



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106584847 A

(43)申请公布日 2017. 04. 26

(21)申请号 201610880525.8

C09D 11/101(2014.01)

(22)申请日 2016.10.09

C09D 11/107(2014.01)

(30)优先权数据

C09D 11/03(2014.01)

14/886909 2015.10.19 US

(71)申请人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

(72)发明人 B·乔莎克瑞恩 C·摩尔拉格

E·G·兹瓦茨 N·乔普拉

M·P·布莱顿 S·J·维拉

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理
有限公司 11280

代理人 徐舒

(51)Int.Cl.

B29C 64/153(2017.01)

B33Y 10/00(2015.01)

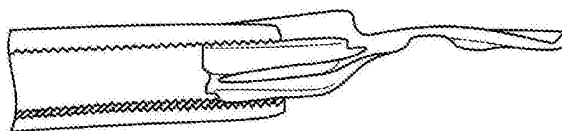
权利要求书2页 说明书15页 附图3页

(54)发明名称

打印方法

(57)摘要

本发明提供了方法,所述方法包括提供具有相变温度的可固化胶凝油墨组合物;将油墨组合物加热至相变温度以上的温度;将油墨组合物沉积到基质上;其中在与基质接触后,油墨组合物冻结以提供凝胶油墨层;处理至少一部分凝胶油墨层,由此经处理的胶凝油墨反应以形成三维物体,并且其中未经处理的胶凝油墨不反应且保持胶凝形式;任选地,其中未经处理的胶凝油墨提供了用于三维物体的突出部分的支撑结构。



1. 一种方法,所述方法包括:

提供具有相变温度的可固化胶凝油墨组合物;

将所述油墨组合物加热至所述相变温度以上的温度;

将所述油墨组合物沉积到基质上;其中在与所述基质接触后,所述油墨组合物冻结以提供凝胶油墨层;

处理至少一部分所述凝胶油墨层,由此经处理的胶凝油墨反应以形成三维物体,并且其中未经处理的胶凝油墨不反应且保持胶凝形式;

任选地,其中所述未经处理的胶凝油墨提供了用于所述三维物体的突出部分的支撑结构;和

其中所述未经处理的胶凝油墨是可再使用的。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述沉积包括喷墨、流体涂布、喷涂或其组合。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述处理包括使用动态光加工。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述处理包括暴露于照射。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述处理包括暴露于紫外线照射。

6. 一种方法,所述方法包括:

提供具有相变温度的可固化胶凝油墨组合物;

将所述油墨组合物加热至所述相变温度以上的温度;

将所述油墨组合物沉积到基质上;其中在与所述基质接触后,所述油墨组合物冻结以提供凝胶油墨层;

处理至少一部分所述凝胶油墨层,由此经处理的胶凝油墨反应以形成三维物体,并且其中未经处理的胶凝油墨不反应且保持胶凝形式,并且其中所述未经处理的胶凝油墨是可再使用的;

其中所述未经处理的胶凝油墨提供了用于所述三维物体的突出部分的支撑结构;和收集所述未经处理的胶凝油墨。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述沉积包括喷墨、流体涂布、喷涂或其组合。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中所述处理包括使用动态光加工。

9. 一种方法,所述方法包括:

提供具有相变温度的可固化胶凝油墨组合物和具有相变温度的可固化胶凝剂中的至少一种;

加热至所述可固化胶凝油墨组合物的所述相变温度以上的温度,或加热至所述可固化胶凝剂的所述相变温度以上的温度;

将所述油墨组合物和所述可固化胶凝剂之一或两者沉积到基质上;其中在与所述基质接触后,所述油墨组合物、所述可固化胶凝剂或两者冻结以提供凝胶油墨层、胶凝剂层、或凝胶油墨层和胶凝剂层两者;

处理至少一部分所述凝胶油墨层、至少一部分所述胶凝剂层或两者,由此经处理的胶凝油墨和经处理的胶凝剂反应以形成三维物体,并且其中未经处理的胶凝油墨和未经处理的胶凝剂不反应且保持胶凝形式,并且其中所述未经处理的胶凝油墨和未经处理的胶凝剂是可再使用的;

其中所述未经处理的胶凝油墨、所述未经处理的胶凝剂或两者提供了用于所述三维物

体的突出部分的支撑结构;和

收集所述未经处理的胶凝油墨、所述未经处理的胶凝剂或两者。

10. 根据权利要求9所述的方法,所述方法包括沉积可固化胶凝剂以形成用于所述三维物体的突出部分的支撑结构;和

沉积可固化胶凝油墨,以形成所述三维物体。

打印方法

背景技术

[0001] 本文公开的是打印方法。更特别描述的是包括使用可固化胶凝油墨组合物的选择性激光光刻的三维打印方法。

[0002] 三维 (3D) 打印正迅速成为一大产业。添加剂制造方法可用于制备 3D 物体。添加剂制造一般使用四种主要方法。这些是立体光刻 (SLA)、选择性激光烧结 (SLS)、熔融沉积成型 (FDM) 和多头喷射成型 (MJM)。每种方法都存在优点和缺点。一般而言的主要挑战之一是三维 (3D) 物体需要支撑结构以处理需要突出的 3D 物体,或在固化前的无支撑结构。SLS 通过使用在需要时成为支撑结构的床中的粉末来解决这种挑战。使用这种方法的主要缺点是轻微粉末表面外观,并且需要抛光以提供平滑表面、床粉末的浪费和需要粉末支撑结构的构建后去除。

[0003] SLA 和 MJM 就表面抛光而言可为更期望的,但需要构建到总体建造体内的支撑结构,所述支撑结构必须在构建后使用浴去除,所述浴溶解或有助于支撑物的洗掉。SLA 一般在图 1 中示出。在 SLA 方法 10 中,液体单体 12 以小层沉积在浴锅或桶 14 内,并且随后经由 UV 激光器 16 暴露于紫外 (UV) 线,以使单体交联。在其上具有立体光刻图案 20 的构建平台 18 随后例如经由能够 Z 轴移动 24 的升降机 22 降低,直至另一层准备暴露。26 指示树脂表面。这个过程继续直至物体形成。在其中存在突出等等的复杂的 3D 物体中,需要支撑材料以允许突出。这需要可交联还可去除的支撑材料,所述去除例如通过溶剂洗涤或物理手段。这些需求呈现对 SLA 方法的主要障碍。

[0004] 在 MJM 方法中,液体单体逐层喷射到基质上,穿插例如通过暴露于紫外线的固化步骤。因此,随着时间过去建成 3D 物体。然而,再次对于具有突出的物体,需要可喷射、可固化和在物体已形成后可去除的支撑层。

[0005] SLS 一般在图 2 中示出。在 SLS 方法 200 中,粉末颗粒经由粉末递送系统 210 沉积,所述粉末递送系统 210 包括粉末递送活塞 212 和辊 214,所述辊 214 沿通过区域指示的方向沿构造区域中的构造粉末床 216 可逆地移动 (且回退),并且随后逐层选择性熔融。激光 218 和扫描仪系统 220 导向在构造活塞 224 上构造 222 的物体。在每个步骤之间,新粉末在物体表面上轧制。使用 SLS 的优点在于不需要分开的支撑材料。在其中不存在物体的区域中,颗粒不被激光烧结。伴随 3D 物体的突出,未烧结的粉末充当支撑材料。然而,SLS 方法呈现比其他 3D 方法更缓慢的构建速度的缺点,并且在大多数情况下,粉末无法再使用。

[0006] 目前可用的打印方法可适合于其预期目的。然而,存在对改善的打印方法的需要。此外,存在对改善的三维打印方法的需要。此外,存在对改善的三维打印方法的需要,所述三维打印方法提供了超过目前可用方法的改善的速度和减少的材料浪费。此外,存在对改善的三维打印方法的需要,所述三维打印方法克服了与提供分开的支撑材料且去除分开的支撑材料的需求相关的问题。

发明内容

[0007] 本发明描述的是这样的方法,所述方法包括提供具有相变温度的可固化胶凝油墨

组合物;将油墨组合物加热至相变温度以上的温度;将油墨组合物沉积到基质上;其中在与基质接触后,油墨组合物冻结以提供凝胶油墨层;处理至少一部分凝胶油墨层,由此经处理的胶凝油墨反应以形成三维物体,并且其中未经处理的胶凝油墨不反应且保持胶凝形式;任选地,其中未经处理的胶凝油墨提供了用于三维物体的突出部分的支撑结构;并且其中未经处理的凝胶油墨是可再使用的。

