



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109952203 B

(45) 授权公告日 2022.04.01

(21) 申请号 201780046517.6

(22) 申请日 2017.05.31

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109952203 A

(43) 申请公布日 2019.06.28

(30) 优先权数据
62/343,903 2016.06.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.01.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/035200 2017.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/210286 EN 2017.12.07

(73) 专利权人 阿科玛法国公司
地址 法国科伦布

(72) 发明人 D·S·R·刘 J·J·雷利
M·A·奥巴特

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 乐洪咏

(51) Int.Cl.
C08L 33/10 (2006.01)
C08L 101/16 (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01)
B33Y 70/10 (2020.01)
B33Y 10/00 (2015.01)
B29C 64/314 (2017.01)
B29C 64/118 (2017.01)

(56) 对比文件
WO 2015091815 A1, 2015.06.25
CN 102597100 A, 2012.07.18
US 4397986 A, 1983.08.09
CN 105408093 A, 2016.03.16
CN 100379820 C, 2008.04.09
CN 104781063 A, 2015.07.15
US 2016060449 A1, 2016.03.03
US 2016068678 A1, 2016.03.10

审查员 孙捷

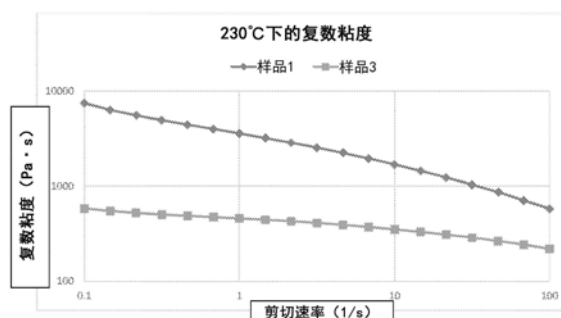
权利要求书5页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

用于3D打印的尺寸稳定的丙烯酸系合金

(57) 摘要

本发明涉及能够通过材料挤出增材制造法进行3D打印的丙烯酸系合金组合物,涉及具有非常均匀的直径、可用于挤出增材制造法的丙烯酸系丝料,涉及通过材料挤出增材法由丙烯酸系合金组合物制造的丙烯酸系制品,还涉及用于生产丙烯酸系制品的材料挤出增材制造法。丙烯酸系合金组合物是丙烯酸系聚合物与低熔体粘度聚合物如聚乳酸的合金。所述合金可任选经过抗冲击改性,优选用硬核核-壳抗冲击改性剂进行抗冲击改性。



1. 一种用丙烯酸系合金组合物通过材料挤出增材制造法制成的丙烯酸系制品,所述丙烯酸系合金组合物包含:

A. 聚合物基体共混物,其包含:

A1) 60-91重量%的一种或多种丙烯酸系聚合物,其具有50,000-300,000g/mol的重均分子量,其中重均分子量是通过GPC测量的,其中所述丙烯酸系聚合物包含至少60重量%的甲基丙烯酸甲酯单体单元,

A2) 9-40重量%的一种或多种与所述丙烯酸系聚合物相容、半混溶或混溶的低粘度聚合物,所述低粘度聚合物根据ASTM D1238在230℃/10.4kg的力下测得的熔体流速大于10克/10分钟,

A1) 和A2) 的重量百分数基于聚合物基体共混物,

B. 任选的0-60重量%的抗冲击改性剂,

其中,按照ASTM C965用旋转粘度计测定,所述丙烯酸系合金组合物在230℃的温度和 1s^{-1} 的剪切下的粘度小于 $100,000\text{Pa}\cdot\text{s}$,且在230℃的温度和 100s^{-1} 的剪切速率下的粘度为 $20-2,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

2. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品,其中所述丙烯酸系聚合物包含少于5重量%的重均分子量大于500,000g/mol的聚合物。

3. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品,其中所述组合物包含两种或更多种不同的丙烯酸系聚合物。

4. 根据权利要求3所述的丙烯酸系制品,其中所述聚合物基体共混物包含一种重均分子量为50,000-300,000g/mol的丙烯酸系聚合物A1),且第二丙烯酸系聚合物是低粘度聚合物A2)。

5. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品,其中所述低粘度聚合物是重均分子量小于50,000的低分子量丙烯酸系聚合物。

6. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品,其中所述低粘度聚合物不是丙烯酸系聚合物,并且所述低粘度聚合物选自下组:聚酯、纤维素酯、聚氧化乙烯、聚丙二醇、聚乙二醇、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、烯烃-丙烯酸酯共聚物、烯烃-丙烯酸酯-马来酸酐共聚物、聚偏二氟乙烯和马来酸酐-苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

7. 根据权利要求6所述的丙烯酸系制品,其中所述聚酯选自下组:聚(对苯二甲酸丁二酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、乙二醇-对苯二甲酸-二醇共聚物、聚乳酸。

8. 根据权利要求7所述的丙烯酸系制品,其中所述低粘度聚合物是聚乳酸。

9. 根据权利要求6所述的丙烯酸系制品,其中所述纤维素酯选自下组:纤维素乙酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素乙酸丙酸酯、纤维素乙酸丁酸酯和纤维素乙酸邻苯二甲酸酯。

10. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品,其中所述抗冲击改性剂是硬核核-壳抗冲击改性剂。

11. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品,其中所述组合物是透明的,当根据ASTM D1003测定时,用所述组合物压缩模塑形成的具有2mm厚度的板具有大于80%的总白光透射率,以及小于10%的雾度。

12. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品, 其中所述抗冲击改性剂是与丙烯酸系基体聚合物在折射率上相匹配的, 其中核-壳颗粒的折射率与基体聚合物合金的折射率相差不超过0.03单位。

13. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品, 其中所述组合物是粉料、粒料或丝料的形式。

14. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品, 还包含一种或多种添加剂, 所述添加剂选自下组: 填料、着色剂及其混合物。

15. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品, 还包含一种或多种添加剂, 所述添加剂选自下组: 金属颗粒、金属片及其混合物。

16. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品, 还包含一种或多种添加剂, 所述添加剂选自下组: 碳纤维、碳粉、碳纳米管、玻璃珠、玻璃纤维、纳米氧化硅、粘土、聚芳酰胺纤维、聚芳基醚酮纤维、BaSO₄、滑石、CaCO₃、石墨烯、纳米纤维、空心球及其混合物。

17. 根据权利要求16所述的丙烯酸系制品, 所述碳纤维是磨碎碳纤维。

18. 根据权利要求16所述的丙烯酸系制品, 所述粘土是纳米粘土。

19. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品, 还包含一种或多种添加剂, 所述添加剂选自下组: 染料、颜料及其混合物。

20. 根据权利要求1所述的丙烯酸系制品, 还包含一种或多种添加剂, 所述添加剂选自下组: 乳白染料、荧光染料及其混合物。

21. 根据权利要求1所述的制品, 其中所述制品具有以下一种或多种性质:

a) 根据ASTM D638测量, 大于10%的拉伸伸长率,

b) 大于85%的填充密度,

c) 当根据ASTM D638测量时大于35MPa的屈服应力,

d) 当利用ASTM D1003在2.1mm厚的样品上测量时大于50%的透光率。

22. 一种用于3D打印的丝料, 其包含一种丙烯酸系合金组合物, 其中所述丝料在10英尺长度上的直径变化小于 $\pm 5\%$, 所述丙烯酸系合金组合物包含:

