



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103619565 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 05

(21) 申请号 201280022579. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 04. 03

*B29C 67/00* (2006. 01)

*B01F 5/00* (2006. 01)

(30) 优先权数据

102011075540. 3 2011. 05. 10 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/056009 2012. 04. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/152510 DE 2012. 11. 15

(71) 申请人 赢创罗姆有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 M·普里德尔 G·施米特 D·波佩

S·科尔施特鲁克 B·哈曼

S·克雷默 K·贝克斯

L·德韦尔海因斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宓霞

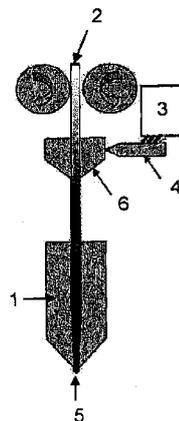
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

多色熔融沉积造型印刷

(57) 摘要

本发明公开了用于生产多色三维物体的熔融沉积造型方法,更具体地说,3D印刷方法,采用该方法可以制备与现有技术相比具有特别好的颜色外观的3D物体。本发明的方法基于用于制备实际物体的聚合物线料(2)或由其得到的熔体在喷嘴(1)中进行表面着色或用添加剂涂覆。



1. 用于由丝材制备单或多色三维物体的设备,其具有用于印刷支撑材料的第一印刷头和用于印刷成型材料的第二印刷头,向该第二印刷头添加呈丝材形式的成型材料,其中第二印刷头具有喷嘴,该喷嘴又由至少两个区域构成,其中聚合物在该喷嘴的上部区域中是固态的并在下部区域中是熔融态的,其特征在于在第二印刷头中将丝材用来自装备有计量装置的多个储存容器的添加剂和 / 或有色印墨涂覆。

2. 根据权利要求 1 的设备,其特征在于在涂覆操作之前在安装在印刷头外侧的动态混合器中将所述有色印墨和 / 或添加剂彼此混合,以致将各种添加剂和 / 或有色印墨供给所述动态混合器并将在其中制备的混合物进一步导引进入印刷头。

3. 根据权利要求 2 的设备,其特征在于印刷头除了动态混合器之外还在喷嘴下部区域中具有静态混合器。

4. 根据权利要求 1-3 中至少一项的设备,其特征在于该有色印墨至少是三基色有色印墨和黑色印墨,并将它们各自初始加入装备有计量装置的分开的储存容器。

5. 根据权利要求 1-3 中至少一项的设备,其特征在于添加剂是一种或多种粘附改进性的添加剂,将它们从独立的储存容器或以与一种或多种有色印墨的混合物形式初始进料,并使用它们涂覆相应的成型材料和 / 或支撑材料,以致在熔融操作后达到丝材彼此的粘附改进性效果。

6. 根据权利要求 1-5 中至少一项的设备,其特征在于用于制备三维型体的设备具有正好与第二印刷头按相同方式装备的第三印刷头,并且这种第三印刷头具有用于第二成型材料的丝材。

7. 根据权利要求 6 的设备,其特征在于第二印刷头具有在着色操作之前未着色的不透明成型材料,并且第三印刷头具有在着色操作之前未着色的透明成型材料。

8. 根据权利要求 6 或 7 的设备,其特征在于各自具有专用混合装置的两个印刷头都在同一个有色印墨储存容器上取料。

9. 根据权利要求 1-8 中至少一项的设备,其特征在于所述成型材料是热塑性材料。

10. 根据权利要求 9 的设备,其特征在于来自第二和 / 或第三任选的印刷头的成型材料是丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯三元共聚物 (ABS)、聚碳酸酯 (PC)、聚 ( 甲基 ) 丙烯酸酯、聚苯砜 (PPSU)、HDPE、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚醚醚酮 (PEEK)、聚乳酸 (PLA) 或这些聚合物中至少两种的混合物。

11. 根据权利要求 7 的设备,其特征在于来自第三喷嘴的成型材料是聚甲基丙烯酸酯或聚碳酸酯。

12. 根据权利要求 1-11 中至少一项的设备,其特征在于来自第一印刷头的支撑材料是酸 -、碱 - 或水 - 溶性的聚合物。

13. 根据权利要求 1-12 中至少一项的设备,其特征在于将相应的色调输入基于计算机的 CAD 程序,在此提供文件,该文件除了坐标之外还含有用于制造和用于调节材料和颜色设置的颜色信息,并因此通过调节计量装置和受控计量加入来自储存容器的相应基色有色印墨和 / 或黑色印墨建立相应的色调。

