(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114921128 B
(45)授权公告日 2023.12.15

(21)申请号 202210506555.8
(22)申请日 2018.01.31
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114921128 A
(43)申请公布日 2022.08.19
(30)优先权数据
62/453169 2017.02.01 US
62/573756 2017.10.18 US
(62)分案原申请数据
201880023242.9 2018.01.31
(73)专利权人 3D系统公司
地址 美国南卡罗来纳州
(72)发明人 P.徐 J.冯
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
专利代理师 张萍 初明明
(51)Int.Cl.
C09D 11/30(2014.01)
C09D 11/101(2014.01)
B29C 64/112(2017.01)
B33Y 10/00(2015.01)
B33Y 70/00(2020.01)
(56)对比文件
WO 2016143559 A1,2016.09.15
唐正宁等.SLA.《特种印刷技术》.印刷工业出版社,2007,
审查员 刘嘉佩

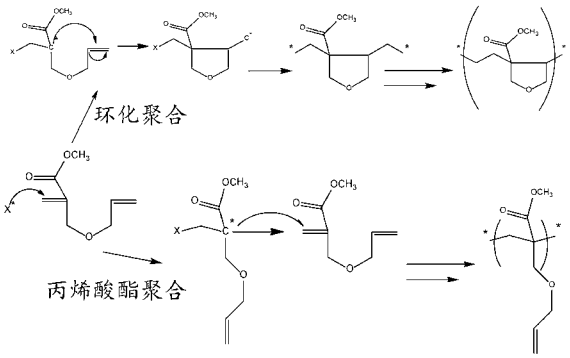
权利要求书4页 说明书18页 附图1页

(54)发明名称

含有可环化聚合单体的3D印刷油墨

(57)摘要

本发明涉及用于3D印刷系统的油墨。本文描述了含有可环化聚合单体的3D印刷油墨。本文所述的油墨包含10-70重量%或20-40重量%可环化聚合单体,基于油墨的总重量。可环化聚合单体包含丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分,并且丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳可具有1,5-,1,6-,1,7-或1,8-关系。本文所述的油墨可以具有在30℃下1600厘泊(cP)或更低的粘度,或者在30℃下500cP或更低的粘度,并且可以用于印刷具有类似于由热塑性材料形成的制品的机械性质的所需3D制品。



CN 114921128 B

1.一种印刷三维制品的方法,其包括:

选择性地将流体状态的油墨层沉积到基材上以形成三维制品;

在完成所有油墨层沉积之前部分固化油墨;和

在完成所有油墨层沉积之后使油墨后固化,

其中基于油墨的总重量计,油墨包含10-70重量%可环化聚合单体、10-80重量%低聚可固化材料和至多80重量%另外的单体可固化材料,

其中可环化聚合单体包含丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分,

其中丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳具有1,5-关系、1,6-关系、1,7-关系或1,8-关系,

其中低聚可固化材料包括含有一个或多个丙烯酸酯部分的化学物类,

其中另外的单体可固化材料包括含有一个或多个丙烯酸酯部分的化学物类,

其中部分地固化油墨主要包括通过丙烯酸酯聚合使油墨的含丙烯酸酯的物类的丙烯酸酯部分聚合,且后聚合主要包括使可环化聚合单体的丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分环化聚合,

其中部分固化和后固化各自包括光固化,并且

其中Hg灯用于后固化,并且Xe弧光灯用于部分固化。

2.一种印刷三维制品的方法,其包括:

将油墨以流体状态保持在容器中;

选择性地向容器中的油墨施加能量以凝固油墨的第一流体层的至少一部分,从而形成限定制品的第一横截面的第一凝固层;

升高或降低第一凝固层,以在容器中的流体油墨的表面处提供油墨的第二流体层;

选择性地向容器中的油墨施加能量以凝固油墨的第二流体层的至少一部分,从而形成第二凝固层,第二凝固层限定制品的第二横截面,第一横截面和第二横截面在z方向上彼此结合;和

在形成三维制品后对三维制品进行后固化,

其中选择性地向容器中的油墨施加能量包括部分固化油墨;

其中基于油墨的总重量计,油墨包含10-70重量%可环化聚合单体、10-80重量%低聚可固化材料和至多80重量%另外的单体可固化材料,

其中可环化聚合单体包含丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分,

其中丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳具有1,5-关系、1,6-关系、1,7-关系或1,8-关系;

其中低聚可固化材料包括含有一个或多个丙烯酸酯部分的化学物类,

其中另外的单体可固化材料包括含有一个或多个丙烯酸酯部分的化学物类,

其中部分地固化油墨主要包括通过丙烯酸酯聚合使油墨的含丙烯酸酯的物类的丙烯酸酯部分聚合,且后固化主要包括使可环化聚合单体的丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分环化聚合,

其中部分固化和后固化各自包括光固化,并且

其中Hg灯用于后固化,并且Xe弧光灯用于部分固化。

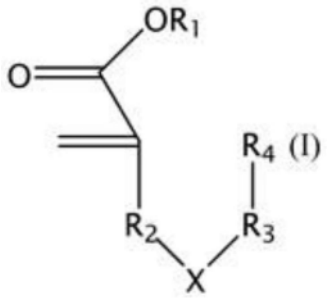
3.根据权利要求1或权利要求2的方法,其中基于油墨的总重量计,可环化聚合单体在

油墨中的存在量为20-40重量%。

4.根据权利要求1或权利要求2的方法,其中丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳具有1,5-关系。

5.根据权利要求1或权利要求2的方法,其中丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳具有1,6-关系、1,7-关系或1,8-关系。

6.根据权利要求1或权利要求2的方法,其中可环化聚合单体具有式(I)结构:



其中X是O、S、NH、NR_5或CR_5R_6;

R_1是H或具有1-10个碳原子的烃基;

R_2是具有1-4个碳原子的烃基;

R_3是具有1-4个碳原子的烃基;

R_4是$HC{=}CH_2$或$C{\equiv}CH$;

R_5是具有1-4个碳原子的烃基;

R_6是具有1-4个碳原子的烃基;且

R_2和R_3的碳原子总数不超过5。

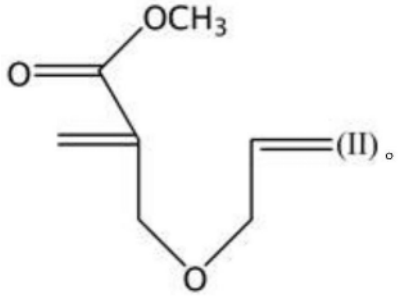
7.根据权利要求6的方法,其中X是O。

8.根据权利要求6的方法,其中X是S、NH、NR_5或CR_5R_6。

9.根据权利要求6的方法,其中R_2和R_3的碳原子总数不超过3。

10.根据权利要求6的方法,其中R_2和R_3的碳原子总数为2。

11.根据权利要求6的方法,其中可环化聚合单体具有式(II)结构:



12.根据权利要求1或权利要求2的方法,其中油墨还包含:至少一种光引发剂、至少一种着色剂或一种或多种选自抑制剂和稳定剂的添加剂。

13.一种用于三维印刷系统的油墨,其包含:

基于油墨的总重量计,10-70重量%可环化聚合单体,

基于油墨的总重量计,50-80重量%低聚可固化材料,和

基于油墨的总重量计,至多80重量%另外的单体可固化材料,

其中可环化聚合单体包含丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分,并且

其中丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳具有1,5-,1,6-,1,7-或1,8-关系,其中低聚可固化材料包括含有一个或多个丙烯酸酯部分的化学物类,

其中另外的单体可固化材料包括含有一个或多个丙烯酸酯部分的化学物类,且其中所述油墨在固化状态下具有40-70MPa的拉伸强度和1-4ft·lb/in的抗冲击性。

14.根据权利要求13的油墨,其中基于油墨的总重量计,可环化聚合单体在油墨中的存在量为20-40重量%。

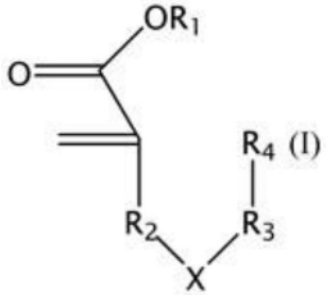
15.根据权利要求13和权利要求14中任一项的油墨,其中丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳具有1,5-关系。

16.根据权利要求13和权利要求14中任一项的油墨,其中丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳具有1,6-关系。

17.根据权利要求13和权利要求14中任一项的油墨,其中丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳具有1,7-关系。

18.根据权利要求13和权利要求14中任一项的油墨,其中丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳具有1,8-关系。

19.根据权利要求13的油墨,其中可环化聚合单体具有式(I)结构:



其中X是O、S、NH、NR_5或CR_5R_6;

R_1是H或具有1-10个碳原子的烃基;

R_2是具有1-4个碳原子的烃基;

R_3是具有1-4个碳原子的烃基;

R_4是$HC{=}CH_2$或$C{\equiv}CH$;

R_5是具有1-4个碳原子的烃基;

