



(10) 授权公告号 CN 112955302 B

(45) 授权公告日 2023.05.02

(21) 申请号 201980070055.0

(22) 申请日 2019.09.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112955302 A

(43) 申请公布日 2021.06.11

(30) 优先权数据
62/738,041 2018.09.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.04.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IL2019/051069 2019.09.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/065654 EN 2020.04.02

(73) 专利权人 斯特拉塔西斯公司
地址 以色列雷霍沃特市

(72) 发明人 马利亚纳·波克拉斯 列夫·库诺
伊维亚特·戈兰 奥伦·佐兰

(74) 专利代理机构 上海翼胜专利商标事务所
(普通合伙) 31218

专利代理师 翟羽

(51) Int.Cl.
B29C 64/106 (2017.01)
B29C 35/08 (2006.01)
B29C 71/02 (2006.01)
B29C 71/04 (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01)
B33Y 70/10 (2020.01)
B33Y 80/00 (2015.01)

(56) 对比文件
CN 103025506 A, 2013.04.03
CN 103384591 A, 2013.11.06
CN 106687861 A, 2017.05.17
TW 201815543 A, 2018.05.01
US 2005014005 A1, 2005.01.20

审查员 黄芳玉

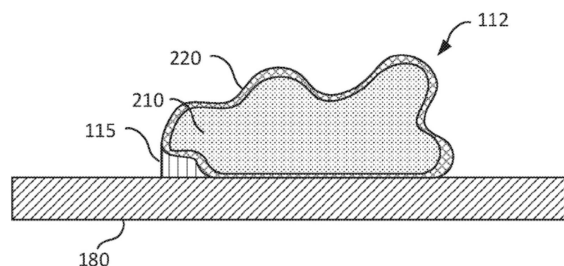
权利要求书3页 说明书54页 附图11页

(54) 发明名称

用于具有部分固化的积层制造的方法

(57) 摘要

一种积层制造的方法,包括以下步骤:配发一第一建构材料配方以形成一外部区域,及配发一第二建构材料配方以形成一内部区域,所述外部区域围绕所述内部区域,所述内部区域及外部区域被成形以形成物件的一层体;将所述层体暴露于一第一固化条件,重复所述配发及所述暴露的步骤,以依序地形成所述物件的数个层体,并将所述数个层体集体地暴露于一第二固化条件。选择而使得所述第一建构材料配方被硬化至比所述第二建构配方更高的一程度。数个所述外部区域形成一被硬化的涂层,所述被硬化的涂层至少部分地包裹数个所述内部区域。所述第二固化条件不同于所述第一固化条件,且被选择以增加所述内部区域被硬化的程度。



1. 一种经由积层制造程序制造一三维物件的方法,其特征在于:所述方法包括以下步骤:

配发一第一建构材料配方以形成一外部区域,及配发一第二建构材料配方以形成一内部区域,所述外部区域围绕所述内部区域,所述内部区域及外部区域被成形以形成所述物件的一层体;及

将所述层体暴露于一第一固化条件,其中所述第一建构材料配方及所述第二建构材料配方与所述第一固化条件被选择,使得在所述暴露于一第一固化条件时,所述第一建构材料配方的一硬化动力学参数较所述第二建构材料配方的一硬化动力学参数高至少2倍,使得所述第一建构材料配方被硬化至比所述第二建构材料配方更高的一程度;

重复所述配发的步骤及重复所述暴露于所述第一固化条件的步骤,以依序形成所述物件的数个层体,其中数个所述外部区域形成一被硬化的涂层,所述被硬化的涂层至少部分地包裹数个所述内部区域;及

将所述数个层体集体地暴露于一第二固化条件,其中所述第二固化条件不同于所述第一固化条件,且其中所述第二固化条件被选择以增加所述内部区域被硬化的程度。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述硬化动力学参数是一黏滞性的一变化的一速率或一损失模量的一变化的一速率。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方及所述第二建构材料配方与所述第一固化条件被选择,使得在所述暴露于所述第一固化条件时,所述第一建构材料配方的一硬化程度是至少70%,且所述第二建构材料配方的一硬化程度是不多于50%。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,且所述第一建构材料配方及所述第二建构材料配方中的至少一者包括一引发剂,所述引发剂用于促进所述第二可固化材料的硬化,及其中所述引发剂在暴露于所述第一固化条件时对所述硬化是非活化的或是部分活化的。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于:在所述第一建构材料配方及所述第二建构材料配方中的至少一者中的所述引发剂按重量计的一总量少于在暴露于所述第一固化条件时促进至少70%的所述第二可固化材料硬化所需的一用量的50%,或少于30%。

6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于:所述第二建构材料配方包括至少两个子配方A及B,所述至少两个子配方A及B中的各者包括所述第二可固化材料,其中在所述子配方A中的所述引发剂的一用量是高过在所述子配方B中的所述引发剂的一用量的至少100%,且其中子配方A及B的一重量比率是低于0.5。

7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于:配发所述第二建构材料配方使得所述子配方A在所述内部区域中被颤动。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料及用于促进所述第一可固化材料的硬化的一引发剂,且其中所述引发剂在暴露于所述第一固化条件时对促进所述硬化是活化的。

9. 如权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于:所述第一固化条件包括辐射照射。

10. 如权利要求9所述的方法,其特征在于:所述辐射照射是紫外线辐射照射。

11. 如权利要求10所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料及一光引发剂,所述第一可固化材料是一可紫外线固化的材料,所述光引发剂的一用量足以在暴露于所述第一固化条件时促进至少70%的所述第一建构材料配方的硬化。

12. 如权利要求10所述的方法,其特征在于:所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料及一光引发剂,所述第二可固化材料是一可紫外线固化的材料,所述光引发剂的一用量足以在暴露于所述第一固化条件时促进不多于50%的所述第二建构材料配方的硬化。

13. 如权利要求11所述的方法,其特征在于:所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料及一光引发剂,所述第二可固化材料是一可紫外线固化的材料,所述光引发剂的一用量足以在暴露于所述第一固化条件时促进不多于50%的所述第二建构材料配方的硬化。

14. 如权利要求10所述的方法,其特征在于:所述第二建构材料配方在暴露于热时硬化。

15. 如权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方及所述第二建构材料配方中的至少一者提供一透明被硬化的材料。

16. 如权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于:所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,所述第二可固化材料的特征在于当被硬化时,一热变形温度高于在所述积层制造程序中,所述数个层体的一稳定态温度。

17. 如权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于:所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,所述第二可固化材料的特征在于当被硬化时,一玻璃转化温度高于在所述积层制造程序中,所述数个层体的一稳定态温度。

18. 如权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于:所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,所述第二可固化材料的特征在于当被硬化时高于70℃的一热变形温度。

19. 如权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于:所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,所述第二可固化材料的特征在于当被硬化时高于70℃的一玻璃转化温度。

20. 如权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时,一热变形温度低于在所述积层制造程序中,所述数个层体的一稳定态温度。

21. 如权利要求16所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时,一热变形温度低于在所述积层制造程序中所述数个层体的一稳定态温度。

22. 如权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时,一玻璃转化温度低于在所述积层制造程序中,所述数个层体的一稳定态温度。

23. 如权利要求17所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时,一玻璃转化温度低于在所述积层制造程序中所述数个层体的一稳定态温度。

24. 如权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时低于70℃的一热变形温度。

25. 如权利要求18所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方包括一第一可固化

材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时低于70℃的一热变形温度。

26.如权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时低于70℃的一玻璃转化温度。

27.如权利要求19所述的方法,其特征在于:所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时低于70℃的一玻璃转化温度。

28.如权利要求1至8中任一项所述的方法,其特征在于:所述涂层配置为具有少于1毫米的一厚度。

用于具有部分固化的积层制造的方法

[0001] 相关申请案

[0002] 本申请自申请日为2018年9月28日的美国临时专利申请第62/738,041号请求优先权,上述申请的内容通过引用以其整体被并入本文中。

[0003] 技术领域与背景技术

[0004] 本发明,在其一些实施例中,是关于积层制造(additive manufacturing,AM)及,更特定地但非排除性地,关于可用于积层制造中的新配方系统及用于积层制造的方法参数。

[0005] 积层制造(AM)是一种允许经由增材形成步骤直接自计算机资料制造任意形状的结构的技术。任何积层制造系统的基本操作由下述步骤组成:将一个三维计算机模型切片为数个薄剖面;将结果转译为二维位置资料;及将所述资料馈至控制设备,所述控制设备以一分层的方式制造一个三维结构。

[0006] 增材制造涉及制造方法的许多不同手段,包括三维(3D)列印,比如3D喷墨列印(3D inkjet printing)、电子束熔融(electron beam melting)、立体光刻(stereolithography)、选择性激光烧结(selective laser sintering)、分层物件制造(laminated object manufacturing)、熔融沉积成形(fused deposition modeling)及其它。

[0007] 一些3D列印程序,举例而言,3D喷墨列印,是通过建构材料的逐层喷墨沉积被执行。因此,一建构材料是自一配发头被配发,所述配发头具有一组数个喷嘴,以在一支撑结构上沉积数个层体。视所述建构材料而定,所述数个层体可以接着被固化(cured)或固体化(solidified)。固化可以是通过暴露于一适宜的条件被进行,且可选地是通过使用一适宜的装置被进行。

[0008] 所述建构材料包括一未固化的建模材料(uncured model material)(也称为“未固化的建模材料(uncured modeling material)”或“建模材料配方(modeling material formulation)”),及可以亦包括一未固化的支撑材料(uncured support material)(也被称为“未固化的支持材料(uncured supporting material)”或“支撑材料配方(support material formulation)”),所述建模材料是被选择性地沉积以制造所欲的物件,所述支撑材料在建构时对所述物件的数个特定区域提供暂时性支撑,及确保后续的数个物件层体的足够的垂直位置。支撑构造是配置以在所述物件被完成后被移除。

[0009] 在一些已知的喷墨列印系统中,所述未固化的建模材料是一可光聚合的材料或可光固化的材料,在被喷射后当暴露于紫外(UV)光时被固化、被硬化或被固体化。所述未被固化的建模材料可以是一可光聚合的材料配方,具有一组成,所述组成在固化后给出一固态材料,所述固态材料的机械性质允许被建构的所述三维物件的建构及处理。所述材料配方可以包括一反应性的(可固化的)成分及一光引发剂。所述光引发剂通过固化而使所述未固化支撑材料能够至少部分固体化,所述固化是藉被施加以形成所述建模材料的相同的紫外线。所述被固体化的材料可以是刚性的,或可以具有弹性性质。所述支撑材料是被调配以允许所述物件快速且容易地自其支撑被清出。所述支撑材料可以是一聚合物,所述聚合物是

可溶于水的及/或能够在暴露于一液态溶液例如,水、碱性或酸性水溶液时膨胀及/或瓦解。所述支撑材料配方可以亦包括类似于用于所述建模材料配方的一反应性(可固化)的成分及一光引发剂。

[0010] 为了与在一3D喷墨列印系统中被应用的大部分市售列印头兼容,未固化的建构材料已知以下列特性为特征:在一工作(例如,喷射)温度的一相对低的黏滞度(例如,高至50cps或高至35cps的布氏黏度(Brookfield Viscosity),优选地是自8至25cps);自约25至约55达因/厘米(Dyne/cm)的表面张力,优选地自约25至约40达因/厘米;及一牛顿流体行为与对一选定的固化条件的高反应性,以允许所述被喷射的层体在暴露于一固化条件时,不多于1分钟,优选地不多于20秒的快速固化。

[0011] 为了确保形成最终的物件的所述被硬化的建模材料的可用性,所述被硬化的建模材料展现高于室温的热变形温度(heat deflection temperature,HDT)。可欲地,所述被硬化的建模材料应展现至少35℃的热变形温度。为使一物件在多变的环境下是稳定的,一更高的HDT已知是可欲的。在大多数案例中,所述物件展现相对高的艾氏冲击值(Izod Notched impact)也是可欲的,例如,高于50焦耳/公尺或高于60焦耳/公尺。

[0012] 有各种三维列印技术存在及是被揭示于例如,美国专利第6,259,962号、第6,569,373号、第6,658,314号、第6,850,334号、第6,863,859号、第7,183,335号、第7,209,797号、第7,225,045号、第7,300,619号、第7,500,846号、第7,991,498号及第9,031,680号及美国申请公布第20160339643号中,以上所有均由相同专利权人揭示,及其内容在此通过引用以其整体被并入本文中。

[0013] 数个积层制造程序,包括三维喷墨列印,允许使用多于一个建模材料积层形成数个物件,也被称为“多材料”积层制造程序。举例而言,具有公开号第2010/0191360号的,本专利权人的美国专利申请,揭示了一系统,所述系统包括一固体自由成形制造(Solid freeform fabrication)设备,所述设备具有数个列印头、配置以将数个建构材料供给至所述制造设备的一建构材料供给设备,及配置以控制所述制造及供给设备的一控制单元。所述系统具有数个操作模式。在一个模式中,所有列印头在所述制造设备的一单一建构扫描循环时运作。在另一模式中,一个或更多个所述数个列印头在一建构扫描循环中或所述建构扫描循环的一部份中不运作。

[0014] 在一3D喷墨列印程序,比如Polyjet™(Stratasys®Ltd.,以色列)中,所述建构材料是根据如由一软件档案所界定的一预定的配置,自一个或更多个喷墨列印头及/或喷嘴选择性地被喷射,及被沉积到一制造托盘上。

[0015] 由本专利权人揭示的美国专利第9,227,365,号,揭示了用于带壳层的物件(shelled objects)的固体自由成形制造的方法及系统,所述带壳层的物件是建构自数个层体及构成数个核心区域的一层状核心与构成数个包裹区域的一层状壳层。这亦被称为数位ABS™,或D-ABS™。

[0016] 所述Polyjet™科技允许控制每个体素(体积像素)的位置与组成,这提供了巨大的设计多样性及多材料结构的数字化编成。所述Polyjet™科技的其它优势是非常高的列印解析度,高至14微米层体高度,及在一单一物件中同时列印多个材料的能力。此多材料3D列印程序经常用于由具有不同刚性、表现、色彩或透明度的元素组成的复杂零件与结构的制造。在体素层级被编程的新系列的材料可以通过Polyjet™列印程序,仅使用少数起始材料被创

造。

[0017] 由本专利权人揭示的国际专利申请公开第W0 2013/128452号,揭示一种多材料方法,所述方法涉及一可阳离子聚合的系统及/或一可自由基聚合的系统的两个组成的分别的喷射,所述两个组成在所述列印托盘上混合,导致类似于所述两个组成在喷射前预混的一聚合反应,而防止所述两个组成在所列印头喷嘴盘上提早聚合。

[0018] 当前的PolyJet™科技提供使用一系列的可固化(例如,可聚合)材料的能力,所述可固化材料提供以各种性质为特征的聚合材料,举例而言,自刚性且坚硬的材料(例如,作为Vero™家族材料被贩售的可固化配方)至柔软且弹性的材料(例如,作为Tango™及Agilus家族被贩售的可固化配方),及也包括使用数位ABS被制造的物件,所述物件含有由两个起始材料(例如,RGD515™与RGD535/531™)制成的一多重材料,并模拟工程塑胶(engineering plastic)的性质。大多数当前应用的PolyJet™材料是可固化材料,在暴露于辐射,多数为紫外线辐射,及/或热时硬化或固体化,被应用得最多的材料是丙烯酸基底的材料。

[0019] 丙烯酸基底的材料特征典型地为非理想的热稳定性(对热变形的抵抗力)。举例而言,丙烯酸基底材料,比如特征为当硬化时高于200℃的玻璃转化温度(Tg)的多官能基丙烯酸基底材料,展现高体积收缩率,所述高体积收缩率经常导致被列印的物件的卷曲及/或变形。

[0020] 当硬化时的特征为低体积收缩率的可固化材料包括,举例而言,环氧化物,聚氨酯,聚酰胺,苯并恶嗪和氰酸酯(CE)。然而,这些材料中的大多数由于技术限制,比如含有上述材料的所述建模配方在所述数个喷墨列印头的工作温度的高黏滞度,不稳定性及毒性,而与所述PolyJet™方法不兼容。

[0021] 额外的背景技术包括W02009/013751;W02016/063282;W02016/125170;W02017/134672;W02017/134673;W02017/134674;W02017/134676;W02017/068590;W02017/187434;W02018/055521;及W02018/055522,上述所有专利皆是授让给本案受让人。

发明内容

[0022] 根据本发明的一些实施例的一个面向,提供了一种系统及一种方法,用于以至少一建模材料制造物件,所述建模材料在所述积层制造程序中始终被保持在一部分固体化的或未固体化的状态。在一些示例性实施例中,所述系统及所述方法额外包括一后期处理程序,在所述后期处理程序中,所述部分固体化的或未固体化的材料可以被进一步固体化。在一些示例性实施例中,所述系统被配置以在一双阶段硬化程序中固体化所述物件。所述双阶段固化程序可以包括在所述积层制造程序中对所述物件的部分固体化,以产生一坯物件,随后是在所述积层制造程序的尾声的后期(例如,热)处理,以完成所述固体化程序。在所述积层制造程序中,所述部分被固体化的被列印像素的潜在涂污(smearing)可以通过完全固体化所述物件的至少一部份而被避免。可选地,所述物件被完全固体化的所述部分可以界定一相对坚硬的壳层或相对坚硬的涂层(一固体化的壳层或涂层),所述相对坚硬的壳层或相对坚硬的涂层形成所述物件的一外表,所述被部分固化的材料被容纳在所述外表中。在一些示例性实施例中,所述被部分固化的材料具有一液态的或果冻状的浓稠度。

[0023] 根据一些示例性实施例,所述系统及方法是配置以减少因材料在固化时的体积收缩所导致的物件卷曲或变形。

[0024] 可选地,所述系统及方法可以允许以经历相当的收缩及/或具有一相对高的热变形温度(HDT),例如,具有高于50℃或高于70℃的一热变形温度,的数个材料进行列印。

[0025] 根据一些示例性实施例,所述系统及方法是配置以改善形成所述物件的所述材料的透明程度。在一些额外的示例性实施例中,所述系统及方法是被应用以用一较高的流通量生产数个物件。

[0026] 根据本发明的一些实施例的一个面向,提供了一种经由积层制造程序制造一三维物件的方法,所述方法包括以下步骤:

[0027] 配发一第一建构材料配方以形成一外部区域,及配发一第二建构材料配方以形成一内部区域,所述外部区域围绕所述内部区域,所述内部区域及外部区域被成形以形成所述物件的一层体;及

[0028] 将所述层体暴露于一第一固化条件,其中所述第一建构材料配方及所述第二建构材料配方与所述第一固化条件被选择,使得在所述暴露于一第一固化条件时,所述第一建构材料配方的一硬化动力学参数较所述第二建构材料配方的一硬化动力学参数高至少2倍,使得所述第一建构材料配方被硬化至比所述第二建构材料配方更高的一程度;

[0029] 重复所述配发的步骤及重复所述暴露于所述第一固化条件的步骤,以依序形成所述物件的数个层体,其中数个所述外部区域形成一被硬化的涂层,所述被硬化的涂层至少部分地包裹数个所述内部区域;及

[0030] 将所述数个层体集体地暴露于一第二固化条件,其中所述第二固化条件不同于所述第一固化条件,且其中所述第二固化条件被选择以增加所述内部区域被硬化的程度。

[0031] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述硬化动力学参数是一黏滞性的一变化的一速率或一损失模量的一变化的一速率。

[0032] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第一建构材料配方及所述第二建构材料配方与所述第一固化条件被选择,使得在所述暴露于所述第一固化条件时,所述第一建构材料配方的一硬化程度是至少70%,且所述第二建构材料配方的一硬化程度是不多于50%。

[0033] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,且所述第一建构材料配方及所述第二建构材料配方中的至少一者包括一引发剂,所述引发剂用于促进所述第二可固化材料的硬化,及其中所述引发剂在暴露于所述第一固化条件时对所述硬化是非活化的或是部分活化的。

[0034] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,在所述第一建构材料配方及所述第二建构材料配方中的至少一者中的所述引发剂按重量计的一总量少于在暴露于所述第一固化条件时促进至少70%的所述第二可固化材料硬化所需的一用量的50%,或少于30%。

[0035] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第二建构材料配方包括至少两个子配方A及B,所述至少两个子配方A及B中的各者包括所述第二可固化材料,其中在所述子配方A中的所述引发剂的一用量是高过在所述子配方B中的所述引发剂的一用量的至少100%,且其中子配方A及B的一重量比率是低于0.5。

[0036] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,配发所述第二建构材料配方使得所述子配方A在所述内部区域中被颤动。

[0037] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第一建构材料配方包括一第一可固

化材料及用于促进所述第一可固化材料的硬化的一引发剂,且其中所述引发剂在暴露于所述第一固化条件时对促进所述硬化是活化的。

[0038] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第一固化条件包括辐射照射。

[0039] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述辐射照射是紫外线辐射照射。

[0040] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料及一光引发剂,所述第一可固化材料是一可紫外线固化的材料,所述光引发剂的一用量足以在暴露于所述第一固化条件时促进至少70%的所述第一建构材料配方的硬化。

[0041] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料及一光引发剂,所述第二可固化材料是一可紫外线固化的材料,所述光引发剂的一用量足以在暴露于所述第一固化条件时促进不多于50%的所述第二建构材料配方的硬化。

[0042] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第二建构材料配方在暴露于热(例如,热能的施加)时硬化。

[0043] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第一建构材料配方及所述第二建构材料配方中的至少一者提供一透明被硬化的材料。

[0044] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,所述第二可固化材料的特征在于当被硬化时,一热变形温度高于在所述积层制造程序中,所述数个层体的一稳定态温度。

[0045] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,所述第二可固化材料的特征在于当被硬化时,一玻璃转化温度高于在所述积层制造程序中,所述数个层体的一稳定态温度。

[0046] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,所述第二可固化材料的特征在于当被硬化时高于70℃的一热变形温度。

[0047] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,所述第二可固化材料的特征在于当被硬化时高于70℃的一玻璃转化温度。

[0048] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时,一热变形温度低于在所述积层制造程序中,所述数个层体的一稳定态温度。

[0049] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时,一玻璃转化温度低于在所述积层制造程序中,所述数个层体的一稳定态温度。

[0050] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时低于70℃的一热变形温度。

[0051] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时低于70℃的一玻璃转化温度。

[0052] 根据在本文中描述的任何实施例的一些,所述涂层配置为具有少于1毫米的一厚度。

[0053] 除非另外定义,在本文中使用的所有技术及/或科学术语与本发明所属领域中的一般技术人员所通常理解者具有相同的意义。虽然与本文中所描述者类似或等同的方法及材料可以被用于本发明的实施例的实施或测试中,示例性的方法及/或材料在下文中被描

述。在冲突的情况下，本专利说明书，包括定义，将占有主导地位。此外，所述材料、方法及示例仅是例示性的及并不意在必然是限制性的。

附图说明

[0054] 本发明的一些实施例在本文中仅作为示例，参考随附的附图（包括影像）而被描述。现在详细参考附图，需要强调的是，所展示的特定细节是以示例性的方式及为了本发明的实施例的例示性讨论的目的而被展示。在此方面，连同附图的描述使得本发明的数个实施例可以如何被实行对本领域的一般技术人员成为明显的。

[0055] 在附图中：

[0056] 图1是供与一些示例性实施例一同被使用的，用于三维列印的一示例性喷墨列印系统的一简化方块图；

[0057] 图2A至2C是根据本发明的一些实施例的另一积层制造系统的示意图；

[0058] 图3A至3C是根据本发明的一些实施例的列印头的示意图；

[0059] 图4A及4B是演示根据本发明的一些实施例的座标转换的示意图；

[0060] 图5A及5B分别是一物件的一截面图的简化示意图与所述物件的一单一层体的一俯视图，两者皆是根据本发明的一些示例性实施例；所述物件被制造为具有被一壳层包裹的一核心；所述核心由一非反应性建构材料配方填充，所述壳层由一反应性建构材料配方形成；

[0061] 图6A及6B分别是一物件的一截面图的简化示意图与所述物件的一单一层体的一俯视图，两者皆是根据本发明的一些示例性实施例；所述物件被制造为具有一核心，所述核心由一非反应性建构材料配方填充，由一反应性建构材料配方颤动并由另一反应性建构材料配方包裹；

[0062] 图7是根据一些示例性实施例的，被密封在支撑材料中的一物件的一剖面图的一简化示意图；

[0063] 图8是根据一些示例性实施例的，制造具有减少的不对称收缩的一物件的一示例性方法的一简化流程图；

[0064] 图9是根据一些示例性实施例的，用于三维列印的一示例性喷墨列印系统的一简化方块图；

[0065] 图10是基于一些示例性实施例，用于将被列印的一弯曲杠模型的一示例性像素图；

[0066] 图11A及11B是根据一些示例性实施例以含有氰酸酯的配方系统列印的数个示例性物件的影像；

[0067] 图11C及11D是分别由积层制造作为一生坯物件制造，及在一热后期处理中被硬化且根据一些示例性实施例的一弯曲杠的影像；

[0068] 图12A及12B是根据一些示例性实施例，以提供高HDT材料的丙烯酸基底的配方列印的数个示例性弯曲杠模型；

[0069] 图13A及13B是根据一些示例性实施例，以含有BMI的配方列印的数个示例性弯曲杠模型；及

[0070] 图14是根据一些示例性实施例，以丙烯酸基底的配方列印的数个示例性透明物件

的一影像。

具体实施方式

[0071] 本发明,在其一些实施例中,是关于积层制造(AM)及,更特定地但非排除性地,关于可用于积层制造中的新配方系统及用于积层制造的方法参数。

[0072] 如在下文中进一步详细讨论的,本发明者在克服与各种建模材料相关的限制的同时,已设计及成功实施了一种积层制造特征在于改进的性质的一三维物件的方法。贯穿本文,“建构材料配方”、“未固化建构材料”、“未固化建构材料配方”、“建构材料”及其其它变化,如本文中所描述的,集体地描述被配发以连续地形成所述数个层体的材料。此词汇含括被配发以形成所述物件的未固化材料,亦即,一个或更多个未固化建模材料配方,及被配发以形成所述支撑的未固化材料,亦即未固化支撑材料配方。

[0073] 贯穿本文,“物件”一词描述所述积层制造的一最终产物。此词汇意指通过如本文中所描述的一方法,(若支撑材料被用作所述未固化建构材料的部分)在移除所述支撑材料后,且在后期处理(例如,暴露于如本文中所描述的第二固化条件)后获得的产物。所述物件因此典型地由(至少95重量百分比的)一被固化(例如,被硬化,经固体化)的建模材料,或两个或更多个建模材料的一组合所组成。在一些应用中,所述物件在所述物件的至少一部份中包括部分固化的及/或未固化的(数个)建模材料。

[0074] 如贯穿本文被使用的,“物件”一词意指一完整物件或一完整物件的一部份。

[0075] 贯穿本文,在本文中也称为“被硬化的”或“被固体化的”建模材料的“被固化的建模材料”一词,如本文中所界定地,描述所述建构材料的部分,所述部分在将所述经配发的建构材料暴露于一固化条件(及可选地暴露于后期处理)时,及可选地,若一支撑材料已被配发,在移除所述被固化的支撑材料时,形成所述物件,如本文中所描述的。如本文中所描述的,所述被硬化的建模材料可以是一单一被硬化的材料或两个或更多个被硬化的材料的一混合物,视在所述方法中被使用的所述建模材料配方而定。