14. 根据权利要求 1-13 中至少一项的设备,其特征在于存在另外的有色印墨储存容器,该储存容器除了有色印墨或添加剂之外还含有其它颜料。

15. 根据权利要求 14 的设备,其特征在于这些颜料中至少一种是金属颜料。

16. 根据权利要求 14 的设备,其特征在于这些颜料中至少一种是荧光颜料。
17. 根据权利要求 1 或 14 的设备,其特征在于所述组合物包含可通过微波、热、UV 光或磁场活化的添加剂并任选是无色的。
18. 根据权利要求 1 或 14 的设备,其特征在于所述组合物包含粘合促进剂或粘合剂并且所述组合物任选是无色的。

## 多色熔融沉积造型印刷

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备多色三维物体的改进的熔融沉积造型方法。更具体地说,本发明涉及 3D 印刷方法,采用该方法可以制备与现有技术相比具有尤其好颜色外观的 3D 物体。根据本发明的方法基于将用于制备实际物体的聚合物线料或由其得到的熔体在喷嘴中进行表面着色或用添加剂涂覆。

### 背景技术

[0002] 快速原型或快速制造方法是具有以下目的的制造方法,即将现存的三维 CAD 数据尽可能在没有手动额外操作 (Umwege) 或成型的情况下直接且迅速地转换成工件。

[0003] 在快速原型方法中,现在存在有各种方法。它们可以划分为两组:激光基方法和不使用激光的方法。

[0004] 最熟知的激光基的,同时也是最古老的 3D 印刷方法是立体印刷 (SLA)。在此,用激光逐层固化可辐射固化聚合物的液体组合物。本领域技术人员十分清楚的是这样制备的工件仅能随后在表面上着色。这是不方便和耗时的。

[0005] 相似地,选择性激光烧结法 (SLS),其中利用激光类似于 SLA 将粉末状原料,例如热塑性塑料或可烧结金属逐层选择性地烧结。采用这种方法也仅能在第一方法步骤中获得单色或不特定着色的 3D 物体。第三激光基方法“层压物体制造”的情况也如此,其中逐层将配备有粘合剂的纸幅或塑料膜在彼此上方粘结并利用激光切割。物体的随后的着色例如描述在 US6,713,125 中。

[0006] 也可以用于制备多色物体的已知的 3D 印刷方法是 UV 喷墨方法。在这种三阶段方法中,以薄层涂布粉末状材料,将可 UV 固化液体呈随后的三维产品的相应层形式印刷到这些薄层上,并最后用 UV 源将该印刷的层固化。逐层重复这些方法步骤。

[0007] 在 EP1475220 中,准备包含固化剂的各种各样着色的液体,并且在 W02008 / 077850 中,还在即将印刷之前在腔室中混合。因此,选择性着色是可能的。然而,通过混合室不可能实现清晰的颜色过渡。此外,此种方法在固化的限度方面是不清晰的,这可能导致不太光滑的表面并且在一些情况下,导致不均匀的着色。W001 / 26023 描述了具有不同颜色的固化剂组合物的两个印刷头,它们导致具有不同弹性性能的物体部件。然而,没有描述多于两种的颜色。

[0008] 其中用热辐射而不是用 UV 光进行固化并同样使用各种各样颜色的固化剂组合物的变型描述在 W02008 / 075450 中。

[0009] GB2419679 公开了其中各种各样着色的聚合物颗粒可以被选择性地涂布并在各种波长下固化的方法。这种方法极其复杂并且,同时,导致不清晰的颜色外观。

[0010] 在根据 W02009 / 139395 的类似于喷墨 3D 印刷的方法中,逐层涂布有色液体并将其用第二种液体选择性地印刷,该第二种液体导致与第一种液体的固化反应。此种方法仅能逐层积聚颜色,除了可能在未固化的液体层之间发生混合之外。

[0011] 另一种方法是三维印刷 (TDP)。在这种方法中,与喷墨方法类似,用热塑性聚合物

的熔体将粉末状材料（然而优选其是陶瓷）逐层选择性地浸透。在每一印刷层后，必须施加新的所述粉末状材料的层。当热塑性塑料凝固时，形成三维物体。

[0012] 在 US2004 / 0251574 中描述的方法中，热塑性塑料的印刷之后是用有色印墨 (Farben) 选择性印刷。这种方法的优点是，可以非常选择性地印刷。然而，这种方法的缺点是，不可以达到均匀且明亮的颜色外观，因为不能达到该有色印墨向由（陶瓷）粉末和粘结剂组成的复合材料中的均匀渗透。

