(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104647764 B
(45)授权公告日 2018.04.24

(21)申请号 201410850625.7

(22)申请日 2009.05.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104647764 A

(43)申请公布日 2015.05.27

(30)优先权数据
102008024281.0 2008.05.20 DE
102008024288.8 2008.05.20 DE
61/188,962 2008.08.14 US
61/188,987 2008.08.14 US

(62)分案原申请数据
200910159552.6 2009.05.19

(73)专利权人 EOS有限公司电镀光纤系统
地址 德国克赖灵

(72)发明人 A·普菲策尔 F·米勒
M·罗伊特勒

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 孙悦

(51)Int.Cl.
B29C 64/153(2017.01)
C08L 77/00(2006.01)
C08L 71/08(2006.01)
C08L 71/12(2006.01)
C08L 81/06(2006.01)
C08L 23/06(2006.01)
B33Y 10/00(2015.01)

(56)对比文件
EP 1787789 A1,2007.05.23,
EP 1849586 A1,2007.10.31,
US 2006134419 A1,2006.06.22,

审查员 朱涛

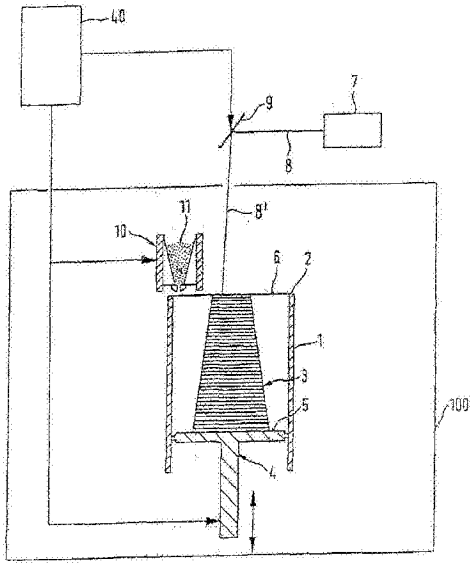
权利要求书3页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

结构改性聚合物的选择性烧结

(57)摘要

本发明涉及结构改性聚合物的选择性烧结。具体来说,本发明涉及利用电磁辐射由选择性烧结方法从粉末制造三维物体。



CN 104647764 B

1.利用电磁辐射由选择性烧结方法从粉末制造三维物体的方法，其中该粉末包括具有至少一种的下列结构特性的聚合物或共聚物：

(i)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种支化基团，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元；

(ii)聚合物或共聚物的骨架链的至少一种端基的改性；

(iii)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种庞大基团，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，该庞大基团不选自由亚苯基，亚联苯基，亚萘基以及CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃组成的组；

(iv)非线性地连接骨架链的至少一种芳族基团，

其中所述聚合物或共聚物的玻璃化转变温度T_G范围在50至300℃。

2.根据权利要求1的方法，其中需要从可固化的粉末材料形成的物体的相继各层随后在与物体的横截面对应的位置上固化；和/或

在该方法中电磁辐射由激光提供。

3.根据权利要求1或2的方法，它包括在烧结步骤之后的预先确定和/或控制的冷却步骤。

4.根据权利要求3的方法，其中冷却步骤被用于在物体的完工之后的物体，要求以0.01-10℃/分钟的冷却速率从比在粉末中所含的聚合物或共聚物的T_m低1-50℃的温度冷却至在粉末中所含的聚合物或共聚物的T_G，其中T_m是在粉末中所含的聚合物或共聚物的熔点和T_G是该聚合物或共聚物的玻璃化转变温度。

