



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 112888550 A

(43) 申请公布日 2021.06.01

(21) 申请号 201980064879.7

(22) 申请日 2019.09.30

(30) 优先权数据

18197848.7 2018.10.01 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.03.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/076340 2019.09.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/070033 EN 2020.04.09

(71) 申请人 昕诺飞控股有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬市

(72) 发明人 R·A·M·希克梅特

P·A·范哈尔 C·A·M·休杰本

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 董莘

(51) Int.Cl.

B29C 64/118 (2006.01)

B33Y 10/00 (2006.01)

B33Y 30/00 (2006.01)

B29C 64/40 (2006.01)

B33Y 80/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书17页 附图10页

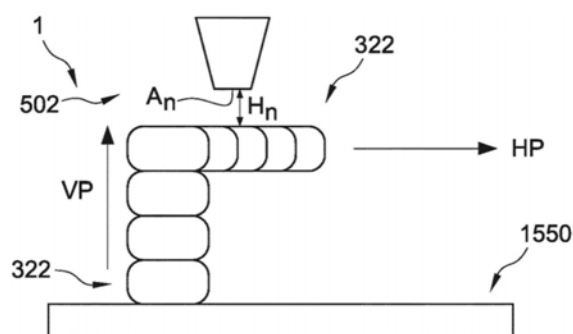
(54) 发明名称

用于以相对于建筑板小于45°的倾斜角度打印物体的方法

(57) 摘要

借助熔融沉积建模来生产3D物品(1)的方法,方法包括3D打印阶段,3D打印阶段包括逐层沉积压出型材(321),以提供包括经3D打印的材料(202)的3D物品(1),所述压出型材(321)包括可3D打印的材料(201),其中3D物品(1)包括经3D打印的材料(202)的多个层(322),其中3D打印阶段包括:垂直支撑提供阶段,包括提供经3D打印的材料(202)的第一层(1100),其中第一层(1100)具有第一层顶部部分(1110)和第一层底部部分(1120),第一层顶部部分(1110)相对于衬底(1550)而具有第一层顶部高度(H11),第一层底部部分(1120)相对于衬底(1550)而具有第一层底部高度(H12),其中第一层(1100)具有由第一层顶部高度(H11)和第一层底部高度(H12)之间的差限定的第一层高度(H1),其中第一层底部高度(H12)的值至少等于第一层高度(H1)的值;以及空气中打印阶段,包括无支撑地沉积与第一

层(1100)相邻并且与第一层接触的经3D打印的材料(202)的第二层(1200),其中第二层(1200)具有第二层顶部部分(1210),其中第二层顶部部分(1210)的至少一部分在第一层顶部部分(1100)的至少一部分之上延伸并且与第一层顶部部分(1100)的至少一部分共形。



1. 一种借助熔融沉积建模来生产3D物品(1)的方法,所述方法包括3D打印阶段,所述3D打印阶段包括逐层沉积压出型材(321),以提供包括经3D打印的材料(202)的所述3D物品(1),所述压出型材(321)包括可3D打印的材料(201),其中所述3D物品(1)包括经3D打印的材料(202)的多个层(322),其中所述3D打印阶段包括:

垂直支撑提供阶段,包括提供经3D打印的材料(202)的第一层(1100),其中所述第一层(1100)具有第一层顶部部分(1110)和第一层底部部分(1120),所述第一层顶部部分(1110)相对于衬底(1550)具有第一层顶部高度(H11),所述第一层底部部分(1120)相对于所述衬底(1550)具有第一层底部高度(H12),其中所述第一层(1100)具有第一层高度(H1),所述第一层高度(H1)由所述第一层顶部高度(H11)和所述第一层底部高度(H12)之间的差限定,其中所述第一层底部高度(H12)的值至少等于所述第一层高度(H1)的值;以及

空气中打印阶段,包括无支撑地沉积经3D打印的材料(202)的第二层(1200),所述第二层(1200)与所述第一层(1100)接触并且在与所述衬底(1550)基本上平行的方向上与所述第一层(1100)相邻,其中所述第二层(1200)具有第二层顶部部分(1210),其中所述第二层顶部部分(1210)的至少一部分在所述第一层顶部部分(1100)的至少一部分之上延伸并且与所述第一层顶部部分的所述至少一部分共形。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中使用包括打印机头(501)的熔融沉积建模3D打印机(500),所述打印机头(501)包括打印机管嘴(502),所述打印机管嘴(502)具有管嘴面积(A_n),其中所述空气中打印阶段包括无支撑地沉积所述第二层(1200),同时以 $0.5 \cdot H1$ 的最大距离在所述第一层(1100)之上保持10%至50%的管嘴面积(A_n)。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述空气中打印阶段包括无支撑地沉积所述第二层(1200),同时以 $0.5 \cdot H1$ 的最大距离在所述第一层(1100)之上保持15%至35%的所述管嘴面积(A_n)。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述可3D打印的材料(201)具有第一玻璃化转变温度 $Tg1$,其中所述空气中打印阶段包括无支撑地沉积经3D打印的材料(202)的所述第二层(1200),所述第二层(1200)与所述第一层(1100)相邻并且与所述第一层接触,其中所述第一层(1100)处于至少所述第一玻璃化转变温度 $Tg1$ 的温度处或者其中所述第一层(1100)的与所述第二层(1200)的一部分相接触的一部分被促使处于至少所述第一玻璃化转变温度 $Tg1$ 的温度处。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一层(1100)被配置为包围第一截面面积($A1$)的第一外壳(1410),并且其中所述方法包括沉积经3D打印的材料(202)的所述第二层(1200),以提供具有第二截面面积($A2$)的第二外壳(1420),所述第二层(1200)与所述第一层(1100)相邻并且与所述第一层接触,所述第二截面面积($A2$)大于或小于所述第一截面面积($A1$)。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,包括:多次执行所述空气中打印阶段,其中在下一空气中打印阶段之前的空气中打印阶段中获得的所述第二层(1200)被用作所述下一空气中打印阶段中的所述第一层(1100)。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述层(322)具有纵向轴线(A),并且其中与所述多个纵向轴线(A)中的两个或更多个纵向轴线平行或相切的平面与水平面具有最小角度(θ),所述最小角度(θ)选自 0° 至 45° 的范围。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述可3D打印的材料(201)包括光透射材料。

9. 一种包括经3D打印的材料(202)的3D物品(1), 其中所述3D物品(1)包括经3D打印的材料(202)的多个层(322), 其中所述3D物品(1)包括相邻层(322)的至少一个集合, 所述相邻层(322)的至少一个集合包括:

经3D打印的材料(202)的第一层(1100), 其中所述第一层(1100)具有第一层顶部部分(1110)和第一层底部部分(1120), 所述第一层顶部部分(1110)与所述第一层底部部分(1120)在第一方向上以第一层高度(H1)分隔; 以及

与所述第一层(1100)接触的经3D打印的材料(202)的第二层(1200), 所述第二层(1200)在基本上垂直于所述第一方向的第二方向上与所述第一层(1100)相邻, 其中所述第二层(1200)具有第二层顶部部分(1210)和第二层底部部分(1220), 其中所述第二层顶部部分(1210)的至少一部分在所述第一层顶部部分(1100)的至少一部分之上延伸并且与所述第一层顶部部分(1100)的所述至少一部分共形。

10. 根据权利要求9所述的3D物品(1), 其中所述第二层顶部部分(1210)具有第二层顶部表面(1211), 并且其中所述第二层底部部分(1220)具有第二层底部表面(1221), 其中在与所述第二层(1200)的纵向轴线(A)垂直的截面中, 所述第二层顶部表面(1211)是平坦的, 并且所述第二层底部表面(1221)是弯曲的。

11. 根据前述权利要求9至10中任一项所述的3D物品(1), 其中所述经3D打印的材料(202)包括光透射材料。

12. 根据前述权利要求9至11中任一项所述的3D物品(1), 包括多个第二层(1200), 其中所述第二层顶部部分(1210)被相邻第二层(1200)部分地覆盖的每个第二层(1200)被配置作为针对所述相邻第二层(1200)的第一层(1100)。

13. 一种照明设备(1000), 包括根据前述权利要求9至12中任一项所述的3D物品(1), 其中所述3D物品(1)被配置为以下项中的一项或多项: (i) 照明设备外壳的至少一部分, (ii) 照明腔的壁的至少一部分, 以及(iii) 光学元件。

14. 一种软件产品, 当在计算机上运行时, 所述软件产品能够实现根据前述权利要求1至8中任一项所述的方法。

15. 一种熔融沉积建模3D打印机(500), 包括: (a) 打印头(501), 所述打印头(501)包括打印管嘴(502); 以及(b) 可3D打印的材料提供设备(575), 被配置为向所述打印头(501)提供可3D打印的材料(201), 其中所述熔融沉积建模3D打印机(500)被配置为将所述可3D打印的材料(201)提供到衬底(1550), 从而提供包括经3D打印的材料(202)的3D物品(1); 以及(c) 控制系统(C), 其中所述控制系统(C)被配置为在控制模式下执行根据前述权利要求1至8中任一项所述的方法。

用于以相对于建筑板小于45°的倾斜角度打印物体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制造3D(打印)物品的方法,并且涉及用于执行这样的方法的软件产品。本发明还涉及能够利用这样的方法获得的3D(打印)物品。此外,本发明涉及包括这样的3D(打印)物品的照明设备。更进一步,本发明还涉及诸如在这样的方法中使用的3D打印机。

背景技术

[0002] 悬垂或底切形成的创建在本领域中是已知的。例如,US2016/0144574描述了用于适配3D打印模型的方法,方法包括:基于物体的3D物体模型来计算层表示模型,层表示模型由多个共面的和受限的相邻层来构建,其中构建方向对应于3D打印装置的打印方向;确定层表示模型中的多个悬垂区域,其中第一层的边界边缘在第二层的边界边缘之上延伸,当进入层表示模型的构建方向时,第一层直接相邻并且紧随第二层;确定多个悬垂区域的每个悬垂区域中的局部悬垂角,局部悬垂角被定义为共面层在构建方向上的法线轴与两个相邻层的边界边缘之间的局部切线之间的角度;通过重新定义悬垂区域中各层的边界边缘来适配层表示模型,使得局部悬垂角保持在预定悬垂阈值角以下;以及将经适配的层表示模型作为3D打印模型输出到3D打印装置。

发明内容

[0003] 在未来10到20年内,数字制造将越来越多地改变全球制造业的本质。数字制造的方面之一是3D打印。当前,已开发了许多不同的技术来使用诸如陶瓷、金属和聚合物的各种材料来生产各种3D打印物体。3D打印还可以被用于生产模具,这些模具然后被用于复制物体。

[0004] 为了制造模具,已建议使用紫外光固化(polyjet)技术。该技术利用可光聚合材料的逐层沉积,可光聚合材料在每次沉积之后被固化来形成固体结构。尽管该技术产生光滑的表面,但是光固化材料不是非常稳定,并且它们还具有相对较低的导热率,有助于注塑成型应用。

[0005] 最广泛使用的增材制造技术是被称为熔融沉积建模(FDM)的工艺。熔融沉积建模(FDM)是通常用于建模、原型制作和生产应用的增材制造技术。FDM通过将材料逐层放置来遵循“增材”原理;塑料长丝或金属丝从线圈上解绕,并且提供材料来生产部件。可能地,(例如,对于热塑性塑料)长丝在被逐层放置之前被熔融并且挤压。FDM是快速原型制作技术。FDM的其他术语是“熔融长丝制造”(FFF)或“长丝3D打印”(FDP),它们被认为等同于FDM。通常,FDM打印机使用热塑性长丝,该热塑性长丝被加热到其熔点,然后被逐层(或者实际上是逐个长丝)挤压来创建三维物体。FDM打印机相对较快、成本较低并且可用于打印复杂的3D物体。这样的打印机被用于使用各种聚合物来打印各种形状。该技术还在LED灯具和照明解决方案的生产中得到进一步发展。

[0006] 如上所述,FDM特别地通过将塑料材料逐层放置来遵循“增材”原理。通常,各层以

固定的层厚度而彼此叠加。这样,各种物体可以被创建。在某些应用中,需要打印其中物体的一部分需要相对于建筑板以较浅的角度进行打印的物体。但是,彼此堆叠的层具有其局限性。例如,当相对于表面的角度小于 45° 时,诸如圆锥体或棱锥的结构无法被打印。为了打印这样的层,需要使用所谓的支撑结构。在某些情况下,支撑结构使用水溶性聚合物来打印,然后在打印之后被去除。然而,打印支撑结构会增加打印所需的时间并且可以导致缺陷点。支撑结构的解散可能还涉及额外步骤。倾斜层打印是另一技术。在该技术中,相反,将所有层彼此平行放置来构建物体层,并且这些层相对于物体表面上的平台表面以一定角度放置。但是,该方法可能不能用于获得薄壁物体,薄壁物体诸如例如可以对灯具是有益的。

[0007] 因此,本发明的一个方面是提供优选地进一步至少部分地消除了一个或多个上述缺陷的备选3D打印方法和/或3D(打印)物品。本发明的目的是克服或改进现有技术的至少一个缺点或者提供有用的备选方案。

[0008] 其中,在本文中提出了新方法,新方法可以包括将水平打印与垂直打印进行组合,以相对于衬底(诸如,“建筑板”(building plate或build plate))小于 45° 的角度来打印物体。例如,当通过在垂直方向上在彼此顶部上钉合聚合物层而将圆柱体打印到一定高度时,可以实现悬垂的水平打印。随后,管嘴被设置为在x-y平面中移动,并且沉积与3D打印层之一特别具有最大为50%的重叠面积的层。这意味着管嘴被先前打印的层部分地(特别是最多50%)阻塞,并且在其旁边沉积一定量的可3D打印的材料作为3D打印层。这可以导致新层在与先前打印层基本相同的高度(相对于衬底)处良好地附接至先前打印层。

