



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110774776 B

(45) 授权公告日 2023.04.04

(21) 申请号 201910558125.9  
 (22) 申请日 2019.06.25  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 110774776 A  
 (43) 申请公布日 2020.02.11  
 (30) 优先权数据  
 16/044359 2018.07.24 US  
 (73) 专利权人 施乐公司  
 地址 美国康涅狄格州  
 (72) 发明人 A·格雷德玛 C·S·史密森  
 M·N·克雷蒂安 B·E·亚伯拉罕  
 H·S·贾迈利  
 (74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285  
 专利代理师 刘文静 苏萌

(51) Int. Cl.  
 B41J 3/407 (2006.01)  
 G09D 11/52 (2014.01)  
 G09D 11/30 (2014.01)  
 B22F 9/24 (2006.01)  
 B82Y 40/00 (2011.01)  
 (56) 对比文件  
 EP 3231847 A1, 2017.10.18  
 US 2017252804 A1, 2017.09.07  
 US 8747536 B1, 2014.06.10  
 US 2013344232 A1, 2013.12.26  
 US 2017253757 A1, 2017.09.07  
 CN 102675965 A, 2012.09.19  
 CN 105658358 A, 2016.06.08  
 CN 102765268 A, 2012.11.07  
 US 2015116421 A1, 2015.04.30

审查员 杨文健

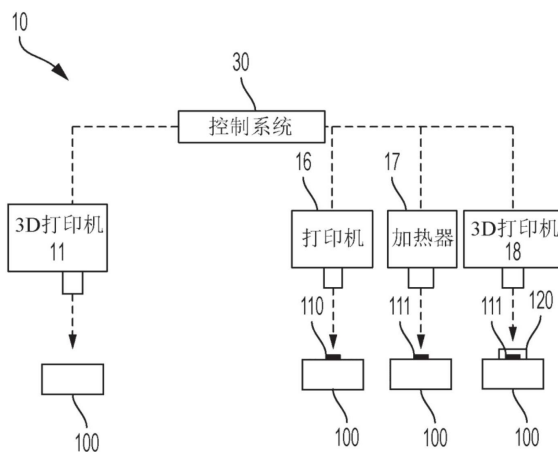
权利要求书2页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

形成导电三维制品的方法

(57) 摘要

本文公开了一种用于形成三维制品的打印方法。所述方法包含：提供第一3D结构材料；将金属纳米颗粒油墨组合物沉积在所述第一3D结构材料的表面上；将所述金属纳米颗粒油墨组合物在介于60°C与100°C之间的温度下退火以在所述第一3D结构材料上形成导电制品；以及任选地在所述导电制品上方形成第二3D结构材料。



1. 一种形成包括导电制品的三维制品的方法,所述方法包括:  
提供第一3D结构材料;  
将金属纳米颗粒油墨组合物沉积在所述第一3D结构材料的表面上;  
将所述金属纳米颗粒油墨组合物在介于60°C与100°C之间的温度下退火,以在所述第一3D结构材料上形成所述导电制品;和  
任选地在所述导电制品上方形成第二3D结构材料,  
其中所述金属纳米颗粒油墨组合物包括:  
油墨媒剂;和  
分散在所述油墨媒剂中的多个金属纳米颗粒,所述金属纳米颗粒包含连接到所述金属纳米颗粒的两个或更多个有机稳定化基团,  
第一有机稳定化基团的烷基部分的碳链长度比第二有机稳定化基团的烷基部分的碳链长度长,所述第一有机稳定化基团选自由癸胺、十一烷基胺、十二烷基胺、十三烷基胺、十四烷基胺和其混合物组成的组,并且所述第二有机稳定化基团选自由丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺和其混合物组成的组,并且  
其中第一有机稳定化基团与第二有机稳定化基团的摩尔比的范围为1:3到3:1。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中如通过TEM测量的,所述金属纳米颗粒的尺寸范围为0.5nm到100nm。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属纳米颗粒包括至少一种选自由Al、Ag、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In和Ni组成的组的金属。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述油墨媒剂包括第一溶剂和第二溶剂,所述第一溶剂是非极性的并且在1大气压下的沸点高于160°C,并且所述第二溶剂在1大气压下的沸点高于230°C,所述第二溶剂是芳香族烃并且其沸点比所述第一溶剂的沸点高。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述第一溶剂是具有至少一个环状基团的饱和或不饱和的C<sub>10</sub>到C<sub>20</sub>烃,并且所述第二溶剂是C<sub>10</sub>到C<sub>18</sub>芳基环烷烃。
6. 根据权利要求4所述的方法,其中所述第一溶剂是选自由双环己烷、十氢化萘、萘和其组合组成的组的化合物,并且所述第二溶剂是苯基环己烷。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一3D结构材料和所述任选的第二3D结构材料通过包括以下的方法形成:  
提供相变材料;  
将所述相变材料加热到喷射温度;  
将所述相变材料分层喷射在彼此之上,其中在喷射后续层之前允许每一层冷却和/或凝固;和  
由冷却和/或经过凝固的层形成所述第一3D结构材料和所述任选的第二3D结构材料。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述相变材料包括结晶化合物和无定形化合物。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述结晶化合物选自由以下组成的组:己烷-1,6-二基二氨基甲酸二苄酯、对苯二甲酸二(十八烷)酯、聚乙烯蜡、(L)-酒石酸二-苯基乙酯、其立体异构体以及其混合物。
10. 根据权利要求8所述的方法,其中所述无定形化合物选自由以下组成的组:氢化松香酸的甘油三酯、Abitol E琥珀酸、Abitol E酒石酸、酒石酸二薄荷醇酯、酒石酸叔丁基环

己基-环己酯、柠檬酸三薄荷醇酯和其混合物。

11. 根据权利要求7所述的方法,其中冷却和/或凝固经喷射的层耗费1秒到10秒。

12. 根据权利要求7所述的方法,其中所述相变材料在30°C的温度下的粘度为 $10^4$ cps到 $10^6$ cps。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中在所述退火步骤之后,所述相变材料的所述粘度未改变。

14. 根据权利要求1所述的方法,其进一步包括将所述第一3D结构材料和/或所述任选的第二3D结构材料熔化,从而形成独立式导电制品。

15. 一种形成独立式导电制品的方法,所述方法包括:

提供第一3D结构材料;

将导电金属油墨组合物沉积在所述第一3D结构材料的表面上;

将所述导电金属油墨组合物在介于60°C与100°C之间的温度下退火以在所述第一3D结构材料上形成所述导电制品;和

将所述第一3D结构材料熔化,从而形成独立式导电制品,

其中所述导电金属油墨组合物包括:

油墨媒剂;和

分散在所述油墨媒剂中的多个金属纳米颗粒,所述金属纳米颗粒包含连接到所述金属纳米颗粒的第一有机稳定化基团和第二有机稳定化基团两者,所述第一有机稳定化基团的烷基部分的碳链长度比所述第二有机稳定化基团的烷基部分的碳链长度长,所述第一有机稳定化基团选自由癸胺、十一烷基胺、十二烷基胺、十三烷基胺、十四烷基胺和其混合物组成的组,并且所述第二有机稳定化基团选自由丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺和其混合物组成的组,并且

其中第一有机稳定化基团与第二有机稳定化基团的摩尔比的范围为1:3到3:1。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述第一3D结构材料包括相变材料,所述相变材料包括结晶化合物和无定形化合物。

## 形成导电三维制品的方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及形成包括三维(3D)导电物体的3D制品的方法。更具体地,本公开提供了3D导电制品形成在3D结构材料的表面上,或者3D导电制品形成并嵌入3D结构材料内的实施例。本公开还提供了在3D结构材料上形成独立式3D导电物体,然后从3D导电物体上分离或移除3D结构材料的方法。

### 背景技术

[0002] 印刷功能性制品是印刷型电子器件的扩展,在印刷型电子器件中交互式和多功能装置被印刷而不是被组装。印刷形状、形式和结构以及电子器件和其它功能的能力将为用于汽车和铁路、航空航天、军事、家用电器和许多其它应用的新型智能化组件创造条件。

[0003] 导电3D制品在创建用于汽车和铁路、航空航天、军事、家用电器和许多其它应用的智能化组件方面有许多应用。这些智能化组件包含功能性元件,如3D打印制品中的导电迹线和电子器件。此类功能性元件创造了高价值的产品。大多数3D打印制品由聚合物材料制成。为了制造3D打印结构电子器件,需要与在3D打印中使用的结构材料兼容的高导电材料。导电油墨需要在非常高的温度下退火,这可能导致聚合物3D打印结构熔化/软化。需要找到与结构材料兼容的导电油墨,以便能够制造导电3D制品。

### 发明内容

[0004] 本公开提供了一种形成包括导电制品的三维(3D)制品的方法,所述方法包括:提供第一3D结构材料;将金属纳米颗粒油墨组合物沉积在所述第一3D结构材料的表面上;将所述金属纳米颗粒油墨组合物在介于60°C与100°C之间的温度下退火以在所述第一3D结构材料上形成所述导电制品;以及任选地在导电制品上方形成第二3D结构材料。

[0005] 在某些实施例中,本公开提供了一种形成包括嵌入式导电制品的3D制品的方法,所述方法包括:提供第一3D结构材料;将导电金属油墨组合物沉积在第一3D结构材料的表面上;将导电金属油墨组合物在介于60°C与100°C之间的温度下退火以在第一3D结构材料上形成导电制品;在导电制品上方形成第二3D结构材料,从而将导电制品嵌入其中。

[0006] 在某些实施例中,本公开提供了一种形成独立式导电制品的方法,所述方法包括:提供第一3D结构材料的步骤;将导电金属油墨组合物沉积在第一3D结构材料的表面上;将导电金属油墨组合物在介于60°C与100°C之间的温度下退火以在第一3D结构材料上形成导电制品;以及将第一3D结构材料熔化,从而形成独立式导电制品。