5.根据权利要求1的方法，其中该粉末包括具有至少一种的选自以下这些中的特性的聚合物或共聚物：

在100℃-450℃范围内的熔点T_m；

至少10,000的数均M_n或至少20,000的重均M_w；

和

10-10,000的聚合度n。

6.根据权利要求1的方法，其中聚合物或共聚物含有至少一种芳族基团，后者具有至少一种的选自下列这些中的特性：

芳族基团是在骨架链的重复单元中；和

该芳族基团各自独立地选自未被取代的或取代的单环或多环芳族烃。

7.根据权利要求6的方法，其中该芳族基团各自独立地选自由1,4-亚苯基，4,4'-亚联苯基，4,4'-异亚丙基二亚苯基，4,4'-二苯基砜，1,4-、1,5-、2,6-亚萘基，4,4"-p-亚联三苯基组成的组。

8.根据权利要求1的方法，其中根据改性(iv)非线性连接用的芳族基团具有至少一种的选自下列这些中的特性：

至少一种非线性连接用的芳族基团包含在骨架链的重复单元中；和

聚合物或共聚物在骨架链中含有至少一种的与非线性地连接用的芳族基团不同的另外的、线性连接用的芳族基团和/或至少一种支化基团。

9.根据权利要求8的方法，其中该非线性连接用的芳族基团选自1,2-和1,3-亚苯基，1,3-亚二甲苯基，2,4'-和3,4'-亚联苯基，以及2,3-和2,7-亚萘基。

10.根据权利要求8的方法，其中聚合物或共聚物在骨架链的重复单元中含有至少一种的与非线性地连接用的芳族基团不同的另外的、线性连接用的芳族基团和/或至少一种支化基团。

11.根据权利要求8或10的方法，其中该线性连接用的芳族基团各自独立地选自由1,4-亚苯基，4,4'-亚联苯基，4,4'-异亚丙基二亚苯基，4,4'-二苯基砜，1,4-、1,5-、2,6-亚萘基，4,4"-p-亚联三苯基和2,2-双-(4-亚苯基)-丙烷组成的组。

12.根据权利要求1的方法，其中根据改进(i)，支化基团是具有至少一个取代基或一个侧链的脂族烃、芳族烃或杂芳族烃，对于使用聚芳醚酮(PAEK)的情况，支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元。

13.根据权利要求12的方法，其中该侧链各自独立地选自由C_1-C_6未支化的或支化的链形或环形烷基或烷氧基以及芳基组成的组。

14.根据权利要求13的方法，其中该侧链各自独立地选自由甲基、异丙基、叔丁基或苯基组成的组。

15.根据权利要求1的方法，其中根据改进(ii)，骨架链的端基被末端烷基，烷氧基，酯基和/或芳基所改性。

16.根据权利要求1的方法，其中该庞大基团是多环芳族或非芳族基团。

17.根据权利要求16的方法，其中该庞大基团选自亚苯基，萘，蒽基，联苯，芴，三联苯，十氢萘或降莰烷。

18.根据权利要求1的方法，其中聚合物或共聚物是以聚酰胺(PA)，聚芳醚酮(PAEK)，聚芳醚砜(PAES)，聚酯，聚醚，聚烯烃，聚苯乙烯，聚苯硫醚，聚偏二氟乙烯，聚苯醚，聚酰亚胺或包括至少一种的上述聚合物的嵌段共聚物为基础形成的。

19.根据权利要求18的方法，其中该聚合物或共聚物是以聚酰胺(PA)，聚芳醚酮(PAEK)，聚芳醚砜(PAES)或包括至少一种的上述聚合物的嵌段共聚物为基础形成的。

20.根据权利要求19的方法，其中该嵌段共聚物是聚芳醚酮(PAEK)/聚芳醚砜(PAES)-二嵌段共聚物或PAEK/PAES/PAEK-三嵌段共聚物。

21.根据权利要求1的方法，其中聚合物是以聚醚醚酮(PEEK)，聚醚酮酮(PEKK)，聚醚酮(PEK)，聚醚醚酮酮(PEEKK)，聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)，聚芳醚醚醚酮(PEEEK)或包括至少一种的上述聚合物的共聚物为基础形成的聚芳醚酮(PAEK)。

