



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108603058 B

(45) 授权公告日 2021.09.10

(21) 申请号 201680080550.6

(22) 申请日 2016.01.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108603058 A

(43) 申请公布日 2018.09.28

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.27

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/015056 2016.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/131652 EN 2017.08.03

(73) 专利权人 惠普发展公司, 有限责任合伙企业
地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 S·加纳帕蒂亚潘 H·S·汤姆

Y·赵 K·J·埃里克森 K·璠卡
L·赵

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 赵苏林 杨思捷

(51) Int.Cl.
G09D 11/10 (2014.01)
G09D 11/037 (2014.01)
G09D 11/32 (2014.01)

(56) 对比文件
CN 101228645 A, 2008.07.23
CA 2286446 C, 2007.01.09
CN 102344546 A, 2012.02.08
CN 102146151 A, 2011.08.10
EP 1740367 B1, 2009.11.04

审查员 周安娜

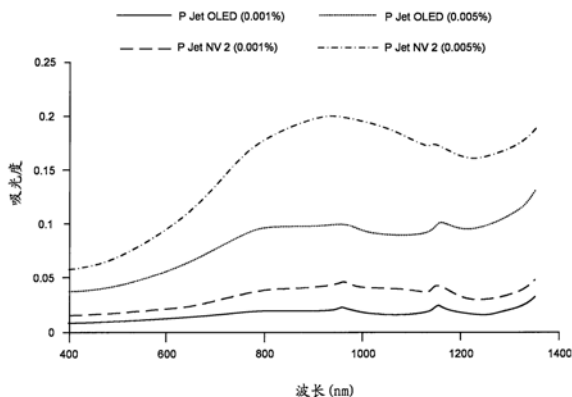
权利要求书2页 说明书15页 附图3页

(54) 发明名称

聚结墨水

(57) 摘要

本公开涉及聚结墨水和材料套装, 如用于3D印刷。在一个实例中, 所述聚结墨水可以包含共轭聚合物、赋予所述聚结墨水可见颜色的着色剂和包含具有250°C或更高的沸点的高沸点助溶剂的墨水连结料。所述高沸点助溶剂以所述聚结墨水的大约1重量%至大约4重量%的量存在。



1. 聚结墨水, 包含:
共轭聚合物;
赋予所述聚结墨水可见颜色的着色剂; 和
墨水连结料, 所述墨水连结料包含具有250℃或更高的沸点的高沸点助溶剂, 所述高沸点助溶剂以所述聚结墨水的1重量%至4重量%的量存在。
2. 根据权利要求1所述的聚结墨水, 其中所述共轭聚合物是水分散性共轭聚合物。
3. 根据权利要求1所述的聚结墨水, 其中所述共轭聚合物是以0.02重量%至10重量%的浓度存在于所述聚结墨水中的聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)。
4. 根据权利要求1所述的聚结墨水, 其中所述共轭聚合物具有800nm至1400nm的峰值吸收波长。
5. 根据权利要求3所述的聚结墨水, 其中所述聚结墨水在喷射到聚合物粒子上时赋予可见颜色, 并相对于所述聚合物粒子提供0.0003重量%至5重量%的聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)的浓度。
6. 根据权利要求5所述的聚结墨水, 其中所述着色剂是在所述聚结墨水中具有0.5重量%至10重量%的浓度的颜料。
7. 根据权利要求1所述的聚结墨水, 其中所述共轭聚合物不改变所述聚结墨水的可见颜色。
8. 材料套装, 包括:
含有墨水连结料和具有800nm至1400nm的峰值吸收波长的共轭聚合物的聚结墨水; 和
配制成在与所述聚结墨水接触并被发射所述峰值吸收波长的近红外能量照射时聚结的颗粒状聚合物。
9. 根据权利要求8所述的材料套装, 其中所述共轭聚合物包含聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)在水中的分散体。
10. 根据权利要求8所述的材料套装, 其中所述聚结墨水进一步包含赋予所述聚结墨水可见颜色的着色剂。
11. 根据权利要求8所述的材料套装, 其中所述颗粒状聚合物选自尼龙6粉末、尼龙9粉末、尼龙11粉末、尼龙12粉末、尼龙66粉末、尼龙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、聚苯乙烯粉末及其混合物。
12. 根据权利要求8所述的材料套装, 其中所述颗粒状聚合物具有70℃至350℃的熔点或软化点。
13. 根据权利要求8所述的材料套装, 其中所述聚结墨水当印刷在一部分颗粒状聚合物上时具有足够的升温能力, 使得在用800nm至1400nm的波长照射印刷部分和未印刷部分时, 所述颗粒状聚合物的印刷部分的温度提高超过颗粒状聚合物的未印刷部分至少10℃。
14. 形成三维印刷部件的方法, 包括:
将颗粒状聚合物的床预热至低于所述颗粒状聚合物的熔点或软化点10℃至70℃;
将聚结墨水喷射到颗粒状聚合物床的一部分上, 其中所述聚结墨水包含墨水连结料和具有800nm至1400nm的峰值吸收波长的共轭聚合物;
用配置为发射800nm至1400nm的波长的熔融灯照射所述颗粒状聚合物床以使得所述颗

粒状聚合物床的所述部分熔融；

在熔融后向所述部分添加颗粒状聚合物层；和
重复所述喷射、照射和添加步骤以形成部件。

15. 根据权利要求14所述的方法，其中配置所述熔融灯以便将颗粒状聚合物的整个床暴露于均匀的照射强度下。

聚结墨水

[0001] 发明背景

[0002] 在过去几十年中,三维(3D)数字印刷方法——一种增材制造方法——在不断发展。但是,用于3D印刷的系统在历史上非常昂贵,尽管这些费用近来已经降低到了更可承受的水平。通常,3D印刷技术通过允许快速创建用于检查和测试的原型模型改善了产品开发周期。不幸的是,该概念在商业生产能力方面受到一定限制,因为3D印刷中所用材料范围同样受到限制。尽管如此,如航空和医疗行业的多个商业部门受益于为客户快速原型化和定制部件的能力。

[0003] 已经开发了各种用于3D印刷的方法,包括热辅助挤出、选择性激光烧结、光刻法等等。在选择性激光烧结中,将粉末床暴露于来自激光的点加热以熔融任何要形成该物体处的粉末。这种方法可能较慢,例如可能需要超过八小时来生产一个简单的部件。所得部件还缺乏边缘精确度和平滑度。此外,这种方法不易制造彩色物体。该方法也是一种昂贵的方法,系统成本通常超过200,000美元。因此,仍在开发新的3D印刷技术。

[0004] 附图概述

[0005] 图1描述了根据本公开的实例的几种水分散性共轭聚合物的分散体的吸收光谱;

[0006] 图2是描述根据本公开的实例的形成3D印刷部件的方法的流程图;和

[0007] 图3描述了根据本公开的实例的经30天的水分散性PEDOT:PSS的分散体的吸收光谱。

[0008] 发明详述

[0009] 本公开涉及聚结墨水、材料套装和方法,如用于印刷3D部件。例如,在光区域加工(LAP)中,将聚合物粉末的薄层铺展在床上以形成粉末床。印刷头(如喷墨印刷头)随后用于在对应于要形成的三维物体的薄层的粉末床部分上印刷聚结墨水。随后将该床暴露于光源,例如通常为整个床。该聚结墨水从光中吸收比未印刷粉末更多的能量。吸收的光能转化为热能,使该粉末的印刷部分熔融和聚结。这形成了固体层。在形成该第一层后,在粉末床上铺展新的聚合物粉末薄层并重复该过程以形成附加层,直到印刷完整的3D部件。根据本技术,该LAP过程可以以良好的准确性实现快速生产。

