(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107257728 A
(43)申请公布日 2017.10.17

(21)申请号 201680011762.9

(22)申请日 2016.02.05

(30)优先权数据
62/120,065 2015.02.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.08.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/016765 2016.02.05

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/137722 EN 2016.09.01

(71)申请人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 杉山直大 服部二郎 菊地原安娜 光田健洋

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 牛海军

(51)Int.Cl.
B29C 64/118(2017.01)
B29C 64/20(2017.01)
B33Y 70/00(2015.01)

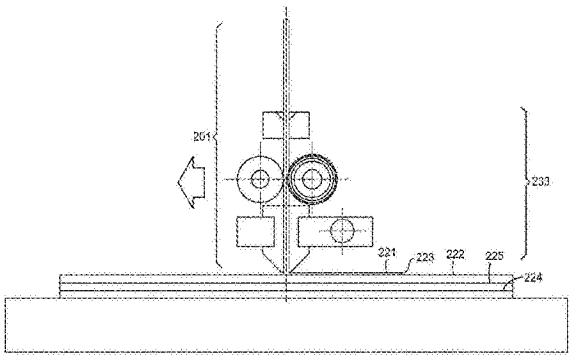
权利要求书1页 说明书15页 附图4页

(54)发明名称

3D打印表面

(57)摘要

本发明提供了一种将制品三维打印到包含组合物的表面上的方法，所述组合物包含：粘结剂和混合物。所述混合物包含处于至少两组尺寸范围内的纳米粒子。



CN 107257728 A

1.一种三维打印制品的方法,所述方法包括:

提供包含组合物的表面,所述组合物包含:

(i)粘结剂,和

(ii)基于所述组合物的总重量计在80重量%至99.9重量%范围内的纳米粒子的混合物,其中10重量%至50重量%的所述纳米粒子具有在2nm至200nm范围内的平均粒径,并且50重量%至90重量%的所述纳米粒子具有在60nm至400nm范围内的平均粒径,并且其中具有在2nm至200nm范围内的平均粒径的纳米粒子的平均粒径与具有在60nm至400nm范围内的平均粒径的纳米粒子的平均粒径的比率在1:1至1:200的范围内;并且

将所述制品三维打印到所述表面上。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米粒子包括经改性的纳米粒子。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中基于所述组合物的总重量计,所述纳米粒子的混合物在85重量%至95重量%的范围内。

4.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述表面具有如通过雾度测试所测定的-1.0至1.0范围内的⊿雾度。

5.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述制品具有如通过3D打印准确度测试所测定的不大于1的准确度评级。

6.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述表面具有小于100度的水接触角。

7.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述表面具有如通过原子力显微镜所测定的大于8nm的表面粗糙度。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法还包括固化反应性树脂以提供所述粘结剂。

9.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,所述方法还包括固化自由基反应性丙烯酸酯以提供所述粘结剂。

10.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,所述方法还包括固化混合物以提供所述粘结剂,基于所述混合物的总重量计,所述混合物包含在80重量%至90重量%范围内的自由基反应性丙烯酸酯和20重量%至10重量%的非自由基反应性丙烯酸酯。

11.根据权利要求7至10中任一项所述的方法,其中所述固化包括光化辐射。

12.根据前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法还包括在将所述制品三维打印到所述表面上之前对所述表面进行等离子体处理。

3D打印表面

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2015年2月24日提交的美国临时专利申请62/120065的权益，该专利申请的公开内容以引用方式全文并入本文。

背景技术

[0003] 三维(“3D”)打印技术在本领域中是已知的(参见例如美国专利5,939,008(Comb等人))，并且在制造一些制品(包括原型模型)时相比于例如常规的模制工艺提供了成本优势和较快的速度。在一些形式的3D打印(例如，可以商品名“MAKER BOT AND 3D SYSTEMS”购自明尼苏达州伊登普雷利的斯特塔西公司(Stratasys,Eden Prairie,MN))中，塑料通过喷嘴挤出，其逐层追踪部件的横截面几何层。构建材料通常以长丝形式提供。喷嘴包括加热器，该加热器使塑料保持在恰好高于其熔点的温度下，使得塑料容易流过喷嘴并且形成层。熔融塑料从喷嘴流出后，其温度立即下降并且粘度增加，并粘结到下面的层。刚开始时，其上打印部件的表面通常相对较冷，使得来自挤出机顶端的熔融塑料立即硬化，并且通常无法很好地粘附到(初始)打印表面。一种替代方法是使其上打印部件的表面相对较热以帮助所沉积的材料粘附到表面，但是在冷却过程中遇到制品不期望地收缩的问题，并且难以将一些经压印的制品从打印表面上取下。

[0004] 另一种方法是通过使用具有打印表面的结构化平台来机械地容纳首次喷出的熔融塑料，并且已发现在限制由热收缩引起的打印制品与打印表面的分层方面具有一些效果。然而，这种方法的缺点在于由于热积聚和不期望的热收缩以及由结构化平台形成的表面或纹理导致的保持力。

[0005] 另外，不理想的是，通过上述方法形成的打印表面的使用寿命通常受到限制。

[0006] 期望替代形式的3D打印表面，其优选地解决上述表面或方法的不理想方面中的一者或多者。

发明内容

[0007] 在一个方面，本公开提供了三维(3D)打印制品的方法，该方法包括：

[0008] 提供包含组合物的表面，该组合物包含：

[0009] (i)粘结剂，和

[0010] (ii)基于组合物的总重量计在80重量％至99.9重量％(在一些实施方案中，85重量％至95重量％)范围内的纳米粒子的混合物，其中10重量％至50重量％的纳米粒子具有在2nm至200nm范围内的平均粒径，并且50重量％至90重量％的纳米粒子具有在60nm至400nm范围内的平均粒径，并且其中具有2nm至200nm范围内的平均粒径的纳米粒子的平均粒径与具有在60nm至400nm范围内的平均粒径的纳米粒子的平均粒径的比率在1:1至1:200的范围内；并且

[0011] 将制品三维打印到表面上。通常，该表面为层(例如，膜)的表面。

附图说明

[0012] 图1为示出粒度(较大粒子群/较小粒子群)的组合与较小粒子群与较大粒子群的重量比之间的模拟结果的图。

[0013] 图2A为3D打印装置的示意图,其中制品打印到本文所述的示例性表面上。

[0014] 图2B为图2A所示的示例性3D打印装置的示意图。

[0015] 图3为待3D打印的计算机辅助设计(CAD)制品的示意图。

具体实施方式

[0016] 参见图2A和图2B的3D打印装置201,其中制品221打印到示例性表面222上。示例性常规3D打印机201将聚合物层221打印到本文所述的通过粘合剂224固定到基材225的层223的主表面222上。3D打印装置201具有挤出机模具202、长丝导向模具205、长丝给料齿轮206、聚合物长丝204、加热器207和支撑辊203。

