

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101568422 B

(45) 授权公告日 2013. 02. 13

(21) 申请号 200780048035. 0

(22) 申请日 2007. 12. 07

(30) 优先权数据

60/873, 730 2006. 12. 08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/025075 2007. 12. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02008/073297 EN 2008. 08. 21

(73) 专利权人 3D 系统公司

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 D·X·威廉姆斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51) Int. Cl.

B29C 67/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0222548A1 , 2004. 11. 11,

US 2005/0049739A1 , 2005. 03. 03,

US 2005/0014005A1 , 2005. 01. 20,

CN 1572855A , 2005. 02. 02,

US 2005/0049739A1 , 2005. 03. 03,

审查员 韩建文

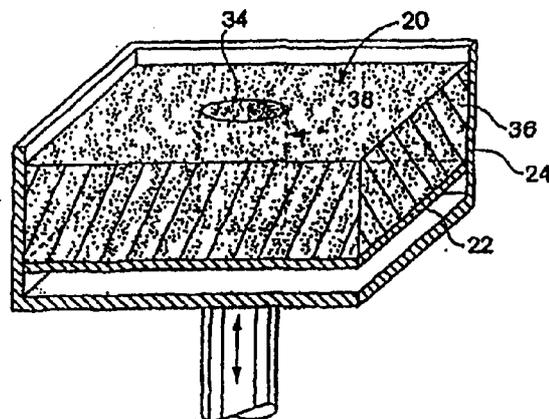
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 20 页

(54) 发明名称

使用过氧化物固化的三维印刷材料体系和方法

(57) 摘要

提供了能够通过三维印刷形成制品的材料体系和方法。该材料体系包括过渡金属催化剂, 它促进含丙烯酸酯的粘结剂与颗粒材料的反应。



1. 用于三维印刷的粉末材料体系,包含:
干燥的颗粒材料,所述颗粒材料包含:
50wt% -90wt%不溶性填料,所述不溶性填料选自实心玻璃球、中空玻璃球、实心陶瓷球、中空陶瓷球、马铃薯淀粉、片状氧化铝、硫酸钙半水化物、硫酸钙脱水物、碳酸钙、超高分子量聚乙烯、聚酰胺、聚环烯烃、聚氨酯、聚丙烯和它们的组合,
10wt% -50wt%可溶性填料,所述可溶性填料选自甲基丙烯酸甲酯聚合物、甲基丙烯酸乙酯聚合物、甲基丙烯酸丁酯聚合物、聚乙烯醇缩丁醛和它们的组合,和
0.01wt% -0.5wt%过渡金属催化剂,所述过渡金属催化剂选自辛酸钴(II)、环烷酸钴(II)、辛酸钒(II)、环烷酸锰和它们的组合,
其中该干燥颗粒材料适合用于三维印刷以形成由许多层组成的制品,所述层包括该颗粒材料与在三维印刷期间接触该颗粒材料的非水性流体的反应产物。
2. 权利要求1的材料体系,其中该颗粒材料的内摩擦角具有选自 40° - 70° 的范围的值。
3. 权利要求1的材料体系,其中该颗粒材料的临界表面张力大于20达因/厘米。
4. 权利要求1的材料体系,其中所述可溶性填料具有选自100,000g/mol-500,000g/mol的范围的分子量。
5. 权利要求1的材料体系,其中所述颗粒材料还包含颜料。
6. 权利要求5的材料体系,其中所述颗粒材料包含0.5-5wt%颜料。
7. 权利要求5的材料体系,其中所述颜料选自氧化锌、硫化锌、硫酸钡、二氧化钛、硅酸锆、碳酸铅和中空硼硅酸盐玻璃球。
8. 权利要求1的材料体系,其中所述颗粒材料还包含加工助剂。
9. 权利要求8的材料体系,其中所述颗粒材料包含0.01-2.0wt%加工助剂。
10. 权利要求8的材料体系,其中所述加工助剂选自矿物油、丙二醇二(辛酸酯/癸酸酯)、石油冻、丙二醇、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二异壬酯、聚氧化烯改性七甲基三硅氧烷、聚氧化烯改性聚二甲基硅氧烷、仲醇乙氧基化烃、氢化烃树脂和它们的组合。
11. 试剂盒,包含:
干燥的颗粒材料,所述颗粒材料包含:
50wt% -90wt%不溶性填料,所述不溶性填料选自实心玻璃球、中空玻璃球、实心陶瓷球、中空陶瓷球、马铃薯淀粉、片状氧化铝、硫酸钙半水化物、硫酸钙脱水物、碳酸钙、超高分子量聚乙烯、聚酰胺、聚环烯烃、聚氨酯、聚丙烯和它们的组合,
10wt% -50wt%可溶性填料,所述可溶性填料选自甲基丙烯酸甲酯聚合物、甲基丙烯酸乙酯聚合物、甲基丙烯酸丁酯聚合物、聚乙烯醇缩丁醛和它们的组合,和
0.01wt% -0.5wt%过渡金属催化剂,所述过渡金属催化剂选自辛酸钴(II)、环烷酸钴(II)、辛酸钒(II)、环烷酸锰和它们的组合,和
流体粘结剂,所述流体粘接剂包含:
40wt% -95wt%(甲基)丙烯酸酯单体;
5wt% -25wt%烯丙基醚官能化单体或烯丙基醚官能化低聚物中的至少一种;和
0.5wt% -5wt%有机氢过氧化物。
12. 权利要求11的试剂盒,其中所述流体粘结剂当与所述颗粒材料接触时的接触角小

于 25°。

13. 权利要求 11 的试剂盒,其中在施加所述流体粘结剂时所述干燥的颗粒材料的 1 毫米穿透硬化率选自 0.01/min-1.0/min 的范围。

14. 权利要求 11 的试剂盒,其中所述流体粘结剂还包含(甲基)丙烯酸酯低聚物。

15. 权利要求 14 的试剂盒,其中所述流体粘结剂包含 10-40wt%(甲基)丙烯酸酯低聚物。

16. 权利要求 11 的试剂盒,其中所述流体粘结剂还包含表面活性剂。

17. 权利要求 11 的试剂盒,其中所述干燥的颗粒材料还包含颜料或加工助剂中的至少一种。

18. 通过三维印刷形成制品的方法,该方法包括以下步骤:

提供包含许多邻接颗粒的干燥的颗粒材料,该颗粒材料包含

50wt%-90wt%不溶性填料,所述不溶性填料选自实心玻璃球、中空玻璃球、实心陶瓷球、中空陶瓷球、马铃薯淀粉、片状氧化铝、硫酸钙半水化物、硫酸钙脱水物、碳酸钙、超高分子量聚乙烯、聚酰胺、聚环烯烃、聚氨酯、聚丙烯和它们的组合,

10wt%-50wt%可溶性填料,所述可溶性填料选自甲基丙烯酸甲酯聚合物、甲基丙烯酸乙酯聚合物、甲基丙烯酸丁酯聚合物、聚乙烯醇缩丁醛和它们的组合,和

0.01wt%-0.5wt%过渡金属催化剂,所述过渡金属催化剂选自辛酸钴(II)、环烷酸钴(II)、辛酸钒(II)、环烷酸锰和它们的组合,和

将流体粘结剂施加于该许多颗粒中的至少一些上,该流体粘结剂的施加量足以将那些颗粒粘结在一起以限定制品的至少一部分,该流体粘结剂包含(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸酯低聚物、有机氢过氧化物和烯丙基醚官能化单体或烯丙基醚官能化低聚物中的至少一种。

19. 权利要求 18 的方法,其中所述过渡金属催化剂引起所述有机氢过氧化物的分解而产生自由基并且该自由基引发所述(甲基)丙烯酸酯单体和低聚物的无氧聚合,和所述烯丙基醚官能化单体或烯丙基醚官能化低聚物中至少一种的有氧聚合。

20. 权利要求 18 的方法,其中所述颗粒材料还包含不溶性填料、可溶性填料、颜料或加工助剂中的至少一种。

使用过氧化物固化的三维印刷材料体系和方法

相关申请

[0001] 本申请要求 2006 年 12 月 8 日提交的美国临时专利申请序列号 60/873,730 的优先权,该文献的公开内容在此整体引入作为参考。

技术领域

[0002] 本发明大体上涉及快速原型设计技术,更具体地说,涉及使用过氧化物固化的三维印刷材料和方法。

背景

[0003] 快速原型设计技术包括从计算机产生的设计数据直接生产原型制品和少量功能部件以及用于金属浇铸的结构陶瓷和陶瓷壳模。

[0004] 用于快速原型技术的两种公知方法包括选择性激光烧结法和液体粘结剂三维印刷法。这些技术在一定程度上类似,都用分层技术构建三维制品。两方法形成所期望的制品的连续且薄的截面。形成单独截面是通过将位于颗粒材料床的大体平的表面上的粒状(即颗粒)材料的相邻颗粒粘结在一起。在每一层的颗粒粘结在一起的同时,每一层都粘结到之前形成的层上,而形成期望的三维制品。激光烧结和液体粘结剂技术都是有利的,因为它们直接从计算机产生的设计数据生产部件,而且能生产具有复杂几何构型的部件。此外,通过常规的“硬”或“软”制模技术机械制造原型部件,或者生产浇铸或模制部件时,根据物品的复杂程度,将需要数周到数月的时间,与之相比,三维印刷可能更快,而且更便宜。

[0005] 早期的三维印刷技术(在美国专利号 5,204,055 中进行了描述,该文献在此全文引入作为参考)描述了用喷墨型印刷头将液体或胶体粘结剂材料输送到依次施加的粉末材料层上。该三维喷墨印刷技术或液体粘结剂方法包括用逆向辊把粉末材料层施加到表面上。在将粉末材料施加到表面上之后,喷墨印刷头将按预定图案将液体粘结剂输送到该粉末层上。粘结剂渗入粉末材料的间隙中并硬化而将该粉末材料粘结成凝固层。硬化的粘结剂还把每一层粘结到之前的层上。在形成第一截面部分之后,重复前述步骤,从而构建连续的截面部分,直到形成最终制品。任选地,可以将粘合剂悬浮在载体中,该载体将蒸发而留下硬化的粘合剂。粉末物料可以是陶瓷、塑料或复合材料。液体粘结剂材料可以是有机或无机的。使用的典型的有机粘结剂材料是聚合树脂或者陶瓷前体,如聚碳硅氮烷。当粘结剂结合到最终制品中时,使用无机粘结剂;氧化硅通常用于此种应用。

[0006] 一些团体,例如 Fuji 已经在颗粒材料上进行了丙烯酸酯粘结剂的紫外线固化。丙烯酸酯粘结剂提供数种优点。首先,它们可通过紫外(UV)光固化,从而与其它典型的固化方法可能的相比能够实现更快的成型过程。其次,它们允许形成表面具有塑料外观的制品,从而能够实现各种物体的更仿真模型。最后,因为丙烯酸酯粘结剂基本上是固体,所以在印刷粘结剂后不发生蒸发,从而允许形成稳定、坚韧的结构。

[0007] (甲基)丙烯酸酯聚合的UV引发的快速固化机理可能引起易流动颗粒材料的过度变形,这导致印制部件的卷曲,而可能使得厚度大于1毫米的部分的印刷极其困难。为了减

少归因于快速固化的卷曲,可以在玻璃构建板上形成第一印刷层,从而粘附到其上。

发明内容

[0008] 在本发明的一个实施方案中,可以通过在颗粒材料构建材料上三维印刷制得强部件,而无需浸润。典型的现有印刷方法包括加工后浸润步骤以提高印刷制品的强度。本文描述的用含过氧化物的粘结剂印刷的制品具有与浸润制品相当的强度,例如大约 20MPa,从而消除对浸润步骤的需要。

[0009] (甲基)丙烯酸酯聚合的UV引发的快速固化机理可能引起立即由收缩产生卷曲和变形,这种收缩归因于独立(甲基)丙烯酸酯单体的碳-碳双键转化成另一种(甲基)丙烯酸酯单体的碳碳单键而引起的自由体积瞬时减小。这可能阻碍由自由流动的颗粒构建材料生产厚于 1mm 的制品,因为制品往往在加工中被破坏。根据本发明的过氧化物引发的较慢固化机理减慢碳-碳双键转化成单键的速率并因此减小立即卷曲和变形。此外,含丙烯酸酯的粘结剂在与颗粒材料接触时固化,从而提供稳定的二组分产物的优点。

[0010] 在本发明的实施方案中可以使用有氧固化和无氧固化。与其中可以使用胺作为仅在紫外线固化中的除氧剂的现有方法相反,如本文所描述,烯丙基醚可以同时用作紫外线固化和过氧化物引发中的除氧剂。

[0011] 在一个实施方案中,本发明特征在于用于三维印刷的包括基本上干燥的颗粒材料的粉末材料体系,该基本上干燥的颗粒材料包括不溶性填料、可溶性填料和过渡金属催化剂。该干燥的颗粒材料适合用于三维印刷以形成具有许多层的制品,所述层包括该颗粒材料与在三维印刷期间接触该颗粒材料的非水性流体的反应产物。

[0012] 可以包括以下特征中的一种或多种。该颗粒材料可以具有大于 40° 且小于 70° 的内摩擦角。该颗粒材料具有大于 20 达因/厘米的临界表面张力。该颗粒材料可以包括大约 50wt% -90wt% 不溶性填料,大约 10-50wt% 可溶性填料和大约 0.01-0.5wt% 过渡金属催化剂。

[0013] 所述不溶性填料可以包括或主要构成自:实心玻璃微球、空心玻璃微球、实心陶瓷微球、中空陶瓷微球、马铃薯淀粉、片状氧化铝、硫酸钙半水化物、硫酸钙二水合物、碳酸钙、超高分子量聚乙烯、聚酰胺、聚环烯烃、聚氨酯、聚丙烯和它们的组合。

[0014] 所述可溶性填料可以包括或主要构成自:甲基丙烯酸甲酯聚合物、甲基丙烯酸乙酯聚合物、甲基丙烯酸丁酯聚合物、聚乙烯醇缩丁醛和它们的组合。所述可溶性填料可以具有 100,000g/mol-500,000g/mol 的分子量。

[0015] 所述过渡金属催化剂可以包括或主要构成自:辛酸钴(II)、环烷酸钴(II)、辛酸钒(II)、环烷酸锰和它们的组合。

[0016] 所述颗粒材料可以包括颜料,例如大约 0.5-5wt%。所述颜料可以包括或主要构成自:氧化锌、硫化锌、硫酸钡、二氧化钛、硅酸锆、碳酸铅和中空硼硅酸盐玻璃球。

[0017] 所述颗粒材料可以包括加工助剂,例如大约 0.01-2.0wt% 加工助剂。所述加工助剂可以包括或主要构成自:矿物油、丙二醇二(辛酸酯/癸酸酯)、石油冻、丙二醇、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二异壬酯、聚氧化烯改性七甲基三硅氧烷、聚氧化烯改性聚二甲基硅氧烷、仲乙氧基化醇、氟代烃、饱和烃树脂增粘剂和它们的组合。

[0018] 在另一个方面中,本发明特征在于包括基本上干燥的颗粒材料的试剂盒,该基本

上干燥的颗粒材料包括不溶性填料、可溶性填料和过渡金属催化剂。该试剂盒还包括流体粘结剂,它包括(甲基)丙烯酸酯单体、烯丙基醚官能化单体和/或低聚物和有机氢过氧化物。

[0019] 可以包括以下特征中的一种或多种。所述流体粘结剂在所述颗粒材料上可以具有小于 25° 的接触角。所述流体粘结剂可以包括大约40wt%–95wt%(甲基)丙烯酸酯单体,大约5–25wt%烯丙基醚官能化单体/低聚物和大约0.5–5wt%有机氢过氧化物。所述流体粘结剂还可以包括0–1wt%表面活性剂。所述流体粘结剂可以包括(甲基)丙烯酸酯低聚物,例如大约10–40wt%(甲基)丙烯酸酯低聚物。所述流体粘结剂可以包括第一加速剂,例如至多大约2wt%第一加速剂。该第一加速剂可以包括二甲基乙酰乙酰胺。

[0020] 在施加所述流体粘结剂时所述基本上干燥的颗粒材料的1毫米穿透硬化率选自0.01/min–1.0/min的范围。所述干燥颗粒材料可以包括颜料和/或加工助剂。

[0021] 在又一个方面中,通过三维印刷形成制品的方法包括以下步骤:提供包括许多邻接颗粒的基本上干燥的颗粒材料,该颗粒材料包含过渡金属催化剂。将流体粘结剂施加于该许多颗粒中的至少一些上,该流体粘结剂的施加量足以将那些颗粒粘结在一起以限定制品的至少一部分,该流体粘结剂包括(甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸酯低聚物、烯丙基醚官能化单体和/或低聚物、和有机氢过氧化物。

[0022] 可以包括以下特征中的一种或多种。所述过渡金属催化剂可以引起所述有机氢过氧化物的分解而产生自由基并且该自由基引发所述(甲基)丙烯酸酯单体和低聚物的无氧聚合,和所述烯丙基醚官能化单体/低聚物的有氧聚合。

[0023] 所述流体粘结剂可以包括第一加速剂。所述颗粒材料可以包括不溶性填料、可溶性填料、颜料和/或加工助剂。

附图简述

[0024] 下面的附图并非必须按比例绘制,而是重点通常在于说明本发明的原理。当结合附图阅读时,从下面的示例性和优选实施方案的说明,可以更充分地理解本发明的前述和其它特征和优点,以及本发明本身,附图中:图1是本发明一个实施方案的颗粒材料混合物的第一层的示意图,在任何流体被输送之前,该第一层沉积到待构建制品的容器的一个可移动表面上;图2是喷墨喷嘴的示意图,该喷嘴将流体按预定的图案输送到图1的颗粒材料层的一部分上;图3是本发明一个实施方案的最终制品的示意图,该制品封装在容器中,该制品由图2所示的一系列步骤制成,且浸没在疏松的未激活颗粒中;图4是图3的最终制品的示意图;图5是显示来自Washburn浸润法的典型响应的曲线图以确定流体对颗粒材料的材料常数和接触角;图6a是主要由玻璃微球和作为副组分的可溶性填料组成的颗粒材料的放大图像;图6b是由玻璃微球和硫酸钙半水化物的50/50共混物(按照毛体积)连同作为第三组分的可溶性填料构成的颗粒材料的放大图像;图7是使用可溶性填料的颗粒材料断裂时的挠曲强度和挠曲距离与有不同分子量的绘图;图8是使用矿物油加工助剂的颗粒材料的Zisman绘图;图9是使用矿物油和仲乙氧基化醇表面活性剂的组合作为加工助剂的颗粒材料的Zisman绘图;图10a和10b是比较合适和差的粘结剂润湿对制品底面的影响的激光轮廓测定仪图像;图11是使用饱和烃树脂和矿物油的组合作为加工助剂的颗粒材料的Zisman绘图;图12是显示颗粒材料和流体粘结剂的硬度显示响应的曲线图;图13是

