



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 07 204 T2 2006.07.27**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 360 063 B1**

(51) Int Cl.⁸: **B29C 67/00 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 07 204.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB02/00615**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 712 060.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/064354**

(86) PCT-Anmeldetag: **12.02.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **22.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.11.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.07.2006**

(30) Unionspriorität:
0103754 15.02.2001 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:
**Huntsman Advanced Materials (Switzerland)
GmbH, Basel, CH**

(72) Erfinder:
**PATEL, C., Ranjana, Bishop's Stortford, Herts
CM22 7PP, GB; PEACE, J., Richard, Bedford MK41
9AS, GB; ZHAO, Yong, Cambridge CB2 9SB, GB;
POWELL, H., Jeremy, Horseheath, Cambridge CB1
6QF, GB; Rhodes, Michael, Haverhill, GB**

(74) Vertreter:
Viering, Jentschura & Partner, 46047 Oberhausen

(54) Bezeichnung: **DREIDIMENSIONAL STRUKTURIERTES DRUCKEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft das dreidimensionale, strukturierte Drucken, besonders ein Verfahren zur Darstellung von 3-D-Objekten durch Strahldrucktechniken mittels Computermodellen.

[0002] Der Prozess, der bei der Herstellung von Gegenständen oder Teilen davon involviert ist, durchläuft eine erhebliche Rationalisierung der Arbeitsabläufe, welche durch den Beginn von Hochgeschwindigkeits-Desktop-Berechnungen mit höchsten Bearbeitungspotentialen, vielfältige CAD-Software, die 3-D-Objekte kreieren und darstellen kann, und die Hochgeschwindigkeitsübertragung von erzeugten digitalen Dateien für die globale Verbreitung ermöglicht wurde. Innerhalb dieses Entwicklungsszenarios ist es von wachsender Bedeutung, die Fähigkeit zu besitzen, die erzeugten dreidimensionalen digitalen Dateien in handhabbare Objekte umzuwandeln, welche die digitalen Dateien genau repräsentieren oder „abdrucken“. Dies ist besonders dann so, wenn die erzeugten Objekte die Funktionalität der Objekte, die letztendlich hergestellt werden sollen, tatsächlich aufweisen.

[0003] „Rapid Prototyping“-Systeme wurden vor einigen Jahren entworfen, um dieses Potential zur Verfügung zu stellen. Besonders die Stereolithographie ist als eine Technik entwickelt worden, die mittels schichtweisem digitalen Aushärten von Photopolymeren sehr genaue 3-D-Objekte erzeugen kann. Dies hat sich bezeichnenderweise als eine Pioniertechnologie entwickelt, um dreidimensionale Objekte unter Verwendung von UV-Lasern und flüssigen, photosensitiven, photopolymerisierbaren Harzmischungen aus CAD-Dateien herzustellen, zur Zeit ist die Ausrüstung jedoch teuer und erfordert erfahrende Anwender.

[0004] Ein Beispiel dafür kann in US-A-4,575,330 gefunden werden. In diesem Fall wird eine digitale Darstellung eines 3-D-Objektes aufgenommen und in eine Abfolge von digitalen Schichten konvertiert. Eine dünne Schicht eines UV-photosensitiven, aushärtbaren, flüssigen Polymers wird auf einer Plattform gebildet, und diese wird im gewünschten Muster unter Verwendung einer UV-Laserquelle, die auf die entsprechenden Positionen auf der flüssigen Schicht in Übereinstimmung mit der digitalen Darstellung der jeweiligen Schicht gerichtet wird, ausgehärtet. Dies wird dann wiederholt. Ein Problem mit diesem System ist, dass es auf die verfügbaren Materialien begrenzt ist und Abwandlungen in der Zusammensetzung des Objekts nicht ohne weiteres erlaubt.

[0005] Eine andere existierende Technik, die in vielerlei Hinsicht ähnlich ist, ist das Lasersintern von aufeinander folgenden Pulverschichten, wie in US 4,863,538 dargestellt. Beispiele für ein anderes System können in US-A-5,204,055 und US-A-5,340,656 gefunden werden. Diese beschreiben das Aufbringen einer Flüssigkeit auf aufeinander folgende Pulverschichten in Übereinstimmung mit der Präambel des Anspruchs 1, um die Pulverschichten im erforderlichen Muster zu binden. In US-A-5,807,437 wird die Flüssigkeit mittels Tintenstrahldüsen, die eine unterschiedliche Ablenkung der flüssigen Tropfen ermöglicht, wirksam aufgebracht. Ein Nachteil dieser Systeme ist, dass das hergestellte Produkt empfindlich sein und zu Schäden neigen kann.

[0006] Eine neuere Entwicklung ist das Heißschmelzsystem, dass in US-A-5,855,836 beschrieben wird. In diesem Fall wird eine feste Formulierung erhitzt, bis sie schmilzt, und wird in einem gewünschten Muster auf ein Substrat gesprüht. Es kühlt dann ab und verfestigt sich, und die Sequenz wird wiederholt, um ein 3-D-Objekt zu konstruieren. Die Formulierung schließt eine reaktive Komponente ein, die am Ende aktiviert wird, um das Objekt auszuhärten. Hier wiederum ist es von Nachteil, dass die verfügbaren Materialien extrem begrenzt sind.

[0007] WO 00/26036 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines 3-D-Objektes durch das Herstellen von aufeinander folgenden Schichten von Gips und das Aufbringen einer wässrigen Flüssigkeit auf die Gipsschicht, damit sie sich absetzen kann. WO 01/34371 und WO 01/78969, die beide zwischen dem Prioritätsdatum und dem Anmeldetag dieser Anmeldung veröffentlicht wurden, beschreiben jeweils ein Verfahren zur Herstellung eines 3-D-Objektes durch das Herstellen von aufeinander folgenden Schichten eines Pulvers und das Tintenstrahldrucken einer Flüssigkeit auf jede der aufeinander folgenden Pulverschichten, was beim Pulver dazu führt, dass es sich in der gewünschten Form des Objekts verbindet.

[0008] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines 3-D-Objektes bereitzustellen, das nicht an den Rückschlägen der Systeme des Standes der Technik leidet. Die Erfindung versucht besonders, ein Verfahren bereitzustellen, mit der ein Objekt hergestellt werden kann, das stabil ist und das unterschiedliche Mikro- und Makroeigenschaften aufweist. Es ist ein weiteres Ziel blasenfreie Objekte bereitzustellen.

[0009] Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensio-

nen Gegenstandes, der in aufeinander abfolgenden Querschnittsschichten in Übereinstimmung mit einem Modell des Gegenstandes strukturiert ist, bereitgestellt, wobei das Verfahren die Schritte umfasst: Definieren einer Schicht eines pulverförmigen Materials; Aufbringen eines flüssigen Reagenzes auf die Pulverschicht in einem Muster, das der entsprechenden Querschnittsschicht des Modells entspricht; und Wiederholen dieser Schritte, um aufeinander abfolgende Schichten herzustellen; und wobei das Pulver eine erste reaktive Komponente beinhaltet, die aus organischen oder organometallischen Polymeren, Oligomeren oder Monomeren oder einer Mischung solcher reaktiven Komponenten ausgewählt wird, und wobei die Flüssigkeit ein reaktives, die Viskosität herabsetzendes Verdünnungsmittel und eine zweite aktive Komponente umfasst, wobei die zweite aktive Komponente ein härtbares Harz umfasst und wobei die zweite aktive Komponente in der Lage ist, mit der ersten reaktiven Komponente zu reagieren.

