



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105585822 B

(45)授权公告日 2018.10.09

(21)申请号 201510706786.3

(22)申请日 2015.10.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105585822 A

(43)申请公布日 2016.05.18

(30)优先权数据

14/537215 2014.11.10 US

(73)专利权人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

(72)发明人 G·G·塞克里潘特 K·周

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.

C08L 67/02(2006.01)

C08G 63/16(2006.01)

B33Y 70/00(2015.01)

B33Y 10/00(2015.01)

(56)对比文件

US 5121329 A,1992.06.09,

WO 2013097013 A1,2013.07.04,

CN 103980449 A,2014.08.13,

CN 103992628 A,2014.08.20,

CN 103980675 A,2014.08.13,

CN 103980467 A,2014.08.13,

审查员 张素蕴

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

用于三维打印的可持续材料

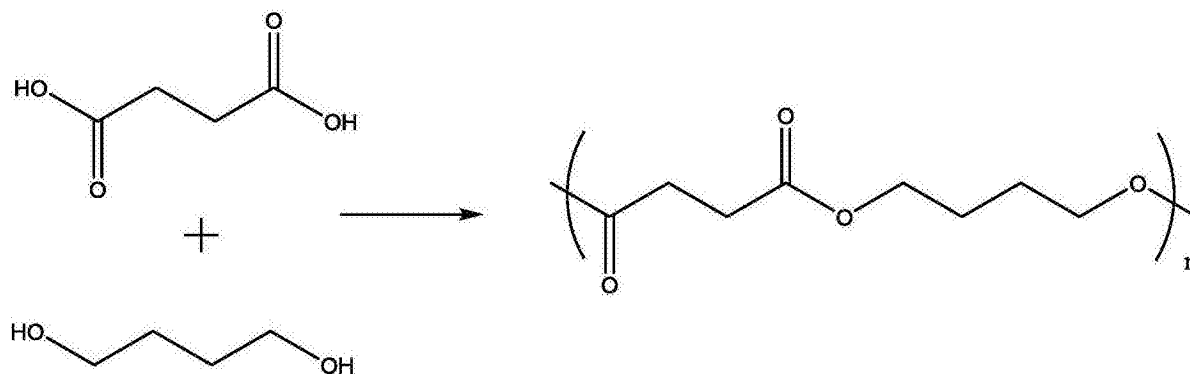
(57)摘要

本发明公开了一种适用于三维打印的可持续材料。可持续材料包含衍生自生物基二酸单体和生物基二醇单体的树脂。所得可持续材料提供比常规材料稳固得多的具有不同性质的3-D打印材料。

1. 一种打印方法,其包括

提供热塑性长丝,其中所述热塑性长丝还包含

衍生自生物基二酸单体和生物基二醇单体的可持续树脂,其中,所述可持续树脂是聚琥珀酸丁二醇酯,所述可持续树脂的重均分子量为10,000克/摩尔至500,000克/摩尔;进一步地,其中所述聚琥珀酸丁二醇酯是通过如以下反应所示的生物基琥珀酸和1,4-丁二醇的反应而制得的:



其中n为100至100,000;

着色剂,和

任选的添加剂;

将所述热塑性长丝加热至其熔点;

逐层挤出经熔化的热塑性长丝;和

由经熔化的热塑性长丝(layer)形成三维物体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述加热步骤在160至260℃的温度下进行。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述可持续树脂衍生自48至52摩尔当量%的生物基二酸单体,和48至52摩尔当量%的生物基二醇单体,前提是两者之和为100%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其还包括冷却和固化所形成的三维物体。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述三维打印材料具有0.5吉帕斯卡至5吉帕斯卡的杨氏模量。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述三维打印材料具有10兆帕至100兆帕的屈服应力。

用于三维打印的可持续材料

技术领域

[0001] 本发明的实施例涉及三维 (3D) 打印。更具体地,提供了一种在与打印3-D物体相关的应用中使用的可持续生物基组合物、用于打印3-D物体的包含可持续生物基组合物的油墨组合物以及使用它们的方法。