[0009] 因此,在第一方面,本发明提供了用于具体借助熔融沉积建模来生产3D物品的方法,方法包括3D打印阶段,3D打印阶段包括的压出型材,以提供包括经3D打印的材料的3D物品,压出型材包括可3D打印的材料,其中3D物品包括经3D打印的材料的多个层,其中3D打印阶段特别地包括垂直支撑提供阶段和空气中打印阶段。在特定实施例中,垂直支撑提供阶段包括提供经3D打印的材料的第一层,其中第一层具有相对于衬底具有第一层顶部高度(H11)的第一层顶部部分和相对于衬底具有第一层底部高度(H12)的第一层底部部分,其中第一层具有由第一层顶部高度(H11)与第一层底部高度(H12)之差所限定的第一层高度(H1),其中特别地,第一层底部高度(H12)的值至少等于第一层高度(H1)的值。此外,在特定实施例中,空气中打印阶段包括(无支撑)沉积经3D打印的材料的第二层,经3D打印的材料第二层与第一层接触并且在基本上平行于衬底的方向上与第一层相邻,其中第二层具有第二层顶部部分,其中第二层顶部部分的至少一部分在第一层顶部部分的至少一部分之上延伸,并且特别是与第一层顶部部分的至少一部分共形。这样的方法可以特别地使用熔融沉积建模3D打印机来执行,熔融沉积建模3D打印机包括具有打印机管嘴的打印机头。

[0010] 利用这样的方法,可以在不使用支撑的情况下,在空气中创建水平层。这样的水平层与垂直层的组合允许3D打印结构相对于衬底具有基本上任何(整体)角度。对比于现有技术的方法,相对较大的悬垂可以几乎以整层的顺序、而不是最多半层的顺序被创建。

[0011] 注意,术语“空气中”并不排除以除空气以外的其他气体进行打印。该术语具体指代在无需在第二层之下具有支撑的情况下,层被打印为一种悬垂层。因此,短语“空气中...无支撑”和类似的短语特别地指示第二层被打印为一种浮置层或者第二层以下没有支撑的层,并且第一层的高度与仅支撑时基本上相同。例如在垂直打印中,第二层被附接到第一层,但是现在处于与第一层基本上相同的高度并且在基本上平行于衬底的方向上与第一层

相邻。以这样的方式,可以获得与第一层基本相同高度的第二层。该过程可以被重复,通过该过程可以创建物品的水平3D打印部分。因此,在第二层以下无需支撑的情况下,第二层通过粘附被附接到第一层。第一层基本上仅用作第二层的支撑。代替术语“空气中打印阶段”,也可以使用术语“水平打印阶段”。

[0012] 如上所述,本发明提供了用于借助熔融沉积建模来生产3D物品的方法,方法包括3D打印阶段,3D打印阶段包括逐层沉积压出型材,以提供包括经3D打印的材料的3D物品,压出型材包含可3D打印的材料,其中3D物品包括多个经3D打印的材料层。通常,由于第一层被配置在支撑件之上的高度处,因此将存在不止第一层和第二层。因此,第一层可以是一个或多个其他3D打印层上的层。

[0013] 如上所述,方法可以利用熔融沉积建模3D打印机来执行,熔融沉积建模3D打印机包括具有打印机管嘴的打印机头。以下还将阐明与3D FDM打印有关的其他基本原理。因此,方法特别地被用于借助熔融沉积建模(FDM)来生产3D物品。

[0014] 3D打印阶段包括逐层沉积包含可3D打印的材料的压出型材。因此,3D打印过程特别地提供了包括多个经3D打印的材料层的3D物品,多个经3D打印的材料层特别地由逐层沉积而形成。可3D打印的材料被引入打印机头中,并且以压出型材的形式离开管嘴,并且在衬底或例如衬底上较早的3D打印层上形成经3D打印的材料层。

[0015] 特别地,本文中的3D打印阶段包括垂直支撑提供阶段和空气中打印阶段。方法还可以包括一个或多个其他阶段,例如加热阶段(例如,用于使得表面光滑)。其他阶段也可能可用。在3D打印阶段之前和/或在垂直支撑提供阶段和空气中打印阶段之间和/或在垂直支撑提供阶段之后,在实施例中,可以存在一个或多个其他阶段。

[0016] 此外,术语“阶段”还可以指代阶段序列,诸如例如为打印阶段序列,其中在一个或多个功能组件或其他组件之间集成或布置在由此获得的经3D打印的材料上。

[0017] 垂直支撑提供阶段包括提供第一经3D打印的材料层。通常,这将是一个或多个较早打印3D层上可用的层(然而,在针对相邻的其他第二层,第二层具有第一层的功能时,情况并非如此)。因此,该第一层在衬底之上具有非零高度。第一层可以是层堆叠中的顶层。但是,第一层不一定是层堆叠中的顶层;它也可以是3D打印层堆叠的中间层。

[0018] 第一层具有第一层顶部部分和第一层底部部分,第一层顶部部分相对于衬底具有第一层顶部高度(H11),第一层底部部分相对于衬底具有第一层底部高度(H12)。原则上,层可以被划分为顶部部分和底部部分。在实施例中,它们可以各自占层的50%(在截面图中),但是其他比率也是可能的。然而,一般而言,顶部部分将至少为层的10%并且底部部分也至少为层的10%(在截面图中),两个部分的总和最多为100%。截面图可以指代垂直于层轴线的视图。在实施例中,它可以指代具有水平分割平面的两个半部。

[0019] 另一细分可以是第一侧部分和第二侧部分。在实施例中,它们各自可以涉及层的50%(在截面图中),但是其他比率也是可能的。但是,通常,第一侧部分将占层的至少10%,并且第二侧部分也将占层的至少10%(在截面图中),两个部分的总和最多为100%。截面图可以指代垂直于层轴线的视图。在实施例中,它可以指代具有垂直分割平面的两个半部。

[0020] 第一层具有由第一层顶部高度(H11)和第一层底部高度(H12)之间的差限定的第一层高度(H1)。因此,在实施例中,第一层顶部高度(H11)和第一高度(H1)限定了第一层的层高度(H)。特别地,第一层底部高度(H12)的值至少等于第一层高度(H1)的值,诸如至少是

第一层高度(H1)的两倍。

[0021] 此外,3D打印阶段可以包括一个或多个水平打印阶段。当然,3D打印阶段还可以包括一个或多个垂直打印阶段。3D物品的一部分可以被水平打印,而3D打印物品的一部分可以被垂直打印。以此方式,基本上可以与衬底形成任何角度,甚至小于 45° 的角度。因此,在实施例中,打印阶段包括空气中打印阶段,空气中打印阶段包括(无支撑)沉积与第一层接触并且在与衬底基本平行的方向上与第一层(1100)相邻的第二经3D打印的材料层;其中第二层具有第二层顶部部分,其中第二层顶部部分的至少一部分在第一层顶部部分的至少一部分上延伸并且与第一层顶部部分的至少一部分共形。

[0022] 类似于第一层,第二层可以示意性地被划分为不同的部分。第二层具有第二层顶部部分和第二层底部部分,第二层顶部部分相对于衬底具有第二层顶部高度(H21),第二层底部部分相对于衬底具有第二层底部高度(H22)。基本上,层可以被划分为顶部部分和底部部分。在实施例中,顶部部分和底部部分各自可以涉及层的50%(在截面图中),但是其他比率也是可能的。然而,通常,顶部部分至少为层的10%并且底部也至少为层的10%(在截面图中),两个部分的总和最多为100%。截面图可以指代垂直于层轴线的视图。在实施例中,它可以指代具有水平分割平面的两个半部。

[0023] 另一细分可以是第二侧部分和第二侧部分。在实施例中,它们各自可以涉及层的50%(在截面图中),但是其他比率也是可能的。但是,通常第二侧部分将占层的至少10%,并且第二侧部分也将至少占层的10%(在截面图中),两个部分的总和最多为100%。截面图可以指代垂直于层轴线的视图。在实施例中,它可以指代具有垂直分割平面的两个半部。

[0024] 侧面部分的一部分(为了定义,我们可以使用第一侧部分)可以与第一层或第一层的第二侧部分(物理)接触。甚至可以说第二层的第一侧部分的一部分在第一层上形成悬垂。以此方式,第二层的侧表面的至少一部分与第一层的一部分接触并且共形。然而,悬垂通常相对于第一层顶部部分和第二层顶部部分来限定,其中如上所述,第二层顶部部分的至少一部分在第一层顶部部分的至少一部分之上延伸并且与第一层顶部部分的至少一部分共形。因此,该第二层顶部部分与第一层顶部部分一起诸如通过粘附和/或共价键合和/或化学键合,在第一层和第二层之间提供连接。以这种方式,可以在不需要支撑(用于第二层)的情况下进行水平打印的3D打印。

[0025] 第二层可以具有一种金属豌豆口哨的形状,其中室(其中在金属豌豆口哨中可以使用软木球)形成第二层的(截面)的主要部分,并且其中口部部分或气流入口部分在第一层顶部部分的至少一部分之上并且与第一层顶部部分的至少一部分共形。如下所示,第二层的形成可以被重复来获得水平打印的3D部件。这导致形成金属豌豆口哨形层的阵列,其中层的每个气流入口部分在层顶部分的至少一部分之上并且与一个相邻的其他层共形。因此,与第二层的层轴线垂直的截面可以是不对称的,因为悬垂仅指向一个侧面。

[0026] 为了获得良好的水平层形成,当3D打印机的管嘴仅部分位于支撑层或第一层之上时很有用。这样,管嘴可以被部分地堵塞,这可以导致形成金属豌豆口哨形状。因此,在实施例中,打印机管嘴具有管嘴面积(A_n),其中空气中打印阶段包括无支撑地沉积第二层,同时以 $0.5*H_1$ 的最大距离在第一层之上(诸如在最大 $0.25*H_1$ 处)保持管嘴面积(A_n)的10%至50%,特别地诸如以 $0.5*H_1$ 的最大距离(诸如以最大 $0.25*H_1$)在第一层之上保持管嘴面积(A_n)的15%至35%。在一个或多个位置处的最小距离(针对管嘴面积的10%至50%或15%)

至35%)可以使得管嘴可以(几乎)与第一层接触,或者在第一层之上的几微米(诸如10至50微米)处。

[0027] 在实施例中,第一层具有第一层宽度(W1),其中打印机管嘴具有管嘴宽度(D),其中方法包括将打印机管嘴部分地保持在第一层之上,使得在第一层宽度(W1)和管嘴宽度(D)的水平平面中的投影具有重叠(O1),重叠(O1)选自第一层宽度(W1)的10%至50%、特别是15%至35%的范围。

[0028] 3D打印层可以具有弯曲边缘,这些弯曲边缘允许通过第二层形成悬垂。宽度具体指代最大宽度(垂直于层轴线)。宽度因此可以随着层的高度而变化。

[0029] 为了各层之间的良好连接,当第一层未完全冷却时可以很有用。特别地,可以期望第一层具有至少等于可3D打印的材料(或其中的聚合物材料)的玻璃化转变温度的温度或更高的温度。因此,在实施例中,可3D打印的材料具有第一玻璃化转变温度 T_{g1} ,其中空气中打印阶段包括在与衬底基本上平行的方向上无支撑地沉积与第一层接触并且与第一层相邻的第二经3D打印的材料层,其中第一层的温度至少为第一玻璃化转变温度 T_{g1} 。例如,在实施例中,在空气中打印阶段的阶段处,第一层的温度可以在第一玻璃化转变温度 T_{g1} 和第一熔融温度 T_{m1} 之间,特别地是在大约 T_{g1} 和 $T_{g1} + (0.75 * (T_{m1} - T_{g1}))$ 之间,诸如在 $1.1 * T_{g1}$ 和 $(0.5 * (T_{m1} - T_{g1}))$ 之间。

[0030] 备选地,第一层与第二层的一部分相接触的一部分被促使处于至少第一玻璃化转变温度 T_{g1} 的温度处。因此,在其上创建悬垂的部分可以处于至少第一玻璃化转变温度 T_{g1} 的温度处或者可以处于例如由于相对的热压出型材接触第一层的事实的这样的温度处。以这样的方式,第一层可以被局部地加热到至少第一玻璃温度的温度。当在空气中打印阶段期间,第一层和第二层均处于(第一)玻璃温度处或高于(第一)玻璃温度时,粘附可以被改进。例如,来自一个层的聚合物可以渗入另一层,并且反之亦然。这可以提供和/或促进第一层和第二层之间的粘附。第一层的温度的上述指示值也可以用于第一层至少达到第一玻璃化转变温度的部分的温度。

[0031] 通常,第一层的材料与第二层的材料基本上相同,尽管不必然是这样的情况。

[0032] 当3D打印物品包括第一层的部分是稳定的3D物品时,水平层的生成可以特别地在对正在构造的3D打印物品的稳定性没有本质的影响的情况下完成。例如,这可以是其重量显著大于水平打印层的重量的相对大的主体。例如,在实施例中,水平打印层的重量可以小于正在构造的3D打印物品的可用材料的20%、诸如小于10%。

[0033] 备选地或附加地,3D打印物品可以针对水平层具有一定的固有稳定性。例如,当3D打印物品的材料可以具有比第二层更大的扭矩时,可以就是这样的情况。可用材料的较大扭矩补偿了(多个)第二层的扭矩。此外,3D打印物品可以粘附到衬底。

[0034] 还在其他实施例中,力可以被施加到正在构造的3D打印物品的可用材料,以补偿可以由第二层生成的扭矩。

[0035] 然而,在实施例中,正在构造的3D打印物品可以具有针对第二层本身提供稳定性的形状。例如当正在构造的3D打印物品为(多个)水平层提供承载(功能)时,就是这样的情况。因此,在建造房屋、构造阳台或倾斜屋顶时,可以使用基本上相同的规则。