R_6是具有1-4个碳原子的烃基;且

R_2和R_3的碳原子总数不超过5。

20.根据权利要求19的油墨,其中X是O。

21.根据权利要求19的油墨,其中X是S。

22.根据权利要求19的油墨,其中X是NH或NR_5。

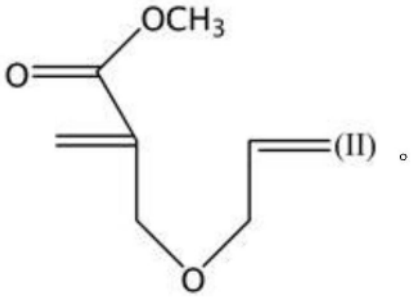
23.根据权利要求19的油墨,其中X是CR_5R_6。

24.根据权利要求19-23中任一项的油墨,其中R_2和R_3的碳原子总数不超过4。

25.根据权利要求19-23中任一项的油墨,其中R_2和R_3的碳原子总数不超过3。

26.根据权利要求19-23中任一项的油墨,其中R_2和R_3的碳原子总数为2。

27.根据权利要求19的油墨,其中可环化聚合单体具有式(II)结构:



。

28.根据权利要求13-14、19-23和27中任一项的油墨,基于油墨的总重量计,其还包含:50-70重量%低聚可固化材料。

29.根据权利要求13-14、19-23和27中任一项的油墨,其还包含至少一种光引发剂。

30.根据权利要求13-14、19-23和27中任一项的油墨,其还包含至少一种着色剂。

31.根据权利要求13-14、19-23和27中任一项的油墨,其还包含一种或多种选自抑制剂和稳定剂的添加剂。

32.根据权利要求13-14、19-23和27中任一项的油墨,其中油墨的粘度在30℃下为1,600厘泊(cP)或更低。

33.根据权利要求32的油墨,其中油墨的粘度在30℃下为500cP或更低。

34.由权利要求1-12中任一项的方法获得的印刷的三维制品。

含有可环化聚合单体的3D印刷油墨

[0001] 本申请是申请号为201880023242.9(国际申请号PCT/US2018/016078)、申请日为2018年1月31日、发明名称为“含有可环化聚合单体的3D印刷油墨”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 本申请根据35 U.S.C. § 119(e)要求2017年2月1日提交的美国临时专利申请No. 62/453,169和2017年10月18日提交的美国临时专利申请No. 62/573,756的优先权,其各自通过引用整体并入本文。

[0003] 发明领域

[0004] 本发明涉及油墨,特别是包含用于三维(3D)印刷系统的可环化聚合单体的油墨。

背景技术

[0005] 一些商业上可获得的3D印刷机,例如由Rock Hill, South Carolina的3D Systems制造的ProJet™ 3D印刷机使用油墨,油墨也被称为构建材料,其通过印刷头作为液体喷射以形成各种3D物体、制品或部件。其他3D印刷系统也使用通过印刷头喷射或以其他方式分配到基材上的油墨。在某些情况下,油墨在环境温度下是固体,并在升高的喷射温度下转化为液体。在其他情况下,油墨在环境温度下是液体。此外,在一些情况下,油墨可以在将油墨分配和/或沉积到基材上之后固化。

[0006] 其他3D印刷机从流体油墨或构建材料或粉末油墨或构建材料的储库、桶或容器形成3D制品。在一些情况下,使用粘合剂材料或激光或其他能量源以逐步的方式选择性地凝固或固结油墨或构建材料的层以提供3D制品。

[0007] 用于3D印刷系统的油墨可用于形成各种用于各种应用的制品,包括以上文所述的方式。然而,对能够形成具有优异机械性质的制品的油墨具有非常高的要求。例如,对能够形成具有类似于由热塑性材料形成的制品的机械性质的制品的油墨具有非常高的要求。

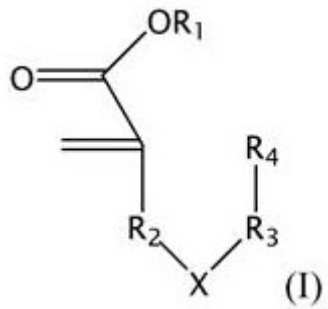
[0008] 用于3D印刷系统的包含丙烯酸酯的现有油墨可用于以非常好的分辨率印刷制品,但是所得到的制品通常是刚性的、易碎的,或柔性的但易于断裂的。与一些其他制品相比,这些制品的抗冲击性可能特别低。因此,需要改进的用于3D印刷的含丙烯酸酯的油墨,其形成具有改进的机械性质的制品。特别是,需要含丙烯酸酯的油墨,其生产的制品具有更像由热塑性材料形成的制品所表现出的机械性质。

发明内容

[0009] 在一个方面,本文描述了用于3D印刷机的油墨,在一些实施方案中,其可以提供一个或多个优于现有含丙烯酸酯的油墨的优点。例如,与用现有含丙烯酸酯的油墨印刷的那些相比,本文所述的油墨可用于印刷具有改进的机械性质,包括改进的抗冲击性的制品。在一些实施方案中,与使用现有含丙烯酸酯的油墨印刷的制品相比,使用本文所述油墨印刷的制品还具有改善的拉伸模量、拉伸强度和/或伸长率。另外,在某些情况下,与现有的含丙烯酸酯的油墨相比,本文所述的油墨具有降低的粘度。结果,本文描述的油墨可以用于各种不同的3D印刷机,例如基于立体平版印刷术(SLA)、数字光处理(DLP)和多喷射印刷(MJP)的

3D印刷机。此外,至少部分地由于它们降低的粘度,本文所述的油墨也可以容易且快速地印刷。

[0010] 在一些实施方案中,本文所述的用于3D印刷系统的油墨基于油墨的总重量包含10-70重量%或20-40重量%可环化聚合单体。可环化聚合单体包含丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分,并且丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳可以具有1,5-,1,6-,1,7-,或1,8-关系。在一些情况下,可环化聚合单体可以是具有式(I)结构的单体:

[0011] 

(I)

[0012] 其中X是O、S、NH、NR_5或CR_5R_6;

[0013] R_1是H或具有1-10个碳原子的烃基;

[0014] R_2是具有1-4个碳原子的烃基;

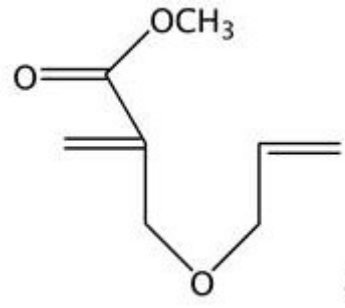
[0015] R_3是具有1-4个碳原子的烃基;

[0016] R_4是 $HC{=}CH_2$ 或 $C{\equiv}CH$;

[0017] R_5是具有1-4个碳原子的烃基;和

[0018] R_6是具有1-4个碳原子的烃基。

[0019] 另外,R_2和R_3的碳原子总数不超过5。例如,在某些情况下,由式(I)表示的可环化聚合单体具有更具体的式(II)结构:

[0020] 

(II)。

[0021] 除了上述可环化聚合单体之外,在一些情况下,本文所述的油墨还可包含至多80重量%的低聚可固化材料和/或至多80重量%的另外的单体可固化材料,基于油墨的总重量。本文所述的油墨还可包含至少一种光引发剂、至少一种着色剂或两者。另外,本文所述的油墨可包含一种或多种选自抑制剂和稳定剂的添加剂。此外,本文所述的油墨还可包含至多15重量%或至多10重量%不可固化的聚合物或低聚物。

[0022] 此外,在某些情况下,本文所述的油墨在30℃下的粘度为1600厘泊(cP)或更低,或者在30℃下的粘度为500cP或更低。

[0023] 在另一方面,本文描述了使用任何前述油墨印刷3D制品的方法。在一些情况下,例如,这种方法包括选择性地将流体状态的油墨层沉积到基材上。此外,在一些实施方案中,在完成所有油墨层的沉积之前,油墨被部分固化。在一些实施方案中,部分固化主要包括通

过丙烯酸酯聚合使油墨的可环化聚合单体和/或其它含丙烯酸酯的物类的丙烯酸酯部分聚合。另外,在一些情况下,在完成所有油墨层的沉积之后,油墨被后固化。在一些实施方案中,后固化主要包括使油墨的可环化聚合单体的丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分环化聚合。此外,在一些情况下,部分固化和后固化各自包括光固化,即用光源固化。此外,在一些实施方案中,用于后固化的光源具有比用于部分固化的光源更高的能量。例如,在一些情况下,用于后固化的光源可以是Hg灯,并且用于部分固化的光源可以是Xe弧光灯。

[0024] 在另一种印刷本文所述3D制品的方法中,所述方法包括将本文所述的油墨以流体状态保持在容器中;选择性地向容器中的油墨施加能量以凝固油墨的第一流体层的至少一部分,从而形成限定制品的第一横截面的第一凝固层。这种方法还可以包括升高或降低第一凝固层,以在容器中的流体油墨的表面处提供油墨的第二流体层;并且选择性地向容器中的油墨施加能量以凝固油墨的第二流体层的至少一部分,从而形成第二凝固层,该第二凝固层限定制品的第二横截面,第一横截面和第二横截面在z方向上彼此结合。如下文进一步描述的,可以重复前述步骤完成3D制品所需的任何期望的次数。此外,在一些情况下,选择性地将能量施加到容器中的油墨包括部分地固化油墨。部分地固化油墨可主要包括通过丙烯酸酯聚合使油墨的可环化聚合单体和/或一种或其它另外的含丙烯酸酯的物类的丙烯酸酯部分聚合。另外,在一些情况下,所描述的方法还包括在3D制品形成之后对3D制品进行后固化。在一些情况下,后固化可主要包括使油墨的可环化聚合单体的丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分环化聚合。此外,部分固化和后固化各自可包括光固化。在一些这样的情况下,用于后固化的光源可以具有比用于部分固化的光源更高的能量。例如,Hg灯可用于后固化,Xe弧光灯可用于部分固化。

