



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117794965 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 29

(21) 申请号 202280054845.1

(22) 申请日 2022.06.14

(30) 优先权数据

63/210,422 2021.06.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.02.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IL2022/050639 2022.06.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/264139 EN 2022.12.22

(71) 申请人 斯特拉塔西斯公司

地址 以色列雷霍沃特市

(72) 发明人 列夫·库诺

(74) 专利代理机构 深圳紫藤知识产权代理有限公司

公司 44570

专利代理师 王翠华

(51) Int.Cl.

C08F 290/00 (2006.01)

B33Y 70/00 (2006.01)

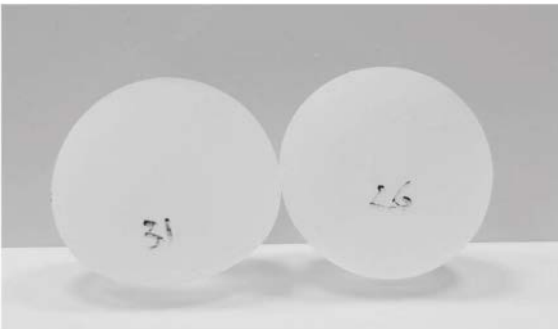
权利要求书2页 说明书38页 附图10页

(54) 发明名称

用于增材制造弹性材料的制剂

(57) 摘要

本发明提供了一种可固化制剂,其在增材制造三维物体中提供硬化时使用的弹性材料。所述制剂基于可固化的单官能团和多官能团的弹性材料,与可固化多官能团非弹性材料和包含至少两个氢键形成基团的可固化材料组合。



1. 一种可固化制剂,所述制剂在硬化时产生弹性材料,其中所述制剂包含:
可固化单官能团弹性材料,其总量为所述制剂的总重量的50重量%至70重量%;
可固化多官能团弹性材料,其总量为所述制剂的总重量的20重量%至40重量%;
可固化多官能团非弹性材料,其总量不超过所述制剂的总重量的5重量%;和
可固化材料,其包含至少两个氢键形成基团,其总量为所述制剂的总重量的约1重量%至约20重量%,或约1重量%至约10重量%。
2. 根据权利要求1所述的可固化制剂,其中所述可固化材料中的每一者为UV可固化材料。
3. 根据权利要求1或2所述的可固化制剂,其中所述可固化材料中的每一者为(甲基)丙烯酸材料。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的可固化制剂,其中所述氢键形成基团包括至少一种氢键供体基团和至少一种氢键受体基团。
5. 根据权利要求4所述的可固化制剂,其中所述至少两个氢键形成基团彼此间隔不超过2个原子。
6. 根据权利要求1至4中任一项所述的可固化制剂,其中所述氢键形成基团的数量与含有所述氢键形成基团的所述材料的分子量之间的比率高于0.01。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的可固化制剂,其中包含至少两个氢键形成基团的所述可固化材料是(甲基)丙烯酰胺,优选甲基丙烯酰胺。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的可固化制剂,其中包含至少两个氢键形成基团的所述可固化材料的浓度为所述制剂的总重量的1重量%至10重量%,或1重量%至5重量%,或1重量%至3重量%,或1.5重量%至2重量%。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的可固化制剂,其中所述可固化弹性材料中的至少之一能够形成氢键。
10. 根据权利要求9所述的可固化制剂,其中所述可固化材料的至少50%、或至少60%、或至少70%、或至少80%包含能够形成氢键的可固化材料。
11. 根据权利要求9或10所述的可固化制剂,其中所述能够形成氢键的可固化材料包含至少一个氨基甲酸酯基团。
12. 根据权利要求11所述的可固化材料,其中所述能够形成氢键的可固化材料是氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。
13. 根据权利要求1至12中任一项所述的可固化制剂,其中所述可固化多官能团弹性材料的浓度为所述制剂的总重量的10重量%至20重量%,或10重量%至15重量%。
14. 根据权利要求1至13中任一项所述的可固化制剂,其中所述可固化多官能团弹性材料包括多官能团氨基甲酸酯丙烯酸酯。
15. 根据权利要求1至14中任一项所述的可固化制剂,其中所述可固化单官能团弹性材料包括单官能团氨基甲酸酯丙烯酸酯。
16. 根据权利要求1至15中任一项所述的可固化制剂,其中所述可固化单官能团弹性材料与包含至少两个氢键形成基团的所述可固化材料的重量比为20:1至60:1或30:1至50:1。
17. 根据权利要求1至16中任一项所述的可固化制剂,其中所述制剂还包含单官能团非弹性可固化材料。

18. 根据权利要求17所述的可固化制剂, 其中所述另外的单官能团可固化材料的浓度为所述制剂的总重量的15重量%至25重量%。

19. 根据权利要求1至18中任一项所述的可固化制剂, 其中所述多官能团非弹性可固化材料包含叔胺基团。

20. 根据权利要求1至19中任一项所述的可固化制剂, 其中所述多官能团非弹性可固化材料包括官能度大于2的材料。

21. 根据权利要求20所述的可固化制剂, 其中所述多官能团非弹性可固化材料的浓度为所述制剂的总重量的0.1重量%至2重量%, 或0.1重量%至1重量%。

22. 根据权利要求1至21中任一项所述的可固化制剂, 其中所述制剂还包含选自表面活性剂、分散剂、填充剂、染料、颜料、抑制剂和抗氧化剂中的至少一种材料。

23. 根据权利要求1至22中任一项所述的可固化制剂, 其中在硬化时, 其抗撕裂强度为至少4Kg/cm或至少4.5Kg/cm。

24. 根据权利要求1至23中任一项所述的可固化制剂, 其中当硬化时, 其拉伸强度为至少2MPa, 或至少2.5MPa。

25. 根据权利要求1至24中任一项所述的可固化制剂, 其中当硬化时, 其断裂伸长率为至少300%, 或至少350%。

26. 根据权利要求1至25中任一项所述的可固化制剂, 其中当硬化时, 其邵氏A硬度为至少30, 或至少40。

27. 根据权利要求1至26中任一项所述的可固化制剂, 其中当硬化时, 其平均Tg不超过15°C。

28. 根据权利要求1至27中任一项所述的可固化制剂, 其中所述制剂用作增材制造三维物体时的模型材料制剂, 所述三维物体的至少一部分中包含弹性材料。

29. 一种增材制造三维物体的方法, 所述三维物体的至少一部分中包含弹性材料, 所述方法包括依次形成对应于所述物体形状的配置图案的多个层, 从而形成所述物体,

其中所述多个层的至少一部分中的每一层的形成包括分配权利要求1至28中任一项所限定的模型材料制剂, 将分配的所述模型材料暴露于固化能量, 从而形成固化的模型材料, 由此制造所述三维物体。

30. 根据权利要求29所述的方法, 其中所述固化能量包括UV辐射。

31. 根据权利要求30所述的方法, 其中所述UV辐射来自LED能量源。

32. 根据权利要求29至31中任一项所述的方法, 其中所述分配在不超过40°C、或不超过35°C的温度下进行。

33. 一种通过权利要求29至32中任一项所述的方法制造的三维物体。

用于增材制造弹性材料的制剂

[0001] 相关申请

[0002] 本申请根据35USC§119(e) 要求2021年6月14日提交的美国临时专利申请63/210,422的优先权,其内容通过引用整体并入本文。

[0003] 本发明的领域和背景

[0004] 本发明,如一些实施方案所示,涉及增材制造技术(AM),并且更具体地但不排他地涉及增材制造其中至少一部分由弹性体、橡胶类材料制成的物体(object)中可使用的制剂和方法。

[0005] 合成橡胶通常由人造弹性体制成。弹性体是一种粘弹性聚合物,其与其它材料相比,通常表现出低杨氏模量和高屈服应变。弹性体通常是在高于其玻璃化转变温度的状态下存在的无定形聚合物,因此可以进行大量的分段运动。因此,在环境温度下,橡胶相对较软,弹性约为3MPa,并且可变形。

[0006] 弹性体通常是热固性聚合物(或共聚物),需要进行固化(硫化)以使聚合物链交联。弹性来自于长链重构自身以分配外加应力的能力。共价交联可确保当除去应力时弹性体恢复到其原始构型。弹性体通常可逆地延伸5%至700%。

[0007] 橡胶通常还包含填料或增强剂,其目的通常是提高硬度。最常见的增强剂包括精细分散的炭黑和/或精细分散的二氧化硅。

[0008] 在橡胶生产过程中,将炭黑和二氧化硅添加到聚合物混合物中,通常浓度为30wt%,可将橡胶的弹性模量提高二至三倍,并且还可向此方面较弱的材料赋予显著的韧性,特别是耐磨性。如果添加更多的炭黑或二氧化硅颗粒,该模量会进一步增加,但拉伸强度可能会降低。

[0009] 增材制造通常是一种利用物体的计算机模型来制造三维(3D)物体的工艺。这种工艺可用于各种领域,例如设计相关的领域,用于可视化、演示和机械原型制作以及用于快速制造(RM)。

[0010] 任何AM系统的基本操作包括将三维计算机模型切割成薄横截面,将结果转换成二维位置数据,并将数据输入到控制装置,以分层方式制造出三维结构。

[0011] 现有各种AM技术,其中包括立体平版打印、数字光处理(DLP)和三维(3D)打印,特别是3D喷墨打印。这些技术通常通过使一种或多种构建材料(通常是可光聚合的(可光固化的)材料)逐层沉积并固化来进行。

[0012] 在三维打印工艺中,例如,构建材料从具有一组喷嘴的分配头中进行分配,以将各个层沉积在支撑结构上。根据构建材料的性质,可以使用合适的装置固化这些层。

[0013] 已经存在各种三维打印技术,并且公开在例如美国专利6,259,962、6,569,373、6,658,314、6,850,334、7,183,335、7,209,797、7,225,045、7,300,619、,7,479,510、7,500,846、7,962,237和9,031,680中,所有这些专利的受让人相同,这些内容通过引用并入本文中。

[0014] 增材制造中使用的打印系统可以包括接收介质和一个或多个打印头。接收介质可以是例如制造托盘,其可以包括水平表面以承载从打印头分配的材料。打印头例如可以是

喷墨头,其具有沿打印头的纵轴以一行或多行的阵列布置的多个分配喷嘴。打印头可定位成使其纵轴基本上平行于标引方向(indexing direction),打印系统还可包括控制器,例如微处理器,以控制打印过程,包括根据预定的扫描计划(例如,转换为立体光刻(STL)格式并编程到控制器中的CAD构型)控制打印头移动。打印头可以包括多个喷射喷嘴。这些喷射喷嘴将材料分配到接收介质上,以产生表示3D物体的横截面的层。

[0015] 除了打印头之外,还可以有固化能量源,用于固化所分配的构建材料。固化能量通常是辐射,例如UV辐射。

[0016] 另外,打印系统可以包括整平装置,用于在沉积和至少部分固化之后、在沉积后续层之前,使每个层平直和/或确定高度。

[0017] 构建材料可以包括模型材料和支撑材料,它们分别形成物体和在建造该物体时支撑该物体的临时支撑结构。

[0018] 沉积模型材料(其可以包括一种或多种材料)以产生所需的物体,并且在存在或不存在模型材料元件的情况下使用支撑材料(其可以包括一种或多种材料)以在建造期间为物体的特定区域提供支撑结构并确保后续物体层适当地垂直布置,例如,物体包括悬垂特征或形状(例如弯曲几何形状、负角度、空隙)等。

[0019] 模型材料和支撑材料在工作温度下优选都是液态的,它们在工作温度下被分配、随后通常暴露于固化能量(例如UV固化)被硬化,以形成所需的层形状。在打印完成之后,去除支撑结构以展示所制造的3D物体的最终形状。

[0020] 多种增材制造工艺允许使用多种模型材料来增材形成物体。例如,本受让人的公开号为2010/0191360的美国专利申请中公开了一种系统,该系统包括具有多个分配头的固体自由成形制造装置、被配置为向该制造装置供应多种构建材料的构建材料供应装置,以及被配置为控制该制造装置和该供应装置的控制单元。该系统具有多种操作模式。在一种模式中,所有分配头在制造装置的单个建造扫描周期中均进行操作。在另一种模式中,一个或多个分配头在单个建造扫描周期或其部分周期中不工作。

[0021] 在3D喷墨打印工艺如Polyjet™(Stratasys Ltd.,以色列)中,构建材料从一个或多个打印头中选择性地喷出,并根据软件文件所限定的预定构型以连续的层的形式沉积到制造托盘上。

[0022] 本受让人的美国专利9,227,365公开了用于固体自由成形制造带壳物体的方法和系统,所述带壳物体由多个层以及构成芯区域的芯分层和构成包封区域的壳分层构成。

[0023] 已经使用增材制造工艺来形成橡胶类材料。例如,如本文所述,在PolyJet™系统中使用橡胶类材料。这些材料被配制成具有相对低的粘度,从而允许例如通过喷墨进行分配,并且形成低于室温的Tg,例如-10℃或低于室温。后者通过配制具有相对低交联度的产物和通过使用具有固有柔性分子结构的单体和低聚物(例如丙烯酸弹性体)来获得。

[0024] 可在PolyJet™系统(以商品名“Tango”系列销售)中使用的示例性橡胶类材料系列提供了多种弹性体特性,包括邵氏A级硬度、断裂伸长率、抗撕裂强度和拉伸强度。

[0025] 可在PolyJet™系统(以商品名“Agilus”系列销售)中使用的另外的示例性橡胶类材料系列在W0 2017/208238中公开,其包含可固化材料,还包含二氧化硅纳米粒子,并且提供了所获得的材料的改进的性质,特别是改进的断裂伸长率、抗撕裂强度和拉伸强度。

[0026] 橡胶类材料可用于许多模型应用,包括:展览和通讯模型;橡胶外包和二次成型

(rubber surrounds and over-molding);用于工具加工或原型制作的软接触涂层和防滑表面;以及旋钮、握把、拉手、手柄、垫圈、密封件、软管、鞋类。

[0027] 另外的背景技术包括WO 2009/013751;WO 2016/009426;WO 2016/063282;WO 2016/125170;WO 2017/134672;WO 2017/134673;WO 2017/134674;WO 2017/134676;WO 2017/068590;WO 2017/187434;WO 2018/055521;以及WO 2018/055522,所有这些都是本受让人的。

发明内容

[0028] 根据本发明的一些实施方案的一个方面,提供了一种可固化制剂,其在硬化时产生弹性材料,所述制剂包含:

[0029] 可固化单官能团弹性材料,其总量为所述制剂的总重量的50重量%至70重量%;

[0030] 可固化多官能团弹性材料,其总量为所述制剂的总重量的20重量%至40重量%;

[0031] 可固化多官能团非弹性材料,其总量不超过所述制剂的总重量的5重量%;和

[0032] 可固化材料,其包含至少两个氢键形成基团(hydrogen bond-forming group),其总量为所述制剂的总重量的约1重量%至约20重量%,或约1重量%至约10重量%。

[0033] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化材料中的每一者为UV可固化材料。

[0034] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化材料中的每一者为(甲基)丙烯酸材料。

[0035] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述氢键形成基团包括至少一种氢键供体基团和至少一种氢键受体基团。

[0036] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述至少两个氢键形成基团彼此被不超过2个原子隔开。

[0037] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述氢键形成基团的数量与含有所述氢键形成基团的所述材料的分子量之间的比率高于0.01。

[0038] 根据本文所述的任何一些实施方案,包含至少两个氢键形成基团的所述可固化材料是(甲基)丙烯酰胺,优选甲基丙烯酰胺。

[0039] 根据本文所述的任何一些实施方案,包含至少两个氢键形成基团的所述可固化材料的浓度为所述制剂的总重量的1重量%至10重量%,或1重量%至5重量%,或1重量%至3重量%,或1.5重量%至2重量%。

[0040] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化弹性材料中的至少之一能够形成氢键。

[0041] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化材料的至少50%、或至少60%、或至少70%、或至少80%包含能够形成氢键的可固化材料(例如,一种或多种可固化材料)。

[0042] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述能够形成氢键的可固化材料包含至少一个氨基甲酸酯基团。

[0043] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述能够形成氢键的可固化材料是氨基甲酸酯(urethane)(甲基)丙烯酸酯。

[0044] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化多官能团弹性材料的浓度为所述

制剂的总重量的10重量%至20重量%,或10重量%至15重量%。

[0045] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化多官能团弹性材料包括多官能团氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0046] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化单官能团弹性材料包括单官能团氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0047] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化单官能团弹性材料与包含至少两个氢键形成基团的所述可固化材料的重量比为20:1至60:1或30:1至50:1。

[0048] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化制剂还包含单官能团非弹性可固化材料。

[0049] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述另外的单官能团非弹性可固化材料的浓度为所述制剂的总重量的15重量%至25重量%。

[0050] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述多官能团非弹性可固化材料包含叔胺基团。

[0051] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述多官能团非弹性可固化材料包括如本文所定义的官能度大于2的材料。

[0052] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述多官能团非弹性可固化材料的浓度为所述制剂的总重量的0.1重量%至2重量%,或0.1重量%至1重量%。

[0053] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化制剂还包含选自表面活性剂、分散剂、增塑剂、填充剂、染料、颜料、抑制剂和抗氧化剂中的至少一种材料。

[0054] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化制剂在硬化时,其抗撕裂强度为至少4Kg/cm或至少4.5Kg/cm。

[0055] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化制剂在硬化时,其拉伸强度为至少2MPa,或至少2.5MPa。

[0056] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化制剂在硬化时,其断裂伸长率为至少300%,或至少350%。

[0057] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化制剂在硬化时,其邵氏A硬度为至少30,或至少40。

[0058] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化制剂在硬化时,其平均Tg不超过15°C。

[0059] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述可固化制剂可用作增材制造三维物体时的模型材料制剂,所述三维物体的至少一部分中包含弹性材料。

[0060] 根据本发明的一些实施方案的一个方面,提供了一种增材制造三维物体的方法,所述三维物体的至少一部分中包含弹性材料,所述方法包括依次形成对应于所述物体形状的配置图案的多个层,从而形成所述物体,

[0061] 其中所述多个层的至少一部分中的每一层的形成包括分配模型材料制剂,所述模型材料制剂为在各自的实施方案以及它们的任意组合中的任何一者中所述的可固化弹性制剂,将分配的所述模型材料暴露于固化条件(例如固化能量),从而形成固化的模型材料,

[0062] 由此制造三维物体。

[0063] 根据本文所述的任何一些实施方案,固化条件包括固化能量。

[0064] 根据本文所述的任何一些实施方案,固化条件(例如,固化能量)包括UV辐射。

[0065] 根据本文所述的任何一些实施方案,UV辐射来自LED能量源。

[0066] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述分配在不超过40℃、或不超过35℃的温度下进行。

[0067] 根据本发明的一些实施方案的一个方面,提供了一种通过在各个实施方案的任一个中所述的增材制造方法制造的三维物体。

[0068] 除非另有定义,否则本文使用的所有技术和/或科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。与本文所述的方法和材料类似或等同的方法和材料可用于本发明实施方案的实践或测试中,但是下文描述了示例性方法和/或材料。在冲突的情况下,以专利说明书(包括定义)为准。此外,材料、方法和实施利仅是说明性的,而不是必须进行限制。

