



(11)

EP 2 616 885 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.04.2016 Patentblatt 2016/15

(51) Int Cl.:
G03G 13/20 (2006.01) **G03G 9/093** (2006.01)
G03G 9/097 (2006.01) **G03G 15/22** (2006.01)
G03G 9/08 (2006.01) **G03G 9/087** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **11758391.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2011/004508

(22) Anmeldetag: **07.09.2011**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2012/034666 (22.03.2012 Gazette 2012/12)

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER DREIDIMENSIONALEN STRUKTUR AUS POLYMERPARTIKELN MITTELS EINES ELEKTROFOTOGRAFISCHEN VERFAHRENS**

METHOD FOR PRODUCING A THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE FROM POLYMER PARTICLES BY MEANS OF AN ELECTROGRAPHIC METHOD

PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UNE STRUCTURE TRIDIMENSIONNELLE À PARTIR DE PARTICULES DE POLYMÈRE AU MOYEN D'UN PROCÉDÉ ÉLECTROPHOTOGRAPHIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

- **BORCHERS, Kirsten**
70569 Stuttgart (DE)
- **GÜTTLER, Stefan**
70174 Stuttgart (DE)

(30) Priorität: **17.09.2010 DE 102010045679**

(74) Vertreter: **Schrell, Andreas et al**
Gleiss Große Schrell und Partner mbB
Patentanwälte Rechtsanwälte
Leitzstrasse 45
70469 Stuttgart (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.07.2013 Patentblatt 2013/30

(60) Teilanmeldung:
15176385.1 / 2 963 500

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 712 050 EP-A2- 1 610 186
WO-A2-03/075100 US-A- 5 088 047

(73) Patentinhaber: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**
80686 München (DE)

(72) Erfinder:

- **HIRTH, Thomas**
77815 Bühl (DE)
- **WEBER, Achim**
73776 Altbach (DE)

- **NIELS TEN BRUMMELHUIS ET AL: "Thiol-Ene Modification of 1,2-Polybutadiene Using UV Light or Sunlight", MACROMOLECULES, vol. 41, no. 24, 23 December 2008 (2008-12-23), pages 9946-9947, XP055053026, ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma802047w**

EP 2 616 885 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft elektrofotografische Verfahren zur Herstellung dreidimensionaler Strukturen auf einer Stützstruktur und die mittels dieser Verfahren hergestellten dreidimensionalen Strukturen.

[0002] Die Fertigung dreidimensionaler Objekte mit Hilfe computergenerierter Modelle gewinnt stetig an Bedeutung. Der dabei regelmäßig durchgeführte schichtweise Aufbau ermöglicht die individuelle Anpassung der gewünschten Struktur. Die Nachfrage nach Bauteilen aus mehreren Komponenten sowie deren zunehmend komplexe Geometrie erhöht die Anforderungen bezüglich der räumlichen Auflösung des Fertigungsprozesses. Besonders in der Medizintechnik ist die spezifische Anfertigung von Transplantaten mit großem Aufwand verbunden, da die Objekte auf jeden Patienten individuell angepasst werden müssen.

[0003] Bekannt sind verschiedene Verfahren, die den Aufbau dreidimensionaler Objekte aus Kunststoff ermöglichen. Sie werden unter dem Namen "Rapid Prototyping" (oder "solid freeform fabrication") zusammengefasst (Wang, Trends in Biotechnology, 25 (11), Seiten 505 bis 513). Diese Verfahren sind jedoch entweder auf das Aufbringen einer einzigen Polymerkomponente beschränkt oder weisen Auflösungen oberhalb von > 250 µm auf.

[0004] Das Aufschmelzen von Toner- oder Polymerpartikeln mittels elektromagnetischer Strahlung ist bekannt unter dem Begriff "non-contact fusing". In diesem Verfahren wird die elektromagnetische Strahlung als Wärmequelle für die Aufschmelzung des Polymers genutzt. Eine chemische Fixierung der Tonerpartikel aufeinander wird nicht erreicht (JP 002000035689, JP 002004177660, US 000004435069 A, DE 000010064563 A1).

[0005] Die Elektrofotografie ("Laserdruck") hat sich in den letzten Jahrzehnten als verlässliche Methode für den zweidimensionalen Schriftdruck mit vergleichsweise hoher Auflösung (1200 dpi, Auflösung < 50 µm) erwiesen. Die Elektrofotografie stellt demgemäß eine weit verbreitete Drucktechnik dar, mit der technische Oberflächen, zumeist in Form von Papier- oder Folienoberflächen mit in Pulverform vorliegenden Substanzen bedruckt werden können. Grundsätzlich wird bei der Elektrofotografie eine rotierende Fotowalze, die mit einem Fotohalbleitermaterial beschichtet ist, elektrostatisch aufgeladen, beispielsweise mit Hilfe einer Vorladungswalze oder einer Corona, und anschließend mittels einer Laseranordnung oder einem LED-Array an lokalen Stellen belichtet, wodurch sie an diesen belichteten Bereichen zumindest teilweise elektrisch entladen wird. Alle übrigen, unbelichteten Bereiche der Fotowalze bleiben elektrisch geladen und entsprechen dem Negativabbild der zu druckenden zweidimensionalen Strukturen, beispielsweise in Form von Texten, Bildern etc.. Auf die belichtete Fotowalze wird in einem anschließenden Schritt pulverförmiger Toner übertragen, wobei der Toner durch Reibung im Druck-

werk elektrostatisch aufgeladen wird und sich deshalb nur auf den entladenen Bereichen der Fotowalze anzuheften vermag. Zur Beeinflussung der elektrostatischen Aufladung des Toners enthalten heutige kommerziell erhältliche Toner zu etwa 2 bis 4 Vol.% Ladungssteuerszusätze. Der überwiegende Bestandteil des Toners, d. h. ca. 80 bis 90 Vol.% besteht üblicherweise aus einem Trockenlösungsmittel, der sogenannten Matrix, die typischerweise aus einem Gemisch aus Kunstharz und Wachs besteht. Etwa zu einem Anteil von 5 bis 18 Vol.% enthält der Toner einen Farbstoffanteil, beispielsweise in Form von Russ.

[0006] Bekannt sind auch elektrofotografische Prozesse, mit dem mehrlagige Objekte aus Metallpulver gedruckt werden können (van der Eijk et al., Metal Printing Process: A Rapid Manufacturing Process Based on Xerography using Metal Powders Materials, Science & Technology, 2005). Außerdem wurden elektrofotografische erzeugte Oberflächen mit Hilfe von Schäumungsmitteln dreidimensional strukturiert (JP 002005004142 AA). Die Auflösung kann dabei jedoch nicht ausreichend kontrolliert werden und ist auf die Tonerschicht beschränkt, die sich auf der Stützstruktur befindet. Diese Methode bietet daher nicht die Möglichkeit, ein dreidimensionales Objekt schichtweise zu generieren.

[0007] Ebenfalls sind elektrofotografische Verfahren bekannt, bei denen die Haftung des Toners auf der Stützstruktur mit Hilfe von aushärtenden Reaktivgruppen erhöht wird (US 5,888,689) und/oder indem die Partikel durch den Zusatz von Photoinitiatoren nachvernetzt werden (WO 2006/027264 A1, EP 0 667 381 B1, EP 0 952 498 A1). Bekannt ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Tonermaterialien, die UVpolymerisierbare Additive enthalten (US 000005212526 A). Diese Verfahren erzielen allerdings allein eine verbesserte Haftung auf der Stützstrukturoberfläche und gewährleisten nicht den kontrollierten dreidimensionalen Aufbau von Polymerschichten.

[0008] Die Anwendung derartiger Prozesse für biologisch und medizinisch einsetzbare dreidimensionale Kunststoffteile stellt allerdings vor allem aufgrund der notwendigen räumlichen Fixierung der einzelnen Partikel ein bisher ungelöstes Problem dar (US 6,066,285 A).

[0009] WO 03/075100 A2 offenbart energieaktivierte elektrofotografische Druckprozesse.

[0010] EP 1610 186 A2 offenbart elektronenstrahlhärtbare Toner und deren Verfahren.

[0011] EP 0 712 050 A2 offenbart die Herstellung von dreidimensionalen Objekten.

[0012] Das der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende technische Problem liegt darin, Verfahren und Mittel bereitzustellen, die die vorgenannten Nachteile überwinden, insbesondere Verfahren und Mittel bereitzustellen, mittels derer hochauflösende dreidimensionale Strukturen, insbesondere im µm- und/oder mm-Bereich, hergestellt werden können, insbesondere in einem schnell durchzuführenden und kostengünstigen Verfah-

ren und wobei die hergestellten Produkte auch biokompatibel und biofunktional ausgebildet sein können. Insbesondere liegt der vorliegenden Erfindung das technische Problem zugrunde, hochaufgelöste dreidimensionale Strukturen der vorgenannten Art bereitzustellen, die zum Beispiel als Transplantate, in Tissue-Engineering-Verfahren oder -Produkten, als Röhrenstrukturen oder ähnliches eingesetzt werden können.