22.根据权利要求21的方法，其中以聚芳醚酮(PAEK)为基础的聚合物或共聚物具有0.05-1.0kN*s/m^2的熔体粘度和/或10-1,000的聚合度n。

23.根据权利要求21的方法，其中聚醚酮酮(PEKK)聚合物或共聚物在该聚合物的骨架链中包括1,4-亚苯基作为线性连接用的芳族基团和1,3-亚苯基作为非线性连接用的芳族基团。

24.根据权利要求23的方法，其中聚醚酮酮(PEKK)聚合物或共聚物在骨架链的重复单元中包括1,4-亚苯基作为线性连接用的芳族基团和1,3-亚苯基作为非线性连接用的芳族基团。

25.根据权利要求24的方法，其中各自包括至少一个1,4-亚苯基单元的重复单元与各自包括一个1,3-亚苯基单元的重复单元的比率是90/10-10/90。

26.根据权利要求25的方法，其中所述比率是70/30-10/90。

27.根据权利要求25的方法，其中所述比率是60/40-10/90。

28.利用电磁辐射由粉末形式的聚合物、共聚物或聚合物共混物的选择性烧结法获得的三维物体，其中用于该粉末的聚合物或共聚物具有至少一种的下列结构特性：

(i)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种支化基团，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元；

(ii)聚合物或共聚物的骨架链的至少一种端基的改性；

(iii)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种庞大基团，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，该庞大基团不选自由亚苯基，亚联苯基，亚萘基以及CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃组成的组；

(iv)非线性地连接骨架链的至少一种芳族基团，

其中所述聚合物或共聚物的玻璃化转变温度T_G范围在50至300℃。

29.根据权利要求28的三维物体，其中聚合物或共聚物按照权利要求5-27任一项中所定义。

30.制造系统，它包括：利用粉末的电磁辐射通过选择性烧结法由该粉末制造三维物体的装置和包括在权利要求1或5-27任一项中所定义的至少一种聚合物或共聚物的粉末，其中所述装置包括温度控制设备，该温度控制设备被安装来设定在物体制造完工之后物体的预先确定的冷却操作。

31.根据权利要求30的制造系统，其中在所述装置中，由温度控制设备设定的冷却速率取决于在粉末中所包含的聚合物、共聚物或聚合物共混物的类型；和/或

其中温度控制设备根据聚合物、共聚物或聚合物共混物的预先确定类型来设定。

32.聚合物粉末在利用选择性电磁辐射烧结法制造三维物体的过程中的用途，其中聚合物预选自具有至少一种的下列结构特性的聚合物或共聚物：

(i)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种支化基团，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元；

(ii)聚合物或共聚物的骨架链的至少一种端基的改性；

(iii)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种庞大基团，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，该庞大基团不选自由亚苯基，亚联苯基，亚萘基以及CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃组成的组；

(iv)非线性地连接骨架链的至少一种芳族基团，

其中所述聚合物或共聚物的玻璃化转变温度T_G范围在50至300℃。

33.根据权利要求32的用途，其中聚合物或共聚物按照权利要求5-27任一项中所定义。

结构改性聚合物的选择性烧结

[0001] 本申请为2009年5月19日向中国专利局提交的申请号为200910159552.6、发明名称为“结构改性聚合物的选择性烧结”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 本发明的领域

[0003] 本发明涉及利用电磁辐射由选择性烧结方法从粉末制造三维物体的方法，其中该粉末包括聚合物或共聚物。此外，本发明涉及由该方法制造的三维物体，利用该方法制造三维物体的装置，和预选择的聚合物粉末在该方法中的用途。

[0004] 例如从DE 44 10 046中获知，利用电磁辐射由选择性烧结法制造三维物体的方法可以利用电磁辐射源来以层状方式进行。在此类方法中，三维物体是通过施涂粉末的层并在与物体的截面对应的位置上由粉末的选择性固化使这些层彼此粘结而以层状方式制造的。