[0076] “被固化的的建模材料”、“被硬化的建模材料”、“被固体化的建模材料”或“被固化/硬化/固体化的建模材料配方”可以被视为一被固化的建构材料,在其中所述建构材料仅由一建模材料配方组成(且不由一支撑材料配方组成)。亦即,本词汇意指所述建构材料的部分,所述部分是被用于提供所述最终物件。

[0077] 贯穿本文,在本文中也互换地被称为“建模配方”、“建模材料”、“模型材料”或单纯称为“配方”的“建模材料配方”一词,如本文中所描述的,描述被配发以形成所述物件的所述未固化建构材料的一部分或全部。所述建模材料配方是一未固化建模配方(除非特定地另有指示),所述未固化建模配方在暴露于实现固化的一条件时,可以形成所述物件或所述物件的一部分。

[0078] 在本发明的一些实施例中,一建模材料配方是被调配以供在三维喷墨列印中使用,且能够凭自身,亦即,不需要与任何其它物质混合或结合,而形成一个三维物件。

[0079] 一未固化的建构材料可以包括一个或更多个建模材料配方,及可以被配发而使得所述物件的不同部分,在被硬化时,是由不同的被固化的建模配方形成,及因此是由不同的被硬化的(例如,固化的)建模材料或数个被硬化(例如,固化)的建模材料的不同混合物制成。

[0080] 最终的三维物件是由所述建模材料,或数个建模材料的一组合,或建模材料/数个建模材料及支撑材料/数个支撑材料的一组合或其(例如,在固化后的)修改所制成。所有这些操作皆是固体自由成形制造领域的一般技术人员所熟知的。

[0081] 在本发明的一些示例性实施例中,一物件是通过配发包括两个或更多个不同的建模材料配方的一建构材料被制造,每个建模材料配方来自喷墨列印设备的一不同的配发头及/或喷嘴。所述建模材料配方是可选地且优选地在所述数个列印头的相同通过中同时被沉积。一层体中的所述数个建模材料配方及/或数个配方的组合是根据所述物件的所欲的性质及根据本文中所描述的数个方法参数而被选择。

[0082] 根据本文中描述的任何实施例中的一些,所述数个建模材料配方中的各者包括一个或更多个可固化材料。

[0083] 贯穿本文,一“可固化材料”或一“可固体化材料”是一化合物(例如,单分子的或寡聚的或聚合的化合物),当如本文中所描述地暴露于一固化条件(例如,固化能量)时,所述化合物固体化或硬化以形成如本文中所描述的一被固化的建模材料。可固化材料典型地是可聚合材料,所述可聚合材料在暴露于一适宜的能量源时经历聚合及/或交联。一可固化或可固体化材料典型地是当被暴露于一固化条件时,其黏滞度增加至少一个数量级。

[0084] 在本文中描述的任何实施例的一些中,一可固化材料可以是一单体、一寡聚物或一短链聚合物,每个皆如本文中所描述地是可聚合的。

[0085] 在本文中描述的任何实施例的一些中,当一可固化材料被暴露于固化能量(例如,辐射)时,所述可固化材料通过链延长与交联中的任一者或上述两者的组合而聚合。

[0086] 在本文中描述的任何实施例的一些中,一可固化材料是一单体或数个单体的一混合物,所述单体或所述混合物可以当被暴露于聚合反应发生的一固化条件时,于所述聚合反应形成一聚合建模材料。这样的可固化材料在本文中也称为单体可固化材料。

[0087] 在本文中描述的任何实施例的一些中,一可固化材料是一寡聚物或数个寡聚物的一混合物,所述寡聚物或所述混合物可以当被暴露于聚合反应发生的一固化条件时,于所述聚合反应形成一聚合建模材料。这样的可固化材料在本文中也称为寡聚可固化材料。

[0088] 在本文中描述的任何实施例的一些中,一可固化材料,无论是单体或寡聚物,可以是一单官能基的可固化材料或一多官能基的可固化材料。

[0089] 在本文中,一单官能基的可固化材料包括一官能基,所述官能基可以在暴露于一固化条件(例如,固化能量)时经历聚合。

[0090] 一多官能基的可固化材料包括两个或更多个,例如2个、3个、4个或更多个官能基,所述官能基可以在暴露于一固化条件时经历聚合。多官能基的可固化材料可以是,举例而言,双官能基的、三官能基的或四官能基的可固化材料,分别包括2个、3个或4个可以经历聚合的基团。如本文中所界定的,在一多官能基的可固化材料中的所述两个或更多个官能基典型地是通过一连结部分(linking moiety)连结到彼此。当所述连接部份是一寡聚部分时,所述多官能基的基团是一寡聚多官能基可固化材料。

[0091] 普遍用于积层制造中及用于数个当前实施例的一些中的示例性的可固化材料是丙烯酸材料。

[0092] 贯穿本文,丙烯酸材料一词集合地含括具有一个或更多个丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯,丙烯酰胺及/或甲基丙烯酰胺基团的材料。

[0093] 如本文中所描述地被包括在所述第一及第二配方中的所述可固化材料,可以通过由每个材料在被硬化时提供的数个性质被界定。即是说,所述数个材料可以通过暴露于一固化条件时,举例而言,在聚合时被形成的一材料的数个性质被界定。这些性质(例如,玻璃转化温度,HDT)是当单独固化任何被描述的数个可固化材料时被形成的一聚合材料的性质。

[0094] 如本文中所使用的,“固化”及“硬化”等词汇中的各者描述一过程,在所述过程中一配方被硬化。此词汇含括(数个)单体及/或(数个)寡聚物的聚合及/或数个聚合物链的交联(在固化前存在的一聚合物的交联或在所述数个单体或数个寡聚物的一聚合中形成的一聚合材料的交联)。一固化反应或一硬化的一产物因此典型地是一聚合材料且在一些案例中是一交联聚合材料。

[0095] 如本文中所使用的部分固化或硬化含括并未抵达完成的一固化或硬化过程,亦即,举例而言,被实现到少于100%或少于90%或少于80%或更少的(如下文所界定的)一硬化程度的一过程。被部分固化的一材料可以停留在一液态果冻状态(liquid-jelly state)。如本文中所使用的完成固化或硬化,是固化或硬化到至少80%、或至少90%或约100%的一程度,举例而言,是导致一被固体化的材料的一固化或硬化过程。

[0096] 如本文中所使用的,一“硬化程度”代表固化被实现的程度,亦即,可固化材料经历聚合及/或交联的程度。当一可固化材料是一可聚合材料时,此词汇含括在暴露于一固化条件时,在一配方中的所述可固化材料经历聚合及/或交联的一莫耳百分比;及/或聚合及/或交联被实现的程度,举例而言,链延长及/或交联的程度。判定一聚合程度可以通过本领域一般技术人员所知的方法被执行。

[0097] 如本文中所使用的,一“生坯物件”是通过一积层制造(AM)程序被形成的一物件,所述物件具有仅被部分硬化或固体化的至少一部份,且需要额外的硬化以获得一完全固体化的物件。

[0098] 于本文中,在本文中也可为可互换地称为“固化条件”或“固化诱导条件”的“影响固化的一条件”或“用于诱导固化的一条件”等词汇描述一条件,当所述条件被施加到含有一可固化材料的一配方时,诱导(数个)单体及/或(数个)寡聚物的聚合及/或数个聚合物链的交联。这样的一条件可以包括,举例而言,如下文中所描述的,对所述(数个)可固化材料施用一固化能量,及/或将所述(数个)可固化材料与化学反应性成分比如催化剂、共催化剂(co-catalysts)及活化剂接触。

[0099] 当诱导固化的一条件包括一固化能量的应用时,“暴露于一固化条件”一词意味着所述数个被配发的层体被暴露于所述固化能量且所述暴露典型地是通过将一固化能量施加到所述数个被配发的层体而被执行。

[0100] 一“固化能量”典型地包括辐射的施加或热的施加。

[0101] 视要被固化的材料而定,所述辐射可以是电磁辐射(例如,紫外线或可见光)或电子束辐射,或超声波辐射或微波辐射。辐射(或辐射照射)的应用是通过一适宜的辐射源而被实现。举例而言,如本文中所描述的,一紫外线灯或可见光灯或红外线灯或氙气灯(Xenon lamp)可以被应用。

[0102] 在暴露于辐射时经历固化的一可固化材料或系统在本文中被可互换地称为“可光聚合”或“可光活化”或“可光固化”。

[0103] 在本文中描述的任何实施例的一些中,一可固化材料是一可光聚合材料,所述可光聚合材料如本文中所描述的,在暴露于辐射时聚合或经历交联,且在一些实施例中,所述可固化材料是一可紫外线固化的材料,如本文中所描述的,所述可紫外线固化的材料在暴露于紫外-可见光辐射 (UV-vis radiation) 时聚合或经历交联。

[0104] 在一些实施例中,如本文中所描述的一可固化材料包括一可聚合材料,所述可聚合材料经由光诱发自由基聚合 (photo-induced radical polymerization) 而聚合。

[0105] 当所述固化能量包括热时,所述固化在本文中及在本领域中也称为“热固化”及包括热能的应用。如本文中所描述的,热能的应用可以是举例而言,通过加热所述数个层体将被配发于其上的一接收介质或加热容纳所述接收介质的一腔室而被实现。在一些实施例中,所述加热是使用一电阻加热器而被实现。

[0106] 在一些实施例中,所述加热是受以热诱导辐射 (heat-inducing radiation) 照射所述数个经配发层体影响。这样的辐射照射可以举例而言,通过被操作以将辐射发射至所述被配发的层体上的一红外线灯或氙气灯而被实现。

[0107] 在暴露于热时经历固化的一可固化材料或系统在本文中被称为“可热固化”或“可热活化”或“可热聚合”。

[0108] 一些可固化材料可以经由热及/或光诱导固化而被硬化。

[0109] 在本文中描述的任何实施例的一些中,数个当前实施例的所述方法使用一配方系统,所述配方系统包括两个或更多个建构材料配方(例如,两个或更多个建模材料配方),所述建构材料配方是被配发及被暴露于一固化条件,使得所述数个建构材料配方中的至少一者在所述积层制造程序中仅部分被固化或不被固化。可选地,所述物件的固化可以在一后期处理程序中被完成,例如,通过热固化或通过所述物件保持在室温条件中持续一段被界定的时间段,例如,将所述物件暴露于室温,持续一预先决定的时间段(一预先决定的小时数)。根据一些示例性实施例,所述系统可以包括一第一建构材料配方(在本文中也称为可互换地称为一第一建模材料配方或称为一反应性配方)及一第二建构材料配方(在本文中也称为可互换地称为一第二建模材料配方或称为一非反应性配方),所述第一建构材料配方包括一个或更多个可固化材料及一引发剂,所述引发剂在暴露于一固化条件(一第一固化条件)时促进在所述配方中的所述数个可固化材料的硬化,所述第二建构材料配方包括(数个)可固化材料,所述(数个)可固化材料不具有引发剂,或具有在暴露于所述固化条件(例如,所述第一固化条件)时对促进所述(数个)可固化材料的硬化是非活化的或是部分活化的一引发剂。

[0110] 在一些示例性实施例中,所述物件被配置以被部分固化或不被固化的数个部分是以所述第二建构材料配方被形成,且所述物件被配置以经所述积层制造程序被完全固化的数个部分是以所述第一建构材料配方被形成。在一些示例性实施例中,所述部分被固化的程度可以基于可控制地将所述物件被配置以部分固化或不被固化的一部分与所述第一建构材料配方或与另一反应性配方掺杂而被控制。所述掺杂的程度可以界定固化的程度。

[0111] 根据一些示例性实施例,所述积层制造方法包括以所述第二建构(例如,建模)材料配方形成所述物件的一核心,及以所述第一建构(例如,建模)材料配方形成所述物件的一壳层或表面。可选地,所述核心可以在所述后期处理程序中,通过暴露于一第二固化条件(例如,热固化或通过所述物件暴露于室温持续一经界定的时间段)被进一步固化。

[0112] 在一些示例性实施例中,所述系统及方法是被应用以预防数个物件在积层制造时卷曲或变形。在一些示例性实施例中,所述系统及方法是被应用以改进数个透明建模材料的透明度。光引发剂可能将一不想要的色调(tint)添加到所述数个透明建模材料。可选地,通过减少所述光引发剂的浓度,所述着色(tinting)可以被显著减少或被避免。在一些示例性实施例中,所述系统及方法是被应用以改善流通量。具有所述第二建构(例如,建模)材料配方的积层制造可以减少在所述积层制造程序中累积的温度。典型地,在所述积层制造程序中的所述扫描速度是由于所述温度累积而受限,因为一般而言,将被建构的所述物件维持在一被限定的温度范围,以减少导致变形的内部应力是可欲的。基于被达成的所述被减低的温度,所述扫描的所述速度及所述流通量可以被增加。

[0113] 在所述积层制造程序时仅部分固化所述材料的一缺点是,这可能导致所述被列印的像素的涂污,及因此导致不良的列印品质。根据一些示例性实施例,此缺点是通过在所述积层制造程序中完全固化所述物件的一部分及部分固化或不固化其它的(多个)部分而被避免。

[0114] 在一些示例性实施例中,被完全固化的所述部分是所述物件的一外部部分,例如,所述物件的一层体的一周界(perimeter),且被部分固化的所述部分是所述物件的一内部部分,例如,被所述层体的所述周界包裹的,所述层体的一内部部分。可选地,所述外部部分形成被列印的所述物件的一壳层,且被部分固化或未固化的所述内部部分形成被列印的所述物件的一核心。在一些实施例中,所述壳层包覆所述核心。在一些实施例中,所述核心是被所述壳层至少部分地包覆。可选地,所述壳层可以是厚度为一个被列印的体素的一薄涂层,或可以是厚度为0.1毫米至2毫米的一涂层,例如,厚度为0.15毫米至0.3毫米,或是0.3毫米。所述厚度可以基于被列印的所述物件的尺寸及形状被改变,及有时可以比2毫米更厚。

[0115] 为了更好地理解如在附图的图5A至14中被绘示的,本发明的一些实施例,首先参考如被绘示于图1至4B中的用于三维列印的一喷墨列印系统的构造及运作。

[0116] 根据本发明的一些实施例的,适于一物件112的积层制造的一喷墨列印系统100的一代表性的及非限制性的示例被绘示在图1中。喷墨列印系统100可以包括喷墨列印机114,所述喷墨列印机114具有数个配发头116。每个配发头优选地包括一个或更多个喷嘴122的一阵列,一液态建构材料经由所述阵列通过喷墨科技被配发。可选地且优选地,一建构材料供给系统或设备130包括:建构材料容器或建构材料盒,且在列印中将数个建构材料配方供给至数个配发头116。每个配发头116可以被指定用于配发用于形成支撑结构115的一个或更多个类型的支撑材料,所述支撑结构115用于物件112。可选地,一个配发头116可以经由在阵列122中的一第一组的数个喷嘴配发一第一建构材料配方,且经由阵列122中的一第二组的数个喷嘴配发一第二建构材料配方。虽然在图1的代表性示例中,绘示了四个配发头116,喷墨列印机114可以可选地包括更少的或更多的配发头116是被预期的。

[0117] 喷墨列印机114可以亦包括一固体化系统124,例如,硬化装置。所述固体化系统124可以包括任何配置以发射光、热等且可选地且优选地硬化一个或更多个所述建模材料及所述支撑材料的装置。举例而言,固体化系统124可以包括一个紫外线(UV)灯,所述紫外线灯可以固化或者固体化所述建模材料及可选地固化或者固体化所述支撑材料。在一些示例性实施例中,喷墨列印机114进一步包括一调平装置132。例如,一滚轮。调平装置132可以

配置以在接续的层体于一当前层体上形成前矫直、调平及/或建立所述当前层体的一经界定的层体厚度。

[0118] 数个配发头116、固体化系统124及调平装置132可以被安装在所述喷墨列印机114的一框架或区块(block) 128上,所述框架128是优选地可操作以在一托盘180上方交互移动,所述托盘180作为工作表面。在本发明的一些实施例中,固体化系统124及调平装置132是被安装在区块128中,而使得固体化系统124及调平装置132跟随于所述数个配发头116后,以至少部分地固体化(例如,固化)刚由所述数个配发头配发的所述材料。可选地,托盘180是被配置以在一个或更多个方向上移动,所述区块128在所述一个或更多个方向中是静止的。

[0119] 一计算机化控制器152控制使用喷墨列印机114的制造,且可选地及优选地也控制供给系统330。控制器152典型地包括一个或更多个电子回路,所述电子回路是配置以执行所述数个控制操作。所述控制器152优选地与一资料处理器154通信,所述资料处理器154传输有关数个制造指令的数字资料,所述数个制造指令是基于计算机物件资料,例如,以前述的数个格式中的任何一个(例如,STL)被呈现在一计算机可读介质上的一计算机辅助设计(CAD)配置。典型地,所述控制器152控制被施加到每个配发头或喷嘴阵列的电压及在个别的所述列印头中的所述建构材料的温度。

[0120] 一旦所述制造资料被加载到控制器152,所述控制器152可以在没有使用者介入的情况下运作。在一些实施例中,控制器152自操作者接收额外的输入,例如,使用资料处理器154或使用与控制器152通信的一使用者界面106,例如,附有一键盘,一触摸屏等的一显示器,自操作者接收额外的输入。举例而言,控制器152可以作为额外输入,接收一个或更多个建构材料类型及/或属性,比如但不限于,颜色、特性失真及/或转变温度、黏滞性、电性质、磁性质。其它属性及数个属性的数个群组也是被预期的。

[0121] 适于用于根据本发明的一些实施例的一物件的积层制造的一系统101的代表性及非限定性示例被绘示在图2A至2C中。图2A至2C绘示系统101的一俯视图(图2A)、一侧视图(图2B)及一等角视图(图2C)。

[0122] 在当前数个实施例中,系统101包括一托盘180及数个喷墨列印头116,每个所述喷墨列印头116具有多个分离的喷嘴。托盘180可以具有一圆盘的一形状或可以是环状的。只要所述托盘180可以绕一垂直轴被旋转,非圆形的形状也是已被预期的。

[0123] 托盘180及数个喷墨列印头116是可选地及优选地被安装以允许托盘180及数个喷墨列印头116之间的一相对旋转运动。这可以通过(i)配置托盘180相对于数个喷墨列印头116绕一垂直轴14旋转,(ii)配置数个喷墨列印头116相对于托盘180绕垂直轴14旋转,或(iii)配置托盘180及数个喷墨列印头116皆绕垂直轴14但以不同旋转速率旋转(例如,以相反方向旋转),而被达成。虽然下文的数个实施例是特别强调配置(i)而被描述,其中所述托盘是被配置以相对于数个喷墨列印头116绕垂直轴14旋转的一旋转托盘,应被了解的是,本应用也预期了配置(ii)及(iii)。在本文中被描述的数个实施例的任何一个可以被调整以适用于配置(ii)及(iii)中的任何配置,及被提供以本文中所描述的细节的本领域一般技术人员,将知道如何作出这样的调整。

[0124] 在下文的描述中,平行于托盘180及自轴14向外指的一方向被称为径向方向r,平行于托盘180及垂直于所述径向方向r的一方向在本文中被称作方位角方向 ϕ (azimuthal

direction ϕ), 及垂直于托盘180的一方向在本文中被称为垂直方向z。

[0125] 如本文中所使用地, “径向位置”一词意指在距轴14有一特定距离处在托盘180上或托盘180上方的一位置。当本词汇连接到一系列印头而被使用时, 本词汇意指所述列印头的一位置, 所述列印头在距轴14有一特定距离处。当本词汇连接到托盘180上的一个点而被使用时, 本词汇对应于属于数个点的一轨迹 (locus) 的任何点, 所述轨迹是半径为距轴14的所述特定距离及中心位于轴14处的一圆圈。

[0126] 如在本文中所使用地, “方位角位置”一词意指相对于一预先决定的参考点处于一特定方位角的, 在托盘180上或在托盘180上方的一位置。因此, 径向位置意指属于数个点的一轨迹的任何点, 所述轨迹是相对于所述参考点形成特定方位角的一直线。

[0127] 如本文中所使用地, “垂直位置”一词意指在一平面上的一位置, 所述平面在一特定点横断所述垂直轴14。

[0128] 托盘180作为三维列印的一支撑结构。一个或数个物件在其上被列印的所述工作区域典型地, 但非必然地, 小于托盘180的总面积。在本发明的一些实施例中, 所述工作区域是环形的。所述工作区域被展示于26。在本发明的一些实施例中, 托盘180在物件的形成过程当中始终朝相同方向持续旋转, 及在本发明的一些实施例中, 托盘在物件的形成过程当中 (例如, 以一振荡的方式) 反转旋转的方向至少一次。托盘180可选地及优选地是可移除的。移除托盘180可以是为了系统101的维护, 或者, 若需要, 为了在列印一新物件前替换所述托盘。在本发明的一些实施例中, 系统101具有一个或更多个不同的替换托盘 (例如, 数个替换托盘的一套组), 其中两个或更多个托盘被指定给不同类型的物件 (例如, 不同重量) 不同运作模式 (例如, 不同旋转速度) 等。如所欲地, 托盘180的所述替换可以是手动的或自动的。当自动替换被应用时, 系统101包括一托盘替换装置36, 配置用以自托盘180在数个列印头116下方的位置移除所述托盘180及以一替换托盘 (未展示) 替代所述托盘180。在图2A的代表性绘示中, 托盘替换装置36被例示为一驱动器 (drive) 38, 所述驱动器38具有被配置以拉动托盘180的一可移动臂部40, 但其它类型的托盘替换装置也是被预期的。

[0129] 所述列印头116的数个例示性实施例在图3A至3C中被绘示。这些实施例可以为任何上文描述的所述增材制造系统而被应用, 包括但不限于喷墨列印系统100及系统101。

[0130] 图3A至3B绘示具有一个 (图3A) 及两个 (图3B) 喷嘴阵列122的一系列印头116。在所述阵列中的所述数个喷嘴优选地是被线状地沿着一条直线排列。在一特定的列印头具有两个或更多个线状喷嘴阵列的数个实施例中, 所述数个喷嘴阵列可选地及优选地可以是平行于彼此。

[0131] 当类似于喷墨列印系统100的一系统被应用时, 所有的列印头116是可选地及优选地在它们沿着所述扫描方向的位置彼此错开之下, 沿着所述分度方向被定向。

[0132] 当类似于系统101的一系统被应用时, 所有的列印头116是可选地及优选地在它们的方位角位置彼此错开之下, 被径向 (平行于所述径向方向) 地定向。因此, 在这些实施例中, 不同列印头的所述数个喷嘴阵列并非平行于彼此, 而是彼此呈一角度, 所述角度约略等于所述数个个别的列印头之间的所述方位角的偏移。举例而言, 一个列印头可以被径向地定向及被定位于方位角位置 ϕ_1 , 及另一个列印头可以被径向地定向及被定位于方位角位置 ϕ_2 , 在此示例中, 所述两个列印头之间的所述方位角偏移是 $\phi_1 - \phi_2$, 及所述两个列印头的所述线状喷嘴阵列之间的角度也是 $\phi_1 - \phi_2$ 。

[0133] 在一些实施例中,两个或更多个列印头可以被组装到数个列印头的一区块,在该案例中所述区块的所述数个列印头典型地是彼此平行的。包括数个喷墨列印头116a、116b、116c的一区块被绘示在图3C中。

[0134] 在一些实施例中,系统101包括一稳定结构30,所述稳定结构30被定位在数个列印头116下方,使得托盘180在稳定结构30及数个列印头116之间。稳定结构30可以用于预防或减少当数个喷墨列印头116运作时可能发生的托盘180的振动。在数个列印头116绕着轴14旋转的配置中,稳定结构30优选地也旋转,而使得稳定结构30总是直接位于数个列印头116下方(托盘180在数个列印头116及托盘180之间)。

[0135] 托盘180及/或数个列印头116是可选地及优选地被配置以沿着所述垂直方向z,平行于垂直轴14移动,以便改变托盘180及数个列印头116之间的垂直距离。在所述垂直距离是通过沿着所述垂直方向移动所述托盘180而被改变的配置中,稳定结构30优选地也与托盘180一起垂直地移动。在所述垂直距离是由数个列印头116沿着所述垂直方向改变,同时保持托盘180的所述垂直位置固定的配置中,稳定结构30也被保持于一固定的垂直位置。

[0136] 所述垂直移动可以通过一垂直驱动器28而被确立。一旦一层体被完成,托盘180与数个列印头116之间的所述垂直距离可以,根据随后要被列印的所述层体的所欲的厚度,通过一预先决定的垂直步进(vertical step)被增加(例如,托盘180相对于数个列印头116被降低)。所述程序被重复以以一分层的方式形成一个三维物件。

[0137] 在本发明的一些实施例中,系统101进一步包括一个或更多个调平装置32,所述调平装置32可以被制造为一滚轮或一刀片。调平装置32用于在接续的层体于新形成的层体上被形成前,矫直所述新形成的层体。在一些可选的实施例中,调平装置32具有一锥形滚轮(conical roller)的形状,所述锥形滚轮被定位以使其对称轴34相对于托盘180的所述表面是倾斜的且其表面平行于所述托盘的所述表面,此实施例被绘示于系统101的所述侧视图(图2B)中。

[0138] 所述锥形滚轮可以具有一锥体(cone)或一圆锥台(conical frustum)的形状。

[0139] 所述锥形滚轮的开启角度是优选地被选择,使得所述锥体在沿着所述锥体的轴34的任何位置处的半径与该位置与轴14之间的距离之间有一固定比例。此实施例允许滚轮32有效率地调平所述数个层体,因为当所述滚轮旋转时,在所述滚轮的所述表面上的任何点p具有一线性速度(linear velocity),所述线性速度与所述托盘在点p垂直下方的一点处的所述线性速度成比例(例如,相同)。在一些实施例中,所述滚轮具有一圆锥台的一形状,所述圆锥台具有一高度h、在距轴14的最近距离处有一半径 R_1 及在距轴14的最远距离处有一半径 R_2 ,其中所述参数h、 R_1 及 R_2 满足关系 $R_1/R_2 = (R-h)/h$ 及其中R是所述滚轮距轴14最远的距离(举例而言,R可以是托盘180的半径)。

[0140] 在本发明的一些实施例中,数个列印头116被配置以沿着所述径向方向r相对于托盘交互地移动。这些实施例在数个列印头116的所述数个喷嘴阵列122的长度比托盘180上的所述工作区域26沿所述径向方向的宽度短时是有用的。数个列印头116沿着所述径向方向的移动可选地及优选地是由控制器152控制。

[0141] 系统100及101中的任何一者可以可选地且优选地包括一固体化装置124,所述固体化装置124可以包括任何配置以发射可以造成所述被沉积的材料硬化的光、热等的装置。举例而言,固体化装置124可以包括一个或更多个辐射源。所述辐射源可以是,举例而言,一