[0013] Die vorliegende Erfindung löst das ihr zugrundeliegende technische Problem durch die Bereitstellung von aus Polymerpartikeln gemäß dem Anspruch 1, insbesondere im Wege der Elektrofotografie, hergestellten dreidimensionalen Strukturen, die mit oder ohne Stützstruktur vorliegen können, wobei insbesondere aus den mittels Elektrofotografie hergestellten dreidimensionalen Strukturen kontrolliert wieder ein Teil der Polymerpartikel, insbesondere mindestens ein Teil mindestens eines Polymerpartikeltyps entfernt ist.

[0014] Insbesondere werden Polymerpartikel eingesetzt, umfassend eine Polymermatrix mit einer Beschichtung eines anorganischen Halbmetall- oder Metalloxids, wobei die Polymermatrix mindestens eine erste funktionelle Gruppe A und mindestens eine zweite funktionelle Gruppe B aufweist, wobei die beiden funktionellen Gruppen A und B fähig sind, mindestens eine kovalente Bindung miteinander einzugehen, wobei die funktionelle Gruppe A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Azidgruppe, C-C-Doppelbindung, C-C-Dreifachbindung, Aldehydgruppe, Ketongruppe, Imingruppe, Thioketongruppe und Thiolgruppe und wobei die funktionelle Gruppe B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer C-C-Doppelbindung, C-C-Dreifachbindung, C-N-Dreifachbindung, Diengruppe, Thiolgruppe und Amingruppe.

[0015] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung werden die funktionellen Gruppen A und B, die fähig sind, miteinander mindestens eine kovalente Bindung einzugehen, als zueinander komplementäre Gruppen oder Paare von komplementären Gruppen bezeichnet. Eine zu der funktionellen Gruppe A komplementäre Gruppe ist also die funktionelle Gruppe B und eine zu der funktionellen Gruppe B komplementäre Gruppe ist also die funktionelle Gruppe A.

[0016] In bevorzugter Ausführungsform ist vorgesehen, dass die funktionelle Gruppe A eines Polymerpartikels mit der komplementären funktionellen Gruppe B eines anderen Polymerpartikels reagiert, um so eine Fixierung der Partikel untereinander zu erreichen. Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird dann, wenn die vorliegende Lehre eine kovalente Bindung zweier funktioneller Gruppen A und B miteinander betrifft, darunter eine kovalente Bindung zwischen einem ersten und einem weiteren Polymerpartikel oder eine Bindung zwischen einem Polymerpartikel und einer entsprechenden komplementären Gruppe aufweisende Stützstruktur verstanden.

[0017] Die Erfindung stellt daher in vorteilhafterweise Polymerpartikel bereit, die im Zusammenhang mit der

vorliegenden Erfindung auch als Toner oder Tonerpartikel bezeichnet werden, und die aufgrund ihrer partikulären und funktionalisierten Struktur besonders geeignet sind, in elektrofotografischen Verfahren auf Stützstrukturen aufgebracht zu werden. In besonders vorteilhafter Weise ermöglichen es die auf den erfindungsgemäßen Polymerpartikeln aufgetragenen funktionellen Gruppen A und B, die Polymerpartikel auf der Stützstrukturoberfläche zu fixieren und auch eine Fixierung der Partikel untereinander zu erreichen.

[0018] Die die funktionellen Gruppen A und B aufweisenden und demgemäß funktionalisierten Polymerpartikel reagieren bevorzugt gemäß Figur 1 der vorliegenden Lehre so miteinander, dass eine funktionelle Gruppe A eines ersten Polymerpartikels mit einer funktionellen Gruppe B eines zweiten Polymerpartikels unter Ausbildung mindestens einer kovalenten Bindung reagiert, so dass eine Fixierung der Partikel untereinander erfolgt. Erfindungsgemäß ermöglicht es die Anwesenheit der funktionellen Gruppen A und B auf dem Polymerpartikel der vorliegenden Erfindung auch, den Polymerpartikel an einer zu bedruckenden Stützstruktur zu fixieren, die eine komplementäre funktionelle Gruppe A oder B aufweist. Die Reaktionen zwischen den funktionellen Gruppen A und B führen daher zu einer Erhöhung der Haftkraft zwischen Polymerpartikel und Stützstruktur und zwischen Polymerpartikel und Polymerpartikel. Die erfindungsgemäßen Polymerpartikel ermöglichen, insbesondere in elektrofotografischen Verfahren, den Aufbau von hochaufgelösten dreidimensionalen Strukturen, insbesondere mit Auflösungen unter 250 µm, die vorteilhafter Weise aufgrund der erfindungsgemäß ermöglichten simultanen Aufbringbarkeit verschiedener Polymerpartikel auch aus verschiedenen Materialien aufgebaut sein können, welche bevorzugt selektiv in ein und demselben Druckzyklus, vorzugsweise schichtweise, auf die Stützstruktur übertragen werden können, insbesondere in ein und derselben aufgetragenen Schicht. In besonders vorteilhafter Weise ermöglichen es die Polymerpartikel der vorliegenden Erfindung dreidimensional aufgebaute, durch chemische Reaktionen fixierte Strukturen bereitzustellen, wobei die für die Fixierung erforderlichen chemischen Reaktionen in bevorzugter Ausführungsform selektiv initiiert werden können. Vorteilhafter Weise können auf diese Art und Weise dreidimensionale Objekte aufgebaut werden, die z. B. in medizinischen, biomedizinischen oder biologischen Produkten eingesetzt werden können, z. B. in Transplantaten oder als Transplantate, und vorteilhafter Weise aus biokompatiblen, insbesondere auch biofunktionalen Polymerpartikeln hergestellt werden können. Die erfindungsgemäß bereitgestellte Verfahrensweise, die es ermöglicht, mehrere unterschiedliche Polymermaterialien, das heißt Polymermaterialtypen, mit hoher Auflösung im gleichen Druckzyklus übertragen zu können, ermöglicht auch den Aufbau von porösen oder nicht porösen Strukturen, zum Beispiel von Röhrenstrukturen, die beispielsweise in Tissue-Engineering-Verfahren oder -Produkten als z. B. bi-

okompatible Trägerstrukturen für Zellkulturen, als Transportsysteme oder Transportgefäße oder als künstliche Blutgefäße oder -kapillaren dienen können.

[0019] In bevorzugter Ausführungsform werden Polymerpartikel eingesetzt, wobei das die Polymermatrix ausbildende Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polystyrole, Polystyrolerivate, Polyacrylate, Polyacrylderivate, Polyvinylacetat, Poly(methacrylsäuremethylester), Poly(acrylsäureglycidylester), Polyester, Polyamide, Polycarbonate, Polyacrylnitrile, Polyvinylchloride, Polyether, Polysulfon, Polyetherketone, Epoxidharz, Melaminformaldehydharz oder Derivate oder Kombinationen oder Copolymere der genannten Polymere.

[0020] In bevorzugter Ausführungsform ist das Polymer ein Homopolymer, ein Copolymer, ein Terpolymer oder ein Gemisch (Blend) davon.

[0021] Die Herstellung des polymeren Grundmaterials, also der Polymermatrix, kann in bevorzugter Ausführungsform durch radikalische Polymerisation erfolgen, bei der ein Initiator thermisch, strahlungsinduziert, z. B. mit einer Wellenlänge von 10^{-14} m bis 10^{-4} m, oder aufgrund eines Redox-Prozesses die Polymerisation radikalisch initiiert. Darüber hinaus ist in bevorzugter Ausführungsform die Erzeugung mittels ionischer Polymerisation möglich, bei der entweder ein kationischer oder ein anionischer Initiator die Polymerisation initiiert. Desweiteren ist in bevorzugter Ausführungsform die Synthese des Materials mittels Polykondensation möglich, bei der die Polymerisation der Monomere unter der stöchiometrischen Abspaltung von Nebenprodukten erfolgt. Außerdem ist in bevorzugter Ausführungsform die Erzeugung mittels Polyaddition möglich, bei der die Polymerisation ohne stöchiometrische Abspaltung von Nebenprodukten erfolgt. Eine weitere Möglichkeit der Herstellung stellt in bevorzugter Ausführungsform die Polyinsertion dar, bei der ein Metall oder Metallkomplex die Polymerisation initiiert. Insbesondere auf diese Weise können sowohl Homopolymere, Copolymere sowie Terpolymere erzeugt werden, die sich für das erfindungsgemäße Verfahren eignen. Die Erweichungstemperatur des Materials, die aufgrund eines Glasüberganges oder eines Schmelzüberganges hervorgerufen wird, kann in bevorzugter Ausführungsform durch die Wahl der Reptiereinheit des Homopolymers oder durch die jeweiligen Massenanteile der Reptiereinheiten im Co- oder Terpolymer oder in einem Gemisch (Blend) davon beeinflusst werden. Die Erweichungstemperatur beträgt in bevorzugter Ausführungsform von 25 °C bis 250 °C, wobei vor allem niedrighschmelzende Materialien, deren Erweichungstemperatur 35 °C bis 100 °C beträgt, bevorzugt sind. Die verwendeten Monomere enthalten entweder eine oder mehrere polymerisierbare Einheiten, so dass entweder lineare oder quervernetzte Polymere während der Polymerisation entstehen können.

