



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 111491964 A

(43)申请公布日 2020.08.04

(21)申请号 201880082284.X

(22)申请日 2018.12.21

(30)优先权数据

62/609,354 2017.12.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/NL2018/050877 2018.12.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/125170 EN 2019.06.27

(71)申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海牙

(72)发明人 威廉姆斯·弗雷德里克斯·佐特利夫

帕特里克·格拉尔杜斯·杜伊斯

亚德里安努斯·安东纽斯·约翰尼斯·范吉尔

丹尼尔·格拉斯伯根-本宁

鲁道夫·安托尼斯·塞奥多洛·玛丽亚·范本特姆

罗伯特·范斯瑞斯

(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51)Int.Cl.

C08F 220/18(2006.01)

B29C 64/118(2006.01)

C09J 133/08(2006.01)

C09J 133/10(2006.01)

B29C 64/245(2006.01)

权利要求书3页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

粘合剂组合物及其在3D打印中的用途

(57)摘要

公开了包含丙烯酸聚合物的水分散体的粘合剂组合物,其中此类组合物特别适用于增材制造方法,例如三维(3D)打印,包括熔合细丝制造(FFF)。特别地,所述组合物解决了和热塑性构建材料与构建板之间不适当的粘合度相关联的缺点,这些缺点降低了打印物体的质量。在代表性水分散体中,固体含量为至少约5重量%以及最多约95重量%的丙烯酸聚合物溶解,其中这种聚合物的其余部分包含分散的固体粒子。

1. 一种用于增材制造方法的粘合剂组合物,所述粘合剂组合物包含丙烯酸聚合物的水分散体,其中:所述水分散体具有至少约5重量%的固体含量,并且至多约95重量%的所述丙烯酸聚合物溶解于所述水分散体中,并且所述丙烯酸聚合物的其余部分包含分散的固体粒子。

2. 根据权利要求1所述的粘合剂组合物,其中至多约85重量%的所述丙烯酸聚合物溶解,并且所述丙烯酸聚合物的其余部分包含分散的固体粒子。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸聚合物是以下项的乳液共聚物:

(i) 任选地,至少一种甲基丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯,

(ii) 至少一种丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯,和

(iii) 至少一种不饱和羧酸,

其中所述甲基丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯的C₁-C₁₆烷基任选地被氨基取代。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述至少一种甲基丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯包括甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯或甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯。

5. 根据权利要求4所述的粘合剂组合物,其中(i)包括甲基丙烯酸乙酯或甲基丙烯酸丁酯化合物。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述至少一种丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯包括丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯或丙烯酸叔丁酯。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述至少一种不饱和羧酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸2-羧基乙酯、巴豆酸或衣康酸。

8. 根据权利要求7所述的粘合剂组合物,其中(iii)包括甲基丙烯酸化合物。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中(i)、(ii)和(iii)相对于彼此以从约50至约80重量份的(i)、从约3至约20重量份的(ii)和从约8至约40重量份的(iii)的重量比存在。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸聚合物是(i)甲基丙烯酸正丁酯、(ii)丙烯酸乙酯和(iii)甲基丙烯酸的乳液共聚物。

11. 根据权利要求10所述的粘合剂组合物,其中所述(i)甲基丙烯酸正丁酯、(ii)丙烯酸乙酯和(iii)甲基丙烯酸以约60至约80重量份的(i):约5至约15重量份的(ii):约10至约30重量份的(iii)的重量比存在于所述丙烯酸聚合物中。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述组合物的pH为至少约7.5,或从约7.5至约9.5,或从约8.0至约9.0。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸聚合物的玻璃化转变温度为从约80℃至约130℃,或从约80℃至约120℃,或从85℃至约110℃。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸聚合物的数均分子量为从约90千道尔顿(kDa)至约350kDa,或为从约100kDa至约200kDa。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的粘合剂组合物,所述粘合剂组合物具有从约8重量%至约20重量%或从约10重量%至约15重量%的固体含量。

16. 一种用于促进3D打印构建材料的粘合性的组合物,所述组合物包含作为至少甲基

丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的反应产物而形成的共聚物,其中所述组合物为具有连续水相和分散在其中的所述共聚物的固体粒子的乳液的形式,其中至多约95重量%的所述共聚物溶解于所述连续水相中,并且

其中所述连续水相的pH为至少约7.5,或从约8.0至约9.0。

17. 根据权利要求16所述的粘合剂组合物,具有从约8重量%至约20重量%或从约10重量%至约15重量%的固体含量。

18. 根据权利要求16或权利要求17所述的粘合剂组合物,其中所述组合物在25℃下具有从约20至约75毫帕·秒(mPa·s)的布式粘度。

19. 根据权利要求16-18中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述甲基丙烯酸丁酯与所述丙烯酸乙酯的重量比为从约3:2至约20:1,或为从约2:1至约12:1。

20. 根据权利要求16-19中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述甲基丙烯酸丁酯与所述甲基丙烯酸的重量比为从约1:1至约10:1。

21. 根据权利要求16-20中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述丙烯酸乙酯与所述甲基丙烯酸的重量比为从约1:13至约3:1,或为从约1:10至约1:2。

22. 根据权利要求16-21中任一项所述的粘合剂组合物,其中所述组合物具有从约125mg KOH/g至约165mg KOH/g或从约140mg KOH/g至约160mg KOH/g的酸价。

23. 一种用于形成三维物体的方法,所述方法包括至少将处于可流动状态下的构建材料的初始层分配到已经在上面施加了根据权利要求1-22中任一项所述的粘合剂组合物的构建板上。

24. 根据权利要求23所述的方法,还包括在形成所述三维物体时,将所述构建材料的一个或多个后续层分配到所述初始层上,其中所述构建材料是热塑性构建材料。

25. 一种形成三维物体的方法,所述方法包括以下步骤:

a. 将粘合剂组合物施加到构建表面的至少一部分,其中所述构建表面设置在打印机床内;

b. 将所述打印机床加热;

c. 将构建材料加热至可流动状态;

d. 依照与要形成的所述三维物体的形状的至少一部分相对应的计算机数据来将处于所述可流动状态下的所述构建材料选择性地分配到所述粘合剂组合物的至少一部分上,从而形成第一构建层;

e. 依照与要形成的所述三维物体的形状的至少附加部分相对应的计算机数据来将所述可流动的构建材料选择性地分配到所述第一构建层的至少一部分上,从而形成附加构建层;

f. 重复步骤e足够的次数以建立三维物体;

其中所述粘合剂组合物是根据前述权利要求中任一项所述的组合物。

26. 根据权利要求23、24或25所述的方法,其中在分配所述热塑性构建材料期间,所述构建表面或构建板中的至少一个具有至少约90℃的温度,或从约85℃至约150℃的温度,或从约90℃至约125℃或从约100℃至约120℃或从约130℃至约150℃的温度。

27. 根据权利要求23-26中任一项所述的方法,其中所述构建材料包括半结晶热塑性聚合物。

28. 根据权利要求23-27中任一项所述的方法, 其中所述构建材料基本上由半结晶热塑性聚合物组成。

29. 根据权利要求23-28中任一项所述的方法, 其中所述构建材料包括以下项[或基本上由以下项组成]: 聚酰胺(PA)、聚乙烯或聚丙烯聚合物。

30. 根据权利要求23-29中任一项所述的方法, 其中所述构建材料由聚酰胺组成。

31. 根据权利要求23-30中任一项所述的方法, 其中所述构建材料包括以下项[或基本上由以下项组成]: 聚苯硫醚(PPS)、聚苯砜(PPSF)、高抗冲聚苯乙烯((HI) PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、乙二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚丙烯腈苯乙烯丙烯酸酯(ASA)、聚乙烯醇(PVA)、聚醚醚酮(PEEK)、聚丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、聚乳酸(PLA)、聚碳酸酯(PC)或聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)。

32. 根据权利要求23-31中任一项所述的方法, 其中所述构建材料具有范围从90℃开始的构建表面温度, 或从约85℃至约150℃的温度, 或从约90℃至约125℃或从约100℃至约120℃或从约130℃至约150℃的温度。

33. 根据权利要求23-32中任一项所述的方法, 其中所述初始层和所述一个或多个后续层的分配是通过打印头进行的, 其中所述打印头的至少二维(x-y)移动由已经接收到代表所述三维物体的数据的处理器来控制[处理器包括用于指导所述至少二维移动的、形式为由CAD软件程序读取的CAD文件的指令]。

34. 根据权利要求23-33中任一项所述的方法, 其中所述粘合剂组合物使用标准位移测试时将所述热塑性构建材料的位移减小为低于4mm的阈值, 根据所述标准位移测试但不使用所述粘合剂组合物的基线位移高于所述阈值。

35. 根据权利要求23-34中任一项所述的方法, 其中所述方法在所述标准位移测试的形成条件下进行, 所述形成条件包括聚酰胺热塑性构建材料和玻璃构建板。

粘合剂组合物及其在3D打印中的用途

技术领域

[0001] 本发明的一些方面涉及丙烯酸聚合物例如丙烯酸乳液聚合物的分散体,其中所述聚合物至少部分地以固体粒子以及至少部分溶解的形式存在于连续水相中。另外的方面涉及此类分散体的在3D打印期间改进三维(3D)物体与构建板之间的粘合性的用途。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求于2017年12月22日提交的美国临时申请号62/609,354的优先权,该美国申请的全部内容特此通过引用整体地并入,如同在本文中充分地阐述一样。