紫外线或可见光或红外线灯,或其它电磁辐射源,或电子束源,视所使用的建模材料配方而定。所述辐射源可以包括任何类型的辐射发射装置,包括但不限于,发光二极管(LED)、数位光处理(DLP)系统、电阻灯等。在本发明的一些实施例中,固体化装置124用于固化或固体化所述建模材料配方,例如,所述建模材料及所述支撑材料。

[0142] 在系统100及101的任一者中,所述数个喷墨列印头的所述运作及可选地及优选地系统的一个或更多个其它元件的运作,例如所述托盘的移动、所述供给系统的运作、所述调平装置及/或所述固体化装置的启用、停用、施加的电压及沿着所述垂直及/或水平方向的位置等,是由一控制器152控制。所述控制器可以具有一电子回路及可由所述回路读取的一非易失性存储介质,其中所述存储介质储存数个程式指令,当被所述回路读取时,所述数个程式指令造成所述回路执行如下文中进一步详述的数个控制操作。

[0143] 所述控制器优选地与一资料处理器或主计算机154通信,所述资料处理器或主计算机154传输有关基于计算机物件资料的数个制造指令的数字资料,例如:在一计算机可读介质上以一标准镶嵌语言(STL)或一立体光刻轮廓(SLC)格式、虚拟现实建模语言(VRML)、积层制造档案(AMF)格式、图形交换格式(DXF)、多边形档案格式(PLY)或适于计算机辅助设计(CAD)的任何其它格式表示的一计算机辅助设计配置。典型地,所述控制器控制被施加到每个配发头或喷嘴阵列的所述电压及在个别的所述列印头中的所述建构材料配方的温度。一般地,控制器152控制数个列印头成层地配发建构材料配方的数个微滴,以便列印一三维物件。在系统101中,控制器152可选地且优选地控制所述数个列印头在所述托盘选转时配发所述数个微滴。

[0144] 在一些实施例中,所述控制器自操作者接收额外的输入,例如,使用资料处理器154或使用与所述控制器通信的一使用者界面116。使用者界面116可以属于本领域中已知的任何类型,比如,但不限于一键盘、一触摸屏等。举例而言,控制器152可以作为额外输入,接收一个或更多个建构材料类型及/或属性,比如但不限于,颜色、特性失真及/或转变温度、黏滞性、电性质、磁性质。其它属性及数个属性的数个群组也是被预期的。

[0145] 所述物件资料格式典型地是根据一笛卡尔座标系统被建构。在这些案例中,当系统101被应用,计算机154优选地执行一程序,用于将所述计算机物件资料中的每个切片的所述数个座标自一笛卡尔座标系统转换至一极座标系统。计算机154可选地及优选地依照经转换的座标系统传输所述数个制造指令。替代地,计算机154可以依照由所述计算机物件资料提供的原始座标系统传输所述数个制造指令,在此案例中,所述座标的转换是由控制器152的所述回路执行。

[0146] 所述座标转换允许在一旋转中的托盘上的三维列印。在系统101中,并非所述数个列印头位点(head points)的所有所述数个喷嘴在相同时间内在托盘180上覆盖相同的距离。所述座标的转换可选地及优选地被执行,以确保在不同径向位置有相等量的过量建构材料配方。根据本发明的一些实施例的,座标转换的数个代表性示例被提供于图4A至4B中,图4A至4B展示一物件的三个切片(每个切片对应于所述物件的一不同层体的数个制造指令),图4A以笛卡尔座标系统绘示一切片,及图4B绘示对所述个别切片应用一座标转换后的相同切片。

[0147] 一些实施例考虑到通过自不同配发头配发不同材料配方来制造一物件。这些实施例,除其它以外,提供自一给定数量的建构材料配方选择数个材料配方及界定被选择的材

料配方的数个所欲的组合及它们的性质的能力。根据当前的数个实施例,每个材料配方的所述沉积对于所述层体的数个空间地点被界定,以达成通过不同的建构材料配方占据不同的三维空间地点,或达成通过两个或更多个不同的建构材料配方占据基本上相同的三维地点或相邻的三维地点,以允许所述层体中的所述数个建构材料配方的沉积后空间性组合,从而在各自的地点或数个地点形成一复合材料配方。

[0148] 数个建模材料配方的任何沉积后组合或混合是被预期的。举例而言,一旦一特定材料配方被配发,所述材料配方可能保存其原始性质。然而,当所述特定材料配方与被配发于相同的或邻近的地点的另一个建模材料配方或其他被配发的材料配方被同时配发时,具有与被配发的数个材料配方不同的一性质或数个性质的复合材料配方被形成。

[0149] 当前的数个实施例因此允许一广范围的材料配方组合的沉积,及根据用以特征化一物件的每个部份的所欲的数个性质的,在所述物件的数个不同部分由数个材料配方的多个不同组合组成的所述物件的制造。

[0150] 关于适于当前数个实施例的一积层制造系统的原理及运作的进一步的细节见于美国专利申请公开第20100191360号及第20170173886号,其内容通过引用被并入本文中。

[0151] 在详细解释本发明的至少一个实施例前,应被了解的是,本发明在其应用上不必然受限于在下文的描述中提出的及/或在附图中例示的元件及/或方法的构造及安排的细节。本发明能够有其它实施例或以各种方式被实践或实行。

[0152] 现在参考图5A及5B,图5A及5B分别展示一物件的一截面图的简化示意图与所述物件的一单一层体的一俯视图,两者皆是根据一些示例性实施例;所述物件被制造为具有被一壳层包裹的一核心;所述核心由一非反应性建构配方填充,所述壳层由一反应性建构材料配方形成。根据一些示例性实施例,一物件112可以包括由一第二建构(例如,建模)材料配方或一非反应性配方形成的一核心210及由一第一建构(例如,建模)材料配方或一反应性配方形成的一壳层220,所述核心210是配置以在所述积层制造程序中被部分固化,所述壳层220是配置以在所述积层制造程序中被完全固化。可选地,一个或更多个支撑结构115可以被形成以支撑物件112。所述支撑结构可以通过在所述积层制造程序中的固化而被固体化。根据一些示例性实施例,核心210在所述积层制造程序中是被保持在一半固体化状态,例如,液态果冻状,而壳层220是在所述积层制造程序中被固体化。

[0153] 现在参考图5B,根据一些示例性实施例,在所述积层制造程序中,一层体113可以被列印而具有由所述第一建构(例如,建模)材料配方形成的一外部区域221及由第二建构(例如,建模)材料配方形成的一内部区域211,所述外部区域221可以界定层体113的一周界,所述内部区域211由所述外部区域221至少部分包裹。根据一些示例性实施例,形成物件112的数个层体是以类似于包括外部区域221及内部区域211两者的层体113的一种方式被形成。所述数个层体可以可选地形成壳层220及核心210。壳层220可以被界定以密封核心210。在其它示例性实施例中,物件112可以不被壳层220完全密封。外部区域221的一厚度可以被界定以具有一个经列印的体素的一厚度或0.1至2毫米的一厚度,例如0.3至1毫米或0.3毫米。

[0154] 可选地,被施用以形成外部区域221的所述第一建构(例如,建模)材料配方是反应性的且包括一光引发剂。如此,所述第一建构材料配方基于一固化程序,例如,在所述积层制造程序中照射的紫外线辐射,而固体化。在一些示例性实施例中,内部区域211是以所述

第二建构(例如,建模)材料配方被形成,所述第二建构(例如,建模)材料配方可以包括相对低浓度的光引发剂或没有光引发剂,且可能不随所述辐射照射,例如,在所述积层制造程序中被照射的所述紫外线辐射而固体化,或不随所述辐射照射而完全固体化。相较之下,由数个内部区域211形成的核心210可以在一后期处理程序,例如,热固化程序中被固体化。在一些示例性实施例中,在内部区域211的所述配方中的光引发剂的一浓度可以是在0.02重量百分比至0.1重量百分比之间,而在外部区域221的配方中的光引发剂的浓度可以是在2重量百分比至5重量百分比之间。

[0155] 在一些示例性实施例中,被用于形成内部区域211的所述第二建构(例如,建模)材料配方在被固化时是易于收缩的。第二建构(例如,建模)材料配方在被硬化时可能举例而言,具有高于物件112在列印时的稳定态温度的一列印温度的一玻璃转化温度及/或热变形温度,例如,50℃至90℃或高于70℃。

[0156] 图6A及6B分别展示一物件的一截面图的简化示意图与所述物件的一单一层体的一俯视图,两者皆是根据一些示例性实施例。所述物件被制造为具有一核心,所述核心由非反应性配方(例如,如本文中所描述的一第二配方的一子配方,或如本文中所描述的一第二配方)填充,与一反应性配方(例如,分别是如本文中所描述的一第二配方的另一子配方,或是如本文中所描述的一第一配方)颤动并由另一反应性配方(如本文中所描述的一第一配方)包裹。在一些示例性实施例中,核心210被固体化的一程度可以通过选择性地以所述第一建构材料配方或其它一反应性配方(例如,如本文中所描述的所述第二配方的一子配方)的数个液滴215颤动内部区域211而被控制。在一些示例性实施例中,颤动的一浓度是适应物件112或层体113的几何结构,因此物件112或层体113可以被固体化至比其它数个部分更高的一程度。

[0157] 图7是根据一些示例性实施例的,被密封在支撑材料中的一物件的一剖面图的一简化示意图。根据一些示例性实施例,支撑材料115被应用以形成密封物件112的一壳层218,所述物件112是以一非反应性配方形成。以支撑材料形成的壳层218是在物件112的外部且可以是牺牲的,例如,在对具有支撑材料115的物件112进行后期处理后被移除。支撑材料115可以在所述积层制造程序中被完全固化。

[0158] 图8是根据一些示例性实施例的,制造具有减少的不对称收缩的一物件的一示例性方法的一简化流程图。根据一些示例性实施例,被与一喷墨列印系统连结的一资料处理器是被配置以接收物件资料,并界定所述物件周围的一壳层的几何结构(方块310)。界定所述壳层的几何结构可以包括界定所述壳层的一厚度。可选地,所述厚度可以被选择性地界定,以基于所述物件的所述几何结构而变化。所述壳层可以是所述物件的一体积的部份,或可以自外于所述物件及被配置以在所述积层制造程序的尾声被移除。在一些示例性实施例中,在所述核心中的一所欲的固体化程度也可以被界定(方块320)。所述核心可以由非反应性配方(如本文中所描述的一第二配方)或反应性及非反应性配方的一组合(例如,如本文中所描述的一第一配方及第二配方,或如本文中所描述的第二配方的数个配方)形成。所述核心的固体化的所述程度可以基于在所述核心中添加一体积百分比的所述反应性配方而被选择性地界定。

[0159] 在一些示例性实施例中,包括所述被界定的壳层与核心的所述物件的所述模形被分为数个可列印层体(方块330)。在列印时,所述列印机选择性地每层沉积所述反应性配

方,所述非反应性配方及支撑材料(方块340)。可选地,所述层体被调平(方块350)及接着被固化(方块360)。此程序可以持续直到所有的所述数个层体被建构(方块370)。在所述层体建构程序的尾声,于一第二固化条件(例如,热后期处理)的暴露(方块380)可以被执行以完成所述物件的固体化,例如,所述核心的固体化。热后期处理可以包括举例而言,在自100℃至250℃,或自150℃至250℃的一温度加热所述物件1至10小时。热后期处理可以逐渐地被执行,所述逐渐执行是通过加热至在上文所指示的范围中的一第一温度,持续一第一时间段(例如,1至4小时)接着加热至高于所述第一温度的一第二温度,持续一第二时间段(例如,1至4小时)及可选地加热至一第三,第四温度等,持续数个额外的时间段。当所述支撑材料存在时,所述支撑材料可以在暴露于所述第二固化条件之前或之后被移除(方块390)。替代地,所述第二固化条件可以是所述物件暴露于室温,例如,15℃至30℃,持续一被界定的时间段,例如,1至48小时。

[0160] 图9是根据一些示例性实施例的,用于三维列印的一示例性喷墨列印系统的一简化方块图。根据一些示例性实施例,一喷墨列印系统200可以类似于喷墨系统100,但具有数个调适,以配置所述系统使用根据数个当前实施例的数个材料列印(例如,如本文中所描述的,具有一相对高的热变形温度,或者倾向于因以固体化系统124固体化而收缩的数个材料,形成数个透明物件的数个材料,及数个当前实施例对其有利的任何其它的材料及/或方法)。根据一些示例性实施例,优选地一建构材料供给系统或装置130' 含有:具有为一非反应性配方(如本文中所描述的一第二配方)的建构(例如,建模)材料配方的至少一容器或盒及具有为一反应性配方(如本文中所描述的一第一配方)的建构(例如,建模)材料的另一容器或盒。根据一些示例性实施例,一资料处理器154' 是被配置以获得计算机物件资料及配置以计算界定物件112的一壳层及一核心的计算机数字资料。所述壳层的一厚度可以以资料处理器154' 基于物件112的形状、物件112的尺寸及被选择以制造物件112的材料而被界定。在一些示例性实施例中,用于在所述核心中如本文中所描述地颤动一反应性配方的数个参数也是由资料处理器154' 也基于物件112的形状、物件112的尺寸及被选择以制造物件112的材料而界定。用于颤动的数个参数包括被颤动的材料的体积百分比,及也可以包括用于颤动的图样。可选地,被颤动的材料的所述体积百分比可以对于不同的数个层体是不同的,及可以适合于物件112的所述形状。可选地,被颤动的材料的所述图样可以对于不同的数个层体是不同的。在一些示例性实施例中,资料处理器154' 可以亦被配置以在由一反应性配方形成的,物件112的所述核心中界定一网状结构或数个柱状物的一阵列。根据一些示例性实施例,喷墨列印系统200额外地包括一加热腔室190,所述加热腔室190配置以接收以喷墨列印机114列印的物件112并在所述积层制造程序的尾声,后期处理所述物件。

[0161] 图10是基于一些示例性实施例,用于要被列印的一弯曲杠模型的一示例性像素图。在所展示的所述像素图中,所述核心包括92体积百分比的一非反应性配方(显示为红色),例如,如本文中所描述的一第二配方的一子配方,所述非反应性配方被以8体积百分比的一反应性配方(显示为蓝色)颤动,例如,如本文中所描述的一第二配方的另一子配方。在一些示例性实施例中,所述非反应性配方可以是TangoBlack™的一经修改配方,且所述反应性配方可以是VeroWhite™,两者皆可自得Stratasys® Ltd.,以色列。所述壳层(以绿色展示)可以形成自一配方,所述配方在被硬化时提供一相对高HDT的材料。在所展示的示例中,所述壳层是形成自作为一示例性的第一配方的RGD515™,所述RGD515™亦可自得

Stratasys® Ltd., 以色列。可选地, RGD515™提供改进的冲击抗性。

[0162] 示例性的配置及建模材料配方:

[0163] 根据上文所描述的数个配置, 数个当前实施例的所述积层制造应用一配方系统, 所述配方系统包括一第一建构(例如, 建模)材料配方(在本文中也称为一第一配方)及一第二建构(例如, 建模)材料配方(在本文中也称为一第二配方), 所述第一建构(例如, 建模)材料配方对一第一固化条件是反应性的, 所述第二建构(例如, 建模)材料配方对一第一固化条件是非反应性的或部分反应性的, 且所述积层制造是在控制所述数个固化参数, 使得当暴露于一第一固化条件时, 所述第一配方硬化, 而所述第二配方保持未固化或部分硬化时被实现。

[0164] 在本文中描述的任何实施例的一些中, 所述第一及第二建构材料配方中的每个是一建模材料配方, 所述建模材料配方形成所述最终物件。

[0165] 根据本发明的一些实施例, 在所述数个被配发的层体中的至少一部份中, 所述第一及第二配方是如本文中所描述地被配发及被暴露于一第一固化条件。所述第一及第二建构材料配方及所述第一固化条件被选择, 使得在所述暴露于所述第一固化条件时, 所述第一建构材料配方被硬化至比第二建构材料配方更高的一程度。所述第一及第二建构材料配方及所述第一固化条件被选择, 使得当暴露于所述第一固化条件时, 所述第一建构材料配方提供具有一高硬化程度的一被硬化的材料, 而所述第二建构材料配方并不经历固化, 或提供一材料, 所述材料具有一硬化程度, 所述硬度低于由所述第一配方提供的材料的硬化程度。

[0166] 根据本发明的一些实施例, 所述第一及第二建构材料配方及所述第一固化条件被选择, 使得当暴露于所述第一固化条件时, 所述第一配方的一硬化动力学参数高于所述第二配方的一硬化动力学参数。在一些实施例中, 所述硬化动力学参数是一流变动力学参数, 比如所述配方的黏滞性的一变化的一速率, 及/或所述配方的正切 δ 的一变化的一速率。这些动力学参数可以通过本领域一般技术人员知晓的方式被测量。

[0167] 在一些实施例中, 所述第一配方的一硬化动力学参数较所述第二配方的一硬化动力学参数高至少2倍, 或至少5倍, 或至少10倍。

[0168] 黏滞度的变化的一速率可以通过于一恒定温度及在暴露于所述第一固化条件时于数个不同时间点测量一配方的所述黏滞度而被测量。黏滞度可以举例而言, 在一布氏黏度计上被测量。

[0169] 正切 δ (Tan δ) 在本领域中也被称为“tan delta”、“tangent delta”, “损失正切 (loss tangent)”, 其意指损失模量对储存模量的一比率, 或压力及张力之间的相位滞后的正切。

[0170] 在本文中描述的任何实施例的一些中, 在暴露于所述第一固化条件时, 所述第一配方提供一材料, 所述材料的特征为如本文中所界定的一硬化程度, 所述硬化程度较在将第二配方暴露于所述第一固化条件时被形成的一材料的一硬化程度高至少50%, 或至少60%, 或至少70%, 或至少80%, 或至少90%或更多。

[0171] 在本文中描述的任何实施例的一些中, 所述第一配方是在暴露于所述第一固化条件时提供如本文中所界定的一硬化程度, 所述硬化程度是至少50%, 或至少60%, 优选地至少70%, 或至少80%, 或至少90%, 或甚至100%。举例而言, 在一些实施例中, 所述第一配方

包括一个或更多个可固化材料,所述一个或更多个可固化材料是可聚合材料,且所述硬化程度代表在暴露于所述固化条件时聚合的所述可固化材料的莫耳百分比,使得所述可聚合材料的至少50莫耳百分比、或至少60莫耳百分比、优选地至少70莫耳百分比、或至少80莫耳百分比、或至少90莫耳百分比或全部经历聚合,从而提供一被硬化的第一配方。既然所述第一配方在暴露于所述第一固化条件时经历一高程度的硬化,所述第一配方在本文中被称为一反应性配方,亦即,所述第一配方在暴露于所述第一固化条件时对硬化是反应性的。

[0172] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第二配方是使得在暴露于所述第一固化条件时,提供不多于50%的如本文中所界定的一硬化程度,或不多于40%、优选地不多于30%、或不多于20%、或不多于10%、或不多于5%,或甚至为零。举例而言,在一些实施例中,所述第二配方包括一个或更多个可固化材料,所述一个或更多个可固化材料是可聚合材料,且所述硬化程度代表在暴露于所述固化条件时聚合的所述可固化材料的莫耳百分比,而使所述可聚合材料的不多于50莫耳百分比、或不多于40莫耳百分比、优选地不多于30莫耳百分比、或不多于20莫耳百分比、或不多于10莫耳百分比、或不多于5莫耳百分比经受聚合,或无所述可聚合材料经受聚合。既然所述第二配方在暴露于所述第一固化条件时经历一低度的或为零程度的硬化,所述第二配方在本文中被称为一非反应性或部分反应性配方,亦即,所述第二配方在暴露于所述第一固化条件时对硬化是非反应性的或是部分反应性的。

[0173] 如本文中所界定的一硬化程度可以举例而言,通过判定所述第一及第二配方在暴露于所述第一固化条件时的一硬化参数而被判定或测量。

[0174] 所述硬化参数可以是举例而言,一流变参数,比如所述配方在暴露于所述第一固化条件时的所述黏滞度,及/或所述配方在暴露于所述第一固化条件时的所述损失正切(正切 δ)。

[0175] 根据本发明的一些实施例,所述第一及第二建构材料配方及所述第一固化条件被选择,使得在暴露于所述第一固化条件时,所述第一配方的一硬化参数的一变化高于所述第二配方的一硬化参数的一变化。

[0176] “在暴露于所述第一固化条件时”的背景下的“一硬化参数的一变化”意指在时间T中的,如本文中所描述的,一硬化参数的一变化,其中T代表自所述第一固化条件被施加到一被配发的层体且直到随后的层体被配发为止的时间段。

[0177] 根据本发明的一些实施例,所述第一及第二建构材料配方及所述第一固化条件被选择,使得在暴露于所述第一固化条件时,所述第一配方的一黏滞度的一变化高于所述第二配方的一黏滞度的一变化。

[0178] 根据这些实施例中的一些,所述第一配方的所述黏滞度的一变化比所述第二配方的黏滞度的变化高至少2倍、或至少5倍、或至少10倍。

[0179] 根据这些实施例中的一些,在如本文中所界定的所述时间T中,所述第一配方的所述黏滞度的变化是至少2倍,使得所述第一配方的所述黏滞度增加至少2倍或至少5倍或至少10倍。根据这些实施例中的一些,在如本文中所界定的所述时间T中,所述第二配方的所述黏滞度的变化是为零,亦即1倍,或是低于2倍,及可以是举例而言,1.1、1.2、1.3、1.4或1.5倍。

[0180] 根据本发明的一些实施例,所述第一及第二建构材料配方及所述第一固化条件被

选择,使得在暴露于所述第一固化条件时,所述第一配方的一损失正切的一变化高于所述第二配方的一损失正切的一变化。

[0181] 根据这些实施例中的一些,所述第一配方的所述损失正切的一变化是高于所述第二配方的所述损失正切的一变化至少2倍、或至少5倍、或至少10倍。

[0182] 根据这些实施例中的一些,在如本文中所界定的所述时间T中,所述第一配方的所述损失正切的变化是至少一单位,使得所述第一配方的所述损失正切增加至少一单位,或至少2单位或更多。根据这些实施例中的一些,在如本文中所界定的所述时间T中,所述第二配方的所述损失正切的变化是为零,或是低于一单位,或低于0.5单位及可以是举例而言,0.1、0.2、0.3、0.4或0.5单位。

[0183] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第一及第二配方是可固化配方,所述第一及第二配方中的每个在暴露于一适宜的固化条件时形成一被硬化的材料。

[0184] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第一配方在暴露于所述第一固化条件时硬化,且所述第二配方在暴露于所述第一条件时如本文中所描述地并不硬化,或硬化至一较少的程度,且在暴露于一第二固化条件时硬化或进一步硬化,所述第二固化条件不同于所述第一固化条件。应注意的是,在一些实施例中,所述第一配方可以在被暴露于所述第二固化条件时被进一步硬化。

[0185] 在本文中描述的任何实施例的一些中,如本文中所描述的,所述第一固化条件是光辐射,举例而言,一紫外线辐射,且所述第二固化条件是热。替代地,所述第一及第二固化条件皆是光辐射,且所述第一及第二固化条件在所述光辐射的类型及/或波长上不同。又替代地,所述第一及第二固化条件两者皆是热,且所述第一及第二固化条件在被施加的温度上不同。又替代地,如本文中所描述的,所述第一固化条件是热,且如本文中所描述的,所述第二固化条件是光辐射,举例而言,一紫外线辐射。

[0186] 在所述第一固化条件包括光辐射且所述第二固化条件包括热的数个实施例的一些中,所述第一固化条件被应用的一温度比在所述第二固化条件中被应用的温度低至少50℃或至少100℃。

[0187] 在所述第一固化条件包括热且所述第二固化条件包括光辐射的数个实施例的一些中,所述第一固化条件缺乏光辐射,亦即,没有光辐射被施加,且若所述第二固化条件包括可见光,分别的遮罩(masking)被应用。

[0188] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第一配方包括一个或更多个可固化材料,所述一个或更多个可固化材料在本文中被集体地称为一第一可固化材料。

[0189] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第二配方包括一个或更多个可固化材料,所述一个或更多个可固化材料在本文中被集体地称为一第二可固化材料。

[0190] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第一可固化材料在暴露于所述第一固化条件时经历聚合,且所述第二配方在暴露于所述第一条件时并不经历聚合或并不经历完整的聚合,或经历聚合至一程度,所述程度低于所述第一配方的一聚合程度,且在暴露于所述第二固化条件时经历聚合至一较高的程度(例如,完全聚合),所述第二固化条件不同于所述第一固化条件。应注意的是,在一些实施例中,所述第一可固化材料亦在暴露于所述第二固化条件时经历进一步聚合(至一较高程度)及/或经历交联。

[0191] 所述第一及第二配方中的各者可以进一步独立地包括一个或更多个试剂,在本文

中集合地称作引发剂,所述一个或更多个试剂促进所述数个可固化材料中的至少一些的硬化。在一些实施例中,所述数个引发剂引发数个可固化(例如,可聚合及/或可交联)材料的聚合及/或交联。

[0192] 在一般的积层制造及数个当前实施例的积层制造的背景下,一引发剂是引发及/或促进所述可聚合材料的聚合及/或交联(增加速率及/或减少所需要的能量)的一化学材料。典型地,所述引发剂产生一反应性物质种类,所述反应性物质种类引发及/或促进反应(增加反应速率及/或减少反应所需要的能量)。举例而言,自由基聚合的引发剂产生一自由基,且所述自由基的存在引发及/或促进所述自由基聚合。类似地,阳离子聚合的引发剂产生一阳离子;阴离子聚合的引发剂产生一阴离子;及其它的引发剂形成引发或促进聚合的其它物质种类。

[0193] 所述引发剂可以当接触一各自的可固化材料时对聚合是活化的,或者,没有被暴露于一固化条件对可固化材料的硬化是非活化的,举例而言,不引发或促进可聚合材料的聚合及/或交联。所述固化条件活化所述引发剂,典型地活化所述引发剂以致所述引发剂产生所述反应性物质种类,所述反应性物质种类引发及/或促进附近的各自的可聚合材料的聚合。

[0194] 由辐射照射活化的引发剂是光引发剂。由热活化的引发剂是热引发剂。引发剂可以替代地通过接触也被称为一活化剂的另一化学试剂而被化学地活化。进一步替代地,引发剂可以被由一固化条件活化,且通过接触一活化剂产生一反应性物质种类。

[0195] 一引发剂(可选地与一活化剂结合)对包括数个可固化材料的数个配方的硬化的活性(例如,对聚合及/或交联的活性)取决于对产生所述反应性物质种类的一条件的暴露,及/或取决于所述引发剂及所述数个可固化材料的相对用量或浓度。当一引发剂的浓度太低时,所述引发剂的活性由于(i)被产生的反应性物质种类的稀少的量,由于数个可固化材料的块体可能遮蔽所述固化条件及减少被产生的反应性物质种类的量,所述量可能更少;及/或(ii)在数个可固化材料的所述块体中的,产生低浓度的所述反应性物质种类,导致接触所述反应性物质种类的所述各自的可固化材料(或活化剂)的分子的量更低,所述反应性物质种类用于所述聚合过程的引发及/或促进。

