



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108698314 A

(43)申请公布日 2018. 10. 23

(21)申请号 201680080626.5

贝尔纳多·A·古铁雷斯

(22)申请日 2016.04.28

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.07.31

代理人 王东贤 王珍仙

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/029885 2016.04.28

(51)Int.Cl.  
B29C 64/153(2017.01)  
B29C 64/20(2017.01)  
B33Y 30/00(2015.01)  
B33Y 70/00(2015.01)

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02017/188965 EN 2017.11.02

(71)申请人 惠普发展公司, 有限合伙企业  
地址 美国德克萨斯州

(72)发明人 凯沙瓦·A·普拉萨德  
阿列克谢·S·卡巴尔诺夫  
斯蒂芬·G·鲁迪西尔  
阿利·埃马姆约梅  
迈克尔·诺维克

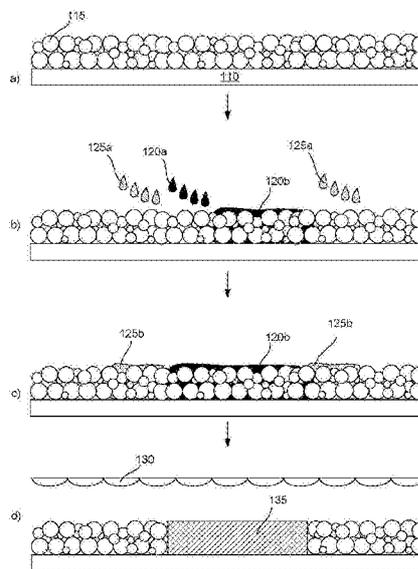
权利要求书2页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

材料组

(57)摘要

本公开涉及包括熔融剂的材料组和三维打印系统。材料组的一个示例可包括熔融剂和细化剂。熔融剂可包括水、炭黑颜料以及20wt%至60wt%的量的水溶性共溶剂。细化剂可包括水和黑色染料。在另一个示例中,材料组可包括熔融剂和热塑性聚合物粉末。



1. 一种材料组,所述材料组包括:  
熔融剂,所述熔融剂包括:  
水,  
炭黑颜料,以及  
以20wt%至60wt%的量存在于所述熔融剂中的水溶性共溶剂;以及细化剂,所述细化剂包括:  
水,和  
黑色染料。
2. 如权利要求1所述的材料组,其中所述熔融剂进一步包括将所述炭黑颜料分散在所述熔融剂中的分散剂。
3. 如权利要求1所述的材料组,其中所述炭黑颜料具有60nm至200nm的平均团聚体粒径。
4. 如权利要求1所述的材料组,其中所述炭黑颜料以3wt%至10wt%的量存在于所述熔融剂中。
5. 如权利要求1所述的材料组,其中所述水溶性共溶剂包括2-吡咯烷酮。
6. 如权利要求5所述的材料组,其中所述2-吡咯烷酮以相对于所述熔融剂的总重量的10wt%至40wt%的量存在,并且其中所述共溶剂进一步包括相对于所述熔融剂的总重量的5wt%至20wt%的量的三甘醇。
7. 如权利要求1所述的材料组,其中所述细化剂进一步包括青色染料。
8. 一种材料组,所述材料组包括:  
熔融剂,所述熔融剂包括:  
水,  
炭黑颜料,以及  
以20wt%至60wt%的量存在于所述熔融剂中的水溶性共溶剂,其中所述共溶剂包括2-吡咯烷酮和三甘醇;以及  
热塑性聚合物粉末。
9. 如权利要求8所述的材料组,进一步包括细化剂,所述细化剂包括水和黑色染料。
10. 如权利要求8所述的材料组,其中所述热塑性聚合物粉末包括聚酰胺-6粉末、聚酰胺-9粉末、聚酰胺-11粉末、聚酰胺-12粉末、聚酰胺-66粉末、聚酰胺-612粉末、聚乙烯粉末、热塑性聚氨酯粉末、聚丙烯粉末、聚酯粉末、聚碳酸酯粉末、聚醚酮粉末、聚丙烯酸酯粉末、聚苯乙烯粉末或它们的组合。
11. 如权利要求8所述的材料组,其中所述热塑性聚合物粉末具有10微米至200微米的平均粒径。
12. 如权利要求8所述的材料组,其中所述炭黑颜料以3wt%至10wt%的量存在于所述熔融剂中。
13. 如权利要求8所述的材料组,其中所述2-吡咯烷酮以相对于所述熔融剂的总重量的10wt%至40wt%的量存在,并且其中所述三甘醇以相对于所述熔融剂的总重量的5wt%至20wt%的量存在。
14. 一种三维打印系统,所述三维打印系统包括:

包括热塑性聚合物粉末的粉末床；

流体喷射打印机，所述流体喷射打印机包括：

第一流体喷射器，所述第一流体喷射器与熔融剂的贮器连通，以将所述熔融剂打印到所述粉末床上，其中所述熔融剂包括水、炭黑颜料以及以20wt%至60wt%的量存在于所述熔融剂中的水溶性共溶剂，并且其中所述共溶剂包括2-吡咯烷酮和三甘醇，以及

第二流体喷射器，所述第二流体喷射器与细化剂的贮器连通，以将所述细化剂打印到所述粉末床上；以及

熔融辐射源，所述熔融辐射源使所述粉末床暴露于足以将已用所述熔融剂打印的热塑性聚合物粉末熔融的电磁辐射。

15. 如权利要求14所述的三维打印系统，其中所述2-吡咯烷酮以相对于所述熔融剂的总重量的10wt%至40wt%的量存在，并且其中所述三甘醇以相对于所述熔融剂的总重量的5wt%至20wt%的量存在。

## 材料组

### 背景技术

[0001] 在过去的几十年中,三维(3D)数字打印(增材制造类型)的方法不断发展。已经开发了各种3D打印方法,包括热辅助挤出、选择性激光烧结、光刻以及其他方法。在选择性激光烧结中,例如,粉末床暴露于来自激光的点热量以在任何待形成物体的地方熔化粉末。这允许制造可能难以使用传统方法制造的复杂部件。然而,用于3D打印的系统在历史上一直非常昂贵,尽管最近这些费用已经下降到更实惠的水平。通常,3D打印技术通过允许快速创建用于检查和测试的原型模型来改善产品开发周期。遗憾的是,该概念在商业生产能力方面受到了一定限制,因为3D打印中使用的材料范围同样受到限制。因此,在3D打印的新技术和材料领域继续进行研究。

### 附图说明

[0002] 图1是根据本公开的示例的热塑性聚合物粉末、熔融剂和细化剂(detailing agent)的层的特写侧截面图;

[0003] 图2是根据本公开的示例的热塑性聚合物粉末、熔融剂和细化剂的层的特写侧截面图;以及

[0004] 图3是根据本公开的示例的三维打印系统的示意图。

[0005] 这些图描绘了本公开技术的示例。然而,应理解,本技术不限于所描绘的示例。

### 具体实施方式

[0006] 本公开涉及三维打印领域。更具体地,本公开提供了材料组和系统,用于打印包括熔融剂的三维部件。在示例性打印过程中,将热塑性聚合物粉末的薄层铺在床上以形成粉末床。然后使用打印头(比如流体喷射打印头)在粉末床的对应于要形成三维物体的薄层的部分上打印熔融剂。然后将床暴露于光源,例如通常是整个床。熔融剂比未打印的粉末吸收更多来自光的能量。吸收的光能转换成热能,使粉末的打印的部分熔化并聚结。这形成了固体层。在形成第一层之后,将新的聚合物粉末的薄层铺在粉末床上,并重复该过程以形成另外的层,直到打印完整的三维部件。这样的三维打印过程可以高准确度地实现快速的生产能力。

[0007] 在本发明公开的技术的一些示例中,熔融剂可以是可喷射的,即,被配制用于流体喷射打印机,比如热喷墨打印机。流体喷射打印技术可用于以高速度和高分辨率将熔融剂打印到粉末床上。可调节熔融剂的各种性质以改善熔融剂在流体喷射打印中的性能。例如,可将熔融剂配制为具有合适的货架期,货架期与熔融剂的粘度和分散在熔融剂中的颜料颗粒的分散稳定性有关。熔融剂也可配制为具有低结垢,该结垢是指在热流体喷射打印系统中在电阻器上形成的固体沉积物。在进一步的示例中,可配制熔融剂以为热流体喷射打印系统中的电阻器提供长的电阻器寿命。