背景技术

[0002] 三维 (3-D) 打印已成为用于产生各种原型的流行方法。存在数种不同的3-D打印方法,但最广泛使用且最便宜的是称为熔融沉积成型 (FDM) 的过程。FDM打印机使用热塑性长丝,所述热塑性长丝被加热至其熔点,然后逐层挤出,以产生三维物体。

[0003] FDM打印机使用构成最终物体的打印材料和充当支架以在打印物体时支撑物体的支撑材料。用于FDM的最常见的打印材料为丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS),其为热塑性的,并具有约105℃的玻璃化转变温度。用于FDM的另一常见的打印材料为聚乳酸 (PLA),其为衍生自可再生资源的可生物降解的热塑性脂肪族聚酯,并具有60-65℃的玻璃化转变温度。ABS和PLA均易于熔化并配合至小模具中。这些塑料通常必须被加热至180至260℃之间以熔化。与加热过程中热塑性塑料的分解相关的健康问题已引起关注,例如ABS,其可在加热过程中释放挥发性有机化合物 (VOC),如苯乙烯、乙基苯和丙烯腈。PLA也具有从支撑材料中去除,以及水分吸收、喷嘴处的气泡喷射、变色,在发生解聚的高温下与水的反应的问题。

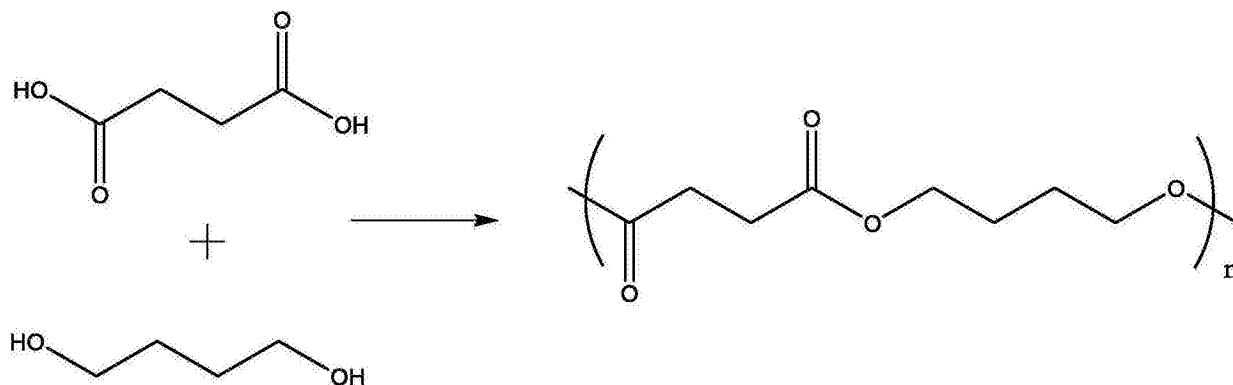
[0004] 因此,需要开发在FDM打印机中使用并具有不同的稳固性质(包括具有更高的冲击强度、非水分敏感性的以及不发出VOC)的不同材料。也希望制备具有与目前市场上可得的材料不同的性质的其他3D材料,使得制造者和消费者可选择所产生的3D物体所需的性质。另外,一直希望也发现更为环境友好的材料,如衍生自可再生资源的那些材料。最终目标是发现高品质、低成本且“绿色”的3-D打印材料,使得这些打印机对于普通消费者以及制造者更可得和可用。

发明内容

[0005] 根据本文所示的实施例,提供了一种可持续三维打印材料,其包含衍生自生物基二酸和生物基二醇单体的可持续树脂、着色剂和任选的添加剂。

[0006] 在某些实施例中,本公开提供了一种可持续三维打印材料,其包含:如以下反应所示衍生自生物基琥珀酸和生物基1,4-丁二醇的可持续树脂、着色剂和任选的添加剂:

[0007]



[0008] 其中n为约100至约100,000。

[0009] 在另外的实施例中,提供了一种打印方法,其包括提供热塑性长丝,其中所述热塑性长丝还包含:

[0010] 衍生自生物基二酸单体和生物基二醇单体的可持续树脂、着色剂和任选的添加剂;将所述热塑性长丝加热至其熔点;逐层挤出经熔化的热塑性长丝;以及由经熔化的热塑性长丝形成三维物体。