[0196] 在本文中描述的任何实施例的一些中,一引发剂在能够,优选地在暴露于一适宜的固化条件时,以一浓度产生反应性物质种类时,对数个可聚合材料的聚合是活化的(及从而对包括所述可聚合材料的一配方或配方系统的硬化是活化的),所述浓度足以诱发所述数个可聚合材料的至少50%,或至少60,或至少70%的聚合。

[0197] 在本文中描述的任何实施例的一些中,一引发剂在不能够,优选地在暴露于一适宜的固化条件时不能够,以一浓度产生反应性物质种类时,对数个可聚合材料的聚合是不活化的(及从而对包括所述可聚合材料的一配方的硬化是不活化的),所述浓度足以诱发所述数个各自的可聚合材料的至少50%,或至少60,或至少70%的聚合。

[0198] 在本文中描述的任何实施例的一些中,一引发剂在,优选地在暴露于一固化条件时,以一浓度产生反应性物质种类时,被视为对数个可聚合材料的聚合是不活化的或部分活化的(及从而对包括所述可聚合材料的一配方的硬化是不活化的或部分活化的),所述浓度诱发各自的数个可聚合材料的不多于50%,或不多于40%,或不多于30%,优选地不多于20%,或不多于10%,或不多于5%的聚合,或不诱发各自的数个可聚合材料的聚合。

[0199] 如本文中所描述的,所述引发剂在不被暴露于产生一足够量的反应性物质种类的一固化条件时,及/或当以一低浓度存在时,可以对所述聚合是不活化的。

[0200] 在一些实施例中,所述引发剂在一用量下是不活化的,所述用量是在暴露于所述第一固化条件时促进至少70%的所述第二可固化材料的硬化所需要的所述引发剂的按重量计的一用量的少于50%,或少于30%,或少于10%,或少于5%,或少于1%。

[0201] 在暴露于所述第一固化条件时促进至少70%的所述第二可固化材料的硬化所需要的一引发剂的一绝对量值至少部分取决于,所述第二可固化材料的类型及所述第二可固化材料的作为结果的反应性(consequent reactivity)。

[0202] 典型地但非限制性地,当一引发剂相对于所述各自的(数个)可固化材料的所述总重量,是以自0.5至5重量百分比的一浓度存在时,优选地以自约1至约3重量百分比,例如,2.5重量百分比的一浓度存在时,及当所述引发剂是被暴露于一适宜的固化条件时,所述引发剂如本文中所界定地对聚合是活化的。

[0203] 典型地但非限制性地,当一引发剂相对于所述各自的(数个)可固化材料的所述重量,是以低于0.1重量百分比,或低于0.05重量百分比,例如,0.025重量百分比的一浓度存在时,及当所述引发剂是被暴露于一适宜的固化条件时,所述引发剂如本文中所界定地对聚合是不活化的或是部分活化的。

[0204] 在本文中描述的任何实施例的一些中,一引发剂由于无法在暴露于所述第一固化条件时产生一足量的反应性物质种类,而对所述第二配方的硬化是不活化的。

[0205] 在这些示例性实施例的一些中,所述引发剂是以当暴露于不同于所述第一固化条件的一固化条件时足以促进所述第二配方的硬化的一用量存在。替代地,所述引发剂是以即使当暴露于不同于所述第一固化条件的一固化条件时亦不足以促进所述第二配方的硬化的一用量存在。

[0206] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第一配方是一可光固化的配方(例如,可紫外线固化的配方),所述可光固化的配方包括一可光固化的材料(例如,可紫外线固化的材料及/或用于促进所述硬化的一光引发剂)及所述第二可固化配方是一可热固化的配方,所述可热固化的配方包括一可热固化的材料及/或当暴露于热时促进硬化的一试剂。替代地,所述第一及第二配方皆是可紫外线固化的。进一步替代地,所述第一及第二配方皆是可热固化的。进一步替代地,所述第一配方是可热固化的且所述第二配方是一可光固化的配方(例如,可紫外线固化的配方)。

[0207] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第一配方包括一第一可固化材料及所述第一及第二配方中的一者包括一引发剂,所述引发剂,优选地在暴露于一第一固化条件时,对所述第一配方的硬化是活化的。

[0208] 在这些示例性实施例的一些中,所述引发剂是被包括在所述第一配方中,且当被暴露于所述第一固化条件时促进所述第一配方的硬化。

[0209] 在这些示例性实施例的一些中,所述引发剂是被包括在所述第二配方中,且当所述第一及第二配方被配发及接触彼此时,及优选地也被暴露于所述第一固化条件时,促进所述第一配方的硬化。在这些示例性实施例的一些中,所述配发是使得在所述第二配方中的所述引发剂的所述用量,及在一所欲的地点的所述第一及第二配方的所述比率,是使得所述引发剂对所述第一配方的硬化如本文中所界定地是活性的,例如,当暴露于所述第一

固化条件时,所述引发剂可以在所欲的地点,相对于所述第一固化条件的所述用量,产生一足量的反应性物质种类而使在所述所欲的地点的所述第一配方的硬化的一程度是如本文中所界定地(例如,至少70%)。这样的数个实施例在所述数个可固化材料是高度反应性的,使得硬化甚至可以在微量的反应性物质存在之下发生时是可欲的,且因此,在所述数个配方的配发之前及在所述数个配方的配发当中,将所述引发剂自所述各自的第一可固化材料分离是被期望的。

[0210] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第二配方包括一第二可固化材料,且所述第一及第二配方中的一者包括一引发剂,所述引发剂在暴露于所述第一固化条件时对所述第二配方的所述硬化是不活化的或部分活化的。

[0211] 在这些示例性实施例的一些中,所述数个引发剂是被包括在所述第二配方中,且当暴露于所述第一固化条件时,对促进所述第二配方的所述硬化是不活化的(例如,并不足以引发或促进所述第二可固化材料的聚合的一量值产生一反应性物质种类)。

[0212] 在一些实施例中,对应于展示在图6A及6B中的配置,形成所述内部区域的所述第二材料配方包括两个子配方,所述两个子配方在本文中被称为子配方A及子配方B,所述子配方A及子配方B中的各者包括相同的第二可固化材料(或两个或更多个第二可固化材料的一混合物),而子配方A在暴露于所述第一固化条件时硬化至比子配方B更高的一程度。

[0213] 在这些示例性实施例的一些中,子配方A包括一第二可固化材料及如本文中所描述的,用于促进所述第二可固化材料的聚合的一引发剂,且所述引发剂在暴露于所述第一固化条件时对促进所述第二可固化材料的所述聚合是活性的,如在本文中的任何各自的实施例及其任何组合中所描述的。在这些实施例中,子配方B包括所述第二可固化材料及是或者缺乏一引发剂,或者包括当暴露于所述固化条件时对所述第二可固化材料的聚合是不活化的一引发剂,如在本文中的各自的实施例及其任何组合中所描述的。在这些实施例的一些中,子配方B包括一引发剂,所述引发剂对所述第二材料的所述聚合是活化的,但是处于一用量,所述用量当暴露于一固化条件时,产生处于一浓度的反应性物质种类,所述浓度诱发不多于50%,或不多于40%,或不多于30%,优选地不多于20%,或不多于10%,或不多于5%的所述第二可固化材料的聚合,或无所述第二可固化材料的聚合。

[0214] 在这些实施例的一些中,子配方A及子配方B中的各者包括相同的可固化材料及相同的引发剂,且所述引发剂是当暴露于所述第一固化条件时是活化的。在这些实施例中,在子配方A中的所述引发剂的一用量是比在子配方B中的所述引发剂的一用量高至少100%,及可以相对于在子配方B中的所述引发剂的所述用量高出2倍,3倍、4倍或甚至更多。在这些实施例的一些中,子配方A与子配方B的一重量比率是低于0.5,亦即,在所述内部区域中的子配方A的一总量按重量计是不多于在所述内部区域中的子配方B的总量的50%,及是优选地按重量计不多于在所述内部区域中的子配方B的所述总量的40%,或不多于30%,或不多于20%,或不多于10%,或不多于5%,或不多于1%,及甚至更少。

[0215] 下文描述可用于数个当前实施例的所述积层制造中的数个示例性配方系统。

[0216] 一第一示例性配方系统,在本文中也称为配方系统I,包括一第一配方及一第二配方,所述第一配方包括一第一可固化材料(或一个或更多个第一可固化材料的一混合物);所述第二配方包括一第二可固化材料(或一个或更多个第二可固化材料的一混合物),且所述第二可固化材料不同于所述第一可固化材料。

[0217] 在示例性配方系统I的一些实施例中,所述第一配方在暴露于所述第一固化条件时经历至少70%的硬化,且所述第二配方在暴露于所述第一固化条件时经历不多于30%的硬化。

[0218] 在示例性配方系统I的一些实施例(在本文中称为配方系统Ia)中,所述第一配方进一步包括一第一引发剂,所述第一引发剂在暴露于所述第一固化条件时对硬化所述第一配方是活化的,及所述第二配方包括一第二引发剂,所述第二引发剂在暴露于所述第一固化条件时对硬化所述第二配方是不活化的。所述第二引发剂不同于所述第一引发剂。

[0219] 在配方系统Ia的数个示例性实施例中,所述第一固化条件是辐射照射(例如,紫外线辐射照射)及所述第一配方包括一第一可固化材料及一光引发剂,所述第一可固化材料是一可光固化的材料(例如,可紫外线固化的材料),所述光引发剂适于在暴露于所述辐射照射时促进所述第一配方的硬化,所述第一配方以诱导至少70%的所述第一可固化材料的硬化的一用量包括所述光引发剂。所述第二配方包括一第二可固化材料及一引发剂,所述引发剂在暴露于辐射照射时,如本文中所描述的是不活化的。在一些实施例中,所述引发剂是一热引发剂,且所述可固化材料是可热固化的一材料。在这些实施例中,所述第二固化条件包括热能的施加。在这些实施例的一些中,所述第一固化条件并不包括热能的施加。举例而言,所述第一固化条件是在环境温度被施加。在一些实施例中,所述第一固化条件是在一温度被应用,所述温度比所述第二固化条件被施加的一温度低至少50℃。

[0220] 在示例性配方系统Ia的数个实施例的一些中,所述第二配方包括两个子配方,所述两个子配方包括两个可固化系统:一个可固化系统包括一可光固化的材料及一光引发剂,所述可光固化的材料可以与在所述第一配方中的所述第一可固化材料相同或不同,所述光引发剂对促进所述各自的可固化材料的聚合是活化的,且另一可固化系统包括所述可热固化材料及一热活化的试剂,所述热活化的试剂用于促进所述可热固化的材料的聚合。在这些实施例的一些中,子配方A包括所述可光固化的材料及促进所述第二,可热固化的材料的聚合的所述试剂,且子配方B包括所述可热固化的材料及所述光引发剂。所述子配方A及子配方B之间的所述比率是,在暴露于所述第一固化条件时,提供不多于50%或不多于30%的,所述第二配方的如本文中所描述的一硬化程度。

[0221] 在示例性配方系统I的一些实施例(在本文中称为配方系统Ib)中,所述第一配方进一步包括一第一引发剂,所述第一引发剂在暴露于所述第一固化条件时对硬化所述第一配方是活化的,且所述第二配方包括一第二引发剂,所述第二引发剂在暴露于所述第一固化条件时对硬化所述第二配方是不活化的。所述第二引发剂至少在当暴露于所述第一固化条件时是被活化的方面,是与所述第一引发剂相同。

[0222] 在配方系统Ib的数个示例性实施例中,所述第一固化条件是辐射照射(例如,紫外线辐射照射)且所述第一配方包括一第一可固化材料及一光引发剂,所述第一可固化材料是一可光固化的材料(例如,可紫外线固化的材料),所述光引发剂适于在暴露于所述辐射照射时促进所述第一配方的硬化,所述第一配方以诱发至少70%的所述第一可固化材料的硬化的一用量包括所述光引发剂。所述第二配方包括一第二可固化材料及一第二引发剂,所述第二可固化材料也是一可光固化的材料(例如,一可紫外线固化的材料),所述第二引发剂也是一光引发剂且也可由所述第一固化条件活化,且可与所述第一引发剂相同或不同。在所述第二配方中的所述第二引发剂的所述用量使得所述第二引发剂如本文中所描述

的对促进所述第二配方的硬化是不活化的或部分活化的。在这些实施例的一些中,所述第二固化条件是使得在低量的所述第二引发剂的存在下促进所述第二配方的硬化,及可以举例而言,是热的施加。在这些实施例的一些中,所述第一固化条件并不包括热能的施加。举例而言,所述第一固化条件是在环境温度下被施加。在一些实施例中,所述第一固化条件是在一温度被应用,所述温度比为所述第二固化条件被施加的一温度低至少50℃。

[0223] 在配方系统Ib的额外的数个示例性实施例中,所述第一固化条件是于第一温度的热能,且所述第一配方包括一第一可固化材料及一可热活化的引发剂,所述第一可固化材料是一可热固化的材料,所述可热活化的引发剂适于在暴露于所述辐射照射时促进所述第一配方的硬化,所述第一配方以诱发至少70%的所述第一可固化材料的硬化的一用量包括所述可热活化的引发剂。所述第二配方包括一第二可固化材料及一第二引发剂,所述第二可固化材料也是一可热固化的材料,所述第二引发剂也是一可热活化的引发剂且也可由所述第一固化条件活化,且可与所述第一引发剂相同或不同。在所述第二配方中的所述第二引发剂的一用量使得所述第二引发剂如本文中所描述的对促进所述第二配方的硬化是不活化的或部分活化的。在这些实施例的一些中,所述第二固化条件是使得在低量的所述第二引发剂的存在下促进所述第二配方的硬化,及可以是举例而言,在一第二温度下的热的施加。所述第二温度高于所述第一温度。在一些实施例中,所述第一固化条件是在一温度被应用,所述温度比为所述第二固化条件被施加的一温度低至少50℃。

[0224] 在配方系统Ib的任何实施例的一些中,所述第一及第二可固化材料在由它们形成的所述被硬化的材料的至少一个性质上不同,举例而言,在HDT,冲击性质,弹性等性质上不同。

[0225] 一第二示例性配方系统,在本文中也称为配方系统II,包括一第一配方,所述第一配方包括一第一可固化材料(或一个或多个第一可固化材料的一混合物);及一第二配方,所述第二配方包括一第二可固化材料(或一个或多个第二可固化材料的一混合物),及所述数个第一及第二可固化材料是相同的。

[0226] 在示例性配方系统II的一些实施例中,所述第一配方在暴露于所述第一固化条件时经历至少70%的硬化,及所述第二配方在暴露于所述第一固化条件时经历不多于30%的硬化。

[0227] 在示例性配方系统II的一些示例性实施例中,所述第一配方进一步包括一第一引发剂,所述第一引发剂在暴露于所述第一固化条件时对硬化所述第一配方是活化的,且所述第二配方包括一第二引发剂,所述第二引发剂在暴露于所述第一固化条件时对硬化所述第二配方是不活化的。所述第二引发剂至少在当暴露于所述第一固化条件时是被活化的方面,是与所述第一引发剂相同。

[0228] 在配方II的数个示例性实施例(在本文中称为配方系统IIa)中,所述第一及第二可固化材料是可紫外线固化的材料,在被硬化时的特征是相同或相似的性质,且所述第一及第二引发剂皆是光引发剂。在这些实施例的一些中,所述第一固化条件是一辐射照射,所述辐射照射是在活化所述光引发剂的一波长。在这些实施例中,在所述第二配方中的所述第二引发剂的所述用量是致使所述第二引发剂在暴露于所述第一固化条件中时,如本文中所描述的对所述第二配方的硬化是不活化的。

[0229] 在配方II的数个示例性实施例(在本文中称为配方系统IIb)中,所述第一及第二

可固化材料是可紫外线固化的材料及/或可热固化的材料,在被硬化时的特征是相同或类似的性质,且所述第一及第二引发剂皆是热活化的引发剂。在这些实施例中,所述第一固化条件包括于一温度的热,所述温度活化所述温度活化的引发剂。在这些实施例中,在所述第二配方中的所述第二引发剂的所述用量是致使所述第二引发剂在暴露于所述第一固化条件中时,如本文中所描述的对所述第二配方的硬化是不活化的。

[0230] 一第三示例性配方系统,在本文中也被称为配方系统III,包括一第一配方,所述第一配方包括一第一可固化材料(或一个或更多个第一可固化材料的一混合物);及一第二配方,所述第二配方包括一第二可固化材料(或一个或更多个第二可固化材料的一混合物),及所述数个第一及第二可固化材料可以是彼此相同或不同的。

[0231] 在示例性配方系统III的一些实施例中,所述第一配方在暴露于所述第一固化条件时经历至少70%的硬化,及所述第二配方在暴露于所述第一固化条件时经历不多于30%的硬化。

[0232] 在示例性配方系统III的一些实施例中,所述第一配方进一步包括一第一引发剂,所述第一引发剂在暴露于所述第一固化条件时对硬化所述第一配方是活化的,且所述第二配方包括一第二引发剂,所述第二引发剂在暴露于所述第一固化条件时对硬化所述第二配方是不活化的。

[0233] 在配方系统III的数个示例性实施例(在本文中称为IIIa)中,所述第一及第二可固化材料是可紫外线固化的材料,在被硬化时的特征是相同或相似的性质,且所述第一及第二引发剂皆是光引发剂。在这些实施例的一些中,所述第一固化条件是一辐射照射,所述辐射照射是在活化所述第一光引发剂但不活化所述第二光引发剂的一波长。在这些实施例的一些中,在所述第二配方中的所述第二引发剂的所述用量可以是使得所述第二引发剂在暴露于处在一适宜的波长的辐射时,对所述第二配方的硬化是活化的,但在暴露于所述第一固化条件时,对所述第二配方的硬化是不活化的,如本文中所描述的。

[0234] 在配方III的数个示例性实施例(在本文中称为配方系统IIIb)中,所述第一及第二可固化材料是可紫外线固化的材料及/或可热固化的材料,在被硬化时的特征是相同或类似的性质,且所述第一及第二引发剂皆是可热活化的引发剂。在这些实施例中,所述第一固化条件包括热,所述热是在仅活化所述第一引发剂的一温度。在这些实施例中,在所述第二配方中的所述第二引发剂的所述用量可以是使得所述第二引发剂在暴露于不同于所述第一固化条件的一适宜的固化条件时,对所述第二配方的硬化是活化的,但在暴露于所述第一固化条件时对所述第二配方的硬化是不活化的,如本文中所描述的。在这些实施例的一些中,所述第二引发剂是在暴露于一温度时被活化,所述温度比所述第一引发剂被活化的一温度高至少50℃或至少100℃。

[0235] 根据数个当前实施例,一旦上文描述的数个配方系统被配发及暴露于所述第一固化条件,所述数个层体被暴露于一第二固化条件,所述第二固化条件不同于所述第一固化条件,及是被选择以增加所述内部区域被硬化的程度。

[0236] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第一固化条件是辐射及所述第二固化条件是热,且所述第一及第二配方是据此,举例而言,根据如本文中所描述的数个示例性实施例而被选择。

[0237] 应被注意的是,每当一配方被描述为,通过举例而言包括一可光固化的材料及/或

一光引发剂,在暴露于辐射照射时是反应性的,所述配方是被视为当在低温度下被暴露于辐射时硬化,举例而言,于低于100℃的一温度,或低于80℃,或低于70℃,或低于60℃,或低于50℃,或低于40℃或甚至于室温。然而,这样的数个配方可以在于更高的温度,举例而言,高于100℃或更高的温度,暴露于热,而无辐射照射时是反应性的。因此,当暴露于为辐射照射的第一固化条件时对硬化是反应性的这样的数个配方,可以在暴露于为热的一第二条件时经历进一步的硬化。

[0238] 应被注意的是,每当一配方被描述为,通过举例而言包括对促进硬化所述第二配方是不活化的一可光固化的材料及/或一光引发剂,而在暴露于辐射照射时是非反应性的或部分反应性的,所述第二配方是被视为当在低温度下被暴露于辐射时如本文中被界定地不硬化,或硬化至一低硬化程度,举例而言,于低于100℃的一温度,或低于80℃,或低于70℃,或低于60℃,或低于50℃,或低于40℃或甚至于室温。然而,这样的数个配方可以在于更高的温度,举例而言,高于100℃或更高的温度,暴露于热,而无辐射照射时是反应性的。因此,当暴露于为辐射照射的第一固化条件时对硬化是非反应性的或部分反应性的这样的数个配方,可以在暴露于为热的一第二条件时经历硬化。

[0239] 下文描述数个示例性的可固化材料及包括所述数个示例性的可固化材料的数个配方系统,所述数个示例性的可固化材料及所述数个配方系统是适于用于本发明的数个实施例中。

[0240] 根据本发明的一些实施例,所述第一及第二配方中的至少一者在被硬化时提供一透明材料。一示例性的这样的配方是由本受让人在VeroClear™的商品名称下贩售。

[0241] 在这些实施例的一些中,一配方系统包括所述第一及第二配方,所述第一及第二配方是如本文中所描述的,且当被硬化时皆提供一透明材料。这样的一配方系统是如本文中所描述的一示例性配方系统IIa,及在一些实施例中可以包括已知的数个透明配方作为所述第一配方,及包括包括相同的数个可固化材料但低用量的一光引发剂的一配方作为所述第二配方,如本文中所描述的。

[0242] 根据本发明的一些实施例,所述第二建构材料配方包括一可固化材料,所述可固化材料在所述积层制造程序中展现体积收缩。

[0243] 当在所述积层制造中展现体积收缩的数个可固化材料在用于一积层制造程序的一建模材料配方中被使用,且所述收缩是显著的时,所述物件倾向于在所述列印程序中变形及卷起。这可能导致所述物件的几何结构的歪曲及所述物件自所述物件于其上被列印的表面分离,及可能造成对沉积所述建模材料的所述数个列印头的路径的阻碍。以所述物件的所述卷曲部分击打所述数个列印头可能损坏所述数个列印头。收缩的一程度可以一比率的一阈值被界定,所述比率是未被聚合的材料的体积除以所述被聚合的材料的体积。在一些实施例中,体积收缩可以达到20%(例如,对于一些丙烯酸材料)。

[0244] 所述卷曲可以是缘于温度梯度,所述温度梯度导致聚合的程度沿着Z轴的梯度。虽然在所述积层制造程序中被沉积的每个层体是被分别固化或硬化,一给定的层体的固化或硬化可以随一个或更多个接续的层体被加到所述给定的层体上而继续。所述继续的固化或硬化可以是缘于固化辐射穿透数个层体,及可以亦缘于累积在所述物件中的热能,所述累积是基于数个层体的重复的固化或硬化、基于一放热的固化或硬化过程,及基于所述材料被沉积的一温度。在数个层体的一堆叠的一上表面上的温度可能随额外的数个层体被添加

而上升,直到达到一稳定态温度。这样的温度梯度倾向于在起初被沉积的数个层体中出现。在一些示例性系统中,稳定态可以在70℃或70℃左右被达到,例如,60℃至75℃。取决于所述物件的被列印的部分的几何形状、所述被硬化的材料的数个参数及所述固化的数个参数,此温度可以在7至10毫米的一高度被达到。当数个上部层体较温暖且相较于数个下部层体经历一更程度的固化或硬化,所述数个上部层体倾向于比所述数个下部层体收缩得更多。卷曲的程度可能取决于沿所述Z轴的收缩的程度。

[0245] 玻璃转化温度(Tg)可以被用作一参数,以界定在一积层制造程序中的预期卷曲。可选地,HDT可以额外地或替代地被用作所述参数,以界定在一积层制造程序中的预期卷曲。卷曲可能在通过一固化程序被硬化的所述材料具有高于所述被列印的物件的所述稳定态温度,例如,高于70℃的一玻璃转化温度(Tg)时发生。在这样的案例中,所述聚合物可能无法在所述稳定态温度放松它的内部应力。这可能导致卷曲。为了减轻所述应力,可能需要加热托盘、关闭冷却风扇及/或以红外线灯加热等形式的额外的热能。然而,提高所述温度可能不利地影响所述(数个)被沉积的配方的热稳定性及有时可能导致所述数个可固化材料在固化或硬化发生前蒸发。至少为此,在所述积层制造程序中提高所述温度可能不是实用的解决方案。

[0246] 当被硬化时形成具有落在所述被列印的物件的所述稳定态温度以下的Tg的一材料的可固化材料,允许釉缩(crawling)及内部应力的放松,及因此不易收缩。

[0247] 根据一些示例性实施例,具有相对高的Tg及/或HDT的材料的卷曲及/或变形通过在列印时仅部分固化或硬化所述材料的至少一部份以获得一生坯物件,及接着通过热后期处理完成所述物件的制造而被减少或避免。

[0248] 如在本文中所使用的,HDT意指一温度,在所述温度,个别的配方或数个配方的组合物在处于一些特定温度的一预定负载下变形。用于判定一配方或数个配方的组合物的HDT的适宜的测试程序是ASTM D-648系列,特别是ASTM D-648-06及ASTM D-648-07方法。在本发明的各种示例性实施例中,所述结构的所述核心及壳层在通过所述ASTM D-648-06方法测得的HDT上以及通过所述ASTM D-648-07方法测得的HDT上不相同。在本发明的一些实施例中,所述结构的所述核心及壳层在通过所述ASTM D-648系列的任何方法测得的HDT上不相同。在本文中大多数的实施例中,使用了在0.45百万帕(MPa)的一压力下的HDT。

[0249] 在本文中,一材料的“Tg”意指玻璃转化温度,所述玻璃转化温度被界定为所述E”曲线的局部最大值的位置,其中E”是作为温度的一函数的,所述材料的损失模量。

[0250] 一般而言,随着温度在包括所述玻璃转化温度的一范围中被提高,一材料,特别是一聚合材料的一状态,逐渐自一玻璃般的状态转变为一橡胶般的状态。

[0251] 在本文中,“玻璃转化温度范围”是一温度范围,在所述温度范围,所述E”值为在如上文所界定的玻璃转化温度处的E”值的至少一半(例如,可多达在玻璃转化温度处的E”值)。

[0252] 不希望受限于任何特定的理论,假定一聚合材料的状态在如上文所界定的所述玻璃转化温度范围中逐渐自所述玻璃般的状态转变为所述橡胶般的状态。所述玻璃转化温度范围的最低的温度在本文中被称为玻璃转化温度(低)且所述玻璃转化温度范围的最高的温度在本文中被称为玻璃转化温度(高)

[0253] 根据本文中描述的任何实施例的一些,所述第二建构材料配方包括一第二可固化

材料,所述第二可固化材料的特征在于当被硬化时,高于在所述积层制造程序中的所述数个层体的一稳定态温度的一热变形温度(HDT)及/或 T_g 。

[0254] 根据本文中描述的任何实施例的一些,所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,所述第二可固化材料的特征在于当被硬化时,高于70℃的一热变形温度(HDT)及/或 T_g 。

[0255] 根据本文中描述的任何实施例的一些,所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时,低于在所述积层制造程序中的所述数个层体的一稳定态温度的一热变形温度(HDT)及/或 T_g 。

[0256] 根据本文中描述的任何实施例的一些,所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时,低于70℃的一热变形温度(HDT)及/或 T_g 。