[0008] 除了熔融剂的允许使用流体喷射技术打印熔融剂的性质之外,熔融剂还可被配制为在上述三维打印过程中提供热塑性聚合物粉末的良好熔融。因此,熔融剂可包括能量吸

收剂以吸收电磁能量以产生足够的热量来熔融热塑性聚合物粉末。在一些示例中,能量吸收剂可包括碳类颜料,比如炭黑颜料。炭黑颜料可有效吸收跨越宽范围的波长的电磁辐射。因此,炭黑颜料可有效地提高在其上可打印炭黑颜料的热塑性聚合物粉末的温度。

[0009] 使所有上述性质平衡以产生具有良好的喷射性以及良好的熔融性的熔融剂可能具有挑战性。然而,某些配方可提供在本文所述的三维打印过程中起到良好的熔融剂作用同时还提供良好的喷射性的熔融剂。

[0010] 考虑到该描述,本公开技术的一些示例涉及包括熔融剂和细化剂的材料组。熔融剂和细化剂可各自配制用于流体喷射打印。在另外的示例中,本发明公开的技术可包含由熔融剂和热塑性聚合物粉末构成的材料组。如上文解释的,可将熔融剂打印到热塑性聚合物粉末床的部分上,并且可用电磁辐射照射该床以熔融打印的部分。这形成了正在打印的三维部件的单个层。细化剂可打印在可用熔融剂打印的部分的边缘处或边缘附近的区域中。细化剂可具有将在用熔融剂打印的部分的边缘周围的聚合物粉末冷却的作用。因此,当用熔融剂打印的部分可通过电磁能量照射而熔融时,边缘周围的聚合物粉末可保持在较低的温度。这可防止熔融层边缘周围的聚合物粉末熔融,改善粉末床的熔融的部分和未熔融的部分之间的选择性。

[0011] 在图1中更详细地示出了上述材料组的示例。具体参考图1, a) 示出了三维打印系统的构建平台或可移动底板110,将热塑性聚合物粉末的薄层115沉积到该构建平台或可移动底板110以形成粉末床。接下来, b) 示出了熔融剂的液滴120a以及被施加到粉末床的一部分和在粉末床的一部分内的已经沉积的熔融剂120b。细化剂的液滴125a可施加到粉末床与用熔融剂打印的部分的边缘相邻的部分。如c) 中所示,施加到粉末床的熔融剂120b和细化剂125b混合并填充粉末内的空隙。然后使用固化灯130将打印有熔融剂的粉末床的部分熔融以形成熔融部分层135。在一些情况下,细化剂可基本上从粉末床蒸发掉,在熔融部分层的边缘周围留下未熔融的热塑性聚合物粉末。然后可降低构建平台或可移动底板,并且可使用另外的热塑性聚合物粉末层重复该过程,以形成三维打印部件的附加熔融层。

[0012] 应注意,图1中所示的熔融部分层135是实际形成的熔融层的理想化描绘。在一些情况下,使用本文所述的过程形成的熔融层不具有如图1所示的完美的矩形截面,因为熔融层的边缘通常可能包括嵌入熔融层中的部分熔融的聚合物颗粒。这可能导致单个颗粒的尺度的不均匀或凹凸不平的表面。然而,在一些示例中,热塑性聚合物粉末颗粒可足够小,使得由其打印的部件当通过人眼观察时仍然具有光滑的外观。

[0013] 在一些情况下,在三维打印部件的边缘处的部分熔融的颗粒可能导致部件的不均匀着色的外观。如上所述,在一些示例中,熔融剂可包括炭黑颜料作为能量吸收剂。这样的颜料可在三维打印部件中产生深黑色。在一些示例中,热塑性聚合物粉末可能自然地具有浅色、白色或半透明的颜色。因此,当未用炭黑颜料打印的热塑性聚合物粉末的颗粒嵌在三维打印部件的表面处时,未打印的颗粒不具有相同的黑色。这会在三维打印部件的表面处产生不均匀的灰色外观。

[0014] 为了改善三维打印部件的外观,在一些示例中,细化剂可包括一种或多种染料,以在三维部件的熔融层的边缘处使热塑性聚合物粉末着色。在特定示例中,细化剂可包括黑色染料。黑色染料可为粉末床的可用细化剂打印的部分提供黑色。同时,与熔融剂中的炭黑颜料相比,黑色染料可吸收更少的电磁能量。因此,细化剂仍然可有效地冷却每个熔融部分

层边缘周围的粉末。当用细化剂打印的粉末颗粒嵌入熔融部分的表面时，颗粒的黑色可更接近地匹配熔融部分的黑色。

[0015] 在图2中更详细地示出了这样的细化剂与熔融剂和热塑性聚合物粉末的使用。具体参考图2, a) 示出了构建平台或可移动底板210, 其上铺有热塑性聚合物粉末的薄层215以形成粉末床。在待熔融的粉末床的一部分中示出熔融剂的液滴220a和沉积的熔融剂220b。在待熔融的部分的边缘处还示出了细化剂的液滴225a和沉积的细化剂225b。在用固化灯230固化之后, 用熔融剂打印的部分熔融以形成熔融部分层235。由于细化剂中的黑色染料, 在熔融部分层边缘处的嵌入颗粒240a、240b具有黑色。因此, 嵌入颗粒的颜色与熔融部分层的黑色匹配。用细化剂打印的其他的松散颗粒245也具有黑色。在用细化剂打印的部分外侧的未打印的颗粒250保留其原始颜色。

[0016] 在本发明描述的技术的特定示例中, 材料组可包括熔融剂和细化剂。熔融剂可包括水、炭黑颜料和以20wt%至60wt%的量存在于熔融剂中的水溶性共溶剂。细化剂可包括水和黑色染料。

[0017] 在一些示例中, 炭黑颜料可以是炭黑颜料颗粒的分散体形式。炭黑颜料分散体的分散稳定性和粒径可各自影响熔融剂的可喷射性。如本文所使用的, “分散稳定性”是指炭黑颜料颗粒保持分散而不聚集形成干扰喷射的大团聚颗粒的能力。可以各种方式测量分散稳定性。在一个示例中, 分散稳定性可陈述为平均颜料粒径随时间推移的量度。具有高分散稳定性的颜料可具有随时间推移而保持稳定的平均粒径, 而具有低分散稳定性的颜料可能显示出随时间推移而增加的粒径。在另一个示例中, 可通过计算在一段时间内粒径超过某个阈值粒径的颗粒的数量来测量分散稳定性。具有低分散稳定性的颜料随着时间推移将显示出大颗粒数量的增加。当颜料颗粒团聚以形成较大的团聚颗粒时, 熔融剂的粘度也会增加。因此, 还可通过测量随时间推移熔融剂的粘度来测量分散稳定性。

[0018] 在某些示例中, 炭黑颜料可具有2nm至50nm的平均初级粒径。另外, 炭黑颜料可具有60nm至200nm的平均团聚体粒径 (aggregate particle size)。

[0019] 在进一步的示例中, 炭黑颜料可通过分散剂分散。在某些示例中, 分散剂可包括聚合物分散剂。聚合物分散剂的非限制性示例可包括苯乙烯、马来酸酐、丙烯酸类树脂或它们的共聚物。在特定示例中, 分散剂可包括苯乙烯-丙烯酸共聚物, 比如可获自BASF的Joncryl® 苯乙烯-丙烯酸树脂。在其它特定示例中, 分散剂可包括苯乙烯-马来酸酐共聚物, 比如可获自TOTAL Cray Valley的SMA® 苯乙烯-马来酸酐树脂。也可使用小分子分散剂。在一些示例中, 炭黑颜料可与重氮盐反应以产生具有附着于炭黑颜料颗粒的有机分散基团的炭黑颜料颗粒。在进一步的示例中, 炭黑颜料可以是颜料分散体的形式, 比如可获自Cabot的CAB-O-JET® 炭黑颜料分散体。

[0020] 在一些示例中, 熔融剂可包括相对于熔融剂的总重量的3wt%至10wt%, 或3wt%至8wt%, 或5wt%至10wt%的量的炭黑颜料。

[0021] 在进一步的示例中, 熔融剂可包括一种或多种额外的能量吸收剂。与炭黑颜料类似, 这些额外的能量吸收剂也可有效地吸收电磁辐射以产生热量。其他能量吸收剂的示例可包括近红外吸收染料、近红外吸收颜料、钨青铜、钼青铜、金属纳米颗粒、共轭聚合物或它们的组合。

