



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106170506 A

(43)申请公布日 2016. 11. 30

(21)申请号 201580018653.5

(22)申请日 2015.04.06

(30)优先权数据

61/976,110 2014.04.07 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.10.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/024452 2015.04.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/157148 EN 2015.10.15

(71)申请人 沙特基础工业全球技术有限公司

地址 荷兰贝尔根奥普佐姆市

(72)发明人 基思·E·考克斯

弗朗西斯库斯·玛丽亚·胡伊耶斯

维斯瓦纳坦·卡利亚纳拉曼

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.

C08J 3/12(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 3/32(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

B29C 67/00(2006.01)

B33Y 70/00(2015.01)

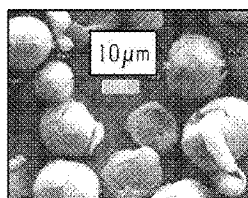
权利要求书2页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

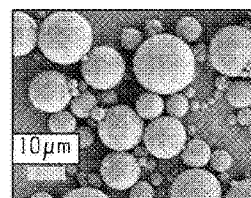
粉末床熔融热塑性聚合物

(57)摘要

一种方法,包括:提供包含至少一种具有至少150摄氏度的玻璃化转变温度(T_g)的超细、球形热塑性聚合物粉末的粉末组合物;以及粉末床熔融该粉末组合物以形成三维制品。



粉末 A



粉末 B

1. 一种方法,包括:提供包含至少一种具有至少150摄氏度的玻璃化转变温度(T_g)的超细、球形热塑性聚合物粉末的粉末组合物;以及粉末床熔融所述粉末组合物以形成三维制品。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,基于所述粉末中聚合材料的重量,所述粉末组合物包含50至100重量百分数之间的至少一种超细、高T_g、球形热塑性聚合物粉末。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中,所述球形热塑性聚合物粉末具有大于150℃且小于350℃的玻璃化转变温度。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其中,所述热塑性聚合物粉末具有1,000和150,000道尔顿之间的重均分子量。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,每种超细、高T_g、球形热塑性聚合物粉末是单峰型的并且具有约10至约75微米的平均颗粒并且小于10微米的粉末颗粒的量小于2体积百分数。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,进一步包括添加助流剂至所述粉末组合物。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中,所述助流剂选自由下述组成的组:水合二氧化硅、无定形氧化铝、玻璃态二氧化硅、玻璃态磷酸盐、玻璃态硼酸盐、玻璃态氧化物、二氧化钛、滑石、云母、煅制二氧化硅、高岭土、硅镁土、硅酸钙、氧化铝、硅酸镁以及它们的组合。

8. 根据权利要求6-7中任一项所述的方法,其中,所述助流剂的量是所述粉末组合物的约0.05%至约5%。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法,其中,所述热塑性聚合物粉末选自聚醚酰亚胺、聚砜、聚芳砜以及它们的组合;并且粉末床熔融所述粉末组合物以形成三维制品。

10. 根据权利要求1-9中任一项所述的方法,其中,采用至少两种粉末组合物并且每种粉末组合物具有不同的平均粒径,从而形成多峰型粉末组合物。

11. 一种方法,包括:提供包含至少一种超细、高T_g、球形聚醚酰亚胺粉末的粉末组合物;以及粉末床熔融所述粉末组合物以形成三维制品。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,基于所述粉末中聚合材料的重量,所述粉末组合物包含50至100重量百分数之间的所述至少一种超细、高T_g、球形聚醚酰亚胺粉末。

13. 根据权利要求11-12中任一项所述的方法,其中,所述球形聚醚酰亚胺粉末具有大于150℃且小于350℃的玻璃化转变温度。

14. 根据权利要求11-13中任一项所述的方法,其中,所述球形聚醚酰亚胺粉末具有大于200℃且小于300℃的玻璃化转变温度。

15. 根据权利要求11-14中任一项所述的方法,其中,通过包括下述的方法来制备至少一种超细、高T_g、球形聚醚酰亚胺粉末:(a)将聚醚酰亚胺溶解在能够溶解所述聚醚酰亚胺的有机溶剂中以形成溶液;(b)通过将所述溶液与水和表面活性剂结合来乳化所述溶液以形成乳液;(c)将所述乳液转移至含有表面活性剂的接收水中以除去所述有机溶剂并且形成浆料;以及(d)回收具有小于75微米直径的聚醚酰亚胺颗粒。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述溶剂是选自二氯甲烷、氯仿、以及它们的组合的成员。

17. 根据权利要求15-16中任一项所述的方法,其中,所述表面活性剂是阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂或者它们的组合。

18.一种制备三维制品的方法,包括以下步骤:(1)将一定量的包含至少一种超细、高Tg、球形热塑性聚合物粉末的粉末组合物沉积在载体表面上;(2)整平所述组合物以在所述载体表面上形成平滑层;(3)然后在所述载体表面上的预定目标区域内引导能量束,导致所述组合物形成完整的层;以及(d)重复步骤(1)至(3)以形成完整地结合至相邻层的另外的层以形成三维制品,其中,热塑性组合物包含至少一种超细、高Tg、球形热塑性粉末。

19.根据权利要求18所述的方法,其中,通过以下步骤来制备所述至少一种超细、高Tg、球形热塑性粉末:(a)将热塑性聚合物材料溶解在溶剂中以形成溶液,其中所述热塑性聚合物可溶于所述溶剂,所述溶剂具有小于100C的沸点并且所述溶剂与水不混溶;(b)通过在足以形成乳液的搅拌条件下将所述溶液与去离子水和表面活性剂结合来乳化所述溶液;(c)将所述乳液转移至去离子的接收水中,所述接收水还含有表面活性剂,并且除去所述溶剂以及形成浆料;(d)预过滤所述浆料以除去任何大颗粒或者污染物;(e)过滤所述浆料以形成湿滤饼;(f)过滤所述浆料以形成湿滤饼;(g)在加热和真空下干燥洗涤的所述湿滤饼;以及(h)回收具有小于75微米直径的热塑性聚合物粉末的颗粒。

20.一种由根据权利要求1-19中任一项所述的方法得到的三维烧结制品。

粉末床熔融热塑性聚合物

背景技术

[0001] 增材制造(AM)是转变制成各种东西的方式的生产技术。AM由数字模型制成几乎任何形状的三维(3D)实体。通常,这是通过用计算机辅助设计(CAD)建模软件生成期望的实体的数字蓝图,然后将虚拟的蓝图切片为非常小的数字截面来实现的。在连续的分层过程中在AM机中使这些截面形成或沉积以生成3D物体。AM具有许多优势,包括显著地减少从设计至原型至商业产品的时间。运行设计变化是可能的。可以在单一装配中建造多个部件。不需要工具加工。需要最小量的能量来制成这些3D实体。其还减少废弃物和原材料的量。AM还促进极其复杂的几何部件的生产。由于可以按需并且原位地迅速制成部件,因此AM还减少用于交易的部件存量。

[0002] 已经为AM开发了使用聚合物的一些不同技术。这些包括材料挤出方法如熔丝制造(fused filament fabrication)以及粉末床(powder bed)熔融方法如激光烧结。

[0003] 激光烧结是通过选择性地具有期望能量的激光束投射在树脂颗粒床上,由其可以以分层方式形成三维制品的方法。通过时常被称为选择性激光烧结的这种方法可以高效地和经济地生产原型或产品部件。在美国专利第4,944,817号;Bourell等人的第5,516,697和5,382,308号;Dickens, Jr.等人的第5,304,329和5,342,919号以及Lee的第5,385,780号中已经描述了这种方法。

[0004] 在激光烧结方法中,大功率激光器用于将所需要材料类型的聚合物粉末熔融在一起为期望的三维形状。SLS方法需要良好限定的形状、尺寸和成分的聚合物粉末以制成高质量的部件。优选的粒径通常是低于100um(参考文献:Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications July 1, 2004 vol. 218 no. 3 247-252)并且还优选窄的粒径分布,以获得烧结部件的最佳的精确度和密度。此外,对于粉末颗粒的良好堆叠,重要的是它们具有规则的、可再生产的形状,如球形形态。然而,在经济的大规模上由热塑性树脂制备这类粉末是不简单的。

