



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107848289 B

(45) 授权公告日 2021.07.09

(21) 申请号 201680041575.5

(73) 专利权人 莱默里斯筛选矿物公司

(22) 申请日 2016.11.02

地址 美国加利福尼亚州

(65) 同一申请的已公布的文献号

(72) 发明人 N.帕特尔

申请公布号 CN 107848289 A

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(43) 申请公布日 2018.03.27

代理人 徐晶 杨戬

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

62/250855 2015.11.04 US

C04B 26/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C04B 26/04 (2006.01)

2018.01.15

审查员 王楠

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/060097 2016.11.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/079282 EN 2017.05.11

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

用于增材制造的组合物和方法

(57) 摘要

用于制品的增材制造的组合物可以包含基础材料、具有针状形态和板状形态中的至少一种的功能性颗粒和粘合剂。与用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的强度性质相比，所述功能性颗粒可以增加用所述组合物制造的制品的强度性质。通过增材制造制造制品的方法可以包括提供第一粉末组合物层。所述粉末组合物可以包含基础材料、功能性颗粒和粘合剂。所述方法还可以包括以预定图案粘合所述第一粉末组合物层以形成包括所述粉末组合物的硬化的二维形状，以及连续提供另外的所述粉末组合物的层和粘合各个层以形成所述制品。

1. 一种用于制品的增材制造的组合物，所述组合物包含：
基础材料；
包含滑石和硅灰石的功能性颗粒，其中所述滑石具有板状形态以及所述硅灰石具有针状形态；和
粘合剂，
其中与用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的强度性质相比，所述功能性颗粒增加用所述组合物制造的制品的强度性质；
其中所述滑石具有至少12:1的长径比，且所述硅灰石具有至少3:1的长径比。
2. 权利要求1的组合物，其中所述基础材料包含冷固性材料。
3. 权利要求1的组合物，其中所述功能性颗粒具有50至96范围的粒径分布陡度。
4. 权利要求1的组合物，其中所述组合物是粉末。
5. 权利要求1的组合物，其中所述功能性颗粒具有3微米至55微米范围的中值粒径(d_{50})。
6. 权利要求1的组合物，其中所述组合物具有30度至53度范围的静止角。
7. 权利要求1的组合物，其中所述组合物具有30度至44度范围的静止角。
8. 权利要求1的组合物，其中所述组合物包含70重量%至80重量%的基础材料、15重量%至25重量%的功能性颗粒和5重量%至15重量%的粘合剂。
9. 权利要求1的组合物，其中所述组合物不含促进剂。
10. 权利要求1的组合物，其中所述基础材料包含灰泥、水泥和地聚合物中的至少一种。
11. 权利要求1的组合物，其中所述粘合剂包含糊精、聚乙烯醇(PVA)、纤维素凝胶、淀粉、改性淀粉和阳离子淀粉中的至少一种。
12. 权利要求1的组合物，其中所述滑石具有小于30微米的中值粒径(d_{50})，且所述硅灰石具有小于10微米的中值粒径(d_{50})。
13. 权利要求1的组合物，其中所述组合物构造成通过加入液体粘合。
14. 权利要求13的组合物，其中所述液体包含水性热塑性乳液粘合剂。
15. 权利要求1的组合物，其中所述组合物构造成通过加热粘合。
16. 权利要求1的组合物，其中所制造的包含所述功能性颗粒的制品具有比用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的挠曲模量高至少50%的挠曲模量。
17. 权利要求1的组合物，其中所制造的包含所述功能性颗粒的制品具有比用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的挠曲模量高至少100%的挠曲模量。
18. 权利要求1的组合物，其中所制造的包含所述功能性颗粒的制品具有比用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的挠曲模量高至少150%的挠曲模量。

用于增材制造的组合物和方法

[0001] 优先权要求

[0002] 本PCT国际申请要求保护2015年6月4日提交的美国临时申请号62/171,064的优先权的权益,其主题通过引用整体并入本文。

[0003] 公开领域

[0004] 本公开涉及与增材制造相关的组合物和方法,且更具体地,涉及与包括功能性颗粒的增材制造相关的组合物和方法。

[0005] 背景

[0006] 具有复杂形状的固体物品可以通过有时也称为“三维打印”的增材制造方法来制造。三维打印通常可以指通过其经由增材工艺制造三维物品的方法,其中连续的材料层以不同的形状铺设以形成三维制品。例如,从计算机辅助设计软件获得的制品的数字或虚拟蓝图可以切成制品的二维数字横截面,且三维打印机根据该数字横截面来连续铺设该材料以形成制品。一旦完成,可以认为三维制品已被“打印”。

[0007] 三维打印技术的实例有时称为“粉末床”制造、“粘合剂喷射”和“粉末上滴液(drop-on-powder)”。在一些粉末床制造的制造技术中,提供粉末床,且通过粘合所述粉末在粉末中形成预定的二维形状,例如通过将液体以预定形状加入到粉末或通过根据预定形状加热粉末。在以预定形状粘合粉末层之后,在粘合层上提供该粉末的另外的层,且重复该过程直到完成三维制品。之后,可以在有时称为“除粉”的过程中从制品除去过量或未粘合的粉末,从而得到三维制品。随后可以进行另外的整饰过程,例如涂漆,或用粘合剂或交联树脂处理以改善制品的强度。

[0008] 该过程可能有数个潜在的缺点。首先,以这种方式形成的制品通常缺乏所需的强度水平,该所需强度水平取决于制品及其所需用途。另外,尽管一些成形后的工艺可能增加制品的强度,这些工艺可能增加费用或向制品提供不足的强度。

[0009] 因此,可能需要提供用于增材制造的组合物和方法,其缓解或克服一个或多个上述可能的缺点以及其他可能的缺点。

[0010] 概述

[0011] 根据一方面,用于制品的增材制造的组合物可以包含基础材料、具有针状形态和板状形态中的至少一种的功能性颗粒和粘合剂。与用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的强度性质相比,所述功能性颗粒可以增加用所述组合物制造的制品的强度性质。

