



(10) **DE 10 2015 220 857 B4 2023.08.03**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 220 857.5**

(51) Int Cl.: **C08L 67/02 (2006.01)**

(22) Anmelddatag: **26.10.2015**

B29C 64/118 (2017.01)

(43) Offenlegungstag: **12.05.2016**

B33Y 70/00 (2020.01)

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **03.08.2023**

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:
14/537,215 10.11.2014 US

(72) Erfinder:
Sacripante, Guerino G., Oakville, Ontario, CA;
Zhou, Ke, Oakville, Ontario, CA

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

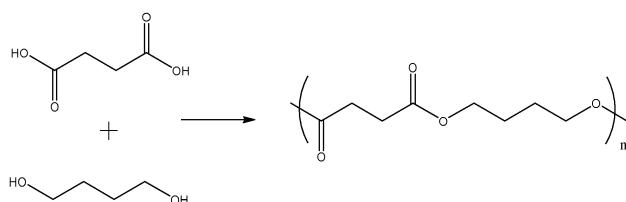
(56) Ermittelter Stand der Technik:

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

EP 3 045 498 A1
WO 2015/ 019 212 A1
CN 103992628 A sowie englische
Maschinenübersetzung

(54) Bezeichnung: **Nachhaltiges dreidimensionales Druckmaterial und Druckverfahren**

(57) Hauptanspruch: Nachhaltiges dreidimensionales Druckmaterial, das Folgendes umfasst:
ein nachhaltiges Harz, gewonnen aus biobasierter Bernsteinsäure und biobasiertem 1,4-Butandiol, wie im nachstehenden Reaktionsschema veranschaulicht,



wobei n eine Zahl zwischen 100 und 100.000 darstellt,
ein Färbemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
Schwarz, Cyan, Rot, Gelb, Magenta und Gemischen davon,
in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht des Materials, und
einen optionalen Zusatz.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein nachhaltiges dreidimensionales Druckmaterial und ein Druckverfahren, in dem dieses verwendet wird.

[0002] Der dreidimensionale (3D)-Druck stellt bereits ein gängiges Verfahren zur Herstellung verschiedener Prototypen dar. Es bestehen mehrere unterschiedliche Verfahren des 3D-Drucks; das am weitesten verbreitete und kostengünstigste ist jedoch ein Prozess, der als Fused Deposition Modeling (FDM - Schmelzschichtung) bekannt ist. In FDM-Druckern kommt ein thermoplastisches Filament zur Anwendung, das auf seinen Schmelzpunkt erwärmt und anschließend zur Herstellung eines dreidimensionalen Objekts schichtweise extrudiert wird.

[0003] In FDM-Druckern kommt ein Druckmaterial, aus dem das fertige Objekt erzeugt wird, sowie ein Stützmaterial zur Anwendung, das als Gerüst zum Abstützen des Objekts dient, während es gedruckt wird. Das häufigste Druckmaterial für den FDM-Druck ist Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), ein Thermoplast mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 105°C. Ein weiteres häufiges Druckmaterial für den FDM-Druck ist Polymilchsäure (PLA), ein biologisch abbaubarer, thermoplastischer, aliphatischer Polyester aus erneuerbaren Quellen mit einer Glasübergangstemperatur von 60-65°C. Sowohl ABS als auch PLA schmelzen leicht und können in kleine Formen eingepasst werden. Diese Kunststoffe müssen typischerweise auf eine Temperatur zwischen 180 und 260 °C erwärmt werden, um zu schmelzen. Es wurden Befürchtungen laut hinsichtlich gesundheitlicher Problemen im Zusammenhang mit der Zersetzung der Thermoplaste beim Erwärmen, z. B. ABS bei [...], wobei flüchtige organische Verbindungen (VOCs) wie Styrol, Ethylbenzol und Acrylnitril während des Erwärmens freigesetzt werden können. Auch bei PLA bestehen Probleme beim Entfernen vom Stützmaterial sowie Feuchtigkeitsabsorption, Herausspritzen von Blasen an der Düse, Verfärbung und Reaktion mit Wasser bei hohen Temperaturen, bei denen Depolymerisation stattfindet.

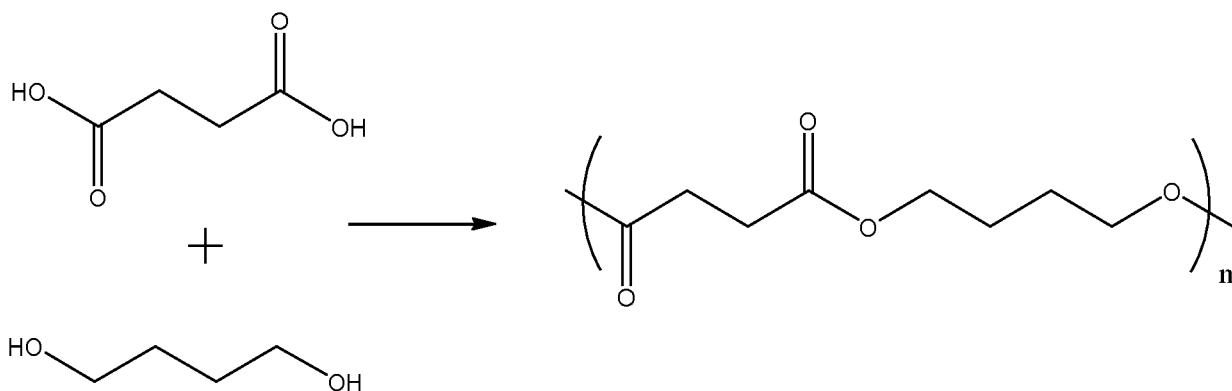
[0004] CN 103992628 A betrifft ein dreidimensionales Druckmaterial, welches durch UV-Licht vernetzt werden kann, umfassend ein Polyestermaterial. Das Polyestermaterial ist ein modifiziertes Polybutylensuccinatmaterial, umfassend drei verschiedene Monomere, basierend auf einer organischen Säure, einem Säureanhydrit und einem Diol.

