



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106795291 B

(45)授权公告日 2020.02.07

(21)申请号 201480082343.5

(22)申请日 2014.09.29

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106795291 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.03.29

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2014/058091 2014.09.29

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/053248 EN 2016.04.07

(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 K·A·普拉萨德 A·埃马姆约梅  
G·T·哈迪克

(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.  
C08J 3/02(2006.01)  
C08K 5/05(2006.01)  
C08K 3/04(2006.01)  
C08L 101/00(2006.01)  
C08J 3/24(2006.01)

审查员 侯尊岩

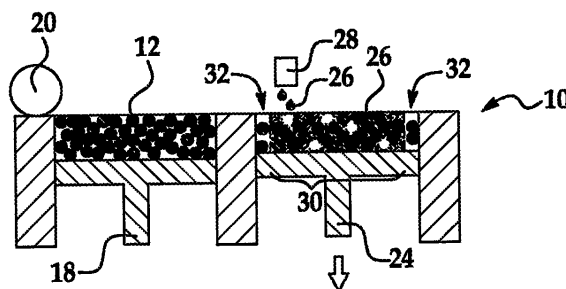
权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54)发明名称

用于三维(3D)印刷的聚结剂

(57)摘要

用于三维(3D)印刷的聚结剂包含共溶剂、具有小于10的亲水亲油平衡(HLB)值的表面活性剂、炭黑颜料、聚合物分散剂、和余量的水。共溶剂以聚结剂的总wt%的约15wt%至约30wt%的量存在。表面活性剂以聚结剂的总wt%的约0.5wt%至约1.4wt%的量存在。炭黑颜料以聚结剂的总wt%的约3.0wt%至约6.0wt%的量存在。聚合物分散剂具有约12,000至约20,000的重均分子量。



1. 用于三维(3D)印刷的聚结剂,所述聚结剂包含:
  - 共溶剂,以聚结剂的总wt%的15wt%至30wt%的量存在,其中所述共溶剂具有小于300℃的沸点;
  - 表面活性剂,以聚结剂的总wt%的0.5wt%至1.4wt%的量存在,所述表面活性剂具有小于10的亲水亲油平衡(HLB)值;
  - 炭黑颜料,以聚结剂的总wt%的3.0wt%至6.0wt%的量存在;
  - 具有12,000至20,000的重均分子量的聚合物分散剂;和
  - 余量的水。
2. 如权利要求1所述的聚结剂,其还包含以聚结剂的总wt%的0.03wt%至0.10wt%的量存在的螯合剂。
3. 如权利要求1所述的聚结剂,其中所述聚合物分散剂选自苯乙烯丙烯酸酯和聚氨酯。
4. 如权利要求1所述的聚结剂,其中所述共溶剂选自2-吡咯烷酮、1,5-戊二醇、三乙二醇、四乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、三丙二醇甲基醚、和它们的组合,并且其中所述聚结剂不包含其他共溶剂。
5. 如权利要求1所述的聚结剂,其中所述表面活性剂为基于炔二醇化学的可自乳化的表面活性剂,或者包括含氟表面活性剂和基于炔二醇化学的可自乳化的表面活性剂的组合。
6. 如权利要求1所述的聚结剂,其还包含抗结垢剂,所述抗结垢剂包括聚丙烯酸聚合物和油醇聚醚-3磷酸酯的组合,并且其中所述组合以聚结剂的总wt%的0.20wt%至0.62wt%的量存在。
7. 用于三维(3D)印刷的聚结剂,所述聚结剂由下述组成:
  - 共溶剂,以聚结剂的总wt%的15wt%至30wt%的量存在,其中所述共溶剂具有小于300℃的沸点;
  - 表面活性剂,以聚结剂的总wt%的0.5wt%至1.4wt%的量存在,所述表面活性剂具有小于10的亲水亲油平衡(HLB)值;
  - 抗结垢剂,以聚结剂的总wt%的0.20wt%至0.62wt%的量存在;
  - 炭黑颜料,以聚结剂的总wt%的3.0wt%至6.0wt%的量存在;
  - 具有12,000至20,000的重均分子量的聚合物分散剂;
  - 螯合剂,以聚结剂的总wt%的0.03wt%至0.10wt%的量存在;
  - 任选地,杀生物剂;和
  - 余量的水。
8. 如权利要求7所述的聚结剂,其中所述杀生物剂以聚结剂的总wt%的0.30wt%至0.40wt%的量存在。
9. 3D印刷对象的层,其包含:
  - 构建材料;和
  - 施加在至少一些构建材料的表面上的聚结剂,所述聚结剂包含:
    - 共溶剂,以聚结剂的总wt%的15wt%至30wt%的量存在,其中所述共溶剂具有小于300℃的沸点;
    - 表面活性剂,以聚结剂的总wt%的0.5wt%至1.4wt%的量存在,所述表面活性剂具有

小于10的亲水亲油平衡(HLB)值;

炭黑颜料,以聚结剂的总wt%的3.0wt%至6.0wt%的量存在;  
具有12,000至20,000的重均分子量的聚合物分散剂;和  
余量的水。

10.如权利要求9所述的层,其中所述构建材料为选自聚酰胺、聚乙烯、聚苯乙烯、聚缩醛、聚丙烯、聚碳酸酯、聚酯、聚氨酯、和它们的共混物的聚合物。

11.如权利要求9所述的层,其中所述聚结剂还包含:

抗结垢剂,以聚结剂的总wt%的0.20wt%至0.62wt%的量存在;  
螯合剂,以聚结剂的总wt%的0.03wt%至0.10wt%的量存在;和  
杀生物剂,以聚结剂的总wt%的0.30wt%至0.40wt%的量存在。

12.如权利要求9所述的层,其中所述共溶剂选自2-吡咯烷酮、1,5-戊二醇、三乙二醇、四乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、和三丙二醇甲基醚。

13.如权利要求9所述的层,其中所述表面活性剂为基于炔二醇化学的可自乳化的表面活性剂,或者包括含氟表面活性剂和基于炔二醇化学的可自乳化的表面活性剂的组合。

14.如权利要求9所述的层,其中所述聚合物分散剂选自苯乙烯丙烯酸酯和聚氨酯。

## 用于三维 (3D) 印刷的聚结剂

### 背景技术

[0001] 三维 (3D) 印刷是用于由数字模型制造三维固体对象的添加印刷工艺 (additive printing process)。3D印刷通常用于快速产品原型设计、模具生成、和母模生成中。3D印刷技术被认为是添加工艺,这是因为其涉及组合施加连续的材料层。这与常依赖于除去材料从而生成最终对象的传统机械加工工艺不同。在3D印刷中使用的材料常需要固化或熔合,对于一些材料而言可以使用热辅助的挤出或烧结来完成,并且对于其他材料而言可以使用数字光投影技术来完成。

[0002] 附图简要说明

[0003] 本公开的实例的特征和优点将通过参照下述具体实施方式和附图来变得明确,其中,类似的附图标记对应于相似但可能不相同的组件。为简明起见,具有先前描述的功能的附图标记或特征可以或可以不与它们出现于其中的其他附图结合的方式来描述。

[0004] 图1是说明本文中公开的3D印刷方法的一个实例的流程图;

[0005] 图2A至2D是在使用本文中公开的3D印刷方法的一个实例来形成3D对象的一个层中所涉及的步骤的截面图;

[0006] 图2E是可以在多次实施图2A至2D的步骤之后形成的3D对象的一个实例的截面图;

[0007] 图3是图2E的3D对象的立体图;并且

[0008] 图4是可以在如本文中公开的3D印刷方法的一个实例中使用的3D印刷系统的一个实例的简化等距视图。

### 具体实施方式

[0009] 本文中公开的聚结剂的实例用于三维 (3D) 印刷系统。该3D印刷系统基于3D制造方法,所述方法涉及使用电磁辐射以将使用喷墨施加的一种或多种聚结剂的构建材料熔合从而选择性地限定所讨论的3D对象/部件(逐层)。在该3D制造方法的过程中,使构建材料(例如聚酰胺材料或其他合适的聚合物)的整个层暴露于电磁辐射,但仅将选定区域的构建材料熔合并硬化以成为3D对象的一个层。将聚结剂选择性地通过喷墨施加器来施加,使得在选定区域处使聚结剂与构建材料接触。聚结剂包含聚合分散的炭黑颜料,其提高了选定区域处的辐射吸收效率。聚合分散的炭黑颜料能够将所吸收的辐射转化为热能,其转而使与聚合分散的炭黑颜料接触的构建材料熔化和/或烧结。这导致构建材料熔合以形成3D对象的层。

