



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108290345 A

(43)申请公布日 2018.07.17

(21)申请号 201680066720.5

马尔维卡·比哈里

(22)申请日 2016.12.08

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240

(30)优先权数据

62/266,024 2015.12.11 US

代理人 张英 沈敬亭

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.05.15

(51)Int.Cl.

*B29C 64/106*(2017.01)

*B33Y 10/00*(2015.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/065498 2016.12.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/100388 EN 2017.06.15

(71)申请人 沙特基础工业全球技术有限公司

地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72)发明人 拉克希米坎特·苏里亚坎特·波沃  
尔

萨蒂什·库马尔·加加尔

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

用于改善层间粘附力的增材制造方法

(57)摘要

一种制造制品的方法,所述方法包括以预设图案形成聚合物组合物的多个层,其中多个层包含相同聚合物组合物,并且至少两个邻近层包含在第一温度A下挤出的第一层;和在第二温度B下在第一层上挤出的第二层,其中第一和第二温度A和B相差至少5°C;以及熔合多个层以提供制品。还公开了通过上述方法制造的制品。

1. 一种制造制品的方法,所述方法包括:

以预设图案熔融挤出包含聚合物组合物的多个层,所述多个层的至少两个邻近层包含,其中多个层包含相同聚合物,以及

在第一温度A下挤出的第一层;和

在第二温度B下在所述第一层上挤出的第二层,其中所述第一温度A和所述第二温度B相差至少5°C;以及

熔合所述多个层以提供所述制品。

2. 根据权利要求1所述的方法,还包括在(1+n)个不同温度C(1)至C(1+n)下熔融挤出多个层的(1+n)个附加层,其中n为0、1、或大于1;并且(1+n)个不同温度的每一个与温度A、温度B和彼此相差至少5°C。

3. 根据权利要求1所述的方法,包括在温度序列(A<sub>p</sub>B<sub>q</sub>)<sub>x</sub>下熔融挤出包含相同聚合物组合物的多个层,其中

p是在温度A下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选1至5;

q是在温度B下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选为1至5;并且

x是序列重复的次数并且是至少1,优选地其中(p+q)\*x是所述制品中的层的总数的至少1%,至少10%,至少25%,至少50%,至少80%,或至少90%。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中p和q各自为1。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中p和q不相同。

6. 根据权利要求2所述的方法,其中在温度序列(A<sub>p</sub>B<sub>q</sub>)<sub>x</sub>中,x大于1,并且p的值变化,或者q的值变化,或者p的值和q的值二者都变化。

7. 根据权利要求1至6中任一项或多项所述的方法,包括熔融挤出多个层,其中至少一层在温度C(1)下被挤出,其中所述温度C(1)从所述第一温度A和所述第二温度B变化至少5°C。

8. 根据权利要求7所述的方法,包括在温度序列(A<sub>p</sub>B<sub>q</sub>C(1)<sub>r</sub>)<sub>y</sub>下熔融挤出所述多个层,其中

p是在温度A下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选1至5,

q是在温度B下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选为1至5,

r是在温度C(1)下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选为1至5,并且

y是序列重复的次数,优选地其中(p+q+r)\*y是所述制品中的层的总数的至少1%,至少10%,至少25%,至少50%,至少80%,或至少90%。

9. 根据权利要求7所述的方法,包括在温度序列(A<sub>p</sub>B<sub>q</sub>C(1)<sub>r</sub>B<sub>q</sub>)<sub>y</sub>下熔融挤出多个层,其中温度B高于温度A且低于温度C(1),或温度B低于温度A且高于温度C(1)。

10. 根据权利要求1至9中任一项或多项所述的方法,包括在四个或更多个不同温度下熔融挤出多个层,其中每个温度与至少一个其他温度变化至少5°C。

11. 根据权利要求1至10中任一项或多项所述的方法,其中每个温度与至少一个其他温度相差5至100℃,或者5至50℃,或者5至30℃。

12. 根据权利要求1至11中任一项或多项所述的方法,其中在相同温度下挤出的每个层通过相同的喷嘴挤出,并且在不同温度下挤出的每个层通过不同的喷嘴挤出。

13. 根据权利要求1至12中任一项或多项所述的方法,其中

所述聚合物组合物包括聚缩醛、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、聚芳酯、聚芳醚、聚芳硫醚、聚苯并噁唑、聚碳酸酯、聚酯、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、聚醚酮酮、聚醚酮、聚醚砜、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚苯酐、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚苯乙烯、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚硫酸酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯醚、聚乙烯醚、聚乙烯卤化物、聚乙烯酮、聚偏二氟乙烯、聚乙烯芳族化合物、聚砜、聚亚芳基砜、聚芳醚酮、聚乳酸、聚乙醇酸、聚-3-羟基丁酸酯、聚羟基链烷酸酯、热塑性淀粉、纤维素酯、或包含前述聚合物组合物中的至少一种的组合。

14. 根据权利要求1至13中任一项或多项所述的方法,其中所述聚合物组合物包括聚苯乙烯、聚(苯醚)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、苯乙烯-丙烯腈、聚(环氧乙烷)、表氯醇聚合物、聚碳酸酯均聚物、共聚碳酸酯、聚(酯-碳酸酯)、聚(碳酸酯-硅氧烷)、聚(碳酸酯-酯-硅氧烷)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、或包含前述聚合物中的至少一种的组合。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中熔融挤出多个层包括熔融挤出包含构建材料的多个层和熔融挤出包含支撑材料的多个层。

16. 根据权利要求1至15中任一项所述的方法,其中在过程中使用的最高温度下将在构建表面或打印垫上挤出的第一层挤出。

17. 根据权利要求1至16中任一项所述的方法,其中在一定温度下将在构建表面或打印垫上挤出的第一层挤出,所述温度在打印过程期间产生足以防止在所述打印过程期间与所述构建表面或所述打印垫脱离的部件与所述构建表面或所述打印垫的结合。

18. 根据权利要求1至17中任一项或多项所述的方法,其中与在相同温度下挤出的邻近层相比,在不同温度下挤出的至少两个邻近层具有改善的层间粘附力,其中通过搭接剪切试验测定的,所述改进为至少10%。

19. 一种通过权利要求1至18中任一项或多项所述的方法制造的制品。

20. 一种制品,包括:

包含聚合物组合物的多个熔融挤出层,其中至少两个邻近层包含

具有第一熔融温度A的第一层;和

具有第二熔融温度B的在所述第一层上的第二层,其中所述第一温度A和所述第二温度B相差至少5℃。

## 用于改善层间粘附力的增材制造方法

### 背景技术

[0001] 增材制造(additive manufacturing) (在本领域中还称为“三维”或“3D”打印) 是通过形成多个熔合层来制造三维物体的方法。两个邻近熔合层之间的层间粘附力(interlayer adhesion) 在某些应用中是关键参数,因为它可能影响多种性能,例如机械强度。如果三维物体不具备期望的机械强度,则例如它可能会限制这种物体的承载能力(load-bearing ability)。因此,本领域仍需要生产具有改善的层间粘附力的物体的增材制造方法。

### 发明内容

[0002] 一种制造制品的方法包括:以预设图案熔融挤出包含聚合物组合物的多个层,其中多个层包含相同聚合物,并且多个层的至少两个邻近层包含在第一温度A下挤出的第一层;和在第二温度B下在第一层上挤出的第二层,其中第一和第二温度A和B相差至少5°C;以及熔合多个层以提供制品。

[0003] 本文还描述了通过上述方法生产的制品。

[0004] 制品包含多个包含聚合物组合物的熔融挤出层,其中至少两个邻近层包含具有第一熔融温度A的第一层;和具有第二熔融温度B的在第一层上的第二层,其中第一和第二温度A和B相差至少5°C。

[0005] 上述和其他特征由以下详细描述、实施例和权利要求举例说明。

### 具体实施方式

[0006] 本文公开了基于相同聚合物组合物的多个层的熔融挤出的增材制造方法。具体地,包含相同聚合物组合物的至少两个邻近层在相差至少5°C的温度下挤出。在优选的实施方案中,多个层在选定的重复温度序列中在相差至少5°C的温度下被挤出以提供制品中期望的层间粘附力。这些方法可具有一个或多个以下优点。例如,与在相同温度下挤出的相同熔合层相比,熔合层可具有改善的层间粘附力。改善的层间粘附力可导致改善的机械性能,例如制品的拉伸模量、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲模量和弯曲强度。可将通过这些方法形成的制品用于日益苛刻的应用。使用不同的挤出温度可以进一步最小化聚合物组合物在制品形成期间的热降解或氧化降解。使用不同的挤出温度也可允许改进的表面美观性,例如通过在产生或多或少的光泽度的表面,或更光滑或更粗糙的表面的温度下挤出外层。

[0007] 使用如本文所述的温度序列的另外优点是熔合层的层间粘附力可以通过在层的沉积期间调节温度序列来微调。例如,制品的一部分可以使用产生优化性质(例如,最大拉伸强度)的温度序列来形成,而制品的另一部分可以形成以平衡两种性质(例如,拉伸强度和氧化降解)。可使用一个或多个温度序列来挤出用于形成制品的所有层,或者可使用一个或多个温度序列来挤出制品的仅一些层。该过程所提供的灵活性可提供具有针对特定应用优化的性质的制品。与使用不同聚合物或不同聚合物组合物来调整制品的性质相比,使用相同聚合物提供更有效的方法。

[0008] 在具体实施方案中,邻近层之间的层间粘附力(也称为层间粘结(interlayer bonding)或界面强度(interfacial strength))得到改善。层间粘附力可定义为分离两个邻近层所需的力。可以通过适于测定层间粘附力的试验(例如,通过搭接剪切试验(lap shear test))测定层间粘附力。搭接剪切试验是一种可用于预测3D打印物体的层间粘附力的定性粘附力测试方法。将聚合物组合物模塑成厚度为1mm的燃烧棒。将相同或不同聚合物组合物的两个燃烧棒夹在一起并置于比聚合物组合物的玻璃化转变温度高3-5°C的温度下的烘箱中。可替代地,在通过增材制造形成为邻近层时可以在粘附在一起的燃烧棒上进行测试。在冷却燃烧棒之后,粘附力表征如下:

[0009] i. 弱,对于可以用手轻松拉开的燃烧棒,

[0010] ii. 中等,对于焊接的燃烧棒(由于上述热处理),但仍然可用手拉开,使燃烧棒保持完好,和

[0011] iii. 强,对于完全焊接的燃烧棒(由于上述热处理),并且不能被拉开而不断裂。

[0012] 如上所述,在预设温度序列中挤出相同聚合物组合物的多个层。如本文所用,关于温度序列中的层数使用“多个层”,而“多个层”用于指用于形成制品的层的总数。温度序列中的层数为至少两层,并且可以最高达用于形成制品的层的总数。然而,层数通常较少,并取决于所选择的特定温度序列。例如,每个序列的层数可以是2至200,或者2至100,或者2至50,或者2至20,或者2至10。在一些实施方案中,多个层包括2、3、4、5或6层。

[0013] 如本文所用,“层”是常规的术语,其包括具有至少预定厚度的任何规则或不规则的形状。在一些实施方案中,二维的尺寸和配置是预定的,并且在一些实施方案中,层的所有三维的尺寸和形状是预定的。依赖于增材制造方法,各层的厚度可以变化很大。在一些实施方案中,所形成的每个层的厚度不同于先前的或随后的层。在一些实施方案中,每个层的厚度是相同的。在一些实施方案中,形成的每个层的厚度为0.5毫米(mm)至5mm。

[0014] 如本文所用,“相同”的温度相差小于5°C。“不同”的温度相差至少5°C。

[0015] 在该方法中,第一层在第一温度A下被挤出;并且第二层在第二温度B下在第一层上挤出。如本文所用,“在...上挤出”和“邻近”意指两层彼此直接接触,并且不存在中间层。选择温度顺序以提供期望的层间粘附力和制品的其他期望性质。在使用第一温度A和第二温度B的交替序列的情况下,温度序列可以表示为 $(AB)_x$ ,其中x是序列重复的次数并且为至少1。可使用基于温度A和B的其他温度序列,例如可以表示为 $(A_2B_2)_x$ 的序列AABBAABB,或可以表示为 $(A_3B_2)_x$ 的AAABB,或可以表示为 $(AB_3)_x$ 的ABBB。因此,在一个实施方案中,该方法包括在温度序列 $(A_pB_q)_x$ 下熔融挤出包含相同聚合物组合物的多个层,其中p是在温度A下挤出的邻近层的数,并且q是在温度B下挤出的邻近层的数。变量p和q可以相同或不同。在一些实施方案中,变量p和q各自独立地为1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选为1至5。此外,在上式中,x为至少1。