A. 聚合物基体共混物, 其包含:

A1) 60-91重量%的一种或多种丙烯酸系聚合物, 其具有50,000-300,000g/mol的重均分子量, 其中重均分子量是通过GPC测量的, 其中所述丙烯酸系聚合物包含至少60重量%的甲基丙烯酸甲酯单体单元,

A2) 9-40重量%的一种或多种与所述丙烯酸系聚合物相容、半混溶或混溶的低粘度聚合物, 所述低粘度聚合物根据ASTM D1238在230°C/10.4kg的力下测得的熔体流速大于10克/10分钟,

A1) 和A2) 的重量百分数基于聚合物基体共混物,

B. 任选的0-60重量%的抗冲击改性剂,

其中, 按照ASTM C965用旋转粘度计测定, 所述丙烯酸系合金组合物在230°C的温度和 1s^{-1} 的剪切下的粘度小于 $100,000\text{Pa}\cdot\text{s}$, 且在230°C的温度和 100s^{-1} 的剪切速率下的粘度为 $20-2,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

23. 根据权利要求22所述的丝料, 其中所述丝料是共挤出的多相丝料。

24. 根据权利要求22所述的丝料, 其中所述丙烯酸系聚合物包含少于5重量%的重均分子量大于500,000g/mol的聚合物。

25. 根据权利要求22所述的丝料,其中所述组合物包含两种或更多种不同的丙烯酸系聚合物。

26. 根据权利要求25所述的丝料,其中所述聚合物基体共混物包含一种重均分子量为50,000-300,000g/mol的丙烯酸系聚合物A1),且第二丙烯酸系聚合物是低粘度聚合物A2)。

27. 根据权利要求22所述的丝料,其中所述低粘度聚合物是重均分子量小于50,000的低分子量丙烯酸系聚合物。

28. 根据权利要求22所述的丝料,其中所述低粘度聚合物不是丙烯酸系聚合物,并且所述低粘度聚合物选自下组:聚酯、纤维素酯、聚氧化乙烯、聚丙二醇、聚乙二醇、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、烯烃-丙烯酸酯共聚物、烯烃-丙烯酸酯-马来酸酐共聚物、聚偏二氟乙烯和马来酸酐-苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

29. 根据权利要求28所述的丝料,其中所述聚酯选自下组:聚(对苯二甲酸丁二酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、乙二醇-对苯二甲酸-二醇共聚物、聚乳酸。

30. 根据权利要求29所述的丝料,其中所述低粘度聚合物是聚乳酸。

31. 根据权利要求28所述的丝料,其中所述纤维素酯选自下组:纤维素乙酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素乙酸丙酸酯、纤维素乙酸丁酸酯和纤维素乙酸邻苯二甲酸酯。

32. 根据权利要求22所述的丝料,其中所述抗冲击改性剂是硬核核-壳抗冲击改性剂。

33. 根据权利要求22所述的丝料,其中所述组合物是透明的,当根据ASTM D1003测定时,用所述组合物压缩模塑形成的具有2mm厚度的板具有大于80%的总白光透射率,以及小于10%的雾度。

34. 根据权利要求22所述的丝料,其中所述抗冲击改性剂是与丙烯酸系基体聚合物在折射率上相匹配的,其中核-壳颗粒的折射率与基体聚合物合金的折射率相差不超过0.03单位。

35. 根据权利要求22所述的丝料,其中所述组合物是粉料、粒料或丝料的形式。

36. 根据权利要求22所述的丝料,还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自下组:填料、着色剂及其混合物。

37. 根据权利要求22所述的丝料,还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自下组:金属颗粒、金属片及其混合物。

38. 根据权利要求22所述的丝料,还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自下组:碳纤维、碳粉、碳纳米管、玻璃珠、玻璃纤维、纳米氧化硅、粘土、聚芳酰胺纤维、聚芳基醚酮纤维、BaSO₄、滑石、CaCO₃、石墨烯、纳米纤维、空心球及其混合物。

39. 根据权利要求38所述的丝料,所述碳纤维是磨碎碳纤维。

40. 根据权利要求38所述的丝料,所述粘土是纳米粘土。

41. 根据权利要求22所述的丝料,还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自下组:染料、颜料及其混合物。

42. 根据权利要求22所述的丝料,还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自下组:乳白染料、荧光染料及其混合物。

43. 一种用于形成挤出增材(3D)丙烯酸系制品的方法,其包含以下步骤:

-为打印所述制品预设3D打印机软件至设定的体积流量和行间距；
-将一种丙烯酸系合金组合物以丝料、粒料或粉料形式喂入3D打印机；
-通过打印机将丙烯酸系合金组合物熔体喂入加热的喷嘴；
-以软件设定的行间距和流速将丙烯酸系合金组合物熔体沉积在设定的位置，以形成制品，

其中所述丙烯酸系合金组合物包含：

A. 聚合物基体共混物，其包含：

A1) 60-91重量%的一种或多种丙烯酸系聚合物，其具有50,000-300,000g/mol的重均分子量，其中重均分子量是通过GPC测量的，其中所述丙烯酸系聚合物包含至少60重量%的甲基丙烯酸甲酯单体单元，

A2) 9-40重量%的一种或多种与所述丙烯酸系聚合物相容、半混溶或混溶的低粘度聚合物，所述低粘度聚合物根据ASTM D1238在230℃/10.4kg的力下测得的熔体流速大于10克/10分钟，

A1) 和A2) 的重量百分数基于聚合物基体共混物，

B. 任选的0-60重量%的抗冲击改性剂，

其中，按照ASTM C965用旋转粘度计测定，所述丙烯酸系合金组合物在230℃的温度和 1s^{-1} 的剪切下的粘度小于 $100,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，且在230℃的温度和 100s^{-1} 的剪切速率下的粘度为 $20-2,000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

44. 根据权利要求43所述的方法，其中所述流速和/或行间距代表1-10%的过流量。

45. 根据权利要求43所述的方法，其中所述喷嘴被加热到190-250℃。

46. 根据权利要求43所述的方法，其中所述丙烯酸系聚合物包含少于5重量%的重均分子量大于500,000g/mol的聚合物。

47. 根据权利要求43所述的方法，其中所述组合物包含两种或更多种不同的丙烯酸系聚合物。

48. 根据权利要求47所述的方法，其中所述聚合物基体共混物包含一种重均分子量为50,000-300,000g/mol的丙烯酸系聚合物A1)，且第二丙烯酸系聚合物是低粘度聚合物A2)。

49. 根据权利要求43所述的方法，其中所述低粘度聚合物是重均分子量小于50,000的低分子量丙烯酸系聚合物。

50. 根据权利要求43所述的方法，其中所述低粘度聚合物不是丙烯酸系聚合物，并且所述低粘度聚合物选自下组：聚酯、纤维素酯、聚氧化乙烯、聚丙二醇、聚乙二醇、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、烯烃-丙烯酸酯共聚物、烯烃-丙烯酸酯-马来酸酐共聚物、聚偏二氟乙烯和马来酸酐-苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

