



(10) **DE 10 2016 220 420 B4** 2023.02.16

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 220 420.3**
(22) Anmeldetag: **18.10.2016**
(43) Offenlegungstag: **04.05.2017**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **16.02.2023**

(51) Int Cl.: **C09D 11/101** (2014.01)
C09D 11/30 (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:
14/927,844 **30.10.2015** **US**

(73) Patentinhaber:
Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US

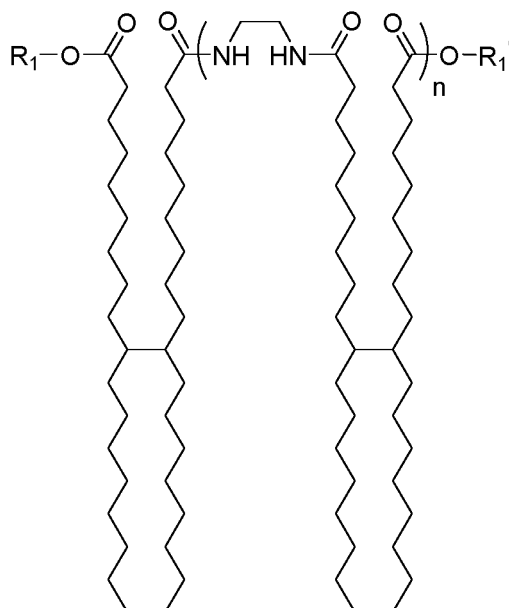
(74) Vertreter:
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB,
80802 München, DE**

(72) Erfinder:
**Chopra, Naveen, Oakville, Ontario, CA;
Keoshkerian, Barkev, Thornhill, Ontario, CA;
Moorlag, Carolyn, Mississauga, Ontario, CA;
Allen, C. Geoffrey, Waterdown, Ontario, CA;
Breton, Marcel P., Mississauga, Ontario, CA;
Sisler, Gordon, St. Catharines, Ontario, CA**

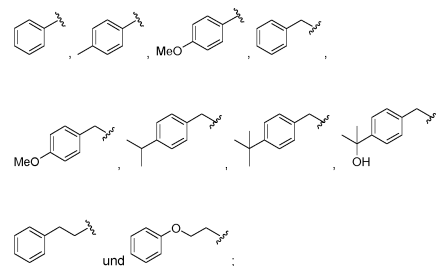
(56) Ermittelter Stand der Technik:
siehe Folgeseiten

(54) Bezeichnung: **Härtbare Tinte und Verfahren zum Drucken eines dreidimensionalen Gegenstandes**

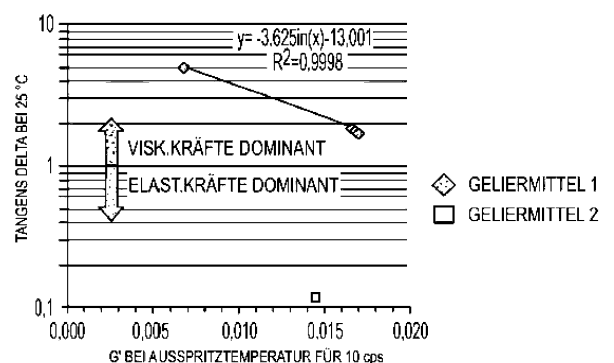
(57) Hauptanspruch: Härtbare Tinte, umfassend:
mindestens ein Monomer, Oligomer oder Präpolymer;
einen Photoinitiator in einer Menge von 0,5 bis 3,5
Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung;
ein optionales Färbemittel; und
ein Amid-Gelierungsmittel mit einem Molekulargewicht von 800
bis 2.500 g/mol, wobei das Amid-Gelierungsmittel die folgende
Formel aufweist:



wobei n 2 bis 5 ist; und
wobei R₁ und R₁' jeweils, unabhängig voneinander, aus
der Gruppe ausgewählt sind, welche umfasst:



wobei ...



(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2010 / 0 055 484	A1
US	2013 / 0 328 980	A1
US	2013 / 0 344 232	A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft eine härtbare Tinte gemäß Anspruch 1.

[0002] Ferner wird ein Verfahren zum Drucken eines dreidimensionalen Gegenstands gemäß Nebenanspruch 5 offenbart, umfassend das Bereitstellen der oben genannten härtbaren Tinte,; das Ablagern der härtbaren Tinte in einer oder mehreren Schichten; und das Härten der abgelagerten Tinte, um das dreidimensionale Objekt zu bilden.

[0003] Dreidimensionale (3D) Drucker finden in häuslichen und professionellen Anwendungen zunehmende Verbreitung. Die Verwendung von 3D-Druckern bietet zahlreiche Vorteile, darunter die schnellere, sparsamere und mit höherem Durchsatz durchführbare Prototypbeurteilung. 3D-Drucker bieten derzeit eine Reihe von Lösungen für die selektive Ablagerungsmodellierung.

[0004] Bei einem typischen Drucksystem wird ein ultraviolett (UV) härtbares Heizschmelzmaterial im Tintenstrahlverfahren auf einen nicht-härtbaren Wachsträger aufgebracht. Jede Schicht, deren Größe üblicherweise Mikrometer beträgt, wird nach der Ablagerung gehärtet. Wenn die Fertigung abgeschlossen ist, wird das Trägermaterial je nach dessen Zusammensetzung gewaschen, weggeschmolzen oder weggeblasen, wodurch das 3D-Fertigungsprodukt übrig bleibt. Die UV-härtbaren Materialien sind in einer breiten Vielfalt physikalischer Eigenschaften (z. B. Zugfestigkeit, Zugelastizitätsmodul, Biegefestigkeit und dergleichen) verfügbar, jedoch in einer begrenzten Anzahl von Farben, und die Verwendung unterschiedlicher Farben stellt aufgrund unterschiedlicher Härtungsgeschwindigkeiten und endgültiger Härtewerte nach dem Härten eine besondere Herausforderung dar, was das Drucken von Gegenständen mit mehreren Farben möglicherweise ausschließt. Viele der aktuellen Materialien sind in einer begrenzten Anzahl von Farben verfügbar, und viele der Materialien sind nicht transparent und sehen selbst bei nicht vorhandenen Färbemitteln oftmals leicht gelb aus.

[0005] Darüber hinaus ging es bei der additiven Fertigung, wie es in der Industrie bisher praktiziert wurde, zumeist um das Drucken von Strukturmerkmalen mithilfe herkömmlicher härtbarer Ultraviolett-(UV)-Tinten, wenn ein Mehrstrahl-Modellierungsverfahren (Multi-Jet Modeling, MJM) verwendet wird. Beim MJM-Verfahren wird ein flüssiges Monomer Schicht für Schicht auf ein Substrat gespritzt, unterbrochen durch einen Härtungsschritt durch UV-Licht, um im Laufe der Zeit ein dreidimensionales Objekt aufzubauen. Objekte, die Überhänge aufweisen, erfordern eine Trägerschicht, die spritzbar und härtbar ist und entfernt werden kann, nachdem das Objekt gebildet wurde. Dieser Ansatz wird, zum Beispiel, zum Drucken durchsichtiger, glasartiger, transparenter und/oder farbiger Objekte verwendet. Allerdings weisen diese Objekte im Laufe der Zeit oftmals einen Gelbton auf und sind nicht vollständig durchsichtig. Bei frühen Versuchen zur Herstellung von Objekten aus UV-Geltinten wurden in einigen Fällen undurchsichtige Muster und/oder Objekte produziert, die gelb sind oder die im Laufe der Zeit vergilbt sind.

[0006] US 9,676,952 B2 beschreibt in ihrer Zusammenfassung ein System zum dreidimensionalen (3D) Farbdruck, enthaltend (1) eine feste Aufbautinte für jede aus einer Mehrzahl von Farben, wobei jede feste Aufbautinte enthält: (a) ein festes Acrylat in einem Anteil von 40 bis 70 Masseprozent, (b) ein nicht-härtbares Wachs in einem Anteil von 10 bis 45 Masseprozent, (c) ein härtbares Wachs in einem Anteil von 1 bis 15 Masseprozent, (d) einen Photoinitiator und (e) ein Färbemittel; wobei jede feste Aufbautinte eine Härtungsgeschwindigkeit aufweist, die durch ein Verhältnis des nicht-härtbaren Wachses zu dem härtbaren Wachs angepasst ist, sodass die anfängliche Härtungsgeschwindigkeit und die endgültige Härte jeder festen Aufbautinte für jede aus der Mehrzahl von Farben ungefähr gleich ist, und (2) ein Trägermaterial, welches das in jeder Aufbautinte verwendete nicht-härtbare Wachs enthält, wobei das Trägermaterial ein Gerüst für die Ablagerung von jeder Aufbautinte bereitstellt.

[0007] US 8,882,256 B2 beschreibt in seiner Zusammenfassung härtbare feste Tinten, die bei Raumtemperatur fest sind und bei einer erhöhten Temperatur geschmolzen sind, bei der die geschmolzene Tinte auf ein Substrat aufgetragen wird. Insbesondere umfassen die härtbaren festen Tinten Amid-Geliermittel mit niedrigem Molekulargewicht, die den Tinten selbstausgleichende Eigenschaften verleihen. Außerdem sind Verfahren zur Herstellung des Amid-Geliermittels und der Tinten offenbart, welche die Amid-Geliermittel umfassen.

[0008] US 8,916,084 B2 beschreibt in seiner Zusammenfassung ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Objekts, umfassend das Ablagern einer ersten Menge einer ultraviolett härtbaren Phasenänderungstintenzusammensetzung, umfassend ein optionales Färbemittel und einen Phasenänderungstintenträger.

ger, umfassend ein strahlungshärtbares Monomer oder Präpolymer; einen Photoinitiator; ein reaktives Wachs; und ein Geliermittel auf der Oberfläche eines Druckbereichs; das sukzessive Ablagern weiterer Mengen der ultraviolett härtbaren Phasenänderungstintenzusammensetzung zur Bildung eines dreidimensionalen Objekts, und das Härten der ultraviolett härtbaren Phasenänderungstintenzusammensetzung.

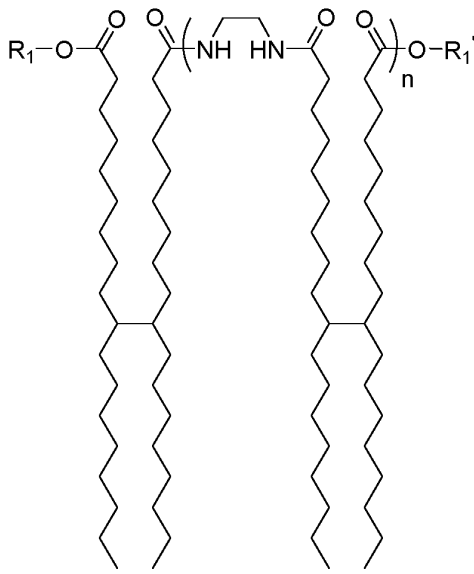
[0009] US 2013/0 344 232 A1 offenbart ein Verfahren zur Bildung eines leitfähigen Merkmals auf einem nicht-planaren dreidimensionalen Objekt, umfassend den Schritt der Herstellung des dreidimensionalen Objekts durch ein Verfahren, das einen Schritt der Abscheidung einer objektbildenden Zusammensetzung zur Bildung von Schichten auf Teilen eines Substrats einschließt, wobei die objektbildende Zusammensetzung ein Monomer, einen Photoinitiator, ein Wachs und ein Geliermittel umfasst.

[0010] US 2010/0 055 484 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Objekts, umfassend den Schritt des Auftragens einer ersten Menge einer ultraviolett härtbaren Phasenaustauschtintenzusammensetzung, die ein optionales Färbemittel umfasst, und eines Phasenaustauschtinträgers, der ein durch Strahlung härtbares Monomer oder Präpolymer, einen Photoinitiator, ein reaktives Wachs und ein Geliermittel umfasst, auf eine Druckbereichsoberfläche, gefolgt vom sukzessiven Auftragen zusätzlicher Mengen der ultraviolett härtbaren Phasenaustauschtintenzusammensetzung, um ein dreidimensionales Objekt zu erzeugen, und dem Härten der ultraviolett härtbaren Phasenaustauschtintenzusammensetzung umfasst.