[0012] 根据另一方面,用于制品的增材制造的粉末组合物可以包含基础材料、具有针状形态和板状形态中的至少一种的功能性颗粒和粘合剂。与用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品相比,所制造的包含功能性颗粒的制品内的粉末组合物可以具有改善的粒子填充。

[0013] 根据其他方面,通过增材制造制造制品的方法可以包括提供第一粉末组合物层。所述粉末组合物可以包含基础材料、具有针状形态和板状形态中的至少一种的功能性颗粒和粘合剂。所述功能性颗粒可以具有至少3:1的长径比。所述方法还可以包括以预定图案粘合第一粉末组合物层以形成包含所述粉末组合物的二维形状。所述方法可以进一步包括连

续提供所述粉末组合物的另外的层且粘合各个层以通过包含所述粉末组合物的所述二维形状的层形成所述制品。

[0014] 根据又一方面,增强增材制造制品的方法可以包括提供包含基础材料和粘合剂与具有针状形态和板状形态中的至少一种的功能性颗粒的粉末组合物。所述方法还可以包括以预定图案粘合所述粉末组合物以形成包含所述粉末组合物的二维形状。与用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品相比,所制造的包含功能性颗粒的制品内的粉末组合物可以具有改善的粒子填充。

[0015] 示例性实施方案的描述

[0016] 根据一些实施方案,用于制品的增材制造的组合物可以包含基础材料、具有针状形态和板状形态中的至少一种的功能性颗粒和粘合剂。与用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的强度性质相比,所述功能性颗粒可以增加用所述组合物制造的制品的强度性质。

[0017] 如本文所用,“增材制造”是指使用机器例如三维打印机以由成形材料(例如,本文公开的组合物)形成制品。根据一些实施方案,增材制造不包括使用注射器或类似的手持设备手动地供应材料到根据增材制造方法制造的制品中的空隙。

[0018] 如本文所用,“针状形态”是指包括或衍生自细长的针状结构或晶体的颗粒,或具有类似形式的颗粒。如本文所用,“板状形态”是指长径比大于1的颗粒。相反,具有小于或等于1的长径比的颗粒将认为具有“块状形态”。

[0019] 根据一些实施方案,所述功能性颗粒的形态可以通过长径比来表征。颗粒的长径比通常是指颗粒的长度与宽度的比率。对于给定的颗粒样品,长径比可以确定为平均值。例如,根据一些实施方案,功能性颗粒的长径比可以通过首先将包含功能性颗粒样品的浆料沉积在标准SEM台上并用铂涂覆浆料来确定。此后可以获得浆料的图像,且可以例如使用基于计算机的分析来确定粒子尺寸,其中假定粒子的厚度和宽度是相等的。然后可以通过对各个粒子长度/宽度长径比的多个计算结果(例如,五十个计算结果)进行平均来确定长径比。考虑确定长径比的其他方法。

[0020] 根据一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有至少3:1的长径比。例如,所述功能性颗粒可以具有至少12:1的长径比,至少15:1的长径比,至少18:1的长径比,至少24:1的长径比,至少34:1的长径比,或至少55:1的长径比。

[0021] 可以使用由Micromeritics Corporation提供的Sedigraph 5100仪器来测量在本公开中提及的粒径和其他粒径性质。使用这样的测量设备,给定粒子的尺寸用沉淀通过悬浮液的等效直径球体的直径来表示,有时称为“等效球体直径”或“esd”。中值粒径或“ d_{50} ”值是由50重量%的粒子具有小于该 d_{50} 值的esd的粒子esd确定的值。类似地,“ d_{30} ”值是由30重量%的粒子具有小于该 d_{30} 值的esd的粒子esd确定的值,且“ d_{70} ”值是由70重量%的粒子具有小于该 d_{70} 值的esd的粒子esd确定的值。类似地,“ d_{10} ”值是由10重量%的粒子具有小于该 d_{10} 值的esd的粒子esd确定的值且“ d_{90} ”值是由90重量%的粒子具有小于该 d_{90} 值的esd的粒子esd确定的值。考虑用于确定粒径和相关性质的其他方法和/或设备。

[0022] 颗粒材料的粒径分布(psd)也可以通过粒径分布“陡度”来表征。psd陡度来源于psd曲线的斜率,在psd曲线中粒子直径相对于y轴上的粒子的累积质量百分比绘制在x轴上。宽的粒子分布具有相对较低的陡度,而窄的粒径分布导致相对较高的陡度。在一些方面

中,陡度可以计算为以下比率:

$$[0023] \quad [\text{陡度}] = \frac{d_{30}}{d_{70}} \times 100$$

[0024] 或如通过Sedigraph 5100测定的在该颗粒的小于30%的累积质量处的粒径(d_{30})与在该颗粒的小于70%的累积质量处的粒径(d_{70})的比率乘以100。当 d_{30} 和 d_{70} 值彼此接近时,陡度因子增加。

[0025] 根据一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有50至96范围的粒径分布陡度。例如,所述功能性颗粒可以具有50至79范围的粒径分布陡度,79至84范围的粒径分布陡度,85至96范围的粒径分布陡度,50至79范围的粒径分布陡度,或50至84的粒径分布陡度。

[0026] 根据一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有3.0微米至55.0微米范围的中值粒径(d_{50})。例如,所述功能性颗粒可以具有8.5微米至19.8微米范围的中值粒径(d_{50}),6.4微米至13.0微米范围的中值粒径(d_{50}),9.3微米至15.1微米范围的中值粒径(d_{50}),11.7微米至55.0微米范围的中值粒径(d_{50}),或13.0微米至27.9微米范围的中值粒径(d_{50})。

[0027] 根据一些实施方案,所述基础材料可以包括冷固性材料。例如,所述基础材料可以是灰泥、水泥和地聚合物、聚合物或具有类似特性的任何材料中的至少一种。

[0028] 根据一些实施方案,所述组合物是粉末。根据一些实施方案,所述组合物可以具有30度至53度范围的静止角。例如,所述粉末组合物可以具有30度至44度,30度至48度,30度至38度,30度至60度,30度至34度,或30度至50度范围的静止角。

