



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108495877 B

(45) 授权公告日 2021.06.08

(21) 申请号 201780007787.6

(22) 申请日 2017.01.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108495877 A

(43) 申请公布日 2018.09.04

(30) 优先权数据

62/281,349 2016.01.21 US

62/385,439 2016.09.09 US

62/408,504 2016.10.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/014156 2017.01.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/127561 EN 2017.07.27

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 杰弗里·N·巴尔道
卡斯腾·弗兰克 罗宾·E·赖特

费·泽恩缇司 克劳斯·辛策
加布里埃莱·H·戈特沙尔克-高迪
希

伯恩德·甘格努斯 马尔特·科滕
加卢斯·舍希纳

沃尔夫冈·诺伊曼

(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 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.

C08F 259/08 (2006.01)

B33Y 80/00 (2006.01)

B33Y 10/00 (2006.01)

B33Y 30/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 100553949 C, 2009.10.28

CN 103709737 A, 2014.04.09

W0 2007133912 A2, 2007.11.22

审查员 陈雄

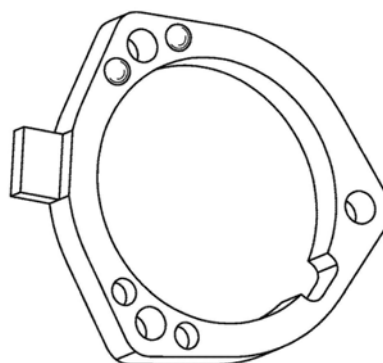
权利要求书2页 说明书39页 附图3页

(54) 发明名称

含氟聚合物的增材加工

(57) 摘要

本发明提供了使用可聚合粘结剂通过增材加工制备成型的含氟聚合物的方法。还提供了用于制备成型的含氟聚合物制品和包含成型的含氟聚合物的制品的可3D打印组合物。



1. 一种制备含氟聚合物制品的方法,所述方法包括使包含含氟聚合物颗粒的组合物在容纳至少一个能量源的增材加工装置中经受增材加工,其中所述含氟聚合物选自四氟乙烯均聚物,包含至多1重量%的全氟化 α 烯烃共聚单体的四氟乙烯共聚物,以及基于所述聚合物的重量计包含大于1重量%并且至多30重量%的全氟化共聚单体、部分氟化共聚单体和非氟化共聚单体的四氟乙烯共聚物;并且其中所述组合物包含至少一种粘结剂材料,所述粘结剂材料能够粘结所述含氟聚合物颗粒以在所述组合物的已经暴露于所述增材加工装置的所述能量源的一部分中形成层,并且所述方法包括使所述组合物的一部分经受所述能量源的照射以形成层,并且其中所述粘结剂材料在所述组合物暴露于所述增材加工装置的所述能量源时能够聚合并通过聚合而固化。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述能量源选自电磁辐射。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包含 z -均粒度是50nm至500nm的含氟聚合物颗粒。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包含含氟聚合物颗粒的含水分散体。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物为可挤出糊剂。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物在372°C和5kg负荷下的熔体流动指数小于1g/10分钟。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物在372°C和5kg负荷下的熔体流动指数是1g/10分钟至50g/10分钟。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物为基于所述聚合物的重量计包含大于1重量%并且至多30重量%的全氟化共聚单体、部分氟化共聚单体和非氟化共聚单体的四氟乙烯共聚物,并且其中所述含氟聚合物的熔点介于260°C和315°C之间。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘结剂材料包含可聚合的不饱和键。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘结剂材料包含选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的可聚合基团。

11. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括至少一种热处理以除去所述粘结剂材料。

12. 根据权利要求1所述的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 提供包含所述含氟聚合物颗粒和所述粘结剂材料以及任选地其它成分的所述组合物;

(ii) 通过以下方式使所述粘结剂材料聚合和固化以粘结含氟聚合物颗粒:(a):将来自增材制造装置的所述能量源的能量引导至可3D打印组合物的选定位置,并且使所述粘结剂材料聚合和固化以粘结含氟聚合物颗粒;或(b):将所述可3D打印组合物的选定位置引导至所述能量源,并且使所述粘结剂材料聚合和固化以粘结含氟聚合物颗粒,或(a)和(b)的组合;

(iii) 引导(c)所述能量源远离所述可3D打印组合物或(d)引导所述可3D打印组合物远离所述能量源或者这两者,以避免所述粘结剂材料在非选定位置聚合;

(iv) 重复步骤(ii)和(iii),并且如果需要也重复步骤(i),以形成多层并生成制品。

13. 一种用于通过增材加工来制备制品的组合物,所述组合物包含含氟聚合物颗粒并且包含可聚合粘结剂材料,在所述组合物暴露于来自增材加工装置的能量源的能量时通过

聚合和固化以粘结含氟聚合物颗粒,所述可聚合粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒,其中所述含氟聚合物选自四氟乙烯均聚物,包含至多1重量%的全氟化 α 烯烃共聚单体的四氟乙烯共聚物,以及基于所述聚合物的重量计包含大于1重量%并且至多30重量%的全氟化共聚单体、部分氟化共聚单体和非氟化共聚单体的四氟乙烯共聚物。

14.根据权利要求13所述的组合物,其中所述含氟聚合物为基于所述聚合物的重量计包含大于1重量%并且至多30重量%的全氟化共聚单体、部分氟化共聚单体和非氟化共聚单体的四氟乙烯共聚物,并且其中所述含氟聚合物的熔点介于260°C和315°C之间。

15.根据权利要求13所述的组合物,其中所述粘结剂材料包含可聚合的不饱和键。

16.根据权利要求13所述的组合物,其中所述粘结剂材料包含选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的可聚合基团。

17.根据权利要求13所述的组合物在增材加工中的用途。

18.一种通过权利要求12所述的方法制备的3D打印的含氟聚合物,其中所述3D打印的含氟聚合物具有大于2.00g/cm³的密度、小于20%的空隙度,并且其中所述含氟聚合物在372°C和5kg负荷下的熔体流动指数小于1g/10分钟。

19.根据权利要求18所述的3D打印的含氟聚合物,其中所述3D打印的含氟聚合物在至少一个平面取向上具有通过偏振光显微镜法测量的不大于10%的取向度。

20.根据权利要求18所述的3D打印的含氟聚合物,其中所述3D打印的含氟聚合物在x-y平面中具有小于20%的各向异性,所述各向异性是通过所述平面的x和y方向上SVI指数的比确定的。

21.根据权利要求18所述的3D打印的含氟聚合物,其中所述3D打印的含氟聚合物具有至少100%的断裂伸长率和/或至少5MPa的拉伸强度。

22.根据权利要求18所述的3D打印的含氟聚合物,其中所述含氟聚合物选自四氟乙烯均聚物,包含至多1重量%的全氟化 α 烯烃共聚单体的四氟乙烯共聚物,以及基于所述聚合物的重量计包含大于1重量%并且至多30重量%的全氟化共聚单体、部分氟化共聚单体和非氟化共聚单体的四氟乙烯共聚物。

23.一种制品,所述制品包含权利要求18所述的3D打印的含氟聚合物。

24.根据权利要求23所述的制品,所述制品选自轴承、垫圈、密封件、阀门、阀座、连接器、封盖、容器、医疗植入物、化学反应器、螺钉、钝齿轮、接头、螺栓、泵、电极、热交换器、混合器、涡轮机、电力变压器、电绝缘体和挤出机。

25.根据权利要求23所述的制品,其中所述含氟聚合物成型为包含一个或多个通道、一个或多个底切、一个或多个穿孔以及它们的组合。

26.根据权利要求23所述的制品,所述制品为整体式制品,并且其中成型的含氟聚合物包括一个或多个选自蜂窝结构和中空结构的结构。

27.根据权利要求23所述的制品,所述制品是可通过权利要求1所述的方法获得的。

含氟聚合物的增材加工

技术领域

[0001] 本公开涉及含氟聚合物的增材加工以及通过增材加工获得的含氟聚合物制品。

背景技术

[0002] 含氟聚合物由于其化学惰性被广泛用作原材料,尤其需要低摩擦特性和/或化学惰性和热惰性的制品的原材料。全氟化聚合物是特别惰性的。

[0003] 含氟聚合物通常被分为热塑性塑料和弹性体(有时也称为含氟橡胶)。

[0004] 氟化热塑性塑料可通过常规熔融成型方法诸如注塑和挤出来加工。氟化热塑性塑料通常为四氟乙烯(TFE)与一种或多种其它全氟化、部分氟化或非氟化共聚单体的共聚物。TFE和全氟化烷基或烯丙基醚的共聚物在本领域中已知为PFA(全氟化烷氧基聚合物)。TFE和六氟丙烯(HFP)与或不与其它全氟化共聚单体的共聚物在本领域中已知为FEP(氟化乙烯丙烯)。TFE、HFP和偏二氟乙烯(VDF)的共聚物在本领域中已知为THV。其它类型的可熔融加工的含氟聚合物基于偏二氟乙烯均聚物或共聚物(在本领域中已知为PVDF)。TFE和乙烯的共聚物被称为ETFE。

[0005] 某些类型的热塑性塑料具有非常高的熔融粘度(低熔体流动指数(MFI)),在本领域中被成为“不可熔融加工的”。不可熔融加工的含氟聚合物包括TFE的均聚物或TFE与其它可共聚全氟化单体的共聚物,其中共聚单体的量限于小于1重量%。此类TFE均聚物和共聚物在本领域中被成为PTFE。PTFE具有如此高的熔融粘度,不能通过常规的熔融加工技术诸如挤出、注塑或吹塑来加工。四氟乙烯(TFE)的均聚物或TFE与其它可共聚全氟化单体的共聚物(其中基于聚合物的重量计共聚单体的量限于小于1重量%)在本领域中被成为聚四氟乙烯(PTFE)。PTFE和具有能与之比较的高熔融粘度(低熔体流动速率)的四氟乙烯的其它共聚单体不能通过常规的熔融加工技术诸如挤出、注塑或吹塑来成型。PTFE制品通常通过柱塞挤出或通过PTFE颗粒压挤烧结成坯料,然后将该坯料加工成期望的形状而形成。这些是将材料移除以使制品成型的减材方法。

[0006] 在W02007/133912 A2中,描述了一种用于特殊热塑性含氟聚合物(PVDF和PCTF)的增材制造工艺,但未提供示例。在CN103709737 A和CN 105711104 A中,描述了提及PTFE的使用的3D打印方法。通过以下方式加工材料:用红外或激光照射聚合物粉末,并且将暴露于IR或激光照射的选定区域中的粉末融化。这些方法在3D打印领域中已知为激光熔融或激光烧结。在US 7,569,273 B2中,描述了一种据报道适用于PVDF的不同的方法。同样未提供示例。US 7,569,273 B2中所述的方法涉及通过喷嘴将流体添加至包含所述聚合物和粘合剂颗粒材料的固体组合物。这些颗粒材料在与流体接触时变得有粘性,因此据报道通过将流体分布在所选区域上来形成制品。

[0007] 需要提供通过增材加工来加工含氟聚合物的替代方法,具体地讲,需要加工不可熔融加工类型的含氟聚合物。

发明内容

[0008] 在一个方面,提供了一种制备含氟聚合物制品的方法,该方法包括使包含含氟聚合物颗粒的组合物在容纳至少一个能量源的增材加工装置中经受增材加工,其中该组合物包含至少一种粘结剂材料,该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在该组合物的已经暴露于增材加工装置的能量源的一部分中形成层,并且该方法包括使该组合物的一部分经受能量源的照射以形成层,并且其中粘结剂材料在该组合物暴露于增材加工装置的能量源时能够聚合并通过聚合而固化。

[0009] 在另一方面,提供了一种用于通过增材加工来制备制品的组合物,所述组合物包含含氟聚合物颗粒并且包含可聚合粘结剂材料,在该组合物暴露于来自增材加工装置的能量源的能量时通过聚合和固化以粘结含氟聚合物颗粒,该可聚合粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒。

[0010] 在另一方面,提供了该组合物在增材加工中的用途。

[0011] 在另一个方面,提供了一种3D打印的含氟聚合物,其中该3D打印的含氟聚合物具有大于 $2.00\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和/或小于200‰,优选介于1‰和185‰之间,更优选小于20‰,最优选介于1‰和15‰之间的空隙度(Voi),并且其中含氟聚合物在372℃和5kg负荷(MFI 372/5)下的熔体流动指数小于50g/10分钟,优选小于1g/10分钟,更优选小于0.1g/10分钟。

[0012] 在又一方面,提供了一种包含3D打印的含氟聚合物的制品。

附图说明

[0013] 图1示出了通过根据本公开的增材加工制备的含氟聚合物制品的图。

[0014] 图2为示出所制备的制品直径的测定的示意图,因为所制备的制品不对称。

[0015] 图3a 至图3d 是含氟聚合物制品在其制备的各个阶段的照片。

具体实施方式

[0016] 在详细解释本公开内容的任何实施方案前,应当理解,本公开内容的应用并不限于下面描述中给出的构造与部件布置方式的细节。而且,应当理解,本文使用的措辞和术语是用于说明目的。与“由...组成”的使用相反,“包括”、“含有”、“包含”或“具有”及其变型形式的使用意指涵盖其后所列举的项目及其等同物,以及另外的项目。“一个”或“一种”的使用意指涵盖“一个(种)或多个(种)”。本文引述的描述成分的物理参数或量和浓度的任何数值范围都旨在包括从该范围的下限值到上限值的所有值,并包括端值。例如,1%至50%的浓度范围旨在为缩写且旨在明确公开介于1%和50%之间的值,诸如例如2%、40%、10%、30%、1.5%、3.9%等。

[0017] 除非另外指明,否则本文引用的所有参考文献均以引用方式并入。

[0018] 除非另外指明,否则引用的规范(例如DIN、ASTM、ISO等)是在2016年1月1日起生效的版本。如果规范在2016年1月1日前已失效,则意指最新的现行版本。

[0019] 3D打印的含氟聚合物和含氟聚合物制品可通过包含含氟聚合物(尤其不可熔融加工的含氟聚合物)的组合物在增材加工来制备。

[0020] 含氟聚合物作为适用于增材加工的组合物提供。然后可通过增材加工装置中的增材加工将该组合物加工成三维制品。此类可3D打印组合物含有含氟聚合物和包含可聚合粘

结剂材料的反应性材料,该可聚合粘结剂材料能够在暴露于能量源(通常为增材加工装置的能量源)时将含氟聚合物颗粒粘结到体积元中。

[0021] 虽然本文中称为“粘结剂”材料,但不一定发生化学键(例如,键合至含氟聚合物材料)的形成。这种相互作用可以是物理作用或化学作用或者这两者,但应当足以通过聚合粘结剂材料使含氟聚合物颗粒保持在限定的位置。

[0022] 可相继形成含有含氟聚合物的层以产生三维制品。

[0023] 在增材加工装置中形成制品之后,可移除聚合粘结剂材料。通常,这可通过热处理来实现,该热处理可包括聚合粘结剂材料的降解或燃烧。作为另外一种选择或除此之外,可以用溶剂(例如用液态CO₂)提取聚合粘结剂材料。在移除粘结剂材料之后或在移除粘结剂材料的同时,制品可经受另外的热处理步骤,例如烧结。热处理步骤可在环境压力(1巴)下进行,并且不需要施加额外的压力来制备制品(虽然如果有利的话,则可能需要施加额外的压力来制备制品)。

[0024] 本文提供的方法和组合物的一个优点是,不仅可以以低成本制备含氟聚合物制品的原型,而且还可以形成通过常规含氟聚合物工艺不可获得或仅以较高的成本获得的具有复杂形状和设计的含氟聚合物制品(尤其PTFE制品)。

[0025] 本文提供的方法和组合物的另一个优点是,可以在不施加增加的的压力和力的情况下制备成型的含氟聚合物(尤其是PTFE)。因此,可以制备更加各向同性的成型的含氟聚合物和制品,例如具有低取向度的成型的含氟聚合物。

[0026] 尽管使用粘结剂,但成型的含氟聚合物(尤其PTFE)可具有高密度和/或低空隙度。

[0027] 本文提供的方法和组合物的另一个优点是,可以制备具有小尺寸并具有复杂结构的含氟聚合物制品(尤其PTFE制品)。

[0028] 本发明方法和组合物的另一个优点是,可以制备具有复杂结构的整体式含氟聚合物制品(尤其PTFE制品)。

[0029] 本文提供的方法的又一个优点是,这些方法比现有技术“雕刻”材料块方法浪费更少,因为在本发明的方法中,(例如,如果将制品打印成所谓的“近净成形”,然后雕刻成最终形式)从最终成型的制品雕除的材料很少或甚至无浪费材料(例如,如果直接形成最终性状),并且未反应的可3D打印组合物可以在下一轮3D打印运行中重新使用。

[0030] 本发明方法的另一个优点是,可以控制含氟聚合物制品(尤其PTFE制品)的孔隙度以形成具有低孔隙度或高孔隙度的制品。

[0031] 增材加工

[0032] 增材加工(也称为“3D打印”或“增材制造(AM)”)是指通常通过生成连续的材料层,通常通过在限定区域中顺序沉积材料来形成三维物体的方法。该物体通常在计算机控制下通过通常被称为3D打印机的叠加打印装置根据3D模型或其它电子数据源制备。术语“3D打印机”和“增材加工装置”在本文中可互换使用,通常是指可以执行增材加工的装置。术语“3D打印”和“可3D打印”以类似方式使用,意指增材加工并且适用于增材加工。

[0033] 增材加工装置是通常通过体积元(例如层)的沉积可以实现将材料顺序沉积在限定区域中的装置。逐层构建连续层,以形成三维物体。通常,该装置是计算机控制的。此外,装置通常基于要形成的物体的电子图像(蓝图)来形成物体。3D打印机包括将能量施加到可3D打印组合物中的局部区域的能量源。施加的能量可以是例如热量或照射或者这两者。能

量源可包括光源例如发射非可见光(如紫外光(UV光)的光源、激光器、电子束发生器、微波发生器和能够将能量聚焦到可3D打印组合物的限定区域的其它来源。能量源可移动到可3D打印组合物的表面上方的限定区域,或者可打印组合物可以以限定的方式朝向和远离能量源移动,通常这都在计算机控制下。

[0034] 可以使用一个或甚至布置在增材加工装置中的不同位置处的若干个能量源。通常,增材打印装置包括平台,将可打印材料提供到该平台上。例如,平台可朝向能量源或远离能量源移动通常要形成在平台上的层的距离。通常,这也是在计算机控制下完成的。该装置还可包括如清洁刮刀或注射喷嘴之类的装置,通过该装置提供新的可打印材料并且新的可打印材料可施加在形成用于连续逐层构建的层上方。如果要形成的物体很复杂或者在其形成过程中需要结构支撑,则可以使用支撑结构,随后撤掉该支撑结构。目前所知并且可商购获得的增材打印装置可用于本文提供的方法。

