(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114845856 A
(43)申请公布日 2022.08.02

(21)申请号 202080089678.5
(22)申请日 2020.12.18
(30)优先权数据
62/950,072 2019.12.18 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/066252 2020.12.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/127591 EN 2021.06.24
(71)申请人 维西过渡股份有限公司
地址 美国华盛顿州吉格港
(72)发明人 阿莫斯·戈特利布
(74)专利代理机构 深圳中一联合知识产权代理有限公司 44414
专利代理师 刘聪
(51)Int.Cl.
B29C 64/135(2017.01)
B29C 64/20(2017.01)
B33Y 10/00(2015.01)
B33Y 30/00(2015.01)
B33Y 70/00(2020.01)
B29K 105/00(2006.01)

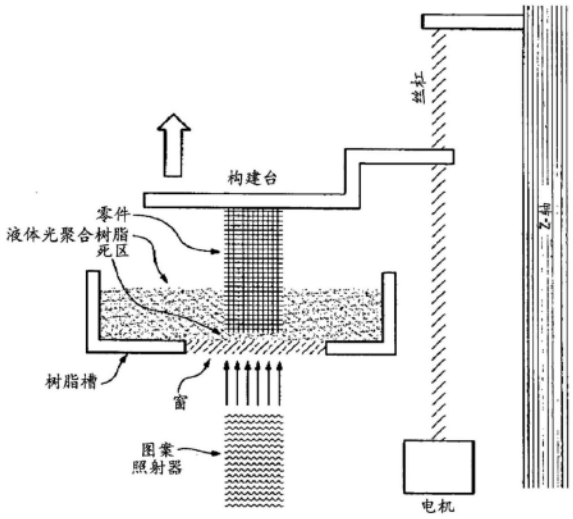
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

3D打印机和层压件

(57)摘要

3D打印机和在3D打印机中使用的新型聚合物层压件。这些新型层压件包括由PMP聚合物、PPO聚合物等构成的第一层以及由无定形氟聚合物构成的第二层。



CN 114845856 A

1.一种用于制备具有期望构造的制品的装置,该构造包括彼此堆叠或以其他方式彼此相邻的不同零件,该装置包括

(1)可光聚合的聚合物组合物,

(2)具有上表面和相反的下表面的窗、优选平面窗,

(3)用于将该聚合物组合物输送到该窗的上表面上或与该窗的上表面相邻的器件,

(4)用于将光的图案投影到该窗的下表面上的器件,该图案对应于具有该期望构造的零件,并且该窗对该光是透明的,

由此,当该装置运行时,使该聚合物组合物在该窗的上表面上或与该窗的上表面相邻进行光聚合,并且形成对应于具有该期望构造的零件的零件;

其特征在于,该窗是包括第一层和第二层的透氧层压件,

该第一层由第一聚合物组合物构成,该第一聚合物组合物包含如前文中定义的PMP聚合物、和/或如前文中定义的PPO聚合物、和/或如前文中定义的碳分子筛膜、和/或聚乙炔、和/或对位取代的聚苯乙烯、和/或聚降冰片烯,并且

该第二层由如前文中定义的无定形氟聚合物构成。

2.根据权利要求1所述的装置,其中,该第一层的按重量计至少80%由包含至少80mol%的衍生自4-甲基-1-戊烯的重复单元的第一聚合物构成。

3.根据权利要求1或2所述的装置,其中,该层压件的第二层由包含无定形氟聚合物的第二聚合物组合物构成,该无定形氟聚合物包含衍生自含有至少一个全氟化碳原子的单体的单元。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的装置,其包括在该第一层与该第二层之间的底漆。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的装置,其中,该第一层的厚度是0.25-5密耳并且该第二层的厚度是0.5-500μm。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的装置,其中,该第一层的透氧度是至少10Barrer并且该第二层的透氧度是至少100Barrer。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的装置,其中,该光的波长是370-450nm,例如约385nm、约405nm或约420nm。

8.一种用于制备具有期望构造的制品的装置,该构造包括彼此堆叠或以其他方式彼此相邻的不同零件,该装置包括

(1)可光聚合的聚合物组合物,

(2)具有上表面和相反的下表面的窗、优选平面窗,

(3)用于将该聚合物组合物输送到该窗的上表面上或与该窗的上表面相邻的器件,全部或者

(4)用于将光的图案投影到该窗的下表面上的器件,该图案对应于具有该期望构造的零件,并且该窗对该光是透明的,

由此,当该装置运行时,使该聚合物组合物在该窗的上表面上或与该窗的上表面相邻进行光聚合,并且形成对应于具有该期望构造的零件的零件;

其特征在于,该窗是包括第一层和第二层的透氧层压件,该第一层由第一聚合物组合物构成,该第一聚合物组合物为单种聚合物或多种聚合物的混合物,该聚合物或这些聚合物中的至少一种为非弹性体聚合物并且具有至少0℃的玻璃化转变温度。

9.一种层压件,其包括第一层和第二层,该第一层由第一聚合物组合物构成,该第一聚合物组合物包含如前文中定义的PMP聚合物、和/或如前文中定义的PPO聚合物、和/或如前文中定义的碳分子筛膜、和/或聚乙炔、和/或对位取代的聚苯乙烯、和/或聚降冰片烯。

10.根据权利要求9所述的层压件,其中,该第一层的按重量计至少80%由包含至少80mol%的衍生自4-甲基-1-戊烯的重复单元的第一聚合物构成。

11.根据权利要求9或10所述的层压件,其中,该层压件的第二层由包含无定形氟聚合物的第二聚合物组合物构成,该无定形氟聚合物包含衍生自含有至少一个全氟化碳原子的单体的单元。

12.根据权利要求9-11中任一项所述的层压件,其包括在该第一层与该第二层之间的底漆。

13.根据权利要求9-12中任一项所述的层压件,其中,该第一层的厚度是0.25-15密耳并且该第二层的厚度是0.5-500μm。

14.根据权利要求9-13中任一项所述的层压件,其中,该第一层的透氧度是至少10Barrer并且该第二层的透氧度是至少100Barrer。

3D打印机和层压件

技术领域

[0001] 本发明涉及3D打印机和在3D打印机中使用的聚合物层压件。

背景技术

[0002] 数种类型的3D打印机使用具有期望的渗透性特征的膜或薄片。一些类型的3D打印机，例如CLIP打印机(CLIP为连续液体界面生产(Continuous Liquid Interface Production)或连续液体界面打印(Continuous Liquid Interface Printing)的缩写)、DLP打印机(基于数字光投影仪或数字光处理器的3D打印机)、DLV打印机(基于数字光阀的3D打印机)以及一些SLA 3D打印机，需要使用可渗透氧气的膜或薄片。一些其他类型的3D打印机可能受益于或需要使用可以为但不一定为可渗透氧气的膜或薄片。对于一些3D打印机的描述，可以参考US专利号9,200,678、9,211,678、9,636,873、9,486,964和10,016,938(出于所有目的将这些专利的全部内容通过援引并入本文)以及https://www.tth.com/carbon-clip。本发明的层压件尤其可用于3D打印机中，但是也可用于其他方面。

