

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92120078

※ 申請日期： 92-07-23

※IPC 分類： G05J 5/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

自由成形製造法所製成之低密度材料系統

Freeform Fabrication Low Density Material Systems

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商·惠普研發公司 / HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY, L. P.

代表人：(中文/英文) 蓋伊 J. 凱利 / Guy J. Kelley

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德州休士頓市 S. H. 249 20555 號

20555 S. H. 249, HOUSTON, TEXAS 77070, U. S. A.

國 籍：(中文/英文) 美 國/U. S. A.

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

弗萊德克 P. 凱斯帕奇克/Vladek P. Kasperchik

住居所地址：(中文/英文)

美國俄勒岡州柯瓦里斯·西北喬恩區 4308 號

4308 N.W. Jon Place, Corvallis, OR 97330, U. S. A.

國 籍：(中文/英文)

美國/U. S. A.

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：
【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2003,01,09；10/339,824

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

自由成形製造法已迅速成為一種用於三維物件包括成
5 品、原型部分或模型，以及工具製造之常用方法。舉例而
言，自由成形製造法適用於製作如結構陶瓷與陶殼模產
品。數個自由成形製造法係有關一方法以相繼形成所需最
終產物之各層。

【先前技術】

10 發明背景

當自由成形製造法涉及一相繼形成各層之方法時，一
些平面層會結合在一起以形成一平面或非平面之三維物件
。此物件層層構成，其每一層之一部分代表最終產物之一
橫截面。相鄰形成之各層於事先決定之模具中互相黏附以
15 構成所需之產物。

在一自由成形製造法中，一粉末狀材料用於形成所需
產物之各層。如第1圖所示，一自由成形製造法單元(100)
包括一粉末狀建材之供應。一固定量之粉末由一供應室分
配。一移動臺(103)上之一滾筒分配與擠壓製造室(102)上方
20 之粉末。隨後，一多管道噴頭，其可根據噴墨列印技術，
以二維型態將膠黏劑或黏結劑置於製造室(102)內之粉末上
。其噴頭亦可置於移動臺(103)上。此二維型態為所需產物
之一橫截面。其噴頭亦可噴出油墨或調色劑，以提供所需
產物特定橫截面之一所需顏色或顏色型態。

粉末於膠黏劑放置處結合，因而形成所需產物之一層。此方法重複進行，即以一新的粉末層覆於前一層上方。所需產物之次一橫截面隨後形成新的粉末層。膠黏劑亦用於結合所需產物之相鄰各層。

- 5 此方法持續進行，直到整個物件於製造室(102)之粉末床內形成。不受膠黏劑結合之多餘粉末隨即刷除，留下基底部或“新製成”物件。一使用者介面(104)容許一使用者開始與控制製造方法。此一方法之優點為製造快速且材料價格低。被視為其中一種最快速之自由成形製造法，並可
- 10 產生各種顏色之產物。

- 然而，早期的自由成形製造法存在幾種缺點，包括最終產物之易脆性。產物機械特性差係低壓力係數所致，其部分原因為粉末附著性差。機械特性差亦可由延展時之易脆性或低斷裂強度看出。在各層內與各層間，粉末顆粒僅
- 15 是鬆散地膠合。更特別的是，目前市場上所使用之粉末係以無機顆粒填充料如石膏與/或巴黎熟石膏等，結合遇水可膨脹之聚合物如澱粉、聚乙烷基醇等以及此類遇水可膨脹聚合物之混合物。

- 當使用這些系統類型時，其粉末顆粒會印上液態黏結
- 20 劑，而聚合物顆粒因吸收液態黏結劑而膨脹。黏著性係聚合物顆粒膨脹之結果。這些粉末與液態黏結劑之交互作用，導致新製成物件之機械強度差以及多孔性高。

 同時，粉末性自由成形製造法以及噴墨式直接建構型自由成形製造法之產物強度差。後者係因為僅有低分子量

聚合物可被噴出，因高分子量聚合物之黏性太高。

此外，上述方法中聚合物結合之膨脹法發生太慢。水與巴黎熟石膏間之交互作用亦發生太慢。基於這些原因，早期之方法需要一個小時以上的時間處理反應材料以及由
5 粉末床上移除製造產物。

另一個與早期之粉末性自由成形製造法直接相關的問題是最終產物的密度高。粉末之起始材料具有此一高密度者，其由早期方法產生之原型，典型而言密度大於 1 g/cm^3 。原型的密度高是一個棘手的問題，尤其是產生1：1大小
10 之大物件時。

