



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105518083 B

(45)授权公告日 2019.03.29

(21)申请号 201480050174.7

(22)申请日 2014.09.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105518083 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(30)优先权数据
14/025263 2013.09.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/055095 2014.09.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/038714 EN 2015.03.19

(73)专利权人 3D系统公司
地址 美国南卡罗来纳州

(72)发明人 P.徐 J.斯托克威尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 孟慧岚 刘力

(51)Int.Cl.
C09D 11/101(2006.01)
C09D 11/34(2006.01)

(56)对比文件
US 2012231232 A1,2012.09.13,权利要求
1-5,11-13,16-19,22-24,27,30,说明书第11-
16,25-40,55-79,实施例1.

审查员 王敏莲

权利要求书1页 说明书21页

(54)发明名称

构造材料和其应用

(57)摘要

在一方面,本文描述了对用于3D印刷系统中可行的构造材料。在一些实施方案中,所述构造材料包含约10至30wt%的低聚可固化材料、约50至75wt%的至少一种稀释剂和约3至15wt%的反应性组分。此外,在一些情况下,所述构造材料不含或基本不含非反应性蜡组分。

1. 用于三维印刷系统中的构造材料,其包含:
10至30wt%的低聚可固化材料;
50至75wt%的至少一种稀释剂;和
3至15wt%的异氰脲酸酯(甲基)丙烯酸酯;
其中所述构造材料不含或包含小于5wt%非反应性蜡组分,
其中当根据ASTM D 638测量时,所述构造材料当固化时表现出2250-3150MPa的拉伸模量。
2. 权利要求1所述的构造材料,其中所述构造材料还包含一种或多种选自光引发剂、抑制剂、稳定剂、增感剂及其组合的添加剂。
3. 权利要求1所述的构造材料,其中所述低聚可固化材料含有一个或多个(甲基)丙烯酸酯基团。
4. 权利要求1所述的构造材料,其中所述低聚可固化材料是在50℃下粘度为10,000cp至300,000cp的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。
5. 权利要求1所述的构造材料,其中所述低聚可固化材料占构造材料的15至25wt%。
6. 权利要求1所述的构造材料,其中所述至少一种稀释剂含有一个或多个(甲基)丙烯酸酯基团。
7. 权利要求1所述的构造材料,其中所述异氰脲酸酯(甲基)丙烯酸酯是异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯。
8. 权利要求1所述的构造材料,其中所述异氰脲酸酯(甲基)丙烯酸酯是三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯。
9. 权利要求1所述的构造材料,其中所述异氰脲酸酯(甲基)丙烯酸酯占构造材料的5至15wt%。
10. 权利要求1所述的构造材料,其中所述构造材料包含小于1wt%的非反应性蜡组分。
11. 权利要求1所述的构造材料,其中当根据ASTM D 638测量时,所述构造材料当固化时表现出46-76MPa的拉伸强度。
12. 权利要求1所述的构造材料,其中当根据ASTM D 638测量时,所述构造材料当固化时表现出5-20%的断裂伸长率。
13. 权利要求1所述的构造材料,其中当根据ASTM D 648测试时,所述构造材料当固化时表现出45℃至100℃的热挠曲温度。
14. 权利要求1所述的构造材料,其中所述构造材料在65℃的温度下具有8.0厘泊至18.0厘泊的粘度。

构造材料和其应用

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年9月12日提交的美国专利申请第14/025,263号的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于三维(3D)印刷系统的构造材料。

背景技术

[0004] 市售的三维印刷机,例如,由3D Systems of Rock Hill, South Carolina制造的ProJet™ 3D印刷机,使用通过印刷头以液体形式喷射的构造材料或墨水来形成各种热聚物部件。其它三维印刷系统也使用通过印刷头喷射的构造材料。在一些情况下,所述构造材料在环境温度下为固体而在升高的喷射温度下转化为液体。在其它情况下,构造材料在环境温度下为液体。

[0005] 发明概述

[0006] 一方面,本文描述了用于3D印刷系统的可行的构造材料,在一些实施方案中,其与现有的构造材料相比可以提供一个或多个优势。在一些实施方案中,例如,本文描述的构造材料表现出高刚度,因此提供可用于各种工程应用中的成品部件。

[0007] 在一些实施方案中,本文描述的构造材料包含约10 wt%至30wt%的低聚可固化材料;约50wt%至75wt%的至少一种稀释剂;和约3wt%至15wt%的反应性组分。此外,在一些情况下,所述构造材料不含或基本不含非反应性蜡组分。在一些实施方案中,例如本文描述的构造材料包含小于约5wt%、小于约1wt%、或小于约0.5wt%的非反应性蜡组分。进一步地,在一些情况下,本文描述的构造材料的反应性组分包括异氰脲酸酯(甲基)丙烯酸酯(isocyanurate (meth) acrylate)。此外,在一些实施方案中,本文描述的构造材料可还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自光引发剂、抑制剂、稳定剂、增感剂及其组合。

[0008] 此外,在一些实施方案中,本文描述的构造材料当固化时可表现出一种或多种所需的机械和/或热性质。例如,在一些情况下,当根据ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出以下性质中的一种或多种:大于约2200 Mpa的拉伸模量,大于约45 Mpa的拉伸强度,和约5-20%的断裂伸长率。进一步地,在一些情况下,当根据ASTM D 648测试时,本文描述的构造材料当固化时表现出约45℃至约100℃的热挠曲温度。

[0009] 在另一方面,本文描述了包含三维印刷的制品或物品的产品(composition)。在一些实施方案中,所述产品包含三维印刷的制品,所述制品包含本文描述的构造材料,例如包含约10wt%至30wt%的低聚可固化材料;约50wt%至75wt%的至少一种稀释剂;和约3wt%至15wt%反应性组分的构造材料。在一些情况下,所述反应性组分包括异氰脲酸酯(甲基)丙烯酸酯。此外,在一些情况下,所述构造材料不含或基本不含非反应性蜡组分。

[0010] 在另一方面,本文描述了印刷三维制品或物品的方法。在一些实施方案中,印刷三维制品的方法包括选择性地沉积流体构造材料的层以在基材上形成三维制品,所述构造材料包括本文描述的构造材料。在一些情况下,例如,所述构造材料包含约10wt%至30wt%的低

聚可固化材料;约50wt%至75wt%的至少一种稀释剂;和约3wt%至15wt%反应性组分。进一步地,在一些情况下,反应性组分包括异氰脲酸酯(甲基)丙烯酸酯。此外,在一些实施方案中,所述构造材料不含或基本不含非反应性蜡组分。此外,在一些情况下,印刷三维制品的方法还包括使用支撑材料来支撑构造材料的至少一个层。此外,在一些实施方案中,可根据三维制品的图像选择性地沉积构造材料和/或支撑材料,所述图像为计算机可读格式,例如CAD格式。此外,在一些情况下,本文描述的印刷三维制品的方法还包括固化所述构造材料。

[0011] 在下面的详细说明中更详细地描述了这些和其它的实施方案。

[0012] 发明详述

[0013] 通过参考下面的详细说明和实施例以及它们前后的说明,可以更容易地理解本文描述的实施方案。然而,本文描述的要素、设备和方法不限于在详细说明和实施例中给出的具体的实施方案。应该认识到这些实施方案仅仅是对本发明的原则的举例说明。在不背离本发明的精神和范围的情况下,许多改进和适应对于本领域技术人员将是容易明确的。

[0014] 此外,本文公开的全部范围应理解为涵盖归于其中的任何和全部的子范围。例如,所叙述的范围“1.0至10.0”应被视为包括始于最小值1.0或更大且终于最大值10.0或更小的任何和全部的子范围,例如1.0至5.3,或4.7至10.0,或3.6至7.9。

[0015] 除非另外明确说明,本文公开的全部范围也应被视为包括范围的端点。例如,“5至10之间”的范围应通常被视为包括端点5和10。

[0016] 进一步地,当短语“多至”连同量或数目一起使用时,应其理解为该量至少为可检测的量或数目。例如,以“多至”具体量的量存在的材料可以可检测的量且多至并包括具体量存在。

[0017] 术语“三维印刷系统”、“三维印刷机”、“印刷”等通常描述用于通过选择性沉积、喷射、熔融沉积成型来制作三维物品的各种固体自由成型(freeform)制造技术,和本领域目前已知的或将来可能已知的使用构造材料来制造三维物品的其它技术。

[0018] 在一方面,本文描述了用于3D印刷系统的可行的构造材料。本文描述的构造材料在3D印刷系统中所经受的喷射温度下可为流体。在一些实施方案中,构造材料在制造三维印刷的制品或物品的过程中,一旦沉积在表面上就通过冻结而凝固。在其它实施方案中,构造材料在制造三维印刷的制品或物品的过程中,当沉积在表面上时保持基本上为流体。