[0008] 本发明还描述的是这样的方法,所述方法包括:提供具有相变温度的可固化胶凝油墨组合物;将油墨组合物加热至相变温度以上的温度;将油墨组合物沉积到基质上;其中在与基质接触后,油墨组合物冻结以提供凝胶油墨层;处理至少一部分凝胶油墨层,由此经处理的胶凝油墨反应以形成三维物体,并且其中未经处理的胶凝油墨不反应且保持胶凝形式,并且其中未经处理的胶凝油墨是可再使用的;其中未经处理的胶凝油墨提供了用于三维物体的突出部分的支撑结构;和收集未经处理的胶凝油墨。

[0009] 本发明还描述的是这样的方法,所述方法包括:提供具有相变温度的可固化胶凝油墨组合物和具有相变温度的可固化胶凝剂中的至少一种;加热至可固化胶凝油墨组合物的相变温度以上的温度,或加热至可固化胶凝剂的相变温度以上的温度;将油墨组合物和可固化胶凝剂之一或两者沉积到基质上;其中在与基质接触后,油墨组合物、可固化胶凝剂或两者冻结以提供凝胶油墨层、胶凝剂层、或凝胶油墨层和胶凝剂层两者;处理至少一部分凝胶油墨层、至少一部分胶凝剂层或两者,由此经处理的胶凝油墨和经处理的胶凝剂反应以形成三维物体,并且其中未经处理的胶凝油墨和未经处理的胶凝剂不反应且保持胶凝形式,并且其中未经处理的胶凝油墨和未经处理的胶凝剂是可再使用的;其中未经处理的胶凝油墨、未经处理的胶凝剂或两者提供了用于三维物体的突出部分的支撑结构;和收集未经处理的胶凝油墨、未经处理的胶凝剂或两者。

附图说明

[0010] 图1是立体光刻的图示。

[0011] 图2是选择性激光烧结的图示。

[0012] 图3是显示关于根据本公开内容的紫外线可固化胶凝油墨的粘度(厘泊,y轴)相对于温度(°C,x轴)的曲线图。

[0013] 图4是根据本公开内容制备的具有突出部分的三维物体的图示。

具体实施方式

[0014] 在实施例中,本发明提供了这样的方法,所述方法利用可固化胶凝油墨的独特性质,在利用可固化胶凝油墨的相行为特征的实施例中,基本上结合(marry)选择性激光烧结(SLS)和立体光刻(SLA)的属性,同时使这些方法的缺点得到减少或完全消除。因此,在实施例中,本文的方法包括将可固化胶凝油墨加热至其相变温度以上的温度,其中所述油墨可跨越整个槽体积容易地喷射或喷雾沉积。随后,该方法包括其中油墨形成固体样凝胶的冷却。该方法随后包括通过诱导交联形成三维(3D)物体;在实施例中,其中诱导交联包括使构建区域暴露于辐射,在实施例中,紫外线辐射,以诱导交联。在非暴露区域中,凝胶结构得到维持。因此,3D物体逐层建成。该方法避免对支撑材料的需要,因为非构建区域中的胶凝油墨自身充当支撑物。一旦3D物体完全形成,该方法就包括加热至油墨相变温度以上的温度,

由此构建材料简单熔化掉,并且任选地,回收熔化的构建材料,其随后可再使用。

[0015] 本文的方法利用具有在室温下是固体但在高温下可喷射的特征的可固化胶凝油墨,在实施例,紫外线可固化胶凝油墨。凝胶显示出如图3中所示的有利的流变学行为。在可通过凝胶结构控制的转变温度下,凝胶从 10^6 厘泊下降至小于10厘泊。因此,可配制含有凝胶材料的紫外线油墨。紫外线可固化胶凝油墨还显示出相同的相变现象。因此,当油墨喷射到基质上时,它形成凝胶层,所述凝胶层类似于SLS方法的粉末床层。在例如用紫外线照射后,暴露的区域交联。未暴露的区域保持为凝胶并且可充当突出区域的支撑物。一旦构建整个3D物体,它随后可加热至油墨的相变温度以上的温度,并且油墨可熔化掉以获得所需3D物体。因为熔化掉的油墨未暴露于照射,所以它可容易地再使用。

[0016] 在实施例,该方法包括组合的SLS/SLA型方法,由此紫外线可固化胶凝油墨在其相变温度以上加热,并且随后可逐层沉积(例如通过多头喷射或通过喷涂技术),并且其中在与构建基质接触后,油墨冻结以提供胶凝油墨层。这随后暴露于紫外线以构建3D物体。未暴露的区域保持为凝胶并且提供3D物体的突出部分的支撑格构。此外,因为凝胶是固体,所以在UV暴露前可制备更稠的层,因此减少3D物体的构建时间。

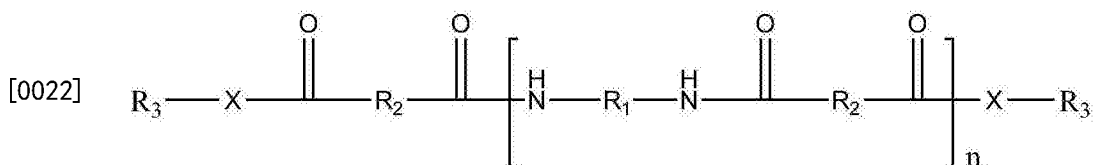
[0017] 在实施例,本文的方法包括提供具有相变温度的可固化胶凝油墨组合物;将油墨组合物加热至相变温度以上的温度;将油墨组合物沉积到基质上;其中在与基质接触后,油墨组合物冻结以提供凝胶油墨层;处理至少一部分凝胶油墨层,由此经处理的胶凝油墨反应以形成三维物体,并且其中未经处理的胶凝油墨不反应且保持胶凝形式;任选地,其中未经处理的胶凝油墨提供了用于三维物体的突出部分的支撑结构。

[0018] 油墨组合物

[0019] 任何合适或所需油墨均可选择用于该方法。在实施例,油墨是可固化相变油墨,期望地是例如通过暴露于紫外线辐射可固化的辐射可固化相变油墨。油墨在室温或环境温度(约25℃)下采取固态或凝胶态。为了喷射油墨,油墨被加热超过其熔融温度以变成液相或可喷射相。在实施例,选择紫外线可固化胶凝油墨,其中紫外线可固化胶凝油墨是允许容易的颜料掺入并且因此实现广泛多样颜色的油墨。在进一步的实施例,选择紫外线可固化胶凝油墨,其中油墨具有打印在固化前厚度为约2微米至约5毫米的个别层的能力。

[0020] 在实施例,适合于本方法的紫外线可固化胶凝油墨包括酰胺胶凝剂、至少一种丙烯酸酯单体、至少一种光引发剂和至少一种着色剂,在其中所述着色剂是颜料的实施例。在其他实施例,适合于本方法的紫外线可固化胶凝油墨包括酰胺胶凝剂、至少一种丙烯酸酯单体、至少一种光引发剂和任选的着色剂;即,在实施例,油墨不含着色剂。

[0021] 本文的油墨可包括任何合适或所需的胶凝试剂或胶凝剂。在实施例,可选择酰胺胶凝剂。酰胺胶凝剂可为任何合适或所需的酰胺胶凝剂。酰胺胶凝剂包括美国专利号8,142,557中公开的那些。酰胺胶凝剂可具有下式



[0023] 其中 R_1 是:(i)亚烷基(其中亚烷基定义为二价脂肪族基团或烷基,包括线性和分支、饱和和不饱和、环状和无环、以及取代和未被取代的亚烷基,并且其中杂原子例如氧、

氮、硫、硅、磷、硼等等可存在于或不存在于亚烷基中), 在亚烷基链中具有例如1至约20个碳原子, 例如1至约12个或1至约4个碳原子,

[0024] (ii) 亚芳基 (其中亚芳基定义为二价芳香族基团或芳基, 包括取代和未被取代的亚芳基, 并且其中杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等等可存在于或不存在于亚芳基中), 在亚芳基链中具有例如约5至约20个碳原子, 例如约6至约14个或约6至约10个碳原子,

[0025] (iii) 亚芳基烷基 (其中亚芳基烷基定义为二价芳基烷基, 包括取代和未被取代的亚芳基烷基, 其中所述亚芳基烷基的烷基部分可为线性或分支、饱和或不饱和、以及环状或无环的, 并且其中杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等等可存在于或不存在于亚芳基烷基的芳基或烷基部分中), 在亚芳基烷基链中具有例如约6至约32个碳原子, 例如约7至约22个或约7至约20个碳原子, 或