[0016] 可使用给定的温度顺序挤出用于形成制品的多个层的全部或部分。在一些实施方案中,使用温度序列如序列AB形成制品的所有多个层。在其他实施方案中,使用温度序列来形成制品中的一部分层。温度序列可用于改变制品的区域中的制品的性质,例如为该区域提供增加的拉伸模量或弯曲模量。使用温度序列形成的层数可由式 $(p+q)*x$ 表示。在一些实施方案中, $(p+q)*x$ 为制品中的层的总数的至少1%、至少10%、至少25%、至少50%、至少80%或至少90%。可替代地,如上所述, $(p+q)*x$ 可以是制品中的层的总数。

[0017] 仍在其他实施方案中,可使用两个或多个不同的温度序列来形成制品。例如,可使用序列  $(AB)_{x1}$  来形成制品的一个部分的层,并且可使用序列  $(A_2B)_{x2}$  来形成制品的不同部分的层。由每个序列形成的多个层可以彼此邻近,或者可以由在单一温度下形成的其他层分开,例如在温度A或B或第三不同温度下形成的多个层。

[0018] 在一些实施方案中,在第二层上挤出一个或多个附加层。如上所述,附加层可以在单一温度下形成,或者附加层可以形成为温度序列的一部分。因此,该方法可进一步包括在  $(1+n)$  温度C(1)至C(1+n)下熔融挤出1+n个附加层,其中n为0或1,或大于1,最高达比制品中的层的总数少2。当n为0时,为了方便起见,在本文中可被称为“C”或“C1”的温度C(1)下将一个附加层(第三层)挤出到第二层上。当n为1时,存在两个附加层(第三和第四层),其中将第三层在温度C(1)下挤出在第二层上,并且将第四层在温度C(2)(或“C2”)下挤出在第三层上。当n为2时,存在三个附加层(第三、第四和第五层),其中将第三层在温度C(1)下挤出在第二层上,将第四层在温度C(2)下挤出在第三层上,并将第五层在温度C(3)下挤出在第四层上等。在一些实施方案中,n是0、1、2、3或4。在按顺序使用三种不同的挤出温度的情况下,其中A是第一挤出温度,B是与温度A相差至少5°C的第二挤出温度,并且C是与A和B二者相差至少5°C的第三挤出温度,邻近层可在可以表示为  $(ABC)_y$  或  $(A_pB_qC(1)_r)_y$  的序列  $ABCABC\cdots$  中的温度下挤出,其中p是1,q是1,并且y是在形成制品期间序列重复的次数。

[0019] 因此,在一些实施方案中,该方法包括在温度序列  $(A_pB_qC(1)_r\cdots C(1+n)_z)_y$  下熔融挤出多个层,其中n是除温度C(1)之外的使用的附加温度的数量,p是在温度A下挤出的邻近层的数量,q是在温度B下挤出的邻近层的数量,r是在温度C(1)下挤出的邻近层的数量,z是在C(1+n)温度下挤出的层的数量。p、q、r和z中的每一个可以相同或不同。在一些实施方案中,p、q、R和z各自独立地为1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选为1至5。变量y是序列重复的次数。优选地,  $(p+q+r+\cdots+z)*y$  为制品中的层的总数的至少1%、至少10%、至少25%、至少50%、至少80%或至少90%。

[0020] 第一温度A、第二温度B和任何附加温度C(1)  $\cdots$  C(1+n)各自相差至少5°C。温度的最大差异取决于温度序列中的层数和所用的特定聚合物,特别是其流动性质。在一些实施方案中,温度A、B、C(1)和每个C(1+n)中的每一个相差相同的量。在其他实施方案中,A、B、C(1)和每个C(1+n)之间的温差变化。温差可以是5至100°C,5至50°C或5至30°C。例如,在序列  $(ABC)_y$  中,第一聚碳酸酯层可以在250至290°C下熔融挤出,第二聚碳酸酯层可以在比第一聚碳酸酯层高5至40°C的温度下熔融挤出,并且第三聚碳酸酯层可以在比第二聚碳酸酯层高5至40°C的温度下挤出。在半结晶聚合物及其共混物的情况下,邻近层的挤出温度的差异可以在5至30°C的范围内,其可以基于材料的熔体流动性质进行调整。应该理解,诸如A、B和C的温度指定顺序并不意味着温度的升高或降低顺序。例如,A、B或C中的任何一个可以是最高温度、中等温度或最低温度。例如,第一聚碳酸酯层可以在250至290°C的温度A下熔融挤出,第二聚碳酸酯层可以在比第一聚碳酸酯层低5至40°C的温度B下熔融挤出,并且第三聚碳酸酯层可以在比第二聚碳酸酯层低5至40°C的温度C下挤出。

[0021] 除了上面描述的简单序列之外,可以使用更复杂的序列来获得期望的性质。

[0022] 可以使用的温度序列的一些实例包括

[0023]  $([A_pB_q]_gC1_r)_y$  或

[0024]  $(A_p[B_qC1_r]_g)_y$

[0025] 其中变量 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 和 $y$ 如上所定义,并且每个 $g$ 相同或不同,并且是子序列 $[A_pB_q]$ 或 $[B_qC1_r]$ 重复的次数,并且为至少2,例如2至30,2至20,2至10或2至5。

[0026] 可以使用的序列的其他实例包括

[0027]  $(A_pB_{q1}C1_rB_{q2})_y$

[0028]  $([A_pB_{q1}]_gC1_rB_{q2})_y$

[0029]  $(A_p[B_{q1}C1_r]_gB_{q2})_y$

[0030]  $(A_pB_{q1}[C1_rB_{q2}]_g)_y$

[0031]  $([A_pB_{q1}C1_r]_gB_{q2})_y$

[0032]  $(A_p[B_{q1}C1_rB_{q2}]_g)_y$ ,或

[0033]  $([A_pB_{q1}]_{g1}[C1_rB_{q2}]_{g2})_y$ ,

[0034] 其中变量 $p$ 、 $r$ 、 $g$ 和 $y$ 如上所定义, $q1$ 和 $q2$ 相同或不同,且 $q1+q2$ 是在温度 $B$ 下沉积的层的总数;并且每个 $g$ 、 $g1$ 和 $g2$ 相同或不同,并且是每个子序列重复的次数,并且是至少2,例如2至30,2至20,2至10或2至5。

[0035] 还有其他实例包括

[0036]  $(A_{p1}B_qA_{p2}C1_r)_y$ .