图 11 的变换绘图, 绘制相对时间测得的力的自然对数; 图 14 是显示薄壁制品的有氧固化响应时间的示意图; 图 15 是用来测定有氧固化响应的试验部件的示意图; 图 16 是显示各种粉末的内摩擦角的图表; 图 17a 和 17b 是比较具有高内摩擦角的颗粒材料对成品性能的影响的激光轮廓测定仪图像; 图 17c 是图 17a 和 17b 中印刷的部件部分的 CAD 制图; 图 18a 和 18b 是比较具有低内摩擦角的颗粒材料对成品性能的影响的激光轮廓测定仪图像; 和图 18c 是图 18a 和 18b 中印刷的部件部分的 CAD 制图。详细描述 三维印刷

[0025] 参考图 1, 根据使用本发明材料体系的印刷方法, 在容器 24 的可线性移动表面 22 上施加颗粒物 20, 即基本上干燥且易流动粉末的层或膜。颗粒材料 20 的层或膜的形成可采用任何适当的方式, 例如利用逆向辊。施加到表面上的颗粒材料 20 包括不溶性填料、可溶性填料和过渡金属催化剂。该颗粒材料 20 还可以包括颜料和 / 或加工助剂材料。

[0026] 参考图 2, 喷墨型喷嘴 28 按二维图案的方式将流体粘结剂 26 输送到颗粒混合物 20 的层或膜的至少一部分 30 上。输送到颗粒材料 20 的流体粘结剂 26 包括 (甲基) 丙烯酸酯官能化单体、烯丙基类官能化单体 / 低聚物和有机氢过氧化物。流体粘结剂 26 还可以包括表面活性剂、加速剂和 / 或 (甲基) 丙烯酸酯官能化低聚物。根据本印刷方法, 可以按任何预定的二维图案 (在该图中为圆形, 仅为说明的目的) 将流体粘结剂 26 输送到颗粒材料 20 的层或膜上, 这利用任何方便的机构, 例如, 用按需喷墨 (DOD) 印刷头, 该印刷头由根据计算机辅助设计 (CAD) 系统的制品模型数据的软件驱动。

[0027] 颗粒材料的第一部分 30 激活流体粘结剂 26, 使流体粘结剂引发聚合成使颗粒混合物粘附在一起的固体, 以形成颗粒材料 20 (粉末) 和流体粘结剂 26 的集成物。该集成物限定基本上实心的圆形层, 该圆形层变成中间制品 38 的截面部分 (参见例如图 3 和 4)。本文所使用的 "激活" 是指流体粘结剂 26 从基本稳定到反应性的状态变化。该定义涵盖流体粘结剂 26 中的有机氢过氧化物一旦与颗粒材料 20 中的过渡金属接触时的分解。当流体最初接触颗粒混合物时, 由于毛细作用, 流体立即从冲击点向外流动 (微观程度上), 从而在时限, 如 30 秒到 1 分钟内, 溶解可溶性填料。流体粘结剂的典型的小液滴具有大约 50 微微升 (p1) 的体积, 在接触颗粒混合物后, 扩展成大约 100 微米 (μm) 的直径。因为流体粘结剂溶解了可溶性填料, 所以流体的粘度显著增加, 从而阻止流体从初始冲击点的进一步迁移。在数分钟之内, 其中溶解了可溶性填料的流体流到和粘附到不溶性填料, 从而在不溶性填料颗粒材料间形成粘合性结合。流体粘结剂能够将是流体的小液滴质量数倍的颗粒混合物粘结在一起。随着流体粘结剂的反应性单体 / 低聚物聚合, 粘合剂硬化, 从而将不溶性填料颗粒材料和非必要的颜料连接成刚性的结构, 该刚性结构成为最终制品 40 的截面部分。

[0028] 没有暴露于流体中的任何干燥颗粒混合物 32 在可移动表面 22 上保持疏松和自由流动。干燥的颗粒混合物通常将一直留在原位置, 直到完成中间制品 38 的成型。将干燥、疏松的颗粒混合物留在原位置, 确保中间制品 38 在加工过程中得到充分支撑, 从而允许限定并形成诸如悬突、底切 (undercut) 和空穴的特征, 而无需采用补充性支撑结构。在一个实施方案中, 在形成中间制品 38 的第一截面部分之后, 将可移动表面 22 向下换位, 并重复该过程。

[0029] 然后, 用例如逆向辊子机构, 在第一层上施加颗粒混合物的第二膜或层, 使其覆盖刚性的第一截面部分以及任何接近的疏松颗粒混合物。第二次施加流体粘结剂以如前所述的方式进行, 从而溶解可溶性填料并在前述截面成型部分的至少一部分、不溶性填料颗粒

材料和非必要的第二层的颜料之间形成粘合性结合,并且硬化而形成第二刚性截面部分,后者添加到最终制品的第一刚性截面部分上。再次将可移动表面 22 向下换位。

[0030] 重复前述施加颗粒混合物(包括可溶性填料)的层,施加流体粘结剂,和使可移动表面 22 向下换位,直到中间制品完成。参考图 3,中间制品 38 可以是任何形状,例如圆柱形。在该过程结束时,容器 24 中仅可见中间制品 38 的顶面 34。通常将中间制品 38 完全浸入干燥和疏松的颗粒材料的外围床 36 中。或者,通过依次沉积、使其平滑和印刷一系列此类的层,可以从不可移动的平台向上形成层状的制品。

[0031] 参考图 4,可通过加压空气流或真空,从中间制品 38 中除去干燥和疏松的颗粒材料。在从中间制品 38 除去干燥且疏松的颗粒材料后,可以进行加工后处理,例如在烘箱中加热,涂漆等,以限定最终制品 40,该最终制品 40 具有与中间制品 38 相同的形状,但是具有附加的所需特征,例如光滑表面外观、中性色品、高亮度、韧性、强度和挠性。颗粒材料

[0032] 适合于三维印刷的颗粒材料,即基本上干燥的颗粒材料的一个优选的实施方案包括或主要构成自:

不溶性填料	50-90wt%
可溶性填料	10-50wt%
颜料	0.0-5wt%
过渡金属催化剂	0.01-1wt%
加工助剂	0.01-2.0wt%

[0033] 颗粒材料的组分的优选的颗粒尺寸,即直径小于大约 125 微米且大于大约 30 微米。

[0034] 不溶性填料为由颗粒材料形成的制品提供尺寸稳定性和粘附强度。用于本发明实施方案的一种适合的不溶性填料是玻璃微球。玻璃微球可以由折射指数为 1.5 的硼硅酸盐玻璃制成并且可以是球形的,具有大于大约 20 微米到小于大约 125 微米,更优选 40 到 90 微米的颗粒尺寸分布。可以用氨基-硅烷处理玻璃微球以致微球表面可以具有胺官能团并对(甲基)丙烯酸酯基粘结剂提供更好粘附性。此种玻璃球的实例是 SPHERIGLASS 2530 CP03,可以从基地在 Valley Forge, PA 的 PQ Corporation 获得。该供应商还提供另一种玻璃微球产品, T-4 SIGN BEADS,它具有 1.9 的折射指数与 SPHERIGLASS 2530 CP03 相比提供更好的光散射以产生更加中性且更淡的颜色。另一种适合的硼硅酸盐玻璃珠子(具有 1.5 的折射指数,但是比 Spheriglass2530 CP03 更加半透明)是得自基地在 Rolla, MO 的 Mo-Sci Specialtyproducts, LLC 的 GL0179。这种更透明的产品与 SPHERIGLASS 和 T-4SIGN BEAD 产品两者相比赋予制品更加中性的颜色,这可能对达到更宽的色域是受希望的。

[0035] 适合于用于本发明实施方案的各种类型的不溶性填料包括实心玻璃球、中空玻璃球、实心陶瓷球、中空陶瓷球、马铃薯淀粉、片状氧化铝、硫酸钙半水化物、硫酸钙脱水物、碳酸钙、超高分子量聚乙烯、聚酰胺、聚环烯烃、聚氨酯、聚丙烯和它们的组合。

[0036] 可能优选不溶性填料主要由球形颗粒构成,该球形颗粒具有 10% 小于 30 至 40 微米, 90% 小于 90 至 125 微米, 50% 在 50 至 70 微米之间的颗粒尺寸分布。具有宽的颗粒尺寸分布(其中 10% 小于 3 至 30 微米, 90% 小于 60 至 90 微米, 50% 在 20 至 60 微米之间)的有角、非球体形状颗粒在颗粒材料中应避免或使用少于 10wt% 以提供低的毛细管压力,低的毛细管压力又降低变形的量。添加有角形状的颗粒可能降低颗粒材料的平均毛细管半

径,从而提高毛细管压力和提高最终制品的变形。

[0037] 毛细管压力可以由下面方程式 1 描述,它由 Young 和 Laplace 的方程式派生成简单形式:

$$\Delta p = 2 \gamma_{lv} \cos \theta / r \quad \text{方程式 1}$$

其中 Δp 是毛细管压力,它是跨越流体界面的压力差, γ_{lv} 是流体的液气界面处的表面张力, r 是毛细管的平均半径,和 θ 是液-固界面处的接触角。

[0038] 接触角 θ 是液体和固体之间的接触角。 0° 的接触角表明流体将自发地润湿它被施加于其上的固体的整个表面,而大于 90° 的接触角表明流体不会自发地展宽和润湿它被施加于其上的固体的表面。本文所使用的“自发地”与热力学平衡有关,并且不表示时间的情况。接触角可以由 Young 和 Dupré 方程式限定:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad \text{方程式 2}$$

其中 γ_{sv} 是固体和蒸气界面处的表面能,和 γ_{sl} 是固体和液体界面处的表面能。方程式 2 的分子中 $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ 的差值可以定义为固体-液体-蒸气界面处固体的粘合张力。可能希望这种粘合张力大于或等于液气界面处流体的表面张力。粘合张力可能与由 Zisman 定义为临界表面张力的表面特性有关,该临界表面张力在下段中描述。

[0039] 从方程式 1 可以看出如果毛细管的平均半径减小和/或如果接触角经由流体的表面张力增加而增加,和/或固体的粘合张力减小,则毛细管压力增加。可以通过 Washburn 浸润法测量浸润多孔介质的这种毛细管压力影响。Washburn 方程式描述了流体浸润到多孔介质中并穿过所花费的时间。Washburn 方程式通常按以下形式使用:

$$\cos \theta = \frac{m^2}{t} \frac{\eta}{\rho^2 \sigma c} \quad \text{方程式 3}$$

其中 θ 是液固界面处的接触角, m 是流体的质量, t 是时间, η 是流体的粘度, ρ 是流体的密度,和 c 是材料常数。

[0040] 材料常数 c 可以用非常低表面张力的流体浸润多孔介质测定,该非常低表面张力的流体相对含多孔介质的颗粒的固体表面将具有 0° 的接触角。正己烷是用于此种目的的常用流体,具有 18 达因/厘米的表面张力;它被认为相对大多数固体表面具有 0° 的接触角。这使得方程式 3 中 $\cos \theta$ 的值等于 1,从而使得可能求出材料常数 c ,因为正己烷的流体特性是已知的。这让人们测量浸润多孔介质的流体随着时间的质量增加速率。这种质量-时间响应可以通过利用具有 Washburn 接触角测量附件的 Krüss Processor Tensiometer K100(可以从基地在 Mathews, NC 的 KRÜSS USA 获得),或通过利用得自基地在 Monroe, CT 的 KSV Instruments USA 的 KSV Sigma 70 Tensiometer 测量。采用这些仪器,制备粉末的指管。该指管在底部是穿孔的,采用一块多孔滤纸阻止粉末经过该有孔底流出。将装满粉末的指管与微量天平附接,并让该指管的底部与流体(在这种情况下是正己烷)的表面接触。随着流体由于毛细管压力吸入指管中的粉末,软件根据微量天平记录指管随着时间的质量增加。然后可以绘制随着时间平方的质量,这应该在流体浸润到指管中的粉末中的时间期间得到直线(见图 5,它根据 Washburn 浸润法示出了测定材料常数和流体相对颗粒材料的接触角的典型响应)。可以由该曲线计算斜率,该斜率对应于方程式 3 中的 m^2/t 值。在计算斜率后,可以求出材料常数 c 。

[0041] 材料常数 c 对粉末在其中制备了它的指管中的充填密度敏感,所以优选使用在每

一试验的指管中一致地提供相同充填密度的方法。据推理,材料常数具有以下关系:

$$c = 1/2 \pi^2 r^5 n^2 \quad \text{方程式 4}$$

其中 r 是多孔介质的平均毛细管半径,和 n 是毛细管道的数目。松散填充的粉末将具有较大的平均毛细管半径,而提高材料常数,相反地,密集填充的粉末将具有较小的平均毛细管半径,而降低材料常数。

[0042] 上述 Washburn 方法用来测定以下物质的材料常数:(i) 主要由玻璃微球组成的颗粒材料,该玻璃微球具有其中 10% 颗粒具有小于 50 微米的颗粒尺寸(即直径),50% 颗粒具有小于 70 微米的颗粒尺寸,90% 颗粒具有小于 100 微米的颗粒尺寸的颗粒尺寸分布,和(ii) 主要由玻璃微球组成的颗粒材料,该玻璃微球具有是有角、非球体形状颗粒的硫酸钙半水化物,该颗粒具有其中 10% 颗粒具有小于 5 微米的颗粒尺寸,50% 具有小于 25 微米的颗粒尺寸,90% 具有小于 70 微米的颗粒尺寸的颗粒尺寸分布。结果在表 1 中给出。

主要由玻璃微球组成的颗粒材料			由玻璃微球和硫酸钙半水化物的 50/50 共混物 (按毛体积) 构成的颗粒材料		
成分	wt%	毛体积%	成分	wt%	毛体积%
Potters Spheriglass 2530 CP03	83.76%	~66%	US Gypsum Hydrocal	38.96%	~33%
Lucite Elvacite 2014	15.89%	~34%	Potters Spheriglass 2530 CP03	44.80%	~33%
Sigma-Aldrich 轻质矿物油	0.19%	Nil	Lucite Elvacite 2014	15.89%	~34%
Sigma-Aldrich 辛酸钴, 65%, 在矿油精中	0.16%	Nil	Sigma-Aldrich 轻质矿物油	0.19%	Nil
			Sigma-Aldrich 辛酸钴, 65%, 在矿油精中	0.16%	Nil
Washburn 方法材料常数	$86.0E-09m^3$	在 95% 置信度下, $+/-3.3E-09 m^3$	Washburn 方法材料常数	$15.0E-09m^3$	在 95% 置信度下, $+/-0.7E-09 m^3$

表 1

[0043] 参照表 1, 材料常数的对比显示两种颗粒配方之间的显著差异。主要由玻璃微球组成的颗粒材料显示几乎比由玻璃微球和硫酸钙半水化物的 50/50 共混物(按毛体积) 构成的颗粒材料配方大六倍的材料常数。这种差异表明硫酸钙半水化物的有角颗粒得到更密实填充的颗粒材料, 这导致小得多的平均毛细管半径。主要由玻璃微球组成的颗粒材料的更大的材料常数表明更大的平均毛细管半径, 从而允许更低的毛细管压力并因此将显示在印刷制品上更低的变形。

[0044] 参照图 6a 和 6b, 从 Olympus SZX 12 显微镜对两种颗粒材料配方取得的放大图像显示了这两种材料的颗粒分布。图 6a 是主要由玻璃微球和作为副组分的可溶性填料组成的颗粒材料的放大图像。图 6b 是由玻璃微球和硫酸钙半水化物的 50/50 共混物(按照毛体积) 连同作为第三组分的可溶性填料构成的颗粒材料的放大图像。

[0045] Washburn 方法还可以用来测定流体粘结剂与颗粒材料形成的接触角,因为可以测定每种颗粒配方的材料常数 c 。表 2 的流体粘结剂配方用来测定该流体与表 1 的上述颗粒配方中每一种具有的接触角:

流体粘结剂成分	wt%
Sartomer SR209 四乙二醇二甲基丙烯酸酯	57.50%
Sartomer SR-506 甲基丙烯酸异冰片酯	30.00%
Sartomer CN-9101 烯丙基类低聚物	10.00%
Sigma-Aldrich 二-叔丁基氢醌	0.05%
BYK UV 3500 表面活性剂	0.05%
Arkema Luperox CU90 氢过氧化枯烯	2.40%
物理性能	
粘度	16.0cP@21°C
密度	1.044g/cc
液-气表面张力	25.436 达因/cm

[0046] 表 2

[0047] 表 3 中给出的接触角是使用表 2 的流体粘结剂在指管中浸润颗粒材料样品中的每一种测定的。

主要由玻璃微球组成的颗粒材料	由玻璃微球和硫酸钙半水化物的 50/50 共 混合物 (按毛体积) 构成的颗粒材料
$\theta = 0^\circ \pm 0^\circ$ ($\cos \theta$ 产生在 99%置信度下 1.48+/- 0.11 的计算值)	$\theta = 86^\circ \pm 1^\circ$, 处于 99%置信度

[0048] 表 3

[0049] 流体粘结剂湿润主要由玻璃微球组成的颗粒材料比含硫酸钙半水化物的配方好,原因在于它与前者显示为零的接触角。通过由硫酸钙半水化物连同玻璃微球构成的颗粒材料印刷的制品显示变形,例如平面矩形制品的杯突,因为毛细管力将颗粒向其中施加了流体粘结剂的印刷面积内拉扯。通过主要由 70-90wt%,或按照毛体积 50-75%的玻璃微球组成的颗粒材料配方印刷的制品一致地得到具有极少至没有由毛细管力引起的变形的制品。

[0050] 这里关于接触角、毛细管压力和粘合张力给出的概念可以参见 Physical Chemistry of Surfaces, Adamson, Arthur W., Interscience Publishers, Inc., 1967, 并且关于 Washburn 方法,可以参见 Rulison, Christopher, 1996 "Wettability Studies for Porous Solids Including Powders and Fibrous Materials-Technical Note #302", 它是 KRUSS USA 的制造商应用说明,该文献的公开内容全文在此引入作为参考。

[0051] 可溶性填料主要帮助控制粘结剂经过颗粒材料的迁移,它控制流体粘结剂在选择性印刷的面积中的渗出或汇聚,此外还对最终固化制品提供额外的强度和韧性。可溶性填料通过溶解到在选择性区域中沉积的流体粘结剂中而帮助控制粘结剂的粘结剂迁移以提高流体粘结剂的粘度,这减小粘结剂迁移的速率。适合于用于本发明实施方案的可溶性填料包括甲基丙烯酸甲酯聚合物、甲基丙烯酸乙酯聚合物、甲基丙烯酸丁酯聚合物、聚乙烯醇缩丁醛和它们的组合。