具体实施方式

[0011] 在如下描述中,应了解在不偏离本公开的范围的情况下可使用其他实施例,可进行结构和操作改变。

[0012] 能量和环境政策、增加的不稳定的油价以及对全球化石储备的快速消耗的公共/政治意识产生了对寻找衍生自回收塑料和生物材料的可持续单体的需要。这种单体可用于广泛领域的应用。

[0013] 本发明的实施例公开了一种适用于3-D打印的可持续材料,其包含获自生物基材料的发酵的树脂。本发明的实施例由衍生自玉米或玉米淀粉的葡萄糖的发酵获得可持续树脂。如以下更全面地描述,该树脂显示用于3D打印的所需性质。

[0014] 如本文所用,术语“任选的”或“任选地”意指随后描述的事件或情况 可发生或不发生,且描述包括其中所述事件或情况发生的实例和所述事件或情况不发生的实例。

[0015] 术语“三维打印系统”、“三维打印机”、“打印”等通常描述通过选择性沉积、喷墨和熔融沉积成型而制备三维物体的各种固体无模制造技术。

[0016] 如本文所用的术语“冻结”指在三维打印过程中材料的固化、胶凝或硬化。

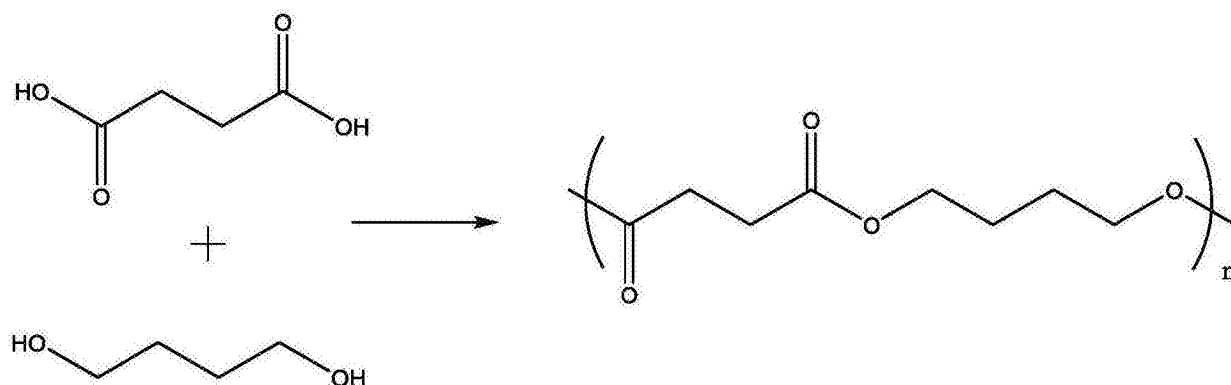
[0017] 术语“可持续”包括经回收或可回收材料,以及生物质或生物衍生或生物基材料。这些材料通常被认为是环境友好的。术语“生物衍生”或“生物基”用于意指由衍生自植物材料的一种或多种单体组成的树脂。通过使用可再生的生物衍生的原料,制造者可降低他们的碳排放,并达到零碳排放或甚至碳中和排放。生物基聚合物就特定的能量和排放节约而言也是极有吸引力的。使用生物基原料可有助于提供国内农业收入的新来源,并降低经济风险和与对从不稳定地区进口的石油的依赖相关的不确定性。

[0018] 本发明的实施例的可持续树脂可衍生自生物基二酸和生物基二醇。用于制备本发明的生物衍生的树脂所用的生物基二酸的例子包括但不限于琥珀酸、2,5-呋喃二羧酸、衣康酸和它们的混合物。用于制备本发明的生物衍生的树脂所用的生物基二醇的例子包括但

