



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113631352 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 09

(21) 申请号 202080023963.7

(22) 申请日 2020.03.26

(30) 优先权数据

62/825,934 2019.03.29 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2020/052881 2020.03.26

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/201943 EN 2020.10.08

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 马尔特·科滕 焦阿基诺·拉亚

巴斯蒂安·P·基尔希纳

丹尼尔·D·奥伯尔佩尔廷格

安雅·弗里德里希

安德烈亚斯·G·赫尔曼

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 梁晓广 李金刚

(51) Int.Cl.

B29C 64/124 (2006.01)

B29C 64/245 (2006.01)

B29C 64/255 (2006.01)

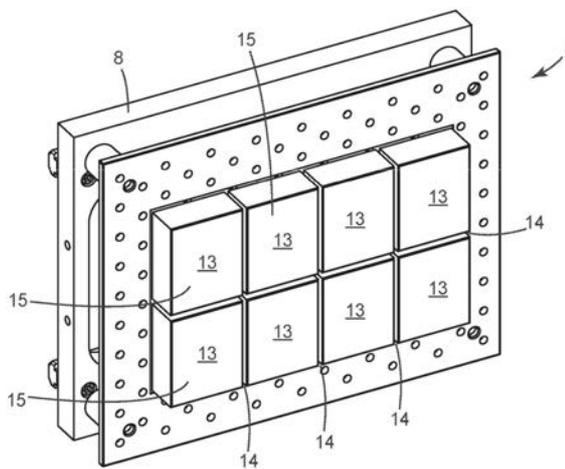
权利要求书2页 说明书15页 附图5页

(54) 发明名称

在增材制造装置中使用的构建平台

(57) 摘要

本公开提供了一种在增材制造装置中使用的构建平台,该增材制造装置由可光硬化树脂层构建对象,其中该构建平台包括用于在其上构建对象的构建表面,并且其中该构建表面包含陶瓷材料。本公开还提供了一种制造包括陶瓷表面的构建表面的方法。此外,本公开提供了增材制造装置,该增材制造装置包括含有陶瓷材料的构建平台。本公开还描述了使用所述方法和装置制成的制品。



1. 一种在增材制造装置中使用的构建平台,所述构建平台包括用于在其上构建对象的构建表面,其中所述构建表面包含陶瓷材料。
2. 根据权利要求1所述的构建平台,其中所述陶瓷具有无孔材料结构,所述无孔材料结构具有所选择的陶瓷材料的理论密度的94%或更大的全密度。
3. 根据权利要求1或2所述的构建平台,其中所述陶瓷材料包括氧化锆。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的构建平台,其中所述构建表面包括在共用平面中延伸的多个间隔开的平坦表面区段。
5. 根据权利要求4所述的构建平台,其中在相邻表面区段之间形成间隙,所述间隙具有在所述共用平面的维度上的宽度和在垂直于所述共用平面的维度上的深度。
6. 根据权利要求4或5所述的构建平台,其中每个表面区段为正方形或矩形。
7. 根据权利要求5或6所述的构建平台,其中所述间隙的深度大于8mm。
8. 根据权利要求4至7中任一项所述的构建平台,其中每个表面区段具有介于10 $\mu$ m和20 $\mu$ m之间的表面粗糙度Rz。
9. 根据权利要求4至8中任一项所述的构建平台,其中所述表面区段由多个陶瓷块提供。
10. 根据权利要求9所述的构建平台,其中每个陶瓷块具有从与所述表面区段相对的一侧延伸到所述陶瓷块中的一个或多个凹槽。
11. 根据权利要求9或10所述的构建平台,其中所述陶瓷块彼此间隔开,以在其间提供所述间隙。
12. 一种增材制造装置,所述增材制造装置包括:  
槽,其中所述槽的尺寸和材料适于容纳液体可光硬化树脂;  
构建载体,所述构建载体包括构建平台,所述构建平台包括用于在其上构建对象的构建表面,其中所述构建表面包含陶瓷材料;和  
光源,所述光源用于朝向所述构建表面发射光,其中构建载体和所述光源能够相对于彼此移动;  
其中所述构建载体能够在构建维度的方向上移动穿过所述槽。
13. 根据权利要求12所述的增材制造装置,其中所述构建表面由多个陶瓷块形成,并且其中每个块具有在共用平面中延伸的平坦表面区段,其中所述多个间隔开的平坦表面区段形成所述构建表面。
14. 根据权利要求12所述的增材制造装置,其中所述构建平台还包括根据权利要求3、5至8、10或11所述的特征。
15. 根据权利要求12或13所述的增材制造装置,其中所述陶瓷块以可拆卸方式附接到所述增材制造装置的构建载体。
16. 一种制造在增材制造装置中使用的构建平台的方法,所述方法包括:  
提供构建平台结构;  
在所述构建平台上提供构建表面,其中所述构建表面包含陶瓷材料。
17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述陶瓷材料包括氧化锆。
18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述构建平台包括一个或多个陶瓷块。
19. 根据权利要求16、17或18所述的方法,其中所述构建表面被喷砂处理。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述喷砂处理的步骤包括使用由 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 构成的砂石。

21. 一种制造制品的方法,所述方法包括以下步骤:

提供根据权利要求12所述的增材制造装置;

提供可光硬化树脂;

通过使用光源施加光化辐射,诸如紫外线辐射、可见光辐射、电子束辐射或它们的任何组合,来硬化所述可光硬化树脂,所述光化辐射具有足够的能量以固化所述可光硬化树脂组合物。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述可光硬化树脂还包含陶瓷颗粒。

23. 一种根据权利要求21或22所述的方法制成的制品。

24. 根据权利要求23所述的制品,其中所述制品为牙科制品。

## 在增材制造装置中使用的构建平台

### 技术领域

[0001] 本公开广义地涉及在增材制造装置中使用的构建平台,其中构建平台包括陶瓷表面。本发明还涉及此类装置的使用方法。本发明还涉及通过使用此类增材制造装置制备的制品,该增材制造装置包括具有陶瓷表面的构建平台。

### 背景技术

[0002] “增材制造”工艺通常允许以对象的期望的单独形状来构建对象,这通过例如在连续的层中连续地添加材料以形成该形状来实现。相比之下,“减材制造工艺”包括通过移除材料由过大的坯料加工出对象的情况。在一些技术领域,随着技术进步,通过增材制造工艺来制造物理对象或机械工件变得越来越普遍。

[0003] 一些增材制造工艺基于立体光照型技术。立体光照型技术一般使用光来硬化可光硬化的或可光致聚合的树脂。基于计算机辅助设计和/或计算机辅助制造(CAD/CAM)的数据被用于在可光硬化树脂层上投影光图案。光敏树脂通常由于暴露于光而固化,使得形成根据期望的图案的固化树脂层。例如,选择性地向容器(槽)中的可光致聚合的(可光硬化)组合物施加能量可包括施加具有足够的能量的光化辐射,诸如UV辐射、可见光辐射、电子束辐射或它们的任何组合,以固化可光致聚合的组合物。本领域技术人员可在不用进行过度实验的情况下为特定应用选择合适的辐射源和波长范围。

[0004] 通过连续添加层来创建期望的三维对象。从而根据三维对象的期望的形状来控制图案。

[0005] 虽然增材制造工艺在产业中被广泛用于快速成型,但是在许多领域中利用其制造成品仍然具有挑战性。快速成型中使用的一些材料不适合与人体接触。然而,当通过增材制造工艺制造牙科制品时,必须确保所用的材料不包含对患者有潜在危害的任何物质。另外,制造牙科制品的环境必须满足特定卫生要求,以防止牙科制品被不期望的物质污染。

[0006] 尽管存在通过增材制造制作牙科制品的方法,但仍然需要有助于在牙科制品的增材制造期间将与不期望的物质的任何交叉污染最小化的装置。

### 发明内容

[0007] 本公开涉及用于由可光硬化树脂层构建对象的增材制造装置、构建平台及其使用方法。在一个示例中,本公开涉及在由可光硬化树脂层构建对象的增材制造装置中使用的构建平台。构建平台包括用于在其上构建对象的构建表面,其中构建表面包含陶瓷材料。又如,本公开涉及用于由可光硬化树脂层构建对象的增材制造装置。该增材制造装置包括:构建载体;光源,该光源用于朝向造型板(modeling plate)发射光,其中构建载体和光源能够相对于彼此移动;构建平台,该构建平台包括用于在其上构建对象的构建表面,其中构建表面由包括所述陶瓷构建表面的多个块形成,并且其中每个块具有在共用平面中延伸的平坦表面区段,其中多个间隔开的平坦表面区段形成构建表面。本公开涉及一种制造在增材制造装置中使用的构建平台的方法,该增材制造装置用于在由构建平台形成的构建表面上由

可光硬化树脂层构建对象。该方法包括：提供多个陶瓷表面块的前体；以及对每个块体前体的表面进行喷砂，其中所述经过喷砂处理的表面形成构建表面的表面区段。本公开涉及由可光硬化树脂层构建对象。在一些实施方案中，对象可以是牙科制品。牙科制品的示例包括牙冠（包括单牙冠）、牙桥、嵌体、高嵌体、镶面、牙面、牙内冠、牙冠和牙桥框架、植入物、基牙、矫正器具（例如牙托、颊面管、牙箍、附连体和牙扣）以及它们的部分。牙齿的表面不认为是牙科制品。