此外，最終產物之機械特性差涉及了一個事實，即新製成物件之製造係於粉末床產生各層，其必須有勞動密集之後加工步驟。後加工常是將印刷物件表面以強化劑如氰基丙烯酸酯膠等浸泡。現今可獲得之石膏型粉末與水可膨
15 脹性聚合物之膨脹時間長，需要三十分鐘或更長。此方法與類似方法之另一缺點為最終產物解析度差，使產物出現粒狀構造。

如前面所述，現今可獲得之自由成形製造法係使用結合性鬆弛之聚合物與無機顆粒，產生之產物其機械特性差
20 且有粒狀構造。雖然最終產物之後加工乾燥步驟可稍微增進機械特性，但其增進幅度極小且乾燥步驟非常慢。其他後加工法包括以可聚合膠如氰基丙烯酸酯強化或表面處理，但是這些方法價格昂貴且勞動密集。

【發明內容】

發明概要

在其中一種眾多可能的實施例中，本發明提供一自由成形製造法系統，較佳情況為包括低密度顆粒、一陽離子聚電解質成分、一陰離子聚電解質成分，以及一極性溶劑型黏結劑，能促使陽離子聚電解質成分與陰離子聚電解質成分間之反應，以形成一低密度顆粒結合之聚電解質複合物。

圖式簡單說明

第1圖圖示一適用於本發明實施例之典型自由成形製造法系統。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

以下將描述一自由成形製造法系統、系統所包含之組成物，以及併入系統之一自由成形製造法。用於自由成形製造法之系統，較佳情況為結合聚電解質以形成一聚電解質複合物，其可結合低密度顆粒。本系統所包含之成份較佳情況為包括低密度顆粒，因為製造產物之密度部分由材料密度所決定。本系統所包含之成份較佳情況亦為包括一陽離子聚合物以作為一聚鹼電解質，以及一陰離子聚合物以作為一聚酸電解質。本系統之成份更包括一極性溶劑型黏結劑，能溶解本系統之聚電解質。

當溶解與/或混合成溶液時，反向帶電聚電解質將形成一聚電解質複合物(PEC)。通常PEC由糾纏之聚陽離子與聚陰離子(或聚酸與聚鹼)構成，其彼此反應以形成一聚合物鏈

團塊。糾纏之聚合物PEC可用於結合反應溶液中不具反應性之其他材料。當水或其他極性溶劑加入帶電聚電解質時，會導致聚電解質之分解與離子化。若聚電解質為反向帶電，隨後將形成一PEC。若一較差反應性或實質上非反應性之適當顆粒包含於PEC反應溶液中，則PEC之糾纏部分可作為一黏劑以結合該顆粒。欲有效結合低密度顆粒，重要的是至少一種聚電解質，即陽離子或陰離子聚電解質，能吸附於顆粒表面上。舉例而言，許多陽離子聚電解質容易吸附於顆粒上，當接觸液相時可獲得負電荷。於水性環境中攜帶負電荷之顆粒，其範例包括玻璃、許多矽酸鋁鹽、沸石、土壤顆粒(腐殖酸)等。聚電解質與顆粒表面間之氫鍵結合作用亦可增進PEC之結合能力。舉例而言，聚醯胺基胺與其他側鏈含醯胺基之可溶性聚合物容易吸附於砂土、玻璃或矽酸鋁鹽之表面，其係透過醯胺基與表面羥基之氫鍵結合作用。

現已發現當一PEC作為一黏結劑以結合低密度顆粒時，一製造產物可迅速產生。此外，由PEC與低密度顆粒製成之三維製造產物，其密度遠低於 0.1 g/cm^3 ，使處理大量製造產物變得容易，尤其是相較於一般習知方法製成之較高密度製造產物。此外，PEC之形成非常快速，幅度為數秒鐘或更少。因此，藉由使用一PEC為一黏結劑以結合顆粒與各層，本方法所產生之製造產物可立即由未結合顆粒床移除，其中製造產物已經產生。

依據本發明之陰離子聚電解質成分，其可為一或更多

帶負電荷之聚酸或聚酸鹽。此聚酸或其鹽類之範例，包括聚羧酸、聚磺酸、聚磷酸，或其他陰離子聚合物如聚丙烯酸鹽、聚甲基丙烯酸鹽、經陰離子修飾之澱粉，以及多醣體。此陰離子聚酸或其鹽類可單獨地代表一均聚合物，或由一或更多聚酸或聚酸鹽組成之共聚物。此外，陰離子聚電解質亦可為由陰離子單聚合物與非離子單聚合物組成之共聚物。