发明内容

[0003] 本发明在其第一方面中提供了一种用于制备具有期望构造的制品的装置，该构造包括彼此堆叠或以其他方式彼此相邻的不同零件，该装置包括

[0004] (1)可光聚合的聚合物组合物，

[0005] (2)具有上表面和相反的下表面的窗、优选平面窗，

[0006] (3)用于将该聚合物组合物输送到该窗的上表面上或与该窗的上表面相邻的器件，

[0007] (4)用于将光的图案投影到该窗的下表面上的器件，该图案对应于具有该期望构造的零件，并且该窗对该光是透明的，

[0008] 由此，当该装置运行时，使该聚合物组合物在该窗的上表面上或与该窗的上表面相邻进行光聚合，并且形成对应于具有该期望构造的零件的零件；

[0009] 其特征在于，该窗是包括第一层和第二层的透氧层压件，

[0010] 该第一层由第一聚合物组合物构成，该第一聚合物组合物包含如前文中定义的PMP聚合物、和/或如下文中定义的PPO聚合物、和/或如下文中定义的碳分子筛膜、和/或聚乙炔、和/或对位取代的聚苯乙烯、和/或聚降冰片烯，并且

[0011] 该第二层由如下文中定义的无定形氟聚合物构成。

[0012] 本发明在其第二方面中提供了一种用于制备具有期望构造的制品的装置，该构造包括彼此堆叠或以其他方式彼此相邻的不同零件，该装置包括

[0013] (1)可光聚合的聚合物组合物，

[0014] (2)具有上表面和相反的下表面的窗、优选平面窗，

[0015] (3)用于将该聚合物组合物输送到该窗的上表面上或与该窗的上表面相邻的器件，全部或者

[0016] (4)用于将光的图案投影到该窗的下表面上的器件,该图案对应于具有该期望构造的零件,并且该窗对该光是透明的,

[0017] 由此,当该装置运行时,使该聚合物组合物在该窗的上表面上或与该窗的上表面相邻进行光聚合,并且形成对应于具有该期望构造的零件的零件;

[0018] 其特征在于,该窗是包括第一层和第二层的透氧层压件,该第一层由第一聚合物组合物构成,该第一聚合物组合物为单种聚合物或多种聚合物的混合物,该聚合物或这些聚合物中的至少一种为非弹性体聚合物并且具有至少0℃的玻璃化转变温度。

[0019] 在第三方面中,本发明提供了一种层压件,该层压件可用于上述装置中并且包括第一层和第二层,该第一层由第一聚合物组合物构成,该第一聚合物组合物包含如下文中定义的PMP聚合物、和/或如下文中定义的PPO聚合物、和/或如下文中定义的碳分子筛膜、和/或聚乙炔、和/或对位取代的聚苯乙烯、和/或聚降冰片烯。

[0020] 本发明的层压件优选包括

[0021] (1)第一层,该第一层透射光并且由第一聚合物组合物构成,该第一聚合物组合物为单种聚合物或多种聚合物的混合物,该聚合物或这些聚合物中的至少一种优选为非弹性体聚合物并且优选具有至少0℃的玻璃化转变温度,例如,如下文中定义的PMP聚合物,以及

[0022] (2)透射光的第二层,其粘附于该第一层并且由第二聚合物组合物构成,该第二聚合物组合物为单种聚合物或多种聚合物的混合物,该聚合物或这些聚合物中的至少一种为如下文中定义的氟聚合物。

[0023] 该第一层(其包含该第一聚合物组合物)优选地具有至少10Barrer的透氧度。该第二层(其包含氟聚合物)优选地具有至少100Barrer的透氧度。

[0024] 在一些实施例中,在该第一层与该第二层之间有底漆的薄层,并且其促进了这两个层对彼此的粘附。底漆层(当它存在时)非常薄(例如小于80nm)以致于其透氧度不显著。

[0025] 在另外的方面中,本发明提供了制作根据本发明第三方面的层压件的方法。在一个实施例中,该方法包括以下步骤

[0026] (1)提供第一膜,其为该第一聚合物组合物(其可以例如为如下文中定义的PMP聚合物)的预成型膜,

[0027] (2)使该第一膜的表面经受活化步骤,该活化步骤包括例如使该预成型膜的表面经受电晕放电和/或等离子体蚀刻处理,和/或将底漆施加到该预成型膜的表面,

[0028] (3)在该预成型膜的表面上提供包含该第二聚合物组合物(其包含如下文中定义的氟聚合物)的液体组合物的层,以及

[0029] (4)使包含该第二聚合物组合物的液体组合物的层硬化。

[0030] 其他制作根据本发明第三方面的层压件的方法描述于以下的具体实施方式中。

附图说明

[0031] 将本发明展示于附图中,这些附图是概略性的而不是按比例的。

[0032] 图1是DLP 3D打印机的示例性示意图。

[0033] 图2是本发明的示例性的层压件的概略性的截面视图。

[0034] 图3是图2的一部分的概略性的放大的截面视图。

[0035] 图4概略性地展示了一个制备本发明的层压件的方法中的多个步骤。

具体实施方式

[0036] 在上文的发明内容、下文的具体实施方式、实例、和权利要求、以及附图中，提及了本发明的特定特征。这些特征可以例如是组分、成分、要素、设备、装置、系统、组、范围、方法步骤、测试结果和指令(包括程序指令)。

[0037] 应理解，本说明书中本发明的披露内容包括这样的特定特征的所有可能的组合。例如，当特定特征在本发明的特定方面或实施例、或特定权利要求、或特定附图的上下文中披露时，该特征还可以与其他特定方面、实施例、权利要求和附图组合使用和/或在其他特定方面、实施例、权利要求和附图的上下文中使用，并且通常用于本发明中，除非当该上下文排除该可能时。

