(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110140086 B
(45)授权公告日 2023.05.23

(21)申请号 201780080258.9
(22)申请日 2017.12.20
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110140086 A
(43)申请公布日 2019.08.16
(30)优先权数据
62/438,613 2016.12.23 US
62/477,038 2017.03.27 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.06.24
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/067498 2017.12.20
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/119026 EN 2018.06.28
(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 泽巴·帕尔卡尔
亚历山大·J·赫夫曼
马赫福扎·B·阿里
史蒂芬·A·约翰逊 维克托·侯
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
专利代理师 郭国清 宫方斌
(51)Int.Cl.
G03F 7/00(2006.01)
A61C 7/00(2006.01)
A61L 27/00(2006.01)
G03F 7/027(2006.01)
G03F 7/032(2006.01)
G03F 7/038(2006.01)
审查员 单英敏

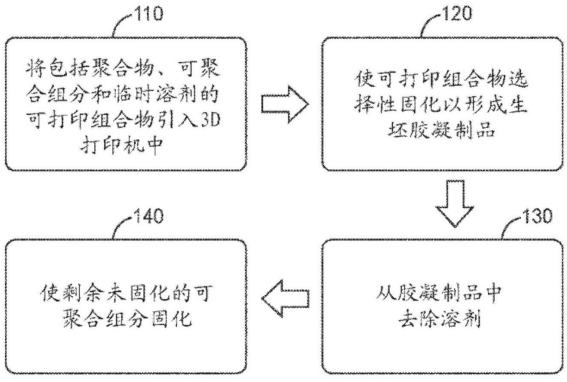
权利要求书2页 说明书34页 附图7页

(54)发明名称

包括聚合物和可聚合组分的可打印组合物、制品和由其制备制品的方法

(57)摘要

本公开提供可打印组合物。该可打印组合物包括聚合物、可聚合组分、临时溶剂、光引发剂和任选的抑制剂。本公开还提供包括热固性聚合物和不同于热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物的制品。另外，本公开提供制备制品的方法。该方法包括(i)提供可打印组合物；(ii)使可打印组合物选择性地固化以形成胶凝制品；和(iii)从胶凝制品中去除临时溶剂的至少一部分。该方法能够任选地包括(iv)使步骤(iii)之前或之后剩余的未聚合的可聚合组分固化。另外，提供方法，所述方法包括通过具有一个或多个处理器的制造装置接纳数字对象，所述数字对象包括指定制品的多个层的数据，制品包括：8至50重量%(包括端值在内)的热固性聚合物和30至90重量%(包括端值在内)的不同于热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物，其中重量百分比是基于制品的总重量；和利用制造装置通过增材制造工艺来生成基于数字对象的制品。提供系统，所述系统包括显示器，所述显示器显示制品的3D模型；和一个或多个处理器，所述一个或多个处理器响应于由用户选择的3D模型，使得3D打印机形成制品的物理对象。



CN 110140086 B

1.一种可打印组合物,所述可打印组合物包含:

(a)15至50重量%的选自聚烯烃、磺基聚酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚合物,包括端值在内;

(b)10至25重量%的包含多官能(甲基)丙烯酸酯的可聚合组分,包括端值在内;

(c)10至80重量%的临时溶剂,包括端值在内,其中所述临时溶剂包含水;

(d)0.1至5重量%的光引发剂,包括端值在内;和

(e)任选抑制剂。

2.根据权利要求1所述的可打印组合物,其中所述聚合物包括20,000克/摩尔或更大的重均分子量。

3.根据权利要求1所述的可打印组合物,其中所述聚合物选自聚乙烯(PE)、聚丙烯、磺基聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)以及它们的组合物。

4.根据权利要求1所述的可打印组合物,其中所述可聚合组分包含氨酯基团、环氧基团或二者。

5.根据权利要求1至4中的任一项所述的可打印组合物,其中所述多官能(甲基)丙烯酸酯为二(甲基)丙烯酸酯或三(甲基)丙烯酸酯。

6.根据权利要求1所述的可打印组合物,其中使用#1锭子,所述可打印组合物在25℃下的粘度为15,000cP或更小。

7.根据权利要求1所述的可打印组合物,其中基于所述可打印组合物的总重量计,所述抑制剂以0.001至1重量%的量存在,包括端值在内。

8.一种制备制品的方法,所述方法包括:

(i)提供包含以下的可打印组合物:(a)15至50重量%的聚合物,包括端值在内,所述聚合物为第二聚合物;(b)10至25重量%的包含多官能(甲基)丙烯酸酯的可聚合组分,包括端值在内;(c)10至80重量%的临时溶剂,包括端值在内,其中所述临时溶剂包含水;(d)0.1至5重量%的光引发剂,包括端值在内;和(e)任选抑制剂;

(ii)使所述可打印组合物选择性地固化以形成胶凝制品;

(iii)重复步骤(i)和(ii)以形成多个层,并且在步骤(iv)之前形成包括三维结构的胶凝制品;

(iv)从包括三维结构的所述胶凝制品中去除所述临时溶剂的至少一部分;以及

(v)任选地使步骤(iv)之前或之后剩余的未聚合的可聚合组分固化。

9.根据权利要求8所述的方法,其中所述可打印组合物是使用光化辐射来固化,所述光化辐射包括UV辐射、电子束辐射、可见光辐射或它们的组合。

10.根据权利要求8所述的方法,其中使用光化辐射或热对所述未聚合的可聚合组分固化。

11.根据权利要求8至10中的任一项所述的方法,所述方法还包括(vi)将所述制品加热至所述第二聚合物的T_g-10摄氏度至所述第二聚合物的T_g的温度范围,持续至少5分钟的时间。

12.一种方法,所述方法包括:

通过具有一个或多个处理器的制造装置接纳数字对象,所述数字对象包括指定制品的多个层的数据,所述制品包含:

8至50重量%,包括端值在内,的热固性聚合物和30至90重量%,包括端值在内,的不同于所述热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物,其中重量百分比是基于所述制品的总重量;以及

利用所述制造装置通过增材制造工艺来生成基于所述数字对象的制品,

其中所述制造装置使可打印组合物选择性地固化以形成胶凝制品,其中所述可打印组合物包含:

(a)15至50重量%的聚合物,包括端值在内,所述聚合物为所述第二聚合物;

(b)10至25重量%的包含多官能(甲基)丙烯酸酯的可聚合组分,包括端值在内,所述可聚合组分形成所述热固性聚合物;

(c)10至80重量%的临时溶剂,包括端值在内,其中所述临时溶剂包含水;

(d)0.1至5重量%的光引发剂,包括端值在内;和

(e)任选抑制剂。

13.根据权利要求12所述的方法,所述方法还包括从所述胶凝制品中去除所述临时溶剂的至少一部分。

包括聚合物和可聚合组分的可打印组合物、制品和由其制备制品的方法

技术领域

[0001] 本公开广义地涉及包括聚合物和可聚合组分两者的制品，以及制备制品的方法，诸如增材制造方法。

背景技术

[0002] 长期以来已知使用立体光固化成型和喷墨打印来生产三维制品，并且这些工艺一般被称为所谓的3D打印(或增材制造)的方法。在立体光固化成型技术中，借助循环交替顺序的两个步骤由液体可固化组合物来构建期望的3D制品：在第一步骤中，液体可固化组合物层(其一个边界为组合物的表面)，在该层的高度处，在对应于待形成的成形制品的期望横截面区域的表面区域内，借助于适当辐射而固化；并且在第二步骤中，用新的液体可固化组合物层覆盖固化的层，并且重复此顺序步骤，直到完成期望形状的所谓的坯体(即胶凝制品)为止。通常，该坯体尚未完全固化，并且通常必须经历后固化。紧接在固化后的坯体的机械强度，也称为生坯强度，与打印的制品的另外处理相关。

[0003] 其它3D打印技术使用通过打印头作为液体喷射的油墨来形成各种三维制品。在操作中，打印头可通过逐层方式沉积可固化光致聚合物。一些喷射打印机与支撑材料或粘结剂结合沉积聚合物。在一些情况下，构建材料在环境温度下为固体，并且在升高的喷射温度下转化为液体。在其它情况下，构建材料在环境温度下为液体。

[0004] 3D打印的一个特别有吸引力的机会是直接形成正畸透明托盘对准器。这些托盘，也称为对准器和聚合物或外壳器具，它们按系列提供，并且旨在依次佩戴，以便逐渐将牙齿逐步移动到期望的目标布置结构。一些类型的透明托盘对准器具有用于接纳患者牙弓的每颗牙齿的一排牙齿形接纳部，并且这些接纳部从一个器具到下一个器具被取向在略微不同的位置，以便凭借聚合物材料的弹性特性递增地将每颗牙齿推动到其期望的目标位置。过去已提出多种用于制造透明托盘对准器和其它弹性器具的方法。通常，使用增材制造方法(诸如上文所述的立体光固化成型)为每个牙弓制造正牙弓模型。随后，在每个牙弓模型上放置一片聚合物材料，并且在加热、压力和/或真空下形成适形于每个模型牙弓的模型牙齿。根据需要清洁和修剪形成的片材，并且将所得牙弓形器具与期望数量的其它器具一起运送给治疗专业人员。

[0005] 通过3D打印直接形成的对准器或其它弹性器具将消除打印牙弓的模具并且进一步热成形器具的需要。它还将允许新的对准器设计并且在治疗计划中给予更多自由度。直接打印透明托盘对准器和其它弹性正畸设备的示例性方法在以下中列出：PCT公布WO2016/109660(Raby等人)、WO2016/148960(Cinader等人)和WO2016/149007(Oda等人)以及美国公布US2011/0091832(Kim等人)和US2013/0095446(Kitching)。

发明内容

[0006] 现有的可打印树脂对于弹性口腔器具诸如对准器来说趋于太脆(例如，低伸长率、

短链交联粘结、热固性组合物和/或高玻璃化转变温度)。在治疗期间,由此类树脂打印的对准器或其它器具可容易地在患者的口腔中破裂,从而形成可擦伤或刺穿暴露的组织或被吞咽的材料碎片。这些碎片至少会中断治疗,并且可对患者产生严重的健康后果。虽然现有树脂的脆性可通过在可打印树脂中使用具有较少的交联和较高的伸长率的可聚合组分(例如甲基丙烯酸羟乙酯)来调整,但是当沉浸在水中时,此类树脂易于失去强度;富含水分的环境(诸如人口腔)使问题加剧。因此,需要量身定制并且非常适合使用3D打印(例如增材制造)方法形成弹性制品的可固化液体树脂组合物。优选地,待用于3D打印工艺中的可固化液体树脂组合物在胶凝制品(例如生坯)和最终固化的制品两者中具有低粘度、适当的固化速率以及优异机械特性。

[0007] 在第一方面,本公开提供可打印组合物。该可打印组合物包括基于可打印组合物的总重量,(a)1至50重量%的聚合物,包括端值在内;(b)5至50重量%的可聚合组分,包括端值在内;(c)10至80重量%的临时溶剂,包括端值在内;(d)0.1至5重量%的光引发剂,包括端值在内;和(e)如果存在抑制剂的话,0.001至1重量%的量的任选抑制剂,包括端值在内。

[0008] 在第二方面,本公开提供制品。该制品包括8至50重量%(包括端值在内)的热固性聚合物和30至90重量%(包括端值在内)的不同于热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物,其中重量百分比是基于制品的总重量。

[0009] 在第三方面,本公开提供制备制品的方法。该方法包括:(i)提供可打印组合物;(ii)使可打印组合物选择性地固化以形成胶凝制品;和(iii)从胶凝制品中去除临时溶剂的至少一部分。方法还包括(iv)任选地使步骤(iii)之前或之后剩余的未聚合的可聚合组分固化。可打印组合物包括:基于可打印组合物的总重量,(a)1至50重量%的聚合物,包括端值在内;(b)5至50重量%的可聚合组分,包括端值在内;(c)10至80重量%的临时溶剂,包括端值在内;(d)0.1至5重量%的光引发剂,包括端值在内;和(e)如果存在抑制剂的话,0.001至1重量%的量的任选抑制剂,包括端值在内。

[0010] 在第四方面,本公开提供非暂态机器可读介质。非暂态机器可读介质具有表示制品的三维模型的数据,当由与3D打印机界面接触的一个或多个处理器访问时,使得3D打印机形成制品。制品包括8至50重量%(包括端值在内)的热固性聚合物和30至90重量%(包括端值在内)的不同于热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物。重量百分比是基于制品的总重量。

[0011] 在第五方面,本公开提供方法。方法包括从非暂态机器可读介质中检索表示制品的3D模型的数据。制品包括:8至50重量%(包括端值在内)的热固性聚合物和30至90重量%(包括端值在内)的不同于热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物。重量百分比是基于制品的总重量。方法还包括通过一个或多个处理器执行与使用该数据的制造装置界面接触的3D打印应用程序;和通过制造装置生成制品的物理对象。

[0012] 在第六方面,本公开提供方法。方法包括通过具有一个或多个处理器的制造装置接纳数字对象,该数字对象包括指定制品的多个层的数据。制品包括8至50重量%(包括端值在内)的热固性聚合物和30至90重量%(包括端值在内)的不同于热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物。重量百分比是基于制品的总重量。方法另外包括利用制造装置通过增材制造工艺来生成基于数字对象的制品。

[0013] 在第七方面，本公开提供系统。该系统包括显示器，该显示器显示制品的3D模型；和一个或多个处理器，其响应于由用户选择的3D模型，使得3D打印机形成制品的物理对象。制品包括：8至50重量％(包括端值在内)的热固性聚合物和30至90重量％(包括端值在内)的不同于热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物，其中重量百分比是基于制品的总重量。

[0014] 本公开的上述发明内容并非旨在描述本公开的每个公开实施方案或每种具体实施。以下描述更为具体地举例说明例示性实施方案。在本申请全文的若干处，通过实施例列表提供指导，这些实施例可以各种组合使用。在每种情况下，所引用的列表都只用作代表性的组，并且不应被理解为排它性列表。

附图说明

[0015] 图1为使用本文所公开的可打印组合物构建制品的工艺的流程图

[0016] 图2为立体光固化成型设备的通用示意图。

[0017] 图3为根据本公开的一个实施方案的打印的透明托盘对准器的等轴视图；和

[0018] 图4为根据本公开的用于制造打印的正畸器具的工艺的流程图。

[0019] 图5为根据实施例11可制备的巴基球形状的示意性透视图。

[0020] 图6为用于制品的增材制造的通用系统600的框图。

[0021] 图7为用于制品的通用制造工艺的框图。

[0022] 图8为示例性制品制造工艺的高级流程图。

[0023] 图9为示例性制品增材制造工艺的高级流程图。

[0024] 图10为示例性计算装置1000的示意性前视图。

[0025] 虽然上述附图列出本公开的若干实施方案，但正如说明书中所指出的，还想到其它实施方案。附图未必按比例绘制。在所有情况下，本公开通过示例性而非限制性的方式介绍本发明。应当理解，本领域的技术人员可以设计出大量其它修改形式和实施方案，这些修改形式和实施方案均落在本发明原理的范围和精神内。

具体实施方式

[0026] 如本文所用，术语“可硬化的”是指可被固化或凝固的材料，例如通过加热以去除溶剂、加热以引起聚合、化学交联、辐射诱导的聚合或交联等。

[0027] 如本文所用，“固化”意指通过任何机制硬化或部分硬化组合物，例如通过热、光、辐射、电子束、微波、化学反应或它们的组合。

[0028] 如本文所用，“固化的”是指已通过固化而硬化或部分硬化(例如聚合或交联)的材料或组合物。

[0029] 如本文所用，术语“(甲基)丙烯酸酯”是对丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的组合的简写形式，并且“(甲基)丙烯酸类”是对丙烯酸类、甲基丙烯酸类或它们的组合的简写形式。如本文所用，“(甲基)丙烯酸酯官能化合物”是除了别的以外还包括(甲基)丙烯酸酯部分的化合物。

[0030] 如本文所用，“不可交联的”是指在暴露于光化辐射或高温时不发生交联的聚合物。通常，不可交联的聚合物是非官能化聚合物，使得它们缺乏将参与交联的官能团。

[0031] 如本文所用，“可打印的”意指在聚合(即硬化)之前的可硬化组合物具有与一个或多个3D打印系统的要求和参数一致的粘度特征。根据本公开的可打印组合物为可光致聚合的。

[0032] 如本文所用，“树脂”含有存在于可硬化可打印组合物中的所有可聚合组分(单体、低聚物和/或聚合物)。树脂可仅含有一种可聚合组分化合物或不同可聚合化合物的混合物。

[0033] 如本文所用，“热塑性塑料”是指当被充分加热到其玻璃化转变点以上时流动并且当冷却时变成固体的聚合物。

[0034] 如本文所用，“热固性”是指在固化时永久凝结并且在随后加热时不流动的聚合物。热固性聚合物通常为交联聚合物。

[0035] 如本文所用，“咬合面”意指朝向患者牙齿外顶端的方向；“颜面”意指朝向患者嘴唇或面颊的方向；以及“舌面”意指朝向患者舌头的方向。

[0036] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些有益效果的本公开实施方案。然而，在相同的情况或其它情况下，其它实施方案也可为优选的。此外，对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其它实施方案为不可用的，并且并不旨在将其它实施方案排除在本公开的范围之外。

