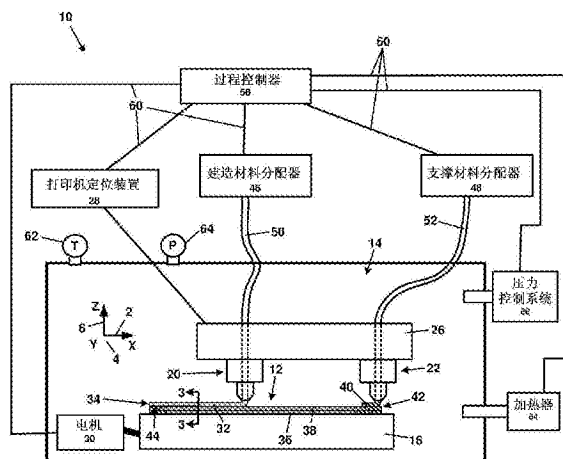




(43)申请公布日 2018.03.27

权利要求书3页 说明书25页 附图8页



1. 一种用于制造制品的系统,所述系统包括:

挤出头,配置为选择性地将前体溶液的珠粒挤出到建造区域内的基底上的目标道路上,所述前体溶液包含在溶剂中的聚酰亚胺前体化合物;

挤出头致动器,连接至所述挤出头以移动所述挤出头;

控制系统,连接到所述挤出头致动器以控制所述挤出头致动器,从而控制所述挤出头沿着所述目标道路并且选择性地将所述前体溶液分配到所述挤出头;和

环境系统,配置为在所述制品的制造过程中调节所述目标道路,所述环境系统配置为将分散的所述前体溶液暴露至选择的温度以从所述溶液蒸发溶剂,从而引发所述聚酰亚胺前体化合物的聚合以形成聚酰亚胺部件的至少一部分。

2. 根据权利要求1所述的系统,其中所述聚酰亚胺前体化合物包含二酐前体化合物、二胺前体化合物、和二酐前体化合物与二胺前体化合物的反应产物中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的系统,其中所述反应产物是通过包含以下中的一项的方法形成的:

在仲胺或叔胺存在下,将所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物溶解于水中,以提供所述前体溶液;

将所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物溶解于脂肪族醇中以提供醇类聚酰亚胺前体,并且任选地向所述醇类聚酰亚胺前体中加入仲胺或叔胺,以提供所述前体溶液;或

将所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物溶解于水与脂肪族醇的混合物中以提供所述前体溶液。

4. 根据权利要求3所述的系统,其中所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物以基本等摩尔比溶解。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的系统,其中所述溶剂包含水和脂肪族醇中的至少一种。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的系统,其中所述挤出头包含加热器,以在从所述挤出头挤出所述前体溶液时将所述前体溶液加热到聚合温度。

7. 根据权利要求6所述的系统,其中所述挤出头包括挤出喷嘴,通过所述挤出喷嘴挤出所述前体溶液,其中所述加热器加热所述挤出喷嘴的至少一部分以预热所述前体溶液。

8. 根据权利要求7所述的系统,其中所述喷嘴的加热部分包括所述挤出喷嘴的周边的不均匀部分。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的系统,其中所述前体溶液包含在第一溶剂中的二酐前体化合物和二胺前体化合物的第一种,所述系统进一步包括配置为选择性地将第二前体溶液的珠粒挤出到建造区域内的所述目标道路上的第二挤出头,所述第二前体溶液包含在第二溶剂中的所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物的第二种。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的系统,进一步包括:

第一分配器,配置为将第一聚酰亚胺前体分配到所述挤出头,

所述第一聚酰亚胺前体包含在第一溶剂中的二酐前体化合物;和

第二分配器,配置为将第二聚酰亚胺前体分配到所述挤出头,所述第二聚酰亚胺前体包含在第二溶剂中的二胺前体化合物;

其中,所述挤出头包括混合区以在将所述前体溶液的珠粒挤出到所述建造区域内的所

述基底上的所述目标道路上之前,混合所述第一聚酰亚胺前体和所述第二聚酰亚胺前体以形成所述前体溶液。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的系统,其中挤出的所述前体溶液的珠粒具有截面形状,所述截面形状具有基本上的顶边、底边和侧边。

12. 一种制造部件的方法,所述方法包括:

选择性地前体溶液的珠粒挤出到基底上的目标道路上,所述前体溶液包含在溶剂中的聚酰亚胺前体化合物;和

加热挤出的所述前体溶液的珠粒以引发所述聚酰亚胺前体化合物聚合为包含聚酰亚胺的结构。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述聚酰亚胺前体包含二酐前体化合物、二胺前体化合物、和二酐前体化合物与二胺前体化合物的反应产物中的至少一种。

14. 根据权利要求13所述的方法,进一步包括通过包含以下中的一项的方法制备所述前体溶液:

在仲胺或叔胺存在下,将所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物溶解于水中,以提供所述前体溶液;

将所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物溶解于脂肪族醇中以提供醇类聚酰亚胺前体,并且任选地向所述醇类聚酰亚胺前体中加入仲胺或叔胺,以提供所述前体溶液;或

将所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物溶解于水与脂肪族醇的混合物中以提供所述前体溶液。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物以基本等摩尔比溶解。

16. 根据权利要求12至15中任一项所述的方法,其中使用挤出头进行选择性地挤出所述前体溶液的珠粒,所述方法进一步包括在所述挤出头处将所述前体溶液预热到聚合温度。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中在所述挤出头处将所述前体溶液预热包括加热挤出的所述前体溶液的珠粒的周边的不均匀部分。

18. 根据权利要求12至17中任一项所述的方法,其中所述前体溶液包含在第一溶剂中的二酐前体化合物和二胺前体化合物的第一种,所述方法进一步包括选择性地前体溶液的珠粒挤出到建造区域内的所述目标道路上,所述第二前体溶液包含在第二溶剂中的所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物的第二种。

19. 根据权利要求12至18中任一项所述的方法,其中选择性地挤出所述前体溶液包括将第一聚酰亚胺前体和第二聚酰亚胺前体混合在一起以形成所述前体溶液,其中所述第一聚酰亚胺前体包含在第一溶剂中的二酐前体化合物且所述第二聚酰亚胺前体包含在第二溶剂中的二胺前体化合物。

20. 根据权利要求12至19中任一项所述的方法,进一步包含:

将第二前体溶液吸收到由多个层形成的聚酰亚胺部件的孔隙中,所述第二前体溶液包含在第二溶剂中的所述聚酰亚胺前体化合物;

和

加热所述聚酰亚胺部件以引发所述孔隙中的所述第二前体溶液的所述聚酰亚胺前体

化合物的聚合,从而增加所述聚酰亚胺部件的总体密度。

聚酰亚胺前体的材料挤出增材制造

背景技术

[0001] 使用三维 (3D) 计算机辅助设计 (CAD) 数据进行制品的按需制造 (也称为增材制造或3D打印) 一直在改善且变得越来越普遍。3D打印技术可以包括几种不同的技术方法。一种这样的方法被称为材料挤出, 也称为熔融沉积建模或熔丝制造, 其涉及通过挤出喷嘴挤出材料以形成道路 (road), 进而以逐层方式制造部件。

发明内容

[0002] 本公开描述了一种用于反应性聚酰亚胺前体化合物的材料挤出的系统和方法, 从而使得所述前体能够反应性聚合以形成聚酰亚胺部件。

[0003] 本发明人尤其认识到, 除此之外, 需要解决的问题包括通过材料挤出增材制造所制造的制品的邻近的珠粒或层之间的较差的扩散和交联, 导致邻近的道路或层之间的粘附性差, 特别是对于高分子量聚合物诸如聚酰亚胺。本文描述的本发明主题能够提供该问题的解决方案, 诸如通过提供在层之间反应并交联的反应性聚酰亚胺前体化合物的材料挤出, 而提供了层之间更好的粘附性。

[0004] 本发明人尤其认识到, 除此之外, 要解决的问题包括由通过材料挤出增材制造而制造的聚合物制品的粘度较大引起邻近的道路或层之间的接触不良, 导致邻近的道路或层之间的粘附性差, 特别是对于高分子量聚合物诸如聚酰亚胺。本文描述的本发明主题能够提供了该问题的解决方案, 诸如通过提供在邻近的道路和层之间提供更大接触面积和回流反应性聚酰亚胺前体化合物的材料挤出, 提供了层之间更好的粘附性。本文所述的本发明主题还可以通过提供具有基本平坦侧面的挤出珠粒来提供该问题的解决方案, 具有基本平坦侧面的挤出珠粒能够提供邻近的道路之间改善的接触。

[0005] 本发明人尤其认识到, 除此之外, 要解决的问题包括控制通过快速原型形成的聚酰亚胺的最终性质的能力有限, 诸如分子量、密度、拉伸强度等物理性质。本文描述的本发明主题能够提供该问题的解决方案, 诸如通过控制印刷的聚酰亚胺前体溶液的初始性质而提供对最终聚酰亚胺材料的物理性质的控制。

附图说明

[0006] 图1是用于通过反应性聚酰亚胺前体溶液的选择性挤出制造聚酰亚胺制品的示例性系统的示意图。

[0007] 图2A和图2B是可以在图1的示例性系统中使用的示例性挤出头的概念截面图。

[0008] 图3A和图3B是沿着图1中线3-3截取的示例性挤出珠粒的截面图。

[0009] 图4是示例性挤出头的截面图, 该挤出头被配置为在挤出期间直接加热聚酰亚胺前体溶液, 以形成聚酰亚胺前体溶液的珠粒。

[0010] 图5是沿着图4中的线5-5截取的挤出头的加热部分的截面图。

[0011] 图6是另一个示例性挤出头的截面图, 该挤出头配置为在挤出期间不均匀直接加热聚酰亚胺前体溶液, 以形成聚酰亚胺前体溶液的不均匀聚合的珠粒。

[0012] 图7是沿着图6中的线7-7截取的挤出头的加热部分的截面图。

[0013] 图8是沿着图6中的线8-8截取的示例性非均匀聚合的挤出珠粒的截面图。

[0014] 图9是用于通过反应性聚酰亚胺前体溶液的选择性挤出制造聚酰亚胺制品的另一个示例性系统的示意图。

[0015] 图10是通过结合由图9的示例性系统挤出的第一和第二前体溶液珠粒而形成的聚酰亚胺前体溶液的反应性建造材料珠粒的俯视图。

[0016] 图11是通过反应性聚酰亚胺前体溶液的材料挤出制造聚酰亚胺部件的示例性方法的流程图。

[0017] 图12是通过第一和第二反应性聚酰亚胺前体溶液的材料挤出制造聚酰亚胺部件的另一个示例性方法的流程图。

具体实施方式

[0018] 本公开描述了包括聚酰亚胺的结构的材料挤出增材制造,其通过选择性沉积反应性聚酰亚胺前体溶液以形成所述结构。挤出头可以被选择性地定向在由选定的坐标系(例如笛卡尔坐标系和极坐标系)所限定的目标区域内,以将聚酰亚胺前体溶液沉积到基底上,从而建造形成结构的一部分的珠粒。可以使所挤出的聚酰亚胺前体溶液暴露在促使该聚酰亚胺前体溶液中的聚酰亚胺前体化合物聚合的环境中,以将聚酰亚胺前体化合物聚合为聚酰亚胺聚合物,形成包括聚酰亚胺的结构的至少一部分。

[0019] 在制造多层结构的一些实例中,可以沿着与第一层的截面相对应的“道路”,选择性地将聚酰亚胺前体溶液沉积为一个或多个珠粒来建造结构的第一前体层。第一前体层可以被至少部分地聚合,例如通过加热第一前体层以从溶液中蒸发溶剂并且引发聚酰亚胺前体化合物的聚合。可以将沉积所述前体层的建造室加热至选定的聚合温度,以至少部分地将聚酰亚胺前体化合物聚合至选定的分子量。在一些实例中,聚酰亚胺前体溶液的挤出珠粒的至少一部分可以处于B阶段样状态,其能够支撑自身和要沉积在其上的层,以便在聚合聚酰亚胺前体化合物之前能够挤出多个前体层(包含聚酰亚胺前体溶液的一个或多个珠粒)。

[0020] 在打印了第一前体层并且任选地至少部分地聚合之后,建造的第一层可以例如向下移动,并且可以通过将聚酰亚胺前体溶液选择性地沉积为对应于第二部件层的截面的一个或多个珠粒,以在该第一前体层顶部沉积第二前体层。第二层可以被至少部分地聚合,或者如上所述,聚酰亚胺前体溶液可以以B阶段样状态挤出,并且多个前体层(例如所有的前体层)可以同时聚合以形成聚酰亚胺部件。这一过程可以重复有第三部分层、第四部分层、第五部分层等直到该部件完成。

[0021] 完全聚合的聚酰亚胺目前在材料挤出制造中使用不广泛,因为作为无定形聚合物树脂的聚酰亚胺在加热时表现出宽的软化行为。一旦它们被加热到流动点,它们的粘度通常不允许被截留在挤出珠粒周围的空气流出熔池。这导致气泡被截留在挤出的珠粒中,可能降低机械性能。这可能导致在最终结构中留下相对较高的孔隙率。另外,由于聚酰亚胺经常熔融不完全,空气和其他气体可能被捕获在所得结构内的空隙空间中。相对较大的孔隙率和截留在空隙空间中捕获的空气或气体可导致所得部件具有相对较低的密度和较低的部件强度。此外,挤出印刷的聚酰亚胺珠粒通常在当前层(例如正在被积极打印的层)和先

前层(例如当前层下面的层)之间实现的粘附性较差。认为,差的粘附性是由于熔融聚酰亚胺较大的粘度、当前层和一个或多个先前层之间有限的分子扩散、以及当前层和先前层之间较大的温度差造成的。

[0022] 本公开描述了用于聚酰亚胺前体化合物的挤出型增材制造以制造聚酰亚胺制品的系统和方法。本文描述的系统和方法涉及选择性分配聚酰亚胺前体溶液,该溶液包含能够随后或同时聚合成聚酰亚胺聚合物以形成聚酰亚胺聚合物结构的前体化合物。

[0023] 图1示出了用于通过挤出聚酰亚胺前体溶液来制造包括聚酰亚胺的结构12的示例性挤出系统10。系统10可以包括建造室14,其装有将在上方建造结构12的基底16。如下更详细描述,前体溶液可以包括能够反应并聚合以形成包括聚酰亚胺的结构12的最终聚酰亚胺材料的化合物。前体溶液可以在溶剂中包括以下中的一种或多种:二酐前体化合物(双酐前提化合物,bisanhydride precursor compound);二胺前体化合物;或二酐前体化合物和二胺前体化合物的反应产物。聚酰亚胺前体化合物可通过加热聚酰亚胺前体溶液进行聚合,这导致从溶液中除去溶剂并引发聚酰亚胺前体化合物的聚合以形成聚酰亚胺聚合物,其将构成结构12的聚酰亚胺部分。

[0024] 系统10可以包括第一挤出头20以选择性地挤出前体溶液,其也可以称为建造挤出头20以分配建造材料溶液。系统10可以包括第二挤出头22以选择性地分配支撑材料,也称为支撑挤出头22。

[0025] 挤出头20、22可被配置为相对于基板16移动,以便可以沿着挤出路径引导挤出头20、22,所述挤出路径在本文中也称为道路。例如,挤出头20、22可以被连接到能够在基底16上方移动的头块26以沿着期望的道路引导挤出头20、22。头块26可以在所选坐标系内的任何方向上移动,例如笛卡尔坐标系和极坐标系。头块26可以在X-方向2上在基底16上方移动(在图1中显示为从左到右)。头块26可以在Y-方向4上在基底16上方移动(在图1中显示为进出页面)。X-方向2可以基本上与Y-方向4垂直。X-方向2和Y-方向4都可以基本上平行于基底16的顶面。可以根据所选择的坐标系通过挤出头致动器28来移动头块26,例如通过例如使用以下中的至少一个在基底16上方沿着X-方向2和Y-方向4移动头块26:一个或多个电机和一个或多个螺杆传动。致动器28也可以沿Z-方向6移动头块26(在图1中显示为上和下)。Z-方向6可以基本上垂直于X-方向2、Y-方向4和基底16的顶表面中的一个或多个。挤出头20、22可以单独移动,例如通过其自身的致动器。可以通过独立的基底致动器(诸如一个或多个电机30),在一个或多个方向(诸如在X-方向2、Y-方向4和Z-方向6中的一个或多个)上移动基底16。