[0010] Folglich reagieren die zwei reaktiven Komponenten beim Kontakt, um eine feste Schicht mit dem erforderlichen Muster herzustellen, und dies wird wiederholt, um einen festen Gegenstand herzustellen.

[0011] Das Modell ist bevorzugt ein digitales Modell. Die zweite aktive Komponente wirkt bevorzugt als Katalysator, um die Vernetzung der ersten reaktiven Komponente zu erleichtern.

[0012] Das Pulver besteht bevorzugt im Wesentlichen aus der ersten reaktiven Komponente.

[0013] Die Reaktion kann in der Form von Aufquellen und Klebrigmachen der Pulverpartikel und dann der eigentlichen chemischen Reaktion mit der Flüssigkeit liegen.

[0014] Man hat herausgefunden, dass das System gemäß der Erfindung dem hergestellten Gegenstand eine relativ gute Stabilität verleiht, da das reaktive Pulver und die Flüssigkeit chemisch reagieren, um eine neue chemische Komponente zu bilden. Chemische Bindungen können auch zwischen Schichten hergestellt werden, und so kann es keine Abhängigkeit von der mechanischen Bindung, von denen die Systeme des Standes der Technik abhängen, geben. Die erzeugten Gegenstände sind innerhalb der Struktur blasenfrei und frei von Pulverrückständen. Das Verfahren führt wirksam zum Auflösen des Pulvers durch die Flüssigkeit, was ein viskoses Harz ergibt, das dann aushärtet. Dies ist im Gegensatz zu Systemen zu sehen, in denen die Flüssigkeit ohne jegliche chemische Wechselwirkung nur zum Zusammenbinden der Pulverpartikel dient.

[0015] Das Pulver erfährt eine schnelle Auflösung beim Kontakt mit der Flüssigkeit. Dies erzeugt ein viskoses, praktisch unbewegliches Harz, das seine Form beibehalten wird, bis die Aushärtung beendet ist. Dies kann teilweise erreicht werden, wenn die Flüssigkeit bei erhöhten Temperaturen, wie weiter unten erwähnt, ausgestoßen wird.

[0016] Das Verdünnungsmittel hat eine doppelte Wirkung. Zuerst ermöglicht die Verringerung der Viskosität, dass die Flüssigkeit aus Düsen mit kleinerem Durchmesser ausgestoßen werden kann, ohne dass es einer Anhebung der Temperatur bedarf, wodurch eine bessere Auflösung erzielt wird. Als zweites verbessert es das Eindringen der Flüssigkeit in die Substanz des Pulvers, wodurch eine homogenere Verteilung der Reaktanden erreicht wird, während es ebenfalls die schnelle Aggregation des Pulvers ermöglicht, was die Auflösung verbessert, und es der reaktiven Flüssigkeit, die in der Strahlflüssigkeit vorhanden ist, weiterhin ermöglicht, mit der Oberfläche und dem Pulverinneren gut zu reagieren.

[0017] Die Pulverschichten können alle die gleiche Formulierung aufweisen, jedoch können unterschiedliche Materialien für unterschiedliche Schichten oder sogar in der gleichen Schicht verwendet werden. Es können auch unterschiedliche Flüssigkeiten verwendet werden, entweder an unterschiedlichen Orten auf der gleichen Schicht oder auf unterschiedlichen Schichten. Die Flüssigkeit wird auf geeignete Weise unter Verwendung einer linearen Anordnung von Düsen, die über der Pulverschicht verteilt sind, aufgebracht. Dadurch können unterschiedliche Flüssigkeiten zu unterschiedlichen Düsen befördert werden und/oder unterschiedliche Flüssigkeiten können in jeweils aufeinander folgenden Durchgängen aufgebracht werden, entweder über der gleichen Pulverschicht oder nachfolgenden Schichten.

[0018] Der schichtweise Aufbau des dreidimensionalen Objektes kann daher dergestalt sein, dass unterschiedliche Flüssigkeiten Bildweise während jedes Schichtaufbaus, oder in unterschiedlichen, vollständigen Schichten oder Mehrschichtig ausgestoßen/versprüht werden können, was unterschiedliche Eigenschaften in Stärke und Flexibilität erfordert.

[0019] Das Verfahren kann als weiteres einen Schritt der Bestrahlung des Gegenstandes einschließen. Der Gegenstand kann Pixel für Pixel, Linie für Linie oder Schicht für Schicht und/oder nachdem verschiedene

Schichten ausgebildet worden sind, und/oder nachdem alle Schichten ausgebildet worden sind, bestrahlt werden. Die elektromagnetische Bestrahlung wird bevorzugt verwendet. Geeignete Quellen schließen UV-Licht, Mikrowellenbestrahlung, sichtbares Licht, Laserstrahlen und andere ähnliche Quellen ein.

[0020] Das verwendete Düsensystem ist bevorzugt mit dem äquivalent oder identisch, das in Tintenstrahl-Systemen, bevorzugt Piezo-Tintenstrahl-Systemen, verwendet wird. Bevorzugt liegt die Größe der Düsenöffnungen im Bereich von 10 bis 100 μm , und/oder die Größe der aufgetragenen Tropfen liegt im Bereich von 5 bis 100 μm , obwohl die Düsenöffnungen kleiner als 1 μm , sogar nur einige Nanometer groß sein können, was das Aufbringen von Tropfen in entsprechender Größe ermöglicht. Das Verfahren schließt bevorzugt den Schritt des Variierens der Anzahl der Pixeltropfen, und/oder Variierens der aufgetragenen Flüssigkeit pro Pixel, pro Linie und/oder pro Schicht, ein, um unterschiedliche Eigenschaften beim Gegenstand zu erzielen. Ein anderer darauf folgender Strahl oder Sprühstrahl kann den gleichen vorher angesteuerten Bereich abdecken.

[0021] Durch das Kombinieren der Zusammensetzungen mit der programmierbaren Piezo-Druckkopf-Technologie ist es möglich, Mikromaterialeigenschaften des hergestellten Objektes zu verändern, um Stärke, Textur und verschiedene Makroeigenschaften, die bei derzeit funktionellen 3-D-Objekten erforderlich sind, zu erzielen. Da die Pixelansteuerbarkeit mit Piezo-Druckköpfen bei bis zu 20 Mikrometer-Spots liegen kann, kann die sich daraus ergebende Auflösung mit der Auflösung verglichen werden, die bei Verwendung von lasergestützten Steuerungssystemen erreicht werden kann. Diese Ansteuerbarkeit wird bei der Verwendung der Nanojet-Technologie, die Picoliter Volumen an Flüssigkeit oder weniger abgibt, noch größer werden.