[0036] 例如,在实施例中,正在构造的3D打印物品的可用材料形成大致封闭的形状,例如环(环可以是圆形或矩形,或具有另一形状)、或者闭合形状,例如板(板可以是圆形或矩形,

或具有另一形状)。因此,在特定实施例中,第一层被配置为包围第一截面面积(A1)的第一外壳,并且方法可以包括沉积与第一层相邻并且与第一层接触的第二经3D打印的材料层来提供第二外壳,第二外壳具有大于或小于第一截面面积(A1)的第二截面面积(A2)。这可以例如允许打印椎体形状或棱锥形状等。

[0037] 如上所述,空气中打印阶段可以重复多次。通过这样的方式,(第二)层的水平阵列可以被3D打印。在空气中打印阶段中打印的打印层可以用作下一第二层的支撑层,即第一层等。因此,在实施例中,方法可以包括多次执行空气中打印阶段。因此,在这样的实施例中,在(下一相邻第二层的)下一空气中打印阶段之前的空气中打印阶段可以用作该下一空气中打印阶段中的第一层。

[0038] 如上所述,由于垂直打印和水平打印可以被组合,因此这允许生成基本上任何角度。因此,在特定实施例中,层具有纵向轴线(A),并且与多个纵向轴线(A)中的两个或更多个纵向轴线平行或相切的平面与水平方向的最小角度(θ)为0至45°。然而,其他角度当然也是可能的。特别地,在实施例中,层具有纵向轴线A和与多个纵向轴线A中的两个或更多个纵向轴线平行的平面,其中与平面重合的两个或更多个纵向轴线A与水平方向具有选自0至45°的范围的最小角度 θ 。特别地,在其他实施例中,与多个纵向轴线A中的两个或更多个纵向轴线相切或平行的平面与水平方向具有选自0至45°的范围的最小角度 θ 。与水平方向的最小角度也被指示为“倾斜角度”。对于本发明,倾斜角度基本上可以是与水平方向(诸如在实施例中为衬底)呈0至90°之间的任何角度。

[0039] 对于特定应用(诸如某些照明应用),当可3D打印的材料是光透射材料时,它可以是有用的。因此,在实施例中,可3D打印的材料包括光透射材料。

[0040] 以下,阐明了3D(FDM)打印和有用的可3D打印的材料(以及因此经3D打印的材料)的一些其他方面。

[0041] 如上所述,方法包括在打印阶段沉积可3D打印的材料。在本文中,术语“可3D打印的材料”指代待被沉积或打印的材料,而术语“经3D打印的材料”指代在沉积之后获得的材料。这些材料可以基本相同,因为可3D打印的材料可以特别地指代打印机头或挤压机中处于高温的材料,而经3D打印的材料指代相同的材料,但是在沉积时处于稍后的阶段中。可3D打印的材料被打印为长丝并且如此沉积。可3D打印的材料可以被提供为长丝或可以被形成为长丝。因此,无论施加什么样的起始材料,包括可3D打印的材料的长丝由打印机头提供并且被3D打印。术语“压出型材”可以被用于定于在打印机头下游但是尚未被沉积的可3D打印的材料。后者被指示为“经3D打印的材料”。实际上,压出型材包括可3D打印的材料,因为该材料尚未被沉积。在沉积可3D打印的材料或压出型材时,材料因此被指示为经3D打印的材料。本质上,这些材料是相同的材料,与打印机头上游、打印机头下游以及沉积时的热塑性材料基本上是相同的材料。

[0042] 在本文中,术语“可3D打印的材料”也可以被指示为“可打印材料”。术语“聚合物材料”在实施例中可以指代不同聚合物的共混物,但是在实施例中也可以指代基本上具有不同聚合物链长的单个类型的聚合物。因此,术语“聚合物材料”或“聚合物”可以指代单个类型的聚合物,但是也可以指代多个不同的聚合物。术语“可打印材料”可以指代单个类型的可打印材料,但是也可以指代多个不同的可打印材料。术语“打印材料”可以指代单个类型的打印材料,但是也可以指代多个不同的打印材料。

[0043] 因此,术语“可3D打印的材料”也可以指代两种或更多种材料的组合。通常,这些(聚合物)材料具有玻璃化转变温度 T_g 和/或熔融温度 T_m 。在可3D打印的材料离开管嘴之前,它将被3D打印机加热到至少玻璃化转变温度,并且通常至少是熔融温度。因此,在特定实施例中,可3D打印的材料包括具有玻璃化转变温度(T_g)和/或熔点(T_m)的热塑性聚合物,并且打印机头的动作包括将可3D打印的材料加热到玻璃化转变温度以上,并且如果其是半结晶聚合物,则被加热到熔融温度以上。在又一实施例中,可3D打印的材料包括具有熔点(T_m)的(热塑性)聚合物,并且打印机头的动作包括将待被沉积在接收器物品上的可3D打印的材料加热到至少熔点的温度。玻璃化转变温度通常与熔融温度不同。熔融是在结晶聚合物中发生的转变。当聚合物链从聚合物链的晶体结构中掉出并且变成无序的液体时发生熔融。玻璃化转变是无定形聚合物发生的转变;也就是说,无定形聚合物是即使聚合物处于固态,其链也不以有序晶体排列,却是以任何方式散布的聚合物。聚合物可以是无定形的,基本上具有玻璃化转变温度而不是熔融温度,或者可以是(半)结晶的,通常具有玻璃化转变温度和熔融温度,通常后者要比前者大。玻璃化温度可以例如使用差示扫描量热法来确定。熔点或熔融温度也可以使用差示扫描量热法来确定。

[0044] 如上所述,本发明因此提供了方法,方法包括提供可3D打印的材料的长丝,并且在打印阶段期间,在衬底上打印所述可3D打印的材料,以提供所述3D物品。

[0045] 具体适合作为可3D打印的材料的材料可以选自金属、玻璃、热塑性聚合物、硅酮等。特别地,可3D打印的材料包括选自ABS(丙烯腈丁二烯苯乙烯)、尼龙(或聚酰胺)、醋酸盐(或纤维素)、PLA(聚乳酸)、对苯二甲酸酯(诸如PET聚对苯二甲酸乙二醇酯)、丙烯酸(聚丙烯酸酯、有机玻璃、聚甲基丙烯酸甲酯、PMMA)、聚丙烯(或聚丙烯)、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯(PS)、PE(诸如膨化高抗冲聚乙烯(或聚乙烯)、低密度(LDPE)高密度(HDPE))、PVC(聚氯乙烯)(诸如基于共聚酯弹性体的热塑性弹性体、聚氨酯弹性体、聚酰胺弹性体、聚烯烃弹性体、苯乙烯基弹性体)等的(热塑性)聚合物。可选地,可3D打印的材料包括选自脲醛、聚酯树脂、环氧树脂、三聚氰胺甲醛、热塑性弹性体等的可3D打印的材料。可选地,可3D打印的材料包括选自聚砜的可3D打印的材料。弹性体,特别是热塑性弹性体特别令人感兴趣,因为热塑性弹性体是柔性的并且可以帮助获得包括导热材料的相对更柔性的长丝。热塑性弹性体可以包括以下项中的一项或多项:苯乙烯嵌段共聚物(TPS(TPE-s))、热塑性聚烯烃弹性体(TPO(TPE-o))、热塑性硫化橡胶(TPV(TPE-v或TPV))、热塑性聚氨酯(TPU(TPU))、热塑性共聚酯(TPC(TPE-E))和热塑性聚酰胺(TPA(TPE-A))。

[0046] 诸如也在W02017/040893中提到的合适的热塑性材料可以包括以下项的一项或多项:聚缩醛(例如,聚氧乙烯和聚甲醛)、聚(C1-6烷基)丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚酰胺(例如,脂族聚酰胺、聚邻苯二甲酰胺和聚芳酰胺)、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、聚芳基化物、聚亚芳基醚(例如,聚苯醚)、聚亚芳基硫醚(例如,聚苯硫醚)、聚芳基砜(例如,聚苯砜)、聚苯并噻唑、聚苯并恶唑、聚碳酸酯(包括聚碳酸酯聚合物,诸如聚碳酸酯-硅氧烷、聚碳酸酯-酯和聚碳酸酯-酯-硅氧烷)、聚酯(例如,聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚芳酯)和聚酯共聚物(诸如聚酯-醚)、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺(包括诸如聚醚酰亚胺-硅氧烷共聚物的共聚物)、聚醚酮酮、聚醚酮、聚醚砜、聚酰亚胺(包括诸如聚酰亚胺-硅氧烷共聚物的共聚物)、聚(C1-6烷基)甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚降冰片烯(包括含降冰片烯基单元的共聚物)、聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯)及其

共聚物(例如乙烯- α -烯烃共聚物)、聚恶二唑、聚甲醛、聚邻苯二甲酸酯、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚苯乙烯(包括诸如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)等的共聚物)、多硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸盐、聚砷、聚硫酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯基酯、聚乙烯基醚、聚乙烯基卤化物、聚乙烯基酮、聚乙烯基硫醚、聚偏二氟乙烯等、或包括上述热塑性聚合物中的至少一个热塑性聚合物的组合。聚酰胺的实施例可以包括但不限于合成线型聚酰胺,例如,尼龙-6,6;尼龙6,9;尼龙6,10;尼龙6,12;尼龙11;尼龙12和尼龙4,6;优选的尼龙6和尼龙6,6,或者包括前述至少一种的组合。可以使用的聚氨酯包括包含上述那些的脂族、脂环族、芳族和多环聚氨酯。聚(C1-6烷基)丙烯酸酯和聚(C1-6烷基)甲基丙烯酸酯也是有用的,它们包括例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和乙基丙烯酸酯等的聚合物。在实施例中,聚烯烃可以包括以下项中的一项或多项:聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯(及其共聚物)、聚降冰片烯(及其共聚物)、聚1-丁烯、聚(3-甲基丁烯)、聚(4-甲基戊烯)和乙烯与丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯和1-十八烯的共聚物。

[0047] 在特定实施例中,可3D打印的材料(和经3D打印的材料)包括以下项中的一项或多项:聚碳酸酯(PC)、聚乙烯(PE)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、聚甲醛(POM)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、苯乙烯-丙烯腈树脂(SAN)、聚砷(PSU)、聚苯硫醚(PPS)和半结晶聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)和苯乙烯丙烯酸共聚物(SMMA)。

[0048] 术语可3D打印的材料在下文中被进一步阐明,但是特别地指代热塑性材料(可选地包括添加剂),其(相对于热塑性材料和添加剂的总体积)体积百分比最大为约60%,特别是最大为约30%、诸如最大为20%。

[0049] 因此,在实施例中,可打印材料可以包括两个相。可打印材料可以包括可打印聚合物材料、特别是热塑性材料的相(也参见下文),该相特别是基本上连续的相。在热塑性材料聚合物的这样的连续相中,可以存在诸如以下项中的一项或多项的添加剂:抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线稳定剂、紫外线吸收剂、近红外吸收剂、红外吸收剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂、抗静电剂、防雾剂、抗微生物剂、着色剂、激光标记添加剂、表面效果添加剂、辐射稳定剂、阻燃剂、防滴剂。添加剂可具有选自光学性质、机械性质、电性质、热性质和机械性质的有用性质(也参见上文)。

[0050] 实施例中的可打印材料可以包括颗粒材料,即嵌入可打印聚合物材料中的颗粒,这些颗粒形成基本上不连续的相。特别是在降低热膨胀系数的应用中,相对于可打印材料(包括(各向异性导电)颗粒)的总体积,总混合物中颗粒的数量尤其不大于体积的60%。对于光学和表面相关效果,总混合物中的颗粒数量相对于可打印材料(包括颗粒)的总体积等于或小于体积的20%,诸如至多体积的10%。因此,可3D打印的材料特别地指代基本上连续相的热塑性材料,其中诸如颗粒的其他材料可以被嵌入。同样地,经3D打印的材料特别地指代基本上连续相的热塑性材料,其中诸如颗粒的其他材料被嵌入。颗粒可以包括如上定义的一种或多种添加剂。因此,在实施例中,可3D打印的材料可以包括微粒添加剂。

[0051] 可打印材料被打印在接收器物品上。特别地,接收器物品可以是建筑平台或可以由建筑平台包括。接收器物品也可以在3D打印期间被加热。然而,接收器物品也可以在3D打印期间被冷却。

[0052] 短语“在接收器物品上打印”和类似短语包括直接在接收器物品上打印、或者在接收器物品上的涂层上打印、或者在接收器物品上较早打印的经3D打印的材料上打印。术语“接收器物品”可以指代打印平台、打印床、衬底、支撑件、建筑板或建筑平台等。代替术语“接收器物品”，术语“衬底”也可以被使用。短语“在接收器物品上打印”和类似短语还包括在打印平台、打印床、支撑件、建筑板或建筑平台等上的单独衬底上打印或在由打印平台、打印床、支撑件、建筑板或建筑平台等构成的单独衬底上打印。因此，短语“在衬底上打印”和类似短语包括直接在衬底上打印，或者在衬底上的涂层上打印，或者在衬底上较早打印的经3D打印的材料上打印。在下文中，进一步使用术语“衬底”，衬底可以指代打印平台、打印床、衬底、支撑件、建筑板或建筑平台等或其上或由其构成的单独衬底。

[0053] 通过逐层沉积可打印材料生成3D打印物品(在打印阶段期间)。3D打印物品可能示出特征性的肋状结构(源自所沉积的长丝)。然而，也可以在打印阶段之后执行另一阶段，诸如完成阶段。该阶段可以包括从接收器物品去除打印物品和/或一个或多个后处理动作。一个或多个后处理动作可以在从接收器物品中移除打印物品之前执行、和/或一个或多个后处理动作可以从接收器物品中去除打印物品之后执行。后处理可以包括例如抛光、涂覆、添加功能组件等中的一个或多个。后处理可以包括将肋状结构平滑，这可以导致基本平滑的表面。

