

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2016年3月17日 (17.03.2016) WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2016/037555 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 133/04 (2006.01) *C09D 133/02* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2015/089097

(22) 国际申请日: 2015年9月8日 (08.09.2015)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201410459324.1 2014年9月10日 (10.09.2014) CN

(71) 申请人: 珠海天威飞马打印耗材有限公司
(PRINT-RITE UNICORN IMAGE PRODUCTS CO., LTD. OF ZHUHAI) [CN/CN]; 中国广东省珠海市南屏科技工业园屏北一路 32 号, Guangdong 519060 (CN)。

(72) 发明人: 余嘉 (YU, Jia); 中国广东省珠海市南屏科技工业园屏北一路 32 号, Guangdong 519060 (CN)。

(74) 代理人: 珠海智专专利商标代理有限公司 (INNO-PAT INTELLECTUAL PROPERTY CO., LTD.); 中国广东省珠海市南屏坪岚路南屏企业大厦第六层, Guangdong 519060 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

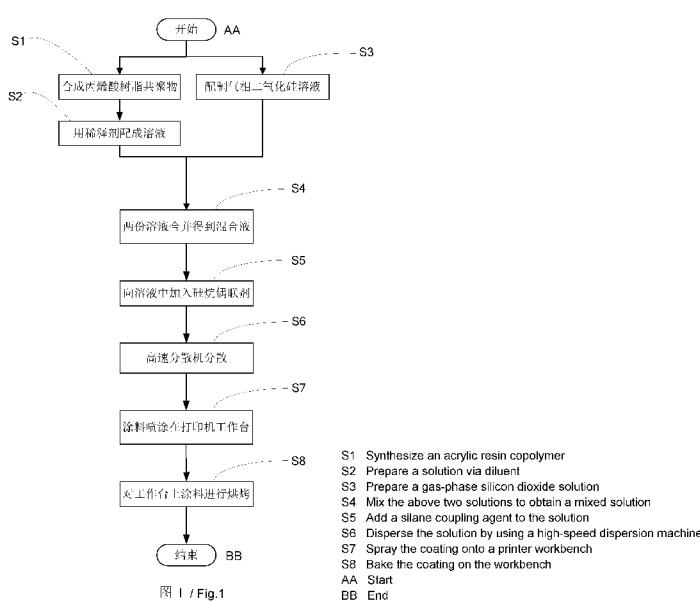
— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: 3D PRINTER AND PREPARATION METHOD OF WORKBENCH FILM LAYER THEREOF, AND 3D PRINTER WORKBENCH COATING AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 发明名称: 一种 3D 打印机及其工作台膜层的制备方法、涂覆在 3D 打印机工作台的涂料及其制备方法



(57) Abstract: A coating applied to a 3D printer workbench, prepared from the following constituents in parts by mass: 10-25 parts of an acrylic resin copolymer, 0.2-0.8 parts of a gas-phase silicon dioxide, 0.2-0.6 parts of a silane coupling agent and 25-65 parts of a diluent. The preparation method of the coating comprises: preparing a mixed solution of the acrylic resin copolymer, the gas-phase silicon dioxide and the diluent, adding the silane coupling agent to the mixed solution, and uniformly mixing the mixed solution to obtain the coating.

(57) 摘要: 一种应用于 3D 打印机工作台的涂料, 由以下质量份的组分制备获得: 丙烯酸树脂共聚物 10-25, 气相二氧化硅 0.2-0.8, 硅烷偶联剂 0.2-0.6, 稀释剂 25-65。该涂料的制备方法是, 先制备丙烯酸树脂共聚物、气相二氧化硅和稀释剂的混合液, 然后将硅烷偶联剂加入到该混合液中, 均匀混合得到涂料。

说明书

发明名称: 一种3D打印机及其工作台膜层的制备方法、涂覆在3D打印机工作台的涂料及其制备方法

技术领域

[1] 本发明涉及一种涂料，具体涉及一种涂覆在3D打印机工作台的涂料以及这种涂料的制备方法、涂覆有这种涂料的3D打印机以及在3D打印机上涂覆这种涂料制成的膜的方法。本申请是基于申请日为2014年9月10日，申请号为201410459324.1的中国发明专利申请，该申请的内容引入本文作为参考。

背景技术

[2] 3D打印技术为快速成型技术的一种，其常见的打印过程为：先通过计算机建模软件建模，再将建成的三维模型“分区”成逐层的截面，即切片，从而指导打印机逐层打印。

[3] 目前市场上的快速成型技术主要分为熔融层积成型技术（FDM）、三维印刷技术（3DP）、立体平版印刷技术（SLA）、选区激光烧结（SLS）、激光成型技术（DLP）和UV紫外线成型技术等。熔融挤压堆积成型技术（FDM）是3D打印技术中常用的一种技术工艺，原理是利用热塑性聚合物材料在熔融状态下，从喷头处挤压出来，凝固形成轮廓形状的薄层，再一层一层地叠加最终形成产品。目前市场上熔融挤压堆积成型技术较常用的聚合物材料是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物（ABS）、聚乳酸（PLA）、尼龙（PA）和聚碳酸酯（PC）。

[4] 在3D打印机工作过程中，当约为220°C的熔融材料，如ABS或者PLA从喷头挤压到工作台上之后，熔融材料开始转化为固态，此时工作台与熔融材料的接触面会产生一个瞬时附着力，附着力必须足够大才能够保证打印过程的顺利进行，如果附着力偏小则不能完成成型过程。而在打印物体形成之后，在打印物体温度逐渐下降的过程中，附着力会相应下降，当打印物体温度至室温，附着力必须足够小，这样才能够保证打印物体易于从工作台取下。

[5] 然而，3D打印过程中，如果直接将熔融材料打印在工作台上，打印出来的物体的分子将与工作台的分子互相渗透，导致打印的物体和工作台强烈地粘合在一

起，难以取下打印完成的物体。现有技术中，3D打印机的工作台上通常会贴有一层贴纸，然而，打印材料如聚乳酸在高温熔融后会直接渗入贴纸的内部，与贴纸粘连，当打印物体冷却至室温后，由于打印物体与贴纸粘连在一起，因此不易取下。实际工作中需要用小铲将物体与贴纸分离，这样的操作势必容易破坏物体和贴纸，而每完成一件或数件打印物品后就需要对工作台的贴纸进行更换，而实际工作中更换贴纸的工艺繁琐，成本显著提高。