[0005] 背景技术的描述

[0006] 图1示例性地显示了激光烧结设备，利用它来进行以层状方式制造三维物体的方法。从图1中可以清楚地看出，设备包括容器1。这一容器在顶部敞开并在底部被用于支持所要形成的物体3的支撑件4限制。由容器的上边缘2(或由容器的侧壁)确定了工作平面6。物体位于支撑件4的顶侧并从多个层的电磁辐射可固化的粉末形式的构造材料形成，其中这些层平行于支撑件4的顶侧。因此，支撑件在垂直方向上即平行于容器1的侧壁经由高度调节设备来活动。随即，支撑件4的位置能够相对于工作平面6进行调节。

[0007] 在容器1之上或说得更准确些在工作平面6之上，提供施涂设备10来将所要固化的粉末材料11施涂到支撑件表面5上或先前固化的层上。还有，发射出定向光束8的呈现激光器7形式的辐射设备被排列在工作平面6上。该光束8通过偏转设备9如旋转镜被引导作为偏转光束8’射向该工作平面6。控制单元40允许控制该支撑件4，施涂设备10和偏转设备9。部件1-6，10和11位于机框100之内。

[0008] 在三维物体3的制造中，粉末材料11以层状方式施涂于支撑件4或先前固化的层上并在各粉末层的与物体对应的位置上利用激光束8’固化。在涂层的每次选择性固化后，该支撑件被随后施涂的粉末层的厚度所降低。

[0009] 与如上所述的系统相比，利用电磁辐射由选择性烧结法制造三维物体的方法和设备的许多改进都已存在，它们也能够使用。例如，替代使用激光和/或光束，能够使用选择性输出电磁辐射的其它系统，如掩模曝光系统等等。

[0010] 然而，在通过聚合物粉末的电磁辐射进行选择性烧结的先前方法中，没有给予所制造物体的机械性能足够注意。

[0011] 本发明的目的

[0012] 因此，本发明的目的是提供由聚合物粉末的电磁辐射进行选择性烧结来制造三维物体的一种方法的改进，这导致所制造的物体有改进的机械性能。

[0013] 本发明的概述

[0014] 在以下各项中概括的本发明的各种方面、有利特征和优选实施方案－各自单独或相结合－用于实现本发明的目的：

[0015] (1)利用电磁辐射由选择性烧结方法从粉末制造三维物体的方法，其中该粉末包括具有至少一种的下列结构特性的聚合物或共聚物：

[0016] (i)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种支化基团，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元；

[0017] (ii)聚合物或共聚物的骨架链的至少一种端基的改性；

[0018] (iii)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种庞大基团(bulky group)，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，该庞大基团不选自亚苯基，亚联苯基，亚萘基以及CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃；

[0019] (iv)非线性地连接骨架链的至少一种芳族基团。

[0020] (2)根据(1)项的方法，其中需要从可固化的粉末材料形成的物体的相继各层随后在与物体的横截面对应的位置上固化。

[0021] (3)根据(1)或(2)项的方法，在该方法中电磁辐射由激光提供。

[0022] (4)根据前面各项中的任何一项的方法，它包括在烧结步骤之后的预确定和/或控制的冷却步骤。

[0023] (5)根据(4)项的方法，它包括以0.01-10℃/分钟、优选0.1-5℃/分钟和更优选1-5℃/分钟的冷却速率，将在物体的完工之后的物体从比在粉末中所含的聚合物或共聚物的T_m低1-50℃、优选1-30℃和更优选1-10℃的温度冷却至在粉末所含的聚合物或共聚物的T_G的一个步骤，其中T_m是包含在粉末中的聚合物或共聚物的熔点和T_G是该聚合物或共聚物的玻璃化转变温度。

[0024] (6)根据前面项目中任何一项的方法，其中粉末包括熔点T_m在100℃-450℃、优选150℃-400℃和更优选250℃-400℃范围内的聚合物或共聚物。