[0010] 此外,聚结剂包含共溶剂和表面活性剂,所述表面活性剂能够使聚结剂相对均匀地铺展在构建材料上,这是至少部分由于表面活性剂渗透到构建材料的层中。共溶剂具有低于300℃的沸点,并且表面活性剂具有小于10的亲水亲油平衡值(HLB)。具有这些特定组分的聚结剂具有较低动态表面张力(即聚结剂在施加后的10毫秒内达到26dynes/cm的平衡表面张力)。动态表面张力越低,则聚结剂的点铺展越好,并且所得3D对象的光学密度越好。这导致3D对象具有改进且更均匀的装饰特性。

[0011] 使用本文中公开的聚结剂,例如当与用包含不同共溶剂和不具有指定HLB的两性

表面活性剂的不同聚结剂形成的3D对象相比时,所得3D对象具有改进的机械特性(例如拉伸强度、杨氏模量、%断裂应变)。在一些实例中,据信,甚至可以在使用较少的本文中公开的聚结剂时获得改进的机械特性。

[0012] 本文中公开的聚结剂是基于水性的,并且包含特定的共溶剂和表面活性剂。如上所述,甚至在可以是疏水的构建材料上,聚结剂的水性性质和特定的组分提高了聚结剂的润湿特性。这使得聚结剂中的聚合分散的炭黑颜料能够更均匀地铺展在构建材料的表面上。

[0013] 在一个实例中,聚结剂包含水(例如去离子水)、具有小于300°C的沸点的共溶剂、具有小于10的HLB的表面活性剂、和聚合分散的炭黑颜料。聚结剂中的水的量可以取决于其他组分的量而改变,但水构成了聚结剂的余量(即,使得聚结剂的总wt%为100)。

[0014] 如上所述,共溶剂具有小于300°C的沸点。在一些实例中,共溶剂具有小于250°C的沸点。共溶剂的一些实例包括2-吡咯烷酮、1,5-戊二醇、三乙二醇、四乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、和三丙二醇甲基醚。在本文中公开的实例中,要理解的是,聚结剂包含所列出的共溶剂中的单独一种,或者包含所列出的共溶剂中的两种或多种的组合,并且不包含其他共溶剂。因此,如果共溶剂为2-吡咯烷酮,则包含单独的共溶剂2-吡咯烷酮。在另一个实例中,如果共溶剂为2-吡咯烷酮和1,5-戊二醇的组合,则仅包含这些溶剂。共溶剂可以基于聚结剂的总wt%的约15wt%至约30wt%的量存在于聚结剂中。在一个实例中,共溶剂可以基于聚结剂的总wt%的约25wt%的量存在于聚结剂中。

[0015] 还如上所述,表面活性剂具有小于10的HLB。该组分至少部分助于具有低动态表面张力(如上文所定义)的聚结剂。可以使用具有小于10的HLB的任意表面活性剂。在一个实例中,表面活性剂是基于炔二醇化学的可自乳化的表面活性剂(例如来自Air Products and Chemical Inc.的**SURFYNOL®SE-F**)。在其他实例中,表面活性剂为乙氧基化的低泡润湿剂(例如来自Air Products and Chemical Inc.的**SURFYNOL®440**或**SURFYNOL®CT-111**)、或者乙氧基化的润湿剂和分子消泡剂(例如来自Air Products and Chemical Inc.的**SURFYNOL®420**)。还有的其他合适的具有小于10的HLB的表面活性剂包括非离子型润湿剂和分子消泡剂(例如来自Air Products and Chemical Inc.的**SURFYNOL®104E**)、或者水溶性的非离子型表面活性剂(例如来自The Dow Chemical Company的**TERGITOL™ TMN-6**)。还可以将含氟表面活性剂添加至具有小于10的HLB的表面活性剂从而改进构建材料的润湿性。因此,在另一个实例中,聚结剂包含具有小于10的HLB的表面活性剂(例如基于炔二醇化学的可自乳化的表面活性剂)和非离子型含氟表面活性剂(例如来自DuPont的**CAPSTONE®FS-35**)的组合。

[0016] 无论使用单一表面活性剂或者使用表面活性剂的组合,聚结剂中的一种或多种表面活性剂的总量可以为基于聚结剂的总wt%的约0.5wt%至约1.4wt%。在一个实例中,具有小于10的HLB的表面活性剂以约0.5wt%至约1.25wt%的量被包含,并且含氟表面活性剂以约0.03wt%至约0.10wt%的量被包含。

[0017] 可以在聚结剂中包含抗结垢剂(anti-kogation agent)。结垢是指干燥的墨水(例如聚结剂)在热喷墨印刷头的加热元件上沉积。包含一种或多种抗结垢剂助于防止结垢的积聚。合适的抗结垢剂的实例包括油醇聚醚-3-磷酸酯(例如可商购自Croda的**CRODAFOS™O3A**或**CRODAFOS™ N-3acid**)、或者油醇聚醚-3-磷酸酯和低分子量(例如<5,

000) 聚丙烯酸聚合物(例如可商购自Lubrizol的CARBOSPERSE™ K-7028Polyacrylate)的组合。无论使用单一抗结垢剂或者使用抗结垢剂的组合,聚结剂中的一种或多种抗结垢剂的总量可以为基于聚结剂的总wt%的大于0.20wt%至约0.62wt%。在一个实例中,油醇聚醚-3-磷酸酯以约0.20wt%至约0.60wt%的量被包含,并且低分子量聚丙烯酸聚合物以约0.005wt%至约0.015wt%的量被包含。

[0018] 在本文中公开的聚结剂中,炭黑颜料作为辐射吸收剂或活化材料起作用。炭黑颜料的实例包括由Mitsubishi Chemical Corporation, Japan生产的那些(例如炭黑No.2300、No.900、MCF88、No.33、No.40、No.45、No.52、MA7、MA8、MA100、和No.2200B);由Columbian Chemicals Company, Marietta, Georgia生产的**RAVEN®**系列的多种炭黑颜料(例如**RAVEN®**5750、**RAVEN®**5250、**RAVEN®**5000、**RAVEN®**3500、**RAVEN®**1255、和**RAVEN®**700);由Cabot Corporation, Boston, Massachusetts生产的**REGAL®**系列、**MOGUL®**系列、或**MONARCH®**系列的多种炭黑颜料(例如**REGAL®**400R、**REGAL®**330R、和**REGAL®**660R);以及由Evonik Degussa Corporation, Parsippany, New Jersey生产的多种炭黑颜料(例如Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、**PRINTEX®**35、**PRINTEX®**U、**PRINTEX®**V、**PRINTEX®**140U、Special Black 5、Special Black 4A、和Special Black 4)。

[0019] 炭黑颜料通过具有约12,000至约20,000的重均分子量的聚合物分散剂来聚合分散在聚结剂中。在本文中公开的一些实例中,炭黑颜料最初呈基于水的颜料分散体的形式。基于水的颜料分散体包含炭黑颜料(其未经表面处理)、聚合物分散剂、和水(具有或不具有共溶剂)。当包含在内时,共溶剂的一个实例可以是2-吡咯烷酮。聚合物分散剂可以是具有约12,000至约20,000的重均分子量的任意苯乙烯丙烯酸酯或任意聚氨酯。苯乙烯丙烯酸酯聚合物分散剂的一些可商购的实例为**JONCRYL®**671和**JONCRYL®**683(两者均可获自BASF Corp.)。在基于水的颜料分散体内,炭黑颜料与聚合物分散剂的比率为约3.0至约4.0。在一个实例中,炭黑颜料与聚合物分散剂的比率为约3.6。据信,聚合物分散剂有助于炭黑颜料表现出提高的电磁辐射吸收性。

[0020] 存在于聚结剂中的炭黑颜料的量为基于聚结剂的总wt%的约3.0wt%至约6.0wt%。在其他实例中,存在于聚结剂中的炭黑颜料的量为大于4.0wt%至最高约6.0wt%。据信,这些颜料负载提供了具有喷射可靠性的聚结剂26与电磁辐射吸收效率之间的平衡。当炭黑颜料存在于基于水的颜料分散体中时,可以选择被添加至聚结剂的基于水的颜料分散体的量,使得聚结剂中的炭黑颜料的量在给定范围内。