### 附图说明

[0007] 图1示出了用于本文所公开的各个实施例的打印系统的示意图。

[0008] 图2示出了由本文所公开的实施例制备的嵌入式天线。

## 具体实施方式

[0009] 本文所公开内容提供了用于制备三维 (3D) 打印制品的方法。3D 打印制品包含导电制品。在实施例中, 3D 打印制品包含打印在支撑结构材料上的导电制品。在实施例中, 3D 打印制品包含嵌入结构材料内的导电制品。在实施例中, 3D 打印制品可以是独立式部件或物体, 包含导电制品。在实施例中, 3D 打印制品仅含有导电制品。

[0010] 3D 制品可以通过将功能性元件如导电迹线和电子器件并入 3D 打印结构中来构建。这增强了功能性并创造了高价值的产品。在实施例中, 3D 打印制品可以用于多种不同的应用, 如天线、传感器、电感器、加热器、微系统、印刷电路板、发光二极管和其它电子组件。为了制造 3D 打印结构电子器件, 需要与在 3D 打印中使用的结构材料兼容的导电材料。大多数的可用导电油墨需要在高温下退火, 这可能导致聚合物 3D 打印结构熔化/软化。需要找到与结构材料兼容的导电油墨, 以便能够制造导电 3D 制品。

[0011] 本文公开了一种形成 3D 打印制品的方法。3D 打印制品是通过将导电迹线或线打印在 3D 支撑结构材料上来制造的。所述方法包含: 提供第一结构材料作为支撑平台。可以通过提供相变材料来形成第一结构材料; 将相变材料加热到喷射温度; 将相变材料分层喷射在彼此上面, 其中在喷射后续层之前使每一层冷却和/或凝固; 以及形成第一 3D 结构材料。

[0012] 相变材料的组成更详细地公开于下文中。可以将相变材料的成分混合在一起, 然后在实施例中加热到约 80°C 到约 120°C 的温度, 并加以搅拌直到获得均匀的油墨组合物, 然后将相变材料冷却到环境温度 (通常为约 20°C 到约 25°C)。

[0013] 相变材料通常在喷射温度 (例如, 喷射温度可以为约 60°C 到约 125°C, 例如约 80°C 到约 125°C 或者约 100°C 到约 120°C) 下表现出约 2 厘泊到约 30 厘泊, 例如约 5 厘泊到约 20 厘泊或者约 7 厘泊到约 15 厘泊的熔体粘度。

[0014] 在实施例中, 相变材料可以在低温下, 尤其在低于约 130°C, 例如约 60°C 到约 125°C、或者约 80°C 到约 100°C、或者约 100°C 到约 120°C 的温度下喷射。

[0015] 在从喷射温度 (在所述温度下相变材料处于液态) 冷却到凝胶转变温度 (在所述温度下相变材料转变成凝胶状态) 时, 油墨粘度可以快速大幅增加。

[0016] 自相变材料的第一 3D 结构材料的打印方法包含使每个喷射层的喷射温度冷却到介于约 50°C 到约 25°C 之间, 如介于约 45°C 到约 25°C 之间或者介于约 40°C 到约 25°C 之间的温度, 以在顶部喷射后续层之前凝固。可以重复相变材料的分层沉积, 直到形成具有期望高度和尺寸的 3D 结构材料。在实施例中, 可以沉积相变材料的连续层以形成具有选定高度和形状的结构材料, 例如高度为约 1 微米到约 10,000 微米的物体。在实施例中, 相变材料的第一层和每个连续层的厚度可以为约 0.02mm 到约 6mm, 如约 0.52mm 到约 5.5mm、约 1.02mm 到约 5mm、约 1.52mm 到约 4.5mm 或者约 2.02mm 到约 4mm。

[0017] 所述方法包含将金属纳米颗粒油墨组合物沉积在第一 3D 结构材料的表面上; 将导电金属油墨组合物在介于 60°C 与 100°C 之间的温度下退火以在第一 3D 结构材料上形成导电制品。

[0018] 金属纳米颗粒油墨组合物的组成更详细地公开于下文中。

[0019] 所述方法还可以包含沉积第二结构材料, 所述第二结构材料覆盖导电金属制品和/或第一结构材料的顶表面的至少一部分, 从而将导电金属嵌入结构材料内。导电金属制品可以夹置在第一结构材料 (底部) 与第二结构材料 (顶部) 之间。可以通过提供相变材料来

形成第二结构材料；将相变材料加热到喷射温度；将相变材料分层喷射在彼此上面，其中在喷射后续层之前使每一层冷却和/或凝固；以及形成第二3D结构材料。

[0020] 第二结构材料的相变材料可以与第一结构材料的相变材料相同或不同。加热第二结构材料的相变材料问题可以与加热第一结构材料的相变材料问题相同。

[0021] 图1示出了根据本文所公开的实施例的用于打印的系统10的示意图。如图所示，系统10可以包含3D打印机11，所述3D打印机被编程为沉积第一第二3D结构材料100。3D打印机11可以是具有多个喷射系统的喷墨打印机或具有多个喷射系统的气溶胶打印机或其组合。

[0022] 然后通过打印机16将金属纳米颗粒油墨组合物110应用到第一第二3D结构材料100。打印机16可以是气溶胶打印机或喷墨打印机。金属纳米颗粒油墨组合物110通过加热器17加热，或者在实施例中被子固化设备加热，以使金属导电油墨组合物110退火成导电迹线111。使用热脉冲实现光子固化。热脉冲非常快(毫秒)，使得3D结构材料在脉冲期间不经历显著的温度升高。在此类低温下固化3D结构不会影响3D结构的结构完整性。

[0023] 加热器17可以包含烘箱或加热压板，如热板或热风枪。打印机系统10包含3D打印机18，所述3D打印机用于在退火的导电迹线111上方沉积第二3D构建材料120。打印机18可以是气溶胶打印机或喷墨打印机。3D打印机11和3D打印机18可以是单台打印机。打印机18可以在导电迹线111上方沉积可热固化组合物或可UV固化组合物。

[0024] 导电迹线111嵌入第一结构材料101和第二结构材料120内。在实施例中，最终产品是其中嵌入有导电迹线的3D打印制品。

[0025] 在各个实施例中，打印机11、16和18可以是单台打印机，所述打印机具有多个打印头连接到用于被涂覆组合物的贮存器。每个打印头可以被配置成喷射特定的组合物。多个打印头可以包含气溶胶打印头或喷墨打印头或这两者。出于以下讨论的目的，识别出不同的打印机，这些打印机也指具有多个不同打印头的单台打印机。

[0026] 在各个实施例中，图1示出了用于产生具有嵌入式导电迹线的3D制品的打印系统10。打印系统10可以包含耦接到3D打印机11、金属纳米颗粒油墨打印机16、加热系统17和第二3D打印机18的控制系统30。在实施例中，3D打印机11和3D打印机18可以是一台打印机，并且相应地调整产品流。在实施例中，3D打印机11、打印机16和3D打印机18可以是一台具有多个打印头的打印机。控制系统30可以被配置成向3D打印机11、金属纳米颗粒油墨打印机16、加热系统17、第二3D打印机18提供指令和/或以其它方式控制其操作。

[0027] 控制系统30可以机械连接到或电连接到3D打印机11、金属导电油墨打印机16、加热系统17、第二3D打印机18。控制系统30可以是能够控制3D打印机11、金属纳米颗粒油墨打印机16、加热系统17、第二3D打印机18的计算机化、机械或机电装置。在一个实施例中，控制系统30可以是能够向3D打印机11、金属纳米颗粒油墨打印机16、加热系统17、第二3D打印机18提供操作指令的计算机化装置。在另一个实施例中，控制系统30可以包含能够被操作者使用的机械装置。在这种情况下，操作者可以以物理方式操纵控制系统30(例如，通过拉动杠杆)，这可以致动3D打印机11、金属导电油墨打印机16、加热系统17、第二3D打印机18。在另一个实施例中，控制系统30可以是机电装置。

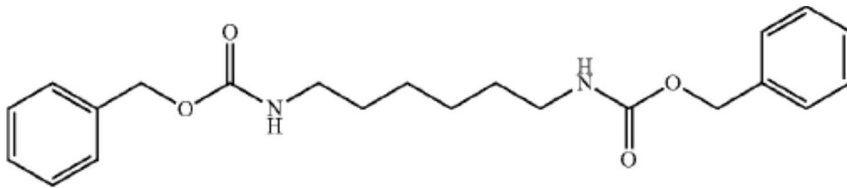
[0028] 相变材料

[0029] 相变材料可以用作3D结构材料，用于将本文所制备的导电制品支撑和/或嵌入在打印3D结构材料上和/或打印3D结构材料内。相变材料可以包含结晶化合物和无定形化合

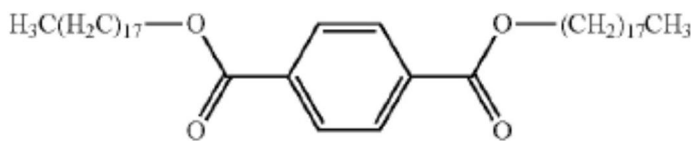
物。结晶化合物与无定形化合物的重量比通常为约60:40到约95:5、约65:35到约95:5或者约70:30到约90:10。在一个实施例中,结晶化合物和无定形化合物的重量比分别为70:30。在另一个实施例中,结晶化合物和无定形化合物的重量比分别为80:20。第一结构材料中的结晶化合物与无定形化合物的重量比可以与第二结构材料中的结晶化合物与无定形化合物的重量比相同或不同。

