



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1926470 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200480041335.2

(22) 申请日 2004.11.28

(30) 优先权数据

10/725,995 2003.12.03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.08.03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IL2004/001089 2004.11.28

(87) PCT申请的公布数据

W02005/053928 EN 2005.06.16

(73) 专利权人 奥布吉特几何有限公司

地址 以色列雷霍沃特

(72) 发明人 埃杜阿多·纳帕登斯基

伊莱休·M·克里奇曼 阿维·科恩

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴 巫肖南

(51) Int. Cl.

G03C 9/08 (2006.01)

B29C 35/02 (2006.01)

B29C 35/08 (2006.01)

B41J 2/01 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1450953 A, 2003.10.22, 全文.

CN 1138306 A, 1996.12.18, 全文.

US 5192559 A, 1993.03.09, 全文.

US 5204055 A, 1993.04.20, 全文.

US 5490962 A, 1996.02.13, 全文.

WO 01026023, 2001.04.12, 全文.

US 6532394 B1, 2003.03.11, 全文.

CN 1316067 A, 2001.10.03, 全文.

CN 1135048 A, 1996.11.06, 全文.

JP 7-299085 A, 1995.11.14, 全文.

审查员 李珍珍

权利要求书 2 页 说明书 45 页 附图 10 页

(54) 发明名称

用于三维模型印刷的组合物和方法

(57) 摘要

一种假复合材料,尤其可以包括第一相和第二相,其中每个相尤其可以包括有机化合物,其中每个相包括多层结构层,其中这些层是通过喷墨印刷法沉积的,其中假复合材料呈现出非均匀的三维结构。公开了一种制备假复合材料的方法。公开了一种印刷假复合材料的装置。此外,公开了一种使用各种合适材料来印刷三维物体的方法。

1. 根据具有预设计的结构和预设计的性能的假复合材料的预期用途来制备所述假复合材料的方法，

所述假复合材料包括两种或多种具有不同性能的不同界面材料；

所述结构至少包括第一相的部分和第二相的部分；

其中所述假复合材料包括至少两个不同相的组合，所述相的每一个包括所述不同界面材料的不同组合；

所述方法包括：

产生将两种或多种具有不同性能的不同界面材料结合至至少两个不同相的数据；

根据所产生的数据，将所述两种或多种不同的界面材料以液态从两个或多个相应的分配器选择性地分配形成层，各界面材料从不同的分配器分配，形成至少两个不同的界面材料相；以及

在受控的温度下，固化或硬化所分配的层，获得具有预设计的结构和预设计的性能的单个假复合材料。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述预设计的性能选自机械性能、热机械性能、光学性能、声学性能、电学性能或上述性能的任意组合，以及

其中所述预设计的性能为各向同性、各向异性性能，或者它们的组合。

3. 权利要求 1 的方法，其中沿着所述假复合材料一个轴线上的任意所述预设计的性能不同于所述假复合材料另一轴线上的预设计的性能，其中所述预设计的性能是机械强度、弹性或折射率。

4. 权利要求 2 的方法，其中所述预设计的性能在给定轴线上不同。

5. 权利要求 1-4 中任一项的方法，其中从所述假复合材料的一端到另一端在一种或多种所述预设计的性能上存在梯度。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述界面材料中的至少两种包括可固化组分。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述可固化组分选自电子束可固化的、电磁辐射可固化的、热可固化的，或者它们的任意组合。

8. 权利要求 1 的方法，其中所述固化或硬化是在沉积一层或多层所述层的期间或其后进行的。

9. 权利要求 1 的方法，其中所述受控的温度高于 25℃。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述相的至少一个包括多层。

11. 权利要求 1 的方法，其中第一相在化学成分上不同于第二相。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述不同相的组合包括交替 XY- 平面层和交替 XZ- 平面层，其中交替 XY- 平面层中的一层由光聚合物组合制成，并且另一层由另一种光聚合物组合制成；其中交替 XZ- 平面层中的每个模型结构层由光聚合物的连续组合制成。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述相的至少一个是连续相。

14. 权利要求 1 的方法，其中所述相的至少一个是非连续相。

15. 权利要求 1 的方法，其中所述层包括三维物体的结构层。

16. 权利要求 15 的方法，进一步包括：

产生多层支撑层，所述支撑层用于支撑所述三维物体的所述结构层。

17. 权利要求 16 的方法，进一步包括：

产生多层隔离层,所述隔离层用于隔离所述支撑层,其中所述隔离层位于所述支撑层和所述结构层之间。

18. 权利要求 1 的方法,其中所述假复合材料是通过三维喷墨印刷机产生的。

用于三维模型印刷的组合物和方法

发明领域

[0001] 本发明一般性地涉及一种三维物体构造方法,并且具体地涉及用于三维印刷复杂结构的方法和组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 三维印刷(three-dimensional printing)通常通过构造层状部件(parts in layers)来进行,三维印刷是一种用于构造三维物体的方法。三维印刷相对迅速和灵活,能够用于制备标准部件(prototype part),例如直接从CAD文件来加工(tooling)和快速制备三维的复杂结构。

[0004] 使用三维印刷可以使制造商能够在加工之前获得任意拟定产品的全三维模型(full three-dimensional object),由此可以显著降低加工成本,并且获得设计和制备之间的更好同步性。也可以获得较低的产品成本和改进的产品质量。

[0005] 使用三维印刷也可以直接制备全三维物体,由此充分降低成本,并且获得设计、生产和消费(使用)之间更好的同步性。这样也可以获得较低的产品成本和改进的产品质量。

[0006] 已经对用于计算机控制的三维印刷开发出各种系统。在本申请受让人的美国专利6,259,962(在此将其引入作为参考)中,描述了用于三维模型印刷(three-dimensional model printing)的装置和方法的实施方式。依据该专利文献中的一些实施方式,所述装置包括具有多个喷嘴的印刷头,与印刷头相连的分配器(其用于选择地分配层状界面材料(interface material in layers)),和用于任选地固化所沉积的各层的固化设备。各沉积层的厚度可以通过选择地调节来自多个喷嘴中每一个的输出量来控制。

[0007] 在本申请受让人的美国专利申请09/412,618(在此将其引入作为参考)中,所描述的实施方式包括用于三维模型印刷的装置和方法。该申请的一些实施方式描述了用于印刷复杂三维模型的系统和方法,该系统和方法使用了具有不同硬度或弹性的界面材料,并且混合来自于每个印刷头的界面材料,以控制形成三维模型的材料硬度。该模型的结构层(construction layer)可具有不同于用来形成隔离(和支撑)层的材料弹性模量(更硬)的界面材料形成,从而能够形成复杂形状。

[0008] 可辐射固化油墨公开于,例如美国专利4,303,924、5,889,084和5,270,368中。其中,美国专利4,303,924公开了用于喷滴印刷(jet-drop printing)的可辐射固化组合物,其含有多官能烯属不饱和材料、单官能烯属不饱和材料、反应性增效剂、染料着色剂和油溶性盐。其中,美国专利5,889,084描述了用于喷墨印刷的可辐射固化油墨组合物,其包含阳离子光反应性环氧化物或乙烯基醚单体或低聚物、阳离子光引发剂和着色剂。其中,美国专利5,270,368公开了用于喷墨印刷的紫外可固化油墨组合物,其包含具有至少两种丙烯酸酯组分的树脂成分、光引发剂和有机载体。

[0009] 公开于这些参考文献中的油墨组合物通常用于喷墨印刷。用于喷墨印刷的组合物,通常不同地由用于构造三维物体的组合物来配制,因此具有不同的性能。例如,在室温下高粘度对于三维物体来说是所期望的性能,并且因此通常将用于构造三维物体的组合物设计成在室温下具有高粘度。相反,将用于喷墨印刷的组合物设计成在室温下具有低粘度,

以在印刷过程中良好运行。上述参考文献均没有公开特别为三维印刷而配制的组合物。

[0010] 用于立体光刻术 (stereolithography) 的可辐射固化组合物公开于美国专利 5,705,316。US5,705,316 公开了具有至少一个乙烯基醚基团的化合物,其分子中还含有至少一个其它官能团如环氧或丙烯酸酯基团;也公开了包含这些化合物的组合物;和使用这些组合物制备三维物体的方法。美国专利 5,705,316 的化合物是不容易获得的复杂分子,并且因此需要特别合成,这导致额外的时间和成本。

[0011] 因此,需要一种简单、容易获得的可固化组合物,所述组合物特别地配制成构造三维物体。进一步需要一种简单、容易获得的可固化组合物,所述组合物通过在构造期间于物体周围形成支撑和/或隔离层,而特别地配制成向三维物体提供支撑物。最后,需要一种构造具有改性质量的三维物体的方法。

发明内容

[0012] 本发明实施方式涉及用于制备三维物体的组合物。本发明实施方式进一步涉及在三维物体制备中用作支撑和/或隔离材料的组合物。本发明实施方式进一步涉及用于通过三维印刷制备三维物体的方法,和涉及通过该方法获得的三维物体。

[0013] 因此,本发明的实施方式提供了一种通过选择分配的方法来制备三维物体的组合物。该组合物尤其可以包括至少一种反应性组分、至少一种光引发剂、至少一种表面活性剂、和至少一种稳定剂。

[0014] 该组合物具有室温下大于 50cps 的第一粘度,以及具有第二温度下与喷墨印刷机相容的第二粘度,其中第二温度高于室温。

[0015] 根据本发明的实施方式,反应性组分为丙烯酸(酯)组分(acrylic component)、具有一个或多个环氧取代基的分子、具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮,或者它们的任意组合。

[0016] 更进一步,根据本发明的实施方式,反应性组分为丙烯酸(酯)组分。该丙烯酸(酯)组分为丙烯酸(酯)单体(acrylic monomer)、丙烯酸(酯)低聚物(acrylic oligomer)、丙烯酸(酯)交联剂(acrylic crosslinker),或者它们的任意组合。

[0017] 更进一步,根据本发明的实施方式,反应性组分尤其可以包括丙烯酸(酯)组分,并且另外还包括具有一个或多个环氧取代基的分子、具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮,或者它们的任意组合。

[0018] 更进一步,根据本发明的实施方式,反应性组分尤其可以包括丙烯酸(酯)组分和乙烯基己内酰胺。

[0019] 更进一步,根据本发明的实施方式,反应性组分尤其可以包括具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子。

[0020] 更进一步,根据本发明的实施方式,反应性组分尤其可以包括具有一个或多个环氧取代基的分子。

[0021] 更进一步,根据本发明的实施方式,反应性组分尤其可以包括具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子,和具有一个或多个环氧取代基的分子。

[0022] 更进一步,根据本发明的实施方式,光引发剂为自由基光引发剂、阳离子光引发剂,或者它们的任意组合。

[0023] 更进一步,根据本发明的实施方式,组合物进一步包括至少一种颜料和至少一种分散剂。该颜料为白色颜料、有机颜料、无机颜料、金属颜料,或者它们的组合。在一种实施方式中,该组合物进一步包括染料。

[0024] 更进一步,根据本发明的实施方式,组合物的第一粘度大于 80cps。在一种实施方式中,第一粘度在 80 ~ 300cps 之间。在另一种实施方式中,第一粘度为约 300cps。

[0025] 更进一步,根据本发明的实施方式,组合物在第二温度(该温度大于 60℃)下的第二粘度小于 20cps。优选地,在第二温度(该温度大于 60℃)下的第二粘度在 8 ~ 15cps 之间。在一种实施方式中,在约 85℃温度下第二粘度为约 11cps。

[0026] 此外,根据本发明的另一种实施方式,提供了一种在通过选择分剂法来制备三维物体中用作支撑和/或隔离材料的组合物。该组合物尤其可以包括至少一种非反应性的且低毒的化合物、至少一种表面活性剂和至少一种稳定剂。

[0027] 该组合物具有室温下大于 50cps 的第一粘度,以及具有第二温度下与喷墨印刷机相容的第二粘度,其中第二温度高于室温。

[0028] 根据本发明的实施方式,该组合物尤其可以进一步包括至少一种反应性组分和至少一种光引发剂。反应性组分为丙烯酸(酯)组分、具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子中的至少一种,或者反应性组分为水混溶性组分(water miscible component),在固化之后,所述水混溶性组分当与水、或碱性或酸性水溶液接触时能够溶胀。

[0029] 更进一步,根据本发明的实施方式,反应性组分为丙烯酸(酯)组分。该丙烯酸(酯)组分为丙烯酸(酯)单体、丙烯酸(酯)低聚物,或者它们的任意组合。

[0030] 更进一步,根据本发明的实施方式,反应性组分尤其可以包括至少一种水混溶性组分,在固化之后,所述水混溶性组分当与水、或碱性或酸性水溶液接触时能够溶胀。该水混溶性组分优选为聚乙二醇的丙烯酸酯化氨基甲酸酯低聚物衍生物(acrylated urethane oligomer derivative of polyethyleneglycol)、部分丙烯酸酯化的多元醇低聚物、具有亲水取代基的丙烯酸酯化低聚物,或者它们的任意组合。该亲水取代基优选为酸取代基(acidic substituent)、氨基取代基、羟基取代基,或者它们的任意组合。

[0031] 更进一步,根据本发明的实施方式,反应性组分尤其可以包括具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子。

[0032] 更进一步,根据本发明的实施方式,非反应性组分为聚乙二醇、甲氧基聚乙二醇、甘油、乙氧基化多元醇、或丙二醇。

[0033] 更进一步,根据本发明的实施方式,光引发剂为自由基光引发剂、阳离子光引发剂,或者它们的任意组合。

[0034] 更进一步,根据本发明的实施方式,组合物的第一粘度大于 80cps。在一种实施方式中,第一粘度在 80 ~ 300cps 之间。在另一种实施方式中,第一粘度为约 200cps。

[0035] 更进一步,根据本发明的实施方式,组合物在第二温度(该温度大于 60℃)下的第二粘度小于 20cps。优选地,在第二温度(该温度大于 60℃)下的第二粘度在 8 ~ 15cps 之间。在一种实施方式中,在约 85℃温度下第二粘度为约 11cps。

[0036] 此外,本发明的实施方式提供了一种通过三维印刷来制备三维物体的方法。依据实施方式,该方法包括:

[0037] 从印刷头中分配第一界面材料,该第一界面材料尤其可以包括至少一种反应性组

分、至少一种光引发剂、至少一种表面活性剂和至少一种稳定剂；从印刷头中分配第二界面材料，该第二界面材料尤其可以包括至少一种非反应性的且低毒的化合物、至少一种表面活性剂和至少一种稳定剂；以预定比例混合第一界面材料和第二界面材料，以制备用于形成三维物体的结构层。

[0038] 更进一步，根据本发明的实施方式，第一界面材料的反应性组分为丙烯酸（酯）组分、具有一个或多个环氧取代基的分子、具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺，或者它们的任意组合。

[0039] 更进一步，根据本发明的实施方式，第一界面材料的反应性组分尤其可以包括丙烯酸（酯）组分。该丙烯酸（酯）组分为丙烯酸（酯）单体、丙烯酸（酯）低聚物、丙烯酸（酯）交联剂，或者它们的任意组合。

[0040] 更进一步，根据本发明的实施方式，第一界面材料的反应性组分尤其可以包括丙烯酸（酯）组分，并且另外还包括具有一个或多个环氧取代基的分子、具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮，或者它们的任意组合。

[0041] 更进一步，根据本发明的实施方式，第一界面材料的反应性组分尤其可以包括丙烯酸（酯）组分和乙烯基己内酰胺。

[0042] 更进一步，根据本发明的实施方式，第一界面材料的反应性组分尤其可以包括具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子。

[0043] 更进一步，根据本发明的实施方式，第一界面材料的反应性组分尤其可以包括具有一个或多个环氧取代基的分子。

[0044] 更进一步，根据本发明的实施方式，第一界面材料的反应性组分尤其可以包括具有一个或多个环氧取代基的分子，和具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子。

[0045] 更进一步，根据本发明的实施方式，第一界面材料进一步尤其可以包括至少一种颜料和至少一种分散剂。该颜料为白色颜料、有机颜料、无机颜料、金属颜料，或者它们的组合。在一种实施方式中，该第一界面材料进一步尤其可以包括染料。

[0046] 更进一步，根据本发明的实施方式，该方法可以进一步包括固化第一界面材料的步骤。

[0047] 更进一步，根据本发明的实施方式，该第二界面材料尤其可以进一步包括至少一种反应性组分和至少一种光引发剂。反应性组分为丙烯酸（酯）组分、具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子中的至少一种，或者反应性组分为水混溶性组分，在固化之后，所述水混溶性组分当与水、或碱性或酸性水溶液接触时能够溶胀。

[0048] 更进一步，根据本发明的实施方式，反应性组分为丙烯酸（酯）组分。该丙烯酸（酯）组分为丙烯酸（酯）低聚物、丙烯酸（酯）单体，或者它们的任意组合。

[0049] 更进一步，根据本发明的实施方式，反应性组分尤其可以包括至少一种水混溶性组分，在固化之后，所述水混溶性组分当与水、或碱性或酸性水溶液接触时能够溶胀。该水混溶性组分优选为聚乙二醇的丙烯酸酯化氨基甲酸酯低聚物衍生物、部分丙烯酸酯化的多元醇低聚物、具有亲水取代基的丙烯酸酯化低聚物，或者它们的任意组合。该亲水取代基优选为酸取代基、氨基取代基、羟基取代基，或者它们的任意组合。

[0050] 更进一步，根据本发明的实施方式，第二界面材料的反应性组分尤其可以包括具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子。

[0051] 更进一步,根据本发明的实施方式,非反应性组分为聚乙二醇、甲氧基聚乙二醇、甘油、乙氧基化多元醇、或丙二醇。

[0052] 更进一步,根据本发明的实施方式,第一界面材料和任选的第二界面材料的光引发剂为自由基光引发剂、阳离子光引发剂,或者它们的任意组合。

[0053] 更进一步,根据本发明的实施方式,该方法可以进一步包括辐射或固化第二界面材料的步骤。

[0054] 更进一步,根据本发明的实施方式,第一界面材料和第二界面材料的弹性模量和强度不同。在一种实施方式中,第一界面材料比第二界面材料的弹性模量和强度高。

[0055] 更进一步,根据本发明的实施方式,该方法可以进一步包括形成用于支撑该物体的多层支撑层。在一种实施方式中,通过以预定比例混合第一界面材料和第二界面材料,形成支撑层。在一种实施方式中,该支撑层与结构层的弹性模量和强度相同。在另一种实施方式中,该支撑层比结构层的弹性模量和强度低。

[0056] 更进一步,根据本发明的实施方式,该方法可以进一步包括:以预定比例混合第一界面材料和第二界面材料,形成用于将所述物体与支撑层隔离的多层隔离层的步骤。在一种实施方式中,该隔离层比结构层和支撑层的弹性模量和强度低。

[0057] 更进一步,根据本发明的实施方式,第一界面材料和第二界面材料各自具有室温下的第一粘度,以及具有第二温度下与喷墨印刷机相容的第二粘度,其可以相同或不同,其中第二温度高于室温。

[0058] 此外,本发明的实施方式提供了一种由芯(core)组成的三维物体,所述芯由多层结构层(construction layer)组成。所述结构层是通过以预定比例混合本文中所述第一界面材料和第二界面材料而制备的。

[0059] 更进一步,根据本发明的实施方式,该物体可以进一步包括多个用于支撑该芯的支撑层。在一种实施方式中,通过以预定比例混合第一界面材料和第二界面材料来制备支撑层。在一种实施方式中,支撑层与结构层的弹性模量和强度相同。在另一种实施方式中,该支撑层比结构层的弹性模量和强度低。

[0060] 更进一步,根据本发明的优选实施方式,该物体可以进一步包括用于从该芯中隔离支撑层的多层隔离层。在一种实施方式中,隔离层位于支撑层和结构层之间。所述隔离层是通过以预定比例混合第一界面材料和第二界面材料而制备的。在一种实施方式中,该隔离层比结构层和支撑层的弹性模量和强度低。

[0061] 本发明的一种实施方式提供了适用于构造三维物体的组合物,该组合物尤其可以包括具有官能团的固化组分(其中如果官能团为可聚合的反应性官能团时,那么官能团为(甲基)丙烯酸类官能团);光引发剂;表面活性剂和稳定剂;其中组合物具有第一温度下约50~500cps的第一粘度,其中第一温度为室温;并且具有第二温度下低于20cps的第二粘度,其中第二温度高于第一温度;其中在固化之后该组合物成为固体形式。

[0062] 本发明的一种实施方式提供了适用于构造三维物体的组合物,该组合物尤其可以包括不可固化组分(non curable component),可固化组分(curable component),表面活性剂和稳定剂,其中不可固化组分不与可固化组分反应,其中组合物具有第一温度下约20~500cps的第一粘度,其中第一温度为室温;并且具有第二温度下低于20cps的第二粘度,其中第二温度高于室温;其中在固化之后该组合物形成固体、半固体或液体材料。

[0063] 本发明的一种实施方式提供了适合在构造三维物体中用作支撑的组合物,该组合物尤其可以包括不可固化组分,可固化的(甲基)丙烯酸(酯)组分,表面活性剂,自由基光引发剂和稳定剂;其中不可固化组分不与可固化组分反应,其中组合物具有第一温度下约 20 ~ 500cps 的第一粘度,其中第一温度为室温;并且具有第二温度下低于 20cps 的第二粘度,其中第二温度高于第一温度;其中在固化之后该组合物形成固体、半固体或液体材料。

[0064] 本发明的一种实施方式进一步提供了适合在构造三维物体中用作支撑的组合物,该组合物尤其可以包括至少一种不可固化组分,至少一种可固化组分(包含具有一个或多个环氧取代基的分子),至少一种表面活性剂,至少一种阳离子光引发剂和至少一种稳定剂;其中不可固化组分不与可固化组分反应,其中组合物具有第一温度下约 20 ~ 500cps 的第一粘度,其中第一温度为室温;并且具有第二温度下低于 20cps 的第二粘度,其中第二温度高于第一温度;其中在固化之后该组合物形成固体、半固体或液体材料。