[0026] 建造挤出头20可以分配聚酰亚胺前体材料的一个或多个珠粒32,以在基底16或任何先前沉积的先前层36、38的顶部上形成一个或多个当前的前体层34。支撑挤出头22可以分配支撑材料的一个或多个支撑珠粒40,以支撑建造材料层34、36、38的突出部分44。在完成结构12之后,例如已经沉积了所有的建造材料层,可以除去支撑结构42,例如通过用溶剂溶解,使得只有建造材料层被保留在包括聚酰亚胺的结构12中。

[0027] 如图1中进一步示出的,系统10可以包括一个或多个将溶液分配到挤出头20、22的装置。系统10可以包括第一分配器46,以将第一流体(例如聚酰亚胺前体溶液)分配到建造挤出头20。系统10可以包括第二分配器48以分配第二流体,例如将支撑材料分配到支撑挤出头22。分配器46、48可以包括用于被分配到相应挤出头20、22的流体的储存器。分配器46、

48可以包括泵或其他流体移动装置,以将流体从储存器移动到相应的挤出头20、22。流体可以通过柔性导管(例如柔性配管和管道)被供给到挤出头20、22,以适应挤出头20、22的移动。第一柔性导管50可以将建筑材料前体溶液运送到建造挤出头20。第二柔性导管52可以将支撑材料运送到支撑挤出头22。

[0028] 系统10可以包括用于控制挤出材料暴露的条件的环境系统。环境系统可以促进聚酰亚胺前体化合物(例如二酐前体和二胺前体化合物或它们的反应产物中的一种或多种)的聚合。环境系统可以控制条件以便于形成支撑结构36。环境系统可以控制选定温度和选定压力中的一个或两个。环境系统可以包括用于控制建造室14内的温度的加热器54。加热器54可以将建造室14加热到引发和传播第一和第二聚酰亚胺前体化合物之间的聚合反应的反应温度,或将第一和第二聚酰亚胺前体化合物的反应产物加热成凝固或基本凝固的聚酰亚胺聚合物,以形成包括聚酰亚胺的结构12。对于二酐前体化合物和二胺前体化合物之间的聚合,加热器54可以被配置为将建造室14加热到约100℃至约400℃的反应温度,例如约250℃至约500℃,例如约300℃至约450℃。

[0029] 由加热器54提供的实际反应温度可以取决于许多因素,包括聚酰亚胺前体化合物在珠粒32中的浓度以及选择的聚酰亚胺前体化合物聚合反应速率。所选择的反应速率可以足够快,使得当前层34聚合到当前层34可以支持印刷后续层的程度,例如达到至少B阶段聚合度。可以选择足够慢的反应速度,使得直到在下一层被印刷之后才发生当前层34的最终聚合和固化。这种缓慢的反应速率可以允许形成当前层34的挤出珠粒32的流体进一步与紧邻先前层38和随后的印刷层组合,以形成基本上连续的包括聚酰亚胺的结构12。缓慢的反应速率可以允许当前层34和紧邻先前层38以及任何随后的印刷层之间的至少部分交联。与未发生交联时相比,此种交联可以提供更强的部件。环境系统可以包括用于控制建造室14内压力的压力控制系统56。可以控制建造室14内的压力,使得可以优化当前层34经受的壓力,以便于聚酰亚胺前体的聚合。

[0030] 系统10可以包括用于控制系统10的一个或多个组件(例如挤出头20、22、致动器28、一个或多个电机30(如果存在)和分配器46、48中的一个或多个)的控制系统。控制系统可以确保一个或多个珠粒32在指定时间被打印到目标道路26上。控制系统可以包括一个或多个处理控制器58,其可处理并向系统的一个或多个组件提供指令。所述一个或多个处理控制器58可以采取能够提供指令的任何处理或控制装置的形式,包括但不限于一个或多个微处理器、一个或多个控制器、一个或多个数字信号处理器(DSP)、一个或多个专用集成电路(ASIC)、一个或多个现场可编程门阵列(FPGA)和其它数字逻辑电路。由所述一个或多个处理控制器58提供的指令可经由一个或多个通信链路60采取电信号的形式。通信链路60可以是能够在所述一个或多个处理控制器58和接收信号的一个或多个组件之间传送信号的任何有线或无线连接。

[0031] 所述一个或多个处理控制器58可被配置成控制环境系统。所述一个或多个处理控制器58可以控制加热器54。所述一个或多个处理控制器58可以控制压力控制系统56。所述一个或多个处理控制器58可以控制建造室14内的反应条件,以促进聚酰亚胺前体化合物的聚合。所述一个或多个处理控制器58可以通过反馈系统来控制加热器54,诸如利用可以确定建造室14内的温度并向该一个或多个处理控制器58提供温度读数信号的温度传感器62。所述一个或多个处理控制器58可以向加热器54提供控制信号,以调节建造室14内的温度,

以便达到所需的设定点温度。所述一个或多个处理控制器58可以通过反馈系统来控制压力控制系统56,诸如利用可以确定建造室14内的压力并且向该处理控制器58提供压力读数信号的压力传感器64。所述一个或多个处理控制器58可以向压力控制系统56提供控制信号,以调节建造室14内的压力,以达到所需的设定点压力。

[0032] 由建造挤出头20挤出的聚酰亚胺前体溶液可以包含第一聚酰亚胺前体化合物(例如二酐前体化合物)和第二聚酰亚胺前体化合物(例如二胺前体化合物)。建造挤出头20可以在挤压头处或附近将第一前体溶液和第二前体溶液混合在一起,以形成被挤出成珠粒(例如珠粒32)的最终聚酰亚胺前体溶液。第一前体溶液可以包含在第一溶剂中的第一聚酰亚胺前体化合物,诸如二酐前体化合物。第二前体溶液可以包含在第二溶剂中的第二聚酰亚胺前体化合物,诸如二胺前体化合物。第一和第二前体溶液可以被单独地进料到建造挤出头20,并且建造挤出头20可以包括一个或多个结构,以在挤出头处、内部或附近提供混合区。

[0033] 图2A和图2B示出了为将第一和第二前体溶液混合而具有不同混合区构造的示例性挤出头的概念剖面图,例如作为图1的挤出系统10中的建造挤出头20。图2A示出了挤出头70,其中第一前体进料线72运送第一前体溶液(例如溶液中的二酐前体化合物)和第二前体进料线74运送第二前体溶液(例如溶液中的二胺前体化合物)。前体进料线72、74可以由类似于上述第一分配器46的分配器进给。前体进料线72、74合并在一起形成被引导到挤出头70中的联合进料线76。联合进料线76提供混合区78,其中第一和第二前体溶液可以混合在一起以形成混合前体溶液。可以选择联合进料线76的直径和长度,以在溶液进入挤出头70之前提供基本上完全均匀混合的第一和第二前体溶液,例如用于所选择的流体湍流的直径和为基本上完全均匀混合提供足够距离的长度。

[0034] 图2B示出了另一个示例性挤出头80,其具有类似的第一和第二前体进料线82、84,它们都可以进入挤出头80。挤出头80可以包括混合室86,第一和第二聚酰亚胺前体溶液被进料到该混合室86中。混合室86包括用于混合第一和第二前体溶液的混合室86。进料线82、84和混合室86可以配置为在第一和第二前体溶液在形成离开混合室86以从挤出头80分配的混合前体溶液之前,提供基本完全均匀混合的第一和第二前体溶液。在一些实例中,可能不需要或期望完全混合室,并且前体进料线82、84可以简单地在挤出头80内合并。

[0035] 建造挤出头(诸如图1中的挤出头20、图2A中的挤出头70和图2B中的挤出头80)可以提供从其挤出的珠粒的选定截面形状。挤出头20的喷嘴中的出口开口可以具有对应于珠粒32所选择的截面形状的形状。聚酰亚胺前体溶液可以制备为具有足够高的粘度,使得其在挤出后将基本保持其截面形状。在一些实例中,由于聚酰亚胺前体溶液从喷嘴开口挤出,所以它可以具有与喷嘴出口开口的形状基本相同的截面形状。可以选择珠粒32的截面形状以在挤出的聚酰亚胺前体溶液的邻近的层34、36、38之间提供充分接触,从而促进邻近的珠粒和层之间的粘附。

[0036] 图3A和图3B示出了在图1中沿线3-3截取的可以形成层34、36和38的示例性珠粒90的截面图。如图3A所示,珠粒90可以具有基本上的卵形的截面形状,其具有与基底16的顶表面基本对准的卵形截面的较长维度92,例如基本上水平。卵形截面的较短维度94可以基本上垂直于较长维度92,例如基本垂直。较长维度92可以提供邻近的层(例如当前层34和紧邻先前层38)之间的实质接触。挤出后的珠粒90的塌落(坍塌,slumping)可以提供当前层34的

珠粒90与先前层38下方珠粒90之间的接触。

[0037] 图3B示出了具有基本上矩形截面形状的示例性珠粒96,其具有基本上平坦的顶边98、基本平坦的底边100以及基本平坦的侧边102、104。形成当前层34的珠粒96的底边100可以基本上紧靠形成紧邻先前层38的珠粒96的对应顶边98的至少一部分,以提供邻近的层34和38之间的实质接触。侧边102、104可以在同一层34中提供邻近的珠粒96之间的实质接触。通过提供并最大化邻近的基本平坦的顶边98和底边100之间的接触以及邻近的基本平坦侧边102、104之间的接触,珠粒92大致矩形的截面可以减少或最小化由于将聚酰亚胺前体溶液挤出成珠粒92而可能在该部件内形成的孔隙率106。

[0038] 聚酰亚胺前体化合物的聚合可以通过加热聚酰亚胺前体溶液来实现。在反应聚合温度以上加热可引发聚酰亚胺前体化合物的聚合。加热可导致溶液溶剂的至少一部分蒸发。加热聚酰亚胺前体溶液的温度可以决定聚酰亚胺前体化合物的聚合度,例如可以决定最终聚合物的分子量或分子量范围。如果将前体溶液加热到约50℃的第一相对低的温度,所得到的聚合物可以为数均分子量为约2000道尔顿的中间低聚或适度聚合的聚酰亚胺。如果将前体溶液加热到约120℃的第二较高温度,所得聚合物可具有较大的聚合物链,数均分子量约20,000道尔顿。如果将前体溶液加热至最终聚合温度,例如约250℃或约300℃,所得聚合物可以形成基本上完全聚合的聚酰亚胺,具有的数均分子量为至少约50,000道尔顿,例如至少约100,000道尔顿。在一些实例中,前体溶液可以被加热到第一温度以提供具有第一分子量的中间聚酰亚胺聚合物,然后在稍后的时间,可以将中间聚酰亚胺聚合物加热到高于第一温度的第二温度,这可以进一步聚合中间聚酰亚胺聚合物以形成具有高于第一分子量的第二分子量的最终聚酰亚胺聚合物。可以进行额外的中间加热步骤,以在所述中间聚酰亚胺聚合物和最终聚酰亚胺聚合物之间获得各种中间聚合度(例如分子量)。

[0039] 挤出头(诸如图1的建造挤出头20)可以在挤出头内或附近包括用于直接加热前体溶液的加热装置。加热器可以在挤出头内或附近形成加热区,以将聚酰亚胺前体溶液加热至所选择的温度,从而获得所选择的聚酰亚胺分子量。图4是挤出头110的截面侧视图,该挤出头110配置为在从挤出头110挤出时直接加热聚酰亚胺前体溶液。示例性挤出头110包括挤出喷嘴112和导管114,聚酰亚胺前体溶液116通过该导管114进料以从挤出喷嘴112进行分配。挤出头110内的加热器118增加加热区120内前体溶液116的温度。加热区120可以形成在导管114的内部。但是,加热器118可以在不同的位置加热聚酰亚胺前体溶液,例如在进料线122内在挤出头110的上游,或在喷嘴112的出口124处或附近。加热器118可以包括加热元件126或可以紧靠导管114放置的其它可加热结构。加热元件126可以定位在挤出喷嘴112内,以便聚酰亚胺前体溶液116在基本上刚要从挤出头110分配之前被加热。图5示出了通过挤出头110的加热区120沿图4中的线5-5截取的截面。如图5所示,加热器118的加热元件126基本上围绕导管114的整个周边,以便在导管114的基本上整个周边基本均匀地加热其中的聚酰亚胺前体溶液116。

[0040] 图6是配置为在挤出时直接加热聚酰亚胺前体溶液的示例性挤出头130的截面侧视图。挤出头130类似于图4的挤出头110,挤出头130配置为不均匀地加热聚酰亚胺前体。不均匀加热可导致挤出的珠粒具有不均匀的聚合分布。例如,珠粒截面的一部分可以具有比该截面的第二部分更高的聚合(例如平均分子量)。如上所述,聚酰亚胺前体被加热的温度可以决定聚酰亚胺前体化合物的聚合度。因此,在挤出时仅加热一部分聚酰亚胺前体溶液

可导致加热部分具有比非加热部分更高的分子量。

[0041] 挤出头130可以包括挤出喷嘴132和导管134,聚酰亚胺前体溶液136通过导管134进料以从挤出喷嘴132进行分配。挤出头130内的加热器138增加加热区140内前体溶液136的一部分的温度。加热区140可以仅形成在导管134的截面的一部分内,使得仅导管134的该部分内的聚酰亚胺前体溶液被加热。加热器138可以被配置为使得其仅加热导管134中的聚酰亚胺前体溶液136的一侧。加热器138可以包括在导管134的该侧上的加热元件142或其它可加热结构。加热元件142可以定位在挤出喷嘴132内,使得聚酰亚胺前体溶液136在刚要从挤出头130分配之前基本上被加热。图7示出了通过挤出头130的加热区140沿图6中的线7-7截取的截面。如图7所示,加热元件136可以仅位于导管134的周边的一部分处,例如在周边的一侧,使得聚酰亚胺前体溶液136非均匀地仅在设有加热元件136的部分被加热。加热器138可以占据导管134周边的较小部分或较大部分。加热器138可以包括多个加热器,每个加热器在所选择的位置处占据导管周边的局部部分,以便从挤出头130挤出的球粒的部分比其它部分具有更高的聚合度。

[0042] 加热器138可以位于挤出头130内,使得聚酰亚胺前体溶液136的加热部分对应于所得珠粒144的顶部。加热器138可以位于导管134与珠粒144的长顶侧相对应的长边近邻和附近处。通过加热珠粒144的顶部,珠粒144可以具有相对较低数均分子量和相应机械性能(例如相对较低的粘度、机械强度等)的下部分146,和具有相对较高数均分子量和相应机械性能(例如相对较高的粘度、机械强度等)的上部分148。低粘度部分146可以在邻近的珠粒144的表面之间提供更好的润湿,当聚酰亚胺前体化合物聚合时,这可以在珠粒144之间提供更好的粘附性。与整个截面具有类似于低粘度部分146粘度的较低粘度的珠粒相比,珠粒144的高粘度部分148可以为珠粒144提供更好的结构稳定性。高粘度部分148可为将分配在珠粒144顶部的随后挤出珠粒提供相对稳定的支撑。

[0043] 图8示出了为形成制品的聚酰亚胺部分,在基底149上由挤出头130(图6和7)挤出的珠粒144A、144B、144C形成的多层的截面图。例如,第一层150由分配在基底149的顶部的珠粒144A形成,第二层152由分配在第一层150顶部的珠粒144B形成,且第三层154由分配在第二层152顶部的珠粒144C形成。第一层150的珠粒144A的低粘度部分146A包括紧靠基底149的底面156A,而高粘度部分148A包括顶面158A。珠粒144A包括能够跨越低粘度部分144A和高粘度部146A的侧面160A。类似地,第二层152和第三层154的珠粒144B、144C的高粘度部分148B、148C可以分别包括顶表面158B、158C。珠粒144B、144C的低粘度部分146B、146C可以包括分别与第一层150和第二层152的顶面158A、158B紧靠(abut against)的底面156B、156C。珠粒144B、144C可以包括侧面160B、160C。