对发明的公开

技术问题

- [6] 本发明针对以上问题，主要提供一种涂覆在3D打印机工作台的涂料以及这种涂料的制备方法。
- [7] 此外，本发明还提供一种制备贴在3D打印机工作台膜层的方法以及由此形成的3D打印机。

问题的解决方案

技术解决方案

- [8] 为了实现上述的主要目的，本发明提供的涂覆在3D打印机工作台的涂料由以下质量份的组分制备获得：
- [9] 丙烯酸树脂共聚物 10至25质量份；
- [10] 气相二氧化硅 0.2至0.8质量份；
- [11] 硅烷偶联剂 0.2至0.6质量份；
- [12] 稀释剂 25至65质量份。
- [13] 一个优选的方案是，丙烯酸树脂共聚物至少包括以下单体中的一种：丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟丙酯、叔碳酸缩水甘油酯。
- [14] 本发明还提供一种涂覆在3D打印机工作台的涂料制备方法，该方法包括以下步骤：（1）制备混合液，混合液的质量份的组分为：丙烯酸树脂共聚物为10至25质量份；气相二氧化硅为0.2至0.8质量份；稀释剂为25至65质量份；（2）将0.2至0.6质量份的硅烷偶联剂加入步骤（1）混合液中，均匀混合后得到涂料。
- [15] 优选地，步骤（1）的混合液的制备方法包括以下步骤：（a）将0.2至0.8质量

份的气相二氧化硅溶于15至35质量份的稀释剂，完全溶解后形成溶液A；（b）将丙烯酸树脂共聚物10至25质量份溶于10至30质量份的稀释剂。完全溶解后形成溶液B；（c）将溶液A与溶液B混合，得到混合液。

[16] 本发明还提供一种3D打印机，包括工作台和涂覆在工作台上的膜层，其中，涂覆在工作台上的膜层由以下质量份的组分制备获得：丙烯酸树脂共聚物为10至25质量份；气相二氧化硅为0.2至0.8质量份；硅烷偶联为0.2至0.6质量份。

[17] 本发明还提供一种制备涂覆在3D打印机工作台上膜层的方法，包括以下步骤：（1）制备混合液，混合液的质量份的组分为：丙烯酸树脂共聚物为10至25质量份；气相二氧化硅为0.2至0.8质量份；稀释剂为25至65质量份；（2）将0.2至0.6质量份的硅烷偶联剂加入步骤（1）混合液中，均匀混合后得到涂料。（3）将步骤（2）的涂料喷涂于工作台，150°C至180°C烘烤60至90分钟。

[18] 优选地，步骤（1）的混合液的制备方法包括以下步骤：（a）将0.2至0.8质量份的气相二氧化硅溶于15至35质量份的稀释剂，完全溶解后形成溶液A；（b）将丙烯酸树脂共聚物10至25质量份溶于10至30质量份的稀释剂。完全溶解后形成溶液B；（c）将溶液A与溶液B混合，得到混合液。

发明的有益效果

有益效果

[19] 本发明提供的涂覆在3D打印机工作台涂料制备方法具有步骤少、易操作、时间短等优点，能够实现规模化工业生产。此外，通过上述制备方法得到的涂料使用安全、环境友好、价格低廉。

[20] 采用本发明的方法中步骤（1）所制得混合液的过程简便，易于操作，并且在实验过程中发现采用这种配制方法，溶质溶解过程迅速、分散均匀，缩短了混合液的配制时间，并且混合液中溶质的分散效果优于其它配制方法。

[21] 本发明提供的3D打印机在工作台上有膜层，膜层的表面为多孔硅结构，下部为致密的耐高温丙烯酸树脂共聚物膜。该膜层具备了以下两个特点：一方面，当高温熔融材料与膜层接触后温度开始下降并会产生一个很强的瞬时附着力，从而顺利完成物体的打印过程，当打印过程结束后，物体冷却至室温，打印物体与膜层之间的附着力会变小，直接用手便可取下物体；另一方面，工作台上的

膜层经过一次喷涂形成后，使用寿命长，避免了频繁更换工作台上膜的操作，打印效率提升，成本降低。

对附图的简要说明

附图说明

[22] 图1是本发明制备3D打印机工作台上膜层的方法实施例的流程图。

[23] 图2是本发明3D打印机实施例的示意图。

[24] 图3是本发明3D打印机实施例中工作台的剖视图。

发明实施例

本发明的实施方式

[25] 本发明的涂料用于涂覆在3D打印机的工作台上，涂覆有这种涂料的3D打印机在打印完成物体后，可以方便地将打印完成的物体从工作台上取下。下面将详细介绍这种涂料、涂料的制备方法以及涂覆有这种涂料的3D打印机。

[26] 涂覆在3D打印机工作台涂料的制备方法：

[27] 如图1所示，制备涂覆在3D打印机工作台的涂料时，首先执行步骤S1，合成丙烯酸树脂共聚物。首先，在装有搅拌器、冷凝器、温度计和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中加入溶剂，活性中间体叔碳酸缩水甘油酯，将丙烯酸单体混合备用，丙烯酸单体可以选取甲基丙烯酸甲酯（MMA）、丙烯酸丁酯（BA）、甲基丙烯酸（MAA）、基丙烯酸羟丙酯（HPMA）中的一种或多种，单体聚合的引发剂溶解在混合的丙烯酸单体中。然后，将烧瓶中溶剂升温至90°C后滴加丙烯酸混合单体，约2.5小时滴加完毕。保持温度恒定，继续反应3小时左右，制得略带浅黄色的透明黏稠液体。接着，降温至60°C左右，加入定量的胺中和剂10到20份，继续搅拌0.5小时，以滴加的方式将水加入体系中，制得丙烯酸树脂共聚物。

[28] 优选地，在反应体系中可以加入异氰酸酯固化剂（GH），以提升丙烯酸单体的性能。更优选地，异氰酸酯固化剂的最佳加入量为总反应体系质量的0.8%，按此比例加入异氰酸酯，丙烯酸的粘接性和耐高温性能优异。

[29] 可选地，丙烯酸树脂共聚物由东莞市新天地科技有限公司提供，产品型号为WZ510的产品。采用该公司提供的丙烯酸树脂共聚物符合本发明对于丙烯酸树脂共聚物的特殊要求，缩短了制备涂料的时间。