[0005] WO2015/019 212 A1 betrifft eine Druckkassette zur Verwendung in einem dreidimensionalen Drucksystem, wobei die Druckkassette eine Spule enthält, die ein polymeres Material umfasst, wobei das polymere Material aus einer thermoplastischen Zusammensetzung gebildet ist, die eine kontinuierliche Phase enthält, welche ein Matrixpolymer einschließt, und wobei ferner ein Mikro einschlus sadditiv und ein Nanoeinschlus sadditiv innerhalb der kontinuierlichen Phase in Form von diskreten Domänen dispergiert sind.

[0006] EP 3 045 498 A1 offenbart ein Material für das dreidimensionale Modellieren durch Schmelzabscheidung, das durch Mischen von 10 bis 900 Gew.-Teile eines Harzes auf Styrolbasis (B1), das durch Copolymerisation eines Monomers auf aromatischer Vinylbasis (b1) und eines Monomers auf Vinylcyanidbasis (b2) erhalten wird, und/oder 5 bis 400 Gew.-%-Teilen eines thermoplastischen Harzes (B2), dessen Glasübergangstemperatur 20°C oder weniger beträgt, und/oder 5 bis 30 Gew.-Teilen eines Weichmachers (B3), bezogen auf 100 Gew.-Teile eines Polymilchsäureharzes (A), erhalten wird.

[0007] Es besteht deshalb Bedarf an der Entwicklung verschiedener Materialien zur Verwendung in FDM-Druckern und mit unterschiedlichen robusten Eigenschaften, z. B. höhere Schlagfestigkeit, Unempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und ohne Freisetzung von VOCs. Es besteht auch der Wunsch, andere 3D-Materialien mit anderen Eigenschaften als denen der derzeit auf dem Markt erhältlichen Materialien herzustellen, sodass Hersteller und Verbraucher die für das herzstellende 3D-Objekt erforderlichen Eigenschaften auswählen können. Darüber hinaus besteht ständig der Wunsch, umweltfreundlichere Materialien zu finden, z. B. aus erneuerbaren Ressourcen. Das Endziel besteht darin, qualitativ hochwertige, kostengünstigere und umweltfreundliche 3-D-Druckmaterialien zu finden, sodass diese Drucker für Normalverbraucher und Hersteller einfacher zugänglich und nutzbar werden.

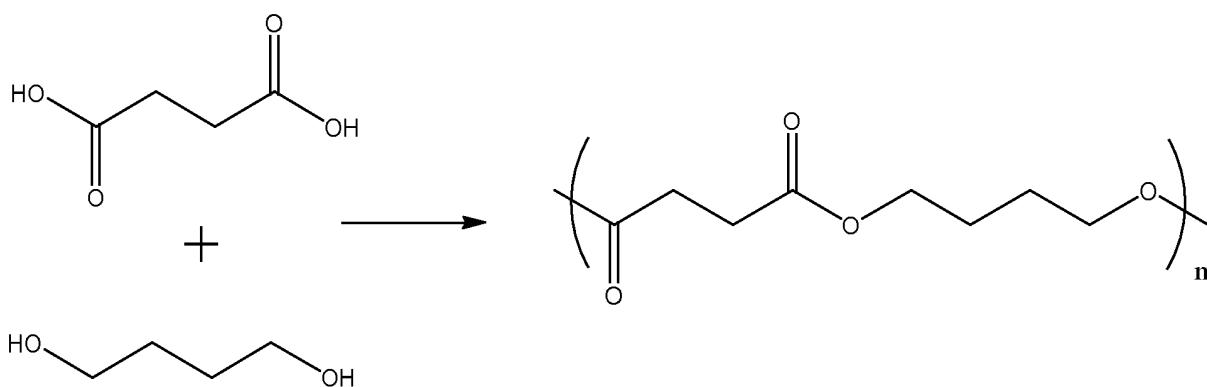
[0008] Nach den in diesem Schriftstück dargestellten Ausführungsformen wird ein nachhaltiges 3D-Druckmaterial bereitgestellt, das Folgendes umfasst: ein nachhaltiges Harz, gewonnen aus biobasierter Bernsteinäure und biobasiertem 1 ,4-Butandiol, wie im nachstehenden Reaktionsschema veranschaulicht,



wobei n eine Zahl zwischen ca. 100 und ca. 100.000 darstellt, ein Färbemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwarz, Cyan, Rot, Gelb, Magenta und Gemischen davon, in einer Menge von ca. 3 bis ca. 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, und einen optionalen Zusatz.

[0009] In weiteren Ausführungsformen wird ein Druckverfahren zur Verfügung gestellt, das die Bereitstellung eines thermoplastischen Filaments umfasst, wobei das thermoplastische Filament weiterhin Folgendes umfasst:

ein nachhaltiges Harz, gewonnen aus biobasierter Bernsteinsäure und biobasiertem 1,4-Butandiol, wie im nachstehenden Reaktionsschema veranschaulicht,



wobei n eine Zahl zwischen ca. 100 und ca. 100.000 darstellt, ein Färbemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwarz, Cyan, Rot, Gelb, Magenta und Gemischen davon, in einer Menge von ca. 3 bis ca. 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, und einen optionalen Zusatz; Erwärmen des thermoplastischen Filaments auf dessen Schmelzpunkt, schichtweises Extrudieren des schmelzflüssigen thermoplastischen Filaments; und Formen eines dreidimensionalen Objekts aus den Schichten des schmelzflüssigen thermoplastischen Filaments.

[0010] In der folgenden Beschreibung versteht es sich, dass andere Ausführungsformen verwendet und strukturelle oder funktionale Änderungen vorgenommen werden können, ohne vom Geltungsbereich der hier offengelegten Ausführungsformen abzuweichen.