[0021] 聚结剂还可以包含螯合剂、杀生物剂/抗微生物剂、和/或它们的组合。螯合剂可以基于聚结剂的总wt%的约0.03wt%至约0.10wt%的任意量进行添加。合适的螯合剂的一个实例包括**TRILON®**(氨基多羧酸盐,可获自BASF Corp.)。杀生物剂或抗微生物剂可以基于聚结剂的总重量的约0.30wt%至约0.40wt%的任意量进行添加。合适的杀生物剂/抗微生物剂的实例包括PROXEL™ GXL(1,2-苯并异噻唑啉-3-酮的水溶液,可获自Arch Chemicals, Inc.)和KORDEK™ MLK(一种不含甲醛的抗微生物剂,来自The Dow Chemical

Co.)。

[0022] 本文中公开的聚结剂的实例可以用于任意合适的3D印刷方法和系统中。图1中说明了3D印刷方法100的一个实例,并且在方法100的多个步骤中使用的印刷系统10的一个实例示于图2A至2E中。要理解的是,将在本文中详细讨论示于图1中的方法100的各步骤,并且在一些情况下,将结合图1来讨论图2A至2E。

[0023] 如在图1中的附图标记102和图2A中所示,方法100的一个实例包括使用3D印刷系统10施加构建材料12。在图2A中示出的实例中,已经如将在下文中更详细地讨论地那样施加了构建材料12的一个层14。

[0024] 构建材料12可以是粉末、液体、糊料或凝胶。构建材料12的实例包括具有大于5°C(即在熔点和再结晶温度之间的温度范围)的宽加工窗口的聚合物半结晶塑料材料。在一个实例中,加工窗口为15°C至约30°C。

[0025] 合适的构建材料12的实例包括聚酰胺、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、和这些材料的非晶变体。还有的其他合适的构建材料12的实例包括聚苯乙烯、聚缩醛、聚丙烯、聚碳酸酯、聚酯、聚氨酯、其他工程塑料、和在本文中列出的聚合物中的任意两种或更多种的共混物。还可以使用这些材料的核壳聚合物颗粒。

[0026] 构建材料12可以具有约55°C至约450°C的熔点。具有在该范围内的熔点的构建材料12的一些具体实例包括尼龙11、尼龙12、尼龙6、尼龙8、尼龙9、尼龙66、尼龙612、尼龙812、尼龙912等。作为实例,聚酰胺12(即尼龙12)具有约180°C的熔点,聚酰胺6(即尼龙6)具有约220°C的熔点,并且聚酰胺11(即尼龙11)具有约200°C的熔点。

[0027] 构建材料12还可以是改性的聚酰胺。在一个实例中,改性的聚酰胺材料为弹性体改性的聚酰胺,其在比尼龙12低的温度下融化。

[0028] 当构建材料12呈粉末形式时,聚酰胺构建材料12可以由类似尺寸的颗粒(如在图2A中所示)或者不同尺寸的颗粒制成。在一个实例中,构建材料包括具有三种不同尺寸的颗粒。在该实例中,第一颗粒的平均尺寸大于第二颗粒的平均尺寸,并且第二聚合物颗粒的平均尺寸可以大于第三聚合物颗粒的平均尺寸。如在本文中使用的术语“尺寸”是指球形颗粒的直径,或者非球形颗粒的平均直径(即穿过非球形颗粒的多个直径的平均值)。通常而言,构建材料12的颗粒的平均尺寸为约10 $\mu$ m至约100 $\mu$ m。在一些实例中,构建材料12的颗粒的平均尺寸为约40 $\mu$ m至约50 $\mu$ m。作为对于各种颗粒的不同尺寸的实例,第一颗粒的平均尺寸可以大于50 $\mu$ m,第二颗粒的平均尺寸可以为10 $\mu$ m至30 $\mu$ m,并且第三颗粒的平均尺寸可以等于或小于10 $\mu$ m。在一个实例中,第一聚酰胺颗粒以约70wt%至约95wt%的量存在,第二聚酰胺颗粒以约0.5wt%至约21wt%的量存在,并且第三聚酰胺颗粒以大于0wt%至最高约21wt%的量存在。

[0029] 要理解的是,构建材料12在包含构建材料颗粒之外,还可以包含充电剂、流动助剂、或它们的组合。可以添加一种或多种充电剂以抑制摩擦起电。合适的一种或多种充电剂的实例包括脂族胺(其可以被乙氧基化)、脂族酰胺、季铵盐(例如山嵛基三甲基氯化铵或椰油酰胺丙基内铵盐(betaïne))、磷酸的酯、聚乙二醇酯、或多元醇。一些合适的可商购的充电剂包括HOSTASTAT®FA 38(基于天然的乙氧基化烷基胺)、HOSTASTAT®FE2(脂肪酸酯)、和HOSTASTAT®HS 1(烷烃磺酸盐),其每一种可获自Clariant Int.Ltd.。在一个实例中,充电剂以基于构建材料颗粒的总wt%的大于0wt%至小于5wt%

的量进行添加。

[0030] 可以添加一种或多种流动助剂以改进构建材料12的涂覆可流动性。当颗粒在尺寸上小于25 $\mu\text{m}$ 时,特别需要一种或多种流动助剂。流动助剂通过降低摩擦、横向阻力、和摩擦电荷积聚(通过增加颗粒导电性)来改进构建材料12的可流动性。合适的流动助剂的实例包括磷酸三钙(E341)、粉末状纤维素(E460(ii))、硬脂酸镁(E470b)、碳酸氢钠(E500)、亚铁氰化钠(E535)、亚铁氰化钾(E536)、亚铁氰化钙(E538)、骨磷酸盐(E542)、硅酸钠(E550)、二氧化硅(E551)、硅酸钙(E552)、三硅酸镁(E553a)、滑石粉(E553b)、铝硅酸钠(E554)、铝硅酸钾(E555)、铝硅酸钙(E556)、膨润土(E558)、硅酸铝(E559)、硬脂酸(E570)、或聚二甲基硅氧烷(E900)。在一个实例中,流动助剂以基于构建材料颗粒的总wt%的大于0wt%至小于5wt%的量进行添加。

[0031] 再参照图2A,用于形成3D对象的印刷系统10包括供应床16(包括构建材料12的供应)、递送活塞18、辊20、制造床22(具有接触表面23)、和制造活塞24。这些物理元件中的每一个可以可操作地连接到印刷系统10的中央处理单元(未示出)。中央处理单元(例如运行存储在非暂时的、有形的计算机可读存储介质上的计算机可读指令)操纵并转换表示为印刷机的寄存器和存储器内的物理(电子)量的数据,从而控制物理原件以生成3D对象。用于选择性递送构建材料12、聚结剂等的的数据可以源自待形成的3D对象的模型。

[0032] 递送活塞18和制造活塞24可以为相同类型的活塞,但被编程以在相反方向上移动。在一个实例中,当将形成3D对象的第一层时,递送活塞18可以被编程以将预定量的构建材料12推出供应床16中的开口,并且制造活塞24可以被编程以在递送活塞18的相反方向上移动从而增加制造床22的深度。递送活塞18将充分前进,使得当辊20将构建材料12推入制造床22并推至接触表面23上时,制造床22的深度足够使得可以在床22中形成构建材料12的层14。辊20能够将构建材料12铺展在制造床22中从而形成在厚度上相对均匀的层14。在一个实例中,层14的厚度为约90 $\mu\text{m}$ 至约110 $\mu\text{m}$ ,尽管还可以使用更薄或更厚的层。

[0033] 要理解的是,辊20可以被其他工具替代,例如对铺展不同类型的粉末而言可以是期望的刮刀,或者辊和刮刀的组合。

[0034] 在将构建材料12的层14引入制造床22中之后,使层14暴露于加热(如在图1中的附图标记104和图2B中所示)。实施加热以预热构建材料12,并由此期望的是,加热温度低于构建材料12的熔点。因此,所选择的加热温度将取决于所使用的构建材料12。作为实例,加热温度可以为低于构建材料12的熔点约5 $^{\circ}\text{C}$ 至约20 $^{\circ}\text{C}$ 。在一个实例中,将构建材料12加热至约50 $^{\circ}\text{C}$ 至约430 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。在其中构建材料12为聚酰胺12的一个实例中,预热温度为约160 $^{\circ}\text{C}$ 至约170 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0035] 对构建材料12的层14进行预热可以使用使制造床22中的全部构建材料12暴露于热的任意合适的热源来完成。热源的实例包括电磁辐射源,例如红外光源或近红外光源。