[0005] 通过(低温)研磨和随后的筛分制成用于粉末床熔融方法如激光烧结的大部分热塑性粉末。这种方法具有粒径分布相对较高且难以控制粉末的准确尺寸的劣势。还产生了不能用于SLS方法的精细物。最后,粉末颗粒的形状非常不规则。

[0006] 最近,Sumika Enviro Science已经公开了描述制造用于激光烧结的球形聚酰胺颗粒的方法的专利(日本公开专利第JP05288361B2号)。在保持球形颗粒形状的水介质中将球形聚酰胺颗粒聚合。这种方法的劣势是,似乎不能加入添加剂如着色剂、助流剂(流平剂, flow agent)等至颗粒中。然而,这篇参考文献没有教导或暗示这种方法将有助于具有高的玻璃化转变温度(Tg)的任何热塑性聚合物。同样,聚酰胺具有较低的玻璃化转变温度(即,低于100摄氏度)。

[0007] 仍存在对于提供可以用于粉末床熔融方法的合适的热塑性聚醚酰亚胺粉末的需要。本发明提供了问题的解决方案。

发明内容

[0008] 一些实施方式旨在一种方法,包括:提供包含至少一种具有至少150摄氏度的玻璃化转变温度(T_g)的超细、球形热塑性粉末的粉末组合物;以及粉末床熔融该粉末组合物以形成三维制品。

[0009] 另一实施方式旨在一种方法,包括:提供包含至少一种具有至少150摄氏度的玻璃化转变温度(T_g)的超细、球形热塑性粉末的粉末组合物,其中,该热塑性粉末选自聚醚酰亚胺、聚砜、和聚芳砜和它们的组合;以及粉末床熔融该粉末组合物以形成三维制品。

[0010] 又一个实施方式旨在一种方法,包括提供包含至少一种超细、高T_g、球形聚醚酰亚胺粉末的粉末组合物;以及粉末床熔融该粉末组合物以形成三维制品。

[0011] 另一实施方式旨在制造三维制品的方法,可以包括以下步骤:(1)将一定量的包含至少一种超细、高T_g、球形热塑性粉末的粉末组合物沉积在载体表面上;(2)整平(level)组合物以在载体表面上形成平滑层;(3)然后在载体表面上的预定目标区域内引导能量束,导致组合物形成完整的层;以及(d)重复步骤(1)至(3)以形成完整地结合至相邻层的另外的层以形成三维制品,其中,热塑性组合物包含至少一种超细、高T_g、球形热塑性粉末。能量束可以是激光。

[0012] 并且又一个实施方式旨在用如在2013年3月15日提交的美国专利申请序列号13/841802(代理案号12PLAS0295-US-NP)中描述的乳液方法制成的粉末在粉末床熔融方法中的用途。

[0013] 又一个实施方式旨在如在本文描述的粉末床熔融方法中制成的三维制品。

[0014] 通过以下附图和详细说明举例说明了以上所描述的及其他特征。

附图说明

[0015] 参照附图,其是示例性的实施方式:

[0016] 图1是示出了两种不同的选择性激光烧结(SLS)粉末的粒径形态的两张显微照片。

[0017] 图2是示出了使用在图1中示出的两种不同的SLS粉末的不同的构建平台表面的两张显微照片。

[0018] 图3是示出了用在图1和2中示出的粉末B制造的3D激光烧结部件的显微照片。

具体实施方式

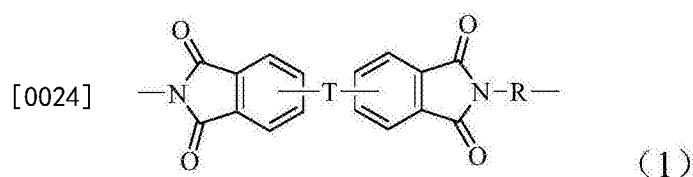
[0019] 本方法具有多种优势。本方法采用了对于粉末床熔融方法如激光烧结最佳的范围内的良好限定的粒径并且具有窄的粒径分布的球形颗粒。同样,用这种方法,粉末组合物含有添加剂如稳定剂、着色剂和助流剂、乃至可以帮助激光烧结方法的特定添加剂(例如,用于激光波长的特定吸收剂、后交联的可固化树脂等)。用这种方法的良好粒径控制的另外优势是其提供了将具有不同粒径的两种或更多种粉末混合的优势。由于改善颗粒堆叠,这可以导致更佳的层形成,与在水性乳化漆中使用具有不同径粒的乳胶相似。

[0020] 如在本文中使用的短语“具有至少150摄氏度的玻璃化转变温度(T_g)的热塑性粉末”包括至少一种具有至少150摄氏度的玻璃化转变温度的热塑性聚合物粉末。这些粉末的实例可以包括聚醚酰亚胺、聚砜、和聚芳砜以及它们的组合。合适的聚芳砜包括聚苯砜。具体的实施方式包括ULTEM聚醚酰亚胺聚合物(包括如1000和1040这类等级)、SILTEM聚(硅氧烷-醚酰亚胺)聚合物(包括如STM1700、STM1500和XH6050这类等级)。

[0021] 如在本文中使用的术语“超细”是指约10至约100微米的平均粒径的热塑性粉末颗粒,其中小于10微米的粉末颗粒的量小于2体积百分数。在一些实施方式中,粉末可以是单峰型(monomodal)的且具有约10至约100微米的平均颗粒。在另一个实施方式中,可以采用至少两种粉末组合物,其中每种粉末组合物具有约10至约100微米的平均颗粒,从而形成多峰型的粉末组合物。粉末也可以具有大于0.5克每立方厘米(g/cc)的堆积密度。

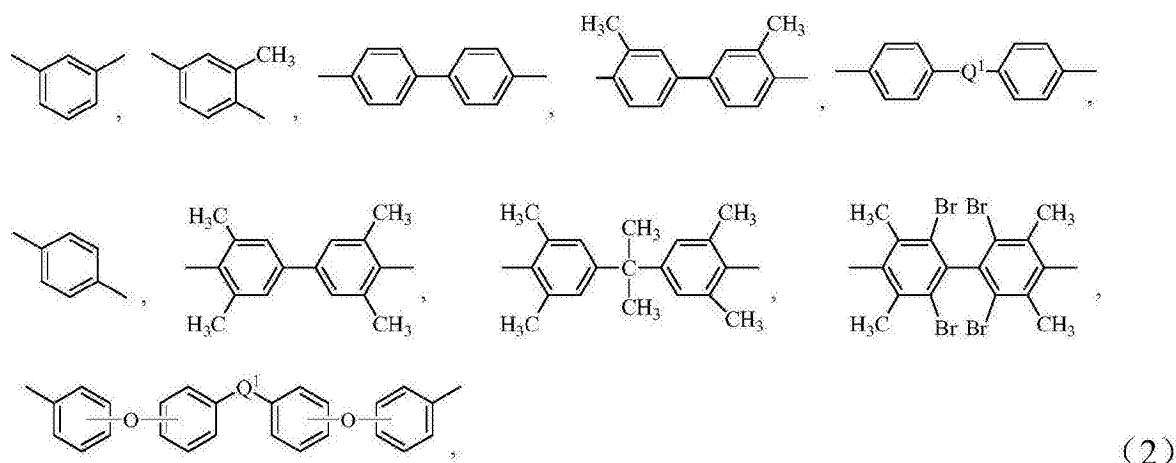
[0022] 如在本文中使用的术语“球形”是指热塑性粉末颗粒在形状上基本上是球形。可以通过如提交于2013年3月15号的美国专利申请序列号13/841802中描述的乳液方法制成这些球形颗粒。