[0052] 更具体地说,适合的可溶性填料是玻璃化转变温度在大约 40- 大约 60°C 之间且分子量为大约 100,000- 大约 500,000g/mol 的固态甲基丙烯酸酯聚合物。适合的可溶性填料的另一个实例是聚甲基丙烯酸甲酯 / 甲基丙烯酸乙酯共聚合物树脂例如 ELVACITE 2014, 可以从基地在 Cordova, TN 的 Lucite International 获得。另一种适合的树脂是甲基丙烯酸丁酯 / 甲基丙烯酸甲酯共聚合物树脂例如 NEOCRYL B-723, 可以从基地在 Wilmington, MA 的 NeoResins 获得。可溶性填料可以经加工而获得其中 10% 的颗粒小于 20 至 30 微米, 90%

的颗粒小于 80 至 100 微米,50%的颗粒在 50 和 70 微米之间的颗粒尺寸分布。在一些实施方案中,颗粒材料可以是非反应性的以致它不溶胀或溶于流体粘结剂。

[0053] 可溶性填料的分子量的影响可以用得自基地在英国的 Stable Micro System 的 Texture Analyzer TA-XT2i 测量。这种仪器可用来测量 5mm 厚,5.7mm 宽和 50mm 长的棒材的三点挠曲强度,该棒材由在三维打印机上施加流体粘结剂到颗粒材料上产生,该三维打印机被以 40mm 的距离间隔的两点跨度支撑。用在 40mm 跨度的中心施加的力使试验部件断裂的力可用来计算挠曲强度的估算值。还记录使试验部件断裂的距离,它可以估算棒材承受的应变的量。随着强度增加,更高的断裂挠曲距离可能与制品提高的韧性有关。使用列于表 4 的具有不同分子量的可溶性填料使用列于表 5 的流体粘结剂组成对颗粒材料配方进行这种试验。

成分	A	B	C	D	E	F	G	注解
Potter's Spherglass 2530 CP03	84.57 % wt.	83.18 % wt.	85.65 % wt.	85.47 % wt.	82.54 % wt.	84.23 % wt.	83.66 % wt.	
Dianal America MB-2847	13.93 % wt.							M W = 238,000g/mol
Lucite Elvacite 2014		15.44 % wt.						M W = 119,000g/mol
Lucite Elvacite 2046			13.01 % wt.					M W = 162,000g/mol
Lucite Elvacite 2927				13.01 % wt.				M W = 19,000g/mol
Lucite Elvacite 4026					14.96 % wt.			M W = 33,000g/mol
Lucite Elvacite 4044						14.48 % wt.		M W = 110,000g/mol
DSM NeoResins NeoCryl B723							15.03 % wt.	M W = 200,000g/mol
Kronos 2310 二氧化钛	1.05% wt.	1.05% wt.	1.07% wt.	1.07% wt.	2.06% wt.	1.05% wt.	1.05% wt.	
Sigma-Aldrich 轻质矿物油	0.24% wt.	0.23% wt.	0.16% wt.	0.24% wt.	0.23% wt.	0.13% wt.	0.16% wt.	
Sigma-Aldrich 辛酸钴,65%, 在石油精中	0.21% wt.	0.10% wt.	0.11% wt.	0.21% wt.	0.21% wt.	0.11% wt.	0.10% wt.	

[0054] 表 4

成分	wt %
Sigma-Aldrich 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (Mn = ~ 330g/mol)	47.50%
Sigma-Aldrich 丙烯酸异冰片酯	29.85%
Sartomer CN9101 烯丙基类聚氨酯低聚物	14.93%
Sigma-Aldrich 三羟甲基乙氧基化物三丙 烯酸酯 (Mn = ~ 428)	4.98%
Luperox CU90 氢过氧化枯烯	2.19%
Sigma-Aldrich 4-甲氧基苯酚	0.05%
Eastman 二甲基乙酰胺	0.5%

[0055] 表 5

[0056] 在可以从 Burlington, MA 的 Z Corporation 获得的 Z[®] 510 三维打印机上印刷挠曲试验棒,该三维打印机经改进使用 SM-128 压电喷射组件连同 Apollo II Printhead Support Kit,两者都可以从基地在 Santa Clara, CA 的 FUJIFILM Dimatix 获得。经过 SM-128 喷射组件在颗粒材料上以 100 微米的层厚度施加列在表 5 上的流体粘结剂印刷挠曲试验棒。在每一层选择性和均匀地沉积该流体以按体积占据该挠曲试验部件的 32%。允许该挠曲试验部件凝固 1 小时,然后从 Spectrum Z510 的构建床中取出并放入 60°C 的烘箱中保持 12 小时以固化。表 6 概括了测量的颗粒材料组合物的挠曲性能。参照图 7,提供了所收集的结果的图解表示。结果表明分子量小于 100,000g/mol 的可溶性填料显示比分子量大于 100,000g/mol 的可溶性填料低的挠曲性能。

配方	断裂挠曲强度	断裂挠曲距离
A	27.6+/-1.1MPa 处 90%置信度	0.6+/-0.1mm 处 90%置信度
B	44.9+/-4.2MPa 处 90%置信度	1.1+/-0.1mm 处 90%置信度
C	33.9+/-1.9MPa 处 90%置信度	0.8+/-0.1mm 处 90%置信度

D	20.4+/-2.0MPa 处 90%置信度	0.5+/-0.1mm 处 90%置信度
E	15.9+/-1.7MPa 处 90%置信度	0.4+/-0.1mm 处 99%置信度
F	33.2+/-4.3MPa 处 90%置信度	0.8+/-0.1mm 处 90%置信度
G	24.4+/-2.0MPa 处 90%置信度	0.6+/-0.1mm 处 99%置信度

[0057] 表 6

[0058] 颜料的归入可用来赋予中和色以提供更大色域并高亮度而制备白色外观的制品。优选地,颗粒材料可以按 0.5–5wt% 的浓度包括颜料。二氧化钛是可以使用的折射指数为 2.4 的颜料,但是其列为可能的 IARC 致癌物质使得它不希望用于办公室环境。氧化锌是折射指数为 2.0 的替代颜料,它没有列为致癌物质。氧化锌(可以从基地在 Milwaukee, WI 的 Sigma-Aldrich 获得)赋予优于二氧化钛的最中性色。其它适合的颜料包括硫化锌、硫酸钡、硅酸锆、碳酸铅和中空硼硅酸盐玻璃球。

[0059] 颜料也可以引入和结合到不溶性填料或可溶性填料中,这对阻止颗粒材料显示过量粉尘和附聚可能是有利的,因为未结合的颜料可能附着于用来控制所需铺展特性的加工助剂,使颗粒配方损失其所需可流动特性。得自基地在 Charlotte, NC 的 Clariant 的 OMNICOLORUN0005 是颜料的白色着色剂化合物和用于注模塑料的树脂,该 OMNICOLOR UN0005 可以用作其中颜料结合在树脂中的备选颜料源,从而减少成尘性和维持所需可流动特性,同时提供颜色。这种着色剂及其它常用于注模应用的着色剂也可以用来经由熔融加工着色可溶性填料,例如 ELVACITE 2014 以制备更匀色的颗粒配方。DECOSOFT 和 DECOSILK 是分别得自基地在 Erlenback, Switzerland 的 Microchem 的经颜料着色聚氨酯和丙烯酸类微珠,用以制备着色或透明的、低光泽柔软触感涂层。这些产品可以用作不溶性填料以赋予更韧性的材料性能,同时由于引入到微珠产品中的颜料而赋予所需颜色,从而减少粉尘和维持所需可流动特性。

[0060] 过渡金属催化剂可以流体粘结剂中的有机氢过氧化物分解而产生自由基和催化用于烯丙基属聚合的氧吸收。过渡金属是具有多个氧化态的金属离子并且分别在氧化或还原剂存在下可以容易地失去或得到电子。基于铜、铁、钒、锰、钛和钴的金属催化剂是优选的,但是也可以使用其它金属催化剂。具体来说,一种适合的过渡金属催化剂包括得自基地在 St. Louis, Missouri 的 Sigma-Aldrich 的辛酸钴(II),它在 65% 矿物油中。其它适合的金属催化剂包括,例如,环烷酸钴(II)、辛酸钒(II)、环烷酸锰和它们的组合。

[0061] 加工助剂可用来影响颗粒材料铺展特性而获得合乎需要的内摩擦角(参见下面论述)并减小与流体粘结剂接触的颗粒材料间的毛细管力。加工助剂可以进一步帮助减少颗粒材料的有害粉尘。矿物油是影响颗粒材料可流动性的典型加工助剂;它可以在颗粒配方中使用 0.01wt%–1wt%。颗粒材料在包括这种少量的矿物油后保持基本上干燥。矿物油(例如得自 Sigma-Aldrich)可以提供颗粒内聚和可溶性填料的低增塑间的良好平衡,而不会降低毛细管压力。氢化烃树脂(例如得自基地在 Kingsport, TN 的 Eastman 的 REGALREZ 1094)是增粘剂,它可以用作加工助剂以提高矿物油的粘度并且可以是颗粒材料的 0.01–2wt%。烃树脂提高加工助剂的粘度以致赋予独特的粘聚性和可流动特性,藉此颗粒材料在来自逆向辊动铺展机杆的剪切下变成易流动性粉末。在正在铺展连续层的同时,所需粘聚性在静止的同时得到恢复以抵抗流挂。粘度的提高帮助流体的颗粒间粘合性颈的破碎以致加工助剂用来在剪切下控制可流动特性;流体的粘合性颈然后在颗粒材料静止的同时缓慢地重新形成。加工助剂赋予的流体的降低粘度的颗粒间粘合性颈在剪切下不那么容易地破碎,因为允许加工助剂更容易和更快地流动以使流体的颗粒间粘合性颈重新形成。

[0062] 适合于用于本发明实施方案的其它加工助剂包括,例如,丙二醇二(辛酸酯/癸酸酯)、石油冻、丙二醇、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二异壬酯、聚氧化烯改性七甲基三硅氧烷、聚氧化烯改性聚二甲基硅氧烷、仲醇乙氧基化物、氢化烃树脂和它们的组合。

[0063] 表面活性剂是典型的加工助剂,它可以与矿物油协同用来通过提高颗粒材料的临界表面张力降低与流体粘结剂接触的颗粒材料间的毛细管力。表面活性剂可以按颗粒材料的 0-1wt% 使用。据报道能力将水的表面张力降低到小于 25 达因/厘米的硅酮表面活性剂,例如得自基地在 Wilton, CT 的 General Electric Company 的 SILWET L-7608 或 COATOSIL L-77 可以有效地降低与非水性流体粘结剂接触的颗粒材料的颗粒间的毛细管力。仲乙氧基化醇烃表面活性剂,例如得自基地在 Midland, MI 的 DOW 的 TERGITOL 15-S-7 和 TERGITOL-15-S-5 也可以有效地降低与非水性流体粘结剂接触的颗粒材料的颗粒间的毛细管力。

[0064] 表面活性剂提高颗粒材料的表面能的作用可以使用早先描述的 Washburn 方法通过用一系列具有不同表面张力值的液体溶液浸润颗粒材料配方来测量。对每种表面张力测定接触角 θ 。然后,对表面张力值将 $\cos \theta$ 值绘图以构建 Zisman 曲线。数据用来线性地外推其中 $\cos \theta$ 等于 1(当 $\theta = 0^\circ$) 的值的趋势线以测定颗粒材料的临界表面张力,该临界表面张力早先描述为与固体-液体-蒸气界面处固体的粘合张力相关。这种试验基于列于表 7 的配方进行。见图 8(含石蜡油加工助剂的颗粒材料)和 9(含石蜡油和表面活性剂共混加工助剂的颗粒材料)。

[0065] 关于临界表面张力的进一步论述可以参见 Physical Chemistry of Surfaces, Adamson, Arthur W., Interscience Publishers, Inc., 1967, 并且关于 Washburn 方法,可以参见 Rulison, Christopher, 1996 的 "Wettability Studies for Porous Solids Including Powders and Fibrous Materials-Technical Note#302", 它是 KRUSS USA 的制造商应用说明,这些文献的公开内容全文 在此引入作为参考。

用石蜡油加工助剂制备的颗粒材料			用石蜡油和表面活性剂加工助剂制备的颗粒材料		
成分	wt%	毛体积%	成分	wt%	毛体积%
MO-SCI GL0179 玻璃微球	83.81%	~66%	MO-SCI GL0179 玻璃微球	83.85%	~66%
Lucite Elvacite 2014	15.73%	~34%	Lucite Elvacite 2014	15.73%	~34%
Sigma-Aldrich 轻质矿物油	0.24%	Nil	Sigma-Aldrich 轻质矿物油	0.18%	Nil
Sigma-Aldrich 辛酸钴, 65%, 在 矿油精中	0.22%	Nil	DOW TERGITOL 15-S-5	0.18%	Nil
			Sigma-Aldrich 辛酸钴, 65%, 在矿油精中	0.06%	Nil
Zisman 曲线临 界表面张力	33 +/- 1 达因/ 厘米, 处于 99.5%置信度		Zisman 曲线临 界表面张力	36 +/- 2 达因/ 厘米, 处于 99.5%置信度	

表 7

[0066] 包括表面活性剂的颗粒材料的临界表面张力存在稍微提高,表明使用表面活性剂作为加工助剂的至少一部分可以帮助降低当流体粘结剂湿润粉末时引起的毛细管压力。流体粘结剂

[0067] 适合于三维印刷的流体粘结剂的一个优选的实施方案包括或主要构成自:

(甲基)丙烯酸酯单体	40-90wt%
(甲基)丙烯酸酯低聚物	0-40wt%
烯丙基醚官能化单体 / 低聚物	5-25wt%
有机氢过氧化物	0.5-5wt%
加速剂	0-2wt%
表面活性剂	0-1wt%

[0068] (甲基)丙烯酸酯(即,甲基丙烯酸酯和 / 或丙烯酸酯)单体和低聚物提供强度和挠性的性能。此类单体和低聚物可以得自基地在 Exton, PA 的 Sartomer。

[0069] 烯丙基醚单体 / 低聚物提供粘结剂在制品表面上的氧化干燥以致表面是没有粘性的。烯丙基醚单体可以得自基地在 Sweden 的 Perstorp。具有烯丙基官能团的适合的低聚物可以从 Sartomer 获得,该 Sartomer 提供 CN-9101 脲烷烯丙基官能化低聚物。基地在 CT 的 Bomar Specialty Chemicals 提供 BXI-100,聚-烯丙基-缩水甘油基醚低聚物,另一种适合的烯丙基官能化低聚物。

[0070] 有机氢过氧化物是用于(甲基)丙烯酸酯单体和低聚物的无氧聚合和烯丙基类单体 / 低聚物的有氧聚合的自由基引发剂。适合的有机氢过氧化物是可从基地在 Philadelphia, PA 的 Arkema 作为 LUPEROX CU90 获得的氢过氧化枯烯。过渡金属催化剂引起有机氢过氧化物的分解,从而提供用于后续反应的自由基和催化氧在表面的吸收。适合用于一些实施方案的另一种有机氢过氧化物是氢过氧化叔丁基,可从基地在 Houston Texas 的 Lyondell Chemical Company 作为 T-HYDRO 获得。

[0071] 表面活性剂是三维印刷中使用的流体粘结剂的配方中的优选添加剂以降低粘结剂的表面张力以致表面张力等于或小于颗粒材料的临界表面张力,以致流体粘结剂相对颗粒材料的接触角小于 25° , 但是如果不等于 0° 则优选接近 0° 。这允许流体粘结剂湿透到颗粒材料上而不会产生可能引起以下状况的大毛细管力 (i) 在颗粒材料上的印刷面积分流开的位置处的裂纹和 (ii) 在流体粘结剂位于颗粒材料表面上的地方的成球。这两种事件可能引起印刷制品的平整表面的底部上的表面缺陷。

[0072] 参照图 10a 和 10b, 通过以 50 微米分辨率在 x 和 y 轴上激光轮廓测定仪扫描制品的平底表面显示了流体粘结剂配方的影响。图 10a 示出了当粘结剂具有等于或低于颗粒材料的临界表面张力的表面张力并在颗粒材料上平滑地湿润时,接触角小于 25° 的良好润湿行为的实例。例如,颗粒材料的临界表面张力可以大于 20 达因 / 厘米。图 10b 示出了当粘结剂具有大于颗粒材料的临界表面张力的表面张力时,接触角大于 25° 的差润湿行为的实例,使粘结剂在颗粒材料上不规则地润湿并产生裂纹。

[0073] 适合的表面活性剂是可从基地在 Hartford, CT 的 BYKChemie 作为 BYK UV 3500 获得的聚醚改进丙烯酰基官能化聚二甲基硅氧烷表面活性剂。这种表面活性剂是常用于 UV 可固化涂料的润湿剂以确保基材上的面层并,当以 0.05wt% 用于流体配方时,将表面张力降低到大约 25 ± 1 达因 / 厘米。其它适合的表面活性剂可以包括氟化表面活性剂例如可以从

DuPont 获得的 ZONYL 表面活性剂,它可以将流体粘结剂的表面张力降低至 20 达因 / 厘米。

[0074] 本发明各种实施方案的流体配方有点类似于通常称为 " threadlockers " 的有氧粘合剂配方,例如得自基地在 Rocky Hill, CT 的 Loctite 的 LOCTITE 290 并且它由 Kriebel 在美国专利号 2,895,950 中进行了公开 (1957 年转让给基地在 Hartford, CT 的 American Sealants Company),该专利在此全文引入作为参考。使用烯丙基醚的需氧固化配方也是本领域已知的,由 Cantor 等人在美国专利号 5,703,138 (转让给 Dymax Corporation) 中进行了描述,该专利在此全文引入作为参考。基地在 Santa Clara, CA 的 FUJIFILM Dimatix 具有公开的应用说明,该应用说明描述了经由它们的压电喷射组件之一施加 LOCTITE 290 粘合剂以精确地将粘合剂输送到基材。然而,这些配方不包括表面活性剂。如果如本发明各种实施方案所述将它们施加到颗粒材料上,这些参考文献中描述的流体粘合剂产品不具有为合适的润湿需要的合适表面张力要求。这些材料没有有意设计用来具有低于它们将施加于其上的基材的表面张力,从而获得小于 25° 的接触角。这可以通过用以下颗粒配方 (表 8) 和粘结剂配方 (表 9 和 10) 使用 Washburn 方法证实。

用矿物油和表面活性剂加工助剂制备的颗粒材料		
成分	wt%	毛体积%
MO-SCI GL0179 玻璃微球	83.85%	~ 66%
Lucite Elvacite 2014	15.73%	~ 34%
Sigma-Aldrich 轻质矿物油	0.18%	Nil
DOW TERGITOL 15-S-5	0.18%	Nil
Sigma-Aldrich 辛酸钴, 65%, 在矿油精中	0.06%	Nil