### 附图说明

- [0008] 图1是根据本发明的一个实施方案的增材制造装置的示意性剖视图；
- [0009] 图2是根据本发明的一个实施方案的安装到增材制造装置的构建载体的构建平台的透视图；
- [0010] 图3是根据本发明的一个实施方案的陶瓷块的透视图；
- [0011] 图4是与图3的陶瓷块一起使用的狭槽螺母的透视图；
- [0012] 图5是与图4的狭槽螺母结合的图3的陶瓷块的透视图；
- [0013] 图6是与图4的狭槽螺母不同地结合的图3的陶瓷块的透视图；并且
- [0014] 图7是根据本发明的一个实施方案的没有陶瓷块的构建平台的透视图。

### 具体实施方式

[0015] 本发明涉及一种在增材制造装置中使用的构建平台。在一些实施方案中，在增材制造装置中使用的构建平台可特别用于制造牙科制品。牙科制品的示例包括牙冠（包括单牙冠）、牙桥、嵌体、高嵌体、镶面、牙面、牙内冠、牙冠和牙桥框架、植入物、基牙、矫正器具（例如牙托、颊面管、牙箍、附连体和牙扣）以及它们的部分。牙齿的表面不认为是牙科制品。此类增材制造装置基于用可光硬化树脂层分层构建对象。此外，本发明涉及包括构建平台的增材制造装置。构建平台包括用于在其上构建制品的构建表面。在一个实施方案中，构建表面优选地由陶瓷材料形成。在一个实施方案中，构建表面包含氧化锆 ( $ZrO_2$ )。

[0016] 本发明具有某些优点，因为其提供了一种增材制造装置和一种增材制造方法，其中可用最小的努力从构建表面移除残余的可光硬化或已硬化树脂。这还允许存在于用于构建任何另外对象的用过的构建表面上的任何残余的可光硬化或已硬化树脂最小化。因此，可使残余的可光硬化或已硬化树脂与新的可光硬化树脂之间的交叉污染最小化。本发明的进一步有利之处在于，其提供比由金属形成的构建表面更耐用的构建表面。

[0017] 术语表：

[0018] 如本文所用，“陶瓷”或“陶瓷制品”包括无定形材料、玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷以及它们的组合，并且是指通过施加热而产生的非金属材料。陶瓷通常被归类为无机材料。术语“无定形材料”是指缺乏由x射线衍射确定的长范围晶体结构和/或具有对应于由差热分析 (DTA) 确定的无定形材料的结晶的放热峰的材料。术语“玻璃”是指表现出玻璃化转变温度的无定形材料。术语“玻璃陶瓷”是指包含通过热处理无定形材料形成的晶体的陶瓷。术语“结晶陶瓷”是指表现出可辨别的X射线粉末衍射图的陶瓷材料。“结晶”意指由在三个维度上周期性图案排列的原子构成的固体（即，具有长范围晶体结构，这可由诸如X射线衍射的技术来测定）。“微晶”意指具有有限晶体结构的固体的晶域。微晶可仅具有一个晶相。

[0019] 如本文所用,“陶瓷颗粒”包括无定形材料、玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷以及它们的组合的颗粒,并且是指通过施加热而产生或通过化学合成工艺而制成的非金属材料。陶瓷颗粒通常被归类为无机材料。关于陶瓷颗粒的术语“无定形材料”是指源自熔体和/或气相的材料以及由化学合成制成的材料,其中该材料缺乏由x射线衍射确定的长范围晶体结构和/或具有对应于由差热分析(DTA)确定的无定形材料的结晶的放热峰。例如,无定形二氧化硅纳米颗粒可通过硅烷缩合形成纳米颗粒而生成。

[0020] 如本文所用,“增材制造”意指用于制作三维制品的工艺。增材制造技术的一个示例是立体光照型技术(SLA),其中在计算机控制下铺设连续的材料层。制品可具有几乎任何形状或几何结构,并且根据三维模型或其它电子数据源制备。

[0021] 如本文所用,“溶胶”是指包含尺寸在1纳米(nm)至100nm范围内的离散颗粒的连续液相。

[0022] 如本文所用,“浆料”是指包含尺寸在大于100nm至50微米或大于100nm至10微米范围内的离散颗粒的连续液相。浆料还可任选地包含尺寸在1纳米(nm)至100nm范围内的离散颗粒。

[0023] 如本文所用,“粉末”是指由大量精细颗粒构成的干燥的散状材料,当摇动或倾斜时该精细颗粒可自由流动。

[0024] 如本文所用,“颗粒”是指为具有在几何上可测定的形状的固体的物质。形状可为规则的或不规则的。通常可以在例如粒度和粒度分布方面对颗粒进行分析。颗粒可包含一种或多种微晶。因此,颗粒可包含一个或多个晶相。

[0025] 如本文所用,“缔合”是指聚集和/或附聚的两个或更多个初级颗粒的集合。类似地,术语“非缔合的”是指没有或基本上没有聚集和/或附聚的两个或更多个初级颗粒。

[0026] 如本文所用,“聚集”是指两个或更多个初级颗粒的强缔合。例如,初级颗粒可彼此化学结合。聚集体分裂成较小颗粒(例如初级颗粒)通常是难以实现的。

[0027] 如本文所用,“附聚”是指两个或更多个初级颗粒的弱缔合。例如,颗粒可以由电荷或极性保持在一起。附聚体分裂成较小颗粒(例如初级颗粒)比聚集体分裂成较小颗粒的难度要小。

[0028] 如本文所用,“初级粒度”是指非缔合单晶体或单一无定形陶瓷颗粒(其被认为是初级颗粒)的尺寸。针对结晶颗粒的x射线衍射(XRD)和针对无定形颗粒的透射电子显微镜(TEM)通常用于测量初级粒度。

[0029] 如本文所用,“基本上球形”是指颗粒的形状接近球体。它不包含可能由铣削工艺产生的锋利边缘。

[0030] 如本文所用,“可溶”意指组分(例如,固体)可完全溶解于溶剂内。也就是说,当这种物质在23℃时分散在水中时,能够形成单个分子(如葡萄糖)或离子(如氯化钠)。然而,增溶过程可能需要一些时间,例如可能需要在几小时(例如,10小时至20小时)内搅拌组分。

[0031] 如本文所用,“密度”意指物体的质量与体积的比率。密度的单位通常为克/立方厘米( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。物体的密度可以例如通过测定其体积(例如,通过计算或应用阿基米德原理或方法)并测量其质量来计算。可基于样品的总体外部尺寸来确定样品的体积。可由测量的样品体积和样品质量来计算样品的密度。可由样品的质量和所用材料的密度来计算材料样品的总体积。样品中孔的总体积假设为样品体积的剩余部分(100%减去材料的总体积)。

[0032] 如本文所用,“理论密度”是指如果移除所有孔,则将在烧结制品中获得的最大可能密度。可例如根据烧结制品的横截面的电子显微图确定烧结制品的理论密度的百分比。可计算电子显微图中的烧结制品的归属于孔的面积百分比。换句话说,可通过自100%减去空隙的百分比计算得到理论密度的百分比。即,如果烧结制品的电子显微图有1%的面积归属于孔,则认为烧结制品的密度等于理论密度的99%。密度还可通过阿基米德法来确定。

[0033] 如本文所用,在陶瓷技术领域,“多孔材料”是指包括由空隙、孔或小孔形成的部分体积的材料。相应地,材料的“开孔”结构有时称为“开放式多孔”结构,并且“闭孔”材料结构有时称为“封闭式多孔”或“无孔”结构。还可发现,在本技术领域有时使用“孔”来代替术语“小孔”。对于不同材料样品根据DIN66133所测量的不同孔隙率(例如,使用得自美国康塔仪器公司(Quantachrome Inc., USA)的汞“Poremaster60-GT”),可以确定材料结构分类“开孔”和“闭孔”或“多孔”和“无孔”。具有开孔或开放式多孔结构的材料可以被例如气体穿过。

[0034] 如本文所用,“热处理”、“煅烧”、“粘结剂烧尽”、“去除粘结剂”是指加热固体材料以驱除至少90重量%的挥发性化学结合组分(例如,有机组分)(相对于例如干燥,其中物理结合的水通过加热驱除)的过程。热处理是在比进行烧结步骤所需温度低的温度下进行的。

[0035] 如本文所用,“烧结”和“焙烧”可互换使用。多孔(例如,预烧结)陶瓷制品在烧结步骤期间(即,如果施加足够的温度)收缩。所施加的烧结温度取决于所选的陶瓷材料。烧结通常包括多孔材料致密化为少孔材料(具有较少孔的材料)或基本上为具有较高密度的“无孔”材料。在一些情况下,烧结也可以包括材料相组合物的变化(例如,无定形相向结晶相的部分转化)。

[0036] 如本文所用,“凝胶”、“凝胶化制品”和“凝胶化主体”可互换使用,并且意指由包含在浆料或溶胶中的可聚合组分(包括有机粘结剂和溶剂)的固化反应产生的三维凝胶。

[0037] 如本文所用,“生坯”意指通常存在有机粘结剂的未烧结陶瓷物品。

[0038] 如本文所用,“预烧结的”陶瓷物品是已移除溶剂和粘结剂并且表现出低于其理论密度的93%的密度的物品。

[0039] 如本文所用,“在几何上限定的制品”意指其形状可用几何术语描述的制品,该几何术语包括二维术语如圆形、正方形、矩形,以及三维术语如层、立方体、长方体、球体。

[0040] 如本文所用,“牙科制品”意指可用于或待用于牙科或口腔正畸领域,尤其用于制备或用作牙科修复物、牙齿模型和其部件的任何制品。牙科制品的例子包括牙冠(包括单牙冠)、牙桥、嵌体、高嵌体、镶面、牙面、牙内冠、牙冠和牙桥框架、植入物、基牙、矫正器具(例如牙托、颊面管、牙箍和牙扣)以及它们的部分。牙齿的表面不认为是牙科制品。