[0023] 在本文中使用的术语“聚醚酰亚胺”是指包含大于1,例如10至1000、或10至500个式(1)的结构单元的化合物



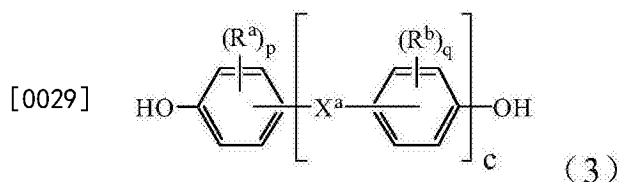
[0025] 其中每个R是相同或不同的,并且是取代或未取代的二价有机基团,如C₆₋₂₀芳香族烃基或其卤化衍生物,直链或支链的C₂₋₂₀亚烷基基团或其卤化衍生物,C₃₋₈亚环烷基基团或其卤化衍生物,尤其是式(2)的二价基团

[0026]

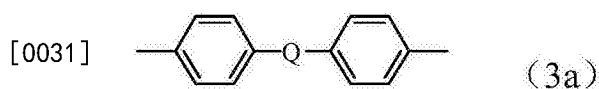


[0027] 其中Q¹是-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、-C_yH_{2y}- ,其中y是从1至5的整数或其卤化衍生物(其包括全氟亚烷基基团)、或-(C₆H₁₀)_z-其中z是从1至4的整数。在一个实施方式中,R是间亚苯基、对亚苯基、或二芳基砜。

[0028] 另外在式(1)中,T是-O-或者式-O-Z-O-的基团,其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键是在3,3'、3,4'、4,3'、或4,4'位置上。式(1)的-O-Z-O-中的基团Z也是取代或未取代的二价有机基团,并且可以是可选地被1至6个C₁₋₈烷基基团、1至8个卤素原子、或它们的组合取代的芳香族C₆₋₂₄单环或多环部分,条件是不超过Z的化合价。示例性的基团Z包括衍生自式(3)的二羟基化合物的基团



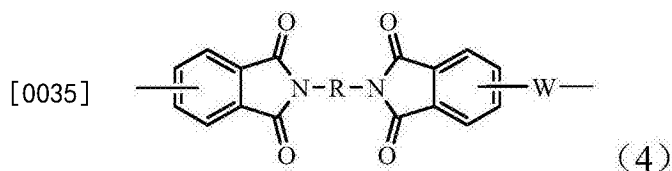
[0030] 其中 R^a 和 R^b 可以是相同或不同的并且是例如卤素原子或单价的 C_{1-6} 烷基基团； p 和 q 各自独立地是0至4的整数； c 是0至4；并且 X^a 是连接羟基取代的芳香族基团的桥连基，其中将桥连基和每个 C_6 亚芳基基团的羟基取代基彼此排列在 C_6 亚芳基基团上的邻位、间位、或对位（特别是对位）。桥连基 X^a 可以是单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$ 、或 C_{1-18} 有机桥连基。 C_{1-18} 有机桥连基可以是环状或非环状的、芳香族或非芳香族的，并且可以进一步地包含杂原子如卤素、氧、氮、硫、硅、或磷。 C_{1-18} 有机基团可以排列为使得将连接至其的 C_6 亚芳基基团各自连接至 C_{1-18} 有机桥连基的共同的烷叉基碳或不同的碳。基团 Z 的具体实例是式(3a)的二价基团



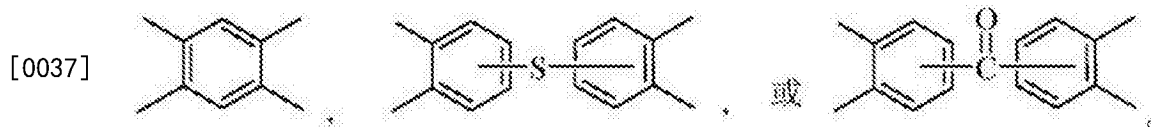
[0032] 其中 Q 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、或 $-C_yH_{2y}-$ 其中 y 是从1至5的整数或其卤化衍生物（包括全氟亚烷基基团）。在一个具体的实施方式中， Z 衍生自双酚A，使得在式(3a)中的 Q 是2,2-异丙叉基。

[0033] 在一个实施方式中，在式(1)中， R 是间亚苯基或对亚苯基并且 T 是 $-O-Z-O-$ ，其中 Z 是式(3a)的二价基团。可替代地， R 是间亚苯基或对亚苯基并且 T 是 $-O-Z-O-$ ，其中 Z 是式(3a)的二价基团且 Q 是2,2-异丙叉基。

[0034] 在一些实施方式中，聚醚酰亚胺可以是共聚物，例如，包含式(1)的结构单元的聚醚酰亚胺共聚物，其中至少50摩尔%的 R 基团具有式(2)，其中 Q^1 是 $-SO_2-$ 并且剩余的 R 基团独立地是对亚苯基或间亚苯基或包括上述至少一种的组合；并且 Z 是2,2'-(4-亚苯基)异丙叉基。可替代地，聚醚酰亚胺可选地包含另外的结构酰亚胺单元，例如式(4)的酰亚胺单元

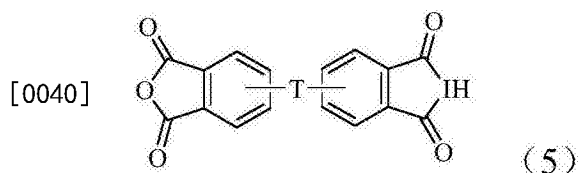


[0036] 其中， R 是如式(1)中所描述的，并且 W 是下式的连接基



[0038] 这些另外的结构酰亚胺单元可以以单元总数的0至10摩尔%、具体地0至5摩尔%、更具体地0至2摩尔%的量存在。在一个实施方式中，在聚醚酰亚胺中不存在另外的酰亚胺单元。

[0039] 可以通过本领域技术人员熟知的任何方法制备聚醚酰亚胺，包括式(5)的芳香族双(醚酐)与式(6)的有机二胺的反应



[0041] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2$ (6)

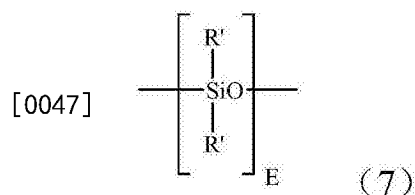
[0042] 其中T和R是如以上描述所定义的。可以使用式(5)的芳香族双(酐酐)和不同的双(酸酐)(例如其中T不含有醚官能度,例如T是砜的双(酸酐))的组合来制备聚醚酰亚胺的共聚物。

[0043] 双(酸酐)的说明性的实例包括3,3-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯砜二酐;2,2-双[4-(2,3-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基醚二酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯基硫醚二酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯砜二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基-2,2-丙烷二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基醚二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐;以及,4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯砜二酐,以及它们的各种组合。

[0044] 有机二胺的实例包括乙二胺、丙二胺、三亚甲基二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、六亚甲基二胺、七亚甲基二胺、八亚甲基二胺、九亚甲基二胺、十亚甲基二胺、1,12-十二烷二胺、1,18-十八烷二胺、3-甲基七亚甲基二胺、4,4-二甲基七亚甲基二胺、4-甲基九亚甲基二胺、5-甲基九亚甲基二胺、2,5-二甲基六亚甲基二胺、2,5-二甲基七亚甲基二胺、2,2-二甲基丙二胺、N-甲基-双(3-氨基丙基)胺、3-甲氧基六亚甲基二胺、1,2-双(3-氨基丙氧基)乙烷、双(3-氨基丙基)硫醚、1,4-环己二胺、双-(4-氨基环己基)甲烷、间苯二胺、对苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、2-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基-二胺、5-甲基-4,6-二乙基-1,3-苯二胺、联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲氧基联苯胺、1,5-二氨基萘、双(4-氨基苯基)甲烷、双(2-氯-4-氨基-3,5-二乙基苯基)甲烷、双(4-氨基苯基)丙烷、2,4-双(对氨基-叔丁基)甲苯、双(对氨基-叔丁基苯基)醚、双(对甲基-邻氨基苯基)苯、双(对-甲基-邻氨基苯基)苯、1,3-二氨基-4-异丙基苯、双(4-氨基苯基)硫醚、双(4-氨基苯基)砜、和双(4-氨基苯基)醚。也可以使用这些化合物的组合。在一些实施方式中,有机二胺是间苯二胺、对苯二胺、磺酰基双苯胺、或包括上述一种或多种的组合。