[0035] 根据本公开,通过使用可3D打印组合物(其含有含氟聚合物颗粒和包含可聚合粘结剂材料的反应性材料)来形成体积元或层。将所述组合物暴露于该装置的能量源,或者更精确地讲暴露于从能量源发出的能量使可聚合粘结剂材料聚合。通常,材料的粘度增加,其通过聚合在暴露于能量源的区域中固化。这种类型的增材制造技术的典型示例在本领域中已知为“立体光照型技术”(SL)或“槽式聚合”(VP),但也可使用其它3D打印方法。这种类型的增材制造工艺通过将电磁辐射(包括例如UV光)聚焦到含有可聚合材料的可3D打印组合物的槽中来运作。可3D打印组合物通常为液体。在计算机辅助制造软件或计算机辅助设计软件(CAM/CAD)的帮助下,利用照射将预先制定的设计或形状绘制到可3D打印组合物的表面上。因为可3D打印组合物对照射产生反应,因此该组合物变得更加粘稠、固化或凝胶状,并且在暴露于照射的区域上形成单层期望的3D物体。对设计中的每一层重复此过程,直到完成3D物体为止。通常,用于立体光照型技术的3D打印机包括升降平台,在通过照射形成新层之前,该升降平台下降等于设计中的单层的厚度(通常为0.05mm至0.15mm,或0.001mm至0.15mm)的距离,下降到盛有可3D打印组合物的槽中。填充有新的可打印材料的刮刀可横扫层的横截面,然后用新材料重新涂覆。或者,可以使用喷嘴或提供新的可打印材料的其它装置。描制下一层,并连接上一层。使用此过程可以形成完整的3D物体。根据增材加工装置的设计,另一种典型的方法中构建平台进一步升高或下降超过一层或一体积元,使得可打印材料能够容易地在上一层/上一体积元上流动。在返回到期望的台阶高度时,均匀地覆盖上一层。描制下一层,并连接上一层。虽然更加详细地描述了立体光照型技术,但也可以在其其它3D打印方法中使用可3D打印组合物。例如,根据本公开的可3D打印组合物(其是粘稠的组合物或可挤出的糊剂)可通过在构建平台的选定位置上将该组合物通过挤出机挤出来加工。能量源可以放置在挤出机的出口上或其它地方,并且在选定位置处照射在平台上挤出的材料以使粘结剂材料聚合并形成体积元。重复该步骤直到形成物体为止。

[0036] 优选地,采用经光(优选UV光)照射,并且在可3D打印组合物中使用的可聚合粘结剂材料对光或UV光产生反应,或者对被光或UV光活化的引发剂产生反应,视情况而定。然而,也可以采用经其它波长光(例如可见光或不可见光(例如IR)并包括X射线和电子束)的照射。在这种情况下,选择对此类照射产生反应或对通过此类照射活化的聚合引发剂产生反应的可聚合材料。

[0037] 有效照射的条件可根据所使用的照射类型和所选的可聚合材料的类型而变化。可

以选择响应于不同类型的照射例如响应于用可见光或不可见光照射的可聚合材料和聚合引发剂。例如,可以采用经波长为1至10,000nm例如但不限于10至1,000nm的光照射。根据所选的可聚合系统的反应性,照射可以是单色或多色的。

[0038] UV照射通常包括用波长介于10nm和410nm之间的光照射。UV照射可以由UV源(如激光、汞灯或UV LED)产生。UV LED(发光二极管,LED)可商购获得,其在365nm、385nm和405nm的波长下在 ± 10 nm的误差范围内产生单色照射。

[0039] 红外线照射通常包括用波长为1nm至750nm的电磁波照射。用可见光照射通常包括用波长介于410nm和760nm之间的光照射。

[0040] 根据制品设计的复杂性,可以将支撑结构附接到升降平台以防止由于重力而倾斜或分层并且保持横截面在合适位置中以便抵抗来自填充树脂的刮刀的侧向压力。

[0041] 本文提供的方法可以在已知的且可商购获得的用于立体光照型技术或槽式聚合的增材打印装置中实施。已经例如在B.Wendel等人,“聚合物的增材加工”,《大分子材料与工程》,2008年,第293卷,第799-809页(“Additive Processing of Polymers”, B.Wendel et al, Macromol. Matter. Eng. 2008, 293, 799-809)中描述了典型的已知方法及其3D打印机。可商购获得的3D打印机的示例包括但不限于购自美国加利福尼亚州阿纳海姆的ASIGA公司(ASIGA, Anaheim, California, USA)的用于槽式聚合打印的3D打印机。然而,也可使用其它3D打印方法。例如,可将可3D打印组合物通过一个或多个喷嘴挤出为糊剂,并使其经受能量源,在暴露于能量源后粘结剂聚合。示例包括得自佐治亚州诺克斯市邮编30071的HYREL 3D公司(Hyrel 3D, Norcross, GA 30071)的打印机,诸如带挤出头的Hyrel System 30M打印机。在此类打印机中,通过调整可3D打印组合物的组成,例如通过增加聚合物含量使它们的组合物具有期望的粘度。

[0042] 可3D打印组合物

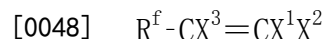
[0043] 本公开提供的组合物包含一种或多种含氟聚合物,包含一种或多种可聚合粘结剂材料的反应性材料以及一种或多种任选的成分。该组合物可以是含氟聚合物在液体介质中或在可聚合粘结剂材料中的分散体。该组合物优选为液体组合物,更优选为含水组合物。在一个实施方案中,该组合物为可挤出组合物,诸如糊剂。该组合物适用于增材加工。因此,本文中该组合物也被称为“可3D打印组合物”。下文中将更为详细地描述该组合物及其成分。

[0044] 含氟聚合物

[0045] 本公开的可3D打印组合物含有含氟聚合物。

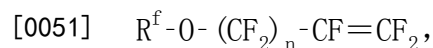
[0046] 合适的含氟聚合物包括四氟乙烯(PTFE)的均聚物和四氟乙烯与一种或多种全氟化共聚单体的共聚物。全氟化共聚单体包括全氟化 α 烯烃和全氟化 α 烯烃醚,即其中碳碳双键位于末端位置的烯烃。

[0047] 全氟化 α 烯烃包括根据下式的化合物:



[0049] 其中 X^1 、 X^2 、 X^3 或者均为F,或者 X^1 、 X^2 和 X^3 中的两者为F,一者为Cl。 R^f 为1-12个碳原子的直链或支链烷基,并且其所有氢原子均已被氟原子取代。示例包括六氟丙烯(HFP)和三氟氯乙烯(CTFE)。

[0050] 全氟化 α 烯烃的示例包括具有下式的醚:



[0052] 其中n表示1,在这种情况下,该化合物被称为烯丙基醚;或者n表示0,在这种情况下该化合物被称为乙烯基醚。 R^f 表示含有至少一个链中氧原子(在本专利申请的上下文中,除非另外指明或由上下文另外暗示,否则链中原子意指醚氧原子)的直链或支链、环状或无环的全氟化烷基残基。 R^f 可包含最多8个,优选地,或最多6个碳原子,诸如1个、2个、3个、4个、5个以及6个碳原子。 R^f 的典型示例包括被一个氧原子掺杂的直链或支链烷基残基,以及含有2个、3个、4个或5个链中醚氧的直链或支链烷基残基。 R^f 的其它示例包括含有以下单元中的一者或多者及其组合的残基:

[0053] $-(CF_2O)-$ 、 $-(CF_2CF_2O)-$ 、 $(-O-CF_2)-$ 、 $-(O-CF_2CF_2)-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-O-CF(CF_3)-$ 、 $-O-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)-O-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-O-$ 。

[0054] R^f 的其它示例包括但不限于:

[0055] $-(CF_2)_{r1}-O-C_3F_7$ 、

[0056] $-(CF_2)_{r2}-O-C_2F_5$ 、

[0057] $-(CF_2)_{r3}-O-CF_3$ 、

[0058] $-(CF_2O)_{s1}-C_3F_7$ 、

[0059] $-(CF_2O)_{s2}-C_2F_5$ 、

[0060] $-(CF_2O)_{s3}-CF_3$ 、

[0061] $-(CF_2CF_2O)_{t1}-C_3F_7$ 、

[0062] $-(CF_2CF_2O)_{t2}-C_2F_5$ 、

[0063] $-(CF_2CF_2O)_{t3}-CF_3$ 、

[0064] 其中 $r1$ 和 $s1$ 表示1、2、3、4或5, $r2$ 和 $s2$ 表示1、2、3、4、5或6, $r3$ 和 $s3$ 表示1、2、3、4、5、6或7; $t1$ 表示1或2; $t2$ 和 $t3$ 表示1、2或3。

[0065] 合适的全氟化烷基乙烯基醚共聚单体的具体示例包括

[0066] $F_2=CF-O-CF_3$ 、

[0067] $F_2C=CF-O-C_2F_5$ 、

[0068] $F_2C=CF-O-C_3F_7$ 、

[0069] $F_2C=CF-O-CF_2-O-(CF_2)_2-F$ 、

[0070] $F_2C=CF-O-CF_2-O-(CF_2)_3-F$ 、

[0071] $F_2C=CF-O-CF_2-O-(CF_2)_4-F$ 、

[0072] $F_2C=CF-O-CF_2-O-(CF_2)_5-F$ 、

[0073] $F_2C=CF-O-(CF_2)_2-OCF_3$ 、

[0074] $F_2C=CF-O-(CF_2)_3-OCF_3$ 、

[0075] $F_2C=CF-O-(CF_2)_4-OCF_3$ 、

[0076] $F_2C=CF-O-(CF_2)_3-(OCF_2)_2-F$ 、

[0077] $F_2C=CF-O-CF_2-(OCF_2)_3-CF_3$ 、

[0078] $F_2C=CF-O-CF_2-(OCF_2)_4-CF_3$ 、

[0079] $F_2C=CF-O-(CF_2O)_2-OCF_3$ 、

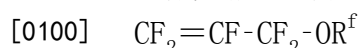
[0080] $F_2C=CF-O-(CF_2O)_3-OCF_3$ 、

[0081] $F_2C=CF-O-(CF_2O)_4-OCF_3$ 。

[0082] 合适的全氟化烷基烯丙基醚共聚单体的具体示例包括

- [0083] $F_2=CF-CF_2-O-CF_3$ 、
 [0084] $F_2C=CF-CF_2-O-C_2F_5$ 、
 [0085] $F_2C=CF-CF_2-O-C_3F_7$ 、
 [0086] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)_1-F$ 、
 [0087] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)_2-F$ 、
 [0088] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)_3-F$ 、
 [0089] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)_4-F$ 、
 [0090] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_2-OCF_3$ 、
 [0091] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_3-OCF_3$ 、
 [0092] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_4-OCF_3$ 、
 [0093] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_3-(OCF_2)_2-F$ 、
 [0094] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-(OCF_2)_3-CF_3$ 、
 [0095] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-(OCF_2)_4-CF_3$ 、
 [0096] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2O)_2-OCF_3$ 、
 [0097] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2O)_3-OCF_3$ 、
 [0098] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2O)_4-OCF_3$ 。

[0099] 全氟化烷基烯丙基醚(PAAE)的具体示例包括根据以下通式的不饱和醚：



[0101] 其中 R^f 表示直链或支链的、环状或无环的全氟化烷基残基。 R^f 可含有至多10个碳原子,如1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个碳原子。优选地, R^f 包含至多8个碳原子,更优选至多6个碳原子,并且最优选3个或4个碳原子。 R^f 可以是直链的、支链的,并且它可包含或不包含环状单元。 R^f 的特定示例包括全氟甲基(CF_3)、全氟乙基(C_2F_5)、全氟丙基(C_3F_7)和全氟丁基(C_4F_9),优选为 C_2F_5 、 C_3F_7 或 C_4F_9 。在一个具体的实施方案中, R^f 为直链的,并选自 C_3F_7 或 C_4F_9 。

[0102] 除了使用一种共聚单体与TFE之外,本发明具体实施方式还设想使用上述共聚单体的组合。

[0103] 如上所述的全氟化烷基烯丙基醚和烷基乙烯基醚或者可商购获自例如俄罗斯圣彼得堡的Anles公司,或者可根据美国专利No.4,349,650(Krespan)或国际专利申请号W001/46107(Worm等人)或J.Scheirs,“当代含氟聚合物”,《威利出版社》,1997年(Modern Fluoropolymers,J.Scheirs,Wiley 1997)和其中引用的参考文献或如本领域技术人员已知的修改型式中描述的方法制备。

[0104] 尤其在HFP或CTFE作为共聚单体的情况下,全氟化共聚单体的共聚单体含量可高达20重量%或高达12重量%。在一个实施方案中,全氟化共聚单体的含量为1重量%或更少。优选地,含氟聚合物包含0重量%的除全氟化共聚单体之外的共聚单体。在一个实施方案中,该聚合物包含小于2重量%,优选小于1重量%的除全氟化共聚单体之外的共聚物。四氟乙烯和全氟化共聚单体并无其它共聚单体的聚合物在本文中被称为“全氟化”聚合物。

[0105] 在一个优选的实施方案中,含氟聚合物为TFE和一种或多种全氟化共聚单体的共聚物,该全氟化共聚单体优选选自HFP、CTFE、全氟烷基乙烯基醚或全氟烷基烯丙基醚或者它们的组合。基于含氟聚合物的总重量计,全氟化共聚单体的量可高达12重量%,优选高达1重量%或更优选高达0.1重量%。优选地,该共聚物为全氟化的(即,其不包含任何其它共

聚单体)。

[0106] 在一个实施方案中,含氟聚合物包含TFE和一种或多种全氟烷基乙烯基醚共聚单体,并且不包含其它共聚单体。在另一个实施方案中,含氟聚合物包含TFE和一种或多种全氟烷基烯丙基醚共聚单体,并且不包含其它共聚单体。在又一个实施方案中,含氟聚合物包含PAVE和PAAE共聚单体的组合,并且不包含其它共聚单体。通常,共聚单体的量为高达2重量%或高达1重量%或高达0.1重量%。典型的量包括例如约0.1重量%至2重量%,或0.1重量%至1重量%,或0.3重量%至1重量%(所有量均基于聚合物的总重量计)。

[0107] 通常,如上所述的此类含氟聚合物具有低熔体流动指数,即高熔融粘度。因此,此类聚合物在本文中被称为“不可熔融加工的”或“非可熔融加工的”,因为它们不能像普通热塑性聚合物那样被加工。

[0108] 在本公开的一个实施方案中,含氟聚合物包括使用5kg负荷在372℃下的熔体流动指数(MFI)是1.0g/10分钟或更小(MFI 372/5小于1.0g/10分钟),优选熔体流动指数(372/5)是0.1g/10分钟或更小的那些。

[0109] 通常,本公开的含氟聚合物的熔点为至少300℃,优选至少315℃并且通常在327+/-10℃范围内。在一些实施方案中,含氟聚合物的熔点为至少317℃,优选至少319℃,并且更优选至少321℃。当材料第一次熔融和之后熔融时,不可熔融加工的含氟聚合物的熔点有所不同。在材料已经熔融一次之后,熔点在后续熔融中保持恒定。因此,此处所称的熔点为曾经熔融材料的熔化(也就是说,将该材料变成熔体,在低于其熔点下冷却,然后再次熔融)。

[0110] 根据ASTM 4895测量,不可熔融加工的含氟聚合物的标准比重(SSG)可介于2.13和2.23g/cm³之间。SSG是聚合物的分子量的量度。SSG越高,分子量越低。在一个实施方案中,在本公开中使用超高分子量PTFE,其是指SSG小于2.17g/cm³,例如介于2.14和2.16之间的SSG的PTFE聚合物。此类PTFE聚合物及其制备例如在W02011/139807中有所描述。

[0111] 不可熔融加工的含氟聚合物可具有不同的聚合物结构,并且可为例如核-壳聚合物、无规聚合物或在连续和恒定聚合条件下制备的聚合物。

[0112] 使用5kg负荷在372℃下的熔体流动指数(MFI)是1.0g/10分钟或更小(MFI 372/5小于1.0g/10分钟),优选熔体流动指数(372/5)是0.1g/10分钟或更小的含氟聚合物具有如此高的熔融粘度,使得它们尽管在高于其熔点的温度下也保持其形状。这有利于通过热处理移除粘结剂材料,从而提供致密的含氟聚合物制品。

[0113] 然而,在本公开的方法中也可使用“可熔融加工的”含氟聚合物。此类含氟聚合物包括TFE的共聚物。可以使用如上所述的相同共聚单体和共聚单体的组合。此外,乙烯或丙烯可用作附加的共聚单体。可熔融加工的含氟聚合物包括TFE与全氟化、部分氟化或非氟化共聚单体的共聚物,其中共聚单体含量大于1重量%,或大于3重量%,并且可高达30重量%(如上文和下文所用,除非另外指明,否则重量百分比基于聚合物的总重量计)。可熔融加工的含氟聚合物(也称为“热塑料”或“热塑性塑料”)包括但不限于:FEP(TFE、HFP和其它任选量的全氟化乙烯基醚的共聚物);THV(TFE、VDF和HFP的共聚物);PFA(TFE和全氟烷基乙烯基醚和/或全氟烷基烯丙基醚的共聚物);VDF(PVDF)的均聚物和共聚物;三氟氯乙烯(CTFE)的均聚物和共聚物;以及TFE和乙烯(ETFE)的共聚物。

[0114] 含氟热塑料例如在“含氟聚合物有机物”,《乌尔曼工业化学百科全书》,第7版,

2013年,威利-VCH出版社,魏因海姆,德国(“Fluoropolymer,Organic” in Ullmann’s Encyclopedia of industrial chemistry,7th edition,2013,Wiley-VCH Verlag Chemie, Weinheim,Germany)中有所描述。

[0115] 优选的可熔融加工的含氟热塑料包括熔点介于260℃和315℃之间,优选280℃至315℃的含氟聚合物。

[0116] 可熔融加工的含氟热塑料的熔体流动指数(MFI(372℃/5kg))大于1.0g/10分钟,优选1.1至50g/10分钟,更优选1至20或1至5g/10分钟。

[0117] 在一个实施方案中,可熔融加工的含氟热塑料为PFA。PFA为TFE和至少一种全氟烷基乙烯基醚(PAVE)、全氟烷基烯丙基醚(PAAE)以及它们的组合的共聚物。共聚物的典型量在1.7重量%至10重量%的范围内。优选地,PFA的熔点介于280℃和315℃之间,例如介于280℃和300℃之间。

[0118] 本公开的方法中也可以使用MFI(MFI 372/5)大于50g/10分钟的含氟热塑料。本发明方法也可使用具有较大MFI的聚合物。在一个实施方案中,可使用MFI(MFI 372/5)大于50g/10分钟和/或熔点低于300℃或280℃或低于200℃的含氟热塑料,例如熔点介于150℃和280℃之间的含氟热塑料。据信,这些含氟聚合物在后处理程序中需要更温和的热处理,以避免破坏结构稳定性。粘结剂材料可能不通过热而例如通过溶剂提取来移除,或者可选择可在低温下移除的粘结剂材料。此类材料也可优选地作为糊剂进行加工,并且3D可印刷的组合物可不包含水或仅包含少量的水。这将避免或减少移除后处理程序中的残余水所需的热处理。