51. 根据权利要求50所述的方法，其中所述聚酯选自下组：聚(对苯二甲酸丁二酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、乙二醇-对苯二甲酸-二醇共聚物、聚乳酸。

52. 根据权利要求51所述的方法，其中所述低粘度聚合物是聚乳酸。

53. 根据权利要求50所述的方法，其中所述纤维素酯选自下组：纤维素乙酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素乙酸丙酸酯、纤维素乙酸丁酸酯和纤维素乙酸邻苯二甲酸酯。

54. 根据权利要求43所述的方法,其中所述抗冲击改性剂是硬核核-壳抗冲击改性剂。

55. 根据权利要求43所述的方法,其中所述组合物是透明的,当根据ASTM D1003测定时,用所述组合物压缩模塑形成的具有2mm厚度的板具有大于80%的总白光透射率,以及小于10%的雾度。

56. 根据权利要求43所述的方法,其中所述抗冲击改性剂是与丙烯酸系基体聚合物在折射率上相匹配的,其中核-壳颗粒的折射率与基体聚合物合金的折射率相差不超过0.03单位。

57. 根据权利要求43所述的方法,其中所述组合物是粉料、粒料或丝料的形式。

58. 根据权利要求43所述的方法,还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自下组:填料、着色剂及其混合物。

59. 根据权利要求43所述的方法,还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自下组:金属颗粒、金属片及其混合物。

60. 根据权利要求43所述的方法,还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自下组:碳纤维、碳粉、碳纳米管、玻璃珠、玻璃纤维、纳米氧化硅、粘土、聚芳酰胺纤维、聚芳基醚酮纤维、BaSO₄、滑石、CaCO₃、石墨烯、纳米纤维、空心球及其混合物。

61. 根据权利要求60所述的方法,所述碳纤维是磨碎碳纤维。

62. 根据权利要求60所述的方法,所述粘土是纳米粘土。

63. 根据权利要求43所述的方法,还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自下组:染料、颜料及其混合物。

64. 根据权利要求43所述的方法,还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自下组:乳白染料、荧光染料及其混合物。

用于3D打印的尺寸稳定的丙烯酸系合金

发明领域

[0001] 本发明涉及能够通过材料挤出增材制造法进行3D打印的丙烯酸系合金组合物,涉及具有非常均匀的直径、可用于挤出增材制造法的丙烯酸系丝料,涉及通过材料挤出增材法由丙烯酸系合金组合物制造的丙烯酸系制品,还涉及用于生产丙烯酸系制品的材料挤出增材制造法。丙烯酸系合金组合物是丙烯酸系聚合物与低熔体粘度聚合物如聚乳酸的合金。所述合金可任选经过抗冲击改性,优选硬核-壳抗冲击改性剂进行抗冲击改性。

[0002] 发明背景

[0003] 设备的进步和价格的下降已使3D打印广泛用于家庭、学校和工业,作为对客户终端用途部件进行原型化和制造的更简便、往往更便宜的快捷途径。具体而言,材料挤出增材制造3D打印(也称作熔丝制造或熔融沉积成型)已成为客户直接使用、更大规模生产和快速热塑成型的首选工具,因为它最容易操作,产生废料最少,提供常规3D打印技术的最短周转时间。

[0004] 从巧克力到胶原的许多材料已用来生产3D打印制品,用于广泛的终端用途。热塑性材料特别适用于增材挤出打印机。遗憾的是,能提供良好的机械性能和透明性且方便打印的可用热塑性材料非常少。

[0005] 聚乳酸(PLA)广泛用于桌面型家用打印机,因为它好打印,翘曲率非常低。遗憾的是,它的使用温度低,化学稳定性差,不用染料或颜料着色时泛黄色。ABS是常用于3D打印的更稳定的“工程”热塑性材料,使用温度更高——但是,其翘曲程度高,不透明,打印断裂伸长率小于6%。

[0006] 丙烯酸系聚合物以其透明性、亮丽颜色、表面光泽度、图像深度和耐候性著称。它们的使用温度与ABS类似。遗憾的是,丙烯酸系聚合物固有的脆性使其不能实际用于制备供挤出增材3D打印使用的丝料。

[0007] 希望材料挤出增材打印制品具有丙烯酸系聚合物的物理耐候性、透明性和外观,但又像PLA那样具有低翘曲率,不需要粘合剂或加热室,还具有ABS的机械和化学性能,并额外具有良好的抗冲击性和优异的光学透明性。

[0008] 出人意料的是,现已发现聚甲基丙烯酸甲酯系聚合物与低粘度聚合物如聚乳酸(PLA)的合金(任选具有抗冲击改性剂)提供了丙烯酸系丝料,其具有打印所需的柔性和流动性,同时保持了PMMA的透明性和强度。该PMMA共混组合物在挤出为丝料时表现出非常低的直径变化,所得丝料能够卷取。本发明的组合物容易打印,无需粘合剂或加热室。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明涉及适用于材料挤出增材制造法的丙烯酸系合金组合物。所述丙烯酸系合金组合物包含:

[0011] A. 聚合物基体共混物,其包含:

[0012] 1) 一种或多种丙烯酸系聚合物,其具有50,000-300,000、优选75,000-150,000g/mol的重均分子量,且少于5%高于500,000g/mol,

[0013] 2) 5-60重量%、优选9-40重量%的一种或多种与所述丙烯酸系聚合物相容、半混

溶或混溶的低粘度聚合物,所述低粘度聚合物根据ASTM D1238在230℃/10.4kg的力下测定的熔体流速大于10克/10分钟,优选大于25克/10分钟,

[0014] c) 任选的0-60重量%的抗冲击改性剂,优选9-40重量%,

[0015] 其中,按照ASTM C965用旋转粘度计测定,所述丙烯酸系组合物在230℃和 1s^{-1} 的剪切下的粘度小于100,000Pa·s,优选小于10,000Pa·s,更优选50-1,000Pa·s,且在230℃和 100s^{-1} 的剪切速率下的粘度为20-2,000Pa·s。

[0016] 所述组合物可包含添加剂,包括提供视觉特效的添加剂。

[0017] 本发明还涉及用于材料挤出增材制造法的丝料,当用常规丝料挤出设备制备时,该丝料具有非常均匀的直径,其中所述丝料的直径在10英尺区段上的变化小于5%。

[0018] 本发明还涉及使用所述丙烯酸系合金组合物的增材挤出法,以及由所述方法形成的丙烯酸系制品。

[0019] 附图简要说明

[0020] 图1描绘了样品1和3的与剪切相关的粘度。

[0021] 发明详述

[0022] 本发明涉及可通过材料挤出增材制造法(本申请中也称作3D打印)成形的丙烯酸系组合物,可用于该方法的具有非常均匀的直径的丙烯酸系丝料,由本发明的合金组合物制成的丙烯酸系制品,以及用于生产丙烯酸系挤出增材制品的方法。

[0023] 引用的所有参考文献均通过参考纳入本文。如本文所用,除非另有描述,百分数应指重量百分数。分子量是通过GPC测量的重均分子量。在聚合物包含一些交联和因不溶性聚合物部分而不能应用GPC的情况下,采用可溶部分/凝胶部分或者提取之后可溶部分分子量。