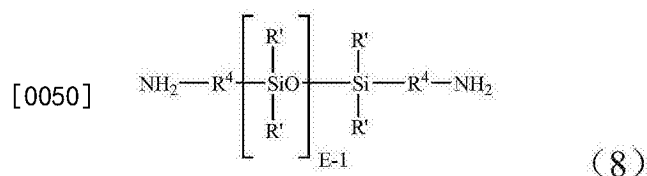
[0045] 聚醚酰亚胺可以具有如通过美国材料试验学会(American Society for Testing Materials)(ASTM)D1238在340至370℃,使用6.7千克(kg)重量测量的0.1至10克每分钟(g/min)的熔融指数。在一些实施方式中,聚醚酰亚胺聚合物具有如通过凝胶渗透色谱法、使用聚苯乙烯标准测量的1,000至150,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量(M_w)。在一些实施方式中,聚醚酰亚胺具有10,000至80,000道尔顿的 M_w 。这种聚醚酰亚胺聚合物通常具有如在间甲酚中在25℃下测量的大于0.2分升每克(dl/g)、或更加具体地0.35至0.7dl/g的特性粘度。

[0046] 如在本说明书和权利要求中使用的热塑性“聚醚酰亚胺”组合物也可以包括含有式(1)的聚醚酰亚胺单元和式(7)的硅氧烷嵌段的聚(硅氧烷-醚酰亚胺)共聚物。



[0048] 其中R'各自独立地是C₁₋₁₃单价烃基基团。例如,R'可以各自独立地是C₁₋₁₃烷基基团、C₁₋₁₃烷氧基基团、C₂₋₁₃烯基基团、C₂₋₁₃烯氧基基团、C₃₋₆环烷基基团、C₃₋₆环烷氧基基团、C₆₋₁₄芳基基团、C₆₋₁₀芳氧基基团、C₇₋₁₃芳基烷基基团、C₇₋₁₃芳基烷氧基基团、C₇₋₁₃烷基芳基基团、或C₇₋₁₃烷基芳氧基基团。上述基团可以完全地或部分地被氟、氯、溴、或碘、或包括上述至少一种的组合卤化。在一种实施方式中,不存在卤素。可以在该共聚物中使用上述R基团的组合。在一个实施方式中,聚硅氧烷嵌段包含具有最小烃含量的R'基团。在一个具体的实施方式中,具有最小烃含量的R'基团是甲基基团。

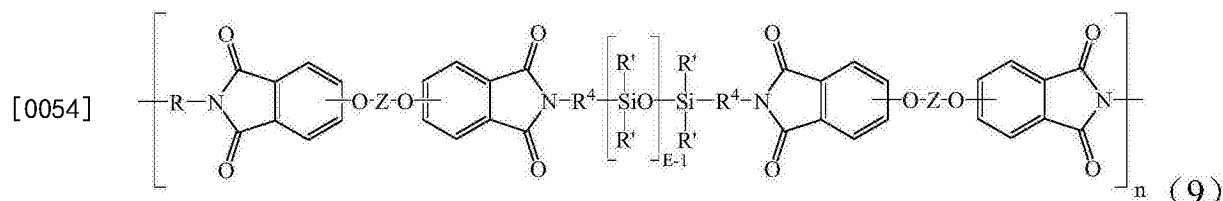
[0049] 可以通过芳香族双酐(4)与包含如以上描述的有机二胺(6)或二胺的混合物的二胺组分,以及式(7)的聚硅氧烷二胺的聚合以形成聚(硅氧烷-醚酰亚胺)



[0051] 其中,R'和E是如在式(7)中描述的,并且R⁴各自独立地是C₂-C₂₀烃,特别是C₂-C₂₀亚芳基、亚烷基、或亚芳基亚烷基基团。在一个实施方式中,R⁴是C₂-C₂₀烷基基团,特别是C₂-C₂₀烷基基团如亚丙基,并且E具有5至100、5至75、5至60、5至15、或15至40的平均值。用于制成式(8)的聚硅氧烷二胺的步骤是本领域公知的。

[0052] 例如,如在美国专利4,404,350中描述的,在一些聚(硅氧烷-醚酰亚胺)中,二胺组分可以含有10至90摩尔百分数(mol %)、或20至50mol %、或25至40mol %的聚硅氧烷二胺(8)以及10至90mol %、或50至80mol %、或60至75mol %的二胺(6)。在与一种或多种二酐反应之前可以将二胺组分物理地混合,由此形成基本上无规的共聚物。可替代地,可以由(6)和(8)与芳香族双(醚酐(5)的选择性反应形成嵌段或交替的共聚物,以制备随后一起反应的聚醚酰亚胺嵌段。因此,聚(硅氧烷-醚酰亚胺)共聚物可以是嵌段、无规、或接枝共聚物。

[0053] 在美国专利第4,404,350、4,808,686和4,690,997号中描述了具体的聚(硅氧烷-醚酰亚胺)的实例。在一个实施方式中,聚(硅氧烷-醚酰亚胺)具有式(9)的单元



[0055] 其中,硅氧烷的R'和E如同式(5),醚酰亚胺的R和Z如同式(1),R⁴与式(8)中的R⁴相同,并且n是5至100的整数。在一个具体的实施方式中,醚酰亚胺的R是亚苯基,Z为双酚A的残基,R⁴是正亚丙基,E是2至50、5至30、或10至40,n为5至100,并且硅氧烷的每个R'是甲基。

[0056] 在聚(硅氧烷-醚酰亚胺)中的聚硅氧烷单元和醚酰亚胺单元的相对量取决于期望的特性,并且使用在本文中提供的准则进行选择。具体地,如以上提及的,选择嵌段或接枝聚(硅氧烷-醚酰亚胺)共聚物以具有E的特定平均值,并以有效提供组合物中期望的wt%的聚硅氧烷单元的量来选择和使用。在一个实施方式中,基于聚(硅氧烷-醚酰亚胺)的总重量,聚(硅氧烷-醚酰亚胺)包含10至50wt%、10至40wt%、或20至35wt%的聚硅氧烷单元。

[0057] 术语“烷基”包括支链或直链、不饱和的脂肪族 C_{1-30} 烃基团,例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、仲戊基、正和仲己基、正和仲庚基、以及正和仲辛基。“烯基”是指具有至少一个碳-碳双键的直链或支链的、单价烃基(例如,乙烯基($-HC=CH_2$))。“烷氧基”是指通过氧连接的烷基基团(即,烷基-O-),例如甲氧基、乙氧基、和仲丁氧基基团。

[0058] “亚烷基”是指直链或支链、饱和的、二价脂肪族烃基(例如,亚甲基($-CH_2-$)或,亚丙基($-(CH_2)_3-$))。

[0059] “亚环烷基”是指二价的环状亚烷基基团, $-C_nH_{2n-x}$,其中x代表由环化替换的氢的数量。“环烯基”是指具有一个或多个环且在环中具有一个或多个碳-碳双键的单价基团,其中,所有环成员是碳(例如,环戊基和环己基)。

[0060] 术语“芳基”是指含有指定数量的碳原子的芳香族烃基,如苯基、环庚三烯酮基(tropone)、茚满基、或萘基。前缀“杂”是指化合物或基团包含至少一个是杂原子的环成员(例如,1、2、或3个杂原子),其中,杂原子各自独立地是N、O、S或P。

