(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115723335 A
(43)申请公布日 2023.03.03

(21)申请号 202211314475.9

(22)申请日 2014.10.17

(30)优先权数据
61/891,926 2013.10.17 US

(62)分案原申请数据
201480057370.7 2014.10.17

(71)申请人 XJET有限公司
地址 以色列雷霍沃特

(72)发明人 耀海·达亚纪 阿克塞尔·本尼楚
伊莱·克拉克曼

(74)专利代理机构 北京华睿卓成知识产权代理事务所(普通合伙) 11436
专利代理师 程淼 刘光明

(51)Int.Cl.
B29C 64/40(2017.01)
C08L 23/06(2006.01)
C08L 23/12(2006.01)
C08L 23/20(2006.01)
C08L 25/06(2006.01)
C08L 77/00(2006.01)
C08L 71/02(2006.01)
B33Y 40/00(2020.01)

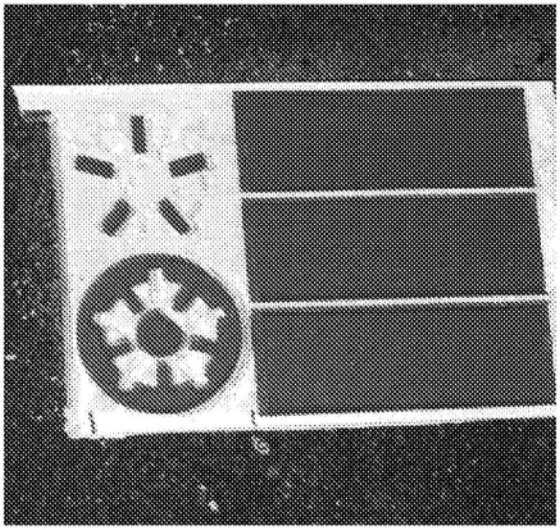
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

用于三维(3D)打印的支撑物油墨

(57)摘要

用于三维(3D)打印的支撑物油墨的油墨组合物包含固体颗粒在液体载体中的分散体,其与喷墨打印头相容,其中在除去所述液体载体之后,所述固体颗粒作为对于三维(3D)打印的物体的支撑物材料起作用,其中所述支撑物材料与所述3D打印的物体是可分离的。



CN 115723335 A

1.一种用于制造三维物体的方法,所述方法包括:

使用物体油墨打印三维物体的至少一个部分;

提供支撑物油墨组合物,所述支撑物油墨组合物包含液体载体中的固体颗粒和分散剂;

从打印头分配所述物体油墨以形成物体层;

从第二打印头分配所述支撑物油墨组合物以形成所述固体颗粒的支撑物层;

加热物体层和所述支撑物层以蒸发所述液体载体;

构建被打印的物体,所述被打印的物体包括物体部分和可除去的支撑物结构,所述支撑物结构与所述物体部分毗邻但彼此分离,其中所述被打印的物体通过分配连续的层被构建,其中每个层在后续的层被分配之前被干燥,

其中,在蒸发所述液体载体之后,所述固体颗粒作为对于所述物体部分的支撑物材料起作用,其中所述支撑物材料与所述物体部分是可分离的。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述支撑物油墨组合物的液体载体的沸点为打印期间物体层的温度或低于该温度。

3.根据权利要求1所述的方法,其中所述方法还包括:

从所述被打印的物体除去所述支撑物结构。

4.根据权利要求3所述的方法,其中除去所述支撑物结构是通过以下中的至少一个来进行的:机械辅助降解、蒸发、熔融、溶解、燃烧除去。

5.根据权利要求3所述的方法,其中除去所述支撑物结构包括施加机械力。

6.根据权利要求3所述的方法,其中除去所述支撑物结构包括在烧结所述被打印的物体之前或之后把所述被打印的物体浸没在水溶液中。

7.根据权利要求3所述的方法,其中除去所述支撑物结构包括把热施加至所述被打印的支撑物结构。

8.一种支撑物油墨组合物,用于打印支撑三维物体的结构,所述三维物体使用包括以下步骤的工艺制造:

使用物体油墨打印三维物体的至少一个部分;

提供支撑物油墨组合物,所述支撑物油墨组合物包含液体载体中的固体颗粒和分散剂;

从打印头分配所述物体油墨以形成物体层;

从第二打印头分配所述支撑物油墨组合物以形成所述固体颗粒的支撑物层;

加热物体层和所述支撑物层以蒸发所述液体载体,其中所述分散剂作为用于所述支撑物层的结合剂起作用;