[0022] Das Polymer kann in bevorzugter Ausführungsform durch Massepolymerisation erzeugt werden, bei der die Polymerisation ohne die Anwesenheit eines Lö-

sungsmittels erfolgt. Ebenfalls ist in bevorzugter Ausführungsform die Herstellung durch Lösungspolymerisation möglich, bei der ein Lösungsmittel Verwendung findet, das sowohl das Monomer oder die Monomere als auch das entstehende Polymer löst. Weiterhin sind in bevorzugter Ausführungsform heterogene Polymerisationsmethoden möglich, bei denen das Polymer ab einem bestimmten Molekulargewicht innerhalb des Dispergiermittels unlöslich wird. Dazu gehört in bevorzugter Ausführungsform die Emulsionspolymerisation, bei der die Polymerisation innerhalb von Mizellen erfolgt, die durch Tensidmoleküle oder Block-Copolymere erzeugt werden. Ebenfalls umfasst diese Gruppe die Suspensionspolymerisation, bei der die Polymerisation innerhalb von dispergierten Monomertröpfchen erfolgt. Darüber hinaus schließt diese Gruppe die Dispersionspolymerisation ein, bei der ein Dispergiermittel verwendet wird, in dem das Monomer unter den Reaktionsbedingungen löslich ist, während das Polymer ab einem bestimmten Molekulargewicht eine unlösliche Phase darin ausbildet.

[0023] Die Polymerpartikel der Erfindung liegen vorzugsweise in Kugel- oder Tropfenform vor.

[0024] Die Form der Polymerpartikel kann in bevorzugter Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darüber hinaus im Anschluss an die Polymerisation durch thermische oder mechanische Bearbeitung des polymeren Materials verändert werden. Zu diesen Bearbeitungsschritten gehören unter anderem Schmelzen, Extrudieren sowie das Mahlen des Polymers.

[0025] Erfindungsgemäß bevorzugt liegen die Polymerpartikel der vorliegenden Erfindung in Pulverform vor.

[0026] In bevorzugter Ausführungsform weist der Polymerpartikel eine Größe von 0,5 bis 50 µm, insbesondere 1 bis 50 µm, bevorzugt 5 bis 50 µm, bevorzugt 5 bis 45 µm, bevorzugt 5 bis 20 µm, bevorzugt 10 bis 45 µm, bevorzugt 15 bis 40 µm, insbesondere 20 bis 40 µm auf.

[0027] In bevorzugter Ausführungsform weist der Polymerpartikel mindestens ein Additiv auf, wobei in bevorzugter Ausführungsform der vorliegenden Erfindung das Additiv ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Farbstoff, z. B. Ruß, und einem Ladungssteuersatz.

[0028] In bevorzugter Ausführungsform weisen die Polymerpartikel eine Beschichtung aus Halbmetall- oder Metalloxid der vorliegenden Erfindung auf, wobei das Halbmetall- oder Metalloxid ein anorganisches Halbmetall- oder Metalloxid ist, vorzugsweise SiO₂, TiO₂ oder Al₂O₃ ist. Das Halbmetall- oder Metalloxid dient zur Steuerung der Haftkraft und Ladung.

[0029] In vorteilhafter Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung liegt das erfindungsgemäß bevorzugte, als Beschichtung zu verwendende anorganische Halbmetall- oder Metalloxid auf der Oberfläche der Polymermatrix in Primärpartikelgrößen von 0,1 nm bis 300 nm, insbesondere 1 bis 100 nm vor.

[0030] In besonders bevorzugter Ausführungsform der

vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der Beschichtung der Polymermatrix um keine durchgängige Beschichtung, sondern um eine lediglich teilweise, insbesondere punktuell, lokalisierte Beschichtung. In besonders bevorzugter Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind 5 bis 50 %, bevorzugt 20 bis 50 %, bevorzugt 20 bis 40 %, bevorzugt 30 bis 40 %, bevorzugt 5 bis 20 %, vorzugsweise 7 bis 18 %, insbesondere 8 bis 16 % der Oberfläche des Polymerpartikels von der Beschichtung überzogen.

[0031] In bevorzugter Ausführungsform werden Polymerpartikel eingesetzt, wobei die funktionellen Gruppen A und B fähig sind, eine kovalente Bindung miteinander mittels einer Ringschlussreaktion oder ringfreien Reaktion zu bilden.

[0032] In besonders bevorzugter Ausführungsform werden Polymerpartikel eingesetzt, wobei diese komplementäre funktionelle Gruppen A und B aufweisen, wobei beide vorzugsweise Mitglieder jeweils einer der nachstehend ausgeführten Komplementärgruppen i) bis vi) sind. Demgemäß weisen in bevorzugter Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Polymerpartikel Paare von komplementären funktionellen Gruppen A und B auf, vorzugsweise solche, die jeweils in einer der nachstehend definierten Komplementärgruppen i) bis vi) Varianten sind.

[0033] In bevorzugter Ausführungsform werden Polymerpartikel eingesetzt, wobei die funktionelle Gruppe A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Azidgruppe, C-C-Doppelbindung, C-C-Dreifachbindung, Aldehydgruppe, Ketongruppe, Imingruppe und Thioketongruppe und die funktionelle Gruppe B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C-C-Doppelbindung, C-C-Dreifachbindung, C-N-Dreifachbindung und Diengruppe und wobei beide fähig sind, eine kovalente Bindung miteinander mittels einer Ringschlussreaktion zu bilden und wobei gilt:

i) wenn die funktionelle Gruppe A eine Azidgruppe ist, ist die funktionelle Gruppe B eine C-C-Doppelbindung, C-C-Dreifachbindung oder C-N-Dreifachbindung,

ii) wenn die funktionelle Gruppe A eine C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung ist, ist die funktionelle Gruppe B eine C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung,

iii) wenn die funktionelle Gruppe A eine C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung ist, ist die funktionelle Gruppe B eine Diengruppe oder

iv) wenn die funktionelle Gruppe A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Aldehydgruppe, Ketongruppe, Imingruppe oder Thioketongruppe, ist die funktionelle Gruppe B eine Diengruppe.

[0034] In bevorzugter Ausführungsform werden Poly-

merpartikel eingesetzt, wobei die funktionelle Gruppe A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus C-C-Doppelbindung, C-C-Dreifachbindung und Thiolgruppe und die funktionelle Gruppe B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Thiolgruppe, Amingruppe, C-C-Doppelbindung und C-C-Dreifachbindung und wobei beide fähig sind, eine kovalente Bindung miteinander mittels einer ringfreien Reaktion zu bilden und wobei gilt:

v) wenn die funktionelle Gruppe A eine C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung ist, ist die funktionelle Gruppe B eine Thiol- oder Amingruppe oder

vi) wenn die funktionelle Gruppe A eine Thiolgruppe ist, ist die funktionelle Gruppe B eine C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung.

[0035] Die in einem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Polymerpartikel können hergestellt werden, indem die funktionellen Gruppen A und B aufweisende Partikel aus der Polymermatrix bereitgestellt und anschließend mit einer Beschichtung eines Halbmetail- oder Metalloxids versehen und so erfindungsgemäße Polymerpartikel erhalten werden.

[0036] Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerpartikel bereit, wobei in einem ersten Verfahrensschritt Partikel aus der Polymermatrix bereitgestellt, in einem zweiten Verfahrensschritt diese mit den funktionalen Gruppen A und B und in einem dritten Verfahrensschritt mit einer Beschichtung eines Halbmetail- oder Metalloxids versehen und die erfindungsgemäßen Polymerpartikel erhalten werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Polymerpartikel hergestellt, indem der vorgenannte zweite Verfahrensschritt nach dem dritten Verfahrensschritt oder beide gleichzeitig durchgeführt werden.

[0037] Die Erfindung stellt auch Verfahren zum Herstellen einer dreidimensionalen Struktur auf einer Stützstruktur bereit, wobei Polymerpartikel gemäß der vorliegenden Erfindung und mindestens eine Stützstruktur bereitgestellt werden und wobei die Polymerpartikel mittels eines elektrofotografischen Verfahrens auf die Stützstruktur aufgebracht, insbesondere aufgedruckt werden und eine dreidimensionale Struktur mit Stützstruktur erhalten wird.

[0038] In bevorzugter Ausführungsform ist das erfindungsgemäße elektrofotografische Verfahren ein elektrofotografisches Druckverfahren.

[0039] In bevorzugter Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren der vorliegenden Erfindung, wobei die Polymerpartikel aufgebracht werden, indem sie in einem ersten Verfahrensschritt a) in Form einer Schicht auf die Stützstruktur aufgebracht und in einem zweiten Verfahrensschritt b) eine Fixierung, vorzugsweise eine selektiv initiierte Fixierung, durchgeführt wird. Die erfindungsgemäß vorgesehene Fixierung, insbesondere die bevorzugt vorgesehene selektiv initiierte

Fixierung, fixiert einerseits die funktionellen Gruppen A und B aufweisenden Polymerpartikel auf der Stützstruktur und andererseits die Polymerpartikel untereinander.