[0022] Hochpräzise Objekte können mit feinen Details fabriziert werden. Unterschiedliche Flüssigkeiten/Komponenten können Pixelweise, Linienweise und Schichtweise innerhalb dieses Ansteuerungsschemas dispensiert werden, mit einer weiteren Differenzierung, die durch das Clustern in den Pixeln, Linien und Schichten auf zufällige oder konfigurierte Weise möglich ist, um noch mehr Materialeigenschaftsveränderungen zu ermöglichen, von Flexibilität, Elastizität und Komfortabilität bis zu steif und gehärtet. Zusätzlich zu unterschiedlichen Materialeigenschaften (mechanisch und Textur) ist eine echte und akkurate Farbwiedergabe im hergestellten Objekt durch die Gegenwart von färbbaren und entfärbbaren reaktiven Pulver oder durch das Einbauen von Farbstoffen in die Dispensionsflüssigkeiten erhältlich. Darüber hinaus können die Schichten von unterschiedlicher Dicke sein, und jede Schicht kann selbst durch Verändern ihrer Dicke über deren Ausdehnung in einer vorgeschriebenen Topographie hergestellt werden. Die Topographie zwischen und in Schichten kann gestaltet werden, wodurch optische oder mechanische Wirkungen erzielt werden. Die Muster (optisch, elektrisch oder integral elektrisch-optisch) können planar sein (d.h. innerhalb einer Schicht) oder können ein 3-dimensional aufgebauter Kreislauf innerhalb der Schichtstruktur sein.

[0023] Üblicherweise kann die gebildete Schicht bis zu 300 μm dick sein, obwohl sie häufiger bis zu 200 μm dick ist. Dünne Schichten runter bis 80 μm oder 50 μm können erreicht werden und möglicherweise sogar dünnere Schichten von 30 μm oder 1 μm .

[0024] Um jedoch diese Fähigkeiten mittels Arrays an benachbarten Strahldüsen zu erreichen, ist es zunächst wünschenswert, Flüssigkeiten mit niedriger Viskosität (weniger als 40 cps mit 2–30 cps, bevorzugt bei Raumtemperatur) zu besitzen, die bei einer hohen Ausstoßfrequenz, bevorzugt 5–20 kHz Netzfrequenz und bevorzugt 60–100 kHz individueller Strahlfrequenz, ausgestoßen werden können.

[0025] Man fand mithin überraschenderweise heraus, dass in der Ausstoßflüssigkeit vorhandene Verdünnungsmittel, die dazu dienen die Viskosität der normalen polymerisierbaren Mischungen von über 40 cps bis unterhalb von 15 cps (ein besser verwendbarer Viskositätsbereich) zu verringern, dem doppelten Zweck dienen, der Verringerung der Viskosität für das Ausstoßen, und die Befähigung zur Vernetzung innerhalb und zwischen des/m Pulver/s und dem ausgestoßenen polymerisierbaren Harz, das ebenfalls in der Flüssigkeit vorhanden ist. Das Verdünnungsmittel selber kann geeignete Pulverpartikel zusammenhalten (d.h. heißhärtende oder thermoplastische Pulver), was Beschichtungen oder 3-D-Objekte mit den Eigenschaften des Bulkpolymers/Komposits, die das Pulver ausmacht, ergibt. Diese Bindewirkung involviert möglicherweise das Befeuchtungs-, das Quell- und teilweise das Auflösungsphänomen, so dass sich die Pulverpartikel ohne die Anwesenheit von frakturbildenden Blasen verbinden.

[0026] An meisten überrascht jedoch, dass es das Verdünnungsmittel den polymerisierenden/vernetzenden Flüssigkeiten, die in der Dispensionsflüssigkeit vorhanden sind, ermöglicht, das Pulver möglicherweise durch Polymer aufquellende/teilweise auflösende Wirkungen zu befeuchten und zu durchdringen. Daher kann das Polymerisieren/Vernetzen an der Oberfläche, und innerhalb des Pulvers als auch innerhalb der ausgestoßenen Flüssigkeit, die sich zwischen den Pulverpartikeln befindet, stattfinden.

[0027] Darüber hinaus kann, wenn Pulver verwendet werden, die zu den polymerisierenden/vernetzenden Komponenten in der ausgestoßenen Flüssigkeit eine komplementäre Chemie besitzen, ein wirksames Mikro/Nano-Vermischen und eine Reaktion bewirkt werden, die stärkere Composite ohne Blasen, die Ausgangsquellen für Frakturfehler sein können, ergeben.

[0028] Man hat festgestellt, dass nun Abgabesysteme verfügbar sind, die Möglichkeiten für den Ausstoß bei höheren Temperaturen erlauben. Die Verwendung dieses Potentials erlaubt das Erzielen bestimmter rheologischer Vorteile. Temperaturen für den Flüssigkeitsausstoß von bis zu und über 100°C können verwendet werden, zum Beispiel Temperaturen von 65°C bis 75°C. Bei einer Temperatur von etwa 70°C transportiert das Ausstoßen die Flüssigkeit zu dem, was gewissermaßen ein isolierendes Pulver ist, und so kann ein schnellerer Eintritt und eine schnellere Reaktion erzielt werden.

[0029] Das Pulver kann ein organisches oder anorganisches Füllmittel mit reaktiven Gruppen auf seiner Oberfläche, z.B. ein mit Epoxysilan behandeltes Füllmittel, wie zum Beispiel Silika, einem Pigment, Nanopartikeln, einem Farbstoff und/oder einem oberflächenaktiven Mittel, enthalten.

[0030] Das Pulver kann ein heißhärtendes Pulver sein, z.B. Epoxidharzpulver von Vantico Ltd, wie das, das unter der Bezeichnung PT8267 erhältlich ist, das ein Pulver darstellt, das von PT810 Poly-Epoxidharz und einem Polyester abstammt. Das Pulver kann ein passend behandeltes Füllmittel mit einer Oberflächenreaktivität, z.B. Epoxysilan behandeltes Füllmittel, wie z.B. Silika, enthalten. Das Pulver kann auch acrylierte, epoxylierte, aminierte, hydroxylierte organische oder anorganische Partikel, die als solche oder als Komposit mit einem Polymer vorhanden sind, umfassen.

[0031] Beispiele für geeignete Pulver sind Polyacrylsäure, Poly(acrylnitril-co-butadien), Poly(allylamin), Polyacrylharze mit funktionellen Acrylatgruppen, Polybutadien, mit Epoxidharz funktionalisierte Butadiene, Poly(glycidyl(meth)acrylat), Poly-THF, Polycaprolactondiole, HEMA, HEA, Maleinsäureanhydridpolymere, z.B. Styrol-Maleinsäureanhydrid, Polyvinylbutyrale, Polyvinylalkohol, Poly(4-vinylphenol), Copolymere/Mischungen dieser Verbindungen und jede dieser Verbindungen, soweit angemessen, mit einer Endkappe aus Epoxidharz, Vinylether, Acrylat/Methacrylat, Hydroxyl-, Amin- oder Vinylresten.

[0032] Anorganische oder organische Partikel können durch monomere, oligomere oder polymere Verbindungen, die eine zusätzliche reaktive Funktionalität haben, die sich an Reaktionen mit dem ausgestoßenen, vernetzbaren Harz beteiligen können, reaktiv umgeben/behandelt werden. Bevorzugt hat dafür das Verdünnungsmittel in der Flüssigkeit reaktive Gruppen, die das Pulver quellen und/oder auflösen können.

