruppen mit von 6 bis 32 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 6 bis 22 oder von 7 bis 15 Kohlenstoffatomen.

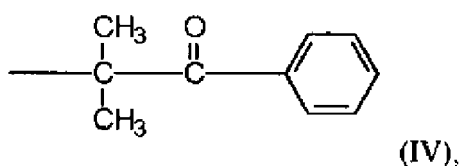
**[0045]** In der Formel (I) können  $R_3$  und  $R_3'$  jeweils unabhängig voneinander eine der folgenden Gruppen sein: (a) Photoinitiator-Gruppen, wie z. B. von 1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on abgeleitete Gruppen der Formel (II):



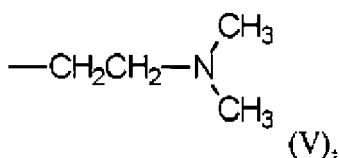
von 1-Hydroxycyclohexylphenylketon abgeleitete Gruppen der Formel (III):



von 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on abgeleitete Gruppen der Formel (IV):



von N,N-Dimethylethanolamin oder N,N-Dimethylethylendiamin abgeleitete Gruppen der Formel (V):



oder dergleichen; oder

(b) eine Gruppe, die:

(i) eine Alkylgruppe (wobei eine Alkylgruppe lineare und verzweigte, cyclische und acyclische sowie substituierte und unsubstituierte Alkylgruppen umfasst und wobei gegebenenfalls Heteroatome wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Silicium, Phosphor, Bor und dergleichen in der Alkylgruppe vorhanden sein können) mit von 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 3 bis 60 oder von 4 bis 30 Kohlenstoffatomen ist;

(ii) eine Arylgruppe (wobei eine Arylgruppe substituierte und unsubstituierte Arylgruppen umfasst) mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 5 bis 60 oder von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Phenyl oder dergleichen ist;

(iii) eine Arylalkylengruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 5 bis 60 oder von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Benzyl oder dergleichen ist; oder

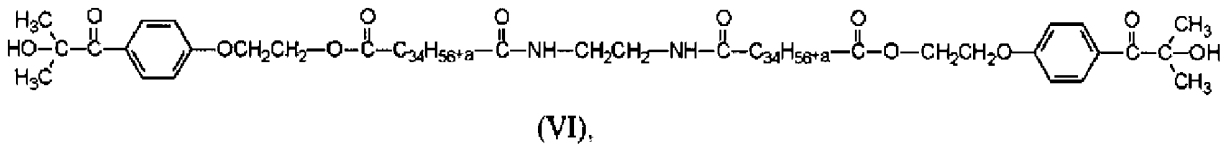
(iv) eine Alkylarylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 5 bis 60 oder von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, wie z. B. TolyI oder dergleichen ist.

**[0046]** Außerdem können X und X' in der Formel (I) jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR<sub>4</sub>- sein, wobei R<sub>4</sub> Folgendes ist:

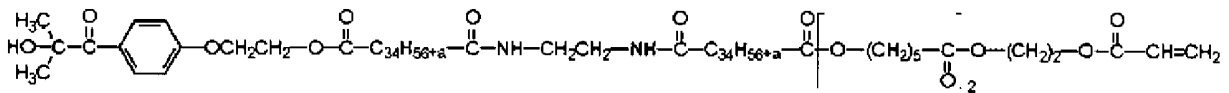
- (i) ein Wasserstoffatom;
- (ii) eine Alkylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 5 bis 60 oder von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen;
- (iii) eine Arylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 5 bis 60 oder von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen;
- (iv) eine Arylalkylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 5 bis 60 oder von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen; oder
- (v) eine Alkylarylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie z. B. von 5 bis 60 oder von 6 bis 30 Kohlenstoffatomen.

**[0047]** Weitere Einzelheiten können zum Beispiel in der US 7,279,587 B2 und der US 7,276,614 B2 gefunden werden.

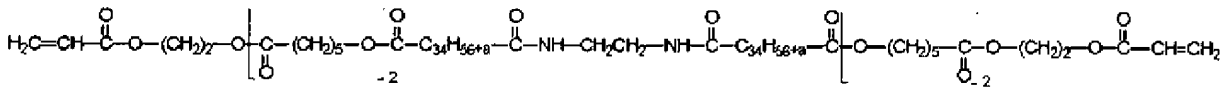
**[0048]** Das Geliermittel kann eine oder mehrere Mischungen der Formeln (VI), (VII) oder (VIII) umfassen:



(VI),



(VII), und



(VIII)

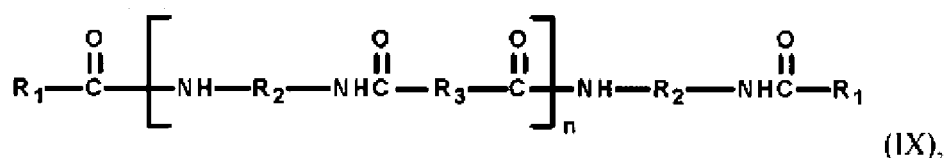
wobei  $-C_{34}H_{56}+_a-$  für eine verzweigte Alkylengruppe steht, die Ungesättigtheiten und cyclische Gruppen umfassen kann, und wobei die Variable „a“ eine ganze Zahl von 0-12 ist.

**[0049]** Das Gelierrmittel kann ein Komposit-Gelierrmittel sein, zum Beispiel ein aus einem vernetzbaren Epoxyharz und einem Polyamidharz bestehendes Gelierrmittel. Geeignete Komposit-Gelierrmittel werden in der US 7,563,489 B2 beschrieben.

**[0050]** Die Epoxyharz-Komponente im Komposit-Gelierzmittel kann ein beliebiges, geeignetes, Epoxygruppen enthaltendes Material sein. Die Epoxygruppen enthaltende Komponente umfasst die Diglycidylether von entweder Polyphenol-basiertem Epoxyharz oder einem Phenol-basierten Epoxyharz oder Mischungen davon. Das heißt, das Epoxyharz weist zwei funktionelle Epoxygruppen auf, die sich an den terminalen Enden des Moleküls befinden. Das Polyphenol-basierte Epoxyharz ist ein Bisphenol-A-co-epichlorhydrin-Harz mit nicht mehr als zwei Glycidylether-Endgruppen. Das Polyol-basierte Epoxyharz kann ein Dipropylenglykol-co-epichlorhydrin-Harz mit nicht mehr als zwei Glycidylether-Endgruppen sein. Geeignete Epoxyharze weisen ein massegeteiltes Molekulargewicht im Bereich von etwa 200 bis etwa 800, wie z. B. von etwa 300 bis 700 auf. Käuflich erhältliche Quellen dieser Epoxyharze sind zum Beispiel die Bisphenol-A-basierten Epoxyharze von der Dow Chemical Corp., wie z. B. DER 383®, oder die Dipropylenglykol-basierten Harze von der Dow Chemical Corp., wie z. B. DER 736®. Es können auch weitere Quellen für aus natürlichen Quellen stammende Materialien auf Epoxybasis verwendet werden, wie z. B. epoxidierte Triglycerid-Fettsäureester pflanzlicher oder tierischer Herkunft, zum Beispiel epoxidiertes Leinöl, Rapsöl und dergleichen oder Mischungen davon. Von pflanzlichen

Ölen stammende Epoxyverbindungen wie z. B. die VIKOFLEK®-Produktlinie von Arkema Inc., Philadelphia PA, USA, können ebenfalls verwendet werden. Die Epoxyharz-Komponente wird so mittels chemischer Reaktionen mit ungesättigten Carbonsäuren oder anderen ungesättigten Reagenzien mit Acrylat oder (Meth)acrylat, Vinylether, Allylether funktionalisiert. Zum Beispiel erfolgt an den terminalen Epoxidgruppen des Harzes in dieser chemischen Reaktion eine Ringöffnung und die Gruppen werden durch eine Veresterungsreaktion mit (Meth)acrylsäure zu (Meth)acrylatestern umgewandelt.

**[0051]** Als die Polyamidkomponente des Epoxy-Polyamid-Komposit-Gelierungsmittels kann ein beliebiges, geeignetes Polyamidmaterial verwendet werden. Das Polyamid besteht aus einem Polyamidharz, das sich von einer polymerisierten Fettsäure, wie z. B. solchen, die aus natürlichen Quellen erhalten werden (zum Beispiel Palmöl, Rapsöl, Rizinusöl und dergleichen, einschließlich Mischungen davon) oder von der üblicherweise bekannten Kohlenwasserstoff-, Dimerensäure, die aus dimerisierten ungesättigten C18-Säurerohmaterialien wie z. B. Ölsäure, Linolsäure und dergleichen hergestellt werden, und einem Polyamin ableitet, wie z. B. einem Diamin (z. B. Alkylendiaminen wie zum Beispiel Ethylendiamin, Diaminen der DYTEK®-Reihe, Poly(alkylenoxy)diamine und dergleichen, oder auch Copolymere aus Polyamiden wie z. B. Polyester-Polyamide und Polyether-Polyamide. Bei der Bildung des Gelierungsmittels können ein oder mehrere Polyamidharze verwendet werden. Käuflich erhältliche Quellen für das Polyamidharz umfassen zum Beispiel die VERSAMID®-Reihe der Polyamide (erhältlich von der Cognis Corporation (früher Henkel Corp.)); insbesondere können VERSAMID 335®, VERSAMID 338®, VERSAMID 795® und VERSAMID 963®, die alle geringe Molekulargewichte und geringe Aminzahlen aufweisen, und die SYLVAGEL®-Polyamidharze (erhältlich von der Arizona Chemical Company) sowie Varianten davon, einschließlich der Polyether-Polyamid-Harze eingesetzt werden. Die Zusammensetzung der von der Arizona Chemical Company erhaltenen SYLVAGEL®-Harze wird als Polyalkylenoxydianinpolyamide mit der folgenden allgemeinen Formel (IX) beschrieben,

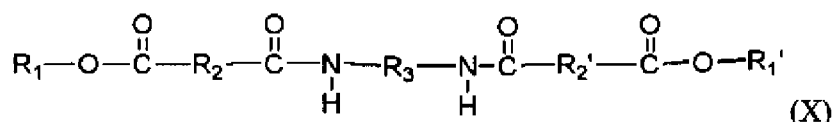


in der  $R_1$  eine Alkylgruppe mit mindestens siebzehn Kohlenstoffatomen ist,  $R_2$  ein Polyalkylenoxid umfasst,  $R_3$  eine carbocyclische C6-Gruppe umfasst, und  $n$  eine ganze Zahl von mindestens 1 ist.

**[0052]** Das Gelierungsmittel kann auch eine härtbare Polyamid-Epoxyacrylat-Komponente und eine Polyamid-Komponente umfassen, wie solche, die in der US 7,632,546 B2 beschrieben werden. Das härtbare Polyamid-Epoxyacrylat ist aufgrund der mindestens einen darin eingeschlossenen, funktionellen Gruppe vernetzbar. Als ein Beispiel ist das Polyamid-Epoxyacrylat difunktionell. Die funktionelle(n) Gruppe(n) wie z. B. die Acrylatgruppe(n), ist/sind über Initiierung freier Radikale mit Strahlung härtbar und ermöglichen die chemische Bindung des Gelierungsmittels an das gehärtete Tintenvehikel. Ein käuflich erhältliches Polyamid-Epoxyacrylat ist PHOTO-MER RM370® von Cognis. Das härtbare Polyamid-Epoxyacrylat kann auch aus den Strukturen ausgewählt werden, die oben für das härtbare, aus einem Polyamidharz und einem vernetzbaren Epoxyharz bestehende Komposit-Gelierungsmittel beschrieben wurden.

