



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201012635 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：098119060

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 08 日

(51)Int. Cl. : **B29C67/02 (2006.01)**

(30)優先權：2008/06/11 德國 102008002352.3

(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)
德國

(72)發明人：史契特 岡特 SCHMITT, GUENTER (DE)；酷 吉爾伯特 KUEHL, GILBERT
(DE)；瑞爾邁爾 湯瑪斯 RIERMEIER, THOMAS (DE)；史蒂芬 亞民 STEFFAN,
ARMIN (DE)；波普 德克 POPPE, DIRK (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 15 頁

(54)名稱

逐層疊加製法－3 D 印製

ADDITIVE FABRICATION-3-D PRINT

(57)摘要

本發明係有關逐層疊加製法，其可由粉末基質製造彩色的三維物件，在材料固化的過程中不需額外的步驟。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201012635 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：098119060

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 08 日

(51)Int. Cl. : **B29C67/02 (2006.01)**

(30)優先權：2008/06/11 德國 102008002352.3

(71)申請人：贏創羅恩有限責任公司 (德國) EVONIK ROHM GMBH (DE)
德國

(72)發明人：史契特 岡特 SCHMITT, GUENTER (DE)；酷 吉爾伯特 KUEHL, GILBERT
(DE)；瑞爾邁爾 湯瑪斯 RIERMEIER, THOMAS (DE)；史蒂芬 亞民 STEFFAN,
ARMIN (DE)；波普 德克 POPPE, DIRK (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 15 頁

(54)名稱

逐層疊加製法－3 D 印製

ADDITIVE FABRICATION-3-D PRINT

(57)摘要

本發明係有關逐層疊加製法，其可由粉末基質製造彩色的三維物件，在材料固化的過程中不需額外的步驟。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關逐層疊加製法，其可由粉末基質製造彩色的三維物件，在材料固化的過程中不需額外的步驟。

【先前技術】

快速原型製作或快速製造方法，或一般而言的逐層疊加製法，為目標將可取得的 3-D CAD 數據直接且快速轉變為工件的方法，若可能的話不使用任何人工介入或模子。

在快速原型設製作法中，有兩組方法。在一個程序中，將施於整個表面的材料選擇性地黏合（選擇性黏合法）。立體微影術（Stereolithography）和選擇性雷射法（SLS）為經由此原理操作的習知方法。在其他的處理技術中，將材料選擇性地沈積及黏合（選擇性施用）。

EP 0171069 揭示，在立體微影術的期間，液態聚合物樹脂層被沈積及藉由可旋轉雷射束選擇性引入能量而選擇性地固化。

WO 88/02677 說明 SLS 方法，在該方法期間施以燒結材料的層且選擇性地熔融至某個程度且從而黏合。此處再藉由可旋轉式雷射束進行能量的選擇性引入。

WO 95/05943 揭示由快速原型製作組選擇性施用。構造材料係藉由按需滴墨（drop-on-demand）列印頭選擇性地沈積於處理區域的選定子區域中。其餘的子區域也藉由按需滴墨列印頭填充熔融蠟當作支撐材料。在前一層固化

之後才將各個後繼層沈積在該前一層上。此過程一層接著一層重複進行，直到該三維結構達成爲止。

然而，按需滴墨列印頭可只施用非常小的蠟或類似支撐材料（如樹脂）的小滴，因爲該材料具有特有的表面張力。沈積蠟滴以供填充各層中支撐結構的大體積爲非常麻煩的過程，因此對大物件而言可能需要許多天的生產時間。

EP1227926 說明一種快速原型製作法，其中利用一層接著一層的方法建立構造材料層，及支撐流體填充其餘子區域。所用的液體樹脂材料以存在於此支撐液中的化學試劑予以後處理以使此材料硬化。此硬化方法係經由熱引起。此處的缺點爲該處理涉及液體，且這在避免運送和儲存期間的損失方面對於成分寄予特定要求。再者複雜的結構必需使用支撐系統結構的支撐結構直到其做好爲止，且接著該方法需要其他供該等支撐結構移除的步驟，例如溶於適當媒介中。

【發明內容】

一個目的在於提供不需使用支撐流體操作的 3-D 列印方法。

一個目的在於能製造具有足夠強度的物件。本發明係爲了避免任何下游涉及施用提高強度的塗層或藉由下游烘烤法固化的操作。

然而，另一個意圖在於避免細塵的問題，及其對健康

危害的可能性，該細塵可能源於固體的使用。

另一個目的在於能提供彩色物件，在此的意圖為此方法中不需額外步驟以加入色彩。

該目的已經經由多重連續施用粉末材料薄層而製造三維結構的方法達到，其特徵為將反應性（甲基）丙烯酸甲酯/聚（甲基）丙烯酸甲酯黏合劑施於粉末基質，其中該黏合劑包含加速劑且該基質包含起始劑系統。