[0033] Die aushärtbaren/polymerisierenden/vernetzenden Flüssigkeiten können Verbindungen einschließen, die Kondensationsreaktionen durchlaufen können, die entweder durch heißhärtende Reaktionen, wie zum Beispiel Epoxidharz/Amin oder Isocyanat/Polyol/Amin etc., oder mittels elektromagnetisch ausgelöster kationischer Systeme, wie zum Beispiel Epoxidharz plus kationische Photoinitiatoren (Sulfonium, Iodonium oder Ferrocenium), Salze oder radikalisch ausgehärtete Systeme, wie zum Beispiel Acrylate, Urethanacrylate, Epoxyacrylate, plus radikalische Photoinitiatoren, Benzophenon, Irgacure 184, Alkylborate, Iodoniumsalze ausgelöst werden. Im erstgenannten Fall können die Reaktanden getrennt voneinander in der Flüssigkeit und dem Pulver (z.B. Epoxidharz in der Flüssigkeit und Amin im Pulver) oder umgekehrt eingeschlossen werden, so dass beim Ausstoßen die zwei Komponenten miteinander reagieren, um das Kondensationsprodukt zu bilden. Im letztgenannten Fall können gleichermaßen Photoinitiatoren in der ausgestoßenen Flüssigkeit oder dem Pulver, getrennt voneinander oder zusammen mit der aushärtbaren Harzzusammensetzung, vorhanden sein. Wenn es zusammen mit dem aushärtbaren Harz vorliegt, dann kann das Verdünnungsmittel sehr viel schnellere Reaktionsraten ermöglichen, die bei Anwendung der ausgestoßenen Flüssigkeit, die das Verdünnungsmittel enthält, und der Reaktion, welche die elektromagnetische Strahlung auslöst, erhalten werden. Die elektromagnetische Strahlung kann Bildweise im Gleichlauf mit der Aktivierung des Flüssigkeitsausstoßes, pixel-, linien- oder allgemein in schichtweiser Bestrahlung appliziert werden.

[0034] Die Flüssigkeiten können epoxy-, acryl-, isocyanat-, epoxyacrylat-, amino-, hydroxylartige Zusammensetzungen sein. Im Fall von elektromagnetisch aktivierten Vernetzungsreaktionen kann die Flüssigkeit elektromagnetisch sensitive Verbindungen enthalten, so dass beim Ausstoßen der Flüssigkeit, die elektromagnetisch aktive Photoinitiatorverbindung den vernetzenden Aktivator, z.B. ein Radikal, oder Säure oder Base, freisetzt.

[0035] Beispiele für geeignete Flüssigkeiten sind ein oder mehrere cycloaliphatische Epoxidharze, ggf. mit Diol/Triol/Polyol-Resten, Glycidylepoxidharz, epoxydiertes Polybutadien, aliphatisch/aromatisches Amin, Methacrylat, Acrylat, Styrol/substituiertes Styrol, Acrylnitril, Vinylether, Alkene, z.B. Isopren, Oxetan, organische

Säuren oder Ester, organische Säurehalogenide, Propenyletherepoxidharze, Siloxanepoxidharz oder Oxetane, Allylnopoletherepoxidharz und cycloaliphatische Epoxyalkohole. Alle können mono- oder multifunktional sein.

[0036] Die Flüssigkeiten können kolloidale oder Nanopartikel von Keramiken, organischen Mikropartikel, Metalle und Legierungen enthalten. Die Viskosität der Flüssigkeit kann bei Raumtemperatur von 2 bis über 500 cps liegen und dann eine viel niedrigere Viskosität bei höheren Betriebstemperaturen aufweisen. Bevorzugt ist die Viskosität der Harzzusammensetzung niedrig, z.B. 2 bis 20–30 cps bei Raumtemperatur, um mit gängigen Array-Piezo-Ausstoßsystemen kompatibel zu sein. Man fand heraus, dass reaktive Verdünnungsmittel nicht nur die geringe Viskosität, die man erzielen möchte, ermöglichen, sondern überraschenderweise auch beim innigen Aushärten zwischen der Vernetzungsflüssigkeit und dem reaktiven Pulver hilft. Diese Wirkung ergibt viel härtere Komposite.

[0037] In einer Ausführungsform wird die Flüssigkeit in Gegenwart des Pulvers aushärten, hängt jedoch für das Aushärten nicht vom Pulver ab. Dies kann in Bereichen von Vorteil sein, in denen die Flüssigkeit nicht mit dem Pulver oder einer wesentlichen Menge des Pulvers in Kontakt kommt, z.B. in den Blasen zwischen den Partikeln, besonders wenn bei der Pulververteilung Fehlstellen aufgetreten sind. Daher wird jede Ungleichheit bei der Pulververteilung durch die Verwendung einer reaktiven Flüssigkeit, die ihrerseits in einer Masse aushärtet, wobei alle Lücken ausgefüllt werden, ausgeglichen. Ein Beispiel wäre ein UV-aushärtendes Epoxidharz oder eine Acrylat-Flüssigkeit, die einen Initiator enthält.

[0038] Die ausgestoßene Flüssigkeit kann auf das Pulver ausgestoßen oder fein versprüht werden. Zwei oder mehr Flüssigkeiten können gleichzeitig von benachbarten ausstoßenden oder versprühenden Druckköpfen ausgestoßen oder versprüht werden, so dass die Flüssigkeiten sich entweder im Flug oder auf/um der/die Oberfläche des reaktiven Pulvers (herum) verbinden. Dieses Verfahren ist für das Ausstoßen/Versprühen von traditionellen zwei Komponenten adhäsiven Harzmischungen, die bis zur Verwendung getrennt voneinander aufbewahrt werden müssen, besonders gut verwendbar.

[0039] Die flüssige Harzzusammensetzung kann Pigmente oder Farbstoffe zur Herstellung gefärbter oder wahlweise gefärbter Teile enthalten.

[0040] Das Verdünnungsmittel ist bevorzugt im Bereich von 30–60 Vol.-%, noch bevorzugter von 30–40 vorhanden. Die reaktive Komponente repräsentiert bevorzugt 30–80% des Pulvers, noch bevorzugter 50–70%. Die Dicke der Pulverschichten liegt bevorzugt im Bereich von 200–0,1 µm, noch bevorzugter 150–0,5 µm. Es wird anerkannt, dass dies skalierbare Eigenschaftsmerkmale sind, die von der Pulvergröße, der Anzahl an reaktiven Stellen, z.B. der Hydroxyl- oder Amino-Anzahl, und Quelleigenschaften des Pulvers bei Zugabe des Verdünnungsmittels/aushärtbaren flüssigen Harzes abhängen.

[0041] Es gibt verschiedene Wege, auf die die Pulverschichten aufgebaut werden können. Zum Beispiel kann das Pulvermaterial in eine Anlage eingebracht werden und der Gegenstand wird auf einer Plattform innerhalb der Anlage gebildet. Während jede aufeinander folgende Schicht gebildet wird, wird die Plattform in die Anlage abgesenkt, und damit wird eine frische Zulieferung von Pulver auf der vorherigen Schicht angeordnet. Das Pulver kann dann auf die erforderliche Dicke angepasst werden, z.B. durch eine Klinge. Auf diese Weise wird der Gegenstand durch das Pulver abgestützt, während er gebildet wird.

[0042] Nach der dreidimensionalen Konstruktion wird das überschüssige Pulver entfernt und das Formteil wird bevorzugt weiterhin nachgehärtet, entweder thermisch oder durch Verwendung elektromagnetischer Strahlung (z.B. UV, sichtbares Licht, Infrarot, Mikrowellen etc.).