[0026] (iv) 亚烷基芳基 (其中亚烷基烷基定义为二价烷基芳基, 包括取代和未被取代的亚烷基芳基, 其中所述亚烷基芳基的烷基部分可为线性或分支、饱和或不饱和、以及环状或无环的, 并且其中杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等等可存在于或不存在于亚烷基芳基的芳基或烷基部分中), 在亚烷基芳基链中具有例如约6至约32个碳原子, 例如约7至约22个或约7至约20个碳原子, 其中所述取代的亚烷基、亚芳基、亚芳基烷基和亚烷基芳基上的取代基可为例如卤素原子、氰基、吡啶基、吡啶鎓基、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰基、硫代羰基、硫化物基、硝基、亚硝基、酰基、偶氮基、氨基甲酸酯基、脲基、其混合物等等, 其中两个或更多个取代基可连接在一起以形成环;

[0027] R₂是(i) 亚烷基 (其中亚烷基定义为二价脂肪族基团或烷基, 包括线性和分支、饱和和不饱和、环状和无环、以及取代和未被取代的亚烷基, 并且其中杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等等可存在于或不存在于亚烷基中), 在亚烷基链中具有例如1至约54个碳原子, 例如1至约44个或1至约36个碳原子,

[0028] (ii) 亚芳基 (其中亚芳基定义为二价芳香族基团或芳基, 包括取代和未被取代的亚芳基, 并且其中杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等等可存在于或不存在于亚芳基中), 在亚芳基链中具有例如5至约14个碳原子, 例如6至约14个或7至约10个碳原子,

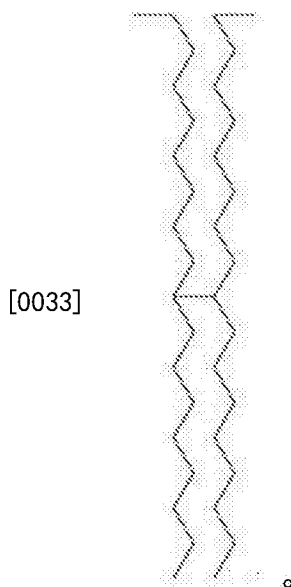
[0029] (iii) 亚芳基烷基 (其中亚芳基烷基定义为二价芳基烷基, 包括取代和未被取代的亚芳基烷基, 其中所述亚芳基烷基的烷基部分可为线性或分支、饱和或不饱和、以及环状或无环的, 并且其中杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等等可存在于或不存在于亚芳基烷基的芳基或烷基部分中), 在亚芳基烷基链中具有例如约6至约32个碳原子, 例如约7至约22个或8至约20个碳原子, 或

[0030] (iv) 亚烷基芳基 (其中亚烷基烷基定义为二价烷基芳基, 包括取代和未被取代的亚烷基芳基, 其中所述亚烷基芳基的烷基部分可为线性或分支、饱和或不饱和、以及环状或无环的, 并且其中杂原子例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等等可存在于或不存在于亚烷基芳基的芳基或烷基部分中), 在亚烷基芳基链中具有例如约6至约32个碳原子, 例如约7至约22个或约7至约20个碳原子, 其中所述取代的亚烷基、亚芳基、亚芳基烷基和亚烷基芳基上的取代基可为例如卤素原子、氰基、醚基、醛基、酮基、酯基、酰胺基、羰基、硫代羰基、磷基、磷基、磷酸酯基、腈基、巯基、硝基、亚硝基、酰基、酸酐基、叠氮基、偶氮基、氰氧基(cyanato group)、氨基甲酸酯基、脲基、其混合物等等, 其中两个或更多个取代基可连接在一起以形成环;

[0031] R₃是(i) 烷基, 包括线性和分支、饱和和不饱和、环状和无环、以及取代和未被取代

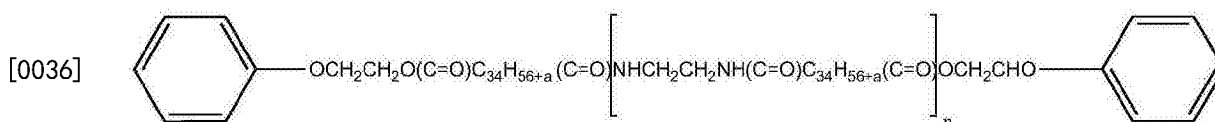
的烷基,并且其中杂原子可存在于或不存在于烷基中,(ii)芳基,包括取代和未被取代的芳基,其中杂原子可存在于或不存在于芳基中,(iii)芳基烷基,包括取代和未被取代的芳基烷基,其中所述芳基烷基的烷基部分可为线性或分支、饱和或不饱和、以及环状或无环的,并且其中杂原子可存在于或不存在于芳基烷基的芳基或烷基部分中,或(iv)烷基芳基,包括取代和未被取代的烷基芳基,其中所述烷基芳基的烷基部分可为线性或分支、饱和或不饱和、以及环状或无环的,并且其中杂原子可存在于或不存在于烷基芳基的芳基或烷基部分中,X是氧原子或式-NR₄-的基团,其中R₄是:(i)氢原子,(ii)烷基,包括线性或分支、饱和或不饱和、环状或无环、以及取代或未被取代的烷基,并且其中杂原子可存在于或不存在于烷基中,(iii)芳基,包括取代或未被取代的芳基,并且其中杂原子可存在于或不存在于芳基中,(iv)芳基烷基,包括取代或未被取代的芳基烷基,其中所述芳基烷基的烷基部分可为线性或分支、饱和或不饱和、或者环状或无环的,或其中杂原子可存在于或不存在于芳基烷基的芳基或烷基部分中,或(v)烷基芳基,包括取代和未被取代的烷基芳基,其中所述烷基芳基的烷基部分可为线性或分支、饱和或不饱和、或者环状或无环的,并且其中杂原子可存在于或不存在于烷基芳基的芳基或烷基部分中;和

[0032] n为约1至约20、约1至约15、约1至约10、或约1至约5。在一个具体实施例中,R₂是式—C₃₄H_{56+a}—,并且是可包括不饱和和环状基团的分支亚烷基,其中a是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12的整数,包括例如下式的异构体

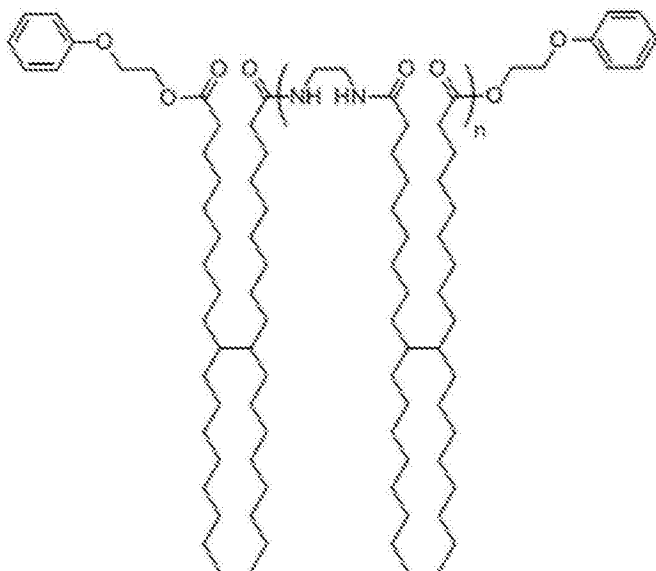


[0034] 在一个具体实施例中,R₁是乙烯基(—CH₂CH₂—)。

[0035] 在一个具体实施例中,R₃是



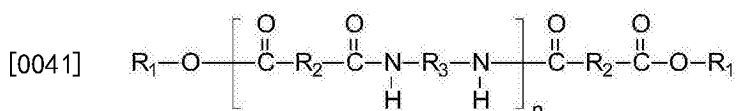
[0037] 其中—C₃₄H_{56+a}—代表可包括不饱和和环状基团的分支亚烷基,其中a是0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11或12的整数,并且n为约1至约20、约1至约15、约1至约10、或约1至约5,包括例如下式的异构体



[0038]

[0039] 如本文公开的胶凝剂化合物可通过任何所需或有效方法进行制备。

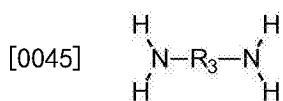
[0040] 例如,在实施例中,胶凝剂可如美国专利7,259,275中所述进行制备,所述美国专利名称为“Method for Preparing Curable Amide Gellant Compounds”,提名发明人为Jennifer L.Belelie、Adela Goredema、Peter G.Odell和Eniko Toma,描述了用于制备下式的化合物的方法