[0025] 在又一方面,本文描述了印刷3D制品。特别地,公开了由油墨形成的和/或使用上文描述的方法形成的3D制品。如在此进一步描述的,在一些情况下,这种印刷3D制品与一些其他3D制品相比具有优异的机械性质。例如,在一些实施方案中,本文所述的3D制品具有一种或多种类似于热塑性模塑制品所表现出的机械性质。

[0026] 在下面的详细描述中更详细地描述了这些和其他实施方案。

附图说明

[0027] 图1说明了根据本文所述的一些实施方案的可环化聚合单体的聚合。

具体实施方式

[0028] 通过参考以下详细描述和实施例,可以更容易地理解本文所述的实施方案。然而,本文描述的元件、设备和方法不限于详细描述和实施例中呈现的具体实施方案。应该认识到,这些实施方案仅仅是对本公开的原理的说明。在不脱离本公开的精神和范围的情况下,对于本领域技术人员来说,许多修改和调整是显而易见的。

[0029] 另外,本文公开的所有范围应理解为包括其中包含的任何和所有子范围。例如,陈述的范围“1.0至10.0”应被视为包括以最小值1.0或更大开始并以最大值10.0或更小结束的任何和所有子范围,例如1.0到5.3,或4.7到10.0,或3.6到7.9。

[0030] 除非另有明确说明,否则本文公开的所有范围也应被视为包括该范围的端点。例如,通常应认为“在5和10之间”、“从5到10”或“5-10”的范围包括端点5和10。

[0031] 此外,当短语“至多”与量或数量结合使用时,应理解该量至少是可检测的量或数量。例如,以“至多”指定量的量存在的材料可以以可检测的量直至并包括指定的量存在。

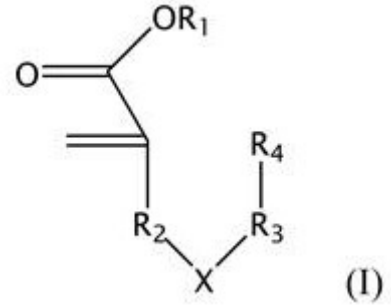
[0032] 术语“三维印刷系统”、“三维印刷机”、“印刷”等通常描述了通过立体平版印刷术、选择性沉积、喷射、熔化沉积建模、多喷射建模和本领域现在已知的或将来可能知道的使用构建材料或油墨来制造三维物体的其他增材制造技术来制造三维制品或物体的各种固体自由成型制造技术。

[0033] I.用于3D印刷的油墨

[0034] 在一个方面,本文描述了用于3D印刷机的油墨。在一些实施方案中,本文描述的油墨包含可环化聚合单体。另外,在一些情况下,本文所述的油墨还包含下列中的一种或多种:低聚可固化材料、另外的单体可固化材料、至少一种光引发剂、至少一种着色剂和一种或多种选自抑制剂和稳定剂的添加剂。

[0035] 现在来看油墨的具体组分,本文描述的油墨包含可环化聚合单体。可环化聚合单体包含丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分。在一些实施方案中,乙烯基(ethenyl)部分可以是乙烯基(vinyl)部分、烯丙基部分或(甲基)丙烯酸酯部分,其中术语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,或其混合物或组合。在一些实施方案中,乙炔基(ethynyl)部分是乙炔的乙炔基或炔丙基。此外,丙烯酸酯部分的α-碳和乙烯基或乙炔基部分的α-碳具有1,5-,1,6-,1,7-或1,8-关系。不意图受理论的束缚,据信这种单体能够通过环化聚合而固化或聚合。例如,单体的丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分可以被环化聚合以形成5、6、7或8元环。本文所述的示例性可环化聚合单体的环化聚合显示于图1中。不意图受理论的束缚,进一步认为这种环化聚合可以至少部分地导致在使用本文所述的油墨3D印刷的制品中观察到的改进的机械特性,特别是当与其他含丙烯酸酯的油墨相比时。此外,仍不意图受理论束缚,进一步认为本文所述的可环化聚合单体也能够通过丙烯酸酯聚合而聚合或固化,并且该第二聚合或固化途径的存在可进一步改善由这里描述的包含可环化聚合单体的油墨形成的制品的性质。该第二聚合或固化途径也显示在图1中。

[0036] 关于具体的合适的可环化聚合单体,在一些实施方案中,本文所述的油墨的可环化聚合单体具有式(I)的结构:

[0037] 

(I) ,

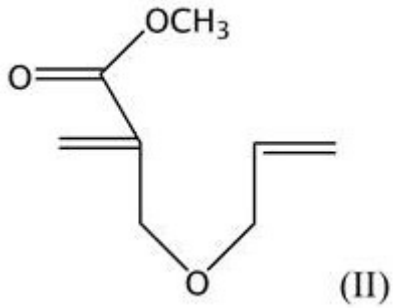
[0038] 其中X可以是O、S、NH、NR_5或CR_5R_6;R_1可以是H或具有1-10个碳原子的烃基;R_2可以是具有1-4个碳原子的烃基;R_3可以是具有1-4个碳原子的烃基;R_4可以是$HC{=}CH_2$或$C{\equiv}CH$;R_5可以是具有1-4个碳原子的烃基;R_6可以是具有1-4个碳原子的烃基;且R_2和R_3的碳原子总数不能超过5。式(I)中的任何烃基可以是支链或直链、饱和或不饱和的,并且烃基可以含有或是饱和或不饱和的、取代或未取代的烃环。

[0039] 在具体的实施方案中，R_1是H或具有1-10个碳原子、1-9个碳原子、1-8个碳原子、1-7个碳原子、2-6个碳原子、2-5个碳原子或2-4个碳原子的烃基。在优选的实施方案中，R_1是具有3-6个碳原子的烃基。在一些实施方案中，R_1可以是或含有饱和或不饱和的、取代或未取代的5至10个碳原子环。例如，R_1可以是取代或未取代的苯环。

[0040] 在具体的实施方案中，R_2和R_3各自独立地为具有1-4个碳原子、1-3个碳原子或1-2个碳原子的烃基。R_2和R_3可以相同或不同。在优选的实施方案中，R_2和R_3各自独立为具有1-2个碳原子的直链饱和烃基，并且R_2和R_3的碳原子总数不超过4。

[0041] 在一些具体实施方案中，R_5和R_6各自独立地为H或具有1-4个碳原子、1-3个碳原子或1-2个碳原子的烃基。R_5和R_6可以相同或不同。

[0042] 在其他具体实施方案中，如式(I)中所示的可环化聚合单体可具有式(II)中所示的具体结构：

[0043] 

(II)。

[0044] 上述可环化聚合单体可以与本公开的目的不矛盾的任何量存在于本文所述的油墨中。在一些情况下，可环化聚合单体总共在油墨中存在的量至多约70重量%，至多约60重量%，至多约50重量%，至多约40重量%，至多约30重量%，至多约20重量%，或至多约10重量%，基于油墨的总重量。在某些情况下，本文所述的油墨包含约10-70重量%的可环化聚合单体，基于油墨的总重量。在一些实施方案中，油墨包含约10-60重量%，10-50重量%，10-40重量%，10-30重量%，10-20重量%，20-70重量%，20-60重量%，20-50重量%，20-45重量%，20-40重量%，20-35重量%，或20-30重量%可环化聚合单体，基于油墨的总重量。

[0045] 现在来看本文所述的油墨的其它具体组分，本文所述的油墨可进一步包含一种或多种低聚可固化材料和/或一种或多种另外的单体可固化材料(其中所述另外的单体可固化材料相对于以上所述可环化聚合单体是“另外的”)。出于本文参考目的，可固化材料包括含有一个或多个可固化或可聚合部分的化学物类。出于本文参考目的，“可聚合部分”包括可以聚合或固化以提供印刷3D制品或物体的部分。这种聚合或固化可以与本公开的目的不矛盾的任何方式进行。在一些实施方案中，例如，聚合或固化包括用具有足够能量的电磁辐射照射可聚合或可固化材料以引发聚合或交联反应。例如，在某些情况下，可以使用紫外(UV)辐射。因此，在一些情况下，可聚合部分包含可光聚合或可光固化的部分，例如可UV聚合的部分。在一些实施方案中，本文所述的可固化材料是在约300nm至约400nm或约320nm至约380nm波长范围可光聚合的或可光固化的。或者，在其他情况下，可固化材料在电磁波谱的可见波长下是可光聚合的。

[0046] 此外，在一些情况下，聚合反应包括自由基聚合反应，例如不饱和点、包括烯键式不饱和点之间的自由基聚合反应。也可以使用其他聚合反应。如本领域普通技术人员所理解的，用于聚合或固化本文所述的可固化材料的聚合反应可包括具有一个或多个可彼此反

应形成一个或多个共价键的官能团或部分的多种“单体”或化学物类的反应。

[0047] 本文所述的可固化材料的可聚合部分的一个非限制性实例是烯键式不饱和部分，例如乙烯基部分、烯丙基部分或(甲基)丙烯酸酯部分，其中术语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其混合物或组合。