[0038] 本文披露的本发明以及权利要求包括未在本文中明确描述的实施例，并且可以例如使用未在本文中明确描述、但是提供与本文中明确披露的特征相同、等同或类似的功能的特征。

[0039] 本文中使用术语“包括(comprise)”及其语法上的对等词以意指，除明确指出的特征之外，还任选地存在其他特征。例如，“包括(comprising)”(或“其包括(which comprises)”)组分A、组分B和组分C的组合物可以仅含有组分A、组分B和组分C，或者可以不仅含有组分A、组分B和组分C，还含有一种或多种其他组分；或“包括(comprising)”(或“其包括(which comprises)”)部件A、部件B和部件C的设备可以仅含有部件A、部件B和部件C，或者可以不仅含有部件A、部件B和部件C，还含有一种或多种其他部件。

[0040] 本文中使用术语“主要由……组成(consisting essentially of)”及其语法上的对等词以意指，除明确指出的特征之外，还可以存在其他不实质性改变所要求保护的发明的特征。

[0041] 本文中使用后面接数字的术语“至少”以表示以该数字开始的范围(取决于所限定的变量，该范围可以是具有上限或无上限的范围)的起点。例如，“至少1”意指1或多于1，并且“至少80％”意指80％或多于80％。

[0042] 本文中使用术语“两种或更多种所指定组分中的至少一种”以表示所指定组分中单独的一种或者所指定组分中两种或更多种的任何组合。

[0043] 本文中使用后面接数字的术语“至多”以表示以该数字结束的范围(取决于所限定的变量，该范围可以是具有1或0作为其下限的范围或者不具有下限的范围)的终点。例如，“至多4”意指4或小于4，并且“至多40％”意指40％或小于40％。当给定范围为“(第一个数字)至(第二个数字)”或者“(第一个数字)-(第二个数字)”时，这意指其下限为该第一个数字且其上限为该第二个数字的范围。例如，“从8至20个碳原子”或“8-20个碳原子”意指其下限为8个碳原子并且其上限为20个碳原子的范围。本文中使用术语“多个(plural)”、“多个(multiple)”、“多个(plurality)”以及“多重性(multiplicity)”以表示两个或多于两个的特征。

[0044] 当本文提及包括两个或更多个限定步骤的方法时，这些限定步骤可以以任何顺序或同时地进行(除非当上下文排除该可能性时)，并且该方法可以任选地包括在限定步骤中的任一个之前、在限定步骤中的两个之间、或者在所有限定步骤之后进行的一个或多个其他步骤(除非当上下文排除该可能性时)。

[0045] 当本文中提及“第一”和“第二”特征时，这通常是出于辨识目的进行的；除非上下

文另外要求，否则该第一和第二特征可以是相同的或不同的，并且提及第一特征不意味着第二特征必然地存在(虽然它可以存在)。

[0046] 当本文中提及“一个/一种(a或an)”特征时，这包括有两个或更多个这样的特征的可能性(除非当上下文排除该可能性时)。因此，可以有单个这样的特征或多个这样的特征。当本文中提及两个或更多个特征时，这包括了这样的可能性：该两个或更多个特征被提供相同功能的更少数量或更多数量的特征替代(除非当上下文排除该可能性时)。

[0047] 本文中给定的数字应该用适合于其上下文和表达的范围来解释；例如，使每个数字经受变化，该变化取决于在本说明书提交的日期通过本领域的技术人员常规使用的方法能够测量的精确度。

[0048] 本文中使用术语“和/或”以意指在“和/或”之前和之后阐述的可能性的存在。这些可能性可以例如是组分、成分、要素、设备、装置、系统、组、范围以及步骤)存在。例如

[0049] (i)“项A和/或项B”披露了三种可能性，即(1)仅项A存在、(2)仅项B存在、以及(3)项A和项B二者都存在，并且

[0050] (ii)“项A和/或项B和/或项C”披露了七种可能性，即(1)仅项A存在，(2)仅项B存在，(3)仅项C存在，(4)项A和项B二者存在、但项C不存在，(5)项A和项C二者存在、但项B不存在，(6)项B和项C二者存在、但项A不存在，以及(7)项A、项B和项C全部都存在。

[0051] 当本说明书提及“选自由……两种或更多种指定亚组分组成的组的”组分时，该被选择的组分可以是这些指定亚组分中单独的一种或者这些指定亚组分中两种或更多种的混合物。

[0052] 根据35USC 112的规定，如果本说明书的权利要求中的任何要素被认为是权利要求中用于表示为执行指定功能的器件或步骤的组合的要素，而没有在权利要求中详述支持其的结构、材料或动作，则因此被解释为涵盖说明书中所描述的对应的结构、材料或动作及其等同物，那么，所考虑的对应的结构、材料或动作不仅包括说明书中明确描述的对应的结构、材料或动作及这样的结构、材料或动作的等同物，还包括通过援引并入本文的美国专利文件中描述的这样的结构、材料或动作及这样的结构、材料或动作的等同物。类似地，如果本申请的权利要求中的任何要素(虽然未明确地使用术语“器件”)被正确地解释为等同于执行指定功能的术语器件或步骤，而没有在权利要求中详述支持其的结构、材料或动作，则所考虑的对应的结构、材料或动作不仅包括说明书中明确描述的对应的结构、材料或动作及这样的结构、材料或动作的等同物，还包括通过援引并入本文的美国专利文件中描述的这样的结构、材料或动作及这样的结构、材料或动作的等同物。

[0053] 本说明书通过援引并入了本文提及的所有文件、以及与本说明书同时提交或与本申请相关的先前提交的所有文件，包括但不限于与本说明书一同对公众公开接受检查的这类文件。

[0054] 本文中使用术语“氟聚合物”以表示包含衍生自含有至少一个氟化碳原子、优选至少一个全氟化碳原子的单体的单元的无定形聚合物，该单体例如，以下中的一种或多种：(i)为全氟化烯键式不饱和烃的单体，例如四氟乙烯，和/或(ii)全氟甲基乙烯基醚，和/或(iii)全氟丙基乙烯基醚，和/或(iv)全氟丙烯，和/或(v)含有全氟-1,3-间二氧杂环戊烯部分的单体。氟聚合物可以是均聚物或共聚物(包括三元共聚物)。可以使用的单体的实例是(i)全氟-2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯、(ii)全氟-1,3-间二氧杂环戊烯、(iii)全氟-