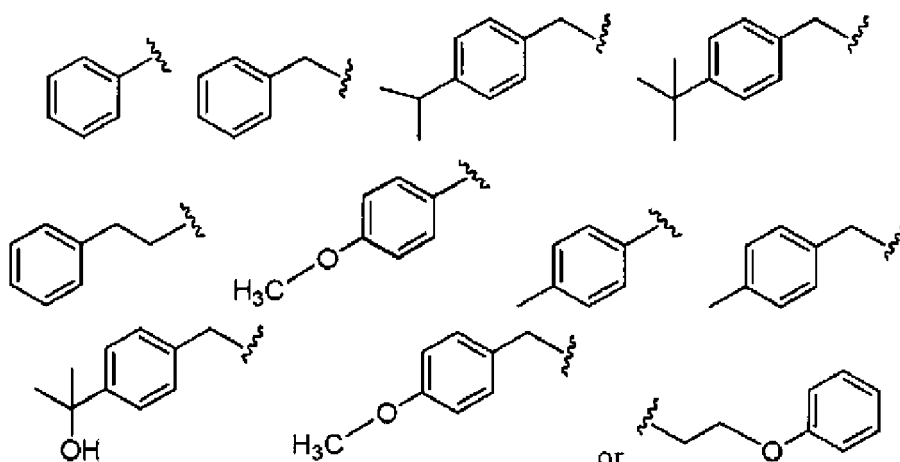
**[0053]** Die Tintenzusammensetzung kann das Gelierungsmittel in einer beliebigen geeigneten Menge enthalten, wie z. B. von 1 bis Gew.-% der Tinte oder von 2 bis 20 Gew.-% oder von 3 bis 10 Gew.-%.

**[0054]** Das Gelierungsmittel kann eine Verbindung der folgenden Formel (X) umfassen:



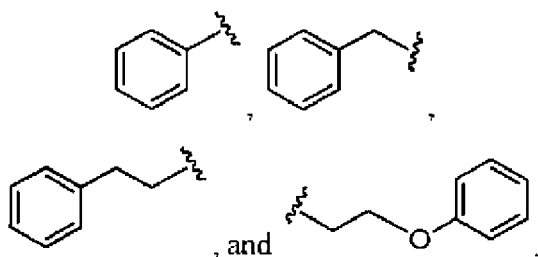
in der

$R_1$  and  $R_1'$  identisch sind und aus den folgenden, unreaktiven aromatischen Gruppen ausgewählt werden:

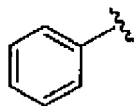


in denen den Anknüpfungspunkt für die  $R_1$ - und  $R_1'$ -Gruppe darstellt.

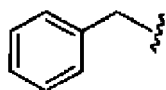
**[0055]** In einigen Ausführungsformen sind  $R_1$  und  $R_1'$  gleich und werden aus den folgenden Formeln ausgewählt:



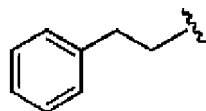
**[0056]** In einer spezifischen Ausführungsform weisen  $R_1$  und  $R_1'$  jeweils die folgende Formel auf:



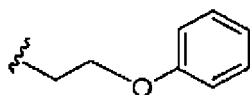
**[0057]** In einer weiteren spezifischen Ausführungsform weisen  $R_1$  und  $R_1'$  jeweils die folgende Formel auf:



**[0058]** In noch einer weiteren spezifischen Ausführungsform weisen  $R_1$  und  $R_1'$  jeweils die folgende Formel auf:



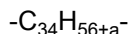
**[0059]** In noch einer weiteren spezifischen Ausführungsform weisen  $R_1$  und  $R_1'$  jeweils die folgende Formel auf:



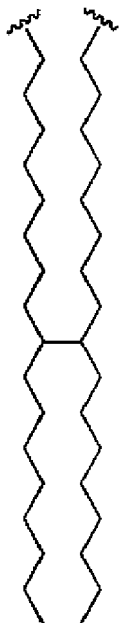
**[0060]**  $R_2$  und  $R_2'$  sind identisch oder verschieden und werden unabhängig voneinander ausgewählt aus:

- (i) Alkylengruppen mit von 2 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie z. B. mindestens 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34 oder 36 Kohlenstoffatomen oder höchstens 100, oder höchstens 60 oder höchstens 50 Kohlenstoffatomen oder wie z. B. mit 36 Kohlenstoffatomen, obwohl die Anzahl außerhalb dieser Bereiche liegen kann;
- (ii) Arylengruppen mit von etwa 5 bis etwa 100 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel mindestens 5 oder 6 Kohlenstoffatomen oder höchstens 100, oder höchstens 60 oder höchstens 50 Kohlenstoffatomen, obwohl die Anzahl außerhalb dieser Bereiche liegen kann;
- (iii) Arylalkylengruppen mit von 6 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel mindestens 6 oder 7 Kohlenstoffatomen oder höchstens 100, oder höchstens 60 oder höchstens 50 Kohlenstoffatomen, obwohl die Anzahl außerhalb dieser Bereiche liegen kann; und
- (iv) Alkylarylengruppen mit von 6 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel mindestens 6 oder 7 Kohlenstoffatomen oder höchstens 100, oder höchstens 60 oder höchstens 50 Kohlenstoffatomen, obwohl die Anzahl außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0061]** In einigen Ausführungsformen sind  $R_2$  und  $R_2'$  beides Alkylengruppen, die linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt, cyclisch oder acyclisch sein können, sowie substituierte Alkylengruppen, und gegebenenfalls können Heteroatome in der Alkylengruppe vorhanden sein. In einigen weiteren Ausführungsformen sind  $R_2$  und  $R_2'$  beides gesättigte Alkylengruppen. In weiteren Ausführungsformen sind  $R_2$  und  $R_2'$  beides unsubstituierte Alkylengruppen. In einige Ausführungsformen weisen  $R_2$  und  $R_2'$  jeweils die folgende Formel auf:



und sind verzweigte Alkylengruppen, die Ungesättigtheiten und cyclische Gruppen enthalten können, wobei  $a$  eine ganze Zahl von 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 ist. In einigen weiteren Ausführungsformen umfassen  $R_2$  und  $R_2'$  jeweils Isomere der folgenden Formel

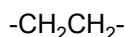


**[0062]**  $R_3$  ist:



- (i) eine Alkylengruppe mit von 2 bis 80 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel mindestens 2 Kohlenstoffatomen oder höchstens 80, 60, 50 oder 36 Kohlenstoffatomen, obwohl die Anzahl der Kohlenstoffatome außerhalb dieser Bereiche liegen kann;
- (ii) eine Arylengruppe mit von 2 bis 50 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel 2 Kohlenstoffatomen oder höchstens 5 oder 6 Kohlenstoffatome, oder höchstens 50, 25 oder 18 Kohlenstoffatomen, obwohl die Anzahl der Kohlenstoffatome außerhalb dieser Bereiche liegen kann;
- (iii) eine Arylalkylengruppe mit von 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel mindestens 6 oder 7 Kohlenstoffatomen oder höchstens 50, 36 oder 18 Kohlenstoffatomen, obwohl die Anzahl der Kohlenstoffatome außerhalb dieser Bereiche liegen kann; oder
- (iv) eine Alkylarylengruppe mit von 6 bis 50 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel mindestens 6 oder 7 Kohlenstoffatomen oder höchstens 50, 36 oder 18 Kohlenstoffatomen, obwohl die Anzahl der Kohlenstoffatome außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0063]** In einigen Ausführungsformen ist  $R_3$  eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe, die eine gesättigte oder ungesättigte, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppe sein kann, und wobei gegebenenfalls Heteroatome in der Alkylengruppe vorhanden sein können. In einer spezifischen Ausführungsform ist  $R_3$  eine Ethylengruppe



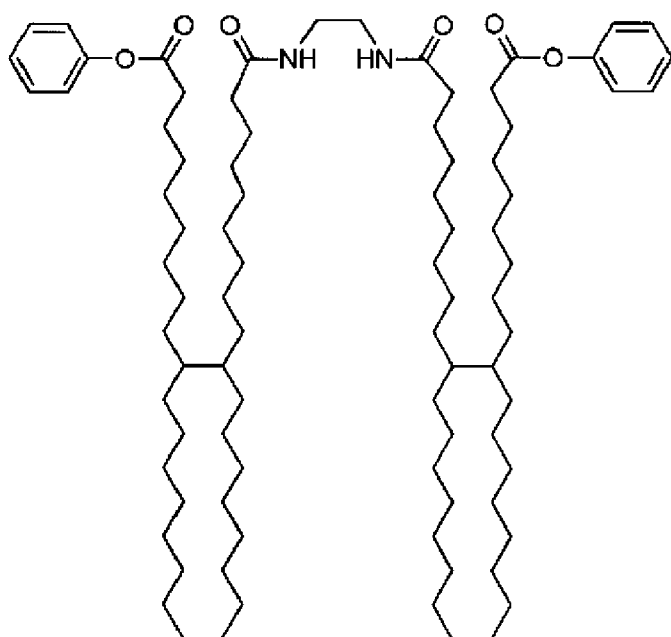
**[0064]** In Ausführungsformen, in denen  $R_1$  und  $R_1'$  eine einzige Spezies sind, die beide Enden der Geliermittelverbindung endverkappt, wird eher ein einzelnes Geliermittelprodukt als eine Mischung bereitgestellt, wodurch die Notwendigkeit einer komplizierten Reinigung und Verarbeitung nach der Reaktion behoben wird. Die mit identischen, aromatischen, endverkappenden Molekülen funktionalisierte Geliermittelzusammensetzung bietet gegenüber früheren Geliermittelverbindungen eine verbesserte spektrale Durchlässigkeit und verbesserte Geliereigenschaften, wie z. B. eine verringerte Ultraviolettabsorption, höhere thermische Stabilität und eine höhere Gleichgewichtviskosität.

**[0065]** Aromatische endverkappte Geliermittelverbindungen zeigen eine verringerte Ultraviolettabsorption, was eine effektivere Härtung der mit dem vorliegenden Geliermittel hergestellten, phasenändernden Tinte mit UV-Licht ermöglicht. In bestimmten Ausführungsformen bieten die hier vorliegenden Verbindungen bei einer Wellenlänge von 230 bis 400 Nanometer eine Extinktion von 0 bis 0,8, oder von 0 bis 0,7, oder von 0 bis 0,6.

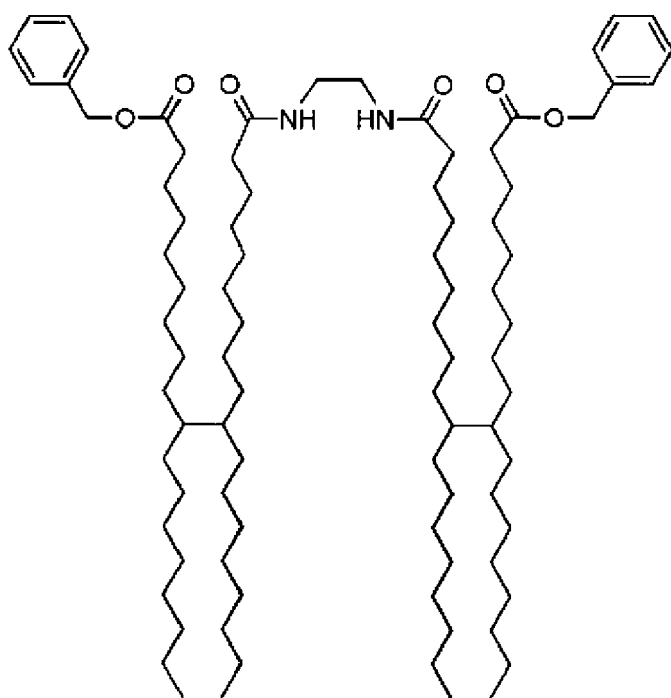
**[0066]** In Ausführungsformen, in denen  $R_1$  und  $R_1'$  die gleichen, nicht reaktiven endverkappenden Moleküle sind, zeigt die resultierende Geliermittelverbindung eine hohe thermische Stabilität. Bezogen auf die thermische Stabilität ergibt das Erhitzen eines herkömmlichen Geliermittels über Nacht in einem Ofen bei 85°C ein Produkt, das im Monomer vollkommen unlöslich ist. In hier vorliegenden Ausführungsformen sind Geliermittel mit aromatischer endverkappenden Funktionalität in einem Ofen bei 85°C mindestens etwa 8 Wochen lang stabil und das Material ist ohne Weiteres in Monomer löslich. Wie hier verwendet, meint „stabil“, dass keinerlei Vernetzung oder Zersetzung des Geliermittelmateriale auftritt und dass es im Monomer vollständig löslich bleibt. Die Verwendung einer einzelnen endverkappenden Spezies führt zu einer saubereren Produktsynthese mit weniger Nebenprodukten.