[0054] 此外，本发明涉及可以被用于执行本文描述的方法的软件产品。因此，在另一方面，本发明还提供计算机程序产品，当计算机程序产品在计算机上运行时，能够实现本文所述的方法，计算机在功能上耦合至熔融沉积建模3D打印机或由熔融沉积建模3D打印机构成。

[0055] 本文描述的方法提供了3D打印物品。因此，本发明在另一方面还提供了使用本文描述的方法获得的3D打印物品。在又一方面，提供了可使用本文描述的方法获得的3D打印物品。特别地，本发明提供了3D打印物品。

[0056] 3D打印物品可以包括彼此堆叠的多个层，即堆叠层。在一些实施例中，层的厚度和高度可以例如选自 $100\mu\text{m}$ 至 $3000\mu\text{m}$ 、诸如 $200\mu\text{m}$ 至 $2500\mu\text{m}$ 的范围，其中高度通常小于宽度。例如，高度与宽度之比可以等于或小于0.8，诸如等于或小于0.6。

[0057] 类似地，这些尺寸可以基本上应用于水平打印层。

[0058] 注意，水平打印层不必具有与第一层基本上相同的层宽度和/或相邻配置的水平层不必具有相同的宽度和高度和/或相同的悬垂尺寸。然而，在特定实施例中，对于形成水平打印层阵列的那些层，这些本质上可以是相同的。

[0059] 层可以是核-壳层或可以由单个材料组成。在层内，成分也可以发生变化，例如，当核-壳打印过程被应用时并且在打印过程期间，成分已从打印第一材料(并且不打印第二材料)变化为打印第二材料(并且不打印第一种材料)。

[0060] 3D打印物品的至少一部分可以包括涂层。

[0061] 在又一方面，本发明提供了包括经3D打印的材料的3D物品，其中3D物品包括多个经3D打印的材料层，其中3D物品包括(两个或更多个)相邻层的至少一个集合，相邻层包括(i)经3D打印的材料的第一层，其中第一层具有第一层顶部部分和第一层底部部分，第一层顶部部分在第一方向上与第一层底部部分以第一层高度(H1)分隔；以及(ii)经3D打印的材料第二层，第二层与第一层接触，第二层在基本上垂直于第一方向的第二方向上与第一

层相邻,其中第二层具有第二层顶部部分和第二层底部部分,其中第二层顶部部分的至少一部分在第一层顶部部分的至少一部分上延伸并且与第一层顶部部分的至少一部分共形。

[0062] 这样的3D打印物品可以包括一个或多个层,每个层的截面具有一种金属豌豆口哨形状,其中入口部分在一个相邻的另一层(第二层)之上。因此,这样的3D打印物品可以包括多个第二层(多个第二层在本文中也可以被指示为第二层的阵列)。

[0063] 如上所述,侧面部分(为了定义,我们可以使用第一侧部分)的一部分可以与第一层或第一层的第二侧部分物理接触。甚至可以说第二层的第一侧部分的一部分在第一层上形成悬垂。以此方式,第二层的侧表面的至少一部分与第一层的一部分接触并且与第一层的一部分共形。然而,悬垂通常相对于第一层顶部部分和第二层顶部部分来限定,其中如上所述,第二层顶部部分的至少一部分在第一层顶部部分的至少一部分之上延伸并且与第一层顶部部分的至少一部分共形。因此,该第二层顶部部分与第一层顶部部分一起诸如通过粘附和/或共价键合和/或化学键合,在第一层和第二层之间提供连接。以这种方式,在无需支撑(用于第二层)的情况下,可以水平打印。

[0064] 在实施例中,第一层的第一层高度(H1)可以由第一层顶部部分和第一层底部部分来限定。在实施例中,第二层的第二层高度(H2)可以由第二层顶部部分和第二层底部部分来限定。

[0065] 当讨论该方法时,以下已经阐明了与3D打印物品有关的一些具体实施例。在下文中,更详细地讨论与3D打印物品有关的一些特定实施例。

[0066] 第二层可以具有特征形状,其中在空气中打印阶段期间,顶部部分可以基本上受到管嘴的影响。因此,在实施例中,第二层顶部部分具有第二层顶部表面,并且第二层底部部分具有第二层底部表面,其中在与第二层的纵向轴线(A)垂直的截面中,第二层顶部表面是平坦的,并且第二层底部表面是弯曲的。因此,第二层在顶部处可以基本平坦,但是在底部处可以弯曲。这也提供了金属豌豆哨子的形状。在本文中,术语“平坦的”或“弯曲的”还可以分别指代基本上平坦或基本上弯曲。在实施例中,至少第二层底部部分(或其面)具有比第二层顶部部分(或其面)更高的曲率。

[0067] 如上所述,例如,对于照明应用,将光透射材料用作可3D打印的材料是有用的,尽管也可以考虑其他应用。因此,在实施例中,经3D打印的材料包括光透射材料。

[0068] 同样如上所述,可以提供多个第二层。在这样的实施例中,3D物品(因此)可以包括多个第二层,其中第二层顶部部分被相邻第二层部分地覆盖的每个第二层被配置作为针对该相邻第二层的第一层。

[0069] (使用本文描述的方法)获得的3D打印物品本身可以是功能性的。例如,3D打印物品可以是透镜、准直仪、反射器等。由此获得的3D物品可以(备选地)用于装饰或艺术目的。3D打印物品可以包括功能组件或被提供有功能组件。功能组件特别地可以选自光学组件、电组件和磁组件。术语“光学组件”特别地指代具有光学功能的组件,诸如透镜、反射镜、光透射元件、滤光器等。术语光学组件还可以指代光源(例如,LED)。术语“电组件”可以例如指代集成电路、PCB、电池、驱动器,但是也可以指代光源(因为光源可以被认为光学组件和电组件)等。术语磁组件可以例如指代磁连接器、线圈等。备选地或附加地,功能组件可以包括热组件(例如,被配置为将电组件冷却或加热)。因此,功能组件可以被配置为生成热量或清除热量等。

[0070] 如上所述,3D打印物品可以用于不同的目的。其中,3D打印物品可用于照明。因此,在另一方面,本发明还提供了照明设备,照明设备包括如本文所限定的3D物品。在一个特定方面,本发明提供了照明系统,照明系统包括以下项中的一项或多项:(a) 被配置为提供(可见)光源光的光源;以及(b) 如本文所限定的3D物品,其中3D物品可以被配置为(i) 外壳的至少一部分,(ii) 照明腔的壁的至少一部分,和(iii) 功能组件,其中功能组件可以选自光学组件、支撑件、电绝缘组件、导电组件、隔热组件和导热组件。因此,在特定实施例中,3D物品可以被配置为以下项中的一项或多项:(i) 照明设备外壳的至少一部分,(ii) 照明腔的壁的至少一部分和(iii) 光学元件。因为可以提供相对平滑的表面,所以3D打印物品可以用作反射镜或透镜等。在实施例中,3D打印物品可以被配置为阴影。设备或系统可以包括具有不同功能的多个不同3D打印物品。

[0071] 返回到3D打印过程,特定3D打印机可以被用来提供本文所述的3D打印物品。因此,在又一方面,本发明还提供了熔融沉积建模3D打印机,熔融沉积建模3D打印机包括:(a) 包括打印机管嘴的打印机头;以及(b) 被配置为向打印机头提供可3D打印的材料的可3D打印的材料提供设备,其中熔融沉积建模3D打印机被配置为提供所述可3D打印的材料,从而(在衬底上)提供包括经3D打印的材料的3D物品,以及(c) 控制系统(C),其中控制系统(C)被配置为以控制模式来执行本文所限定的方法。

[0072] 打印机管嘴可以包括单个开口。在其他实施例中,打印机管嘴可以是具有两个(或更多个)开口的核-壳型。术语“打印机头”还可以指代多个(不同的)打印机头;因此,术语“打印机管嘴”也可以指代多个(不同的)打印机管嘴。

[0073] 可3D打印的材料提供装置可以向打印机头提供包括可3D打印的材料的长丝,或者可以这样提供可3D打印的材料,其中打印机头创建包括可3D打印的材料的长丝。因此,在实施例中,本发明提供了熔融沉积建模3D打印机,熔融沉积建模3D打印机包括:(a) 打印机头,包括打印机管嘴,以及(b) 长丝提供设备,被配置为向打印机头提供包括可3D打印的材料的长丝,其中熔融沉积建模3D打印机被配置为将所述可3D打印的材料提供给衬底,从而提供包括经3D打印的材料的3D物品,以及(c) 控制系统(C),其中控制系统(C)被配置为以控制模式执行如本文所限定的方法。

[0074] 特别地,3D打印机包括控制器(或在功能上耦合至控制器),该控制器被配置为以控制模式(或“操作模式”)执行本文所述的方法。

[0075] 系统、装置或设备可以在“模式”或“操作模式”或“操作的模式”下执行动作。同样,在方法中,动作或阶段或步骤可以在“模式”或“操作模式”或“操作的模式”下执行。术语“模式”也可以被指示为“控制模式”。这不排除系统、装置或设备也可以被适配用于提供另一控制模式或多个其他控制模式。类似地,这可以不排除在执行模式之前和/或在执行模式之后可以执行一个或多个其他模式。

[0076] 然而,在实施例中,可以使用被适配用于至少提供控制模式的控制系统。如果其他模式可用,则对这些模式的选择可以特别地经由用户接口来执行,但是诸如根据传感器信号或(时间)方案来执行的其他选项也可以是可行的。在实施例中,操作模式还可以指代仅可以在单个操作模式(即“导通”,而没有进一步的可调性)下操作的系统、装置或设备。

[0077] 代替术语“熔融沉积建模(LDM)3D打印机”,可以使用简单术语“3D打印机”、“FDM打印机”或“打印机”。打印机管嘴也可以表示为“管嘴”,或有时表示为“挤压机管嘴”。

附图说明

[0078] 现在将仅通过示例的方式,参考所附的示意图来描述本发明的实施例,在附图中,相应的附图标记指示相应的部分,并且其中:

[0079] 图1a至图1c示意性地描绘了3D打印机的一些整体方面和经3D打印的材料的实施例;

[0080] 图2a至图2f示意性地描绘了一些方面;

[0081] 图3a至图3j示意性地描绘了一些方面;以及

[0082] 图4示意性地描绘了本发明的一个方面。

[0083] 示意图不一定按比例绘制。

具体实施方式

[0084] 图1a示意性地描绘了3D打印机的一些方面。附图标记500指示3D打印机。附图标记530指示被配置为3D打印、特别是FDM 3D打印的功能单元;该附图标记还可以指示3D打印阶段单元。此处,仅示意性地描绘了用于提供经3D打印的材料的打印机头,诸如FDM3D打印机头。附图标记501指示打印机头。本发明的3D打印机可以特别地包括多个打印机头,但是其他实施例也是可能的。附图标记502指示打印机管嘴。本发明的3D打印机可以特别地包括多个打印机管嘴,但是其他实施例也是可能的。附图标记321针对可打印的可3D打印的材料长丝(如上所述)。为了清楚起见,未描绘3D打印机的所有特征,仅描绘了与本发明特别相关的那些特征(也参见下文)。

[0085] 3D打印机500被配置为通过在实施例中可以被至少暂时地冷却的接收器物品550上逐层沉积多个长丝321来生成3D物品1,其中每个长丝310包括诸如具有熔点 T_m 的可3D打印的材料201。可3D打印的材料201可以被沉积在衬底1550上(在打印阶段期间)。

[0086] 3D打印机500被配置为在打印机管嘴502的上游加热长丝材料。这例如可以使用包括挤压和/或加热功能中的一个或多个的设备来完成。这样的设备利用附图标记573来指示并且被布置在打印机管嘴502的上游(即,在长丝材料离开打印机管嘴502之前的时间)。打印机头501可以(因此)包括液化器或加热器。附图标记201指示可打印材料。当被沉积时,该材料被指示为(3D)打印材料,其利用附图标记202来指示。

[0087] 附图标记572指示具有材料(特别是以金属丝的形式)的线轴或辊,材料可以被指示为长丝320。3D打印机500在打印机管嘴的下游将材料转化成长丝321,该长丝321成为接收器物品上或所沉积的打印材料上的层322。通常,相对于打印机头的上游的长丝322的直径,管嘴下游的长丝321的直径减小。因此,打印机管嘴有时(也)被指示为挤压机管嘴。通过层322和/或层322t在层322上布置层322,可以形成3D物品1。附图标记575指示长丝提供设备,该长丝提供设备在此处包括线轴或辊和驱动轮,线轴或辊和驱动轮由附图标记576指示。

[0088] 附图标记A指示层的纵向轴线。

[0089] 附图标记C示意性地描绘了控制系统,诸如特别是被配置为控制接收器物品550的温度的温度控制系统。控制系统C可以包括加热器,该加热器能够将接收器物品550加热到至少50°C、特别是高达约350°C的范围、诸如至少200°C。

[0090] 备选地或附加地,在实施例中,接收器板还可以在x-y平面(水平平面)中在一个或

两个方向上移动。此外,备选地或附加地,在实施例中,接收器板还可以绕z轴(垂直)旋转。因此,控制系统可以在x方向、y方向和z方向中的一个或多个方向上移动接收器板。

[0091] 备选地,打印机可以具有头部,头部在打印期间也可以旋转。这样的打印机的优点在于,在打印期间,打印材料不能旋转。

[0092] 层利用附图标记322来指示,并且具有层高度H和层宽度W。

[0093] 注意,可3D打印的材料不一定作为长丝320而被提供给打印机头。此外,长丝320也可以在3D打印机500中由可3D打印的材料的块产生。

[0094] 附图标记D指示管嘴的直径(迫使可3D打印的材料201穿过该管嘴的直径)。

[0095] 图1b更详细地示意性地描绘了构造中的3D物品1的打印。此处,在该示意图中,长丝321在单个平面中的端部不互连,但是实际上在实施例中可以互连。附图标记H指示层的高度。层利用附图标记203来指示。此处,层具有基本上圆形的截面。但是,通常它们可能是扁平的,诸如外形类似于扁平椭圆形管或扁平椭圆形管道(即,直径被压缩为高度小于宽度的圆形杆,其中侧面(限定宽度)仍是圆形)。