[0037] 在本申请中，术语诸如“一个”、“一种”和“所述”并非仅旨在指单一实体，而是包括一般类别，其具体示例可用于例示。术语“一个”、“一种”和“所述”可与术语“至少一个(种)”互换使用。后接列表的短语“……中的至少一个(种)”和“包含……中的至少一个(种)”是指列表中项目中的任一项以及列表中两项或更多项的任何组合。

[0038] 如本文所用，术语“或”一般按其通常的意义采用，包括“和/或”，除非上下文另外清楚地指出。

[0039] 术语“和/或”意指所列要素中的一个或全部，或者所列要素中的任何两个或更多个的组合。

[0040] 另外，本文所有数值假定被术语“约”并且优选地被术语“精确地”修饰。如本文所用，关于所测量的量，术语“约”是指所测量的量方面的偏差，这个偏差为如一定程度地小心进行测量的技术人员应当能预期的那种与测量的目标和所用测量设备的精确度相称的偏差。另外，本文通过端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数字以及端值(例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0041] 如本文所用，作为对特性或属性的修饰语，除非另外具体地定义，否则术语“大致”意指该特性或属性将能够容易被普通技术人员识别，而不需要绝对精确或完美匹配(例如，对于可量化特性，在+/-20％内)。除非另外具体地定义，否则术语“大体上”意指高逼近程度(例如，对于可量化特性，在+/-10％内)，但同样不需要绝对精确或完全匹配。术语诸如相同、相等、均匀、恒定、严格等应当理解成是在普通公差内，或在适用于特定情况的测量误差内，而非需要绝对精确或完全匹配。

[0042] 在第一方面，本公开提供可打印组合物。可打印组合物包含：基于可打印组合物的总重量(即100重量％)，

[0043] (a)1至50重量％的聚合物，包括端值在内；

[0044] (b)5至50重量％的可聚合组分，包括端值在内；

[0045] (c)10至80重量%的临时溶剂,包括端值在内;

[0046] (d)0.1至5重量%的光引发剂,包括端值在内;和

[0047] (e)如果存在抑制剂的话,0.001至1重量%的量的任选抑制剂,包括端值在内。下面详细讨论组分(a)至(e)。

[0048] 聚合物

[0049] 本公开的可打印组合物包括至少一种聚合物。至少一种聚合物为最终制品提供柔韧性(例如,至少最小断裂伸长率)。在一些实施方案中,聚合物包含不可交联的聚合物。包含不可交联的聚合物可为有利的,因为当可打印组合物暴露于光化辐射以聚合可聚合组分时,聚合物不交联并且降低其伸长能力。另选地,在一些实施方案中,聚合物包含一个或多个选自羟基基团、羧基基团、氨基基团和硅氧烷基团的官能团。这些官能团在打印期间可与可打印组合物的其它组分反应,诸如可聚合组合物。包含具有至少一个官能团的聚合物可为有利的,因为可期望将聚合物附接到可聚合组分以有助于维持它们在打印后的互穿。在一些实施方案中,聚合物包含热塑性共聚物。包含热塑性聚合物可为有利的,因为聚合物能够受热软化或熔融,并且形成不同的形状而不损坏聚合物链。

[0050] 通常,聚合物包含20,000克/摩尔或更大(g/mol)、30,000g/mol或更大、40,000g/mol或更大、50,000g/mol或更大、60,000g/mol或更大、70,000g/mol或更大、80,000g/mol或更大、90,000g/mol或更大,或100,000克/摩尔或更大;和2,000,000g/mol或更小、1,750,000g/mol或更小、1,500,000g/mol或更小、1,250,000g/mol或更小、1,000,000g/mol或更小、750,000g/mol或更小,或500,000g/mol或更小的重均分子量。重均分子量可通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量。使用重均分子量为20,000g/mol或更大的聚合物趋于提供具有至少某一期望的最小断裂伸长率的最终制品。

[0051] 合适的聚合物包括例如并且不限于聚乙烯(PE)、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯、聚氨酯、磺基聚酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、热塑性含氟聚合物,以及它们的组合。在选择的实施方案中,聚合物包含聚(甲基)丙烯酸酯(例如,聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA))。

[0052] 更具体地,合适的聚合物包括聚烯烃(例如,聚乙烯(诸如低密度聚乙烯(LDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)和超高分子量聚乙烯(UHMWPE))、聚丙烯、聚丁烯、乙烯共聚物(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET))、丙烯共聚物、丁烯共聚物,以及这些聚合物的共聚物和共混物)。当使用聚丙烯时,聚丙烯可包括α和/或β相聚丙烯。PET包括由对苯二甲酸或其酯形成的羧酸酯亚单元和使用乙二醇形成的二醇亚单元。聚碳酸酯为用于描述含有碳酸酯基团的聚酯聚合物的通用术语,并且可通过光气与双酚A的反应来生产。

[0053] 聚氨酯为用于描述通过多官能异氰酸酯与多官能醇的反应以形成氨酯键而制备的聚合物的通用术语。术语“聚氨酯”也已更一般地用于指多异氰酸酯与包括多官能醇、胺和硫醇的任何多活性氢化合物的反应产物。聚氨酯聚合物可通过将稳定基团掺入到它们的主链中而分散于水中。已使用阴离子、阳离子和非离子分散体稳定基团。本领域的技术人员已制备各种水性聚氨酯分散体(例如美国专利号3,479,310(Dieterich等人)和美国专利号4,307,219(Larson))。可商购获得的聚氨酯乳液的示例包括以NeoRez R-620、NeoRez R-961和NeoRez R-966购自帝斯曼(DSM)的那些水性脂族聚氨酯乳液。合适的可商购获得的聚合物分散体包括例如脂族聚碳酸酯/聚氨酯分散体、脂族聚碳酸酯聚氨酯的水性阴离子分

散体、UV可固化的聚氨酯/丙烯酸共聚物分散体，和UV可固化的聚氨酯分散体，它们各自购自北卡罗来纳州格林斯博罗的欧宝迪树脂(Alberdingk Boley(Greensboro,NC))。

[0054] 合适的含氟聚合物包括通过聚合一种或多种类型的氟化或部分氟化的单体而获得的热塑性含氟聚合物。在这种情况下，含氟聚合物的特定微结构允许含氟聚合物的某种程度的结晶度，从而得到热塑性特性。一般来讲，热塑性含氟聚合物至少为共聚物，但可为三元共聚物或含有甚至四个或更多个不同可共聚单体的热塑性含氟聚合物。共聚作用允许与氟基均聚物相比的结晶度降低，其可有利地用于本公开的压敏粘合剂组合物。热塑性含氟聚合物的交联可通常用过氧化物、多元醇或聚胺来执行，但并不限于此。含氟聚合物可为化学性不同的热塑性含氟聚合物的混合物，以及化学性不同的含氟弹性体的混合物和热塑性含氟聚合物和含氟弹性体的混合物。

[0055] 例如，合适的热塑性含氟聚合物包括四氟乙烯(TFE)与全氟化、部分氟化或非氟化共聚单体的共聚物，其中共聚单体含量为大于1重量％、3重量％或更大，并且可为至多30重量％(如上文所用并且以下重量百分比是基于聚合物的总重量—除非另外指明)。示例包括：氟化乙烯丙烯(FEP)(例如，TFE、六氟丙烯(HFP)和其它任选量的全氟化乙烯基醚的共聚物)；THV(例如TFE、偏氟乙烯(VDF)和HFP的共聚物)、全氟烷氧基(PFA)(例如TFE和全氟烷基乙烯基醚和/或全氟烷基烯丙基醚的共聚物)；VDF的同型单体和共聚物(例如，PVDF)；以及三氟氯乙烯(CTFE)的均聚物和共聚物以及TFE和乙烯的共聚物(例如ETFE)。热塑性含氟聚合物(有时称为氟弹性体或氟化热塑性塑料)描述于例如德国魏因海姆的Wiley-VCH Verlag Chemie出版社的《乌尔曼工业化学百科全书(Ullmann's Encyclopedia of industrial chemisty)》，第7版，2013年中的“含氟聚合物，有机(Fluoropolymer, Organic)”。优选的氟化热塑性塑料包括熔点在260和315℃之间，优选280℃至315℃的含氟聚合物。

[0056] 如本文所用，术语“聚酯”是指由单一的二羧酸酯单体和单一的二醇单体制成的聚酯，同时也指由不止一种二羧酸酯单体和/或不止一种二醇单体制成的共聚酯。通常，聚酯由二羧酸酯单体的羧酸酯基团与二醇单体的羟基缩合来制备。如本文所用，术语“二羧酸酯”和“二羧酸”可互换使用，并且包括具有1至10个碳原子的低级烷基酯。如本文所用，二醇单体包括那些具有两个或更多个羟基的单体，例如二醇、三醇、四醇和五醇。通常，可用的磺化聚酯包括为水溶性的那些和为水分散性的那些。可用的分子量可为约8000至约50000。美国专利号4,480,085(Larson)中所述的无定形磺基聚酯可为可用的。描述于美国专利号5,427,835(Morrison等人)中的磺基聚酯也可为可用的。

[0057] 磺基聚酯包含至少一个具有一个或多个磺酸酯侧基的二羧酸酯单体。磺酸酯侧基为不参与形成聚酯主链的聚合反应的基团。磺化二羧酸酯单体的示例包括以下酸的磺化衍生物：萘二甲酸；对苯二甲酸；邻苯二甲酸；间苯二甲酸；马来酸；衣康酸；壬二酸；己二酸；癸二酸；琥珀酸；谷氨酸；降冰片烯二羧酸；双环辛烷二羧酸；1,6-环己烷二羧酸；叔丁基间苯二甲酸；三-苯六甲酸；4,4'-联苯二羧酸；蒽二羧酸；和十六碳二酸。任何磺化二羧酸酯单体都可被分子量小于约80并且在聚合反应中为惰性的基团取代。惰性侧基的示例包括卤素、氰基、硝基、具有1至4个碳原子的低级烷基和烷氧基，以及苯基。附加二羧酸酯单体由Larson进行过描述。磺酸酯侧基可通过以下方法引入：将磺酸酯侧基接枝到聚酯的侧链上，作为聚酯的端基封端，或在形成聚酯的聚合反应期间包括具有磺化侧基的单体。可用的磺

基聚酯通常包含至少两种二羧酸酯单体:一种如上所述磺化,另一种不磺化。可使用的未磺化二羧酸酯单体包括上述用于磺化衍生物的那些中的任一种。

[0058] 合适的聚(甲基)丙烯酸酯聚合物优选包括两性离子共聚物或阳离子共聚物。两性离子共聚物包括以下各项的聚合产物:丙烯酸、甲基丙烯酸、其盐或它们的共混物的阴离子单体;具有在8和12个碳之间的醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;和具有烷基铵官能团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的阳离子单体。任选地,一种或多种附加单体包括在两性离子共聚物中。在一些实施方案中,阴离子单体为丙烯酸或甲基丙烯酸,该酸在要么聚合之前要么聚合之后通过中和作用转化成对应的羧酸盐。阳离子共聚物包括可聚合单体的聚合产物,所述可聚合单体包括至少具有在8和12个碳之间的醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,和具有烷基铵官能团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的阳离子单体。任选地,一种或多种附加单体包括在本发明的阳离子聚合物中。在一些实施方案中,丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯为两种或更多种此类酯的混合物;在一些实施方案中,阳离子单体为两种或更多种此类阳离子单体的混合物。

[0059] 具有在8和12个碳之间的醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯可包括直链、支链或环状醇(例如辛基、异辛基、壬基、异壬基、癸基,十一烷基和十二烷基醇)的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。具有在8和12个碳之间的醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合产物以聚合物总重量的约50重量%至95重量%,或聚合物总重量的约60重量%至90重量%,或聚合物总重量的约75重量%至85重量%存在于阳离子聚合物中。

[0060] 通常,阳离子单体为包括烷基铵官能团的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,诸如丙烯酸2-(三烷基铵)乙酯或甲基丙烯酸2-(三烷基铵)乙酯。合适的单体包括例如二甲氨乙基丙烯酸酯甲基氯化物季盐,以商品名AGEFLEX FA1Q80MC购自德国路德维希港的巴斯夫(BASF(Ludwigshafen,Germany))。与阳离子单体的铵官能团相关联的阴离子没有特别限制。在一些实施方案中,阴离子为卤素阴离子(诸如氯离子、溴离子、氟离子或碘离子)、BF_4、$N(SO_2CF_3)_2$、O_3SCF_3、或$O_3SC_4F_9$、硫酸二甲酯和/或氢氧化物。

[0061] 阳离子聚合物中可包括一种或多种附加单体的聚合产物。此类附加单体不受结构的特别限制,但排除具有阴离子官能团的单体。附加单体的非限制性示例为N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、二甲基丙烯酰胺、N-(羟甲基)-丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚二甲基硅氧烷(甲基)丙烯酸酯、KF2001(巯基改性的二甲基硅氧烷)、全氟丁基磺酰氨基n-甲基乙基丙烯酸酯,和六氟丙烯氧化低聚物阿米酚(甲基)丙烯酸酯。

[0062] 类似地,在实施方案中,在本发明的两性离子聚合物中包括一种或多种附加单体的聚合产物。此类附加单体不受结构的特别限制,并且在一些实施方案中,包括阴离子官能单体。附加单体的非限制性示例为丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酸羟乙酯,或甲基丙烯酸羟乙酯。在一些实施方案中,附加单体为这些化合物中的两种或更多种的混合物。在一些此类实施方案中,附加单体为乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、

丙烯酸异丁酯、乙酸乙烯酯和N-乙烯基吡咯烷酮的混合物、乙酸乙烯酯和丙烯酸异丁酯的混合物，或丙烯酸异丁酯和N-乙烯基吡咯烷酮的混合物。

[0063] 在一些实施方案中，附加单体具有两个或更多个可聚合官能团；此类单体被称为交联剂。可用于形成阳离子或两性离子聚合物的交联剂包括但不限于二丙烯酸酯，诸如二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸己二醇酯和二丙烯酸三丙二醇酯；三丙烯酸酯，诸如三丙烯酸甘油酯和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；和四丙烯酸酯，诸如四丙烯酸赤藓醇酯和四丙烯酸季戊四醇酯；二乙烯基苯以及其衍生物等。在一些实施方案中，交联剂为光活性交联剂。光活性交联剂包括(例如)苯甲醛、乙醛、蒽醌、取代的蒽醌、各种二苯甲酮型化合物和某些发色团取代的乙烯基卤甲基-s-三嗪，诸如2,4-双(三氯甲基)-6-对甲氧基苯乙烯基-s-三嗪。基于可打印组合物的总重量，聚合物以1至50重量％(包括端值在内)，诸如25至50重量％(包括端值在内)的量包括在可打印组合物中。通常，基于可打印组合物的总重量，聚合物以1重量％或更多、2重量％或更多、5重量％或更多、7重量％或更多、10重量％或更多、12重量％或更多、15重量％或更多、20重量％或更多，或25重量％或更多；和50重量％或更少、45重量％或更少、40重量％或更少、35重量％或更少，或30重量％或更少的量包括在可打印组合物中。

[0064] 可聚合组分

[0065] 本公开的可打印组合物包括至少一种可聚合组分。用于本文参考目的，“可聚合组分”包含可被固化以提供打印的制品的可硬化组分。例如，在一些实施方案中，硬化包括用具有足够能量的光化辐射照射以引发聚合或交联反应。例如，在一些实施方案中，可使用紫外线(UV)辐射、电子束辐射或两者。

[0066] 合适的可聚合组分含有至少一个烯键式不饱和键，并能够发生加成聚合。此类可自由基聚合材料包括单-、二-、三-或其它多-丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，诸如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸烯丙酯、二丙烯酸甘油酯、称为UDMA(异构体的混合物，例如Röhm Plex 6661-0)的二氨酯二甲基丙烯酸酯(甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)和二异氰酸2,2,4-三甲基六亚甲基酯(TMDI)的反应产物)、三丙烯酸甘油酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸1,3-丙二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丙二醇酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三甲基丙烯酸1,2,4-丁三醇酯、二丙烯酸1,4-环己二醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、六丙烯酸山梨醇酯、双[1-(2-丙烯酰氧基)]-对-乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对-丙氧基-苯基-二甲基甲烷和异氰脲酸三甲基丙烯酸三羟乙酯；分子量为200-500的聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯，诸如US 4,652,274(Boettcher等人)中的那些的丙烯酸酯化单体的可共聚混合物和US 4,642,126(Zador等人)中的那些的丙烯酸酯化低聚物；包含氨酯、脲或酰胺基团的多官能(甲基)丙烯酸酯，如EP2008636(Hecht等人)中的那些。可聚合组分任选地包括氨酯基团、环氧基团或两者。可聚合组分还可包含有机硅丙烯酸酯低聚物、环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物或氯化聚酯(甲基)丙烯酸酯、烯丙基低聚物和(甲基)丙烯酸类低聚物。如果需要，那么可使用这些可自由基聚合材料中的两种或更多种的混合物。

[0067] 可聚合组分优选地包含一种或多种多(甲基)丙烯酸酯，例如二、三、四或五官能单体或低聚脂族、脂环族或芳族丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。例如，可聚合组分可包括多官能氨