[0036] 在将层14预热之后,将先前描述的聚结剂26选择性地施加在层14中的构建材料12的一部分上,如在图1中的附图标记106和图2C中所示的那样。如在图2C中所说明的,可以将聚结剂26由喷墨施加器28(例如热喷墨印刷头或压电喷墨印刷头)进行分配。尽管在图2C中示出单个喷墨施加器28,但要理解的是,可以使用跨制造床22的宽度的多个喷墨施加器。一个或多个喷墨施加器28可以连接至移动XY平台或平移滑架(其均未示出),其使邻近制造床22的一个或多个喷墨施加器28移动从而将聚结剂26沉积在一个或多个期望区域中。



[0037] 一个或多个喷墨施加器28可以被编程以接受来自中央处理单元的命令,并根据待形成的3D对象的层的截面图案来沉积聚结剂26。如在本文中使用的,待形成的对象的层的截面是指平行于接触表面23的截面。一个或多个喷墨施加器28选择性地将聚结剂26施加在待熔合以成为3D对象的一个层的层14的那些部分上。作为一个实例,如果第一层要像立方体或圆柱体那样成形,则聚结剂26将分别以正方形图案或圆形图案(从顶视图看)沉积在构建材料12的层14的至少一部分上。在图2C中所示的实例中,聚结剂26以正方形图案沉积在层14的区域或部分30上,并且不沉积在区域或部分32上。

[0038] 在本文中公开的方法100的实例中,可以选择性地施加单一聚结剂26以形成3D对象的层。要理解的是,可以将所施加的聚结剂26的量数字地调整以改变最终产品的特性。

[0039] 在所期望的一个或多个区域或者一个或多个部分30中选择性地施加一种或多种聚结剂26之后,使构建材料12的整个层14和施加在其至少一部分上的一种或多种聚结剂26暴露于电磁辐射。这示于图1中的步骤108和图2D中。

[0040] 在一个实例中,电磁辐射可以是红外或近红外辐射。电磁辐射从辐射源34如IR或近IR固化灯、IR或近IR发光二极管(LED)、或具有期望电磁波长的激光器发出。在一个实例中,光源电磁波长为约100nm(UV)至约10 $\mu$ m。在另一个实例中,光源为具有约800nm的波长的近红外光源。在又一个实例中,光源为具有约2 $\mu$ m的波长的红外光源。辐射源34例如可以连接至还载有一个或多个喷墨施加器28的滑架。滑架可以使辐射源34移动至邻近制造床22的位置。辐射源34可以被编程以接受来自中央处理单元的命令,并且使层14和所施加的聚结剂26暴露于电磁能量(例如IR或近IR能量)。

[0041] 所施加的辐射的时间长度或者能量暴露时间可以取决于例如下述中的一个或多个:辐射源34的特性;构建材料12的特性;和/或聚结剂26的特性。

[0042] 要理解的是,熔合水平的变化可以通过改变(增加或减少)沿着X、Y、和/或Z轴的能量暴露时间来实现。作为一个实例,如果期望熔合水平沿着Z轴降低,则辐射暴露时间可以在第一层中为最高,并在随后形成的层中降低。在又一个实例中,熔合水平的变化可以通过改变(增加或减少)沿着X、Y、和/或Z轴施加的聚结剂26的量来实现。

[0043] 聚结剂26提高了电磁能量的吸收,将所吸收的电磁能量转化为热能,并促进了热能热量至与聚结剂26接触(即在一个或多个区域/一个或多个部分32中)的构建材料12的转移。在一个实例中,聚结剂26充分地将一个或多个区域32中的构建材料12的温度提高至接近或高于其熔点,使得构建材料12发生熔合(其可以包括熔化、烧结、粘合等)。在一个具体地实例中,将温度提高至比构建材料12的熔化温度高约50 $^{\circ}$ C。聚结剂26还可以导致例如将构建材料12加热至低于其熔点但适合引起软化和结合的温度。要理解的是,不具有施加于其上的聚结剂26的一个或多个区域32吸收较少的能量,并因此在这些一个或多个区域32内的构建材料12通常不超过熔点并且不会熔合。这形成了待形成的3D对象50的一个层40(图2E和3)。

[0044] 如上所述,暴露于电磁辐射使一个或多个区域32中的构建材料12熔合以形成3D对象50的层40。图1的步骤102至108可以根据期望重复多次从而生成随后的层42、44、46(图2E)并最终形成3D对象50。要理解的是,被在其上已施加或已渗透聚结剂26的构建材料12的部分所吸收的热量(在施加能量的过程中)可以传播至先前固化的层如层40,导致至少一些该层40加热至高于其熔点。这种效应有助于在3D对象50的相邻层(例如40和42)之间生成强

的层间结合。

[0045] 图2E说明了在制造床22中形成的3D对象50的一个实例。要理解的是,取决于待形成的3D对象50的尺寸、形状等,随后形成的层42、44、46可以具有任意期望的形状和/或厚度,并且可以与任意其他层40、42、44、46相同或者不同。

[0046] 如在图2E中所说明的,由于已形成随后的层42、44、46,递送活塞18被推至靠近递送床16的开口,并且递送床16中的构建材料12的供应减少(例如与方法100开始时的图2A相比)。制造活塞24被进一步推离制造床22的开口,从而容纳构建材料12和选择性施加的聚结剂26的随后的一个或多个层。由于至少一些构建材料12在形成各层40、42、44、46之后仍保持未熔合,3D对象50至少部分被制造床22中的未熔合的构建材料12包围。

[0047] 当完成3D对象50时,可以从制造床22中将其移出,并且部分取决于工艺条件,可以再用残留在制造床22中的未熔合的构建材料12。

[0048] 图3说明了3D对象50的立体图。各层40、42、44、46包括熔合(熔化、烧结、粘合等)的构建材料和至少一些聚结剂26的组分(即未蒸发的那些)。

[0049] 现参照图4,说明了印刷系统10'的另一个实例。系统10'包括中央处理单元(CPU)56,其控制添加印刷系统10'的总体操作。作为一个实例,中央处理单元(CPU)56可以为例如通过通信总线(未示出)来耦合到存储器52的基于微处理器的控制器。存储器52存储计算机可读指令54。中央处理单元56可以执行指令54,并因此可以根据指令54来控制系统10'的操作。

[0050] 在该实例中,印刷系统10'包括喷墨施加器28,以选择性地将聚结剂26递送/施加至在支撑构件60上提供的构建材料12的层14(在该图中未示出)。在一个实例中,支撑构件60具有约10cm乘10cm至最多约100cm乘100cm的尺寸,尽管取决于待形成的3D对象50,支撑构件60可以具有更大或更小的尺寸。

[0051] 中央处理单元56根据递送控制数据58来控制将聚结剂26选择性递送至构建材料12的层14。

[0052] 在示于图4中的实例中,要理解的是,喷墨施加器28是印刷头,例如热印刷头或压电喷墨印刷头。喷墨施加器28可以为按需喷墨印刷头或连续喷墨印刷头。

[0053] 喷墨施加器28可以用于选择性地递送在呈合适的流体的形式时的聚结剂26。如上所述,聚结剂26包含水性载体如水、共溶剂、表面活性剂等,从而使得其能够经由喷墨施加器28进行递送。

[0054] 在一个实例中,可以选择喷墨施加器28来以约300点/英寸(DPI)至约1200DPI的分辨率递送聚结剂26的液滴。在其他实例中,可以选择喷墨施加器来以更高或更低的分辨率递送聚结剂26的液滴。

[0055] 喷墨施加器28可以包括喷嘴的阵列,喷墨施加器28能够通过其来选择性地喷出流体的液滴。在一个实例中,每个液滴可以为约10皮升(pL)/滴的量级,尽管可想到的是,可以使用更高或更低的液滴尺寸。在一些实例中,喷墨施加器28能够递送可变尺寸的液滴。

[0056] 喷墨施加器28可以为印刷系统10'的整体部件,或者其可以是用户可替换的。当喷墨施加器28是用户可替换的时,可以将其可拆卸地插入合适的分配器接收器或接口模块(未示出)中。

[0057] 在印刷系统10'的另一个实例中,可以使用单个喷墨印刷头来选择性地递送不同

的聚结剂26。例如,可以将印刷头的第一组印刷头喷嘴配置以递送一种聚结剂26,并且可以将印刷头的第二组印刷头喷嘴配置以递送另一种聚结剂26。

[0058] 如在图4中所示,喷墨施加器28具有能够使其以页宽阵列配置跨越支撑构件60的整个宽度的长度。在一个实例中,页宽阵列配置通过多个喷墨施加器28的合适的布置来实现。在另一个实例中,页宽阵列配置通过具有喷嘴阵列的单个喷墨施加器28来实现,所述单个喷墨施加器具有能够使所述喷嘴跨越支撑构件60的宽度的长度。在印刷系统10'的其他实例中,喷墨施加器28可以具有不能使其跨越支撑构件60的整个宽度的较短长度。

