

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C04B 35/624 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103376.5

[45] 授权公告日 2008年4月9日

[11] 授权公告号 CN 100379707C

[22] 申请日 2003.11.10

[21] 申请号 200380103376.5

[30] 优先权

[32] 2002.11.14 [33] US [31] 10/295,132

[86] 国际申请 PCT/US2003/035760 2003.11.10

[87] 国际公布 WO2004/043681 英 2004.5.27

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.16

[73] 专利权人 惠普开发有限公司

地址 美国德克萨斯州

[72] 发明人 V·P·卡斯珀基克

T·M·兰布赖特

[56] 参考文献

WO 0134371A 2001.5.17

SU 1298391A 1987.3.23

US 4183759A 1980.1.15

US 4161410A 1979.7.17

GB 2256860A 1992.12.23

WO 8805651A 1988.8.11

GB 2148870A 1985.6.5

US 5189077A 1993.2.23

US 3365408A 1968.1.23

JP 2203938A 1990.8.13

SU 426977A 1974.11.20

审查员 孙进华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范赤 段晓玲

权利要求书2页 说明书11页

[54] 发明名称

快速原型制造材料系统

[57] 摘要

一种快速原型制造系统优选包含选自金属氧化物和一种或多种硅铝酸盐玻璃的碱性组分,酸性组分(聚合的、低聚的或可聚合的低分子量酸或可水解的酸性金属盐),和能够促进在碱性组分和酸性组分之间的交联反应形成三维复制物的含水粘合剂。

1. 一种快速原型制造材料系统，包含  
碱性组分，选自金属氧化物和一种或多种硅铝酸盐玻璃，  
酸性组分，和  
含水粘合剂，其能够引发所述碱性组分和所述酸性组分之间的交联反应形成三维复制物。
2. 按照权利要求1的快速原型制造材料系统，其中所述酸性组分是选自下述的一种或多种酸性组分，即有机多元酸、单体酸，具有能够形成可与来自所述碱性金属氧化物的金属离子交联的水凝胶盐的阴离子的单体，和，能够与所述碱性金属氧化物形成含氧盐聚合物基质的可水解金属盐。
3. 按照权利要求1的快速原型制造材料系统，其中所述碱性组分是金属氧化物，所述酸性组分是聚羧酸，或与所述金属氧化物形成含氧盐键的金属氯化物或硫酸盐。
4. 按照权利要求1的快速原型制造材料系统，其中所述酸性组分是至少一种选自正磷酸和聚磷酸的组分。
5. 一种用于快速原型制造的组合物，包含：  
以干燥粉末形式混合在一起的碱性组分和酸性组分，其中所述碱性组分选自金属氧化物和一种或多种硅铝酸盐玻璃，而所述酸性组分是选自下述的一种或多种酸性组分，即有机多元酸、单体酸，具有能够形成可与来自所述碱性金属氧化物的金属离子交联的水凝胶盐的阴离子的单体，和，能够与所述碱性金属氧化物形成含氧盐聚合物基质的可水解金属盐。
6. 一种用于快速原型制造的组合物，包含：  
与含水粘合剂混合的酸性组分，所述粘合剂能够促进在碱性组分和所述酸性组分之间的交联反应形成三维复制物，所述碱性组分选自金属氧化物和一种或多种硅铝酸盐玻璃，酸性组分是选自下述的一种或多种酸性组分，即有机多元酸、单体酸，具有能够形成可与来自所述碱性金属氧化物的金属离子交联的水凝胶盐的阴离子的单体，和，能够与所述碱性金属氧化物形成含氧盐聚合物基质的可水解金属盐。
7. 一种复制三维物体的方法，包括：  
采用能够促进在所述碱性组分和酸性组分之间的交联反应的含水