[0025] (7)根据前面项目中任何一项的方法，其中粉末包括玻璃化转变温度T_G在50℃-300℃、优选100℃-300℃和更优选130℃-250℃范围内的聚合物或共聚物。

[0026] (8)根据前面项目中任何一项的方法，其中聚合物或共聚物具有至少10,000，更优选15,000-200,000和尤其15,000-100,000的数均M_n或至少20,000，和更优选30,000-500,000的重均M_w和尤其30,000-200,000的重均M_w。

[0027] (9)根据前面项目中任何一项的方法，其中聚合物或共聚物具有10-10,000，更优选20-5000和尤其50-1000的聚合度n。

[0028] (10)根据前面项目中任何一项的方法，其中聚合物或共聚物在骨架链中、优选在骨架链的重复单元中含有至少一种芳族基团。

[0029] (11)根据前面项目中任何一项的方法，其中根据改进(iv)，至少一种非线性连接芳族基团包含在骨架链的重复单元中。

[0030] (12)根据项目(11)的方法，其中根据改进(iv)，非线性连接芳族基团独立地选自1,2-和1,3-亚苯基，1,3-亚二甲苯基，2,4'-和3,4'-亚联苯基，以及2,3-和2,7-亚萘基。

[0031] (13)根据项目(11)或(12)的方法，其中根据改进(iv)，聚合物或共聚物在骨架链中、优选在骨架链的重复单元中含有与非线性连接芳族基团不同的至少一种附加的、线性连接用的芳族基团和/或至少一种支化基团。

[0032] (14)根据前面项目中任何一项的方法，其中该芳族基团各自独立地选自未被取代的或取代的单环或多环芳族烃。

[0033] (15)根据项目(13)或(14)的方法，其中根据改进(iv)，线性连接用的芳族基团各自独立地选自1,4-亚苯基，4,4'-亚联苯基，4,4'-异亚丙基二亚苯基，4,4'-二苯基砜，1,4-，1,5-，2,6-亚萘基，4,4"-对-亚联三苯基(terphenylene)和2,2-双-(4-亚苯基)-丙烷。

[0034] (16)根据前面项目中任何一项的方法，其中根据改进(i)，支化基团是具有至少一个取代基或一个侧链的脂族烃、芳族烃或杂芳族烃，对于使用聚芳醚酮(PAEK)的情况，支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元。

[0035] (17)根据项目(16)的方法，其中根据改进(i)，该侧链各自独立地选自C_1-C_6未支化的或支化的、链形或环形的烷基或烷氧基和芳基。

[0036] (18)根据项目(16)或(17)的方法，其中根据改进(i)该侧链各自独立地选自甲基，异丙基，叔丁基或苯基。

[0037] (19)根据前面项目中任何一项的方法，其中根据改进(ii)，骨架链的端基被末端烷基，烷氧基，酯基和/或芳基所改性。

[0038] (20)根据前面项目中任何一项的方法，其中根据改进(iii)，庞大基团是芳族或非芳族基团，且对于使用聚芳醚酮(PAEK)的情况，该庞大基团不选自亚苯基，亚联苯基，亚萘基以及CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃。

[0039] (21)根据项目(20)的方法，其中根据改进(iii)，该庞大基团是多环芳族或非芳族基团。

[0040] (22)根据项目(20)或(21)的方法，其中根据改进(iii)，该庞大基团选自亚苯基，萘，蒽，联苯，芴，三联苯，十氢萘或降莰烷。

[0041] (23)根据前面项目中任何一项的方法，其中使用至少两种不同的聚合物或共聚物的混合物，其中掺混(共)聚合物组分中的至少一种具有在1项中提及的结构特性当中的至少一种。

[0042] (24)根据前面项目中任何一项的方法，其中聚合物或共聚物是以聚酰胺(PA)，聚芳醚酮(PAEK)，聚芳醚砜(PAES)，聚酯，聚醚，聚烯烃，聚苯乙烯，聚苯硫醚，聚偏二氟乙烯，聚苯醚，聚酰亚胺或包括至少一种的上述聚合物的嵌段共聚物为基础形成的。