构建被打印的物体,所述被打印的物体包括物体部分和支撑物结构,其中所述被打印的物体通过分配连续的层被构建,其中每个层在后续的层被分配之前被干燥,

其中所述固体颗粒在所述支撑物油墨组合物的约15-60重量百分数,

其中,在蒸发所述液体载体之后,所述固体颗粒作为对于所述物体部分的支撑物材料起作用,其中所述支撑物材料与所述物体部分是可分离的。

9.根据权利要求8所述的支撑物油墨组合物,其中所述固体颗粒由选自包括以下的组的无机盐制造:碳酸钙、硫酸钙、硫酸镁、碳酸钠和碳酸氢钠。

10.根据权利要求8所述的支撑物油墨组合物,其中所述固体颗粒由选自包括以下的组的金属氧化物制造:氧化锌、氧化镁、氧化硅(二氧化硅)、氧化铝(alumina)、氧化钛(二氧化钛)和氧化钇(ytria)。

11.根据权利要求8所述的支撑物油墨组合物,其中所述固体颗粒由选自包括以下的组的金属碳化物制造:碳化硅、碳化钨和碳化钛。

12.根据权利要求8所述的支撑物油墨组合物,其中所述固体颗粒由选自包括以下的组的聚合物材料制造:聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、聚酰胺和聚氧化乙烯。

13.根据权利要求8所述的支撑物油墨组合物,其中所述液体载体在所述支撑物油墨组合物的约40-85重量百分数。

14.根据权利要求8所述的支撑物油墨组合物,其中所述液体载体包括选自包括以下的组的乙二醇醚:二丙二醇甲醚、二乙二醇丁醚、二甲氧基乙烷、和乙二醇二甲醚。

15.根据权利要求8所述的支撑物油墨组合物,其中所述分散剂在所述支撑物油墨组合物的约1-10重量百分数。

16.根据权利要求8所述的支撑物油墨组合物,其中所述分散剂包括至少一种选自包括以下的组的聚合性分散剂:Disperbyk 180、Disperbyk 190、Disperbyk 2013、Disperbyk 163、Solsperse 39000、Solsperse 33000、Solsperse 35000、Rheosperse 3020、Rheosperse 3450、Rheosperse 3620、Efka 7701、Efka 7731、和Efka 7732。

17.根据权利要求8所述的支撑物油墨组合物,其中所述分散剂包括至少一种选自包括以下的组的离子性分散剂:十二烷基硫酸钠、十六烷基三甲基溴化铵和磺基琥珀酸二辛酯。

18.根据权利要求8所述的支撑物油墨组合物,其中所述支撑物油墨组合物包含作为表面改性剂起作用的聚丁缩醛类或至少一种纤维素聚合物,所述至少一种纤维素聚合物选自包括以下的组:乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素和醋酸纤维素。

用于三维(3D)打印的支撑物油墨

[0001] 本申请是申请号为201480057370.7(国际申请号PCT/IB2014/065402)、申请日为2014年10月17日、发明名称为“用于三维(3D)打印的支撑物油墨”的中国发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请与2013年10月17日提交的名称为:3D Particle Printing的共同所有的美国临时专利申请第61/891,926号相关并且要求其优先权,其公开内容整体通过引用并入本文。

[0004] 本申请还与以下共同所有的PCT专利申请相关:1)名称为:3D Particle Printing,案卷号4619/20,以及,2)名称为:Printing Ink,案卷号4619/21,上文提到的两件专利申请在与本申请相同的日期提交,并且其公开内容整体通过引用并入本文。

技术领域

[0005] 本发明总体上涉及打印油墨,并且具体地涉及3D(三维)打印油墨。

背景技术

[0006] 3D(三维)打印市场正在快速地成熟。3D打印或增材制造(Additive Manufacturing,AM)是用于从3D计算机模型或其他电子数据源制造具有几乎任何形状的3D物体的多种工艺中的任何一种,主要通过增材工艺进行,其中材料的连续的层在计算机控制下被铺设。3D打印机是一种工业机器人,其利用打印技术以制造所需要的物体。

[0007] 常规的3D工艺包括采用紫外激光固化光聚合物的立体平版印刷术、利用UV辐射聚合光单体和低聚物的喷墨打印机、金属烧结(例如选择性激光烧结和直接金属激光烧结)、熔融沉积建模(FDM)、基于挤出的技术、以及液体结合剂向粉末上的沉积。

[0008] 某些3D打印工艺需要支撑材料,用于在打印期间支撑被打印的物体。这些支撑材料是暂时性的,一旦物体已经被打印时被除去。

[0009] 3D喷墨打印中的另一个手段是UV可固化聚合物的使用,与被打印物体的那些相似,但是被改性以成为水溶性的。支撑物的完全的除去在这些体系中是困难的并且所形成的界面不是清晰的。此外,所形成的水溶性支撑物聚合物在高的温度,例如用于烧结的温度,保持其尺寸和3D结构是困难的。