[0017] 示例性粘结剂包括通过聚合可固化单体/低聚物或溶胶-凝胶玻璃获得的树脂。更具体的树脂示例包括丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、苯酚树脂和聚乙烯醇树脂。另外,可固化单体或低聚物可选自本领域中已知的可固化单体或低聚物。在一些实施方案中,树脂包括五丙烯酸二戊赤藓醇酯(例如,可以商品名“SR399”购自德克萨斯州克利尔莱克的阿科玛集团(Arkema Group,Clear Lake,TX))、季戊四醇三丙烯酸酯异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)(例如,可以商品名“UX5000”购自日本东京的日本化药株式会社(Nippon Kayaku Co.,Ltd.,Tokyo,Japan))、聚氨酯丙烯酸酯(例如,可以商品名“UV1700B”购自日本大阪的日本合成化学公司(Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,Ltd.,Osaka,Japan);以及可以“UB6300B”购自日本大阪的日本合成化学公司(Nippon Synthetic Chemical Industry Co.,Ltd.,Osaka,Japan))、三甲基己二异氰酸酯/丙烯酸羟乙酯(TMHDI/HEA,例如,可以商品名“EB4858”购自日本东京的大赛璐化学工业株式会社(Daicel Cytech Company,Ltd.,Tokyo,Japan))、聚环氧乙烷(PEO)改性的双-A二丙烯酸酯(例如,可以商品名“R551”购自日本东京的日本化药株式会社(Nippon Kayaku Co.,Ltd.,Tokyo,Japan))、PEO改性的双-A环氧丙烯酸酯(例如,可以商品名“3002M”购自日本大阪的共荣社化学株式会社(Kyoeishia Chemical Co.,Ltd.,Osaka,Japan))、硅烷类UV可固化树脂(例如,可以商品名“SK501M”购自日本大阪的Nagase ChemteX株式会社(Nagase ChemteX Corporation,Osaka,Japan))和甲基丙烯酸-2-苯氧基乙酯(例如,可以商品名“SR340”购自阿科玛集团(Arkema Group));以及它们的混合物。例如,使用约1.25重量%至约20重量%范围内的甲基丙烯酸-2-苯氧基乙酯可改善聚碳酸酯的粘附性。使用二官能树脂(例如,PEO改性的双-A二丙烯酸酯(“R551”))和三甲基己二异氰酸酯/丙烯酸羟乙酯(TMHDI/HEA)(例如,可以商品名“EB4858”购自大赛璐化学工业株式会社(Daicel Cytech Company,Ltd.))可以同时提高表面(通常为呈现表面的层的形式)的组合物的硬度、抗冲击性和柔韧性。在一些实施方案中,可能期望使用能够形成三维结构的固化单体或低聚物。在一些实施方案中,通过固化反应性树脂(例如,自由基反应性丙烯酸酯)得到粘结剂。

[0018] 在一些实施方案中,粘结剂由混合物提供,基于混合物的总重量计,该混合物包含80重量%至90重量%范围内的自由基反应性丙烯酸酯和20重量%至10重量%范围内的非

自由基反应性树脂。自由基反应性丙烯酸酯的示例包括脂族聚氨酯(例如,可以商品名“EBECRYL 8701”购自日本东京的大赛璐-氰特株式会社(Daicel-Allnex,Ltd.,Tokyo,Japan))。非自由基反应性树脂的示例包括甲基丙烯酸甲酯共聚物(例如,可以商品名“B44”购自密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company,Midland,MI))。非自由基反应性树脂的示例包括乙酸丁酸纤维素(例如,可以商品名“CAB381-20”购自田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company,Kingsport,TN))。

[0019] 任选地,组合物前体还包含交联剂。示例性交联剂包括聚(甲基)丙烯酰基单体,该聚(甲基)丙烯酰基单体选自:(a)含二(甲基)丙烯酰基的化合物,诸如1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇单丙烯酸酯单甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧基化脂族二丙烯酸酯、烷氧基化环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化(10)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(3)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(30)双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯;(b)含三(甲基)丙烯酰基的化合物,诸如甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯(例如,乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(9)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化(20)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、季戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化三丙烯酸酯(例如,丙氧基化(3)甘油基三丙烯酸酯、丙氧基化(5.5)甘油基三丙烯酸酯、丙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯;(c)含较高官能度(甲基)丙烯酰基的化合物,诸如双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化(4)季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、己内酯改性的双季戊四醇六丙烯酸酯;(d)低聚(甲基)丙烯酰基化合物(例如,聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯;前述物质的聚丙烯酰胺类似物;以及它们的组合)。此类材料可商购获得,包括得自例如德克萨斯州克利尔莱克的阿科玛集团(Arkema Group,Clear Lake,TX);佐治亚州士麦那的优时比化学公司(UCB Chemicals Corporation,Smyrna,GA);和威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company,Milwaukee,WI)的至少一些材料。其它可用的(甲基)丙烯酸酯材料包括含乙内酰脲部分的聚(甲基)丙烯酸酯,例如美国专利4,262,072(Wendling等人)中报道。

[0020] 在一些实施方案中,交联剂包含至少三个(甲基)丙烯酸酯官能团(可从例如日本东京的大赛璐-氰特株式会社(Daicel-Allnex,Ltd.,Tokyo,Japan)商购获得);包括例如可以商品名“EBECRYL8301”购得的六官能脂族聚氨酯丙烯酸酯和可以商品名“EBECRYL8701”购得的三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯)以及三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(例如,可以商品名"SR368"得自德克萨斯州克利尔莱克的阿科玛集团(Arkema Group,Clear Lake,TX))。另外,还可以利用多官能和低官能丙烯酸酯的混合物,诸如三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯和1,6-己二醇二丙烯酸酯的混合物。这些示例性交联剂可用作可固化单体或低聚物。

[0021] 在一些实施方案中，基于表面(通常为呈现表面的层的形式)的组合物的总重量计，存在于表面的组合物中的纳米粒子的混合物在80重量％至99.9重量％范围内(在一些实施方案中，在85重量％至95重量％范围内)。纳米粒子的混合物包含10重量％至50重量％的平均粒径在2nm至200nm范围内的纳米粒子(较小粒子群)和50重量％至90重量％的平均粒径在60nm至400nm范围内的纳米粒子(较大粒子群)。

[0022] 纳米粒子的平均直径使用本领域中常用的技术通过透射电子显微镜(TEM)测量。为测量纳米粒子的平均粒度，可通过将一滴溶胶样品置于400目TEM铜网上来制备用于TEM成像的溶胶样品，其中在TEM铜网中超薄型碳基材处于蕾丝碳网(可购自加利福尼亚州雷丁的泰德佩拉公司(Ted Pella Inc.,Redding,CA))的顶部上。通过用滤纸接触网格的侧面或底部，可以去除部分液滴。可干燥残留物。这允许颗粒保持在超薄型碳基材上并且使用来自基材的最小干涉进行成像。然后，可记录网格上多个位置处的TEM图像。记录足够的图像以允许对500至1000个粒子定径。然后，可基于每个样品的粒度测量，计算纳米粒子的平均直径。可使用在300KV下操作(配备LaB_6光源)的高分辨率透射电子显微镜(可以商品名“Hitachi H-9000”购自日本东京的日立公司(Hitachi,Tokyo,Japan))获得TEM图像。可使用相机(例如，型号895，2k×2k芯片，可以商品名“GATAN ULTRASCAN CCD”购自加利福尼亚州普莱森顿的加坦公司(Gatan,Inc.,Pleasanton,CA))记录图像。可以50,000倍至100,000倍的放大倍数拍摄图像。对于一些示例，可以300,000倍的放大倍数拍摄图像。

[0023] 通常，纳米粒子为无机粒子。无机粒子的示例包括金属氧化物诸如氧化铝、氧化锡、氧化锑、二氧化硅(SiO，SiO_2)、氧化锆、二氧化钛、铁氧体、它们的混合物、或它们的混合氧化物；金属钒酸盐、金属钨酸盐、金属磷酸盐、金属硝酸盐、金属硫酸盐和金属碳化物。

[0024] 如本文所用，“较小粒子群”是指具有在2nm至200nm范围内的平均粒径的纳米粒子，并且“较大粒子群”是指具有在60nm至400nm范围内的平均粒径的纳米粒子。

[0025] 较小粒子群的平均粒径在2nm至200nm范围内。在一些实施方案中，其可以为2nm至150nm、3nm至120nm、或甚至5nm至100nm。较大粒子群的平均粒径在60nm至400nm范围内(在一些实施方案中，其可以为65nm至350nm、70nm至300nm、或甚至75nm至200nm)。