[0040] In besonders bevorzugter Ausführungsform werden die Verfahrensschritte a) und b) in dieser Abfolge mindestens zweimal, vorzugsweise zwei- bis fünfmal, insbesondere zwei- bis 14-mal, insbesondere zwei- bis 30-mal, insbesondere drei- bis 30-mal, insbesondere vier- bis 20-mal, insbesondere fünf- bis 15-mal, insbesondere fünf- bis zehnmal, insbesondere 100 bis 1000 mal, insbesondere 300 bis 800 mal, insbesondere 400 bis 600 mal hintereinander durchgeführt, so dass sich eine entsprechende Anzahl von Schichten bildet.

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren ist vorteilhafterweise und in bevorzugter Ausführungsform ohne Zusatz von Fotoinitiatoren oder UVpolymerisierbaren Additiven durchführbar.

[0042] In besonders bevorzugter Ausführungsform wird erfindungsgemäß eine Stützstruktur mit Polymerpartikeln der vorliegenden Erfindung beschichtet, insbesondere bedruckt, wobei die Stützstruktur eine funktionelle Gruppe A oder B aufweist, die komplementär zu einer funktionellen Gruppe A oder B des aufzubringenden Polymerpartikels ist.

[0043] Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es in vorteilhafter Weise kontrolliert und insbesondere schichtweise, dreidimensionale Polymerstrukturen mittels elektrofotografischer Verfahren aufzubauen. Vorteilhafterweise ist aufgrund der erfindungsgemäß eingesetzten funktionellen Gruppen A und B kein Zusatz von Fotoinitiatoren, insbesondere UV-labilen Initiatorkomponenten nötig. In besonders bevorzugter Weise wird die Fixierung ohne stöchiometrische Bildung von Nebenprodukten erreicht. Darüber hinaus ist es vorteilhaft, dass in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Reaktion zwischen den funktionellen Gruppen A und B selektiv initiiert werden kann, was es ermöglicht, gezielt bestimmte Polymerpartikel miteinander reagieren zu lassen, insbesondere zu fixieren. Die erfindungsgemäße Verfahrensweise ermöglicht so die Kombination und Fixierung unterschiedlicher Polymerpartikel, das heißt unterschiedlicher Polymerpartikeltypen, in einer einzigen oder mehreren Schichten, indem unterschiedliche Fixierschritte unabhängig voneinander durchgeführt werden können, was in vorteilhafter Weise die selektive Fixierung unterschiedlicher Polymerpartikel ermöglicht. Erfindungsgemäß ist es für den Aufbau von dreidimensionalen Strukturen aufgrund der verwendeten speziellen, aufeinander abgestimmten funktionellen Gruppen nicht nötig, eine lange oder energieintensive Wärmebehandlung vorzunehmen, die im Stand der Technik in jedem Fixierschritt nachteiligerweise zum Aufschmelzen der Strukturen führt. Gemäß der bislang bekannten Verfahren tritt demgemäß eine starke Verformung der Strukturen auf, wodurch die räumliche Auflösung begrenzt wird. Weiterhin wird die Oberfläche des Objektes rasch wellig und auf die so gebildeten Hügel wird bei weiteren Druckdurchgängen mehr Toner über-

tragen als in den Tälern, wodurch sich die Wellenbildung weiter verstärkt und der Höhenaufbau bereits nach wenigen Schichten beendet ist. Ein möglicherweise durchgeführtes Heißwalzen oder Pressen führt zu einer starken Strukturverformung und damit einhergehendem reduziertem Höhenaufbau.

[0044] In besonders bevorzugter Ausführungsform sind die funktionellen Gruppen A und/oder B, die die Polymerpartikel der vorliegenden Erfindung funktionalisieren, frei auf der Partikeloberfläche zugänglich. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die funktionellen Gruppen A und/oder B, die die Polymerpartikel der vorliegenden Erfindung funktionalisieren, unter der Oberfläche des Polymerpartikels in die Polymermatrix eingebettet und können in besonders bevorzugter Ausführungsform durch Anschmelzen oder Ansintern einer Reaktion auf der Partikeloberfläche zugänglich gemacht werden.

[0045] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die, vorzugsweise in Schichtform, auf die Stützstruktur aufgetragenen Polymerpartikel der vorliegenden Erfindung unter geringen Temperaturen von 30 bis 150° C, bevorzugt 60 bis 150° C, insbesondere 60 bis 120° C, besonders bevorzugt 70 bis 90° C angeschmolzen oder angesintert, so dass eventuell auf der Partikeloberfläche noch nicht direkt zugängliche funktionelle Gruppen für eine die Fixierung auf der Stützstruktur oder zu weiteren aufgetragenen Polymerpartikelschichten bewirkenden Reaktion zugänglich werden.

[0046] In besonders bevorzugter Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das erfindungsgemäße Verfahren durch Aufbringen, Erwärmen und Fixieren der aufgetragenen Polymerpartikel, vorzugsweise in einer Vielzahl diese Verfahrensschritte wiederholenden Weise, durchgeführt werden.

[0047] In bevorzugter Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren der vorliegenden Erfindung, wobei die Abfolge der Verfahrensschritte a) und b) mit einem dazwischen liegenden Verfahrensschritt des Anschmelzens mindestens zweimal, vorzugsweise zweibis 50-mal, insbesondere zwei- bis 40-mal, insbesondere zwei- bis 30-mal, insbesondere drei- bis 20-mal, insbesondere vier- bis 20-mal, insbesondere fünf- bis 15-mal, insbesondere fünf- bis zehnmal, insbesondere 100 bis 1000 mal, insbesondere 300 bis 800 mal, insbesondere 400 bis 600 mal hintereinander durchgeführt wird, so dass eine entsprechende Anzahl von Schichten erzeugt wird.

[0048] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden mittels des elektrofotografischen Verfahrens mindestens zwei, vorzugsweise mehrere Schichten aus Polymerpartikeln aufgebracht, insbesondere aufgedruckt. In besonders bevorzugter Ausführungsform ist vorgesehen, dass jede Schicht aus einem einzigen Polymerpartikeltyp aufgebaut ist. In bevorzugter Ausführungsform ist vorgesehen, dass, wenn mehr als eine Schicht vorliegt, die Schichten

aus jeweils verschiedenen Polymerpartikeltypen aufgebaut sein können. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass pro aufgebracht Schicht mindestens zwei verschiedene Polymerpartikeltypen der vorliegenden Erfindung vorliegen. In besonders bevorzugter Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass mindestens zwei Schichten aus Polymerpartikeln aufgebracht werden, wobei jede einzelne der mindestens zwei Schichten aus verschiedenen Polymerpartikeltypen aufgebaut ist, die sich in bevorzugter Ausführungsform aufgrund ihrer unterschiedlichen Ausstattung mit funktionellen Gruppen A und B selektiv und voneinander getrennt initiieren und demgemäß verbinden lassen.

[0049] In besonders bevorzugter Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann eine dreidimensionale Struktur gebildet werden, die Höhendifferenzen, also räumliche Distanzen, in der Z-Ebene von 0,5 bis 15 mm, insbesondere 0,5 bis 8 mm, insbesondere 1 bis 7 mm, vorzugsweise 2 bis 6 mm aufweist.

[0050] In bevorzugter Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren der vorliegenden Erfindung, wobei die Fixierung eine Metallkatalysator-vermittelte, eine Mikrowellen-initiierte, eine thermisch initiierte, eine fotoinitierte oder katalysatorfreie Fixierung ist.

[0051] Durch die Auswahl der bestimmte funktionelle Gruppen A und B aufweisenden Polymerpartikel der vorliegenden Erfindung und die dementsprechende Auswahl des Fixierverfahrens lässt sich gezielt die Fixierung und damit der Aufbau der dreidimensionalen Struktur der vorliegenden Erfindung steuern.

[0052] In besonders bevorzugter Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung vor, dass die erfindungsgemäß bevorzugt vorgesehene Fixierung, insbesondere selektiv initiierte Fixierung, in Abhängigkeit von der Art der funktionellen Gruppen A und B der aufgetragenen Polymerpartikel erfolgt.

[0053] In besonders bevorzugter Ausführungsform ist vorgesehen, dass eine Metallkatalysator-vermittelte, insbesondere Kupfer/Zinkvermittelte, Mikrowellen-initiierte oder thermisch-initiierte Fixierung eingesetzt wird, wenn die funktionellen Gruppen A und B auf den eingesetzten Polymerpartikeln fähig sind, miteinander eine Bindung mittels Ringschlussreaktion einzugehen, insbesondere wenn die funktionellen Gruppen A und B aus den Komplementärgruppen i), iii) oder iv) ausgewählt sind.

[0054] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass die Fixierung eine fotoinitierte, insbesondere UV-initiierte Fixierung ist, insbesondere wenn die eingesetzten Polymerpartikel funktionelle Gruppen A und B aufweisen, die fähig sind, miteinander eine Bindung mittels einer Ringschlussreaktion einzugehen, insbesondere die der Komplementärgruppe ii).

[0055] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass die eingesetzte Fixierung katalysatorfrei stattfindet, insbesondere wenn die funktionellen Gruppen A und B fähig sind, miteinander in einer ringfreien Reaktion eine Bindung einzugehen und wobei

die funktionellen Gruppen A und B des eingesetzten Polymerpartikels die der Komplementärgruppe v) sind.