发明内容

[0010] 本发明的实施方案涉及支撑物油墨(support inks),其典型地在打印期间的某些时间使用,但是可以在整个3D打印过程中使用。支撑物油墨被用于,例如,打印用于支撑正在被打印物体的“负向”倾斜的壁的结构,所述物体例如通过3D打印工艺打印。支撑物油墨也被用于打印类似于模具的结构。

[0011] 在本文件全文中,术语“分散体”一般地是指均匀地分布和悬浮在液体中的颗粒。

[0012] 本发明的实施方案涉及油墨组合物。所述油墨组合物包含:固体颗粒在液体载体

中的分散体，其与喷墨打印头相容，其中在除去所述液体载体之后，所述固体颗粒作为对于三维(3D)打印的物体的支撑物材料起作用，其中所述支撑物材料(support material)与所述3D打印的物体是可分离的。

[0013] 任选地，所述固体颗粒具有在约10纳米至约1000纳米之间的直径。

[0014] 任选地，所述固体颗粒在所述油墨组合物的约15至约60重量百分数之间。

[0015] 任选地，所述固体颗粒是以下中的一个或多个：无机盐、金属碳化物、金属氧化物和聚合物。

[0016] 任选地，所述固体颗粒是在水或水性酸性溶液中可混合的或至少部分地可溶解的。

[0017] 任选地，所述固体颗粒是在把所述固体颗粒加热至高于800℃之后在水中可混合的或至少部分地可溶解的。

[0018] 任选地，所述固体颗粒包括被配置为从所述3D打印的物体熔出或燃烧除去的聚合物。

[0019] 任选地，所述无机盐包括钙盐。

[0020] 任选地，所述钙盐包括硫酸钙。

[0021] 任选地，金属氧化物包括以下中的一个或多个：氧化锌、氧化镁、二氧化硅、氧化铝、氧化钛和氧化钇(Ytria)。

[0022] 任选地，所述金属碳化物包括以下中的一个或多个：碳化硅、碳化钨和碳化钛。

[0023] 任选地，所述聚合物包括以下中的一个或多个：聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、聚酰胺(尼龙)和聚氧化乙烯。

[0024] 任选地，所述液体载体包括在所述油墨组合物的约40至约85重量百分数之间的载体媒介物(carrier vehicle)。

[0025] 任选地，所述载体媒介物包括以下中的一个或多个：溶剂、水和其混合物。

[0026] 实施方案还涉及油墨组合物，包含：(a)固体颗粒的分散体，所述固体颗粒在所述分散体的约15至约40重量百分数之间；以及，用于所述分散体的载体媒介物。

[0027] 任选地，所述固体颗粒具有在约10纳米至约1000纳米之间的直径。

[0028] 任选地，所述固体颗粒在所述油墨组合物的约15至约60重量百分数之间。

[0029] 任选地，所述固体颗粒包括以下中的一个或多个：无机盐、金属碳化物、金属氧化物和聚合物。

[0030] 任选地，所述固体颗粒是在水或水性酸性溶液中可混合的或至少部分地可溶解的。

[0031] 任选地，所述固体颗粒是在把所述固体颗粒加热至高于800℃之后在水中可混合的或至少部分地可溶解的。

[0032] 任选地，所述固体颗粒包括被配置为从相关联的三维(3D)打印的物体熔出或燃烧除去的聚合物。

[0033] 任选地，所述无机盐包括钙盐。

[0034] 任选地，所述钙盐包括硫酸钙。

[0035] 任选地，所述金属氧化物包括以下中的一个或多个：氧化锌、氧化镁、二氧化硅、氧化铝、氧化钛和氧化钇。

[0036] 任选地，所述金属碳化物包括以下中的一个或多个：碳化硅、碳化钨和碳化钛。

[0037] 任选地，所述聚合物包括以下中的一个或多个：聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、聚酰胺(尼龙)和聚氧化乙烯。

[0038] 任选地，所述液体载体包括在所述油墨组合物的约40至约85重量百分数之间的载体媒介物。

[0039] 任选地，所述载体媒介物是以下中的一个或多个：溶剂、水和其混合物。

[0040] 另一个实施方案涉及一种用于制造三维(3D)打印的物体的方法。所述方法包括，使用物体油墨(object ink)打印3D物体的至少一个部分；使用支撑物油墨(support ink)打印至少一个与所述3D物体相关联的支撑物，所述支撑物油墨包含：(a)固体颗粒的分散体，所述固体颗粒在所述分散体的约15至约40重量百分数之间；以及用于所述分散体的载体媒介物；以及，从所述3D物体的所述至少一个部分除去所述支撑物。