[0024] “共聚物”用来指具有两种或更多种不同单体单元的聚合物。“聚合物”用来指均聚物和共聚物。聚合物可以是直链结构、支化结构、星型结构、梳状结构、嵌段结构或任何其他结构。聚合物可以是均质的、非均质的,也可以是共聚单体单元具有梯度分布。

[0025] 如本文所用,“低剪切粘度”是度量较低剪切速率下的熔体粘度(ASTM D3835-0)。这涉及打印后熔体的粘度。出于本发明的目的,测量粘度的低剪切速率是 1s^{-1} 。打印后聚合物合金的实际剪切速率几乎为零。如本文所用,“高剪切粘度”是度量较高剪切速率下的熔体粘度。这涉及熔体移动通过3D打印机上的喷嘴时的粘度。高剪切粘度在本文中是在 100s^{-1} 剪切速率下测量的熔体粘度。由于剪切稀化作用,高剪切下的熔体粘度一般低于低剪切下的聚合物熔体粘度。

[0026] 丙烯酸系合金

[0027] 本发明的丙烯酸系合金包含至少一种丙烯酸系聚合物、至少一种能与该丙烯酸系聚合物混溶、半混溶或相容的低熔体粘度聚合物和任选的抗冲击改性剂。丙烯酸系合金可进一步包含其他添加剂。

[0028] 丙烯酸系聚合物

[0029] 本文所用的“丙烯酸系聚合物”意在包括由甲基丙烯酸烷基酯和/或丙烯酸烷基酯单体形成的聚合物、共聚物 and 三元共聚物,以及它们的混合物。甲基丙烯酸烷基酯单体优选甲基丙烯酸甲酯,它可占单体混合物的50-100%。单体混合物中也可存在0-50%的低含量的其他丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体或其他烯键式不饱和单体,包括但不限于苯乙烯、 α -

甲基苯乙烯、丙烯腈和交联剂。可用于单体混合物中的其他甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯单体包括但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异辛酯和丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯和甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯和甲基丙烯酸硬脂酯、丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸甲氧基乙酯和甲基丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯和甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯,以及丙烯酸二甲氨基乙酯和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯单体。烷基(甲基)丙烯酸如甲基丙烯酸和丙烯酸可用于单体混合物。最优的丙烯酸系聚合物是共聚物,其具有70-99.5重量%的甲基丙烯酸甲酯单元和0.5-30重量%的一种或多种 C_{1-8} 直链或支化烷基丙烯酸酯单元。

[0030] 丙烯酸系聚合物具有50,000g/mol至300,000g/mol、优选75,000g/mol至150,000g/mol的重均分子量。已经发现,采用具有所述范围的较低重均分子量的丙烯酸系物使材料挤出增材打印制品的密度增大,增加透明度,并减少翘曲。

[0031] 较佳的是,丙烯酸系聚合物包含很少或不含非常高分子量部分的聚合物,其中少于5重量%的丙烯酸系聚合物、优选少于2重量%的丙烯酸系聚合物具有大于500,000g/mol的分子量。

[0032] 在另一个实施方式中,丙烯酸系聚合物包含在上述两个实施方式中所述的两种或更多种聚合物的共混物。

[0033] 丙烯酸系聚合物可通过任何已知手段形成,包括但不限于本体聚合、乳液聚合、溶液聚合和悬液聚合。

[0034] 低熔体粘度聚合物

[0035] 丙烯酸系合金组合物中的低熔体粘度聚合物必须与丙烯酸系聚合物相容、半混溶或混溶。低熔体粘度聚合物与丙烯酸系聚合物应能以一定比例共混,从而产生单一均匀混合物,而不会分离成不同的本体相。本文所用的“低熔体粘度聚合物”是指根据ASTM D1238在230℃/10.4kg的力下测定的熔体流速大于10克/10分钟、优选大于25克/10分钟的聚合物。

[0036] 在一个实施方式中,低熔体粘度聚合物是低分子量丙烯酸系聚合物或共聚物,其满足高熔体流速标准。低分子量丙烯酸系聚合物具有小于70,000、优选小于50,000、更优选小于45,000甚至小于30,000g/mol的重均分子量。优选丙烯酸系共聚物,从增加柔性角度出发,优选 T_g 小于100℃、小于90℃的共聚物。

[0037] 在优选的实施方式中,本发明的低熔体粘度聚合物是丙烯酸系聚合物以外的聚合物。本发明的非丙烯酸系低熔体粘度聚合物包括但不限于聚酯、纤维素酯、聚氧化乙烯、聚丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚偏二氟乙烯及其共聚物、烯烃-丙烯酸酯共聚物、烯烃-丙烯酸酯-马来酸酐共聚物、马来酸酐-苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及其混合物。

[0038] 有用的聚酯包括但不限于:聚(对苯二甲酸丁二酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、乙二醇-对苯二甲酸-二醇共聚物(polyethylene terephthalate glycol)、聚乳酸。优选的聚酯是聚乳酸。

[0039] 有用的纤维素酯包括但不限于:纤维素乙酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素乙酸丙酸酯、纤维素乙酸丁酸酯和纤维素乙酸邻苯二甲酸酯。

[0040] 在一个实施方式中,根据凝胶渗透色谱法测定,低熔体粘度聚合物的重均分子量

高于该聚合物的缠结分子量。

[0041] 本发明的低熔体粘度聚合物占总合金组合物的5-60重量%，优选9-40重量%。

[0042] 抗冲击改性剂

[0043] 尽管本发明的丙烯酸系合金可不含抗冲击改性剂，但在优选的实施方式中，丙烯酸系合金包含一种或多种类型的抗冲击改性剂。较佳的是，基于总体合金组合物，丙烯酸系组合物包含5-60重量%、优选9-40重量%、更优选20-45重量%的抗冲击改性剂。抗冲击改性剂可以是本领域已知的任何与丙烯酸系合金组合物相容、混合或半混溶的抗冲击改性剂。有用的抗冲击改性剂包括但不限于直链嵌段共聚物以及软核核-壳抗冲击改性剂和硬核核-壳抗冲击改性剂。在优选的实施方式中，抗冲击改性剂具有丙烯酸系嵌段或丙烯酸系壳。

[0044] 虽然不受限于任何特定理论，据信抗冲击改性剂提供了伸长性、柔性和韧性。

[0045] 在优选的实施方式中，本发明的抗冲击改性剂是多级依序制备的聚合物，其具有包含至少三个层的核/壳颗粒结构，所述至少三个层由硬核层、一个或多个中间弹性层和硬壳层组成。硬核层的存在有良好的抗冲击强度、高模量和优异的抗UV性之间提供了所需的平衡，这是具有软核层的核/壳抗冲击改性剂所不能实现的。

[0046] 硬核层 ($T_g > 0^\circ\text{C}$ ，优选 $T_g > 20^\circ\text{C}$) 通常是单一组成的聚合物，但也可包括与少量低 T_g 种子的组合，硬核层在所述低 T_g 种子上形成。例如，作为硬核层，本发明中可包含分散在硬核层中的5%的少量橡胶核种子，只要这种组合的表现与硬核层相同即可。硬核层可选自满足 T_g 要求的任何热塑性材料。较佳的是，硬核层主要由甲基丙烯酸酯单元、丙烯酸酯单元、苯乙烯单元或其混合物组成。甲基丙烯酸酯单元包括但不限于甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸十五烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯甲酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯和甲基丙烯酸2-甲氧基乙酯。丙烯酸酯单元包括但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯和丙烯酸2-甲氧基乙酯。较佳的是，丙烯酸酯单元选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸辛酯。苯乙烯系单元包括苯乙烯及其衍生物，例如但不限于 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯。在一个实施方式中，硬核层是全丙烯酸系物。