[0011] Energie- und Umweltrichtlinien, steigende und schwankende Ölpreise sowie das Bewusstsein in Öffentlichkeit und Politik für den raschen Abbau der globalen fossilen Reserven machten es notwendig, nachhaltige Monomere aus recycelten Kunststoffen und Biomaterialien zu finden. Derartige Monomere können für ein breites Spektrum von Anwendungen verwendet werden.

[0012] Die vorliegenden Ausführungsformen legen ein nachhaltiges, für den 3D-Druck geeignetes Material offen, das ein durch Fermentation von biobasierten Materialien gewonnenes Harz umfasst. In den vorliegenden Ausführungsformen wird ein nachhaltiges Harz aus der Fermentation von aus Mais oder Maisstärke gewonnener Glukose gewonnen. Wie nachstehend genauer erläutert wird, weist das Harz erwiesenermaßen erwünschte Eigenschaften für die Verwendung im 3D-Druck auf.

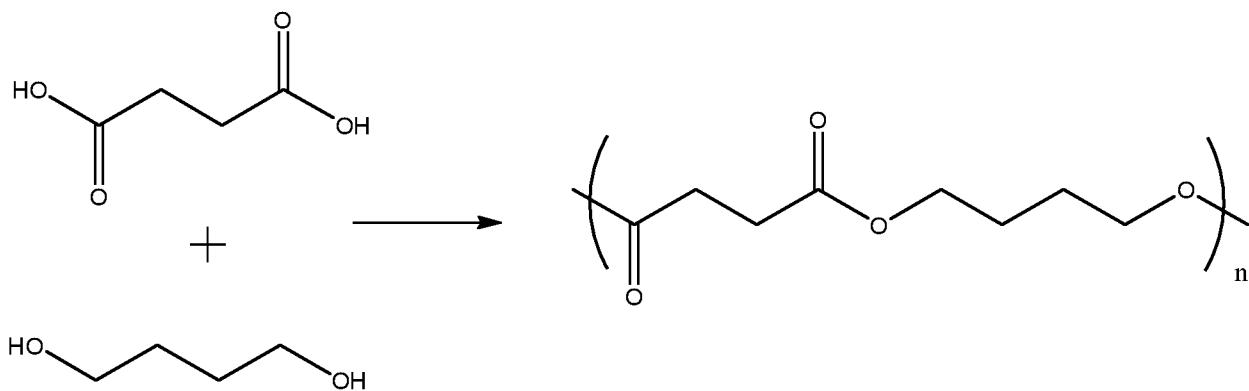
[0013] Der Begriff „optional“, wie er in diesem Schriftstück verwendet wird, bedeutet, dass das/der nachstehend beschriebene Ereignis bzw. Umstand auftreten kann, jedoch nicht auftreten muss, und dass die Beschreibung Fälle umfasst, in denen das/der genannte Ereignis bzw. Umstand auftritt, und Fälle, in denen es/er nicht auftritt.

[0014] Die Begriffe „Dreidimensionales Drucksystem“, „Dreidimensionaler Drucker“, „Druck“ und dergleichen beschreiben im Allgemeinen unterschiedliche Freiform-Fertigungstechniken zur Herstellung von dreidimensionalen Objekten durch selektive schichtweise Aufbringung, Aufsprühen und Fused Deposition Modeling (FDM).

[0015] Der Begriff „Erstarren“, wie er in diesem Schriftstück verwendet wird, bezieht sich auf das Verfestigen, Gelieren oder Härteten eines Materials während des dreidimensionalen Druckprozesses.

[0016] Der Begriff „nachhaltig“ umfasst recycelte oder recycelbare Materialien sowie Biomasse, Materialien biologischen Ursprungs oder biobasierte Materialien. Diese Materialien werden im Allgemeinen als umweltfreundlich betrachtet. Die Begriffe „biologischen Ursprungs“ oder „biobasiert“ werden im Sinne eines Harzes verwendet, das eine oder mehrere Monomere umfasst, die aus Pflanzenmaterial gewonnen wurden. Durch die Verwendung von erneuerbaren Einsatzmaterialien biologischen Ursprungs können Hersteller ihre CO₂-Bilanz bis auf Null reduzieren oder sogar eine CO₂-neutrale Klimabilanz erreichen. Biobasierte Polymere sind ebenfalls sehr attraktiv hinsichtlich spezifischer Energie- und Emissionseinsparungen. Die Verwendung biobasierter Einsatzmaterialien kann dazu beitragen, der heimischen Landwirtschaft neue Einkommensquellen zu bieten und die wirtschaftlichen Risiken und Unsicherheiten in Verbindung mit der Abhängigkeit von Ölimporten aus instabilen Gebieten zu reduzieren.

[0017] Das nachhaltige Harz nach den vorliegenden Ausführungsformen wird aus biobasierter Dicarbonsäure und einem biobasierten Glykol gewonnen werden, wobei es sich bei der Dicarbonsäure um eine biobasierte Bernsteinsäure und bei dem Glykol um ein biobasiertes 1,4-Butandiol handelt. In derartigen Ausführungsformen kann die Bernsteinsäure aus der Fermentation von aus Mais gewonnener Glukose gewonnen werden, zum Beispiel aus Maissirup. Aus dieser biobasierten Bernsteinsäure kann anschließend durch einen Hydrierreduktionsprozess 1,4-Butandiol gewonnen werden. Genauer gesagt kann biobasierte Bernsteinsäure durch bakterielle Fermentation oder Hefefermentation bei niedrigem pH-Wert mit nachgelagerter Verarbeitung durch direkte Kristallisierung gewonnen werden. In Ausführungsformen handelt es sich bei dem nachhaltigen Harz um Polybutylensuccinat (PBS), das durch die Reaktion von biobasierter Bernsteinsäure und 1,4-Butandiol hergestellt wurde, wie im nachstehenden Reaktionsschema dargestellt,



wobei n eine Zahl größer 100 oder zwischen ca. 100 und ca. 100.000 darstellt. In diesen Ausführungsformen liegt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts zwischen ca. 10.000 Gramm/Mol und ca. 500.000 Gramm/Mol oder zwischen ca. 10.000 Gramm/Mol und ca. 100.000 Gramm/Mol. In den vorliegenden Ausführungsformen müssen das Molekulargewicht und der Wert von n so hoch sein, dass das daraus resultierende Harz außerordentlich hart und flexibel ist - dies sind Eigenschaften, die für den Druck von 3D-Objekten wünschenswert sind. Diese Anforderung ist anders als bei anderen Drucktechnologien, z. B. beim Druck mit Tonern, der nur einfaches Drucken auf flachen Substraten wie Papier erfordert.