[0041] 在本发明的含义内,如果材料或组合物不包含某种组分作为必要特征,则该材料或组合物“基本上不含”或“大体上不含”所述组分。因此,不任意地将所述组分本身或者与其他组分或其他组分的成分组合添加到该组合物或材料中。相对于组合物或材料整体来说,基本上不含某种组分的组合物或材料通常包含小于约1重量%或小于约0.1重量%或小于约0.01重量%(或小于约0.05mol/l溶剂或小于约0.005mol/l溶剂或小于约0.0005mol/l溶剂)的量的该组分。理想的是,该组合物或材料完全不含有所述组分。然而,有时存在少量的所述组分是不可避免的,例如由于杂质的原因。

[0042] 如本文所用,“可硬化的”是指可被固化或凝固的材料或组合物,例如通过加热以

去除溶剂、加热以引起聚合、化学交联、辐射诱导的聚合或交联等。

[0043] 如本文所用,“固化”意指通过任何机制硬化或部分硬化组合物,例如通过热、光、辐射、电子束、微波、化学反应或它们的组合。

[0044] 如本文所用,“固化的”是指已通过固化而硬化或部分硬化(例如聚合或交联)的材料或组合物。

[0045] 如本文所用,“成一整体的”是指同时制成,或者在不损坏(成一整体的)部分中的一者或多者的情况下不能被分开,例如“一体的”。

[0046] 本文所用术语“(甲基)丙烯酸酯”是对丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的组合物的简写形式;“(甲基)丙烯酸”是对丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的组合物的简写形式;“(甲基)丙烯酰基”是对丙烯酰基和甲基丙烯酰基的简写形式。“丙烯酰基”是指丙烯酸的衍生物,诸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。“(甲基)丙烯酰基”是指具有至少一个丙烯酰基或甲基丙烯酰基基团并且如果包含两个或更多个基团则通过脂族链段连接的单体或低聚物。如本文所用,“(甲基)丙烯酸酯官能化合物”是除了别的以外还包括(甲基)丙烯酸酯部分的化合物。

[0047] 如本文所用,“不可交联的”是指在暴露于光化辐射或高温时不经历交联的聚合物。通常,不可交联的聚合物是非官能化聚合物,使得它们缺乏将参与交联的官能团。

[0048] 如本文所用,术语“可聚合浆料或溶胶”和“可聚合组合物”以及“可光硬化树脂”可互换使用,并且意指可在引发(例如,自由基聚合引发)时发生聚合的可硬化组合物。通常,在聚合(例如,硬化)之前,可聚合浆料/溶胶或组合物具有符合一个或多个增材制造制造(例如,3D打印)系统的要求和参数的粘度特征。例如,在一些实施方案中,硬化包括用具有足够的能量的光化辐射照射“可光致聚合的浆料或溶胶”以引发聚合或交联反应。例如,在一些实施方案中,可使用紫外线(UV)辐射、可见光辐射、电子束辐射或它们的组合。

[0049] 如本文所用,“树脂”包含存在于可硬化浆料/溶胶或组合物中的所有可聚合组分(单体、低聚物和/或聚合物)。树脂可仅包含一种可聚合组分化合物或不同可聚合化合物的混合物。

[0050] 如本文所用,“烧结制品”是指已被干燥、加热以除去有机基质,并且然后进一步加热以降低孔隙率并致密化的凝胶化制品。烧结后的密度为理论密度的至少40%。密度在理论密度的40%至93%范围内的制品通常具有开孔孔隙率(通向表面的小孔,“多孔”)。高于理论密度的93%或95%,通常存在闭孔即“无孔”(没有通向表面的孔)。

[0051] 如本文所用,“热塑性塑料”是指当被充分加热到其玻璃化转变点以上时流动并且当冷却时变成固体的聚合物。

[0052] 如本文所用,“热固性”是指在固化时永久凝结并且在随后加热时不流动的聚合物。热固性聚合物通常为交联聚合物。

[0053] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些有益效果的本公开的实施方案。然而,在相同的情况或其它情况下,其它实施方案也可以是优选的。此外,对一个或多个优选的实施方案的表述并不暗示其它实施方案是不可用的,并且并不旨在将其它实施方案排除在本公开的范围之外。

[0054] 在本申请中,术语诸如“一个”、“一种”和“所述”并非仅旨在指单一实体,而是包括一般类别,其具体示例可用于例示。术语“一个”、“一种”和“所述”可与术语“至少一个(种)”

互换使用。后接列表的短语“……中的至少一个(种)”和“包含……中的至少一个(种)”是指列表中项目中的任一项以及列表中两项或更多项的任何组合。

[0055] 如本文所用,术语“或”一般按其通常的意义使用,包括“和/或”,除非该上下文另外清楚地指出。术语“和/或”意指所列要素中的一个或全部,或者所列要素中的任何两个或更多的组合。

[0056] 同样,本文所有数值假定被术语“约”且优选地被术语“精确地”修饰。如本文所用,关于所测量的量,术语“约”是指所测量的量方面的偏差,这个偏差为如一定程度地小心进行测量的技术人员应当能预期的那种与测量的目标和所用测量设备的精确度相称的偏差。另外在本文中,通过端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数字以及端值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0057] 如本文所用,作为对特性或属性的修饰语,除非另外具体地定义,否则术语“大致”意指该特性或属性将能够容易被普通技术人员识别,而不需要绝对精确或完美匹配(例如,对于可量化特性,在 $\pm 20\%$ 内)。除非另外具体地定义,否则术语“基本上”意指高逼近程度(例如,对于可量化特性,在 $\pm 10\%$ 内),但同样不需要绝对精确或完美匹配。术语诸如相同、相等、均匀、恒定、严格等应当理解成是在普通公差内,或在适用于特定情况的测量误差内,而非需要绝对精确或完美匹配。

[0058] 在一个实施方案中,包含陶瓷材料的构建表面具有无孔材料结构。这意味着构建表面优选地包括烧结陶瓷,该烧结陶瓷通过将陶瓷生坯烧结至其全密度而获得或可获得。在一些实施方案中,烧结陶瓷材料包含烧结氧化锆( $ZrO_2$ )。

[0059] 在另一个实施方案中,构建表面由多个间隔开的平坦表面区段提供。因此,构建平台可包括多个间隔开的平坦表面区段,该多个间隔开的平坦表面区段可组合以形成构建表面。多个表面区段优选地在共用平面中延伸,并且因此构建表面优选地在共用平面中延伸。

[0060] 在又一个实施方案中,在相邻表面区段之间形成间隙。优选地,间隙具有在共用平面的维度上的宽度和在垂直于共用平面的维度上的深度。例如,宽度可由两个相邻表面区段之间的最短距离限定。

[0061] 在另一个实施方案中,表面区段具有矩形形状或正方形形状。在该实施方案中,表面区段可以均匀的距离间隔开。因此,形成具有均匀的宽度的一个或多个间隙。每个表面区段可为大致多角的,例如正方形或矩形。然而,每个表面区段可以是六边形、三角形或任何其他适当的形状,其间布置有具有均匀的宽度的间隙。

[0062] 在另一个实施方案中,相邻表面区段之间的间隙的深度大于1mm。此外,间隙的宽度可大于8mm。甚至,间隙的宽度可为20mm。可接收在间隙中的任何可光硬化树脂的量可通过确定间隙的深度和宽度来确定。

[0063] 在其他实施方案中,每个表面区段具有介于 $0.5\mu m$ 和 $1.25\mu m$ 之间的表面粗糙度 $R_a$ 或介于 $10\mu m$ 和 $20\mu m$ 之间的表面粗糙度 $R_z$ 。已经发现,这种表面粗糙度在构建表面构建的制品之间提供了足够的保持力,并且仍然能够最大程度地使构建表面清洁。

[0064] 在一个实施方案中,表面区段由多个陶瓷块提供。具体地讲,多个陶瓷块中的每个陶瓷块可以具有对应于表面区段中的一个表面区段的表面。陶瓷块优选地仅由陶瓷制成。在一些实施方案中,陶瓷块包含氧化锆( $ZrO_2$ )。

[0065] 在又一个实施方案中,每个陶瓷块具有从与表面区段相对的一侧延伸到陶瓷块中

的一个或多个凹槽。凹槽中的至少一个或一些凹槽可为V形或T形。因此,陶瓷块可以通过使用与凹槽接合的螺纹狭槽螺母固定在增材制造装置中。凹槽中的一个或一些凹槽可以是圆柱形,用于接纳螺纹插入件。这使得能够通过使用螺钉将陶瓷块固定在增材制造装置中。

[0066] 在另一个实施方案中,陶瓷块彼此间隔开,以在其间提供期望的间隙。陶瓷块优选地可从增材制造装置单独移除。这允许陶瓷块被单独地清洁。例如,陶瓷块可通过在一定温度下加热或燃烧来清洁。所选择的温度取决于陶瓷块组合物和树脂组合物。例如,温度可高于1000℃。应选择温度,使得残余的可光硬化或已硬化树脂通常燃烧到无残余或基本上无残余。

