

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

*B29C 67/00 (2006.01)*

*C08L 101/00 (2006.01)*



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480018360.9

[45] 授权公告日 2009年10月28日

[11] 授权公告号 CN 100553949C

[22] 申请日 2004.5.19

[21] 申请号 200480018360.9

[30] 优先权

[32] 2003.5.21 [33] US [31] 60/472,221

[86] 国际申请 PCT/US2004/015644 2004.5.19

[87] 国际公布 WO2004/113042 英 2004.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.28

[73] 专利权人 Z 公司

地址 美国马萨诸塞

[72] 发明人 J·F·布雷德 S·L·克拉克

D·X·威廉姆斯

M·J·迪克络戈罗

[56] 参考文献

US6416850B1 2002.7.9

CN1099711A 1995.3.8

审查员 王 华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 黄淑辉

权利要求书 5 页 说明书 35 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于来自三维印刷系统的外观模具的热塑性  
粉末物料体系

[57] 摘要

本发明旨在物料体系和方法，它们满足了对快速、可靠、安全且成本低廉地生产办公室环境中的外观模具和小批次功能部件的方法需求。该物料体系包括热塑性颗粒物，其允许制造被精确限定、强韧不易碎、具有光滑的表面抛光和非必要薄壁的外观模具和功能部件。热塑性物质广泛用于工程和消费产品。因此，这些材料对原型技术特别有吸引力，因为它们也可典型地用在最终的制造方法中。一方面，本发明特征在于适于三维印刷的粉末。该粉末包括热塑性颗粒物和粘合剂颗粒物的共混物，其中粘合剂颗粒物适于在流体激活该粘合剂颗粒物时，粘合热塑性颗粒物。

1、一种适于三维印刷的粉末，该粉末包括：

疏松且可自由流动的颗粒混合物，包括：

热塑性颗粒物，其选自：缩醛聚甲醛，聚交酯，乙烯乙酸乙烯酯，聚苯醚，乙烯-丙烯酸共聚物，聚醚嵌段酰胺，聚偏二氟乙烯，聚醚酮，聚对苯二甲酸丁二酯，聚对苯二甲酸乙二酯，聚对苯二甲酸亚环己基亚甲基酯，聚苯硫醚，polythalamide，聚甲基丙烯酸甲酯，聚砒，聚醚砒，聚苯砒，聚丙烯腈，聚（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯），聚酰胺，聚苯乙烯，聚烯烃，聚乙烯醇缩丁醛，聚碳酸酯，聚氯乙烯，乙基纤维素，醋酸纤维素，黄原酸纤维素，以及它们的组合和共聚物；和

粘合剂颗粒物，其选自无机粘合剂，可碱性还原的树脂和水溶性树脂，其中水溶性树脂包括下列物质中的至少一种：磺化聚酯聚合物，磺化聚苯乙烯，聚环氧乙烷，丁基化的聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯醇-共-醋酸乙烯酯，阳离子淀粉，预糊化的阳离子淀粉，或它们的组合或共聚物，

其中，粘合剂颗粒物适于在流体激活该粘合剂颗粒物时，粘合该热塑性颗粒物。

2、根据权利要求1所述的粉末，其中流体是含水的。

3、根据权利要求1所述的粉末，其中流体适于通过暴露给紫外光、可见光、或电子束、及其组合中的至少一种而固化。

4、根据权利要求1所述的粉末，其中流体为非含水的和非卤代的。

5、根据权利要求1所述的粉末，其中热塑性颗粒物包括平均颗粒直径 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的颗粒。

6、根据权利要求1所述的粉末，其中粘合剂颗粒物包括平均颗粒直径 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的颗粒。

7、根据权利要求1所述的粉末，其中粘合剂颗粒物包括可碱性还原的树脂或水溶性树脂中的至少一种，而且，流体通过溶解粘合剂颗粒物而激活该粘合剂颗粒物。

8、根据权利要求7所述的粉末，其中粘合剂颗粒物包括水溶性树脂，和水溶性树脂选自辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯的共聚物，丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺的共聚物，苯乙烯化的聚丙烯酸，以及它们的组合和共聚物。

9、根据权利要求1所述的粉末，其中粘合剂颗粒物包括无机粘合剂，和无机粘合剂选自硅酸盐水泥，磷酸镁水泥，氟氧化镁水泥，含氧硫酸镁水泥，磷酸锌水泥，氧化锌-丁子香酚水泥，和它们的组合。

10、根据权利要求1所述的粉末，其进一步包括填充物。

11、根据权利要求10所述的粉末，其中填充物包括无机物质。

12、根据权利要求11所述的粉末，其中无机物质选自氧化铝，钠钙玻璃，硼硅酸盐玻璃，二氧化硅，硅铝酸盐陶瓷，石灰石，石膏，膨润土，沉淀硅酸钠，无定形的沉淀二氧化硅，无定形的沉淀硅酸钙，无定形的沉淀硅酸镁，无定形的沉淀硅酸锂，盐，氢氧化铝，氢氧化镁，磷酸钙，沙，硅灰石，白云石，含选自钠离子、锂离子、镁离子、和钙离子中的至少两种离子的无定形沉淀硅酸盐，和它们的组合。

13、根据权利要求10所述的粉末，其中填充物包括有机物质。

14、根据权利要求13所述的粉末，其中有机物质包括碳水化合物。

15、根据权利要求14所述的粉末，其中碳水化合物选自改性淀粉，纤维素，金合欢胶，刺槐豆胶，预糊化的淀粉，酸改性淀粉，水解淀粉，羧甲基纤维素钠，藻酸钠，羟丙基纤维素，甲基纤维素，脱乙酰壳多糖，角叉菜胶，果胶，琼脂，胞外多糖胶，阿拉伯胶，黄原胶，藻酸丙二酯，瓜尔胶，和它们的组合。

16、根据权利要求1所述的粉末，其进一步包括加工助剂。

17、根据权利要求1所述的粉末，其进一步包括增强纤维。

18、根据权利要求1所述的粉末，其进一步包括填充物和加工助剂。

19、一种通过三维印刷形成制品的方法，该方法包括下列步骤：

提供大量相邻颗粒，该颗粒具有 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的平均直径，而且所述颗粒包括热塑性颗粒物和粘合剂颗粒物的疏松且可自由流动的混合物；和

将流体施加于该大量颗粒之上，其中粘合剂颗粒物在该流体中至少部分可溶，热塑性颗粒物在该流体中基本惰性，该流体使粘合剂颗粒物从基本惰性的状态激活，激活量足以将该大量颗粒粘结到一起，以限定基本上为固体的单个的制品，

其中热塑性颗粒物选自：缩醛聚甲醛，聚交酯，乙烯乙酸乙烯酯，聚苯醚，乙烯-丙烯酸共聚物，聚醚嵌段酰胺，聚偏二氟乙烯，聚醚酮，聚对苯二甲酸丁二酯，聚对苯二甲酸乙二酯，聚对苯二甲酸亚环己基亚甲基酯，聚苯硫醚，polythalamide，聚甲基丙烯酸甲酯，聚砒，聚醚砒，聚苯砒，聚丙烯腈，聚（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯），聚酰胺，聚苯乙烯，聚烯烃，聚乙烯醇缩丁醛，聚碳酸酯，聚氯乙烯，乙基纤维素，醋酸纤维素，黄原酸纤维素，以及它们的组合和共聚物。

20、一种通过三维印刷形成制品的方法，该方法包括下列步骤：

提供大量相邻颗粒，该颗粒具有  $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  的平均直径，而且所述颗粒包括疏松且可自由流动的颗粒混合物，该颗粒混合物包括热塑性颗粒物和粘合剂颗粒物的共混物；和

将流体施加于该大量颗粒之上，其中粘合剂颗粒物在该流体中是至少部分可溶的，热塑性颗粒物在该流体中基本惰性，该流体溶解粘合剂颗粒物，其溶解量足以将该大量颗粒粘结到一起，以限定基本上为固体的单个的制品，

其中热塑性颗粒物选自：缩醛聚甲醛，聚交酯，乙烯乙酸乙烯酯，聚苯醚，乙烯-丙烯酸共聚物，聚醚嵌段酰胺，聚偏二氟乙烯，聚醚酮，聚对苯二甲酸丁二酯，聚对苯二甲酸乙二酯，聚对苯二甲酸亚环己基亚甲基酯，聚苯硫醚，polythalamide，聚甲基丙烯酸甲酯，聚砒，聚醚砒，聚苯砒，聚丙烯腈，聚（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯），聚酰胺，聚苯乙烯，聚烯烃，聚乙烯醇缩丁醛，聚碳酸酯，聚氯乙烯，乙基纤维素，醋酸纤维素，黄原酸纤维素，以及它们的组合和共聚物。

21、一种通过三维印刷形成制品的方法，该方法包括下列步骤：

在包括热塑性颗粒物和可激活粘合剂颗粒物的疏松且可自由流动的颗粒混合物的第一薄膜的第一部分上，施加含水流体，该流体以足以

形成粘结颗粒的基本上为固体的单个制品的量激活粘合剂；

在第一薄膜上形成该颗粒的第二薄膜；和

在颗粒的第二薄膜的第一部分上施加含水流体，其量足以激活粘合剂，使得第二薄膜的第一部分中的颗粒彼此粘结在一起，并粘结在第一薄膜的第一部分的至少一部分上，以从第一薄膜的第一部分和第二薄膜的第一部分形成基本上为固体的单个制品，

其中热塑性颗粒物选自：缩醛聚甲醛，聚交酯，乙烯乙酸乙烯酯，聚苯醚，乙烯-丙烯酸共聚物，聚醚嵌段酰胺，聚偏二氟乙烯，聚醚酮，聚对苯二甲酸丁二酯，聚对苯二甲酸乙二酯，聚对苯二甲酸亚环己基亚甲基酯，聚苯硫醚，polythalamide，聚甲基丙烯酸甲酯，聚砒，聚醚砒，聚苯砒，聚丙烯腈，聚（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯），聚酰胺，聚苯乙烯，聚烯烃，聚乙烯醇缩丁醛，聚碳酸酯，聚氯乙烯，乙基纤维素，醋酸纤维素，黄原酸纤维素，以及它们的组合和共聚物。

22、一种通过三维印刷形成制品的方法，该方法包括下列步骤：

在包括大量热塑性颗粒的颗粒的第一薄膜的第一部分上，施加非含水的流体，该流体以足以形成粘结颗粒的基本上为固体的单个制品的量激活热塑性颗粒的表面；

在第一薄膜上形成该颗粒的第二薄膜，和

在颗粒的第二薄膜的第一部分上施加该非含水流体，其量足以激活热塑性颗粒的表面，使得第二薄膜的第一部分中的颗粒彼此粘结在一起，并粘结在第一薄膜的第一部分的至少一部分上，以从第一薄膜的第一部分和第二薄膜的第一部分形成基本上为固体的单个制品；和

在已印刷层上施加紫外光、可见光、或电子束中的至少一种，以诱导非含水流体固化，

其中热塑性颗粒物选自：缩醛聚甲醛，聚交酯，乙烯乙酸乙烯酯，聚苯醚，乙烯-丙烯酸共聚物，聚醚嵌段酰胺，聚偏二氟乙烯，聚醚酮，聚对苯二甲酸丁二酯，聚对苯二甲酸乙二酯，聚对苯二甲酸亚环己基亚甲基酯，聚苯硫醚，polythalamide，聚甲基丙烯酸甲酯，聚砒，聚醚砒，聚苯砒，聚丙烯腈，聚（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯），聚酰胺，聚