[0257] 根据本文中描述的任何实施例的一些,所述第二建构材料配方包括一第二可固化材料,所述第二可固化材料的特征在于当被硬化时,高于在所述积层制造程序中的所述数个层体的一稳定态温度(例如,高于70℃)的一热变形温度(HDT)及/或 T_g ,及所述第一建构材料配方包括一第一可固化材料,所述第一可固化材料的特征在于当被硬化时,低于在所述积层制造程序中的所述数个层体的一稳定态温度(例如,低于70℃)的一热变形温度(HDT)及/或 T_g 。

[0258] 提供展现体积收缩的被硬化的材料的示例性可固化材料包括但不限于,氰酸酯、聚酰亚胺前驱物(例如,双马来酰亚胺)、多官能基丙烯酸材料、或其它包括在聚合时开启的C=C双键的可聚合系统。

[0259] 在本文中描述的,用于展现体积收缩的材料任何实施例的一些中,如本文中所描述的一配方系统I是可使用的。在数个示例性实施例中,所述第一配方包括(数个)丙烯酸基底的可紫外线固化的材料,及所述第一固化条件包括紫外线辐射照射,且所述第二配方包括一子配方A及一子配方B,所述子配方A包括(数个)丙烯酸基底的可固化材料,优选地包括数个多官能基的丙烯酸基底的可紫外线固化材料,所述子配方B包括数个可热固化的材料,举例而言,氰酸酯。在这些实施例的一些中,使用了如本文中所描述的一示例性配方系统Ia。

[0260] 在本文中描述的用于展现体积收缩的材料任何实施例的一些中,如本文中为示例性配方系统Ic所描述的一配方系统是可使用的。在这些实施例的一些中,所述第一及第二配方两者皆包括可紫外线固化的丙烯酸基底材料,而所述第二配方包括数个丙烯酸基底的材料,所述数个丙烯酸基底的材料在被硬化时提供一材料,所述材料展现如本文中所描述的高HDT及/或 T_g 。

[0261] 在本文中描述的,用于展现体积收缩的材料任何实施例的一些中,如本文中所描述的,用于示例性配方系统IIa的一配方系统是可使用的。

[0262] 在这些实施例的一些中,所述第一及第二配方两者皆包括与一反应性稀释剂结合的一聚酰亚胺前驱物(例如,一双马来酰亚胺),而所述第二配方包括一低量的引发剂,如本文中所描述的。

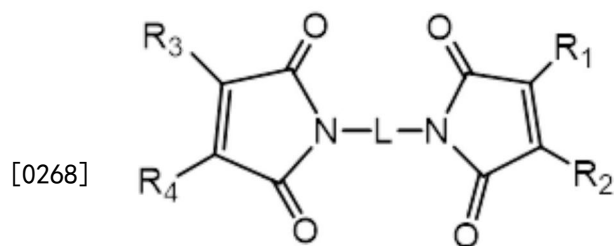
[0263] 聚酰亚胺前驱物典型地包括一个或更多个酰亚胺部分及一个或更多个可聚合部分。

[0264] 酰亚胺部分是由连结到一氮原子的两个酰基组成的一基团, $C(=O)-NRa-C(=O)-$, 其中Ra可以是举例而言, 氢、烷基、环烷基、芳基、烷芳基及如在本文中为其它化学基团而界定的任何其它取代基。

[0265] 在数个当前实施例的背景下可使用的示例性聚酰亚胺前驱物包括, 而不限于, α, ω -双马来酰亚胺(BMIs)。

[0266] α, ω -双马来酰亚胺的特征在于两个酰亚胺部分, 所述两个酰亚胺部分经由一个连结部分被连结到彼此, 且所述两个酰亚胺部分的特征进一步在于数个可聚合部分, 所述数个可聚合部分在暴露于紫外线辐射照射, 热能及/或化学催化时经历均聚合及/或均聚合及/或共聚合, 从而提供一交联聚酰亚胺。

[0267] 在数个当前实施例的背景中可使用的 α, ω -双马来酰亚胺可以通过化学式I被集体地表示:



化学式 1

[0269] 其中:

[0270] L是一连结部分, 所述连结部分可以是, 或可以包括烷基、芳香基、环烷基、烃, 如这些词汇在本文中被界定地, 或替代地可以是或可以包括杂脂环族、杂芳基、一聚(亚烷基链)及前述的任何组合; 及

[0271] R_1 至 R_4 中的每个是独立地选自于烷基、芳基、环烷基及可选地如本文中所描述的任何其它取代基。

[0272] 优选地, R_1 至 R_4 各自是氢。

[0273] 所述连结基团L的化学组成及分子量决定所获得的聚酰亚胺的性质。

[0274] 在一些实施例中, 所述L连结基团是一烃, 如本文中所描述的。在一些实施例中, 所述烃由一个或更多个亚烷基链组成。在一些实施例中, 所述烃包括两个或更多个在其间经由一分枝单元相连接的亚烷基链。在一些实施例中, 所述分枝单元包括一环烷或是由一环烷组成。

[0275] 在一些实施例中, 所述L连结基团是由下述公式代表:

[0276] $A1-B-A2$

[0277] 其中A1及A2各为亚烷基链, 及B是一分枝单元。在一些实施例中, B是环烷, 举例而言, 一环己烷, 所述环烷由一个或更多个亚烷基链进一步地取代。

[0278] 在一些实施例中, A1及A2及可选地取代所述环烷的数个亚烷基链的长度各自独立地是3至20个碳原子, 或长度是3至15个、或3至10个、或5至10个碳原子。

[0279] “分枝单元”一词, 如在本文中所使用地, 描述一多自由基的, 优选地是脂族或脂环族的基团。“多自由基”意味着所述连结部分具有两个或更多个连接点, 而使所述连结部分连结在两个或更多个原子及/或基团或部分之间。

[0280] 在一些实施例中,所述分枝单元是衍生自具有两个、三个或更多个官能基的一化学部分。在一些实施例中,所述分枝单元是一分枝的烷或如本文中所界定的一环烷。

[0281] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述连接部份是被选择而使所述BMI的所述分子量是在自200至5000道尔顿的一范围内,优选地自300至2000道尔顿,或自500至1000道尔顿。

[0282] 一示例性的BMI包括BMI-689,具有689道尔顿的一分子量。

[0283] 包括一聚酰亚胺前驱物的一配方或配方系统(两个或更多个子配方的一组合)可以进一步包括一额外的可固化材料,举例而言,如本文中所描述的一单官能基或多官能基的丙烯酸材料,及/或一有机溶剂。

[0284] 可与一聚酰亚胺前驱物组合使用的数个示例性可固化材料是举例而言,在W0 2019/130312及W0 2019/130310中被描述。

[0285] 单官能基丙烯酸酯的非限制性示例包括丙烯酸异冰片酯(IBOA),甲基丙烯酸异冰片酯,丙烯酰基吗啉(ACMO),丙烯酸苯氧乙酯,由Sartomer公司(美国)在SR-339的商品名下販售,氨基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物,比如在CN 131B的商品名下販售的氨基甲酸酯丙烯酸酯寡聚物,及可用于积层制造方法中的任何其它的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

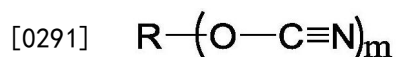
[0286] 多官能基(甲基)丙烯酸酯的数个非限定性示例包括由Sartomer公司(美国)在SR-9003的商品名称下販售的丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷丙烯酸酯(DiTMPTTA)、季戊四醇四丙烯酸酯(TETTA)、及二季戊四醇五丙烯酸酯(DiPEP),与一脂族胺基甲酸酯二丙烯酸酯,举例而言,比如作为Ebecryl230販售的物质。多官能基的(甲基)丙烯酸酯寡聚物的数个非限定性示例包括乙氧基化或甲氧基化的聚乙二醇二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、乙氧基化的双酚A二丙烯酸酯、聚乙二醇-聚乙二醇胺基甲酸酯二丙烯酸酯,一部分丙烯酸酯化的多元醇寡聚物,聚酯基氨酯二丙烯酸酯,比如作为CNN91贩卖的物质。

[0287] 可在与D-ABS配方系统关联的数个实施例的背景下使用的数个可固化材料是举例而言,在W0 2018/055521及W0 2018/055522中被描述,上述文件通过引用如在本文中被完整地提出般地被并入。

[0288] “氰酸酯”一词包括一个或更多个氰酸酯化合物及/或所述氰酸酯化合物的一个或更多个聚合物,包括(数个)均预聚物(homoprepolymer)及/或(数个)共预聚物(heteroprepolymer)。

[0289] 所述数个预聚物包括氰酸酯,所述氰酸酯被聚合至氰酸根基团的一转化程度是(初始的氰酸根官能基的)自1或5百分比至20或40百分比,导致具有自200或400公克/莫耳至4000或8000公克/莫耳的分子量的预聚物。

[0290] 如本文中所描述的,可在一些当前的实施例的背景下被使用的数个氰酸酯化合物可以下列化学式所集合地代表:



[0292] 其中:

[0293] m是自1至6的一整数,且可以是举例而言,1、2、3、4、5或6,优选地是2、3、4或5,更优选地是2或3,举例而言是2;且

[0294] R是烷基、环烷基、芳香基、杂芳基或杂脂环族(heteroalicyclic)。替代地,R是一

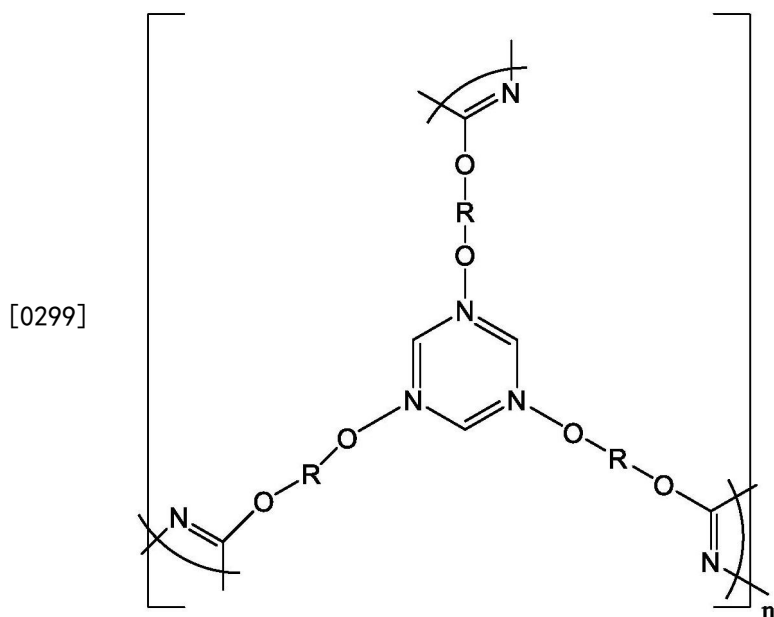
烃(饱和或未饱和),所述烃可选地由一个或多个杂原子比如Si、P、S、O、N中断及/或取代。

[0295] 在一些实施例中,R是芳香基,举例而言是苯基、萘基(naphthyl)、蒽基(anthryl)、菲基(phenanthryl)或芘基(pyrenyl),其中的各者是经取代的或未经取代的。

[0296] 在一些实施例中,R是芳香基比如苯基、联苯基、萘基、双(苯基)甲烷、双(苯基)乙烷、双(苯基)丙烷、双(苯基)丁烷、双(苯基)醚、双(苯基)硫醚、双(苯基)砜、双(苯基)氧化膦、双(苯基)硅烷、双(苯基)六氟丙烷、双(苯基)三氟乙烷或双(苯基)二环戊二烯或酚醛树脂(phenol formaldehyde resin),其中的各者是未经取代的或是由举例而言,1至6个取代基所取代。

[0297] 示例性的氰酸酯化合物包括但不限于1,3-或1,4-二氰基苯;1,3,5-三氰基苯;1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-或2,7-二氰基萘;1,3,6-三氰基萘;2,2'或4,4'-二氰基联苯;双(4-氰基苯基)甲烷;2,2-双(4-氰基苯基)丙烷;2,2-双(3,5-二氯-4-氰基苯基)丙烷;2,2-双(3-二溴-4-二氰基苯基)丙烷;双(4-氰基苯基)醚;双(4-氰基苯基)硫醚;双(4-氰基苯基)砜;三(4-氰基苯基)亚磷酸酯;三(4-氰基苯基)磷酸酯;双(3-氯-4-氰基苯基)甲烷;4-氰基联苯;4-枯基氰基苯;2-叔-丁基-1,4-二氰基苯;2,4-二甲基-1,3-二氰基苯;2,5-二叔丁基-1,4-二氰基苯;四甲基-1,4-二氰基苯;4-氯-1,3-二氰基苯;3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氰基二苯基;双(3-氯-4-氰基苯基)甲烷;1,1,1-三(4-氰基苯基)乙烷;1,1-双(4-氰基苯基)乙烷;2,2-双(3,5-二氯-4-氰基苯基)丙烷;2,2-双(3,5-二溴-4-氰基苯基)丙烷;双(p-氰基苯氧基苯氧基)苯;及上述的任何混合物。

[0298] 其中m为2的化学式1的氰酸酯典型地通过形成下述化学式的一聚氰酸酯而经历聚合:



[0300] R是如上文所界定。

[0301] 当所述第二建构材料配方包括氰酸酯时,所述第二建构材料配方优选地进一步包括用于促进所述氰酸酯的聚合的一试剂,并且,如本文中所描述的,所述试剂是被包括在并不包括所述氰酸酯的一子配方中。

[0302] 用于促进氰酸酯的聚合的试剂在本技艺中是已知的,及皆适于在数个当前实施例的背景下使用。

[0303] 示例性的这样的试剂包括数个化合物,所述数个化合物包括一个或更多个亲核性基团。

[0304] 根据本文中描述的任何实施例的一些,用于促进所述氰酸酯的聚合的所述试剂在被暴露于所述第二固化条件之前,对促进所述氰酸酯的聚合是不活化的(非活化的,非反应性的)或是部分活化的(部分反应性的)。

[0305] 根据一些实施例,用于促进所述氰酸酯的聚合的所述试剂是可通过暴露于所述第一固化条件及/或暴露于所述第二固化条件而被活化。

[0306] 根据一些实施例,用于促进所述氰酸酯的聚合的所述试剂是可通过暴露于所述第一固化条件及暴露于所述第二固化条件而被活化。

[0307] 根据本发明的一些实施例,促进所述第一可固化材料(氰酸酯)的聚合的一试剂是一亲核性剂,亦即,包括对氰酸酯有反应性的一亲核性基团的一化合物。示例性的亲核性基团包括胺基,巯基,羟基,烷氧基(alkoxides)等。

[0308] 在数个示例性实施例中,促进所述第一可固化材料的聚合的所述试剂是巯基化合物,亦即,包括一个或更多个巯基的一化合物。

[0309] 如本领域中已知的,巯基可以被活化以形成巯基盐(thiolate),所述巯基盐在氰酸酯的聚合中是一反应性亲核性物质种类。

[0310] 在一些实施例中,所述巯基化合物包括连结至一个或更多个碳原子的一个或更多个巯基团,且这些一个或更多个碳原子进一步被取代,例如被烷基比如甲基取代。

[0311] 示例性的巯基化合物是属于以商品名Karenz销售的化合物家族的化合物。

[0312] 在一些实施例中,包括巯基化合物作为促进氰酸酯的聚合的一试剂的氰酸酯的一可固化系统,优选地进一步包括一试剂,所述试剂用于产生巯基盐物质种类。

[0313] 在一些实施例中,这样的一试剂是一碱,举例而言,胺类,优选地是三级胺。

[0314] 在一些实施例中,产生巯基盐的一试剂是一光产碱剂(photobase),所述光产碱剂在暴露于辐射照射时产生一碱。一示例性的光产碱剂是在暴露于辐射照射时产生一碱比如三级胺。

[0315] 在一些实施例中,所述第二建构材料配方包括如本文中所描述的氰酸酯,作为促进氰酸酯的聚合的一试剂的硫,及用于通过产生巯基盐而活化所述硫的一碱。在这些实施例的一些中,所述氰酸酯与所述碱被包括在一子配方中,且所述硫是被包括在所述另一子配方中。

[0316] 在这些实施例的一些中,所述碱是一光产碱剂,所述光产碱剂在暴露于辐射照射时产生三级胺。

[0317] 巯基是用于促进所述氰酸酯的聚合的一试剂的一示例,所述试剂可通过暴露于所述第一固化条件(当巯基盐基团被产生时)及暴露于所述第二固化条件(当所述巯基盐促进所述聚合)而被活化。

[0318] 在示例性实施例中,促进所述第一可固化材料的聚合的所述试剂是胺类,亦即,包括一个或更多个胺基的一化合物。

[0319] 所述胺类可以是芳香胺或非芳香(脂或环脂)胺。

[0320] 所述胺可以是一级胺、二级胺或三级胺,且优选地是一级胺或二级胺。

[0321] 在一些实施例中,所述胺是芳香胺,包括芳香基,所述芳香基由一个或更多个胺基

及/或由一个或多个包括胺基的取代基(在本文中集合地被称为含有胺的取代基)取代,且可选地由一个或多个额外的取代基取代。所述(数个)含有胺的取代基中的各者可以独立地是一级胺或二级胺。

[0322] 示例性的芳香胺是在Ethacure 100LC(一级胺)、Ethacure 320(一级胺)与Ethacure 420(二级胺)的商品名下被贩售。

[0323] 在一些实施例中,所述胺是二级胺。

[0324] 在一些实施例中,所述胺是二级芳香胺,所述二级芳香胺包括由一个或多个含有胺的取代基取代的芳香基,其中所述数个含有胺的取代基中的一个或多个是二级胺。

[0325] 胺类(例如,如本文中所描述的)在暴露于热,例如,暴露于80℃或更多的温度时,对氰酸酯的聚合是活性的。

[0326] 胺类(例如,芳香胺)是可通过暴露于所述第二固化条件而活化的,用于促进所述氰酸酯的聚合的一试剂的一示例。

[0327] 在一些实施例中,一第二建构材料配方包括如本文中所描述的氰酸酯,及作为促进氰酸酯的聚合的一试剂的胺(例如,芳香胺)。所述氰酸酯是被包括在一个子配方中且所述胺是被包括在另一子配方中。

[0328] 在本文中描述的任何实施例的一些中,促进所述氰酸酯的聚合的所述试剂在暴露于所述第一固化条件时,如本文中所界定地对所述聚合是不活化的或是部分活化的。在一些实施例中,当所述试剂是可在暴露于所述第一固化条件时活化,所述试剂在被暴露于所述第二固化条件之前对所述氰酸酯的聚合依然保持是不活化的或部分活化的。

[0329] 根据数个当前实施例的一些,所述氰酸酯可固化系统是被选择而使当所述氰酸酯化合物、促进所述氰酸酯化合物的聚合的所述试剂与活化前述试剂的试剂(若存在)接触彼此且被暴露于所述第一固化条件时,发生所述氰酸酯的不多于30%、或不多于20%或不多于10%的聚合。

[0330] 在本文中描述的任何实施例的一些中,促进所述氰酸酯的聚合的所述试剂在暴露于热(热能)时,例如,暴露于如本文中所描述的升高的温度(例如,高于80℃或高于100℃)时,对所述聚合是活化的。

[0331] 在本文中描述的任何实施例的一些中,包括氰酸酯可固化系统的所述第二建构材料配方进一步包括另一可固化系统,所述可固化系统是一可光固化系统,举例而言,一可紫外线固化的系统。所述第二可固化系统包括一可光固化的材料,举例而言,一可紫外线固化的材料。

[0332] 在一些实施例中,所述第二可固化系统进一步包括一试剂,所述试剂促进所述可紫外线固化的材料的聚合。在数个示例性实施例中,此试剂是一光引发剂。

[0333] 在本文中描述的任何实施例的一些中,促进所述可紫外线固化的材料的聚合的所述试剂是被包括在一子配方中,且所述可紫外线固化的材料是被包括在另一子配方中。

[0334] 在本文中描述的任何实施例的一些中,一个子配方包括氰酸酯材料及一光引发剂,及另一个子配方包括一可紫外线固化的材料及促进所述氰酸酯的聚合的所述试剂。在这些实施例的一些中,所述第一子配方进一步包括一试剂,所述试剂活化促进所述氰酸酯的硬化的所述试剂。

[0335] 在本文中描述的任何实施例的一些中,促进所述可紫外线固化的材料的聚合的所

述试剂对所述氰酸酯的聚合,如本文中所界定的,是不活化的或部分活化的。

[0336] 示例性的这样的数个试剂是缺乏在如本文中所描述的喷射温度下对所述氰酸酯的聚合是活化的一基团。在数个示例性实施例中,这样的数个试剂是缺乏如本文中所描述的一亲核性基团。在一些实施例中,所述数个试剂是缺乏三级胺及/或羟基及/或巯基及/或硫醚。在一些实施例中,所述数个试剂是缺乏羟基。

[0337] 可用在数个当前实施例的情况中的数个示例性光引发剂是在下文的示例段落中被描述。

[0338] 在一些实施例中,一可紫外线固化的系统包括可通过自由基聚合而聚合的数个丙烯酸化合物及/或其它可光固化的材料,且所述光引发剂是一自由基光引发剂。

[0339] 一自由基光引发剂可以是任何在暴露于辐射,比如一紫外线或可见光辐射时制造一自由基且从而引发所述丙烯酸材料的一聚合反应的化合物,只要所述化合物不包括、产生或需要如本文中所描述的一亲核剂,且是优选地可溶于所述氰酸酯中。

[0340] 示例性的光引发剂包括二苯甲酮、芳香族 α -羟基酮、苝基缩酮、芳香族 α -胺基酮、苯乙二醛酸酯、单酰基次膦氧化物、双酰基次膦氧化物、三酰基次膦氧化物及/或衍生自芳香酮的肟酯。

[0341] 示例性的光引发剂包括,但不限于樟脑醌;二苯甲酮、二苯甲酮衍生物,例如2,4,6-三甲基二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮、3-甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2-甲氧基羰基二苯甲酮、4,4'-双(氯甲基)-二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4-苯基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基-二苯甲酮、[4-(4-甲基苯硫基)苯基]-苯甲酮、甲基-2-苯甲酰基-苯甲酸酯、3-甲基-4'-苯基二苯甲酮、2,4,6-三甲基-4'-苯基二苯甲酮、4,4'-双(二甲基胺基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基胺基)二苯甲酮;噻吨酮、噻吨酮衍生物、聚合的噻吨酮,例如OMNIPOL TX;缩酮化合物,例如苝基二甲基缩酮(IRGACURE® 651);苯乙酮、苯乙酮衍生物,例如 α -羟基-环烷基苯基酮或 α -羟基烷基苯基酮,例如2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮(DAROCUR® 1173)、1-羟基-环己基-苯基酮(IRGACURE® 184)、1-(4-十二烷基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷、1-(4-异丙基苯甲酰基)-1-羟基-1-甲基乙烷、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮(IRGACURE® 2959);2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苝基]-苯基]-2-甲基-丙-1-酮(IRGACURE® 127);2-羟基-1-[4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯氧基]-苯基]-2-甲基-丙-1-酮;二烷氧基苯乙酮、 α -羟基或 α -胺基苯乙酮,例如(4-甲基硫代苯甲酰基)-1-甲基-1-吗啉代乙烷(IRGACURE® 907)、(4-吗啉代苯甲酰基)-1-苝基-1-二甲基胺基丙烷(IRGACURE® 369)、(4-吗啉代苯甲酰基)-1-(4-甲基苝基)-1-二甲基胺基丙烷(IRGACURE® 379)、(4-(2-羟乙基)胺基苯甲酰基)-1-苝基-1-二甲基胺基丙烷、(3,4-二甲氧基苯甲酰基)-1-苝基-1-二甲基胺基丙烷;4-芳酰基-1,3-二氧戊环、安息香烷基醚及苝基缩酮,例如,二甲基苝基缩酮、苝基乙二酸酯和它们的衍生物,例如, α -氧代苯乙酸甲酯、氧代苝基乙酸2-(2-羟基-乙氧基)-乙酯、二聚苝基乙二酸酯,例如,氧-苝基-乙酸1-甲基-2-[2-(2-(2-氧代-2-苝基-乙酰氧基)-丙氧基)-乙基酯(IRGACURE® 754);酮砜,例如ESACUREKIP 1001 M®;肟酯,例如1,2-辛二酮1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰肟)(IRGACURE® OXE01)、乙酮1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰

基)-9H-咔唑-3-基]-1-(0-乙酰肟)(IRGACURE® OXE02)、9H-噻吨基-2-甲醛9-氧代-2-(0-乙酰肟)、过酸酯、二苯甲酮四羧酸酯、单酰基氧化膦,例如(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦(DARPOUR® TP0)、乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基)次膦酸酯;双酰基膦氧化物,例如双(2,6-二甲氧基-苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)膦氧化物、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物(IRGACURE® 819)、双(2,4,6-三甲基-苯甲酰基)-2,4-二戊氧基苯基膦氧化物、三酰基膦氧化物、卤代甲基三嗪,例如2-[2-(4-甲氧基-苯基)-乙烯基]-4,6-双-三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-(4-甲氧基-苯基)-4,6-双三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-(3,4-二甲氧基-苯基)-4,6-双三氯甲基-[1,3,5]三嗪、2-甲基-4,6-双三氯甲基-[1,3,5]三嗪、六芳基双咪唑/共引发剂体系,例如邻位-氯六苯基-双咪唑与2-巯基-苯并噻唑、二茂铁化合物或钛烯的组合,例如双(环戊二烯基)-双(2,6-二氟-3-吡啶基-苯基)钛(IRGACURE® 784)。

[0342] 示例性的 α -羟基酮光引发剂包括但不限于1-羟基-环己基-苯基酮(IRGACURE® 184, I-184)、2-羟基-1-[1-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-1,3,3-三甲基-茛满-5-基]-2-甲基-丙烷-1-酮(ESACUREONE®)及1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮(IRGACURE® 2959, I-2959)。

[0343] 根据本文中描述的任何实施例中的一些,所述(数个)光引发剂包括氧化膦型(例如,单酰化或双酰化氧化膦型;BAPO或BPO)光引发剂,或主要由上述物质组成。

[0344] 示例性的单酰基及双酰基膦氧化物包括但不限于2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、二苯甲酰基苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)苯基氧化膦、三(2,4-二甲氧基苯甲酰基)氧化膦、三(2-甲氧基苯甲酰基)氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化膦、2,3,5,6-四甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯甲酰基-双(2,6-二甲氧基苯基)膦酸酯及2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦。市面上可获得的,能够在大于约380纳米至约450纳米的波长范围被辐射照射时进行自由基引发的膦氧化物光引发剂包括双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE® 819)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦(CGI 403)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(IRGACURE® 1700)的按重量计的一25:75混合物、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮(DAROCUR® 4265)的按重量计的一1:1混合物,和2,4,6-三甲基苯基苯基次膦酸乙酯(LUCIRIN® LR8893X)。

[0345] 光引发剂的数个非限定性示例包括酰基膦氧化物型光引发剂,比如2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(TMPO),2,4,6-三甲基苯甲酰基乙氧基苯基氧化膦(TEPO)和双酰基氧化膦(BAPO's);安息香类和苯偶姻烷基醚类,例如安息香,安息香甲基醚和安息香异丙醚等。光引发剂的示例是 α -氨基酮和双酰基氧化膦(BAPO's)。进一步的示例包括Irgacure®家族的光引发剂。