[0026] 纳米粒子的混合物包括至少两种不同尺寸分布的纳米粒子。除尺寸分布以外，纳米粒子可以相同或不同(例如，在组成方面，包括经改性的表面或未经改性的表面)。在一些实施方案中，具有在2nm至200nm范围内的平均粒径的纳米粒子的平均粒径与具有在60nm至400nm范围内的平均粒径的纳米粒子的平均粒径的比率在50:50、35:65、或甚至0.5:99.5的范围内。粒度的示例性组合包括5nm/190nm、5nm/75nm、20nm/190nm、5nm/20nm、20nm/75nm和75nm/190nm的组合。通过使用不同尺寸的纳米粒子的混合物，可以将更大量的纳米粒子加入表面(通常为呈现表面的层的形式)的组合物中。

[0027] 此外，例如对粒子各种类型、数量、尺寸和比率的选择可影响透明度(包括雾度)和硬度。在一些实施方案中，可在表面(通常为呈现表面的层的形式)的相同组合物中获得相对高度期望的透明度和硬度。

[0028] 可根据使用的粒度或使用的粒度的组合，选择较小粒子群与较大粒子群的重量比(％)。在一些实施方案中，还可根据使用的粒度或使用的粒度的组合来选择该重量比。例如，可以利用以商品名“CALVOLD 2”获得的软件在粒度组合(较大粒子群/较小粒子群)以及较小粒子群与较大粒子群的重量比之间的模拟进行选择(另参见：“Verification of a

Model for Estimating the Void Fraction in a Three-Component Randomly Packed Bed,"M.Suzuki and T.Oshima:Powder Technol.,43,147-153(1985)(验证用于估计三组分随机填充床中的空隙率的模型,M.Suzuki和T.Oshima:《粉末技术》,第43卷,第147-153页,1985年))。模拟示例在图1中示出。根据模拟,优选组合的示例可以为:对于5nm/190nm的组合,约45/55至约13/87或约40/60至约15/85;对于5nm/75nm的组合,约45/55至约10/90或约35/65至约15/85;对于20nm/190nm的组合,约45/55至约10/90;对于5nm/20nm的组合,约50/50至约20/80;对于20nm/75nm的组合,约50/50至约22/78;并且对于75nm/190nm的组合,约50/50至约27/73。

[0029] 在一些实施方案中,可通过使用纳米粒子的优选尺寸和组合,将较大填充量的纳米粒子引入用于表面的组合物中,其可以允许对表面(通常为呈现表面的层的形式)的组合物的所得透明度和硬度进行调整。

[0030] 通常,具有用于3D打印的表面的层(通常为膜的形式)的厚度在小于100微米的厚度范围内(在一些实施方案中,小于100微米、50微米、10微米、5微米、3微米、或甚至小于1微米;在一些实施方案中,在3微米至5微米、2微米至4微米、或甚至1微米至3微米的范围内)。

[0031] 通常,通过使用不同尺寸的纳米粒子的混合物,可获得更厚且更硬的层。

[0032] 任选地,纳米粒子可用表面处理剂改性。一般来说,表面处理剂具有第一末端和第二末端,该第一末端与微粒表面相连接(共价地、离子作用地或者通过强烈的物理吸附),该第二末端使很微粒与树脂具有相容性和/或在固化期间与树脂反应。表面处理剂的示例包括:醇、胺、羧酸、磺酸、膦酸、硅烷和钛酸盐。期望的处理剂类型部分地通过纳米粒子表面的化学性质确定。硅烷对于二氧化硅和其它含硅填料来说通常是优选的。硅烷和羧酸对于金属氧化物来说通常是优选的。表面改性可在与单体混合之后即进行或在混合完成后进行。当采用硅烷时,通常优选地在掺入到粘结剂之前使硅烷与纳米粒子表面发生反应。所需的表面处理剂的量取决于多种因素,诸如粒度、粒子类型、表面处理剂分子量和表面处理剂类型。一般来讲,通常优选将约单层的表面处理剂附接到粒子的表面。附连工序或所需的反应条件也取决于所使用的表面处理剂。当采用硅烷时,通常优选地在酸性或碱性条件下进行约1小时至24小时的高温表面处理。表面处理剂诸如羧酸通常不需要高温或长时间。

[0033] 表面处理剂的代表性实施方案包括诸如异辛基三甲氧基硅烷、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯、聚氧化亚烷基烷氧基硅烷(例如,可以商品名"SILQUEST A1230"购自俄亥俄州哥伦布的迈图特种化学品公司(Momentive Specialty Chemicals,Inc.,Columbus,OH))、N-(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)甲氧基乙氧基乙氧基乙基氨基甲酸酯、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三苯氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、乙烯基三异丁氧基硅烷、乙烯基三异丙烯氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、苯乙烯基乙基三甲氧基硅烷、巯丙基三甲氧

基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、硬脂酸、十二烷酸、2-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]乙酸(MEEAA)、丙烯酸-β-羧乙基酯、2-(2-甲氧基乙氧基)乙酸、甲氧基苯基乙酸以及它们的混合物之类的化合物。

[0034] 在一些实施方案中，基于表面(通常为呈现表面的层的形式)的组合物的总重量计，表面(通常为呈现表面的层的形式)的组合物包含约0.1重量％至约20重量％(在一些实施方案中，约1重量％至约20重量％、或甚至约5重量％至约15重量％)的粘结剂。

[0035] 可按照本领域中公知的方式组合和处理组合物前体的组分以提供表面。例如，可以使用下列过程。将经过或未经改性的两种或更多种不同尺寸的纳米粒子溶胶与溶剂中的可固化单体和/或低聚物以及引发剂混合，其通过加入溶剂调节至期望的重量％(固体)，以提供组合物前体。根据使用的可固化单体和/或低聚物，可以不使用溶剂。组合物前体可通过已知的涂布方法涂布到基材上，所述涂布方法诸如棒涂、浸涂、旋涂、毛细管涂布、喷涂、凹版涂布或丝网印刷。干燥后，经涂布的组合物(通常为膜的形式)前体可以用已知的聚合方法诸如紫外线(UV)或热聚合固化。

[0036] 如果纳米粒子经过表面改性，则可以例如按照如下方式制备组合物前体。将抑制剂和表面改性剂加入容器(例如，玻璃广口瓶中)的溶剂中，并且将所得的混合物加入纳米粒子分散于其中的水性溶液中，然后搅拌。将容器密封并置于烘箱中，例如在高温(例如，80℃)下干燥若干小时(例如，16小时)。然后通过使用例如旋转蒸发仪在高温(例如，60℃)下除去溶液中的水。将溶剂加入到溶液中，然后通过蒸发除去溶液中剩余的水。可能期望将后一种操作重复几次。通过调整溶剂的含量，可将纳米粒子的浓度调节至期望的重量％。

[0037] 可通过使用本领域中已知的常规技术混合组合物的组分来制备组合物前体。组合物(通常为呈现表面的层的形式)前体还可以包括已知的添加剂，诸如UV吸收剂、UV反射剂、防雾剂、抗静电剂、易清洁剂诸如抗指纹打印剂、抗油剂、防掉毛剂或防污剂、或增加易清洁功能的其它试剂。

[0038] 任选地，可以对其上进行3D打印的表面进行改性以改变表面粗糙度。用于改变表面粗糙度的技术包括等离子体增强化学气相沉积(例如，氧蚀刻方法、电晕处理和紫外线辐射)。

[0039] 用于将表面前体(溶液)的组合物施加于基材(通常为膜的形式)表面的技术是本领域已知的，并且包括棒涂、浸涂、旋涂、毛细管涂布、喷涂、凹版涂布和丝网印刷。示例性基材包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯(PVC)、聚丙烯(PP)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、聚酰亚胺、三乙酰纤维素(TAC)、环烯烃聚合物(COP)、聚氨酯、纸片、玻璃、铝和不锈钢。表面前体的经涂布的组合物可通过本领域已知的聚合方法进行干燥和固化，包括UV或热聚合。