[0037]  $([A_{p1}B_q]_gA_{p2}C1_r)_y$

[0038]  $(A_{p1}[B_qA_{p2}]_gC1_r)_y$

[0039]  $(A_{p1}B_q[A_{p2}C1_r]_g)_y$

[0040]  $([A_{p1}B_qA_{p2}]_gC1_r)_y$

[0041]  $(A_{p1}[B_qA_{p2}C1_r]_g)_y$ ,或

[0042]  $([A_{p1}B_q]_{g1}[A_{p2}C1_r]_{g2})_y$ ,

[0043] 其中变量 $q$ 、 $r$ 、 $g$ 、 $g1$ 、 $g2$ 和 $y$ 如上所定义, $p1$ 和 $p2$ 可以相同或不同,并且 $p1+p2$ 是在温度 $A$ 下沉积的层的总数。

[0044] 还有其他实例包括

[0045]  $(A_pB_qC1_r1[B_qC2_s]_g)_y$ ,或

[0046]  $(A_pB_qC1_r[B_sC2_sA_q]_g)_y$ ,或

[0047]  $(A_pB_qC1_r[B_sC2_sB_q]_g)_y$ ,或

[0048]  $(A_pB_qC1_s[B_qA_t]_g)_y$ ,或

[0049]  $(A_pB_qC1_r[B_qA_tB_q]_g)_y$ ,或

[0050]  $(A_pB_qC1_r[B_qA_tC2_s]_g)_y$ ,

[0051] 其中变量 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、 $s$ 、 $g$ 和 $y$ 如上所定义,并且 $u$ 是在温度 $C2$ 下沉积的层数。

[0052] 如上所述,选择温度序列和特定温度以提供期望的层间粘附力和制品的其他期望性质。例如,并且不受理论的束缚,认为在较高温度下挤出的聚合物层可以具有与邻近层改进的层间粘附力,但是由于较高的挤出温度也可能更容易热氧化或降解。因此,在 $A < B$ 的情况下,在一些实施方案中,诸如其中 $p < q$ 的 $(A_pB_q)_x$ 的序列可以显著改善层间粘附力,并且仍然具有可接受的热降解;诸如 $(AB)_x$ 的序列可以优化层间粘附力和热降解之间的平衡;且诸如其中 $p > q$ 的 $(A_pB_q)_x$ 的序列可以具有改善的层间粘附力,而不显著增加热降解。在前述实例中,可以使用的特定序列包括 $(A_2B)_x$ 、 $(A_3B_q)_x$ 、 $(A_4B)_x$ 、 $(A_5B)_x$ 、 $(AB)_x$ 、 $(AB_2)_x$ 、 $(AB_3)_x$ 、 $(A_2B_4)_x$ 和 $(AB_5)_x$ 。

[0053] 在其他实施方案中,可以使用温度梯度来获得改善的物理性质。当 $A < B < C_1 < C_2$ 时,这种类型的序列包括 $(A_p B_{q_1} C_r B_{q_2})_y$ 和 $(A_p B_{q_1} C_1 r C_2 q_1 C_1 r B_{q_2})_y$ 。再次,可以调节在每个温度下沉积的层的数量以获得期望的性能,例如在一些实施方案中,通过增加在较低温度(A)下沉积的层的分数(fraction)以保持良好的热降解,例如, $(A_p B_{q_1} C_r B_{q_2})_y$ ,其中 $p > q_1, r$ 和 $q_2$ ,或 $([A_p B_{q_1}]_g C_r B_{q_2})_y$ ,其中 $r = p = q_1 = q_2$ 。在一些实施方案中,通过使用大致相等的分数可以获得平衡的特性,例如 $(A_p B_{q_1} C_r B_{q_2})_y$ ,其中 $p = q_1 = r = q_2$ 。在一些实施方案中,可以通过增加在较高温度下沉积的层的分数来获得显著改善的热粘附力,例如 $(A_p B_{q_1} C_1 r B_{q_2})_y$ ,其中 $r > p + q_1 + q_2$ ,或 $(A_p [B_{q_1} C_1 r]_g B_{q_2})_y$ ,其中 $p = q_1 = r = q_2$ 。在前述实例中,可以使用的特定序列包括 $(A_3 B C B)_y$ 、 $(A_2 B C B)_y$ 、 $([A B]_2 C B)_y$ 、 $(A_2 B_2 C B_2)_y$ 、 $(A B_2 C B_2)_y$ 、 $(A B C B)_y$ 、 $(A B_2 C_2 B_2)_y$ 、 $(A B C_2 B)_y$ 、 $(A B C_3 B)_y$ 和 $(A [B C]_2 B)_y$ 。

[0054] 在 $A < B < C_1$ 的情况下可以使用的还其他特定序列包括式 $(A_{p_1} B_{q_1} C_{r_1} B_{q_2} A_{p_2} C_{r_2})_y$ 或 $(A_{p_1} C_{r_1} B_{q_1} C_{r_2} B_{q_2} C_{r_2})_y$ 的序列,其中在每个式中每个 $p_1, q_1, r_1, p_2, q_2$ 和 $r_2$ 相同或不同,并且为1至30,1至20,1至10,或1至4,或1至2。这种类型的具体式包括 $(A B_2 C B_2 A C)_y$ 和 $(A C B C B C)_y$ 。

[0055] 在其中 $A < B < C$ 的其他实施方案中,可能期望第一层在较高温度下沉积,例如以改善暂时粘接到增材制造组件的构建表面(build surface)或打印垫(print pad)。这样的序列可以包括类型 $(C_{r_1} B_{q_1} A_{p_1} B_{q_2})_n$ ,或 $(C_{r_1} B_{q_1} A_{p_1} B_{q_2})_n$ ,或 $(C_{r_1} B_{q_1} C_{r_2} A_{p_1})_n$ ,或 $(C_{r_1} B_{q_1} A_{p_1} C_{r_2} A_{p_2} B_{q_2})_n$ 的序列等,其中在每个式中,每个 $p_1, q_1, r_1, p_2, q_2$ 和 $r_2$ 相同或不同,并且为1至30,1至20,1至10,或1至4,或1至2。这种类型的具体式包括 $(C B A B)_y$ 、 $(C B_2 A_2 B)_y$ 、 $(C B_2 C A)_y$ 和 $(C B B A C A B_2)_y$ 。

[0056] 在一些实施方案中,打印过程从在图案的最高温度下挤出的层开始,这可以帮助确保物体与构建表面或打印垫的更好的暂时粘附。例如,在其中A是最高温度,B是中等温度,且C是最低温度的实施方案中,层可以诸如重复ABC模式、重复ABBCBB模式或从在该序列的最高温度挤出的层开始的其他类似模式的顺序被挤出。