[0043] Das Verfahren eignet sich besonders gut zur Herstellung von Gegenständen aus einer digitalen Darstellung, die von einem Computer bereitgehalten wird, und ist besonders für die Verwendung mit CAD-Systemen geeignet. Daher kann ein Gegenstand mittels CAD-Software entworfen werden, wobei die digitale Information in eine Serie von dünnen Schichten in digitaler Form konvertiert werden kann, und die digitale Darstellung der dünnen Schichten verwendet werden kann, um die sequenzielle Abgabe der Flüssigkeit auf aufeinander folgende Schichten des Pulvers zu kontrollieren, um den Gegenstand in 3 Dimensionen zu reproduzieren. Die Techniken können für das Rapid Prototyping und sogar für die schnelle Herstellung im kleinen Maßstab verwendet werden.

[0044] Das hergestellte Objekt kann als eigentliches technisch funktionelles Formteil verwendet werden oder für das Bereitstellen eines Probeteils der CAD-Dateien vor der tatsächlichen Herstellung verwendet werden.

Die Technik ist ebenso für den Reihenherstellungseinsatz für geschichtete Einschlüsse im elektronischen Feld und zur Bildung von klein gedruckten Optiken geeignet. Die Technik könnte auch zur Bildung von mehrschichtigen, strukturierten Filmen mit polarisierenden optischen oder wellenleitenden Wirkungen verwendet werden.

[0045] Es wird begrüßt, dass es durch Verwendung der Techniken der vorliegenden Erfindung möglich ist, dreidimensionale Gegenstände in Form von geschichteten Blöcken oder Elementen mit komplexen Formen aufzubauen. Durch Abändern der Charakteristika über die Schichten, einschließlich der Schichtdicke, während ihrer Bildung, wahlweise im Mikromaßstab, ist es möglich wenigstens eine Funktionalität in den fertigen Gegenstand einzugeben. Diese Funktionalität kann viele Formen annehmen, wobei Beispiele dazu elektronische Schaltkreise und optische Komponenten einschließen. Im Falle von elektronischen Schaltkreisen bieten die Techniken der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von komplizierten Schaltkreisen in mikroskopischer Größe. Vorgeformte Schaltkreise können in den Schichten eingebettet sein. Im Falle von optischen Komponenten erlaubt es die Erfindung die optischen Eigenschaften einer Komponente Schicht für Schicht und über jede Schicht zu verändern, und jede Schicht kann eine andere Dicke aufweisen, wodurch es möglich wird, komplexe, optische, mehrschichtige Filme herzustellen.

[0046] Es ist auch möglich, die Komponente auf einem Substrat aufzubauen, das dann als Teil des am Ende fertigen Gegenstandes beibehalten wird. Solch ein Substrat kann eine Glas- oder Plastikschicht sein, die zum Beispiel einen Formteil einer optischen Komponente bilden kann.

[0047] Die Erfindung kann auf verschiedenen Wegen in die Praxis umgesetzt werden, und einige Ausführungsformen werden nun durch Darstellung in den folgenden Beispielen näher beschrieben.

BEISPIEL 1

[0048] Ausstoß-Lösungsmittel auf thermoplastischen Pulver (Polyvinylbutyral). Butvar B-76, das bei Solutia Inc. erhältlich ist, wurde aufgrund seiner eigenen Fähigkeit (sich) über die Hydroxyl- und Acetal-Gruppen, die im Polymer vorhanden sind, zu vernetzen oder zu reagieren, ausgewählt.

[0049] Eine Schicht (200 µm dick) aus Polyvinylbutyral B-76 (auf 100 µm Partikelgröße gesiebt), das bei Solutia erhalten wurde, wurde auf einem mikroskopischen Objektträger verteilt. Der Objektträger wurde auf einem X,Y-Tisch, der in einer Jetlab-Ausrüstung von MicroFab Technologies Ltd., Texas, USA, angebracht war, angeordnet. Es wurde Aceton mittels eines 50 Mikrometer ausstoßenden einzelnen Piezo-Druckkopfes von MicroFab auf das Pulver ausgestoßen. 1000 Tropfen wurden pro Spot dispensiert. Nach dem Abschütteln des unbehandelten Pulvers, blieb ein Aggregat mit einem Durchmesser von 650 µm am Objektträger angebunden.

[0050] Eine Linie von 1000 Punkten wurde in einer Linie quer über die Länge des Objektträgers geschrieben. Vier andere Linien wurden auf vergleichbare Weise in einem Abstand von 500 µm geschrieben.

[0051] Nach dem Abschütteln des Pulvers wurde ein Feld mit aggregierten Butvar-Partikeln, etwa 5 mm groß, erhalten. Das Aggregat wurde bei 70°C für 15 Minuten erhitzt, um ein durchscheinendes Polymerfeld mit einer Tg von 56°C zu bekommen.

[0052] Weiteres Erhitzen bei 100°C für eine Stunde ergab ein Polymerfeld mit einer Tg von 73°C, was zeigte, dass zu einem gewissen Grad eine Vernetzung ablief.

BEISPIEL 2

[0053] Ausstoßen von UV-aushärtbarem Harz XD4719 (Vantico Ltd), das in MEK auf 50% verdünnt wurde, auf Polyvinylbutyral-Pulver.

[0054] Unverdünntes XD4719, das bei Raumtemperatur eine Viskosität von 230 mPa·s hat, lies sich bei Raumtemperatur nicht ausstoßen und ließ sich bei 50°C, wo die Viskosität bei 55 mPa·s liegt, nur instabil ausstoßen. Wiederholbares Ausstoßen wurde jedoch bei 50%-iger Verdünnung mit Methylethylketon (MEK) erreicht.

[0055] Eine Schicht (200 µm) aus Polyvinylbutyral B-76 wurde auf dem mikroskopischen Objektträger verteilt.

[0056] Der Objektträger wurde auf einem X,Y-Tisch der Jetlab-Ausrüstung, die von MicroFab hergestellt wurde, angeordnet und registriert. XD4719, das mit MEK auf 50% (Viskosität 15 cp bei etwa Raumtemperatur) ver-

dünnt wurde, wurde wie folgt auf das Pulver ausgestoßen:

Ein Raster aus 2,5 mm mal 2,5 mm-Zellen, das eine Fläche von 25 mm mal 25 mm abdeckt, wurde mittels 50 Tropfen mit einer Tropfengröße von 50 µm pro Spot, mit Lücken zwischen den Punkten von 100 µm, geschrieben. Die Probe wurde mit hochintensivem UV UV-bestrahlt.

[0057] Eine Behandlung mit Isopropanol, wobei die unbehandelten Bereiche klar waren und mit den Lösungsmitteln gequollen, während die bestrahlten Bereiche lichtundurchlässig und nicht gequollen waren, zeigte, dass das ausgestoßene Harz um das Pulver herum polymerisiert war, was es vor Lösungsmittelleffekten schützt.

[0058] Die Viskositätsmessungen wurden mittels Brookfield HBTDCP, CP40, 50 rpm, in mPa·s durchgeführt.

BEISPIEL 3

Sequenzielles Ausstoßen auf drei Pulverschichten.

[0059] Das Verfahren nach Beispiel 2 wurde dreimal wiederholt, wobei jedes Mal eine frische 200 µm Pulverschicht über die zuvor ausgestoßene und UV-bestrahlte Schicht verteilt wurde.