[0056] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass die Fixierung eine fotoinitierte Fixierung, insbesondere bei einer Wellenlänge von 365 nm ist, insbesondere, wenn die eingesetzten funktionellen Gruppen A und B fähig sind, mittels einer ringfreien Reaktion miteinander eine Bindung einzugehen und wobei in bevorzugter Ausführung die funktionellen Gruppen A und B der eingesetzten Polymerpartikel die der Komplementärgruppe vi) sind.

[0057] In besonders bevorzugter Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung ein Verfahren der vorliegenden Erfindung vor, wobei

i) wenn die funktionelle Gruppe A eine Azidgruppe ist und die funktionelle Gruppe B eine C-C-Doppelbindung, eine C-C-Dreifachbindung oder C-N-Dreifachbindung ist, die Fixierung, also kovalente Bindung der funktionellen Gruppen A und B, eine Metallkatalysator-vermittelte, insbesondere Kupfer/Zink-vermittelte, Mikrowellen-initiierte oder thermisch-initiierte Fixierung ist. Eine derartige Metallvermittelte, Mikrowellen-initiierte oder thermisch-initiierte Fixierung ist selektiv initiiierbar und ermöglicht einen besonders gezielten und kontrollierten Aufbau von dreidimensional angeordneten Schichten auch unterschiedlicher Zusammensetzung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung ein Verfahren der vorliegenden Erfindung vor, wobei

ii) wenn die funktionelle Gruppe A eine C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung ist und die funktionelle Gruppe B eine C-C-Doppelbindung oder eine C-C-Dreifachbindung ist, die Fixierung eine fotoinitierte, insbesondere UV-initiierte Fixierung ist. Die erfindungsgemäß bevorzugte fotoinitierte Fixierung ermöglicht einen besonders gezielten und kontrollierten Aufbau von dreidimensional angeordneten Schichten auch unterschiedlicher Zusammensetzung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegenden Erfindung ein Verfahren der vorliegenden Erfindung, wobei

iii) wenn die funktionelle Gruppe A eine C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung ist und die funktionelle Gruppe B ein Dien ist, die Fixierung eine Metallkatalysator-vermittelte, insbesondere Kupfer/Zink-vermittelte, Mikrowellen-initiierte oder thermisch-initiierte Fixierung ist. Eine derartige Metallvermittelte, Mikrowellen-initiierte oder thermisch-initiierte Fixierung ist selektiv initiiierbar und ermöglicht einen besonders gezielten und kontrollierten Aufbau von dreidimensional angeordneten Schichten auch unterschiedlicher Zusammensetzung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegenden Erfindung ein Verfahren der vorliegenden Erfindung, wobei

iv) wenn die funktionelle Gruppe A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Aldehydgruppe, Ketongruppe, Imingruppe oder Thioketongruppe und die funktionelle Gruppe B eine Diengruppe ist, die Fixierung eine thermisch-initiierte, Metallkatalysatorvermittelte, insbesondere Kupfer/Zink-Katalysator-vermittelte oder Mikrowellen-initiierte Fixierung ist. Eine derartige Metall-vermittelte, Mikrowellen-initiierte oder thermisch-initiierte Fixierung ist selektiv initiiierbar und ermöglicht einen besonders gezielten und kontrollierten Aufbau von dreidimensional angeordneten Schichten auch unterschiedlicher Zusammensetzung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren der vorliegenden Erfindung, wobei

v) wenn die funktionelle Gruppe A eine C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung und die funktionelle Gruppe B ein Thiol oder ein Amin ist, die Fixierung, eine Katalysator-freie, d. h. nicht-selektiv initiierte Fixierung ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren der vorliegenden Erfindung, wobei

vi) wenn die funktionelle Gruppe A eine Thiolgruppe ist und die funktionelle Gruppe B eine C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindung ist, die Fixierung eine fotoinitierte Fixierung, insbesondere bei einer Wellenlänge von 365 nm, ist. Eine derartige fotoinitierte Fixierung ist selektiv initiiierbar und ermöglicht einen besonders gezielten und kontrollierten Aufbau von dreidimensional angeordneten Schichten auch unterschiedlicher Zusammensetzung.

[0058] Das erfindungsgemäße Verfahren sieht in bevorzugter Ausführungsform ein Verfahren vor, wobei mindestens zwei, vorzugsweise zwei bis sechs, insbesondere drei bis fünf unterschiedliche Polymerpartikeltypen der vorliegenden Erfindung auf die Stützstruktur aufgebracht werden, insbesondere in einer einzigen Schicht.

[0059] In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, bei dem nach der Fixierung in Schritt b) aus der entstandenen dreidimensionalen Struktur kontrolliert ein Teil der Polymerpartikel, insbesondere mindestens ein Teil mindestens eines Polymerpartikeltyps, entfernt wird und dadurch zum Beispiel funktionelle dreidimensionale Hohlstrukturen wie Röhrenstrukturen und/oder poröse Strukturen erhalten werden.

[0060] In einer bevorzugten Ausführungsform wird der zu entfernende Teil der Polymerpartikel, insbesondere mindestens ein Teil mindestens eines Polymerpartikeltyps durch enzymatische und/oder chemische Prozesse entfernt, insbesondere abgebaut.

[0061] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der zu entfernende Teil der Polymerpartikel, insbesondere mindestens ein Teil mindestens eines Po-

lymerpartikeltyps, entfernt, ohne dass die Stützstruktur entfernt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der zu entfernende Teil der Polymerpartikel, insbesondere mindestens ein Teil mindestens eines Polymerpartikeltyps, und die Stützstruktur entfernt.

[0062] Unterschiedliche Polymerpartikeltypen der vorliegenden Erfindung können solche Partikel sein, die sich bei Anwesenheit der gleichen funktionellen Gruppen A und B im Vergleich zu anderen Polymerpartikeln der vorliegenden Erfindung allein durch eine unterschiedlich aufgebaute Polymermatrix auszeichnen. Unterschiedliche Polymerpartikeltypen der vorliegenden Erfindung können aber auch solche Polymerpartikel sein, die bei gleicher Polymermatrix im Vergleich zu anderen Polymerpartikeln der vorliegenden Erfindung, eine andere Funktionalisierung in Form zumindest einer abweichenden funktionalen Gruppe A und/oder B aufweisen. Unterschiedliche Polymerpartikeltypen der vorliegenden Erfindung können auch solche sein, die sich sowohl hinsichtlich des Polymaterials der Matrix als auch hinsichtlich der funktionalisierenden Gruppen A und/oder B auszeichnen.

[0063] In besonders bevorzugter Ausführungsform kann vorgesehen sein, dass die mindestens zwei, vorzugsweise mehreren oder vielen unterschiedlichen Polymerpartikeltypen der vorliegenden Erfindung in einer einzigen Schicht oder in mindestens einer, vorzugsweise mehreren oder vielen Schichten der hergestellten dreidimensionalen Struktur vorliegen.

[0064] In besonders bevorzugter Ausführungsform wird erfindungsgemäß eine steife oder flexible Stützstruktur verwendet, insbesondere kann die Stützstruktur aus einem Kunststoffmaterial hergestellt sein. In besonders bevorzugter Ausführungsform kann die Stützstruktur eine Plastikfolie, Plastikfilm, Membran, Glas, Metall, Halbmetall, Flies oder Papier sein, vorzugsweise aus biokompatiblen, insbesondere bioabbaubarem Material.

[0065] In bevorzugter Ausführungsform sieht die vorliegende Erfindung vor, die erfindungsgemäß hergestellte dreidimensionale Struktur von der Stützstruktur abzutrennen, z. B. durch chemischen, physikalischen oder biologischen Abbau, und so eine dreidimensionale Struktur ohne Stützstruktur zu erhalten.

[0066] Im Folgenden wird eine erfindungsgemäße Herstellung, insbesondere ein erfindungsgemäßer Druckvorgang, unter Bezugnahme auf in einer an sich bekannten Laserdruckeranordnung vorhandenen Komponenten beschrieben. Bei Verwendung eines konventionellen Laserdruckers wird eine mit erfindungsgemäßen Polymerpartikeln zu bedruckende Stützstruktur, z. B. Glas oder ein Papier, üblicherweise im Format DIN A 4, mittels eines Förderbandes an die Fotowalze eines Druckwerkes gefördert und über Gummi- oder Schaumstoffwalzen, die unter dem Förderband angeordnet sind, an die Fotowalze angedrückt. Die Vorschubgeschwindigkeit der zu bedruckenden Stützstruktur ist an die Rotationsgeschwindigkeit der Fotowalze synchronisiert angepasst, so dass die Walze mit den strukturiert daran

anhaltenden funktionalisierten Polymerpartikeln schlupffrei auf der zu bedruckenden Stützstruktur, z. B. Papier, abrollt und die funktionalisierten Polymerpartikel auf die Papieroberfläche übertragen werden. Gilt es auf ein und dieselbe Stützstruktur mehrere unterschiedliche Polymerpartikel abzuschneiden, so werden entsprechend viele Druckwerke mit entsprechenden Fotowalzen hintereinander längs des Förderbandes angeordnet.