**[0067]** In bestimmten Ausführungsformen bieten die hierin vorgelegten Verbindungen bei einer Temperatur von 10 bis 50°C eine komplexe Viskosität von  $10^4$  mPa · s bis  $10^8$  mPa · s, oder von  $10^5$  mPa · s bis  $10^7$  mPa · s, oder von  $10^5$  mPa · s bis  $10^6$  mPa · s.

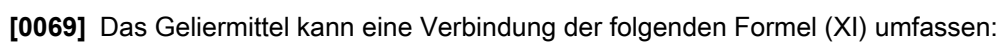
**[0068]** Spezifische Geliermittelverbindungen können eine Verbindung der folgenden Formeln sein:



2



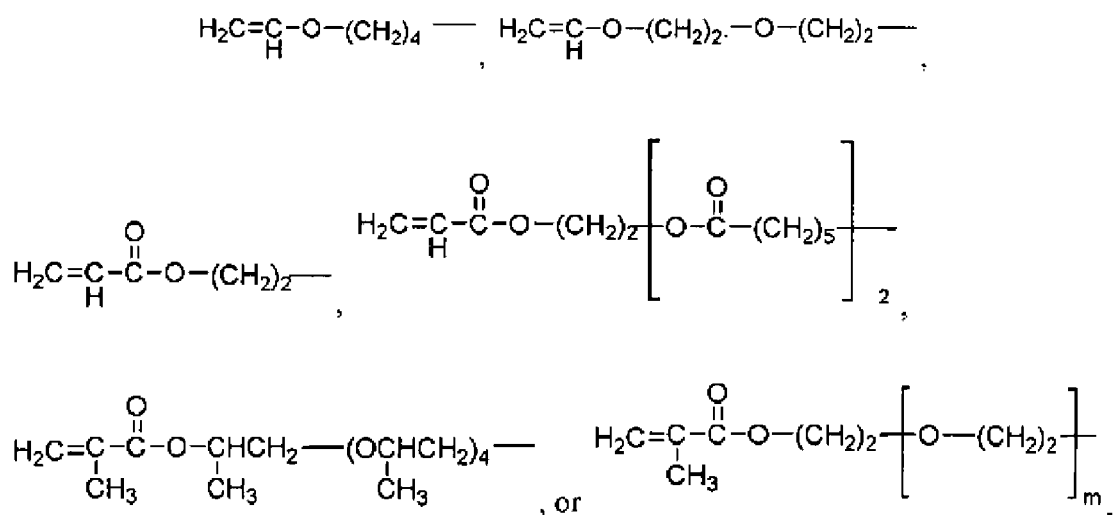
2



in der  $R_2$ ,  $R_2'$  und  $R_3$  wie oben für Formel (X) beschrieben sind, und  $R_1$  und  $R_1'$  identisch oder verschieden sein können und jeweils unabhängig voneinander Folgendes sind:

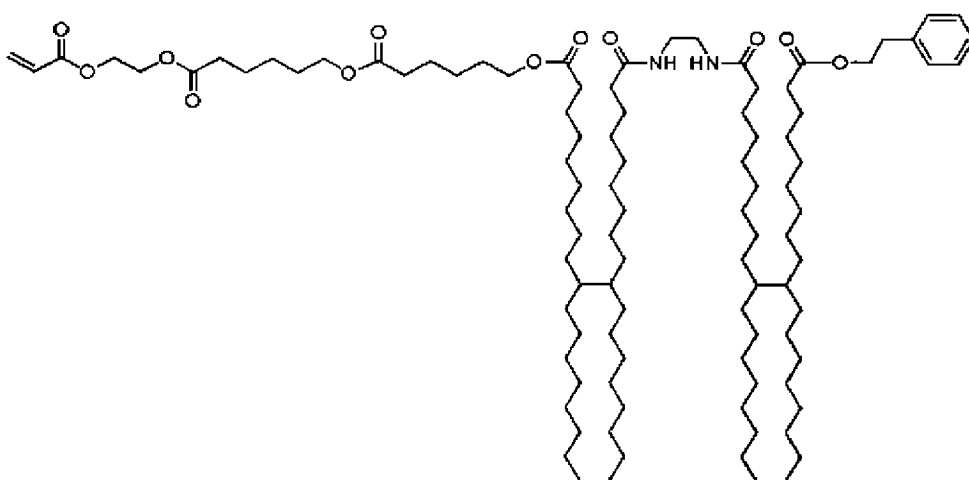
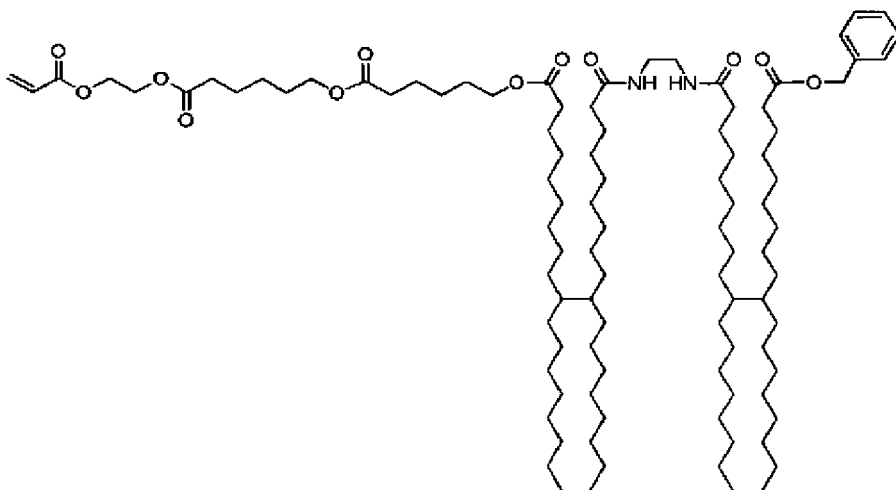
- (i) eine Alkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit darin und mit mindestens 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, oder höchstens 100, 60 oder 30 Kohlenstoffatomen, obwohl die Anzahl an Kohlenstoffatomen außerhalb dieser Bereiche liegen kann;
- (ii) eine Arylalkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit darin und mit von 6 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel mindestens 6 oder 7 Kohlenstoffatomen oder höchstens 100, 60 oder 30 Kohlenstoffatomen, obwohl die Anzahl an Kohlenstoffatomen außerhalb dieser Bereiche liegen kann;
- (iii) eine Alkylarylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit darin und mit von 6 bis 100 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel mindestens 6 oder 7 Kohlenstoffatomen oder höchstens 100, 60 oder 30 Kohlenstoffatomen, obwohl die Anzahl an Kohlenstoffatomen außerhalb dieser Bereiche liegen kann, wie z. B. TolyI oder dergleichen; oder
- (iv) eine nicht reaktive aromatische Gruppe; vorausgesetzt, dass mindestens eines von  $R_1$  and  $R_1'$  eine nicht reaktive aromatische Gruppe ist, und vorausgesetzt, dass weder  $R_1$  noch  $R_1'$  eine Photoinitiatorgruppe ist.

**[0070]** Eines von  $R_1$  oder  $R_1'$  kann aus den folgenden Formeln gewählt werden:

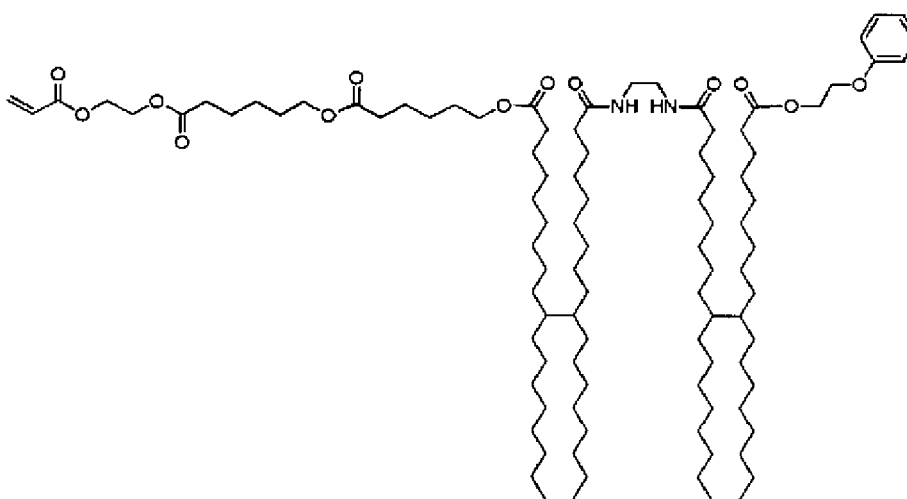


in denen „m“ eine ganze Zahl ist, die für die Anzahl an sich wiederholenden  $(\text{O}-(\text{CH}_2)_2)$ -Einheiten steht. Die Variable „m“ kann eine ganze Zahl von 1 bis 10 sein, oder „m“ kann eine ganze Zahl größer als 10 sein.

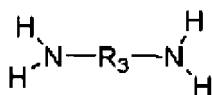
**[0071]** Spezifische Beispiele für geeignete Geliermittelverbindungen umfassen die folgenden Formeln:



und



**[0072]** Verbindungen wie hierin offenbart können mittels eines beliebigen gewünschten oder wirksamen Verfahrens hergestellt werden. In einer spezifischen Ausführungsform können zum Beispiel 2 Moläquivalente einer Dicarbonsäure der Formel  $\text{HOOC-R}_2\text{-COOH}$  und ein Moläquivalent Diamin der Formel



unter Verwendung eines Verknüpfungsmittels wie z. B. 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) in Gegenwart eines Katalysators wie z. B. 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) in Gegenwart eines Lösungsmittels wie z. B. Methylenchlorid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bei verringerten Temperaturen zur Reaktion gebracht und anschließend gegebenenfalls auf Raumtemperatur erwärmt werden, um eine intermediäre Organoamidverbindung zu erzeugen.

**[0073]** Die Dicarbonsäure und das Diamin können in beliebigen, gewünschten oder wirksamen, relativen Mengen vorhanden sein, wie zum Beispiel mindestens 1,75 Mol Dicarbonsäure pro jedes 1 Mol Diamin oder mindestens 2 Mol Dicarbonsäure pro jedes 1 Mol Diamin oder höchstens 2,5 Mol Dicarbonsäure pro jedes 1 Mol Diamin oder höchstens 2,3 Mol Dicarbonsäure pro jedes 1 Mol Diamin oder höchstens 2,1 Mol Dicarbonsäure pro jedes 1 Mol Diamin, obwohl die relativen Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können.

**[0074]** In einigen Ausführungsformen kann die das intermediäre Organoamid enthaltende, resultierende Reaktionsmischung mit 2 Moläquivalenten eines identischen aromatischen, endverkappenden Moleküls mit der Formel  $\text{R}_1\text{-OH}$  versetzt werden. In einer weiteren Ausführungsform kann zu der das intermediäre Organoamid enthaltenden, resultierenden Reaktionsmischung etwa ein Moläquivalent eines ersten endverkappenden Moleküls, welches ein aromatischer Alkohol mit der Formel  $\text{R}_1\text{-OH}$  wie hierin beschrieben ist, und etwa ein Moläquivalent eines zweiten endverkappenden Moleküls zugegeben werden, das eine Alkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit, eine Arylalkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit oder eine Alkylarylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit wie hierin beschrieben ist. In einer spezifischen Ausführungsform ist das zweite endverkappende Molekül ein Caprolactonacrylat.