[0029] 根据一些实施方案,所述组合物可以包含70重量%至80重量%的基础材料,15重量%至35重量%的功能性颗粒和5重量%至35重量%的粘合剂。例如,所述组合物可以包含70重量%至75重量%的基础材料,20重量%至25重量%的功能性颗粒和5重量%至15重量%的粘合剂。

[0030] 根据一些实施方案,所述组合物可以基本上不含促进剂。例如,所述组合物可以完全不含促进剂。根据一些实施方案,所述组合物可以包含促进剂,例如硫酸钾。

[0031] 根据一些实施方案,所述粘合剂可以包括糊精、聚乙烯醇(PVA)、纤维素凝胶、淀粉,改性淀粉和阳离子淀粉中的至少一种。

[0032] 根据一些实施方案,所述功能性颗粒可以包括滑石、白云母、含水高岭土(例如高长径比含水高岭土)、硅灰石和天然膨润土中的至少一种。根据一些实施方案,所述功能性颗粒可以包括滑石和硅灰石中的至少一种。根据某些实施方案,所述功能性颗粒可以经表面处理。例如,所述功能性颗粒可以用官能性硅烷如氨基、甲基丙烯酸酯、乙烯基、环氧基、巯基及其共混物进行表面处理。

[0033] 根据一些实施方案,所述功能性颗粒可以包括经表面处理和未经处理的硅灰石。例如,所述硅灰石可以用官能性硅烷例如氨基、甲基丙烯酸酯、乙烯基、环氧基、巯基及其共混物进行表面处理。

[0034] 根据一些实施方案,可以使用以下表面处理剂:

化学官能团
氨基-
甲基丙烯酰基-
环氧基-
乙烯基-

卤代烷基-
疏水物
润滑剂
烷基-
润滑剂改性的氨基-
聚氨酯聚合物
疏水性乙烯基-
疏水性氨基-
疏水性, (降低水平的) 氨基-
疏水性甲基丙烯酰基-
双氨基- & 甲基丙烯酰基 -
疏水性环氧基-

[0036] 在一些实施方案中,所述表面处理剂可以包括以下偶联剂:3- (三乙氧基甲硅烷基)-1-丙胺氨基硅烷表面处理剂],三甲氧基[3- (环氧乙烷基甲氧基) 丙基硅烷] [环氧基硅烷],2-丙烯酸2-甲基-3- (三甲氧基甲硅烷基) 丙基酯[甲基丙烯酰基硅烷],乙烯基三乙氧基硅烷[乙烯基硅烷],(3-氯丙基) 三甲氧基硅烷[卤代烷基-(氯丙基-) 硅烷],N-[3'- (三甲氧基甲硅烷基) 丙基]-1,2-乙二胺,乙氧基三甲基硅烷,2,5,7,10-四氧杂-6-硅杂十一烷,和/或6-乙烯基-6- (2-甲氧基乙氧基)。

[0037] 在一些实施方案中,下列试剂可以与相应的官能团一起使用:缩水甘油基氨基丙基三甲氧基硅烷(GLYMO)=与环氧化物高度相容;十三氟辛基三甲氧基硅烷=疏油性+疏水性;甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MEMO)=耐刮擦性;三乙氧基-丙基-氨基-硅烷(TEPAS)+ HMDS =高pH二氧化硅-9 +静电荷;八甲基-环-四(tctra)-硅氧烷(D4)=低残留HCl,改善透明度;六-癸基-硅烷(CI6)=在水中润湿;聚二甲基硅氧烷(PDMS)=高疏水性;六甲基二硅氮烷(HMDS)= pH中性;三甲氧基-辛基-硅烷(TMOS)=长链-高极性稳定性,无PDMS;二甲基-二氯-硅烷(DDS)=高OH转化率。

[0038] 在一些实施方案中,所述表面处理剂可以是沉积或熔融到颗粒表面上的聚合物、乳液或蜡。实例是PP接枝的马来酸酐或水基聚合物乳液。这些类型的表面处理剂可能不形成与功能性颗粒的表面的化学键,且可能不作为从功能性颗粒表面进入树脂体系中的偶联剂。通常可以使用这种类型的表面处理剂来赋予树脂体系中改善的机械性质,例如冲击性质。

[0039] 在一些实施方案中,所述聚合物可以是由二甲基硅氧烷、二甲基乙烯基封端的和二甲基、甲基氢硅氧烷组成的固体弹性体。在一些实施方案中,所述聚合物可以是PP接枝的马来酸酐。在一些实施方案中,它可以是马来酸酐官能化的聚丙烯。

[0040] 在一些实施方案中,所述乳液可以是水基乳液。在一些实施方案中,所述水基乳液可以是有机改性的聚硅氧烷、PP聚合物或聚氨酯聚合物。

[0041] 在一些实施方案中,所述化学处理剂也可以是具有通用结构例如R- (CH₂) n-Si-X₃的有机基硅烷,其中R是不可水解的有机部分,其可以是烷基、芳族或有机官能团。根据某些实施方案,这些基团在树脂体系内或在反应性有机官能性硅烷的情况下提供有机相容性,以在聚合物内共反应。

[0042] 在一些实施方案中,所述R基团可以是烷基、芳基,或为芳族的以改善光泽、遮盖力、混合时间以及与改善的矿物分散有关的其他性质。烷基、芳基和芳族硅烷也可用于向颗粒表面提供疏水性表面,用于水分敏感性应用。X代表烷氧基部分,最通常是甲氧基或乙氧基,其与各种形式的羟基反应并释放甲醇或乙醇。这些基团可以提供与无机基材、颜料或填料的连接以改善涂层完整性和粘附性。在一些实施方案中,烷基可以是聚氧化烯烷氧基硅烷。在一些实施方案中,芳族基团可以是苯基三甲氧基硅烷。

[0043] 在一些实施方案中,R基团是可以反应成有机树脂(即塑性树脂化合物)的有机官能团,例如氨基、环氧基或乙烯基或一些其他基团,而X基团建立与EMVG表面的化学共价键。为了增加与有机树脂的反应性,可以使用包含多于一个相同类型的有机官能团的更复杂的R基团。