[0042] 其中 R_1 是具有至少一个烯属不饱和的烷基、具有至少一个烯属不饱和的芳基烷基、或具有至少一个烯属不饱和的烷基芳基, R_2 和 R_3 各自彼此独立地是亚烷基、亚芳基、亚芳基烷基或亚烷基芳基,并且 n 是代表重复酰胺单元数目的整数,并且为至少1,所述方法包括:(a)在不存在溶剂的情况下,使下式的二酸



[0044] 与下式的二胺

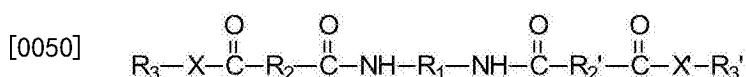


[0046] 反应,同时从反应混合物中去除水,以形成酸封端的寡聚酰胺中间产物,和(b)在偶联剂和催化剂的存在下,使酸封端的寡聚酰胺中间产物与下式的单醇



[0048] 反应,以形成产物。

[0049] 在实施例中,可固化胶凝油墨包括下式的至少一种胶凝剂



[0051] 其中 R_1 是(i)亚烷基、(ii)亚芳基、(iii)亚芳基烷基、或(iv)亚烷基芳基, R_2 和 R_2' 各自彼此独立地是(i)亚烷基、(ii)亚芳基、(iii)亚芳基烷基、或(iv)亚烷基芳基, R_3 和 R_3' 各自彼此独立地是其为(i)烷基、(ii)芳基、(iii)芳基烷基、或(iv)烷基芳基的基团,并且 X 和 X' 各自彼此独立地是氧原子或式 $-\text{NR}_4-$ 的基团,其中 R_4 是(i)氢原子、(ii)烷基、(iii)芳

基、(iv) 芳基烷基、或 (v) 烷基芳基。

[0052] 胶凝剂、胶凝试剂或酰胺胶凝剂以任何所需或有效量存在于油墨中，在实施例中，酰胺胶凝剂以基于油墨的总重量按重量计约1至约30百分比、或基于油墨的总重量按重量计约2至约20百分比、或基于油墨的总重量按重量计约5至约12百分比的量存在。

[0053] 本文公开的油墨媒介物可包括任何合适的可固化单体或寡聚物。合适材料的例子包括可彻底固化的单体化合物，例如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体化合物，其适合于用作相变油墨载体。

[0054] 紫外线可固化相变胶凝油墨可包括任何合适或所需的丙烯酸酯单体。在实施例中，本文的油墨包括至少一种丙烯酸酯单体。

[0055] 丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的具体例子包括(但不限于) 丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸己内酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯、丙烯酸丁酯、烷氧基化丙烯酸月桂酯、乙氧基化壬基酚丙烯酸酯、乙氧基化壬基酚甲基丙烯酸酯、乙氧基化甲基丙烯酸羟乙酯、甲氧基聚乙二醇单丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸四氢糠酯等等、以及其混合物或组合。另外，多功能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体和寡聚物可包括在相变油墨载体中作为反应稀释剂和材料，所述材料可增加固化图像的交联密度，由此增强固化图像的韧性。合适的多功能丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体和寡聚物的例子包括(但不限于) 季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1,2-乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,12-十二烷醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷醇二甲基丙烯酸酯、三(2-羟基乙基) 异氰脲酸三丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(可作为SR833S®得自Sartomer Co. Inc.)、三(2-羟基乙基) 异氰脲酸三丙烯酸酯、SR9012®(可得自Sartomer Co. Inc.的三功能丙烯酸酯品牌)、胺改性的聚醚丙烯酸酯(可作为PO 83F®、LR8869®和/或LR 8889®获得(全部可得自BASF Corporation))、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甘油丙氧基化三丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯(可作为SR494®得自Sartomer Co. Inc.) 等等、以及其混合物和组合。当反应稀释剂加入油墨载体材料中时，反应稀释剂以任何所需或有效量加入，在一个实施例中，按载体重量计至少约1百分比，以及在另一个实施例中，按载体重量计至少约35百分比，以及在一个实施例中，按载体重量计不超过约98百分比，以及在另一个实施例中，按载体重量计不超过约75百分比，尽管稀释剂的量可在这些范围外。

[0056] 油墨媒介物含有可显示出凝胶样行为的至少一种化合物，因为当溶解于液体例如当暴露于辐射例如紫外线时表现为可固化单体的那些化合物中时，它们经过相对窄的温度范围经历相对急剧的粘度增加。此类可固化液体单体的两个例子是丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯和三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(两者作为SR9003®和SR833S®分别可得自Sartomer Co. Inc.)。在一个实施例中，经过在一个实施例中至少约30℃，在另一个实施例中至少约10℃，并且在另外一个实施例中至少约5℃的温度范围，如本文公开的一些媒介物

经历至少约 10^3 厘泊,在另一个实施例中至少约 10^5 厘泊,并且在另外一个实施例中至少约 10^6 厘泊的粘度变化,尽管粘度变化和温度范围可在这些范围外,并且在这些范围内不经历变化的媒介物也包括在本文中。

[0057] 可固化单体或寡聚物例如丙烯酸酯单体以任何所需或有效量存在于油墨中,在一个实施例中,丙烯酸酯单体以基于油墨总重量按重量计约20至约90百分比、或基于油墨总重量按重量计约30至约80百分比、或基于油墨总重量按重量计约50至约70百分比的量存在。

[0058] 在实施例中,本文的紫外线可固化相变胶凝油墨包括至少一种光引发剂。在本文中使用的引发剂的例子包括(但不限于)二苯甲酮衍生物、苝基酮、单体羟基酮、聚合羟基酮、 α -氨基酮、酰基氧化膦、茂金属、苯偶姻醚、苯偶酰缩酮、 α -羟基烷基苯酮、 α -氨基烷基苯酮、来自BASF在**IRGACURE®**和**DAROCUR®**的商品名下出售的酰基膦光引发剂、异丙基噻吨酮、芳基铈盐和芳基碘鎓盐等等、以及其混合物和组合。具体例子包括1-羟基-环己基苯基酮、二苯甲酮、2-苝基-2-(二甲基氨基)-1-(4-(4-吗啉基)苯基)-1-丁酮、2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮、二苝基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、苝基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、苝基-二甲基缩酮、异丙基噻吨酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苝基氧化膦(可作为BASF **LUCIRINTPO®**获得)、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苝基氧化膦(可作为BASF **LUCIRINTPO-L®**获得)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苝基-氧化膦(可作为BASF **IRGACURE®** 819获得)及其他酰基膦、2-甲基-1-(4-甲硫基)苯基-2-(4-吗啉基)-1-丙酮(可作为BASF **IRGACURE®** 907获得)和1-(4-(2-羟基乙氧基)苯基)-2-羟基-2-甲基丙-1-酮(可作为BASF **IRGACURE®** 2959获得)、2-苝基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苝基)丁酮-1(可作为BASF **IRGACURE®** 369获得)、2-羟基-1-(4-(4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)-苝基)-苝基)-2-甲基丙-1-酮(可作为BASF **IRGACURE®** 127获得)、2-二甲基氨基-2-(4-甲基苝基)-1-(4-吗啉-4-基苝基)-丁酮(可作为BASF **IRGACURE®** 379获得)、二茂钛、异丙基噻吨酮、1-羟基-环己基苯基酮、二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苝基苯甲酮、4-甲基二苝基苯甲酮、二苝基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苝基次膦酸乙酯、低聚(2-羟基-2-甲基-1-(4-(1-甲基乙烯基)苝基)丙酮)、2-羟基-2-甲基-1-苝基-1-丙酮、苝基-二甲基缩酮等等、以及其混合物。

[0059] 任选地,相变油墨还可含有胺增效剂,所述胺增效剂是可对光引发剂贡献氢原子且由此形成原子团种类的共引发剂,所述原子团种类起始聚合,并且还可消耗溶解的氧,所述溶解的氧抑制自由基聚合,由此增加聚合的速度。合适的胺增效剂的例子包括(但不限于)乙基-4-二甲基氨基苯甲酸酯、2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯等等、以及其混合物。

[0060] 用于本文公开的油墨的引发剂可吸收在任何所需或有效波长下的辐射,在一个实施例中至少约200纳米,并且在一个实施例中不超过约560纳米,并且在另一个实施例中不超过约420纳米,尽管波长可在这些范围外。

[0061] 引发剂可以任何所需或有效量存在于油墨中,在一个实施例中按油墨重量计至少约0.5百分比,并且在另一个实施例中按油墨重量计至少约1百分比,并且在另一个实施例中按油墨重量计不超过约15百分比,并且在另一个实施例中按油墨重量计不超过约10百分