[0119] 含氟热塑料可为直链或支链的,例如在它们包含支链共聚单体如HFP的情况下。较长的支链可通过在聚合中使用支化改性剂而形成,如例如在W02008/140914 A1中所述。

[0120] 有利地,氟化聚合物分散在可3D打印组合物中。优选地,氟化聚合物具有小粒度以允许均匀分散。通常,粒度对应于通过在如本领域中已知的水性乳液聚合中制备含氟聚合物所获得的粒度。含氟聚合物的粒度通常小于2,000nm。优选地,含氟聚合物粒子的平均粒度(D_{50})为50nm至500nm,或70nm至350nm。使用小粒度(例如通常通过含氟聚合物的乳液聚合获得的粒度,其中所得含氟聚合物的平均粒度(D_{50})为50至500nm或70至350nm的含氟聚合物可有利于形成致密的含氟聚合物制品,例如具有高密度和/或低空隙度的成型的含氟聚合物。然而,在不期望致密制品而期望多孔制品的应用中,可以施用较大粒度或不同的热处理或烧结方案。可通过这种方式控制所得成型的制品的孔隙度。

[0121] 在可3D打印组合物中,含氟聚合物可分散在粘结剂材料中或分散介质中,例如水、溶剂或者它们的组合。优选地,可3D打印组合物为水性组合物。在制备均匀可3D打印组合物的便利方法中,提供了含氟聚合物的含水分散体,向该含水分散体中加入其它成分。可挤出组合物可由分散体形成,该分散体随后可例如通过蒸发或热处理移除水含量而浓缩。制备可挤出糊剂的另一种方法包括将凝聚的含氟聚合物悬浮或分散在合适的溶剂中,并将它们与粘结剂或其它任意的成分混合。

[0122] 本文所述的含氟聚合物和含氟聚合物含水分散体可便利地通过水性乳液聚合来制备,如例如US 2,965,595、EP 1,533,325和EP 0,969,027中所述。但是,含氟聚合物也可以是通过悬浮聚合获得的。

[0123] 如本文所述的多种等级的含氟聚合物分散体可商购获自例如德国阿尔茨河畔布

格基兴的Dyneon GmbH公司(Dyneon GmbH, Burgkirchen Germany)和其它含氟聚合物生产商。

[0124] 一般来讲,在可3D打印组合物中含氟聚合物(尤其不可熔融加工的含氟聚合物)的量可包括但不限于约25%-70%、30%-60%、25%至60%、40%-55%,或约30%至50%,或约31%至45%(重量百分比,基于组合物的总重量计)。最佳浓度可取决于其它成分的类型和量,例如所使用的粘结剂材料和3D打印机的类型。过高浓度的含氟聚合物可导致形成粘稠的组合物,该粘稠的组合物在一些类型的3D打印机中可能难以加工,例如立体光照型技术的槽式聚合。在这种情况下,可降低含氟聚合物浓度,或者可例如通过加入水、溶剂或另一种分散介质将该组合物稀释。其它3D打印方法需要更粘稠的组合物如糊剂,例如采用糊料挤出操作的打印机。

[0125] 用于可3D打印组合物中的含氟聚合物优选地通过水性乳液聚合来制备。优选地,它们以含水分散体形式提供。聚合通常使用氟化乳化剂进行。氟化乳化剂使含氟聚合物分散体稳定。典型的乳化剂包括对应于下式的那些:

[0126] $Q-R^f-Z-M$

[0127] 其中Q表示氢、Cl或F,由此Q可能或可能不存在于末端位置, R^f 表示具有4至15个碳原子的直链或环状或支链的全氟化或部分氟化的亚烷基,Z表示酸阴离子例如 COO^- 或 SO_3^- ,并且M表示阳离子(包括碱金属阳离子或铵离子)。氟化乳化剂的示例包括在EP 1 059 342、EP 712 882、EP 752 432、EP 86 397、US 6,025,307、US 6,103,843、US 6,126,849、US 5,229,480、US 5,763,552;US 5,688,884、US 5,700,859、US 5,895,799、W000/22002和W000/71590中描述的那些。

[0128] 典型的示例包括但不限于具有以下通式的乳化剂:

[0129] $[R^f-O-L-COO^-]_i X_i^+$

[0130] 其中L表示直链或支链或环状的、部分或完全氟化的亚烷基基团或脂族烃基基团, R^f 表示直链或支链的、部分或完全氟化的脂族基团或者曾一次或多次掺杂有氧原子的直链或支链的、部分或完全氟化的基团, X_i^+ 表示具有价数i的阳离子,并且i为1、2和3。如果乳化剂包含部分氟化的脂族基团,则它被称为部分氟化的乳化剂。优选地,乳化剂的分子量小于1,000g/mol。

[0131] 具体示例描述于例如美国专利公开2007/0015937 (Hintzer等人) 中。示例性乳化剂包括: $CF_3CF_2OCF_2CF_2OCF_2COOH$ 、 $CHF_2(CF_2)_5COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_6COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2CH_2OCF_2CH_2OCF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCHF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3O(CF_2)_3OCF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2CF_2)_2CF_2CF_2CF_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2CH_2(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF(CF_3)CF_2)OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3(CF_2)_2(OCF_2CF_2)_4OCF(CF_3)COOH$ 、 $CF_3CF_2O(CF_2CF_2O)_3CF_2COOH$ 及其盐。

[0132] 因此,在一个实施方案中,可3D打印组合物可包含一种或多种氟化乳化剂。通常,它们的量很低(基于组合物的重量计100ppm或更小,或50ppm或更小,在任何情况下低至10ppm、5ppm,或甚至足够低至可用分析方法的检测限以下(因此取决于所选方法的检测限标称0ppm、0ppb或0ppt)),因为氟化乳化剂可在后处理程序中被移除,例如如W003/051988中所述。

[0133] 可3D打印组合物可包含一种或多种稳定用表面活性剂。表面活性剂可以是氟化的或非氟化的,优选为非氟化的。它们通常是非离子或两性的。优选的是向含氟聚合物分散体

提供足够的剪切稳定性但在后处理程序中在加热工艺下降解或蒸发的乳化剂。

[0134] 在一个实施方案中,本文提供的可3D打印组合物可包含一种或多种稳定乳化剂。最佳量可变化并取决于粘结剂材料、粘结剂材料与含氟聚合物的比值、表面活性剂的发泡特性、表面活性剂与其它成分的相容性、表面活性剂的表面活性以及表面活性剂的发泡特性(因为太多的发泡可能不合适)。稳定乳化剂的典型量基于可3D打印组合物的重量计为0.5重量%至12重量%。

[0135] 稳定乳化剂的示例包括但不限于乙氧基化醇、氧化胺表面活性剂和乙氧基化胺表面活性剂,如下文将更详细地描述。

[0136] 乙氧基化醇表面活性剂

[0137] 非离子型表面活性剂的示例可选自烷基芳基聚乙氧基醇(虽然不优选)、聚氧化烯烷基醚表面活性剂和烷氧基化的炔二醇(优选乙氧基化的炔二醇),以及这些表面活性剂的混合物。

[0138] 在特定的实施方案中,非离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂的混合物对应于以下通式:

[0139] R^1O-X-R^3

[0140] 其中 R^1 表示可包含一个或多个链中氧原子并具有至少8个碳原子,优选8至18个碳原子的直链或支链脂族或芳族烃基。在一个优选的实施方案中,残基 R^1 对应于残基(R')(R'')C-,其中 R' 和 R'' 为相同或不同的直链、支链或环状烷基基团。 R^3 表示氢或 C_1 - C_3 烷基基团。 X 表示多个乙氧基单元,这些乙氧基单元也可包含一个或多个丙氧基单元。例如, X 可表示 $-[CH_2CH_2O]_n-[R^2O]_m-$ 。 R^2 表示具有3个碳原子的亚烷基, n 具有0至40的值, m 具有0至40的值,并且 $n+m$ 的总和为至少2,并且标记为 n 和 m 的单元可以随机排列。还可使用以上乳化剂的混合物。市售的非离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂的混合物包括可以商品名GENAPOL(如GENAPOL X-080和GENAPOL PF40)得自科莱恩公司(Clariant GmbH)的那些。市售的另外的合适的非离子型表面活性剂包括商品名为Tergitol TMN 6、Tergitol TMN 100X和Tergitol TMN 10(可得自陶氏化学公司(Dow Chemical Company))的那些。

[0141] 氧化胺表面活性剂

[0142] 在一个实施方案中,可3D打印组合物可包含一种或多种氧化胺表面活性剂。此类乳化剂在(例如)美国专利No.8,097,673 B2中有所描述。

[0143] 氧化胺表面活性剂可对应于下式:

[0144] $(R^1)(R^2)(R^3)N \rightarrow O$

[0145] 其中 R^1 为具有下式的基团:

[0146] $R^4-(C=O)_a-X-(C=O)_b(CH_2)_n-$

[0147] 其中 R^4 为具有1至20个碳原子的饱和或不饱和的、支链或无支链的、环状或无环的烷基、羟烷基、醚或羟基醚基, X 为O、NH或 NR^5 , a 和 b 为0或1(条件是 $a+b=1$),并且 n 为2-6;

[0148] 其中 R^2 和 R^3 独立地选自具有任选地被卤素取代的1到10个碳原子的饱和或不饱和的、支链或无支链的、环状或无环的烷基、羟烷基、醚或羟基醚基;

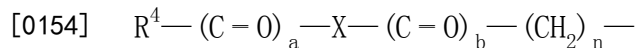
[0149] R^5 选自具有任选地被卤素或N-氧氨基基团取代的1到10个碳原子的饱和或不饱和的、支链或无支链的、环状或无环的烷基、羟烷基、醚或羟基醚基;并且

[0150] 其中 R^2 和 R^3 可由化学键连接以形成环。

[0151] 如果 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 具有卤素取代,则优选卤素取代受到限制使得附接到基团碳原子的不超过大约70%,更优选不超过大约50%的原子是卤素原子。最优选地, R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 不是卤素取代的。

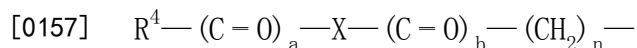
[0152] 如果 R^5 被N-氧氨基取代,则键合到氮原子的基团优选具有1至10个碳原子。

[0153] 在优选的表面活性剂中, R_1 为具有下式的基团:



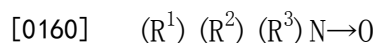
[0155] 其中 R^4 包括具有1-20个碳原子的烷基,X为NH,a和b为0或1(条件是 $a+b=1$),并且n为2-4;

[0156] 在更优选的表面活性剂中, R_1 为具有下式的基团:



[0158] 其中 R^4 包括具有5-20个碳原子的烷基,X为NH,a和b为0或1(条件是 $a+b=1$),并且n为3。

[0159] 下式中的 R^2 和 R^3 :



[0161] 可独立地选自具有1至4个碳原子的饱和或不饱和的、支链或非支链的、环状或无环的烷基或羟烷基基团。

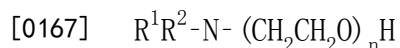
[0162] 在一个实施方案中,上式中的 R^2 和 R^3 各自独立地选自具有1至2个碳原子的烷基或羟烷基基团。

[0163] 具体示例包括椰油酰胺丙基二甲基氧化胺、2-乙基己基酰胺丙基二甲基氧化胺和辛基酰胺丙基二甲基氧化胺。

[0164] 氧化胺表面活性剂可例如以商品名GENAMINOX商购获自科莱恩公司(Clariant)。

[0165] 乙氧基化胺表面活性剂

[0166] 在另一个实施方案中,可3D打印组合物可包含一种或多种乙氧基化胺表面活性剂。氧化胺表面活性剂在例如美国专利No.4,605,773中有所描述。乙氧基化胺表面活性剂可对应于下式:



[0168] 或



[0170] 其中 R^1 、 R^2 和R是非极性残基,例如彼此独立的支链、直链或环状烷基、烷氧基或聚氧烷基残基。每个非极性残基可彼此独立地包含4个或更多个、6个或更多个、8个或更多个并小于30个,更优选地大于10个并小于20个,最优选地介于6和18个之间的C原子。在一些实施方案中,残基 R_1 、 R_2 或R中的一者或多者可1位(即,与N原子相邻的位置)烷基取代的(优选被甲基或乙基基团取代)或1位二烷基取代的。

[0171] 在上述两个式中,n和m表示整数1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13或14,或1至10、1至6或1至4并且彼此独立。优选地,n和m的总和可小于30,更优选小于25,最优选小于20。n和m的总和也可2、3、4、5、8、10、12、20或25。

[0172] 分子中C原子的总数可小于50或小于40或小于20。

[0173] 在一个实施方案中,连接到N原子的叔胺的一个或多个残基可对应于下式:

[0174] $R' - (OCH_2 - CR''H)_x -$

[0175] 其中R'为氢,支链、直链或环状烷基或芳基残基;并且R''为氢或烷基基团(包括例如甲基、乙基、丙基、异丙基或丁基基团)。优选地,R'为甲基、乙基、丙基或异丙基基团;

[0176] x表示1、2、3或1至10、1至6或1至4的整数。

[0177] 在另一个实施方案中,x为1至10的整数,R''为H或CH₃,并且R'选自H或直链或支链烷基(如甲基、乙基、丙基、异丙基等)。

[0178] 易得的乙氧基化胺的示例包括但不限于以商品名TRITON RW系列(诸如例如TRITON RW-20、RW-50、RW-70、RW-100、RW-150)由美国密歇根州米德兰的陶氏化学公司(Dow Chemical Company, Midland, MI, USA)出售的那些,或以商品名GENAMIN得自瑞士巴塞尔的科莱恩公司(Clariant, Basel, Switzerland)的那些。

[0179] 设想为合适的其它乳化剂包括糖基表面活性剂如糖苷表面活性剂和聚山梨酸酯,例如在W02011/014715 A2(Zipplies等人)中所述。

[0180] 作为使用含氟聚合物含水分散体的替代方案,可使用由此类分散体凝聚的含氟聚合物。凝聚的聚合物颗粒可分散在溶剂(通常有机溶剂)中。

[0181] 或者,可使用通过悬浮聚合获得的含氟聚合物。通常所得颗粒的粒度可大于500μm。

[0182] 可3D打印组合物中含氟聚合物颗粒的优选粒度为500μm或更小,优选50μm和更小,更优选5μm和更小。在任何情况下,实际制造公差可决定此类颗粒的尺寸为0.1μm或更大、0.5μm或更大,或甚至1μm或更大。换句话讲,本发明具体实施方式包括从0.1、0.5或1μm开始至多至5、50或500μm的范围(通过z-均粒度确定)。

[0183] 可将含氟聚合物颗粒研磨至这样的粒度。

[0184] 含氟聚合物共混物

[0185] 在一个实施方案中,可3D打印组合物包含含氟聚合物的混合物。例如,在一个实施方案中,该组合物包含不同的不可熔融加工的含氟聚合物(例如不同分子量的聚合物)的混合物。在一个实施方案中,该组合物包含如上所述的一种或多种不可熔融加工的含氟聚合物与一种或多种PTFE微粉的混合物。PTFE微粉具有与如上所述的PTFE相同的分子组成和近似的熔点,但具有低得多的分子量和熔融粘度。它们的MFI(372/5)大于0.1g/10分钟。PTFE微粉可商购获得,并且通常通过高分子量PTFE的照射降解然后进行研磨来制备。微粉也可商购获自例如德国阿尔茨河畔布格基兴的Dyneon GmbH公司(Dyneon GmbH, Burgkirchen Germany)或其它含氟聚合物生产商。

[0186] 在另一个实施方案中,可3D打印组合物包含一种或多种不可熔融加工的含氟聚合物与一种或多种可熔融加工的含氟聚合物的共混物。可熔融加工的含氟热塑料与不可熔融加工的含氟聚合物的重量比可为1:1至1:1000或从1:2至1:100。可熔融加工的含氟聚合物与不可熔融加工的含氟聚合物共混物的存在可导致更快速填充通过移除粘结剂材料所形成的空隙。这可能是有利的,因为这在将粘结剂材料从制品热移除之后或期间可能导致更致密的制品。

[0187] 在一个实施方案中,共混物中所用的含氟热塑料为PFA。PFA为TFE和至少一种全氟烷基乙烯基醚(PAVE)、全氟烷基烯丙基醚(PAAE)以及它们的组合的共聚物。共聚物的典型量在1.7重量%至10重量%的范围内。优选地,PFA的熔点介于280℃和315℃之间,例如介于

280℃和300℃之间。

[0188] 含氟热塑料可以是直链或支链的(例如在它们包含HFP的情况下),或者它们可包含通过在聚合中使用支化改性剂而形成的较长支链,如例如W02008/140914 A1中所述。

[0189] 含氟聚合物的共混物可通过提供含水分散体形式的聚合物,然后将该分散体共混而便利地制备。如果需要,可通过热蒸发、超滤或本领域中已知的其它方法将所得分散体浓缩以除去水。可将可3D打印组合物的其它成分添加到含有含氟聚合物共混物的分散体中,以提供最终的可3D打印组合物。

[0190] 反应性材料

[0191] 可聚合粘结剂

[0192] 可3D打印组合物的反应性材料包括可聚合粘结剂材料。可聚合粘结剂材料与3D打印机的能量源相匹配,或者在聚合引发剂用于聚合引发剂的情况下,或者这两者。聚合引发剂可以被能量源活化,继而引发可聚合粘结剂材料的聚合。可聚合粘结剂材料与增材加工装置(3D打印机)的能量源或聚合引发剂相匹配,使得可3D打印组合物暴露于从能量源发出的能量允许聚合在组合物已暴露于从3D打印机的能量源发出的能量的部分中以适宜速度继续进行。例如,如果能量源为UV光,则可聚合粘结剂具有反应性基团,该基团通过用UV光照射而活化以引发聚合。作为另外一种选择或除此之外,该组合物可包含对UV照射产生反应的光引发剂,然后活化的光引发剂使可聚合粘结剂中的反应性基团活化以引发聚合。

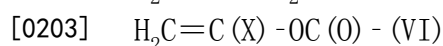
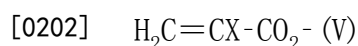
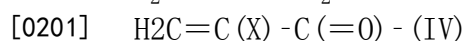
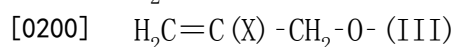
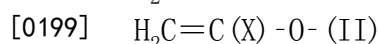
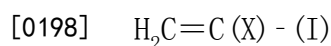
[0193] 除非预期结果不能实现,否则对可聚合粘结剂材料的结构和性质没有特别的限制。在聚合时,可聚合粘结剂与分散的含氟聚合物颗粒形成网络,从而得到含氟聚合物颗粒容纳在聚合粘结剂网络中的固化或胶凝的组合物。该组合物已经具有最终制品的三维形状,但也可包含液体(例如水),因此被称为“生坯”。可考虑到以下因素确定可聚合粘结剂材料的最佳量和类型:粘结剂材料的量优选足够高,使得其能够在形成层的区域中固化,也就是说,其优选以有效量存在以允许形成期望尺寸的固化层。其次,可使聚合粘结剂的量相对于含氟聚合物含量最小化,以最小化或避免制品在后处理程序期间收缩。另外,可最小化或甚至避免在移除聚合粘结剂材料期间形成的成品中的空隙的形成。而且还必须考虑含氟聚合物分散体的稳定性,过高量的粘结剂材料可能导致含氟聚合物分散体或溶液过早凝聚。粘结剂材料能够聚合以形成足够强度的固体或凝胶,以保持在所形成对象的整个形成过程中的尺寸稳定性。然而,聚合粘结剂材料不应当负责成品制品的尺寸稳定性,并且可在后处理程序期间通过加热移除,而无需使制品变得在尺寸上不稳定。可聚合粘结剂材料有利地在增材加工机器中的条件下快速聚合。