[0069] 本发明实施方案的方法和/或系统的实现可以涉及手动、自动执行或完成选定的任务,或以其组合形式进行。此外,根据本发明的方法和/或系统的实施方案的实际仪器和装置,可以通过硬件、通过软件或通过固件或通过其组合使用操作系统来实现一些所选定的任务。

[0070] 例如,用于执行根据本发明实施方案的所选任务的硬件可以被实现为芯片或电路。作为软件,根据本发明实施方案的所选任务可以被实现为由使用任何适当操作系统的计算机执行的多个软件指令。在本发明的示例性实施方案中,根据本文描述的方法和/或系统的示例性实施方案的一个或多个任务由数据处理器执行,诸如用于执行多个指令的计算平台。任选地,数据处理器包括用于存储指令和/或数据的易失性存储器和/或用于存储指令和/或数据的非易失性存储器,例如磁盘和/或可移动介质。任选地,还提供了网络连接。还任选地提供了显示器和/或诸如键盘或鼠标的用户输入装置。

附图说明

[0071] 本文仅以举例的方式,并参考附图来描述本发明的一些实施方案。现在具体参考附图的细节,需要强调的是,所示的细节只是举例说明,目的是对本发明的实施方案进行示例性说明。在这方面,结合附图进行的描述使本领域技术人员清楚了解本发明的实施方案的实施方式。

[0072] 在附图中:

[0073] 图1A-1D是根据本发明一些实施方案的增材制造系统的示意图。

[0074] 图2A-2C是根据本发明一些实施方案的打印头的示意图。

[0075] 图3A和3B是示出根据本发明的一些实施方案的坐标变换的示意图。

[0076] 图4是包括交错模型材料的区域的示意图。

[0077] 图5A-5D是根据本发明一些实施方案的结构的代表性和非限制性示例的示意图。

[0078] 图6是由甲基丙烯酸酰胺实现的经由氢键形成的示例性交联的示意图。

[0079] 图7A-7B是显示与由包含二氧化硅颗粒的市售弹性模型材料制剂制成的物体(左侧物体)相比,由根据一些实施方案的示例性弹性模型材料制剂制成的物体(右侧物体)的几何变形(图7A)和卷曲(图7B)的照片。

具体实施方式

[0080] 本发明的一些实施方案涉及增材制造 (Additive Manufacturing, AM), 并且更具体地但不排他地涉及可用于增材制造其中至少一部分由橡胶类材料制成的物体的制剂和方法。

[0081] 在详细说明本发明的至少一个实施方案之前, 应当理解, 本发明在其应用中不必限于以下说明书中阐述的和/或附图和/或实施例中所例示的组分和/或方法的构造和布置的细节。本发明能够具有其它实施方案或者能够以各种方式实践或实现。

[0082] 在弹性材料 (弹性体, 橡胶类材料) 的常规生产中, 起始材料通常是具有低T_g的热塑性聚合物, 其经过复配以及固化或硫化以实现所需的最终性能。相反, 在增材制造工艺如3D(喷墨)打印中, 由合适的单体和/或低分子量 (例如低于1,000克/摩尔或低于500克/摩尔) 的交联剂和低聚物一步制备固化聚合物。因此, 在这种工艺中控制所获得的橡胶类材料的分子量、交联密度和机械性能具有难度。因此, 当与例如常规弹性体比较时, 例如PolyJet™橡胶类材料通常表现出低抗撕裂 (TR) 值和/或变形后恢复速度慢。表现出高伸长率的PolyJet™橡胶类材料通常具有低模量、低抗撕裂强度和/或低T_g和低粘着性。

[0083] 本发明人现在已经设计并成功实践出新型制剂, 其适用于增材制造 (例如, 具有满足如本文所述的AM工艺要求的性质), 并且在硬化时产生橡胶类材料。该新型制剂包含能够形成多个氢键的可固化材料和弹性可固化材料, 其中所述弹性可固化材料也能够参与氢键形成。如随后的实施例部分所示, 本发明人已经表明, 使用此类制剂可以获得同时具有改进的伸长率、弹性模量和抗撕裂强度的橡胶类材料。

[0084] 现在参考附图, 图1A-1D、2A-2C、3A、3B、4和5A-5D示出了根据本发明一些实施方案的示例性系统和结构的示意图。图6示出了当制剂中包含示例性可固化材料甲基丙烯酸胺时, 通过氢键实现的物理交联的示意图。图7A-7B是示出与使用市售的含二氧化硅颗粒的制剂形成的物体相比, 使用根据本发明一些实施方案的示例性制剂形成的改进的物体的照片。在随后的实施例部分中, 表1进一步示出了由根据实施方案的示例性制剂在3D喷墨打印中获得的橡胶类材料的改进的机械性能。

[0085] 在本文中, 词语“橡胶”、“橡胶材料”、“弹性材料”和“弹性体”可互换使用, 用于描述具有弹性体特性的材料。词语“橡胶类材料 (rubbery-like material, rubber-like material)”用于描述具有橡胶特性的材料, 其通过增材制造 (例如3D喷墨打印) 方法制备, 而不是由涉及热塑性聚合物硫化的常规工艺制备。这些术语用于描述在如本文所述的制剂硬化或固化时获得的材料。

[0086] 术语“橡胶类材料”在本文中也可与“弹性材料”互换。

[0087] 弹性体或橡胶是柔性材料, 其通常表现出低T_g (例如, 低于室温, 优选低于10℃, 低于0℃, 甚至低于-10℃)。

[0088] 以下描述了如本文和本领域中所用的表征橡胶材料的一些性质。

[0089] 邵氏A硬度 (也称为邵氏硬度或简称为硬度) 描述了由A型硬度计标度限定的材料对永久压痕的抵抗能力。邵氏硬度通常根据ASTM D2240进行测定。

[0090] 弹性模量 (也称为弹性的模量或杨氏模量, 或称为拉伸模量, 或“E”) 描述了当施加力时材料对弹性变形的抵抗能力, 或换句话说, 描述了当沿轴线施加力时物体沿该轴线在相反方向上变形的趋势。弹性模量通常通过拉伸试验 (例如, 根据ASTM D624) 进行测量, 并

且由弹性变形区域中的应力-应变曲线的线性斜率确定,其中应力是引起变形的力除以受力面积,应变是由变形引起的一些长度参数的变化值与原始长度参数值的比率。应力与材料上的拉力成比例,应变与其长度成比例。

[0091] 拉伸强度描述了材料对拉伸的抵抗能力,或者换句话说,描述了其承受拉伸载荷的能力,并且定义为在弹性复合材料的拉伸过程中在断裂之前施加的最大应力,以MPa为单位。拉伸强度通常通过拉伸测试(例如,根据ASTM D 624)进行测量,并且如本文和本领域中所述以应力-应变曲线的最高点确定。

[0092] 伸长率是材料的均匀区段的延伸率,表示为原始长度的百分比,如下所示:

最终长度-原始长度

[0093] 伸长率% = $\frac{\text{最终长度}-\text{原始长度}}{\text{原始长度}} \times 100$ 。

[0094] 伸长率通常根据ASTM D412进行测定。

[0095] Z拉伸伸长率是指在Z方向打印时如本文所述测得的伸长率。

[0096] 抗撕裂强度(TR)(在本文和本领域中也称为“撕裂强度”)描述了撕裂材料所需的最大力,以N/mm表示,或以Kg/cm表示,其中该力的作用方向基本上平行于样品的长轴。抗撕裂强度可通过ASTM D412方法测量。ASTM D624可用于测量撕裂形成(撕裂起始)的抵抗能力和撕裂扩展(撕裂扩散)的抵抗能力。通常,将样品夹持在两个夹具之间并施加均匀的拉力,直到发生变形。然后用所施加的力除以材料的厚度来计算抗撕裂强度。具有抗低撕裂强度的材料往往具有较差的耐磨性。

[0097] 在恒定伸长率下的抗撕裂强度描述了在受到恒定伸长率(低于断裂伸长率)时试样撕裂所需的时间。该值例如在WO 2017/208238中所述的“O-环”测试中进行测定。

[0098] 本发明的实施方案涉及可用于由橡胶类材料制成的三维(3D)物体或其部分(部分)的增材制造中的制剂、使用该制剂的增材制造方法、以及由这些方法制造的物体。

[0099] 在本文中,术语“物体”描述了增材制造的最终产品。该术语是指通过本文所述的方法获得的、在除去支撑材料(如果其用作构建材料的一部分)之后的产品。因此,“物体”基本上由硬化的(例如固化的)模型材料组成(至少95重量%)。

[0100] 本文中使用的术语“物体”是指整个物体或其一部分。

[0101] 根据本实施方案的物体是指其至少一部分由橡胶类材料制成,并且在本文中也称为“由橡胶类材料制成的物体”。该物体可以是其中多个部件或部分由橡胶类材料制成,或者完全由橡胶类材料制成。橡胶类材料在不同的部件或部分中可以相同或不同,并且对于由橡胶类材料制成的每个部件、部分或整个物体,橡胶类材料可以在所述部件,部分或物体内部相同或不同。当使用不同的橡胶类材料时,它们的化学组成和/或机械性能可以不同,这将在下文中进一步说明。

[0102] 因此,在本文中,词语“构建材料制剂”、“未固化的构建材料”、“未固化的构建材料制剂”、“构建材料”和其它变化形式共同描述了如本文所述的被分配依次形成多个层的材料。该词语包括被分配形成物体的未固化材料(即一种或多种未固化的模型材料制剂)和被分配形成支撑结构的未固化材料(即未固化的支撑材料制剂)。

[0103] 在本文中,词语“固化的模型材料”或“硬化的模型材料”描述了在使所分配的构建材料固化后,构建材料中形成如本文所定义的物体的一部分材料,并且任选地,如果支撑

材料也已经被分配,则在去除如本文所述的固化的支撑材料之后形成物体的那一部分材料。固化的模型材料可以是单一的固化材料或两种或更多种固化材料的混合物,这取决于本文所述的方法中使用的模型材料制剂。

[0104] 词语“固化的模型材料”或“固化的模型材料制剂”可以被认为是固化的构建材料,其中构建材料仅由模型材料制剂(而不含支撑材料制剂)组成。即,该词语指构建材料中用于产生最终物体的部分。

[0105] 在本文中,词语“模型材料制剂”在本文中也可与“模型制剂(modeling formulation,model formulation)”、“模型材料制剂(model material formulation)”互换,或简称为“制剂”,其描述了构建材料中被分配形成如本文所述的物体的一部分或全部。模型材料制剂是未固化的模型制剂(除非另外特别指出),其在暴露于固化能量时形成物体或其一部分。

[0106] 在本发明的一些实施方案中,模型材料制剂被配制用于三维喷墨打印,并且能够单独形成三维物体,即,不需要与任何其它物质混合或组合。

[0107] 未固化的构建材料可以包含一种或多种模型制剂,并且可以被分配成使得物体的不同部分在固化后由不同的固化模型制剂或其不同组合制成,从此由不同的固化模型材料或固化模型材料的不同混合物制成。

[0108] 形成构建材料的制剂(模型材料制剂和支撑材料制剂)包含一种或多种可固化材料,当暴露于固化能量时,该可固化材料形成硬化(固化)材料。

[0109] 形成构建材料的制剂(模型材料制剂和支撑材料制剂)在本文中也称为可固化制剂(例如,可固化模型材料制剂或可固化支撑材料制剂)。

[0110] 在本文中,“可固化材料”是指当暴露于固化条件(例如固化能量)时,如本文所述固化或硬化以形成固化材料的化合物(通常为单体或化合物低聚物,还可任选地为聚合物材料)。可固化材料通常是可聚合材料,当暴露于合适的能量源时,所述可聚合材料进行聚合和/或交联。

[0111] 根据本实施方案的可固化材料还包括那些不是暴露于固化能量、而是暴露于另外的固化条件(例如,暴露于化学试剂或仅暴露于环境)时进行硬化或固化(solidify)(固化(cure))的材料。

[0112] 本文所用的术语“可固化的(curable)”和“可固化的(solidifiable)”是可互换的。

[0113] 聚合可以是例如自由基聚合、阳离子聚合或阴离子聚合,并且如本文所述,当暴露于固化能量(例如辐射、热等)时,上述反应各自均可以被引发。

[0114] 在本文所述的任何一些实施方案中,可固化材料是可光聚合材料,其在暴露于辐射时进行如本文所述的聚合和/或交联,且在一些实施方案中,可固化材料是UV可固化材料,其在暴露于UV辐射时进行如本文所述的聚合和/或交联。

[0115] 在一些实施方案中,如本文所述的可固化材料是通过光引发的自由基聚合进行聚合作用的可光聚合材料。或者,可固化材料是通过光引发的阳离子聚合进行聚合作用的可光聚合材料。

[0116] 在本文所述的任何一些实施方案中,可固化材料可为单体、低聚物或短链聚合物,其各自可如本文所述进行聚合和/或交联。

[0117] 在本文所述的任何一些实施方案中,当可固化材料暴露于固化能量(例如,辐射)时,其通过链延长和交联中的任一者或组合而硬化(固化)。

[0118] 在本文所述的任何一些实施方案中,可固化材料是单体或单体混合物,当暴露于发生聚合反应的固化能量时,所述单体或单体混合物可通过聚合反应而形成聚合物材料。此类可固化材料在本文中也称为可固化材料单体。

[0119] 在本文所述的任何一些实施方案中,可固化材料是低聚物或低聚物混合物,当暴露于发生聚合反应的固化能量时,所述低聚物或低聚物混合物可通过聚合反应而形成聚合物材料。这种可固化材料在本文中也称为可固化材料低聚物。

[0120] 在本文所述的任何一些实施方案中,可固化材料(无论是单体还是低聚物)可以是单官能团可固化材料或多官能团可固化材料。

[0121] 在本文中,单官能团可固化材料包括一个官能团,当暴露于固化能量(例如,辐射)时,所述官能团可进行聚合。

[0122] 多官能团可固化材料包括两个或更多个,例如2、3、4个或更多个官能团,当暴露于固化能量时,所述官能团可进行聚合。多官能团可固化材料可以是例如双官能团、三官能团或四官能团可固化材料,其分别包括2、3或4个可进行聚合的基团(本文中也称为具有2、3或4个等的官能度)。多官能团可固化材料中的两个或更多个官能团通常通过如本文所定义的连接部分彼此连接。当连接部分是低聚物部分或聚合物部分时,多官能团是多官能团可固化材料低聚物或多官能团可固化材料聚合物。多官能团可固化材料充当交联剂和/或可在受到固化能量时进行聚合。

[0123] 如本文所述,本实施方案的方法通过形成对应于物体形状的配置图案的多个层来逐层制造三维物体。

[0124] 最终的三维物体由模型材料或模型材料的组合或模型材料和支撑材料的组合或其变型制成(例如,在固化之后)。所有这些操作均是固体自由成形制造领域的技术人员所熟知的。

[0125] 根据本发明一些实施方案的一个方面,提供了一种增材制造如本文所述的由弹性(橡胶类)材料制成的三维物体的方法。

[0126] 该方法通常通过以下方式来实现或执行:依次形成对应于物体形状的配置图案的多个层,使得所述多个层中的每一层或至少一部分层中的每一层的形成过程包括:分配包含一种或多种模型材料制剂的构建材料(未固化的),以及将分配的模型材料暴露于固化能量,从而形成固化的模型材料。如在下文中进一步详细描述。

[0127] 在本发明的一些示例性实施方案中,通过分配包含两种或更多种不同模型材料制剂的构建材料(未固化的)来制造物体,其中每种模型材料制剂均来自于喷墨打印装置的不同喷嘴阵列。模型材料制剂在打印头的同一次行进过程中任选地且优选地沉积在层内。层内的模型材料制剂和/或制剂组合根据所需的物体性质进行选择,如下文进一步详细描述。

[0128] 如本文和本领域中所使用的,词语“数字材料”描述了微观尺度或体素水平上的两种或更多种材料的组合,使得特定材料的打印区域为几个体素(voxels)的水平,或为一体素块的水平。这种数字材料可以表现出新特性,该特性会受到材料类型的选择和/或两种或更多种材料的比率和相对空间分布的影响。

[0129] 在示例性数字材料中,在固化后获得的每个体素或体素块的模型材料与在固化后

获得的相邻体素或体素块的模型材料无关,使得每个体素或体素块可能产生不同的模型材料,并且整个部件的新特性是在体素水平上多种不同模型材料的空间组合的结果。

[0130] 在本文中,每当在不同材料和/或特性的语境中使用表述“在体素水平上”时,均意指包括体素块之间的差异,以及体素或几个体素的组之间的差异。在优选实施方案中,整个部件的特性是在体素块水平上多种不同模型材料的空间组合的结果。

[0131] 可固化弹性制剂:

[0132] 根据本发明的一些实施方案的一个方面,提供了如本文所定义的可固化制剂,其在硬化时(例如,暴露于固化条件如本文所定义的固化能量)提供如本文所定义的弹性材料。此类制剂在本文中也称为可固化弹性制剂。根据本发明的一些实施方案,可固化弹性制剂可用作增材制造其中至少一部分包含如本文所定义的弹性材料(橡胶类材料)的三维物体的模型材料制剂。

[0133] 根据本发明的一些实施方案,可固化弹性制剂的特征在于当硬化时具有以下一个或多个特征:

[0134] 抗撕裂强度为至少4Kg/cm或至少4.5Kg/cm,例如4Kg/cm至8Kg/cm,或4Kg/cm至7.5Kg/cm,或4.5Kg/cm至8Kg/cm,或4.5Kg/cm至7.5Kg/cm,包括其间的任何中间值和子范围;

[0135] 拉伸强度为至少2MPa,或至少2.5MPa,例如2MPa至6MPa,或2MPa至5MPa,或2MPa至3MPa,或2MPa至4MPa,或3MPa至5MPa,包括其间的任何中间值和子范围;

[0136] 断裂伸长率为至少300%,或至少350%,例如300%至500%,或300%至450%,或300%至400%,或350%至500%,或350%至450%,或350%至400%,包括其间的任何中间值和子范围;

[0137] 邵氏A硬度为至少30,或至少40,例如30至50,或30至40,或35至50,或40至50,或35至45,包括其间的任何中间值和子范围;

[0138] Tg(例如,平均Tg)不超过15°C,或不超过10°C,或不超过5°C,或不超过0°C,或者Tg比如本文所述的待测试的AM系统的温度低至少10°C,或至少15°C,或至少20°C。

[0139] 根据本文所述的任何实施方案的一部分中,可固化弹性制剂的特征在于具有一个、两个、三个、四个或全部上述特征。

[0140] 根据本发明的一些实施方案,可固化弹性制剂的特征在于当硬化时具有以下特征:

[0141] 抗撕裂强度为至少4Kg/cm或至少4.5Kg/cm,例如4Kg/cm至8Kg/cm,或4Kg/cm至7.5Kg/cm,或4.5Kg/cm至8Kg/cm,或4.5Kg/cm至7.5Kg/cm,包括其间的任何中间值和子范围;和