[0065] 本发明的一种实施方式进一步提供了通过三维印刷制备三维物体的方法,该方法可以包括步骤:从分配器中分配适用于构造三维物体的第一组合物,该第一组合物可以包括具有官能团的不可固化组分(其中如果官能团为可聚合的反应性官能团时,那么官能团为(甲基)丙烯酸类官能团);光引发剂,表面活性剂和稳定剂;从分配器中分配适合在构造三维物体中用作支撑的第二组合物,该组合物可以包括不可固化组分,可固化组分,表面活性剂和稳定剂,其中不可固化组分不与可固化组分反应;以预定比例混合第一组合物和第二组合物,以制备用于形成三维物体的多层结构层;由此固化第一组合物,形成固体形式,以及由此辐射或固化第二组合物形成液体、固体或半固体形式。

[0066] 本发明的一种实施方式进一步提供了由多层结构层组成的三维物体,其中通过以预定比例混合本发明的第一组合物和第二组合物来制备该结构层。

[0067] 本发明提供了用于制备三维物体的组合物,包括在三维物体制备中用作支撑和/或隔离材料的组合物。因此,本发明的实施方式提供了适用于构造三维物体的组合物。该组合物尤其可以包括具有官能团的不可固化组分(其中如果官能团为可聚合的反应性官能团时,那么官能团为(甲基)丙烯酸类官能团);光引发剂,表面活性剂和稳定剂;其中所述组合物具有第一温度下约 50 ~ 500cps 的第一粘度,其中所述第一温度为室温;并且具有第二温度下低于 20cps 的第二粘度,其中所述第二温度高于所述第一温度;其中在固化之后该组合物形成固体形式。因此,根据本发明的另一种实施方式,提供了适合在构造三维物体中用于支撑的组合物。该组合物尤其可以包括不可固化组分,可固化组分,表面活性剂和稳定剂,其中不可固化组分不与所述可固化组分反应;其中所述组合物具有第一温度下约 20 ~ 500cps 的第一粘度,其中所述第一温度为室温;并且具有第二温度下低于 20cps 的第二粘度,其中所述第二温度高于所述第一温度;其中在固化之后该组合物成液体、固体或半固体形式。本发明的实施方式提供了通过三位印刷来制备三维物体的方法。本发明实施方式进一步提供了根据本发明的方法而制备的三维物体。

[0068] 本发明的一种实施方式进一步提供了用于印刷三维物体的方法,该方法尤其可以包括:通过三维印刷装置,沉积界面材料层的第一部分;和沉积所述界面材料层的另一部分,所述另一部分与第一部分被间隔(space)隔开,其中第一部分、另一部分和间隔布置在同一平面内。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括:在界面材料层内形成一个或多个非连续的片段。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括:填充所述间隔。在另一种实施

方式中,该方法尤其可以包括:在所选区域中沉积所述部分。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括:在另一平面中沉积另一层;该另一层包括另一个间隔,当垂直于该另一平面观察时所述间隔和所述另一个间隔移位(displace)。

[0069] 本发明的一种实施方式进一步提供了用于印刷三维物体的方法,该方法尤其可以包括:沉积支撑结构;和在支撑结构的周围沉积刚性外型(rigid exterior);以及在刚性外型的周围沉积隔离层(release layer),所述隔离层在刚性外型与物体之间。在另一种实施方式中,所述刚性外型的强度和弹性基本上相似于所述物体的强度和弹性。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括由造型材料(modeling material)构造栅格,所述栅格布置在所述支撑结构内。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括使所述支撑结构作为单个单元移开。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括在物体与所述刚性结构之间为所述隔离层留下空间。在另一种实施方式中,所述隔离层当暴露于辐射时可以保持未聚合的状态。在另一种实施方式中,其中所述隔离层在辐照时可以部分固化。在另一种实施方式中,所述隔离层是非平面的。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括:在所选的位置沉积所述隔离层。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括:构造多个方向指示物(器)(direction indicator),所述指示物在移开所述支撑结构时指明优先性顺序指令。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括在优选的移开方向上构造具有锥形的所述支撑结构。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括在所述支撑结构上沉积支撑结构指示物。在另一种实施方式中,所述支撑结构尤其可以包括造型材料、支撑材料(support material),以及它们的任意组合。在另一种实施方式中,所述隔离结构(release construction)尤其可以包括造型材料、支撑材料,以及它们的任意组合。

[0070] 本发明的一种实施方式进一步提供了构造三维物体的方法,该方法尤其可以包括:沉积界面材料;和构造所述界面材料指示物,该指示物对至少部分所述界面材料显示出优选移开指令。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括:使所述方向指示物显示在输出设备上。在另一种实施方式中,所述指示物尤其可以包含拆卸顺序指令。在另一种实施方式中,所述指示物尤其可以包括可见印刷(visuable printing)。

[0071] 本发明的一种实施方式进一步提供了物体印刷方法,包括:以预定排列,分配多层界面材料层,以使得该印刷模具(printed mold)的外壳主要包含造型材料,并且所述印刷模具的内部主要包含支撑材料。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括在所述支撑材料内构造造型材料的栅格。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括固化所述模具。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括浇铸所述模具。在另一种实施方式中,该方法尤其可以包括加热所述模具。

[0072] 在本发明的一种实施方式中,界面材料尤其可以包括造型材料、支撑材料,以及它们的任意组合。

[0073] 本发明的一种实施方式进一步提供了用于印刷三维物体的装置,尤其包括控制器(controller),所述控制器能够沉积界面材料层第一部分,并且能够沉积所述界面材料层另一部分,所述另一部分与第一部分被间隔隔开,其中第一部分、另一部分和间隔布置在同一平面内。在另一种实施方式中,该控制器能够在所述层内形成一个或多个非连续片段。在另一种实施方式中,该控制器能够填充所述间隔。在另一种实施方式中,该控制器能够在另一平面上沉积另一层,该另一层包括另一个间隔,当垂直于该另一平面观察时所述间隔和

所述另一个间隔移位。在另一种实施方式中,该控制器能够沉积另一移位的层。

[0074] 本发明的一种实施方式进一步提供了用于印刷三维物体的装置,尤其包括控制器,所述控制器能够构造支撑结构,其中在支撑结构的周围沉积刚性外型,以及在刚性外型的周围沉积隔离层,所述隔离层在刚性外型与物体之间。在另一种实施方式中,所述刚性外型可以具有与物体基本相似的强度和弹性。在另一种实施方式中,该控制器能够由造型材料构造栅格,所述栅格布置在所述支撑结构内。在另一种实施方式中,该控制器能够整体移开所述支撑结构。在另一种实施方式中,该控制器能够在物体与所述刚性结构之间为所述隔离层留下空间。在另一种实施方式中,一层或多层隔离层当暴露于辐射时可以保持未固化的状态。在另一种实施方式中,一层或多层隔离层在辐照时可以部分固化。在另一种实施方式中,一层或多层隔离层是非平面的。在另一种实施方式中,一个或多个所述隔离结构层沉积在所选的位置。在另一种实施方式中,该控制器能够构造多个方向指示物,所述指示物在移开所述支撑结构时指明优先性顺序指令。在另一种实施方式中,该控制器能够在优选的移开方向上构造具有锥形的所述支撑结构。在另一种实施方式中,该控制器能够在所述支撑结构上沉积支撑结构指示物。

[0075] 本发明的一种实施方式进一步提供了用于印刷三维物体的装置,尤其包括控制器,所述控制器能够构造界面层,以及构造界面层指示物,该指示物对至少部分所述界面材料显示出指示指令。在另一种实施方式中,所述指示物显示在输出设备上。在另一种实施方式中,所述指示物尤其可以包含拆卸顺序指令。在另一种实施方式中,所述指示物尤其可以包括可见印刷。

[0076] 本发明的一种实施方式进一步提供了用于印刷三维物体的装置,尤其包括控制器,所述控制器能够以预定排列,分配多层界面材料层,使得该印刷模具的外壳主要包含造型材料,并且所述印刷模具的内部主要包含支撑材料。在另一种实施方式中,该控制器能够在所述支撑材料内构造造型材料的栅格。在另一种实施方式中,该控制器能够固化所述模具。

[0077] 在本发明的一种实施方式中,界面材料尤其可以包括造型材料、支撑材料,以及它们的任意组合。

[0078] 在本发明的一种实施方式中,本发明提供了一种假复合材料(pseudocomposite material),所述假复合材料尤其包括第一相和第二相,其中每个相尤其可以包括有机化合物,其中每个相包括多层结构层,其中所述层是通过喷墨印刷沉积的,其中所述假复合材料呈现出非均匀的三维结构。

[0079] 在另一种实施方式中,该假复合材料尤其可以进一步包括一个或多个相,其中每个相包括多层结构层。

[0080] 在一种实施方式中,本发明提供了一种尤其包括假复合材料的三维物体,其中该假复合材料尤其可以包括第一相和第二相,其中每个相尤其可以包括有机化合物,其中每个相包括多层结构层,其中所述层是通过喷墨印刷沉积的,其中所述假复合材料呈现出非均匀的三维结构。

[0081] 在另一种实施方式中,该三维物体尤其可以进一步包括一个或多个相,其中每个相包括多层结构层。

[0082] 在另一种实施方式中,该三维物体尤其可以进一步包括一个或多个相,其中每个

相包括多层结构层。

[0083] 在另一种实施方式中,该三维物体尤其可以进一步包括用于支撑该三维物体结构层的多层支撑层。在另一种实施方式中,该支撑层为根据本发明的任意支撑层。

[0084] 在另一种实施方式中,该三维物体尤其可以进一步包括用于隔离支撑层的多层隔离层,其中该隔离层位于支撑层和结构层之间。在另一种实施方式中,该隔离层为根据本发明的任意隔离层。

[0085] 在一种实施方式中,本发明提供了一种制备具有非均匀三维结构的假复合材料的方法,该方法尤其可以包括步骤:从第一分配器中分配第一相组合物以制备第一相,其中该第一相尤其可以包括有机化合物;从第二分配器中分配第二相组合物以制备第二相,其中该第二相尤其可以包括有机化合物,由此沉积多层结构层,固化或硬化第一相组合物和第二相组合物,由此制备具有非均匀三维结构的假复合材料。

[0086] 在另一种实施方式中,所述用于制备具有非均匀三维结构的假复合材料的方法,尤其可以进一步包括步骤:制备一个或多个相,其中每个相包括多层结构层。

[0087] 在另一种实施方式中,所述用于制备具有非均匀三维结构的假复合材料的方法可以特别地用于制备三维物体。

[0088] 在一种实施方式中,本发明提供了一种制备三维物体的方法,该方法尤其可以包括制备具有非均匀三维结构的假复合材料,该方法尤其可以包括步骤:从第一分配器中分配第一相组合物以制备第一相,其中该第一相尤其可以包括有机化合物;从第二分配器中分配第二相组合物以制备第二相,其中该第二相尤其可以包括有机化合物,由此沉积多层结构层,固化或硬化第一相组合物和第二相组合物,由此制备具有非均匀三维结构的假复合材料,由此制备三维物体。

[0089] 在另一种实施方式中,所述用于制备三维物体的方法尤其可以进一步包括:生成一个或多个相的步骤,其中每个相包括多层结构层。在另一种实施方式中,所述用于制备三维物体的方法尤其可以进一步包括:制备用于支撑该三维物体结构层的多层支撑层的步骤。在另一种实施方式中,所述用于制备三维物体的方法尤其可以进一步包括:制备用于隔离该支撑层的多层隔离层的步骤,其中该隔离层位于支撑层和结构层之间。

[0090] 在本发明的一种实施方式中,至少一层结构层尤其可以包括第一相组合物和第二相组合物。

[0091] 在本发明的一种实施方式中,在沉积一层结构层之后立刻进行固化或硬化。在另一种实施方式中,在沉积不止一层结构层之后进行固化或硬化。在另一种实施方式中,在沉积结构层期间进行固化或硬化。在另一种实施方式中,在受控的温度下进行固化。在另一种实施方式中,该温度高于 25°C。

[0092] 在一种实施方式中,本发明提供了用于印刷假复合材料的印刷机,尤其包括能够制备第一相和第二相的控制器,其中每个第一相和第二相尤其可以包括有机化合物,由此制备具有非均匀三维结构的假复合材料。在另一种实施方式中,该装置可以进一步包括至少两个分配器。在另一种实施方式中,该装置可以进一步包括至少三个分配器。在另一种实施方式中,可以使用不同相的组合。在另一种实施方式中,该装置可以特别地用于制备三维物体。

[0093] 在本发明的一种实施方式中,第一相与第二相结构上不相同。在另一种实施方式

中,第一相与第二相化学成分不相同。在另一种实施方式中,第一相显示不同于第二相的性能。

[0094] 在本发明的一种实施方式中,第一相组合物、第二相组合物,或者二者,尤其可以包括可固化组分,在另一种实施方式中,该可固化组分可以是电子束可固化的、电磁辐射可固化的、热可固化的,或者它们的任意组合。

[0095] 在本发明的一种实施方式中,第一相组合物、第二相组合物,或者二者,尤其可以包括第一界面材料,其中该第一相组合物和第二相组合物不相同。在另一种实施方式中,该第一界面材料为根据本发明的任意第一界面材料。

[0096] 在本发明的一种实施方式中,第一相组合物、第二相组合物,或者二者,尤其可以包括预定比例的第一界面材料和第二界面材料,其中该第一相组合物和第二相组合物不相同。在另一种实施方式中,该第一和 / 或第二界面材料为根据本发明的任意第一和 / 或第二界面材料。

[0097] 在本发明的一种实施方式中,第一相组合物、第二相组合物,或者二者,尤其可以包括根据本发明的适合于构造三维物体的任意组合物。在另一种实施方式中,第一相组合物、第二相组合物,或者二者,尤其可以包括根据本发明的、适合于在构造三维物体中用作支撑的任意组合物。

[0098] 在本发明的一种实施方式中,该假复合材料的至少一相可以为连续相。在另一种实施方式中,至少一相可以为非连续相。

[0099] 在本发明的一种实施方式中,该假复合材料的性能其中可以是各向同性、各向异性,或者它们的组合。在另一种实施方式中,该性能其中可以是机械性能、热机械性能、光学性能、声学性能、电学性能或其任意组合。

[0100] 在另一种实施方式中,该假复合材料沿着该材料一个轴线上的机械强度可以高于该材料沿着该材料另一轴线上的机械强度。

[0101] 在另一种实施方式中,该假复合材料沿着该材料一个轴线上的弹性可以高于该材料沿着该材料另一轴线上的弹性。

[0102] 在另一种实施方式中,该假复合材料沿着该材料一个轴线上的折射率可以不同于该材料沿着该材料另一轴线上的折射率。在另一种实施方式中,该材料沿着一个轴线上的折射率可以不同。

附图说明

[0103] 通过以下详细描述以及结合附图,将更全面地理解和评价本发明,其中附图:

[0104] 图 1 为三维印刷系统实施方式的示意图;

[0105] 图 2 为根据本发明实施方式构造的三维物体的前视图;和

[0106] 图 3 为通过三维印刷来制备三维物体的方法的实施方式示意图;

[0107] 图 4A 为根据本发明一些实施方式的印刷盘和印刷物体的示意图;

[0108] 图 4B 为根据本发明实施方式的印刷物体的示意图;

[0109] 图 4C ~ 4D 为根据本发明实施方式的 3-D 印刷示例性方法的流程图;

[0110] 图 5A 为根据本发明实施方式的印刷用于 3-D 物体的支撑结构的示例性方法的流程图;

- [0111] 图 5B 为根据本发明实施方式的具有刚性外壳的支撑结构的示意图；
- [0112] 图 5C ~ 5D 为根据本发明一些实施方式的印刷物体和相关隔离层的示意图；
- [0113] 图 5E 为根据本发明实施方式的具有移开指示物的所印刷物体的示意图；
- [0114] 图 5F 为根据本发明实施方式的使用指示物的 3-D 印刷示例性方法的流程图；
- [0115] 图 5G 为根据本发明实施方式的具有锥形边的支撑结构的示意图；
- [0116] 图 5H 为根据本发明实施方式的使用具有锥形边的支撑结构的 3-D 印刷方法的流程图；
- [0117] 图 6A 为根据本发明实施方式的 3-D 印刷示例性方法的流程图；
- [0118] 图 6B 为根据本发明实施方式的具有刚性外壳和刚性内栅格的支撑结构的示意图；
- [0119] 图 7 为根据本发明实施方式的交替 XY-平面层的 PCM 的示意图：一个层是由一种光聚合物组合物（A 和 C 的组合）制成的；并且另一层是由另一种光聚合物组合物（B 和 C 的组合）制成的。
- [0120] 图 8 为根据本发明实施方式的交替 XZ-平面层的 PCM 的示意图：每个模具结构层是由连续组合的光聚合物组合物（A 和 B）制成的。
- [0121] 图 9 为根据本发明一种实施方式的具有高强度光聚合物强化件的弹性连续相模具的 PCM 的示意图：该高强度光聚合物（非连续相，B）构造成柱状，其周围为弹性光聚合物（连续相，A）；和
- [0122] 图 10 为根据本发明实施方式的非弹性连续相模具的示意图：该弹性光聚合物可以构成微小的弹性区域（如连续相，A），其周围为非弹性光聚合物（如非连续相，B）。

具体实施方式

[0123] 以下将对本发明进行描述，以使本领域的普通技术人员能够根据特定应用及其要求的情境所规定来实现和利用本发明。对于本领域的普通技术人员来说，对所述实施方式的各种改进将是显而易见的，并且本文中所定义的一般规则也可以应用于其它实施方式中。因此，本发明并不旨在受限于所示和所述的特定实施方式，而是符合与本文中所披露的原理和新特征相一致的最宽范围。换句话说，并未详细描述公知的方法、工序和组分，而并不会使得本发明不清楚。

[0124] 本发明实施方式涉及用于制备三维物体的组合物，和涉及在三维物体制备中用作支撑和 / 或隔离材料的组合物。本发明实施方式进一步涉及使用上述组合物通过三维印刷来制备三维物体的方法；和涉及通过该方法获得的三维物体。

[0125] 所述用于制备三维物体的组合物，尤其可以包括：至少一种反应性组分、至少一种光引发剂、至少一种表面活性剂和至少一种稳定剂。该组合物可以配制成与喷墨印刷机使用相容，并且在室温下粘度大于 50cps。

[0126] 所述在三维物体制备中用作支撑和 / 或第二界面材料的组合物，尤其可以包括：至少一种非反应性的且低毒的组分、至少一种表面活性剂和至少一种稳定剂。该组合物进一步可以含有至少一种反应性组分和至少一种光引发剂。该组合物可以配制成与喷墨印刷机使用相容，并且在室温下粘度大于 50cps。

[0127] 下面将进一步详细地描述该组合物。

[0128] 根据本发明的实施方式的三维物体,例如可以使用与美国专利申请 09/412,618(受让给本申请受让人的,在此将其引入作为参考)实施方式相类似的三维印刷系统来构造,但是也可以使用其它合适的三维印刷机。本文中参考图 1,示出了三维印刷系统。图 1 为三维印刷系统(附图标记 10)的示意图,其包括一个或多个印刷头(附图标记 12)、和至少两个分配器(附图标记为 14,且分别为 14a 和 14b);分配器分别含有界面材料(附图标记为 16,分别为 16a 和 16b)。也可以使用其它组分和组分的其它组。

[0129] 印刷头 12 具有多个喷墨型喷嘴 18,通过这些喷嘴将界面材料 16a 和 16b 喷射。在本发明的一种实施方式中,第一分配器 14a 与第一组喷嘴(附图标记 18a)相连,并且第二分配器 14b 与第二组喷嘴(附图标记 18b)相连。因此,通过喷嘴 18a 喷射第一界面材料 16a,并且通过喷嘴 18b 喷射第二界面材料 16b。可供选择地,在另一实施方式(未示出)中,三维印刷系统可以包括至少两个印刷头。第一印刷头与第一分配器 14a 相连,并且用于喷射第一界面材料 16a;和第二印刷头与第二分配器 14b 相连,并且用于喷射第二界面材料 16b。

[0130] 该三维印刷系统 10 进一步包括控制器 10、计算机辅助设计(CAD)系统 22、固化单元 24、和任选地定位装置 26。控制器 20 连接于 CAD 系统 22、固化单元 24、定位装置 26、印刷头 12 和每个分配器 14。也可以通过所显示之外的其它单元来进行控制,例如一种或多种单独的单元。

[0131] 所制备的三维物体(28)由多个层构成,各层的厚度通常通过选择地调节每个喷墨喷嘴 18 的输出来控制。

[0132] 通过结合或混合来自于每个分配器的材料,其中每个分配器含有具有不同硬度的界面材料,可以调节和控制形成所制备的三维物体的材料的硬度。因此,通过混合分别从每个分配器输出的第一和第二界面材料,可以制备具有不同弹性模量和不同强度的三维物体的不同部件。

[0133] 本文中所使用的术语“强度”,其用作与指示界面材料中弹性模量差别相关的术语。材料强度例如可以通过参考其弹性模量来描述,弹性模量可以定义为:“依据胡克定律(Hooke's law),对于弹性变形的材料,在给定载荷情形下应力与其相应应变的比值”。