比,尽管量可在这些范围外。

[0062] 在实施例中,本文的紫外线可固化相变胶凝油墨包括着色剂。可采用任何所需或有效着色剂,包括染料、颜料、其混合物等等,条件是着色剂可溶解于或分散于油墨媒介物中。合适染料的例子包括但不限于可得自Ushanti Colour的Usharect Blue 86(直接蓝86);可得自Classic Dyestuffs的Intralite Turquoise 8GL(直接蓝86);可得自Chemiequip的Chemictive亮红7BH(活性红4);可得自Bayer的Levafix Black EB;可得自Atlas Dye-Chem的Reactron Red H8B(活性红31);可得自Warner-Jenkinson的D&C Red#28(酸性红92);可得自Global Colors的直接亮粉红B;可得自Metrochem Industries的酸性酒石黄;可得自Clariant的Cartasol Yellow 6GF;可得自Clariant的Carta Blue 2GL;溶剂染料,包括spirit可溶性染料例如Neozapon Red 492(BASF);Orasol Red G(BASF);直接亮粉红B(Global Colors);Aizen Spilon Red C-BH(Hodogaya Chemical);Kayanol Red 3BL(Nippon Kayaku);Spirit坚牢黄3G;Aizen Spilon Yellow C-GNH(Hodogaya Chemical);Cartasol亮黄4GF(Clariant);Pergasol Yellow CGP(BASF);Orasol Black RLP(Ciba);Savinyl Black RLS(Clariant);Morfast Black Conc.A(Rohm and Haas);Orasol Blue GN(BASF);Savinyl Blue GLS(Sandoz);Luxol Fast Blue MBSN(Pylam);Sevron Blue 5GMF(Classic Dyestuffs);Basacid Blue 750(BASF);Neozapon Black X51[C.I.溶剂黑,C.I.12195](BASF);苏丹蓝670[C.I.61554](BASF);苏丹黄146[C.I.12700](BASF);苏丹红462[C.I.260501](BASF);等等,以及其混合物。

[0063] 颜料也是用于相变油墨的合适着色剂。合适颜料的例子包括PALIOGEN®紫5100(BASF);PALIOGEN®紫5890(BASF);HELIOGEN®绿L8730(BASF);LITHOL®猩红D3700(BASF);SUNFAST®蓝15:4(Sun Chemical);Hostaperm®蓝B2G-D(Clariant);永久红P-F7RK;Hostaperm®紫BL(Clariant);永久玉红L5B 01(Clairant);LITHOL®猩红4440(BASF);Bon Red®C(Dominion Color Company);ORACET®粉红RF(BASF);PALIOGEN®红3871K(BASF);SUNFAST®蓝15:3和SUNFAST®15:4(Sun Chemical);PALIOGEN®红3340(BASF);SUNFAST®吡唑紫23(Sun Chemical);LITHOL®坚牢猩红L4300(BASF);SUNBRITE®黄17(Sun Chemical);HELIOGEN®蓝L6900,L7020(BASF);SUNBRITE®黄74(Sun Chemical);SPECTRAPAC®C橙16(Sun Chemical);HELIOGEN®蓝K6902,K6910(BASF);SUNFAST®品红122(Sun Chemical);HELIOGEN®蓝D6840,D7080(BASF);苏丹蓝0S(BASF);NEOPEN®蓝FF4012(BASF);PV坚牢蓝B2G01(Clariant);IRGALITE®蓝BCA(BASF);PALIOGEN®蓝6470(BASF);苏丹橙G(Aldrich),苏丹橙220(BASF);PALIOGEN®橙3040(BASF);PALIOGEN®黄152,1560(BASF);LITHOL®坚牢黄0991K(BASF);PALIOTOL®黄1840(BASF);NOVOPERM®黄FGL和NOVOPERM®黄P-HG(Clariant);Lumogen®黄D0790(BASF);Suco-Yellow L1250(BASF);Suco-Yellow D1355(BASF);Suco坚牢黄D1 355,D1 351(BASF);HOSTAPERM®粉红E 02(Clariant);Hansa亮黄5GX03(Clariant);永久黄

GRL 02 (Clariant); 永久玉红 L6B 05 (Clariant); FANAL 粉红 D4830 (BASF); CINQUASIA® 品红 (DU PONT); PALIOGEN® 黑 L0084 (BASF); 颜料黑 K801 (BASF); 以及碳黑例如 REGAL 330™ (Cabot), 碳黑 5250, 碳黑 5750 (Columbia Chemical), Mogul® E (Cabot) 等等, 以及其混合物。

[0064] 在某些实施例中, 本文的紫外线可固化相变胶凝油墨包括至少一种颜料。可选择任何合适或所需颜料, 包括但不限于本文描述的颜料。

[0065] 着色剂以任何所需或有效量存在于相变油墨中, 以获得所需颜色或色调, 在实施例中, 按油墨重量计约 0.1 百分比至约 15 百分比、或按油墨重量计约 0.2 百分比至约 8 百分比, 尽管量可在这些范围外。

[0066] 在某些实施例中, 本文的紫外线可固化相变胶凝油墨包括白色着色剂, 所述白色着色剂可选自染料、颜料、其混合物等等, 条件是着色剂可溶解于或分散于油墨媒介物中。

[0067] 在本文实施例中, 白色着色剂是选自二氧化钛、氧化锌、硫化锌、碳酸钙、粘土、立德粉 (硫酸钡和硫化锌的混合物)、或其混合物或组合的白色颜料。在一个具体实施例中, 白色着色剂是二氧化钛颜料。商业级别 TiO₂ 设计有另外的人工制品, 以增强光学特性例如着色强度和底色, 且促进分散稳定性。颜料特征包括尺寸、由二氧化硅和或氧化铝涂布的程度、以及任选的有机材料。合适的氧化钛颜料的举例说明性例子包括选自可得自 DuPont Titanium Technologies, Wilmington, DE 的 Ti-Pure® R-108、Ti-Pure® R-104、Ti-Pure® R-103、Ti-Pure® R-102、Ti-Pure® R-700、Ti-Pure® R-706、Ti-Pure® R-760、Ti-Pure® R-900、Ti-Pure® R-960, 可得自 Kronos Inc., Cranbury, NJ 的 2020®、2063®、2090®、2310®、2450®, 以及可得自 Millennium Inorganic Chemicals, Hunt Valley, MD 的 Tiona® 595、Tiona® 568、Tiona® RCL-6、Tiona® RCL-9 和 Tiona® 696 的颜料。

[0068] 在实施例中, 本文选择的颜料可具有约 150 至约 450 纳米、或约 200 至约 300 纳米的体积平均粒径 (直径)。在一个实施例中, 白色着色剂是具有约 200 至约 300 纳米的粒径的二氧化钛颜料。

[0069] 白色着色剂以任何所需或有效量存在于油墨中, 在实施例中, 白色着色剂以基于油墨总重量按重量计约 1 至约 60 百分比、或基于油墨总重量按重量计约 20 至约 40 百分比的量存在。在一个实施例中, 白色着色剂是以基于油墨总重量按重量计约 1 至约 60 百分比、或基于油墨总重量按重量计约 20 至约 40 百分比、或基于油墨总重量按重量计约 10 百分比的量存在于油墨中的白色颜料。

[0070] 在实施例中, 紫外线可固化相变胶凝油墨包括白色着色剂, 所述白色着色剂包括具有约 200 至约 300 纳米粒径的白色二氧化钛颜料; 着色剂分散剂; 以及包括至少一种可固化单体、至少一种光引发剂、任选的至少一种稳定剂、以及任选的至少一种蜡的油墨媒介物。

[0071] 在实施例中, 紫外线可固化相变胶凝油墨包括包含多种不同着色的可固化相变油墨的油墨组, 其中油墨组的每种有色油墨包含油墨媒介物、胶凝试剂、颜料和分散剂, 其中所述分散剂在油墨组的每种有色油墨中是等同的, 并且所述分散剂以基本上相同的量存在于油墨组的每种有色油墨中。在实施例中, 在本方法中使用的油墨选自美国专利 8,545,002

中所述的油墨。

[0072] 在实施例中,本文的油墨包含包括至少两种、且期望地三种或四种不同颜色的相变油墨的基础油墨组。有色油墨是显示出对观察者的肉眼可察觉的颜色的油墨,例如由于油墨包括显示出可察觉颜色的着色剂。期望地,基础油墨组包括代表CYMK颜色的四种有色油墨。然而,基础油墨组还可包括不同颜色,例如蓝色、绿色、红色、紫色、橙色、白色和黑色。基础油墨组中的每种有色油墨包括油墨媒介物、颜料和分散剂。每种油墨可利用不同油墨媒介物或可利用相同油墨媒介物。油墨组的每种有色油墨的分散剂对于油墨组中的所有有色油墨必须是相同分散剂。另外,油墨组的每种有色油墨中的分散剂的量以相同量存在于有色油墨中。