背景技术

[0004] 可通过增材和减材制造方法形成三维(3D)物体。增材制造可以是指这样的3D打印方法,其中可熔或可流动的“构建材料”(例如热塑性聚合物)的线或细丝被加热至其熔融状态或另外的可流动状态(例如,高于聚合物的玻璃化转变温度(T_g))并且由打印头或分配器以这种状态挤出。打印头具有首先将熔融聚合物小心地移动和定位到构建板上作为初始层并且随后将熔融聚合物移动和定位到此初始层和另外的层上的能力,根据需要形成特定3D物体。构建板也可被称为“打印床”、“打印垫”、“打印平台”,或甚至统称为“构建表面”。在3D打印期间,打印头在x维度、y维度和z维度上(即沿着在这些维度上定向的轴)相对于构建板移动,其中,打印头常常被编程为沿着x轴和y轴移动,而构建板沿着z轴移动以允许逐层建立物体。打印头和构建板的运动典型地是计算机驱动的,利用生成驱动信号来协调打印头和构建板的这些受控移动的计算机辅助设计(CAD)或计算机辅助制造(CAM)软件。这种方式的增材制造被称为融合细丝制造(FFF)或融合沉积建模(FDM),所述FFF或FDM通常公开于参考文献例如US 4,749,347和US 5,121,329中。

[0005] 通过FFF制造的任何3D物体的质量明显取决于连续分配/连续冷却的构建材料与构建板之间适当的粘合水平。如果构建材料的初始层未充分地粘附,则正在生成的3D物体可能从构建板移位、翘曲或分层,从而导致差的质量或者甚至不能生产所期望的完成物体。如果物体在打印期间未牢固地固定到构建板,则甚至轻微的位移力也引起物体与构建板之间的移动,可能严重地损害尺寸准确性或零件性能。

[0006] 提供了熔融或可流动聚合物分配到其上的表面的构建板典型地由刚性耐用材料例如金属(例如,铝)、压克力(例如,有机玻璃)、玻璃或甚至碳纤维制成。然而,在许多应用中,此类材料并不理想地适于提供3D打印物体可牢固地且一致地粘附在上面的可靠表面,部分原因是方便最终零件取下和清洁的高表面光洁度和/或低孔隙率。由于这个原因,常常期望在3D打印之前覆盖和/或预处理构建板,以便提高物体在打印持续时间内将充分地粘附到构建板的可能性。例如,使用FFF的3D打印机的制造商常常推荐用耐热聚酰亚胺膜(例如Kapton[®]胶带)或另外的纸遮盖胶带(例如画家胶带)覆盖构建板。还可以指定用胶水或其他液体粘合剂进行预处理作为在打印条件下将3D打印物体更好地保持到表面的方式。除了改进热塑性聚合物/构建板结合之外,此类覆盖材料还可提供可除去且可更换的要在上面打印的表面,并且在一些情况下,甚至保护构建板免于遭受物理磨损,从而增加其寿命。

[0007] 尽管此类粘合剂、膜和胶带普遍存在,然而某些聚合物构建材料仍然特别难以经由3D打印方法例如FFF进行加工,因为在使用此类已知的方法来构建零件的过程中,这些聚合物构建材料不太容易实现并维持对构建表面的粘合性。特别地,由于与构建表面的分层或位移,具有升高 T_g 值的半结晶聚合物例如聚酰胺、聚丙烯等众所周知难以加工。已知的粘合剂材料,例如 **Dimafix**[®],未向许多此类半结晶构建材料提供足够的粘合性。

[0008] 由于冷却太快,可能发生3D打印物体的不期望的翘曲和/或破裂,特别对于某些类型的热塑性构建材料来说。由于这个原因,可以使用加热的构建板或构建室来抵消此类影响。例如,可以将构建板的表面预加热至指定温度,并且在打印期间维持在指定温度下,所述指定温度典型地在60°C-130°C的范围内并且取决于具体热塑性组合物及其冷却特性。这种加热带来另一变数,所述变数影响构建板与打印物体之间的结合,从而影响给定FFF给定应用的整体性能。然而,具有较高 T_g 的材料(包括前述半结晶聚合物)要求将构建垫和/或构建室维持在比许多已知的粘合剂的工作窗口更高的温度下。粘合剂组合物(包括**Printafix**[®])的一种已知类别能够与半结晶材料结合,但是仅可在远低于在FFF方法中加工此类构建材料所需要的温度的温度下工作。

[0009] 物体与构建板之间的粘合性不足或过度可能是成问题的。例如,鉴于弱结合可使已挤出的热塑性材料过早地与构建板分离,从而导致瑕疵或完全失败的打印方法,强结合可引起关于在打印完成之后取下完成3D物体的困难。在一些情况下,这可能要求使用手动工具例如刮刀来使打印3D物体与构建板分离,从而潜在地对任何一者或两者造成损坏。另外,构建板的可重用性通常是期望性质,这要求在开始下一个作业之前从前一个作业或处理除去所有已挤出的打印材料。在一些情况下,这种除去可能不仅繁琐和耗时,而且还可能引起损坏构建板它本身。

[0010] 鉴于这些多个考虑事项,一直在寻求在热塑性构建材料(尤其是具有较高的玻璃化转变温度的半结晶聚合物构建材料)与增材制造中使用的构建板之间实现适当的粘合水平的方式。进一步地,期望对已知的粘结方案进行改进,所述改进同时地向高 T_g 、高性能构建材料例如半结晶聚合物提供足够的粘合性,在FFF构建方法中利用的所需升高温度下维持该粘合性,并且方便在方法完成和零件冷却时取下零件。

[0011] 实现令人满意的解决方案的挑战在于在此类方法中遇到的影响粘合性的许多因素,例如构建板类型、热塑性构建材料类型和工作条件,包括构建板温度。

发明内容

[0012] 本发明的一些方面与包含丙烯酸聚合物的水分散体的粘合剂组合物的发现相关联,其中此类组合物特别适用于增材制造方法(例如,三维(3D)打印)。所述组合物可以有利地解决和热塑性构建材料与构建板之间不适当的粘合度相关联的一个或多个例如如上所述的缺点。重要的是,此类粘合剂组合物可在将构建板维持在升高温度下的情况下在3D打印(例如,使用融合细丝制造(FFF))期间提供相对较高的粘合水平。以这种方式,本文描述和要求保护的粘合剂组合物被调制以在对零件性能来说最佳所需的严格打印条件下起作用,从而消除根据粘合剂它本身的敏感性来调节打印条件的需要。

[0013] 除了完成物体中的低或甚至不可检测的翘曲水平之外,本文描述和要求保护的粘合剂组合物还确保了分配的热塑性材料的初始层的强粘附性,从而保存例如通过由3D打

印机的处理器读取的CAD或CAM文件所规定的物体的期望形状的保真度。此外,在打印处理完成时,此类粘合剂组合物可在使构建板冷却例如至环境温度例如约20℃之后提供相对较低的粘合水平。这又允许3D打印物体在打印应用之后并在构建表面冷却之后变得可容易取下(例如,可自我拆卸或可通过施加正常的手动力容易地拆卸)。

[0014] 至少部分地由于在接近且还高于丙烯酸聚合物的玻璃化转变温度的温度(即,与可以在打印期间将构建板(或上面分配有构建材料的构建板表面)维持在的温度相对应的温度)下显示出的渐增粘着性或粘性,如本文所述的粘合剂组合物特别好地适合于3D打印。还有的重要优势在于粘合性特性,如上所述,在长打印时间(例如,大于约1小时或甚至大于约3小时)期间得以保持,和/或与某些半结晶聚合物相容。另外,例如使用刷子或海绵,容易地将本文所述的粘合剂组合物施加到增材制造中使用的构建板。因为此类组合物是水性分散体,所以这就安全性和处置要求方面而言促进其用途。

[0015] 本发明的具体实施方式涉及一种包含丙烯酸聚合物的水分散体的粘合剂组合物,其中所述水分散体具有至少约5重量%的固体含量,并且其中至多约95重量%的丙烯酸聚合物是溶解的,同时这种聚合物的其余部分包含分散的固体粒子。其他实施方式涉及这样的粘合剂组合物,其中丙烯酸聚合物是作为至少甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的反应产物而形成的乳液共聚物,并且组合物为具有连续相水相的乳液的形式。共聚物的固体粒子分散在此相中,并且另外至多约95重量%的共聚物溶解于此相中。在此类实施方式中,连续水相可以是碱性的,例如具有至少约7.5的pH。

[0016] 其他实施方式涉及一种用于形成3D物体的方法,例如使用如本文所述的增材制造方法,例如使用FFF的3D打印。所述方法包括将处于可流动状态下的热塑性构建材料的至少初始层分配到具有如本文所述的粘合剂组合物的构建板上,所述粘合剂组合物被施加到板的热塑性构建材料被分配到其上的表面。根据特别有利的实施方式,所述方法可以还包括下列中的任何一项或多项(任选地全部): (i) 热塑性构建材料是聚酰胺,例如聚邻苯二甲酰胺; (ii) 构建板或其上分配热塑性构建材料的表面在分配期间被维持在丙烯酸聚合物的玻璃化转变温度(T_g)或以上;和/或 (iii) 构建板包含玻璃,或基本上由玻璃组成,或由玻璃组成。