[0044] 珠粒144较高粘度的上部分148可以提供相对稳定的顶面158。低粘度部分146允许珠粒144的底面156更完全地润湿顶面158并且在邻近的珠粒144(例如珠粒144A和144B)之间提供更多的共形接触。当聚酰亚胺前体化合物聚合时,更好的润湿和共形接触可以促进邻近的珠粒144之间更好的粘合。珠粒144的低粘度下部分146也可以构成珠粒144的大部分厚度(例如垂直厚度),使得邻近的珠粒144的侧面160可以更完全地润湿以在同一层150、152、154中邻近的珠粒144之间提供更好的接触。在一些实例中,低粘度部分146的润湿可允许邻近的珠粒144之间的至少部分混合。珠粒144的低粘度部分146可以是厚度的约50%或更多,例如厚度的至少约60%,例如至少约75%,例如至少约80%,例如至少约80%,例如至

少约85%，例如珠粒144厚度的至少约90%。

[0045] 由珠粒144的低粘度部分146提供的更好的接触和润湿可以在珠粒144之间和层150、152、154之间提供更多的聚酰亚胺前体化合物的分子扩散。同一层150、152、154中和层150、152、154之间的邻近的珠粒144之间的粘合，主要由层150、152、154和邻近的珠粒144之间可能发生的分子扩散量决定。珠粒144的不均匀加热和得到的不均匀粘度可提供更完全的分子扩散，并因此提供珠粒144之间更好的粘合，产生具有更佳机械性能的部件。

[0046] 如上图1所示，挤出系统10可以使用单个建造挤出头20。系统10可以向挤出头20供应聚酰亚胺前体溶液，所述聚酰亚胺前体溶液在单一溶液中包含所有聚酰亚胺前体化合物，这些聚酰亚胺前体化合物被选择以提供结构12的最终聚酰亚胺材料的反应性形成。图9是另一个示例性挤出打印系统170的示意图，其用于通过选择性挤出能够聚合形成聚酰亚胺的聚酰亚胺前体化合物，来在建造室174内在基底176上制造包括聚酰亚胺的结构172。挤出系统170可分别挤出多个聚酰亚胺前体溶液。挤出系统170可以从第一建造挤出头180挤出第一聚酰亚胺前体溶液和从第二建造挤出头182挤出第二聚酰亚胺前体溶液。系统170可以包括用于选择性地分配支撑材料的支撑挤出头184。

[0047] 第一聚酰亚胺前体溶液可以包含在第一溶剂中的第一聚酰亚胺前体化合物，例如在第一溶剂中的第一二酐前体化合物二胺前体化合物，并且第二聚酰亚胺前体溶液可以包含在第二溶剂中的第二聚酰亚胺前体化合物，例如在第二溶剂中的其它二酐前体化合物和二胺前体化合物。第一和第二溶剂可以包括水和脂肪族醇（例如甲醇或乙醇）中的一种或两种。建造挤出头180、182可以经对准以便第一聚酰亚胺前体溶液被分配为第一珠粒186并且第二聚酰亚胺前体溶液被分配为第二珠粒188。第一和第二珠粒186、188可以沿着共同的目标道路分配，使得分配的第一前体溶液珠粒186和第二前体溶液珠粒188时，它们混合形成混合聚酰亚胺前体溶液的反应性建筑材料珠粒190。反应性建筑材料珠粒190中的聚酰亚胺前体化合物可以被聚合，诸如通过加热混合的聚酰亚胺前体溶液。加热可以引发聚酰亚胺前体化合物聚合以形成将构成结构172的聚酰亚胺部分的聚酰亚胺聚合物。加热可以导致从混合的聚酰亚胺前体溶液中除去溶剂。

[0048] 建造挤出头180、182可以是本文描述的任何挤出头或本领域公知的能够挤出第一和第二前体溶液珠粒186和188的任何挤出头。例如，建造挤出头180、182可以具有本文为混合挤出头70和80（图2A和2B）或直接加热挤出头110和130（图4-7）描述的构造的任何一种。

[0049] 挤出头180、182、184可以配置为沿着基底176顶部或先前已经建立在基底176上的先前层的顶部的挤压道路相对于基底176移动。挤出头180、182、184可以被连接到能够在基底176的上方移动的头块192，以沿着所需的道路引导挤出头180、182、184。头块192可以通过挤出头致动器194移动，挤出头致动器194可以根据选定的坐标系（例如笛卡尔坐标系和极坐标系）移动头块192。致动器194可以沿X-方向2、Y-方向4和Z-方向6中的一个或多个移动头块192。X-、Y-和Z-方向2、4、6可以基本上与上文关于图1所定义的相同。挤出头180、182、184可以单独移动，例如通过其自身独立的致动器。

[0050] 建造挤出头180、182两者可以瞄准相同的位置，如图9所示。换言之，当承载挤出头180、182的头块188静止时，第一前体溶液珠粒186将瞄准与第二前体溶液珠粒188相同的目标位置，以便沿着组合目标道路将珠粒186、188组合起来形成反应性建筑材料珠粒190。可替换地，建造挤出头180、182可以独立地瞄准，并且头块192可以移动，使得前体溶液可以沿

着期望的目标道路挤出。

[0051] 图10示出了正被建造挤出头180、182挤出以便珠粒186、188组合并且混合在一起以形成反应性建筑材料珠粒190的前体溶液珠粒186、188的俯视图。前体溶液珠粒186、188可以沿着同一目标道路195挤出以便前体溶液珠粒186、188的前体溶液混合以形成反应性建筑材料珠粒190的混合前体溶液。为形成反应性建筑材料珠粒190的混合前体溶液,前体溶液的挤出速率(例如从挤出头180、182每分钟挤出前体溶液的质量)和前体溶液的粘度等因素可以影响前体溶液的混合。

[0052] 建造挤出头180、182分配前体溶液珠粒186、188以提供一个或多个反应性建筑材料珠粒190。一个或多个珠粒190可以在基底176或者先前沉积的先前层198、200的顶部形成当前前体层196。支撑挤出头184可以分配支撑材料的一个或多个珠粒202以形成一个或多个支撑结构204,以支撑建筑材料层196、198、200的突出部分206。完成结构172之后,例如已经沉积了所有的建筑材料层,可以除去支撑结构204,诸如通过使用溶剂溶解,以便在结构172中仅保留建筑材料层。

[0053] 系统170可以包括用于将材料分配到挤出头180、182、184的分配装置。图9中示出的系统170包括用于将第一聚酰亚胺前体溶液(例如具有二酐前体化合物或二胺前体化合物的溶液)分配至第一建造挤出头180的第一分配器208。系统170可以包括用于将第二聚酰亚胺前体溶液(例如第一前体溶液中不存在的二酐和二胺前体化合物的任一种的溶液)分配到第二建造挤出头182的第二分配器210。系统170可以包括用于将支撑材料分配支撑挤出头184的支撑材料分配器212。分配器208、210、212可以包括用于存储被分配的流体的储存器。分配器208、210、212可以包括用于将流体从储存器移动到相应的挤出头180、182、184的泵或其它流体移动装置。被分配的流体可以通过柔性导管214、216、218进料,例如柔性配管和管道,以适应挤出头180、182、184的运动。

[0054] 通过将第一聚酰亚胺前体溶液的打印和第二聚酰亚胺前体溶液的打印分开,例如分别从第一和第二挤出头180、182打印,系统170可以更容易控制第一和第二聚酰亚胺前体溶液的浓度。这些浓度的控制可以控制形成反应性建筑材料珠粒190的所得混合聚酰亚胺前体溶液的组成,反过来,可以提供对通过使第一和第二聚酰亚胺前体化合物反应形成的最终聚酰亚胺聚合物的材料性质的更多控制。对最终聚酰亚胺聚合物的组成的控制可以在一定程序上控制包括聚酰亚胺的结构172的一种或多种物理性质。通过控制第一前体溶液珠粒186中的第一聚酰亚胺前体(例如二酐前体化合物)的浓度以及第二前体溶液珠粒188中的第二聚酰亚胺前体(例如二胺前体化合物)的浓度,可以控制反应性建筑材料珠粒190中第一聚酰亚胺前体化合物相对于第二聚酰亚胺前体化合物的摩尔比。可以控制挤出到目标道路上的前体溶液珠粒186、188的体积。反应性建筑材料珠粒190中第一和第二前体的摩尔比的变化可以控制所得结构172的材料性质,包括但不限于最终分子量、具有反应性官能团的最终聚合物和包括弯曲性能、拉伸性能和冲击性能的机械性能。

[0055] 图9中示出的系统170的其余部分可以基本相同于图1中示出的挤出系统10。可以使用环境控制系统来控制建造室174中的环境,诸如使用加热器220和温度传感器222来控制温度,并且使用压力控制系统224和压力传感器226来控制压力。可以提供一个或多个处理控制器228来控制系统170的一个或多个组件(诸如致动器194、分配器208、210、212、挤出头180、182、184、加热器220和压力控制系统224)的操作。

[0056] 图11和图12是为制造聚酰亚胺部件而材料挤出一种或多种反应性聚酰亚胺前体溶液的方法的流程图。图11是挤出包含聚酰亚胺前体化合物以制造包括聚酰亚胺的结构12的示例性方法250的流程图。图12是挤出多个反应性聚酰亚胺前体溶液以制造包括聚酰亚胺的结构172的示例性方法260的流程图。在适合时,将通过参照系统10和170并且通过参照参考图2A、图2B、图3A、图3B和图4-图8描述的示例性挤出头和珠粒来描述方法250、260。然而,相对于图1、图2A、图2B、图3A、图3B和图4-图9示出的具体结构和上述对方法方法的描述意在仅用于说明性目的,并且不意味着限制方法260。

[0057] 图11的方法250可以包括在254选择性地将聚酰亚胺前体溶液的一个或多个珠粒32选择性的挤出到基底16上。聚酰亚胺前体溶液可以包含二酐前体化合物、二胺前体化合物和二酐前体化合物与二胺前体化合物的反应产物中的至少一种。可以通过建造挤出头20挤出聚酰亚胺前体溶液,可以由第一分配器46以受控的方式将聚酰亚胺前体溶液进料到建造挤出头20。

[0058] 在将聚酰亚胺前体溶液挤出为一个或多个珠粒32之后,例如形成第一层36,在256中,可以加热所挤出的珠粒32以引发珠粒32的前体溶液中的聚酰亚胺前体化合物的聚合。加热(步骤256)可以从所挤出的珠粒32的溶液中蒸发溶剂。可以发生二酐前体化合物和二胺前体化合物的聚合以形成结构12的至少一部分,诸如第一聚酰亚胺部分层。

[0059] 在将聚酰亚胺前体溶液挤出为珠粒32(步骤254)之前,方法250可以包括在252,制备将要挤出的聚酰亚胺前体溶液。在一些实例中,可以通过三种方法中的一种来制备聚酰亚胺前体溶液。一种制备聚酰亚胺前体溶液方法(步骤252)可以包括在仲胺或叔胺的存在下将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于水中以提供水基聚酰亚胺前体溶液。将前体化合物溶解于水中可以包括首先水回流温度(例如至少约140℃)下将二酐前体化合物和仲胺或叔胺溶解于水中,这可以在压力下进行。二酐前体化合物可以被研磨成细颗粒,例如粒径为100微米或更小的颗粒,以优化溶解。二酐前体化合物溶解后,可将二胺前体化合物(如间苯二胺)加入混合物中并溶解于水中。可以相对于二酐前体为基本等摩尔的量加入二胺前体化合物。可以将水-二酐-二胺溶液保持在水回流温度下一段时间以提供二酐前体化合物和二胺前体化合物之间的选定反应水平,从而提供可以在步骤254中挤出的聚酰亚胺前体溶液。可以将水-二酐-二胺溶液在水回流温度(例如140℃)下保持至少约1小时(诸如至少约2小时)以提供前体化合物之间的选定反应,从而提供用行挤出254的选定聚酰亚胺前体溶液。可以任选地向二酐前体化合物和二胺前体化合物的溶解混合物中加入邻苯二甲酸酐等链终止剂。仲胺或叔胺可以包含二甲基乙醇胺和三甲胺中的至少一种。

[0060] 聚酰亚胺前体溶液的第二种方法(步骤252)可以包括将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于脂肪族醇中以提供醇类聚酰亚胺前体溶液(alcohol-based polyimide precursor solution)。将前体化合物溶解于脂肪族醇中可以包括,首先在醇回流温度(例如至少100℃)下将二酐前体化合物溶解于脂肪族醇中,这可以在压力下进行。二酐前体化合物可以被研磨成细颗粒,例如粒径为100微米或更小的颗粒,以优化溶解。二酐前体化合物在醇溶解后,可将二胺前体化合物加入到混合物中并溶于脂肪族醇。二胺前体化合物可以相对于二酐前体化合物以等摩尔比加入。可以将醇-二酐-二胺溶液保持在醇回流温度下一段时间以提供二酐前体化合物和二胺前体化合物之间的选定反应水平,从而提供可以在步骤254中挤出的流体聚酰亚胺前体。可以将醇-二酐-二胺溶液在醇回流温度(例如至少

100℃)下保持至少约1小时(诸如至少约2小时)以提供前体化合物之间的选定反应,从而提供用于挤出254的选定聚酰亚胺前体溶液。脂肪族醇可以包含甲醇和乙醇中的至少一种。可以任选地向二酐前体化合物和二胺前体化合物的溶解浴中加入链终止剂如邻苯二甲酸酐。任选地,可以将二酐前体化合物和二胺前体化合物的醇溶解混合物(例如醇类聚酰亚胺前体溶液)中加入仲胺或叔胺,以提供水可稀释性聚酰亚胺前体溶液。仲胺或叔胺可以包含二甲基乙醇胺和三甲胺中的至少一种。

[0061] 制备聚酰亚胺前体溶液的第三种方法(步骤252)可以包括将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于水和脂肪族醇的混合物中,以提供前体溶液。将前体化合物溶解于水-醇混合物中可以包括,首先在包含脂肪族醇和50wt.%以下水的混合物的回流温度(例如至少100℃)下将二酐前体化合物溶解于该混合物中,这可以在压力下进行。二酐前体化合物可以被研磨成细颗粒,例如粒径为100微米或更小的颗粒,以优化溶解。在将二酐前体化合物溶解于醇-水混合物中之后,可以向混合物中加入二胺前体化合物并且溶解于醇-水混合物中。二胺前体化合物可以相对于二酐前体化合物以基本等摩尔比加入。可以将醇-水-二酐-二胺溶液在混合物回流温度下保持一段时间以提供二酐和二胺前体化合物之间的选定反应水平,从而提供能够在步骤254中挤出的液体聚酰亚胺前体。可以将醇-水-二酐-二胺溶液在混合物回流温度(例如100℃)下保持至少约1小时(诸如至少约2小时),以提供前体化合物之间的选定反应,从而提供用于挤出254的选定聚酰亚胺前体溶液。冷却到室温后(例如约23℃),聚酰亚胺前体溶液分为两部分,水部分和醇部分。通过在低于配方中所使用的脂肪族醇的沸点以下的温度下加热可以将所述部分转化回均匀的溶液。脂肪族醇包括甲醇和乙醇中的至少一种。可以任选地向二酐前体化合物和二胺前体化合物的溶解浴中加入链终止剂诸如邻苯二甲酸酐。

[0062] 图12的方法260可以包括,在264中,诸如使用第一建造挤出头180,沿着对应于在基底176上包括聚酰亚胺的结构172的部分的选定目标道路,选择性地挤出第一聚酰亚胺前体溶液的第一珠粒186,例如包含在第一溶剂中的二酐前体化合物。方法260还包括,在266中,诸如使用第二建造挤出头182,沿着基底176上的选定目标道路,选择性地挤出第二聚酰亚胺前体溶液的第二珠粒188,例如包含在第二溶剂中的二胺前体化合物。例如,可以通过挤出头182、184进行第一和第二聚酰亚胺前体溶液的挤出(步骤264和266)。

[0063] 第一和第二珠粒186、188可以组合并且混合以沿着基底176上的选定目标道路形成反应性建筑材料珠粒190。可以以任何顺序挤出前体溶液珠粒186、188,例如,可以首先挤出第一前体溶液珠粒186,随后挤出第二前体溶液珠粒188,或反之亦然,或者可以在基本同一时间挤出第一和第二前体溶液珠粒186、188。