[0022] 近红外吸收染料的示例包括胺染料、四芳基二胺染料、花青染料、酞菁染料、二硫

纶染料等等。在进一步的示例中,能量吸收剂可以是近红外吸收共轭聚合物,比如聚(3,4-乙撑二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)、聚噻吩、聚(对苯撑硫醚)、聚苯胺、聚(吡咯)、聚(乙炔)、聚(对苯撑乙烯)、聚对苯撑或它们的组合。

[0023] 如所述的,能量吸收剂还可包括共轭聚合物。如本文所使用的,“共轭”是指分子中原子之间的交替的双键和单键。因此,“共轭聚合物”是指具有交替的双键和单键的主链的聚合物。在许多情况下,能量吸收剂可具有800nm至1400nm范围内的峰值吸收波长。

[0024] 还可使用各种近红外颜料。非限制性示例可包括具有各种抗衡离子的磷酸盐,该抗衡离子比如铜、锌、铁、镁、钙、镉等,以及它们的组合。磷酸盐的非限制性具体示例可包括 $M_2P_2O_7$ 、 $M_4P_2O_9$ 、 $M_5P_2O_{10}$ 、 $M_3(PO_4)_2$ 、 $M(PO_3)_2$ 、 $M_2P_4O_{12}$ ,以及它们的组合,其中M表示氧化态为+2的抗衡离子,比如以上列出的那些或它们的组合。例如, $M_2P_2O_7$ 可包括化合物,比如 $Cu_2P_2O_7$ 、 $Cu/MgP_2O_7$ 、 $Cu/ZnP_2O_7$ 或任何其它合适的抗衡离子的组合。应注意,本文所述的磷酸盐不限于具有+2氧化态的抗衡离子。其他磷酸盐抗衡离子也可用于制备其他合适的近红外颜料。

[0025] 额外的近红外颜料可包括硅酸盐。硅酸盐可具有与磷酸盐相同或相似的抗衡离子。一个非限制性示例可包括 $M_2SiO_4$ 、 $M_2Si_2O_6$ 和其他硅酸盐,其中M是具有+2氧化态的抗衡离子。例如,硅酸盐 $M_2Si_2O_6$ 可包括 $Mg_2Si_2O_6$ 、 $Mg/CaSi_2O_6$ 、 $MgCuSi_2O_6$ 、 $Cu_2Si_2O_6$ 、 $Cu/ZnSi_2O_6$ 或其他合适的抗衡离子的组合。应注意,本文所述的硅酸盐不限于具有+2氧化态的抗衡离子。其他硅酸盐抗衡离子也可用于制备其他合适的近红外颜料。

[0026] 在一些示例中,可包括额外的颜料和/或染料作为着色剂以改变熔融剂的颜色。着色剂可以0.1wt%至10wt%的量存在于熔融剂中。在一个示例中,着色剂可以0.5wt%至5wt%的量存在。在另一个示例中,着色剂可以2wt%至10wt%的量存在。在一些示例中,着色油墨可用于打印保留聚合物粉末的天然颜色的3D部件,或已经在一定程度上着色的聚合物粉末。另外,在一个示例中,熔融剂可包括白色颜料,比如二氧化钛,其也可赋予最终打印部件以白色。也可使用其他无机颜料,比如氧化铝或氧化锌。

[0027] 在一些示例中,着色剂可以是染料。染料可以是非离子染料、阳离子染料、阴离子染料或非离子染料、阳离子染料和/或阴离子染料的混合物。可使用的染料的具体示例包括但不限于可获自Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, Mo.) 的磺酰罗丹明B、酸性蓝113、酸性蓝29、酸性红4、玫瑰红、酸性黄17、酸性黄29、酸性黄42、吡啶黄G、酸性黄23、酸性蓝9、氯化硝基四氮唑蓝一水合物或硝基BT、罗丹明6G、罗丹明123、罗丹明B、罗丹明B异氰酸酯、番红O、天青B和天青B曙红。阴离子水溶性染料的示例包括但不限于直接黄132、直接蓝199、品红377(可获自Ilford AG, Switzerland),其单独或与酸性红52一起使用。水不溶性染料的示例包括偶氮染料、咕吨染料、次甲基染料、聚次甲基染料和蒽醌染料。水不溶性染料的具体示例包括可获自Ciba-Geigy Corp.的Orasol®Blue GN、Orasol®Pink和Orasol®Yellow染料。黑色染料可包括但不限于直接黑154、直接黑168、坚固黑2、直接黑171、直接黑19、酸性黑1、酸性黑191、Mobay黑SP、酸性黑2、Pacified RB31和Projet™坚固黑2(FUJIFILM Imaging Colorants Inc.)。

[0028] 在其他示例中,着色剂可以是颜料。颜料可用聚合物、低聚物或小分子自分散;或者可用单独的分散剂分散。合适的颜料包括但不限于以下可获自BASF的颜料:Paliogen® Orange、Heliogen®Blue L 6901F、Heliogen®Blue NBD 7010、Heliogen®Blue K 7090、

Heliogen® Blue L 7101F、Paliogen® Blue L 6470、Heliogen® Green K 8683和Heliogen® Green L 9140。以下黑色颜料可获自Cabot: Monarch® 1400、Monarch® 1300、Monarch® 1100、Monarch® 1000、Monarch® 900、Monarch® 880、Monarch® 800和Monarch® 700。以下颜料可获自CIBA: Chromophtal® Yellow 3G、Chromophtal® Yellow GR、Chromophtal® Yellow 8G、Igrazin® Yellow 5GT、Igralite® Rubine 4BL、Monastral® Magenta、Monastral® Scarlet、Monastral® Violet R、Monastral® Red B和Monastral® Violet Maroon B。以下颜料可获自Degussa: Printex® U、Printex® V、Printex® 140U、Printex® 140V、Color Black FW 200、Color Black FW 2、Color Black FW 2V、Color Black FW 1、Color Black FW 18、Color Black S 160、Color Black S 170、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A和Special Black 4。以下颜料可获自DuPont: Tipure® R-101。以下颜料可获自Heubach: Dalamar® Yellow YT-858-D和Heucophthal Blue G XBT-583D。以下颜料可获自Clariant: Permanent Yellow GR、Permanent Yellow G、Permanent Yellow DHG、Permanent Yellow NCG-71、Permanent Yellow GG、Hansa Yellow RA、Hansa Brilliant Yellow 5GX-02、Hansa Yellow-X、Novoperm® Yellow HR、Novoperm® Yellow FGL、Hansa Brilliant Yellow 10GX、Permanent Yellow G3R-01、Hostaperm® Yellow H4G、Hostaperm® Yellow H3G、Hostaperm® Orange GR、Hostaperm® Scarlet G0和Permanent Rubine F6B。以下颜料可获自Mobay: Quindo® Magenta、Indofast® Brilliant Scarlet、Quindo® Red R6700、Quindo® Red R6713和Indofast® Violet。以下颜料可获自Sun Chemical: L74-1357Yellow、L75-1331Yellow和L75-2577Yellow。以下颜料可获自Columbian: Raven® 7000、Raven® 5750、Raven® 5250、Raven® 5000和Raven® 3500。以下颜料可获自Sun Chemical: LHD9303Black。可使用任何其他可用于改变上述熔融剂的颜色且由此最终改变打印部件的颜色的颜料和/或染料。

[0029] 可选择熔融剂的组分以赋予熔融剂良好的流体喷射性能和熔融聚合物床材料和/或以良好的光学密度使聚合物粉末着色的能力。因此,熔融剂可包括液体载液。在一些示例中,取决于喷射结构,液体载液配方可包括总共以20wt%至60wt%存在的一种或多种共溶剂。进一步,可以任选地存在范围为0.01wt%至20wt%的一种或多种非离子、阳离子和/或阴离子表面活性剂。在一个示例中,表面活性剂可以以5wt%至20wt%的量存在。液体载液还可包括5wt%至20wt%的量的分散剂。配方的余量可以是纯净水和/或其他载液组分,比如杀生物剂、粘度调节剂、用于调节pH的材料、掩蔽剂、防腐剂等。在一个示例中,液体载液可主要是水,例如大于50wt%的水。