酯丙烯酸酯或氨酯甲基丙烯酸酯。这些氨酯(甲基)丙烯酸酯为本领域技术人员已知的,并且可以已知方式通过例如使羟基封端的聚氨酯与丙烯酸或甲基丙烯酸反应,或通过使异氰酸酯封端的预聚物与(甲基)丙烯酸羟烷酯反应以得到氨酯(甲基)丙烯酸酯而制备。合适的工艺尤其公开于美国专利号8,329,776(Hecht等人)和9,295,617(Cub等人)中。合适的氨酯甲基丙烯酸酯可包括PEGDMA(二甲基丙烯酸聚乙二醇酯,分子量为大约400)、脂族氨酯甲基丙烯酸酯、脂族聚酯氨酯甲基丙烯酸酯、脂族聚酯三氨酯丙烯酸酯。

[0068] 在其分子中具有多于两个(甲基)丙烯酸酯基团的合适的脂族多(甲基)丙烯酸酯的示例是以下的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯:己烷-2,4,6-三醇;甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷;乙氧基化或丙氧基化甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷;和含羟基的三(甲基)丙烯酸酯,其通过使三环氧化合物(例如所述三醇的三缩水甘油醚)与(甲基)丙烯酸反应而获得。还可以使用例如四丙烯酸季戊四醇酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇单羟基三丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、或二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0069] 另一类合适的可自由基聚合化合物包括芳族二(甲基)丙烯酸酯化合物和三官能或更高官能(甲基)丙烯酸酯化合物。三官能或更高官能甲基(丙烯酸酯)可为三、四或五官能单体或低聚的脂族、脂环族或芳族丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0070] 合适的脂族三、四和五官能(甲基)丙烯酸酯的示例为以下的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯:己烷-2,4,6-三醇;甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷;乙氧基化或丙氧基化甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷;和含羟基的三(甲基)丙烯酸酯,其通过使三环氧化合物(例如所述三醇的三缩水甘油醚)与(甲基)丙烯酸反应而获得。还可以使用例如四丙烯酸季戊四醇酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇单羟基三丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、或二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。在一些实施方案中,三(甲基)丙烯酸酯包含1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化三丙烯酸甘油酯、季戊四醇单羟基三丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、或三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯。合适的芳族三(甲基)丙烯酸酯的另外的示例为三羟基苯和苯酚或含有三个羟基的甲酚酚醛树脂的三缩水甘油醚与(甲基)丙烯酸的反应产物。

[0071] 在一些情况下,可聚合组分包含脂族、脂环族或芳族二醇的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯,所述二醇包括1,3-丁二醇或1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、三丙二醇、乙氧基化或丙氧基化的新戊二醇、1,4-二羟基甲基环己烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷或双(4-羟基环己基)甲烷、氢醌、4,4'-二羟基联苯、双酚A、双酚F、双酚S、乙氧基化或丙氧基化的双酚A、乙氧基化或丙氧基化的双酚F或乙氧基化或丙氧基化的双酚S。在一些情况下,本文描述的可打印组合物的可聚合组分包含一种或多种更高官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,诸如单羟基五丙烯酸二季戊四醇酯或双(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯。

[0072] 在某些实施方案中,可聚合组分的分子量为10,000克/摩尔或更小、9,000g/mol或更小、8,000g/mol或更小、7,000g/mol或更小、6,000g/mol或更小,或5,000g/mol或更小。包括具有此类分子量的可聚合组分可有助于提供可打印组合物,其具有足够低的粘度以与增容聚合方法一起使用。此外,使用具有低分子量的可聚合组分(例如,单体和/或低聚物)增加可聚合组分在溶液中可互穿聚合物以在可聚合组分聚合时提供整体制品的容易程度。另

外，在选择的实施方案中，可聚合组分可溶于水或可分散于水中。

[0073] 基于可打印组合物的总重量，可聚合组分以5至50重量％(包括端值在内)，诸如5至25重量％(包括端值在内)的量包括在可打印组合物中。通常，基于可打印组合物的总重量，可聚合组分以5重量％或更多、7重量％或更多、5重量％或更多、10重量％或更多、12重量％或更多，或15重量％或更多；和50重量％或更少、45重量％或更少、40重量％或更少、35重量％或更少、30重量％或更少、25重量％或更少，或20重量％或更少的量包括在可打印组合物中。

[0074] 临时溶剂

[0075] 可聚合组分的粘度可通过将组分稀释在溶剂诸如非反应性溶剂中而显著降低。如本文所用，“非反应性溶剂”为不聚合到可打印树脂(例如，聚(甲基)丙烯酸酯、引发剂以及任选地其它添加剂诸如填料)中的溶剂。由于溶剂通常为非反应性的，可根据下文所述的方法从打印的制品中提取，而不有害地影响例如高粘度可聚合组分树脂的材料特性。因此，可用于本公开中的溶剂在本文中被称为临时溶剂。

[0076] 在某些实施方案中，临时溶剂有利地为水、廉价并且环境友好的溶剂。另选地，临时溶剂可为具有至少50℃的沸点的有机溶剂。沸点通常为至少100℃、至少200℃，并且通常不大于300℃。合适的临时溶剂在环境温度(20-25℃)下通常为非挥发性的，并且在20℃下具有低于约150.0hPa的蒸气压(优选地，在20℃下低于约15.0hPa；更优选地，在20℃下低于约1.5hPa；最优选地，在20℃下低于约0.15hPa)。展现以上特性的临时溶剂通常在打印工艺期间甚至在升高的温度下可保留在可打印组合物中，但使用常规技术诸如真空辅助蒸发从打印制品中去除。

[0077] 在目前优选的具体实施中，临时溶剂可包括以下中的一种或多种：水、碳酸亚丙酯、甲醇、异丙醇和三丙二醇甲醚(TPM)、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、甲基乙基酮以及它们的混合物。

[0078] 基于可打印组合物的总重量，临时溶剂以10至80重量％(包括端值在内)，诸如25至60重量％(包括端值在内)的量包括在可打印组合物中。通常，基于可打印组合物的总重量，可聚合组分以10重量％或更多、12重量％或更多、15重量％或更多、17重量％或更多、20重量％或更多、22重量％或更多，或25重量％或更多；和80重量％或更少、75重量％或更少、70重量％或更少、65重量％或更少、60重量％或更少、55重量％或更少，或50重量％或更少的量包括在可打印组合物中。在某些条件下，具有小于10重量％的临时溶剂的可打印组合物可不具有适于增容聚合的粘度，因为可聚合组分的粘度不够低。相反地，包括多于80重量％的临时溶剂的可打印组合物在某些条件下可产生具有足够的生坯强度的坯体，并且可导致难以从打印的制品中充分去除临时溶剂。

[0079] 乳化剂

[0080] 在某些实施方案中，形成含有聚合物和可聚合组分的乳液。乳液为油包水乳液或水包油乳液。在一些此类实施方案中，乳液为水包油乳液，其中通过采用一种或多种乳化剂(例如表面活性剂)将聚合物和/或可聚合组分稳定在大量水相中。在多个实施方案中，乳化剂在本质上为阳离子、阴离子、两性离子或非离子的，并且其结构不以另外的方式特别限制。在一些实施方案中，乳化剂为单体并且被掺入由可聚合组分形成的聚合物分子内。在其它实施方案中，乳化剂存在于聚合反应容器中，但并未因聚合反应而掺入聚合物分子中。

[0081] 可用于形成水包油乳液的阴离子乳化剂的非限制性示例包括月桂基磺酸的铵盐、钠盐、锂盐或钾盐、二辛基磺基琥珀酸钠、全氟丁烷磺酸的铵盐、钠盐、锂盐或钾盐、全氟辛烷磺酸的铵盐、钠盐、锂盐或钾盐、全氟辛酸的铵盐、钠盐、锂盐或钾盐、十二烷基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、月桂基聚氧乙烯醚硫酸钠、月桂酰肌氨酸钠、十四烷基聚氧乙烯醚硫酸钠、烷醇聚醚硫酸钠、硬脂酸的铵盐、钠盐、锂盐或钾盐，以及它们中的一种或多种的组合。

[0082] 可用于形成水包油乳液的非离子乳化剂的非限制性示例包括环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物，诸如由北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公司(BASF Corporation of Charlotte,NC)以商品名PLURONIC、KOLLIPHOR或TETRONIC出售的那些；由环氧乙烷与脂肪醇、壬基苯酚、十二烷基醇等的反应形成的乙氧基化物，包括由密西西比州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company of Midland,MI)以商品名TRITON出售的那些；油醇；脱水山梨糖醇酯；烷基多苷，诸如癸基葡糖苷；三硬脂酸脱水山梨糖醇酯；以及它们中的一种或多种的组合。在选择的实施方案中，合适的乳化剂包含一种或多种选自乙氧基化醇、乙氧基化胺、氧化胺，以及它们的组合物的非离子乳化剂。

[0083] 可用于形成水包油乳液的阳离子乳化剂的非限制性示例包括苯扎氯铵、西曲溴铵、去甲基二(十八烷基)氯化铵、月桂基甲基葡糖聚醚-10羟丙基二氯化铵、四甲基氢氧化铵、单烷基三甲基氯化铵、单烷基二甲基苄基氯化铵、二烷基乙基甲基硫酸乙酯铵、三烷基甲基氯化铵、聚氧乙烯单烷基甲基氯化铵，和二季铵氯化物；以商品名ETHOQUAD、ARQUAD和DUOQUAD由荷兰阿姆斯特丹的阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel N.V.of Amsterdam,the Netherlands)出售的铵官能乳化剂；以及它们的混合物。特别用于形成水包油乳液的表面活性剂为ETHOQUAD表面活性剂，例如，ETHOQUAD C/12、C/25、C/12-75等。

[0084] 在阳离子乳化剂用于水包油乳液聚合反应中时，其用量基于单体的总重量为约1.0重量％至6.0重量％，或为单体的约2.0重量％至4.0重量％，或各种中间水平诸如1.1重量％、1.2重量％、1.3重量％、1.4重量％、1.5重量％、1.6重量％、1.7重量％、1.8重量％、1.9重量％、2.1重量％、2.2重量％，以及1.0重量％和6.0重量％之间以0.1重量％的增量表示的所有其它此类单个值，以及以0.1重量％的增量涵盖这些单个值的任何范围，诸如2.3重量％至4.6重量％、4.5重量％至4.7重量％等。

[0085] 添加剂

[0086] 在一些情况下，本文所述的可打印组合物另外包含一种或多种添加剂，诸如选自光引发剂、抑制剂、稳定剂、敏化剂、吸收调节剂、填料以及它们的组合物的一种或多种添加剂。例如，可打印组合物另外包含一种或多种光引发剂。合适的示例性光引发剂为可以商品名IRGACURE和DAROCUR购自德国路德维希港的巴斯夫的那些，并且包括1-羟基环己基苯酮(IRGACURE 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮(IRGACURE 651)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE 819)、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮(IRGACURE 2959)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)丁酮(IRGACURE 369)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙-1-酮(IRGACURE 907)、寡聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]ESACURE ONE(意大利加拉拉泰的宁柏迪公司(Lamberti S.p.A.,Gallarate,Italy))、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(DAROCUR 1173)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(IRGACURE TPO)和2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸酯(IRGACURE TPO-L)。附加合适的光引发剂包括例如并且不限于苄基二甲基缩酮、2-甲基-2-

羟基苯丙酮、苯偶姻甲醚、苯偶姻异丙醚、茴香偶姻甲醚、芳族磺酰氯、光活性肟以及它们的组合。

[0087] 光引发剂可以根据增材制造工艺的具体限制的任何量存在于本文所述的可打印组合物中。在一些实施方案中，基于可打印组合物的总重量，光引发剂以至多约5重量％的量存在于可打印组合物中。在一些情况下，基于可打印组合物的总重量，光引发剂以约0.1重量％-5重量％的量存在。

[0088] 此外，本文所述的可打印材料组合物可另外包含一种或多种敏化剂以提高也可存在的一种或多种光引发剂的有效性。在一些实施方案中，敏化剂包含异丙基噻吨酮(ITX)或2-氯噻吨酮(CTX)。也可使用其它敏化剂。如果在可打印组合物中使用，那么基于可打印组合物的总重量，敏化剂可以在约0.01重量％或约1重量％范围内的量存在。

[0089] 本文所述的可打印组合物任选地还包含一种或多种聚合抑制剂或稳定剂。聚合抑制剂通常包括在可打印组合物中以向组合物提供附加热稳定性。在一些情况下，稳定剂包含一种或多种抗氧化剂。可使用与本公开的目标不一致的任何抗氧化剂。在一些实施方案中，例如，合适的抗氧化剂包括各种芳基化合物，包括丁基化羟基甲苯(BHT)，其也可用作本文所述实施方案中的聚合抑制剂。除此之外或作为替代方案，聚合抑制剂包含甲氧基氢醌(MEHQ)。

[0090] 在一些实施方案中，基于可打印组合物的总重量，聚合抑制剂(如果使用的话)以约0.001重量％2重量％、0.001重量％至1重量％或0.01重量％-1重量％的量存在。此外，如果使用的话，那么基于可打印组合物的总重量，稳定剂以约0.1重量％-5重量％、约0.5重量％-4重量％或约1重量％-3重量％的量存在于本文所述的可打印组合物中。

[0091] 如本文所述的可打印组合物还可包含一种或多种吸收调节剂(例如染料、光学增白剂、颜料、颗粒填料等)以控制光化辐射的渗透深度。一种特别合适的吸收调节剂为Tinopal OB，苯并噁唑，2,2'-(2,5-噻吩二基)双[5-(1,1-二甲基乙基)]，购自新泽西州弗洛厄姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corporation,Florham Park,NJ)。如果使用的话，那么基于可打印组合物的总重量，吸收调节剂可以约0.001重量％-5重量％、约0.01重量％-1重量％、约0.1重量％-3重量％或约0.1重量％-1重量％的量存在。

[0092] 可打印组合物可包括填料，该填料包括纳米级填料。合适的填料的示例为天然存在的或合成的材料，包括但不限于：二氧化硅(SiO_2(例如石英))；氧化铝(Al_2O_3)、氧化锆、氮化物(例如，氮化硅)；玻璃以及衍生自例如Zr、Sr、Ce、Sb、Sn、Ba、Zn和Al的填料；长石；硼硅酸盐玻璃；高岭土(中国粘土)；滑石；氧化锆；二氧化钛；和亚微米二氧化硅颗粒(例如热解二氧化硅，诸如可以商品名AEROSIL(包括“OX 50”、“130”、“150”和“200”二氧化硅)购自俄亥俄州阿克伦的德固赛公司(Degussa Corp.,Akron,OH)和以商品名CAB-O-SIL M5和TS-720二氧化硅购自伊利诺伊州塔斯科拉的卡博特公司(Cabot Corp.,Tuscola,IL)的那些)。由聚合物材料制成的有机填料也为可以的，诸如公开于国际公布WO09/045752(Kalgutkar等人)中的那些。

[0093] 组合物可另外含有纤维增强材料和着色剂，诸如染料、颜料和颜料染料。合适的纤维增强材料的示例包括在美国专利号6,183,593(Narang等人)中描述的PGA微纤维、胶原微纤维和其它物质。如美国专利号5,981,621(Clark等人)中描述的合适的着色剂的示例包括1-羟基-4-[4-甲基苯基氨基]-9,10-蒽醌(FD&C紫2号)；6-羟基-5-[(4-磺苯基)氧代]-2-萘

磺酸的二钠盐(FD&C黄6号);9-(邻羧基苯基)-6-羟基-2,4,5,7-四碘-3H-呫吨-3-酮、二钠盐、一水合物(FD&C红3号);等。

[0094] 短纤维也为合适的填料,诸如包含碳、陶瓷、玻璃或它们的组合的纤维。合适的短纤维可具有多种组合物,诸如陶瓷纤维。陶瓷纤维可以连续长度生产,其被切碎或剪切以提供不连续的陶瓷纤维。陶瓷纤维可由多种可商购获得的陶瓷长丝生产。可用于形成陶瓷纤维的长丝的示例包括以商标NEXTEL(明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul,MN))出售的陶瓷氧化物纤维。NEXTEL为在操作温度下具有低伸长率和收缩率的连续长丝陶瓷氧化物纤维,并且提供良好的耐化学品性、低导热性、耐热冲击性和低孔隙率。NEXTEL纤维的具体示例包括NEXTEL 312、NEXTEL 440、NEXTEL 550、NEXTEL610和NEXTEL 720。NEXTEL 312和NEXTEL 440为包括Al_2O_3、SiO_2和B_2O_3的耐火铝硼硅酸盐。NEXTEL 550和NEXTEL 720为铝硅酸盐,并且NEXTEL 610为氧化铝。在制造期间,NEXTEL长丝涂覆有有机浆料或涂饰剂,其用作纺织物处理的助剂。上浆可包括使用淀粉、油、蜡或施用到长丝束上的其它有机成分以保护和帮助处理。可通过将长丝或陶瓷纤维在700℃的温度下热清洁一至四小时来从陶瓷长丝中去除浆料。

[0095] 陶瓷纤维可被切割、铣削或切碎以便提供相对均匀的长度,这可通过在机械剪切操作或激光切割操作中切割陶瓷材料的连续长丝以及其它切割操作来实现。考虑到某些切割操作的高度受控性质,陶瓷纤维的尺寸分布非常窄并且允许控制复合特性。陶瓷纤维的长度可例如使用装配有CCD照相机(Olympus DP72,日本东京(Tokyo,Japan))的光学显微镜(Olympus MX61,日本东京)和分析软件(Olympus Stream Essentials,日本东京)来测定。样品可通过将陶瓷纤维的代表性样品铺展在载玻片上并且在10倍放大下测量至少200根陶瓷纤维的长度来制备。

