



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108350145 B

(45) 授权公告日 2021.06.22

(21) 申请号 201680051002.0

(22) 申请日 2016.09.02

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108350145 A

(43) 申请公布日 2018.07.31

(30) 优先权数据

62/214601 2015.09.04 US

62/270635 2015.12.22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/050035 2016.09.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/040883 EN 2017.03.09

(73) 专利权人 卡本有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 M.S.梅尼奥 J.P.罗兰

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 徐晶 鲁炜

(51) Int.Cl.

C08G 59/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2015097315 A1, 2015.04.09

US 2015072293 A1, 2015.03.12

EP 0945744 A2, 1999.09.29

CN 103080252 A, 2013.05.01

WO 2015200173 A1, 2015.12.30

审查员 余晓兰

权利要求书5页 说明书17页 附图2页

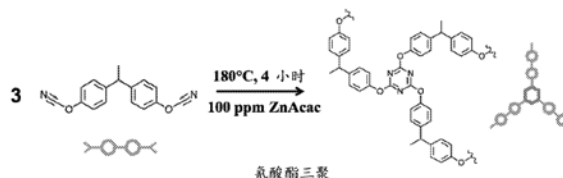
(54) 发明名称

用于增材制造的氰酸酯双重固化树脂

(57) 摘要

形成三维物体的方法通过以下步骤进行：

(a) 提供氰酸酯双重固化树脂；(b) 从所述树脂形成三维中间体，其中所述中间体具有所述三维物体的形状，或赋予到所述三维物体的形状，和其中所述树脂通过暴露到光凝固；(c) 任选地，洗涤所述三维中间体，且然后 (d) 充分地加热和/或微波照射所述三维中间体，以进一步固化所述树脂并形成所述三维物体。还描述了用于实施所述方法的组合物和由所述方法制造的产品。

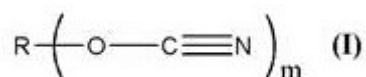


1. 一种通过自底向上或自顶向下的立体平版印刷形成三维物体的方法, 包括:

- (a) 提供氰酸酯双重固化树脂;
- (b) 从所述树脂形成三维中间体, 其中所述中间体具有所述三维物体的形状, 或赋予到所述三维物体的形状, 和其中所述树脂通过暴露到光凝固;
- (c) 任选地, 洗涤所述三维中间体, 且然后
- (d) 充分地加热和/或微波照射所述三维中间体, 以进一步固化所述树脂并形成所述三维物体;

其中所述氰酸酯双重固化树脂包含:

- (i) 光引发剂;
- (ii) 通过暴露到光化辐射或光可聚合的单体和/或预聚物;
- (iii) 任选地, 光吸收颜料或染料;
- (iv) 任选地, 金属催化剂;
- (v) 任选地, 亲核助催化剂;
- (vi) 至少一种氰酸酯化合物和/或其预聚物, 每种所述氰酸酯化合物独立地具有式I的结构:



其中m为2, 3, 4或5, 且R为芳族或脂族基团或每种所述氰酸酯化合物选自4-氰酰基联苯和4-枯基氰酰基苯;

- (vii) 任选地稀释剂;
- (viii) 任选地填充剂; 和
- (ix) 任选地共聚单体和/或共聚预聚物。

2. 权利要求1的方法, 其中R是苯基, 萘基, 蒽基, 菲基或芘基。

3. 权利要求1的方法, 其中R是多价的苯基, 二苯基, 萘基, 双(苯基)甲烷基团, 双(苯基)乙烷基团, 双(苯基)丙烷基团, 双(苯基)丁烷基团, 双(苯基)醚基团, 双(苯基)硫醚基团, 双(苯基)砜基团, 双(苯基)氧化膦基团, 双(苯基)硅烷基团, 双(苯基)六氟丙烷基团, 双(苯基)三氟乙烷基团或双(苯基)二环戊二烯基团, 或苯酚甲醛树脂基团。

4. 权利要求1的方法, 其中所述氰酸酯化合物选自: 1, 3-, 或1, 4-二氰酰基苯; 1, 3, 5-三氰酰基苯; 1, 3-, 1, 4-, 1, 6-, 1, 8-, 2, 6-或2, 7-二氰酰基萘; 1, 3, 6-三氰酰基萘; 2, 2'或4, 4'-二氰酰基联苯; 双(4-氰酰基苯基)甲烷; 2, 2-双(4-氰酰基苯基)丙烷; 2, 2-双(3, 5-二氯-4-氰酰基苯基)丙烷; 2, 2-双(3-二溴-4-二氰酰基苯基)丙烷; 双(4-氰酰基苯基)醚; 双(4-氰酰基苯基)硫醚; 双(4-氰酰基苯基)砜; 三(4-氰酰基苯基)亚磷酸酯; 三(4-氰酰基苯基)磷酸酯; 双(3-氯-4-氰酰基苯基)甲烷; 4-氰酰基联苯; 4-枯基氰酰基苯; 2-叔丁基-1, 4-二氰酰基苯; 2, 4-二甲基-1, 3-二氰酰基苯; 2, 5-二-叔丁基-1, 4-二氰酰基苯; 四甲基-1, 4-二氰酰基苯; 4-氯-1, 3-二氰酰基苯; 3, 3', 5, 5'-四甲基-4, 4'-二氰酰基二苯基双(3-氯-4-氰酰基苯基)甲烷; 1, 1, 1-三(4-氰酰基苯基)乙烷; 1, 1-双(4-氰酰基苯基)乙烷; 2, 2-双(3, 5-二氯-4-氰酰基苯基)丙烷; 2, 2-双(3, 5-二溴-4-氰酰基苯基)丙烷; 双(对氰酰基苯氧基苯氧基)苯; 二(4-氰酰基苯基)酮; 通过酚醛清漆与卤化氰反应产生的氰酸酯化酚醛清漆;

通过双酚聚碳酸酯低聚物与卤化氰反应产生的氰酸酯化双酚聚碳酸酯低聚物；及其混合物。

5. 权利要求1的方法，其中所述金属催化剂是存在的并选自二价铜，锌，锰，锡，铅，钴和镍，三价铁，钴，锰和铝以及四价钛的金属的螯合物或氧化物。

6. 权利要求1的方法，其中所述金属催化剂是存在的并选自铜，锌，铅，镍，铁，锡和钴中的至少一种金属的有机酸的金属盐。

7. 权利要求1的方法，其中与所述至少一种氰酸酯或其预聚物的总重量相比，所述金属催化剂以10至10,000微当量范围的所述金属催化剂存在。

8. 权利要求1的方法，其中所述亲核助催化剂是存在的并是以每当量氰酸酯基团2至100毫当量的活性氢的量存在的烷基苯酚或咪唑。

9. 权利要求1的方法，其中所述亲核助催化剂是存在的并选自壬基苯酚，十二烷基苯酚，邻甲酚，2-仲丁基苯酚和2,6-二壬基苯酚，2-甲基咪唑，2-十一烷基咪唑，2-十七烷基咪唑，2-苯基咪唑，2-乙基-4-甲基咪唑，1-苄基-2-甲基咪唑，1-丙基-2-甲基咪唑，1-氰基乙基-2-甲基咪唑，1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑，1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑，1-氰基乙基-2-苯基咪唑，1-胍氨基乙基-2-甲基咪唑和水。

10. 权利要求1的方法，其中所述亲核助催化剂是单体和/或预聚物的组分，其以每当量氰酸酯基团10至800毫当量的活性氢的量存在。

11. 权利要求1的方法，其中所述亲核助催化剂不存在，且其中所述单体和/或预聚物含有氨基甲酸酯，脲和/或酚基。

12. 权利要求1的方法，其中所述通过暴露到光化辐射或光可聚合的单体和/或预聚物包含反应性端基，所述反应性端基选自丙烯酸酯基，甲基丙烯酸酯基， α -烯烷基，N-乙烯基，丙烯酰胺基，甲基丙烯酰胺基，苯乙烯基，环氧基，巯基，1,3-二烯基，卤代乙烯基，丙烯腈基，乙烯基酯基，马来酰亚胺基和乙烯基醚基；或其中所述光吸收颜料或染料是：

- (i) 二氧化钛，
- (ii) 炭黑，和/或
- (iii) 有机紫外光吸收剂。

13. 权利要求1的方法，其中所述稀释剂是存在的并选自丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，苯乙烯，丙烯酸，乙烯基酰胺，乙烯基醚，乙烯基酯，含有前述任何一种或多种的聚合物，和前述两种或更多种的组合。

14. 权利要求1的方法，其中所述共聚单体和/或其共聚预聚物是存在的并选自胺，环氧树脂，苯酚，双马来酰亚胺和苯并噁嗪共聚单体，和/或其共聚预聚物。

15. 权利要求1的方法，其中所述树脂包含至少一种氰酸酯预聚物，任选地其中所述氰酸酯预聚物包含氰酸酯单体的反应产物，分子量为200克/摩尔至8,000克/摩尔，且氰酸酯基团的转化程度为1至40%。

16. 权利要求1的方法，其中所述树脂包含：

- (i) 0.1-4重量%的所述光引发剂，
- (ii) 10-90重量%的所述单体和/或预聚物，其可通过暴露到光化辐射或光聚合，
- (iii) 当存在时，0.1-2重量%的所述光吸收颜料或染料，
- (iv) 当存在时，0.001-0.1重量%的所述金属催化剂；

- (v) 当存在时,0.1-10重量%的所述亲核助催化剂;
- (vi) 10-90重量%的所述氰酸酯化合物和/或其预聚物;
- (vii) 当存在时,1-40重量%的所述稀释剂;
- (viii) 当存在时,1-50重量%的所述填充剂;和
- (ix) 当存在时,0.1-49重量%的所述共聚单体和/或其共聚预聚物。

17. 权利要求1的方法,其中进行所述形成步骤:

(i) 通过载体和构建表面之间的自底向上的三维制作或载体和填充水平面之间的自顶向下的三维制作,填充水平面任选地由构建表面限定;

(ii),任选地用固定的构建表面;

(iii) 任选地同时维持树脂与中间物体和构建表面二者液体接触;和/或

(iv) 任选地使所述形成步骤以无分层方式进行,各自在至少一部分的三维中间体的形成期间。

18. 权利要求1的方法,所述树脂还包含稳定剂,其以0.001重量%至1重量%的量包含在所述树脂中。

19. 权利要求18的方法,其中所述稳定剂是pKa为2或更小的酸。

20. 一种通过任一前述权利要求的方法生产的产品。

21. 一种通过权利要求1至19任一项的方法生产的中间产品,所述中间产品是在进行所述加热和/或微波照射步骤(d)之前生产的。

22. 用于增材制造的氰酸酯双重固化树脂组合物,包含:

(i) 光引发剂;

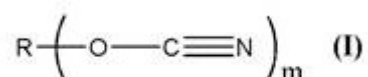
(ii) 通过暴露到光化辐射或光可聚合的单体和/或预聚物;

(iii) 任选地,光吸收颜料或染料;

(iv) 任选地,金属催化剂;

(v) 任选地,亲核助催化剂;

(vi) 至少一种氰酸酯化合物和/或其预聚物,每种所述氰酸酯化合物独立地具有式I的结构:



其中m为2,3,4或5,且R为芳族或脂族基团;

(vii) 任选地稀释剂;

(viii) 任选地填充剂;和

(ix) 任选地共聚单体和/或共聚预聚物,

其中所述组合物具有100厘泊至50,000厘泊范围的粘度。

23. 权利要求22的组合物,其中R是苯基,萘基,蒽基,菲基或芘基。

24. 权利要求22的组合物,其中R是多价的苯基,二苯基,萘基,双(苯基)甲烷基团,双(苯基)乙烷基团,双(苯基)丙烷基团,双(苯基)丁烷基团,双(苯基)醚基团,双(苯基)硫醚基团,双(苯基)砜基团,双(苯基)氧化膦基团,双(苯基)硅烷基团,双(苯基)六氟丙烷基团,双(苯基)三氟乙烷基团或双(苯基)二环戊二烯基团,或苯酚甲醛树脂基团。

25. 权利要求22的组合物,其中所述氰酸酯化合物选自:1,3-,或1,4-二氰酰基苯;1,3,

5-三氰酰基苯;1,3-,1,4-,1,6-,1,8-,2,6-或2,7-二氰酰基萘;1,3,6-三氰酰基萘;2,2'或4,4'-二氰酰基联苯;双(4-氰酰基苯基)甲烷;2,2-双(4-氰酰基苯基)丙烷;2,2-双(3,5-二氯-4-氰酰基苯基)丙烷;2,2-双(3-二溴-4-二氰酰基苯基)丙烷;双(4-氰酰基苯基)醚;双(4-氰酰基苯基)硫醚;双(4-氰酰基苯基)砜;三(4-氰酰基苯基)亚磷酸酯;三(4-氰酰基苯基)磷酸酯;双(3-氯-4-氰酰基苯基)甲烷;4-氰酰基联苯;4-枯基氰酰基苯;2-叔丁基-1,4-二氰酰基苯;2,4-二甲基-1,3-二氰酰基苯;2,5-二-叔丁基-1,4-二氰酰基苯;四甲基-1,4-二氰酰基苯;4-氯-1,3-二氰酰基苯;3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氰酰基二苯基双(3-氯-4-氰酰基苯基)甲烷;1,1,1-三(4-氰酰基苯基)乙烷;1,1-双(4-氰酰基苯基)乙烷;2,2-双(3,5-二氯-4-氰酰基苯基)丙烷;2,2-双(3,5-二溴-4-氰酰基苯基)丙烷;双(对氰酰基苯氧基苯氧基)苯;二(4-氰酰基苯基)酮;通过酚醛清漆与卤化氰反应产生的氰酸酯化酚醛清漆;通过双酚聚碳酸酯低聚物与卤化氰反应产生的氰酸酯化双酚聚碳酸酯低聚物;及其混合物。

26. 权利要求22的组合物,其中所述金属催化剂是存在的并选自二价铜,锌,锰,锡,铅,钴和镍,三价铁,钴,锰和铝以及四价钛的金属的螯合物或氧化物。

27. 权利要求22的组合物,其中所述金属催化剂是存在的并选自铜,锌,铅,镍,铁,锡和钴中的至少一种金属的有机酸的金属盐。

28. 权利要求22的组合物,其中与所述至少一种氰酸酯或其预聚物的总重量相比,所述金属催化剂以10至10,000微当量范围的所述金属催化剂存在。

29. 权利要求22的组合物,其中所述亲核助催化剂是存在的并是以每当量氰酸酯基团2至100毫当量的活性氢的量存在的烷基苯酚或咪唑。

30. 权利要求22的组合物,其中所述亲核助催化剂选自壬基苯酚,十二烷基苯酚,邻甲酚,2-仲丁基苯酚和2,6-二壬基苯酚,2-甲基咪唑,2-十一烷基咪唑,2-十七烷基咪唑,2-苯基咪唑,2-乙基-4-甲基咪唑,1-苄基-2-甲基咪唑,1-丙基-2-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑,1-氰基乙基-2-苯基咪唑,1-胍氨基乙基-2-甲基咪唑和水。

31. 权利要求22的组合物,其中所述亲核助催化剂是单体和/或预聚物的组分,其以每当量氰酸酯基团10至800毫当量的活性氢的量存在。

32. 权利要求22的组合物,其中所述亲核助催化剂不存在,且其中所述单体和/或预聚物含有氨基甲酸酯,脲和/或酚基。

33. 权利要求22的组合物,其中所述通过暴露到光化辐射或光可聚合的单体和/或预聚物包含反应性端基,所述反应性端基选自丙烯酸酯基,甲基丙烯酸酯基, α -烯烷基,N-乙烯基,丙烯酰胺基,甲基丙烯酰胺基,苯乙烯基,环氧基,巯基,1,3-二烯基,卤代乙烯基,丙烯腈基,乙烯基酯基,马来酰亚胺基和乙烯基醚基;或其中所述光吸收颜料或染料是:

- (i) 二氧化钛,
- (ii) 炭黑,和/或
- (iii) 有机紫外光吸收剂。

34. 权利要求22的组合物,其中所述稀释剂是存在的并选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯,苯乙烯,丙烯酸,乙烯基酰胺,乙烯基醚,乙烯基酯,含有前述任何一种或多种的聚合物,和前述两种或更多种的组合,并且所述组合物包含1-40重量%的所述稀释剂。

35. 权利要求22的组合物,其中所述共聚单体和/或其共聚预聚物是存在的并选自胺,环氧树脂,苯酚,双马来酰亚胺和苯并噁嗪共聚单体,和/或其共聚预聚物。

36. 权利要求22的组合物,其中所述组合物包含至少一种氰酸酯预聚物,任选地其中所述氰酸酯预聚物包含氰酸酯单体的反应产物,分子量为200克/摩尔至8,000克/摩尔,且氰酸酯基团的转化程度为1至40%。

37. 权利要求22的组合物,其中所述组合物包含:

- (i) 0.1-4重量%的所述光引发剂,
- (ii) 10-90重量%的所述单体和/或预聚物,其可通过暴露到光化辐射或光聚合,
- (iii) 当存在时,0.1-2重量%的所述光吸收颜料或染料,
- (iv) 当存在时,0.001-0.1重量%的所述金属催化剂;
- (v) 当存在时,0.1-10重量%的所述亲核助催化剂;
- (vi) 10-90重量%的所述氰酸酯化合物和/或其预聚物;
- (vii) 当存在时,1-40重量%的所述稀释剂;
- (viii) 当存在时,1-50重量%的所述填充剂;和
- (ix) 当存在时,0.1-49重量%的所述共聚单体和/或其共聚预聚物。

38. 权利要求22的组合物,所述组合物还包含稳定剂,其以0.001重量%至1重量%的量包含在所述组合物中。

39. 权利要求38的组合物,其中所述稳定剂是pKa为2或更小的酸。

用于增材制造的氰酸酯双重固化树脂

[0001] Matthew S. Menyo和Jason P. Rolland

[0002] 相关申请

[0003] 本申请要求2015年9月4日提交的美国临时专利申请序列号62/214,601以及2015年12月22日提交的美国临时专利申请序列号62/270,635的权益,其公开内容通过引用以其整体结合到本文中。

发明领域

[0004] 本发明涉及用于从液体材料制作固体三维物体的材料、方法和装置,以及由此生产的物体。

[0005] 发明背景

[0006] 在传统的增材或三维制作技术中,三维物体的构造以逐步(step-wise)或逐层(layer-by-layer)的方式进行。特别是,层形成在可见光或UV光照射的作用下,通过光可固化树脂的凝固来进行。两种技术是已知的:一种是其中在生长物体的顶部表面形成新层;另一种是其中新层在生长物体的底部表面形成。早先的实例是Hull,美国专利号5,236,637。其它方法示于美国专利号7,438,846、美国专利号7,892,474;M. Joyce,美国专利申请2013/0292862;Y. Chen等人,美国专利申请2013/0295212 (二者均在2013年11月7日);Y. Pan等人, *J. Manufacturing Sci. and Eng.* 134, 051011-1 (2012年10月),和许多其它参考文献。用于这样的装置的材料一般是有限的,因而存在对提供用于不同产品家族的多种材料性质的新树脂的需求,如果三维制作要实现其全部潜力的话。

[0007] Southwell, Xu等人,美国专利申请公布号2012/0251841,描述用于增材制作的液体辐射固化树脂,但这些包含阳离子光引发剂(且因而在可使用的材料中是有限的)并且提出仅用于逐层制作。也见授权于Ueda (DSM)的美国专利号8,980,971。