- [30] 接着，执行步骤S2，将步骤S1得到的丙烯酸树脂共聚物溶解在稀释剂中配成溶液A。本实施例中所使用的稀释剂可以选择以下溶剂中的一种或者两种以上溶剂的混合溶剂：醋酸乙酯、醋酸戊酯、醋酸丁酯。执行步骤S1与步骤S2的同时，执行步骤S3，将气相二氧化硅溶解在稀释剂中配成溶液B。
- [31] 执行步骤S1、S2与步骤S3后，执行步骤S4，将步骤S2得到的溶液A与步骤S3得到的溶液B混合得到混合液C，其混合过程可以将溶液A滴入溶液B，或者溶液B滴入溶液A。然后，执行步骤S5，将步骤S4中得到的混合液C与硅烷偶联剂混合得到混合液D。优选地，将硅烷偶联剂逐滴加入到混合液D中。硅烷偶联剂选取以下试剂中的一种或者两种以上试剂的混合物： β -（3，4-环氧环己基）乙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷。最后，执行步骤S6，将步骤S5得到的混合液D充分溶解、分散得到涂料。作为优选的技术方案，采用高速分散机对混合液D进行分散，分散时间为1至2小时。
- [32] 下面通过多个实施例介绍涂覆在3D打印机工作台涂料的具体制备方法。
- [33] 实施例1：
- [34] 步骤1：将40质量份的N-甲基二乙醇胺（DEMA）、10质量份的三乙胺（TEA）、7.1质量份的叔碳酸缩水甘油酯（E10）加入四口烧瓶中，升温至90°C后，开始滴加混合溶液，该混合溶液成份为：27质量份的甲基丙烯酸甲酯（MMA）、6质量份的丙烯酸丁酯（BA）、0.4份质量份的甲基丙烯酸（MAA）、9质量份的甲基丙烯酸羟丙酯（HPMA）和0.4质量份的过氧化苯甲酰（BPO）引发剂、0.1质量份的引发剂助剂BYK，使用2.5小时的时间滴加混合单体。保持温度恒定，继续反应持续3小时，制得略带浅黄色的透明黏稠液体，降温至60°C左右，加入10质量份的三乙醇胺，继续搅拌0.5小时，以滴加的方式将10质量份的水加入体系中，制得丙烯酸树脂共聚物。
- [35] 步骤2：将步骤1制得的丙烯酸树脂共聚物10质量份溶于10质量份的醋酸乙酯，完全溶解后形成溶液A。
- [36] 步骤3：将0.2份的气相二氧化硅溶于15质量份的醋酸乙酯，完全溶解后形成溶液B。
- [37] 步骤4：将溶液A加入溶液B得到混合液C，再加入0.4质量份的偶联剂，得到混

合液D。

- [38] 步骤5：将混合液D在高速分散机下分散1小时得到涂料。
- [39] 实施例2：
- [40] 步骤1：使用由东莞市新天地科技有限公司生产的产品型号为WZ510的丙烯酸树脂共聚物10质量份溶于10质量份的醋酸戊酯，完全溶解后形成溶液A。
- [41] 步骤2：将0.4份的气相二氧化硅溶于15质量份的醋酸戊酯，完全溶解后形成溶液B。
- [42] 步骤3：将溶液A加入溶液B得到混合液C，再加入0.4质量份的 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷，得到混合液D。
- [43] 步骤4：将混合液D在高速分散机下分散1.5小时得到涂料。
- [44] 实施例3：
- [45] 步骤1：使用由东莞市新天地科技有限公司生产的产品型号为WZ510的丙烯酸树脂共聚物10质量份溶于10质量份的醋酸丁酯，完全溶解后形成溶液A。
- [46] 步骤2：将0.2份的气相二氧化硅溶于25质量份的醋酸丁酯，完全溶解后形成溶液B。
- [47] 步骤3：将溶液B加入溶液A得到混合液C，再加入0.2质量份的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷，得到混合液D。
- [48] 步骤4：将混合液D在高速分散机下分散2小时得到涂料。
- [49] 实施例4：
- [50] 步骤1：在装有搅拌器、冷凝器、温度计和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中加入100质量份N-甲基二乙醇胺（DEMA），2质量份的叔碳酸缩水甘油酯，再将100质量份的丙烯酸单体混合，丙烯酸单体可以选取甲基丙烯酸甲酯（MMA）、丙烯酸丁酯（BA）、甲基丙烯酸（MAA）、基丙烯酸羟丙酯（HPMA）中的一种或多种，1质量份的过氧化苯甲酰（BPO）引发剂溶解在混合的丙烯酸单体中。将烧瓶中溶剂升温至90°C后滴加丙烯酸混合单体，约2.5小时滴加完毕。保持温度恒定，继续反应3小时左右，制得略带浅黄色的透明黏稠液体。然后，降温至60°C左右，加入三乙醇胺20份，继续搅拌0.5小时，以滴加的方式将20份的水加入体系中，制得丙烯酸树脂共聚物。

- [51] 步骤2：将步骤1制得的丙烯酸树脂共聚物15质量份溶于20质量份的醋酸丁酯，完全溶解后形成溶液A。
- [52] 步骤3：将0.5份的气相二氧化硅溶于25质量份的醋酸乙酯，完全溶解后形成溶液B。
- [53] 步骤4：将溶液A加入溶液B得到混合液C，再加入0.6质量份的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷，得到混合液D。
- [54] 步骤5：将混合液D在高速分散机下分散1.2小时得到涂料。
- [55] 实施例5：
- [56] 步骤1：将40质量份的N-甲基二乙醇胺（DEMA）、10质量份的三乙胺（TEA）、7.1质量份的叔碳酸缩水甘油酯（E10）加入四口烧瓶中，升温至90°C，然后滴加混合溶液，混合溶液包括27质量份的丙烯酸（AA）、6质量份的丙烯酸丁酯（BA）、3质量份的丙烯酸2-乙基己酯（2-EHA）、0.4质量份的过氧化苯甲酰（BPO）作为引发剂、0.1质量份的引发剂助剂BYK和0.7质量份的异氰酸酯固化剂（GH），约2.5小时滴加完毕。保持温度，继续反应3小时左右，制得略带浅黄色的透明黏稠液体，降温至60°C左右，加入15质量份的三乙醇胺，继续搅拌0.5小时，以滴加的方式将15质量份的水加入体系中，制得丙烯酸树脂共聚物。
- [57] 步骤2：将步骤1得到的丙烯酸树脂共聚物15质量份溶于20质量份的醋酸戊酯，完全溶解后形成溶液A。
- [58] 步骤3：将0.5份的气相二氧化硅溶于25质量份的醋酸戊酯，完全溶解后形成溶液B。
- [59] 步骤4：将溶液A加入溶液B得到混合液C，再加入0.4质量份的 β -（3，4-环氧环己基）乙基三乙氧基硅烷，得到混合液D。
- [60] 步骤5：将混合液D在高速分散机下分散1小时得到涂料。
- [61] 实施例6：
- [62] 步骤1：将40质量份的N-甲基二乙醇胺（DEMA）、10质量份的三乙胺（TEA）、7.1质量份的叔碳酸缩水甘油酯（E10）加入四口烧瓶中，将27质量份的甲基丙烯酸甲酯（MMA）、6质量份的丙烯酸丁酯（BA）、0.4份质量份的甲基丙烯酸（MAA）、9质量份的甲基丙烯酸羟丙酯（HPMA）和0.4质量份的过氧化苯