[0096] 因此,图1a至图1b示意性地描绘了熔融沉积建模3D打印机500的一些方面,熔融沉积建模3D打印机500包括(a)包括打印机管嘴502的第一打印机头501,(b)被配置为向第一打印机头501提供长丝321的长丝提供设备575,长丝321包括可3D打印的材料201,以及可选的(c)接收器物品550。在图1a至图1b中,第一可打印材料或第二可打印材料或第一打印材料或第二打印材料使用整体指示的可打印材料201和打印材料202来指示。直接地在管嘴502的下游,具有可3D打印的材料的长丝321在被沉积时,成为具有经3D打印的材料202的层322。图1b中的附图标记An指示管嘴面积,可3D打印的材料借助该管嘴面积被挤压,以在衬底(或更早的经3D打印的材料)上提供经3D打印的材料。

[0097] 图1c示意性地描绘了3D打印层322的堆叠,3D打印层322各自具有层高度H和层宽度W。注意,在实施例中,对于两个或更多个层322,层宽度和/或层高度可以不同。图1c中的附图标记252指示3D物品的物品表面(在图1c中示意性地描绘)。

[0098] 参考图1a至图1c,被沉积的可3D打印的材料的长丝导致具有高度H(和宽度W)的层。在层322之后沉积层322,生成3D物品1。

[0099] 图2a和图2b更详细地示意性地描绘了本发明的一些方面。此处,在图2a中示意性地描绘了仅具有垂直打印层的3D打印物品1的第一示意性实施例,并且在图2b中,描绘了具有水平层的3D打印物品1的示意性实施例,此处示意性地示出了被水平地打印的3个层322。

[0100] 水平打印层可以是借助熔融沉积建模生产3D物品1的方法的结果,方法包括3D打印阶段,3D打印阶段包括逐层沉积包括可3D打印的材料201的压出型材321,以提供包括经3D打印的材料202的3D物品1,其中3D物品1包括经3D打印的材料202的多个层322,其中3D打印阶段包括:垂直支撑提供阶段,垂直支撑提供阶段包括提供经3D打印的材料202的第一层1100,其中第一层1100具有相对于衬底1550具有第一层顶部高度H11的第一层顶部部分1110和相对于衬底1550具有第一层底部高度H12的第一层底部部分1120,其中第一层1100具有由第一层顶部高度H11和第一层底部高度H12之差限定的第一层高度H1,其中第一层底部高度H12的值至少等于第一层高度H1的值;以及空气中打印阶段,包括无支撑地沉积与第一层1100接触的经3D打印的材料202的第二层1200,第二层1200在基本上平行于衬底1550的第二方向上与第一层1100相邻,其中第二层1200具有第二层顶部部分1210,其中第二层

顶部部分1210的至少一部分在第一层顶部部分1100的至少一部分上延伸并且与第一层顶部部分1100的至少一部分共形。悬垂或重叠部分利用01来指示(有关悬垂的更多细节,参见图2e和图2f以及图3c和图3d)。

[0101] 此处,第一层1100在衬底之上的高度 H_{12} 约为层高度 H 的4倍,在本文中,为了理解水平打印过程,层高度 H 也被指示为第一层高度 H_1 。此处,假设基本上所有层具有基本上相同的 H_1 的高度 H 。

[0102] 第一层的宽度 W 使用附图标记 W_1 来指示。

[0103] 请注意,3D打印层具有弯曲边缘,这些弯曲边缘允许由第二层形成悬垂。如图2a所示,宽度具体指代最大宽度(垂直于层轴线)。宽度 W 或 W_1 因此可以随着层的高度而变化。

[0104] 图2b还非常示意性地描绘了包括经3D打印的材料202的3D物品1的一个实施例,其中3D物品1包括经3D打印的材料202的多个层322,其中3D物品1包括相邻层322的至少一个集合。此处,存在四个相邻层322的集合,为了理解空气中打印阶段,进一步使用附图标记1100和1200来指示该四个相邻层322的集合。

[0105] 相邻层包括经3D打印的材料202的第一层1100,其中第一层1100具有第一层顶部部分1110和第一层底部部分1120,在第一层高度 H_1 的第一方向上,第一层顶部部分1110与第一层底部部分1120分离。最左(顶部)层至少被认为是第一层100的实施例。相邻层集合还包括与第一层1100接触的经3D打印的材料202的第二层1200,第二层1200在基本上垂直于第一方向的第二方向上与第一层1100相邻,其中第二层1200具有第二层顶部部分1210和第二层底部部分1220,其中第二层顶部部分1210的至少一部分在第一层顶部部分1100的至少一部分之上延伸并且与第一层顶部部分1100的至少一部共形。

[0106] 类似于第一层,第二层1200可以被示意性地划分为不同的部分。第二层具有第二层顶部部分1210和第二层底部部分1220,第二层顶部部分1210相对于衬底具有第二层顶部高度 H_{21} ,第二层底部部分1220相对于衬底具有第二层底部高度 H_{22} 。第二层1200的高度 H_2 因此也可以由第二层顶部高度 H_{21} 和第二层底部高度 H_{22} 之间的距离来限定。

[0107] 实际上,在该示意性描绘的实施例中,相邻层的集合包括多个第二层1200,其中第二层顶部部分1210被相邻第二层1200部分地覆盖的每个第二层1200(实际上也)被配置作为针对相邻第二层1200的第一层1100。

[0108] 如图中示意性所示,第二层顶部部分1210具有第二层顶部表面1211,并且第二层底部部分1220具有第二层底部表面1221。

[0109] 从图2b可以得出,第一层1100可以是层堆叠中的顶层。然而,从该示意图中也可以清楚地看出,第一层1100不一定是层堆叠的顶层;第一层1100原则上也可以是3D打印层堆叠的中间层。

[0110] 图2c非常示意性地描绘了实施例,其中第一层1100被配置为包围第一截面面积 A_1 的第一外壳1410,其中两个左图示意性地示出了矩形外壳,并且两个左图示意性地示出了圆形外壳。在实施例中,方法可以包括沉积与第一层1100相邻并且接触的经3D打印的材料202的第二层1200,以提供具有第二截面面积 A_2 的第二外壳1420,第二截面面积 A_2 比第一截面面积 A_1 更大(左下图)或更小(右下图)。

[0111] 图2d示意性地描绘了一个实施例,其中管嘴被示意性地绘制在第一层1100的一部分之上。此处,打印机管嘴502具有管嘴面积 A_n 。例如,管嘴502具有椭圆形形状。空气中打印

阶段包括无支撑地沉积第二层1200,同时在第一层之上、以最大距离 $0.5*H1$ 保持10%-50%的管嘴面积(A_n) (在此俯视图中未示出高度,因为该高度垂直于绘图平面,然而请参见图3b)。附图标记 A_o 指示管嘴面积处于使用附图标记 H_n 指示的、最大为 $0.5*H1$ 的高度处的面积。这也可以导致在第一层1100的一部分之上形成第二层1200的一部分的悬垂 $O1$ 。

[0112] 备选地,在实施例中,第一层具有第一层宽度 $W1$,其中打印机管嘴具有管嘴宽度 D ,其中方法包括将打印机管嘴部分地保持在第一层之上,使得在第一层宽度 $W1$ 和管嘴宽度 D 的水平平面中的投影具有重叠 $O1$,重叠 $O1$ 选自第一层宽度 $W1$ 的10%-50%、特别是15%-35%的范围。

[0113] 图2e非常示意性地描绘了具有第二层顶部部分1210和第二层底部部分1220的第二层。前者具有面1211,并且后者具有面1221。顶部部分1210的最高部分由附图标记1212来指示,并且底部部分的最低部分使用附图标记1221来指示。高度使用附图标记 $H2$ 来指示。注意,此处,底部部分1220的面1221基本上平坦。然而,一般而言,这可以更弯曲(另请参见图3c至图3d)。顶部部分1210形成悬垂的部分使用附图标记 $O1$ 来指示,并且为了理解,使用阴影线指示。然而,该部分将基本上与第二层1200的其余部分(外层)具有相同的材料。

[0114] 图2f示意性地描绘了包括多个第二层1200的实施例,其中第二层顶部部分1210被相邻第二层1200部分地覆盖的每个第二层1200被配置作为针对相邻第二层1200的第一层1100。

[0115] 如上所述,第一层具有第一层顶部部分1210和第一层底部部分1220。因此,层可以被划分为顶部部分和底部部分。在实施例中,它们各自可涉及层的50% (在截面图中),尽管也可以是其他比率。

[0116] 另一细分可以是第一侧部分1230和第二侧部分1240。在实施例中,它们各自可以涉及层的50% (在截面图中),参见图2f,其中第二层1200从右边开始具有两个阴影面积。截面视图可以指代垂直于层轴线的视图。在实施例中,它可以指代具有垂直分割平面的两个半部。第一侧部分1230具有面1231,而第二侧部分1240具有面1241。前者的至少一部分与第一层1100 (其可以是较早打印的第二层1200) 接触;后者的一部分可以与相邻随后打印的第二层1200 (如此处示意性地示出的) 接触。

[0117] 通常,具有恒定厚度和恒定宽度的层可以彼此叠置的沉积,以达到 45° 的最大角度(参见图3a)。该图示出了用于FDM打印的典型选项,其中最大重叠面积为50%,其中层厚度恒定。因此,如该图所示,层322具有纵向轴线A,并且与两个或更多个纵向轴线A平行的平面与水平面具有最小角度 θ ,最小角度 θ 选自 0 至 45° 的范围。两个或更多个纵向轴线A与平面重合。多个层也可以提供弯曲的形状。在这样的实施例中,与多个纵向轴线A中的两个或更多个纵向轴线相切的平面与水平面具有最小角度 θ ,最小角度 θ 选自 0 至 45° 的范围。这样的平面也可以平行于两个或更多个纵向轴线A。

[0118] 如上所述,在本文中提出了一种新方法,该方法可以包括将水平打印与垂直打印进行组合来以小于 45° 的角度打印物体。使用该方法,可以以小于 45° 的角度打印椎体。

[0119] 悬垂的水平打印可以通过各种方式来实现。可以通过在垂直方向上将聚合物层装订在彼此的顶部来将物体(例如,圆柱体)打印到一定高度。随后,管嘴被设置为在x-y平面中移动,并且沉积重叠面积最大为50%的层。这意味着管嘴被先前打印层部分地阻塞(最多50%),并且在先前打印层旁边沉积一定量的层。图3b示出了这样的打印的截面的示意图。

附图标记VP指示垂直打印,并且附图标记HP指示水平打印。

[0120] 特别地,层通过粘附而彼此连接。此外,先前打印层可以被固化并且具有强度,使得新的层可以被沉积。然而,其温度(或将与第二层接触的的部分的温度)可以至少为玻璃化转变温度。第一层1100的冷却和/或加热、管嘴的温度、材料的 T_g 、材料的流速可以被控制来实现结构。

[0121] 图3c和图3d示出了包括空气中打印阶段的3D打印结构的实施例。显然,结构在管嘴重叠处的顶侧处被平坦化。根据重叠面积,粗糙度(顺序层之间的步幅)可以被调整。图3d示出了在空气中使用黑白长丝的水平打印结构的截面。悬垂01清晰可见。还可以看出,在与第二层1200的纵向轴线A垂直的截面中,第二层顶部表面1211是平坦的并且第二层底部表面1221是弯曲的。图3c和图3d示出了在空气中水平打印的25%重叠结构的截面图;重叠结构在图3c中仅具有透明层,并且在图3d中具有交替的白色和黑色层。

[0122] 注意,由于该3D打印过程,第二层的高度 H_2 可以相同,但是也可以大于或小于第一层1100(该第一层1100也未被配置为第二层)的高度。

[0123] 以上图3c示出了悬垂结构的截面的显微图像。显然,顶部部分比底部部分更平滑。在顶部处,可以看到彼此间隔1毫米的小步幅。底部部分示出了半球。底部在空气中打印时被相当精确地形成;半球形状之间的距离也是1毫米的距离。图3d详细示出了白色层和黑色层之间25%重叠的悬垂的形成。由于25%的很小的阻塞部分,对先前层进行粘附,而其余部分形成细微的微滴,由于管嘴将该部分平坦化,该部分具有相当光滑的顶部。

[0124] 如图3c和图3d所示,第二层底部部分1220(或它的面1221)具有比第二层顶部部分1210(或它的面1211)更高的曲率;后者可以基本平坦。

[0125] 为了打印相对于建筑板表面的倾斜角度小于 45° 的物体,如以下示例所示,需要将水平打印与垂直层进行组合。

[0126] 图3e和图3f示意性地示出了将水平和垂直打印策略进行组合的可能方式的示例。

[0127] 使用这些策略,可以产生各种打印。在图3g和图3h中,示意性地示出了椎体的截面。可以看出,当打印是从外部到内部时,椎体角朝下。为了使得椎体角朝上,打印必须从内部开始并且移至外部。附图标记HP指示水平打印(结果),并且附图标记VP指示垂直打印(结果)。

[0128] 为了产生角度(θ),需要使用诸如以下图3i中使用的全部朝下或全部朝上的辅助结构。因此,打印可以从诸如朝向3i的杆的辅助结构或从圆柱体的侧面等进行。以这样的方式,可以在没有支撑结构的情况下,以 $\theta < 45^\circ$ 的角度制成物体。