[0057] 在一些实施方案中,挤出层以使在最高温度下挤出的层的数量最小化。

[0058] 如上所述,通过增材制造通过以预设图案挤出多个层来制造三维制品。材料挤出技术包括多种技术诸如熔融沉积造型(fused deposition modeling)和熔融长丝制造(fused filament fabrication)以及ASTM F2792-12a中描述的其他的技术。可以使用任何增材制造方法,条件是该方法允许形成至少两个在相差至少 $5^\circ\text{C}$ 的温度下挤出的邻近层。在一些实施方案中,多于两个邻近层在相差至少 $5^\circ\text{C}$ 的温度下被挤出。本文的方法可用于熔融沉积造型(FDM)、大面积增材制造(Big Area Additive Manufacturing)(BAAM)、ARBURG无塑性成形技术以及其他增材制造方法。

[0059] 在熔融材料挤出技术中,可以通过将热塑性材料加热到可被沉积以形成层的可流动状态来制造制品。该层可以在x-y轴上具有预定的形状并且在z轴上具有预定的厚度。如上所述可将可流动材料沉积为道路(road),或通过模具以提供特定轮廓。该层在其被沉积时冷却和固化。熔融热塑性材料的后续层熔合到先前沉积的层上,并在温度下降时固化。多个后续层的挤出建立了期望形状。

[0060] 制品中的层的总数可能会有很大变化。通常但不总是,存在至少20层。最大层数可能变化很大,例如,通过诸如所制造的制品的尺寸、使用的技术、使用的设备的容量以及最终制品中所期望的细节水平的考虑因素来决定。例如,可以形成20至100,000层,或者可以形成50至50,000层。预定图案中的多个层被熔合以提供制品。可以使用在增材制造期间有



效融合多个层的任何方法。在一些实施方案中,熔合发生在每个层的形成期间。在一些实施方案中,熔合发生在形成后续层时,或者在形成所有层之后。

[0061] 可从期望制品的三维数字表示确定预设图案(如本领域已知的并且在下面进一步详细描述)。具体地,通过在x-y平面中在基板上将可流动材料沉积为一个或多个道路以形成层,可以从制品的三维数字表示形成制品。然后,分配器(例如,喷嘴)相对于基板的位置沿着z轴(垂直于x-y平面)递增,然后重复该过程以从数字表示形成制品。分配的材料因此也被称为“造型材料(modeling material)”以及“构建材料(build material)”。

[0062] 在一些实施方案中,层从两个或更多个喷嘴挤出。在一些实施方案中,挤出所述层,使得在相差小于5°C的温度下挤出的每个层从相同的喷嘴挤出,并且在相差至少5°C的温度下挤出的任何层从不同的喷嘴挤出。例如,在三种温度A、B和C的模式下,一个喷嘴仅在温度A下挤出聚合物,不同于A喷嘴的一个喷嘴仅在温度B下挤出聚合物,并且不同于A和B喷嘴的一个喷嘴仅在温度C下挤出聚合物。

[0063] 在一些实施方案中,每个喷嘴仅在这些温度中的一个下(例如,A、B或C)挤出聚合物,但可以有多于一个喷嘴用于每个温度。如果使用多个喷嘴,则可使用一些喷嘴在较低温度下挤出聚合物,并且可使用其他喷嘴在较高温度下挤出聚合物。如果使用多个喷嘴,则该方法可比使用单个喷嘴的方法更快地生产产品物体,并且在使用不同聚合物或聚合物的共混物、不同颜色或纹理等方面可增加灵活性。

[0064] 在一些实施方案中,从相同的喷嘴挤出在相差至少5°C温度下的聚合物层。这可通过动态和快速改变喷嘴的温度来完成。

[0065] 在一些实施方案中,如本领域已知的支撑材料可任选地用于形成支撑结构。在这些实施方案中,可在制造制品期间选择性地分配构建材料和支撑材料以提供制品和支撑结构。支撑材料可以支撑结构的形式存在,例如支架(scaffolding),当分层过程完成到期望的程度时,其可被机械地移除或冲洗掉。对于一些实施方案,形成的制品的构建结构和支撑结构可以在相差至少5°C的温度下被挤出。在其他实施方案中,至少一个支撑结构层和一个邻近构建结构层在相差至少5°C的温度下被挤出。

[0066] 用于材料挤出的系统是已知的。示例性材料挤出增材制造系统包括构建室和用于热塑性材料的供应源。构建室包括构建平台、门架(gantry)和用于分配热塑性材料的分配器,例如挤出头。构建平台是在其上构建制品的平台,并且期望地基于由计算机操作的控制器提供的信号沿垂直的z-轴移动。门架是导轨系统,其可被配置为例如基于从控制器提供的信号在构建室内的水平x-y平面中移动分配器。水平x-y平面是由其中x轴、y轴和z轴彼此正交的x轴和y轴限定的平面。可替代地,平台可被配置为在水平x-y平面内移动,并且挤出头可被配置为沿着z轴移动。还可使用其他类似的布置,使得平台和挤出头中的一个或两个可相对于彼此移动。构建平台可被隔离或暴露于大气条件下。

[0067] 在一些实施方案中,可将支撑结构故意制成可破裂的,以在需要时促进破裂。例如,支撑材料可具有比构建材料固有地更低的拉伸强度或冲击强度。在其他实施方案中,支撑结构的形状可被设计为增加支撑结构相对于构建结构的可破裂性。

[0068] 例如,在一些实施方案中,构建材料可由圆形印刷喷嘴或圆形挤出头制成。如本文所用,圆形意指由一条或多条曲线包围的任何截面形状。圆形形状包括圆形、卵形、椭圆形等,以及具有不规则横截面形状的形状。由构建材料的圆形层形成的三维制品可以具有较

强结构强度。在其他实施方案中,用于制品的支撑材料可由非圆形打印喷嘴或非圆形挤出头制成。非圆形意味着由至少一条直线,任选地连同一条或多条曲线包围的任何横截面形状。非圆形形状可以包括正方形、长方形、带状(ribbon)、马蹄形、星形、T头形(T head shape)、X形、人字形(chevron)等。这些非圆形形状可以使得支撑材料比圆形形状构建材料更弱、易碎,并且强度更低。

[0069] 在一些实施方案中,较低密度的支撑材料可由非圆形打印喷嘴或圆形挤出头制成,并且在不相差至少5°C的温度下被挤出。这些非圆形较低密度支撑材料可以容易地从构建材料中去除,特别是在在不相差至少5°C的温度下挤出的较高密度的圆形构建材料。