[0047] 一个或多个中间层是弹性的，具有小于 0°C 、优选小于 -20°C 的 T_g 。优选的弹性体包括丙烯酸烷基酯、二烯、苯乙烯系物的聚合物和共聚物及其混合物。较佳的是，软中间层主要由丙烯酸酯单元组成。可用于形成软嵌段的丙烯酸酯单元包括但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸十五烷基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸苯酯、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸苯氧基乙酯、丙烯酸2-羟基乙酯和丙烯酸2-甲氧基乙酯。较佳的是，丙烯酸酯单元选

自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和丙烯酸辛酯。有用的二烯包括但不限于异戊二烯和丁二烯。有用的苯乙烯系物包括但不限于 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯。

[0048] 壳层可由一个或多个 $T_g > 0^\circ\text{C}$ 、更优选 $T_g > 20^\circ\text{C}$ 的壳层组成。壳层可具有与硬核层相同或不同的组成。

[0049] 较佳的是，多级聚合物是三级聚合物，其中各级包括10-40重量%、优选10-20重量%的第一级(a)，40-70重量%、优选50-60重量%的第二中间级(b)和10-50重量%、优选20-40重量%的终级(c)，所有百分数均基于三级聚合物颗粒的总重量。

[0050] 在一个实施方式中，核层是交联的聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物，中间层是交联的聚丙烯酸丁酯-苯乙烯共聚物，外壳是聚甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯共聚物。

[0051] 多级聚合物可通过用于制备多级依序制备的聚合物的任何已知技术制得，例如在事先形成的聚合物产物存在下使后续阶段的单体混合物发生乳液聚合。在本说明书中，术语“依序乳液聚合的”或“依序乳液制备的”是指在水性分散体或乳液中制备的聚合物，在所述水性分散体或乳液中，后继单体加料聚合到预形成的胶乳上或者在预形成的胶乳存在下聚合，所述预形成的胶乳是通过在前的单体加料于在先阶段聚合而制备的。在此类聚合中，后继阶段接续于之前阶段并与之紧密相连。

[0052] 在优选的实施方式中，核/壳颗粒的折射率与由丙烯酸系聚合物和低熔体粘度聚合物制成的基体的总折射率相匹配。匹配是指核/壳颗粒的折射率与基体聚合物共混物的折射率应相差不超过0.03单位，优选不超过0.02单位。

[0053] 在一个实施方式中，通过采用官能单体或通过处理，本发明的丙烯酸系合金可包含反应性官能团。一旦将官能性聚合物加工成有用的制品，然后就可使其反应或交联，如借助于UV辐射或电子束，以提高整体性。本领域已知交联通常提高拉伸模量和弯曲模量，降低交联材料的溶解性和渗透性，根据材料的最终应用，这些都可能是有益的物理性能提升。

[0054] 添加剂

[0055] 丙烯酸系合金可进一步包含通常存在于丙烯酸系配制物中的其他添加剂，包括但不限于稳定剂、增塑剂、填料、着色剂、颜料、抗氧化剂、抗静电剂、表面活性剂、调色剂、折射率匹配添加剂、具有特定光衍射或光反射特性的添加剂和分散助剂。若添加填料，它们可占丙烯酸系合金组合物总体积的0.01-50体积%，优选0.01-40体积%，最优选0.05-25体积%。

[0056] 填料可以是粉末、小板、珠粒和颗粒的形式。优选具有低长宽比的更细材料，以避免对喷嘴的可能污染，但丙烯酸系合金采用更大的喷嘴尺寸时，这一点不那么重要。有用的填料包括但不限于碳纤维、碳粉、磨碎碳纤维、碳纳米管、玻璃珠、玻璃纤维、纳米氧化硅、聚芳酰胺纤维、聚芳基醚酮纤维、 BaSO_4 、滑石、 CaCO_3 、石墨烯、纳米纤维(通常具有100-150纳米的平均纤维长度)以及空心玻璃或陶瓷球。

[0057] 在一个实施方式中，添加填料以产生特殊视觉效果。有用的填料包括着色剂、染料和无机颗粒，包括荧光染料、金属碎屑和片料。

[0058] 具有金属外观或乳白外观的天然杂色材料可用来模拟自然材料，如花岗岩、矿物、石头、金属矿。基于合金组合物的重量，金属或珠光材料在合金中的含量为0.01-10重量%，优选3.5-6.5重量%。在一个实施方式中，合金组合物包含珠光配混物，不含金属配混物。在

另一个实施方式中,热塑性复合材料包含珠光配混物和金属配混物。在一个优选的实施方式中,热塑性复合材料包含金属配混物,不含珠光配混物。

[0059] 可用于本发明的金属配混物包括但不限于金属片、碎块和碎屑。有用的金属配混物包括金属,含金属分子和过渡金属络合物,或镧系金属,以及它们的组合。例子包括铝、铜、银、金、铂、钯、镍、钴、锡、铌、铬、不锈钢及其组合或合金,包括例如黄铜和青铜。金属配混物也可以是金属碳化物、金属氧化物、金属氮化物、金属硫化物及其组合。金属配混物的颗粒尺寸可以是在最大方向上平均为1-25微米,优选2-20微米。金属配混物可以是平坦片料,也可以是各种形状的颗粒。金属片状颜料通常具有40-150nm的厚度。

[0060] 可用于本发明的珠光配混物是本领域已知的那些,包括但不限于矿物云母小板(其为白云母或氟化氢氧化铝钾)和基于二氧化钛的小板。这些小板涂覆有金属氧化物薄层,所述金属氧化物选自金红石二氧化钛、氧化铁和氧化锡及其混合物。珠光配混物小板一般具有约2-130微米、更优选约10-50微米的颗粒尺寸。珠光颜料可以是有色或无色的。

[0061] 合金

[0062] 丙烯酸系聚合物、低熔体粘度聚合物和任选的抗冲击改性剂及其他添加剂可以任意顺序共混在一起,并且可采用本领域已知的任何手段形成本发明的丙烯酸系合金组合物。例如,各组分可在熔化前干混,或者直接熔融共混在一起,如在挤出机中,或者在合适的溶剂中均匀混合。

[0063] 本发明的丙烯酸系合金组合物可通过其低剪切粘度和高剪切粘度限定。较佳的是,按照ASTM C965用旋转粘度计在 1s^{-1} 测定,本发明的丙烯酸系合金组合物具有小于100,000Pa·s的低剪切粘度,优选在230℃的温度下具有小于10,000Pa·s、更优选小于1,000Pa·s的低剪切粘度。较佳的是,低剪切粘度大于50Pa·s,更优选大于100Pa·s。若低剪切粘度小于此值,在生产丝料时可能没有足够的熔体强度。不受限于任何特定理论,这种低剪切粘度范围似乎允许打印的聚合物留在原地,但仍具有足够的流动性,以便进行良好的层间粘附和熔合。所述低剪切和高剪切粘度范围是就加入添加剂之前的合金组合物而言的。一些添加剂可能将粘度推向更高的值。