[0011] US 2013/0 328 980 A1 offenbart eine selbstnivellierende härtbare feste Tinte, die ein härtbares Wachs, ein oder mehrere Monomere, ein Amid-Geliermittel mit niedrigem Molekulargewicht, einen Photoinitiator und ein optionales Farbmittel umfasst, wobei das Amidgeliermittel mit niedrigem Molekulargewicht ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von etwa 800 bis etwa 2500 aufweist.

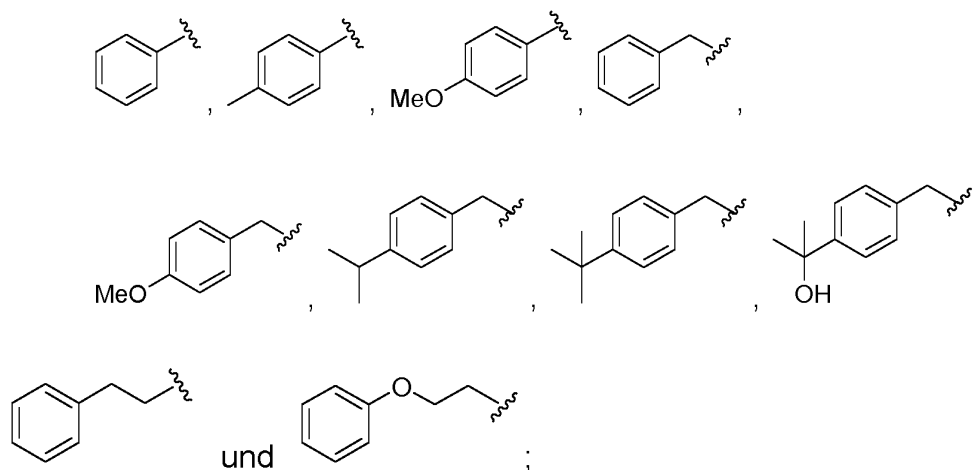
[0012] Die gegenwärtig verfügbaren Tintenzusammensetzungen sind für ihre vorgesehenen Zwecke geeignet. Allerdings besteht weiterhin ein Bedarf an verbesserten Tintenzusammensetzungen, die durchsichtig sind und beim Härten nicht vergilben. Des Weiteren besteht weiterhin ein Bedarf an verbesserten Tintenzusammensetzungen, die sich zum dreidimensionalen Drucken von durchsichtigen Objekten eignen. Ferner besteht weiterhin ein Bedarf an verbesserten Zusammensetzungen, die sich zum dreidimensionalen Drucken von durchsichtigen Objekten eignen, die im Laufe der Zeit nicht vergilben.

[0013] Beschrieben wird eine härtbare Tinte, umfassend mindestens ein Monomer, Oligomer oder Präpolymer; einen Photoinitiator in einer Menge von 0,5 bis 3,5 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung; ein optionales Färbemittel; und ein Amid-Gelierungsmittel mit einem Molekulargewicht von 800 bis 2.500 g/mol, wobei das Amid-Gelierungsmittel die folgende Formel aufweist:



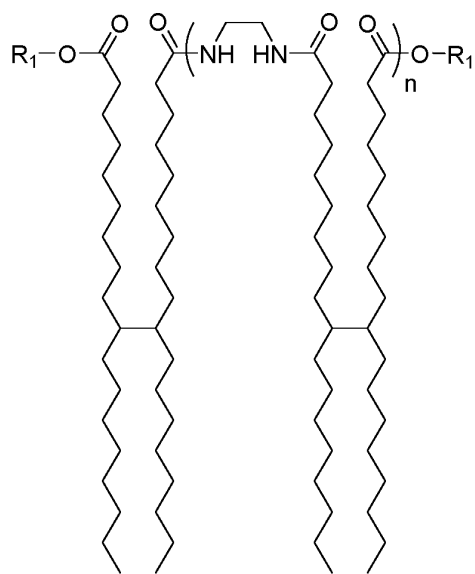
wobei n 2 bis 5 ist; und

wobei R_1 und R_1' jeweils, unabhängig voneinander, aus der Gruppe ausgewählt sind, welche umfasst:



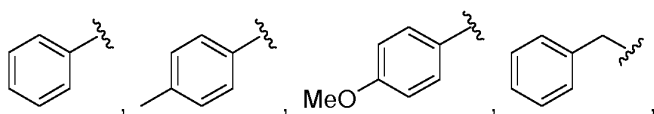
wobei die Tinte ein Einsetzen der Gelierung aufweist, das durch den Glasübergang des Amid-Gelierungsmittels definiert ist entsprechend der Beziehung: Einsetzen der Gelierung (K) = (Konstante) Tg des Gelierungsmittels (K); wobei die Konstante weniger als 1,5 beträgt, und wobei die Tinte eine wachsfreie Tinte ist.

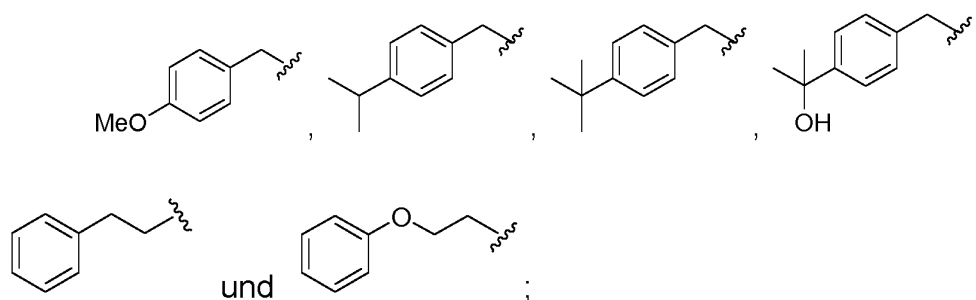
[0014] Ebenfalls beschrieben wird ein Verfahren zum Drucken eines dreidimensionalen Gegenstands, umfassend das Bereitstellen einer härtbaren Tinte, umfassend mindestens ein Monomer, Oligomer oder Präpolymer; einen Photoinitiator in einer Menge von 0,5 bis 3,5 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung; ein optionales Färbemittel; und ein Amid-Gelierungsmittel mit einem Molekulargewicht von 800 bis 2.500 g/mol, wobei das Amid-Gelierungsmittel die folgende Formel aufweist:



wobei n 2 bis 5 ist; und

wobei R₁ und R₁' jeweils, unabhängig voneinander, aus der Gruppe ausgewählt sind, welche umfasst:





wobei die Tinte ein Einsetzen der Gelierung aufweist, das durch den Glasübergang des Amid-Gelierungsmittels definiert ist entsprechend der Beziehung: Einsetzen der Gelierung (K) = (Konstante) T_g des Gelierungsmittels (K); wobei die Konstante weniger als 1,5 beträgt, und wobei die Tinte eine wachsfreie Tinte ist; das Ablagern der härtbaren Tinte in einer oder mehreren Schichten; und das Härten der abgelagerten Tinte, um das dreidimensionale Objekt zu bilden.

Fig. 1 ist ein Diagramm zur Darstellung der T_g (y-Achse, °C) als Funktion der molaren Stöchiometrie der Ethylendiamin-(EDA)-Dimersäure (x-Achse).

Fig. 2 ist ein Diagramm zur Darstellung der Komplexviskosität (y-Achse, cps) im Verhältnis zur Temperatur (x-Achse, °C) der ausgewählten Tinten.

Fig. 3 ist ein Diagramm zur Darstellung des Tangens Delta (y-Achse) im Verhältnis zur Temperatur (x-Achse, °C) der ausgewählten Tinten.

Fig. 4 ist ein Diagramm zur Darstellung des Tangens Delta bei 25 °C (y-Achse) im Verhältnis zu G' bei Ausspritztemperatur für 0,01 Pa·s (10 cps) von vergleichbaren Tinten und Tinten entsprechend den vorliegenden Ausführungsformen.

[0015] Die hier beschriebenen Ausführungsformen sehen die Verwendung eines Amid-Gelierungsmittels mit niedrigem Molekulargewicht vor, in Ausführungsformen mit Dimersäure : EDA (Ethylendiamin), 2 : <1,1, zur Herstellung von strahlungshärtbaren Tinten, in Ausführungsformen von ultraviolett (UV) härtbaren Gelint, die härten und durchsichtige Objekte erzeugen, welche gleich gut oder besser als herkömmliche härtbare UV-Tinten sind, wenn ein ähnliches Photoinitiator-Paket verwendet wird. Unerwarteterweise wurde festgestellt, dass die Formulierungen der vorliegenden Ausführungsformen verbesserte und vorhersehbare Phasenänderungsübergangseigenschaften aufweisen, in Ausführungsformen, (Einsetzen der Gelierung (K) = T_g (K) * 1,1), und nicht vergilben im Vergleich zu Formulierungen, die polymere Amid-Gelierungsmittel mit höherem Molekulargewicht derselben Familie enthalten, zum Beispiel, Dimersäure : EDA, 2 : >1,1.

[0016] In bestimmten Ausführungsformen schließt ein neues hier offenbartes Fertigungsverfahren die Verwendung einer strahlungshärtbaren Tinte mit Phasenänderung ein, was durch das Hinzufügen eines Gelierungsmittels zu der Tinte ermöglicht wird, die ein durchsichtiges Objekt bilden kann und sich gleichzeitig durch ein geeignetes Einsetzen der Gelierung und nicht-vergilbende Eigenschaften auszeichnet. Das vorliegende Material kann freistehende Filme bilden, sobald die Phasenänderung erfolgt ist. In bestimmten Ausführungsformen werden Gelierungsmittel mit niedrigem Molekulargewicht ausgewählt.

[0017] In Ausführungsformen umfasst eine hier offenbarte härtbare Tinte mindestens ein Monomer, Oligomer oder Präpolymer; einen Photoinitiator; ein optionales Färbemittel; und ein Amid-Gelierungsmittel mit einem Molekulargewicht von 800 bis 2.500 g/mol; wobei die Tinte ein Einsetzen der Gelierung aufweist, das durch den Glasübergang des Amid-Gelierungsmittels mit niedrigem Molekulargewicht definiert ist entsprechend der Beziehung: Einsetzen der Gelierung (K) = (Konstante) T_g des Gelierungsmittels (K); wobei die Konstante weniger als 1,5 beträgt, und wobei die Tinte eine wachsfreie Tinte ist. In Ausführungsformen beträgt die Konstante 1,1.