[0019] 在一些实施方案中,本文描述的构造材料包含低聚可固化材料、至少一种稀释剂以及反应性组分,其中所述反应性组分包含至少一个可与包含在所述低聚可固化材料和/或所述至少一种稀释剂中的化学基团聚合的化学基团。此外,在一些情况下,构造材料还包含非反应性组分,所述非反应性组分不包含可与包含在所述低聚可固化材料或所述至少一种稀释剂中的化学基团聚合的化学基团。或者,在其它情况下,构造材料不含或基本不含非反应性组分。“基本不含”非反应性组分的构造材料可包含小于约5wt%、小于约3wt%、小于约1wt%、或小于约0.5wt%的非反应性组分,基于构造材料的总重量。此外,在一些实施方案中,本文描述的构造材料还包含一种或多种添加剂,所述添加剂选自光引发剂、抑制剂、稳定剂、增感剂及其组合。

[0020] 现在转向构造材料的具体组分,本文描述的构造材料包含低聚可固化材料。可以使用不与本发明的目的相矛盾的任何低聚可固化材料。在一些实施方案中,低聚可固化材料包括一种或多种可固化化学物质(chemical species)。在一些实施方案中,低聚可固化

材料包括一种或多种可光固化的化学物质。在一些实施方案中,低聚可固化材料包括一种或多种可UV固化的化学物质。在一些实施方案中,低聚可固化材料在约300nm至约400nm的波长下可光固化。或者,在一些实施方案中,低聚可固化材料在电磁波谱的可见波长(例如约400 nm 至约700 nm的波长)下可光固化。

[0021] 在一些实施方案中,本文描述的低聚可固化材料包括一种或多种(甲基)丙烯酸酯类物质。本文使用的术语“(甲基)丙烯酸酯”包括丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯或其混合物或组合。在一些实施方案中,低聚可固化材料包括氨基甲酸酯(urethane)(甲基)丙烯酸酯树脂。在一些实施方案中,可UV固化的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂可包括在自由基光引发剂存在下聚合的任何甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯树脂,其在喷射温度下的暴露的状态下至少一周和在封闭的状态下至少四周是热稳定的,和/或具有高于喷射温度的沸点。在一些实施方案中,低聚可固化材料具有高于喷射温度的闪点。

[0022] 可以以已知的方式制备适用于本文描述的构造材料的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,通常通过使羟基封端的低聚氨基甲酸酯与丙烯酸或甲基丙烯酸反应以产生相应的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,或通过使异氰酸酯封端的预聚物与丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯反应以产生氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。特别是在EP-A 114 982 和EP-A 133 908中公开了适合的方法。这种(甲基)丙烯酸酯低聚物的重均分子量通常为约400至10,000或约500至7,000。也可以产品名CN980, CN981, CN975和CN2901从SARTOMER Company,或以产品名BR-571和BR-741从Bomar Specialties Co. (Winsted, CT) 商购氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。在本文描述的一些实施方案中,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物在约50°C下具有约140,000厘泊(cP)至约160,000cP的动态粘度。在本文描述的一些实施方案中,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物在约50°C下具有约125,000cP至约175,000cP的粘度。在本文描述的一些实施方案中,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物在约50°C下具有约100,000cP至约200,000cP的粘度。在本文描述的一些实施方案中,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物在约50°C下具有约10,000cP至约300,000cP的粘度。

[0023] 低聚可固化材料可以以任何不与本发明的目的相矛盾的量存在于本文描述的构造材料中。在一些实施方案中,低聚可固化材料以约10wt%至约50wt%的量存在于构造材料组合中,基于构造材料的总重量。在一些实施方案中,低聚可固化材料以约10wt% 至约40wt%,约10wt%至约30wt%,约15wt%至约50 wt%,约15wt%至约40wt%,约15wt%至约30wt%,约15wt%至约25wt%,约20wt%至约50wt%,约20wt%至约40wt%,约20wt%至约30wt%,约30wt%至约60wt%,约30wt%至约50wt%,约35wt%至约45wt%,约40wt%至约60wt%,或约40wt%至约50wt%的量存在于构造材料中,基于构造材料的总重量。

[0024] 在本文描述的一些实施方案中,所述低聚可固化材料和所述反应性组分各自包含一个或多个可以相互反应(例如在聚合反应中)的官能团或化学基团。在一些实施方案中,所述低聚可固化材料和所述反应性组分能够通过自由基聚合相互反应。在一些实施方案中,所述低聚可固化材料和所述反应性组分能够通过不饱和点之间的聚合相互反应。在一些实施方案中,所述低聚可固化材料和所述反应性组分能够通过烯键式不饱和基团的聚合相互反应。在一些实施方案中,所述低聚可固化材料和所述反应性组分可各自包含一个或多个包含相同化学基团的反应性官能团。在其它实施方案中,所述低聚可固化材料和所述反应性组分可各自包含一个或多个包含不同化学基团的反应性官能团。在一些实施方案

中,本文描述的构造材料包含低聚可固化材料、反应性组分、和至少一种稀释剂,其中所述低聚可固化材料和所述反应性组分各自包含一个或多个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团。在一些实施方案中,所述低聚可固化材料和所述反应性组分各自包含一个或多个乙烯基基团。在一些实施方案中,所述低聚可固化材料和所述反应性组分各自包含一个或多个乙烯基醚基团。

[0025] 本文描述的构造材料还包含反应性组分。可以使用不与本发明的目的相矛盾的任何反应性组分。在一些实施方案中,所述反应性组分为固体。例如,在一些实施方案中,本文描述的构造材料包含在约25℃下为固体的反应性组分。在一些实施方案中,所述反应性组分在约30℃、约40℃、或约50℃下为固体。在一些实施方案中,所述反应性组分在约75℃下为固体。在一些实施方案中,所述反应性组分在标准温度和压力(STP)条件下为固体。

[0026] 此外,在一些实施方案中,所述反应性组分为晶态或基本上为晶态。在一些实施方案中,所述反应性组分在本文引述的一个或多个温度下为晶态或基本上为晶态,例如,在一些实施方案中,所述反应性组分在约25℃、约30℃、约40℃、约50℃、或约75℃下为晶态或基本上为晶态。在一些实施方案中,所述反应性组分在标准温度和压力条件下为晶态或基本上为晶态。

[0027] 此外,在一些实施方案中,当与其它组分组合以形成构造材料时,本文描述的反应性组分保持为固体或晶态或基本上晶态。在一些情况下,本文描述的固体、晶态或基本上晶态的反应性组分在构造材料中是相分离的。例如,在一些实施方案中,反应性组分作为在除此之外为流体构造材料内的晶态或基本上晶态的区域存在于构造材料中。在一些实施方案中,所述反应性组分可作为晶态或基本上晶态的颗粒存在于构造材料中。在一些实施方案中,颗粒直径为约1至约100 μm。在一些实施方案中,颗粒直径为约1至约50 μm,直径为约1至约30 μm,直径为约1至约10 μm,直径为约500至约1000 nm,或直径为约100至约500 nm。因此,在一些实施方案中,本文描述的构造材料包含低聚可固化材料,反应性组分,和至少一种稀释剂,其中所述反应性组分包含至少一个可与包含在所述低聚可固化材料和/或所述至少一种稀释剂中的化学基团聚合的化学基团,且其中当与构造材料的其它组分组合时,所述反应性组分为固体和/或晶态或基本上晶态。

[0028] 或者,在其它实施方案中,当与其它组分组合以形成构造材料时,本文描述的反应性组分并不一定保持为固体、晶态或基本上晶态。作为替代,在一些实施方案中,当与其它组分组合以形成本文描述的构造材料时,所述反应性组分溶解或基本上溶解。因此,在一些情况下,本文描述的反应性组分在构造材料中不是相分离的,而作为替代均匀分布或分散在整个构造材料中。此外,在一些实施方案中,本文描述的构造材料在约25℃至约75℃之间的任何给定温度下为单相构造材料。

[0029] 如本文描述的,在一些实施方案中,所述反应性组分包含一个可与包含在所述低聚可固化材料和/或所述至少一种稀释剂中的化学基团聚合的化学基团。在一些实施方案中,所述反应性组分包含超过一个可与包含在所述低聚可固化材料和/或所述至少一种稀释剂中的化学基团聚合的化学基团。在一些实施方案中,所述反应性组分包含两个可与包含在所述低聚可固化材料和/或所述至少一种稀释剂中的化学基团聚合的化学基团。在一些实施方案中,所述反应性组分包含三个可与包含在所述低聚可固化材料和/或所述至少一种稀释剂中的化学基团聚合的化学基团。在一些实施方案中,所述反应性组分包含超过