[0134] 根据本发明的一种实施方式,第一分配器 14a 含有第一界面材料 16a(下文中称为“第一界面材料”或“第一组合物”),并且第二分配器 14b 含有第二界面材料 16b(下文中称为“第二界面材料”或“第二组合物”)。第一界面材料的弹性模量和强度与第二界面材料的弹性模量和强度不同(或者更硬)。通过混合第一界面材料和第二界面材料,可以制成具有不同弹性模量和不同强度的三维物体的不同层,例如如本文中所定义的造型或“结构”层(另外也称为造型结构)、支撑层(另外也称为支撑结构)和隔离层(另外也成为隔离结构)。根据本发明的实施方式,依据将被印刷的三维物体的要求,在印刷过程期间通过该装置沉积的每层材料,可以包括造型结构(model construction)、支撑结构和/或隔离结构的组合。因此,当本文中提及结构层、支撑层和/或隔离层时,这些层中的任一或全部可以是在印刷过程期间通过该印刷装置所印刷的部件或包括单一整体“层”的多个部件。

[0135] 例如,混合第一界面材料和第二界面材料形成多层结构层,该结构层定义为构成三维物体的层。本文中所使用的“多个”指的是 1 或更大的数。

[0136] 进一步,混合第一界面材料和第二界面材料可以形成多层支撑层,该支撑层定义

为支撑三维物体,但不构成三维物体的层。

[0137] 进一步,混合第一界面材料和第二界面材料可以形成多层隔离层,该隔离层定义为用于将层(如支撑层)与三维物体隔开的层(其不构成三维物体)。该隔离层通常比结构层和支撑层的弹性模量和强度更低。

[0138] 在本发明的一种实施方式中,将支撑层设计成与结构层基本上一致,并且因此具有与结构层基本上相同的弹性模量和基本上相同的强度。以这种方式,该结构层形成芯,并且该支撑层类似于该芯的阴印刷(negativeprinting)。该隔离层位于结构层和支撑层之间,并且用于将结构层与支撑层隔开。

[0139] 在本发明的已知实施方式中,该支撑层比结构层的弹性模量和强度低。该支撑层可以通过利用它们较脆弱的性能从该结构层中分离开,其将在下面详细描述。可供选择地,可以通过将隔离层放置在结构层和支撑层之间,将支撑层从结构层上分离。

[0140] 为了更清楚地定义本发明,本文中参考了图2,其为玻璃杯(附图标记通常为30)的三维模型。这种三维模型是使用图1喷墨印刷系统而印刷的,其通过混合第一界面材料和第二界面材料以形成多层结构层32,所述多层结构层构成玻璃杯30。

[0141] 玻璃杯30的结构层32需要被外部支撑,例如在区域34中。更进一步,在印刷期间需要形成内部空隙(internal void)(附图标记36)。因此,通过混合第一界面材料和第二界面材料而形成的多层支撑层38被印刷出来。

[0142] 更进一步,第一界面材料和第二界面材料的组合形成了多层隔离层40。在本发明的一种实施方式中,隔离层40位于结构层32和支撑层38之间。通常,隔离层40的弹性模量不同于(更低于)支撑层38和结构层32的弹性模量。因此,隔离层40可以用于将支撑层38与结构层32隔开。

[0143] 以下将详细描述的本发明,尤其提供适合用作第一界面材料和第二界面材料的组合物。

[0144] 特别地设计和配制本发明实施方式的第一界面材料和第二界面材料,以通过使用三维印刷构造三维物体。因此,根据本发明的实施方式,第一界面材料和第二界面材料分别具有在室温下的第一粘度,和具有在第二温度下与喷墨印刷机相容的第二粘度,其可以是相同的或不同的,其中第二温度高于室温,室温定义为约20~30℃。

[0145] 在本发明的一种实施方式中,将第一和第二界面材料设计成在室温(其定义为约20~30℃)下具有增加的粘度。在另一种实施方式中,第一和第二界面材料在室温下粘度大于50cps,在另一种实施方式中,该粘度可以在80~300cps之间。在另一种实施方式中,第一和第二界面材料在室温下粘度可以为约300cps。

[0146] 在本发明的一种实施方式中,第一界面材料和第二界面材料具有第二温度下与喷墨印刷相容的第二粘度,所述第二温度可高于室温。在另一种实施方式中,与喷墨印刷相容的组合物可以在印刷温度下具有低粘度(例如,低于20cps),以在印刷中适当起作用。在另一种实施方式中,第一界面材料和第二界面材料在加热时具有优选低于20cps的粘度,其能够在加热下构造三维物体。在本发明的一种实施方式中,通常用于构造三维模型的温度高于60℃。在另一种实施方式中,该温度可以是约85℃。在本发明的一种实施方式中,第一和第二界面材料在高于60℃的温度下可以具有8~15cps的粘度。在另一种实施方式中,第一和第二界面材料在约85℃的温度下可以具有11cps的粘度。

[0147] 由于具有这种粘度,可以将本发明实施方式中的第一和第二界面材料与用于喷墨印刷的现有技术制剂区别开来,现有技术制剂在室温下具有低粘度,且通常在室温下进行印刷。对于三维物体来说,室温下的高粘度是所期望的性能,这是现有技术制剂中缺少的特征。当然,其它实施方式可以具有其它粘度。

[0148] 第一界面材料

[0149] 第一界面材料(通常为造型材料)是一种适用于构造三维物体的组合物。可以配制该组合物,以在固化之后得到固体材料。在一种实施方式中,本发明描述了在固化之后形成固体材料的组合物,其具有的机械性能容许构造和处理这种三维物体。在另一种实施方式中,本发明提供了固化后形成类似固体弹性体材料的组合物,其具有的机械性能容许构造和处理这种三维物体。

[0150] 本发明的一种实施方式提供了一种第一界面材料,该第一界面材料尤其可以包括至少一种反应性组分、至少一种光引发剂、至少一种表面活性剂和至少一种稳定剂。

[0151] 本发明的一种实施方式提供了一种适用于构造三维物体的组合物,该组合物尤其可以包括具有官能团的可固化组分(其中如果官能团为可聚合反应性官能团时,那么该官能团为(甲基)丙烯酸类官能团);光引发剂;表面活性剂和稳定剂;其中该组合物具有第一温度下约 50 ~ 500cps 的第一粘度,其中该第一温度为环境温度(ambient temperature);并且具有第二温度下低于 20cps 的第二粘度,其中该第二温度高于第一温度;其中在固化之后该组合物形成固体形式。

[0152] 在本发明的一种实施方式中,该第一温度为室温。在另一种实施方式中,该室温在 20 ~ 30°C 之间。在另一种实施方式中,该第一温度为环境温度。在另一种实施方式中,环境温度在 10 ~ 40°C 之间。在另一种实施方式中,环境温度在 15 ~ 35°C 之间。在另一种实施方式中,环境温度在 20 ~ 30°C 之间。

[0153] 在本发明的一种实施方式中,该第二温度高于 40°C。在另一种实施方式中,该第二温度高于 50°C。在另一种实施方式中,该第二温度高于 60°C。在另一种实施方式中,该第二温度高于 70°C。

[0154] 在本发明的一种实施方式中,该可固化组分为能够进行聚合的反应性组分。在本发明的一种实施方式中,该可固化组分可以为(甲基)丙烯酸(酯)单体、(甲基)丙烯酸(酯)低聚物、(甲基)丙烯酸(酯)交联剂,或者它们的任意组合。

[0155] 在本发明的一种实施方式中,该可固化组分可以是单官能单体和双官能低聚物的组合。

[0156] 在本发明的一种实施方式中,单官能单体为高玻璃化转变温度的单官能单体。在另一种实施方式中,双官能低聚物为低玻璃化转变温度的双官能低聚物。术语“玻璃化转变温度(Tg)”定义为聚合物由硬和脆变为软和柔韧材料时的温度。

[0157] 在本发明的一种实施方式中,单官能单体的玻璃化转变温度可以高于 60°C。在另一种实施方式中,单官能单体的玻璃化转变温度可以高于 70°C。在另一种实施方式中,单官能单体的玻璃化转变温度可以为 70 ~ 110°C

[0158] 在本发明的一种实施方式中,双官能低聚物的玻璃化转变温度可以低于 40°C。在另一种实施方式中,双官能低聚物的玻璃化转变温度可以低于 30°C。在另一种实施方式中,双官能低聚物的玻璃化转变温度可以为 20 ~ 30°C。

[0159] 在本发明的一种实施方式提供了一种组合物,其中单官能单体的玻璃化转变温度高于 70°C,并且其中双官能低聚物的玻璃化转变温度低于 40°C。

[0160] 在本发明的一种实施方式中,该组合物可以包括至少 20%高玻璃化转变温度的单官能单体。在另一种实施方式中,该组合物可以包括至少 30%高玻璃化转变温度的单官能单体。在另一种实施方式中,该组合物可以包括至少 40%高玻璃化转变温度的单官能单体。在另一种实施方式中,该组合物可以包括 20~40%高玻璃化转变温度的单官能单体。在另一种实施方式中,该组合物可以包括 30~60%高玻璃化转变温度的单官能单体。

[0161] 在本发明的一种实施方式中,该组合物可以包括约 20%低玻璃化转变温度的双官能低聚物。在另一种实施方式中,该组合物可以包括约 40%低玻璃化转变温度的双官能低聚物。在另一种实施方式中,该组合物可以包括 20~40%低玻璃化转变温度的双官能低聚物。在另一种实施方式中,该组合物可以包括至少 20%低玻璃化转变温度的双官能低聚物。在另一种实施方式中,该组合物可以包括不大于 40%低玻璃化转变温度的双官能低聚物。

[0162] 在本发明的一种实施方式中,该组合物可以包括至少 40%高玻璃化转变温度的单官能单体和至少 20%低玻璃化转变温度的双官能低聚物。

[0163] 在本发明的一种实施方式中,该组合物可以包括至少 20%高玻璃化转变温度的单官能单体和不超过 40%低玻璃化转变温度的双官能低聚物。

[0164] 丙烯酸(酯)单体为一种官能丙烯酸酯化的分子,例如其可以为丙烯酸和甲基丙烯酸的酯。单体可以是单官能的或多官能的(例如双官能、三官能、四官能、和其它)。根据本发明的实施方式,丙烯酸(酯)单官能单体的实例为丙烯酸苯氧基乙酯,其由 Sartomer 以商品名 SR-339 销售。丙烯酸(酯)双官能单体的实例为丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯,其由 Sartomer 以商品名 SR-9003 销售。

[0165] 丙烯酸(酯)低聚物为官能丙烯酸酯化的分子,例如其可以为丙烯酸和甲基丙烯酸的聚酯。丙烯酸(酯)低聚物的其它实例为氨基甲酸酯丙烯酸酯类(urethane acrylates)和氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯类(urethane methacrylates)。氨基甲酸酯丙烯酸酯是由脂肪族或芳族或环脂肪族二异氰酸酯或多异氰酸酯与含羟基的丙烯酸酯制备的。实例为由 Cognius 以商品名 Photomer-6010 销售的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物。

[0166] 丙烯酸(酯)交联剂为可以提供增强的交联密度的分子。这种树脂的实例为双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(Ditrimethylolpropane Tetra-acrylate, DiTMPTTA)、季戊四醇四丙烯酸酯(TETTA)、双季戊四醇五丙烯酸酯(DiPEP)。在本发明的一种实施方式中,该组合物尤其可以进一步包括可固化组分,该可固化组分为具有一个或多个环氧取代基的分子、具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子、乙烯基己内酰胺、乙烯基吡咯烷酮,或者它们的任意组合。在本发明的一种实施方式中,该组合物尤其可以进一步包括乙烯基己内酰胺。也可以使用其它可固化组分。

[0167] 第一界面材料也可以包括可固化组分,例如该可固化组分为具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子。在本发明的一种实施方式中,包括具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子的组分的浓度为 10~30%。在另一种实施方式中,该浓度为 15~20%。在另一种实施方式中,该浓度为 15%。当然,可以使用其它浓度、和其它范围。至少具有乙烯基醚基团的常规乙烯基醚单体和低聚物是适用的。乙烯基醚的实例为乙基乙烯基醚、丙基乙烯基醚、

异丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、乙二醇单乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇单乙烯基醚等。根据本发明的实施方式，乙烯基醚的实例为 1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚，其由 ISP 以商品名 CHVE 销售。

[0168] 在本发明的一种实施方式中，该第一界面材料也可以包括可固化组分，该可固化组分为具有一个或多个环氧取代基的分子。在本发明的一种实施方式中，可以使用具有至少一个环氧乙烷部分的常规环氧单体和低聚物。合适的含环氧的分子的非限定性实例示于下表 1 中（注释：对于合适的材料也可以使用其它供应商）。

[0169] 表 1：含环氧基的可固化组分

[0170]

商品名	材料种类	供应商
ERL-4299 或 UVR-6218	双-(3,4-环己基甲基)己二酸酯	UnionCarbide
UVR-6105 和 UVR-6110	3,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己基羧酸酯	UnionCarbide
D. E. R732	脂族环氧基, 聚二醇二缩水甘油基醚	DowChemicals
乙烯基环己烯一氧化物	1,2-环氧基-4-乙烯基环己烷	UnionCarbide
D. E. N. 431	环氧基酚醛清漆树脂	DowCorning
UVR-6216	1,2-环氧基十六碳烷	UnionCarbide
UVI-6100	脂环族环氧化物稀释剂	UnionCarbide
Vikoflex7170	完全环氧化大豆油	ElfAtochem, INC.
ERL-4221D	3,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己烷羧酸酯	UnionCarbide

[0171] 在本发明的一种实施方式中，该第一界面材料尤其包括本文中所定义的丙烯酸（酯）组分、本文中所定义的具有一个或多个环氧取代基的分子、本文中所定义的具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子、乙烯基己内酰胺和乙烯基吡咯烷酮的任意组合。

[0172] 在本发明的一种实施方式中，第一界面材料的可固化组分其中包括丙烯酸（酯）单体、丙烯酸（酯）低聚物、丙烯酸（酯）交联剂和乙烯基己内酰胺。在另一种实施方式中，该可固化组分包括本文中所定义的丙烯酸（酯）组分和本文中所定义的具有一个或多个环氧取代基的分子。在另一种实施方式中，第一界面材料的可固化组分包括本文中所定义的

丙烯酸(酯)组分和本文中定义的具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子。在另一种实施方式中,第一界面材料中的可固化组分包括本文中所定义的具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子和本文中所定义的具有一个或多个环氧取代基的分子。

[0173] 第一界面材料和第二界面材料的光引发剂可以是相同的或不同的,并且为自由基光引发剂、阳离子光引发剂,或者它们的任意组合。

[0174] 自由基光引发剂可以是在暴露于辐射(如紫外线或可见光辐射)时产生自由基并由此引发聚合反应的任意化合物。一些合适的光引发剂的实例包括二苯甲酮类(芳族酮),如二苯甲酮、甲基二苯甲酮、米蚩酮(Michler's ketone)和氧杂蒽酮(xanthone);酰基氧化膦(acyl phosphine oxide)型光引发剂,如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(TMPO)、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦(TEPO)、和双酰基氧化膦(BAPO);苯偶姻类和苯偶姻烷基醚类,如苯偶姻、苯偶姻甲基醚和苯偶姻异丙基醚等。光引发剂实例为 α -氨基酮,其由Ciba Specialties Chemicals Inc. (Ciba)以商品名Irgacure 907销售;和双酰基氧化膦(BAPO),其由Ciba以商品名I-819销售。

[0175] 自由基光引发剂可以单独使用,或者与助引发剂组合使用。助引发剂与需要第二分子的引发剂一起使用,以生成在UV系统中为活性的基团。二苯甲酮为需要第二分子如能以生成可固化基团的光引发剂的实例。在吸收辐射之后,二苯甲酮通过夺氢反应(hydrogen abstraction)与叔胺反应,以生成能引发丙烯酸酯聚合的 α -氨基基团。这类助引发剂的非限定性实例为烷醇胺类,如三乙基胺、甲基二乙醇胺和三乙醇胺。

[0176] 根据本发明的实施方式,合适的阳离子光引发剂可以包括暴露于足以引发聚合反应的紫外和/或可见光时形成质子酸或布朗斯台德酸(Bronstead acid)的化合物。所使用的光引发剂可以是单一的化合物、两种或多种活性化合物的混合物、或者两种或多种不同化合物(即,助引发剂)的组合。合适的阳离子光引发剂的非限定性实例为芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基铊盐、三芳基硒鎓盐(triaryl selenonium salt)等。在一种实施方式中,用于本发明的阳离子光引发剂可以为三芳基铊盐六氟锑酸盐(triarylsulfoniumhexafluoroantimonate salt)的混合物(由Union Carbide以UVI-6974销售)。

[0177] 在本发明的一种实施方式中,适用于构造三维物体的该组合物,可以进一步包括可固化组分,该可固化组分为含硫组分。在本发明的一种实施方式中,该含硫组分为 β -巯基丙酸酯、巯基乙酸酯、链烷硫醇或其任意组合。添加含硫组分可以显著提高组合物反应性。在约5%的含硫组分水平下,实现了显著的反应性提升。可以依据所使用的含硫组分来确定该组合物的机械性能。通过使用含硫组分实现反应性提升,使得能够结合不含硫组分的聚合反应中,而这不容易聚合。具有不饱和双键的分子,例如低分子量聚丁二烯,当其含有适当的含硫组分时在所要求的组合物中聚合。例如,根据所期望的光聚合物性能,基本组合物将含有15%的低分子量不饱和分子、5%的含硫组分、15%的单官能单体、15%的双官能单体和余量的其它可固化组分。根据本发明的实施方式,含硫组分的实例可以为三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯),其由BRNUO BOCK Chemische Fabrik GMBH & CO. 制造。也可以使用其它合适的物质。

[0178] 在本发明的一种实施方式中,适用于构造三维物体的该组合物,尤其可以进一步包括低分子量聚合物。根据本发明的实施方式,低分子量聚合物的实例可以为苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸酯嵌段共聚物(KRATON D),其由Dow Corning制造。也可以使用其它合

适的物质。

[0179] 在本发明的一种实施方式中,适用于构造三维物体的该组合物,尤其可以进一步包括填料。

[0180] 术语“填料”定义为被添加到聚合物、聚合物组合物或其它材料中以改进它们的性能和/或调节最终产物的质量的情性材料。该填料可以为无机颗粒,例如碳酸钙、硅石和粘土。当然也可以使用其它填料物质。

[0181] 可以将填料引入聚合物组合物中,以减少聚合或冷却中的收缩,例如以减小热膨胀系数、增加强度、增加热稳定性、降低成本、和/或调节流变性能。标准填料的使用也具有一些缺陷,例如弹性降低和粘度增加。另外,大直径填料(> 5 微米)不适合于喷墨应用。

[0182] 纳米填料特别适用于要求低粘度的应用如喷墨应用。组合物可以含有如 30% 一样多的纳米填料,但是相同浓度的更标准和更高直径填料(~> 1 微米)在该浓度下会产生对于喷墨应用来说过高的粘度。在本发明的一种实施方式中,含纳米填料的组合物是透明的。该组合物由于含有肉眼看不见的填料而透明(例如透明的)。相反,含有更标准的和更高直径的可见填料(~> 1 微米)的组合物是不透明的。

[0183] 在本发明的一种实施方式中,该组合物任选地含有颜料。在另一种实施方式中,该颜料浓度可以低于 35%。在另一种实施方式中,该颜料浓度可以低于 15%。

[0184] 在本发明的一种实施方式中,该填料可以包括例如平均直径小于 100nm 的颗粒。在另一种实施方式中,该填料可以包括直径为 10 ~ 100nm 的颗粒。在另一种实施方式中,该填料可以包括直径为 20 ~ 80nm 的颗粒。另一种实施方式中,该填料可以包括直径为 10 ~ 50nm 的颗粒。另一种实施方式中,该填料可以包括直径小于 10nm 的颗粒。可以用于组合物中的填料实例为 HIGHLINK OG(直径范围为 9nm ~ 50nm),其由 Clariant 制造;和 NANOCRYL(直径小于 50nm),其由 Hanse Chemie 制造。也可以使用其它合适的物质。

[0185] 已经发现,可以在本发明的辐射固化期间产生相分离。在本发明的一种实施方式中,该相分离可以生成透明的材料,其可以具有改进的抗冲性能。断裂之前,这种组合物在弯曲时生成微观裂缝(micro-crack)。由于应力区或应力线的发白(whitening),可以容易地鉴别这些微观裂缝。在另一种实施方式中,该相分离形成不透明的固化材料。已经发现,特定组合的 UV 可固化组分在固化期间产生相分离。在固化之前该组合物是透明的,并且固化之后可以是透明的、模糊的或不透明的。当与不显示相分离的类似组合物比较时,这种组合物具有改进的冲击强度和更高的伸长率。例如,已经发现,将低到 5% 的某些含硅低聚物添加到上述组合物中,已可以生成产生这种相分离的物质。硅氧烷丙烯酸酯化分子(silicon acrylated molecule)的实例为 Ebecryl 350,其由 UCB Chemicals 制造。当然也可以使用其它物质。

[0186] 本发明的一种实施方式提供了一种进一步包括产生相分离组分的组合物。在另一种实施方式中,该产生相分离的组分为硅低聚物(silicon 低聚物)。在另一种实施方式中,该硅低聚物的浓度为至少 5%。

[0187] 在本发明的一种实施方式中,可以在固化期间产生相分离,获得不透明的固化材料。特定组成的 UV 可固化组分在固化期间产生相分离过程。这种组合物在固化之前是透明的,并且固化之后为模糊的到发白的。当与不产生这种相分离的类似组合物比较时,这种组合物具有改进的冲击强度和更高的伸长率。例如,将低到 5% 的某些含硅的低聚物添加到

上述组合物中,可以生成产生这种相分离的物质。

[0188] 在本发明的一种实施方式中,第一粘度为约 80 ~ 500cps。在另一种实施方式中,第一粘度为约 300cps。当然,也可以使用具有其它粘度的组合物。

