



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109414874 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 21

(21) 申请号 201780033733.7

(22) 申请日 2017.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109414874 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(30) 优先权数据
62/343,655 2016.05.31 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.11.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/035221 2017.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/210298 EN 2017.12.07

(73) 专利权人 西北大学
地址 美国伊利诺斯州

(72) 发明人 查德·A·米尔金 大卫·A·沃克
詹姆斯·L·赫德里克三世

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
专利代理师 潘怀仁 康泉

(51) Int.Cl.
B29C 64/106 (2017.01)
B29C 64/20 (2017.01)
B33Y 10/00 (2015.01)
B33Y 30/00 (2015.01)

(56) 对比文件
US 5236637 A, 1993.08.17
CN 101137723 A, 2008.03.05
CN 105122136 A, 2015.12.02
US 5122441 A, 1992.06.16

审查员 张文程

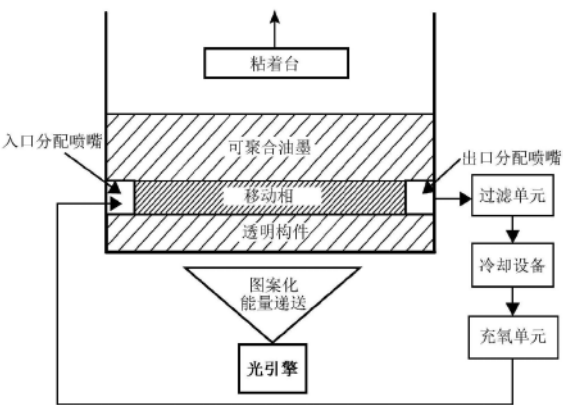
权利要求书5页 说明书28页 附图9页

(54) 发明名称

用于制造三维物体的方法和设备

(57) 摘要

本公开提供一种方法和设备,其包括去湿相和聚合液体,所述去湿相与所述聚合液体不混溶且可用于形成三维物体,其中所述方法不需要盲区。另外,方法和设备使用光学透明的冷却设备来减轻制造过程中产生的热,并使用移动相来提供剪切界面以减小界面粘着力。



1. 一种形成三维物体的方法,其包括:

提供粘着台和包括构件的容器,所述构件上具有移动相,所述移动相具有构建表面,所述粘着台和所述构建表面限定其间的构建区;

在所述构建区中提供可聚合液体,其中所述可聚合液体与所述移动相不混溶;和

通过至少一部分所述移动相将所述构建区暴露于能量而使所述可聚合液体聚合以由所述可聚合液体形成固体聚合物,并使所述粘着台远离所述构建表面前进以形成由所述固体聚合物构成的所述三维物体,

其中所述容器包括与所述移动相流体连通的入口和出口,使得所述移动相在聚合过程中移动穿过所述构建区,从而在所述固体聚合物和所述移动相的界面处提供剪切力,并且其中所述出口与所述入口流体连通,使得所述移动相的至少一部分在所述出口处离开所述容器并通过闭环再循环以在所述入口处再进入所述容器。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述移动相包括移动的固相、移动的凝胶相、流动的流体或前述的组合。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述移动的固相选自以下组成的组:有机固体、含水固体、全氟化固体和其组合。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述有机固体选自以下组成的组:角鲨烷、角鲨烯、固体十六烷和其组合。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中所述含水固体选自以下组成的组:冰、固体四甘醇、固体PEG-300、固体PEG-400、固体PEG-600和其组合。

6. 根据权利要求3所述的方法,其中所述全氟化固体选自以下组成的组:全氟聚醚、氟化乙烯丙烯、聚四氟乙烯和其组合。

7. 根据权利要求2所述的方法,其中所述移动的凝胶相选自以下组成的组:有机凝胶、硅氧烷凝胶、含水水凝胶、氟凝胶和其组合。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述含水水凝胶选自以下组成的组:琼脂、琼脂糖凝胶、聚丙烯酰胺凝胶、淀粉凝胶、阳离子凝胶、阴离子凝胶和其组合。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述氟凝胶包括用全氟聚醚溶胀的2-(全氟己基)丙烯酸乙酯。

10. 根据权利要求2所述的方法,其中所述流动的流体选自以下组成的组:含水液体、有机液体、硅氧烷液体和氟液体。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述流动的流体包括含水液体,所述含水液体选自以下组成的组:水、氧化氙、致密盐溶液和致密糖溶液。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中所述流动的流体包括硅氧烷液体,所述硅氧烷液体包括硅氧烷油。

13. 根据权利要求10所述的方法,其中所述流动的流体包括氟液体,所述氟液体包括氟化油。

14. 根据权利要求10所述的方法,其中所述流动的流体包括有机液体,所述有机液体包括有机油。

15. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述移动相包括去湿相。

16. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述移动相通过闭环再循环。

17. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其进一步包括过滤、清洁和净化所述移动相中的一种或多种。

18. 根据权利要求16所述的方法,其进一步包括冷却所述移动相。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中冷却所述移动相包括使所述移动相通过冷却设备。

20. 根据权利要求18所述的方法,其中冷却所述移动相是通过横跨所述构建区的热交换器。

21. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其进一步包括给所述移动相充氧。

22. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述构件是光学透明的。

23. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述构件允许转换或传递由能源提供的能量,所述能源选自电、化学、磁、电磁、光子、声学、加热和其组合组成的组。

24. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述移动相与所述可聚合液体的接触角大于 60° 。

25. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述可聚合液体不包含盲区。

26. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述可聚合液体是含水聚合液体。

27. 根据权利要求26所述的方法,其中所述可聚合液体包括选自以下组成的组的单体或低聚物:丙烯酸类、甲基丙烯酸类、氨基甲酸酯类、丙烯酸酯类、聚酯类、氰基酯类、丙烯酰胺类、马来酸酐类、官能化PEG、二甲基丙烯酸酯低聚物和其组合。

28. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述可聚合液体是有机聚合液体。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中所述可聚合液体包括选自以下组成的组的单体或低聚物:烯烃类、卤代烯烃类、环烯烃类、炔烃类、炔烃类和其组合。

30. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述可聚合液体包括能够粘结在一起的颗粒或胶体物质。

31. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述可聚合液体包括能够沉积以形成块状金属的金属离子。

32. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述移动相是光学透明的。

33. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述可聚合液体和移动相中的至少一种进一步包括表面活性剂。

34. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述可聚合液体和所述移动相都进一步包括表面活性剂。

35. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述构件是不透氧的。

36. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述聚合通过辐照、电激活、热激活和磁激活中的至少一种进行。

37. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中使用多尖端阵列并行执行所述方法,且所述多尖端阵列的尖端包括所述构件。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中所述多尖端阵列是光束笔光刻系统的一部分。

39. 根据权利要求37所述的方法,其中所述多尖端阵列是聚合物笔光刻系统的一部分。

40. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中使所述粘着台远离构建表面前进包括使所述粘着台以恒定速率远离所述构建表面前进。

41. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中使所述粘着台远离所述构建表面前进包括使所述粘着台以可变速率远离所述构建表面前进。

42. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中使所述粘着台远离所述构建表面前进包括使所述粘着台以恒定速率远离所述构建表面前进一段固定距离,然后暂停一段固定时间,并且任选地重复。

43. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中使所述粘着台远离所述构建表面前进包括使所述粘着台以可变速率远离所述构建表面前进一段固定距离,然后暂停一段固定时间,并且任选地重复。

44. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中使所述粘着台远离构建表面前进包括使所述粘着台以振荡方式远离所述构建表面前进。

45. 根据权利要求44所述的方法,其中使所述粘着台以振荡方式远离所述构建表面前进包括循环,所述循环包括 (i) 使所述粘着台远离所述构建表面前进,以及 (ii) 将所述粘着台推回到所述构建表面。

46. 根据权利要求45所述的方法,其进一步包括在使所述粘着台远离所述构建表面前进与将所述粘着台推回到所述构建表面之间暂停所述粘着台。

47. 根据权利要求45所述的方法,其进一步包括在将所述粘着台推回到所述构建表面之后暂停所述粘着台。

48. 根据权利要求1到14中任一项所述的方法,其中所述移动相在平面中移动,其中所述固体聚合物垂直于所述平面。

49. 一种用于由可聚合液体形成三维物体的设备,所述设备包括:

支撑件;

粘着台,其可操作地与所述支撑件相关联,在所述支撑件上形成所述三维物体的粘着台;

包括构件的容器,所述构件上具有一层移动相,所述移动相具有构建表面,其中所述构建表面和粘着台限定其间的构建区;

可聚合液体供应器,其可操作地与所述构建表面相关联且被配置成将可聚合液体供应到所述构建区中以用于凝固或聚合;

能源,其被配置成通过所述构件将能量递送到所述构建区以由所述可聚合液体形成固体聚合物;

至少一个控制器,其可操作地与所述能源相关联以将能量递送到所述构建区,所述至少一个控制器还可操作地与所述粘着台相关联以用于使所述粘着台以取决于能量强度的速率远离所述构建表面前进,以由所述固体聚合物形成所述三维物体,

其中所述移动相在聚合过程中移动,从而在所述固体聚合物和所述移动相的界面处提供剪切力,

其中所述容器包括与所述移动相流体连通的入口和出口,并且所述出口与所述入口流体连通以形成回路以再循环所述移动相的至少一部分。

50. 根据权利要求49所述的设备,其进一步包括冷却设备,所述冷却设备可操作地与所述构件、移动相和可聚合液体中的至少一种相关联。

51. 根据权利要求50所述的设备,其中所述冷却设备是光学透明的。

52. 根据权利要求50到51中任一项所述的设备,其中所述冷却设备是横跨所述构建区的热交换器。

53. 根据权利要求50到51中任一项所述的设备,其中所述冷却设备可操作地与至少一个控制器相关联,所述至少一个控制器被配置成控制所述构件、移动相和可聚合液体中的至少一种的温度。

54. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述粘着台可操作地与致动臂相关联,所述致动臂被配置成使所述粘着台前进。

55. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述移动相包括移动的固相、移动的凝胶相、流动的流体或前述的组合。

56. 根据权利要求55所述的设备,其中所述移动的固相选自以下组成的组:有机固体、含水固体、全氟化固体和其组合。

57. 根据权利要求56所述的设备,其中所述有机固体选自以下组成的组:角鲨烷、角鲨烯、固体十六烷和其组合。

58. 根据权利要求56所述的设备,其中所述含水固体选自以下组成的组:冰、固体四甘醇、固体PEG-300、固体PEG-400、固体PEG-600和其组合。

59. 根据权利要求56所述的设备,其中所述全氟化固体选自以下组成的组:全氟聚醚、氟化乙烯丙烯、聚四氟乙烯和其组合。

60. 根据权利要求55所述的设备,其中所述移动的凝胶相选自以下组成的组:有机凝胶、硅氧烷凝胶、含水水凝胶、氟凝胶和其组合。

61. 根据权利要求60所述的设备,其中所述含水水凝胶选自以下组成的组:琼脂、琼脂糖凝胶、聚丙烯酰胺凝胶、淀粉凝胶、阳离子凝胶、阴离子凝胶和其组合。

62. 根据权利要求60所述的设备,其中所述氟凝胶包括用全氟聚醚溶胀的2-(全氟己基)丙烯酸乙酯。

63. 根据权利要求55所述的设备,其中所述流动的流体选自以下组成的组:含水液体、有机液体、硅氧烷液体和氟液体。

64. 根据权利要求63所述的设备,其中所述含水液体选自以下组成的组:水、氧化氘、致密盐溶液和致密糖溶液。

65. 根据权利要求63所述的设备,其中所述硅氧烷液体包括硅氧烷油。

66. 根据权利要求63所述的设备,其中所述氟液体包括氟化油。

67. 根据权利要求63所述的设备,其中所述有机液体包括有机油。

68. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述移动相包括去湿相。

69. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其进一步包括与所述移动相流体连通的出口和与所述移动相流体连通的入口。

70. 根据权利要求69所述的设备,其中所述出口与所述入口流体连通以提供再循环回路并允许移动相流过膜。

71. 根据权利要求69所述的设备,其进一步包括:出口分配喷嘴,其与所述移动相流体连通并包括所述出口;和入口分配喷嘴,其与所述移动相流体连通并包括所述入口。

72. 根据权利要求70或71所述的设备,其进一步包括沿着所述再循环回路提供在所述出口与所述入口之间的过滤单元,所述过滤单元可操作地与至少一个控制器相关联,所述

至少一个控制器被配置成过滤、清洁或净化所述移动相。

73. 根据权利要求70或71所述的设备,其进一步包括沿着所述再循环回路位于所述出口与所述入口之间的冷却设备,所述冷却设备可操作地与至少一个控制器相关联,所述至少一个控制器被配置成控制所述移动相的温度。

74. 根据权利要求70或71所述的设备,其进一步包括沿着所述再循环回路位于所述出口与所述入口之间的充氧单元,所述充氧单元可操作地与至少一个控制器相关联,所述至少一个控制器被配置成控制提供给所述移动相的氧气量。

75. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述构件是光学透明的。

76. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述构件允许转换或传递由能源提供的能量,所述能源选自电、化学、磁、电磁、光子、声学、加热和其组合组成的组。

77. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述可聚合液体不包含盲区。

78. 根据权利要求70所述的设备,其中所述再循环回路可操作地与至少一个控制器相关联,所述至少一个控制器被配置成维持所述移动相的连续流动。

79. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述能源被配置成通过所述构件向所述构建区提供能量,以由所述可聚合液体形成固体聚合物。

80. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述能源是光引擎。

81. 根据权利要求80所述的设备,其中所述光引擎具有选自水银光源、LED源、卤素灯和激光器组成的组的光源。

82. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述能源是热控制器。

83. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述能源选自以下组成的组:电、化学、磁、电磁、光子、声学、加热和其组合。

84. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述构件是不透氧的。

85. 根据权利要求49到51中任一项所述的设备,其中所述移动相在平面中移动,其中所述固体聚合物垂直于所述平面。

用于制造三维物体的方法和设备

[0001] 政府支持声明

[0002] 本发明是在空军科学研究办公室授予的授权号FA9550-16-1-0150的政府支持下完成的。政府对本发明享有一定权利。

技术领域

[0003] 本公开大体上涉及用于制造三维物体的方法和设备。更确切地说,本公开涉及用于以自下而上的方式由可聚合液体制造固体三维物体的方法和设备,不需要盲区或抑制层和/或在固-液、液-水凝胶、固-固或固-水凝胶相的界面处。本公开还涉及使用光学透明的冷却设备来减轻制造过程中产生的热量,并使用移动相来提供剪切界面以减小界面粘着力。

背景技术

[0004] 在传统的加成或三维制造技术中,三维物体的构造以逐步或逐层的方式进行。确切地说,通过在可见光或UV光辐照的作用下光固化树脂的固化来进行层形成。已知两种技术:一种是在生长物体的顶部表面形成新层的技术;另一种是在生长物体的底部表面形成新层的技术。

[0005] 如果在生长物体的顶部表面形成新层,那么在每个辐照步骤之后,构造中的物体降入树脂“池”内,在顶部涂布新的树脂层,并进行新的辐照步骤。在图3处,Hu11的美国专利第5,236,637号中给出了这种技术的早期实例。这种“自上而下”技术的缺点是需要将生长物体浸没在(可能深的)液体树脂池中并重构精确的液体树脂上覆层。

[0006] 如果在生长物体的底部形成新层,那么在每个辐照步骤之后,构造中的物体必须与制造井中的底板分离。在图4处,Hu11的美国专利第5,236,637号中给出了这种技术的早期实例,其中可聚合液体漂浮在非润湿的不混溶液体层的顶部。然而,此类技术尚未商业化,并且实情为,已经实现了用于“自下而上”制造的显著不同的技术。例如,在美国专利第7,438,846号中,弹性分离层用于在底部构造平面处实现固化材料的“非破坏性”分离。其它方法,例如由美国南达科他州的Deadwood的B9Creations销售的B9Creator™三维印刷机,使用滑动构建板在层固化后引发机械切割。参见,例如,M.Joyce的美国专利申请2013/0292862和Y.Chen等人的美国专利申请2013/0295212(都在2013年11月7日);也参见Y.Pan等人的J.Manufacturing Sci.and Eng.134,051011-1(2012年10月)。此类方法引入了可能使设备复杂化、使方法变慢和/或可能使最终产品变形的机械步骤。

[0007] 一些“自下而上”的制造方法,例如Carbon3D系统,利用“盲区”或“抑制层”,其中聚合在构建界面附近化学淬灭。通过使聚合抑制剂(例如氧气)部分或完全通过半透膜以将抑制剂连续进料到“盲区”来产生“盲区”。通过防止界面处的聚合,避免了粘着,且固化的材料可以连续地从构建区拉开。然而,这个系统具有若干限制。确切地说,“盲区”对温度高度敏感,且微小的波动可能导致印刷失败。另外,聚合反应极度放热,且必须耗散热而不破坏“盲区”。然而,有效耗散大面积余热的冷却配置——那些提供主动冷却机制的冷却配置——也

会抑制氧气渗透和“盲区”的产生。结果,构建域的面积(即,平面宽度和高度)限于冷却配置,其不会侵犯氧气输送到“盲区”。

[0008] 因此,需要用于三维制造的替代方法和设备,其可以避免在“自下而上”制造中对机械分离步骤的需要。

发明内容

[0009] 本公开的一个方面提供一种形成三维物体的方法,所述方法包含:提供粘着级和构件,所述构件上具有去湿相,所述去湿相具有构建表面,所述粘着级和所述构建表面限定其间的构建区;在所述构建区中提供可聚合液体,其中所述可聚合液体与所述去湿相不混溶;和通过至少一部分所述去湿相将所述构建区暴露于能量而使所述可聚合液体聚合以由所述可聚合液体形成固体聚合物,并使所述粘着级远离所述构建表面前进以形成由所述固体聚合物构成的所述三维物体,其中所述去湿相不是液体。

[0010] 本公开的另一方面提供一种形成三维物体的方法,所述方法包含:提供粘着级、构件和冷却设备,所述构件上具有去湿相,所述构件位于所述冷却设备与所述去湿相之间,所述去湿相具有构建表面,所述粘着级和所述构建表面限定其间的构建区;在所述构建区中提供可聚合液体,其中所述可聚合液体与所述去湿相不混溶;和通过至少一部分所述光学透明的冷却设备并通过至少一部分所述去湿相将所述构建区暴露于能量而使可聚合油墨聚合以由所述可聚合液体形成固体聚合物,并使所述粘着级远离所述构建表面前进以形成由所述固体聚合物构成的所述三维物体。