[0064] 较佳的是,在沉积温度和 100s^{-1} 下,丙烯酸系合金组合物具有20-2,000Pa·s、优选25-1,000Pa·s、更优选30-500Pa·s的高剪切粘度。关键的粘度特性是材料出喷嘴时的粘度与热塑性材料固化时材料保持的流动程度的综合表现。测定高剪切和低剪切粘度所用的典型喷嘴温度为230℃。

[0065] 本发明的组合物的关键性能包括:

[0066] 1) 优异的光学透明性当根据ASTM D1003测定时,用本发明的透明丙烯酸系合金组合物形成的具有2mm厚度的压缩模塑板具有大于80%、优选大于90%、最优选大于92%的总白光透射率,以及小于10%、优选小于4%的雾度。

[0067] 2) 断裂拉伸伸长率根据ASTM D638测量,本发明的组合物具有大于10%、优选大于20%的拉伸伸长率。

[0068] 3) 很少或没有翘曲,如利用以下翘曲试验所测:通过喷嘴两次喷射到已加热至材料的维卡温度的热玻璃基板上,打印高约1cm、长2-20cm的各种薄壁。通过从侧面观察打印材料,根据脱离基板的程度,定量观察翘曲程度(参见实施例3中的解释)。翘曲涉及部件附着到熔体挤出打印机基板上的能力,这种能力是成功打印所必需的。

[0069] 4) 屈服应力:当根据ASTM D638测定时,屈服应力大于30MPa,更优选大于35MPa。

[0070] 5) 填充密度:通过用材料的本体密度除打印部件的密度来进行计算,用本发明的丙烯酸系合金组合物通过挤出增材制造的制品具有大于85%、优选大于90%、最优选大于95%的填充密度。

[0071] 6) 打印制品透明度:当利用ASTM D1003在2.1mm厚的样品上测量且打印制品具有10层、每层具有0.4mm线宽时,用丙烯酸系合金组合物通过挤出增材制造的制品具有大于50%、优选大于60%、更优选大于65%的透光率。

[0072] 丝料

[0073] 在一个实施方式中,将丙烯酸系组合物挤出成丝料,用于材料挤出增材法。丝料可以是单股丙烯酸系组合物,或者可以是共挤出多相(multiphase)丝料形式。在一个实施方式中,丝料具有丙烯酸系合金的中间层组合物,它被包含不同的丙烯酸系组合物的外皮包围,例如包含特殊效应添加剂,或者反之。

[0074] 由本发明的丙烯酸系组合物形成的丝料很少有收缩或翘曲,形成直径非常均匀的丝料。具有本发明的丙烯酸系组合物的丝料在10英尺长度上的直径变化小于 $\pm 5\%$,优选在10英尺长度上的直径变化小于3%。丝料直径的低变化对其用于材料挤出增材制造法是关键因素,因为对进料速率、进而对所得打印制品的密度的计算是以假定丝料直径不变的计算为基础的。

[0075] 材料挤出增材法

[0076] 本发明的丙烯酸系合金用作粉料或粒料,在优选实施方式中形成为丝料,一般通过挤出法形成。

[0077] 丙烯酸合金组合物在有丝料或无丝料(任何直径,包括1.75mm、2.85mm或其他尺寸)且具有任意大小的喷嘴的材料挤出(熔融沉积成型、熔丝制造)型3D打印机中进行3D打印,速度为能够利用丝料、粒料、粉料或其他形式的丙烯酸系合金组合物的任何速度。本发明的3D打印不是激光烧结工艺。为此目的,所述组合物可制成丝料。它们甚至有可能喷雾-喷嘴喷射到要打印的表面(喷雾熔融塑料)上,如阿博格无模成型技术(Arburg Freeformer technology)。

[0078] 对打印过程的一般描述可包括以下步骤:将丙烯酸系合金组合物丝料、粒料或粉料喂入3D打印机。设定打印机的电脑控制程序,为材料提供设定的体积流量,并以特定的间隔将打印行空开。机器以设定的速度将丙烯酸系合金组合物送至加热的喷嘴,打印机将喷嘴移入恰当位置,以沉积设定量的丙烯酸系合金组合物。

[0079] 在优选的实施方式中,聚合物如上文所述具有低剪切熔体粘度。打印机通常具有50-150°C(优选高于60°C)的加热床。

[0080] 在一个优选的实施方式中,对3D打印机编程,以稍微过量1-10%的过流量(overflow)操作。这意味着打印机喂入的丙烯酸系合金组合物的量超过形成3D制品所需的计算量。过流量将丙烯酸系合金组合物更紧地压到一起,增加了部件密度,同时增加了打印制品的强度、机械性能和光学性能。过流量可通过两种不同手段设定。在第一种方法中,设定软件,在喷嘴中喂入比正常所需的更高百分比的材料。在第二种方法中,设定软件,减小行与行之间的间距,从而在行间产生重叠,导致额外的材料被打印到制品中。

[0081] 可调整3D打印机的工艺参数,最大程度减小收缩和翘曲,产生具有最佳强度和伸

长率的3D打印部件。选定工艺参数的应用适合任何挤出/熔体3D打印机,优选丝料打印。

实施例

[0082] 样品:

[0083] 样品1:它是与聚乳酸共混的抗冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯聚合物,具有35-45%的抗冲击改性剂和约25-35%的聚乳酸,在230℃和3.8kg条件下的熔体流速约为3.9g/10分钟。

[0084] 样品2(对比):它是与聚乳酸共混的抗冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯聚合物,具有20-30%的抗冲击改性剂和约35-40%的聚乳酸,在230℃和3.8kg条件下的熔体流速约为3.9g/10分钟。该丙烯酸共聚物包含高分子量聚合物组分。

[0085] 样品3:它是与聚乳酸共混的抗冲击改性的聚甲基丙烯酸甲酯聚合物,具有25-35%的抗冲击改性剂和约25-35%的聚乳酸,在230℃和3.8kg条件下的熔体流速约为15g/10分钟。

[0086] 样品4:不含高分子量组分的抗冲击改性的丙烯酸系共聚物,具有35-42%的抗冲击改性剂和约10-15%的消光剂。

[0087] 图1显示了若干样品在不同剪切速率下的粘度。

[0088] 实施例1. 制备丝料的方法

[0089] 使用桌面型迷你挤出机(螺杆长度约1英尺)Filabot挤出机,通过输入干燥粒料和产出丝料来制备丝料。Filabot只有一种可调设定(挤出温度),利用该设定和空气冷却距离(从挤出机到收集箱的高度),我们能够将丝料的直径调整到所需的丝料直径(2.75-2.9mm之间)。一旦设定好,挤出的丝料的直径将非常均匀,其变化在均值的 $\pm 0.05\text{mm}$ 以内。实施例中使用的温度在180-210℃之间。更低的温度会导致挤出机螺杆停止转动(扭矩太高),而更高的温度会导致丝料相互粘结,因为冷却时间/距离不够。在具有更强扭矩和冷却线的更强劲系统中,可增加加工范围。