[0346] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述可紫外线固化的材料被选择,使得当被硬化时,提供至少150°C的一玻璃转化温度。

[0347] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述可紫外线固化的材料包括一个或多个多官能基可固化材料。

[0348] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述可紫外线固化的材料包括一个或更多个多官能基的可固化材料,且这些材料中的至少一个在被硬化时提供至少150℃的一玻璃转化温度(Tg)。

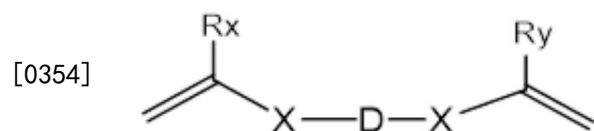
[0349] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第二可固化材料包括一个或更多个多官能基的可固化材料,且这些材料的类型及用量是被选择以在被硬化时提供至少150℃的一平均玻璃转化温度(Tg)。

[0350] 贯穿本文,一平均玻璃转化温度意指每一成分的所述玻璃转化温度乘以该成分的相对重量比例的总和,除以所述数个各自的重量比例的总和。

[0351] 举例而言,若材料A以X重量百分比的一用量被包括且特征为玻璃转化温度Tg1,且材料B以Y重量百分比的一用量被包括且特征为玻璃转化温度Tg2,则材料A与B的一平均玻璃转化温度(平均Tg)在本文中被计算为:

[0352] $\text{平均Tg} = (X \times \text{Tg1} + Y \times \text{Tg2}) / (X + Y)$ 。

[0353] 可用于数个当前实施例的情况中的示例性的双官能基可固化材料是集体地由下列化学式代表:



[0355] 其中:

[0356] X是选自于-O-及-O-C(=O)-;

[0357] D是如在本文中在数个各自的实施例的任一者中所界定的一烃;且

[0358] Rx及Ry是各自独立地选自于氢、烷基与环烷基。

[0359] 当X是O时,所述双官能基可固化材料是二乙烯基醚。

[0360] 当X是-O-C(=O)-时,所述双官能基可固化材料是二(甲基)丙烯酸酯。

[0361] 当X是-O-C(=O)-且Rx及Ry各为氢时,所述双官能基材料是二丙烯酸酯。

[0362] 当X是-O-C(=O)-且Rx及Ry各为甲基时,所述双官能基材料是二甲基丙烯酸酯。

[0363] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述双官能基可固化材料是如描绘于化学式II中的二乙烯基醚。

[0364] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述双官能基可固化材料是如描绘于化学式II中的二甲基丙烯酸酯。

[0365] 在本文中界定的任何实施例的一些中,所述烃是一刚性部分或包括一刚性部分,举例而言,一环状部分比如一环烷基(一脂环部分)及/或芳香基(例如,苯基)或烷芳基(例如,苄基)。

[0366] 多官能基(甲基)丙烯酸酯的数个非限定性示例包括由Sartomer公司(美国)在SR-9003的商品名称下贩售的丙氧基化(2)新戊二醇二丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷丙烯酸酯(DiTMPTTA)、季戊四醇四丙烯酸酯(TETTA)、二季戊四醇五丙烯酸酯(DiPEP),与一脂族胺基甲酸酯二丙烯酸酯,举例而言,比如作为Ebecryl 230贩售的乙氧基化或甲氧基化的聚乙二醇二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、乙氧基化的双酚A二丙烯酸酯、聚乙二醇-聚乙二醇胺基甲酸酯二丙烯酸酯,一部分丙烯酸酯化的多元醇寡聚物,聚酯基氨酯二丙烯酸酯,比如作为CNN91贩卖的物质。

[0367] 特征为高于150℃的一玻璃转化温度且可用于数个个别的实施例的情况中的多官能基(甲基)丙烯酸酯的数个示例包括但不限于由Sartomer在商品名SR834、SR444D、SR368、SR833s、SR351、SR355及SR299之下贩售的材料。其它材料也是被预期的。

[0368] 在一些实施例中,所述可紫外线固化的材料包括一双官能基丙烯酸酯材料,优选地是一双官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0369] 在一些实施例中,所述可紫外线固化的材料包括一双官能基丙烯酸酯材料,优选地是一双官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,及另一个多官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,比如一个三官能基或四官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0370] 在这些实施例的一些中,所述双官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与其它的多官能基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的一重量比率在自约10:1至2:1的范围内,包括其间的任何中介数值与子范围。

[0371] 所述可紫外线固化的材料可以替代地是单官能基的或包括一个或更多个单官能基可固化材料,比如单官能基丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯。

[0372] 在本文中描述的任何实施例的一些中,促进所述氰酸酯的聚合的一试剂的一用量在所述第二配方或含有所述第二配方的所述子配方的总重量的自约5至25重量百分比,或自约8至约20重量百分比的范围内,包括其间的任何中介数值与子范围。

[0373] 在本文中描述的任何实施例的一些中,在含有所述可紫外线固化的材料的所述子配方中的,促进所述可紫外线固化的材料的聚合的所述试剂的一用量在所述配方的总重量的自约1至约5重量百分比的范围内,包括其间的任何中介数值与子范围。

[0374] 包括氰酸酯的配方系统可以,替代或附加于如本文中所描述的巯基或胺化合物,作为促进所述氰酸酯的聚合的一试剂而包括一金属种类,所述金属种类在本文中也被称为一金属催化剂。

[0375] 任何在本领域中已知(作为一金属催化剂)促进氰酸酯的聚合的金属基(metal-based)材料是被预期的。这些材料包括,举例而言,一金属,比如铜、锌、镁、锡、铅、钴、镍、铁、铝或钛的一螯合物或氧化物,或一有机酸的一金属盐,其中所述金属是铜、锌、铅、镍、铁、锡或钴。

[0376] 所述数个金属种类优选地不被包括在包括所述氰酸酯的配方或子配方中。

[0377] 一示例性的金属种类包括锌离子与一有机部分,优选地是一疏水性部分,的一螯合物。

[0378] 在一些实施例中,所述数个金属种类(金属催化剂)的一用量是在含有所述金属种类的所述配方(例如,所述第二配方)的总重量的,按重量计自约0.01至约0.5%,或按重量计自约0.01至约0.2%的范围内。

[0379] 包括氰酸酯的数个配方系统可以进一步包括一额外的可固化材料,所述额外的可固化材料能够与所述氰酸酯相互作用,从而形成一共聚网络。

[0380] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述额外的可固化材料能够在暴露于所述第一及/或所述第二固化条件时,与所述氰酸酯相互作用。

[0381] 一示例性的这样的材料是一含环氧的可固化材料。

[0382] 含环氧的可固化材料包括一个或更多个可固化环氧基团,所述一个或更多个可固化环氧基团取代芳香族、脂族或脂环族部分。

[0383] 贯穿本文,“芳香族部分”描述一部分,所述部分是一个或更多个芳香基或杂芳基,或包括一个或更多个芳香基或杂芳基。

[0384] 贯穿本文,“一脂族部分”或“非芳香部分”描述不包括芳香基或杂芳基的一部份,且所述部分可以是非环状的或是环状的,在环状的案例中,所述部分在本文中也被称为一环脂族部分。

[0385] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述额外的可固化材料的特征为在室温下低于1000厘泊或低于500厘泊的一黏滞度。

[0386] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述含有环氧的可固化材料的特征为在室温下低于1000厘泊或低于500厘泊的一黏滞度。示例性的数个这样的材料典型地是脂族的或环脂族的含有环氧的材料,所述材料可以是单官能基的或多官能基的。

[0387] 数个示例性的含有环氧的可固化材料包括但不限于,双-(3,4-环己基甲基)己二酸酯、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己基羧酸酯、1,2-环氧-4-乙烯基环己烷、1,2-环氧十六烷、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯,上述可在UVACURE 1500的商品名之下自Cytec Surface Specialties SA/NV(比利时)取得,及单官能基或多官能基硅环氧树脂,比如可获得自Polyset Company(美国)的PC1000。

[0388] 所述额外的可固化材料的一用量可以如所欲地及根据数个考虑因素,比如获得的含有氰酸酯的聚合网络的机械性质及成本,而被选择。

[0389] 在这些实施例的一些中,在所述第二建构材料配方中的所述数个子配方的一重量比率是在自约80:20至约20:80的范围内,或是自约70:30至30:70,或自约70:30至50:50,包括其间任何中介数值与子范围。

[0390] 在本文中描述的任何实施例的一些中,所述第一及/或第二建构材料配方个别地进一步包括一个或更多个额外的材料,所述一个或更多个额外的材料在本文中也被称为非反应性材料(非可固化材料)。

[0391] 这样的数个材料包括,举例而言,表面活性剂(界面活性剂)、抑制剂、抗氧化剂、填充剂、色素、染剂及/或分散剂。

[0392] 数个表面活性剂可以被用于将所述配方的表面张力减少至喷射或列印程序所需要的数值,所述数值典型地是在30达因/厘米左右。这样的数个试剂包括数个硅酮(silicone)材料,举例而言,有机聚硅氧烷比如PDMS及其衍生物,比如商业上可作为BYK类型界面活性剂而获得的有机聚硅氧烷。

[0393] 适宜的分散剂(散布剂)也可以是硅酮材料,举例而言,有机聚硅氧烷比如PDMS及其衍生物,比如商业上可作为BYK类型界面活性剂而获得的有机聚硅氧烷。

[0394] 适宜的稳定剂(稳定试剂)包括举例而言,数个热稳定剂,所述热稳定剂于高温稳定所述配方。

[0395] “填充剂”一词描述一惰性材料,所述惰性材料修改一聚合材料的性质及/或调整最终产品的一量值。所述填充剂可以是一无机粒子,举例而言是碳酸钙、二氧化硅,及黏土。

[0396] 填充剂可以为了减少在聚合或在冷却时的收缩,而被添加至所述建模配方,举例而言,以减少所述热膨胀系数、增加强度、增加热稳定性、减少成本及/或采用流变性质。纳米粒子填充剂典型地在需要低黏滞度的应用,比如喷墨应用中是有用的。

[0397] 在一些实施例中,一界面活性剂及/或一分散剂及/或一稳定剂及/或一填充剂中

的各者,若存在,浓度按重量计是在所述各自的配方的总重量的自0.01至2%的范围内,或自0.01至1%。分散剂典型地是以按重量计在所述各自的配方的总重量的自0.01至0.1%,或自0.01至0.05%的范围内的一浓度被使用。

[0398] 在一些实施例中,所述第一及/或第二配方进一步包括一抑制剂。所述抑制剂是被包括以在暴露于一固化条件之前防止或减少固化。适宜的抑制剂包括举例而言,可作为“Genorad”类型,或作为MEHQ购得的抑制剂。任何其它适宜的抑制剂是被预期的。

[0399] 所述色素可以是有机色素及/或无机色素的及/或金属色素(metallic pigments),且在一些实施例中,所述色素是纳米尺度色素,所述纳米尺度色度包括纳米粒子。

[0400] 示例性的无机色素包括氧化钛的纳米粒子,及/或氧化锌的纳米粒子及/或二氧化硅的纳米粒子。示例性的有机色素包括纳米尺寸碳黑。

[0401] 在一些实施例中,所述色素的浓度按重量计是在所述各自的配方的总重量的自0.1至2%或自0.1至1.5%的范围内。

[0402] 在一些实施例中,数个白色色素及数个染剂的组合被用于制备染色的被固化的材料。

[0403] 所述染剂可以是一广类别的可溶于溶剂的任何染剂。一些非限制性的示例是黄色、橘色、棕色及红色的偶氮染剂(azo dyes);绿色及蓝色的蒽醌和三芳基甲烷染剂;及黑色的嗟染剂。

[0404] 在本文中描述的任何实施例的一些中,提供了一套组,所述套组包括如在本文中在任何各自的数个实施例中及在所述各自的数个实施例的任何组合中被描述的一第一配方及一第二配方(包括子配方A及B)。

[0405] 在一些实施例中,每个配方是被个别地包装在所述套组中。

[0406] 在数个示例性实施例中,所述数个配方是以一适宜的包装材料被包装在所述套组中,优选地是以一不可渗透材料(例如,不透水且不透气材料)被包装在所述套组中,且更优选地是以一不透明材料被包装在所述套组中。在一些实施例中,所述套组进一步包括在一积层制造程序中,优选地如本文中所描述的一3D喷墨列印程序中使用所述数个配方的数个指示。所述套组可以进一步包括在根据本文所述的方法的程序中使用所述数个配方的数个指示。

[0407] 可预期的是,在一专利自此申请开始计算的生命中,许多相关的可固化材料及/或用于促进可固化材料的聚合的各自的试剂将被发展出来,且第一可固化材料、第二可固化材料及促进所述第一,第二可固化材料的聚合的试剂等词汇的范围意在先验地包括所有这样的新科技。

[0408] 如本文中所使用地,“约”一词意指 $\pm 10\%$ 或 $\pm 5\%$ 。

[0409] “包括(comprises)”、“包括(comprising)”、“包括(includes)”、“包括(including)”、“具有(having)”等词汇及它们的变化意指“包括但不限于”。

[0410] “由...组成(consisting of)”是意在意指“包括且限于”。

[0411] “主要由...组成”意指仅在额外成分、步骤及/或零件并不本质地改变所主张权利的组成物、方法或结构的基本及新颖特征时,所述组成物、方法或结构可以包括额外的成分、步骤及/或零件。

[0412] “示例性”一词在本文中被使用以意指“作为一示例、实例或例证”。被描述为“示例性”的任何实施例不必然被视为优选的或较其它实施例具有优势及/或是排除来自其它实施例的特征的并入。

[0413] “可选的”一词在本文中被用以意指“在一些实施例中提供及在其它实施例中不被提供”。本发明的任何特定实施例可以包括数个“可选”特征，除非这样的数个特征是冲突的。

[0414] 如在本文中所使用地，单数形式“一(a)”、“一(an)”及“所述(the)”包括复数所指物，除非上下文明显另有指示。举例而言，“一化合物”或“至少一化合物”等词汇可以包括数个化合物，包括其混合物。

[0415] 遍及本申请，本发明的各种实施例可以以一范围形式被呈现。应被理解的是，呈范围格式的描述仅是为了便利及简短，及不应被视为对本发明的范围的非弹性的限制。因此，一范围的描述应被视为已特定地揭示在该范围中的所有可能的次范围以及个别数字数值。举例而言，一范围，比如自1至6，的描述应被视为已特定地揭示了数个次范围，比如自1至3、自1至4、自1至5、自2至4、自2至6、自3至6等，以及在该范围中的个别数字，举例而言1、2、3、4、5及6。这不论范围的宽度而适用。

[0416] 每当一数值性范围在本文中被指示，所述数值性范围是意在包括在所指示的范围内的任何引用的数字(分数或整数)。在一第一指示数字及一第二指示数字“之间”及“自”一第一指示数字“至”一第二指示数字在本文中被可互换地使用及是意在包括所述第一及第二指示数字及其间的所有分数及整数。

[0417] 如本文中所使用地，“方法”或“程序”等词汇意指用于达成一给定作业的方法、手段、技术及程序，包括但不限于已为化学、药学、生物学、生物化学及医学技艺的实践者所知的方法、手段、技术及程序及易于自其发展出来的方法、手段、技术及程序。

[0418] 贯穿本文，“(甲基)丙烯酸”一词含括丙烯酸及甲基丙烯酸材料。

[0419] 贯穿本文，“连结部分(linking moiety)”或“连结基团”等词汇描述一基团，所述基团连接一化合物中的两个或更多个部分或基团。一连结部分典型地是衍生自一双官能基的或三官能基的化合物，且可以被视为一双官能基的或三官能基的部分，所述部分经由其两个或三个原子被连接至两个或三个其它的部分。

[0420] 数个示例性的连结部分包括一烃部分或烃链，当被界定为连结基团时，可选地由一个或更多个如本文中所界定的杂原子，及/或任何下列的化学基团中断。

[0421] 当一化学基团在本文中被称为“末端基团(end group)”时，所述化学基团应被解释为一取代基，所述取代基经由所述取代基的一原子被连结至另一基团。

[0422] 贯穿本文，“烃”一词集合地描述一化学基团，所述化学基团主要由碳原子及氢原子构成。一烃可以由烷基、烯基、炔基、芳香基及/或环烷基构成，其中的每个可以是经取代的或未经取代的，且可以由一个或更多个杂原子中断。碳原子的数量可以在自2至30的范围内，且是可选地更低，例如，自1至10，或自1至6，或自1至4。一烃可以是一连结基团或一末端基团。

[0423] 双酚A是由2个芳香基团及一个烷基构成的一烃化合物的一示例。二亚甲基环己烷是由2个烷基及一个环烷基构成的一烃化合物的一示例。

[0424] 如本文中所使用地，“胺”一词描述一-NR' R”基团及一-NR' -基团两者，其中R' 及R”

各独立地如下列词汇在下文中被界定地是氢、烷基、环烷基、芳香基。

[0425] 所述胺基因此可以是一级胺,其中R'及R"两者皆是氢;是二级胺,其中R'是氢且R"是烷基,环烷基或芳香基;或是三级胺,其中R'及R"各独立地是烷基,环烷基或芳香基。

[0426] 替代地,R'及R"可以各独立地是羟烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳香基、杂芳基、杂脂环族、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、膦酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、硫代羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺、羰基、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代胺基甲酸酯、O-硫代胺基甲酸酯、脲、硫脲、N-胺基甲酸酯、O-胺基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、甲脒基、胍和胍。

[0427] “胺”一词在本文中,在所述胺是一末端基团的情况下,如下文所界定地,是被使用以描述一-NR'R"基团,且在本文中,在所述胺是一连结基团或是一连接部份或一连接部份的部份的情况下,是被用于描述一-NR'-基团。

[0428] “烷基”一词描述一饱和脂族烃,所述饱和脂族烃包括直链及分支链基团。优选地,所述烷基具有1至30或1至20个碳原子。每当一数字范围,例如“1至20”在本文中被陈述,所述数字范围意谓着所述基团,在此案例中是所述烷基,可以包括1个碳原子、2个碳原子、3个碳原子等,直到且包括20个碳原子。所述烷基可以是经取代地或未经取代的。经取代的烷基可以具有一个或更多个取代基,从而每个取代基可以个别地是,举例而言,羟烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳香基、杂芳基、杂脂环族、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、膦酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、硫代羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代胺基甲酸酯、O-硫代胺基甲酸酯、脲、硫脲、N-胺基甲酸酯、O-胺基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、甲脒基、胍和胍。

[0429] 所述烷基可以是一末端基团,如末端基团一词在上文中被界定地,被连结至一单一相邻原子,或是一连结基团,如连结基团一词在上文中被界定地,经由所述烷基的链中的至少两个碳连接两个或更多个部分。当所述烷基是一连结基团时,所述烷基在本文中也被称为“亚烷基”或“亚烷基链”。

[0430] 烯基和炔基,如在本文中被使用地,分别是含有一个或更多个双键或三键的,如本文中所界定的烷基。

[0431] “环烷基”一词描述一全碳单环或融合环(fused rings)(亦即,共享一对相邻碳原子的数个环)基团,其中所述数个环中的一个或更多个不具有完全共轭的 π 电子系统。数个示例包括但不限于,环己烷、金刚烷、降冰片基(norbornyl)、异冰片基(isobornyl)等。所述环烷基可以是经取代的或未经取代的。经取代的环烷基可以具有一个或更多个取代基,从而每个取代基可以独立地是,举例而言,羟烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳香基、杂芳基、杂脂环族、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、膦酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、硫代羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代胺基甲酸酯、O-硫代胺基甲酸酯、脲、硫脲、N-胺基甲酸酯、O-胺基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、甲脒基、胍和胍。所述环烷基可以是一末端基团,如末端基团一词在上文中被界定地,被连结至一单一相邻原子,或是一连结基团,如连结基团一词在上文中被界定地,在所述基团的两个或更多个位置连接两个或更多个部分。

[0432] “杂脂环族(heteroalicyclic)”一词描述一单环或融合环基团,在所述(数个)环中具有一个或更多个原子,比如氮、氧与硫。所述数个环也可以具有一个或更多个双键。然

而,所述数个环不具有完全共轭的 π 电子系统。各自的数个示例是吡啶、吡嗪、四氢呋喃、四氢吡喃、吗啉基、草酰肼(oxalidine)等。

[0433] 所述杂脂环可以是经取代的或未经取代的。经取代的杂脂环可以具有一个或更多个取代基,从而每个取代基可以独立地是,举例而言,羟烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳香基、杂芳基、杂脂环族、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、膦酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、硫代羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代胺基甲酸酯、O-硫代胺基甲酸酯、脲、硫脲、O-胺基甲酸酯、N-胺基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、甲脒基、胍和胍。所述杂脂环基团可以是一末端基团,如末端基团一词在上文中被界定地,被连结至一单一相邻原子,或是一连结基团,如连结基团一词在上文中被界定地,在所述基团的两个或更多个位置处连接两个或更多个部分。

[0434] “芳香基”一词描述具有完全共轭的 π 电子系统的一个全碳单环或融合多环(亦即,共享数对相邻碳原子的数个环)基团。所述芳香基可以是经取代的或未经取代的。经取代的芳香基可以具有一个或更多个取代基,从而每个取代基可以独立地是,举例而言,羟烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳香基、杂芳基、杂脂环族、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、膦酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、硫代羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代胺基甲酸酯、O-硫代胺基甲酸酯、脲、硫脲、N-胺基甲酸酯、O-胺基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、甲脒基、胍和胍。所述芳香基可以是一末端基团,如末端基团一词在上文中被界定地,被连结至一单一相邻原子,或是一连结基团,如连结基团一词在上文中被界定地,在所述基团的两个或更多个位置处连接两个或更多个部分。

[0435] “杂芳基”一词描述一单环或融合环(亦即,共享一对相邻碳原子的数个环)基团,所述单环或融合环基团在所述(数个)环中具有一个或更多个原子,举例而言,氮、氧及硫,且除此之外,具有完全共轭的 π 电子系统。杂芳基的数个非限制性示例包括吡咯、呋喃、噻吩、咪唑、恶唑、噻唑、吡唑、吡啶、嘧啶、喹啉、异喹啉和嘌呤。所述杂芳基可以是经取代的或未经取代的。经取代的杂芳基可以具有一个或更多个取代基,从而每个取代基可以独立地是,举例而言,羟烷基、三卤代烷基、环烷基、烯基、炔基、芳香基、杂芳基、杂脂环族、胺、卤化物、磺酸酯、亚砷、膦酸酯、羟基、烷氧基、芳氧基、硫代羟基、硫代烷氧基、硫代芳氧基、氰基、硝基、偶氮、磺酰胺、C-羧酸酯、O-羧酸酯、N-硫代胺基甲酸酯、O-硫代胺基甲酸酯、脲、硫脲、O-胺基甲酸酯、N-胺基甲酸酯、C-酰胺、N-酰胺、甲脒基、胍和胍。所述杂芳基可以是一末端基团,如末端基团一词在上文中被界定地,被连结至一单一相邻原子,或是一连结基团,如连结基团一词在上文中被界定地,在所述基团的两个或更多个位置处连接两个或更多个部分。数个代表性的示例是吡啶、吡咯、恶唑、呋喃、嘌呤等。

[0436] “卤素”及“卤代”等词汇描述氟、氯、溴或碘。

[0437] “卤代烷基”一词描述进一步被一个或更多个卤素取代的,如上文所界定的烷基。

[0438] “硫酸基”一词描述一 $-O-S(=O)_2-OR'$ 末端基团,如末端基团一词在上文中被界定地,或一 $-O-S(=O)_2-O-$ 连结基团,如这些词汇在上文中被界定地,其中 R' 是如上文所界定的。

[0439] “硫代硫酸基”一词描述一 $-O-S(=S)(=O)-OR'$ 末端基团或一 $-O-S(=S)(=O)-O-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中 R' 是如上文所界定地。

[0440] “亚硫酸基”一词描述一 $-O-S(=O)-O-R'$ 末端基团或一 $-O-S(=O)-O-$ 基连结基团,

如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如上文中所界定地。

[0441] “硫代亚硫酸基”一词描述 $-O-S(=S)-O-R'$ 末端基团或 $-O-S(=S)-O-$ 基连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如上文中所界定地。

[0442] “亚磺酸”一词描述 $-S(=O)-OR'$ 末端基团或 $-S(=O)-O-$ 基连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如上文中所界定地。

[0443] “亚矾”或“亚磺酰基”等词汇描述 $-S(=O)R'$ 末端基团或 $-S(=O)-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如上文中所界定地。

[0444] “磺酸”一词描述 $-S(=O)_2-R'$ 末端基团或 $-S(=O)_2-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如本文中所界定地。

[0445] “S-磺胺”一词描述 $-S(=O)_2-NR'R''$ 末端基团或 $-S(=O)_2-NR'-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 及R'' 是如本文中所界定地。

[0446] “N-磺胺”一词描述 $-R'S(=O)_2-NR''$ 末端基团或 $-S(=O)_2-NR'-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 及R'' 是如本文中所界定地。

[0447] “双硫”一词意指 $-S-SR'$ 末端基团或 $-S-S-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如本文中所界定地。

[0448] “磷酸基”一词描述 $-P(=O)(OR')(OR'')$ 末端基团或 $-P(=O)(OR')(O)-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 及R'' 如本文中所界定地。

[0449] “硫代磷酸基”一词描述 $-P(=S)(OR')(OR'')$ 末端基团或 $-P(=S)(OR')(O)-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 及R'' 如本文中所界定地。

[0450] “氧膦基”一词描述 $-PR'R''$ 末端基团或 $-PR'-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 及R'' 如上文所界定地。

[0451] “氧化膦”一词描述 $-P(=O)(R')(R'')$ 末端基团或 $-P(=O)(R')-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 及R'' 如本文中所界定地。

[0452] “硫化膦”一词描述 $-P(=S)(R')(R'')$ 末端基团或 $-P(=S)(R')-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 及R'' 如本文中所界定地。

[0453] “亚磷酸”一词描述 $-O-PR'(=O)(OR'')$ 末端基团或 $-O-PH(=O)(O)-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 及R'' 如本文中所界定地。

[0454] “羰”或“碳酸基”等词汇如在本文中被使用地,描述 $-C(=O)-R'$ 末端基团或 $-C(=O)-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 如本文中所界定地。

[0455] “硫代羰基”一词如在本文中被使用地,描述 $-C(=S)-R'$ 末端基团或 $-C(=S)-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 如本文中所界定地。

[0456] “氧代(oxo)”一词如在本文中被使用地,描述 $=(O)$ 基团,其中一氧原子通过一双键被连结至位于所指示的位置的一原子(例如,碳原子)。

[0457] “硫酮基”一词如在本文中被使用地,描述 $=(S)$ 基团,其中一硫原子通过一双键被连结至位于所指示的位置的一原子(例如,碳原子)。

[0458] “肟”一词描述 $=N-OH$ 末端基团或 $=N-O-$ 连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地。