[0096] 合适的纤维包括例如可以商品名NEXTEL(可购自明尼苏达州圣保罗的3M公司)获得的陶瓷纤维,诸如NEXTEL 312、440、610和720。一种目前优选的陶瓷纤维包含多晶α-Al_2O_3。合适的氧化铝纤维在例如美国专利号4,954,462(Wood等人)和美国专利号5,185,299(Wood等人)中有所描述。示例性α-氧化铝纤维以商品名NEXTEL 610(明尼苏达州圣保罗的3M公司)出售。在一些实施方案中,氧化铝纤维为多晶α-氧化铝纤维,并且基于理论氧化物,基于氧化铝纤维的总重量,包含大于99重量%的Al_2O_3和0.2重量%-0.5重量%的SiO_2。在其它实施方案中,一些可期望的多晶α-氧化铝纤维包含平均晶粒尺寸小于一微米(或者甚至在一些实施方案中小于0.5微米)的α-氧化铝。在一些实施方案中,多晶α-氧化铝纤维具有至少1.6GPa(在一些实施方案中,为至少2.1GPa,或者甚至至少2.8GPa)的平均拉伸强度。合适的铝硅酸盐纤维在(例如)美国专利号4,047,965(Karst等人)中有所描述。示例性铝硅酸盐纤维以商品名NEXTEL 440和NEXTEL 720由明尼苏达州圣保罗的3M公司出售。铝硼硅酸盐纤维在(例如)美国专利号3,795,524(Sowman)中有所描述。示例性铝硼硅酸盐纤维以商品名NEXTEL 312由3M公司出售。氮化硼纤维可以如例如美国专利号3,429,722(Economy)和美国专利号5,780,154(Okano等人)中所述制备。

[0097] 陶瓷纤维也可由其它合适的陶瓷氧化物长丝形成。此类陶瓷氧化物长丝的示例包括购自中央玻璃纤维股份有限公司(Central Glass Fiber Co.,Ltd.)的那些(例如EFH75-01、EFH150-31)。还优选的是铝硼硅酸盐玻璃纤维,其含有小于约2%的碱或基本上不含碱(即,“E玻璃”纤维)。E玻璃纤维可购自许多商业供应商。

[0098] 可用的颜料的示例包括但不限于:白色颜料,诸如二氧化钛、磷酸锌、硫化锌、氧化锌和锌钡白;红色和红橙色颜料,诸如氧化铁(栗色、红色、浅红色)、铁/铬氧化物、硫硒化镉和镉汞(栗色、红色、橙色);群青颜料(蓝色、粉红色和紫色)、铬锡(粉红色)锰(紫色)、钴(紫色);橙色、黄色和浅黄色颜料,诸如钛酸钡、硫化镉(黄色)、铬(橙色、黄色)、钼酸盐(橙色)、铬酸锌(黄色)、钛酸镍(黄色)、氧化铁(黄色)、镍钨钛、铁酸锌和钛酸铬;棕色颜料,诸如氧化铁(浅黄色、棕色)、锰/锑/钛氧化物、钛酸锰、自然黄土(棕土)、钛钨锰;蓝绿色颜料,诸如铝酸铬(蓝色)、铬钴铝(绿松石)、铁蓝(蓝色)、锰(蓝色)、铬和氧化铬(绿色)和钛绿;以及黑色颜料,诸如氧化铁黑和碳黑。通常使用颜料的组合以实现固化的组合物中的期望的色调。

[0099] 使用荧光染料和颜料对于能够在黑光下观察打印的组合物也是有益的。特别可用的烃可溶性荧光染料为2,5-双(5-叔丁基-2-苯并噁唑基)1噻吩。诸如罗丹明的荧光染料也可结合到阳离子聚合物,并作为树脂的一部分掺入。

[0100] 如果需要,本公开的组合物可含有其它添加剂,诸如指示剂、促进剂、表面活性剂、润湿剂、抗氧化剂、酒石酸、螯合剂、缓冲剂和对本领域技术人员来说显而易见的其它类似成分。另外,可任选地向打印的组合物中添加药剂或其它治疗性物质。示例包括但不限于牙科用组合物中常用类型的氟化物源、增白剂、防龋剂(例如木糖醇)、再矿化剂(例如磷酸钙化合物以及其它的钙源和磷酸盐源)、酶、口气清新剂、麻醉剂、凝血剂、酸中和剂、化疗剂、免疫反应调节剂、触变胶、多元醇、消炎剂、抗微生物剂、抗真菌剂、口腔干燥处理剂、脱敏剂等。

[0101] 还可使用上述任何添加剂的组合。任何一种这类添加剂的选取及用量都可以由本领域的技术人员加以选择,从而在不用进行过度实验的情况下获得期望的结果。

[0102] 本文可打印组合物材料还可表现出多种期望的特性,非固化的,作为坯体,以及作为后固化的制品。当未固化时,可打印组合物具有与一个或多个3D打印系统的要求和参数一致的粘度分布。在一些情况下,当根据ASTM D4287测量时,如下文实施例测试方法中所示,使用#1锭子,本文所述的可打印组合物未固化时表现出在25摄氏度下的动态粘度为约0.1-15,000cP、约100-10,000cP或约200-5,000cP。在一些情况下,当根据修改的ASTM D4287测量时,本文所述的可打印组合物当未固化时表现出小于约100cP或大于约1000cP的动态粘度。

[0103] 制品和方法

[0104] 在第二方面,本公开提供制品。制品包含8至50重量%(包括端值在内)的热固性聚合物和30至90重量%(包括端值在内)的不同于热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物,其中重量百分比是基于制品的总重量。第二聚合物任选地包含非交联聚合物。在许多实施方案中,制品的热固性聚合物为增容聚合的,如下文详细讨论的。

[0105] 制品的形状不受限制,并且可包括膜或成型的整体制品。例如,通过浇铸根据第一方面的可打印组合物,然后使浇铸的组合物经受光化辐射以聚合可聚合组合物,可容易地制备膜。在许多实施方案中,制品包括成型的整体制品,其中单个整体制品提供一种以上的尺寸变化。例如,制品可包括一个或多个通道、一个或多个底切、一个或多个穿孔,或它们的组合。此类特征在使用常规模塑方法的整体制品中是不可以提供的。

[0106] 在选择的实施方案中,制品包含正畸制品。正畸制品更详细地描述于下文中。热固性聚合物和第二聚合物的整体共混物的使用通常从两种聚合物中的每一种提供所期望的

物理特性，诸如强度(例如，来自热固性聚合物)以及柔韧性(例如，来自聚合物)。

[0107] 采用诸如立体光固化成型或增容聚合的增材制造工艺的优点在于，可形成具有相对低空隙含量(例如，设置在聚合物材料内的空白空间)的制品。在一些实施方案中，制品包括在0.1至1.5％(包括端值在内)的范围内，或2.0至5.5％(包括端值在内)的范围内的空隙含量。此类低空隙含量可提供关于制品拉伸强度的有益效果。

[0108] 在第三方面，本公开提供制备制品的方法。该方法包括：

[0109] (i)提供包含以下的可打印组合物：基于可打印组合物的总重量，(a)1至50重量％的聚合物，包括端值在内；(b)5至50重量％的可聚合组分，包括端值在内；(c)10至80重量％的临时溶剂，包括端值在内；(d)0.1至5重量％的光引发剂，包括端值在内；和(e)如果存在抑制剂的话，0.001至1重量％的量的任选抑制剂，包括端值在内；

[0110] (ii)使可打印组合物选择性地固化以形成胶凝制品；

[0111] (iii)从胶凝制品中去除临时溶剂的至少一部分；和

[0112] (iv)使步骤(iii)之前或之后剩余的未聚合的可聚合组分固化。

[0113] 在增材制造方法中，方法还包括(v)重复步骤(i)和(iii)以形成多个层，并且在步骤(iii)之前形成包括三维结构的胶凝制品。

[0114] 在一些实施方案中，处于固化的状态的本文所述的可打印组合物可表现出一种或多种期望特性。处于“固化的”状态的可打印组合物可包含包括已至少部分聚合和/或交联的可聚合组分的可打印组合物。例如，在一些情况下，固化的制品至少约10％聚合或交联，或者至少约30％聚合或交联。在一些情况下，固化的可打印组合物至少约50％、至少约70％、至少约80％或至少约90％聚合或交联。固化的可打印组合物也可在约10％和约99％之间聚合或交联。

[0115] 由本公开的可打印组合物制成的固化的制品的适形能力和耐久性可通过标准拉伸和伸长率测试来部分地确定。可打印组合物的特征可通常在于在硬化后的以下参数中的至少一个。断裂伸长率通常为40％或更大、50％或更大、75％或更大、100％或更大、125％或更大、150％或更大，或200％或更大；和600％或更小、500％或更小、400％或更小、300％或更小，或250％或更小。换句话说，固化的制品的断裂伸长率可在40％至600％的范围内。在一些实施方案中，断裂伸长率为至少50％并且不大于500％。最终拉伸强度通常为至少2、3或4MPa并且通常不大于80MPa。此类拉伸和伸长特性可例如通过ASTM D638-10中概述的方法，使用测试样本类型V来测量。上述机械特性特别适用于需要弹性和柔韧性以及足够的抗磨损强度和低吸湿性的制品。

[0116] 本文所述的可打印组合物可通过已知的技术混合。例如，在一些实施方案中，用于制备本文所述的可打印组合物的方法包括以下步骤：混合可打印组合物的全部或基本上全部的组分，加热混合物并且任选地过滤加热的混合物。在一些实施方案中，软化混合物在约50℃或在约50℃至约85℃的范围内的温度下进行。在一些实施方案中，通过将组合物的全部或基本上全部组分放置在反应容器中，并且在搅拌下将所得混合物加热至约50℃至约85℃范围内的温度来制备本文所述的可打印组合物。持续加热和搅拌直至混合物达到基本上均质化的状态。

[0117] 制造制品

[0118] 一旦如上文所述制备，本公开的可打印组合物就可用于多种增材制造工艺中以形

成多种制品，包括如上所述的浇铸膜。用于形成三维制品的通用方法100示于图1中。下文将更详细地论述方法中的每一步骤。首先，在步骤110中，提供期望的可打印组合物，并将其引入贮存器、料筒或其它合适的容器中，以供3D打印机使用或供在3D打印机中使用。3D打印机根据步骤120中的一组计算机化设计指令使打印的组合物选择性地固化，以形成表示期望制品的胶凝制品。一旦完成初始固化过程，则通过加热、溶剂萃取或本领域已知的用于去除溶剂的其它方法在步骤130中从固化的制品中去除临时溶剂。在步骤130的溶剂去除工艺之后，在步骤140中使胶凝制品经历附加固化以使胶凝制品中的剩余未固化的可聚合组分聚合。

[0119] 本文所述的打印三维制品或对象的方法可包括以逐层方式由多层本文所述的可打印组合物形成制品。此外，可根据三维制品的图像以计算机可读格式沉积构建材料组合物的层。在一些或所有实施方案中，可打印组合物根据预选的计算机辅助设计(CAD)参数来沉积。

[0120] 另外，应当理解，本文所述的打印3D制品的方法可包括所谓的“立体光固化成型/增容聚合”3D打印方法。其它用于三维制造技术是已知的，并可适当地改编用于本文所描述的应用中。更一般地，三维制造技术持续变得可用。所有此类技术均可适于与本文所述可打印的组合物一起使用，前提条件是它们为指定的制品特性提供相容的制造粘度和分辨率。可使用表示三维对象的数据，使用本文所述的制造技术中的任一种(单独或以多种组合)来进行制造，所述数据可根据需要被重新格式化或以其它方式改编以用于特定打印或其它制造技术。

[0121] 使用立体光固化成型(例如，增容聚合)由本文所述的可打印组合物形成3D制品的是完全有可能的。例如，在一些情况下，打印3D制品的方法包括将呈流体状态的本文所述的可打印组合物保留在容器中，并且选择性地向容器中的可打印组合物施加能量以凝固可打印组合物的流体层的至少一部分，从而形成限定3D制品的横截面的硬化层。另外，本文所述的方法还可包括升高或降低可打印组合物的硬化层以在容器中的流体的表面处提供未硬化的可打印组合物的新的或第二流体层，然后再次选择性地向容器中的可打印组合物施加能量以凝固可打印组合物的新的或第二流体层的至少一部分，以形成限定3D制品的第二横截面的第二固化层。此外，3D制品的第一和第二横截面可通过施加用于凝固可打印组合物的能量在z方向(或对应于上述升高或降低的方向的构建方向)上彼此粘结或粘附。此外，选择性地向容器中的可打印组合物施加能量可包括施加具有足够能量的光化辐射，诸如UV辐射、可见光辐射或电子束辐射，来使可打印组合物固化。本文所述的方法还可包括平面化通过提高或降低升降机平台提供的新的流体可打印组合物层。此类平面化可在一些情况下通过利用擦拭器或滚轮或再涂器珠来进行。平面化通过使分散的材料平整来去除过量的材料并在打印机的支撑平台上形成均匀平滑的暴露或平坦面向上的表面来在固化之前校正一个或多个层的厚度。

[0122] 还应当理解，前述过程可重复选择的次数，以提供3D制品。例如，在一些情况下，此过程可重复“n”次。此外，应当理解，本文所述方法中的一个或多个步骤，诸如选择性地将能量施加到可打印组合物层的步骤，可根据呈计算机可读格式的3D制品的图像来进行。合适的立体光固化成型打印机包括Viper Pro SLA，购自南卡罗来那州罗克希尔的3D系统(3D Systems,Rock Hill,SC)，和Asiga Pico Plus39，购自加利福尼亚州阿纳海姆希尔斯的美

国Asiga(Asiga USA,Anaheim Hills,CA)。

[0123] 图2示出可与本文所述的可打印组合物和方法一起使用的示例性立体光固化成型设备(“SLA”)。一般来说,SLA 200可包括在填充有可打印组合物的缸214内的激光器202、光学器件204、转向透镜206、升降机208、平台210和直边缘212。在操作中,激光器202是被导向横跨可打印组合物的表面以使可打印组合物的横截面固化,其后升降机208略微降低了平台210并且另一个横截面被固化。直边缘212可在层之间扫描固化的组合物的表面,以在添加新层之前平滑和归一化表面。在其它实施方案中,当制品被逐层拉伸到可打印组合物的顶表面上时,可用液体树脂缓慢填充缸214。

[0124] 相关技术,涉及数字光处理(“DLP”)的增容聚合,也采用可固化聚合物(例如可打印的组合物)的容器。然而,在DLP为基础的系统中,二维横截面被投射到可固化材料上以一次性使横向于所投射光束的整个平面的期望部分固化。可适于与本文所述的可打印组合物一起使用的所有此类可固化聚合物体系旨在落入如本文所用的术语“立体光固化成型系统”的范围内。

[0125] 更一般地,可打印组合物通常使用光化辐射(如UV辐射、电子束辐射、可见光辐射,或它们的任何组合)进行固化。本领域技术人员可在不用进行过度实验的情况下为特定应用选择合适的辐射源和波长范围。

[0126] 在已经形成3D制品之后,通常将其从3D打印设备中取出并且冲洗,(例如,在溶剂(其可与可打印组合物中的临时溶剂相同或不同)中超声或鼓泡或喷雾冲洗,这将溶解一部分未固化的可打印组合物但不溶解固化的固态胶凝制品(例如坯体)。也可利用任何其它用于清洁制品和去除制品表面的未固化材料的常规方法。在此阶段,三维制品通常具有足够的生坯强度以用于在方法100的剩余步骤中处理。

[0127] 回到图1,在步骤130中将临时溶剂基本上从胶凝制品中去除。在目前优选的具体实施中,在步骤140中的任何后固化处理之前进行临时溶剂的去除。另选地,可在后固化之后或期间去除临时溶剂。可使用任何已知的用于溶剂去除的装置。胶凝制品可经受例如环境条件、烘箱干燥、真空加压(例如,在真空下)、溶剂交换,或它们的任何组合中的至少一种。可使用热源诸如热风枪、加热板、蒸汽、常规烘箱、红外加热器、射频(RF)源或微波源来从胶凝制品中去除临时溶剂。在一些实施方案中,在步骤130的溶剂去除过程期间,将固化的制品加热至高于室温的温度,例如约60℃。然而,可以利用各种温度和时间。

[0128] 在一些实施方案中,根据烘箱干燥方法去除溶剂。例如,制品可在常规烘箱中在等于至少30℃、至少40℃、至少60℃、至少70℃的温度下干燥。干燥时间往往为大于6小时、大于12小时、大于24小时或大于36小时。在一些或全部实施方案中,在烘箱温度逐渐升高。例如,温度升高的速率可在每分钟约0.5℃至约10℃的范围内。在目前优选的实施方案中,温度以逐步方式升高,其中在温度升高之间在给定温度下具有至少10分钟的停留时间。

[0129] 另选地,可将制品沉浸在含有合适惰性液体(例如,水)的热浴中,所述惰性液体不溶解制品或使其变形。此外,惰性液体通常将具有比临时溶剂低的沸点,使得惰性液体可更容易地从胶凝制品中去除。在临时溶剂去除的一个此类溶剂交换具体实施中,胶凝制品可在例如温度为33℃的液浴中沉浸24至48小时。在去除时,可允许胶凝制品在室温(约20-25℃)下干燥达48小时。然而,可利用各种温度和时间来减少或增加干燥时间、沉浸时间以及它们的组合。