[0048] 包含在本文所述的低聚可固化材料中的“低聚”物类本身是聚合物或低聚物，并且具有相对高的分子量或相对高的粘度。这些物类也能够进行另外的聚合，例如通过本文所述的一个或多个不饱和点。本文所述的低聚可固化材料中的低聚物类的群体在整个群体中可具有不同的分子结构和/或式(例如，可通过例如具有非均一分子量分布的聚氨酯丙烯酸酯的规定质量或通过在群体内具有乙二醇单元分布和/或乙氧基单元分布的乙氧基化聚乙二醇的规定质量显示)。本文所述的低聚可固化材料的重均分子量通常可以在约400至10,000，约600至10,000，或约500至7,000范围内。

[0049] 与“低聚”物类相反，包含在本文所述的另外的单体材料中的“单体”物类本身不是聚合物或低聚物，并且具有相对低的分子量或相对低的粘度。另外的单体可固化材料中包含的“单体”物类可以在整个群体中具有一致的或明确定义的分子结构和/或式(例如可以通过例如乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯的规定质量或上述可固化单体的规定质量显示)。另外，在一些实施方案中，当根据ASTM D2983测量时，如本文所述的另外的单体可固化材料在25℃下具有500厘泊(cP)或更低的粘度，而“低聚”可固化材料当根据ASTM D2983测量时，在25℃下具有1000cP或更高的粘度。

[0050] 本文所述的低聚可固化材料或另外的单体可固化材料的可聚合部分的一个非限制性实例是烯键式不饱和部分，例如乙烯基部分、烯丙基部分或(甲基)丙烯酸酯部分，其中术语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其混合物或组合。

[0051] 另外，本文所述的低聚可固化材料和另外的单体可固化材料可包含单官能、二官能、三官能、四官能、五官能或更高官能的可固化物类。出于本文参考目的，“单官能”可固化物类包括含有一个可固化或可聚合部分的化学物类；类似地，“二官能”可固化物类包括含有两个可固化或可聚合部分的化学物类；“三官能”可固化物类包括含有三个可固化或可聚合部分的化学物类；“四官能”可固化物类包括含有四个可固化或可聚合部分的化学物类；且“五官能”可固化物类包括含有五个可固化或可聚合部分的化学物类。因此，在一些实施方案中，本文所述的油墨的单官能可固化材料包括单(甲基)丙烯酸酯，本文所述的油墨的二官能可固化材料包括二(甲基)丙烯酸酯，本文所述的油墨的三官能可固化材料包括三(甲基)丙烯酸酯，本文所述油墨的四官能可固化材料包括四(甲基)丙烯酸酯，并且本文所述油墨的五官能可固化材料包括五(甲基)丙烯酸酯。也可以使用其他单官能、二官能、三官能、四官能和五官能可固化材料。

[0052] 此外，在一些情况下，单官能、二官能、三官能、四官能和五官能可固化材料可包含相对低分子量的物类，即单体物类，或相对高分子量的物类，即低聚物类。

[0053] 通常，任何与本公开的目的不矛盾的低聚可固化材料可用于本文所述的油墨中。在一些情况下，例如，低聚可固化材料包括聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物或环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物。此外，在一些实施方案中，本文所述的低聚可固化材料包括脂族聚酯聚氨酯丙烯酸酯低聚物和/或丙烯酸酯胺低聚树脂，例如EBECRYL 7100。在一些情况下，本文描述的低聚可固化材料包括聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯或聚乙

二醇单(甲基)丙烯酸酯。在一些实施方案中,低聚可固化材料包括单官能脂族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。此外,在一些情况下,低聚可固化材料包括脂族、环脂族或芳族二醇(包括聚乙二醇、乙氧基化或丙氧基化新戊二醇、乙氧基化或丙氧基化双酚A、乙氧基化或丙氧基化双酚F、乙氧基化或丙氧基化双酚S)的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化1,1,1-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯,或乙氧基化或丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯。

[0054] 此外,在一些情况下,与本公开的目的一致的低聚可固化材料不包括包含以下或由以下形成的聚合物或低聚物:一种或多种由如本文所述的可环化聚合单体(例如,根据式(II)的可环化聚合单体)衍生的结构单元。类似地,在一些情况下,低聚可固化材料不包括包含由如本文所述的可环化聚合单体(例如,根据式(II)的可环化聚合单体)以及至少一种选自以下的单体衍生的结构单元的聚合物或低聚物:(甲基)丙烯酸型酯、(甲基)丙烯酰胺、不饱和一元羧酸和芳族乙烯基和N-取代的马来酰亚胺。相反,在一些优选的实施方案中,本文所述的油墨在固化之前仅含有如本文所述的可环化聚合单体(例如,根据式(II)的可环化聚合单体)作为单体可固化材料。

[0055] 可用于本文所述的一些实施方案的市售低聚可固化材料的一些非限制性实例包括以下:烷氧基化的丙烯酸四氢糠基酯,可以商品名SR 611从SARTOMER商购获得;单官能聚氨酯丙烯酸酯,可以商品名GENOMER 1122从RAHN USA商购获得;脂族聚氨酯二丙烯酸酯,可以商品名EBECRYL 8402从ALLNEX商购获得;多官能丙烯酸酯低聚物,可以商品名BR-952从DYMAX Corporation商购获得;脂族聚醚聚氨酯丙烯酸酯,可以商品名BR-371S从DYMAX Corporation商购获得;以及脂族聚醚聚氨酯甲基丙烯酸酯,可以商品名BR-541MB从DYMAX Corporation商购获得。也可以使用其他商购获得的低聚可固化材料。

[0056] 在某些情况下,适用于本文所述油墨的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯可以以已知方式制备,通常通过使羟基封端的聚氨酯与丙烯酸或甲基丙烯酸反应得到相应的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯,或通过使异氰酸酯封端的预聚物与丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯反应得到聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。合适的方法尤其在EP-A 114 982和EP-A 133 908中公开。在一些情况下,这种(甲基)丙烯酸酯低聚物的重均分子量可以为约400至10,000或约500至7,000。聚氨酯(甲基)丙烯酸酯也可以产品名CN980、CN981、CN975和CN2901从SARTOMER商购获得,或者以产品名BR-741从BOMAR Specialties Co.商购获得。在本文所述的一些实施方案中,当以与ASTM D2983一致的方式测量时,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物在约50℃下具有约140,000厘泊(cP)至约160,000cP的粘度,或在约50℃下具有约125,000cP至约175,000cP的粘度。在一些情况下,当以与ASTM D2983一致的方式测量时,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物在约50℃下具有约100,000cP至约200,000cP的粘度,或者在约50℃下具有约10,000cP至约300,000cP的粘度。

[0057] 低聚可固化材料可以与本公开的目的不矛盾的任何量存在于本文所述的油墨中。在一些情况下,低聚可固化材料总共在油墨中以至多约80重量%、至多约70重量%、至多约60重量%、至多约50重量%、至多约40重量%、至多约30重量%或至多约20重量%的量存在,基于油墨的总重量。在某些情况下,本文所述的油墨包含约10-80重量%的低聚可固化材料,基于油墨的总重量。在一些实施方案中,油墨包含约10-70重量%,10-60重量%,10-50重量%,10-40重量%,10-30重量%,10-20重量%,15-80重量%,15-70重量%,15-40重

量%,15-30重量%,20-80重量%,20-70重量%,20-60重量%,20-50重量%,20-40重量%,30-80重量%,30-70重量%,30-60重量%,30-50重量%,40-80重量%,40-70重量%,或40-60重量%低聚可固化材料,基于油墨的总重量。

[0058] 另外,任何与本公开的目的不矛盾的单体可固化材料可用作本文所述的另外的单体可固化材料。在一些情况下,本文所述的油墨的另外的单体可固化材料包括以下的一种或多种物类:(甲基)丙烯酸酯,例如一种或多种单官能、二官能、三官能、四官能(甲基)丙烯酸酯和/或五官能(甲基)丙烯酸酯。在一些实施方案中,例如,单体可固化材料包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-或3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-或3-乙氧基丙酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸月桂酯或其组合。在一些实施方案中,单体可固化材料包括以下中的一种或多种:丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯和环己烷二甲醇二丙烯酸酯。另外,在一些情况下,单体可固化材料包括脂族、环脂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-或1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、三丙二醇、1,4-二羟甲基环己烷、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或双酚S。本文所述的单体可固化材料还可包含1,1-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇单羟基三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯和/或双(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯。此外,在一些情况下,单体可固化材料可包含乙氧基化或丙氧基化物类,如乙氧基化或丙氧基化新戊二醇、乙氧基化或丙氧基化双酚A、乙氧基化或丙氧基化双酚F、乙氧基化或丙氧基化双酚S、乙氧基化或丙氧基化1,1,1-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯或乙氧基化或丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯。

[0059] 在本文所述的一些实施方案中可用作另外的单体可固化材料的商购获得的单体可固化材料的另外的非限制性实例包括以下:丙烯酸异冰片酯(IBOA),可以商品名SR 506从SARTOMER商购获得;甲基丙烯酸异冰片酯,可以商品名SR 423A从SARTOMER商购获得;三乙二醇二丙烯酸酯,可以商品名SR 272从SARTOMER商购获得;三乙二醇二甲基丙烯酸酯,可以商品名SR 205从SARTOMER商购获得;三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯,可以商品名SR 833S从SARTOMER商购获得;三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯,可以商品名SR 368从SARTOMER商购获得;丙烯酸2-苯氧基乙酯,可以商品名SR 339从SARTOMER商购获得;乙氧基化(3摩尔)双酚A二丙烯酸酯,可以商品名SR 349从SARTOMER商购获得;环状单官能丙烯酸酯,可以商品名GENOMER 1120通过RAHN USA Corp. 商购获得;和二季戊四醇五丙烯酸酯,可以商品名SR 399 LV从SARTOMER商购获得。也可以使用其他商购获得的单体可固化材料。