表 8

流体粘结剂成分	wt%
Sartomer SR209 四乙二醇二甲基丙烯酸酯	57.50%
Sartomer SR-506 甲基丙烯酸异冰片酯	30.00%
Sartomer CN-9101 烯丙基类低聚物	10.00%
Sigma-Aldrich 二-叔丁基氢醌	0.05%
BYK UV 3500 表面活性剂	0.05%
Arkema Luperox CU90 氢过氧化枯烯	2.40%
物理性能	
粘度	18.3cP@19.9°C
密度	1.004g/cc
液-气表面张力	23.733 达因 /cm

[0075] 表 9

LOCTITE 290 性能	
粘度	14.0cP@19.9°C
密度	1.088g/cm ³
液-气表面张力	35.0 达因 /cm

[0076] 表 10

表 6 中的流体粘结剂	LOCTITE 290
$\theta = 0^\circ$ ($\cos \theta$ 值计算为 1.10 ± 0.03 , 置信度 99%)	$\theta = 61^\circ \pm 1^\circ$

[0077] 表 11

[0078] 参照表 11, LOCTITE 290 在颗粒材料配方上具有高接触角表明当期间三维印刷施加时这种产品不会适当地湿透到颗粒材料上, 并且会产生具有粗糙、不规则底面的制品, 该制品具有类似于图 10b 所示缺陷的缺陷。经适当地配制而具有降低到至少 25 达因 / 厘米的表面张力以致它具有小于 25° 并且如果不等于 0° 则接近 0° 的接触角的流体粘结剂将适当地湿透粉末, 得到面对具有更少边缘卷曲变形的表面的光滑底部, 如图 10a 显示那样。

[0079] 表面活性剂可以用于光可固化喷墨流体配方, 例如, Tanabe 的美国专利号 6, 433, 038 中公开那样, 其中表面活性剂用来使所公开的流体喷墨配方中的染料和颜料稳定。Huo 等人在国际专利申请 PCT/US2005/025074 公开了使用表面活性剂改进流体在无孔塑料基材上的可湿性和控制流体的动态表面张力以便在喷射期间在 DOD 器件的喷嘴处更快重新形成弯月面。这些配方不使用表面活性剂来降低当流体施加在颗粒材料上时引起的毛细管压力, 如本文公开那样。

[0080] 列在表 12 的另一种示例性配方显示颗粒粉末配方具有比表 7 公开的颗粒配方的临界表面张力低的临界表面张力。见图 11, 它是包括增粘剂加工助剂的颗粒材料的 Zisman 曲线。流体粘结剂的表面张力基本上处于颗粒材料的临界表面张力, 并因此得到等于 0° 的接触角。如果临界表面张力比粘结剂的表面张力小 2 达因 / 厘米, 则接触角可以大于 0° 且可能地小于 25° 。由方程式 2 通过用固体的临界表面张力除以流体的表面张力估算接触角的这种上限。根据 Washburn 方法测定流体粘结剂对列于表 12 的两种特定材料的接触角在 99% 置信度下具有 1.02 ± 0.05 的 $\cos \theta$ 值, 这将在 $\cos \theta$ 值的 99% 置信界限范围内得到 $0^\circ - 14^\circ$ 的接触角。这种流体粘结剂当施加到表 12 所公开的颗粒材料上时在颗粒材料上产生流体粘结剂的合适润湿而赋予光滑的底部修整, 如图 10a 所示。

颗粒材料成分	wt%	流体粘结剂成分	wt%
MOSCI GL0179 玻璃微球	84.58%	Sartomer SR-423A 丙烯酸异冰片酯	20.00%
Elvacite 2014	15.20%	Sartomer SR-209 四乙二醇二甲基丙烯酸酯	67.5%
Regalrez 1094	0.10%	Sartomer CN9101 烯丙基类低聚物	10.00%
轻质矿物油	0.07%	二-叔丁基氢醌	0.05%
Tergitol 15-S-5	0.01%	BYK UV 3500 表面活性剂	0.05%
辛酸钴, 65%, 在矿油精中	0.04%	Luperox CU90	2.4%
物理性能			
Zisman 临界表面张力	24+/-2 达因/厘米, 处于 99.5% 置信度	粘度	17.5 cP @ 24°C
		表面张力	23.733 达因/厘米
		密度	1.004 g/cc

表 12

试剂盒

[0081] 试剂盒可以包括基本上干燥的颗粒材料和上述流体粘结剂的不同组合。例如,试剂盒可以包括 (i) 包含不溶性填料、可溶性填料和过渡金属催化剂的基本上干燥的颗粒材料,和 (ii) 包括 (甲基)丙烯酸酯单体、烯丙基醚官能化单体或烯丙基醚官能化低聚物中至少一种、和有机氢过氧化物的流体粘结剂。

[0082] 所述流体粘结剂在所述颗粒材料上可以具有小于 25° 的接触角。在一个实施方案中,所述流体粘结剂可以包括大约 40wt% -95wt% (甲基)丙烯酸酯单体,大约 5-25wt% 烯丙基醚官能化单体 / 低聚物和大约 0.5-5wt% 有机氢过氧化物。所述流体粘结剂还可以包括 0wt% -1wt% 表面活性剂。所述流体粘结剂可以包括 (甲基)丙烯酸酯低聚物,例如大约 10-40wt% (甲基)丙烯酸酯低聚物。所述流体粘结剂还可以包括第一加速剂,例如二甲基乙酰乙酰胺,例如至多大约 2wt% 第一加速剂。

[0083] 在施加所述流体粘结剂时所述基本上干燥的颗粒材料的 1 毫米穿透硬化率可以例如是 0.01/min-1.0/min。所述干燥颗粒材料可以包括颜料和 / 或加工助剂。印刷方法

[0084] 可以通过在颗粒材料上选择性地印刷流体粘结剂限制品。流体粘结剂包括 (甲基)丙烯酸酯单体、(甲基)丙烯酸酯低聚物、烯丙基醚官能化单体和 / 或低聚物和有机氢过氧化物以及非必要的第一加速剂。沉积到颗粒层上的粘结剂的量可以为在 50-175 微米,更优选 75-125 微米的预定层厚度下选择性印刷区域的体积的 20% -35%。颗粒材料包括许多邻接的颗粒,该颗粒包含过渡金属催化剂和不溶性填料、可溶性填料、颜料、第二加速剂和加工助剂中的至少一种。过渡金属催化剂引起有机氢过氧化物分解而产生自由基。自由基引发 (甲基)丙烯酸酯单体和低聚物的无氧聚合和烯丙基醚官能化单体 / 低聚物的有氧聚合。

[0085] 在固体制品的形成后,在制品的所有层已经被印刷后,制品的完全聚合,即固化可以花费大约 30 分钟 - 大约 6 时间完成。在常规 UV 固化过程中,固化基本上瞬间发生,以致一旦完成印刷就可以从打印机移除印刷制品。Sano 在美国专利申请公开号 2007/0007698 和美国专利 7,300,613 中主要描述了使用经由按需滴墨印刷头施加到粉末上的光可固化树脂以及双组分固化策略例如环氧基 - 胺热固性树脂;Kramer 等人在美国专利 7,120,512 (转让给 Houston TX 的 Hewlett-Packard) 中也公开了使用用按需滴墨印刷头施加在粉末上的光可固化树脂,以及二组分体系的备选实施方案。

[0086] 发现,光可固化流体粘结剂一般不适合于三维印刷,因为瞬时固化导致立即收缩,这导致选择性印刷区域的第一个 2-10 层卷曲并偏离建造床的平面而最终牵引和转移在构建床中或完全离开。Sano 建议使用经由开环机理聚合的光可固化树脂例如环氧化物和氧杂环丁烷来限制收缩度。然而,此种机理往往对湿润和该树脂应用于的环境和基材的碱度敏感。

[0087] Patel 等人具有经由世界知识产权组织公开的国际申请 (公开号 WO 03/016030 和 WO 02/064354A1),以 Vantico 作为受让人 (现被基地在 TX 的 Hunstman 拥有),所述国际申请描述了使用施加光可固化树脂和二组分树脂的各种实施方案。使用紫外线固化的三维印刷设备和方法由 Yamane 等人在 U. S. 专利 5,149,548 (转让给日本的 Brother Kogyo Kabushiki Kaisha) 中进行了公开,该专利描述了使用两部分可固化树脂,该可固化树脂使用微胶囊封装用按需滴墨印刷头沉积的固化剂。该微胶囊暴露到紫外光中时断裂。

[0088] Oriakhi 等人在美国专利申请 2005/0093194 (转让给 Hewlett-Packard) 中公开了使用主要包含聚合物填料和过氧化物引发剂的颗粒材料,和包含该过氧化物引发剂的活化

剂的流体粘结剂。这与当前实施方案相反,此外还不包括制品表面的有氧固化机理。

[0089] 在使用过氧化物固化过程的本发明实施方案中,在印刷制品后使用者通常等待上述时间,然后从打印机移除制品。可以将制品加热到大约 40°C - 大约 100°C 的范围以加速在制品表面处的有氧固化。热可以经由对流、传导、红外辐射、微波辐射、无线电波辐射或任何其它适合的方法供应。

[0090] 光可固化粘结剂和当前实施方案间的固化速率可以通过测量用 0.5 英寸球形探头穿入由流体粘结剂和颗粒材料构成的物质混合物的表面的 1mm 所花费的力来比较硬化率而说明。1 毫米穿透硬化率的此种试验可以用具有 P/0.5S 不锈钢球形探头的 Texture AnalyzerTA-XT2i (得自基地在英国的 Stable Micro System) 进行。用于这试验的以下颗粒材料体系列于表 13。

成分	wt%	wt%	wt%
	A	B	C
MO-SCI GL0179 玻璃微球	83.85%	83.69%	83.88%
Lucite Elvacite 2014	15.73%	15.73%	15.73%
Sigma-Aldrich 轻质矿物油	0.18%	0.18%	0.18%
DOW TERGITOL 15-S-5	0.18%	0.18%	0.18%
Sigma-Aldrich 辛酸钴,65%,在矿油精中	0.06%	0.22%	0.03%

[0091] 表 13

[0092] 这一试验中使用的粘结剂配方在表 14 中给出。

流体粘结剂成分	wt%	wt%	wt%
	1	2	3
Sartomer SR209 四乙二醇二甲基丙烯酸酯	57.50%	57.45%	69%
Sartomer SR-506 甲基丙烯酸异冰片酯	30.00%	30.00%	29%
Sartomer CN-9101 烯丙基类低聚物	10.00%	10.00%	-
Sigma-Aldrich 二-叔丁基氢醌	0.05%	0.05%	-
Sigma-Aldrich hydroquinone	-	0.05%	-
BYK UV 3500 表面活性剂	0.05%	0.05%	-
Arkema Luperox CU90 氢过氧化枯烯	2.40%	2.40%	-
CIBA Irgacure 819	-	-	2%

[0093] 表 14

[0094] 制备总计 24-26 克列于表 15 的混合物并加入具有 40mm 直径和 11mm 深度的聚丙烯皿中;使用足够的每种混合物以完全填充聚丙烯皿;通常大约 18-20 克。

试验	颗粒材料	流体粘结剂	wt%流体粘结剂	注解
1	A	1	16.0%	1X 稳定剂, 60PPM 钴 (II)
2	A	1	14.0%	"
3	A	1	21.0%	"
4	A	1	17.3%	"
5	A	1	27.4%	"
6	B	1	17.3%	240PPM 钴 (II), 1X 稳定剂
7	B	1	27.4%	"
8	A	2	17.3%	2X 稳定剂, 60PPM 钴 (II)
9	C	1	17.3%	30PPM 钴 (II)
10	A	3	17.3	光固化实施例

[0095] 表 15

[0096] 以 15 分钟间隔使用球形探头测量硬度表现以测量穿入包含在聚丙烯皿中的

混合物 1mm 的力。在光可固化实例的情况下,使用得自基地在 Wilmington, MA 的 XENON Corporation 的 RC250B FlashCuring 装置将聚丙烯皿中的混合物暴露到紫外光中 30 秒。光可固化实例的硬度表现是在 30 秒时的穿刺力的曲线。图 12 示出了所收集的,即混有流体粘结剂 1 的颗粒材料 A 的典型表现响应。在力平稳状态之前,对该力取自然对数以从转换数据的斜率测定硬化率。参照图 13,图 12 的变换曲线绘制了相对时间测量的力的自然对数。可以通过以下方程式将硬度表现建模:

$$F = F_0 e^{mt} \quad \text{方程式 5}$$

其中 F_0 是将在时间零点测量的初始穿刺力, m 是硬度率, t 是时间。表 16 列出了从收集的数据测定的硬度率。

试验	颗粒材料	流体粘结剂	wt%流体粘结剂	硬度率, m	注解
1	A	1	16.0%	0.076/分钟	1X 稳定剂, 60PPM 钴 (II)
2	A	1	14.0%	0.062/分钟	"
3	A	1	21.0%	0.076/分钟	"
4	A	1	17.3%	0.070/分钟	"
5	A	1	27.4%	0.082/分钟	"
6	B	1	17.3%	0.074/分钟	240PPM 钴 (II), 1X 稳定剂
7	B	1	27.4%	0.094/分钟	"
8	A	2	17.3%	0.051/分钟	2X 稳定剂, 60PPM 钴 (II)
9	C	1	17.3%	0.055/分钟	30PPM 钴 (II)
10	A	3	17.3	62/分钟	光固化实施例

[0097] 表 16

[0098] 可以看出,光可固化实例显示比当前实施方案大大约 1000X 的硬度表现速率。这种硬度率与 (甲基) 丙烯酸酯单体上双键的转化速率有关。碳-碳双键与其它单体转化成碳碳单键减小当聚合时流体粘结剂中自由体积的量。光可固化流体粘结剂中单体转化成聚合物的瞬时转化引起在暴露到紫外光中时的瞬时收缩,这迫使选择性印刷的区域卷曲并偏离构建床的平面,从而当连续层铺展时使该选择性印刷的区域被牵引和转移。一些实施方案的较慢硬化率与较慢的转化率有关并且此种场合下,选择性印刷的区域不显示卷曲和偏离构建床的平面的立即变形以依次在层上印刷层,而在制品上没有牵引或转移特征。优选地,1 毫米穿透硬化率在 0.01/分钟和 1.0/分钟之间。

[0099] 当前实施方案的强度表现也可以使用早先描述的 TextureAnalyzer 测量以测量 5mm 厚, 5.7mm 宽和 50mm 长的棒材的三点挠曲强度,该棒材被支撑在以 40mm 的距离间隔的两点跨度上。当在 40mm 跨度的中心施加时使试验部件断裂的力用来计算挠曲强度的估算值。在制品的最近一层完成印刷后,当前实施方案通常能够在构建床中 60 分钟后显示 10-20MPa 的挠曲强度,和在 120 分钟后显示 15-25MPa 和更大。这种强度主要代表制品内产生的有氧强度表现,同时自制品表面的 200 微米内发生的有氧固化仍以较慢速率进行。制品在 60 分钟可能显示粘性表面,但是可以显示持久和可处理的强度。

[0100] 图 14 示出了当使用图 15 所示的试验部件 1500 测量时有氧固化的典型响应。当试验部件上的壁下垂到它相距 5mm 接触试验部件的底面的程度时,没有固化发生。当该壁向下蠕动和下垂但是不接触试验部件的底面时,发生部分固化。当从构建床取出时该壁保持水平时,发生完全固化。从这种试验确定,在 4 小时后,壁厚为 0.4mm 和更小的制品将具有足够的有氧固化持续时间以显示足以从构建床取出的强度。列于表 17 的颗粒材料和流

体粘结剂配方用来进行这种试验。

颗粒材料成分	wt%	流体粘结剂成分	wt%
MOSCI GL0179 玻璃 微球	18.25%	Isobornyl Acrylate	25.00%
Potter's T-4 Sign 珠	70.01%	Sartomer SR454 乙氧基化 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	10.00%
Elvacite 2014	11.25%	Tetraethylene glycol dimethacrylate	50.00%
Regalrez 1094	0.35%	Sartomer CN9101 烯丙基 类低聚物	10.00%
轻质矿物油	0.09%	二-叔丁基氢醌	0.05%
Tergitol 15-S-5	0.02%	BYK UV 3500 表面活性剂	0.05%
辛酸钴,65%,在矿 油精中	0.03%	Eastman dimethyl acetoacetamide	2.45%
		Luperox CU90	2.45%

[0101] 表 17 过氧化物引发的材料体系的有氧和有氧反应的机理

[0102] 当包括含 (甲基) 丙烯酸酯官能团的单体和 / 或低聚物、含烯丙基官能团的单体和 / 或低聚物以及有机氢过氧化物的流体粘结剂和适合于三维印刷的颗粒材料中存在的过渡金属催化剂接触时,该有机氢过氧化物分解而引发自由基聚合。在该接触点可能涉及两种反应机理 :无氧聚合和有氧聚合。

[0103] 当正被制造的三维制品内部部分 (例如自印刷制品的表面大于大约 0.2mm 的深度) 中不存在氧时,发生无氧聚合。在该表面和在氧能够扩散进入的深度发生有氧聚合。

[0104] 自由基聚合的简化动态机理可以由以下步骤表示 :自由基产生引发剂 - > 自由基引发自由基 + 单体 - > 自由基单体增殖自由基单体 + 单体 - > 自由基聚合物终止自由基聚合物 + 自由基聚合物 - > 聚合物

[0105] 当氢过氧化物通过能够氧化和降低其价电荷的过渡金属例如钴分解时,发生有氧自由基产生。这由以下机理表示 : $\text{Co}^{+2} + \text{ROOH} \rightarrow \text{Co}^{+3} + \text{RO} \cdot + \text{OH}^-$

[0106] 然后可以经由以下方式将氧化的 Co^{+3} 离子还原成 Co^{+2} : $\text{Co}^{+3} + \text{ROOH} \rightarrow \text{Co}^{+2} + \text{ROO} \cdot + \text{H}^+$ 和 / 或 $\text{Co}^{+3} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Co}^{+2} + \cdot \text{OH}$

[0107] $\text{RO} \cdot$ 、 $\text{ROO} \cdot$ 和 $\cdot \text{OH}$ 是可以与单体或低聚物物质反应并启动聚合的自由基物质。 $\text{RO} \cdot$ 和 $\cdot \text{OH}$ 自由基在有氧条件下与 (甲基) 丙烯酸酯官能化单体和低聚物更有效率。氧可以与这些自由基物质反应而形成弱自由基,或可以被自由基抑制剂清除,该自由基抑制剂使用氧作用,例如最常用类型的基于氢醌的抑制剂。无氧聚合在有氧条件下继续增殖直到结束。