[0011] 本公开的另一方面提供一种用于由可聚合液体形成三维物体的设备,所述设备包含:支撑件;粘着级,其可操作地与所述支撑件相关联,在所述支撑件上形成所述三维物体的粘着级;其上具有一层去湿相的构件,所述去湿相具有构建表面,其中所述去湿相不是液体,其中所述构建表面和粘着级限定其间的构建区;可聚合液体供应器,其可操作地与所述构建表面相关联且被配置成将可聚合液体供应到所述构建区中以用于凝固或聚合;能源,其被配置成通过所述构件将能量递送到所述构建区以由所述可聚合液体形成固体聚合物;至少一个控制器,其可操作地与所述能源相关联以将能量递送到所述构建区,所述至少一个控制器还可操作地与所述粘着级相关联以用于使所述粘着级以取决于能量强度的速率远离所述构建表面前进,以由所述固体聚合物形成所述三维物体。

[0012] 本公开的另一方面提供一种用于由可聚合液体形成三维物体的设备,所述设备包含:支撑件;粘着级,其可操作地与所述支撑件相关联,在所述支撑件上形成所述三维物体的粘着级;其上具有一层去湿相的构件,所述去湿相具有构建表面,其中所述构建表面和粘着级限定其间的构建区;光学透明的冷却设备;可聚合液体供应器,其可操作地与所述构建表面相关联且被配置成将可聚合液体供应到所述构建区中以用于凝固或聚合;能源,其被配置成通过所述构件将能量递送到所述构建区以由所述可聚合液体形成固体聚合物;和至少一个控制器,其可操作地与所述能源相关联以将能量递送到所述构建区,所述至少一个控制器还可操作地与用于冷却所述构建区的所述冷却设备相关联,所述至少一个控制器还可操作地与所述粘着级相关联以用于使所述粘着级以取决于能量强度的速率远离所述构建表面前进,以由所述固体聚合物形成所述三维物体。

[0013] 本公开的另一方面提供一种形成三维物体的方法,所述方法包含:提供粘着级和

构件,所述构件上具有移动相,所述移动相具有构建表面,所述粘着级和所述构建表面限定其间的构建区;在所述构建区中提供可聚合液体,其中所述可聚合液体与所述移动相不混溶;和通过至少一部分所述移动相将所述构建区暴露于能量而使所述可聚合液体聚合以由所述可聚合液体形成固体聚合物,并使所述粘着级远离所述构建表面前进以形成由所述固体聚合物构成的所述三维物体。

[0014] 本公开的另一方面提供一种用于由可聚合液体形成三维物体的设备,所述设备包含:支撑件;粘着级,其可操作地与所述支撑件相关联,在所述支撑件上形成所述三维物体的粘着级;其上具有一层移动相的构件,所述移动相具有构建表面,其中所述构建表面和粘着级限定其间的构建区;可聚合液体供应器,其可操作地与所述构建表面相关联且被配置成将可聚合液体供应到所述构建区中以用于凝固或聚合;能源,其被配置成通过所述构件将能量递送到所述构建区以由所述可聚合液体形成固体聚合物;和至少一个控制器,其可操作地与所述能源相关联以将能量递送到所述构建区,所述至少一个控制器还可操作地与所述粘着级相关联以用于使所述粘着级以取决于能量强度的速率远离所述构建表面前进,以由所述固体聚合物形成所述三维物体。

[0015] 对于本文中所描述的方法和设备,预期任选的特征选自本文中所提供的各个方面、实施例和实例,所述特征包含但不限于组件、条件和步骤。

[0016] 所属领域的一般技术人员将从对以下详细描述的阅读清楚其它方面和优点。虽然方法和设备容许有多种形式的实施例,但下文的描述包含特定实施例,其中应理解本公开是说明性的并且并不打算将本发明限制于本文中所描述的特定实施例。

附图说明

[0017] 图1是可用于实施如本文中所公开的方法的设备的一个实施例的侧视示意图,特别是具有透明构件、提供在透明构件上的去湿相、提供在去湿相上的可聚合液体和粘着台的设备。

[0018] 图2是实施如本文中所公开的方法的设备的一个实施例的侧视示意图,特别是具有透明构件、提供在透明构件上的去湿相、提供在去湿相上的可聚合液体和粘着台的设备。

[0019] 图3是实施连续聚合的设备的一个实施例的侧视示意图。

[0020] 图4是可用于实施如本文中所公开的方法的设备的一个实施例的侧视示意图,特别是具有透明冷却设备、提供在透明冷却设备上的透明构件、提供在透明构件上的去湿相、提供在去湿相上的可聚合液体、粘着台和邻近于构建区的额外冷却设备元件的设备。

[0021] 图5是可用于实施如本文中所公开的方法的设备的一个实施例的侧视示意图,特别是提供在光纤电缆的末端上具有去湿相、提供在可聚合液体中的透明构件、去湿相和光纤电缆以及粘着台的透明构件。

[0022] 图6是可用于实施如本文中所公开的方法的具有曲线去湿相的设备的一个实施例的侧视示意图,和实施如本文中所公开的方法的具有曲线去湿相的设备的一个实施例的侧视示意图。

[0023] 图7是可用于实施如本文中所公开的方法的设备的一个实施例的侧视示意图,特别是通过使用光束笔光刻或聚合物笔光刻尖端阵列。

[0024] 图8是三相系统的相界面和去湿角的图。

[0025] 图9是可用于实施如本文中所公开的方法的设备的一个实施例的侧视示意图,特别是具有透明构件、提供在透明构件上的移动相、提供在移动相上的可聚合液体和粘着台的设备,其中移动相通过闭环再循环,所述闭环任选地包含过滤单元、冷却设备和充氧单元。

[0026] 图10是实施如本文中所公开的方法的设备的一个实施例的侧视示意图,特别是具有透明构件、提供在透明构件上的移动相、提供在移动相上的可聚合液体和粘着台的设备,其中移动相通过闭环再循环,所述闭环任选地包含过滤单元、冷却设备和充氧单元(均示出)。

[0027] 图11是实施连续聚合的具有流动的流体移动相的设备的一个实施例的侧视示意图。

[0028] 图12是如图11中所展示的连续聚合的设备的实施例的构建界面处的流速分布的展开图。

[0029] 图13是关于等压分配喷嘴如何在透明构件上产生流动的流体移动相的均匀流动分布的俯视图。

[0030] 图14是可用于实施如本文中所公开的方法的设备的一个实施例的侧视示意图,特别是通过使用多投影光引擎。

[0031] 图15是可用于实施如本文中所公开的方法的设备的一个实施例的侧视示意图,特别是通过多个光引擎、透明冷却设备、其上具有去湿相的透明构件、可聚合液体和粘着台的组合,其中粘着台的运动由计算机控制的线性致动器决定。

具体实施方式

[0032] 本文中提供形成三维物体的方法和设备。在一些方面中,所述方法包含:提供粘着台和构件,所述构件上具有去湿相,所述去湿相具有构建表面,粘着台和构建表面限定其间的构建区;在构建区中提供可聚合液体,其中可聚合液体与去湿相不混溶;和通过至少一部分去湿相将构建区暴露于能量而使可聚合液体聚合以由可聚合液体形成固体聚合物,并使粘着台远离构建表面前进以形成由固体聚合物构成的三维物体,其中去湿相不是液体。任选地,去湿相是分子平滑的。任选地,所述方法进一步包括冷却设备,考虑到放热聚合反应产生的热,所述冷却设备可被布置成冷却可聚合液体。任选地,冷却设备是透明的且横跨构建区并提供在光引擎与聚合液体之间。任选地,构件是光学透明的。任选地,构件是不透氧的。

[0033] 在一些方面中,所述方法包含:提供粘着台、构件和冷却设备,所述构件上具有去湿相,所述构件在冷却设备与去湿相之间,所述去湿相具有构建表面,粘着台和构建表面限定其间的构建区;在构建区中提供可聚合液体,其中可聚合液体与去湿相不混溶;和通过至少一部分冷却设备且通过至少一部分去湿相将构建区暴露于能量而使可聚合油墨聚合以由可聚合液体形成固体聚合物,并使粘着台远离构建表面前进以形成由固体聚合物构成的三维物体。在所述方面的实施例中,冷却设备是光学透明的。任选地,构件是光学透明的。任选地,构件是不透氧的。

[0034] 在一些方面中,所述方法包含:提供粘着台和构件,所述构件上具有移动相,所述移动相具有构建表面,粘着台和构建表面限定其间的构建区;在构建区中提供可聚合液体,

其中可聚合液体与移动相不混溶;和通过至少一部分移动相将构建区暴露于能量而使可聚合液体聚合以由可聚合液体形成固体聚合物,并使粘着台远离构建表面前进以形成由固体聚合物构成的三维物体。任选地,移动相通过闭环再循环。任选地,移动相在构件上移动,但不再循环。任选地,所述方法进一步包括冷却移动相。任选地,构件是光学透明的。任选地,构件是不透氧的。

[0035] 使粘着台远离构建表面前进涵盖:其中将粘着台安装在升降机上以使固定构建表面向上并使固定构建表面远离的实施例;和/或其中使粘着台固定并使构建表面降低借此使粘着台从其远离前进的实施例。使粘着台远离构建表面前进进一步涵盖使粘着台朝向构建表面移动,例如,呈振荡运动形式,其限制条件为粘着台的净移动远离构建表面。

[0036] 本文中公开的方法提供一个或多个优点,例如,直接在去湿相和聚合液体的表面处实现聚合,其中粘着力足够低,使得每个沉积材料层之间不需要机械切割。另外,通过利用固体、半固体和凝胶(例如,水凝胶)去湿相,印刷可以沿着全向轴(即,不限于水平印刷平面)前进。此外,去湿相与聚合层之间的界面允许系统通过传统的热交换器主动冷却,所述热交换器可以横跨构建域的整个跨度(即,不仅仅是构建域的周边,借此依赖于被动热扩散),如图4中所展示。此外,利用移动相提供一个或多个优点,例如进一步最小化新出现的三维物体与移动相之间的粘着力,并有助于可聚合液体在构建区中的补充。另外,移动相的利用允许构建表面的连续再生、从移动相去除微粒物质和/或用于直接主动冷却的机制。

[0037] 更进一步,通过利用低粘着相界面,不需要使用“抑制区”或“盲区”,其中材料沉积的作用在界面附近被淬灭/防止。本文中公开的方法提供了关于产生盲区所必需的硬件和建立和稳定所述盲区所需的初始时间所取得的效率的增加。由于这些优点(在简化的硬件、冷却方法和构建表面再生中),本文中公开的方法能够产生比竞争技术大得多的构建区。

[0038] 此外,如图5中所展示,相界面可以以全向方式在欧几里得构建空间中使用(例如,凝胶-液体界面可以是水平的、竖直的,或者在可能希望沿着其印刷的欧拉角的任何组合下)。另外,如图6中所展示,这些界面可以以曲线方式产生,使得其保持分子平滑但不平坦的(例如,可以产生具有曲率半径的凝胶以产生圆顶形或扭曲的构建区)。结果,本文中公开的方法不受构建区的比例、几何形状或方向性限制。

[0039] 可聚合液体

[0040] 如本文中所使用,“可聚合液体”包含组合以形成更大结构的任何小构建块,例如,通过传统聚合物化学交联的单体/低聚物、粘结在一起的小颗粒/胶体物质、沉积形成大块金属的金属离子或任何其它数目个化学到微观构建块。

[0041] 在实施例中,可聚合液体是与去湿相(即,在可聚合液体的液体层下具有液体可聚合液体或钉扎气泡去湿相的固体去湿相)分开的物质状态(即,相)。在实施例中,可聚合液体与去湿相的物质状态相同。在实施例中,可聚合液体是与移动相分开的物质状态。在实施例中,可聚合液体与移动相的物质状态相同。可聚合液体通常与去湿相和/或移动相不混溶。

[0042] 在实施例中,可聚合液体可包含单体或低聚物,特别是光可聚合和/或可自由基聚合的单体和低聚物,以及例如自由基引发剂的合适的引发剂。实例包含但不限于丙烯酸类、甲基丙烯酸类、丙烯酰胺类、苯乙烯类、烯炔类、卤代烯炔类、环烯炔类、马来酸酐类、烯炔类、炔炔类、一氧化碳类、官能化低聚物类、多官能固化部位单体、官能化PEG等,包含其组

合。液体树脂、单体和引发剂的实例包含但不限于美国专利第8,232,043号、第8,119,214号、第7,935,476号、第7,767,728号、第7,649,029号、第W0 2012129968号、第CN 102715751号、第JP 2012210408号中所阐述的那些。

[0043] 在实施例中,可聚合液体包括含水液体。在前述实施例的改进中,可聚合液体包括选自以下组成的组的单体或低聚物:丙烯酸类、甲基丙烯酸类、氨基甲酸酯类、丙烯酸酯类,聚酯类、氰基酯类、丙烯酰胺类、马来酸酐类、官能化PEG、二甲基丙烯酸酯低聚物和其组合。

[0044] 在实施例中,可聚合液体包括有机液体。在前述实施例的改进中,可聚合液体包括选自以下组成的组的单体或低聚物:烯烃类、卤代烯烃类、环烯烃类、烯炔类、炔炔类和其组合。在实施例中,有机可聚合液体选自以下组成的组:1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)、季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、丙烯酸异冰片酯(IBOA)、三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、(羟乙基)甲基丙烯酸酯(HEMA)和其组合。

[0045] 酸催化的可聚合液体。虽然在实施例中,如上文所提及,可聚合液体包括可自由基聚合的液体,但在其它实施例中,可聚合液体包括酸催化的或阳离子聚合的可聚合液体。在此类实施例中,可聚合液体包括含有适用于酸催化的基团,例如环氧基、乙烯醚基团等的单体。因此,合适的单体包含:烯烃,例如甲氧基乙烯、4-甲氧基苯乙烯、苯乙烯、2-甲基丙-1-烯、1,3-丁二烯等;杂环单体(包含内酯、内酰胺和环胺),例如环氧乙烷、硫杂环丁烷、四氢呋喃、恶唑啉、1,3,二氧杂环庚烷、氧杂环丁烷-2-酮等,和其组合。合适的(通常为离子的或非离子的)光酸产生剂(PAG)包含在酸催化的可聚合液体中,其实例包含但不限于鎓盐、鎓盐和碘鎓盐等,例如二苯碘六氟磷酸盐、二苯碘六氟砷酸盐、二苯碘六氟锑酸盐、二苯基对甲氧苯基三氟甲磺酸盐、二苯基对亚苄基三氟甲磺酸盐、二苯基对异丁基苯基三氟甲磺酸盐、二苯基对叔丁基苯基三氟甲磺酸盐、三苯基硫六氟磷酸盐、三苯基硫六氟砷酸盐、三苯基硫六氟锑酸盐、三苯基硫三氟甲磺酸盐、二丁基萘基硫三氟甲磺酸盐等,包含其混合物。参见,例如,美国专利第7,824,839号、第7,550,246号、第7,534,844号、第6,692,891号、第5,374,500号和第5,017,461号;也参见《电子行业和能量固化涂料的光酸产生剂选择指南(BASF 2010)》。

[0046] 碱催化的可聚合液体。在一些实施例中,可聚合液体包括碱催化的可聚合液体。合适的碱催化的可聚合液体包含但不限于孔雀绿甲醇碱,其在用绿光辐照时产生氢氧化物。

[0047] 水凝胶。在实施例中,合适的可聚合液体包含可光固化的水凝胶,如聚(乙二醇)(PEG)和明胶。PEG水凝胶已被用于递送多种生物制剂,包含生长因子;然而,通过链生长聚合交联的PEG水凝胶面临的巨大挑战是不可逆的蛋白损伤的可能性。在光聚合之前,通过在单体树脂溶液中包含亲和结合肽序列,可以增强从光聚合的PEG二丙烯酸酯水凝胶中最大限度地释放生物制剂的条件,从而允许持续递送。明胶是一种频繁用于食品、化妆品、制药和摄影行业的生物聚合物。其通过胶原的热变性或化学和物理降解获得。存在三种明胶,包含在动物、鱼类和人类中发现的明胶。来自冷水鱼皮肤的明胶被认为可安全用于制药应用。UV或可见光可用于交联适当改性的明胶。用于交联明胶的方法包含固化来自例如孟加拉玫瑰红的染料的衍生物。

[0048] 硅酮树脂。合适的可聚合液体包含硅酮。硅酮可以是可光固化的,或使用自由基光引发剂经由硫醇与乙烯基残基之间的迈克尔反应而固化。合适的光引发剂包含但不限于苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物、乙烯基甲氧基硅氧烷均聚物和(巯基丙基)甲基硅

氧烷均聚物。

[0049] 可生物降解的树脂。可生物降解的可聚合液体对于可植入装置递送药物或用于临时性能应用尤其重要,如可生物降解的螺钉和支架(美国专利7,919,162;6,932,930)。可生物降解的乳酸和乙醇酸共聚物(PLGA)可溶解在PEG二甲基丙烯酸酯中,从而得到适合使用的透明树脂。聚己内酯和PLGA低聚物可以用丙烯酸或甲基丙烯酸基团官能化,以使其成为供使用的有效树脂。

[0050] 可光固化的聚氨酯。特别适用的可聚合液体是可光固化的聚氨酯。包括以下的可光聚合的聚氨酯组合物可以配制成使其具有坚硬、耐磨和防污的材料(美国专利4,337,130): (1) 基于脂族二异氰酸酯的聚氨酯、聚(间苯二甲酸六亚甲基酯乙二醇)和任选的1,4-丁二醇; (2) 多官能丙烯酸酯; (3) 光引发剂; 以及 (4) 抗氧化剂。可光固化的热塑性聚氨酯弹性体并有光反应性丁二炔二醇作为扩链剂。

[0051] 高性能树脂。在一些实施例中,可聚合液体包含高性能树脂。此类高性能树脂有时可能需要使用加热来熔化和/或降低其粘度,如上文所提及并在下文进一步论述。此类树脂的实例包含但不限于用于那些有时被称作酯、酯-酰亚胺和酯-酰胺低聚物的液晶聚合物的材料的树脂,如美国专利第7,507,784号、第6,939,940号中所描述。由于此类树脂有时用作高温热固性树脂,所以在本发明中,其进一步包括合适的光引发剂,例如二苯甲酮、蒽醌和氟烯酮引发剂(包含其衍生物),以引发辐照交联,如下文进一步论述。

[0052] 额外的实例树脂。用于牙科应用的可聚合液体的特别适用的树脂包含EnvisionTEC的Clear Guide、EnvisionTEC的E-Denstone材料。用于助听器行业的特别适用的树脂包含EnvisionTEC的e-Shell 300系列树脂。特别适用的树脂包含EnvisionTEC的HTM140IV高温模具材料,可直接用于模塑/铸造应用中的硫化橡胶。用于制造坚韧且坚硬零件的特别适用的材料包含EnvisionTEC的RC31树脂。用于熔模铸造应用的特别适用的树脂包含EnvisionTEC的Easy Cast EC500。