[0142] 断裂伸长率为至少300%,或至少350%,或甚至至少400%,例如300%至500%,或300%至450%,或300%至400%,或350%至500%,或350%至450%,或350%至400%,包括其间的任何中间值和子范围;

[0143] 根据本文所述的任何实施方案的一部分中,本实施方案的可固化弹性制剂的特征进一步在于具有良好的可打印性和稳定性,如下文实施例部分中所述,并且当用于增材制造时可以提供具有最小变形、卷曲和/或体积收缩的物体。

[0144] 根据本文所述的任何实施方案的一部分中,可固化制剂在暴露于辐射作为固化条

件(电磁固化能量)时,在一些实施方案中暴露于紫外光-可见光范围的辐射时,以及在一些实施方案中暴露于来自LED源的UV辐射时进行硬化后,具有一个或多个上述特征。

[0145] 根据本文所述的任何实施方案的一部分中,可固化制剂在暴露于辐射作为固化条件(电磁固化能量)且温度不超过40℃或不超过35℃时进行硬化后具有一个或多个上述特征。在这些实施方案的一部分中,辐射是来自LED源的UV辐射。

[0146] 如本文所讨论的,在使用LED源辐射作为固化条件的AM系统中,通常环境温度低,即约30℃至40℃,或30℃至35℃。这种相对较低的温度导致在硬化过程中环境和分配层表面之间的温差高,这可能导致所形成的物体变形,特别是当暴露于辐射的过程中发生高度共价交联时。

[0147] 如本文所讨论的,如本文所述的制剂通过降低共价交联度并通过用氢键交联来替代至少一些共价交联键来规避这一问题,从而降低了硬化过程中累积的应力,并因此减少变形、卷曲和/或收缩,而不会损害甚至是改进了所获得的硬化弹性材料的机械性能。因此,当环境温度如本文所述相对较低时(例如,当LED源辐射时),如本文所述的制剂也可以成功实施。根据本发明的一些实施方案的一个方面,可固化弹性制剂包含一种或多种如本文所述的弹性可固化材料以及在硬化时通过氢键实现交联的可固化材料,如本文相应实施方案中的任一个中所述。当硬化时,通过氢键实现交联的可固化材料在本文中也称为氢键形成可固化材料(hydrogen bond-forming curable material)或称为组分E。在本文所述的任何实施方案的一部分中,此类可固化材料包含至少两个如本文所述的氢键形成基团。

[0148] 根据一些实施方案,可固化弹性材料包括一种或多种可固化单官能团弹性材料(本文中也称为组分B),一种或多种可固化多官能团弹性材料(本文中也称为组分C),或它们的组合。

[0149] 根据一些实施方案,可固化弹性材料包括一种或多种可固化单官能团弹性材料(本文中也称为组分B)和一种或多种可固化多官能团弹性材料(本文中也称为组分C)。

[0150] 氢键形成可固化材料(组分E):

[0151] 如本文所用和本领域已知的,“氢键”是形成偶极-偶极吸引类型的非共价键,其在与强电负性原子键合的氢原子靠近具有孤对电子的另一电负性原子时产生。

[0152] 氢键中的氢原子在两个相应电负性原子之间部分共享。

[0153] 根据本文所述的任何一些实施方案,通过氢键实现交联的可固化材料包含至少一个氢键形成基团。

[0154] 本文所用的词语“氢键形成基团”描述了能够通过成为氢键供体和/或氢键受体而形成氢键的部分或基团或原子。这些基团可包括氢键供体和氢键受体两者,因此可实现或建立交联。

[0155] 氢键供体(在本文中也称为氢键形成供体基团)是指包含与氢紧密连接的原子和氢原子本身的基团,而氢键受体(在本文中也称为氢键形成受体基团)是指能够与另一基团的氢原子连接的电负性原子。与氢原子共价键合的相应电负性原子使电子密度远离氢原子,从而产生部分正电荷(δ^+)。因此,它可以通过静电相互作用与具有部分负电荷(δ^-)的原子相互作用。

[0156] 通常作为供体和受体参与氢键相互作用的原子包括氧、氮和氟。这些原子通常形成化学基团或化学部分中的一部分,例如羰基、羧酸酯、酰胺、羟基、胺、亚胺、氨基甲酸酯、

烷基氟、F₂等。然而,含有这些原子的其它电负性原子和化学基团或化学部分也可以参与氢键键合。

[0157] 示例性的氢键形成基团包括但不限于酰胺、羧酸酯(盐)、羟基、烷氧基、芳氧基、醚、胺、氨基甲酸酯、肼、含氮杂环(例如哌啶、噁唑烷(oxalidine))、腈和含氧杂环(例如四氢呋喃、吗啉)以及包含一个或多个氮和/或氧原子的任何其它化学部分。

[0158] 根据本文所述的任何一些实施方案,优选的材料是能够形成至少两个氢键的材料,例如通过具有一个或多个氢键形成基团,其中所述氢键形成基团包含氢供体基团和/或氢受体基团中的两者。

[0159] 在一些实施方案中,氢键形成可固化材料包含一个或多个氢键形成基团,所述氢键形成基团选自酰胺基团和氨基甲酸酯基团,其各自具有氢供体基团(-NH-)和氢受体基团或原子(=O)。

[0160] 根据本文所述的任何一些实施方案,优选的材料是具有至少一个氢键形成供体基团的材料,其中所述氢键形成供体基团是胺基(例如,形成酰胺或氨基甲酸酯中的一部分的胺)。

[0161] 根据本文所述的任何一些实施方案,优选的材料是具有至少一个氢键形成供体基团和至少一个氢键形成受体基团的材料。优选地,供体基团和受体基团中的每一个彼此被不超过2个原子或不超过1个原子隔开。示例性的这种氢键形成基团是未取代的或被不含氢键形成基团的基团取代的酰胺。

[0162] 在一些实施方案中,氢键形成可固化材料中氢键形成基团的数目与其分子量之间的比率高于0.02,例如为0.025、0.030、0.035等,例如0.02至0.05,或0.03至0.05,或0.04至0.05,或0.03至0.04。

[0163] 在本文所述的任何一些实施方案中,氢键形成可固化材料包含一个或多个酰胺基团,在一些实施方案中,所述酰胺基团为(甲基)丙烯酸酰胺(包括丙烯酸酰胺和甲基丙烯酸酰胺),优选甲基丙烯酸酰胺。甲基丙烯酸酰胺的反应性较低(其聚合速率比丙烯酸酰胺低),因此优选甲基丙烯酸酰胺。

[0164] (甲基)丙烯酸酰胺优选是未取代的。当是被取代的时,取代基优选不能形成氢键,即,不含有本文所定义的氢键形成基团。

[0165] 根据本文所述的任何一些实施方案,通过氢键实现交联的可固化材料(组分E)的浓度范围为所述制剂的总重量的1%至20%,优选1%至10%,或1%至5%,或1%至3%,或1%至2%,或1.5%至2%,包括其间的任何中间值和子范围。

[0166] 根据一些实施方案,所述材料为未取代的或被不能形成氢键的取代基(即其不含氢键形成基团)取代的(甲基)丙烯酸酰胺,并且所述材料的量为制剂总重量的1至5%,或1至3%,或1至2%,或1.5至2%。

[0167] 根据一些实施方案,所述材料为被能够形成氢键的取代基(即其含有氢键形成基团)取代的(甲基)丙烯酸酰胺,所述材料的量为制剂总重量的5%至20%,或10%至20%。

[0168] 弹性可固化材料(组分B和C):

[0169] 可用于如本文所述的方法中的一种或多种模型材料制剂包含弹性可固化材料。

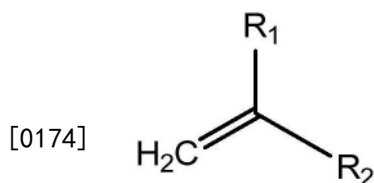
[0170] 词语“弹性可固化材料”描述了如本文所定义的可固化材料,其在暴露于固化能量后产生如本文所述和/或如本领域已知的具有弹性体性质(橡胶或橡胶类材料)的固化材

料。

[0171] 弹性可固化材料通常包含一个或多个可聚合(可固化)基团,其在暴露于合适的固化能量时进行聚合,所述可聚合(可固化)基团连接到向聚合和/或交联的材料赋予弹性的部分上。此类部分通常包括如本文所定义的烷基链、亚烷基链、烃、亚烷基二醇基团或链(例如,如本文所定义的低聚(亚烷基二醇)或聚(亚烷基二醇))、如本文所定义的氨基甲酸酯(urethane)、低聚氨基甲酸酯(oligourethane)或聚氨基甲酸酯(polyurethane)部分等,包括上述的任何组合,并且在本文中也称为“弹性部分”。

[0172] 弹性可固化材料通常在硬化时的 T_g 低于 5°C ,或低于 0°C ,或低于 -5°C ,例如 -50°C 至 10°C ,或 -50°C 至 0°C ,或 -50°C 至 -5°C ,包括其间的任何中间值和子范围。 $^{\circ}$

[0173] 根据本发明的一些实施方案的弹性单官能团可固化材料可以是由式I表示的含乙烯基的化合物:



式 I

[0175] 其中 R_1 和 R_2 中的至少一个是和/或包含如本文所述的弹性部分。

[0176] 式I中的($=\text{CH}_2$)基团表示可聚合基团,并且根据一些实施方案,是UV可固化基团,使得弹性可固化材料是UV可固化材料。

[0177] 例如, R_1 是或包含如本文所定义的弹性部分,并且 R_2 是例如氢、C(1-4)烷基、C(1-4)烷氧基或任何其它取代基,只要其不干扰固化材料的弹性体特性。

[0178] 在一些实施方案中, R_1 是羧酸酯,并且该化合物是单官能团丙烯酸酯单体。在一些这样的实施方案中, R_2 是甲基,并且该化合物是单官能团甲基丙烯酸酯单体。其中 R_1 为羧酸酯且 R_2 为氢或甲基的可固化材料在本文中统称为“(甲基)丙烯酸酯”。

[0179] 在任何一些这样的实施方案中,羧酸酯基团 $-\text{C}(=\text{O})-\text{ORa}$ 中的Ra是如本文所述的弹性部分。

[0180] 在一些实施方案中, R_1 是酰胺,并且该化合物是单官能团丙烯酰胺单体。在一些这样的实施方案中, R_2 是甲基,并且该化合物是单官能团甲基丙烯酰胺单体。其中 R_1 是酰胺且 R_2 是氢或甲基的可固化材料在本文中统称为“(甲基)丙烯酰胺”。

[0181] (甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺在本文中统称为(甲基)丙烯酸材料。

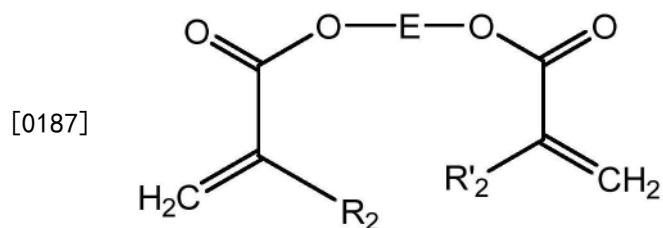
[0182] 在一些实施方案中, R_1 是环酰胺,并且在一些实施方案中,它是例如内酰胺的环酰胺,并且该化合物是乙烯基内酰胺。在一些实施方案中, R_1 为例如内酯的环羧酸酯,并且所述化合物为乙烯基内酯。

[0183] 当 R_1 和 R_2 中的一个或两个包含聚合物部分或低聚物部分时,式I的单官能团可固化化合物是示例性的单官能团可固化材料的聚合物或低聚物。相反地,它是示例性的单官能团可固化材料单体。

[0184] 在多官能团弹性材料中,两个或更多个可聚合基团通过弹性部分彼此连接,如本文所述。

[0185] 在一些实施方案中,多官能团弹性材料可以由如本文所述的式I表示,其中 R_1 包括由如本文所述的由可聚合基团封端的弹性材料。

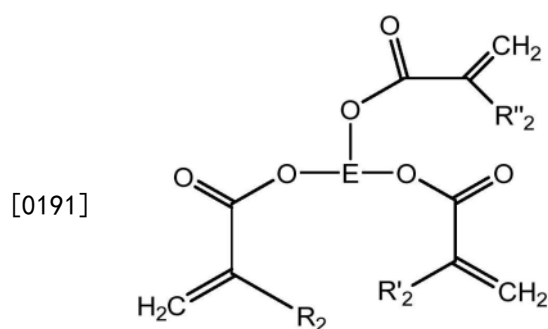
[0186] 例如,双官能团弹性可固化材料可以由式I*表示:



[0188] 式I*

[0189] 其中E是如本文所述的弹性连接部分,并且 R'_2 如本文对于 R_2 所定义的。

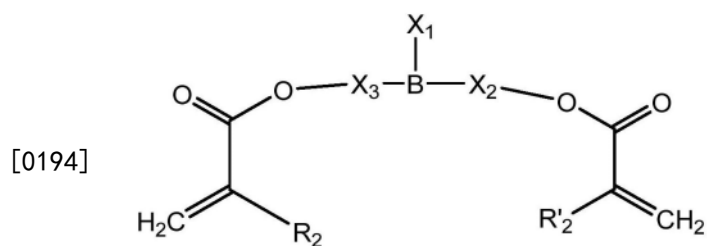
[0190] 在另一个实例中,三官能团弹性可固化材料可以由式II表示:



式II

[0192] 其中E是如本文所述的弹性连接部分,并且 R'_2 和 R''_2 各自独立地如本文对于 R_2 所定义。

[0193] 在一些实施方案中,多官能团(例如,双官能团、三官能团或更高官能团)弹性可固化材料可共同由式III表示:



式III

[0195] 其中:

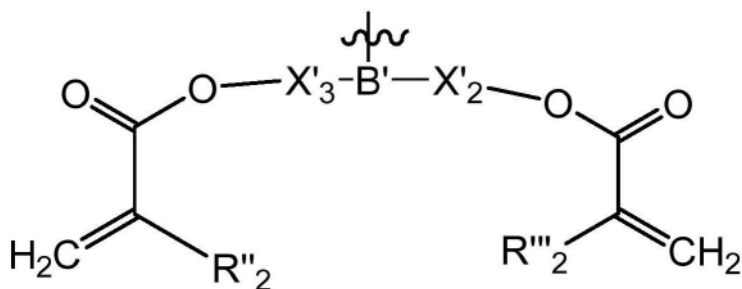
[0196] R_2 和 R'_2 如本文所定义;

[0197] B是如本文所定义的双官能团或三官能团支化单元(取决于 X_1 的性质);

[0198] X_2 和 X_3 各自独立地不存在、如本文所述的弹性部分、或选自烷基、烃、亚烷基链、环烷基、芳基、亚烷基二醇、氨基甲酸酯部分,及其任何组合;和

[0199] X_1 不存在或选自烷基、烃、亚烷基链、环烷基、芳基、亚烷基二醇、氨基甲酸酯部分和弹性部分,其各自任选地被甲基(丙烯酸酯)部分($\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CR}''_2=\text{CH}_2$)及其任何组合取代(例如封端),或任选地, X_1 为:

[0200]



[0201] 其中：

[0202] 曲线表示连接点；

[0203] B' 是支化单元,其与 B 相同或不同；[0204] X'_2 和 X'_3 各自独立地如本文对 X_2 和 X_3 所定义；和[0205] R''_2 和 R'''_2 如本文对 R_2 和 R'_2 所定义。[0206] 条件是 X_1 、 X_2 和 X_3 中的至少一个是或包含如本文所述的弹性部分。

[0207] 本文所用的术语“支化单元”描述了一种多自由基 (multi-radical) 基团,优选脂肪族或脂环族基团。“多自由基基团”是指连接部分具有两个或更多个连接点,使得其在两个或更多个原子和/或基团或部分之间连接。

[0208] 也就是说,支化单元是一种这样的化学部分,即当其与物质的单个位置、基团或原子连接时会产生两个或更多个与该单个位置、基团或原子连接的官能团,因此将单个官能团“分支”成两个或更多个官能团。

[0209] 在一些实施方案中,支化单元衍生自具有两个、三个或更多个官能团的化学部分。在一些实施方案中,支化单元是如本文所述的支化烷基或支化连接部分。

[0210] 还涵盖了具有4个或更多个可聚合基团的多官能团弹性可固化材料,其可以具有与式III中所示的那些类似的结构,同时包括例如具有较高支化的支化单元 B ,或包括具有如本文所定义的两个(甲基)丙烯酸酯部分的 X_1 部分,或类似于式II中所示的那些,还包括例如连接到弹性部分的另外的(甲基)丙烯酸酯部分。

[0211] 在一些实施方案中,弹性部分(例如式I中的 R_a 或式I*、II和III中用 E 表示的部分)是或包含烷基,其可以是直链或支链的,并且优选具有3个或更多个或4个或更多个碳原子;是或包含亚烷基链,其优选具有3个或更多个或4个或更多个碳原子的长度;是或包含如本文所定义的亚烷基二醇、如本文所定义的低聚(亚烷基二醇)或聚(亚烷基二醇),优选具有4个或更多个原子的长度;如本文所定义的氨基甲酸酯、低聚氨基甲酸酯或聚氨基甲酸酯,优选具有4个或更多个碳原子的长度,以及前述的任何组合。

[0212] 在本文所述的任何一些实施方案中,弹性可固化材料是如本文所述的(甲基)丙烯酸可固化材料,在一些实施方案中是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0213] 在本文所述的任何一些实施方案中,弹性可固化材料是或包含单官能团弹性可固化材料,在一些实施方案中,单官能团弹性可固化材料由式I表示,其中 R_1 是 $-C(=O)-OR_a$ 且 R_a 是或包含氨基甲酸酯、低聚氨基甲酸酯或聚氨基甲酸酯。

[0214] 在一些实施方案中,弹性可固化材料是或包含多官能团弹性可固化材料,并且在一些实施方案中,多官能团弹性可固化材料由式I*表示,其中 E 是或包含氨基甲酸酯、低聚氨基甲酸酯或聚氨基甲酸酯。

[0215] 在本文所述的任何一些实施方案中,弹性可固化材料是弹性的丙烯酸酯或甲基丙

烯酸酯(也称为丙烯酸或甲基丙烯酸弹性体),例如具有式I、I*、II或III,并且在一些实施方案中,选择丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯使得当硬化时,聚合物材料的T_g低于0℃或低于-10℃。

[0216] 示例性弹性的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯可固化材料包括但不限于2-丙烯酸2-[[(丁基氨基) 羰基] 氧基] 乙酯(一种示例性氨基甲酸酯丙烯酸酯)和由Sartomer销售的商品名为SR335(丙烯酸月桂酯)和SR395(丙烯酸异癸酯)的化合物。其它实例包括由Sartomer销售的商品名为SR350D(三官能团三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、SR256(2-(2-乙氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯)、SR252(聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯),SR561(烷氧基化己二醇二丙烯酸酯)的化合物。

[0217] 应注意的是,还涵盖了具有例如一个或多个丙烯酰胺基团代替如式I、I*、II或III所示的一个或多个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的其它丙烯酸材料。