[0194] 此外,聚合粘结剂在低于含氟聚合物熔融结构的温度下热降解,优选地在此类条件下燃烧。

[0195] 优选地,可聚合粘结剂材料溶解或分散在可3D打印组合物中。在一个实施方案中,可聚合粘结剂材料为液体。为了溶解或分散粘结剂材料,可使用有机溶剂或分散剂或者可使用水性介质如水。有机溶剂或分散剂优选为惰性的,并且不与粘结剂或聚合引发剂聚合或反应。

[0196] 合适的可聚合粘结剂材料包括具有可聚合基团(优选端基)的单体、低聚物或聚合物,其优选为液体或者可分散或溶解于液体(例如水)中。可聚合端基包括通过聚合对电磁辐射产生反应,或在通过聚合引发剂而活化时聚合或者它们的组合的基团。

[0197] 合适的可聚合粘结剂材料包括具有含一个或多个烯烃不饱和基团的可聚合基团的化合物。示例包括具有含一个或多个烯基单元(即碳碳不饱和基团)的端基或侧基的化合物。示例包括包含选自乙烯基基团(例如, $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}$ -基团)、烯丙基基团(例如, $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}^1\text{X}^2-\text{CX}^3\text{X}^4-$)、乙烯基醚基团(例如, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}-\text{O}-$)、烯丙基醚基团(例如, $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}^1\text{X}^2-\text{CX}^3\text{X}^4-\text{O}-$)和丙烯酸酯基团(例如, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}-\text{CO}_2-$)以及它们的组合中的一个或多个基团的端基。在上式中, X^1 表示H。 X^2 表示H、甲基、卤素(F、Cl、Br、I)或腈, X^3 和 X^4 各自独立地表示H、甲基、卤素(F、Cl、Br、I)或腈。在一个实施方案中, X^2 或 X^4 中的一者为甲基, 另一者为H, 并且 X^1 和 X^2 均为氢。在一个优选的实施方案中, X^1 、 X^2 、 X^3 和 X^4 都是H。 X 表示H或 CH_3 。示例包括但不限于乙烯基团、乙烯基基团、烯丙基基团。合适的可聚合基团包括但不限于包含一个或多个对应于通式(I) - (VI)的单元的端基和侧基:



[0204] 可聚合粘结剂材料的示例包括单丙烯酸酯和单甲基丙烯酸酯, 即具有一个包含丙烯酸酯基团或甲基丙烯酸酯基团(例如 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}-\text{CO}_2-$ 基团, 其中 X 为 CH_3)的端基或侧基的化合物。另一个示例包括聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯, 即具有多于一个包含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的端基和/或侧基的化合物。其它示例包括单体、低聚的和聚合的丙烯酸酯。低聚的丙烯酸酯包含1至25个重复单体单元。聚合的丙烯酸酯包含多于25个重复单元。此外, 这些化合物包含至少一个丙烯酸酯端基或侧基, 以作为可聚合丙烯酸酯。此类单体、低聚的或聚合的丙烯酸酯的重复单元的示例包括但不限于乙氧基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$)单元、丙氧基($-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}-$)单元、丙烯酸酯单元以及它们的组合。包含乙氧基单元的丙烯酸酯也称为“乙氧基化丙烯酸酯”。

[0205] 具体示例包括乙氧基化或多乙氧基化丙烯酸酯, 例如具有一个、两个或三个丙烯酸酯类端基或侧基的聚乙二醇。其它示例包括具有连接到烷基或亚烷基链的一个或多个丙烯酸酯基团的丙烯酸酯, 其可被氧原子掺杂一次或多次。丙烯酸酯包括但不限于单丙烯酸酯、二丙烯酸酯和三丙烯酸酯以及它们的组合(包括它们的甲基丙烯酸等同物)。具体示例包括但不限于乙氧基化三丙烯酸酯和二丙烯酸酯以及相应的甲基丙烯酸酯。具体示例包括乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(SR415); 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(SR252)、聚乙二醇二丙烯酸酯(SR344)、乙氧基化双苯基A二甲基丙烯酸酯(SR9036A)、乙氧基化双苯基A二甲基丙烯酸酯(SR9038), 所有均商购获自美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的美国沙多玛公司(Sartomer Americas, Exton, PA, USA)。

[0206] 在本公开的一个实施方案中, 粘结剂材料包括聚乙二醇二丙烯酸酯或聚乙二醇三丙烯酸酯或者聚乙二醇二丙烯酸酯和聚乙二醇三丙烯酸酯的组合。

[0207] 可选择可聚合材料的总体组成, 使得聚合材料为液体或可溶于用于可3D打印组合物中的溶剂或分散介质(例如水)中。另外, 可选择可聚合材料的总体组成以调节与可3D打印组合物的其它成分的相容性或调节聚合材料的强度、柔韧性和均匀度。另外, 可选择可聚

合材料的总体组成以调节烧结之前的聚合材料的烧尽特征。粘结剂材料的各种组合可以是可能的并且本领域的技术人员可获得。可以使用不同的可聚合粘结剂材料的混合物。例如，可包括生成交联网络的双官能或多官能可聚合粘结剂材料。成功的构建通常需要一定程度的生坯凝胶强度以及形状分辨率。交联方法通常允许在较低的能量剂量下实现更大的生坯凝胶强度，因为聚合形成更强的网络。具有多个可聚合基团的单体的存在趋于增强打印溶液聚合时形成的凝胶组合物的强度。具有多个可聚合基团的单体的量可用于调节生坯的柔韧性和强度，并间接优化生坯分辨率和最终制品分辨率。

[0208] 在下文中，设想示例性粘结剂材料可用作上述材料的替代物或与它们的组合。

[0209] 示例包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 β -羧乙酯和琥珀酸-1-2-（甲基丙烯酰氧基乙基）酯。用作粘结剂或用于制备粘结剂组合物的示例性聚合含羟基单体包括丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯和甲基丙烯酸羟丁酯。丙烯酰氧基和甲基丙烯酰氧基官能聚环氧乙烷和聚环氧丙烷也可用作可聚合的含羟基单体。

[0210] 示例性可自由基聚合的粘结剂材料包含琥珀酸-1-（甲基丙烯酰氧基聚乙二醇）酯。

[0211] 可自由基聚合的粘结剂材料（由光引发剂活化）的另一个示例是可聚合的硅烷。示例性可聚合硅烷包括甲基丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷或丙烯酰氧基烷基三烷氧基硅烷（例如，3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和3-（甲基丙烯酰氧基）丙基三乙氧基硅烷；如3-（甲基丙烯酰氧基）-丙基甲基-二甲氧基硅烷和3-（丙烯酰氧基）甲基二甲氧基硅烷）；甲基丙烯酰氧基烷基-二烷基-烷氧基-硅烷或丙烯酰氧基烷基二烷基烷氧基硅烷（例如，3-（甲基丙烯酰氧基）-丙基二甲基乙氧基硅烷）；巯基三烷氧基硅烷（例如，3-巯基-丙基三甲氧基硅烷）；芳基三烷氧基硅烷（例如苯乙基乙基三甲氧基硅烷）；乙烯基硅烷（例如乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基二甲基-乙氧基-硅烷、乙烯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三（2-甲氧基乙氧基）硅烷）。

[0212] 具有两个（甲基）丙烯酰基团的示例性单体包括二丙烯酸1,2-乙二醇酯、二丙烯酸1,3-丙二醇酯、二丙烯酸1,9-壬二醇酯、二丙烯酸1,12-十二烷二醇酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸丁二醇酯、双酚A二丙烯酸酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、二丙烯酸三丙二醇酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚乙烯/聚丙烯共聚物二丙烯酸酯、聚丁二烯二（甲基）丙烯酸酯、丙氧基化的三（甲基）丙烯酸甘油酯和新戊二醇羟基新戊酸酯二丙烯酸酯改性的己内酯。

[0213] 具有三个或四个（甲基）丙烯酰基基团的示例性单体包括但不限于：三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（例如可以商品名TMPTA-N从美国佐治亚州士麦那的氰特工业公司（Cytec Industries, Inc., Smyrna, GA, USA）商购获得和以商品名SR-351从美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司（Sartomer, Exton, PA, USA）商购获得）、季戊四醇三丙烯酸酯（例如可以商品名SR-444从沙多玛公司（Sartomer）商购获得）、乙氧基化（3）三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（例如可以商品名SR-454从沙多玛公司（Sartomer）商购获得）、乙氧基化（4）季戊四醇四丙烯酸酯（例如可以商品名SR-494从沙多玛公司（Sartomer）商购获得）、三（2-羟乙基异氰尿酸酯）三丙烯酸酯（可以商品名SR-368从沙多玛公司（Sartomer）商购获得）、季戊四醇三丙

烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的混合物(例如,可以商品名PETIA(其中四丙烯酸酯与三丙烯酸酯的比例为大约1:1)和商品名PETA-K(其中四丙烯酸酯与三丙烯酸酯的比例为大约3:1)从氰特工业公司(Cytec Industries, Inc.)商购获得)、季戊四醇四丙烯酸酯(例如可以商品名SR-295从沙多玛公司(Sartomer)商购获得)以及二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(例如可以商品名SR-355从沙多玛公司(Sartomer)商购获得)。

[0214] 具有五个或六个(甲基)丙烯酸基团的示例性单体包括但不限于五丙烯酸二季戊四醇酯(例如,可以商品名SR-399从沙多玛公司(Sartomer)商购获得)和六官能聚氨酯丙烯酸酯(例如以商品名CN975从沙多玛公司(Sartomer)商购获得)。

[0215] 用作可聚合粘结剂的示例性单体包括具有直链、支链或环状结构的烷基基团的(甲基)丙烯酸烷基酯。合适的(甲基)丙烯酸烷基酯的示例包括但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-甲基-2-戊基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸2-甲基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸2-辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基环己基酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸异十三烷基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸2-辛基癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯和(甲基)丙烯酸十七烷基酯。

[0216] 粘结剂材料的最佳量可适于所用的特定系统。一般来讲,可聚合粘结剂的适宜量为1%至50%,或2%至25%,或10%至20%(基于组合物的总重量计的重量百分比)。聚合粘结剂可能必须在处理程序期间移除,因此粘结剂材料不应当过度超过含氟聚合物颗粒使用,因为这可能使制品的结构损坏。含氟聚合物与可聚合粘结剂材料的最佳比率取决于粘结剂材料的类型和性质,但通常可包括但不限于,含氟聚合物与可聚合粘结剂材料的重量比为5:1至1:2,优选4:1至1:1。

[0217] 在一些应用中,可能有利的是使反应混合物中的可聚合粘结剂材料与含氟聚合物颗粒的重量比最小化。这样趋于减少在形成烧结制品之前需要烧尽的有机材料的分解产物的量。粘结剂的量也可取决于含氟聚合物颗粒烧结的速度。如果烧结快速进行,则粘结剂材料中的燃烧气体被困在制品内部,这可导致密度减小或表面缺陷。在这种情况下,可以使用氧化催化剂,或者可以降低粘结剂的量。

[0218] 优选地,可聚合粘结剂材料的重量为100至5,000克/摩尔,或包含分子量为100至5,000克/摩尔的可聚合单体或低聚物。这有利于形成具有有利低粘度的可3D打印组合物。而且,较低分子量的可聚合粘结剂材料可以比高分子量材料更好地溶于含水分散体中。

[0219] 本文设想的其它示例性可聚合粘结剂材料包括具有可聚合基团的材料,包括但不限于环氧化物、硅烷和可聚合形成聚氨酯的反应性组分(例如羟基基团、酯基基团、异氰酸酯基团)。

[0220] 其它添加剂

[0221] 聚合引发剂

[0222] 引发可聚合粘结剂材料聚合的一种或多种聚合引发剂可存在于可3D打印组合物

中。聚合引发剂在暴露于能量源时,例如在暴露于UV照射或电子束照射或热量时被活化。通过用可见光或不可见光照射而活化的引发剂被称为光引发剂。聚合引发剂可以有机的或无机的。聚合引发剂在本领域中是已知的,并且可商购获得。优选地,可使用以下类型的光引发剂:a)两组分体系,其中通过夺取氢原子生成自由基,从而形成供体化合物;b)一组分体系,其中通过裂解生成两个自由基。

[0223] 根据类型(a)的光引发剂的示例通常包含选自二苯甲酮、氧杂蒽酮或醌与脂族胺的组合的部分。

[0224] 根据类型(b)的光引发剂的示例通常包含选自安息香醚、苯乙酮肟、苯甲酰肟或酰基磷的部分。

[0225] 示例性紫外引发剂包括1-羟基环己基二苯甲酮(例如以商品名“IRGACURE 184”得自纽约州塔里敦的汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.,Tarrytown, NY))、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮(例如以商品名“IRGACURE 2529”得自汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.))、2-羟基-2-甲基苯丙酮(例如,以商品名“DAROCURE D111”得自汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.))和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(例如以商品名“IRGACURE 819”得自汽巴特殊化学品公司(Ciba Specialty Chemicals Corp.))。

[0226] 在本公开的一个实施方案中,聚合引发剂与选自丙烯酸酯的可聚合粘结剂材料一起使用。通常,聚合引发剂为光引发剂,其通过用可见光或不可见光照射而活化,优选通过UV照射而活化。引发剂的最佳量取决于所用的系统。典型的量包括但不限于所用的可聚合粘结剂重量的1至0.005倍。

[0227] 光引发剂应当能够启动或引发可聚合粘结剂材料的聚合。光引发剂的典型量包括但不限于以下量:下限量:至少0.01重量%或至少0.1重量%或至少0.5重量%;上限量:至多0.5重量%或至多1.5重量%或至多3重量%;范围:从0.01重量%至3重量%或从0.5重量%至1.5重量%;重量%是相对于可3D打印组合物的重量而言的。

[0228] 除了使用被可见光或不可见光活化例如UV照射的聚合引发剂,也可以使用通过加热活化或通过光化照射活化的引发剂。在此类情况下,适当选择能量源以允许引发剂活化。

[0229] 聚合抑制剂

[0230] 可3D打印组合物也可包含一种或多种聚合抑制剂,以帮助使聚合反应局部化至已暴露于增材加工机器的能量源的区域。此类聚合抑制剂例如通过充当自由基清除剂减慢或终止聚合。针对通过光(包括UV光)照射的聚合的抑制剂在本领域中已知为“光抑制剂”,并且包括可商购获得的材料,如得自美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA)的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。抑制剂的最佳量取决于所用的可聚合粘结剂材料、引发剂和能量源的体系。抑制剂的典型量包括但不限于聚合引发剂的量(按重量计)的0.9至0.001倍。

[0231] 填料、颜料、UV增强剂和氧化催化剂

[0232] 如果与所用的3D打印机和热工艺处理相容,则可3D打印组合物还可包含填料、颜料或染料。填料可包括但不限于碳化硅、氮化硼、硫化钼、氧化铝、碳颗粒(如石墨或炭黑、碳纤维、碳纳米管)。填料含量可针对所用的系统进行优化,并且基于组合物的总重量计通常可介于0.01重量%至10重量%或至多30重量%或甚至至多50重量%之间,这取决于所用的

含氟聚合物和粘结剂材料。填料应呈颗粒形式并且具有足够小的粒度,以允许均匀分散于可3D打印组合物中。为了与可3D打印组合物相容,填料颗粒的粒度有利地小于500 μm ,优选小于50 μm 或甚至小于5 μm 。

[0233] 颜料在热工艺处理程序中所施加的温度,即至少不可熔融加工的含氟聚合物的熔融温度下必须是热稳定的。

[0234] 使来自能量源的照射能量增大的成分也可包含在可3D打印组合物中。例如,通过UV照射的活化,UV增强剂(“荧光增白剂”)也可包含在该组合物中。这些是吸收紫外线和紫色部分(通常340-370nm)的光并且通过荧光重新发射蓝色部分(通常420-470nm)的光的化学化合物。可用的荧光增白剂为Benetex 0B-M1.,佐治亚州苏万尼市邮编30024的Lakefield ct.公司(Lakefield ct.Suwanee,GA 30024)。这种UV增白剂也可有助于限制来自能量源的照射穿透可3D打印组合物,并且将聚合控制到局部区域。

[0235] 氧化催化剂也可包含在可3D打印组合物中,以加速粘结剂在热工艺程序期间的燃烧。这可有助于生成更平滑表面并避免表面缺陷的形成。据信,当表面颗粒在烧结步骤期间熔合,粘结剂材料的燃烧不完全时,困住的燃烧气体可导致微泡或微裂纹在烧结制品的表面上形成。氧化催化剂可加速燃烧,使得燃烧气体在该表面上的含氟聚合物颗粒熔合之前已经蒸发。氧化催化剂在例如美国专利No.4,120,608中有所描述,并且包括氧化铈或其它金属氧化物。氧化铈可从Nyacol纳米技术公司(Nyacol Nano Technologies Inc.)商购获得,这可能会降低来自US源的散射效应。

[0236] 可3D打印组合物的增材加工

[0237] 可3D打印组合物优选为含有含氟聚合物颗粒的溶液或分散体。这些颗粒可分散在惰性有机溶剂中或水中或可聚合粘结剂材料中或者它们的组合中。优选地,含氟聚合物颗粒分散在水性介质中,并且可3D打印组合物包含含氟聚合物颗粒的含水分散体。该组合物的含氟聚合物含量优选尽可能高,但可能受分散体(含氟聚合物的凝聚体或沉淀)的稳定性的限制,或者分散体可转变成糊剂,并且聚合可能进行得太慢而不能形成固化层。一般来讲,不可熔融加工的含氟聚合物的浓度可包括但不限于基于该组合物的总重量计约25重量%至60重量%、约30重量%至50重量%或约31重量%至45重量%的浓度。

[0238] 将该组合物输入增材加工机器(3D打印机)中,例如针对立体光照型技术或槽式聚合描述的那些,并且使其经受增材加工以生成三维物体(也称为“生坯”)。当含水分散体用作可3D打印组合物时,生坯通常为水凝胶的形式,并且必须经受干燥以除去水。在不使用水作为分散剂的其它组合物中,必须将分散剂从聚合的(固化或胶凝的)结构中除去。将生坯从3D打印机中取出,并且与未反应的组合物分离。未反应的组合物可以丢弃或重新用于另一种增材加工中。