[0067] 在一个方面,本发明还涉及用于由可光硬化树脂层分层构建制品的增材制造装置。所述增材制造装置包括构建载体;槽或容器,其中该槽容器被设置成适当的尺寸,并且由被选择用于容纳液体可光硬化树脂的一种或多种材料构成;以及光源,该光源用于朝向构建载体发射光。构建载体和光源能够相对于彼此移动。另外,增材制造装置包括构建平台。该构建平台对应于本发明的构建平台,但增材制造装置可被配置用于与另一个构建平台一起操作。构建平台包括用于在其上构建制品的构建表面。构建表面由陶瓷材料形成或包含陶瓷材料。另外,构建表面可由在共用平面中延伸的多个间隔开的平坦表面区段提供。表面区段可由多个陶瓷块提供。陶瓷优选地具有无孔材料结构。例如,可将陶瓷烧结至全密度。可在相邻表面区段之间形成间隙。间隙具有在共用平面的维度上的宽度和在垂直于共用平面的维度上的深度。如上文所定义,每个表面区段可为多角的,具体地为正方形或矩形。在一些实施方案中,间隙的深度大于1mm。在其他实施方案中,间隙的深度可大于8mm,例如20mm。如上所定义,每个表面区段可具有介于0.5 $\mu\text{m}$ 和1.25 $\mu\text{m}$ 之间的表面粗糙度Ra或介于10 $\mu\text{m}$ 和20 $\mu\text{m}$ 之间的表面粗糙度Rz。

[0068] 构建表面的陶瓷材料优选地具有通常通过将陶瓷烧结至全密度而形成的无孔材料结构。例如,可进行烧结步骤以获得具有所选择的陶瓷材料的理论密度的94%或更大、95%或更大、96%或更大、97%或更大、98%或更大、99%或更大、99.5%或更大、或99.9%或更大的“全”密度的陶瓷构建表面或陶瓷块制品。加热和预烧结步骤可根据所用的陶瓷材料根据需要进行。在任何必要的预烧结或加热步骤之后,多孔陶瓷制品的烧结通常在下列条件下进行:温度:900℃至2300℃、100℃至2000℃、2050℃至2300℃或1800℃至2100℃;或900℃或更大,1200℃或更大,1400℃或更大,高于1600℃或更大,或1900℃或更大;并且2300℃或更低、2250℃或更低、2200℃或更低、2150℃或更低、2100℃或更低、2050℃或更低或者2000℃或更低;在大气/环境条件下:空气或惰性气体(例如,氮气、氩气);压力:环境压力(例如,1013毫巴);以及持续时间:直至密度达到材料的最终密度的94%至100%。作为环境压力的另外一种选择,烧结可在高压或低压下进行。

[0069] 每个陶瓷块可具有从与表面区段相对的一侧延伸到陶瓷块中的一个或多个凹槽。陶瓷块优选地彼此间隔开,以在其间提供间隙。陶瓷块优选地以可拆卸方式附接到增材制造装置的构建载体。

[0070] 在另一方面,本发明涉及一种制造在增材制造装置中使用的构建平台的方法,该增材制造装置用于在由构建平台形成的构建表面上由可光硬化树脂分层构建制品。该方法包括以下步骤:提供由陶瓷制成的陶瓷块的至少一个前体(还称为“陶瓷块前体”),或提供由陶瓷制成的多个陶瓷块的前体(还称为“陶瓷块前体”)。另外,该方法可包括喷砂处理每

个陶瓷块前体的表面的步骤。经过喷砂处理的表面优选地形成构建表面的表面区段。喷砂处理的步骤可包括使用由Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>构成的砂石,其可从位于德国不来梅的BEGO Bremer, Goldschlägerei Wilh. Herbst集团 (EGO Bremer, Goldschlägerei Wilh. Herbst GmbH & Co. KG located in Bremen, Germany) 商购获得。

[0071] 该方法还可包括以下步骤:提供由压制陶瓷粉末制成的一个生坯或多个生坯,以及烧结该一个生坯或多个生坯至全密度或朝向全密度烧结该一个生坯或多个生坯,从而提供陶瓷块前体。该方法还可包括将一个或多个凹槽铣削到一个生坯/多个生坯中的步骤。

[0072] 图1示出了可与本发明一起使用的增材制造装置1。增材制造装置1被配置用于由可光硬化树脂构建物理对象。在该示例中,对象由多个牙科制品100形成,多个牙科制品由可光硬化树脂11构成。尽管在该示例中示出了多个牙冠,但牙科制品还可以包括(例如)牙桥、牙科嵌体或一颗或多颗假牙。另外,制品100可以通过连续添加层而产生的任何三维对象,并且不一定是或仅是牙科制品。仅以举例的方式,制品100随后可称为牙科制品。

[0073] 如图所示,增材制造装置1包括可在其中提供可光硬化树脂11的槽3。为了提供可光硬化树脂,增材制造装置1可以具有一个或多个用于储存可光硬化树脂的罐(未示出)和用于将部分可光硬化树脂分配到槽3中的装置。根据需要,可以选择性地为可光硬化树脂提供不同的颜色。在牙科材料实践领域中,可光硬化树脂通常也称为可光致聚合的树脂。可光硬化树脂具有液体或糊状(并且因此可流动)的稠度。槽3具有可透光基座2。在该示例中,整个槽3由透明材料制成。用于槽3的合适材料包括,例如,石英玻璃或聚碳酸酯。如本领域技术人员所知,其他材料也是可能的。

[0074] 槽3为大致杯形的。具体地讲,槽3具有底壁3a、侧壁3b并且形成与底壁3a相对的开口。该示例中的槽3为大致矩形的(具有矩形侧壁),但其他几何结构也是可能的。

[0075] 增材制造装置1通常被配置为通过立体光照型技术来构建一个或多个对象。立体光照型技术提供了通过使可光硬化树脂的部分(具体地讲,层)连续硬化来构建物理对象(或多个制品100)的方式。因此,每个构建层均由已硬化树脂组成。已硬化树脂是固态的且不可流动。层被“堆叠”或在彼此上方提供的维度在本文中被称为“构建维度”,并且在图中被指定为“B”。其余两个维度中的形状由已硬化树脂的层中的每一层的形状控制。

[0076] 已硬化树脂的各个层的形状通过暴露可光硬化树脂的层的选定部分来确定。这由光源5执行,该光源在该例示的示例中为图像投影仪。图像投影仪由计算机基于三维虚拟对象进行控制(提供图像),该三维虚拟对象实际上被切成期望厚度的层。图像投影仪可基于Digital Light Processing™。数字光处理(DLP)使用在半导体芯片上布置成矩阵形式的微镜。此类半导体芯片被称为数字微镜器件(“DMD”)。DMD的典型反射镜的尺寸为约5μm或更小。每个反射镜能够通过控制半导体在两个位置之间移动。在一个位置中,反射镜被定位成反射通过光输出导向在反射镜上的光,而在另一个位置中,反射镜被定位成使得导向在反射镜上的光不离开投影仪。每个反射镜通常代表投影图像中的一个像素,使得反射镜的数量通常对应于投影图像的分辨率。技术人员将认识到,其他投影仪技术或激光束也可与本发明的增材制造装置一起使用。

[0077] 光源5布置在增材制造装置1的可透光区域7下方。可透光区域7被布置成大致水平的(垂直于重力方向),并且光源5布置在可透光区域7的面向重心的那一侧。在该示例中,可透光区域7设置在增材制造装置1的外壳6中。槽3与可透光基座2可移除地放置在可透光区

域7上。因此,由光源5发射并且透射穿过外壳6的可透光区域7的光也透射穿过槽3的可透光基座2。此外,由于槽3可移除地放置在增材制造装置1中,因此槽3可以由另一个槽(例如用于与不同颜色的可光硬化树脂一起使用的槽)代替。

[0078] 优选的是,可透光区域7和可透光基座2是透明且清晰的。因此,投影到可透光基座的图像的图像清晰度可最大化。这也是以最大化的准确度构建对象的基础。应当指出的是,在另一个示例中,可透光区域和可透光基座可组合成一体。

[0079] 增材制造装置1包括构建载体4。构建载体4布置在可透光区域7的与光源5相对的一侧上。在一个实施方案中,构建载体4被配置用于在其上直接构建对象。在另一个实施方案中,构建载体4设置有多个陶瓷块13,在这些陶瓷块上构建牙科制品100,如下文更详细地讨论。

[0080] 可以通过计算机控制相对于可透光基座2(和可透光区域7)来定位构建载体4以及多个陶瓷块13。具有多个陶瓷块13的构建载体4至少在构建维度B上是能够移动的。在另一个示例中,构建载体可以在垂直于构建维度B的一个或两个维度上是能够移动的。

[0081] 制品100在构建维度B上构建在增材制造装置1中。具体地讲,相对于首先形成的对象的一部分或层向下(在地球重力的方向上)执行构建过程。这是通过以下方式实现的:当牙科制品100被构建时,增材制造装置1连续地向上牵拉制品100(离开地球重心并离开可透光区域7)。

[0082] 构建载体4经由支撑件8连接到线性驱动器9。该示例中的线性驱动器9具有主轴(未示出),该主轴机械地联接至支撑件8,使得支撑件8可在构建维度B上沿两个方向移动。线性驱动器9还具有马达10和位置测量装置。因此,可通过经由计算机数字控制(CNC)来控制增材制造装置1从而精确地定位支撑件8和附接的构建载体4。技术人员将认识到,在另一个示例中,支撑件8自身可被构造为构建载体。此外,技术人员将认识到,构建载体4可通过其他方式与线性驱动器连接。此外,主轴驱动器以外的其他驱动器也是可能的。另外,技术人员将认识到,支撑件8、载体4、构建平台和构建表面可以是成一整体的,它们同时形成或制成,或者由相同的材料形成或制成,或者在不损坏成一整体的部分中的一者或多者的情况下不能被分开。例如,在一些实施方案中,支撑件8、载体4、构建平台或构建表面中的一者或多者包含根据本公开的陶瓷材料。