[0218] 根据本文所述的任何一些实施方案,可固化弹性材料中的至少一者能够形成氢键,即,具有一个或多个(优选多个)如本文所定义和描述的氢键形成基团。根据示例性实施方案,能够形成氢键的可固化弹性材料包含至少一个,例如1至20个氨基甲酸酯基团。这种示例性材料是包括氨基甲酸酯、低聚氨基甲酸酯或聚氨基甲酸酯例如氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的材料。

[0219] 根据本文所述的任何一些实施方案,弹性可固化材料的至少50%、或至少60%、或至少70%、或至少80%包含如本文所述的能够形成氢键的可固化材料,。

[0220] 根据本文所述的任何一些实施方案,可固化多官能团弹性材料包含多官能团氨基甲酸酯丙烯酸酯(作为组分C)。

[0221] 根据本文所述的任何一些实施方案,可固化单官能团弹性材料包含单官能团氨基甲酸酯丙烯酸酯(作为组分B)。

[0222] 在本文所述的任何一些实施方案中,弹性可固化材料包含一种或多种单官能团弹性可固化材料(例如在式I中所表示的单官能团弹性丙烯酸酯)和一种或多种多官能团(例如双官能团)弹性可固化材料(例如在式I*、II或III中所表示的双官能团弹性丙烯酸酯),以及在如本文所述的各个实施方案中的任一个。

[0223] 在本文所述的任何一些实施方案中,弹性可固化材料包含一种或多种单官能团氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯和一种或多种多官能团(例如,双官能团)氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0224] 在本文所述的任何一些实施方案中,一种或多种单官能团氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯包括脂肪族单官能团氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0225] 在本文所述的任何一些实施方案中,一种或多种多官能团氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯包括脂肪族多官能团氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0226] 在本文所述的任何一些实施方案中,一种或多种多官能团氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯包括双官能团氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0227] 在本文所述的任何一些实施方案中,一种或多种多官能团氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯包括脂肪族双官能团氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0228] 在本文所述的任何一些实施方案中,所述弹性可固化材料的总量为包含所述弹性可固化材料的模型材料制剂的总重量的至少40重量%、或至少50重量%、或至少60重量%,

且可高达70重量%或甚至80重量%。

[0229] 在本文所述的任何一些实施方案中,所述弹性可固化材料的总量为包含所述弹性可固化材料的模型材料制剂的总重量的30重量%至80重量%,或40重量%至80重量%,或50重量%至80重量%,或60重量%至80重量%,或70重量%至80重量%,包括其间的任何中间值和子范围。

[0230] 根据本文所述的任何一些实施方案,可固化多官能团弹性材料的浓度不超过制剂总重量的20重量%或不超过15重量%。

[0231] 根据本文所述的任何一些实施方案,可固化多官能团弹性材料的浓度为制剂总重量的10重量%至20重量%或10重量%至15重量%,包括其间的任何中间值和子范围。

[0232] 根据本文所述的任何一些实施方案,可固化单官能团弹性材料的浓度为制剂总重量的40重量%至70重量%,或50重量%至70重量%,或55重量%至65重量%,或60重量%至70重量%,包括其间的任何中间值和子范围。

[0233] 根据本文所述的任何一些实施方案,可固化单官能团弹性材料与可固化多官能团弹性材料的重量比为1:1至1:10,或1:2至1:10,或1:3至1:7,或1:4至1:7,或1:4至1:6的范围内。包括它们之间的任何中间值和子范围。

[0234] 另外的可固化材料:

[0235] 根据本文所述的任何一些实施方案,可固化制剂除了包括弹性可固化材料(组分B和C)和实现氢键交联的可固化材料(组分E)之外,还包含一种或多种另外的可固化材料。

[0236] 另外的可固化材料可以是一种或多种单官能团可固化材料(本文中也称为组分A)和/或一种或多种多官能团可固化材料(本文中也称为组分D)。

[0237] 另外的可固化材料可以是单官能团可固化材料、多官能团可固化材料或其混合物,并且每种材料可以是单体、低聚物或聚合物或其组合。

[0238] 优选地,但不是必须的,一种或多种或每种另外的可固化材料在暴露于与使可固化弹性材料可聚合的固化能量相同的固化能量时是可聚合的,例如暴露于辐射(例如,UV-可见光辐射)。

[0239] 在一些实施方案中,另外的可固化材料是这样的:当硬化时,聚合材料的T_g高于弹性材料的T_g,例如T_g高于0℃,或高于5℃或高于10℃。在一些实施方案中,它的T_g高于50℃,例如50℃-150℃,包括其间的任何中间值和子范围。

[0240] 在本文中,“T_g”是指定义为E'曲线的局部最大值的位置处的玻璃化转变温度,其中E'是作为温度的函数的材料的损耗模量。

[0241] 概括地说,当温度在包含T_g温度的温度范围内升高时,材料,特别是聚合物材料的状态逐渐从玻璃态变为橡胶态。

[0242] 在本文中,“T_g范围”是指在上述定义的T_g温度下,E'值为至少其值一半(例如,可达到其值)的温度范围。

[0243] 不希望受任何特定理论的束缚,假定聚合物材料的状态在如上所定义的T_g范围内从玻璃态逐渐改变为橡胶态。在本文中,术语“T_g”是指在如本文所定义的T_g范围内的任何温度。

[0244] 在一些实施方案中,另外的可固化材料是非弹性可固化材料,例如当硬化时,其T_g和/或弹性模量不同于弹性材料的T_g和/或弹性模量。

[0245] 根据本文所述的任何一些实施方案,可固化制剂除了包括弹性可固化材料和实现氢键交联的可固化材料之外,还包含一种或多种另外的单官能团(非弹性)可固化材料。

[0246] 根据本文所述的任何一些实施方案,另外(非弹性)单官能团可固化材料的总浓度为制剂总重量的15重量%至35重量%、或15重量%至40重量%、或15重量%至25重量%、或20重量%至25重量%。

[0247] 在一些实施方案中,另外的可固化材料包含单官能团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯((甲基)丙烯酸酯)。非限制性实例包括丙烯酸异冰片酯(IBOA)、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸酐吗啉(ACMO)、苯氧基乙基丙烯酸酯(由Sartomer Company (USA)以商品名SR-339销售)、氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物(例如以商品名CN131B销售),以及可用于AM方法的任何其它丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。在一些实施方案中,可固化非弹性单官能团材料(组分A)是疏水性可固化材料。在一些实施方案中,可固化非弹性单官能团材料(组分A)是具有如上文所述的T_g的疏水性可固化材料。

[0248] 如本文所述,“疏水性”可固化材料是指当用水和辛醇测量时LogP高于1、优选更高的材料。

[0249] 根据本文所述的任何一些实施方案,所述制剂包含另外的多官能团(非弹性)可固化材料,其在本文中也称为组分D。

[0250] 根据一些这样的实施方案,多官能团(非弹性)可固化材料的总浓度低于制剂总重量的10重量%,或低于8重量%,或低于5重量%,或低于2重量%,并且在一些实施方案中,该范围为制剂总重量的0.1重量%至1重量%。

[0251] 根据本文所述的任何一些实施方案,多官能团(非弹性)可固化材料包含一种或多种双官能团(非弹性)可固化材料(在本文中也称为组分D1),和/或一种或多种更高官能度的多官能团(非弹性)可固化材料,例如三官能团或四官能团的材料(其在本文中也称为组分D2)。

[0252] 根据一些这样的实施方案,双官能团(非弹性)可固化材料(组分D1)的总浓度不超过制剂的总重量的5重量%,或不超过3重量%,或不超过2重量%,并且可以更低且甚至不存在,且在一些实施方案中其范围为制剂总重量的0至5重量%,或从0至3重量%,或0至2重量%。在一些实施方案中,制剂不含双官能团非弹性可固化材料。

[0253] 根据一些这样的实施方案,更高多官能团(非弹性)可固化材料(组分D2)的总浓度为制剂总重量的0.1重量%至2重量%,或0.1重量%至1重量%,包括其间的任何中间值和子范围。

[0254] 根据一些这样的实施方案,多官能团(非弹性)可固化材料组分D2是胺改性的(甲基)丙烯酸酯,例如胺改性的聚醚(甲基)丙烯酸酯,例如由Sartomer以商品名CN550销售的物质。优选地,胺是叔胺。本发明人已经发现,包含微量的这种化合物显著改善了AM中制剂的性能。

[0255] 示例性制剂:

[0256] 在本文所述的任何一些实施方案中,可固化制剂中的弹性可固化材料中的每一者为UV可固化材料,且在一些实施方案中,为弹性(甲基)丙烯酸酯,例如弹性丙烯酸酯。

[0257] 在本文所述的任何一些实施方案中,制剂中的另外的非弹性可固化材料中的每一者均为UV可固化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0258] 在本文所述的任何一些实施方案中,可固化弹性制剂包含一种或多种如本文所述的单官能团弹性丙烯酸酯(组分B)、一种或多种如本文所述的多官能团弹性丙烯酸酯(组分C)、甲基丙烯酰胺(作为示例性组分E)、一种或多种如本文所述的单官能团丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(组分A)和一种或多种如本文所述的多官能团丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(组分D,优选组分D2)。

[0259] 在本文所述的任何一些实施方案中,如本文所述的一种或多种单官能团弹性丙烯酸酯(组分B)与组分E的重量比为20:1至60:1或30:1至50:1的范围,包括其间的任何中间值和子范围。

[0260] 在本文所述的任何一些实施方案中,可固化弹性制剂包含:

[0261] 一种或多种如本文所述的单官能团弹性丙烯酸酯(组分B),优选单官能团氨基甲酸酯丙烯酸酯,其总浓度为制剂总重量的约50重量%至约70重量%,或55重量%至65重量%;

[0262] 一种或多种如本文所述的多官能团弹性丙烯酸酯(组分C),优选多官能团(例如,双官能团和/或三官能团)氨基甲酸酯丙烯酸酯,其总浓度为制剂总重量的约10重量%至约15重量%;

[0263] 甲基丙烯酰胺(作为示例性组分E),浓度为制剂总重量的1重量%至2重量%,或1.5重量%至2重量%;

[0264] 一种或多种如本文所述的非弹性单官能团丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(组分A),其浓度为制剂总重量的约15重量%至约25重量%;和

[0265] 一种或多种如本文所述的非弹性体多官能团丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(组分D),优选一种或多种高官能团(例如三官能团)丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(组分D2),例如胺改性的三官能团丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其总浓度为制剂总重量的约0.1重量%至1重量%。

[0266] 根据本文所述的任何一些实施方案,可固化弹性制剂不含二氧化硅颗粒,或包含的二氧化硅颗粒不超过制剂总重量的3%,或不超过2%,或不超过1%。

[0267] 非可固化组分:

[0268] 在本文所述的任何一些实施方案中,可固化弹性制剂进一步包含引发剂,用于引发可固化材料的聚合。

[0269] 当所有的可固化材料(弹性材料和另外的材料)均可光聚合时,光引发剂可用于这些实施方案中。

[0270] 合适的光引发剂的非限制性实例包括二苯甲酮类(芳香酮),例如二苯甲酮、甲基二苯甲酮、米氏酮和咕吨酮;酰基氧化膦类光引发剂,例如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(TMP0)、2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦(TEPO)和双酰基氧化膦类(BAPO);苯偶姻类和苯偶姻烷基醚类,例如苯偶姻、苯偶姻甲基醚和苯偶姻异丙基醚等。光引发剂的实例是 α -氨基酮、双酰基氧化膦(BAPO)和以商品名 Irgacure® 销售的那些光引发剂。

[0271] 光引发剂可以单独使用或与共引发剂组合使用。二苯甲酮是光引发剂的一个实例,其需要第二分子(例如胺)以产生自由基。在吸收辐射之后,二苯甲酮与叔胺发生夺氢反应以产生 α -氨基自由基,其引发丙烯酸酯的聚合。这类共引发剂的非限制性实例是烷醇胺,例如三乙胺、甲基二乙醇胺和三乙醇胺。

[0272] 根据一些实施方案,光引发剂是例如 Irgacure® 系列的光引发剂。

[0273] 光引发剂在含有光引发剂的制剂中的浓度可以为制剂总重量的约0.1重量%至约5重量%,或约1重量%至约3重量%,包括其间的任何中间值和子范围。

[0274] 根据本文所述的任何一些实施方案,一种或多种模型材料制剂还包含一种或多种另外的不可固化材料,例如着色剂(染料和/或颜料)、分散剂、表面活性剂、稳定剂、增塑剂、抗氧化剂和抑制剂中的一种或多种。

[0275] 抑制剂包含在制剂中用于防止或减缓在暴露于固化条件之前的聚合和/或固化。涵盖常用的抑制剂,例如自由基抑制剂。

[0276] 在本文所述的任何示例性模型材料制剂中,抑制剂的浓度为包含其的制剂或制剂系统的总重量的0至约2重量%,或0至约1重量%,并且例如0.01重量%、0.1重量%、0.2重量%、0.3重量%、0.4重量%、0.5重量%、0.6重量%、0.7重量%、0.8重量%、0.9重量%或约1重量%,包括其间的任何中间值。

[0277] 本文涵盖常用的表面活性剂、分散剂、着色剂、抗氧化剂和稳定剂。每种组分(如果存在)的示例性浓度为含有这种组分的制剂总重量的约0.01重量%至约1重量%,或约0.01重量%至约0.5重量%,或约0.01重量%至约0.1重量%。

[0278] 本文涵盖常用的增塑剂,并且优选是缓慢蒸发的(即具有低蒸发速率,例如与作为参考材料的乙酸正丁酯相比,蒸发速率低于1或低于0.5)增塑剂,例如,亚烷基二醇烷基醚(例如,二丙二醇单正丁基醚、二丙二醇单甲基醚等材料。不受任何特定理论的约束,假定并已经证明(数据未示出)这种增塑剂有利地影响(即,降低)硬化材料的邵氏硬度,而不会对其它机械性能产生不利影响。在一些实施方案中,与没有增塑剂的相同制剂相比,当添加增塑剂时硬化材料的邵氏硬度值降低10%,或20%,或25%,或甚至更高。

[0279] 本文所述的增塑剂(如果存在)的量为含有其的制剂的总重量的约0.01重量%至约5重量%,或约0.01重量%至约2重量%,或约0.01重量%至约1重量%,或约0.1重量%至约5重量%,或约0.1重量%至约2重量%,或约0.1重量%至约1重量%,或约0.5重量%至约5重量%,或约0.5重量%至约3重量%,或约0.5重量%至约2重量%。占0.5重量%至约1.5重量%。

[0280] 在本文所述的任何示例性模型材料制剂中,表面活性剂的浓度为包含其的制剂或制剂系统的总重量的0至约1重量%,并且为例如0.01重量%、0.05重量%、0.1重量%、0.5重量%或约1重量%,包括其间的任何中间值。

[0281] 在本文所述的任何示例性模型材料制剂中,分散剂的浓度为包含其的制剂或制剂系统的总重量的0至约2重量%,并且为例如0.01重量%、0.1重量%、0.5重量%、0.7重量%、1重量%、1.2重量%、1.3重量%、1.35重量%、1.4重量%、1.5重量%、1.7重量%、1.8或约2重量%,包括其间的任何中间值。

[0282] 方法:

[0283] 根据本发明一些实施方案的一个方面,提供了一种如本文所述的增材制造三维物体的方法。本实施方案的方法可用于制造其中至少一部分具有如本文所定义的弹性材料的物体。

[0284] 该方法通常通过依次形成对应于物体形状的配置图案的多个层来实现,使得所述层的至少一部分的每一层或所述层中的每一层的形成包括分配包含一种或多种模型材料制剂的构建材料(未固化的),并且将所分配的模型材料暴露于固化条件,优选暴露于固化

能量(例如,辐射),从而形成固化的模型材料,如下文进一步详细描述。

[0285] 在本发明的一些示例性实施方案中,通过分配包含两种或更多种不同的模型材料制剂的构建材料(未固化的)来制造物体,如下所述。在一些这样的实施方案中,从属于喷墨打印装置的相同或不同分配头的不同喷嘴阵列来分配每种模型材料制剂,如本文所述。

[0286] 在一些实施方案中,分配不同的模型材料制剂的两个或更多个喷嘴阵列位于AM装置的相同打印头中(即多通道打印头)。在一些实施方案中,分配不同模型材料制剂的喷嘴阵列位于不同的打印头中,例如,分配第一模型材料制剂的第一喷嘴阵列位于第一打印头中,并且分配第二模型材料制剂的第二喷嘴阵列位于第二打印头中。

[0287] 在一些实施方案中,分配模型材料制剂的喷嘴阵列和分配支撑材料制剂的喷嘴阵列位于同一打印头中。在一些实施方案中,分配模型材料制剂的喷嘴阵列和分配支撑材料制剂的喷嘴阵列位于不同的打印头中。

[0288] 模型材料制剂在打印头的同一次行进过程中任选地且优选地沉积在层中。层内的模型材料制剂和/或制剂的组合根据所需的物体性质进行选择,如下文进一步详细描述。这种操作模式在本文中也称为“多材料”,如本文所述。

[0289] 在本发明的任何一些实施方案中,在所述层如本文所述进行分配之后,则暴露于如本文所述的固化条件(例如,固化能量)。在一些实施方案中,可固化材料是可光固化材料,优选可UV固化材料,并且固化条件是辐射源发射UV辐射。

[0290] 在本文所述的任何一些实施方案中,UV辐射来自如本文所述的LED源。

[0291] 在本文所述的任何一些实施方案中,固化条件包括电磁辐射,且所述电磁辐射来自LED源。

[0292] 在本文所述的任何一些实施方案中,固化条件包含UV辐射。

[0293] 在本文所述的任何一些实施方案中,UV辐射的剂量高于每层 $0.1\text{J}/\text{cm}^2$,如本文所述。

[0294] 在一些实施方案中,在构建材料还包括支撑材料制剂的情况下,该方法进行去除硬化的支撑材料的步骤(例如,从而暴露相邻的硬化的模型材料)。这可以通过机械和/或化学方法进行,如本领域技术人员所认识到的。支撑材料的一部分可以任选地在除去后保留在例如硬化的混合层内,如本文所述。

[0295] 在一些实施方案中,去除硬化的支撑材料出现硬化的混合层,该混合层包括支撑材料和模型材料制剂的硬化混合物。在物体表面处的这种硬化混合物可以任选地具有相对不反光的外观,在本文中也称为“哑光(matte)”;而缺少这种硬化混合物的表面(例如,其中未将支撑材料制剂施加在其上)被描述为“亮光(glossy)”。

[0296] 在本文所述的任何一些实施方案中,所述方法进一步包括在去除支撑材料(如果支撑材料已包含在构建材料中)之前或之后(优选地在去除支撑材料之后),将经固化的模型材料暴露于后处理条件。

[0297] 在本发明的这一方面的任何一些实施方案中,对于至少一些分配层,分配的是如本文在任何相应实施方案及其任何组合中所述的可固化弹性制剂。

[0298] 在本文所述的任何一些实施方案中,分配温度即进行分配的系统的环境温度,低于 40°C 或低于 35°C 。

[0299] 系统:

[0300] 图1A中示出了根据本发明的一些实施方案的适于物体112的AM的系统110的代表性且非限制性的示例。系统110包括增材制造设备114,增材制造设备114具有包括多个打印头的分配单元16。每个打印头优选包括一个或多个喷嘴122阵列,喷嘴122阵列通常安装在孔板121上(如下所述的2A-2C所示),液体构建材料制剂124通过喷嘴122阵列进行分配。

[0301] 优选地,但不是必须地,设备114是三维打印装置,在这种情况下,打印头是打印头,并且构建材料制剂通过喷墨技术分配。由于对于某些应用来说,增材制造装置可能不需要采用三维打印技术,因此不一定是这种情况。根据本发明的各种示例性实施方案所涵盖的增材制造装置的代表性实例包括但不限于熔融沉积成型装置和熔融材料制剂沉积装置。

[0302] 每个打印头任选地和优选地经由一个或多个构建材料制剂贮液器进料,所述贮液器可以任选地包括温度控制单元(例如,温度传感器和/或加热装置)和材料制剂水平传感器。为了分配构建材料制剂,例如在压电喷墨打印技术中,向打印头施加电压信号以经由打印头喷嘴选择性地沉积材料制剂的液滴。另一个示例包括热喷墨打印头。在这些类型的打印头中,加热器元件与构建材料制剂热接触,在加热器元件被电压信号激活时来加热构建材料制剂,从而在其中形成气泡。气泡在构建材料制剂中产生压力,导致构建材料制剂的液滴通过喷嘴喷射。压电和热打印头是固体自由成形制造领域的技术人员已知的。对于任何类型的喷墨打印头,打印头的分配速率取决于喷嘴的数量、喷嘴的类型和所施加的电压信号速率(频率)。

[0303] 任选地,选择分配喷嘴或喷嘴阵列的整体数量使得一半分配喷嘴被指定为分配支撑材料制剂,一半分配喷嘴被指定为分配模型材料制剂,即喷射模型材料制剂的喷嘴数量与喷射支撑材料制剂的喷嘴数量相同。在图1A的代表性示例中,示出了四个打印头16a、16b、16c和16d。打印头16a、16b、16c和16d中的每一个均具有喷嘴阵列。在该示例中,打印头16a和16b可被指定用于模型材料制剂,打印头16c和16d可被指定用于支撑材料制剂。因此,打印头16a可以分配一种模型材料制剂,打印头16b可以分配另一种模型材料制剂,并且打印头16c和16d两者均可以分配支撑材料制剂。在替代的实施方案中,打印头16c和16d例如可以组合形成具有两个喷嘴阵列的单个打印头,用于沉积支撑材料制剂。在另一替代实施方案中,任何一个或多个打印头可以具有多于一个喷嘴阵列,用于沉积多于一种材料制剂,例如具有两个喷嘴阵列用于沉积两种不同的模型材料制剂或模型材料制剂和支撑材料制剂,每种制剂通过不同喷嘴阵列或不同喷嘴数量进行沉积。

[0304] 然而,应该理解的是,这并不是意图限制本发明的范围,模型材料制剂打印头(模型打印头)的数量和支撑材料制剂打印头(支撑打印头(support head))的数量可以不同。通常,分配模型材料制剂的喷嘴阵列的数量、分配支撑材料制剂的喷嘴阵列的数量以及每个相应阵列中的喷嘴的数量被选择成使得支撑材料制剂的最大分配速率与模型材料制剂的最大分配速率之间具有预定的比率 α 。优选地选择预定比率 α 的值以确保在形成的每个层中,模型材料制剂的高度等于支撑材料制剂的高度。 α 的典型值为约0.6至约1.5。

[0305] 如本文所用的术语“约”是指 $\pm 10\%$ 。

[0306] 例如,对于 $\alpha=1$,当所有喷嘴阵列工作时,支撑材料制剂的总分配速率通常与模型材料制剂的总分配速率相同。

[0307] 设备114可以包括例如M个模型打印头,每个模型打印头具有p个喷嘴的m个阵列;以及S个支撑打印头,每个支撑打印头具有q个喷嘴的s个阵列,使得 $M \times m \times p = S \times s \times q$ 。 $M \times$

m个模型阵列和 $S \times s$ 个支撑阵列中的每一个可以被制造为单独的物理单元,其可以被组装和从阵列组中拆卸。在该实施方案中,每个这样的阵列其自身任选地并且优选包括温度控制单元和材料制剂水平传感器,并且接收用于其操作的单独控制的电压。

[0308] 设备114还可以包括固化装置324,固化装置324可以包括被配置成发射光、热等的任何装置,所述光、热等可以导致沉积的材料制剂硬化。例如,固化装置324可以包括一个或多个辐射源,其可以是例如紫外或可见或红外灯,或其它电磁辐射源,或电子束源,这取决于所使用的模型材料制剂。在本发明的一些实施方案中,固化装置324用于固化模型材料制剂。

[0309] 除了固化装置324之外,设备114任选地和优选包括用于溶剂蒸发的另外的辐射源328。辐射源328任选地并优选产生红外辐射。在本发明的各种示例性实施方案中,固化装置324包括产生紫外辐射的辐射源,并且辐射源328产生红外辐射。

[0310] 在本发明的一些实施方案中,设备114包括冷却系统134,例如一个或多个风扇等。

[0311] 打印头和辐射源优选安装在框架或块体(block)128中,该框架或块体128优选地可操作为在托盘360(其用作工作表面)上往复移动。在本发明的一些实施方案中,辐射源安装在块体中,使得它们跟随着打印头,以至少部分固化刚刚由打印头分配的材料制剂。托盘360水平定位。根据常规惯例,选择X-Y-Z笛卡儿坐标系,使得X-Y平面平行于托盘360。托盘360优选地配置成垂直(沿着Z方向)移动,通常向下移动。在本发明的各种示例性实施方案中,设备114还包括一个或多个整平装置132,例如辊326。整平装置326用于在其上形成连续层之前矫直、调平和/或确定新形成的层的厚度。整平装置326优选包括废料收集装置136,用于收集在调平过程中产生的过量材料制剂。废料收集装置136可以包括将材料制剂递送到废料罐或废料盒的任何机构。

[0312] 在使用中,单元16的打印头在扫描方向(在本文中称为X方向)上移动,并且在托盘360上方在其行进过程中以预定配置选择性地分配构建材料制剂。构建材料制剂通常包含一种或多种类型的支撑材料制剂和一种或多种类型的模型材料制剂。在单元16的打印头行进之后,通过辐射源126固化模型材料制剂。在打印头反向行进中,返回到刚刚沉积的层的起始点,然后可以根据预定的配置进行构建材料制剂的另外分配。在打印头的正向和/或反向行进中,这样形成的层可以通过整平装置326进行矫直,该整平装置326优选地在它们的正向和/或反向运动中遵循打印头的路径。一旦打印头沿着X方向返回到它们的起始点,则它们可以沿着标引方向(这里称为Y方向)移动到另一个位置,并且通过沿着X方向往复移动来继续构建同一层。或者,打印头可以在Y方向上在正向和反向运动之间移动,或者在多于一个的正向-反向运动之后移动。由打印头执行以完成单个层的一系列扫描在这里被称为单个扫描周期。

[0313] 一旦该层完成,托盘360根据随后要打印的层的所需厚度,沿Z方向下降到预定的Z水平。重复该过程,以逐层的方式形成三维物体112。

[0314] 在另一个实施方案中,托盘360可以在单元16的打印头在层中正向和反向行进之间沿Z方向移动。进行这种Z向位移使得整平装置在一个方向上与表面接触,并防止在另一个方向上接触。

[0315] 系统110任选地并优选地包括构建材料制剂供应系统330,该系统300包括构建材料制剂容器或构建材料制剂筒,并向制造设备114供应多种构建材料制剂。

[0316] 控制单元152控制制造设备114,并且任选地并且优选地还控制供应系统330。控制单元152通常包括配置成执行控制操作的电子电路。控制单元152优选地与数据处理器154通信,该数据处理器154基于计算机物体数据(例如以标准嵌入语言(STL)格式等形式在计算机可读介质上表示的CAD配置)发送与制造指令有关的数字数据。通常,控制单元152控制施加到每个打印头或每个喷嘴阵列的电压和相应打印头或相应喷嘴阵列中的构建材料制剂的温度。

[0317] 一旦制造数据被加载到控制单元152,它就可以进行操作,而无需用户干预。在一些实施方案中,控制单元152例如使用数据处理器154或使用与单元152通信的用户接口116接收来自操作员的额外输入。用户接口116可以是本领域已知的任何类型,例如但不限于键盘、触摸屏等。例如,控制单元152可以接收一种或多种构建材料制剂类型和/或属性作为额外输入,例如但不限于颜色、特征变形和/或转变温度、粘度、电性能、磁性能。也可以涵盖其它属性和属性组。

[0318] 在图1B-1D中示出了根据本发明的一些实施方案的适于物体的AM的系统10的另一个代表性且非限制性的示例。附图1B-1D示出了系统10的俯视图(图1B)、侧视图(图1C)和等距视图(图1D)。

[0319] 在本实施方案中,系统10包括托盘12和多个喷墨打印头16,每个喷墨打印头具有一个或多个喷嘴阵列,所述喷嘴阵列分别具有一个或多个分开的喷嘴。用于三维打印的材料由构建材料供应系统42供应到打印头16。托盘12可以是盘的形状,或者可以是环形形状。也涵盖非圆形形状,条件是它们可以围绕垂直轴旋转。

[0320] 托盘12和打印头16任选地和优选地安装成允许托盘12和打印头16之间相对旋转运动。这可以通过以下方式实现:(i)将托盘12配置成绕垂直轴线14相对于打印头16旋转,(ii)将打印头16配置成绕垂直轴线14相对于托盘12旋转,或者(iii)将托盘12和打印头16两者配置成绕垂直轴线14但以不同旋转速度旋转(例如,以相反方向旋转)。虽然下文描述了系统10的一些实施例,并特别强调了配置(i),其中托盘是被配置成绕垂直轴线14相对于打印头16旋转的旋转托盘,但是应当理解,本申请还涵盖了用于系统10的配置(ii)和(iii)。在此描述的系统10的任何一个实施方案可以被调整以适用于配置(ii)和(iii)中的任何一个,并且本领域的普通技术人员在了解了本文描述的细节的情况下将知道如何进行这种调整。

[0321] 在以下描述中,平行于托盘12并从轴线14向外指向的方向被称为径向 r ,平行于托盘12并垂直于径向 r 的方向在本文中被称为方位角方向 j ,并且垂直于托盘12的方向在本文中被称为垂直方向 z 。

[0322] 系统10中的径向 r 在系统110中表示标引方向 y ,而方位角方向 j 在系统110中表示扫描方向 x 。因此,径向在本文中可与标引方向互换,而方位方向在本文中可与扫描方向互换。

[0323] 本文所用的术语“径向位置”是指托盘12上或上方离轴线14特定距离的位置。当该术语与打印头结合使用时,该术语指的是打印头与轴线14相距特定距离。当该术语与托盘12上的点结合使用时,该术语对应于属于点的轨迹的任何点,该点的轨迹是圆,且该圆的半径距轴线14特定距离且中心在轴线14处。

[0324] 本文使用的术语“方位角位置”是指在托盘12上或上方相对于预定参考点具有特

定方位角。因此,径向位置是指属于点的轨迹的任何点,该点的轨迹是形成相对于参考点的特定方位角的直线。

[0325] 本文所用的术语“垂直位置”是指在特定点处与垂直轴14相交的平面上的位置。

[0326] 托盘12用作三维打印的构建平台。其中打印有一个或多个物体的工作区域通常但不一定小于托盘12的总面积。在本发明的一些实施方案中,工作区域是环形的。工作区域在26处示出。在本发明的一些实施方案中,托盘12在整个物体的形成过程中沿相同方向连续旋转,并且在本发明的一些实施方案中,托盘在物体的形成过程中旋转方向至少反向一次(例如,以振荡方式)。托盘12任选地且优选地是可拆卸的。去除托盘12可用于维护系统10,或者如果需要,用于在打印新物体之前更换托盘。在本发明的一些实施方案中,系统10设置有一个或多个不同的替换托盘(例如,一套替换托盘),其中两个或更多个托盘被指定用于不同类型的物体(例如,不同的重量)、不同的操作模式(例如,不同的转速)等。根据需要,托盘12的更换可以是手动的或自动的。当采用自动更换时,系统10包括托盘更换装置36,该托盘更换装置36被配置成将托盘12从其在打印头16下方的位置去除,并用替换托盘(未示出)更换托盘。在图1B的代表性图示中,托盘更换装置36被图示为驱动器38,驱动器38具有配置成拉动托盘12的可移动臂40,但是也可以涵盖其它类型的托盘更换装置。

[0327] 图2A-2C中示出了用于打印头16的示例性实施方案。这些实施方案可以用于上述AM系统中的任何一个,包括但不限于系统110和系统10。

[0328] 图2A-2B示出了具有一个(图2A)和两个(图2B)喷嘴阵列22的打印头16。阵列中的喷嘴优选沿着直线线性对齐。在其中特定打印头具有两个或更多个线性喷嘴阵列的实施方案中,喷嘴阵列任选地且优选地彼此平行。当打印头具有两个或更多个喷嘴阵列(例如,图2B)时,可以向打印头的所有阵列供给相同的构建材料制剂,或者可以向相同打印头的至少两个阵列供给不同的构建材料制剂。

[0329] 当采用类似于系统110的系统时,所有打印头16任选地且优选地沿着标引方向定向,并且沿着扫描方向的位置彼此偏移。

[0330] 当采用类似于系统10的系统时,所有打印头16任选地且优选地径向定向(平行于径向方向),并且它们的方位位置彼此偏移。因此,在这些实施方案中,不同打印头的喷嘴阵列彼此不平行,而是彼此成一角度,该角度近似等于相应打印头之间的方位角偏移。例如,一个打印头可径向定向并定位在方位角位置 j_1 处,而另一个打印头可径向定向并定位在方位角位置 j_2 处。在该实例中,两个打印头之间的方位角偏移为 $j_1 - j_2$,并且两个打印头的线性喷嘴阵列之间的角度也为 $j_1 - j_2$ 。

[0331] 在一些实施方案中,可以将两个或更多个打印头组装到打印头块体,在这种情况下,该块体的打印头通常彼此平行。在图2C中示出了包括一些喷墨打印头16a、16b、16c的块体。

[0332] 在一些实施方案中,系统10包括位于打印头16下方的稳定结构30,使得托盘12位于稳定结构30和打印头16之间。稳定结构30可用于防止或减少托盘12在喷墨打印头16工作时可能发生的振动。在打印头16绕轴线14旋转的配置中,稳定结构30优选地也旋转,使得稳定结构30总是在打印头16的正下方(在有托盘12的情况下位于打印头16和托盘12之间)。

[0333] 托盘12和/或打印头16任选地且优选地配置成沿着平行于垂直轴线14的垂直方向z移动,以便改变托盘12和打印头16之间的垂直距离。在其中通过沿垂直方向移动托盘12而

改变垂直距离的配置中,稳定结构30优选地也与托盘12一起垂直移动。在其中通过使打印头16沿垂直方向移动而保持托盘12的垂直位置固定来改变垂直距离的配置中,稳定结构30也保持在固定的垂直位置处。

[0334] 可以由垂直驱动器28确定垂直运动。完成一层后,可以根据随后打印的层的所需厚度,将托盘12和打印头16之间的垂直距离增加(例如,将托盘12相对于打印头16下降)预定的垂直步长。重复该过程,以逐层的方式形成三维物体。

[0335] 喷墨打印头16以及系统10的任选的并且优选的一个或多个其它部件的操作(例如托盘12的运动)由控制器20控制。该控制器可以具有电子电路和可由该电路读取的非易失性存储介质,其中该存储介质存储程序指令,当电路读取该程序指令时,会使该电路执行控制操作,如下面进一步详细描述。

[0336] 控制器20还可以与主机24通信,主机24基于计算机物体数据传输与制造指令有关的数字数据,其中计算机物体数据例如以标准镶嵌语言(STL)或立体光刻轮廓(SLC)格式、虚拟现实建模语言(VRML)、增材制造文件(AMF)格式、绘图交换格式(DXF)、多边形档案格式(PLY)或任何其他适用于计算机辅助设计(CAD)的格式。物体数据格式通常根据笛卡尔坐标系来构造。在这些情况下,计算机24优选地执行用于将计算机物体数据中每个切片的坐标从笛卡尔坐标系变换到极坐标系的过程。计算机24任选地和优选地根据变换的坐标系发送制造指令。或者,计算机24可以按照由计算机物体数据提供的原始坐标系来发送制造指令,在这种情况下,坐标的变换由控制器20的电路来执行。

[0337] 坐标变换允许在旋转托盘上进行三维打印。在具有固定托盘的非旋转系统中,打印头通常沿直线在固定托盘上方往复运动。在这样的系统中,只要打印头的分配速率一致,则在托盘上的任何点处的打印分辨率都是相同的。在系统10中,与非旋转系统不同,并非所有的打印头尖的喷嘴在相同的时间内覆盖托盘12上相同的距离。坐标的变换任选地并优选地被执行,以便确保过量材料制剂在不同的径向位置处的量相等。图3A-3B提供了根据本发明的一些实施方案的坐标变换的代表性示例,其示出了物体的三个切片(每个切片对应于物体的不同层的制造指令),其中图3A示出了笛卡尔坐标系中的切片,而图3B示出了同一切片在应用坐标变换程序之后的相应切片。

[0338] 通常,控制器20基于制造指令和如下所述的所存储的程序指令来控制施加到系统10的各个部件的电压。

[0339] 通常,控制器20控制打印头16在托盘12的旋转过程中分层喷射构建材料制剂的液滴,以在托盘12上打印三维物体。

[0340] 系统10任选地并优选地包括一个或多个辐射源18,其可以是例如紫外线或可见光或红外灯,或其它电磁辐射源,或电子束源,这取决于所使用的模型材料制剂。辐射源可以包括任何类型的辐射发射装置,包括但不限于发光二极管(LED)、数字光处理(DLP)系统、电阻灯(resistive lamp)等。辐射源18用于固化模型材料制剂。在本发明的各种示例性实施方案中,辐射源18的运行由控制器20控制,控制器20可以使S辐射源18激活和去激活,并且还可以任选地控制辐射源18产生的辐射量。

[0341] 在本发明的一些实施方案中,系统10还包括一个或多个整平装置32,所述整平装置32可被制造成辊或刀片。整平装置32用于在形成后续层之前矫直新形成的层。在一些实施方案中,整平装置32具有锥形辊的形状,该锥形辊被定位成使得其对称轴线34相对于托

盘12的表面倾斜,并且其表面平行于托盘的表面。该实施方案在系统10的侧视图(图1C)中示出。

[0342] 锥形辊可以具有锥体(cone)或锥台(conical frustum)的形状。

[0343] 锥形辊的开口角度(opening angle)优选地选择成使得锥体沿着其轴线34的任何位置处的半径与该位置与轴线14之间的距离之间具有恒定的比率。该实施方案使辊32有效地整平所述层,因为当辊旋转时,辊表面上的任何点p的线速度与托盘在点p垂直下方的点处的线速度成比例(例如,相同)。在一些实施方案中,辊具有锥台的形状,该锥台的高度为h、离轴线14最近的距离处的半径为 R_1 、离轴线14最远的距离处的半径为 R_2 ,其中参数h、 R_1 和 R_2 满足关系式 $R_1/R_2 = (R-h)/h$,其中R是辊离轴线14最远的距离(例如,R可以是托盘12的半径)。