[0064] 挤出第一和第二聚酰亚胺前体溶液以形成反应性建筑材料珠粒190之后,方法260可以包括,在268中,加热所述一个或多个珠粒190以引发反应性建筑材料珠粒190中的前体化合物的聚合成聚酰亚胺,从而形成包括聚酰亚胺的结构172。加热268可以从反应性建筑材料珠粒190中去除第一和第二溶剂(它们可以是相同或不同的溶剂)。

[0065] 第一聚酰亚胺前体溶液可以包含第一浓度的二酐前体化合物并且第二聚酰亚胺前体溶液包含第二浓度的二胺前体化合物。可以选择并且控制第一和第二浓度以提供所打印部件的选定材料性质。例如,可以控制第一聚酰亚胺前体溶液中二酐前体化合物相比于第二聚酰亚胺前体溶液中的二胺前体化合物的相对浓度,从而控制所得到的结构172的性

质,包括但不限于最终分子量、最终聚合物的反应性官能团以及包括弯曲、拉伸和冲击强度的机械性能。

[0066] 在选择性地挤出第一和第二聚酰亚胺前体溶液(步骤264和步骤266)之前,方法260可以包括,在262A中,制造要形成第一前体溶液珠粒186的第一聚酰亚胺前体溶液,以及在262B中,制备要形成第二前体溶液珠粒188的第二聚酰亚胺前体溶液。制备聚酰亚胺前体溶液可以包括选择第一前体溶液中二酐前体化合物相对于第二前体溶液中二胺前体化合物的摩尔浓度选定比,或相对于第二前体溶液珠粒188体积的第一前体溶液珠粒186的体积,或两者,以提供反应性建筑材料珠粒190中聚酰亚胺前体化合物的选定摩尔浓度比,从而提供包括聚酰亚胺的最终结构172的预定物理性能。

[0067] 可以通过类似于前文用于制备单一聚酰亚胺前体溶液方法250中步骤252所描述的那些的过程,制备第一和第二聚酰亚胺前体溶液(在步骤262A和262B)。例如,可以通过将二酐前体化合物溶解于第一溶剂(诸如水、脂肪族醇、以及水和脂肪族醇的混合物中的一种或多种)中,并且将溶剂和二酐前体化合物加热到回流温度,例如对于醇溶剂或醇与水混合物为约100℃,或对于水溶剂为约140℃,直到二酐前体化合物溶解完全,从而制备二酐前体化合物的第一聚酰亚胺前体溶液(步骤262A)。类似地,可以将二胺前体化合物溶解于第二溶剂(可以与第一溶剂相同或不同),诸如水、脂肪族醇、以及水和脂肪族醇的混合物中的一种或多种,并且将溶剂和二胺前体化合物加热到回流温度,例如对于醇溶剂或醇与水混合物为约100℃,或对于水溶剂为约140℃,直到二胺前体化合物溶解完全,从而制备二胺前体化合物的第二聚酰亚胺前体溶液(步骤262B)。可以向前体溶液中加入仲胺或叔胺,诸如二甲基乙醇胺和三甲胺中的至少一种,例如以使前体化合物溶解于水或以将醇-溶剂溶液转化为水可稀释性溶剂。任选地,可以向前体溶液中的一者或两者中加入链终止剂,诸如邻苯二甲酸酐。

[0068] 方法250、260中的一个或多个建筑材料珠粒32、186、188、190可以沿着与正被建造的结构12、172的截面的材料相对应的所选择的目标道路被挤出。目标道路可以对应于结构12、172的特定像素。可以根据3D CAD数据来识别目标道路。3D CAD数据可用于控制构建挤出头20、180、182的指向,以沿着期望的目标道路挤出前体溶液。CAD数据可以包括对应于最终结构12、172的截面中的材料位置而准备的CAD数据。

[0069] 加热(步骤256、268)第一挤出结构(诸如挤出层36、186、188、190)的温度可以取决于诸如所需的聚合度等因素。可以选择步骤256、268中的加热温度以获得聚合的前体化合物的选定分子量。珠粒32、190在步骤256、268中可以被加热到足以使前体化合物基本上完全聚合的温度,例如以获得至少约1,000道尔顿的数均分子量,诸如至少约5,000道尔顿,例如至少约10,000道尔顿,例如至少约50,000道尔顿,例如至少约100,000,如150,000道尔顿或更高。在一些实例中,步骤256、268中的加热温度为至少约250℃,诸如至少约300℃。可以根据结构12、172的选定的最终分子量来选择加热256、268的温度和持续时间。较高的温度将倾向于产生更高的分子量和更快的聚合。较长的加热时间也倾向于产生更高的分子量。

[0070] 加热步骤256、268可以将珠粒32、190加热到会将聚酰亚胺前体化合物部分地聚合到足以为随后的打印层提供支撑的状态(有时称为B阶段聚合物)的第一温度。在一些实例中,B阶段聚酰亚胺聚合物可具有约2,000道尔顿至约20,000道尔顿的中等数均分子量。在一些实例中,可以通过加热至约50℃至约150℃(例如约60℃至约120℃)的中间温度以达到

B阶段聚酰亚胺聚合物。在将结构12、172的所有珠粒32、190挤出并聚合为B阶段聚合物之后,可以将B阶段结构12、172加热到比第一温度高的第二温度以实现比B阶段聚合更高的最终聚合,例如具有的最终数均分子量为至少约1,000道尔顿,诸如至少约5,000道尔顿,例如至少约10,000道尔顿,例如至少约50,000道尔顿,例如至少约100,000,如150,000道尔顿或更高。将B阶段结构12、172聚合到最终聚合的温度可以为至少约250℃,诸如约250℃至约500℃,例如至少约至约300℃,诸如约300℃至约450℃。

[0071] 将珠粒32、190加热到第一中间温度在提供用于层的B阶段聚合物,随后将完整结构12、172加热到第二最终温度以进行最终聚合,这能够允许邻近的挤出层34、36、38、196、198、200之间的交联和/或分子扩散。例如,第二层38、200可以被挤出到B阶段第一挤出层36、198上。然后,包含液体聚酰亚胺前体溶液的第二挤出层38、200可以与第一挤出层36、198的B阶段聚合物至少部分地互混,并且可以将第二挤出层38、200加热到中间温度以B阶段化第二挤出层38、200。由于液体前体溶液或B阶段聚合物的粘度较低,聚酰亚胺前体化合物的分子可以从第二挤出层38、200的珠粒扩散到第一挤出层36、198且反之亦然。随着第二挤出层38、200被加热到中间温度并且聚合成B阶段聚合物,聚合物链可以跨越第一挤出层36、198和第二挤出层38、200之间的边界生长,以在B阶段层36和38或层198和200之间提供至少部分交联。B阶段层36和38或层198和200可以部分地混合(例如因为B阶段聚合物仍然可以允许一些流体流动或扩散,或两者)。然后,当将整个结构12、172(或多个打印层)加热至最终聚合温度时,跨越层边界的交联可以继续。跨越层边界的交联或扩散或两者可以为部件产生一个或多个更强的层间强度,更好的整体部件强度和更高的部件密度,因为部分地减少了邻近的层之间的空隙空间。

[0072] 加热256、268可以通过可以合理地应用于前体化合物的打印层的任何加热器或加热方法进行,包括但不限于红外(IR)加热、激光加热、向建造室14、174中注入热气体(例如热氮气或热氩气)、或加热基底16、176(例如使用加热线圈或热交换器)。加热256、268的至少一部分可以通过加热装置来执行,该加热装置在前体溶液被挤出的同时直接加热聚酰亚胺前体溶液,例如使用加热器118或138(图4和图6)以在挤出头110或130内直接加热聚酰亚胺前体溶液。直接加热256、268可以是聚酰亚胺前体溶液的非均匀几何加热,这可以导致挤出聚酰亚胺前体溶液的不均匀聚合和粘度分布,例如作为具有低粘度部分146和高粘度部分148的珠粒144(图6和图8)。

[0073] 挤出一种或多种聚酰亚胺前体溶液的步骤(步骤254和264)以及加热珠粒32、190以聚合聚酰亚胺前体化合物的步骤(步骤256和268)可以根据需要重复多次以建造结构12、172,例如以逐层方式,以便构建多层结构12、172。例如,可以沿着对应于结构12、172的第一挤出36、198的目标道路选择性地挤出一个或多个珠粒32、186、188、190以在基底16、176上形成第一层36、198(步骤254、264)。可以加热挤出的第一层36、198(步骤256、268)以引发或继续第一聚酰亚胺前体化合物(二酐前体化合物)和第二聚酰亚胺前体(例如二胺前体化合物)各自的聚合或第一聚酰亚胺前体化合物和第二聚酰亚胺前体的反应产物的聚合。可以在珠粒32、190挤出之后加热打印的挤出层36、188(步骤256、268),或者随着珠粒32、190挤出的同时连续进行加热256、268以形成挤出的第一层36、198,以便聚酰亚胺前体化合物的聚合可以在一个或多个珠粒32被挤出时能够继续进行。聚酰亚胺前体溶液可以被制备或挤出或部分聚合成具有至少一部分珠粒32、190的较高粘度的状态,例如在B阶段状态,使得珠

粒32、190具有足够的结构完整性来支撑自身和随后挤出在第一层36、198顶部的任何层。对于这种B阶段状态聚酰亚胺前体溶液,加热步骤256、268可以在结构12、172的所有层已经挤出之后进行或在选定数量的层被挤出之后在一个或多个中间阶段进行。

[0074] 在打印并且加热第一挤出层36、198之后,可以沿着对应于第二挤出层38、200的目标道路选择性地挤出一种或多种聚酰亚胺前体溶液的一个或多个附加珠粒32、190以在第一挤出层36、198顶部形成第二挤出层38、200(重复步骤254、264)。可以相同于第一挤出层36、198的方式加热第二挤出层38、200(重复步骤256、268)。加热(步骤256、268)可以在挤出步骤254、264之后进行,或者在层36、38、198、200被挤出时基本连续地加热建造室14、174(例如重复步骤254、264)。可以挤出连续层,直到包括聚酰亚胺的结构12、172完成。例如,可以对第三层34、196、第四层、第五层、第六层等重复这些挤出步骤直到完全形成了结构12、172。可以与任何层34、36、38、196、198、200一起打印支撑结构42、204,以为随后的打印层提供支撑。如果打印单层结构12、172,则不需要重复步骤254、364和256、358,从而形成单层结构12、172。

[0075] 通过重复步骤254、264和256、268形成的包括聚酰亚胺的结构12、172可以在部件中产生由挤出珠粒之间的间隙导致的一些孔隙(孔隙率,多孔性,porosity),类似于在图3B的示例中所示的珠粒96之间的孔隙106。因此,方法250、260可以可选地包括,在完成所有重复步骤254、264和256、268之后,在258或270中,将填料聚酰亚胺前体溶液吸收到包括聚酰亚胺的结构12、172的孔隙106中。填料聚酰亚胺前体溶液的一种或多种聚酰亚胺前体可以包含二酐前体化合物、二胺前体化合物、以及二酐前体化合物与二胺前体化合物的反应产物中的至少一种。填料聚酰亚胺前体溶液可以被配置为具有基本上足够低的粘度,以允许基本上被吸收到结构12、172内的孔隙106中。可以通过将结构12、172的至少一部分浸入到填料聚酰亚胺前体溶液的浴中足以达到被吸收到孔隙106中期望水平的一段时间,以将低粘度填料聚酰亚胺前体溶液吸收到结构12、172的孔隙106中。

[0076] 将填料聚酰亚胺前体溶液吸收到结构12、172的孔隙106中之后,方法250和260可以包括,在259或272中,加热包括聚酰亚胺的结构12、172以引发孔隙106中填料聚酰亚胺前体溶液的聚酰亚胺前体化合物聚合,以在孔隙106内形成聚酰亚胺聚合物,这可以增加包含聚酰亚胺的结构12、172的总体密度。

[0077] 本文所述的方法(诸如图11的方法250或图12的方法260)可以允许相对高分子量的聚酰亚胺聚合物(诸如聚酰亚胺聚合物)的材料挤出增材制造。这些聚合物通常具有过高的分子量并因此过高的粘度,因而在它们聚合时难以被有效地挤出。聚酰亚胺也具有过高的分子量而难以放入溶液中并挤出。本文描述的方法允许使用材料挤出方法而快速原型聚酰亚胺。

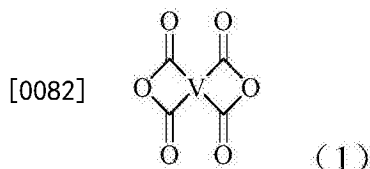
[0078] 以上相对于图1-图10描述的挤出打印系统以及以上相对于图11和图12描述的方法可以使用以下打印材料来进行。

[0079] 如上所述,本文所述的系统和方法提供了聚酰亚胺部件的材料挤出增材制造。所述系统和方法可以使用的聚酰亚胺前体化合物可以溶解于除了苛性有机溶剂之外的溶剂中以增溶聚酰亚胺。例如,本文描述的系统和方法可以通过材料挤出形成高品质的聚酰亚胺聚合物,而无需使用诸如四氢呋喃、氯化溶剂(如二氯甲烷、氯仿和二氯苯)等溶剂以及沸点>150℃的溶剂(诸如N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺)。优选水和醇(诸如

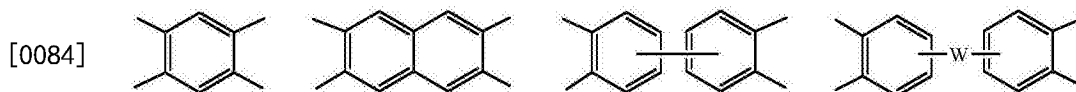
甲醇和乙醇)等溶剂。

[0080] 聚酰亚胺材料可以由一种或多种聚酰亚胺前体溶液形成。所述聚酰亚胺前体溶液可以包含溶解于溶剂中的二酐前体化合物和二胺前体化合物,或二酐前体化合物和二胺前体化合物的反应产物。二酐前体化合物可以溶解于第一溶剂中以形成第一聚酰亚胺前体溶液并且二胺前体化合物可以溶解于第二溶剂(其可以与第一溶剂相同或不同)中以形成第二聚酰亚胺前体溶液,其中第一和第二前体溶液可以在某些点混合在一起以形成包含该两者前体化合物的溶液。还可以向前体溶液中添加胺,这可以允许有效地将前体化合物溶解于温和溶剂,诸如水、C₁₋₆醇、和C₁₋₆醇与水的混合物中的一种或多种。可以在不存在链终止剂的情况下形成由聚酰亚胺前体溶液形成的聚酰亚胺,这允许获得高分子量的聚酰亚胺。可以存在其它组分,诸如交联剂、颗粒填料等。所述方法不仅用于层和涂层,而且用于形成复合材料。

[0081] 二酐前体化合物可以包括取代的或未取代的C₄₋₄₀二酐。在一些实例中,二酐前体化合物可以具有式(1)

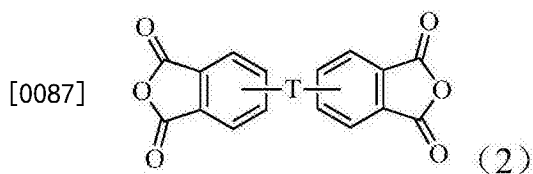


[0083] 其中V是取代的或未取代的四价C₄₋₄₀烃基,例如取代的或未取代的C₆₋₂₀芳香族烃基、取代的或未取代的直链或支链饱和或不饱和C₂₋₂₀脂肪族基团、或取代的或未取代的C₄₋₈亚环烷基或其卤代衍生物,特别是取代的或未取代的C₆₋₂₀芳香族烃基。示例性的芳香族烃基包括但不限于下列式中的任何一种

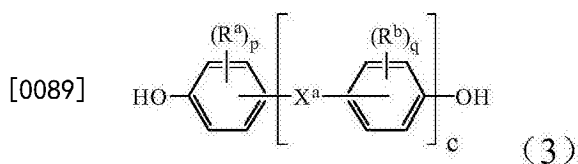


[0085] 其中W是-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、-C_yH_{2y}- (其中y是从1到5的整数)或其卤代衍生物(其包括全氟亚烷基)或如在以下式(2)中描述的式T的基团。