不限于1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇和它们的混合物。

[0019] 在一个具体实施例中,二酸为生物基琥珀酸,二醇为生物基1,4-丁二醇。在这种实施例中,琥珀酸可获自玉米衍生的葡萄糖(例如玉米糖浆)的发酵。由所述生物基琥珀酸,可随后通过氢化还原过程衍生得到1,4-丁二醇。更具体地,生物基琥珀酸可通过细菌或低pH酵母发酵以及经由直接结晶的下游加工而获得。在实施例中,可持续树脂可选自聚-(琥珀酸丁二醇酯)、聚-(2,5-呋喃酸丁二醇酯)、聚-(衣康酸丁二醇酯)、聚-(琥珀酸丙二醇酯)、聚-(2,5-呋喃酸丙二醇酯)、聚-(衣康酸丙二醇酯)和它们的混合物。在一个实施例中,可持续树脂为通过如以下反应所示的生物基琥珀酸和1,4-丁二醇的反应而制得的聚琥珀酸丁二醇酯(PBS):

[0020]



[0021] 其中n大于100,或为约100至约100,000。在这些实施例中,树脂的重均分子量为约10,000克/摩尔至约500,000克/摩尔,或约10,000克/摩尔至约100,000克/摩尔。在本发明的实施例中,分子量和n值必须高,使得所得树脂非常硬和柔性,这些为用于打印3D物体所需的性质。该要求不同于其他打印技术,例如仅需要在诸如纸的平坦基材上简单打印的使用调色剂的打印。

[0022] 在一些实施例中,可持续树脂具有约0.5吉帕斯卡(GPa)至约5GPa、约1GPa至约3GPa或约1GPa至约2GPa的杨氏模量。

[0023] 在一些实施例中,可持续树脂具有约10兆帕(MPa)至约100Mpa、约20MPa至约80MPa、约40MPa至约65MPa或约40MPa至约60MPa的屈服应力。

[0024] 杨氏模量和屈服应力可使用可得自英斯特朗公司(Instron)的3300机械测试系统,通过ASTM 638D法并使用直径为约2mm的可持续树脂长丝而测得。

[0025] 基于对长丝的机械性质的评估,有理由相信由树脂长丝打印的任意所得3D结构的机械性质将是相同的。因此,本发明的实施例的益处包括降低的成本和可持续原料的使用,以及使用这种原料用3D熔融沉积成型(FDM)打印机打印的结构的改进的机械性质。

[0026] 在实施例中,可持续树脂可衍生自约45至约55摩尔当量%、约48至约52摩尔当量%或约49.5至约50.5摩尔当量%的生物基二醇,和约45至约55摩尔当量%、约48至约52摩尔当量%或约49.5至约50.5摩尔当量%的琥珀酸,前提是两者之和为100摩尔当量。

[0027] 本文描述的可持续树脂具有符合一种或多种3D打印系统的温度参数的软化点和凝固点。在一些实施例中,可持续树脂具有120℃至约250℃、约150℃至约200℃或约155℃至约185℃的软化点。在一些实施例中,可持续树脂具有10℃至约100℃、约20℃至约75℃或约25℃至约60℃的凝固点。

[0028] 可持续树脂的软化点 (T_s) 可通过使用可得自梅特勒-托利多公司 (Mettler-Toledo) 的杯球装置作为FP90软化点装置, 并使用标准测试方法 (ASTM) D-6090测得。测量可使用0.50克样品, 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 100°C 加热而进行。

[0029] 在一些实施例中, 可持续树脂具有符合一种或多种3-D打印系统的要求和参数的粘度。在一些实施例中, 本文描述的生物衍生树脂在约 150°C 的温度下具有约100厘泊至约10,000厘泊、约100厘泊至约1,000厘泊或约400厘泊至约900厘泊的粘度。

[0030] 在一些实施例中, 可持续树脂具有符合一种或多种3-D打印系统的要求和参数的粘度。在一些实施例中, 本文描述的可持续树脂在约 100 至约 200°C 的温度下具有约200厘泊至约10,000厘泊、约300厘泊至约5,000厘泊或约500厘泊至约2,000厘泊的粘度。