[0129] 当使用光透射材料时,第二层的形状应使得它们相对反射。因此,使用水平打印过程,反射性3D打印物品(或物品部分)可以被生成。多层可以具有甚至更高的反射率。因此,如图3j所示,使用这些策略,还可以产生具有强隐藏性的可反射的多层。

[0130] 为了使用上述策略以低角度打印椎体,使用了透明和白色反射聚合物。

[0131] 具有内部光源的光透射材料的3D打印椎体被创建。观察到椎体具有高度反射的外观。这在(某些)照明应用中可能是期望的。

[0132] 为了与先前层保持良好的粘附,管嘴开口不应被完全堵塞,而应特别是被仅部分堵塞,并且打印部分(悬垂)保持平坦,使得每个层可以被放置在与先前层基本相同的高度处。

[0133] 3D打印物品由PET和PC等材料制成。然而,其他材料也可以适用。

[0134] 物品使用直径为1.8mm的管嘴来打印。层高度被选择为1.0毫米(也可以选择0.1至1.4毫米)。PET的T_g为70℃,衬底被保持在80℃的温度处。管嘴温度在240至260℃的范围内,并且流速被选择在5至30mm³/s的范围内。PC的T_g为145℃。然后,衬底被保持在160℃处,并且管嘴温度在270至300℃的范围内。流速被选择在5至30mm³/s的范围内。

[0135] 椎体状物品和碟状物品分别使用两种材料来创建。对于这两个物品,悬垂基本上保持在平面中。因此,最终产品是中间具有开口的碟状物(圆形、正方形或其他形式)。

[0136] 本领域技术人员将理解本文中的术语“基本上”,诸如“基本上由...组成”。术语“基本上”还可以包括使用“全部”、“完全”、“所有”等的实施例。因此,在实施例中,形容词基本上也可以被去除。在适用的情况下,术语“基本上”还可以涉及90%或更高、诸如95%或更高、特别是99%或更高、甚至更特别是99.5%或更高、包括100%。术语“包括”还包括其中术语“包括”是指“由...组成”的实施例。术语“和/或”特别地涉及“和/或”之前和之后提到的一个或多个项。例如,短语“项1和/或项2”以及类似短语可以涉及项1和项2中的一个或多个。术语“包括”在一个实施例中可以指代“由...组成”,但是在另一实施例中可以指代“至少包含所定义的种类和可选地一个或多个其他种类”。

[0137] 此外,说明书和权利要求书中的术语“第一”、“第二”、“第三”等被用于区分相似的元件,而不必用于描述顺序或时间顺序。应当理解,如此使用的术语在适当的情况下可互换,并且本文描述的本发明的实施例能够以不同于本文描述或图示的其他顺序来操作。

[0138] 本文中的设备在操作期间进行描述。如本领域技术人员将清楚的,本发明不限于操作方法或操作中的设备。

[0139] 应当注意,上述实施例例示而不是限制本发明,并且本领域技术人员将能够在不脱离所附权利要求的范围的情况下,设计许多备选实施例。在权利要求中,括号之间的任何附图标记都不应被解释为对权利要求的限制。动词“包括”及其词形变化的使用不排除存在权利要求中所述的元件或步骤之外的元件或步骤。元件之前的冠词“一”或“一个”不排除存在多个这样的元件。本发明可以借助包括不同元件的硬件以及借助适当编程的计算机来实现。在列举若干部件的设备权利要求中,这些部件中的若干可以由同一硬件来体现。在互不相同的从属权利要求中记载某些措施的事实并不表示不能有利地使用这些措施的组合。

[0140] 本发明还提供控制系统,控制系统可以控制装置或设备或系统,或者可以执行本文描述的方法或过程。另外,本发明还提供计算机程序产品,计算机程序产品在功能上耦合到装置或设备或系统或由装置或设备或系统包括的计算机上运行时,控制这样的装置或设备或系统的一个或多个可控元件。

[0141] 本发明还适用于设备,设备包括说明书中描述的和/或附图中示出的一个或多个特征。本发明还涉及包括说明书中描述的和/或附图中示出的一个或多个特征的方法或过程。

[0142] 该专利中讨论的各个方面可以被组合来提供附加优点。此外,本领域技术人员将理解,实施例可以被组合,并且多于两个的实施例可以被组合。此外,某些特征可以构成一个或多个分案申请的基础。

[0143] 不言而喻,第一(可打印或打印)材料和第二(可打印或打印)材料中的一种或多种材料可以包含诸如玻璃和纤维的填充物,填充物对(多个)材料的T_g或T_m无影响。