[0043] (25)根据前面项目中任何一项的方法，其中聚合物或共聚物是以聚酰胺(PA)，聚芳醚酮(PAEK)，聚芳醚砜(PAES)或包括至少一种的上述聚合物的嵌段共聚物为基础形成的。

[0044] (26)根据项目(24)或(25)的方法，其中嵌段共聚物优选是聚芳醚酮(PAEK)/聚芳醚砜(PAES)-二嵌段共聚物或PAEK/PAES/PAEK-三嵌段共聚物。

[0045] (27)根据前面项目中任何一项的方法，其中聚合物是以聚醚醚酮(PEEK)，聚醚酮酮(PEKK)，聚醚酮(PEK)，聚醚醚酮酮(PEEKK)，聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)，聚芳醚醚醚酮(PEEEK)或包括至少一种的上述聚合物的共聚物为基础形成的聚芳醚酮(PAEK)。

[0046] (28)根据项目(27)的方法，其中聚芳醚酮(PAEK)是以聚醚酮酮(PEKK)聚合物或共聚物为基础形成的。

[0047] (29)根据前面项目中任何一项的方法，其中以聚芳醚酮(PAEK)为基础的聚合物或共聚物具有0.05-1.0kN*s/m^2，优选0.15-0.6kN*s/m^2和尤其0.2-0.45kN*s/m^2的熔体粘度。

[0048] (30)根据项目(24)-(29)中任何一项的方法，其中聚芳醚酮(PAEK)聚合物或共聚物具有优选10-1,000，更优选20-500，和尤其40-250的聚合度n。

[0049] (31)根据项目(27)-(30)中任何一项的方法，其中聚醚酮酮(PEKK)聚合物或共聚物包括，在聚合物的骨架链中、优选在骨架链的重复单元中，1,4-亚苯基作为线性连接芳族基团和1,3-亚苯基作为非线性连接芳族基团。

[0050] (32)根据项目(27)-(31)中任何一项的方法，其中各自包括至少一个1,4-亚苯基单元的重复单元与各自包括一个1,3-亚苯基单元的重复单元的比率是90/10-10/90，优选70/30-10/90，更优选60/40-10/90。

[0051] (33)利用电磁辐射由粉末形式的聚合物、共聚物或聚合物共混物的选择性烧结法获得的三维物体，其中用于该粉末的聚合物或共聚物具有至少一种的下列结构特性：

[0052] (i)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种支化基团，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元；

[0053] (ii)聚合物或共聚物的骨架链的至少一种端基的改性；

[0054] (iii)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种庞大基团，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，该庞大基团不选自亚苯基，亚联苯基，亚萘基以及CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃；

[0055] (iv)非线性地连接骨架链的至少一种芳族基团。

[0056] (34)根据项目(33)的三维物体，其中聚合物或共聚物按照6-32项中所定义。

[0057] (35)利用粉末的电磁辐射通过选择性烧结法从该粉末制造三维物体的装置，其中该装置包括温度控制设备，后者被安装来设定在物体制造完工之后物体的预先确定的冷却操作。

[0058] (36)根据项目(35)的装置，其中由温度控制设备设定的冷却速率取决于在粉末中所包含的聚合物、共聚物或聚合物共混物的类型。

[0059] (37)根据项目(35)或(36)的装置，其中温度控制设备根据聚合物、共聚物或聚合物共混物的预先确定类型来设定。

[0060] (38)制造系统，它包括：根据(35)-(37)项中任何一项的装置，和在(6)-(32)项中定义的包括至少一种聚合物或共聚物的粉末。

[0061] (39)聚合物粉末在利用选择性电磁辐射烧结法制造三维物体的过程中的用途，其中聚合物预选自具有至少一种的下列结构特性的聚合物或共聚物：

[0062] (i)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种支化基团，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元；