[0018] In einigen Ausführungsformen weist das nachhaltige Harz einen Youngschen Modul zwischen ca. 0,5 Gigapascal (GPa) und ca. 5 GPa, zwischen ca. 1 GPa und ca. 3 GPa oder zwischen ca. 1 GPa und ca. 2 GPa auf.

[0019] In einigen Ausführungsformen weist das nachhaltige Harz eine Streckgrenze zwischen ca. 10 Megapascal (MPa) und ca. 100 MPa, zwischen ca. 20 MPa und ca. 80 MPa, zwischen ca. 40 MPa und ca. 65 MPa oder zwischen ca. 40 MPa und ca. 60 MPa auf.

[0020] Der Youngsche Modul und die Streckgrenze können mittels des mechanischen Testsystems 3300, erhältlich bei Instron, durch das ASTM- 638D-Verfahren und unter Verwendung des nachhaltigen Harzfilaments mit einem Durchmesser von ca. 2 mm gemessen werden.

[0021] Basierend auf der Bewertung der mechanischen Eigenschaften des Filaments besteht Grund zur Annahme, dass die mechanischen Eigenschaften von jeder resultierenden 3D-Konstruktion, die aus den Harzfilamenten gedruckt wird, die gleichen wären. Deshalb zählen zu den Vorteilen der vorliegenden Ausführungsformen Kosteneinsparungen und die Verwendung nachhaltiger Rohstoffe sowie verbesserte mechanische Eigenschaften der mit 3D-Fused-Deposition-Modelling- (FDM)-Druckern gedruckten Konstruktionen.

[0022] In Ausführungsformen können die nachhaltigen Harze aus ca. 45 bis ca. 55 Prozent, bezogen auf Moläquivalente, aus ca. 48 bis ca. 52 Prozent, bezogen auf Moläquivalente oder aus ca. 49,5 bis ca. 50,5 Prozent, bezogen auf Moläquivalente biobasiertem Glykol, und aus ca. 45 bis ca. 55 Prozent, bezogen auf Moläquivalente, aus ca. 48 bis ca. 52 <sic>, bezogen auf Moläquivalente, oder von ca. 49,5 bis ca. 50,5 <sic>, bezogen auf Moläquivalente der Bernsteinsäure, gewonnen werden, mit der Maßgabe, dass die Summe aus beiden Werten 100 Moläquivalente beträgt.

[0023] Ein in diesem Schriftstück beschriebenes nachhaltiges Harz weist einen Erweichungspunkt und einen Erstarrungspunkt auf, der mit den Temperaturparametern von einem oder mehreren 3D-Drucksystemen übereinstimmt. In einigen Ausführungsformen weist das nachhaltige Harz einen Erweichungspunkt auf, der zwischen ca. 120 °C und ca. 250 °C, zwischen ca. 150 °C und ca. 200 °C oder zwischen ca. 155 °C und ca. 185 °C liegt. In einigen Ausführungsformen weist das nachhaltige Harz einen Erstarrungspunkt auf, der zwischen ca. 10 °C und ca. 100 °C, zwischen ca. 20 °C und ca. 75 °C oder zwischen ca. 25 °C und ca. 60 °C liegt.

[0024] Der Erweichungspunkt (T_s) des nachhaltigen Harzes kann mittels einer Vorrichtung bestehend aus einem Becher und einer Kugel (cup and ball), erhältlich von Mettler-Toledo als Messvorrichtung FP90 für den Erweichungspunkt unter Anwendung des Standard-Testverfahrens (ASTM) D-6090 gemessen werden. Die Messung kann mittels einer 0,50-Gramm-Probe durchgeführt werden, die mit einer Geschwindigkeit von 1 °C/min erwärmt wird.

[0025] In einigen Ausführungsformen weist das nachhaltige Harz eine Viskosität auf, die mit den Anforderungen und Parametern von einem oder mehreren 3D-Drucksystemen übereinstimmt. In einigen Ausführungsformen weist ein in diesem Schriftstück beschriebenes nachhaltiges Harz eine Viskosität auf, die bei einer Temperatur von ca. 150 °C zwischen ca. 100 Centipoise und ca. 10.000 Centipoise, zwischen ca. 100 Centipoise und ca. 1.000 Centipoise oder zwischen ca. 400 Centipoise und ca. 900 Centipoise liegt.

[0026] In einigen Ausführungsformen weist das nachhaltige Harz eine Viskosität auf, die mit den Anforderungen und Parametern von einem oder mehreren 3D-Drucksystemen übereinstimmt. In einigen Ausführungsformen weist ein in diesem Schriftstück beschriebenes nachhaltiges Harz eine Viskosität auf, die bei einer Temperatur von ca. 100 bis 200 °C zwischen ca. 200 Centipoise und ca. 10.000 Centipoise, zwischen ca. 300 Centipoise und ca. 5.000 Centipoise oder zwischen ca. 500 Centipoise und ca. 2.000 Centipoise liegt.

[0027] In einigen Ausführungsformen weist ein nachhaltiges Harz eine T_g zwischen 50 °C und ca. 120 °C, zwischen 60 °C und ca. 100 °C oder zwischen 65 °C und ca. 95 °C auf.