依據本發明之陽離子聚電解質成分，其可為一或更多帶正電荷之聚鹼或聚鹼鹽。此聚鹼或其鹽類之範例，包括聚胺、聚次乙亞胺、聚醯胺基胺、聚乙烯基吡咯烷酮、聚二丙烯二甲基銨鹽、聚四級銨鹽、多種陽離子性丙烯酸共聚物、聚乙烯吡啶等。此陽離子聚鹼或其鹽類亦可單獨地代表一均聚合物，或由一或更多聚鹼或聚鹼鹽組成之共聚物。此外，陽離子聚電解質亦可為由陽離子單聚合物與非離子單聚合物組成之共聚物。當然，上述僅是各種聚陰離子與聚陽離子之範例，其可當作聚電解質而形成PEC以結合至顆粒，並依據本發明之原理快速形成一製造產物。

另一個合併一PEC為一黏結劑之主要優點為PEC結合至低密度顆粒之能力，即使顆粒間彼此與PEC本質上不具反應性。為了生產一極低密度製造產物，且密度遠低於 0.1 g/cm^3 ，可由以下低密度顆粒之化合物中選取，如矽土、金屬氧化物、陶瓷材料、玻璃球、中空矽顆粒、中空金屬球、空氣膠與閉孔式金屬綿。低密度顆粒混合物無須均質化

，雖然其常對相同類型顆粒所形成之製造產物有益，即控制一些參數如密度、結構與強度。

依據一實施例，陽離子聚電解質與陰離子聚電解質於一非反應態之下混合低密度顆粒。聚電解質於一極性溶劑
5 如水中為可溶性，雖然不侷限於此。水或其他極性溶劑可溶性聚合物可為聚鹼或聚酸或其前述之個別鹽類。聚鹼與聚酸較佳為其個別之鹽類。

較特別的是，低密度顆粒如多孔性砂土、金屬氧化物、陶瓷、中空玻璃球、中空砂顆粒、中空金屬球、空氣膠
10 與閉孔式金屬綿均以濃度範圍大約40至大約99.9重量%存在於粉末混合物之中。陽離子聚合物之乾燥形式以濃度範圍0.05至50重量%存在於粉末混合物之中。較佳情況為，陽離子聚合物乾燥形式之濃度範圍為0.1至10重量%。陰離子聚合物之乾燥形式亦以濃度範圍0.05至50重量%存在於粉
15 末混合物之中。較佳情況為，陰離子聚合物乾燥形式之濃度範圍為0.1至10重量%。

粉末混合物用於形成所需產物之每一個層。請再參照第1圖，一固定量之粉末首先由一供應室分配。粉末隨後於製造室(102)上方以一移動臺(103)分配與擠壓。

20 隨後，一多管道噴頭，其較佳亦為置於移動臺(103)上，以二維型態將水性或極性溶劑型黏結劑置於製造室(102)內之粉末上。粉末中之聚電解質立即於黏結劑溶劑中溶解，並形成一PEC。

聚電解質顆粒之溶解速率非常重要。有幾個方法可以

增進溶解速率。第一個方法為使用一小型之聚電解質顆粒。較佳情況為，顆粒之平均粒徑小於30 μm ，且更佳為小於10 μm 。最佳情況為，顆粒之平均粒徑為1-2 μm 以下。

第二個增進溶解速率的方法為使用一噴出之黏結劑溶液，其包括一或更多聚合物，其化學性質類似乾燥粉末中之聚合物。溶解速率可用此法而增進，因為聚合物顆粒之潮濕性改善了。舉例而言，若粉末中含有聚丙烯酸，則噴出之黏結劑亦可能含有聚丙烯酸，較佳為與粉末中之聚合物相似之一低分子量或低濃度黏結劑，以利液體之噴出。

5 黏結劑溶液中含有一較低分子量聚合物或一較低濃度聚合物，其主要優點在於高黏性聚合物溶液較難噴出。一般而言，較佳情況為，黏結劑中一較高濃度下具有較低分子量之聚合物，或一較低濃度下具有較高分子量之聚合物。

10

第三個增進溶解速率的方法為，以黏結劑溶液預塗於乾燥粉末中之聚合物。此法可確保：1)顆粒之所有表面均有膠黏劑；2)所有反應與反應速率統一；3)結構變得更具同質性；4)反應變得更完全。

15

黏結劑噴於粉末上之二維型態，其係所需之三維產物之一橫截面。黏結劑溶液可能還包括一著色劑，例如一染劑、油墨或色素，以提供製造產物特定橫截面所需之顏色或顏色型態。

20

前述有關單一之二維層方法會重複進行，其係於製造室(102)內將一新的粉末層覆於前一層上方。所需產物之下一個橫截面隨即產生新的粉末層。黏結劑亦用於結合所需

產物相鄰各層間之顆粒。

此方法持續進行直到整個物件於製造室(102)內之粉末床上成形。不受膠黏劑結合之多餘粉末隨即刷除，留下基底部分或”新製成”物件。空氣流通或烤箱乾燥將可強化物件，且更能降低其密度。