三个可与包含在所述低聚可固化材料和/或所述至少一种稀释剂中的化学基团聚合的化学基团。

[0030] 在一些实施方案中,本文描述的构造材料的单官能反应性组分包含仅一个可与包含在所述低聚可固化材料或所述至少一种稀释剂中的化学基团以一定方式(例如通过烯键式不饱和基团之间的聚合反应)聚合的化学基团。适用于本文描述的一些实施方案的单官能反应性组分的非限制性的实例包括包含仅一个(甲基)丙烯酸酯基团、仅一个烯键式不饱和基团或仅一个乙烯基的化学物质。

[0031] 在一些实施方案中,本文描述的多官能反应性组分包含超过一个可与包含在所述低聚可固化材料或所述至少一种稀释剂中的化学基团反应的化学基团。在一些实施方案中,本文描述的多官能反应性组分包含超过一个可与包含在所述低聚可固化材料或所述至少一种稀释剂中的化学基团通过烯键式不饱和基团之间的聚合反应而反应的化学基团。

[0032] 在一些实施方案中,双官能反应性组分包含两个可与包含在所述低聚可固化材料中的化学基团反应的化学基团。在一些实施方案中,双官能反应性组分包含两个与包含在低聚可固化材料中的化学基团可通过烯键式不饱和基团之间的聚合反应而反应的化学基团。适用于本文描述的一些实施方案的双官能反应性组分的非限制性的实例包括包含两个(甲基)丙烯酸酯基团、两个烯键式不饱和基团或两个乙烯基的化学物质。

[0033] 在一些实施方案中,三官能反应性组分包含三个可与包含在所述低聚可固化材料中的化学基团反应的化学基团。在一些实施方案中,三官能反应性组分包含三个可与包含在所述低聚可固化材料中的化学基团通过烯键式不饱和基团之间的聚合反应而反应的化学基团。适用于本文描述的一些实施方案的三官能反应性组分的非限制性的实例包括包含三个(甲基)丙烯酸酯基团、三个烯键式不饱和基团或三个乙烯基的化学物质。

[0034] 在本文描述的一些实施方案中,本文描述的构造材料的反应性组分包括以下中的至少一种:非低聚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、脲(甲基)丙烯酸酯和异氰脲酸酯(甲基)丙烯酸酯。可用于一些实施方案中的非低聚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的非限制性实例为2-甲基丙烯酰氧基乙基苯基氨基甲酸酯,其以商标名2-MEP从Hampford Research, Inc.商购可得。在一些实施方案中,所述反应性组分选自:(i) 异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯;(ii) 由式 $R^1-NHCOO-R^2-R^3$ 定义的物质,其中 R^1 为 $C_nH_{(2n+2)}$ (其中 $n=4-36$), R^2 为 $C_nH_{(2n+2)}$ (其中 $n=2-36$),且 R^3 为 $-OCOCH=CH_2$ 或 $-OCOC(CH_3)=CH_2$;(iii) 由式 $R^1-R^2-NHCOO-R^3-OOC-NH-R^2-R^1$ 定义的物质,其中 R^1 为 $-OCOCH=CH_2$ 或 $-OCOC(CH_3)=CH_2$, R^2 为 $C_nH_{(2n+2)}$ (其中 $n=2-36$),且 R^3 为 $C_nH_{(2n+2)}$ (其中 $n=2-36$);(iv) 由式 $R^1-NHCONH-R^2-R^3$ 定义的物质,其中 R^1 为 $C_nH_{(2n+2)}$ (其中 $n=4-36$), R^2 为 $C_nH_{(2n+2)}$ (其中 $n=2-36$),且 R^3 为 $-OCOCH=CH_2$ 或 $-OCOC(CH_3)=CH_2$;和(v) 由式 $R^1-R^2-NHCONH-R^3-OOC-NH-R^2-R^1$ 定义的物质,其中 R^1 为 $-OCOCH=CH_2$ 或 $-OCOC(CH_3)=CH_2$, R^2 is $C_nH_{(2n+2)}$ (其中 $n=2-36$),且 R^3 为 $C_nH_{(2n+2)}$ (其中 $n=2-36$)。

[0035] 在一些实施方案中,所述反应性组分包含含氮环。在其它实施方案中,所述反应性组分为异氰脲酸酯。在一些实施方案中,所述反应性组分为异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯。在一些实施方案中,所述反应性组分包括三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯。用于本文描述的一些实施方案的异氰脲酸酯三丙烯酸酯的非限制性实例包括以商标名SR 368从SARTOMER Company和以商标名THEIC从Hampford Research, Inc.商购可得的物质。

[0036] 可根据一个或多个因素来选择在本文描述的构造材料中的反应性组分的量,所述因素包括3D印刷系统的喷射温度、构造材料所需的粘度、构造材料的印刷应用要求的机械完整性、所使用的构造材料和任何支撑材料所需的沉积速率、经固化的构造材料所需的断裂伸长率、经固化的构造材料所需的拉伸模量、经固化的构造材料所需的拉伸强度和经固化的构造材料所需的抗变形能力。在一些实施方案中,本文描述的反应性组分占本文描述的构造材料的约3wt%至约50wt%。在一些实施方案中,反应性组分占本文描述的构造材料的约3wt%至约40wt%,约3wt%至约30wt%,约3wt%至约25wt%,约3wt%至约20wt%,约3wt%至约15wt%,约3wt%至约10wt%,约5wt%至约50wt%,约5wt%至约30wt%,约5wt%至约25wt%,约5wt%至约20wt%,约5wt%至约15wt%,约5wt%至约10wt%,约10wt%至40wt%,约10wt%至约20wt%,或约10wt%至约15wt%,基于构造材料的总重量。

[0037] 在本文描述的一些实施方案中,反应性组分表现出明确的熔点。在一些实施方案中,反应性组分在窄的温度范围内熔化。在一些实施方案中,反应性组分在约1°C至约10°C的温度范围内熔化。在一些实施方案中,反应性组分在约1°C至约8°C的温度范围内熔化。在一些实施方案中,反应性组分在约1°C至约5°C的温度范围内熔化。在一些实施方案中,具有明确的熔点的反应性组分在 $X \pm 2.5^\circ\text{C}$ 的温度范围内熔化,其中X为凝固点中心处的温度(例如, $X=53^\circ\text{C}$)。在本文描述的一些实施方案中,构造材料包含低聚可固化材料、反应性组分和至少一种稀释剂,其中所述反应性组分包含至少一个可与包含在所述低聚可固化材料和/或所述至少一种稀释剂中的化学基团聚合的化学基团,并且其中所述反应性组分表现出约1°C至约10°C的熔点范围。

[0038] 此外,在一些实施方案中,本文描述的构造材料的反应性组分具有适用于3D印刷系统的宽温度范围内的熔点。可用于本文描述的一些实施方案中的反应性组分可表现出以不与本发明的目的相矛盾的任何温度为中心的熔点范围。在一些实施方案中,反应性组分表现出以约40°C至约100°C为中心的熔点范围。在一些实施方案中,反应性组分表现出以约40°C至约50°C、约51°C至约65°C、约66°C至约80°C或约81°C至约100°C为中心的熔点范围。

[0039] 本文描述的构造材料还包含至少一种稀释剂。可以使用不与本发明的目的相矛盾的任何稀释剂。在一些实施方案中,将一种或多种稀释剂添加到构造材料中以控制粘度,但其也可改进材料的其它物理性质,包括通过提高经固化的组合物对构造平台的粘附力。

[0040] 在一些实施方案中,本文描述的构造材料的至少一种稀释剂包含一个或多个可与包含在所述低聚可固化材料和/或所述反应性组分中的化学基团反应的化学基团。在一些实施方案中,所述至少一种稀释剂包含一个或多个可与包含在所述低聚可固化材料和/或所述反应性组分中的化学基团以一定的方式(例如通过烯键式不饱和基团之间的聚合反应)反应的化学基团。

[0041] 在一些实施方案中,本文描述的构造材料的稀释剂含有一个或多个(甲基)丙烯酸酯基团。可以使用不与本发明的目的相矛盾的任何(甲基)丙烯酸系稀释剂。在一些实施方案中,(甲基)丙烯酸系稀释剂具有小于约13厘泊的动态粘度。此外,在一些实施方案中,(甲基)丙烯酸系稀释剂是单官能或多官能的。

[0042] 对于低分子量材料,可以以各种各样的组合使用甲基丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、三丙烯酸酯和二丙烯酸酯作为稀释剂。这些包括甲基丙烯酸四氢糠基酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸月桂酯、乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯

酸酯、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯和甲基丙烯酸三癸酯。

[0043] 在一些实施方案中, (甲基) 丙烯酸系稀释剂包含脂族的、环脂族的或芳族的二醇的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯, 所述二醇包括1,3-或1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、三丙二醇、乙氧基化或丙氧基化的新戊二醇、1,4-二羟甲基环己烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷或双-(4-羟基环己基)甲烷、对苯二酚、4,4'-二羟基联苯、双酚A、双酚F、双酚S、乙氧基化或丙氧基化的双酚A、乙氧基化或丙氧基化的双酚F、或乙氧基化或丙氧基化的双酚S。

[0044] 在一些实施方案中, (甲基) 丙烯酸稀释剂包含一种或多种三(甲基) 丙烯酸酯。在一些实施方案中, 三(甲基) 丙烯酸酯包括1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的甘油三丙烯酸酯、季戊四醇单羟基三丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0045] 在一些实施方案中, 本文描述的构造材料的(甲基) 丙烯酸系稀释剂包含一种或多种更高官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 例如二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯或双(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯。在一些实施方案中, (甲基) 丙烯酸酯稀释剂具有约250至700的分子量。

[0046] 在一些实施方案中, 稀释剂选自丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、(甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正己酯、(甲基) 丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸正辛酯、(甲基) 丙烯酸正癸酯和(甲基) 丙烯酸正十二酯、(甲基) 丙烯酸2-羟乙酯、(甲基) 丙烯酸2-羟丙酯和(甲基) 丙烯酸3-羟丙酯、(甲基) 丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸2-乙氧基乙酯和(甲基) 丙烯酸2-乙氧基丙酯或(甲基) 丙烯酸3-乙氧基丙酯、(甲基) 丙烯酸四氢糠基酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙基酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸异癸酯。

[0047] 可用于本文描述的一些实施例中的稀释剂的非限制性实例包括以下: 丙烯酸异冰片酯(IBOA), 其以商标名SR 506或SR 506A商购自SARTOMER; 甲基丙烯酸异冰片酯, 其以商标名SR 423A商购自SARTOMER; 三乙二醇二丙烯酸酯, 其以商标名SR 272商购自SARTOMER; 三乙二醇二甲基丙烯酸酯, 其以商标名SR 205商购自SARTOMER; 烷氧基化的丙烯酸四氢糠基酯, 其以商标名SR 611商购自SARTOMER; 和单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯, 其以商标名GENOMER 1122商购自RAHN。

[0048] 稀释剂, 例如(甲基) 丙烯酸系稀释剂可以不与本发明的目的相矛盾的任何量存在于构造材料中。在一些实施方案中, 构造材料包含约10wt%至约80wt%, 约10wt%至约75wt%, 约10wt%至约70wt%, 约30wt%至约80wt%, 约30wt%至约75wt%, 约30wt%至约70wt%, 约40wt%至约80wt%, 约40wt%至约75wt%, 约40wt%至约70wt%, 约50wt%至约80wt%, 约50wt%至约75wt%, 约50wt%至约70wt%, 约60wt%至约80wt%, 约60wt%至约75wt%, 或约65wt%至约75wt%的稀释剂, 基于构造材料的总重量。

[0049] 在一些实施方案中, 本文描述的构造材料还包含非反应性组分, 其不包含可与包含在构造材料的所述低聚可固化材料或所述稀释剂中的化学基团聚合的化学基团。可以使用不与本发明的目的相矛盾的任何非反应性组分。在一些实施方案中, 非反应性组分包括

一种或多种蜡。在一些实施方案中,合适的蜡包括烃蜡,包括氢化蜡、石蜡、微晶蜡、脂肪酯蜡或其混合物。在一些实施方案中,合适的蜡包括一种或多种氨基甲酸酯蜡(urethane wax)。

[0050] 在一些实施方案中,本文描述的构造材料的非反应性组分中的氨基甲酸酯蜡选自一类具有化学式 $C_{18}H_{37}NRCOOC_nH_{(2n+1)}$ 的惰性直链氨基甲酸酯蜡,其中n为4至16的整数,且R为H或C1-C20烷基。在一些实施方案中R为H。在一些实施方案中,R为C1-C6烷基。在一些实施方案中,R为C1-C10烷基。在一些实施方案中,R为C1-C20烷基。此外,在一些实施方案中,构造材料的非反应性组分中的氨基甲酸酯蜡包括ADS038 [1-十二烷基-N-十八烷基氨基甲酸酯: $CH_3(CH_2)_{17}NHC(=O)(CH_2)_{11}CH_3$]和/或ADS043 [1-十六烷基-N-十八烷基氨基甲酸酯: $CH_3(CH_2)_{17}NHC(=O)(CH_2)_{15}CH_3$]蜡,其从American Dye Source, Inc. of Baie D'Urfe, Quebec, Canada商购可得。在一些实施方案中,构造材料的所述非反应性组分包括C10、C12、C14和C16氨基甲酸酯蜡的混合物,其中Cn指在氨基甲酸酯基团的氧侧上的链长。在一些实施方案中,可以基于未固化的构造材料所需的粘度和/或刚度变化所述链长以获得具有所需的刚度、断裂伸长率、拉伸模量、在高温下的稳定性和/或拉伸强度的经固化的构造材料;和/或以获得能够用于特定3D印刷系统以在所需的速度下生产具有所需的分辨率(resolution)和品质的成品部件的构造材料。在一些实施方案中,构造材料的非反应性组分包括重量比为约1:1:1:1的C10、C12、C14和C16氨基甲酸酯蜡的混合物。在一些实施方案中,所述重量比为约1-10:约1-10:约1-10:约1-10。在一些实施方案中,所述重量比为约1-20:约1-20:约1-20:约1-20。在一些实施方案中,构造材料的非反应性组分包括ADS038和ADS043的混合物,其从American Dye Source商购可得。在一些实施方案中,ADS038与ADS043的比率为约9:1。在一些实施方案中,ADS038与ADS043的比率为约8:1、约7:1、约6:1、约5:1、约4:1、约3:1或约2:1。在一些实施方案中,ADS038与ADS043的比率为约9:1至约2:1。

[0051] 在一些实施方案中,构造材料的非反应性组分包括氨基甲酸酯蜡的混合物。在一些实施方案中,例如,构造材料的非反应性组分包括不同碳链长度的氨基甲酸酯蜡,例如C10、C12、C14和C16的混合物。

[0052] 在一些实施方案中,在本文描述的构造材料中可将本文描述的反应性组分与本文描述的非反应性组分以任何不与本发明的目的相矛盾的比率组合或混合。确立反应性组分与非反应性组分的适合比率的一般准则可包括获得具有所需粘度和/或刚度的构造材料;获得具有所需的刚度、断裂伸长率、拉伸模量、在高温下的稳定性和/或拉伸强度的经固化的构造材料;和/或以获得能够用于3D印刷系统以在所需的速度下生产具有所需的分辨率和品质的成品部件的构造材料。在一些实施方案中,本文描述的反应性组分与本文描述的非反应性组分的重量比为约1:1。在一些实施方案中,本文描述的反应性组分与本文描述的非反应性组分的重量比为约10:1、8:1、5:1、4:1、3:1或2:1。在一些实施方案中,本文描述的反应性组分与本文描述的非反应性组分的重量比为约1:10、1:8、1:5、1:4、1:3或1:2。

[0053] 然而,在一些情况下,本文描述的构造材料不包含上文描述的非反应性组分。特别地,在一些实施方案中,构造材料不含或基本不含非反应性蜡,例如烃蜡、氢化蜡、石蜡、微晶蜡、脂肪酯蜡、氨基甲酸酯蜡,或其组合或混合物。在一些实施方案中,不含或基本不含非反应性蜡的构造材料包含小于约5wt%、小于约1wt%、或小于约0.5wt%的本文描述的烃蜡、氢

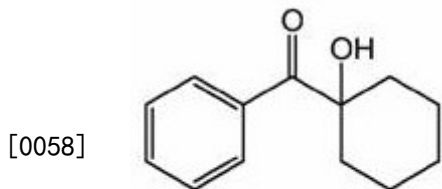
化蜡、石蜡、微晶蜡、脂肪酯蜡和/或氨基甲酸酯蜡,基于构造材料的总重量。在一些实施方案中,不含或基本上不含非反应性蜡的构造材料不包含任何量的本文描述的烃蜡、氢化蜡、石蜡、微晶蜡、脂肪酯蜡或氨基甲酸酯蜡。

[0054] 在一些实施方案中,本文描述的构造材料还包含一种或多种添加剂。在一些情况下,例如,本文描述的构造材料还包含促进构造材料的表面的快速固化和/或促进生产不粘性成品部件的添加剂。在一些实施方案中,本文描述的构造材料还包含一种或多种选自光引发剂、抑制剂、稳定剂、增感剂及其组合的添加剂。可以使用用于不与本发明的目的相矛盾的这些目的的任何添加剂。