[0030] 在一些示例中,如果存在,炭黑颜料和额外的能量吸收剂可以是水可分散的或水溶性的。这样的能量吸收剂可与水性载液一起使用。因为能量吸收剂可以是可分散的或可溶于水,所以可以不存在有机共溶剂,因为可以不需要溶解能量吸收剂。因此,在一些示例中,流体可基本上不含有机溶剂。然而,在其他示例中,共溶剂可用于帮助分散其他染料或颜料,或改善相应流体的喷射性质。在又进一步的示例中,非水性载液可与有机可溶的或有机可分散的能量吸收剂一起使用。

[0031] 在某些示例中,在各种流体中可包括高沸点共溶剂。高沸点共溶剂可以是在打印期间高于粉末床温度的温度下沸腾的有机共溶剂。在一些示例中,高沸点共溶剂可具有高于250°C的沸点。在又进一步的示例中,高沸点共溶剂可以以约1wt%至约4wt%的浓度存在于各种流体中。

[0032] 可使用的共溶剂的类别可包括有机共溶剂,包括脂族醇、芳族醇、二醇、二醇醚、聚二醇醚、己内酰胺、甲酰胺、乙酰胺和长链醇。这样的化合物的示例包括伯脂族醇、仲脂族醇、1,2-醇、1,3-醇、1,5-醇、乙二醇烷基醚、丙二醇烷基醚、聚乙二醇烷基醚的高级同系物(C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>)、N-烷基己内酰胺、未取代的己内酰胺、取代和未取代的甲酰胺、取代和未取代的乙酰胺等。可使用的溶剂的具体示例包括但不限于:2-吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、2-羟乙基-2-吡咯烷酮、2-甲基-1,3-丙二醇、四甘醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇和1,5-戊二醇。

[0033] 在特定示例中,熔融剂可包括2-吡咯烷酮作为共溶剂。在进一步的示例中,熔融剂可包括多种共溶剂,该多种共溶剂选自2-吡咯烷酮、三甘醇、LEG-1以及它们的组合。在某一示例中,熔融剂中的共溶剂可包括以相对于熔融剂的总重量的10wt%至40wt%的量存在的2-吡咯烷酮以及相对于熔融剂的总重量的5wt%至20wt%的量的三甘醇。在某些其他示例中,共溶剂可包括2-吡咯烷酮和三甘醇,其中2-吡咯烷酮以大于三甘醇的量被包括。

[0034] 关于可以存在的表面活性剂,可使用一种或多种表面活性剂,比如烷基聚环氧乙烷、烷基苯基聚环氧乙烷、聚环氧乙烷嵌段共聚物、乙炔聚环氧乙烷、聚环氧乙烷(二)酯、聚环氧乙烷胺、质子化聚环氧乙烷胺、质子化聚环氧乙烷酰胺、聚二甲基硅氧烷共聚醇、取代的氧化胺等。添加到熔融剂中的表面活性剂的量的范围可为0.01wt%至20wt%。在更具体的示例中,熔融剂中表面活性剂的量可为0.5wt%至2.0wt%。在甚至更具体的示例中,熔融剂中表面活性剂的量可为0.75wt%至1.0wt%。合适的表面活性剂可包括但不限于,可获自Air Products的Surfynol®SEF;可获自Evonik Industries AG,TEGO Products的TEGO®Wet 510;可获自DuPont的Capstone®FS-35;脂质酯,比如可获自Dow Chemical Company的Tergitol™ 15-S-12、Tergitol™ 15-S-7、LEG-1和LEG-7;Triton™ X-100;可获自Dow Chemical Company的Triton™ X-405;和十二烷基硫酸钠。在特定示例中,熔融剂可包括TEGO®Wet 510作为表面活性剂。

[0035] 如上所述,与本公开的配方一致,可采用各种其他添加剂来改善用于特定应用的流体组合物的某些性质。这些添加剂的示例包括为抑制有害微生物的生长而添加的添加剂。这些添加剂可以是可用于各种配方中的杀生物剂、杀真菌剂和其他微生物剂。合适的微生物剂的示例包括但不限于,NUOSEPT®(Nudex, Inc.)、UCARCIDE™(Union carbide Corp.)、VANCIDE®(R.T.Vanderbilt Co.)、PROXEL®(ICI America)、ACTICIDE®B20(THOR Specialties, Inc.)、ACTICIDE®M20(THOR Specialties, Inc.)以及它们的组合。在特定示例中,熔融剂可包括ACTICIDE®B20和ACTICIDE®M20的混合物。杀生物剂可以0.01wt%至1wt%的量存在于熔融剂中。在更具体的示例中,杀生物剂可以0.1wt%至0.4wt%的量存在。

[0036] 可包括掩蔽剂,比如EDTA(乙二胺四乙酸),以消除重金属杂质的有害影响,并且可使用缓冲溶液来控制流体的pH。例如,可使用0.01wt%至2wt%。还可包括螯合剂,比如可获自BASF的Trilon®M。在特定示例中,螯合剂可以0.04wt%至0.1wt%的量被包括。还可存在

粘度调节剂和缓冲剂,以及根据需要改变流体性质的其他添加剂。这样的添加剂可以0.01wt%至20wt%存在。

[0037] 可将抗结垢剂添加到熔融剂中以减少用于打印熔融剂的热流体喷射系统中电阻器元件上残留物的累积。在一些示例中,抗结垢剂可包括磷酸酯、聚电解质聚合物、无机磷酸盐缓冲剂(比如 $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ 或 $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ )以及它们的组合。合适的抗结垢剂可包括:可获自Croda的Crodafos™ 03A;可获自Lubrizol的Cabosperse™ K-7028聚丙烯酸酯;以及它们的组合。掩蔽剂和/或螯合剂也可用于抗结垢,比如EDTA或可获自BASF的Trilon®M。在某些示例中,抗结垢剂可以0.01wt%至1wt%的量包括在熔融剂中。在更具体的示例中,熔融剂中抗结垢剂的总量可为0.2wt%至0.6wt%或0.4wt%至0.5wt%。

[0038] 在本发明公开的技术的进一步的示例中,熔融剂可配制为用于在升高的温度(比如50°C至95°C的温度)下使用。在更具体的示例中,熔融剂可配制为用于在70°C至85°C的温度下使用。因为本文所述的三维打印过程可涉及加热聚合物粉末以熔融聚合物粉末,所以熔融剂通常可暴露于升高的温度。在一些情况下,熔融剂可包含在位于粉末床附近的贮器中。因此,熔融剂可配制为在上述温度范围内是稳定和可喷射的。此外,熔融剂在打印到粉末床上后可暴露于甚至更高的温度下。粉末床通常可预热至预热温度,比如140°C至160°C,并且在熔融期间粉末床的温度可达到甚至高达220°C的温度。因此,熔融剂可配制为当在这些高温下使用时是安全且有效的。在一个示例中,熔融剂可基本上不含可燃的共溶剂或在三维打印过程中采用的温度下会产生火灾风险的其他成分。例如,熔融剂可以不含自燃温度低于220°C的共溶剂或其他成分。

[0039] 如上所述,根据本发明公开的技术的材料组还可包括细化剂。细化剂可配制为用于与上述熔融剂相同的系统中。例如,细化剂和熔融剂可各自配制用于从流体喷射打印头打印。因此,细化剂可包括以上关于熔融剂描述的各种成分和添加剂中的任何一种。然而,细化剂可以不含在熔融剂中用作能量吸收剂的炭黑颜料。

[0040] 在一些示例中,细化剂可配制为对其上施加细化剂的热塑性聚合物粉末床的部分提供冷却效果。例如,可通过细化剂中水和/或共溶剂的蒸发来实现这种冷却效果。虽然熔融剂也可由于熔融剂中水和共溶剂的蒸发而产生初始冷却效果,但是由于熔融剂中存在能量吸收剂,熔融剂可产生净加热效果。细化剂可以不含在熔融剂中使用的能量吸收剂,并且因此细化剂可具有净冷却效果。当将细化剂打印到用熔融剂打印的部分的边缘周围的粉末床上时,细化剂和熔融剂各自的冷却和加热效果可分别在粉末床的熔融部分和未熔融部分之间产生清晰的边界。在没有细化剂的情况下,在一些情况下,来自熔融部分的热渗出可导致熔融部分的边缘周围的热塑性聚合物粉末的部分熔融。这可导致成品三维打印部件周围的颗粒结块和差的部件质量。