[0031] 在一些实施例中, 可持续树脂具有约 50°C 至约 120°C 、约 60°C 至约 100°C 或约 65°C 至约 95°C 的 T_g 。

[0032] 可持续树脂的玻璃化转变温度 (T_g) 和熔点 (T_m) 可在氮气流下以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率在 0 至 150°C 的温度范围内使用TA Instruments Q1000差示扫描量热仪记录。熔融温度和玻璃化转变温度可在第二次加热扫描过程中收集, 并记录为开始。

[0033] 在一些实施例中, 可持续树脂具有约0.5吉帕斯卡 (GPa) 至约5GPa、约1GPa至约3GPa或约1GPa至约2GPa的杨氏模量。

[0034] 在一些实施例中, 可持续树脂具有约10兆帕 (MPa) 至约100MPa、约20MPa至约80MPa、约40MPa至约65MPa或约40MPa至约60MPa的屈服应力。

[0035] 杨氏模量和屈服应力可使用可得自英斯特朗公司 (Instron) 的3300机械测试系统, 通过ASTM 638D法并使用直径为约2mm的可持续树脂长丝而测得。

[0036] 在一些实施例中, 本文描述的可持续树脂为不可固化的。本文描述的可持续树脂为可生物降解的。

[0037] 可持续树脂可与其他成分 (如颜料/着色剂) 在挤出机中熔融共混或混合。

[0038] 通常, 本发明的实施例的可持续树脂以材料总重量的约85至约100重量%、约90至约99重量%或约95至约100重量%的量存在于3-D打印材料中。为了获得澄清的3-D打印材料, 可使用100%的本发明的实施例的可持续树脂。为了获得具有诸如黑色、蓝绿色、红色、黄色、洋红色或它们的混合的颜色的有色3-D打印材料, 材料可含有约3重量%至约15重量%、约4重量%至约10重量%或约5重量%至约8重量%的着色剂, 以材料的总重量计。在某些实施例中, 可持续3-D打印材料由两种组分组成, 即着色剂和本公开的可持续树脂, 这样树脂组成材料的重量的剩余量。

[0039] 本发明的实施例的所得可持续3-D打印材料可包含平均粒径为10微米至10米、10微米至1米或100微米至0.3米的粒子。

[0040] 如上所述, 3-D打印材料还可包含着色剂和/或一种或多种添加剂。

[0041] 着色剂

[0042] 任意颜色的各种合适的着色剂可存在于3-D打印材料中, 包括合适的有色颜料、染料和它们的混合物, 包括REGAL330[®]; 卡伯特公司 (Cabot), 乙炔黑、灯黑、苯胺黑; 磁铁矿, 如Mobaymagnetites M08029[™]、M08060[™]; Columbian磁铁矿; MAPICO BLACKS[™]和经表面处理的磁铁矿; Pfizer磁铁矿CB4799[™]、CB5300[™]、CB5600[™]、MCX6369[™]; Bayer磁铁矿, BAYFERROX 8600[™]、8610[™]; Northern Pigments磁铁矿, NP-604[™]、NP-608[™]; Magnox磁铁矿TMB-100[™]或

TMB-104TM等;蓝绿色、洋红色、黄色、红色、绿色、棕色、蓝色或它们的混合,如可得自保罗乌利希公司(Paul Uhlich&Company, Inc.)的特定的酞菁HELIOGEN BLUE L6900TM、D6840TM、D7080TM、D7020TM、PYLAM OIL BLUETM、PYLAM OIL YELLOWTM、PIGMENT BLUE 1TM,可得自安大略多伦多的统治色彩公司(Dominion Color Corporation, Ltd., Toronto, Ontario)的PIGMENT VIOLET 1TM、PIGMENT RED 48TM、LEMON CHROME YELLOW DCC 1026TM、E.D.TOLUIDINE REDTM和BON RED CTM,可得自赫斯特公司(Hoechst)的NOVAPERM YELLOW FGLTM、HOSTAPERM PINK ETM,以及可得自杜邦公司(E.I. DuPont de Nemours&Company)的CINQUASIA MAGENTATM等。通常,可选择有色颜料和染料为蓝绿色、洋红色或黄色颜料或染料,和它们的混合物。可选择的洋红色的例子包括例如色指数指定为CI 60710、CI分散红15的2,9-二甲基取代的喹吡啶酮和蒽醌染料,色指数指定为CI 26050、CI溶剂红19的重氮染料等。其他着色剂为(颜料红)PR81:2、CI 45160:3的洋红色着色剂。可选择的蓝绿色的示例性例子包括色指数列为CI 74160、CI颜料蓝的四(十八基磺酰氨)酞菁铜、x-酞菁铜颜料,和色指数指定为CI 69810、专用蓝X-2137的Anthrathrene Blue等;而可选择的黄色的示例性例子为色指数指定为CI 12700、CI溶剂黄16的联苯胺黄3,3-二氯联苯乙酰乙酰替苯胺、色指数指定为CI 12700、CI溶剂黄16的单偶氮颜料、色指数指定为Forum Yellow SE/GLN的硝基苯基胺磺酰胺、CI分散黄332,5-二甲氧基-4-磺酰苯胺苯基偶氮-4'-氯-2,5-二甲氧基乙酰乙酰替苯胺、和永久黄FGL、PY17、CI 21105,以及已知的合适染料,如红色、蓝色、绿色、颜料蓝15:3C.I.74160、颜料红81:3C.I.45160:3和颜料黄17C.I.21105等,参见例如美国专利5,556,727。