[0070] 在一些实施方案中,将热塑性材料以熔融形式供应到分配器。分配器可被配置为挤出头。挤出头可将热塑性组合物沉积为挤出材料束以构建制品。挤出材料束的平均直径的实例可为1.27毫米(0.050英寸)到3.0毫米(0.120英寸)。取决于热塑性材料的类型,可将热塑性材料在200至450°C的温度下挤出。在一些实施方案中,可将热塑性材料在300至415°C的温度下挤出。可将这些层在比挤出温度低50至200°C的构建温度(热塑性挤出材料的沉积温度)下沉积。例如,构建温度可为15到250°C。在一些实施方案中,将热塑性材料在200至450°C或300至415°C的温度下挤出,并将构建温度保持在环境温度下。

[0071] 可使用各种各样的聚合物组合物,条件是可在不同温度下挤出聚合物组合物。优选地,聚合物是已知为热塑性聚合物的那些。可以使用的热塑性聚合物的实例包括聚缩醛(例如,聚氧亚乙基和聚氧亚甲基)、聚(C<sub>1-6</sub>烷基)丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚酰胺(例如,脂肪族聚酰胺、聚苯二甲酰胺和聚芳酰胺)、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、聚芳酯、聚芳醚(例如,聚苯醚)、聚芳硫醚(例如,聚苯硫醚)、聚亚芳基砜(polyarylene sulfone)(例如,聚亚苯基砜(polyphenylene sulfone))、聚苯并噁唑、聚苯并噁唑、聚碳酸酯(包括聚碳酸酯共聚物,例如聚碳酸酯-硅氧烷、聚碳酸酯-酯和聚碳酸酯-酯-硅氧烷)、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚芳酯和聚酯共聚物如聚酯-醚)、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺(包括共聚物如聚醚酰亚胺-硅氧烷共聚物)、聚醚酮酮、聚醚酮、聚醚砜、聚酰亚胺(包括共聚物如聚酰亚胺-硅氧烷共聚物)、聚(C<sub>1-6</sub>烷基)甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酰胺、聚降冰片烯(包括含有降冰片烯基单元的共聚物)、聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯及其共聚物,例如乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物)、聚噁二唑、聚氧亚甲基、聚苯酐、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚苯乙烯(包括共聚物如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS))、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚砜、聚硫酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚乙烯卤化物、聚乙烯酮、聚乙烯硫醚、聚偏二氟乙烯等,或包含前述热塑性聚合物中的至少一种的组合。聚缩醛、聚酰胺(尼龙)、聚碳酸酯、聚酯、聚醚酰亚胺、聚烯烃和聚苯乙烯共聚物如丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)在各种的制品中特别有用,具有良好的可加工性,并且是可再利用的。

[0072] 可使用的热塑性聚合物的实例包括聚缩醛、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚酰胺酰亚胺、聚酰胺、聚酸酐、聚芳酰胺、聚芳酯、聚芳醚(polyarylene ether)(例如,聚苯醚(polyphenylene ether))、聚芳硫醚(polyarylene sulfides)(例如,聚苯硫醚(polyphenylene sulfide))、聚芳基砜(polyarylsulfone)、聚碳酸酯(包括聚碳酸酯共聚物如聚碳酸酯-硅氧烷、聚碳酸酯-酯和聚碳酸酯-酯-硅氧烷)、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯)、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺(包括共聚物如聚醚酰亚胺-硅氧

烷共聚物)、聚醚酮酮、聚醚酮、聚醚砜、聚酰亚胺(包括共聚物如聚酰亚胺-硅氧烷共聚物)、聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯及其共聚物)、聚苯酐、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚苯乙烯(包括共聚物如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS))、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚硫酯、聚三嗪、聚脲、聚乙烯醇、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚乙烯卤化物、聚乙烯酮、聚偏二氟乙烯、聚乙烯芳族化合物、聚亚芳基砜、聚芳醚酮、聚(苯醚)(poly(phenylene oxide))、聚(甲基丙烯酸甲酯)、苯乙烯-丙烯腈、聚(环氧乙烷)、表氯醇聚合物、聚乳酸、聚乙醇酸、聚-3-羟基丁酸酯、聚羟基链烷酸酯、热塑性淀粉、纤维素酯、硅酮等、或包含前述热塑性聚合物中的至少一种的组合。在一些实施方案中,聚缩醛、聚酰胺(尼龙)、聚碳酸酯、聚酯、聚醚酰亚胺、聚烯烃和聚苯乙烯共聚物如丙烯腈丁二烯苯乙烯在各种的制品中特别有用,具有良好的可加工性,并且是可再利用的。

[0073] 在一些实施方案中,聚合物组合物包含聚苯乙烯、聚(苯醚)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、苯乙烯-丙烯腈、聚(环氧乙烷)、表氯醇聚合物、聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺或包含前述热塑性聚合物中的至少一种的组合。

[0074] 示例性聚碳酸酯描述于例如WO 2013/175448 A1、US 2014/0295363和WO 2014/072923中。聚碳酸酯通常由双酚化合物如2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(“双酚A”或“BPA”)、3,3-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷或1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷制备,或者还可使用包含前述双酚化合物中的至少一种的组合。

[0075] 在具体的实施方案中,聚碳酸酯是衍生自BPA的均聚物,例如含有双酚A碳酸酯单元的线性均聚碳酸酯,例如可从SABIC的Innovative Plastics部门以商品名LEXAN获得的那些。可使用通过界面聚合生产的支化氰基酚封端的双酚A均聚碳酸酯,其含有3mol%的1,1,1-三(4-羟基苯基)乙烷(THPE)支化剂,可以商品名CFR从SABIC的Innovative Plastics部门商购。

[0076] 在其他实施方案中,聚碳酸酯是衍生自BPA和另一种双酚或二羟基芳族化合物如间苯二酚(“共聚碳酸酯”)的共聚物。特定的共聚碳酸酯包括双酚A和大体积(bulky)双酚碳酸酯单元,即衍生自含有至少12个碳原子,例如12至60个碳原子或20至40个碳原子的双酚。这种共聚碳酸酯的实例包括包含双酚A碳酸酯单元和2-苯基-3,3'-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮碳酸酯单元(BPA-PPPBP共聚物,可以商品名XHT从SABIC的Innovative Plastics部门商购)的共聚碳酸酯;包含双酚A碳酸酯单元和可以商品名DMC从SABIC的Innovative Plastics部门商购的1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷碳酸酯单元(BPA-DMBPC共聚物)的共聚物;和包含双酚A碳酸酯单元和异佛尔酮双酚碳酸酯单元(例如,可以商品名APEC购自Bayer)的共聚物。