[0239] 所得的生坯经受干燥以除去溶剂或分散体介质(如果使用的话)。应当进行干燥以确保整个生坯尽可能均匀地干燥。优选缓慢地进行干燥以避免在物体中形成裂纹或倾斜。通常,干燥可在室温下进行12或24小时,或通过使用真空烘箱(例如,使用从30 $^{\circ}\text{C}$ 至80 $^{\circ}\text{C}$ 或40 $^{\circ}\text{C}$ 至70 $^{\circ}\text{C}$ 的温度和介于760与 1×10^3 托之间的压力)进行。还可进行在受控湿度下例如在50%至90%湿度下的干燥。最佳处理可取决于所用的可3D打印组合物以及所生成制品的尺寸和几何结构。

[0240] 聚合的粘结剂材料可以在单独或平行的加热方案中从生坯移除。便利的是,这通

过热处理以降解(例如,通过氧化或燃烧)和/或蒸发聚合材料来实施。通常选择温度使得含氟聚合物制品不熔融或被破坏,但尤其对于具有低MFI的含氟聚合物,并且尤其对于“不可熔融加工的”含氟聚合物来说,可以使用烧结,在烧结的情况下可以进行高于熔点的加热。然而,优选的是,在单独的后续热处理中进行烧结。通常,制品在热处理的燃烧步骤期间变成黑色。在另外的加热步骤中,温度可升高至不可熔融加工的含氟聚合物的熔融温度或以上(“烧结”)。在此类温度下,含氟聚合物颗粒将熔合,但由于这些聚合物的熔融粘度极高,它们将保持它们的形状。通过该烧结步骤,可进一步增加制品的密度。在烧结步骤中,制品经受含氟聚合物(尤其不可熔融加工的含氟聚合物)的熔融温度下或以上但低于其降解温度的温度。热处理可取决于所用的含氟聚合物的熔体流动指数。可以在烧结步骤中进行(尤其对于不可熔融加工的含氟聚合物)高于含氟聚合物的熔点至多20℃、至多40℃或甚至至多60℃的热处理。剩余的粘结剂材料在烧结步骤中烧尽,制品变为白色。然而,可以控制烧结,使得粘结剂材料不完全烧尽并且残留的量保留在制品中,这对于一些应用而言可能是期望的。残留降解粘结剂材料的存在可使制品增加一些对于特定应用而言是所期望的特性。

[0241] 最终制品通常具有与生坯相同的形状,虽然与生坯相比可观察到一定的收缩。通过进行控制和测试运行,在编程增材加工机器时可以考虑收缩的量。通过使可3D打印组合物的含氟聚合物含量最大化可最小化收缩。TFE共聚物中的较高共聚单体含量尤其PAVE或PAAE含量也可导致收缩降低。

[0242] 烧结后获得的含氟聚合物制品出乎意料地几乎没有空隙。不受理论的约束,据信在烧结步骤期间,含氟聚合物颗粒已经熔合在一起,因此避免了通过移除粘结剂而生成的空隙。可以获得成型的含氟聚合物,其具有小于20%(200‰),优选小于10%(100‰)或小于2%(20‰)的空隙度。例如,可以提供成型的含氟聚合物,其具有介于0.1%和1.5%(1‰和15‰)之间,介于2.2%至5.5%(22‰和55‰)之间,介于6.0至12.0%(60‰至120‰)之间或介于12.5%至18.5%之间(125‰至185‰)的空隙度。在一个实施方案中,含氟聚合物具有1‰至55‰的空隙度(Voi)。还据信,可3D打印组合物中含氟聚合物的小粒度有利于生成特征在于低空隙度的如此致密的成型的含氟聚合物。

[0243] 预期可以获得成型的含氟聚合物,其在200%或100%的伸长率下的拉伸空隙指数(SVI)小于200或小于100或甚至小于9。

[0244] 通过本文所公开的方法可获得含氟聚合物制品,尤其PTFE制品,其中含氟聚合物具有大于2.00例如介于2.05和2.11g/cm³之间的密度。在一个实施方案中,含氟聚合物制品具有2.13至2.17g/cm³的密度。此类密度和空隙度可以在环境压力(1巴)下通过烧结达到。烧结可以在高于含氟聚合物的熔点但低于该聚合物的降解温度的10℃至40℃或介于30℃和60℃之间的温度下进行。聚合物颗粒在此类条件下熔合(聚结),但由于聚合物的高熔融粘度,聚合物制品的总体结构得以保持。如果温度设置过高或过长,则制品可能变形。在这种情况下,应当使用较低的温度或较短的时间段。

[0245] 制品

[0246] 上述含氟聚合物可通过本公开提供的方法成型为制品。成型的含氟聚合物为制品,在本文中也称为“含氟聚合物制品”。含氟聚合物制品也可为其它制品的组分。

[0247] 成型的含氟聚合物可包含一种或多种填料或一种或多种其它成分。在一个实施方

案中,成型的含氟聚合物包含50%至100%的含氟聚合物。在一个实施方案中,成型的含氟聚合物包含一种或多种填料,并且基于含氟聚合物制品的重量计,填料的量可高达1重量%或高达10重量%或甚至高达50重量%。

[0248] 本公开的方法和组合物的优点是,不可熔融加工的含氟聚合物可成型为具有几何结构和设计的制品,该制品可能不可通过用成型工具加工来制备。这包括具有基本上中空结构的整体式制品。中空结构可通过加工,但仅在一定程度上加工而制备。通常在几个步骤中制备中空结构,并且将单独的部件例如通过焊接连接。这留下肉眼可见的接缝(例如焊缝)或粘结线。如本文所用,“整体式制品”不具有连接部件或交界面,两个或更多个部件已在该交界面处连接在一起。它们没有接缝或粘结线。利用本文提供的可3D打印组合物,可以制备具有复杂几何结构的整体式含氟聚合物制品。示例包括但不限于整体式的且基本上中空的含氟聚合物制品。如本文所用,“基本上中空的制品”是包括中空结构或中空部件的制品,例如但不限于中空球体、圆柱体、立方体或具有连续或基本上连续表面的锥体。如本文所用,“基本上连续的表面”包含穿透表面的一个或多个孔。优选地,连续表面的小于40%或小于30%,更优选小于10%或小于1%的面积被一个或多个穿透表面进入中空部分的孔中断。难以或甚至不可能通过常规加工制备的其它结构包括无焊缝的蜂窝结构。另外的示例包括具有一个或多个底切的整体式制品,例如具有一个或多个开口或孔但还包含在开口或孔的内侧处或者在开口或孔后面的一个或多个底切的整体式制品。

[0249] 可制备具有大尺寸和小尺寸的含氟聚合物制品。仅增材加工装置的尺寸可以对可制备的制品的尺寸设定限制。具有小尺寸的制品也可通过本文所述的方法便利地制备。可制备包含成型的含氟聚合物的制品,其最长轴(根据具体情况,这也可以是直径)小于1.0cm或甚至小于0.7mm。在一个实施方案中,可制备最长轴或直径为约0.01至约1.0mm或0.7至1.5cm的小含氟聚合物制品。在另一个实施方案中,可以制备制品,例如最小轴或直径为至少1.1mm的制品。

[0250] 含氟聚合物制品可通过如本文所述的增材加工制备,其具有与通过常规加工制备的含氟聚合物制品相当的机械性能。例如,成型的含氟聚合物(尤其不可熔融加工的含氟聚合物)可通过本公开的方法制备,其具有至少5MPa例如但不限于12至24MPa的拉伸强度(DIN EN ISO 12086-2)。成型的含氟聚合物,尤其成型的不可熔融加工的含氟聚合物可具有至少100%的断裂伸长率,例如但不限于150%至400%的断裂伸长率(DIN EN ISO 12086-2,拉伸速率为50mm/分钟)。

[0251] 成型的含氟聚合物和制品可采用本公开的方法和组合物制备,在不施加任何压力的情况下即在环境压力(1巴)下或甚至在减压下具有大于 $2.05\text{g}/\text{cm}^3$ 的比密度。因此,成型的含氟聚合物不呈一定取向并且基本上是各向同性的(至少在三个空间方向中的两者中)。这代表本文提供的方法和组合物的另一个优点。具有低MFI例如(MFI 372/5)低于50g/10分钟的含氟聚合物,尤其所谓的不可熔融加工的含氟聚合物目前已经通过使含氟聚合物经受高压(和高温)而方便地成型。因此,成型的含氟聚合物呈一定取向(各向异性),并且成型的含氟聚合物在不同的空间坐标上可具有不同的机械性能(例如,在纵向和横向上具有不同的特性)。

[0252] 利用本公开的组合物和方法,可以制备基本上各向同性的成型的含氟聚合物。例如,成型的含氟聚合物可通过本文提供的可3D打印方法制备,其具有小于20%,或甚至小于

10%或甚至小于5%的取向度(通过偏振光显微镜法确定)。

[0253] 在一个实施方案中,可以提供在拉伸强度和/或断裂伸长率方面基本上各向同性的成型的含氟聚合物,这意味着含氟聚合物在所有三个空间取向(x-、y-和z-方向,x为纵向方向,y为横向方向,并且z垂直于x和y方向)中的至少两者上具有基本上相同的特性,或者这些特性偏差小于50%或小于20%,优选小于10%,更优选小于5%,并且最优选小于1%。

[0254] 可以获得具有良好机械性能的成型的含氟聚合物。例如,可以获得具有至少5MPa的拉伸强度和/或至少50%,优选至少100%的伸长率的成型的含氟聚合物。

[0255] 可将含氟聚合物,尤其不可熔融加工的含氟聚合物成型为具有至少一个限定几何形状的元素或部分的制品。限定几何形状包括但不限于圆形、半圆形、椭圆形、半球形、正方形、矩形、立方体、多边形(包括但不限于三角形、六边形、五边形和八边形)和多面体。该形状可以是三维的,并包括锥体、长方体、立方体、圆柱体、半圆柱体、球体、半球体。该形状也包括由不同形状如菱形(两个三角形的组合)构成的形状。例如,蜂窝结构包含若干六边形作为几何元件。在一个实施方案中,几何形状的轴线或直径为至少0.5毫米或至少一毫米或至少2毫米或至少一厘米。

[0256] 为免生疑问,成型的含氟聚合物不包括涂层。涂层为任何类型的涂层,包括但不限于喷涂、旋转注模、浸涂、棒涂、溶剂浇铸、厚浆涂料。

[0257] 成型的含氟聚合物为优选烧结的含氟聚合物,也就是说不可熔融加工的含氟聚合物已经受烧结。

[0258] 通过本文提供的3D打印方法获得的成型的含氟聚合物与通过常规方法成型的那些的不同之处也在于它们的表面不显示来自成型工具的任何标记。这可以是例如通过光学显微镜法或光栅电子显微镜法确定的。

[0259] 本文提供的方法和组合物的另一个优点是,可制备成型的含氟聚合物,其包含填料并且相对于填料的分布基本上是各向同性的。当利用常规成型方法使不可熔融加工的含氟聚合物成型时,不具有球形形状的填料可呈一定取向。通过本文提供的方法,此类填料可不呈一定取向,而可随机分布在含氟聚合物组合物中。此类填料的示例包括但不限于碳纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维、聚芳酰胺纤维、氮化硼、氧化铝和含氧化铝的填料和石墨、碳和碳纳米管。填料的分布可以通过样品的光学或电子显微镜法确定的。

[0260] 本文提供的方法和组合物的另一个优点是,可制备成型的含氟聚合物,其相对于其导电性能基本上是各向同性的。此类含氟聚合物制品包含一种或多种导电填料(包括例如石墨和碳纳米管)。导电率和体积电阻率可例如根据如1998年11月公布的ASTM F84-98测量。

[0261] 本文提供的方法和组合物的另一个优点是,可制备成型的含氟聚合物,其相对于热导率是各向同性的。此类含氟聚合物制品包含填料,该填料是导热的并且包括例如石墨和氮化硼。热导率和热阻率可以是例如根据ASTM E1461-13(在2013年10月公布)确定的。

[0262] 在本公开的一个实施方案中,制备含氟聚合物制品,该含氟聚合物制品包含成型的含氟聚合物(即“生坯”)。在此类实施方案中,该制品包含10重量%至50重量%的聚合粘结剂材料,例如通过本文所述的可聚合粘结剂材料的聚合获得的粘结剂材料。

[0263] 在本公开的另一个实施方案中,制备含氟聚合物制品,该含氟聚合物制品包含成型的含氟聚合物(即“生坯”)。在此类实施方案中,该制品包含1重量%至25重量%的聚合粘

结剂材料(例如通过本文所述的可聚合粘结剂材料的聚合获得的粘结剂材料)的燃烧反应的反应产物。

[0264] 可获得具有不同形状、设计和功能的含氟聚合物制品。还可获得包含具有不同设计和功能的含氟聚合物制品的制品。制品和含氟聚合物制品的示例包括但不限于轴承,例如摩擦轴承或活塞轴承、垫圈、轴封、环唇形密封件、垫圈密封件、O形圈、沟槽密封件、阀门和阀座、连接器、封盖和容器。该制品可为医疗植入物、化学反应器、螺钉、钝齿轮、接头、螺栓、泵、电极、热交换器、混合器、涡轮机、电力变压器、电绝缘体、挤出机,或者该制品可为其它包含上述制品的制品的部件。该制品可用于需要耐酸、耐碱、耐燃料、耐烃,需要不粘特性,需要耐热性以及它们的组合的应用中。

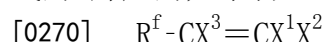
[0265] 优选地,其部件的制品包含成型的含氟聚合物,其中该含氟聚合物已成型为包含一个或多个通道、穿孔、蜂窝结构、基本上中空结构以及它们的组合的结构。此类结构可以是平坦的、弯曲的或球形的。优选地,该制品不是管件或片材,因为此类材料可更方便地通过用于本领域的不可熔融加工的含氟聚合物的挤出方法来制备。

[0266] 具体实施方案列表

[0267] 提供了下面的示例性实施方案列表以进一步说明本公开但并非旨在将本公开限于所列的具体实施方案。

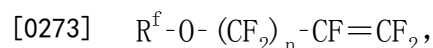
[0268] 列表1

[0269] 1.一种包含成型的含氟聚合物的制品,其中成型的含氟聚合物为四氟乙烯(TFE)的均聚物,或TFE与至多并包括基于含氟聚合物的重量计20重量%的一种或多种对应于下式的 α 烯烃的共聚物:



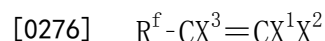
[0271] 其中 X^1 、 X^2 、 X^3 或者均为F或者 X^1 、 X^2 和 X^3 中的至少一者为F,其余为Cl, R^f 为1-12个,优选1-3个碳原子的直链或支链烷基,该烷基链可被氧原子掺杂一次或多于一次,并且其所有氢原子均已被氟原子取代,其中含氟聚合物是基本上各向同性的并具有小于20%,优选小于10%,或小于2%的空隙度。

[0272] 2.根据实施方案1所述的制品,其中含氟聚合物为四氟乙烯与一种或多种共聚单体的共聚物,该共聚单体选自六氟丙烯、与下式对应的一种或多种全氟化 α 烯烃醚



[0274] 其中n表示1或0,并且 R^f 表示包含至少一个链中氧原子的直链或支链、环状或无环的全氟化烷基残基;以及此类共聚单体的组合。

[0275] 3.根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物为 TFE的均聚物或四氟乙烯与基于含氟聚合物的重量计至多1重量%的一种或多种与下式对应的 α 烯烃的共聚物:



[0277] 其中 X^1 、 X^2 、 X^3 或者均为F或者 X^1 、 X^2 和 X^3 中的两者为F,另一者为Cl, R^f 为1-12个,优选1-3个碳原子的直链或支链烷基,该烷基链可被氧原子掺杂一次或多于一次,并且其所有氢原子均已被氟原子取代。

[0278] 4.根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物具有介于0.1%和1.5%之间的空隙度。

- [0279] 5. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物具有介于2.2%至5.5%之间的空隙度。
- [0280] 6. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物的熔点为至少317℃。
- [0281] 7. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物的熔点在327℃+/-10℃范围内。
- [0282] 8. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物的熔点在330℃+/-7℃范围内。
- [0283] 9. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物在372℃和5kg负荷下的熔体流动指数是1.0g/10分钟或更小。
- [0284] 10. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中成型的含氟聚合物具有至少MPa的拉伸强度,并且其中拉伸强度在x、y和z方向上并无差异或仅相差小于20%。
- [0285] 11. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中成型的含氟聚合物具有至少100%的断裂伸长率,并且其中断裂伸长率在x、y和z方向上并无差异或仅相差小于20%。
- [0286] 12. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物具有约2.13至2.23g/cm³的重量密度。
- [0287] 13. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中制品具有约2.13至2.23g/cm³的重量密度。
- [0288] 14. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物包含导电填料,并且其中导电率在x、y和z-方向上相差小于20%。
- [0289] 15. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物包含导热填料,并且其中热导率在x、y和z-方向上相差小于20%。
- [0290] 16. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,包含30%至100%的含氟聚合物、0%至至多50%的聚合粘结剂材料以及0%至至多50%的填料,其中百分比是基于制品的总重量(即100%)的重量百分比。
- [0291] 17. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,该制品选自轴承、垫圈、密封件、阀门、阀座、连接器、封盖、容器;医疗植入物、化学反应器、螺钉、钝齿轮、接头、螺栓、泵、电极、热交换器、混合器、涡轮机、电力变压器、电绝缘体、开关和挤出机。
- [0292] 18. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,该制品选自制品的部件,该制品选自轴承、垫圈、密封件、阀门、阀座、连接器、封盖、容器;医疗植入物、化学反应器、螺钉、钝齿轮、接头、螺栓、泵、电极、热交换器、混合器、涡轮机、电力变压器、电绝缘体和挤出机。
- [0293] 19. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物成型为包含一个或多个通道、一个或多个底切、一个或多个穿孔以及它们的组合。
- [0294] 20. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,该制品为整体式制品。
- [0295] 21. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物成型为包含选自蜂窝结构和基本上中空结构的结构。
- [0296] 22. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中含氟聚合物成型为选自蜂窝结构和基本上中空结构的结构,该结构是平坦的、弯曲的或球形的。
- [0297] 23. 根据前述实施方案中任一项所述的制品,其中成型的含氟聚合物是通过3D打印获得的。

[0298] 24. 根据前述实施方案中任一项所述的制品, 是通过3D打印获得的。

[0299] 25. 根据前述实施方案中任一项所述的制品, 具有最长轴, 该最长轴包括至多5cm的直径。

[0300] 26. 根据前述实施方案中任一项所述的制品, 具有最长轴, 该最长轴包括至多1cm的直径。

[0301] 27. 根据前述实施方案中任一项所述的制品, 是通过3D打印获得的。

[0302] 28. 一种包含成型的含氟聚合物的制品, 其中制品具有最长轴或长度为至多1cm的直径, 并且其中含氟聚合物其中成型的含氟聚合物为四氟乙烯 (TFE) 的均聚物, 或TFE与至多并包括基于含氟聚合物的重量计20重量%的一种或多种对应于下式的 α 烯烃的共聚物:

[0303] $R^f-CX^3=CX^1X^2$

[0304] 其中 X^1 、 X^2 、 X^3 或者均为F或者 X^1 、 X^2 和 X^3 中的至少一者为F, 其余为C1, R^f 为1-12个碳原子的直链或支链烷基, 该烷基链可被氧原子掺杂一次或多于一次, 并且其所有氢原子均已被氟原子取代。

[0305] 29. 根据实施方案28所述的制品, 其中含氟聚合物为四氟乙烯与一种或多种共聚单体的共聚物, 该共聚单体选自六氟丙烯、与下式对应的一种或多种全氟化 α 烯烃醚

[0306] $R^f-O-(CF_2)_n-CF=CF_2$,

[0307] 其中n表示1或0, 并且 R^f 表示包含至少一个链中氧原子的直链或支链、环状或无环的全氟化烷基残基; 以及此类共聚单体的组合。

[0308] 30. 根据实施方案28或29所述的制品, 其中含氟聚合物为TFE的均聚物或四氟乙烯与基于含氟聚合物的重量计至多1重量%的一种或多种与下式对应的 α 烯烃的共聚物:

[0309] $R^f-CX^3=CX^1X^2$

[0310] 其中 X^1 、 X^2 、 X^3 或者均为F或者 X^1 、 X^2 和 X^3 中的至少一者为F, 其余为C1, R^f 为1-12个, 优选1-3个碳原子的直链或支链烷基, 该烷基链可被氧原子掺杂一次或多于一次, 并且其所有氢原子均已被氟原子取代。

[0311] 31. 根据实施方案28至30所述的制品, 其中制品具有最长轴, 该最长轴包括小于0.5cm的直径。

[0312] 32. 根据实施方案28至31所述的制品, 具有小于20%, 优选小于10%, 或小于2%的空隙度。

[0313] 33. 根据实施方案28至32所述的制品, 其中含氟聚合物是基本上各向同性的。

[0314] 34. 根据实施方案28至33所述的制品, 该制品选自轴承、垫圈、密封件、阀门、阀座、连接器、封盖、容器; 医疗植入物、化学反应器、螺钉、钝齿轮、接头、螺栓、泵、电极、热交换器、混合器、涡轮机、电力变压器、电绝缘体和挤出机。

[0315] 35. 根据实施方案28至34所述的制品, 该制品选自制品的部件, 其中制品选自轴承、垫圈、密封件、阀门、阀座、连接器、封盖、容器; 医疗植入物、化学反应器、螺钉、钝齿轮、接头、螺栓、泵、电极、热交换器、混合器、涡轮机、电力变压器、电绝缘体和挤出机。

[0316] 36. 根据实施方案28至35所述的制品, 其中含氟聚合物成型为包含一个或多个通道、一个或多个底切、一个或多个穿孔以及它们的组合。

[0317] 37. 根据实施方案28至36所述的制品, 该制品为整体式制品。

[0318] 38. 根据实施方案28至37所述的制品, 其中含氟聚合物成型为包含选自蜂窝结构

和基本上中空结构的结构。

[0319] 39. 根据实施方案28至38所述的制品, 其中含氟聚合物成型为包含选自蜂窝结构和基本上中空结构的结构, 该结构是平坦的、弯曲的或球形的。

[0320] 40. 根据实施方案28至39所述的制品, 其中成型的含氟聚合物是通过3D打印获得的。

[0321] 41. 根据实施方案28至40所述的制品, 是通过3D打印获得的。

[0322] 42. 一种用于通过增材加工制备制品的组合物, 所述组合物包含含氟聚合物颗粒和包含可聚合粘结剂材料的反应性材料, 该可聚合粘结剂材料能够在反应性材料暴露于来自能量源的能量时聚合并形成含有含氟聚合物颗粒的网络, 其中含氟聚合物在372℃和5kg负荷下的熔体流动指数是1.0g/10分钟或更小。

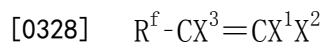
[0323] 43. 根据实施方案42所述的组合物, 其中含氟聚合物在372℃和5kg负荷下的熔体流动指数是0.1g/10分钟或更小。

[0324] 44. 根据前述实施方案42和43所述的组合物, 其中含氟聚合物的熔点为至少300℃, 优选在327℃+/-10℃范围内。

[0325] 45. 根据前述实施方案42至44中任一项所述的组合物, 其中含氟聚合物具有约2.13至2.23g/cm³的SSG密度。

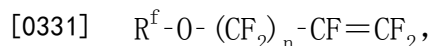
[0326] 46. 根据前述实施方案42至45中任一项所述的组合物, 其中含氟聚合物为四氟乙烯与一种或多种选自全氟化 α 烯烃或 α 烯烃醚的共聚单体的共聚物, 并且其中该共聚单体的含量基于共聚物的重量计为20重量%或更小。

[0327] 47. 根据前述实施方案42至46中任一项所述的组合物, 其中含氟聚合物为四氟乙烯与一种或多种选自与下式对应的全氟化 α 烯烃的共聚单体的共聚物:



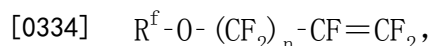
[0329] 其中X¹、X²、X³或者全部是F或者X¹、X²和X³中的两者是F, 另一者是Cl, R^f是1-3个碳原子的直链或支链烷基, 其所有氢原子已被氟原子取代, 并且其中共聚单体的含量基于该共聚物的重量计为20重量%或更小。

[0330] 48. 根据前述实施方案42至47中任一项所述的组合物, 其中含氟聚合物为四氟乙烯与一种或多种选自与下式对应的全氟化 α 烯烃醚的共聚单体的共聚物:



[0332] 其中n表示1或0, 并且R^f表示包含至少一个链中氧原子的直链或支链、环状或无环的全氟化烷基残基, 并且其中共聚单体的含量基于该共聚物的重量计为3重量%或更小。

[0333] 49. 根据前述实施方案42至48中任一项所述的组合物, 其中含氟聚合物为四氟乙烯与一种或多种选自与下式对应的全氟化 α 烯烃醚的共聚单体的共聚物:



[0335] 其中n表示1或0, 并且R^f表示包含至少一个链中氧原子的直链或支链、环状或无环的全氟化烷基残基, 并且其中共聚单体的含量基于该共聚物的重量计为1重量%或更小。

[0336] 50. 根据前述实施方案42至49中任一项所述的组合物, 其中含氟聚合物颗粒的平均粒度(D₅₀)为50至500nm。

[0337] 51. 根据前述实施方案42至50中任一项所述的组合物, 为分散体并且含氟聚合物颗粒被分散。

[0338] 52. 根据前述实施方案42至51中任一项所述的组合物, 为分散体并且含氟聚合物颗粒被分散在可聚合粘结剂材料中。

[0339] 53. 根据前述实施方案42至52中任一项所述的组合物, 为含水分散体。

[0340] 54. 根据前述实施方案42至53中任一项所述的组合物, 其中反应性材料包含一种或多种能够引发可聚合粘结剂材料的聚合的聚合引发剂。

[0341] 55. 根据前述实施方案42至54中任一项所述的组合物, 其中反应性材料包含一种或多种能够引发对UV光照射产生反应的可聚合粘结剂材料的聚合的聚合引发剂。

[0342] 56. 根据前述实施方案42至55中任一项所述的组合物, 其中可聚合粘结剂材料包含可聚合的不饱和键。

[0343] 57. 根据前述实施方案42至56中任一项所述的组合物, 其中可聚合粘结剂材料包含可聚合的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团以及它们的组合。

[0344] 58. 根据前述实施方案42至57中任一项所述的组合物, 其中可聚合粘结剂材料包含可聚合的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 这些可聚合的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯选自二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、三丙烯酸酯、三甲基丙烯酸酯、具有四个或更多个丙烯酸酯基团的丙烯酸酯、具有四个或更多个甲基丙烯酸酯基团的甲基丙烯酸酯以及它们的组合。

[0345] 59. 根据前述实施方案42至58中任一项所述的组合物, 其中可聚合粘结剂材料的分子量小于5,000g/mol。

[0346] 60. 根据前述实施方案42至59中任一项所述的组合物, 其中可聚合粘结剂材料可溶于或可分散在水中。

[0347] 61. 根据前述实施方案42至60中任一项所述的组合物, 还包含一种或多种非离子乳化剂。

[0348] 62. 根据前述实施方案42至61中任一项所述的组合物, 还包含一种或多种非离子乳化剂, 该非离子乳化剂选自乙氧基化醇、乙氧基化胺、氧化胺以及它们的组合。

[0349] 63. 根据前述实施方案42至62中任一项所述的组合物, 还包含一种或多种氧化催化剂。

[0350] 64. 根据前述实施方案42至63中任一项所述的组合物, 还包含一种或多种聚合抑制剂。

[0351] 65. 根据前述实施方案42至64中任一项所述的组合物, 包含5重量%至50重量%的可聚合粘结剂材料、10重量%至60重量%的含氟聚合物颗粒以及0至75重量%的水, 其中这些量被选择成提供100%的成分的总量(所有百分比均为基于成型的含氟聚合物的总重量计的重量百分比)。

[0352] 66. 根据前述实施方案42至65中任一项所述的组合物, 包含重量比为5:1至1:5, 优选4:1至1:1的含氟聚合物颗粒和可聚合粘结剂材料。

[0353] 67. 根据前述实施方案42至66中任一项所述的组合物, 还包含熔点介于260℃和315℃之间和熔体流动指数(MFI (372℃/5kg))大于1.0g/10分钟, 并优选1.1至50g/10分钟的热塑性含氟聚合物, 并且其中热塑性聚合物与不可熔融加工的含氟聚合物的重量比为1:1至1:1000。

[0354] 68. 一种通过增材加工制备根据实施方案1至28的制品的方法, 包括:

[0355] (i) 提供组合物, 该组合物包含含氟聚合物颗粒和包含可聚合粘结剂材料的反应

性材料,该可聚合粘结剂材料能够在反应性材料暴露于来自能量源的能量时聚合并形成含有含氟聚合物颗粒的网络,其中含氟聚合物在372℃和5kg负荷下的熔体流动指数是1.0g/10分钟或更小。

[0356] (ii)将来自能量源的能量引导至该组合物的选定位置,并且使可聚合粘结剂在选定位置中聚合;

[0357] (iii)重复步骤(i)和(ii)以形成多层并生成制品。

[0358] 69.根据实施方案68所述的方法,其中能量为来自UV光源的UV照射。

[0359] 70.根据前述实施方案68或69所述的方法,还包括去除聚合的粘结剂材料。

[0360] 71.根据前述实施方案68至70中任一项所述的方法,还包括通过热处理或通过溶剂提取去除聚合的粘结剂材料。

[0361] 72.根据前述实施方案68至71中任一项所述的方法,还包括使制品经受烧结。

[0362] 示例性实施方案的另一个列表(列表2)包括以下示例性实施方案,其也不旨在将本公开限制于例示的实施方案:

[0363] 列表2

[0364] 1.一种制备含氟聚合物制品的方法,该方法包括使包含含氟聚合物颗粒的组合物在容纳至少一个能量源的增材加工装置中经受增材加工。

[0365] 2.根据实施方案1所述的方法,其中组合物包含至少一种粘结剂材料,该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在该组合物的已经暴露于增材加工装置的能量源的一部分中形成层,并且该方法包括使该组合物的一部分经受能量源的照射以形成层。

[0366] 3.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中组合物包含至少一种粘结剂材料,该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在该组合物的已经暴露于增材加工装置的能量源的一部分中形成层,并且其中粘结剂材料在组合物暴露于增材加工装置的能量源时能够聚合并通过聚合而固化,并且其中该方法包括使该组合物的一部分经受能量源的照射以形成层。

[0367] 4.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中组合物包含至少一种粘结剂材料,该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在该组合物的已经暴露于增材加工装置的能量源的一部分中形成层,并且其中粘结剂材料在组合物暴露于增材加工装置的能量源时能够聚合并通过聚合而固化,并且其中该方法包括使该组合物的一部分经受能量源的照射以形成层并且其中能量源选自电磁辐射。

[0368] 5.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中组合物包含至少一种粘结剂材料,该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在该组合物的已经暴露于增材加工装置的能量源的一部分中形成层,并且其中粘结剂材料在组合物暴露于增材加工装置的能量源时能够聚合并通过聚合而固化,并且其中该方法包括使该组合物的一部分经受能量源的照射以形成层并且其中能量源为单个或多个波长介于10nm和1000nm之间的电磁辐射。

[0369] 6.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中组合物包含至少一种粘结剂材料,该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在该组合物的已经暴露于增材加工装置的能量源的一部分中形成层,并且其中粘结剂材料在组合物暴露于增材加工装置的能量源时能够聚合并通过聚合而固化,并且其中该方法包括使该组合物的一部分经受能量源的照射以形成层并且其中能量源包括UV照射。

[0370] 7. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中组合物包含至少一种粘结剂材料, 该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在该组合物的已经暴露于增材加工装置的能量源的一部分中形成层, 并且其中粘结剂材料在组合物暴露于增材加工装置的能量源时能够聚合并通过聚合而固化, 并且其中该方法包括使该组合物的一部分经受能量源的照射以形成层并且其中该组合物还包含至少一种通过暴露于增材加工装置的能量源而引发的聚合引发剂。

[0371] 8. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中粘结剂材料包含可聚合的不饱和键。

[0372] 9. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中粘结剂材料包含选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的可聚合基团。

[0373] 10. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中粘结剂材料包含可聚合的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 这些可聚合的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯选自二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸酯、三丙烯酸酯、三甲基丙烯酸酯、具有四个或更多个丙烯酸酯基团的丙烯酸酯、具有四个或更多个甲基丙烯酸酯基团的甲基丙烯酸酯以及它们的组合。

[0374] 11. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中组合物包含含氟聚合物颗粒的含水分散体。

[0375] 12. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中组合物包含直径为约50nm至500nm的含氟聚合物颗粒。

[0376] 13. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中组合物包含平均粒度 (Z-均) 是约50nm至约500nm的含氟聚合物颗粒。

[0377] 14. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中组合物包含至少一种粘结剂材料, 该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以通过在组合物暴露于增材加工装置的能量源时融化在该组合物的已经暴露于能量源的一部分中形成层, 并且其中该方法包括使该组合物的一部分经受能量源的照射以形成层。

[0378] 15. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中含氟聚合物是不可熔融加工的含氟聚合物。

[0379] 16. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 该方法还包括至少一种热处理以除去粘结剂材料。

[0380] 17. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中组合物包含至少一种粘结剂材料, 该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在暴露于增材加工装置的能量源的区域中形成层, 并且其中该方法还包括使制品经受热处理以通过蒸发除去粘结剂材料。

[0381] 18. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中组合物包含至少一种粘结剂材料, 该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在暴露于增材加工装置的能量源的区域中形成层, 并且其中该方法包括使制品经受热处理以通过热降解除去粘结剂。

[0382] 19. 通过增材加工, 例如通过实施方案1至18所述的方法中的任一种获得的含氟聚合物制品。

[0383] 20. 根据实施方案19所述的制品, 包含0.1重量%至30重量%的一种或多种填料。

[0384] 21. 根据前述实施方案19或20所述的制品, 其中含氟聚合物是不可熔融加工的含氟聚合物。

[0385] 22. 根据前述实施方案19至21中任一项所述的制品,其中含氟聚合物为具有约2.13至2.23g/cm³的SSG密度的不可熔融加工的含氟聚合物。

[0386] 23. 一种包含部件的制品,其中部件为通过增材加工获得的含氟聚合物制品。

[0387] 24. 根据实施方案23所述的制品,其中含氟聚合物制品是通过根据实施方案1至18中任一项所述的增材加工获得的。

[0388] 25. 用于以照射作为能量源的3D打印的可3D打印含氟聚合物组合物,该组合物包含含氟聚合物颗粒、可聚合的粘结剂材料,其中可聚合的粘结剂材料在组合物暴露于能量源时固化。

[0389] 26. 根据实施方案25所述的可3D打印组合物,其中该组合物包含含氟聚合物颗粒的分散体。

[0390] 27. 根据实施方案25或26所述的可3D打印组合物,其中该组合物还包含在暴露于能量源时引发聚合的聚合引发剂。

[0391] 28. 根据实施方案25至27所述的可3D打印组合物,其中该组合物为液体组合物,例如液体分散体。

[0392] 示例性实施方案的另一个列表(列表3)包括以下示例性实施方案,其也不旨在将本公开限制于例示的实施方案:

[0393] 列表3:

[0394] 1. 制备含氟聚合物制品的方法,该方法包括使包含含氟聚合物颗粒的组合物在容纳至少一个能量源的增材加工装置中经受增材加工,其中该组合物包含至少一种粘结剂材料,该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在该组合物的已经暴露于增材加工装置的能量源的一部分中形成层,并且该方法包括使该组合物的一部分经受能量源的照射以形成层,并且其中粘结剂材料在该组合物暴露于增材加工装置的能量源时能够聚合并通过聚合而固化。

[0395] 2. 根据实施方案1所述的方法,其中能量源选自电磁辐射。

[0396] 3. 根据实施方案1或2所述的方法,其中组合物包含平均粒度(Z-均)是约50nm至500nm的含氟聚合物颗粒。

[0397] 4. 根据实施方案1至3中任一项所述的方法,其中组合物包含含氟聚合物颗粒的含水分散体。

[0398] 5. 根据实施方案1至4中任一项所述的方法,其中组合物为可挤出糊剂。

[0399] 6. 根据实施方案1至5中任一项所述的方法,其中含氟聚合物选自四氟乙烯均聚物,包含至多1重量%的全氟化 α 烯烃共聚单体的四氟乙烯共聚物,以及基于该聚合物的重量计包含大于1重量%并且至多30重量%的全氟化共聚单体、部分氟化共聚单体和非氟化共聚单体的四氟乙烯共聚物。

[0400] 7. 根据实施方案1至6中任一项所述的方法,其中含氟聚合物在372°C和5kg负荷下的熔体流动指数(MFI 372/5)小于1g/10分钟。

[0401] 8. 根据实施方案1至7中任一项所述的方法,其中含氟聚合物在372°C和5kg负荷下的熔体流动指数(MFI 372/5)小于0.1g/10分钟。

[0402] 9. 根据实施方案1至8中任一项所述的方法,其中含氟聚合物在372°C和5kg负荷下的熔体流动指数(MFI 372/5)是1g/10分钟至50g/10分钟。

[0403] 10. 根据实施方案1至9中任一项所述的方法,其中含氟聚合物为基于该聚合物的重量计包含大于1重量%并且至多30重量%的全氟化共聚单体、部分氟化共聚单体和非氟化共聚单体的四氟乙烯共聚物,并且其中含氟聚合物的熔点介于260℃和315℃之间。

[0404] 11. 根据实施方案1至10中任一项所述的方法,其中粘结剂材料包含可聚合的不饱和键。

[0405] 12. 根据实施方案1至11中任一项所述的方法,其中粘结剂材料包含选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的可聚合基团。