[0028] Die Glasübergangstemperatur (T_g) und der Schmelzpunkt (T_m) des nachhaltigen Harzes können mit Hilfe des dynamischen Differenzkalorimeters Q1000 von TA Instruments im Bereich zwischen 0 und 150 °C bei einer Erwärmungsgeschwindigkeit von 10 °C pro Minute unter Stickstoffstrom aufgezeichnet werden. Die Schmelz- und die Glasübergangstemperatur können während des zweiten Erwärmungslaufes erfasst und als Ausgangspunkt aufgezeichnet werden.

[0029] In einigen Ausführungsformen weist das nachhaltige Harz einen Youngschen Modul zwischen ca. 0,5 Gigapascal (GPa) und ca. 5 GPa, zwischen ca. 1 GPa und ca. 3 GPa oder zwischen ca. 1 GPa und ca. 2 GPa auf.

[0030] In einigen Ausführungsformen weist das nachhaltige Harz eine Streckgrenze zwischen ca. 10 Megapascal (MPa) und ca. 100 MPa, zwischen ca. 20 MPa und ca. 80 MPa, zwischen ca. 40 MPa und ca. 65 MPa oder zwischen ca. 40 MPa und ca. 60 MPa auf.

[0031] Der Youngsche Modul und die Streckgrenze können mittels des mechanischen Testsystems 3300, erhältlich bei Instron, durch das ASTM- 638D-Verfahren und unter Verwendung des nachhaltigen Harzfilaments mit einem Durchmesser von ca. 2 mm gemessen werden.

[0032] In einigen Ausführungsformen ist ein hier beschriebenes nachhaltiges Harz nicht härtbar. Das hier beschriebene nachhaltige Harz ist biologisch abbaubar.

[0033] Das nachhaltige Herz kann durch Schmelzen vermischt oder in einem Extruder mit anderen Bestandteilen wie Pigmenten/Färbemitteln vermischt werden.

[0034] Typischerweise liegt das nachhaltige Harz der vorliegenden Ausführungsformen im 3D-Druckmaterial in einer Menge von ca. 85 Gew.-% bis ca. 100 Gew.-% oder von ca. 90 Gew.-% bis ca. 99 Gew.-% oder von ca. 95 Gew.-% bis ca. 100 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des Materials, vor. Um ein transparentes 3D-Druckmaterial zu erhalten, können 100 % des nachhaltigen Harzes nach den vorliegenden Ausführungsformen verwendet werden. Um ein farbiges 3D-Druckmaterial zu erhalten, das eine Farbe wie Schwarz, Cyan, Rot, Gelb, Magenta oder Gemische davon aufweist, enthält das Material zwischen ca. 3 % und ca. 15 %, zwischen ca. 4 % und ca. 10 % oder zwischen ca. 5 % und ca. 8 % Färbemittel, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials. In bestimmten Ausführungsformen besteht das nachhaltige 3D-Druckmaterial aus zwei Komponenten, und zwar aus einem Färbemittel und einem nachhaltigen Harz nach der vorliegenden Offenlegung, wobei das Harz allein die restliche Gewichtsmenge des Materials ausmacht.

[0035] Das daraus resultierende nachhaltige 3D-Druckmaterial der vorliegenden Ausführungsformen kann Partikel umfassen, die einen mittleren Partikeldurchmesser zwischen 10 Mikrometern und 10 Metern, zwischen 10 Mikrometern und 1 Meter oder zwischen 100 Mikrometern und 0,3 Metern aufweisen.

[0036] Wie vorstehend beschrieben kann das 3D-Druckmaterial weiterhin ein Färbemittel bzw. einen oder mehrere Zusätze umfassen.

Färbemittel

[0037] Verschiedene geeignete Färbemittel von beliebigen Farben können im 3D-Druckmaterial vorhanden sein, einschließlich geeigneter Farbpigmente, Farbstoffe und Gemische davon, z. B. REGAL 330®; (Cabot), Acetylenschwarz, Lampenschwarz, Anilinschwarz; Magnetite wie die Magnetite von Mobay: MO8029™, M08060™; Kolumbianische Magnetite; MAPICO BLACKS™ und oberflächenbehandelte Magnetite; Magnetite von Pfizer: CB4799™, CB5300™, CB5600™, MCX6369™; Magnetite von Bayer: BAYFERROX 8600™, 8610™; Magnetite von Northern Pigments: NP-604™, NP-608™; Magnetite von Magnox: TMB-100™ oder TMB-104™ und dergleichen; Cyan, Magenta, Gelb, Rot, Grün, Braun, Blau oder Gemischen davon wie spezifisches Phthalocyanin HELIOGEN BLUE L6900™, D6840™, D7080™, D7020™, PYLAM OIL BLUE™, PYLAM OIL YELLOW™, PIGMENT BLUE 1™ erhältlich bei Paul Uhlich & Company, Inc., PIGMENT VIOLET 1™, PIGMENT RED 48™, LEMON CHROME YELLOW DCC 1026™, E.D. TOLUIDINE RED™ und BON RED C™, erhältlich bei Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario, NOVAPERM YELLOW FGL™, HOSTAPERM PINK E™ von Hoechst und CINQUASIA MAGENTA™, erhältlich bei E.I. DuPont de Nemours & Company, und dergleichen. Im Allgemeinen können Farbpigmente und Farbstoffe in den Farben Cyan, Magenta oder Gelb sowie Gemischen davon ausgewählt werden. Beispiele der Farbe Magenta, die ausgewählt werden können, sind u. a. 2,9-Dimethyl-substituierter Chinacridon- und Anthrachinon-Farbstoff, im Farbindex gekennzeichnet als CI 60710, CI Dispersed Red 15, Diazofarbstoff, im Farbindex gekennzeichnet als CI 26050, CI Solvent Red 19, und dergleichen. Andere Färbemittel sind Magentafärbemittel von (Pigment Red) PR81:2, CI 45160:3. Veranschaulichende Beispiele der Farbe Cyan, die ausgewählt werden können, sind u. a. Kupfer-tetra(octadecylsulfonamido)-phthalocyanin, x-Kupferphthalocyanin-Pigment, im Farbindex gelistet als CI 74160, CI Pigment Blue, und Anthrathrene Blue, im Farbindex gekennzeichnet als CI 69810, Special Blue X-2137, und dergleichen; während veranschaulichende Beispiele der Farbe Gelb, die ausgewählt werden können, u. a. Folgende sind: Diarylidgelb- 3,3-Dichlorbenziden-Acetoacetanilide, ein Monoazopigment, im Farbindex gekennzeichnet als CI 12700, CI Solvent Yellow 16, ein Nitrophenylaminsulfonamid, im Farbindex gekennzeichnet als Forum Yellow SE/GLN, CI Dispersed Yellow 33 2,5-Dimethoxy-4-sulfonanilidphenylazo-4-chlor-2,5-dimethoxy-acetoacetanilide, und Permanent Yellow FGL, PY17, CI 21105, und bekannte geeignete Farbstoffe wie Rot, Blau, Grün, Pigment Blue 15:3 C.I. 74160, Pigment Red 81:3 C.I.