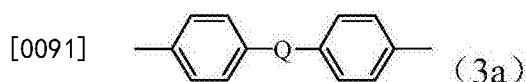
[0086] 聚酰亚胺可以包括聚醚酰亚胺。聚醚酰亚胺通过式(2)的芳香族双(醚酐)的反应来制备



[0088] 其中T为-O-或式-O-Z-O-的基团,其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键处于3,3'、3,4'、4,3'或4,4'位置。式(2)的-O-Z-O-中的基团Z还可以是取代的或未取代的二价有机基团,并且可以是任选地取代有1至6个C₁₋₈烷基、1至8个卤原子或它们的组合的芳香族C₆₋₂₄单环或多环部分,条件是不超过Z的价数。示例性的基团Z衍生自式(3)的二羟基化合物



[0090] 其中 R^a 和 R^b 可以相同或不同并且为卤素原子或一价 C_{1-6} 烷基,例如; p 和 q 各自独立地为0至4的整数; c 为0至4;并且 X^a 是连接羟基取代的芳香族基团的桥连基团,其中桥链基团和每个 C_6 亚芳基的羟基取代基在 C_6 亚芳基上彼此处于邻、间或对位(特别是对位)布置。桥连基团 X^a 可以是单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(O)-$ 或 C_{1-18} 有机桥连基团。 C_{1-18} 有机桥连基团可以是环状或非环状的、芳香族的或非芳香族的,并且可以进一步包含杂原子,例如卤素、氧、氮、硫、硅和磷中的一个或多个。 C_{1-18} 有机基团可以经布置以便与其连接的 C_6 亚芳基各自连接到 C_{1-18} 有机桥连基团的同一亚烷基碳或不同的碳。基团Z的具体实例是式(3a)的二价基团



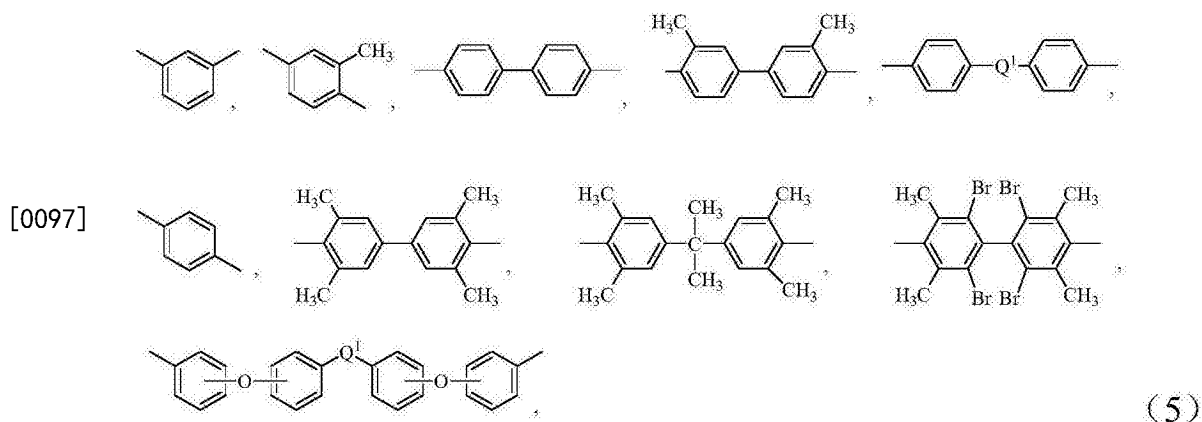
[0092] 其中Q是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 或 $-C_yH_{2y}-$ (其中y是从1到5的整数)或其卤代衍生物(包括全氟亚烷基)。在具体的实施方式中,Z衍生自双酚A,使得式(3a)中的Q是2,2'-异亚丙基。

[0093] 双(酐)的实例包括但不限于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)二苯砷二酐;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)二苯醚二酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐;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)二苯砷二酐;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;和4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯砷二酐,以及它们的各种组合。

[0094] 在一些实例中,二胺前体化合物可以包含具有通式(4)的二胺



[0096] 其中R是取代的或未取代的二价 C_{1-20} 烃基,诸如取代的或未取代的 C_{6-20} 芳香族烃基或其卤代衍生物、取代的或未取代的直链或支链的饱和或不饱和 C_{2-20} 亚烷基或其卤代衍生物、取代的或未取代的 C_{3-8} 亚环烷基或其卤代衍生物,特别是式(5)的二价基团中的一种

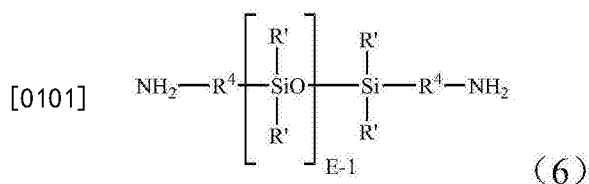


[0098] 其中 Q^1 是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-C_yH_{2y}-$ (其中y是从1到5的整数)或其卤代衍生物(其包括全氟亚烷基)或 $-(C_6H_{10})_z-$ (其中z是从1到4的整数)。在一些实例中,R是间亚

苯基、对亚苯基或4,4'-二亚苯基砜。在一些实施方式中,没有R基团含有砜基团。在另一实施方式中,至少10mol%的R基团含有砜基团。例如10至80wt.%的R基团含有砜基团,特别是4,4'-二亚苯基砜基团。

[0099] 有机二胺的实例包括但不限于乙二胺、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-环己烷二胺、双-(4-氨基环己基)甲烷、间亚苯基二胺、对亚苯基二胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、间-亚二甲苯基二胺、对亚二甲苯基二胺、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-亚苯基二胺、二氨基联苯、3,3'-二甲基二氨基联苯、3,3'-二甲氧基二氨基联苯、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-邻氨基戊基)苯、1,3-二氨基-4-异丙基苯、双(4-氨基苯基)硫醚和双(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,有机二胺是间亚苯基二胺、对亚苯基二胺、4,4'-磺酰基二苯胺或包括前述的一个或多个的组合。

[0100] 在一些实施方式中,式(1)或(2)的一种或多种芳香族二酐前体化合物可以与包含如上所述的有机二胺(4)或者二胺混合物、以及式(6)的聚硅氧烷二胺的二胺前体化合物反应,



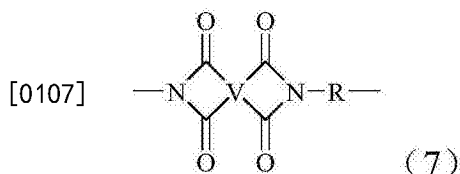
[0102] 其中每个R'独立地为C₁₋₁₃一价烃基。例如,每个R'可以独立地为C₁₋₁₃烷基、C₁₋₁₃烷氧基、C₂₋₁₃烯基、C₂₋₁₃烯氧基、C₃₋₆环烷基、C₃₋₆环烷氧基、C₆₋₁₄芳基、C₆₋₁₀芳氧基、C₇₋₁₃芳基烷基、C₇₋₁₃芳基烷氧基、C₇₋₁₃烷基芳基或C₇₋₁₃烷基芳氧基。上述基团可以被氟、氯、溴、或碘、或者包含前述的至少一种的组合完全或部分卤化。在一些实例中,不存在卤素。前述R'基团的组合可以被用于同一共聚物中。在一些实例中,聚硅氧烷二胺包含具有最小的烃含量的R'基团,例如甲基。

[0103] 式(6)中的E具有5至100的平均值,并且每个R⁴独立地为C₂-C₂₀烃,特别是C₂-C₂₀亚芳基、亚烷基或亚芳基亚烷基。在一些实例中,R⁴是C₂-C₂₀烷基,具体地C₂-C₂₀烷基诸如亚苯基并且E具有5至100、5至75、5至60、5至15或15至40的平均值。制造式(6)的聚硅氧烷二胺的程序在本领域中是众所周知的。

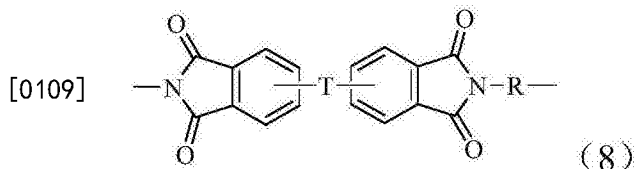
[0104] 二胺组分可以含有10至90摩尔百分比(mol%)或20至50mol%或25至40mol%聚硅氧烷二胺(5)和10至90mol%或50至80mol%或60至75mol%二胺(4)。二胺组分在与二酐反应之前可以进行物理混合,由此形成基本无规共聚物。通过(4)和(6)与芳香族双(醚酐)(1)或(2)的选择性反应可以形成嵌段或交替共聚物,以制备随后在一起反应的聚酰亚胺嵌段。因此,聚酰亚胺-硅氧烷共聚物可以是嵌段、无规或接枝共聚物。

[0105] 可以制备用于挤出的聚酰亚胺前体溶液以形成聚酰亚胺部件。例如,图1的示例性挤出系统10和图11的示例性方法250中的挤出珠粒32可以包含聚酰亚胺前体溶液。聚酰亚胺前体溶液可以包含聚酰亚胺预聚物和溶剂,诸如包含C₁₋₆醇的溶剂。聚酰亚胺前体溶液还可以包括胺以有效地将聚酰亚胺预聚物溶解于醇溶剂,醇溶剂和水的混合物,或水中。

[0106] 聚酰亚胺前体溶液中的聚酰亚胺预聚物可以是上述二酐前体化合物和二胺前体化合物的反应产物,诸如取代的或未取代的C₄₋₄₀二酐和取代的或未取代的二价C₁₋₂₀二胺的反应产物。聚酰亚胺前体可以包含多于1(例如10至1000或10至500)个式(7)的结构单元

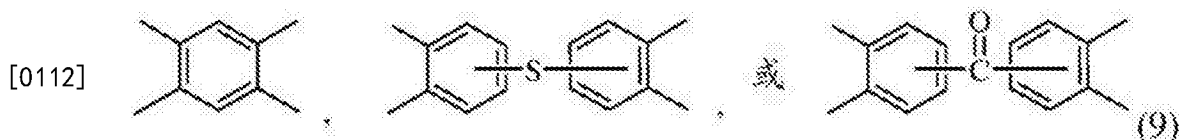


[0108] 其中每个V相同或不同并且如式(1)中的描述,并且每个R相同或不同且如式(4)中的定义。聚酰亚胺可以包含多于1(例如10至1000或10至500)个式(8)的结构单元



[0110] 其中每个T相同或不同且如式(2)中的描述,并且每个R相同或不同且如式(4)中的描述,优选为间亚苯基或对亚苯基。

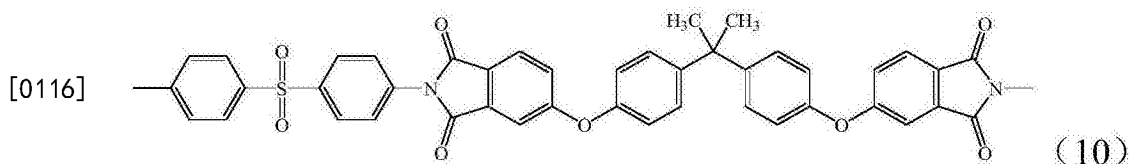
[0111] 聚酰亚胺还可以任选地包含多达10mol%,多达5mol%或多达2mol%的式(8)的单元,其中T是式(9)的接头,



[0113] 在一些实施方式中,不存在其中R为这些式的单元。

[0114] 在一些实例中,在式(1)中,R是间亚苯基或对亚苯基且T是-O-Z-O-,其中Z是式(3a)的二价基团。可替换地,R是间亚苯基或对亚苯基且T是-O-Z-O-,其中Z是式(3a)的二价基团并且Q是2,2-异亚丙基。

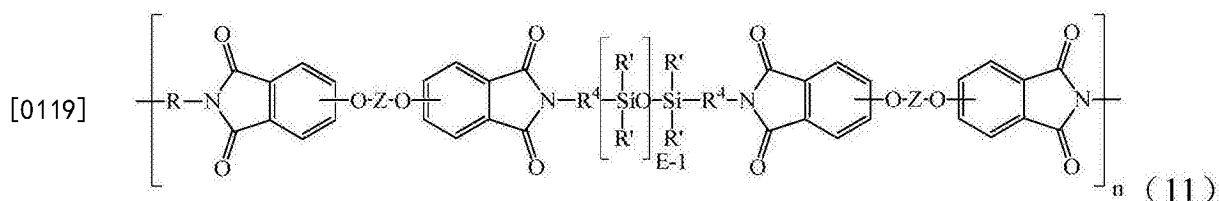
[0115] 在一些实例中,聚酰亚胺可以是聚酰亚胺砜。例如,聚酰亚胺可以包含酰亚胺单元,其中至少10摩尔%,例如10至90摩尔%,10至80摩尔%,20至70摩尔%或20至60摩尔%的R基团包括砜基团。例如,R可以是4,4'-二亚苯基砜并且Z可以是4,4'-二亚苯基异亚丙基,得到式(10)的单元。



[0117] 在另一些实施方式中,聚酰亚胺可以是聚酰亚胺-硅氧烷嵌段或接枝共聚物。嵌段聚酰亚胺-硅氧烷共聚物在聚合物主链中包含酰亚胺单元和硅氧烷嵌段。嵌段聚酰亚胺-硅氧烷共聚物在聚合物主链中包含酰亚胺单元和硅氧烷嵌段。酰亚胺或酰亚胺

单元和硅氧烷嵌段可以以无规顺序、作为嵌段(即AABB)、交替(即ABAB)或其组合而存在。接枝共聚物是非线性共聚物,其包含连接到包含酰亚胺或醚酰亚胺嵌段的直链或支链聚合物主链的硅氧烷嵌段。

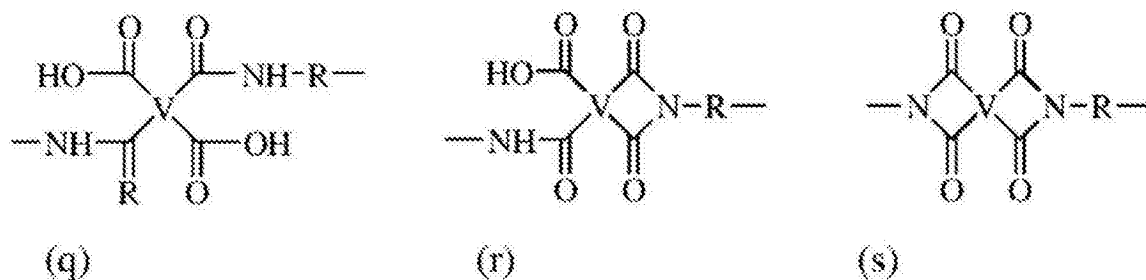
[0118] 在一些实例中,聚醚酰亚胺-硅氧烷具有式(11)的单元



[0120] 其中,硅氧烷的R'、R⁴和E如式(6)中所述,R如式(4)中所述,Z如式(2)中所述且n为从5至100的整数。在具体的实施方式中,醚酰亚胺的R是亚苯基,Z是双酚A的残基,R⁴是正亚丙基,E是2至50、5至30或10至40,n是5至100并且硅氧烷的每个R'是甲基。在一些实例中,基于聚醚酰亚胺-硅氧烷的总重量,聚醚酰亚胺-硅氧烷包括10至50重量%,10至40重量%或20至35重量%的聚硅氧烷单元。

[0121] 聚酰亚胺预聚物可以包含式q和r的部分反应的单元至式s的完全反应的单元。

[0122]



[0123] 其中V和R如前文的定义。聚酰亚胺预聚物含有至少一个单元(q)、0或1或多个单元(r)、和0或1或多个单元(s),例如1至200或1至100个单元q、0至200或0至100个单元(r)、或0至200或0至100个单元(s)。使用以下关系式可以确定聚酰亚胺预聚物的酰亚胺化值,

[0124]
$$(2s+r) / (2q+2r+2s)$$

[0125] 其中q、r和s分别代表单元(q)、(r)和(s)的数目。在一些实施方式中,聚酰亚胺预聚物的酰亚胺化值小于或等于0.2,小于或等于0.15,或小于或等于0.1。在一些实施方式中,聚酰亚胺预聚物的酰亚胺化值大于0.2,例如大于0.25,大于0.3,或大于0.5,条件是保持了聚酰亚胺预聚物的所需溶解性。每种类型的单元数目可以通过光谱方法确定,例如FT-IR。