[0059] 尽管未示于图4中,但要理解的是,喷墨施加器28可以安装在可移动的滑架上从而使其双向地沿着所示的Y轴遍及支撑构件60的长度移动。这使得在单次通过中遍及支撑构件60的整个宽度和长度选择性地递送聚结剂26。在其他实例中,喷墨施加器28可以是固定的,而配置支撑构件60以相对其移动。

[0060] 如在本文中使用的,术语“宽度”通常是指在平行于图4中示出的X和Y轴的平面中的最短尺寸,并且术语“长度”是指在该平面中的最长尺寸。但是,要理解的是,在其他实例中,术语“宽度”可以与术语“长度”互换。作为一个实例,喷墨施加器28可以具有能够使其跨越支撑构件60的整个宽度的长度,而可移动的滑架可以双向地遍及支撑构件60的宽度移动。

[0061] 在其中喷墨施加器28具有不能使其跨越支撑构件60的整个宽度的较短长度的实例中,喷墨施加器28也可以在所示的X轴上双向地遍及支撑构件60的宽度移动。该配置能够使用多次通过来遍及支撑构件60的整个宽度和长度选择性地递送聚结剂26。

[0062] 喷墨施加器28可以在其中包括聚结剂26的供应,或者可以可操作地连接到分离的聚结剂26的供应。

[0063] 如在图4中所示,印刷系统10'还包括构建材料分配器64。该分配器64用于在支撑构件60上提供构建材料12的层(例如层14)。合适的构建材料分配器64可以包括例如擦拭器刮刀、辊、或它们的组合。

[0064] 可以将构建材料12从料斗或其他合适的递送系统供应至构建材料分配器64。在所示出的实例中,构建材料分配器64遍及支撑构件60的长度(Y轴)移动以沉积构建材料12的层。如先前所描述的,构建材料12的第一层将沉积在支撑构件60上,而构建材料12的随后的层将沉积在先前沉积(并固化)的层上。

[0065] 要进一步理解的是,支撑构件60也可以沿着Z轴移动。在一个实例中,支撑构件60在Z方向上移动,使得随着沉积构建材料12的新层,在最近形成的层的表面和喷墨施加器28的下表面之间维持预定的间隙。然而在其他实例中,支撑构件60可以沿着Z轴固定,并且喷墨施加器28可以沿着Z轴移动。

[0066] 类似于系统10,系统10'也包括将能量施加至构建材料12和选择性施加的聚结剂26的沉积层以引起所述构建材料12的一个或多个部分32的固化的辐射源34。可以使用任何先前描述的辐射源34。在一个实例中,辐射源34是能够均匀地将能量施加至所施加的材料的单一能量源,并且在另一个实例中,辐射源34包括均匀地将能量施加至沉积的材料的能量源的阵列。

[0067] 在本文中公开的实例中,配置辐射源34以基本上均匀的方式将能量施加至沉积的构建材料12的整个表面。这种类型的辐射源34可以称为未聚焦的能量源。同时将整个层暴

露于能量可以有助于提高可以生成三维对象50的速度。

[0068] 尽管未示出,但要理解的是,辐射源34可以安装在可移动的滑架上,或者可以处于固定位置。

[0069] 中央处理单元56可以控制辐射源34。所施加的能量的量可以根据递送控制数据58。

[0070] 系统10'还可以包括预热器62,其用于预热沉积的构建材料12(如参照图2B所示和描述的)。使用预热器62可以有助于降低必须通过辐射源34来施加的能量的量。

[0071] 为进一步说明本公开,在本文中给出了实施例。要理解的是,这些实施例仅出于说明性的目的而提供,并且不被解释为限制本公开的范围。

[0072] 实施例1

[0073] 根据本文中公开的实施例制备聚结剂。实施例聚结剂的制剂示于表1中。还制备了对比聚结剂。对比聚结剂的制剂也示于表1中。所述量以重量百分比的形式提供。将炭黑颜料以水性分散体(包含水和聚合物分散剂)的形式添加至制剂,但在表1中提供的量表示炭黑颜料的实际量。

[0074] 表1:实施例和对比实施例聚结剂(CA)

组分类型	组分	实施例 CA 1 wt%	对比实施例 CA 1 wt%
共溶剂	2-吡咯烷酮	25	15
	乙氧基化甘油-1(LEG-1)	0	1.5
	甘油	0	2.5
	三羟甲基丙烷(EHPD)	0	2.5
	1,5-戊二醇	0	2.5
表面活性剂	MACKAM® CB35-ULS <sup>a</sup>	0	0.1
	CHEM GUARD™ S550L-ULS <sup>aa</sup>	0	0.012
	CAPSTONE® FS-35 <sup>aaa</sup>	0.05	0
	SURFYNOL® SE-F <sup>aaa</sup>	0.75	0
抗结垢剂	CRODAFOS™ O3A <sup>b</sup>	0.5	0
	CARBOSPERSE™ K-7028 Polyacrylate <sup>bb</sup>	0.01	0
	JONCRYL® 683 <sup>bbb</sup>	0	0.5
缓冲剂	Tris 缓冲剂	0	0.2
螯合剂	TRILON® M <sup>c</sup>	0.04	0
杀生物剂	PROXEL™ GXL <sup>d</sup>	0.14	0.2
	KORDEK™ MLK <sup>dd</sup>	0.18	0
炭黑颜料	CB1 <sup>e</sup>	0	4.0
	CB2 <sup>e</sup>	5.0	0
水	去离子水	余量	余量

[0076] <sup>a</sup>两性椰油基内铵盐表面活性剂,来自Solvay Novacare,未指定HLB值

[0077] <sup>aa</sup>含氟表面活性剂,分别来自Chemguard Inc.和DuPont

[0078] <sup>aaa</sup>基于炔二醇化学的可自乳化的表面活性剂,来自Air Products and Chemical Inc.

[0079] <sup>b</sup>油醇聚醚-3-磷酸酯,来自Croda

[0080] <sup>bb</sup>来自Lubrizol

- [0081] <sup>bbb</sup>苯乙烯丙烯酸酯聚合物分散剂,来自BASF Corp. (100%活性)
- [0082] <sup>c</sup>氨基多羧酸盐,来自BASF Corp.
- [0083] <sup>d</sup>1,2-苯并异噻唑啉-3-酮的水溶液,可获自Arch Chemicals, Inc.
- [0084] <sup>dd</sup>不含甲醛的抗微生物剂,来自The Dow Chemical Co.
- [0085] <sup>e</sup>CB1为炭黑墨水分散体,来自Cabot,其包含经表面处理的炭黑颜料(未聚合分散的)
- [0086] <sup>ee</sup>CB2为炭黑墨水分散体,来自Hewlett-Packard,其包含用JONCRYL®671分散的未表面处理的炭黑颜料。
- [0087] 使用实施例CA 1和对比实施例CA 1与两种不同类型的聚酰胺-12,即PA2200(可获自Electro Optical Systems)和VESTOSINT X1556(可获自Evonik)形成3D对象。将各聚酰胺-12(PA-12)材料的层施加至制造床。为了形成实施例PA2200部件,将实施例CA 1用9ng印刷头以图案形式热喷墨印刷在PA2200层的一部分上,并将其暴露于IR辐射。为了形成实施例VESTOSINT X1556部件,将实施例CA 1用9ng印刷头以图案形式热喷墨印刷在VESTOSINT X1556层的一部分上,并将其暴露于IR辐射。为了形成对比实施例PA2200部件,将对比实施例CA1用9ng印刷头以图案形式热喷墨印刷在PA2200层的一部分上,并将其暴露于IR辐射。为了形成对比实施例VESTOSINT X1556部件,将对比实施例CA 1用9ng印刷头以图案形式热喷墨印刷在VESTOSINT X1556层的一部分上,并将其暴露于IR辐射。在XY方向和Z方向上,以相同的量施加各实施例CA 1和对比实施例CA 1。辐射暴露为每秒约5英寸。
- [0088] 对实施例PA2200部件、实施例VESTOSINT X1556部件、对比实施例PA2200部件、和对比实施例VESTOSINT X1556部件进行测试以确定各种机械特性,包括拉伸强度、杨氏模量、%屈服应变、%断裂应变、和%(断裂-屈服)应变。使用ASTM D638(“Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”)中描述的方法在单轴张力下对各实施例部件和对比实施例部件进行测试。结果示于表2中。
- [0089] 表2:实施例和对比实施例部件的机械特性