[0017] 有利地,根据优选的方法,如本文所述的粘合剂组合物的使用减小了热塑性构建材料的位移或翘曲。相对于比较或基线测试(其中除了不施加粘合剂组合物,所有执行条件都与在标准位移测试中的相同),可根据如下所述的标准位移测试来确定位移的减小。在特定实施方式中,标准位移测试可以引起热塑性构建材料或3D物体的低于阈值(例如,0.2mm或0.4mm)的位移,然而通过基线测试引起的基线位移可以高于阈值。

[0018] 进一步的实施方式涉及一种用于增材制造的设备,例如3D打印机和用于如本文所述(例如,根据CAD或CAM文件中的指令)控制打印头和/或构建板的移动的相关处理器,其中设备与用于将如本文所述的粘合剂组合物施加到设备的构建板上的指示包装在一起。指示可以进一步描述用于增材制造的形成条件中的任何一个、一些或全部,其也可以对应于如下指出的标准位移测试的条件。具体设备可以进一步与如本文所述的粘合剂组合物包装在一起,例如与处在单独的容器中的粘合剂组合物包装在一起。

[0019] 根据以下具体实施方式,与本发明有关的这些及其他实施方式、方面和优势是明显的。

附图说明

[0020] 通过考虑到附图参考以下描述,可以获取对本发明的示例性实施方式及其优点的更完整理解。在所有图中,相同的附图标记用于描绘相同或类似的特征。为了便于说明和理解,图提供了简化的示意图示,应理解,所示元件不一定按比例绘制。

[0021] 图1描绘了代表性增材制造设备例如三维(3D)打印机的相关部件。

[0022] 图2A描绘了根据其中在不将粘合剂组合物施加到构建板的情况下形成3D物体的基线测试的热塑性构建材料的基线位移(d_b)。

[0023] 图2B描绘了根据使用与基线测试相同的参数、但包括施加粘合剂组合物的标准位移测试的位移(d)。

[0024] 图3描绘了按照本文另外公开的方法针对具有最小位移的样品的位移测量结果的图形描绘。

具体实施方式

[0025] 表述“重量%”(wt%)是指重量百分比,并且表述“wt.-ppm”是指每百万重量份。

[0026] 本发明的一些方面与具有重要且有利的特性(特别是应用于增材制造方法中)的粘合剂组合物的发现相关联,所述增材制造方法例如为使用如上所述的融合细丝制造(FFF)的三维(3D)打印,其可另外被称为融合沉积建模(FDM)。在此类方法中,此类粘合剂组合物的施加可改进性能,特别是在将热塑性构建材料的初始层牢固地附着到构建板上方面。可以在分配此初始层以及在形成3D物体时将后续层粘附到此初始层期间加热构建板。

[0027] 粘合剂组合物

[0028] 代表性粘合剂组合物包含丙烯酸聚合物的水分散体。在一个实施方式中,聚合物是丙烯酸乳液。聚合物的很大一部分但不是全部溶解在例如分散体或组合物的连续水相中。根据特定实施方式,通常至多约95重量%(例如,从约40重量%至约95重量%)、典型地至多约85重量%(例如,从约50重量%至约85重量%)并且常常至多约80重量%(例如,从约55重量%至约80重量%)的丙烯酸聚合物溶解于分散体或组合物中。丙烯酸聚合物的其余部分可以包含分散的固体粒子。给定分散体或组合物中的代表性粒度(直径)或平均粒度通常为从约50纳米(nm)至约500nm,并且更典型地为从约80nm至约150nm。就非溶解的丙烯酸聚合物的粒子可以构成不连续有机相来说,可以将分散体和组合物认为是乳液形式,其中水相为连续相。在特定实施方式中,组合物或水分散体的固体含量可以通常为至少约3重量%(例如,从约3重量%至约50重量%),典型地为至少约5重量%(例如,从约5重量%至约35重量%),并且常常为至少约10重量%(例如,从约10重量%至约20重量%)。

[0029] 可以根据简单的分析程序确定固体含量,其中,已知重量的组合物或水分散体被加热以蒸发所有溶剂或连续相,例如通过将1克样品在105℃下加热1小时,然后在150℃下加热另一小时。然后将此加热时段后剩余的样品重量除以已知的初始样品重量以确定固体重量%。

[0030] 可以通过以下方式确定分散体或组合物中溶解的丙烯酸聚合物的重量百分比:在如上所述确定样品的固体含量(或者在固体含量已经已知的情况下不必进行上述确定)之后,使样品经受离心作用以从上层清液或水相中分离出聚合物的粒子。根据具体分析程序,将具有确定的(或已知的)固体含量的样品在带有12158-H转子和6×20ml小瓶的离心机

Sigma 3-30K中以与50,000g的力相对应的25,000rpm离心24小时。上层清液然后作为顶层被分离并加热,如上面关于确定固体含量所述的那样,以蒸发所有溶剂。然后将上层清液中固体的重量除以初始样品中固体的总重量(基于初始样品确定的(或已知的)固体含量来计算),以确定溶解的丙烯酸聚合物重量%。

[0031] 代表性丙烯酸聚合物是以下项的乳液共聚物:(i)至少一种甲基丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯、(ii)至少一种丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯、和(iii)至少一种不饱和羧酸。关于甲基丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯或丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯的术语“C₁-C₁₆烷基”是指通过利用C₁-C₁₆烷基自由基使基底甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯酯化而形成的化合物,其中此自由基被理解为对应于(例如,衍生自)具有1至16个碳原子并且在其中的一个碳原子(由于通过除去氢原子形成自由基)与基底甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的氧原子之间具有键合位点的烷烃。代表性C₁-C₁₆烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。C₁-C₁₆烷基可以是直链的(正链的)、支链的(异)或环状的(环),其中直链和支链自由基是优选的。示例性甲基丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯和甲基丙烯酸正丁酯。示例性丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯包括丙烯酸乙酯和丙烯酸叔丁酯。

[0032] 在甲基丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯的情况下,C₁-C₁₆烷基可以任选地被氨基取代,意味着(i)C₁-C₁₆烷基的末端一价甲基(-CH₃)基团可以被氨基取代以形成末端一价氨基甲基(-CH₂NH₂)基团或者(ii)C₁-C₁₆烷基的中间二价亚烷基基团(-CH₂-)可以用中间二价氨基基团(-NH-)替换。例如,在(ii)的情况下,示例性氨基取代的甲基丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯包括甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯和甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯。

[0033] 术语“不饱和羧酸”是指具有至少一个末端羧酸基团(-COOH)和至少一个碳-碳双键(C=C)从而提供不饱和位点的化合物。代表性不饱和羧酸包括丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸2-羧基乙酯、巴豆酸和衣康酸。

[0034] 优选的丙烯酸乳液聚合物是以下项的共聚物:(i)甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、(ii)丙烯酸乙酯(EA)和(iii)甲基丙烯酸(MAA)。在这样的共聚物中,或更一般地,在(i)至少一种甲基丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯、(ii)至少一种丙烯酸C₁-C₁₆烷基酯和(iii)至少一种不饱和羧酸的共聚物中,单体(i)、(ii)、(iii)或更确切地这些单体在其共聚后的残基可以以约60至约80重量份的(i):约5至约15重量份的(ii):约10至约30重量份的(iii)的重量比存在于丙烯酸乳液聚合物中。

[0035] 丙烯酸聚合物的形成

[0036] 丙烯酸聚合物可以通过以如上所述的重量比存在于混合物中的单体(i)、(ii)和(iii)的混合物的水乳液聚合形成。在更具体实施方式中,这些重量比可以是约65至约75重量份的(i):约8至约12重量份的(ii):约15至约25重量份的(iii)。甚至更特别地,这些重量比可以是约67至约72重量份的(i):约9至约11重量份的(ii):约18至约23重量份的(iii)。根据如本文所述的一种用于形成丙烯酸聚合物的方法经受乳液聚合的混合物可以包含本文所述的单体,或由本文所述的单体组成,或基本上由本文所述的单体组成(例如,以如本文所述的重量比)。在“基本上由”此类单体“组成”的混合物的情况下,这不排除少量杂质(例如,以小于约5重量%或可能小于约3重量%的总量存在于混合物中)的存在,所述杂质可以例如经由在乳液聚合反应混合物中使用的原材料引入。

[0037] 例如,在以下项中描述了自由基引发的水乳液聚合的方法:ENCYCLOPEDIA OF

POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, Vol. 8: 659-677 (1987) John Wiley & Sons, Inc.; D.C. Blackley, EMULSION POLYMERIZATION, pp. 155-465 (1975) Applied Science Publishers, Ltd., Essex; D.C. Blackley, POLYMER LATTICES, 2nd Ed., Vol. 1: 33-415 (1997) Chapman & Hall; H. Warson, THE APPLICATIONS OF SYNTHETIC RESIN EMULSIONS, pp. 49-244 (1972) Ernest Benn, Ltd., London; D. Diederich, CHEMIE IN UNSERER ZEIT [Chemistry of our Time], Vol. 24: 135-142 (1990) Verlag Chemie, Weinheim; J. Piirma, EMULSION POLYMERIZATION, pp. 1-287 (1982) Academic Press; F. Holscher, DISPERSIONEN SYNTHETISCHER HOCHPOLYMERER [Dispersions of Synthetic High Polymers], pp. 1-160 (1969) Springer-Verlag, Berlin; 和 DE-A-40 03422。自由基引发的水乳液聚合通常通过以下方式进行: 典型地在分散剂的共同作用下将单体分布在水介质中, 并且使用至少一种自由基聚合引发剂来聚合所得的聚合反应体系。