1,3-二氧杂环戊烷、(iv)全氟-2,2-双-甲基-1,3-间二氧杂环戊烯、(v)2,2,4-三氟甲基-5-三氟甲氧基-1.3-间二氧杂环戊烯、(vi)全氟-2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、(vii)全氟-2,2-二烷基-1,3-间二氧杂环戊烯、(viii)2.2-双(三氟甲基)-4,5-二氟-1,3-间二氧杂环戊烯、以及(ix)2.2-双(三氟甲基)-4-氟-5-三氟甲氧基-1,3-间二氧杂环戊烯。该氟聚合物优选含有至少80mol％、例如约100mol％的衍生自一种或多种单体的单元，该一种或多种单体中的每一种含有至少一个氟化的、优选全氟化的碳原子。这些和其他全氟聚合物披露于US 4,399,264、US 4,935,477、US 5,286,283、US 5,498,682和US 5,008,508中，出于所有目的将这些专利的全部内容通过援引并入本文。

[0055] 可商购的全氟聚合物的实例包括以商品名Teflon AF 1100、Teflon AF 1300、Teflon AF 2400、Teflon AF 1600、Teflon AF 1601和Hyflon AD销售的产品。

[0056] 本文中使用术语“PMP聚合物”以表示含有衍生自4-甲基-1-戊烯的单元的聚合物。PMP聚合物优选包含至少80mol％、例如约100mol％的衍生自4-甲基-1-戊烯的重复单元。PMP聚合物可以是4-甲基-1-戊烯和含有功能性单元的单体的共聚物，例如改善层压件的第一与第二层之间的粘附或者当层压件包括底漆时与底漆的粘附的功能性单元。例如，这样的共聚物披露于US 7,524,913(公开号2008 0021172)中，出于所有目的将该专利的全部披露内容通过援引并入本文。

[0057] 可商购的PMP聚合物的实例包括以商品名MX 004、MX 0020、MX 002、R-18和DX 485销售的那些。

[0058] 本文中使用术语“PPO聚合物”以表示衍生自一种或多种取代的苯醚(包括其混合物)的聚合物，其中苯基被1、2或3个烷基、取代的烷基、苯基、取代的苯基、卤素、烷氧基、烯基、炔基或氨基取代，例如聚(2,6-二甲基-对-苯醚)和其中甲基中的一个或两个被不同基团替代的相关聚合物，例如其中每个甲基被苯基替代的聚合物。

[0059] 本文中使用术语“碳分子筛膜”以表示由Xiao-Hau,Gas Separation Membranes[气体分离膜],Adv Poly.Materials[先进高分子材料],2018描述的CMSM材料。

[0060] 层压件的第一层

[0061] 层压件的第一层由第一聚合物组合物构成，该第一聚合物组合物为单种聚合物或多种聚合物的混合物，该聚合物或这些聚合物中的至少一种优选为非弹性体聚合物并且优选具有至少0℃的玻璃化转变温度。在一个实施例中，该第一聚合物组合物包含如前文中定义的PMP聚合物。在该实施例中，该第一组合物可以主要由4-甲基-1-戊烯的均聚物或共聚物组成。在其他实施例中，该第一层由不同的聚合物组合物构成，例如聚酯诸如Mylar、聚(2.6-二苯基-对-苯醚)、如由Xiao-Hau,Gas Separation Membranes[气体分离膜],Adv Poly.Materials[先进高分子材料],2018描述的CMSM、聚乙炔、对位取代的聚苯乙烯、或聚降冰片烯例如聚(三甲基甲硅烷基降冰片烯)。

[0062] 该第一层的厚度可以例如是0.25-15密耳，例如0.25-10密耳、或0.25-5密耳、或0.75-2密耳。该第一层的透氧度优选为至少10Barrer。

[0063] 层压件的第二层

[0064] 层压件的第二层由第二聚合物组合物构成，该第二聚合物组合物为单种聚合物或多种聚合物的混合物，该聚合物或这些聚合物中的至少一种为如前文中定义的氟聚合物。

[0065] 该第二层的厚度优选为0.5-500μm，例如1-100μm、例如5-25μm。

[0066] 底漆层

[0067] 该层压件任选地包括在该第一层与该第二层之间的底漆层。如上所述，用于制备层压件的优选方法包括在该第一聚合物组合物的预成型膜的表面上创建底漆层。底漆层不需要是连续的，但可以例如是一系列线、矩形图案或者呈规则或不规则图案的一系列滴。

[0068] 底漆优选为包含可以与第一层和第二层中的一个或两个相互作用的官能团的化合物。因此，底漆可以包括促进对含有氟聚合物的层粘附的氟化部分和/或粘附于层压件的另一层的另一个部分。底漆化合物可以例如是如定义的含有一个或多个官能团、例如羧基的氟聚合物。底漆中一个或多个全氟化碳原子的存在帮助对第二(氟聚合物)层的粘附，并且合适的官能团、例如末端和/或侧接羧基或磷酸酯基团的存在帮助对可以例如包含PMP聚合物的第一层的粘附。合适的底漆包括二羧基-(聚全氟-2,3-二亚甲基-1-氧杂环戊烷)、具有末端和/或侧接羧酸基团或磷酸酯基团的全氟乙烯和全氟-2,2-双-甲基-1,3-间二氧杂环戊烯的共聚物、Fluorolink AD1700、Fluorolink磷酸酯、Fluorolink MD 700和酰胺封端的Fluorolink。可以使用的其他溶剂包括来自索尔维公司(Solvay)的Fluorinert溶剂Galden流体(例如，Galden HT135)和来自罗纳-普朗克公司(Rhone-Poulenc)的Flutec(例如，Flutec PP6)。

[0069] 可以将底漆作为在随后被全部去除或几乎完全去除的溶剂中的溶液施加到第一聚合物组合物(其是例如PMP聚合物)的预成型膜，因此在第一膜的表面上创建底漆化合物的薄层。在底漆层中残余的溶剂的量优选是底漆层的按重量计小于5%、特别地小于2%。可以将底漆作为在氟化溶剂(例如，Fluorinert或Novack)中的溶液施加，该溶液含有按重量计例如0.5%-5%的底漆。底漆的溶液可以以任何方式施加，例如通过超声喷涂喷嘴或手动涂抹施加。干燥层的厚度可以例如是从约10nm至约5μm。

[0070] 层压件的透明性

[0071] 许多3D打印机依赖于当树脂暴露于具有特定波长的光时树脂的光聚合。目前使用的波长为约385nm、约405nm和约420nm，但是或许未来将使用其他波长。层压件应当对用以光聚合树脂的波长是足够透明的、优选基本上透明的。