[0030] 每种组分均赋予相变材料特定的特性,并且这些组分的共混物提供表现出优异坚韧性的材料。

[0031] 相变制剂中的结晶化合物通过冷却时的快速结晶驱动相变。结晶化合物还通过降低无定形化合物的粘性建立最终打印物体的结构并形成坚硬三维物体。结晶化合物在约140°C下表现出结晶、相对低粘度( $\leq 12$ 厘泊(cps)或约0.5cps到约10cps或约1cps到约10cps)并且在室温下表现出高粘度( $> 10^6$  cps)。因为结晶化合物决定材料的相变,所以需要快速结晶以提高更快地打印下一层的能力。通过差示扫描量热法(DSC)(10°C/分钟,从-50°C到200°C到-50°C),期望的结晶化合物表现出尖锐的结晶和熔融峰,并且它们之间的 $\Delta T$ 小于55°C。熔点必须低于150°C(以在较低温度下提供喷射)或在实施例中低于约145°C到约140°C。在实施例中,熔点高于65°C以在高达65°C或约66°C或高于约67°C的温度下放置后提供结构完整性。合适的结晶化合物的示例包含己烷-1,6-二基二氨基甲酸二苄酯(参见美国专利第8,968,452号)、对苯二甲酸二(十八烷)酯(DST)(参见美国专利第8,741,043号)、(L)-酒石酸二-苯乙酯(参见美国专利第8,465,579号)、聚乙烯蜡(可商购获自俄克拉何马州塔尔萨市贝克休斯公司(Baker Petrolite),POLYWAX 500(PE 500))以及其混合物。这些申请的公开内容据此以引用方式并入本文。示例性结晶化合物的结构如下所示:

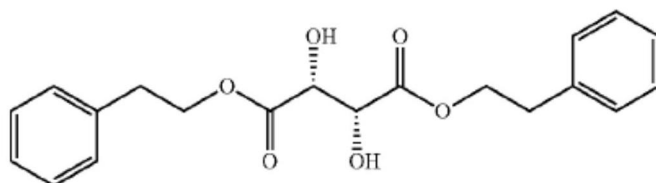


己烷-1,6-二基二氨基甲酸二苄酯



[0032]

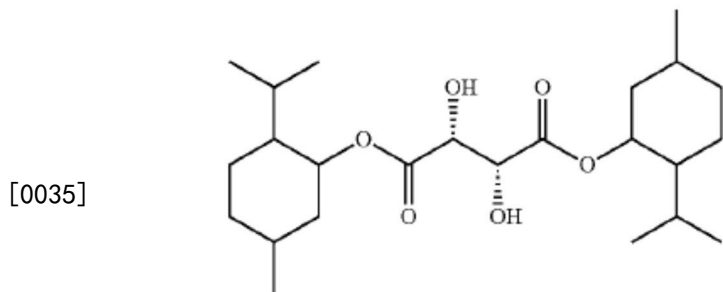
对苯二甲酸二(十八烷)酯(DST)



(L)-酒石酸二-苯乙酯

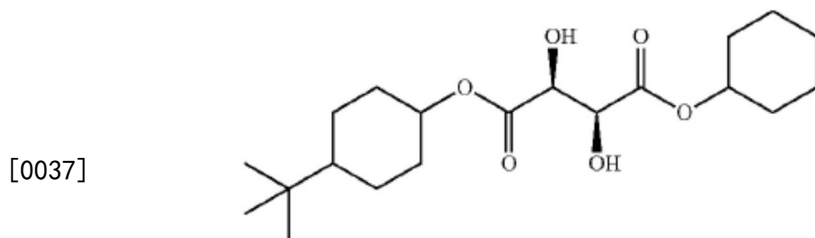
[0033] 无定形化合物向打印三维物体提供粘性并赋予坚韧性。在本发明的实施例中,期望的无定形化合物在约140°C下具有相对低的粘度( $<10^2$  cps或约1 cps到约100 cps或约5 cps到约95 cps),但在室温下具有非常高的粘度( $>10^6$  cps)。在140°C下的低粘度提供宽配方范围,而在室温下的高粘度赋予坚韧性。无定形化合物具有 $T_g$ (玻璃化转变温度)但通过DSC(以10°C/分钟从-50°C到200°C到-50°C)不表现出结晶和熔融峰。 $T_g$ 值通常为约1°C到约50°C、或者约1°C到约40°C、或者约1°C到约35°C,以赋予相变材料期望的韧性和柔性。选定的无定形化合物具有低分子量,如小于1000 g/mol、或者约100 g/mol到约1000 g/mol、或者约200 g/mol到约1000 g/mol、或者约300 g/mol到约1000 g/mol。较高分子量无定形化合物如聚合物在高温下变成粘稠且发粘的液体,但其粘度太高而不能在期望的温度下用打印头喷射。

[0034] 在具体的实施例中,无定形化合物是薄荷醇和酒石酸的二酯(DMT)及其异构体(参见,美国专利第8,500,896号)。酒石酸可以是生物可再生材料,其是葡萄酒行业中常见的副产物。薄荷醇也可以是生物可再生的,这取决于其来源。DMT的结构如下所示:



### 酒石酸二薄荷醇酯 ( DMT ); $T_g = 11-16^\circ\text{C}$

[0036] 在实施例中,无定形化合物是环己醇、叔丁基环己醇和酒石酸(摩尔比1:1:1)的混合物的酯。TBCT可以根据美国专利第8,500,896号中概述的公开内容合成,所述专利据此以引用方式并入本文。TBCT的结构如下所示:

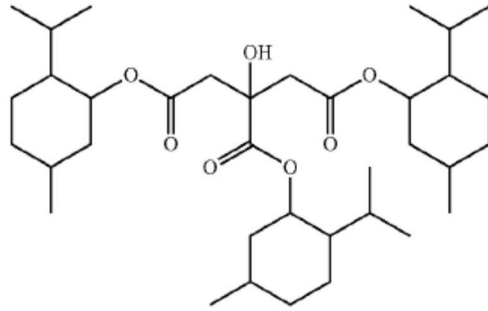


### 酒石酸叔丁基环己基-环己酯 ( TBCT ); $T_g = 5^\circ\text{C}$

[0038] 在实施例中,无定形化合物是具有以下结构的柠檬酸三薄荷醇酯(参见美国专利第8,287,632号,所述专利据此以引用方式并入本文):



[0039]

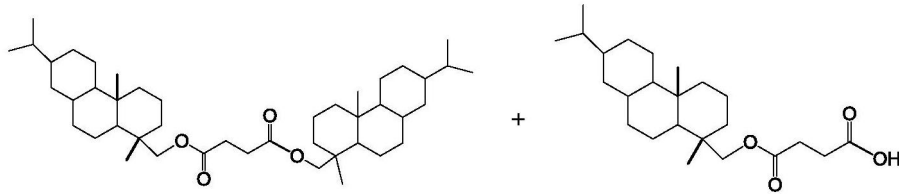


### 柠檬酸三薄荷醇酯 ( TMC ); $T_g = 6^\circ\text{C}$

[0040] 用于相变材料的其它合适的无定形化合物包含松香化酯或松香酯,其可以是基于醇(如甲醇、甘油(1,2,3-三羟基丙烷)、二甘醇、乙二醇、丙二醇、二丙二醇、薄荷醇、新戊二醇、季戊四醇(2,2-双(羟甲基)-1,3-丙二醇)、苯酚、叔丁基苯酚)和酸(如酒石酸、柠檬酸、草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、富马酸、马来酸、十二烷二酸和癸二酸)的一酯、二酯、三酯、四酯。合适的松香化酯包含但不限于具有约16个到约80个碳原子的松香化酯,包含数均分子量 $M_n$ 为约300到约1200并且重均分子量 $M_w$ 为约300到约2000的松香化酯。合适的松香化酯(不限于)具有约0到约300的酸值。任选地,可以掺入单酯,包含具有某些酸官能度的单酯,包含松香酸,其酸值为约30到约400。如本文所用,“松香化酯”或“松香酯”同义,是指已经被酯化的松香酸。此类松香酸可以包含由各类树木(主要是松树和其它针叶树)渗出的天然存在的树脂酸。可商购获得的合适的松香酯包含ABALYN®松香甲酯、PENTALYN®A松香季戊四醇酯、PEXALYN®9085松香甘油酯、PEXALYN®T松香季戊四醇酯、PINOVA®Ester Gum 8BG松香甘油酯、FORAL®85氢化松香甘油酯、FORAL®105氢化松香季戊四醇酯、FORAL®3085氢化松香甘油酯、HERCOLYN®D氢化松香甲酯、PENTALYN®H松香季戊四醇酯,所有这些松香酯均可商购获自Pinova公司;ARAKAWA®Ester Gum G、ARAKAWA®Ester Gum AA-L、ARAKAWA®Ester Gum AAV、ARAKAWA®Ester Gum AT松香酯,这些松香酯商购获自荒川化学工业株式会社(Arakawa Chemical Industries, Ltd.); ARAKAWA®Ester Gum HP、ARAKAWA®Ester Gum H、ARAKAWA®Ester Gum HT氢化松香酯,这些松香酯商购获自荒川化学工业株式会社; ARAKAWA®S-80、ARAKAWA®S-100、ARAKAWA®S-115、ARAKAWA®A-75、ARAKAWA®A-100、ARAKAWA®A-115、ARAKAWA®A-125、ARAKAWA®L、ARAKAWA®A-18稳定化松香酯,这些松香酯商购获自荒川化学工业株式会社; ARAKAWA®KE-311和ARAKAWA®KE-100树脂、氢化松香酸的三甘油酯,这些松香酯商购获自荒川化学工业株式会社; ARAKAWA®KE-359氢化松香酯和ARAKAWA®D-6011歧化松香酯,这些松香酯商购获自荒川化学工业株式会社;以及SYLVALITE®RE 10L、SYLVALITE®RE 80HP、SYLVALITE®RE 85L、SYLVALITE®RE 100XL、SYLVALITE®RE 100L、SYLVALITE®RE 105L、SYLVALITE®RE 110L、SYLVATAC®RE 25、SYLVATAC®RE 40、SYLVATAC®RE 85、SYLVATAC®RE 98,所有这些松香酯均可商购获自亚利桑那化学公司(Arizona