[0459] “羟基”一词描述 $-OH$ 基团。

- [0460] “烷氧基(alkoxy)”一词如本文中所界定地,描述一-O-烷基及一-O-环烷基两者。烷氧(alkoxide)一词描述-R' O⁻-基团,其中R' 如本文中所界定地。
- [0461] “芳氧基”一词如本文中所界定地,描述一-O-芳基及一-O-杂芳基。
- [0462] “硫羟基”或“巯基”描述一-SH基团。“巯基盐”一词描述一-S⁻基团。
- [0463] “硫代烷氧基”一词,如本文中所界定地,描述一-S-烷基及一-S-环烷基两者。
- [0464] “硫代芳氧基”一词,如本文中所界定地,描述一-S-芳基及一-S-杂芳基两者。
- [0465] “羟烷基”在本文中也被称为“醇”,且描述由一羟基取代的,如本文中所界定的烷基。
- [0466] “氰”一词描述一-C≡N基团。
- [0467] “异氰酸”一词描述一-N=C=O基团。
- [0468] “异硫氰酸”一词描述一-N=C=S基团。
- [0469] “硝基”一词描述一-NO₂基团。
- [0470] “酰卤”一词描述一-(C=O)R''基团,其中R''是卤素,如上文中所界定的。
- [0471] “偶氮”或“重氮”等词汇描述一-N=NR' 末端基团或一-N=N-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如上文所界定地。
- [0472] “过氧”一词描述一-O-OR' 末端基团或一-O-O-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如上文所界定地。
- [0473] “羧酸”一词如本文中所使用的,含括C-羧酸及O-羧酸。
- [0474] “C-羧酸”一词描述一-C(=O)-OR' 末端基团或一-C(=O)-O-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如上文所界定地。
- [0475] “O-羧酸”一词描述一-OC(=O)R' 末端基团或一-OC(=O)-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如上文所界定地。
- [0476] 一羧酸可以是线状的或环状的。当所述羧酸是环状的时,在C-羧酸中,R' 及碳原子是被连结在一起以形成一环,且此基团也被称为内酯。替代地,在O-羧酸中,R' 及O被连结在一起以形成一环。环状羧酸可以在举例而言,当被形成的环中的一原子被连结至另一基团时,作为一连结基团作用。
- [0477] “硫代羧酸”一词如在本文中被使用的,含括C-硫代羧酸及O-硫代羧酸。
- [0478] “C-硫代羧酸”一词描述一-C(=S)-OR' 末端基团或一-C(=S)-O-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如上文所界定地。
- [0479] “O-硫代羧酸”一词描述一-OC(=S)R' 末端基团或一-OC(=S)-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 是如上文所界定地。
- [0480] 一硫代羧酸可以是线状的或环状的。当所述硫代羧酸是环状的时,在C-硫代羧酸中,R' 及碳原子是被连结在一起以形成一环,且此基团也被称为硫代内酯。替代地,在O-硫代羧酸中,R' 及O被连结在一起以形成一环。环状硫代羧酸可以在举例而言,当被形成的环中的一原子被连结至另一基团时,作为一连结基团作用。
- [0481] “胺基甲酸酯”一词如本文中所使用地,含括N-胺基甲酸酯及O-胺基甲酸酯。
- [0482] “N-胺基甲酸酯”一词描述一R''OC(=O)-NR' -末端基团或一-OC(=O)-NR' -连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R' 及R''是如本文中所界定地。
- [0483] “O-胺基甲酸酯”一词描述一-OC(=O)-NR' R''末端基团或一-OC(=O)-NR' -连结基

团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R'及R''是如本文中所界定地。

[0484] 胺基甲酸酯可以是线状的或环状的。当所述胺基甲酸酯是环状的时,在O-胺基甲酸酯中,R'及碳原子是被连结在一起以形成一环。替代地,在N-胺基甲酸酯中,R'及O被连结在一起以形成一环。环状胺基甲酸酯可以当举例而言,被形成的环中的一原子被连结至另一基团时,作为一连结基团作用。

[0485] “胺基甲酸酯”一词如本文所使用地,含括N-胺基甲酸酯及O-胺基甲酸酯。

[0486] “硫代胺基甲酸酯”一词如本文所使用地,含括N-硫代胺基甲酸酯及O-硫代胺基甲酸酯。

[0487] “O-硫代胺基甲酸酯”一词描述一-OC(=S)-NR'R''末端基团或一-OC(=S)-NR'-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R'及R''是如本文中所界定地。

[0488] “N-硫代胺基甲酸酯”一词描述一R''OC(=S)NR'-末端基团或一-OC(=S)NR'-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R'及R''是如本文中所界定地。

[0489] 硫代胺基甲酸酯可以是线状的或环状的,如本文中对于胺基甲酸酯所描述的。

[0490] “二硫代胺基甲酸酯”一词如本文所使用地,含括S-二硫代胺基甲酸酯及N-二硫代胺基甲酸酯。

[0491] “S-二硫代胺基甲酸酯”一词描述一-SC(=S)-NR'R''末端基团或一-SC(=S)NR'-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R'及R''是如本文中所界定地。

[0492] “N-二硫代胺基甲酸酯”一词描述一R''SC(=S)NR'-末端基团或一-SC(=S)NR'-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R'及R''是如本文中所界定地。

[0493] “脲”一词,在本文中也被称为“脲基”,描述一-NR'C(=O)-NR''末端基团或一-NR'C(=O)-NR''-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R'及R''是如本文中所界定地且R''是如在本文中对R'及R''所界定的。

[0494] “硫脲”在本文中也被称为“硫脲基”,描述一-NR'-C(=S)-NR''末端基团或一-NR'-C(=S)-NR''-连结基团,其中R'、R''及R'''是如本文中所界定的。

[0495] “酰胺”一词如本文中所使用的,含括C-酰胺及N-酰胺。

[0496] “C-酰胺”一词描述一-C(=O)-NR'R''末端基团或一-C(=O)-NR'-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R'及R''是如本文中所界定地。

[0497] “N-酰胺”一词描述一R'C(=O)-NR''末端基团或一R'C(=O)-N-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R'及R''是如本文中所界定地。

[0498] 一酰胺可以是线状的或环状的。当所述酰胺是环状的时,在C-酰胺中,R'及碳原子是被连结在一起以形成一环,且此基团也被称为内酰胺。环状酰胺可以在举例而言,当被形成的环中的一原子被连结至另一基团时,作为一连结基团作用。

[0499] “甲脒基(guanyl)”一词描述一R'R''NC(=N)-末端基团或一-R'NC(=N)-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R'及R''是如本文中所界定地。

[0500] “胍”一词描述一-R'NC(=N)-NR''末端基团或一-R'NC(=N)-NR''-连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中R'、R''及R'''是如本文中所界定地。

[0501] 如本文中所使用地,“肼”一词描述 $-NR'-NR''R'''$ 末端基团或 $-NR'-NR''$ -连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中 R' 、 R'' 及 R''' 是如本文中所界定地。

[0502] 如本文中所使用地,“酰肼”一词描述 $-C(=O)-NR'-NR''R'''$ 末端基团或 $-C(=O)-NR'-NR''$ -连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中 R' 、 R'' 及 R''' 是如本文中所界定地。

[0503] 如本文中所使用的,“硫代酰肼”一词描述 $-C(=S)-NR'-NR''R'''$ 末端基团或 $-C(=S)-NR'-NR''$ -连结基团,如末端基团与连结基团等词汇在上文中被界定地,其中 R' 、 R'' 及 R''' 是如本文中所界定地。

[0504] 如本文中所使用地,“亚烷二醇”一词描述 $-O-[(CR'R'')_z-O]_y-R'''$ 末端基团或 $-O-[(CR'R'')_z-O]_y$ -连结基团,其中 R' 、 R'' 及 R''' 是如上文所界定地,且 z 是自1至10的一整数,优选地是自2至6,更优选地是自2至3,且 y 是为1或更多的一整数。优选地, R' 及 R'' 皆是氢。当 z 是2且 y 是1时,此基团是乙二醇。当 z 是3且 y 是1,此基团是丙二醇。当 y 是2至4,所述亚烷二醇在本文中被称作寡(亚烷二醇)。

[0505] 应被了解的是,为了清楚起见而在分离的实施例的背景下被描述的本发明的特定特征,也可以在一单一实施例中结合地被提供。相反地,为了简洁起见而在一单一实施例的背景下被描述的本发明的各种特征,也可以在本发明的任何其它被描述的实施例中分离地或以任何适宜的次组合或如所适宜地被提供。在各种实施例的背景下被描述的特定特征不被视为那些实施例的必要特征,除非所述实施例没有那些特征便无法运作。

[0506] 如上文所描述的及如在下文的权利要求段落中被主张权利的本发明的各种实施例及面向在下文的数个示例中觅得实验性支持。

[0507] 示例:

[0508] 现在参考下文的数个示例,所述数个示例与上文的描述一同以一非限定性的方式例示本发明的一些实施例。

[0509] 材料与amp;方法:

[0510] 除非另有指示,所有物件使用可得自Stratasys®Ltd.,(以色列)的Poly Jet™列印机被列印。

[0511] 数个弯曲杠如本文中所描述的,是具有下述尺寸的矩形物件:25×1×1公分。

[0512] RGD515、VeroWhite及RGD537™是由本专利受让人制备及贩售的丙烯酸基底的,可紫外线固化的配方。

[0513] 其它的配方在下文中被描述。

[0514] 紫外线固化是使用水银灯被执行。

[0515] 热固化是在一标准实验室烤箱中被执行。

[0516] 示例1:

[0517] 包括氰酸酯可固化材料及一丙烯酸可固化材料的配方系统

[0518] 一示例性的配方系统被用作所述第二建构材料配方,所述示例性的配方系统包括氰酸酯可固化材料(特征为高HDT,如本文中所界定的)及一丙烯酸可固化材料(特征为高Tg,如本文中所界定的)。

[0519] 此配方系统一般地包括如下的两个建模材料子配方:子配方A及子配方B,所述子

配方A包括丙烯酸的可紫外线固化的材料,及促进氰酸酯的聚合的一试剂,所述子配方B包括一可热固化的氰酸酯及促进所述丙烯酸材料的固化的一光引发剂。

[0520] 下方的表1A呈现一示例性的子配方A的组成,及下方的表1B呈现一示例性的子配方B的组成。

[0521]	表 1A	
	成分	重量百分比
	用于氰酸酯固化的含芳香胺活化剂	5 至 10

[0522]	表 1A	
	成分	重量百分比
	双官能基甲基丙烯酸酯单体, 特征为玻璃转化温度 $>150^{\circ}\text{C}$	65 至 75(例如, 70 至 75)
	三官能基丙烯酸酯寡聚物, 特征为玻璃转化温度 $>150^{\circ}\text{C}$	10 至 30(例如, 15 至 25)
	表面活性剂	0.01 至 0.1
	性质	
	黏滞度(68°C)	约 18.5 cP

[0523]	表面张力	约 29 达因/厘米
--------	------	------------

[0524]

表 1B	
成分	重量百分比
氰酸酯树脂	95 至 99
表面活性剂	0.05 至 0.5(例如, 0.1 至 0.3)
光 引 发 剂 (例 如 , Irgacure369 + ITX-2)	1 至 2
性质	
黏滞性(68 °C)	20.7 cP
表面张力	28 达因/厘米

[0525] 形成包裹所述内部区域的一壳层的所述第一配方,一般而言包括一个或更多个丙烯酸材料,及以致使所述配方在暴露于紫外线辐射照射时,对硬化是活性的一用量包括一光引发剂。

[0526] 数个物件根据数个当前实施例被制造,自一不同的喷射列印头或一不同的喷嘴配发每个配方及子配方,及如本文中所描述地将所述数个被配发的层体中的各者暴露于紫外线辐射照射,从而获得一生坯物件,所述生坯物件具有一壳层及一核心,所述层壳由所述数个丙烯酸材料(所述第一配方)所形成,所述核心由子配方A及B形成,包括未固化的或部分固化的氰酸酯单体及被固化的丙烯酸材料。

[0527] 作为结果的被列印的数个生坯物件于数个提高的温度被后期固化,如下:于100℃持续2小时,接着于150℃持续2小时,接着于200℃持续二小时,接着于220℃持续4小时。

[0528] 图11A呈现使用如在表1A及1B中被描述的所述配方系统作为第二配方,且使用作为RGD515被贩售的所述配方为所述第一配方时获得的数个生坯物件的一照片。

[0529] 图11B呈现使用如在表1A及1B中被描述的所述配方系统作为第二配方,且使用作为RGD515被贩售的所述配方为所述第一配方时获得的数个生坯物件经受所述第二固化条件时的一照片。

[0530] 所述被列印的部分的最终HDT是高于250℃。

[0531] 图11C及11D分别呈现由积层制造作为一生坯物件制造,及在一热后期处理中被硬化的一弯曲杠的照片。

[0532] 下方的表1C及1D分别呈现额外的示例性子配方A及B的组成。

[0533] 表1C

[0534]

成分	重量百分比
双官能基甲基丙烯酸酯单体, 特征为玻璃转化温度 $>150^{\circ}\text{C}$	65 至 80(例如, 70 至 75)
用于氰酸酯固化的含二级胺活化剂	5 至 15 (例如, 5 至 10)
金属催化剂	0.1 至 0.2
表面活性剂	0.01 至 0.1
三官能基丙烯酸酯寡聚物, 特征为玻璃转化温度 $>150^{\circ}\text{C}$	10 至 30 (例如, 15 至 25)
抗氧化剂	0.01 至 0.1

[0535] 表1D

[0536]

成分	重量百分比
氰酸酯树脂	95 至 99
表面活性剂	0.05 至 0.5 (例如, 0.1 至 0.3)
光引发剂(例如, 氧化膦型光引发剂)	1 至 2

[0537] 下方的表1E及1F分别呈现额外的示例性子配方A及B的组成。

[0538] 表1E

[0539]	成分	重量百分比
	双官能基甲基丙烯酸酯单体, 特征为玻璃转化温度 $>150^{\circ}\text{C}$	30 至 50 (例如, 35 至 45)
	用于氰酸酯固化的含二级胺活化剂	1 至 10
	金属催化剂	0.05 至 0.15
	脂环族双官能环氧树脂	30 至 50 (例如, 35 至 45)
	表面活性剂	0.01 至 0.1
	三官能基丙烯酸酯寡聚物, 特征为玻璃转化温度 $>150^{\circ}\text{C}$	10 至 20(例如, 10 至 15)
	抗氧化剂	0.01 至 0.1

[0540] 表1F

[0541]	成分	重量百分比
	氰酸酯树脂	95 至 99
	表面活性剂	0.05 至 0.5(例如, 0.1 至 0.3)
	光引发剂(例如, 氧化膦型光引发剂)	1 至 2

[0542] 示例2:

[0543] 包括数个丙烯酸材料的配方系统

[0544] 首先测试了可用于在一D-ABS(核心-壳层)模式中列印数个物件的一示例性配方系统,所述D-ABS(核心-壳层)模式是如举例而言,在美国专利申请公开第2013/0040091号及在WO 2018/055522号中被描述的,上述文件通过引用而如在本文中完整提出般被并入本文中。所述配方系统包括两个丙烯酸基底的配方:一第一配方及一DLM材料,所述第一配方形形成一加固物材料,特征为高HDT。所述DLM材料形成一被硬化的材料,特征在于高冲击抗性 & 低HDT。在一核心-壳层D-ABS模式中,所述数个被形成的物件典型地具有由所述DLM材料形成的一壳层及由所述加固物制成的一核心。

[0545] 图12A展示数个弯曲杠模型,所述数个弯曲杠模型以称为DR-83(RGD 537)的一加固物配方列印且具有由作为所述DLM材料的RGD515制成的一壳层,所述加固物配方在被硬化时具有约 140°C 的一HDT。所述加固物配方是一100%反应性配方,包括3至4重量百分比的

一光引发剂。显著的卷曲及所述数个杠自所述列印表面的分离可被观察到。所述列印在4毫米后由于卷曲及对所述数个列印头的潜在的危险而被停止。

[0546] 图12B展示以由一经修改的丙烯酸加固配方系统制成的一内核列印相同的数个物件的结果,所述经修改的丙烯酸加固配方系统包括一子配方A及一子配方,所述子配方A类似于DR-83,且所述子配方B类似于DR-83,特征在于高HDT,但缺乏一光引发剂。所述子配方A及B的所述体积百分率分别是4%及96%。所述壳体是由RGD515制成。在图12B中的所述卷曲条模型显示少量的卷曲或无卷曲。子配方B是以一逐层方式被配发,以形成所述内核的逐层图样,且子配方A是在所述内核的所述逐层图样中被颤动。

[0547] 本发明者设计了在被硬化时形成一高HDT材料的数个配方,所述数个配方含有一聚酰亚胺前驱物,比如一双马来酰亚胺。这些配方在进一步包括一反应性稀释剂时可用于3D喷墨列印,如在本文中所界定的及在申请日为2017年12月17日的美国临时专利申请第62/610,984,号中所描述的,上述申请的内容在此被并入,如同在本文中被完整提出。

[0548] 数个弯曲杠模型是以一示例性的含双马来酰亚胺的配方被列印,所述示例性的含双马来酰亚胺的配方含有约79至80%的BMI-689(由Designer Molecules Inc.贩售),与环己基二甲醇二乙烯基醚(约19至20%),及1%光引发剂。所述列印在3.5毫米后由于显著的卷曲及缘于所述卷曲而对所述数个列印头的潜在的危险而被停止。图13A呈现被获得的所述弯曲杠。

[0549] 图13B呈现根据本发明的一些实施例被形成的一弯曲杠。在图13B中,在图13A中被使用的一配方被用作具有0.3毫米厚度的所述壳层,及缺乏一光引发剂的一配方被应用以形成所述核心。基于此配置,没有卷曲被观察到。

[0550] 示例3:

[0551] 透明配方系统

[0552] 数个透明的矩形物件使用数个反应性VeroClear参考丙烯酸基底配方被形成,所述数个反应性VeroClear参考丙烯酸基底配方包括1.2及2重量百分比的一光引发剂,及在与用在(根据数个当前实施例的)一核心-壳层配置中时相同的配方,其中所述第一配方是相似于所述数个参考配方,且形成所述外部区域,及所述第二配方包括相同的数个可固化成分及相同的光引发剂。所述相同的光引发剂的一用量是0.5及0重量百分比。所获得的数个生坯通过暴露于日光灯6小时而经受固化。

[0553] 图14呈现所获得的数个物件的数张照片,所述数张照片展示根据本发明的数个实施例被列印的数个物件的特征在于减少的不想要的色彩及增进的透明度。左侧的物件是以所述参考VeroClear配方被列印,且右侧的物件是根据数个当前实施例,以VeroClear作为具有0.5毫米厚度的所述外层被列印,及在所述内部区域以具有0.5%或0%重量百分率的一光引发剂的,与子配方A及B相似的数个配方被列印。

[0554] 示例4:

[0555] 高流通量列印

[0556] 数个物件可以使用本文中描述的方法,以较高的流通量被列印。如本文中所描述的,以所述第二建构材料配方列印所述物件的一部份,例如,所述物件的一核心,用于减少随所述积层制造程序累积的温度。基于所达成的累积温度的减少,所述扫描的速度及流通量可以被增加。所述物件的细节在所述积层制造程序中的涂污可以基于以如本文中所描述

的第一建构材料配方列印一相对坚硬的壳层或相对坚硬的涂层(被固体化的一壳层或涂层)而被避免,所述相对坚硬的壳层或相对坚硬的涂层形成所述物件的一外部。被用于所述高流通量应用的所述壳层或涂层可以被选择性地界定为比被用在其它应用,例如,用于减少卷曲及改善透明度的应用中的所述壳层或涂层厚。可选地,所述壳层或涂层可以是0.5毫米至2毫米,相对于典型地被用于其它应用中的0.15毫米至0.3毫米。在一些示例性实施例中,所述被列印的物件可以在一高流通量列印应用中被暴露于一后期处理程序。替代地,一后期处理程序被启动。

[0557] 虽然本发明已连同其特定实施例而被描述,明显的是,对于本技艺的一般技术人员而言,许多替代、修改及变化将是明显的。因此,本发明是意在涵括落在随附的权利要求的精神及广范围内的所有这样的替代、修改及变化。

[0558] 在本说明书中被提及的所有出版物、专利及专利申请通过引用以其整体被并入本说明书中,其程度如同每个个别的出版物、专利或专利申请是被特定地及个别地指示通过引用被并入本文中。此外,在本申请中对任何参考资料的引用或辨识不应被视为承认这样的参考资料可以作为本发明的先前技术。在段落标题被使用的情况下,它们不应被视为必然具限制性的。