	PA2200 部件		VESTOSINT X1556 部件	
机械特性	对比 CA 1	实施例 CA1	对比 CA 1	实施例 CA 1
<b>拉伸强度(MPa)</b>				
<b>XY</b>	44.2	45.3	37	42.3
<b>Z</b>	40.8	43.7	未测试	未测试
<b>杨氏模量(MPa)</b>				
<b>XY</b>	1609	1631	1201	1368
<b>Z</b>	1371	1528	未测试	未测试
<b>%屈服应变</b>				
<b>XY</b>	0	9	9.4	11.2
<b>Z</b>	7.8	9.4	未测试	未测试
<b>%断裂应变</b>				
<b>XY</b>	3.7	16	10	16.7
<b>Z</b>	8.1	10.3	未测试	未测试
<b>%(断裂-屈服)应变</b>				
<b>XY</b>	0	6.8	0.6	5.5
<b>Z</b>	0.3	0.9	未测试	未测试

[0090]

[0091] 如表2中所示,在XY和Z方向上,实施例PA2200部件(用实施例CA 1制得)的所有机械特性均好于对比实施例PA2200部件(用对比实施例CA 1制得)的机械特性。因此,在实施例PA2200部件中,XY和Z轴强度均得到改进。

[0092] 还如在表2中所示,在XY方向上,实施例VESTOSINT X1556部件的所有机械特性均好于对比实施例VESTOSINT X1556部件的机械特性。

[0093] 此外,据信,机械特性可以通过调整所使用的实施例聚结剂的量来进一步改进。

[0094] 实施例2

[0095] 为了测试在聚结剂中使用的颜料类型对所形成的3D对象的机械特性的影响,使用三种不同的炭黑颜料分散体制造三种不同的聚结剂。然而不同聚结剂的载体相同。要注意的是,载体不包括具有小于10的HLB的表面活性剂。制备了一种实施例聚结剂(实施例CA 2),和两种对比聚结剂(对比实施例CA 2和3)。对比实施例CA 2中的炭黑颜料为来自实施例1的CB1(即,未聚合分散的经表面处理的炭黑颜料)。对比实施例CA 3中的炭黑颜料为用具有小于12,000的重均分子量的苯乙烯丙烯酸酯进行聚合分散的炭黑颜料。实施例CA 2中的炭黑颜料为来自实施例1的CB2(即用JONCRYL®671-具有约17,000的重均分子量的苯乙烯丙烯酸酯进行分散的炭黑颜料)。制剂示于表3中。

[0096] 表3:实施例和对比实施例聚结剂

		实 施 例	对 比 实 施 例	对 比 实 施 例
		CA 2	CA 2	CA 3
组分类型	组分	wt%	wt%	wt%
共溶剂	2-吡咯烷酮	16	16	16
	乙氧基化甘油-1(LEG-1)	1.5	1.5	1.5
	四乙二醇	2	2	2
	2-甲基-1,3-丙二醇	2	2	2
表面活性剂	CHEM GUARD™ S550L-ULS <sup>a</sup>	0.2	0.2	0.2
	SURFYNOL® CT151 <sup>aa</sup>	0.15	0.15	0.15
	SMA 1440 K <sup>b</sup>	0.7	0.7	0.7
粘合剂	Tris 缓冲剂	0.1	0.1	0.1
炭黑颜料	CB1 <sup>c</sup>	0	0	4.5
	CB3 <sup>cc</sup>	0	4.5	0
	CB2 <sup>ccc</sup>	4.5	0	0
水	去离子水	余量	余量	余量

[0098] <sup>a</sup>含氟表面活性剂,来自Chemguard Inc.

[0099] <sup>aa</sup>阴离子型表面活性剂,来自Air Products and Chemical Inc.

[0100] <sup>b</sup>苯乙烯马来酸酐聚合物,来自Satomer Co.

[0101] <sup>c</sup>CB1为炭黑墨水分散体,来自Cabot,其包含经表面处理的炭黑颜料(未聚合分散的)

[0102] <sup>cc</sup>CB3为炭黑墨水分散体,来自DIC Corp.,其包含用具有小于12,000的重均分子量的苯乙烯丙烯酸酯进行聚合分散的炭黑颜料

[0103] <sup>ccc</sup>CB2为炭黑墨水分散体,来自Hewlett-Packard,其包含用JONCRYL®671分散的未表面处理的炭黑颜料。

[0104] 使用实施例CA 2以及对比实施例CA 2和CA 3与聚酰胺-12形成3D对象。将各聚酰胺-12 (PA-12) 材料的层施加至制造床。为了形成实施例部件,将实施例CA 2用9ng印刷头以图案形式热喷墨印刷在PA-12层的一部分上,并将其暴露于IR辐射。为了形成对比实施例PA-12部件,将对对比实施例CA 2和CA 3分别用9ng印刷头以图案形式热喷墨印刷在PA-12层的一部分上,并将其暴露于IR辐射。在XY方向和Z方向上,以相同的量施加各实施例CA 2以及对对比实施例CA 2和CA 3。辐射暴露为每秒约5英寸。

[0105] 对实施例部件和对对比实施例部件进行测试以确定各种机械特性,包括拉伸强度、杨氏模量、和%屈服应变。使用ASTM D638(“Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”)中描述的方法在单轴张力下对各实施例部件和对对比实施例部件进行测试。结果示于表4中。未测试沿着Z轴的机械特性。

[0106] 表4:实施例和对对比实施例部件的机械特性

	实施例部件	对比实施例部件	
机械特性	实施例 CA 2	对比 CA 2	对比 CA 3
拉伸强度(MPa)			
XY	43.0	39.5	41.6
杨氏模量(MPa)*			
XY	562	538	549
%屈服应变			
XY	20.9	13.0	15.9

[0107]

[0108] \*由于在未使用伸长计的情况下实施测量,数值低于实施例1。

[0109] 用CB2形成的实施例部件的机械特性好于用其他炭黑墨水分散体(CB1和CB3)形成的部件的机械特性。据信,用实施例CA 2形成的部件的机械特性甚至可以通过并入具有小于10的HLB值的表面活性剂来进一步提高。

[0110] 实施例3

[0111] 为了测试在聚结剂中使用的抗结垢剂水平对所形成的3D对象的机械特性的影响,使用两种不同的抗结垢剂水平制造两种不同的聚结剂。制备了一种实施例聚结剂(实施例CA 3),并制备了一种对比聚结剂(对比实施例CA 4)。制剂示于表5中。

[0112] 表5:实施例和对比实施例聚结剂

组分类型	组分	实施例 CA 3 wt%	对比实施例 CA 4 wt%
共溶剂	2-吡咯烷酮	25	25
表面活性剂	CAPSTONE® FS-35 <sup>a</sup>	0.05	0.05
	SURFYNOL® SE-F <sup>aa</sup>	0.75	0.75
抗结垢剂	CRODAFOS™ O3A <sup>b</sup>	0.5	0.2
	CARBOSPERSE™ K-7028 Polyacrylate <sup>bb</sup>	0.01	0.01
螯合剂	TRILON® M <sup>c</sup>	0.04	0.04
杀生物剂	PROXEL™ GXL <sup>d</sup>	0.14	0.12
	KORDEK™ MLK <sup>dd</sup>	0.18	0.18
炭黑颜料	CB2 <sup>e</sup>	5.0	5.0
水	去离子水	余量	余量

[0113]

[0114] <sup>a</sup>含氟表面活性剂,来自Chemguard Inc.

[0115] <sup>aa</sup>基于炔二醇化学的可自乳化的表面活性剂,来自Air Products and Chemical Inc.

[0116] <sup>b</sup>油醇聚醚-3-磷酸酯,来自Croda

[0117] <sup>bb</sup>来自Lubrizol

[0118] <sup>c</sup>氨基多羧酸盐,来自BASF Corp.

[0119] <sup>d</sup>1,2-苯并异噻唑啉-3-酮的水溶液,可获自Arch Chemicals, Inc.

[0120] <sup>dd</sup>不含甲醛的抗微生物剂,来自The Dow Chemical Co.