[0126] 聚酰亚胺前体溶液可以进一步包括胺。胺可以包含仲胺、叔胺或包含前述中至少一种的组合。在一些实施方式中,受优选包含叔胺。胺可以经选择以便少于或等于0.5克的胺有效地将1克聚酰亚胺预聚物溶解在去离子水中。

[0127] 在一些实施方式中,胺是式(12)的仲胺或叔胺



[0129] 其中R^A、R^B和R^C可以相同或不同并且是取代的或未取代的C₁₋₁₈烷基或氢,条件是R^A、R^B和R^C中不多于一个是氢。R^A、R^B和R^C可以相同或不同并且可以是取代的或未取代的C₁₋₁₂烷基、取代的或未取代的C₁₋₁₂芳基或氢,条件是R^A、R^B和R^C中不多于一个是氢。R^A、R^B和R^C可以相

同或不同并且可以是未取代的C₁₋₆烷基或者取代有1、2或3个羟基、卤素、腈、硝基、氰基、C₁₋₆烷氧基或式-NR^DR^E的氨基的C₁₋₆烷基,其中R^D和R^E相同或不同并且可以是C₁₋₆烷基或C₁₋₆烷氧基。R^A、R^B和R^C可以相同或不同并且可以是未取代的C₁₋₄烷基或取代有一个羟基、卤素、腈、硝基、氰基或C₁₋₃烷氧基的C₁₋₄烷基。

[0130] 在一些实施方式中,胺包括三乙胺、三甲胺、二甲基乙醇胺、二乙醇胺或包含至少一种前述物质的组合。例如,胺包含三乙胺。例如,胺包含二甲基乙醇胺。例如,胺包含二乙醇胺。

[0131] 可以有效于将聚酰亚胺预聚物溶解于C₁₋₆醇、溶解于C₁₋₆醇和去离子水的溶液、或溶解于去离子水的量向聚酰亚胺预聚物溶液中加入胺。例如,基于胺与聚酰亚胺预聚物干重量的组合重量,存在于聚酰亚胺前体溶液的胺的量可以为5至50wt.%或8至40wt.%或9至35wt.%。

[0132] 可以有效于将聚酰亚胺预聚物溶解于醇、醇与水的混合物、或水中的量添加胺。在一些实例中,可以在大气压下等于C₁₋₆醇沸点的温度下或在大于大气压力下在大于100℃的温度下加热所述溶液。

[0133] 聚酰亚胺前体溶液包括溶剂,例如用于溶解二酐前体化合物、二胺前体化合物和聚酰亚胺预聚物中的至少一种。溶剂可以是质子有机溶剂。质子有机溶剂的实例包括但不限于C₁₋₆醇,其中C₁₋₆烷基可以为直链或支链。C₁₋₆醇可以包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、仲丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、2-乙基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、3-甲基-2-丁醇、2-甲基-2-丁醇、2,2-二甲基-1-丙醇、乙二醇、二甘醇或包含前述中至少一种的组合。在一些实施方式中,C₁₋₆醇与水基本上是混溶的。例如,C₁₋₆醇可以包含甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇或包含至少一种前述的组合。在一些实例中,溶剂包括甲醇、乙醇或包含至少一种前述物质的组合。

[0134] 在一些实施方式中,溶剂进一步包含水,例如去离子水。溶剂可以以C₁₋₆醇:水为1:100至约100:1,诸如约1:10至约10:1,例如约1:2至约2:1,诸如约1:1.1至约1.1:1的重量比包括水。然而,在其它实施方式中,不存在水。例如,溶剂可以包含少于1重量百分比(wt.%)或不包含水。类似地,溶剂不包含醇并且可以基本上全为水,例如少于1wt.%的醇。

[0135] 溶剂可以包含少于1wt.%或不包含更苛刻的有机溶剂,诸如氯苯、二氯苯、甲酚、二甲基乙酰胺、藜芦醚、吡啶、硝基苯、苯甲酸甲酯、苄腈、苯乙酮、乙酸正丁酯、2-乙氧基乙醇、2-正丁氧基乙醇、二甲基亚砷、苯甲醚、环戊酮、γ-丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃和它们的组合中的一种或多种。在另一实施方式中,溶剂包含少于1wt.%或少于0.1wt.%的非质子有机溶剂,并且在一些实例中,溶剂不包含非质子有机溶剂。在另一实施方式中,溶剂包含少于1wt.%或少于0.1wt.%的卤代溶剂,并且优选溶剂不包含卤代溶剂。

[0136] 基于组合物的总重量,聚酰亚胺前体溶液可以包含:约1至约90wt.%的聚酰亚胺预聚物,诸如约5至约80wt.%,例如约10至约70wt.%的聚酰亚胺预聚物;约10至99wt.%的溶剂,诸如约20至约95wt.%,例如约30至约90wt.%的溶剂;和约0wt.%或约0.001wt.%至约50wt.%的胺,诸如约0.01至约30wt.%,例如约0.01至约15wt.%的胺。

[0137] 如上所述,能够通过材料挤出打印形成聚酰亚胺部件的聚酰亚胺前体溶液可以使用除了苛刻有机溶剂(包括四氢呋喃,氯代溶剂诸如二氯甲烷、氯仿和二氯苯,以及沸点>

150℃的溶剂,诸如N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺和二甲基甲酰胺)之外的溶剂来形成。

[0138] 聚酰亚胺前体溶液可以进一步包含额外的组分以改变组合物的反应性或加工性,或者聚酰亚胺的性质和由聚酰亚胺形成的制品的性质。例如,聚酰亚胺前体溶液可以进一步包含聚酰亚胺链终止剂以调节聚酰亚胺的分子量。链终止剂的实例包括但不限于单官能胺,诸如苯胺,以及单官能酐,诸如邻苯二甲酸酐、马来酸酐和纳迪克酸酐。基于二酐前体化合物或二胺前体化合物之一的总摩尔数,链终止剂存在的量可以为0.2摩尔百分比至10摩尔百分比,更优选地为1摩尔百分比至5摩尔百分比。在一些实例中,聚酰亚胺预聚物被链终止剂部分地封端。在另一实施方式中,然而,在聚酰亚胺前体溶液中不存在链终止剂。

[0139] 在另一实施方式中,聚酰亚胺前体溶液可以进一步包含聚酰亚胺交联剂。此种交联剂是已知的并且包括含有氨基或酐基团和交联性官能性(例如乙烯性不饱和度)的化合物。实例包括但不限于马来酐和二苯甲酮四羧酸酐。基于二酐或二胺前体化合物之一的总摩尔数,交联剂的存在量可以为0.2摩尔百分比至10摩尔百分比,更优选1摩尔百分比至5摩尔百分比。

[0140] 聚酰亚胺前体溶液可以进一步包含支化剂,例如具有至少三个官能团的多官能有机化合物,其可以例如为胺、羧酸、羧酸卤化物、羧酸酐及其混合物。支化剂可以是取代的或未取代的多官能C₁₋₂₀烷基,其具有至少三个前述官能团的任何一个或多个。示例性的支化剂可以包括C₂₋₂₀烷基三胺、C₂₋₂₀烷基四胺、C₆₋₂₀芳基三胺、氧烷基三胺(例如可从Texaco Company获得的JEFFAMINE T-403™)、偏苯三酸、偏苯三酸酐、偏苯三酸三氯等和包含前述中至少一种的组合。当存在时,基于聚酰亚胺预聚物的重量,支化剂的量可以为0.5至10重量%。

[0141] 聚酰亚胺前体溶液可以进一步包含可分散在溶剂中的颗粒聚合物,例如可分散于C₁₋₆醇中、于C₁₋₆醇与水的溶液中或于水中。在一些实例中,颗粒聚合物优选可分散在水中。聚酰亚胺预聚物在颗粒聚合物存在下的酰亚胺化可以提供聚合物和聚酰亚胺的紧密共混。可分散聚合物的平均粒径可以为0.01至250微米。水分散性聚合物包括但不限于含氟聚合物(例如聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯)、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯聚合物(例如聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚(甲基)丙烯酸乙酯、聚(甲基)丙烯酸正丁酯)、聚((甲基)丙烯酸2-乙基己酯)、其共聚物等)、苯乙烯聚合物(例如聚苯乙烯,以及苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物和苯乙烯-丙烯腈共聚物)、乙烯基酯聚合物(例如聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙酸乙烯酯-乙烯)共聚物、聚(乙酸丙烯酯)、聚(叔碳酸乙烯酯)等)、氯乙烯聚合物、聚烯烃(例如聚乙烯、聚丙烯、聚丁二烯、其共聚物等)、聚氨酯、聚酯(例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚(己内酯)、它们的共聚物等)、聚酰胺,天然聚合物如多糖,或包含至少一种前述物质的组合。

[0142] 当存在时,基于组合物中前体化合物的总重量,分散性聚合物存在的量可以为0.1至50wt.%,优选1至30wt.%,更优选5至20wt.%。

[0143] 聚酰亚胺前体溶液可以进一步包含本领域已知的用于聚酰亚胺组合物的添加剂,条件是所述添加剂经选择以便不会显著不利地影响组合物的所需性质,特别是聚酰亚胺的形成。此种添加剂包括颗粒填料(诸如玻璃、碳、矿物和金属)、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外(UV)光稳定剂、UV吸收剂、增塑剂、润滑剂、脱离剂(诸如脱模剂)、抗静电剂、防雾

剂、抗菌剂、着色剂(例如染料或颜料)、表面效应添加剂、辐射稳定剂、阻燃剂、防滴剂(例如PTFE包封的苯乙烯-丙烯腈共聚物(TSAN))、或包含前述中的一种或多种的组合。通常,添加剂以通常已知有效的量使用。例如,基于组合物中前体化合物的总重量,添加剂组合物的总量可以为0.001至10.0wt.%或0.01至5wt.%。

[0144] 例如,可以使用热稳定剂、脱模剂和紫外光稳定剂的组合。还特别考虑了颜料、表面效应剂和纳米尺寸填料,因为这些材料可以容易地与前体化合物共分散,或与前体化合物预先组合。当存在时,基于组合物中前体化合物的总重量,纳米尺寸填料存在的量可以为0.1至50wt.%,优选1至30wt.%,更优选2至10wt.%。

[0145] 聚酰亚胺前体溶液可以用于形成聚酰亚胺部件,例如通过从挤出系统10和方法250挤出。前体化合物(例如二酐前体化合物溶液和二胺前体化合物溶液)可以溶解为单独的聚酰亚胺前体溶液并且独立地挤出,以便所述前体溶液在系统170和方法260中混合在一起形成聚酰亚胺前体溶液。

[0146] 通过在有效于将聚酰亚胺预聚物酰亚胺化并形成聚酰亚胺的温度下加热一段时间,可以将挤出的聚酰亚胺前体溶液转化为聚酰亚胺部件。适合的温度为大于或等于约250°C,诸如约250至约500°C,例如约300至约450°C。可以将聚酰亚胺前体溶液加热10分钟至3小时的时间,诸如15分钟至1小时。酰亚胺化可以在加热期间在惰性气体下进行。可以使用的惰性气体的实例包括但不限于干燥氮气、氦气、氩气等。一般优选干燥氮气。在有利的特征中,不需要这种掩盖。酰亚胺化通常在大气压下进行。

[0147] 在酰亚胺化过程中将从挤出的聚酰亚胺前体溶液去除溶剂,或者例如可以通过加热到酰亚胺化温度以下的温度,在酰亚胺化之前从挤出的聚酰亚胺前体溶液除去溶剂。溶剂可以被部分去除,或者可以完全去除。

[0148] 如果在聚酰亚胺前体溶液中存在交联剂,可以在酰亚胺化之前、在酰亚胺化过程中或在酰亚胺化之后发生交联。例如,当交联剂包含烯属不饱和基团时,打印的聚酰亚胺前体溶液可以通过暴露于紫外(UV)光、电子束辐射等中进行交联,从而稳定所挤出的聚酰亚胺前体溶液。聚酰亚胺可以后交联以向聚酰亚胺提供额外的强度或其他性质。

[0149] 取决于聚酰亚胺前体溶液中所使用的前体化合物和其它材料,通过美国材料试验协会(ASTM) D1238在340至370°C下使用6.7千克(kg)重量测量,聚酰亚胺具有的熔体指数为0.1至10克每分钟(g/min)。在一些实施方式中,通过凝胶渗透色谱法测定,使用聚苯乙烯标准,聚酰亚胺的重均分子量(MW)大于1,000克/摩尔(道尔顿),或大于5,000道尔顿,或大于10,000道尔顿,或大于50,000道尔顿,或大于100,000道尔顿。例如,聚酰亚胺的重均分子量(MW)可以为1,000至150,000道尔顿。在一些实施方式中,聚酰亚胺的MW为10,000至80,000道尔顿,具体地大于10,000道尔顿或大于60,000道尔顿,高达100,000或150,000道尔顿。在一些实施方式中,聚酰亚胺的分子量比在不存在胺的情况下形成的相同聚酰亚胺的分子量低不超过10%。聚酰亚胺可以进一步具有2.0至3.0或2.3至3.0的多分散指数。

[0150] 聚酰亚胺的进一步的特征在于存在少于1wt.%或少于0.1wt.%的非质子有机溶剂。在一些实例中,优选的是聚酰亚胺不包括非质子有机溶剂。类似地,聚酰亚胺具有少于1wt.%或少于0.1wt.%的卤代溶剂,并且优选聚酰亚胺不包含卤代溶剂。这种性质在厚度为0.1至1500微米的层或共形涂层中特别有用,具体为1至500微米,更具体为5至100微米,甚至更具体为10至50微米。

[0151] 本文描述的制造聚酰亚胺的方法和制造包含所述聚酰亚胺的制品的方法不依赖于有机溶剂,并且允许非常小的挤出珠粒(例如前体溶液珠粒32或前体溶液珠粒186、188),这可以允许获得聚酰亚胺的薄层。所述方法不仅用于层和涂层,而用于形成复合材料。因此,提供了制造聚酰亚胺的方法和制造由聚酰亚胺制备的制品的方法的实质性改进。

[0152] 以下列出本文公开的方法和系统的一些实施方式。

[0153] 实施方式1:一种用于制造制品的方法,该系统包含:配置用于将前体溶液(优选至少两种前体溶液)的珠粒挤出到建造区域内基底上的目标道路(优选至少两条目标道路)上的挤出头,所述前体溶液包含处于溶剂中的聚酰亚胺前体化合物(优选至少两种聚酰亚胺前体化合物);连接到挤出头移动挤压头的挤出头致动器;连接到挤出头致动器的控制系统,其用以控制挤出头致动器,从而控制挤出头沿着目标道路(优选至少两条目标道路)并选择性地向挤出头分配前体溶液;配置为在制品制造期间调节目标道路的环境系统,该环境系统被配置以将分散的前体溶液暴露于选定的温度,从而从溶液中蒸发溶剂以引发聚酰亚胺前体化合物的聚合,进而形成聚酰亚胺部件的至少一部分。

[0154] 实施方式2:根据实施方式1所述的系统,其中所述聚酰亚胺前体化合物包含二酐前体化合物、二胺前体化合物、和二酐前体化合物与二胺前体化合物的反应产物中的至少一种。

[0155] 实施方式3:根据实施方式2所述的系统,其中所述反应产物是通过包含以下之一的工艺形成的:在仲胺或叔胺的存在下,将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于水中,以提供前体溶液;将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于脂肪族醇中,以提供醇类聚酰亚胺前体,并且任选地向该醇类聚酰亚胺前体中加入仲胺或叔胺,以提供前体溶液;或者,将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于水与脂肪族醇的混合物中,以提供前体溶液。