[0010] 为了吸收光能并转化为热能,共轭聚合物可以用作该聚结墨水中的吸收剂。这些共轭聚合物可以吸收大约800nm至1400nm范围内(在近红外范围内)的光波长并将吸收的光能转化为热能。当与发射该范围内的波长的光源和在该范围内具有低吸光度的聚合物粉末一起使用时,共轭聚合物使该聚合物粉末的印刷部分熔融并聚结,而不熔融剩余的聚合物粉末。与炭黑相比(其也能有效地吸收光能并加热粉末床的印刷部分,但是具有总是提供黑色或灰色部件的缺点),该共轭聚合物在产生热量和聚结该聚合物粉末方面同样有效或甚至更有效。

[0011] 本文中所述的“共轭”是指分子中原子之间交替的双键和单键。由此,“共轭聚合物”是指具有包含交替的双键和单键的骨架的聚合物。

[0012] 根据本技术,聚结墨水可以用共轭聚合物配制,使得共轭聚合物对墨水的表观颜色基本上没有影响。这允许配制无色聚结墨水,其可用于聚结该聚合物粉末,但不会赋予该

聚合物粉末明显可见的颜色。或者,该聚结墨水可以包含着色剂,如颜料和/或染料,以赋予墨水诸如青色、洋红色、黄色、红色、蓝色、绿色、橙色、紫色、黑色等等的颜色。此类有色的聚结墨水可用于印刷具有可接受的光密度的有色3D部件。该聚结墨水还可以用在该墨水连结料中稳定并提供良好的喷墨性能的共轭聚合物来配制。在一些实例中,该共轭聚合物可以是水溶性的、水分散性的、有机可溶的或有机可分散的。该共轭聚合物还可以与该聚合物粉末相容,以使将墨水喷射到该聚合物粉末上提供足够的覆盖率并使共轭聚合物渗入该粉末中。

[0013] 因此,可以基于其吸收光谱、其在墨水连结料中的溶解度或分散性以及其与该聚合物粉末的相容性来选择共轭聚合物。图1显示了两种不同浓度的两种不同的共轭聚合物分散体的吸收光谱。实线表示可以通过商品名Clevios™ P Jet (OLED) 获自Heraeus的水分散性聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)的0.001%分散体。虚线表示可以通过商品名Clevios™ P Jet NV 2获自Heraeus的PEDOT:PSS的另一0.001%分散体。点线表示P Jet (OLED)的0.005%分散体,点划线表示P Jet NV 2的0.005%分散体。这些共轭聚合物分散体各自具有在可见光范围内(其为大约400nm至700nm)的相当低的吸光度。但是,各共轭聚合物在800nm至1400nm范围内具有广泛且高的吸光度。

[0014] 该共轭聚合物当然不限于图中显示的共轭聚合物或上面列举的共轭聚合物。其它共轭聚合物也可能是合适的。在一个实例中,该聚结墨水可以包含具有800nm至1400nm的峰值吸收波长的共轭聚合物,其中该共轭聚合物包括PEDOT:PSS。在其它实例中,该共轭聚合物可以包括PEDOT:PSS、聚噻吩、聚(对苯硫醚)、聚苯胺、聚(吡咯)、聚(乙炔)、聚(对苯撑乙烯)、聚对苯撑或其组合。该聚结墨水还可以包含赋予该聚结墨水可见颜色的着色剂(例如颜料或染料),以及水性墨水连结料。

[0015] 在一些实例中,该聚结墨水中共轭聚合物的浓度可以为0.1重量%至10重量%。在一个实例中,该聚结墨水中共轭聚合物的浓度可以为0.1重量%至8重量%。在另一实例中,该浓度可以为0.1重量%至5重量%。在又一实例中,该浓度可以为0.5重量%至2重量%。在一个特定实例中,该浓度可以为0.5重量%至1.2重量%。

[0016] 可以调节该浓度以提供其中该聚结墨水的可见颜色基本不会被该共轭聚合物改变的聚结墨水。尽管共轭聚合物通常在可见光范围内具有低吸光度,但是该吸光度通常大于0。因此,该共轭聚合物通常会吸收一部分可见光,但是它们在可见光谱中的颜色足够小,以至于在添加着色剂时基本不会影响该墨水呈现另一种颜色的能力(不同于炭黑,其使墨水颜色以灰色或黑色色调为主)。浓缩形式的共轭聚合物可以具有可见颜色,如蓝色或其它颜色,取决于具体共轭聚合物的吸收光谱。因此,可以调节该聚结墨水中共轭聚合物的浓度,以使该共轭聚合物不会以改变该聚结墨水的可见颜色的那么高的量存在。例如,与具有相对较高的可见光吸光度的共轭聚合物相比,可以以更大的浓度包含具有可见光波长的极低吸光度的共轭聚合物。这些浓度可以通过一些试验根据特定应用来调节。

[0017] 在进一步的实例中,该共轭聚合物的浓度可以足够高,以使该共轭聚合物影响聚结墨水的颜色,但是足够低,以使墨水在聚合物粉末上印刷时,该共轭聚合物不会影响该聚合物粉末的颜色。该共轭聚合物的浓度可以与要在该聚合物粉末上印刷的聚结墨水的量平衡,以使印刷到该聚合物粉末上的共轭聚合物的总量足够低,使得该聚合物粉末的可见颜色不受影响。在一个实例中,该共轭聚合物在该聚结墨水中的浓度可以使得将该聚结墨水

印刷到聚合物粉末上之后,该聚合物粉末中共轭聚合物的量为该聚合物粉末重量的0.0003重量%至5重量%。

[0018] 该共轭聚合物可以具有足以将聚合物粉末温度提高至高于该聚合物粉末的熔点或软化点的升温能力。本文中所用的“升温能力”是指共轭聚合物将近红外光能转化为热能以提高印刷的聚合物粉末温度超过或高于该聚合物粉末的未印刷部分的温度的能力。通常,当温度提高至该聚合物的熔点或软化点时,该聚合物粉末粒子可以熔合在一起。本文中所用的“熔点”是指聚合物由结晶相转化为柔软的无定形相时的温度。一些聚合物不具有熔点,而是具有聚合物软化的温度范围。该范围可以分成较低软化范围、中间软化范围和较高软化范围。在较低和中间软化范围中,该粒子可以聚结以形成部件,而剩余聚合物粉末保持松散。如果采用较高软化范围,整个粉末床可能成为块状物。本文中所用的“软化点”是指该聚合物粒子聚结而剩余粉末保持分离和松散时的温度。当该聚结墨水在一部分聚合物粉末上印刷时,该共轭聚合物可以将印刷部分加热至处于或高于该熔点或软化点的温度,同时该聚合物粉末的未印刷部分保持低于该熔点或软化点。这使得能够形成固体3D印刷部件,而松散的粉末可以容易地与成品印刷部件分离。