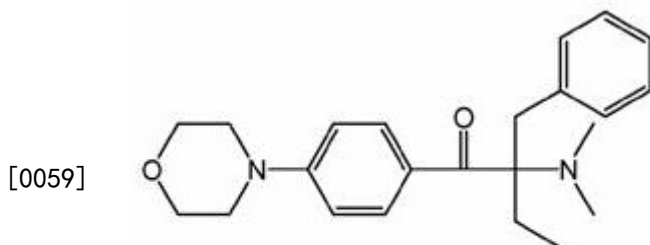
[0055] 在一些实施方案中,促进构造材料的表面快速固化和/或促进生产不粘性成品部件的添加剂包括胺改性的低聚物。可用于本文描述的一些实施方案的胺改性的低聚物的非限制性实例为Ebecryl 83,其为从Cytec Corp商购可得的胺改性的丙烯酸酯低聚物。在一些实施方案中,附加的低聚物质(oligomeric species)可以任何不与本发明的目的相矛盾的量存在。在一些实施方案中,附加的低聚物质以约1 wt%至约5wt%的量存在于本文描述的构造材料中。在一些实施方案中,附加的低聚物质以少于约3wt%的量存在于本文描述的构造材料中。

[0056] 本文描述的构造材料包含一种或多种可固化化合物,在一些实施方案中,构造材料还包含一种或多种光引发剂。在本文描述的构造材料中可使用不与本发明的目的相矛盾的任何光引发剂。在一些实施方案中,适合的光引发剂包括 α -裂解型(单分子分解过程)光引发剂或夺氢光敏剂-叔胺增效剂,其对于吸收优选约250nm至约400nm之间或约300nm至约365nm之间的光以产生自由基(一种或多种)是可行的。

[0057] α -裂解光引发剂的实例为Irgacure 184 (CAS 947-19-3)、Irgacure 369 (CAS 119313-12-1)和Irgacure 819 (CAS 162881-26-7)。光敏剂-胺组合的实例为Darocur BP (CAS 119-61-9)与甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯。下面提供了一些光引发剂的化学结构:

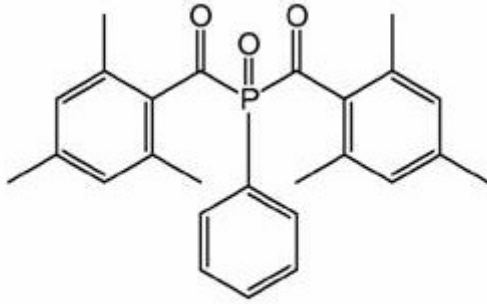


Irgacure 184



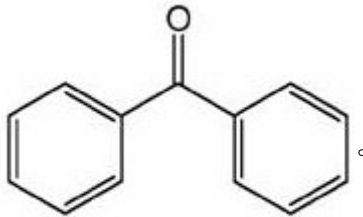
Irgacure 369

[0060]



Irgacure 819

[0061]



Darocure BP

[0062] 在一些实施方案中,适合的光引发剂包括苯偶姻类,包括苯偶姻、苯偶姻醚,例如,苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚和苯偶姻异丙醚、苯偶姻苯基醚,和苯偶姻乙酸酯、苯乙酮类,包括苯乙酮、2,2-二甲氧基苯乙酮和1,1-二氯苯乙酮,苯偶酰、苯偶酰缩酮类,例如,苯偶酰二甲基缩酮和苯偶酰二乙基缩酮,蒽醌类,包括2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌和2-戊基蒽醌,三苯基膦、苯甲酰基膦氧化物,例如,2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(Lucirin TPO),二苯甲酮类,例如,二苯甲酮和4,4'-双(N,N'-二甲氨基)二苯甲酮,噻吨酮类和咕吨酮类、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、喹啉衍生物或1-苯基-1,2-丙二酮、2-O-苯甲酰肼、1-氨基苯基酮类或1-羟基苯基酮类,例如,1-羟基环己基苯基酮、苯基-1-羟基异丙基酮和4-异丙基苯基-1-羟基异丙基酮。

[0063] 在一些实施方案中,适合的光引发剂包括对于与HeCd激光辐射源一起使用是可行的那些,包括苯乙酮类,合宜地(conveniently),2,2-二烷氧基二苯甲酮类和1-羟基苯基酮类,例如1-羟基环己基苯基酮或2-羟基异丙基苯基酮(=2-羟基-2,2-二甲基苯乙酮)。此外,在一些实施方案中,适合的光引发剂包括对于与Ar激光辐射源一起使用是可行的那些,包括苯偶酰缩酮类,例如苯偶酰二甲基缩酮。在一些实施方案中,光引发剂包括 α -羟基苯基酮、苯偶酰二甲基缩酮或2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦或其混合物。

[0064] 另一类适合的光引发剂包含能够吸收光化辐射并产生用于聚合引发的自由基的离子染料—抗衡离子化合物。在一些实施方案中,包含离子染料—抗衡离子化合物的组合物可以更多变地利用在约400nm至约700nm的可调波长范围内的可见光固化。在EP-A-0 223 587和美国专利4,751,102、4,772,530 和4,772,541中公开了离子染料—抗衡离子化合物和它们的操作模式。

[0065] 光引发剂可以不与本发明的目的相矛盾的任何量存在于构造材料中。在一些实施方案中,光引发剂以基于构造材料的总重量的多至约5wt%的量存在于构造材料中。在一些实施方案中,光引发剂以约0.1wt%至约5wt%的量存在于构造材料中。

[0066] 一些实施方案包含一种或多种增感剂。可使用不与本发明的目的相矛盾的任何增感剂。在一些实施方案中,增感剂包括异丙基噻吨酮(ITX)。在一些实施方案中,增感剂包括2-氯噻吨酮(CTX)。可添加增感剂至构造材料中以增加也可能存在的一种或多种光引发剂的效力。增感剂可以不与本发明的目的相矛盾的任何量存在于构造材料中。在一些实施方案中,增感剂以基于构造材料的总重量的约0.1wt%至约2wt%的量存在于构造材料中。在一些实施方案中,增感剂以约0.5wt%至约1wt%的量存在于构造材料中。

[0067] 在一些实施方案中,构造材料进一步包含一种或多种聚合抑制剂或稳定剂。在一些实施方案中,聚合抑制剂包括甲氧基对苯二酚(MEHQ)。可将聚合抑制剂添加至构造材料中以为所述组合物提供额外的热稳定性。在一些实施方案中,稳定剂包含一种或多种抗氧化剂。稳定剂可包含不与本发明的目的相矛盾的任何抗氧化剂。在一些实施方案中,例如,适合的抗氧化剂包括各种芳基化合物,包括丁基化羟基甲苯(BHT),其在一些实施方案中也可以用作聚合抑制剂。

[0068] 聚合抑制剂和/或稳定剂可以不与本发明的目的相矛盾的任何量存在于构造材料中。在一些实施方案中,聚合抑制剂以基于构造材料的总重量的约0.1wt%至约2wt%的量存在于构造材料中。在一些实施方案中,聚合抑制剂以约0.5wt%至约1wt%的量存在于构造材料中。在一些实施方案中,稳定剂以约0.1wt%至约5wt%或约0.5wt%至约4wt%的量存在于构造材料中。在一些实施方案中,稳定剂以约1wt%至约3wt%的量存在于构造材料中。

[0069] 本文描述的构造材料可包含不与本发明的目的相矛盾的本文描述的组分的任何组合。例如,本文描述的任何低聚可固化的材料可与本文描述的任何反应性组分、本文描述的任何稀释剂(一种或多种)、和/或本文描述的任何非反应性组分以不与本发明的目的相矛盾的任何量组合。可基于构造材料所需的粘度、经固化的构造材料所需的断裂伸长率、经固化的构造材料所需的拉伸模量、经固化的构造材料所需的拉伸强度和经固化的构造材料所需的抗变形能力中的一种或多种来选择本文描述的构造材料的组分的化学特性和/或量。在一些实施方案中,例如,具有高拉伸模量和/或高拉伸强度的构造材料包含10-40wt%的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物;30-80wt%的(甲基)丙烯酸酯稀释剂;3-15wt%的异氰脲酸酯(甲基)丙烯酸酯;和0-5wt%的非反应性蜡组分。在其它的实施方案中,高刚度构造材料包含15-30wt%的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物;50-80wt%的(甲基)丙烯酸系稀释剂;3-15wt%的非低聚的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、脲(甲基)丙烯酸酯或异氰脲酸酯(甲基)丙烯酸酯;和0-3wt%的非反应性蜡组分。