[0083] 如图1所示,牙科制品100在增材制造装置1中构建。通常,牙科制品100在构建载体4和可透光基座2之间(特别是在陶瓷块13和可透光基座2之间)的区域中构建。牙科制品100经由支撑结构103由陶瓷块13承载,其中陶瓷块13附接到构建载体4。

[0084] 可光硬化树脂11设置在槽3中。可光硬化树脂11的量被选择成使得形成预定填充水平的可光硬化树脂的浴。包括陶瓷块13的构建载体4被定位(未示出)成使得陶瓷块13穿透到可光硬化树脂的浴中,但是使得陶瓷块13仍然与可透光基座2间隔开。在该阶段,图像投影仪5可用于发射光穿过可透光基座2进入存在于可透光基座2和陶瓷块13之间的空间中的可光硬化树脂11中。光优选地以二维图案的形式在平行于可透光基座2的平面中发射。因此,可光硬化树脂11根据光图案的形状被局部照射。具体地讲,图案的任何光像素使得可光硬化树脂11的暴露于光像素的光的此类部分硬化。可光硬化树脂11通常在一定程度上是可透光的,使得光完全穿透由可光硬化树脂11形成的层。因此,通过使可光硬化树脂硬化,形成已硬化树脂的部分(具体地讲,层)。已硬化树脂的这些部分依次构建在彼此上并且成为

越来越补充的对象的一部分。从该阶段起,补充的对象可从可透光基座2回缩,以便形成填充有尚未硬化的可光硬化树脂的新空间,该尚未硬化的可光硬化树脂可被另一个光图案照射以进一步补充对象,以此类推,直到对象被完全地逐层构建起来。

[0085] 陶瓷块13设置有面向可透光区域7的保持表面。保持表面提供对已硬化树脂的保持并因此使得牙科制品100粘附在陶瓷块13上。对已硬化树脂的该保持优于已硬化树脂在可透光基座2上的保持。因此,在将对象从可透光基座拉离时,对象在与可透光基座断开连接的同时仍保持在陶瓷块13上。

[0086] 可透光基座2任选地涂覆有不粘涂层,例如聚四氟乙烯。因此,在已硬化部分彼此粘附的同时,已硬化树脂容易地从可透光基座2松动。因此,可以防止在回缩期间所构建的对象的任何分裂。

[0087] 在对象回缩期间,槽中的可光硬化树脂流入对象留下的露出空间中。为了防止填充水平下降到可透光基座2和陶瓷块13之间空间的厚度以下(这可能导致对象中出现空隙),在对象的回缩之前和/或同时在槽中提供另外的可光硬化树脂。

[0088] 在构建牙科制品100之后,有利地移除粘附到制品的多余的(液体或糊状)可光硬化树脂。多余的可光硬化树脂可例如通过旋转清洁去除,该旋转清洁包括以使得多余的可光硬化树脂通过离心力与牙科制品100分离的速度旋转牙科制品100的方法步骤。多余的可光硬化树脂可粘附到制品,因为可光硬化树脂通常不从制品完全流走。尽管这种粘附的多余的可光硬化树脂可以硬化(后固化)以省去任何清理步骤,但已发现,粘附的可光硬化树脂可能无法形成均匀的层。因此,粘附的多余的可光硬化树脂可不利地影响制品形状的准确性。

[0089] 图2更详细地示出了包括陶瓷块13的构建载体4。该示例中的构建载体4被示出为安装在增材制造装置的支撑件8上。支撑件8优选地为增材制造装置的一部分,并且包括陶瓷块13的构建载体4优选地以可拆卸方式附接到支撑件8。因此,包括陶瓷块13的构建载体4可由另一个构建载体替换。例如,就牙科制品而言,牙科制品构建在构建载体4的陶瓷块上,然后构建载体可用新的(空的)构建载体代替,以在新的构建载体上构建另外的牙科制品。因此,增材制造装置的空闲时间可被最小化。

[0090] 陶瓷块13彼此间隔开,使得在相邻的陶瓷块13之间形成间隙14。每个间隙具有位于在两个相邻陶瓷块13之间的最短距离的维度上的宽度。在例示的示例中,间隙具有均匀的宽度。另外,优选地,每个陶瓷块13的保持表面15是平坦的。在示例中,所有陶瓷块13的保持表面15被布置在一个平面中。然而,多个陶瓷块13可以包括在第一平面中具有保持表面15的陶瓷块13的第一子集和在不同的第二平面中具有保持表面15的陶瓷块13的第二子集。因此,例如,可及时地在陶瓷块13的第一子集上构建对象,然后可在陶瓷块13的第二子集上构建另外的对象。

[0091] 每个间隙14具有在横跨若干陶瓷块13的维度上的长度和在垂直于由保持表面15形成的一个或多个平面的维度上的深度。间隙14的尺寸在宽度、长度和深度上被设计成使得可光硬化树脂可被接收在其中。例如,在陶瓷块13定位在可光硬化树脂的浴中且保持表面15插入浴中的情况下,可光硬化树脂朝向间隙14移位。已经发现的是,最终存在于保持表面15(或已硬化树脂层)和可光硬化树脂之间的任何空气趋于朝向间隙14移动。因此,间隙14有助于构建其中由夹带的空气引起的空隙量最小化的对象。

[0092] 图3更详细地示出陶瓷块13。陶瓷块13从后侧示出,该后侧是与由陶瓷块13的前侧形成的保持表面15相对的一侧。陶瓷块13具有多个凹槽16。凹槽16可用于将陶瓷块13固定在构建载体上。在该示例中,陶瓷块13设置有一个或多个螺纹插入件17。螺纹插入件17可例如通过粘合剂紧密地固定在陶瓷块13内。因此,陶瓷块13可使用螺纹连接到螺纹插入件17中的螺钉来固定。

[0093] 另外,陶瓷块13可设置有一个或多个螺纹狭槽螺母18。狭槽螺母18可作为螺纹插入件17的补充或替代使用。

[0094] 图4更详细地示出了螺纹狭槽螺母18。该示例中的狭槽螺母18是V形的,用于与陶瓷块中的V形凹槽配合。陶瓷块中的凹槽16(参见图5和图6)在从陶瓷块13的后侧进一步进入陶瓷块13的方向上变宽。狭槽螺母18具有由两个平坦部19形成的平坦维度。平坦维度等于或小于凹槽的最小宽度(参见图5和图6中的“W”)。因此,如图5所示,狭槽螺母18能够插入陶瓷块的凹槽中。在插入凹槽16中之后,旋转狭槽螺母18,使得狭槽螺母18的V形接合凹槽的V形。为了能够转动,狭槽螺母18具有圆化结构20。

[0095] 图7示出了没有任何陶瓷块的构建载体4(例如,在陶瓷块尚未安装在构建载体上的阶段,或者在陶瓷块从构建载体4移除的阶段)。构建载体4设置有用于接合陶瓷块的凹槽的多个定位销21。因此,定位销21具有对应于凹槽的宽度的直径。在示例中,为每个陶瓷块提供四个定位销21。然而,可同样使用更多或更少的定位销21。在该示例中,定位销21具有圆柱形形状。在这种情况下,至少两个定位销21用于在构建载体4上提供陶瓷块的预定位置。在一些实施方案中,陶瓷块包含氧化锆( $ZrO_2$ )。

[0096] 陶瓷材料

[0097] 包含本公开的陶瓷材料的构建表面包括至少一种陶瓷材料的颗粒。在许多实施方案中,陶瓷颗粒包括金属氧化物陶瓷颗粒、非氧化物陶瓷颗粒或它们的任何组合。

[0098] 在一些实施方案中,陶瓷颗粒选自氧化锆( $ZrO_2$ )、二氧化硅( $SiO_2$ )、氧化铝( $Al_2O_3$ )、氧化钇( $Y_2O_3$ )、二氧化铈( $CeO_2$ )、铝酸-镁-氧化镁(MMA)、氧化镁(MgO)、羟基磷灰石( $Ca_5(PO_4)_3OH$ )、氟磷灰石( $Ca_5(PO_4)_3F$ )、氯磷灰石( $Ca_5(PO_4)_3Cl$ )、方解石( $CaCO_3$ )、堇青石( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ )、碳化硅(SiC)、氮化硅( $Si_3N_4$ )、碳化硼( $B_4C$ )、二硼化钛( $TiB_2$ )、二硼化锆( $ZrB_2$ )、氮化硼(BN)、碳化钛(TiC)、碳化锆(ZrC)、氮化铝(AlN)、六硼化钙( $CaB_6$ )、最大相( $M_{n+1}AX_n$ )以及它们的任何组合。在选择实施方案中,使用高纯度颗粒,其中金属杂质的总含量优选地小于100ppm,特别优选地小于50ppm。在另选的实施方案中,使用金属杂质的总含量为约2,000ppm的颗粒。

[0099] 在某些实施方案中,陶瓷颗粒可包括纳米填料。任选地,纳米填料包含纳米簇。可存在一种或多种不同种类的纳米簇。已发现,与其它填料相比,使用纳米簇可为有益的,因为其允许配制具有高填料负载的组合物,从而得到更好的机械性能(例如,抛光性或耐磨性)以及更高的美观性。如果存在,则纳米簇通常可通过以下特征中的至少一个或全部来表征:比表面积:30m<sup>2</sup>/g至400m<sup>2</sup>/g、或60m<sup>2</sup>/g至300m<sup>2</sup>/g、或80m<sup>2</sup>/g至250mm<sup>2</sup>/g;包含SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及它们的混合物的颗粒。

[0100] 如果需要,纳米簇的比表面积可根据Brunauer、Emmet和Teller(BET)的方法使用测量装置(例如,MONOSORB,可购自于美国佛罗里达州博因顿海滩的康塔仪器公司(Quantachrome Instruments,Boynton Beach,FL))来测定。