[0008] Velankar, Pazos,和Cooper, *Journal of Applied Polymer Science* 162, 1361 (1996),描述由解封化学(deblocking chemistry)形成的可UV固化聚氨酯丙烯酸酯,但它们不被建议用于增材制造,并且未提出那些材料如何可适应于增材制造的提议。

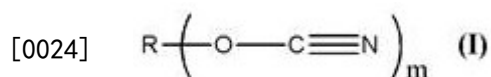
[0009] 氰酸酯是用于航空航天,计算等其它行业的一类重要的高温热固性材料。这些材料具有极高的玻璃转变温度(高达400℃),高拉伸强度,高模量和低介电常数,介电损耗和吸湿性。这些材料是低粘度液体,半固体和在升高的温度下热固化的固体,并且迄今为止因此被认为与传统的3D打印(或本身所谓的增材制造方法)不兼容。

[0010] 发明概述

[0011] 我们通常通过将氰酸酯与可UV固化低聚物和反应性稀释剂共混来解决上述问题。在此,描述了掺入辐射固化网络和由氰酸酯组成的热固化热固性材料的可固化树脂。这种树脂允许创建3D打印部件。这些部件具有合乎需要的机械性质(极限拉伸强度,模量),合乎需要的热性质(热变形温度,玻璃转变温度,降解温度,低热收缩率)和/或合乎需要的介电性质(低介电常数,低介电损耗)。

[0012] 因此,本文描述了一种形成在此描述的三维物体的方法。该方法一般包括:

- [0013] (a) 提供氰酸酯双重固化树脂(在此也称为“可聚合液体”);
- [0014] (b) 从所述树脂形成三维中间体,其中所述中间体具有所述三维物体的形状,或赋予到所述三维物体的形状,和其中所述树脂通过暴露到光凝固;
- [0015] (c) 任选地,但在一些实施方案中,优选地,洗涤三维中间体,且然后
- [0016] (d) 充分地加热和/或微波照射所述三维中间体,以进一步固化所述树脂并形成所述三维物体;
- [0017] 其中所述氰酸酯双重固化树脂包含:
- [0018] (i) 光引发剂;
- [0019] (ii) 通过暴露到光化辐射或光可聚合的单体和/或预聚物;
- [0020] (iii) 任选地,光吸收颜料或染料;
- [0021] (iv) 任选地,金属催化剂;
- [0022] (v) 任选地,亲核助催化剂;
- [0023] (vi) 至少一种氰酸酯化合物和/或其预聚物(例如其均预聚物和/或杂预聚物),每种所述氰酸酯化合物独立地具有式1的结构:



- [0025] 其中m为2,3,4或5,且R为芳族或脂族(例如C5-C12环脂族)基团;
- [0026] (vii) 任选地稀释剂(包括反应性稀释剂);
- [0027] (viii) 任选地填充剂(例如二氧化硅,增韧剂例如核-壳橡胶等,包括其组合);和
- [0028] (ix) 任选地共聚单体和/或共聚预聚物(例如可与前述氰酸酯化合物和/或其预聚物共聚)。
- [0029] 可用于进行这样的方法的树脂,和由这样的方法生产的产品,也被描述。
- [0030] 在一些实施方案中,路易斯酸(Lewis acid)或可氧化的锡盐以在其生产期间有效加速形成三维中间物体的量包含在可聚合液体或树脂中(例如,以从0.01或0.1至1或2%重量,或更大的量)。
- [0031] 在上文和下文描述的方法和组合物的一些实施方案中,可聚合液体(或“双重固化树脂”)在室温下和/或在该方法的操作条件下具有100、200、500或1,000厘泊或更大的粘度,在室温下和/或在该方法的操作条件下至多10,000,20,000,或50,000厘泊或更大的粘度。
- [0032] 在此描述的树脂和方法可特别用于形成必须强度高和刚性,和/或耐热的三维物体。
- [0033] 在一些实施方案中,用于本发明的可聚合液体包含非反应性颜料或染料。实例包括,但不限于,(i) 二氧化钛(例如,以从0.05或0.1至1或5%重量的量),(ii) 炭黑(例如,以从0.05或0.1至1或5%重量的量包含),和/或(iii) 有机紫外光吸收剂例如羟基二苯甲酮、羟苯基苯并三唑、草酰替苯胺、二苯甲酮、噻吨酮、羟苯基三嗪,和/或苯并三唑紫外光吸收剂(例如以0.001或0.005至1、2或4%重量的量)。
- [0034] 本发明的非限制性实例和具体实施方案在下文阐述的说明书中更详细地解释。本文引用的所有美国专利参考文献的公开内容通过引用以其全文结合到本文中。
- [0035] 附图简述

[0036] 图1. 氰酸酯三聚的非限制性实例。

[0037] 图2. 可UV固化网络和氰酸酯网络的非限制性实例双重固化。

[0038] 图3. 由双重固化氰酸酯树脂产生的叶轮。

[0039] 示例性实施方案的详细描述

[0040] 本发明现在在下文参考附图更全面地进行描述,其中本发明的实施方案被示出。然而,本发明可以许多不同形式体现且不应视为限制于本文提出的实施方案;而是提供这些实施方案,以使本公开内容将是完全和彻底的,并将本发明的范围充分地传达至本领域技术人员。

[0041] 如本文所用的,术语“和/或”包括有关的所列项目的任何和所有可能的组合或一个或多个,以及当以可供选择的方式(“或”)解释时则缺乏组合。

[0042] 除非另外限定,本文所用的所有术语(包括技术和科学术语)具有本发明所属领域普通技术人员通常理解的相同意义。还应该理解,术语,例如在常用词典中定义的那些,应被解释为具有与它们在说明书和权利要求书的上下文中的意义一致的意义,而不应以理想化的或过于正式的意义来解释,除非在本文清楚地如此定义。众所周知的功能或结构为了简洁和/或清楚而不可能详细地描述。

[0043] “被赋予的形状”指其中中间物体的形状在其形成和形成随后的三维产物之间的轻微改变,通常通过收缩(例如,至多1、2或4%体积)、膨胀(例如,至多1、2或4%体积),除去支撑结构,或通过插入形成步骤(例如,有意的弯曲、拉伸、钻孔、研磨、切割、抛光,或在形成中间物体之后,但在形成随后的三维产物之前的其它有意的形成)情况。

[0044] 1. 树脂

[0045] 如上注明的,本发明包括可用于增材制造的氰酸酯双重固化树脂组合物。这样的组合物包含以下物质,由以下物质组成,或基本由以下物质组成:

[0046] (i) 光引发剂(例如自由基聚合光引发剂,包括其组合,特别是紫外光(UV)光引发剂);

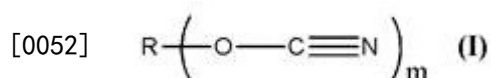
[0047] (ii) 通过暴露到光化辐射或光(当与所述光引发剂组合时)可聚合的单体和/或预聚物;

[0048] (iii) 任选地,光吸收颜料或染料;

[0049] (iv) 任选地,金属催化剂;

[0050] (v) 任选地,亲核助催化剂;

[0051] (vi) 至少一种氰酸酯化合物和/或其预聚物(例如其均预聚物和/或杂预聚物),每种所述氰酸酯化合物独立地具有式I的结构:



[0053] 其中m为2,3,4或5,且R为芳族或脂族(例如C5-C12环脂族)基团;

[0054] (vii) 任选地稀释剂(包括反应性稀释剂);

[0055] (viii) 任选地填充剂(例如二氧化硅);和

[0056] (ix) 任选地,共聚单体和/或共聚预聚物(例如可与前述氰酸酯化合物和/或其预聚物共聚)。

[0057] 在前述的一些实施方案中,R为苯基,萘基,蒽基,菲基,或芘基(未被取代或任选被

取代)。(例如见美国专利3,448,079)。

[0058] 在上述的一些实施方案中,R为苯基,二苯基,萘基,双(苯基)甲烷,双(苯基)乙烷,双(苯基)丙烷,双(苯基)丁烷,双(苯基)醚,双(苯基)硫醚,双(苯基)砜,双(苯基)氧化膦,双(苯基)硅烷,双(苯基)六氟丙烷,双(苯基)三氟乙烷或双(苯基)二环戊二烯基团,或苯酚甲醛树脂(用例如C1-C4烷基,C1-C4烷氧基,卤素等任选取代1或2至4或6次(例如见美国专利申请公布号20140335341))。

[0059] 在一些实施方案中,氰酸酯化合物选自:1,3-,或1,4-二氰酰基苯;1,3,5-三氰酰基苯;1,3-,1,4-,1,6-,1,8-,2,6-或2,7-二氰酰基萘;1,3,6-三氰酰基萘;2,2'或4,4'-二氰酰基联苯;双(4-氰酰基苯基)甲烷;2,2-双(4-氰酰基苯基)丙烷;2,2-双(3,5-二氯-4-氰酰基苯基)丙烷;2,2-双(3-二溴-4-二氰酰基苯基)丙烷;双(4-氰酰基苯基)醚;双(4-氰酰基苯基)硫醚;双(4-氰酰基苯基)砜;三(4-氰酰基苯基)亚磷酸酯;三(4-氰酰基苯基)磷酸酯;双(3-氯-4-氰酰基苯基)甲烷;4-氰酰基联苯;4-枯基氰酰基苯;2-叔丁基-1,4-二氰酰基苯;2,4-二甲基-1,3-二氰酰基苯;2,5-二-叔丁基-1,4-二氰酰基苯;四甲基-1,4-二氰酰基苯;4-氯-1,3-二氰酰基苯;3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氰酰基二苯基双(3-氯-4-氰酰基苯基)甲烷;1,1,1-三(4-氰酰基苯基)乙烷;1,1-双(4-氰酰基苯基)乙烷;2,2-双(3,5-二氯-4-氰酰基苯基)丙烷;2,2-双(3,5-二溴-4-氰酰基苯基)丙烷;双(对氰酰基苯氧基苯氧基)苯;二(4-氰酰基苯基)酮;通过酚醛清漆与卤化氰反应产生的氰酸酯化酚醛清漆;通过双酚聚碳酸酯低聚物与卤化氰反应产生的氰酸酯化双酚聚碳酸酯低聚物;及其混合物(例如见美国专利号4,371,689)。