[0077] 其他聚碳酸酯共聚物包括聚(硅氧烷-碳酸酯)、聚(酯-碳酸酯)、聚(碳酸酯-酯-硅氧烷)和聚(脂肪族酯-碳酸酯)。特定的聚(碳酸酯-硅氧烷)包含双酚A碳酸酯单元和硅氧烷单元,例如含有5至200个二甲基硅氧烷单元的嵌段、例如可从SABIC的Innovative Plastics部门以商品名EXL商购的那些。聚(酯-碳酸酯)的实例包括聚(酯-碳酸酯),其包括双酚A碳酸酯单元和间苯二酸酯-对苯二酸酯-双酚A酯单元,其通常也被称为聚(碳酸酯-酯)(PCE)或聚(苯二甲酸酯-碳酸酯)(PPC),取决于碳酸酯单元和酯单元的相对比例。其他聚(酯-碳酸酯)包括含有双酚A碳酸酯单元和间苯二酚的间苯二酸酯/对苯二酸酯,例如以

商品名SLX从SABIC的Innovative Plastics部门获得的那些是包含双酚A碳酸酯单元、间苯二酸酯-对苯二酸酯-双酚A酯单元和硅氧烷单元的聚(酯-碳酸酯-硅氧烷),例如含有5至200个二甲基硅氧烷单元的嵌段,例如可从SABIC的Innovative Plastics部门以商品名FST商购的那些。可使用聚(脂肪族酯-碳酸酯),例如包含双酚A碳酸酯单元和癸二酸-双酚A酯单元的那些,例如可从SABIC的Innovative Plastics部门以商品名LEXAN HFD商购的那些。

[0078] 热塑性材料可以包括通常结合到这种类型的聚合物组合物中的各种添加剂,条件是选择任何添加剂不显著不利地影响热塑性组合物的期望性质,特别是熔体流动指数。在混合用于形成组合物的组分期间,可在适当时间将这种添加剂混合。添加剂包括成核剂、填料、增强剂、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外(UV)光稳定剂、增塑剂、润滑剂、脱模剂、表面活性剂、抗静电剂、着色剂如二氧化钛、炭黑和有机染料、表面效应添加剂、辐射稳定剂、阻燃剂和抗滴落剂。可使用添加剂的组合,例如热稳定剂和紫外光稳定剂的组合。通常,以通常已知是有效的量使用添加剂。例如,基于热塑性材料的总重量,添加剂(除了任何抗冲改性剂、填料或增强剂之外)的总量可以为0.01至5wt.%。

[0079] 在其他实施方案中,外壳(或其他部件)可由热塑性材料形成,然后用作增材制造过程的基板。在其他实施方案中,可通过如本文所述的增材制造通过至少部分地形成核来部分地或完全地填充壳。因此,核包括至少两个在相差至少5°C的温度下挤出的邻近层。还可以想到,可首先通过如本文所述的增材制造形成制品的核,然后可以形成或附接外壳(或其他部件)。外壳或其他部件也可以通过增材制造形成,例如使用材料挤出方法。

[0080] 一旦形成,在一些实施方案中,就可使用诸如刀、浆或模制工具的加热工具成形、平滑或以其他方式操作制品的表面。表面可以是中间层或最终层。在其他实施方案中,可通过施加用于层的溶剂或清漆(vernish)来平滑或操作制品的表面。溶剂或清漆的施加可以通过浸渍、喷雾、刷涂或其他适当的方法进行。如本文所用,清漆描述了可被施加然后被聚合的聚合物前体或聚合物前体的组合。

[0081] 具有在相差至少5°C的温度下挤出的至少两个邻近层的制品的成形可以允许不同层具有不同性质,例如基于期望的应用,不同刚度、不同磨损、不同冲击、颜色等。

[0082] 在一些实施方案中,当与通过其中所有层在不相差至少5°C的温度下挤出的方法制成的物体相比时,通过本公开的方法产生的打印物体具有改善的机械特性。改进的特性可以包括拉伸模量、拉伸强度、断裂伸长率、弯曲模量和弯曲强度。

[0083] 通过以下实施方案进一步说明本发明。

[0084] 实施方案1.一种制造制品的方法,包括:以预设图案熔融挤出包含聚合物组合物的多个层,其中多个层包含相同聚合物,并且多个层中的至少两个邻近层包含在第一温度A下挤出的第一层;和在第二温度B下在第一层上挤出的第二层,其中第一和第二温度A和B相差至少5°C;以及熔合多个层以提供制品。

[0085] 实施方案2.如实施方案1所述的方法,还包括在(1+n)个不同温度C(1)至C(1+n)下熔融挤出(1+n)个附加层,其中n为0,1,或大于1;并且(1+n)个不同温度中的每一个与温度A、B和彼此相差至少5°C。

[0086] 实施方案3.如实施方案1所述的方法,包括在温度序列(A<sub>p</sub>B<sub>q</sub>)<sub>x</sub>下熔融挤出包含相同聚合物组合物的多个层,其中p是在温度A下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选1至5;q是在温度B下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选

为1至20,更优选为1至10,甚至更优选为1至5;并且x是序列重复的次数并且是至少1,优选地其中  $(p+q)*x$  是所述制品中的层的总数的至少1%,至少10%,至少25%,至少50%,至少80%,或至少90%。

[0087] 实施方案4.如实施方案2所述的方法,其中p和q各自为1。

[0088] 实施方案5.如实施方案2所述的方法,其中p和q不相同。

[0089] 实施方案6.如实施方案2所述的方法,其中在所述温度序列  $(A_p B_q)_x$  中,x大于1,并且p的值变化,或者q的值变化,或者p的值和q的值二者都变化。

[0090] 实施方案7.如实施方案1至6中任一项或多项所述的方法,包括熔融挤出所述多个层,其中至少一层在温度C(1)下被挤出,其中所述温度C(1)从所述第一和所述第二温度A和B变化至少5°C。

[0091] 实施方案8.如实施方案7所述的方法,包括在温度序列  $(A_p B_q C(1)_r)_y$  下熔融挤出所述多个层,其中p是在温度A下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选1至5,q是在温度B下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选为1至5,r是在温度C(1)下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选为1至5,且y是序列重复的次数,优选地其中  $(p+q+r)*y$  是所述制品中的层的总数的至少1%,至少10%,至少25%,至少50%,至少80%,或至少90%。