[0053] 溶胶-凝胶可聚合液体。在一些实施例中,可聚合液体可包括溶胶溶液或酸催化的溶胶。此类溶液通常包括合适的溶剂中的金属醇盐,其包含硅和钛醇盐,例如四乙氧基硅(原硅酸四乙酯;TEOS)。因此,可以产生具有各种不同性质的产品,从橡胶材料(例如,使用硅烷封端的硅橡胶低聚物)到非常刚性的材料(仅使用TEOS的玻璃),以及使用TEOS组合与各种硅烷封端的低聚物之间的性质。如所属领域中已知的,可以在溶胶溶液中包含例如染料和掺杂剂的额外成分,并且可以包含所属领域中已知的后聚合烧制步骤。参见,例如,美国专利第4,765,818号、第7,709,597号、第7,108,947号、第8,242,299号、第8,147,918号、第7,368,514号。

[0054] 额外树脂成分。在实施例中,聚合液体包括能够粘结在一起的颗粒或胶体物质。在实施例中,聚合液体包括能够沉积以形成块状金属的金属离子。可聚合液体树脂或材料可具有悬浮或分散在其中的固体颗粒。取决于所制造的最终产品,可以使用任何合适的固体颗粒。颗粒可以是金属、有机物/聚合物、无机物、陶瓷或其复合物或混合物。颗粒可以是非导电的、半导电的或导电的(包含金属和非金属或聚合物导体);且颗粒可以是磁性的、铁磁性的、顺磁性的或非磁性的。颗粒可以是任何合适的形状,包含球形、椭圆形、圆柱形等。颗粒可以包括活性剂,但是如下所述,这些颗粒也可以溶解在液体树脂中溶解。例如,可以使用磁性或顺磁性颗粒或纳米颗粒。

[0055] 同样取决于所制造产品的特定目的,可聚合液体可具有溶解于其中的额外成分,包含颜料、染料、活性化合物或药物化合物、可检测的化合物(例如,荧光、磷光、放射性)等。此类额外成分的实例包含但不限于蛋白、肽、例如siRNA的核酸(DNA、RNA)、糖、小有机化合物(药物和类药化合物)等,包含其组合。

[0056] 可聚合液体可进一步包括分散在其中的一种或多种额外成分,包含碳纳米管、碳纤维和玻璃长丝。

[0057] 携带活细胞的可聚合液体。在一些实施例中,可聚合液体可以在其中携带活细胞作为“颗粒”。此类可聚合液体通常是含水的,且可以是含氧的,并且可以认为是活细胞是离散相的“乳液”。合适的活细胞可以是植物细胞(例如,单子叶植物、双子叶植物)、动物细胞(例如,哺乳动物、禽类、两栖动物、爬行动物细胞)、微生物细胞(例如,原核生物、真核生物、原生动物等)等。细胞可以是来自或对应于任何类型组织(例如,血液、软骨、骨、肌肉、内分泌腺、外分泌腺、上皮、内皮等)的分化细胞,或者可以是例如干细胞或祖细胞的未分化细胞。在此类实施例中,可聚合液体可以是形成水凝胶的液体,包含但不限于美国专利第7,651,683号、第7,651,682号、第7,556,490号、第6,602,975号、第5,836,313号中所描述的那些。

[0058] 在一些实施例中,可聚合液体进一步包括光引发剂。使用的光引发剂取决于所用光源的波长。当使用更高能量的UV源(即,发射在200nm到400nm区间的高压水银灯)时,合适的引发剂包含但不限于4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(商品名Irgacure EMK)(其初级吸光度集中在370nm左右)、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(商品名Irgacure 819)(其初级吸光度集中在300nm左右,次级吸光度为370nm)、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(商品名Duracure TP0)(其初级吸光度集中在380nm左右,次级吸光度为370nm和390nm),和双(2,6-二氟-3-(1-氢吡咯-1-基)苯基)二茂钛(商品名Irgacure 784,Omnicure 784)(其初级吸光度为300nm,其中强的次级吸光度为398nm和470nm)。也参见用于UV固化的光引发剂关键产品选择指南2003(Ciba Specialty Chemicals 2003)。

[0059] 在实施例中,光引发剂是苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦。在不打算受理论束缚的情况下,据信在0.5%wt的浓度下,尽管苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦的溶解度较低,但总吸收系数和活性波长使其成为最通用的引发剂。此外,由于其次级吸光度为370nm(其足够宽以延伸到可见域中),所以苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦可以通过UV源(水银灯),UV-蓝色LED(集中在405nm)、标准的现成DLP计算机投影仪和环境荧光灯来容易地聚合。

[0060] 此外,由于其次级吸光度为370nm(其足够宽以延伸到可见域中),所以苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦可以通过UV源(水银灯)、UV-蓝色LED(集中在405nm)、标准的现成DLP计算机投影仪和环境荧光灯来容易地聚合。

[0061] 在一些实施例中,光引发剂是双(2,6-二氟-3-(1-氢吡咯-1-基)苯基)二茂钛(商品名Irgacure 784,Omnicure 784),其在300nm处具有强吸收的初级吸光度。在398nm和470nm处的吸光度。在不打算受理论束缚的情况下,双(2,6-二氟-3-(1-氢吡咯-1-基)苯基)二茂钛允许可聚合液体使用可见光(蓝色到绿色源)和多个其它源(例如市售的LED背光LCD显示器)来固化。

[0062] 在一些实施例中,可聚合液体进一步包括表面活性剂。表面活性剂可包含在可聚

合液体中,以降低可聚合液体与去湿相和/或移动相之间的界面表面张力。示范性表面活性剂包含但不限于部分氟化的丙烯酸聚合物(例如来自DuPont (Wilmington, DE) 的Capstone FS-22和Capstone FS-83)、离子表面活性剂,包含但不限于十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氯化十六烷基吡啶(CPC)、二甲基二十八烷基溴化铵(DOAB)、十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和非离子表面活性剂,包含但不限于六乙二醇单正十二烷基醚(C12E06)、聚氧乙烯(2)脱水山梨糖醇单月桂酸酯(Tween-20; Polysorbate 20)和Tyloxapol。

[0063] 移动相

[0064] 移动相可以是与可聚合液体不混溶和/或不溶并且在聚合过程中移动的任何材料。在实施例中,移动相是去湿相,如本文中所描述。移动相的移动可以相对于包括固化的聚合材料的新出现的物体和/或相对于负责固化聚合液体的能源来描述。在实施例中,移动相在平面中移动,其中新出现的物体和/或能源基本上垂直于所述平面(例如,移动相单向移动,垂直于粘着台的前进,或者移动相旋转地移动,垂直于粘着台的前进)。在实施例中,移动相在平面中移动,其中新出现的物体和/或能源将基本垂直于所述平面,并且新出现的物体和能源也在运动中(例如,新出现的物体和光引擎在公共轴上旋转,而移动相相对于物体横向移动,其中旋转轴垂直于移动相平面。

[0065] 在实施例中,移动相包括移动的固相、移动的凝胶相、流动的流体或其组合。在一些状况下,移动相包括移动的固体。在一些状况下,移动相包括移动的凝胶。在一些状况下,移动相包括流动的流体。在一些状况下,移动相包括移动的固相与流动的液体的组合。

[0066] 移动相可包括选自有机固体、含水固体、全氟化固体和其组合组成的组的移动的固相。有机固体可包含但不限于角鲨烷、角鲨烯、固体十六烷和其组合。含水固体可包含但不限于冰、固体四甘醇、固体PEG-300(即,分子量为300Da的聚乙二醇)、固体PEG-400、固体PEG-600、固体较高分子量PEG和其组合。全氟化固体可包含但不限于全氟聚醚、氟化乙烯丙烯、聚四氟乙烯和其组合。固体移动相可以通过例如使用传送带相对于新出现的物体移动。

[0067] 移动相可包括选自有机凝胶、硅氧烷凝胶、含水水凝胶、氟凝胶和其组合组成的组的移动凝胶相。含水水凝胶可包含但不限于琼脂、琼脂糖凝胶、聚丙烯酰胺凝胶、淀粉凝胶、阳离子凝胶、阴离子凝胶和其组合。氟凝胶可包含但不限于用全氟聚醚溶胀的2-(全氟己基)丙烯酸乙酯。

[0068] 移动相可包括流动的流体。流动的流体的实例包含含水液体、有机液体、硅氧烷液体和氟液体。含水液体可包含但不限于水、氧化氙、致密盐溶液、致密糖溶液和其组合。实例盐和其在约室温下在水中的溶解度极限包含NaCl 35.9g/100ml、NaBr 90.5g/100ml、KBr 67.8g/100ml、MgBr₂ 102g/100ml、MgCl₂ 54.3g/100ml、乙酸钠46.4g/100ml、硝酸钠91.2g/100ml、CaBr₂ 143g/100ml、CaCl₂ 74.5g/100ml、Na₂CO₃ 21.5g/100ml、NH₄Br 78.3g/100ml、LiBr 166.7g/100ml、KI 34.0g/100ml和NaOH 109g/100ml。因此,例如,100ml的35.9g NaCl溶液的密度为1204kg/m³。在约室温下,实例糖和其在水中的溶解度极限包含蔗糖200g/ml、麦芽糖108g/100ml和葡萄糖90g/100ml。因此,例如,60%蔗糖水溶液在室温下的密度为1290kg/m³。硅氧烷液体可包含但不限于硅氧烷油。硅氧烷油是具有有机侧链的液体聚合硅氧烷。硅氧烷油的实例包含聚二甲基硅氧烷(PDMS)、二甲基硅油和环硅氧烷。氟液体可包含但不限于氟化油。氟化油通常包含液体全氟化有机化合物。氟化油的实例包含全氟正构烷

烃、全氟聚醚、全氟烷基醚、基本上氟化的分子的共聚物,以及前述的组合。有机液体可包含但不限于有机油、有机溶剂,包含但不限于氯化溶剂(例如二氯甲烷、二氯乙烷和氯仿),以及与含水体系不混溶的有机液体。有机油包含中性、非极性有机化合物,其在环境温度下是粘性液体并且是疏水性和亲脂性的。有机油的实例包含但不限于更高密度的烃类液体。在实施例中,移动相包括硅氧烷液体、氟液体或其组合。

[0069] 移动相的流速可以保持在层流状态,以避免界面湍流,同时在可聚合液相与移动相之间产生剪切流动分布。当移动相是流动的流体时,通过使用分配喷嘴可以促进层流分布的产生,分配喷嘴产生一系列均匀间隔的等压移动相出口,并且入口形成单个高流量入口和出口(例如,如图13所示)。

[0070] 在一些状况下,移动相可以通过闭环再循环。在一些状况下,移动相从第一移动相供应储存器移动到第二移动相捕获储存器,并且不通过闭环再循环。移动相可以从第二储存器收集,任选地过滤、清洁和/或净化,并返回到第一供应储存器以重复使用。移动相可以从第二储存器收集,任选地过滤、清洁和/或净化,并且使流动方向反转,以使移动相返回到第一储存器。

[0071] 任选地,移动相是光学透明的。如本文中所用,除非另有说明,否则“光学透明”意指光学透明元件允许能量事件的1%到100%透射率引发可聚合液体的固化。在一些状况下,能量事件的至少40%、至少50%、至少60%、至少70%、至少80%或至少90%透过光学透明元件。光学透明元件可以允许宽范围波长的透射,包含但不限于对应于X射线辐射、紫外(UV)光辐射、可见光辐射、红外(IR)辐射和微波辐射的波长。

[0072] 移动相可进一步包含表面活性剂。表面活性剂可以包含在移动相中以降低可聚合液体与移动相之间的界面表面张力。示范性表面活性剂包含但不限于部分氟化的丙烯酸聚合物(例如来自DuPont(Wilmington,DE)的Capstone FS-22和Capstone FS-83)、离子表面活性剂,包含但不限于十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氯化十六烷基吡啶(CPC)、二甲基二十八烷基溴化铵(DOAB)、十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和非离子表面活性剂,包含但不限于六乙二醇单正十二烷基醚(C12E06)、聚氧乙烯(2)脱水山梨糖醇单月桂酸酯(Tween-20;Polysorbate 20)和Tyloxapol。

[0073] 去湿相

[0074] 本文中公开的方法的方面依赖于使用相界作为构建区,所述构建区由于去湿相的界面表面张力和可聚合液体一起构成界面系统而可以是分子平滑的。去湿相和可聚合液体通常是不混溶的。在实施例中,去湿相和可聚合液体是“去湿的”,允许在固化的聚合物与下面的相之间没有强粘着力的情况下发生聚合。在实施例中,去湿相可以是移动相,允许在固化的聚合物与下面的相之间没有强粘着力的情况下发生聚合。由于这些低的力,固化的“印刷”材料可以以连续的方式容易地从表面上抬起。在实施例中,当可聚合液体和/或去湿相基本上不含表面活性剂时,去湿相和与聚合液体的接触角大于60°或大于90°。在实施例中,当可聚合液体基本上不含表面活性剂时,去湿相与可聚合液相的接触角大于60°。除非另有说明,否则如本文中所用的“基本上不含表面活性剂”是指表面活性剂的浓度小于约500ppm、小于约250ppm、小于约100ppm,或小于约50ppm,或小于约10ppm。

[0075] 如本文所使用,“去湿”意指是相彼此排斥并且具有高于60°或高于90°的接触角 θ 零度接触角指示完全润湿性;零度与90度之间的接触角通常指示高润湿性;介于90度与180

度之间的接触角通常指示低润湿性;180度接触角指示完全非润湿性。不需要实现完全去湿,并且在某些情况下,一些较低的润湿性组合可能是令人满意的,但通常优选地在聚合步骤期间,实现可聚合液体与去湿相之间的接触角大于60°。如果通过可聚合液体与去湿相的特定组合不能固有地实现此类去湿,那么可以通过包含一种或多种表面活性剂、共溶剂、pH或温度来降低两种液体之间的润湿性,以便改变可聚合液体的表面张力和相界面处的接触角。应注意,接触角通常定义为固-液-气界面。因此,润湿通常定义为固体、液体和气体的组合(当未指定气相时,其被认为是标准温度和压力下的空气)。此外,应注意,仅仅因为一个相是固体,所以其不一定意指所述相将支撑第二相的重量并且其可能由于所述重量而变形。例如,当考虑图8中所示的布置时,当底部相不是刚性固体时, β 不必是180°。结果,与 θ 相比,用 α 来定义三个相界面更容易。当 β 不等于180°时,可以将去湿界面定义为具有小于90°的 α 值的界面,因为所述去湿角度对 β 相的变形具有较低的依赖性。

[0076] 此外,可以限定固体界面(例如,浸没的液滴)上的两种液体之间的接触角,这通常是人们观察浸没表面的情况。结果,接触角用所有三个相(例如坐落在浸没在水中的表面上的氯仿液滴)来描述。

[0077] 在不打算受理论束缚的情况下,据信在其中去湿相是移动相的实施例中,当去湿相和可聚合液体基本上不含表面活性剂时,去湿相和可聚合液体可具有更高的润湿性(例如,接触角小于90°,例如,约60°),这是因为去湿相的流动提供了降低的粘着力,这补偿了更高的润湿性。

[0078] 因为本公开的方法允许在固化的聚合物与下面的去湿和/或移动相之间没有强粘着力的情况下发生聚合,所以可聚合液体不需要盲区或抑制区。因此,在实施例中,聚合液体不包含盲区。此外,因为本公开的方法可以使用非液体的去湿相,所以界面可以有利地以全向方式使用和/或界面可以以曲线方式产生,使得其保持分子平滑但不平坦。因此,在实施例中,去湿相是曲线的。在实施例中,构建表面没有纹理。

[0079] 在实施例中,去湿相包括凝胶。在实施例中,去湿相是选自有机凝胶、有机硅氧烷凝胶、含水水凝胶、氟代凝胶和其组合组成的组的凝胶。在前述实施例的改进中,去湿相是含水水凝胶,且含水水凝胶选自琼脂、琼脂糖凝胶、聚丙烯酰胺凝胶、淀粉凝胶、阳离子凝胶、阴离子凝胶和其组合组成的组。在改进中,去湿相是氟代凝胶,并且氟代凝胶包括用全氟聚醚溶胀的丙烯酸2-(全氟甲基)乙酯。

[0080] 在实施例中,去湿相包括固体。在实施例中,去湿相是固体,并且固体选自有机固体、含水固体、全氟化固体和其组合组成的组。在前述实施例的改进中,去湿相是有机固体,有机固体选自角鲨烷、角鲨烯、固体十六烷和其组合组成的组。在改进中,去湿相是含水固体,且含水固体选自冰、固体四甘醇、固体PEG-300、固体PEG-400、固体PEG-600和其组合组成的组。在改进中,去湿相是全氟化固体,并且全氟化固体包括固体全氟聚醚。

[0081] 在实施例中,去湿相包括气体。

[0082] 在实施例中,去湿相包括液体。液体去湿相可包含水基液体、有机基液体、硅氧烷基液体、氟化基液体,以及其组合。在实施例中,液体去湿相包括硅氧烷基液体、氟化基液体或其组合。氟化基液体可包含但不限于全氟正构烷烃、全氟聚醚、全氟代烷基醚、基本上氟化的分子的共聚物,以及前述的组合。

[0083] 在一些实施例中,去湿相进一步包括表面活性剂。表面活性剂可以包含在去湿相

中以降低可聚合液体与去湿相之间的界面表面张力。示范性表面活性剂包含但不限于部分氟化的丙烯酸聚合物(例如来自DuPont (Wilmington, DE)的Capstone FS-22和Capstone FS-83)、离子表面活性剂,包含但不限于十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氯化十六烷基吡啶(CPC)、二甲基二十八烷基溴化铵(DOAB)、十二烷基磺酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和非离子表面活性剂,包含但不限于六乙二醇单正十二烷基醚(C12E06)、聚氧乙烯(2)脱水山梨糖醇单月桂酸酯(Tween-20; Polysorbate 20)和Tyloxapol。

[0084] 在实施例中,去湿相是光学透明的。

[0085] 聚合引发剂/能源

[0086] 由可聚合液体制造三维物体需要引发事件,所述引发事件诱导可聚合液体的凝固或沉积。沉积可以被例如光激活、电激活、热激活和/或磁激活。在实施例中,聚合通过电磁辐照进行。在实施例中,聚合通过电进行。在实施例中,聚合通过热激活进行。在实施例中,聚合通过磁激活进行。