[0044] 在一些实施方案中,所述有机官能团是氨基,例如3-氨基丙基三乙氧基硅烷。在一些实施方案中,所述有机官能团是环氧基,例如3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷。在一些实施方案中,所述有机官能团是有机硅烷酯,例如乙烯基三乙氧基硅烷。在一些实施方案中,所述有机官能团是甲基丙烯酰基,例如3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。在一些实施方案中,所述有机官能团是卤代烷基,例如3-氯丙基三甲氧基硅烷。在一些实施方案中,所述有机官能团更复杂且在R基团中具有多于一个官能团。

[0045] 在一些实施方案中,多官能R基团可以是多个胺基,例如3-(2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷。

[0046] 在一些实施方案中,可以使用乳液、聚合物或蜡和有机硅烷型化学品的组合将表面处理剂的其他变体置于功能性颗粒上。该组合可以同时施用。优选的类型将是有机硅烷和乳液,其量为每种类型至多1-2重量%。

[0047] 在某些实施方案中,其中表面处理剂用作润湿剂/润滑剂以改善流动性和分散性,然后使用诸如聚乙二醇官能性的烷氧基硅烷的试剂,或可替代地,可以加入芳基烷氧基硅烷或乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷。

[0048] 在一些实施方案中,非反应性润湿硅烷化剂可以包括但不限于甲基-硅烷、线性烷基-硅烷和芳族硅烷。在一些实施方案中,非反应性湿润硅烷化剂可以包括乙基三甲氧基硅烷和辛基三甲氧基硅烷。在一些实施方案中,非反应性润湿硅烷化剂可以包括苯基三甲氧基硅烷。

[0049] 在一些实施方案中,所述表面处理剂可以包括但不限于氨基官能硅烷、乙烯基官能硅烷和环氧基官能硅烷。在一些实施方案中,所述表面处理剂可以包括乙烯基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油氧基丙基二乙氧基硅烷、 γ -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -苯胺基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基-丙基三甲氧基硅烷和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。在一些实施方案中,反应性偶联剂可以包括3-(三乙氧基甲硅烷基)-1-丙烷胺。

[0050] 根据一些实施方案,可以用二元混合物(例如,同时包括两种不同的硅烷)与两种(或更多种)硅烷(例如2:1的比率)来对颗粒进行表面处理。

[0051] 根据一些实施方案,滑石可以具有小于30微米的中值粒径(d_{50}),且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})。例如,滑石可以具有小于30微米的中值粒径(d_{50}),且硅灰

石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})，滑石可以具有小于25微米的中值粒径(d_{50})，且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})，滑石可以具有小于20微米的中值粒径(d_{50})，且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})，或滑石可以具有小于15微米的中值粒径(d_{50})，且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})。

[0052] 根据一些实施方案，滑石可以具有至少12:1的长径比，且硅灰石可以具有至少55:1的长径比。例如，滑石可以具有至少34:1的长径比，且硅灰石可以具有至少3:1的长径比，滑石可以具有至少24:1的长径比，且硅灰石可以具有至少4:1的长径比，滑石可以具有至少12:1的长径比，且硅灰石可以具有至少55:1的长径比，或滑石可以具有至少18:1的长径比，且硅灰石可以具有至少3:1的长径比。

[0053] 根据一些实施方案，所述粉末组合物可以构造成通过加入液体来粘合。例如，所述液体可以包括水性热塑性乳液粘合剂，例如二醇类。根据一些实施方案，所述液体可以包括二醇类和促进剂。根据一些实施方案，所述液体可以包括乳液粘合剂，例如丙烯酸类、乙烯基丙烯酸类、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)和苯乙烯丙烯酸类。根据一些实施方案，所述液体可以包括乳液粘合剂，所述乳液粘合剂包含例如45重量%至55重量%范围的非挥发性固体，且可以具有0至75摄氏度的最小成膜温度范围。根据一些实施方案，所述液体可以包括聚结剂，例如丙二醇、醋醇、聚乙二醇或PVP。根据一些实施方案，与用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品相比，乳液粘合剂可改善用所述功能性颗粒生产的制品的增强作用，增强其断裂强度，和/或改善其硬度。

[0054] 根据一些实施方案，所述组合物可以构造成通过加热粘合。例如，所述组合物可以构造成通过激光加热来粘合。

[0055] 根据一些实施方案，所制造的包含功能性颗粒的制品可以具有比用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的挠曲模量高至少50%的挠曲模量。例如，所制造的包含功能性颗粒的制品可以具有比用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的挠曲模量高至少100%，比用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的挠曲模量高至少150%或比用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的挠曲模量高至少200%的挠曲模量。

[0056] 不受理论的束缚，认为与用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的强度性质相比，所制造的包含功能性颗粒的制品的至少一种强度性质出人意料地增加，因为在增材制造期间当组合物与液体接触或加热时，少量的基础材料(例如灰泥)结晶并互锁在一起，由此也将剩余的不溶性粒子粘合在一起。认为互锁晶体对增加制品的强度性质起作用。

[0057] 根据一些实施方案，所述功能性颗粒可以包括层状颗粒或具有板状形态的颗粒(例如层状滑石或具有板状形态的滑石)，层状或板状颗粒出乎意料地改善挠曲模量，且不希望受理论束缚，认为这是改善组合物的粒子填充的结果。根据一些实施方案，所述功能性颗粒可以包括针状颗粒(例如，具有高长径比的针状硅灰石)，其可以出乎意料地改善制品的挠曲模量。根据一些实施方案，所述功能性颗粒可以包括具有针状形态的颗粒(例如具有高长径比的针状硅灰石)和具有板状或层状形态的颗粒(例如板状滑石)。根据一些实施方案，针状和板状粒子的组合可以在增加所制备的制品的强度性质方面表现出协同效应。例如，包括具有针状形态的颗粒和具有板状或层状形态的颗粒的功能性颗粒可以使挠曲模量增加出乎意料高的百分比。

[0058] 根据一些实施方案，用于制品的增材制造的粉末组合物可以包含基础材料、具有

针状形态和板状形态中的至少一种的功能性颗粒和粘合剂。与用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品相比,所制造的包含功能性颗粒的制品内的粉末组合物可以具有改善的粒子填充。