苯乙烯，聚烯烃，聚乙烯醇缩丁醛，聚碳酸酯，聚氯乙烯，乙基纤维素，醋酸纤维素，黄原酸纤维素，以及它们的组合和共聚物。

23、一种制品，包括下列物质的产物：

粉末，该粉末包括疏松且可自由流动的颗粒混合物，该颗粒混合物包括：

(i) 热塑性颗粒物，其选自：缩醛聚甲醛，聚交酯，乙烯乙酸乙烯酯，聚苯醚，乙烯-丙烯酸共聚物，聚醚嵌段酰胺，聚偏二氟乙烯，聚醚酮，聚对苯二甲酸丁二酯，聚对苯二甲酸乙二酯，聚对苯二甲酸亚环己基亚甲基酯，聚苯硫醚，polythalamide，聚甲基丙烯酸甲酯，聚砒，聚醚砒，聚苯砒，聚丙烯腈，聚（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯），聚酰胺，聚苯乙烯，聚烯烃，聚乙烯醇缩丁醛，聚碳酸酯，聚氯乙烯，乙基纤维素，醋酸纤维素，黄原酸纤维素，以及它们的组合和共聚物；和

(ii) 粘合剂颗粒物，其选自树脂和无机粘合剂；和

流体，该流体激活粘合剂颗粒物，以形成包含粉末的基本上为固体的制品，该粘合剂颗粒物基本上可溶于该流体中，

其中，该制品包括由该产物形成的大量相邻层，每层具有有限定边缘的轮廓，和包括由这些层的各边缘限定的制品最终形状。

用于来自三维印刷系统的外观模具的热塑性粉末物料体系

### 相关申请

本申请要求 2003 年 5 月 21 日提交的美国临时申请 60/472,221 的权益，该文献的全部公开内容援引在此作为参考。

### 发明领域

本发明总体上涉及快速原型设计 (prototyping) 技术，更具体地涉及采用热塑性颗粒状混合物的三维印刷物料和方法。

### 背景

快速原型设计技术包括从计算机产生的设计数据直接生产原型制品，少量功能部件，和用于金属浇铸的结构陶瓷和陶瓷壳模。

用于快速原型技术的两种公知方法包括选择性激光烧结法和液体粘合剂三维印刷法。这些技术在一定程度上类似，都用分层技术构建三维制品。两方法形成所期望的制品的连续而且薄的截面。形成单独截面是通过将位于颗粒材料床的大体平的表面上的颗粒材料的相邻颗粒粘合到一起。每一层都粘合到之前形成的层上，从而在各层的颗粒粘合到一起的同时，形成理想的三维制品。激光烧结和液体粘合剂技术都有利，因为它们直接从计算机产生的设计数据生产部件，而且能生产具有复杂几何构型的部件。此外，通过常规的“硬”或“软”制模技术机械制造原型部件，或者生产浇铸或模制部件时，根据部件的复杂程度，将需要数周到数月的时间，与之相比，三维印刷更快，而且更便宜。

三维印刷已经用于制造用于熔模铸造的陶瓷模具，以生产全功能的浇铸金属部件。业已考虑到三维印刷的其它应用。例如，三维印刷可以适用于与设计有关的显影、示范和机械原型设计领域。它还可用于

来为模塑工艺生产图形。三维印刷技术可进一步用在例如医药和牙科技术领域，可以在实施操作之前作出预期效果的模型。可获益于快速原型设计技术的其它业务包括建筑公司，以及设计视觉化对其有用的其它单位。

选择性激光烧结法描述在美国专利第 4,863,568 号中，该文献的全文援引在此作为参考。选择性激光烧结法已由 DTM 公司商业化。选择性激光烧结法包括在平面上铺展一层粉末薄层。铺展粉末采用为选择性激光烧结法研制的工具，本领域公知为逆向旋转机构，或逆向辊筒 (counter-roller)。用逆向辊筒允许相对均匀地铺展薄层物料，不会扰乱之前的层。粉末层铺展在表面上之后，用激光器按预定的二维图形将激光能量导入粉末。激光使激光束能量冲击区内的粉末烧结或熔化在一起。粉末可以是塑料，金属，聚合物，陶瓷或复合材料。相继在之前的层上用逆向辊筒形成粉末层，然后用激光烧结或熔化。该方法从本质上说是热的，需要用激光器输送足够的能量，以使粉末烧结在一起，烧结到之前的层上，和形成最终制品。

早期的三维印刷技术描述在美国专利第 5,204,055 中，该文献的全文援引在此作为参考，该技术描述了用喷墨型印刷头，将液体或胶体的粘合剂材料输送到相继涂布的粉末物料层上。该三维喷墨印刷技术或液体粘合剂方法包括用逆向辊筒把粉末状的物料层涂布到表面上。粉末状物料涂到表面上之后，喷墨印刷头将预定图形的液体粘合剂输送到粉末层上。粘合剂渗入粉末物料的间隙中，硬化，将粉末物料粘合成固化的层。硬化的粘合剂还把各层粘结到之前的层上。形成第一截面部分之后，重复前述步骤，从而形成连续的截面部分，直到形成最终制品。非必要地，粘合剂悬浮在载体中，该载体将蒸发而留下硬化的粘合剂。粉末物料可以是陶瓷，金属，塑料或复合材料，也可包括纤维。液体粘合剂物料可以是有机或无机的。使用的典型的有机粘合剂物料是聚合树脂，或者陶瓷前体，如聚碳硅氮烷 (polycarbosilazane)。使用无机粘合剂时，粘合剂含在最终制品中；此类应用中典型地使用二氧化硅。

不用激光而用喷墨印刷头的一个优点就是可以在单个印刷头上并排设计多个喷雾嘴，以将粘合剂输送到粉末上。在选择性激光烧结机中，常规地只用一个激光器为粉末输送能量。与激光烧结相比，数个喷雾嘴的组合通过允许较大的每次待印刷的面积，从而增加了液体粘合剂印刷的速度。此外，由于激光器的高成本，以及相关的光束偏转光学器件和控制设备的高成本，液体粘合剂印刷设备比激光设备便宜得多。

目前即用于选择性激光烧结又用于液体粘合剂技术的粉末，特别是金属粉末，存在安全问题，这使得它们不能理想地用于办公室环境中。这些安全问题可能需要专用工作服和处理设备，以防止例如肌肤接触，或者吸入有毒物质。此外，为了符合毒性物质排放法规，可能带来更多的费用。由于这些原因，这些技术不能用于典型的办公室环境，如建筑和设计公司，或医生办公室。

另一种三维印刷技术描述在美国专利第 5,902,441 号和第 6,416,850 中，此两篇文献的全文援引在此作为参考，该技术采用包括填充物和可激活粘合剂的粉末混合物，以及能够激活该粘合剂使之粘合填充物的含水流体。流体的施加采用喷墨印刷头。填充物和粘合剂可各自包括非毒性的物质，如水溶性的聚合物，碳水化合物，糖，糖醇，蛋白质，和某些有机化合物。

本领域需要一种物料体系和方法，使得能够快速、可靠、安全且成本低廉地制造办公室环境下的外观模具和小批次的功能部件。这样的外观模具和部件需要具有高质量的表面，被精确限定，而且应该强韧，不易碎。此外，某些种类模具需要特殊的机械性能，如挤压装配的柔韧性或抗冲击韧性。

### 发明概述

本发明旨在物料体系和方法，它们满足了对快速、可靠、安全且成本低廉地生产办公室环境中的外观模具和小批次功能部件的方法需求。该物料体系包括热塑性颗粒物，其允许制造被精确限定、强韧不

易碎、具有光滑的表面抛光和非必要薄壁的外观模具和功能部件。热塑性物质广泛用于工程和消费产品。因此，这些材料对原型技术特别有吸引力，因为它们也可典型地用在最终的制造方法中。

一方面，本发明特征在于适于三维印刷的粉末。该粉末包括热塑性颗粒物和粘合剂颗粒物的共混物，其中粘合剂颗粒物适于在流体激活该粘合剂颗粒物时，粘合热塑性颗粒物。

可包括一种或多种下列特征。流体可以是含水，非含水，和/或非卤代的。粘合剂颗粒物可包括热塑性颗粒物，从而热塑性颗粒物在激活流体中至少微溶和带粘性，而且当流体通过至少部分溶解热塑性颗粒物，从而激活热塑性颗粒物时，该热塑性颗粒物适于粘结在一起，该热塑性颗粒物包括至少一种下列物质：聚甲基丙烯酸甲酯，聚砒，聚醚砒，聚苯砒，聚丙烯腈，聚（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯），聚酰胺，脲-甲醛缩聚物，聚苯乙烯，聚烯烃，聚乙烯醇缩丁醛，聚碳酸酯，聚氯乙烯，聚对苯二甲酸乙二酯，乙基纤维素，羟乙基纤维素，羟丙基纤维素，甲基纤维素，醋酸纤维素，羟丙基甲基纤维素，羟丁基甲基纤维素，羟乙基甲基纤维素，乙基羟乙基纤维素，黄原酸纤维素，以及它们的组合和共聚物。

激活热塑性颗粒物的流体可以适于通过暴露给紫外光、可见光、热和电子束中的至少一种而固化。热塑性颗粒物可包括平均颗粒直径约  $10\ \mu\text{m}$  ~ 约  $100\ \mu\text{m}$  的颗粒。

热塑性颗粒物可包括至少一种缩醛聚甲醛，聚交酯，聚乙烯，聚丙烯，乙烯乙酸乙烯酯，聚苯醚，乙烯-丙烯酸共聚物，聚醚嵌段酰胺，聚偏二氟乙烯，聚醚酮，聚对苯二甲酸丁二酯，聚对苯二甲酸乙二酯，聚对苯二甲酸亚环己基亚甲基酯，聚苯硫醚，polythalamide，聚甲基丙烯酸甲酯，聚砒，聚醚砒，聚苯砒，聚丙烯腈，聚（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯），聚酰胺，脲-甲醛缩聚物，聚苯乙烯，聚烯烃，聚乙烯醇缩丁醛，聚碳酸酯，聚氯乙烯，聚对苯二甲酸乙二酯，乙基纤维素，羟乙基纤维素，羟丙基纤维素，甲基纤维素，醋酸纤维素，羟丙基甲基纤维素，羟丁基甲基纤维素，羟乙基甲基纤维素，乙基羟

乙基纤维素，黄原酸纤维素，以及它们的组合和共聚物。

粘合剂颗粒物可包括平均颗粒直径约  $10\ \mu\text{m}$  ~ 约  $100\ \mu\text{m}$  的颗粒。

粘合剂颗粒可包括树脂，如水溶性树脂，或可碱性还原 (alkaline-reducible) 的树脂，而且流体可通过溶解粘合剂颗粒物而激活该粘合剂颗粒物。树脂可包括至少一种下列物质：聚乙烯醇，磺化聚酯聚合物，磺化聚苯乙烯，辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯的共聚物，丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺的共聚物，聚丙烯酸，聚乙烯基吡咯烷酮，苯乙烯化的聚丙烯酸，聚环氧乙烷，聚丙烯酸钠，聚丙烯酸钠与马来酸的共聚物，聚乙烯基吡咯烷酮与醋酸乙烯酯的共聚物，丁基化的聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯醇与醋酸乙烯酯的共聚物，淀粉，改性淀粉，阳离子淀粉，预糊化的淀粉，预糊化的改性淀粉，预糊化的阳离子淀粉，以及它们的组合和共聚物。

粘合剂可包括无机粘合剂，如以下物质的至少一种：石膏，膨润土，沉淀硅酸钠，无定形的沉淀二氧化硅，无定形的沉淀硅酸钙，无定形的沉淀硅酸镁，无定形的沉淀硅酸锂，盐，硅酸盐水泥，磷酸镁水泥，氯化镁水泥，含氧硫酸镁水泥，磷酸锌水泥，氧化锌-丁子香酚水泥，氢氧化铝，氢氧化镁，磷酸钙，沙，硅灰石，白云石，含钠离子、锂离子、镁离子、和钙离子中至少两种离子的无定形沉淀硅酸盐，和它们的组合。