[0013] 在 EP1491322 中描述的方法中，印刷两种不同的材料。第一种含有粘结剂和有色印墨，其在与第二种材料接触时沉淀并因此选择性地表面着色。这样，可以在物体表面获得更好的颜色性能。然而，这两种材料的均匀混合和复杂的二阶段工艺成为问题。没有描述在多色印刷情况下如何并且是否可确保良好的颜色外观。

[0014] 在 US6,401,002 中，使用包含不同有色印墨和粘结剂的各种液体。这些液体分开地逐滴添加或在逐滴添加之前经由管线在喷嘴中结合。本领域技术人员知道两种方式都导致不是最佳的颜色外观。在前一方式的情况下，有色印墨的混合在粘性液体中在表面上发生。这种混合因此仅很少是完全的。在第二方式的情况下，管线中的压力差可能导致非常显著的颜色波动。

[0015] 在利用印刷方法制备三维物体方面最节约材料并且也是在机器配置方面最有利的的方法是熔融沉积造型 (FDM)。这种方法在具有小的改进的情况下也称作选择性沉积造型 (SDM)。

[0016] 在 FDM 方法中，在喷嘴中使两种不同的聚合物丝材熔融并选择性地印刷。其中一种材料是支撑材料，其仅在这样的位置处是需要的，即在该位置上方随后必须印刷例如在印刷操作期间必须被支撑的 3D 物体的悬垂的部分。这种支撑材料可以随后，例如通过溶解在酸、碱或水中而除去。其它材料（成型材料）形成实际的 3D 物体。这里印刷也一般逐层进行。FDM 方法首次描述在 US5,121,329 中。着色一般性地在 US2000 / 20111707 中提到，但是没有进行任何更详细描述。

[0017] 在 EP1558440 中描述的方法中，在随后的方法步骤中有色地印刷各个层。这种方法是缓慢的并在已经固化性的热塑性塑料的印刷过程中导致差分辨的颜色外观。

[0018] 在根据 US6,165,406 的有色 3D 印刷方法中，对于每种个体有色印墨使用独立的喷嘴。然而，混合颜色因此仅在非常有限的程度上是可能的，并且颜色外观变得非常简单。

[0019] 在 US7,648,664 中描述的 FDM 的变型中，使用呈颗粒形式的各种各样着色的成型材料，其彼此分开地熔融并根据颜色而定利用中间连接的挤出机彼此混合，然后将它印刷。这种方法在设备方面是非常复杂的，并且 FDM 的许多优点丧失。

[0020] 在根据 EP1432566 的非常相似的体系中，直接地在加热的印刷头中将熔融的颗粒混合，然后直接地将其印刷。这种混合绝对不可能完全进行，并且印刷图像的质量相应地差。另外，这里还有这样的缺点，即必须使用颗粒或粉末，并且它们必须在机器中分开地储存和熔融。

[0021] US6,129,872 描述了一种方法，其中在喷嘴中使成型材料熔融并在该喷嘴末端将各种有色印墨混合物选择性地计量加入到该熔体中。然而，这不导致足够的充分混合而导致不干净的颜色外观。

## 发明内容

### [0022] 问题

[0023] 本发明要解决的问题是,提供 3D 印刷方法,采用该方法可以制备具有清晰且纯净的颜色外观的选择性着色的多色三维物体。

[0024] 本发明要解决的另一个问题是,提供用于印刷多色物体的有利且可迅速进行的 3D 印刷方法。

[0025] 本发明要解决的另一个问题是,能够制备有色物体,其中不应经由额外的加工步骤才引入颜色。

[0026] 没有明确提出的其它问题从随后的说明书、权利要求书和实施例的总体关联变得明显。

### [0027] 解决方案

[0028] 本发明范围中的术语“印刷头”应理解为是指在 FDM3D 印刷方法中用于将丝材输送、熔融、着色和涂布的整个设备。

[0029] 本发明范围中的术语“组合物”应理解为是指根据本发明涂布于聚合物线料上的组合物。所述组合物包含有色印墨、颜料和 / 或添加剂。

[0030] 本发明范围中的术语“丝材”应理解为是指以线料形式的构造或支撑材料的原始形式。这种丝材在印刷头中根据本发明熔融,然后印刷而获得 3D 物体。所述丝材是可热塑性加工的材料。一般而言,所述丝材是聚合物丝材,但是不局限于这些。聚合物丝材例如,也可仅部分地由热塑性聚合物基体材料和另外的填料,或例如金属组成。