[0043] 着色剂,更具体地黑色、蓝绿色、洋红色和/或黄色着色剂以足以将所需颜色赋予3-D打印材料的量掺入。通常,选择例如用于有色3-D打印材料的约1至约60重量%或约2至约10重量%,以及用于黑色3-D打印材料的约3至约60重量%的量的颜料或染料。

[0044] 其他添加剂

[0045] 取决于待形成的最终3D物体的要求,其他添加剂材料可包含于3D打印材料中。例如,可包含特定的填料或导电材料。在具体实施例中,某些金属可作为添加剂包含,以用于打印电子部件或电路板。在这种实施例中,存在于3D打印材料中的添加剂的量可为3D打印材料的总重量的约5至约40(以重量计)。

[0046] 本发明的实施例的可持续3-D打印材料可通过多种已知的方法制得,包括可持续树脂和任选的颜料粒子或着色剂的熔融混合和挤出。

[0047] 在一个实施例中,一种使用可持续树脂打印的方法包括提供热塑性长丝,其中所述热塑性长丝还包含可持续树脂和着色剂,其中所述可持续树脂衍生自生物基琥珀酸和生物基二醇(1,4-丁二醇)低聚物;将所述热塑性长丝加热至其熔点;逐层挤出经熔化的热塑性长丝;以及由经熔化的热塑性长丝形成三维物体。FDM打印机具有被加热直至250℃的能力。在实施例中,用于本发明的方法的加热步骤在约160至约260℃、约180至约240℃或约200至约220℃的温度下进行。选择这些温度范围以提供适于喷射形成3D物体所需的层的粘度。在另外的实施例中,所述方法包括冷却和固化所形成的三维物体。取决于待形成的3D物体,打印的层的数量可为约10至约100,000,或约100至约100,000。

[0048] 其他方法包括本领域公知的那些,如在搅拌下或不在搅拌下使可流动挤出物达到所需的操作温度(通常在聚合物的初始熔融温度以上),然后挤出并拉引以获得所需的分

子取向和形状。

[0049] 实施例

[0050] 如下本文所述的实例说明了可用于实施本发明的实施例的不同组合物和条件。除非另外指出,否则所有比例均以重量计。然而,明显的是本发明的实施例可使用许多类型的组合物实施,并可根据如上公开和下文所述而具有许多不同的用途。如下描述具有不同分子量的PBS树脂的合成:

[0051] 实例1

[0052] 可持续树脂的合成:聚琥珀酸丁二醇酯

[0053] 将琥珀酸(295.29g)、1,4-丁二醇(293.18g)和FASCAT 4100(2.01g)装入配备机械搅拌器、蒸馏装置和底部放泄阀的1升Parr反应器中。混合物在氮气吹扫下(1scfh)加热至160℃,然后在3小时时间内缓慢增加至190℃,并保持另外19小时,在此时间过程中,水作为副产物收集。反应温度随后增加至205℃,然后施加真空以去除过量的1,4-丁二醇以允许进一步的缩聚。混合物随后在真空下的同时在225℃下加热,直至获得在150℃下418.5cps的粘度。