[0019] 尽管熔点和软化点在本文中常常描述为聚结该聚合物粉末的温度,在一些情况下该聚合物粒子可以在略低于该熔点或软化点的温度下聚结或被烧结在一起。因此,本文中所用的“熔点”和“软化点”可以包括比实际熔点或软化点略低,如低至多大约20°C的温度。

[0020] 在一个实例中,对具有大约100°C至大约350°C的熔点或软化点的聚合物而言,该共轭聚合物可以具有大约10°C至大约70°C的升温能力。如果该粉末床处于该熔点或软化点的大约10°C至大约70°C之内的温度下,那么此类共轭聚合物可以将印刷粉末的温度升高至该熔点或软化点,而未印刷粉末保持在较低温度下。在一些实例中,可以将该粉末床预热至低于该聚合物的熔点或软化点大约10°C至大约70°C的温度。该聚结墨水随后可以印刷到该粉末上,并用近红外光照射该粉末床以聚结该粉末的印刷部分。

[0021] 本文中描述的共轭聚合物提供了超出近红外吸收染料的几个优点,其可以替代地用作IR吸收剂。该共轭聚合物倾向于在近红外范围内具有宽吸收光谱,而该染料通常具有窄吸收范围。因此,与先前的近红外吸收染料相比,该共轭聚合物在使用较低浓度的共轭聚合物时可以吸收更多能量并提高该粉末床的印刷部分的温度。含有该共轭聚合物的聚结墨水可以具有与使用近红外吸收染料相比更好的熔合效率,能够印刷具有更好的机械性质的更致密的部件。该染料还常常具有在可见光范围内更高的吸收,由此在印刷部件中产生更深的可见颜色。

[0022] 在一些实例中,在该聚结墨水中使用共轭聚合物还可以改善印刷部件的机械性质,因为该共轭聚合物本身混入构成该印刷部件的熔融聚合物中。该聚结墨水可以在聚合物粒子之间渗透。当该粒子被IR辐射熔融时,该共轭聚合物可以保留在粒子之间,占据熔合粒子之间的一部分空间。由此,该共轭聚合物可以提高熔合粒子层之间的层间粘合性,提高印刷部件的密度,并通过使该表面更平滑来提高该印刷部件的表面光洁度。

[0023] 该共轭聚合物与先前的近红外吸收染料相比还可以具有更好的热稳定性。本文中所用的“热稳定性”是指材料在暴露于高温之后保持一致的IR能量吸收的能力。在另一方面,在墨水制造、三维印刷和/或最终印刷部件的老化的过程中,近红外吸收染料倾向于随染料降解而改变颜色。本文中描述的共轭聚合物可以具有更一致的颜色和IR吸收,因为该

共轭聚合物不会经时或在暴露于三维印刷中所用温度时降解。

[0024] 在一些实例中,该共轭聚合物还可以赋予该印刷部件新的功能或性质,如导电性、半导体性和抗静电性。

[0025] 该聚结墨水还可以包含赋予该聚结墨水可见颜色的颜料或染料着色剂。在一些实例中,该着色剂可以以0.5重量%至10重量%的量存在于该聚结墨水中。在一个实例中,该着色剂可以以1重量%至5重量%的量存在。在另一实例中,该着色剂可以以5重量%至10重量%的量存在。但是,该着色剂是任选的,并且在一些实例中该聚结墨水可以不包含附加着色剂。这些聚结墨水可用于印刷保持该聚合物粉末的天然颜色的3D部件。此外,该聚结墨水可以包含白色颜料如二氧化钛,其还可以赋予最终印刷部件白色颜色。其它无机颜料如氧化铝或氧化锌也可以使用。

[0026] 在一些实例中,该着色剂可以是染料。该染料可以是非离子型、阳离子型、阴离子型的,或非离子型、阳离子型和/或阴离子型染料的混合物。可用的染料的具体实例包括但不限于磺基罗丹明B、酸性蓝113、酸性蓝29、酸性红4、Rose Bengal、酸性黄17、酸性黄29、酸性黄42、吡啶黄G、酸性黄23、酸性蓝9、Nitro Blue Tetrazolium Chloride Monohydrate或Nitro BT、罗丹明6G、罗丹明123、罗丹明B、罗丹明B异氰酸盐、番红O、天青B和天青B曙红,可获自Sigma-Aldrich Chemical Company (St. Louis, Mo.)。阴离子型水溶性染料的实例包括但不限于独自或与酸性红52一起的直接黄132、直接蓝199、洋红色377(可获自Ilford AG, Switzerland)。水不溶性染料的实例包括偶氮染料、咕吨染料、甲川染料、聚甲炔染料和蒽醌染料。水不溶性染料的具体实例包括可获自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 Black SP和酸性黑2。

[0027] 在其它实例中,该着色剂可以是颜料。该颜料可以用聚合物、低聚物或小分子自分散;或可以用单独的分散剂分散。合适的颜料包括但不限于可获自BASF的下列颜料:**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。下列黑色颜料可获自Cabot:**Monarch®**1400、**Monarch®**1300、**Monarch®**1100、**Monarch®**1000、**Monarch®**900、**Monarch®**880、**Monarch®**800和**Monarch®**700。下列颜料可获自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。下列颜料可获自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。下列颜料可获自DuPont:**Tipure®**R-101。下列颜料可获自Heubach:**Dalamar®**Yellow YT-858-D和Heucophthal Blue G XBT-583D。下列颜料可获自

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。下列颜料可获自Mobay:**Quindo®**Magenta、**Indofast®**Brilliant Scarlet、**Quindo®**Red R6700、**Quindo®**Red R6713和**Indofast®**Violet。下列颜料可获自Sun Chemical:L74-1357Yellow、L75-1331Yellow和L75-2577Yellow。下列颜料可获自Columbian:**Raven®**7000、**Raven®**5750、**Raven®**5250、**Raven®**5000知**Raven®**3500。下列颜料可获自Sun Chemical:LHD9303Black。可以使用可用于改变该聚结墨水或/或最终该印刷部件的颜色的任何其它颜料和/或染料。

[0028] 在该聚结墨水中可以包含着色剂以便当该聚结墨水喷射到粉末床上时可以赋予印刷物体颜色。任选地,一组颜色不同的聚结墨水可用于印刷多种颜色。例如,包括青色、洋红色、黄色(和/或任何其它颜色)、无色、白色和/或黑色聚结墨水的任意组合的一组聚结墨水可用于以全彩色印刷物体。或者或此外,无色聚结墨水可以结合一组有色的非聚结墨水使用以提供颜色。在一些实例中,含有共轭聚合物的无色聚结墨水可用于聚结聚合物粉末,单独的一组不含有该共轭聚合物的彩色或黑色或白色墨水可用于赋予颜色。