甲酰（BPO）作为引发剂、0.1质量份的引发剂助剂BYK混合备用。将烧瓶中溶剂升温至90°C后滴加混合溶液，约2.5小时滴加完毕。反应温度为90°C，继续反应3小时左右，制得略带浅黄色的透明黏稠液体，降温至60°C左右，加入20质量份的三乙醇胺，继续搅拌0.5小时，以滴加的方式将18质量份的水加入体系中，制得丙烯酸树脂共聚物。

- [63] 步骤2：将步骤1得到的丙烯酸树脂共聚物10质量份溶于10质量份的醋酸乙酯，完全溶解后形成溶液A。
- [64] 步骤3：将0.2份的气相二氧化硅溶于15质量份的醋酸乙酯，完全溶解后形成溶液B。
- [65] 步骤4：将溶液A加入溶液B得到混合液C，再加入0.5质量份的偶联剂，得到混合液D。
- [66] 步骤5：将混合液D在高速分散机下分散1小时得到涂料。
- [67] 实施例7：
- [68] 步骤1：将40质量份的N-甲基二乙醇胺（DEMA）、10质量份的三乙胺（TEA）、7.1质量份的叔碳酸缩水甘油酯（E10）加入四口烧瓶中，将27质量份的甲基丙烯酸甲酯（MMA）、6质量份的丙烯酸丁酯（BA）、0.4份质量份的甲基丙烯酸（MAA）、9质量份的甲基丙烯酸羟丙酯（HPMA）和0.4质量份的过氧化苯甲酰（BPO）作为引发剂、0.1质量份的引发剂助剂BYK混合备用。将烧瓶中溶剂升温至90°C后滴加混合溶液，约2.5小时滴加完毕，保持温度，继续反应3小时左右，制得略带浅黄色的透明黏稠液体，降温至60°C左右，加入定量的胺中和剂，继续搅拌0.5小时，以滴加的方式将定量的水加入体系中，制得丙烯酸树脂共聚物。
- [69] 步骤2：将步骤1制得的丙烯酸树脂共聚物15质量份溶于15质量份的稀释剂，完全溶解后形成溶液A。
- [70] 步骤3：将0.6份的气相二氧化硅溶于45质量份的醋酸乙酯，完全溶解后形成溶液B。
- [71] 步骤4：将溶液A加入溶液B得到混合液C，再加入0.4质量份的偶联剂，得到混合液D。

- [72] 步骤5：将混合液D在高速分散机下分散1小时得到涂料。
- [73] 下面介绍应用上述的涂料制备涂覆在3D打印机工作台上膜层的方法，并介绍具有这种膜层的3D打印机。
- [74] 如图2所示，本发明的3D打印机包括外壳结构1、打印头2、工作台3。打印头2可以在工作台3所在的平面内横向或者纵向移动，在升降机构的作用下工作台3可以沿铅垂线方向移动。3D打印机采用逐层打印的方式，不断调节打印头2与工作台3的位置，打印头2挤压出来的熔融材料如ABS或者PLA便可以在工作台3上形成三维物体。
- [75] 制备涂覆在3D打印机工作台3的膜层时，执行如图1所示的步骤S1至S6后获得涂料，然后执行步骤S7，将步骤S6得到的涂料喷涂在3D打印机的工作台3上。现有技术中工作台3通常为导热的玻璃或铝板，喷涂过程可以使用现有的专用于喷涂的仪器或者人工完成。
- [76] 如图1和图3所示，执行步骤S7后，接着执行步骤S8，对喷涂在工作台3上的涂料进行烘烤，最终形成能够应用于3D打印机的膜层31。工作台3上的膜层31厚度为任意值，优选的技术方案是，膜层厚度优选50微米到80微米之间。烘烤过程可以将工作台3直接放入干燥箱内，采取电加热、红外、微波等加热方式，烘烤温度设定为150°C至180°C，烘烤时间持续60到90分钟。
- [77] 如图3所示，工作台3的截面依次包括加热层33、铝板层32和膜层31。在3D打印过程中，工作台3会在加热层33的作用下升温并保持在一个恒定温度，对于不同的打印材料，上述恒定温度会根据材料的性质有所不同。例如，采用ABS材料打印的时候，该温度通常设定为110°C，而如果应用PLA材料，则应该将温度升至70°C。对工作台3进行加热的作用在于防止打印物体出现翘曲或者变形。当温度为220°C的熔融材料与膜层31接触后，熔融材料温度开始下降而转化为固态并会产生一个很强的瞬时附着力，从而顺利完成物体的打印过程。由于本发明的涂料制备过程中添加气相二氧化硅，涂覆在工作台3的膜层分子之间排列疏松，分子间会形成较大的空穴结构，在打印过程结束后，物体冷却至室温，物体与膜层31接触的分子会进入到空穴结构中，而不与膜层分子发生融合或者产生分子间作用力，因此打印物体与膜层31之间的附着力会变小，直接用手便可取下物体。