粉末可包括填充物，该填充物可包括平均颗粒直径约  $5\ \mu\text{m}$  ~ 约  $100\ \mu\text{m}$  的颗粒。填充物可包括无机材料，如氧化铝，钠钙玻璃，硼硅酸盐玻璃，二氧化硅，硅铝酸盐陶瓷，石灰石，石膏，膨润土，沉淀硅酸钠，无定形的沉淀二氧化硅，无定形的沉淀硅酸钙，无定形的沉淀硅酸镁，无定形的沉淀硅酸锂，盐，硅酸盐水泥，磷酸镁水泥，氯化镁水泥，含氧硫酸镁水泥，磷酸锌水泥，氧化锌-丁子香酚水泥，氢氧化铝，氢氧化镁，磷酸钙，沙，硅灰石，白云石，含钠离子、锂离子、镁离子、和钙离子中至少两种离子的无定形沉淀硅酸盐，和它们的组合。

填充物可包括有机物质。有机物质可包括碳水化合物，如淀粉，

改性淀粉，纤维素，麦芽糖糊精，金合欢树胶，刺槐豆胶，预糊化的淀粉，酸改性淀粉，水解淀粉，羧甲基纤维素钠，藻酸钠，羟丙基纤维素，甲基纤维素，脱乙酰壳多糖，角叉菜胶，果胶，琼脂，胞外多糖胶，阿拉伯胶，黄原胶，藻酸丙二酯，瓜尔胶，和它们的组合。有机物质可包括蛋白质，如明胶，兔皮胶，大豆蛋白，和它们的组合。

粉末可包括加工助剂，如粘性液体，和/或低熔点的聚合物。加工助剂可包括至少一种下列物质：聚乙二醇，聚丙二醇，单月桂酸脱水山梨醇酯，单油酸脱水山梨醇酯，三油酸脱水山梨醇酯，聚山梨醇酯，聚（氧化乙烯）改性的硅氧烷，聚（氧化丙烯）改性的硅氧烷，次级的乙氧基化醇，乙氧基化的壬基酚，乙氧基化的辛基酚， $C_8 \sim C_{10}$  醇， $C_8 \sim C_{10}$  酸，聚（氧化乙烯）改性的炔二醇，香茅醇，乙氧基化的硅氧烷，辛酸乙二酯，癸酸乙二酯，2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的乙氧基化衍生物，聚环氧乙烷单油酸脱水山梨醇酯，聚乙二醇，大豆油，矿物油，氟代烷基的聚环氧乙烷聚合物，三醋酸甘油酯，油醇，油酸，角鲨烯，角鲨烷，精油，酯，萜烯，油脂，或蜡，丙二醇，乙二醇，甘油的  $C_8 \sim C_{10}$  单、双或三酯，脂肪酸，乙氧基化的脂肪酸，卵磷脂，改性卵磷脂，三丁酸甘油酯，硬脂酰乳酸钠，二乙酰酒石酸的单、双甘油酯，玉米糖浆，和它们的组合。

粉末可包括增强纤维。增强纤维可包括至少一种下列物质：天然聚合物，改性天然聚合物，合成聚合物，陶瓷，纤维素纤维，碳化硅纤维，石墨纤维，硅铝酸盐纤维，聚丙烯纤维，玻璃纤维，聚酰胺短纤维，纤维素，人造丝，聚乙烯醇，和它们的组合。

粉末可包括约 50~100% 的热塑性颗粒物，0~20% 的填充物，0~30% 的粘合剂颗粒物，和 0~2% 的加工助剂。

另一方面，本发明特征在于用于三维印刷的流体，该流体包括具有第一沸点的第二溶剂。该流体适于激活包含热塑性颗粒物和粘合剂颗粒物的共混物的粉末中的粘合剂。

可包括一种或多种下列特征。流体可适于通过溶解粘合剂颗粒物而激活粘合剂。第二溶剂可包括一种或多种下列物质：乙醇，异丙醇，

正丙醇，甲醇，正丁醇，二醇，酯，二醇醚，酮，芳族化合物，脂族化合物，质子惰性的极性溶剂，萜烯，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，乙烯基醚，氧杂环丁烷，环氧化合物，低分子量聚合物，碳酸酯，N-甲基吡咯烷酮，丙酮，甲乙酮，二元酯，乙酸乙酯，二甲基亚砷，丁二酸二甲酯，和它们的组合。

流体可包括具有第二沸点的第二溶剂。第二沸点可高于第一沸点，和/或第二溶剂可与水可混溶。第二溶剂可包括一种或多种下列物质：丁内酯，碳酸甘油酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯，丁二酸二甲酯，二甲亚砷，N-甲基吡咯烷酮，甘油，1,4-丁二醇，聚乙二醇，二甘醇丁醚，乙二醇，二甘醇，丙二醇，聚丙二醇，聚乙二醇醚，聚丙二醇醚，四甘醇醚，碳酸亚丁酯，戊二醇，己二醇，和它们的组合。

流体可包括水。第一溶剂可与水可混溶。第二溶剂可与水可混溶。第二溶剂可具有高于第一沸点的第二沸点。

流体可包括表面活性剂。表面活性剂包括至少一种下列物质：聚环氧乙烷改性的炔属二醇，次级的乙氧基化醇，乙氧基化的壬基酚，乙氧基化的硅氧烷，乙氧基化的氟化表面活性剂，乙氧基化的四甲基癸炔二醇，乙氧基化的四甲基十二碳炔二醇，聚醚改性的聚硅氧烷，乙氧基化的单月桂酸脱水山梨醇酯，辛基苯氧基聚乙氧基-聚丙氧基-丙醇，磺化脂肪酸，两性离子甜菜碱，二辛基磺化丁二酸钠，二甲基月桂基丙烷磺酸铵，十二烷基硫酸钠，十二烷基苯磺酸钠，对甲苯磺酸钠，苯甲酸钠，苯磺酸钠，山梨酸钾，2-乙基己基磺酸钠，和它们的组合。

流体可包括流变改进剂。流体改进剂可包括至少一种下列物质：聚乙烯基吡咯烷酮，聚丙烯酰胺，聚环氧乙烷，憎水改性的乙氧基氨基甲酸酯，聚乙烯醇，聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，聚丙烯酸的碱金属和铵盐，聚甲基丙烯酸的碱金属和铵盐，聚乙烯基吡咯烷酮与醋酸乙烯酯的共聚物，丁基化的聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯醇和醋酸乙烯酯的共聚物，聚丙烯酸与马来酸酐的共聚物，磺化聚苯乙烯，和它们的组合及共聚物。

流体可包括胺。胺包括至少一种下列物质：单异丙醇胺，三乙胺，2-氨基-2-甲基-1-丙醇，1-氨基-2-丙醇，2-二甲基氨基-2-甲基-1-丙醇，N,N-二乙基乙醇胺，N-甲基二乙醇胺，N,N-二甲基乙醇胺，三乙醇胺，2-氨基乙醇，1-[双[3-(二甲基氨基)丙基]氨基]-2-丙醇，3-氨基-1-丙醇，2-(2-氨基乙基氨基)乙醇，三(羟甲基)氨基甲烷，2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇，2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇，二乙醇胺，1,3-双(二甲氨基)-2-丙醇，氢氧化铵，单乙醇胺，氨甲基丙醇，氨乙基乙醇胺，三异丙醇胺，聚氧化丙烯三胺，聚乙烯亚胺，和它们的组合。

另一方面，本发明特征在于用于三维印刷的流体，该流体包括溶剂。该流体适于激活至少微溶的热塑性颗粒物的粘合性能。

可包括一种或多种下列特征。该流体可以是非含水的，而且它可以是非卤代的。溶剂可包括至少一种下列物质：醇，二醇，酯，二醇醚，酮，芳族化合物，脂族化合物，质子惰性的极性溶剂，萘烯，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，乙烯基醚，氧杂环丁烷，环氧化合物，低分子量聚合物，碳酸酯，和它们的组合。

醇可包括至少一种下列物质：甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，和它们的组合。二醇可包括至少一种下列物质：乙二醇，二甘醇，丙二醇，聚乙二醇，1,4-丁二醇，戊二醇，己二醇，和它们的组合。

酯可包括至少一种下列物质：乙酸乙酯，乙酸丙二醇甲醚酯，乙酸戊酯，丁二酸二甲酯，戊二酸二甲酯，己二酸二甲酯，乙酸二甘醇单丁醚酯，乙酸正丙酯，乙酸异丙酯，乙酸异丁酯，乙酸正丁酯，乙酸叔丁酯，乙酸2-乙基己酯，二乙酸乙二酯，丁二酸二乙酯，乳酸甲酯，乳酸乙酯，酒石酸二甲酯，酒石酸二乙酯，和它们的组合。二醇醚可包括至少一种下列物质：一缩二丙二醇甲醚，一缩二乙二醇丁醚，一缩二乙二醇一乙醚，丙二醇甲醚，乙二醇丙醚，和它们的组合。

酮可包括至少一种下列物质：丙酮，甲乙酮，甲基异丁基酮，甲基异丙基酮，甲基正丙基酮，甲基异戊基酮，甲基正戊基酮，二异丁

基酮，和它们的组合。芳族化合物可包括至少一种下列物质：甲苯，二甲苯，苯酚，苯，苯乙烯，高闪点的芳族石脑油（naptha），和它们的组合。

脂族化合物可包括至少一种下列物质：己烷，庚烷，环己烷，和它们的组合。质子惰性的极性溶剂可包括至少一种下列物质：N-甲基吡咯烷酮，二甲亚砷，2-吡咯烷酮，丁内酯，和它们的组合。萜烯可包括柠檬烯。

丙烯酸酯可包括至少一种下列物质：烷氧基化的双官能团丙烯酸酯，丙烯酸 2-苯氧基乙酯，丙烯酸四氢糠酯，丙烯酸 2（2 乙氧基乙氧基）乙酯，二丙烯酸己二酯，丙氧基化的二丙烯酸新戊二酯，丙烯酸月桂酯，丙烯酸异癸酯，丙烯酸三癸酯，丙烯酸异冰片酯，二丙烯酸三丙二酯，丙烯酸十八烷酯，丙烯酸烯丙酯，丙烯酸异辛酯，丙烯酸己内酯，烷氧基化丙烯酸四氢糠酯，二丙烯酸丁二酯，二丙烯酸 1, 3-丁二酯，二丙烯酸二乙二酯，二丙烯酸聚乙二酯，烷氧基化二丙烯酸己二酯，烷氧基化的二丙烯酸环己烷二甲酯，二丙烯酸环己烷二甲酯，二丙烯酸二丙二醇酯，己氧基化的二丙烯酸双酚 A 酯，二丙烯酸新戊二酯，烷氧基化的脂族二丙烯酸酯，三丙烯酸三甲基丙酯，三（2-羟基乙基）异氰脲酸酯三丙烯酸酯，乙氧基化的三丙烯酸三甲基丙酯，丙氧基化的三丙烯酸三甲基丙酯，丙氧基化的三丙烯酸甘油酯，四丙烯酸季戊四醇酯，三丙烯酸季戊四醇酯，四丙烯酸二三甲基丙酯，五丙烯酸二季戊四醇酯，乙氧基化的四丙烯酸季戊四醇酯，烷氧基化的丙烯酸壬基苯酚酯，和它们的组合。

甲基丙烯酸酯可包括至少一种下列物质：甲基丙烯酸 2-苯氧基乙酯，甲基丙烯酸四氢糠酯，二甲基丙烯酸己二酯，甲基丙烯酸月桂酯，甲基丙烯酸异癸酯，甲基丙烯酸三癸酯，甲基丙烯酸异冰片酯，一甲基丙烯酸丙二酯，甲基丙烯酸十八烷酯，甲基丙烯酸烯丙酯，甲基丙烯酸异辛酯，二甲基丙烯酸丁二酯，二甲基丙烯酸 1, 3-丁二酯，二甲基丙烯酸乙二酯，二甲基丙烯酸二乙二酯，二甲基丙烯酸三乙二酯，二甲基丙烯酸四乙二酯，二甲基丙烯酸聚乙二酯，二甲基丙烯酸环己