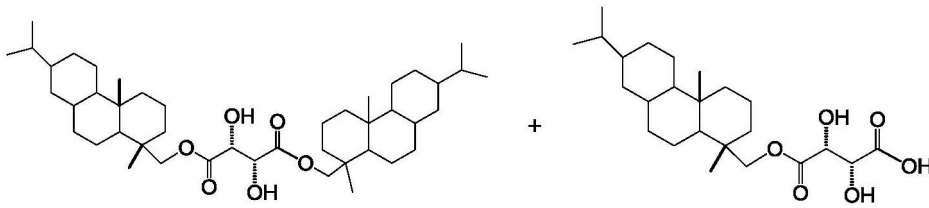
Chemical);以及PERMALYN™ 5095松香甘油酯、PERMALYN™ 5095-C松香甘油酯、PERMALYN™ 5110松香季戊四醇酯、PERMALYN™ 5110-C松香季戊四醇酯、PERMALYN™ 6110松香季戊四醇酯、PERMALYN™ 6110-M松香季戊四醇酯、PERMALYN™ 8120松香季戊四醇酯、STAYBELITE™ Ester 3-E部分氢化松香酯、STAYBELITE™ Ester 5-E部分氢化松香酯和STAYBELITE™ Ester 10-E部分氢化松香酯,所有这些松香酯均可商购获自伊士曼柯达公司(Eastman Kodak);以及ARAKAWA®ESTER E-720和SUPER ESTER E-730-55松香酯胶乳,这些松香酯可商购获自荒川化学工业株式会社。

[0041] 用于相变材料的其它合适的无定形化合物包含具有以下结构的琥珀酸或酒石酸与Abitol E醇的酯:



Abitol E 琥珀酸二酯

[0042]



Abitol E 酒石酸二酯

[0043] 为了合成无定形组分,使琥珀酸或酒石酸与ABITOL E™醇(购自的赫克力士公司(Hercules, Inc. (特拉华州威明顿市)))反应。ABITOL E以代表性结构示出,并包括氢化枞醇(CAS[13393-93-6])、氢化松香甲酯(CAS[8050-15-5])和脱羧松香(CAS[8050-18-8])。Abitol E是来源于松树液和来自玉米或高粱的生物基琥珀酸的树脂。

[0044] 在实施例中,无定形化合物选自由以下组成的组:酯树脂(例如,KE-100树脂(购自伊利诺伊州芝加哥的荒川化学工业美国公司(Arakawa Chemical Industries (USA), Inc., Chicago, ILL)的氢化松香酸的甘油三酯)、Abitol E琥珀酸、Abitol E酒石酸、酒石酸二薄荷醇酯、酒石酸叔丁基环己基-环己酯、柠檬酸三薄荷醇酯以及其混合物。

[0045] 在实施例中,如通过例如差示扫描量热法以10°C/分钟的速率测定,用于相变材料的载体可以具有约65°C到约150°C,例如约70°C到约140°C、约75°C到约135°C、约80°C到约130°C或者约85°C到约125°C的熔点。在实施例中,所得相变材料的熔点为约65°C到约140°C、或者约65°C到约135°C、或者约70°C到约130°C。在实施例中,所得相变材料的结晶点为约65°C到约130°C、或者约66°C到约125°C、或者约66°C到约120°C。在另外的实施例中,所得相变材料在约140°C下的粘度为约1cps到约15cps、或者约2cps到约14cps、或者约3cps到约13cps。本发明实施例的相变材料提供在冷却时的快速凝固。在实施例中,相变材料在冷却时在约5秒到约15秒或者约5秒到约8秒的时间段内达到粘度大于 $1 \times 10^6$  cps的固体形式。如本文所用,“冷却”意指去除热量并返回到环境温度。具体地,在约30°C下,所得相变材料是

粘度为约 $10^4$ cps到约 $10^6$ cps的坚韧固体。

[0046] 本发明实施例的相变材料还可以包含常规添加剂,以利用与此类常规添加剂相关的已知功能性。此类添加剂可以包含例如至少一种抗氧化剂、消泡剂、滑爽剂和流平剂、澄清剂、粘度调节剂、粘合剂、增塑剂等。

[0047] 相变材料可以任选地含有抗氧化剂以保护所形成的物体不发生氧化,并且还可以保护相变材料组分不发生氧化,同时作为打印机贮存器中的受热熔化材料存在。合适的抗氧化剂的示例包含N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)(IRGANOX 1098,购自巴斯夫公司(BASF));2,2-双(4-(2-(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰氧基))乙氧基苯基)丙烷(TOPANOL-205,购自凡特鲁斯公司(Vertellus));三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯(奥德里奇公司(Aldrich));2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯基)氟代亚膦酸酯(ETHANOX-398,购自雅宝公司(Albermarle Corporation));四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基二亚膦酸酯(奥德里奇公司);季戊四醇四硬脂酸酯(东京化成工业美国公司(TCI America));次磷酸三丁基铵(奥德里奇公司);2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚(奥德里奇公司);2,4-二叔丁基-6-(4-甲氧基苄基)苯酚(奥德里奇公司);4-溴-2,6-二甲基苯酚(奥德里奇公司);4-溴-3,5-二二甲基苯酚(奥德里奇公司);4-溴-2-硝基苯酚(奥德里奇公司);4-(二乙基氨基甲基)-2,5-二甲基苯酚(奥德里奇公司);3-二甲氨基苯酚(奥德里奇公司);2-氨基-4-叔戊基苯酚(奥德里奇公司);2,6-双(羟甲基)-对甲酚(奥德里奇公司);2,2'-亚甲基双苯酚(奥德里奇公司);5-(二乙氨基)-2-亚硝基苯酚(奥德里奇公司);2,6-二氯-4-氟苯酚(奥德里奇公司);2,6-二溴氟苯酚(奥德里奇公司); $\alpha$ -三氟邻甲酚(奥德里奇公司);2-溴-4-氟苯酚(奥德里奇公司);4-氟苯酚(奥德里奇公司);4-氯苯基-2-氯-1,1,2-三氟乙基砜(奥德里奇公司);3,4-二氟苯基乙酸(奥德里奇公司);3-氟苯基乙酸(奥德里奇公司);3,5-二氟苯基乙酸(奥德里奇公司);2-氟苯基乙酸(奥德里奇公司);2,5-双(三氟甲基)苯甲酸(奥德里奇公司);2-(4-(4-(三氟甲基)苯氧基)苯氧基)丙酸乙酯(奥德里奇公司);四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基二亚膦酸酯(奥德里奇公司);4-叔戊基苯酚(奥德里奇公司);3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯乙醇(奥德里奇公司);NAUGARD 76、NAUGARD 445、NAUGARD 512和NAUGARD 524(由科聚亚公司(Chemtura Corporation)制造);等以及其混合物。当存在时,抗氧化剂可以以任何期望或有效量如相变材料的约0.25重量%到约10重量%或相变材料的约1重量%到约5重量%存在于相变材料中。

[0048] 在实施例中,本文所述的相变材料也包含着色剂。相变材料可以任选地含有着色剂,如染料或颜料。着色剂可以来自青色、品红色、黄色、黑色(CMYK)集或者来自获自定制颜色染料或颜料或颜料混合物的专色。基于染料的着色剂可与基础组合物混溶,所述基础组合物包括结晶化合物和无定形化合物以及任何其它添加剂。

[0049] 相变材料可以通过例如如美国专利公布第2015/0283758号中所公开的任何期望的或合适的方法制备,所述专利公布通过引用方式并入本文。

[0050] 金属纳米颗粒油墨组合物

[0051] 金属纳米颗粒油墨组合物包括油墨载体和分散在油墨载体中的多个金属纳米颗粒。金属纳米颗粒包含与其连接的第一有机稳定化基团和第二有机稳定化基团两者。第一有机稳定化基团的烷基部分具有比第二有机稳定化基团的烷基部分更长的碳链长度。如下文将更详细地论述,

[0052] 第一有机稳定化基团可以选自由癸胺、十一烷基胺、十二烷基胺、十三烷基胺、十四烷基胺及其混合物组成的组。第二有机稳定化基团可以选自由丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺及其混合物组成的组。

[0053] 通过采用具有至少两种不同碳链长度的有机稳定剂,可以实现一种或多种有益效果,如形成相对小的纳米颗粒的能力和/或由颗粒制成的导电油墨的相对低的退火温度,如将在本文更详细地论述。

[0054] 如在“金属纳米颗粒”中使用的术语“纳米”是指例如100nm或更小如例如,约0.5nm到约100nm,例如,如约1nm到约70nm或者约1nm到约50nm、约1nm到约25nm或者约1nm到约10nm的粒度。粒度是指如通过TEM(透射电子显微镜)或DLS(动态光散射)测定的金属颗粒的平均直径,如例如使用Malvern动态光散射技术报道的Zave粒度。通常,在由本文所述的方法获得的金属纳米颗粒中可以存在多种粒度。在实施例中,可以接受不同尺寸的含金属纳米颗粒的存在。

[0055] 在实施例中,金属纳米颗粒由(i)一种或多种金属或(ii)一种或多种金属复合材料构成。可以采用任何合适的金属。金属的示例包含Al、Ag、Au、Pt、Pd、Cu、Co、Cr、In和Ni,特别是过渡金属,如Ag、Au、Pt、Pd、Cu、Cr、Ni以及其混合物。合适的金属复合材料可以包含Au-Ag、Ag-Cu、Ag-Ni、Au-Cu、Au-Ni、Au-Ag-Cu和Au-Ag-Pd。金属复合材料也可以包含非金属,如例如Si、C和Ge。金属复合材料的各种组分可以各自以任何量,如在例如约0.01重量%到约99.9重量%,特别是约10重量%到约90重量%范围内的量存在于复合材料中,并且所述量经过调整以提供期望的特征,以便为所得打印特征结构提供期望的导电性。

[0056] 在一个实施例中,金属纳米颗粒包括银。例如,纳米颗粒的金属可以是由银和一种、两种或更多种其它金属构成的金属合金,其中银占例如纳米颗粒的至少约20重量%,特别是纳米颗粒的大于约50重量%。除非另有说明,否则本文所引述的金属纳米颗粒组分的重量百分比不包含可以是纳米颗粒的一部分的任何稳定剂或氧化物形成物的重量。