[0029] 可以选择该聚结墨水的组分以赋予该墨水良好的墨水喷射性能,以及以良好的光学密度着色该聚合物粉末的能力。除了该共轭聚合物与该着色剂(如果存在的话)之外,该墨水还可以包含液体连结料。在一些实例中,该液体连结料配制品可以包含水和一种或多种总计以1重量%至50重量%存在的助溶剂,取决于喷射架构。此外,任选可以存在一种或多种非离子型、阳离子型和/或阴离子型表面活性剂,其量为0.01重量%至20重量%。在一个实例中,该表面活性剂可以以5重量%至20重量%的量存在。该液体连结料还可以以5重量%至20重量%的量包含分散剂。该配制品的余量可以是纯净水,或其它连结料组分如杀生物剂、粘度调节剂、用于pH调节的材料、多价螯合剂、防腐剂等等。在一个实例中,该液体连结料可以主要是水。在一些实例中,水分散性共轭聚合物可以与水性连结料一起使用。因为该共轭聚合物在水中可分散,不需要有机助溶剂来增溶该共轭聚合物。因此,在一些实例中,该聚结墨水可以基本上不含有有机溶剂。但是,在其它实例中,助溶剂可用于帮助分散其它染料或颜料,或改善墨水的喷射性质。在更进一步的实例中,非水性连结料可以与有机可溶性或有机可分散性共轭聚合物一起使用。

[0030] 在某些实例中,在该墨水中可以包含高沸点助溶剂。该高沸点助溶剂可以是在印刷过程中在高于粉末床温度的温度下沸腾的有机助溶剂。在一些实例中,该高沸点助溶剂可以具有高于250℃的沸点。在更进一步的实例中,该高沸点助溶剂可以以大约1重量%至大约4重量%的浓度存在于该墨水中。

[0031] 可用的助溶剂的种类可包括有机助溶剂,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。此类化合物的实例包括伯脂族醇、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、聚乙二醇烷基醚的更高级同系物(C₆-C₁₂)、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。可用的溶剂的具体实例包括但不限于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、四乙二醇、1,6-己二醇、1,5-己二醇和1,5-戊二醇。

[0032] 还可以使用一种或多种表面活性剂,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、炔属聚环氧乙烷、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、取代的胺氧化物等。添加到本公开的配制品中的表面活性剂的量可以为0.01重量%至20重量%。合适的表面活性剂可包括但不限于liponic酯,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。

[0033] 与本公开的配制品相符,可以使用各种其它添加剂以优化用于特定应用的墨水组合物的性质。这些添加剂的实例是为抑制有害微生物的生长而添加的那些。这些添加剂可以是墨水配制品中常规使用的杀生物剂、杀真菌剂和其它抗微生物剂。合适的抗微生物剂的实例包括但不限于**NUOSEPT®** (Nudex, Inc.)、**UCARCIDE™** (Union carbide Corp.)、**VANCIDE®** (R.T.Vanderbilt Co.)、**PROXEL®** (ICI America) 及其组合。

[0034] 可以包含多价螯合剂如EDTA(乙二胺四乙酸)以消除重金属杂质的有害影响,并可以使用缓冲液控制墨水的pH。例如可以使用0.01重量%至2重量%。还可以存在粘度调节剂和缓冲剂,以及按需要改变墨水的性质的其它添加剂。此类添加剂可以以0.01重量%至20重量%存在。

[0035] 在一个非限制性实例中,该液体连结料可以包含如表1中所示的组分和量:

[0036] 表1

成分	重量(%)
2-吡咯烷酮	50 - 75
2-甲基-1,3-丙二醇	5 - 12
四乙二醇	5 - 12
LEG-1	5 - 10
[0037] 来自 Air Products and Chemicals, Inc. 的 Surfynol® CT151 表面活性剂	0.2-1.2
来自 DuPont 的 Zonyl® FSO 含氟表面活性剂	0.01 - 1
SMA1440H	1 - 5
三羟甲基氨基甲烷	0.1 - 1

[0038] 在另一非限制性实例中,该液体连结料可以包含如表2中所示的组分和量:

[0039] 表2

墨水组分	重量(%)
2-吡咯烷酮	50-100

来自Croda的Crodafos N3™表面活性剂	0.1-5
---------------------------	-------

[0041] 在又一非限制性实例中,该液体连结料可以包含如表3中所示的组分和量:

[0042] 表3

组分	重量%
2-甲基-1,3-丙二醇	10 - 40
来自 Croda 的 Crodafos N3™表面活性剂	0.1 - 5
来自 Dow Chemical Company 的 Tergitol™ 15-S-12 表面活性剂	0.1 - 3
来自 DuPont 的 Zonyl® FSO-100 含氟表面活性剂	0.5 - 5
来自 Lonza 的 Proxel™ GXL (20%原样)杀生物剂	0.1 - 1

[0044] 在再一非限制性实例中,该液体连结料可以包含如表4中所示的组分和量:

[0045] 表4

组分	重量%
2-羟乙基-2-吡咯烷酮	5 - 20
来自 Lonza 的 Dantocol™ DHE 粘结剂	30-80
LEG	1 - 20
来自 Croda 的 Crodafos N3™表面活性剂	1 - 20
来自 Air Products and Chemicals, Inc.的 Surfynol® SEF (75%原样)表面活性剂	1 - 10
来自 Dow Chemical Company 的 Kordek™ MLX (10%原样)杀生物剂	0.1 - 5
来自 Lonza 的 Proxel™ GXL (20%原样)杀生物剂	0.1 - 5

[0047] 在又一非限制性实例中,该液体连结料可以包含如表5中所示的组分和量:

[0048] 表5

	墨水连结料组分	重量%
	三丙二醇	20 - 60
	1-(2-羟乙基)-2-咪唑烷酮	20 - 40
	LEG-1	0.5 - 5
[0049]	来自 Croda 的 Crodafos N3™ 表面活性剂	1 - 6
	来自 Dow Chemical Company 的 Tergitol™ 15-S-7 表面活性剂	1 - 6
	来自 DuPont 的 Zonyl® FSO 含氟表面活性剂	0.1-1.2
	来自 Lonza 的 Proxel™ GXL 杀生物剂	0.1-1.2

[0050] 应注意,表1至5的液体连结料配制品仅作为实例提供,同样可以根据本技术配制具有类似性质的其它配制品。

[0051] 本技术还包括材料套装,如用于3D粉末床印刷。用于3D粉末床印刷的材料套装可以包括含有峰值吸收波长为800nm至1400nm的共轭聚合物的聚结墨水和墨水连结料。该材料套装还可以包括配置为在与该聚结墨水接触并被发射该峰值吸收波长的近红外能量照射时聚结的颗粒状聚合物。该聚结墨水可以包括本文中描述的任何组分。

[0052] 该颗粒状聚合物可以是聚合物粉末。在一个实例中,该聚合物粉末可以具有10至100微米的平均粒度。该粒子可以具有多种形状,如基本球形的粒子或不规则形状的粒子。在一些实例中,该聚合物粉末能够成型为具有10至100微米的分辨率的3D印刷部件。本文中所述的“分辨率”是指可以在3D印刷部件上形成的最小特征的尺寸。该聚合物粉末可以形成大约10至大约100微米厚的层,使得印刷部件的聚结层具有大致相同的厚度。这可以在z轴方向上提供大约10至大约100微米的分辨率。该聚合物粉末还可以具有足够小的粒度和足够规则的粒子形状以便沿x轴和y轴提供大约10至大约100微米的分辨率。