烷二甲酯，二甲基丙烯酸二丙二酯，乙氧基化的二甲基丙烯酸双酚 A 酯，二甲基丙烯酸新戊二酯，三甲基丙烯酸三甲基丙酯，甲基丙烯酸甲氧聚乙二酯，烷氧基化的甲基丙烯酸壬基苯酚酯，乙氧基化的甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸烯丙酯，丙氧基化的甲基丙烯酸烯丙酯，和它们的组合。

乙烯基醚可包括至少一种下列物质：羟丁基乙烯基醚，三乙二醇二乙烯基醚，环己基二甲醇二乙烯基醚，碳酸亚丙酯的丙烯基醚，十二烷基乙烯基醚，环己烷甲醇一乙烯基醚，环己基乙烯基醚，二甘醇二乙烯基醚，2-乙基己基乙烯基醚，一缩二丙二醇二乙烯基醚，二缩三丙二醇二乙烯基醚，己二醇二乙烯基醚，十八烷基乙烯基醚，丁二醇二乙烯基醚，间苯二甲酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯，己二酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯，和它们的组合。

氧杂环丁烷可包括至少一种下列物质：3-乙基-3-羟甲基-氧杂环丁烷，1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯，和它们的组合。环氧化合物可包括至少一种下列物质：3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯，己二酸双-(3,4-环氧环己基)酯，一氧化柠檬烯，1,2-环氧十六烷，和它们的组合。低分子量聚合物可包括聚乙烯亚胺。碳酸酯可包括碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚丁酯，碳酸甘油酯，和它们的组合。

流体可包括水，溶剂可包括具有第二沸点的第二溶剂。第二溶剂可包括至少一种下列物质：丁内酯，碳酸甘油酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯，丁二酸二甲酯，二甲亚砷，N-甲基吡咯烷酮，甘油，1,4-丁二醇，聚乙二醇，二甘醇丁醚，乙二醇，二甘醇，丙二醇，聚丙二醇，聚乙二醇醚，聚丙二醇醚，四甘醇醚，碳酸亚丁酯，戊二醇，己二醇，和它们的组合。

流体可包括表面活性剂。表面活性剂包括至少一种下列物质：聚环氧乙烷改性的炔属二醇，次级的乙氧基化醇，乙氧基化的壬基酚，乙氧基化的硅氧烷，乙氧基化的氟化表面活性剂，四甲基癸炔二醇，乙氧基化的四甲基癸炔二醇，乙氧基化的四甲基十二碳炔二醇，聚醚

改性的聚硅氧烷，乙氧基化的单月桂酸脱水山梨醇酯，辛基苯氧基聚乙氧基-聚丙氧基-丙醇，磺化脂肪酸，两性离子甜菜碱，二辛基磺化丁二酸钠，二甲基月桂基丙烷磺酸铵，十二烷基硫酸钠，十二烷基苯磺酸钠，对甲苯磺酸钠，苯甲酸钠，苯磺酸钠，山梨酸钾，2-乙基己基磺酸钠，和它们的组合。

流体可包括流变改进剂。流体改进剂可包括至少一种下列物质：聚乙烯基吡咯烷酮，聚丙烯酰胺，聚环氧乙烷，憎水改性的乙氧基氨基甲酸酯，聚乙烯醇，聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，聚丙烯酸的碱金属和铵盐，聚甲基丙烯酸的碱金属和铵盐，聚乙烯基吡咯烷酮与醋酸乙烯酯的共聚物，丁基化的聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯醇和醋酸乙烯酯的共聚物，聚丙烯酸与马来酸酐的共聚物，磺化聚苯乙烯，和它们的组合及共聚物。

流体还可包括具有第一沸点的第一溶剂，该第一沸点低于第二沸点。第一溶剂可包括至少一种下列物质：乙醇，异丙醇，正丙醇，甲醇，正丁醇，二醇，酯，二醇醚，酮，芳族化合物，脂族化合物，质子惰性的极性溶剂，萘烯，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，乙烯基醚，氧杂环丁烷，环氧化合物，低分子量聚合物，碳酸酯，丙酮，乙酸乙酯，丁二酸二甲酯，和它们的组合。

流体可包括胺。胺包括至少一种下列物质：单异丙醇胺，三乙胺，2-氨基-2-甲基-1-丙醇，1-氨基-2-丙醇，2-二甲基氨基-2-甲基-1-丙醇，N,N-二乙基乙醇胺，N-甲基二乙醇胺，N,N-二甲基乙醇胺，三乙醇胺，2-氨基乙醇，1-[双[3-(二甲基氨基)丙基]氨基]-2-丙醇，3-氨基-1-丙醇，2-(2-氨基乙基氨基)乙醇，三(羟甲基)氨基甲烷，2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇，2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇，二乙醇胺，1,3-双(二甲氨基)-2-丙醇，氢氧化铵，单乙醇胺，氨甲基丙醇，氨乙基乙醇胺，三异丙醇胺，聚氧化丙烯三胺，聚乙烯亚胺，和它们的组合。

另一个方面，本发明特征在于用于三维印刷的流体，该流体包括水和胺，而且该流体适于激活至少微溶的可碱性还原颗粒物的粘合性

能。

可包括一种或多种下列特征。胺可包括至少一种下列物质：单异丙醇胺，三乙胺，2-氨基-2-甲基-1-丙醇，1-氨基-2-丙醇，2-二甲基氨基-2-甲基-1-丙醇，N,N-二乙基乙醇胺，N-甲基二乙醇胺，N,N-二甲基乙醇胺，三乙醇胺，2-氨基乙醇，1-[双[3-(二甲基氨基)丙基]氨基]-2-丙醇，3-氨基-1-丙醇，2-(2-氨基乙基氨基)乙醇，三(羟甲基)氨基甲烷，2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇，2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇，二乙醇胺，1,3-双(二甲氨基)-2-丙醇，氢氧化铵，单乙醇胺，氮甲基丙醇，氮乙基乙醇胺，三异丙醇胺，聚氧化丙烯三胺，聚乙烯亚胺，和它们的组合。

流体可包括具有第一沸点的第一溶剂。第一溶剂可包括至少一种下列物质：乙醇，异丙醇，正丙醇，甲醇，正丁醇，二醇，酯，二醇醚，酮，芳族化合物，脂族化合物，质子惰性的极性溶剂，萘烯，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，乙烯基醚，氧杂环丁烷，环氧化合物，低分子量聚合物，碳酸酯，丙酮，乙酸乙酯，丁二酸二甲酯，和它们的组合。

流体可包括具有第二沸点的第二溶剂，其中第二沸点高于第一沸点。第二溶剂可包括至少一种下列物质：丁内酯，碳酸甘油酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯，丁二酸二甲酯，二甲亚砷，N-甲基吡咯烷酮，甘油，1,4-丁二醇，聚乙二醇，二甘醇丁醚，乙二醇，二甘醇，丙二醇，丙二醇，聚丙二醇，聚乙二醇醚，聚丙二醇醚，四甘醇醚，碳酸亚丁酯，戊二醇，己二醇，和它们的组合。

流体可包括表面活性剂。表面活性剂包括至少一种下列物质：聚环氧乙烷改性的炔属二醇，次级的乙氧基化醇，乙氧基化的壬基酚，乙氧基化的硅氧烷，乙氧基化的氟化表面活性剂，四甲基癸炔二醇，乙氧基化的四甲基癸炔二醇，乙氧基化的四甲基十二碳炔二醇，聚醚改性的聚硅氧烷，乙氧基化的氟代烃，乙氧基化的单月桂酸脱水山梨醇酯，辛基苯氧基聚乙氧基-聚丙氧基-丙醇，磺化脂肪酸，两性离子甜菜碱，二辛基磺化丁二酸钠，二甲基月桂基丙烷磺酸铵，十二烷

基硫酸钠，十二烷基苯磺酸钠，对甲苯磺酸钠，苯甲酸钠，苯磺酸钠，山梨酸钾，2-乙基己基磺酸钠，和它们的组合。

流体可包括流变改进剂。流体改进剂可包括至少一种下列物质：聚乙烯基吡咯烷酮，聚丙烯酰胺，聚环氧乙烷，憎水改性的乙氧基氨基甲酸酯，聚乙烯醇，聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，聚丙烯酸的碱金属和铵盐，聚甲基丙烯酸的碱金属和铵盐，聚乙烯基吡咯烷酮与醋酸乙烯酯的共聚物，丁基化的聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯醇和醋酸乙烯酯的共聚物，聚丙烯酸与马来酸酐的共聚物，磺化聚苯乙烯，和它们的组合及共聚物。

另一方面，本发明特征在于通过三维印刷形成制品的方法。该方法包括下列步骤：提供大量相邻颗粒，该颗粒具有约  $10\mu\text{m}$  ~ 约  $100\mu\text{m}$  的平均直径，而且颗粒包括热塑性颗粒物和粘合剂颗粒物的共混物；和，将流体施加于该大量颗粒之上，其中粘合剂颗粒物在该流体中是至少部分可溶的，热塑性颗粒物在该流体中基本惰性，而且该流体使粘合剂颗粒物从基本惰性的状态激活，激活量足以将该大量颗粒粘结到一起，以限定出基本上为固体的单个制品。

可包括下列特征。该制品可被加热，以至少部分烧结该热塑性颗粒物。

另一方面，本发明特征在于通过三维印刷形成制品的方法。该方法包括下列步骤：提供大量相邻颗粒，该颗粒具有约  $10\mu\text{m}$  ~ 约  $100\mu\text{m}$  的平均直径，而且颗粒包括热塑性颗粒物和粘合剂颗粒物的共混物；和，将流体施加于该大量颗粒之上，其中粘合剂颗粒物在该流体中是至少部分可溶的，热塑性颗粒物在该流体中基本惰性，而且该流体溶解粘合剂颗粒物，其溶解量足以将该大量颗粒粘结到一起，以限定出基本上为固体的单个制品。

可包括下列特征。该制品可被加热，以至少部分烧结该热塑性颗粒物。

另一方面，本发明特征在于通过三维印刷形成制品的方法。该方法包括下列步骤：在包括大量热塑性颗粒和可激活粘合剂的颗粒的第

一薄膜的第一部分上，施加含水流体，该流体以足以形成粘结颗粒的基本上为固体的单个制品的量来激活粘合剂。在第一薄膜上形成颗粒的第二薄膜，在颗粒的第二薄膜的第一部分上施加含水流体，其量足以激活粘合剂，使得第二薄膜的第一部分中的颗粒彼此粘结在一起，并粘结在第一薄膜的第一部分的至少一部分上，以从第一薄膜的第一部分和第二薄膜的第一部分形成基本上为固体的单个制品。

可包括一个或多个下列特征。该制品可加热，以至少部分烧结该热塑性颗粒物。

另一方面，本发明特征在于通过三维印刷形成制品的方法。该方法包括下列步骤：在包括大量热塑性颗粒的颗粒的第一薄膜的第一部分上，施加非含水的流体，该流体以足以形成粘结颗粒的基本上为固体的单个制品的量激活热塑性颗粒的表面。在第一薄膜上形成该颗粒的第二薄膜，在颗粒的第二薄膜的第一部分上施加该非含水流体，其量足以激活热塑性颗粒的表面，使得第二薄膜的第一部分中的颗粒彼此粘结在一起，并粘结在第一薄膜的第一部分的至少一部分上，以从第一薄膜的第一部分和第二薄膜的第一部分形成基本上为固体的单个制品。在已印刷层上施加紫外光、可见光、热量和电子束中的至少一种，以诱导非含水流体固化。

另一方面，本发明特征在于一种制品，它包括下列物质的产物：粉末，该粉末含(i)热塑性颗粒物，和(ii)粘合剂颗粒物；和流体，该流体激活粘合剂颗粒物，以形成包含粉末的基本上固体的制品，该粘合剂颗粒物基本上可溶于该流体中。制品包括由该产物形成的大量相邻层，每层具有限定边缘的轮廓，和包括由这些层的各边缘限定的制品最终形状。