[0073] 油墨组还可包括无颜料(无色)颜料,其可含有或不含相同分散剂,任选以与基础油墨组的有色油墨相同的量或不同的量(如果存在的话)。无颜料相变油墨可通过将无颜料油墨与油墨组的一种或多种有色油墨混合,用于形成在颜色中是更淡色度的定制颜色油墨,或可用于清洁喷墨仪器。

[0074] 使用跨越油墨组的所有有色油墨以相同量的相同颜料分散剂可消除当油墨混合形成定制颜色时,在分散剂之间的相互作用和/或非故意的颜料-分散剂相互作用。

[0075] 需要时,可辐射固化的相变油墨还可含有添加剂,以利用与此类添加剂相关的已知功能性。此类添加剂可包括例如消泡剂、爽滑剂和匀染剂、颜料分散剂等等、以及其混合物和组合。需要时,油墨还可包括另外的单体材料或聚合材料。

[0076] 可选择任何合适或所需的添加剂。在实施例中,分散剂可为无规共聚物和嵌段共聚物,例如氨基丙烯酸酯嵌段共聚物,例如包括氨基或氨基丙烯酸酯嵌段A和丙烯酸酯嵌段B,所述丙烯酸酯部分允许分散剂稳定且良好分散于油墨媒介物中,而氨基部分良好吸附至颜料表面。商购可得的嵌段共聚物分散剂的例子包括可得自BASF Corporation的DISPERBYK-2001® (BYK Chemie GmbH) 和EFKA® 4340聚合颜料分散剂。

[0077] 在实施例中,基础油墨组包括各自包括相同分散剂或相同分散剂组合的有色油墨,使得在油墨组的有色油墨各自中的分散剂组分中不存在差异。油墨组的每种有色油墨期望地包括与油墨组的其他有色油墨相比较相同的分散剂总量。分散剂可以任何合适量或所需量加入油墨中,在实施例中以相对于颜料按重量计约20至约200百分比,例如相对于颜料按重量计约20至约150百分比,或相对于颜料按重量计约20至约100百分比。

[0078] 颜料和分散剂可作为颜料和分散剂的分散体加入油墨中。颜料分散体可具有约5至约50百分比、例如约50至约40百分比、或约10至约40百分比的固体百分比。

[0079] 本文的可辐射固化的相变油墨还可任选含有抗氧化剂。任选的抗氧化剂可使图像免于氧化,并且还可使油墨组分在油墨制备方法的加热部分期间免于氧化。合适的抗氧化剂稳定剂的具体例子包括(但不限于)由Crompton Corporation, Middlebury, CT商购可得的NAUGARD® 524、NAUGARD® 635、NAUGARD® A、NAUGARD® I-403和NAUGARD® 959;先前由Ciba Specialty Chemicals商购可得的IRGANOX® 1010和IRGASTAB® UV 10;由Rahn AG, Zurich, 瑞士商购可得的GENORAD® 16和GENORAD® 40等等,以及其混合物。当存在时,任选的抗氧化剂以任何所需或有效量存在于油墨中,在一个实施例中按油墨载体重量计至少约0.01百分比,在另一个实施例中按油墨载体重量计至少约0.1百分比,并且在另外一个实施例中按油墨载体重量计至少约1百

分比,并且在一个实施例中按油墨载体重量计不超过约20百分比,在另一个实施例中按油墨载体重量计不超过约5百分比,并且在另外一个实施例中按油墨载体重量计不超过约3百分比,尽管量可在这些范围外。

[0080] 油墨的固化可通过使油墨图像暴露于以任何所需或有效波长(在实施例中约200纳米至约480纳米)的光化辐射来实现,尽管波长可在该范围外。暴露于光化辐射可为任何所需或有效时间段,在实施例中约0.2秒至约30秒,或约1秒至15秒,尽管暴露时期可在这些范围外。固化意指油墨中的可固化化合物在暴露于光化辐射后经历分子量中的增加,例如(但不限于)交联、链伸长等等。

[0081] 油墨组合物一般具有在喷射温度(在实施例中,不低于约50℃、不低于约60℃、不低于约70℃、或不高于约120℃、或不高于约110℃,尽管喷射温度可在这些范围外)下,在实施例中不超过约30厘泊、不超过约20厘泊、或不超过约15厘泊、或不小于约2厘泊、不小于约5厘泊、或不小于约7厘泊的熔融粘度,尽管熔融粘度可在这些范围外。

[0082] 在实施例中,紫外线可固化相变胶凝油墨包括在约70℃至约95℃的温度下具有约2至约16厘泊的粘度和约30℃至约75℃的冻结温度的油墨。

[0083] 需要时,可辐射固化的相变油墨还可含有添加剂,以利用与此类添加剂相关的已知功能性。此类添加剂可包括例如消泡剂、爽滑剂和匀染剂、颜料分散剂等等、以及其混合物和组合。需要时,油墨还可包括另外的单体材料或聚合材料。

[0084] 在实施例中,该方法包括暴露凝胶油墨层,由此暴露的胶凝油墨反应以形成三维物体,并且其中未暴露的胶凝油墨不反应且保持胶凝形式。例如,掩模可用于遮蔽胶凝油墨的部分。反应可通过任何合适或所需方法诱导。在实施例中,反应包括暴露于照射以实现固化或交联。在实施例中,处理包括暴露于照射,在实施例中,暴露于紫外线照射。油墨的固化可通过使油墨图像暴露于以任何所需或有效波长(在实施例中约200纳米至约480纳米)的光化辐射来实现,尽管波长可在该范围外。暴露于光化辐射可为任何所需或有效时间段,在实施例中约0.2秒至约30秒,或约1秒至15秒,尽管暴露时期可在这些范围外。固化意指油墨中的可固化化合物在暴露于光化辐射后经历分子量中的增加,例如(但不限于)交联、链伸长等等。在实施例中,油墨是紫外线可固化相变油墨。

[0085] 在实施例中,处理至少一部分凝胶油墨层或至少一部分凝胶层包括使用动态光加工的处理。在实施例中,固化通过使用动态光加工或数字光加工(DLP)的瞬时暴露。如万维网上<http://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide/processes/>处描述的,数字光加工是与立体光刻类似的方法,因为它用光聚合物工作的3D打印方法。主要差异在于光源。DLP使用更常规的光源例如具有液晶显示器面板或可变形反射镜装置(DMD)的弧光灯,其应用于单一通路中的光聚合物树脂桶的整个表面,一般使得它快于立体光刻。关于更多细节,参见<http://3dprintingindustry.com/3d-printing-basics-free-beginners-guide/processes/>。如万维网上https://en.wikipedia.org/wiki/Digital_Light_Processing处的维基百科上描述的,DLP技术是光源无关的,并且像这样可用各种光源有效使用。历史上,在DLP显示系统上使用的主要光源是可替换高压氙弧灯单元(含有石英电弧管、反射器、电连接以及有时的石英/玻璃屏蔽),而大多数皮类别(超小型)DLP投影仪使用高功率LED或激光作为照明源。

[0086] 油墨组合物可通过任何所需或合适方法进行制备。例如,油墨成分可混合在一起,

随后加热至在一个实施例中至少约80℃,并且在一个实施例中不超过约120℃的温度,尽管温度可在这些范围外,并且搅拌直至获得同质油墨组合物,随后将油墨冷却至环境温度(通常为约20℃至约25℃)。油墨在环境温度下是固体或凝胶。

[0087] 加热油墨组合物。

[0088] 在实施例中,将油墨组合物加热至相变温度以上的温度包括将油墨组合物加热至约70至约120℃、或约80至约100℃、或约85至约95℃的温度。

[0089] 沉积油墨组合物。

[0090] 沉积油墨组合物可包括任何合适或所需沉积方法。本文的油墨以及本文的方法可与任何所需打印系统和标记材料一起采用,所述打印系统和标记材料适合于将标记材料以成像图案直接应用于图像接纳记录介质,例如喷墨打印、热喷墨打印、压电喷墨打印、声学喷墨打印等等。

[0091] 在实施例中,沉积包括喷墨打印、流体涂布、喷涂或其组合。在某些实施例中,沉积包括流体涂布、喷涂或其组合。在实施例中,沉积紫外线可固化相变油墨的一个或多个层包括喷墨一个或多个层。每个个别层可为任何合适或所需厚度或打印高度。在实施例中,紫外线可固化相变油墨的一个或多个层的每层为厚度约2微米至约5毫米。