[0060] Daher:

Schritt 1: Eine 200 µm Schicht Butvar B-76 wurde mit dem mit MEK auf 50% verdünnten XD4719 in einem Raster von 5 mm mal 25 mm, mit einer Rasterzellengröße von 2,5 mm mal 2,5 mm, ausgestoßen. Diese wurde mit UV ausgehärtet.

Schritt 2: Wie in Schritt 1, jedoch mit einer neuen Schicht, die auf der ersten abgebildeten Schicht verteilt wird. Diese wurde mit UV ausgehärtet.

Schritt 3: Wie in Schritt 2, jedoch mit einer neuen Schicht, die auf der zweiten abgebildeten Schicht verteilt wurde. Dies wurde mit UV ausgehärtet.

[0061] Dadurch wurden insgesamt drei Schichten behandelt. Das überschüssige, unbehandelte Pulver in den drei Schichten wurde durch Schütteln entfernt, um ein dreidimensional ausgebildetes Raster mit einer Höhe von 670 µm bloßzulegen. Nach Erhitzen bei 80°C für 5 Minuten wurde ein festes dreidimensionales Raster erhalten.

BEISPIEL 4

[0062] Das Verfahren nach Beispiel 3 wurde wiederum unter Verwendung von Butvar B-76-Pulver wiederholt, dieses Mal wurde es jedoch mit einer Strahlflüssigkeit, die aus dem kationischen, aushärtbaren Harz Oxetan UVR6000, das mit einem UVI 6974 Sulfonium-Photoinitiator sensibilisiert wurde, beides von Union Carbide, hergestellt wurde, mittels eines 9-Düsen Siemens-Piezo-Druckkopfsystems ausgestoßen. Diese Oxetan-Mischung hat eine niedrige Viskosität (22 mPa·s/Raumtemperatur) und kann daher direkt bei Raumtemperatur ausgestoßen werden.

[0063] Die Hydroxylgruppen im Butvar B-76-Pulver reagieren wahrscheinlich mit dem Oxetan-Ring bei saurer Katalyse, besonders nach weiterem Erhitzen. Eine Schicht des B-76-Pulvers (200 µm) wurde in einer flachen Schale hergestellt. Eine Flüssigkeit, die aus 95 Gew.-% UVR 6000 und 5 Gew.-% UVI 6974 zusammengesetzt ist, wurde mittels eines Siemens-9-Düsen-Druckkopfes auf das Pulver ausgestoßen.

[0064] Das behandelte Pulver bindet sich schnell nach dem Ausstoßen mit der Flüssigkeit. Sofort danach wurde die Schicht mit UV-Strahlung überflutet und erhitzt. Überschüssiges Pulver wurde abgeschüttelt, was ein ausgehärtetes Feld des Pulver/Oxetan-Komposits bloßlegte, welches einem Bruch widerstand, wenn manuell daran gerissen wurde.

BEISPIEL 5

[0065] Allgemeines Testverfahren, um die Zunahme der Festigkeit zu bestimmen, wenn UV-aushärtbares Harz XD4719 mit Pulvern vermischt wird.

[0066] Eine Hundeknochenform von 6 cm × 1 cm und 3 mm Tiefe wurde durch Einfüllen des Versuchspulvers gefüllt. Die Menge des Pulvers wurde abgewogen und mit der entsprechenden Gewichtsmenge der Photomonomerzusammensetzung XD4719 von Vantico Ltd. vermengt.

[0067] Der Brei aus Pulver und Photomonomer wurde wieder in die Form eingebracht und in drei Durchgängen, angeordnet auf einem bewegten Band, Fortbewegungsgeschwindigkeit 10 m/min, unter einer UV-Lichtquelle (Fusion Systems F450, 120 W/cm), ausgehärtet.

[0068] Der ausgehärtete Hundeknochen wurde auf seine Biegefestigkeit und Reisdehnung hin analysiert. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt. Wie man deutlich erkennen kann, weist das Komposit des XD-Harzes mit dem reaktiven Butvar-Pulver eine erhöhte Festigkeit auf, während es eine sehr gute Reisdehnung beibehält.

BEISPIEL 6

[0069] Allgemeines Testverfahren, um die Zunahme der Festigkeit zu bestimmen, die erzielt wird, wenn eine Flüssigkeit, die aus einer reaktiven Flüssigkeit (z.B. UV-aushärtbares Harz XD4719) besteht, mit einem Verdünnungsmittel, das beim Befeuchten und der Reaktion zwischen dem Pulver und der aushärtbaren Flüssigkeit hilft, vermischt wird.

[0070] Beispiel 6 ist das Gleiche wie in Beispiel 5, wobei jedoch 20 Gew.-% XD4719 durch Methylethylketon (MEK) ersetzt werden.

[0071] Wie man deutlich in Tabelle 1 erkennen kann, ergibt sich eine größere Zunahme bei der Festigkeit nach der UV- und Hitzeaushärtung des Butvar-XD4719 Komposits, wenn es unter Verwendung des Verdünnungsmittels hergestellt wird.

Pulverformulierungen

Ausgedrückt in Massenprozent

	A	B	C	D	E	F	G	H
Mowital B30H					50			
Mowital B30HH					50	100		
Mowital B60T		100						
Mowital B60H				100				
Mowital B70H	100		50					
Spheriglass			50				100	
Duraform Polyamid								100

Flüssige Formulierungen

Ausgedrückt in Massenprozent

	A	B	C	D	E	F
Uvacure 1500	50	30	20			
TMPO	45	45				
UV16974	5	5	2			
SR399		20				
SR454			30	47	20	55
SR306			30	30	25	
SR238			14		30	27
Ir184			4			
DVE-3				10		
Ebecryl 1039				8		14
Ebecryl 8402					20	
Ir1800				5	4	4

[0073] Die zusätzlichen verwendeten Materialien liegen wie unten dargestellt vor.

Material	Zulieferer	Beschreibung
SR399	Cray Valley	Pentafunktionelles Enzym
SR454	Cray Valley	Ethoxyliertes Trimethylolpropan-triacrylat
SR306	Cray Valley	Tripropylenglycoldiacrylat
SR238	Cray Valley	1,6-Hexandioldiacrylat
DVE-3	BASF	Triethylenglycoldivinylether
Ebecryl 8402	UCB	Aliphatisches Urethanacrylatharz
Top 90	Perstorp	Ethoxyliertes Oxetan
Mowital B30H	Clariant	Polyvinylbutyral
Mowital B30HH	Clariant	Polyvinylbutyral
Mowital B45H	Clariant	Polyvinylbutyral
Mowital B60T	Clariant	Polyvinylbutyral
Mowital B60H	Clariant	Polyvinylbutyral
Mowital B70H	Clariant	Polyvinylbutyral
Spherglass 2503 CP03	Potters-Ballotini	Mit Aminosilan beschichtete Glaskugeln
Duraform Polyamid	DTM	Polyamid

[0074] In diesen Beispielen wurden mechanische Einzelproben unter Verwendung des folgenden Verfahrens angefertigt.

[0075] Schritt 1. Eine Schicht des geeigneten Pulvers (500 µm) wurden auf einer Metallplatte verteilt, die auf einer X-Y-Bühne, die in einer Jetlab-Ausrüstung von MicroFab Technologies Ltd., Texas, USA angebracht war, angeordnet.