[0041] 如上所述,在一些示例中,细化剂可以不含炭黑颜料和其他能量吸收剂。然而,应注意,大多数(如果不是全部)材料吸收一定量的电磁能量并将能量转换成热量。因此,如本文所使用的,“不含能量吸收剂”并不意味着细化剂不含任何能够吸收任何量的电磁能量的成分。而是,细化剂可以不含被公开为为了吸收电磁能量的目的而任选地包括在熔融剂中的特定的能量吸收剂。

[0042] 在某些示例中,细化剂可包括一种或多种染料以改善三维打印部件表面的着色。作为着色剂的一种类型,染料趋向于比一些其他成分吸收更多的电磁能量。然而,与包括在

熔融剂中的炭黑颜料和其它能量吸收剂相比,在细化剂中使用的染料可吸收相对较少的能量。此外,与熔融剂中的炭黑颜料的浓度相比,细化剂可包括更低浓度的染料。因此,细化剂中的染料所吸收的能量的量可远小于熔融剂中的炭黑颜料所吸收的能量的量。在特定的示例中,细化剂中的染料可以足够小的量存在,使得即使当染料在粉末床固化期间吸收一些电磁能量时,细化剂也产生净冷却效果。

[0043] 细化剂可包括一种或多种以上关于熔融剂描述的相同类型的共溶剂。在特定示例中,细化剂可包括一种或多种共溶剂,该共溶剂包括三丙二醇甲醚、三甘醇、2-吡咯烷酮或它们的组合。在某个示例中,细化剂可包括三甘醇和2-吡咯烷酮。在更具体的示例中,细化剂可包括三甘醇和2-吡咯烷酮,其中细化剂中三甘醇的量大于细化剂中2-吡咯烷酮的量。

[0044] 共溶剂可以相对于细化剂的总重量的5wt%至30wt%的量被包括。在更具体的示例中,共溶剂可以相对于细化剂的总重量的10wt%至20wt%的量被包括。在特定示例中,细化剂可包括5wt%至15wt%的量的三甘醇和2wt%至5wt%的量的2-吡咯烷酮。

[0045] 在某些示例中,材料组可包括熔融剂和细化剂,其中与熔融剂相比,细化剂包括更小浓度的共溶剂。在一些示例中,与熔融剂相比,细化剂可包括更高浓度的水。在一个示例中,细化剂可包括相对于细化剂总重量的70wt%至90wt%的量的水。在细化剂中使用大量的水可改善细化剂的冷却能力。相反,使用大量的共溶剂可减少由来自熔融剂的水的蒸发引起的初始冷却,使得熔融剂总体上可具有更大的加热效果。

[0046] 在进一步的示例中,材料组可包括熔融剂和细化剂,其各自包括三甘醇和2-吡咯烷酮两者作为共溶剂。然而,熔融剂可包括大于1:1的比率的2-吡咯烷酮与三甘醇,而细化剂可包括小于1:1的比率的2-吡咯烷酮与三甘醇。在一些情况下,2-吡咯烷酮可降低热塑性聚合物粉末的熔融温度。因此,在熔融剂中使用大量的2-吡咯烷酮可通过使颗粒在较低温度下熔融来改善已经用熔融剂打印的热塑性聚合物粉末的熔融。

[0047] 如上所述,细化剂可包括一种或多种染料以改善三维打印部件表面的着色。在一些示例中,细化剂可包括黑色染料。在某些示例中,相对于细化剂的总重量,黑色染料可以1wt%至4wt%的量存在。一些黑色染料可在热塑性聚合物粉末中产生着色,其与掺入熔融剂的炭黑颜料的熔融聚合物的颜色略有不同。例如,一些黑色染料可产生褐色或除中性黑色之外的其他颜色。因此,在一些示例中,第二染料可包括在细化剂中。在一个这样的示例中,细化剂可包括黑色染料和青色染料。单独的黑色染料可在热塑性聚合物粉末中产生褐色,并且青色染料可将颜色调节为更中性的黑色。还可添加其他染料以调节颜色来匹配熔融的三维打印部件的黑色。

[0048] 在某些示例中,细化剂可包括黑色染料和青色染料,黑色染料与青色染料的重量比为3:1至10:1。在进一步的示例中,包括在细化剂中的染料的总量可为1wt%至5wt%。在进一步的示例中,细化剂可包括1wt%至4wt%的量的黑色染料和0.1wt%至1wt%的量的青色染料。在更具体的示例中,细化剂可包括1.5wt%至2.5wt%的量的黑色染料和0.2wt%至0.6wt%的量的青色染料。

[0049] 可用于细化剂的黑色染料可包括直接黑154、直接黑168、坚固黑2、直接黑171、直接黑19、酸性黑1、酸性黑191、Mobay黑SP、酸性黑2、Pacified RB31、Projet™坚固黑2 (FUJIFILM Imaging Colorants Inc.),或它们的组合。在更具体的示例中,黑色染料可包括Pacified RB31、Projet™坚固黑2或它们的组合。

[0050] 可用于细化剂的青色染料可包括天青B、天青B曙红 (Sigma-Aldrich Chemical Company)、直接蓝199 (Ilford AG, Switzerland)、Orasol® Blue (Ciba-Geigy Corp.)、酸性蓝9或它们的组合。在特定示例中,青色染料可以是酸性蓝9。

[0051] 在根据本发明技术的材料组的另外的示例中,材料组可包括热塑性聚合物粉末。热塑性聚合物粉末可具有10微米至100微米的平均粒径。如本文所使用的,除非另有说明,否则关于颗粒性质的“平均”是指指数均。因此,“平均粒径”是指指数均粒径。另外,“粒径”是指球形颗粒的直径,或非球形颗粒的最长尺寸。更详细地,以及根据某些具体示例,热塑性聚合物粉末的粒径分布可如下:D50可为45微米至75微米,55微米至65微米,或约60 $\mu\text{m}$ ;D10可为10微米至50微米,30微米至40微米,或约35微米;并且D90可为75微米至150微米,80微米至95微米,或约90微米。“D50”定义为中值重量。“D10”定义为粉末重量的第百分之十低于给定粒径,例如,20微米至50微米。“D90”定义为粉末重量的第百分之九十低于给定粒径,例如75微米至100微米。

[0052] 在某些示例中,热塑性聚合物粉末可具有各种形状,比如基本上球形的颗粒或不规则形状的颗粒。在特定示例中,热塑性聚合物粉末可具有至少0.7的球形度。如本文所使用的,“球形度”是指具有与颗粒相同体积的球体的表面积与颗粒的实际表面积之比。另外,在一些示例中,热塑性聚合物粉末可具有小于15 $\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

[0053] 在一些示例中,聚合物粉末可以能够形成为具有10至200微米的分辨率的三维打印部件。如本文所使用的,“分辨率”是指可在三维打印部件上形成的最小特征的尺寸。聚合物粉末可形成约10至约200微米厚的层,使得打印部件的熔融层具有大致相同的厚度。这可在z轴方向上提供约10至约200微米的分辨率。聚合物粉末还可具有足够小的粒径和足够规则的颗粒形状,以沿x轴和y轴提供约10至约200微米的分辨率。

[0054] 在一些示例中,热塑性聚合物粉末可以是无色的。例如,聚合物粉末可具有白色、半透明或透明外观。

[0055] 热塑性聚合物粉末可具有约70 $^{\circ}\text{C}$ 至约350 $^{\circ}\text{C}$ 的熔融温度。在进一步的示例中,聚合物可具有约150 $^{\circ}\text{C}$ 至约200 $^{\circ}\text{C}$ 的熔融温度。如本文所使用的,“熔融温度”是指热塑性聚合物粉末的颗粒熔融在一起以形成固体物体的最低温度。在一些情况下,该温度可称为熔化温度、软化温度或流动温度。并非所有热塑性聚合物都具有特定的熔融温度,因为一些聚合物随着温度的升高而经历粘度的逐渐降低。使用这样的聚合物,在熔融温度下颗粒可以开始充分地流动以与相邻的聚合物颗粒熔融。

[0056] 可使用具有这些范围内的熔融温度的各种热塑性聚合物。例如,聚合物粉末可以是聚酰胺-6粉末、聚酰胺-9粉末、聚酰胺-11粉末、聚酰胺-12粉末、聚酰胺-66粉末、聚酰胺-612粉末、聚乙烯粉末、热塑性聚氨酯粉末、聚丙烯粉末、聚酯粉末、聚碳酸酯粉末、聚醚酮粉末、聚丙烯酸酯粉末、聚苯乙烯粉末或它们的组合。