- [78] 下面介绍在3D打印机上制备膜层的方法。
- [79] 实施例8：
- [80] 步骤1：使用由东莞市新天地科技有限公司生产的产品型号为WZ510的产品作为丙烯酸树脂共聚物。
- [81] 步骤2：将0.8质量份的气相二氧化硅溶于35质量份的稀释剂，完全溶解后形成溶液A。
- [82] 步骤3：将丙烯酸树脂25质量份溶于30质量份的稀释剂，完全溶解后形成溶液B。
- [83] 步骤4：将溶液A加入溶液B，再加入0.4质量份的偶联剂，在高速分散机下分散2小时得到涂料。
- [84] 步骤5：将步骤4得到的涂料通过喷涂方式喷涂于工作台上，150°C烘烤90分钟。
- [85] 实施例9：
- [86] 步骤1；将40质量份的N-甲基二乙醇胺（DEMA）、10质量份的三乙胺（TEA）、7.1质量份的叔碳酸缩水甘油酯（E10）加入四口烧瓶中，升温至90°C后，然后滴加由27质量份的甲基丙烯酸甲酯（MMA）、6质量份的丙烯酸丁酯（BA）、0.4份质量份的甲基丙烯酸（MAA）、9质量份的甲基丙烯酸羟丙酯（HPMA）和0.4质量份的过氧化苯甲酰（BPO）作为引发剂、0.1质量份的引发剂助剂BY K组成的混合溶液，约2.5小时滴加完毕。保持温度，继续反应3小时左右，制得略带浅黄色的透明黏稠液体，降温至60°C左右，加入17质量份的三乙醇胺，继续搅拌0.5小时，以滴加的方式将15质量份的水加入体系中，制得丙烯酸树脂共聚物。
- [87] 步骤2：将步骤1得到的丙烯酸树脂共聚物10质量份溶于10质量份的稀释剂，完全溶解后形成溶液A。
- [88] 步骤3：将0.2份的气相二氧化硅溶于15质量份的醋酸乙酯，完全溶解后形成溶液B。
- [89] 步骤4：将溶液A加入溶液B得到混合液C，再加入0.4质量份的偶联剂，高速分散机下分散1小时得到涂料。

[90] 步骤5：将步骤4得到的涂料通过喷涂方式喷涂于工作台上，180°C烘烤60分钟。

[91] 实施例10：

[92] 步骤1：使用东莞市新天地科技有限公司生产的产品型号为WZ510的丙烯酸树脂共聚物25质量份溶于20质量份的醋酸丁酯，完全溶解后形成溶液A。

[93] 步骤2：将0.4份的气相二氧化硅溶于35质量份的醋酸丁酯，完全溶解后形成溶液B。

[94] 步骤3：将溶液B加入溶液A得到混合液C，再加入0.3质量份的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷，高速分散机下分散2小时得到涂料。

[95] 步骤4：将步骤3得到的涂料通过喷涂方式喷涂于工作台上，170°C烘烤80分钟。

工业实用性

[96] 本发明提供的涂料可用于涂覆在3D打印机的工作台上，涂覆有这种涂料的3D打印机在打印完成物体后，可以方便地将打印完成的物体从工作台上取下。另外，本发明提供上述涂料的制备方法，使用上述方法制备上述涂料工艺简单，并且生产成本低。

权利要求书

[权利要求 1]

一种涂覆在3D打印机工作台的涂料，其特征在于：由以下质量份的组分制备获得：

丙烯酸树脂共聚物 10至25质量份；
气相二氧化硅 0.2至0.8质量份；
硅烷偶联剂 0.2至0.6质量份；
稀释剂 25至65质量份。

[权利要求 2]

根据权利要求1所述的涂料，其特征在于：所述丙烯酸树脂共聚物至少包括以下单体中的一种：丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟丙酯、叔碳酸缩水甘油酯。

[权利要求 3]

一种涂覆在3D打印机工作台涂料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

(1) 制备混合液，所述混合液的质量份的组分为：

丙烯酸树脂共聚物 10至25质量份；
气相二氧化硅 0.2至0.8质量份；
稀释剂 25至65质量份；

(2) 将0.2至0.6质量份的硅烷偶联剂加入步骤(1)所述混合液中，均匀混合后得到涂料。

[权利要求 4]

根据权利要求3所述的方法，其特征在于：所述丙烯酸树脂共聚物至少包括以下单体中的一种：丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟丙酯、叔碳酸缩水甘油酯。

[权利要求 5]

根据权利要求3所述的方法，其特征在于：所述步骤(1)的所述混合液的制备方法包括以下步骤：

(a) 将0.2至0.8质量份的气相二氧化硅溶于15至35质量份的稀释剂，完全溶解后形成溶液A；

(b) 将丙烯酸树脂共聚物10至25质量份溶于10至30质量份的稀释

- 剂，完全溶解后形成溶液B；
(c) 将所述溶液A与所述溶液B混合，得到所述混合液。
- [权利要求 6] 一种3D打印机，包括工作台，所述工作台上涂覆有膜层，其特征在于：所述膜层由以下质量份的组分制备获得：
丙烯酸树脂共聚物 10至25质量份；
气相二氧化硅 0.2至0.8质量份；
硅烷偶联剂 0.2至0.6质量份。
- [权利要求 7] 根据权利要求6所述的打印机，其特征在于：所述丙烯酸树脂共聚物至少包括以下单体中的一种：丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟丙酯、叔碳酸缩水甘油酯。
- [权利要求 8] 一种制备涂覆在3D打印机工作台上膜的方法，其特征在于包括以下步骤：
(1) 制备混合液，所述混合液的质量份的组分为：
丙烯酸树脂共聚物 10至25质量份；
气相二氧化硅 0.2至0.8质量份；
稀释剂 25至65质量份；
(2) 将0.2至0.6质量份的硅烷偶联剂加入步骤(1)所述混合液中，均匀混合后得到涂料；
(3) 将步骤(2)的所述涂料喷涂于工作台，在150°C至180°C温度下烘烤60至90分钟。
- [权利要求 9] 根据权利要求8所述的方法，其特征在于：所述丙烯酸树脂共聚物至少包括以下单体中的一种：丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟丙酯、叔碳酸缩水甘油酯。
- [权利要求 10] 根据权利要求8所述的方法，其特征在于所述步骤(1)的所述混合液的制备方法包括以下步骤：
(a) 将0.2至0.8质量份的气相二氧化硅溶于15至35质量份的稀释