[0067] Im drauffolgenden Schritt werden die auf der Stützstrukturoberfläche anhaltenden funktionalisierten Polymerpartikel leicht angeschmolzen, um die funktionellen Gruppen der Polymerpartikel für eine Bindung zugänglich zu machen. Hierzu wird die Stützstruktur, in diesem Fall also das Stück Papier, homogen auf eine definierte Temperatur für eine definierte Zeit erwärmt. Die Erwärmung der Stützstruktur erfolgt bevorzugt in einem Ofen außerhalb des Druckers, da auf diese Weise eine gleichmäßige Erwärmung der Stützstruktur einerseits sehr einfach möglich ist und andererseits dabei vermieden werden kann, den Drucker selbst thermisch zu belasten. Selbstverständlich sind auch integrierte Heizungen denkbar, wobei in diesem Fall die Stützstruktur vorzugsweise berührungslos, beispielsweise im Wege applizierter Strahlungswärme, z. B. durch IR-Strahler, zu erwärmen ist.

[0068] Bedarfsweise können in einem nachfolgenden Behandlungsschritt die auf der Oberfläche der Stützstruktur befindlichen Polymerpartikel einer chemischen Nachbehandlung unterworfen werden, bei der Additive, d. h. zum Beispiel gegebenenfalls vorhandene Ladungssteuerungszusätze entfernt werden.

[0069] Insbesondere die Verwendung einer Druckvorrichtung, die z. B. aus der DE 20 2005 018 237 U1 zu entnehmen ist, eröffnet die Möglichkeit einer Mehrfachdruckbeschichtung eines Flächenbereiches auf einer Stützstruktur zur Ausbildung von Vielschichtsystemen, beispielsweise von dreidimensional strukturierten Funktionsschichten oder von Multilayerschichten, die aus einem vielschichtigen Aufbau bestehen, bei dem jede Schicht aus unterschiedlich funktionalisierten Polymerpartikeln gebildet wird. Hierzu bietet es sich an, flächensteife Stützstrukturen zu verwenden, um die reproduzierbare Positioniergenauigkeit der Stützstruktur im Drucker zu ermöglichen, die für mehrere Druckdurchgänge auf ein und derselben Stützstruktur erforderlich ist.

[0070] Die vorliegende Erfindung stellt auch dreidimensionale Strukturen mit oder ohne Stützstruktur bereit, hergestellt gemäß einem der Verfahren der vorliegenden Erfindung.

[0071] Die erfindungsgemäß eingesetzten Polymerpartikel sowie ihre durch Fixierung entstandenen dreidimensionalen Struktur bildenden Reaktionsprodukte lassen sich mit Hilfe von Elementaranalyse, Nuclear-Magnetic-Resonanz(NMR)-Spektroskopie, Röntgenstrahlen, Fotoelektronenspektroskopie (XPS) und/oder Infrarotspektroskopie (IR) identifizieren.

[0072] In besonders bevorzugter Ausführungsform ist die dreidimensionale Struktur mit oder ohne Stützstruktur,

insbesondere mit gezielter Entfernung von mindestens einem Teil der Polymerpartikel, insbesondere mindestens eines Polymerpartikeltyps, bevorzugt geeignet für Tissue-Engineering-Verfahren oder -Produkte.

[0073] In bevorzugter Ausführungsform ist die dreidimensionale Struktur mit oder ohne Stützstruktur ein Testsystem, Implantat, eine Trägerstruktur oder eine Versorgungsstruktur für Tissue-Engineering-Verfahren und -Produkte, beispielsweise ein künstliches Blutgefäß, eine biokompatible poröse, nicht poröse oder röhrenförmige verzweigte oder unverzweigte Matrix für Gewebekultur oder ein Transportsystem für Flüssigkeiten oder Gase.

[0074] In bevorzugter Ausführungsform sind die hergestellten dreidimensionalen Strukturen biokompatibel, bioabbaubar und/oder biofunktional. In besonders bevorzugter Ausführungsform sind die hergestellten Strukturen nicht porös oder porös. Erfindungsgemäße Strukturen können z. B. als Testsysteme für zum Beispiel biologische, chemische oder pharmazeutische Wirkstoffe oder Systeme, oder als Transplantat, insbesondere als Blutgefäß, Kapillare oder Röhrensystem eingesetzt werden.

[0075] In besonders bevorzugter Ausführungsform weist die dreidimensionale Struktur mit oder ohne Stützstruktur ein biokompatibles Polymermaterial und/oder biofunktionale Tonerpartikel auf.

[0076] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0077] Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele und der dazugehörigen Figuren näher erläutert.

[0078] Die Figuren zeigen:

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung der chemischen Fixierung gemäß vorliegender Erfindung durch Reaktion der funktionellen Gruppe A eines ersten Partikels mit der funktionellen Gruppe B eines anderen Partikels und der funktionellen Gruppe B des ersten Partikels mit der funktionellen Gruppe A der Stützstruktur.

Figur 2 zeigt die Größenverteilung der erfindungsgemäß aufgetragenen Polymerpartikel.

Figur 3 zeigt eine mikroskopische Aufnahme der aufgetragenen Polymerpartikel nach Bestrahlung.

Figur 4 zeigt eine mikroskopische Aufnahme der funktionalisierten Polymerpartikel.

[0079] Abkürzungen:

Poly(MMA-co-VAc)	Copolymer aus Poly(methacrylsäuremethylester) und Poly(vinylacetat)
------------------	---

EDCHCl	N-(3-Dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimid hydrochlorid
--------	---

q/m	Ladung / Masse
Poly(MMA-co-GMA)	Copolymer aus Poly(methacrylsäuremethylester) und Poly(acrylsäureglycidylester)

Beispiel 1

[0080] Es wurden 2,0 g Poly (MMA-co-VAc)-Partikel in 50 mL H₂O dispergiert und anschließend 5 mL Eisessig hinzugefügt. Die Suspension wurde 1 h gerührt, um die Oberfläche der Polymerpartikel zu hydrolysieren. Danach wurden die Partikel abfiltriert und jeweils dreifach mit 20 mL Phosphat-Puffer (pH = 7) und mit 20 mL H₂O gewaschen. Daraufhin wurden die Partikel unter reduziertem Druck für 4h getrocknet. Die oberflächen-aktivierten Partikel wurden in 90 mL n-Hexan dispergiert und tropfenweise mit einer Lösung aus 3,39 mL (3,13 g) Dimethylallylsilylchlorid in 10 mL n-Hexan versetzt.

[0081] Die Partikel wurden abfiltriert und dreifach mit 20 mL n-Hexan gewaschen und 2 h unter reduziertem Druck getrocknet. Die Partikel wurden in 50 mL H₂O redispersiert und mit 4,45 g EDCHCl versetzt. Anschließend wurden 1,79 g Cysteamin hinzugefügt und die Suspension für 24h bei RT (Raumtemperatur) gerührt. Im Anschluss wurden die Partikel abfiltriert, fünffach mit je 20 mL H₂O gewaschen und unter reduziertem Druck 12 h getrocknet. Das q/m-Verhältnis der Polymerpartikel wurde mit 25 mg Silica TX-20 auf einen Wert von -10 $\mu\text{C/g}$ bis -30 $\mu\text{C/g}$ eingestellt, um die Partikel anschließend mit einem OKI Druckwerk C7000 zu verdrucken. Als Stützstruktur diente eine Glasplatte (20 x 20 cm), die zuvor für 2 h mit Dimethylallylsilylchlorid bei RT behandelt worden war. Im Anschluss an den Druckprozess wurden die Partikel mit einer Quecksilber-Dampflampe (9 kW) für 15 min bestrahlt, um sie auf der Stützstruktur zu fixieren. Danach wurde eine weitere Schicht der Tonerpartikel auf die erste Tonerlage aufgebracht und erneut für 15 min bestrahlt. Auf diese Weise konnte eine mehrschichtige Polymerstruktur aufgebaut werden.

Beispiel 2

[0082]

a) Es wurden 3,0 g Poly(MMA-co-GMA)-Partikel in 75 mL Toluol dispergiert und die Suspension auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus 1,68 g Propargylamin in 5 mL Toluol tropfenweise im Verlauf von 20 min hinzugefügt. Nachdem die Suspension 1 h gerührt worden war, wurde eine Lösung aus 8,87 g (11-Azidoundecyl)chlorodimethylsilan in 25 mL n-Hexan hinzugegeben und die Reaktionsmischung auf RT aufgewärmt. Nach 4 h wurden die Partikel abfiltriert und jeweils fünffach mit 50 mL n-Hexan gewaschen. Daraufhin wurden die Partikel unter reduziertem Druck für 2 h getrocknet und anschließend für 5 min in 200 mL einer 1%igen Kup-

fer(I)salicylat-Lösung redispersiert. Dann wurden die Polymerpartikel abfiltriert und ungewaschen unter reduziertem Druck für 6 h getrocknet. Anschließend wurde das q/m Verhältnis mit 40 mg Silica TX-20 auf einen Wert von -10 $\mu\text{C/g}$ bis -30 $\mu\text{C/g}$ eingestellt und die Partikel mit einem OKI Druckwerk C7000 verdruckt. Als Stützstruktur diente eine Glasplatte (20 x 20 cm), die zuvor für 2 h mit (11-Azidoundecyl)chlorodimethylsilan bei RT behandelt worden war. Im Anschluss an den Druckprozess wurden die Partikel mit Mikrowellenstrahlung (1100 W) für 2 min bestrahlt, um sie auf der Stützstruktur zu fixieren. Danach wurde eine weitere Schicht der Tonerpartikel auf die erste Tonerlage aufgebracht und erneut für 2 min bestrahlt. Auf diese Weise konnte eine mehrschichtige Polymerstruktur aufgebaut werden.