[0057] 在具体示例中,聚合物粉末可以是聚酰胺粉末,比如聚酰胺-11或聚酰胺-12,其可具有约180 $^{\circ}\text{C}$ 至约200 $^{\circ}\text{C}$ 的熔点。在一些示例中,聚酰胺粉末可以是结晶度为10%至90%的半结晶粉末,其可使用差示扫描量热法测量。聚酰胺粉末可具有130 $^{\circ}\text{C}$ 至160 $^{\circ}\text{C}$ 的重结晶温度。另外,聚酰胺粉末可具有80J/g至130J/g的熔融焓。

[0058] 在进一步的示例中,聚酰胺粉末可具有10,000至500,000的数均分子量 $M_n$ 和1至5的多分散指数(定义为 $M_w/M_n$ )。另外,聚酰胺粉末的分子量可使用溶液粘度作为分子量的代

表来表征。通过将0.5wt%聚酰胺-12粉末与99.5wt%间甲苯酚组合并测量混合物的粘度来定义“溶液粘度”。在该测量方案下确定溶液粘度的进一步细节描述于2007-05-15第五版国际标准ISO 307中。在一些示例中,在本发明公开的技术的材料组中使用的聚酰胺粉末可具有1.4至2.0的溶液粘度。

[0059] 在一些情况下,热塑性聚合物粉末也可与填料共混。填料可包括无机颗粒(比如氧化铝、二氧化硅)、玻璃颗粒、金属颗粒或陶瓷颗粒(例如,玻璃珠、钢球或金属粒子),或其他颜料(例如过渡金属氧化物),或它们的组合。当热塑性聚合物粉末熔融在一起时,填料颗粒可嵌入聚合物中,形成复合材料。在一些示例中,填料可包括自由流动剂、抗结块剂等。这样的试剂可防止粉末颗粒的堆积、涂覆粉末颗粒和使边缘光滑以减少颗粒间摩擦和/或吸收水分。在一些示例中,热塑性聚合物粉末与填料颗粒的重量比可为99.9:0.1至1:2,99:1至1:1,或5:1至1:1。取决于填料材料的类型,填料颗粒可具有各种粒径。在一些示例中,填料颗粒可具有5nm至200微米,10nm至150微米,或100nm至100微米的平均粒径。

[0060] 除了上述材料组之外,本技术还包含包括材料组的三维打印系统。图3中示出了三维打印系统的示例。系统300包括粉末床310,该粉末床310包括粉末床材料315,该粉末床材料315包括本文所述的热塑性聚合物粉末并且具有10微米至200微米的平均粒径。在所示的示例中,粉末床具有构建平台或可移动底板320,其允许在打印三维部件的每个层之后降低粉末床。示出了在粉末床材料上打印熔融剂340之后的三维部件327。该系统还包括流体喷射打印机330,该流体喷射打印机330包括与熔融剂340的贮器连通的第一流体喷射笔335。第一流体喷射笔可配置成将熔融剂打印到粉末床上。第二流体喷射笔345与细化剂350的贮器连通。第二流体喷射笔可配置成将细化剂打印到粉末床上。在一些示例中,三维打印系统还可包括与流体的贮器连通的额外的流体喷射笔,以提供其他颜色和/或功能。

[0061] 在将熔融剂340打印到粉末床材料315上之后,可使用熔融辐射源(比如熔融灯360a或360b)将粉末床暴露于足以熔融已经用熔融剂打印的粉末的电磁辐射。熔融灯360a可以是位于粉末床上方的固定熔融灯,并且熔融灯360b可与流体喷射笔335、345一起承载在支架上。为了打印下一层,降低可移动底板并在先前的层上方添加新的粉末床材料层。未使用的粉末床材料(比如315所示的)不用于形成三维部件,因此可被再循环用于将来使用。再循环可包括用相对小百分比(例如小到至多20wt%,至多10wt%,或至多5wt%)的新鲜粉末床材料更新用过的粉末床材料。

[0062] 为了在粉末床的熔融部分和未熔融部分之间获得良好的选择性,熔融剂可吸收足够的电磁辐射或能量以将热塑性聚合物粉末的温度升高到高于聚合物的熔点或软化点,同时粉末床的未打印部分保持低于熔点或软化点。因此,如所述的,三维打印系统可包括预热器,用于将粉末床材料预热到接近熔点或软化点的温度。在一个示例中,该系统可包括预热器,以在打印之前加热粉末床材料。例如,该系统可包括打印床加热器374,以将打印床加热至100℃至160℃或120℃至150℃的温度。该系统还可包括供应床或容器370,该供应床或容器370还包括供应加热器372,该供应加热器372位于聚合物颗粒在粉末床310上铺展成层之前可被储存的位置。供应床或容器可利用供应加热器将供应床或容器加热至90℃至140℃的温度。因此,当顶部加热源376(例如,加热灯)可用于将粉末床材料加热升高至打印温度时,典型的用于打印的最小温度增加可快速进行,例如升至约160℃至220℃。要明确的是,用于加热粉末床材料进行打印的顶部加热源通常是与用于热激活能量吸收剂的电磁辐射

源(例如,熔融灯360a或360b)不同的能量源,但是取决于所选择使用的能量吸收剂和粉末床材料,这些能量源可以是相同的。

[0063] 用于三维打印系统的合适的熔融辐射源或熔融灯可包括商业可获得的红外灯和卤素灯。熔融灯可以是固定灯或移动灯。例如,灯可安装在轨道上以水平移动穿过粉末床。取决于熔融每个打印层所需的曝光量,这样的熔融灯可在床上进行多个通程(pass)。熔融灯可配置成以基本上均匀的能量照射整个粉末床。这可选择性地用熔融剂将打印的部分熔融,让粉末床材料的未打印的部分低于聚合物粉末的熔融温度。

[0064] 取决于聚合物粉末中存在的能量吸收剂的量、能量吸收剂的吸光度、预热温度和聚合物粉末的熔融温度,可由熔融辐射源或熔融灯供应适当量的辐射。在一些示例中,熔融灯可每个通程照射单个层约0.5秒至约10秒。

[0065] 应注意,如在本说明书和所附权利要求书中所使用的,单数形式“一(a)”、“一(an)”和“所述”包括复数指代,除非上下文另有明确说明。

[0066] 如本文所使用的,“液体载液”是指一种液体,其中可放置添加剂以形成流体可喷射配方,比如熔融剂、细化剂、油墨、功能流体等。可根据本公开的技术使用各种各样的液体载液。这样的液体或油墨载液可包括各种不同试剂的混合物,该试剂包括表面活性剂、溶剂、共溶剂、抗结垢剂、缓冲剂、杀生物剂、掩蔽剂、粘度调节剂、表面活化剂、水等。虽然不是液体载液本身的一部分,但除了着色剂和能量吸收剂之外,液体载液还可携带固体添加剂,比如聚合物、胶乳、UV可固化材料、增塑剂、盐等。

[0067] 本文的术语“流体”不排除可悬浮在其中的固体添加剂,因为流体一般包括溶液和细分散体,比如熔融剂、细化剂、油墨、功能流体等。

[0068] 如本文所使用的,“着色剂”可包括染料和/或颜料。

[0069] 如本文所使用的,“染料”是指吸收电磁辐射或其某些波长的化合物或分子。如果染料吸收可见光谱中的波长,则染料可赋予油墨可见的颜色。

[0070] 如本文所使用的,“颜料”一般包括颜料着色剂、磁性颗粒、氧化铝、二氧化硅和/或其他陶瓷、有机金属或其他不透明颗粒,无论这样的颗粒是否赋予颜色。因此,尽管本说明书主要举例说明了颜料着色剂的使用,但术语“颜料”可更一般地用于描述不仅颜料着色剂,还有其它颜料,比如有机金属、铁氧体、陶瓷等。然而,在一个具体的方面,颜料是颜料着色剂。

[0071] 如本文所使用的,“可溶的”是指溶解度百分比大于5wt%。

[0072] 如本文所使用的,“流体喷射”或“喷射”是指组合物可从喷射结构(比如喷墨结构或流体喷射结构,例如,热结构或压电结构)喷出。另外,这样的结构可配置成打印不同的液滴尺寸,比如小于10皮升、小于20皮升、小于30皮升、小于40皮升、小于50皮升等。