[0092] 实施方案9.如实施方案7所述的方法,包括在温度序列  $(A_p B_q C(1)_r B_q)_y$  下熔融挤出所述多个层,其中温度B高于温度A且低于温度C(1),或温度B低于温度A且高于温度C(1)。

[0093] 实施方案10.如实施方案1至9中任一项或多项所述的方法,包括在四个或更多个不同温度下熔融挤出多个层,其中每个温度从至少一个其他温度变化至少5°C。

[0094] 实施方案11.如实施方案1至10中任一项或多项所述的方法,其中每个温度与至少一个其他温度相差5至100°C,或者5至50°C,或者5至30°C。

[0095] 实施方案12.如实施方案1至11中任一项或多项所述的方法,其中在相同温度下挤出的每个层通过相同的喷嘴挤出,并且在不同温度下挤出的每个层通过不同的喷嘴挤出。

[0096] 实施方案13.如实施方案1至12中任一项或多项所述的方法,其中所述聚合物组合物包括聚缩醛、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、聚芳酯、聚芳醚、聚芳硫醚、聚苯并噁唑、聚碳酸酯、聚酯、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、聚醚酮酮、聚醚酮、聚醚砜、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚苯酐、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚苯乙烯、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚硫酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚乙烯卤化物、聚乙烯酮、聚偏二氟乙烯、聚乙烯芳族化合物、聚砜、聚亚芳基砜、聚芳醚酮、聚乳酸、聚乙醇酸、聚-3-羟基丁酸酯、聚羟基链烷酸酯、热塑性淀粉、纤维素酯、或包含前述聚合物组合物中的至少一种的组合。

[0097] 实施方案14.如实施方案1至13中任一项或多项所述的方法,其中所述聚合物组合物包括聚苯乙烯、聚(苯醚)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、苯乙烯-丙烯腈、聚(环氧乙烷)、表氯醇聚合物、聚碳酸酯均聚物、共聚碳酸酯、聚(酯-碳酸酯)、聚(碳酸酯-硅氧烷)、聚(碳酸酯-酯-硅氧烷)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺或包含前述聚合物中的至少一种的组合。

[0098] 实施方案15.如实施方案1至14中任一项所述的方法,其中所述熔融挤出多个层包括熔融挤出包含构建材料的多个层和熔融挤出包含支撑材料的多个层。

[0099] 实施方案16.如实施方案1至15中任一项所述的方法,其中将在构建表面或打印垫上挤出的所述第一层在所述过程中使用的最高温度下挤出。

[0100] 实施方案17.如实施方案1至16中任一项所述的方法,其中将在构建表面或打印垫上挤出的第一层在一定温度下挤出,该温度在所述打印过程期间产生足以防止在所述打印过程期间与所述构建表面或所述打印垫脱离的所述部件与所述构建表面或所述打印垫的结合(wherewithin the first layer extruded on a build surface or print pad is extruded at a temperature which produces bonding of the part to the build surface or print pad during the printing process sufficient to prevent detachment from the build surface or print pad during the printing process)。

[0101] 实施方案18.如实施方案1至17中任一项或多项所述的方法,其中与在所述相同温度下挤出的邻近层相比,在不同温度下挤出的至少两个邻近层具有改善的层间粘附力,其中所述改进为如通过搭接剪切试验测定的至少10%。

[0102] 实施方案19.一种通过实施方案1至18中任一项或多项所述的方法制造的制品。

[0103] 实施方案21.一种制品,包含:多个包含聚合物组合物的熔融挤出层,其中至少两个邻近层包含在第一熔融温度A下挤出的第一层;和在第二熔融温度B下挤出的在第一层上的第二层,其中所述第一和所述第二温度A和B相差至少5°C。

[0104] 实施方案22.如实施方案22所述的制品,还包括在(1+n)个不同温度C(1)至C(1+n)下挤出的(1+n)个附加层,其中n为0,1,或大于1;并且(1+n)个不同温度中的每一个与温度A、B和彼此相差至少5°C。

[0105] 实施方案23.如实施方案23所述的制品,其中所述多个层包括在温度序列(A<sub>p</sub>B<sub>q</sub>)<sub>x</sub>下挤出的相同聚合物组合物,其中p是在温度A下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选1至5;q是在温度B下挤出的邻近层的数,并且是1至30,优选为1至20,更优选为1至10,甚至更优选为1至5;并且x是序列重复的次数并且是至少1,优选地其中(p+q)\*x是所述制品中的层的总数的至少1%,至少10%,至少25%,至少50%,至少80%,或至少90%。

[0106] 组合物、方法和制品可替代地包括本文公开的任何适当组分或步骤、由其组成或基本上由其组成。组合物、方法和制品可另外地或可替代地配制成不含或基本上不含在其他方面不是实现组合物、方法和制品的功能和/或目的所需要的任何步骤、组分、材料、成分、助剂或物质(species)。

[0107] 本文公开的所有范围包括端点,并且端点可彼此独立地组合(例如,“最多达25wt.%,或更具体地5wt.%至20wt.%”的范围包括“5wt.%至25wt.%,”的范围的端点和所有中间值等)。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。此外,术语“第一”、“第二”等在本文不表示任何顺序、数量或重要性,而是用于表示一个元素区别于另一个元素。术语“一个(a)”和“一种(an)”以及“该(the)”在本文不表示数量的限制,并且被理解为包括单数和复数二者,除非本文另外指出或上下文清楚规定相反。整个说明书对“一个实施方案(an embodiment)”、“另一个实施方案(another embodiment)”、“一些实施方案(some embodiment)”等的引用意思是结合实施方案描述的特定元素(例如,特征、结构和/或特性)包括在至少一个本文描述的实施方案中,并且可以存在或可以不存在于其他实施方案中。此外,应该理解,描述的元素可以任何适当的方式结合在各个实施方案中。

[0108] 除非另有定义,否则本文使用的技术和科学术语具有与本发明所属领域的技术人员通常理解的相同的含义。所有引用的专利、专利申请和其他参考文献通过引用它们的全部内容并入本文。然而,如果本申请中的术语与并入的参考文献中的术语相矛盾或冲突,则本申请中的术语优先于并入的参考文献中的冲突术语。

[0109] 尽管描述了具体实施方案,但申请人或本领域技术人员可能想到目前未预见或可能目前未预见的替代方案、修改、变型、改进和实质等同物。因此,如提交的和可能对它们修改的所附权利要求意图包括所有这样的替代方案、修改、变型、改进和实质等同物。