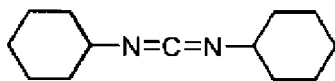
**[0075]** Das intermediäre Organoamid und der aromatische Alkohol können in beliebigen gewünschten oder wirksamen, relativen Mengen vorhanden sein. Wenn  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_1'$  zum Beispiel identisch sind und einen aromatischen Alkohol umfassen, in einer Ausführungsform mindestens 1,75 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid, oder mindestens 2 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid, oder mindestens 2,25 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid, oder höchstens 3 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid oder höchstens 2,75 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid oder höchstens 2,5 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid, obwohl relative Mengen außerhalb dieser Bereich liegen können. Sind  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_1'$  zwei verschiedene Spezies, beträgt die vereinigte Gesamtmenge von  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_1'$  mindestens 1,75, 2, 2,25 Mol pro jedes 1 Mol intermediärem Organoamid oder höchstens 2,75 oder höchstens 2,5 Mol (vereinigte Gesamtmenge  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_1'$ ), obwohl die relativen Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können.

**[0076]** Die Bestandteile können in der gerade beschriebenen Reihenfolge zusammengemischt werden und es kann eine Eintopfreaktion eingesetzt werden. Zum Beispiel kann das geschmolzene intermediäre Organoamid in einen 1 Liter fassenden, mit einem Magnetührstab ausgestatteten Rundkolben gegeben werden; dann wird unter Rühren Dichlormethan-Lösungsmittel zugegeben, bis das intermediäre Organoamid vollständig gelöst ist, um eine klare goldfarbene Lösung zu bilden. Es kann ein Katalysator wie z. B. DMAP und anschließend ein Verknüpfungsmittel, wie z. B. DCC, zugegeben werden.

**[0077]** Als nächstes wird in einer Ausführungsform eine einzige Art eines endverkappenden Moleküls zur der das intermediäre Organoamid enthaltenden Reaktionsmischung gegeben. Alternativ kann in einer weiteren Ausführungsform eine erste Spezies eines endverkappenden Moleküls, die ein aromatischer Alkohol ist, und eine zweite Spezies eines endverkappenden Moleküls, die sich von dem aromatischen Alkohol unterscheidet, gleichzeitig zu der Reaktionsmischung gegeben werden.

**[0078]** Die das intermediäre Organoamid enthaltende Reaktionsmischung oder und die einzelne endverkappende Komponente oder die gemischten endverkappenden Komponenten kann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt werden. Anschließend können die Reaktionsinhalte filtriert werden, um das Nebenprodukt N,N-Dicyclohexylharnstoff (DCH) zu entfernen. Das Filtrat kann mittels eines Rotationsverdampfers eingeeengt werden, um zu einem goldfarbenen gelähnlichen festen Amidgeliermittel zu führen. Der feste Rückstand kann in einem Vakuumofen getrocknet werden, wie z. B. 2 Stunden lang bei etwa  $90^\circ\text{C}$ , um restliches Lösungsmittel aus dem Amidgeliermittel zu entfernen.

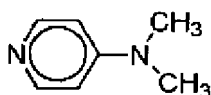
**[0079]** Geeignete Verknüpfungsmittel umfassen: 1,3-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) der Formel



1-(3-(Dimethylamino)propyl)-3-ethylcarbodiimid-HCl (EDCI), N,N-Carbonyldiimidazol, N-Cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimid Methyl-p-toluolsulfonat, (Benzotriazol-1-yloxy)tris(dimethylamino)phosphoniumhexafluorophosphat (BOP), (o-Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-bis(tetramethylen)uroniumhexafluorophosphat (HB-TU), Bis(2-oxo-3-oxazolidinyl)phosphonchlorid (BOP-Cl), (1H-1,2,3-Benzotriazol-1-yloxy)tris(pyrrolidino)phosphoniumhexafluorophosphat (PyBOP) und dergleichen sowie Mischungen und Kombinationen davon.

**[0080]** Das Verknüpfungsmittel und die Dicarbonsäure können in beliebigen gewünschten oder wirksamen, relativen Mengen vorhanden sein. Das Verknüpfungsmittel und die Dicarbonsäure können in einer Menge von mindestens 1,8 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder mindestens 1,9 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder mindestens 2 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens 2,75 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens 2,5 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens 2,2 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure vorhanden sein, obwohl relative Mengen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können.

**[0081]** Beispiele für geeignete Katalysatoren umfassen 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) der Formel



Triethylamin, 1,8-Diazabicyclo(4a.4.)undec-7-en (DBU) und dergleichen sowie Mischungen und Kombinationen davon.

**[0082]** Der Katalysator und die Dicarbonsäure sind in beliebigen gewünschten oder wirksamen, relativen Mengen vorhanden. Der Katalysator und die Dicarbonsäure können in einer Menge von mindestens 0,05 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder mindestens 0,1 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder mindestens 0,2 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens 1 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens 0,8 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure oder höchstens 0,5 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol Dicarbonsäure vorhanden sein, obwohl die relativen Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können.

**[0083]** Es kann ein beliebiges, gewünschtes oder wirksames Lösungsmittel eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Lösungsmittel umfassen Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Methylethylketon, Toluol, Dimethylformamid, Diethylether, Hexan, Ethylacetat und dergleichen sowie Mischungen und Kombinationen davon.

**[0084]** Das Lösungsmittel kann in einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden sein, wie z. B. in einer Menge von mindestens 10 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure oder mindestens 15 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure oder mindestens 20 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure oder höchstens 50 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure oder höchstens 40 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure oder höchstens 30 Milliliter Lösungsmittel pro Millimol Dicarbonsäure, obwohl die Lösungsmittelmenge außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0085]** Die Reaktion zwischen der Dicarbonsäure, dem Diamin und dem Verknüpfungsmittel kann bei einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Temperatur durchgeführt werden, wie z. B. von mindestens 0°C bis höchstens 50°C oder von 5°C bis 40°C oder von 15°C bis 30°C, obwohl die Temperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0086]** Die nachfolgende Reaktion zwischen dem resultierenden aminterminierten, intermediären Diamid und der zusätzlichen Dicarbonsäure kann bei einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Temperatur durchgeführt werden, wie z. B. von mindestens 0°C bis höchstens 50°C oder von 5°C bis 40°C oder von 15°C bis 30°C, obwohl die Temperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

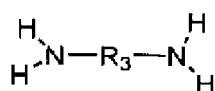
**[0087]** Die nachfolgende Reaktion zwischen dem resultierenden intermediären Organoamid und dem aromatischen Alkohol kann bei einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Temperatur durchgeführt werden, wie z. B. von mindestens 15°C bis höchstens 40°C oder von 20°C bis 35°C oder von 25°C bis 30°C, obwohl die Temperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0088]** Die Reaktion zwischen der Dicarbonsäure und dem Diamin kann über einen beliebigen, gewünschten oder wirkungsvollen Zeitraum durchgeführt werden, wie z. B. von 2 bis 5 Stunden, obwohl der Zeitraum außerhalb dieses Bereichs liegen kann.

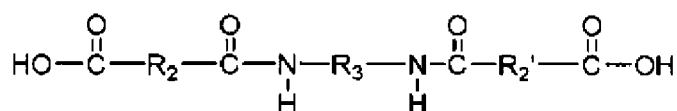
**[0089]** Die Reaktion zwischen dem intermediären Organoamid und dem aromatischen Alkohol oder der Mischung aus aromatischem Alkohol und zweitem endverkappenden Molekül kann über einen beliebigen, gewünschten oder wirkungsvollen Zeitraum durchgeführt werden, wie z. B. von 1,5 Stunden bis 12 Stunden oder von 2 bis 5 Stunden, oder von 2,5 bis 4 Stunden, obwohl der Zeitraum außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0090]** Nach dem Abschluss der Reaktion kann das Produkt mittels jeglichem gewünschten oder wirksamen Verfahren behandelt werden, wie z. B. Filtration von möglichen festen Nebenprodukten oder Waschen der Lösung mit Wasser, in Abhängigkeit von dem verwendeten Verknüpfungsmittel. Das Lösungsmittel kann mittels Rotationsverdampfen entfernt werden. Gegebenenfalls kann das Produkt durch Waschen mit Aceton gereinigt und in einem Vakuumofen getrocknet werden.

**[0091]** Wie hierin beschriebene Verbindungen können auch hergestellt werden, indem zunächst etwa  $n + 1$  Moläquivalente einer Dicarbonsäure der Formel  $\text{HOOC-R}_2\text{-COOH}$  und  $n$  Moläquivalente eines Diamins der Formel

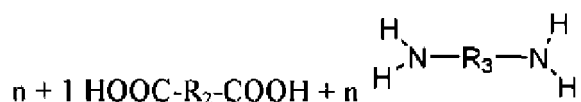


unter reinen Bedingungen (d. h. in Abwesenheit eines Lösungsmittels) bei erhöhten Temperaturen unter Entfernen von Wasser aus der Reaktionsmischung zur Reaktion gebracht werden, um ein säureterminiertes Oligoamid der folgenden Formel zu bilden



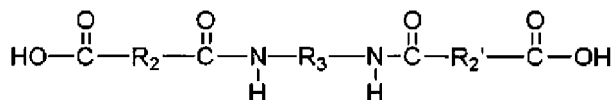
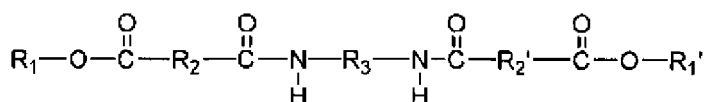
**[0092]** Anschließend wird das so gebildete säureterminierte Oligoamid mit 2 Moläquivalenten eines aromatischen Alkohols der Formel  $\text{R}_1\text{-OH}$  zur Reaktion gebracht oder das so gebildete säureterminierte Oligoamid wird mit 1 Moläquivalent eines aromatischen Alkohols der Formel  $\text{R}_1\text{-OH}$  und 1 Moläquivalent eines zweiten endverkappenden Moleküls, das eine Alkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit, eine Arylalkylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit oder eine Alkylarylgruppe mit mindestens einer ethylenischen Ungesättigtheit wie hierin beschrieben ist, zur Reaktion gebracht, und zwar durch Verwendung eines Verknüpfungsmittels wie z. B. DCC in der Gegenwart eines Katalysators wie z. B. DMAP in der Gegenwart eines Lösungsmittels wie z. B. Methylenchlorid bei einer reduzierten Temperatur.

**[0093]** Die Reaktion verläuft wie folgt:





pur

Wärme, H<sub>2</sub>O2 R<sub>1</sub>-OH oder 1 R<sub>1</sub>-OH + 1 zweites endverkappendes R<sub>1</sub>'DCC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0–25 °C

**[0094]** Wasser kann aus der Reaktionsmischung zwischen der Dicarbonsäure und dem Diamin mittels eines beliebigen, gewünschten oder wirksamen Verfahrens entfernt werden, wie z. B. einer Dean-Stark-Falle, Molekularsieben oder anderen Trocknungsmitteln oder dergleichen. Die Reaktion zwischen der Dicarbonsäure und dem Diamin wird im Allgemeinen pur durchgeführt, d. h. in Abwesenheit eines Lösungsmittels. Die Reaktion zwischen der Dicarbonsäure, dem Diamin kann bei einer beliebigen gewünschten, wirksamen Temperatur durchgeführt werden, wie z. B. von mindestens 130°C bis höchstens 180°C oder von 140°C bis 175°C oder von 155°C bis 165°C, obwohl die Temperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Die Reaktion zwischen der Dicarbonsäure und dem Diamin kann über einen beliebigen, gewünschten oder wirkungsvollen Zeitraum durchgeführt werden, wie z. B. von 2 Stunden bis 5 Stunden oder von 2,5 bis 4,5 Stunden, oder von 3 bis 4 Stunden, obwohl der Zeitraum außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0095]** Anschließend wird das säureterminierte, intermediäre Organoamid und der aromatische Alkohol (oder die Mischung aus aromatischem Alkohol und zweiter endverkappende Verbindung) in Gegenwart eines Verknüpfungsmittels und eines Katalysators zur Reaktion gebracht. Geeignete Verknüpfungsmittel umfassen die oben beschriebenen, wie z. B. DCC. Geeignete Katalysatoren umfassen die oben beschriebenen, wie z. B. DMAP.