可包括一种或多种下列特征。粉末可包括填充物和/或加工助剂。制品可包括渗透剂。渗透剂可包括至少一种下列物质：环氧-胺体系，自由基紫外光固化丙烯酸酯体系，阳离子紫外光固化环氧体系，包括异氰酸酯-多元醇及异氰酸酯-胺的双组分氨基甲酸酯体系，氰基丙烯酸酯，和它们的组合。

参考下面的说明书和所附权利要求书，可以更好地理解本发明的这些和其它特征、方面和优点。

### 附图概述

下面的附图并非必须按比例绘制，相反地，通常其重点放在说明本发明原理上。结合所附附图，阅读下面的示例性和优选的实施方案说明，可以更充分地理解本发明的前述和其它特征和优点，以及本发明本身，附图中：

图 1 是本发明一个实施方案的颗粒物混合物的第一层的示意图，表明在任何流体被输送之前，该第一层沉积在待构建制品的容器的一个可向下移动的表面上。

图 2 是喷墨喷嘴的示意图，该喷嘴将流体按预定的图形输送到图 1 颗粒物层的一部分上。

图 3 是本发明一个实施方案的最终制品的示意图，该制品处于容器中，由图 2 所示的多个步骤制成，且依然浸没在疏松的未激活的颗粒中；和

图 4 是图 3 的最终制品的示意图。

### 发明详述

本发明涉及一种三维印刷物料体系，该体系包括热塑性颗粒填充物，粘合剂颗粒物，和非必要的附加填充物，加工助剂，增强纤维，和/或稳定纤维的混合物；和一种流体，该流体适于在流体激活粘合剂填充物时，粘合热塑性颗粒填充物，从而形成基本为固体的制品。该流体可为含水或非含水。如此处所用，“含水流体”是指流体含有优选 25% 或更多，更优选 40% 或更多，最优选 50% 或更多的水。如此处所用，“非含水流体”是指流体含有少于 25wt. %，更优选少于 10wt. %，最优选少于 1wt. % 的水。如果流体为非含水，则其可包括非卤代的溶剂。本发明还涉及此物料体系的使用方法，以及本发明方法所生产的制品。本发明形成的制品可具有优异的精确性，和卓越的表面光

洁度。

如此处所用，“热塑性颗粒物”试图定义这样的填充组分：该组分在粘合剂颗粒物被流体激活时粘结，其包括一种可以因加热而再次软化、因冷却而再次硬化的物质。“粘合剂”试图定义这样的组分：该组分在诸如颗粒的网络组分之间架起机械桥梁，该网络组分在流体激活之前是分散的，例如热塑性颗粒物。机械桥梁的形成导致了固体结构的形成。粘合剂可以是水溶性树脂，流体可以通过溶解该树脂而激活粘合剂。“树脂”试图定义这样的物质：该物质是最小分子量为500克/摩尔的有机化学亚单元的直链或支链。在某些实施方案中，粘合剂包括热塑性物质本身。“填充物”试图定义这样的组分：该组分在施加激活流体之前为固体，比粘合剂显著少地溶于该流体，而且该组分赋予最终产品结构整体性。可以采用除热塑性物质之外的填充物，例如各种无机或有机物质。“粘合”试图定义分散颗粒物之间、用于形成网络的机械桥梁构建。

颗粒混合物可以包括增强纤维或增强纤维质组分，它们的加入可为最终制品提供结构增强。如此处所用，“纤维”或“纤维质组分”试图定义这样的组分：该组分在施加激活流体之前为固体，可以有利地但非必要地不溶于该流体中。可加入纤维或纤维质组分，以增强最终制品的强度。在某些实施方案中，可将稳定纤维加入填充物中，为最终制品提供尺寸稳定性，从而控制液体迁移穿过本体粉末，和略微增加制品强度。

纤维是固体组分，其主纹理(primary grains)的平均长度比平均截面尺寸长至少3~4倍。此类材料为工业所常见。为了三维印刷目的，纤维通常在有限尺寸范围内有用，该范围为大约粉末铺展层的厚度，或者更小。

某些实施方案中，可向颗粒混合物中加入加工助剂化合物，如充当印刷助剂的粘性液体，以防止印刷时的扭曲现象或使之最小化。加工助剂能防止印刷头分配液体时混合物的细小颗粒散播在空气中，后者将使待印刷制品扭曲，从而偏离理想构型。

参考图 1, 按照利用本发明物料体系的印刷方法, 在容器 24 的可线性移动表面 22 上涂布颗粒物 20 的层或膜。颗粒物 20 的层或膜的形成可采用任何适当的方式, 例如利用逆向辊筒。涂布在表面上的颗粒物 20 包括热塑性颗粒填充物, 和粘合剂颗粒物。颗粒物 20 还可包括附加填充物, 加工助剂, 和/或纤维质材料。

参考图 2, 喷墨型喷嘴 28 按二维图形的方式, 将激活流体 26 输送到颗粒混合物 20 的层或膜的至少一部分 30 上。根据本印刷方法, 可以按任何预定的二维图形 (在该图中为圆形, 仅为说明的目的) 将流体 26 输送到颗粒物 20 的层或膜上, 这可以利用任何方便的机构, 例如, 可以用按需喷墨 (DOD) 印刷头, 该印刷头由依据计算机辅助设计 (CAD) 系统的制品模型数据的软件驱动。

颗粒混合物的第一部分 30 被流体 26 激活, 使得被激活的颗粒粘结合在一起, 形成基本为固体的圆形层, 该层成为最终制品 38 的截面部分 (例如参见图 3 和 4)。如此处所用, “激活” 试图定义从基本惰性到带粘性的状态变化。这一定义包括激活粘合剂颗粒物以粘合热塑性颗粒物, 和/或至少部分地溶解热塑性颗粒物。流体最初接触颗粒混合物时, 由于毛细作用, 流体立即从冲击点向外流动 (微观程度上), 从而在相对短的时间如最初几秒内, 溶解粘合剂和/或热塑性颗粒物。典型的激活流体液滴具有约 100 皮升 (pl) 的体积, 接触颗粒混合物后, 扩展成直径约 100  $\mu\text{m}$ 。因为溶剂溶解了粘合剂, 流体的粘度显著增加, 阻止了流体从初始冲击点的进一步迁移。数分钟之内, 溶解了粘合剂的流体渗入溶解性较低且略微多孔的颗粒中, 在热塑性颗粒物之间, 以及附加填充物和纤维之间形成粘接结合。激活流体能够粘合在一起的颗粒混合物量是流体液滴质量的数倍。随着流体的挥发性组分蒸发, 因此粘接结合硬化, 从而将热塑性颗粒和非必要的附加填充物, 以及纤维颗粒物连接成刚性的结构, 成为最终制品 38 的截面部分。

未暴露给流体的任何的未激活颗粒混合物 32 在可移动表面 22 上保持疏松且可自由流动状态。典型地, 未激活的颗粒混合物将一直留

在原位置，直到完成最终制品 38 的成型。将未激活的疏松颗粒混合物留在原位置，确保了制品 38 在加工过程中得到充分支撑，从而允许限定并形成诸如悬突、底切 (undercut) 和空穴的特征，而无需采用补充支撑结构。此实施方案中，在形成最终制品 38 的第一截面部分之后，将可移动表面 22 向下换位，并重复该方法。

然后，用例如逆向辊筒机构，在第一层上涂布颗粒混合物的第二薄膜或层，使其覆盖刚性的第一截面部分以及任何接近的疏松颗粒混合物。第二次涂布的流体以如前所述的方式流动，并溶解粘合剂，在前述截面成型部分的至少一部分、第二层的热塑性颗粒物、非必要的填充物和纤维之间形成粘接结合，并且硬化，以形成第二刚性截面部分，后者加到最终制品的第一刚性截面部分上。再次将可移动表面 22 向下换位。

重复前述步骤，即涂布含粘合剂的颗粒混合物层，涂布激活流体，和使可移动表面 22 向下换位，直到完成最终制品 38。参考图 3，最终制品 38 可以是任何形状，例如圆柱形。方法结束时，容器 24 中仅可见最终制品 38 的顶面 34。典型地，最终制品 38 完全浸没入未激活颗粒物的外围床 36 中。另外，通过依次沉积、使其平滑和印刷一系列此类的层，可以从不可移动的平台向上形成多层的制品。

参考图 4，可通过加压空气流或真空，从最终圆柱形制品 38 中除去未激活的颗粒物。从制品 38 中除去未激活颗粒物之后，可进行后加工处理，例如清洁、稳定材料的渗透和涂漆等。用于稳定该材料的适当渗透剂可选自例如环氧-胺体系，自由基紫外固化丙烯酸酯体系，阳离子紫外固化环氧体系，包括异氰酸酯-多元醇及异氰酸酯-胺的双组分氨基甲酸酯体系，氰基丙烯酸酯，和它们的组合。后处理还可包括加热制品，以至少部分烧结热塑性颗粒物。烧结例如在 110℃ 下约 45 分钟即可完成，这取决于最终制品 38 的组成。

本发明的方法能够产生的特征包括约 250 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 或更高的尺寸。本发明方法所获得的精确性约为  $\pm 250 \mu\text{m}$ 。最终制品 38 的收缩量为约 1%，可以很容易地分解到构件中，以增加精确性。表面光洁度

的质量高，孔隙率约 50%，表面粗糙度约 200  $\mu\text{m}$ 。最终制品 38 可具有厚度例如约 1 毫米 (mm) 的薄壁。

## 粉末组成

### 热塑性颗粒填充物

热塑性颗粒填充物是本发明物料体系的主要组分。此颗粒物可包括平均粒径约 10  $\mu\text{m}$  ~ 约 100  $\mu\text{m}$  的任何热塑性材料，然而此范围外的尺寸也可考虑。

适当热塑性粉末物质的一些实例为：

- 1) 缩醛聚甲醛；
- 2) 聚交酯；
- 3) 聚乙烯；
- 4) 聚丙烯；
- 5) 乙烯乙酸乙烯酯；
- 6) 聚苯醚；
- 7) 乙烯 - 丙烯酸共聚物；
- 8) 聚醚嵌段酰胺；
- 9) 聚偏二氟乙烯；
- 10) 聚醚酮；
- 11) 聚对苯二甲酸丁二酯；
- 12) 聚对苯二甲酸乙二酯；
- 13) 聚对苯二甲酸亚环己基亚甲基酯；
- 14) 聚苯硫醚；
- 15) polythalamide；
- 16) 聚甲基丙烯酸甲酯；
- 17) 聚砒；
- 18) 聚醚砒；
- 19) 聚苯砒；

- 20) 聚丙烯腈;
- 21) 聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯);
- 22) 聚酰胺;
- 23) 脲-甲醛缩聚物;
- 24) 聚苯乙烯;
- 25) 聚烯烃;
- 26) 聚乙烯醇缩丁醛;
- 27) 聚碳酸酯;
- 28) 聚氯乙烯;
- 29) 聚对苯二甲酸乙二酯;
- 30) 纤维素类, 包括乙基纤维素, 羟乙基纤维素, 羟丙基纤维素, 甲基纤维素, 醋酸纤维素, 羟丙基甲基纤维素, 羟丁基甲基纤维素, 羟乙基甲基纤维素, 乙基羟乙基纤维素, 黄原酸纤维素; 和它们的组合和共聚物。

### 粘合剂

粘合剂颗粒物是选取的化合物, 使其具有下述一种或多种性能: 在激活流体中的高溶解度, 低溶液粘度, 低吸水性, 和高粘合强度。粘合剂优选可高度溶于激活流体, 以确保其能快速而基本完全地结合在流体中。在与热塑性颗粒填充物和/或填充物颗粒混合之前, 精细研磨粘合剂, 以增加可用的表面积, 从而增加在流体中的溶解, 但是不能过细以致产生“结块”, “结块”是一种不理想的制品特征, 其中未被激活的粉末附加地粘结在部件外表面上, 从而导致差的表面清晰度。典型的粘合剂颗粒直径为约  $10\ \mu\text{m}$  ~ 约  $100\ \mu\text{m}$ 。粘合剂的低吸水性避免从空气中吸收过量湿气, 湿气也是不理想结块的原因之一。