剂，完全溶解后形成溶液A；

(b) 将丙烯酸树脂共聚物10至25质量份溶于10至30质量份的稀释剂,完全溶解后形成溶液B；

(c) 将所述溶液A与所述溶液B混合，得到所述混合液。

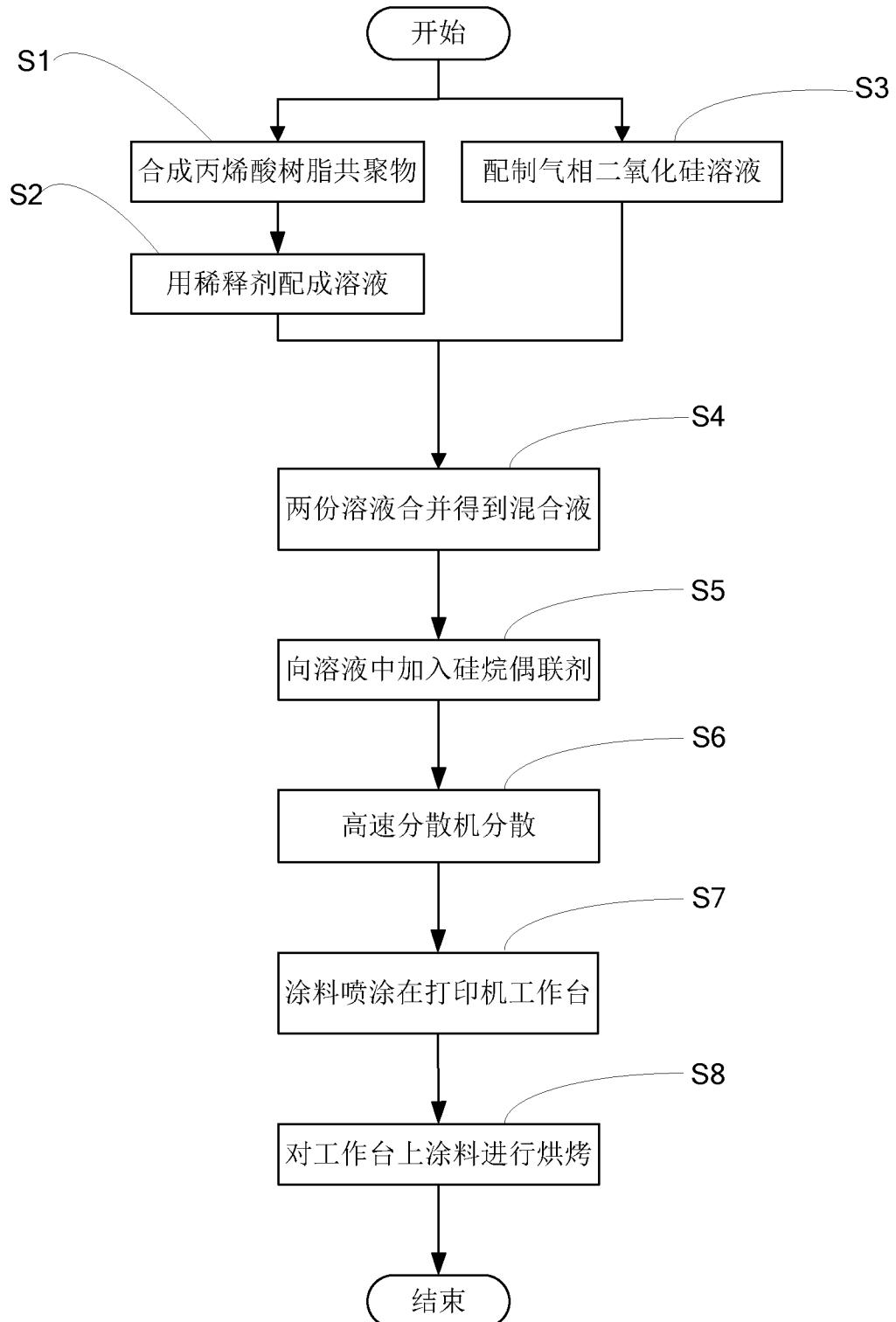


图 1

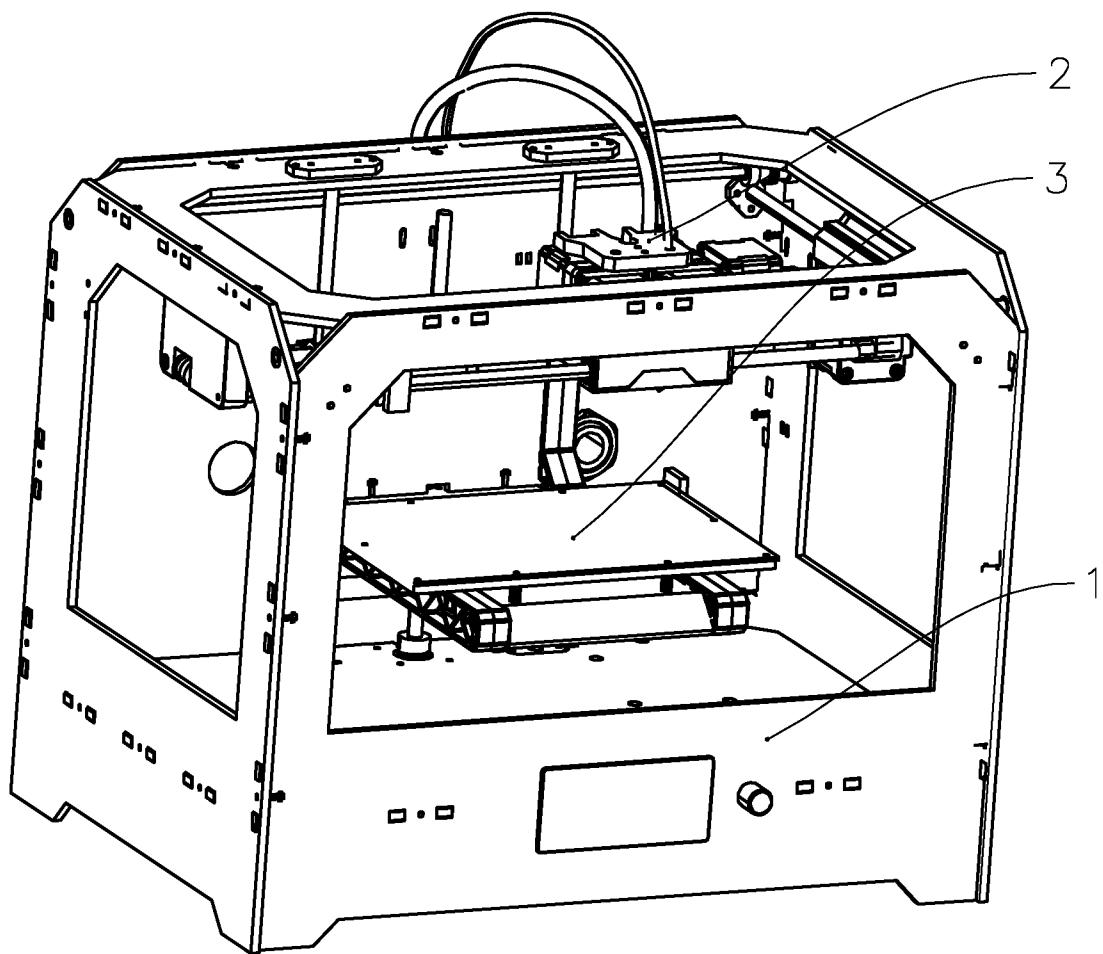


图 2

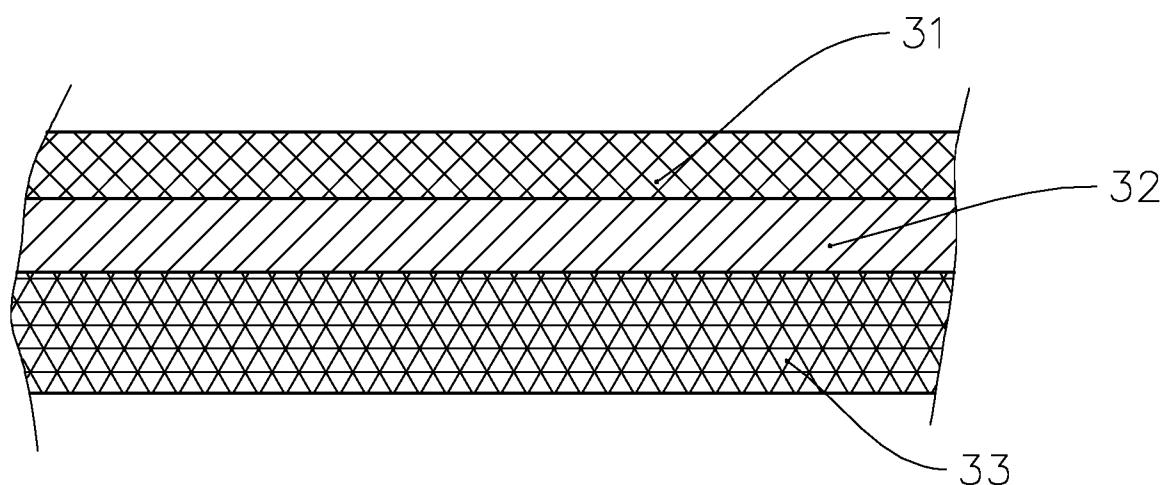


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2015/089097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 133/04 (2006.01) i; C09D 133/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

USTXT; CNTXT; CNABS; DWPI; VEN: silane, print, workbench, mimeograph, three-dimensional, coupling agent, silicon oxide, acrylate, fumed silica, aero, silica, aerosil

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 104263150 A (PRINT-RITE.UNICORN IMAGE PROD CO LTD ZHU) 07 January 2015 (07.01.2015) claims 1-10	1-10
X	CN 101712847 A (DEGUSSA AG) 26 May 2010 (26.05.2010) description, paragraphs [0006]-[0009],[0012],[0023],[0024] and [0031]	1-10
X	CN 101730725 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 09 June 2010 (09.06.2010) description, paragraphs [0022]-[0063]	1-10
X	CN 101248131 A (WACKER CHEM AG) 20 August 2008 (20.08.2008) description, page 4 the 1st line to page18, the 10th line	1-10
X	WO 2013090939 A1 (ROSS TECHNOLOGY CORP) 20 June 2013 (20.06.2013) description, page 3, line 17 to page 13, line 11	1-10
X	US 6020419 A (BAYER AG) 01 February 2000 (01.02.2000) description, column 2, line 60 to column 7, line 28	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 November 2015

Date of mailing of the international search report
03 December 2015

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62084940

Authorized officer
MA, Zhenpeng
Telephone No. (86-10) 62084940

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/089097

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2484751 A (GRAHAM JOHNATHAN et al.) 25 April 2012 (25.04.2012) description, page 1 line 20 to page 5 line 8	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/089097

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date	
CN 104263150 A	07 January 2015	None		