[0040] 在一些实施方案中，表面(通常为呈现表面的层的形式)具有如通过下文示例中的“雾度测试”所测定的0至4范围内的⊿雾度值。在一些实施方案中，表面(通常为呈现表面的层的形式)具有如通过下文示例中的“水接触角”所测定的小于100度的水接触角。在一些实施方案中，表面(通常为呈现表面的层的形式)具有如通过下文示例中所述的原子力显微镜所测定的大于8nm的表面粗糙度。

[0041] 可使用本领域中已知的技术将三维制品3D打印到表面上。该表面通常为膜的表面。该表面通常为呈现表面的层(例如，膜)的形式，其可以使用本领域中已知的附接技术

(包括粘合剂)附接到基材。在一些实施方案中,粘合剂可为层背面上的粘合剂层,其任选地可以在粘合剂上具有剥离衬件。任选地,可以在用于3D打印的表面上提供保护性膜层,然后在用作3D打印表面之前将该保护性膜层移除。示例性保护性膜包括例如可以商品名“HITALEX A1310”或“HITALEX A1320”购自日本东京的日立化学公司(Hitachi Chemical Co.,Tokyo,Japan)或以“TORETE 7111”或“TORETE 7531”购自日本东京的东丽先进膜公司(Toray Advanced Film Co.,Tokyo,Japan)的那些。

[0042] 在一些实施方案中,制品具有如通过下文示例中的“3D打印准确度测试”所测定的不大于1的准确度评级。

[0043] 示例性实施方案

[0044] 1.一种三维打印制品的方法,该方法包括:

[0045] 提供包含组合物的表面(通常,该表面为层(例如,膜)的表面),该组合物包含:

[0046] (i)粘结剂,和

[0047] (ii)基于组合物的总重量计在80重量%至99.9重量%范围内的纳米粒子的混合物,其中10重量%至50重量%的纳米粒子具有在2nm至200nm范围内的平均粒径,并且50重量%至90重量%的纳米粒子具有在60nm至400nm范围内的平均粒径,并且其中具有在2nm至200nm范围内的平均粒径的纳米粒子的平均粒径与具有在60nm至400nm范围内的平均粒径的纳米粒子的平均粒径的比率在1:1至1:200的范围内;并且将制品三维打印到表面上。

[0048] 2.根据示例性实施方案1所述的方法,其中纳米粒子包括改性的纳米粒子。

[0049] 3.根据示例性实施方案1或示例性实施方案2所述的方法,其中基于组合物的总重量计,纳米粒子的混合物在85重量%至95重量%的范围内。

[0050] 4.根据前述示例性实施方案中任一项所述的方法,其中表面具有如通过雾度测试所测定的-1.0至1.0范围内的⊿雾度值。

[0051] 5.根据前述示例性实施方案中任一项所述的方法,其中制品具有如通过3D打印准确度测试所测定的不大于1的准确度评级。

[0052] 6.根据前述示例性实施方案中任一项所述的方法,其中表面具有小于100度的水接触角。

[0053] 7.根据前述示例性实施方案中任一项所述的方法,其中表面具有如通过原子力显微镜所测定的大于8nm的表面粗糙度。

[0054] 8.根据前述示例性实施方案中任一项所述的方法,还包括固化反应性树脂以提供粘结剂。

[0055] 9.根据示例性实施方案1至示例性实施方案7中任一项所述的方法,还包括固化自由基反应性丙烯酸酯以提供粘结剂。

[0056] 10.根据示例性实施方案1至示例性实施方案7中任一项所述的方法,还包括固化混合物以提供粘结剂,基于混合物的总重量计,混合物包含在80重量%至90重量%范围内的自由基反应性丙烯酸酯和20重量%至10重量%的非自由基反应性丙烯酸酯。

[0057] 11.根据示例性实施方案7至示例性实施方案10中任一项所述的方法,其中固化包括光化辐射。

[0058] 12.根据前述示例性实施方案中任一项所述的方法,还包括在将制品三维打印到表面上之前对表面进行等离子体处理。

[0059] 以下实施例进一步说明了本发明的优点和实施方案，但是这些实施例中所提到的具体材料及其量以及其它条件和细节均不应被解释为是对本发明的不当限制。除非另外指明，否则所有份数和百分比均按重量计。

[0060] 实施例：

[0061] 材料

[0062]

材料	说明	来源
“A-174”	3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷	以商品名“SILQUEST A-174”得自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA)
“PROSTAB”	4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基（5重量%）	以商品名“PROSTAB”得自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)
“NALCO 2327”	20nm直径SiO_2溶胶	以商品名“NALCO 2327”得自伊利诺斯州纳泼维尔的纳尔科公司(Nalco Co., Naperville, IL)
“NALCO 2329”	75nm直径SiO_2溶胶	以商品名“NALCO 2329”得自纳尔科公司(Nalco Company)
“EBECRYL 8301”	六官能脂族聚氨酯丙烯酸酯	以商品名“EBECRYL 8301”得自日本东京的大赛璐-氰特株式会社(Daicel-Allnex, Ltd., Tokyo, Japan)
“EBECRYL 8701”	三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯	以商品名“EBECRYL 8701”得自大赛璐-氰特株式会社(Daicel-Allnex, Ltd.)
“SR368”	三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯	以商品名“SR368”得自德克萨斯州克利尔莱克的阿科玛集团(Arkema Group, Clear Lake, TX)
“SR238”	1,6-己二醇二丙烯酸酯	以商品名“SR238”得自德克萨斯州克利尔莱克的阿科玛集团(Arkema Group, Clear Lake, TX)
“PARALOID B-44”	甲基丙烯酸甲酯共聚物	以商品名“PARALOID B-44”得自田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company, Kingsport, TN)
“CAB 381-20”	乙酸丁酸纤维素	以商品名“CAB 381-20”得自伊士曼化工公司(Eastman Chemical Company)
“KY1203”	UV/EB可固化的氟化表面活性剂	以商品名“KY-1203”得自日本东京的信越化学工业株式会社(Shin-Etsu Chemical Co., Tokyo, Japan)
“TEGORAD 2500”	均化剂	以商品名“TEGORAD 2500”得自阿拉巴马州莫比尔的赢创工业集团(Evonik Industries AG, Mobile, AL)
“ESACURE ONE”	双官能α羟基酮	以商品名“ESACURE ONE”得自意大利加拉拉泰的宁柏迪集团(Lamberti, Gallarate, Italy)
1-甲氧基-2-丙醇	溶剂	得自威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)
甲基异丁基酮	溶剂	得自奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company)

[0063]

[0064] 用于评估3D适印性的模塑制品的制造

[0065] 将光学透明粘合剂(以商品名“3M OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul,MN))层压到3D打印基材的背面上,该基材的正面上具有根据下文所述实施例和比较例制得的3D打印表面,使用硅橡胶辊将其施加于3D打印机台上。使用计算机辅助设计(CAD)软件(以商品名“AUTODESK INVENTOR2013”获得)设计了待3D打印的原始设计模型。待3D打印的CAD设计的制品为正方形托盘,该托盘具有侧壁和拐角,其示意性地示出于图3中。

[0066] 另外,对于EX-3和EX-5基材,使用聚乳酸(PLA)长丝(直径1.75mm;白色;以商品名“FES-175PLA”得自日本横滨的阿贝公司(Abbe Corporation,Yokohama,Japan))通过3D打印机(以商品名“OPENCUBE SCOOVO G170型”得自日本横滨的Opencube公司(Opencube,Yokohama,Japan),以及以商品名“ULTIMATE CURA”(版本14.03)得自荷兰海尔德马尔森的Ultimaker公司(Ultimaker BV,Geldermalsen,Netherlands)的软件)将CAD生成的设计3D打印到3D打印表面上,使用的3D打印条件如下:

[0067]

-层高度:	0.08mm
-壳体厚度:	1.0mm
-从底部到顶部的厚度:	0.6mm
-填充密度:	30%
-打印速度:	52mm/s
-打印温度	204℃

[0068] 另外,对于实施例3(EX-3)和实施例5(EX-5)基材,使用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)纤维(直径1.75mm;白色;以商品名“3D PRINTER FILAMENT”得自中国金华的浙江闪铸三维科技有限公司(Zhejiang Flashforge 3D Technology Co.,Ltd.,Jinhua,China))通过3D打印机(以商品名“FLASHFORGE DREAMER”得自加利福尼亚州工业市的菲利普大道的FlashForgeUSA公司(FlashForgeUSA,Philips Drive,City of Industry,CA))3D打印部件。打印条件为:

[0069]

切片引擎:	Slic3r
打印头数量	2
打印分辨率:	中等
层高度:	0.20mm
第一层高度:	0.30mm
框架厚度:	3 层
堆积密度:	25%

[0070]

填充模式:	直线
打印速度:	60mm/s
头部速度:	80mm/s
头部温度:	220℃
平台温度:	80℃
冷却风扇控制:	自动

[0071] -测试方法

[0072] 用于测定3D打印准确度的方法(“3D打印准确度测试”)

[0073] 通过测定3D打印制品的每个拐角处的翘曲并设定翘曲评级来评估3D打印的准确度。翘曲评级如下:

[0074]

观察结果	评级
每个拐角处无翘曲	0
每个拐角处的翘曲小于0.1mm	1
每个拐角处的翘曲为0.1mm至0.2mm	2
每个拐角处的大翘曲在0.2mm至1.0mm范围内	3
制品未固定于3D打印表面上	4

[0075] 用于测定由3D打印表面制成的3D制品的剥离能力的方法

[0076] 对由3D打印表面制成的3D制品的剥离能力的评估(即,评级)如下:

[0077] 良好:易于用手剥离,

[0078] 严重:难以用手剥离,但是可以使用工具剥离,

[0079] 制品断裂:即使使用工具,也非常难以剥离,并且制品断裂。

[0080] 此外,从3D打印表面上剥离3D打印制品后,通过使用光学显微镜测定3D打印表面与其基材是否存在分层。

[0081] 用于测定3D打印表面在其基材上的粘附性的方法

[0082] 通过根据JIS K5600(1999年4月)的横向切割测试来评估根据实施例和比较例制备的样品的3D打印表面与其基材的粘附性,该文献的公开内容以引用方式并入本文,其中使用具有1mm间隔的5×5网格(即,25个1mm×1mm的正方形)和胶带(以商品名“NICHIBAN”得自日本大阪的日东电工株式会社(Nitto Denko Co.,Ltd.,Osaka,Japan))。

[0083] 用于测定光学特性的方法

[0084] 根据实施例和比较例制备的3D打印表面样品的光学特性诸如清晰度、雾度和透射率百分比(TT)使用雾度计(以商品名“NDH5000W”得自日本东京的日本电色工业株式会社(Nippon Denshoku Industries,Co.,Ltd.,Tokyo,Japan))进行测量。对如先前所制备的样品(即,初始光学特性)和在使样品经受钢丝绒耐磨性测试之后测定光学特性。“雾度测试”将在样品经受钢丝绒耐磨性测试之前和之后的雾度值差异进行比较。

[0085] 用于测定钢丝绒耐磨性的方法(“雾度测试”)

[0086] 根据实施例和比较例制备的样品的耐刮擦性通过在350克负载和60次循环/分钟速率下10次循环后,使用30mm直径#0000钢丝绒的钢丝绒磨损测试后的表面变化进行评估。

行程长85mm。用于测试的仪器为磨损测试机(以商品名“IMC-157C”得自日本京都的Imoto Machinery公司(Imoto Machinery Co.,Ltd.,Kyoto,Japan))。完成钢丝绒耐磨性测试后，观察样品是否存在划痕，并且再次使用上述方法测量其光学特性(透射率百分比、雾度、⊿雾度或δ雾度(即，磨损测试后的雾度-初始雾度))。对划痕的存在的评级如下：

[0087]

观察结果	评级
无划痕	0
只在反射时观察到几个非常浅的划痕	1
若干浅划痕	2
若干浅划痕和几个深划痕	3
容易在反射或透射光中观察到大量深划痕。涂层几乎完全移除。	4

[0088] 用于测定水接触角的方法(“水接触角测试”)

[0089] 使用接触角测量仪(以商品名“DROPMASTER FACE”得自日本埼玉市协和界面科学株式会社(Kyowa Interface Science Co.,Ltd.,Saitama,Japan))通过座滴法测量3D打印表面的水接触角。由5次测量的平均值计算接触角的值。

[0090] 经表面改性的二氧化硅溶胶(溶胶-1)的制备

[0091] 向玻璃广口瓶中的400克20nm直径的SiO_2溶胶(“NALCO 2327”)和450克1-甲氧基-2-丙醇的混合物中加入25.25克A-174和0.5克4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(5重量%，“PROSTAB”)，在室温下搅拌10分钟。密封该广口瓶并在80℃的烘箱中放置16小时。在60℃下用旋转蒸发仪从所得的溶液中去除水，直至溶液的固体含量接近45重量%。向所得的溶液中加入200克1-甲氧基-2-丙醇，并通过使用旋转蒸发仪在60℃下去除剩余的水。再次重复该后一步骤以进一步去除溶液中的水。然后，通过加入1-甲氧基-2-丙醇将总SiO_2纳米粒子的浓度调节至45.5重量%，得到包含平均尺寸为20nm的经表面改性的SiO_2纳米粒子的SiO_2溶胶。

[0092] 经表面改性的二氧化硅溶胶(溶胶-2)的制备

[0093] 向玻璃广口瓶中的400克75nm直径的SiO_2溶胶(“NALCO 2329”)和450克1-甲氧基-2-丙醇的混合物中加入5.95克3-甲基丙烯酰氧基丙基-三甲氧基硅烷(“A-174”)和0.5克4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶1-氧基(5重量%，“PROSTAB”)，在室温下搅拌10分钟。密封该广口瓶并在80℃的烘箱中放置16小时。在60℃下用旋转蒸发仪从所得的溶液中去除水，直至溶液的固体含量接近45重量%。向所得的溶液中加入200克1-甲氧基-2-丙醇，并通过使用旋转蒸发仪在60℃下去除剩余的水。再次重复该后一步骤以进一步去除溶液中的水。通过加入1-甲氧基-2-丙醇将总SiO_2纳米粒子的浓度调节至45.5重量%，得到包含平均尺寸为75nm的经表面改性的SiO_2纳米粒子的SiO_2溶胶。

[0094] 硬涂层前体(HC-1)的制备

[0095] 将32.0克六官能脂族聚氨酯丙烯酸酯(“EBECERYL 8701”)和8.0克1,6-已二醇二丙烯酸酯(“SR238”)混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)以及18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加入43.8克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%，并得到硬涂层前体HC-1。

[0096] 硬涂层前体(HC-2)的制备

[0097] 将18.46克溶胶-1、34.29克溶胶-2、12.8克六官能脂族聚氨酯丙烯酸酯(“EBECERYL 8701”)和3.2克1,6-己二醇二丙烯酸酯(“SR238”)混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)以及18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加入15.05克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%,并得到硬涂层前体HC-2。

[0098] 硬涂层前体(HC-3)的制备

[0099] 将23.08克溶胶-1、42.86克溶胶-2、8.0克三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯(“EBECERYL 8701”)和2.0克1,6-己二醇二丙烯酸酯(“SR238”)混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)以及18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加入7.87克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%,并得到硬涂层前体HC-3。