[0060] 所述另外的单体可固化材料可以与本公开的目的不矛盾的任何量存在于本文所述的油墨中。在一些情况下,单体可固化材料总共以至多约80重量%,至多约70重量%,至多约60重量%,或至多约50重量%的量存在,基于油墨的总重量。在一些情况下,本文所述的油墨包含约0-80重量%另外的单体可固化材料,基于油墨的总重量。在一些实施方案中,

油墨包含约0-75重量%,0-70重量%,0-60重量%,0-50重量%,0-40重量%,0-35重量%,0-30重量%,0-25重量%,0-20重量%,0-15重量%,0-10重量%,或0-5重量%另外的单体可固化材料,基于油墨的总重量。

[0061] 来看本文所述的油墨的另一种组分,本文所述的油墨可进一步包含至少一种光引发剂。可以使用与本公开的目的不矛盾的任何光引发剂。在某些情况下,光引发剂包括α-裂解型(单分子分解过程)光引发剂或氢夺取光敏剂-叔胺增效剂,可用于吸收约250nm至约400nm或约300nm至约385nm之间的光,以产生自由基。α裂解光引发剂的实例是Irgacure 184 (CAS 947-19-3)、Irgacure 369 (CAS 119313-12-1)和Irgacure 819 (CAS 162881-26-7)。光敏剂-胺组合的实例是Darocur BP (CAS 119-61-9)与甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯。

[0062] 此外,在某些情况下,光引发剂包括苯偶姻类,包括苯偶姻;苯偶姻醚类如苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚和苯偶姻异丙醚、苯偶姻苯醚和苯偶姻乙酸酯;苯乙酮类,包括苯乙酮、2,2-二甲氧基苯乙酮和1,1-二氯苯乙酮;苯偶酰;苯偶酰缩酮类,如苯偶酰二甲基缩酮和苯偶酰二乙基缩酮;蒽醌类,包括2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌和2-戊基蒽醌;三苯基膦;苯甲酰基氧化膦类,如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Lucirin TPO);二苯甲酮类,如二苯甲酮和4,4'-双(N,N'-二甲基氨基)二苯甲酮;噻吨酮类和氧杂蒽酮类;吖啶衍生物类;吩嗪衍生物类;喹喔啉衍生物类或1-苯基-1,2-丙二酮、2-O-苯甲酰肟、1-氨基苯基酮类或1-羟基苯基酮类,如1-羟基环已基苯基酮、苯基1-羟基异丙基酮和4-异丙基苯基1-羟基异丙基酮。

[0063] 光引发剂还可包含可用于HeCd激光辐射源的光引发剂,包括苯乙酮类、2,2-二烷氧基二苯甲酮类和1-羟基苯基酮类(如1-羟基环已基苯基酮或2-羟基异丙基苯基酮(=2-羟基-2,2-二甲基苯乙酮))。此外,在某些情况下,光引发剂包括可用于Ar激光辐射源的光引发剂,包括苯偶酰缩酮类,例如苯偶酰二甲基缩酮。在一些实施方案中,合适的光引发剂包括α-羟基苯基酮、苯偶酰二甲基缩酮或2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦或其混合物。

[0064] 可包括在本文所述的油墨中的另一类光引发剂包括离子染料-抗衡离子化合物,其能够吸收光化辐射并产生自由基用于聚合引发。一些离子染料-抗衡离子化合物及其操作方式公开于EP-A-0 223 587和U.S.专利4,751,102;4,772,530;和4,772,541。

[0065] 光引发剂可以与本公开的目的不矛盾的任何量存在于本文所述的油墨中。在一些实施方案中,光引发剂在油墨中的存在量至多约5重量%,基于油墨的总重量。在一些情况下,光引发剂的存在量为约0.1重量%至约5重量%。

[0066] 另外,在一些实施方案中,本文描述的油墨还包含一种或多种光敏剂。通常,可以将这种敏化剂添加到油墨中以增加也可能存在的一种或多种光引发剂的有效性。在某些情况下,敏化剂包括异丙基噻吨酮(ITX)或2-氯噻吨酮(CTX)。

[0067] 敏化剂可以与本公开的目的不矛盾的任何量存在于油墨中。在一些实施方案中,敏化剂的存在量为约0.1重量%至约2重量%或约0.5重量%至约1重量%,基于油墨的总重量。

[0068] 来看本文所述的油墨的另一组分,本文所述的油墨还可包含至少一种着色剂。本文所述的油墨的着色剂可以是颗粒状着色剂,例如颗粒状颜料,或分子着色剂,例如分子染料。可以使用与本公开的目的不矛盾的任何这样的颗粒或分子着色剂。在某些情况下,例

如,油墨的着色剂包括无机颜料,例如TiO_2和/或ZnO。在一些实施方案中,油墨的着色剂包含用于RGB、sRGB、CMY、CMYK、L*a*b*或Pantone®着色方案的着色剂。在一些情况下,本文所述的油墨的一种或多种着色剂呈现白色。在其他情况下,着色剂呈现黑色。适用于本文所述一些实施方案的着色剂的一些非限制性实例包括SUN UVDJ107、SUN UVDJ150、SUN UVDJ322、SUN UVDJ350、SUN UVDJ354、RJA D3010-FX-Y150、RJA D3410-FX-Y150、RJA D3410-FX-K、PENN COLOR 9B898、PENN COLOR 9B989、DNS-GKC-103W、和Ob White Dye。此外,在一些情况下,本文所述的颗粒状着色剂的平均粒度小于约5μm,或小于约1μm。在一些情况下,本文所述的颗粒状着色剂的平均粒度小于约500nm,例如平均粒度小于约400nm,小于约300nm,小于约250nm,小于约200nm,或小于约150nm。在一些情况下,颗粒状着色剂的平均粒度为约50-5000nm,约50-1000nm或约50-500nm。

[0069] 着色剂可以与本公开的目的不矛盾的任何量存在于本文所述的油墨中。在某些情况下,着色剂在油墨中的存在的量至多约2重量%或存在的量为约0.005-2重量%、0.01-2重量%、0.01-1.5重量%、0.01-1重量%、0.01-0.5重量%、0.1-2重量%、0.1-1重量%、0.1-0.5重量%或0.5-1.5重量%,基于油墨的总重量。

[0070] 此外,在一些实施方案中,本文所述的油墨还包含一种或多种其他添加剂。在一些情况下,例如,本文所述的油墨还包含一种或多种聚合抑制剂和/或稳定剂。可以将聚合抑制剂添加到油墨中来为组合物提供额外的热稳定性。可以使用与本公开的目的不矛盾的任何聚合抑制剂。此外,聚合抑制剂可以延迟或降低聚合速率,和/或防止聚合发生持续一段时间或“诱导时间”直到聚合抑制剂被消耗。此外,在某些情况下,本文所述的聚合抑制剂是“加成型”抑制剂。本文描述的抑制剂也可以是“链转移型”抑制剂。在某些情况下,合适的聚合抑制剂包括甲氧基氢醌(MEHQ)。

[0071] 在一些实施方案中,稳定剂包含一种或多种抗氧化剂。稳定剂可以包含与本公开的目的不矛盾的任何抗氧化剂。在一些情况下,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),其在本文所述的一些实施方案中也可用作聚合抑制剂。更一般地,单一物类可以用作稳定剂和聚合抑制剂。在一些情况下,还可以使用多种抑制剂和/或稳定剂,其中不同的抑制剂和/或稳定剂提供不同的效果和/或协同作用。

[0072] 聚合抑制剂和/或稳定剂可以与本公开的目的不矛盾的任何量存在于油墨中。在一些实施方案中,聚合抑制剂的存在量为约0.01重量%至约2重量%或约0.05重量%至约1重量%。类似地,在某些情况下,稳定剂在油墨中的存在量为约0.1重量%至约5重量%,约0.5重量%至约4重量%,或约1重量%至约3重量%,基于油墨的总重量。

[0073] 在一些实施方案中,本文所述的油墨可含有粘度调节剂。粘度调节剂的非限制性实例包括饱和脂肪酸或饱和脂肪酸的组合,或油,例如植物油。本文所述的油墨可包含至多5重量%,至多3重量%,至多1重量%,至多0.5重量%,或至多0.1重量%与本公开的目的不矛盾的粘度调节剂。

[0074] 类似地,在一些情况下,本文描述的油墨可包括不可固化的聚合物或低聚物。这种“不可固化的”聚合物或低聚物可以排除或不含上文所述的可聚合部分,例如烯键式不饱和部分或其他可光固化部分。当然,应理解,这种“不可固化的”聚合物或低聚物在形成不可固化的聚合物或低聚物之后在聚合物或低聚物骨架中(和/或在聚合物或低聚物的侧基中)不包括可聚合部分(而不是在形成不可固化的聚合物或低聚物之前不包括可聚合部分)。本文

所述的不可固化的聚合物或低聚物的非限制性实例包括聚烯烃(例如聚乙烯或聚丙烯)、聚二烯、聚酰胺、聚酯和聚丙烯腈。另外,在某些情况下,不可固化的聚合物或低聚物包含共聚物,例如聚烯烃共聚物(例如聚丙烯共聚物或PPC)或聚二烯-聚丙烯腈共聚物(例如丁二烯-丙烯腈共聚物)。