【實施方式】

令人驚訝的是，頃發現當該等薄層係施以本發明的反應性（甲基）丙烯酸甲酯/聚（甲基）丙烯酸甲酯黏合劑（其包含加速劑）時，在與位於該粉末基質中的起始劑接觸之際反應立刻被引起。這導致固體結構立即形成。

頃亦發現該加速劑可存在於該粉末基質中或該黏合劑中。

（甲基）丙烯酸酯在此意指甲基丙烯酸酯（例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等等），或丙烯酸酯類（例如丙烯酸乙基己酯、丙烯酸乙酯等等），及此二者的混合物。

染料可有利地被加至該黏合劑。

任何想要的染料均可被加至該黏合劑，較佳為三原色和黑色。在一個特定具體實施例中，該黏合劑為無色。

該黏合劑包含選自下列各項所組成的群組之反應性（甲基）丙烯酸甲酯/聚（甲基）丙烯酸甲酯：（甲基）丙

烯酸酯類、（甲基）丙烯酸類、（甲基）丙烯酸醯胺類或陽離子型（甲基）丙烯酸酯類及/或其混合物。

這些為眾所周知的單體。在這些當中尤其是衍生自飽和醇類的（甲基）丙烯酸酯類，實例為（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸異丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸第三丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸己酯、（甲基）丙烯酸庚酯、（甲基）丙烯酸辛酯、（甲基）丙烯酸異辛酯及（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯；衍生自不飽和醇類的（甲基）丙烯酸酯類，例如（甲基）丙烯酸油酯、（甲基）丙烯酸 2-丙炔酯、（甲基）丙烯酸烯丙酯、（甲基）丙烯酸乙烯酯；（甲基）丙烯酸芳酯類，如（甲基）丙烯酸苯甲酯或（甲基）丙烯酸苯酯，其中在各例中該等芳基部分可為未經取代或具有至多 4 個取代基；（甲基）丙烯酸環烷酯，如（甲基）丙烯酸 3-乙烯基環己酯、（甲基）丙烯酸苄醇酯；（甲基）丙烯酸羥基烷酯，如（甲基）丙烯酸 3-羥基丙酯、（甲基）丙烯酸 3,4-二羥基丁酯、（甲基）丙烯酸 2-羥基乙酯、（甲基）丙烯酸 2-羥基丙酯；甘醇二（甲基）丙烯酸酯類，如 1,4-丁二醇（甲基）丙烯酸酯，醚醇類的（甲基）丙烯酸酯類，例如（甲基）丙烯酸四氫呋喃甲酯、（甲基）丙烯酸乙烯氧基乙氧基乙酯；（甲基）丙烯酸的醯胺類和腈類，例如 N-（3-二甲基胺丙基）（甲基）丙烯酸醯胺、N-（二乙基膦基）（甲基）丙烯酸醯胺、1-甲基丙烯酸醯基醯胺基-2-甲基-2-丙醇；含硫

的甲基丙烯酸酯類，如（甲基）丙烯酸乙亞磺醯基乙酯、（甲基）丙烯酸 4-硫代氰酸丁酯、（甲基）丙烯酸乙基磺醯基乙酯、（甲基）丙烯酸硫代氰酸甲酯、（甲基）丙烯酸甲基亞磺醯基甲酯、雙（（甲基）丙烯酸醯氧基乙基）硫醚；多官能基（甲基）丙烯酸酯類，如三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯。

這些單體可單獨使用或以混合物的形態使用。在此特佳的混合物為包含甲基丙烯酸酯類和丙烯酸酯類者。

特佳為衍生自具有 1 至 40 個碳原子，較佳 1 至 24 個碳原子的飽和醇類之（甲基）丙烯酸酯類，其中醇部分可為線性或分支。

特佳為（甲基）丙烯酸二甲基胺乙酯、氯化甲基丙烯酸三甲基銨乙酯（trimethylammoniumethyl methacrylate）、二甲基胺丙基甲基丙烯酸醯胺及氯化三甲基銨丙基甲基丙烯酸醯胺（trimethylammoniumpropyl methacrylamide chloride）。

頃發現該粉末基質可由有機或無機珠形材料構成。在此有益的是該粉末基質係由具有變化粒徑分佈的材料構成。

適合的珠形材料具有 2 至 500 μm ，較佳 2 至 50 μm ，特佳 5 至 30 μm 的珠子直徑。

可以使用有機材料，較佳由聚（甲基）丙烯酸甲酯或聚醯胺及其混合物構成。

然而，也可以使用無機材料，較佳由 SiO_2 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$

及其混合物構成。

各種由該粉末基質中的起始劑及加速劑構成的系統均適合。在此該加速劑可存在於該粉末基質或該黏合劑中。

較佳的起始劑（氧化性物質）為氯化鈷（III）、過氧化物（如氫過氧化第三丁基（*tert*-butyl hydroperoxide））、氯化鐵（III）、過硼酸和其鹽類、過錳酸鹽和過硫酸根陰離子。過氧化氫同樣可以使用。非常特佳的起始劑為過氧化苯甲醯基（BPO）及過氧化月桂醯基。該等起始劑可單獨用於可聚合性組成物的硬化，或較佳與加速劑組合使用。