[0061] “取代的”是指化合物或基团被至少一个(例如,1、2、3、或4个)取代基取代来代替氢,该取代基独立地选自 C_{1-9} 烷氧基、 C_{1-9} 卤化烷氧基、硝基($-NO_2$)、氰基($-CN$)、 C_{1-6} 烷基磺酰基($-S(=O)_2$ -烷基)、 C_{6-12} 芳基磺酰基($-S(=O)_2$ -芳基)、硫醇基($-SH$)、硫氰基($-SCN$)、甲苯磺酰基($CH_3C_6H_4SO_2-$)、 C_{3-12} 环烷基、 C_{2-12} 烯基、 C_{5-12} 环烯基、 C_{6-12} 芳基、 C_{7-13} 芳基亚烷基、 C_{4-12} 杂环烷基、以及 C_{3-12} 杂芳基,条件是不超过该取代的原子的正常化合价。

[0062] 至少一种在本方法中使用的超细、高Tg、球形聚醚酰亚胺粉末可以通过在2013年3月15日提交的美国专利申请序列号13/841,802中公开的方法制成,将其全部内容通过引证合并于此。

[0063] 在一些实施方式中,通过以下方法制成至少一种超细、高Tg、球形热塑性粉末如聚醚酰亚胺粉末,包括(a)将高Tg的热塑性材料如聚醚酰亚胺聚合物溶解在能够溶解热塑性材料的有机溶剂中以形成溶液;(b)通过将该溶液与水和表面活性剂结合来乳化溶液以形成乳液;(c)转移乳液至含有表面活性剂的接收水(receiving water)中以除去有机溶剂并且形成浆料;以及(d)回收直径小于75微米的热塑性颗粒。该方法可以进一步包括,在转移乳液至接收水之前,加热乳液至高达或低于乳液的沸点。可替代地,该方法可以包括,在转移乳液至接收水之前,加热乳液至高于乳液的沸点。溶剂可以是选自二氯甲烷、氯仿、和它们的组合的成员。表面活性剂可以是阴离子表面活性剂,包括十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、月桂基硫酸钠、和它们的组合。该方法可以进一步包括过滤浆料以形成湿滤饼(wet cake)。并且,该方法可以进一步包括在加热和真空下干燥湿滤饼。

[0064] 在其他的实施方式中,通过以下步骤制成至少一种超细、高Tg、球形热塑性粉末如聚醚酰亚胺聚合物粉末:(a)在溶剂中溶解热塑性材料如聚醚酰亚胺聚合物以形成溶液,其中热塑性材料可溶于溶剂,溶剂具有小于100°C的沸点并且溶剂与水不混溶;(b)通过在足以

形成乳液的搅拌条件下将溶液与去离子水和表面活性剂结合来乳化溶液以形成乳液；(c)转移乳液至去离子的接收水中，接收水还含有表面活性剂，并且除去溶剂以及形成浆料；(d)预过滤浆料以除去任何的大颗粒或者污染物；(e)过滤浆料以形成湿滤饼；(f)过滤浆料以形成湿滤饼；(g)在加热和真空下干燥洗涤的湿滤饼；以及(h)回收直径小于75微米的热塑性材料如聚醚酰亚胺(PEI)的颗粒。

[0065] 基于在粉末中的聚合材料的重量，粉末组合物包含50至100重量百分数之间的至少一种超细、高Tg、球形热塑性聚合物粉末如聚醚酰亚胺粉末。除了球形聚醚酰亚胺粉末之外，粉末组合物可以含有着色剂或加工助剂。

[0066] 在一些实施方式中，粉末组合物可以可选地含有助流剂。具体地，本发明的热塑性组合物含有按重量计0%、优选地0.05%至约5%、并且更加优选地约0.075%至约1%的粒状助流剂。具体地，粉末组合物含有按重量计约0.1%至约0.25%的助流剂。

[0067] 粉末组合物中所包含的该可选的助流剂是具有10微米或更小的中值粒径的粒状无机材料，并且选自自由水合二氧化硅、无定形氧化铝、玻璃态二氧化硅、玻璃态磷酸盐、玻璃态硼酸盐、玻璃态氧化物、二氧化钛、滑石、云母、煅制二氧化硅、高岭土、硅镁土、硅酸钙、氧化铝、和硅酸镁所组成的组。助流剂优选地以足以使得聚醚酰亚胺流动并整平激光烧结设备的构件表面的量存在。一种有用的助流剂是煅制二氧化硅。

[0068] 粉末组合物还可以含有其他可选的成分。这些可选的成分是粒状材料并且包含有机和无机材料，如填料和着色剂。可选的成分以足以执行它的预期功能的量存在，而不会不利地影响热塑性组合物或者由其制备的制品。可选的成分具有在聚醚酰亚胺和/或可选的助流剂的粒径范围内的粒径。如必要的话，将每种可选的成分研磨至期望的中值粒径和粒径分布。

[0069] 如果存在的话，每种单独的可选成分通常以按组合物的重量计约0.1%至约30%的量存在于粉末组合物中。在粉末组合物中的可选的成分的总量是按重量计0%至高达约30%的范围。

[0070] 在激光烧结过程期间，不必需将每种可选的成分熔融。然而，每种可选的成分必须与聚醚酰亚胺相容，以便提供坚固和耐用的制品。因此，可选的成分可以是给予制品额外的强度的无机填料。

[0071] 另一可选的成分是着色剂，例如颜料或染料，如碳黑，以给予制品期望的颜色。只要着色剂没有不利地影响组合物或由其制造的制品，并且在激光烧结过程的条件下并在暴露至激光期间，足以稳定地保持其颜色，着色剂不是受限的。

[0072] 其他的另外可选的成分也可以包括，例如，调色剂、增量剂(extender)、填料、着色剂(例如，颜料和染料)、润滑剂、防腐剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、增粘剂、光稳定剂、有机溶剂、表面活性剂、阻燃剂、和它们的混合物。

[0073] 又一可选的成分还可以是改性聚醚酰亚胺的性能的第二聚合物。

[0074] 在本文中使用的球形聚醚酰亚胺粉末可以具有特定的特征。其可以具有大于150℃且小于350℃的玻璃化转变温度，更加具体地，其可以具有大于200℃且小于300℃的玻璃化转变温度。在一些实施方式中，可商购的ULTEM聚醚酰亚胺具有215摄氏度的tg。其可以包含至少5重量百分数的一种或多种无定形聚醚酰亚胺粉末。其可以具有1,000和150,000道尔顿之间的重均分子量。每种粉末可以是单峰型的并且具有约10至约75微米的平均颗粒。

粉末可以具有大于0.5克每立方厘米(g/cc)的堆积密度。在另一个实施方式中,可以采用至少两种粉末组合物,其中每种粉末组合物具有不同的平均粒径,从而形成多峰型的粉末组合物。在一些实施方式中,制造三维制品的方法可以包括以下步骤:(1)将一定量的包含至少一种超细、高Tg、球形聚醚酰亚胺粉末的粉末组合物沉积在载体表面上;(2)整平组合物以在载体表面上形成平滑层;(3)然后在载体表面上的预定目标区域内引导能量束,导致组合物形成完整的层;以及(d)重复步骤(1)至(3)以形成完整地结合至相邻层的另外的层以形成三维制品,其中,热塑性组合物包含至少一种超细、高Tg、球形聚醚酰亚胺粉末。能量束可以是激光。