依據另一實施例，其中一聚電解質，意指陽極聚電解質或陰極聚電解質，於一非反應態之下與低密度顆粒混合。一含可溶性聚電解質之溶劑，加入該混合物中以形成一淤漿。含有低密度顆粒與陽極或陰極聚電解質之淤漿形成可印刷之材料，其中黏結劑可選擇性地使用。黏結劑用於淤漿中各層之部位，因為各層相鄰形成。

黏結劑中包括一聚電解質，其電荷相反於淤漿中聚電解質所帶之電荷。黏結劑包括水或另一極性溶劑，其可溶混於淤漿中之溶劑。因此，假使可印刷淤漿含有一陽極聚電解質溶液，則黏結劑含有一陰極聚電解質溶液，反之亦然。低密度顆粒以濃度範圍80至99.9重量%存在。陽極或陰極聚電解質與低密度顆粒之混合，其以濃度範圍大約0.1至大約20重量%存在。與淤漿聚電解質相對之帶電聚電解質，其亦以濃度範圍大約0.1至大約20重量%存在。此重量百分比係依據聚電解質與低密度顆粒之總乾重。溶劑亦含有一著色劑，例如一染劑、一油墨或一色素。

在所有各層因其內或其間形成PEC而選擇性地結合之後，新製成物件可由淤漿床移除，而殘餘之非反應性淤漿則可清除。非反應性淤漿可藉由將新製成物件置於水浴中

清洗而清除。未結合淤漿會散開，而PEC與其中之結合顆粒不變且成為最終製造產物。製造產物可隨即於空氣流通處或使用烤箱乾燥。乾燥步驟可強化製造產物並進一步降低其密度。在乾燥之後，列印物件可浸泡於氰基丙烯酸酯膠或其他強化劑中強化。

前述各項僅用於說明或敘述本發明之實施例。並非完整詳盡或侷限本發明於任何已揭示之明確形式中。所有此種修飾與改良皆包含於本發明揭示內容之範疇中。

【圖式簡單說明】

10 第1圖圖示一適用於本發明實施例之典型自由成形製造法系統。

【圖式之主要元件代表符號表】

100…自由成形製造法單元	103…移動臺
102…製造室	104…使用者介面

伍、中文發明摘要：

一種自由成形製造法系統，較佳為包括低密度顆粒、一陽離子聚電解質成分、一陰離子聚電解質成分，以及一能促使該陽離子聚電解質成分與該陰離子電解質成分間反應之極性溶劑型黏結劑，以形成一低密度顆粒結合之聚電解質複合物。

陸、英文發明摘要：

A freeform fabrication system(100) preferably includes low-density particles, a cationic polyelectrolyte component, an anionic polyelectrolyte component, and a polar solvent-based binder capable of stimulating a reaction between the cationic polyelectrolyte component and the anionic polyelectrolyte component to form a low-density particle-bound polyelectrolyte complex.

拾、申請專利範圍：

1. 一種快速原型材料系統，其包含：

低密度顆粒；

一陽離子聚電解質成分；

5 一陰離子聚電解質成分；以及

極性溶劑型黏結劑，能促使該陽離子聚電解質成分與該陰離子聚電解質成分間之反應，以形成一低密度顆粒結合之聚電解質複合物。

2. 如申請專利範圍第1項之快速原型材料系統，其中該低
10 密度顆粒、該陽離子聚電解質成分與該陰離子聚電解質成分結合為粉末之一部分，與該極性溶劑型黏結劑區隔。

3. 如申請專利範圍第1項之快速原型材料系統，其中該低
15 密度顆粒與一由該陽離子聚電解質成分與該陰離子聚電解質成分組成之帶電部分結合為淤漿之一部分，以及一相對於該帶電部分之相反電荷部分則溶於與該淤漿區隔之該極性溶劑型黏結劑。