[0038] 用于进行自由基水乳液聚合的合适的自由基聚合引发剂具有触发这种反应的能力, 其中代表性引发剂是过氧化物或偶氮化合物。氧化还原引发剂体系也是合适的。可以使用的过氧化物包括无机过氧化物, 例如过氧化氢或过二硫酸盐; 过氧化二硫酸的单碱金属盐或二碱金属盐或铵盐, 例如其单钠盐、二钠盐、钾盐或铵盐; 有机过氧化物, 例如烷基氢过氧化物, 例如叔丁基、对薄荷烷或枯基氢过氧化物; 过氧新戊酸叔丁酯; 以及二烷基或二芳基过氧化物, 例如二叔丁基或二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔)丁基-过氧(己烷)或二苯甲酰过氧化物。用作自由基引发剂的代表性偶氮化合物包括2,2'-偶氮-双(异丁腈)、2,2'-偶氮-双(2,4-二甲基戊腈)和2,2'-偶氮-双(脒基丙基)二盐酸化物(AIBA, 与来自和光纯药化学公司的V-50TM相对应)、1,1'-偶氮-双(1-环己烷甲腈)、2,2'-偶氮-双(2-脒基丙烷)盐、4,4'-偶氮-双(4-氰基戊酸)或2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈。

[0039] 在氧化还原引发剂体系的情况下, 合适的氧化剂基本上包括所有上述过氧化物。可以使用的对应还原剂包括具有低氧化态的硫化合物, 例如碱金属亚硫酸盐, 例如亚硫酸钾和/或亚硫酸钠; 碱金属亚硫酸氢盐, 例如亚硫酸氢钾和/或亚硫酸氢钠; 碱金属偏亚硫酸氢盐, 例如偏亚硫酸氢钾和/或偏亚硫酸氢钠; 甲醛次硫酸盐, 例如甲醛次硫酸钾和/或甲醛次硫酸钠; 脂肪族亚磺酸(例如, Bruggolite[®] FF6)的碱金属盐, 例如钾盐和/或钠盐; 硫氢化碱金属, 例如硫氢化钾和/或硫氢化钠; 多价金属的盐, 例如硫酸铁(II)、硫酸铁(II)铵和/或磷酸铁(II); 烯二醇, 例如二羟基马来酸、安息香和/或(异)抗坏血酸; 以及还原糖, 例如山梨糖、葡萄糖、果糖和/或二羟基丙酮。

[0040] 典型地以基于共聚合的单体的合重至多约10重量%并且更常常从约0.02重量%至约5重量%的量使用引发剂。

[0041] 在代表性水乳液聚合方法中, 也可以在聚合反应体系中利用表面活性剂, 以便帮助将所形成的聚合物分散在水中。合适的表面活性剂包括但不限于常规的阴离子和/或非离子表面活性剂及它们的混合物, 例如二烷基磺基琥珀酸酯的Na、K和NH₄盐; 硫酸化油的Na、K和NH₄盐; 烷基磺酸的Na、K和NH₄盐; Na、K和NH₄烷基硫酸盐; 磺酸的碱金属盐; 脂肪醇、乙氧基化脂肪酸和/或脂肪酰胺; 以及脂肪酸的Na、K和NH₄盐, 例如硬脂酸钠和油酸钠。其他阴离子表面活性剂包括与磺酸基团连接的烷基或(烷)芳基基团、硫酸半酯基团(又与聚乙二醇醚基团连接)、膦酸基团、磷酸类似物和磷酸盐或羧酸基团。非离子表面活性剂包括聚乙二醇醚化合物, 并且优选地包括聚环氧乙烷化合物, 例如如1987年由M. J. Schick、M. Decker

编辑的“Non-ionic Surfactants—Physical Chemistry”中所公开的。基于共聚合的单体的合重,所用表面活性剂的量通常为从约0重量%至约15重量%,典型地为从约0重量%至约8重量%,并且常常为从约0重量%至约5重量%(例如,从约0.1重量%至约3重量%或从约0.3重量%至约2重量%)。

[0042] 聚合反应体系还可以包括链转移剂,所述链转移剂可以被添加来控制聚合物分子量。合适的链转移剂包括硫醇类(硫醇),例如正十二烷基硫醇、正辛基硫醇、叔十二烷基硫醇、巯基乙醇和硫代乙醇酸异辛酯;以及C₂-C₈巯基羧酸及其酯,例如3-巯基丙酸和2-巯基丙酸。也可以使用此类链转移剂(调节剂)中的两种或更多种的混合物。通常,基于共聚合的单体的合重使用从约0.05重量%至约5重量%、典型地从约0.1重量%至约3重量%并且常常从约0.1重量%至约1重量%的链转移剂。以上硫醇类(链烷硫醇)若被使用,则通常与单体一起被添加到聚合反应体系。另外,在使用链烷硫醇的情况下,可能期望后续过氧化氢处理以便获得具有中性气味的聚合物。

[0043] 通常在惰性、基本上无氧的环境中例如在氮或氩气氛中进行乳液聚合。聚合温度通常为从约20℃至约200℃,典型地为从约50℃至约130℃,并且常常为从约70℃至约95℃。可分批、半连续地或连续地(即,单体反应物的半连续或连续添加,聚合物产物的半连续或连续取出)进行聚合。常常半连续地添加聚合引发剂、单体和调节剂。优选地,将聚合引发剂、单体和调节剂中的至少一些在整个聚合过程中均匀地计量加入到反应釜中。然而,也可以在反应器中具有单体和引发剂的初始加料并使它们聚合,同时在适当情况下冷却。另一选项是使用由在第一聚合阶段中聚合的聚合物制备的种子胶乳来进行聚合。然后添加单体混合物的剩余部分。

[0044] 有利地,聚合反应进行直到单体到聚合物的转化率>95重量%、优选地>98重量%或甚至>99重量%为止。

[0045] 如果所获得的水聚合物分散体经受聚合后步骤常常是有用的,以便进一步减少未反应单体的量。例如,在EP-B-0 003 957、EP-B-0 028 348、EP-B-0 563 726、EP-A-0 764 699、EP-A-0 767 180、DE-A-3 718 520、DE-A-3 834 734、DE-A-4 232 194、DE-A-19 529 599、DE-A-19 741 187、DE-A-19 839 199、DE-A-19 840 586、WO-A-95/33775和US 4,529, 753中描述了此步骤。也可以在聚合后步骤之前或之后使所获得的水聚合物分散体经受用惰性气体和/或蒸汽进行汽提。优选地在聚合后步骤之后执行这种汽提。如EP-A-0 805 169中所述,在物理除臭步骤之前将分散体部分中和到从5至7的范围内的pH、优选地中和到从5.5至6.5的范围内的pH是有利的。

[0046] 然而,如果制备后未反应单体的含量足够低,则可省略这些可能的附加步骤,并且可以制备出的原样进一步使用分散体,从而提供经济优势。

[0047] 在一个优选的实施方式中,使用叔丁基氢过氧化物加异抗坏血酸或使用叔丁基氢过氧化物加脂肪族亚磺酸(例如,Bruggolite[®] FF6)在水中对所获得的水聚合物分散体进行后引发(后处理)。这种后处理减少乳液聚合物的制成品或在溶于最终制剂中时的可能变色。

[0048] 在由乳液聚合并优选地包括如上所述的聚合后步骤和/或后引发获得的丙烯酸聚合物的水分散体中,可以视需要通过添加或除去水来调节固体含量。可以添加例如广谱杀菌剂(例如,甲基异噻唑啉酮,CAS 2682-20-4)的防腐剂以便提高储藏寿命,其中添加的防

腐剂的代表性浓度为约50wt.-%ppm或更低,例如从约1wt.-%ppm至约50wt.-%ppm或从约30wt.-%ppm至约50wt.-%ppm,其中在甲基异噻唑啉酮的情况下优选约50wt.-%ppm。水中的甲基异噻唑啉酮制剂(9.5重量%)可作为NEOLONE™ 950(陶氏化学公司)商购。

[0049] 丙烯酸聚合物可以通过添加碱金属氢氧化物或优选添加胺部分地或完全地中和,任选地同时间歇或连续监测pH。用于中和的代表性碱金属氢氧化物包括氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化铵。用于中和的代表性胺包括在烷醇基团中具有2至5个碳原子的单、二或三烷醇胺。特定实施例包括单、二和三乙醇胺;单、二和三正丙醇胺;单、二和三异丙醇胺;2-氨基-2-甲基-1-丙醇和二(2-甲氧基乙基)胺。用于中和的另一种类型的胺是具有2至5个碳原子的烷二醇胺,其中2-氨基-2-甲基丙烷-1,3-二醇和2-氨基-2-乙基丙烷-1,3-二醇是代表性的。又一种类型的胺是具有5至10个碳原子的伯、仲或叔烷基胺,例如N,N-二乙基丙胺或3-二乙基氨基-1-丙胺。另外适合于中和的是水性缓冲溶液,例如基于碱金属或碳酸铵、碳酸氢盐或柠檬酸盐的缓冲液。为了获得如本文所述的pH值,可以将以上中和剂和/或缓冲溶液中的任一种以稀水溶液的形式添加到丙烯酸聚合物乳液。