[0121] <sup>e</sup>CB2为炭黑墨水分散体,来自Hewlett-Packard,其包含用JONCRYL®671分散



的未表面处理的炭黑颜料。

[0122] 使用实施例CA 3和对比实施例CA 4与聚酰胺-12形成3D对象。将各聚酰胺-12 (PA-12) 材料的层施加至制造床。为了形成实施例部件,将实施例CA 3用9ng印刷头以图案形式热喷墨印刷在PA-12层的一部分上,并将其暴露于IR辐射。为了形成对比实施例PA-12部件,将对比实施例CA 4用9ng印刷头以图案形式热喷墨印刷在PA-12层的一部分上,并将其暴露于IR辐射。在XY方向和Z方向上,以相同的量施加各实施例CA 3和对比实施例CA 4。辐射暴露为每秒约5英寸。

[0123] 对实施例部件和对比实施例部件进行测试以确定各种机械特性,包括拉伸强度、杨氏模量、%屈服应变、%断裂应变、和%(断裂-屈服)应变。使用ASTM D638 (“Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics”)中描述的方法在单轴张力下对各实施例部件和对比实施例部件进行测试。结果示于表6中。未测试沿着Z轴的机械特性。

[0124] 表6:实施例和对比实施例部件的机械特性

	PA-12 部件	
机械特性	实施例 CA3	对比 CA 4
拉伸强度(MPa)		
XY	45.3	44.8
杨氏模量(MPa)		
XY	1631	1491
%屈服应变		
XY	9.2	9.0
%断裂应变		
XY	16	16
%(断裂-屈服)应变		
XY	6.8	7.1

[0125] 如在表6中所示,实施例PA-12部件(用实施例CA 3制得)的除了%(断裂-屈服)应变以外的所有机械特性均好于或等同于对比实施例PA-12部件(用对比实施例CA 4制得)的机械特性。因此,抗结垢剂水平可以合适的量被包含在本文中公开的聚结剂中,从而改进3D对象的机械特性。

[0126] 参照整个说明书的“一个实例”、“另一个实例”、“实例”等是指结合所述实例描述的特定要素(例如特征、结构、和/或特性)被包括在本文中描述的至少一个实例中,并且可以存在或者可以不存在于其他实例中。此外,要理解的是,对于任意实例所描述的要素可以任意合适的方式在多个实例中进行组合,除非上下文另有明确地声明。

[0127] 要理解的是,本文中提供的范围包括所声明的范围和在所声明的范围内的任意值或子范围。例如,约55°C至约450°C的范围应当被解释为不仅包括明确陈述的约55°C至约450°C的限值,而且还包括单独的值如57°C、95°C、125°C、250°C等,以及子范围如约70°C至约325°C、约60°C至约170°C等。此外,当利用“约”来描述值时,其意指涵盖由所声明的值起

算的微小变化(最多+/-10%)。

[0129] 在描述和要求保护本文中公开的实例时,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数指代物,除非上下文另有明确地声明。