**[0096]** Das säureterminierte, intermediäre Organoamid und der aromatische Alkohol (oder die Gesamtmenge aus aromatischem Alkohol und zweiter endverkappende Verbindung) können in beliebigen gewünschten oder wirksamen, relativen Mengen vorhanden sein, in Ausführungsformen mindestens 2 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediäres Organoamid oder höchstens 2,75 Mol aromatischer Alkohol pro jedes 1 Mol intermediäres Organoamid, obwohl die relativen Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können.

**[0097]** Das säureterminierte, intermediäre Organoamid und das Verknüpfungsmittel können in beliebigen gewünschten oder wirksamen Mengen vorhanden sein, in Ausführungsformen mindestens 1,8 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol intermediäres Organoamid oder höchstens 3 Mol Verknüpfungsmittel pro jedes 1 Mol intermediäres Organoamid, obwohl die relativen Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können.

**[0098]** Der Katalysator und das intermediäre Organoamid können in beliebigen gewünschten oder wirksamen Mengen vorhanden sein, in Ausführungsformen mindestens 0,05 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol intermediäres Organoamid oder höchstens 0,8 Mol Katalysator pro jedes 1 Mol intermediäres Organoamid, obwohl die relativen Mengen außerhalb dieser Bereiche liegen können.

**[0099]** Es kann ein beliebiges, gewünschtes oder wirksames Lösungsmittel eingesetzt werden, einschließlich der oben beschriebenen Lösungsmittel. Das Lösungsmittel kann in einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden sein, in Ausführungsformen mindestens 20 Milliliter Lösungsmittel pro Gramm in-

intermediäres Organoamid oder höchstens 100 Milliliter Lösungsmittel pro Gramm intermediäres Organoamid, obwohl die Lösungsmittelmenge außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0100]** Die Reaktion zwischen dem intermediären Organoamid, dem aromatischen Alkohol (oder dem aromatischen Alkohol und der zweiten endverkappenden Verbindung) und dem Verknüpfungsmittel kann bei einer beliebigen gewünschten oder effektiven Temperatur durchgeführt werden, wie z. B. von mindestens 15°C bis 50°C oder von 20°C bis 40°C oder von 25°C bis 35°C, obwohl die Temperatur außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0101]** Die Reaktion zwischen dem säureterminierten, intermediären Organoamid, dem aromatischen Alkohol (oder dem aromatischen Alkohol und der zweiten endverkappenden Verbindung) kann über einen beliebigen, gewünschten oder effektiven Zeitraum durchgeführt werden, wie z. B. von 2 Stunden bis 12 Stunden oder von 2 bis 5 Stunden, oder von 2,5 bis 4 Stunden, obwohl der Zeitraum außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

**[0102]** Nach dem Abschluss der Reaktion kann das Produkt mittels jeglichem gewünschten oder effektiven Verfahren behandelt werden, wie z. B. Filtration von möglichen festen Nebenprodukten oder Waschen der Lösung mit Wasser, in Abhängigkeit von dem verwendeten Verknüpfungsmittel. Das Lösungsmittel kann mittels Rotationsverdampfen entfernt werden. Gegebenenfalls kann das Produkt durch Waschen mit Aceton gereinigt und in einem Vakuumofen getrocknet werden.

**[0103]** Viele der so hergestellten Verbindungen können ein gelähnliches Verhalten zeigen, wenn sie in Lösungen vorhanden sind. Beispiele für Materialien, in denen die vorliegenden Verbindungen gelöst werden können, umfassen vernetzbare Monomere, wie zum Beispiel propoxyliertes Neopentylglykoldiacrylat, wie z. B. SR9003®, das käuflich von Sartomer Co. Inc. erhältlich ist. „Gelähnliches Verhalten“ bezieht sich darauf, dass die Verbindungen über einen relativ engen Temperaturbereich eine relativ starke Erhöhung der Viskosität aufweisen. Einige der hierin beschriebenen Verbindungen erfahren über einen Temperaturbereich von mindestens 5°C, mindestens 10°C oder mindestens 30°C eine Viskositätsänderung von mindestens 10<sup>3</sup> mPa · s, mindestens 10<sup>5</sup> mPa · s oder mindestens etwa 10<sup>6</sup> mPa · s, obwohl die Viskositätsänderung und der Temperaturbereich außerhalb dieser Bereiche liegen können, und Verbindungen, die innerhalb dieser Bereiche keine Veränderungen durchlaufen, sind ebenfalls hierin eingeschlossen.

## FARBMITTEL

**[0104]** Die hierin offenbarten phasenändernden Tinten können gegebenenfalls ein Farbmittel umfassen. Das optionale Farbmittel kann, sofern vorhanden, in einem gefärbten Markierungsmaterial in einer beliebigen gewünschten Menge vorhanden sein, wie zum Beispiel von 0,5 bis 75 Gew.-% des Markierungsmaterials, wie z. B. 1 bis 50 Gew.-% oder von 1 bis 25 Gew.-% des Markierungsmaterials.

**[0105]** In den hierin vorgestellten Ausführungsformen kann ein beliebiges, geeignetes Farbmittel verwendet werden, einschließlich Farbstoffe, Pigmente oder Kombinationen davon. Als Farbmittel können Beispiele jeglichen Farbstoff oder jegliches Pigment umfassen, das in dem Vehikel dispergiert oder gelöst werden kann. Beispiele für geeignete Pigmente umfassen zum Beispiel Paliogen Violett 5100® (BASF); Paliogen Violett 5890® (BASF); Heliogen Grün L8730® (BASF); Lithol Scharlach D3700® (BASF); SUNFAST® Blau 15:4 (Sun Chemical 249-0592); HOSTAPERM® Blau B2G-D (Clariant); Permanent Rot P-F7RK®; HOSTAPERM® Violett BL (Clariant); Lithol Scharlach 4440® (BASF); Bon Red C® (Dominion Color Company); Oracet Pink RF® (Ciba); Paliogen Rot 3871 K® (BASF); SUNFAST® Blau 15:3 (Sun Chemical 249-1284); Paliogen® Rot 3340 (BASF); SUNFAST® Carbazol-Violett 23 (Sun Chemical 246-1670); Lithol® Echtscharlach L4300 (BASF); Sunbrite® Gelb 17 (Sun Chemical 275-0023); Heliogen® Blau L6900, L7020 (BASF); Sunbrite® Gelb 74 (Sun Chemical 272-0558); SPECTRA PAC® C Orange 16 (Sun Chemical 276-3016); Heliogen® Blau K6902, K6910 (BASF); SUNFAST® Magenta 122 (Sun Chemical 228-0013); Heliogen® Blau D6840, D7080 (BASF); Sudan Blau OS (BASF); Neopen® Blau FF4012 (BASF); PV Echtblau B2GO1 (Clariant); Irgalite® Blau BCA (Ciba); Paliogen® Blau 6470 (BASF); Sudan Orange G (Aldrich); Sudan Orange 220 (BASF); Paliogen® Orange 3040 (BASF); Paliogen® Gelb 152, 1560 (BASF); Lithol® Echtgelb 0991 K (BASF); Palitol Gelb 1840 (BASF); Novoperm® Gelb FGL (Clariant); Lumogen® Gelb D0790 (BASF); Suco-Gelb L1250® (BASF); Suco-Gelb D1355® (BASF); Suco Echtgelb DI 355®, DI 35®1 (BASF); Hostaperm® Pink E 02 (Clariant); Hansa® Brilliant Gelb 5GX03 (Clariant); Permanent Gelb GRL 02® (Clariant); Permanent Rubin L6B 0®5 (Clariant); Fanal® Pink D4830 (BASF); Cinquasia® Magenta (DuPont), Paliogen® Schwarz L0084 (BASF); Pigment Schwarz K801® (BASF); und Kohlenstoffschwarz wie zum Beispiel REGAL 330™ (Cabot), Kohlenstoffschwarz 5250®, Kohlenstoffschwarz 5750® (Columbia Chemical), Mischungen davon und dergleichen. Beispiele für geeignete Farbstoffe umfassen Usharect® Blau 86 (Direct Blue 86), erhältlich von Ushanti Color; Intralite® Türkis 8GL (Direct Blue 86),

erhältlich von Classic Dyestuffs; Chemictive® Brilliant Rot 7BH (Reactive Red 4), erhältlich von Chemiequip; Levafix® Schwarz EB, erhältlich von Bayer; Reactron® Rot H8B (Reactive Red 31), erhältlich von Atlas Dye-Chem; D&C Rot #28® (Acid Red 92), erhältlich von Warner-Jenkinson; Direct Brilliant Pink B®, erhältlich von Global Colors; Acid Tartrazine®, erhältlich von Metrochem Industries; Cartasol® Gelb 6GF Clariant; Carta® Blau 2GL, erhältlich von Clariant; und dergleichen. Beispiele für Solvent-Farbstoffe umfassen alkohollösliche Farbstoffe wie z. B. Neozapon® Rot 492 (BASF); Orasol® Rot G (Ciba); Direct Brilliant Pink B® (Global Colors); Aizen Spilon Rot C-BH® (Hodogaya Chemical); Kayanol® Rot 3BL (Nippon Kayaku); Spirit® Echtgelb 3G; Aizen Spilon Gelb C-GNH® (Hodogaya Chemical); Cartasol® Brilliant Gelb 4GF (Clariant); Pergasol® Gelb CGP (Ciba); Orasol® Schwarz RLP (Ciba); Savinyl Black Schwarz RLS® (Clariant); Morfast® Schwarz Conc. A (Rohm and Haas); Orasol® Blau GN (Ciba); Savinyl® Blau GLS (Sandoz); Luxol® Echtblau MBSN (Pylam); Sevron® Blau 5GMF (Classic Dyestuffs); Basacid Blau 750® (BASF), Neozapon® Schwarz X51 [C. I. Solvent Black, C. I. 12195] (BASF), Sudan Blau 670 [C. I. 61554] (BASF), Sudan Gelb 146 [C. I. 12700] (BASF), Sudan Rot 462 [C. I. 260501] (BASF), Mischungen davon und dergleichen.

#### ANTIOXIDANTIEN

**[0106]** Die hierin offenbarten phasenändernden Tinten können gegebenenfalls auch ein Antioxidans umfassen. Die optionalen Antioxidantien können die Bilder vor Oxidation schützen und können auch die Tintenbestandteile während des Heizschritts des Tintenherstellungsverfahrens vor Oxidation schützen. Spezifische Beispiele für geeignete Antioxidationsstabilisatoren umfassen NAUGARD® 524, NAUGARD® 635, NAUGARD® A, NAUGARD® 1-403 und NAUGARD® 959, käuflich erhältlich von der Crompton Corporation, Middlebury, CT., USA, IRGANOX® 1010 und IRGASTAB® UV 10, käuflich erhältlich von Ciba Specialty Chemicals; GENORAD® 16 und GENORAD® 40, käuflich erhältlich von Rahm AG, Zürich, Schweiz, und dergleichen sowie Mischungen davon. Sofern vorhanden, ist das optionale Antioxidans in der Tinte in einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Menge vorhanden. Zum Beispiel kann das optionale Antioxidans in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, wie z. B. von 0,1 bis 10 Gew.-% oder von 1 bis 5 Gew.-% des Tintenträgers vorhanden sein.

#### DRUCKGERÄT UND DRUCKVERFAHREN

**[0107]** Die vorliegenden, mit UV-Strahlung härtbaren, phasenändernden Tintenmaterialien sowie die hierin vorgelegten Verfahren können mit einem beliebigen, gewünschten Druckssystem angewandt werden, einschließlich Systemen, die zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen geeignet sind, wie z. B. einem „Solid Object Printer“ (Drucker für feste Gegenstände), thermischen Tintenstrahldruckern (beide mit bei Raumtemperatur flüssigen Tinten und mit phasenändernden Tinten), piezoelektrischen Tintenstrahldruckern (beide mit bei Raumtemperatur flüssigen Tinten und mit phasenändernden Tinten), akustischen Tintenstrahldruckern (beide mit bei Raumtemperatur flüssigen Tinten und mit phasenändernden Tinten), thermischen Transferdruckern, Tiefdruckgeräten, elektrostatischen Druckverfahren (sowohl solchen, die trockene Markierungsmaterialien einsetzen, als auch solchen, die flüssige Markierungsmaterialien einsetzen), und dergleichen. In weiteren Ausführungsformen können die Tintenmaterialien für die manuelle Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen verwendet werden, wie z. B. durch die Verwendung von Formen oder durch manuelle Aufbringung des Tintenmaterials, um einen gewünschten dreidimensionalen Gegenstand herzustellen.