[0057] 本公开的油墨组合物可以包含任何合适量的金属纳米颗粒。在一个实施例中,按油墨组合物的总重量计,金属纳米颗粒的浓度在约10wt.%到约90wt.%,如约30wt.%到约80wt.%,如约40wt.%到约70wt.%的范围内。

[0058] 金属纳米颗粒可以任选地包含一个或多个有机稳定化基团,如第一稳定化基团和第二稳定化基团两者,与所述金属纳米颗粒连接以形成经过稳定化的纳米颗粒复合物。稳定化基团(在本文中,其可以被称为稳定剂、稳定剂基团或配体)通常是本领域中熟知的,用于增强或保持纳米颗粒的分散性和/或减少组合物中纳米颗粒的聚集。在稳定化基团连接到纳米颗粒的语境中,术语“连接”意指稳定剂通常以物理或化学方式与纳米颗粒的表面缔合。这样,来自液体溶液的纳米颗粒(例如,本文所述的银纳米颗粒或其它金属纳米颗粒)之上具有稳定剂。也就是说,其上具有稳定剂的纳米颗粒可以从用于形成纳米颗粒和稳定剂复合物的反应混合物溶液中分离和回收。经过稳定化的纳米颗粒因此随后可以容易并均匀地分散于溶剂中以形成可打印液体。

[0059] 如本文所用,用于描述纳米颗粒与稳定剂之间连接的短语“以物理或化学方式缔合”可以是化学键和/或物理连接。化学键可以采取例如共价键、氢键、配位络合键或离子键,或不同化学键的混合形式。物理连接可以采取例如范德瓦尔斯力或偶极-偶极相互作用,或者不同物理连接的混合形式。稳定剂可以经由连接基团连接到纳米颗粒或直接连接

到纳米颗粒本身。

[0060] “有机稳定化基团”或“有机稳定剂”中的术语“有机”是指例如碳原子的存在,但有机稳定剂可以包含一种或多种非金属杂原子如氮、氧、硫、硅、卤素等。有机稳定剂可以是有机胺稳定剂,如美国专利第7,270,694号中描述的有机胺稳定剂,所述专利全文以引用方式并入本文。在一个实施例中,第一有机稳定化基团选自由癸胺、十一烷基胺、十二烷基胺、十三烷基胺、十四烷基胺以及其混合物组成的组。在一个实施例中,第二有机稳定化基团选自由丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺以及其混合物组成的组。例如,第一有机稳定化基团可以选自由己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺以及其混合物组成的组,并且第二有机稳定化基团可以选自由十一烷基胺、十二烷基胺和十三烷基胺以及其混合物组成的组。

[0061] 在一个实施例中,可以使用与第一稳定剂和第二稳定剂不同的附加稳定剂。例如,附加稳定剂可以任选地选自丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷基胺和十二烷基胺中的任一者。在一个实施例中,两种或更多种有机稳定化基团中的第一种为十二烷基胺。在一个实施例中,除十二烷基胺之外,两种或更多种有机稳定化基团还包含第二有机胺,所述第二有机胺选自由己胺、庚胺、辛胺、壬胺和癸胺组成的组。在一个实施例中,第二有机胺是辛胺。

[0062] 如下文实例中所示,在一个实施例中,使用辛胺和十二烷基胺粘结剂的混合物可以有效地使本公开的纳米颗粒稳定化。使用辛胺和十二烷基胺两者得到经过稳定化的小尺寸(例如,小于100nm)银颗粒,并且其退火温度低于用100%十二烷基胺稳定剂制备的颗粒。另一方面,单独使用辛胺(例如,不使用十二烷基胺)不能提供期望的稳定性,因此得到的颗粒太大。由在一个具体实施例中使用十二烷基胺和辛胺两者制备的颗粒配制的油墨能够在短时间(10-30分钟)内在低温(例如,80°C或更低)下退火以得到高导电迹线(>10,000s/cm)。此类低退火温度可以实现在许多对高温敏感的衬底如塑料膜和其它聚合物物体上打印导电迹线。它还允许在通过3D打印制备的聚合物部件上低温沉积导体(例如,电极和其它导电元件),从而使得为许多应用创建智能组件成为可能。

[0063] 虽然本公开的实例采用十二烷基胺和辛胺,但是预期也可以采用有机胺的某些其它组合来实现与单独十二烷基胺相比降低的退火温度。例如,基于使用辛胺和十二烷基胺的结果,预期己胺、庚胺、壬胺和癸胺中的任一者可以与十二烷基胺组合使用以实现低于单独使用十二烷基胺的退火温度。还预期,可以采用十二烷基胺连同己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺和十一烷基胺中的两者或更多者的各种组合以实现低于单独使用十二烷基胺的退火温度。

[0064] 有机胺可以以任何期望的方式如通过羧酸酯连接基团或其它羧酸衍生连接基团与纳米颗粒连接,如在本文提及的羧酸-有机胺复合物稳定化的银纳米颗粒中那样。在连接到银纳米颗粒之后,可以认为有机胺是除胺如酰胺基团等之外的基团。然而,出于本公开的目的,应当理解,当在连接到纳米颗粒之前或之后提及有机胺时,有机胺基于它们在连接到银纳米颗粒之前的结构来命名,无论它们在连接之后是否仍为胺。

[0065] 在使用两种或更多种稳定剂的情况下,每种稳定剂可以按任何合适的重量比如例如,约99(第一稳定剂):1(第二稳定剂)到约1(第一稳定剂):99(第二稳定剂)或者存在于用于制备纳米颗粒的组合物中,或者可以作为最终纳米颗粒产品的一部分存在。作为附加实例,在使用第一有机胺和第二有机胺的情况下,可以使用第一有机胺与第二有机胺的任何

合适比例,所述比例将提供期望的小粒度和低温退火。例如,在用于制备纳米颗粒的组合物中采用的第一有机胺与第二有机胺的摩尔比的范围可以为约1:5到约5:1,如约1:4到约4:1、或者约1:3到约3:1、或者约3:2到约2:3、或者约1:1的比率。在第一有机胺为十二烷基胺并且第二有机胺为辛胺的实施例中,基于作为用于制备含金属纳米颗粒的稳定剂添加的有机胺的总摩尔量(例如,辛胺和十二烷基胺的总量),用于制备纳米颗粒的有机胺的量可以为例如在约30摩尔%到约80摩尔%,如约35摩尔%到约75摩尔%范围内的辛胺和约70摩尔%到约20摩尔%,如约65摩尔%到约25摩尔%的十二烷基胺。在另一个实施例中,基于作为用于制备含金属纳米颗粒的稳定剂添加的有机胺的总摩尔量,所述范围为约40摩尔%到约60摩尔%的辛胺和约60摩尔%到约40摩尔%的十二烷基胺,或者约45摩尔%到约55摩尔%的辛胺和约55摩尔%到约45摩尔%的十二烷基胺,或者约50摩尔%的辛胺和约50摩尔%的十二烷基胺。

[0066] 稳定剂的用量为例如每摩尔银化合物约1或更多摩尔当量,或者每摩尔银化合物约2或更多摩尔当量,或者每摩尔银化合物约10或更多摩尔当量,或者每摩尔银化合物约25或更多摩尔当量。也可以采用在每摩尔银化合物约1到约25摩尔当量范围之外的量。

[0067] 其它有机稳定剂的示例包含硫醇及其衍生物、-OC(=S)SH(黄原酸)、聚乙二醇、聚乙烯吡啶、聚乙烯吡咯烷酮和其它有机表面活性剂。有机稳定剂可以选自由以下组成的组:硫醇,如例如丁硫醇、戊硫醇、己硫醇、庚硫醇、辛硫醇、癸硫醇和十二烷基硫醇;二硫醇,如例如1,2-乙二硫醇、1,3-丙二硫醇和1,4-丁二硫醇;或者硫醇和二硫醇的混合物。有机稳定剂可以选自由以下组成的组:黄原酸,如例如0-甲基黄原酸盐、0-乙基黄原酸盐、0-丙基黄原酸、0-丁基黄原酸、0-戊基黄原酸、0-己基黄原酸、0-庚基黄原酸、0-辛基黄原酸、0-壬基黄原酸、0-癸基黄原酸、0-十一烷基黄原酸、0-十二烷基黄原酸。含有可稳定金属纳米颗粒的吡啶衍生物(例如,十二烷基吡啶)和/或有机膦的有机稳定剂也可以用作潜在的稳定剂。

[0068] 用于金属纳米颗粒油墨组合物的油墨载体包含第一溶剂和第二溶剂。第一溶剂是非极性的,在1大气压下沸点高于160°C。第二溶剂为芳香族烃,在1大气压下沸点高于230°C,其沸点高于第一溶剂的沸点。

[0069] 第一溶剂(其为在1大气压下沸点高于160°C的非极性溶剂)可以为本公开的有机胺稳定化的金属纳米颗粒提供良好的分散稳定性。在一个实施例中,第一溶剂对银纳米颗粒的分散性可以优于第二溶剂对银纳米颗粒的分散性。应注意,虽然溶剂可以任选地为油墨组合物中的一种或多种其它成分提供溶解度,但术语“溶剂”在本文中广义地定义为包含用于分散而非溶解固体纳米颗粒的化合物。

[0070] 在一个实施例中,第一溶剂为烃。出于本公开的目的,术语“烃”是指完全由氢和碳构成的有机化合物。

[0071] 合适的第一溶剂的示例包含具有至少一个环状基团的饱和或不饱和的C<sub>10</sub>到C<sub>20</sub>烃。在一个实施例中,至少一个环状基团可以是饱和或不饱和的6碳基团,如己基。在一个实施例中,所述化合物包含至少两个饱和或不饱和的6碳环状基团(其可以是连接的或稠合的),其中环状基团中的一者或两者任选地被直链或支链C<sub>1</sub>到C<sub>8</sub>烷基如甲基、乙基、丙基或丁基取代。例如,第一溶剂可以是选自由双环己烷、十氢化萘、萘以及其组合组成的组的化合物,其中任一者可以是未取代的或者被直链或支链C<sub>1</sub>到C<sub>8</sub>烷基取代。