某些实施方案中, 本发明的粘合剂是水溶性的, 即粘合剂溶于含水流体。适于用作本发明粘合剂的化合物可选自下面的非限制性组: 水溶性聚合物, 可碱性还原的树脂, 碳水化合物, 糖, 糖醇, 蛋白质, 和某些无机化合物。某些实施方案中, 优选低分子量的水溶性聚合物,

因为它们能更快地溶解,这归因于较小的分子能更快地扩散在溶液中。

合适的水溶性树脂包括:

- 1) 聚乙烯醇;
  - 2) 磺化聚酯聚合物;
  - 3) 磺化聚苯乙烯;
  - 4) 辛基丙烯酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯的共聚物;
  - 5) 丙烯酸酯/辛基丙烯酰胺的共聚物;
  - 6) 聚丙烯酸;
  - 7) 聚乙烯基吡咯烷酮;
  - 8) 苯乙烯化的聚丙烯酸;
  - 9) 聚环氧乙烷;
  - 10) 聚丙烯酸钠;
  - 11) 聚丙烯酸钠与马来酸的共聚物;
  - 12) 聚乙烯基吡咯烷酮与醋酸乙烯酯的共聚物;
  - 13) 丁基化的聚乙烯基吡咯烷酮; 和
  - 14) 聚乙烯醇与醋酸乙烯酯的共聚物;
  - 15) 淀粉;
  - 16) 改性淀粉;
  - 17) 阳离子淀粉;
  - 18) 预糊化的淀粉;
  - 19) 预糊化的改性淀粉;
  - 20) 预糊化的阳离子淀粉;
- 以及它们的组合和共聚物。

粘合剂可包括碳水化合物,如淀粉,纤维素,麦芽糖糊精,金合欢树胶,刺槐豆胶,预糊化的淀粉,酸改性淀粉,水解淀粉,羧甲基纤维素钠,藻酸钠,羟丙基纤维素,脱乙酰壳多糖,角叉菜胶,果胶,琼脂,胞外多糖胶,阿拉伯胶,黄原胶,藻酸丙二酯,瓜尔胶,和它们的组合。合适的糖和糖醇包括蔗糖,葡萄糖,果糖,乳糖,聚葡萄糖,山梨醇,木糖醇,环葡聚糖,和它们的组合。还可采用包括有机

酸的有机化合物，包括柠檬酸，琥珀酸，聚丙烯酸脲，和它们的组合。有机化合物还可包括蛋白质，如明胶，兔皮胶，大豆蛋白，和它们的组合。无机化合物包括石膏，膨润土，沉淀硅酸钠，无定形的沉淀二氧化硅，无定形的沉淀硅酸钙，无定形的沉淀硅酸镁，无定形的沉淀硅酸锂，含钠离子、锂离子、镁离子、和钙离子的两种或更多种的组合的无定形沉淀硅酸盐，盐，硅酸盐水泥，磷酸镁水泥，氯化镁水泥，含氧硫酸镁水泥，磷酸锌水泥，氧化锌-丁子香酚水泥，氢氧化铝，氢氧化镁，磷酸钙，沙，硅灰石，白云石，和它们的组合。

#### 作为粘合剂的热塑性物质

某些实施方案中，不需要单独组分来充当粘合剂。热塑性颗粒物可以和流体一起印刷，其中热塑性颗粒物至少微溶于该流体。可充当粘合剂的热塑性颗粒物实例包括：

- 1) 缩醛聚甲醛；
- 2) 聚交酯；
- 3) 聚乙烯；
- 4) 聚丙烯；
- 5) 乙烯醋酸乙烯酯；
- 6) 聚苯醚；
- 7) 乙烯与丙烯酸的共聚物；
- 8) 聚醚嵌段酰胺；
- 9) 聚偏二氟乙烯；
- 10) 聚醚酮；
- 11) 聚对苯二甲酸丁二酯；
- 12) 聚对苯二甲酸乙二酯；
- 13) 聚对苯二甲酸亚环己基亚甲基酯；
- 14) 聚苯硫醚；
- 15) polythalamide；
- 16) 聚甲基丙烯酸甲酯；

- 17) 聚砒;
- 18) 聚醚砒;
- 19) 聚苯砒;
- 20) 聚丙烯腈;
- 21) 聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯);
- 22) 聚酰胺;
- 23) 脲-甲醛的缩聚物;
- 24) 聚苯乙烯;
- 25) 聚烯烃;
- 26) 聚乙烯醇缩丁醛;
- 27) 聚碳酸酯;
- 28) 聚氯乙烯;
- 29) 聚对苯二甲酸乙二酯; 和
- 30) 纤维素类, 包括乙基纤维素, 羟乙基纤维素, 羟丙基纤维素, 甲基纤维素, 醋酸纤维素, 羟丙基甲基纤维素, 羟丁基甲基纤维素, 羟乙基甲基纤维素, 乙基羟乙基纤维素, 黄原酸纤维素; 和它们的组合和共聚物。

### 填充物

本发明的附加填充物不同于热塑性颗粒填充物, 它是选取的化合物, 使其具有在激活流体中的不溶解或极低溶解性、快速润湿、低吸水性、和高粘合强度的特征。该填充物为硬化组合物提供机械结构。微溶的填充物通常是有利的, 但是也可使用不溶的填充物。该填充物颗粒在施加激活流体之后粘合剂干燥/硬化时, 粘合在一起。填充物典型地包括颗粒尺寸分布的范围从约 100  $\mu\text{m}$  的实际最大直径到约 5  $\mu\text{m}$  的实际最小直径。通过在粉末中形成大孔, 使流体可以迅速迁移通过, 大的颗粒尺寸似乎能改善最终制品的质量, 从而允许生产更均质的材料。较小的颗粒尺寸用于增强制品的强度。因此, 颗粒尺寸的分布提供了二者的优点。

适于用作本发明填充物的化合物可选自各种通用的组，只要它们能满足前述溶解性、吸水性、粘合强度和溶液粘度的标准。填充物可以是无机的，例如氧化铝，钠钙玻璃，硼硅酸盐玻璃，二氧化硅，铝硅酸盐陶瓷，石灰石，石膏，膨润土，沉淀硅酸钠，无定形的沉淀二氧化硅，无定形的沉淀硅酸钙，无定形的沉淀硅酸镁，无定形的沉淀硅酸锂，含钠离子、锂离子、镁离子、和钙离子的两种或更多种的组合的无定形沉淀硅酸盐，盐，硅酸盐水泥，磷酸镁水泥，氯氧化镁水泥，含氧硫酸镁水泥，磷酸锌水泥，氧化锌-丁子香酚水泥，氢氧化铝，氢氧化镁，磷酸钙，沙，硅灰石，白云石，和它们的组合。另外，填充物可以有机的，例如碳水化合物，如淀粉，淀粉衍生物，纤维素，麦芽糖糊精，和它们的组合。通常，溶剂的选择确定了使用哪种填充物。在施加激活流体之前，填充物为固体，经选择以使得填充物在流体中的溶解度显著小于粘合剂在该流体中的溶解度。

有利地，含填充物的粉末组成具有高的吸收性能，从而能够吸收和保留渗透剂。

### 纤维

某些实施方案中，颗粒混合物可包括增强纤维或增强纤维质组分，它们的加入为最终制品提供了结构增强和结构整体性。颗粒物可包括很多平均直径为约  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  的颗粒。增强纤维的长度通常限制为约等于颗粒混合物层厚度的长度。增强纤维长度典型地为约  $60 \mu\text{m} \sim$  约  $200 \mu\text{m}$  长，其含量为总混合物的不超过约 50%，优选不超过 30%，最优选不超过约 20%。

本发明的增强纤维优选不溶于激活粘合剂的流体，或者比粘合剂显著更慢地溶于该流体。增强纤维可以选取相对刚硬的物质，以增加最终制品的机械增强和尺寸控制，同时不会使粉末难于铺展。为了促进增强纤维的润湿性，所选纤维可以有利地具有对溶剂的相对高亲和力。在一个实施方案中，纤维长度约等于层厚度，这提供了显著程度的机械增强。采用较长的纤维趋于对表面光洁度产生不利影响，而且

采用过多任意长度的纤维使得铺展粉末更加困难。适于增强本发明的纤维质材料包括但不限于纤维素，聚合纤维，陶瓷纤维，石墨纤维，玻璃纤维，和它们的组合。聚合纤维可以是纤维素和纤维素衍生物，或含最多 8 个碳原子的取代或未取代的、直链或支链的、烷基或烯烃的单体。具体的可用纤维质材料包括但不限于天然聚合物，改性天然聚合物，合成聚合物，陶瓷，纤维素纤维，碳化硅纤维，石墨纤维，硅铝酸盐纤维，聚丙烯纤维，玻璃纤维，聚酰胺短纤维，纤维素，人造丝，聚乙烯醇，和它们的组合。

某些实施方案中，可向填充物中加入稳定纤维，为最终制品提供尺寸稳定性，也略微增加制品的强度。当混合物中稳定纤维过量导致的摩擦力增加时，用逆向辊筒铺展颗粒混合物变得更加困难，减少了填充密度。因此，对稳定纤维数量和长度的限制增加了该混合物的填充密度，从而产生具有更大强度的最终部件。通常，将稳定纤维限制为少于增强纤维的大约一半长度，数量不超过总混合物的 50wt.%，优选不超过 40wt.%，最优选不超过约 30wt.%。最佳值可以用例如逆向辊筒通过常规的实验确定。

增强纤维和稳定纤维都可以是纤维素。纤维素的某些有用的性能使得它特别适于结合本发明使用，该性能为低毒性、生物可降解性、低成本和广泛长度范围的易获得性。

选择热塑性颗粒物、粘合剂、填充物和纤维时的进一步考虑取决于最终制品的理想性能。完成的制品的最终强度非显著地不依赖混合物颗粒之间的粘合剂接触质量，以及粘合剂硬化后物料中留有的空孔尺寸；这两种因素随着颗粒物的颗粒尺寸改变。通常，颗粒物的颗粒平均尺寸优选不大于层厚。颗粒尺寸分布增加了颗粒物的填充密度，这反过来又增加了制品强度和尺寸控制。

#### 加工助剂

用于三维印刷的加工助剂典型地是粉末物料体系的粘性液体组分。它可以是液体聚合物，或是具有低熔点的聚合物。优选地，它是

非含水的，因此不与水溶性粉末组分反应。通过疏松地结合粉末，加工助剂使得多层不会在铺展时移动。加工助剂还充当润湿剂，吸引流体并允许流体快速铺展。此外，加工助剂可以减少灰尘形成。可用作加工助剂的材料实例包括聚乙二醇，聚丙二醇（PPG），单月桂酸脱水山梨醇酯，单油酸脱水山梨醇酯，三油酸脱水山梨醇酯，聚山梨醇酯，聚（氧化乙烯）改性的硅氧烷，聚（氧化丙烯）改性的硅氧烷，次级的乙氧基化醇，乙氧基化的壬基酚，乙氧基化的辛基酚， $C_8 \sim C_{10}$  醇， $C_8 \sim C_{10}$  酸，聚（氧化乙烯）改性的炔二醇，香茅醇，乙氧基化的硅氧烷，辛酸乙二酯，癸酸乙二酯，2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇的乙氧基化衍生物，聚环氧乙烷单油酸脱水山梨醇酯，大豆油，矿物油，氟代烷基的聚环氧乙烷聚合物，三醋酸甘油酯，油醇，油酸，角鲨烯，角鲨烷，精油，酯，萜烯，油脂，蜡，丙二醇，乙二醇，甘油的  $C_8 \sim C_{10}$  单、双或三酯，脂肪酸，乙氧基化的脂肪酸，卵磷脂，改性卵磷脂，三丁酸甘油酯，硬脂酰乳酸钠，二乙酰酒石酸的单、双甘油酯，玉米糖浆，和它们的组合。