[0031] 所述问题通过提供由丝材制备单或多色三维物体的新型设备解决。更具体地说,这是通过熔融沉积造型 (FDM) 方法工作的设备。根据本发明,这种设备具有至少一个用以印刷支撑材料的第一印刷头,和用以印刷成型材料的第二印刷头,该成型材料呈丝材形式供给。在此,第二印刷头具有喷嘴,该喷嘴又由至少两个区域构成。聚合物在所述喷嘴的第一、上部区域中呈固态,并且所述聚合物在第二、下部区域中呈熔融形式存在。在此,在所述印刷头内部在所述上部区域中的固态和在下部区域中的熔融状态之间的转变是连续的。

[0032] 更具体地说,本发明设备的特征在于在第二印刷头处涂覆添加剂和 / 或有色印墨,所述第二印刷头由多个装备有计量装置的储存容器构成。涂覆既可以对在熔融之前在喷嘴的上部区域中仍然固态的丝材进行,又可以对在喷嘴的下部区域中成型材料的熔融线料进行。另外,涂覆也可以直接地在喷嘴的出口处或在喷嘴的出口之后不远随即进行。在这个实施方案中,整个涂覆设备应该另外视为是印刷头的一部分。

[0033] 以此方式,获得仅表面着色的成型材料。由此,它是与整体着色的聚合物基体相比为节约材料的方法。另外,这样将添加剂,例如尤其是粘合促进剂,正好在需要用以提高 3D 物体的稳定性的地方施加。

[0034] 在任选的实施方案中,在印刷头外侧在所述组合物的进料点的上游存在混合装置,其特别是动态混合器。首先为这种动态混合器供应各种添加剂和 / 或有色印墨。然后让在该动态混合器中制备的混合物进一步导引进入印刷头。

[0035] 这一实施方案可以两种不同变型存在。在第一变型中,将动态混合器安装在喷嘴上以致该混合物被导引入在喷嘴下部区域中的聚合物熔体中。

[0036] 在第二变型中,将动态混合器安装在喷嘴上方的印刷头上,并将由有色印墨和 /

或添加剂形成的混合物涂布于固态丝材的表面上。该混合物的分布在这种情况下可以部分地经由扩散到熔体中来进行。然而,如所述那样,在熔体中的均匀分布是不必要的,因为三维物体的随后的表面仅仅由熔体线料的表面形成。采用这种变型,因此特别可以提供可以较低有色印墨消耗使用的方法。相应地也适用于添加剂,尤其是应引起三维物体中各个层之间的粘附性改进的那些。它们仅仅在熔体线料的表面处需要。

[0037] 在另一个实施方案中,除了动态混合器之外印刷头还具有在喷嘴下部区域中的静态混合器。

[0038] 所述设备中使用的有色印墨是各种有色印墨的组合物,例如三种基色有色印墨的组合物,例如洋红、青色和蓝色或黄色的减色法混合物,或光色,红色、绿色和蓝色的加色法混合物。当使用三基色有色印墨时,优选可以另外引入黑色作为第四“有色印墨”。或者,取决于成型材料,还可以使用白色作为第四或第五“有色印墨”。然而,对于真实颜色体系,根据该体系而定甚至可能需要最高至二十种有色印墨。

[0039] 所详述的不同组成的有色印墨体系是本领域技术人员早就从 2D 印刷已知的。所使用的有色印墨中的每一种分别存在于独立的储存容器中,所述储存容器各自装备有专用的计量装置,并根据实施方案而定从那里计量加入喷嘴或动态混合器。

[0040] 所述添加剂优选是一种或多种粘附改进性添加剂。另选或此外,添加剂还可以是其它添加剂,例如 UV 交联剂或可热或磁活化的粘合剂。还可想得到的是添加用于改进触觉性能的添加剂,防污或改进耐刮擦性的涂覆成分,或用于表面稳定化的添加剂,例如 UV 稳定剂。对于工业应用,改进导热性或导电性的添加剂或抗静电剂也是所考虑的。

[0041] 所述添加剂从独立的储存容器或按与一种或多种有色印墨混合的形式初始进料。用这些添加剂涂覆相应的成型材料和 / 或支撑材料以致在熔融操作后达到丝材彼此的粘附改进效果。

[0042] 在一个特定的实施方案中,用于制备三维型体的设备具有第三印刷头。这种任选的第三印刷头正好与第二印刷头按相同方式装备。更具体地说,利用这种第三印刷头,印刷用于第二成型材料的丝材,这种第二成型材料不同于第一成型材料。着色组合物任选地还可以包含填料,该填料在印刷中在需要时为透明成型材料赋予不透明外观。