[0050] 粘合剂组合物的制备和组合物的性质

[0051] 为了制备本文所述的粘合剂组合物,以便将丙烯酸聚合物的水分散体的固体含量调节至期望值,例如在如上所述的范围内,必要时可以添加或除去水。根据一些实施方式,可以通过添加水并且还添加如上所述的合适的中和剂来例如在上述范围内调节固体含量和溶解的丙烯酸聚合物量二者。也可以例如通过添加中和剂(例如,氢氧化铵)的水溶液来执行对固体含量和溶解的丙烯酸聚合物量二者的同时调节。

[0052] 根据示例性实施方式,通过(i)添加水以稀释固体(降低固体含量),然后添加中和剂的水溶液以溶解丙烯酸聚合物的一部分,或者(ii)添加中和剂的水溶液以同时地实现在期望程度上降低固体含量并且溶解聚合物的效果,可以将水分散体或粘合剂组合物的固体含量调节为至少约10重量%(例如,从约10重量%至约20重量%),或者调节为如上所述的其他范围内的值,并且可以将水分散体或粘合剂组合物中溶解的聚合物的重量百分比调节为至多约95重量%(例如,从约40重量%至约95重量%),或者调节为如上所述的其他范围内的值。在程序(i)或(ii)中,代表性中和剂是氢氧化铵。然而,通常,当组合物成为碱性时,实现了溶解的丙烯酸聚合物在期望固体含量下的期望重量百分比。例如,在添加中和剂(例如,氢氧化铵)之后,组合物的pH可以为至少约7.5(例如,从约7.5至约10.5),或至少约8.0(例如,从约8.0至约9.0)。在这方面,“中和剂”可以更准确地用作“碱化剂”或“碱化试剂”。

[0053] 任选地在如上所述调节固体含量和/或pH之后,代表性粘合剂组合物和在此类组合物中使用的丙烯酸聚合物的水分散体具有有限量的溶解的丙烯酸聚合物和有限量的以分散的固体粒子形式存在的丙烯酸聚合物。后者形式的存在可以典型地通过不透明或混浊的视觉指示来证明。

[0054] 如上所述,在丙烯酸聚合物的形成期间,可以添加链转移剂或调节剂以控制聚合物分子量。在代表性实施方式中,丙烯酸聚合物的重均分子量(M_w)可以通常为从约30千道尔顿(kDa)至约500kDa,典型地为从约75kDa至约200kDa,并且常常为从约90kDa至约160kDa。可以使用凝胶渗透色谱法(GPC)来对 M_w 进行确定。

[0055] 聚合物的玻璃化转变温度(T_g)取决于聚合物分子量并且还影响包含这种聚合物的粘合剂组合物在增材制造方法中的性能。特别相关的是这样的方法,其中在上面施加有

粘合剂组合物的构建板被例如加热至接近或高于 T_g ,从而致使丙烯酸聚合物足够发粘或有粘性,以实现与所分配的构建材料的改进粘附性相关联的上述优势中的一个或多个。这些优势包括改进了在构建板上打印的3D物体的质量,以及减小了翘曲或物体从构建板的位移(例如,通过物体的边缘与构建板之间的接触损失)。丙烯酸聚合物的 T_g 的代表性值通常为从约15℃至约150℃,典型地为从约40℃至约130℃,并且常常为从约85℃至约110℃。优选地,丙烯酸聚合物的 M_w 和 T_g 都在如本文所述的范围内,例如, M_w 为从约90kDa至约160kDa并且 T_g 为从约85℃至约110℃。聚合物的 T_g 是指根据G. Kanig (KOLLOID-ZEITSCHRIFT & ZEITSCHRIFT FUR POLYMERE, 第190卷, 第1页, 等式1) 聚合物从玻璃脆性状态改变为橡胶状态的极限。可以使用差示扫描量热法 (DSC) 来用实验方法确定此温度。

[0056] 水分散体或粘合剂组合物中丙烯酸聚合物的总残留(未反应的)单体含量优选地小于500wt.-%,更优选地小于350wt.-%,并且最优选地小于200wt.-%。在由甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、丙烯酸乙酯(EA)和甲基丙烯酸(MAA)的单体形成的丙烯酸聚合物的情况下,在水分散体或粘合剂组合物中:(i) 残留BMA的总量优选地小于300wt.-%,更优选地小于200wt.-%,并且最优选地小于150wt.-%;(ii) 残留丙烯酸乙酯(EA)的总量优选地小于100wt.-%,更优选地小于50wt.-%,并且最优选地小于30wt.-%;并且/或者(iii) 残留甲基丙烯酸(MAA)的总量优选地小于300wt.-%,更优选地小于200wt.-%,并且最优选地小于150wt.-%。在25℃下测量的水分散体或粘合剂组合物的布式(动态)粘度通常为从约5至约100毫帕·秒(mPa·s),典型地为从约10至约90mPa·s,并且常常为从约20至约75mPa·s。

[0057] 粘合剂组合物的用途

[0058] 如上所述,可以有利地在增材制造方法(例如3D打印方法)中并且特别地在用于形成3D物体的FFF(或FDM)方法中使用粘合剂组合物。图1描绘了可以用于进行此类方法的某些部件,通过这些部件,例如形式为细丝的热塑性构建材料2通过作为旋转辊3示出的驱动机构来馈送,并且通过打印头(或挤出头)4的加热喷嘴来挤出。打印头4具有将热塑性细丝或构建材料2加热至可流动(例如,熔融)状态的能力,在此状态下,第一或初始层11通过打印头4被分配到已经在上面施加了如本文所述的粘合剂组合物30的层的构建板20上。热塑性构建材料2的一个或多个并且典型地10个或更多个、50个或更多个或甚至100个或更多个后续层11'被同样地以可流动状态沉积到初始层11上或上方,使得层11、11'的冷却和融合导致固体3D物体10的形成。用于形成物体10的各个层11、11'的代表性厚度为从约0.05mm至约2mm,例如从约0.1mm至约0.5mm。

[0059] 根据图1中的实施方式,通过打印头4的初始层11和后续层11'的分配随打印头4的二维(x-y)移动而被执行,从而允许精确放置构建材料2。这种移动可以通过采用适当的机械装置(例如步进电机或伺服电机)而引起的,所述机械装置又可以由已经接收到代表要形成的3D物体的数据的设备的处理器控制。例如,处理器可以包括计算机辅助设计(CAD)或计算机辅助制造(CAM)程序,能够读取由用户输入的CAD或CAM数据文件的形式的数据。当在3D物体10的形成期间添加构建材料2的层11时,处理器可以同样地控制构建板的向下(z)移动。

[0060] 根据具体方法,可以在分配构建材料2之前并且在构建板20处于环境温度或接近环境温度(例如,从约10℃至约30℃)情况下将粘合剂组合物30施加到构建板20的表面25。

否则,如果期望将粘合剂组合物加速干燥到构建板20的表面25上,则可以在构建板20处于低于丙烯酸聚合物的 T_g 的升高温度(例如,从约30°C至约60°C)下施加粘合剂组合物30。可利用刷子(例如,适合于水性漆的刷子)或以其他方式利用海绵或其他合适的敷料器施加粘合剂组合物30来实现其均质和均匀分布。允许粘合剂组合物30在这样的环境温度、接近环境温度或升高温度下干燥,并且可以通过不发粘来确定干燥度。粘合剂组合物30的施加层的厚度可以具有通常在从约10微米(μm)至约200 μm 、典型地从约20 μm 至约150 μm 并且常常从约25 μm 至约75 μm 的范围内的厚度。如果期望增加厚度,则可以施加附加涂层或层。

[0061] 在将粘合剂组合物30干燥之后,可以将构建板20的表面25(即,已经施加有这种组合物并且要在上面分配构建材料的表面)加热至合适的温度,所述合适的温度可以接近粘合剂组合物30中使用的丙烯酸聚合物的 T_g ,例如在粘合剂组合物30中使用的丙烯酸聚合物的 T_g 的约 $\pm 15^\circ\text{C}$ 内,在粘合剂组合物30中使用的丙烯酸聚合物的 T_g 的约 $\pm 10^\circ\text{C}$ 内,或者在粘合剂组合物30中使用的丙烯酸聚合物的 T_g 的约 $\pm 5^\circ\text{C}$ 内。这促进粘合剂组合物30的粘着性以便改进分配的构建材料2的粘附性并且因此改进正在形成的3D物体10的质量。优选地,可以将构建板20的表面25维持在 T_g 之上,但是在这些范围内(例如,在高于 T_g 约 15°C 内,在高于 T_g 约 10°C 内,或在高于 T_g 约 5°C 内)。在分配构建材料2期间构建板20的表面25的温度可能取决于用于给定增材制造应用的具体构建材料和粘合剂组合物,以及构建板的类型。此表面温度通常为至少约 75°C (例如,从约 75°C 至约 125°C),典型地为至少约 85°C (例如,从约 85°C 至约 115°C),并且常常为至少约 90°C (例如,从约 90°C 至约 110°C)。对于其他材料,表面温度可以更高,例如从约 130°C 至约 150°C 。