粘合剂溶液，反复渗入包含碱性组分的各个粉末层，所渗入的粉末层彼此邻近形成，从而形成三维复制物，

其中所述碱性组分选自金属氧化物，和一种或多种硅铝酸盐玻璃，所述酸性组分与所述粉末和/或所述粘合剂水溶液混合。

8. 按照权利要求 7 的方法，其中所述酸性组分选自有机多元酸、单体酸，具有能够形成可与来自所述碱性金属氧化物的金属离子交联的水凝胶盐的阴离子的单体，和，能够与所述碱性金属氧化物形成含氧盐聚合物基质的可水解金属盐。

9. 按照权利要求 7 的方法，其中所述碱性组分是金属氧化物，所述酸性组分是聚羧酸，或与所述金属氧化物形成含氧盐键的金属氧化物或硫酸盐。

10. 按照权利要求 7 的方法，其中所述酸性组分是至少一种选自正磷酸和聚磷酸的组分。

## 快速原型制造材料系统

### 发明领域

本发明涉及快速原型制造领域。更具体地说，本发明涉及一种用于快速原型制造的材料系统。

### 发明背景

快速原型制造工艺正迅速成为一种制造包括原型零件和诸如结构陶瓷和陶瓷壳层模具等加工工具的三维物体的普通方法。快速原型制造工艺的一种类型涉及一种顺续形成层的方法。

在该方法中，采用粉末状材料成形所需产品的每个单层。

这种复制方法具有快速加工和低材料成本等优点。认为这种方法是最快速的原型制造方法之一，并且它还能够采用各种颜料进行。

但是，基于粉末的普通快速原型方法有几个缺点，包括所得产品的易碎性。最终产品的机械性能差的特点在于弹性模量低以及断裂强度低。在低应力下压缩破裂和拉伸破裂之弱点其原因可以为密度低、粉末粒子之间的粘合差、粒子密度低以及存在空隙。在层内和层间两者的各层次中，粉末粒子仅仅松散地粘接在一起。更具体地说，在市场上现在应用的粉末基于石膏和/或水溶胀聚合物如淀粉、PVA等。这些粉末与含水粘合剂相互作用致使物坯 (green object) 的机械强度差、孔隙率高。基于快速原型制造以及喷射、直接堆积快速原型制造的、由粉末制造的零件具有强度差的缺点。产生这种缺点的原因在于，只有分子量较低的聚合物 (即其溶液) 能够喷射，因为高分子量聚合物粘度太高。

另外，所得产品机械性能差会导致，在粉末床中通过复制层加工的基物或物坯必须经劳动力密集的后加工处理。这种后加工常常涉及通过将复制物浸渍在粘合剂或补强剂如氰基丙烯酸酯胶液等中增强它，这些试剂透过表面并充满体内相互连接的孔。现在可得的基于石膏的粉末和水溶胀聚合物具有长的膨胀时间，能够达 30min 或更长。该工艺和相似工艺的其它缺点是，所得产品分辨本领差，这由产品粒状组织所说明。

虽然后加工干燥所得制品稍微改善机械性能，但是这种改善极微

并且干燥过程很慢。其它后加工措施包括采用诸如氰基丙烯酸酯等可聚合胶液进行增强，或者进行表面处理，但是这些措施也是高成本劳动力密集的工艺。归根结底，机械性能和表面处理取决于材料系统的性能，涉及其均匀混合和充分反应的能力。

### 发明概述

在许多可能的实施方案之一中，本发明提供一种快速原型制造系统，优选包含选自金属氧化物和一种或多种硅铝酸盐玻璃的碱性组分，酸性组分，和能够促进在碱性组分和酸性组分之间的交联反应形式三维复制物的含水粘合剂。

本发明的其它优点和新颖特点将在下文叙述中陈述，本领域技术人员通过阅读这些材料或者实践本发明可以认识到这些。通过附属权利要求所列措施可以实现本发明优点。

### 优选实施方案详述

在各种实施方案中，本发明提供一种快速原型制造系统、在该系统中包含的组合物、和包括该系统的快速原型制造方法。优选快速原型制造系统由所谓的酸-碱胶粘剂实施 (leverage)。在系统中所包括的组分优选包括碱如金属氧化物或硅铝酸盐玻璃，聚合物酸或其它酸，和含水粘合剂。碱性粉末与酸在水的存在下相互作用，形成以离子方式交联的水凝胶盐。交联水凝胶的形成使混合物凝固。