[0108] 过渡金属如钴也通过提高在表面处的氧吸收帮助烯丙基醚官能化单体或低聚物的自动氧化干燥 (有氧固化)。当氢被来自有机氢过氧化物的自由基物质提取 ;或在钴帮助下,烯丙基氢被氧提取时,自由基中心在烯丙基氢的位置处产生。烯丙基的自由基中心此刻进一步与氧反应而形成过氧化物自由基。过氧化物自由基物质可以加成到 (甲基) 丙烯酸酯官能团或其它烯丙基的双键上,终止其它自由基,或从单体、低聚物或增殖聚合物提取其它氢原子。氢原子与从烯丙基醚的提取具有更高的优于过氧自由基终止的增殖概率,因为它可以容易地用其它存在于和富含于基于 (甲基) 丙烯酸酯和烯丙基官能化单体和低聚物的配方中的可提取氢再生。这种有氧机理在比有氧机理慢得多的速率进行。

[0109] 这种有氧机理的结果是形成非粘性表面的高度交联聚合物网络。

[0110] 关于氢过氧化物使用钴的分解机理的背景信息可以参见 [Handbook of Adhesive Technology](#), Pizzi, A. and Mittal, K. L., Marcel Dekker, Inc., 2003, 关于烯丙基属聚合的机理可以参见 Knapczyk, J. 于 1987 年 10 月 6 日在 Dallas, TX 的 the Federation

of Societies for Coatings Technology 的第 65 次年会提出的“ Polyallyl Glycidyl Ether Resins for Very Fast Curing High Performance Coatings”，这些参考文献的公开内容全文在此引入作为参考。构建材料的流动性

[0111] 已经公开了涉及在三维打印机中控制构建材料流动性的组合物。三种主要方法是添加液体“加工助剂”，控制粒径分布，和添加有助于构建材料的摩擦行为的固体填料。许多候选材料此前已经进行了公开，例如，在美国专利公开号 2005/0003189 中进行了公开，该文献的公开内容在此全文引入作为参考。以下论述中公开了干颗粒构建材料的一些机械性能，它们尤其适合于用于三维印刷，特别是与类似材料的用于其它不要求原材料的特殊流动特性的其它配方相反。

[0112] 可用来量化颗粒材料对三维印刷的适合性的方法包括将 1 升毛体积的颗粒材料放入内部尺寸为 6.1 英寸和内部高度为 6.2 英寸的金属筒体以致当用半透明覆盖物封闭该筒体并以其侧面放倒（即，筒体的高度是水平的）时粉末的高度为 2.5-3.0 英寸。然后以 2.5 转/min±0.5 转/分的旋转速度缓慢地辊动转鼓直到粉末达到它累增在它自己上的角度。记录转鼓辊动的距离并且可以根据方程式 6 测定角度 ϕ ：

$$\phi = \frac{s}{r} \cdot \frac{180}{\pi} \quad \text{方程式 6}$$

其中 r 将等于转鼓的外半径。角度 ϕ 是颗粒材料在这些特定试验条件下在 65-75° F 的室温下具有的内摩擦角。使用这种试验方法比较已知具有良好和差的铺展特性的各种颗粒材料，并确定内摩擦角的合乎需要的范围。表 18 概括了测量的颗粒材料组合物。参照图 16，提供了所收集的结果的图解表示。

成分	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Potter's Spherglass 2530	84.64%		79.72%			100%	99.8%		
CP03									
MoSci GL0179		84.58%							
氧化锌颜料			4.75%						
Lucite Elvacite 2014	15.00%	15.20%	15.19%						
Eastman Regalrez 1094		0.10%							
Mineral Oil	0.19%	0.07%	0.18%				0.2%		
DOW Tergitol 15-S-5		0.01%							
辛酸钴, 65%, 在矿物油中	0.17%	0.04%	0.16%						
Z Corporation zp102				100%					
Z Corporation zp100					100%				
Z Corporation zp130								100%	
Z Corporation ZCast 501									100%
内摩擦角 ±95% 置信界限	77° ±3°	64° ±3°	36° ±3°	53° ±12°	59° ±13°	32° ±3°	81° ±9°	48° ±5°	55° ±11°
三组印刷适合性	太粘聚	好	太可流动	好	好	太可流动	太粘聚	好	好

[0113] 表 18

[0114] 基于表 18 中显示和图 16 所示的结果，可以断定具有大于 40° 且小于 70° 的内摩擦角的粉末适合于三维印刷。

[0115] 图 17a 和 17b 比较根据得自 Solarius 的 VIKING 激光轮廓测定仪的表面面层扫描。如可以预期的那样，内摩擦角在 40° -70° 的颗粒材料（图 17a）提供比内摩擦角大于 70° 的颗粒材料（图 17b）更光滑的面层，后者的粉末太粘聚而不能铺展均匀的颗粒材料层，导致具有非常粗糙和不均匀的表面面层的制品。图 17c 是图 17a 和 17b 中所示的成型部件的 CAD 制图。

[0116] 图 18a 和 18b 比较根据得自 Solarius 的 VIKING 激光轮廓测定仪的表面面层扫描。如可以预期的那样，内摩擦角在 40° -70° 的颗粒材料（图 18a）提供比内摩擦角小于 40°

的颗粒材料（图 18b）更光滑的面层，后者的粉末太流动而不能抵抗铺展力，使在前的印刷层转移，导致制品具有粗糙和不均匀的表面面层，乃至人工制品由于它们被转移而不能从制品表面看到。图 18c 是图 18a 和 18b 中所示的成型部件的 CAD 制图。

[0117] 这种试验是确定不同候选材料间的相对表现性能的相当有用的技术。在初始选择期间后在形式优化期间评价候选构建材料的流动性的优选方法是在工作三维打印机上试验材料的样品。某些病理几何结构是本领域熟练技术人员已知的，并且它们可以定性或定量地加以评价。在铺展期间观察稳定性的一种尤其有用的部件是布满 pegs 的平板，该 pegs 在构建期间向下取向。在印刷期间，遇到的最早层是一系列不相连补片，它们相对自由地移动在构建材料中。在它们已经成型后，印刷将所有 pegs 在单个物体中接合在一起的板材。可以容易地检查 pegs 是否均匀和笔直，并且可以基于此评价铺展的质量。

[0118] 本领域技术人员易于理解，这里所列的所有组成和参数都是示例性的，实际组成和参数取决于本发明方法和材料应用于的具体应用。因此，应当理解，前述实施方案仅作为示例提出，在所附权利要求书及其等同物的范围内，本发明可不同于前面具体所述而实施。