[0075] 本文描述的油墨可表现出多种所需的性质。例如,本文所述的油墨可具有与本公开的目的不矛盾的任何凝固点、熔点和/或其他相转变温度。在某些情况下,油墨的凝固点和熔点与某些3D印刷系统中使用的温度一致,所述系统包括设计用于相变油墨的3D印刷系统。在一些实施方案中,油墨的凝固点大于约40℃。在某些情况下,例如,油墨的凝固点的居中温度范围为约45℃至约55℃或约50℃至约80℃。在某些情况下,油墨的凝固点低于约40℃或低于约30℃。

[0076] 此外,在本文所述的一些实施方案中,油墨表现出“尖锐”的凝固点或其他相转变。在某些情况下,例如,油墨在狭窄的温度范围内凝固,例如约1-10℃,约1-8℃或约1-5℃的范围。在一些实施方案中,具有尖锐凝固点的油墨在X±2.5℃的温度范围内凝固,其中X是凝固点居中的温度(例如,X=65℃)。

[0077] 此外,在某些情况下,本文所述的油墨在某些3D印刷系统中遇到的喷射温度下是流体。此外,在一些实施方案中,一旦在三维印刷的制品或物体的制造期间沉积在表面上,油墨凝固。或者,在其他情况下,油墨在沉积在表面上时基本上保持流动。在一些实施方案中,通过油墨或油墨组分的相变发生油墨的凝固。相变可包括液相到固相的变化或液相到半固相的变化。此外,在某些情况下,油墨的凝固包括油墨粘度的增加,例如从低粘度状态到高粘度状态的粘度增加。也可能由于油墨的固化,发生油墨的凝固。

[0078] 另外,在一些实施方案中,本文所述的油墨,当未固化时,具有与一种或多种3D印刷系统(例如MJP或SLA系统)的要求和参数一致的粘度曲线。例如,在一些情况下,本文所述的油墨在30℃下的动态粘度为1600厘泊(cP)或更低,1200cP或更低,或800cP或更低。在优选的实施方案中,当根据ASTM标准D2983测量时(例如,使用Brookfield Model DV-II+粘度计),本文所述的油墨在30℃下的动态粘度为500cP或更低。在一些情况下,根据ASTM D2983测量,本文所述的油墨未固化时在30℃下表现出约200-1600cP,约200-1200cP,约200-800cP,约200-500cP或约200-400cP的动态粘度。

[0079] 除了上文描述的那些之外,本文所述的油墨还可以在固化状态下表现出各种所需的性质。如本文所用,处于“固化”状态的油墨包含包括已经至少部分固化,即至少部分聚合和/或交联的可固化材料或可聚合组分的油墨。例如,在一些情况下,固化的油墨至少约70%聚合或交联或至少约80%聚合或交联。在一些实施方案中,固化的油墨为至少约85%,至少约90%,至少约95%,至少约98%,或至少99%聚合或交联。在一些情况下,固化的油墨为约80%至约99%聚合或交联。

[0080] 在一些情况下,当根据ASTM D638测量时,本文所述的油墨在固化时具有约10至70%,约10至60%,约15至50%或约20至50%的断裂伸长率。此外,在一些情况下,当根据ASTM D638测量时,本文所述的固化油墨可具有约40至70MPa,约40至60MPa,或约45至55MPa的拉伸强度。另外,在一些实施方案中,当根据ASTM D638测量时,本文所述的固化油墨可具有约1800至2100MPa,约1900至2100MPa,或约1950至2050MPa的拉伸模量。此外,当根据ASTM D256测量时,本文所述的固化油墨可具有1至4 ft·lb/in (缺口)、1至3 ft·lb/in (缺

口)或1至2 ft·lb/in (缺口)的抗冲击性。最后,在一些情况下,当根据ASTM D790测量时,本文所述的固化油墨具有2000至2500MPa,2100至2400MPa或2100至2200MPa的挠曲模量。

[0081] 此外,在一些情况下,本文所述的油墨在固化时可以表现出多种前述性质。例如,在一些实施方案中,在油墨固化时,当根据ASTM D638测量时,具有约40-70MPa的拉伸强度;当根据ASTM D256测量时,具有1至4 ft·lb/in (缺口)的抗冲击性;当根据ASTM D638测量时,具有约10-70%的断裂伸长率。

[0082] 本文描述的油墨可以与本公开的目的不矛盾的任何方式生产。在一些实施方案中,例如,制备本文所述油墨的方法包括混合油墨组分,熔化混合物和过滤熔化的混合物的步骤。在一些情况下,熔化混合物在约75℃的温度或约75℃至约85℃范围的温度下进行。在一些实施方案中,通过将所有油墨组分置于反应容器中并在搅拌下将所得混合物加热至约75℃至约85℃范围的温度来制备本文所述的油墨。继续加热和搅拌直至混合物达到基本均匀的熔化状态。通常,熔化的混合物可以在可流动状态下过滤,以除去可能干扰喷射或挤出或其它印刷过程的任何大的不希望的颗粒。然后可将过滤的混合物冷却至环境温度并储存直至准备用于3D印刷系统。

[0083] II. 印刷3D制品的方法

[0084] 在另一方面,本文描述了印刷3D制品或物体的方法。本文所述的印刷3D制品或物体的方法可包括以逐层方式从本文所述的多个油墨层形成3D制品。可以使用上文在章节I中描述的任何油墨。例如,在某些情况下,油墨包含10-70或20-40重量%在上面章节I中描述的可环化聚合单体,基于油墨的总重量。另外,在一些实施方案中,油墨在30℃下的动态粘度为1,600cP或更低,或500cP或更低。此外,可以根据以计算机可读方式的3D制品的图像沉积油墨层。在一些实施方案中,根据预选的计算机辅助设计(CAD)参数来沉积油墨。此外,在一些情况下,本文所述的一层或多层油墨具有约10μm至约100μm,约10μm至约80μm,约10μm至约50μm,约20μm至约100μm,约20μm至约80μm,或约20μm至约40μm的厚度。其他厚度也是可能的。

[0085] 另外,应理解,本文所述的印刷3D制品的方法可包括例如MJP或SLA 3D印刷方法。例如,在一些情况下,印刷3D制品的MJP方法包括选择性地将本文所述的油墨层以流体状态沉积到基材上,所述基材例如为3D印刷系统的构建垫。另外,在一些实施方案中,本文描述的方法还包括用支撑材料支撑至少一个油墨层。可以使用不与本公开的目的矛盾的任何支撑材料。

[0086] 本文描述的方法还可包括固化油墨层。例如,在某些情况下,本文所述的印刷3D制品的方法还包括使油墨经受足够波长和强度的电磁辐射以固化油墨,其中固化可包括聚合油墨的一种或多种组分的一种或多种可聚合部分或官能团。在一些情况下,沉积的油墨层在沉积另一或相邻油墨层之前固化。另外,在一些实施方案中,固化一层或多层沉积的油墨通过将所述一层或多层暴露于电磁辐射如紫外光、可见光或红外光来进行。

[0087] 下面提供关于各种方法的进一步细节,所述方法包括“材料沉积”方法(例如MJP)或“容器内聚合(vat polymerization)”方法(例如SLA)。

[0088] A. 材料沉积方法

[0089] 在材料沉积方法中,将本文所述的一层或多层油墨选择性地沉积在基材上并固化。油墨的固化可以在选择性沉积一层、各层、几层或所有层油墨之后发生。

[0090] 在一些情况下,本文所述的油墨以流体状态选择性地沉积在基材上,所述基材例如为3D印刷系统的构建垫。选择性沉积可包括例如根据预选的CAD参数沉积油墨。例如,在一些实施方案中,产生对应于要印刷的所需3D制品的CAD文件图并将其切成足够数量的水平切片。然后,根据CAD文件图的水平切片逐层选择性地沉积油墨以印刷所需的3D制品。水平切片的“足够”数量是成功印刷所需3D制品,例如,准确和精确地产生所需3D制品所必需的数量。

[0091] 此外,在一些实施方案中,将本文所述的预选量的油墨加热至合适的温度并通过合适的喷墨印刷机的印刷头或多个印刷头喷射,以在印刷室中的印刷垫上形成层。在某些情况下,根据预先选择的CAD参数沉积每层油墨。在一些实施方案中,用于沉积油墨的合适印刷头是压电印刷头。本文所述的用于沉积油墨和支撑材料的其它合适的印刷头可从各种喷墨印刷设备制造商商购获得。例如,在某些情况下可以使用Xerox、Hewlett Packard或Ricoh印刷头。