关于在本发明的快速原型制造系统中所包含的材料以及所述系统概括地说有三种可能的实施方案。第一种，使两种活性组分，即酸性组分和碱性组分，能够以干燥粉末混合物存在。然后这种粉末与粘合剂的水或极性溶剂溶液一起喷墨复制，所述粘合剂溶液不含形成胶粘剂的任何活性组分。第二种，干燥粉末混合物能够仅仅含有碱性组分。然后，在复制过程中将含有酸性组分的粘合剂的水或极性溶剂溶液喷射到粉末床中。第三种，干燥粉末能够含有碱性组分以及一些酸性组分，作为混合物。然后应用粘合剂的水或极性溶剂溶液。其包含一些溶解在其中的酸性组分，如此粉末混合物和含水粘合剂两者均包含一些活性酸性组分。然后，将粘合剂水或极性溶剂溶液以及酸性组分混合物，喷射到含有酸性或碱性组分混合物的粉末床中。

除了本发明的化学方面之外，复制工艺相似于与采用复制方法的快速原型制造工艺相关的一般技术工艺。许多平面层被复制并邻接在

一起形成三维体。复制一层一层地进行，每层均代表最终所需产品的部分的断面。粉末材料形成每个单层，并且均匀地分布，和经诸如辊的压制设备压紧。当快速原型制造方法应用的复制机是喷墨复制机时，复制机头将粘合剂以二维图案沉积到粉末上，粉末在沉积粘合剂的区域粘合，借此形成待生产的最终物体的复制层。将邻近复制层的预定部分采用含水粘合剂彼此粘合，得到最终产品单个断面的接合。在复制各个单层的同时，施加粘合剂。然后使没有施加粘合剂的“未复制”区域与已施加粘合剂的复制区域分离，从而留下三维复制基物或物坯。

本发明提供一种复制三维物体的方法，包括：

采用能够促进在所述碱性组分和酸性组分之间的交联反应的含水粘合剂溶液，反复渗入包含碱性组分的各个粉末层，所渗入的粉末层彼此邻近形成，从而形成三维复制物，

其中所述碱性组分选自金属氧化物，和一种或多种硅铝酸盐玻璃，所述酸性组分与所述粉末和/或所述粘合剂水溶液混合。

下面叙述本发明的化学方面。快速原型制造系统的酸性组分是水/溶剂可溶的，以水/溶剂为基准是酸性的。因此，酸性组分与粘合剂的水或极性溶剂溶液接触，使质子从酸性组分中解离。游离的质子立即吸引快速原型制造系统的碱性组分，碱性组分的多价阳离子 ( $M^{+2}$ ) 被质子代替，而释放出。

自快速原型制造系统的碱性组分所释放的阳离子作为引起组成酸性组分的化合物交联的媒介。酸性化合物的离子交联使酸性组分的流动性降低。最后，交联过程导致在溶液中的酸固化，其原因在于形成水（或溶剂）凝胶盐，随后是胶粘剂产品凝固并进一步变坚固。

这种化学工艺的说明性（和最简单的）例子涉及玻璃离子体化学，其中快速原型制造系统中的酸性组分是多元酸如聚丙烯酸。在该例中的碱性组分是，例如，硅铝酸盐玻璃。在聚丙烯酸溶解于含水粘合剂之后，从聚丙烯酸中释放出质子，质子攻击玻璃，玻璃释放出多价阳离子。然后阳离子通过形成离子键使多元酸交联，这种键合使多元酸组分压缩并固化，直至胶粘剂完全固化和非常坚固。