[0059] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所制造的包含功能性颗粒的制品可以具有比用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的挠曲模量高至少50%的挠曲模量。例如,所制造的包含所述功能性颗粒的制品可以具有比用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品的挠曲模量高至少100%的挠曲模量,或比用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品的挠曲模量高至少150%的挠曲模量,或比用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品的挠曲模量高至少200%的挠曲模量。

[0060] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有至少3:1的长径比。例如,所述功能性颗粒可以具有至少12:1的长径比,至少15:1的长径比,至少18:1的长径比,至少24:1的长径比,至少34:1的长径比,或至少55:1的长径比。

[0061] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有50至96范围的粒径分布陡度。例如,所述功能性颗粒可以具有50至79范围的粒径分布陡度,79至84范围的粒径分布陡度,85至96范围的粒径分布陡度,50至79范围的粒径分布陡度,或50至84的粒径分布陡度。

[0062] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有3.0微米至55.0微米范围的中值粒径(d_{50})。例如,所述功能性颗粒可以具有8.5微米至19.8微米范围的中值粒径(d_{50}),6.4微米至13.0微米范围的中值粒径(d_{50}),9.3微米至15.1微米范围的中值粒径(d_{50}),11.7微米至55.0微米范围的中值粒径(d_{50}),或13.0微米至27.9微米范围的中值粒径(d_{50})。

[0063] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述基础材料可以包括冷固性材料。例如,所述基础材料可以是灰泥、水泥和地聚合物、聚合物或具有类似特性的任何材料中的至少一种。

[0064] 根据某些实施方案,所述基础材料可以是选自聚酰胺(例如尼龙-11,尼龙-12)、聚缩醛、聚丙烯、聚乙烯、离聚物、聚碳酸酯、聚乳酸(PLA)和聚苯乙烯的聚合物。

[0065] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述粉末组合物可以具有30度至53度范围的静止角。例如,所述粉末组合物可以具有30度至44度,30度至48度,30度至38度,30度至60度,30度至34度,或30度至50度范围的静止角。

[0066] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述粉末组合物可以包含70重量%至80重量%的基础材料、15重量%至35重量%的功能性颗粒和5重量%至35重量%的粘合剂。例如,所述组合物可以包含70重量%至75重量%的基础材料、20重量%至25重量%的功能性颗粒和5重量%至15重量%的粘合剂。

[0067] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述粉末组合物可以基本上不含促进剂。例如,所述粉末组合物可以完全不含促进剂。根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述组合物可以包含促进剂,例如硫酸钾。

[0068] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述粘合剂可以包括糊精、聚乙烯醇(PVA)、纤维素凝胶、淀粉、改性淀粉和阳离子淀粉中的至少一种。

[0069] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述功能性颗粒可以包括滑石、白云母、含

水高岭土(例如高长径比含水高岭土)、硅灰石和天然膨润土中的至少一种。根据一些实施方案,所述功能性颗粒可以包括滑石和硅灰石中的至少一种。

[0070] 根据一些实施方案,所述粉末组合物的功能性颗粒可以包括经表面处理和未经处理的硅灰石。例如,硅灰石可以用官能性硅烷(例如氨基、甲基丙烯酸酯、乙烯基、环氧基、巯基及其共混物)进行表面处理。

[0071] 根据一些实施方案,滑石可以具有小于30微米的中值粒径(d_{50}) ,且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})。例如,滑石可以具有小于30微米的中值粒径(d_{50}) ,且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50}) ,滑石可以具有小于25微米的中值粒径(d_{50}) ,且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50}) ,滑石可以具有小于20微米的中值粒径(d_{50}) ,且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50}) ,或滑石可以具有小于15微米的中值粒径(d_{50}) ,且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50}) 。

[0072] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,滑石可以具有至少12:1的长径比,且硅灰石可以具有至少55:1的长径比。例如,滑石可以具有至少34:1的长径比,且硅灰石可以具有至少3:1的长径比,滑石可以具有至少24:1的长径比,且硅灰石可以具有至少4:1的长径比,滑石可以具有至少12:1的长径比,且硅灰石可以具有至少55:1的长径比,或滑石可以具有至少18:1的长径比,且硅灰石可以具有至少3:1的长径比。

[0073] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述粉末组合物可以构造成通过加入液体(例如硬化)来粘合。例如,所述液体可以包括水性热塑性乳液粘合剂,例如二醇类。根据一些实施方案,所述液体可以包括二醇类和促进剂。根据一些实施方案,所述液体可以包括乳液粘合剂,例如丙烯酸类、乙烯基丙烯酸类、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)和苯乙烯丙烯酸类。根据一些实施方案,所述液体可以包括乳液粘合剂,所述乳液粘合剂包含例如45重量%至55重量%范围的非挥发性固体,且可以具有0至75摄氏度的最小成膜温度范围。根据一些实施方案,所述液体可以包括聚结剂,例如丙二醇、酯醇、聚乙二醇或PVP。根据一些实施方案,与用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品相比,乳液粘合剂可改善用所述功能性颗粒生产的制品的增强作用,增强其断裂强度,和/或改善其硬度。

[0074] 根据所述粉末组合物的一些实施方案,所述粉末组合物可以构造成通过加热粘合。例如,所述粉末组合物可以构造成通过激光加热来粘合。

[0075] 根据一些实施方案,通过增材制造制造制品的方法可以包括提供第一粉末组合物层。所述粉末组合物可以包含基础材料、具有针状形态和板状形态中的至少一种的功能性颗粒和粘合剂。所述功能性颗粒可以具有至少3:1的长径比。所述方法还可以包括以预定图案粘合第一粉末组合物层以形成包含粉末组合物的硬化的二维形状。所述方法可以进一步包括连续提供所述粉末组合物的另外的层且粘合各个层以通过包含所述粉末组合物的硬化的二维形状的层形成制品。

[0076] 根据制造制品的方法的一些实施方案,所述方法可以与有时称为“粉末床”制造、“粘合剂喷射”和“粉末上滴液”的制造技术一致。在一些这样的实施方案中,可以提供粉末床且通过粘合粉末在粉末中形成预定的二维形状,例如通过以预定形状向粉末加入液体或通过根据预定形状加热粉末。在以预定形状将粉末层粘合之后,可以在硬化层上提供另外的所述粉末的层,且可以重复该过程直到完成三维制品。之后,根据一些实施方案,可以在有时称为“脱粉”的过程中从制品除去过量或未硬化的粉末。根据一些实施方案,随后可以