[0087] 在实施例中,使用多尖端阵列并行执行所述方法,并且多尖端阵列的尖端包括所述构件。多尖端阵列可以来自光束笔光刻系统(Beam Pen Lithography system)和/或来自聚合物笔光刻系统(Polymer Pen Lithography system)。这些实施例的示意图在图7中展示。

[0088] 光束笔光刻在实施例中,多尖端阵列是光束笔光刻系统的一部分。光束笔光刻(BPL)描述于例如美国专利第9,021,611号中,其全部内容以引用的方式并入本文中。BPL可以在大面积上实现亚微米特征的图案化,具有灵活的图案设计、方便、有选择的笔尖可寻址性和低制造成本。与仅可复制预成型图案(即,光掩模)的传统光刻或接触印刷相比,BPL可通过控制尖端阵列在衬底上的移动和/或通过选择性地照明尖端阵列中的一个或多个笔尖(例如,选择性地允许能量通过尖端阵列中的一个或多个笔尖以引发可聚合液体的聚合)来提供产生不同图案的灵活性。因此,例如,可以以并行方式制造多个物体。

[0089] BPL尖端阵列包含尖端衬底层和固定到尖端衬底层的多个尖端。尖端衬底层和多个尖端由透明聚合物形成。尖端衬底层和尖端可以由相同的聚合物形成,或者可以由不同的聚合物形成。尖端阵列进一步包含涂布在尖端的侧壁上和在相邻尖端之间的尖端衬底层的部分上的阻挡层。在尖端(例如,每个尖端的光敏层接触端)处的阻挡层中限定孔,使得透明聚合物尖端通过孔暴露。

[0090] 尖端衬底层可以附接到透明(例如,光学透明)刚性支撑件上,所述支撑件例如由玻璃、硅、石英、陶瓷、聚合物或其任何组合形成。刚性支撑件优选地是高刚性的并且具有高度平坦的表面,在所述表面上安装尖端阵列。

[0091] 尖端阵列是非悬臂的并且包括尖端,根据需要,尖端可以设计成在其之间具有任何形状或间隔(间距)。每个尖端的形状可以与阵列的其它尖端相同或不同,并且优选地,尖端具有共同的形状。预期的尖端形状包含椭球体、半球形、环形、多面体、圆锥体、圆柱体和金字塔(三角形或正方形)。尖端具有固定到尖端衬底层的基部。基部优选地大于尖端部分。基部的边缘长度范围可以为约1 μ m到约50 μ m,或约5 μ m到约50 μ m。优选的尖端阵列包含数千个尖端,优选地具有金字塔形状。尖端的衬底接触(尖端)部分各自的直径范围可以为约50nm到约1 μ m。尖端的衬底接触部分优选是尖锐的,使得每个部分适合于形成亚微米图案,例如小于约500nm。尖端的锐度通过其曲率半径来测量。尖端可具有例如低于约1 μ m的曲率

半径。相邻尖端之间的尖端到尖端间隔(尖端间距)的范围可以为约1 μ m到约10mm。

[0092] 聚合物尖端侧壁上的阻挡层用作辐射阻挡层,允许照明在衬底层的与固定尖端的表面相对的表面上的辐射仅通过由在阻挡层中限定的孔暴露的尖端发射。预先涂布有抗蚀剂层的衬底与通过尖端阵列的尖端引导的辐射的暴露可以允许在每个尖端处聚合可聚合液体。阻挡层可以由适用于阻挡(例如,反射)光刻工艺中的一种辐射的任何材料形成。例如,当与UV光一起使用时,阻挡层可以是金属,例如金。其它合适的阻挡层包含但不限于金、铬、钛、银、铜、镍、硅、铝、不透明有机分子和聚合物,以及其组合。阻挡层可具有任何合适的厚度,例如范围为约40nm到约500nm。

[0093] 取决于特定的聚合物和尖端所需的可压缩程度,适用于尖端阵列的聚合物材料可具有直链或支链骨架,并且可以是交联的或非交联的。交联剂是指能够在聚合物分子之间形成两个或多于两个共价键的多官能单体。交联剂的非限制性实例包含例如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、二乙烯基苯、二环氧化物、三环氧化物、四环氧化物、二乙烯基醚、三乙烯基醚、四乙烯基醚和其组合。

[0094] 可以使用热塑性或热固性聚合物,也可以使用交联弹性体。通常,聚合物可以是多孔的和/或无定形的。考虑了各种弹性体聚合物材料,包含一般类别的硅氧烷聚合物和环氧聚合物的聚合物。可以使用具有低玻璃化转变温度的聚合物,例如低于25 $^{\circ}$ C或更优选低于-50 $^{\circ}$ C。除了基于芳族胺、三嗪和脂环族主链的化合物以外,还可以使用双酚A的二缩水甘油醚。另一个实例包含酚醛清漆聚合物。其它考虑的弹性体聚合物包含甲基氯硅烷、乙基氯硅烷和苯基氯硅烷、聚二甲基硅氧烷(PDMS)。其它材料包含聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚氨酯、聚异戊二烯、聚丙烯酸橡胶、氟硅橡胶和含氟弹性体。

[0095] 可用于形成尖端的合适聚合物的其它实例可见于美国专利第5,776,748号、美国专利第6,596,346号、美国专利第6,500,549号中,其中每个美国专利以全文引用的方式并入本文中。其它合适的聚合物包含He等人的Langmuir 2003,19,6982-6986、Donzel等人的Adv.Mater.2001,13,1164-1167和Martin等人的Langmuir,1998,14-15,3791-3795公开的聚合物。例如聚二甲基硅氧烷的疏水性聚合物可以通过例如暴露于强氧化剂溶液或氧等离子体的化学或物理方式进行改性。

[0096] 尖端阵列的聚合物可以是聚合物凝胶。凝胶聚合物可包括任何合适的凝胶,包含水凝胶和有机凝胶。例如,聚合物凝胶可以是硅水凝胶、支化多糖凝胶、无支链多糖凝胶、聚丙烯酰胺凝胶、聚环氧乙烷凝胶、交联聚环氧乙烷凝胶、聚(2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸)(polyAMPS)凝胶、聚乙烯吡咯烷酮凝胶、交联聚乙烯吡咯烷酮凝胶、甲基纤维素凝胶、乙酰透明质酸凝胶和其组合。例如,聚合物凝胶可以是琼脂糖凝胶。按重量计,凝胶大多是液体,例如凝胶可以大于95%的液体,但由于液体中存在交联网络,其表现得像固体。

[0097] 用于形成尖端阵列的材料具有合适的压缩模量和表面硬度以防止尖端在与表面接触期间塌陷,但是太高的模量和太大的表面硬度会导致脆性材料无法在暴露期间适应和符合衬底表面。如Schmid等人的Macromolecules,33:3042(2000)中所公开的,可以调整乙烯基预聚物和含氢硅烷预聚物以提供不同模量和表面硬度的聚合物。因此,在另一类实施例中,聚合物可以是乙烯基预聚物与含氢硅烷预聚物的混合物,其中乙烯基预聚物与含氢硅烷交联剂的重量比为约5:1到约20:1。

[0098] 可以在图案化期间移动尖端阵列和/或构建区以形成所要的物体。例如,在一个实

施例中,在构建区保持固定的同时移动尖端阵列。在另一个实施例中,尖端阵列保持固定,同时移动构建区。在又一个实施例中,尖端阵列和构建区都被移动。

[0099] 当使用BPL尖端的大型2D阵列(每平方厘米15,000笔)时,BPL可以用来做极高吞吐量光刻,从而一次产生数千个并行产生的3D物体。物体可以是相同的,例如通过使用均匀的尖端阵列。在替代方案中,至少一些物体可以彼此不同,例如通过使用非均匀掩蔽的尖端阵列和尖端阵列的横向位移,同时印刷超过尖端间距尺寸。

[0100] 影响BPL分辨率的另一个因素是尖端孔径大小,其控制从尖端暴露于光的区域。利用近UV光或卤素光源和传统的光刻条件,可以产生接近和低于光衍射极限的约200nm的物体。

[0101] 通过移动表面阵列同时从尖端的后侧照明尖端阵列,例如通过尖端衬底层,可以同时制造大的物体阵列。在整个过程中可以保持辐射。

[0102] BPL阵列中的各个尖端可以通过选择性照明来解决。例如,可以照明少于阵列中的所有尖端,例如尖端阵列中的一个或选择性多个尖端。可以例如通过选择性地将光聚焦通过每个尖端的基部来执行尖端的选择性照明。尖端阵列还可以包含一个或多个空间光调制器,其能够阻挡某些尖端暴露于光。空间光调制器可以是静态的和/或动态可控的。例如,空间光调制可以是快门。空间光调制器可以使用各种材料形成,包含例如液晶。空间光调制器可以是例如掩模,其不是动态可控的。空间光调制器可以放置或形成为尖端衬底层的一部分。

[0103] 聚合物笔光刻在实施例中,多尖端阵列是聚合物笔光刻系统的一部分。聚合物笔光刻是一种直接写入方法,其以正印刷模式提供分子集合。聚合物笔光刻利用弹性体尖端而不使用悬臂。尖端优选地由聚二甲基硅氧烷PDMS制成。优选的聚合物笔阵列含有数千个尖端,优选地具有金字塔形状,其可以通过常规光刻法和随后的湿法化学蚀刻制备的母版制成。尖端优选地通过共用衬底连接,所述衬底包括薄的聚合物背衬层(50到100 μm 厚),其优选地例如在固化聚合物之前或通过固化聚合物粘着到刚性支撑件(例如,玻璃、硅、石英、陶瓷、聚合物或其任何组合)。刚性支撑件优选地是高刚性的并且具有高度平坦的表面,在所述表面上安装阵列(例如,硅石玻璃、石英等)。刚性支撑和薄背衬层显著改进了聚合物笔阵列在大面积(例如,三英寸晶片表面)上的均匀性,并且使得阵列的平整和均匀、受控的使用成为可能。聚合物笔尖阵列公开在例如WO 2009/132321中,其公开内容以全文引用的方式并入本文中。

[0104] 在实施例中,阵列尖端、背衬层和刚性支撑件中的一个或多个至少是半透明的,并且优选地是透明的。

[0105] 尖端阵列是非悬臂的并且包括尖端,根据需要,尖端可以设计成在其之间具有任何形状或间隔。每个尖端的形状可以与阵列的其它尖端相同或不同。预期的尖端形状包括椭球体、半球形、环形、多面体、圆锥体、圆柱体和金字塔(三角形或正方形)。尖端的锐度通过其曲率半径来测量,并且本文中公开的尖端的曲率半径小于1 μm 。尖端阵列可以由使用光刻方法制成的模具形成,然后使用如本文中所公开的聚合物来形成尖端阵列。模具可以设计成含有以任何所需方式排列的多个尖端。尖端阵列的尖端可以是任何所需的数目,并且预期的尖端数目包含约1000个尖端到约1500万个尖端或更大。

[0106] 聚合物可以是具有与光刻方法相容的可压缩性的任何聚合物。取决于特定的聚合

物和尖端所需的可压缩程度,适用于尖端阵列的聚合物材料可具有直链或支链骨架,并且可以是交联的或非交联的。交联剂是指能够在聚合物分子之间形成两个或多于两个共价键的多官能单体。交联剂的非限制性实例包含例如三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTMA)、二乙烯基苯、二环氧化物、三环氧化物、四环氧化物、二乙烯基醚、三乙烯基醚、四乙烯基醚和其组合。

[0107] 可以使用热塑性或热固性聚合物,也可以使用交联弹性体。通常,聚合物可以是多孔的和/或无定形的。考虑了各种弹性体聚合物材料,包含一般类别的硅氧烷聚合物和环氧聚合物的聚合物。可以使用具有低玻璃化转变温度的聚合物,例如低于25°C或更优选地低于-50°C。除了基于芳族胺、三嗪和脂环族主链的化合物以外,还可以使用双酚A的二缩水甘油醚。另一个实例包含酚醛清漆聚合物。其它考虑的弹性体聚合物包含甲基氯硅烷、乙基氯硅烷和苯基氯硅烷、聚二甲基硅氧烷(PDMS)。其它材料包含聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚氨酯、聚异戊二烯、聚丙烯酸橡胶、氟硅橡胶和含氟弹性体。

[0108] 可用于形成尖端的合适聚合物的其它实例可见于美国专利第5,776,748号、美国专利第6,596,346号、美国专利第6,500,549号中,其中每个美国专利以全文引用的方式并入本文中。其它合适的聚合物包含He等人的Langmuir 2003,19,6982-6986、Donzel等人的Adv.Mater.2001,13,1164-1167和Martin等人的Langmuir,1998,14-15,3791-3795公开的聚合物。例如聚二甲基硅氧烷的疏水性聚合物可以通过例如暴露于强氧化剂溶液或氧等离子体的化学或物理方式进行改性。

[0109] 用于形成尖端阵列的材料具有合适的压缩模量和表面硬度以防止尖端在与表面接触期间塌陷,但是太高的模量和太大的表面硬度会导致脆性材料无法在暴露期间适应和符合衬底表面。如Schmid等人的Macromolecules,33:3042(2000)中所公开的,可以调整乙烯基预聚物和含氢硅烷预聚物以提供不同模量和表面硬度的聚合物。因此,在另一类实施例中,聚合物可以是乙烯基预聚物和含氢硅烷预聚物的混合物,其中乙烯基预聚物与含氢硅烷交联剂的重量比为约5:1到约20:1。

[0110] 与玻璃表面的电阻相比(如Schmid等人的Macromolecules,33:3042(2000),第3044页中所描述),用于形成尖端阵列的材料优选地具有约0.2%到约3.5%的玻璃表面硬度,如通过表面对直径为1mm的硬球的穿透的电阻测量。表面硬度任选地可为玻璃的约0.3%到约3.3%、约0.4%到约3.2%、约0.5%到约3.0%,或约0.7%到约2.7%。尖端阵列的聚合物可具有约10MPa到约300MPa的压缩模量。尖端阵列优选地包括可压缩聚合物,其在约10MPa到约300MPa的压力下为Hookean。施加在尖端阵列上的压力与特征尺寸之间的线性关系允许使用所公开的方法和尖端阵列来控制近场和特征尺寸。

[0111] 尖端阵列可包括多个尖端,所述尖端固定到共用衬底并由如本文中所公开的聚合物形成。尖端可以随机排列或以规则的周期性图案(例如,以列和行、以圆形图案等)排列。尖端可以都具有相同的形状或构造成具有不同的形状。共用衬底可包括弹性体层,弹性体层可包括形成尖端阵列的尖端的相同聚合物,或可包括与尖端阵列的弹性体聚合物不同的弹性体聚合物。弹性体层可具有约50 μ m到约100 μ m的厚度。尖端阵列可以固定或粘着到刚性支撑件(例如,玻璃,例如载玻片)上。在各种状况下,共用衬底、尖端阵列和/或刚性支撑件(如果存在的话)是半透明或透明的。在特定状况下,每个都是半透明或透明的。

[0112] 形成3D物体的方法

[0113] 在实施例中,一旦可聚合液体和去湿相在合适的设备中一起供应,三维物体的制造就可以开始,例如,如图1到3中所示。在实施例中,一旦可聚合液体和移动相在合适的设备中一起供应,三维物体的制造就可以开始,例如,如图9到11所示。制造可以逐层或连续进行。

[0114] 在一些实施例中,对于每个步骤或增量,前进步骤以均匀增量(例如,0.1或1微米、至多10或100微米或更多)顺序进行。在一些实施例中,对于每个步骤或增量,前进步骤以可变增量顺序进行(例如,每个增量范围从0.1或1微米,至多10或100微米或更多)。增量的大小以及前进速率将部分地取决于例如温度、压力、所生产物品的结构(例如,尺寸、密度、复杂性、配置等)的因素。

[0115] 在本发明的其它实施例中,前进步骤以均匀或可变的速率连续进行。注意,即使当前进步骤以增量进行时,产品的制造也可以是连续的(与逐层相反)。

[0116] 在一些实施例中,再次取决于例如温度、压力、所生产物品的结构、辐射强度等因素,前进速率(无论是顺序地还是连续地进行)为约0.1、1或10微米/秒,至多约100、1,000或10,000微米/秒。在实施例中,维持粘着台的臂,且因此印刷品以约10微米,或约30微米/秒到约200微米,约180微米、约160微米、约140微米或约120微米/秒的恒定速率从构建表面缩回,从而使粘着台以约10微米/秒到约200微米/秒的恒定速率远离构建表面前进。在实施例中,印刷品以范围为约100微米/秒到约140微米/秒(例如,120微米/秒)的速率从构建表面缩回。

[0117] 使粘着台远离构建表面前进可以包括使粘着台以恒定速率从构建表面前进一段固定距离,然后暂停一段固定时间,并且任选地重复。在一些状况下,使粘着台远离构建表面前进可以包括使粘着台以可变速率远离构建表面前进一段固定距离,然后暂停一段固定时间,并且任选地重复。使粘着台远离构建表面前进一段固定距离然后暂停一段固定时间的循环可以提供约10微米/秒到约200微米/秒、约30微米/秒到约120微米/秒,或约100微米/秒到约140微米/秒的有效缩回率(在拉-暂停循环的整个时间内的总缩回位移)。

[0118] 在一些状况下,使粘着台远离构建表面前进包括使粘着台以振荡方式远离构建表面前进。例如,使粘着台以振荡方式远离构建表面前进包括循环,所述循环包括(i)使粘着台远离构建表面前进,以及(ii)将粘着台推回到构建表面。使粘着台以振荡方式远离构建表面前进可以进一步包括在使粘着台远离构建表面前进与将粘着台推回到构建表面之间暂停粘着台。使粘着台以振荡方式远离构建表面前进可以进一步包含在将粘着台推回到构建表面之后暂停粘着台。有效缩回率(在振荡循环的整个时间内进行的总缩回位移)的范围可以为约10微米/秒到约200微米/秒、约15微米/秒到约120微米/秒、约30微米/秒到约120微米/秒,或约100微米/秒到约140微米/秒。

[0119] 已经发现在已知的自下而上印刷系统中发生分层/起皱效应,这是由于当印刷部分前进时,去湿相向上移动并夹紧。据信,去湿相的向上移动和压紧是由材料之间的界面粘着力和当印刷部分远离去湿相与可聚合液体的界面时形成的空化力的组合引起的。在不打算受理论束缚的情况下,据信通过使粘着台以振荡方式远离构建表面前进,可以减轻分层效应。例如,使粘着台远离构建表面前进500微米,然后推回到构建表面450微米(因此,具有距构建表面50微米的净位移)。据信,大的快速提升破坏了与固化物体的去湿相粘着,因此减少了表面起皱,这是因为增加的力导致更快的夹紧。在另一个实例中,使粘着台快速地远