[0018] In Ausführungsformen härtet die Tinte, um ein durchsichtiges Objekt zu erzeugen. In Ausführungsformen ist die Tinte nicht-vergilbend. Das heißt, die Tinte härtet, um ein durchsichtiges Objekt zu erzeugen, das durchsichtig bleibt und im Laufe der Zeit nicht vergilbt. In Ausführungsformen härtet die Tinte, um ein durchsichtiges farbiges Objekt zu erzeugen, wobei die Farbe keinen Einschränkungen unterliegt. Zum Beispiel kann die Farbe durchsichtiges Gelb, durchsichtiges Blau, durchsichtiges Cyan, durchsichtiges Magenta usw. sein. In anderen Ausführungsformen hat „durchsichtig“ die Bedeutung von „durchsichtig und farblos“. In Ausführungsformen kann, wie hier verwendet, „durchsichtig“ die Bedeutung von „transparent“, „ohne Verfärbung“,

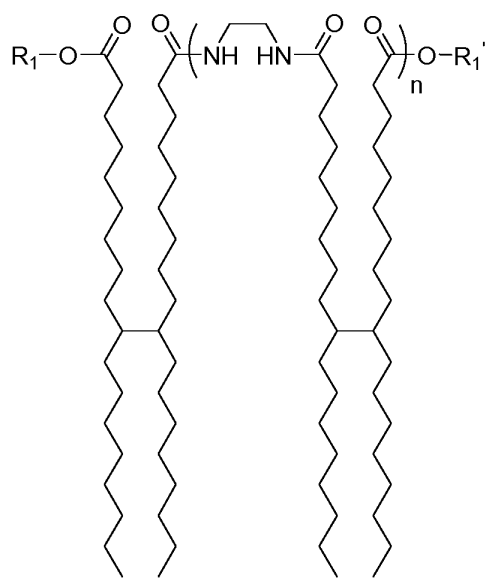
„mit einer reinen, gleichmäßigen Farbe“ haben. In Ausführungsformen hat „durchsichtig“ die Bedeutung, dass die Teile durchscheinend oder transparent sind. Zum Beispiel hat „durchsichtig“ in Ausführungsformen die Bedeutung, dass die Teile durchscheinend sind, wenn die Teile dick sind, und transparent sind, wenn die Teile dünn sind. In Ausführungsformen haben die hier offenbarten durchsichtigen Tinten einen Transmissionswert von über 80 Prozent. In Ausführungsformen ist die gehärtete Tinte eine durchsichtige farbige Tinte, z. B. ist sie durchsichtig gelb, obwohl es keine Einschränkung auf durchsichtig gelb gibt. In anderen Ausführungsformen ist die gehärtete Tinte eine durchsichtige farblose Tinte. In Ausführungsformen weisen farblos gehärtete Tinten im Laufe der Zeit eine geringere Vergilbung auf als Tinten, die gelb gehärtet sind. Die gehärteten Tinten können durchsichtig und farblich oder durchsichtig und farblos sein. In Ausführungsformen umfasst ein hier genanntes dünnes Teil ein Teil, das eine Dicke bis 1 Zentimeter aufweist. In Ausführungsformen umfasst ein dünnes Teil ein Teil, das eine Dicke von 0,1 Zentimeter bis 1 Zentimeter aufweist. In Ausführungsformen umfasst ein dickes Teil ein Teil, das eine Dicke von mehr als 1 Zentimeter aufweist. In Ausführungsformen umfasst ein dickes Teil ein Teil, das eine Dicke von mehr als 1 Zentimeter bis 100 Zentimeter aufweist, oder eine Dicke von 2 Zentimeter bis 100 Zentimeter, oder eine Dicke von 3 Zentimeter bis 100 Zentimeter.

[0019] In Ausführungsformen sind die hier offenbarten Tinten, die das Geliermittel mit niedrigem Molekulargewicht enthalten, weniger gelb zum Zeitpunkt null (direkt nach dem Härten) als Tinten, die Geliermittel mit standardmäßigem oder höherem Molekulargewicht enthalten, wobei diese Tinten zum Zeitpunkt null inhärent stärker gelb sind.

[0020] In Ausführungsformen erscheint die Tinte, nach Härtung und Alterung, durchsichtig und frei von gelblicher Farbe. Zum Beispiel weist die hier offenbarte Tinte nach Härtung mit UV-Licht und Alterung über einen Zeitraum von 1 Monat ein Erscheinungsbild auf, das durchsichtig und frei von Vergilbung ist. In Ausführungsformen ist die hier offenbarte Tinte, unter Umgebungsbedingungen und in einem Innenbereich, nach der Härtung, stabil und vergilbt nicht für bis zu ein Jahr oder mehr.

[0021] Die hier offenbarte Tinte umfasst eine wachsfreie Tinte, was bedeutet, dass die Tinte kein Wachs enthält. In Ausführungsformen umfasst eine hier offenbarte härtbare Tinte mindestens ein Monomer, Oligomer oder Präpolymer; einen Photoinitiator; ein optionales Färbemittel; und ein Amid-Geliermittel mit einem Molekulargewicht von 800 bis 2.500 g/mol; wobei die Tinte ein Einsetzen der Gelierung aufweist, das durch den Glasübergang des Amid-Geliermittels mit niedrigem Molekulargewicht definiert ist entsprechend der Beziehung: Einsetzen der Gelierung (K) = (Konstante) Tg des Geliermittels (K); wobei die Konstante weniger als 1,5 beträgt, und wobei die Tinte wachsfrei ist. Das Vorhandensein von Wachs wirkt sich auf die Einsetztemperatur der Tintengelierung aus. In Ausführungsformen enthält die hier offenbarte Tinte kein Wachs, und damit wird die Einsetztemperatur der Tintengelierung nicht durch das Vorhandensein von Wachs beeinflusst.

[0022] Das Amid-Geliermittel hat die Formel



wobei n 2 bis 5 ist; und

wobei R₁ und R₁' jeweils, unabhängig voneinander, aus der Gruppe ausgewählt sind, welche umfasst:



[0023] In bestimmten Ausführungsformen ist n 2.

[0024] In Ausführungsformen hat das Amid-Gelierungsmittel ein Molekulargewicht von weniger als 2.000 g/mol.

[0025] In Ausführungsformen sind das Geliermittel und der Tintenträger so ausgewählt, dass das Einsetzen der Gelierung der endgültigen Tinte bei 75 °C oder darunter erfolgt, und in Ausführungsformen bei unter 70 °C. Damit erfolgt, in Ausführungsformen, das Einsetzen der Gelierung der Tinte bei 75 °C oder weniger. In einer spezifischen Ausführungsform erfolgt das Einsetzen der Gelierung der Tinte bei weniger als 70 °C.

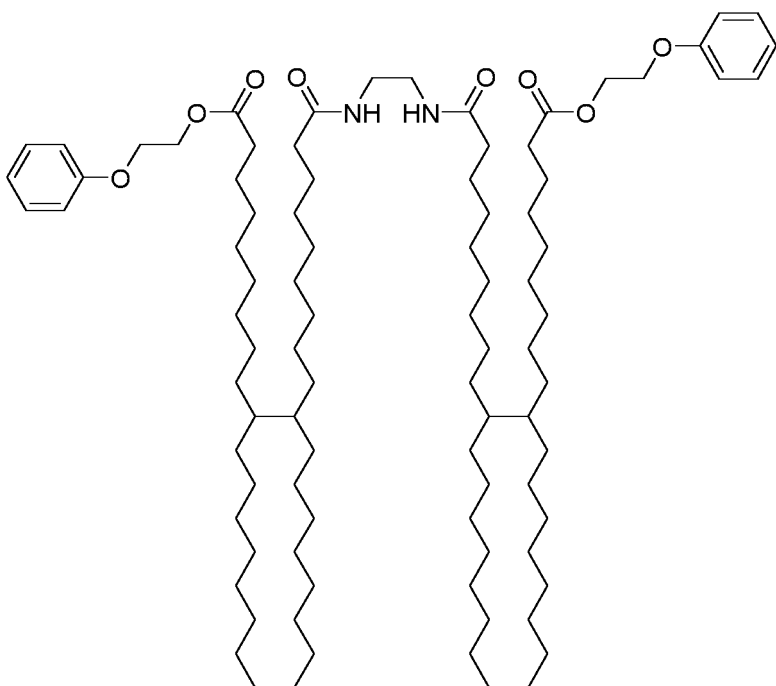
[0026] In Ausführungsformen liegt die Glasübergangstemperatur des Geliermittelmateri als 40 C.

[0027] In Ausführungsformen liegt die Glasübergangstemperatur des Geliermittelmateri als 40 °C, und das Geliermittel entspricht der folgenden Beziehung für Eigenschaften bei Temperaturen in Kelvin:

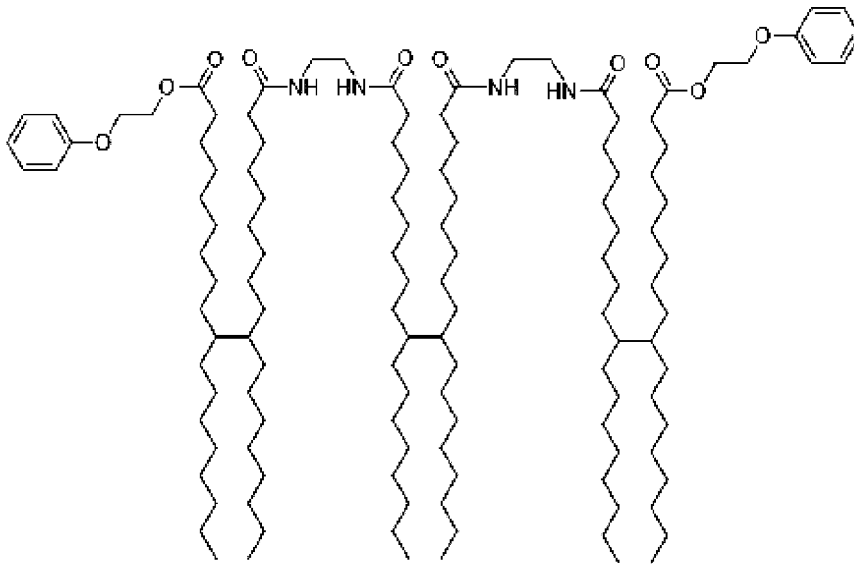
Einsetzen der Gelierung (K) = (Konstante) Tg des Geliermittels (K);

wobei die Konstante weniger als 1,5 beträgt; und in Ausführungsformen gleich 1,1 ist.

[0028] In einer Ausführungsform hat das Amid-Gelierungsmittel die Formel $C_{90}H_{160}N_2O_8$ mit dem Molekulargewicht 1398,24 und der Struktur



[0029] In einer Ausführungsform hat das Amid-Gelierungsmittel die Formel $C_{128}H_{234}N_4O_{10}$ mit dem Molekulargewicht 1989,25 und der Struktur

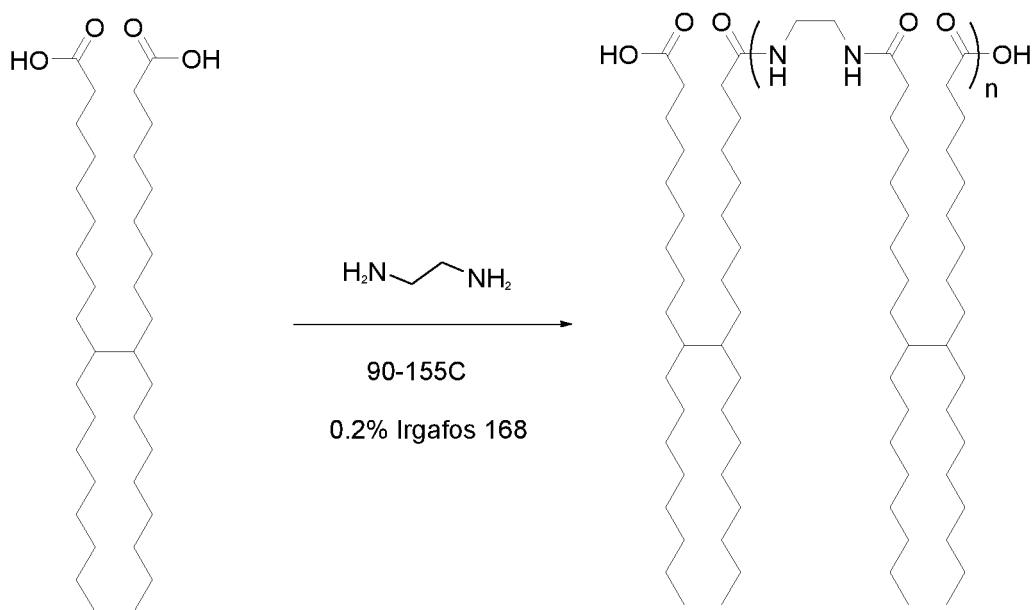


Chemische Formel: $C_{128}H_{234}N_4O_{10}$
Molekulargewicht: 1989,25

[0030] In Ausführungsformen hat das Amid-Gelierungsmittel ein massedurchschnittliches Molekulargewicht (Mw) von 800 bis 2.500 g/mol oder von 900 bis 2.400 g/mol, oder von 1.000 bis 2.300 g/mol. In Ausführungsformen hat das Amid-Gelierungsmittel ein zahlenmittleres Molekulargewicht (Mn) von 500 bis 2.500, oder von 700 bis 2.300, oder von 900 bis 2000.