执行另外的整饰过程,例如涂漆或处理(例如热处理)以增强制品。

[0077] 粉末床制造、粘合剂喷射和粉末上滴液的实施方案与例如有时称为“熔合丝制造”(例如FUSED DEPOSITION MODELING[®])的增材制造方法是可区分的,其中聚合物丝(或金属丝)从线圈退绕以将材料供应到挤出喷嘴,所述挤出喷嘴构造成熔化所述丝且促进或停止用于在制造表面或打印板上增材制造制品的熔融材料的流动。喷嘴和打印板的组合构造成在水平和垂直方向上移动,以使用计算机辅助制造或计算机辅助设计(CAD)程序来控制熔融材料的沉积。根据熔合丝制造的制品的计算机辅助设计通过形成连续层,该制品被认为是打印的。

[0078] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案,粘合所述层可以包括以下中的至少一种:将液体以预定图案加入到粉末组合物,和根据预定图案加热粉末组合物。根据一些实施方案,将液体加入到粉末组合物可以包括将水性热塑性乳液粘合剂加入到粉末组合物。根据一些实施方案,加热粉末组合物可以包括通过激光加热粉末组合物。

[0079] 例如,所述液体可以包括水性热塑性乳液粘合剂,例如二醇类。根据一些实施方案,所述液体可以包括二醇类和促进剂。根据一些实施方案,所述液体可以包括乳液粘合剂,例如丙烯酸类、乙烯基丙烯酸类、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)和苯乙烯丙烯酸类。根据一些实施方案,所述液体可以包括乳液粘合剂,所述乳液粘合剂包含例如45重量%至55重量%范围的非挥发性固体,且可以具有0至75摄氏度的最小成膜温度范围。根据一些实施方案,所述液体可以包括聚结剂,例如丙二醇或酯醇。根据一些实施方案,与用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品相比,乳液粘合剂可改善用所述功能性颗粒生产的制品的增强作用,增强其断裂强度,和/或改善其硬度。

[0080] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案,所制造的包含功能性颗粒的制品可以具有比用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的挠曲模量高至少50%的挠曲模量。例如,所制造的包含功能性颗粒的制品可以具有比用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品的挠曲模量高至少100%,比用不含功能性颗粒的粉末组合物制造的制品的挠曲模量高至少150%或比用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品的挠曲模量高至少200%的挠曲模量。

[0081] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有至少3:1的长径比。例如,所述功能性颗粒可以具有至少12:1的长径比,至少15:1的长径比,至少18:1的长径比,至少24:1的长径比,至少34:1的长径比,或至少55:1的长径比。

[0082] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有50至96范围的粒径分布陡度。例如,所述功能性颗粒可以具有50至79范围的粒径分布陡度,79至84范围的粒径分布陡度,85至96范围的粒径分布陡度,50至79范围的粒径分布陡度,或50至84的粒径分布陡度。

[0083] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有3.0微米至55.0微米范围的中值粒径(d_{50})。例如,所述功能性颗粒可以具有8.5微米至19.8微米范围的中值粒径(d_{50}),6.4微米至13.0微米范围的中值粒径(d_{50}),9.3微米至15.1微米范围的中值粒径(d_{50}),11.7微米至55.0微米范围的中值粒径(d_{50}),或13.0微米至27.9微米范围的中值粒径(d_{50})。

[0084] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案,所述基础材料可以包括冷固

性材料。例如，所述基础材料可以是灰泥、水泥和地聚合物或具有相似特性的任何材料中的至少一种。

[0085] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案，所述粉末组合物可以具有30度至53度范围的静止角。例如，所述粉末组合物可以具有30度至44度，30度至48度，30度至38度，30度至60度，30度至34度，或30度至50度范围的静止角。

[0086] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案，所述粉末组合物可以包含70重量%至80重量%的基础材料，15重量%至35重量%的功能性颗粒和5重量%至35重量%的粘合剂。例如，所述组合物可以包含70重量%至75重量%的基础材料，20重量%至25重量%的功能性颗粒和5重量%至15重量%的粘合剂。

[0087] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案，所述粉末组合物可以基本上不含促进剂。例如，所述粉末组合物可以完全不含促进剂。根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案，所述组合物可以包含促进剂，例如硫酸钾。

[0088] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案，所述粘合剂可以包括糊精、聚乙烯醇(PVA)、纤维素凝胶、淀粉、改性淀粉和阳离子淀粉中的至少一种。

[0089] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案，所述功能性颗粒可以包括滑石、白云母、含水高岭土(例如高长径比含水高岭土)，硅灰石和天然膨润土中的至少一种。根据一些实施方案，所述功能性颗粒可以包括滑石和硅灰石中的至少一种。

[0090] 根据所述方法的一些实施方案，所述功能性颗粒可以包括经表面处理和未经处理的硅灰石。例如，硅灰石可以用官能性硅烷例如氨基、甲基丙烯酸酯、乙烯基、环氧基、巯基及其共混物进行表面处理。

[0091] 根据一些实施方案，滑石可以具有小于30微米的中值粒径(d_{50})，且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})。例如，滑石可以具有小于30微米的中值粒径(d_{50})，且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})，滑石可以具有小于25微米的中值粒径(d_{50})，且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})，滑石可以具有小于20微米的中值粒径(d_{50})，且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})，或滑石可以具有小于15微米的中值粒径(d_{50})，且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})。

[0092] 根据通过增材制造制造制品的方法的一些实施方案，滑石可以具有至少12:1的长径比，且硅灰石可以具有至少55:1的长径比。例如，滑石可以具有至少34:1的长径比，且硅灰石可以具有至少3:1的长径比，滑石可以具有至少24:1的长径比，且硅灰石可以具有至少4:1的长径比，滑石可以具有至少12:1的长径比，且硅灰石可以具有至少55:1的长径比，或滑石可以具有至少18:1的长径比，硅灰石可以具有至少3:1的长径比。