CN 101712847 A	26 May 2010	PT 1539890 E AU 2003250187 A1 KR 100720852 B1 DE 10239425 A1 EP 1539890 B1 DE 60327538 D1 CA 2496936 A1 JP 2005536612 A CA 2496936 C BR 0313815 A EP 1539890 A1 JP 2012158765 A KR 20050059129 A WO 2004020536 A1 US 2006009545 A1 AT 430786 T CN 1678698 A ES 2326317 T3		17 July 2009 19 March 2004 25 May 2007 11 March 2004 06 May 2009 18 June 2009 11 March 2004 02 December 2005 20 May 2008 27 September 2005 15 June 2005 23 August 2012 17 June 2005 11 March 2004 12 January 2006 15 May 2009 05 October 2005 07 October 2009
CN 101730725 A	09 June 2010	DE 102007024365 A1 EP 2147058 A1 US 2010126387 A1 US 2012152151A1 JP 2010528132 A WO 2008141923 A1 CN 101730725 B US 8163080 B2	27 November 2008 27 January 2010 27 May 2010 21 June 2012 19 August 2010 27 November 2008 04 December 2013 24 April 2012	
CN 101248131 A	20 August 2008	US 2008213488 A1 EP 1910461 A1	04 September 2008 16 April 2008	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/089097

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		DE 502006002032 D1	18 December 2008
		CN 101248131 B	15 February 2012
		KR 100937182 B1	19 January 2010
		DE 102005034350 A1	25 January 2007
		KR 20080027953 A	28 March 2008
		JP 2009503128 A	29 January 2009
		WO 2007009557 A1	25 January 2007
		EP 1910461 B1	05 November 2008
		US 7906179 B2	15 March 2011
WO 2013090939 A1	20 June 2013	US 2014296409 A1	02 October 2014
		EP 2791255 A4	20 May 2015
		US 9139744 B2	22 September 2015
		EP 2791255 A1	22 October 2014
US 6020419 A	01 February 2000	ES 2226217 T3	16 March 2005
		PT 943664 E	31 December 2004
		DE 19811790 A1	23 September 1999
		CA 2265354 A1	18 September 1999
		EP 0943664 B1	04 August 2004
		BR 9901168 B1	01 December 2009
		BR 9901168 A	28 December 1999
		CA 2265354 C	26 February 2008
		JP H11349868 A	21 December 1999
		EP 0943664 A2	22 September 1999
		EP 0943664 A3	27 December 2000
		PT 943664 T	31 December 2004
		AT 272690 T	15 August 2004
		KR 99077945 A	25 October 1999
		KR 100667996 B1	15 January 2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/089097