[0062] 代表性热塑性构建材料包含以下热塑性聚合物中的一种或多种,或者由以下热塑性聚合物中的一种或多种组成,或者基本上由以下热塑性聚合物中的一种或多种组成:聚酰胺(PA)、聚乙烯、聚丙烯、聚苯硫醚(PPS)、聚苯砜(PPSF)、高抗冲聚苯乙烯((HI)PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、乙二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚丙烯腈苯乙烯丙烯酸酯(ASA)、聚乙烯醇(PVA)、聚醚醚酮(PEEK)、聚丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、聚乳酸(PLA)、聚碳酸酯(PC)或聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)。

[0063] 代表性构建板及其相应的表面可以包含金属(例如,铝)、压克力(例如,有机玻璃)、玻璃、碳纤维或其他耐热材料,或基本上由以上项组成,或者由以上项组成。

[0064] 如上所述,构建板20的表面25的温度与热塑性构建材料的分配结合可以是特别有利的,所述热塑性构建材料包含聚酰胺(例如,Novamid® ID 1070(可购自DSM的PA6共聚物)或Novamid® ID 1030(可购自DSM的PA6/66共聚聚酰胺)),基本上由聚酰胺组成,或者由聚酰胺组成,所述聚酰胺包括代表高性能聚酰胺的聚邻苯二甲酰胺(PPA)(例如PA4T(ACE),可购自DSM)。离开打印头4的加热喷嘴的此类材料的适当的挤出或熔融温度通常为从约 260°C 至约 385°C ,但是这种温度将取决于被挤出的材料的性质,并且容易地由本发明适用于的领域的普通技术人员修改或控制。与构建板20和/或其表面25为玻璃的情况相结合,上述温度和/或热塑性构建材料可以进一步是有利的。

[0065] 结合粘合剂组合物的使用,尤其在大型构建的情况下,可以利用粘附到至少一侧并且扩展3D物体10的占位面积/表面(因此也增强3D物体对表面25的粘合性)的任选“底缘”40进一步增强3D物体的稳定性。取决于3D物体10的尺寸,底缘40的高度可以由具有如上面关于用于形成物体10的层11、11'所述的代表性厚度的约1至约10层、例如约2至约5层的沉

积构建材料2形成。底缘40的长度,也取决于3D物体10的尺寸和期望附加稳定性的程度,可以为从约2mm至约25mm,例如从约5mm至约10mm。无论是否采用底缘40,在形成3D物体10之后,可以允许此物体、构建板20及其表面25冷却至环境温度或接近环境温度(例如,从约10℃至约30℃),在此温度下3D物体10可以变得可容易从构建板20拆卸。就粘合剂组合物30保持在构建板20上来说,可以以与除去水性漆的特性相同的方式容易地完成其除去。例如,可使用例如氨水或氢氧化钠的碱性溶液来溶解粘合剂组合物,从而允许它容易地且安全地用水冲洗掉。

[0066] 以下实施例作为本发明的代表被阐述。这些实施例不应被解释为限制本发明的范围,因为鉴于本公开内容和所附权利要求,其他等效的实施方式将是明显的。

[0067] 实施例

[0068] 实施例1-5

[0069] 粘合剂组合物

[0070] 如上所述并可用于使用FFF的3D打印方法中的粘合剂组合物由各种单体的乳液聚合形成,所述各种单体包括甲基丙烯酸正丁酯(BMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸正丁酯(BA)和甲基丙烯酸(MAA)。所得的丙烯酸聚合物中这些单体的重量百分比和聚合物的其他性质即它们的 T_g (通过DSC测量)和 M_w (通过GPC测量)以及组合物的性质即酸价、固体含量、pH和在25℃下的布式(动态)粘度如下表1中所示。

[0071] 表1—用于3D打印的粘合剂

实施 例	组分					T_g	M_w	酸价	固含 量	pH	粘度
	BMA	EMA	EA	BA	MMA						
[0072]	wt%	wt %	wt %	wt %	wt %	°C	kDa	mg KOH /g	wt %		mPa·s
#1	67.4		9.6		23.0	90	150	155	12.5	8.7	35
#2	67.4		9.6		23.0	90	150	155	12.4	8.7	30
[0073]	#3	50.0	20.0	10.0		20.0	100	130	12.5	9.0	< 50
	#4	83.7		9.6	38.7	23.0	44	235	12.6	8.3	35
	#5			9.6	67.4	23.0	15	310	12.6	8.1	45

[0074] 因此,可看到的是,制备了具有各种性质的丙烯酸乳液共聚物和粘合剂组合物。另外,在指定了相同或类似性质的组分的情况下,如实施例1和2,获得了良好的再现性。

[0075] 实施例6-37和比较例1-4

[0076] 位移测试

[0077] 如上所述,本发明的一些方面涉及如本文所述粘合剂组合物的改进稳定性和结合(特别针对于分配到构建板或表面上的热塑性构建材料的初始层)的能力。这种改进在3D打印物体的整体质量方面,特别是在半结晶热塑性构建材料例如聚酰胺的情况下,获得重要的优势,所述半结晶热塑性构建材料不容易粘附到由玻璃或其他常用材料制成的构建板,

或者要求利用在其他已知粘合剂的能力之外的工作温度。粘合剂组合物在这方面的功效可通过相对于比较或基线测试,比较根据在增材制造中执行的标准位移测试的结果来证明。标准位移测试与其对应的基线测试之间的所有变量或形成条件可以是相同的或至少可比较的(例如,根据下述代表性形成条件),例外是在前一测试中使用粘合剂组合物的施加而在后一测试中省略粘合剂组合物的施加。

[0078] 根据代表性位移测试,在增材制造方法中直接在构建板表面上(基线测试)或在相同类型的构建板表面上但是利用粘合剂组合物的中间层(标准位移测试)形成矩形棱柱(超矩形)。矩形棱柱的尺寸在每种情况下是相同的。在这些实施例中,尺寸为长100mm×深10mm×高10mm。

[0079] 另外,在标准位移测试及其对应的基线测试中,使用相同的形成条件来构建矩形棱柱。这些形成条件可以例如对应于如本文所述的各种3D物体形成方法中使用的条件。代表性形成条件包括:(i)热塑性构建材料,其可以是如上所述的任一种,例如聚酰胺;(ii)构建板组成,其可以是如上所述的任一种,例如玻璃;(iii)在分配热塑性构建材料期间的构建板表面温度,其可以是在如上所述的范围内的任何特定温度,例如95℃,或随时间的温度曲线;(iv)离开打印头喷嘴的构建材料的挤出温度,其可以是在从约260℃至约285℃的范围内的任何特定温度,或更一般地,在从约150℃至约350℃的范围内的任何特定温度;(v)已分配的构建材料的层厚度,其可以是例如在如上所述的范围内的任何特定厚度,例如0.2mm;(vi)打印头速度,其可以是在从约10毫米/秒(mm/s)至约250mm/s的范围内的任何特定速度;(vii)在物体的环境中(例如,在构建室中)的环境相对湿度,其可以例如在从约0%至约20%(干燥条件)、从约20%至约40%(中等湿润条件)、从约40%至约65%(湿润条件)或大于约65%(潮湿条件)的范围内;(viii)在物体的环境中(例如,在构建室中)的环境温度,其可以例如在从约5℃至约15℃(低于室温)、从约15℃至约25℃(室温)或从约25℃至约35℃(高于室温)的范围内;和/或(ix)用于构建表面冷却的时间(例如,紧邻物体测量并达到上述环境温度的某种接近度(例如5℃或3℃)内),其可以例如在从约0.1小时至约0.3小时(快速冷却)、从约0.3小时至约1小时(中等冷却)或从约1小时至约5小时(缓慢冷却)的范围内。

[0080] 标准位移测试的形成条件包括粘合剂组合物的类型,其可以包括如本文所述的丙烯酸聚合物的任何特定水分散体,包括任何特定(i)聚合物的类型(例如,甲基丙烯酸正丁酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸共聚物)、(ii)性质,包括在如本文所述的范围内的固体含量重量%、溶解的聚合物重量%、pH、 M_w 、 T_g 和布氏粘度。标准位移测试的形成条件还包括粘合剂组合物的施加层的厚度,其可以是在如上所述的范围内的任何特定厚度,例如50μm。当根据标准位移测试使用时,在上面描述并在上述层厚度下施加的粘合剂组合物有利地具有减小或甚至消除由所对应的基线测试引起的有害位移的能力。对这些测试的比较因此可证明如本文所述的组合物的针对给定的一组形成条件改进热塑性构建材料的粘合性的能力。

[0081] 作为替代方案,并且与完全省略粘合剂组合物的施加相反,对应的基线测试可以涉及以与在标准位移测试中使用的相同的层厚度施加常规粘合剂,例如Dimafix或3D Lac。下面的比较例因此代表此类对应的基线测试。

[0082] 在标准位移测试及其对应的基线测试完成之后,在标准位移测试的情况下,检查所形成的矩形棱柱的角部与构建板的表面或更确切地施加到构建板的粘合剂组合物的表

面是否有位移。位移是角部离相应表面的最远距离,指示最大程度的不期望翘曲。例如,图2A描绘了根据在不将粘合剂组合物施加到构建板20的情况下形成3D物体10(在这种情况下为矩形棱柱)的基线测试,热塑性构建材料的基线位移(d_b)。如图2B中所描绘的,使用粘合剂组合物30作为构建板20的表面25与3D物体(再次为矩形棱柱)之间的中间层减小了在使用与基线测试相同的参数但是包括施加粘合剂组合物30的标准位移测试中的位移(d)。位移(d)是通过将物体的实测厚度 h_w 减去由于分配喷嘴在 z 平面中的计算机控制定位而固定的构建高度(h)来测量的。