[0053] 在一些实例中,该颗粒状聚合物可以是无色的。例如,该颗粒状聚合物可以具有白色、半透明或透明的外观。当与含有不可见的共轭聚合物且不含附加着色剂的聚结墨水结合时,这可以提供白色、半透明或透明的印刷部件。在其它实例中,该颗粒状聚合物可以是有色的以便生产有色部件。在再其它实例中,如前所述,当该聚合物粉末为白色、半透明或透明的时候,可以通过聚结墨水或其它墨水来赋予该部件颜色。

[0054] 该颗粒状聚合物可以具有大约70℃至大约350℃的熔点或软化点。在进一步的实例中,该聚合物可以具有大约150℃至大约200℃的熔点或软化点。可以使用具有这些范围内的熔点或软化点的多种热塑性聚合物。例如,该颗粒状聚合物可以选自尼龙6粉末、尼龙9粉末、尼龙11粉末、尼龙12粉末、尼龙66粉末、尼龙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、聚苯乙烯粉末及其混合物。在一个特定实例中,该颗粒状聚合物可以是尼龙12,其具有大约175℃至大约200℃的熔点。在另一具体实例中,该颗粒状聚合物可以是热塑性聚氨酯。

[0055] 可以选择该颗粒状聚合物和该聚结墨水中使用的共轭聚合物以具有相容性质。例如,该共轭聚合物当印刷在一部分颗粒状聚合物上时可以有足够的升温能力,使得在用大约800nm至大约1400nm的波长照射印刷部分和未印刷部分时,该颗粒状聚合物的印刷部

分的温度提高超过该颗粒状聚合物的未印刷部分至少10℃。

[0056] 在一些实例中,该共轭聚合物可以渗入颗粒状聚合物中并钝化该聚合物粒子的表面。在一个实例中,在墨水印刷到该聚合物粒子上之后,该聚结墨水的液体连结料可以蒸发。在该聚合物粒子的表面上留下共轭聚合物分子和其它颜料与染料(如果存在的话)。由于该聚合物粒子的聚结强烈取决于该粒子表面的熔融或软化,表面处的共轭聚合物可以提供该粒子的有效聚结。

[0057] 图2是形成3D印刷部件的方法200的流程图。该方法包括将颗粒状聚合物的床预热210至低于该颗粒状聚合物的熔点或软化点大约10℃至大约70℃。附加步骤包括将聚结墨水喷射220到颗粒状聚合物床的一部分上,其中该聚结墨水包含具有800nm至1400nm的峰值吸收波长的共轭聚合物和墨水连结料;并用配置为发射800nm至1400nm的波长的熔融灯照射230该颗粒状聚合物床以使得该颗粒状聚合物床的部分熔融。此外,还可以进行在熔融后向该部分添加240颗粒状聚合物层的步骤,并重复450该喷射、照射和添加步骤以形成部件。

[0058] 在一个实例中,可以通过从聚合物粉末供应器引入聚合物粉末并使用辊以薄层形式辊压该粉未来形成颗粒状聚合物的床。可以使用常规喷墨印刷头如热喷墨(TIJ)印刷系统喷射该聚结墨水。印刷的聚结墨水的量尤其可以根据墨水中共轭聚合物的浓度、共轭聚合物的升温能力来校准。印刷的共轭聚合物的量足以使共轭聚合物与聚合物粉末的整个层接触。例如,如果聚合物粉末的各个层为100微米厚,该聚结墨水可以渗入聚合物粉末至少100微米。由此,该共轭聚合物可以在整个层中加热该聚合物粉末,以使该层可以聚结并粘结到下面的层上。在形成固体层之后,可以通过降低粉末床或通过提高辊的高度并辊压新的粉末层来形成新的松散粉末的层。

[0059] 可以将整个粉末床或一部分粉末床预热至低于该聚合物粉末的熔点或软化点的温度。在一个实例中,该预热温度可以低于该熔点或软化点大约10℃至大约70℃。在另一实例中,该预热温度可以在该熔点或软化点的50℃之内。在一个特定实例中,该预热温度可以为大约160℃至大约170℃,该聚合物粉末可以是尼龙12粉末。在另一实例中,该预热温度可以为大约90℃至大约100℃,该聚合物粉末可以是热塑性聚氨酯。可以用一个或多个灯、烘箱、加热的支撑床或其它类型的加热器来实现预热。在一些实例中,可以将整个粉末床加热至基本均匀的温度。

[0060] 该粉末床可以用配置为发射800nm至1400nm的波长的熔融灯来照射。合适的熔融灯可以包括市售的红外灯和卤素灯。该熔融灯可以是固定灯或移动灯。例如,该灯可以安装在轨道上以便水平移动穿过该粉末床。根据固结各印刷层所需的曝光量,这样的熔融灯可以在该床上进行多个道次。该熔融灯可以配置成以基本均匀量的能量照射整个粉末床。这可以选择性聚结含有共轭聚合物的印刷部分,保持该聚合物粉末的未印刷部分低于该熔点或软化点。

[0061] 在一个实例中,该熔融灯可以与该共轭聚合物匹配,以使该熔融灯发射波长匹配该共轭聚合物的最高吸收波长的光。在特定近红外波长处具有狭窄峰的共轭聚合物可以与在该共轭聚合物的峰值波长附近发射窄范围波长的熔融灯一起使用。类似地,吸收宽范围近红外波长的共轭聚合物可以与发射宽范围波长的熔融灯一起使用。以这种方式匹配该共轭聚合物与该熔融灯可以提高用印刷在其上的共轭聚合物聚结该聚合物粒子的效率,而未印刷的聚合物粒子不吸收这么多的光,并保持在较低温度下。

[0062] 取决于该聚合物粉末中存在的共轭聚合物的量、该共轭聚合物的吸光度、该预热温度以及该聚合物的熔点或软化点,可以由熔融灯提供适当的照射量。在一些实例中,该熔融灯可以照射各层大约0.5至大约10秒。

[0063] 在一些情况下,改性墨水可用于解决热流失问题,从而改善最终印刷部件的表面品质。该改性墨水可以包含具有低导热率的材料,如碘化钾、碘化钠或硫酸钾。该改性墨水可以在聚结部分与非聚结部分之间的边界处印刷,以减缓从聚结部分到相邻聚合物粒子的散热。这可以改善粉末床的熔融和未熔融区域之间的分离。

[0064] 要理解的是,本公开不限于本文中公开的特定工艺步骤和材料,因为此类工艺步骤和材料可略微改变。还要理解的是,本文所用的术语仅用于描述特定实例。这些术语无意构成限制,因为本公开的范围意在仅受所附权利要求及其等同物限制。

[0065] 要指出,除非文中清楚地另行规定,本说明书和所附权利要求书中所用的单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数对象。

[0066] 本文所用的“液体连结料”或“墨水连结料”是指将着色剂置于其中以形成墨水的液体流体。多种多样的墨水连结料可用于本公开的体系和方法。此类墨水连结料可以包含多种不同试剂的混合物,包括表面活性剂、溶剂、助溶剂、抗结垢剂、缓冲剂、杀生物剂、多价螯合剂、粘度调节剂、表面活化剂、水等。虽然并非该液体连结料本身的一部分,除了该着色剂和/或共轭聚合物之外,该液体连结料可以带有固体添加剂,如聚合物、胶乳、UV可固化材料、增塑剂、盐等等。