[0060] 在前述的一些实施方案中,所述金属催化剂是选自二价铜,锌,锰,锡,铅,钴和镍,三价铁,钴,锰和铝以及四价钛的的金属的螯合物或氧化物(例如见美国专利号4,785,075;4,604,452;和4,847,233)。

[0061] 在一些实施方案中,所述金属催化剂是选自铜,锌,铅,镍,铁,锡和钴中的至少一种金属的有机酸的金属盐。

[0062] 在一些实施方案中,与所述至少一种氰酸酯或其预聚物的总重量相比,所述金属催化剂以10或30至600,1,00或10,000微当量范围的所述金属催化剂存在。

[0063] 在一些实施方案中,亲核助催化剂是以每当量氰酸酯基团2或5至60或100毫当量的活性氢的量存在的烷基苯酚或咪唑。

[0064] 在一些实施方案中,亲核助催化剂选自壬基苯酚,十二烷基苯酚,邻甲酚,2-仲丁基苯酚和2,6-二壬基苯酚,2-甲基咪唑,2-十一烷基咪唑,2-十七烷基咪唑,2-苯基咪唑,2-乙基-4-甲基咪唑,1-苄基-2-甲基咪唑,1-丙基-2-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑,1-氰基乙基-2-十一烷基咪唑,1-氰基乙基-2-苯基咪唑或1-胍氨基乙基-2-甲基咪唑,或水(包括偶然的水吸收)。(例如见美国专利号4,371,689)

[0065] 在一些实施方案中,亲核助催化剂是单体和/或预聚物的组分,其以每当量氰酸酯基团约10或40至约400或800毫当量的活性氢的量存在。

[0066] 在一些实施方案中,亲核助催化剂不存在(作为单独的化学实体),并且其中所述单体和/或预聚物含有氨基甲酸酯,脲和/或酚基(并因此用作内在亲核助催化剂)。

[0067] 在一些实施方案中,包含反应性端基的通过暴露到光化辐射或光可聚合的单体和/或预聚物选自丙烯酸酯,甲基丙烯酸酯, α -烯烃,N-乙烯基,丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺,苯

乙烯,环氧化物,硫醇,1,3-二烯,乙烯基卤化物,丙烯腈,乙烯基酯,马来酰亚胺和乙烯基醚。(例如见授权于DeSimone等人的美国专利申请公布号2015/0072293)。

[0068] 可与氰酸酯(或其预聚物)聚合的任何合适的共聚单体和/或其预聚物可任选地用于本发明中,包括但不限于胺,环氧树脂,苯酚,双马来酰亚胺和苯并噁嗪共聚单体,和/或其共聚预聚物。例如见J.Bauer和M.Bauer,用于快速固化应用的氰酸酯基树脂体系(Cyanate ester based resin systems for snap-cure applications),Microsystem Technologies 8, 58-62(2002)。

[0069] 对合适的苯并噁嗪共聚单体和/或共聚预聚物的检查包括但不限于衍生自甲醛和苯胺或甲胺与2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A),2,2-双(4-羟基苯基)甲烷(双酚F),4,4'-硫代二苯酚的反应的苯并噁嗪。也参见美国专利号6,207,786,5,543,516和6,620,905。这种苯并噁嗪可以任何合适的量例如0.1或5重量%至30或49重量%掺入组合物中。

[0070] 取决于要制造的部件或物体所需的性质,可以将任何合适的填充剂与本发明结合使用。因此,填充剂可以是固体或液体,有机或无机的,并且可以包括反应性和非反应性橡胶:有机硅,丙烯腈-丁二烯橡胶;反应性和非反应性热塑性材料(包括但不限于:聚(醚酰亚胺),马来酰亚胺-苯乙烯三元共聚物,聚芳基物(polyarylates),聚砜和聚醚砜等),无机填充剂如硅酸盐(如滑石,粘土,二氧化硅,云母),玻璃,碳纳米管,石墨烯,纤维素纳米晶体等,包括所有前述的组合。

[0071] 在一些实施例中,光吸收颜料或染料是:

[0072] (i) 二氧化钛(例如,以从0.05或0.1至1或5%重量的量),

[0073] (ii) 炭黑(例如,以从0.05或0.1至1或5%重量的量),和/或

[0074] (iii) 有机紫外光吸收剂(例如,羟基二苯甲酮、羟基苯基苯并三唑、草酰替苯胺、二苯甲酮、噻吨酮、羟基苯基三嗪,和/或苯并三唑紫外光吸收剂)(例如,以从0.001或0.005至1或2%重量的量)。

[0075] 在一些实施方案中,稀释剂包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丙烯酸、乙烯酰胺、乙烯醚、乙烯酯、含有前述任何一种或多种的聚合物,和前述两种或更多种的组合。

[0076] 在一些实施例中,树脂/可聚合液体包含:

[0077] (i) 0.1-4重量%的所述光引发剂,

[0078] (ii) 10-90重量%的所述单体和/或预聚物,其可通过暴露到光化辐射或光聚合,

[0079] (iii) 当存在时,0.1-2重量%的所述光吸收颜料或染料,

[0080] (iv) 当存在时,0.001-0.1重量%的所述金属催化剂;

[0081] (v) 当存在时,0.1-10重量%的所述亲核助催化剂;

[0082] (vi) 10-90重量%的所述氰酸酯化合物和/或其预聚物;

[0083] (vii) 当存在时,1-40重量%的所述反应性稀释剂;

[0084] (viii) 当存在时,1-50重量%的所述填充剂;和

[0085] (ix) 当存在时,0.1,1或5至20,40或50重量%的共聚单体和/或共聚预聚物。

[0086] 氰酸酯预聚物. 在一些实施方案中,氰酸酯化合物中的一些或全部可以其预聚物形式包含在组合物中。在一些实施方案中,包含这样的预聚物可以改善正生产的三维物体的性质,例如通过在第二固化步骤期间降低热收缩,减少结水珠和/或减少开裂,而基本上不会不利地影响最终产品的性质。这种预聚物的实例包括但不限于基于2,2-双(4-羟基苯基)

丙烷二氰酸酯(双酚A二氰酸酯), 2,2-双(4-羟苯基)乙烷二氰酸酯(双酚E二氰酸酯), 和氰酸酯化酚醛清漆的那些。组合物的所有氰酸酯含量可以预聚物的形式提供, 或组合物的一些氰酸酯含量可以预聚物的形式提供(例如以1:100或1:10至100:1或10:1的一种或多种氰酸酯单体与一种或多种氰酸盐预聚物的重量比)。

[0087] 在一些实施方案中, 这些预聚物包含氰酸酯单体的反应产物, 由其组成, 或基本上由其组成, 所述氰酸酯单体反应到1或5%至20或40%的氰酸酯基团的转化程度(最初的氰酸酯官能团、基团或取代基的), 产生分子量为200或400g/mol至4,000或8,000g/mol的预聚物。

[0088] 在一些实施方案中, 路易斯酸或可氧化的锡盐以在其生产期间有效加速形成三维中间物体的量包含在可聚合液体中(例如, 以从0.01或0.1至1或2%重量, 或更大的量)。可用于进行本发明的可氧化的锡盐包括, 但不限于, 丁酸亚锡、油酸亚锡、己酸亚锡、庚酸亚锡、亚油酸亚锡、苯基丁酸亚锡、苯基硬脂酸亚锡、苯基油酸亚锡、壬酸亚锡、癸酸亚锡、十一烷酸亚锡、十二烷酸亚锡、硬脂酸亚锡、油酸亚锡十一烯酸亚锡、2-乙基己酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、二油酸二丁基锡、二硬脂酸二丁基锡、二月桂酸二丙基锡、二油酸二丙基锡、二硬脂酸二丙基锡、二己酸二丁基锡, 及其组合。也见美国专利号5,298,532; 4,421,822; 和4,389,514, 其公开内容通过引用结合到本文中。除了前述可氧化的锡盐外, 已知路易斯酸例如Chu等人在Macromolecular Symposia, 第95卷, 1期, 233-242页, 1995年6月中描述的那些提高自由基聚合的聚合速率并通过引用包括在本文中。

[0089] 可使用与本发明有关的任何合适的填充剂, 这取决于在要制造的构件或物体所需的性质。因此, 填充剂可以是固体或液体、有机或无机的, 并可包括反应性和非反应性橡胶: 硅氧烷、丙烯腈-丁二烯橡胶; 反应性和非反应性热塑性塑料(包括但不限于: 聚(醚酰亚胺)、马来酰亚胺-苯乙烯三元共聚物、聚芳基物、聚砜和聚醚砜等)、无机填充剂例如硅酸盐(例如滑石粉、粘土、二氧化硅、云母)、玻璃、碳纳米管、石墨烯、纤维素纳米晶体等, 包括前述的所有组合。合适的填充剂包括增韧剂, 例如如下讨论的核壳橡胶。