[0130] 尽管已详细地描述了多个实例,但将明确的是,可以对所公开的实例进行修改。因此,前面的描述被认为是非限制性的。

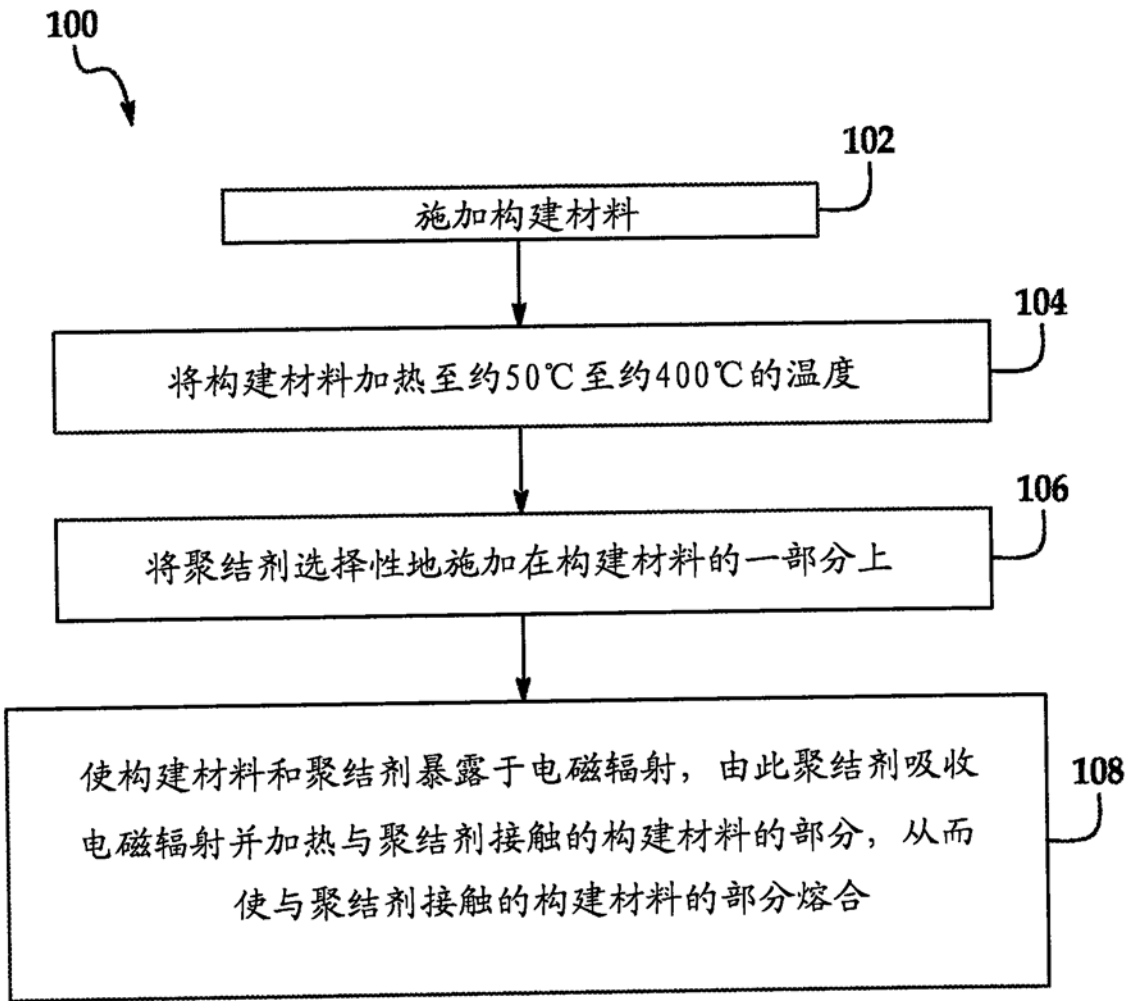


图1

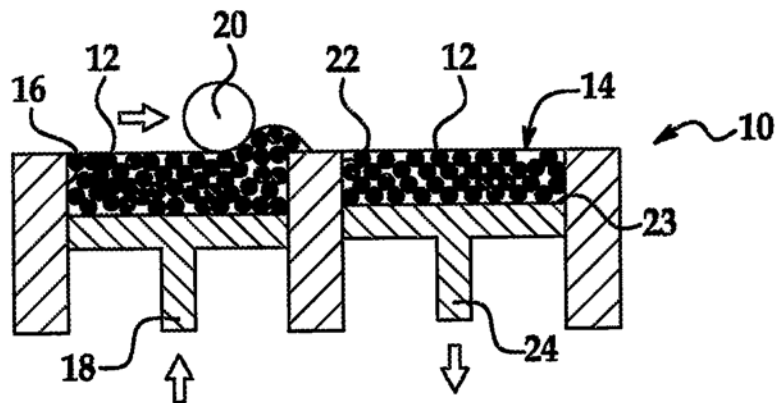


图2A

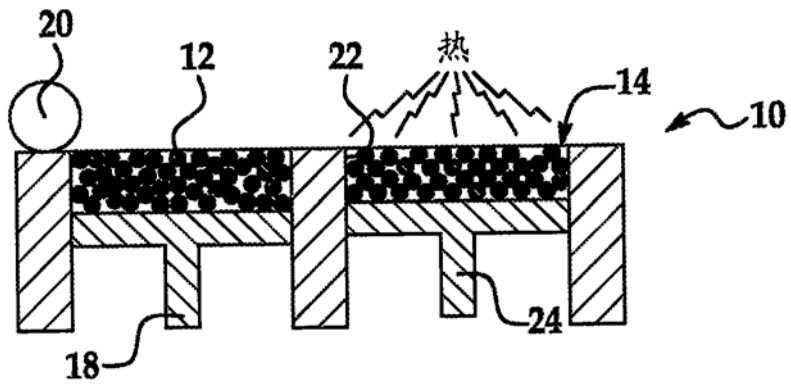


图2B

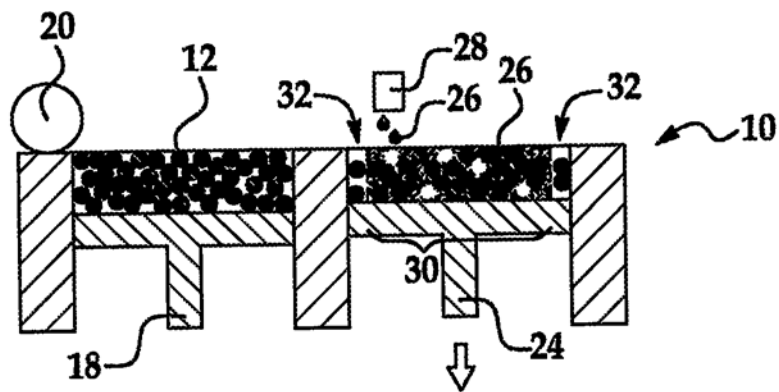


图2C

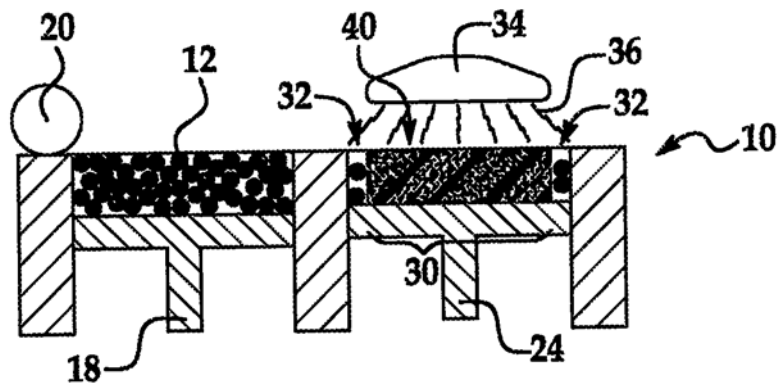


图2D

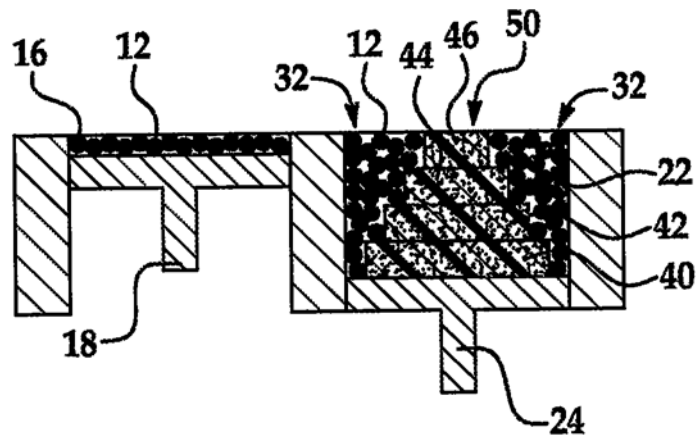


图2E

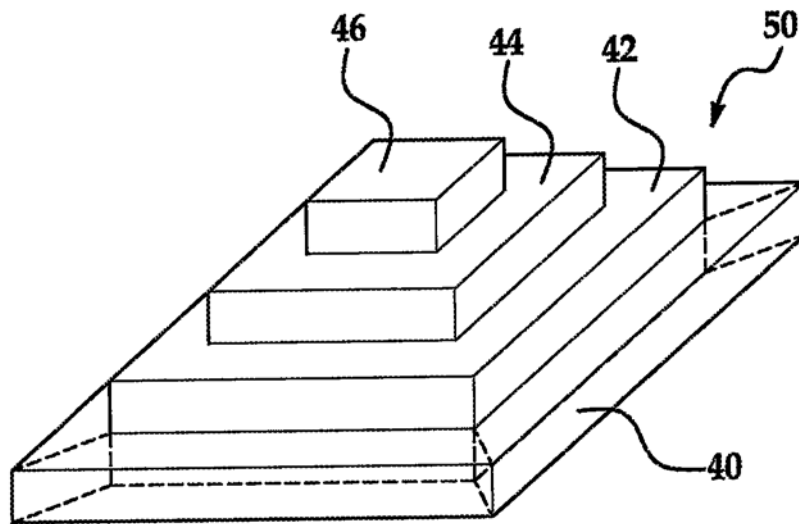


图3

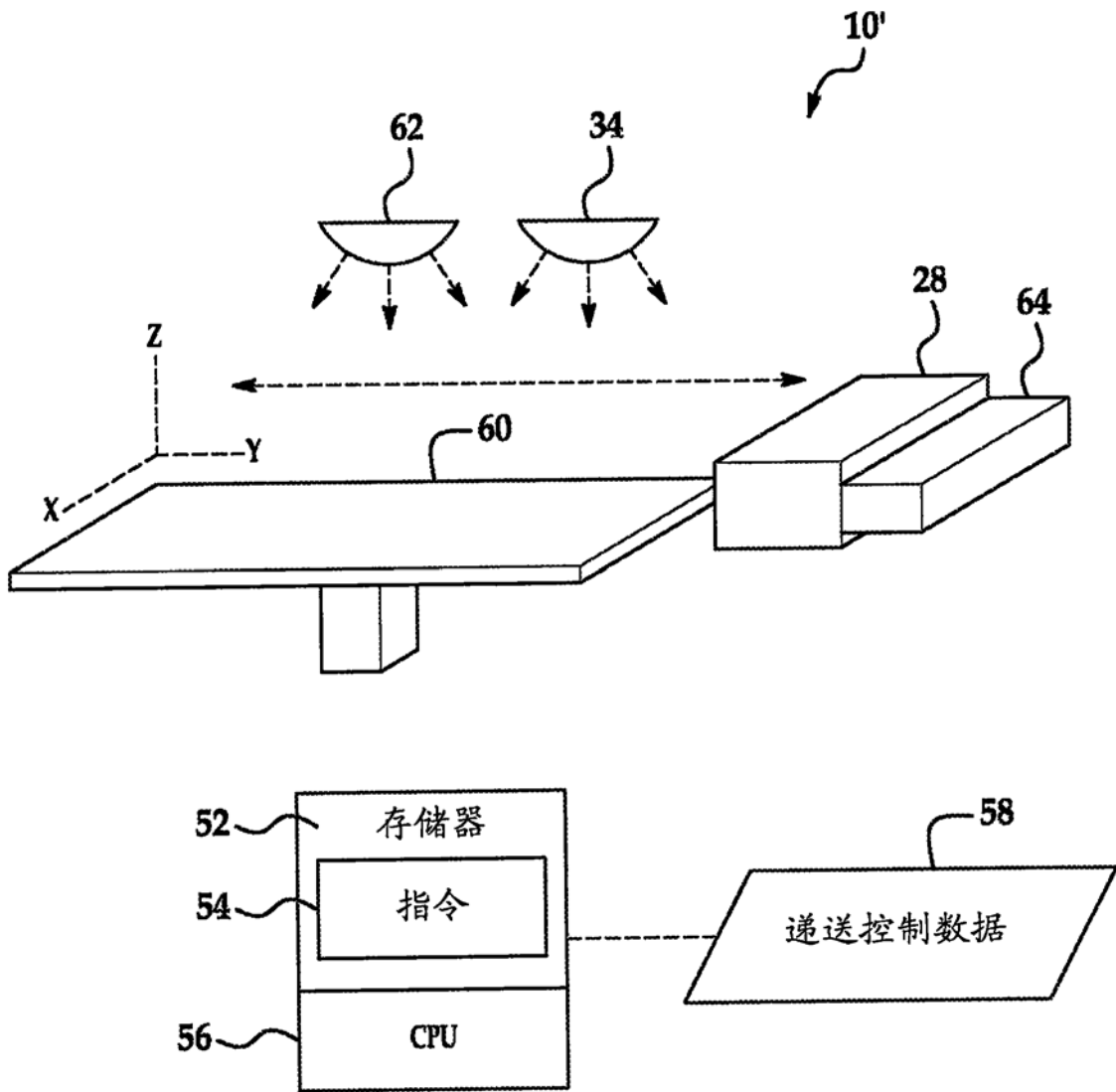


图4