[0092] 另外,在一些实施方案中,本文所述的油墨在沉积时基本上保持为流体。或者,在其他情况下,油墨在沉积时表现出相变和/或在沉积时凝固。此外,在某些情况下,可以控制印刷环境的温度,使得喷射的油墨滴在与接收表面接触时凝固。在其他实施方案中,喷射的油墨滴在与接收表面接触时不凝固,保持基本上流体状态。另外,在一些情况下,在沉积每层之后,沉积的材料用电磁(例如紫外光、可见光或红外光)辐射平坦化并固化,再沉积下一层。任选地,可以在平坦化和固化之前沉积几个层,或者可以沉积和固化多个层,然后沉积一个或多个层,然后平坦化而不固化。平坦化在固化材料之前校正一个或多个层的厚度,做法是使分配的材料均匀以除去过量的材料并在印刷机的支撑平台上形成均匀光滑的暴露或平坦的面向上的表面。在一些实施方案中,利用诸如辊的擦拭器装置实现平坦化,所述擦拭器装置可在一个或多个印刷方向上反向旋转但不在一个或多个其他印刷方向上反向旋转。在一些情况下,擦拭器装置包括辊和从辊除去过量的材料的擦拭器。此外,在某些情况下,擦拭器装置被加热。应该注意的是,在一些实施方案中,本文所述的喷射油墨在固化之前的稠度应该理想地足以保持其形状并且不会受到来自平坦化器的过度粘性牵拉。

[0093] 此外,当使用时,支撑材料可以与上文针对油墨描述的一致的方式沉积。例如,可以根据预先选择的CAD参数沉积支撑材料,使得支撑材料与一个或多个油墨层相邻或连续。在一些实施方案中,喷射的支撑材料滴在与接收表面接触时凝固或冻结。在一些情况下,沉积的支撑材料也经受平坦化、固化、或平坦化和固化。可以使用不与本公开的目的矛盾的任何支撑材料。

[0094] 可以重复油墨和支撑材料的分层沉积,直到形成3D制品。在一些实施方案中,印刷3D制品的方法还包括从油墨中除去支撑材料。

[0095] 在选择性地沉积一层油墨、每层油墨、几层油墨或印刷所需3D制品所需的所有层油墨之后,可以进行油墨的固化。在一些实施方案中,在选择性沉积一层油墨、每层油墨、几层油墨或印刷所需3D制品所需的所有层油墨之后,进行沉积油墨的部分固化。出于本文参考目的,“部分固化”油墨是可以经历进一步固化的油墨。例如,部分固化的油墨为至多约30%聚合或交联的或至多约50%聚合或交联的。在一些实施方案中,部分固化的油墨至多约60%,至多约70%,至多约80%,至多约90%,或至多约95%聚合或交联。

[0096] 在一些实施方案中,沉积的油墨的部分固化可包括用电磁辐射源照射油墨或使油

墨光固化。可以使用不与本公开的目的矛盾的任何电磁辐射源,例如,发射紫外光、可见光或红外光的电磁辐射源。例如,在一些实施方案中,电磁辐射源可以是发射波长为约300 nm至约900 nm的光的电磁辐射源,例如Xe弧光灯。

[0097] 此外,在一些实施方案中,本文所述的油墨的部分固化包括通过(甲基)丙烯酸酯聚合使可环化聚合单体的丙烯酸酯部分聚合和/或使油墨的一种或多种其它含(甲基)丙烯酸酯的物类聚合。在某些情况下,部分固化主要包括这种(甲基)丙烯酸酯聚合。例如,在一些情况下,超过50%,超过60%或超过70%的聚合通过丙烯酸酯聚合发生,而不是通过一些其他聚合途径,例如油墨的丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分的环化聚合发生。在构建期望的3D制品期间进行的部分固化期间,可以通过除(甲基)丙烯酸酯聚合途径之外的途径进行一些聚合或不进行聚合。

[0098] 此外,在一些实施方案中,在进行部分固化之后进行后固化。例如,在一些情况下,在选择性地沉积形成所需3D制品所需的所有油墨层之后,在部分地固化所有油墨层之后,或者在已经执行了上述两个步骤之后,进行后固化。此外,在一些实施方案中,后固化包括光固化。任何与本公开的目的不矛盾的电磁辐射源可以用于本文所述的后固化步骤。例如,在一些实施方案中,电磁辐射源可以是具有与用于部分固化的电磁辐射源相比更高的能量、更低的能量或相同的能量的光源。在一些情况下,其中用于后固化的电磁辐射源具有比用于部分固化的电磁辐射源更高的能量(即,更短的波长),Xe弧光灯可以用于部分固化,并且Hg灯可以用于后固化。

[0099] 另外,在一些情况下,本文所述的沉积的油墨层的后固化包括使油墨的可环化聚合单体的丙烯酸酯部分和乙烯基或乙炔基部分环化聚合。在某些情况下,后固化主要包括这种环化聚合。例如,在一些实施方案中,在后固化期间,超过50%,超过60%或超过70%的聚合通过环化聚合发生,而不是通过一些其他途径,例如通过(甲基)丙烯酸酯聚合发生。在后固化期间,可以通过除本文所述的环化聚合之外的途径进行一些聚合或不进行聚合。

[0100] 另外,在后固化之后,在一些情况下,沉积的油墨层为至少约80%聚合或交联的或至少约85%聚合或交联的。在一些实施方案中,沉积的油墨层为至少约90%,至少约95%,至少约98%,或至少约99%聚合或交联的。在一些情况下,沉积的油墨层为约80-100%,约80-99%,约80-95%,约85-100%,约85-99%,约85-95%,约90-100%,或约90-99%聚合或交联的。

[0101] B. 容器内聚合方法

[0102] 还可以使用容器内聚合方法,例如SLA方法,由本文所述的油墨形成3D制品。因此,在一些情况下,本文所述的印刷3D制品的方法包括将本文所述的油墨以流体状态保持在容器中,并选择性地将能量施加到容器中的油墨以凝固油墨的至少一部分流体层,从而形成凝固层,该凝固层限定3D制品的横截面。另外,本文所述的方法可以进一步包括升高或降低凝固的油墨层,以在容器中的流体油墨的表面处提供未凝固油墨的新的或第二流体层,然后再次选择性地向容器中的油墨施加能量以凝固油墨的新的或第二流体层的至少一部分,以形成第二凝固层,该第二凝固层限定3D制品的第二横截面。此外,3D制品的第一和第二横截面可以通过施加能量以凝固油墨而在z方向(或对应于上述升高或降低的方向的构建方向)上彼此结合或粘合。此外,选择性地向容器中的油墨施加能量可以包括施加具有足够能量的电磁辐射来固化油墨。在某些情况下,电磁辐射的平均波长为300-900nm,在其他实施

方案中,电磁辐射的平均波长小于300nm。在某些情况下,固化辐射由计算机控制的激光束提供。另外,在某些情况下,使用设置在流体油墨的容器中的升降机平台升高或降低凝固的油墨层。本文描述的方法还可以包括平坦化通过升高或降低升降机平台提供的新的流体油墨层。在某些情况下,这种平坦化可以通过擦拭器或辊进行。

[0103] 还应理解,前述过程可以重复所需的次数以提供3D制品。例如,在某些情况下,该过程可以重复“n”次,其中n可以为至多约1,00,000,至多约50,000,至多约10,000,至多约5000,至多约1000,或至多约500。因此,在一些实施方案中,本文所述的印刷3D制品的方法可包括选择性地将能量施加到容器中的油墨以凝固油墨的第n个流体层的至少一部分,从而形成限定3D制品的第n个横截面的第n个凝固层,升高或降低油墨的第n个凝固层,以在容器中的流体油墨的表面处提供第(n+1)层未凝固的油墨,选择性地向容器中的第(n+1)层油墨施加能量以凝固第(n+1)层油墨的至少一部分,以形成第(n+1)层凝固层,该凝固层限定3D制品的第(n+1)个横截面,升高或降低油墨的第(n+1)个凝固层,以在容器中的流体油墨表面处提供第(n+2)层未凝固油墨,和继续重复上述步骤以形成3D制品。此外,应该理解,可以根据计算机可读形式的3D制品的图像执行本文所述方法的一个或多个步骤,例如选择性地将能量施加到油墨层的步骤。使用立体平版印刷术的3D印刷的一般方法尤其进一步在美国专利5,904,889和6,558,606中描述。

[0104] 执行上述印刷过程可以由本文所述的油墨提供具有高特征分辨率的印刷3D制品。出于本文参考目的,制品的“特征分辨率”可以是制品的最小可控物理特征尺寸。制品的特征分辨率可以用距离单位(例如微米(μm))或以每英寸点数(dpi)来描述。如本领域普通技术人员所理解的,更高的特征分辨率对应于更高的dpi值,但是更低的距离值(以μm为单位)。在一些情况下,通过沉积或凝固本文所述的油墨形成的制品可具有约500μm或更小,约200μm或更小,约100μm或更小,或约50μm或更小的特征分辨率,包括在升高的温度下。在一些实施方案中,制品的特征分辨率为约50μm至约500μm,约50μm至约200μm,约50μm至约100μm,或约100μm至约200μm。相应地,在一些情况下,本文所述的制品具有至少约100dpi,至少约200dpi,至少约250dpi,至少约400dpi或至少约500dpi的特征分辨率。在一些情况下,制品的特征分辨率在约100dpi至约600dpi,约100dpi至约250dpi,或约200dpi至约600dpi之间。

[0105] 在如上所述的容器内聚合方法中,油墨可以如上面IIA章节所述被部分固化。例如,在一些实施方案中,选择性地向容器中的油墨施加能量以凝固油墨的流体层的至少一部分可以包括部分地固化油墨的流体层的至少一部分。在其他实施方案中,在提供和凝固第一层油墨之后,在提供或凝固第二层油墨之前或之后,或提供或凝固一个、几个或所有后续的油墨层之前或之后,可以发生油墨的至少一部分流体层的部分固化。