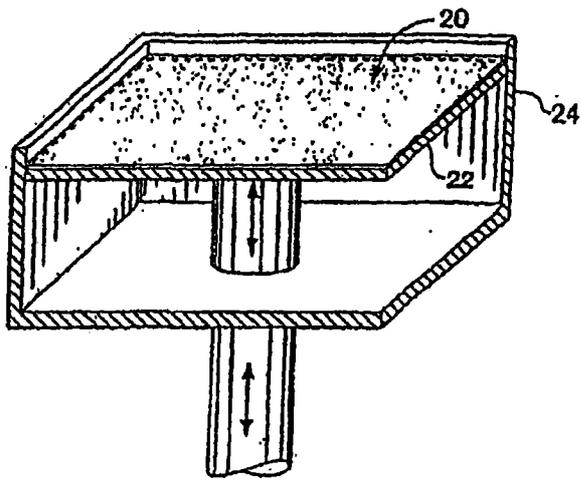


图 1

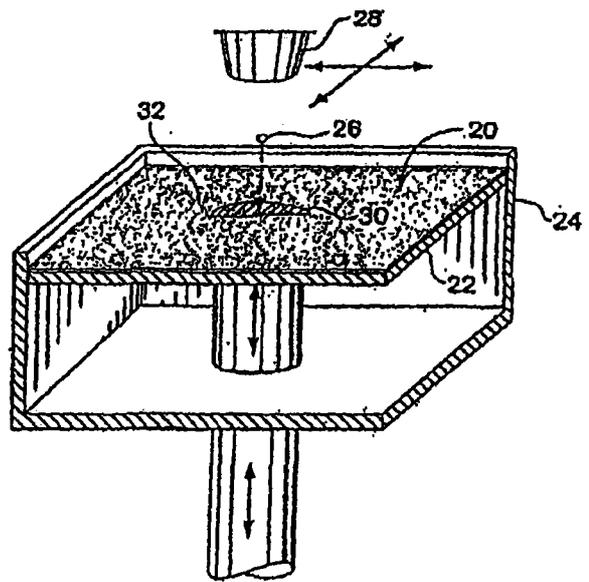


图 2

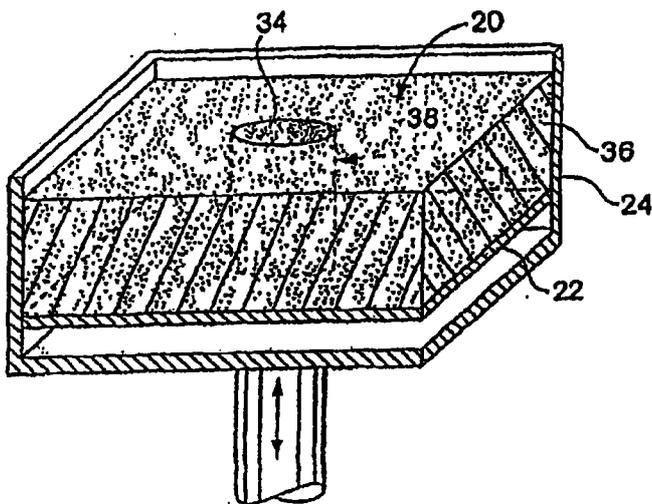


图 3

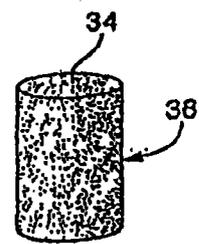


图 4

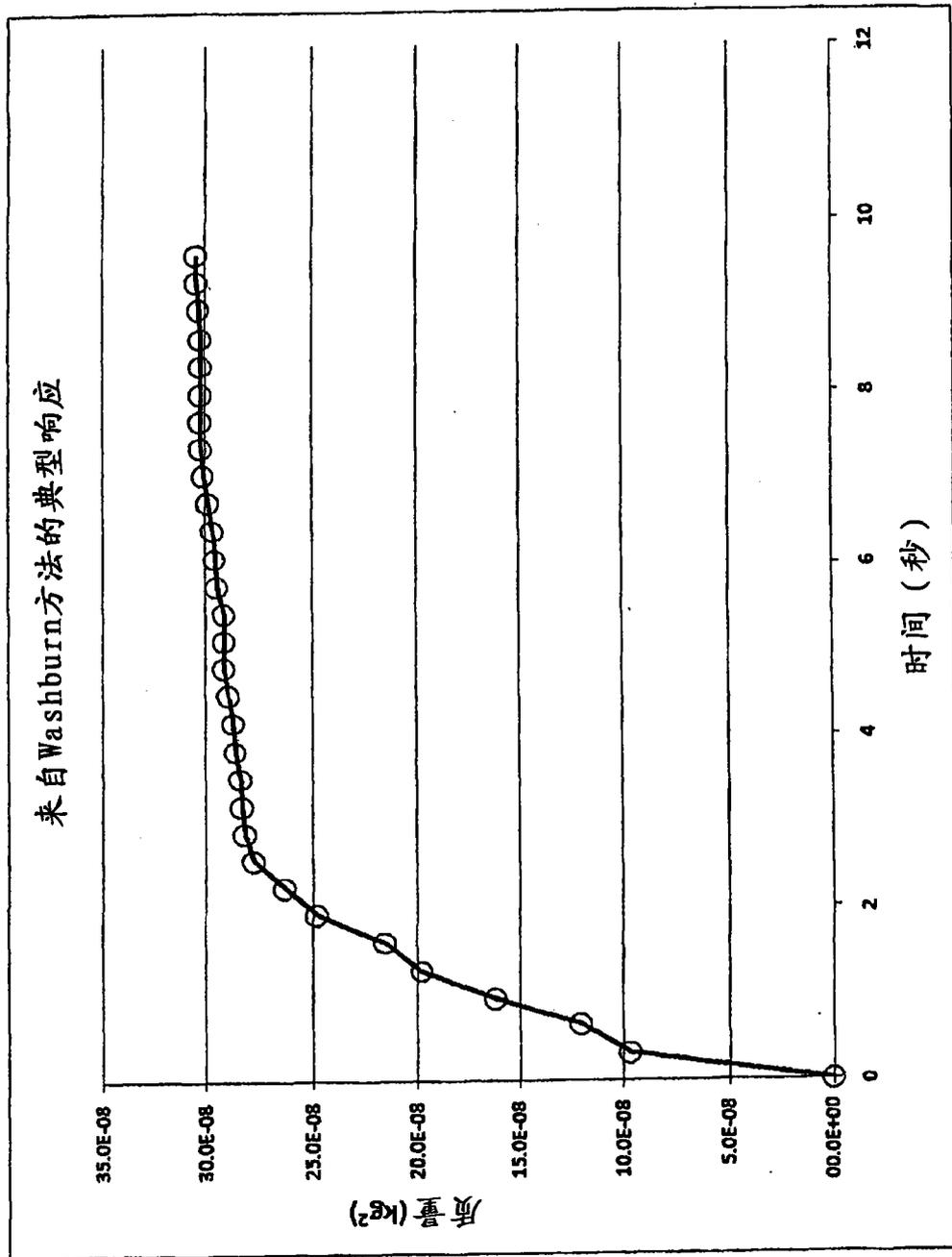


图 5

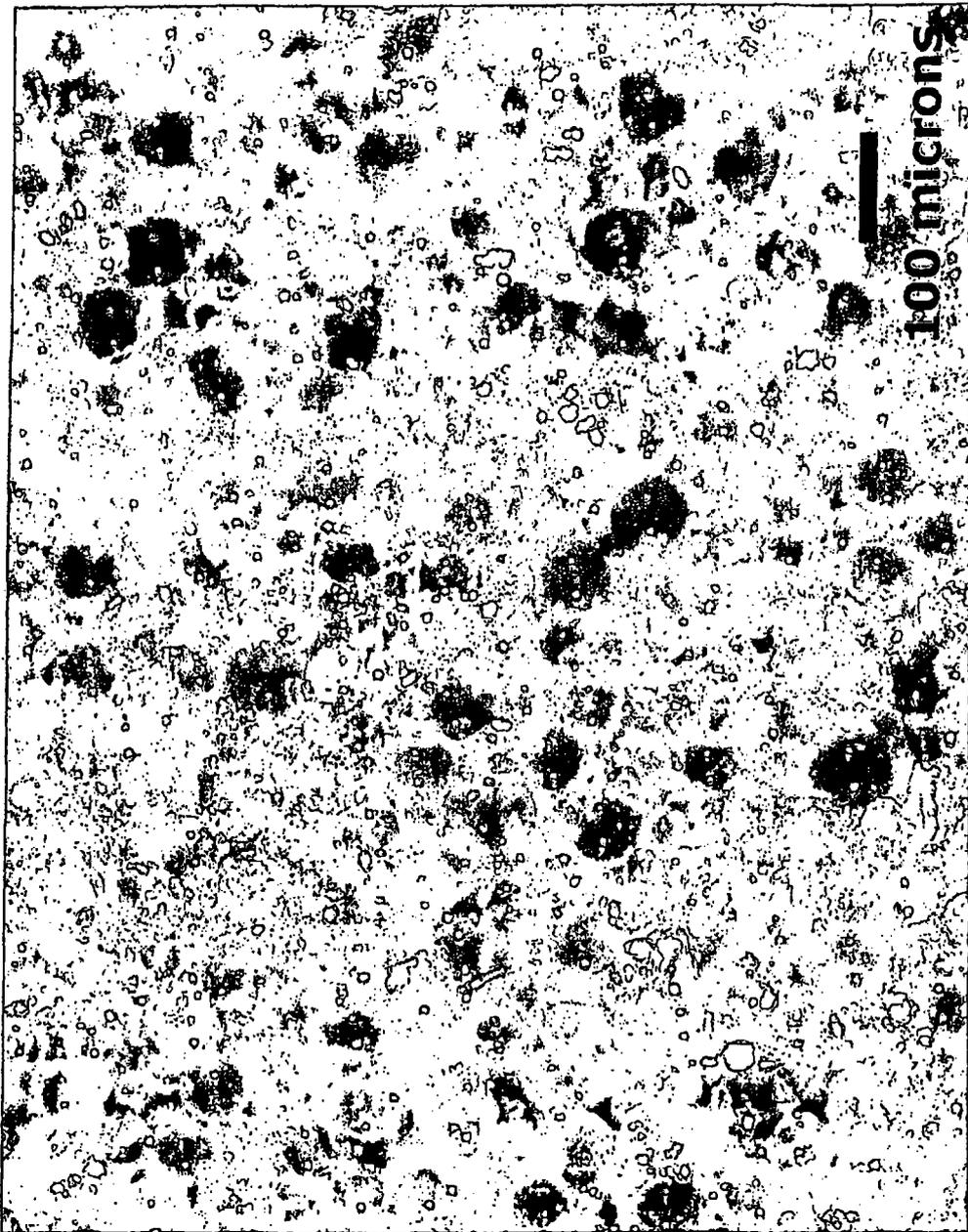


图 6a

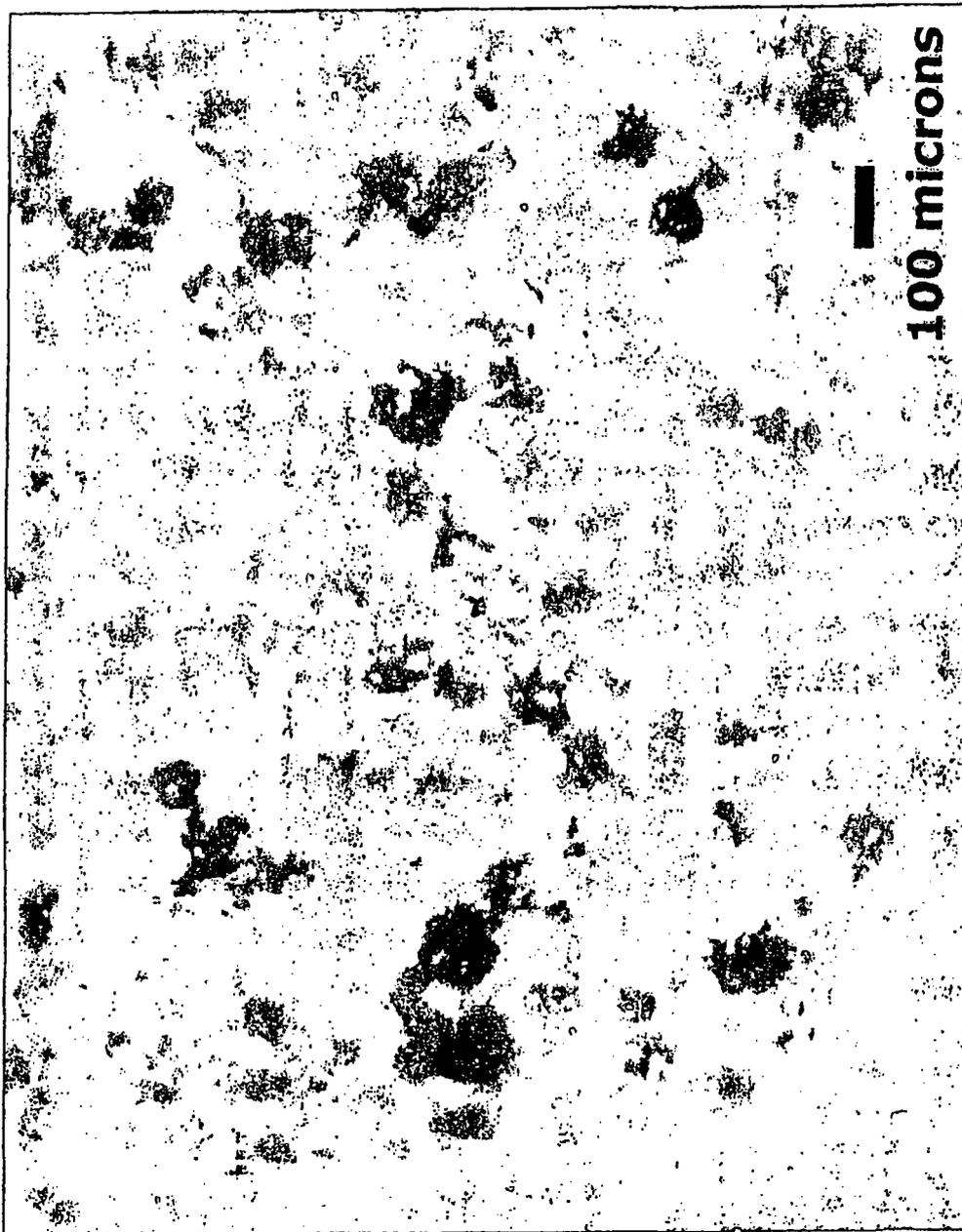


图 6b

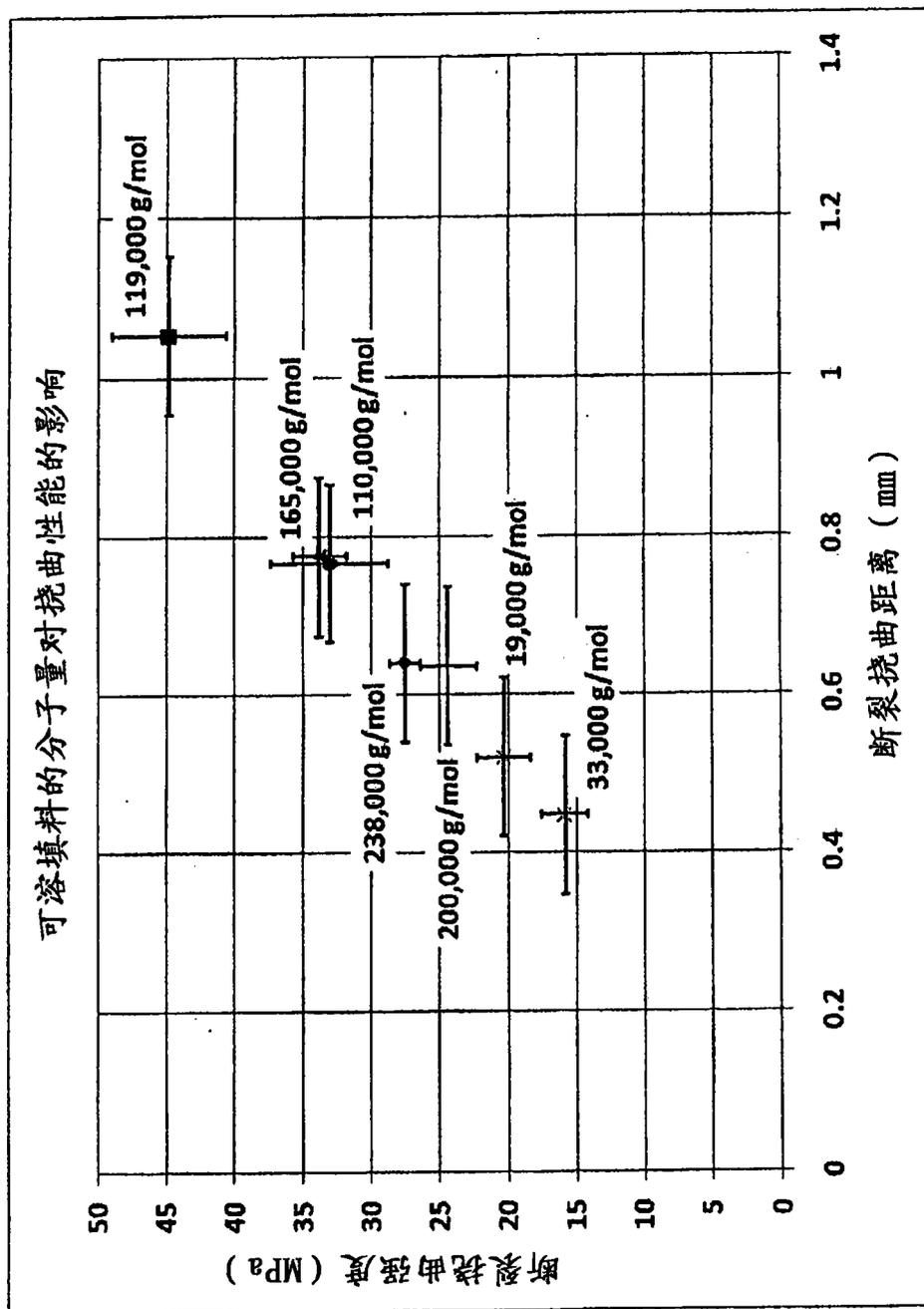


图 7

含石蜡油加工助剂的颗粒材料的Zisman绘图