[0041] 任选地，所述固体颗粒是以下中的一个或多个：无机盐、金属碳化物、金属氧化物和聚合物。

[0042] 任选地，所述除去所述支撑物是通过以下中的至少一个来进行的：机械辅助降解(mechanical assistance degradation)、蒸发、熔融、溶解、燃烧除去(firing off)。

[0043] 除非另有定义，否则所有在本文中使用的技术和/或科学术语具有与本发明所属领域技术人员普遍理解的相同的意思。虽然相似或等效于本文描述的那些的方法和材料可以在本发明的实施方案的实践或测试中使用，但是示例性的方法和/或材料在下文描述。在冲突的情况下，本专利说明书，包括定义，将优先。此外，材料、方法和实施例仅是例证性的并且不意图是必要地限制性的。

附图说明

[0044] 本发明的某些实施方案参照附图仅以例子的方式在本文中描述。现在具体地详细地参照附图，需要强调的是，所示出的具体细节是以举例的方式并且为了本发明实施方案的例证性讨论的目的。在这点上，对于本领域技术人员而言，与附图共同提出的描述使得本发明的实施方案可以被如何实践变得明显。

[0045] 在附图中：

[0046] 图1是被打印物体的照片，其中具有已打印的支撑物，如下文实施例1中详细描述的。

具体实施方式

[0047] 本发明的实施方案涉及油墨，典型地在3D(三维)打印操作中使用，其作为支撑物材料或支撑物油墨起作用。该支撑物油墨被设计为填充被打印的物体中的空间，把这些空间与可以在打印后处理期间漂移入这样的区域中的颗粒屏蔽。支撑物油墨也被例如以类似于模具的方式使用。支撑物油墨在最终应当保持空白的区域上提供用于打印模型油墨层的基础，例如在自由站立弧形(free standing arc)下方的空间。本文公开的实施方案的支撑物油墨被例如与在上文提到的名称为：Printing Ink的案卷号4619/21的共同所有的PCT专利申请中公开的油墨组合物共同使用。

[0048] 例如，为了打印物体，例如碳化钨/钴(WC/Co)的物体，支撑物材料必须在一旦物体

已经被打印时被除去，并且典型地在任何打印后工艺包括热处理例如烧结之前。或者，使用支撑物油墨打印的支撑物结构可以在打印后工艺期间与被打印的物体保持在一起。在这些情况下，支撑物油墨的支撑物结构必须保持足够地软的和/或足够地脆性的以便在烧结过程之后可除去。最终物体的金属组成相似于或接近于初始油墨的金属组成，但是在某些实施方案中其可以不同于起始的组成，这是由于在打印过程中某些材料的损失。

[0049] 本发明的实施方案涉及油墨，在本文中被称为“支撑物油墨”，包含被分散在载体媒介物中的固体颗粒，或这样的固体颗粒的分散体，载体媒介物包括，例如，挥发性液体，并且用于构建毗邻于正在被打印的物体的支撑物结构。支撑物油墨的另外的组分包括例如分散剂和表面改性剂。载体媒介物被选择从而在预定的温度蒸发，其中干燥的支撑物材料与物体材料是可分离的。油墨组合物在喷射温度下具有约10cPs(厘泊)至约30cPs之间并且典型地15±5cPs的粘度，从而适合于作为喷墨打印油墨使用。

[0050] 在本发明中，初始地，喷墨打印装置被用于形成3D结构(或物体)，并且物体被打印在连续的层中。每个层在分配下一个或后续的层之前被硬化。当期望另外的形状时，第二或支撑物油墨被施用于物体，典型地通过第二喷墨打印头进行。需要支撑物油墨以在最终应当保持空白的区域上提供用于打印物体油墨层的支撑物，例如在自由站立弧形下方的空间。如在本文件中使用的，“负向物体壁”(negative object walls)始终被支撑物结构支撑。为了打印进一步经过烧结的物体，支撑物材料必须在烧结之前被除去，或其必须在烧结过程之后保持足够地软的和/或脆性的以便可以被除去。

[0051] 本文描述了可用作用于3D打印机的支撑物油墨的稳定液体制剂以及使用上文提到的油墨打印的工艺。这些油墨包含液体载体中的颗粒，以及另外的添加剂，或者单独存在，或者以任何组合的形式，也是油墨的一部分。这样的添加剂可以包括例如分散剂和表面改性剂。

[0052] 根据本文公开的实施方案，支撑物油墨包含化学实体(chemical entities)，包括固体颗粒，例如，被分散在载体媒介物、分散剂(dispersing agents or dispersants)和添加剂中的固体颗粒。添加剂包括例如表面改性剂。