[0106] 另外,在本文所述的容器内聚合方法的一些实施方案中,在部分固化之后或在形成所需的3D制品之后,可以进行如以上章节IIA中所述的后固化。期望的3D制品可以是例如与CAD文件中的设计对应的制品。

[0107] III. 印刷3D制品

[0108] 在另一方面,本文描述了印刷3D制品。在一些实施方案中,印刷3D制品由本文所述的油墨形成。可以使用上文在章节I中描述的任何油墨。例如,在某些情况下,油墨包含10-70或20-40重量%如上面章节I中所述的可环化聚合单体,基于油墨的总重量。此外,在一些

实施方案中,油墨在固化之前在30℃下具有1,600cP或更低或500cP或更低的动态粘度。此外,在一些情况下,本文所述的印刷3D制品在固化时(例如,当后固化时)可以表现出类似于注塑热塑性制品的机械性质。例如,在一些情况下,在根据ASTM D638测量时,这种印刷3D制品可以表现出约10至70%,约10至60%,约15至50%或约20至50%的断裂伸长率。此外,在一些情况下,当根据ASTM D638测量时,本文所述的印刷3D制品可具有约40至70MPa,约40至60MPa,或约45至55MPa的拉伸强度。另外,在一些实施方案中,在根据ASTM D638测量时,本文所述的印刷3D制品可具有约1800至2100MPa,约1900至2100MPa或约1950至2050MPa的拉伸模量。值得注意的是,本文所述的印刷3D制品在根据ASTM D256测量时,可具有1至4 ft·lb/in (缺口)、1至3 ft·lb/in (缺口)或1至2 ft·lb/in (缺口)的抗冲击性(缺口)。最后,本文所述的印刷3D制品当根据ASTM D790测量时,可具有2000至2500MPa、2100至2400MPa或2100至2200MPa的挠曲模量。

[0109] 本文描述的一些实施方案在以下非限制性实施例中进一步说明。

实施例

[0110] 根据本文描述的一些实施方案的油墨如下制备。具体地,为了制备各种油墨,将表I的组分在反应容器中混合。表I中的量是指所确定的油墨的每种组分的重量%,基于油墨的总重量。对于每种油墨,在搅拌下将合适的混合物加热至约75-85℃的温度。继续加热和搅拌直至混合物达到基本均匀的熔化状态。然后过滤熔化混合物。接下来,让过滤的混合物冷却至环境温度。根据ASTM D2983测量油墨1和对比油墨1在30℃下的粘度,结果包括在下表II中。

[0111] 表I. 油墨组合物。

[0112]

	油墨1	油墨2	油墨3	油墨4	对比油墨1	对比油墨2
单体可固化材料	37.63	34.40	26.72	25.82	37.63	33.57
低聚可固化材料	56.47	61.92	63.71	65.41	56.47	63.01
光引发剂	2.21	3.58	3.51	3.50	2.21	3.19
着色剂	0.08	0.10	0.04	0.04	0.08	0.23
不可固化的聚合物/低聚物	3.61		6.02	5.23	3.61	

[0113] 在上表I中,用于油墨1、2、3和4的单体可固化材料是具有上述式(II)结构的可环化聚合单体。用于对比油墨1的单体可固化材料是SR 339和IBOA的混合物(分别为15.59和22.04重量%)。用于对比油墨2的单体可固化材料是SR 339 (25.24重量%)和Genomer 1120 (8.33重量%)的混合物。用于油墨1的低聚可固化材料与用于对比油墨1的相同,并且

用于油墨2的低聚可固化材料与用于对比油墨2的相同。类似地,油墨1和对比油墨1的其他组分是相同的,油墨2和对比油墨2的其他组分是相同的。

[0114] 用油墨1和2和对比油墨1和2,使用SLA印刷系统逐层地印刷3D制品。在提供3D制品的每一层之后,在提供下一层之前,使用Xe弧光灯使每层部分固化。在提供3D制品的所有层之后,使用Hg灯对制品进行后固化。特别地,后固化涉及使用Hg灯进行10次两分钟长的曝光。

[0115] 由油墨1和2以及对比油墨1和2形成的3D印刷制品的机械性质如下测量,结果记录在表II中。根据ASTM D638测量断裂伸长率;根据ASTM D638测量拉伸强度;根据ASTM D638测量拉伸模量;根据ASTM D256测量抗冲击性(缺口);根据ASTM D790测量挠曲模量。

[0116] 表II.粘度和机械性质。

[0117]

	粘度 @30°C (cP)	拉伸强度 (MPa)	拉伸模量 (MPa)	伸长率 (%断裂)	抗冲击性 (ft·lb/in)	挠曲模量 (MPa)
油墨 1	400	46.36	2005.17	31.25	1.37	2157
油墨 2	--	66.92	2777.59	18.60	1.02	2791
对比油墨 1	3500	41.34	1836.21	21.82	0.99	2068
对比油墨 2	--	39.1	1600	14.7	0.60	2085

[0118] 除了上面的油墨1、2、3和4,使用下表III中的量提供了根据本发明的其它油墨。表III中的量是指所确定的油墨的每种组分的重量%,基于油墨的总重量。另外,“PI”代表“光引发剂”。

[0119] 表III. 油墨组分。

[0120]

可环化聚合单体	另外的单体可固化材料	低聚可固化材料	稳定剂/引发剂	着色剂	PI
10-70	0-70	10-80	0.01-1	0-2	0-5
10-70	0-70	10-70	0.01-1	0-2	0-5
10-60	10-60	10-60	0.1-2	0.1-2	0-5
20-70	0-60	20-80	0.01-2	0-2	0-5
20-70	0-60	20-70	0.01-2	0.1-1	0-5
20-60	0-40	20-70	0.01-0.2	0-0.5	1-5
20-50	0-40	30-70	0.01-0.1	0.1-1.5	1-5
20-50	10-40	30-70	0.01-0.5	0-2	1-5
20-45	0-40	30-80	0.01-1.5	0-2	0-5
20-40	0-40	30-65	0.01-1	0-1.5	1-5
20-40	10-40	30-65	0.05-1.5	0.01-1	1-5
30-40	0-40	30-65	0.01-2	0-0.5	1-5
30-40	10-40	30-65	0.01-0.2	0.5-1.5	1-5

[0121] 本文提及的所有专利文献均通过引用整体并入。已经描述了本发明的各种实施方案以实现本发明的各种目的。应该认识到,这些实施方案仅仅是对本发明原理的说明。在不脱离本发明的精神和范围的情况下,本领域技术人员将容易明白其许多修改和改变。

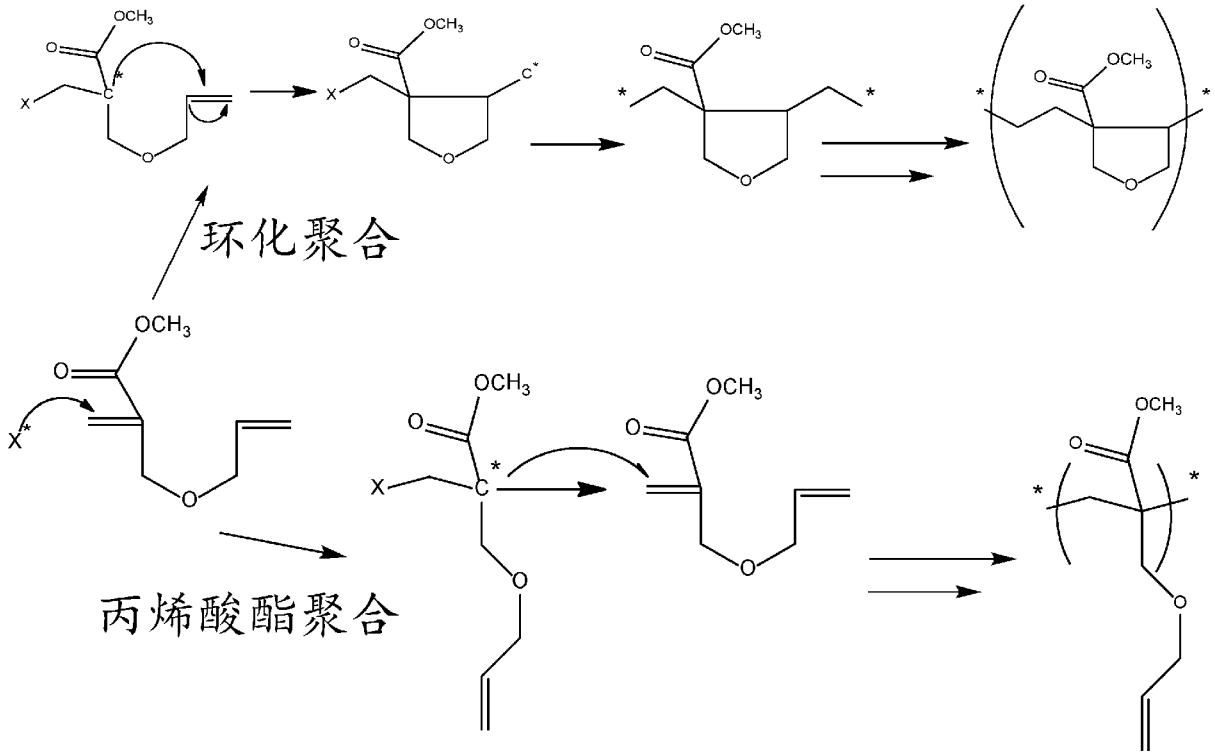


图 1