4. 一種快速原型組成物，其包含：

低密度顆粒；以及

20 一第一聚電解質成分，其選自含一陽離子聚電解質成分與一陰離子聚電解質成分之群組。

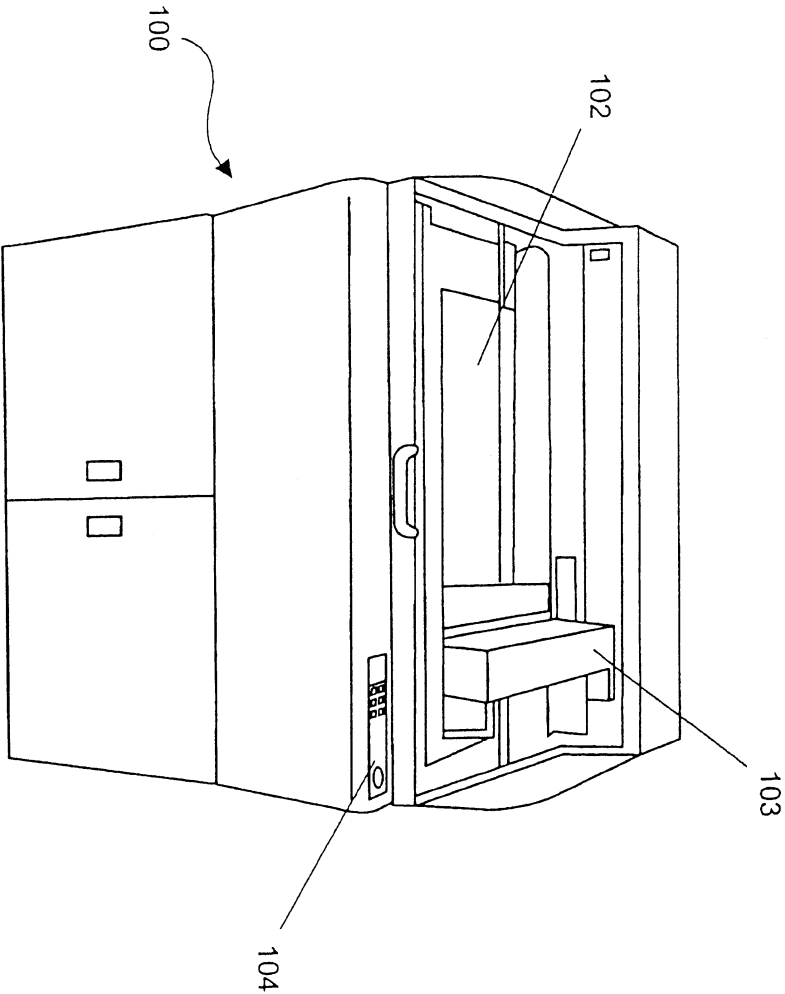
5. 如申請專利範圍第4項之組成物，其中該第一聚電解質成分吸附於該低密度顆粒表面，且該組成物為淤漿形式。

6. 如申請專利範圍第4項之組成物，其更包含一第二聚電解質成分，其電荷與該第一聚電解質成分相反，且該組成物為粉末形式。
7. 一種製造三維物件之方法，其包含之步驟為：
 - 5 反覆結合個別層，包括低密度顆粒與第一聚電解質成分，配合能促使該第一聚電解質成分與該第二電解質成分間反應之極性溶劑型黏結劑溶液，以形成一低密度顆粒結合之聚電解質複合物，其成形之個別層相鄰以形成該三維印刷物件。
 - 10 8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該低密度顆粒、該第一聚電解質成分與該第二電解質成分，係於結合該黏結劑之前，於該個別層內結合為粉末之一部分之形式。
 9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該低密度顆粒與一由該陽離子聚電解質成分與該陰離子聚電解質成分組成之帶電部分，係於結合該黏結劑之前，在每一個別層中結合成淤漿之一部份，而相對於該帶電部分之相反電荷部分則於結合該淤漿之前溶於與該淤漿區隔之該極性溶劑型黏結劑。
 - 15 10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該第一聚電解質成分為一或多種選自由聚羧酸、聚磺酸、聚磷酸、聚丙烯酸鹽、聚甲基丙烯酸鹽、經陰離子修飾之澱粉、多醣體以及一或多種聚酸或聚酸鹽類之共聚合物所組成之群組之聚酸或聚酸鹽類；
 - 20

該第一聚電解質成分為一或多種選自含聚胺、聚次乙

亞胺、聚醯胺基胺、聚乙烯基吡咯烷酮、聚二丙烯二甲基銨鹽、聚四級銨鹽、陽離子性丙烯酸共聚合物、聚乙烯吡啶，以及一或多個聚鹼或聚鹼鹽類之共聚合物所組成之群組之聚鹼或聚鹼鹽類；以及

- 5 該低密度顆粒為一或多種選自含矽、金屬氧化物、陶瓷材料與玻璃球之群組。



第 1 圖

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

100…自由成形製造法單元

102…製造室

103…移動臺

104…使用者介面

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：