[0072] 第一溶剂的沸点可以高于160°C。例如,在1大气压下,沸点可以处于约180°C到约

240℃、或者约200℃到约235℃、或者约220℃到约230℃的范围内。第一溶剂的相对高沸点可以与相对低蒸气压相关。

[0073] 第二溶剂可以是在1个大气压下具有高于230℃的相对高沸点,同时仍然为金属纳米颗粒提供良好分散特征的任何芳香族烃。在一个实施例中,芳香族烃可以包含被一个或多个足够长度的直链、支链或环状烷基取代的苯基,以便提供期望的沸点。在一个实施例中,第二溶剂是C10到C18芳基环烷烃,如苯基环己烷。

[0074] 第二溶剂的沸点可以高于230℃。例如,在1大气压下,沸点可以处于约235℃到约300℃、或者约235℃到约260℃、或者约235℃到约245℃、或者约240℃的范围内。第二溶剂的相对高沸点高于第一溶剂的沸点,并且还可以与低于第一溶剂的相对低蒸气压相关。

[0075] 第一溶剂和第二溶剂两者的组合促进金属纳米颗粒的分散并提供均匀、稳定的纳米颗粒分散体。在一个实施例中,分散体在室温下保持稳定一段时间,如一天、一周或一个月或更长时间。在一个实施例中,分散体将在5℃的温度下保持稳定至少六个月,如一年或更长时间。此外,溶剂组合可以有助于减少或防止纳米颗粒的聚集。通过在金属纳米颗粒油墨配方中掺入一定量的第一溶剂和第二溶剂,可以改善油墨打印性能,如潜伏。

[0076] 除了第一溶剂和第二溶剂之外,任何其它合适的溶剂可以任选地用于本发明的组合物中。在一个实施例中,包含的任何任选溶剂为非水、极性或非极性有机溶剂。任选溶剂的实例可以包含例如除第二溶剂之外的芳香族烃,如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、氯苯、二氯苯、三氯苯、硝基苯、氰基苯和四氢化萘;烷烃、烯烃或具有约10个到约18个碳原子的醇,如十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十六烷、十六烷、1-十一烷醇、2-十一烷醇、3-十一烷醇、4-十一烷醇、5-十一烷醇、6-十一烷醇、1-十二烷醇、2-十二烷醇、3-十二烷醇、4-十二烷醇、5-十二烷醇、6-十二烷醇、1-十三烷醇、2-十三烷醇、3-十三烷醇、4-十三烷醇、5-十三烷醇、6-十三烷醇、7-十三烷醇、1-十四烷醇、2-十四烷醇、3-十四烷醇、4-十四烷醇、5-十四烷醇、6-十四烷醇、7-十四烷醇等;醇,如例如萜品醇( $\alpha$ -萜品醇)、 $\beta$ -萜品醇、香叶醇、桉油醇、雪松醇、里哪醇、4-萜品醇、薰衣草花醇、香茅醇、橙花醇、甲醇、龙脑、己醇、庚醇、环己醇、3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇、2-(2-丙基)-5-甲基-环己烷-1-醇等;异链烷烃,如例如异癸烷、异十二烷和可商购获得的异链烷烃混合物,如ISOPAR® E、ISOPAR G、ISOPAR H、ISOPAR L和ISOPAR M(所有上述ISOPAR产品均由埃克森化工公司(Exxon Chemical Company)制造)、SHELLSOL®(由壳牌化学公司(Shell Chemical Company)制备)、SOLTROL®(由菲利普斯石油有限公司(Philips Oil Co.,Ltd.)制备)、BEGASOL®(由美孚石油公司(Mobil Petroleum Co.,Inc.)制备)和IP Solvent 2835(由出光石油化工有限公司(Idemitsu Petrochemical Co.,Ltd.)制备);环烷油;醚,如四氢呋喃;腈,如乙腈;卤代溶剂,如二氯甲烷;酰胺,如N,N-二甲基甲酰胺(DMF);以及上述溶剂中任一种的混合物。除第一溶剂和第二溶剂之外,还可以使用一种、两种、三种或更多种任选的溶剂。

[0077] 第一溶剂和第二溶剂可以以任何合适的比率存在。例如,第一溶剂与第二溶剂的重量比可以处于约99:1到约1:99、或者约80:20到约20:80、或者约70:30到约30:70的范围内。在一个实施例中,采用的第一溶剂比第二溶剂多。

[0078] 在采用任选极性溶剂的一个实施例中,相比于混合物中的非极性溶剂,极性溶剂的用量可以相对较少。例如,极性溶剂与非极性溶剂的重量比可以小于2:3,如1:2、1:3、1:4、1:5或1:10或更小。在一个实施例中,不添加任选的溶剂,因此除可以与其它成分一起添

加的少量溶剂(例如,按油墨组合物的总重量计,小于10重量%,如5重量%或2重量%或1重量%或更少)之外,基本上仅包含第一溶剂和第二溶剂。

[0079] 按整个组合物的wt.%计,第一溶剂和第二溶剂的总量可以以至少10wt.%的量存在于金属纳米颗粒油墨组合物中,如例如油墨组合物的约10wt.%到约90wt.%,约20wt.%到约80wt.%,约30wt.%到约70wt.%以及约40wt.%到约60wt.%。在一个实施例中,按整个油墨组合物的wt.%计,第一溶剂和第二溶剂的总量以至少50wt.%的量包含在油墨组合物中。

[0080] 金属纳米颗粒油墨组合物在25℃下的示例性粘度范围为约1cps到30cps,如约2cps到20cps或者约3cps到15cps。

#### [0081] 实例

[0082] 下文列出的实例说明了可以用于实施本发明实施例的不同组合物和条件。除非另外指明,否则所有比例均按重量计。然而,显而易见的是,本发明实施例可以用许多类型的组合物实施,并且可以具有根据上面的公开内容和如下文所指出的许多不同的用途。

#### [0083] 实例1:十二烷基胺稳定化的银纳米颗粒的制备

[0084] 向三颈圆底反应烧瓶中加入十二烷基胺(444.55g)、十氢化萘(150mL)和甲醇(30mL),并且在充分搅拌下将混合物加热到高达约37℃直到十二烷基胺溶解。然后,在充分搅拌约5分钟后将还原剂苯肼(32.70g)加入溶液中。在35℃到38℃范围内的温度下,在约1.5小时到2.0小时的时间内逐渐加入乙酸银(100g)。在添加过程中,反应混合物的颜色从透明变为深褐色,表明形成了银纳米颗粒。添加后,将反应混合物加热到40℃并在此温度下搅拌一小时。

[0085] 通过在充分搅拌下添加750mL MeOH使粗产物沉淀10分钟,然后通过过滤收集。将收集的湿滤饼转移到玻璃烧杯中并在250mL甲醇中在30分钟内搅拌两次。通过过滤收集最终产物,并在室温下在真空烘箱中干燥24小时,得到68.3g深蓝色的经过稳定化的银纳米颗粒。

#### [0086] 实例2:新型银纳米颗粒油墨的制备

[0087] 由实例1的银纳米颗粒制备新型银纳米颗粒油墨样品。油墨在双环己烷(BCH):苯基环己烷(按重量计3:2)中含有大约50wt%的银纳米颗粒。使用以下程序制备油墨。向棕色玻璃容器(120mL)中的50克银纳米颗粒粉末中添加双环己烷(30g)和苯基环己烷(20g)。通过使用行星式混合器将样品轻轻摇动约2小时来混合所得混合物,然后以低速放置在辊磨机上保持22小时。在这段混合时间之后,用1 $\mu$ m玻璃纤维注射器过滤器过滤所得混合物,得到约98g导电银纳米颗粒油墨。

#### [0088] 比较实例3:银纳米颗粒油墨

[0089] 以类似于实例2A的方式制备第二银纳米颗粒油墨样品,不同的是将大约50wt%的银纳米颗粒分散在十氢化萘:双环己烷(BCH)(按重量计3:2)中,而不是BCH和苯基环己烷中。

#### [0090] 比较实例4:使用十二烷基胺合成银纳米颗粒(对照)

[0091] 向装配有顶置式搅拌器、温度计、冷凝器和Ar管线的2L三颈圆底烧瓶中加入熔融十二烷基胺(444.77g,在50℃烘箱中融化过夜)。将反应烧瓶浸入温水(35-40℃)中。加入MeOH(29.26mL),然后加入十氢化萘(149.78mL)。在磁力搅拌下加入苯肼(26.17g),使用一



部分十氢化萘来完成转化。搅拌混合物直到完全均匀,并使温度稳定在35℃。通过烧瓶顶部缓慢加入乙酸银粉末,保持温度在35-40℃。在120分钟的时间内加入乙酸银。将反应混合物在40℃下再搅拌1小时。

[0092] 加入MeOH(750mL)并搅拌10分钟。使用布氏漏斗,采用2种过滤介质过滤反应产物(底部为Whatman 934AH玻璃纤维纸,顶部为Whatman#54滤纸)。过滤耗费约40分钟。滤液为深棕色,并且滤饼为灰蓝色。

[0093] 将滤液样品放入棕色瓶中,用氩气吹扫并保存在冰箱中。使用Malvern Nano Zetasizer和Nano Sizer,通过动态光散射评估纳米颗粒的粒度,结果示于下表1中,其中D[1,0]是颗粒的平均尺寸(即,数均粒度)。

[0094] 实例5:使用100%辛基胺合成银纳米颗粒

[0095] 向装配有磁力搅拌棒、温度计、冷凝器和Ar管线的250mL三颈圆底烧瓶中加入辛基胺(31.01g)。将烧瓶浸入温水(35-40℃)中。加入MeOH(1.50mL),然后加入十氢化萘(7.49mL)。在搅拌下加入苯肼(1.31g),使用一部分十氢化萘来完成转化。搅拌混合物直到完全均匀,并使温度稳定在35℃。缓慢加入乙酸银粉末,同时保持温度低于40℃。在加入乙酸银后溶液变成棕色。在45分钟的时间内加入乙酸银。将反应混合物在40℃下再搅拌1小时。