[0130] 可将上述用于溶剂去除的技术与真空压力相结合，以增强临时溶剂从固化的制品中蒸发。在一些实施方案中，施加的真空压力不大于500hPa；在一些实施方案中，不大于200hPa；在一些实施方案中，不大于100hPa；并且在其它实施方案中，不大于20hPa。在某些情况下，溶剂去除可在1hPa或更低的真空压力下执行。通常选择真空压力增加的速率以避免胶凝制品中临时溶剂的沸腾，所述沸腾可将泡沫区域引入成型制品中。

[0131] 在一些或所有实施方案中，从胶凝制品中去除相当大部分的临时溶剂。根据具体的应用和树脂组合物，允许过量的临时溶剂留在打印的制品中可有害地影响固化的材料的其它期望的特性。在目前优选的具体实施中，去除至少60％的临时溶剂。在其它实现方案中，从三维制品中去除至少80％、至少90％、至少95％、至少98％和至少99％的临时溶剂。溶剂去除的百分比可通过记录固化之前和之后制品的质量来确认。在某些实施方案中，特别是那些具有相对高的临时溶剂含量的实施方案中，在初始3D打印工艺期间，可去除某些部分的临时溶剂。因此，在后续的溶剂去除步骤期间去除的临时溶剂的量将小于考虑相关可打印组合物中溶剂浓度所预期的量。

[0132] 在某些具体实施中，允许一定量的临时溶剂留在制品中可为可接受的，因为这可缩短工艺和制造时间，特别是当在打印之前可打印树脂中的临时溶剂的浓度低时。此外，可接受量的临时溶剂的存在可导致较软的三维制品，这在某些具体实施中可能是有利的。

[0133] 部分由于临时溶剂的去除，预期在本公开的某些实施方案中，在步骤120中获得的打印的制品会收缩(即，体积减小)，使得在步骤130之后的制品的尺寸将比预期的小。例如，打印的制品在溶剂去除时可收缩约6-8％的体积，但这通常不会导致最终物体形状的显著变形。因此，特别考虑到最终固化的制品的数字表示中的尺寸可根据用于补偿这种收缩的全局缩放系数来缩放。例如，在一些实施方案中，数字制品表示的至少一部分可为打印的器具的期望尺寸的至少101％，在一些实施方案中至少102％，在一些实施方案中至少105％，在一些实施方案中至少110％，并且在一些实施方案中至少120％。

[0134] 可通过根据上文步骤210和220形成校准部件来计算任何给定的可打印组合物制剂的全局缩放系数。校准制品的尺寸可在步骤230的溶剂去除和步骤240的后固化之前测量。

[0135] 一般来说，如上文所论述，在步骤120中通过初始3D打印步骤形成的三维制品未完全固化，这意味着即使在冲洗和溶剂去除之后，不是组合物中的所有可聚合材料均已聚合。在步骤130的临时溶剂去除之前，通常在清洁过程期间将一些未固化的可聚合材料从打印的制品的表面去除。制品表面以及本体制品自身通常仍保留未固化的可聚合材料，这表明进一步的固化。当胶凝制品随后将被后固化时，去除残余的未固化的可打印组合物为尤其有用的，以使不期望地直接固化到胶凝制品上的未固化的残余的可打印组合物最小化。

[0136] 可通过借助光化辐射的进一步照射、加热或两者来实现进一步固化。暴露于光化辐射可用任何便利的辐射源(通常为UV辐射、可见光辐射和/或电子束辐射)来实现，持续在约10至超过60分钟范围内的时间。通常在惰性气氛中在约75-150℃范围内的温度下进行加热，持续在约10至超过60分钟范围内的时间。结合了UV辐射和热能的所谓的后固化烘箱特别适合于在步骤140的后固化过程中使用。一般来说，相对于胶凝制品，后固化改善三维制品的机械特性和稳定性。

[0137] 在选择的实施方案中，该方法任选地包括将胶凝制品加热至第二聚合物的玻璃化

转变温度(T_g)的10摄氏度内，持续至少5分钟的时间。已出乎意料地发现，凝胶制品的此类加热使制品中的聚合物链松弛，以降低内部应变，而不丧失胶凝制品的打印形状。

[0138] 以下描述了用于形成作为打印器具400的透明托盘对准器的一般方法。然而，可使用类似的技术和本公开的可打印组合物来形成其它牙科和正畸制品。代表性示例包括但不限于国际申请公布WO2016/109660(Raby等人)中描述的具有咬合窗的可移除器具、美国公布20140/0356799(Cinader等人)中描述的具有腭板的可移除器具；和国际申请WO2016/148960和WO2016/149007(Oda等人)；以及美国公布2008/0248442(Cinader等人)中描述的弹性聚合物弓形构件。此外，可打印组合物可用于形成间接粘结托盘，诸如在国际公布WO2015/094842(Paehl等人)和美国公布2011/0091832(Kim等人)中描述的那些和其它牙科制品，包括但不限于牙冠、牙桥、贴面、镶嵌物、高嵌体、填充物和假体(例如，部分或全部义齿)。其它可打印的正畸器具和装置包括但不限于正畸支架、颊面管、舌面固位体、正畸带、II类和III类校正器、睡眠呼吸装置、咬开器、按钮、夹板和其它附接装置。

[0139] 另选地，可打印组合物可用于其它行业，诸如航空航天、动画和娱乐、建筑和艺术、汽车、消费品和包装、教育、电子、助听器、体育用品、珠宝、医疗、制造等。

[0140] 作为另一个另选示例，在这种情况下，可以将可打印的组合物用作粘合剂或作为涂料组合物。当新型混合物用作涂料组合物时，在木材、纸材、金属、陶瓷、聚合物或其它表面上的所得涂层可耐刮擦，并且根据应用而具有其它期望的品质。诸如通过将涂料组合物施加到表面(例如，基板或制品的表面)并使涂料组合物的可聚合组分固化，本文所述的可打印组合物可用于形成(例如，固化的)表面层、经涂覆制品或经涂覆表面。一旦存在于涂料组合物中的可聚合组分已经固化，就可使用合适的溶剂(诸如，在一些实施方案中为水)来从经涂覆表面或固化的涂料组合物中提取非反应性的临时溶剂。因此，可打印组合物可用作涂料组合物以增强打印的制品和通过任何其它方法制造的制品的特性。

[0141] 用可打印组合物制造正畸器具

[0142] 打印的制品的一个特别有趣的具体实施大体上描绘于图3中。打印的制品300为透明托盘对准器，并且可移除地定位在患者牙齿的一些或全部上。在一些实施方案中，打印的器具300为多个增量调节器具中的一个。打印的器具300可包括具有内腔的外壳。内腔被成形为接纳牙齿并弹性地将牙齿从一颗牙齿布置结构重新定位到依次的牙齿布置结构。内腔可包括多个接纳部，每个接纳部均适于连接并接纳患者牙弓的相应牙齿。尽管相邻的接纳部的邻接区域可以彼此通信，但是接纳部沿着腔的长度彼此间隔开。在一些实施方案中，外壳贴合在存在于上颌或下颌中的所有牙齿之上。通常，只有某些牙齿(一颗或多颗)将被重新定位，而其它牙齿将提供用于将牙科器具保持在适当位置的基部或锚固区域，因为它将弹性重新定位力施加到待治疗的一颗牙齿或多颗牙齿上。

[0143] 为了有利于患者牙齿的定位，接纳部中的至少一个与患者的对应牙齿相比可不对准。这样，器具主体打印的器具300可被构造成用于当打印的器具300被患者佩戴时向患者的对应牙齿施加旋转力和/或平移力。在一些具体示例中，打印的器具300可被构造成用于仅提供压缩力或线性力。在相同或不同的示例中，打印的器具300可被构造成用于向接纳器内的牙齿中的一颗或多颗施加平移力。

[0144] 在一些实施方案中，打印的器具300的外壳贴合在存在于上颌或下颌中的一些或全部前齿之上。通常，只有某些牙齿(一颗或多颗)将被重新定位，而其它牙齿将提供用于将

器具保持在适当位置的基部或锚固区域,因为它将弹性重新定位力施加到待重新定位的一颗牙齿或多颗牙齿上。因此打印的器具300可被设计成使得任何接纳部被成形为有利于牙齿保持在特定位置中,以便维持牙齿的当前位置。

[0145] 使用本公开的可打印组合物形成正畸器具的方法400可包括如图4所概述的一般步骤。该工艺的单个方面将在下文另外详细论述。该工艺包括生成重新定位患者牙齿的治疗计划。简而言之,治疗计划可包括获得表示患者牙齿的初始布置结构的数据(步骤410),这通常包括在治疗开始之前获得患者牙齿的印模或扫描。治疗计划还将包括根据需要识别患者前齿和后齿的最终或目标布置结构(步骤420),以及多个计划的依次或中间牙齿布置结构,以用于沿治疗路径将至少前齿从初始布置结构朝向选择的最终或目标布置结构移动(步骤430)。实质上可基于治疗计划设计一个或多个器具(步骤440),并且表示器具设计的图像数据可以STL格式或任何其它合适的计算机可处理格式导出到3D打印机系统(步骤450)。可使用留在3D打印机中的本公开的可打印组合物打印器具(步骤460)。

[0146] 在一些实施方案中,根据本公开的至少某些方面,在制品的增材制造中采用(例如,非暂态)机器可读介质。数据通常存储在机器可读介质上。数据表示制品的三维模型,其可由至少一个与增材制造设备(例如3D打印机、制造装置等)界面接触的计算机处理器进行访问。数据用于使增材制造设备形成制品,该制品包含8至50重量%(包括端值在内)的热固性聚合物和30至90重量%(包括端值在内)的不同于热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物,其中重量百分比是基于制品的总重量。在某些实施方案中,制品为正畸制品。

[0147] 可使用计算机建模诸如计算机辅助设计(CAD)数据来生成表示制品的数据。表示(例如聚合物)制品设计的图像数据可以STL格式或任何其它合适的计算机可处理格式导出到增材制造设备中。还可采用扫描方法来扫描三维对象以形成表示制品的数据。获取数据的一个示例性技术是数字扫描。可使用任何其它合适的扫描技术来扫描制品,包括X射线照相、激光扫描、计算机断层扫描(CT)、磁共振成像(MRI)和超声波成像。其它可能的扫描方法在美国专利申请公布2007/0031791(Cinader,Jr.等人)中有所描述。可处理初始数字数据集,其可包括来自扫描操作的原始数据和表示来源于原始数据的制品的数据两者,以将制品设计从任何周围结构(例如,制品的支撑件)分段。在其中制品为正畸制品的实施方案中,扫描技术可包括例如扫描患者的口腔以定制患者的正畸制品。

[0148] 通常,机器可读介质被提供作为计算设备的一部分。计算设备可具有一个或多个处理器、易失性存储器(RAM)、用于读取机器可读介质的设备、以及输入/输出设备,诸如显示器、键盘和指向设备。此外,计算设备还可包括其它软件、固件或它们的组合,诸如操作系统和其它应用软件。计算设备可以是例如工作站、膝上型计算机、个人数字助理(PDA)、服务器、大型机或任何其它通用或应用程序特定计算设备。计算设备可从计算机可读介质(诸如硬盘、CD-ROM或计算机存储器)读取可执行软件指令,或者可从逻辑连接到计算机的另一源(诸如另一台联网计算机)接收指令。参照图10,计算设备1000通常包括内部处理器1080、显示器1100(例如监视器)和一个或多个输入设备诸如键盘1140和鼠标1120。在图10中,对准器1130在显示器1100上示出。

[0149] 参照图6,在某些实施方案中,本公开提供系统600。系统600包括显示器620,其显示制品的3D模型610(例如,如图10的显示器1100上所示的对准器1130);和一个或更多个处理器630,其响应于由用户选择的3D模型610,使得3D打印机/增材制造装置650形成制品660

的物理对象。通常，输入装置640(例如，键盘和/或鼠标)与显示器620和至少一个处理器630一起使用，尤其供用户选择3D模型610。制品660包含8至50重量％(包括端值在内)的热固性聚合物和30至90重量％(包括端值在内)的不同于热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物，其中重量百分比是基于制品的总重量。

[0150] 参照图7，处理器720(或多于一个处理器)与机器可读介质710(例如，非暂态介质)、3D打印机/增材制造装置740以及任选地显示器730中的每一个进行通信以供用户查看。3D打印机/增材制造装置740被构造成用于基于来自处理器720的指令制备一个或多个制品750，其中处理器从机器可读介质710提供表示制品750的3D模型的数据(例如，如图10的显示器1100上所示的对准器1130)。

[0151] 参照图8，例如并且不限于，增材制造方法包括从(例如，非暂态)机器可读介质中检索810表示根据本公开的至少一个实施方案的制品的3D模型的数据。方法还包括通过一个或多个处理器执行820与使用该数据的制造装置界面接触的增材制造应用程序；和通过制造装置生成830制品的物理对象。增材制造设备可使可打印组合物选择性地固化以形成胶凝制品，其中可打印组合物包含：基于可打印组合物的总重量，(a)1至50重量％的聚合物，包括端值在内；(b)5至50重量％的可聚合组分，包括端值在内；(c)10至80重量％的临时溶剂，包括端值在内；(d)0.1至5重量％的光引发剂，包括端值在内；和(e)如果存在抑制剂的话，0.001至1重量％的量的任选抑制剂，包括端值在内。可进行一个或多个各种任选的后处理步骤840。通常，接着将临时溶剂的至少一部分从胶凝制品中去除，并且然后任选地，可固化在去除临时溶剂之前或之后剩余的未聚合的可聚合组分。另外，参见图9，制备制品的方法包括通过具有一个或多个处理器的制造装置接纳910数字对象，该数字对象包括指定制品的多个层的数据。和利用制造装置通过增材制造工艺来生成基于数字对象的920制品。同样地，制品可经历后处理930的一个或多个步骤。

[0152] 本公开选择的实施方案

[0153] 实施方案1为一种可打印组合物。所述可打印组合物包括基于所述可打印组合物的总重量，(a)1至50重量％的聚合物，包括端值在内；(b)5至50重量％的可聚合组分，包括端值在内；(c)10至80重量％的临时溶剂，包括端值在内；(d)0.1至5重量％的光引发剂，包括端值在内；和(e)如果存在抑制剂的话，0.001至1重量％的量的任选抑制剂，包括端值在内。

[0154] 实施方案2为根据实施方案1所述的可打印组合物，还包括0.01至1重量％，包括端值在内，的吸收调节剂。

[0155] 实施方案3为根据实施方案1或实施方案2所述的可打印组合物，其中所述聚合物包括不可交联的聚合物。

[0156] 实施方案4为根据实施方案1至3中的任一项所述的可打印组合物，其中所述聚合物包括热塑性聚合物。

[0157] 实施方案5为根据实施方案1至4中的任一项所述的可打印组合物，其中所述聚合物包括一个或多个选自羟基基团、羧基基团、氨基基团和硅氧烷基团的官能团。

[0158] 实施方案6为根据实施方案1至5中的任一项所述的可打印组合物，其中所述聚合物包括20,000克/摩尔或更大的重均分子量。

[0159] 实施方案7为根据实施方案1至6中的任一项所述的可打印组合物，其中所述聚合

物包括100,000克/摩尔或更大的重均分子量。

[0160] 实施方案8为根据实施方案1至7中的任一项所述的可打印组合物,其中所述聚合物选自聚乙烯(PE)、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯、聚氨酯、磺基聚酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、热塑性含氟聚合物,以及它们的组合物。

[0161] 实施方案9为根据实施方案1至8中的任一项所述的可打印组合物,其中所述聚合物包括聚(甲基)丙烯酸酯。

[0162] 实施方案10为根据实施方案1至9中的任一项所述的可打印组合物,其中所述可聚合组分包括可聚合丙烯酸酯基团、可聚合甲基丙烯酸酯基团,或它们的组合。

[0163] 实施方案11为根据实施方案1至10中的任一项所述的可打印组合物,其中所述可聚合组分包括二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、三丙烯酸酯、三甲基丙烯酸酯、具有四个或更多个丙烯酸酯基团的丙烯酸酯、具有四个或更多个甲基丙烯酸酯基团的甲基丙烯酸酯,或它们的组合。

[0164] 实施方案12为根据实施方案1至11中的任一项所述的可打印组合物,其中所述可聚合组分包括氨酯基团。

[0165] 实施方案13为根据实施方案1至12中的任一项所述的可打印组合物,其中所述可聚合组分包括环氧基团。

[0166] 实施方案14为根据实施方案1至13中的任一项所述的可打印组合物,其中所述可聚合组分具有10,000克/摩尔或更小的分子量。

[0167] 实施方案15为根据实施方案1至14中的任一项所述的可打印组合物,其中所述可聚合组分可溶于水或可分散于水中。

[0168] 实施方案16为根据实施方案1至15中的任一项所述的可打印组合物,还包括一种或多种乳化剂。

[0169] 实施方案17为根据实施方案1至16中的任一项所述的可打印组合物,还包括一种或多种离子或两性离子乳化剂。

[0170] 实施方案18为根据实施方案1至17中的任一项所述的可打印组合物,还包括一种或多种选自乙氧基化醇、乙氧基化胺、氧化胺,以及它们的组合物的非离子乳化剂。