[0101] 合适的氧化锆颗粒包括例如但不限于具有以下参数或特征中的至少一者且至多全部的一种或多种纳米级氧化锆颗粒：初级粒度XRD(直径)：2nm至100nm、2nm至50nm、2nm至20nm、2nm至15nm或4nm至15nm；基本上为球形、长方体或球形和长方体的混合；为非缔合的；为结晶的；不涂覆有无机着色剂。

[0102] 合适的纳米级的氧化锆颗粒可具有以下特征中的至少一些且至多至全部：ZrO<sub>2</sub>含量：70摩尔%至100摩尔%或80摩尔%至97摩尔%；HfO<sub>2</sub>含量：0摩尔%至4.5摩尔%、0摩尔%至3摩尔%、或0.1摩尔%至2.8摩尔%；0摩尔%至30摩尔%、1.5摩尔%至16摩尔%、2摩尔%至10摩尔%、或2摩尔%至5摩尔%的量的选自Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、MgO、CaO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或它们的组合的稳定剂；Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量：0摩尔%至1摩尔%或0.005摩尔%至0.5摩尔%或0.01摩尔%至0.2摩尔%。根据一个实施方案，纳米级的氧化锆颗粒的特征如下：ZrO<sub>2</sub>含量：70摩尔%至98.4摩尔%；HfO<sub>2</sub>含量：0.1摩尔%至2.8摩尔%；Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量：1.5摩尔%至28摩尔%。纳米级的氧化锆颗粒通过包括以下步骤的工艺获得或可获得：对金属盐(例如锆盐、钇盐)水溶液或悬浮液进行水热处理。此类工艺在WO 2013/055432(Ko1b等人)中有所描述。

[0103] 合适的二氧化硅颗粒包括例如但不限于球形二氧化硅颗粒和非球形二氧化硅颗粒。水性介质(溶胶)中的球形二氧化硅颗粒在本领域中是熟知的并且是可商购获得的；例如，马里兰州哥伦比亚的W.R.格雷斯公司(W.R.Grace&Co.,Columbia,MD)的商品名为LUDOX的在水或醇类水溶液中的二氧化硅溶胶；马萨诸塞州阿什兰的尼亚科尔纳米技术公司(Nyacol Nanotechnologies Inc.,Ashland,MA)的NYACOL；或伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科公司(Nalco Company,Naperville,IL)的NALCO。体积平均粒度为5nm、pH值为10.5、标称固体含量为15重量%的一种可用的二氧化硅溶胶可以商品名NALCO 2326购自纳尔科公司(Nalco Company)。其他可用的可商购获得的二氧化硅溶胶包括：纳尔科公司(Nalco Company)的NALCO 1115和NALCO 1130、纽约尤蒂卡的路美特公司(Remet Corp.,Utica,NY)的REMASOL SP30和W.R.格雷斯公司W.R.格雷斯公司(W.R.Grace&Co.)的LUDOX SM。其他合适的二氧化硅颗粒包括热解法二氧化硅。附聚二氧化硅颗粒可例如以商品名AEROSIL、CAB-O-SIL和HDK从德固赛卡博特公司(Degussa,CabotCorp)或瓦克公司(Wacker)商购获得。疏水性热解法二氧化硅的比表面积通常为100m<sup>2</sup>/g至300m<sup>2</sup>/g或150m<sup>2</sup>/g至250m<sup>2</sup>/g。如果需要，可使用不同热解法二氧化硅的混合物。例如，可使用其表面已用疏水性表面处理剂处理的热解法二氧化硅和其表面已用亲水性表面处理剂处理的热解法二氧化硅的混合物。包含聚集的纳米级颗粒的合适的纳米二氧化硅可根据例如US 6,730,156(Zhang等人；制备实施例A)中描述的方法来制备。

[0104] 合适的氧化铝颗粒包括例如但不限于水性氧化铝分散体(例如，平均粒度为500nm的购自纽约州纽约市的住友化学公司(Sumitomo Chemicals,New York,NY)的氧化铝颗粒和购自加利福尼亚州阿纳海姆的圣戈班表面处理集团(Saint-Gobain Surface Conditioning Group,Anaheim,CA)的氧化铝颗粒)。

[0105] 合适的氧化钇颗粒包括例如但不限于购自奥地利阿尔特霍芬的特里巴赫工业股份公司(Treibacher Industrie AG,Althofen,Austria)的氧化钇。

[0106] 合适的二氧化铈颗粒包括例如但不限于胶态溶胶形式的胶态氧化铈和购自马萨诸塞州阿什兰的尼亚科尔纳米技术公司(NYACOL Nano Technologies,Inc,Ashland,MA)的纳米结构粉末。例如,NYACO CDP具有25nm-30nm的粒度并且为可分散的二氧化铈粉末，而

NYACOL Ce120/10为具有100nm-140nm粒度的胶态二氧化铈并且水作为载体。

[0107] 合适的铝酸-镁-氧化镁颗粒包括例如但不限于纳米结构粉末形式的铝酸镁尖晶石,其购自加利福尼亚州洛杉矶的美国元素公司(American Elements,Los Angeles,CA)。99.9%的铝酸镁(尖晶石纳米粉末)具有例如小于50nm的标称粒度。较大颗粒粉末(粒度为1微米至5微米的尖晶石粉末( $MgAl_2O_4$ ))购自罗德岛州河滨市的里德国际公司(Reade International,Corp,Riverside,RI)。

[0108] 合适的氧化镁颗粒包括例如但不限于水分散体形式的颗粒。然而,应当理解,一定量的氧化镁在存在水的情况下转化为氢氧化镁。优选的氧化镁分散体由可商购获得的氧化镁(诸如,购自马里兰州巴尔的摩的马丁·玛丽埃塔镁砂专业有限责任公司(Martin Marietta Magnesia Specialties,LLC,Baltimore,MD)的ELASTOMAG 170和购自伊利诺伊州芝加哥市的哈勒星公司(Hallstar,Chicago,IL)的MAGLITE A)制成。氧化镁可由本领域的技术人员分散或从供应商(诸如蒂亚科化学公司(Tiarco Chemical)和H.M.Royal公司)获得。

[0109] 合适的磷灰石颗粒包括例如但不限于羟基磷灰石、氟磷灰石和氯磷灰石,它们在晶体中分别具有高浓度的OH<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>和Cl<sup>-</sup>离子。例如,合适的羟基磷灰石颗粒包括例如但不限于来自荷兰莱顿的CAM生物陶瓷公司(CAM Bioceramics,Leiden,The Netherlands)的羟基磷灰石。羟基磷灰石已被用作骨替代物,因为天然骨为按重量计大约70%的羟基磷灰石和按体积计50%的羟基磷灰石。羟基磷灰石也已广泛用于各种植入物应用,诸如生物活性空间填料,用作组织向内生长的支架,以及用作植入物的涂层以促进与组织的粘结。氯磷灰石和氟磷灰石的合成已在文献中报道,诸如《欧洲陶瓷学会杂志》(Journal of the European Ceramic Society),2007,27,2287-2294, SanJeevi等人;《国际纳米医学杂志》(International Journal of Nanomedicine),2011,6,197-201, Montazeri等人;以及《材料研究创新》(Materials Research Innovations),2013,17:4,257-262,Ghomi等人。

[0110] 合适的方解石颗粒包括例如但不限于可以商品名“MULTIFEXMM”和“ALBAFIL”从伊利诺伊州艾迪生的卡里公司(Cary Company,Addison,IL)商购获得的方解石纳米颗粒;德克萨斯州休斯顿的苏威特种化学品有限公司(Solvay Specialty Chemicals,LTD.,Houston,TX)的“SOCAL 31”;以及新加坡的纳米材料技术有限公司(NanoMaterials Technology LTD,Singapore)的“NPCC-111”和“NPCC-113”。

[0111] 合适的堇青石颗粒包括例如但不限于可以平均粒度为6微米至7微米的堇青石粉末从罗德岛州河滨市的里德国际公司(Reade International,Corp,Riverside,RI)商购获得的堇青石颗粒,以及以堇青石或硅酸镁铝从加利福尼亚州洛杉矶的美国元素公司(American Elements,Los Angeles,CA)商购获得的堇青石颗粒。

[0112] 合适的氮化硅颗粒包括例如但不限于具有0.5微米-20微米诸如1微米-10微米的平均粒度或平均附聚体粒度( $D_{50}$ )的粉末。氮化硅粉末的氧含量优选地小于2重量%,并且总碳含量优选地小于0.35重量%。可商购获得的氮化硅粉末可以商品名SILZOT得自德国Trastber的阿兹肯集团(AlzChem Group AG,Trastber,Germany)。

[0113] 合适的碳化硼颗粒包括例如但不限于具有97重量%或更高的纯度和0.1微米至8微米的平均粒度( $D_{50}$ )的 $B_4C$ 粉末。合适的碳化硼粉末的示例为可从明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company,St.Paul,MN)商购获得的3M碳化硼粉末。

[0114] 合适的二硼化钛颗粒包括例如但不限于具有约2微米-20微米的平均粒度 ( $D_{50}$ ) 的  $TiB_2$  粉末。合适的二硼化钛粉末的示例为可从位于明尼苏达州圣保罗的3M公司 (3M Company) 商购获得的3M二硼化钛粉末。

[0115] 合适的二硼化锆颗粒包括 (例如但不限于) 购自加利福尼亚州洛杉矶的美国元素公司 (American Elements, Los Angeles, CA) 的高纯度或超高纯度  $ZrB_2$  粉末。