[0063] (ii)聚合物或共聚物的骨架链的至少一种端基的改性；

[0064] (iii)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种庞大基团，前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时，该庞大基团不选自亚苯基，亚联苯基，亚萘基以及CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃；

[0065] (iv)非线性地连接骨架链的至少一种芳族基团。

[0066] (40)根据(39)项的用途，其中聚合物或共聚物按照(6)-(32)项中所定义。

[0067] 已经令人吃惊地发现，当在选择性烧结过程中采用在结构上特殊改性的聚合物或共聚物时，在所制造的三维物体中获得了某些非常有利的机械性能的明显改进，这些性能包括但不限于高的劲度，高的压缩强度，高的冲击强度，高的最大拉伸强度和弯曲强度以及高的断裂伸长率和高的热挠曲温度，同时另一方面，相反的特性如良好的耐化学性和低的

后结晶仍然很好地平衡。此外，已经令人吃惊地发现，分别地通过特别的工艺条件或通过观察在烧结后的冷却速率，确保了上述机械性能的较大改进和与相反的特性之间的良好平衡。另外，能够实现在所制造的三维物体中适当设定的结晶度和低孔隙率两者的显著改进的综合，这有助于上述性能的进一步改进。当改性聚芳醚酮聚合物或聚芳醚酮共聚物或聚酰胺聚合物或聚酰胺共聚物各自用作聚合物粉末的聚合物材料时，本发明的优点是特别能达到的。由本发明实现的各种特性的理想综合主要归因于以下事实：在结构上特殊改性的聚合物和共聚物允许在所制造的三维物体中一个有利范围的结晶度的设定且同时三维物体有低孔隙率。此外，本发明的优点也可用于复合材料，其中结晶度值与复合材料的聚合物基质有关。除了包括各自聚合物、共聚物或聚合物共混物的基质之外，此类复合材料还包括一种或多种填料和/或添加剂。

[0068] 对于一般的聚合物，在所获得物体中的最终结晶度是80％或更少，优选50％或更少，更优选5-70％，甚至更优选15-50％和尤其15-35％。尤其对于例如聚芳醚酮(PAEK)，在所获得物体中的最终结晶度是5-45％，优选10-40％，更优选15-35％，甚至更优选15-30％，和尤其20-25％。尤其对于例如聚酰胺(PA)，在所获得的物体中的最终结晶度是10-50％，优选15-40％，更优选15-35％和尤其20-30％。一般聚合物的孔隙率低于10％，优选低于5％，更优选低于3％和尤其低于2％。

[0069] 作为牵涉到聚合物的压力加工的传统聚合物加工技术象例如注塑法的优选替代方案，根据本发明的方法能够在加成工艺(additive process)中以层状方式(layer-wise)进行，其中需要从可固化的粉末材料形成的物体的相继各层随后在与物体的横截面对应的位置上通过电磁辐射来固化。

[0070] 附图的简述

[0071] 图1示例性地显示了用于三维物体的层状方式制造的激光烧结设备。

[0072] 优选实施方案的描述

[0073] 本发明现在参考进一步优选的和更有利的实施方案和实施例来更详细地描述，然而这些仅仅为了举例说明的目的而给出并且不应该理解为限制本发明的范围。

[0074] 当聚合物粉末材料包含具有至少一种的选自下列这些中的条件的、任选具有这些条件的结合的聚合物或共聚物时：(i)在骨架链中至少一种支化基团、(ii)端基的改性、(iii)至少一种庞大基团和(iv)非线性地连接骨架链的至少一种芳族基团，这能够导致某些非常有利的机械性能的显著改进，这些性能包括高的劲度，高的压缩强度，高的冲击强度，高的最大拉伸强度和挠曲强度以及高的断裂伸长率和高的热畸变，同时另一方面，相反的性能如良好的耐化学性和低的由后结晶引起的后收缩率仍然很好地平衡。此外，所制造物体的孔隙率的减少另外由于所制造物体的机械性能的改进而成为可能。