[0406] 13. 根据实施方案1至12中任一项所述的方法,其中粘结剂材料的分子量小于5,000g/mol。

[0407] 14. 根据实施方案1至13中任一项所述的方法,其中组合物还包含其它成分。

[0408] 15. 根据实施方案1至14中任一项所述的方法,该方法还包括至少一种热处理以除去粘结剂材料,优选包括含氟聚合物的烧结。

[0409] 16. 根据实施方案1至15中任一项所述的方法,该方法包括以下步骤:

[0410] (i) 提供包含含氟聚合物颗粒和粘结剂材料以及任选地其它成分的组合物;

[0411] (ii) 通过以下方式使粘结剂材料聚合和固化以粘结含氟聚合物颗粒:(a):将来自增材制造装置的能量源的能量引导至可3D打印组合物的选定位置,并且使粘结剂材料聚合和固化以粘结含氟聚合物颗粒;或(b):将可3D打印组合物的选定位置引导至该能量源,并且使粘结剂材料聚合和固化以粘结含氟聚合物颗粒,或(a)和(b)的组合;

[0412] (iii) 引导(c)该能量源远离可3D打印组合物或(d)引导可3D打印组合物远离该能量源或者这两者,以避免粘结剂材料在非选定位置聚合,或者(c)和(d)的组合;

[0413] (iv) 重复步骤(ii)和(iii),并且如果需要也重复步骤(i),以形成多层并生成制品。

[0414] 17. 一种用于通过增材加工来制备制品的组合物,所述组合物包含含氟聚合物颗粒并且包含可聚合粘结剂材料,在该组合物暴露于来自增材加工装置的能量源的能量时通过聚合和固化以粘结含氟聚合物颗粒,该可聚合粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒。

[0415] 18. 根据实施方案17所述的组合物,其中组合物包含含氟聚合物颗粒的含水分散体。

[0416] 19. 根据实施方案17或18所述的组合物,其中组合物包含平均粒度(Z-均)是约50nm至500nm的含氟聚合物颗粒。

[0417] 20. 根据实施方案17至19中任一项所述的组合物,其中组合物为可挤出糊剂。

[0418] 21. 根据实施方案17至20中任一项所述的组合物,其中能量源为电磁辐射。

[0419] 22. 根据实施方案17至21中任一项所述的组合物,其中含氟聚合物选自四氟乙烯均聚物,包含至多1重量%的全氟化 α 烯烃共聚单体的四氟乙烯共聚物,以及基于该聚合物的重量计包含大于1重量%并且至多30重量%的全氟化共聚单体、部分氟化共聚单体和非氟化共聚单体的四氟乙烯共聚物。

[0420] 23. 根据实施方案17至22中任一项所述的组合物,其中含氟聚合物在372℃和5kg负荷下的熔体流动指数(MFI 372/5)小于1g/10分钟。

[0421] 24. 根据实施方案17至22中任一项所述的组合物,其中含氟聚合物在372℃和5kg负荷下的熔体流动指数(MFI 372/5)小于0.1g/10分钟。

[0422] 25. 根据实施方案17至22中任一项所述的组合物,其中含氟聚合物在372℃和5kg负荷下的熔体流动指数(MFI 372/5)是1g/10分钟至50g/10分钟。

[0423] 26. 根据实施方案17至25中任一项所述的组合物,其中含氟聚合物为基于该聚合物的重量计包含大于1重量%并且至多30重量%的全氟化共聚单体、部分氟化共聚单体和非氟化共聚单体的四氟乙烯共聚物,并且其中含氟聚合物的熔点介于260℃和315℃之间。

[0424] 27. 根据实施方案17至26中任一项所述的组合物,其中粘结剂材料包含可聚合的不饱和键。

[0425] 28. 根据实施方案17至27中任一项所述的组合物,其中粘结剂材料包含选自丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的可聚合基团。

[0426] 29. 根据实施方案17至28中任一项所述的组合物,其中粘结剂材料的分子量小于5,000g/mol。

[0427] 30. 根据实施方案17至29中任一项所述的组合物,该组合物还包含其它成分。

[0428] 31. 根据实施方案17至30中任一项所述的组合物在增材加工中的用途。

[0429] 32. 3D打印的含氟聚合物,其中3D打印的含氟聚合物具有大于2.00g/cm³的密度和/或小于200‰,优选介于1‰和185‰之间,更优选小于20‰,最优选介于1‰和15‰之间的空隙度(Voi),并且其中含氟聚合物在372℃和5kg负荷下的熔体流动指数(MFI 372/5)小于50g/10分钟,优选小于1g/10分钟,更优选小于0.1g/10分钟。

[0430] 33. 根据实施方案32所述的3D打印的含氟聚合物,其中3D打印的含氟聚合物在至少一个平面取向上具有通过偏振光显微镜法测量的不大于20%,优选不大于10%的取向度。

[0431] 34. 根据实施方案32或33所述的3D打印的含氟聚合物,其中3D打印的含氟聚合物在x-y平面中具有小于50%,优选小于20%的各向异性,该各向异性是通过该平面的x和y方向上SVI指数的比确定的。

[0432] 35. 根据实施方案32至34中任一项所述的3D打印的含氟聚合物,其中3D打印的含氟聚合物具有至少100%的断裂伸长率和/或至少5MPa的拉伸强度。

[0433] 36. 根据实施方案32至35中任一项所述的3D打印的含氟聚合物,其中含氟聚合物选自四氟乙烯均聚物,包含至多1重量%的全氟化 α 烯烃共聚单体的四氟乙烯共聚物,以及基于该聚合物的重量计包含大于1重量%并且至多30重量%的全氟化共聚单体、部分氟化共聚单体和非氟化共聚单体的四氟乙烯共聚物。

[0434] 37. 根据实施方案32至36中任一项所述的3D打印的含氟聚合物,该3D打印的含氟聚合物是可通过实施方案1至16中任一项所述的方法获得的。

[0435] 38. 一种制品,该制品包含实施方案32至37中任一项所述的3D打印的含氟聚合物。

[0436] 39. 根据实施方案38所述的制品,该制品为整体式制品。

[0437] 40. 根据实施方案38或39所述的制品,该制品选自轴承、垫圈、密封件、阀门、阀座、连接器、封盖、容器;医疗植入物、化学反应器、螺钉、钝齿轮、接头、螺栓、泵、电极、热交换器、混合器、涡轮机、电力变压器、电绝缘体和挤出机或部件。

[0438] 41. 根据实施方案38至40中任一项所述的制品,其中含氟聚合物成型为包含一个或多个通道、一个或多个底切、一个或多个穿孔以及它们的组合。

[0439] 42. 根据实施方案38至41中任一项所述的制品,该制品为整体式制品,并且其中成

型的含氟聚合物包括一个或多个选自蜂窝结构和基本上中空结构的结构。

[0440] 43. 根据实施方案38至42中任一项所述的制品,该制品是可通过实施方案1至16中任一项所述的方法获得的。

[0441] 现在将通过实施例和测试方法进一步说明本公开,但不旨在将本公开局限于下文的测试和实施例。

[0442] 测试工序

[0443] 熔体流动指数 (MFI) :

[0444] 可以使用熔体指数测定仪(得自Göttfert,德国Werkstoffprüfmaschinen公司),根据DIN EN ISO 1133,使用5kg负荷和372℃的温度来测量熔体流动指数(MFI 372/5)。

[0445] 平均粒度

[0446] 分散体中聚合物颗粒的平均粒度可通过使用Malvern Autosizer 2c根据ISO 13321进行电子光散射来测量。该方法呈现球形粒度。平均粒度测量为Z-均粒度。

$$[0447] \quad D_z = \frac{\sum S_i}{\sum S_i / D_i}$$

[0448] 其中 S_i 为颗粒i的散射强度, D_i 为颗粒i的直径。在本文所用颗粒的直径范围内,该方程通常对应于方程:

$$[0449] \quad D_z = \frac{\sum D_i^6}{\sum D_i^5}$$

[0450] 该颗粒群的平均粒度表示为 D_{50} 值(中值)。

[0451] 固体含量:

[0452] 分散体的固体含量(含氟聚合物含量)可以是根据ISO 12086通过重量分析测定的。未对非挥发性无机盐进行校正。

[0453] 熔点:

[0454] 熔点可以是根据ASTM D 4591通过DSC(珀金埃尔默公司的差示扫描量热仪(Perkin Elmer differential scanning calorimeter)Pyris 1)测定的。以10℃/分钟的受控速率将5mg样品加热至380℃的温度,在此期间记录初次熔融温度。然后以10℃/分钟的速率将样品冷却至300℃的温度,然后以10℃/分钟重新加热至380℃的温度。在第二次加热期间所观测到的熔点在本文称为聚合物的熔点(曾熔融过的材料的熔点)。

[0455] 含氟聚合物的密度:

[0456] 对于用作原材料的含氟聚合物(即未烧结的含氟聚合物),SSG密度是按照ASTM D4895-15的程序和D4895-15的方法A测定的。

[0457] 对于成型的含氟聚合物和含氟聚合物制品,按照ASTM D4895-15,但不按照烧结程序来测量标准比重(SSG)。因此,仅使用根据ASTM D4895-15所指的ASTM D792-13的密度确定,并且SSG密度对应于ASTM D792-13的密度(本文中也称为“密度”或“重量密度”)。使用ASTM D792-13方法A,但使用乙酸正丁酯代替水(并且因此为了计算,使用23℃下乙酸正丁酯的密度代替23℃下水的密度)。将该方法施加到成型的(和烧结的)含氟聚合物。按原样获得样品,或从制品切出样品。

[0458] 断裂伸长率和断裂拉伸强度:

[0459] 断裂伸长率和断裂拉伸强度可以是使用Zwick张力检验器,根据DIN EN ISO 527-1测定的。试样在室温(22℃+/-3℃)下以50mm/分钟的速度被拉长。

[0460] 样品可用作切口。对于具有小于规范要求的尺寸的制品,可使用较小的试样。该试样具有相同的形状,但尺寸减小。其长度最小可为0.5mm,其厚度最小为0.125mm。

[0461] 空隙度:

[0462] 空隙度(Voi)指示测试样品中由空隙占据的体积,因此指示含氟聚合物颗粒已经聚结的程度。空隙度越低,聚结越好。空隙度以%表示。它根据以下等式计算:

[0463]
$$\text{Voi}(\%) = 1000 \times (1 - d_g/d_{\text{IR}}),$$

[0464] 其中 d_g 为样品的重量密度, d_{IR} 为样品的红外密度。重量密度(在ASTM D792-13中称为“密度”)可以通过如ASTM D792-13中描述的位移确定的。优选地,采用ASTM D792-13的方法A,在方法A中使用乙酸正丁酯(和乙酸正丁酯的密度)作为液体介质。虽然ASTM D792-13要求样品重量为1至50g,但也可使用具有较小重量的样品,根据该方法进行测量。红外密度(D_{IR})可以是按照授予Doughty等人的美国专利号3,855,191中描述的方法确定的,该美国专利以引用方式并入本文。虽然该方法在US 3,855,191中被描述为测量聚结的含氟聚合物粉末,但它可以改良形式用于成型的制品。因此,可例如使用本领域中已知的超薄切片机,通过切割厚度为约0.5mm(0.43至0.89mm)的测试探针来制备试样。为了确定 d_{IR} ,通过测量 778cm^{-1} 和 2353cm^{-1} 处的吸光度,检查试样的IR光谱。然后根据以下等式计算非晶含量百分比(按重量计):

[0465]
$$\text{重量}\%(\text{非晶}) = 30.26 \times A_{778}/A_{2353} + 1.73 \times (A_{778}/A_{2353})^2.$$

[0466] 使用以下端点绘制密度(g/cm^3)对非晶含量(重量%)的直线:1.966 g/cm^3 密度对100重量%非晶含量,2.340 g/cm^3 密度对0%非晶含量(100%结晶度)。然后样品的红外密度可以通过在图形上将Y值定位在直线上或通过使用直线的斜率来计算Y值,找到给定值的重量%(非晶)对应的密度确定的。

[0467] 然后测量相同的试样以确定其在乙酸丁酯中的重量比密度(d_g)(根据ASTM D792-13,方法A),然后计算空隙度。

[0468] 拉伸空隙指数(SVI):

[0469] 该方法比较含氟聚合物样品在力作用下的比密度。该方法在EN ISO 12086-2-2006(D)中有所描述。SVI通过未拉伸形式样品的比密度与拉伸形式样品的比密度的差值乘以一千来计算。测试样品由制品制备。该样品可具有如EN ISO 12086-2-2006(D)中所述的狗骨形状和尺寸。根据规范的狗骨形测试条的最小长度为38mm。对于较小的样品(即来自长度小于1cm的制品的样品),可制备具有相同形状但最小长度为10mm或5mm或0.5mm的样品,然后相应地调整宽度以得到狗骨形状。如在规范中所述,样品的厚度可介于0.125和1.5mm之间。按原样使用样品,未进行如在规范中所述的烧结。

[0470] 如上所述在乙酸丁酯中测定测试样品的密度。

[0471] 然后将测试样品在张力检验器中以5mm+/-1mm/分钟的速度拉伸(拉长)50%、100%,优选200%。然后如上所述那样测定拉伸样品的密度,并计算SVI。
$$\text{SVI} = (d_g - d_{g(\text{拉伸})}) \times 1000.$$

[0472] 虽然SVI值根据样品的伸长(拉伸)而不同,但样品的SVI_y/SVI_x的比在不同拉伸程度(以5.0mm/分钟的速度拉伸介于50%和440%之间)下保持恒定,因此与拉伸程度无关。

SVI_y是从沿y方向(即,横跨挤出方向)切割的样品测量的SVI。SVI_x是从沿x方向(即,沿挤出方向)切割的样品测量的SVI。SVI_y和SVI_x样品取自相同的产品样品—仅沿样品的X或Y方向切割(即彼此正交)。理想的各向同性材料的SVI_y/SVI_x的比为1.00。与该值的偏差对应于样品的各向异性的%。例如,1.12的SVI_y/SVI_x比对应于12%的各向异性。

[0473] 取向度(偏振光显微镜法):

[0474] 通过偏振光显微镜法分析测试样品中存在的取向结构的程度。此处,将与入射光的偏振面成不同角度放置的样品的光透射定量。为此,使用透射光模式(2.5倍放大率)下的通用型Axioplan显微镜(得自德国上科亨的卡尔·蔡司显微镜股份公司(Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Germany)),该仪器还配备有偏振滤光器并带有λ板(得自卡尔·蔡司显微镜股份公司的序列部件号453656)。通过数字相机(Sony MC3250P 3CCD彩色摄像机)拍摄彩色图像,并利用图像软件(得自卡尔·蔡司光学公司(Carl Zeiss Vision)的AxioVs40)。测试样品的厚度为50μm至1,600μm。结果似乎与样品厚度无关,只要样品仍然足够半透明以允许光透射来进行测量。通过使样品板在z方向上旋转10°角步长来顺时针旋转固定样品,使得样品相对于偏振光放置在不同角度下,并在每一10°步长处拍摄图像直到完成完整的旋转(样品旋转360°)。

[0475] 透射度由在与入射光的偏振面成不同角度记录的显微镜图像的亮度指示。为了将亮度量化,对彩色图像进行分析,分析每个图像的RGB(红色、绿色、蓝色)值(RGB标准)。在RGB标准中,主要颜色红色、蓝色和绿色中的每一者由介于0和255之间的值给出;其中0表示最低强度,255表示最高强度。例如,RGB 0/0/0表示颜色黑色,RGB 255/255/255表示最亮的白色。使用由仪器供应商提供的图像处理软件(得自卡尔·蔡司光学公司(Carl Zeiss Vision)的AxioVs40)分析彩色图像的RGB代码。或者,还可以使用任何其它商业图形处理软件(例如得自加拿大渥太华的科亿尔公司(Corel Corporation)的Corel Photo-Paint X5)。将每个图像的RGB值相加,得到单个数值。例如,如果以特定角度获得的图像的RGB值为(50/100/255),则相加的RGB值为405(50+100+255)。对于以z平面中样品旋转介于0和360°之间的角度拍摄的所有图像进行此程序。

[0476] 在样品被高度取向的情况下,在以不同角度记录的显微镜图像中观察到透射偏振光的亮度(RGB值的总和)具有可辨别的差异。确定最高相加的RGB值(vB)和最低相加的RGB值(vL),并计算vB/vL的比。通过各个图像之间相加RGB值的变化来监测图像之间的亮度对比度,并且高亮度对比度指示样品内的取向。取向度通过由vB/vL的比给出的亮度对比度来量化。值vB/vL=1.10表示10%的各向异性或样品中取向材料的程度为10%。另一方面,亮度对比度接近vB/vL=1.00指示样品内不存在光学各向异性。对于此类无取向的材料,取向材料的程度为0。

[0477] 实施例

[0478] 实施例1

[0479] 使用来自美国加利福尼亚州安那罕的ASIGA公司(ASIGA Anaheim Hills, California, USA)的PICO 2“3D打印机”(能量源:385nm LED),通过立体光照型技术(槽式聚合)制备含氟聚合物制品。除以下设置外,使用默认设置:切片厚度=50μm,老化层=2,分离速度=5mm/s,每层玻片=2,老化照射时间=20.0s,正常照射时间=8.000s。

[0480] 图1中所示的制品以3D打印机可读的形式在电子文件中生成。该装置在图1中示

出。

[0481] 如下制备含氟聚合物分散体：将10g去离子水加入40g PTFE分散体(PTFE的共聚单体含量为0.03重量%HFP,固体含量58重量%，平均粒度：190nm,氟化乳化剂低于50ppm,基于PTFE含量计6%非离子脂族稳定乳化剂)中，然后在轻轻搅拌下添加7g丙烯酸树脂作为粘结剂(SARTOMER SR 415,得自美国宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛美国公司(Sartomer Americas,Exton,PA,USA))和0.58g光引发剂(IRGACURE 819DW,可得自美国北卡罗来纳州夏洛特的巴斯夫公司(BASF,Charlotte,NC,USA))、0.075g抑制剂(2,6-二叔丁基-4-甲酚,(BHT)产品编号34750,可得自美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich,St Louis,MO,USA))。将该分散体置于聚合槽中,并使其在3D打印机中经受3D打印。

[0482] 在完成该加工步骤后,用去离子水冲洗制品。获得在图3a 中示出的所得制品。然后使该“生坯”在室温下经受24小时的干燥。

[0483] 然后使干燥的制品(在图3b 中示出)经受加热以移除粘结剂树脂。按照以下顺序在烘箱中进行加热：在6小时内从室温升温至320℃；在6小时内升温至330℃,在330℃下保持36小时；在8小时内升温至340℃；在8小时内升温至370℃,在370℃下保持4小时,然后待其达到室温。在加热过程的早期,制品变成黑色,如图(图3c)所示。在整个加热循环结束时,所得制品再次变成白色(图3d)。它只有很少收缩,并且当由肉眼检查时,最终制品不是多孔的。它具有 $2.15\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,这与通过常规减材成型技术获得的含氟聚合物制品的密度相当。这示出,可能已通过烧掉粘结剂而生成的空隙被在加热期间形成的熔融聚合物颗粒填充。通过本文所述的方法制备具有相同形状但不同尺寸的制品,如图3d 中所示。它们的尺寸(“直径”)可以是使用如图2中所示的卡尺确定的。通过卡尺测量,所获得的最小制品的“直径”为约7.7mm。