[0156] 实施方式4:根据实施方式3所述的系统,其中二酐前体化合物和二胺前体化合物基本上以等摩尔比溶解。

[0157] 实施方式5:根据实施方式1-4中任一项所述的系统,其中溶剂包含水和脂肪族醇中的至少一种。

[0158] 实施方式6:根据实施方式1-5中任一项所述的系统,其中所述挤出头包含加热器,以在从挤出头挤出前体溶液时,将前体溶液加热到聚合温度。

[0159] 实施方式7:根据实施方式6所述的系统,其中挤出头挤出喷嘴,前体溶液通过该挤出喷嘴挤出,其中加热器加热挤出喷嘴的至少一部分以预热前体溶液。

[0160] 实施方式8:根据实施方式7所述的系统,其中喷嘴的加热部分包含挤出喷嘴的周边的不均匀部分。

[0161] 实施方式9:根据实施方式1-8中任一项所述的系统,其中前体溶液包含处于第一溶剂中的二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第一种,所述系统进一步包含配置用于选择性地第二前体溶液的珠粒挤出到建造区域内目标道路上的第二挤出头,该第二前体溶液包含处于第二溶剂中的二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第二种。

[0162] 实施方式10:根据实施方式1-9中任一项所述的系统,进一步包含:配置为将第一聚酰亚胺前体分配到挤出头的第一分配器,该第一聚酰亚胺前体包含处于第一溶剂中的二酐前体化合物;和配置为将第二聚酰亚胺前体分散到挤出头的第二分配器,该第二聚酰亚

胺前体包含处于第二溶剂中的二胺前体化合物；其中挤出头包含混合区，以将第一聚酰亚胺前体和第二聚酰亚胺前体混合，以在将前体溶液的珠粒挤出到建造区域内基底上的目标道路上之前形成前体溶液。

[0163] 实施方式11：根据实施方式1-10中任一项所述的系统，其中所述挤出的前体溶液的珠粒具有基本上的顶边缘、底边缘和侧边缘的截面形状。

[0164] 实施方式12：一种制造部件的方法，该方法包含：

[0165] 将前体溶液的珠粒挤出到基底上的目标道路上，所述前体溶液包含处于溶剂中的聚酰亚胺前体化合物；和加热所挤出的前体溶液的珠粒以引发聚酰亚胺前体化合物聚合为包括聚酰亚胺的结构。

[0166] 实施方式13：根据实施方式12所述的方法，其中聚酰亚胺前体包含二酐前体化合物、二胺前体化合物、和二酐前体化合物与二胺前体化合物的反应产物中的至少一种。

[0167] 实施方式14：根据实施方式13所述的方法，进一步包含通过包含以下之一的工艺制备前体溶液：在仲胺或叔胺的存在下将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于水中，以提供前体溶液；将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于脂肪族醇中，以提供醇类聚酰亚胺前体并且任选地将仲胺或叔胺加入到该醇类聚酰亚胺前体中，以提供前体溶液；或将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于水和脂肪族醇的混合物中，以提供前体溶液。

[0168] 实施方式15：根据实施方式14所述的方法，其中所述二酐前体化合物和二胺前体化合物以基本等摩尔比溶解。

[0169] 实施方式16：根据实施方式12-15中任一项所述的方法，其中选择性地挤出前体溶液的珠粒是使用挤出头进行的，该方法进一步包含在挤出头处将前体溶液预热到聚合温度。

[0170] 实施方式17：根据实施方式16所述的方法，其中在挤出头处预热前体溶液包含加热挤出的前体溶液珠粒的周边的不均匀部分。

[0171] 实施方式18：根据实施方式12-17中任一项所述的方法，其中所述前体溶液包含处于第一溶剂中的二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第一种，该方法进一步包含将第二前体溶液选择性地挤出到建造区域内的目标道路上，该第二前体溶液包含处于第二溶剂中的二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第二种。

[0172] 实施方式19：根据实施方式12-18中任一项所述的方法，其中选择性地挤出前体溶液包含将第一聚酰亚胺前体和第二聚酰亚胺前体混合在一起以形成前体溶液，其中第一聚酰亚胺前体包含处于第一溶剂中的二酐前体化合物并且第二聚酰亚胺前体包含处于第二溶剂中的二胺前体化合物。

[0173] 实施方式20：根据实施方式12-19中任一项所述的方法，进一步包含：将第二前体溶液吸收到由多层形成的聚酰亚胺部件的孔隙中，该第二前体溶液包含处于第二溶剂中的聚酰亚胺前体化合物；和加热该聚酰亚胺部件以引发处于孔隙中的第二前体溶液的聚酰亚胺前体化合物聚合以提高该聚酰亚胺部件的总体密度。

[0174] 以上详细描述旨在是说明性的，而不是限制性的。例如，上述实例(或其一个或多个元素)可以彼此组合使用。在阅读了上述说明后，本领域普通技术人员可以使用其他实施方式。此外，各种特征或元素可以组合在一起以简化公开。这不应被解释为意指，未要求保护的公开特征对任何权利要求是必不可少的。本发明的主题可以在于比特定公开的实

方式的所有特征少。因此,以下权利要求在此被并入详细描述中,其中每个权利要求独立地作为单独的实施方式。本发明的范围应参考所附权利要求以及这些权利要求所赋予的等同物的全部范围来确定。

[0175] 本申请要求2015年6月3日提交的美国临时申请No.62/170,423的优先权,其全部公开内容通过引用并入本文。美国临时申请No.62/170,413和美国临时申请No.62/170,418的主题也通过引用并入,如同转载了它们的全部内容一样。如果本文档和通过引用并入的任何文档之间的用法不一致,则以本文档中的用法为准。

[0176] 在本文档中,使用了术语“一”和“一个”,如专利文献中常见的那样,包括一个或多个,独立于任何其他情况或“至少一个”或“一个或多个”的使用。在本文档中,术语“或”用来指代非排他性地,或者使得“A或B”包括“A但不是B”、“B但不是A”和“A和B”,除非另有说明。在本文档中,术语“包括(including)”和“其中(in which)”被用作相应术语“包含(comprising)”和“其中(wherein)”的通信英文等同物。另外,在以下权利要求书中,术语“包括”和“包含”是开放式的,即除了权利要求中该术语后列举的那些元素之外,还包括其它元素的成型系统、装置、制品、组合物、配方或方法仍然被视为落入该权利要求的范围。此外,在下列权利要求书中,术语“第一”、“第二”和“第三”等仅用作标签,并不意图对其对象强加数字要求。

[0177] 本文描述的方法示例可以至少部分地是机器或计算机实施的。一些示例可以包括计算机可读介质或机器可读介质,其编码有可操作以配置电子设备以执行上述示例中所述的方法或方法步骤的指令。这种方法或方法步骤的实施可以包括代码,例如微代码、汇编语言代码和更高级别的语言代码。这样的代码可以包括用于执行各种方法的计算机可读指令。代码可以形成计算机程序产品的一部分。代码可以被有形地存储在一个或多个易失性、非暂时性或非易失性有形计算机可读介质上。这些有形计算机可读介质的示例可以包括但不限于硬盘、可移动磁盘、可移动光盘(例如压缩磁盘和数字视频盘)、磁带、记忆卡或棒、随机存取存储器(RAM)和只读存储器(ROM)。

[0178] 虽然已经参考示例性实施方式描述了本发明,但本领域技术人员将认识到,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以在形式和细节上进行改变。