[0116] 合适的氮化硼颗粒包括 (例如但不限于) 片晶状六方氮化硼初级颗粒的附聚体, 其中六方氮化硼初级颗粒使用无机粘结相彼此连接。无机粘结相包含至少一种氮化物和/或氮氧化物。氮化物或氮氧化物优选地为元素铝、硅、钛和硼的化合物。合适的氮化硼粉末的示例为可从3M公司 (3M Company) 商购获得的3M氮化硼冷却填料片晶 (3M Boron Nitride Cooling Fillers Platelets)。

[0117] 合适的碳化钛颗粒包括例如但不限于具有1微米至3微米的平均粒度 ( $D_{50}$ ) 的  $TiC$  粉末。合适的碳化钛粉末的示例为可从德国慕尼黑的赫尔曼·斯达克公司 (HC-Starck, Munich, Germany) 商购获得的高真空120级  $TiC$ 。

[0118] 合适的碳化锆颗粒包括例如但不限于具有3微米至5微米的平均粒度 ( $D_{50}$ ) 的  $ZrC$  粉末。合适的碳化锆粉末的示例为可从赫尔曼·斯达克公司 (HC-Starck) 商购获得的B级  $ZrC$ 。

[0119] 合适的氮化铝颗粒包括例如但不限于具有0.8微米至2微米的平均粒度 ( $D_{50}$ ) 的  $AlN$  粉末。合适的氮化铝粉末的示例为可从赫尔曼·斯达克公司 (HC-Starck) 商购获得的C级  $AlN$ 。

[0120] 合适的六硼化钙颗粒包括例如但不限于可以商品名3M六硼化钙从3M公司 (3M Company) 商购获得的  $CaB_6$  粉末。

[0121] MAX相颗粒为具有通式  $M_{n+1}AX_n$  的层状六方碳化物和氮化物, 其中  $n=1$  至  $3$ ,  $M$  为早期过渡金属,  $A$  为A族元素, 并且  $X$  独立地选自碳和氮。A族元素优选地为元素13-16。合适的MAX相粉末的示例为MAXTHAL 312粉末, 其可从瑞典哈尔斯塔哈马的康奈尔公司 (Kanthal, Hallstahammar, Sweden) 商购获得。

[0122] 可光硬化树脂

[0123] 可光硬化树脂 (可光致聚合的浆料或溶胶) 通常包含至少一种可辐射固化的单体; 溶剂; 光引发剂; 任选地抑制剂; 以及任选的陶瓷颗粒。例如, 本公开的可辐射固化的单体、陶瓷颗粒、溶剂、光引发剂和抑制剂的合适组分可见于例如2019年8月6日提交的授予Shah等人的美国临时专利申请62/883, 239, 该申请转让给本受让人并且全文以引用方式并入本文中。

[0124] 在一些实施方案中, 可光硬化树脂 (可光致聚合的浆料或溶胶) 可包含作为有机基质的一部分或形成有机基质的一种或多种可辐射固化的单体。如果存在一种以上的单体, 可光致聚合的浆料或溶胶中存在的可辐射固化的单体可以描述为第一单体、第二单体、第三单体等。除非期望的结果不能实现, 否则不特别限制一种或多种辐射固化性单体的性质和结构。在一些实施方案中, 至少一种辐射固化性单体包括丙烯酸酯。优选地, 所述至少一种可辐射固化的单体包括 (甲基) 丙烯酸酯、环氧树脂、硅烷或它们的组合。在一些实施方案中, 在聚合时, 可辐射固化的单体与 (优选地) 均匀分散的陶瓷颗粒形成网络。

[0125] 可光硬化树脂可包括或不包括陶瓷颗粒, 诸如上述陶瓷材料。可光硬化树脂也

可称为可光致聚合的树脂或可光致聚合的浆料或溶胶。在一些实施方案中,可光硬化树脂本身可包含陶瓷颗粒。在包含陶瓷颗粒的实施方案中,基于可光致聚合的浆料或溶胶的总重量,可光致聚合的浆料或溶胶可包含20重量%或更大、21重量%或更大、22重量%、23重量%、24重量%、25重量%、26重量%、27重量%、28重量%、29重量%、30重量%、32重量%或35重量%或更大的陶瓷颗粒;以及基于可光致聚合的浆料或溶胶的总重量,60重量%或更少、29.5重量%或更少、28.5重量%或更少、27.5重量%或更少、26.5重量%或更少、25.5重量%或更少、或者24.5重量%或更少的陶瓷颗粒。换句话说,基于可光致聚合的浆料或溶胶的总重量,可光致聚合的浆料或溶胶可包含介于20重量%和60重量%之间的陶瓷颗粒。

[0126] 在一些实施方案中,基于可光致聚合的浆料或溶胶的总体积,可光致聚合的浆料或溶胶包含3体积百分比(体积%)或更大、4体积%、5体积%、10体积%、15体积%、20体积%、25体积%、30体积%、35体积%、40体积%、45体积%、50体积%、55体积%、60体积%、65体积%或70体积%或更大的陶瓷颗粒;以及基于可光致聚合的浆料或溶胶的总体积,70体积%或更少、65体积%、60体积%、55体积%、50体积%、45体积%、40体积%、35体积%、30体积%、25体积%或20体积%或更少的陶瓷颗粒。换句话说,基于可光致聚合的浆料或溶胶的总体积,可光致聚合的浆料或溶胶可包括例如介于3体积%和70体积%、10体积%至60体积%、或20体积%至50体积%之间的陶瓷颗粒。

[0127] 陶瓷颗粒通常具有1纳米(nm)或更大、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm、12nm、15nm、17nm、20nm、25nm、30nm、40nm、50nm、60nm、75nm、90nm、100nm、125nm、150nm、175nm、200nm、225nm、250nm、350nm、500nm、750nm、1微米、1.25微米、1.5微米、1.75微米、2微米、2.5微米、3.0微米、3.5微米、4.0微米、或4.5微米或更大的平均粒度直径(即 $D_{50}$ );和10微米或更小、9.5微米、9微米、8.5微米、8微米、7.5微米、7微米、6.5微米、6微米、5.5微米、5微米、4.5微米、3微米、2微米、1.5微米、1微米、900nm、800nm、700nm、600nm、500nm、400nm、300nm、或250nm或更小的 $D_{50}$ 。换句话说,陶瓷颗粒可具有1nm至900nm、1nm至500nm、1nm至250nm、250nm至10微米、1微米至10微米、500纳米至1.5微米或250nm至1微米的平均粒度直径( $D_{50}$ )。平均(average)(平均(mean))粒度( $D_{50}$ )是指这样的粒径,在该粒径下,颗粒分布中的50体积%的颗粒具有该直径或更小的直径,如通过激光衍射所测量的。优选地,平均粒度为初级颗粒的粒度。

[0128] 上述所有专利和专利申请均据此明确地以引用方式并入。上述实施方案均为本发明的例示,并且其他构造也是可以的。因此,本发明不应被认为限于以上详述并且在附图中示出的实施方案,而是仅受所附权利要求及其等同形式的适当范围所规定。