45160:3 und Pigment Yellow 17 C.I. 21105 und dergleichen, auf die zum Beispiel im U.S.-Patent Nr. 5.556.727 Bezug genommen wird..

[0038] Das Färbemittel, und genauer gesagt das Färbemittel in den Farben Schwarz, Cyan, Magenta bzw. Gelb, ist in ausreichender Menge eingearbeitet, um dem 3D-Druckmaterial die gewünschte Farbe zu verleihen. Im Allgemeinen wird das Pigment oder der Farbstoff zum Beispiel bei farbigem 3D-Druckmaterial in einer Menge zwischen ca. 1 und ca. 60 Gew.-Prozent oder zwischen ca. 2 und ca. 10 Gew.-Prozent, und bei schwarzem 3D-Druckmaterial zwischen ca. 3 und ca. 60 Gew.-Prozent ausgewählt.

Weitere Zusätze

[0039] Je nach Anforderungen des zu bildenden fertigen 3D-Objekts können im 3D-Druckmaterial weitere Zusatzmaterialien enthalten sein. Zum Beispiel können spezifische Füllstoffe oder leitfähige Materialien enthalten sein. In spezifischen Ausführungsformen können bestimmte Metalle als Zusätze zum Druck von elektronischen Teilen oder Leiterplatten enthalten sein. In derartigen Ausführungsformen kann die Menge an im 3D-Druckmaterial vorhandenen Zusätzen zwischen ca. 5 und ca. 40 Gew.-Prozent des Gesamtgewichts des 3D-Druckmaterials betragen.

[0040] Das nachhaltige 3D-Druckmaterial der vorliegenden Ausführungsformen kann durch eine Reihe von bekannten Verfahren hergestellt werden, einschließlich Mischen durch Schmelzen und Extrudieren des nachhaltigen Harzes und der optionalen Pigmentpartikel oder Färbemittel.

[0041] In einer Ausführungsform umfasst ein Druckverfahren unter Verwendung des nachhaltigen Harzes die Bereitstellung eines thermoplastischen Filaments, wobei das thermoplastische Filament weiterhin ein nachhaltiges Harz umfasst; und eines Farbstoffes, wobei das nachhaltige Harz aus biobasierter Bernsteinsäure und biobasiertem Glycol-(1, 4-Butandiol)-Oligomer gewonnen wird; Erwärmen des thermoplastischen Filaments auf seinen Schmelzpunkt; schichtweises Extrudieren des schmelzflüssigen thermoplastischen Filaments und Formen eines dreidimensionalen Objekts aus den Schichten des schmelzflüssigen thermoplastischen Filaments. Eine FDM-Druckmaschine kann auf bis zu 250 °C erwärmt werden. In Ausführungsformen wird der Erwärmungsschritt im vorliegenden Verfahren bei einer Temperatur zwischen ca. 160 und ca. 260 °C oder zwischen ca. 180 und ca. 240 °C oder zwischen ca. 200 und ca. 220 °C durchgeführt. Diese Temperaturbereiche werden ausgewählt, um eine Viskosität sicherzustellen, die für das Aufsprühen der zum Formen des 3D-Objekts erforderlichen Schichten geeignet ist. In weiteren Ausführungsformen umfasst das Verfahren das Kühlen und Verfestigen des geformten dreidimensionalen Objekts. Je nach dem zu formenden 3D-Objekt kann die Anzahl der gedruckten Schichten ca. 10 bis ca. 100.000 oder ca. 100 bis ca. 100.000 betragen.

[0042] Andere Verfahren umfassen in der Fachwelt bestens bekannte wie fließfähiges Extrudat, mit oder ohne Umrühren, das auf die gewünschte Betriebstemperatur gebracht wird, die typischerweise oberhalb der ursprünglichen Schmelztemperatur des Polymers liegt, und anschließend extrudiert und gezogen wird, um die erwünschte molekulare Orientierung und Form zu erzielen.