[0090] 增韧剂. 一种或多种聚合的和/或无机的增韧剂可在本发明中用作填充剂。一般见美国专利申请公布号20150215430。增韧剂可以粒子形式均匀分布于固化的产物中。所述粒子的直径可小于5微米(μm)。这样的增韧剂包括, 但不限于, 由弹性体、支化聚合物、超支化聚合物、树状聚合物、橡胶聚合物、橡胶共聚物、嵌段共聚物、核壳粒子、氧化物或无机材料例如粘土、多面体齐聚倍半硅氧烷(polyhedral oligomeric silsesquioxanes)(POSS)、碳质材料(例如, 炭黑、碳纳米管、碳纳米纤维、富勒烯), 陶瓷和碳化硅, 有或无表面修饰或官能化形成的那些。嵌段共聚物的实例包括其组成在美国专利号6,894,113 (Court等人, Atofina, 2005)中描述的共聚物并包括“NANOSTRENGTH[®]™”SBM (聚苯乙烯-聚丁二烯-聚甲基丙烯酸酯), 和AMA (聚甲基丙烯酸酯-聚丁基丙烯酸酯-聚甲基丙烯酸酯), 二者由Arkema生产。其它合适的嵌段共聚物包括在授权于Dow Chemical的美国专利号7,820,760B2中描述的FORTEGRA[®]™和两亲嵌段共聚物。已知的核壳粒子的实例包括核壳(树状高分子)粒子(其组成在US20100280151A1 (Nguyen等人, Toray Industries, Inc., 2010)中作为接枝到核聚合物的壳的胺支化聚合物被描述, 所述核聚合物从含有不饱和碳-碳键的可聚合单体聚合)、核壳橡胶粒子(其组成在EP 1632533A1和EP 2123711A1中由Kaneka Corporation描述), 和这样的粒子/环氧树脂共混物的“KaneAce MX”产品系列(其粒子具有

从可聚合的单体例如丁二烯、苯乙烯、其它不饱和碳-碳键单体,或其组合聚合的聚合物核),和与环氧树脂,通常如下进一步讨论的聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚丙烯腈或类似的聚合物相容的聚合物壳。也适合作为本发明的嵌段共聚物是由JSR Corporation生产的羧化聚苯乙烯/聚二乙烯基苯的“JSR SX”系列;“Kureha Paraloid” EXL-2655 (由Kureha Chemical Industry Co., Ltd.生产),其是丁二烯烷基甲基丙烯酸酯苯乙烯共聚物;“Stafiloid” AC-3355和TR-2122 (二者由Takeda Chemical Industries, Ltd.生产),其中的每一个是丙烯酸酯甲基丙烯酸酯共聚物;和“PARALOID” EXL-2611和EXL-3387 (二者由Rohm & Haas生产),其中的每一个是丙烯酸丁酯甲基丙烯酸甲酯共聚物。合适的氧化物粒子的实例包括由nanoresins AG生产的NANOPOX[®]™。这是官能化纳米二氧化硅粒子和环氧树脂的主共混物(master blend)。

[0091] 核壳橡胶. 核壳橡胶是具有橡胶核的特殊材料(粒子)。这样的材料是已知的并描述于例如,美国专利申请公布号20150184039,以及美国专利申请公布号20150240113,和美国专利号6,861,475、7,625,977、7,642,316、8,088,245,及别处。

[0092] 在一些实施方案中,核壳橡胶粒子是纳米粒子(即,具有低于1000纳米(nm)的平均粒径)。一般来说,核壳橡胶纳米粒子的平均粒径是低于500 nm,例如,低于300 nm、低于200 nm、低于100 nm,或甚至低于50 nm。通常,这样的粒子是球形的,因此这样粒径就是直径;然而,如果粒子不是球形的,则粒径被定义为粒子的最长尺寸。

[0093] 在一些实施方案中,橡胶核可具有低于-25℃,更优选低于-50℃,和甚至更优选低于-70℃的T_g。橡胶核的T_g可以是远低于-100℃。核壳橡胶也具有至少一个优选地具有至少50℃的T_g的壳部分。所谓“核”,其意指核壳橡胶的内在部分。核可形成核壳粒子的中心,即核壳橡胶的内部壳或区域。壳是核壳橡胶在橡胶核外部的部分。壳部分(或多个部分)通常形成核壳橡胶粒子的最外面的部分。壳材料可接枝到核上或被交联。橡胶核可构成50-95%,或60-90%重量的核壳橡胶粒子。

[0094] 核壳橡胶的核可以是共轭的二烯例如丁二烯,或低级烷基丙烯酸酯例如正-丁基-、乙基-、异丁基-或2-乙基己基丙烯酸酯的聚合物或共聚物。核聚合物可另外含有至多20%重量的其它共聚的单-不饱和单体例如苯乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等。核聚合物任选地被交联。核聚合物任选地含有至多5%的共聚的接枝-连接单体,所述单体具有两个或更多个不饱和的反应性不一样的位点,例如马来酸二烯丙基酯、富马酸单烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯等,至少一个反应性位点是非共轭的。

[0095] 核聚合物也可以是硅酮橡胶。这些材料往往具有低于-100℃的玻璃转变温度。具有硅酮橡胶核的核壳橡胶包括从Wacker Chemie, 慕尼黑,德国以商品名Genioperl购得的那些。

[0096] 壳聚合物,其任选地化学接枝或交联到橡胶核,可从至少一个低级烷基甲基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸叔-丁酯聚合。这样的甲基丙烯酸酯单体的均聚物可被使用。而且,至多40%重量的壳聚合物可从其它单亚乙烯基单体例如苯乙烯、乙酸乙烯酯、氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等形成。接枝的壳聚合物的分子量可在20,000和500,000之间。

[0097] 一种合适类型的核壳橡胶在壳聚合物中具有可与环氧树脂或环氧树脂硬化剂反应的反应性基团。缩水甘油基是合适的。这些可通过单体例如甲基丙烯酸缩水甘油基酯提

供。

[0098] 合适的核壳橡胶的一个实例属于美国专利申请公布号2007/0027233 (EP 1 632 533 A1)中描述的类型。如本文所述的核壳橡胶粒子包含交联橡胶核(在大多数情况下为丁二烯的交联共聚物)和壳(其优选地为苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油基酯和任选的丙烯腈的共聚物)。核壳橡胶优选地分散于也如在本文中所述的聚合物或环氧树脂中。

[0099] 合适的核壳橡胶包括,但不限于,由Kaneka Corporation以名称Kaneka Kane Ace销售的那些,包括Kaneka Kane Ace 15和120系列产品,包括Kanaka Kance Ace MX 120、Kaneka Kane Ace MX 153、Kaneka Kane Ace MX 154、Kaneka Kane Ace MX 156、Kaneka Kane Ace MX170,和Kaneka Kane Ace MX 257和Kaneka Kane Ace MX 120核壳橡胶分散体,及其混合物。

[0100] 稳定剂. 在一些实施方案中,可以通过在树脂中包含稳定剂来延长树脂的保质期和/或树脂在生产物体期间的适用期,通常其量为约0.001或0.01重量%,至多0.1,0.5或1重量%。合适的稳定剂包括但不限于pKa低于2的酸,如对甲苯磺酸,多磷酸酯等。例如见美国专利号4,839,442。

[0101] 2. 方法.

[0102] 三维中间体优选地通过增材制造,通常自底向上或自顶向下增材制造,从如上所述的树脂形成。这样的方法是已知的并描述于,例如,授权于Hull的美国专利号5,236,637、授权于Lawton的美国专利号5,391,072和5,529,473、授权于John的美国专利号7,438,846、授权于Shkolnik的美国专利号7,892,474、授权于El-Siblani的美国专利号8,110,135、授权于Joyce的U.S. 专利申请公布号2013/0292862和授权于Chen等人的2013/0295212,和授权于Robeson等人的PCT申请公布号W0 2015/164234。这些专利和申请的公开内容通过引用以其整体结合到本文中。

[0103] 一般来说,自顶向下的三维制造通过以下过程进行:

[0104] (a) 提供可聚合液体储器,其具有置于储器中的可聚合液体填充水平面和载体,载体和填充水平面限定其间的构建区;

[0105] (b) 用可聚合液体(即,树脂)填充构建区,所述可聚合液体包含(i) 光(通常紫外光)可聚合液体第一组分,和(ii) 双重固化系统的第二可凝固组分的混合物;且然后

[0106] (c) 用光照射构建区以从第一组分形成固体聚合物支架,并且也远离构建表面推进(通常降低)载体,以形成具有与三维物体相同的形状,或要赋予到三维物体的形状,并含有在未凝固的和/或未固化形式的支架中携带的所述第二可凝固组分(例如,第二反应性组分)的三维中间体。

[0107] 刮水片、刮刀,或光学透明的(刚性的或柔性的)窗口,可任选地以填充水平面提供以促进可聚合液体的铺平(根据已知的技术)。在光学透明的窗口的情况下,窗口提供三维中间体紧贴着其形成的构建表面,类似于如下讨论的自底向上三维制作的构建表面。

[0108] 一般来说,自底向上的三维制作通过以下过程进行:

[0109] (a) 提供载体和具有构建表面的光学透明的构件,载体和构建表面限定其间的构建区;

[0110] (b) 用可聚合液体(即,树脂)填充构建区,所述可聚合液体包含(i) 光(通常紫外

光)可聚合液体第一组分,和(ii)双重固化系统的第二可凝固组分的混合物;且然后

[0111] (c) 用光透过所述光学透明的构件照射构建区,以从第一组分形成固体聚合物支架,并且也远离构建表面推进(通常升高)载体,以形成具有与三维物体相同的形状,或要赋予到三维物体的形状,并含有在未凝固的和/或未固化形式的支架中携带的所述第二可凝固组分(例如,第二反应性组分)的三维中间体。

[0112] 在一些如在本发明的上下文中实施的自底向上或自顶向下三维制作的实施方案中,构建表面在形成三维中间体期间是静止的;在如在本发明的上下文中实施的自底向上三维制作的其它实施方案中,构建表面被倾斜、滑动、弯曲和剥离,和/或以别的方式发生易位或从生长的三维中间体释放,通常重复地,在形成三维中间体期间。

[0113] 在一些如在本发明的上下文中进行的自底向上或自顶向下三维制作的实施方案中,在填充和照射两个步骤期间,在制作一些,大部分,或全部三维中间体期间,维持可聚合液体(或树脂)与生长的三维中间体和构建表面二者液体接触。