**[0108]** Tintenstrahldruckvorrichtungen sind im Fachgebiet bekannt. Zum Beispiel liegen Tintenstrahldruckvorrichtungen im Allgemeinen in zwei Arten vor: kontinuierlich arbeitend (CIJ) und „Drop-on-Demand“. In kontinuierlich arbeitenden Tintenstrahlsystemen wird die Tinte in einem kontinuierlichen Strahl unter Druck durch mindestens eine Öffnung oder Düse emittiert. Der Strahl wird gestört, wodurch ein Zerfallen in Tröpfchen in einem festen Abstand von der Öffnung verursacht wird. Am Zerfallspunkt werden die Tröpfchen entsprechend der digitalen Datensignale aufgeladen und passieren ein elektrostatisches Feld, das die Bewegungsbahn jedes Tropfens einstellt, um ihn direkt in eine Ablaufrinne für einen Tintenkreislauf oder auf einen spezifischen Ort auf einem Aufzeichnungsmedium zu lenken. In Drop-on-Demand-Systemen wird ein Tropfen entsprechend der digitalen Datensignale aus einer Öffnung direkt auf eine Position auf einem Aufzeichnungsmedium ausgestoßen. Ein Tropfen wird nur geformt und ausgestoßen, wenn er auf einem Aufzeichnungsmedium platziert werden soll.

**[0109]** Es gibt allgemein drei Arten von Drop-on-Demand-Tintenstrahlsystemen. Eine Art eines Drop-on-Demand-Systems ist eine piezoelektrische Vorrichtung, die als Hauptkomponenten über einen tintengefüllten Kanal oder Durchgang mit einer Düse an einem Ende und einem piezoelektrischen Umwandler zur Erzeugung von Druckpulsen nahe am anderen Ende verfügt. Eine weitere Art eines Drop-on-Demand-Systems ist als akustisches Tintenducken bekannt. Wie bekannt ist, übt ein akustischer Strahl einen Strahlungsdruck auf Gegenstände aus, auf die er auftrifft. Wenn nun ein akustischer Strahl auf eine freie Oberfläche (das heißt ei-

ne Flüssigkeit/Luft-Grenzfläche) eines darunter liegenden Flüssigkeitsreservoirs auftritt, kann der Strahlungsdruck, der gegen die Oberfläche des Reservoirs ausgeübt wird, ein ausreichend hohes Niveau erreichen, um trotz der rückhaltenden Kraft der Oberflächenspannung einzelne Flüssigkeitstropfen aus dem Reservoir herauszureißen. Eine Fokussierung des Strahls auf oder nahe der Oberfläche des Reservoirs intensiviert den ausgeübten Strahlungsdruck für eine gegebene Menge an Eingangsleistung. Noch ein weiteres Drop-on-Demand-System ist als thermischer Tintenstrahl oder „Bubble Jet“ bekannt und erzeugt Hochgeschwindigkeitstropfen. Die Hauptkomponenten dieser Art von Drop-on-Demand-System sind ein tintengefüllter Kanal mit einer Düse an einem Ende und ein Wärme erzeugender Drahtwiderstand nahe der Düse. Digitale Informationen darstellende Drucksignale erzeugen einen elektrischen Stromimpuls in einer Widerstandsschicht innerhalb jedes Tintendurchgangs nahe der Öffnung oder Düse, was eine beinahe sofortige Verdampfung des Tintenvehikels (üblicherweise Wasser) in der direkten Nachbarschaft verursacht und eine Blase erzeugt. Die Tinte an der Öffnung wird mit der Blasenexpansion als angetriebener Tropfen ausgepresst.

**[0110]** In einer typischen Ausführung einer piezoelektrischen Tintenstrahlvorrichtung wird ein Bild aufgebracht, indem geeignete gefärbte Tinten während vier bis achtzehn Umdrehungen (schrittweise Bewegung) eines Substrats, wie z. B. einem Bild empfangenden Element oder einem Zwischenüberföhrungselement, bezogen auf den Tintenausstoßkopf ausgestoßen werden. Das heißt, zwischen jeder Umdrehung gibt es eine kleine Translation des Druckkopfs bezogen auf das Substrat. Dieser Ansatz vereinfacht die Druckkopfausführung und die kleinen Bewegungen gewährleisten eine gute Tropfenaufnahme. Bei der Ausstoßbetriebstemperatur werden Tropfen aus flüssiger Tinte aus der Druckvorrichtung ausgestoßen. Wenn die Tintentropfen mit der Oberfläche des aufzeichnenden Substrats in Kontakt kommen, werden sie rasch fest und bilden ein vorbestimmtes Muster an verfestigten Tintentropfen.

**[0111]** In Ausführungsformen kann eine in der US 8,061,791 B2 beschriebene Tintenstrahl Druckvorrichtung eingesetzt werden. Das Tintenstrahl Druckgerät umfasst mindestens einen Tintenstrahl Druckkopf und eine Druckbereichsoberfläche, auf welche die Tinte aus dem Tintenstrahl Druckkopf ausgestoßen wird, wobei ein Höhenabstand zwischen dem Tintenstrahl Druckkopf und der Druckbereichsoberfläche einstellbar ist. Darin ist der Tintenstrahl Druckkopf bezogen auf die Druckbereichsoberfläche im Raum einstellbar, um dem Tintenstrahl Druckkopf eine Bewegung von einer ersten Position für ein Drucken in regulärer Höhe zu einem zweiten Höhenabstand, der größer ist (das heißt, der Raum zwischen dem Tintenstrahl Druckkopf und der Druckbereichsoberfläche ist größer) als der erste Höhenabstand, zu erlauben. Der zweite Höhenabstand ist nicht fest und kann wie für einen gegebenen Ausdruck erforderlich variiert werden. Darüber hinaus kann der zweite Höhenabstand selbst während eines Ausdrucks verändert werden, falls dies erforderlich ist. Zum Beispiel kann es wünschenswert sein, den Höhenabstand von der ersten Position auf eine zweite Position einzustellen, wenn ein Bild mittels des Tintenstrahl Druckkopfes aufgebaut wird, und dann, wenn das Bild weiter aufgebaut wird, den Tintenstrahl Druckkopf von der zweiten Position in eine dritte Position anzupassen, in welcher der Raum von der Druckbereichsoberfläche noch weiter vergrößert ist, und so weiter, wie es zum vollständigen Aufbau des Gegenstands erforderlich sein mag.

**[0112]** In Ausführungsformen kann der Tintenstrahl Druckkopf oder der Objektisch in drei Dimensionen x, y und z beweglich sein, was den Aufbau eines Gegenstands von jeder gewünschten Größe ermöglicht. Darüber hinaus können dreidimensionale Gegenstände mittels eines geeigneten mehrfachen Passierens des Tintenstrahl Druckkopfes über einen Bereich gebildet werden, um die gewünschte Höhe und Geometrie des Gegenstands zu erreichen. Das Ausstoßen von Tinte aus mehreren verschiedenen Tintenstrahlen des Tintenstrahl Druckkopfs auf einen gleichen Ort eines Bildes während eines einzelnen Durchgangs kann ebenfalls zur Bildung von in der Höhe hervorgehobenen Gegenständen verwendet werden. Wie im Folgenden diskutiert, kann jede Tintenschicht in Ausführungsformen etwa 1 bis etwa 6 mm Höhe zur Bildhöhe hinzufügen. Ist die gewünschte Gesamtdruckhöhe bekannt, kann eine geeignete Anzahl von Durchgängen oder Tintenstrahlungen ohne weiteres bestimmt werden.

**[0113]** Ein Regler kann dann den Tintenstrahl Druckkopf so regulieren, dass der die geeignete Tintenmenge und/oder Tintenschichten auf Orte des Bildes aufbringt, um ein Bild mit den gewünschten Druckhöhen und Gesamtgeometrien darin zu erhalten.

**[0114]** Der Tintenstrahl Druckkopf kann das Drucken einer einzelnen Farbe oder aller Farben unterstützen. Beim Vollfarbdrucken umfasst der Tintenstrahl Druckkopf typischerweise verschiedene Kanäle zum Drucken der verschiedenen Farben. Der Tintenstrahl Druckkopf kann vier verschiedene Sätze an Kanälen umfassen, zum Beispiel einen für jeweils Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz. In solchen Ausführungsformen ist der Tintenstrahl Druckkopf in der Lage, entweder Vollfarbendrucke mit regelmäßiger Höhe zu drucken, wenn der Tintenstrahl Druckkopf in einem minimalen Abstand von der Druckbereichsoberfläche eingestellt wird, oder Drucke

mit erhabenen Höhen einer beliebigen Farbe, wenn sich der Tintenstrahldruckkopf in einem größeren Abstand als dem minimalen Abstand von der Druckbereichoberfläche befindet.

**[0115]** Die hierin hergestellten dreidimensionalen Gegenstände können freistehende Teile oder Gegenstände sein, Rapid-Prototyping-Vorrichtungen, erhabene Strukturen auf Substraten, wie zum Beispiel topographische Karten oder andere gewünschte Gegenstände. Für das Aufbringen der dreidimensionalen Gegenstände kann jedes geeignete Substrat, Aufzeichnungspapier oder entfernbare Träger, Objektisch, Plattform und dergleichen eingesetzt werden, einschließlich einfacher Papiere wie z. B. XEROX® 4024-Papier, XEROX®-Image-Series-Papier, Courtland® 4024 DP Papier, liniertes Notizblockpapier, Dokumentpapier, Siliciumdioxid gestrichenes Papier, wie z. B. Siliciumdioxid gestrichenes Papier des Unternehmens Sharp, JuJo-Papier, HAM-MERMILL LASERPRINT® Papier und dergleichen; glänzend gestrichenes Papier wie z. B. XEROX® Digital Color Gloss, Sappi Warren Papier LUSTROGLOSS®, und dergleichen, Folienmaterialien, Stoffen, Textilprodukten, Kunststoffen, Polymerfolien, anorganischen Substraten wie z. B. Metalle und Holz und dergleichen, sowie schmelzbare oder auflösbare Substrate, wie z. B. Wachse oder Salze im Falle von entfernbaren Trägern für freistehende Gegenstände und dergleichen.

**[0116]** Die in den oben beschriebenen Druckgeräten verwendeten Tintenzusammensetzungen können mittels beliebiger gewünschter oder geeigneter Verfahren hergestellt werden. Zum Beispiel können die Tintenbestandteile zusammengemischt, dann auf eine Temperatur in Ausführungsformen von 80°C bis 120°C erhitzt und gerührt werden, bis eine homogene Tintenzusammensetzung erhalten ist; anschließend wird die Tinte auf Umgebungstemperatur (typischerweise von 20°C bis 25°C) gekühlt.

**[0117]** Die Tintenzusammensetzungen weisen bei Ausstoßtemperatur (zum Beispiel kann die Ausstoßtemperatur 50°C bis 120°C, wie z. B. 60°C bis 110°C, oder 70°C bis 100°C betragen) Schmelzviskositäten von 2 bis 30 mPa · s, wie z. B. 5 bis 20 mPa · s oder 7 bis 15 mPa · s auf.