[0043] Die in diesem Schriftstück nachstehend aufgeführten Beispiele veranschaulichen unterschiedliche Zusammensetzungen und Bedingungen, die bei der praktischen Umsetzung dieser Ausführungsformen angewandt werden können. Alle Proportionen beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist. Es ist jedoch klar, dass die vorliegenden Ausführungsformen mit zahlreichen Typen von Zusammensetzungen in die Praxis umgesetzt werden können und zahlreichen unterschiedlichen Verwendungszwecken entsprechend der vorstehenden Offenlegung und den nachstehenden Ausführungen dienen können. Die Synthese der PBS-Harze mit unterschiedlichem Molekulargewicht sind nachstehend beschrieben:

Beispiel 1

Synthese von nachhaltigem Harz Polybutylensuccinat

[0044] Bernsteinsäure (295,29 g), 1,4-Butandiol (293,18 g) und FASCAT 4100 (2,01 g) wurden in einen 1-Liter-Parr-Reactor gefüllt, der mit einem mechanischen Rührwerk, einer Destillationsvorrichtung und einem unten angeordneten Ablassventil ausgerüstet war. Das Gemisch wurde unter Spülen mit Stickstoff (1 scfh <Standardkubikfuß pro Stunde>) auf 160 °C erwärmt; anschließend wurde über einen Zeitraum von 3 Stunden die Temperatur langsam auf 190 °C erhöht, die für weitere 19 Stunden aufrechterhalten wurden; während dieser Zeit wurde Wasser als Nebenprodukt aufgefangen. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur auf

205 °C erhöht und ein Vakuum angelegt, um das überschüssige 1,4-Butandiol zu entfernen und weitere Polykondensation zu ermöglichen. Das Gemisch wurde anschließend unter Vakuum auf 225 °C erwärmt, bis eine Viskosität von 418,5 cps bei 150 °C erreicht war.

Beispiel 2

Synthese von nachhaltigem Harz Polybutylensuccinat

[0045] Bernsteinsäure (295,30 g), 1,4-Butandiol (293,11 g) und FASCAT 4100 (2,01 g) wurden in einen 1-Liter-Parr-Reactor gefüllt, der mit einem mechanischen Rührwerk, einer Destillationsvorrichtung und einem unten angeordneten Ablassventil ausgerüstet war. Das Gemisch wurde unter Spülen mit Stickstoff (1 scfh <Standardkubikfuß pro Stunde>) auf 160 °C erwärmt; anschließend wurde über einen Zeitraum von 3 Stunden die Temperatur langsam auf 195 °C erhöht, die für weitere 19 Stunden aufrechterhalten wurden; während dieser Zeit wurde Wasser als Nebenprodukt aufgefangen. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur auf 205 °C erhöht und ein Vakuum angelegt, um das überschüssige 1,4-Butandiol zu entfernen und weitere Polykondensation zu ermöglichen. Unter Vakuum wurde das Gemisch anschließend auf 250 °C erwärmt, bis eine Viskosität von 336,8 cps bei 165 °C erreicht war.

[0046] Höhere Viskositäten und Molekulargewichte können durch Verlängern der Polykondensationsreaktion erreicht werden.

Beispiel 3

Synthese von nachhaltigem Harz Polybutylensuccinat

[0047] Bernsteinsäure (591,05 g), 1,4-Butandiol (587,5 g) und FASCAT 4100 (4,01 g) wurden in einen 2-Liter-Parr-Reactor gefüllt, der mit einem mechanischen Rührwerk, einer Destillationsvorrichtung und einem unten angeordneten Ablassventil ausgerüstet war. Das Gemisch wurde unter Spülen mit Stickstoff (1 scfh <Standardkubikfuß pro Stunde>) auf 160 °C erwärmt; anschließend wurde über einen Zeitraum von 3 Stunden die Temperatur langsam auf 190 °C erhöht, die für weitere 3 Stunden aufrechterhalten wurden; während dieser Zeit wurde Wasser als Nebenprodukt aufgefangen. Die Temperatur des Gemisches wurde auf 140 °C abgesenkt und über 19 Stunden aufrecht erhalten. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur auf 205 °C erhöht und ein Vakuum angelegt, um das überschüssige 1,4-Butandiol zu entfernen und weitere Polykondensation zu ermöglichen. Unter Vakuum wurde das Gemisch anschließend auf 225 °C erwärmt und weiteres FASCAT 4100 (1,03 g) zugegeben, um die Reaktion zu beschleunigen. Der Versuch wurde durch Viskositätsmessung überwacht und beendet, als die Viskosität 381 cps bei 150 °C erreicht hatte.

Beispiel 4

Synthese von nachhaltigem Harz Polybutylensuccinat

[0048] Bernsteinsäure (295,2 g), 1,4-Butandiol (338,05 g) und FASCAT 4100 (1,5 g) wurden in einen 1-Liter-Parr-Reactor gefüllt, der mit einem mechanischen Rührwerk, einer Destillationsvorrichtung und einem unten angeordneten Ablassventil ausgerüstet war. Das Gemisch wurde unter Spülen mit Stickstoff (1 scfh <Standardkubikfuß pro Stunde>) auf 160 °C erwärmt; anschließend wurde über einen Zeitraum von 3 Stunden die Temperatur langsam auf 190 °C erhöht, die für weitere 3 Stunden aufrechterhalten wurden; während dieser Zeit wurde Wasser als Nebenprodukt aufgefangen. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur auf 210 °C erhöht und ein Vakuum angelegt, um das überschüssige 1,4-Butandiol zu entfernen und weitere Polykondensation zu ermöglichen. Das Gemisch wurde anschließend unter Vakuum auf 225 °C erwärmt, bis eine Viskosität von 32 cps bei 120 °C erreicht war.

[0049] Tabelle 1 zeigt einen Vergleich verschiedener Eigenschaften zwischen PLA und PBS.

[0050] Tabelle 2 zeigt einen Vergleich von Filamenteigenschaften zwischen den PBS-Proben und Vergleichsmaterialien.