[0114] 在一些如在本发明的上下文中进行的自底向上或自顶向下三维制作的实施方案中,在形成至少一部分的三维中间体期间,生长的三维中间体以无分层方式(例如,通过多重曝光或图案化光化辐射或光的“切片”)制作。

[0115] 在一些如在本发明的上下文中进行的自底向上或自顶向下三维制作的实施方案中,在形成至少一部分的三维中间体期间,生长的三维中间体以逐层方式(例如,通过多重曝光或图案化光化辐射或光的“切片”)制作。

[0116] 在一些采用刚性或柔性光学透明窗口的自底向上或自顶向下三维制作的实施方案中,润滑或不混溶液体可在窗口和可聚合液体(例如,氟化流体或油例如全氟聚醚油)之间提供。

[0117] 从前述应该了解到,在一些如在本发明的上下文中进行的自底向上或自顶向下三维制作的实施方案中,生长的三维中间体在其至少一个部分的形成期间以无分层方式制作,并且相同生长的三维中间体在其至少一个其它部分的形成期间以逐层方式制作。因此,操作模式可改变一次,或在多个场合,在无分层制作和逐层制作之间,如通过操作条件例如部件几何学所需的。

[0118] 在优选的实施方案中,中间体通过连续液相界面生产(CLIP)形成。CLIP是已知的并描述于,例如,PCT申请号PCT/US2014/015486(作为美国专利号9,211,678在2015年12月15日公布);PCT/US2014/015506(也作为美国专利号9,205,601在2015年12月8日公布),PCT/US2014/015497(也作为US 2015/0097316公布,并作为美国专利号9,216,546在2015年12月22日公布),和J. Tumbleston, D. Shirvanyants, N. Ermoshkin等人, 3D物体的连续液相界面生产(Continuous liquid interface production of 3D Objects), *Science* 347, 1349-1352(2015年3月16日在线公布)。在一些实施方案中,CLIP采用如上所述的自底向上三维制作的特征,但照射和/或所述推进步骤被执行,而且也同时在生长的物体和构建表面或窗口之间维持稳定的或持续的液相界面,例如通过:(i)连续维持可聚合液体与所述构建表面接触的死区,和(ii)连续维持所述死区和固体聚合物之间的聚合区的梯度(例如活性表面)并使其各自接触,聚合区梯度包含呈部分固化形式的第一组分。在CLIP的一些实施方案中,光学透明的构件包括半渗透构件(例如,含氟聚合物),和继续维持死区通过进料穿过光学透明构件的聚合的抑制剂进行,从而在死区建立抑制剂的梯度和

任选在聚合区的至少部分梯度。

[0119] 在一些实施方案中,稳定的液相界面可通过其它技术,例如通过提供不混溶液体作为在可聚合液体和光学透明的构件之间的构建表面,通过进料润滑剂至构建表面(例如,通过为半渗透的光学透明的构件,和/或用作其储器)等实现。

[0120] 虽然死区和聚合区梯度之间没有严格的边界(在那些位置中有两个接触),在一些实施方案中,聚合区梯度的厚度是至少与死区的厚度一样大。因此,在一些实施方案中,死区具有从0.01、0.1、1、2或10微米至高达100、200或400微米,或更大的厚度,和/或聚合区梯度和死区合起来具有从1或2微米至高达400、600或1000微米,或更大的厚度。因此聚合区梯度可以是厚的或薄的,这取决于在那时的特定加工条件。当聚合区梯度是薄的时,它也可被描述为在生长三维物体底部上的活性表面,单体可与其反应并连续与之形成增长的聚合物链。在一些实施方案中,聚合区梯度,或活性表面维持(同时聚合步骤继续)至少5、10、15、20或30秒至长达5、10、15或20分钟或更长的时间,或直至三维产品完成。

[0121] 用于本发明的抑制剂,或聚合抑制剂可以液体或气体的形式存在。在一些实施方案中,气体抑制剂是优选的。在一些实施方案中,液体抑制剂例如油或润滑剂可以采用。在进一步的实施方案中,溶于液体(例如油或润滑剂)的气体抑制剂可以采用。例如,氧溶于氟化流体中。特定的抑制剂将取决于要聚合的单体和聚合反应。对于自由基聚合单体,抑制剂可便利地是氧,其可以气体例如空气,富含氧的气体(任选地,但在一些实施方案中,优选含有另外的惰性气体,以减少其可燃性),或在一些实施方案中,以纯氧气体的形式提供。在备选的实施方案中,例如其中单体通过光产酸剂引发剂聚合,抑制剂可以是碱例如氨,痕量胺(如甲胺、乙胺、二和三烷基胺例如二甲胺、二乙胺、三甲胺、三乙胺等),或二氧化碳,包括其混合物或组合。

[0122] 所述方法还可包括破坏聚合区梯度经一段足以在所述三维物体中形成裂开线(cleavage line)的时间(例如,在故意裂开的预定的所需位置,或在其中防止裂开或减少裂开并不关键的所述物体中的位置),且然后复原聚合区梯度(如通过暂停,和恢复推进步骤,增加,然后降低照射强度,及其组合)的步骤。

[0123] CLIP可以不同的操作模式(即是说,推进载体和构建表面彼此离开的不同的方式)进行,包括连续、间歇、交互的,及其组合。

[0124] 因此在一些实施方案中,推进步骤以均匀的或可变的速率连续地进行,用恒定或间歇的光照或使构建区暴露到光源。

[0125] 在其它实施方案中,对于每一步骤或增量而言,推进步骤以均匀的增量(例如,从0.1或1微米至至多10或100微米,或更大)按顺序进行。在一些实施方案中,对于每个步骤或增量而言,推进步骤以可变的增量(例如,每个增量的范围从0.1或1微米至至多10或100微米,或更大)按顺序进行。增量的大小,连同推进的速率一起,将部分取决于因素例如要生产的制品的温度、压力、结构(例如,大小、密度、复杂程度、构型等)。

[0126] 在一些实施方案中,推进速率(是否按顺序或连续地进行)是从约0.1、1或10微米每秒至至多约100、1,000或10,000微米每秒,也取决于因素例如要生产的制品的温度、压力、结构,辐射强度等。

[0127] 在还有的其它实施方案中,载体相对于构建表面垂直往复运动,以提高或加速用可聚合液体构建区的再填充。在一些实施方案中,垂直往复运动步骤,其包括向上行程和向

下行程,以向上行程的行进距离大于向下行程的行进距离进行,从而同时部分地或全部地执行推进步骤(即,驱动载体在Z维上远离构建板)。

[0128] 在一些实施方案中,在该方法期间,可凝固或可聚合液体用随后的可凝固或可聚合液体更换至少一次(例如,通过切换“窗口”或“构建表面”和装置中可聚合液体的有关储器);任选地,当随后的可凝固或可聚合液体在随后的固化期间与各种先前的可凝固或可聚合液体交叉反应,以形成具有多个彼此共价耦合的结构片段的物体,每个结构片段具有不同的结构(例如,拉伸)性质(例如,刚性的漏斗或液体连接器部分,共价耦合到柔性管或管部分)。

[0129] 一旦三维中间体形成,它可从载体移去,任选地洗涤,任何支撑物任选地被移去,任何其它修饰任选地进行(切割、焊接、胶粘地结合、接合、研磨、钻孔等),且然后充分地加热和/或微波照射以进一步固化树脂并形成三维物体。当然,另外的修饰也可在加热和/或微波照射步骤后进行。

[0130] 洗涤可用任何合适的有机或水性洗涤液体,或其组合,包括溶液、悬浮液、乳液、微乳液等进行。合适的洗涤液体的实例包括,但不限于水、醇(例如,甲醇、乙醇、异丙醇等)、苯、甲苯等。这样的洗涤溶液可任选地含有另外的成分例如表面反应性剂等。目前优选的洗涤液体是水和异丙醇的50:50(体积:体积)溶液。洗涤方法例如描述于美国专利号5,248,456中的那些可被采用并包括在本文中。

[0131] 在中间体形成,任选如上所述的洗涤等后,然后被加热和/或微波照射以进一步固化中间体。加热可能是主动加热(例如,在烘箱中,例如电、气体或太阳能烘箱),或被动加热(例如,在常温下)。主动加热一般比被动加热更快速并且在一些实施方案中是优选的,但被动加热(例如简单地维持中间体在常温下一段充分的时间以进行进一步的固化)在一些实施方案中是优选的。

[0132] 在一些实施方案中,加热步骤在至少一个第一(烘箱)温度和第二(烘箱)温度下进行,其中第一温度大于常温,第二温度大于第一温度,和第二温度低于300℃(例如,具有在常温 and 第一温度之间,和/或在第一温度和第二温度之间的斜升或逐步增加)。

[0133] 例如,中间体可以逐步方式在约70℃-约150℃的第一温度,且然后在约150℃至200或250℃的第二温度下加热,而每次加热的持续时间取决于中间体的大小、形状,和/或厚度。在另一个实施方案中,中间体可通过斜升加热程序固化,伴有从常温至70-150℃的温度,和至高达250或300℃的最终(烘箱)温度,以加热速率0.5℃每分钟至5℃每分钟的变化斜升温度(例如见美国专利号4,785,075)。

[0134] 本领域技术人员应该明白,本发明描述的材料可用于其它增材制造技术,包括基于喷墨打印机的方法。

[0135] 3. 产品.