[0171] 实施方案19为根据实施方案1至18中的任一项所述的可打印组合物,其中使用#1锭子,所述可打印组合物在25℃下的粘度为15,000cP或更小。

[0172] 实施方案20为根据实施方案1至19中的任一项所述的可打印组合物,其中使用#1锭子,所述可打印组合物在25℃下的粘度为10,000cP或更小。

[0173] 实施方案21为根据实施方案1至20中的任一项所述的可打印组合物,其中使用#1锭子,所述可打印组合物在25℃下的粘度为5,000cP或更小。

[0174] 实施方案22为根据实施方案1至21中的任一项所述的可打印组合物,其中所述临时溶剂在所述可打印组合物中为非反应性的。

[0175] 实施方案23为根据实施方案1至22中的任一项所述的可打印组合物,其中所述临时溶剂选自水、碳酸亚丙酯、甲醇、异丙醇、三丙二醇甲醚、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、甲基乙基酮,以及它们的组合物。

[0176] 实施方案24为根据实施方案1至23中的任一项所述的可打印组合物,还包括至少一种填料。

[0177] 实施方案25为根据实施方案1至24中的任一项所述的可打印组合物，还包括至少一种选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆和短纤维的填料。

[0178] 实施方案26为根据实施方案25所述的可打印组合物，其中所述短纤维包括碳、陶瓷、玻璃或它们的组合物。

[0179] 实施方案27为根据实施方案1至26中的任一项所述的可打印组合物，包括25至50重量％，包括端值在内，的所述聚合物。

[0180] 实施方案28为根据实施方案1至27中的任一项所述的可打印组合物，包括5至25重量％，包括端值在内，的所述可聚合组分。

[0181] 实施方案29为根据实施方案1至28中的任一项所述的可打印组合物，包括25至60重量％，包括端值在内，的所述临时溶剂。

[0182] 实施方案30为一种制品。所述制品包括8至50重量％，包括端值在内，的热固性聚合物和30至90重量％，包括端值在内，的不同于所述热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物，其中重量百分比是基于所述制品的总重量。

[0183] 实施方案31为根据实施方案30所述的制品，其中所述热固性聚合物为增容聚合的。

[0184] 实施方案32为根据实施方案30或实施方案31所述的制品，包括膜或成型的整体制品。

[0185] 实施方案33为根据实施方案30至32中的任一项所述的制品，包括正畸制品。

[0186] 实施方案34为根据实施方案30至33中的任一项所述的制品，包括一个或多个通道、一个或多个底切、一个或多个穿孔，或它们的组合。

[0187] 实施方案35为根据实施方案30至34中的任一项所述的制品，包括在0.1至1.5％，包括端值在内，的范围内的空隙含量。

[0188] 实施方案36为根据实施方案30至35中的任一项所述的制品，包括在2.0至5.5％，包括端值在内，的范围内的空隙含量。

[0189] 实施方案37为根据实施方案30至36中的任一项所述的制品，包括50％或更大的断裂伸长率。

[0190] 实施方案38为根据实施方案30至37中的任一项所述的制品，其中所述第二聚合物包括非交联聚合物。

[0191] 实施方案39为根据实施方案30至38中的任一项所述的制品，其中所述第二聚合物包括热塑性聚合物。

[0192] 实施方案40为根据实施方案30至39中的任一项所述的制品，其中所述第二聚合物包括一个或多个选自羟基基团、羧基基团、氨基基团和硅氧烷基团的官能团。

[0193] 实施方案41为根据实施方案30至40中的任一项所述的制品，其中所述第二聚合物选自聚乙烯(PE)、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯、聚氨酯、磺基聚酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、热塑性含氟聚合物，以及它们的组合物。

[0194] 实施方案42为根据实施方案30至41中的任一项所述的制品，其中所述第二聚合物包括聚(甲基)丙烯酸酯。

[0195] 实施方案43为根据实施方案30至42中的任一项所述的制品，其中所述热固性聚合物包括丙烯酸酯聚合物。

[0196] 实施方案44为根据实施方案30至43中的任一项所述的制品，其中所述热固性聚合物包括氨酯基团。

[0197] 实施方案45为根据实施方案30至44中的任一项所述的制品，还包括至少一种填料。

[0198] 实施方案46为根据实施方案30至45中的任一项所述的制品，还包括至少一种选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆和短纤维的填料。

[0199] 实施方案47为根据实施方案46所述的制品，其中所述短纤维包括碳、陶瓷、玻璃或它们的组合物。

[0200] 实施方案48为一种制备制品的方法。所述方法包括：(i)提供可打印组合物；(ii)使所述可打印组合物选择性地固化以形成胶凝制品；和(iii)从所述胶凝制品中去除所述临时溶剂的至少一部分。所述方法还包括(iv)任选地使步骤(iii)之前或之后剩余的未聚合的可聚合组分固化。所述可打印组合物包括：基于所述可打印组合物的总重量，(a)1至50重量％的聚合物，包括端值在内；(b)5至50重量％的可聚合组分，包括端值在内；(c)10至80重量％的临时溶剂，包括端值在内；(d)0.1至5重量％的光引发剂，包括端值在内；和(e)如果存在抑制剂的话，0.001至1重量％的量的任选抑制剂，包括端值在内。

[0201] 实施方案49为根据实施方案48所述的方法，还包括(v)重复步骤(i)和(ii)以形成多个层，并且在步骤(iii)之前形成具有三维结构的所述胶凝制品。

[0202] 实施方案50为根据实施方案48或实施方案49所述的方法，其中所述可打印组合物是使用光化辐射来固化。

[0203] 实施方案51为根据实施方案50所述的方法，其中所述光化辐射包括UV辐射、电子束辐射、可见光辐射，或它们的组合。

[0204] 实施方案52为根据实施方案48至51中的任一项所述的方法，其中去除所述临时溶剂的至少一部分包括在环境条件下、在烘箱中、在真空下，或它们的组合下干燥。

[0205] 实施方案53为根据实施方案48至52中的任一项所述的方法，所述方法还包括从所述胶凝制品中去除残余的未固化的可打印组合物的至少一部分。

[0206] 实施方案54为根据实施方案48至53中的任一项所述的方法，所述方法还包括使用光化辐射或热对所述胶凝制品进行后固化。

[0207] 实施方案55为根据实施方案48至54中的任一项所述的方法，所述方法还包括将所述胶凝制品加热至第二聚合物的T_g的10摄氏度以内，持续至少5分钟的时间。

[0208] 实施方案56为根据实施方案48至55中的任一项所述的方法，其中所述可打印组合物还包括0.01至1重量％，包括端值在内，的吸收改性剂。

[0209] 实施方案57为根据实施方案48至56中的任一项所述的方法，其中所述聚合物包括不可交联的聚合物。

[0210] 实施方案58为根据实施方案48至57中的任一项所述的方法，其中所述聚合物包括热塑性聚合物。

[0211] 实施方案59为根据实施方案48至58中的任一项所述的方法，其中所述聚合物包括一个或多个选自羟基基团、羧基基团、氨基基团和硅氧烷基团的官能团。

[0212] 实施方案60为根据实施方案48至59中的任一项所述的方法，其中所述聚合物包括20,000克/摩尔或更大的重均分子量。

[0213] 实施方案61为根据实施方案48至60中的任一项所述的方法，其中所述聚合物包括100,000克/摩尔或更大的重均分子量。

[0214] 实施方案62为根据实施方案48至61中的任一项所述的方法，其中所述聚合物选自聚乙烯(PE)、聚(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯、聚氨酯、磺基聚酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、热塑性含氟聚合物，以及它们的组合物。

[0215] 实施方案63为根据实施方案48至62中的任一项所述的方法，其中所述聚合物包括聚(甲基)丙烯酸酯。

[0216] 实施方案64为根据实施方案48至63中的任一项所述的方法，其中所述可聚合组分包括可聚合丙烯酸酯基团、可聚合甲基丙烯酸酯基团，或它们的组合物。

[0217] 实施方案65为根据实施方案48至64中的任一项所述的方法，其中所述可聚合组分包括二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、三丙烯酸酯、三甲基丙烯酸酯、具有四个或更多个丙烯酸酯基团的丙烯酸酯、具有四个或更多个甲基丙烯酸酯基团的甲基丙烯酸酯，或它们的组合物。

[0218] 实施方案66为根据实施方案48至65中的任一项所述的方法，其中所述可聚合组分包括氨酯基团。

[0219] 实施方案67为根据实施方案48至66中的任一项所述的方法，其中所述可聚合组分包括环氧基团。

[0220] 实施方案68为根据实施方案48至67中的任一项所述的方法，其中所述可聚合组分具有10,000克/摩尔或更小的分子量。

[0221] 实施方案69为根据实施方案48至68中的任一项所述的方法，其中所述可聚合组分可溶于水或可分散于水中。

[0222] 实施方案70为根据实施方案48至69中的任一项所述的方法，其中所述可打印组合物还包括一种或多种乳化剂。

[0223] 实施方案71为根据实施方案48至70中的任一项所述的方法，其中所述可打印组合物还包括一种或多种离子或两性离子乳化剂。

[0224] 实施方案72为根据实施方案48至71中的任一项所述的方法，其中所述可打印组合物还包括一种或多种选自乙氧基化醇、乙氧基化胺、氧化胺，以及它们的组合物的非离子乳化剂。

[0225] 实施方案73为根据实施方案48至72中的任一项所述的方法，其中使用#1锭子，所述可打印组合物在25℃下的粘度为15,000cP或更小。

[0226] 实施方案74为根据实施方案48至73中的任一项所述的方法，其中使用#1锭子，所述可打印组合物在25℃下的粘度为10,000cP或更小。

[0227] 实施方案75为根据实施方案48至74中的任一项所述的方法，其中使用#1锭子，所述可打印组合物在25℃下的粘度为5,000cP或更小。

[0228] 实施方案76为根据实施方案48至75中的任一项所述的方法，其中所述临时溶剂在所述可打印组合物中为非反应性的。

[0229] 实施方案77为根据实施方案48至76中的任一项所述的方法，其中所述临时溶剂选自水、碳酸亚丙酯、甲醇、异丙醇、三丙二醇甲醚、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、甲基乙基酮，以及它们的组合物。

[0230] 实施方案78为根据实施方案48至77中的任一项所述的方法，其中所述可打印组合物还包括至少一种填料。

[0231] 实施方案79为根据实施方案48至78中的任一项所述的方法，其中所述可打印组合物还包括至少一种选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆和短纤维的填料。

[0232] 实施方案80为根据实施方案79所述的方法，其中所述短纤维包括碳、陶瓷、玻璃或它们的组合物。

[0233] 实施方案81为根据实施方案48至80中的任一项所述的方法，其中所述可打印组合物包括25至50重量％，包括端值在内，的所述聚合物。

[0234] 实施方案82为根据实施方案48至81中的任一项所述的方法，其中所述可打印组合物包括5至25重量％，包括端值在内，的所述可聚合组分。

[0235] 实施方案83为根据实施方案48至82中的任一项所述的方法，其中所述可打印组合物包括25至60重量％，包括端值在内，的所述临时溶剂。

[0236] 实施方案84为根据实施方案48至83中的任一项所述的方法，其中所述胶凝制品包括膜或成型的整体制品。

[0237] 实施方案85为根据实施方案48至84中的任一项所述的方法，其中所述胶凝制品为增容聚合的。

[0238] 实施方案86为根据实施方案48至85中的任一项所述的方法，其中所述胶凝制品包括正畸制品。

[0239] 实施方案87为根据实施方案48至86中的任一项所述的方法，其中所述胶凝制品包括一个或多个通道、一个或多个底切、一个或多个穿孔，或它们的组合。

[0240] 实施方案88为根据实施方案48至87中的任一项所述的方法，其中所述胶凝制品包括在0.1至1.5％，包括端值在内，的范围内的空隙含量。

[0241] 实施方案89为根据实施方案48至88中的任一项所述的方法，其中所述胶凝制品包括在2.0至5.5％，包括端值在内，的范围内的空隙含量。

[0242] 实施方案90为根据实施方案48至89中的任一项所述的方法，其中所述胶凝制品包括50％或更大的断裂伸长率。

[0243] 实施方案91为根据实施方案48至90中的任一项所述的方法，其中所述聚合物包括非交联聚合物。

[0244] 实施方案92为一种非暂态机器可读介质，所述非暂态机器可读介质具有表示制品的三维模型的数据，当由与3D打印机界面接触的一个或多个处理器访问时，使得所述3D打印机形成制品。所述制品包括8至50重量％，包括端值在内，的热固性聚合物和30至90重量％，包括端值在内，的不同于所述热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物。重量百分比是基于制品的总重量。

[0245] 实施方案93为一种方法，所述方法包括从非暂态机器可读介质中检索表示制品的3D模型的数据。所述制品包括：8至50重量％，包括端值在内，的热固性聚合物和30至90重量％，包括端值在内，的不同于所述热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物。重量百分比是基于制品的总重量。所述方法还包括通过一个或多个处理器执行与使用所述数据的制造装置界面接触的3D打印应用程序；和通过所述制造装置生成所述制品的物理对象。

[0246] 实施方案94为一种制品，所述制品使用根据实施方案93所述的方法生成。

[0247] 实施方案95为根据实施方案94所述的制品，其中所述制品包括正畸制品。

[0248] 实施方案96为一种方法，所述方法包括：通过具有一个或多个处理器的制造装置接纳数字对象，所述数字对象包括指定制品的多个层的数据。所述制品包括8至50重量％，包括端值在内，的热固性聚合物和30至90重量％，包括端值在内，的不同于所述热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物。重量百分比是基于制品的总重量。所述方法还包括利用所述制造装置通过增材制造工艺来生成基于所述数字对象的所述制品。

[0249] 实施方案97为根据实施方案96所述的方法，其中所述制造装置使可打印组合物选择性地固化以形成胶凝制品。所述可打印组合物包括：基于所述可打印组合物的总重量，(a)1至50重量％的聚合物，包括端值在内；(b)5至50重量％的可聚合组分，包括端值在内；(c)10至80重量％的临时溶剂，包括端值在内；(d)0.1至5重量％的光引发剂，包括端值在内；和(e)如果存在抑制剂的话，0.001至1重量％的量的任选抑制剂，包括端值在内。

[0250] 实施方案98为根据实施方案97所述的方法，所述方法还包括从所述胶凝制品中去除所述临时溶剂的至少一部分。

[0251] 实施方案99为根据实施方案97或实施方案98所述的方法，所述方法还包括使所述胶凝制品中剩余的未聚合的可聚合组分固化。

[0252] 实施方案100为根据实施方案96至99中的任一项所述的方法，其中所述制品包括正畸制品。

[0253] 实施方案101为一种系统，所述系统包括显示器，所述显示器显示制品的3D模型；和一个或多个处理器，所述一个或多个处理器响应于由用户选择的3D模型，使得3D打印机形成制品的物理对象。所述制品包括：8至50重量％，包括端值在内，的热固性聚合物和30至90重量％，包括端值在内，的不同于所述热固性聚合物的第二聚合物的整体共混物，其中重量百分比是基于所述制品的总重量。

[0254] 实施例

[0255] 虽然通过以下实施例进一步说明了本公开的目的和优点，但在这些实施例中列举的具体材料及其量以及其它的条件和细节不应理解为是对本公开的不当限制。

[0256] 测试方法

[0257] 粘度测试方法

[0258] 组合物的粘度为并且可根据ASTM D4287使用CAP2000+粘度计进行测试，所述CAP2000+粘度计由美国马萨诸塞州米德尔伯勒的布鲁克菲尔德阿美特克公司(Brookfield AMETEK,Inc.,Middleboro,MA,USA)制造。

[0259] 拉伸强度和伸长率测试方法

[0260] 物体的机械特性为并且可通过打印适形于ASTM D638-10，V型中所述的拉力试棒形状的测试样本进行测试。窄部分的宽度W标称地为3.18mm，窄部分的长度L为9.53mm。样本的厚度为1mm。样本的总长度LO通过使每个抓握区域缩短7.75mm而从63.5mm减小到48mm。这样做是为了将拉力试棒容纳在Asiga PicoPlus39打印机中的可用打印区域中。使用5kN负荷传感器以5.1mm/min的速度在由明尼苏达州伊登普雷里的MTS系统公司(MTS Systems Corp.,Eden Prairie,MN)制造的型号为Insight 5SL的拉伸测试仪中测试样本。

[0261] 示例性组合物的测试

[0262] 以下实施例中使用的材料在表1中汇总。

[0263] 表1:材料汇总。

[0264]

材料	说明	来源
异丙醇	2-丙醇（异丙醇）	宾夕法尼亚州拉德诺的 VWR 国际有限公司（VWR International LLC, Radnor, PA）
EQ-C25	椰油烷基甲基[聚氧乙烯(15)]氯化铵，95%最小活性表面活性剂溶液，以商品名 ETHOQUAD C/25 得自	荷兰阿姆斯特丹的阿克苏诺贝尔公司(Akzo Nobel N.V., Amsterdam, Netherlands)
DMAEA-MCl	二甲氨乙基丙烯酸酯甲基氯化物季盐，80%水溶液，以商品名 AGEFLEX FA1Q80MC 得自	德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF, Ludwigshafen, Germany)
IOA	丙烯酸异辛酯	明尼苏达州圣保罗的 3M 公司(3M Company, St. Paul, MN)
VAc	乙酸乙烯酯	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司

[0265]