[0559] 此外,本申请的任何(多件)优先权文件通过引用以其整体被并入本文中。

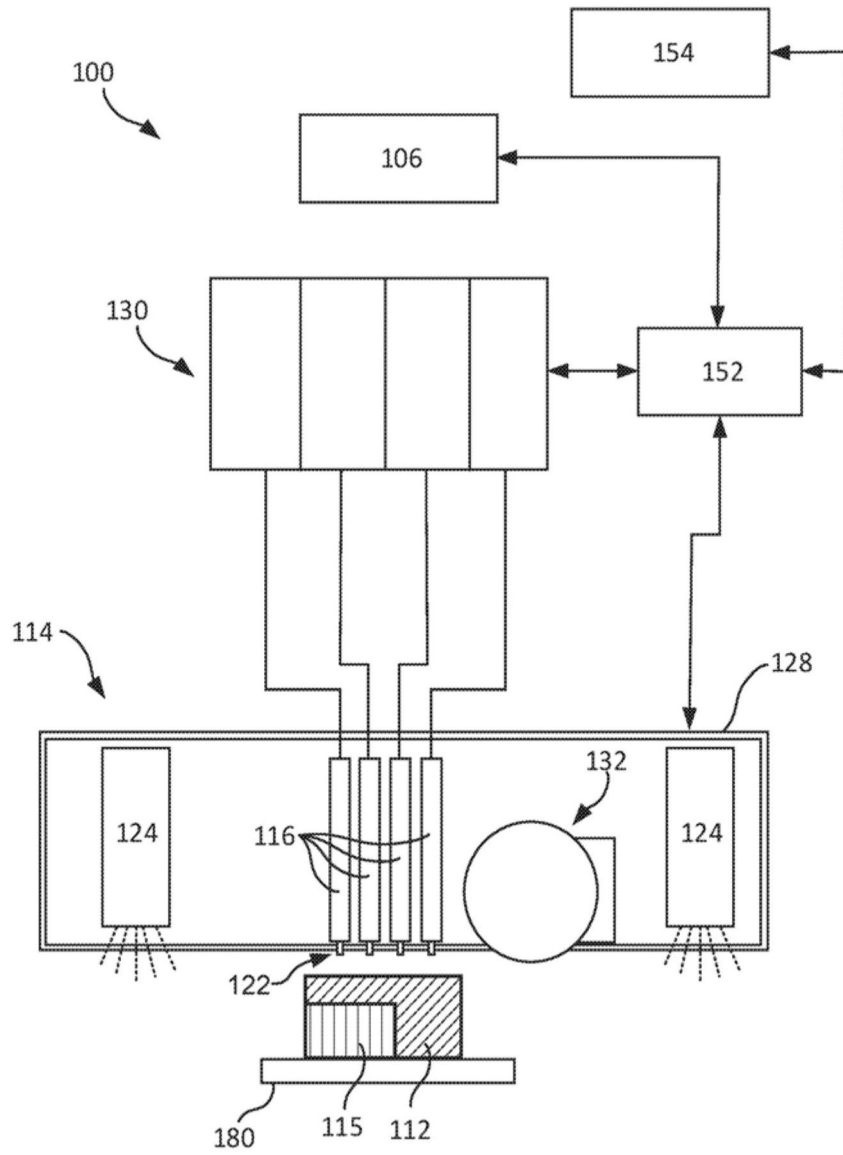


图1

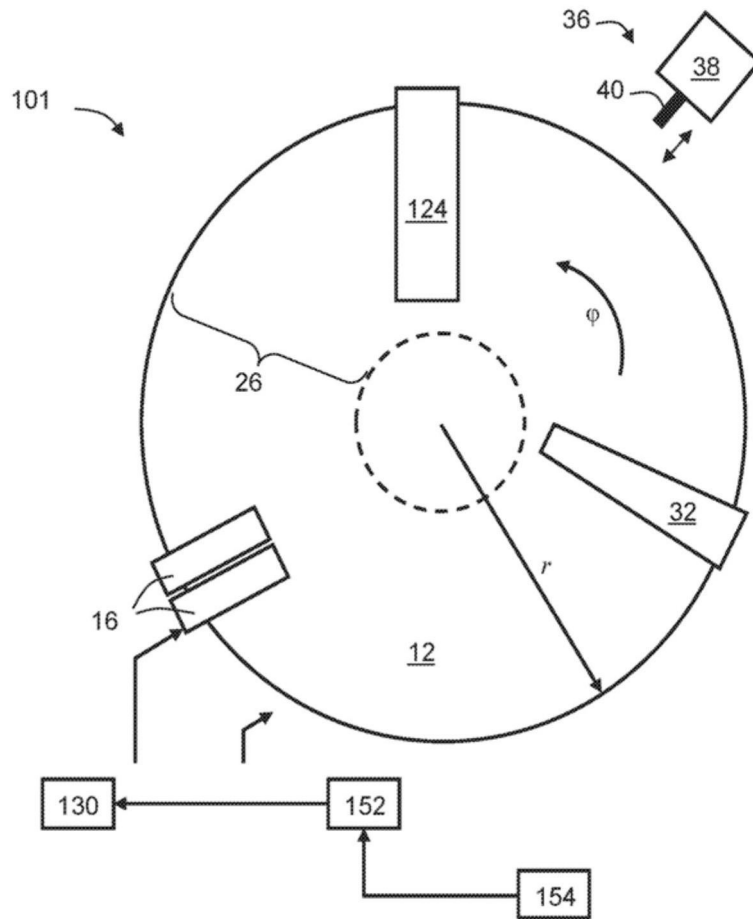


图2A

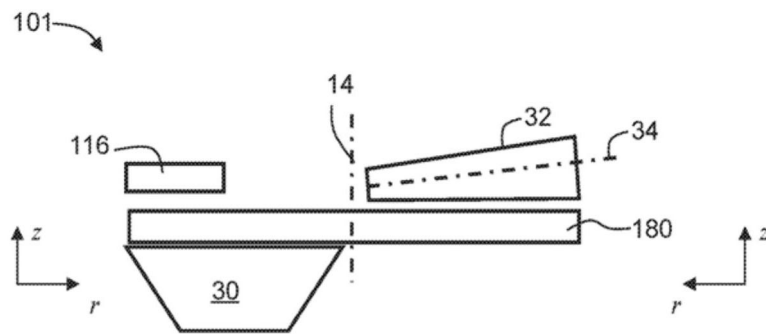


图2B

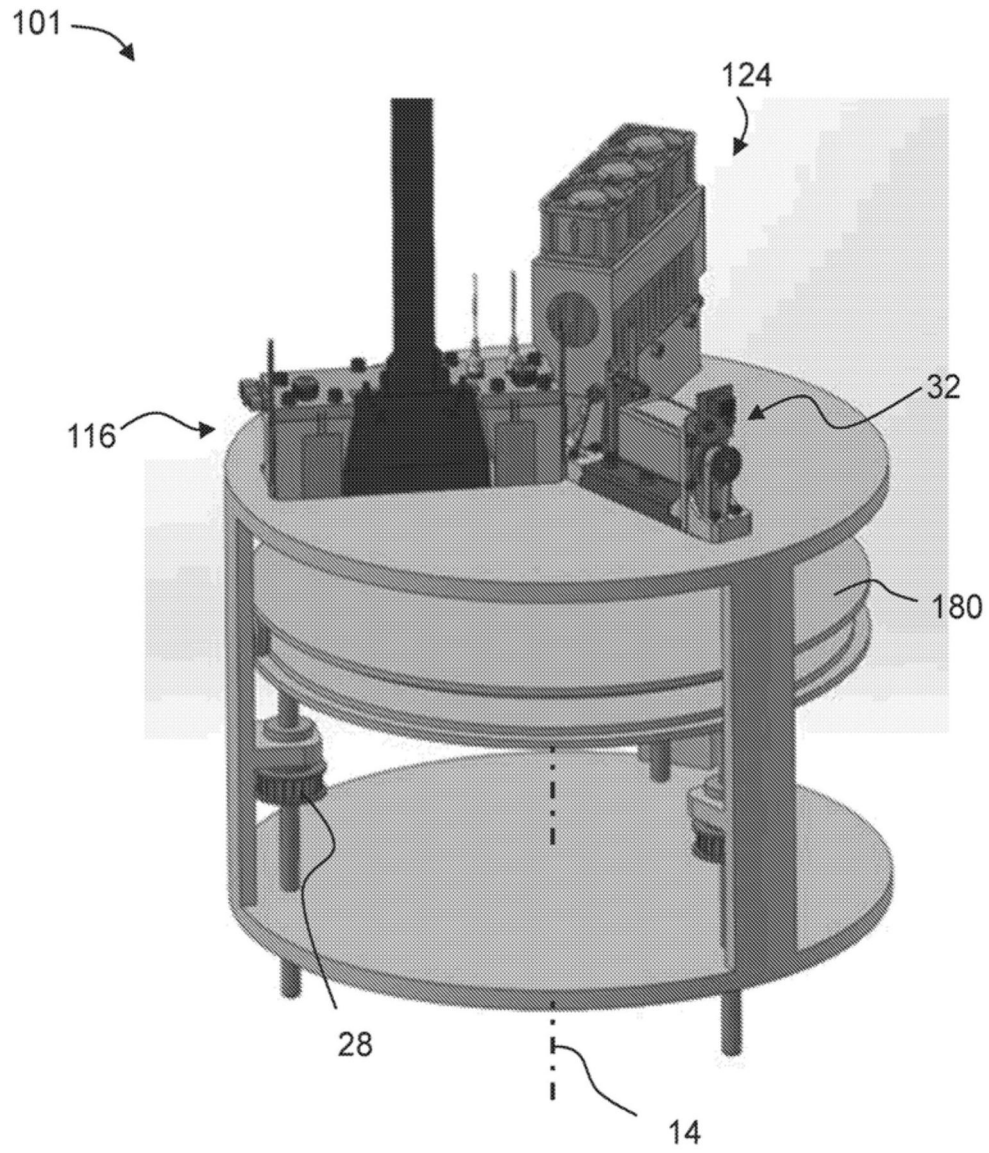


图2C

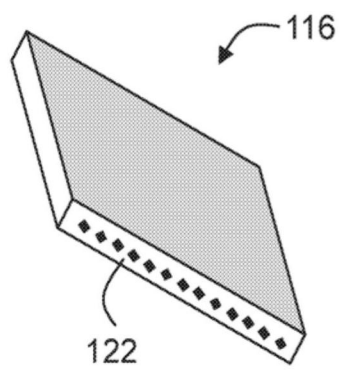


图3A

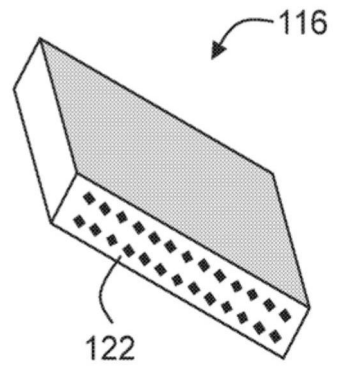


图3B

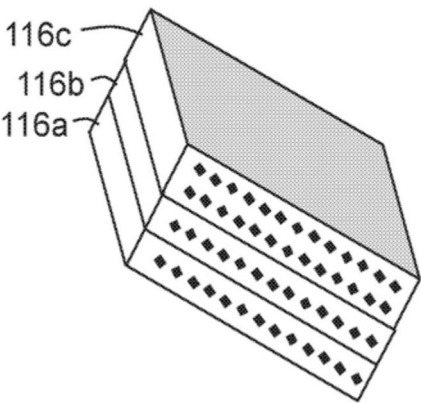


图3C

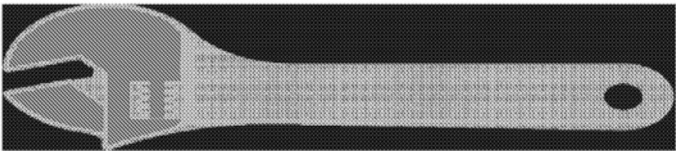


图4A

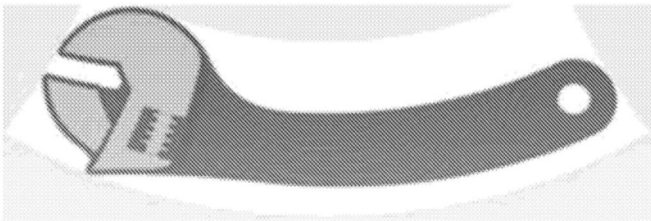


图4B

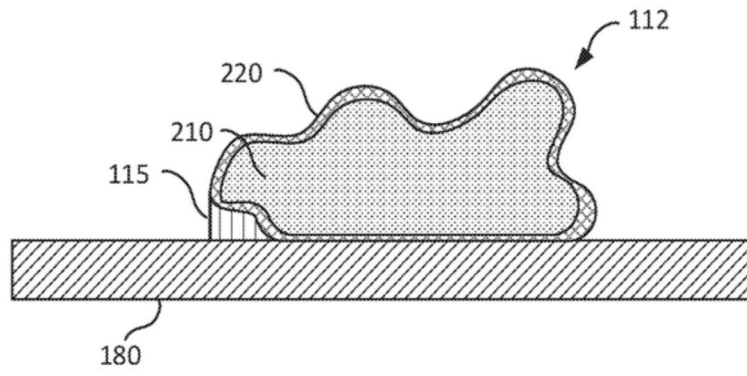


图5A

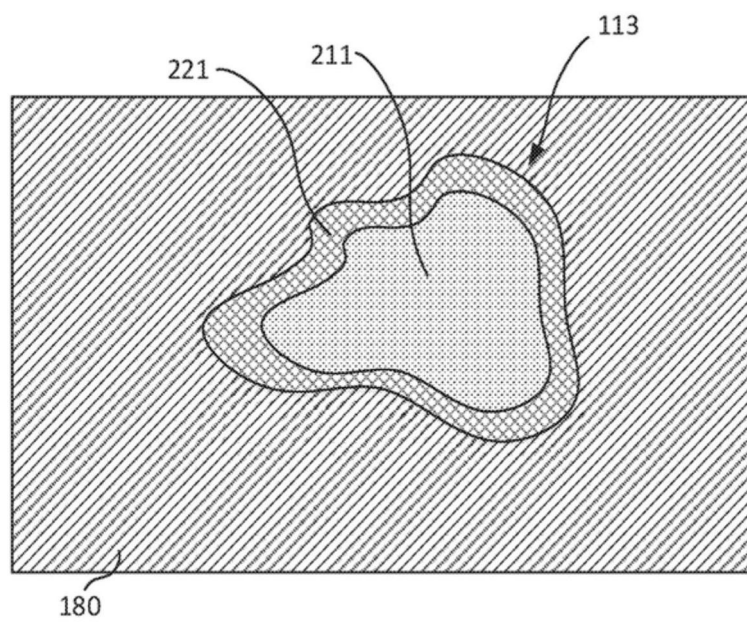


图5B

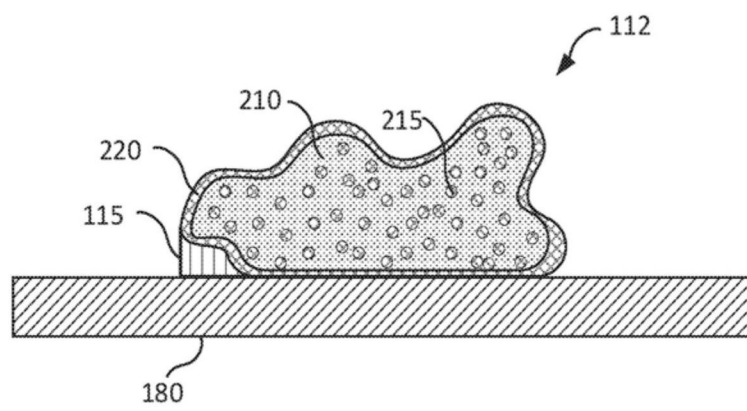


图6A

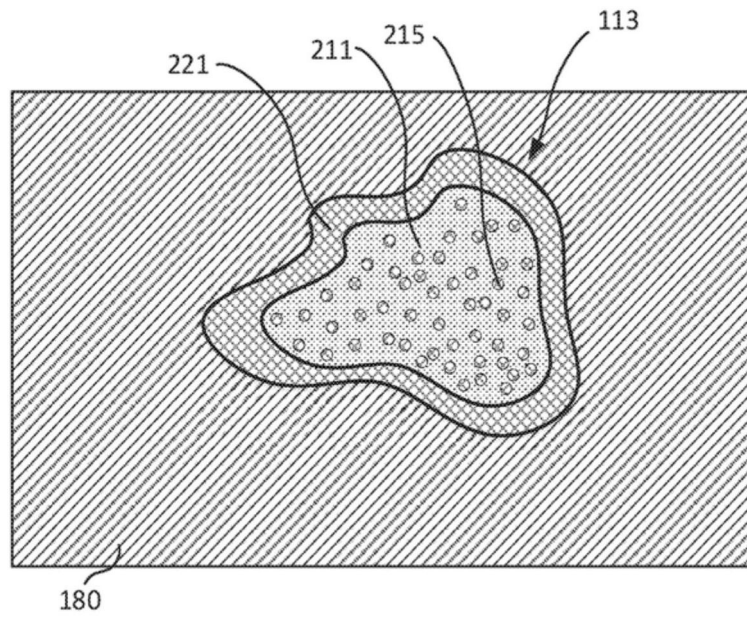


图6B

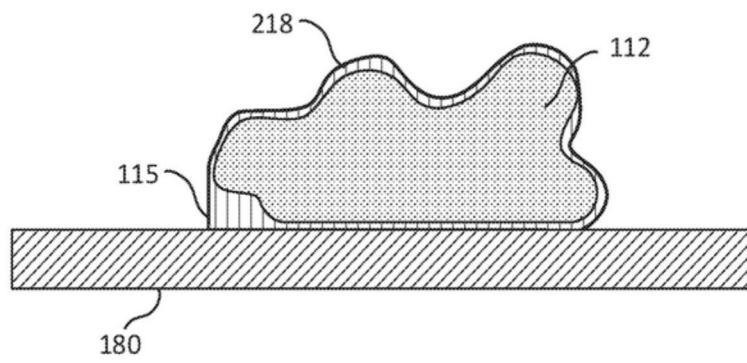


图7

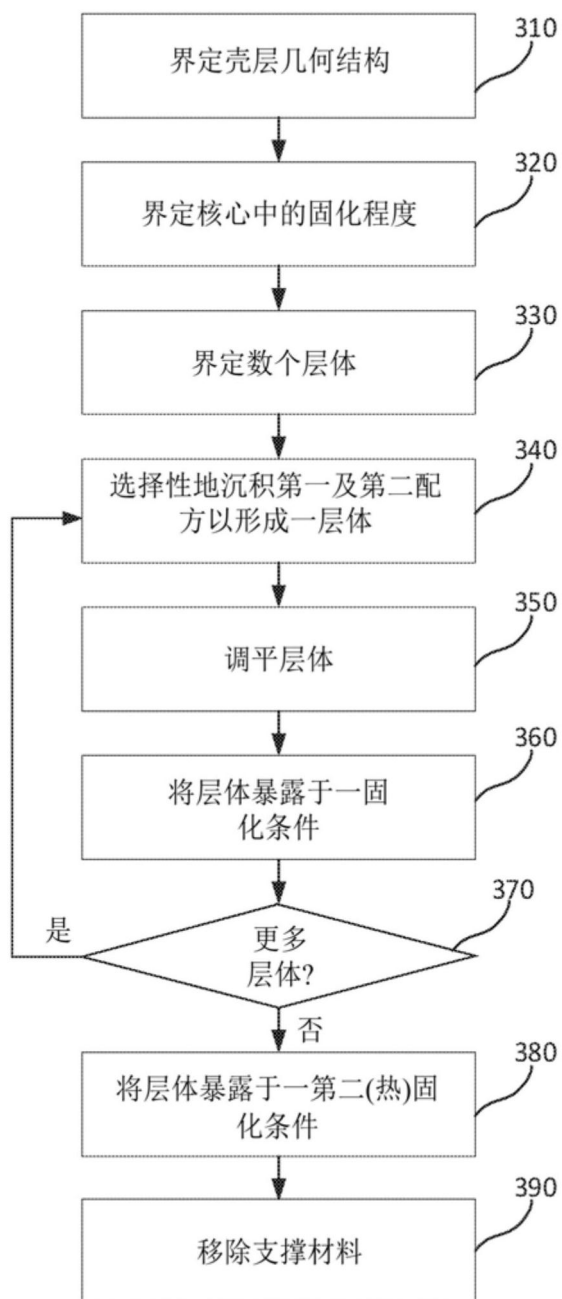


图8

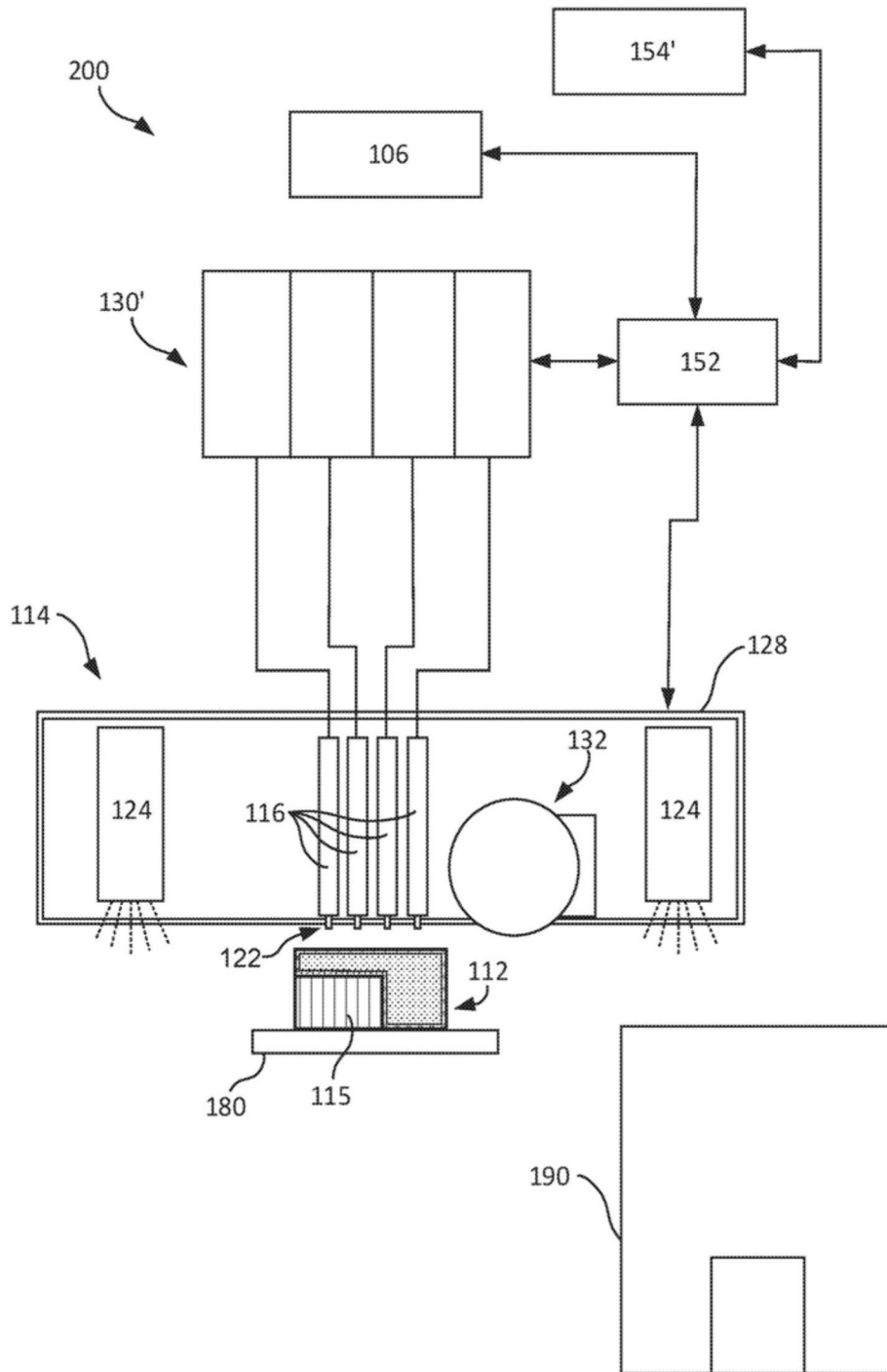


图9

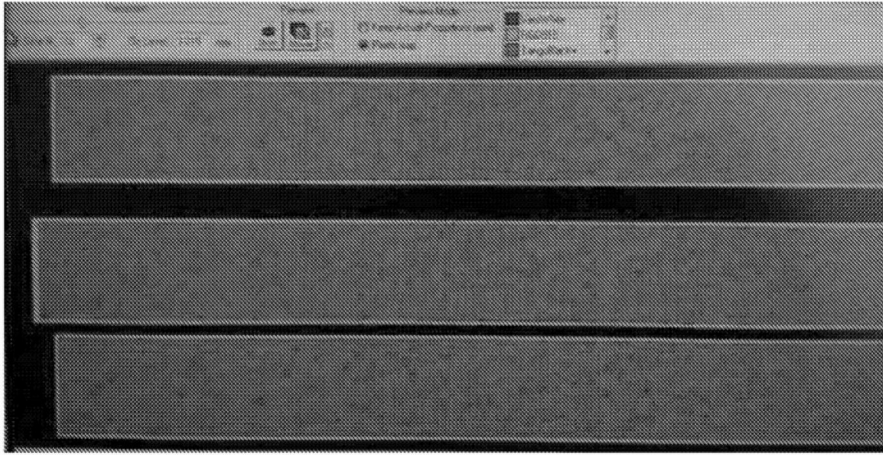


图10

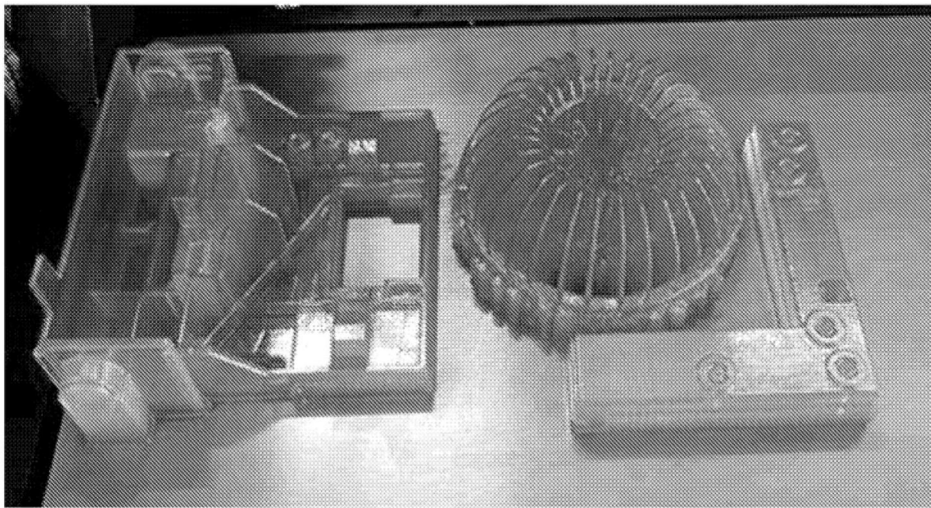


图11A

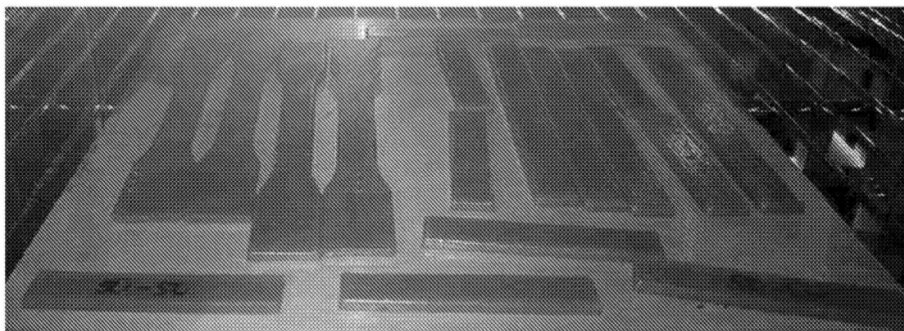


图11B



图11C

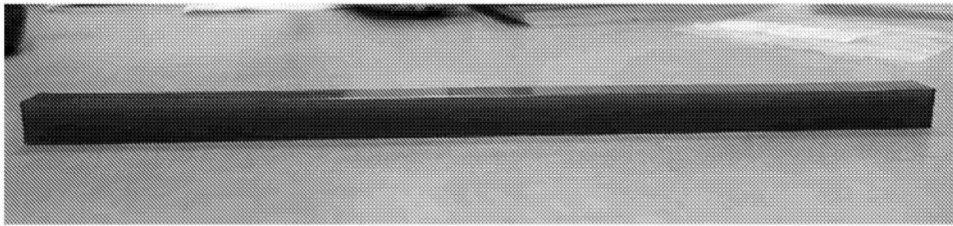


图11D

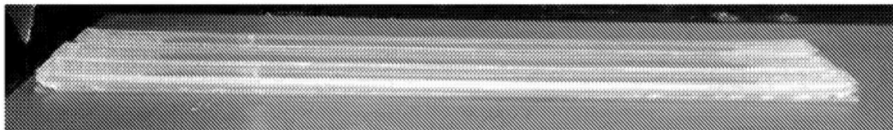


图12A



图12B

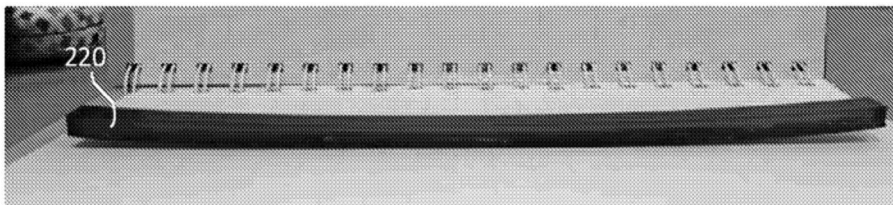


图13A

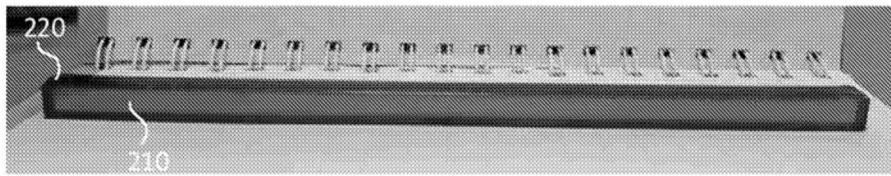


图13B

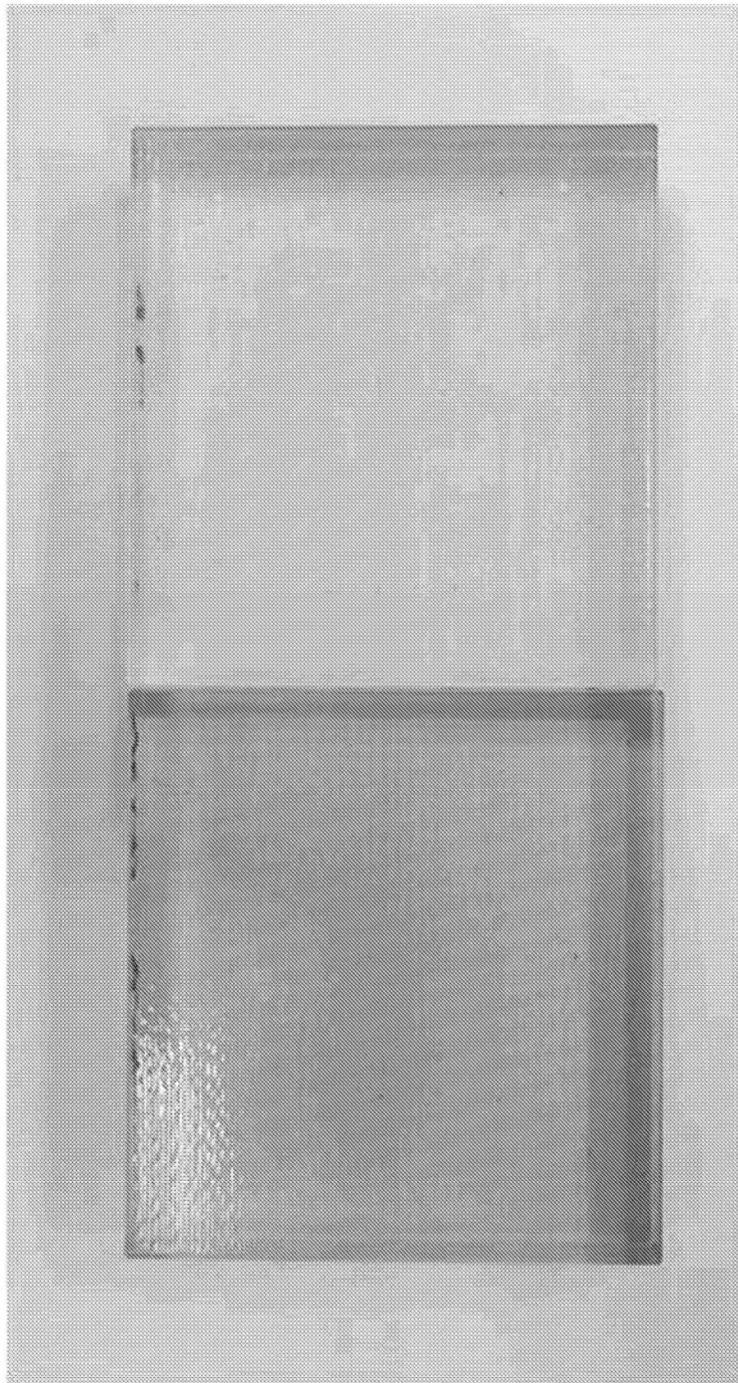


图14