[0096] 加入MeOH(7.5mL)并搅拌10分钟,在此期间在烧瓶的壁上形成蓝色涂层,这表明形成了纳米颗粒。采用2种过滤介质(底部为Whatman 934AH玻璃纤维纸,顶部为Whatman#54滤纸),在布氏漏斗上过滤反应产物,得到蓝灰色滤饼和棕色滤液。用MeOH(25mL)洗涤滤饼。将滤饼放入30mL棕色瓶中,用氩气吹扫并保存在冰箱中。使用Malvern动态光散射评估纳米颗粒的粒度,结果示于下表1中。

[0097] 实例6:使用20:80比率的十二烷基胺与辛基胺合成银纳米颗粒

[0098] 向装配有磁力搅拌棒、温度计、冷凝器和Ar管线的100mL三颈圆底反应烧瓶中加入熔融十二烷基胺(22.21g)和辛基胺(79.21g)。将反应烧瓶浸入温水(35-40℃)中,加入MeOH(7.5mL),然后加入十氢化萘(75mL)。然后在搅拌下加入苯肼(13.09g),使用一部分十氢化萘来完成转化。搅拌混合物直到完全均匀,并使温度稳定在35℃。通过反应烧瓶顶部缓慢加入乙酸银粉末(25g),同时保持温度在35-40℃。在50分钟内加入乙酸银,并且在40℃下将反应混合物再搅拌1小时。加入MeOH(187.5mL)并将混合物搅拌10分钟。采用2种过滤介质,在布氏漏斗上过滤反应产物(底部为Whatman 934AH玻璃纤维纸,顶部为Whatman#54滤纸)。过滤耗费约15分钟。滤液为深棕色,并且湿滤饼为蓝灰色。将湿滤饼放入30mL棕色瓶中,用氩气吹扫并保存在冰箱中。使用Malvern Nano Zetasizer和Nano Sizer,通过动态光散射评估纳米颗粒的 $Z_{ave}$  粒度,结果示于下表1中,其中D[1,0]是颗粒的数均粒度(即,平均尺寸)。使用MLS PYRO高温微波灰炉评估银含量(灰分),数据示于下表1中。

[0099] 实例7:使用30:70比率的十二烷基胺与辛基胺合成银纳米颗粒

[0100] 使用与实例6类似的程序合成银纳米颗粒,不同的是使用30:70比率的十二烷基胺与辛基胺。

[0101] 实例8:使用50:50比率的十二烷基胺与辛基胺合成银纳米颗粒

[0102] 使用与实例6类似的程序合成银纳米颗粒,不同的是使用50:50比率的十二烷基胺与辛基胺。

[0103] 实例9:使用60:40比率的十二烷基胺与辛基胺合成银纳米颗粒

[0104] 使用与实例6类似的程序合成银纳米颗粒,不同的是使用60:40比率的十二烷基胺与辛基胺。

[0105] 实例10:使用60:40比率的十二烷基胺与辛基胺较大规模合成银纳米颗粒

[0106] 使用与实例9类似的程序合成银纳米颗粒,不同的是比例增大10倍。

[0107] 表1:采用不同稳定剂的银纳米颗粒。 $R_1$ 和 $R_2$ 的量各自示为基于作为用于制备金属纳米颗粒的稳定剂添加的有机胺的总摩尔量的摩尔%。

颗粒 ID	$R_1$ (C <sub>12</sub> ) (摩尔%)	$R_2$ (C <sub>8</sub> ) (摩尔%)	比例 AgOAc 重量 (g)	粒度 (nm)		灰分 (wt%)
				$Z_{ave}$	D[1,0]	
比较实例 4	100%	0	100	30	7.4	ND
实例 5	0	100%	5	433	7.3	ND
[0108] 实例 6	20%	80%	25	177.6	9.1	89.81
实例 7	30%	70%	25	76.7	8.3	ND
实例 8	50%	50%	35	10.3	7.8	ND
实例 9	60%	40%	5	23	7.4	88.8
实例 10	60%	40%	50	51	8	ND

[0109] 最初尝试使用较高百分比的辛基胺(70%-100%)作为稳定剂合成颗粒导致形成过大的颗粒,如表1的实例5到7中所示的 $Z_{ave}$ 所指出,因此认为不成功。50%-60%十二烷基胺和40%-50%辛基胺的混合物得到具有可接受粒度的颗粒,如表1的实例8-10中所示。使用一些银纳米颗粒配制油墨,如下面实例中所述。

[0110] 比较实例11A:银浓缩物的制备(对照)

[0111] 将如US2010/0240758A1的实例2中概述那样制备的银纳米颗粒(250.57g)加入到配衡的不锈钢带夹套烧杯中。加入双环己烷(94.50g),用刮刀搅拌溶剂。用夹钳将烧杯固定在设定为26°C的浴中。将锯齿形搅拌器放低到烧杯中,并设定为400RPM。将氮隔膜针放低到烧杯中,距离底部1厘米。将混合物搅拌10分钟,然后停止搅拌。用刮刀将混合物中的大块银颗粒破碎。继续搅拌总共4小时,得到具有以下特性的银浓缩物:灰分(60.55%)、 $Z_{ave}$ (19.4nm)和D[1,0]7.4nm。将浓缩物分配到两个250mL琥珀色玻璃瓶中并用氩气吹扫。用白色胶带密封瓶子并保存在冰箱中。

[0112] 比较实例11B:银纳米颗粒油墨的制备(对照)

[0113] 将对照实例11A的银纳米颗粒浓缩物(109.65g)转移到预先称重的120mL琥珀色瓶中并再次称重。加入双环己烷(10.16g)和苯基环己烷(30.01g)。用氩气围包混合物,用3M胶带密封、标记并置于Movil棒上过夜(约18小时)。用1 $\mu$ m Pall Acrodisc玻璃纤维注射器过滤器将所得油墨过滤,转移到预先称重的琥珀色玻璃瓶中并标记为最终油墨。将瓶用氩气吹扫,用白色3M胶带密封并保存在冰箱中。下表2示出了油墨配方和所得油墨特性。

[0114] 实例12A:银浓缩物的制备

[0115] 向装配有磁力搅拌棒的25mL圆底烧瓶中加入实例6的银纳米颗粒(7.4g),将烧瓶浸入水浴中,并通过加入冰将温度保持在8°C。加入双环己烷(2.0g),使用长针将氩气深深吹扫到混合物中。将混合物在8°C下搅拌(700每分钟转数)1.5小时,并在23°C下搅拌6小时,

得到具有以下特性的银浓缩物：灰分(69.38%)。将浓缩物转移到30mL棕色瓶中，用氩气冲扫并保存在冰箱中。

[0116] 实例12B:银纳米颗粒油墨的制备

[0117] 将实例12A的银纳米颗粒浓缩物(6.80g)转移到预先称重的30mL琥珀色瓶中并再次称重。向浓缩物中加入双环己烷(3.58g)和苯基环己烷(2.14g)。将混合物用氩气围包，用3M胶带密封、标记并置于行星式混合器上保持2小时，然后在Movil棒上滚压22小时。将所得的油墨过滤通过1 $\mu$ m Pall Acrodisc玻璃纤维注射器过滤器并转移到预先称重的琥珀色玻璃瓶中并标记为最终油墨，用氩气吹扫，用白色3M胶带密封并保存在冰箱中。下表2示出了油墨配方和所得油墨特性。

[0118] 实例13A:银浓缩物的制备

[0119] 遵循类似于实例12A的程序，不同的是使用实例7的银纳米颗粒来制备相关的银浓缩物。下表2示出了油墨配方和所得油墨特性。

[0120] 实例13B:银纳米颗粒油墨的制备

[0121] 遵循类似于实例12B的程序，不同的是使用实例13A的银浓缩物来制备银油墨。下表2示出了油墨配方和所得油墨特性。

[0122] 实例14A:银浓缩物的制备

[0123] 遵循类似于实例12A的程序，不同的是使用实例8的银纳米颗粒来制备银浓缩物。

[0124] 实例14B:银纳米颗粒油墨的制备

[0125] 遵循类似于实例12B的程序，不同的是使用实例14A的银浓缩物来制备银油墨。下表2示出了油墨配方和所得油墨特性。

[0126] 实例15A:银浓缩物的制备

[0127] 遵循类似于实例12A的程序，不同的是使用实例10的银纳米颗粒来制备银浓缩物。

[0128] 实例15B:银纳米颗粒油墨的制备

[0129] 遵循类似于实例12B的程序，不同的是使用实例15A的银浓缩物来制备银油墨。下表2示出了油墨配方和所得油墨特性。

[0130] 表2:银纳米颗粒油墨制剂及其特性

油墨组分	批次号	对照油墨	油墨	油墨	油墨	油墨
		实例 11B ( xcm-nsIJ )	实例 12B	实例 13B	实例 14B	实例 15B
		重量 ( g )	重量 ( g )	重量 ( g )	重量 ( g )	重量 ( g )
	实例 11A	109.6				
银浓缩物	实例 12A		6.80			
	实例 13A			7.04		
	实例 14A				32.24	
	实例 15A					7.04
[0131] 双环己烷	ADDR001( 首诺 ( Solutia ))	10.39	3.58	3.29	14.46	1.76
苯基环己烷	040215H17N( 奥 克伍德产品公司 ( Oakwood Products ))	60.29	2.14	1.13	8.9	2.2
<b>油墨特性</b>						
粘度 ( cps )		5.86	ND	ND	5.26	5
Z <sub>ave</sub> ( nm )		18.3	ND	10	12.4	ND
D[1,0] ( nm )		7.3	ND	7.2	7.6	ND
[0132]						

[0133] 使用Dimatix油墨喷射打印机将表2的油墨喷射到玻璃衬底上。在如下表3中所示的不同温度下将所得膜退火。使用Keithley 4200A-CSC测量电阻和Dektak探针轮廓以测量膜厚度,从而确定退火膜的电导率。与实例11B的对照油墨相比,本公开的纳米颗粒油墨(例如,实例14B和15B的油墨)在较低温度下得到高导电性膜,这表明使用辛基胺和十二烷基胺的组合作为稳定剂显著降低了退火温度。