### 激活流体

选择本发明的流体，使之和混合物的各种颗粒物组分所需的上述溶解性程度相匹配。相对低的溶液粘度确保一旦粘合剂溶解在激活流体中，流体能快速迁移到粉末床中的位置，将热塑性填充物和增强物质粘合在一起。流体可以是含水或非含水的。含水流体含水优选 25% 或更多，更优选 40% 或更多，最优选 50% 或更多。非含水流体含水少于 25wt.%，更优选少于 10wt.%，最优选少于 1wt.%。

### 第一溶剂

流体可包括具有第一沸点的第一溶剂，粘合剂在该第一溶剂中有活性，且优选可溶于该溶剂。第一溶剂可适于通过溶解粘合剂颗粒物而激活粘合剂，还适于帮助流体的溶解。第一溶剂可以是非含水物质，乙醇，异丙醇，正丙醇，甲醇，正丁醇，二醇，酯，二醇醚，酮，芳

族化合物，脂族化合物，质子惰性的极性溶剂，萘烯，丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，乙烯基醚，氧杂环丁烷，环氧化合物，低分子量聚合物，碳酸酯，N-甲基吡咯烷酮，丙酮，甲乙酮，二元酯，乙酸乙酯，二甲亚砜，丁二酸二甲酯，和它们的组合。具有高沸点的适当溶剂适于溶解某些热塑性物质，当溶剂溶解时使热塑性颗粒粘结在一起，该溶剂的实例为：

1) N-甲基吡咯烷酮、丙酮、甲乙酮、二元酯和醋酸乙烯酯可用于溶解聚甲基丙烯酸甲酯；

2) 二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮和丙酮可用于溶解聚砜、聚醚砜和聚苯砜；和

3) 二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮和丙酮可用于溶解聚丙烯腈。

### 第二溶剂（湿润剂）

流体中可含有第二溶剂（湿润剂），其具有可能高于第一沸点的第二沸点，用于阻止流体从印刷后的材料中蒸发出去，并防止印刷头输送系统的干燥/堵塞。该第二溶剂可以与水可混溶，可以包括例如丁内酯，碳酸甘油酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯，丁二酸二甲酯，二甲亚砜，N-甲基吡咯烷酮，甘油，1,4-丁二醇，聚乙二醇，二甘醇丁醚，乙二醇，二甘醇，丙二醇，聚丙二醇，聚乙二醇醚，聚丙二醇醚，四甘醇醚，碳酸亚丁酯，戊二醇，己二醇，和它们的组合。

### 表面活性剂

所述流体中可加入表面活性剂，以减少流体的表面张力，从而帮助它滑出印刷头的喷嘴。表面活性剂可以是例如聚环氧乙烷改性的炔属二醇，次级的乙氧基化醇，乙氧基化的壬基酚，乙氧基化的硅氧烷，乙氧基化的氟化表面活性剂，四甲基癸炔二醇，乙氧基化的四甲基癸炔二醇，乙氧基化的四甲基十二碳炔二醇，聚醚改性的聚硅氧烷，乙氧基化的单月桂酸脱水山梨醇酯，辛基苯氧基聚乙氧基-聚丙氧基-丙醇，磺化脂肪酸，两性离子甜菜碱，二辛基磺化丁二酸钠，二甲基

月桂基丙烷磺酸铵，十二烷基硫酸钠，十二烷基苯磺酸钠，对甲苯磺酸钠，苯甲酸钠，苯磺酸钠，山梨酸钾，2-乙基己基磺酸钠，和它们的组合。

### 流变改进剂

所述流体中可加入流变改进剂以增加粘度，从而增加印刷头的效率并帮助印刷。可能的流变改进剂实例包括聚乙烯基吡咯烷酮，聚丙烯酰胺，聚环氧乙烷，憎水改性的乙氧基氨基甲酸酯，聚乙烯醇，聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸，聚丙烯酸的碱金属和铵盐，聚甲基丙烯酸的碱金属和铵盐，聚乙烯基吡咯烷酮与醋酸乙烯酯的共聚物，丁基化的聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯醇和醋酸乙烯酯的共聚物，聚丙烯酸与马来酸酐的共聚物，磺化聚苯乙烯，和它们的组合及共聚物。

### 胺

所述流体中可加入胺，以辅助溶解与水可混溶的粘合剂如水可溶的树脂。合适胺的实例包括单异丙醇胺，三乙胺，2-氨基-2-甲基-1-丙醇，1-氨基-2-丙醇，2-二甲基氨基-2-甲基-1-丙醇，N,N-二乙基乙醇胺，N-甲基二乙醇胺，N,N-二甲基乙醇胺，三乙醇胺，2-氨基乙醇，1-[双[3-(二甲基氨基)丙基]氨基]-2-丙醇，3-氨基-1-丙醇，2-(2-氨基乙基氨基)乙醇，三(羟甲基)氨基甲烷，2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇，2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇，二乙醇胺，1,3-双(二甲氨基)-2-丙醇，氢氧化铵，单乙醇胺，氨甲基丙醇，氨乙基乙醇胺，三异丙醇胺，聚氧化丙烯三胺，聚乙烯亚胺，和它们的组合。

### 用于激活微溶的热塑性颗粒物的流体

某些激活流体适于激活至少微溶热塑性颗粒物的粘合性能。这样的激活流体软化了固体颗粒的表面，从而使得该表面可以自身粘合。这些流体典型地是非含水、非卤代的流体，如醇，二醇，酯，二醇醚，酮，芳族化合物，脂族化合物，质子惰性的极性溶剂，萘烯，丙烯酸

酯，甲基丙烯酸酯，乙烯基醚，氧杂环丁烷，环氧化合物，低分子量聚合物，碳酸酯，和它们的组合。作为热塑性颗粒物的溶剂的某些激活流体可以在溶解热塑性物质之后，通过暴露给紫外光、可见光、热、或者电子束、或者它们的组合而被固化。

醇可包括至少一种下列物质：甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，和它们的组合。二醇可包括至少一种下列物质：乙二醇，二甘醇，丙二醇，聚乙二醇，丁二醇，戊二醇，己二醇，和它们的组合。

酯可包括至少一种下列物质：乙酸乙酯，乙酸丙二醇甲醚酯，乙酸戊酯，丁二酸二甲酯，戊二酸二甲酯，己二酸二甲酯，乙酸二甘醇一丁醚酯，乙酸正丙酯，乙酸异丙酯，乙酸异丁酯，乙酸正丁酯，乙酸叔丁酯，乙酸 2-乙基己酯，二乙酸乙二酯，丁二酸二乙酯，乳酸甲酯，乳酸乙酯，酒石酸二甲酯，酒石酸二乙酯，和它们的组合。二醇醚可包括至少一种下列物质：一缩二丙二醇甲醚，一缩二乙二醇丁醚，一缩二乙二醇一乙醚，丙二醇甲醚，乙二醇丙醚，和它们的组合。

酮可包括至少一种下列物质：丙酮，甲乙酮，甲基异丁基酮，甲基异丙基酮，甲基正丙基酮，甲基异戊基酮，甲基正戊基酮，二异丁基酮，和它们的组合。芳族化合物可包括至少一种下列物质：甲苯，二甲苯，苯酚，苯，苯乙烯，高闪点的芳族石脑油，和它们的组合。

脂族化合物可包括至少一种下列物质：己烷，庚烷，环己烷，和它们的组合。质子惰性的极性溶剂可包括至少一种下列物质：N-甲基吡咯烷酮，二甲亚砜，2-吡咯烷酮，丁内酯，和它们的组合。萜烯可包括柠檬烯。

丙烯酸酯可包括至少一种下列物质：烷氧基化的双官能团丙烯酸酯，丙烯酸 2-苯氧基乙酯，丙烯酸四氢糠酯，丙烯酸 2(2-乙氧基乙氧基)乙酯，二丙烯酸己二酯，丙氧基化的二丙烯酸新戊二酯，丙烯酸月桂酯，丙烯酸异癸酯，丙烯酸三癸酯，丙烯酸异冰片酯，二丙烯酸三丙二酯，丙烯酸十八烷酯，丙烯酸烯丙酯，丙烯酸异辛酯，丙烯酸己内酯，烷氧基化丙烯酸四氢糠酯，二丙烯酸丁二酯，二丙烯酸 1,3-丁二酯，二丙烯酸二乙二酯，二丙烯酸聚乙二酯，烷氧基化二丙烯酸

己二酯，烷氧基化的二丙烯酸环己烷二甲酯，二丙烯酸环己烷二甲酯，二丙烯酸二丙二醇酯，乙氧基化的二丙烯酸双酚 A 酯，二丙烯酸新戊二酯，烷氧基化的脂族二丙烯酸酯，三丙烯酸三甲基丙酯，三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯，乙氧基化的三丙烯酸三甲基丙酯，丙氧基化的三丙烯酸三甲基丙酯，丙氧基化的三丙烯酸甘油酯，四丙烯酸季戊四醇酯，三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸二三甲基丙酯，五丙烯酸二季戊四醇酯，乙氧基化的四丙烯酸季戊四醇酯，烷氧基化的丙烯酸壬基苯酚酯，和它们的组合。

甲基丙烯酸酯可包括至少一种下列物质：甲基丙烯酸 2-苯氧乙酯，甲基丙烯酸四氢糠酯，二甲基丙烯酸己二酯，甲基丙烯酸月桂酯，甲基丙烯酸异癸酯，甲基丙烯酸三癸酯，甲基丙烯酸异冰片酯，一甲基丙烯酸丙二酯，甲基丙烯酸十八烷酯，甲基丙烯酸烯丙酯，甲基丙烯酸异辛酯，二甲基丙烯酸丁二酯，二甲基丙烯酸 1,3-丁二酯，二甲基丙烯酸乙二酯，二甲基丙烯酸二乙二酯，二甲基丙烯酸三乙二酯，二甲基丙烯酸四乙二酯，二甲基丙烯酸聚乙二酯，二甲基丙烯酸环己烷二甲酯，二甲基丙烯酸二丙二酯，乙氧基化的二甲基丙烯酸双酚 A 酯，二甲基丙烯酸新戊二酯，三甲基丙烯酸三甲基丙酯，甲基丙烯酸甲氧聚乙二酯，烷氧基化的甲基丙烯酸壬基苯酚酯，乙氧基化的甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸烯丙酯，丙氧基化的甲基丙烯酸烯丙酯，和它们的组合。

乙烯基醚可包括至少一种下列物质：羟丁基乙烯基醚，三乙二醇二乙烯基醚，环己基二甲醇二乙烯基醚，碳酸亚丙酯的丙烯基醚，十二烷基乙烯基醚，环己烷甲醇一乙烯基醚，环己基乙烯基醚，二甘醇二乙烯基醚，2-乙基己基乙烯基醚，一缩二丙二醇二乙烯基醚，二缩三丙二醇二乙烯基醚，己二醇二乙烯基醚，十八烷基乙烯基醚，丁二醇二乙烯基醚，间苯二甲酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯，己二酸双[4-(乙烯氧基)丁基]酯，和它们的组合。

氧杂环丁烷可包括至少一种下列物质：3-乙基-3-羟甲基-氧杂环丁烷，1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯，和它们的组

合。环氧化合物可包括至少一种下列物质：3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯，己二酸双-(3,4-环氧环己基)酯，一氧化柠檬烯，1,2-环氧十六烷，和它们的组合。低分子量聚合物可包括聚乙烯亚胺。碳酸酯可包括碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚丁酯，碳酸甘油酯，和它们的组合。

这些激活流体中的某些是反应性单体，充当热塑性颗粒物的溶剂。第一步，激活流体可以溶解热塑性物质，并渗入该热塑性物质。此行为可通过选择含单体的激活流体而得以促进，该单体的 Hansen 溶解度参数和热塑性颗粒物的 Hansen 溶解度参数匹配。Hansen 溶解度参数是定量值，其描述流体的溶解能力行为和热塑性物质的溶解度特征。第二步，可通过自由基引发机制、阳离子引发机制或二者的组合，进一步固化激活流体的单体。诸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基醚、氧杂环丁烷、环氧化合物及其组合的流体是典型的反应性单体，它也能够充当溶剂。充当溶剂，而且在溶剂溶解时，适于溶解某些热塑性物质，并渗入热塑性颗粒中以使热塑性颗粒粘结在一起的单体的实例是：