材料	说明	来源
		(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
IBoA	丙烯酸异冰片酯	美国宾夕法尼亚州埃克斯顿沙多玛公司（Sartomer, Exton, PA）
MAA	甲基丙烯酸	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
V-50	2,2'-偶氮双(2-甲基丙基脒)二盐酸盐	弗吉尼亚州里士满的和光化学品公司(Wako Chemicals Richmond, VA)
SR415	乙氧基化(20)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	美国宾夕法尼亚州埃克斯顿沙多玛公司（Sartomer, Exton, PA）
SR9036A	乙氧基化(30)双酚A二甲基丙烯酸酯	美国宾夕法尼亚州埃克斯顿沙多玛公司（Sartomer, Exton, PA）
IRGACURE 819DW	苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦	德国路德维希港的巴斯夫公司(BASF, Ludwigshafen, Germany)
BHT	2,6-二-叔丁基-4-甲基-苯酚	密苏里州圣路易斯的弗卢卡分析公司(Fluka Analytical, St. Louis, Mo)
U6800	脂族聚碳酸酯/聚氨酯分散体，32-34%固体	北卡罗来纳州格林斯博罗的欧宝迪树脂
U3700	脂族聚碳酸酯聚氨酯的水性阴离子分散体，35-37%	北卡罗来纳州格林斯博罗的欧宝迪树脂
LUX 481	UV可固化的聚氨酯/丙烯酸类共聚物分散体，39-41%固体	北卡罗来纳州格林斯博罗的欧宝迪树脂
LUX 484	UV可固化的聚氨酯分散体，36-38%固体	北卡罗来纳州格林斯博罗的欧宝迪树脂
TA	对苯二甲酸（0.753 # mol）	魁北克蒙特利尔的西萨化工公司(CEPSA Quimica of Montreal, Quebec)
SSIPA	钠磺基间苯二甲酸（0.087 # mol）	阿肯色州贝茨维尔的未来燃料公司(FutureFuel of Batesville, AR)
IPA	间苯二甲酸（0.745 # mol）	美国田纳西州金斯波特的伊士曼化学公司(Eastman Chemical of Kingsport, TN)

[0266]

材料	说明	来源
NPG	新戊二醇(1.188 # mol)	美国田纳西州金斯波特的伊士曼化学公司
EG	乙二醇(2.362 # mol)	密歇根州米德兰市的 ME Global 公司 (ME Global of Midland, MI)
AT	三醋酸锑	美国宾夕法尼亚州费城的阿科玛公司 (Arkema of Philadelphia, PA)
SA	醋酸钠	马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar of Ward Hill, MA)

[0267] 除非另外指明，否则所有打印的实施例均在Asiga PicoPlus39上打印，所述Asiga PicoPlus39为购自加利福尼亚州阿纳海姆希尔斯的美国Asiga的增容聚合3D打印机。

[0268] 实施例1.两性离子乳液聚合物合成

[0269] 使用干净的一升玻璃反应器，其配备有搅拌器、回流冷凝器、热灯、温度计、温度控制器和氮气吹扫。向反应器中添加DMAEA MCl(10份，80％水溶液)、IOA(85份)、MAA(2份)和VA(5份)，然后添加溶解于100份DI水中的EQ-C25(1份)。将混合物在175rpm下搅拌，并且然后在2升/分钟的氮气下用氮气吹扫30分钟。

[0270] 接着，将反应器设置为加热至50℃，并且当温度在35℃下时，添加0.375份V-50引发剂。在50℃下加热4小时后，添加第二加料的V-50(0.1份)，温度升至65℃，然后在65℃下保持2小时。接着，使反应混合物冷却至室温。然后通过添加氢氧化钠水溶液将反应混合物的pH调节至5.2，然后通过干酪布过滤反应混合物。获得没有任何凝结物的白色乳状乳液。如通过固体百分比分析测定，转化率为定量的。

[0271] 通过遵照以上工艺(除了调节pH之外)，合成下表2中的其余聚合物。

[0272] 表2.两性离子乳液聚合物的制剂

[0273]

ID	DMAEA-MCl	IOA	IBoA	VAc	MAA	EQ-C25	V-50	H2O	pH	固含量(%)
1	8（10）	85	0	5	2	1	0.375	100	5.2	48
2	8（10）	65	20	5	2	1	0.375	100	2.5	49.70
3	8（10）	55	30	5	2	1	0.375	100	2.5	49.50
4	8（10）	45	40	5	2	1	0.375	100	2.5	49.60
5	8（10）	35	50	5	2	1	0.375	100	2.5	50.37
6	8（10）	25	60	5	2	1	0.375	100	2.5	49.80

[0274] 实施例2-7.来自两性离子乳液的聚合物的物理特性

[0275] 将下表3中所示的实施例2(E2)制剂在玻璃广口瓶中混合。将E2混合物放置在滚动搅拌器上，以制备均质化混合物。将混合物在真空室中脱气30分钟。然后将混合物倾注到有机硅狗骨形模具中(IV型模具，ASTM D638)。将填充的模具放置在两块玻璃板之间并且在广谱UV室(Dymax光固化系统2000型泛光)中固化5分钟。将样品脱模并且在室中再固化5分钟。然后将狗骨形物(含有水)放置在50℃的真空烘箱中过夜以干燥过夜。最终的狗骨形样品的

体积收缩27.6%。这些狗骨形物以5毫米/分钟的速率在5kN负荷传感器的Insight MTS上进行测试。测试五个重复样品。测定样品的拉伸强度和断裂伸长率，并且在下表4中示出。

[0276] 随后的实施例E3-E7类似地制备(制剂汇总于下表3中)并且进行测试。浇铸样品的测试结果汇总于下表4中。

[0277] 表3.具有乳液的可光致固化制剂

[0278]

样品ID	乳液ID	乳液的每百份树脂的份数(phr)	丙烯酸酯	丙烯酸酯的phr	IRGACURE 819DW	BHT
E3	4	85	SR415	15	0.15	0.015
E4	4	75	SR415	25	0.25	0.025
E7	5	85	SR415	15	0.15	0.015
E8	5	95	SR9036A	5	0.05	0.005
E9	1	90	SR415	10	0.1	0.01

[0279] 表4.浇铸乳液的机械特性

[0280]

样品ID	拉伸强度(Mpa)	标准偏差(Mpa)	标准偏差(Mpa)	断裂伸长率(%)	标准偏差(%)
E3	1.6	0.1	0.026	471.1	41.4
E7	2.4	0.1	0.891	388	55.5
E8	3.4	0.7	0.295	926.5	48.5
E9	0.5	0.1	0.026	235.3	20.4

[0281] 实施例8.水溶性磺基聚酯

[0282] 向干净的干燥的油夹套100加仑不锈钢反应器中添加以下材料：

[0283] 125.1磅(56.7kg)的TA

[0284] 23.4磅(10.6kg)的SSIPA

[0285] 123.7磅(56.1kg)的IPA

[0286] 123.7磅(56.1kg)的NPG

[0287] 146.8磅(66.6)的EG

[0288] 126.6g的AT

[0289] 318.5g的SA

[0290] 将釜放置在30psig的氮气压力下。

[0291] 加热容器的内容物，并且进行典型的PET酯交换反应。将批料加热至约485℉(约252℃)。一旦确定酯化反应完成，就将釜中的压力缓慢排出。

[0292] 典型的聚酯聚合反应开始。在釜上缓慢地抽真空并且施加热量。去除过量的二醇。最终，釜达到525℉的温度和测量为低至1.5mmHg的真空。一旦达到约0.50dL/g的目标IV，就

将批料加压(在氮气下)并且排入托盘中。将这些树脂托盘研磨并且用于WB-50溶液制备。所得聚合物由约5.5mol％的SSIPA、47.5mol％的TA和47mol％的IPA(基于酸)；75％mol％的NPG和25mol％的EG(基于二醇)构成。

[0293] 将固体形式的WB-50与DI水和异丙醇的80/20混合物混合。按重量计，初始混合物由约35％的WB-50、约48％的水和约17％的异丙醇构成。将混合物搅拌并且在一组加热辊上加热至75℃，持续24小时(或直至形成没有可见固体的一致混合物)。将溶液放置在75℃和400毫巴的旋转蒸发器上1小时以去除异丙醇。在165℃下使用水分分析仪2小时，测量所得混合物的小样品为约41％固体。将41％固体溶液与水溶性丙烯酸酯Sartomer SR415和水溶性引发剂IRGACURE 819Dw以各种浓度混合，如下表5所示。

[0294] 表5:具有磺基聚酯的可光致固化制剂

[0295]

样品ID	41％WB-50/H20(g)	SR415(g)	IRGACURE 819Dw(g)
WB-50 90/10	21.49	2.39	0.3161
WB-50 85/15	27.43	4.85	0.363
WB-50 80/20	16.66	4.16	0.211

[0296] 实施例9.

[0297] 将表5中的制剂各自在滚动搅拌器中单独在琥珀色瓶中混合过夜。将混合物各自在真空室中脱气30分钟。然后将每种混合物倾注到有机硅狗骨形模具中(IV型模具，ASTM D638)。将填充的模具放置在两块玻璃板之间并且在广谱UV室中固化5分钟。将样品脱模，并且在UV室中再后固化5分钟。

[0298] 然后将狗骨形物(含有水)放置在50℃的真空烘箱中过夜以干燥过夜。最终的狗骨形样品基于初始混合物的含水量而收缩。将干燥的狗骨形物在75℃的烘箱中放置48小时以形成互穿网络。这些狗骨形物以10.1毫米/分钟的速率在MTS Insight上进行测试。测试五个重复实施例。测定样品的拉伸强度和断裂伸长率，并且在下表6中示出。仅测试不具有来自模塑和干燥工艺的显著缺陷的样品。

[0299] 表6:浇铸聚酯溶液的材料特性

[0300]

样品 ID	%聚酯	拉伸强度 (MPa)	标准偏差 (MPa)	标准偏差 (Mpa)	断裂伸长率(%)	标准偏差 (%)
WB-50 90/10	78.68	16.93	1.626	39.292	164.9	71.8
WB-50 85/15	70.41	11.92	1.372	12.631	89.3	30.6
WB-50 80/20	62.12	11.85	1.002	7.961	105.5	20.9

[0301] 实施例10.使用聚氨酯分散体的可光致固化制剂

[0302] 表7:具有聚氨酯分散体的可光致固化制剂

[0303]

样品ID	所用的PU乳液	乳液的每百份树脂的份数(phr)	丙烯酸酯	丙烯酸酯的phr	IRGACURE 819DW	BHT
U1	U6800	80	SR415	20	0.5	0.05
U2	U3700	70	SR415	30	0.5	0.05
U3	LUX 481	85	SR415	15	0.5	0.05
U4	LUX 484	85	SR415	15	0.5	0.05

[0304] 将表7中的制剂各自在滚动搅拌器中单独在琥珀色瓶中混合过夜。将混合物各自在真空室中脱气30分钟。然后将每种混合物倾注到有机硅狗骨形模具中(IV型模具,ASTM D638)。将填充的模具放置在两块玻璃板之间并且在广谱UV室中固化5分钟。将样品脱模,并且在UV室中再后固化5分钟。

[0305] 然后将狗骨形物(含有水)放置在50℃的真空烘箱中过夜以干燥过夜。这些狗骨形物以10.1毫米/分钟的速率在MTS Insight上进行测试。仅测试不具有来自模塑和干燥工艺的显著缺陷的样品。测试五个重复实施例。测定样品的拉伸强度和断裂伸长率,并且在下表8中示出。

[0306] 表8.浇铸PU分散体的机械特性

[0307]

样品ID	拉伸强度(Mpa)	标准偏差(Mpa)	标准偏差(Mpa)	断裂伸长率(%)	标准偏差(%)
U1	1.7	0.3	0.215	69.4	19.9
U2	1.5	0.4	0.157	93.5	29.5
U3	4.8	1.3	6.69	5.5	2.4
U4	9.4	2	9.64	7.3	2.2

[0308] 实施例11:使用增容聚合制备的磺基聚酯-丙烯酸酯制品

[0309] 如实施例9中所述,使用WB-50的水溶液,使用逆增容聚合形成3D打印的制品。在干净的琥珀色瓶中混合WB-50(85份,42%水溶液)、SR415(15份)、Irgacure819Dw(1份)和BHT(0.1份)。将混合物放置在辊上24小时,以使组分混合成可打印树脂。

[0310] 使用来自美国加利福尼亚州(California,USA)的ASIGA Anaheim Hills的PICO 2“3D打印机”(能量源:385nm LED)通过立体光固化成型(增容聚合)制备制品。使用除了以下设置之外的默认设置:切片厚度=50μm,老化层=1,分离速度=5mm/s,每层玻片=1,老化暴露时间=20.0s,正常暴露时间=4.000s。在打印期间,使用移液管每15分钟混合一次树脂,以防止树脂成分沉淀在缸中。

[0311] 使用该方法,在WB-50树脂中打印测量直径为25mm的巴基球的几何形状。图5提供巴基球500的形状的示意性透视图。将胶凝部分成功地从构建板中移除,用水冲洗,并在ASIGA UV室中后固化15分钟。然后将完全固化的凝胶部分在真空烘箱中于50℃下干燥24小

时。完全干燥的部分收缩至直径约20mm。将干燥的结构放置在75℃的烘箱中72小时，以在聚酯内形成互穿网络。

[0312] 上述所有专利和专利申请均据此明确地以引用方式并入。上述实施方案均为本发明的例示，并且其它构造也是可以的。因此，本发明不应被认为限于以上详述并且在附图中示出的实施方案，而是仅受所附权利要求及其等同形式的适当范围所规定。

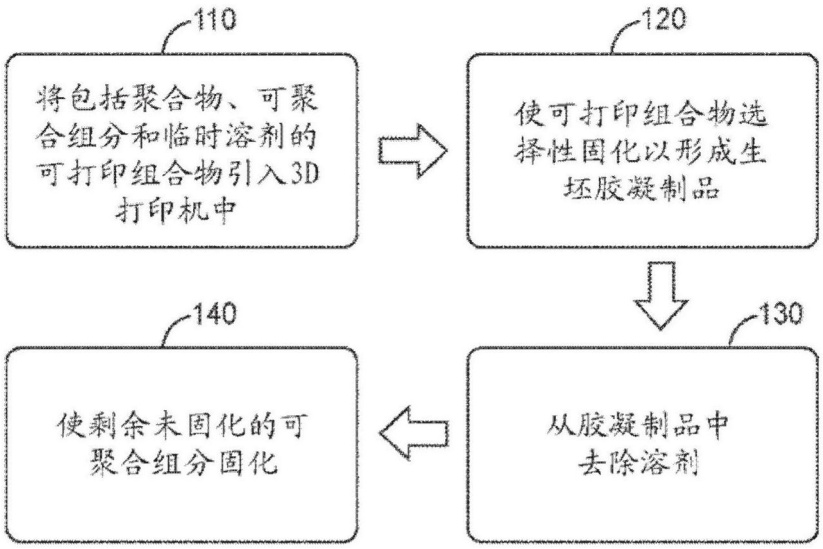

110
将包括聚合物、可聚合组分和临时溶剂的可打印组合物引入3D打印机中
120
使可打印组合物选择性固化以形成生坯胶凝制品
130
从胶凝制品中去除溶剂
140
使剩余未固化的可聚合组分固化