离构建表面前进500微米,然后快速地推回到界面520微米,接着使粘着台从构建表面缓慢缩回50微米,从而导致每循环30微米的净运动和每秒120微米的净速度。通过在界面处将先前的物体层压在新聚合的物体层上(即,500微米的前向步骤,然后是520微米的反向步骤),可以实现层之间的连续交联。可以连续投射能源以确保连续印刷。任选地,能源可以是间歇的以停止聚合,而物体基本上不与界面相邻。

[0120] 在某些状况下,使粘着台远离构建表面前进包含连续拉伸与振荡循环的混合。在不打算受理论束缚的情况下,可以在印刷开始时使用连续拉伸(具有恒定或可变速率)以减少可能从振荡循环发生的印刷界面的破坏,同时粘着台浸没在可聚合液体中。因此,可以在粘着台已经远离构建表面前进之后开始振荡循环,使得粘着台不再浸没在可聚合液体中。

[0121] 在一些实施例中,通过在压力下迫使可聚合液体进入构建区来进行提供可聚合液体步骤。在这种状况下,前进步骤可以以每秒至少0.1、1、10、50、100、500或1000微米或更多的速率或累积或平均速率进行。通常,压力可以是足以使所述前进步骤的速率增加至少2、4、6、8或10倍的压力,与不存在所述压力的情况下所述前进步骤的最大重复率相比。在通过将例如上文所述的设备封闭在压力容器中并在加压气氛(例如,空气、富含氮气的空气、气体混合物等)中进行处理来提供压力的情况下,可以使用10、20、30或40磅/平方英寸(PSI),至多200、300、400或500PSI或更高的压力。为了制造大的不规则物体,与较慢的制造时间相比,由于大型高压容器的成本,较高的压力可能不太优选。

[0122] 另一方面,当制造较小的物品,或者制造可以通过其中的端口或孔口产生的压力容器去除或离开的杆或纤维时,那么相对于正在制造的产品尺寸,压力容器的尺寸可以保持较小,且可以更容易地利用更高的压力(如果需要)。

[0123] 在其中所述方法包含移动相的实施例中,移动相在被印刷物体与移动相之间的界面处产生剪切力,这有助于将可聚合液体拉入构建区,促进在提取固化部分时补充所产生的可聚合液体的枯竭区,从而允许提高新兴物体的分辨率。

[0124] 本文中公开的方法可进一步包含冷却构件、去湿相、移动相和可聚合液体中的至少一种,或其任何组合。如本文所述,使用冷却设备可以实现构件、去湿相、移动相和可聚合液体中的至少一种的冷却。在一些实施例中,冷却设备可以配置成将去湿相保持在非液态。在一些实施例中,冷却设备是光学透明的。

[0125] 在一些实施例中,辐照步骤用图案化辐照进行。取决于正在制造的特定物品,图案化辐照可以是固定图案,或者可以是由图案生成器(例如,DLP、LCD等)创建的可变图案,如下所述。

[0126] 当图案化辐照是可变图案而非随时间保持恒定的图案时,那么每个辐照步骤可以是任何合适的时间或持续时间,这取决于例如辐照强度、可聚合材料中存在或不存在染料、生长速率等因素。因此,在一些实施例中,每个辐照步骤的持续时间可以是0.001、0.01、0.1、1或10微秒,至多1、10或100分钟或更长。在一些实施例中,每个辐照步骤之间的间隔优选地尽可能短,例如0.001、0.01、0.1或1微秒直到0.1、1或10秒。

[0127] 将构建区暴露于能量可以包含用能源辐照构建区。预期的能源包含电、化学、磁、电磁、光子、声学、加热和其组合。因此,本公开的合适设备的一个或多个组件,包括但不限于构件、去湿相、移动相和/或冷却设备可以是光学透明的和/或可以允许转换或传递由能源(例如,电、化学、磁、电磁、光子、声学、加热和其组合)提供的能量。

[0128] 在一些实施例中,构件和去湿相可以附接到光纤投影仪,其中光纤投影仪递送用于聚合的能量。在一些实施例中,可以全向地进行印刷。

[0129] 本文中公开的方法可进一步包含过滤、清洁和/或净化移动相。产生聚合油墨的小的光散射颗粒会导致移动相混浊,这导致印刷中横向分辨率的损失,并且需要在一定数目的印刷之后更换界面。过滤、清洁和/或净化移动相可以去除小的散射颗粒以减少混浊并在长印刷或多次印刷时保持合适的横向分辨率。

[0130] 通过并入冷却设备以最小化界面处的过热引起的放热聚合反应,可以进一步降低移动相的混浊。冷却设备可以冷却移动相,这又可以在移动相与聚合液体的界面处冷却构建区。在实施例中,冷却移动相包括使移动相通过冷却设备。在实施例中,冷却移动相是通过横跨构建区的热交换器。

[0131] 本文中公开的方法可以进一步包含给移动相充氧。在不打算受理论束缚的情况下,据信增加移动相中的氧浓度可以进一步减少界面表面粘着。与依赖于氧气扩散通过膜的已知方法相反,给移动相充氧有利地以受控方式主动将抑制剂输送到位置,而非依赖于被动扩散。

[0132] 用于形成3D物体的设备

[0133] 本公开的另一方面提供了一种用于由可聚合液体形成三维物体的设备,所述设备包含:支撑件;粘着台,其可操作地与支撑件相关联,在所述支撑件上形成三维物体的粘着台;其上具有去湿相的构件,所述去湿相具有构建表面,其中去湿相不是液体,其中构建表面和粘着台限定其间的构建区;可聚合液体供应器,其可操作地与构建表面相关联且被配置成将可聚合液体供应到构建区中以用于凝固或聚合;能源,其被配置成通过构件将能量递送到构建区以由可聚合液体形成固体聚合物;至少一个控制器,其可操作地与能源相关联以将能量递送到构建区,所述至少一个控制器还可操作地与粘着台相关联以用于使粘着台以取决于能量强度的速率远离构建表面前进,以由固体聚合物形成三维物体。

[0134] 在相关方面,本公开提供了一种用于由可聚合液体形成三维物体的设备,所述设备包含:支撑件;粘着台,其可操作地与支撑件相关联,在所述支撑件上形成三维物体的粘着台;其上具有一层去湿相的构件,所述去湿相具有构建表面,其中构建表面和粘着台限定其间的构建区;光学透明的冷却设备;可聚合液体供应器,其可操作地与构建表面相关联且被配置成将可聚合液体供应到构建区中以用于凝固或聚合;能源,其被配置成通过构件将能量递送到构建区以由可聚合液体形成固体聚合物;以及至少一个控制器,其可操作地与能源相关联以将能量递送到构建区,所述至少一个控制器还可操作地与用于冷却构建区的冷却设备相关联,所述至少一个控制器还可操作地与粘着台相关联以用于使粘着台以取决于能量强度的速率远离构建表面前进,以由固体聚合物形成三维物体。

[0135] 可以用各种不同的设备实现本公开的方法。在最简单的实施例中,使用如图1所示的设备。简而言之,此类设备包含容器,所述容器包括用于容纳去湿相的光学透明构件(窗口),其中可聚合液体提供在去湿相的顶部。窗口定位在容器底部,通过所述窗口可以将能量递送到构建区以聚合可聚合液体。粘着台定位在容器上方,所述容器逐渐地且渐进地使生长的三维物体向上前进并从可聚合液体中向外前进。可以提供至少一个控制器(例如,具有适当接口和程序的计算机)(未展示),其例如,响应于例如由温度传感器确定的去湿相的当前温度的数据,操作粘着台,并且任选地,冷却设备。下文进一步论述所述设备的额外和

替代特征以及其操作。

[0136] 可以使用上文在图1中描述的设备的许多变化。例如,可以通过定位在去湿相底部的窗口供应能量,如图1所示,通过去湿相的一侧(例如,在去湿相内由镜子或镜子组合件辅助),可以用完全定位在可聚合物内的能源实现,可以用在可聚合液体内具有末端的光纤或光管实现。在实施例,光学透明构件和去湿相附接到光纤投影仪,并且光纤投影仪递送用于聚合的能量。

[0137] 本公开进一步提供一种用于由可聚合液体形成三维物体的设备,所述设备包括:支撑件;粘着台,其可操作地与支撑件相关联,在所述支撑件上形成三维物体的粘着台;其上具有一层移动相的构件,移动相具有构建表面,其中构建表面和粘着台限定其间的构建区;可聚合液体供应器,其可操作地与构建表面相关联且被配置成将可聚合液体供应到构建区中以用于凝固或聚合;能源,其被配置成通过构件将能量递送到构建区以由可聚合液体形成固体聚合物;以及至少一个控制器,其可操作地与能源相关联以将能量递送到构建区,所述至少一个控制器还可操作地与粘着台相关联以用于使粘着台以取决于能量强度的速率远离构建表面前进,以由固体聚合物形成三维物体。

[0138] 可以用各种不同的设备实现本公开的方法。在最简单的实施例中,使用如图9所示的设备。简而言之,此类设备包含容器,所述容器包括用于容纳移动相的光学透明构件(窗口),其中可聚合液体提供在去湿相的顶部。窗口定位在容器底部,通过所述窗口可以将能量递送到构建区以聚合可聚合液体。粘着台定位在容器上方,所述容器逐渐地且渐进地使生长的三维物体向上前进并从可聚合液体中向外前进。可以提供至少一个控制器(例如,具有适当接口和程序的计算机)(未展示),其操作粘着台。下文进一步论述所述设备的额外和替代特征以及其操作。

[0139] 可以使用上文在图9中描述的设备的许多变化。例如,可以通过定位在移动相底部的窗口、通过移动相的一侧(例如,在移动相内由镜子或镜子组合件辅助,如图14所示)供应能量。

[0140] 通常,本文中公开的设备的构件可以是去湿相和/或移动相的支撑件。任选地,所述构件是光学透明的。任选地,所述构件允许转换或传递由能源提供的能量,所述能源选自电、化学、磁、电磁、光子、声学、加热和其组合组成的组。任选地,所述构件是不透氧的。如本文所用,“不透氧”是指所述构件透射所述构件所暴露的气氛中含有的氧的体积的小于5体积%、小于3体积%或小于1体积%。所述构件可由玻璃、低铁和高透明玻璃变体(商业上称为蓝宝石玻璃)、石英、蓝宝石,钠钙(BK7)丙烯酸、熔融硅石、熔融石英、锗、硼硅酸盐、氮化硅或其组合,如由从光引擎出射的能源的波长确定。

[0141] 如上文所提及,因为本公开的方法允许在固化的聚合物与下面的去湿相之间没有强粘着力的情况下发生聚合,所以可聚合液体不需要盲区。因此,在实施例,所述设备不包含盲区或抑制区。在实施例,光学透明构件是不透氧的。此外,因为本公开的方法可以使用非液体的去湿相和/或移动相,所以构建表面可以有利地以全向方式使用和/或可以以曲线方式产生界面,使得其保持分子平滑,但不平坦。因此,在实施例,去湿相是曲线的。在实施例,构建表面是水平表面。在实施例,构建表面是竖直表面。

[0142] 在实施例,设备包括冷却设备。任选地,冷却设备是光学透明的。在实施例,冷却设备可操作地与构件、去湿相、移动相和/或可聚合液体中的至少一种相关联。在实施例

中,冷却设备是横跨构建区的整个跨度的热交换器。在实施例中,至少一个控制器可操作地与冷却设备相关联,并且被配置成将去湿相保持在非液态。在实施例中,冷却设备可操作地与至少一个控制器相关联,所述至少一个控制器被配置成控制构件、移动相和/或可聚合液体中的至少一种的温度。

[0143] 本公开的设备可进一步包括与移动相流体连通的出口和与移动相流体连通的入口。在实施例中,入口进一步与第一移动相供应储存器流体连通,并且出口进一步与第二移动相捕获储存器流体连通,以允许移动相流过膜。在替代实施例中,出口与入口流体连通以提供再循环回路并允许移动相流过膜。

[0144] 本公开的设备可进一步包含:出口分配喷嘴,其与移动相流体连通并包括出口;和入口分配喷嘴,其与移动相流体连通并包括入口。分配喷嘴有利地促进在构建级上形成相对均匀的移动相流。

[0145] 在出口与入口流体连通以提供再循环回路的实施例中,再循环回路可进一步包含沿着再循环回路提供在出口与入口之间的过滤单元,所述过滤单元可操作地与至少一个控制器相关联,所述至少一个控制器被配置成过滤、清洁或净化移动相。再循环回路可进一步包含沿着再循环回路位于出口与入口之间的冷却设备,所述冷却设备可操作地与至少一个控制器相关联,所述至少一个控制器被配置成控制移动相的温度。再循环回路可以进一步包含沿着再循环回路位于出口与入口之间的充氧单元,所述充氧单元可操作地与至少一个控制器相关联,所述至少一个控制器被配置成控制提供给移动相的氧气量。在一些实施例中,再循环回路包含过滤单元、冷却设备和充氧单元。在一些实施例中,再循环回路包含过滤单元和冷却设备、过滤单元和充氧单元,或冷却设备和充氧单元。在一些实施例中,再循环回路包含过滤单元。在一些实施例中,再循环回路包含冷却设备。在一些实施例中,再循环回路包含充氧单元。在其中再循环回路包括过滤单元、冷却设备和充氧单元中的两个或多于两个的任何实施例中,过滤单元、冷却设备和充氧单元可以沿着循环回路以任何顺序提供,例如,按以下顺序:过滤单元、冷却设备、充氧单元;过滤单元、充氧单元、冷却设备;冷却设备、过滤单元、充氧单元;冷却设备、充氧单元、过滤单元;充氧单元、过滤单元、冷却设备;或充氧单元、冷却设备、过滤单元。在实施例中,再循环回路可操作地与至少一个控制器相关联,所述至少一个控制器被配置成维持移动相的连续流动。任选地,移动相的流动保持恒定的速率。

[0146] 可以包含聚合液体储存器、管道、泵液位传感器和/或阀门以补充可聚合液体池(未展示),但是在一些实施例中,可以使用简单的重力进料。可以根据已知技术包含用于粘着台的驱动器/致动器以及相关的布线。驱动器/致动器、能源以及在一些实施例中泵和液位传感器都可以可操作地与合适的控制器相关联。

[0147] 取决于所用的特定可聚合液体,可以在设备中使用任何合适的能源(或源的组合),包含电子束和电离辐射源。在实施例中,能源被配置成通过构件向构建区提供能量,以由可聚合液体形成固体聚合物。在实施例中,能源是光引擎。光引擎传递能量以便以图案化和/或受控方式引发聚合事件。光图案化工具的实例包含数字镜装置或液晶显示器(LCD)。在实施例中,光引擎具有选自水银光源、发光二极管(LED)源、卤素灯和激光器组成的组的光源。在实施例中,能源是热控制器。在实施例中,能源是微电极阵列。在实施例中,能源是光电导材料。在实施例中,能源是磁通量。在实施例中,能源选自以下组成的组:电化学、电

磁、光电导体、声学、加热、电路、光电二极管、栅格区域和其组合。在实施例中,能源选自以下组成的组:电、化学、磁、电磁、光子、声学、加热和其组合。

[0148] 在实施例中,能源是光化辐射源,例如一种或多种光源,特别是一种或多种紫外光源。可以使用任何合适的光源,例如白炽灯、荧光灯、磷光或发光灯、激光器、发光二极管等,包括其阵列。光源优选地包含可操作地与控制器相关联的图案形成元件。在实施例中,光源或图案形成元件包括具有数字光处理(DLP)的数字(或可变形)微镜装置(DMD)、空间调制器(SLM)或微机电系统(MEMS)镜阵列、掩模(也称为光罩)、剪影或其组合。参见美国专利第7,902,526号。优选地,光源包括空间光调制阵列,例如液晶光阀阵列或微镜阵列或DMD(例如,具有可操作地相关联的数字光处理器,通常又在合适的控制器的控制下),其被配置为在没有掩模的情况下进行可聚合液体的暴露或辐照,例如通过无掩模光刻法。参见,例如,美国专利第6,312,134号、第6,248,509号、第6,238,852号和第5,691,541号。

[0149] 虽然在一些实施例中,其上安装有粘着台的支撑件可以是向上前进并远离固定构建表面前进的升降机,但是在其它实施例中,可以使用相反的布置。即,粘着台可以在固定支撑件上,并且构建表面降低,从而使粘着台远离其前进。对于所属领域的技术人员来说,许多不同的机械配置对于获得相同的结果是显而易见的,在所有所述配置中,构建表面是“固定的”,即不需要横向(X或Y)运动或弹性构建表面不必拉伸然后反弹(伴随着相关联的粘着台的超前和备份)。

[0150] 取决于制造粘着台的材料的选择,以及制造物品的聚合物液体的选择,物品与粘着台的粘着有时可能不足以将物品保持在粘着台上直至完成制品或“构建”。例如,铝粘着台的粘着性可比聚(氯乙烯)(或“PVC”)粘着台低。因此,一种解决方案是在表面上使用包括PVC的粘着台,正在制造的物品聚合在所述表面上。如果这促进了太大的粘着性以便于将成品零件与粘着台分离,那么可以使用任何各种技术来进一步将物品固定到粘着性较低的粘着台,包含但不限于例如“用于基本涂料的绿色遮蔽胶带#2025高粘着性(Greener Masking Tape for Basic Painting#2025High adhesion)”的粘着胶带的涂覆,以在制造期间进一步将物品固定到粘着台。另外,聚合物或金属网材料可固定所述级上,使得在印刷过程早期形成的支撑件在网周围聚合,从而将粘着台的部分嵌入物体本身内。

[0151] 可溶性牺牲层。在一些实施例中,可以在粘着台与三维物体之间建立可溶性牺牲层或释放层,使得可以随后溶解所述牺牲层以在制造完成后方便地从粘着台释放三维物体。可以使用可以在粘着台上涂布或以其它方式提供的任何合适的牺牲层,例如粘着剂,以及任何合适的溶剂(例如,极性和非极性有机溶剂、含水溶剂等,以溶解牺牲释放层),但应选择牺牲层和其相应的溶剂,使得形成三维物体的特定材料本身不会被所述溶剂过度侵蚀或溶解。可以通过任何合适的技术将牺牲层施加到粘着台,例如喷涂、浸涂、涂漆等。用于可溶性牺牲释放层的合适材料的实例(和相应溶剂的非限制性实例)包含但不限于:氰基丙烯酸酯粘着剂(丙酮溶剂);聚(乙烯基吡咯烷酮)(水和/或异丙醇溶剂);漆(丙酮溶剂);聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚(甲基丙烯酸)、聚丙烯酰胺、例如聚(环氧乙烷)的聚环氧烷、例如蔗糖和葡聚糖的糖和糖类(所有水或含水溶剂);等。在一些实施例中,较低表面能溶剂是特别优选的。