[0053] 固体颗粒

[0054] 一个或多个类型的颗粒可以被混合在一起。当没有明确指明时，颗粒大小由直径指示。

[0055] 以直径计的颗粒范围从纳米尺度，例如(约10nm至约300nm)至亚微米(约0.4μm至约1μm)，并且提供支撑物的一般特征。固体颗粒可以是无机盐，例如碳酸钙、硫酸钙、硫酸镁、碳酸钠或碳酸氢钠。金属氧化物例如氧化锌、氧化镁、氧化硅(二氧化硅)、氧化铝(Aluminum Oxide or alumina)、氧化钛(二氧化钛)或氧化钇(Ytrium Oxide or Ytria)。金属碳化物例如碳化硅、碳化钨或碳化钛，或聚合物颗粒例如聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚苯乙烯、聚酰胺(尼龙)、聚氧化乙烯。示例性的聚合物颗粒包括尼龙6,6和支链取代聚烯烃例如聚苯乙烯和聚烷基戊烯(例如，聚(4-甲基-1-戊烯))。

[0056] 在示例性的油墨组合物中，固体颗粒本身典型地在油墨组合物的约15至约60重量百分数之间。

[0057] 上文列出的固体颗粒的实例适合于根据以下示例性分散体使用：

[0058] 氧化钛(二氧化钛，TiO_2)颗粒(直径约20nm至约300nm)典型地被分散在溶剂中。一

个示例性的分散体作为50±2wt％(重量百分数)金红石二氧化钛粉末(可从Kronos商购获得)在乙二醇醚类中的混合物制备并且使用聚合性分散剂(固体颗粒的3wt％)稳定化。碳化钨(WC)颗粒在分散体中,该分散体包含乙二醇醚类中的45±2wt％WC粉末(0.8微米WC粉末,可从General Carbide Corporation,葛林斯堡,宾夕法尼亚州,美国获得),并且使用WC颗粒的高至约5wt％的聚合性分散剂稳定化)。

[0059] 来自Sigma-Aldrich的固体无水硫酸钙($CaSO_4$)(约325目的约44微米颗粒)被研磨至未知的微米范围颗粒,其通过了3μm过滤器,在乙二醇醚溶剂混合物中为约20至约30wt％,约65至约80重量百分数(wt％),并组合使用离子性的(约1.5至约2.5重量百分数(wt％))和聚合性的(约1至约2重量百分数(wt％))分散剂。

[0060] 载体媒介物

[0061] 载体媒介物(carrier vehicle),例如液体载体媒介物,支撑上文提到的颗粒分散体。示例性的载体媒介物包括溶剂,例如有机溶剂、水和其混合物。当载体媒介物是溶剂时,支撑物油墨被称为溶剂基的(solvent-based)。当载体媒介物是水时,支撑物油墨被称为水基的。

[0062] 载体媒介物可以包括一种或多种可混合的液体,使参数的合适控制成为可能,参数包括例如蒸发速率、潜热(latency)、粘度和表面张力。载体媒介物在打印之后迅速蒸发,使得后续的层被沉积在固体层上。为了实现这种特性,载体媒介物的沸点为打印期间物体表面的温度或低于该温度,同时还允许打印头的适当运行。

[0063] 示例性的载体媒介物包括乙二醇醚类,和水溶性的液体例如丙二醇。乙二醇醚类实例:所有的来自Dow Chemical(Midland,密歇根州,美国)的丙二醇或乙二醇系列,例如二丙二醇甲醚(DPM)或二乙二醇丁醚(DEGBE)、二甲氧基乙烷,也被称为甘醇二甲醚,单甘醇二甲醚、二甲基乙二醇、乙二醇二甲醚、二甲基溶纤剂系列,来自Clariant,和它们的混合物。

[0064] 当在支撑物油墨中存在时,液体载体可以是支撑物油墨的约40至85重量百分数,取决于所得到的油墨性质,例如粘度以及所形成的打印层的厚度。

[0065] 分散剂

[0066] 分散剂例如表面活性剂和聚合物可以被用作稳定剂以稳定化支撑物油墨。分散剂应当具有以下组成:具有对于上文详细描述的颗粒的表面的亲合力,并且通过位阻的、静电的或电位阻的稳定化机理,防止分散的颗粒的团聚。

[0067] 为了稳定性目的,分散剂是与载体媒介物分子地相容的。在水基的油墨中,稳定化可以通过表面性质的合适控制实现,例如通过改变分散体的pH。应当注意,稳定剂可以通过共价键或通过物理吸附结合于颗粒的表面。分散剂也应当使得其可以在任何期望的后处理阶段之前从被打印的物体除去,特别是在对于打印的物体进行热处理例如烧结之前。