[0100] 硬涂层前体(HC-4)的制备

[0101] 将26.15克溶胶-1、48.57克溶胶-2、4.8克三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯(“EBECERYL 8701”)和1.2克SR238混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)、0.8克UV/EB可固化的氟化表面活性剂(“KY1203”)和18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加入2.67克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%,并得到硬涂层前体HC-4。

[0102] 硬涂层前体(HC-5)的制备

[0103] 将26.15克溶胶-1、48.57克溶胶-2、4.8克三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯(“EBECERYL 8701”)和1.2克1,6-己二醇二丙烯酸酯(“SR238”)混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)、0.16克均化剂(“TEGORAD 2500”)和18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加入3.31克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%,并得到硬涂层前体HC-5。

[0104] 耐用的纳米多孔涂层前体(DNP-1)的制备

[0105] 将26.15克溶胶-1、48.57克溶胶-2和4.8克三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯(“EBECERYL 8701”)以及1.2克1,6-己二醇二丙烯酸酯(“SR238”)混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)以及18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加入3.07克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%,并得到耐用的纳米多孔涂层前体DNP-1。

[0106] 耐用的纳米多孔涂层前体(DNP-2)的制备

[0107] 将24.62克溶胶-1、45.71克溶胶-2和6.4克三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯(“SR368”)以及1.6克1,6-己二醇二丙烯酸酯(“SR238”)混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)以及18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加入5.47克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%,并得到耐用的纳米多孔涂层前体DNP-2。

[0108] 耐用的纳米多孔涂层前体(DNP-3)的制备

[0109] 将26.15克溶胶-1、48.57克溶胶-2和4.8克三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯(“EBECERYL 8301”)以及1.2克1,6-己二醇二丙烯酸酯(“SR238”)混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)以及18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加

入3.07克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%，并得到耐用的纳米多孔涂层前体DNP-3。

[0110] 耐用的纳米多孔涂层前体(DNP-4)的制备

[0111] 将27.69克溶胶-1、51.43克溶胶-2和3.2克三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯(“EBECERYL 8701”)以及1.6克1,6-己二醇二丙烯酸酯(“SR238”)混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)以及18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加入0.68克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%，并得到耐用的纳米多孔涂层前体DNP-4。

[0112] 耐用的纳米多孔涂层前体(DNP-5)的制备

[0113] 将27.69克溶胶-1、51.43克溶胶-2和3.2克三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯(“EBECERYL 8701”)以及1.6克1,6-己二醇二丙烯酸酯(“SR238”)混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)以及18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加入0.68克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%，并得到耐用的纳米多孔涂层前体DNP-5。

[0114] 耐用的纳米多孔涂层前体(DNP-6)的制备

[0115] 将26.15克溶胶-1、48.57克溶胶-2和3.6克三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯(“EBECERYL 8701”)和1.2克1,6-己二醇二丙烯酸酯(“SR238”)以及1.2克甲基丙烯酸甲酯共聚物(“PARALOID B-44”)混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)以及18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加入3.07克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%，并得到耐用的纳米多孔涂层前体DNP-6。

[0116] 耐用的纳米多孔涂层前体(DNP-7)的制备

[0117] 将26.15克溶胶-1、48.57克溶胶-2和3.6克三官能脂族聚氨酯丙烯酸酯(“EBECERYL 8701”)和1.2克1,6-己二醇二丙烯酸酯(“SR238”)以及1.2克乙酸丁酸纤维素(“CAB 381-20”)混合。然后将1.2克作为光引发剂的双官能α羟基酮(“ESACURE ONE”)以及18.0克甲基异丁基酮加入混合物中。通过加入3.07克1-甲氧基-2-丙醇将该混合物的固体含量调节至40.0重量%，并得到耐用的纳米多孔涂层前体DNP-7。

[0118] 比较例A至比较例F(CE-A至CE-F)

[0119] CE-A为裸露的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜，其中采用厚度为100微米的膜(可以商品名“LUMIRROR U34”得自日本东京的东丽株式会社(Toray Industries,Inc.,Tokyo,Japan))作为基材。不施加涂料。使用“LUMIRROR U34”膜作为基材，然后分别使用HC-1、HC-2和HC-3形成3微米厚的硬涂层(即，3D打印表面)，由此分别制得CE-B、CE-C和CE-D。通过8号迈耶棒，然后在空气中在60℃下干燥5分钟，形成CE-B、CE-C和CE-D的3D打印表面。使用“LUMIRROR U34”膜作为基材，然后分别使用HC-4和HC-5形成2.2微米厚的硬涂层(即，3D打印表面)，由此分别制得CE-E和CE-F。使用6号迈耶棒，然后在空气中在60℃下干燥5分钟，形成CE-E和CE-F的3D打印表面。在氮气下，将经涂布的基材通过UV辐照器(H灯(DRS型)，购自马里兰州盖瑟斯堡的贺利氏特种光源美国公司(Heraeus Noblelight America,LLC.,Gaithersburg,MD))两次。在辐照过程中，900mJ/cm^2、700mW/cm^{2}紫外线(UV-A)完全照射在被涂覆的表面上。

[0120] 实施例1至实施例7(EX-1至EX-7)

[0121] 通过使用“LUMIRROR U34”膜作为基材，然后分别使用DNP-1、DNP-2、DNP-3、DNP-4、DNP-5、DNP-6和DNP-7形成厚度为2.2微米、3微米、3微米、1.2微米、2.2微米、2.2微米和2.2微米的3D耐用的纳米多孔层(即，3D打印表面)，由此分别制得EX-1至EX-7。分别使用6号迈耶棒、8号迈耶棒、8号迈耶棒、4号迈耶棒、6号迈耶棒、6号迈耶棒和6号迈耶棒形成EX-1至EX-7的3D打印表面。然后在60℃下在空气中干燥5分钟。在氮气下，将经涂布的基材通过UV辐照器(H灯(DRS型))两次。在辐照过程中，900mJ/cm^2、700mW/cm^2紫外线(UV-A)完全照射在经涂布的表面上。

[0122] 使用上述方法测试所得的CE-A至CE-F和EX-1至EX-7 3D打印表面样品。

[0123] 下表1汇总了CE-A至CE-F和EX-1至EX-7中的每个实施例的PLA 3D适印性的评估结果。在CE-A至CE-F的3D打印表面上无法制得3D模塑制品，因为PLA热塑性塑料无法固定在该表面上。另一方面，在EX-1至EX-7的表面上成功制得3D模塑PLA制品，其表现出评级为“0”的高度准确的三维制品和良好的剥离能力。此外，EX-1至EX-7显示出优异的钢丝绒耐磨性，即使经过钢丝绒磨损测试后，在表面上也几乎观察不到深划痕。

[0124] 下表2汇总了ABS的3D适印性的评估结果。在EX-3和EX-5的3D打印表面上成功制得3D模塑ABS制品，其同样表现出评级为“0”的高度准确的三维制品和良好的剥离能力。

[0125]

表1

实施例	PLA 的 3D 打印能力			横向切割粘附性	水接触角	初始光学特性		钢丝绒磨损测试后的光学特性		刮擦评级
	准确度评级	剥离能力	分层			TT	雾度	TT	雾度	Δ雾度	
CE-A	4	N/A	N/A	-	69.40	92.35	0.67	93.15	15.08	14.41	4
CE-B	4	N/A	N/A	25/25	65.20	92.50	0.56	92.05	2.63	2.07	3
CE-C	4	N/A	N/A	25/25	73.10	92.28	0.64	93.11	0.92	0.28	2
CE-D	4	N/A	N/A	25/25	71.70	92.42	0.53	93.11	0.92	0.39	0
CE-E	3	轻微	无分层	25/25	92.00	92.32	11.80	92.48	13.45	1.65	2
CE-F	3	超轻微	无分层	25/25	94.40	92.91	5.22	92.83	7.24	2.02	2
EX-1	1	良好	无分层	25/25	83.70	92.36	8.03	92.39	8.88	0.85	1
EX-2	0	良好	部分分层	25/25	49.70	93.15	57.51	93.08	57.04	-0.47	0
EX-3	0	良好	无分层	25/25	87.60	92.32	24.28	92.31	24.68	0.40	0
EX-4	0	良好	无分层	25/25	75.10	91.72	6.85	91.72	5.95	-0.90	1
EX-5	0	良好	无分层	25/25	87.70	90.33	9.00	90.29	9.49	0.49	1
EX-6	0	良好	无分层	25/25	86.00	92.85	8.46	92.84	8.37	-0.09	1
EX-7	0	良好	无分层	25/25	94.60	96.45	52.96	96.47	52.20	-0.76	1