**[0118]** In Ausführungsformen können die Tinten bei niedrigen Temperaturen ausgestoßen werden, insbesondere bei Temperaturen von weniger als 110°C, wie z. B. von 40°C bis 110°C oder von 50°C bis 110°C oder von 60°C bis 90°C. Bei solch niedrigen Ausstoßtemperaturen ist es möglich, dass die herkömmliche Ausnutzung des Temperaturunterschieds zwischen der ausgestoßenen Tinte und dem Substrat, auf das die Tinte zum Bewirken einer schnellen Phasenänderung in der Tinte (d. h. von flüssig zu fest) ausgestoßen wird, nicht effektiv ist. Das Geliermittel kann daher verwendet werden, um eine rasche Viskositätssteigerung in der ausgestoßenen Tinte auf dem Substrat zu bewirken. Insbesondere können die ausgestoßenen Tintentropfen auf einem empfangenden Substrat wie z. B. einem endgültigen Aufzeichnungssubstrat, wie z. B. Papier oder einem transparenten Material, oder einem Zwischenübertragungselement, wie z. B. einer Trommel oder einem Band zum Übertragen und Schmelzfixieren, das bei einer kälteren Temperatur als der Tintenausstoßtemperatur der Tinte gehalten wird, durch die Wirkung eines Phasenänderungsübergangs, bei dem die Tinte eine beträchtliche Viskositätsveränderung von einem flüssigen Zustand in einen Gelzustand (oder halbfesten Zustand) erfährt, auf eine Position geheftet werden.

**[0119]** In Ausführungsformen ist die Temperatur, bei der die Tinte den Gelzustand ausbildet, eine beliebige Temperatur unterhalb der Ausstoßtemperatur der Tinte, zum Beispiel eine beliebige Temperatur die 5°C oder mehr tiefer als die Ausstoßtemperatur der Tinte liegt. In Ausführungsformen kann der Gelzustand bei einer Temperatur von 25°C bis 100°C, wie z. B. 30°C bis 70°C gebildet werden. Beim Abkühlen von der Ausstoßtemperatur, bei der die Tinte in einem flüssigen Zustand vorliegt, auf die Geltemperatur, bei der die Tinte im Gelzustand vorliegt, tritt eine rasche und deutliche Zunahme der Tintenviskosität auf. Die Viskositätszunahme ist in Ausführungsformen mindestens eine 10<sup>2,5</sup>-fache Zunahme der Viskosität.

**[0120]** Wenn sich die Tinten im Gelzustand befinden, beträgt die Viskosität der Tinte in einer Ausführungsform mindestens 1.000 mPa · s, in einer weiteren Ausführungsform mindestens 10.000 mPa · s und in noch einer weiteren Ausführungsform mindestens 100.000 mPa · s. Viskositätswerte im Gelzustand betragen in einer Ausführungsform mindestens 10<sup>3</sup> mPa · s und in einer weiteren Ausführungsform mindestens 10<sup>4,5</sup> mPa · s und in einer Ausführungsform höchstens 10<sup>9</sup> mPa · s und in einer weiteren Ausführungsform höchstens 10<sup>6,5</sup> mPa · s. Die bevorzugte Viskosität der Gelphase kann mit den Druckverfahren variieren. Zum Beispiel sind die höchsten Viskositäten beim Strahldrucken direkt auf poröses Papier oder beim Einsatz eines Zwischenübertragungselements bevorzugt, um die Effekte von Tintenausbluten und Verlaufen zu minimieren. Andererseits können weniger poröse Substrate wie z. B. Kunststoff zur Verwendung von Tinten mit geringeren Viskositäten führen, die den Punktzuwachs und die Agglomeration von einzelnen Tintenpixeln kontrollieren. Die Gelviskosität kann durch die Tintenformulierung und die Substrattemperatur gesteuert werden. Ein zusätzlicher Nutzen des Gelzustands für mit Strahlung härtbare Tinte ist, dass die höheren Viskositäten von 10<sup>3</sup> bis 10<sup>4</sup> mPa · s

die Sauerstoffdiffusion in der Tinte verringern können, was wiederum zu einer schnelleren Geschwindigkeit beim Härten mittels Initiierung von freien Radikalen führt. Im vorliegenden System überschreitet die erreichte maximale Viskosität diese Werte ( $10^5$  bis  $10^6$  mPa · s).

**[0121]** In Ausführungsformen können aufeinander folgende Schichten der härtbaren Tinten abgeschieden werden, um einen Gegenstand mit einer gewählten Höhe und Form zu bilden. Zum Beispiel Gegenstände mit einer Höhe von etwa 1 bis etwa 10.000 Mikrometern. Die aufeinander folgenden Schichten der härtbaren Tinte können auf eine aufgebaute Plattform oder einer früheren Schicht eines verfestigten Materials aufgebracht werden, um einen dreidimensionalen Gegenstand in einer schichtweisen Art aufzubauen. In Ausführungsformen können Gegenstände mit nahezu jeglichem Design erzeugt werden, wobei die Skala von Mikrometergrößen bis hin zu Makrogrößen reicht, und können einfache Gegenstände bis hin zu Gegenständen mit komplexen Geometrien umfassen. Die Tintenstrahlmaterialien und Verfahren hierin bieten des Weiteren vorteilhafterweise ein kontaktloses, additives Verfahren (im Gegensatz zu einem subtraktiven Verfahren wie Verarbeiten unter computerisierter numerischer Steuerung (CNC)), was eine integrierte Fähigkeit, abgemessene Mengen verschiedener Flüssigkeiten zu einem bestimmten Ort in Raum und Zeit zu liefern, bietet.

**[0122]** In Ausführungsformen kann eine Dicke der ersten und jeder der nachfolgenden Schichten der phasenändernden Tintenzusammensetzung von etwa 0,02 bis 6 mm, wie z. B. 0,52 bis 5,5 mm, 1,02 bis 5 mm, 1,52 bis 4,5 mm oder von 2,02 bis 4 mm betragen.

**[0123]** Die Gelnatur des vorliegenden Materials bei Raumtemperatur verhindert eine Ausbreitung oder Migration der gedruckten Tropfen und ermöglicht einen einfachen Aufbau von dreidimensionalen Strukturen. Obwohl es keine Einschränkungen in Bezug auf die Höhe oder die Gesamtgröße eines erzeugbaren Gegenstands gibt, erfordern sehr große Gegenstände möglicherweise ein intermediäres Härten während des Abscheidungsverfahrens. Aufgrund der mit Strahlung härtbaren Natur dieses Materials kann der gedruckte Gegenstand durch Exposition gegenüber Ultraviolettbestrahlung an jedem Punkt des Herstellungsprozesses gehärtet werden, was zu robusteren Gegenständen mit einem hohen Grad an mechanischer Festigkeit führt. „Härten“ bedeutet, dass die härtbaren Verbindungen in der Tinte bei Exposition gegenüber aktinischer Strahlung eine Erhöhung des Molekulargewichts erfahren, wie z. B. ein Vernetzen, eine Kettenverlängerung oder dergleichen.

**[0124]** In Ausführungsformen können die hierin offenbarten, mit Strahlung härtbaren phasenändernden Tinten nach dem Aufbringen jeder einzelnen Schicht des dreidimensionalen Gegenstands gehärtet werden. In weiteren Ausführungsformen können die Tinten nach dem Abschluss des Aufbringens aller Schichten des dreidimensionalen Gegenstands gehärtet werden. Die gedruckten Schichten mit der Dicke von 0,02 bis 6 mm, wie oben beschrieben, verringern die Anzahl an Härtungsschritten, die zum Aufbau eines mechanisch stabilen Gegenstands erforderlich sind, und verringern darüber hinaus die Notwendigkeit, jede Schicht nach dem Abscheiden zu härten.

**[0125]** Härten der Tinte kann durch Exposition des Tintenbildes gegenüber einer aktinischen Strahlung mit einer beliebigen gewünschten oder wirksamen Wellenlänge bewirkt werden. Zum Beispiel kann die Wellenlänge 200 bis 480 Nanometer betragen. Die Exposition gegenüber aktivischer Strahlung kann über einen beliebigen gewünschten oder effektiven Zeitraum erfolgen. Zum Beispiel kann die Exposition 0,2 bis 30 Sekunden lang, wie z. B. von 1 bis 15 Sekunden lang erfolgen.

**[0126]** In Ausführungsformen wird ein x,y,z-Richtung bewegliches Substrat, Objektisch oder Aufbauplattform eingesetzt, um einen freistehenden Gegenstand zu erzeugen. Das heißt, es gibt kein Endsubstrat, da das dreidimensionale Produkt der freistehende, gedruckte oder hergestellte Gegenstand und kein Bild auf einem Substrat ist. Die entfernbare Aufbauplattform oder das Trägermaterial kann ein beliebiges geeignetes Material sein, in Ausführungsformen zum Beispiel ein nichthärtbares Material. Spezifische Beispiele für geeignete nichthärtbare Trägermaterialien umfassen Wachse, Kunststoffe, Metalle, Holz und Glas, unter anderem.

**[0127]** In Ausführungsformen kann der dreidimensionale Gegenstand sowohl steife als auch kautschukartige Komponenten umfassen. Zum Beispiel kann eine Komponente unter Verwendung von Material gedruckt werden, das ein vernetzbares Monomer umfasst, das ein niedrigeres oder höheres E-Modul bei Raumtemperatur aufweist, als ein vernetzbares Monomer einer weiteren Komponente des Gegenstands. In Ausführungsformen kann der dreidimensionale Gegenstand alternierende steife und flexible Schichten innerhalb eines einzelnen Gegenstands aufweisen, wie z. B. ein kautschukähnlicher Pfosten mit einer harten Kappe auf dem Ende. In solch einem Beispiel kann das Material mit geringem E-Modul zuerst gedruckt werden, worauf eine nachfolgende Schicht aus einem Material mit höherem E-Modul folgt und das gedruckte Material kann anschließend gehärtet werden.

## BEISPIEL

**[0128]** Die mit Strahlung härtbaren phasenändernden Tinten wurden mit den Zusammensetzungen gemäß den Tabellen 1 (Formulierung Beispiele A bis D) und 2 (Formulierung Beispiele E und F) hergestellt. In diesen Beispielen wurde das verwendete Amidgeliermittel mittels SR495B® (Caprolactonacrylat) und Irgacure 2959® (Photoinitiator) verkappt. Zur Kontrolle wurde auch ein Vergleichsbeispiel hergestellt, bei dem das Monomer allein aus dem SR9003®-Acrylatmonomer besteht (75,3%).

TABELLE 1. Herstellung einer mit Strahlung härtbaren, phasenändernden Tinte, in der das Monomer eines aus CN3003® (Acrylmonomer + Kohlenwasserstoff-Klebrigmacher) (A) (= Referenzbeispiel), RICON® 130MA8 (Polybutadien-Addukt mit Maleinsäureanhydrid) (B), CN3001® (aliphatisches Urethanacrylat + Kohlenwasserstoff-Klebrigmacher) (C) oder CN2262® (Polyesteracrylat) (D) ist.

Komponente	Gewichtsprozent (%)	Masse (g)
Amidgeliermittel	7,5	1,5
U-350-Acrylat	5,0	1,0
Irgastab® UV1 0	0,2	0,04
Irgacure® 819	1,0	0,2
Irgacure® 127	3,5	0,7
MONOMER (A-D)	25,0	5,0
SR 9003®-Acrylatmonomer	50,3	10,06
Zusammen	100,0	20,0

TABELLE 2. Herstellung der mit Strahlung härtbaren, phasenändernden Tinte, bei der das Monomer eines von 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan (E) oder Acryloxypropylsiloxan mit T-Struktur (F) ist.