[0072] 制作层压件的方法

[0073] 上文已经描述了制作根据本发明第一方面的层压件的一个优选方法。该方法优选利用了对由第一聚合物组合物(例如含有PMP聚合物)构成的预成型膜的活化以及将底漆溶液施加到该预成型膜的活化表面二者。活化可以例如包括将膜的表面暴露于电晕蚀刻和/或等离子体蚀刻。底漆溶液的施加应当在活化效果仍然存在时进行。然后将第二聚合物组合物(包含氟聚合物)的溶液涂覆在预成型膜的表面上，并且加热以去除大部分的溶剂且产生包含氟聚合物的第二组合物的硬层。

[0074] 在其他实施例中，根据本发明第一方面的层压件通过以下步骤制备：(A)提供包含该第一或该第二聚合物组合物的预成型膜；(B)活化该预成型膜的表面和/或将底漆组合物施加到该预成型膜的表面；以及(C)在该预成型膜的表面上提供膜，该膜包含该第一或该第二聚合物组合物，该组合物不同于步骤(A)中该预成型膜中的聚合物组合物。步骤(C)中的术语“提供膜”包括两种可能性，即(i)将聚合物组合物(该组合物不同于步骤(A)中的预成型膜中的聚合物组合物)的预成型膜施加到步骤(B)中使用的预成型膜的表面，或者(ii)将包含聚合物组合物的液体施加到从步骤(A)得到的膜，并且(iii)固化从步骤(C iii)得到

的液体组合物。

[0075] 在另一个实施例中,通过包括以下步骤的方法制备层压件

[0076] (A)将一卷由该第一和第二聚合物组合物中的一种或另一种(例如任选地含有PMP聚合物的第一聚合物组合物)构成的预成型膜安装到卷材涂覆机(web coating machine)中;

[0077] (B)使该预成型膜的一个表面经受活化步骤和/或用底漆的溶液(其随后被干燥)涂覆预成型膜的一个表面;

[0078] (C)向来自步骤(B)的预成型膜的表面施加包含第一或第二聚合物组合物的溶液,该组合物(例如包含氟聚合物的第二聚合物组合物)不同于该预成型膜中的聚合物组合物,并且干燥该溶液;

[0079] (D)在连续的涂覆台重复步骤(C)直至实现干燥的聚合物组合物的期望厚度。

[0080] 在另一个实施例中,层压件使用能够共挤出两种或更多种聚合物组合物的挤出生产线来制备。对于第一和第二聚合物组合物中的每一种有单独的料斗和挤出料桶。将第一和第二聚合物组合物中的每一种装载到它的料斗中,并且挤出具有由第一聚合物组合物组成的一层和由第二聚合物组合物组成的第二层的层压件。

[0081] 以下实例说明了本发明

[0082] 实例1.

[0083] 对聚(4-甲基-1戊烯)的1密耳膜[获自加利福尼亚州亨廷顿的埃尔泰克公司(Air-Tech)]进行电晕蚀刻处理[使用获自伊利诺伊州芝加哥的Electro-Tech公司的型号BD-20],并且然后使用超声喷涂器[获自纽约州米尔顿的索诺泰克公司(Sono-Tech)]用呈二羧基-(聚全氟-2,3-二亚甲基-1-氧杂环戊烷)在Fluorinert FC-40中的1%溶液形式的底漆的薄层对其喷涂。使该氧杂环戊烷溶液在PMP膜的整个表面上均匀铺展并且允许其干燥,最初在室温下并且然后在150℃下持续15分钟。用Teflon AF 2400在Fluorinert FC-40中的溶液涂覆PMP膜的涂有底漆的表面。将得到的产物最初在80℃下进行固化、且在真空中在高温下进行最终固化。得到的膜中的层不能用手分离。氧杂环戊烷底漆的干燥的层的透氧度小于或等于10Barrer。

[0084] 实例2.

[0085] 用型号BD-20的电晕蚀刻机[伊利诺伊州芝加哥的Electro-Tech公司]处理PMP[三井化学公司(Mitsui Chemical)]的50μm厚的膜。在室温下用超声喷涂器[纽约州米尔顿的索诺泰克公司](在2.3的功率水平和1.0ml/min的流速下)施加二羧基-(聚全氟-2,3-二亚甲基-1-氧杂环戊烷)在Fluorinert FC-40中的1%溶液。使涂覆底漆的PMP膜最初进行风干,随后在150℃下高温干燥15分钟。用Teflon AF 2400的4.41%溶液涂覆涂有底漆的PMP膜,并且使其最初在80℃下干燥,并且然后在180℃下在0.060mm Hg的真空下发生。得到的膜中的层不能用手分离。使用非接触式薄膜测量设备[加利福尼亚州森尼韦尔的美商菲乐公司(Filmetrics)]测量层压件的厚度,并且示出该Teflon AF 2400层具有25μm的厚度且该PMP层具有50μm的厚度。

[0086] 实例3

[0087] 将PMP的2密耳膜[MX 002,霍尼韦尔公司(Honeywell)]电晕蚀刻,并且然后用底漆的薄层进行喷涂,该底漆是具有末端羧酸基团的全氟乙烯和全氟-2,2-双-甲基-1,3-间二

氧杂环戊烯的共聚物[特拉华州威尔明顿市的科慕公司(Chemours)]。该底漆具有大于10Barrer、并且典型地大于50Barrer的透氧度。使喷涂的层干燥，并且然后用Teflon AF 1600在FC-40中的6％溶液涂覆该膜。使该产物最初在80℃下并且然后在真空中在Teflon AF 1600的玻璃化转变温度下固化。这是使用具有大于或等于10Barrer的透氧度的底漆的实例。

[0088] 实例4.

[0089] 将DX 485PMP的2.5密耳膜[宾夕法尼亚州罗耶斯福德的特种挤出机公司(Specialty Extruders)]电晕蚀刻，并且然后用具有末端磷酸酯基团的全氟乙烯和全氟-2,2-双-甲基-1,3-间二氧杂环戊烯的共聚物的1％溶液的薄层进行喷涂。使喷涂的层干燥，并且用Teflon AF 2400在FC-43中的4.4％溶液涂覆该喷涂的膜。使该产物最初在80℃下并且然后在真空中在高温下固化。

[0090] 实例5.