[0152] 在一些实施例中,致动器/驱动器和/或相关联的控制器被配置成仅使粘着台远离构建区前进(例如,是单向的)。在一些实施例中,致动器/驱动器和/或相关联的控制器被配

置为连续驱动器(与步进式驱动器相反)。粘着台可以以恒定速率或可变速率远离构建级前进。在实施例中,粘着台可以以振荡方式远离构建级前进。

[0153] 用于执行本公开的方法的控制器可以实现为硬件电路、软件或其组合。在一个实施例中,控制器是通用计算机,其运行软件,通过合适的接口硬件和/或软件与监视器、驱动器、泵和其它组件可操作地相关联。用于控制如本文所述的三维印刷或制造方法和设备的合适软件包含但不限于ReplicatorG开源3d印刷程序、来自3D系统的3DPrint™控制器软件、Slic3r、Skeinforge、KISSlicer、Repetier-Host、PrintRun、Cura等,包含其组合。

[0154] 在所述过程期间(例如,在所述填充、辐照和前进步骤中的一个、一些或全部期间)直接或间接地监测、连续或间歇的工艺参数包含但不限于能量强度、粘着台的温度、构建区中的可聚合液体、生长产品的温度、去湿相的温度、压力、前进速度、压力、应力(例如,通过制造的生长产品施加在粘着台上)、释放层的厚度等。

[0155] 可用于反馈和/或前馈控制系统的已知参数包含但不限于可聚合液体的预期消耗(例如,来自正在制造的物品的已知几何形状或体积)、由可聚合液体形成的聚合物的降解温度等。

[0156] 响应于监测参数和/或已知参数(例如,在上述任何或所有过程步骤期间)直接或间接地控制、连续或逐步控制的工艺条件包含但不限于可聚合液体的供应速率、温度、压力、粘着台的前进速率或速度、所提供的能量的强度、所提供的能量的持续时间(例如,对于每个“片层”)等。

[0157] 例如,可以使用适当的热电偶、非接触式温度传感器(例如,红外温度传感器)或其它合适的温度传感器直接或间接地监测构建区中的可聚合液体的温度或去湿相的温度,以确定温度是否超过聚合产物的降解温度。如果是,那么可以通过控制器调整工艺参数以降低构建区和/或去湿相中的温度。用于此类调整合适的工艺参数可包含:用冷却设备降低温度、降低粘着台的前进速率、降低所提供的能量的强度、降低所提供的能量的持续时间等。

[0158] 另外,可以用光电探测器监测能源(例如,例如水银灯的紫外光源)的强度,以检测来自辐照源的强度的降低(例如,通过其在使用期间的常规降解)。如果检测到,那么可以通过控制器调整工艺参数以适应强度损失。用于此类调整的合适工艺参数可包含:用加热器升高温度、降低粘着台的前进速率、增加光源的功率等。

[0159] 作为另一实例,可以利用加热器和冷却器(单独地,或彼此组合并且分别响应于控制器)和/或利用压力供应器(例如,泵、压力容器、阀门和其组合),和/或例如可控阀的压力释放机构(单独地,或彼此组合并且分别响应于控制器)来实现对温度和/或压力的控制以增加制造时间。)

[0160] 在能源是光的实施例中,制造速度可以随着光强度的增加而增加。在一些实施例中,光在构建区处被集中或“聚焦”以增加制造速度。这可以使用例如物镜的光学装置来实现。制造速度通常可以与光强度成比例。例如,以每小时毫米为单位的构建速度可通过将以每平方厘米毫瓦的光强度与乘数相乘来计算。乘数可以取决于多种因素,包含下文论述的那些因素。可以使用从低到高的乘数范围。在所述范围的低端,乘数可以为约10、15、20或30。在乘数范围的高端,乘数可以为约150、300、400或更多。

[0161] 可以选择光的某些光学特性以便于提高制造速度。例如,带通滤波器可以与水银灯泡光源一起使用,以提供在半高全宽(FWHM)下测量的 $365 \pm 10\text{nm}$ 的光。作为另一个实例,

带通滤波器可以与LED光源一起使用,以提供在FWHM下测量的 $375 \pm 15\text{nm}$ 的光。

[0162] 如上文所提及,在此类工艺中使用的可聚合液体可以是可自由基聚合的液体,或酸催化的或可阳离子聚合的液体。一些特定的可聚合液体当然将比其它可更快速或更有效地固化,因此更适合于更高的速度,但这可以至少部分地通过进一步增加光强度来抵消。

[0163] 通常,较低粘度的可聚合液体更适合于更高的速度,特别适合于制造具有大和/或密集横截面的物品(但这可以至少部分地通过增加光强度来抵消)。粘度范围为50或100厘泊,至多600、800或1000厘泊或更高的可聚合液体(如在室温和大气压下用例如HYDRAMOTION REACTAVISCTM粘度计(可购自Hydramotion Ltd,1York 25Road Business Park,Malton,York YO17 6YA England)的合适装置所测量)。在一些实施例中,必要时,可通过加热可聚合液体有利地降低可聚合液体的粘度。

[0164] 制造产品

[0165] 由本公开的方法和设备生产的三维产品可以是最终的、成品或基本成品,或者可以是旨在受到进一步的制造步骤,例如表面处理、激光切割、放电加工等的中间产品。

[0166] 通过本公开的方法和设备可以制造许多不同的产品,包含大型模型或原型、小型定制产品、微型或微小型产品或装置等。实例包含但不限于医疗装置和植入式医疗器械,例如支架、给药库、功能结构、微针阵列、纤维和棒,例如波导、微机械装置、微流体装置等。

[0167] 本文描述的工艺可以生产具有各种不同性质的产品。因此,在一些实施例中,产品是刚性的;在其它实施例中,产品是柔性的或弹性的。在一些实施例中,产物是固体;在其它实施例中,产物是凝胶,例如水凝胶。在一些实施例中,产品具有形状记忆(即,在变形后基本上返回到先前的形状,只要其不变形到结构破坏的程度)。在一些实施例中,产物是整体的(即,由单一可聚合液体形成);在一些实施例中,产物是复合物(即,由两种或多于两种不同的可聚合液体形成)。具体的性质将由例如对所用可聚合液体的选择的因素确定。

[0168] 根据以下实例可以更好地理解根据本公开的方法和设备,所述实施例仅旨在说明构造,并不意指以任何方式限制其范围。

[0169] 实例

[0170] 实例1:有机相可聚合液体:具有光引发剂的单体/交联剂

[0171] 使用1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)作为有机相可聚合液体的基础。HDDA从Sigma-Aldrich或TCI America获得,其中存在抑制剂(100ppm单甲醚氢醌)。在使用前通过碱提取去除这些抑制剂。简言之,向15mL HDDA单体溶液中添加30mL 50mM的NaOH溶液并摇动。将抑制剂去质子化并提取到水相中并通过分液漏斗去除。摇动后,使用NaCl(最终浓度范围为1到2M)使水层致密化以促进分离。随后进行三次提取-两次针对50mM NaOH 1M NaCl溶液,最后一次针对1M NaCl溶液。回收单体层并用硫酸镁干燥,然后通过真空过滤隔离。

[0172] 对季戊四醇三丙烯酸酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)进行类似的后处理以去除基于氢醌的抑制剂。

[0173] 可聚合液体进一步包含光引发剂。将4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(初级吸光度集中在370nm左右)、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(初级吸光度集中在300nm左右,且次级吸光度集中在370nm)、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(初级吸光度集中在380nm左右,其中次级吸光度集中在370nm和390nm)中的每一种的0.1wt.%到0.5wt.%独立地添加到HDDA样品中并且用高能UV源(即,在200nm到400nm范围内发射的高压水银灯)辐

照HDDA样品。所有引发剂都聚合了HDDA。

[0174] 因此,实例1展示根据本公开的有机可聚合液体可以在引发剂存在下通过根据本公开的能源聚合。

[0175] 实例2:2D图像生成

[0176] 在致密水(即,二氧化氘、饱和NaCl溶液和用CsCl饱和的溶液)和氟化溶剂(全氟正己烷、全氟正辛烷)作为去湿相上进行印刷实验。在荧光石英比色皿中进行实验,其中将1到2ml更致密的去湿液体添加到比色皿的底部,并且将来自实例1的较轻的单体/引发剂混合物添加到顶部(例如,具有5% Irgacure 819的HDDA)。使用掩模/针孔来图案化来自连接到高压水银灯的准直光纤的光。暴露范围为1秒到30秒,并导致在界面处形成聚合物液滴。

[0177] 实例3:3D圆柱形柱的印刷

[0178] 如在实例2中制备含有去湿相和可聚合液体的荧光石英比色皿,然而将光淬灭染料添加到可聚合液体层(即,具有5% Irgacure 819的用萘或蒽饱和的HDDA溶液)中以限制光渗透到可聚合层中。在此添加后,在去湿界面处形成约200 μm 厚的薄聚合物盘。这些薄聚合物盘交联到毛细管的末端,并且在从界面缓慢缩回时,形成固化的层状结构。光源可以通过200 μm 针孔,然后通过工作距离为3cm的15X UV透明显微镜物镜进一步修改。在辐照30秒后,观察到约200 μm 宽的聚合物点在界面处漂浮。通过将透镜聚焦到玻璃毛细管的末端,并使毛细管慢慢地从界面缩回(约100 μm /30sec),可以形成直径为约200 μm 、长度为几毫米的圆柱形柱。

[0179] 实例4:全氟化去湿相

[0180] 如在实例2中制备含有去湿相和可聚合液体的荧光石英比色皿,然而使用全氟化油作为去湿相。全氟化油包含Krytox GPL-100和Krytox XHT-1000。两者都可以在自制的流体池中的石英窗上分层。在这些氟化层的顶部,使可聚合流体(HDDA, 5%wt的Irgacure 819)浮在上面。使用多个光源(水银灯、UV-蓝色LED、卤素灯)中的一个通过支撑液体层的石英窗辐照可聚合液体层。观察到聚合物图案在氟-有机界面处形成。可以通过掩模层、针孔或通过利用数字微镜装置(DMD)来控制这些图案。再次,在观察2D结构之后,这些结构在毛细管或金属AFM卡盘的端部上聚合形成,然后使用微定位器从界面缓慢缩回。使用一系列掩模(或DMD装置),可以将不同的图案投射到界面上以生成非棱镜3D结构。

[0181] 实例5:基于凝胶的去湿相

[0182] 通过将琼脂或琼脂糖固体溶解/混合到DI水中并使所述材料溶胀30分钟,形成包括2.5wt%琼脂或琼脂糖的水凝胶。此后,将混合物在微波炉中加热至其沸点(松散地应用塑料盖以防止水从混合物中蒸发)。然后将所述熔融混合物倒入培养皿或图案(边缘上具有约1mm硅氧烷间隔件的玻璃窗)中以形成薄的琼脂糖水凝胶窗口。使这些窗口冷却,放入半固体中并冲洗/存储在去离子水中。

[0183] 将顶部带有1mm琼脂糖水凝胶的石英窗夹在自制的流体池中。添加可聚合液体层(95%wt.的HDDA、5%wt.的Irgacure 819)以形成约1cm深的池。如在实例2中那样,首先使用图案化辐照来生成2D图像。然后将2D“衬底”附接到级(毛细管、金属板等)上,然后使所述级以1 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 到50 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 的速度从界面缩回。在较高的缩回率(并因此提高聚合速率)下,由聚合反应产生的过量热量导致水凝胶表面的永久性损坏(即,水开始沸腾并且水凝胶表面变形)。虽然这些变形不限制表面的去湿性质(其在所得物体上产生弯曲表面),但一旦水凝

胶被渗透并且水凝胶被煮沸,其就允许石英窗与可聚合流体之间的接触,并被认为是妥协。

[0184] 观察到如下氟凝胶的类似结果:通过2-(全氟己基)丙烯酸乙酯单体与1到5%wt的2-羟基-2-甲基苯丙酮光自由基引发剂的交联,然后用全氟聚合物Fluoriner FC-70溶胀而预先产生。

[0185] 因此,实例5说明了使用根据本公开的非液体的去湿相形成根据本公开的三维物体的方法。

[0186] 实例6:使用冷却台

[0187] 实例4和实例5的氟油/聚合物-液体和凝胶/聚合物-液体体系与冷却装置一起使用。用干冰冷却的丙酮填充透明的冷却设备。使冷却的丙酮在两个光学透明的窗口之间通过,并连续冷却去湿相。在Krytox XHT-100的状况下,冷却剂使油在温度下降到低于油的流点(即, -5°C)时固化。发现图案化光源与冷却器窗口底部之间的路径(即,带有干燥剂的封闭塑料室)保持干燥以使窗口上的冰形成和冷凝最小化是重要的。重要的是,在所有状况(凝胶和固化油)下,冷却窗口允许在聚合过程中快速且均匀地散热。在无此类冷却的情况下,由于在较快的构建速率(即,速率超过50 $\mu\text{m}/\text{sec}$)下的放热聚合反应,在平滑界面处发生损坏(如实例4中所述)。当使用冷却台时,已经以范围为150 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 到300 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 的速率重复且可靠地产生多次构建。已经实现大约100 cm^2 的横截面面积和超过15cm高度的构建。

[0188] 因此,实例6说明了使用根据本公开的非液体的去湿相以及横跨构建区的光学透明的冷却设备而形成根据本公开的三维物体的方法。

[0189] 实例7:使用具有多投影仪系统的冷却台

[0190] 一个尺寸为14"x 17"x 6"(宽x长x高)的低铁玻璃底定制水族箱,配有4个1cm的支架,使得水族箱的底部从其搁置的任何表面升起。因此,所述水族箱将被称为“印刷床”,其中其底部构成“构件”。

[0191] 第二个较大尺寸的低铁玻璃底水族箱一侧配有分配喷嘴,另一侧配有溢流出口,以在入口和出口之间形成均匀且单向的流动模式。这个水族箱的入口和出口被连接到再循环冷却器和过滤系统,其再循环乙二醇水溶液并将浴保持在范围为-10°C到25°C的恒定温度下因此,所述系统(水族箱、喷嘴和再循环冷却器)将被称为“冷却台”。

[0192] 两个消费级DLP投影仪经过改进,可以从其水银灯中发出最大量的UV光。这是通过去除投影仪外壳内的UV滤光片、去除负责产生红色、绿色和蓝色光的“色轮”以及修改投影透镜来实现的。这些投影仪中的两个安装在光学轨道系统上,以允许其对准和平铺,以在12"x15"的区域上产生投射图像,投射距离约为12"。每个投影仪单独生成一个12"x 7.5"的区域。这些投影仪连接到定制计算机系统,所述系统具有能够在两个平铺投影仪上投射统一图像以及使投射的UV光图像成像到标准计算机监视器的软件。所述系统(对准的UV最大化改进的投影仪和计算机系统)是“光引擎”、“光学引擎(optical-engine/optics engine)”。在不使用时,通过快门机构消除来自光引擎的投射光。

[0193] 将光引擎、冷却台和印刷床竖直堆叠在支撑框架内,以产生如图4所描绘的配置——其中图案化的UV光从光引擎向上投射穿过UV-透明的冷却台,其中放置有UV-透明的印刷床(构成“构件”的低铁玻璃)。由于支撑构件的1cm间隔件,乙二醇冷却剂能够在印刷台下流动——用于主动冷却去湿相并耗散待在构件顶部即将形成的构建区中产生的热量。

[0194] 在印刷床上方,将4'线性致动器安装成附接到支撑框架。致动器安装在有效垂直

于构件产生的平面(印刷床的玻璃底部)的构造中。致动器的托架安装有支撑件,所述支撑件固持“粘着台”(12"×12"多孔板),其平面有效地平行于由构件产生的平面。线性致动器连接到驱动光引擎的计算机系统,并被编程以使粘着台在印刷床(构件)底部上方1cm处,然后使粘着台以系统方式缩回。所述粘着台的净缩回率范围为10微米/秒到超过180微米/秒的速率。所述系统是“致动器”和“粘着台”。图15中展示设备的侧视示意图。

[0195] 随着粘着台从印刷床缩回,将一定量的氟油(来自Chemours Company (Wilmington,DE)的KrytoxTM油或来自Solvay (Alpharetta,GA)的Fomblin[®]油)倒入印刷床中,以在低铁玻璃构件上产生约1cm厚的去湿相。在此之后,光引擎未关闭,以便在空气/氟油界面处产生投射的测试图像。所述投射图像被聚焦,并且执行平铺投影仪的精细对准以确保界面处的投射图像清晰且连续。一旦完成,就关闭光引擎,并加载图像序列以进行后续印刷。在去模糊时,将投射图像序列。

[0196] 在光引擎的精确对准和关闭之后,粘着台被带回到氟油去湿相(致动器的竖直范围的底部),并且所述台的竖直位置被精细调整以便恰好与液体表面接触。一旦就位,就将可聚合液体添加到印刷床,从而形成浮在下面的氟油去湿相上的池。在添加足够的树脂供应之后,启动冷却器台以使构件和去湿相达到适当的温度(0°C到10°C)并保持所述温度。

[0197] 上述可聚合液体和/或树脂包含二丙烯酸己二醇酯(HDDA)反应性单体、丙烯酸酯官能化嵌段共聚物和2%的Irgacure 819光引发剂(苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦)。共聚物树脂、反应性稀释剂单体和光模拟剂的混合物被称为“可聚合液体”或简称为“树脂”。

[0198] 在将可聚合树脂添加到印刷床并且使去湿相的温度稳定之后,光引擎上的快门脱离,从而允许图案UV-光进入印刷床。然后使致动器(以及因此粘着台)以预定的净速率从去湿相缩回。在聚合的初始阶段,所述速率缓慢以允许新出现的印刷物体与粘着台本身之间更强的粘着。例如,当物体以振荡运动形式缩回时,缩回率不大于约60微米/秒。当使用连续运动将物体缩回时,缩回率高达约120微米/秒。一旦印刷台完全从树脂池中出现,致动器缩回速度以及相应地由光引擎投射的图像就被增加到超过180微米/秒的速率。

[0199] 一旦预定的图像序列结束,并且因此印刷的物体完成,就关闭光引擎。命令致动器将最终物体从印刷床上抬起,并使残留的树脂滴回到印刷床中。仍然粘着到粘着台的印刷物体从支撑致动器臂上去除,并在有机溶剂化学浴中洗涤,以从印刷物体的表面去除未聚合的液体树脂。一旦充分洗涤,就允许“坏”体(即,未完全固化/凝固)干燥、小心地从印刷台去除,然后放置在UV灯烘箱中以完全设置其形状并使用预期的材料特性。在灯烘箱中固化后,对最终固化的物体进行使用和进一步测试。