[0067] 本文所用的“着色剂”可包括染料和/或颜料。

[0068] 本文所用的“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波长,该染料可赋予墨水可见颜色。

[0069] 本文所用的“颜料”通常包括颜料着色剂、磁性粒子、氧化铝、二氧化硅和/或其它陶瓷、有机金属、或其它不透明粒子,无论这样的颗粒是否提供颜色。因此,尽管本说明书主要例举颜料着色剂的使用,但术语“颜料”可以更笼统地不仅用于描述颜料着色剂,还用于描述其它颜料,如有机金属、铁氧体、陶瓷等。但是,在一个特定方面,该颜料是颜料着色剂。

[0070] 本文中所用的“可溶”当涉及共轭聚合物时是指该共轭聚合物具有超过5重量%的溶解度百分比。

[0071] 本文所用的“喷墨”或“喷射”是指从喷射架构,如喷墨架构喷出的组合物。喷墨架构可以包括热或压电架构。另外,此类架构可以配置为印刷不同的墨滴尺寸,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。

[0072] 本文所用的术语“基本”或“基本上”在用于表示材料或其特定特征的量时,是指足以提供该材料或特征意图提供的效果的量。容许的确切偏离程度在一些情况下取决于特定环境。

[0073] 本文所用的术语“大约”用于为数值范围端点提供灵活性,其中给定值可以“略高于”或“略低于”该端点。这一术语的灵活性程度取决于特定变量并基于本文中的相关描述确定。

[0074] 如本文所用,为方便起见,可能在通用名单中陈述多个项目、结构要素、组成要素和/或材料。但是,这些名单应该像该名单的各成员作为单独和独特的成员逐一规定的那样解释。因此,如果没有作出相反的指示,此类名单的任一成员不应仅基于它们出现在同一组

中而被解释为同一名单中的任何其它成员的事实等同物。

[0075] 浓度、量和其它数值数据在本文中可能以范围格式表示或呈现。要理解的是，这样的范围格式仅为方便和简要起见使用，因此应灵活解释为不仅包括作为该范围的界限明确列举的数值，还包括该范围内包含的独立数值或子范围，就像明确列举各数值和子范围那样。例如，“大约1重量%至大约5重量%”的数值范围应被解释为不仅包括大约1重量%至大约5重量%的明确列举的值，还包括在所示范围内的独立值和子范围。因此，在这一数值范围中包括独立值，如2、3.5和4，和子范围，如1-3、2-4和3-5等。这一原理同样适用于仅列举一个数值的范围。此外，无论该范围的幅度或描述的特征如何，都适用这样的解释。

实施例

[0076] 下面例示本公开的几个实施例。但是，要理解的是，下面仅例示本公开的原理的应用。可以设计许多修改和替代性组成、方法和系统而不背离本公开的精神和范围。所附权利要求书意在涵盖这样的修改和布置。

[0077] 实施例1

[0078] 配制喷墨墨水，其包含0.5重量%的来自Heraeus的Clevios™ P Jet (OLED)，其是在喷墨墨水中充当IR吸收剂的PEDOT:PSS分散体。将该分散体添加到墨水连结料中，该墨水连结料由诸如2-吡咯烷酮、2-甲基-1,3-丙二醇、四乙二醇、liponic酯、Surfynol CT151、Zonyl FS0和三羟甲基氨基甲烷的组分组成。该墨水连结料与PEDOT:PSS分散体和水混合，使得墨水连结料以30重量%的量存在于最终墨水中，并且最终墨水中PEDOT:PSS的总含量为0.5重量%。该墨水在具有42号印刷头的Thermal Inkjet PicoJetting System (TIPS) 测试台上测试。液滴尺寸为10皮升。墨水完美地以大于20米/秒的优异液滴速度在24伏特下以2微秒脉冲喷射。

[0079] 该墨水随后在LAP三维印刷中测试。将100微米的尼龙12粉末层加热至150℃并随后印刷该墨水以形成形状。该粉末随后暴露于红外灯。该红外灯在2200℃的温度下发射对应于黑体辐射的辐射。该红外灯具有大约1100nm的 λ_{\max} 波长并在更高波长下快速形成尾端。该暴露提高了温度，导致印刷的尼龙12粒子熔融。在该床上涂覆另一层100微米厚的尼龙12粉末并重复该过程以获得最终部件。该最终部件从构建床上取出并通过温和的喷砂进行清理。获得的最终部件具有浅蓝色，具有良好的颜色一致性。进一步优化可以获得良好的机械性能。该部件的后退火也可以提高该机械性能，而不会改变部件的精确度。

[0080] 实施例2

[0081] 根据实施例1配制喷墨墨水，除了该PEDOT:PSS分散体是来自Heraeus的Clevios™ P Jet NV 2。该墨水如在实施例1中那样在TIPS中测试，并显示了相同的结果。该墨水如在实施例1中那样在LAP三维印刷中测试。获得的最终部件具有浅蓝色，具有良好的颜色一致性。

[0082] 实施例3

[0083] 根据实施例1配制对比墨水，除了用近红外吸收染料(来自Fabricolor Holding International的FHI 104422P)代替PEDOT:PSS分散体。近红外吸收染料还以1重量%而不是实施例1中的0.5重量%的浓度存在。该墨水如在实施例1中那样在LAP三维印刷中测试。最终部件具有绿色。近红外吸收染料的绿色可以在各种条件下改变，例如升高的温度、氧暴

露、曝光和UV曝光。

[0084] 实施例4

[0085] 使用与实施例3中相同的近红外吸收染料配制对比墨水,并添加黄色颜料。该墨水如在实施例1中那样在LAP三维印刷中测试。最终部件具有黄色。

[0086] 实施例5

[0087] 对来自实施例1-4的印刷部件比较了熔合效率。来自实施例1-2的部件(使用含有0.5重量%的PEDOT:PSS的墨水印刷)具有1.2克的质量。来自实施例3的部件(使用含有1重量%的近红外吸收染料的墨水印刷)具有0.8克的质量。来自实施例4的部件(使用含有1重量%的近红外吸收染料加黄色颜料的墨水印刷)具有1.4克的质量。来自实施例4的部件的较高质量是由于附加黄色颜料对墨水红外吸收的贡献。使用透明PEDOT:PSS基墨水和透明近红外染料基墨水印刷的部件之间的质量差异表明,使用PEDOT:PSS基油墨,粉末熔合效率更高。这种熔合效率的提高可以使印刷部件具有更好的机械性能,如抗拉强度、拉伸模量和断裂伸长率。

[0088] 实施例6

[0089] 测试了PEDOT:PSS样品的热稳定性。当PEDOT:PSS保持在大约60°C时,经30天的时间测量了PEDOT:PSS的吸收。图3显示了在第0、1、2、3、6、8、15和30天测得的吸光率vs.波长的图。由第1天至第30天,发现吸收经时略微降低,这可能是由于更高分子量聚合物的相分离。但是,发现PEDOT:PSS对用于涉及高温的三维印刷过程(如LAP过程)是足够热稳定的。该PEDOT:PSS远比实施例3-4中使用的近红外吸收染料更热稳定。