[0091] 将DX 485PMP的5密耳膜[宾夕法尼亚州莱尼的西湖塑料公司(Westlake Plastics)]电晕蚀刻，并且然后用SF60[特拉华州威尔明顿市的科慕公司]的1％溶液的薄层进行喷涂。使喷涂的层干燥，并且用Teflon AF 2400在FC-40中的4.4％溶液涂覆该喷涂的膜。使该产物最初在80℃下并且然后在真空中在100℃下固化。

[0092] 实例6.

[0093] 将DX 485PMP的2密耳膜[宾夕法尼亚州罗耶斯福德的特种挤出机公司]等离子体蚀刻，并且然后用EVE-P[特拉华州威尔明顿市的科慕公司]的1％溶液进行喷涂。使喷涂的层干燥，并且用Teflon AF 2400在FC-43中的4.4％溶液涂覆该喷涂的膜。使该产物最初在80℃下并且然后在真空中在180℃下固化。

[0094] 实例7.

[0095] 使用B9 Core 550 3D打印机[南达科他州拉皮德市的B9创造公司(B9 Creations)]以生产标准B9创造公司测试件的3D打印品。去除常规的Teflon AF 2400窗并用如实例2中制备的窗替代。将槽用树脂填充并且使标准测试件的样品在相同速度下运行。

[0096] 实例8.

[0097] 将如实例2中描述的制备的层压件安装在不同的3D打印机的托盘中。制作了若干3D打印品，并且观察到用整体的Teflon AF 2400膜制作的3D打印品与用根据实例2制备的层压件制作的那些无明显差异。当使用整体的Teflon AF 2400膜时和当使用根据实例2制备的层压件时，打印机速度、分辨率、以及拉力是相同的。

[0098] 关于本发明的附加信息如下。

[0099] 本发明解决了在一些3D打印机中对将用于数种类型3D打印机的托盘或构建区域(也称为构建板或构建组件)中的透光、透氧材料的需要。它还解决了在一些3D打印机中对将用于3D打印机的托盘或构建区域中的透光材料的期望，其受益于非粘的特性并且可以是可渗透氧气的或可以是不可渗透氧气的。本发明的优选层压件包括至少两层，其中一层由无定形氟聚合物组成并且第二层由为具有等于或高于0℃的玻璃化转变温度的非弹性体材料的材料组成。通过这些材料的使用可以使其性能提升的3D打印机类型的实例包括但不限于DLP(基于数字光投影仪或数字光处理器的3D打印机)、DLV(基于数字光阀的3D打印机)、CLIP 3D打印机、SLA 3D打印机和其他3D打印机。

[0100] 一些3D打印机基于发射穿过透明构建区域(也称为构建板或构建组件)的光的光源进行操作,该透明构建区域通常为容纳将形成零件的树脂的托盘的透明区域,并且所述光根据发射的光的图案触发树脂中的化学聚合。典型地,具有当正在生成零件时垂直远离该构建区域移动的移动平台(承载台)。若该透明的构建区域具有非粘表面诸如全氟聚合物,则零件将具有大大降低的对构建区域的粘附。此外,若透明构建区域是透氧的,则对于一些树脂,聚合将在正在构建的零件与构建区域之间的狭窄区域中淬灭。在这种情况下,正在构建的零件和构建区域不会接触并且在3D零件与构建区域之间无粘附。例如,见US 9,636,873、US 10,016,938和US 9,211,678,出于所有目的将这些专利中每一个的全部内容通过援引并入本文。如US 9,636,873中所描述的,该方法为:

[0101] “一种形成三维物体的方法,该方法通过以下进行:(a)提供承载台和构建板,该构建板包括半渗透性构件,该半渗透性构件包括构建表面,其中该构建表面和该承载台限定它们之间的构建区域,并且该构建表面通过该半渗透性构件与聚合抑制剂来源处于流体连通;(b)用可聚合液体填充该构建区域,该可聚合液体与该构建表面接触,(c)穿过该构建板照射该构建区域以产生该构建区域内的固体聚合区域,同时形成或保持包括在该固体聚合区域与该构建表面之间形成的可聚合液体的液膜脱离层,其中通过该聚合抑制剂抑制该液膜的聚合;以及(d)推进粘附有该聚合区域的承载台远离该构建板上的构建表面以创建在该聚合区域与该构建表面之间的后续构建区域,同时用如步骤(b)中的可聚合液体填充该后续构建区域。

[0102] 以下声明提供本发明的额外的细节。

[0103] 声明1A.一种用于制备具有期望构造的制品的装置,该构造包括彼此堆叠或以其他方式彼此相邻的不同零件,该装置包括

[0104] (1)可光聚合的聚合物组合物,

[0105] (2)具有上表面和相反的下表面的窗、优选平面窗,

[0106] (3)用于将该聚合物组合物输送到该窗的上表面上或与该窗的上表面相邻的器件,

[0107] (4)用于将光的图案投影到该窗的下表面上的器件,该图案对应于具有该期望构造的零件,并且该窗对该光是透明的,

[0108] 由此,当该装置运行时,使该聚合物组合物在该窗的上表面上或与该窗的上表面相邻进行光聚合,并且形成对应于具有该期望构造的零件的零件;

[0109] 其特征在于,该窗是包括第一层和第二层的透氧层压件,

[0110] 该第一层由第一聚合物组合物构成,该第一聚合物组合物包含如前文中定义的PMP聚合物、和/或如前文中定义的PPO聚合物、和/或如前文中定义的碳分子筛膜、和/或聚乙炔、和/或对位取代的聚苯乙烯、和/或聚降冰片烯,并且

[0111] 该第二层由如前文中定义的无定形氟聚合物构成。

[0112] 声明1B.根据声明1A所述的装置,其中,该第一层的按重量计至少80%、优选地按重量计基本上100%由包含至少80mol%的衍生自4-甲基-1-戊烯的重复单元的第一聚合物构成。

[0113] 声明1C.根据声明1B所述的装置,其中,该第一聚合物含有基本上100mol%的衍生自4-甲基-1-戊烯的单元。

[0114] 声明1D.根据声明1A-1C中任一项所述的装置,其中,该层压件的第二层由包含无定形氟聚合物的第二聚合物组合物构成,该无定形氟聚合物包含衍生自含有至少一个全氟化碳原子的单体的单元。

[0115] 声明1E.根据声明1D所述的装置,其中,该单体包含全氟化烯键式不饱和烃。

[0116] 声明1F.根据声明1E所述的装置,其中,该单体是(i)四氟乙烯、和/或(ii)全氟甲基乙烯基醚,和/或(iii)含有全氟-1,3-间二氧杂环戊烯部分的单体。