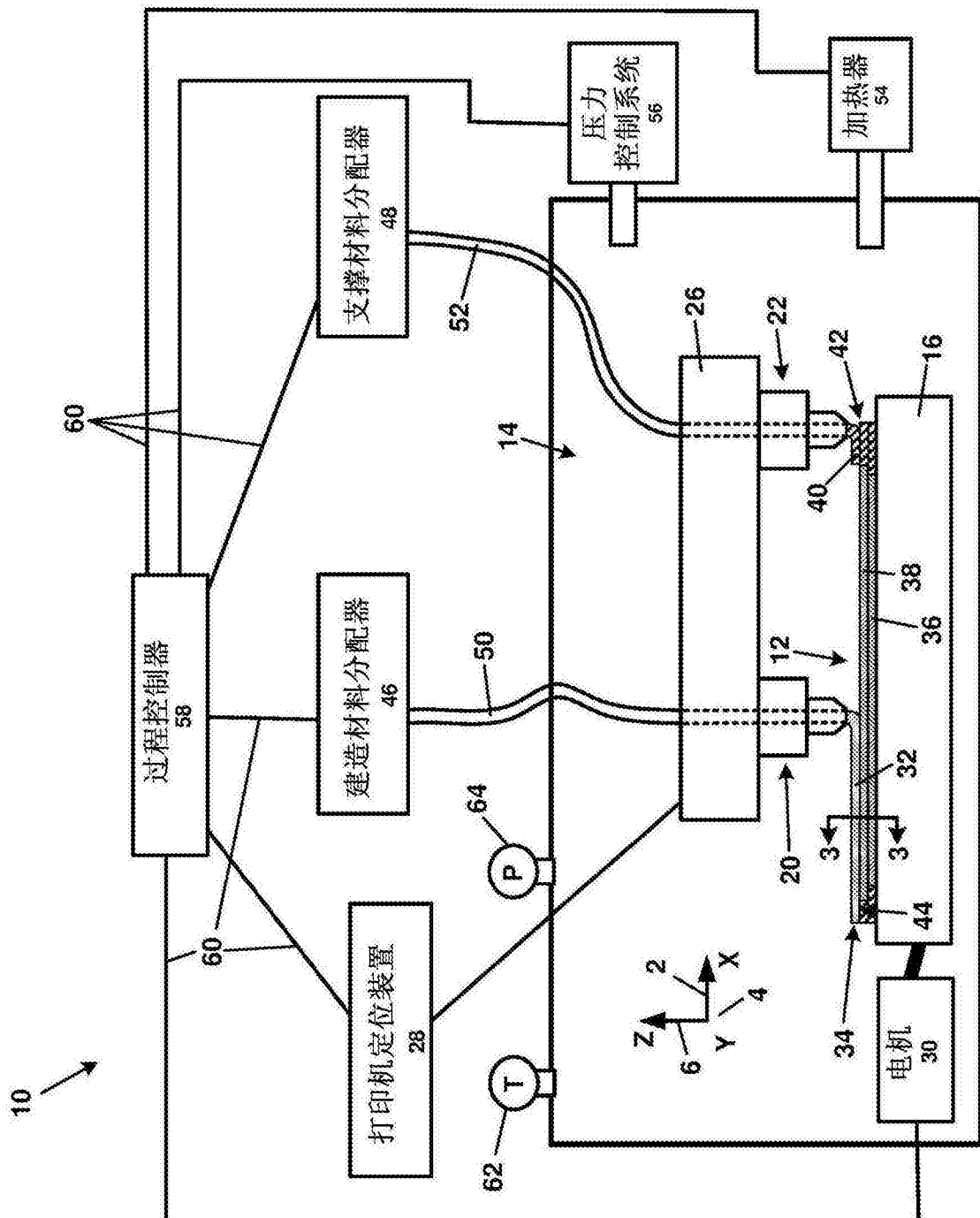


图1

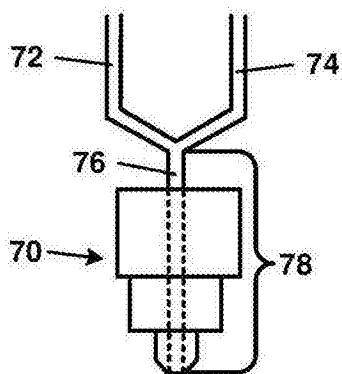


图2A

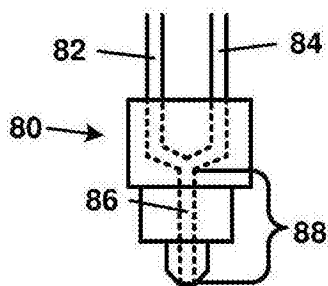


图2B

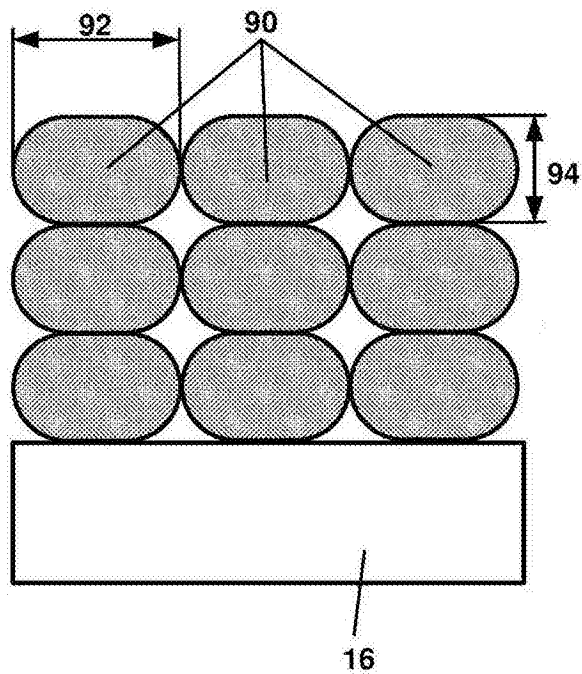


图3A

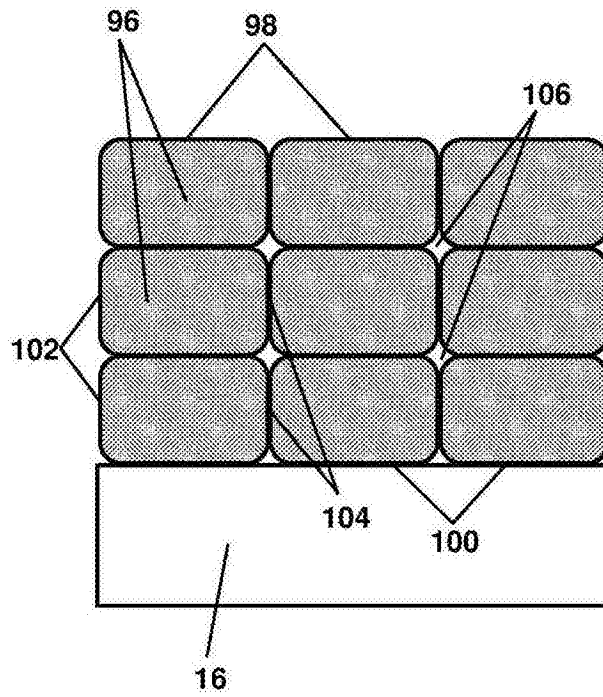


图3B

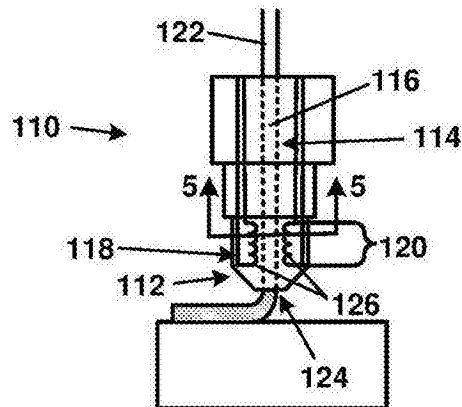


图4

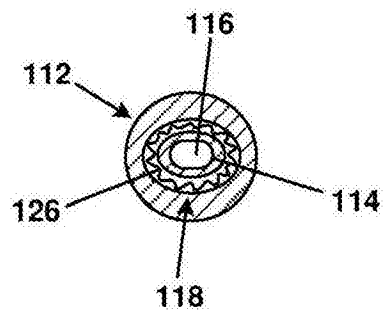


图5

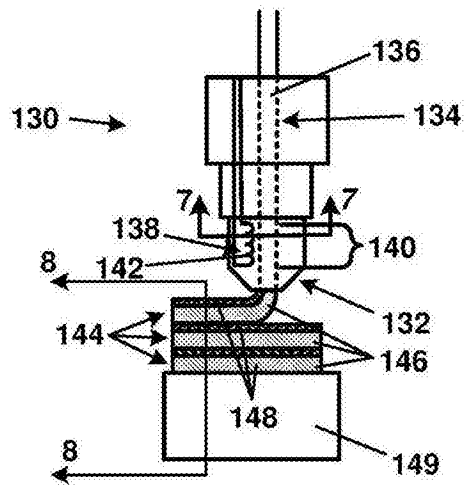


图6

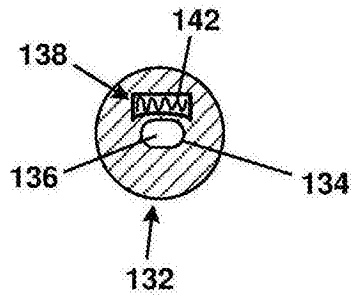


图7

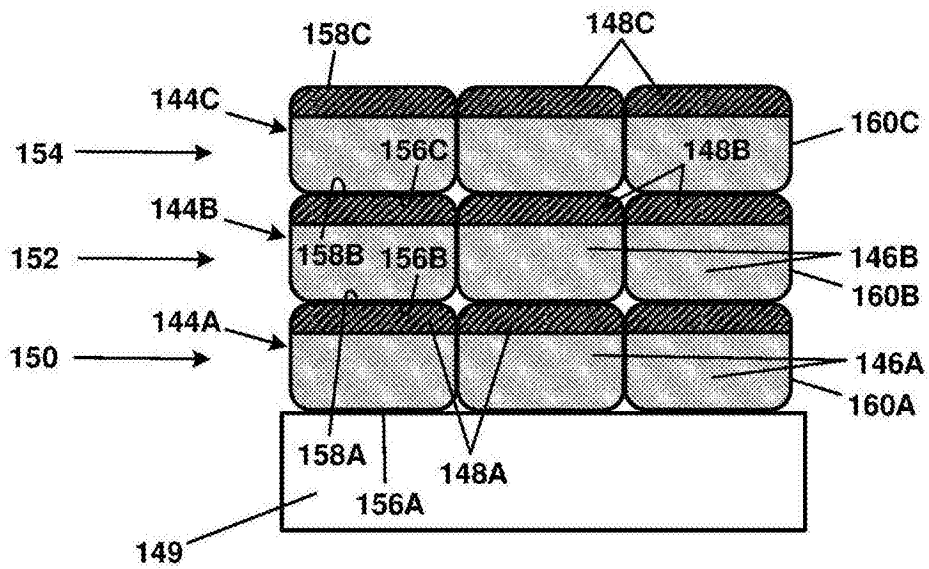


图8

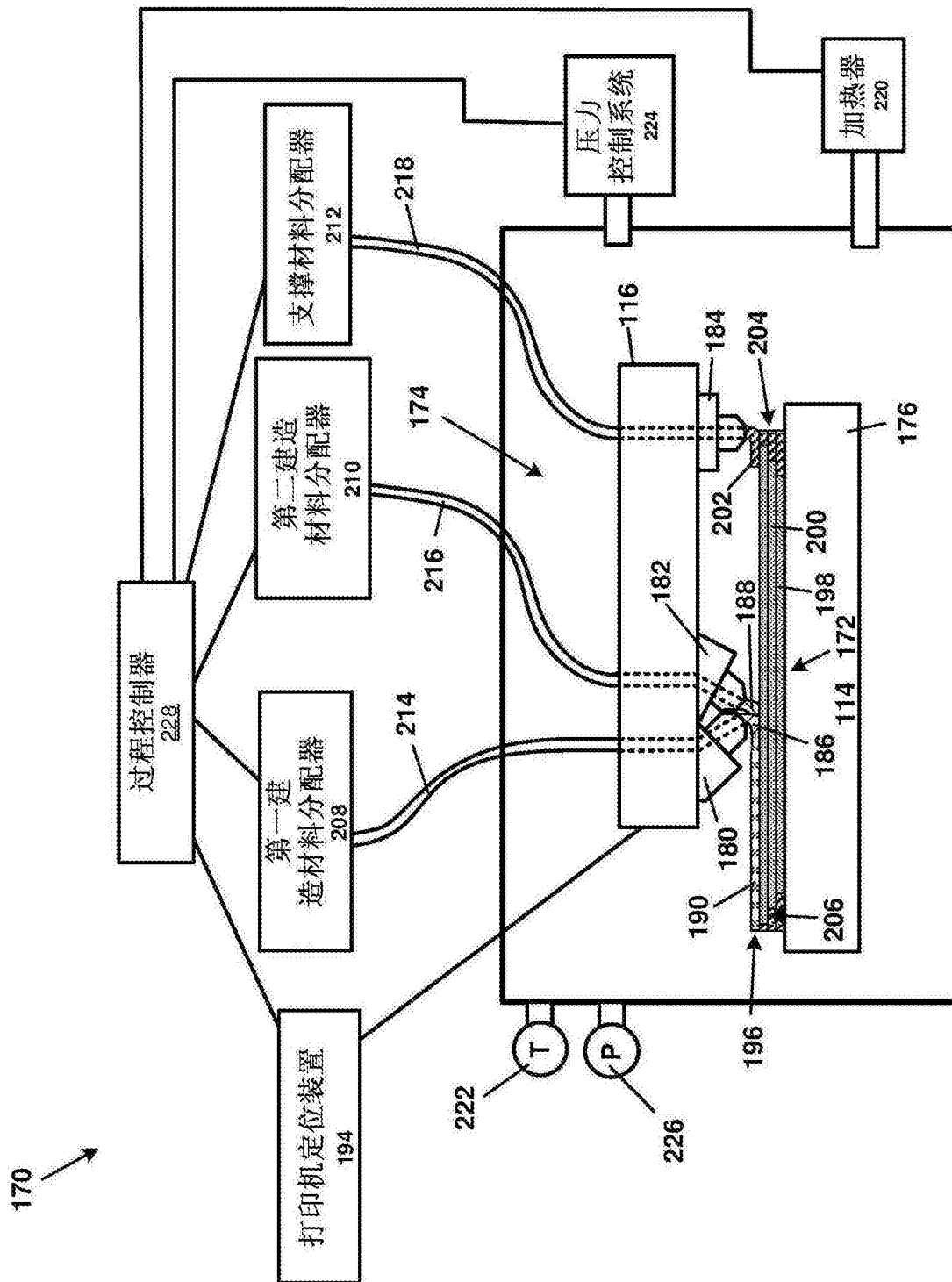


图9

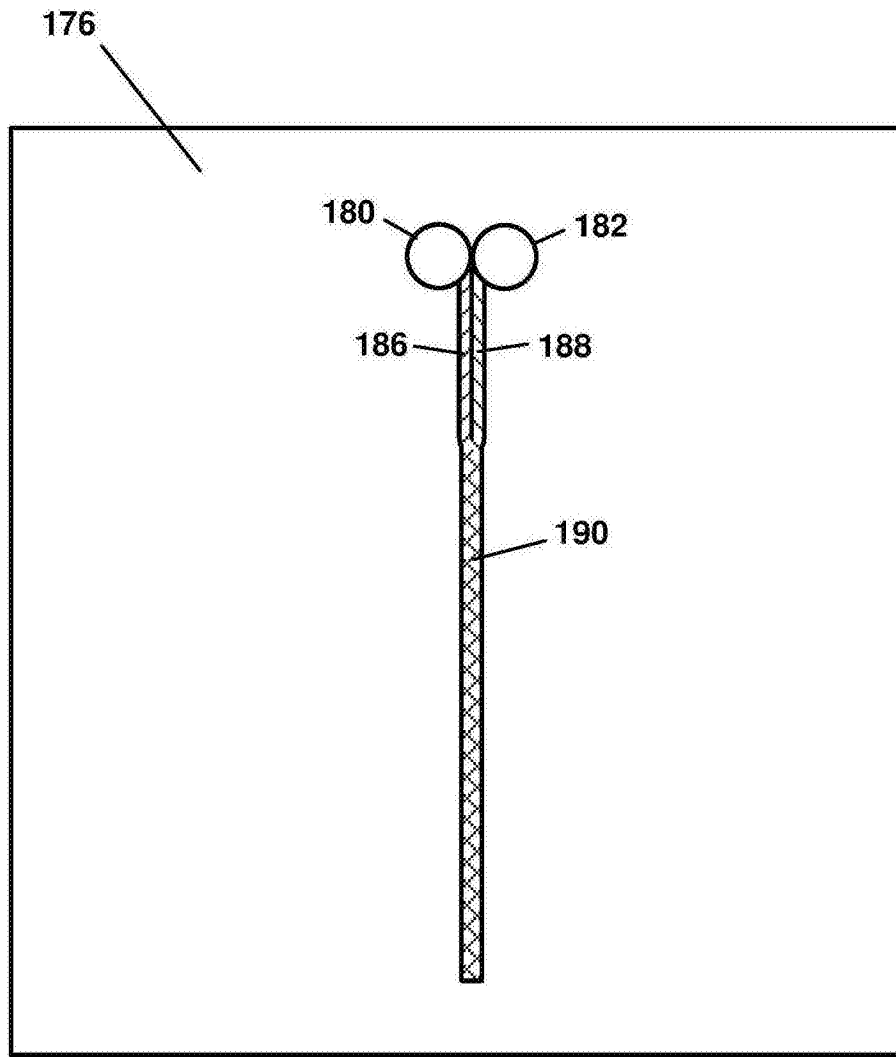


图10

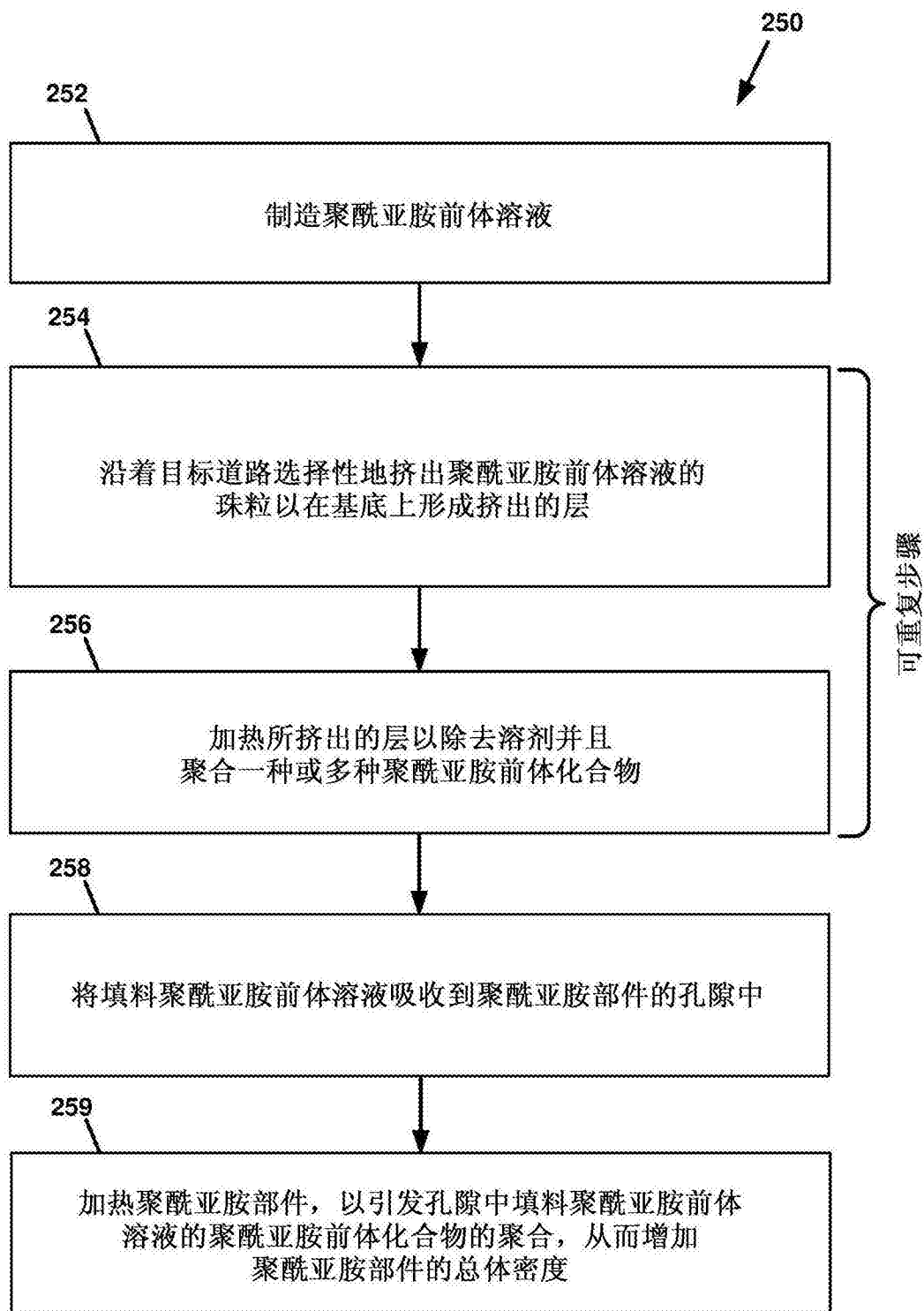


图11

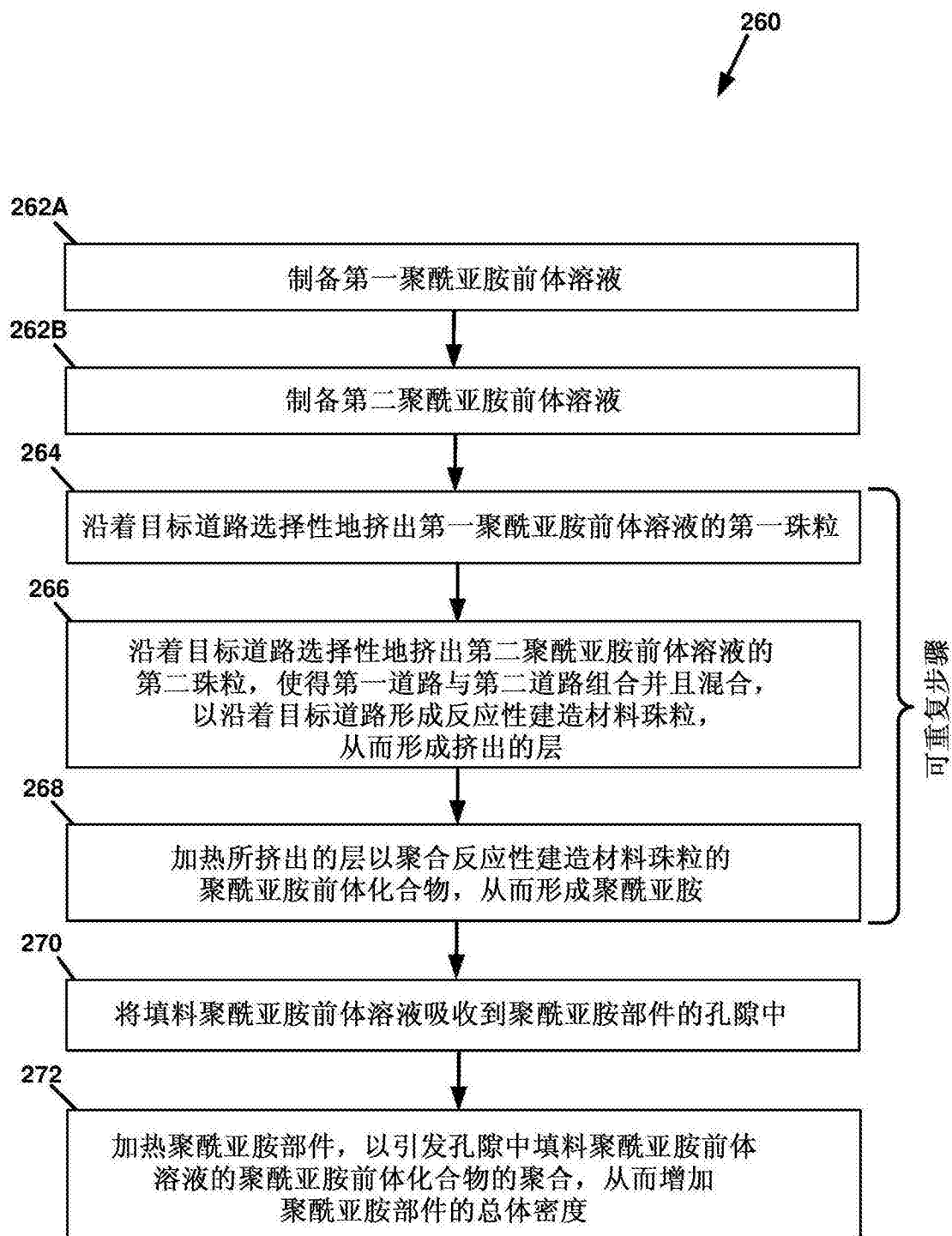


图12