[0093] 根据一些实施方案，增强增材制造制造制品的方法可包括提供包含基础材料和粘合剂与具有针状形态和板状形态中的至少一种的功能性颗粒的粉末组合物。所述方法还可以包括以预定图案粘合粉末组合物以形成包含所述粉末组合物的硬化的二维形状。与用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品相比，所制造的包含所述功能性颗粒的制品内的粉末组合物可以具有改善的粒子填充。

[0094] 根据增强方法的一些实施方案，粘合各层可以包括以下至少一种：将液体以预定图案加入到粉末组合物，以及根据预定图案加热粉末组合物。根据一些实施方案，将液体加入到粉末组合物可以包括将水性热塑性乳液粘合剂加入到粉末组合物。根据一些实施方

案,加热粉末组合物可以包括通过激光加热粉末组合物。

[0095] 例如,所述液体可以包括水性热塑性乳液粘合剂,例如二醇类。根据一些实施方案,所述液体可以包括二醇类和促进剂。根据一些实施方案,所述液体可以包括乳液粘合剂,例如丙烯酸类、乙烯基丙烯酸类、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)和苯乙烯丙烯酸类。根据一些实施方案,所述液体可以包括乳液粘合剂,所述乳液粘合剂包含例如45重量%至55重量%范围的非挥发性固体,且可以具有0至75摄氏度的最小成膜温度范围。根据一些实施方案,所述液体可以包括聚结剂,例如丙二醇、酯醇、聚乙二醇或PVP。根据一些实施方案,与用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品相比,乳液粘合剂可改善用所述功能性颗粒生产的制品的增强作用,增强其断裂强度,和/或改善其硬度。

[0096] 根据增强方法的一些实施方案,所制造的包含功能性颗粒的制品可以具有比用不含所述功能性颗粒的组合物制造的制品的挠曲模量高至少50%的挠曲模量。例如,所制造的所述包含功能性颗粒的制品可以具有比用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品的挠曲模量高至少100%,比用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品的挠曲模量高至少150%,比用不含所述功能性颗粒的粉末组合物制造的制品的挠曲模量高至少200%的挠曲模量。

[0097] 根据增强方法的一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有至少3:1的长径比。例如,所述功能性颗粒可以具有至少12:1的长径比,至少15:1的长径比,至少18:1的长径比,至少24:1的长径比,至少34:1的长径比,或至少55:1的长径比。

[0098] 根据增强方法的一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有50至96范围的粒径分布陡度。例如,所述功能性颗粒可以具有50至79范围的粒径分布陡度,79至84范围的粒径分布陡度,85至96范围的粒径分布陡度,50至79范围的粒径分布陡度,或50至84范围的粒径分布陡度。

[0099] 根据增强方法的一些实施方案,所述功能性颗粒可以具有3.0微米至55.0微米范围的中值粒径(d_{50})。例如,所述功能性颗粒可以具有8.5微米至19.8微米范围的中值粒径(d_{50}),6.4微米至13.0微米范围的中值粒径(d_{50}),9.3微米至15.1微米范围的中值粒径(d_{50}),11.7微米至55.0微米范围的中值粒径(d_{50})或13.0微米至27.9微米范围的中值粒径(d_{50})。

[0100] 根据增强方法的一些实施方案,所述基础材料可以包括冷固性材料。例如,所述基础材料可以是灰泥、水泥和地聚合物或具有相似特性的任何材料中的至少一种。

[0101] 根据增强方法的一些实施方案,所述粉末组合物可以具有30度至53度范围的静止角。例如,所述粉末组合物可以具有30度至44度,30度至48度,30度至38度,30度至60度,30度至34度或30度至50度范围的静止角。

[0102] 根据增强方法的一些实施方案,所述粉末组合物可以包含70重量%至80重量%的基础材料、15重量%至35重量%的功能性颗粒和5重量%至35重量%的粘合剂。例如,所述组合物可以包含70重量%至75重量%的基础材料、20重量%至25重量%的功能性颗粒和5重量%至15重量%的粘合剂。

[0103] 根据增强方法的一些实施方案,所述粉末组合物可以基本上不含促进剂。例如,所述粉末组合物可以完全不含促进剂。根据一些实施方案,所述组合物可以包含促进剂,例如硫酸钾。

[0104] 根据增强方法的一些实施方案,所述粘合剂可以包括糊精、聚乙烯醇(PVA)、纤维素凝胶、淀粉、改性淀粉和阳离子淀粉中的至少一种。

[0105] 根据增强方法的一些实施方案,所述功能性颗粒可以包括滑石、白云母、含水高岭土(例如高长径比含水高岭土)、硅灰石和天然膨润土中的至少一种。根据一些实施方案,所述功能性颗粒可以包括滑石和硅灰石中的至少一种。

[0106] 根据增强方法的一些实施方案,所述功能性颗粒可以包括经表面处理和未经处理的硅灰石。例如,硅灰石可以用官能性硅烷例如氨基、甲基丙烯酸酯、乙烯基、环氧基、巯基及其共混物进行表面处理。

[0107] 根据一些实施方案,滑石可以具有小于30微米的中值粒径(d_{50}),且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})。例如,滑石可以具有小于30微米的中值粒径(d_{50}),且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50}),滑石可以具有小于25微米的中值粒径(d_{50}),且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50}),滑石可以具有小于20微米的中值粒径(d_{50}),且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50}),或滑石可以具有小于15微米的中值粒径(d_{50}),且硅灰石可以具有小于10微米的中值粒径(d_{50})。

[0108] 根据增强方法的一些实施方案,滑石可以具有至少12:1的长径比,且硅灰石可以具有至少55:1的长径比。例如,滑石可以具有至少34:1的长径比,且硅灰石可以具有至少3:1的长径比,滑石可以具有至少24:1的长径比,且硅灰石可以具有至少4:1的长径比,滑石可以具有至少12:1的长径比,且硅灰石可以具有至少55:1的长径比,或滑石可以具有的至少18:1的长径比,且硅灰石可以具有至少3:1的长径比。