[0090] 实施例7

[0091] 通过混合Clevios™ PEDOT:PSS分散体、水和根据表6中的化学品比率制备的墨水连结料来制备聚结墨水。PEDOT:PSS在该聚结墨水中的浓度为0.5重量%。该墨水的剩余99.5重量%分别是墨水连结料与水的30:70混合物。此外,可以加入添加剂如Crodafos、PEI、甘油或羟基乙酸酯和醚和/或SDS表面活性剂。

[0092] 表6

墨水组分	重量%
2-吡咯烷酮	75
2-甲基-1,3-丙二醇	7
四乙二醇	7
LEG-1	6.36
[0093] 来自 Air Products and Chemicals, Inc. 的 Surfynol® CT151 表面活性剂	0.99
来自 DuPont 的 Zonyl® FSO 含氟表面活性剂	0.09
SMA1440H	3.11
三羟甲基氨基甲烷	0.45

[0094] 实施例8

[0095] 除了使用来自表7的墨水连结料之外,在类似条件下重复实施例7。

[0096] 表7

	墨水组分	重量%
[0097]	2-吡咯烷酮	98.7
	来自 Croda 的 Crodafos N3™表面活性剂	1.6

[0098] 实施例9

[0099] 除了使用来自表8的墨水连结料之外,在类似条件下重复实施例7。

[0100] 表8

	墨水组分	重量%
[0101]	2-甲基-1,3-丙二醇	95.9
	来自 Croda 的 Crodafos N3™表面活性剂	1.3
	来自 Dow Chemical Company 的 Tergitol™ 15-S-12 表面活性剂	1.3
[0102]	来自 DuPont 的 Zonyl® FSO-100 含氟表面活性剂	1
	来自 Lonza 的 Proxel™ GXL (20%原样)杀生物剂	0.5

[0103] 实施例10

[0104] 除了使用来自表9的墨水连结料之外,在类似条件下重复实施例7。

[0105] 表9

	墨水组分	重量%
	2-羟乙基-2-吡咯烷酮	20.3
	来自 Lonza 的 Dantocol™ DHE 粘结剂	67.7
[0106]	LEG	2.0
	来自 Croda 的 Crodafos N3™ 表面活性剂	2.0
	来自 Air Products and Chemicals, Inc. 的 Surfynol® SEF 表面活性剂	6.8
	来自 Dow Chemical Company 的 Kordek™ MLX 杀生物剂	0.6
	来自 Lonza 的 Proxel™ GXL 杀生物剂	0.6

[0107] 实施例11

[0108] 除了使用来自表10的墨水连结料之外,在类似条件下重复实施例7。

[0109] 表10

	墨水组分	重量%
[0110]	三丙二醇	52.5
	1-(2-羟乙基)-2-咪唑烷酮	40
	LEG-1	2
	来自 Croda 的 Crodafos N3™ 表面活性剂	2
[0111]	来自 Dow Chemical Company 的 Tergitol™ 15-S-7 表面活性剂	2
	来自 DuPont 的 Zonyl® FSO 含氟表面活性剂	1
	来自 Lonza 的 Proxel™ GXL 杀生物剂	0.5

[0112] 实施例12

[0113] 在床中将尼龙12粉末加热至150℃。然后在所需位置处印刷根据实施例7-11之一的聚结墨水以形成形状。在床中保持均匀的温度。随后使红外灯扫过整个床区域以熔合墨水印刷区域中的粒子。接着在床上铺展另一层粉末,继续该过程以形成完整的测试部件。将该部件从粉末床中取出并进行温和的喷砂处理。

[0114] 实施例13

[0115] 通过向墨水中添加着色剂(除了该共轭聚合物之外,以其所用量基本上是无色的

或仅提供浅色),制备实施例7至11的墨水以具有特定的所需颜色。在该实例中,通过替换等量的一种或多种主要溶剂,例如水、2-吡咯烷酮、2-甲基-1,3-丙二醇、2-羟乙基-2-吡咯烷酮等等或等量的作为整体的液体连结料,向这些墨水各自中添加1重量%、2重量%、3.5重量%、5重量%或7重量%的青色、洋红色、黄色或黑色颜料的任一种(自分散或分散剂分散)。