[0117] 声明1G.根据声明1E所述的装置,其中,该单体包含(i)全氟-2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯、和/或(ii)全氟-1,3-间二氧杂环戊烯、和/或(iii)全氟-1,3-二氧杂环戊烷、和/或(iv)全氟-2,2-双-甲基-1,3-间二氧杂环戊烯、和/或(v)2,2,4-三氟甲基-5-三氟甲氧基-1.3-间二氧杂环戊烯、和/或(vi)全氟-2-亚甲基-4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、和/或(vii)全氟-2,2-二烷基-1,3-间二氧杂环戊烯、和/或(viii)2.2-双(三氟甲基)-4,5-二氟-1,3-间二氧杂环戊烯、和/或(ix)2.2-双(三氟甲基)-4-氟-5-三氟甲氧基-1,3-间二氧杂环戊烯。该氟聚合物优选含有至少80mol%、例如约100mol%的衍生自一种或多种单体的单元,该一种或多种单体中的每一种含有至少一个氟化的、优选全氟化的碳原子。

[0118] 声明1H.根据声明1A-1G中任一项所述的装置,其包括在该第一层与该第二层之间的底漆。

[0119] 声明1I.根据声明1A-1H中任一项所述的装置,其中,该层压件的尺寸保持不变,并且该层压件的这些层在该装置的整个运行过程中保持彼此固定。

[0120] 声明1J.根据声明1A-1H中任一项所述的装置,其中,该层压件的这些层不能手动分离。

[0121] 声明1K.根据声明1A-1J中任一项所述的装置,其中,该第一层的厚度为0.25-15密耳,例如0.75-10密耳。

[0122] 声明1L.根据声明1A-1K中任一项所述的装置,其中,该第二层的厚度为0.5-500μm,例如1-100μm、例如5-25μm。

[0123] 声明1M根据前述声明中任一项所述的装置,其中,该第一层的透氧度为至少10Barrer。

[0124] 声明1N.根据前述声明中任一项所述的装置,其中,该第二层的透氧度为至少100Barrer。

[0125] 声明1O.根据前述声明中任一项所述的装置,其中,该光的波长是370-450nm,例如约385nm、约405nm或约420nm。

[0126] 声明2A.一种用于制备具有期望构造的制品的装置,该构造包括彼此堆叠或以其他方式彼此相邻的不同零件,该装置包括

[0127] (1)可光聚合的聚合物组合物,

[0128] (2)具有上表面和相反的下表面的窗、优选平面窗,

[0129] (3)用于将该聚合物组合物输送到该窗的上表面上或与该窗的上表面相邻的器件,全部或者

[0130] (4)用于将光的图案投影到该窗的下表面上的器件,该图案对应于具有该期望构造的零件,并且该窗对该光是透明的,

[0131] 由此,当该装置运行时,使该聚合物组合物在该窗的上表面上或与该窗的上表面

相邻进行光聚合，并且形成对应于具有该期望构造的零件的零件；

[0132] 其特征在于，该窗是包括第一层和第二层的透氧层压件，该第一层由第一聚合物组合物构成，该第一聚合物组合物为单种聚合物或多种聚合物的混合物，该聚合物或这些聚合物中的至少一种为非弹性体聚合物并且具有至少0℃的玻璃化转变温度。

[0133] 声明2B.根据声明2A所述的装置，其中，该层压件为如声明1A-1N中任一项中定义的。

[0134] 声明3A.一种层压件，其包括第一层和第二层，该第一层由第一聚合物组合物构成，该第一聚合物组合物包含如前文中定义的PMP聚合物、和/或如前文中定义的PPO聚合物、和/或如前文中定义的碳分子筛膜、和/或聚乙炔、和/或对位取代的聚苯乙烯、和/或聚降冰片烯。