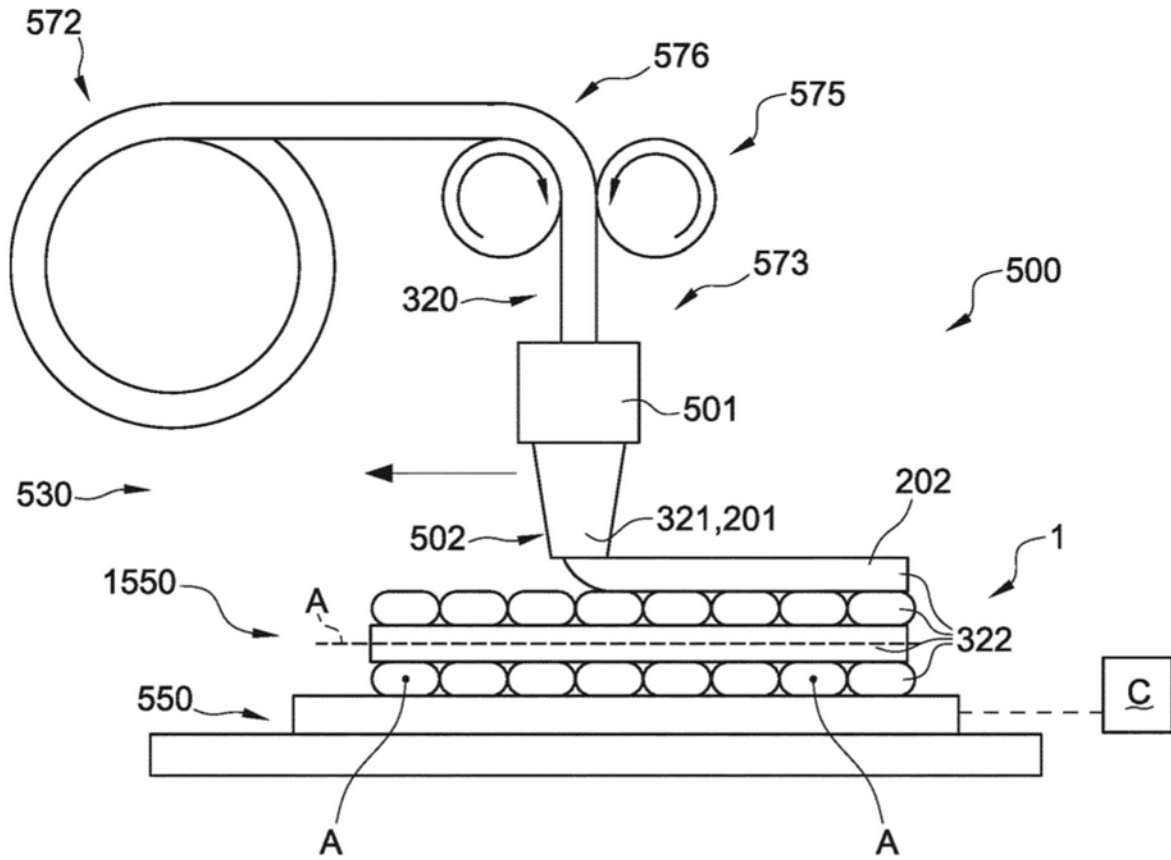


图1A

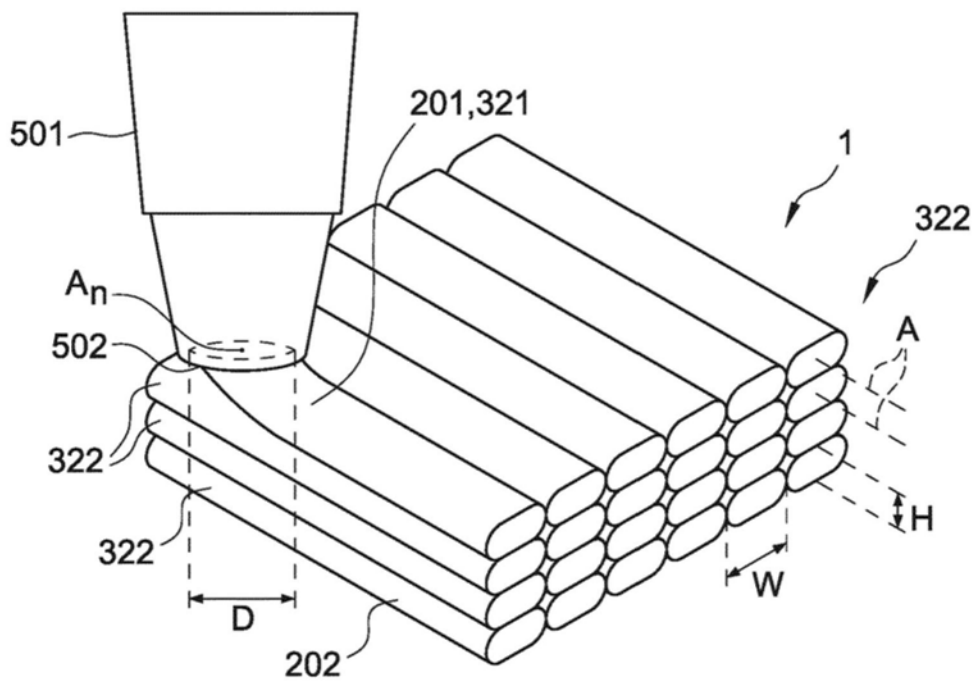


图1B

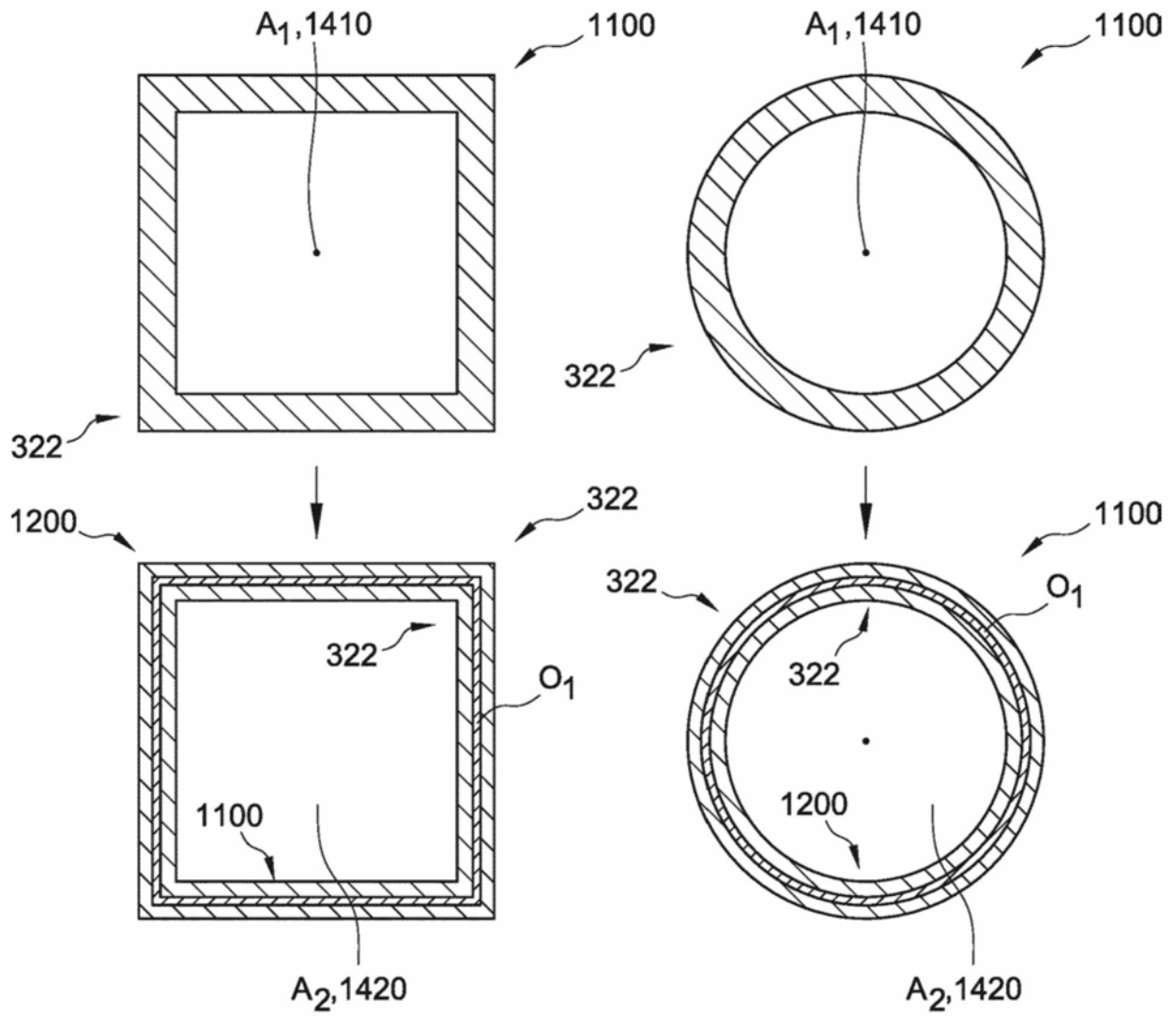


图2C

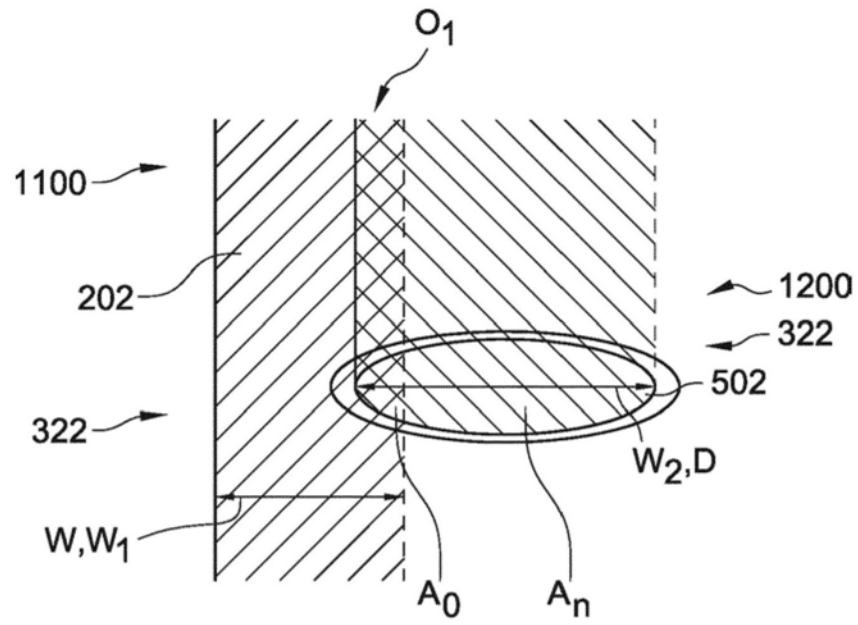


图2D

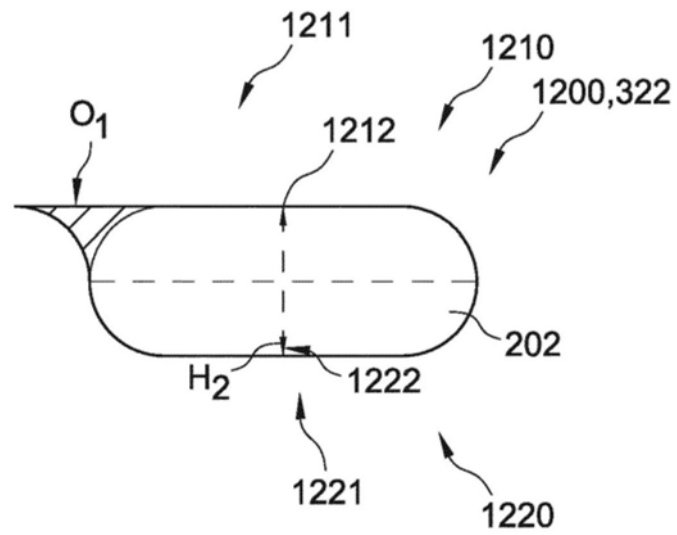


图2E

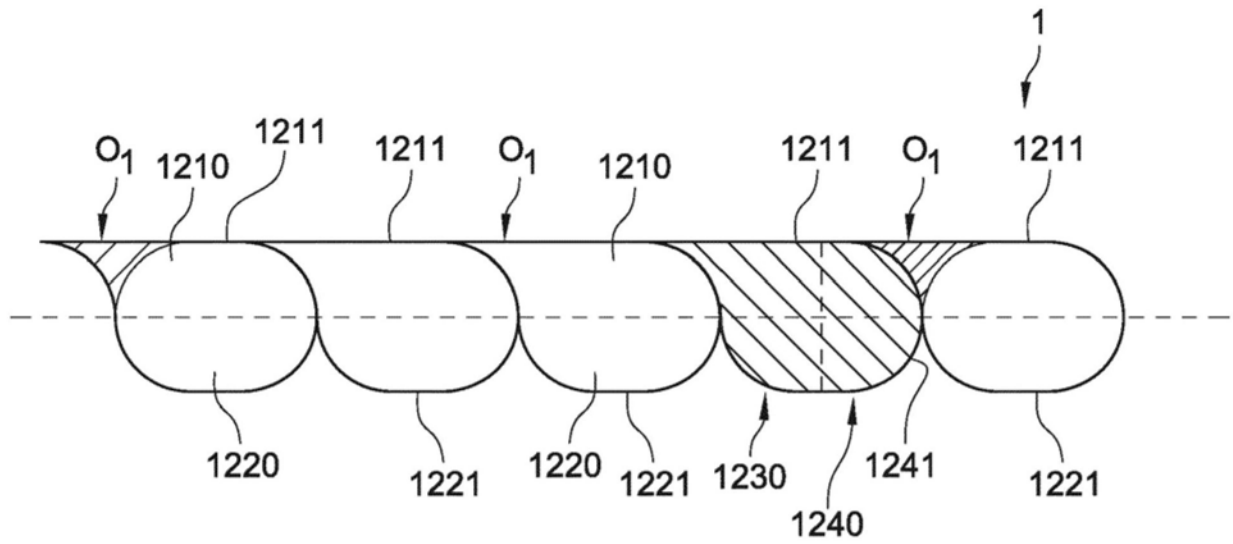


图2F

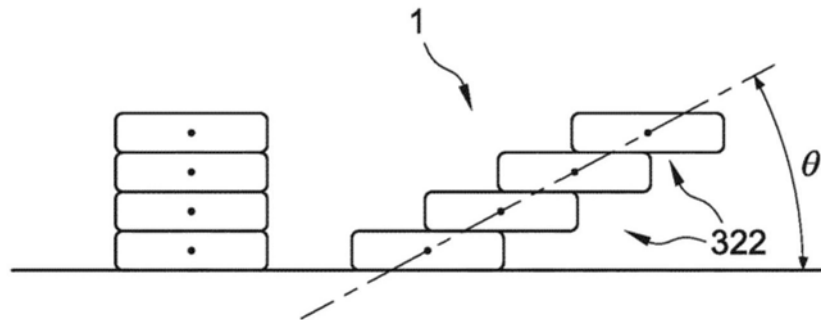


图3A

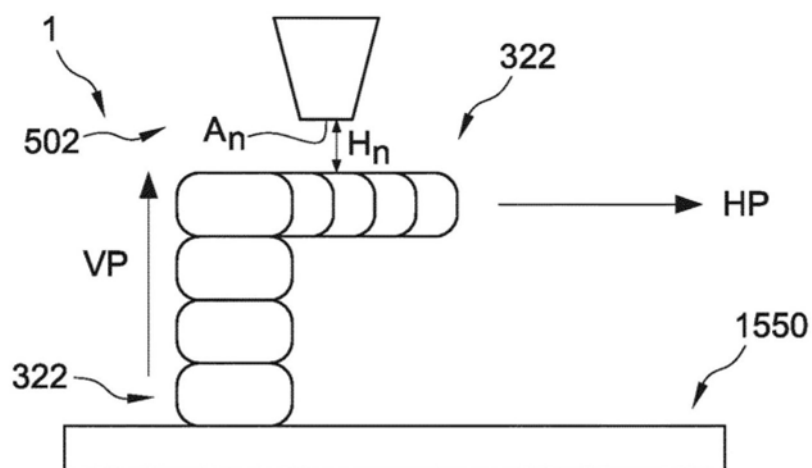


图3B

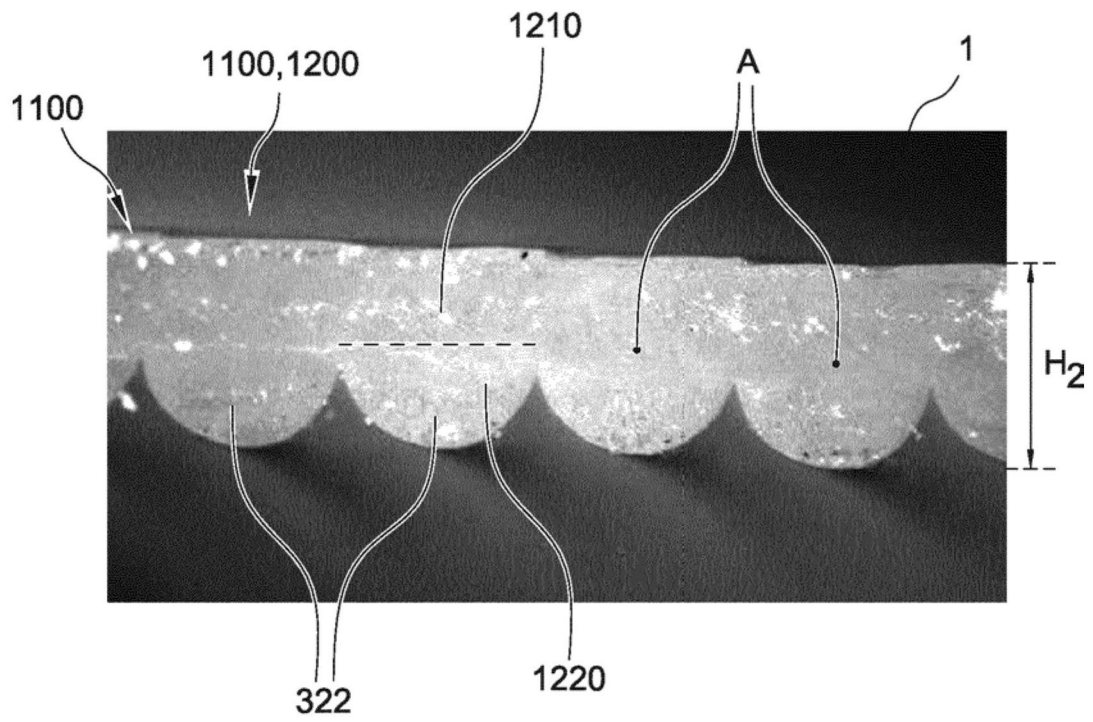