[0068] 示例性的分散剂包括聚合性分散剂,例如来自德国的Byk Chemie的Disperbyk 180、Disperbyk 190、Disperbyk 2013、Disperbyk 163。来自英国的Lubrizol的Solsperse 39000、Solsperse 33000、Solsperse 35000。来自Coatex(法国的Arkema)的Rheosperse 3020、3450、3620,来自德国的BASF的Efka 7701、Efka 7731、Efka 7732。

[0069] 离子性分散剂包括,例如,SLS(十二烷基硫酸钠)、CTAB(十六烷基三甲基溴化铵,cetyl tetraammonium bromide)、AOT(磺基丁二酸二辛酯)和脂肪酸例如油酸。

[0070] 当在支撑物油墨中存在时,分散剂可以是支撑物油墨的约1至约10重量百分数,取

决于所得到的油墨性质，例如粘度。

[0071] 表面改性剂

[0072] 表面改性剂加入性质，例如抗刮性和控制与被打印物体的界面。示例性的表面改性剂包括纤维素聚合物例如乙基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、醋酸纤维素。其他的表面改性剂可以包括聚丁缩醛类(来自Butvar)。

[0073] 当在支撑物油墨中存在时，表面改性剂可以是支撑物油墨的约0.1至约5重量百分数，取决于所得到的油墨性质，例如粘度。

[0074] 打印过程

[0075] 不同于塑料物体的普通3D打印，金属物体的打印涉及在打印过程中以及在打印后工艺中的升高的温度。支撑物(支撑)材料的性质基于热稳定性由打印条件和打印后条件决定。

[0076] 通过定义，支撑物材料(support material)必须在打印过程中、在打印过程后或在物体被完成之后以高效率的方式从被打印的物体除去。该最后一个要求在选择支撑物材料中具有重要作用。支撑物材料的除去和把其从被打印的物体分离可以通过多种方式进行，其可以是力学的、化学的或热的。

[0077] 软的材料，例如熔融的二氧化硅颗粒，可以通过施加机械刮擦和擦拭被除去。脆性的材料，例如部分地烧结的二氧化钛，可以通过机械断裂被除去，而金属物体显著地更硬并且对机械力具有抵抗性。无机盐例如硫酸钙在水以及水性酸性溶液中部分可溶，并且在被打印的物体中形成的晶格将通过把物体浸没在水或其他的水溶液中而被破碎。某些钙盐例如硫酸钙是热稳定的并且在小于800℃的烧结条件加热之后保持不改变。支撑物可以在被打印的物体完全烧结之后使用水流除去。在另一个方面，烧结温度高于800℃，在这之后硫酸钙支撑物材料保持略微可溶，使得其可以被水流除去。把支撑物从被打印的物体分离的另一个手段是聚合性材料在物体烧结过程中发生的热分解，其中物体本身足够硬以支撑其自身结构。

[0078] 金属碳化物趋向于在高的温度烧结，高于那些烧结碳化物的。基于该烧结温度，具有对烧结碳化物模型相对于非烧结碳化物的任选的区别能力，其中非烧结碳化物在被打印的物体烧结期间保持为细的粉末。粉末然后可以通过温和的物理手段被除去。

[0079] 在另一个实施方案中，聚合性材料在液体载体中的分散体被用作支撑物材料。在液体载体蒸发后，形成塑料颗粒的基质。特别的聚合物是高熔点塑料，特别是在打印温度下保持为固体以便能够物理地支撑被打印物体的聚烯烃。

[0080] 在烧结条件下，聚合物经受分解和蒸发，留下清洁的被打印的物体。

[0081] 支撑物油墨，根据本文公开的实施方案，包括固体材料在载体液体中的分散颗粒。分散体被配制为可被喷墨头打印，即具有符合喷墨要求的粘度、表面张力和颗粒大小。颗粒大小应当等于或小于喷嘴直径的1/20，从而防止阻塞和不合适的喷射。例如具有30微米直径的喷嘴的头部，颗粒大小应当是1.5微米或更小。这样的头部是例如来自Konica Minolta的Diamatics Sapphire QS-256。当从喷墨头喷射在被加热的托盘上时，液体载体蒸发，并且其余的颗粒形成固体层。应用逐层方法形成被本发明的支撑物材料支撑的固体材料的3D物体。形成支撑材料的固体颗粒被合适的分散剂分散在液体载体中。分散剂能够通过化学的或物理的相互作用覆盖固体颗粒。被覆盖的颗粒的界面被改变，从而使得被覆盖的颗粒