[0344] 整平装置(leveling device)32的运行任选地和优选地由控制器20控制,控制器20可以激活和去激活整平装置32,并且任选地也可以沿着垂直方向(平行于轴线14)和/或径向(平行于托盘12且指向或远离轴线14)控制整平装置32的位置。

[0345] 在本发明的一些实施方案中,打印头16被配置成沿径向r相对于托盘往复运动。当打印头16的喷嘴阵列22的长度短于托盘12上工作区域26的径向宽度时,可以使用这些实施方案。打印头16沿径向的运动任选地并优选地由控制器20控制。

[0346] 物体:

[0347] 根据本文所述的任何一些实施方案,提供了一种三维物体,其至少一部分中具有硬化的弹性材料。

[0348] 在这些实施方案的一些中,硬化的弹性材料具有一个或多个以下特征:

[0349] 抗撕裂强度为至少4Kg/cm或至少4.5Kg/cm,例如4Kg/cm至8Kg/cm,或4Kg/cm至7.5Kg/cm,或4.5Kg/cm至8Kg/cm,或4.5Kg/cm至7.5Kg/cm,包括其间的任何中间值和子范围;

[0350] 拉伸强度为至少2MPa,或至少2.5MPa,例如2MPa至6MPa,或2MPa至5MPa,或2MPa至3MPa,或2MPa至4MPa,或3MPa至5MPa,包括其间的任何中间值和子范围;

[0351] 断裂伸长率为至少300%,或至少350%,例如300%至500%,或300%至450%,或300%至400%,或350%至500%,或350%至450%,或350%至400%,包括其间的任何中间值和子范围;和

[0352] 邵氏A硬度为至少30,或至少40,例如30至50,或30至40,或35至50,或40至50,或35至45,包括其间的任何中间值和子范围。

[0353] 在一些实施方案中,物体是稳定的(保持其形状、尺寸和机械性能至少2天,优选更长,例如至少一周、一个月或一年)。

[0354] 预期在本申请专利的有效期内,将开发出许多相关的可固化材料,术语可固化材料和/或可固化弹性材料的范围旨在包括所有这种先验新技术。

[0355] 如本文所用,术语“约”是指 $\pm 10\%$ 或 $\pm 5\%$ 。

[0356] 术语“包含”、“包含”、“具有”及其连接词是指“包括但不限于”。

[0357] 术语“由……组成”是指“包括且限于”。

[0358] 术语“基本上由……组成”是指组合物、方法或结构可以包括另外的成分、步骤和/或部分,但是所述另外的成分、步骤和/或部分不会实质上改变所要求保护的组合物、方法

或结构的基本和新颖特征。

[0359] 如本文所用,单数形式“一个”、“一种”和“该(所述)”包括复数引用,除非上下文另有明确规定。例如,术语“一种化合物”或“至少一种化合物”可以包括多种化合物,包括其混合物。

[0360] 在通篇本申请中,本发明的各种实施方案可以以范围形式呈现。应当理解,范围形式的描述仅仅是为了方便和简洁,不应当被解释为对本发明范围的一成不变的限制。因此,范围的描述应被认为已经具体公开了该范围内所有可能的子范围以及单个数值。例如,1至6的范围描述应被认为已经具体公开了该范围内的子范围如1至3、1至4、1至5、2至4、2至6、3至6等,以及单个数字,例如1、2、3、4、5和6。这可以适用于任何宽度的范围。

[0361] 本文中每当指示数值范围时,其意指包括在所指示的范围内的任何所引用的数字(分数或整数)。在第一指示数字和第二指示数字“之间的范围”和“从”第一指示数字“到”第二指示数字的范围在本文中可互换使用,并且意指包括第一和第二指示数字以及它们之间的所有分数和整数。

[0362] 在本文中,术语“方法”和“工艺”可互换使用,并且是指用于实现给定任务的方式、手段、技术和程序,包括但不限于化学、药理学、生物学、生物化学和医学领域的从业者已知的方式、手段、技术和程序,或容易从已知的方式、手段、技术和程序发展的那些方式、手段、技术和程序。

[0363] 在本文中,凡是在制剂(例如,模型制剂)的实施方案的上下文中出现“重量百分比”或“重量%”或“%wt”,则其意指相应的未固化制剂的总重量的重量百分比。

[0364] 在本文中,丙烯酸材料用于共同描述具有一个或多个丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯,丙烯酸酰胺和/或甲基丙烯酰胺基团的材料。

[0365] 类似地,丙烯酸基团用于共同描述作为丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和/或甲基丙烯酰胺基团的可固化基团,优选丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团(本文也称为(甲基)丙烯酸酯基团)。

[0366] 在本文中,术语“(甲基)丙烯酸”包括丙烯酸和甲基丙烯酸系材料。

[0367] 在本文中,词语“连接部分”或“连接基团”描述了连接化合物中的两个或更多个部分或基团的基团。连接部分通常衍生自双官能团或三官能团化合物,并且可以被认为是双基或三基部分,它们分别通过两个或三个原子连接到两个或三个其它部分。

[0368] 示例性连接部分包括烃部分或链,其任选地被一个或多个如本文所定义的杂原子隔断,和/或当定义为连接基团时被以下列出的任何化学基团隔断。

[0369] 当化学基团在本文中被称为“端基”时,其应被解释为取代基,其经由一个原子连接到另一个基团上。

[0370] 在本文中,术语“烃”共同描述了主要由碳和氢原子组成的化学基团。烃可以包含烷基、烯基、炔基、芳基和/或环烷基,各自可以是取代的或未取代的,并且可以被一个或多个杂原子隔断。碳原子的数目可以为2至30个,并且优选更低,例如1至10个,或1至6个,或1至4个。烃可以是连接基团或端基。

[0371] 双酚A是包含2个芳基和1个烷基的烃的实例。二亚甲基环己烷是包含2个烷基和1个环烷基的烃的实例。

[0372] 如本文所用,术语“胺”描述了-NR' R"基团和-NR'-基团,其中R'和R"各自独立地为

氢、烷基、环烷基、芳基,如这些术语在下文所定义。

[0373] 因此,胺基团可以是伯胺(其中R' 和R" 均是氢)、仲胺(其中R' 是氢并且R" 是烷基、环烷基或芳基)或叔胺(其中R' 和R" 各自独立地是烷基、环烷基或芳基)。

[0374] 或者,R' 和R" 可以各自独立地是羟烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、膦酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、巯基(thiohydroxy)、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺(sulfonamide,)、羰基、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代氨基甲酸酯、O-硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、N-氨基甲酸酯、O-氨基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、脘基、胍和胍。

[0375] 术语“胺”在本文中用于描述其中胺为如下文所定义的端基的情况下的-NR' R" 基团,以及用于描述其中胺为连接基团或为连接部分的一部分的情况下的-NR' -基团。

[0376] 术语“烷基”描述了饱和脂肪族烃,包括直链和支链基团。优选地,烷基具有1至30个、或1至20个碳原子。当在本文中表述数值范围时,例如“1至20”,这意指该基团(在该情况下是烷基)可以包含1个碳原子、2个碳原子、3个碳原子等,直到并且包括20个碳原子。烷基可以是取代的或未取代的。取代的烷基可以具有一个或多个取代基,每个取代基可以独立地是例如羟烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、膦酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、巯基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代氨基甲酸酯、O-硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、N-氨基甲酸酯、O-氨基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、脘基、胍和胍。

[0377] 烷基可以是如上文所定义的端基,其连接到单个相邻原子,或者可以是如上文所定义的连接基团,其通过其链中的至少两个碳连接两个或更多个部分。当烷基是连接基团时,其在本文中也称为“亚烷基”或“亚烷基链”。

[0378] 本文所用的烯烃和炔烃是分别含有一个或多个双键或三键的如本文所定义的烷基。

[0379] 术语“环烷基”描述了全碳单环或稠合环(即,环共享相邻碳原子对)基团,其中一个或多个环不具有完全共轭的 π 电子系统。实例包括但不限于环己烷、金刚烷,降冰片基(norbornyl)、异冰片基等。环烷基可以是取代的或未取代的。取代的环烷基可具有一个或多个取代基,每个取代基可独立地为例如羟烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、膦酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、巯基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代氨基甲酸酯、O-硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、N-氨基甲酸酯、O-氨基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、脘基、胍和胍。环烷基可以是如上文所定义的端基,其连接到单个相邻原子,或者可以是如上文所定义的连接基团,其在两个或更多个位置连接两个或更多个部分。

[0380] 术语“杂脂环基”描述了在环中具有一个或多个诸如氮、氧和硫的原子的单环或稠环基团。环也可具有一个或多个双键。然而,环不具有完全共轭的 π 电子系统。代表性实例是哌啶、哌嗪、四氢呋喃、四氢吡喃、吗啉代、噁唑烷(oxalidine,)等。

[0381] 杂脂环基可以是取代的或未取代的。取代的杂脂环基可以具有一个或多个取代基,每个取代基可以独立地为例如羟烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、膦酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、巯基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代氨基甲酸酯、O-硫代氨基甲

酸酯、脲、硫脲、O-氨基甲酸酯、N-氨基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、脘基、胍和胥。杂脂环基可以是如上文所定义的端基,其连接到单个相邻原子上,或者可以是如上文所定义的连接基团,其在两个或更多个位置连接两个或更多个部分。

[0382] 术语“芳基”描述了具有完全共轭的 π 电子系统的全碳单环或稠环多环(即,环共享相邻碳原子对)基团。芳基可以是取代的或未取代的。取代的芳基可以具有一个或多个取代基,每个取代基可以独立地例如为羟基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、磷酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、巯基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代氨基甲酸酯、O-硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、N-氨基甲酸酯、O-氨基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、脘基、胍和胥。芳基可以是如上所定义的端基,其连接到单个相邻原子上,或者可以是如上所定义的连接基团,其在两个或更多个位置连接两个或更多个部分。

[0383] 术语“杂芳基”描述了在环中具有一个或多个诸如氮、氧和硫的原子、另外具有完全共轭的 π 电子系统的单环或稠合环(即,环共享相邻原子对)基团。杂芳基的非限制性实例包括吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、噁唑、噻唑、吡唑、吡啶、嘧啶、喹啉、异喹啉和嘌呤。杂芳基可以是取代的或未取代的。取代的杂芳基可具有一个或多个取代基,其中每个取代基可独立地例如为羟基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、杂脂环基、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、磷酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、巯基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代氨基甲酸酯、O-硫代氨基甲酸酯、脲、硫脲、O-氨基甲酸酯、N-氨基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、脘基、胍和胥。杂芳基可以是如上文所定义的端基,其连接到单个相邻原子,或者可以是如上文所定义的连接基团,其在两个或更多个位置连接两个或更多个部分。代表性实例为吡啶、吡咯、噁唑、呋喃、嘌呤等。

[0384] 术语“卤化物”和“卤代”描述了氟、氯、溴或碘。

[0385] 术语“卤代烷基”描述了进一步被一个或多个卤化物取代的如上所定义的烷基。

[0386] 术语“硫酸酯”描述了如上文所定义的-O-S(=O)₂-OR' 端基,或如上文所定义的-O-S(=O)₂-O-连接基团,其中R' 如上文所定义。

[0387] 术语“硫代硫酸酯”描述了如上文所定义的-O-S(=S)(=O)-OR' 端基或-O-S(=S)(=O)-O-连接基团,其中R' 如上文所定义。

[0388] 术语“亚硫酸酯”描述了如上文所定义的-O-S(=O)-O-R' 端基或-O-S(=O)-O-连接基团,其中R' 如上文所定义。

[0389] 术语“硫代亚硫酸酯”描述了如上文所定义的-O-S(=S)-O-R' 端基或-O-S(=S)-O-连接基团,其中R' 如上文所定义。

[0390] 术语“亚磺酸酯”描述了如上文所定义的-S(=O)-OR' 端基或-S(=O)-O-连接基团,其中R' 如上文所定义。

[0391] 术语“亚砷”或“亚磺酰基”描述了如上文所定义的-S(=O)R' 端基或-S(=O)-连接基团,其中R' 如上文所定义。

[0392] 术语“磺酸酯”描述了如上文所定义的-S(=O)₂-R' 端基或-S(=O)₂-连接基团,其中R' 如本文所定义。

[0393] 术语“S-磺酰胺”描述了如上文所定义的-S(=O)₂-NR' R" 端基或-S(=O)₂-NR' -连接基团,其中R' 和R" 如本文中所定义。

[0394] 术语“N-磺酰胺”描述了如上文所定义的 $R' S(=O)_2-NR''$ -端基或 $-S(=O)_2-NR'$ -连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文所定义。

[0395] 术语“二硫化物”是指如上文所定义的 $-S-SR'$ 端基或 $-S-S-$ 连接基团,其中 R' 如本文所定义。

[0396] 术语“磷酸酯”描述了如上文所定义的 $-P(=O)(OR')(OR'')$ 端基或 $-P(=O)(OR')(O)-$ 连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文所定义。

[0397] 术语“硫代磷酸酯”描述如上文所定义的 $-P(=S)(OR')(OR'')$ 端基或 $-P(=S)(OR')(O)-$ 连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文所定义。

[0398] 术语“氧磷基”描述了如上文所定义的 $-PR'R''$ 端基或 $-PR'-$ 连接基团,其中 R' 和 R'' 如上文所定义。

[0399] 术语“磷氧化物”描述了如上文所定义的 $-P(=O)(R')(R'')$ 端基或 $-P(=O)(R')-$ 连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文所定义。

[0400] 术语“磷硫化物”描述了如上文所定义的 $-P(=S)(R')(R'')$ 端基或 $-P(=S)(R')-$ 连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文所定义。

[0401] 术语“亚磷酸酯”描述了如上文所定义的 $-O-PR'(=O)(OR'')$ 端基或 $-O-PH(=O)(O)-$ 连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文所定义。

[0402] 如本文所用的术语“羰基”或“碳酸酯”描述了如上文所定义的 $-C(=O)-R'$ 端基或 $-C(=O)-$ 连接基团,其中 R' 如本文所定义。

[0403] 如本文所用的术语“硫代羰基”描述了如上文所定义的 $-C(=S)-R'$ 端基或 $-C(=S)-$ 连接基团,其中 R' 如本文所定义。

[0404] 本文所用的术语“氧代”描述了 $(=O)$ 基团,其中氧原子通过双键与所示位置的原子(例如碳原子)连接。

[0405] 本文所用的术语“硫代氧羰基(thiooxo)”描述了 $(=S)$ 基团,其中硫原子通过双键与所示位置的原子(例如碳原子)连接。

[0406] 术语“肟”描述了如上文所定义的 $=N-OH$ 端基或 $=N-O-$ 连接基团。

[0407] 术语“羟基”描述 $-OH$ 基团。

[0408] 术语“烷氧基”描述了如本文所定义的 $-O-$ 烷基和 $-O-$ 环烷基。术语醇盐描述 $-R'O^-$ 基团,其中 R' 如本文所定义。

[0409] 术语“芳氧基”描述了如本文所定义的 $-O-$ 芳基和 $-O-$ 杂芳基。

[0410] 术语“巯基”或“硫醇”描述了 $-SH$ 基团。术语“硫醇盐”描述 $-S^-$ 基团。

[0411] 术语“硫代烷氧基”描述了如本文所定义的 $-S-$ 烷基和 $-S-$ 环烷基。

[0412] 术语“硫代芳氧基”描述了如本文所定义的 $-S-$ 芳基和 $-S-$ 杂芳基。

[0413] “羟烷基”在本文中也称为“醇”,并且描述了被羟基取代的如本文所定义的烷基。

[0414] 术语“氰基”描述了 $-C\equiv N$ 基团。

[0415] 术语“异氰酸酯”描述了 $-N=C=O$ 基团。

[0416] 术语“异硫氰酸酯”描述了 $-N=C=S$ 基团。

[0417] 术语“硝基”描述了 $-NO_2$ 基团。

[0418] 术语“酰基卤化物”描述了 $-(C=O)R''$ 基团,其中 R'' 是如上文所定义的卤化物。

[0419] 术语“偶氮”或“重氮基”描述了如上文所定义的 $-N=NR'$ 端基或 $-N=N-$ 连接基团,

其中R' 如上文所定义。

[0420] 术语“过氧基”描述了如上文所定义的-O-OR' 端基或-O-O-连接基团,其中R' 如上文所定义。

[0421] 本文所用的术语“羧酸酯”包括C-羧酸酯和O-羧酸酯。

[0422] 术语“C-羧酸酯”描述了如上文所定义的-C(=O)-OR' 端基或-C(=O)-O-连接基团,其中R' 如本文所定义。

[0423] 术语“O-羧酸酯”描述了如上文所定义的-OC(=O)R' 端基或-OC(=O)-连接基团,其中R' 如本文所定义。

[0424] 羧酸酯可以是直链或环状的。当为环状时,R' 和碳原子连接在一起形成C-羧酸酯中的环,并且该基团也称为内酯。或者,R' 和O连接在一起形成O-羧酸酯中的环。环状羧酸酯可用作连接基团,例如所形成的环中的原子与另一基团连接。

[0425] 本文所用的术语“硫代羧酸酯”包括C-硫代羧酸酯和O-硫代羧酸酯。

[0426] 术语“C-硫代羧酸酯”描述了如上文所定义的-C(=S)-OR' 端基或-C(=S)-O-连接基团,其中R' 如本文所定义。

[0427] 术语“O-硫代羧酸酯”描述了如上文所定义的-OC(=S)R' 端基或-OC(=S)-连接基团,其中R' 如本文所定义。

[0428] 硫代羧酸酯可以是直链或环状的。当为环状时,R' 和碳原子连接在一起形成C-硫代羧酸酯中的环,并且该基团也被称为硫代内酯。或者,R' 和O连接在一起形成O-硫代羧酸酯中的环。环状硫代羧酸酯可用作连接基团,例如,所形成的环中的原子与另一个基团连接。

[0429] 本文所用的术语“氨基甲酸酯”包括N-氨基甲酸酯和O-氨基甲酸酯。

[0430] 术语“N-氨基甲酸酯”描述了如上文所定义的R'OC(=O)-NR'' 端基或-OC(=O)-NR''-连接基团,其中R' 和R'' 如本文中所定义。

[0431] 术语“O-氨基甲酸酯”描述了如上文所定义的-OC(=O)-NR'' R' 端基或-OC(=O)-NR''-连接基团,其中R' 和R'' 如本文中所定义。

[0432] 氨基甲酸酯可以是直链或环状的。当为环状时,R' 和碳原子连接在一起形成O-氨基甲酸酯中的环。或者,R' 和O连接在一起形成N-氨基甲酸酯中的环。环状氨基甲酸酯可用作连接基团,例如所形成的环中的原子与另一基团连接。