[0031] Das Amid-Gelierungsmittel mit niedrigem Molekulargewicht kann aus denen ausgewählt werden, die in der US 8, 882,256 B2 beschrieben sind.

[0032] Das Amid-Gelierungsmittel kann durch jedes geeignete oder gewünschte Verfahren zubereitet werden. In Ausführungsformen wird das Amid-Gelierungsmittel durch ein zweistufiges Verfahren zubereitet. In der ersten Stufe wird eine Vorstufe des Amid-Gelierungsmittels (Organoamid) synthetisiert, indem zwei Äquivalente von Dimersäure, z. B. Pripol 1009 (erhältlich von Croda Inc., Edison, NJ), und ein Äquivalent von Ethylendiamin (EDA) verwendet werden, wie ersichtlich im Reaktionsschema



wobei n 2 bis 5 ist.

[0033] In der zweiten Stufe wird das Organoamid mit verschiedenen Endkappen-Alkoholen endverkappt, um die Ester zu bilden. Während der Zubereitung des Organoamids werden Oligomere (auch als X-mere bezeichnet) des Ester-terminierten Polyamid-(ETPA)-Gelierrmittels gebildet (endverkappt, damit die Ester in dem endgültigen Gelierrmittel nicht die Oligomerverteilung verändern).

[0034] Mit dem zweistufigen Verfahren werden Gelierrmittelzusammensetzungen gewonnen, die eine Mischung von Oligomeren bzw. X-meren eines Ester-terminierten Polyamid-(ETPA)-Gelierrmittels umfassen. Die Mischung von Oligomeren bzw. X-meren kann Monomere und Unimere enthalten, womit der hier verwendete Begriff „Oligomer“ bzw. „X-mer“ Monomere oder Unimere zusätzlich zu Molekülen einschließt, die aus einer Vielzahl von Monomeren wie z. B. Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere usw. bestehen. Die oligomere Amid-Gelierrmittelzusammensetzung umfasst diskrete Bereiche von Oligomeren bzw. X-meren, die einen optimalen Gelierpunkt und Viskosität bei Raumtemperatur bieten, um ein stabiles Ausspritzen und kontrolliertes Durchscheinen der gedruckten Tinten zu ermöglichen.

[0035] Die Eigenschaften der hier offenbarten Amid-Gelierrmittel und Tinten sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Amid-Gelierrmittel	Tinte	Molverhältnis von EDA: Dimer- säure	Tg des Gelierrmittels, °C	Einsetzen der Gelierung	Einsetzen der Gelierung
				der Tinte, °C **	der Tinte (K) / Tg des Gelierrmittels (K)
Beispielgelierrmittel 2	Beispiel 2	0,75 : 2	37	64,8	1,09
Beispielgelierrmittel 1	Vergleichsbei- spiel 3	1,1 : 2	45	74,5	1,09
Beispielgelierrmittel 3	-	1,3 : 2	54	-	-
Beispielgelierrmittel 4	-	1,5 : 2	62	-	-

** Das Einsetzen der Gelierung bezieht sich auf Tinten, die 7,5 Masseprozent Gelierrmittel enthalten.

[0036] Die Glasübergangstemperatur (Tg) der Gelierrmittel, die durch Reagieren verschiedener Molverhältnisse von Ethylendiamin und Dimersäure hergestellt werden, zeigte eine lineare Abhängigkeit von diesem Molverhältnis, wie das aus **Fig. 1** ersichtlich ist.

[0037] Das Verhältnis von Einsetztemperatur der Gelierung (K) zur Glasübergangstemperatur (K) wurde als eine Konstante mit einem Wert von 1,09 ermittelt. Das vorhergesehene Einsetzen der Gelierung der Gelierrmittel mit hohem Mw-Wert erfolgt bei 87 bzw. 96 °C, weshalb sie sich weniger für Tintenstrahl-tinten eignen, die zum Erstellen von Objekten verwendet werden. Damit definiert das bei der Synthese des Gelierrmittels verwendete Verhältnis von EDA zu Dimersäure die Ziel-Glasübergangstemperatur (Tg) des Gelierrmittels und indirekt das Einsetzen der Gelierung der Tinte, die dieses Gelierrmittel enthält.

[0038] In einer spezifischen Ausführungsform umfasst eine hier offenbarte härtbare Tinte mindestens ein Monomer, Oligomer oder Präpolymer; einen Photoinitiator; ein optionales Färbemittel; und ein Amid-Gelierrmittel mit einem niedrigen Molekulargewicht von 800 bis 2.500 g/mol; wobei die Tinte ein Einsetzen der Gelierung aufweist, das durch den Glasübergang des Amid-Gelierrmittels mit niedrigem Molekulargewicht definiert ist entsprechend der Beziehung: Einsetzen der Gelierung (K) = (Konstante) Tg des Gelierrmittels (K); wobei die Konstante weniger als 1,5 beträgt; und wobei das Amid-Gelierrmittel mit niedrigem Molekulargewicht ein dreistufiges Gelierungsprofil aufweist. In Ausführungsformen beträgt die Konstante 1,1. In bestimmten Ausführungsformen hat das Amid-Gelierrmittel mit niedrigem Molekulargewicht ein Molekulargewicht von weniger als 2.000 g/mol. In bestimmten Ausführungsformen erfolgt das Einsetzen der Gelierung der Tinte bei weniger als 70 °C. In bestimmten Ausführungsformen liegt die Glasübergangstemperatur des härtbaren Amid-Gelierrmittels bei weniger als 40 °C.

[0039] Die Tinte umfasst mindestens ein Monomer, Oligomer oder Präpolymer. In spezifischen Ausführungsformen kann die hier offenbarte Tinte jedes geeignete härtbare Monomer, Oligomer oder Präpolymer umfassen. Zu Beispielen für geeignete Materialien zählen strahlungshärtbare Monomerverbindungen, die zur Verwendung als Phasenänderungstintenträger geeignet sind. Spezifische Beispiele für relativ nichtpolare Acrylat- und Methacrylatmonomere umfassen (sind jedoch nicht beschränkt auf) Isobornylacrylat (erhältlich von Sartomer Co. Inc. als SR506A), 4-Acrylylmorpholin (erhältlich von Aldrich Chemical Co.), Isobornylmethacrylat, Laurylacrylat, Laurylmethacrylat, Isodecylacrylat, Isodecylmethacrylat, Caprolactonacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat, Butylacrylat und dergleichen sowie Mischungen und Kombinationen von diesen. Zusätzlich können multifunktionale Acrylat- und Methacrylatmonomere und -oligomere in den Phasenänderungstintenträger als reaktive Verdünnungsmittel und als Materialien zur Erhöhung der Vernetzungsdichte des gehärteten Bildes einbezogen werden, wodurch sich die Festigkeit der gehärteten Bilder erhöht. Verschiedene Monomere und Oligomere können auch hinzugefügt werden, um die Plastizität oder Elastizität der gehärteten Objekte abzustimmen. Beispiele für geeignete multifunktionale Acrylat- und Methacrylatmonomere und -oligomere umfassen (sind jedoch nicht beschränkt auf) Pentaerythritol-tetraacrylat, Pentaerythritol-tetramethacrylat, 1,2-Ethylenglycol-diacrylat, 1,2-Ethylenglycol-dimethacrylat, 1,6-Hexandiol-diacrylat, 1,6-Hexandiol-dimethacrylat, 1,12-Dodecanol-diacrylat, 1,12-Dodecanol-dimethacrylat, Tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanurat-triacrylat, propoxyliertes Neopentylglycol-diacrylat (erhältlich von Sartomer Co. Inc. als SR 9003), Hexandiol-diacrylat, Tripropylenglycol-diacrylat, Dipropylenglycoldiacrylat, amin-modifizierte Polyetheracrylate (erhältlich als PO 83 F, LR 8869, und/oder LR 8889 (alle erhältlich von BASF Corporation), Trimethylolpropan-triacrylat, Glycerolpropoxylat-triacrylat, Dipentaerythritol-pentaacrylat, Dipentaerythritolhexaacrylat, ethoxyliertes Pentaerythritol-tetraacrylat (erhältlich von Sartomer Co. Inc. als SR 494) und dergleichen sowie Mischungen und Kombinationen von diesen. Wenn ein reaktive Verdünnungsmittel zu dem Tintenträgermaterial hinzugefügt wird, wird das Tintenträgermaterial in jedem gewünschten oder wirksamen Anteil hinzugefügt, in einer Ausführungsform in einem Anteil von mindestens 1 Masseprozent des Trägers, und in einer anderen Ausführungsform von mindestens 35 Masseprozent des Trägers, und in einer Ausführungsform von nicht mehr als 80 Masseprozent des Trägers, und in einer anderen Ausführungsform von nicht mehr als 70 Masseprozent des Trägers, obwohl der Anteil des Verdünnungsmittels auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0040] In Ausführungsformen enthalten die Tintenträger mindestens eine Verbindung, die ein gel-ähnliches Verhalten zeigt, indem sie einen relativ starken Anstieg der Viskosität über einen relativ schmalen Temperaturbereich hinweg erfährt, wenn sie in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, sodass sich diese Verbindungen wie härtbare Monomere verhalten, wenn sie Strahlung wie z. B. ultraviolettem Licht ausgesetzt werden. Ein Beispiel für ein derartiges flüssiges härtbares Monomer ist 4-Acrylylmorpholin (ACMO), im Handel erhältlich von Sigma-Aldrich.

[0041] In einer Ausführungsform erfahren einige der hier offenbarten Verbindungen eine Änderung der Viskosität von mindestens $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (10^3 Centipoise), in einer anderen Ausführungsform von mindestens $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (10^5 Centipoise), und in einer weiteren Ausführungsform von mindestens $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (10^6 Centipoise) über einen Temperaturbereich von, in einer Ausführungsform, mindestens 30°C , in einer anderen Ausführungsform von mindestens 10°C , und in einer weiteren Ausführungsform von mindestens 5°C , obwohl die Viskositätsänderung und der Temperaturbereich auch außerhalb dieser Bereiche liegen können und hier auch Verbindungen eingeschlossen sind, die innerhalb dieser Bereiche keine Änderungen erfahren.

[0042] Mindestens einige Ausführungsformen der hier offenbarten Verbindungen können bei einer ersten Temperatur ein halbfestes Gel bilden. Wenn zum Beispiel die Verbindung in eine Phasenänderungstinte einbezogen wird, liegt diese Temperatur unter der spezifischen Temperatur, bei der die Tinte ausgespritzt wird. Die halbfeste Gelpase ist ein physikalisches Gel, das als ein dynamisches Gleichgewicht existiert, das ein oder mehrere feste Gelmittelmoleküle und ein flüssiges Lösungsmittel umfasst. Die halbfeste Gelpase ist eine dynamisch vernetzte Anordnung von molekularen Bestandteilen, die durch nichtkovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindung, Van-der-Waals-Wechselwirkungen, aromatische nichtbindende Wechselwirkungen, Ionen- oder Koordinationsbindung, London-Dispersionskräfte oder dergleichen, die bei Stimulierung durch physikalische Kräfte, wie etwa Temperatur, mechanisches Rühren oder dergleichen, oder chemische Kräfte, wie etwa pH, Ionenstärke oder dergleichen, reversible Übergänge vom flüssigen in den halbfesten Zustand auf der makroskopischen Ebene erfahren. Die Lösungen, welche die Gelmittelmoleküle enthalten, zeigen einen thermisch reversiblen Übergang zwischen dem halbfesten Gelzustand und dem flüssigen Zustand, wenn die Temperatur über oder unter den Gelierungspunkt der Lösung variiert wird. Dieser reversible Zyklus des Übergangs zwischen der halbfesten Gelpase und der flüssigen Phase kann viele Male in der Lösungsformulierung wiederholt werden.