[0073] 术语“热塑性聚合物粉末”是指平均粒径为10 $\mu$ m至200 $\mu$ m的相对细的热塑性颗粒。热塑性聚合物粉末可具有约70 $^{\circ}$ C至约350 $^{\circ}$ C的熔点或软化点,并且可包括聚合物,比如尼龙或聚酰胺、聚乙烯、热塑性聚氨酯、聚丙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚醚酮、聚丙烯酸酯、聚苯乙烯等等。术语“粉末”可与“颗粒”或“微粒”互换使用。

[0074] 如本文所使用的,术语“基本上(substantial)”或“基本上(substantially)”当用于指材料的数量或量或其特定特性时,是指足以提供材料或特性意图提供的效果的量。在一些情况下,可允许的确切偏差程度取决于具体环境。

[0075] 如本文所使用的,术语“约”用于通过提供给定值可“略高于”或“略低于”端点来为数值范围端点提供灵活性。该术语的灵活性程度可由特定变量决定,并基于本文的相关描述来确定。

[0076] 如本文所使用的,为方便起见,多个项目、结构元件、组成元素和/或材料可在公共列表中呈现。然而,这些列表应该被解释为好像列表中的每个成员都被单独识别为独立且独特的成员一样。因此,在没有相反指示的情况下,此列表中的个体成员不应仅仅基于它们在共同组中的出现而被解释为是同一列表中任何其他成员的事实上的等同物。

[0077] 浓度、量和其他数值数据在本文中可以以范围形式表示或呈现。应理解,使用这样的范围形式仅仅为了方便和简洁,因而应当灵活地解释为不仅包括作为范围界限明确列举的数值,而且还包括包含在该范围内的单个数值或子范围,如同将每个数值和子范围明确地列举一样。作为示例,“约1wt%至约5wt%”的数值范围应当解释为不仅包括明确地列举的约1wt%至约5wt%的值,而且还包括所述范围内的单个值和子范围。因此,包括在该数值范围内的是比如2、3.5和4的单个值以及比如1-3、2-4和3-5等的子范围。该同样的原理适用于仅列举一个数值的范围。此外,无论范围的广度或所描述的特征如何,都应该适用这样的解释。

[0078] 实施例

[0079] 以下示出了本公开的若干实施例。然而,应理解,以下仅是对本公开的原理的应用的说明。在不脱离本公开的精神和范围的情况下,可设计出许多修改和可替换的组合物、方法和系统。所附权利要求书旨在涵盖这样的修改和布置。

[0080] 实施例1

[0081] 配制具有表1所示组成的五种熔融剂:

[0082] 表1

[0083]

熔融剂编号		1	2	3	4	5
		(熔融剂含量 wt%)				
共溶剂	*2-吡咯烷酮(2-P)	25.00	19.00	19.00	19.00	19.00
	三甘醇(3EG)		5.00	5.00	10.00	8.00
	LEG-1		0.75	0.75	0.75	0
表面活性剂	Surfynol® SEF	0.75				
	TEGO® Wet 510		0.75	0.75	0.75	0.75
	Capstone® FS-35	0.05	0	0	0	0
抗结垢添加剂和 螯合添加剂	Crodafos™ O3A	0.50	0.25	0.40	0.40	0.45
	Cabospense™ K-7028	0.01	0.01	0.05	0.05	0
	Trilon® M	0.04	0.04	0.10	0.10	0.08
缓冲剂	三,2-氨基-2-羟甲基-丙烷-1,3-二醇		0.1			
杀生物剂	ACTICIDE® B20	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
	ACTICIDE® M20	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
熔融剂	炭黑分散体 1	5.00	5.00	5.00		
	炭黑分散体 2				5.00	5.00
水含量		68.33	68.78	68.63	63.63	66.40
pH		9.0 至 9.2	9.0 至 9.2	9.0 至 9.2	9.0 至 9.2	9.0 至 9.3

[0084] **Surfynol®** SEF可获自Air Products。**TEGO®**Wet 510可获自Evonik Industries AG, TEGO Products。**Capstone®**FS-35可获自DuPont。**Crodafos™** 03A可获自Croda。**Cabosperser™** K-7028聚丙烯酸酯可获自Lubrizol。**Trilon®**M可获自BASF。**ACTICIDE®** B20和**ACTICIDE®**M20可获自THOR Specialties, Inc.。

[0085] 实施例2

[0086] 测试2号和3号熔融剂的炭黑颜料的分散稳定性。使用Nanotracer™纳米颗粒尺寸分析仪(可获自Microtrac)测量在六个星期时间段内的炭黑颜料的 $\text{中值粒径}$ 。还测量了熔融剂的粘度。熔融剂2和3的粒径和粘度测量值示于表2中:

[0087] 表2

[0088]

星期	熔融剂 2 中值粒径(nm)	熔融剂 3 中值粒径(nm)	熔融剂 2 粘度(cP)	熔融剂 3 粘度(cP)
0	59	59	3	3
1	60	125	3	4
2	64	145	3	4.4
4	68	155	3	4.7
6	63	158	3	4.9

[0089] 如表2所示,如通过 $\text{中值粒径}$ 和粘度所测量的,与熔融剂2相比,熔融剂3具有较差的分散稳定性。

[0090] 实施例3

[0091] 通过在60°C下在0星期和1星期时测量 $\text{中值粒径}$ 来比较3号和4号熔融剂。熔融剂3从0星期时的62.5nm增加至1星期时的95.2nm。熔融剂4从0星期时的96.3nm减小至1星期时的95.3nm。熔融剂4的粒径缺少变化表明熔融剂4具有比熔融剂3好得多的分散稳定性。

[0092] 实施例4

[0093] 通过测量完全恢复喷墨笔中所有喷嘴所需的服务程序的数量来比较2、3和4号熔融剂的加盖储存性质。使用三个笔来打印每种熔融剂。服务程序由连续4次0.6秒的突发启动组成。测试结果示于表3中:

[0094] 表3

[0095]