[0484] 实施例2a-2d

[0485] 将实施例1的聚合物组合物与具有较高共聚单体含量的聚合物组合物进行比较。按照与实施例1中所述相同的方式,用如表1所示的成分制备具有以下组成的各种可3D打印组合物2a-2d:

[0486] 表1:

[0487]	2a	2b	2c	2d
	SR415 (7g)	SR415 (10g)	SR415 (7g)	SR415 (10g)
	SR344 (7g)	SR344 (10g)	SR344 (7g)	SR344 (10g)
	去离子水(20g)	去离子水(14g)	去离子水(20g)	去离子水(14g)
	含氟聚合物分散体 1 (80g)	含氟聚合物分散体 1 (80g)	含氟聚合物分散体 2 (80g)	含氟聚合物分散体 2 (80g)
	Igracure 819DW (0.288g)	Igracure 819DW (0.288g)	Igracure 819DW (0.288g)	Igracure 819DW (0.288g)
	BHT (0.1152g)	BHT (0.1152g)	BHT (0.1152g)	BHT (0.1152g)
	Ob-M1 (0.0576g)	Ob-M1 (0.0576g)	Ob-M1 (0.0115g)	Ob-M1 (0.0115g)

[0488] 含氟聚合物分散体2为实施例1中所用的分散体。含氟聚合物分散体1包含改性PTFE (PPVE作为共聚单体(基于聚合物的重量计0.07重量%)、MFI (372/5) <0.1g/10分钟、粒度190nm (D_{50})、低于含量50ppm的氟化乳化剂、基于PTFE含量计6重量%的非离子脂族稳定乳化剂)。如实施例1中所述,使可3D打印组合物经受3D打印。

[0489] 将圆柱体打印成具有3mm厚度和8mm直径的最终尺寸,因此将CAD模型按比例缩小1.47倍以补偿在整个干燥和烧结过程中的32%各向同性收缩。

[0490] 烧结条件如下:

[0491] 在12小时内升温至350℃,在350℃下保持72小时;在12小时内升温至400℃,在400℃下保持24小时,然后冷却至室温(非主动冷却)。

[0492] 由组合物2a制备的制品显示无肉眼可见的表面缺陷。由组合物2b打印的制品显示一些表面缺陷,并显示据信由于困住的燃烧气体而产生的隆起。

[0493] 由组合物2c和2d制备的制品也显示一些表面缺陷,与含氟聚合物组合物1的不同之处在于其共聚单体含量。据信,含氟聚合物组合物1的较高共聚单体含量允许聚合物颗粒更好、更紧凑的熔合。由燃烧的粘结剂材料生成的空隙可较容易地被熔融颗粒填充,这总体导致或少或多受控的收缩。

[0494] 为了确定3D打印方法的结构精度,a)通过加工由烧结的PTFE嵌段制备,以及b)通过用组合物2a进行3D打印制备相同的制品(目标直径为8.0mm且厚度为3.0mm的圆柱体)。

[0495] 表2示出了所获得的圆柱体的尺寸的比较(通过这两种方法制备4个圆柱体)。表2示出了3D打印方法的尺寸精度。

[0496] 表2:

[0497]	加工		打印	
	直径 (mm)	厚度 (mm)	直径 (mm)	厚度 (mm)
	7.99	3.01	7.99	3.06
	8.04	3.06	8.07	2.96
	8.01	3.03	8.00	3.03
	8.02	3.03	7.94	3.01

[0498] 实施例3:3D打印制品对比非3D打印制品的物理特性。

[0499] 实施例3A:挤出材料

[0500] 将初级粒度为190nm (D_{50}) 的PTFE组合物(实施例2的PTFE组合物2)凝聚并凝结,得到适于糊剂挤出的细粉。所得的细粉的粒度(次生颗粒) (D_{50}) 为180 μm 。将细粉与来自壳牌化工(Shell Chemicals)的18.7重量%的ShellSol T混合,其用作挤出润滑剂。用翻滚混合机使混合进行30分钟。然后使混合物在30℃的烘箱中老化15h。用液压机压制圆柱体预成型件,随后将其在糊剂挤出机中挤出。使用最小直径为11.2mm的模具,通过由乌尔姆的Keicher Engineering AG公司(Keicher Engineering AG,Ulm)制造的糊剂挤出机进行棒的糊剂挤出。压缩比(即挤出圆柱体的横截面积与挤出模具的横截面积的比)为32。

[0501] 随后通过用双辊压延机压延将挤出棒压延成具有不同厚度:50 μm 、100 μm 、300 μm 和1600 μm 的各种片材。

[0502] 将挤出的片材在150℃下干燥12h以除去润滑剂,随后采用以下烧结程序进行烧结:初始温度:室温,加热速率:60℃/h至100℃,保持温度:100℃,保持时间:48h;加热速率:120℃/h至260℃,保持温度:260℃,保持时间:24h;加热速率:120℃/h至380℃,保持时间:26h,冷却速率:60℃/h。

[0503] 为了确定SVI,从使用在EN ISO 12086-2中描述的微拉伸模具通过上述方法制备的厚度为300 μm 和1600 μm 的片材样品切下拉伸试样,并确定 SVI_y/SVI_x 的比。试样以5.0mm/分钟的恒定速率受到应变,直到断裂伸长率为440%,或直到样品在更早时断裂。最小伸长率为约50%。实测 SVI_y/SVI_x 的比为1.6。因此,拉伸空隙指数与方向有关,因而材料的各向异性为60%。与SVI不同,发现 SVI_y/SVI_x 的比与样品的厚度无关。

[0504] 通过偏振光显微镜法确定挤出和压延片材的各向异性为48%(最大相加RGB值和最小相加RGB值的比为1.48)。结果同样与样品的厚度无关。使用厚度为50 μm 、100 μm 和300 μm 的样品片材。

[0505] 实施例3B(3D打印的片材)

[0506] 使用含氟聚合物组合物2的分散体,通过与实施例1中描述的程序类似的3D打印来制备片材。使用得自德国Rapid Shape有限公司(Rapid Shape GmbH,Germany)的S30“3D打印机”(能量源:405nm LED),通过立体光照型技术(槽式聚合)制备含氟聚合物制品。

[0507] 采用以下程序对打印的片材进行热处理:初始温度:室温,加热速率:60℃/h至100℃,保持温度:100℃,保持时间:48h;加热速率:120℃/h至260℃,保持温度:260℃,保持时间:24h;加热速率:120℃/h至380℃,保持时间:26h,冷却速率:60℃/h。热处理后的样品厚度为约1mm。材料具有2.170g/cm³的密度和60/100的空隙指数。

[0508] 如实施例3A所述的那样进行的通过拉伸空隙指数(SVI)测量结果对材料的表征得出 SVI_y/SVI_x 的比为1.2,对应于20%的各向异性。对于打印的片材,可观察到偏振光显微镜图片的颜色并无差别。因此,各向异性可忽略不计。偏振光显微镜法的定量测量结果得出最大相加RGB值与最小相加RGB值的比为1.03,对应于3%的各向异性。

[0509] 实施例3C(凝聚和烧结PTFE)

[0510] 在室温下用10重量%草酸溶液(10g)使500mL含氟聚合物分散体2(但固体含量为20%并且无稳定非离子乳化剂)凝聚。乳胶凝聚成极细的颗粒;颗粒缓慢地沉降在烧瓶底部。小心地滗出水。将聚合物层放入ALLUMINOX锅(直径7cm)中,并如实施例3A所述那样干燥

和烧结。从烧结材料块中测量密度为 $2,005\text{g}/\text{cm}^3$ ；通过测量非晶含量所得的空隙度为：76 (o/oo)。实施例3C显示，在相同烧结条件下加工的相同材料具有比根据本公开的方法3D打印的材料更低的密度和更高的空隙度。

[0511] 实施例4：糊剂挤出

[0512] 在本实施例中，通过注射器挤出机3D打印机挤出PTFE糊剂以形成部件。糊剂由以下组合物配制：

[0513] 表3：

[0514]

材料	重量 (g)	重量%
实施例2的PTFE分散体2	20	69.4%
MEK	5.25	18.2%
SR 415	1.75	6.1%
SR 344	1.75	6.1%
Irgacure 819DW	0.050	0.2%

[0515] 将MEK (甲基乙基酮) 和丙烯酸酯混合以形成澄清溶液，然后将其转移至包含光引发剂的PTFE分散体。混合后，该混合物变成糊剂。

[0516] 使用适用于糊剂的VCD-25挤出机头 (佐治亚州诺克斯市邮编30071的HYREL 3D 公司 (Hyrel 3D, Norcross, GA 30071) 将糊剂打印在HyRel 3D System 30M上。将糊剂小心地装载到注射器中，并手动挤出一些材料以确保移除大部分夹带的空气。使用2mm喷嘴，并且附接到挤出机基部的UV LED发射365nm波长下的光。除了安装的LED之外，还可使用容纳50+4mW 365nm LED的UV LED条带，以便增加打印制品上的光强度。

[0517] 对于本实施例制备了简单的棱镜。调整打印机上的设置以实现合适的层厚度、线间距和结构保真度。例如，用于典型打印的标准设置的调整可为：层高度=0.5mm，随机接缝位置、100%直线填充、10mm/s移动速度、2.5mm挤出宽度和3.5的挤出倍增器。

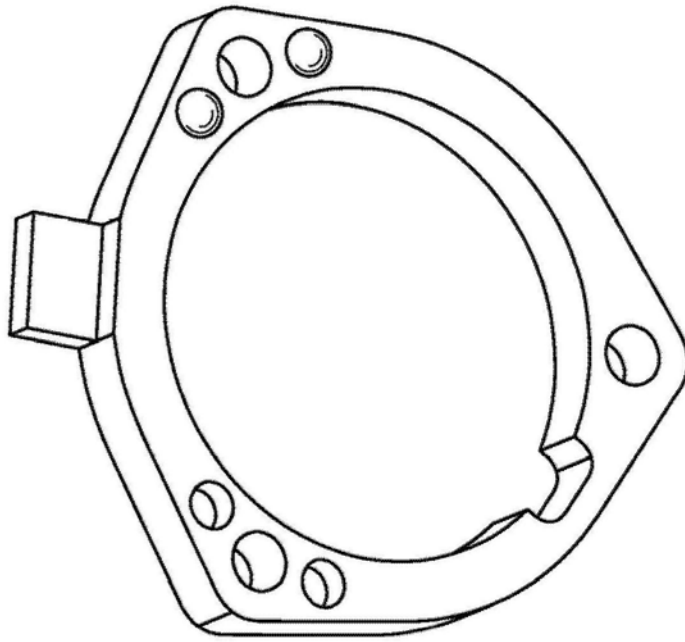


图1

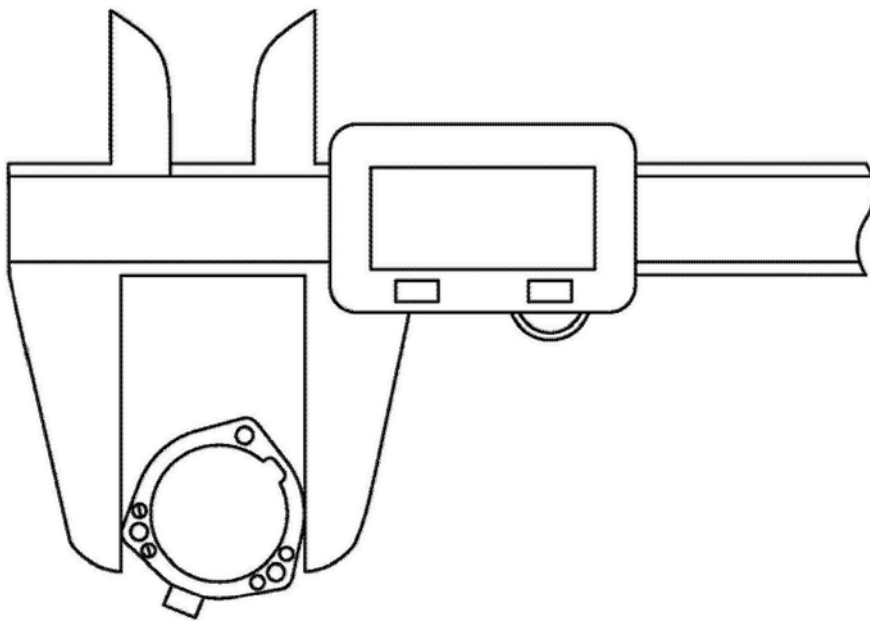


图2

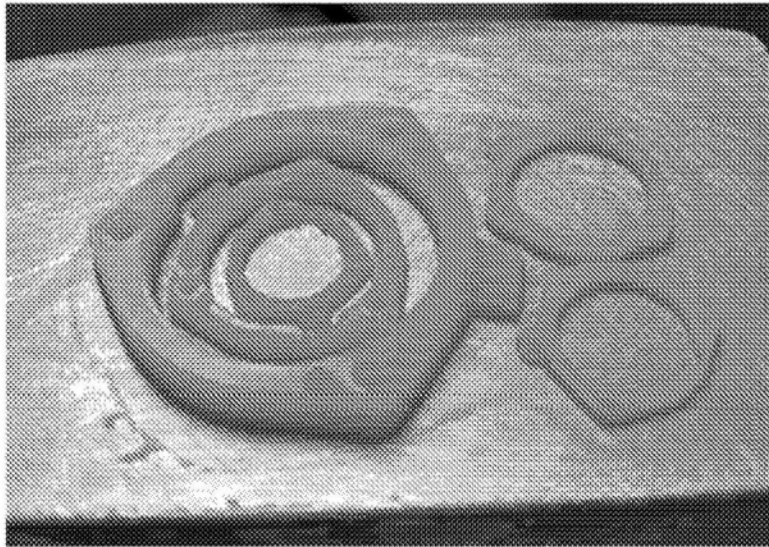


图3a

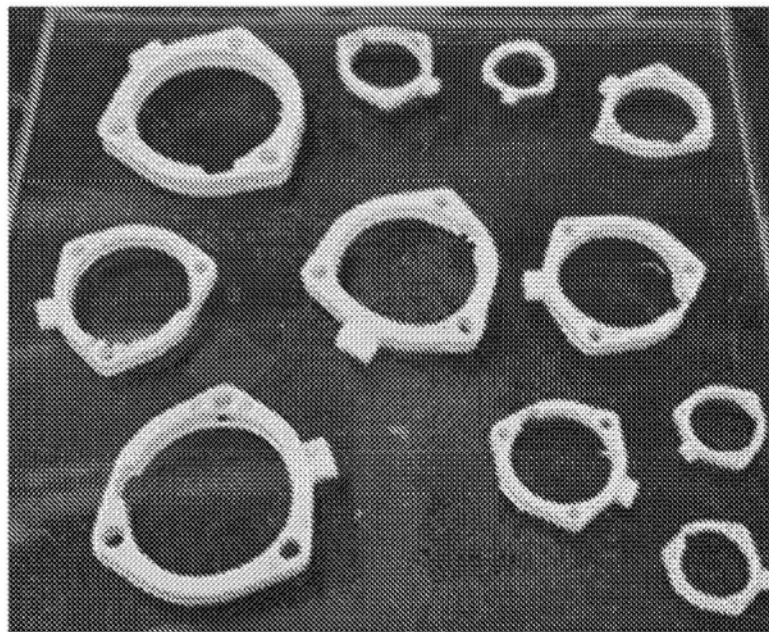


图3b

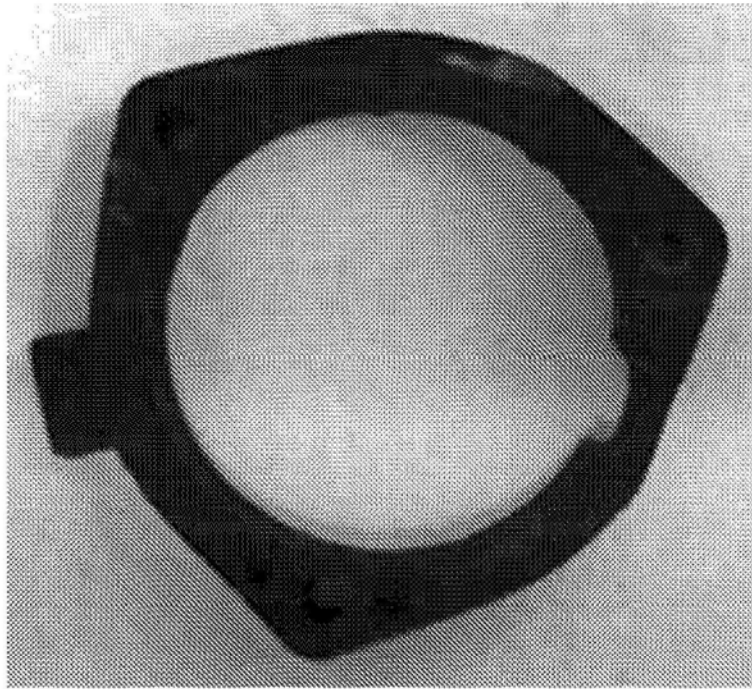


图3c

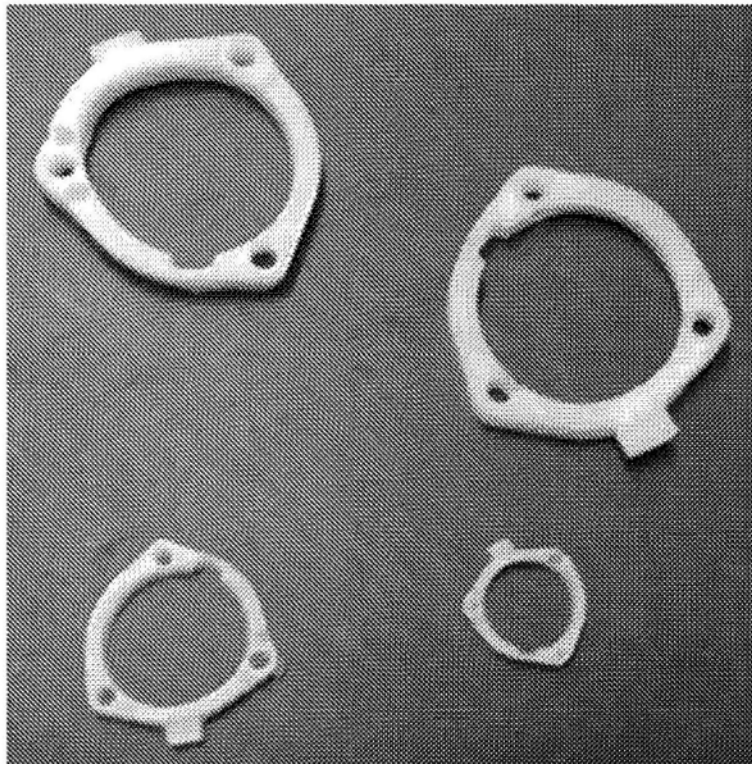


图3d