[0090] 实施例2. 挤出打印

[0091] 丝料干燥过夜,并在Ultimaker®2桌面型FDM(FFF,材料挤出)机上进行3D打印。通过Ultimaker提供的标准3D软件Cura操控设计和切片。除非另有说明,否则,这里的所有部件都是固体打印的,具有0.8mm的壁,对角交叉填入,每层厚度为0.2mm,喷嘴直径为0.4mm。为得到最佳结果,喷嘴温度设定在230-250℃之间,打印床加热至75℃,打印速度在正常(50mm/s)基础上加5-10%的过流量(用于增加部件密度),风扇速度为50%。玻璃板上不需要胶或粘合剂。玻璃板冷却时,挤出打印的部件弹开。

[0092] 实施例3. 翘曲测试

[0093] 进行简单测试,以测量和比较各种材料在3D打印床上的底材翘曲(底材翘曲很关键,因为若部件没有附着到底材上,则部件不能打印,它是整体翘曲的指征,虽然整体翘曲更难定量)。

[0094] 该测试包括在加热的玻璃板(加热至材料的维卡温度)上打印不同材料的各种长度的细线/壁(厚0.8mm,喷嘴的两条通道),然后观察,看哪些材料和什么长度的部件翘曲/脱离玻璃板。所测长度为2cm至20cm,高度约为1cm。

[0095] 然后,从边缘评价每次打印,显示没有翘曲、偶尔翘曲(有些打印翘曲,其他时候没

有)、小翘曲(自底材的任何脱离)、中等翘曲(距离底材几毫米)、大翘曲(距离底材>0.5cm)、不能打印(部件在完成打印前脱离底材)。结果示于表1中。

[0096] 结果发现,颜料能起作用,但总体上我们从纯材料看到,PLA没有翘曲,而ABS翘曲厉害,如所预期的那样。

[0097] 样品1和样品3都不含超高分子量组分,它们也没有翘曲。含有一些高分子量PMMA组分的样品2发生翘曲,样品4也是如此。样品3看上去比样品1表现更好,但它们都比丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)表现得显著更好,类似于聚乳酸(PLA)。在空气中目测翘曲时(在空气中打印尖锐边缘并寻找翘曲),我们看到样品3表现最好,即便不是好于PLA,也是与之类似。

[0098] 表1

[0099]

样品		测试次数	长度（cm）										
[0100]			2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	
	PLA（Ultimaker 蓝）	无胶	5	A	A	A	B	B	B	C	D	D	E
		胶棒	1	A	A	A	A	A	C	C	D	D	E
	PLA（无色）	无胶	2	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	ABS（黑色）	无胶	1	C	D	D	E	E	E	E	E	E	
	样品 1	无胶	3	A	A	A	A	A	B	B	B	C	C
	样品 2	无胶	1	A	A	A	C	F	F	F	F	F	
	样品 3	无胶	2	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A
样品 4	无胶	1	A	F	F	F	F	F	F	F	F	F	

[0101] A=无翘曲,B=偶尔翘曲,C=小翘曲,

[0102] D=中等翘曲,E=大翘曲,F=不能打印

[0103] 实施例4.打印部件—机械性能和光学性能

[0104] 打印2x2英寸、2.1mm厚的正方形板,以测量密度、透光率和雾度。在XY方向上打印第IV类拉伸棒(平躺在打印床上),以测试xy拉伸性能。密度通过体积密度(重量除以所测体积)和比重度量。比重在我们的所有测量中都稍微偏高(1-2%)。填充密度是打印部件的密度(通过体积法或比重法测量)除以材料的本体密度。

[0105] 表2中的结果显示,升高(样品1中)树脂的温度(降低粘度)或者换成粘度更低的树脂(样品3与样品1对比),则密度和透光率增加。单独通过3D打印来改善整体透明度是有限制的。已知某些后加工操作,如涂覆打印的部件或者溶解外层,可以导致透明度增加。雾度结果显示,增加喷嘴温度和降低粘度导致雾度降低。此外,虽然在这里没有定量,%过流量也影响填充密度(0-5%),在5%之后没有看到更多的改善。

[0106] 表2

[0107]	样品 (打印温度/过流量%)	基于体积的填充密度 (%)	透光率, 2.1mm %	雾度 %
	样品 3 (240/5)	97.4	70	90.2
	样品 3 (230/5)	95.0	69	94.3
[0108]	样品 1 (250/5)	95.4	66	97.9
	样品 1 (230/5)	93.1	58	98.4

[0109] 下面表3列出了机械结果。本发明的样品1和3在伸长率上给出了显著的改善(13-20%的断裂应变,相比于ABS和PLA的6%),同时与ABS相比保持了类似或改善的屈服应力。

[0110] 表3

[0111]	打印机类型	材料	屈服应力 (MPa)	断裂应变 (%)
	打印, 5%过流量	样品1	35	19.1
	打印, 5%过流量	样品3	43	13.5
	打印, 5%过流量	ABS	34	6
	打印	PLA	52	6

[0112] 在本说明书中,已经以能够清楚、简明地撰写说明书的方式描述了各种实施方式,但应理解的是,其本意是各种实施方式可以在不背离本发明的情况下进行各种分合。例如,应理解的是,本文所述的所有优选特征都适用于本文所述发明的各个方面。

[0113] 本发明的各个方面包括:

[0114] 1. 一种用于材料挤出增材制造的丙烯酸系合金组合物,所述丙烯酸系组合物包含:

[0115] A. 聚合物基体共混物,其包含:

[0116] 1) 一种或多种丙烯酸系聚合物,其具有50,000-300,000、优选75,000-150,000g/mol的重均分子量,

[0117] 2) 5-60重量%、优选9-40重量%的一种或多种与所述丙烯酸系聚合物相容、半混溶或混溶的低粘度聚合物,所述低粘度聚合物根据ASTM D1238在230℃/10.4kg的力下测得的熔体流速大于10克/10分钟,优选大于25克/10分钟,

[0118] c) 任选的0-60重量%、优选9-40重量%的抗冲击改性剂,

[0119] 其中按照ASTM C965用旋转粘度计测定,所述丙烯酸系组合物在230℃的温度和 $1s^{-1}$ 的剪切下的粘度小于100,000Pa·s,优选小于10,000Pa·s,更优选50-1,000Pa·s,且在230℃的温度和 $100s^{-1}$ 的剪切速率下的粘度为20-2,000Pa·s,优选25-1,000Pa·s,更优选30-500Pa·s。

[0120] 2. 根据方面1所述的丙烯酸系组合物,其中所述丙烯酸系聚合物包含少于5重量%的重均分子量大于500,000g/mol的聚合物,优选少于2重量%的重均分子量大于500,000g/mol的聚合物。

[0121] 3. 根据方面1或2所述的丙烯酸系组合物,其中所述组合物包含两种或更多种不同的丙烯酸系聚合物。

[0122] 4. 根据方面1-3中任意一项所述的丙烯酸系组合物,其中所述聚合物基体共混物包含一种重均分子量为50,000-300,000g/mol的丙烯酸系聚合物A1),且第二丙烯酸系聚合物是低粘度聚合物A2)。