[0433] 本文所用的术语“氨基甲酸酯”包括N-氨基甲酸酯和O-氨基甲酸酯。

[0434] 本文所用的术语“硫代氨基甲酸酯”包括N-硫代氨基甲酸酯和O-硫代氨基甲酸酯。

[0435] 术语“O-硫代氨基甲酸酯”描述了如上文所定义的-OC(=S)-NR'' R' 端基或-OC(=S)-NR''-连接基团,其中R' 和R'' 如本文中所定义。

[0436] 术语“N-硫代氨基甲酸酯”描述了如上文所定义的R'OC(=S)NR'' 端基或-OC(=S)NR''-连接基团,其中R' 和R'' 如本文中所定义。

[0437] 硫代氨基甲酸酯可以是线性的或环状的,如本文对于氨基甲酸酯所描述的。

[0438] 本文所用的术语“二硫代氨基甲酸酯”包括S-二硫代氨基甲酸酯和N-二硫代氨基甲酸酯。

[0439] 术语“S-二硫代氨基甲酸酯”描述了如上文所定义的-SC(=S)-NR'' R' 端基或-SC(=S)NR''-连接基团,其中R' 和R'' 如本文中所定义。

[0440] 术语“N-二硫代氨基甲酸酯”描述了如上文所定义的 $R''SC(=S)NR'$ -端基或 $-SC(=S)NR'$ -连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文中所定义。

[0441] 术语“脲”在本文中也称为“脲基”,描述了如上文中所定义的 $-NR'C(=O)-NR''$ 端基或 $-NR'C(=O)-NR''$ -连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文所定义且 R'' 如本文对 R' 和 R'' 所定义。

[0442] 术语“硫脲”在本文中也称为“硫脲基”,其描述了 $-NR'-C(=S)-NR''$ 端基或 $-NR'-C(=S)-NR''$ -连接基团,其中 R' 、 R'' 和 R''' 如本文所定义。

[0443] 本文所用的术语“酰胺”包括C-酰胺和N-酰胺。

[0444] 术语“C-酰胺”描述了如上文所定义的 $-C(=O)-NR'R''$ 端基或 $-C(=O)-NR'R''$ -连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文中所定义。

[0445] 术语“N-酰胺”描述了如上文所定义的 $R'C(=O)-NR''$ -端基或 $R'C(=O)-N$ -连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文中所定义。

[0446] 酰胺可以是线性的或环状的。当为环状时, R' 和碳原子连接在一起形成C-酰胺中的环,该基团也被称为内酰胺。环酰胺可以用作连接基团,例如所形成的环中的原子与另一个基团连接。

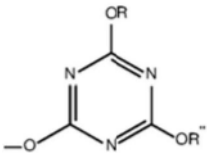
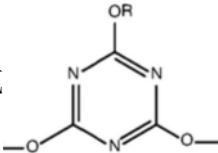
[0447] 术语“脒基”描述了如上文所定义的 $R'R''NC(=N)$ -端基或 $-R'R''NC(=N)$ -连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文中所定义。

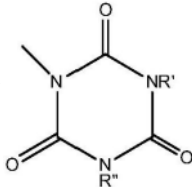
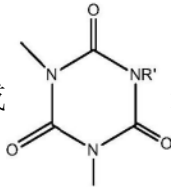
[0448] 术语“胍”描述了如上文所定义的 $-R'R''NC(=N)-NR'''$ 端基或 $-R'R''NC(=N)-NR'''$ -连接基团,其中 R' 、 R'' 和 R''' 如本文所定义。

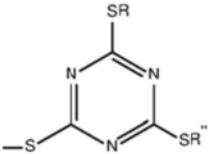
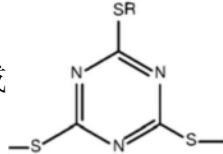
[0449] 术语“胍”描述了如上文所定义的 $-NR'-NR''R'''$ 端基或 $-NR'-NR''R'''$ -连接基团,其中 R' 、 R'' 和 R''' 如本文所定义。

[0450] 如本文所用,术语“酰胍”描述了如上文所定义的 $-C(=O)-NR'-NR''R'''$ 端基或 $-C(=O)-NR'-NR''R'''$ -连接基团,其中 R' 、 R'' 和 R''' 如本文所定义。

[0451] 如本文所用,术语“硫代酰胍”描述了如上文所定义的 $-C(=S)-NR'-NR''R'''$ 端基或 $-C(=S)-NR'-NR''R'''$ -连接基团,其中 R' 、 R'' 和 R''' 如本文所定义。

[0452] 术语“氰脲酸酯”描述了  端基或  连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文所定义。

[0453] 术语“异氰脲酸酯”描述了  端基或  连接基团,其中 R' 和 R'' 如本文所定义。

[0454] 术语“硫氰脲酸酯”描述了  端基或  连接基团,其中

R' 和R" 如本文所定义。

[0455] 如本文所用,术语“亚烷基二醇”描述了 $-O-[(CR'R'')_z-O]_y-R''$ 端基或 $-O-[(CR'R'')_z-O]_y$ -连接基团,其中R'、R"和R''如本文所定义,并且z是1至10的整数,优选2至6,更优选2或3,y是1或更大的整数。优选地,R'和R"都是氢。当z是2且y是1时,该基团是乙二醇。当z是3且y是1时,该基团是丙二醇。当y是2至4时,亚烷基二醇在本文中被称为低聚(亚烷基二醇)。

[0456] 本文中,“乙氧基化”材料描述了包含一个或多个如本文所定义的亚烷基二醇基团、或优选一个或多个如本文所定义的亚烷基二醇链的丙烯酸或甲基丙烯酸化合物。乙氧基化(甲基)丙烯酸酯材料可以是单官能团的,或优选多官能团的,即双官能团的,三官能团的,四官能团的等。

[0457] 在多官能团材料中,通常每个(甲基)丙烯酸酯基团连接到亚烷基二醇基团或亚烷基二醇链,并且亚烷基二醇基团或亚烷基二醇链通过支化单元彼此连接,所述支化单元例如支化的烷基、环烷基、芳基(例如双酚A)等。

[0458] 在一些实施方案中,乙氧基化材料包含至少一个或至少两个乙氧基化基团,即至少一个或至少两个亚烷基二醇部分或基团。亚烷基二醇基团中的一些或全部可以彼此连接以形成亚烷基二醇链。例如,包含30个乙氧基化基团的乙氧基化材料可以包括由30个亚烷基二醇基团彼此连接的一个链,各自由例如15个亚烷基二醇部分彼此连接的两个链并且该两个链经由支化部分彼此连接,或者各自由例如10个亚烷基二醇基团彼此连接的三个链并且该三个链经由支化部分彼此连接。也可以考虑更短和更长的链。

[0459] 乙氧基化材料可以包含一个、两个或更多个任何长度的亚烷基二醇链。

[0460] 本文所用的术语“支化单元”描述了多自由基的、优选脂肪族或脂环族的基团。“多自由基”是指该单元具有两个或更多个连接点,使得其连接在两个或更多个原子和/或基团或部分之间。

[0461] 在一些实施方案中,支化单元衍生自具有两个、三个或更多个官能团的化学部分。在一些实施方案中,支化单元是如本文所定义的支化的烷基或环烷基(脂环基)或芳基(例如,苯基)。

[0462] 应当理解,在单独实施方案的上下文中为清楚起见所描述的本发明的某些特征也可以在单个实施方案中以组合的形式提供。相反,在单个实施方案的上下文中为简洁起见所描述的本发明的各种特征也可以在本发明的任何其它描述的实施方案中单独提供或以任何合适的子组合的形式或合适的方式提供。在各种实施方案的上下文中描述的某些特征不应被认为是那些实施方案的必要特征,除非该实施方案在没有那些元件的情况下无法使用。

[0463] 如上文所述和如以下权利要求部分所述的本发明的各种实施方案和方面在以下实施例中得到实验支持。

[0464] 实施例

[0465] 现在参考以下实施例,与以上描述一起以非限制性方式例示本发明的一些实施方案。

[0466] 实验方法

[0467] 邵氏A硬度根据ASTM D2240进行测定。

- [0468] 弹性模量(弹性的模量)根据ASTM D412从强度-应变曲线中进行测定。
- [0469] 拉伸强度根据ASTM D412进行测定并且以MPa为单位表示。
- [0470] 断裂伸长率根据ASTM D412进行测定并以%表示。
- [0471] 抗撕裂强度(TR)根据ASTM D624进行测定并且以Kg/cm为单位表示。
- [0472] 可打印性则通过检测制剂在粘度、反应性、可喷射性等方面与3D喷墨系统(例如图1B-1D中所述;和/或配备有固化能量的LED源的系统)的相容性来确定。
- [0473] 粘性/粘着性则通过目测对系统部件(例如,接收托盘、辊等)的粘附性来确定。
- [0474] 稳定性则通过测量打印后1、2、3天或更长时间的一个或多个上述机械性能来确定。机械性能的变化小于20%或小于10%表明稳定性良好,变化较大表明没有稳定性。
- [0475] 卷曲和变形通过目测确定(参见例如图7A-7B)。
- [0476] 除非另有说明,否则通过在室温下混合所有组分来制备制剂。将粉末组分如光引发剂在85度下溶解30分钟。
- [0477] 结果
- [0478] 本发明人以前已经发现,将二氧化硅颗粒(优选被可固化基团官能化的二氧化硅颗粒)引入到可用于增材制造如3D喷墨打印的弹性制剂中,使得所获得的硬化橡胶类材料的性能得以改善。这类制剂在例如W02017/208238中有所描述,并且以商品名“Agilus”系列进行销售。
- [0479] 虽然这样的制剂确实提供了具有高伸长率以及相对高的抗撕裂强度的硬化材料,但是本发明人已经发现,在某些打印条件下,由官能化二氧化硅颗粒与制剂中存在的多官能团可固化材料组合产生的高共价交联程度可以导致所获得的三维物体的变形,高度卷曲和/或体积收缩。本发明人进一步揭示了当此类制剂用于诸如图1B-1D中所述的系统(与其它系统相比,利用LED作为固化能量源,并且特征为打印温度较低)时会提供具有较差性质的材料。
- [0480] 在寻找在硬化时提供橡胶类材料的制剂时,本发明人已经构思了使用能够参与“物理交联”的可固化材料,即能够通过氢键形成来形成交联,同时认识到与共价交联相反,这种“物理”交联产生改进的伸长率和改进的抗撕裂强度,同时最小化甚至消除变形、卷曲和/或体积收缩。
- [0481] 本发明人已经公开了使用能够形成多个氢键的可固化材料(例如但不限于甲基丙烯酸酯,并且如本文进一步详细描述)与还能够参与氢键形成的弹性材料组合,得到了当硬化时提供表现出改进的性能并且还适合用于如图1B-1D中所述的系统(包括LED辐射源)中的橡胶类材料的制剂。
- [0482] 下面的表1A给出了示例性参考弹性制剂的组分。Ref.1是指Agilus系列的制剂,并且在本文中也称为Agilus Silica或Agilus Si,例如在W0 2017/208238中有所描述,Ref.2是指Tango系列的制剂。表1B示出了在寻找改进的制剂时测试的各种制剂的组分。
- [0483] 组分A是一种或多种如本文所述的可固化(非弹性)单官能团材料;
- [0484] 组分B是一种或多种如本文所述的弹性单官能团材料;
- [0485] 组分C是一种或多种如本文所述的可固化弹性多官能团材料,优选双官能团材料。
- [0486] 组分D是一种或多种可固化(非弹性)双官能团材料,其中D1是指这样的双官能团材料,D2是指三官能团或更高官能团的材料。

[0487] 组分E是一种或多种如本文所述的能够形成氢键的可固化材料。

[0488] 组分F表示二氧化硅颗粒,包括如本文所述的官能化的二氧化硅颗粒。

[0489] 表1A

[0490]

	Ref.1	Ref.2
A	15-25	15-25
B	55-65	55-65
C	10-15	15-20
D1	0	0
D2	0	0
E	0	0
F	2-10	0
G	0.1-1	0.1-1
PI	3-5	3-5

[0491] 表1B

[0492]

	14	12	11	10	9	8	7	6	5	11B	6B3
A	15-25	15-25	15-25	15-25	15-25	15-25	15-25	10-15	15-20	15-25	15-25
B	55-65	55-65	55-65	55-65	55-65	55-65	55-65	55-65	55-65	55-65	55-65
C	10-15	10-15	10-15	10-15	10-15	10-15	10-15	10-15	10-15	10-15	15-20
D1	0	0	0	0	1-5	1-5	3-7	3-7	3-7	0	0
D2	1	1	1	1	0	0	0	0	0	1	2
E	1.5-2	1.5-2	1.5-2	1.5-2	1.5-2	1.5-2	0	1.5-2	1.5-2	1.5-2	1.5-2
F	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
G	0.1-1	0.1-1	0.1-1	0.1-1	0.1-1	0.1-1	0.1-1	0.1-1	0.1-1	0.1-1	0.1-1
PI	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2	1-2

[0493] 表2示出了其中使用例如图1A中所示的配备有汞灯作为固化能量源的3D喷墨打印系统打印的物体(用于参考制剂)以及使用如图1B-1D中所示的配备有LED作为固化能量源的J55喷墨打印系统(Stratasys,Ltd.,以色列)打印的物体(用于示例性测试弹性制剂)的机械特性。

[0494] 表2

[0495]

	拉伸强度	断裂伸长率	邵氏硬度	抗撕裂强度	可打印性	粘性	稳定性
14	>3	350-420	40-50	5	良好	中等	通过
12	>3	350-420	40-50	>5	良好	中等	通过
11	>2	350-420	30-40	4-5	良好	中等	通过
10	>2	350-420	35-45	4-5	良好	中等	通过
9	<2	350-420	30-40	4-5	良好	良好	不合格
8	>2	350-420	35-45	>5	中等	良好	不合格
7	NA	NA	NA	NA	null	NA	NA
6	<2	250-300	35-45	4-5	不合格	中等	不合格
5	>2	300-350	45-55	6-7	不合格	中等	不合格
11B	>3.5	350-420	45-55	6-7	良好	良好	通过
6B3	>2	250-300	35-45	NA	良好	中等	通过
Ref. 1*	2.4-3.1	220-240	30-35	5-7	良好*	良好*	良好*
Ref. 2	0.8-1.5	170-200	26-28	2-4	NA	NA	NA

[0496] *当Ref.1制剂与测试示例性制剂在相同的系统上打印时,Ref.1制剂的可打印性和粘性差(不合格)。

[0497] *由Ref.1制剂制成的物体具有显著的卷曲和变形,而在根据本实施方案的示例性制剂中这些可忽略不计。

[0498] 图7A-7B示出了一些示例性照片,其示出了在由参考弹性制剂制成的物体(左侧物体)中观察到变形和卷曲,在由根据本实施方案的示例性弹性制剂制成的物体(右侧物体)中观察到不存在变形和卷曲。

[0499] 从表2和从获得的其它数据可以看出,与参考制剂相比,根据本实施方案的制剂具有改善的伸长率和抗撕裂强度。缺少组分E的制剂是不相容的。包含浓度高于5%的组分D的制剂表现下降,并且对于缺少组分D2的制剂观察到相同的结果。

[0500] 这些数据表明,就所获得的物体的机械性能和与3D喷墨系统的相容性而言,包含以下组分的制剂获得了最佳性能:

[0501] A-15-20%;

[0502] B-55-65%;

[0503] C-10-15%;

[0504] D1-0-5%;

[0505] D2-1-2%;

[0506] E-1.5-2%;

[0507] F-<1%

[0508] 尽管已经结合本发明的具体实施方案描述了本发明,但是很显然,对于本领域的技术人员来说,许多替代方案、修改和变型显然是显而易见的。因此,本发明旨在包括落入所附权利要求的精神和广泛范围内的所有这些替代方案、修改和变型。

[0509] 申请人的意图在于,本说明书中所提及的所有出版物,专利和专利申请都将通过

引用整体并入本说明书中,如同在引用每份单独的出版物、专利或专利申请时都特别单独注明其通过引用的方式纳入本说明书中一样。此外,在本申请中任何参考文献的引用或标识不应被解释为承认这样的参考文献是本发明的现有技术。在使用章节标题的情况下,它们不应被解释为必然的限制。此外,本申请的任何优先权文件在此通过引入整体并入本文中。