[0136] 上述树脂和方法对于制造强度高和刚性和/或耐高温的三维物体特别有用。可由本文所述的方法和树脂生产的产品的实例包括但不限于汽车,飞机和船只中的隔热罩或外壳(例如,“发动机盖下”的隔热罩或外壳),如用于卫星和航天器的微型流星偏转器,如泵外壳,叶轮,注塑模具,注塑模芯,医疗应用,其中部件必须经受住高温以用于消毒,电子封装等。

[0137] 在一些实施方案中,本文所述的方法和树脂用于制造手术仪器(例如,牵开器,扩

张器,解剖器和探头,抓紧器例如镊子,用于血管和其它器官的夹钳和堵闭器,转向器(distracters),抽吸尖端,用于通电装置如手术钻和皮刀的外壳,示波器和探头,测量仪器如直尺和卡尺,用于切割仪器如解剖刀和剪刀的手柄,白内障摘除仪器,手术夹具以及例如用于整形外科手术等的引导器),手术仪器托盘,用于手术仪器的支架和框架,口内装置(包括但不限于用于牙科应用的手术引导器,用于矫正正畸应用的保持器,腭扩张器,舌推动仪器,用于递送药物和漂白剂的托盘等)。

[0138] 在手术仪器的一些实施方案中,例如用于手术夹具和引导器,和/或成像夹具和引导器,仪器可以是计算机生成的定制仪器或患者特定仪器。可以用本文描述的材料和组合物制造的患者特定仪器的实例包括但不限于用于去除骨肿瘤的定制夹具;用于整形外科手术的定制夹具和引导器等。例如见美国专利号9,060,788;9,066,734;9,066,727;8,932,299;8,632,547;8,591,516;8,715,289;8,092,465;美国专利申请公布号2014/0025348和2012/0239045;和2011/0106093。

[0139] 在以下非限制性实施例中更详细地解释本发明的实施方案。

[0140] 实施例1

[0141] 氰酸酯双重固化树脂和产品

[0142] 57克1,1'-双(4-氰酰基苯基)乙烷,1.9克金属催化剂溶液(3000 ppm丙烯酸异冰片酯中的乙酰丙酮酸锌(II)水合物),28.5克市售可得的聚氨酯二丙烯酸酯(Sartomer PR013259),28.5克三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和1.14克苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦在行星式离心混合器中混合以产生均匀树脂。在连续暴露模式中使用连续液相界面生产(CLIP),使用具有 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度的385nm LED投影仪,以100mm/小时的打印速度将该树脂成形为三维中间体。将形成的材料在140℃下洗涤并固化30分钟,在160℃下固化30分钟,在180℃下固化2小时,在220℃下固化1小时,和在240℃下固化1小时,以产生所需产物。通过以前述方式产生双重固化的三维机械测试样品(例如“狗骨”样品)来评估双重固化产品的机械性质。材料性质在下表1中给出。

表 1.产品的材料性质	
拉伸模量(MPa)	3200-3500
极限拉伸强度(MPa)	100-110
伸长率(%)	4-5
挠曲模量(MPa)	3800-4200
挠曲强度(MPa)	150-180
玻璃转变温度(DMA, °C)	200-210
无切口悬臂梁式冲击强度(J/m)	200-400
热变形温度(°C)	198

[0144] 不希望受限于本发明的任何具体理论,相信在该实施例中描述的树脂如下图1-2中所述在形成双重固化三维物体的过程中进行反应(其中图2示出了两个双重固化反应,且

图2是方案1中所示的第二双重固化反应的详细视图)。

[0145] 图3中示出通过如上所述的方法由如上所述的双重固化树脂生产的示例性产品(叶轮)。

[0146] 实施例2

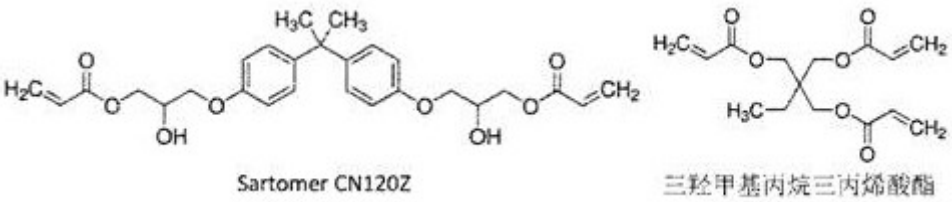
[0147] CE 1.1制剂

[0148] 48克1,1'-双(4-氰酰基苯基)乙烷,2.5克金属催化剂溶液(1500ppm丙烯酸异冰片酯中的乙酰丙酮酸锌(II)水合物),5.3克市售可得的聚氨酯二丙烯酸酯(Sartomer CN983),34.8克三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,8.73克市售可得的二丙烯酸酯(Sartomer CN120Z),1.0克苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦和0.1克2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑在行星式离心混合器中混合以产生均匀树脂。在连续暴露模式中使用连续液相界面生产(CLIP),使用具有5mW/cm²的光度的385LED LED投影仪,以100mm/小时的速度将该树脂成形为三维中间体。将形成的材料在95℃下洗涤并预固化90分钟。在该预固化之后,部件在120℃固化60分钟,在180℃固化120分钟,且在220℃下固化60分钟,以产生所需产物。由这种树脂生产的双重固化产品的机械性质通过以这种方式生产机械测试样品来评估,并在下表2中给出。

[0149]

表 2.产品的材料性质	
拉伸模量(MPa)	3600-4000
极限拉伸强度(MPa)	90-100
伸长率(%)	3-6
挠曲模量(MPa)	
挠曲强度(MPa)	
玻璃转变温度(°C)	210
悬臂梁式冲击强度(J/m)	
热变形温度(°C)	

[0150]



[0151] 实施例3

[0152] 具有AroCv XU371[™]的树脂和产品

[0153] 24克1,1'-双(4-氰酰基苯基)乙烷,24克市售可得的酚醛清漆基氰酸酯(Huntsman XU371),2.5克金属催化剂溶液(1500ppm丙烯酸异冰片酯中的乙酰丙酮酸锌(II)水合物),25克市售可得的聚氨酯二丙烯酸酯(Sartomer CN983),25克三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和1.0克苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦在行星式离心混合器中混合以产生均匀树

脂。在连续暴露模式下使用连续液相界面生产 (CLIP), 使用具有 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度的 385nm LED 投影仪, 以 $100\text{mm}/\text{小时}$ 的速度将该树脂成形为三维中间体。将形成的材料在 95°C 下洗涤并预固化 90 分钟。在该预固化之后, 部件在 120°C 下固化 60 分钟, 在 180°C 下固化 120 分钟, 在 220°C 下固化 60 分钟, 且在 240°C 下固化 60 分钟, 以产生所需产物。由这种树脂树脂生产的产品的机械性质通过以这种方式生产双重固化的机械测试样品来评估, 并在下表 3 中给出。

[0154]

表 3. 产品的材料性质.	
拉伸模量(MPa)	3900-4100
极限拉伸强度(MPa)	85-95
伸长率(%)	2-3
挠曲模量(MPa)	
挠曲强度(MPa)	
玻璃转变温度($^\circ\text{C}$)	240
悬臂梁式冲击强度(J/m)	
热变形温度($^\circ\text{C}$)	

[0155]



[0156] 实施例4

[0157] 具有Irgacure 369TM和ITX的树脂和产品

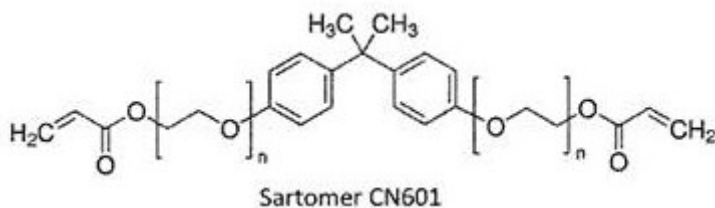
[0158] 48克1,1'-双(4-氰酰基苯基)乙烷, 2.5克金属催化剂溶液(1500ppm丙烯酸异冰片酯中的乙酰丙酮酸锌(II)水合物), 5.3克市售可得的聚氨酯二丙烯酸酯(Sartomer CN983), 34.8克三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 8.73克市售可得的二丙烯酸酯(Sartomer CN120Z), 0.9克2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1和0.1克2-异丙基噻吨酮在行星式离心混合器中混合以产生均匀树脂。在连续打印模式中使用连续液相界面生产 (CLIP), 使用具有 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度的 385nm LED 投影仪, 以 $100\text{mm}/\text{小时}$ 的打印速度将该树脂成形为中间产品。将形成的材料在 95°C 下洗涤并预固化 90 分钟。在该预固化之后, 最终产品部件在 120°C 下固化 60 分钟, 在 180°C 下固化 120 分钟, 且在 220°C 下固化 60 分钟, 以产生所需产物。如此生产的产品的机械性质通过从双重固化树脂生产机械测试样品来评估。

[0159] 实施例5

[0160] 不具有聚氨酯丙烯酸酯的树脂和产品

[0161] 50克1,1'-双(4-氰酰基苯基)乙烷, 2.5克金属催化剂溶液(1500ppm丙烯酸异冰片酯中的乙酰丙酮酸锌(II)水合物), 6克市售可得的二丙烯酸酯(Sartomer CN120Z), 14克的市售可得的二丙烯酸酯(Sartomer SR601), 20克三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 1克2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1和0.1克Wikoff黑色分散体在行星式离心混合器中混合以产生均匀树脂。

[0162]



[0163] 在连续暴露模式中使用连续液相界面生产 (CLIP), 使用具有 $5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度的 385nm LED 投影仪, 以 100mm/小时的打印速度将该树脂成形为三维中间体。将形成的材料在 95°C 下洗涤并预固化 90 分钟。在该预固化之后, 部件在 120°C 下固化 60 分钟, 在 180°C 下固化 120 分钟, 和在 220°C 下固化 60 分钟, 以产生所需产物。如此生产的部件的机械性质通过直接生产机械测试样品来评估, 并在下表 4 中给出。

[0164]

表 4. 产品的材料性质.	
拉伸模量(MPa)	3700-3900
极限拉伸强度(MPa)	90-100
伸长率(%)	3-5%
挠曲模量(MPa)	
挠曲强度(MPa)	
玻璃转变温度($^\circ\text{C}$)	215
悬臂梁式冲击强度(J/m)	
热变形温度($^\circ\text{C}$)	