在快速原型制造系统中有三种基本化学组分，即，活性酸性组分、活性碱性组分和含水粘合剂。碱性组分能够是金属氧化物，也能够是

硅铝酸盐玻璃。含水粘合剂必须能够促进碱性组分和酸性组分之间的交联反应形成三维复制物。酸性组分能够是诸如下述的一种或多种酸性组分如有机多元酸，单体酸，低聚物酸，具有能够形成可与来自所述碱性金属氧化物的金属离子交联的水凝胶（或溶剂凝胶）盐的阴离子的单体，以及能够与所述碱性金属氧化物形成含氧盐聚合物基质的可水解金属盐。

形成用于所述快速原型制造的胶粘剂系统的酸-碱组合的例子包括如下：

a. 氧化锌-多元羧酸胶粘剂

b. 金属氧化物（即，Be、Zn、Cu、Mg、Ca、Sr、Ba 的氧化物，或其它金属氧化物）-正磷酸或多磷酸胶粘剂。在这种情况下，金属阳离子使磷酸盐阴离子交联，结果形成水凝胶基质。

c. 活性硅铝酸盐玻璃（即， $x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2\cdot n\text{CaF}_2$ ，和即往往含有氟）与正磷酸或多磷酸的混合物。在这种情况下，胶粘剂的凝固涉及形成二氧化硅凝胶与离子交联的磷酸盐离子的水凝胶基质。玻璃的平均粒度优选为约 30~50  $\mu\text{m}$  或更低，因为小直径玻璃粒子难以涂布。

d. 含氧盐粘合剂。其通过诸如 ZnO 或 MgO 等的金属氧化物粉末，但金属氧化物粉末不限于这些氧化物，和其中金属为例如 Zn 或 Mg 的金属氯化物或金属硫酸盐的浓溶液的酸-碱反应来形成。

e. 玻璃-离子交联聚合物胶粘剂。在这种情况下，系统的碱性组分是活性硅铝酸盐玻璃（即， $x\text{CaO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2$ ，并且常常含有氟，即，以  $\text{CaF}_2$  的形式），而系统的酸性组分是含有诸如  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$  和  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  官能基团的有机聚酸。玻璃-离子交联聚合物混合物也可以含有少量低分子量络合剂，如 L-或 D-酒石酸，以便调节胶粘剂凝固过程的动力学。在一些情况下，应该对玻璃-离子交联聚合物胶粘剂进行预处理，使聚酸粉末表面亲水较小，因此对因吸湿结块的敏感性较小。优选的预处理包括向干燥胶粘剂混合物中加入一些防结块疏水剂。该试剂能够包括某些硬脂酸盐（Mg, Ca, Zn）或卵磷脂，其浓度为 0.01~13.0wt%。

上述类型的胶粘剂具有优良的压缩强度和值得注意的较好的机械性能，相对于一般应用于快速原型制造系统的普通系统而言。应用这些胶粘剂，不需要任何增强后处理。这些胶粘剂具有很短的凝固/固化

时间。不必进行干燥，因为在含水粘合剂中的水在酸-碱固化反应期间被消耗和成为固相部分，一般这个反应进行到完成远快于现在市场上有的材料组成的物坯的干燥。另外，通过这些胶粘剂生产的材料有连续结构。

本发明胶粘剂借助诸如下述的离子反应特别是在水或其它极性溶剂存在下固化，即中和、成盐、螯合作用、结晶作用、或者离子和共价交联。如上所述，在系统中包含的组分优选包括诸如金属氧化物或硅铝酸盐玻璃的碱性组分、酸性组分和含水粘合剂。酸性组分通常是聚合物酸（聚羧酸、聚磺酸、聚磷酸、聚膦酸）或其它酸（磷酸，水杨酸衍生物），或可水解的金属盐。粘合剂不限于含水者。任何能够使酸性组分和碱性组分相互作用的极性溶剂可以是有效的，只要它能够溶解或增溶各组分并且促进交联反应。