[0200] 因此,实例7说明了使用根据本公开的去湿液以及横跨构建域的透明冷却设备形成根据本公开的三维物体的方法。另外,实例7说明了在大面积(12"×15")上更快的印刷速率(至少约120微米/秒),这在无光学透明的冷却设备的先前实施例中是不可能的。另外,实例7说明了将光引擎平铺成阵列的能力、对准所述光引擎以及印刷横跨多个光引擎的单个连续物体的能力。

[0201] 实例8:使用冷却的移动相

[0202] 所述系统利用与实例7中描述的相同的光引擎、粘着台/致动器和树脂。构成冷却台和印刷床的两个透明床由单个透明床代替,所述透明床在所述床的任一侧装有分配喷

嘴,如图13所示。这种单一的透明床是“印刷床”,其低铁玻璃底部构成一个构件,在所述构件上可以放置去湿的移动相。

[0203] 如在实例7中那样,使用支撑框架竖直地堆叠光引擎、印刷床和移动粘着台的致动器臂。如前所述,光引擎通过印刷床(构件)的透明底部并通过氟化油(去湿相)向上投射图案光以引发树脂(可聚合流体)的固化。未在所述实例中使用构成光学透明冷却器的次级级透明床——但这是可选的。

[0204] 印刷床任一侧的两个分配喷嘴用作入口和出口,氟油作为移动相,其通过床再循环,具有穿过构建区的相对均匀的流场。由光引擎产生的12"×15"的投影面积位于两个分配喷嘴之间。一旦从印刷床中泵出,就对氟化油任选地过滤、冷却和充氧。在所述实施例中,油通过过滤系统,以去除任何可能引起不希望的光散射的微粒以及冷却器,仅直接过冷。去湿相的充氧不是必需的,但是是可选的并且可以提高可能的最终印刷速度。

[0205] 一旦将氟油放置在印刷床内以便完全浸没喷嘴入口和出口,就将其再循环并且粘着台从空气-油界面缩回。此时,光引擎未关闭,以便在空气/氟油界面处产生投射的测试图像。所述投射图像被聚焦,并且执行平铺投影仪的精细对准以确保界面处的投射图像清晰且连续。一旦完成,就关闭光引擎,并加载图像序列以进行后续印刷。在去模糊时,将投射图像序列。

[0206] 在光引擎的精确对准和关闭之后,粘着台被带回到氟油去湿相(致动器的竖直范围的底部),并且所述台的竖直位置被精细调整以便恰好与液体表面接触。在粘着台就位的情况下,在将树脂添加到印刷床期间,移动相的再循环暂时停止,从而形成树脂池,其浮在下面的氟油去湿相上。在添加足够的树脂供应后,重新开始移动相的再循环。由于分配喷嘴位于氟油/树脂界面下方,仅通过再循环回路抽出油。一旦油的再循环继续,在再循环回路内接通的冷却设备被激活,直到移动相被带到约0°C到10°C的适当温度。

[0207] 在将可聚合树脂添加到印刷床并使移动相温度稳定之后,光引擎上的快门脱离,从而允许图案UV-光进入印刷床。然后使致动器(以及因此粘着台)以预定的净速率从去湿相缩回。在聚合的初始阶段,所述速率缓慢以允许新出现的印刷物体与粘着台本身之间更强的粘着。一旦印刷台完全从树脂池中出现,致动器缩回速度以及相应地由光引擎投射的图像就被增加到超过180微米/秒的速率。

[0208] 去湿相相对于新出现的印刷物体的移动导致剪切力,这降低了这些新出现的印刷品与去湿相之间的粘着性相互作用。结果,发现新出现的印刷品具有优异的横向(X-Y)分辨率和表面光洁度,相对于如实例7中所公开的在保持固定和冷却时从相同相印刷。

[0209] 一旦预定的图像序列结束,并且因此印刷的物体完成,就关闭光引擎。命令致动器将最终物体从印刷床上抬起,并使残留的树脂滴回到印刷床中。停止移动相的冷却和再循环。仍然粘着到印刷台的印刷物体从支撑致动器臂上去除,并在有机溶剂化学浴中洗涤,以从印刷物体的表面去除未聚合的液体树脂。一旦充分洗涤,就允许“坯”体(即,未完全固化/凝固)干燥、小心地从印刷台去除,然后放置在UV灯烘箱中以完全设置其形状并充分反应以便使用预期的材料特性。在灯烘箱中固化后,对最终固化的物体进行使用和进一步测试。

[0210] 通过直接主动冷却去湿相——与实例7相反,其中在作为中间体的透明热交换器中使用乙二醇溶液——增强了印刷期间的除热速率,从而提供了良好的热稳定性。另外,如上所述,对于已知的系统,对于较长的印刷品,通常存在小的微粒聚合物的积聚,其在构建

区中引起不希望的光散射,因此导致横向分辨率的损失。SLA 3D印刷领域中的这种现象常常被称为“混浊”,唯一的解决方案是更换去湿相。在那种情况下,在完成印刷之后,必须去除去湿相并真空过滤以去除此类颗粒。因此,与其它技术相比,由于在整个印刷中连续过滤和再生,能够再循环去湿界面具有很大的优势。这是有利的,因为其允许印刷机在更长时间内继续印刷并在需要维护之前产生更大的体积。

[0211] 因此,实例8说明了使用冷却的移动相形成根据本公开的三维物体的方法。另外,实例8说明了通过去除在印刷过程中由去湿移动相形成的微粒污染物以及由于移动相与新出现的物体之间的较低粘着力而导致的增加的印刷分辨率来连续再生构建界面的方法。