[0076] Schritt 2. Das geeignete Harz wurde mittels eines MicroFab 50 µm Einzelstrahlkopfes, der auf 70°C erhitzt wurde, in einem Muster, das aus 250 µm seitlich voneinander beabstandeten Linien besteht, bei einer wie unten angegebenen Tropfdichte, auf das Pulver ausgestoßen. Das Muster wurde dann durch Aussetzen gegenüber UV-Licht (4 W, 2 min) ausgehärtet.

[0077] Schritt 3. Eine weitere Pulverschicht (300 µm) wurde über der vorherigen Schicht verteilt und Schritt 2 wurde wiederholt.

[0078] Schritt 4. Schritt 3 wurde dreimal wiederholt. Der Gegenstand wurde vom freien Pulver befreit und gemäß dem in Tabelle 2 unten spezifizierten Schema nachgehärtet.

Tabelle 2: – Beispiele 7 bis 20

Beispiel	Pulver	Flüssigkeit	Druckdichte (Tropfen pro mm)	Zugfestigkeit (MPa)	Zugmodule (MPa)	Dehnungsmodule (%)	T _g (°C)	Anmerkungen
7 ^b	A	A	250	13.5	395	5.0	68.9 [†]	undurchsichtig/ pulverig
8 ^b	A	A	300	30.0	751	7.2	78.2 [†]	glasig/ dunkel
9	F	A	300	Fürs Testen ungeeignet				durchgehende Schichten würden nicht gebildet
10 ^b	B	A	300	38.8	861	7.7		Transparent
11 ^a	B	A	300	47.5	1194	7.6	50 [‡]	Transparent
12 ^a	B	B	300	23.3	606	5.7		Transparent
13 ^a	C	A	300	28.5	1168	3.7		Durchsichtig
14 ^a	D	C	300	28.7	672	6.0		Transparent
15 ^a	E	D	300	27.3	1600	3.6		Transparent
16 ^a	E	E	300	12.2	300	21.9		Transparent
17 ^a	F	F	300	26.3	670	7.4	55 [‡]	Transparent

Vergleichsbeispiele

18 ^a	G	A	300	6.9	2574	0.25		undurchsichtig
19	H	A	300	zu schwach zum Testen				undurchsichtig

^a 2 h fluten mit UV zum Aushärten

^b 2 h fluten mit UV zum Aushärten,

† Gemessen durch DSC 120° für 2 h

‡ Gemessen durch DMA (G")

[0079] Ein Vergleich zwischen den Beispielen 8 und 13 und dem Vergleichsbeispiel 18 zeigt die Wichtigkeit des Eindringmechanismus. Im Vergleichsbeispiel 18 besteht das Pulver nur aus Glas – es kann kein Eindringen oder Auflösen des Pulvers stattfinden, was zu sehr labilen Einzelproben mit geringer Zerreißfestigkeit und Reißdehnung führt. Die Beispiele 8 und 13 verwenden die gleiche Flüssigkeit, die Anwesenheit des Mowital B60T im Pulver, (in) das die Flüssigkeit teilweise auflösen, eindringen und umsetzen wird, ergibt jedoch eine größere Zerreißfestigkeit. Im Vergleichsbeispiel 19, in dem das Pulver aus einem Polyamid, das in der Flüssigkeit unlöslich ist, besteht, ergibt in Folge der/des fehlenden Löslichkeit/Eindringens und auch in Folge der Tatsache, dass die UV-Strahlung durch die lichtundurchlässige Natur der Proben absorbiert wird, sehr labile Formteile.

[0080] Es ist ausreichend Flüssigkeit für diesen Mechanismus erforderlich, damit er sich als wirksam erweist. Die Beispiele 7 und 8 unterscheiden sich nur in der Quantität an Flüssigkeit, die pro Volumenelement an Pulver bereitgestellt wird. Eine moderate Zunahme beim bereitgestellten Flüssigkeitsvolumen (20% Zunahme von Beispiel 7 bis Beispiel 8) ergibt eine große Zunahme bei der Zerreißfestigkeit.

[0081] Schlechte Einzelproben mit mangelnder Auflösung ergeben sich, wenn die Auflösung des Pulvers durch die Flüssigkeit zu groß ist. Beispiel 9 unterscheidet sich von Beispiel 8 im Molekulargewicht und der Funktionalität des Polyvinylbutyral-Pulvers. Ein stärkeres Auflösen des niedermolekularen Pulvers in Beispiel

9 führt dazu, dass die Flüssigkeit das Pulver auflöst, um anstatt einer fortlaufenden Druckschicht Kugeln auf der Oberfläche des Pulverbetts zu bilden. Daher ist ein System erforderlich, in dem ein gewisses Eindringen und Auflösen des Pulvers nur in dem Ausmaß auftritt, dass die sich daraus ergebende Mischung relativ unbeweglich ist.

[0082] Die Zerreißfestigkeit und die Zugelastizittsmodule neigen dazu, bei solchen Flüssigkeiten, die Bestandteile enthalten (Epoxidharz, Oxetan, Vinylether), die mit den funktionellen Gruppen in den Pulvern reagieren werden, größer zu sein.

BEISPIEL 20

[0083] In diesem Beispiel wurden mehrere Strahlflssigkeiten auf ein herkommliches Pulver aufgebracht, um eine einzelne Probe mit bestimmten Bereichen unterschiedlicher mechanischer Eigenschaften zu ergeben. Das folgende Verfahren wurde angewendet.

Flssigkeitsformulierung (ausgedrückt in Massenprozent)

	A	G
Uvacure 1500	50	25
TMPO	45	45
TOP 90		25
UV16974	5	5

Schritt 1

Eine Schicht aus Mowital B60T (500 µm) wurde auf einer Metallplatte verteilt, die auf einer X-Y-Bühne angeordnet war, die in einer Jetlab-Ausrüstung von MicroFab Technologies Ltd., Texas, USA angebracht war. Das Harz A wurde mittels eines MicroFab 50 µm Einzelstrahlkopfes, der auf 70°C erhitzt wurde, in einem Muster, das aus 250 µm seitlich voneinander beabstandeten Linien besteht, bei einer Tropfendichte von 300 Tropfen/mm, ausgestoßen. Das Muster, das aus zwei Quadraten (Seiten 20 mm, 10 mm voneinander entfernt) besteht, wurde dann durch Aussetzen gegenüber UV-Licht (4 W, 2 min) ausgehärtet.

Schritt 2

Schritt 3	Eine weitere Pulverschicht (300 µm) wurde auf der vorherigen Schicht verteilt und Schritt 2 wurde wiederholt.
Schritt 4	Eine weitere Pulverschicht (300 µm) wurde auf der vorherigen Schicht verteilt und Schritt 2 wurde ohne die UV-Aushärtung wiederholt.
Schritt 5	Harz G wurde mittels des gleichen Druckkopfes, der auf 70°C erhitzt wurde, in einem Muster, das aus 250 µm seitlich voneinander beabstandeten Linien besteht, bei einer Tropfendichte von 300 Tropfen/mm, ausgestoßen. Das Muster, das aus zwei Rechtecken (Breite 5 mm, Länge 18 mm, das die zwei vorherigen gedruckten Quadrate überbrückt) besteht, wurde dann durch Aussetzen gegenüber UV-Licht (4 W, 2 min) ausgehärtet.
Schritt 6	Eine weitere Pulverschicht (300 µm) wurde über der vorherigen Schicht verteilt und Schritt 5 wurde wiederholt.
Schritt 7	Schritt 6 wurde wiederholt.
Schritt 8	Das Formteil wurde vom losen Pulver befreit.