[0075] 在本文中使用的术语“粉末床熔融”以指所有的激光烧结以及所有的选择性激光烧结方法以及其他的粉末床熔融方法。例如,可以通过施加除由激光器产生的之外的电磁辐射实现粉末组合物的烧结,其中通过例如选择性施加抑制剂、吸收剂、接收剂(susceptor)、或电磁辐射(例如,通过使用掩模或引导的激光束)获得烧结的选择性。可以使用任何其他合适的电磁辐射的源,包括,例如,红外线辐射源、微波发生器、激光器、辐射加热器、灯、或它们的组合。在一些实施方式中,选择性掩模烧结(“SMS”)技术可以用于生产本发明的三维制品。对于SMS方法的更进一步的讨论,参见例如美国专利第6,531,086号,其描述了SMS机,其中遮蔽的掩模用于选择性遮挡红外辐射,致使选择性照射部分的粉末层。如果使用SMS方法以由本发明的粉末组合物生产制品,那么在粉末组合物中包含一种或多种的增强粉末组合物的红外吸收特性的材料可以是期望的。例如,粉末组合物可以包含一种或多种的热吸收剂和/或深色材料(例如,碳黑、碳纳米管、或碳纤维)。

[0076] 本发明还包括通过粉末床熔融这些粉末组合物制成的所有三维产品。在逐层制造制品之后,制品可以展现出优异的分辨率、耐用性、和强度。这些制品可以具有各式各样的用途,包括作为原型以及作为最终产品以及用于最终产品的模具。

[0077] 具体地,可以使用包括激光烧结方法的任何合适的粉末床熔融方法,由粉末组合物生产粉末床熔融(例如,激光烧结)的制品。这些制品可以包括多个层叠的和粘合的包含聚合物基体的烧结层,在一些实施方式中,其具有分散于整个聚合物基体的加强颗粒。激光烧结方法是足够众所周知的,并且是基于聚合物颗粒的选择性烧结,其中聚合物颗粒的层短暂地暴露于激光并且暴露于激光的聚合物颗粒因此相互结合。聚合物颗粒层的连续烧结产生三维物体。举例来说,在美国专利第6,136,948和WO 96/06881号说明书中会找到有关选择性激光烧结方法的细节。然而,在本文中描述的粉末也可以用于现有技术的其他的快速原型或者快速制造方法,特别是在以上描述的那些。例如,通过如在美国专利第6,136,948号或WO 96/06881中描述的SLS(选择性激光烧结)方法,通过如WO 01/38061中描述的SIB方法(选择性抑制粉末的结合),通过如在EP 0 431 924中描述的3D打印,或者通过如在DE 103 11 438中描述的微波方法,发明的粉末可以特别地用于由粉末生产模制品(molding)。引用的说明书、特别是在此描述的方法,通过引证明确地合并至本发明的说明书的公开内容中。

[0078] 本发明的激光烧结的制品的烧结层可以具有适合于激光烧结加工的任何厚度。多个烧结层可以各自平均地是,优选地至少约50微米厚、更优选地至少约80微米厚、并且更加优选地至少约100微米厚。在一个优选的实施方式中,多个烧结层各自平均地是,优选地小于约200微米厚、更优选地小于约150微米厚、并且更加优选地小于约120微米厚。由本发明

的粉末组合物使用除激光烧结之外的逐层烧结生产的三维制品可以具有与以上描述的那些相同或不同的层厚度。

[0079] 通常,本发明可以可替代地包括任何在本文中公开的适当的组分、由其组成、或基本上由其组成。本发明可以另外地、或可替代地配制以不含或者基本上不含在现有技术的组合物中使用的或者不是实现本发明的功能和/或目的所必需的任何组分、材料、成分、辅料或物质。

[0080] 实施例

[0081] 为了评估在SLS方法中的球形形态的优势,进行了对比研究。制备具有相当的平均粒径的两种粉末。通过喷射研磨制备粉末A,同时通过在本文中描述的乳液方法制备粉末B。由在图1中示出的SEM图像,颗粒表面形态的差异是明显的。

[0082] 粉末A具有粗糙的、有裂纹的表面以及类似马铃薯的形态,同时粉末B由密实的球体组成。粉末A和B两者的平均粒径在10-15微米之间。如可以从以下列表数据看出的,与粉末B相比,粉末A的粒径分布窄得多。粉末B含有较大百分数的亚微颗粒。

[0083] 表1

[0084]

PSD	D10[微米]	D50[微米]	D90[微米]
粉末A	5.98	10.45	17.01
粉末B	4.07	14.66	45.97

[0085] 在过去已经开发了一些方法以定量地表征粉末流动,包括休止角(Angle of Repose)、豪斯纳比率(Hausner Ratio)、堆积/振实密度(tap density)等。然而,关联这些粉末性能与在SLS过程内的实际的粉末处理的可靠方法仍在开发中。因此,如在表2中给出的,将1-4的定性等级用于区分两种粉末的性能。

[0086] 表2

[0087]

分级#	描述
1	不良的粉末流动: 粉末趋向于粘附在一起, 以较大块滚动或者需要拖拉以构建平台。不可能生成平滑的粉末床。
2	可用的粉末流动: 粉末仍趋向于粘附和聚结, 并且难以移动以构建平台, 但是通过努力可以形成有用的粉末床。
3	充足的粉末流动: 粉末自由地滚动并且不趋向于聚结, 并且可以转移以在构建平台上形成平滑表面
4	良好的粉末流动: 粉末自由地流动并且可以易于转移至构建平台以形成平滑表面

[0088] 即使具有大量添加的流动助剂,超细粉末通常表现出不良的粉末流动。如同在表3中显示的,粉末A展现出不良的粉末流动性能。即使具有添加2%(按重量计)的煅制二氧化硅流动助剂,其不可能形成可以由其制造3D部件的平滑粉末床。在图2(a)中示出了粉末床的样品。

[0089] 表3:由喷射研磨方法对比由基于乳液的方法制成的聚醚酰亚胺的粉末流动性能。

从不良的(分级为1)至良好的(分级为4),量化流动性能。

[0090]

样品	描述	添加剂	粉末流动分级
A	喷射研磨的粉末	无	1
A	喷射研磨的粉末	2%煅制二氧化硅	1
B	来自乳液方法的粉末	无	2
B	来自乳液方法的粉末	0.1%煅制二氧化硅	4

[0091] 当在SLS机内加工粉末时,球形粉末、粉末B的优势是明显的。如在表3中示出的,即使用大量的亚微颗粒,添加0.1%(按重量计)的煅制二氧化硅流动助剂,粉末B也展现出良好的粉末流动性能。如在图2(b)中示出的,易于形成构建平台上的平滑表面。

[0092] 利用粉末B通过制造四个正方形部件,展示了构思的证据。每个部件由二十个依次烧结的粉末层组成。在图3中示出了制造的部件的样品。如同在表4中总结的,通过SLS方法使用粉末B制成的部件示出了良好的机械完整性,然而使用粉末A不可能制造部件。

[0093] 表X4:

[0094]

样品	添加剂	SLS 方法可以用于制成具有完整性的部件
粉末 A	2%煅制二氧化硅	否
粉末 B	0.1%煅制二氧化硅	是

[0095] 通过以下实施方式进一步说明本发明。

[0096] 实施方式1:一种方法,包括:提供包含至少一种具有至少150摄氏度的玻璃化转变温度(T_g)的超细、球形热塑性聚合物粉末的粉末组合物;以及粉末床熔融该粉末组合物以形成三维制品。

[0097] 实施方式2:根据实施方式1的方法,其中,基于粉末中的聚合材料的重量,粉末组合物包含50至100重量百分数之间的至少一种超细、高T_g、球形热塑性聚合物粉末。

[0098] 实施方式3:根据实施方式1-2中任一项的方法,其中,球形热塑性聚合物粉末具有大于150℃且小于350℃的玻璃化转变温度。

[0099] 实施方式4:根据实施方式1-3中任一项的方法,其中,球形热塑性聚合物粉末具有大于200℃且小于300℃的玻璃化转变温度。

[0100] 实施方式5:根据实施方式1-4中任一项的方法,其中,热塑性聚合物粉末具有1,000和150,000道尔顿之间的重均分子量。

[0101] 实施方式6:根据实施方式1-5中任一项的方法,其中,每种超细、高T_g、球形热塑性聚合物粉末是单峰型的并且具有约10至约75微米的平均颗粒并且小于10微米的粉末颗粒的量小于2体积百分数。

[0102] 实施方式7:根据实施方式1-6中任一项的方法,进一步地包括添加助流剂或至粉末组合物。

[0103] 实施方式8:根据实施方式7的方法,其中,助流剂选自由水合二氧化硅、无定形氧化铝、玻璃态二氧化硅、玻璃态磷酸盐、玻璃态硼酸盐、玻璃态氧化物、二氧化钛、滑石、云母、煅制二氧化硅、高岭土、硅镁土、硅酸钙、氧化铝、和硅酸镁以及它们的组合组成的组。

[0104] 实施方式9:根据实施方式7-8中任一项的方法,其中,助流剂的量是粉末组合物的约0.05%至约5%。

[0105] 实施方式10:根据实施方式1-9中任一项的方法,其中,聚醚酰亚胺粉末具有大于0.5克每立方厘米的堆积密度。

[0106] 实施方式11:根据实施方式1-10中任一项的方法,其中,采用至少两种粉末组合物并且每种粉末组合物具有不同的平均粒径,从而形成多峰型的粉末组合物。

[0107] 实施方式12:一种方法,包括:提供包含至少一种具有至少150摄氏度的玻璃化转变温度(Tg)的超细、球形热塑性聚合物粉末的粉末组合物,其中,该热塑性聚合物粉末选自聚醚酰亚胺、聚砜、和聚芳砜以及它们的组合;以及粉末床熔融该粉末组合物以形成三维制品。

[0108] 实施方式13:根据实施方式12的方法,其中,基于在粉末中的聚合材料的重量,粉末组合物包含50至100重量百分数之间的至少一种超细、高Tg、球形热塑性聚合物粉末。

[0109] 实施方式14:根据实施方式12-13中任一项的方法,其中,球形热塑性聚合物粉末具有大于150°C且小于350°C的玻璃化转变温度。

[0110] 实施方式15:根据实施方式12-14中任一项的方法,其中,球形热塑性聚合物粉末具有大于200°C且小于300°C的玻璃化转变温度。

[0111] 实施方式16:根据实施方式12-15中任一项的方法,其中,热塑性聚合物粉末具有1,000和150,000道尔顿之间的重均分子量。

[0112] 实施方式17:根据实施方式12-16中任一项的方法,其中,每种超细、高Tg、球形热塑性聚合物粉末是单峰型的并且具有约10至约75微米的平均颗粒并且小于10微米的粉末颗粒的量小于2体积百分数。

[0113] 实施方式18:根据实施方式12-17中任一项的方法,进一步包括添加助流剂至粉末组合物。

[0114] 实施方式19:根据实施方式18的方法,其中,助流剂选自由水合二氧化硅、无定形氧化铝、玻璃态二氧化硅、玻璃态磷酸盐、玻璃态硼酸盐、玻璃态氧化物、二氧化钛、滑石、云母、煅制二氧化硅、高岭土、硅镁土、硅酸钙、氧化铝、和硅酸镁以及它们的组合组成的组。

[0115] 实施方式20:根据实施方式18-19中任一项的方法,其中,助流剂的量是粉末组合物的约0.05%至约5%。

[0116] 实施方式21:根据实施方式1-20中任一项的方法,其中,聚醚酰亚胺粉末具有大于0.5克每立方厘米的堆积密度。

[0117] 实施方式22:根据实施方式1-21中任一项的方法,其中,采用至少两种粉末组合物并且每种粉末组合物具有不同的平均粒径,从而形成多峰型的粉末组合物。

[0118] 实施方式23:一种方法,包括:提供包含至少一种超细、高Tg、球形聚醚酰亚胺粉末的粉末组合物;以及粉末床熔融粉末组合物以形成三维制品。

[0119] 实施方式24:根据实施方式23的方法,其中,基于在粉末中的聚合材料的重量,粉末组合物包含50至100重量百分数之间的至少一种超细、高Tg、球形聚醚酰亚胺粉末。

[0120] 实施方式25:根据实施方式23-24中任一项的方法,其中,球形聚醚酰亚胺粉末具有大于150℃且小于350℃的玻璃化转变温度。

[0121] 实施方式26:根据实施方式23-25中任一项的方法,其中,球形聚醚酰亚胺粉末具有大于200℃且小于300℃的玻璃化转变温度。

[0122] 实施方式27:根据实施方式23-26中任一项的方法,其中,粉末组合物包含至少5重量百分数的一种或多种无定形聚醚酰亚胺粉末。

[0123] 实施方式28:根据实施方式23-27中任一项的方法,其中,聚醚酰亚胺粉末具有1,000和150,000道尔顿之间的重均分子量。

[0124] 实施方式29:根据实施方式23-24中任一项的方法,其中,每种超细、高Tg、球形聚醚酰亚胺粉末是单峰型的并且具有约10至约75微米的平均颗粒。

[0125] 实施方式30:根据实施方式23-29中任一项的方法,其中,通过以下方法制成至少一种超细、高Tg、球形聚醚酰亚胺粉末,包括(a)将聚醚酰亚胺溶解在能够溶解聚醚酰亚胺的有机溶剂中以形成溶液;(b)通过将该溶液与水 and 表面活性剂结合来乳化溶液以形成乳液;(c)转移乳液至含有表面活性剂的接收水中以除去有机溶剂并且形成浆料;以及(d)回收小于75微米直径的聚醚酰亚胺颗粒。

[0126] 实施方式31:根据实施方式30的方法,进一步包括在转移乳液至接收水之前,加热乳液至高达或低于乳液的沸点。

[0127] 实施方式32:根据实施方式30-31中任一项的方法,进一步包括在转移乳液至接收水之前,加热乳液至高于乳液的沸点。

[0128] 实施方式33:根据实施方式30-32中任一项的方法,其中,溶剂是选自二氯甲烷、氯仿、和它们的组合的组的成员。

[0129] 实施方式34:根据实施方式30-33中任一项的方法,其中,表面活性剂是阴离子、阳离子或非离子表面活性剂或它们的组合。

[0130] 实施方式35:根据实施方式30-34中任一项的方法,其中,表面活性剂是选自十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、月桂基硫酸钠、和它们的组合的组的表面活性剂。

[0131] 实施方式36:根据实施方式30-35中任一项的方法,进一步包括过滤浆料以形成湿滤饼。

[0132] 实施方式37:根据实施方式30-36中任一项的方法,进一步包括在加热和真空下干燥湿滤饼。

[0133] 实施方式38:根据实施方式23-37中任一项的方法,进一步包括添加助流剂至粉末组合物。

[0134] 实施方式39:根据实施方式38的方法,其中,助流剂选自由水合二氧化硅、无定形氧化铝、玻璃态二氧化硅、玻璃态磷酸盐、玻璃态硼酸盐、玻璃态氧化物、二氧化钛、滑石、云母、煅制二氧化硅、高岭土、硅镁土、硅酸钙、氧化铝、和硅酸镁以及它们的组合组成的组。

[0135] 实施方式40:根据实施方式38-39中任一项的方法,其中,助流剂的量是粉末组合物的约0.05%至约5%。

[0136] 实施方式41:根据实施方式23-40中任一项的方法,其中,聚醚酰亚胺粉末具有大

于0.5克每立方厘米的堆积密度。

[0137] 实施方式42:根据实施方式23-41中任一项的方法,其中,采用至少两种粉末组合物并且每种粉末组合物具有不同的平均粒径,从而形成多峰型的粉末组合物。

[0138] 实施方式43:一种制造三维制品的方法,包括以下步骤:(1)将一定量的包含至少一种超细、高Tg、球形热塑性聚合物粉末的粉末组合物沉积在载体表面上;(2)整平组合物以在载体表面上形成平滑层;(3)然后在载体表面上的预定目标区域内引导能量束,导致组合物形成完整的层;以及(d)重复步骤(1)至(3)以形成完整地结合至相邻层的另外的层以形成三维制品,其中,热塑性组合物包含至少一种超细、高Tg、球形热塑性粉末。

[0139] 实施方式44:根据实施方式43要求保护的方法,其中,能量束是激光。

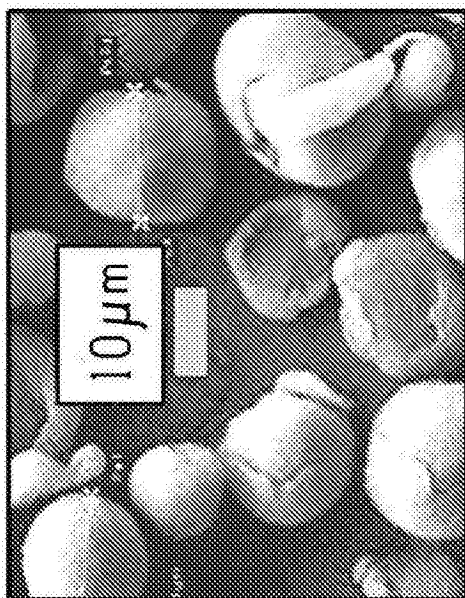
[0140] 实施方式45:根据实施方式43-44中任一项的方法,其中,通过以下步骤制成至少一种超细、高Tg、球形热塑性粉末:(a)将热塑性聚合物材料溶解在溶剂中以形成溶液,其中热塑性聚合物可溶于溶剂,溶剂具有小于100°C的沸点并且溶剂与水不混溶;(b)通过在足以形成乳液的搅拌条件下将溶液与去离子水和表面活性剂结合来乳化溶液以形成乳液;(c)转移乳液至去离子的接收水中,接收水也含有表面活性剂,并且除去溶剂及形成浆料;(d)预过滤浆料以除去任何大颗粒或者污染物;(e)过滤浆料以形成湿滤饼;(f)过滤浆料以形成湿滤饼;(g)在加热和真空下干燥洗涤的湿滤饼;以及(h)回收直径小于75微米的热塑性聚合物粉末的颗粒。

[0141] 实施方式46:根据实施方式43-45中任一项的方法,其中,热塑性聚合物选自聚醚酰亚胺、聚砜、聚芳砜、和它们的组合。

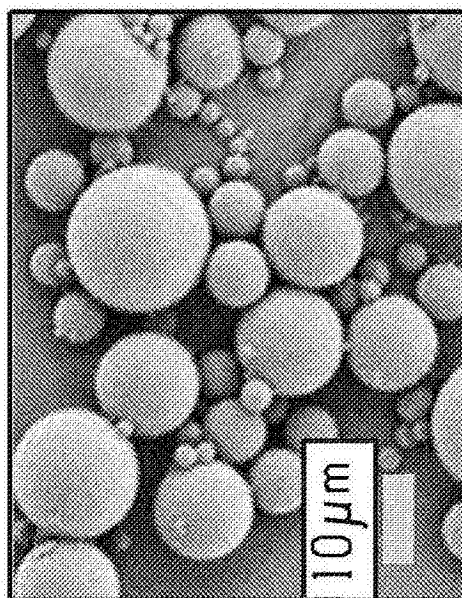
[0142] 实施方式47:一种由实施方式1-46中任一项的方法得到的三维烧结制品。

[0143] 本文公开的所有范围包括端点,并且端点可独立地彼此组合。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。此外,本文中的术语“第一”、“第二”等不表示任何顺序、数量或重要性,而是用于将一个元素和另一个元素区别开。术语“一个”和“一种”以及“该”在此不表示量的限制,并且被解释成包含单数和复数两者,除非在此另外指出或与上下文明显矛盾。如本文中所用的后缀“(s)”旨在包括其修饰的术语的单数和复数两者,从而包括该术语的一个或多个(例如,膜(s)包括一个或多个膜)。贯穿本说明书提及“一些实施方式”、“另一个实施方式”、“一个实施方式”等,是指与该实施方式结合所描述的具体要素(例如,特征、结构和/或特性),该实施方式包括在本文中描述的至少一些实施方式中,且可以或可以不存在于其他实施方式中。此外,应理解所描述的要素可以以任何合适的方式合并至各种实施方式中。

[0144] 虽然已经描述了特定的实施方式,对于申请人或本领域其他技术人员可以想到目前未预见的或可能未预见的替代、修改、变化、改进、和实质等价物。因此,提交的且可以修改的所附权利要求旨在涵盖所有这样的替代、修改、变化、改进、和实质等价物。



粉末 A



粉末 B

图1A

图1B

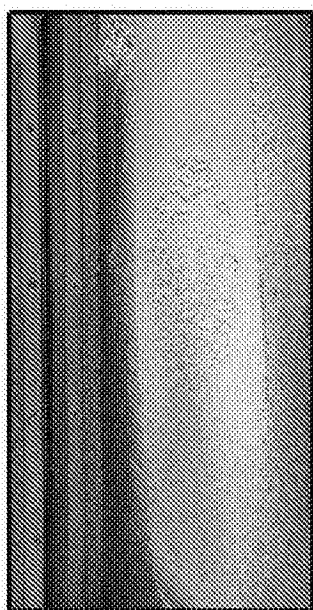


图2A

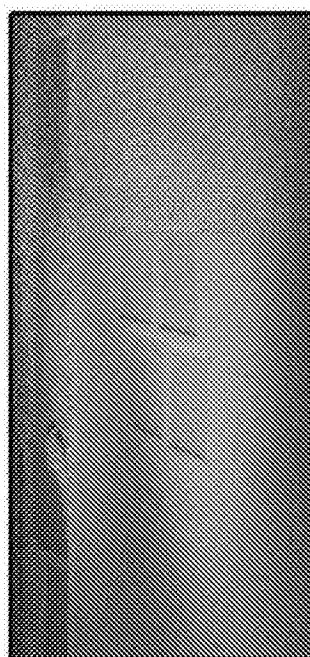


图2B

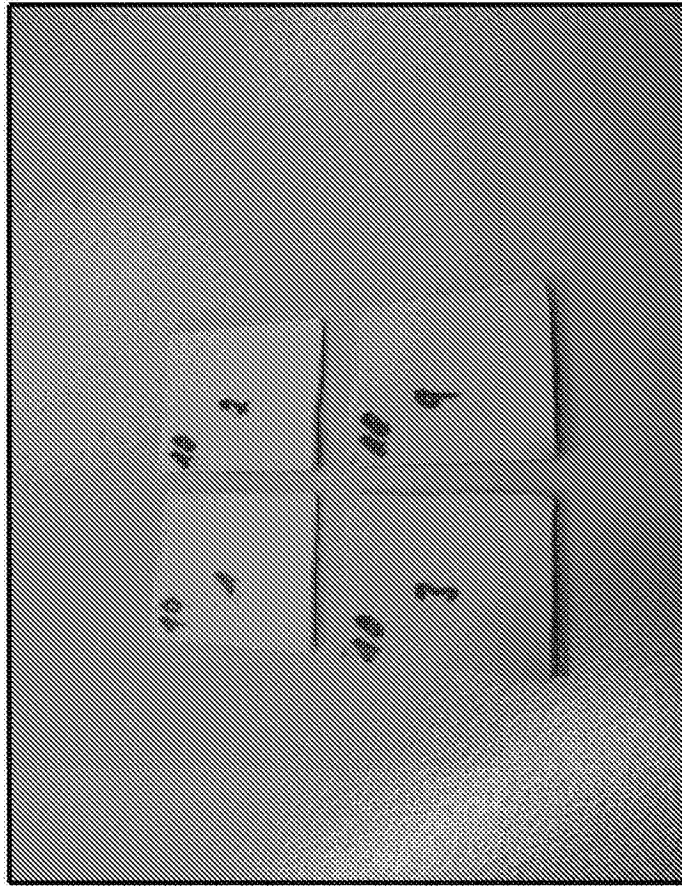


图3