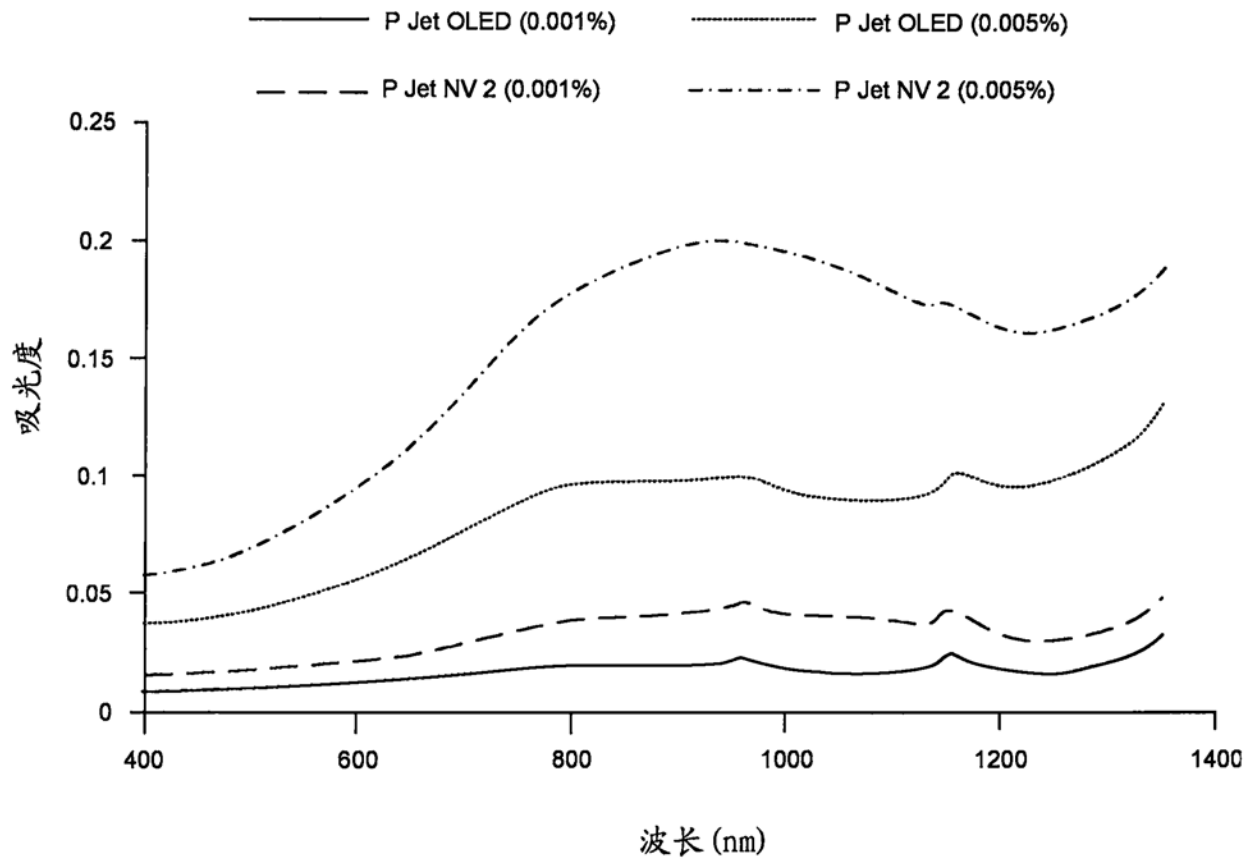


图1

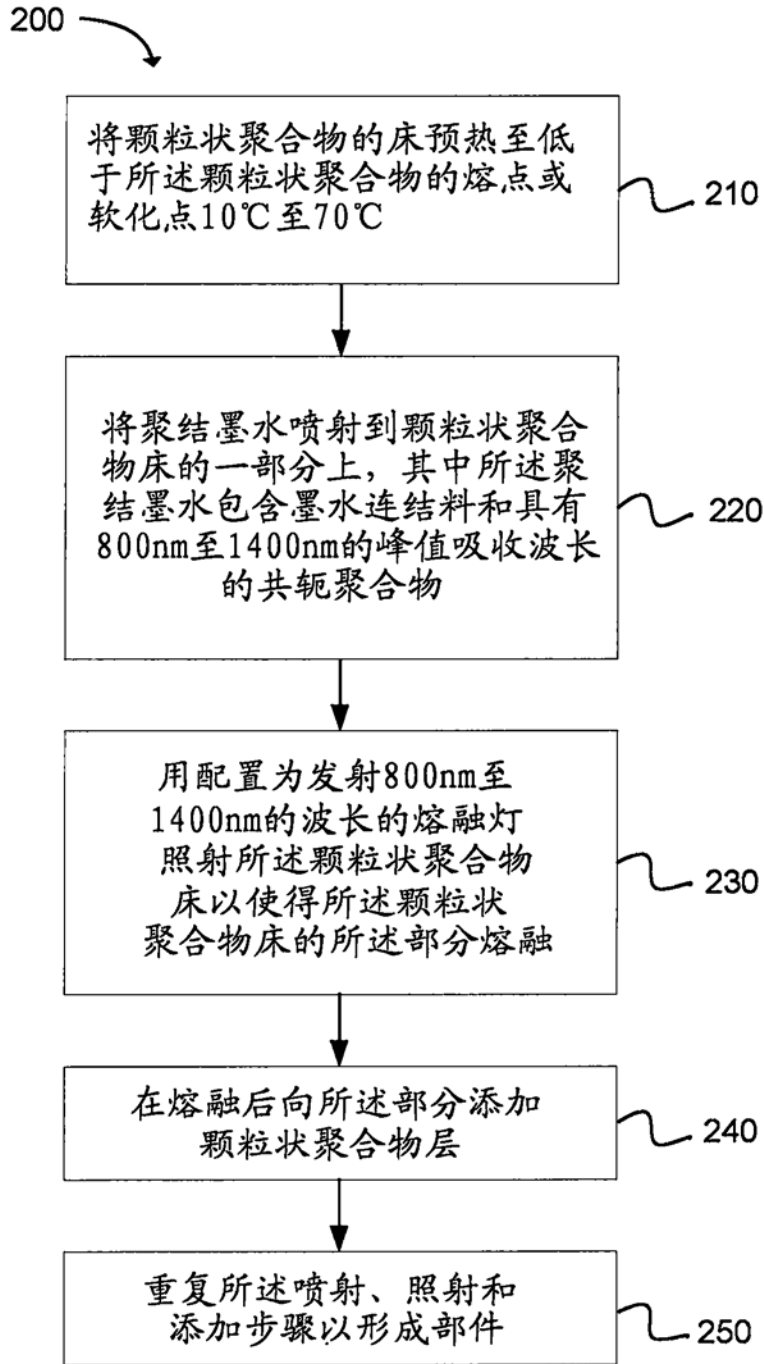


图2

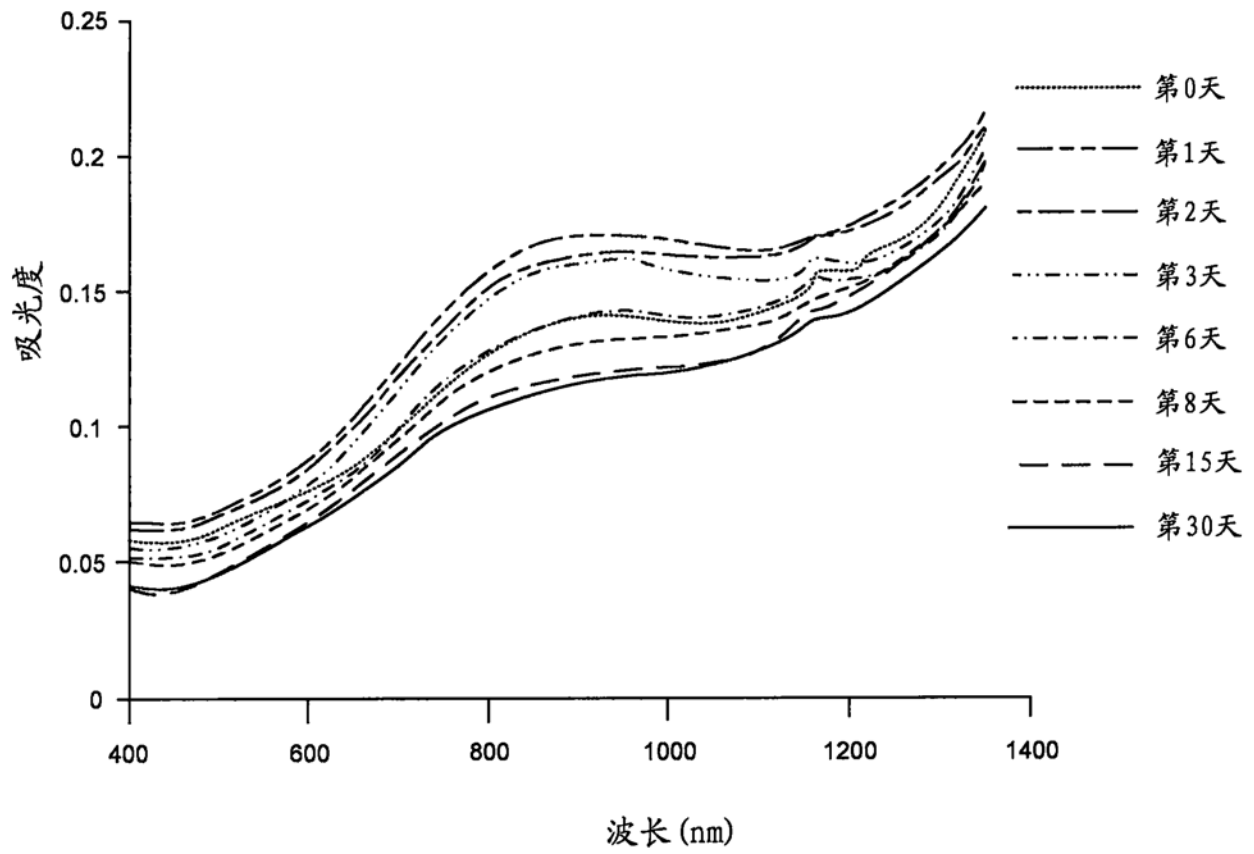


图3