Tabelle 1 Vergleich von Eigenschaften zwischen PLA und PBS

Eigenschaften	PLA	PBS
Glasübergangstemperatur (°C)	55	-32

Eigenschaften	PLA	PBS
Schmelzpunkt (°C)	170-180	114
Wärmebeständigkeitstemperatur (°C)	55	97
Zugfestigkeit (Mpa)	66	34
Reißdehnung (%)	4	560
Kerbschlagzähigkeit (J/m)	29	300
Kristallinitätsgrad (%)	-	35-45

Tabelle 2. Filamenteigenschaften

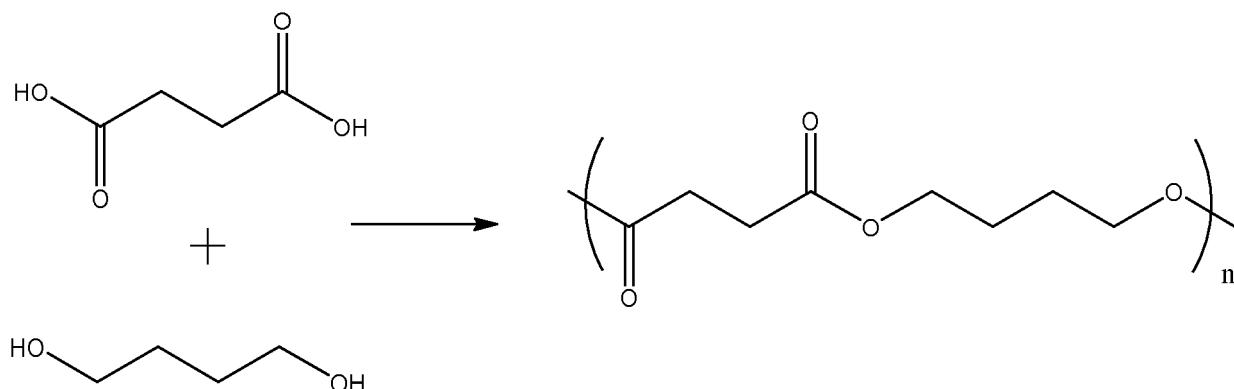
Harzfilamente	Streckgrenze (MPa)	Streckdehnung (%)	Bruchspannung*** (MPa)
zum Vergleich: ABS Natural	41,62	4,85	20,16
zum Vergleich: PLA True Black	67,87	5,31	28,82
Beispiel 1	28,44	6,3	16,25
Beispiel 2	35,31	16,78	19,54

Herstellung von D3-Druckmaterial

[0051] Harzfilamente aus den Beispielen 1 bis 4 wurden unter Verwendung des Schmelzindexmessgeräts (MFI) hergestellt. Die jeweils aus [...] gewonnene Proben der einzelnen Harze wurden getrennt voneinander in einem erwärmten Zylinder geschmolzen und durch eine Öffnung mit einem spezifischen Durchmesser unter einem bestimmten Gewicht extrudiert. Die entstehenden Harzfilamente sind flexibel und hart. Die mechanischen Eigenschaften der Harzfilamente wurden mit dem Zugprüfsystem von Instron gemessen und mit den im Handel erhältlichen 3D-Materialien ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) und PLA (Beispiel 3) verglichen. Die nachstehende Tabelle 2 zeigt die Streckgrenze, Streckdehnung, Bruchdehnung und Bruchspannung für die Harzfilamente aus den Beispielen 1 bis 4 und der Vergleichsmaterialien ABS und PLA (Farbe True Black).

Patentansprüche

1. Nachhaltiges dreidimensionales Druckmaterial, das Folgendes umfasst:
ein nachhaltiges Harz, gewonnen aus biobasierter Bernsteinsäure und biobasiertem 1,4-Butandiol, wie im nachstehenden Reaktionsschema veranschaulicht,

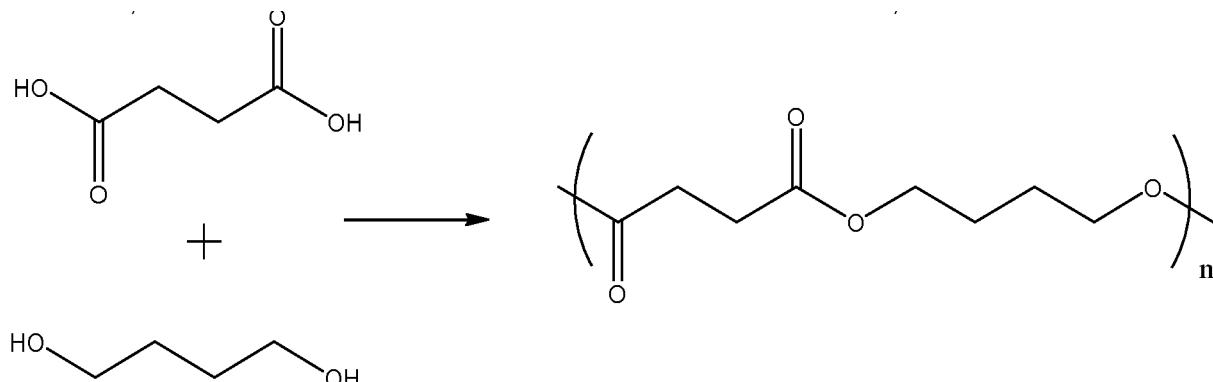


wobei n eine Zahl zwischen 100 und 100.000 darstellt,
ein Färbemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwarz, Cyan, Rot, Gelb, Magenta und Gemischen davon, in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, und einen optionalen Zusatz.

2. Druckverfahren, das Folgendes umfasst:

Bereitstellung eines thermoplastischen Filaments, wobei das thermoplastische Filament weiterhin Folgendes umfasst:

nachhaltiges Harz, gewonnen aus biobasierter Bernsteinsäure und biobasiertem 1,4-Butandiol wie im nachstehenden Reaktionsschema veranschaulicht



ein Färbemittel ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Schwarz, Cyan, Rot, Gelb, Magenta und Gemischen davon, in einer Menge von 3 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials, und einen optionalen Zusatz;

Erwärmen des thermoplastischen Filaments auf seinen Schmelzpunkt;

schichtweises Extrudieren des schmelzflüssigen thermoplastischen Filaments, und

Formen eines dreidimensionalen Objekts aus den Schichten des schmelzflüssigen thermoplastischen Filaments.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Erwärmungsschritt bei einer Temperatur zwischen 160 und 260 °C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, das weiterhin das Kühlen und Verfestigen des geformten dreidimensionalen Objekts umfasst.

Es folgen keine Zeichnungen