表2

实施例	ABS 的 3D 打印能力				横向切割粘附性	水接触角	初始光学特性		钢丝绒磨损测试后的光学特性		刮擦评级
	准确度评级	剥离能力	分层				TT	雾度	TT	雾度	Δ雾度	
EX-3	0	良好	无分层		25/25	87.6	92.52	24.28	92.31	24.68	0.40	0
EX-5	0	良好	无分层		25/25	87.7	90.33	9.00	90.29	9.49	0.49	1

[0126] 在不脱离本发明的范围和实质的情况下，本公开的可预知的变型和更改对本领域中技术人员来说将显而易见。本发明不应受限于本申请中为了说明目的所示出的实施方案。

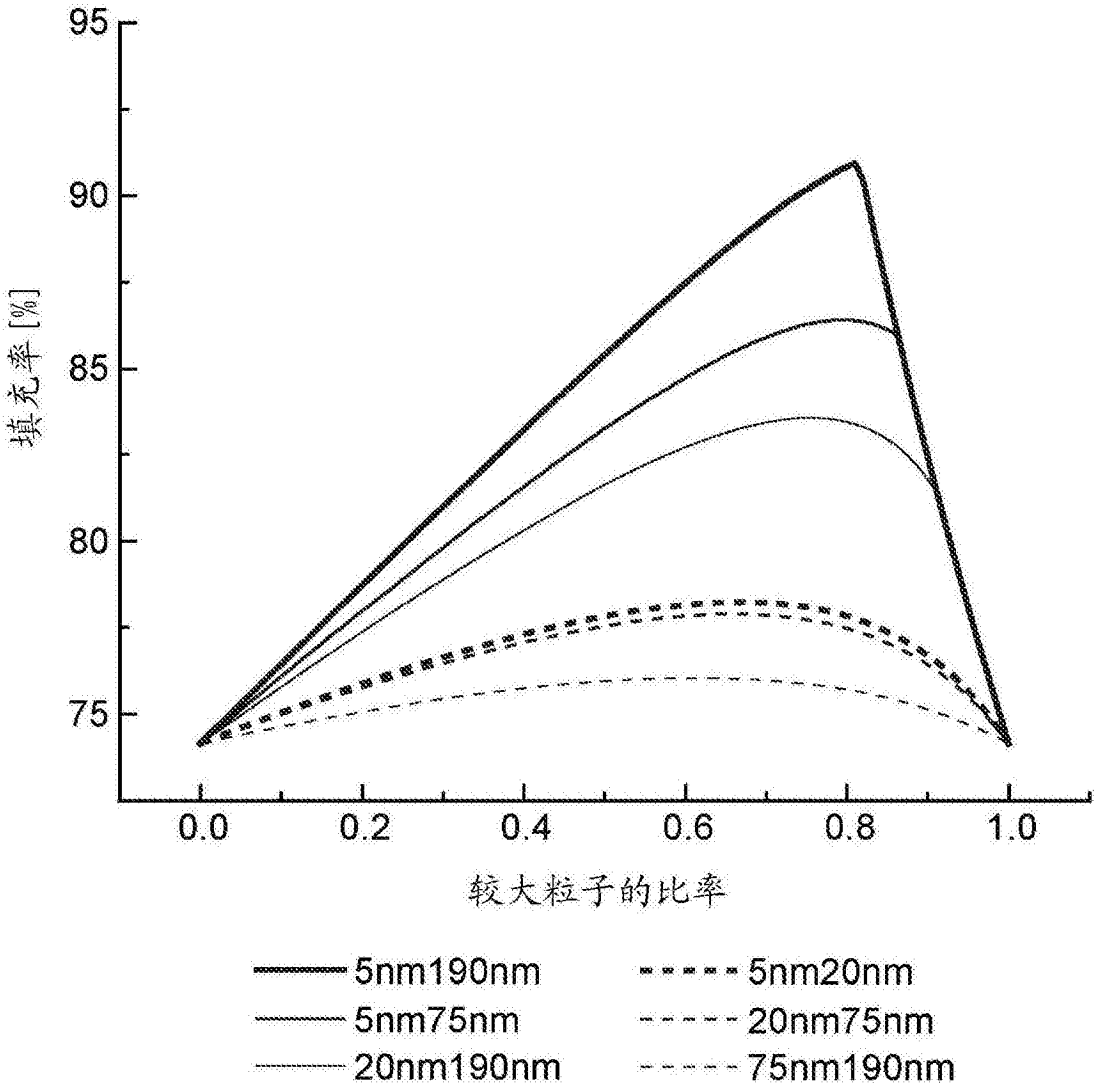

95
90
85
80
75
填充率[%]
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
较大粒子的比率
5nm190nm
5nm20nm
5nm75nm
20nm75nm
20nm190nm
75nm190nm