[0043] In spezifischen Ausführungsformen können die hier offenbarten Tintenträger jeden geeigneten Photo-initiator umfassen. Beispiele für spezifische Initiatoren umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, Irgacure® 127, Irgacure® 379 und Irgacure® 819, alle im Handel erhältlich unter anderem von Ciba Specialty Chemicals. Weitere Beispiele für geeignete Initiatoren umfassen (sind jedoch nicht beschränkt auf) Benzophenone, Benzylketone, monomere Hydroxylketone, polymere Hydroxylketone, α -Alkoxy-Benzylketone, α -Aminoketone, Acylphosphinoxide, Metallocene, Benzoinether, Benzilketale, α -Hydroxyalkylphenone, α -Aminoalkylphenone, Acylphosphin-Photoinitiatoren, die unter den Handelsbezeichnungen IRGACURE und DAROCUR von Ciba verkauft werden, und dergleichen. Spezifische Beispiele umfassen 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Benzophenon, 2-Benzyl-2-(dimethylamino)-1-(4-(4-morphorlinyl)phenyl)-1-butanon, 2-Methyl-1-(4-methylthio)phenyl-2-(4-morphorlinyl)-1-propanon, Diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid, Phenylbis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid, Benzyl-dimethylketal, Isopropylthioxanthon, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (erhältlich als BASF LUCIRIN TPO), 2,4,6-Trimethylbenzoylethoxyphenylphosphinoxid (erhältlich als BASF LUCIRIN TPO-L), Bis-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenyl-phosphinoxid (erhältlich als Ciba IRGACURE 819) und andere Acylphosphine, 2-Methyl-1-(4-methylthio)phenyl-2-(4-morphorlinyl)-1-propanon (erhältlich als Ciba IRGACURE 907) und 1-(4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on (erhältlich als Ciba IRGACURE 2959), 2-Benzyl 2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanon-1 (erhältlich als Ciba IRGACURE 369), 2-Hydroxy-1-(4-(4-(2-hydroxy-2-methylpropionyl)-benzyl)-phenyl)-2-methylpropan-1-on (erhältlich als Ciba IRGACURE 127), 2-Dimethylamino-2-(4-methylbenzyl)-1-(4-morpholin-4-ylphenyl)-butanon (erhältlich als Ciba IRGACURE 379), Titanocene, Isopropylthioxanthon, 1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon, Benzophenon, 2,4,6-Trimethylbenzophenon, 4-Methylbenzophenon, Diphenyl-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphinoxid, 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäure-Ethylester, Oligo-(2-hydroxy-2-methyl-1-(4-(1-methylvinyl)phenyl)-propanon), 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon, Benzyl-dimethylketal und dergleichen sowie Mischungen von diesen.

[0044] Optional können die Phasenänderungstinten auch einen Amin-Synergisten enthalten, was Co-Initiatoren sind, die ein Wasserstoffatom an einen Photoinitiator abgeben, wodurch eine Radikalspezies gebildet wird, welche die Polymerisation initiiert, und die auch gelösten Sauerstoff verbrauchen können, was die Polymerisation freier Radikale inhibiert, wodurch die Geschwindigkeit der Polymerisation steigt. Beispiele für geeignete Amin-Synergisten umfassen (sind jedoch nicht beschränkt auf) Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat und dergleichen sowie Mischungen von diesen.

[0045] Die Initiatoren für die hier offenbarten Tinten können die Strahlung bei jeder gewünschten oder wirk-samen Wellenlänge absorbieren, in einer Ausführungsform bei mindestens 200 Nanometern, und in einer Ausführungsform bei nicht mehr als 560 Nanometern, und in einer anderen Ausführungsform bei nicht mehr als 420 Nanometern, obwohl die Wellenlänge auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0046] Der Photoinitiator ist in der Phasenänderungstinte ist in einer Menge von 0,5 bis 3,5 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung enthalten.

[0047] In spezifischen Ausführungsformen sind die hier offenbarten Tinten durchsichtig. Damit enthalten die Tinten, in Ausführungsformen, kein Färbemittel. In anderen Ausführungsformen enthalten die Tinten ein Färbemittel, um ein durchscheinendes (durchsichtiges/farbiges/Klarsicht-) Produkt bereitzustellen. In Ausführungsformen werden die hier offenbarten durchsichtigen und/oder durchscheinenden Tinten gewonnen, indem der Anteil des Photoinitiators begrenzt wird, in Ausführungsformen durch Begrenzung des Anteils des Phosphinoxid-Photoinitiators. In Ausführungsformen enthalten die Tinten weniger als 2 Masseprozent Photo-initiator, in Ausführungsformen weniger als 2 Masseprozent Phosphinoxid-Photoinitiator, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

[0048] Optional können die hier offenbarten Tinten ein Färbemittel enthalten. Das optionale Färbemittel, sofern vorhanden, kann in jedem gewünschten Anteil vorhanden sein, zum Beispiel von 0,5 bis 75 Masseprozent der Tinte, zum Beispiel von 1 bis 50 Masseprozent oder von 1 bis 25 Masseprozent der Tinte. In bestimmten Ausführungsformen können schön gefärbte gedruckte Teile mit sehr verdünnten Färbemittelbeladungen erzielt werden. In Ausführungsformen können dicke Teile laut hier enthaltener Definition zubereitet und gehärtet werden, um schön gefärbte gedruckte Teile mit sehr verdünnten Färbemittelbeladungen bereitzustellen. In Ausführungsformen kann das Färbemittel in einem Anteil von 0,005 bis 75 Masseprozent der Tinte, zum Beispiel von 0,01 bis 50 Masseprozent oder von 0,1 bis 25 Masseprozent der Tinte vorhanden sein. In Ausführungsformen kann das Färbemittel in einem Anteil von 0,005 bis 0,1 Masseprozent, oder von 0,005 bis weniger als 25 Masseprozent der Tinte vorhanden sein.

[0049] In den hier offenbarten Ausführungsformen kann jedes geeignete Färbemittel verwendet werden, einschließlich Farbstoffe, Pigmente oder Kombinationen von diesen. Beispiele für Färbemittel schließen jeden Farbstoff oder jedes Pigment ein, der bzw. das in dem Träger dispergiert oder gelöst werden kann.

[0050] In einer spezifischen Ausführungsform wird die hier offenbarte Tinte verwendet, um ein dreidimensionales Objekt zu erzeugen, wobei das dreidimensionale Objekt durchsichtig ist.

[0051] Die hier offenbarte Tinte kann optional auch ein Antioxidationsmittel enthalten. Das optionale Antioxidationsmittel kann die Bilder vor Oxidation schützen und kann auch die Tintenkomponenten während des Härtingsabschnitts des Tintenzubereitungsverfahrens vor Oxidation schützen. Spezifische Beispiele für geeignete Antioxidationsmittel-Stabilisatoren umfassen (sind jedoch nicht beschränkt auf) NAUGARD® 524, NAUGARD® 635, NAUGARD® A, NAUGARD® I-403 und NAUGARD® 959, im Handel erhältlich von Crompton Corporation, Middlebury, CT; IRGANOX® 1010 und IRGASTAB® UV 10, im Handel erhältlich von Ciba Specialty Chemicals; GENORAD 16 und GENORAD 40, im Handel erhältlich von der Rahn AG, Zürich, Schweiz, und dergleichen sowie Mischungen von diesen. Sofern es vorhanden ist, ist das optionale Antioxidationsmittel in der Tinte in jedem gewünschten oder wirksamen Anteil vorhanden, in einer Ausführungsform zu mindestens 0,01 Masseprozent des Tintenträgers, in einer anderen Ausführungsform zu mindestens 0,1 Masseprozent des Tintenträgers, und in einer weiteren Ausführungsform zu mindestens 1 Masseprozent des Tintenträgers, und in einer Ausführungsform zu nicht mehr als 20 Masseprozent des Tintenträgers, in einer anderen Ausführungsform zu nicht mehr als 5 Masseprozent des Tintenträgers, und in einer weiteren Ausführungsform zu nicht mehr als 3 Masseprozent des Tintenträgers, obwohl der Anteil auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0052] Die strahlungshärtbaren Phasenänderungstinten können, falls gewünscht, auch Zusatzstoffe enthalten, um die bekannten Funktionen zu nutzen, die mit solchen Zusatzstoffen verbunden sind. Solche Zusatzstoffe können, zum Beispiel, Entschäumungsmittel, Gleit- und Egalisierungsmittel, Pigmentdispersionsmittel, Tenside und dergleichen sowie Mischungen von diesen sein. Die Tinten können, falls erwünscht, auch zusätzliche monomere oder polymere Materialien enthalten.

[0053] In Ausführungsformen sind die hier offenbarten härtbaren Tinten strahlungshärtbar. Der Begriff „strahlungshärtbar“ soll alle Formen des Härtens abdecken, das durch Einwirkung einer Strahlungsquelle erfolgt, einschließlich Licht- und Wärmequellen und einschließlich der Anwesenheit oder Abwesenheit von Initiatoren. Strahlungshärtungsrouten umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, das Härten mithilfe von ultraviolettem (UV) Licht, zum Beispiel mit einer Wellenlänge von 200 bis 400 Nanometer, oder noch seltener mithilfe von sichtbarem Licht, z. B. bei Anwesenheit von Photoinitiatoren und/oder Sensibilisierungsmitteln, das Härten mithilfe von Elektronenbestrahlung, z. B. bei Abwesenheit von Photoinitiatoren, das Härten mithilfe von Thermohärtung, bei Anwesenheit oder Abwesenheit von Hochtemperatur-Thermoinitiatoren (die im Allgemeinen bei der Ausspritztemperatur größtenteils inaktiv sind) und geeignete Kombinationen von diesen. In spezifischen Ausführungsformen umfasst das hier offenbarte Härten die Thermohärtung oder die Ultraviolethärtung.

[0054] In Ausführungsformen kann das Härten der Tinte bewirkt werden, indem das Tintenbild aktinischer Strahlung mit jeder gewünschten oder wirksamen Wellenlänge ausgesetzt wird, in einer Ausführungsform von mindestens 200 Nanometern, und in einer Ausführungsform von nicht mehr als 480 Nanometern, obwohl die Wellenlänge auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Das Einwirken der aktinischer Strahlung kann für jeden gewünschten oder wirksamen Zeitraum erfolgen, in einer Ausführungsform für mindestens 0,2 Sekunden, in einer anderen Ausführungsform für mindestens 1 Sekunde, und in einer weiteren Ausführungsform für mindestens 5 Sekunden, und in einer Ausführungsform für nicht mehr als 30 Sekunden, und in einer anderen Ausführungsform für nicht mehr als 15 Sekunden, obwohl der Einwirkungszeitraum auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Mit „Härtung“ ist gemeint, dass die härtbaren Verbindungen in der Tinte bei Einwirkung von aktinischer Strahlung eine Erhöhung des Molekulargewichts erfahren, durch zum Beispiel (jedoch nicht beschränkt auf) Vernetzung, Kettenverlängerung oder dergleichen.