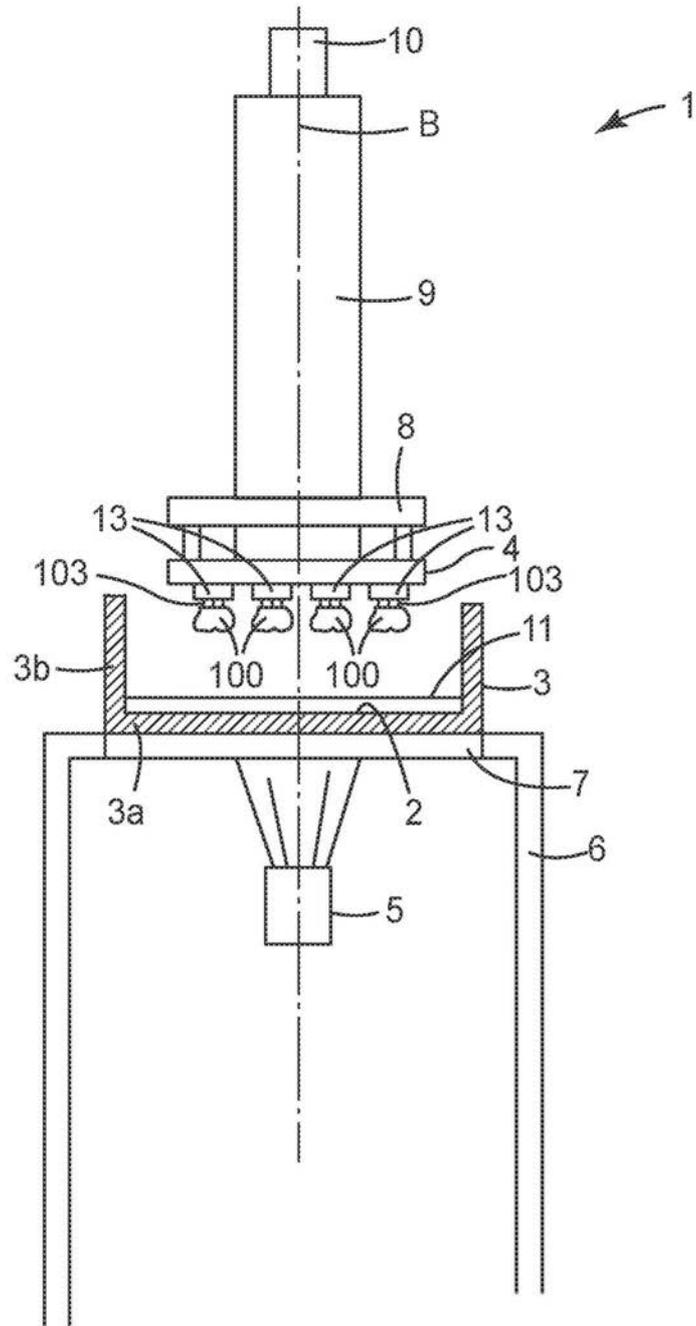


图1

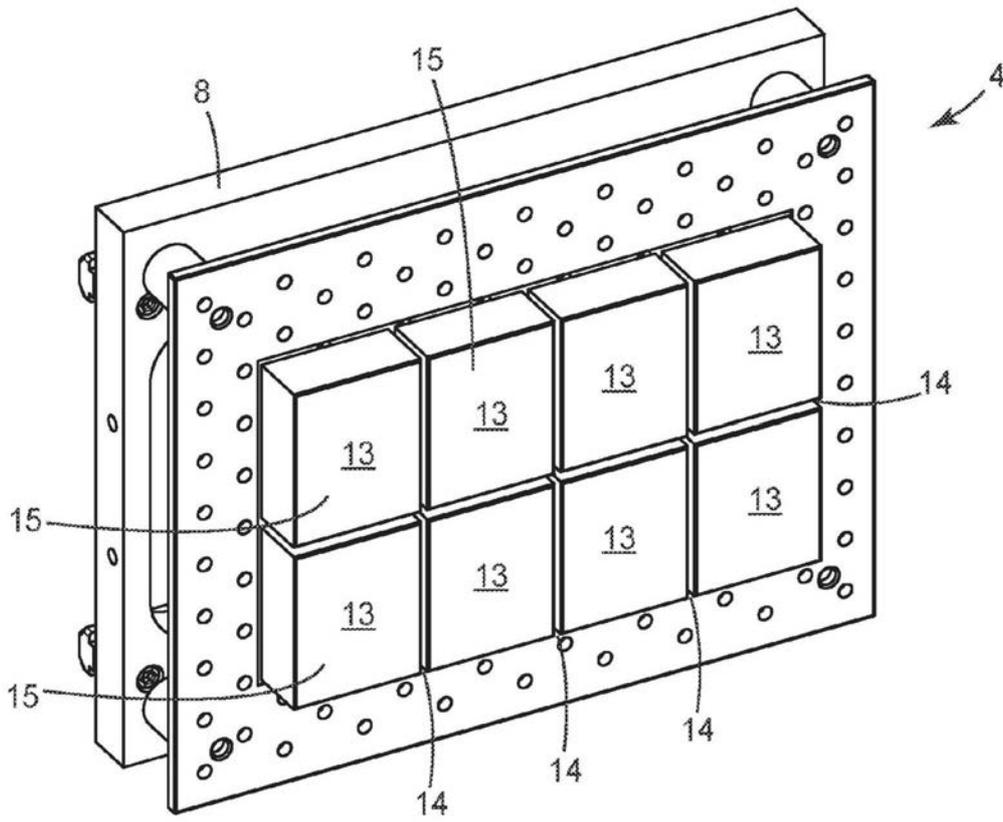


图2

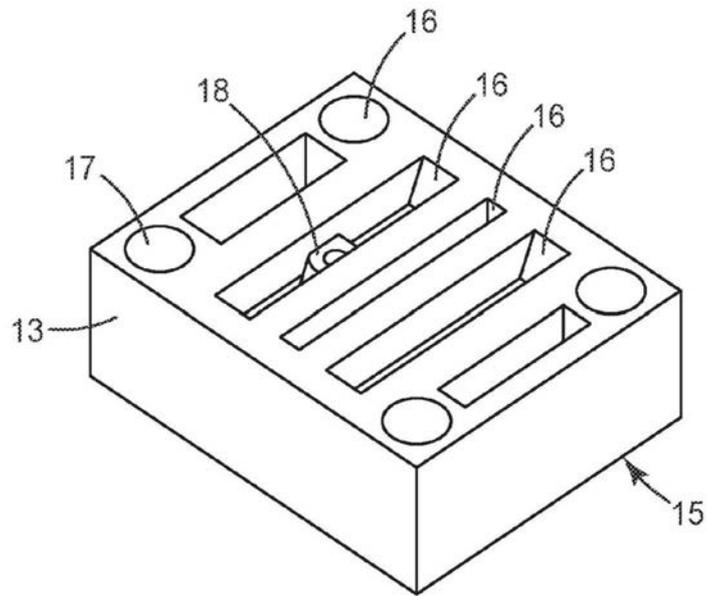


图3

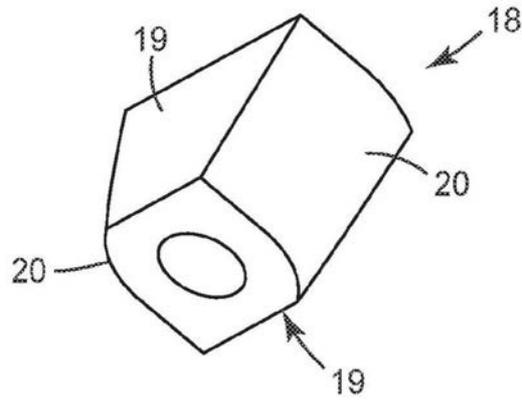


图4

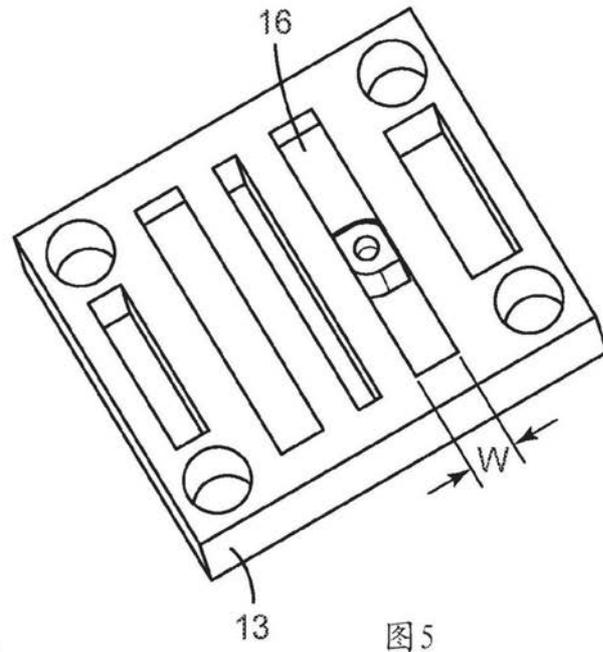


图5

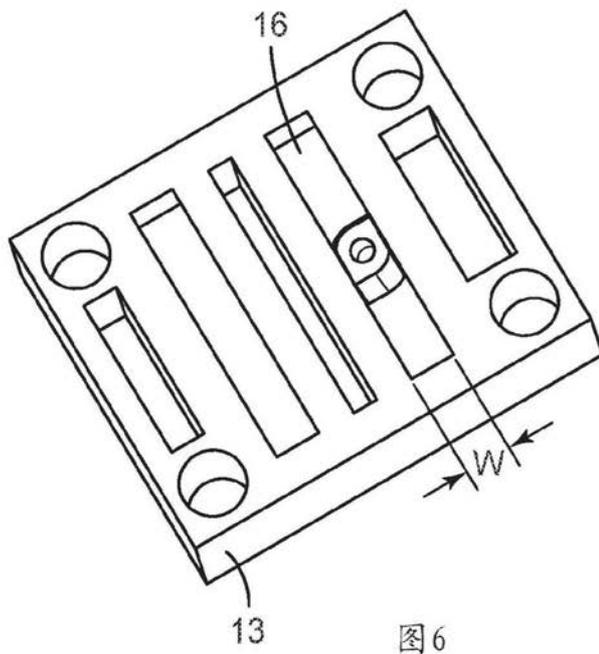


图6

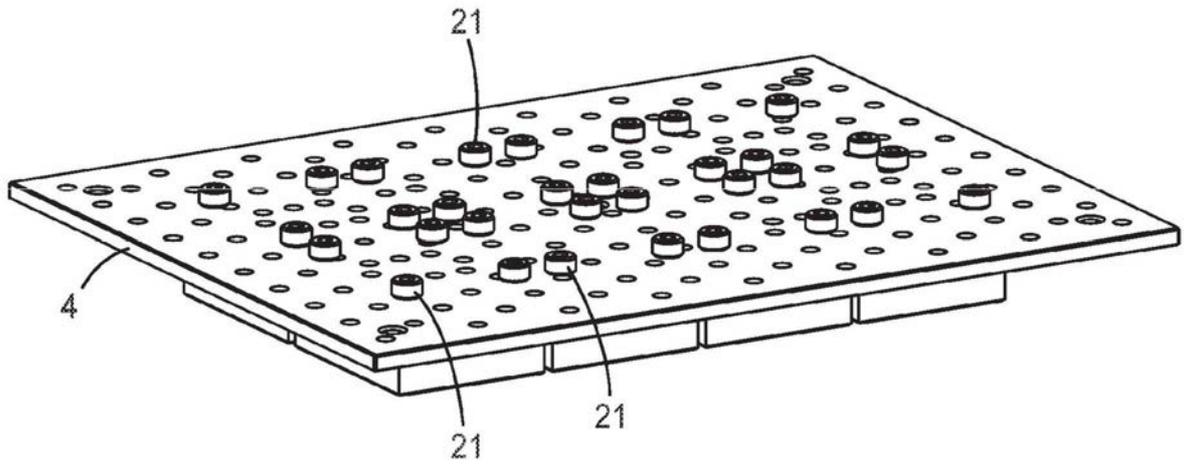


图7