在本发明实施方案之一中，酸-碱胶粘剂的酸组分或聚合物酸组分，能够部分地或全部地用单体或低聚物不饱和可聚合酸部分，以及其盐或其它酸衍生基团代替。在这种情况下，在胶粘剂组分的酸-碱相互作用之后形成的交联水凝胶能够通过聚合，和，因此，不饱和部分共价交联而进一步增强。具有酸基团或活性酸衍生基团的可聚合不饱和单体、低聚物或预聚物的例子可以包括：

磷酸和膦酸的不饱和有机酯（German AS No. 2711234 和 German OS No. 3150285），

单氟磷酸的不饱和有机酯（US Pat. No. 3,997,504），

含有直接键合到磷上的氯或溴的磷酸的不饱和有机酯（Eur. Pat. No 0058483），

焦磷酸酯（酐）形式的磷酸的不饱和有机酯（German OS No. 3048410），

不饱和羧酸，

具有 $-SO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-O-SO_3H$ 型基团的不饱和含硫的有机酸部分，硼酸的不饱和有机衍生物，即含有下述基团者： $-B(OH)_2$ 、 $B(OH)(OR)$ 、 $-O-B(OH)_2$ 、 $-O-B(OH)(OR)$ ，其中R是H或烷基，

含有阳离子酸自由基如 $NR_2H^+$ 、 $-RR_2H^+$ （其中R是氢或烷基）的不饱和有机部分，和/或

含有在a)-h)中所列酸性物质的不同组合的不饱和有机部分。



活性酸衍生物能够用酰基卤、用酸酐、用酰胺、腈和酯代替，这些物质在水或其它极性溶剂例如醚存在下易于水解成酸，因此能够与酸-碱胶粘剂的碱性组分，即，金属氧化物、陶瓷、沸石或可沥滤的(leachable)活性玻璃进行离子交换、中和、成盐或螯合反应。特别优选的是羧酸根、磷酸根、膦酸根、磺酸根或硼酸根形式或者其活性衍生物形式的酸基团或活性酸衍生物。

在按照本发明的可聚合胶粘剂混合物中的可聚合不饱和单体、低聚物或预聚物能够携带链烯基、链烯氧基、环烯基、芳链烯基或链烯芳基，优选丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基或苯乙烯基，并且这些中，特别优选在许多单体中构成可聚合基团的丙烯酰基和甲基丙烯酰基。特别合适的是含有至少两个可聚合基团或者至少两个酸基团或酸衍生基团的化合物。例子是甘油二(甲基丙烯酸)酯的磷酸酯或1-甲基丙烯酰氧基乙烷-1,1-二膦酸。

非常需要在酸-碱胶粘剂系统中存在可聚合不饱和酸部分，以及在混合物中存在聚合引发剂。引发剂的作用是能够在胶粘剂酸碱组分相互作用引起初始凝固之后引发不饱和物质聚合。胶粘剂不饱和组分共价聚合能够通过光辐照(光)或加热来引发。用于光引发聚合的引发剂的例子是 $\alpha$ -二酮和叔胺的混合物。用于热引发聚合的典型引发剂包括但不限于有机或无机过氧化物如过氧化苯甲酰或过硫酸铵。

含水或基于极性溶剂的粘合剂的主要用途是传递和/或使胶粘剂的酸性组分与碱性组分相互作用。除了水和/或溶剂外，液体粘合剂也可以含有：

- a. 表面活性剂/润湿剂，促使粉末表面迅速被粘合剂润湿，
- b. 着色剂，如染料或颜料，为复制物提供颜色，
- c. 共溶剂，改善染料在粘合剂中的溶解性，
- d. 可溶聚合物，改善流变行为和改进粘合剂的可喷射性。
- e. 络合剂，即，酒石酸或EDTA，控制凝固行为和酸-碱反应系统的速率。