[0055] Die Tintenzusammensetzungen haben im Allgemeinen Schmelzviskositäten bei der Ausspritztemperatur (in einer Ausführungsform nicht niedriger als 50 °C, in einer anderen Ausführungsform nicht niedriger als 60 °C, und in einer weiteren Ausführungsform nicht niedriger als 70 °C, und in einer Ausführungsform nicht höher als 120 °C, und in einer anderen Ausführungsform nicht höher als 110 °C, obwohl die Ausspritztemperatur auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann) in einer Ausführungsform von nicht mehr als 0,03 Pa · s (30 Centipoise), in einer anderen Ausführungsform von nicht mehr als 0,02 Pa · s (20 Centipoise), und in einer weiteren Ausführungsform von nicht mehr als 0,015 Pa · s (15 Centipoise), und in einer Ausführungs-

form von nicht weniger als $0,002 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (2 Centipoise), in einer anderen Ausführungsform von nicht weniger als $0,005 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (5 Centipoise), und in einer weiteren Ausführungsform von nicht weniger als $0,007 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (7 Centipoise), obwohl die Schmelzviskosität auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0056] In einer spezifischen Ausführungsform werden die Tinten bei niedrigen Temperaturen ausgespritzt, insbesondere bei Temperaturen unter 110°C , in einer Ausführungsform von 40°C bis 110°C , in einer anderen Ausführungsform von 50°C bis 110°C , und in einer weiteren Ausführungsform von 60°C bis 90°C , obwohl die Ausspritztemperatur auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Bei solchen niedrigen Ausspritztemperaturen ist möglicherweise die herkömmliche Nutzung der Temperaturdifferenz zwischen der ausgespritzten Tinte und dem Substrat, auf welches die Tinte gespritzt wird, um eine schnelle Phasenänderung in der Tinte zu bewirken (d. h. von flüssig zu fest) nicht wirksam. Daher kann das Geliermittel genutzt werden, um einen schnellen Anstieg der Viskosität in der auf das Substrat gespritzten Tinte zu bewirken. Insbesondere können ausgespritzte Tintentröpfchen in der vorgesehenen Position auf einem aufnehmenden Substrat wie z. B. einem endgültigen Aufzeichnungssubstrat, wie etwa Papier oder transparentes Material, oder auf einem Zwischenübertragungselement wie z. B. einer Übertragungstrommel oder einem Übertragungsband angeheftet werden, das auf einer Temperatur gehalten wird, die kühler als die Tintenausspritztemperatur ist, durch die Wirkung eines Phasenänderungsübergangs, bei dem die Tinte eine signifikante Änderung der Viskosität von einem flüssigen Zustand zu einem Gelzustand (oder halbfestem Zustand) erfährt.

[0057] In einigen Ausführungsformen ist die Temperatur, bei der die Tinte den Gelzustand bildet, eine beliebige Temperatur unter der Ausspritztemperatur der Tinte, in einer Ausführungsform eine beliebige Temperatur, die um 5°C oder mehr unter der Ausspritztemperatur der Tinte liegt. In einer Ausführungsform kann der Gelzustand bei einer Temperatur von mindestens 25°C gebildet werden, und in einer anderen Ausführungsform bei einer Temperatur von mindestens 30°C , und in einer Ausführungsform von nicht mehr als 100°C , in einer anderen Ausführungsform von nicht mehr als 70°C , und in einer weiteren Ausführungsform von nicht mehr als 50°C , obwohl die Temperatur auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Ein schneller und starker Anstieg der Tintenviskosität erfolgt beim Abkühlen von der Ausspritztemperatur, bei der sich die Tinte in einem flüssigen Zustand befindet, auf die Geltemperatur, bei der sich die Tinte im Gelzustand befindet. Der Viskositätsanstieg ist in einer spezifischen Ausführungsform mindestens ein $10^{2,5}$ -facher Anstieg der Viskosität.

[0058] In Ausführungsformen umfasst ein Verfahren zum Drucken eines dreidimensionalen Gegenstands das Bereitstellen einer härtbaren Tinte, umfassend mindestens ein Monomer, Oligomer oder Präpolymer; einen Photoinitiator; ein optionales Färbemittel; und ein Amid-Geliermittel mit einem Molekulargewicht von 800 bis 2.500 g/mol ; wobei die Tinte ein Einsetzen der Gelierung aufweist, das durch den Glasübergang des Amid-Geliermittels mit niedrigem Molekulargewicht definiert ist entsprechend der Beziehung: Einsetzen der Gelierung (K) = (Konstante) T_g des Geliermittels (K); wobei die Konstante weniger als 1,5 beträgt; das Ablagern der härtbaren Tinte in einer oder mehreren Schichten; und das Härten der abgelagerten Tinte, um das dreidimensionale Objekt zu bilden.

[0059] In bestimmten Ausführungsformen umfasst das hier offenbarte Härten das Härten, nachdem die letzte der einen oder mehreren Schichten abgelagert wurden.

[0060] In Ausführungsformen umfasst das hier offenbarte Verfahren das Ablagern von sukzessiven Schichten der härtbaren Tinte, um ein Objekt zu bilden, das eine ausgewählte Höhe und Form aufweist. Die sukzessiven Schichten der härtbaren Tinte können auf eine Aufbauplattform oder auf eine vorherige Schicht gefestigten Materials abgelagert werden, um ein dreidimensionales Objekt schichtweise aufzubauen. In hier offenbarten Ausführungsformen können Objekte mit nahezu jedem Design erzeugt werden, mit einem Maßstab von Mikrogröße bis Makrogröße und von einfachen Objekten bis zu Objekten mit komplexen Geometrien. Die hier offenbarten Tintenstrahlmaterialien und das hier offenbarte Verfahren stellen des Weiteren vorzugsweise einen kontaktlosen additiven Prozess (im Gegensatz zu einem subtraktiven Prozess wie bei Bearbeitung mit computernumerischer Steuerung) bereit, unter der Voraussetzung der integrierten Fähigkeit zur Abgabe abgemessener Mengen der hier offenbarten Tintenmaterialien an eine präzise Stelle innerhalb von Zeit und Raum.

[0061] Die hier offenbarten Verfahren können mit jedem gewünschten Drucksystem umgesetzt werden, einschließlich Systemen, die zum Herstellen dreidimensionaler Objekte geeignet sind, z. B. mit einem Festkörperdrucker, einem thermischen Tintenstrahldrucker (sowohl mit Tinten, die bei Raumtemperatur flüssig sind, als auch mit Phasenänderungstinten), einem piezoelektrischen Tintenstrahldrucker (sowohl mit Tinten, die bei Raumtemperatur flüssig sind, als auch mit Phasenänderungstinten), einem akustischen Tintenstrahldrucker

cker (sowohl mit Tinten, die bei Raumtemperatur flüssig sind, als auch mit Phasenänderungstinten), einem Thermotransferdrucker, einem Tiefdruckdrucker, mit elektrostatisch-graphischen Druckverfahren (sowohl solche mit Verwendung von trockenen Markierungsmaterialien als auch solche mit Verwendung von flüssigen Markierungsmaterialien) und dergleichen. In alternativen Ausführungsformen können die Tintenmaterialien zur manuellen Herstellung der dreidimensionalen Objekte verwendet werden, etwa durch Verwendung von Formen, oder durch manuelle Ablagerung des Tintenmaterials, zu Herstellung eines gewünschten dreidimensionalen Objekts.

[0062] In einer spezifischen Ausführungsform umfasst das hier offenbarte Verfahren das Ablagern der Tinte mithilfe von Tintenstrahldrucken.

[0063] Die vorliegende Offenbarung umfasst die Herstellung von Objekten, die von extrem kleinen Objekten bis hin zu extrem großen Objekten reichen. Zum Beispiel können Objekte mit einer Höhe oder längsten Abmessung von 1 Mikrometer bis 10.000 Mikrometer hergestellt werden, obwohl die Höhe nicht auf diese Bereiche beschränkt ist. Eine geeignete Anzahl von Durchgängen oder Tintenauspritzungen kann ausgewählt werden, sodass das Objekt bis zu einer gewünschten Gesamtdruckhöhe und in einer gewünschten Form aufgebaut werden kann.

[0064] Beim dreidimensionalen Drucken kann der Druckkopf bzw. die Zielstufe in drei Dimensionen, x, y und z, bewegt werden, wodurch das Aufbauen eines Objekts mit jeder gewünschten Größe ermöglicht wird. Es gibt keine Grenzen hinsichtlich der Höhe oder Gesamtgröße eines Objekts, das erstellt werden kann; allerdings benötigen sehr große Objekte möglicherweise eine Zwischenhärtung im Ablagerungsprozess. Beim Aufbauen eines Bildes, zum Beispiel mittels mehrerer Durchgänge des Druckkopfes über den Abschnitten des Bildes, werden erhöhte Bilder eingefügt, durch Ablagern sukzessiver Schichten von Tinte, sodass das Objekt, oder ein Abschnitt des Objekts eine gewünschte Druckhöhe und Geometrie erhält.

[0065] Der Tintenstrahldruckkopf kann das Einzelfarben- oder Vollfarbenducken unterstützen. Beim Vollfarbenducken enthält der Tintenstrahldruckkopf üblicherweise unterschiedliche Kanäle für das Drucken der verschiedenen Farben. Der Tintenstrahldruckkopf kann vier verschiedene Kanalsätze enthalten, zum Beispiels jeweils einen für Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz. In solchen Ausführungsformen ist der Druckkopf in der Lage, entweder Vollfarbendrucke mit regulärer Höhe zu drucken, wenn der Tintenstrahldruckkopf auf eine minimale Distanz zur Oberfläche der Druckregion eingestellt ist, oder Drucke mit erhöhter Höhe in einer der Farben, wenn der Tintenstrahldruckkopf auf eine größere als die minimale Distanz zur Oberfläche der Druckregion eingestellt ist.

[0066] Zum Beispiel können die dreidimensionalen Objekte mit entsprechenden mehreren Durchgängen des Tintenstrahldruckkopfs über einem Bereich gebildet werden, um die gewünschte Objekthöhe und -geometrie zu erreichen. Auch das Ausspritzen von Tinte aus mehreren verschiedenen Tintenstrahlen des Tintenstrahldruckkopfes in Richtung einer selben Stelle des Bildes während eines einzigen Durchgangs kann verwendet werden, um Objekte mit erhöhter Höhe zu bilden. Wie oben erläutert wurde, kann in Ausführungsformen jede Tintenschicht von 4 µm bis 15 µm an Höhe zur Bildhöhe hinzufügen. Wenn die gewünschte Gesamtdruckhöhe bekannt ist, kann ganz einfach die entsprechende Anzahl von Durchgängen oder Ausspritzungen ermittelt werden.

[0067] Eine Steuerungseinrichtung kann dann den Tintenstrahldruckkopf steuern, um die entsprechende Menge und/oder die entsprechenden Schichten von Tinte an Stellen des Bildes abzulagern, um das Bild mit den gewünschten Druckhöhen und Gesamtgeometrien zu erzeugen.

[0068] Bei den entsprechend der vorliegenden Offenbarung hergestellten dreidimensionalen Objekten kann es sich um freistehende Teile oder Objekte, Rapid-Prototyping-Vorrichtungen, erhöhte Strukturen auf Substraten, wie etwa zum Beispiel topografische Karten, oder andere gewünschte Objekte handeln. Jedes geeignete Substrat, jeder geeignete Aufzeichnungsbogen oder jede entfernbare Halterung, Bühne, Plattform und dergleichen kann zur Ablagerung der dreidimensionalen Objekte darauf verwendet werden, einschließlich Normalpapiere wie z. B. XEROX® 4024-Papiere, XEROX® Image Series-Papiere, Courtland 4024 DP-Papier, liniertes Notizblockpapier, Hartpostpapier, mit Siliziumdioxid beschichtete Papiere wie z. B. mit Siliziumdioxid beschichtetes Papier von der Sharp Company, JuJo-Papier, HAMMERMILL LASERPRINTO-Papier und dergleichen, beschichtetes glänzendes Papier wie z. B. XEROX® Digital Color Gloss, Sappi Warren Papers LUSTROGLOSS® und dergleichen, transparente Materialien, Fasern, Textilprodukte, Kunststoffe, Polymerfolien, anorganische Substrate wie Metalle und Holz sowie schmelzbare oder lösliche Substrate wie z. B. Wachse oder Salze im Fall von entfernbaren Halterungen für freistehende Objekte und dergleichen.