較佳的加速劑（還原性物質）為胺類，特別是選自由下列各項所組成的群組：甲苯胺類、抗壞血酸衍生物、巴比妥酸衍生物、氯化鈷（II）、氯化鐵（II）、硫酸鐵（II）、胼、草酸、硫脲及連二亞硫酸根或亞硫酸根陰離子的鹽類，非常特佳為 N,N-二甲基-對甲苯胺及苯甲基苯基巴比妥酸（BPBS）。

光起始劑可被加至該黏合劑，以加速硬化。可使用的光起始劑為苯偶姻烷基醚類、苯甲基單縮酮類、醯基磷氧化物或脂族和芳族 1,2-二酮基化合物（如蒽醌）。

當這些或其他適合的黏合劑與加速劑接觸及與對應的起始劑接觸，在施加點發生化學反應，這導致該基質硬化。

該黏合劑液體通常藉由安排於粉末材料貯槽上方的移動匣之方式施加。在可用於彩色物件上操作的方法中，如

有關 2-D 噴墨彩色列表機的先前技藝中所知的，多個彩色匣可被使用，其包含該黏合劑、該加速劑及染料，以及其他助劑和添加物。該匣包含至少一個黏合劑噴射器，各個噴射器具有耦合的黏合劑供應器，用於將黏合劑選擇性施於該構造材料層。

可將各種量的黏合劑施於該粉末基質的層中。可用不同量的黏合劑控制局部強度。因此特別在外側或蒙受相對高應力的部位達到較高的強度。

根據本發明，使用彩色及無色黏合劑。爲了製造多色物件，將黏合劑及染料的小滴選擇性地施於該粉末基質。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98119060

※申請日：98年06月08日

※IPC分類：B29C 67/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

逐層疊加製法-3D印製

Additive fabrication - 3-D print

二、中文發明摘要：

本發明係有關逐層疊加製法，其可由粉末基質製造彩色的三維物件，在材料固化的過程中不需額外的步驟。

三、英文發明摘要：

The invention relates to an additive fabrication process which can produce coloured three-dimensional articles from a powder matrix, without additional steps in the process for the solidification of the material.

七、申請專利範圍：

1.一種逐層疊加製造方法，其係經由多重連續施用粉末材料薄層而製造三維結構，該方法的特徵為將反應性（甲基）丙烯酸甲酯/聚（甲基）丙烯酸甲酯黏合劑施於粉末基質，其中該黏合劑包含加速劑且該基質包含起始劑系統。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該黏合劑包含染料。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該黏合劑包含三原色和黑色。

4.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該黏合劑為無色。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該黏合劑包含選自下列各項所組成的群組之反應性（甲基）丙烯酸甲酯/聚（甲基）丙烯酸甲酯：（甲基）丙烯酸酯類、（甲基）丙烯酸類、（甲基）丙烯酸醯胺類或陽離子型（甲基）丙烯酸酯類及其混合物。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該粉末基質係由有機或無機珠形材料構成。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該粉末基質係由具有變化粒徑分佈的材料構成。

8.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該粉末基質係由珠子直徑 2 至 500 μm ，較佳 2 至 50 μm ，特佳 5 至 30 μm 的珠形材料構成。

9.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該粉末基質係由有機材料，較佳聚（甲基）丙烯酸甲酯或聚醯胺及其混合物構成。

10.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該粉末基質係由無機材料，較佳 SiO_2 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及其混合物構成。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以一或多種還原劑（還原性物質）作為加速劑，較佳為胺類，特別是選自由下列各項所組成的群組：甲苯胺類、抗壞血酸衍生物、巴比妥酸衍生物、氯化鈷（II）、氯化鐵（II）、硫酸鐵（II）、胼、草酸、硫脲及連二亞硫酸根或亞硫酸根陰離子的鹽類，非常特佳為 N,N-二甲基-對甲苯胺及苯甲基苯基巴比妥酸（BPBS）。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該起始劑為氧化劑（氧化性物質），較佳選自由下列各項所組成的群組：過氧化物（如氫過氧化第三丁基（tert-butyl hydroperoxide））、氯化鐵（III）、氯化鈷（III）、過硼酸和其鹽類、過錳酸鹽和過硫酸根陰離子、過氧化氫，或特佳為過氧化苯甲醯基或過氧化月桂醯基。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將選自由下列各項所組成的群組之光起始劑加至該黏合劑以供加速硬化：苯偶姻烷基醚類、苯甲基單縮酮類、醯基磷氧化物或脂族和芳族 1,2-二酮基化合物（如蒽醌）。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無