在系统的酸部分含有共价可聚合酸性部分时，组分的初始酸-碱相互作用仍然用于复制和生产所谓的“物坯”。在初始复制之后，“物坯”的机械性能、易处理性和耐环境因素(水分和/或湿度)，通过涉及经暴露到光或热使“物坯”材料固化的后处理，而得到显著提高。

“物坯”不饱和部分的聚合导致共价交联和通过初始酸-碱相互作用形成的水凝胶盐基质的进一步增强。

在本发明的另一个实施方案中，在将含水或基于极性溶剂的粘合剂加入到粉末中之后，能够立即引发不饱和可聚合部分的共价交联。在这种情况下，共价交联与通过酸-碱相互作用而进行的离子交联同时发生。这种途径的机械实施方案包括：在复制的粉末表面上方存在可见或UV范围的光源，或来自诸如红外辐射的热。在这种情况下“物坯”固化与“物坯”一层一层地复制同时进行。

在本发明的一个实施方案中涉及活性玻璃-离子交联聚合物化学的示例性反应混合物，包含约60wt%~约90wt%活性硅铝酸盐玻璃。平均分子量为约2,000至约1,000,000的酸性粉末以约5wt%~约40wt%存在。优选在这种情况下酸组分是平均分子量为约10,000~约150,000的聚丙烯酸。还包含L-或D-酒石酸。最后，可喷射含水粘合剂以干燥混合物的约5wt%至约50wt%存在。

有能按照本发明原理应用的其它胶粘剂系统。例如以前应用于牙科和外科用途的酸-碱胶粘剂可以与本快速原型制造系统一起应用，包括聚羧酸酯胶粘剂例如基于氧化锌和聚丙烯酸的外科胶粘剂，如在U.S. Pat. No. 3,751,391中所公开者，在此引入作为参考，和玻璃离子交联聚合物胶粘剂如在U.S. Pat. No. 3,814,717中所公开者，在此引入作为参考，和在英国专利No. 1,316,129中所公开者，也在此引入作为参考。

采用上述本发明快速原型制造系统的材料，能够形成几种操作并进行了改进。按照第一种操作，酸性组分和碱性组分，在加入含水粘合剂之前，先以干燥粉末形式混合在一起。在该操作中，优选碱性组分是金属氧化物或如上所述的活性玻璃，酸性组分是有机聚酸或金属盐。粉末表面用可喷射含水粘合剂印刷，其溶解酸性组分并引发凝固反应。这种方法在酸性组分是高分子量聚酸时是特别有用的。

按照这个第一种操作和其它操作，含水粘合剂可以通过喷射设备输入，其还可以含有络合剂和着色剂。在化学方面涉及玻璃离子交联聚合物系统的情况下，聚酸在与含水粘合剂接触之后发生溶解。形成粘稠液相，使部分反应的玻璃粒子粘合在一起。当聚酸是高分子量化合物时，最终产物的机械性能得到显著改善。优选有机聚酸的平均分

子量为约 10,000 ~ 约 150,000, 但是该范围能够扩展到约 2,000 ~ 约 1,000,000。更优选, 有机聚酸的分子量为 100,000 以下。

按照本发明快速原型制造系统的第二种操作, 酸性组分以液体形式与粉末分开贮存。优选酸性组分与含水粘合剂混合。虽然并不这么限制, 但这种方法对于酸性组分平均分子量较低的情况而言能够作为典型。在任何情况下, 酸性组分溶解在液体粘合剂中, 和随后在喷墨印刷的情况下通过喷射设备输送到含有碱性组分的粉末中。本路线的一个优点是这是一种较高效的反应, 因为在复制期间不需要将酸性组分溶解在含水粘合剂中。