[0070] 此外,本文描述的构造材料可具有不与本发明的目的相矛盾的任何适合的凝固点和熔点。在一些实施方案中,构造材料具有与在一些3D印刷系统中使用的温度一致的凝固点和熔点。在一些实施方案中,构造材料的凝固点高于约40°C。在一些实施方案中,例如,构造材料具有以约45°C至约55°C的温度为中心的凝固点。在一些实施方案中,构造材料具有以约50°C至约80°C的温度为中心的熔点。在一些实施方案中,构造材料具有约50°C至约65°C的熔点。在一些实施方案中,构造材料的凝固点低于约40°C或低于约25°C。

[0071] 在一些实施方案中,构造材料具有与一种或多种3D印刷系统的要求和参数相一致的粘度。在一些实施方案中,本文描述的构造材料在约65°C的温度下具有约8.0 cP至约18.0 cP的动态粘度。在一些实施方案中,构造材料在约65°C的温度下具有约8.0 cP至约14.0 cP,约9.5 cP至约12.5 cP,或约10.5 cP 至约12.5 cP的粘度。

[0072] 在一些实施方案中,本文描述的构造材料在约80°C的温度下具有约8.0 cP至约19.0 cP的动态粘度。在一些实施方案中,本文描述的构造材料在约80°C的温度下具有约8.0 cP至约13.5 cP,约11.0 cP至约14.0 cP,约11.5 cP 至约13.5 cP,或约12.0 cP至约13.0 cP的粘度。

[0073] 在一些实施方案中,在非固化状态下的构造材料具有一个或多个以下性质:

[0074] 1. 约45°C至约65°C的熔点(MP必须低于喷射温度);

[0075] 2. 约33°C至约60°C的凝固点;

[0076] 3. 在70-95°C下约8至约18cP的喷射粘度;和

[0077] 4. 在喷射温度下热稳定至少3天。

[0078] 在一些实施方案中,在非固化状态下的构造材料具有一个或多个以下性质:

[0079] 1. 低于约25°C的熔点(在一些实施方案中,所述熔点必须低于喷射温度,但不需要等于或高于室温);

[0080] 2. 低于约25°C的凝固点;

[0081] 3. 在70-95°C下约8至约19cP的喷射粘度;和

[0082] 4. 在喷射温度下热稳定至少3天。

[0083] 另外,当在非固化状态时,在一些实施方案中,本文描述的构造材料可具有一个或多个以下性质:

[0084] 1. 至少约35MPa、至少约50 MPa或至少约60 MPa的拉伸强度(如通过ASTM D 638所测量的);

[0085] 2. 至少约1380MPa、至少约 2250 MPa或至少约2400 MPa的拉伸模量(如通过ASTM D 638所测量的);

[0086] 3. 至少约10%的断裂伸长率(如通过ASTM D 638所测量的);

[0087] 4. 至少60邵氏D硬度(如通过 ASTM D 2240所测量的);

[0088] 5. 至少0.2ft-lb/in (10.7 N-cm/cm)的冲击强度(Izod缺口,如通过ASTM D 256所测量的);

[0089] 6. 至少10MPa的弯曲强度(如通过ASTM D 638所测量的);和

[0090] 7. 至少17MPa的弯曲模量(如通过ASTM D 792所测量的)。

[0091] 在一些实施方案中,当根据ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约1380-3150 MPa的拉伸模量。在一些实施方案中,当根据ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约1500-3150 MPa、约1500-2200 MPa、约1500-1900 MPa、约1550-1850 MPa、约1750-1850 MPa、约1700-1800 MPa、约2000-3150 MPa、约2000-3000 MPa、约2200-3150 MPa、约2200-3000 MPa、约2250-3150 MPa、约2250-3000 MPa、约2250-2800 MPa、约2300-3150 MPa、约2300-3000 MPa、约2300-2800 MPa、约2400-3150 MPa、约2400-3000 MPa或约2400-2800 MPa的拉伸模量。在一些实施方案中,当根据ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出大于约2200 MPa或大于约2400 MPa 的拉伸模量。

[0092] 在一些实施方案中,当根据ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约 5-24%的断裂伸长率。在一些实施方案中,当根据ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约5-20%、约10-20%、约10-18%、约10-15%、约12-22%、约12-18%或约14-20%的断裂伸长率。

[0093] 在一些实施方案中,当根据ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约24-76

MPa、约35-76 MPa、约35-42 MPa、约36-40 MPa、约38-40 MPa、约44-76 MPa、约44-70 MPa、约44-65 MPa、约46-76 MPa、约46-70 MPa、约46-65 MPa、约50-76 MPa、约50-70 MPa、约50-65 MPa、约55-76 MPa、约55-70 MPa或约55-65 MPa的拉伸强度。在一些实施方案中,当根据 ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出大于约42 MPa、大于约46 MPa、大于约 50 MPa、大于约55 MPa、大于约60 MPa或大于约65 MPa的拉伸强度。

[0094] 在一些实施方案中,构造材料当固化时表现出本文描述的拉伸模量和本文描述的断裂伸长率两者。可以使用不与本发明的目的相矛盾的本文描述的性质的任何组合。此外,在一些情况下,可基于低聚可固化材料的化学特性和量、稀释剂的化学特性和量、反应性组分的化学特性和量和非反应性组分的化学特性和量中的一种或多种来选择本文描述的一种或多种机械性质的值。例如,在一些实施方案中,当根据 ASTM D 638测量时,包含约10至30wt%的低聚可固化材料、约50至75wt%的至少一种稀释剂、约3至15wt%的反应性组分和小于约5wt%的非反应性蜡的构造材料当固化时可表现出约2300-3150 MPa的拉伸模量和约5-20%的断裂伸长率。在一些实施方案中,当根据 ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约1500-2200 MPa的拉伸模量和约10-24%的断裂伸长率。在一些实施方案中,当根据 ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约1500-1900 MPa的拉伸模量和约12-22%的断裂伸长率。在一些实施方案中,当根据 ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约1550-1850 MPa的拉伸模量和约14-20%的断裂伸长率。在一些实施方案中,当根据 ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约1750-1850 MPa的拉伸模量和约14-20%的断裂伸长率。在一些实施方案中,当根据 ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约1700-1800 MPa的拉伸模量和约12-22%的断裂伸长率。在一些实施方案中,当根据 ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约2250-3150 MPa的拉伸模量和约5-20%的断裂伸长率。在一些实施方案中,当根据 ASTM D 638测量时,构造材料当固化时表现出约2400-3000 MPa的拉伸模量和约10-20%的断裂伸长率。

[0095] 在一些实施方案中,构造材料当固化时表现出本文描述的拉伸模量、本文描述的断裂伸长率以及本文描述的拉伸强度。可以使用不与本发明的目的相矛盾的本文描述的性质的任何组合。此外,在一些情况下,可基于低聚可固化材料的化学特性和量、稀释剂的化学特性和量、反应性组分的化学特性和量和非反应性组分的化学特性和量中的一种或多种来选择本文描述的一种或多种机械性质的值。例如,在一些实施方案中,当根据 ASTM D 638测量时,包含约10至30wt%的低聚可固化材料、约50至75wt%的至少一种稀释剂、约3至15wt%的反应性组分和小于约5wt%的非反应性蜡的构造材料当固化时可表现出约2300-3150 MPa的拉伸模量、约46-75 MPa的拉伸强度以及约5-20%的断裂伸长率。

[0096] 此外,本文描述的构造材料在升高的温度下可表现出所需的性质。在一些实施方案中,当根据ASTM D 648测试时,构造材料当固化时能够表现出约45°C至约100°C的热挠曲温度(HDT)。在一些实施方案中,当根据ASTM D 648测试时,构造材料当固化时能够表现出约45°C至约90°C、约45°C至约80°C、约60°C至约100°C、约60°C至约80°C、约70°C至约100°C、约70°C至约90°C或约70°C至约80°C的HDT。

[0097] 在一些实施方案中,通过将所述构造材料的所有组分放入反应容器中并在搅拌下加热所得混合物至约75°C至约85°C的温度来生产本文描述的构造材料。持续所述加热和搅拌直至所述混合物达到基本上均匀的熔融状态。在可流动状态时过滤所述熔融混合物以去

除任何可能妨碍喷射的不期望的大颗粒。然后冷却所述经过滤的混合物至环境温度直至它在喷墨印刷机中被加热。

[0098] 另一方面,本文描述了包含三维印刷的制品或物品的产品。三维印刷的制品或物品可包含本文描述的构造材料的任何实施方案。在一些实施方案中,所述产品包含三维印刷的制品,所述三维印刷的制品包含构造材料,所述构造材料包含低聚可固化材料、在25°C下为固体的反应性组分、和至少一种稀释剂,其中所述反应性组分包含至少一个可与包含在所述低聚可固化材料和/或所述至少一种稀释剂中的化学基团聚合的化学基团。在一些实施方案中,本文描述的产品的构造材料还包含非反应性组分,所述非反应性组分不包含可与包含在所述低聚可固化材料或所述至少一种稀释剂中的化学基团聚合的化学基团。