图3C

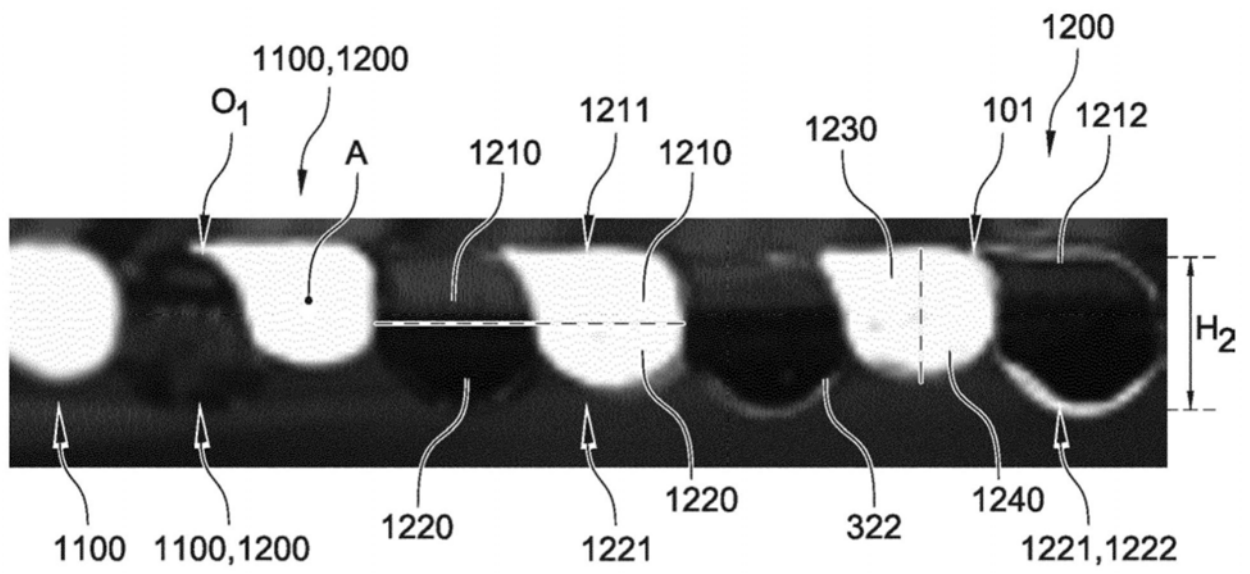


图3D

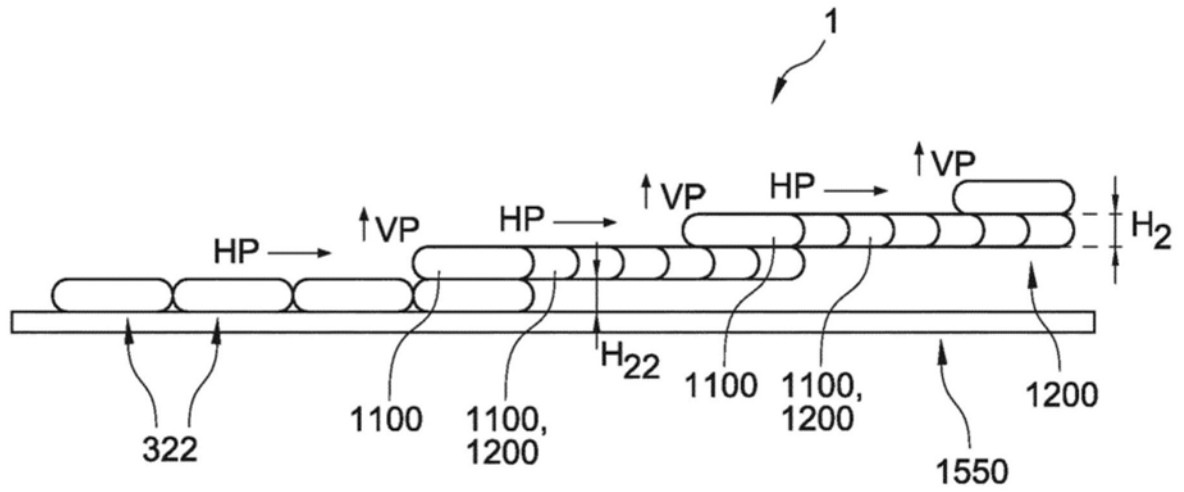


图3E

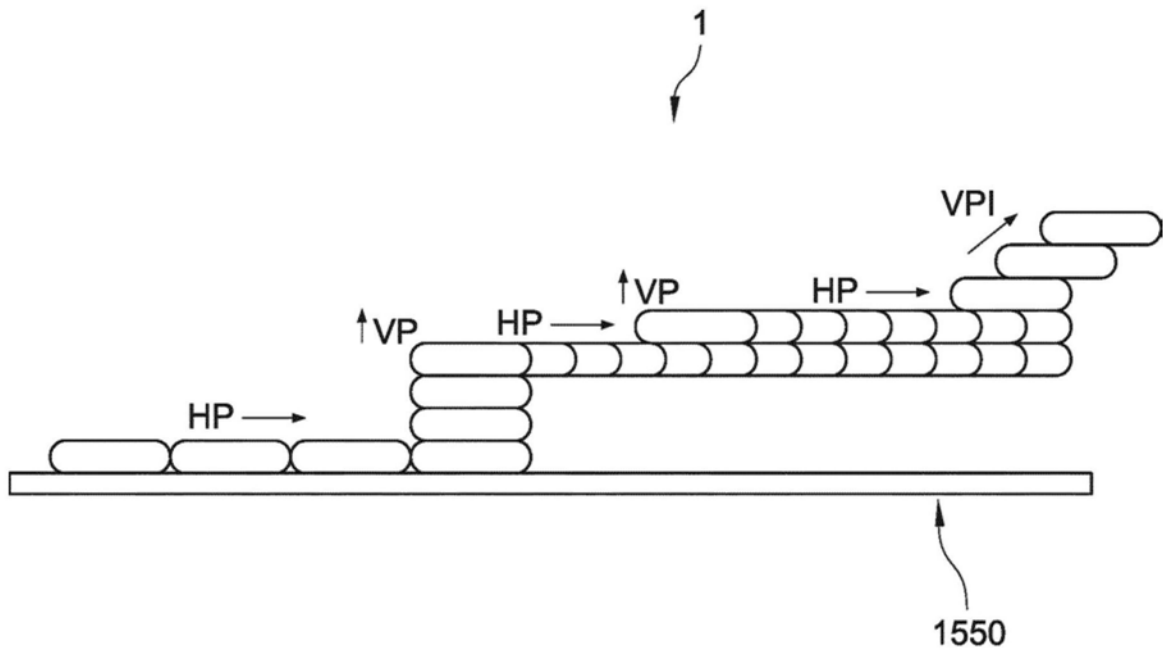


图3F

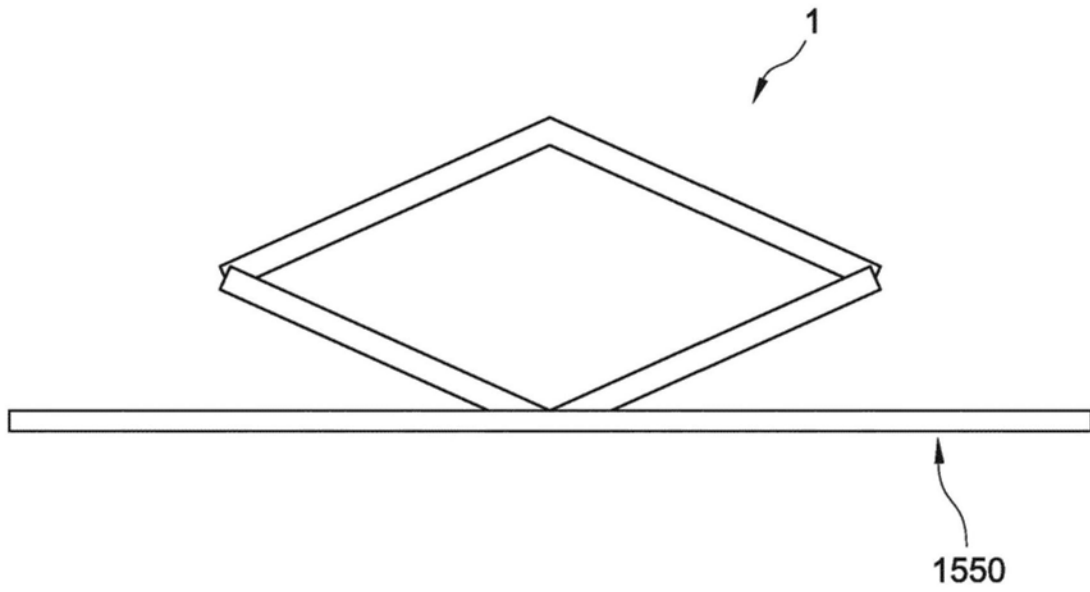


图3G

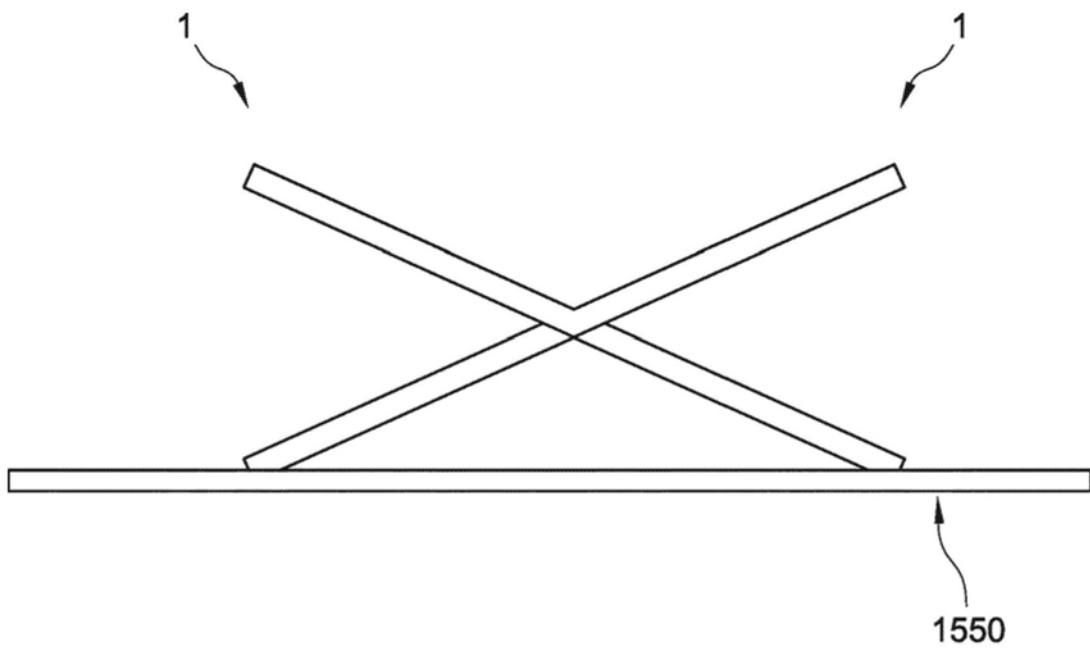


图3H

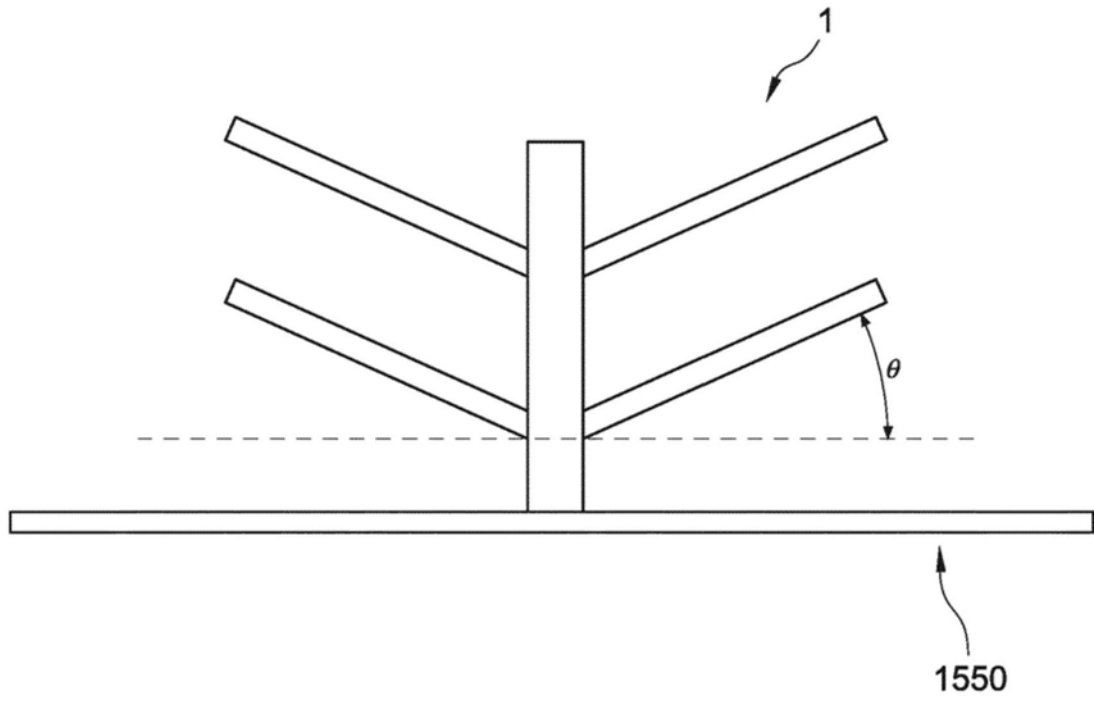


图3I

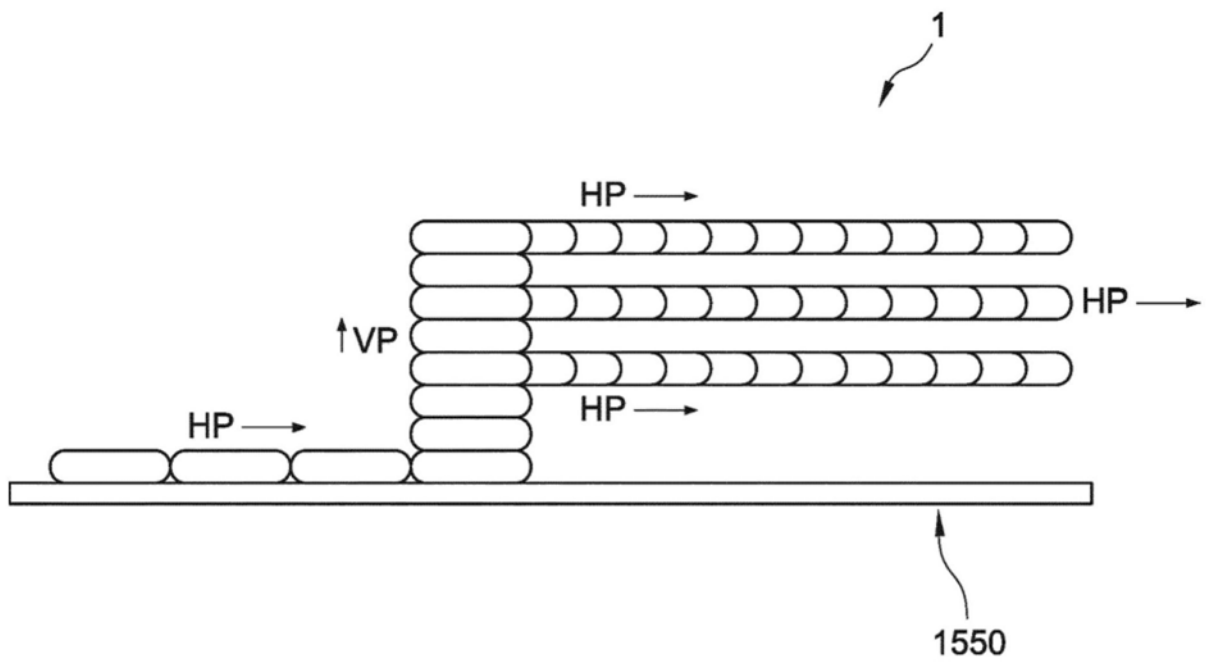


图3J

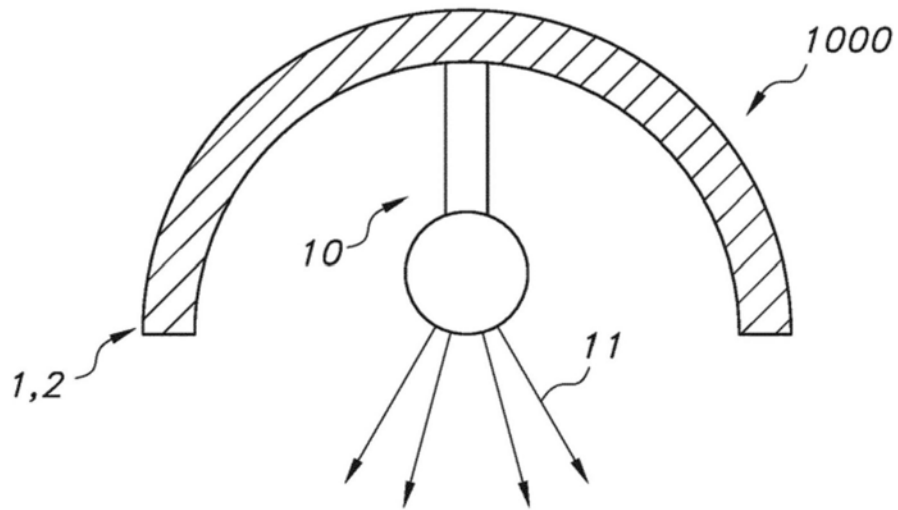


图4