b) Es wurden 3,0 g Poly(MMA-co-GMA)-Partikel in 75 mL Toluol dispergiert und die Suspension auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde eine Lösung aus 1,68 g Propargylamin in 5 mL Toluol tropfenweise im Verlauf von 20 min hinzugefügt. Nachdem die Suspension 1 h gerührt worden war, wurde eine Lösung aus 8,87 g (11-Azidoundecyl)chlorodimethylsilan in 25 mL n-Hexan hinzugegeben und die Reaktionsmischung auf RT aufgewärmt. Nach 4 h wurden die Partikel abfiltriert und jeweils fünffach mit 50 mL n-Hexan gewaschen. Daraufhin wurden die Partikel unter reduziertem Druck für 6 h getrocknet. Anschließend wurde das q/m Verhältnis mit 36 mg Silica TX-20 auf einen Wert von -10 $\mu\text{C/g}$ bis -30 $\mu\text{C/g}$ eingestellt und die Partikel mit einem OKI Druckwerk C7000 verdruckt. Als Stützstruktur diente eine Glasplatte (20 x 20 cm), die zuvor für 2 h mit (11-Azidoundecyl)chlorodimethylsilan bei RT behandelt worden war. Im Anschluss an den Druckprozess wurden die Partikel mit Mikrowellenstrahlung (1100 W) für 30 min bestrahlt, um sie auf der Stützstruktur zu fixieren. Danach wurde eine weitere Schicht der Tonerpartikel auf die erste Tonerlage aufgebracht und erneut für 30 min bestrahlt. Auf diese Weise konnte eine mehrschichtige Polymerstruktur aufgebaut werden.

45 **Patentansprüche**

1. Verfahren zum Herstellen einer dreidimensionalen Struktur auf einer Stützstruktur, wobei Polymerpartikel mittels eines elektrofotografischen Verfahrens auf die Stützstruktur aufgebracht werden und eine dreidimensionale Struktur mit Stützstruktur erhalten wird, wobei die Polymerpartikel, umfassend eine Polymermatrix mit einer Beschichtung eines anorganischen Halbmetall- oder Metalloxyds, wobei die Polymermatrix mindestens eine erste funktionelle Gruppe A und mindestens eine zweite funktionelle Gruppe B aufweist, wobei die beiden funktionellen Gruppen A und B fähig sind, mindestens eine kovalente

Bindung miteinander einzugehen, wobei die funktionelle Gruppe A ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer Azidgruppe, C-C-Doppelbindung, C-C-Dreifachbindung, Aldehydgruppe, Ketongruppe, Imingruppe, Thioketongruppe und Thiolgruppe und wobei die funktionelle Gruppe B ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einer C-C-Doppelbindung, C-C-Dreifachbindung, C-N-Dreifachbindung, Diengruppe, Thiolgruppe und Amingruppe.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Polymerpartikel aufgebracht werden, in dem sie in einem ersten Verfahrensschritt a) in Form einer ersten Schicht auf die Stützstruktur aufgebracht und in einem zweiten Verfahrensschritt b) eine Fixierung durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Verfahrensschritte a) und b) mindestens zweimal hintereinander durchgeführt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Fixierung eine Metallkatalysator-vermittelte, eine Mikrowellen-initiierte, eine thermisch initiierte, eine fotoinitierte oder katalysatorfreie Fixierung ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, wobei mindestens zwei unterschiedliche Polymerpartikeltypen gemäß Anspruch 1 auf die Stützstruktur aufgebracht werden.
6. Dreidimensionale Struktur mit oder ohne Stützstruktur, hergestellt gemäß einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 5.
7. Dreidimensionale Struktur mit oder ohne Stützstruktur nach Anspruch 6, wobei die dreidimensionale Struktur ein biokompatibles Polymermaterial und biofunktionale Tonerpartikel aufweist.
8. Dreidimensionale Struktur mit oder ohne Stützstruktur nach den Ansprüchen 6 oder 7, wobei die Struktur mit oder ohne Stützstruktur ein Testsystem, Implantat, eine Trägerstruktur oder eine Versorgungsstruktur für Tissue-Engineering-Verfahren und -Produkte, eine biokompatible Matrix für Gewebekultur oder ein Transportsystem für Flüssigkeiten oder Gase ist.

Claims

1. Process for producing a three-dimensional structure on a support structure, wherein polymer particles are applied to the support structure by means of an electrophotographic process and a three-dimensional structure with support structure is obtained, wherein the polymer particles comprising a polymer matrix having a coating of an inorganic semimetal oxide or

metal oxide, wherein the polymer matrix has at least one first functional group A and at least one second functional group B, both functional groups A and B being able to form at least one covalent bond with one another, said functional group A being selected from the group consisting of an azide group, C-C double bond, C-C triple bond, aldehyde group, ketone group, imine group, thioketone group and thiol group, and wherein said functional group B being selected from the group consisting of a C-C double bond, C-C triple bond, C-N triple bond, diene group, thiol group and amine group.

2. Process according to claim 1, wherein the polymer particles are applied by applying them to the support structure in the form of a first layer in a first process step a) and conducting a fixing operation in a second process step b).
3. Process according to one of claims 1 or 2, wherein process steps a) and b) are conducted at least twice in succession.
4. Process according to any of claims 1 to 3, wherein the fixing operation is a metal catalyst-mediated, a microwave-initiated, a thermally initiated, a photoinitiated or catalyst-free fixing operation.
5. Process according to any of the preceding claims 1 to 4, wherein at least two different polymer particle types according to claims 1 are applied to the support structure.
6. Three-dimensional structure with or without support structure, produced according to one of the processes of claims 1 to 5.
7. Three-dimensional structure with or without support structure according to claim 6, wherein the three-dimensional structure comprises a biocompatible polymer material and biofunctional toner particles.
8. Three-dimensional structure with or without support structure according to claims 6 or 7, wherein the structure with or without support structure is a test system, an implant, a carrier structure or a supply structure for tissue engineering processes and products, a biocompatible matrix for tissue culture or a transport system for liquids or gases.

Revendications

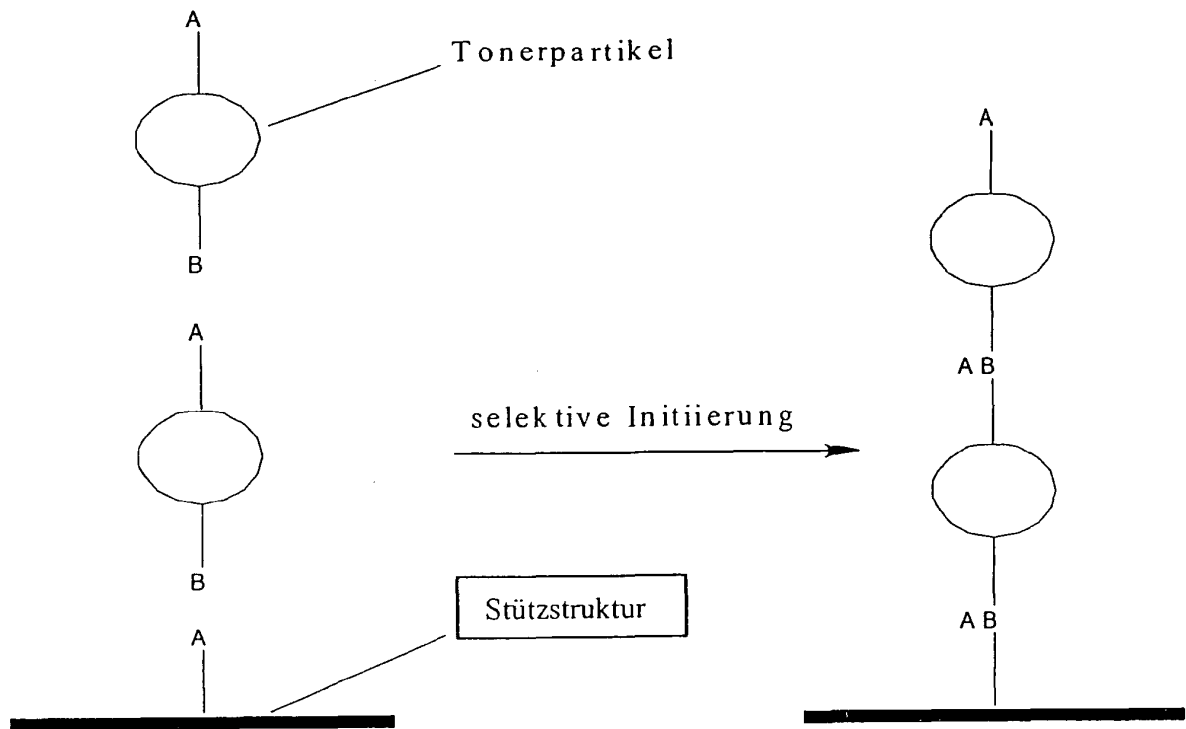
1. Procédé de fabrication d'une structure tridimensionnelle sur une structure de support, dans lequel des particules de polymère sont appliquées à la structure de support au moyen d'un procédé électro-photo-graphique et on obtient une structure tridimension-

nelle avec une structure de support, les particules de polymère comprenant une matrice polymère avec un revêtement d'un oxyde inorganique de semi-métal ou de métal, la matrice de polymère présentant au moins un premier groupe fonctionnel A et au moins un second groupe fonctionnel B, les deux groupes fonctionnels A et B étant capable de former au moins une liaison covalente l'un avec l'autre, le groupe fonctionnel A étant choisi dans le groupe consistant en un groupe azide, une double liaison C-C, une triple liaison C-C, un groupe aldéhyde, un groupe cétone, un groupe imine, un groupe thiocétone et un groupe thiol, et le groupe fonctionnel B étant choisi dans le groupe consistant en une double liaison C-C, une triple liaison C-C, une triple liaison C-N, un groupe diène, un groupe thiol et un groupe amine.