图1

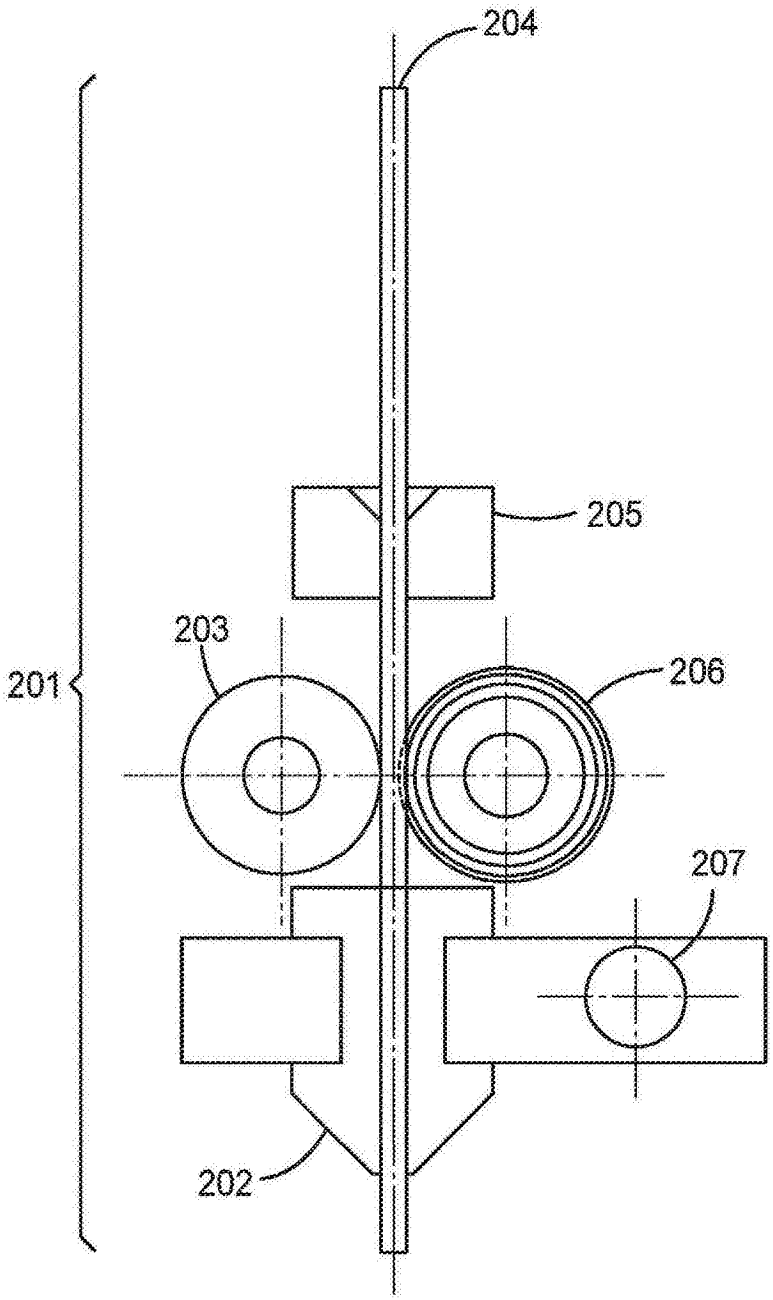


图2A

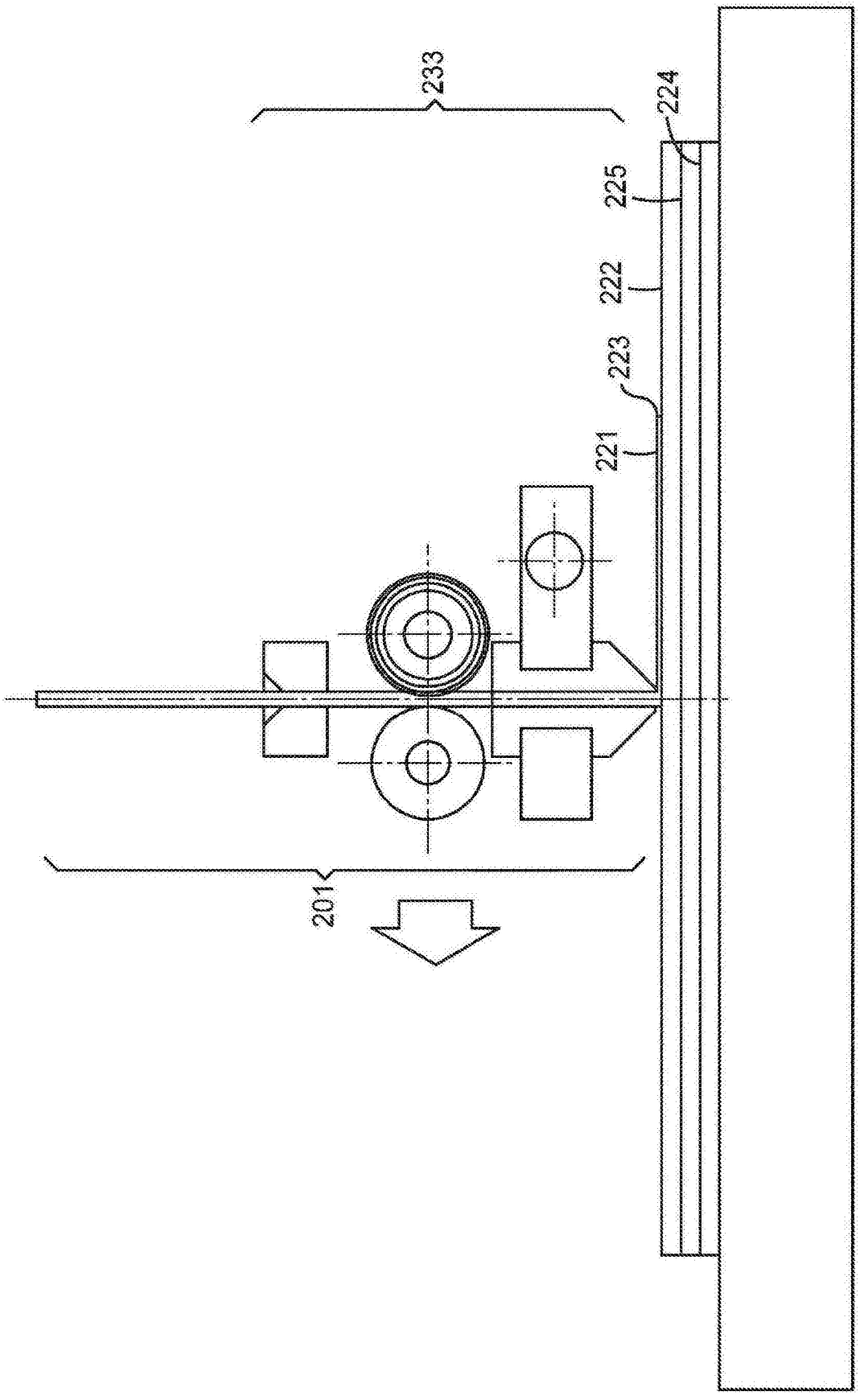


图2B

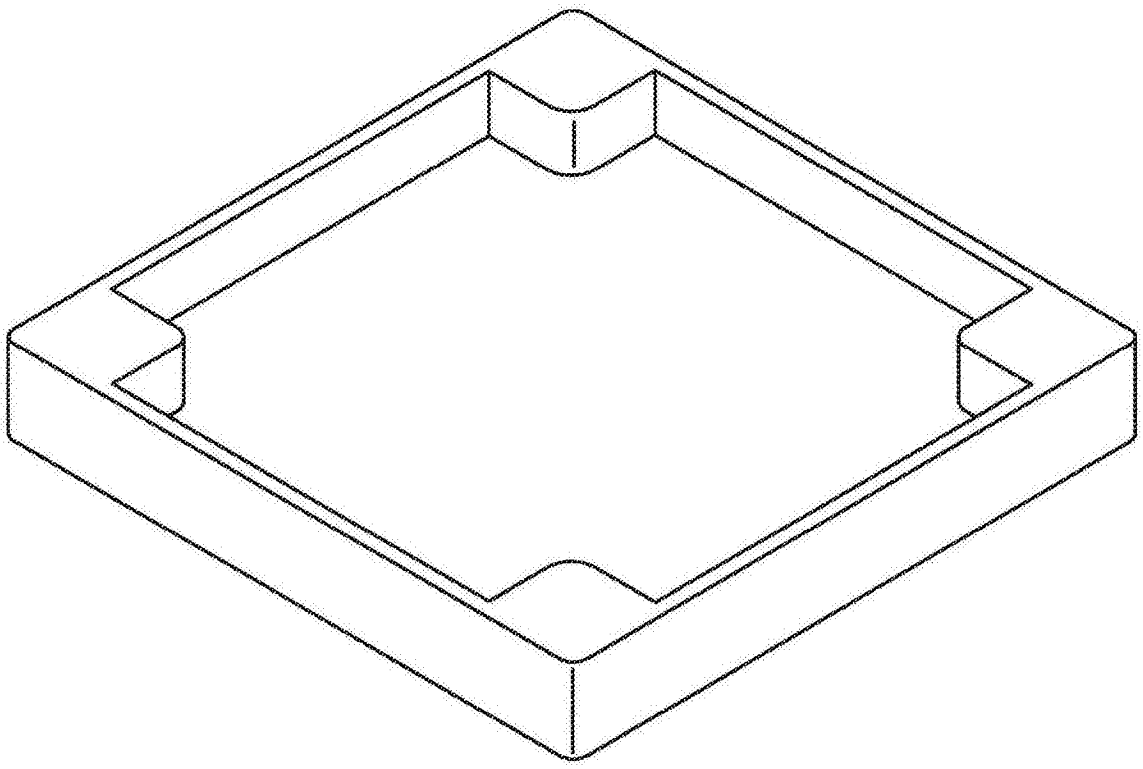


图3