[0135] 声明3B.根据声明3A所述的层压件，其中该层压件为如声明1A-1N中任一项中定义的。

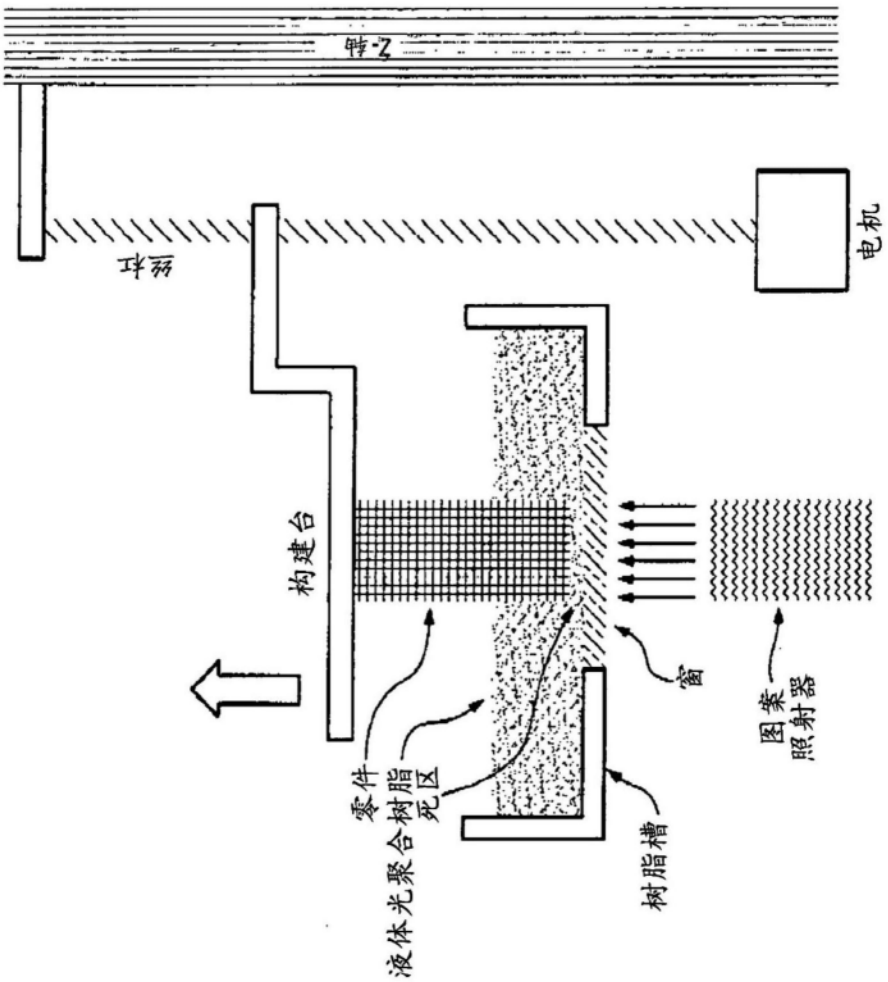


图1

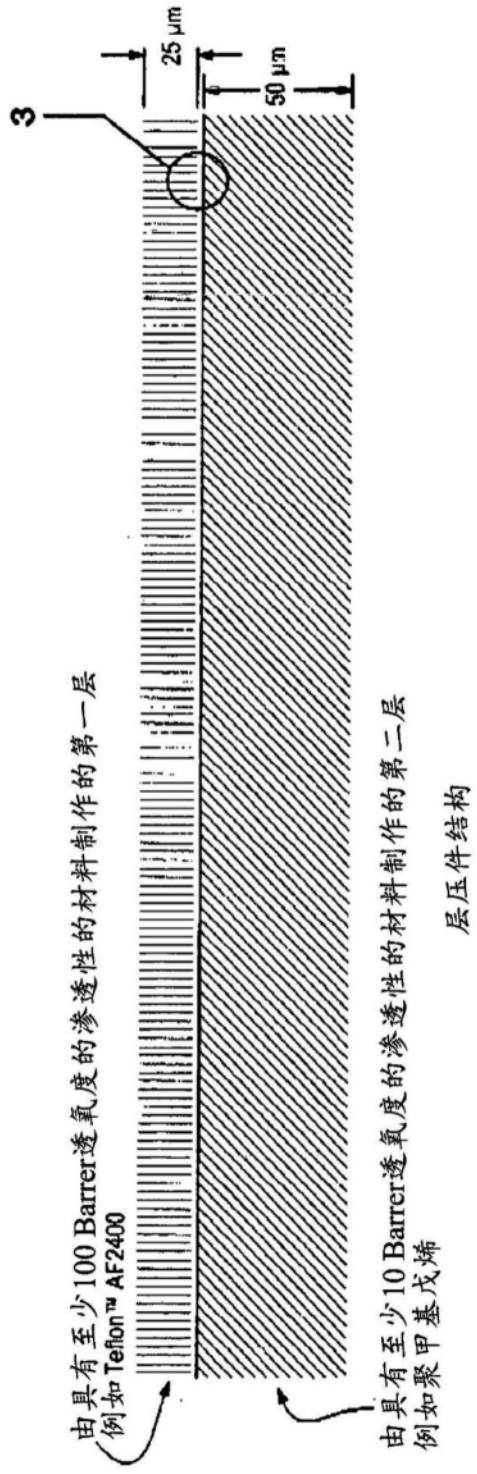

3
25 µm
50 µm
由具有至少100 Barrer透氧度的渗透性的材料制作的第一层
例如Teflon™ AF2400
由具有至少10 Barrer透氧度的渗透性的材料制作的第二层
例如聚甲基戊烯
层压件结构

图2

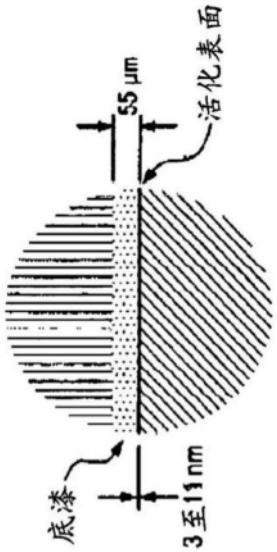


图3

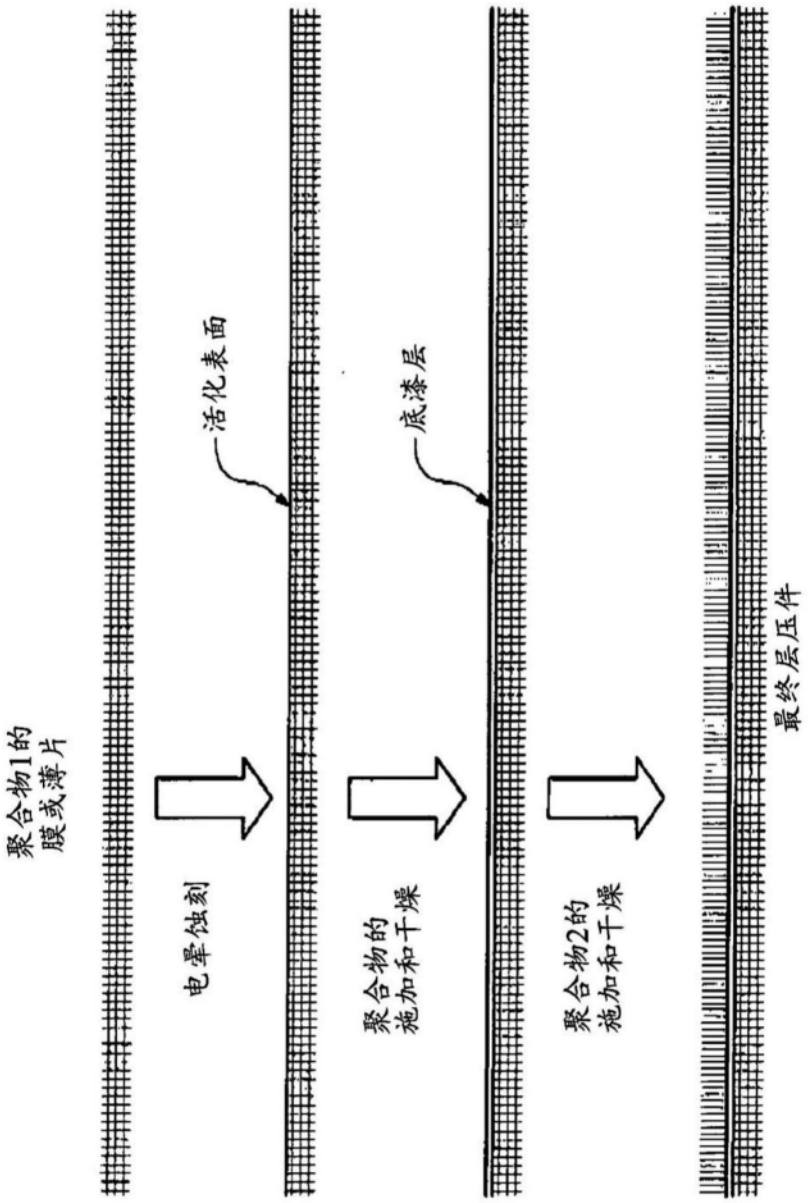


图4