[0099] 在其它的实施方案中,所述产品包含三维印刷的制品,所述制品包含构造材料,所述构造材料包含约10至30wt%的低聚可固化材料、约50至75wt%的至少一种稀释剂、约3至15wt%的异氰脲酸酯(甲基)丙烯酸酯和小于约5wt%的非反应性蜡组分。此外,在一些情况下,当根据ASTM D 638测量时,所述构造材料当固化时表现出大于约 2200 MPa的拉伸模量。

[0100] 在一些实施方案中,所述产品包含三维印刷的制品,所述制品包含本文描述的构造材料且还包含支撑材料。在3D印刷过程中,支撑材料可以用来支撑构造材料的至少一个层。在一些实施方案中,本文描述的三维印刷的制品包含构造材料的多个层,其中根据计算机可读格式的数据来沉积构造材料的层。在一些实施方案中,用支撑材料来支撑构造材料的至少一个沉积的层。在一些实施方案中,所述支撑材料是可去除的以完成三维印刷的制品或物品的生产。

[0101] 另一方面,本文描述了印刷三维制品或物品的方法。印刷三维制品的方法的实施方案可以包含本文描述的构造材料的任何实施方案。在一些实施方案中,根据计算机可读格式的三维制品的图像来沉积构造材料的层。在一些实施方案中,根据预选的计算机辅助设计(CAD)参数来沉积所述构造材料。

[0102] 在一些实施方案中,印刷三维制品的方法进一步包括用支撑材料来支撑所述构造材料的至少一个层。在一些实施方案中,印刷三维制品的方法进一步包括固化所述构造材料。在一些实施方案中,印刷三维制品的方法进一步包括使构造材料经受足够波长和强度的电磁辐射以固化所述构造材料。在印刷三维制品的一些实施方案中,在沉积另一或相邻的构造材料的层之前固化沉积的构造材料的层。

[0103] 在一些实施方案中,加热预选量的本文描述构造材料至适当的温度并通过适合的喷墨印刷机的一个或多个印刷头喷射以在构造室中的构造支撑平台上形成一个层。在一些实施方案中,根据预选的CAD参数来沉积构造材料的每个层。在一些实施方案中,用于沉积所述构造材料的适合的印刷头为压电式Z850印刷头,其从Xerox Corporation's Office Products Business Unit in Wilsonville, Oregon可得。其它用于沉积本文描述的构造和支撑材料的适合的印刷头从多个喷墨印刷设备制造商处商购可得。例如,在一些实施方案中也可使用从Xerox可得的Taipan印刷头或使用Ricoh印刷头。

[0104] 在一些包括印刷包含本文描述的构造材料三维制品的方法的实施方案中,所述构造材料当沉积时凝固。在一些实施方案中,所述构造材料当沉积时保持基本上为流体。在一些实施方案中,可以控制构造环境的温度使得喷射的构造材料的液滴在接触接收表面时凝

固。在其它的实施方案中,喷射的构造材料液滴在与接收表面接触时不凝固,而是保持基本上为流体状态。在一些实施方案中,每个层沉积后,在沉积下个层之前平整化和用电磁(例如UV)辐射固化所述沉积的材料。任选地,在平整化和固化前可沉积数个层,或者可以沉积和固化多个层,接着沉积一个或多个层,然后平整化而不固化。在固化所述材料之前,平整化通过使分配的材料平坦以去除过量的材料来校正一个或多个层的厚度并在印刷机的支撑平台上产生均匀光滑的暴露表面或平的面向上的表面。在一些实施方案中用刮拭器(wiper)装置,例如辊(roller),来完成平整化,所述辊可以在一个或多个印刷方向上反向旋转但在一个或多个其它印刷方向上不反向旋转。在一些实施方案中,所述刮拭器装置包括辊和从所述辊去除过量的材料的刮拭器。在一些实施方案中,所述刮拭装置是加热的。持续该过程直至制备了有用的成品三维设计。应该注意,所喷射的本发明的构造材料的稠度在固化前必须足以保持它的形状且不受来自平整器的过度的粘性阻力。

[0105] 此外,在一些实施方案中,可以以与针对构造材料的本文描述的方式一致的方式来沉积支撑材料。例如,可以根据预选的CAD参数沉积所述支撑材料使得所述支撑材料与所述构造材料的一个或多个层是相邻或连续的。在一些实施方案中,喷射的所述支撑材料的液滴在与接收表面接触时凝固或冻结。在一些实施方案中,也使沉积的支撑材料经历平整化。

[0106] 可以重复所述构造材料和支撑材料的分层沉积直至已经形成三维制品。在一些实施方案中,印刷三维制品的方法进一步包括从所述构造材料去除所述支撑材料。可通过本领域一般技术人员已知的且不与本发明的目的相矛盾的任何方式来去除所述支撑材料。

[0107] 在下面的非限制性实施例中进一步举例说明了本文描述的实施方案。

[0108] 实施例1

[0109] 构造材料

[0110] 根据表1中的配方提供与本文描述的实施方案一致的构造材料。

[0111]

表1-构造材料

组分	量 (Wt.%)
低聚可固化材料 ¹	20.47
反应性组分 ²	5.90
稀释剂(一种或多种) ³	61.43
非反应性组分 ⁴	5.96
固化/粘附性添加剂 ⁵	1.83
光引发剂 ⁶	4.29
增感剂 ⁷	0.10
抑制剂 ⁸	0.02
总量	100

[0112]

¹ BR-741 – Bomar Specialties Co., Winsted, CT.

² 三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯 – SR 368 – SARTOMER Company, Exton, PA.

³ IBOA (40.54%), SR 423A (8.54%), 和 SR 205 (12.35%)的混合物 – SARTOMER Company, Exton, PA.

⁴ C10, C12, C14, 和 C16 氨基甲酸酯蜡的混合物 – Hampford Research, Inc., Stratford, CT.

⁵ 胺改性的低聚物 – Ebecryl 83 – Cytec Industries Inc., Willow Island, WV.

⁶ Irgacure 184 (3.94%)和 Irgacure 819 (0.35%)的混合物 – Ciba Specialty Chemicals, Inc. (BASF), Basel, Switzerland.

⁷ ITX – Cytec Industries Inc., Willow Island, WV.

⁸ BHT – Chemtura Corp. Middlebury, CT.

[0113] 将低聚可固化材料(20.47g)、反应性组分(5.90g)、稀释剂(61.43 g)、非反应性组分(5.96g)、固化/粘附性添加剂(1.83g)、光引发剂(4.29g)、增感剂(0.10g)和抑制剂(0.02g)装入装备有机械搅拌和加热单元的容器中。然后加热所述混合物至约80°C-90°C。在所述混合物熔化后,开始搅拌,并在80°C-90°C下掺合所述混合物约1-2小时。然后用1微米的过滤器过滤液体以去除固体颗粒。表1中提供的构造材料在65°C的温度下具有12.0厘泊的粘度。

[0114] 在约65°C-68°C下将所得的构造材料喷射通过来自3D System的使用Xerox Z 850

印刷头的ProJet 3000 System以形成三维部件。当根据ASTM D 638测试时,经固化的构造材料表现出1701MPa的拉伸模量,当根据 ASTM D 638测试时19.9%的断裂伸长率,和当根据ASTM D 638测试时38.8MPa的拉伸强度。并且,当根据 ASTM D 648测试时,经固化的构造材料表现出高于约70°C的热挠曲温度(HDT)。

[0115] 实施例2

[0116] 构造材料

[0117] 根据表II中的配方提供与本文描述的实施方案一致的构造材料。

[0118]

表II-构造材料

组分	量(Wt.%)
低聚可固化材料 ⁹	14.15
反应性组分 ¹⁰	8.65
稀释剂(一种或多种) ¹¹	74.05
光引发剂 ¹²	3.09
抑制剂 ¹³	0.07
总量	100

[0119]

⁹ BR-571 – Bomar Specialties Co., Winsted, CT.

¹⁰ 三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯 – SR 368 – SARTOMER Company, Exton, PA.

¹¹ SR 506 (39.97%), SR 833 (7.28%), 和 SR 205 (26.80%)的混合物 – SARTOMER Company, Exton, PA.

¹² Irgacure 184 (2.06%)和 Irgacure 819 (1.03%)的混合物 – Ciba Specialty Chemicals, Inc. (BASF), Basel, Switzerland.

¹³ BHT – Chemtura Corp. Middlebury, CT.