图1

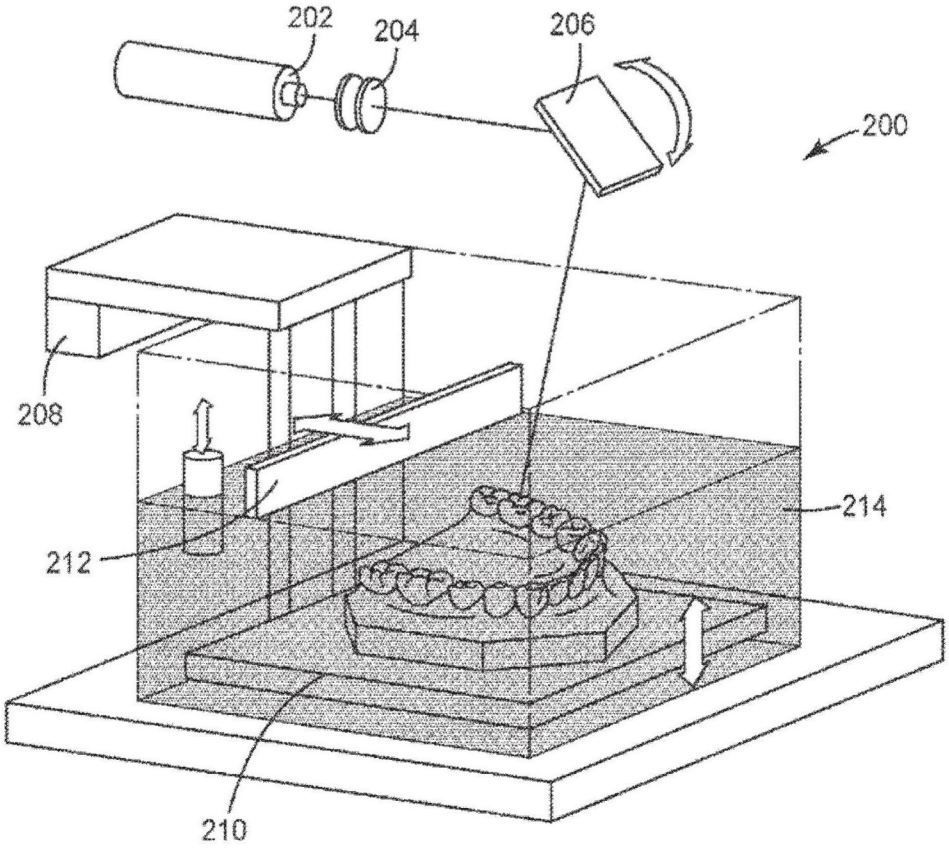

202
204
206
200
208
212
214
210

图2

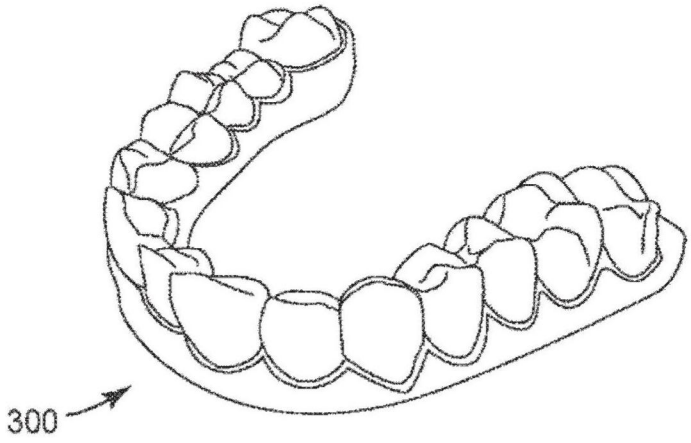

300

图3

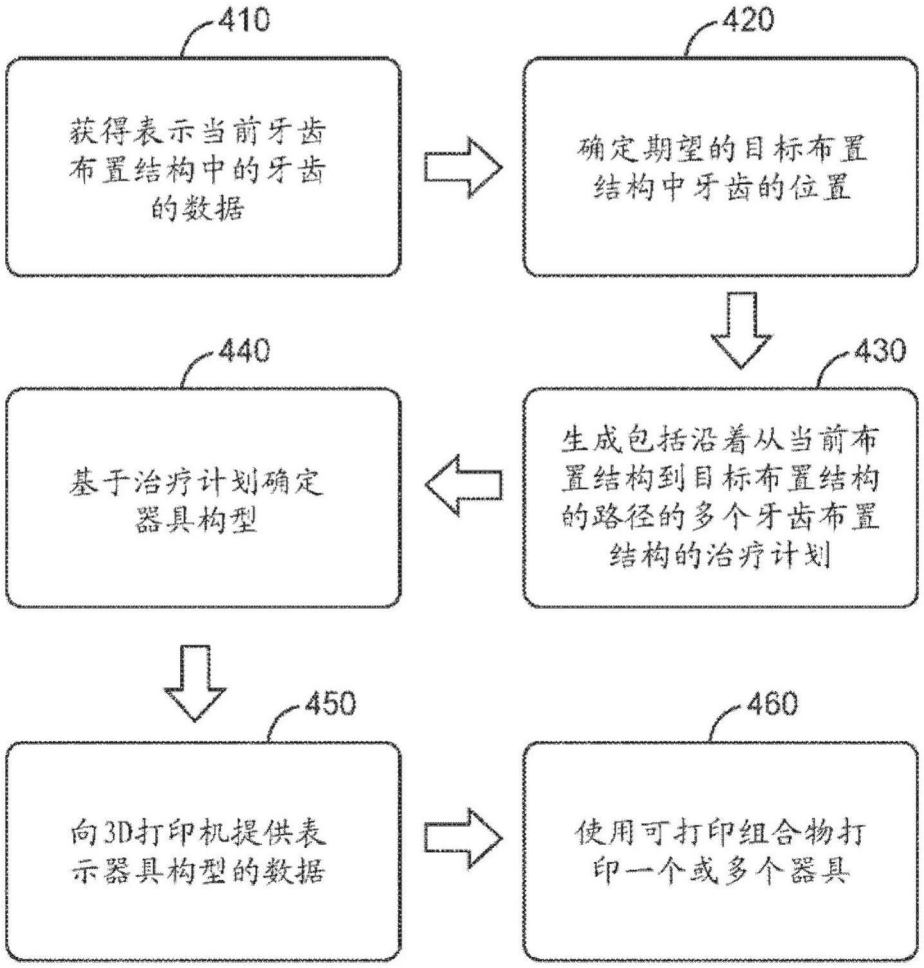

410
获得表示当前牙齿布置结构中的牙齿的数据
420
确定期望的目标布置结构中牙齿的位置
430
生成包括沿着从当前布置结构到目标布置结构的路径的多个牙齿布置结构的治疗计划
440
基于治疗计划确定器具构型
450
向3D打印机提供表示器具构型的数据
460
使用可打印组合物打印一个或多个器具

图4

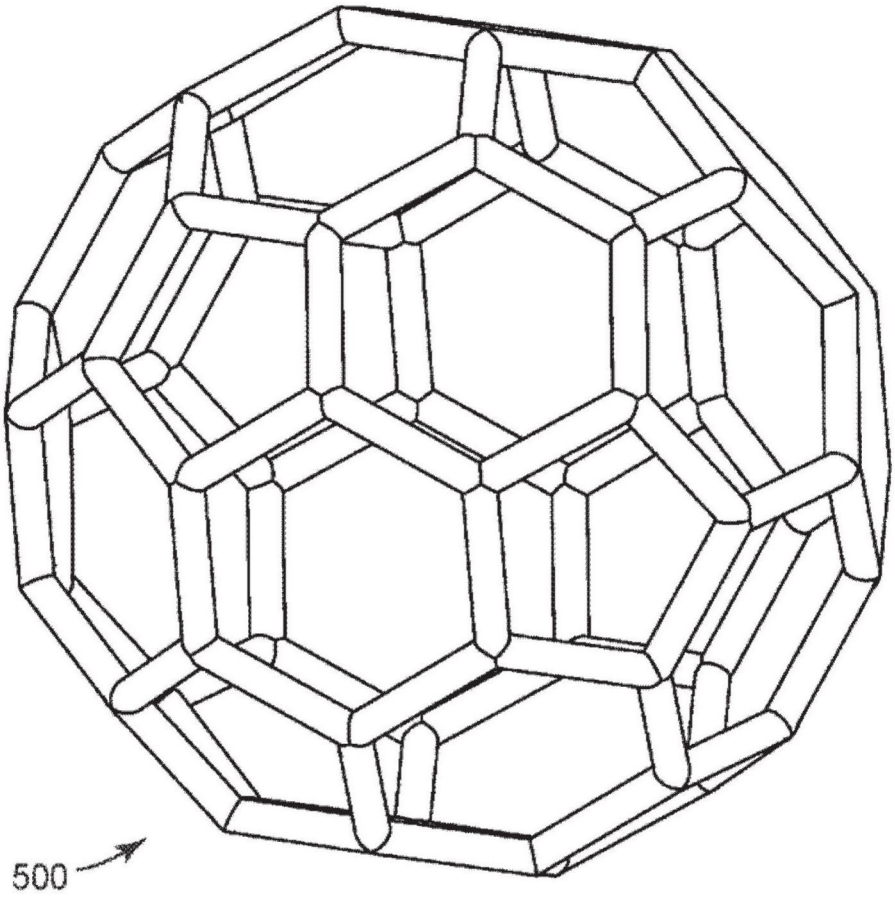

500

图5

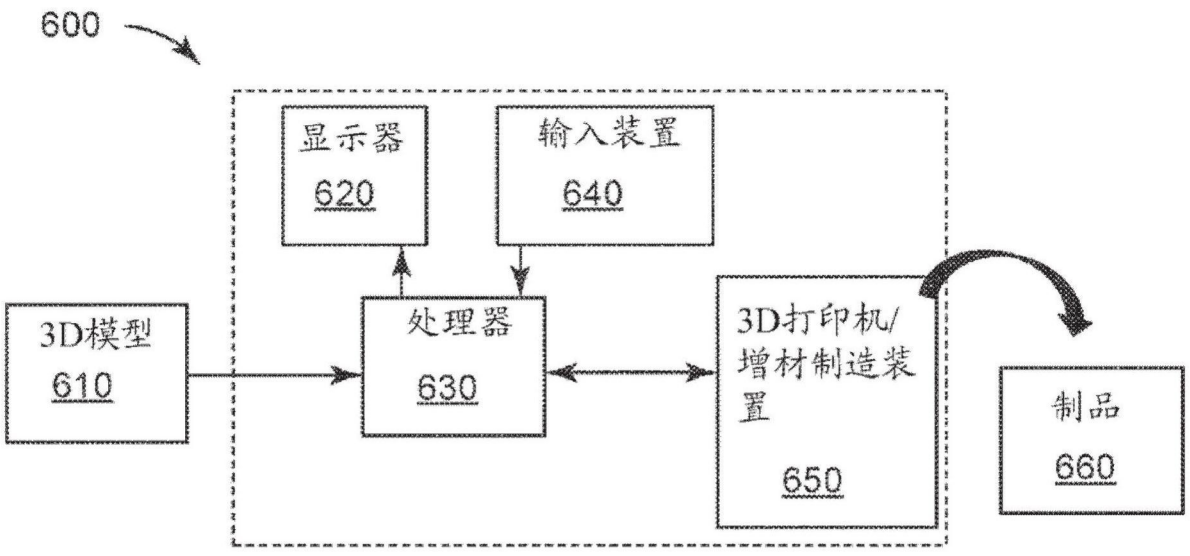

600
显示器
620
输入装置
640
3D模型
610
处理器
630
3D打印机/
增材制造装
置
650
制品
660

图6

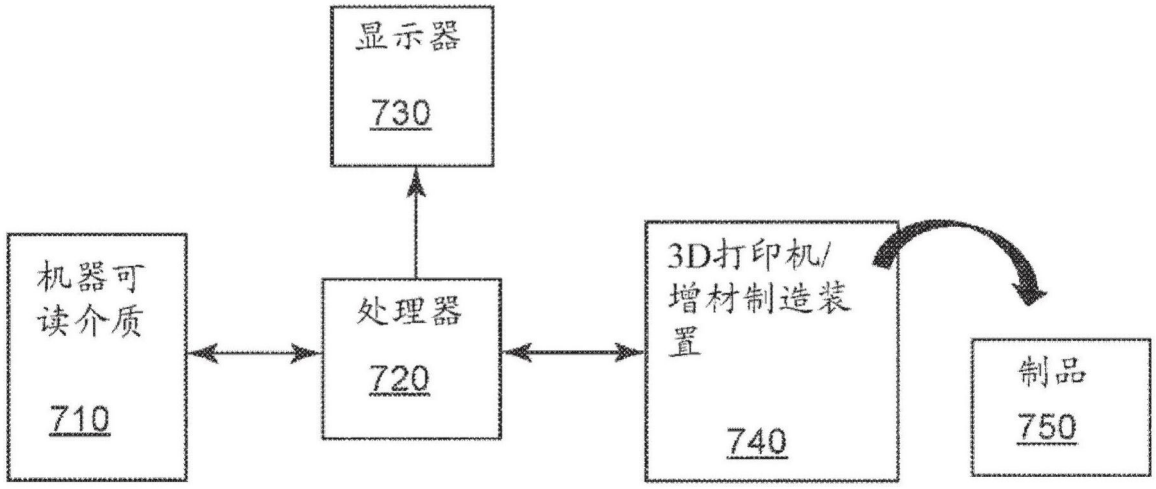


图7

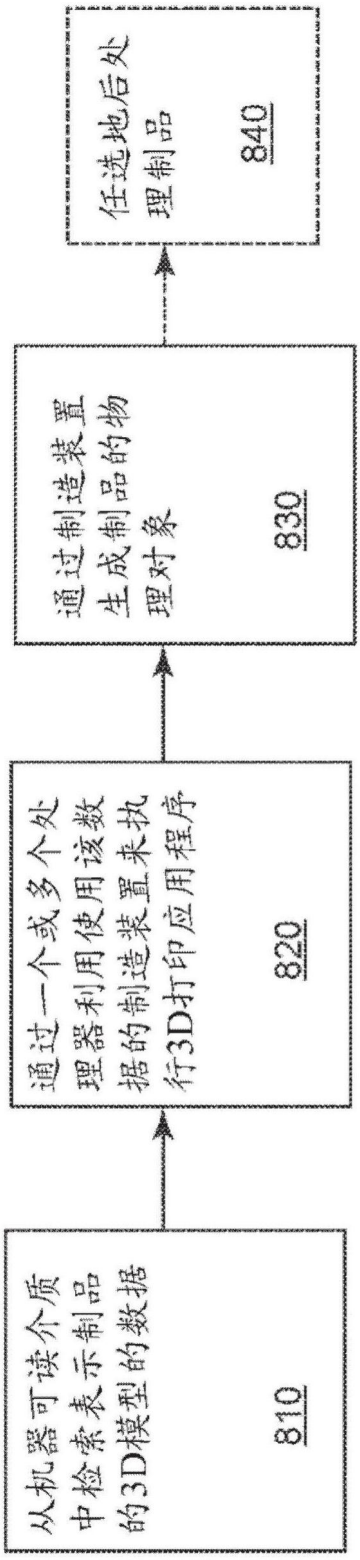

从机器可读介质中检索表示制品的3D模型的数据
810
通过一个或多个处理器利用使用该数据的制造装置来执行3D打印应用程序
820
通过制造装置生成制品的物理对象
830
任选地后处理制品
840

图8

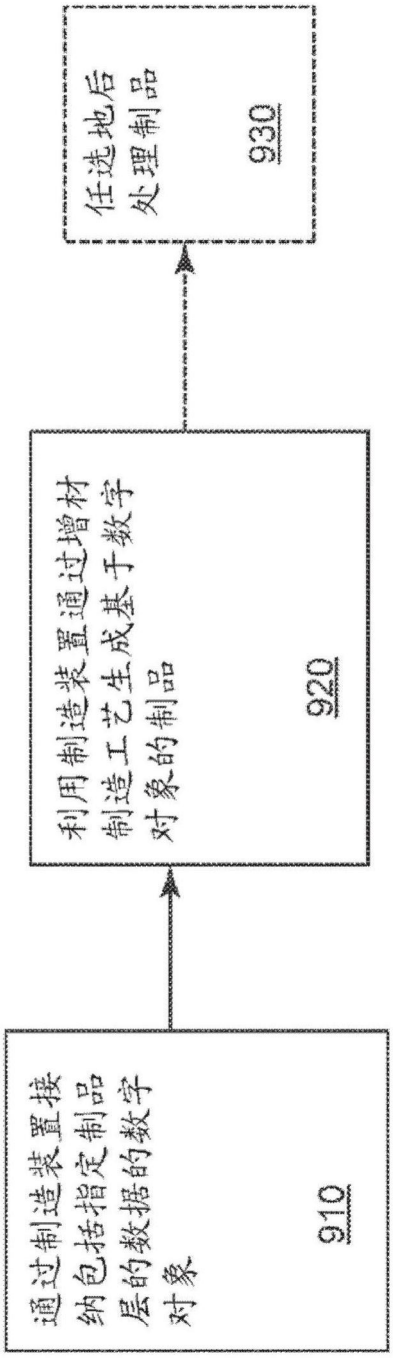

通过制造装置接纳包括指定制品层的数据的数字对象
910
利用制造装置通过增材制造工艺生成基于数字对象的制品
920
任选地后处理制品
930

图9

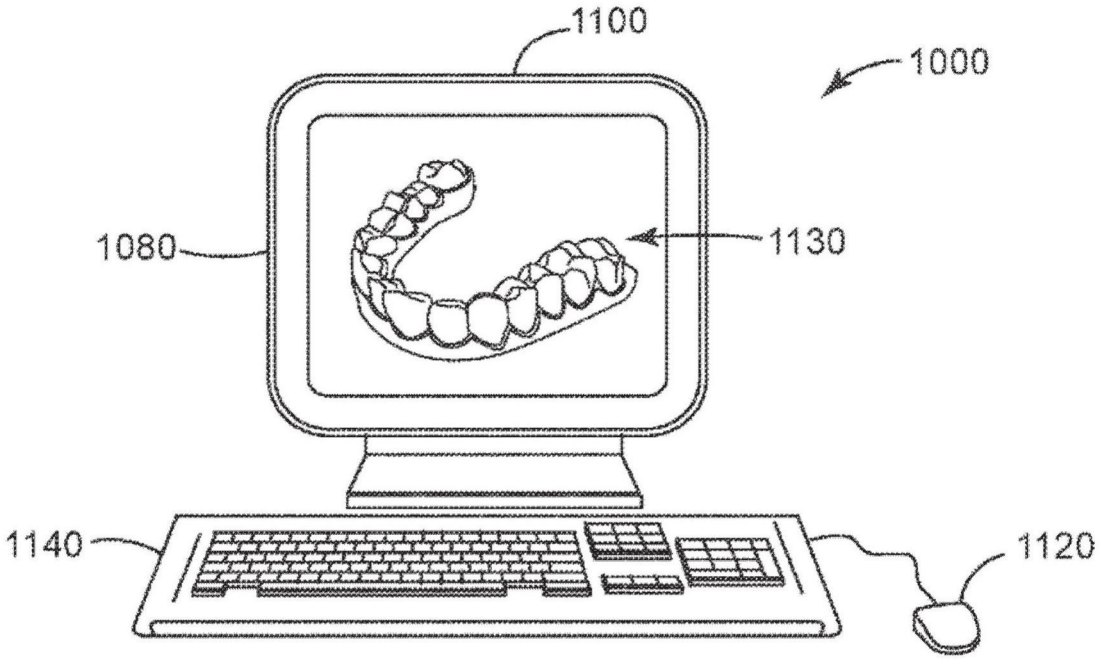


图10