[0123] 5. 根据方面1-4中任意一项所述的丙烯酸系组合物,其中所述丙烯酸系聚合物包含至少60重量%、优选70-99.5重量%的甲基丙烯酸甲酯单体单元。

[0124] 6. 根据方面1-5中任意一项所述的丙烯酸系组合物,其中所述低粘度聚合物是重均分子量小于50,000的低分子量丙烯酸系聚合物。

[0125] 7. 根据方面1-6中任意一项所述的丙烯酸系组合物,其中所述低粘度聚合物不是丙烯酸系聚合物,并且所述低粘度聚合物选自下组:聚酯、纤维素酯、聚氧化乙烯、聚丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、苯乙烯-丙烯腈共聚物、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、烯炔-丙烯酸酯共聚物、烯炔-丙烯酸酯-马来酸酐共聚物、聚偏二氟乙烯和马来酸酐-苯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0126] 8. 根据方面7所述的丙烯酸系组合物,其中所述聚酯选自下组:聚(对苯二甲酸丁二酯)、聚(对苯二甲酸乙二酯)、乙二醇-对苯二甲酸-二醇共聚物、聚乳酸。

[0127] 9. 根据方面1-8中任意一项所述的丙烯酸系组合物,其中所述低粘度聚合物是聚乳酸。

[0128] 10. 根据方面7所述的丙烯酸系组合物,其中所述纤维素酯选自下组:纤维素乙酸酯、纤维素三乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素乙酸丙酸酯、纤维素乙酸丁酸酯和纤维素乙酸邻苯二甲酸酯。

[0129] 11. 根据方面1-10中任意一项所述的丙烯酸系组合物,其中所述抗冲击改性剂是硬核核-壳抗冲击改性剂。

[0130] 12. 根据方面1-11中任意一项所述的丙烯酸系组合物,其中所述组合物是透明的,当根据ASTM D1003测定时,用所述组合物压缩模塑形成的具有2mm厚度的板具有大于80%、优选大于90%、最优选大于92%的总白光透射率,以及小于10%、优选小于4%的雾度。

[0131] 13. 根据方面1-12中任意一项所述的丙烯酸系组合物,其中所述抗冲击改性剂是与丙烯酸系基体聚合物在折射率上相匹配的,其中核-壳颗粒的折射率与基体聚合物合金的折射率相差不超过0.03单位,优选不超过0.02单位。

[0132] 14. 根据方面1-13中任意一项所述的丙烯酸系组合物,其中所述组合物是粉料、粒料或丝料的形式。

[0133] 15. 根据方面1-14中任意一项所述的丙烯酸系组合物,还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自下组:填料、碳纤维、磨碎碳纤维、碳粉、碳纳米管、玻璃珠、玻璃纤维、纳米氧化硅、粘土、纳米粘土、聚芳酰胺纤维、聚芳基醚酮纤维、BaSO₄、滑石、CaCO₃、石墨烯、多种磨碎碳纤维、纳米纤维和空心球、染料、着色剂、金属颗粒、金属片、乳白染料、荧光染料及其混合物。

[0134] 16. 一种用方面1-15中任意一项所述的丙烯酸系合金组合物通过材料挤出增材制造法制成的丙烯酸系制品。

[0135] 17. 根据方面16所述的制品,其中所述制品具有以下一种或多种性质:

[0136] a) 根据ASTM D638测量,大于10%、优选大于20%的拉伸伸长率,

[0137] b) 大于85%、优选大于90%、最优选大于95%的填充密度,

- [0138] c) 当根据ASTM D638测量时大于35MPa的屈服应力,
- [0139] d) 当利用ASTM D1003在2.1mm厚的样品上测量时大于50%、优选大于60%、更优选大于65%的透光率。
- [0140] 18. 一种用于3D打印的丝料,其包含方面1-15中任意一项所述的组合物,其中所述丝料在10英尺长度上的直径变化小于 $\pm 5\%$ 。
- [0141] 19. 根据方面18所述的丝料,其中所述丝料是共挤出的多相丝料。
- [0142] 20. 根据方面18或19所述的丝料,其中所述多相丝料包含一种或多种提供视觉特效的添加剂。
- [0143] 21. 一种用于形成挤出增材(3D)丙烯酸系制品的方法,其包含以下步骤:
- [0144] - 为打印所述制品预设3D打印机软件至设定的体积流量和行间距;
- [0145] - 将根据方面1-15中任意一项所述的丙烯酸系合金组合物以丝料、粒料或粉料形式喂入3D打印机;
- [0146] - 通过打印机将丙烯酸系组合物熔体喂入加热的喷嘴;
- [0147] - 以软件设定的行间距和流速将丙烯酸系组合物熔体沉积在设定的位置,以形成制品。
- [0148] 22. 根据方面21所述的方法,其中所述流速和/或行间距代表10-20体积%的过流量。
- [0149] 23. 根据方面21或22所述的方法,其中所述喷嘴被加热到190-250℃、优选210-240℃。

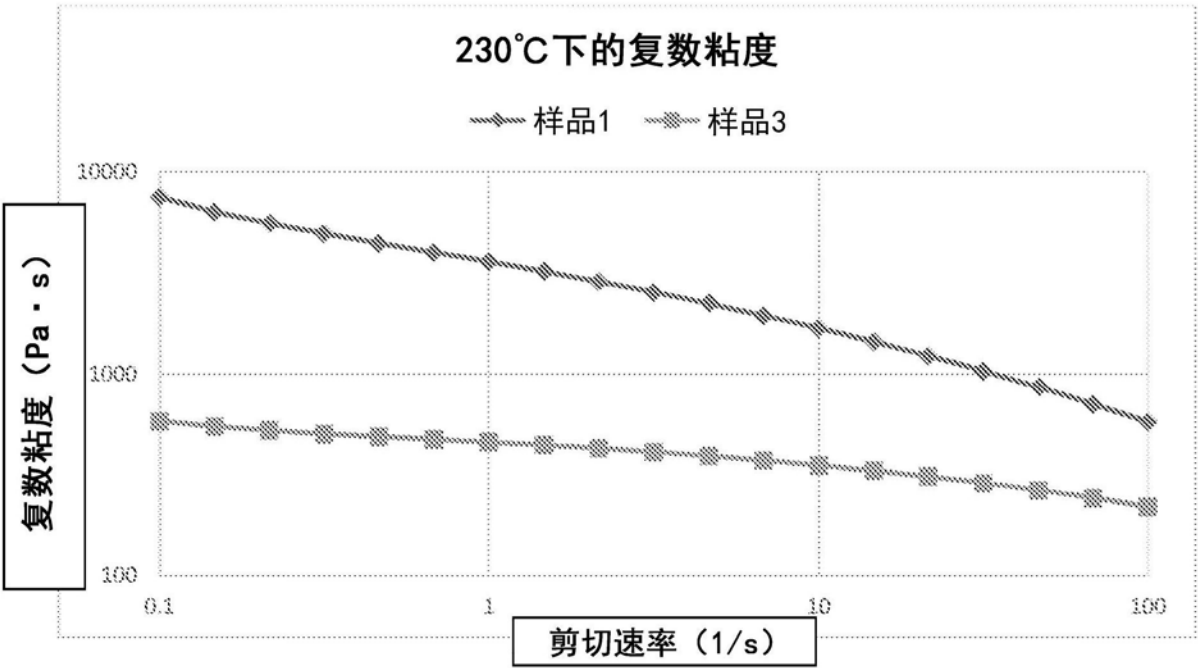


图1