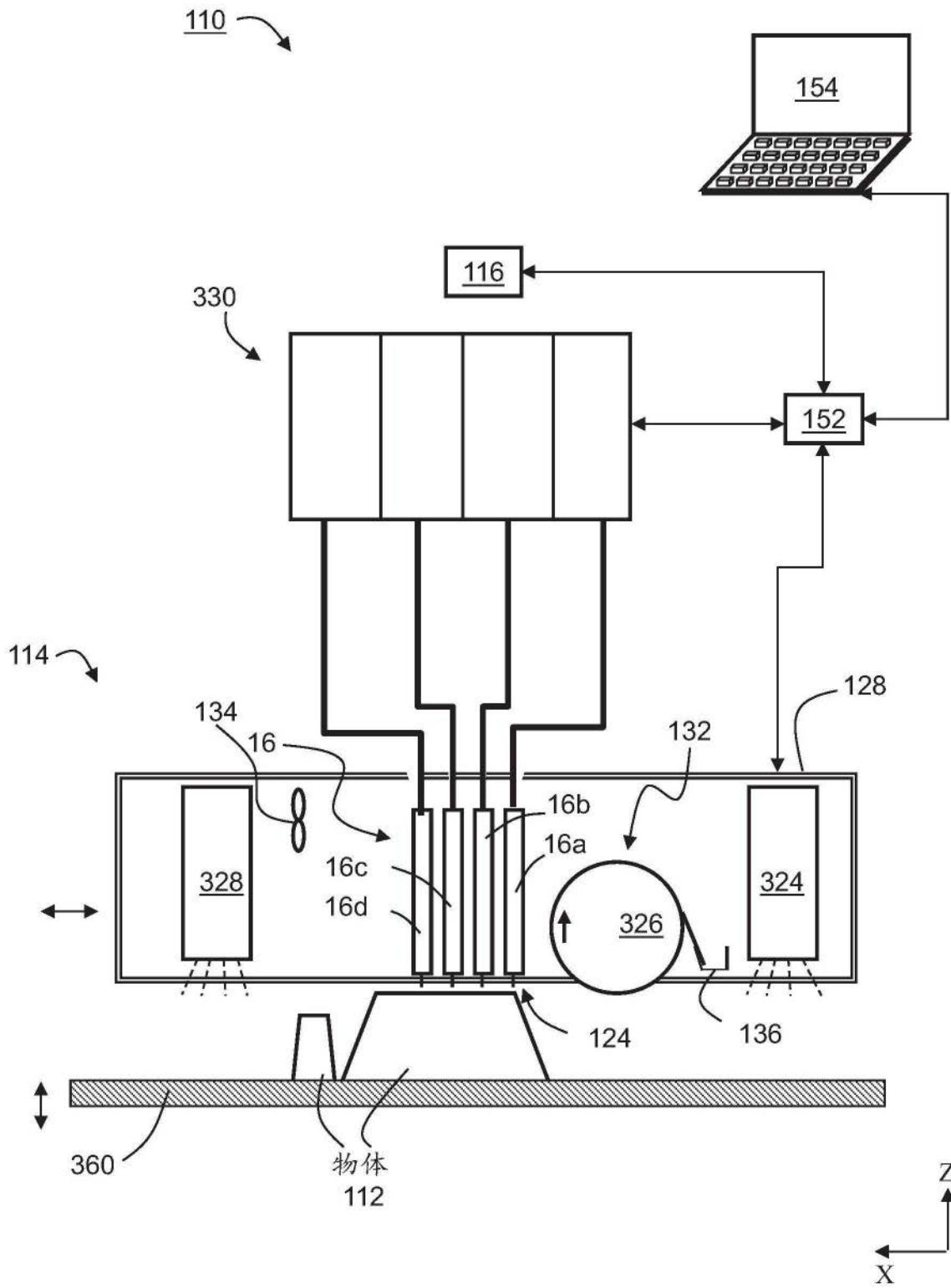


图1A

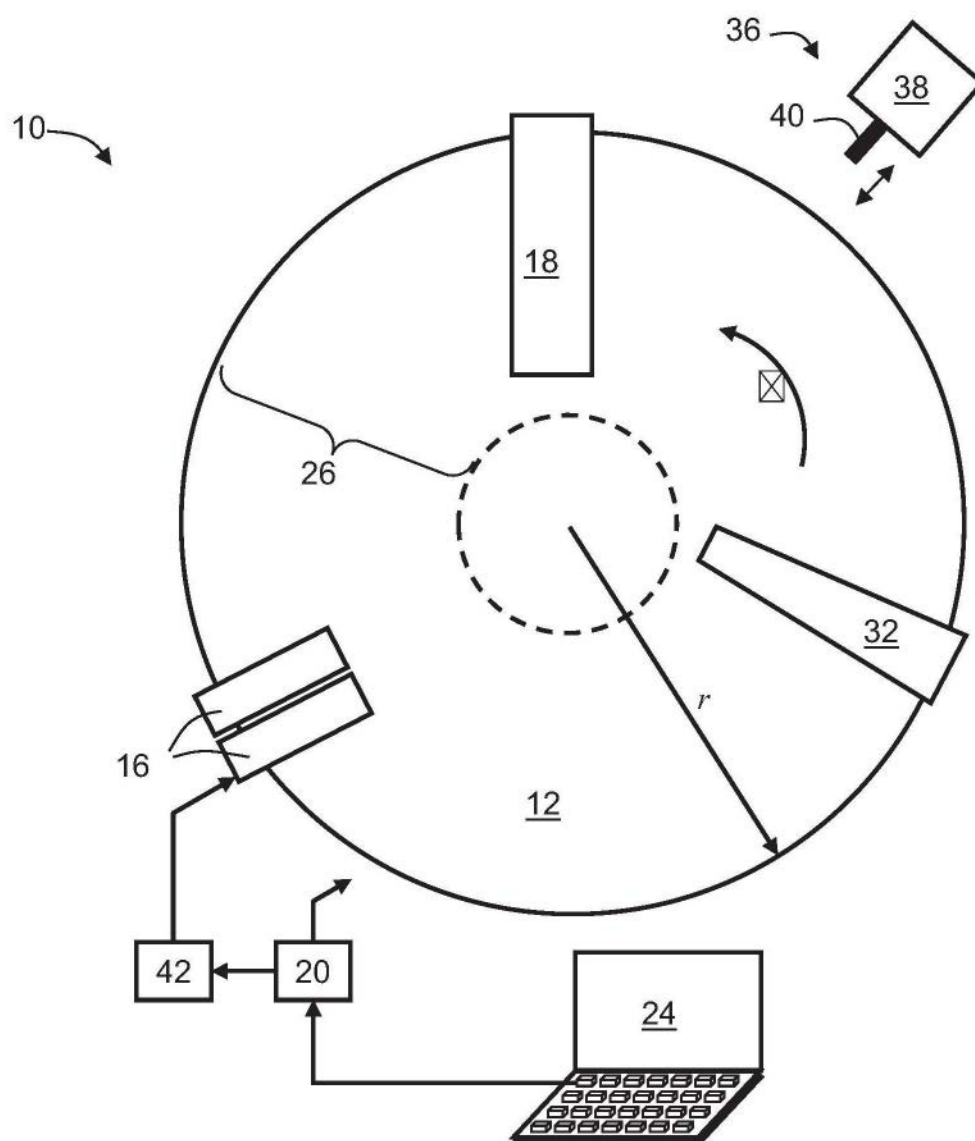


图1B

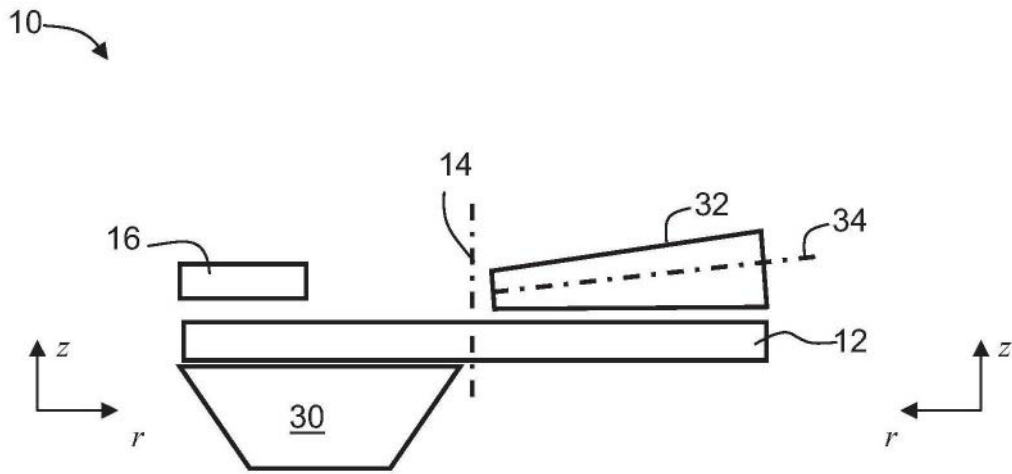


图1C

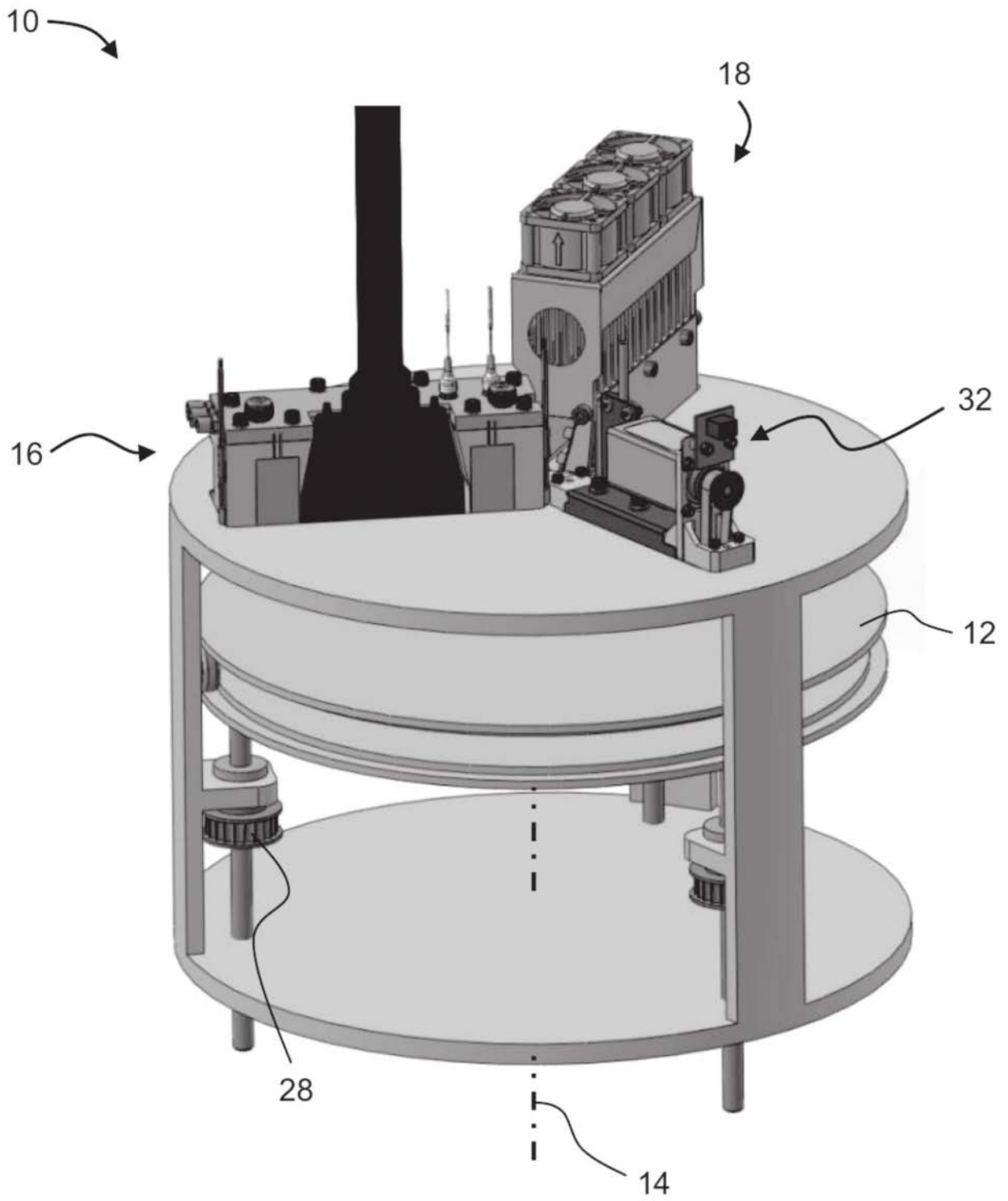


图1D

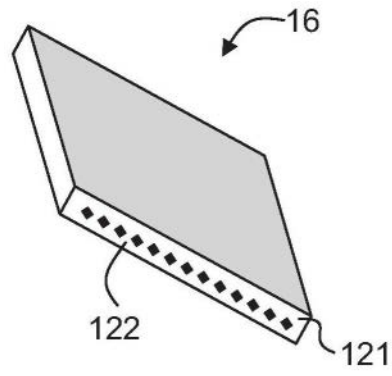


图2A

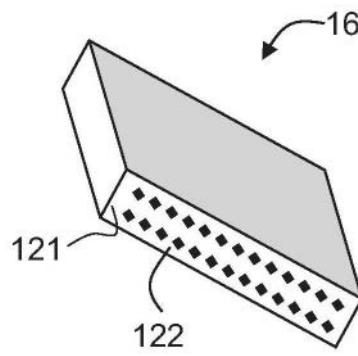


图2B

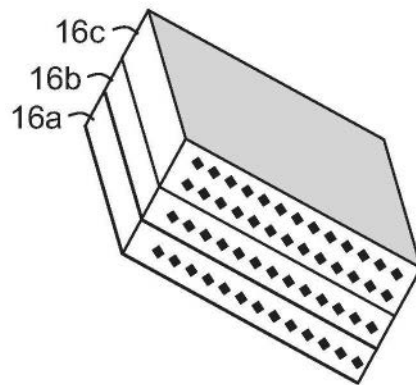


图2C

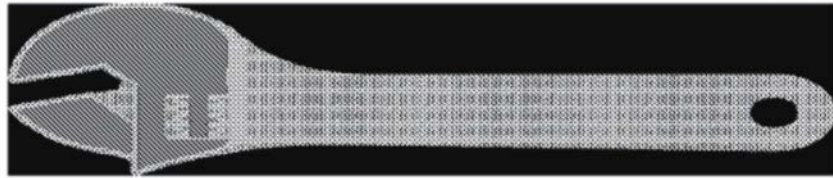


图3A

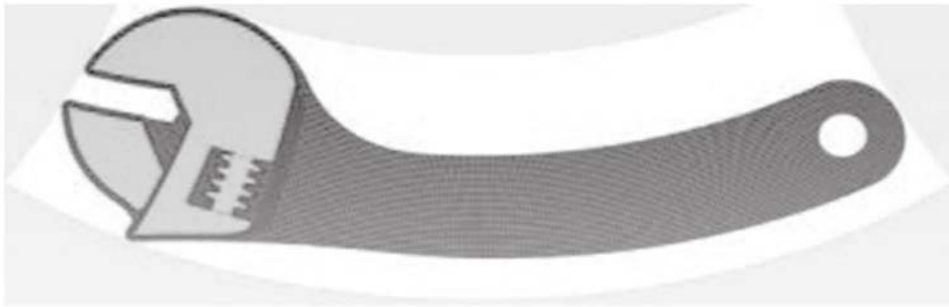


图3B

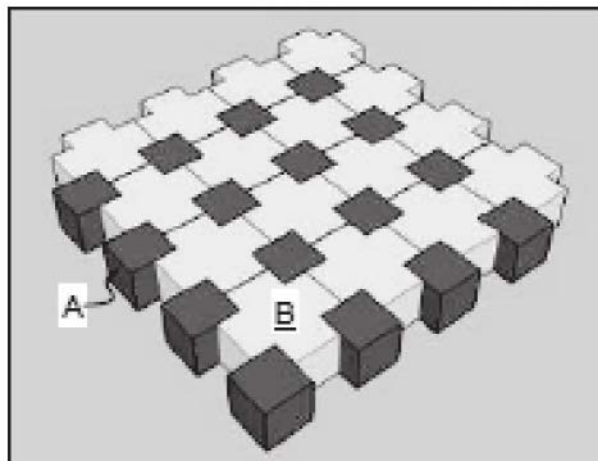


图4

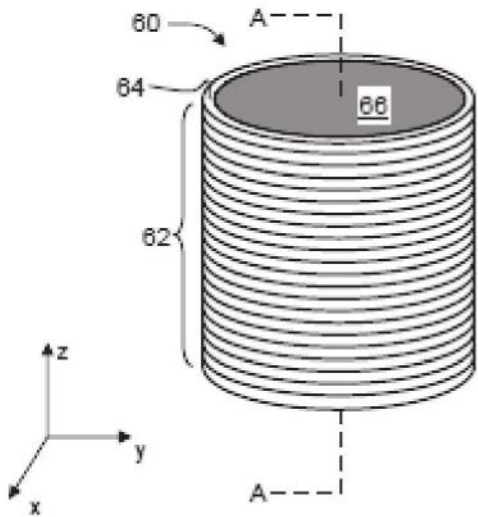


图5A

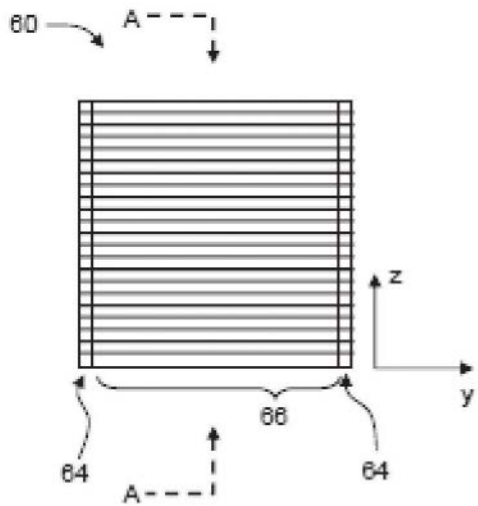


图5B

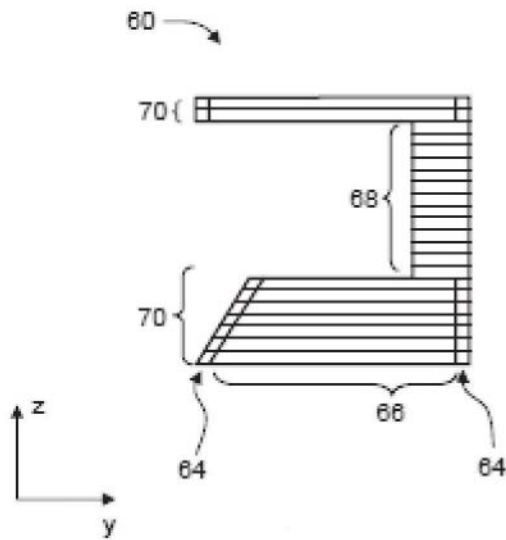


图5C

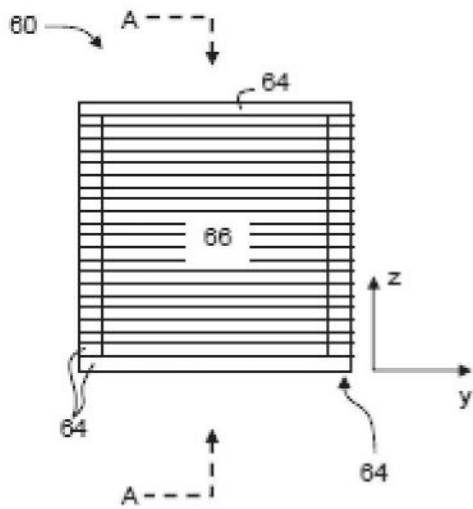


图5D



图6

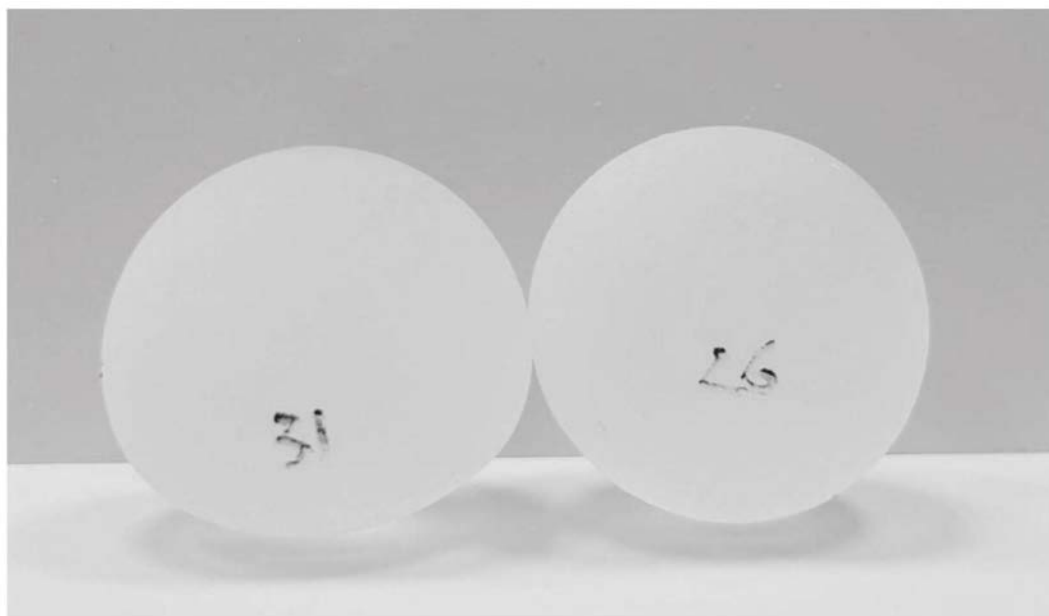


图7A



图7B