[0092] 喷墨打印头可经历诸如堵塞的问题。在实施例中,沉积包括获得更多宽容度且避免可伴随喷墨打印呈现自身的问题中的一些的喷雾技术。在实施例中,沉积使用流体涂布机来执行。在其他实施例中,沉积使用喷涂机来执行。

[0093] 在实施例中,当多重层相继沉积时,层可在多重层的最后一个沉积完成时固化。在另一个实施例中,每层可在后续层沉积之前固化。因此,在实施例中,固化包括在沉积下一层紫外线可固化相变油墨之前固化紫外线可固化相变油墨的一个或多个层的每层,或固化包括在沉积紫外线可固化相变胶凝油墨的一个或多个层的最后一层之后固化。

[0094] 基质。

[0095] 在实施例中,本文的方法包括沉积支撑物、支架或模具,并且沉积紫外线可固化相变胶凝油墨的一个或多个层包括通过喷墨沉积。在实施例中,基质是三维物体在其上打印的平台。支撑结构是提供用于三维物体的突出区域的结构。

[0096] 在实施例中,可固化胶凝油墨组合物或单独的可固化胶凝剂用于支撑结构和最终三维物体两者。

[0097] 因此,该方法允许沉积用于支撑结构和三维物体两者的单一材料。

[0098] 在某些实施例中,本文的方法包括沉积具有相变温度的胶凝剂或可固化胶凝油墨组合物,以形成支撑物或建造体;将可固化胶凝剂或可固化胶凝油墨加热至相变温度以上的温度;将另外的胶凝剂或可固化胶凝油墨沉积到所形成的支撑物或建造体上,其中在与支撑物或建造体接触后,胶凝剂或可固化胶凝油墨冻结,以提供凝胶层;选择性暴露凝胶层,由此暴露的胶凝剂或暴露的胶凝油墨反应,以形成三维物体,并且其中未暴露的胶凝剂或未暴露的胶凝油墨不反应,并且保持胶凝形式;任选地,其中未反应的胶凝油墨提供了用于三维物体的突出部分的支撑结构。

[0099] 因此,在实施例中,未反应的胶凝油墨提供了用于三维物体的突出部分的支撑结构。

[0100] 单一可固化胶凝油墨组合物可用于形成支撑结构和三维物体两者。因此,在实施

例中,单一可固化胶凝油墨形成三维物体和三维物体可在其上形成的支撑物两者。在其他实施例中,单一胶凝剂用于形成支撑结构和三维物体两者。

[0101] 在再进一步的实施例中,支撑结构可由胶凝剂形成,并且三维物体可由可固化胶凝油墨形成。因此,在实施例中,该方法包括沉积可固化胶凝剂,以形成用于三维物体的突出部分的支撑结构;并且沉积可固化胶凝油墨,以形成三维物体。该实施例提供了支撑结构的优点,所述支撑结构可以与可固化胶凝油墨相同的方式沉积,但使用更简单的组合物,所述更简单的组合物不需要可固化胶凝油墨的所有组分,同时仍提供可去除、可再使用的胶凝剂的优点,所述胶凝剂可充当基质和/或突出部分的支撑结构。

[0102] 在再进一步的实施例中,支撑结构可由可固化胶凝油墨形成,并且三维物体可由胶凝剂形成。

[0103] 如本文使用的,突出部分可意指三维结构的部分,所述部分延伸超出三维物体的主要部分,并且由于作用于其的重力在固化前将变形。

[0104] 在实施例中,三维物体具有一个或多个突出部分,并且未经处理的胶凝油墨提供了用于三维物体的突出部分的支撑。未经处理的胶凝油墨随后可在三维物体完成后容易地去除且再使用。

[0105] 冻结。

[0106] 在实施例中,当说在与基质接触后且随后冷却至其凝胶点以下,油墨组合物冻结时,它意指油墨组合物从流体转变为由于重力而不流动的凝胶态或固态。在实施例中,紫外线可固化相变胶凝油墨包括在约70℃至约95℃的温度下具有约2至约16厘泊的粘度和约30℃至约75℃的冻结温度的油墨。

[0107] 实例

[0108] 提交下述实例以进一步限定本公开内容的各个种类。这些实例预期仅是举例说明性的,并且不预期限制本公开内容的范围。另外,份和百分比按重量计,除非另有说明。

[0109] 实例1

[0110] 如下制备具有如表1中所示的组分的紫外线可固化胶凝油墨。

[0111] 表1

[0112]	组分	重量百分比	m/g
	PPGEL-19	7.50	15.0
	SR833 S	85.30	170.6
	Irgacure® 819	2	4
	Irgastab® UV 10	0.2	0.4
	Subtotal SR833S	14.7	200
	合计	100	200

[0113] PPGEL-19是如美国专利8,882,256中公开的酯封端的聚酰胺胶凝剂的寡聚物或x聚体的共混物。

[0114] SR833S是可得自Sartomer Chemical Corp的单体(三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯)。

[0115] Irgacure® 379是可得自BASF Corporation的光引发剂,2-二甲基氨基-2-(4-甲

基苄基)-1-(4-吗啉-4-基苄基)-丁酮。

[0116] Irgacure®819是可得自BASF Corporation的光引发剂,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基-氧化膦。

[0117] Esacure®KP 150是可得自Lamberti的寡聚 α 羟基酮光引发剂,寡聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]。

[0118] Irgastab®UV 10是先前由Ciba Specialty Chemicals商购可得的基于罐内氮氧化物(in-can nitroxide)的稳定剂。

[0119] 将表1中列出的组分合并并且加热至90℃,并且随后倾入其一侧用掩模覆盖的模具内。这通过暴露于来自UV Fusion LC-6B Benchtop Conveyor的UV光最低限度1秒进行固化,所述UV Fusion LC-6B Benchtop Conveyor配备采用“D”灯泡的UV Fusion Light Hammer 6Ultraviolet Lamp System。此外,将熔融油墨倾入模具内,并且不同的掩模用于制备突出。在第二UV暴露后,将物体置于以90℃的烘箱以使未暴露的掩蔽的油墨熔融,并且提起3D物体以获得如图4中所示的伴随未暴露的单体留下的成品结构。

[0120] 在实施例中,提供了用于三维(3D)打印的方法,所述方法包括使用紫外线可固化(UV)胶凝油墨组合物。可固化胶凝油墨,在实施例中,包括至少一种紫外线可固化单体、胶凝剂和光引发剂的紫外线可固化胶凝油墨是可通过凝胶结构控制、在高温下是液体和可喷射的(即,能够通过喷墨打印喷射),并且在室温下是固体。在实施例中,紫外线可固化胶凝油墨被加热至其相变温度以上,并且例如通过喷墨或喷涂逐层沉积在构建基质上。层在与基质接触后冷却且固化。层随后以成像方式用UV激光器暴露,以构建3D结构。在用UV照射后,暴露区域交联以制备构建结构,而未暴露的区域保持为凝胶。未暴露的凝胶充当UV处理的构建区的支撑格构。一旦构建阶段完成,3D物体就被加热至相变温度以上,以熔化掉凝胶油墨且获得所需3D结构。过量凝胶油墨可再使用。在实施例中,UV凝胶油墨可熔融,倾入模具内,并且使用掩模选择性暴露于UV,以制备3D结构。该方法有利超过先前方法,例如先前的立体光刻方法,因为本方法不需要支撑结构来支撑突出。

[0121] 掩模。

[0122] 在实施例中,掩模可用于遮蔽沉积的可固化胶凝油墨的一个或多个部分,以便形成三维物体。在实施例中,掩模用于遮蔽沉积的可固化胶凝油墨的一部分,所述遮蔽部分随后形成用于最终三维物体的突出部分的支撑物。

[0123] 可选择任何合适或所需掩模。在实施例中,掩模可选自美国专利申请序列号14/569,678中所述的那些。在实施例中,掩模包括水可分散的相变油墨组合物,所述水可分散的相变油墨组合物包括具有至少一个乙氧基部分的亲水性蜡;具有至少一个羟基的低粘度蜡,其中所述低粘度蜡可与亲水性蜡混溶;任选的稳定剂;以及着色剂,其中所述着色剂选择为吸收在希望阻断的区域中的光。在实施例中,本文的方法还包括将水可分散的相变油墨组合物设置到光敏乳胶膜上,所述光敏乳胶膜设置在筛上以形成掩模;其中所述水可分散的相变油墨组合物包括具有至少一个乙氧基部分的亲水性蜡;具有至少一个羟基的低粘度蜡,其中所述低粘度蜡可与亲水性蜡混溶;任选的稳定剂;以及着色剂,其中所述着色剂选择为吸收在希望阻断的区域中的光;使掩模暴露于辐射,以形成镂空模版;并且用水洗涤以去除掩模,留下光成像的镂空模版。