[0084] Bereiche, die aus Flüssigkeit A hergestellt wurden, waren steif, während die Bereiche, die aus Flüssigkeit G hergestellt wurden, sehr flexibel waren, was ein effektives Gelenk ergab. Das Anwenden von mehreren Flüssigkeiten auf einer einzelnen Pulverschicht (wie bei Schicht 4 aufgetreten) ergibt eine gute Bindung zwischen Bereichen, die aus unterschiedlichen Flüssigkeiten hergestellt wurden.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zum Herstellen eines dreidimensionalen Gegenstandes, der in aufeinander abfolgenden Querschnittsflächen in Übereinstimmung mit einem Modell des Gegenstandes strukturiert ist, wobei das Verfahren die Schritte umfasst: Definieren einer Schicht eines pulverförmigen Materials; Aufbringen eines flüssigen Reagenz auf die Pulverschicht in einem Muster, das der entsprechenden Querschnittsschicht des Modells entspricht; und Wiederholen dieser Schritte, um aufeinander abfolgende Schichten zu erzeugen; **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pulver eine erste reaktive Komponente beinhaltet, die aus organischen oder organometallischen Polymeren, Oligomeren oder Monomeren oder einer Mischung solcher reaktiven Komponenten ausgewählt wird, und wobei die Flüssigkeit ein reaktives, die Viskosität herabsetzendes Verdünnungsmittel und eine zweite aktive Komponente umfasst, wobei die zweite aktive Komponente ein härtbares Harz umfasst und in der Lage ist, mit der ersten reaktiven Komponente zu reagieren.

2. Ein Verfahren wie in Anspruch 1 beansprucht, wobei der Gegenstand blasenfrei ist.

3. Ein Verfahren wie in Anspruch 1 beansprucht, wobei der Gegenstand frei von Pulverrückständen ist.

4. Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, wobei das Pulver Teilchen umfasst, die vollständig aus der ersten Komponente gebildet sind.

5. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver im Wesentlichen aus der ersten reaktiven Komponente besteht.

6. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass das Modell ein Digitalmodell ist.

7. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite aktive Komponente in der Lage ist, mit der ersten reaktiven Komponente zu reagieren, um eine neue chemische Komponente_[M1] zu ergeben.

8. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine der Schichten aus Pulver ein anderes Material umfasst.

9. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass eine

Mehrzahl von unterschiedlichen Flüssigkeiten auf die entsprechenden Pulverschichten aufgebracht wird.

10. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mehrzahl von unterschiedlichen Flüssigkeiten auf eine einzelne Pulverschicht aufgebracht wird.

11. Ein Verfahren wie in Anspruch 10 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die unterschiedlichen Flüssigkeiten in einem einzigen Durchgang aufgebracht werden.

12. Ein Verfahren wie in Anspruch 10 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die unterschiedlichen Flüssigkeiten in jeweils aufeinander folgenden Durchgängen aufgebracht werden.

13. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren das Variieren der Anzahl der Pixeltropfen und/oder Variieren der aufgetragenen Flüssigkeit pro Pixel, pro aufgetragener Linie und/oder pro Schicht umfasst, um entsprechend variable Eigenschaften beim Gegenstand zu erzielen.

14. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die gebildeten Schichten unterschiedliche Dicken haben.

15. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass eine Schicht mit über deren Ausdehnung unterschiedlicher Dicke gebildet wird.

16. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, ferner gekennzeichnet durch den Schritt der Bestrahlung des Gegenstandes.

17. Ein Verfahren wie in Anspruch 16 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand Pixel für Pixel, Linie für Linie oder Schicht für Schicht entweder zufällig oder geclustert bestrahlt wird.

18. Ein Verfahren wie in Anspruch 16 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass der Gegenstand bestrahlt wird, nachdem mehrere Schichten gebildet wurden.

19. Ein Verfahren wie in Anspruch 16 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass der Artikel bestrahlt wird, nachdem alle Schichten gebildet wurden.

20. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 16 bis 19 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestrahlungsschritt elektromagnetische Bestrahlung verwendet.

21. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 16 bis 19 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass der Bestrahlungsschritt UV-Bestrahlung verwendet.

22. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass das flüssige Reagenz über eine Vielzahl von Düsen aufgebracht wird.

23. Ein Verfahren wie in Anspruch 22 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsen ein Teil eines Tintenstrahldruckers oder eine Vorrichtung mit einem Düsenatz, der im Allgemeinen einem Tintenstrahldruckkopf äquivalent ist, sind.

24. Ein Verfahren wie in Anspruch 23 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die Düsen gemäß den Prinzipien der Piezo-Tintenstrahl-Technologie arbeiten.

25. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 22 bis 24 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der Düsenöffnungen im Bereich von 0,01 bis 100 μm liegt und/oder die Größe der aufgetragenen Tröpfchen im Bereich von 0,1 bis 200 μm liegt.

26. Ein Verfahren wie in einem der Ansprüche 22 bis 25 beansprucht, gekennzeichnet durch den weiteren Schritt des Variierens der Anzahl der Pixeltropfen und/oder Variierens der aufgetragenen Flüssigkeit pro Pixel, pro aufgetragener Linie und/oder pro Schicht, um variable Eigenschaften beim Gegenstand zu erhalten.

27. Ein Verfahren wie in Anspruch 26 beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass das Pulver ein organisches oder anorganisches Füllmittel mit reaktiven Gruppen auf der Oberfläche der Füllmaterialien, z.B. Epo-

xysilan behandelte Füllmaterialien wie Silica,
Nanopartikel,
einen Farbstoff und/oder
ein oberflächenaktives Mittel enthält.

28. Ein Verfahren wie in einem der vorhergehenden Ansprüche beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass das reaktive Verdünnungsmittel in der Flüssigkeit reaktive Gruppen besitzt, die in der Lage sind, das Pulver zu quellen und/oder aufzulösen.

29. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit gefärbt ist.

30. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit kolloidale oder Nano-Partikel wie Silica, organische Kern-Hüllen, (hergestellt aus Mikroemulsionen), Metalle oder Legierungen enthält.

31. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität der Flüssigkeit im Bereich von 2 bis 500 cps bei Raumtemperatur liegt.

32. Ein Verfahren wie in Anspruch 31 beansprucht, dadurch beansprucht, dass die Viskosität der Flüssigkeit weniger als 30 cps beträgt.

33. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die Flüssigkeit bei einer Temperatur im Bereich von 65 bis 75°C ausgestoßen wird.

34. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass das reaktive Verdünnungsmittel im Bereich von 30 bis 60 Vol.-% vorhanden ist.

35. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte auf das Pulver aufgebrauchte Flüssigkeit reagiert, um einen Feststoff zu bilden.

36. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der aufgebrauchten Pulverschichten im Bereich von 1,0 bis 30 µm liegt.

37. Ein Verfahren wie in einem vorhergehenden Anspruch beansprucht, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der gebildeten Schicht im Bereich von 1,0 µm bis 200 µm liegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen