



(10) 授权公告号 CN 111032252 B

(45) 授权公告日 2022.06.03

(21) 申请号 201880053595.3

(22) 申请日 2018.07.31

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111032252 A

(43) 申请公布日 2020.04.17

(30) 优先权数据  
17184569.6 2017.08.02 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.02.18

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2018/070811 2018.07.31

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/025472 EN 2019.02.07

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 J·T·库平 L·韦勒  
F·A·弗尔克曼 S·M·希洛  
D·鲁兹

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

专利代理师 肖威 刘金辉

(51) Int.Cl.  
B22F 3/00 (2021.01)  
B22F 10/18 (2021.01)  
B33Y 70/10 (2020.01)  
B33Y 10/00 (2015.01)  
B29C 64/118 (2017.01)  
C04B 35/628 (2006.01)  
C04B 35/634 (2006.01)  
B33Y 80/00 (2015.01)

(56) 对比文件  
CN 104870171 A, 2015.08.26  
EP 3156217 A1, 2017.04.19  
CN 103895228 A, 2014.07.02  
CN 106687264 A, 2017.05.17  
张鸿平等. 熔丝沉积成形的混合路径填充算法及其G代码实现.《锻压技术》.2011,第36卷(第3期),

审查员 黄飞杨

权利要求书4页 说明书26页

(54) 发明名称

一种通过熔丝制造法(FFF)制造三维生胚的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过熔丝制造法使用至少一种包括涂覆有壳材料(SM)层的芯材料(CM)的纤维制造三维生胚的方法,以及一种三维挤出打印机(3D打印机)。所述三维挤出打印机包含至少一个喷嘴和至少一个混合元件。本发明进一步涉及一种通过该方法获得的三维物体和挤出线材。

1. 一种通过熔丝制造法使用至少一种纤丝和3D打印机制造三维生胚的方法,其中:  
至少一种纤丝包含涂覆有壳材料(SM)层的芯材料(CM),其中:  
芯材料(CM)包含组分(a)至(c):
  - (a) 基于芯材料(CM)的总体积为30-80体积%的至少一种无机粉末(IP),其中无机粉末(IP)是选自金属、金属合金和陶瓷材料前体的至少一种无机材料的粉末,其中所述金属选自铝、钇、钛、锆、钒、铌、铬、钼、钨、锰、铁、羰基铁粉(CIP)、钴、镍、铜、银、锌和镉;
  - (b) 基于芯材料(CM)的总体积为20-70体积%的至少一种包含组分(b1)的粘合剂(B):  
(b1) 至少一种聚合物(P),
  - (c) 基于芯材料(CM)的总体积为0-20体积%的至少一种添加剂(A),并且壳材料(SM)包含组分(d)至(f):
    - (d) 基于壳材料(SM)的总体积为75-100体积%的至少一种热塑性聚合物(TP),
    - (e) 基于壳材料(SM)的总体积为0-20体积%的至少一种无机粉末(IP),
    - (f) 基于壳材料(SM)的总重量为0-25体积%的至少一种添加剂(A),其中添加剂(A)选自分散剂、稳定剂、颜料和增粘剂,并且3D打印机包含至少一个喷嘴和至少一个混合元件,其中所述至少一个混合元件为选自板和叶片的静态混合元件,并且包括两个或更多个交叉的叶片和/或板。
2. 根据权利要求1的方法,其包括步骤a)至e):
  - a) 将纤丝从线轴供入3D打印机中,
  - b) 在3D打印机中对纤丝进行加热,
  - c) 通过使用混合元件来混合加热的纤丝,
  - d) 通过喷嘴挤出步骤c)中获得的纤丝以获得至少一种挤出的线材,
  - e) 由步骤d)中获得的至少一种挤出线材逐层形成三维生胚。
3. 根据权利要求1的方法,其中:
  - i) 3D打印机包含至少一个打印头,所述打印头包含至少一个喷嘴和至少一个混合元件,和/或
    - ii) 混合元件位于喷嘴的内部,和/或
    - iii) 喷嘴的挤出直径<1.5mm。
4. 根据权利要求2的方法,其中:
  - i) 3D打印机包含至少一个打印头,所述打印头包含至少一个喷嘴和至少一个混合元件,和/或
    - ii) 混合元件位于喷嘴的内部,和/或
    - iii) 喷嘴的挤出直径<1.5mm。
5. 根据权利要求3的方法,其中喷嘴的挤出直径<0.8mm。
6. 根据权利要求4的方法,其中喷嘴的挤出直径<0.8mm。
7. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中:
  - i) 在步骤b)中,将纤丝加热至高于至少一种选自至少一种根据组分(b)的粘合剂(B)、至少一种根据组分(b1)的聚合物(P)或至少一种根据组分(d)的热塑性聚合物(TP)的组分的熔融温度的温度,和/或
    - ii) 在喷嘴内部进行根据步骤b)的纤丝加热。

8. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中喷嘴在内部包含至少一个静态混合元件,并且喷嘴和静态混合元件通过选择性激光熔融(SLM)方法制备。

9. 根据权利要求7的方法,其中喷嘴在内部包含至少一个静态混合元件,并且喷嘴和静态混合元件通过选择性激光熔融(SLM)方法制备。

10. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中在纤丝中,粘合剂(B)

i) 包含基于粘合剂的总重量为50-96重量%的所述至少一种聚合物(P),

ii) 所述至少一种聚合物(P)为聚甲醛(POM)。

11. 根据权利要求8的方法,其中在纤丝中,粘合剂(B)

i) 包含基于粘合剂的总重量为50-96重量%的所述至少一种聚合物(P),

ii) 所述至少一种聚合物(P)为聚甲醛(POM)。

12. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中在纤丝中,芯材料(CM)中的粘合剂(B)包含组分(b2)和/或(b3):

(b2) 至少一种聚烯烃(P0),

(b3) 至少一种其他聚合物(FP),在组分(b1)为聚甲醛(POM)的情况下。

13. 根据权利要求10的方法,其中在纤丝中,芯材料(CM)中的粘合剂(B)包含组分(b2)和/或(b3):

(b2) 至少一种聚烯烃(P0),

(b3) 至少一种其他聚合物(FP),在组分(b1)为聚甲醛(POM)的情况下。

14. 根据权利要求12的方法,其中在纤丝中,粘合剂(B)包含基于粘合剂(B)的总重量为2-35重量%的组分(b2),和/或基于粘合剂(B)的总重量为2-40重量%的组分(b3)。

15. 根据权利要求13的方法,其中在纤丝中,粘合剂(B)包含基于粘合剂(B)的总重量为2-35重量%的组分(b2),和/或基于粘合剂(B)的总重量为2-40重量%的组分(b3)。

16. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中:

i) 纤丝的直径为1.5-3.5mm,和/或

ii) 芯材料的直径为1.3-3.0mm,和/或

iii) 壳材料(SM)层的厚度为0.05-0.5mm,和/或

iv) 无机粉末(IP)的粒度为0.1-80 $\mu$ m,和/或

v) 壳材料(SM)的所述至少一种热塑性聚合物(TP)选自聚甲醛(POM),聚烯烃(PE),聚氨酯(PU),聚酰胺(PA),聚醚(PETH),聚碳酸酯(PC)和/或聚酯(PES)及其共混物。

17. 根据权利要求12的方法,其中:

i) 纤丝的直径为1.5-3.5mm,和/或

ii) 芯材料的直径为1.3-3.0mm,和/或

iii) 壳材料(SM)层的厚度为0.05-0.5mm,和/或

iv) 无机粉末(IP)的粒度为0.1-80 $\mu$ m,和/或

v) 壳材料(SM)的所述至少一种热塑性聚合物(TP)选自聚甲醛(POM),聚烯烃(PE),聚氨酯(PU),聚酰胺(PA),聚醚(PETH),聚碳酸酯(PC)和/或聚酯(PES)及其共混物。

18. 根据权利要求16的方法,其中纤丝的直径为2.0-3.1mm。

19. 根据权利要求16的方法,其中纤丝的直径为2.6-3.0mm。

20. 根据权利要求16的方法,其中芯材料的直径为1.9-2.7mm。

21. 根据权利要求16的方法,其中芯材料的直径为2.2-2.7mm。

22. 根据权利要求16的方法,其中壳材料(SM)层的厚度为0.09-0.3mm。

23. 根据权利要求16的方法,其中壳材料(SM)层的厚度为0.1-0.25mm。

24. 根据权利要求16的方法,其中无机粉末(IP)的粒度为0.5-50 $\mu\text{m}$ 。

25. 根据权利要求16的方法,其中无机粉末(IP)的粒度为0.1-30 $\mu\text{m}$ 。

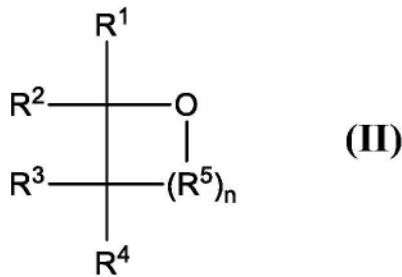
26. 根据权利要求16的方法,其中壳材料(SM)的所述至少一种热塑性聚合物(TP)选自聚丙烯或聚乙烯。

27. 根据权利要求16的方法,其中壳材料(SM)的所述至少一种热塑性聚合物(TP)选自聚乳酸。

28. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中在纤丝中,组分(b1)中的聚合物(P)为聚甲醛(POM)共聚物,其通过聚合如下物质而制备:

-至少50摩尔%的甲醛源(b1a),

-0.01-20摩尔%的至少一种通式(II)的第一共聚单体(b1b):



其中:

$R^1$ 至 $R^4$ 彼此独立地各自选自H、 $C_1$ - $C_4$ 烷基和卤素取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基;

$R^5$ 选自化学键、 $(-CR^{5a}R^{5b}-)$ 基团和 $(-CR^{5a}R^{5b}O-)$ 基团,

其中:

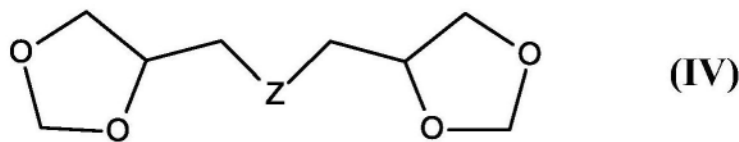
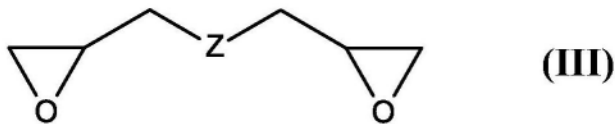
$R^{5a}$ 和 $R^{5b}$ 彼此独立地各自选自H和未取代的或至少单取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基,

其中取代基选自F、Cl、Br、OH和 $C_1$ - $C_4$ 烷基;

n为0、1、2或3;

和

-0-20摩尔%的至少一种选自式(III)化合物和式(IV)化合物的第二共聚单体(b1c):



其中:

Z选自化学键、 $(-O-)$ 基团和 $(-O-R^6-O-)$ 基团,

其中 $R^6$ 选自未取代的 $C_1$ - $C_8$ 亚烷基和 $C_3$ - $C_8$ 亚环烷基。

29. 根据权利要求12的方法,其中在纤丝中,所述其他聚合物(FP)为选自聚醚、聚氨酯、

聚环氧化物、聚酰胺、乙烯基芳族聚合物、聚乙烯基酯、聚乙烯基醚、聚(甲基)丙烯酸烷基酯及其共聚物的至少一种其他聚合物(FP)。

30. 根据权利要求1-6中任一项的方法,其中在三维生胚制造之后进行步骤f),在步骤f)中从三维生胚中除去至少一部分粘合剂(B)和/或至少一部分壳材料(SM),从而形成三维褐胚。

31. 根据权利要求28的方法,其中在三维生胚制造之后进行步骤f),在步骤f)中从三维生胚中除去至少一部分粘合剂(B)和/或至少一部分壳材料(SM),从而形成三维褐胚。

32. 根据权利要求30的方法,其中步骤f)之后是步骤g),其中对三维褐胚进行烧结以形成三维烧结体。

33. 一种通过根据权利要求1-29中任一项的方法制备的三维生胚。

34. 一种通过根据权利要求30或31的方法制备的三维褐胚。

## 一种通过熔丝制造法 (FFF) 制造三维生胚的方法

[0001] 本发明涉及一种通过熔丝制造法使用至少一种包括涂覆有壳材料 (SM) 层的芯材料 (CM) 的纤丝制造三维生胚的方法, 以及一种三维挤出打印机 (3D打印机)。所述三维挤出打印机包含至少一个喷嘴和至少一个混合元件。本发明进一步涉及一种通过该方法获得的三维物体和挤出线材。

[0002] 一种最常用的3D打印技术或增材制造技术是熔融沉积成型 (FDM), 也称为熔丝制造方法 (FFF)。为了制造三维物体, 通常将提供在线轴上的热塑性材料的纤丝经由基底上的加热喷嘴逐层沉积。因此, 将热塑性材料加热至超过其熔融温度和/或玻璃化转变温度的温度。选择热塑性材料和温度梯度, 以便能使其在与基底或挤出的热塑性材料的前一层接触时基本上立即固化。

[0003] 为了形成各层, 提供驱动马达以沿着x、y和z轴以预定的模式使基底和/或挤出喷嘴 (分配头) 相对于彼此运动。US5,121,329首先描述了熔融沉积成型 (FDM)。用于制造三维物体的典型材料为热塑性材料。

[0004] 用于制造三维物体的典型材料是热塑性材料。

[0005] US2014/0134334A1公开了一种用于制造多色三维物体的熔融沉积成型 (FDM) 方法, 并且描述了用喷嘴上游的涂覆单元涂覆热塑性聚合物纤丝, 在喷嘴中, 纤丝熔融, 然后挤出以制造三维物体。由于在挤出工艺期间发生非常少的混合, 因此涂料主要保留在挤出材料的表面。

[0006] W02012/152511同样描述了一种通过熔融沉积成型 (FDM) 通过在喷嘴中着色热塑性聚合物线材来制造多色三维物体的方法。该方法中所用的设备包括至少两个打印头, 其中一个打印头打印支撑材料, 另一个打印头打印构建材料。为了获得特别好的彩色图像, 热塑性聚合物线材经历混合设备, 该混合设备在打印头的喷嘴中运行以用于打印构建材料。

[0007] 只有在金属或陶瓷材料具有低熔点以使得其可由喷嘴加热和熔融时, 才能通过熔丝制造来制造三维金属或陶瓷物体。如果金属或陶瓷材料具有高熔点, 则必须将金属或陶瓷材料在粘合剂组合物中提供给挤出喷嘴。粘合剂组合物通常包含热塑性材料。当将金属或陶瓷材料在粘合剂中的混合物沉积至基底上时, 所形成的三维物体为所谓的“生坯”, 其包含处于粘合剂中的金属或陶瓷材料。为了接受所需的金属或陶瓷物体, 必须除去粘合剂以形成所谓的“褐坯 (brown body)”, 并且最终必须将该物体烧结。

[0008] W02016/012486描述了在熔丝制造法中使用包含无机粉末 (例如金属、金属合金或陶瓷材料) 和粘合剂 (包括聚甲醛、聚烯烃和其他聚合物) 的混合物。该混合物在3D打印机的喷嘴中熔融, 并逐层沉积以形成三维物体。该混合物中的大量无机粉末的缺点是, 所得的纤丝通常非常脆, 因此更难以处理。

[0009] PCT/EP2016/066187描述了包含芯材料和壳材料的纤丝, 其中芯材料包含无机粉末和粘合剂, 壳材料包含热塑性聚合物、无机粉末和任选的添加剂。PCT/EP2016/066187中描述的纤丝更稳定, 并且可以在线轴上卷绕, 这使得它们比W02016/012486中公开的那些更容易储存和加工。所述纤丝进一步用于熔融沉积成型以形成三维物体。

[0010] EP16203641.2公开了使用与PCT/EP2016/066187中描述的那些类似的纤丝作为熔

丝制造法中的支撑材料。所述纤丝包含含有陶瓷材料前体和粘合剂的芯材料,并且进一步包含含有热塑性聚合物等的壳材料。

[0011] 现有技术中公开的纤丝,特别是包含无机材料如金属、金属合金或陶瓷的那些,具有的缺点是由所述纤丝通过熔融沉积成型形成的相应生坯和褐坯往往表现出相当低的稳定性。此外,生坯和褐坯经常表现出断点,并且褐坯尤其容易损坏,因为除去粘合剂可容易地导致褐坯坍塌。

[0012] 因此,本发明的目的是提供一种制造三维物体如生坯的新方法,该方法没有上述缺点。

[0013] 该目的通过一种通过熔丝制造法使用至少一种纤丝和三维挤出打印机(3D打印机)制造三维生坯的方法来实现,其中:

[0014] 至少一种纤丝包含涂覆有壳材料(SM)层的芯材料(CM),其中:

[0015] 芯材料(CM)包含组分(a)至(c):

[0016] (a) 基于芯材料(CM)的总体积为30-80体积%的至少一种无机粉末(IP),

[0017] (b) 基于芯材料(CM)的总体积为20-70体积%的至少一种包含组分(b1)的粘合剂(B):

[0018] (b1) 至少一种聚合物(P),

[0019] (c) 基于芯材料(CM)的总体积为0-20体积%的至少一种添加剂(A),

[0020] 并且壳材料(SM)包含组分(d)至(f):

[0021] (d) 基于壳材料(SM)的总体积为75-100体积%的至少一种热塑性聚合物(TP),

[0022] (e) 基于壳材料(SM)的总体积为0-20体积%的至少一种无机粉末(IP),

[0023] (f) 基于壳材料(SM)的总重量为0-25体积%的至少一种添加剂(A),

[0024] 并且3D打印机包含至少一个喷嘴和至少一个混合元件。

[0025] 已令人惊讶地发现,包含至少一个喷嘴和至少一个混合元件的3D打印机导致打印结构在生坯和褐坯的后处理期间的稳定性增加。因此,本发明的方法更容易和更有效地实施,并且允许制造具有更复杂和更纤细结构的三维物体。

[0026] 另一优点是,优选地,由于3D打印机中的所述至少一个混合元件,可以在由3D打印机的至少一个喷嘴挤出的线材的总表面积上获得所述至少一种无机粉末(IP)、所述至少一种粘合剂(B)、所述至少一种热塑性聚合物(TP)和如果存在的话所述至少一种添加剂(A)的更均匀的分布。在用于形成生坯的线材的总表面积上的更均匀的分布也防止在除去粘合剂期间形成孔,从而导致更稳定的褐坯。

[0027] 本发明更详细地说明如下。

[0028] 本发明的第一主题是一种通过熔丝制造法使用至少一种纤丝和三维挤出打印机(3D打印机)制造三维生坯的方法,其中:

[0029] 至少一种纤丝包含涂覆有壳材料(SM)层的芯材料(CM),其中:

[0030] 芯材料(CM)包含组分(a)至(c):

[0031] (a) 基于芯材料(CM)的总体积为30-80体积%的至少一种无机粉末(IP),

[0032] (b) 基于芯材料(CM)的总体积为20-70体积%的至少一种包含组分(b1)的粘合剂(B):

[0033] (b1) 至少一种聚合物(P),

- [0034] (c) 基于芯材料 (CM) 的总体积为0-20体积%的至少一种添加剂 (A),
- [0035] 并且壳材料 (SM) 包含组分 (d) 至 (f):
- [0036] (d) 基于壳材料 (SM) 的总体积为75-100体积%的至少一种热塑性聚合物 (TP),
- [0037] (e) 基于壳材料 (SM) 的总体积为0-20体积%的至少一种无机粉末 (IP),
- [0038] (f) 基于壳材料 (SM) 的总重量为0-25体积%的至少一种添加剂 (A),
- [0039] 并且3D打印机包含至少一个喷嘴和至少一个混合元件。
- [0040] 本发明的方法中所用的纤丝包含涂覆有壳材料 (SM) 层的芯材料 (CM)。
- [0041] 所述纤丝可具有本领域技术人员认为合适的任何长度和/或直径。
- [0042] 优选地, 纤丝的直径为1.5-3.5mm, 更优选为2.0-3.1mm, 最优选为2.6-3.0mm。
- [0043] 壳材料 (CM) 层可具有本领域技术人员认为合适的任何厚度。
- [0044] 优选地, 壳材料 (SM) 层的厚度为0.05-0.5mm, 更优选为0.09-0.3mm, 最优选为0.1-0.25mm。
- [0045] 芯材料 (CM) 可具有本领域技术人员认为合适的任何直径。
- [0046] 优选地, 芯材料的直径为1.3-3.0mm, 更优选为1.9-2.7mm, 最优选为2.2-2.7mm。
- [0047] 芯材料 (CM) 包含组分 (a) 至 (c)。
- [0048] 基于芯材料 (CM) 的总体积, 芯材料 (CM) 包含30-80体积%, 优选40-68体积%, 更优选50-65体积%的至少一种无机粉末 (IP) 作为组分 (a)。
- [0049] 就本发明而言, 术语“组分 (a)”和“无机粉末 (IP)”是同义的, 并且在本发明通篇中可互换使用。
- [0050] 作为组分 (a), 可使用任何已知的无机粉末 (IP)。优选地, 将可烧结的无机粉末 (IP) 用作组分 (a)。更优选地, 无机粉末 (IP) 是选自金属、金属合金和陶瓷材料前体的至少一种无机材料的粉末; 最优选地, 所述至少一种无机粉末是金属或金属合金; 特别优选地, 所述至少一种无机粉末是金属。
- [0051] “无机粉末 (IP)”意指正好一种无机粉末 (IP) 以及两种或更多种无机粉末 (IP) 的混合物。这同样适用于术语“无机材料”。“无机材料”意指正好一种无机材料以及两种或更多种无机材料的混合物。
- [0052] “金属”意指正好一种金属以及两种或更多种金属的混合物。本发明中的金属可选自元素周期表中的在熔丝制造方法的条件下是稳定的并且可形成三维物体的任何金属。优选地, 所述金属选自铝、钇、钛、锆、钒、铌、铬、钼、钨、锰、铁、羰基铁粉 (CIP)、钴、镍、铜、银、锌和镉, 更优选金属选自钛、铌、铬、钼、钨、锰、铁、羰基铁粉 (CIP)、镍和铜。特别优选地, 所述金属选自钛、铁和羰基铁粉 (CIP)。
- [0053] 羰基铁粉 (CIP) 是由纯化的五羰基铁化学分解制备的高纯度铁粉。
- [0054] “金属合金”意指正好一种金属合金以及两种或更多种金属合金的混合物。在本发明的上下文中, 术语“金属合金”意指具有金属性质且包含金属和另一种元素的固溶体或部分固溶体。如上所述, “金属”意指正好一种金属以及两种或更多种金属的混合物。这同样适用于“另一种元素”。“另一种元素”意指正好一种其他元素以及两种或更多种其他元素的混合物。
- [0055] 固溶体金属合金具有单一固相微结构, 而部分固溶体金属合金具有两个或更多个固相。这两个或更多个固相可均匀分布在金属合金中, 但它们也可不均匀地分布在金属合

金中。

[0056] 金属合金可根据本领域技术人员已知的任何方法制备。例如,可将金属熔融,可将另一种元素添加至熔融金属中。然而,也可将金属和其他元素直接添加至芯材料(CM)中,而不事先制备金属合金。然后,在制备三维物体的方法期间形成金属合金。

[0057] 就金属而言,适用金属的上述实施方案和优选情形。

[0058] 其他元素可选自上述金属。然而,所述其他元素不同于金属合金中包含的金属。

[0059] 所述其他元素可选自元素周期表的任何元素,其形成在熔丝制造方法的条件下稳定的金属合金,或者是稳定的或在熔丝制造方法的条件下与金属形成稳定的金属合金。在本发明的优选实施方案中,所述另一种元素选自上述金属、硼、碳、硅、磷、硫、硒和碲。特别优选地,所述至少一种其他元素选自上述金属、硼、碳、硅、磷和硫。

[0060] 优选地,所述金属合金包括钢。

[0061] “金属”意指正好一种金属以及两种或更多种金属的混合物。这同样适用于“非金属”和“第一准金属”,以及“第二准金属”。“非金属”意指正好一种非金属以及两种或更两种非金属的混合物。“第一准金属”意指正好一种第一准金属以及两种或更多种第一准金属的混合物。“第二准金属”意指正好一种第二准金属以及两种或更多种第二准金属的混合物。

[0062] 非金属本身是本领域技术人员所已知的。非金属可选自周期表的任何非金属。优选地,所述至少一种非金属选自碳、氮、氧、磷和硫。

[0063] 准金属也是本领域技术人员所熟知的。第一准金属和第二准金属可选自周期表的任何准金属。优选地,第一准金属和/或第二准金属选自硼和硅。应清楚的是,第一准金属和第二准金属彼此不同。例如,如果第一准金属为硼,则第二准金属选自除硼以外的元素周期表的任何其他准金属。

[0064] “陶瓷材料前体”意指正好一种陶瓷材料前体以及两种或多种陶瓷材料前体的混合物。在本发明的上下文中,术语“陶瓷材料前体”意指金属或第一准金属、以及非金属或第二准金属的非金属化合物。

[0065] 在陶瓷材料前体烧结之后获得的陶瓷材料可以具有与陶瓷材料前体相同或不同的化学组成。例如,BaO的烧结可以产生BaO,CaCO<sub>3</sub>的烧结可以产生CaO。

[0066] 如果所述至少一种无机粉末(IP)包含陶瓷材料前体,则陶瓷材料前体优选选自氧化物、碳化物、硼化物、氮化物和硅化物。更优选地,陶瓷材料前体选自MgO、CaO、SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiB、AlN、CaCO<sub>3</sub>、xAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·ySiO<sub>2</sub>·zH<sub>2</sub>O(硅酸铝)、TiO<sub>2</sub>、NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(长石)、氧化铁(FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)、BaO及其混合物。特别优选地,陶瓷材料前体选自Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>和Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0067] 如果无机粉末(IP)包含陶瓷材料前体,则在陶瓷材料前体烧结之后获得的相应陶瓷材料可以具有与陶瓷材料前体相同或不同的化学组成。

[0068] 为了制备无机粉末(IP),必须将无机材料粉碎。为了粉碎无机材料,可使用本领域技术人员已知的任何方法。例如,可研磨无机材料。研磨例如可在带分级器超微粉碎磨、锤磨机或球磨机中进行。

[0069] 用作组分(a)的无机粉末(IP)的粒度优选为0.1-80μm,特别优选为0.5-50μm,更优选为0.1-30μm,通过激光衍射测量。

[0070] 芯材料(CM)包含作为组分(b)的20-70体积%,优选20-60体积%,更优选20-50体

积%的至少一种粘合剂(B),基于芯材料(CM)的总体积。

[0071] 就本发明而言,术语“组分(b)”和“粘合剂(B)”是同义词,并且在本发明通篇中可互换使用。

[0072] 粘合剂(B)包含组分(b1),其为至少一种聚合物(P)。

[0073] 优选地,粘合剂(B)包含50-96重量%,更优选60-90重量%,最优选70-85重量%的至少一种聚合物(P)作为组分(b1),基于粘合剂(B)的总重量。

[0074] 优选地,所述至少一种聚合物(P)为聚甲醛(POM)。

[0075] 作为组分(b1),可使用至少一种聚甲醛(POM)。本发明中的“至少一种聚甲醛(POM)”意指正好一种聚甲醛(POM)以及两种或更多种聚甲醛(POM)的混合物。

[0076] 就本发明而言,术语“聚甲醛(POM)”包括聚甲醛(POM)本身,即聚甲醛(POM)均聚物,以及聚甲醛(POM)共聚物和聚甲醛(POM)三元共聚物。

[0077] 聚甲醛(POM)均聚物通常通过聚合选自甲醛源(b1a)的单体而制备。

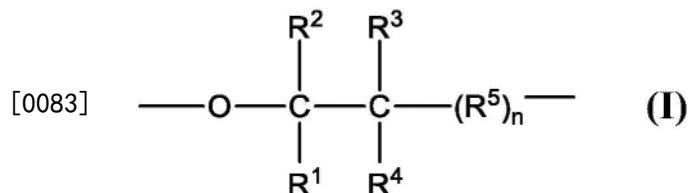
[0078] 术语“甲醛源(b1a)”涉及在制备聚甲醛(POM)的反应条件下可释放出甲醛的物质。

[0079] 甲醛源(b1a)有利地选自环状或直链缩甲醛,特别是选自甲醛和1,3,5-三噁烷。特别优选1,3,5-三噁烷。

[0080] 聚甲醛(POM)共聚物本身是已知的并且可商购获得。它们通常通过聚合作为主要单体的三噁烷而制备。此外,伴随使用共聚单体。主要单体优选选自三噁烷和其他环状或直链缩甲醛或其他甲醛源(b1a)。

[0081] 措辞“主要单体”旨在表示这些单体在单体总量中的比例,即主要单体和共聚单体的总和大于共聚单体在单体总量中的比例。

[0082] 非常普遍的是,聚甲醛(POM)在聚合物主链中具有至少50摩尔%的重复单元-CH<sub>2</sub>O-。合适的聚甲醛(POM)共聚物特别为包含重复单元-CH<sub>2</sub>O-和0.01-20摩尔%,特别是0.1-10摩尔%,非常特别优选0.5-6摩尔%的式(I)重复单元的那些:



[0084] 其中:

[0085] R<sup>1</sup>至R<sup>4</sup>彼此独立地各自选自H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基和卤素取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;

[0086] R<sup>5</sup>选自化学键、(-CR<sup>5a</sup>R<sup>5b</sup>-)基团和(-CR<sup>5a</sup>R<sup>5b</sup>O-)基团,

[0087] 其中:

[0088] R<sup>5a</sup>和R<sup>5b</sup>彼此独立地各自选自H和未取代的或至少单取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,其中取代基选自F、Cl、Br、OH和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;

[0089] n为0、1、2或3。

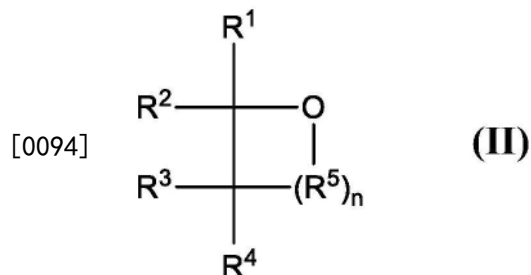
[0090] 如果n为0,则R<sup>5</sup>为相邻碳原子和氧原子之间的化学键。如果R<sup>5</sup>为(-CR<sup>5a</sup>R<sup>5b</sup>O-)基团,则(-CR<sup>5a</sup>R<sup>5b</sup>O-)基团的氧原子(O)与式(I)的另一碳原子(C)键接,而不与式(I)的氧原子(O)键接。换言之,式(I)不包含过氧化物。这同样适用于式(II)。

[0091] 在本发明的上下文中,定义如C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,例如上文对式(I)中的基团R<sup>1</sup>至R<sup>4</sup>所定义的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基意指该取代基(基团)是具有1-4个碳原子数的烷基。烷基可为直链或支化的,也

可任选为环状的。同时具有环状组分和直链组分的烷基同样落入该定义的范围。烷基的实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。

[0092] 在本发明的上下文中,定义如卤素取代的 $C_1-C_4$ 烷基,例如上文对式(I)中的基团 $R^1$ 至 $R^4$ 所定义的 $C_1-C_4$ 烷基意指 $C_1-C_4$ 烷基被至少一个卤素取代。卤素为F(氟)、Cl(氯)、Br(溴)和I(碘)。

[0093] 式(I)的重复单元可有利地通过作为第一共聚单体(b1b)的环醚的开环而引入到聚甲醛(POM)共聚物中。优选通式(II)的第一共聚单体(b1b):

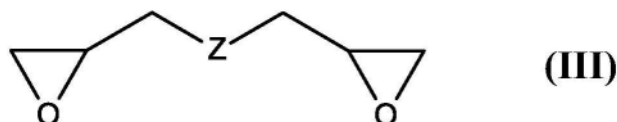


[0095] 其中 $R^1-R^5$ 和 $n$ 具有上文对通式(I)所定义的含义。

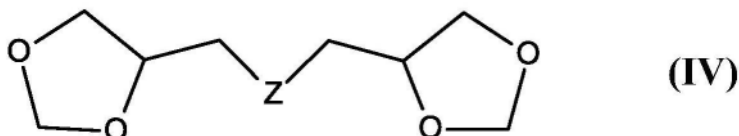
[0096] 作为第一共聚单体(b1b),可提及例如氧化乙烯、1,2-氧化丙烯、1,2-氧化丁烯、1,3-氧化丁烯、1,3-二噁烷、1,3-二氧戊环和1,3-二氧杂环庚烷(=丁二醇缩甲醛,BUFO)作为环醚以及直链低聚甲醛或聚甲醛如聚二氧戊环或聚二氧杂环庚烷。1,3-二氧戊环和1,3-二氧杂环庚烷是特别优选的第一共聚单体(b1b),非常特别优选1,3-二氧杂环庚烷作为第一共聚单体b1b)。

[0097] 可通过甲醛源与第一共聚单体(b1b)和第二共聚单体(b1c)的反应获得的聚甲醛(POM)聚合物同样是合适的。特别地,加入第二种共聚单体(b1c)可制备聚甲醛(POM)三元共聚物。

[0098] 第二共聚单体(b1c)优选选自式(III)化合物和式(IV)化合物:



[0099]



[0100] 其中:

[0101] Z选自化学键、(-O-)基团和(-O- $R^6$ -O-)基团,

[0102] 其中 $R^6$ 选自未取代的 $C_1-C_8$ 亚烷基和 $C_3-C_8$ 亚环烷基。

[0103] 在本发明的范围内,诸如 $C_1-C_8$ 亚烷基的定义意指 $C_1-C_8$ 链烷二基。 $C_1-C_8$ 亚烷基为具有两个自由价态且碳原子数为1-8的烃。 $C_1-C_8$ 亚烷基可为支化或非支化的。

[0104] 在本发明的上下文中,诸如 $C_3-C_8$ 亚环烷基的定义意指 $C_3-C_8$ 环烷二基。 $C_3-C_8$ 亚环烷基为具有两个自由价态并且碳原子数为3-8的环状烃。具有两个自由价态、环状和直链组分以及3-8个碳原子数的烃同样落入该定义的范围。

[0105] 第二共聚单体(b1c)的优选实例为由缩水甘油基化合物和甲醛、二噁烷或三噁烷

以2:1的摩尔比制得的亚乙基二缩水甘油醚,二缩水甘油醚和二醚,同样还有由2摩尔缩水甘油基化合物和1摩尔具有2-8个碳原子的脂族二醇制备的二醚,例如乙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,3-环丁二醇、1,2-丙二醇和1,4-环己二醇的二缩水甘油醚。

[0106] 在优选实施方案中,组分(b1)为通过聚合至少50摩尔%甲醛源(b1a)、0.01-20摩尔%至少一种第一共聚单体(b1b)和0-20摩尔%至少一种第二共聚单体(b1c)而制得的聚甲醛(POM)共聚物。

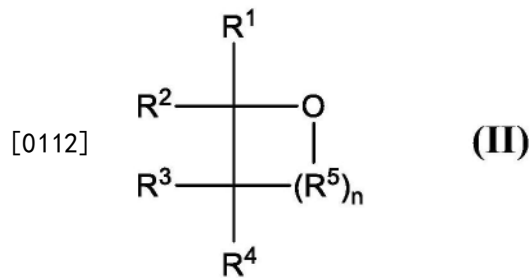
[0107] 在特别优选的实施方案中,组分(b1)为通过聚合80-99.98摩尔%,优选88-99摩尔%甲醛源(b1a),0.1-10摩尔%,优选0.5-6摩尔%至少一种第一共聚单体(b1b)和0.1-10摩尔%,优选0.5-6摩尔%至少一种第二共聚单体(b1c)而制得的聚甲醛(POM)共聚物。

[0108] 在另一优选实施方案中,组分(b1)为通过聚合至少50摩尔%甲醛源(b1a),0.01-20摩尔%至少一种式(II)的第一共聚单体(b1b)和0-20摩尔%至少一种选自式(III)化合物和式(IV)化合物的第二共聚单体(b1c)而制得的聚甲醛(POM)共聚物。

[0109] 在本发明方法的优选实施方案中,在纤丝中,组分(b1)中的聚合物(P)为聚甲醛(POM)共聚物,其通过聚合如下单体而制备:

[0110] -至少50摩尔%的甲醛源(b1a),

[0111] -0.01-20摩尔%的至少一种通式(II)的第一共聚单体(b1b):



[0113] 其中:

[0114]  $R^1$ 至 $R^4$ 彼此独立地各自选自H、 $C_1$ - $C_4$ 烷基和卤素取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基;

[0115]  $R^5$ 选自化学键、 $(-CR^{5a}R^{5b}-)$ 基团和 $(-CR^{5a}R^{5b}O-)$ 基团,

[0116] 其中:

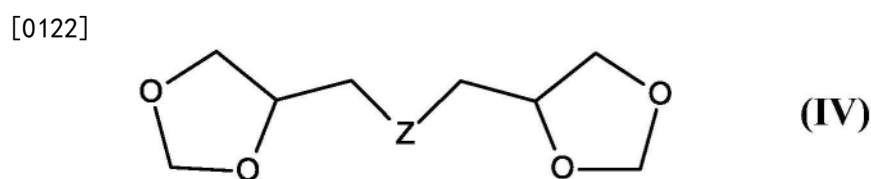
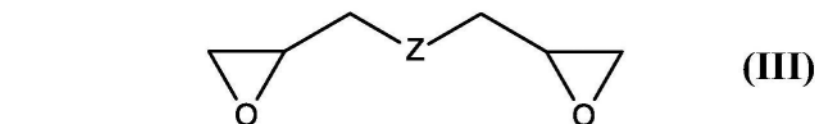
[0117]  $R^{5a}$ 和 $R^{5b}$ 彼此独立地各自选自H和未取代的或至少单取代的 $C_1$ - $C_4$ 烷基,

[0118] 其中取代基选自F、Cl、Br、OH和 $C_1$ - $C_4$ 烷基;

[0119] n为0、1、2或3;

[0120] 和

[0121] -0-20摩尔%的至少一种选自式(III)化合物和式(IV)化合物的第二共聚单体(b1c):



[0123] 其中：

[0124] Z选自化学键、(-O-)基团和(-O-R<sup>6</sup>-O-)基团，

[0125] 其中R<sup>6</sup>选自未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>亚烷基和C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>亚环烷基。

[0126] 在本发明的优选实施方案中，聚甲醛(POM)的至少一些OH端基被封闭。封闭OH端基的方法是本领域技术人员所已知的。例如，OH端基可通过醚化或酯化封闭。

[0127] 优选的聚甲醛(POM)共聚物具有至少150℃的熔点和5 000-300000g/mol，优选6 000-150 000g/mol，特别优选7 000-100 000g/mol的重均分子量M<sub>w</sub>。

[0128] 特别优选具有2-15，优选2.5-12，特别优选3-9的多分散性(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)的聚甲醛(POM)共聚物。

[0129] 重均分子量(M<sub>w</sub>)和数均分子量(M<sub>n</sub>)的测量通常通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行。GPC也称为尺寸排阻色谱法(SEC)。

[0130] 制备聚甲醛(POM)的方法是本领域技术人员所已知的。

[0131] 此外，粘合剂(B)可包含组分(b2)。

[0132] 优选地，粘合剂(B)包含2-35重量%，更优选3-20重量%，最优选4-15重量%的组分(b2)。

[0133] 优选组分(b2)为至少一种聚烯烃(PO)。本发明中的“至少一种聚烯烃(PO)”意指正好一种聚烯烃(PO)以及两种或更多种聚烯烃(PO)的混合物。

[0134] 聚烯烃(PO)本身是已知的并且可商购获得。其通常通过聚合C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯烃单体而制备，优选通过聚合C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯烃单体而制备。

[0135] 在本发明的上下文中，C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯烃意指具有2-8个碳原子和至少一个碳-碳双键(C-C双键)的未取代的或至少单取代的烃。“至少一个碳-碳双键”意指正好一个碳-碳双键以及两个或更多个碳-碳双键。

[0136] 换言之，C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯烃意指具有2-8个碳原子的不饱和烃。所述烃可为支化或未支化的。具有一个C-C双键的C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯烃的实例为乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、2-甲基丙烯(=异丁烯)、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯和4-甲基-1-戊烯。具有两个或更多个C-C双键的C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯烃的实例为丙二烯、1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(=异戊二烯)。

[0137] 如果C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯烃具有一个C-C双键，则由这些单体制得的聚烯烃(PO)是线性的。如果在C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯烃中存在多于一个双键，则由这些单体制得的聚烯烃(PO)可交联。优选线性聚烯烃(PO)。

[0138] 也可使用在制备聚烯烃(PO)期间通过使用不同的C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>烯烃单体而制备的聚烯烃(PO)共聚物。

[0139] 优选地，聚烯烃(PO)选自聚甲基戊烯、聚1-丁烯、聚异丁烯、聚乙烯和聚丙烯。特别优选聚乙烯和聚丙烯及其共聚物，这些是本领域技术人员所已知的并且可商购获得。

[0140] 聚烯烃(PO)可通过本领域技术人员已知的任何聚合方法，优选通过自由基聚合，例如通过乳液、珠粒、溶液或本体聚合而制备。取决于单体和聚合类型，可能的引发剂为自由基引发剂，例如过氧化物和偶氮化合物，引发剂的量基于单体通常为0.001-0.5重量%。

[0141] 粘合剂(B)可包含其他聚合物(FP)作为组分(b3)。

[0142] 就本发明而言,术语“组分(b3)”和“其他聚合物(FP)”是同义词,在本发明通篇中可互换使用。

[0143] 优选地,粘合剂(B)包含2-40重量%,更优选5-30重量%,最优选10-26重量%作为组分(b3),基于粘合剂(B)的总重量。

[0144] 组分(b3)为至少一种其他聚合物(FP)。本发明中的“至少一种其他聚合物(FP)”意指正好一种其他聚合物(FP)以及两种或更多种其他聚合物(FP)的混合物。

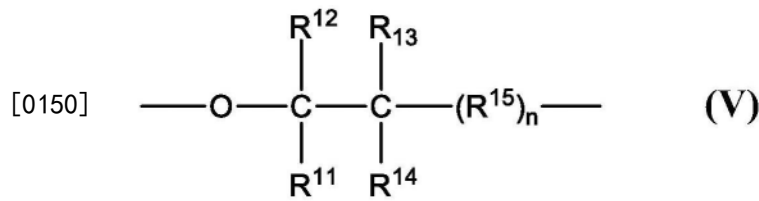
[0145] 如上所述,所述至少一种其他聚合物(FP)不同于组分(b1),聚甲醛(POM)和组分(b2),聚烯烃(PO)。

[0146] 所述至少一种其他聚合物(FP)优选为至少一种选自聚醚、聚氨酯、聚环氧化物、聚酰胺、乙烯基芳族聚合物、聚乙烯基酯、聚乙烯基醚、聚(甲基)丙烯酸烷基酯及其共聚物的其他聚合物(FP)。

[0147] 优选地,组分(b3)一所述至少一种其他聚合物(FP)选自聚(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>氧化烯)、脂族聚氨酯、脂族非交联环氧化物、脂族聚酰胺、乙烯基芳族聚合物、脂族C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>羧酸的聚乙烯基酯、C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基乙烯基醚的聚乙烯基醚、C<sub>1-8</sub>烷基的聚(甲基)丙烯酸烷基酯及其共聚物。

[0148] 下文更详细地描述了优选的至少一种其他聚合物(FP)。

[0149] 聚醚包含式(V)的重复单元:



[0151] 其中:

[0152] R<sup>11</sup>-R<sup>14</sup>彼此独立地各自选自H、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基和卤素取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;

[0153] R<sup>15</sup>选自化学键、(-CR<sup>15a</sup>R<sup>15b</sup>-)基团和(-CR<sup>15a</sup>R<sup>15b</sup>O-)基团,

[0154] 其中:

[0155] R<sup>15a</sup>和R<sup>15b</sup>彼此独立地各自选自H和未取代的或至少单取代的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,

[0156] 其中取代基选自F、Cl、Br、OH和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基;

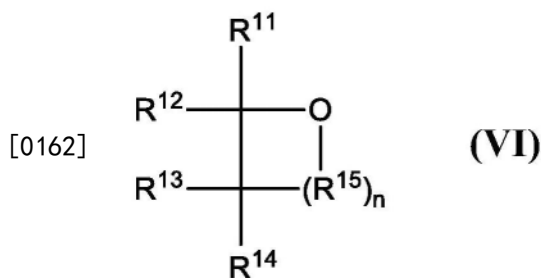
[0157] n为0、1、2或3。

[0158] 如果n为0,则R<sup>15</sup>为相邻碳原子和氧原子之间的化学键。如果R<sup>15</sup>为(-CR<sup>15a</sup>R<sup>15b</sup>O-)基团,则(-CR<sup>15a</sup>R<sup>15b</sup>O-)基团的氧原子(O)与式(V)的另一碳原子(C)键接,而不与式(V)的氧原子(O)键接。换言之,式(V)不包括过氧化物。这同样适用于式(VI)。

[0159] 典型的聚醚及其制备是本领域技术人员所已知的。

[0160] 优选的聚醚例如为聚亚烷基二醇,也称为聚氧化烯。

[0161] 聚氧化烯及其制备是本领域技术人员所已知的。其通常通过水和二元醇或多元醇与环醚,即通式(VI)的氧化烯的相互反应来合成。该反应由酸性或碱性催化剂催化。该反应是通式(VI)的环醚的所谓开环聚合。



[0163] 其中 $R^{11}$ - $R^{15}$ 具有与上文对式(V)所定义的不同含义。

[0164] 优选的聚氧化烯衍生自环中具有2-6个碳原子的通式(VI)的单体。换言之,聚氧化烯优选为聚( $C_2$ - $C_6$ 氧化烯)。特别优选衍生自选自如下组的单体的聚氧化烯:1,3-二氧戊环、1,3-二氧杂环庚烷和四氢呋喃(IUPAC名称:氧杂环戊烷)。换言之,聚氧化烯特别优选选自聚1,3-二氧戊环、聚1,3-二氧杂环庚烷和聚四氢呋喃。

[0165] 在一个实施方案中,聚氧化烯可包含OH端基。在另一实施方案中,聚氧化烯的至少一些OH端基可被封闭。封闭OH端基的方法是本领域技术人员所已知的。例如,OH端基可通过醚化或酯化封闭。

[0166] 聚氧化烯的重均分子量优选为1 000-150 000g/mol,特别优选为1500-120 000g/mol,更优选为2 000-100 000g/mol。

[0167] 聚氨酯是具有氨基甲酸酯单元的聚合物。聚氨酯及其制备是本领域技术人员所已知的。

[0168] 在本发明中,脂族聚氨酯是优选的。其可例如通过脂族多异氰酸酯和脂族多羟基化合物的加聚而制备。在多异氰酸酯中,优选通式(VII)的二异氰酸酯:



[0170] 其中:

[0171]  $R^7$ 为取代或未取代的 $C_1$ - $C_{20}$ 亚烷基或 $C_4$ - $C_{20}$ 亚环烷基,其中取代基选自F、Cl、Br和 $C_1$ - $C_6$ 烷基。

[0172] 优选 $R^7$ 为取代或未取代的 $C_2$ - $C_{12}$ 亚烷基或 $C_6$ - $C_{15}$ 亚环烷基。

[0173] 在本发明的范围内,诸如 $C_1$ - $C_{20}$ 亚烷基的定义意指 $C_1$ - $C_{20}$ 链烷二基。 $C_1$ - $C_{20}$ 亚烷基是具有两个自由价态并且碳原子数为1-20的烃。 $C_1$ - $C_{20}$ 亚烷基可为支化或未支化的。

[0174] 在本发明的上下文中,诸如 $C_4$ - $C_{20}$ 亚环烷基的定义意指 $C_4$ - $C_{20}$ 环烷二基。 $C_4$ - $C_{20}$ 亚环烷基是具有两个自由价态并且碳原子数为4-20的环状烃。具有两个自由价态、环状和直链组分以及4-20个碳原子数的烃也落入该定义的范围之内。

[0175] 优选的二异氰酸酯选自六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,2-二异氰酸酯基甲基环己烷、1,4-二异氰酸酯基甲基环己烷和异佛尔酮二异氰酸酯(IUPAC名称:5-异氰酸酯基-1-(异氰酸酯基甲基)-1,3,3-三甲基环己烷)。

[0176] 二异氰酸酯也可以以低聚物的形式使用,例如二聚体或三聚体形式。代替多异氰酸酯,也可使用由所述异氰酸酯得到的常规封闭多异氰酸酯,例如通过苯酚或己内酰胺的加成反应。

[0177] 用于制备脂族聚氨酯的合适多羟基化合物例如为聚酯、聚醚、聚酯酰胺或聚缩醛或其混合物。

[0178] 用于制备聚氨酯的合适扩链剂为低分子量多元醇,特别是二元醇和多元胺,特别是二元胺或水。

[0179] 聚氨酯优选为热塑性的,因此优选基本上未交联的,即其可反复熔融而没有明显的分解迹象。其降低的比粘度通常为0.5-3dl/g,优选为1-2dl/g,在30℃下在二甲基甲酰胺中测定。

[0180] 聚环氧化物包含至少两个环氧基。环氧基也称为缩水甘油基或环氧乙烷基团。“至少两个环氧基团”意指正好2个环氧基以及3个或更多个环氧基。

[0181] 聚环氧化物及其制备是本领域技术人员所已知的。例如,聚环氧化物通过表氯醇(IUPAC名称:氯甲基环氧乙烷)与二醇、多元醇或二羧酸的反应而制备。以此方式制得的聚环氧化物为具有环氧端基的聚醚。

[0182] 制备聚环氧化物的另一种可能性是(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(IUPAC名称:环氧乙烷-2-基甲基-2-甲基丙-2-烯酸酯)与聚烯烃或聚丙烯酸酯的反应。这导致具有环氧端基的聚烯烃或聚丙烯酸酯。

[0183] 优选使用脂族非交联聚环氧化物。表氯醇和2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷(双酚A)的共聚物是特别优选的。

[0184] 组分(b3)(所述至少一种其他聚合物(FP))也可包含聚酰胺。优选脂族聚酰胺。

[0185] 合适的聚酰胺的特性粘度通常为150-350ml/g,优选为180-275ml/g。此处,特性粘度根据ISO 307在25℃下由聚酰胺在96重量%硫酸中的0.5重量%溶液测定。

[0186] 优选的聚酰胺为半结晶或无定形聚酰胺。

[0187] 适合作为组分(b3)的聚酰胺的实例为衍生自具有7-13个环成员的内酰胺的那些。其他合适的聚酰胺是通过二羧酸与二胺反应获得的那些。

[0188] 可提及的衍生自内酰胺的聚酰胺的实例为衍生自聚己内酰胺、聚辛内酰胺和/或聚月桂内酰胺的聚酰胺。

[0189] 如果使用可由二羧酸和二胺获得的聚酰胺,则可使用的二羧酸是具有6-14个碳原子,优选6-10个碳原子的链烷二羧酸。芳族二羧酸也是合适的。

[0190] 此处作为二羧酸可提及的实例为己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸,以及对苯二甲酸和/或间苯二甲酸。

[0191] 合适二胺的实例为具有4-14个碳原子的链烷二胺,特别是具有6-8个碳原子的链烷二胺,以及芳族二胺,例如间苯二甲撑二胺、二(4-氨基苯基)甲烷、二(4-氨基环己基)甲烷、2,2-二(4-氨基苯基)丙烷、2,2-二(4-氨基环己基)丙烷和1,5-二氨基-2-甲基戊烷。

[0192] 其他合适的聚酰胺是通过共聚上述和下述的两种或更多种单体而获得的那些,以及任何所需混合比例的多种聚酰胺的混合物。

[0193] 优选的聚酰胺为聚己二酰己二胺、聚癸二酰己二胺和聚己内酰胺,以及尼龙6/6,6,其特别地具有75-95重量%己内酰胺单元的比例。

[0194] 特别优选尼龙6与其他聚酰胺的混合物,特别是与尼龙6/6,6(PA 6/66)的混合物,特别优选80-50重量%的PA 6与20-50重量%的PA 6/66的混合物,其中PA 6/66包含基于所述混合物中PA 6/66的总重量为75-95重量%的己内酰胺单元。

[0195] 以下非排他性列表包括上述聚酰胺,以及其他合适的聚酰胺,以及所包含的单体。

[0196] AB聚合物:

[0197]	<b>PA 4</b>	吡咯烷酮
	<b>PA 6</b>	$\epsilon$ -己内酰胺
	<b>PA 7</b>	庚内酰胺(Ethanolactam)
	<b>PA 8</b>	辛内酰胺
[0198]	<b>PA 9</b>	9-氨基壬酸
	<b>PA 11</b>	11-氨基十一烷酸
	<b>PA 12</b>	月桂内酰胺
[0199]	AA/BB聚合物:	
	<b>PA 46</b>	四亚甲基二胺, 己二酸
	<b>PA 66</b>	六亚甲基二胺, 己二酸
	<b>PA 69</b>	六亚甲基二胺, 壬二酸
	<b>PA 610</b>	六亚甲基二胺, 癸二酸
	<b>PA 612</b>	六亚甲基二胺, 癸烷二甲酸
	<b>PA 613</b>	六亚甲基二胺, 十一烷二甲酸
	<b>PA 1212</b>	1,12-十二烷二胺, 癸烷二甲酸
	<b>PA 1313</b>	1,13-二氨基十三烷, 十一烷二甲酸
	<b>PA 6T</b>	六亚甲基二胺, 对苯二甲酸
	<b>PA MXD6</b>	间苯二甲胺, 己二酸
	<b>PA 6I</b>	六亚甲基二胺, 间苯二甲酸
[0200]	<b>PA 6-3-T</b>	三甲基六亚甲基二胺, 对苯二甲酸
	<b>PA 6/6T</b>	(参见PA 6和PA 6T)
	<b>PA 6/66</b>	(参见PA 6和PA 66)
	<b>PA 6/12</b>	(参见PA 6和PA 12)
	<b>PA 66/6/610</b>	(参见PA 66, PA 6和PA 610)
	<b>PA 6I/6T</b>	(参见PA 6I和PA 6T)
	<b>PA PACM 6</b>	二氨基二环己基甲烷, 己二酸
	<b>PA PACM 12</b>	二氨基二环己基甲烷, 月桂内酰胺
	<b>PA 6I/6T/PACM</b>	PA 6I/6T+二氨基二环己基甲烷
	<b>PA 9T</b>	1,9-壬二胺, 对苯二甲酸
	<b>PA 12/MACMI</b>	月桂内酰胺, 二甲基二氨基二环己基甲烷, 间苯

## 二甲酸

[0201] PA 12/MACMT 月桂内酰胺, 二甲基二氨基二环己基甲烷, 对苯二甲酸

PA PDA-T 对苯二胺, 对苯二甲酸

[0202] 优选的聚酰胺为PA 6、PA 66和PA PACM 6。

[0203] 乙烯基芳族聚合物为具有未取代的或至少单取代的苯乙烯作为单体单元的聚烯烃。合适的取代基例如为C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>烷基、F、Cl、Br和OH。优选的乙烯基芳族聚合物选自聚苯乙烯、聚-α-甲基苯乙烯及其与至多30重量%的选自丙烯酸酯、丙烯腈和甲基丙烯腈的共聚单体的共聚物。

[0204] 乙烯基芳族聚合物可商购获得并且是本领域技术人员所已知的。这些聚合物的制备也是本领域技术人员所已知的。

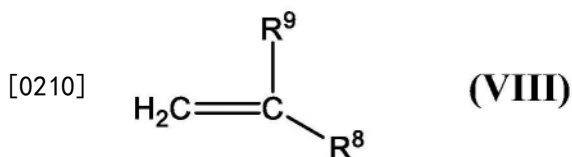
[0205] 优选地, 乙烯基芳族聚合物通过自由基聚合制备, 例如通过乳液、珠粒、溶液或本体聚合制备。取决于单体和聚合类型, 可能的引发剂为自由基引发剂, 例如过氧化物和偶氮化合物, 引发剂的量基于单体通常为0.001-0.5重量%。

[0206] 聚乙烯基酯及其制备是本领域技术人员所已知的。聚乙烯基酯优选通过乙烯基酯的聚合来制备。在本发明的一个优选实施方案中, 乙烯基酯为脂族C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>羧酸的乙烯基酯。优选的单体为乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。这些单体形成聚乙酸乙烯酯和聚丙酸乙烯酯聚合物。

[0207] 聚乙烯基醚通过聚合乙烯基醚单体而制备。聚乙烯基醚及其制备是本领域技术人员所已知的。在一个优选实施方案中, 乙烯基醚为脂族C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基醚的乙烯基醚。优选的单体为甲基乙烯基醚和乙基乙烯基醚, 在聚合过程中形成聚甲基乙烯基醚和聚乙基乙烯基醚。

[0208] 优选地, 聚乙烯基醚通过自由基聚合制备, 例如通过乳液、珠粒、溶液、悬浮液或本体聚合制备。取决于单体和聚合类型, 可能的引发剂为自由基引发剂, 例如过氧化物和偶氮化合物, 引发剂的量基于单体通常为0.001-0.5重量%。

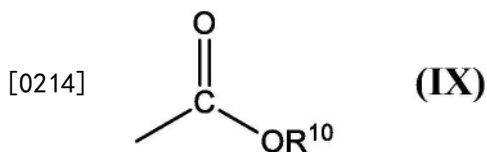
[0209] 本发明中的聚(甲基)丙烯酸烷基酯包括聚丙烯酸烷基酯、聚甲基丙烯酸烷基酯及其共聚物。聚(甲基)丙烯酸烷基酯包含衍生自式(VIII)单体的单元:



[0211] 其中:

[0212] R<sup>8</sup>选自H和C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基,

[0213] R<sup>9</sup>为式(IX)基团:



[0215] 其中R<sup>10</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>烷基。

[0216] 优选地, R<sup>8</sup>选自H和C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基, 特别优选R<sup>8</sup>为H或甲基。优选地, R<sup>10</sup>为C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基, 特别

优选R<sup>10</sup>为甲基或乙基。

[0217] 如果式(VIII)中的R<sup>8</sup>为H并且R<sup>9</sup>为式(IX)的基团并且式(IX)中的R<sup>10</sup>为甲基,则式(VIII)单体为丙烯酸甲酯。

[0218] 如果式(VIII)中的R<sup>8</sup>为H且R<sup>9</sup>为式(IX)的基团且式(IX)中的R<sup>10</sup>为乙基,则式(VIII)单体为丙烯酸乙酯。

[0219] 如果式(VIII)中的R<sup>8</sup>为甲基且R<sup>9</sup>为式(IX)的基团,则式(VI)单体为甲基丙烯酸酯。

[0220] 聚(甲基)丙烯酸烷基酯包含优选40-100重量%的甲基丙烯酸酯,特别优选70-100重量%的甲基丙烯酸酯,更优选80-100重量%的甲基丙烯酸酯作为单体,各自基于聚(甲基)丙烯酸烷基酯的总量。

[0221] 在另一优选的实施方案中,聚(甲基)丙烯酸烷基酯包含20-100重量%的丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或其混合物,优选40-100重量%的丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或其混合物,特别优选50-100重量%的丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或其混合物作为单体,各自基于聚(甲基)丙烯酸烷基酯的总重量。

[0222] 具有或不具有其他单体的式(VIII)单体的该类聚合物可以以常规的,优选自由基聚合例如乳液、珠粒、溶液或本体聚合的方式来制备(参见Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 第3版,第1卷,第330-342页,第18卷,第720-755页, J. Wiley; H. Rauch-Puntigam, Th. **Völker**, Acryl- und Methacrylverbindungen)。取决于单体和聚合类型,可能的引发剂为自由基引发剂,例如过氧基或过氧化物和偶氮化合物。基于单体,引发剂的量通常为0.001-0.5重量%。

[0223] 适用于乳液聚合的引发剂例如为用于本体聚合的过氧化二硫酸盐和氧化还原体系,不仅包括过氧化物如过氧化二苯甲酰或过氧化二月桂酰,而且包括偶氮化合物,例如偶氮二异丁腈,类似地在溶液或珠粒聚合的情况下。分子量可使用常规调节剂来调节,特别是硫醇,例如十二烷基硫醇。

[0224] 优选地,聚合在升高的温度下进行,例如高于50°C。重均分子量(MW)通常为2000-5000000g/mol,优选为20000-3000000g/mol(通过光散射测定;参见HoubenWeyl, Methoden der Org Chemie, 第4版,第14/1卷, Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1961)。

[0225] 本领域技术人员知晓,上述用于制备组分(b1)、(b2)和(b3)的单体可在聚合反应期间经历其结构变化。因此,聚合物的结构单元不同于它们所来源的单体。然而,本领域技术人员知晓哪些单体对应于聚合物的哪个结构单元。

[0226] 在通过熔丝制造进行混配或加工的条件下,在组分(b1)一聚甲醛(POM)和组分(b3)一所述至少一种其他聚合物(FP)之间基本上不发生转缩醛化,即基本上不发生共聚单体单元的交流。

[0227] 在本发明的一个实施方案中,芯材料(CM)中的粘合剂(B)除(b1)之外还包含组分(b2)和/或(b3)。

[0228] 在优选的实施方案中,粘合剂(B)除(b1)之外还包含基于粘合剂(B)的总重量为2-35重量%的组分(b2)和/或基于粘合剂(B)的总重量为2-40重量%的组分(b3)。

[0229] 在本发明的另一实施方案中,除(b1)之外,粘合剂(B)还包含组分(b2)和/或(b3),其中:(b2)为至少一种聚烯烃(PO),且在组分(b)中的所述至少一种聚合物(P)为聚甲醛(POM)的情况下,(b3)为至少一种其他聚合物(FP)。

[0230] 芯材料(CM)包含作为组分(c)的基于芯材料(CM)总体积为0-20体积%,优选为1.5-15体积%,更优选为2-10体积%的至少一种添加剂(A)。

[0231] 作为组分(c),可使用至少一种添加剂(A)。在本发明的上下文中,“至少一种添加剂(A)”意指正好一种添加剂(A)以及两种或更多种添加剂(A)的混合物。

[0232] 添加剂(A)可选自己知的分散剂。实例为具有200-600g/mol的低分子量的低聚聚氧化乙烯、硬脂酸、硬脂酰胺、羟基硬脂酸、脂肪醇、脂肪醇、脂肪酸酯、磺酸盐以及氧化乙烯和氧化丙烯的嵌段共聚物,还有特别优选的聚异丁烯。

[0233] 此外,添加剂(A)可选自稳定剂,如UV稳定剂和/或抗氧化剂。

[0234] 添加剂(A)可选自颜料,例如有机染料和/或无机颜料。

[0235] 添加剂(A)可选自增粘剂,例如玻璃化转变温度低于室温(优选低于25°C)的聚合物和/或萜烯衍生物。

[0236] 添加剂(A)也可选自W02013/117428A1中所公开的增粘剂。市售增粘剂的实例为 **Acronal<sup>®</sup>A107**。

[0237] 基于W02013/117428A1并且适用W02013/117428A1中增粘剂组分的定义,作为增粘剂,优选使用包含至少一种重均分子量小于50 000g/mol且玻璃化转变温度高于或等于-40°C至低于或等于0°C,优选高于或等于-35°C或等于0°C的水溶性分散聚合物的分散体,优选包含如下的单体混合物的聚合物:

[0238] (c1a) 至少40重量%的至少一种(甲基)丙烯酸C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烷基酯,

[0239] (c1b) 0-30重量%的至少一种乙烯基芳族化合物,

[0240] (c1c) 至少0.1重量%的至少一种酸单体,

[0241] (c1d) 0-50重量%的其他单体,

[0242] 其中单体的量基于所有单体的总和。

[0243] 此外,可如US4,767,813所公开并且如以下三段中所述的那样使用增粘剂。

[0244] 根据US4,767,813,增粘剂可为松香或松香衍生物,其具有约25-110°C,优选约50-110°C的环球软化温度。

[0245] 合适的增粘剂包括松香,氢化松香酯,松香甘油如三甘油松香酯,松香的C<sub>2-3</sub>亚烷基二醇酯如松香的三甘油酯和松香的三丙二醇酯;松香盐,歧化松香盐,季戊四醇和包括 $\alpha$ 和 $\beta$ -蒎烯的多萜树脂。合适的树脂以商品名Staybelite Ester 3、Staybelite Ester 10、Pentalyn H和Hercolyn D销售。

[0246] 增粘剂树脂可为具有约10-100°C,优选约50-100°C的环球软化点的C<sub>5</sub>或C<sub>9</sub>合成增粘剂树脂。合适的树脂以商品名Piccovar、Hercotac、Picconal和Piccolyte销售。这些增粘剂由C<sub>9</sub>单体聚合而成,优选芳族和C5单体,优选为脂族的。

[0247] 壳材料(SM)包含组分(d)-(f)。

[0248] 组分(d)包含75-100体积%,优选85-100体积%,更优选95-100体积%的至少一种热塑性聚合物(TP),基于壳材料(SM)的总体积。

[0249] 作为热塑性聚合物(TP),本领域技术人员可选择任何技术上合适的热塑性聚合物。

[0250] 热塑性聚合物(TP)也可与芯材料(CM)的粘合剂(B)中使用的聚合物之一相同。

[0251] 本发明中的“至少一种热塑性聚合物(TP)”意指正好一种热塑性聚合物(TP)以及

两种或更多种热塑性聚合物 (TP) 的混合物。

[0252] 所述至少一种热塑性聚合物 (TP) 可包含热塑性均聚物、热塑性共聚物以及热塑性聚合物的共混物。

[0253] 优选地,所述热塑性聚合物 (TP) 选自聚甲醛 (POM)、聚烯烃 (PE) 如聚丙烯、聚氨酯 (PU)、聚酰胺 (PA)、聚醚 (PETH)、聚碳酸酯 (PC) 和/或聚酯 (PES),如聚乳酸及其共混物。

[0254] 更优选地,热塑性聚合物 (TP) 选自聚甲醛 (POM)、聚丙烯和/或聚乳酸 (PLA) 及其共混物。

[0255] 组分 (e) 包含0-20体积%的至少一种无机粉末 (IP),基于壳材料 (SM) 的总体积。

[0256] 组分 (e) 中的所述至少一种无机粉末 (IP) 与对芯材料 (CM) 中的组分 (a) 所定义的无机粉末 (IP) 相同。

[0257] 优选地,壳材料 (SM) 不包含根据组分 (e) 的至少一种无机粉末 (IP) 中的任何一种。

[0258] 然而,在其中壳材料 (SM) 不包含所述至少一种无机粉末 (IP) 中的任何一种的本发明实施方案中,基于壳材料 (SM) 的总体积,在壳材料 (SM) 中可以存在小于1体积%的痕量无机粉末 (IP)。

[0259] 组分 (f) 包含0-25体积%,优选0-15体积%,更优选0-5体积%的至少一种添加剂 (A),基于壳材料 (SM) 的总重量。

[0260] 组分 (f) 中的所述至少一种添加剂 (A) 选自与组分 (c) 中的添加剂 (A) 相同的化合物。组分 (f) 中的所述至少一种添加剂 (A) 或组分 (f) 中的添加剂 (A) 的组合可单独地不同于组分 (c) 的所述至少一种添加剂 (A) 或组分 (c) 的添加剂 (A) 的组合或者在本发明的单一实施方案中是相同的。

[0261] 在本发明的一个实施方案中,芯材料 (CM) 包含组分 (a)、(b) 和 (c) :

[0262] (a) 基于芯材料 (CM) 总体积为30-80体积%,优选为40-68体积%,更优选为50-65体积%的至少一种无机粉末 (IP),

[0263] (b) 基于芯材料 (CM) 总体积为20-70体积%,优选为20-60体积%,更优选为20-50体积%的包含组分 (b1) 的至少一种粘合剂 (b),

[0264] (b1) 至少一种聚合物 (P),

[0265] (c) 基于芯材料 (CM) 总体积为0-20体积%,优选为1.5-15体积%,更优选为2-10体积%的至少一种添加剂 (A),

[0266] 并且壳材料 (SM) 包含组分 (d) 和 (f) :

[0267] (d) 基于壳材料 (SM) 总重量为75-100体积%的至少一种热塑性聚合物 (TP), (e) 基于壳材料 (SM) 的总体积为0-20体积%的至少一种无机粉末 (IP),

[0268] (f) 基于壳材料 (SM) 的总体积为0-25体积%,优选为0-10体积%,更优选为0-5体积%,最优选为0-3体积%的至少一种添加剂 (A),其中壳材料 (SM) 层的厚度为0.05-0.5mm,优选为0.09-0.3mm,更优选为0.1-0.25mm。

[0269] 在本发明的另一实施方案中,芯材料 (CM) 包含组分 (a) 和 (b) :

[0270] (a) 基于芯材料 (CM) 总体积为30-80体积%,优选为40-68体积%,更优选为50-65体积%的至少一种无机粉末 (IP),

[0271] (b) 基于芯材料 (CM) 总体积为20-70体积%,20-60体积%,更优选为20-50体积%的包含组分 (b1) 的至少一种粘合剂 (B),

[0272] (b1) 至少一种聚合物 (P) ,

[0273] (c) 基于芯材料 (CM) 总体积为0-20体积%, 优选为1.5-15体积%, 更优选为2-10体积%的至少一种添加剂 (A) ,

[0274] 并且壳材料 (SM) 包含组分 (d) :

[0275] (d) 基于壳材料 (SM) 总重量为100体积%的至少一种热塑性聚合物 (TP) ,

[0276] (e) 基于壳材料 (SM) 的总体积为0体积%的至少一种无机粉末 (IP) ,

[0277] (f) 基于壳材料 (SM) 的总体积为0体积%的至少一种添加剂 (A) 。

[0278] 在本发明的另一实施方案中, 芯材料 (CM) 包含组分 (a) 和 (b) :

[0279] (a) 基于芯材料 (CM) 总体积为30-80体积%, 优选为40-68体积%, 更优选为50-65体积%的至少一种无机粉末 (IP) ,

[0280] (b) 基于芯材料 (CM) 总体积为20-70体积%, 20-60体积%, 更优选为20-50体积%的包含组分 (b1) 的至少一种粘合剂 (B) ,

[0281] (b1) 至少一种聚合物 (P) ,

[0282] (c) 基于芯材料 (CM) 总体积为0-20体积%, 优选为1.5-15体积%, 更优选为2-10体积%的至少一种添加剂 (A) ,

[0283] 并且壳材料 (SM) 包含组分 (d) :

[0284] (d) 基于壳材料 (SM) 总重量为100体积%的至少一种热塑性聚合物 (TP) ,

[0285] (e) 基于壳材料 (SM) 的总体积为0体积%的至少一种无机粉末 (IP) ,

[0286] (f) 基于壳材料 (SM) 的总体积为0体积%的至少一种添加剂 (A) , 其中壳材

[0287] 料 (SM) 层的厚度为0.05-0.5mm, 优选为0.09-0.3mm, 更优选为0.1-0.25mm。

[0288] 本发明方法中使用的所述至少一种纤丝通常通过如下方法制备: 通过将芯材料 (CM) 与壳材料 (SM) 共挤出来涂覆而用壳材料 (SM) 层涂覆芯材料 (CM) 。共挤出技术本身是本领域技术人员所已知的。基于芯材料 (CM) 和壳材料 (SM) 所用的材料, 本领域技术人员可以选择各自合适的共挤出温度和工艺参数。例如, PCT/EP2016/066187中更详细地公开了用于本发明方法的纤丝的制造方法。

[0289] 在本发明的方法中, 三维生坯通过使用三维挤出打印机 (3D打印机) 的熔丝制造法来制造。就本发明而言, 术语“三维挤出打印机”和“3D打印机”是同义的并且可互换使用。

[0290] 三维挤出打印机的设计和相关的工艺参数例如描述于US5, 121, 329中。本领域技术人员可以在与本发明相关的基于挤出的3D打印方法的所有实施方案中适当地使用这些参数。

[0291] 根据本发明, 三维挤出打印机包含至少一个喷嘴和至少一个混合元件。三维挤出打印机优选包含至少一个打印头, 所述打印头包含至少一个喷嘴和至少一个混合元件。就本发明而言, 术语“打印头”意指用于在基于挤出的3D打印方法中输送、熔融和施加纤丝的设备。

[0292] 就本发明而言, 术语“至少一个喷嘴”应理解为意指正好一个喷嘴以及两个或更多个喷嘴。如果使用两个或更多个喷嘴, 则喷嘴可相同或不同。取决于待形成的三维生坯, 可以使用不同类型的喷嘴。

[0293] 喷嘴的挤出直径的变化直接影响三维生坯的细节程度。例如, 使用具有非常小的挤出直径的喷嘴允许以非常精细的细节来产生三维生坯, 而使用具有较大挤出直径的喷嘴

可以实现较少的细节。然而,具有较大挤出直径的喷嘴通常具有制造速率较高的优点。本领域技术人员将根据三维体的要求来选择所述至少一个喷嘴的挤出直径。

[0294] 所述至少一个喷嘴通常可为任何形式或尺寸,这取决于所用的方法。优选地,喷嘴具有圆柱形状。

[0295] 优选地,所述至少一个喷嘴具有<1.5mm,优选<0.8mm的挤出直径。三维生坯的分辨率通常与喷嘴直径成比例。

[0296] 喷嘴进料直径优选为1-10mm,更优选为2-7.5mm,甚至更优选为2.5-6.5mm,特别优选为3-6mm。在本发明的上下文中,术语“喷嘴进料直径”应理解为意指该至少一个喷嘴的横截面的内壁之间的直径。

[0297] 喷嘴长度也可根据预期应用而有很大变化,并且可为1.5-20cm,优选为2-10cm,更优选为2.5-5cm。

[0298] 优选地,加热所述至少一个喷嘴,从而使得纤丝以熔融形式存在于所述至少一个喷嘴内,例如通过电加热器加热所述至少一个喷嘴。优选地,隔离所述至少一个喷嘴中的电加热器的热量,从而使得纤丝在到达该至少一个喷嘴之前不会软化。

[0299] 因此,所述至少一个喷嘴优选具有至少两个区域,其中在所述至少一个喷嘴的第一区域中,纤丝呈固态形式,而在所述至少一个喷嘴的第二区域中,纤丝以熔融形式存在。在所述至少一个喷嘴内,纤丝在固态和熔融态之间的转变是连续的。

[0300] 根据本发明,3D打印机包含至少一个混合元件。通常,混合元件的各种实施方案是可以想到的。合适的混合元件是现有技术所已知的。合适的混合元件是所有适于混合熔融纤丝并且是本领域技术人员充分熟知的混合器。它们根据工艺技术要求来选择。

[0301] 所述至少一个混合元件优选位于3D打印机的纤丝以熔融形式存在的区域内。优选地,所述至少一个混合元件位于喷嘴内部。更优选地,所述至少一个混合元件位于所述至少一个喷嘴的纤丝以熔融形式存在的区域内。

[0302] 混合元件可为本领域技术人员已知的任何混合元件,并且可为任何动态或静态混合元件。合适的动态或静态混合元件例如描述于W02012/152511A1或US2014/0134334A1中。

[0303] 优选地,所述至少一个混合元件是静态混合元件。

[0304] 就本发明而言,术语“静态混合元件”是指插入到3D打印机中的设备,其目的是操纵流体流以在流体流穿过该静态混合元件时使流体流分开、重新组合和涡旋。

[0305] 合适的静态混合元件包括例如板、叶片、挡板、孔板、T和Y片和更复杂几何形状的混合元件,例如交替的右旋和左旋螺旋、桨、网、具有交替的左旋和右旋扭曲的扭曲带状或蝴蝶结类型、形成X格子的曲杆、在中心线处具有平面的波纹板或交叉椭圆板等。这些静态混合元件通常以特定角度定位,以便引导流动、增加湍流并实现混合。

[0306] 优选地,所述至少一个混合元件是选自板、叶片、挡板、T和Y片、交替的右旋和左旋螺旋、桨和曲杆的静态混合元件。更优选地,所述至少一个混合元件选自板和叶片,并且包括两个或更多个交叉的叶片和/或板。在这些静态混合元件中,特别优选拱形且螺旋布置的交叉板。

[0307] 所述喷嘴和/或所述至少一个混合元件的材料通常可以是在喷嘴的操作期间保持固态的任何材料,并且包括金属、聚合物和/或陶瓷。所述喷嘴和所述至少一个混合元件的材料可相同或不同。优选地,所述喷嘴和所述至少一个混合元件的材料相同。

[0308] 所述喷嘴和/或所述至少一个混合元件的内部可进一步涂覆有合适的涂料,例如TiN<sub>3</sub>、Ni-PTFE(镍-聚四氟乙烯)、Ni-PFA(镍-全氟烷氧基)等。

[0309] 在优选实施方案中,喷嘴在内部包含至少一个静态混合元件,并且喷嘴和静态混合元件通过选择性激光熔融(SLM)方法制备。

[0310] 选择性激光熔融(SLM)方法是基于激光的方法,其中激光通过扫描由粉末床表面上的零件的3D数字描述产生的横截面,选择性地熔融粉末材料,例如金属粉末或包含粘合剂的金属粉末。在扫描各横截面之后,粉末床降低一个层厚度,在顶部供应新的粉末材料层,并且完成该方法直至零件完成。

[0311] 制造三维生胚的方法优选包括步骤a)至e):

[0312] a) 将纤丝从线轴供入3D打印机中,

[0313] b) 在3D打印机中对纤丝进行加热,

[0314] c) 通过使用混合元件来混合加热的纤丝,

[0315] d) 通过喷嘴挤出步骤c)中获得的纤丝以获得至少一种挤出线材,

[0316] e) 由步骤d)中获得的所述至少一种挤出线材逐层形成三维生胚。

[0317] 根据步骤a),将纤丝从线轴供入3D打印机中。如果待制备的三维生胚包含金属合金,则纤丝可包含已经制备的金属合金的粉末或各金属合金成分(即,如上所述的金属和其他元素)的粉末的混合物。然后,在三维生胚的制备过程中形成金属合金。

[0318] 根据步骤b),在3D打印机内部加热纤丝。

[0319] 根据步骤b)的纤丝的加热优选在3D打印机的所述至少一个喷嘴中进行。

[0320] 优选地,将纤丝加热至高于至少一种选自根据组分(b)的至少一种粘合剂(B)、根据组分(b1)的至少一种聚合物(P)或根据组分(d)的至少一种热塑性聚合物(TP)的组分的熔融温度的温度。

[0321] 用于确定组分(b)、(b1)和(d)的熔融温度的方法是本领域技术人员所已知的。例如,组分(b)的熔融温度可通过差示扫描量热法(DSC)来估计。

[0322] 在本发明的优选实施方案中,在工艺步骤b)中,将纤丝加热到比组分(b)的熔点高至少1°C,优选高至少5°C,特别优选高至少10°C的温度。

[0323] 在另一优选实施方案中,将纤丝加热至140-240°C,优选160-220°C的温度。

[0324] 根据步骤c),通过使用混合元件来混合加热的纤丝。

[0325] 在步骤d)中,将在步骤c)中加热的纤丝通过所述至少一个喷嘴挤出以获得至少一种挤出的线材。

[0326] 在通过所述至少一个喷嘴挤出并且以与喷嘴直径大致相同的厚度挤出之后,所述至少一种挤出线材通常快速硬化。优选地,所述至少一种挤出线材的厚度为20μm至1.5mm,优选为100-800μm。

[0327] 所述至少一种挤出线材的总表面积优选由所述至少一种无机粉末(IP)、所述至少一种粘合剂(B)、所述至少一种热塑性聚合物(TP)和如果存在的话所述至少一种添加剂(A)组成。

[0328] 所述至少一种挤出线材的表面上被所述至少一种无机粉末(IP)覆盖的面积优选占该至少一种挤出线材的总表面积的至少30%,更优选至少35%。

[0329] 此外,所述至少一种挤出线材的表面上被所述至少一种无机粉末(IP)覆盖的面积

优选占该至少一种挤出线材的总表面积的不大于80%，更优选不大于70%。

[0330] 在优选实施方案中，所述至少一种挤出线材的表面上被所述至少一种无机粉末(IP)覆盖的面积优选占该至少一种挤出线材的总表面积的30-80%，更优选35-70%。

[0331] 如果所述至少一种无机粉末(IP)选自金属或金属合金，则相对于所述至少一种挤出线材的总表面积的该至少一种无机粉末(IP)的表面积可以通过扫描电子显微镜(SEM)测定。

[0332] 根据步骤e)，由步骤d)中获得的所述至少一种挤出线材逐层形成三维生胚。三维生胚的形成通常使用“基于层的增材技术”通过将挤出线材沉积到建造室中进行。

[0333] 就本发明而言，“基于层的增材技术”是一种技术，其中将第一层挤出线材在建造室中沉积在基底上以形成第一层挤出线材，随后将第二层挤出线材沉积在第一层挤出线材上，随后沉积第三层挤出线材等等。通过基于层的增材技术沉积的层数取决于三维生胚的尺寸。此外，层的数量取决于所沉积的层的厚度。

[0334] 层厚度通常处于与步骤d)中获得的所述至少一种挤出线材的厚度相同的范围内。

[0335] 建造室的温度通常为30-100℃，优选为40-90℃，特别优选为50-80℃。

[0336] 换言之，在本发明的步骤a)至e)中，纤丝通常首先以固态存在，然后熔融，然后通过使用混合元件混合，随后通过将线材挤出而打印，然后逐层施加线材以形成三维生胚。

[0337] 在一个实施方案中，通过熔丝沉积法制造三维生胚的方法包括步骤i)和ii)：

[0338] i)使用基于层的增材技术将支撑材料沉积到建造室中以形成支撑结构，ii)使用基于层的增材技术将成型材料沉积到建造室中以形成三维生胚，其中所述三维生胚包括由支撑结构支撑的至少一个区域，

[0339] 其中支撑材料和成型材料各自包含根据上述步骤a)至e)获得的挤出线材，并且其中支撑材料由上述纤丝获得，其中芯材料(CM)中的所述至少一种无机粉末(IP)为陶瓷材料前体，并且其中成型材料由上述纤丝获得，其中芯材料(CM)中的所述至少一种无机粉末(IP)选自金属和/或金属合金。

[0340] 用于制造支撑材料的挤出线材的纤丝还更详细地描述于EP16203641.2中。

[0341] 本领域技术人员知悉，在步骤i)中沉积的支撑材料和在步骤ii)中沉积的成型材料各自通过不同的喷嘴挤出。

[0342] 步骤i)和ii)可以以任何顺序进行，并且可以连续或交替进行。

[0343] 优选地，在三维生胚的制造之后是步骤f)，其中从三维生胚中除去至少一部分粘合剂(B)和/或至少一部分壳材料(SM)，从而形成三维褐胚。

[0344] 如果三维生胚包括支撑材料和成型材料并且根据上述步骤i)和ii)获得，则三维生胚的制造或者可直接在步骤f)之后(其中仍然附接有支撑材料)，或者可在步骤f)之前从成型材料手动除去支撑材料。优选地，三维生胚的制造之后直接是步骤f)，其中支撑材料仍然附着于成型材料，即步骤f)在步骤i)和ii)之后直接进行。

[0345] 在至少部分除去粘合剂(B)和/或至少部分除去壳材料(SM)之后，得到的三维物体被称为“三维褐坯”。三维褐坯包含未在步骤f)中除去的无机粉末(IP)、粘合剂(B)级分和壳材料(SM)级分。本领域技术人员知晓，包含作为无机粉末(IP)的陶瓷材料前体的三维褐坯也称为三维白坯(white body)。然而，就本发明而言，术语“三维褐坯”和“三维白坯”同义使用并且可互换使用。

[0346] 为了在步骤f)中除去至少一部分粘合剂(B)和/或至少一部分壳材料(SM),优选用包含气态酸的气氛处理通过熔丝制造方法获得的三维生坯。适当的方法例如描述在US2009/0288739和US5,145,900中。步骤f)优选在比粘合剂(B)的熔融温度低的温度下进行。步骤f)优选在比粘合剂(B)的熔点低至少1°C,优选比粘合剂(B)熔点低至少5°C,特别优选比粘合剂(B)的熔点低至少10°C的温度下进行。

[0347] 通常,步骤f)在20-180°C,特别优选100-150°C的温度下进行。优选步骤f)实施0.1-24小时,特别优选0.5-12小时的时间。

[0348] 所需的处理时间取决于处理温度和处理气氛中的酸浓度以及三维生坯的尺寸。

[0349] 用于本发明步骤f)的合适酸例如为无机酸,其在室温下为气态或者可在处理温度或更低下蒸发。实例为卤化氢和硝酸。卤化氢为氟化氢、氯化氢、溴化氢和碘化氢。合适的有机酸为在大气压下沸点低于130°C的那些,例如甲酸、乙酸或三氟乙酸及其混合物。沸点高于130°C的酸,例如甲磺酸也可在步骤f)中在作为与低沸点酸和/或水的混合物加入时使用。用于步骤f)的优选酸为硝酸,10重量%的草酸水溶液或50体积%的甲磺酸在水中的混合物。

[0350] 此外,可使用BF<sub>3</sub>及其与无机醚的加合物作为酸。

[0351] 如果使用载气,则通常使载气事先通过酸并负载酸。然后,使以此方式负载酸的载气达到实施步骤f)的温度。该温度有利地高于负载温度,以避免酸冷凝。优选地,步骤f)实施的温度优选比负载温度高至少1°C,特别优选高至少5°C,最优选高至少10°C。

[0352] 优选借助计量设备将酸混入载气中并将气体混合物加热至酸不再能冷凝的温度。优选地,所述温度比酸和/或载气的升华和/或蒸发温度高至少1°C,特别优选高至少5°C,最优选高至少10°C的温度。

[0353] 载气通常为在步骤f)的反应条件下呈惰性的任何气体。本发明的优选载气为氮气。

[0354] 本领域技术人员已知的是,在本发明的不同实施方案中,可能由粘合剂(B)和/或壳材料(SM)包含的所有组分由于其化学性质和物理性质而并非都在步骤f)中除去。

[0355] 因此,在本发明的不同实施方案中可在步骤f)中除去的粘合剂(B)和/或壳材料(SM)部分可根据所用的具体化合物变化。

[0356] 优选地,继续步骤f)直至粘合剂(B)和/或壳材料(SM)移除至至少40重量%,更优选至少60重量%,最优选至少80重量%,特别优选90重量%,更特别优选至少95重量%的程度,基于粘合剂(B)和/或壳材料(SM)的总重量计。这可例如用重量减轻的高度检查。

[0357] 本领域技术人员已知的是,在步骤d)的温度下,三维生坯中所含的无机粉末(IP)可发生化学和/或物理反应。特别地,无机粉末(IP)的颗粒可熔合在一起,并且无机粉末可经历固相相变。

[0358] 这同样适用于粘合剂(B)和壳材料(SM)。在步骤f)中,粘合剂(B)的组成可变化。

[0359] 因此,在本发明的一个实施方案中,步骤e)中获得的三维生坯中所含的无机粉末(IP)、粘合剂(B)和/或壳材料(SM)不同于步骤f)中获得的三维褐坯中所含的无机粉末(IP)和/或粘合剂(B)。

[0360] 步骤f)之后可进行步骤g),其中将三维褐坯烧结以形成三维烧结体。步骤g)也称为烧结。就本发明而言,术语“步骤g)”和“烧结”是同义词,并且在本发明通篇中可互换使

用。

[0361] 在一个实施方案中,三维褐胚可包括其中无机粉末(IP)选自金属和金属合金的部分和其中无机粉末(IP)是陶瓷材料前体的部分。其中无机粉末(IP)是陶瓷材料前体的部分可在烧结之前或之后从三维褐胚除去。优选地,在烧结之后,除去其中无机粉末(IP)是陶瓷材料前体的部分。

[0362] 在烧结之后,三维物体为三维烧结体。三维烧结体包含无机粉末(IP)并且基本不含粘合剂(B)和壳材料(SM)。

[0363] 在本发明的上下文,“基本上不含粘合剂(B)和壳材料(SM)”意指三维烧结体包含小于5体积%,优选小于2体积%,特别优选小于0.5体积%,最优选小于0.01体积%的粘合剂(B)和壳材料(SM)。

[0364] 本领域技术人员已知的是,在烧结过程中,将无机粉末(IP)烧结在一起,从而得到烧结的无机粉末。此外,在烧结过程中,无机粉末(IP)可发生化学和/或物理反应。因此,三维褐胚中所含的无机粉末(IP)通常不同于三维烧结体中所含的烧结无机粉末。

[0365] 在本发明的一个实施方案中,在步骤f)之后且在步骤g)之前,将步骤f)中获得的三维褐胚在优选为250-700°C,特别优选为250-600°C的温度下加热优选0.1-12小时,特别优选0.3-6h,以完全除去残余的粘合剂(B)和残余的壳材料(SM)。

[0366] 步骤g)中的温度以及持续时间和气氛取决于作为组分(a)包含在至少一种纤丝中的无机粉末。烧结过程的温度程序、持续时间和气氛通常根据作为组分(a)包含在至少一种纤丝中的无机粉末(IP)的需要而改变。步骤g)的合适条件是本领域技术人员所已知的。

[0367] 通常,步骤g)在对无机粉末(IP)和粘合剂(B)呈惰性的气体的气氛下进行。典型的惰性气体例如为氮气和/或氩气。

[0368] 取决于纤丝中所含的无机粉末(IP),还可以在空气中、真空下或在氢气气氛下实施步骤g)。

[0369] 步骤g)中的温度通常为750-1600°C,优选为800-1500°C,特别优选为850-1450°C。

[0370] 本发明的另一主题是根据本发明方法的步骤d)获得的挤出线材。

[0371] 挤出的线材优选具有20 $\mu$ m至1.5mm,优选为100-800 $\mu$ m的厚度。

[0372] 挤出线材的总表面积优选由所述至少一种无机粉末(IP)、所述至少一种粘合剂(B)、所述至少一种热塑性聚合物(TP)和如果存在的话所述至少一种添加剂(A)组成。

[0373] 挤出线材表面上被所述至少一种无机粉末(IP)覆盖的面积优选占挤出线材总表面积的至少30%,更优选至少35%。

[0374] 此外,挤出线材表面上被所述至少一种无机粉末(IP)覆盖的面积优选占挤出线材总表面积的不大于80%,更优选不大于70%。

[0375] 在优选实施方案中,挤出线材表面上被所述至少一种无机粉末(IP)覆盖的面积优选占挤出线材总表面积的30-80%,更优选35-70%。

[0376] 如果所述至少一种无机粉末(IP)选自金属或金属合金,则相对于挤出线材总表面积的所述至少一种无机粉末(IP)的表面积可以通过扫描电子显微镜(SEM)测定。

[0377] 在优选实施方案中,挤出线材具有20 $\mu$ m至1.5mm的厚度,并且挤出线材表面上被所述至少一种无机粉末(IP)覆盖的面积优选占挤出线材总表面积的30-80%,更优选35-70%。

[0378] 在特别优选的实施方案中,挤出线材优选具有100 $\mu$ m至800 $\mu$ m的厚度,并且所述至少一种挤出线材表面上被所述至少一种无机粉末(IP)覆盖的面积优选占该至少一种挤出线材的总表面积的35-70%。

[0379] 本发明的其他主题还有通过上述方法制备的三维生胚、三维褐胚和三维烧结体。

[0380] 通过以下实施例进一步阐述本发明,但本发明不限于此。

[0381] A) 纤丝制备

[0382] 实施例中所用的纤丝是通过使用以下材料、设备和加工参数共挤出芯材料和壳材料制备的。

[0383] 材料:

[0384] 芯材料:

[0385] 芯-60:60体积%316L不锈钢粉(D50=8.9微米,进一步称为无机粉末(IP))、4.9体积%LDPE、7体积%聚(1,3-二氧杂环庚烷)和28.1体积%聚缩醛(POM)

[0386] 壳材料:

[0387] POM(聚缩醛;商品名:Ultraform)

[0388] 设备:

[0389] 挤出设备:2台带有压缩3.08的Polyolefin Screw 8/6/11的Teach-Line

[0390] E20T挤出机

[0391] 口模:改进的吹塑膜口模矩阵**Ø3,6mm**

[0392] 附加设备:水浴

[0393] 输送机BAW130T

[0394] Zumbach直径测量

[0395] 加工参数:

[0396] 所有聚合物在加工之前在80 $^{\circ}$ C下使用空气干燥器和7m/分钟的输送机速率进行干燥。

[0397] 芯材料的芯:

[0398] 使用“芯-60”的挤出机

[0399] 区域1190 $^{\circ}$ C,区域2200 $^{\circ}$ C, Skin Adapter 200 $^{\circ}$ C,口模200 $^{\circ}$ C

[0400] 螺杆速率50RPM

[0401] 压力14巴壳材料的外层:

[0402] 用POM Ultraform H2320共挤出

[0403] 区域1175 $^{\circ}$ C,区域2185 $^{\circ}$ C, Skin Adapter 190 $^{\circ}$ C

[0404] 螺杆速率25RPM

[0405] 压力22巴

[0406] 纤丝性质:

[0407] 直径2.75mm,椭圆度0.03mm

[0408] 芯直径:2.45mm

[0409] 外层厚度:0.15mm

[0410] B) 通过SLM制造喷嘴

[0411] 以下工作实施例2-4和6-8中所用的喷嘴使用Autodesk CAD软件设计和构造,并且

使用SLM(选择性激光熔融)打印机和使用工具级钢粉末打印。3D几何结构作为.stl文件(标准转换语言)输出并上传到切片软件,然后由选择性激光熔融(SLM)机器软件进一步使用,其将参数转换成用于打印工艺的物理移动和激光路径。

[0412] 喷嘴设计成适合装备DD2(直接驱动版本2)挤出机的FFF(熔丝制造)德国RepRap打印机。这些喷嘴例如也可设计用于基于螺纹的直接驱动版本3(DD3),或者获自E3D公司的直接驱动或Bowden挤出装置。

[0413] 设备:

[0414] SLM打印机:Concept Laser M2 Cusing(获自Concept Laser GmbH)

[0415] 构建体积: $250 \times 250 \times 280 \text{mm}^3(x, y, z)$

[0416] 激光:Rofins400W连续波光纤激光器,波长1070nm,直径50 $\mu\text{m}$

[0417] 加热的构建板温度:200 $^{\circ}\text{C}$

[0418] 惰性气体气氛:氮气( $\text{N}_2$ )和氩气

[0419] 喷嘴:

[0420] 在SLM工艺中制备的喷嘴包括静态混合元件,并且描述如下:

[0421] 2叶片交叉:包括两个叶片的静态混合元件,其中第一叶片沿喷嘴的流动方向布置,第二叶片布置成相对于第一叶片沿切向方向旋转90 $^{\circ}\text{C}$

[0422] 喷嘴进料直径:3.0mm

[0423] 喷嘴挤出直径:0.4mm

[0424] 喷嘴长度:3cm

[0425] 2板交叉:包括两个螺旋形布置的拱形板的静态混合元件

[0426] 喷嘴进料直径:3.0mm

[0427] 喷嘴挤出直径:0.4mm

[0428] 喷嘴长度:3cm

[0429] 3叶片交叉:包括三个叶片的静态混合元件,其中第一和第三叶片布置在喷嘴的流动方向上,并且第二叶片布置成相对于第一和第三叶片在切向方向上旋转90 $^{\circ}\text{C}$

[0430] 喷嘴进料直径:3.0mm

[0431] 喷嘴挤出直径:0.4mm

[0432] 喷嘴长度:3cm

[0433] 这些喷嘴适用于在熔丝制造(FFF)方法中使用2.75mm的纤丝。

[0434] 对比实施例CE1和CE5中使用的喷嘴是没有静态混合元件的市售标准青铜喷嘴。

[0435] C) 熔丝制造

[0436] 实施例1

[0437] 打印机:德国Reprap X400双挤出(FFF Desktop Standard,开放源软件兼容)

[0438] 软件:开源软件(即Cura, Simplify3d, Slic3r)

[0439] 硬件:具有模块化热端(温度极限270 $^{\circ}\text{C}$ )、加热床的直接驱动双挤出机打印头

[0440] 将CAD文件加载到切片软件中,并且根据期望的速率和质量要求来设置打印配置。

[0441] 将纤丝装载到3D打印机的打印头。打印头装配有适当的挤出喷嘴(没有静态混合元件的市售标准青铜喷嘴或通过上述选择性激光熔融(SLM)制备的具有静态混合元件的喷嘴)并且套有具有加热元件和热测量晶体管(热敏电阻)的3D打印标准热端。对于与POM结合

的金属复合纤丝体系,典型的热端温度为210-220℃。温度不超过230℃以防止粘合材料的降解。

[0442] 然后收集挤出的线材,并通过扫描电子显微镜(SEM)分析它们的表面。根据SEM,电子束照射到至少一种线材上,其由所述至少一种挤出线材中的无机粉末(IP)的金属颗粒产生作为电离产物的二次电子。基于所产生的二次电子,产生SEM图像,其通常是灰度光栅图像,其中每个像素位置包括介于0(黑色,仅热塑性聚合物)和255(白色,仅金属颗粒)之间的整数值,这表示亮度或强度。SEM提供的扫描分析使用ImageJ软件进行。

[0443] 根据图像内的关注区域的灰度值来计算总灰度级。因此,灰度值由给定区域中所有像素的平均值确定,并且灰度值越高,在给定区域中的表面上存在的无机粉末(IP)就越多。然后,将相对灰度值确定为SEM测量中提供的所有灰度值的平均值,并用于计算相对于所述至少一种线材的总表面积的无机粉末(IP)的面积。相对灰度值的确定使用Microsoft Excel进行。

[0444] 表1显示了总表面积、挤出线材表面上被无机粉末覆盖的面积以及相对于从不同挤出喷嘴挤出的线材的总表面积的无机粉末的面积。对比实施例1(CE1)的喷嘴不包括任何混合元件,而在本发明实施例E2(2叶片交叉)、E3(2板交叉)和E4(3叶片交叉)中用于挤出线材的喷嘴包括静态混合元件。所用的各喷嘴具有3.0mm的进料口直径,0.4mm的挤出直径和3cm的长度。

[0445] 表1

	实施例	总表面积 [ $\mu\text{m}^2$ ]	无机粉末的 面积[ $\mu\text{m}^2$ ]	相对于总表面积的 无机粉末的面积
[0446]	<b>CE1</b>	<b>563 844.2</b>	<b>111 682.9</b>	<b>20%</b>
	<b>E2</b>	<b>480 282.7</b>	<b>203 065.8</b>	<b>42%</b>
	<b>E3</b>	<b>521 851.6</b>	<b>301 977.5</b>	<b>58%</b>
	<b>E4</b>	<b>514 860.9</b>	<b>196 528.8</b>	<b>38%</b>

[0447] 表1中的实施例清楚表明,使用具有静态混合元件的喷嘴大大改善了无机粉末(IP)在挤出线材的总表面积上的分布。

[0448] 实施例2

[0449] 为了使用具有和不具有混合元件的喷嘴测试打印的生坯零件和所得的褐坯零件的稳定性,打印测试零件,并根据上述程序对所得的生坯进行脱粘,以得到相应的褐坯。各生坯被打印成半径为30mm、高度为12mm的环形。环的边缘设计成编织的图案。对于每个轮次,打印2个拷贝。

[0450] 所有样品的打印参数为:

[0451] 喷嘴挤出直径:0.4mm

[0452] 纤丝进料直径:2.75mm

[0453] 喷嘴温度:215℃

[0454] 加热床温度:80℃

[0455] 打印速率:30mm/s

[0456] 层厚度:0.2mm

[0457] 然后使用40g/h的硝酸和500L/h的N<sub>2</sub>,对各生坯进行使用标准实验室烘箱(50L)的脱粘实验。首先用N<sub>2</sub>吹扫烘箱1小时,同时将烘箱逐渐加热至110℃。脱粘反应进行3小时,然后停止硝酸的流动,在N<sub>2</sub>吹扫下将零件冷却至室温。

[0458] 在成功脱粘之后,可以将精密零件移入烧结炉中。对于实验,对烧结炉进行编程以用于以下升温和加热循环。首先用H<sub>2</sub>气体吹扫烧结炉。然后以5℃/分钟的速率升温,直至达到600℃的温度。将炉在600℃下保持1小时,然后以5℃/分钟升温至1300℃。将该温度保持2小时,然后以5-10℃/分钟的速率冷却炉。

[0459] 为了评价稳定性,对所制造的褐胚和烧结体的永久变形进行评价。这些结果的总结在表2中给出。

[0460] 表2

	实施例	混合元件	脱粘结果	烧结结果
	CE5	无	两个样品均破碎	不适用
[0461]	E6	2叶片交叉	两个样品均完整	成功的金属零件
	E7	2板交叉	两个样品均完整	成功的金属零件
	E8	3叶片交叉	两个样品均完整	成功的金属零件

[0462] 在实施例6至8(E6至E8)的样品上没有观察到可测量的永久变形,所述样品通过使用含有静态混合元件的喷嘴制造。相反,使用没有任何混合元件的喷嘴制造的对比实施例5(CE5)的样品在脱粘步骤之后在它们自身的重量下破碎,并且不适用烧结。