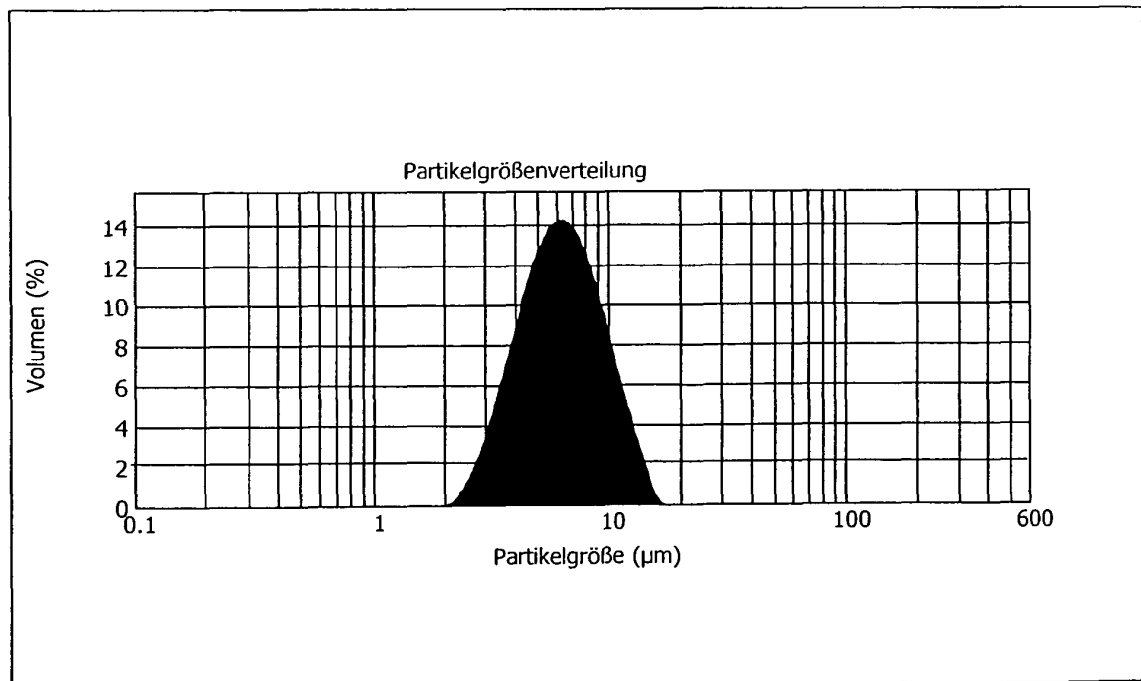
tème de transport pour liquides ou gaz.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les particules de polymère sont appliquées en les appliquant, dans une première étape de procédé a), sur la structure de support sous forme d'une première couche, et en effectuant une fixation dans une seconde étape de procédé b). 5
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel les étapes de procédé a) et b) sont effectués au moins deux fois de suite. 10
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la fixation est promue au moyens d'un catalyseur métallique, initiée par micro-ondes, thermiquement ou par photoinitiation ou effectuée sans catalyseur. 15
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 4, dans lequel au moins deux types différents des particules de polymère selon la revendication 1 sont appliquées sur la structure de support. 20
6. Structure tridimensionnelle avec ou sans structure de support, fabriquée selon l'un des procédés des revendications 1 à 5. 25
7. Structure tridimensionnelle avec ou sans structure de support selon la revendication 6, la structure tridimensionnelle présentant un matériel de polymère biocompatible et des particules de toner biofonctionnelles. 30
8. Structure tridimensionnelle avec ou sans structure de support selon les revendications 6 ou 7, la structure avec ou sans structure de support étant un système de test, un implant, une structure porteuse ou une structure d'alimentation pour des procédés et produits d'ingénierie tissulaires, une matrice biocompatible pour des cultures tissulaires ou un sys- 35

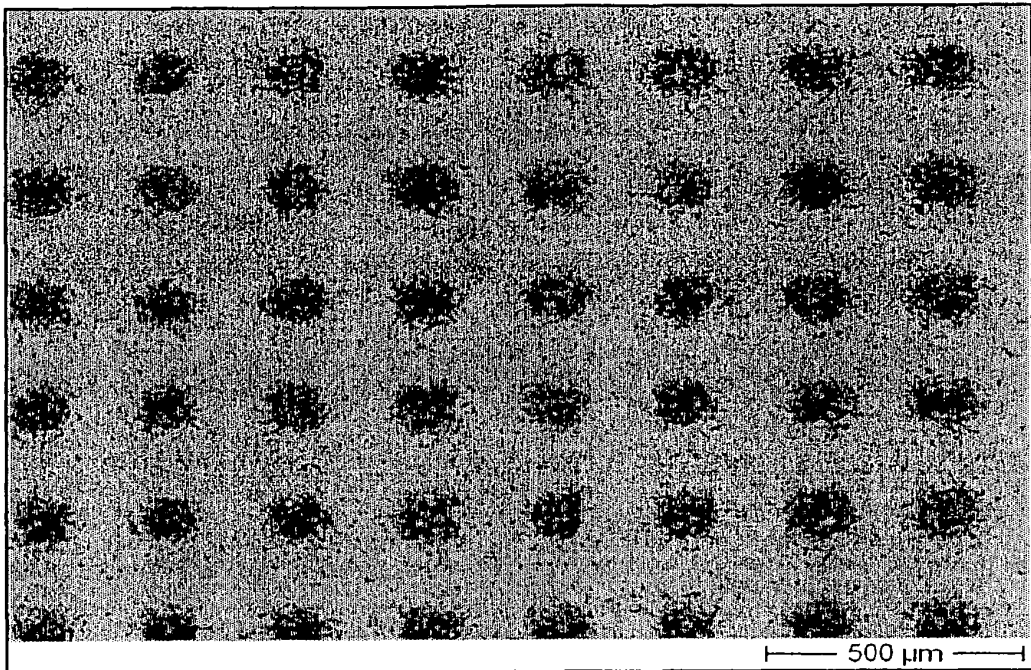
Figur 1



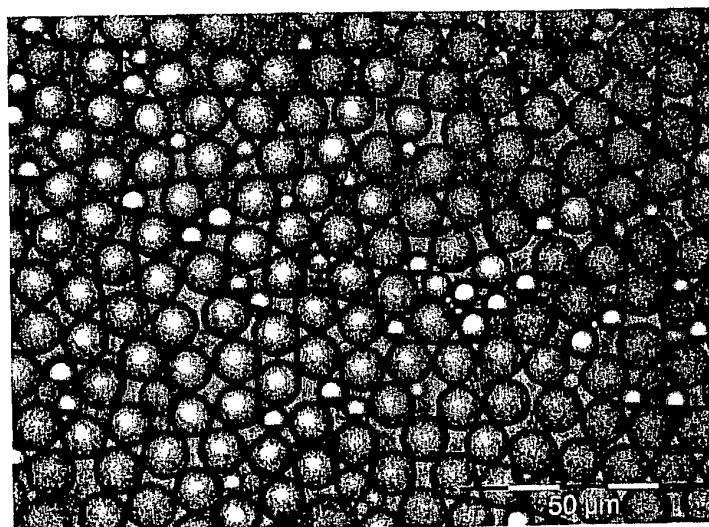
Figur 2



Figur 3



Figur 4



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- JP 002000035689 B [0004]
- JP 002004177660 B [0004]
- US 000004435069 A [0004]
- DE 000010064563 A1 [0004]
- JP 002005004142A A [0006]
- US 5888689 A [0007]
- WO 2006027264 A1 [0007]
- EP 0667381 B1 [0007]
- EP 0952498 A1 [0007]
- US 000005212526 A [0007]
- US 6066285 A [0008]
- WO 03075100 A2 [0009]
- EP 1610186 A2 [0010]
- EP 0712050 A2 [0011]
- DE 202005018237 U1 [0069]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **WANG.** *Trends in Biotechnology*, vol. 25 (11), 505-513 [0003]
- **VANDEREIJK et al.** Metal Printing Process: A Rapid Manufacturing Process Based on Xerography using Metal Powders Materials. *Science & Technology*, 2005 [0006]