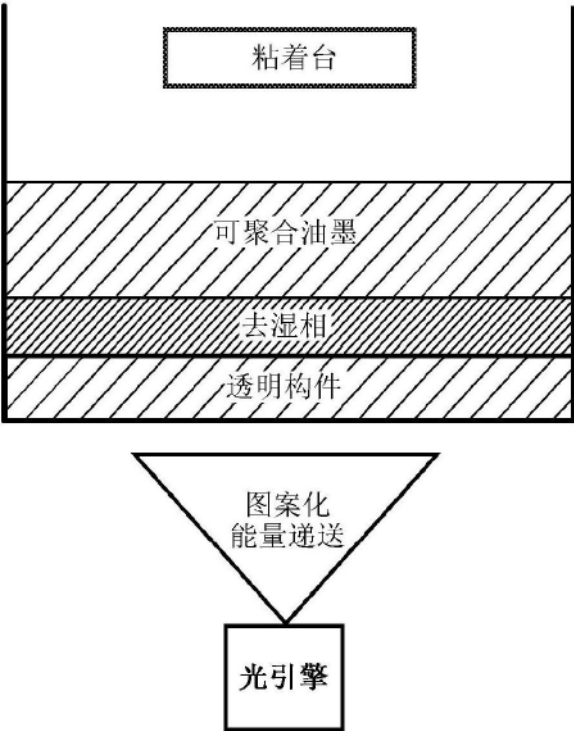


图1

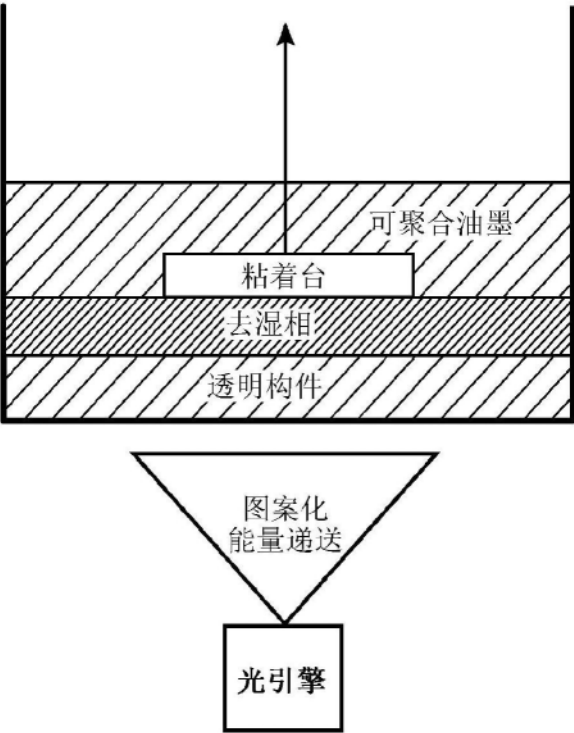


图2

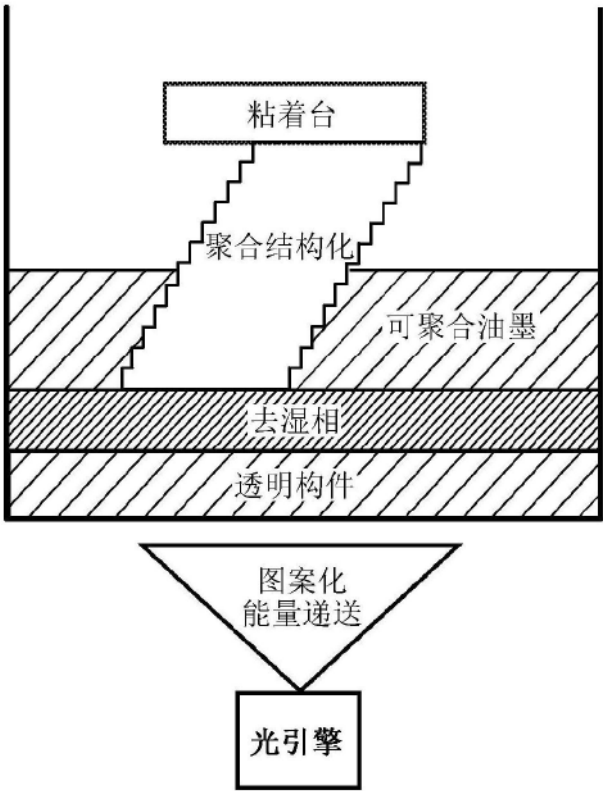


图3

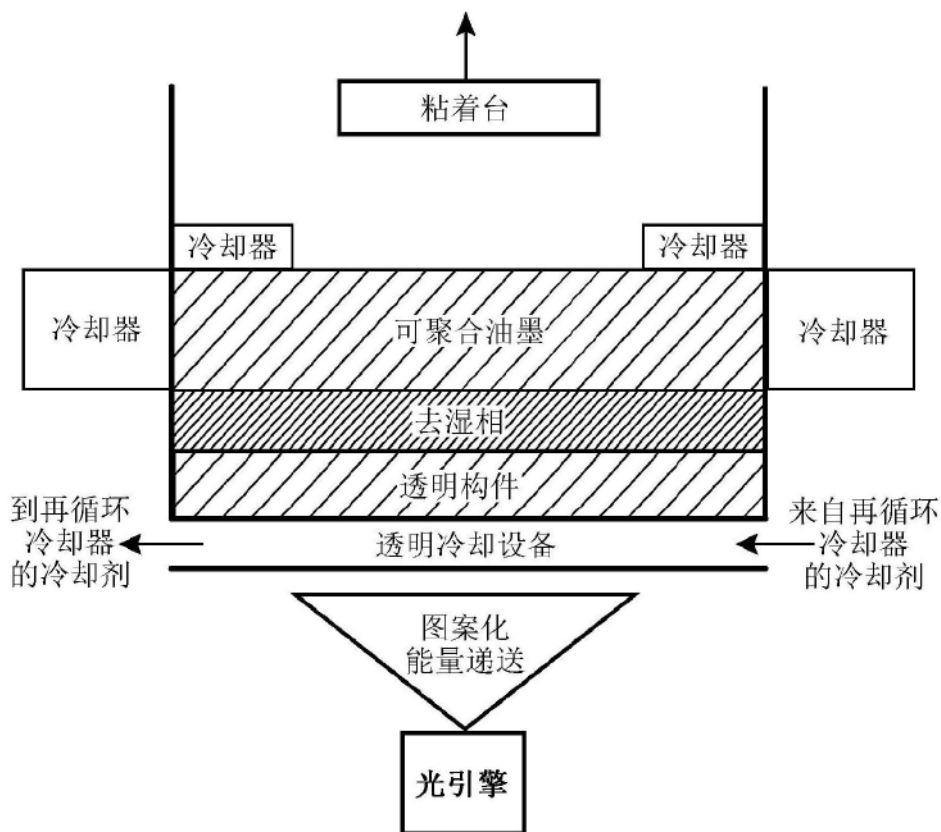


图4

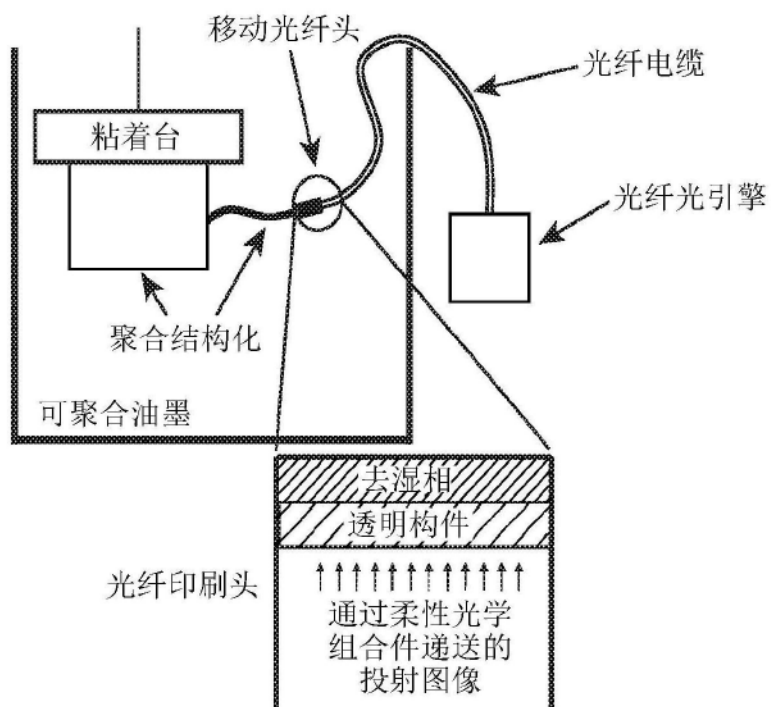


图5

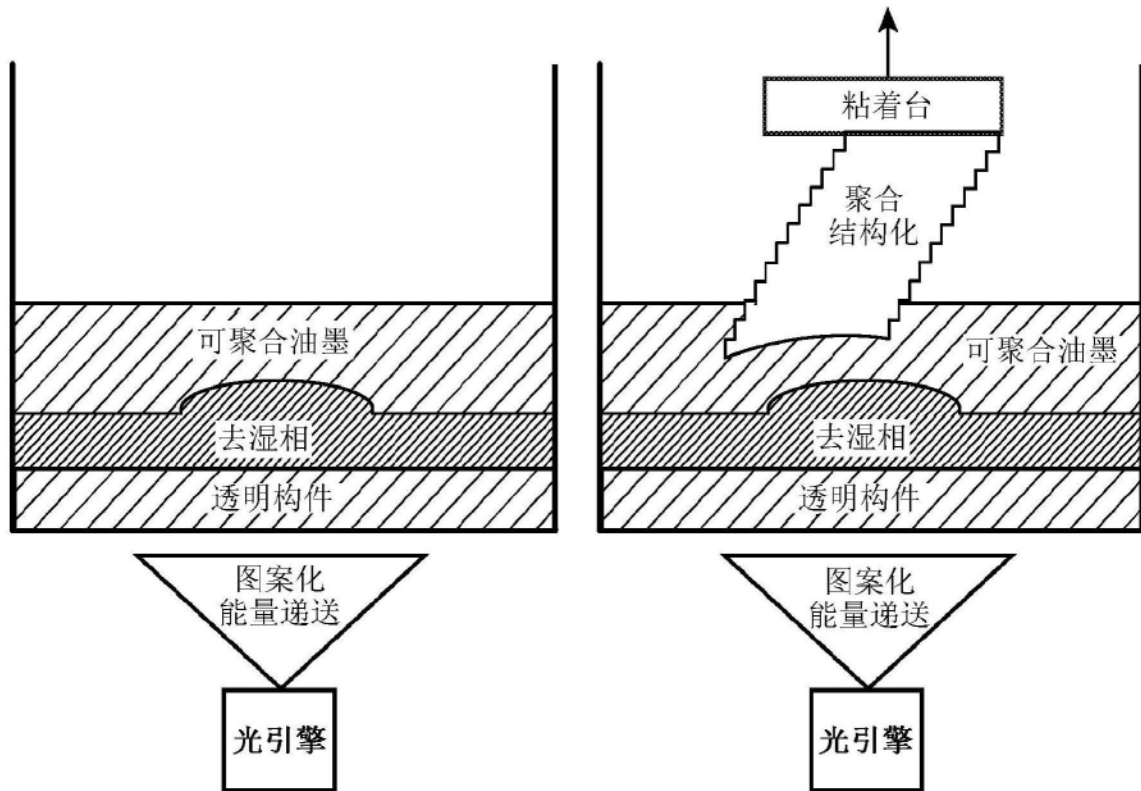


图6

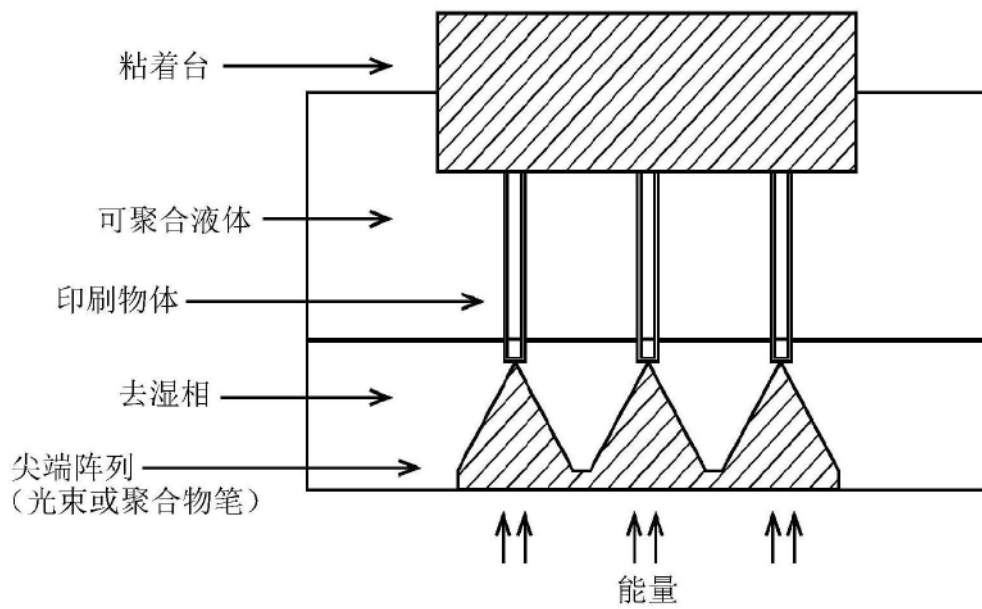


图7

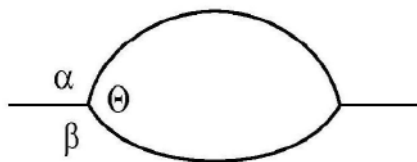


图8

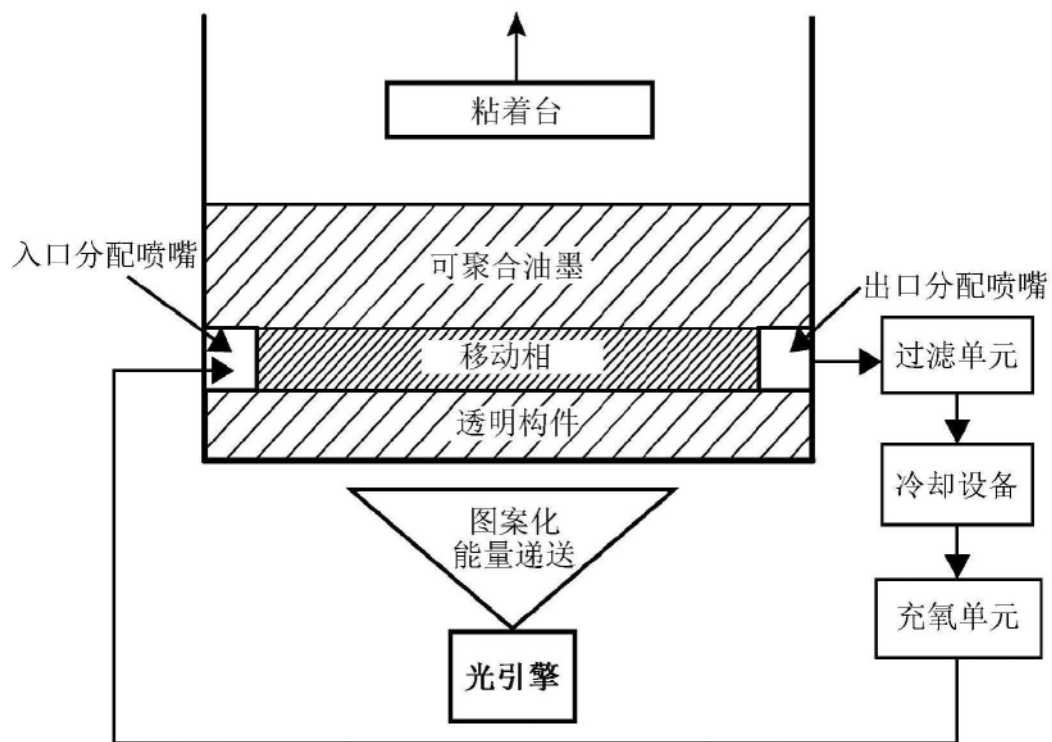


图9

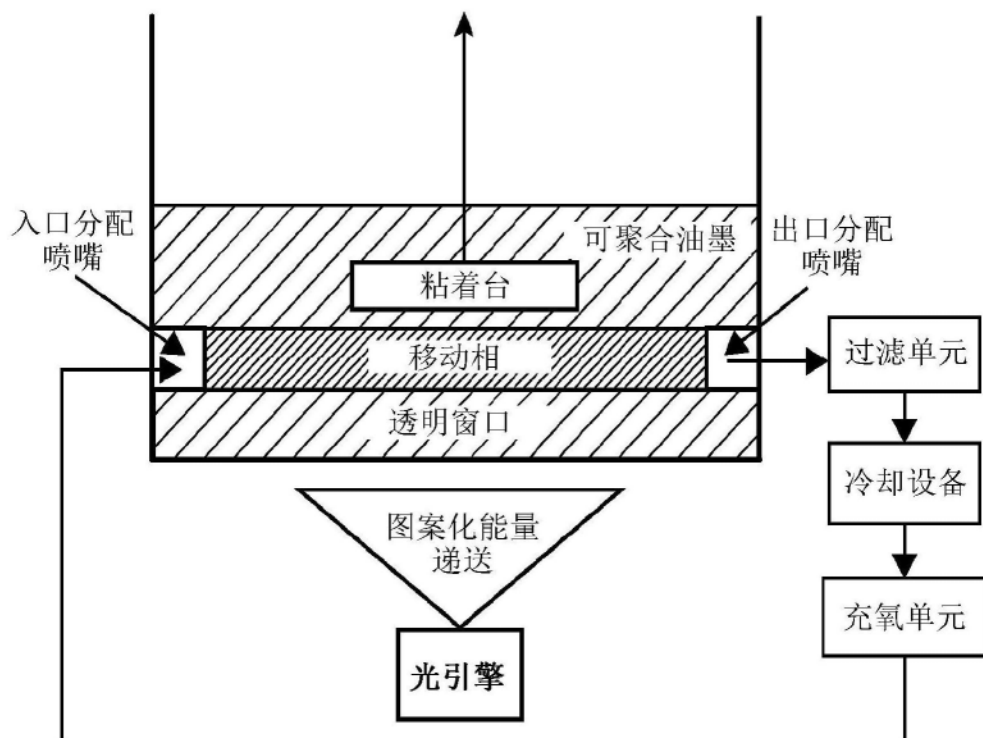


图10

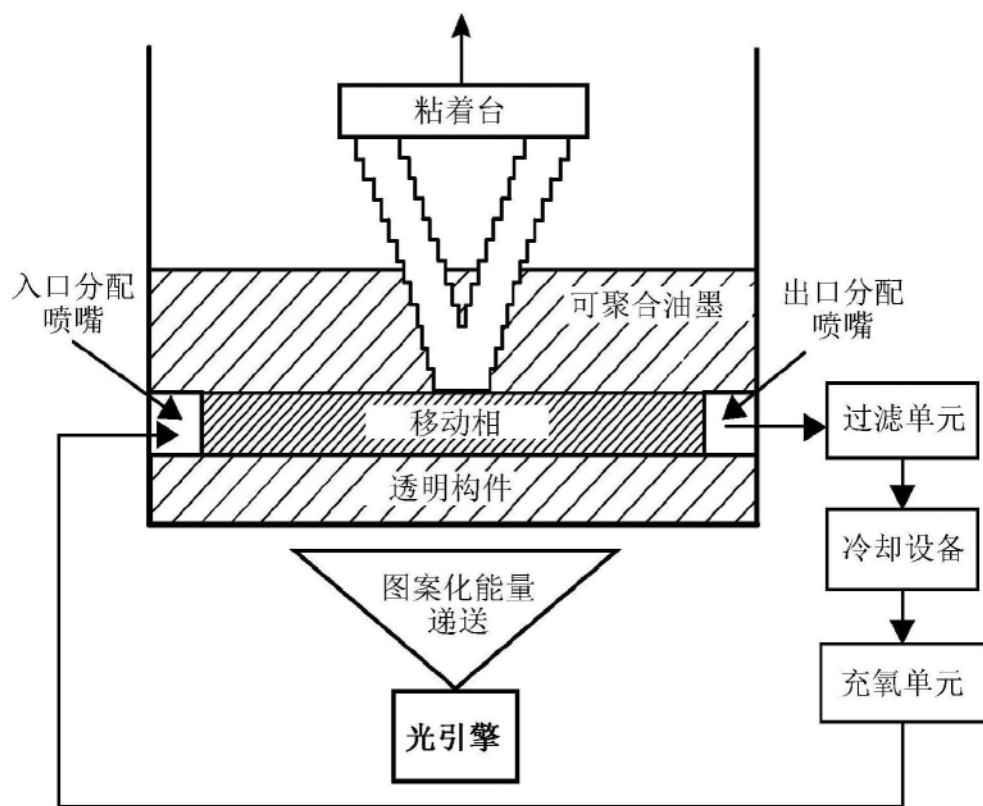


图11

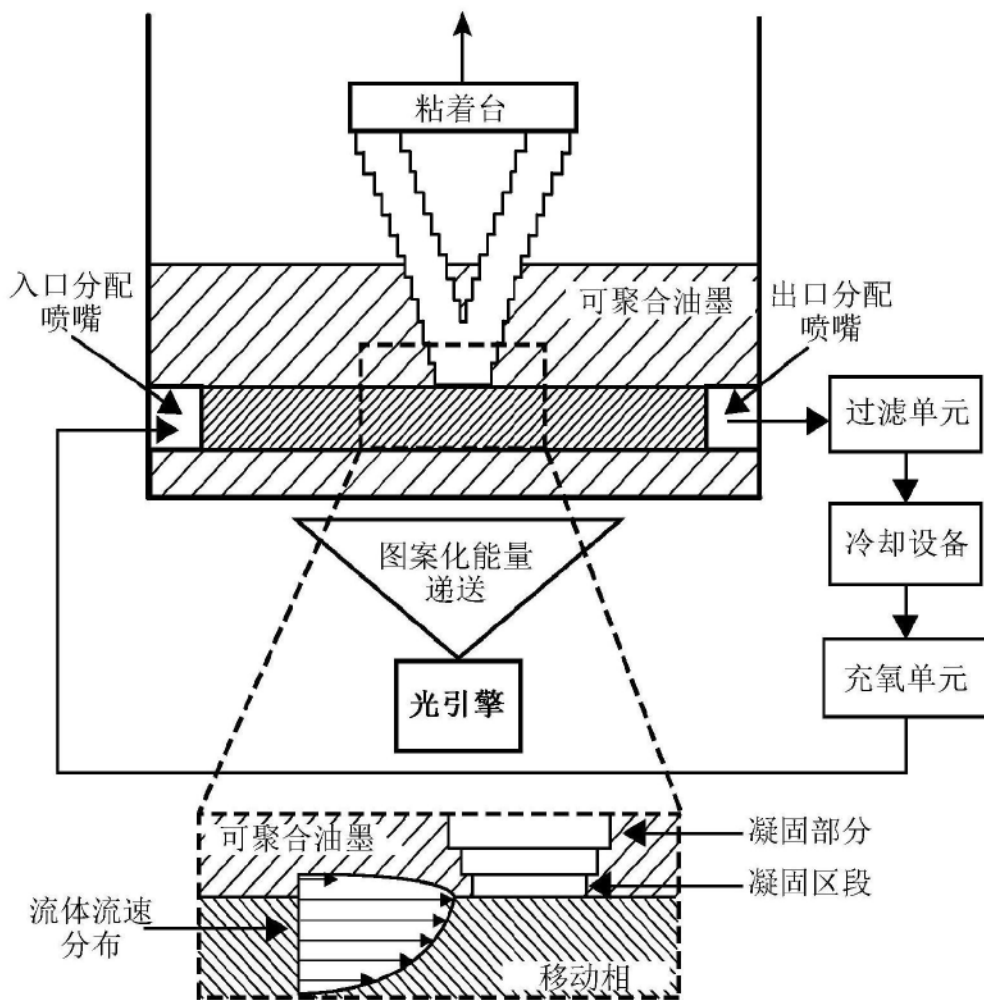


图12

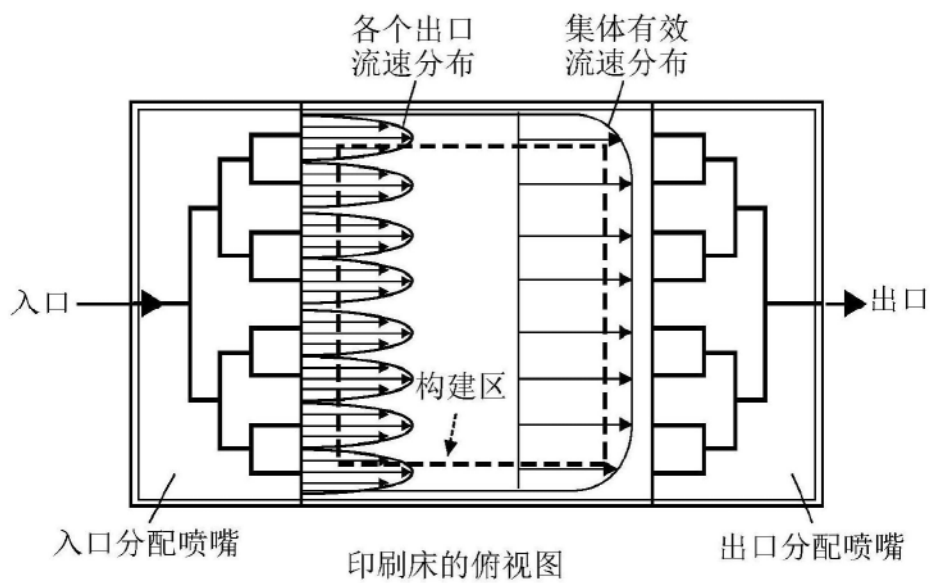


图13

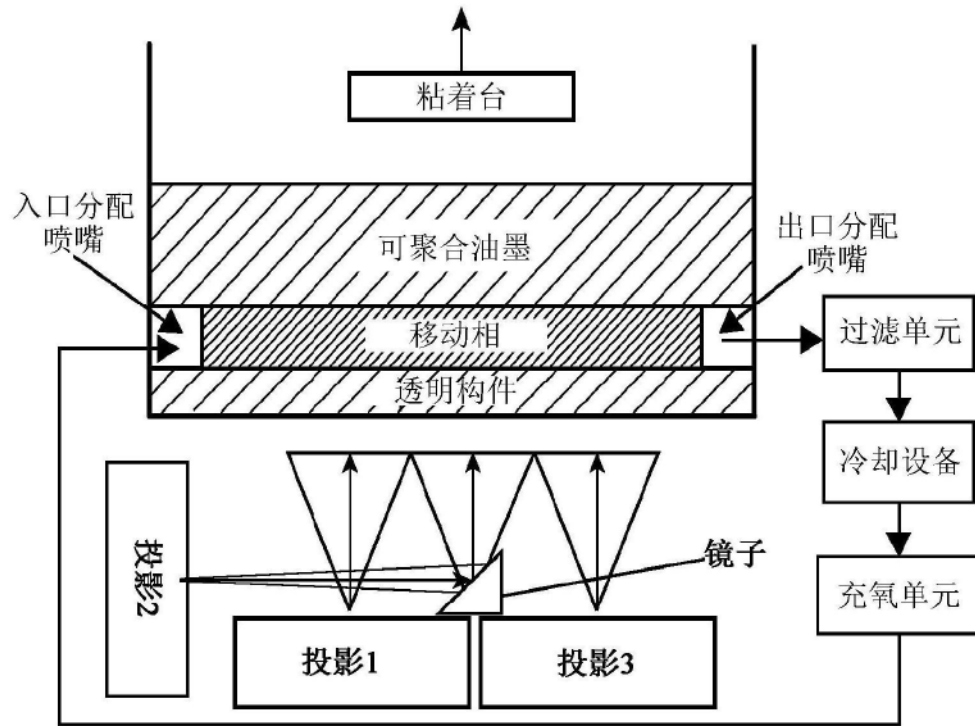


图14

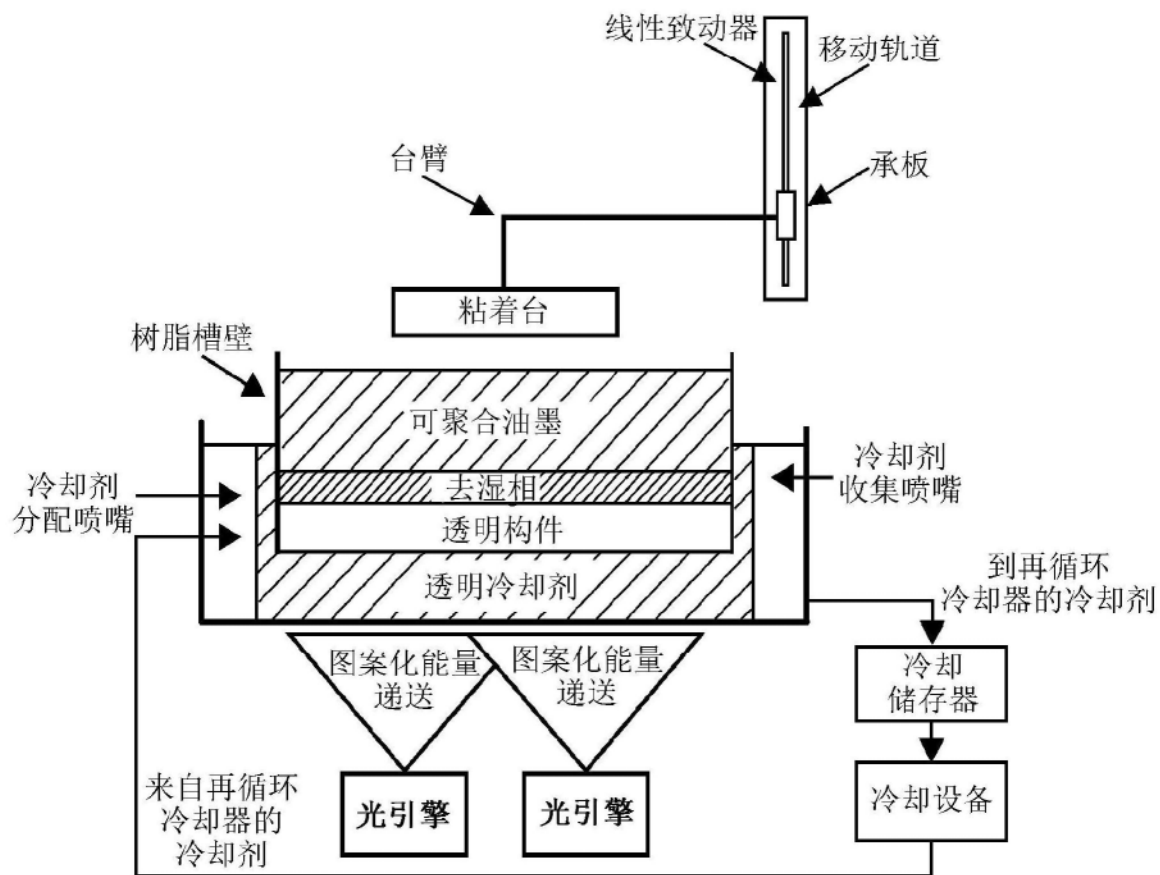


图15