按照本发明复制系统的第三种操作, 将前两种操作组合, 如此一些酸性组分和全部碱性组分, 在加入含水粘合剂之前, 以干燥粉末的形式混合在一起。另外, 在复制之前, 含水粘合剂单独地与其余量酸性组分混合。按照这种方法, 优选干燥粉末中的酸性组分的平均分子量高于与含水粘合剂混合的酸性组分的平均分子量。这种方法综合具有第一种和第二种方法的优点。另外, 改善了最终生产的物品的整体性, 其原因在于: 酸性聚合物最初存在于粘合剂中, 以及具有较高平均分子量的酸性聚合物与粉末混合的能力。本方法的另一个优点是改善了存在于粉末中的酸性组分的溶解性。存在于液体粘合剂中的酸性组分有助于使粉末中的酸性粘合剂溶解, 因此使复制物品的结构均匀性更好。

#### 实施例#1

##### 粉末混合物组成

组分	重量份	Wt. %
L-酒石酸	0.015	1.23%
Schott 活性玻璃 K1	1	81.30%
聚丙烯酸 M-50,000 喷雾干燥	0.2	17.46%

##### 液体粘合剂组成 (wt%)

2-吡咯烷酮	5.2%
Tergitol-15-S-7	0.25%
Tergitol-15-S-5	0.20%
聚乙二醇 (M~ 10K)	1.00%
Dowfax-8390	0.15%
水	余量

将上述配方的无色粘合剂喷雾到粉末（玻璃离子交联聚合物混合物）中。在复制期间粘合剂/粉末的质量比为 1.5:10。在将粘合剂喷到粉末混合物之后，进行 2min 胶粘剂混合物初始凝固。复制品为白色物品。所得物品具有足以进行处理和复制完成之后立即清除未反应的粉末的机械强度。

#### 实施例#2

##### 粉末混合物组成

组分	重量份	Wt. %
L-酒石酸	0.015	1.23
实验活性玻璃 LG163 *	1	85.27
聚丙烯酸 M~50,000 喷雾干燥	0.2	13.50

\* 组成:  $LG163 - 4.5SiO_2 * Al_2O_3 * 1.5P_2O_5 * 4.5CaO * 0.5CaF_2$

##### 液体粘合剂组成 (wt%)

透明

2-吡咯烷酮	5.2%
Tergitol-15-S-7	0.25%
Tergitol-15-S-5	0.20%
聚乙二醇 (M~ 10K)	1.00%
Dowfax-8390	0.15%
水	余量

黄色

2-吡咯烷酮	5.2%
Tergitol-15-S-7	0.25%
Tergitol-15-S-5	0.20%
聚乙二醇 (M~ 10K)	1.00%
Dowfax-8390	0.15%
Acid Yellow 23 (黄染料)	0.6%
水	余量

青色

2-吡咯烷酮	5.2%
Tergitol-15-S-7	0.25%
Tergitol-15-S-5	0.20%
聚乙二醇 (M~ 10K)	1.00%
Dowfax-8390	0.15%
Direct Blue 199 (青色染料)	0.6%
水	余量

品红

2-吡咯烷酮	5.2%
Tergitol-15-S-7	0.25%
Tergitol-15-S-5	0.20%
聚乙二醇 (M~ 10K)	1.00%
Dowfax-8390	0.15%
Ilford M377 (品红染料)	0.6%
水	余量

将上述配方的粘合剂喷雾到粉末（玻璃离子交联聚合物混合物）中。在复制期间粘合剂/粉末质量比为 1.7:10。在将粘合剂喷到粉末混合物之后，进行 4min 胶粘剂混合物初始凝固。复制品为着色物品。所得物品具有足以进行处理和复制完成之后 5min 清除未反应的粉末的机械强度。

上文叙述仅仅为了说明和叙述本发明。这并不意味着穷尽或限制本发明于所公开的任何明确的形式。能够按照上述叙述进行许多改进和变更。

为了最好地解释本发明的原理和其实际应用，选择并叙述了优选的实施方案。上文叙述是用来使本领域其它技术人员，在适于所设想的具体应用的情况下，以各种实施方案和采用各种改进来利用本发明。发明人的意图是，发明范围由如下权利要求限定。