[0189] 在本发明的一种实施方式中,第二粘度低于 20cps,并且其中第二温度高于 60°C。在另一种实施方式中,第二粘度在 10 ~ 17cps 之间,并且其中第二温度高于 60°C。在另一种实施方式中,第二粘度在 10 ~ 17cps 之间,并且其中第二温度为约 70 ~ 110°C。在另一种实施方式中,第二粘度在 12 ~ 15cps 之间,并且其中第二温度为约 70 ~ 90°C。当然,也可以使用具有其它粘度的组合物。

[0190] 根据本发明的实施方式,第一界面材料和第二界面材料的其它组分可以为表面活性剂和抑制剂(通常为热稳定剂)。可以使用表面活性剂来将制剂的表面张力降低到喷墨或印刷工艺所需的数值,其通常为约 30 达因/cm。根据本发明的实施方式,表面活性剂的实例可以为硅氧烷表面添加剂,其由 Byk Chemie 以商品名 Byk 307 销售。抑制剂可以应用于第一界面材料和第二界面材料的制剂中,以使得该制剂能在高温(例如约 85°C)下使用,而不引起热聚合反应。

[0191] 在本发明的一种实施方式中,该组合物尤其可以进一步包括至少一种颜料和至少一种分散剂。在本发明的一种实施方式中,该颜料可以为白色颜料。在另一种实施方式中,该颜料可以为有机颜料。在另一种实施方式中,该颜料可以为无机颜料。在另一种实施方式中,该颜料可以为金属颜料,或者它们的组合。在本发明的一种实施方式中,该组合物尤其可以进一步包括染料。根据本发明的实施方式,白色颜料的实例可以为有机物处理的二氧化钛,其由 Kemira Pigments 以商品名 UV TITAN M160VEG 销售。根据本发明的实施方式,有机颜料的实例可以为由 Elementis Specialities 以商品名 Tint Aid PC 9703 销售的有机颜料。根据本发明的实施方式,分散剂的实例可以为包括具有酸性基团的共聚物的分散剂,其由 Byk Chemie 以商品名 Disperbyk 110 销售;和包括具有颜料亲合基团(pigment affinic group)的高分子量嵌段共聚物的分散剂,其由 Byk Chemie 以商品名 Disperbyk 163 销售。更进一步,在本发明的一种实施方式中,使用白色颜料和染料的组合来制备着色树脂。在这种组合中,白色颜料可以至少具有双重目的:1) 赋予不透明性;和 2) 保护染料免受 UV 辐射,以阻止树脂漂白。因此,根据本发明的一种实施方式,该第一界面材料进一步包括染料。可以选择该染料,以使得其不影响第一界面材料制剂的固化效率。染料可以是任意广泛类别的溶剂可溶性染料。一些非限定性实例为偶氮染料,其为黄色、橘色、褐色和红色;蒽醌和三芳基甲烷染料,其为绿色和蓝色;和吡嗪染料,其为黑色。根据本发明的实施方式,染料实例可以为 Solvent Red 127,其由 Spectra Colors Corp. 以商品名 Spectrasol RED BLG 销售。

[0192] 第一界面材料中不同组分的相对比例可以不同。在本发明的一种实施方式中,该第一界面材料包括下列组分:50%的丙烯酸(酯)低聚物,30%的丙烯酸(酯)单体,15%的丙烯酸(酯)交联剂,2%的光引发剂、表面活性剂、颜料和稳定剂。当然,也可以使用其它组合物。

[0193] 第一界面材料制剂的非限定性实例提供于本文的表 2 ~ 4 中,其在本文中作为参考。表 2 和 3 描述了第一界面材料的可能制剂的实例。表 4 描述了着色制剂的实例,其包括本文中所定义的颜料、分散剂和染料。可以将表 4 的着色剂组合加到表 2 和 3 的任意实

例中。仅通过示例的方式给出了每种物质、供应商、组合等。

[0194] 表 2 :第一界面材料中特性制剂组分的实例

[0195]

#	商品名	化学种类	制剂中的作用	供应商
A	Photomer-6010	氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物	低聚物	Cognis
B	SR-339	丙烯酸苯氧基乙酯	单体	Sartomer
C	SR-351	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	交联剂	Sartomer
D	Irgacure907	α -氨基酮	自由基光引发剂	CibaSpecialties ChemicalInc.
E	BP	二苯甲酮	自由基光引发剂	Satomer
F	TriethanolAmine	叔胺	自由基助引发剂	Sigma
G	Byk307	硅氧烷表面添加剂	表面活性剂	BykChemie
H	MEHQ	4-甲氧基苯酚	抑制剂	Sigma
I	Cyracure UVR-6110	3,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己基羧酸酯	环氧基低聚物	UnionCarbide
J	UVI-6974	混合的三芳基铈六氟锑酸盐	阳离子光引发剂	UnionCarbide
K	CHVE	1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚	乙烯基醚单体	ISP
L	UVTITANM160 VEG	有机处理的二氧化钛	白色颜料	KEMIRA PIGMENTS
M	Disperbyk110	具有酸性基团的共聚物	颜料分散剂	BykChemie
N	Spectrasol REDBLG	溶剂红 127 (SolventRed127)	染料	SpectraColors Corp.
O	TintAidPC9703	有机颜料	有机颜料	Elementis Specialties

#	商品名	化学种类	制剂中的作用	供应商
P	Disperbyk163	具有颜料亲合基团的高分子量嵌段共聚物	颜料分散剂	BykChemie
Q	V-Cap	乙烯基己内酰胺	单体	ISP
R	V-Pyrol	乙烯基吡咯烷酮	单体	ISP
S	硅氧烷丙烯酸酯低聚物	Ebecryl350	相分离促进剂	UCBChemicals
T	三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)	含硫的化合物	交联剂	BRUNOBOCK ChemischeFabrik HMBH&CO.

[0196] 表 3 :第一界面材料的可行制剂组成实施例

[0197]

实施例	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	Q	R	s	T
1	X	X	X	X			X	X							
2	X	X		X			X	X							
3	X		X	X			X	X							
4		X	X	X			X	X							
5	X	X	X		X	X	X	X							
6	X	X			X	X	X	X							
7	X		X		X	X	X	X							
8		X	X		X	X	X	X							
9	X		X	X			X	X				X			
10	X		X		X	X	X	X				X			
11							X	X	X	X	X				
12		X	X	X			X	X	X	X					
13	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X				

实施例	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	Q	R	s	T
14	X	X	X	X			X	X				X			
15	X	X	X	X			X	X					X		
16	X	X	X	X			X					X		X	
17	X	X	X	X			X					X			X

[0198] 表 4 :第一界面材料的着色制剂的实施例

[0199]

实施例	L	M	N	O	p
16	X	X			
17	X	X	X		
18	X	X		X	X
19				X	X
20			X	X	X

[0200] 在本发明的一种实施方式中,表 3 的第 14 项中给出了第一界面材料的制剂。根据本发明的一种实施方式,第一界面材料包括:

[0201] 丙烯酸(酯)低聚物,其可以为本文中所定义的任何丙烯酸(酯)低聚物,并且其可以为氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物;

[0202] 丙烯酸(酯)单体,其可以为本文中所定义的任何丙烯酸(酯)单体,并且其可以为丙烯酸苯氧基乙酯;

[0203] 丙烯酸(酯)交联剂,其可以为本文中所定义的任何丙烯酸(酯)交联剂,并且其可以为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;

[0204] 自由基光引发剂,其可以为本文中所定义的任何自由基光引发剂,并且其可以为 α -氨基酮;

[0205] 表面活性剂,其可以为硅氧烷表面添加剂;

[0206] 抑制剂,其可以为 4-甲氧基苯酚;和

[0207] 乙烯基己内酰胺。

[0208] 第二界面材料

[0209] 第二界面材料(在一种实施方式中其为支撑材料)是通常配制用来支撑构造三维物体的组合物。在本发明的一种实施方式中,配制第二界面材料,以形成用于能将三维物体从其支撑物上容易地手工分离或清洗的隔离层。

[0210] 在本发明的一种实施方式中,第二界面材料可以为两种不同原理类型的一种:1)没有任何可固化基团的液体材料,其即使在辐射之后仍保持液态。在一种实施方式中,该液

体为水混溶性,并且容易通过水或其它材料清洗掉。在另一种实施方式中,该液体为水不混溶性,并且容易通过水或洗涤剂水溶液清洗掉;和 2) 固体或半固体材料,其被配制成弱固化材料。该固体或半固体材料当固化时候能够溶胀于水、碱性或酸性水或洗涤剂水溶液(water detergent solution)中。因此,当固化时,当与水、或在碱性或酸性水或洗涤剂水溶液接触时,第二界面材料可以溶胀在其中,并且几乎全部溶解(break upon),需要最少的手工操作。在两种情形中,配制第二界面材料,使得能够快速、容易且有效地移开第二界面材料和将三维物体从其支撑物上清洗。

[0211] 在一种实施方式中,本发明的第二界面材料尤其可以包括至少一种非反应性的且低毒的化合物、至少一种表面活性剂和至少一种稳定剂。

[0212] 本发明的一种实施方式提供了适合在构造三维物体中用作支撑的组合物,该组合物尤其可以包括不可固化组分、可固化组分,其中不可固化组分不与可固化组分反应;表面活性剂,和稳定剂;其中该组合物具有第一温度下约 20 ~ 500cps 的第一粘度,其中第一温度为环境温度,并且在第二温度下具有小于 20cps 的第二粘度,并且其中第二温度高于第一温度;其中固化之后该组合物形成半固体材料。当然也可以使用具有其它粘度的组合物。

[0213] 在本发明的一种实施方式中,所述适合在构造三维物体中用作支撑的组合物,在辐射之后形成半固体材料。在另一种实施方式中,该半固体材料可以是凝胶类型材料。在另一实施方式中,该组合物形成液体材料。在另一种实施方式中,该组合物形成被配制成弱固化材料的固体材料。在另一种实施方式中,辐射时,该组合物形成能够溶胀于水或者碱性或酸性水中的材料。因此,当辐射时,第二界面材料可以在暴露于水时溶胀和几乎全部溶解,需要最少的手工操作。

[0214] 在本发明的一种实施方式中,配制第二界面材料,使得能够快速、容易且有效地移开第二界面材料和将三维物体从其支撑物上清洗。

[0215] 在第二发明的一种实施方式中,可固化组分为反应性组分。在本发明的另一种实施方式中,可对该反应性组分进行聚合反应。依据一种实施方式,将第二界面材料配制成能够在固化时硬化的可固化组合物。在第二发明的一种实施方式中,该可固化组合物可以是类似于用于第一界面材料中的那些,但是特别地进行选择以获得具有弱机械性能的亲水性固化树脂。因此,固化时,所形成的固态组合物脆弱,并且可以例如通过手工或使用水来容易地将其粉碎。

[0216] 在本发明的一种实施方式中,可固化组分可以为(甲基)丙烯酸(酯)组分。在另一种实施方式中,(甲基)丙烯酸(酯)组分可以(甲基)丙烯酸(酯)单体。在另一种实施方式中,(甲基)丙烯酸(酯)组分可以(甲基)丙烯酸(酯)低聚物。在另一种实施方式中,(甲基)丙烯酸(酯)组分可以(甲基)丙烯酸(酯)交联剂。在另一种实施方式中,(甲基)丙烯酸(酯)组分可以(甲基)丙烯酸(酯)单体、(甲基)丙烯酸(酯)低聚物和(甲基)丙烯酸(酯)交联剂的任意组合。

[0217] 在本发明的一种实施方式中,该组合物尤其可以进一步包括至少一种光引发剂。在本发明的一种实施方式中,该光引发剂可以为自由基光引发剂、阳离子光引发剂,或者它们的任意组合。该光引发剂可以为如上所定义的任意光引发剂。

[0218] 本发明的一种实施方式提供了适合在构造三维物体中用作支撑的组合物,该组合物尤其可以包括不可固化组分、固化的(甲基)丙烯酸(酯)组分,其中不可固化组分不与

可固化组分反应；表面活性剂，自由基光引发剂和稳定剂；其中该组合物具有第一温度下约 20 ~ 500cps 的第一粘度，其中第一温度为环境温度，并且在第二温度下具有小于 20cps 的第二粘度，其中第二温度高于第一温度；其中固化之后该组合物形成固体、半固体或液体材料。

[0219] 在本发明的一种实施方式中，该组合物尤其可以进一步包括水。在本发明的一种实施方式中，该组合物进一步包括水混溶性组分，该水混溶性组分在辐射或固化之后暴露于水、碱性或酸性水溶液或者洗涤剂水溶液时能够溶解或溶胀。在另一种实施方式中，该水混溶性组分为聚乙二醇的（甲基）丙烯酸酯化氨基甲酸酯低聚物衍生物、部分（甲基）丙烯酸酯化的多元醇低聚物、具有亲水取代基的（甲基）丙烯酸酯化低聚物、单或二（甲基）丙烯酸酯化的聚乙二醇、丙烯酰胺、丙烯酰基吗啉（ACMO）或其任意组合。在另一种实施方式中，亲水取代基为酸取代基、氨基取代基、羟基取代基、离子取代基或其任意组合。

[0220] 根据本发明的实施方式，用于第二界面材料的丙烯酸（酯）组分的实例可以为聚乙二醇单丙烯酸酯，其由 Laporte 以商品名 Bisomer PEA6 销售；聚乙二醇二丙烯酸酯，其由 Sartomer 以商品名 SR-610 销售；甲氧基聚乙二醇 550 单甲基丙烯酸酯，等等。

[0221] 在本发明的一种实施方式中，第二界面材料的可固化组分可以为水混溶性组分，该水混溶性组分在固化之后暴露于水、碱性或酸性水溶液溶液时能够溶胀。根据本发明的实施方式，水混溶性组分的非限定性实例为聚乙二醇的丙烯酸酯化氨基甲酸酯低聚物衍生物、聚乙二醇氨基甲酸酯二丙烯酸酯、部分丙烯酸酯化的多元醇低聚物、具有亲水取代基的丙烯酸酯化低聚物或其任意组合。该亲水取代基为酸取代基、氨基取代基、羟基取代基或其任意组合。具有亲水取代基的丙烯酸酯化单体的实例为丙烯酸 β -羧乙基酯，其含有酸性取代基。

[0222] 在本发明的一种实施方式中，第二界面材料的可固化组分也可以为具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子，其可以为本文中所定义的任意化合物。在本发明的一种实施方式中，包括具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子的组分浓度范围为 10 ~ 30%。在另一种实施方式中，该浓度为 15 ~ 20%。在另一种实施方式中，该浓度为 15%。也可以使用其它浓度。用于第二界面材料的乙烯基醚的实例为 1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚，其由 ISP 以商品名 CHVE 销售。也可以使用其它具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子。

[0223] 在本发明的一种实施方式中，第二界面材料的可固化组分为丙烯酸（酯）低聚物。在另一种实施方式中，第二界面材料的可固化组分为本文中所定义的丙烯酸（酯）组分和本文中所定义的水混溶性组分的组合。在另一种实施方式中，本发明的可固化组分为本文中所定义的丙烯酸（酯）组分和本文中所定义的具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子的组合。在另一种实施方式中，本发明的可固化组分为本文中所定义的水混溶性组分和本文中所定义的具有一个或多个乙烯基醚取代基的分子的组合。也可以使用其它组合。

[0224] 在本发明的一种实施方式中，该组合物尤其可以进一步包括含硫组分。在另一种实施方式中，该含硫组分为 β -巯基丙酸酯、巯基乙酸酯、链烷硫醇或其任意组合。该含硫组分可以为如上所定义的任意含硫组分。

[0225] 在本发明的一种实施方式中，第二界面材料的不可固化组分为一种不可固化组分。在另一种实施方式中，该不可固化组分为非聚合组分。在另一种实施方式中，该不可固化组分为低毒化合物。在另一种实施方式中，该不可固化组分为水混溶性组分。在另一种

实施方式中,该不可固化组分为水不混溶性组分。在本发明的一种实施方式中,选择该不可固化组分,以提高水溶胀速率,并且降低第二界面采的机械强度。为了将三维模型的水清洗过程所需时间最小化,高水扩散速率是所期望的。根据本发明的实施方式,不可固化组分的非限定性实例可以为聚乙二醇,其由Aldrich以商品名PEG400销售;Methoxy Carbowax,其由Aldrich以商品名甲氧基聚乙二醇500和1000销售;丙二醇和石蜡油。其它实例为乙氧基化多元醇和甘油。

[0226] 在本发明的一种实施方式中,将第二界面材料配制成液体。该液体制剂为一种即使在辐射暴露之后仍保持液态的不可固化组合物。因此,该液体制剂包括非反应性组分,并且不包括在固化时能够硬化的反应性组分。在本发明的一种实施方式中,该材料可以为水溶性的,并且可以使用水容易地清洗掉。

[0227] 在本发明的一种实施方式中,该不可固化组分为聚乙二醇、甲氧基聚乙二醇、甘油、乙氧基化多元醇、丙二醇或其任意组合。在另一种实施方式中,该可固化组分为水不混溶性化合物。在另一种实施方式中,该水不混溶性化合物为石蜡油。也可以使用其它不可固化物质。

[0228] 本发明的一种实施方式进一步提供了适合在构造三维物体中用作支撑物的组合物,该组合物尤其可以包括至少一种不可固化组分,尤其包括具有一个或多个环氧取代基的分子在内的至少一种可固化组分,其中该不可固化组分不与可固化组分反应;至少一种表面活性剂;至少一种阳离子光引发剂和至少一种稳定剂;其中该组合物具有第一温度下约20~500cps的第一粘度,其中第一温度为环境温度,并且在第二温度下具有小于20cps的第二粘度,其中第二温度高于第一温度;其中辐射之后该组合物形成半固体材料。

[0229] 在本发明的一种实施方式中,第一温度为室温。在另一种实施方式中,室温为20~30°C。在另一种实施方式中,第一温度为环境温度。在另一种实施方式中,环境温度为10~40°C。在另一种实施方式中,环境温度为15~35°C。在另一种实施方式中,环境温度为20~30°C。

[0230] 在本发明的一种实施方式中,第二温度高于40°C。在另一种实施方式中,第二温度高于50°C。在另一种实施方式中,第二温度高于60°C。在另一种实施方式中,第二温度高于70°C。

[0231] 除了溶胀以外,该支撑物在暴露于水、或碱性或酸性水或洗涤剂水溶液时候的另一特性可以是,在暴露于水、或碱性或酸性水溶液时能够分解的能力。在本发明的一种实施方式中,由于第二界面材料由亲水性组分制成,所以在溶胀期间,出现内力并且导致固化的第二界面材料破裂和分解。

[0232] 此外,第二界面材料可以是至少部分水溶性的。至少部分的第二界面材料可以是完全水溶性的/水可混溶性的。在移开支撑物和/或隔离层期间,使用水将该水溶性/水混溶性组分提取出来。

[0233] 此外,在本发明的一种实施方式中,第二界面材料在暴露于水、或碱性或酸性水溶液时释放出气泡。该气泡旨在有助于从结构层移开支撑和/或隔离层的过程。

[0234] 在本发明的一种实施方式中,可以通过气泡释放物质(bubble releasingsubstance, BRS)来释放该气泡,该发泡物质存在于用于清除三维物体的水溶液中。这样的物质可以为碳酸盐或碳酸氢盐,例如碳酸氢钠(SBC)。在溶胀过程期间,至少部

分的 SBC 被引入或吸收到第二界面材料中,由此其被转化为二氧化碳气体(CO₂)和水溶性盐。用于生成 CO₂ 的触发作用可以是 SBC 与存在于第二界面材料中的酸官能团的反应。这样的酸官能团可以被引入作为第二界面材料制剂的一部分,或者在固化之后使用酸性水溶液来随后引入。例如,第一步可以是具有支撑物的三维物体置入含 SBC 的水溶液中,随后将相同的物体放入酸溶液中。该酸将开始分解,并产生气体(气泡)。

[0235] 在另一种实施方式中,释放气体的物质已存在于第二界面材料的制剂中。例如,第二界面材料可以含有作为固体填料的碳酸钙。在这种情形中,触发作用为将第二界面材料引入到水或酸性溶液中。

[0236] 应当清楚的是,BRS 并不限于碳酸氢钠或碳酸钙和酸性水溶液。可以使用其它化学试剂和反应来获得相同的效果--在第二界面材料基体内生成气泡。例如,该 SBC 可以为任意的碱金属或碱土金属碳酸盐或碳酸氢盐。

[0237] 在本发明的一种实施方式中,不可固化组分为水不混溶性化合物。在另一种实施方式中,该水不混溶性化合物为石蜡油。

[0238] 在本发明的一种实施方式中,该组合物其中进一步包括填料。在另一种实施方式中,该填料包括直径小于 1 微米的颗粒。

[0239] 在本发明的一种实施方式中,该组合物进一步包括低分子量聚合物。

[0240] 在本发明的一种实施方式中,适合在构造三维物体中用作支撑物的组合物的第一粘度为约 30 ~ 200cps。

[0241] 在本发明的一种实施方式中,适合在构造三维物体中用作支撑物的组合物的第二粘度低于 20cps。在另一种实施方式中,该第二粘度为 10 ~ 17cps。在另一种实施方式中,该第二粘度为 12 ~ 16cps。

[0242] 由于具有这些粘度,可以将第一和第二界面材料同设计用于喷墨印刷的现有技术制剂区别开来,现有技术制剂在室温下具有较低粘度,该温度为通常进行印刷时的温度。对于三维物体来说,所期望的是性质在室温下具有高粘度,该特征在现有技术制剂中并不存在。

[0243] 在本发明的一种实施方式中,该组合物尤其可以进一步包括在暴露于水、或碱性或酸性水溶液时能够生成气体的组分。在另一种实施方式中,该组分碳酸氢钠、碳酸氢钙,或者它们的组合。也可以使用其它合适的物质。

[0244] 在本发明的一种实施方式中,第二界面材料尤其进一步包括颜料、染料,或者它们的组合。在另一种实施方式中,该颜料为白色颜料、有机颜料、无机颜料、金属颜料,或者它们的组合。