[0134] 表3:不同退火温度和时间下的银纳米颗粒油墨电导率

油墨 ID	电导率 ( S/cm )		
	60°C/10 分钟	60°C/30 分钟	80°C/30 分钟
仅使用十二烷基胺的实例 11B 的油墨 ( 对照 )	不导电	不导电	60000
[0135] 实例 12B 的油墨	0.2	0.5	60300
实例 13B 的油墨	5940	15800	67900
实例 14B 的油墨	47900	82100	135000
实例 15B 的油墨	1.1	60000	92000

[0136] 如上述结果所示,使用辛基胺和十二烷基胺粘结剂的混合物有效地使银纳米颗粒

稳定化。辛基胺的较低沸点导致颗粒的退火温度低于使用100%十二烷基胺稳定剂的颗粒。颗粒具有非常小的粒度。由本公开的颗粒配制的喷墨油墨能够在非常低的温度(例如,60℃)下在短时间(例如,10-30分钟)内退火以提供高导电迹线(例如,>10,000s/cm)。这将使得能够在许多对高温敏感的衬底如塑料膜和聚合物物体上打印导电迹线,使得为许多应用创建智能组件成为可能。

[0137] 实例16:相变材料的制备

[0138] 使用根据下表4的油墨组分制备相变油墨(相变材料1到4)

[0139] 表4

油墨组分	相变材料 ( wt% )			
	相变材料 1	相变材料 2	相变材料 3	相变材料 4
蒸馏 Polywax 500 ( X1197 )	53.34			
对苯二甲酸二(十八烷)酯( DST , 80% BRC )		79.89	79.80	79.86
TBCT*		19.94		
Sylvatac RE40 ( 80% BRC** )			20.03	
Abitol E 琥珀酸二酯 ( 100% BRC )				19.97
[0140] 三酰胺蜡 ( Xerox 树脂 6 )	12.92			
十八烷基硬脂酰胺 ( S-180 )	15.27			
氢化松香酸的三甘油酯 ( KE-100 )	16.15			
聚氨酯树脂 ( Xerox 树脂 12 )	2.15			
N-445	0.17	0.17	0.17	0.17
总计	100	100	100	100
***140°C下的粘度	4.37			

[0141] \*TBCT是按照美国专利第8,500,896号中所概述那样合成的摩尔比为1:1:1的4-叔丁基环己醇、环己醇和酒石酸的反应产物。

[0142] 对苯二甲酸二(十八烷)酯是根据美国专利第8,753,441号中公开的程序制备的,该专利通过引用方式并入本文。

[0143] 相变材料1的制备

[0144] 根据美国专利第7,381,254号的实例II中公开的程序制备相变材料1,不同之处在于本文的相变材料1中不包含着色剂。美国专利第7,381,254号的公开内容全文并入本文。

[0145] 相变材料2的制备

[0146] 根据美国专利第8,741,043号中公开的过程,通过在130℃下将基对苯二甲酸二(十八烷)酯和TBCT在烧杯中搅拌约1小时,使其熔融混合来制备相变材料2。将所得混合物倒入铝盘中并冷却到室温。

[0147] 相变材料3的制备

[0148] 通过在130℃下将基对苯二甲酸二(十八烷)酯和Sylvatac RE 40(美国专利第9,120,943号中所公开的商业松香酯)在烧杯中搅拌约1小时,使其熔融混合来制备相变材料3。将所得混合物倒入铝盘中并冷却到室温。

[0149] 相变材料4的制备

[0150] 根据美国专利第8,741,043号的实例I中公开的程序制备相变材料4,不同之处在于本文的相变材料4中不包含着色剂。

[0151] 实例17:可UV固化外涂层材料的制备

[0152] 通过将至少一种低聚物和至少一种双官能或多官能单体(三官能或更高官能单体)加入配有磁力搅拌棒的玻璃容器中来制备可UV固化外涂层材料。在约85℃下在Vario-Mag<sup>®</sup>受热搅拌块上将所述组合物搅拌约20分钟。在将所述组合物混合形成均匀液体混合物后,加入任选的附加单官能单体和至少一种光引发剂,并且再混合大约30分钟以提供最终混合的可UV固化组合物。将可UV固化组合物过滤通过1μm滤布(可购自派克公司(Parker))。可UV固化组合物示于表5中。

[0153] 表5:可UV固化外涂层组合物

[0154]

	可UV固化外涂层材料 (wt%)
SR506A (丙烯酸异冰片酯)	39.40
SR272 (TriEGDA—二丙烯酸三乙二醇酯)	16.10
SR268 (TetraEGDA—二丙烯酸四乙二醇酯)	7.36
SR368 (丙烯酸异氰尿酸三-2-羟乙酯)	12.00
BR-741 (Bomar—脂肪族聚酯聚氨酯丙烯酸酯)	21.80
BR-952 (聚氨酯丙烯酸酯低聚物)	
IC TPO (二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦)	2.30
Irgacure 184	1.00
总计	100
80℃下的粘度(cps)	5.42

[0155] 使用配备有25mm平行板和Peltier加热系统的Ares G2流变仪测量粘度。将可UV固化组合物的样品装载到102℃下的流变仪上,使其平衡,然后以1.5℃/分钟的速率以10rad/s温度扫描到25℃。

[0156] 实例18:嵌入式3D导电物体的制备

[0157] 图2示出了在实例16中所制备相变材料(即,相变材料1-4)的3D结构上制造的全打印天线。为了证明上文所公开材料的相容性和使用所述材料来打印3D打印制品的能力。本公开的金属纳米颗粒油墨组合物用于制造天线。图2示出了使用本文所述的方法形成基部40的第一结构材料,以形成3D结构。将金属纳米颗粒油墨喷射到第一结构材料上以形成导电迹线42。使用Dimatix喷墨打印机来喷射油墨。将导电管线在80℃下的常规烘箱中退火20分钟。将实例17的可UV固化外涂层材料涂覆在导电迹线42的顶部上。使用LED来固化外涂层实例17,在100%功率下固化500毫秒,并且灯与衬底的间隙为5mm。UV光由395nm(波长)和8W/cm<sup>2</sup>(功率)下的Phoseon FireJet FJ200 150-20(发射窗口尺寸[mm])供应。然后将第二结构材料喷射在已固化外涂层组合物17上方以形成顶涂层46,从而形成导电迹线42并嵌入

到顶涂层46与基部40之间。结构46按照与结构40相同的方式制造。LED 44连接到导电迹线42。当连接LED的3D打印天线与无线发射器接触时,LED指示灯亮起,指示天线正在工作。实例18表明本文所公开的方法可用于制造全打印电子电路。

[0158] 实例19:独立式天线的制备

[0159] 在约90℃的温度下对实例18的打印导电天线加热。图2中的相变结构材料40和46熔化掉,剩下独立式天线。

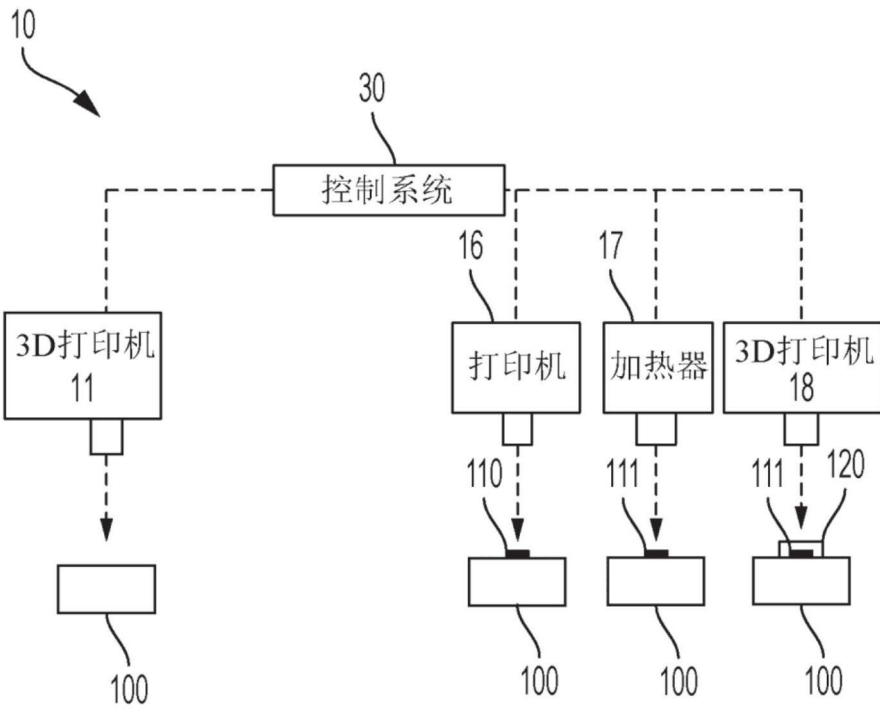


图1

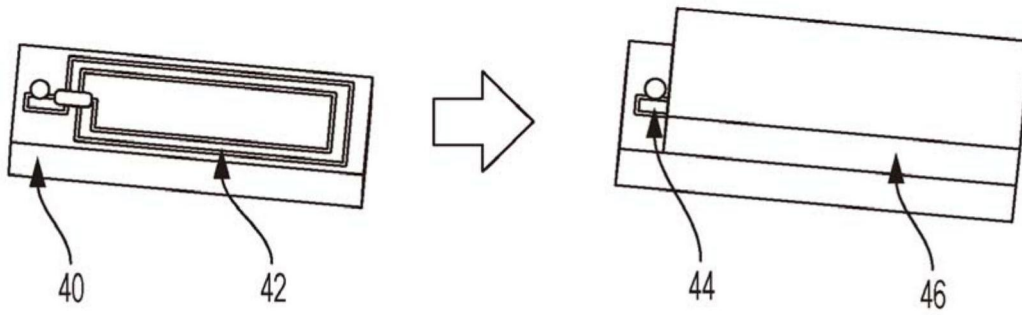


图2