[0083] 因此可将将在标准位移测试中获得的位移与在所对应的基线测试中获得的基线位移相比较(无论是在没有任何粘合剂的情况下还是在常规粘合剂情况下执行)。在这方面,本发明的特定实施方式涉及用于在形成条件(包括如上所述的形成条件中的任何一种或多种或全部)下形成3D物体的方法,其中与基线位移相比,粘合剂组合物减小根据在这些条件下执行的标准位移测试的位移。在另外的实施方式中,粘合剂组合物将标准位移测试中的位移减小为低于阈值,而所对应的没有粘合剂组合物的基线测试中的位移高于阈值。取决于与标准位移测试相关联的特定形成条件,位移的阈值可以为例如0.1mm与5mm之间的任何离散值,例如0.2mm、0.4mm、0.6mm或1mm。出于这种分析的目的,如果可在标准位移测试中测量到任何位移(或没有位移),但是所对应的基线测试由于缺乏粘合性而导致无法形成矩形棱柱,则与基线位移相比粘合剂组合物减小位移。同样地,出于这种分析的目的,如果所对应的基线测试由于缺乏粘合性而导致无法形成矩形棱柱,则该对应的基线测试高于任何阈值。

[0084] 如上所述使用如本文所述的发明的粘合剂组合物来执行位移测试,所述粘合剂组合物包含丙烯酸聚合物的水分散体,所述丙烯酸聚合物即甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸的共聚物。这种聚合物通过这些单体以70份:10份:20份的相应重量比的混合物的乳液聚合形成。根据本发明的制剂,组合物的固体含量为12-13重量%,并且70-80重量%的聚合物在连续水相中溶解,具有8.0-9.0的pH。另外,聚合物的 M_w 为145kDa并且其 T_g 在98°C-108°C的范围内。本发明的制剂的若干种变例被制备如下:变例#1(高固含量),增加的35重量%的固体含量、降低的50重量%的溶解(通过蒸发水);变例#2(低固含量),降低的3重量%的固体含量、增加的90重量%的溶解(通过添加水);变例#3(改性共聚物),通过甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸叔丁酯和巴豆酸的乳液聚合而形成;变例#4(高BMA),修改的在聚合混合物中为80份:5份:15份的单体重量比;变例#5(低BMA),修改的在聚合混合物中为60份:15份:25份的单体重量比;变例#6(高 M_w),增加的180kDa的 M_w (通过减小在聚合期间添加的链转移剂的量);和变例#7(低 M_w),降低的120kDa的 M_w (通过增加在聚合期间添加的链转移剂的量)。

[0085] 在如上所述的位移测试中使用了这些发明的制剂及其变例#1-#7,由此将这些组合物的厚度为约50 μ m的涂层在室温下刷到用于3D打印的构建板并使其干燥。然后将构建板加热至90-120°C(在每种情况下比聚合物 T_g 高10°C),这时根据使用FFF的3D打印应用来将热塑性构建材料分配到经涂布的表面,以形成如上所述的矩形棱柱。测试了发明的制剂及其变例#1-#7以及用于3D打印的常规粘合剂(Dimafix)以得到它们将聚酰胺Novamid® ID 1070)、聚邻苯二甲酰胺(PPA)、聚苯硫醚(PPS)和聚丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)的热塑性构建材料粘附到玻璃构建板的能力。该研究因此涉及36个单独的实施例的矩阵,其中32个即

实施例6-37测试了如本文所述的发明的粘合剂组合物,其中4个即比较例1-4测试了常规粘合剂组合物。热塑性材料特有的挤出温度和其他参数(例如,打印速度)被维持在对于这些构建材料而言适当的水平。对于这些测试指定0.4mm的最大位移阈值,从而高于此值的位移水平被认为是无法形成参考尺寸为长100mm×深10mm×高10mm的矩形棱柱而不可接受的(失败)。在这些标准位移测试中0.4mm或更小的最大位移值被认为是可接受程度的翘曲(通过)。结果概括于下表2中:

[0086] 表2一位移测试,发明的制剂和变例与常规粘合剂的对比

[0087]

粘合剂	热塑性构建材料				位移测试 结果 (≤ 0.4 mm?)
	Novamid® ID 1070	PPA	PPS	ABS	
发明的制剂	实施例 6				通过
		实施例 7			通过
			实施例 8		通过
				实施例 9	通过
Dimafix (比较)	比较例 1				失败
		比较例 2			失败
			比较例 3		失败
				比较例 4	通过
变例#1 (高固含量)	实施例 10				通过
		实施例 11			通过
			实施例 12		通过
				实施例 13	通过
变例#2 (低固含量)	实施例 14				通过
		实施例 15			通过
			实施例 16		通过
				实施例 17	通过
变例#3 (共聚物)	实施例 18				通过
		实施例 19			通过
			实施例 20		通过
				实施例 21	通过
变例#4 (高 BMA)	实施例 22				通过
		实施例 23			通过
			实施例 24		通过

[0088]				实施例 25	通过
	变例#5 (低 BMA)	实施例 26			通过
			实施例 27		通过
			实施例 28		通过
				实施例 29	通过
	变例#6 (高 M _w)	实施例 30			通过
			实施例 31		通过
			实施例 32		通过
				实施例 33	通过
	变例#7 (低 M _w)	实施例 34			通过
			实施例 35		通过
			实施例 36		通过
				实施例 37	通过

[0089] 如根据这些结果明显的是,在如本文所述的发明的组合物的范围内,发明的制剂及其变例#1-#7在标准位移测试中全部导致可接受的翘曲水平,尽管事实上这些测试研究了使用难以粘附(特别是在玻璃构建板上)的热塑性构建材料。此类热塑性构建材料特别是聚酰胺(PA)、聚邻苯二甲酰胺(PPA)和聚苯硫醚(PPS)。相比之下,在位移测试的条件下,即使在利用常规粘合剂Dimafix的情况下,聚丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)也相对容易粘附并且提供可接受的翘曲。然而,与如本文所述的发明的组合物不同,Dimafix在使用PA、PPA或PPS的标准位移测试中没有提供可接受的结果。因此,在标准位移测试中使用的形成条件下,使用标准位移测试,粘合剂组合物将热塑性构建材料的位移减小为低于阈值0.4mm,而根据所述标准位移测试,不使用粘合剂组合物或使用常规粘合剂组合物的基线位移高于阈值。因此通过以上实施例5-37和比较例1-4证明了发明的组合物的优越性。

[0090] 实施例38-41和比较例5-6

[0091] 位移/翘曲测量

[0092] 在如关于实施例5-37所述的标准位移测试中测试了符合以上实施例1中所述的粘合剂组合物,根据该标准位移测试,在使用FFF的Cartesio W 3D打印机应用中形成了参考尺寸为长100mm×深10mm×高10mm的矩形棱柱(超矩形)。被测热塑性构建材料是聚酰胺Novamid® ID 1070和Novamid® ID 1030。使用了各种构建表面温度,并且还出于比较目的测试了常规粘合剂Dimafix和3D Lac。3D打印的具体参数如下:0.4mm的喷嘴直径;0.48mm的挤出宽度;0.2mm的构建材料层高度;50mm/s的打印速度;25%的填充;无底缘;构建板表面温度=比粘合剂组合物丙烯酸聚合物的T_g高10℃;环境(构建室)温度=室温;液化器温度(根据打印指南);壁层=2,顶层=2,并且底层=2。

[0093] 在这些位移/翘曲测试中,在首先用氨使剩余粘合剂活化之后,通过用水漂清并用纸巾干燥来除去来自前一个试验的粘合剂。接下来,为了使表面脱脂,将乙醇添加到玻璃

板,然后使乙醇蒸发。然后,玻璃构建板上的区域用防水标记进行标记,以指示至少包含要打印参考物体的位置的区域。对于本文报道的每种粘合剂,在标记区域中打印了总共5个构建物体,其中将位移值(在下文中进一步描述)记录为5个样品的平均值。

[0094] 接下来,使用移液管来将7.5毫升量的粘合剂添加到构建板,并且利用湿刷施加在标记区域之上。然后将构建板表面加热至60℃并且在此温度下维持5分钟以使溶剂从粘合剂组合物中蒸发,从而加快其干燥。然后将构建板表面加热至比在每种情况下使用的粘合剂组合物的聚合物的玻璃化转变温度 T_g 高约10℃的温度。维持此温度30分钟;在此时段之后开始矩形棱柱(超矩形)的打印。在参考物体的打印之后,让构建板表面冷却至室温。