BEISPIELE

[0069] ie folgenden Beispiele werden eingereicht, um verschiedene Arten der vorliegenden Offenbarung zu veranschaulichen. Außerdem beziehen sich alle Anteil- und Prozentangaben auf die Masse, sofern nicht anders angegeben.

[0070] Eine Reihe von strahlungshärtbaren Nicht-Geltinten und strahlungshärtbaren Geltinten, die Geliermittel mit relativ hohem und niedrigen Mw-Wert enthalten, wurden formuliert, um die Durchführbarkeit der vorliegenden Erfindung zu demonstrieren (kein härtpbares Wachs wurde verwendet). Acht spezifische Beispiele sind unten in Tabelle 2 und Tabelle 3 dargestellt:

Tabelle 2

Komponente	Chemikalie	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
Monomere	Sartomer SR-9003	93	85,5	85,5	82,8
	Sartomer SR399LV	5	5	5	5
Geliermittel	Beispielgeliermittel 1	-	-	7,5	7,5
	Beispielgeliermittel 2	-	7,5	-	-
Photoinitiatoren	IRGACURE® 819	1	1	1	1
	IRGACURE® TPO-L				
	IRGACURE® 184				
	ESACURE® KIP 150	-	-	-	3,5
Radikalfänger-	BASF UV-10	-	-	-	0,2
Stabilisatoren	Sartomer CN3216	1	1	1	-
Gesamt		100	100	100	100

Tabelle 3

Komponente	Chemikalie	Vergleichsbeispiel 5	Beispiel 6	Vergleichsbeispiel 7	Vergleichsbeispiel 8
Monomere	Sartomer SR-9003	83,3	84	82,8	86,8
	Sartomer SR399LV	5	5	5	5
Geliermittel	Beispielgeliermittel 1	7,5	-	7,5	7,5
	Beispielgeliermittel 2	-	7,5	-	-
Photoinitiatoren	IRGACURE® 819	-		1	0,5
	IRGACURE® TPO-L	1	1,5	-	-
	IRGACURE® 184	-	2	-	-
	ESACURE® KIP 150	3	-	3,5	-
Radikalfänger-Stabilisatoren	BASF UV-10	0,2	-	0,2	0,2
	Sartomer CN3216	-	-	-	-
Gesamt		100	100	100	100

[0071] Tinten der vorliegenden Ausführungsformen wurden einer Phoseon UV LED-Lampe (8 W, 395 nm Zentrum-Spitze-Bestrahlungsstärke) ausgesetzt, bis sie vollständig gehärtet waren, um feste „hundeknochenförmige“ Objekte von 3 Millimetern Dicke zu bilden, um die Vorteile der vorliegenden Erfindung deutlich zu veranschaulichen.

[0072] Ein Vergleich der Tinten, die mit unterschiedlichen Geliermitteln hergestellt wurden, mit der Kontrolle ohne Geliermittel zeigte, dass die Tinte des Beispiels 2, die das Beispielgeliermittel 2 mit niedrigerem Molekulargewicht enthält, dieselbe geringe Gelbheit und Transparenz wie die Tinte des Vergleichsbeispiels 1 erzielte, die kein Geliermittel enthält.

[0073] Eine deutlich verbesserte Transparenz wurde mit der Tinte des Beispiels 6 erzielt, die das Beispielgeliermittel 2 mit niedrigerem Molekulargewicht enthält, im Vergleich mit den Tinten der Vergleichsbeispiele 4 und 5, die mit dem Beispielgeliermittel 1 mit höherem Molekulargewicht hergestellt wurden.

[0074] Tinten-Rheologiedaten und visuelle Betrachtung der UV-Geltintmuster.

[0075] Außerdem wurden die rheologischen Eigenschaften der UV-Geltinten der vorliegenden Erfindung mit einem Ares G2 Rheometer (TA Instruments) gemäß dem folgenden Messungsprotokoll erfasst:

Messungsprotokoll:

Temperaturgradienten durchgeführt zwischen 102 und 25 °C

50 mm Konus und Platte, 0,0486 mm, 2° Radiant

1,5 °C/min

12 s Abtastzeit

Iterative Dehngeschwindigkeitsanwendung

[0076] Die rheologischen Eigenschaften der folgenden typischen Formulierungen, die verschiedene Mw-Versionen von Diamid-Geliermittel in Zubereitungen auf SR-9003-Basis enthielten, wurden für einige Tintenzubereitungen ermittelt. Visuell wurde beobachtet, dass die Geliermittel mit standardmäßig hohem Mw-Wert undurchsichtige Geltinten gebildet haben, während die Geliermittel mit niedrigem Mw-Wert durchsichtigere Geltinten bildeten, wobei die Beobachtungen bei Raumtemperatur erfolgt sind.

[0077] Die Tinten, die in die in **Fig. 2** gezeigten Vergleiche einbezogen wurden, stammten aus den Vergleichsbeispielen 1, 3, 7 und 8 und aus Beispiel 2.

[0078] Es wurde beobachtet, dass das Geliermittel mit niedrigem Molekulargewicht eine niedrigere Gelierungseinsetztemperatur und eine erhöhte Gelfestigkeit (Faktor 50x) hat und auch ein dreistufiges Gelierungsprofil mit dem in **Fig. 2** gezeigten LMw-Beispielgeliermittel 2 zeigt. Es wird angenommen, dass diese Eigenschaft möglicherweise einen signifikanten Vorteil beim Bilden des Objekts bietet (Arbeit noch nicht abgeschlossen).

[0079] **Fig. 3** hebt die Vorteile des LMw-Beispielgeliermittels 2 weiter hervor, indem sie ein viel steiferes vorgehärtetes Gelnetzwerk zeigt, das gebildet wird, wenn die Temperaturen sich 30 °C und weniger nähern.

[0080] Vorhersehbarkeit von strukturellen Veränderungen im Temperaturverlauf.

[0081] **Fig. 4** veranschaulicht, dass die Elastizitätseigenschaft von „ausspritzbaren“ Zubereitungen (die das Beispielgeliermittel 1 mit relativ hohem Mw-Wert enthalten) bei einer normalisierten Viskosität bis 10mPas die Vorhersage des Cross-over-Moduls bei 25 °C ermöglicht (logarithmisches Verhältnis). Der G'-Wert der Tintenzubereitung, die das Beispielgeliermittel 2 (mit relativ niedrigerem Mw-Wert) enthält, in der geschmolzenen/gelösten Phase der Tinte ist niedriger als der G'-Wert der Zubereitungen auf Basis des Beispielgeliermittels 1, hat aber dennoch einen viel niedrigeren Tangens Delta (ein viel steiferes Gel). Das zeigt, dass das LMw-Geliermittel-Analog (Beispielgeliermittel 2) ein besseres Geliermittel für das SR-9003/SR-399LV-System und andere Monomer-/Oligomersysteme entsprechend den vorliegenden Ausführungsformen ist.

[0082] Damit wurden erfolgreich weiterentwickelte Tintenstrahl-Tintenzusammensetzungen zur digitalen Herstellung transparenter Objekte formuliert und ihre Vorteile veranschaulicht, zu denen unter anderem gehören:

Die Herstellung verbesserter durchsichtiger und transparenter Objekte ist mit UV-Geltinten möglich, mit Auswahl von:

Geeignete chemische Zusammensetzung für das Geliermittel;

Verwendung eines Geliermittels mit niedrigem Molekulargewicht ($M_n < 2.000 \text{ g/mol}$), das hervorragende Geliereigenschaften hat und Gestaltungsfreiheit bei der Tinte sowie verbesserte Druckleistungswerte bietet (laufende Aktivität);

Die Formulierungen der vorliegenden Erfindung weisen ein gezieltes Einsetzen der Gelierung auf, das durch den Glasübergang des Geliermittels entsprechend der folgenden Beziehung definiert ist:

Einsetzen der Gelierung (K) = (Konstante) $\times T_g(K)$;

wobei die Konstante weniger als 1,5 beträgt oder gleich 1,1 ist.

Patentansprüche

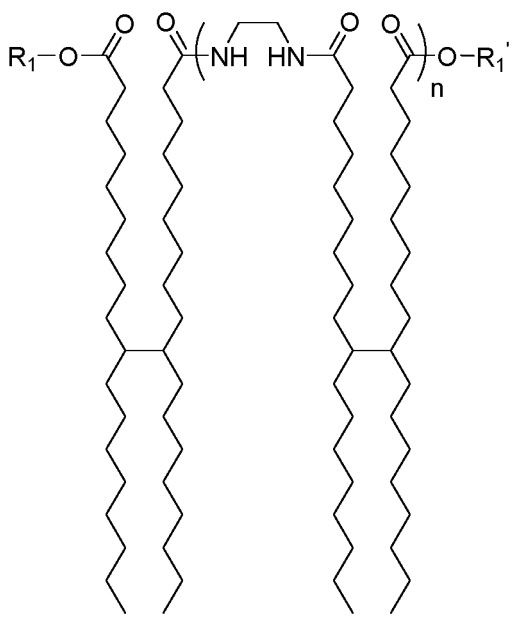
1. Härtbare Tinte, umfassend:

mindestens ein Monomer, Oligomer oder Präpolymer;

einen Photoinitiator in einer Menge von 0,5 bis 3,5 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung;

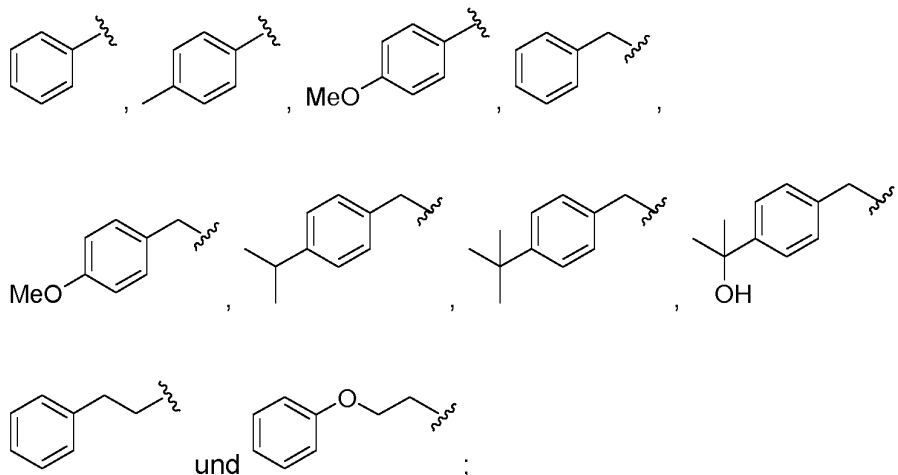
ein optionales Färbemittel; und

ein Amid-Gelermittel mit einem Molekulargewicht von 800 bis 2.500 g/mol, wobei das Amid-Gelermittel die folgende Formel aufweist:



wobei n 2 bis 5 ist; und

wobei R_1 und R_1' jeweils, unabhängig voneinander, aus der Gruppe ausgewählt sind, welche umfasst:



wobei die Tinte ein Einsetzen der Gelierung aufweist, das durch den Glasübergang des Amid-Gelierungsmittels mit niedrigem Molekulargewicht definiert ist entsprechend der Beziehung:

Einsetzen der Gelierung (K) = (Konstante) Tg des Gelierungsmittels (K);

wobei die Konstante weniger als 1,5 beträgt; und

wobei die Tinte eine wachsfreie Tinte ist.

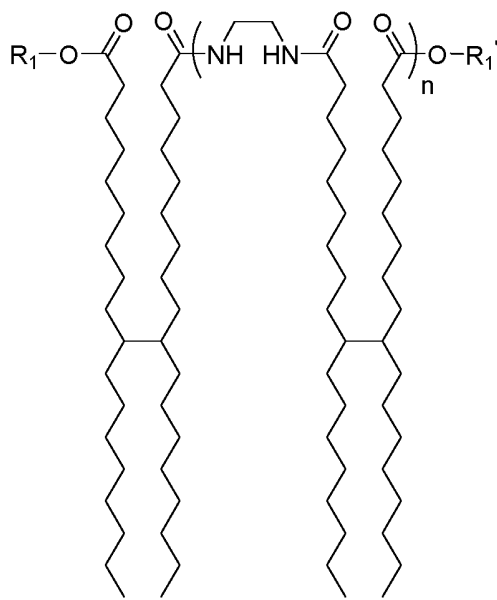
2. Tinte gemäß Anspruch 1, wobei die Tinte härtet, um ein durchsichtiges Objekt zu erzeugen.