可以保留在溶液中而不是沉淀下来。

[0082] 在打印期间，在液体载体蒸发之后，分散剂保留在颗粒上并且作为防止固体基质塌陷的结合剂起作用。分散剂将因此在烧结的热过程中被脱结合。

[0083] 具有支撑物的被打印的物体使得支撑物可以通过包括以下中的至少一个的工艺除去：机械辅助降解、分解(随后是分解产物的蒸发)蒸发、熔融、溶解、燃烧除去。

[0084] 实施例

[0085] 实施例1-二氧化钛支撑物

[0086] 油墨制剂包含二氧化钛(TiO_2)。通过混合二氧化钛纳米尺寸颗粒(约20nm至约250nm)在液体载体中的分散体与以下量的表面改性剂来制备颗粒：

[0087]

重量(克)	重量%	
100.00	26.66	金红石二氧化钛(Kronos)
7.5	2.05	Disperbyk190(分散剂)
2.5	0.68	ButvarB-90(表面改性剂)
265.0	70.66	DPM(二丙二醇甲醚)(载体媒介物)
375.0		总制剂

[0088]

	油墨性质
15.0±5.0	粘度(cPs)，25℃
29.0±2.0	表面张力，25℃

[0089] 通过把50±2wt%金红石二氧化钛粉末(Kronos 2064，纳米粉末)分散在乙二醇醚类中制备二氧化钛(TiO_2)分散体并且使用聚合性分散剂(固体颗粒的3wt%)稳定化。把所有的组分在被0.8mm ZrO_2珠填充的立式搅拌器(立式搅拌研磨器)中在15℃混合持续6小时，体积比率(珠/产物；体积/体积)为67/33。通过稀释预形成的高负载分散体，并且把表面改性剂在乙二醇醚中的溶液与其相混合来制备二氧化钛油墨，以产生根据上文的表格的油墨。

[0090] 使用在名称为：Printing Ink的共同所有的专利申请(案卷号4619/21)中公开的油墨组合物的油墨，根据名称为：3D Particle Printing的共同所有的专利申请(案卷号4619/20)来打印物体，使用上文提到的支撑物油墨作为模具。物体和支撑物油墨模具在图1中示出，其中物体是黑色的，支撑物油墨的模具是白色的。当分散体被干燥时，剩下的颗粒仅松散地附接至彼此。在暖化至1000℃之后，剩下的支撑物油墨颗粒成为脆性的并且可以从被打印的物体除去。

[0091] 实施例2-硫酸钙支撑物油墨

[0092] 通过以下步骤制备硫酸钙油墨：

[0093] a.把固体无水硫酸钙($CaSO_4$)在搅拌研磨器中在乙二醇醚(例如DPM)溶剂混合物中研磨，使用离子性的(例如，SLS)(约7.5wt%)和聚合性的(例如，Disperbyk190)(约6wt%)分散剂的组合，以形成可通过3μm网格过滤的稳定分散体)。

[0094] b.加入聚合性添加剂(聚丁缩醛，例如，Butver B-90，约<2wt%)用于打印层的抗刮性。

[0095] 在通过实施例1的技术打印之后，硫酸钙支撑物油墨的$CaSO_4$是水溶性的，并且把物体在烘箱中真空加热，烘箱被加热至约1000℃。把所得到的具有支撑物油墨的物体使用

水洗涤以把支撑物油墨与物体分离开(通过部分地溶解)。

[0096]

重量(克)	重量%	
100.00	32.73	硫酸钙
7.0	2.3	Disperbyk190(分散剂)
8.67	2.83	SDS(分散剂)
5.78		ButverB-90(表面改性剂)
184.0	70.66	DPM(载体媒介物)
305.5	60.23	总制剂

[0097]

	油墨性质
15.0±5.0	粘度(cPs),25℃
29.0±2.0	表面张力,25℃

[0098] 实施例3-碳化钨支撑物油墨

[0099] 钴游离碳化物(cobalt free carbide)支撑物的使用具有优点,这是由于其尽可能相似于物体材料的事实。这抑制两种被打印的材料(3D物体和支撑物)之间的交叉污染。通过把55±2wt%碳化钨(WC)粉末(0.8微米,由从General Carbide Corporation,格林伯格,宾夕法尼亚州,美国获得的WC颗粒研磨而来)分散在乙二醇醚类例如下文表格中的DPM中制备碳化钨(WC)分散体,并且使用聚合性分散剂例如Disperbyk163(WC颗粒的5wt%)稳定化,在下文表格中作为“WC分散体”列出。把所有的组分在被0.5mm WC珠填充的立式搅拌器(立式搅拌研磨器)中在15℃混合持续6小时,体积比率(珠/产物;体积/体积)为67/33,根据以下的表格:

[0100]

金属（克）	重量（克）	

[0101]