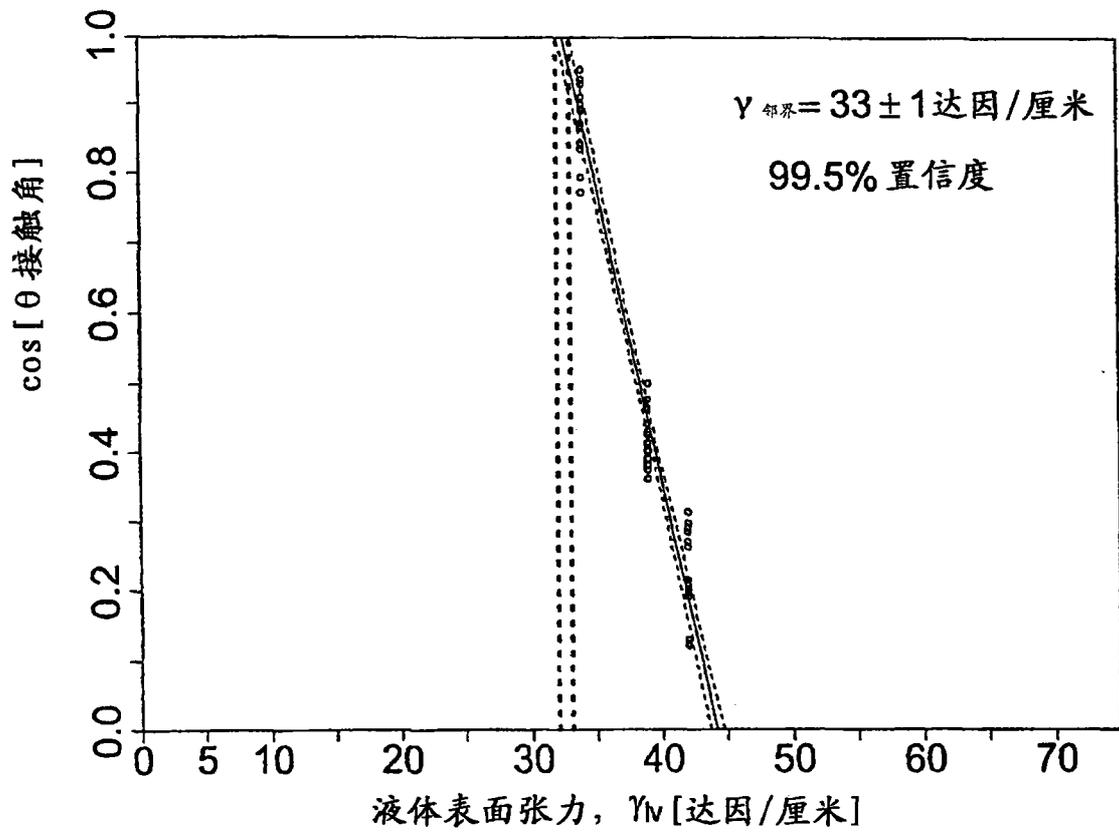


图 8

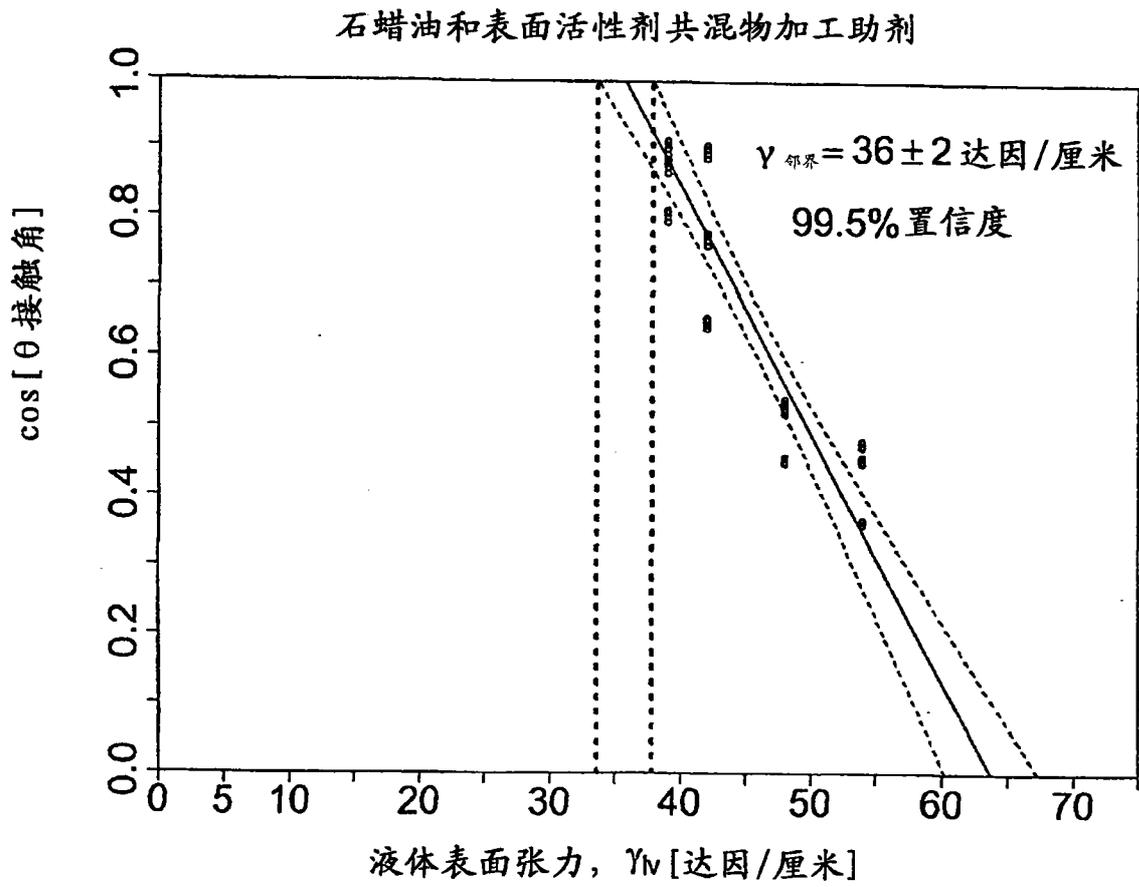


图 9

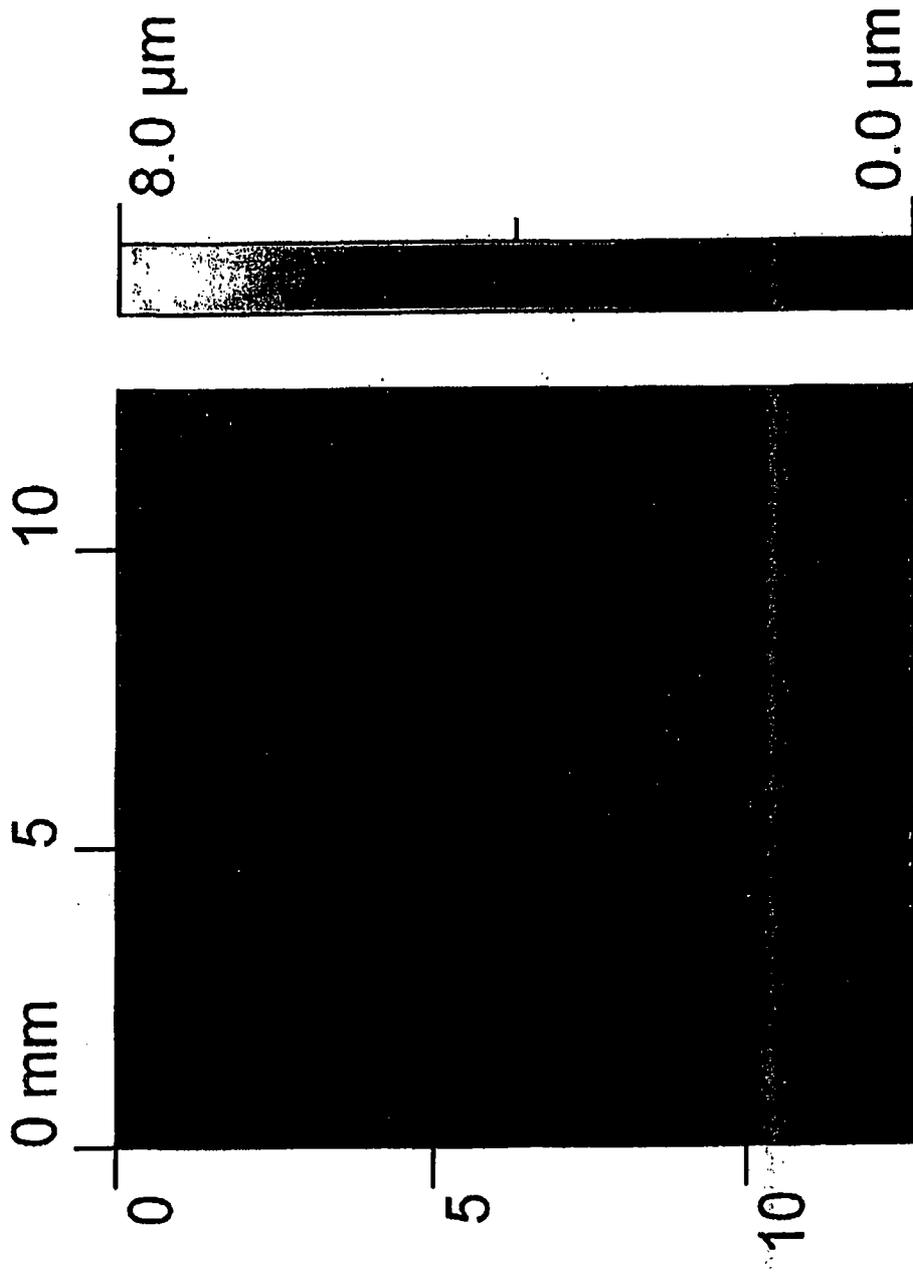


图 10a

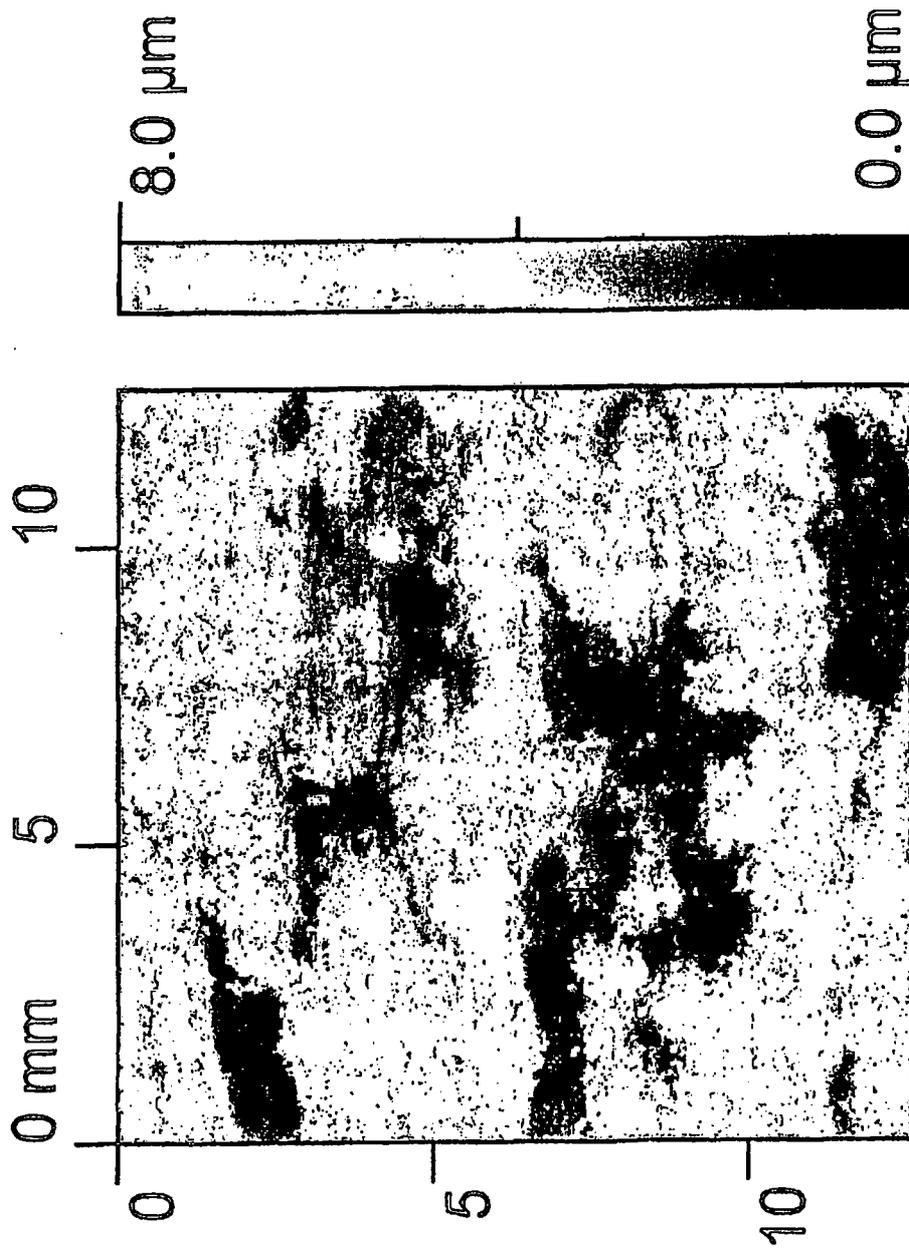


图 10b

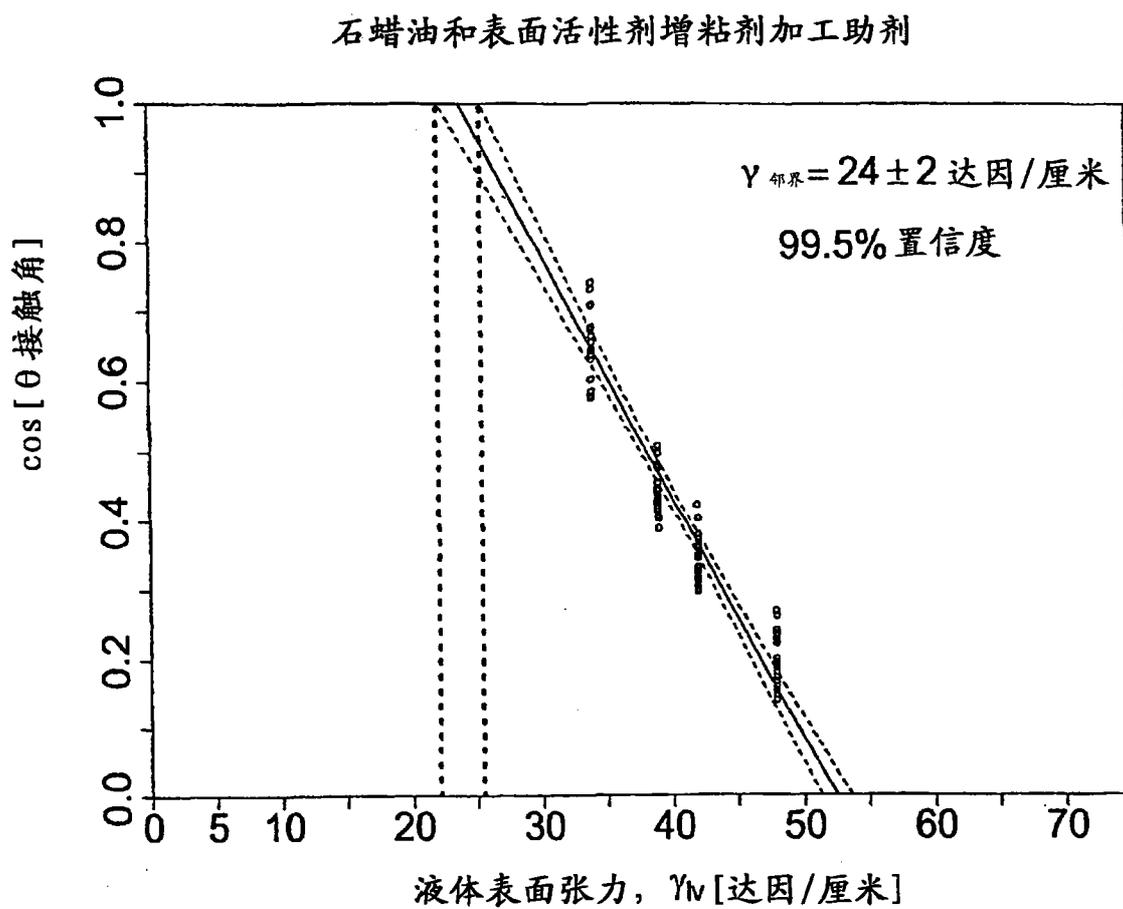


图 11

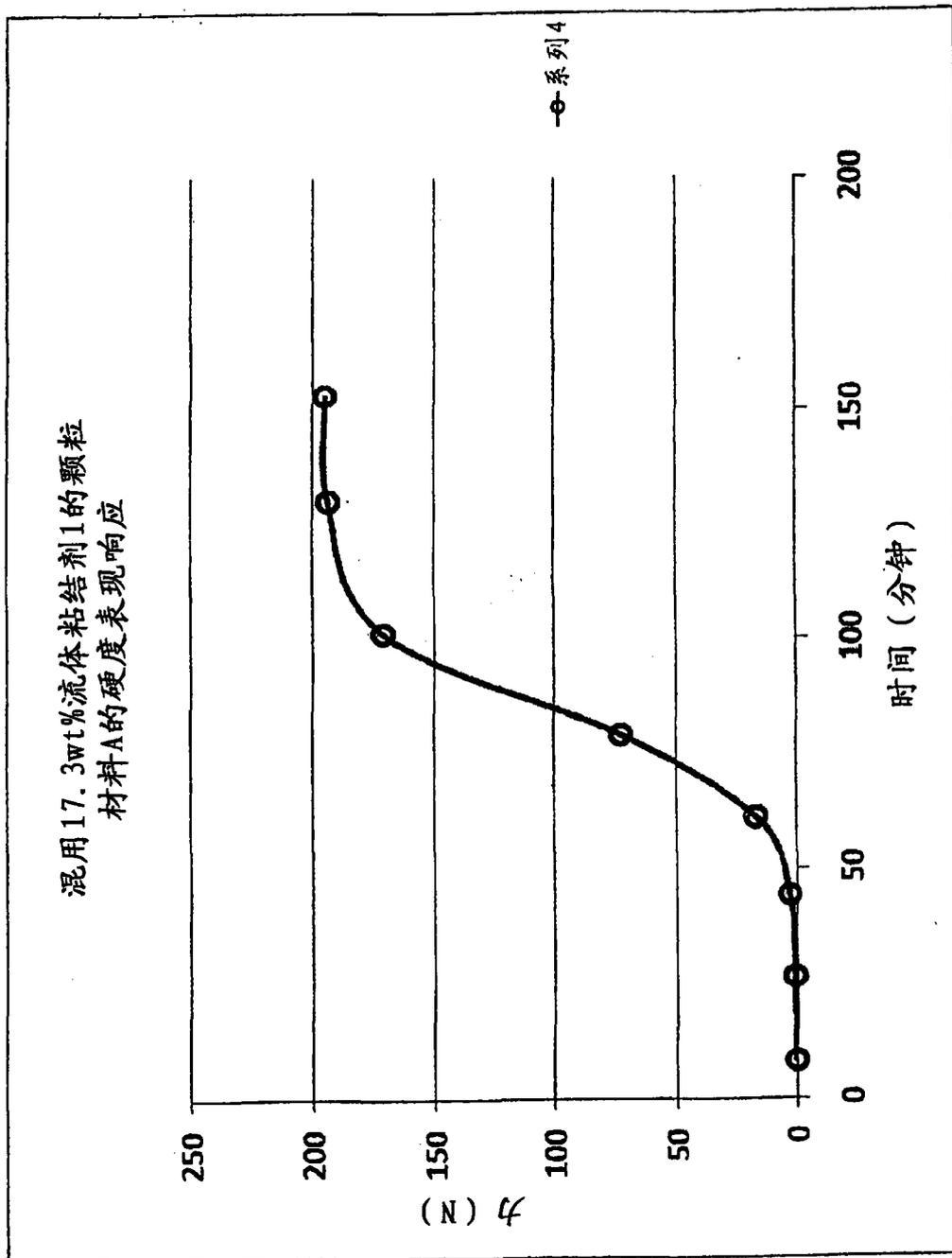


图 12

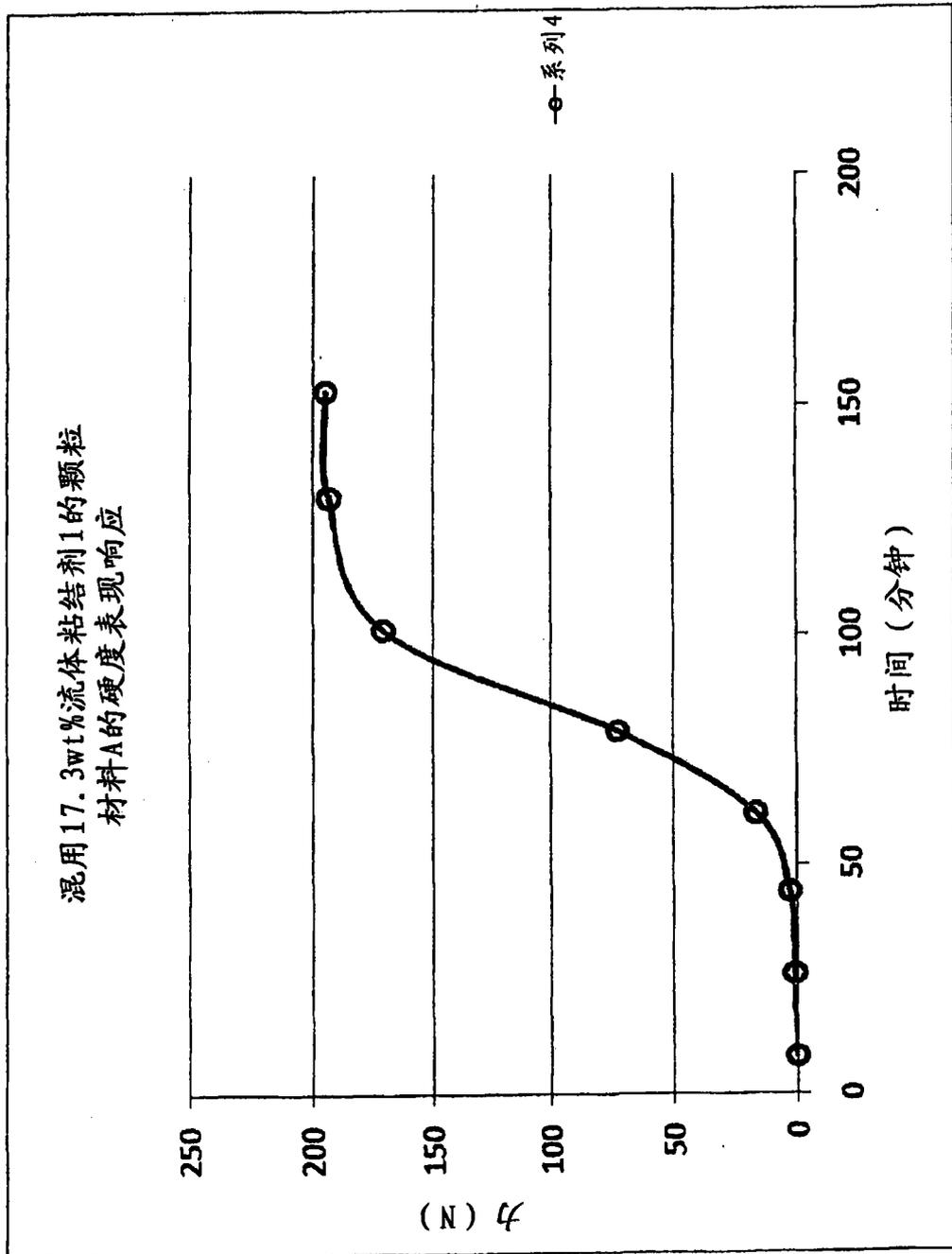


图 13

对薄壁制品的有氧固化响应

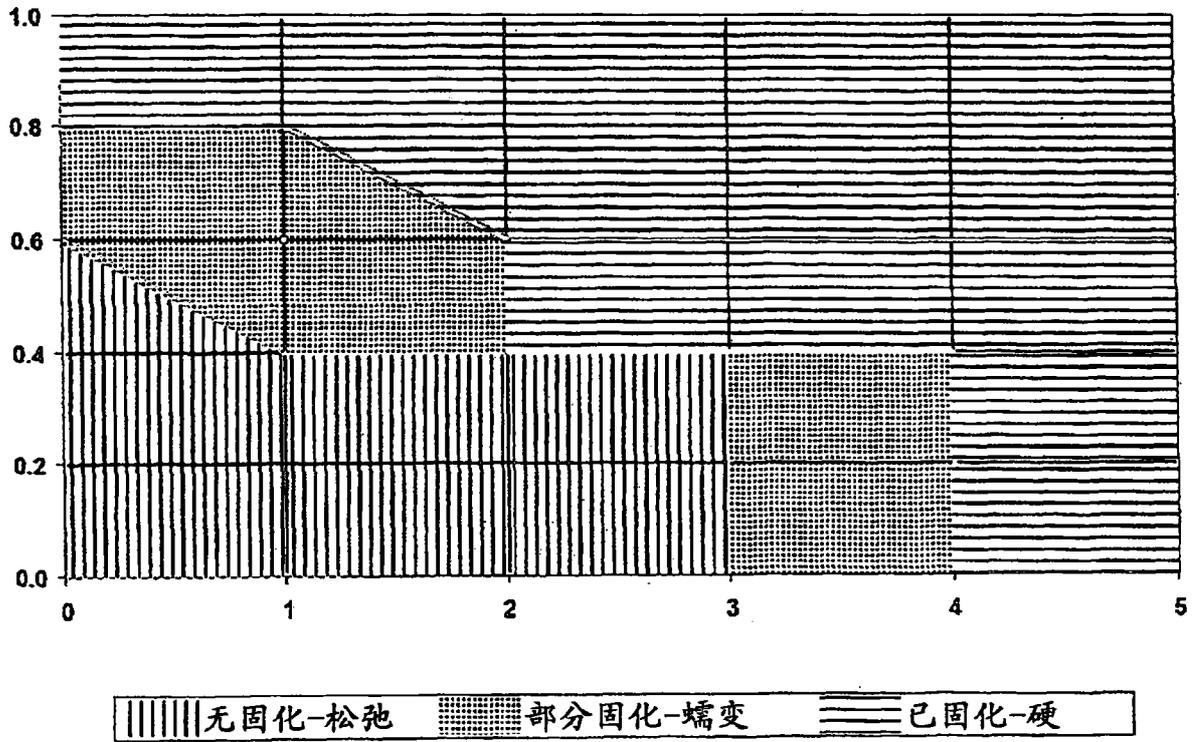