- 1) 二丙烯酸己二酯——可溶解聚碳酸酯、聚苯乙烯和聚对苯二甲酸乙二酯。
- 2) 己二醇二乙烯基醚——可溶解聚苯乙烯。
- 3) 双酚 A 的二缩水甘油醚——可溶剂聚砜或聚醚砜。

单体溶解并渗入热塑性颗粒物之后，随后通过自由基引发（单体属于丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，或乙烯基化合物族的情况下）、阳离子引发（单体属于环氧化合物和氧杂环丁烷族的情况下）使之固化。乙烯基醚族的单体可通过自由基或阳离子引发固化。使渗入热塑性颗粒物内的单体固化产生互穿聚合物网络（IPN）。IPN 是指两种或多种组分的聚合物网络，它们在彼此的邻近存在下聚合和/或交联。优选地，这样的聚合体系包括两种或多种网络聚合物，它们在某一程度上互相渗入彼此，连接而非化学键合，从而除非打破化学键，否则不能分离开它们。在热塑性颗粒物和聚合的单体之间形成 IPN 使得能够更好地

粘结，而且提供了最终制品的增强韧性。

表 1 给出一组优选物料的总结，该物料用于包含热塑性物质和粘合剂的颗粒混合物，而且用于激活流体。表 2 给出两个优选物料实施例的总结，该物料用于适合在接触激活流体时粘结在一起的热塑性物料，而且用于激活流体。

表 1

组分	优选化合物	可接受的组成范围 (wt.%)	优选组成 (wt.%)	颗粒尺寸范围 ( $\mu\text{m}$ )
颗粒混合物				
热塑性物质	聚甲基丙烯酸甲酯	50~100%	74.4	10~100
粘合剂	辛基丙烯酸酰胺/丙烯酸酯/甲基丙烯酸丁氨基乙酯的共聚物	0~30%	15	10~100
填充物	氧化铝	0~20%	10	5~100
加工助剂	脱水山梨醇三油酸酯 石蜡	0~2%	0.07 0.03	
纤维 -增强 -稳定	聚酰胺短纤维	0~5%	0.5	50~180
流 体				
水	水	50~80%	77.9	
第一溶剂	乙醇	0~25%	16	
第二溶剂	二甲亚砜	0~25%	1	
表面活性剂	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二 醇的 乙氧基化物	0~2%	0.1	
流变改进剂	聚乙烯基吡咯烷酮	0~5%	0.5%	
胺	一异丙醇胺	0~15%	5%	

表 2

组分	优选化合物	可接受的组成范围 (wt.%)	优选组成 (wt.%)	颗粒尺寸范围 ( $\mu\text{m}$ )
<u>实施例 1</u> 颗粒混合物				
热塑性物质	聚甲基丙烯酸甲酯	50 ~ 100 %	88.9	10 ~ 100
填充物	氧化铝	0 ~ 20 %	10	5 ~ 100
加工助剂	脱水山梨醇三油酸酯 石蜡	0 ~ 2 %	0.07 0.03	
纤维 - 增强 - 稳定	聚酰胺短纤维	0 ~ 5 %	1.0	50 ~ 180
<u>流 体</u>				
第一溶剂	丁二酸二甲酯	100 %	100 %	

<u>实施例 2</u> 颗粒混合物				
热塑性物质	聚乙烯醇缩丁醛	50 ~ 100 %	98.9	10 ~ 100
加工助剂	脱水山梨醇三油酸酯 石蜡	0 ~ 2 %	0.07 0.03	
纤维 - 增强 - 稳定	聚酰胺短纤维	0 ~ 5 %	1.0	50 ~ 180
<u>流 体</u>				
第一溶剂	甲醇	100 %	100 %	

组分	优选化合物	可接受的组成范围 (wt.%)	优选组成 (wt.%)	颗粒尺寸范围 ( $\mu\text{m}$ )
<u>实施例 3</u> 颗粒混合物				
热塑性物质	聚酰胺 12	20 ~ 50 %	30 %	10 ~ 100
无机粘合剂	石膏	50 ~ 80 %	65 %	5 ~ 100
有机粘合剂	麦芽糖糊精	0 ~ 10 %	5 %	10 ~ 100
<u>流 体</u>				
第一溶剂	水	80 ~ 100 %	94.9 %	
第二溶剂	甘油	0 ~ 10 %	5 %	
表面活性剂	2, 4, 7, 9-四甲基-5-癸炔 -4, 7-二醇的 乙氧基化物	0 ~ 1 %	0.1 %	

### 流量强化剂

所述流体可包括加工助剂，如流量强化剂。流量强化剂可具有某些湿润性能，但主要还是调节流体的水动力学性能或润湿特性，以使印刷头输送的流体体积最大化。流量强化被认为是一种粘弹现象，其增加了流体流量，允许印刷更厚的层，从而允许更迅速地构建最终制品。优选的组合物通过减少流体和喷头壁之间的摩擦，或者通过减少流体粘度，从而增加流体流量，其包括二乙酸乙二酯，山梨酸钾，和硫酸铝钾。其它适于用作流量强化剂的化合物可选自下列非限制性组：异丙醇，乙二醇一丁醚，二乙二醇一丁醚，月桂基二甲基丙烷磺酸铵，三乙酸甘油酯，乙酰乙酸乙酯，和包括分子量约 30,000 单位的聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙二醇、聚丙烯酸和聚丙烯酸钠的水溶性聚合物。对诸如聚丙烯酸钠的离子聚合物而言，流量的增加随 pH 变化。

### 染料和颜料

本发明的流体优选含有染料或颜料，从而为操作者在构建制品时提供视觉帮助。染料或颜料提供了激活和未被激活粉末之间的差异，使得操作者构建制品时能控制印刷层。染料或颜料包括但不限于萘酚蓝黑，刚果红，以及诸如铜酞菁和炭黑的阳离子表面改性的有机颜料的分散体。与所述流体相容的大量其它染料和颜料为本领域熟练技术人员所公知。

本发明的物料和方法提供了大量较之现有三维印刷法的优点。本发明所用物料便宜，允许生产具有优异表面光洁度的坚固而薄壁的制品。此外，激活流体可含有具有高沸点的组分，防止了印刷头的喷头过早干燥。

本发明方法所用的设备可靠、便宜、易于维护，使之理想地适用于办公室环境中。本发明所用的物料与喷墨技术高度相容。这样，需要较少的设备维护，增加了设备的可靠性。因此，本发明的方法包括比现有技术方法更短的构建时间和更少的劳动强度。

本领域的熟练技术人员易于理解，这里所列的所有参数都是示例

---

性的，实际参数取决于本发明方法和物料应用的具体用途。因此，应当理解，前述实施方案仅作为示例提出，在所附权利要求书及其等同物的范围内，本发明可不同于前面具体所述而实施。

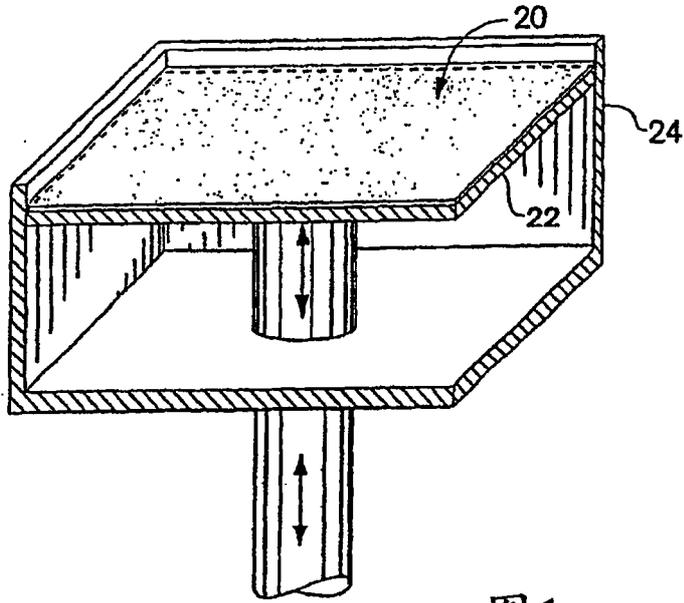


图1

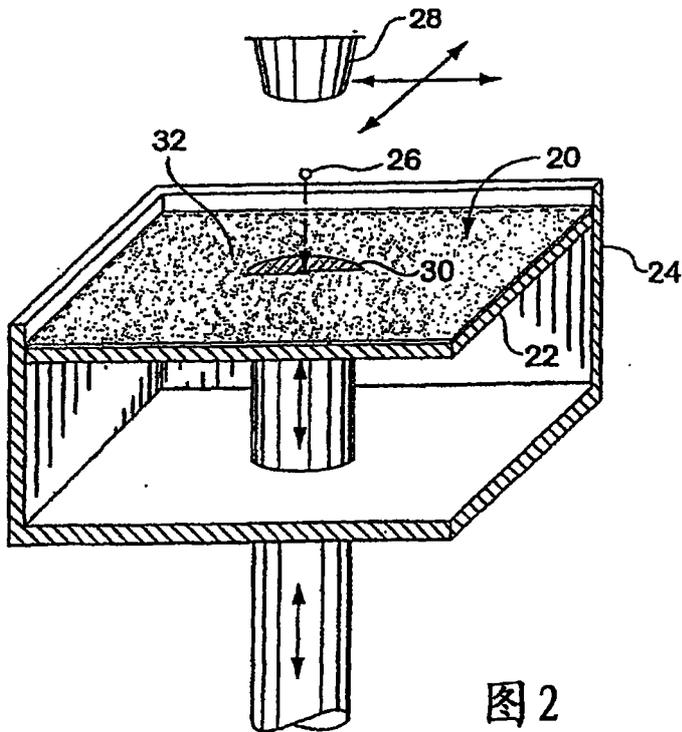


图2

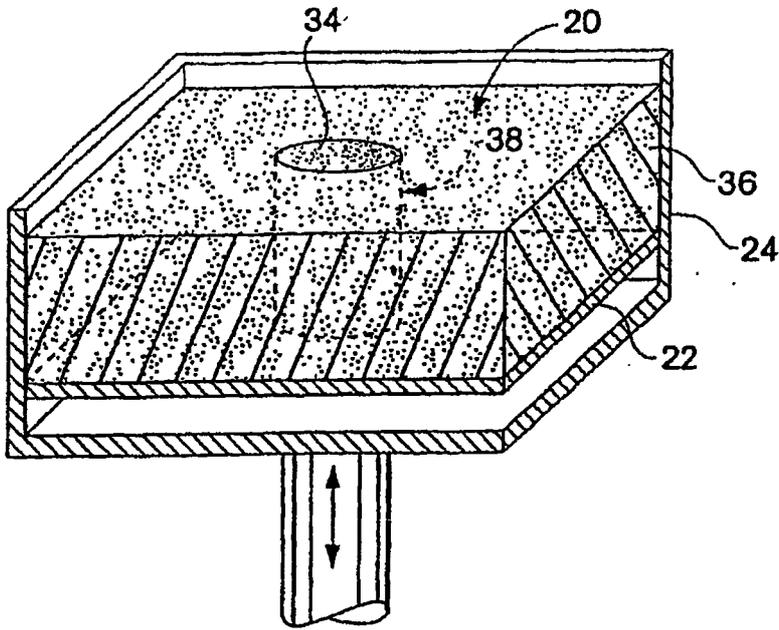


图 3

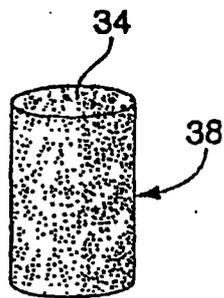


图 4