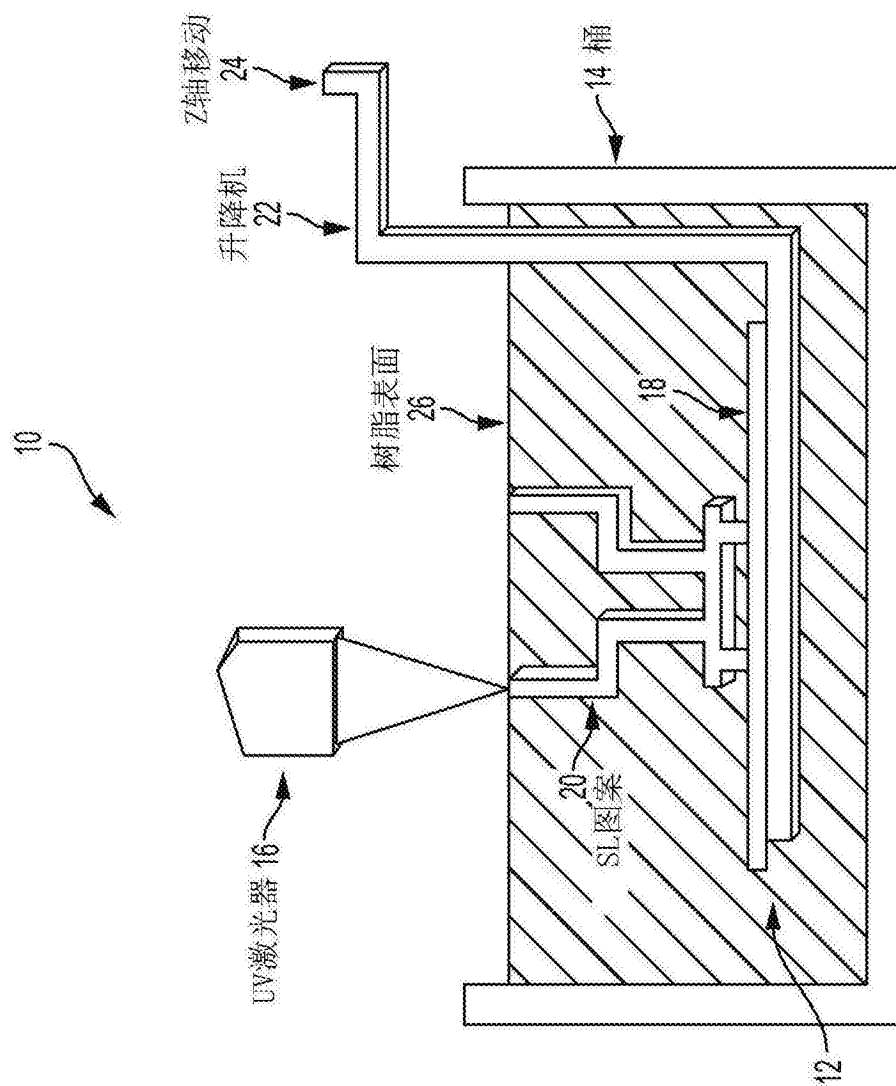


图1

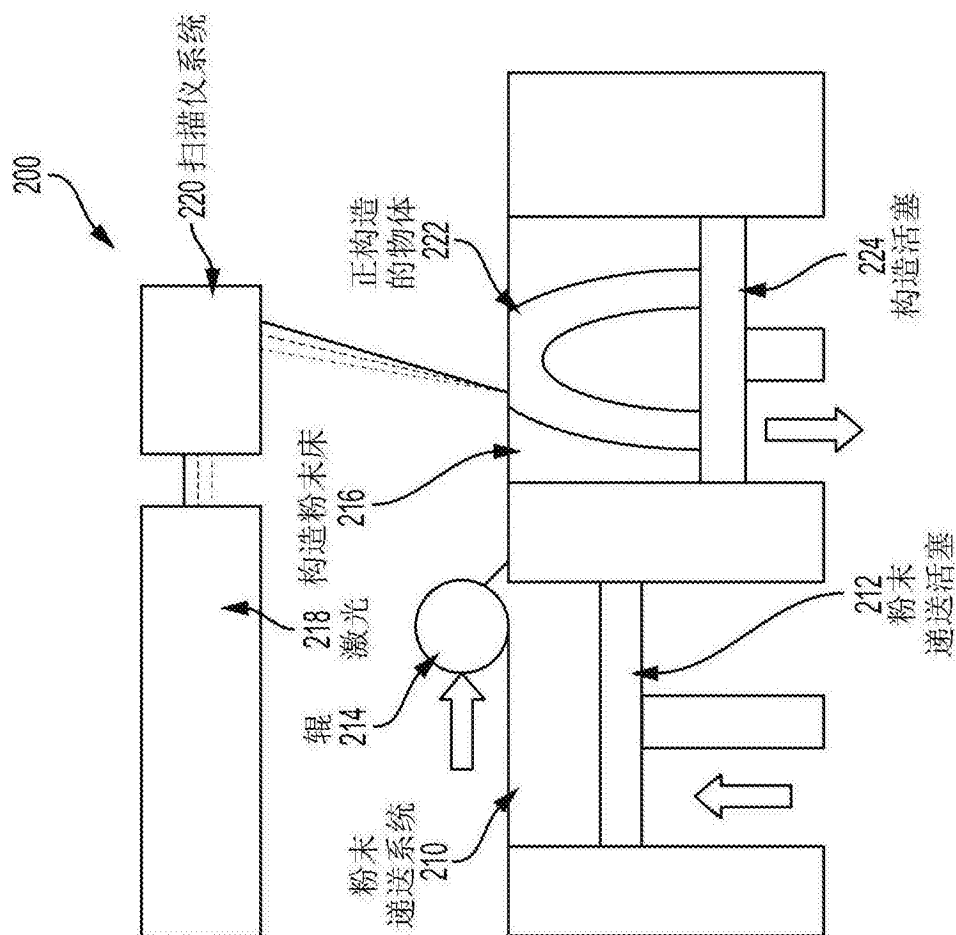


图2

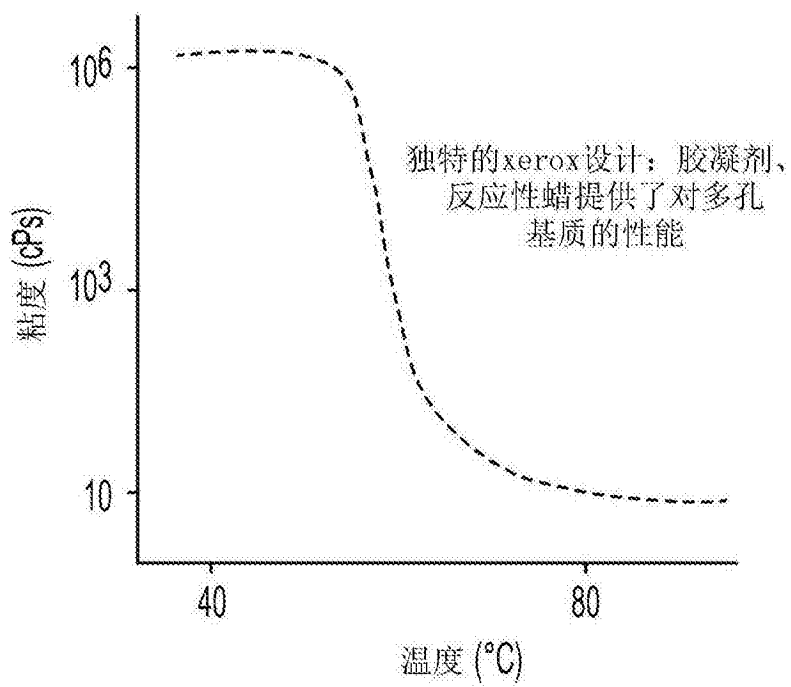


图3

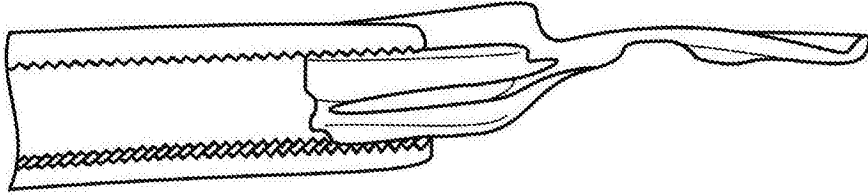


图4