[0054] 实例2

[0055] 可持续树脂的合成:聚琥珀酸丁二醇酯

[0056] 将琥珀酸(295.30g)、1,4-丁二醇(293.11g)和FASCAT 4100(2.01g)装入配备机械搅拌器、蒸馏装置和底部放泄阀的1升Parr反应器中。混合物在氮气吹扫下(1scfh)加热至160℃,然后在3小时时间内缓慢增加至195℃,并保持另外19小时,在此时间过程中,水作为副产物收集。反应温度随后增加至205℃,然后施加真空以去除过量的1,4-丁二醇以允许进一步的缩聚。

[0057] 混合物随后在真空下的同时在250℃下加热,直至获得在165℃下336.8cps的粘度。

[0058] 可通过延长缩聚反应而获得更高的粘度和分子量。

[0059] 实例3

[0060] 可持续树脂的合成:聚琥珀酸丁二醇酯

[0061] 将琥珀酸(591.05g)、1,4-丁二醇(587.5g)和FASCAT 4100(4.01g)装入配备机械搅拌器、蒸馏装置和底部放泄阀的2升Parr反应器中。混合物在氮气吹扫下(1scfh)加热至160℃,然后在3小时时间内缓慢增加至190℃,并保持另外3小时,在此时间过程中,水作为副产物收集。混合物温度降低至140℃,并保持19小时。反应温度随后增加至205℃,施加真空以去除过量的1,4-丁二醇以允许进一步的缩聚。在真空下的同时,混合物随后在225℃下加热,添加更多的FASCAT 4100(1.03g)以加速反应。实验通过粘度测量监测,并在粘度达到在150℃下381cps时排出。

[0062] 实例4

[0063] 可持续树脂的合成:聚琥珀酸丁二醇酯

[0064] 将琥珀酸(295.2g)、1,4-丁二醇(338.05g)和FASCAT 4100(1.5g)装入配备机械搅拌器、蒸馏装置和底部放泄阀的1升Parr反应器中。混合物在氮气吹扫下(1scfh)加热至160℃,然后在3小时时间内缓慢增加至190℃,并保持另外3小时,在此时间过程中,水作为副产物收集。反应温度随后增加至210℃,然后施加真空以去除过量的1,4-丁二醇以允许进一步

的缩聚。混合物随后在真空下的同时在225℃下加热,直至获得在120℃下32cps的粘度。

[0065] 表1显示了PLA与PBS之间数种性质的比较。

[0066] 表2显示了PBS样品与对照物之间长丝性质的比较。

[0067] 表1 PLA和PBS的性质比较

[0068]

性质	PLA	PBS
玻璃化转变温度(℃)	55	-32
熔点(℃)	170-180	114
热变形温度(℃)	55	97
拉伸强度(Mpa)	66	34
断裂伸长(%)	4	560
Izod冲击强度(J/m)	29	300
结晶度(%)	--	35-45

[0069] 表2长丝性质

	树脂长丝	屈服应力 (MPa)	屈服应变 (%)	断裂应力 (MPa)
[0070]	对照物: ABS 天然	41.62	4.85	20.16
	对照物: PLA 纯黑色	67.87	5.31	28.82
	实例 1	28.44	6.3	16.25
[0071]	实例 2	35.31	16.78	19.54

[0072] 3-D打印材料的制备

[0073] 使用熔体流动指数(MFI)仪器制备实例1至4的树脂长丝。所获得的树脂中的每一个的样品分别在加热桶中熔化,并在某个重量下挤出通过特定尺寸的孔口。所得树脂长丝为柔性且硬的。使用Instron拉伸测试系统测量树脂长丝的机械性质,并与商业ABS(丙烯腈丁二烯苯乙烯)和PLA(实例3)3-D材料进行比较。如下表2显示了实例1至4的树脂长丝和对照物ABS和PLA(纯黑色)的屈服应力、屈服应变、断裂应变和断裂应力。