[0165] 实施例6

[0166] CE 1.2 制剂

[0167] 48克 1,1'-双(4-氰酰基苯基)乙烷, 0.004克乙酰丙酮酸锌(II)水合物, 2.5克丙烯酸异冰片酯, 22.8克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯, 25.5克市售可得的双甲基丙烯酸酯 (Sartomer C154) 和 1.75克苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦在行星式离心混合器中混合以产生均匀树脂。在连续暴露模式中使用连续液相界面生产 (CLIP), 使用具有 $9\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度的 385nm LED 投影仪, 以 133mm/小时的速度, 将该树脂成形为三维中间体。将形成的材料在 95°C 下洗涤并预固化 90 分钟。在该预固化之后, 部件在 120°C 下固化 60 分钟, 在 180°C 下固化 120 分钟, 在 220°C 下固化 60 分钟, 以产生所需产物。由这种树脂生产的双重固化产品的机械性质通过以这种方式生产机械测试样品来评估, 并在下表 6 中给出。

[0168]

表 6.产品的材料性质	
拉伸模量(MPa)	4000-4200
极限拉伸强度(MPa)	100-110
伸长率(%)	2-5
挠曲模量(MPa)	
挠曲强度(MPa)	
玻璃转变温度(°C)	215
悬臂梁式冲击强度(J/m)	
热变形温度(°C)	

[0169] 实施例7

[0170] 具有预聚物的氰酸酯

[0171] 1,1'-双(4-氰酰基苯基)乙烷在120°C下加热以促进配制前的部分聚合。通过红外光谱监测转化程度,且发现16小时后为13%,且20小时后为27%。在这些时间取出等分试样以下列方式配制,打印和表征:

[0172] 48克1,1'-双(4-氰酰基苯基)乙烷或其预聚物,0.004克乙酰丙酮酸锌(II)水合物,2.5克丙烯酸异冰片酯,22.8克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,25.5克市售可得的二甲基丙烯酸酯(Sartomer CN154)和1.75克苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦在行星式离心混合器中混合以产生均匀树脂。在连续暴露模式中使用连续液相界面生产(CLIP),使用具有9mW/cm²的光强度的385nm LED投影仪,以133mm/小时的速度将该树脂成形为三维中间体。该部件在95°C下固化60分钟,在120°C下固化120分钟,在180°C下固化120分钟,且在220°C下固化60分钟,以产生所需产物。由这种树脂生产的双重固化产品的机械性质通过以这种方式生产机械测试样品来评估,并在下表7中给出。除了热收缩率降低之外,在热固化期间树脂渗出和部分开裂的量从0-27%预聚物转化率显著降低。

[0173]

表 7.预先聚合 CE 的材料性质			
	<u>0%预聚物</u> <u>转化率</u>	<u>13%预聚物</u> <u>转化率</u>	<u>27%预聚物</u> <u>转化率</u>
拉伸模量(MPa)	3800-4000	3800-4000	3700-3900
极限拉伸强度(MPa)	95-105	95-105	85-95
伸长率(%)	3-5	3-5	3-4
玻璃转变温度(°C, tanD)	215	215	215
热收缩率	0.4-0.6%	0.2-0.3%	0.1-0.2%

[0174] 实施例8

[0175] 具有二氧化硅填充剂的氰酸酯

[0176] 24克1,1'-双(4-氰酰基苯基)乙烷,24克二氧化硅(~99%,0.5-10 μ m(约80%在1-5 μ m之间),Sigma-Aldrich),0.004克乙酰丙酮酸锌II)水合物,2.5克丙烯酸异冰片酯,22.8克三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,25.5克市售可得的二甲基丙烯酸酯(Sartomer CN154)和1.75克苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦在行星式离心混合器中混合以产生均匀树脂。在连续暴露模式中使用连续液相界面生产(CLIP),使用具有9mW/cm²的光强度的385nm LED投影仪,以133mm/小时的速度将该树脂成形为三维中间体。该部件在95℃下固化60分钟,在120℃下固化120分钟,在180℃下固化120分钟,且在220℃下固化60分钟,以产生所需产物。由这种树脂生产的双重固化产品的机械性质通过以这种方式生产机械测试样品来评估,并在下表8中给出。

[0177]

表 8.产品的材料性质	
模量(在后固化前, MPa)	475
拉伸模量(在后固化后, MPa)	5300-5700
极限拉伸强度(MPa)	80-90
伸长率(%)	1-3
玻璃转变温度(°C, tanD)	200

[0178] 以上是对本发明的说明,不应被解释为对本发明的限制。本发明由以下权利要求限定,其中包括权利要求的等同物。

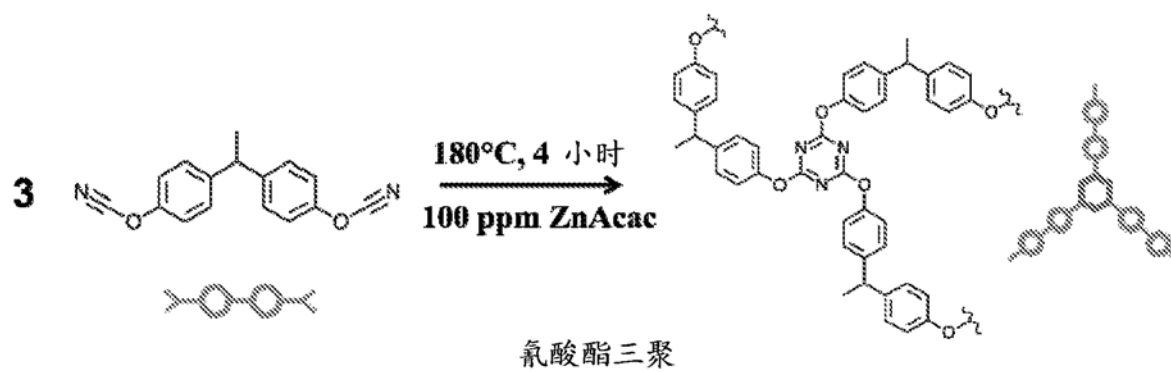


图 1

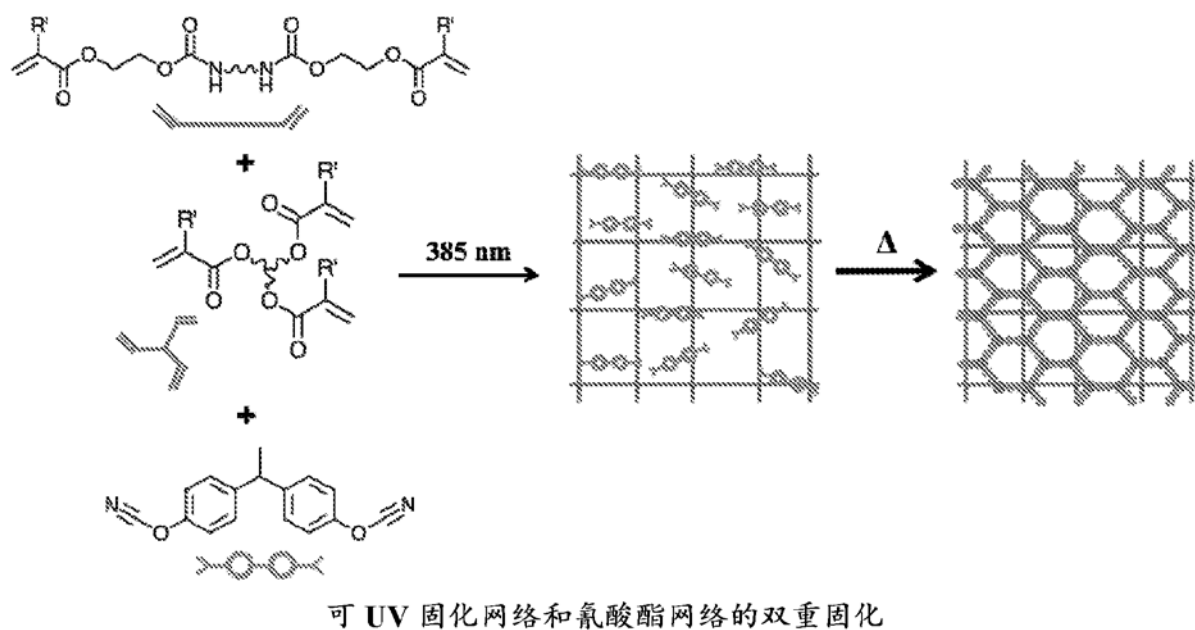
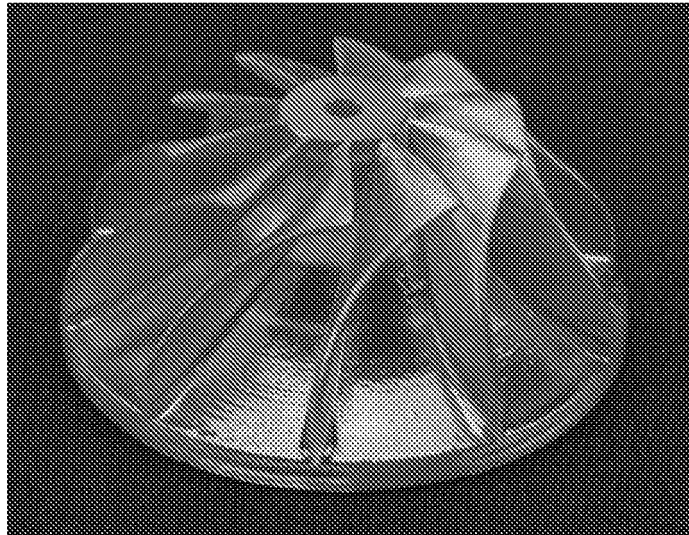


图 2



由双重固化氰酸酯树脂产生的叶轮

图 3