3. Tinte gemäß Anspruch 1, wobei die Konstante 1,1 beträgt.

4. Tinte gemäß Anspruch 1, wobei die Tinte, nach Härtung und Alterung, durchsichtig und frei von gelblicher Farbe erscheint.

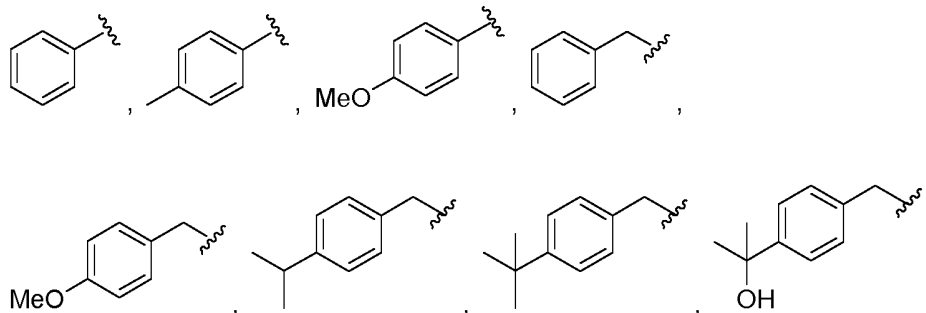
5. Verfahren zum Drucken eines dreidimensionalen Gegenstands, umfassend:

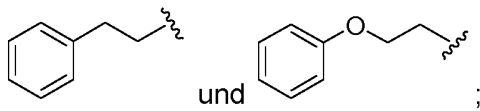
das Bereitstellen einer härtbaren Tinte, umfassend mindestens ein Monomer, Oligomer oder Präpolymer; einen Photoinitiator in einer Menge von 0,5 bis 3,5 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung; ein optionales Färbemittel; und ein Amid-Gelierungsmittel mit einem niedrigen Molekulargewicht von 800 bis 2.500 g/mol; wobei die Tinte ein Einsetzen der Gelierung aufweist, das durch den Glasübergang des Amid-Gelierungsmittels mit niedrigem Molekulargewicht definiert ist entsprechend der Beziehung: Einsetzen der Gelierung (K) = (Konstante) Tg des Gelierungsmittels (K); wobei die Konstante weniger als 1,5 beträgt; und wobei die Tinte eine wachsfreie Tinte ist; wobei das Amid-Gelierungsmittel die folgende Formel aufweist:



wobei n 2 bis 5 ist; und

wobei R₁ und R₁' jeweils, unabhängig voneinander, aus der Gruppe ausgewählt sind, welche umfasst:





das Ablagern der härtbaren Tinte in einer oder mehreren Schichten; und
das Härten der abgelagerten Tinte, um das dreidimensionale Objekt zu bilden.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei das Ablagern das Tintenstrahldrucken umfasst.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei das Härten das Härten umfasst, nachdem die letzte der einen oder mehreren Schichten abgelagert wurden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei das dreidimensionale Objekt durchsichtig ist.
9. Tinte gemäß Anspruch 1, wobei das Amid-Gelierungsmittel ein Molekulargewicht von 800 bis 2500 g/mol aufweist und ein dreistufiges Gelierungsprofil aufweist.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

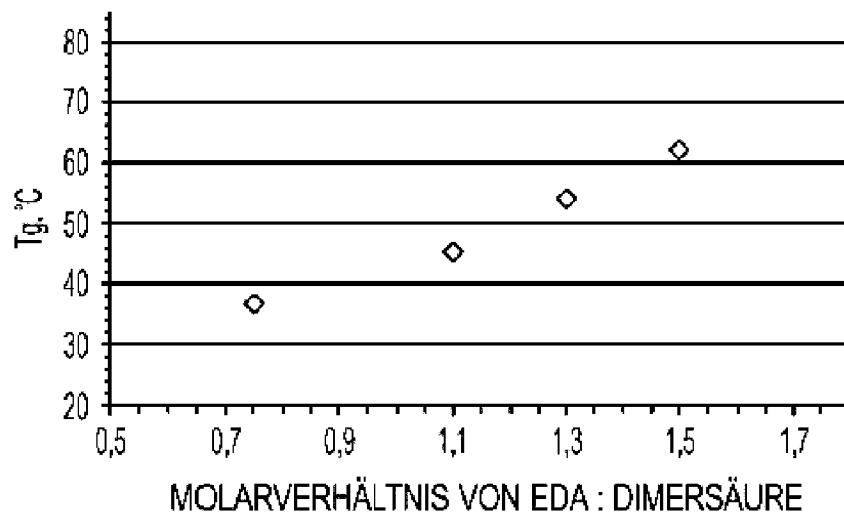


FIG. 1

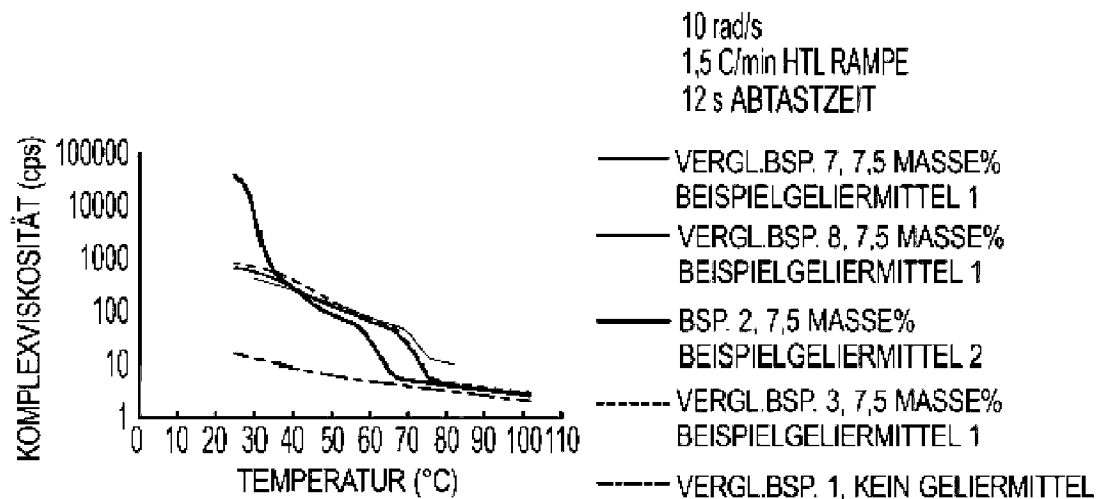


FIG. 2

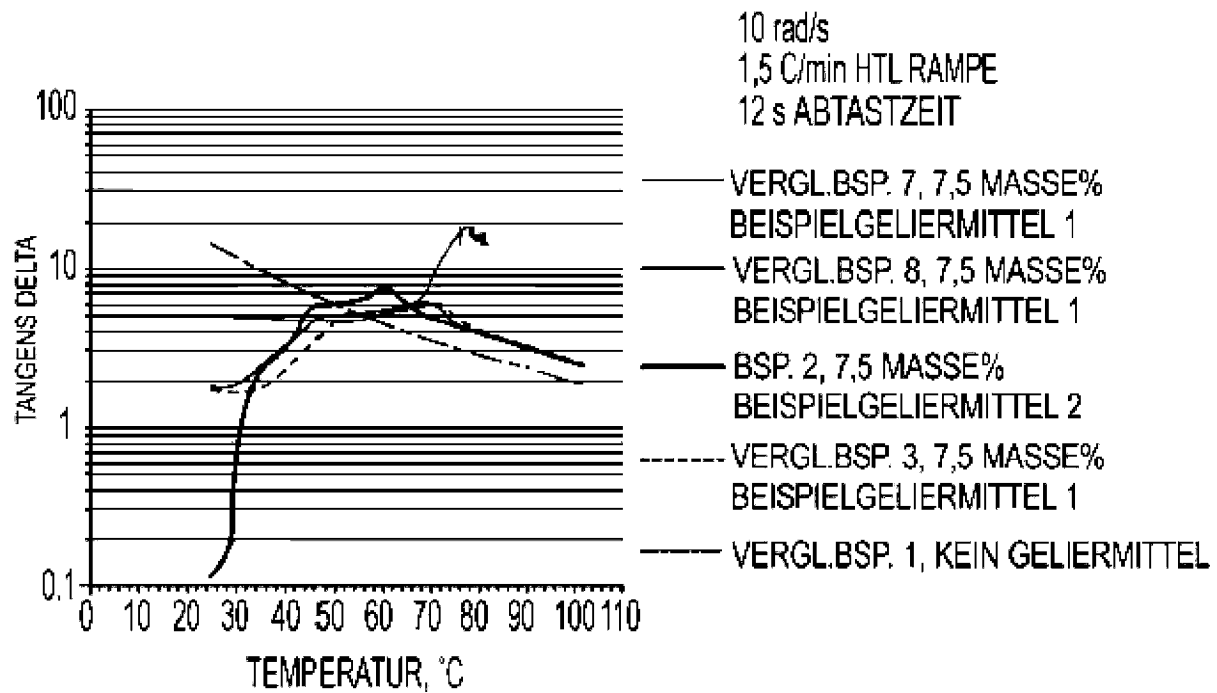


FIG. 3

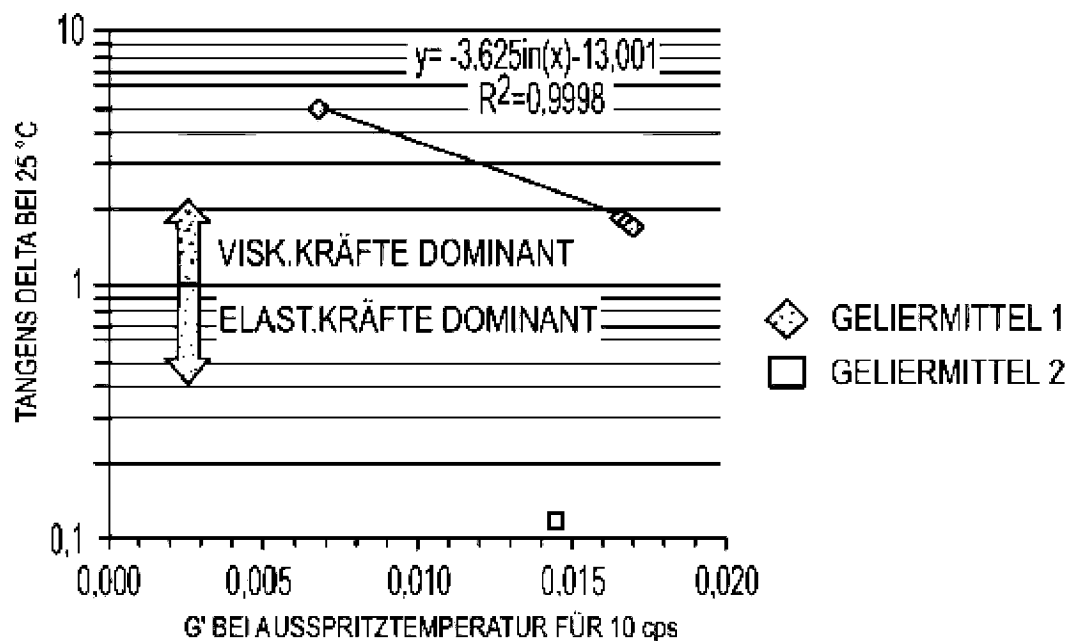


FIG. 4