[0245] 在本文表 5 和表 6 中提供了第二界面材料制剂的实例,其在此作为参考。表 5 和 6 显示了适合用作第二界面材料的制剂。仅通过实例的方式给出了各个物质、供应商、组合等。

[0246] 表 5 :第二界面材料的特性制剂组分的实例

[0247]

#	商品名	化学类型	制剂中的作用	供应商
A	SR-610	聚乙二醇 (600) 二丙烯	低聚物	Sartomer
		酸酯		
B	Bisomer PEA6	聚乙二醇单丙烯酸酯	水溶胀 / 敏感低聚物	Laport
C	PEG400	聚乙二醇 400	聚合物 (亲水的和增塑剂)	Aldrich
D	Irgacure907	α -氨基酮	型 I 的自由基光引发剂	Ciba Specialties Chemical Inc.
E	BP	二苯甲酮	型 II 的自由基光引发剂	Satomer
F	Triethanol Amine	叔胺	型 II 光引发剂的自由基助引发剂	Aldrich
G	Byk307	硅氧烷表面添加剂	表面活性剂	BykChemie
H	MEHQ	4- 甲氧基苯酚	抑制剂 (热稳定剂)	Sigma
I	PEGUA	聚乙二醇氨基甲酸酯丙烯酸酯	水溶胀 / 敏感低聚物	Homemade
J	AP	部分丙烯酸酯化的多元醇	水溶胀 / 敏感低聚物	Homemade
K	Betha-CEA	丙烯酸 β -羟乙酯	酸性单体	
M	CHVE	1,4- 环己烷二甲醇二乙烯基醚	乙烯基醚单体	ISP

#	商品名	化学类型	制剂中的作用	供应商
N	Tonepolyol 0301	己内酯多元醇	多元醇（增塑剂）	Union Cabide
O	Paraffinoil	石蜡油	增塑剂	Oldrich
P	methoxycarb owax500 and1000	甲氧基聚乙二醇	聚合物（亲水的 和增塑剂）	
Q	SR506	丙烯酸异冰片基酯	单体	CrayValley

[0248] 表 6 :第二界面材料的可行制剂组成的实施例

[0249]

实施例	A	B	c	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	o	Q	N
1	X		X	X			X	X								
2	X		X		X	X	X	X								
3		X	X	X			X	X								
4		X	X		X	X	X	X								
5	X	X	X	X			X	X								
6	X	X	X		X	X	X	X								
7			X				X	X	X							
8			X	X			X	X		X						
9		X	X	X			X	X			X					
10			X	X			X	X				X				
11			X	X			X	X								
12	X			X			X	X				X	X			
13		X		X			X	X		X						X
14		X	X	X	X	X	X	X		X	X					X

实施例	A	B	c	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	o	Q	N
15				X										X	X	

[0250] 在表 6 第 3 项中给出了第二界面材料的制剂。根据本发明的这种实施方式，第二界面材料包括：

[0251] 水溶胀性低聚物，其可以为本文中所定义的任意水溶胀性低聚物，并且其可以为聚乙二醇；

[0252] 不可固化组分，其可以为本文中所定义的任意不可固化组分，并且其可以为聚乙二醇；

[0253] 自由基光引发剂，其可以为本文中所定义的任意自由基光引发剂，并且其可以为 α -氨基酮；

[0254] 表面活性剂，其可以为硅氧烷表面添加剂；和

[0255] 抑制剂，其可以为 4-甲氧基苯酚。

[0256] 在表 6 第 4 项中给出了第二界面材料的另一种制剂。根据本发明的这种实施方式，第二界面材料包括：

[0257] 水溶胀性低聚物，其可以为本文中所定义的任意水溶胀性低聚物，并且其可以为聚乙二醇单丙烯酸酯；

[0258] 不可固化组分，其可以为本文中所定义的任意不可固化组分，并且其可以为聚乙二醇；

[0259] 自由基光引发剂，其可以为本文中所定义的任意自由基光引发剂，并且其可以为二苯甲酮；

[0260] 助引发剂，其可以为本文中所定义的任意助引发剂，并且其可以为三乙醇胺；

[0261] 表面活性剂，其可以为硅氧烷表面添加剂；和

[0262] 抑制剂，其可以为 4-甲氧基苯酚。

[0263] 第一界面材料和第二界面材料适用于例如在美国专利申请 09/412,618 (其转让给本申请的受让人，并且在此引入作为参考) 中所表述的三维物体印刷方法中使用。也可以使用其它方法。

[0264] 简要地，依据一种实施方式，该方法包括：

[0265] 从印刷头中分配第一界面材料；

[0266] 从印刷头中分配第二界面材料；和

[0267] 以预定比例混合第一界面材料和第二界面材料，以生成用于形成三维模型的多层结构层。

[0268] 根据本发明的实施方式，该方法 (图 3) 包括：从分配器 (102) 中分配适用于构造三维物体的第一组合物；从分配器 (104) 中分配适用于构造三维物体的第二组合物；以预定比例混合第一组合物和第二组合物，以生成用于形成三维物体 (106) 的多层结构层；固化第一组合物形成固体形式 (108)；和辐射或固化第二组合物形成液体、固体、或半固体形式 (110)。当然，该方法可以包括其它步骤或系列步骤。

[0269] 本发明的一种实施方式进一步提供了一种通过三维印刷制备三维物体的方法，该方法可以包括步骤：从分配器中分配适用于构造三维物体的第一组合物，该第一组合物尤

其可以包括具有官能团的可固化组分（其中如果官能团为可聚合的反应性官能团时，那么该官能团为（甲基）丙烯酸类官能团）、光引发剂、表面活性剂、和稳定剂；从分配器中分配适合在构造三维物体中用作支撑的第二组合物，该第二组合物可以包括不可固化组分、可固化组分、表面活性剂和稳定剂，其中该不可固化组分不与可固化组分反应；以预定比例混合第一组合物和第二组合物，以生成用于形成三维物体的多层结构层；由此固化第一组合物形成固体形式，并且由此辐射或固化第二组合物形成液体、固体或半固体形成。

[0270] 在本发明的一种实施方式中，该方法可以进一步包括步骤：产生以下数据，所述数据用于预定混合第一组合物和第二组合物以生成用于支撑三维物体的多层支撑层。

[0271] 在本发明的一种实施方式中，该方法可以进一步包括步骤：产生以下数据，所述数据用于预定混合第一组合物和第二组合物以生成用于从支撑层上隔离三维物体的多层隔离层。

[0272] 在本发明的一种实施方式中，同时分配第一组合物和第二组合物。在另一种实施方式中，顺序分配第一组合物和第二组合物。在另一种实施方式中，首先分配第一组合物。在另一种实施方式中，首先分配第二组合物。在另一种实施方式中，使用不止一个的第一组合物。在另一种实施方式中，使用不止一个的第二组合物。

[0273] 根据本发明的一种实施方式，该方法进一步包括步骤：固化第一界面材料。进一步，当第二界面材料包括可固化组分时，该方法可以进一步包括步骤：固化第二界面材料。可以例如如美国专利申请 09/412, 618 中所描述的方法来进行固化。例如，通过辐射例如紫外 (UV) 和 / 或可见光 (Vis) 和 / 或红外 (IR) 和 / 或 UV-Vis 辐射和 / 或电子束 (EB) 来进行固化方法。在本发明的一种实施方式中，该固化方法为 UV-Vis 辐射。也可以使用其它合适的固化方法。

[0274] 操作中，为了获得不同弹性模量和不同强度的层，将第一界面材料和第二界面材料以预定比例混合。例如，为了获得具有较高弹性模量和较高强度的层如结构层时，可以使用主要包含有第一界面材料的合适组合物。另外，为了获得具有较低弹性模量和较低强度的层如隔离层时，可以使用主要包含第二界面材料的合适组合物。

[0275] 例如，为了生成结构层和 / 或支撑层，可以使用包括 90 ~ 100% 第一界面材料和 0 ~ 10% 第二界面材料的组合。另外，为了生成隔离层，可以使用包括 0 ~ 10% 第一界面材料和 90 ~ 100% 第二界面材料的组合。在另一种实施方式中，为了生成比结构层的弹性模量和强度低的支撑层，可以使用包括 30 ~ 70% 第一界面材料和 70 ~ 30% 第二界面材料的组合。

[0276] 因此，制备了一种三维物体，该三维物体包括由多层结构层组成的芯。通过以预定比例混合第一界面材料和第二界面材料来制备该结构层。

[0277] 本发明的一种实施方式进一步提供了一种由多层结构层组成的三维物体，其中通过以预定比例混合本发明的第一组合物和第二组合物来制备该结构层。在另一种实施方式中，该三维物体由多层结构层组成的芯组成，其中通过以预定比例混合本发明的第一组合物和第二组合物来制备该结构层。

[0278] 本发明的一种实施方式提供了一种包括根据本发明的组合物的三维物体。

[0279] 在本发明的一种实施方式中，该三维物体进一步包括用于支撑芯的多层支撑层。通过以预定比例混合第一界面材料和第二界面材料来制备该支撑层。该支撑层可以设计成

正好类似于结构层,或者可以设计成较结构层更脆弱(具有更低的弹性模量)。

[0280] 在本发明的一种实施方式中,该三维物体可以进一步包括用于支撑芯的多层支撑层,其中通过以预定比例混合第一组合物和第二组合物来制备该支撑层。在另一种实施方式中,该支撑层支撑结构层。在另一种实施方式中,该支撑层具有相同于结构层的强度。在另一种实施方式中,该支撑层具有相同于结构层的弹性模量。在另一种实施方式中,该支撑层比结构层的弹性模量和/或强度低。

[0281] 在本发明的一种实施方式中,该三维物体进一步包括用于从结构层上隔离支撑层的多层隔离层。在本发明的一种实施方式中,该隔离层位于支撑层和结构层之间。通过以预定比例混合第一界面材料和第二界面材料来制备该隔离层。

[0282] 在本发明的一种实施方式中,该三维物体进一步包括用于从芯上隔离支撑层的多层隔离层,其中该隔离层位于支撑层和结构层之间;其中通过以预定比例混合第一组合物和第二组合物来制备该隔离层。在另一种实施方式中,该隔离层比结构层和支撑层的弹性模量和/或强度低。

[0283] 在 3D 印刷期间或之后可能发生所印刷物体的变形。在印刷过程期间可能发生的变形实例为,例如由于在印刷过程期间,物体基体上的应变聚积(accumulative strain),所印刷物体会向内收缩。例如,在印刷头的 X 运动期间可以将物体的各层沉积。层通常可以为连续的,例如,可以在 X 方向上印刷的过程期间从印刷头喷嘴中选择地但连续地喷射材料,以形成连续的材料层。典型地,通过在一个平面上沉积层,但是在其它实施方式中并不是这种情形。在逐层基础(layer upon layer basis)上构造物体的情形中,例如,层可以由于固化而收缩,并且在所印刷物体的基体内引起应变聚积。随后沉积的层的收缩可以将应变增加到所印刷物体上,并且可以导致例如物体的变形。例如,聚积的应变可以发生于径向,朝着物体中心。在这种情形中,所印刷物体的外部可以被拉向物体的中心,由此生成物体卷曲(例如,物体底边向上提升)。也会发生其它类型的变形或缺损。

[0284] 现在参考图 4A 和图 4B,其为根据本发明一些实施方式的物体结构的示意图。在图 4A 中,使用了可以称为“分割”的方法,可以在非连续的片段中构造至少部分的各层 205。在其它实施方式中,这样的片段可以为邻接的——例如小部分的片段可以相接触。可以通过间隙或间隔 215(这样的间隙或间隔无需完全隔离片段)将可以构成层 205 或部分层的每个片段 210 分隔开。典型地,通常在一个平面上沉积片段 210,但是在其它实施方式中不必为这种情形。在片段固化时收缩的情形中,片段 210 可以在固化后分别收缩,由此产生朝向层 205 中心的对比应力梯度(reduced stress gradient)或零应力梯度。以这种方式,可以消除或减少可能导致物体变形和/或“卷曲”的聚积应力。根据本发明的另一种实施方式,可以在将被分割的所选区域中沉积非连续层,同时例如可以在不需要分割的区域中沉积连续层。在其它实施方式中,可以在不发生收缩的系统中沉积非邻接的、或基本上非邻接的片段。

[0285] 通过参考图 4B(其为从印刷盘之上的视图)可以看出分割构造的两种可能实例。可以使用其它分割模式和方法。类型“A”可以包括例如在 X 和 Y 方向上由间隔(space)、间隙(gap)或非物体结构区域 215 所包围的物体结构片段 210。类型“B”可以包括例如在 Y 方向上相接但是在 X 方向上由间隔或间隙 215 隔开的物体结构片段 210。可以使用其它成型方式或成型方式的组合。

[0286] 现在参考图 4C, 其为描述根据本发明的一些实施方式、印刷 3D 物体的方法的流程图。通过参考图 4C 可以看出的是, 该方法例如可以包括沉积界面材料的非连续层。例如, 在单元 20 中, 可以沉积界面材料层的片段或一部分。在单元 21 中, 可以将间隙或间隔分配为间隔, 并且可以在沉积在前部分的材料之后将其留在无沉积材料的地方。在单元 22 中, 可以将另一部分界面材料层沉积在例如材料在前沉积的空间之后, 由此形成非连续层。沉积之后可以固化该部分。

[0287] 在一些实施方式中, 参考图 4D 可以看出, 在单元 25 中, 当放置和固化这种分割的层时, 可以分配间隔并且将其留在片段之间的无沉积材料的地方。在单元 26 中, 这些间隔, 其可以在片段之间或部分在片段之间, 可以被填充和 / 或为了例如在在前分割的层之外形成连续层而对其进行补偿。可以使用各种合适的方法来填充片段之间的间隔。例如, 可以使用基本上与在印刷头 12 的后续运动中所应用的材料相同的界面材料, 同时或随后地填充这些间隔。在另一种实施方式中, 可以使用基本上相同的材料, 通过应用比先前的层稍微偏移或位移的至少一种其它层, 例如使得将其沉积于位于先前层中的片段的线路或空间之间, 由此填充该间隔。另一种实例可以是, 使用基本上不同类型的材料来填充该间隔, 所述材料应用于印刷头 12 的相同和 / 或后续运动中。后续层可以例如在 X 和 / 或 Y 方向上稍微位移或偏移。可以使用各种类型和组合类型的片段的、间隔和填充。可以实施上述步骤的任意组合。另外, 可以使用其它步骤或连续步骤。

[0288] 例如, 可以当印刷头在 X 方向上运动时非连续地喷射材料, 例如以启动 / 停止 / 启动 / 停止的喷射过程来进行。印刷喷嘴可以将材料喷射到预定将进行分割的区域之上, 并且可以在预定为间隔的区域之上停止喷射材料。在已通过喷嘴喷射材料的区域中, 可以形成片段。在未通过喷嘴喷射材料的区域中, 可以形成片段之间的间隔。

[0289] 可以在沉积之后固化这些层。但是, 由于固化介质如辐射源可以紧随印刷头的轨迹之后, 所以可以紧跟在印刷头之后, 在摆动中发生固化, 固化刚刚被沉积的材料。即, 该过程可以是连续的。也可以使用其它固化方法。

[0290] 本文中所描述的分割方法可以使用各种适用于构造非连续层、片段、间隔、和 / 或填充的材料。例如分割可以使用本文中所描述的任意材料或材料的组合, 例如根据本发明的任意第一界面材料、根据本发明的任意第二界面材料、根据本发明的适用于构造三维物体的任意组合物、根据本发明的适用于支撑三维物体的任意组合物、其任意组合或任意其它合适材料。

[0291] 根据本发明的一些实施方式, 可以提供用于构造能够在印刷三维物体之后容易地移开支撑结构的隔离层或结构的装置、方法和组合物。隔离层可以是例如相对软的结构, 可以将其构造于所构造的三维物体和支撑物体的支撑结构层之间的相对薄的层中, 以有助于在印刷过程之后, 提供相对干净地和容易地从三维物体上移开支撑结构、或将界面材料或物体 (固化的或未固化的) 的特定部分从其它部分或物体上移开。例如, 隔离层的“宽度”可以在几个微米 (例如, 类似于一些实施方式中的结构层) 和几百个微米 (例如, 类似于一些实施方式中的几个结构层的宽度) 之间变化。

[0292] 现在参考图 5A, 其为描述根据本发明的一些实施方式的、印刷用于三维物体的支撑结构的方法的流程图。参考图 5A 可以看出, 该方法可以包括, 例如, 在单元 31 中, 从印刷装置 15 的至少一个分配单元 16 中分配预定量和组合的界面材料, 以形成支撑结构。支撑

结构层可以包括第一界面材料（例如造型材料）、第二界面材料（例如支撑材料）和 / 或其它材料或材料的组合。例如，可以仅从支撑材料来构造支撑结构，或者支撑结构可以包括能够提供给支撑结构额外的强度和 / 或弹性的造型材料。

[0293] 在单元 32 中，依据一些实施方式，可以通过刚性结构包裹或部分包裹该支撑结构，例如支撑结构可以含在或部分含在刚性外壳内。例如可以由造型材料、或其它例如在强度和模量上充分类似于该物体的合适材料，来构造刚性结构。可以将刚性结构构造成含有支撑结构，该支撑结构自身可以含有例如由支撑材料所包裹的造型材料的成分。以这种方式，可以形成刚性支撑结构，例如其可以提供用于三维物体的强力支撑。

[0294] 在单元 33 中，可以在支撑结构的刚性结构周围构造隔离结构层，以能够容易地从刚性结构所支撑的物体上分离刚性结构。支撑结构的形状可以依据其支撑的物体的形状来确定，并且由此刚性结构的形状可以是支撑结构外表面的形状。

[0295] 在单元 34 中，由于在刚性物体和刚性支撑结构之间存在相对软的隔离层，可以通过例如轻微的机械力将支撑结构从物体上分离。例如，可以由于手工操作，使用水、空气或其它流体等进行分离。

[0296] 例如，如果例如由于复杂的物体几何形状而使得所需的支撑物几何形状复杂时，可以将支撑结构分成多个更小的支撑结构，以促进它们的拆卸。每个支撑结构可以含在其自己的刚性支撑结构内。

[0297] 在另一种实施方式中，支撑结构可以例如是固化之后凝胶状的稠度（可以使用其它稠度，例如相对固态的。），可以使用不同组合的支撑材料和造型材料来填充该支撑结构，例如生成软的疏松材料 (bulk material)。以这种方式，例如，可以在支撑结构中混入例如由更硬的造型材料组成的框架或结构，来强化该软的且可能脆的支撑结构。以这种方式，可以包括支撑和造型材料等的该整个“支撑结构”可以是相对坚硬的，但是仍是软的。其可以被称为“软疏松材料”，例如其可以为具有“疏松”物质的软材料。在本发明的一种实施方式中，可以将造型材料以“栅格”或“骨架”形式置入支撑材料内，以向支撑结构提供额外的强度。

[0298] 在一些实施方式中，为了促进这种支撑结构从所印刷物体上拆卸下来，可以将支撑结构设计成在完成印刷之后以单个单元或多个单元形式将其拆除。在一种实施方式中，可以确定或分配最小的“间隔”，并且将其留在被印刷的三维物体和该物体支撑结构之间无沉积材料的地方。这种间隔例如可以包括一个或多个隔离结构，该隔离结构可以例如主要由支撑材料（任选地具有相对小成分的造型材料）组成。在一种实施方式中，隔离结构可以不硬化或部分硬化，以提供能够从所印刷物体上容易地隔离的材料的相对软的层或多个层。在本发明的一种实施方式中，该隔离结构可以在辐射时不硬化，并且可以保持例如粘性液态，也就是可以保持未聚合状态。在本发明的另一种实施方式中，该隔离结构可以在辐射时硬化或至少部分硬化，例如具有软的或半固体的凝胶状稠度。这种“软的”隔离结构层可以有助于在完成印刷过程之后移开支撑结构。这种可以包括相对硬的层的支撑结构的移开，可以相对容易地进行，和可以使用很小或最小的力来进行。

[0299] 现在参考图 5B，其为根据本发明一些实施方式的、具有刚性外型结构结构 305 的三维物体支撑结构 300 的示意图。参考图 5B 可以看出，可以由刚性外型 305 包裹或部分包裹支撑材料 320。可以由固化和 / 或冷却时可以变硬的材料来构造该刚性外型 305，以形成

例如壳状外型。支撑材料 320 和刚性外型 305 一起可以形成三维物体支撑结构 300。可以通过相对软的层 320 例如通过隔离层来包裹或部分包裹支撑结构 320, 以能够支撑将被容易地从物体 315 上分离的支撑结构 300。

[0300] 在一些实施方式中, 例如, 隔离结构可以是非平面的。例如, 可以不必要地以“层”的方式来沉积隔离结构材料, 并且可以将其沉积在 X-Y 方向上的所选位置中, 例如沉积在界面材料在前层之上 (如 Z 方向上)。可以被沉积在三维物体 (如造型结构) 和相邻支撑结构之间的隔离结构材料, 可以例如在印刷头沿 X-Y 轴的每个运动期间, 填充结构之间的间隔。参考图 5C (其显示了物体 35 的侧视图) 可以看出由支撑结构所包围的圆锥形物体实例 (可以构造其它形状), 该支撑结构是使用本文中所描述的隔离结构材料印刷的。“隔离层”30 被描述为分离物体结构 35 和支撑结构 40 的细线。图 5D 描述了所构造的物体的“切片”的视图。隔离结构 30 通过环绕锥形物体 35 的细线来表示, 并且将物体与周围的支撑结构 40 分开。可以使用其它隔离层尺寸和组合物。可以将隔离层用于界面材料的其它部分之间, 并非必要地指定的“物体”和“支撑物”之间。