[0043] 例如,第二印刷头可以含有在着色操作之前未着色的不透明成型材料,第三印刷头可以含有在着色操作之前未着色的透明成型材料。优选地,这两个印刷头在此各自具有专用混合装置,其在同一个储存容器上取料。

[0044] 优选地,成型材料各自是热塑性材料。优选地,来自第二和 / 或第三任选的印刷头的成型材料是丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯三元共聚物 (ABS)、聚碳酸酯 (PC)、聚 (甲基) 丙烯酸酯、聚苯砜 (PPSU)、HDPE、聚醚酰亚胺 (PEI)、聚醚醚酮 (PEEK)、聚乳酸 (PLA) 或这些聚合物中至少两种的混合物,或由至少 50wt% 的这些所述聚合物之一组成的混合物。表述“(甲基) 丙烯酸酯”在此既指甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等,又指丙烯酸酯,例如丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯等,以及这两者的混合物。

[0045] 至于得自第三喷嘴的第二、任选的成型材料,尤其优选聚甲基丙烯酸酯或聚碳酸酯。

[0046] 至于得自第一印刷头的支撑材料,其应该优选是酸 -、碱 - 或水溶性的聚合物。

[0047] 本发明用于熔融沉积造型 (FDM) 方法的设备一般对应于现有技术并因此一般经

配置以致将相应的色调输入基于计算机的 CAD 程序,在此提供文件,该文件除了坐标之外还含有用于制造和用于调节材料和颜色设置的颜色信息。在此,通过计量装置的调节和相应的基色有色印墨或黑色印墨从储存容器的受控计量,建立相应的色调。

[0048] 任选地,所述设备的第二或第三印刷头可以具有其它储存容器,它们除了黑色印墨和彩色印墨或基色有色印墨或添加剂之外还含有其它颜料。这些其它颜料可以,例如,是金属颜料和 / 或荧光颜料。

[0049] 如前已述,储存容器还可以包含添加剂。在这种情况下,所述组合物包含可通过微波或磁场加热的添加剂,粘合促进剂或粘合剂。它们可以添加到一种或所有组合物中,或从独立的储存容器添加。在后一种情况下,这些组合物是无色的。相应的添加剂的具体选择由本领域技术人员从所述组合物和所使用的成型材料得出。

[0050] 另外,一个或多个储存容器还可以含有交联剂、引发剂或促进剂,它们在与来自印刷头 2 和 / 或 3 的丝材接触后导致交联,以致获得完全或部分弹性或热固性的三维物体。当这些添加剂遇到所述丝材的热塑性塑料时,发生化学反应,其导致基体固化。

[0051] 也可以随后如下进行表面交联:首先涂布可利用微波、热、UV 光或磁场活化的添加剂作为涂层,随后将其在后续的工艺步骤中相应地活化。因此发生以前的丝材的表面处的特别有利的交联。然而,由于扩散,这种随后的交联也可以在以前的丝材内部进行。

[0052] 或者,来自各个不同储存容器的添加剂可以本身在混合后与彼此反应并因此例如导致在丝材表面处的化学交联和 / 或所述丝材在印刷后与彼此的粘附的改进。

[0053] 通常,储存容器是可移动的料筒,如对于从对于 2-D 喷墨彩色印刷机的现有技术中的彩色印刷已知的那样。它们可以经配置以致它们可以容易且个别地替换或更新。

#### 附图说明

[0054] 图 1 举例描绘了一个实施方案,其中将未熔融的丝材进行表面涂覆并预先在动态混合器中将有色印墨和 / 或添加剂组合物均匀地混合。以下附图标记存在于附图中:

[0055] 1:喷嘴

[0056] 2:丝材

[0057] 3:储存容器(这里举例仅显示一个)

[0058] 4:动态混合器

[0059] 5:成型材料的熔体

[0060] 6:涂覆单元

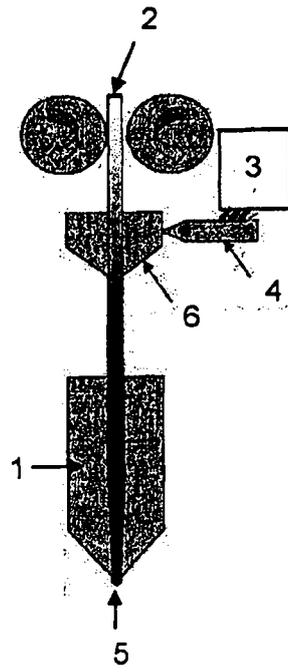


图 1