[0095] 首先在视觉上评价每个构建物体以首先确定是否已发生了构建失败。出于本文的目的,如果5个样品中的至少一个完全与初始构建表面分离,或者如果在构建过程期间由于分离而未由打印机形成所期望的单一超矩形形状,则构建被视为已失败。接下来,通过测量构建物体在沿着其长度(包括两端(即,位置0mm和在100mm处))和在中间(即在50mm处)的三个位置的厚度来评价翘曲。位移被确定为10mm的“编程”厚度(或来自图2B的“h”)与实际测量值(来自图2B的 h_w)之间的差。通过三丰卡尺(Mitutoyo Calipers)进行测量。每个样品的位移值被记录在Microsoft Excel中。在图3中示出了当使用来自帝斯曼工程塑料公司(DSM Engineering Plastics)的聚酰胺构建材料Novamid® ID 1070和加热至120℃的构建板来制造时针对实施例38(具有最小位移的样品)的标绘位移测量结果的图形描绘。为了可视化的容易,所描绘的图形利用Excel中的“平滑线散点图”图表。

[0096] 在使用常规粘合剂的测试(比较例5-7)中,观测到另外伴随翘曲的超矩形的至少一条边的分离。这与使用符合以上实施例1中所述的粘合剂组合物的测试(实施例38-41)相反。结果概括于下表3中。

[0097] 表3—位移/翘曲测试,实施例1的粘合剂与常规粘合剂的对比

	粘合剂	构建材料	构建板温度	最大位移 (mm)
[0098]	实施例 38	Novamid® ID 1070	120°C	≈ 0.0
	实施例 39	Novamid® ID 1030	110°C	0.1
	实施例 40	Novamid® ID 1030	100°C	0.2
	实施例 41	Novamid® ID 1030	90°C	0.6
	比较例 5	Dimafix (常规的) Novamid® ID 1070	120°C	失败
	比较例 6	3D Lac (常规的) Novamid® ID 1030	100°C	失败

[0099] 这些结果证明了与常规地用于此目的的组合物相比,如本文所述的组合物在促进3D打印应用中期望的粘合水平方面的优越性。

[0100] 总的来说,本发明的一些方面涉及丙烯酸聚合物(例如丙烯酸乳液共聚物)以及具有如本文所述的改进粘合性的特性的这些聚合物的组合物的用途,从而在应用于增材制造例如3D打印的领域中时提供特定优势。利用从本公开内容获得的知识,本领域的技术人员将认识到,可对所公开的丙烯酸聚合物、组合物、用于形成3D物体的方法以及如本文所述的增材制造设备(例如,3D打印机)做出各种改变。因此,应该理解的是,在不脱离本公开内容的范围的情况下,本公开内容的特征易于修改和/或替换。本文图示和描述的具体实施方式仅用于说明性目的,而不限如所附权利要求中阐述的本发明。

[0101] 除非本文另外指示或明显地与上下文相矛盾,否则术语“一”和“一种”及“该”以及类似的指示物在描述本发明的上下文中(尤其在以下权利要求的上下文中)的使用将被解释为涵盖单数和复数二者。除非另外指出,否则术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”将被解释为开放式术语(即,意指“包括但不限于”)。除非本文另外指示,否则本文对值的范围的叙述仅仅旨在用作单独地指代落入该范围内的每个单独的值的简写方法,并且每个单独的值被并入到说明书中,如同它在本文中被单独地叙述一样。除非本文另外描述或明显地与上下文相矛盾,否则本文所述的所有方法均可以任何合适的顺序进行。除非另外要求保护,否则本文提供的任何和所有实施例或示例性语言(例如,“例如”)的使用仅仅旨在更好地阐明本发明,而不对本发明的范围构成限制。说明书中的语言不应该被解释为指示任何不要求保护的要素对于本发明的实践为必不可少的。

[0102] 本文描述了本发明的优选的实施方式,包括发明人已知的用于进行本发明的最佳

方式。对于本领域的普通技术人员而言,在阅读前面的描述后,那些优选的实施方式的变化可以变得显而易见。本发明人预期技术人员适当地采用此类变化,并且本发明人打算以不同于本文具体地描述的方式实践本发明。因此,本发明包括适用法律所允许的权利要求中所述主题的所有修改和等同物。此外,除非本文另外指示或另外明显地与上下文相矛盾,否则本发明包含上述要素在其所有可能的变化中的任何组合。

[0103] 虽然已经详细地并参考本发明的具体实施例描述了本发明,但是对于本领域的普通技术人员而言将显而易见的是,在不脱离所要求保护的发明的精神和范围的情况下,可在其中做出各种改变和修改。

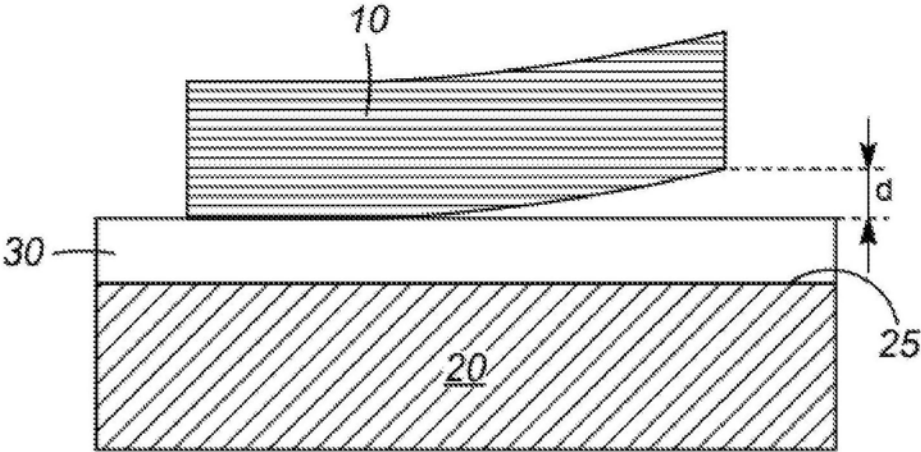


图2B

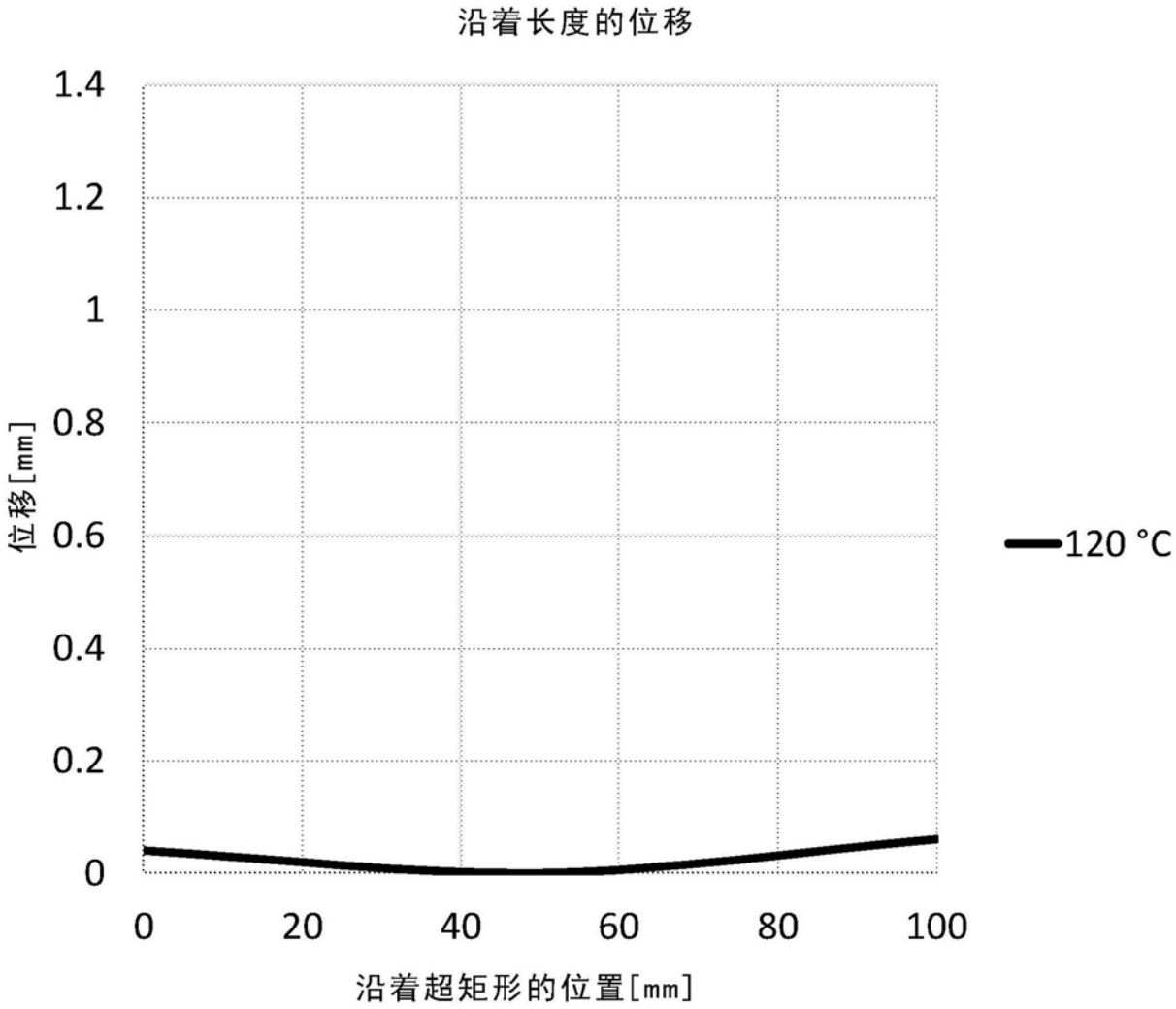


图3