[0301] 在一种实施方式中, 可以在例如形成物体、支撑结构、隔离结构等的截面材料上, 沉积、构造或直接印刷用于例如处理、构造、或拆卸所完成的物体的指令或指示。例如, 可以将指示优选移开方向或顺序的指示物、或用于移开或者拆卸支撑结构的指令, 印刷或另外沉积在支撑结构上。

[0302] 系统控制器 15 可以具有软件或可执行代码, 通过用于基于从三维数据源例如 CAD 系统 22 中所接收的三维数据来构造三维物体的预定指令来编写该软件或可执行代码。控制剂可以提供例如用于将被构造的物体的构造计划, 该物体可以包括例必要的物体结构、支撑结构、和 / 或位于物体和支撑结构之间的隔离结构。在本发明的一种实施方式中, 控制器可以能够提供一组方向指示物, 例如可以定义例如隔离结构层的布置位置和方向的箭头 (如 D1、D2、..... Dn), 和印刷之后支撑结构可以沿其移开的“线路”。这种指示物可以提供在控制器软件中, 并且可以例如以程序方式出现, 该程序可以在显示装置 22 例如计算机屏幕或其它合适的输出装置上显示。例如, 各种不同方向指示物可以以不同颜色、或通过不同符号来显示。可以使用凸版 (raised) 或凹版 (depressed) 印刷。例如, 一组 D1、D2、..... Dn 指示物可以使印刷装置能够以这样的方式来构造物体和支撑结构等, 使得能够在印刷之后以推荐的工序取出支撑结构的成分。另外, 可以设定箭头或其它指示物的优先顺序, 例如结构隔离方向的优先顺序, 其可以通过软件来确定。当需要大量的支撑结构时, 可以通过软件或操作者来确定它们移开的最佳顺序。在一些实施方式中, 结构移开指示物可以是可见的, 例如, 可以由字母、符号、颜色、图案、或其它合适的标记来构造这些指示物。可以将指示物定位于 X、Y 和 / 或 Z 方向上。

[0303] 例如, 参考图 5E 可以看出, 一个支撑结构 300 可以在物体 315 之下, 并且一个支撑物 310 可以从侧面穿过物体 315。可以使用方向 325 例如 D1 来标记结构 300, 含义是其应当首先被移开, 例如使用显示这种支撑结构优选移开方向的箭头 (如向下)。可以使用方向 330 例如 D2 来标记结构 300, 含义其应当其次被移开, 例如使用表示其优选移开方向的向下约 45 度角的箭头。D2 移开的角度表明了支撑物可以沿其有效地移开的线路, 并且可以指明了两个相邻支撑物之间“断裂”的角度, 以有助于促进每个支撑结构的移开。可以在物体 315 与支撑结构 300 和 310 之间、和支撑结构 300 和支撑结构 320 (如软材料) 之间分配例

如隔离结构层。可以使用其它合适的标记系统,并且所显示的物体仅仅用以示例——可以构造具有其它支撑物或其它辅助结构的其它物体。

[0304] 参考图 5F 可以看出,在单元 36 中,可以例如依据支撑结构的优选移开顺序来确定指示物的顺序或优先次序。在本发明的一种实施方式中,控制器软件可以例如计算和确定方向指示物和 / 或支撑结构的移开顺序。在上述实施方式和其它合适的实施方式中,例如该软件可以以这样的方式来确定隔离结构层,例如由于以预定优选顺序移开这种结构,可以使得基本上不妨碍或另外干扰其它支撑结构的移开的方式来移开每个结构。可以使用其它标明机理的移开。在单元 37 中,可以使用移开指示物构造隔离层。

[0305] 根据本发明的实施方式,可以将支撑结构 340 预定为例如在优选移开的方向上为锥形。例如,参考图 5G 可以看出,支撑结构 300 的内部 350 (例如靠近三维物体) 可以比支撑结构 300 的外部 355 更窄。例如,可以在支撑结构 300 和物体 315 之间构造隔离层。

[0306] 参考图 5H 可以看出,在单元 38 中,可以将支撑结构预定为例如相对于优选移开方向上为锥形。在单元 39 中,可以构造具有合适锥形的支撑结构。在另一种实施方式中,可以将支撑结构的外侧或边预定为包括例如孔隙和 / 或突起等特征,其可以有助于例如将该结构确定为将在印刷之后被移开的支撑结构。可以使用能够简化从物体结构上移开支撑结构的其它机制。可以实施上述步骤的任意组合。另外,可以使用其它步骤或连续步骤。

[0307] 本文中所描述的隔离层或结构可以使用各种合适的材料,如本文中所描述的材料,例如预定比例的根据本发明的第一界面材料和第二界面材料的任意组合。当然可是使用其它材料和组合物。

[0308] 根据本发明的一些实施方式,可以提供用于例如构造用于例如熔模铸造中的三维模具的装置、方法和组合物。通常在熔模铸造中,可以构造模具并随后将其浸渍和浇铸到耐热物质例如陶瓷等中,耐热物质可以在模具周围硬化以形成铸件。可以将这样形成的铸件放入炉子中并加热。多数情形中,加热过程可以增加浇铸材料的硬化。当加热时,原始模具可以熔融或者另外液化并流尽,只留下铸件,该铸件可以随后用于熔模铸造。

[0309] 现在参考图 6A,其为描述根据本发明一些实施方式的、印刷三维原型模具的方法的流程图。参考图 6A 可以看出,该方法可以包括,例如,在单元 40 中,从印刷装置 15 (例如,如美国专利申请 6,259,962 中所描述的印刷装置,该专利申请受让给本申请的受让人,并且该专利申请在此引入作为参考) 的一个或多个印刷头 12 中分配预定量的界面材料层。可以使用界面材料的各种组合来制备形成这种三维模具的内部和外部部件,并且它们的相对用量、顺序和分配的位置,可以通过例如通过系统控制器 20 借助于例如 CAD 系统 22 来转换用于这种目的 STL 文件或者任意合适的图示或三维构造或设计文件来确定。

[0310] 例如,外壳的壁厚范围可以例如在 0.5mm ~ 0.9mm 之间,或者可以是依据将被铸造的物体的尺寸和形状而进行的任意其它合适的测量尺寸。在单元 41 中,外壳可以在固化时硬化,例如在非固体的支撑材料填充周围形成固体“外壳”。在单元 42 中,可以通过将铸件置入热源例如炉子中并加热铸件,例如在合适陶瓷或任意其它合适的耐热物质中铸造该模具。在单元 43 中,可以将通过印刷系统 10 构造的原型三维模具燃烧,并且可以例如在炉子中消散,只留下可以随后用于熔模铸造的铸件。可以在高温下烧掉该原型材料,该温度可以例如在 1000 ~ 1800°C 内,或任意其它合适的温度范围。在其中模具包括具有填充的半固体支撑材料的相对薄外壁的情形中,该模具可以容易的烧掉,不会膨胀,由此将引起铸件中断

裂的风险降到最低,并且基本上不会在铸件内留下微量的原型材料。可以实施上述步骤的任意组合。另外,可以使用其它步骤或连续步骤。

[0311] 参考图 6B 可以看出,根据本发明的一些实施方式,这种模具的固体外壳 400 可以例如主要由第一界面材料(如造型材料层)组成。这种三维物体外壳的内部可以主要由第二界面材料 410(如支撑结构层)组成。例如可以通过在支撑结构层内构造第一界面材料的栅格 420 来强化这种支撑层。这种栅格的实施方式可以基本上如美国专利申请 10/101,089(其受让给本申请的受让人,并且在此引入作为参考)中所描述的、和本文中提供的说明那样来进行。

[0312] 本文中所描述的印刷模具的外壳和内部组件可以使用各种合适的材料,如本文中所描述的材料,例如预定比例的根据本发明的第一界面材料和第二界面材料的任意组合。当然可以使用其它材料和组合物。

[0313] 假复合材料,方法和装置

[0314] 本发明的一种实施方式提供了一种新型材料,其可以被称为“假复合材料”(PCM),其具有多相结构和预定的各向同性或各向异性的性能,例如机械性能、热机械性能、声学性能、光学性能、电学性能和/或其它性能。在本发明一种实施方式中,PCM 尤其可以包括多个有机宏观相结构(organic macroscopic phase structure)。在另一种实施方式中,PCM 为一种新型的非均匀材料。在另一种实施方式中,PCM 为一种结构和新性能由组成其的组合物和由特定组成的组合物和/或在规定时间内所采用的组成结构排列所支配的材料。作为比较,普通的组合材料通常为通过无机材料(非连续相)增强的有机聚合物材料(有机连续相),形状为纤维、颗粒、或其它无机材料。有机增强材料并不是非常通用的。

[0315] 在本发明的一种实施方式中,PCM 可以具有特别设计的各向同性的性能。在本发明的另一种实施方式中,PCM 可以具有特别设计的各向异性的性能。PCM 性能可以在各向同性和各向异性的性能之间变化。在本发明的一种实施方式中,PCM 可以由光聚合物、热固化组合物、双组分型的反应组合物、相变材料,或者它们的任意组合组成。在另一种实施方式中,PCM 可以包括根据本发明的任意组合物。在本发明的一种实施方式中,PCM 尤其可以包括具有不同机械性能和/或光学性能和/或声学性能和/或其它性能的材料。在本发明的一种实施方式中,PCM 尤其可以包括以多种不同组合所组成的材料。在本发明的一种实施方式中,具有不同性能的不同材料的组合,应依据所期望的 PCM 类型来确定,例如高拉伸强度和抗冲击强度。当然,也可以获得具有其它性能的其他类型 PCM。

[0316] 在本发明的实施方式中,术语“多”、“多个”或“多种”指的是大于 1 的数。

[0317] 在本发明的一种实施方式中,本发明全文中所指的术语“相”可以是材料。在另一种实施方式中,本发明全文中所指的术语“相”可以是确定的部分/区域。在另一种实施方式中,相可以是均匀的。在另一种实施方式中,相可以在结构、组成、性能或其任意组合上是均匀的。在另一种实施方式中,PCM 的至少一个相不同于 PCM 的至少一个其它相。在另一种实施方式中,不同是指结构、组成、性能或其任意组合上不同。

[0318] 在本发明的一种实施方式中,本发明全文中所指的术语:“光聚合物”可以是一种包括在暴露于电子束、电磁辐射、或二者时能够聚合的组分的组合物,或者可以由这种聚合反应所获得的聚合物。

[0319] 在本发明的一种实施方式中,本发明全文中所指的术语“可热固化”可以是一种包

括聚合速率由温度和时间所影响的组分的组合物。温度升高通常会提高聚合速率。

[0320] 在本发明的一种实施方式中,本发明全文中所指的术语“双组分型的反应组合物”可以是一种需要至少两种不同化学官能团参与的聚合反应。这种反应的非限定性实例可以是缩合反应。

[0321] 在本发明的一种实施方式中,本发明全文中所指的术语“相变”可以是特定组合物在降温时的硬化现象。非限定性实例可以是石蜡的结晶过程。

[0322] 在本发明的一种实施方式中,非均匀材料是一种包括至少两个相的材料。

[0323] 在一种实施方式中,本发明提供了一种假复合材料,该假复合材料其中包括第一相和第二相,其中每个相尤其可以包括有机化合物,其中每个相可以包括多层结构层,其中这些层是通过喷墨印刷法沉积的,其中假复合材料呈现出非均匀的三维结构。

[0324] 在另一种实施方式中,该假复合材料尤其可以进一步包括一个或多个相,其中每个相可以包括多层结构层。

[0325] 在一种实施方式中,本发明提供了一种包括假复合材料的三维物体,其中该假复合材料其中包括第一相和第二相,其中每个相尤其可以包括有机化合物,其中每个相可以包括多层结构层,其中这些层是通过喷墨印刷法沉积的,其中假复合材料呈现出非均匀的三维结构。

[0326] 在另一种实施方式中,该三维物体尤其可以进一步包括一个或多个相,其中每个相可以包括多层结构层。

[0327] 在另一种实施方式中,该三维物体尤其可以进一步包括一个或多个相,其中每个相可以包括多层结构层。

[0328] 在另一种实施方式中,该三维物体尤其可以进一步包括多层用于支撑该三维物体的结构层的支撑层。在另一种实施方式中,该支撑层是根据本发明的任意支撑层。

[0329] 在另一种实施方式中,该三维物体尤其可以进一步包括多层用于隔离支撑层的隔离层,其中该隔离层位于支撑层和结构层之间。在另一种实施方式中,该隔离层是根据本发明的任意隔离层。

[0330] 在另一种实施方式中,该非均匀三维物体尤其可以包括第一相的部分 / 区域和第二相的部分 / 区域。

[0331] 在本发明的一种实施方式中,第一相在结构上不同于第二相。在另一种实施方式中,第一相在化学成分上不同于第二相。在另一种实施方式中,第一相显示不同于第二相的性能。

[0332] 在本发明的一种实施方式中,通过分配第一相组合物来制备第一相,并且通过分配第二相组合物来制备第二相。

[0333] 在本发明的一种实施方式中,本发明全文中所指的术语“相组合物”可以是在沉积温度下为液态并且可以通过喷墨印刷装置分配以形成结构层的任意材料或材料的组合。在本发明的另一种实施方式中,该相组合物尤其可以包括根据本发明的任意界面材料。在本发明的一种实施方式中,可以通过分配相组合物来制备根据本发明的任意相。

[0334] 在另一种实施方式中,可固化组分可以是例如电子束可固化的。在另一种实施方式中,可固化组分可以是电磁辐射可固化的。在另一种实施方式中,电磁可辐射可固化组分可以是紫外线 (UV) 可固化的。在另一种实施方式中,电磁可辐射可固化组分可以是可见光

(Vis) 可固化的。在另一种实施方式中,电磁可辐射可固化组分可以是红外线 (IR) 可固化的。在另一种实施方式中,可固化组分可以是热可固化的。也可以使用其它类型的可固化组分。在另一种实施方式中,该组合物可以是双组分型的反应组合物。在另一种实施方式中,该组合物可以相变材料。在另一种实施方式中,该组合物可以是上述组合物的任意组合。

[0335] 在本发明的一种实施方式中,第一相组合物、第二相组合物、或者二者,尤其可以包括可固化组分。在另一种实施方式中,该可固化组分可以是电子束可固化的、电磁辐射可固化的、热可固化的,或者它们的任意组合。

[0336] 在本发明的一种实施方式中,第一相组合物、第二相组合物、或者二者,尤其可以包括第一界面材料,其中第一相组合物和第二相组合物不相同。在另一种实施方式中,该第一界面材料是根据本发明的任意第一界面材料。

[0337] 在本发明的一种实施方式中,第一相组合物、第二相组合物、或者二者,尤其可以包括预定比例的第一界面材料和第二界面材料,其中其中第一相组合物和第二相组合物不相同。在另一种实施方式中,该第一和 / 或第二界面材料是根据本发明的任意第一和 / 或第二界面材料。

[0338] 在本发明的一种实施方式中,第一相组合物、第二相组合物、或者二者,尤其可以包括根据本发明的适用于构造三维物体的任意组合物。在另一种实施方式中,第一相组合物、第二相组合物、或者二者,尤其可以包括根据本发明的适合在构造三维物体中用作支撑物的任意组合物。

[0339] 在本发明的一种实施方式中,该相组合物尤其可以包括可固化组分。在另一种实施方式中,该相组合物尤其可以包括第一界面材料。在另一种实施方式中,该相组合物尤其可以包括根据本发明的任意第一界面材料。在另一种实施方式中,该相组合物尤其可以包括预定比例的第一界面材料和第二界面材料。在另一种实施方式中,该第一和 / 或第二界面材料是根据本发明的任意第一和 / 或第二界面材料。在另一种实施方式中,该相组合物尤其可以包括根据本发明的适用于构造三维物体的任意组合物。在另一种实施方式中,该相组合物尤其可以包括根据本发明的适用于支撑三维物体中的任意组合物。

[0340] 在本发明的一种实施方式中,该假复合材料的至少一个相可以是连续相。在另一种实施方式中,至少一个相可以是非连续相。

[0341] 在本发明的一种实施方式中,该假复合材料的性能其中可以是各向同性性能、各向异性性能,或者它们的组合。在另一种实施方式中,该性能其中可以是机械性能、光学性能、声学性能、电学性能或其任意组合。

[0342] 在另一种实施方式中,该假复合材料沿着材料一个轴线上的机械强度,可以高于材料沿着材料另一轴线上的机械强度。

[0343] 在另一种实施方式中,该假复合材料沿着材料一个轴线上的弹性,可以高于材料沿着材料另一轴线上的弹性。

[0344] 在另一种实施方式中,该假复合材料沿着材料一个轴线上的折射率,可以不同于材料沿着材料另一轴线上的折射率。在另一种实施方式中,该材料沿着一个轴线上的折射率可以不同。

[0345] 在本发明的一种实施方式中,该 PCM 尤其可以包括至少两种光聚合物。在另一种实施方式中,PCM 可以由多种材料组成。在另一种实施方式中,该材料可以具有多种性能和

/或多种颜色,并且可以具有特别设计的各向异性的机械性能和/或光学性能和/或声学性能和/或其它性能,也具有增强的热机械性能。在另一种实施方式中,该PCM可以具有梯度性能。

[0346] 如前所述,预设计PCM结构,并且可以依据其既定用途来改变,依据包含PCM的材料的结构和类型而在各向同性和各向异性之间变化。提供了下列非限定性实例:PCM可以在一个弯曲轴上为刚性的且在另一个弯曲轴上是柔性的;PCM可以具有罕见的组合性能,如高抗冲强度和高热变形温度(HDT);PCM可以具有“梯度”性能,例如单块的材料可以例如在一端或末端上为柔性的并且在另一端上和这两端或末端之间是刚性的,该柔性材料逐渐且平稳地变得柔性更低而刚性更强,直到其变为刚性,从物体的一端到另一端在性能如强度、模量和/或弹性上显示存在梯度。该梯度性能并不限于机械性能。其它梯度性能如光学性能、声学性能和电学性能也可以通过本发明来实施。

[0347] 在另一种实施方式中,依据PCM的既定用途来预设计PCM结构。在另一种实施方式中,该机械性能其中包括冲击强度、弹性、强度、模量等。在另一种实施方式中,该热机械性能其中包括热变形温度、热扩散系数等。在另一种实施方式中,该声学性能其中包括声波的吸收、反射、传播,内能耗散(阻尼)等。在另一种实施方式中,该光线性能其中包括折射率、衰减、光吸收、光散射。在另一种实施方式中,该电学性能其中包括介电常数、电导率等。

[0348] 在本发明的一种实施方式中,该声学性能尤其可以包括吸收和传播。在另一种实施方式中,吸收为材料可以“吸取(soak-up)”(也就是,声能通过各种摩擦消散为热能)的音量。在另一种实施方式中,可以使用多孔材料例如开孔泡沫材料作为吸收剂。在另一种实施方式中,传播描述的是通过材料的声音的量。需要非传播材料以在空间、或与其它相孤立的空间内例如工作室和控制室之间容纳声音。在另一种实施方式中,为了阻止声音传播可以使用重的、固体的、柔软的、密封的材料。

[0349] 在本发明的一种实施方式中,该光学性能尤其可以包括折射率、衰减和吸收。在另一种实施方式中,折射率表示当光束通过真空传到给定物质上时发生偏转的程度。在另一种实施方式中,当光通过透明介质时候会发生辐射通量的衰减。如果合适波长的光通过试样时,部分能量被传播到分子试样中。结果是,出射束具有低于入射束的能量。在另一种实施方式中,所吸收的光线数量通常遵循 Lambert-Beer 法则,并且由此与吸收分子的数量和所通过的路径长度成比例。在另一种实施方式中,如果该介质具有浊度,那么由于光散射会导致额外的衰减。

[0350] 在本发明的一种实施方式中,该机械性能尤其可以包括与施力时的弹性和非弹性反应相关的、或者涉及应力与应变之间关系的那些材料性能;例如弹性模量、拉伸强度、疲劳极限。

[0351] 在本发明的一种实施方式中,术语“宏观相结构”指的是组成该PCM的相,其以物理尺寸为宏观尺度的聚集体形式存在。在另一种实施方式中,该聚集体尺寸在其至少一个轴直径上高于100微米。在另一种实施方式中,该聚集体至少如一个液滴体积那么大。在另一种实施方式中,该聚集体为约80纳克(nano-gram)。

[0352] PCM 结构

[0353] 在本发明的一种实施方式中,该PCM指的是组成PCM的不同相之间的特定组合。

[0354] 在本发明的一种实施方式中,该PCM指的是通过硬化和/和固化多层结构层而形

成的特定三维结构,其中该结构由不同相组合物制成的,其用于构造该 PCM。

[0355] 在本发明的一种实施方式中,两种或多种具有不同性能的不同组合物的组合,应依据期望从该组合物所获得的 PCM 的类型来确定,例如,具有柔韧性的坚硬的固体材料。当然,也可以获得具有其它性能的其它类型 PCM。

[0356] 根据本发明的实施方式,以不同的方式混合多个不同的组合物,以获得具有所期望性能的单个材料。在另一种实施方式中,该性能沿着所期望的轴向变化。所获得的材料为 PCM。

[0357] 在本发明的一种实施方式中,PCM 可以包括被设计用于构造模型结构层的组合。在另一种实施方式中,PCM 可以包括被设计用于构造支撑结构层的组合。在另一种实施方式中,PCM 可以包括被设计用于构造隔离结构层的组合。在另一种实施方式中,PCM 可以包括根据本发明的第一界面材料。在另一种实施方式中,PCM 可以包括根据本发明的第二界面材料。

[0358] 在本发明的一种实施方式中,PCM 可以被设计成用于制备具有预设计的(如本文中所述的)性能的疏松材料。

[0359] 本文中提供了由作为模型结构层结构的三种组合物(A、B、C)所组成的 PCM 的非限定性实例:

[0360] 1. 一种交替 XY-平面层的 PCM:一层由光聚合物组合制成(例如 A 和 C 组合),并且另一层由另一种光聚合物组合制成(如 B 和 C 组合)(图 7)。

[0361] 2. 一种交替 XZ-平面层的 PCM:每个模型结构层由光聚合物的连续组合制成(如 A 和 B 组合)(图 8)。

[0362] 3. 一种具有高强度光聚合物增强的弹性体连续相模型的 PCM:构造柱状的高强度光聚合物(例如 B 非连续相),并且其被弹性体光聚合物包围(例如 A 连续相)(图 9)。

[0363] 4. 一种非弹性体连续相模型的 PCM:将弹性体光聚合物构造成微小的弹性区域(例如使用 A 连续相),并且弹性区域被非弹性光聚合物包围(例如,B 非连续相)(图 10)。

[0364] 上述实例仅仅是几种类型的可能 PCM 组合。当然,也可以使用其它组合和实例。

[0365] 在本发明的一种实施方式中,PCM 可以结合有显著的高抗冲强度和相对高的 HDT(热变形温度)。

[0366] 在本发明的一种实施方式中,可以使用本发明的材料和方法来构造具有非常低卷曲变形的三维物体。

[0367] 在本发明的一种实施方式中,该模型结构层由第一组合物(例如光聚合物 A)的非连续片段制成,其中在至少部分固化该非连续片段之后,在片段之间的间隙中填充相同类型的组合物。

[0368] 在本发明的一种实施方式中,该模型结构层由第一组合物(例如光聚合物 A)的非连续片段制成,其中在片段之间的间隙中填充第二组合物,例如光聚合物 B,其中光聚合物 B 为弹性体类型材料,其能够消散由于光聚合物 A 和 B 的收缩而引起的应力。

[0369] 在本发明的另一种实施方式中,组合物 A 的非限定性实例为包括 SR9036(27%)、CI 1039(28%)、CN 131(15%)、SR 506(22%)、Ph 3015(7%)和 I-819(1%)的光聚合物弹性体组合物。

[0370] 在本发明的另一种实施方式中,组合物 C 的非限定性实例为依据表 6 的任意支撑

组合物。

[0371] 在本发明的另一种实施方式中,组合物 B 的非限定性实例为刚性模具,如表 3 和 4 中所描述的那些。

[0372] 装置

[0373] 本发明的一种实施方式提供了用于制备疏松 PCM 的印刷机。本发明的另一种实施方式提供了用于印刷完整三维物体的印刷机。

[0374] 在本发明的一种实施方式中,可以使用用于选择性沉积材料的快速原型 (RP, rapid prototype) 装置,其包括至少 3 组材料分配器 (优选地,至少三组喷墨印刷头),用于构造三维物体。每组材料分配器和 / 或喷墨印刷头可以包括一个或多个分配器和 / 或喷墨印刷头。在本发明的一种实施方式中,每组材料分配器和 / 或喷墨印刷头分配不同组合物。也可以使用其它数量的印刷头和材料。

[0375] 例如,仅仅出于说明性目的,三组喷墨印刷头可以喷射或分配三种类型的材料,分别为本文中所描述的组合物 A、B 和 C,其中“A”显示类型 A 的性能,“B”显示类型 B 的性能,并且“C”显示类型 C 的性能。例如,固化之后“A”可以显示弹性体类型的性能,固化之后“B”可以显示高强度非弹性体类型的性能,并且固化之后“C”可以仅仅显示非常脆弱的机械性能,例如本文中所描述的“第二界面材料”。当然,也可以使用其它组合物。

[0376] 在本发明的一种实施方式中,可以使用具有 A、B 和 C 的特定组合物来构造模型结构层,可以使用 A、B 和 C 的其它组合物来构造支撑结构层,并且可以 A、B 和 C 的另外其它组合物来构造隔离结构层 (release construction layer)。

[0377] 在本发明的另一种实施方式中,可以使用组合物 A 和 B 来构造模型结构层,可以使用组合物 B 和 C 来构造支撑结构层,并且可以使用组合物 C 来构造隔离结构层。

[0378] 在一种实施方式中,本发明提供了一种用于印刷假复合材料的印刷机,尤其包括能够制备第一相和第二相的控制器,其中该第一相和第二相尤其可以包括有机化合物,由此制备具有非均匀三维结构的假复合材料。在另一种实施方式中,该装置可以进一步包括至少两个分配器。在另一种实施方式中,该装置可以进一步包括至少三个分配器。在另一种实施方式中,可以使用不同相的组合。在另一种实施方式中,该装置尤其可以用于制备三维物体。

[0379] 方法

[0380] 根据本发明的一种实施方式,所描述的方法容许制备 PCM (例如疏松工程材料),以用于进一步处理。依据另一种实施方式,本发明的方法能够制备完整的三维物体。

[0381] 根据本发明的实施方式,设计了一种由不同的和多种预选组合物组成的特定 PCM 结构。依据这种所设计的 PCM 结构,选择地分配许多的一种或两种或更多种不同类型的组合物,来形成层。

[0382] 在一种实施方式中,本发明提供了一种用于制备具有非均匀三维结构的假复合材料的方法,该方法尤其可以包括步骤:从第一分配器中分配第一相组合物,以制备第一相,其中第一相尤其可以包括有机化合物;从第二分配器中分配第二相组合物,以制备第二相,其中第二相尤其可以包括有机化合物;由此沉积多层结构层;固化或硬化第一相组合物和第二相组合物;由此制备具有非均匀三维结构的假复合材料。

[0383] 在另一种实施方式中,所述用于制备具有非均匀三维结构的假复合材料的方法,

尤其可以进一步包括步骤：制备一个或多个相，其中每个相包括多层结构层。

[0384] 在本发明的另一种实施方式中，所述用于制备具有非均匀三维结构的假复合材料的方法，其尤其可以用于制备三维物体。

[0385] 在一种实施方式中，本发明提供了一种用于制备三维物体的方法，该方法尤其可以包括制备具有非均匀三维结构的假复合材料，该方法尤其可以包括步骤：从第一分配器中分配第一相组合物，以制备第一相，其中第一相尤其可以包括有机化合物；从第二分配器中分配第二相组合物，以制备第二相，其中第二相尤其可以包括有机化合物；由此沉积多层结构层；固化或硬化第一相组合物和第二相组合物；由此制备具有非均匀三维结构的假复合材料；由此制备三维物体。

[0386] 在另一种实施方式中，所述用于制备三维物体的方法，尤其可以进一步包括步骤：制备一个或多个相，其中每个相包括多层结构层。在另一种实施方式中，所述用于制备三维物体的方法，尤其可以进一步包括步骤：制备用于支撑该三维物体结构层的多层支撑层。在另一种实施方式中，所述用于制备三维物体的方法，尤其可以进一步包括步骤：制备用于隔离该支撑层的多层隔离层，其中隔离层位于支撑层和结构层之间。

[0387] 在本发明的一种实施方式中，至少一层结构层尤其可以包括第一相组合物和第二相组合物。

[0388] 在本发明的一种实施方式中，在沉积一层结构层之后立即进行固化或硬化。在另一种实施方式中，在沉积不止一层结构层之后进行固化或硬化。在另一种实施方式中，在沉积结构层期间进行固化或硬化。在另一种实施方式中，在受控的温度下进行固化。在另一种实施方式中，该温度高于 20°C。

[0389] 在本发明的一种实施方式中，第一相在结构上不同于第二相。在另一种实施方式中，第一相在化学成分上不同于第二相。在另一种实施方式中，第一相显示不同于第二相的性能。

[0390] 在本发明的一种实施方式中，第一相组合物、第二相组合物、或者二者，尤其可以包括可固化组分。在另一种实施方式中，该可固化组分可以是电子束可固化的、电磁辐射可固化的、热可固化的，或者它们的任意组合。

[0391] 在本发明的一种实施方式中，第一相组合物、第二相组合物、或者二者，尤其可以包括第一界面材料，其中第一相组合物和第二相组合物不相同。在另一种实施方式中，该第一界面材料是根据本发明的任意第一界面材料。

[0392] 在本发明的一种实施方式中，第一相组合物、第二相组合物、或者二者，尤其可以包括预定比例的第一界面材料和第二界面材料，其中其中第一相组合物和第二相组合物不相同。在另一种实施方式中，该第一和 / 或第二界面材料是根据本发明的任意第一和 / 或第二界面材料。

[0393] 在本发明的一种实施方式中，第一相组合物、第二相组合物、或者二者，尤其可以包括根据本发明的适用于构造三维物体的任意组合物。在另一种实施方式中，第一相组合物、第二相组合物、或者二者，尤其可以包括根据本发明的适合在构造三维物体中用作支撑物的任意组合物。

[0394] 在本发明的一种实施方式中，该假复合材料的至少一个相可以是连续相。在另一种实施方式中，至少一个相可以是非连续相。

[0395] 在本发明的一种实施方式中,该假复合材料的性能其中可以是各向同性性能、各向异性性能,或者它们的组合。在另一种实施方式中,该性能其中可以是机械性能、热机械性能、光学性能、声学性能、电学性能或其任意组合。

[0396] 在另一种实施方式中,该假复合材料沿着材料一个轴线上的机械强度,可以高于材料沿着材料另一轴线上的机械强度。

[0397] 在另一种实施方式中,该假复合材料沿着材料一个轴线上的弹性,可以高于材料沿着材料另一轴线上的弹性。

[0398] 在另一种实施方式中,该假复合材料沿着材料一个轴线上的折射率,可以不同于材料沿着材料另一轴线上的折射率。在另一种实施方式中,该材料沿着一个轴线上的折射率可以不同。

[0399] 在本发明的一种实施方式中,各层仅由一种组分或组合物组成。在另一种实施方式中,使用不同组分或组合物来构造其它层。

[0400] 在本发明的一种实施方式中,选择地分配不同类型的组分(一种、两种或多种),以形成组合组分的层。

[0401] 在本发明的一种实施方式中,各层由不同组合的组分或组合物组成。

[0402] 在本发明的一种实施方式中,至少一种或多种这样沉积的层可以包括光聚合物。在另一种实施方式中,可以将所沉积的层暴露于足以至少部分硬化层或“胶凝”层的辐射能量,例如 UV、Vis(可见光范围)、红外(IR)或电子束(EB)。在本发明的一种实施方式中,可以在沉积过程期间进行辐射暴露。在另一种实施方式中,可以在沉积之后立即进行辐射暴露。在本发明的一种实施方式中,可以在受控的温度下进行辐射暴露。在另一种实施方式中,该温度可以高于室温。

[0403] 在本发明的一种实施方式中,在逐层的基础上,在另一层之上选择地沉积一层包括与那些在前分配的材料相同的材料类型、排列和/或组合,或者不同的类型、排列和/或组合的材料其它层。

[0404] 根据本发明的实施方式的方法,可以进一步包括控制温度步骤,而不考虑所使用的材料、所使用材料的组合和/或所采用的固化类型。

[0405] 在本发明的一种实施方式中,当至少一种这样分配的材料为光聚合物时,可以逐层(layer-to-layer)沉积之间进行控制温度下的固化步骤,以几乎连续的方式将含光聚合物的层暴露于辐射,由上部随后分配的层部分过滤。

[0406] 在本发明的一种实施方式中,可连续进行逐层沉积和受控的温度下固化过程数次,以形成疏松材料或完整的三维物体,或者可供选择地形成具有特别预设计的各向同性或各向异性的结构和性能的疏松材料。

[0407] 通过在固化过程中使用受控的温度,这样制备的假复合材料能获得最优的热机械性能,同时机械应力消除。

[0408] 在本发明的一种实施方式中,可以在印刷过程之后进行控制冷却或“调温”。在另一种实施方式中,该控制冷却可以能够制备具有特定的最优化性能的产品。

[0409] 在本发明的一种实施方式中,在特定温度水平下的印刷可以能够形成特定热学质量的抵抗力和耐久性。例如,在高于固化的材料 T_g (使用无定形材料)的温度下印刷,能够在最终产物中获得最大化和/或最优化的性能。

[0410] 在本发明的一种实施方式中,可以将沉积过程和在被控温度下的固化进行多次,以制备固化的疏松假复合材料,以用于不同的应用,例如具有特别设计的各向异性性能和热学、机械、光学、声学 and / 或其它性能的最优组合的所固化材料的整个三维物体。

[0411] 在本发明的一种实施方式中,可以通过一种方法来制备该 PCM,该方法包括:设计 PCM 的组成;选择一种或多种不同的光聚合物制备;以形成光聚合物层的方式选择性地分配材料;通过暴露于辐射能量来固化该光聚合物,或其任意组合。在另一种实施方式中,该暴露足以至少部分硬化该层。在另一种实施方式中,该暴露足以至少部分胶凝该层。在另一种实施方式中,该辐射能量可以是紫外线、红外线、可见光、电子束或其任意组合。在另一种实施方式中,在沉积该材料期间进行辐射暴露。在另一种实施方式中,在紧随沉积之后立即进行辐射暴露。在另一种实施方式中,在被控的温度下进行辐射暴露。在另一种实施方式中,在高于室温的温度下进行辐射暴露。在本发明的一种实施方式中,复合光聚合物材料的随后沉积可以是相对于在先类型和 / 或排列而相同的光聚合物类型和 / 或排列,或者可以是完全不同的类型和 / 或排列。在本发明的一种实施方式中,在被控的温度下,在沉积层之间进行固化,但是几乎连续地将该层暴露于辐射,通过上部层部分过滤。在本发明的一种实施方式中,通过在固化过程中使用被控的温度,这样制备的 PCM 具有最优化的热机械性能,同时机械应力消除。

[0412] 在本发明的一种实施方式中,在印刷过程之后进行的控制冷却或“调温”能够制备具有特别的、最优性能的物体。在另一种实施方式中,在特定温度水平下的印刷能够形成特定热学质量的抵抗力和耐久性。例如,在高于 T_g 的温度下(使用无定形材料)印刷能促进分子反应性,以在最终产物中获得不同的、最大化的和 / 或最优化的性能。

[0413] 在本发明的一种实施方式中,可以将沉积和在被控地温度下的固化过程进行多次,以形成固化的疏松 PCM,用于不同的应用。PCM 应用的非限定性实例是,具有特别设计的各向异性性能和热学、机械、光学、声学 and / 或其它性能的最优组合的所固化材料的整个三维物体。在另一种实施方式中,这种材料的一种用途是,可以用于填充上述沉积的非连续层片段之间的薄空隙,但是这仅仅是其用途的一种小实例,PCM 的潜力在最终印刷物体的性能最优化方面具有影响深远的地位。

[0414] 本发明的一种实施方式提供了一种制备疏松 PCM 的方法。本发明的另一种实施方式提供了一种制备完整三维物体的方法。在另一种实施方式中,该方法也可以能够,例如制备具有降低的卷曲变形的完整三维物体。

[0415] 在一种实施方式中,本发明提供了逐层(layer upon layer)地选择性沉积多种、不同材料和 / 或材料组合物的方法。在本发明的一种实施方式中,该选择性沉积过程在被控的温度下进行。在本发明的一种实施方式中,可以将多种材料以预设计的排列方式和 / 或组合方式沉积,由此能够制备具有预设计的结构和预设计的性能的 PCM,该性能可以与最初使用的每种材料的性能不相同。

[0416] 在本发明的一种实施方式中,可以使用一种或多种根据本发明的任意方法来制备 PCM。在本发明的另一种实施方式中,可以使用一种或多种根据本发明的任意方法来制备其中包含 PCM 的三维物体。

[0417] 对于本领域的普通技术人员来说应理解的是,本发明并不限于已特别示出的和本文中上述的内容,并且存在均落在本发明范围之内的各种改进。相反地,本发明的范围由