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		MX 9902524 A1	01 March 2000
		MX MX205888 B	10 January 2002
		DE 59910090 D1	09 September 2004
GB 2484751 A	25 April 2012	GB 2484751 B	29 January 2014
		EP 2444461 A1	25 April 2012
		GB 201018015 D0	08 December 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/089097

A. 主题的分类 C09D 133/04(2006.01)i; C09D 133/02(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类	B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C09D 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献	
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) USTXT;CNTXT;CNABS;DWPI;VEN: 丙烯酸, 硅烷, 印刷, 工作台, 打印, 三维, 硅石, 氧化硅, 火成二氧化硅, 气相二氧化硅, 热解二氧化硅, 偶联剂, silicon oxide, acrylate, fumed silica, coupling agent, aero, silica, aerosil		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 104263150 A (珠海天威飞马打印耗材有限公司) 2015年 1月 7日 (2015 - 01 - 07) 权利要求1-10	1-10
X	CN 101712847 A (德古萨股份公司) 2010年 5月 26日 (2010 - 05 - 26) 说明书[0006]-[0009]、[0012]、[0023]、[0024]和[0031]段	1-10
X	CN 101730725 A (赢创德固赛有限责任公司) 2010年 6月 9日 (2010 - 06 - 09) 说明书[0022]-[0063]段	1-10
X	CN 101248131 A (瓦克化学股份公司) 2008年 8月 20日 (2008 - 08 - 20) 说明书, 第4页第1行至第18页第10行	1-10
X	WO 2013090939 A1 (ROSS TECHNOLOGY CORP) 2013年 6月 20日 (2013 - 06 - 20) 说明书, 第3页第17行至第13页第11行	1-10
X	US 6020419 A (BAYER AG) 2000年 2月 1日 (2000 - 02 - 01) 说明书, 第2栏第60行至第7栏第28行	1-10
X	GB 2484751 A (GRAHAM JOHNATHAN 等) 2012年 4月 25日 (2012 - 04 - 25) 说明书, 第1页第20行至第5页第8行	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。		<input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件</p>		
国际检索实际完成的日期 2015年 11月 20日	国际检索报告邮寄日期 2015年 12月 3日	
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451	受权官员 马振鹏 电话号码 (86-10)62084940	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/089097

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利		公布日 (年/月/日)
CN	104263150	A	2015年 1月 7日		无	
CN	101712847	A	2010年 5月 26日	PT	1539890	E 2009年 7月 17日
				AU	2003250187	A1 2004年 3月 19日
				KR	100720852	B1 2007年 5月 25日
				DE	10239425	A1 2004年 3月 11日
				EP	1539890	B1 2009年 5月 6日
				DE	60327538	D1 2009年 6月 18日
				CA	2496936	A1 2004年 3月 11日
				JP	2005536612	A 2005年 12月 2日
				CA	2496936	C 2008年 5月 20日
				BR	0313815	A 2005年 9月 27日
				EP	1539890	A1 2005年 6月 15日
				JP	2012158765	A 2012年 8月 23日
				KR	20050059129	A 2005年 6月 17日
				WO	2004020536	A1 2004年 3月 11日
				US	2006009545	A1 2006年 1月 12日
				AT	430786	T 2009年 5月 15日
				CN	1678698	A 2005年 10月 5日
				ES	2326317	T3 2009年 10月 7日
CN	101730725	A	2010年 6月 9日	DE	102007024365	A1 2008年 11月 27日
				EP	2147058	A1 2010年 1月 27日
				US	2010126387	A1 2010年 5月 27日
				US	2012152151	A1 2012年 6月 21日
				JP	2010528132	A 2010年 8月 19日
				WO	2008141923	A1 2008年 11月 27日
				CN	101730725	B 2013年 12月 4日
				US	8163080	B2 2012年 4月 24日
CN	101248131	A	2008年 8月 20日	US	2008213488	A1 2008年 9月 4日
				EP	1910461	A1 2008年 4月 16日
				DE	502006002032	D1 2008年 12月 18日
				CN	101248131	B 2012年 2月 15日
				KR	100937182	B1 2010年 1月 19日
				DE	102005034350	A1 2007年 1月 25日
				KR	20080027953	A 2008年 3月 28日
				JP	2009503128	A 2009年 1月 29日
				WO	2007009557	A1 2007年 1月 25日
				EP	1910461	B1 2008年 11月 5日
				US	7906179	B2 2011年 3月 15日
WO	2013090939	A1	2013年 6月 20日	US	2014296409	A1 2014年 10月 2日
				EP	2791255	A4 2015年 5月 20日
				US	9139744	B2 2015年 9月 22日
				EP	2791255	A1 2014年 10月 22日
US	6020419	A	2000年 2月 1日	ES	2226217	T3 2005年 3月 16日
				PT	943664	E 2004年 12月 31日
				DE	19811790	A1 1999年 9月 23日
				CA	2265354	A1 1999年 9月 18日
				EP	0943664	B1 2004年 8月 4日
				BR	9901168	B1 2009年 12月 1日
				BR	9901168	A 1999年 12月 28日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/089097

检索报告引用的专利文件	公布日 (年/月/日)	同族专利		公布日 (年/月/日)
		CA	2265354	C 2008年 2月 26日
		JP	H11349868	A 1999年 12月 21日
		EP	0943664	A2 1999年 9月 22日
		EP	0943664	A3 2000年 12月 27日
		PT	943664	T 2004年 12月 31日
		AT	272690	T 2004年 8月 15日
		KR	99077945	A 1999年 10月 25日
		KR	100667996	B1 2007年 1月 15日
		MX	9902524	A1 2000年 3月 1日
		MX	MX205888	B 2002年 1月 10日
		DE	59910090	D1 2004年 9月 9日
GB	2484751 A 2012年 4月 25日	GB	2484751	B 2014年 1月 29日
		EP	2444461	A1 2012年 4月 25日
		GB	201018015	D0 2010年 12月 8日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)