160.0	290.00	WC 分散体（55%金属）
	30.0	DPM 和 DEGBE 混合物（1:1wt%）（载体媒介物）
160.0	320	总制剂

[0102]

	油墨性质
15.0±5.0	粘度(cPs),25℃
29.0±2.0	表面张力,25℃

[0103] 术语“包含”、“包括”、“具有”和它们的同源词意指“包括但不限于”。该术语涵盖术语“由……组成”和“基本上由……组成”。

[0104] 短语“基本上由……组成”意指组合物或方法可以包含另外的成分和/或步骤,但是仅当该另外的成分和/或步骤不实质性地改变要求保护的组合物或方法的基本的和新颖的特征时。

[0105] 如本文使用的,单数形式“a”、“an”和“the”包括复数的指代,除非上下文清楚地另有声明。例如,术语“化合物”或“至少一个化合物”可以包括多个化合物,包括其混合物。

[0106] 词语“示例性的”在本文中意指“作为实施例、例子或例证起作用”。任何被描述作为“示例性的”的实施方案不一定被视为相对于其他实施方案是优选的或优越的,和/或不一定排除加入来自其他实施方案的特征。

[0107] 词语“任选地”(optionally)在本文中意指“在某些实施方案中被提供,在其他的实施方案中不提供”。本发明的任何具体实施方案可以包括多个“任选的”特征,除非这样的特征相互冲突。

[0108] 在本申请全文中,本发明的各种实施方案可以以范围格式存在。应当理解,以范围格式进行的描述仅为了方便性和简洁并且不应当被视为对本发明范围的硬性限制。因此,范围的描述应当被认为是已经具体地公开了所有可能的子范围以及在该范围内的分别的数字值。例如,例如从1至6的范围的描述应当被认为是已经具体地公开了子范围,例如从1至3、从1至4、从1至5、从2至4、从2至6、从3至6等等,以及在该范围内的分别的数字,例如,1、2、3、4、5、和6。其适用与范围的宽度无关。

[0109] 当数字范围在本文中被指示时,其意图包括任何在该指示的范围内的所引用的数字(分数或整数)。短语“范围在”第一指示数字和第二指示数字之间和“范围从”第一指示数字“至”第二指示数字在本文中可互换地使用并且意图包括第一和第二指示数字和所有的在其之间的分数数字和整数数字。

[0110] 当表达量、范围和大小、尺寸和其他的可测量的数量时,词语“约”和“左右”可互换使用。

[0111] 应当意识到,本发明为了清楚起见在分别的实施方案的文本中描述的某些特征也可以在单一的实施方案中组合提供。相反地,本发明为了简洁起见在单一的实施方案的文本中描述的各种特征也可以分开提供,或以任何合适的子组合形式提供,或如本发明所描述的任何其他实施方案中那样被合适的提供。在各种实施方案的文本中描述的某些特征不应被认为是那些实施方案的必备特征,除非该实施方案在没有那些要素的情况下是不起作用的。

[0112] 虽然本发明已经结合其具体实施方案描述,但是许多替代形式、修改和变化形式对于本领域技术人员而言是明显的。据此,其意图包括落入所附权利要求的精神和宽的范围内的所有这些替代形式、修改和变化形式。

[0113] 所有在本说明书中提到的公开出版物、专利和专利申请以其整体通过引用并入本说明书中,至如同每个分别的公开出版物、专利或专利申请被特别地和分别地指示被通过引用并入本文相同的程度。此外,本申请中任何参考文献的引用或列出不应当被视为承认这些参考文献是本发明的现有技术。章节小标题被使用时,它们不应当被视为是必要地限制性的。

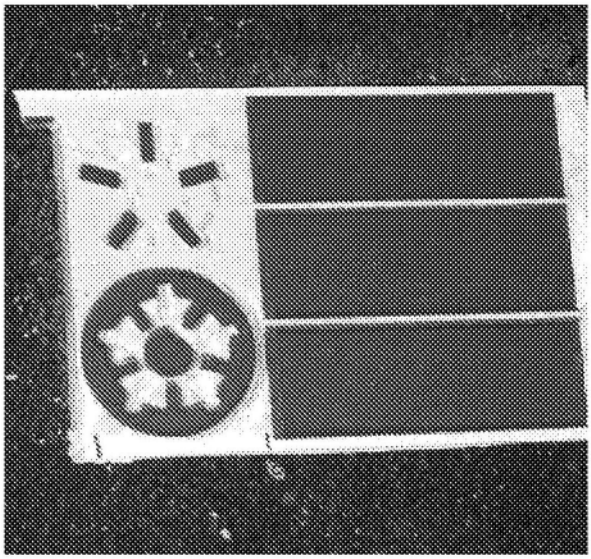


图1