熔融剂编号	笔1	笔2	笔3	平均/笔
2	>10	>10	>10	>10
3	2	2	3	2.3
4	2	0	1	1

[0096] 如所需的少数服务程序所示,熔融剂4具有最佳的加盖储存性质。

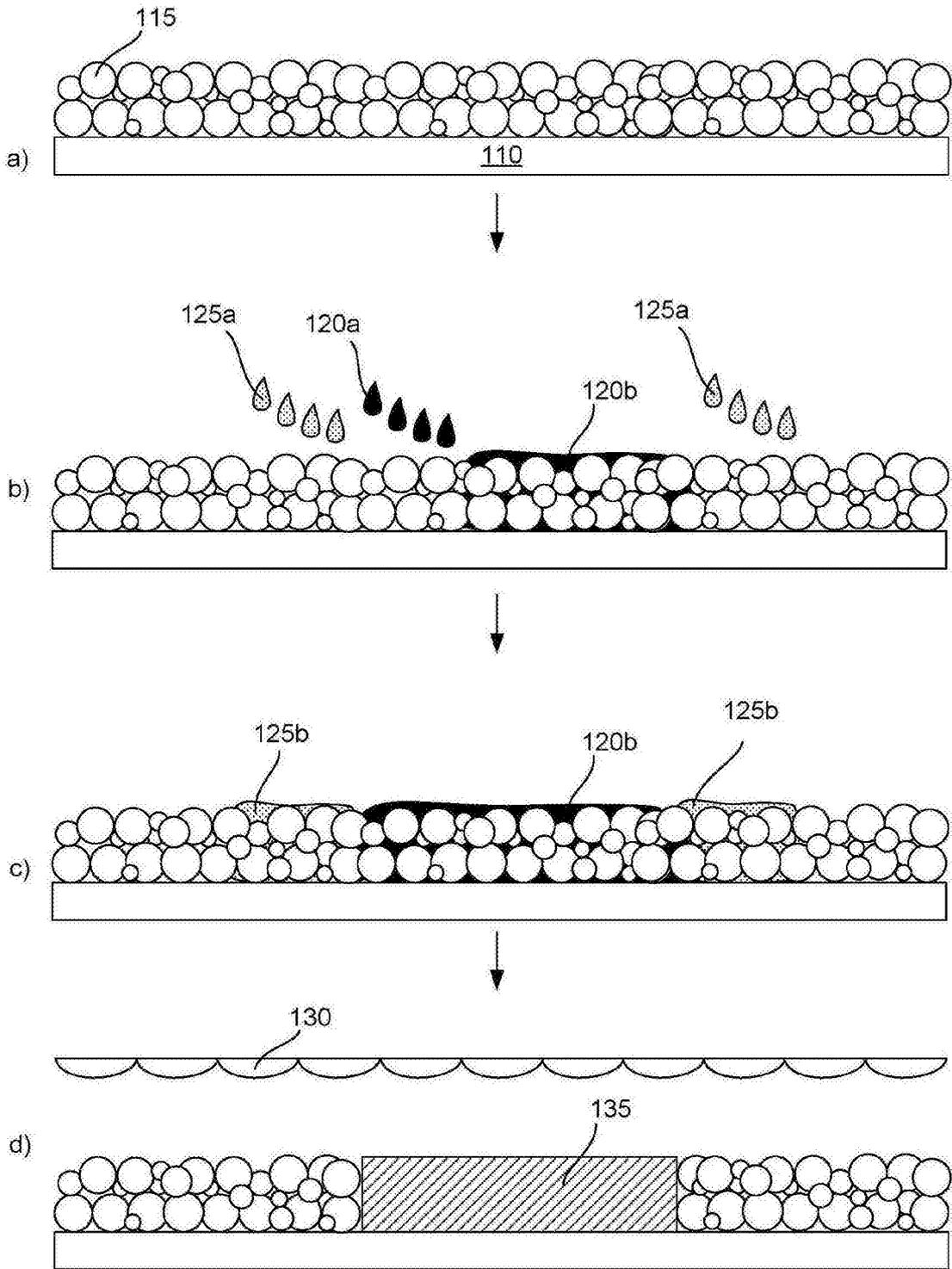


图1

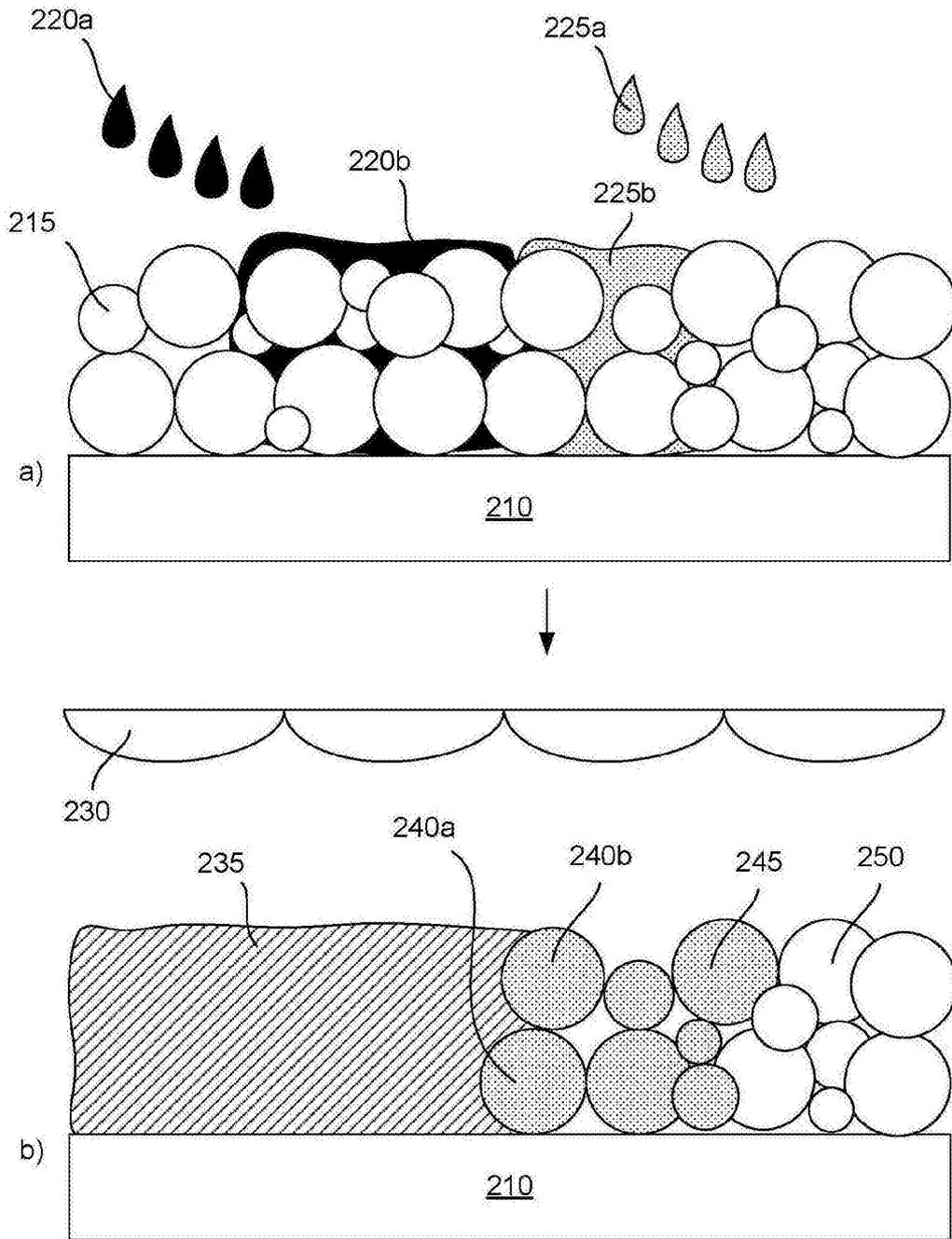


图2

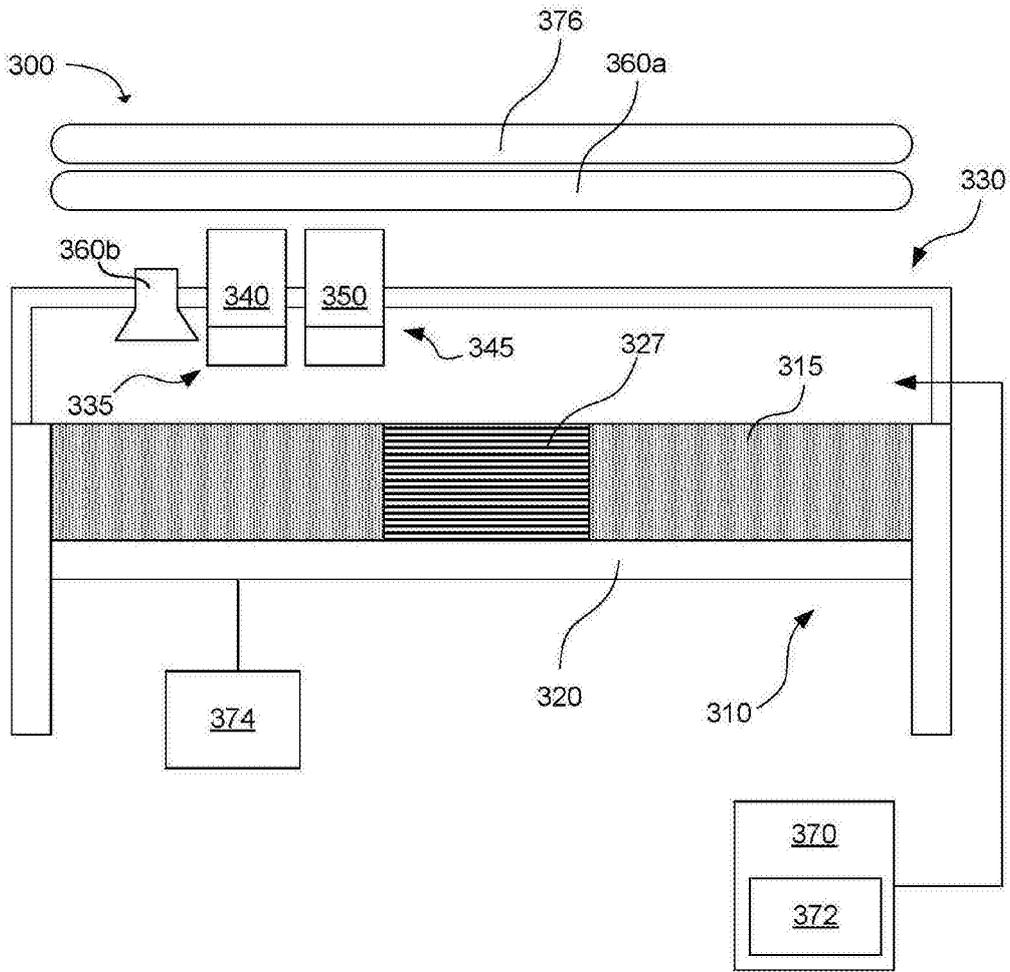


图3