[0120] 将低聚可固化材料(14.15g)、反应性组分(8.65g)、稀释剂(74.05g)、光引发剂(3.09g)和抑制剂(0.07g)装入装备有机械搅拌和加热单元的容器中。然后加热所述混合物至约80°C–90°C。在所述混合物熔化后,开始搅拌,并在80°C–90°C下掺合所述混合物约1–2小时。然后用1微米的过滤器过滤液体以去除固体颗粒。

[0121] 在约65°C–68°C下将所得的构造材料喷射通过来自3D System的使用Xerox Z 850印刷头的ProJet 3000 System以形成三维部件。当根据ASTM D 638测试时,经固化的构造材料表现出2455MPa的拉伸模量,当根据 ASTM D 638测试时10.28%的断裂伸长率,和当根据ASTM D 638测试时60.63MPa的拉伸强度。

[0122] 实施例3

[0123] 构造材料

[0124] 根据表III中的配方提供与本文描述的实施方案一致的构造材料。

[0125]

表III-构造材料

组分	量 (Wt.%)
低聚可固化材料 ¹⁴	20.36
反应性组分 ¹⁵	10.18
稀释剂(一种或多种) ¹⁶	65.13
光引发剂 ¹⁷	4.28
抑制剂 ¹⁸	0.07
总量	100

[0126]

¹⁴ BR-741 和 BR-571 的 3:1 混合物- Bomar Specialties Co., Winsted, CT.

¹⁵ 三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯- SR 368 - SARTOMER Company, Exton, PA.

¹⁶ SR 423A (28.50%), SR 833 (9.16%), SR 340 (20.35%), 和 GENOMER 1122 (7.12%)的混合物- SARTOMER Company, Exton, PA, 和 RAHN AG, Zurich, Switzerland.

¹⁷ Irgacure 184 (2.75%)和 Irgacure 819 (1.53%) 的混合物- Ciba Specialty Chemicals, Inc. (BASF), Basel, Switzerland.

¹⁸ BHT - Chemtura Corp. Middlebury, CT.

[0127] 将低聚可固化材料(20.36g)、反应性组分(10.18g)、稀释剂(65.13g)、光引发剂(4.28g)和抑制剂(0.07g)装入装备有机械搅拌和加热单元的容器中。然后加热所述混合物至约80°C-90°C。在所述混合物熔化后,开始搅拌,并在80°C-90°C下掺合所述混合物约1-2小时。然后用1微米的过滤器过滤液体以去除固体颗粒。

[0128] 在约65°C-68°C下将所得的构造材料喷射通过来自3D System的使用Xerox Z 850印刷头的ProJet 3000 System以形成三维部件。当根据ASTM D 638测试时,经固化的构造材料表现出2427MPa的拉伸模量,当根据 ASTM D 638测试时16.04%的断裂伸长率,和当根据ASTM D 638测试时53.13MPa的拉伸强度。

[0129] 实施例4

[0130] 构造材料

[0131] 根据表IV中的配方提供与本文描述的实施方案一致的构造材料。

[0132]

表IV-构造材料

组分	量(Wt.%)
低聚可固化材料 ¹⁹	21.28
反应性组分 ²⁰	5.32
稀释剂(一种或多种) ²¹	69.16
光引发剂 ²²	4.17
抑制剂 ²³	0.07
总量	100

[0133]

¹⁹ BR-741 和 BR-571 的 3:1 混合物- Bomar Specialties Co., Winsted, CT.

²⁰ 三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯- SR 368 - SARTOMER Company, Exton, PA.

²¹ SR 423A (37.24%), SR 833 (5.32%), SR 205 (15.96%), 和 GENOMER 1122 (10.64%)的混合物- SARTOMER Company, Exton, PA, 和 RAHN AG, Zurich, Switzerland.

²² Irgacure 184 (3.21%)和 Irgacure 819 (0.96%) 的混合物- Ciba Specialty Chemicals, Inc. (BASF), Basel, Switzerland.

²³ BHT - Chemtura Corp. Middlebury, CT.

[0134] 将低聚可固化材料(21.28g)、反应性组分(5.32g)、稀释剂(69.16g)、光引发剂(4.17g)和抑制剂(0.07g)装入装备有机械搅拌和加热单元的容器中。然后加热所述混合物至约80°C-90°C。在所述混合物熔化后,开始搅拌,并在80°C-90°C下掺合所述混合物约1-2小时。然后用1微米的过滤器过滤液体以去除固体颗粒。

[0135] 在约65°C-68°C下将所得的构造材料喷射通过来自3D System的使用Xerox Z 850印刷头的ProJet 3000 System以形成三维部件。当根据ASTM D 638测试时,经固化的构造材料表现出2523MPa的拉伸模量,当根据 ASTM D 638测试时11.51%的断裂伸长率,和当根据ASTM D 638测试时63.11MPa的拉伸强度。

[0136] 实施例5

[0137] 构造材料

[0138] 根据表V中的配方提供与本文描述的实施方案一致的构造材料。

[0139]

表V-构造材料

组分	量 (Wt.%)
低聚可固化材料 ²⁴	16.84
反应性组分 ²⁵	6.81
稀释剂(一种或多种) ²⁶	72.03
光引发剂 ²⁷	4.23
抑制剂 ²⁸	0.10
总量	100

[0140]

²⁴ BR-571 – Bomar Specialties Co., Winsted, CT.

²⁵ 三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯 – SR 368 – SARTOMER Company, Exton, PA.

²⁶ SR 506 (16.84%), SR 833 (5.51%), SR 272 (24.16%), 和 SR 205 (25.52%)的混合物 – SARTOMER Company, Exton, PA.

²⁷ Irgacure 184 (3.06%) 和 Irgacure 819 (1.17%)的混合物 – Ciba Specialty Chemicals, Inc. (BASF), Basel, Switzerland.

²⁸ BHT – Chemtura Corp. Middlebury, CT.

[0141] 将低聚可固化材料(16.84g)、反应性组分(6.81g)、稀释剂(72.03g)、光引发剂(4.23g)和抑制剂(0.10g)装入装备有机械搅拌和加热单元的容器中。然后加热所述混合物至约80°C–90°C。在所述混合物熔化后,开始搅拌,并在80°C–90°C下掺合所述混合物约1–2小时。然后用1微米的过滤器过滤液体以去除固体颗粒。

[0142] 在约65°C–68°C下将所得的构造材料喷射通过来自3D System的使用Xerox Z 850印刷头的ProJet 3000 System以形成三维部件。当根据ASTM D 638测试时,经固化的构造材料表现出1862MPa的拉伸模量,当根据 ASTM D 638测试时6.41%的断裂伸长率,和当根据ASTM D 638测试时43.42MPa的拉伸强度。

[0143] 实施例6

[0144] 构造材料

[0145] 根据表VI中的配方提供与本文描述的实施方案一致的构造材料。

[0146]

表VI-构造材料

组分	量 (Wt.%)
低聚可固化材料 ²⁹	16.11
反应性组分 ³⁰	11.76
稀释剂(一种或多种) ³¹	68.26
光引发剂 ³²	3.80
抑制剂 ³³	0.08
总量	100

[0147]

²⁹ BR-741 – Bomar Specialties Co., Winsted, CT.

³⁰ 三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯 – SR 368 – SARTOMER Company, Exton, PA.

³¹ SR 205 (40.48%), SR 833 (8.28%), 和 SR 506 (19.50%)的混合物 – SARTOMER Company, Exton, PA.

³² Irgacure 184 (2.34%)和 Irgacure 819 (1.46%) 的混合物– Ciba Specialty Chemicals, Inc. (BASF), Basel, Switzerland.

³³ BHT – Chemtura Corp. Middlebury, CT.

[0148] 将低聚可固化材料(16.11g)、反应性组分(11.76g)、稀释剂(68.26g)、光引发剂(3.80g)和抑制剂(0.08g)装入装备有机械搅拌和加热单元的容器中。然后加热所述混合物至约80°C–90°C。在所述混合物熔化后,开始搅拌,并在80°C–90°C下掺合所述混合物约1–2小时。然后用1微米的过滤器过滤液体以去除固体颗粒。

[0149] 在约65°C–68°C下将所得的构造材料喷射通过来自3D System的使用Xerox Z 850印刷头的ProJet 3000 System以形成三维部件。当根据ASTM D 638测试时,经固化的构造材料表现出2779MPa的拉伸模量,当根据 ASTM D 638测试时7.09%的断裂伸长率,和当根据ASTM D 638测试时67.8MPa的拉伸强度。

[0150] 本文提到的全部专利文献通过引用以其全部内容并入。已经在本发明各目的的实行中描述了本发明的各个实施方案。应该认识到这些实施方案仅仅是对本发明的原则的举例说明。在不背离本发明的精神和范围的情况下,本发明的许多改进和适应对于本领域技术人员来说将是容易明确的。