所附权利要求来定义。

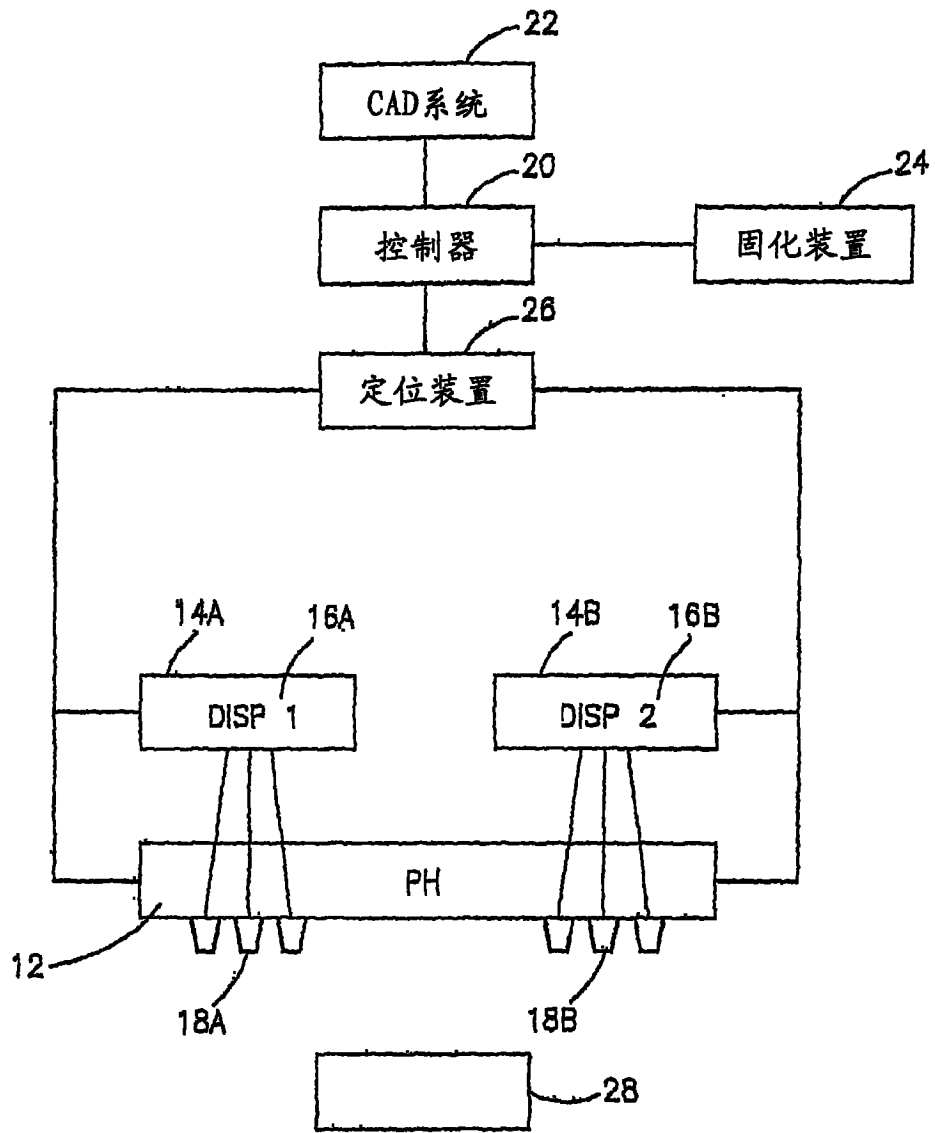


图 1

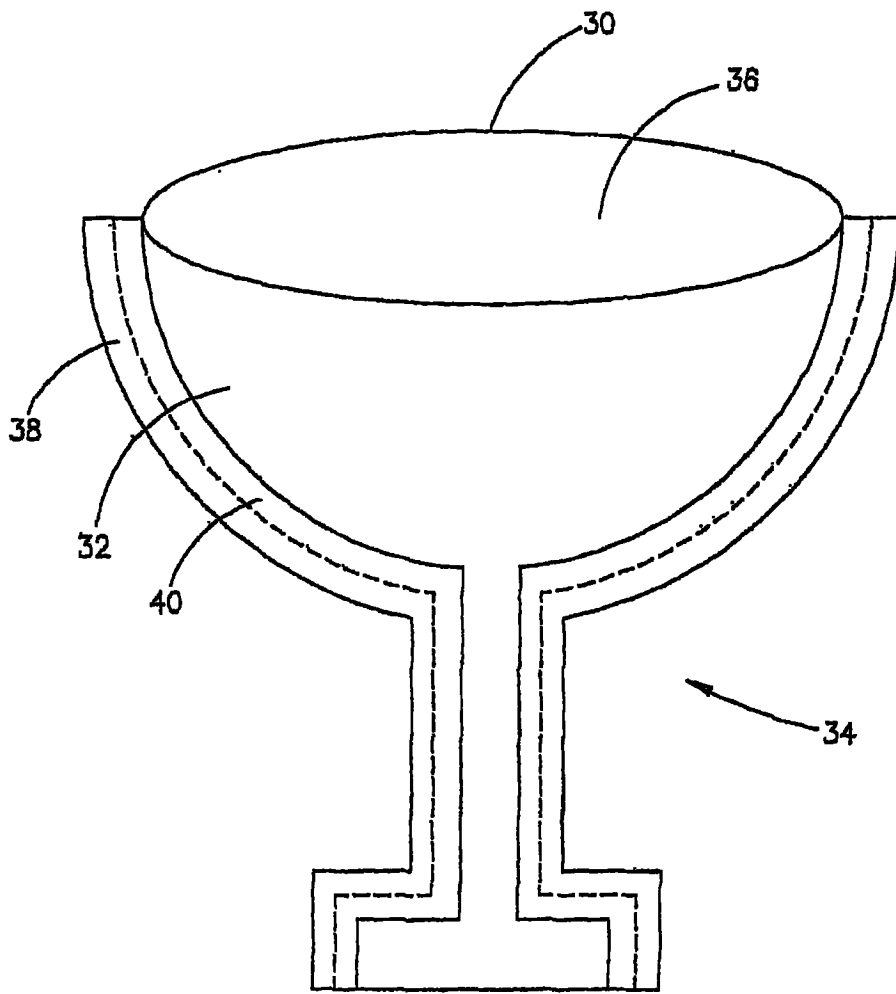


图 2

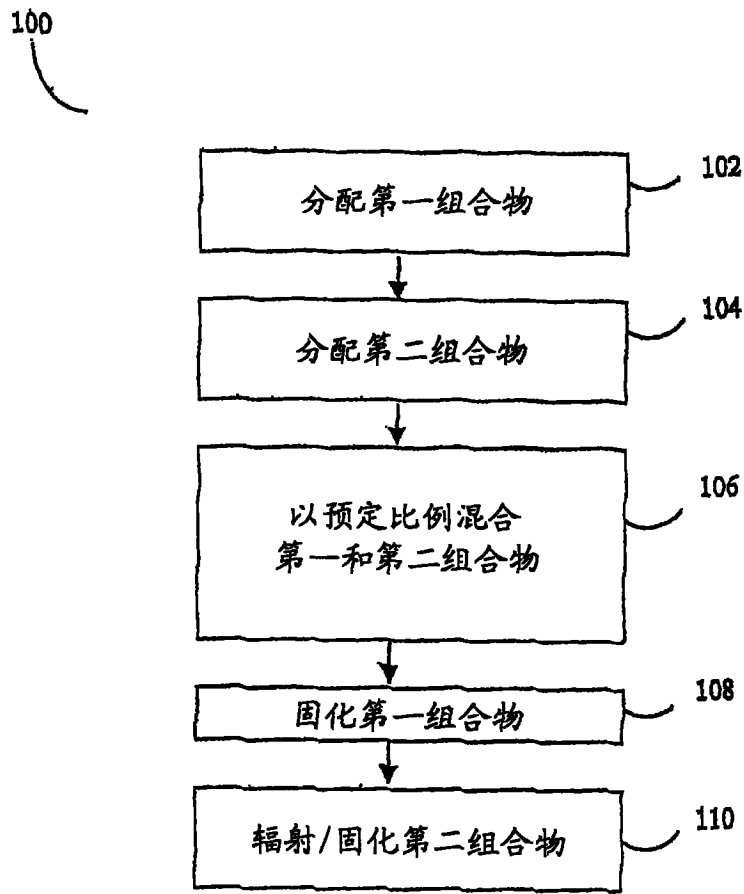


图 3

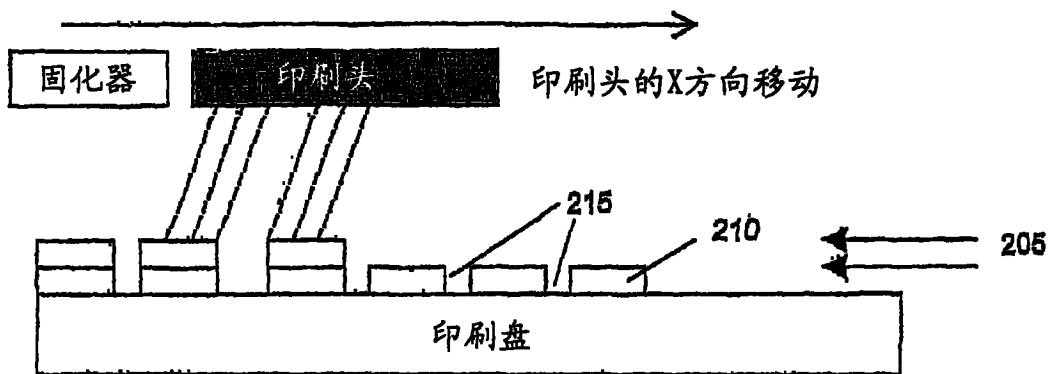


图 4A

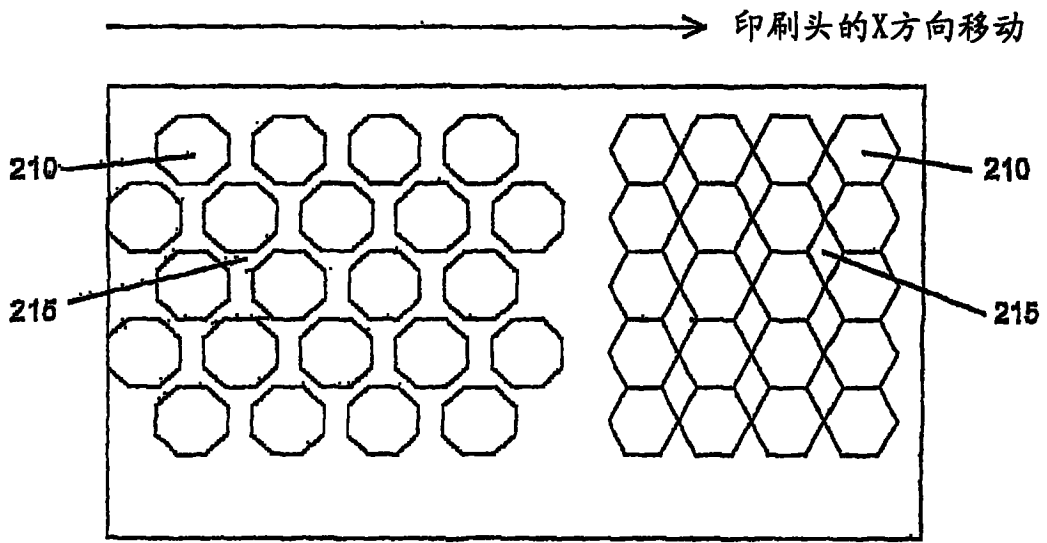


图 4B

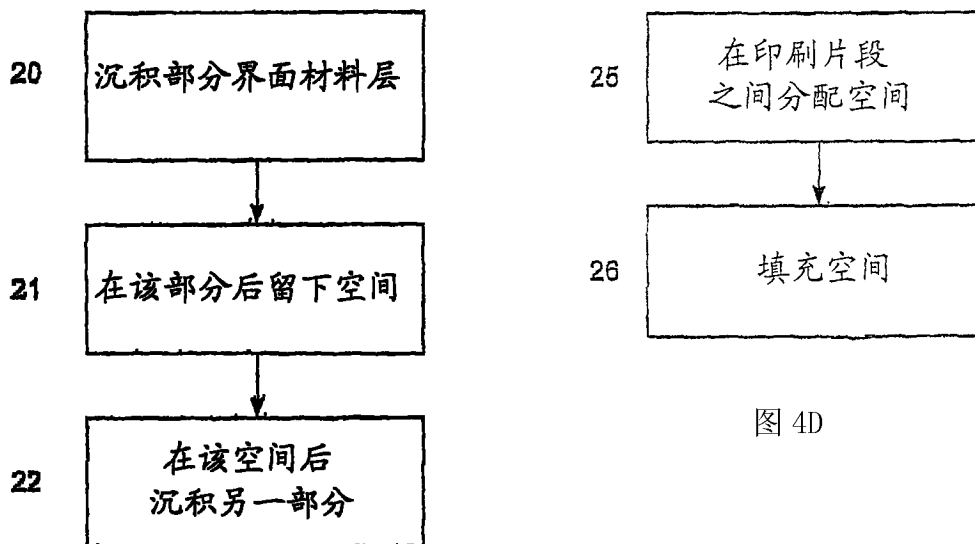


图 4D

图 4C

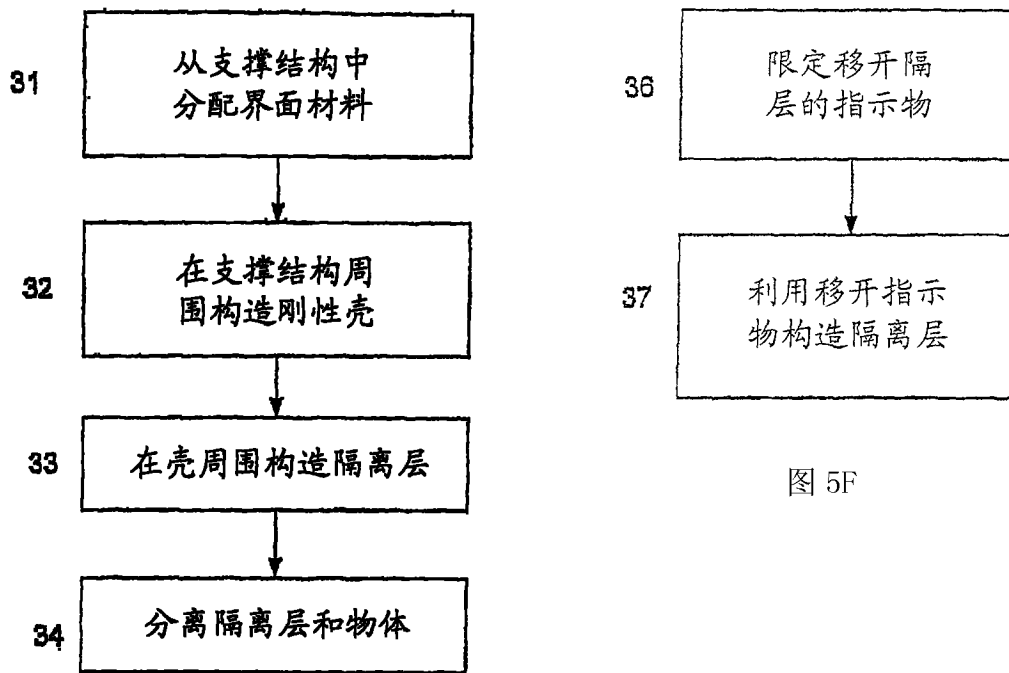


图 5F

图 5A

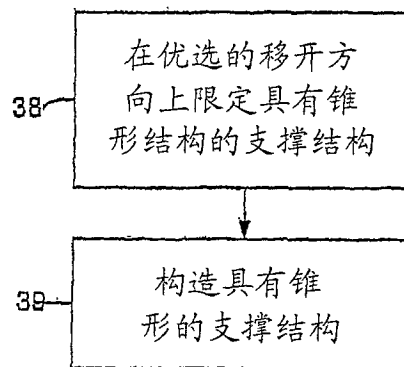


图 5H

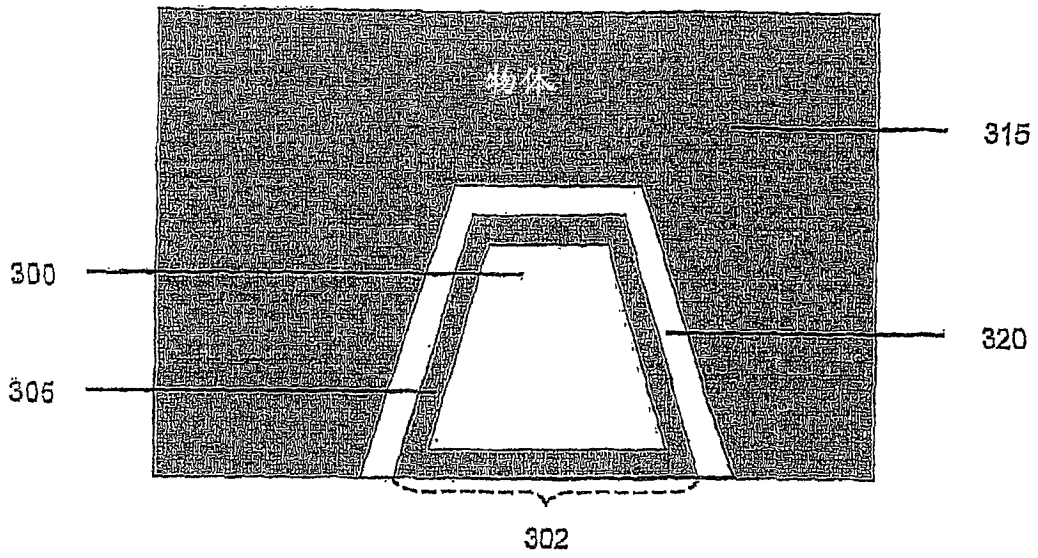


图 5B

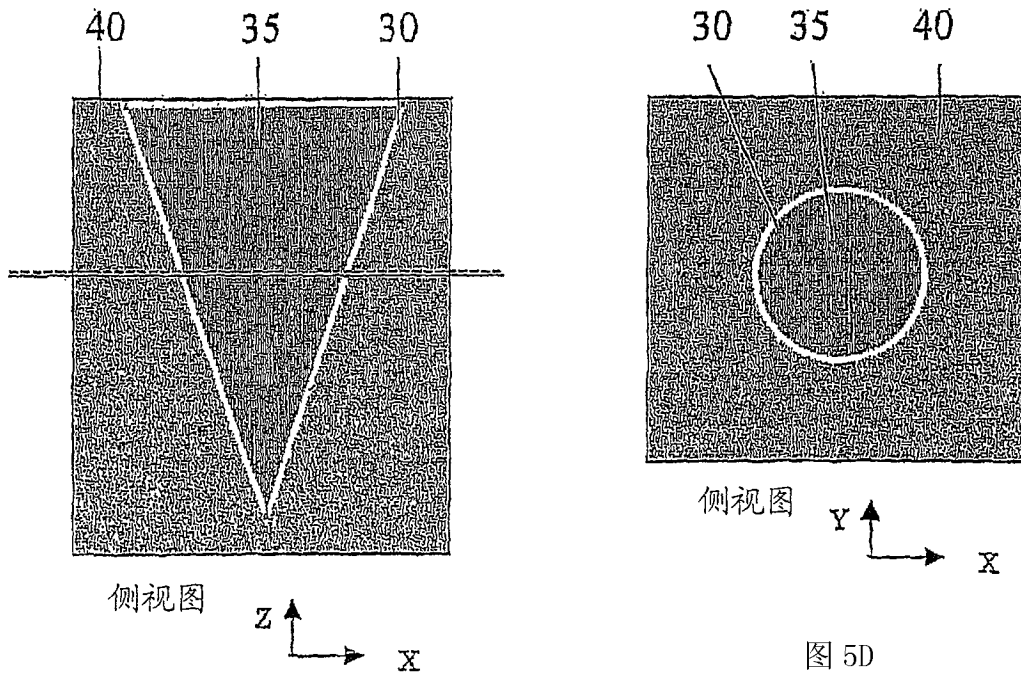


图 5C

图 5D

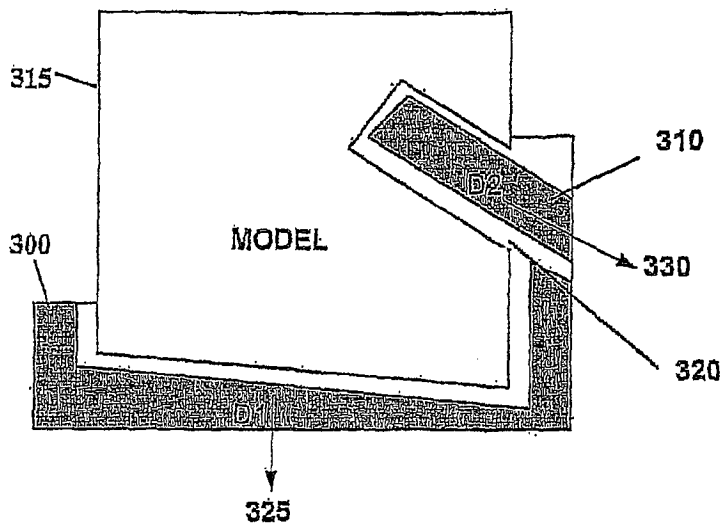


图 5E

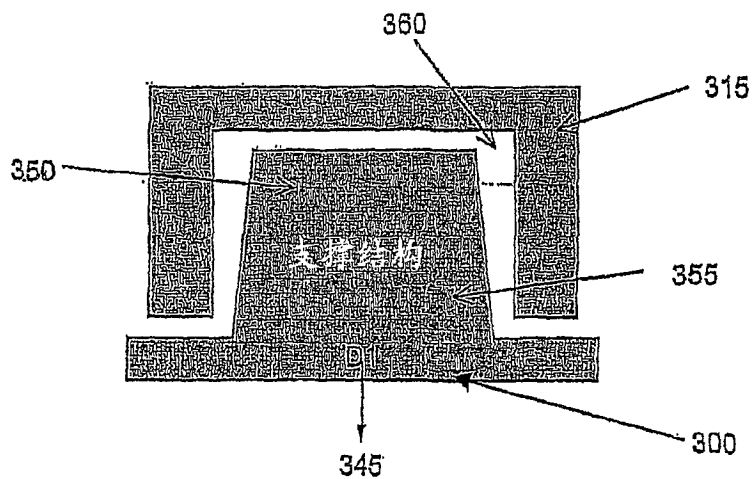


图 5G

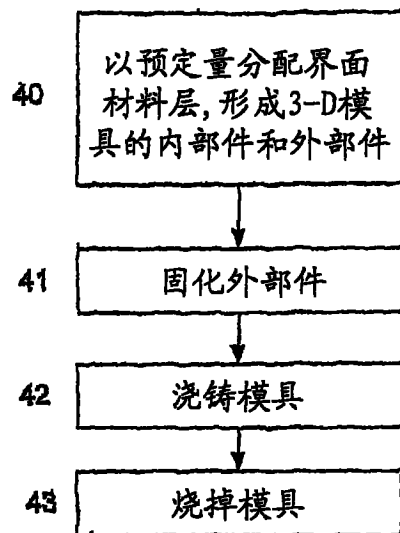


图 6A

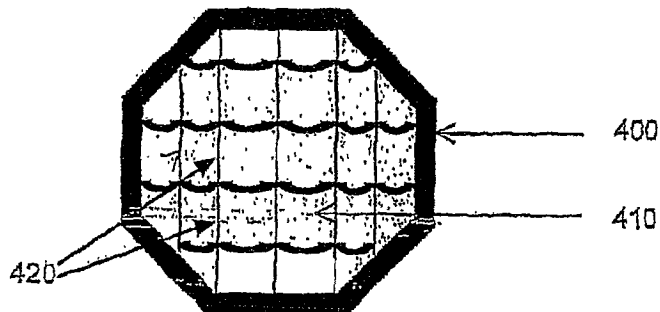






图 6B

A&C 
B&C 

A 
B 

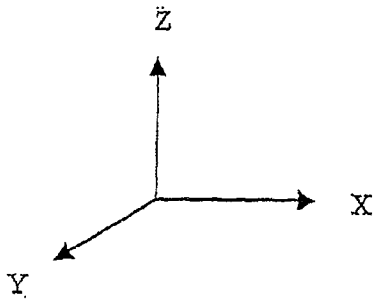
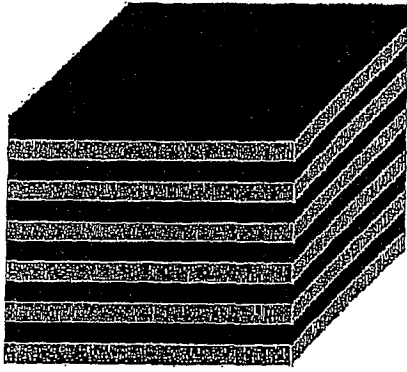


图 7

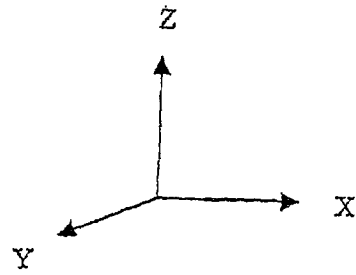
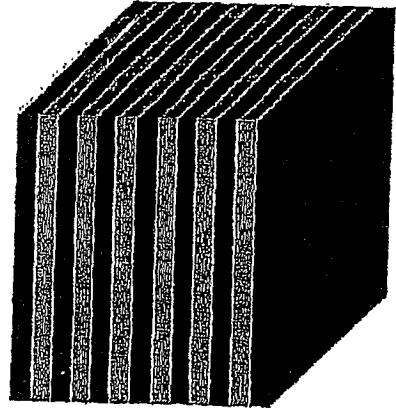


图 8

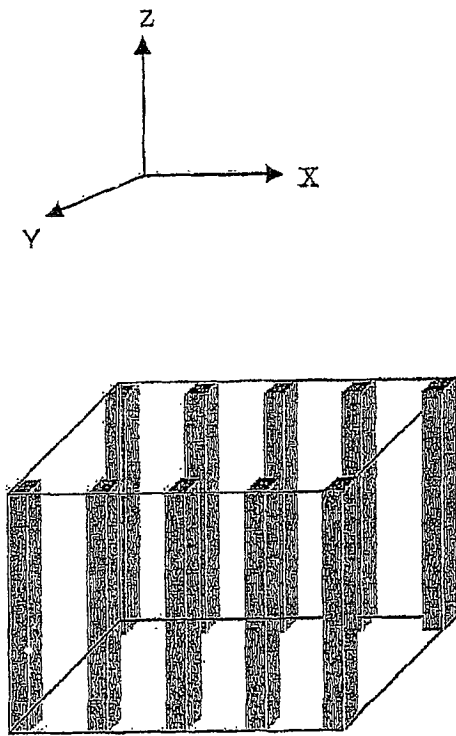


图 9

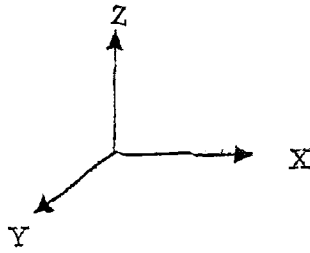
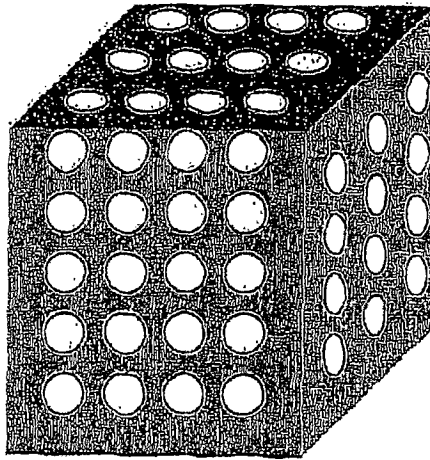


图 10