图 14

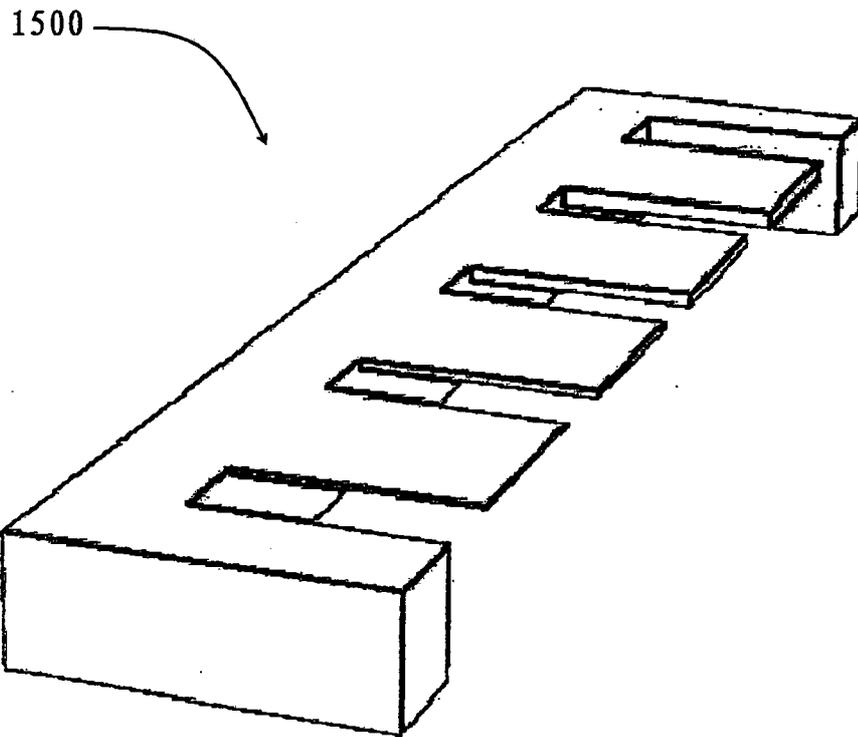


图 15

内摩擦角

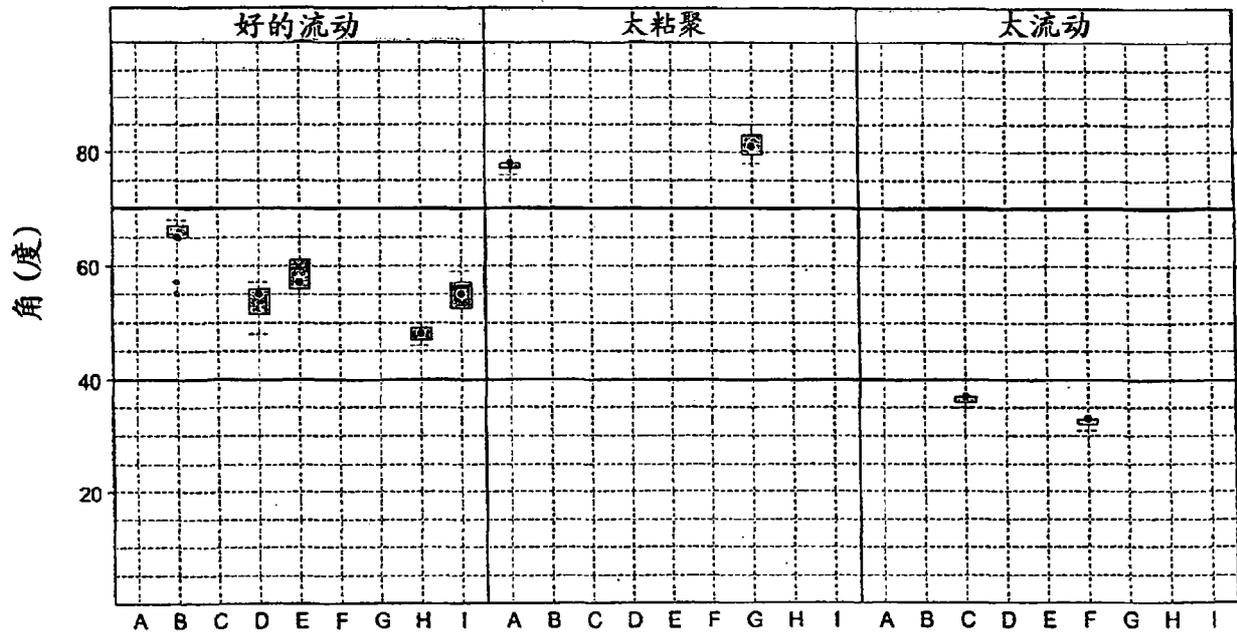


图 16

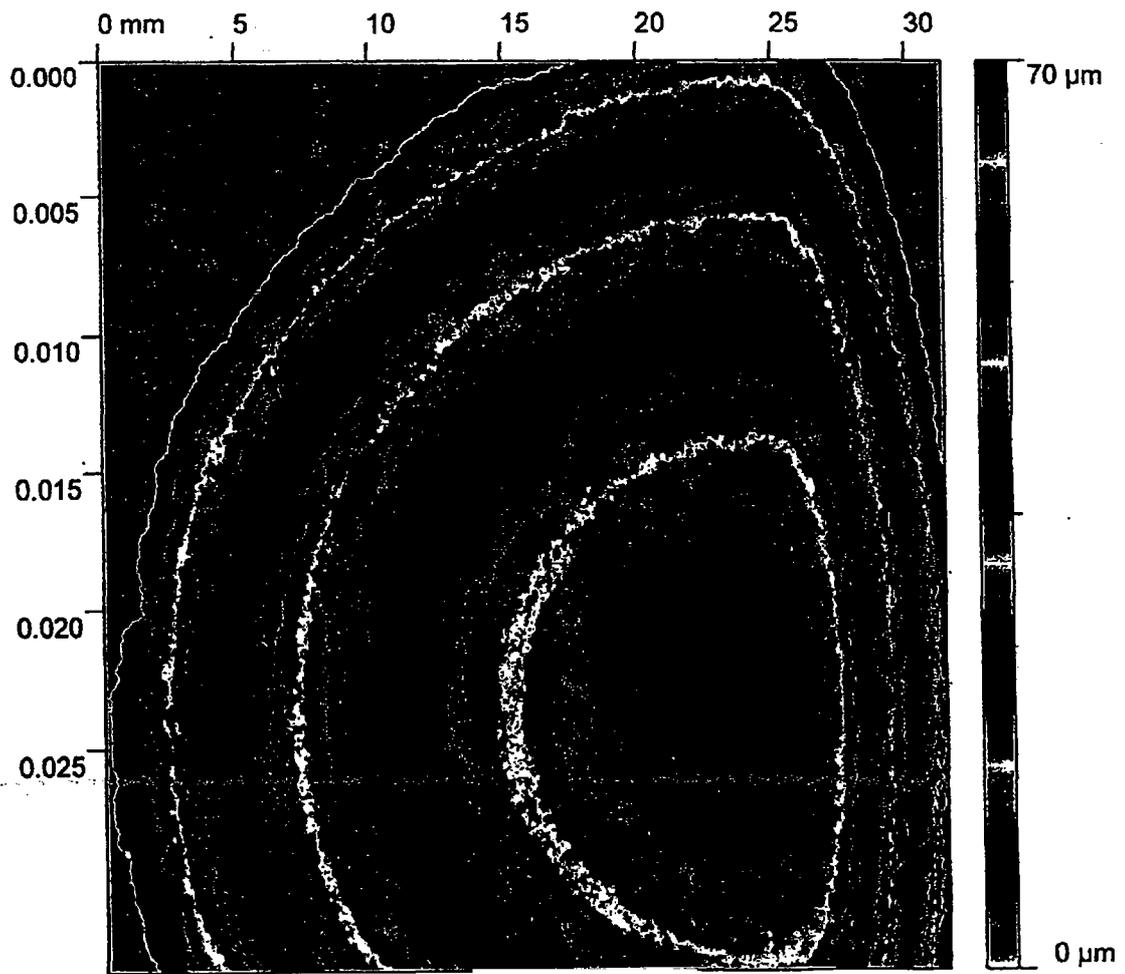


图 17a

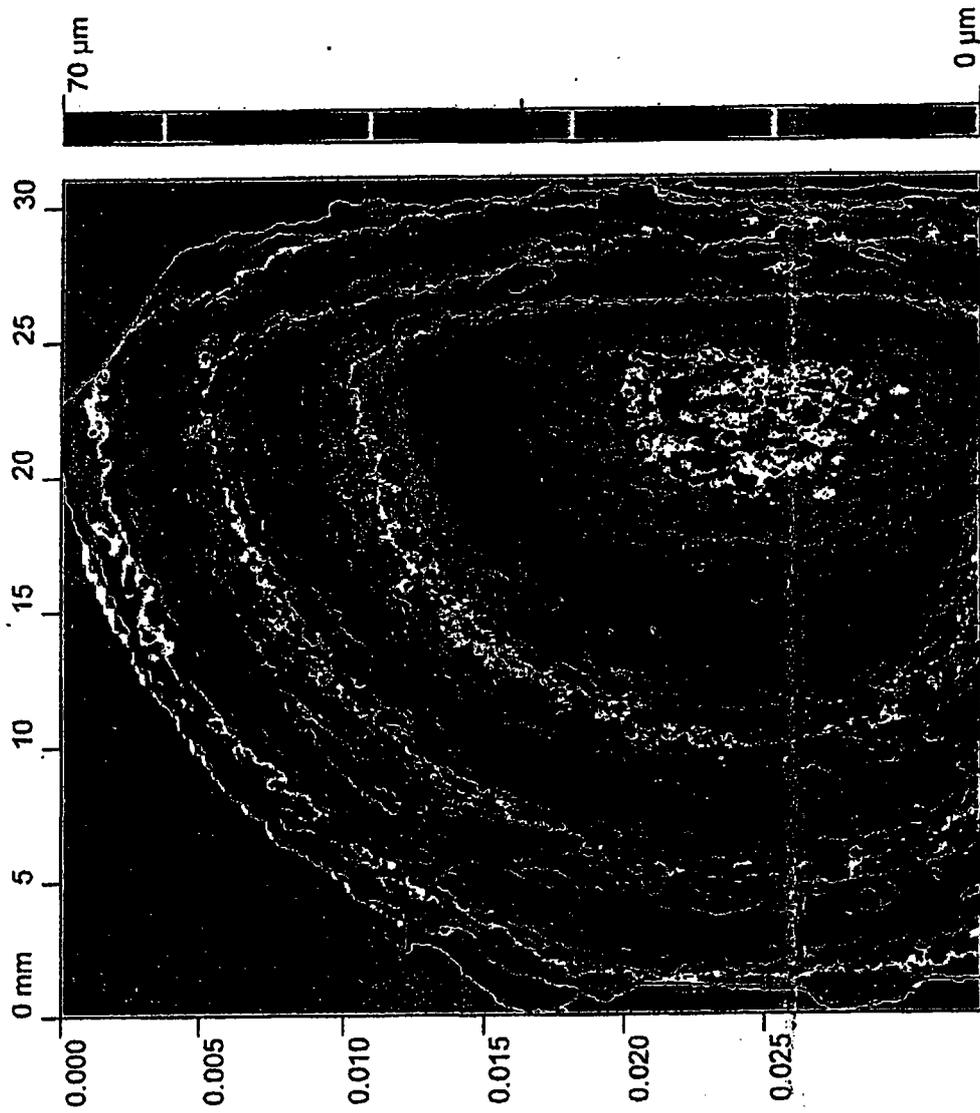


图 17b

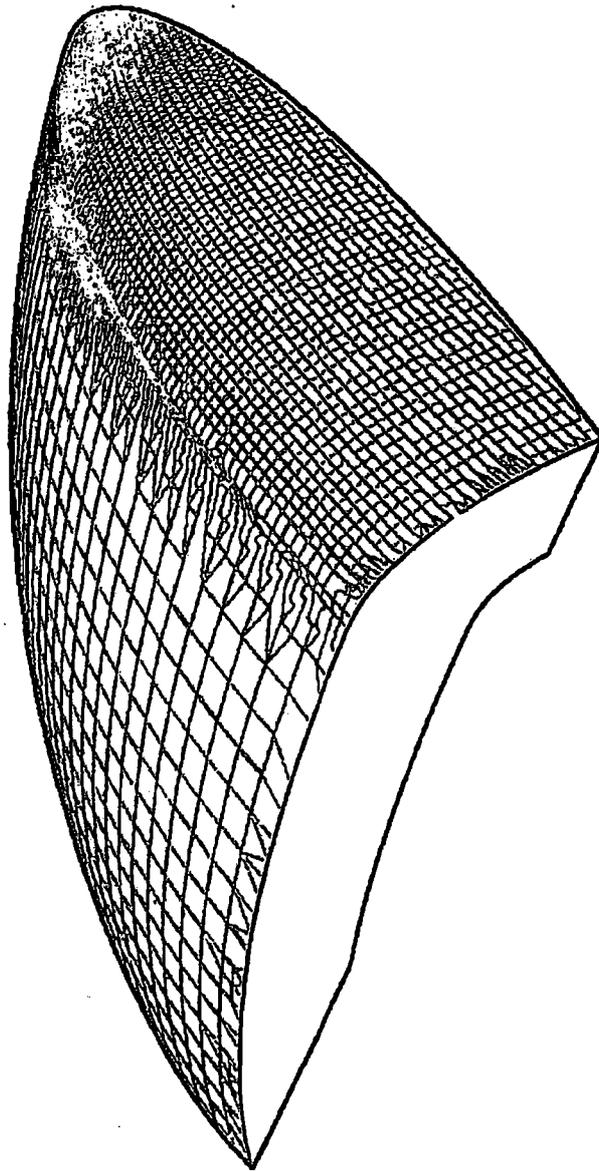


图 17c

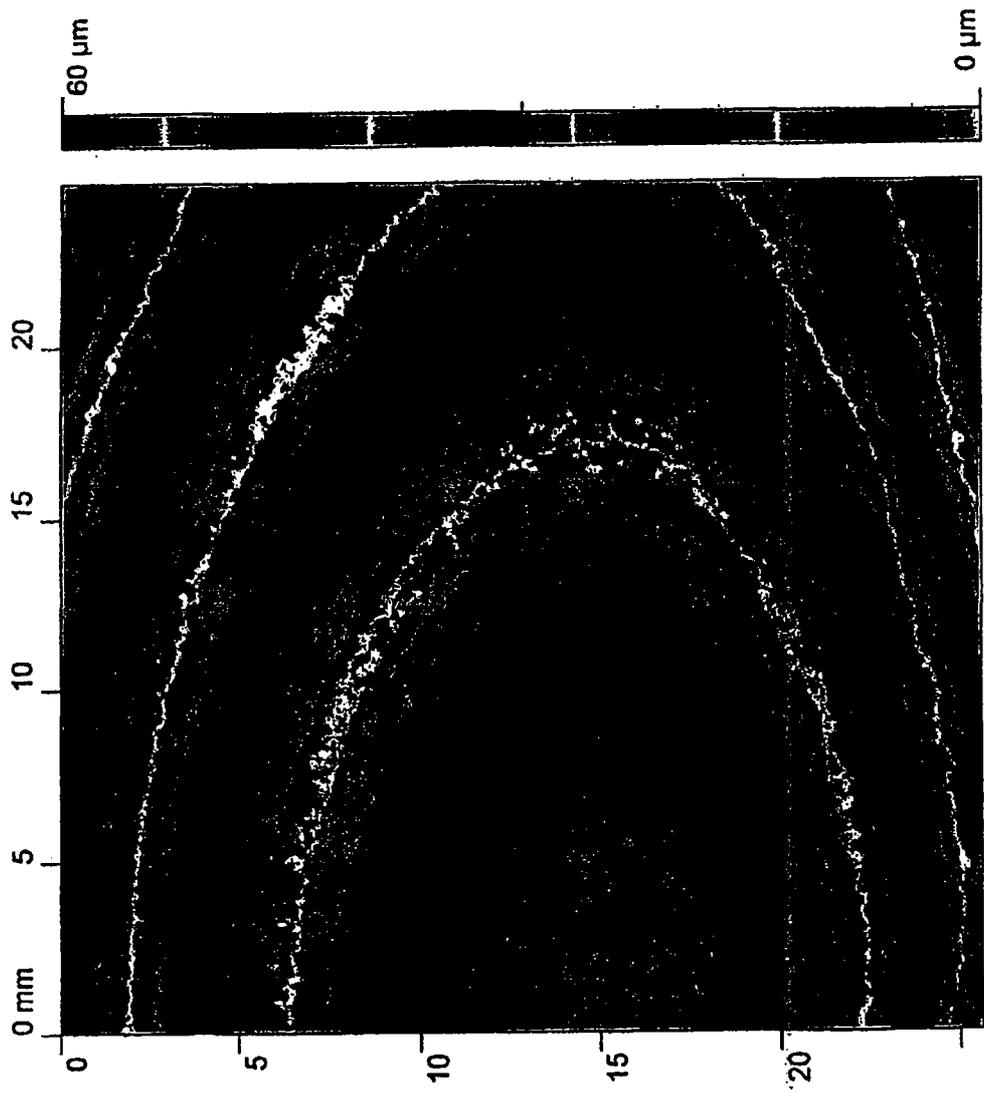


图 18a

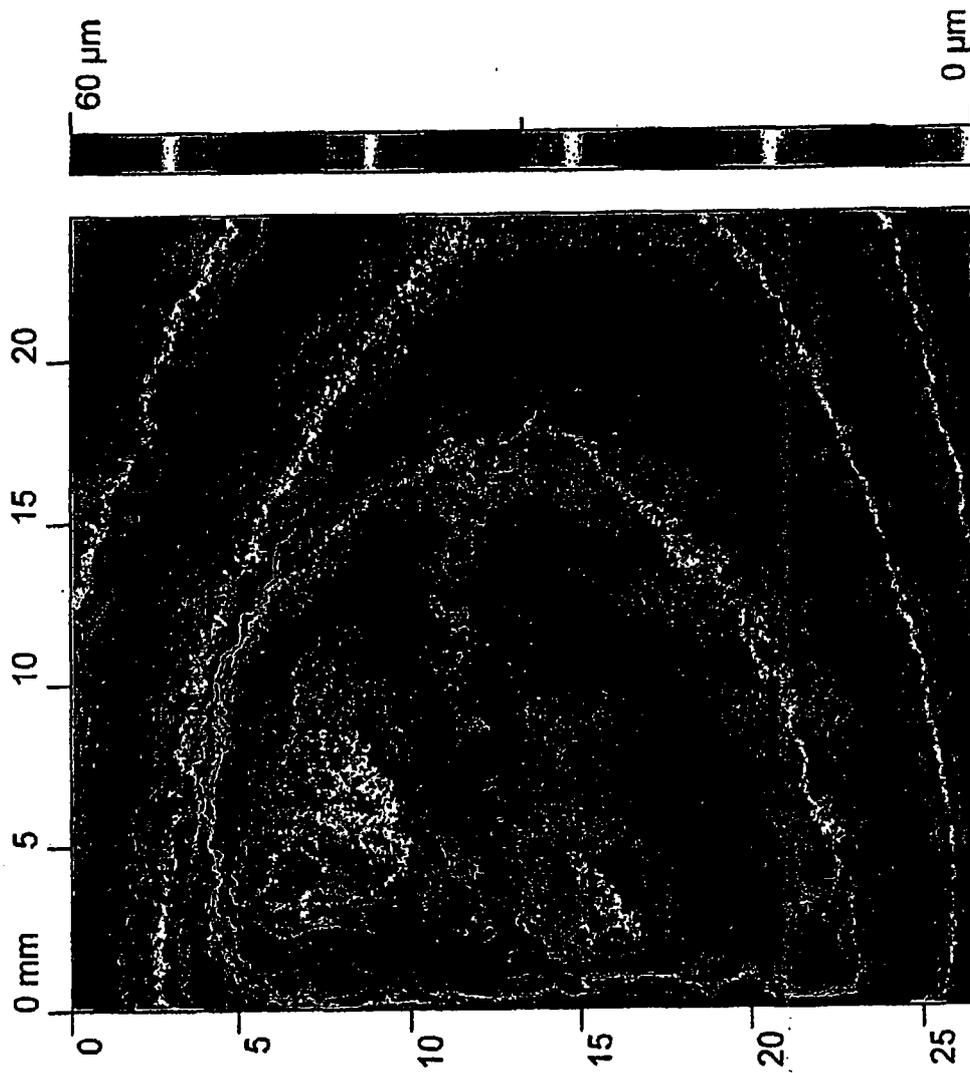


图 18b

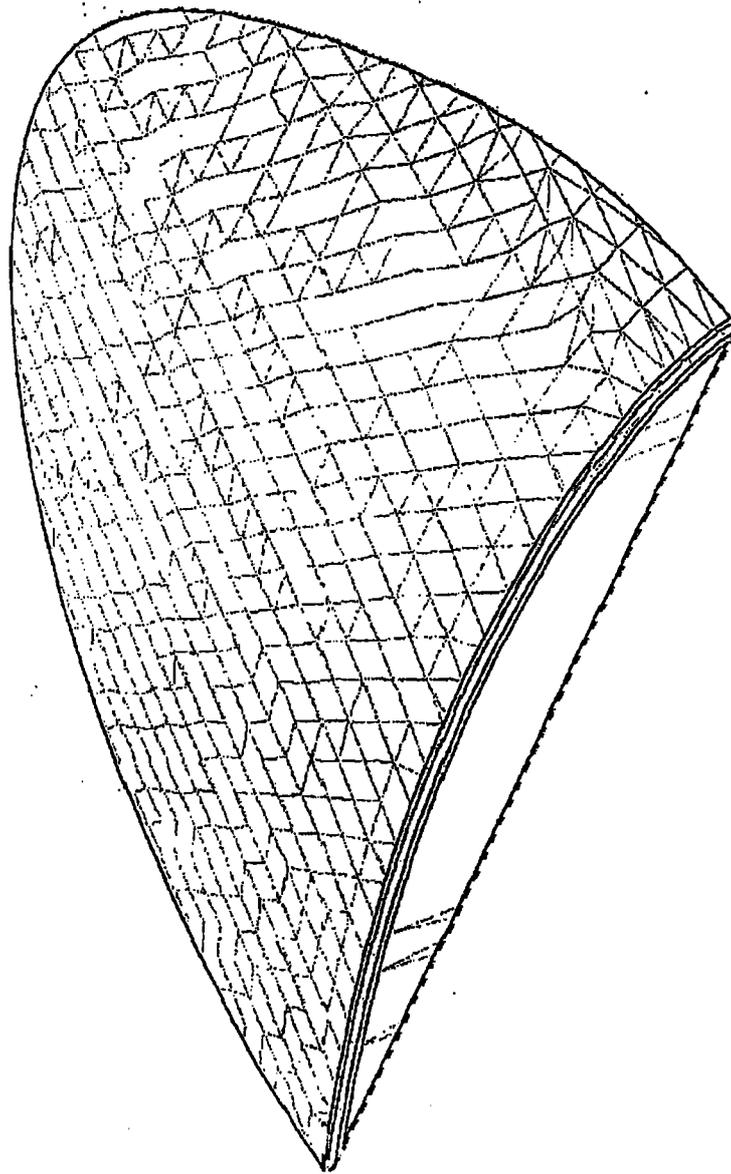


图 18c