Komponente	Gewichtsprozent (%)	Masse (g)
Amidgeliermittel	7,5	1,5
U-350-Acrylat	5,0	1,0
Irgastab® UV1 0	0,2	0,04
Irgacure® 819	1,0	0,2
Irgacure® 127	3,5	0,7
MONOMER (E, F)	50,0	10
SR 9003®-Acrylatmonomer	32,8	6,56
Zusammen	100,0	20,0

**[0129]** Die Ausstoßviskosität, Streckdehnung und Gelpunkte der Formulierungen bei Verwendung der Monomere (A)-(F) verglichen mit der SR9003-Monomer-Vergleichskontrolle sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Rheologische Daten wurden unter Verwendung eines Geräts für eine kontrollierte Spannung RFS-III von TA Instruments erfasst. Ausstoßtemperaturviskositäten wurden unter Verwendung entweder einer Kegel- und Platten- oder Parallelplattegeometrie zusammen mit einem dynamischen Temperaturstufentest oder einem statischen Test mit Geschwindigkeitsdurchlauf bestimmt. Der Gelpunkt ist als die Temperatur im dynamischen Temperaturstufentest definiert, bei der Verlustmodul und Elastizitätsmodul den gleichen Wert aufweisen. Streckdehnungen wurden als der Wendepunkt in einem dynamischen Test mit Dehnungsdurchlauf bei Raumtemperatur bestimmt.

TABELLE 3. Ausstoßviskosität, Streckdehnung und Gelpunkte der Formulierungen bei Verwendung der Monomere (A)-(F) verglichen mit der SR9003®-Monomer-Vergleichskontrolle.

Formulierung	Name	Ausstoßviskosität (Centipoise)	Streckdehnung (%)	Gelpunkt (°C)
(A)	Acrylmonomer und Klebrigmacher (CN 3003)	5,40	7,9	60,9
(B)	Polybutadien-Addukt mit Maleinsäureanhydrid (RICON® 130MA8)	15,93	6,3	56,9
(C)	Aliphatisches Urethanaacrylat und Klebrigmacher (CN 3001®)	7,39	6,3	59,7
(D)	Polyesteracrylat (CN 2262®)	5,67	5	59,4
(E)	3-Acryloxypropyltrimethoxysilan (Silan)	1,77	5	61,4
(F)	Acryloxypropylsiloxan mit T-Struktur (T-Silan)	2,77	0,4	58,1
SR 9003 (Vergleichskontrolle)	Propoxyliertes Neopentylglykoldiacrylat	5,00	12	60,0

**[0130]** Jede Formulierung wurde als ein sehr dicker (1-5 mm) Film mittels 2-3 Durchgängen unter einer 600-W-Leuchte LIGHT HAMMER® (D-Birne), die von Fusion UV Systems, Inc. erhältlich ist, auf einer sich mit 32 Fuß pro Minute (9,75 m/min) bewegendem Fördereinrichtung gehärtet. Die gehärteten Proben wurden dann auf die entsprechenden Abmessungen für eine Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) geschnitten. Die Proben wurden dynamischen Dehnungs- und Temperaturdurchläufen unterzogen, wobei ein Q800 DMA von TA Instruments verwendet wurde, das eine Zugklammer nutzt. Das Speichermodul (ein Maß für die Steifigkeit) bei Raumtemperatur und die T<sub>g</sub> sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

TABELLE 4. E-Modul bei Raumtemperatur und T<sub>g</sub> für Formulierungen unter Verwendung der Monomere (A)-(F).

Formulierung	Name	E-Modul bei RT (MPa)	T <sub>g</sub> (°C)
(A)	Acrylmonomer und Klebrigmacher (CN 3003)	98,65	10,41
(B)	Polybutadien-Addukt mit Maleinsäureanhydrid (RICON® 130MA8)	107,9	30,93
(C)	Aliphatisches Urethanacrylat und Klebrigmacher (CN 3001®)	591,4	21,19
(D)	Polyesteracrylat (CN 2262®)	733,9	43,82
(E)	3-Acryloxypropyltrimethoxysilan (Silan)	1,582	< -45
(F)	Acryloxypropylsiloxan mit T-Struktur (T-Struktur-Silan)	9,511	0,05
SR 9003 (Vergleichskontrolle)	Propoxyliertes (2) Neopentylglykoldiacrylat	1020	55,5

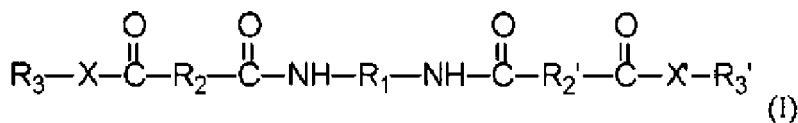
**[0131]** Wie in Tabelle 4 angegeben weisen die Formulierungen unter Verwendung der Monomere (A)-(F) Speichermodulwerte in einem Bereich auf, der mehr als 700 MPa umfasst, was zu Materialien führt, die von nur wenig bis äußerst flexibel reichen. Die Vergleichskontrollformulierung unter Verwendung des Monomers SR 9003® weist einen Speichermodulwert von mehr als 1000 MPa auf. Die hierin beschriebenen Sätze aus Materialien bieten den Vorteil eines Phasenänderungsverhaltens, was den Aufbau von dicken Merkmalen zwischen



Härtungsschritten erlaubt. Ein zusätzlicher Vorteil ist die Fähigkeit, Gegenstände mit zwei Eigenschaften zu drucken, d. h. Gegenstände mit sowohl steifen als auch kautschukartigen Komponenten.

### Patentansprüche

1. Zusammensetzung für dreidimensionales Drucken, umfassend:  
 ein mit Strahlung härtbare Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylmonomer, Polybutadien-Addukten mit Maleinsäureanhydrid, aliphatischem Urethanacrylat, Polyesteracrylat und 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan in einer Menge von 15 bis 60 Gew.-% der Zusammensetzung;  
 einen Photoinitiator;  
 ein Wachs, das mit einer härtbaren Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Acrylat, Methacrylat, Alken, Allylether, Epoxid und Oxetan, funktionalisiert ist, wobei das Wachs in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist;  
 ein reaktives Verdünnungsmittel ausgewählt aus einem multifunktionellen Acrylat- und Methacrylatmonomer oder -oligomer, wobei das reaktive Verdünnungsmittel in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist; und  
 ein Geliermittel, welches eine Verbindung der folgenden Formel (I) ist



in der  $R_1$  Folgendes ist:

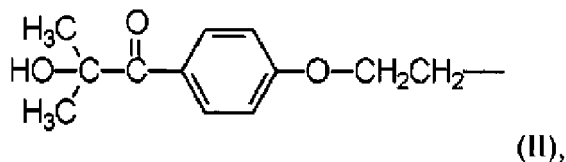
- (i) eine Alkylengruppe mit von 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylengruppe eine zweiwertige aliphatische Gruppe oder Alkylgruppe ist und gegebenenfalls Heteroatome in der Alkylengruppe eingeschlossen sind;
- (ii) eine Arylengruppe mit von 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, wobei die Arylengruppe eine zweiwertige aromatische Gruppe oder Arylgruppe ist und gegebenenfalls Heteroatome in der Arylengruppe vorhanden sind;
- (iii) eine Arylalkylengruppe mit von 6 bis 32 Kohlenstoffatomen, wobei die Arylalkylengruppe eine zweiwertige Arylalkylgruppe ist, wobei der Alkylteil der Arylalkylengruppe linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sowie cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei gegebenenfalls Heteroatome entweder im Aryl- oder im Alkylteil der Arylalkylengruppe vorhanden sind; oder
- (iv) eine Alkylarylengruppe mit von 5 bis 32 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkylarylengruppe eine zweiwertige Alkylarylgruppe ist, wobei der Alkylteil der Arylalkylengruppe linear oder verzweigt, gesättigt oder ungesättigt sowie cyclisch oder acyclisch sein kann, und wobei gegebenenfalls Heteroatome entweder im Aryl- oder im Alkylteil der Alkylarylengruppe vorhanden sind;

$R_2$  und  $R_2'$  jeweils unabhängig voneinander Folgendes sind:

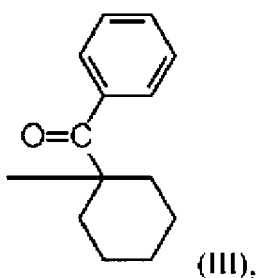
- (i) Alkylengruppen mit von 1 bis 54 Kohlenstoffatomen,
- (ii) Arylengruppen mit von 5 bis 15 Kohlenstoffatomen,
- (iii) Arylalkylengruppen mit von 6 bis 32 Kohlenstoffatomen, oder
- (iv) Alkylarylengruppen mit von 6 bis 32 Kohlenstoffatomen;

$R_3$  und  $R_3'$  jeweils unabhängig voneinander Folgendes sind:

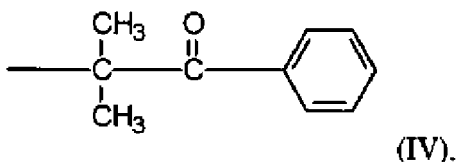
- (a) eine von 1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on abgeleitete Photoinitiator-Gruppe der Formel (II):



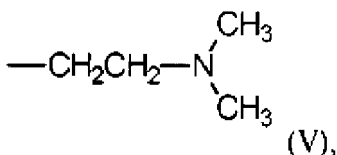
eine von 1-Hydroxycyclohexylphenylketon abgeleitete Gruppe der Formel (III):



eine von 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on abgeleitete Gruppe der Formel (IV):



eine von N,N-Dimethylethanolamin oder N,N-Dimethylethylendiamin abgeleitete Gruppe der Formel (V):



oder

(b) eine Gruppe, die:

(i) eine Alkylgruppe mit von 2 bis 100 Kohlenstoffatomen ist, wobei die Alkylgruppe linear oder verzweigt, cyclisch oder acyclisch sowie substituiert oder unsubstituiert ist und wobei gegebenenfalls Heteroatome in der Alkylgruppe vorhanden sind;

(ii) eine Arylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatome, wobei die Arylgruppe substituiert oder unsubstituiert ist;

(iii) eine Arylalkylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen, oder

(iv) eine Alkylarylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen; und X und X' jeweils unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom oder eine Gruppe der Formel -NR<sub>4</sub>- sind, wobei R<sub>4</sub> Folgendes ist:

(i) ein Wasserstoffatom;

(ii) eine Alkylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen,

(iii) eine Arylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen,

(iv) eine Arylalkylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen, oder

(v) eine Alkylarylgruppe mit von 5 bis 100 Kohlenstoffatomen;

wobei das Gelmittel in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden ist; und

wobei die gehärtete Zusammensetzung ein E-Modul bei Raumtemperatur von 0,01 bis 5 GPa aufweist.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung eine Viskosität von weniger als 20 mPa · s bei einer Ausstoßtemperatur von 70 bis 120°C und eine Viskosität von 10<sup>4</sup> bis 10<sup>7</sup> mPa · s bei Raumtemperatur aufweist.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der Photoinitiator aus der Gruppe bestehend aus Benzylketonen, monomeren Hydroxyketonen, α-Alkoxybenzylketonen, α-Aminoketonen, Acylphosphinoxiden, Metalocenen, Benzophenon, Benzophenon-Derivaten, Isopropylthioxanthenonen, Arylsulphoniumsalzen und Aryliodoniumsalzen ausgewählt wird.

4. Satz aus phasenändernden Tinten, umfassend:

eine erste Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, und

mindestens eine weitere Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1.

5. Satz aus phasenändernden Tinten gemäß Anspruch 4, wobei der Tintensatz 2 bis 10 verschiedene Tintenzusammensetzungen umfasst.

6. Dreidimensionaler, gedruckter Gegenstand, umfassend: eine erste Komponente mit einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, umfassend ein erstes mit Strahlung vernetzbares Monomer; und mindestens eine zweite Komponente mit einer Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, umfassend ein zweites mit Strahlung vernetzbares Monomer

7. Verfahren zum Drucken eines dreidimensionalen Gegenstands, wobei das Verfahren Folgendes umfasst: Abscheiden einer anfänglichen Menge der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 auf eine Druckbereichoberfläche; aufeinander folgendes Aufbringen von Mengen der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 zur Schaffung des dreidimensionalen Gegenstands; und Härten der Zusammensetzung gemäß Anspruch 1; wodurch der dreidimensionale Gegenstand erhalten wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei das Härten erfolgt, nachdem alle Mengen der Zusammensetzung abgeschieden wurden.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei eine Dicke der ersten und jede Dicke der nachfolgenden Mengen an Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 von 0,02 mm bis 6 mm beträgt.

Es folgen keine Zeichnungen