实施例

[0109] 美国Gypsum Company以商品名Hydrocal White®销售的市售石膏粉末混合物用于增材制造(即粘合剂喷射)实验。将Hydrocal White®与如下表1中所述的各种负载水平的示例性功能性颗粒(包括层状或板状滑石和/或针状硅灰石)组合以形成均匀混合物。将示例性的粘合剂、糊精和水溶性聚合物以5%的负载水平加入到样品组合物中。根据示例性粘合剂喷射方法,Z Corporation销售的用于粘合剂喷射的商业液体用于根据增材制造来制造制品。

[0110] 为了测量所制造的制品的生坯强度或断裂强度,试验棒具有矩形横截面形状,长度为100毫米,宽度为15mm,且高度为5mm,使用Z Corporation的粘合剂喷射机进行打印。然后使所制造的棒在85华氏度下固化过夜,而不经过用粘合剂或交联树脂材料的任何后处理。

[0111] 使用Intron 3367机器测试这些试验棒的挠曲模量,并针对由Z Corporation销售的用于粘合剂喷射机但不包含功能性颗粒的商业石膏粉末混合物的组合物形成的对照试验棒进行基准试验(benchmark)。下表1显示试验的结果。

[0112] 表1

粉末混合物 组成	增强填料 &PSD@d10/d50/d90(激光)	增强填料 &PSD@d10/d50/d90(激光)	增强填料 &PSD@d10/d50/d90(激光)	挠曲 模量 (MPA)
用于 3DP-基 准的商业石 膏粉末混合 物	N/A	N/A	N/A	655
75%Hydrocal White+5%糊 精	20%高长径比层状滑石 4.3/27.5/52.9			1225
75%Hydrocal White+5%糊 精	15%高长径比层状滑石 4.3/27.5/52.9	5%高长径比层状滑石 2.9/11.7/38.5		1480
75%Hydrocal White+5%糊 精	10%高长径比层状滑石 4.3/27.5/52.9	5%高长径比层状滑石 2.9/11.7/38.5	5%高长径比层状滑石 2.6/9.3/23.8	1625
75%Hydrocal White+5%糊 精	20%高长径比硅灰石 14/55/200			1125
75%Hydrocal White+5%糊 精	10%高长径比硅灰石 14/55/200	10%高长径比硅灰石 1.0/3.0/7.0		1650
75%Hydrocal White+5%糊 精	10%高长径比层状滑石 4.3/27.5/52.9	10%高长径比硅灰石 1.0/3.0/7.0		1885

[0114] 从表1所示的结果可以得出几个结论。首先，加入包含层状滑石和高长径比针状硅灰石的示例性功能性颗粒与对照物相比出乎意料地和显著地改善所制造的制品的挠曲模量。第二，加入包含不同粒径层状滑石的示例性功能性颗粒似乎已经改善了组合物(即，粉末组合物)的粒子填充并导致与对照物相比更高的挠曲模量。第三，在组合物中加入包含高长径比针状颗粒(即，硅灰石)的功能性颗粒与对照物相比出乎意料地和显著地改善挠曲模量。最后，包含层状滑石和针状硅灰石的组合的示例性功能性颗粒显示协同效应，在一些实施例中出乎意料地和显著地改善挠曲模量超过150%。

[0115] 根据进一步的试验，使用100%丙烯酸类粘合剂配制乳液粘合剂液体。使用该示例性液体的目的是进一步改善制品的生坯强度，从而可以避免后处理过程以改善制品的强度。

[0116] 为了将乳液粘合剂液体的粘度调节为出售以通过粘合剂喷射打印制造的制品的商业打印油墨，将丙烯酸类粘合剂固体水平调节至20重量%的固体水平。下表2中提到的示例性乳液粘合剂液体的布氏粘度类似于市售的打印液体以通过粘合剂喷射打印制造的制品。

[0117] 表2

粉末混合物组成	乳液油墨组成	挠曲模量(MPA)
用于 3DP 的商业石膏粉末-对照	商业液体油墨-对照	875
75%Hydrocal White+5%糊精+20%高长 径比层状滑石(4.3/27.5/52.9)	95%稀释 Rhoplex CL106 到 20%固体 +5%丙二醇	1575
75%Hydrocal White+5%糊精+15%高长 径比层状滑石(4.3/27.5/52.9)+5%高长 径比层状滑石(2.9/11.7/38.5)	95%稀释 Rhoplex CL106 到 20%固体 +5%丙二醇	1815
[0118] 75%Hydrocal White+5%糊精+10%高长 径比层状滑石(4.3/27.5/52.9)+5%高长 径比层状滑石(2.9/11.7/38.5)+5%高长 径比层状滑石(2.6/9.3/23.8)	95%稀释 Rhoplex CL106 到 20%固体 +5%丙二醇	1945
75%Hydrocal White+5%糊精+20%高长 径比硅灰石(14/55/200)	95%稀释 Rhoplex CL106 到 20%固体 +5%丙二醇	1430
75%Hydrocal White+5%糊精+10%高长 径比硅灰石(14/55/200)+10%高长径比 硅灰石(1.0/3.0/7.0)	95%稀释 Rhoplex CL106 到 20%固体 +5%丙二醇	1980
75%Hydrocal White+5%糊精+10%高长 径比层状滑石(4.3/27.5/52.9)+10%高长 径比硅灰石(1.0/3.0/7.0)	95%稀释 Rhoplex CL106 到 20%固体 +5%丙二醇	2050

[0119] 为了测量模制棒的生坯强度或断裂强度,将表2中列出的粉末混合物的组成与30PHR乳液油墨在小容器中混合,直到所有的粒子都被润湿,且形成均匀的糊膏。然后将该糊膏转移到长100mm,宽15mm,高5mm的矩形硅橡胶模具中,用刮刀将表面顶部上的过量糊膏刮平。使材料固化过夜,将固化的条从模具中取出,并使其在85华氏度下再固化8小时。为了比较,使用市售的喷射混合物和液体通过相同的方法制备对照模制品。从表2中可以看出,与对照模制品相比,挠曲模量数据显示出乎意料的和显著的改善。

[0120] 考虑到本文公开的实施方案的说明和实践,其他实施方案对于本领域技术人员将是显而易见的。意图是说明书和实施例仅被认为是示例性的。