[0075] 利用包括至少一种聚合物的粉末的电磁辐射由选择性烧结法制造的物体典型地具有比由传统的聚合物加工技术象例如注塑法制造的物体的结晶度高得多的结晶度值，即，在利用包括至少一种聚合物的粉末的电磁辐射由选择性烧结法从粉末制造三维物体的方法中，例如在图1中所示的那一类型方法，所制造的物体的结晶度倾向于变得较高，如果没有使用本发明的结构改性的聚合物或共聚物的话。具体地说，在层状方式构造的方法中，一般使用比聚合物的熔点T_m低大约1-50℃，优选1-30℃，甚至更优选1-20℃和最优选1-10℃的高粉末床温度。该物体典型地暴露于较高加工温度相当长的时间且通常经历非常长的

冷却时间。为了防止或最大程度地减少在构造过程中物体的卷曲，加工温度应该保持接近于在粉末中所含的聚合物的熔点，以便确保在相继各层之间的良好连接且最大程度地减少由于粉末颗粒的不适当熔化所引起的孔隙的形成。因此，在整个构造过程中，粉末床的温度保持高于聚合物的结晶温度Tc。所形成的物体本身可以长时间暴露于高于Tc的温度。在构造过程结束时，当烧结机的全部加热源关闭时，由于环境的自然热损失，开始了物体的贯穿Tc的冷却过程。因为聚合物粉末和大的粉末床的低热传导性，这可能需要花费数小时到几天，一取决于所使用的聚合物粉末和加工条件，即没有预先确定适当的冷却速率一这将可能进一步提高了最终在冷却过程中聚合物物体的结晶。没有适当的控制，甚至激光烧结聚合物物体的后结晶也会发生。因此，没有根据本发明的控制冷却步骤，在所制造的物体中获得较高和部分地极高的结晶度。进而，没有适当限制结晶度，物体的相关机械性能可能受损。

[0076] 另一方面，在根据本发明的选择性烧结方法中，在所制造的物体中的结晶度可以有利地被调节得仍然足够的高，同时确保对于所制造物体的高的耐化学性，在高于Tg的温度下低的后收缩率，或高的劲度的积极影响。因此，各项性能的优异平衡能够由本发明实现。

[0077] 当从聚合物粉末材料制造的材料的结晶度适当地限制且优选被调节在特定的范围内时，能够实现某些非常有利的机械性能象拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率的明显改进。为了限制所制造物体的结晶度所采取的特别有效和优选的措施是：1)预选择合适类型的聚合物材料，2)注意预选择粉末所包含的聚合物的结构特性和/或改性，和/或3)注意在物体的烧结过程结束之后预先确定和/或控制的冷却步骤。

[0078] 因此，根据本发明的优选实施方案，预先确定和/或控制的冷却步骤优选在烧结之后被应用于在物体的完工之后的物体。预先确定和/或控制的冷却步骤可以通过预先确定的缓慢冷却，可能比自然(被动)冷却更慢，或通过主动冷却以便提供快速冷却来实现。因为预先确定和/或控制的冷却步骤的条件主要取决于所使用的聚合物、共聚物或聚合物共混物的类型和规格，该冷却步骤的有用的设定条件能够通过实验来测试，前提条件是在所制造的物体中的最终结晶度受到控制，使得所制造的物体具有所需的机械特性。

[0079] 然而，在物体的完工之后的冷却速率也会影响到物体的卷曲和因此影响到物体的尺寸稳定性。已经令人吃惊地发现，冷却速率能够预先确定使得三维物体不仅具有降低的结晶度以便提供上述有利的机械性能，而且具有高的尺寸稳定性，即它不卷曲。

[0080] 合适类型的聚合物材料能够选自：聚芳醚酮(PAEK)，聚芳醚砜(PAES)，聚酰胺，聚酯，聚醚，聚烯烃，聚苯乙烯，聚苯硫醚，聚偏二氟乙烯，聚苯醚，聚酰亚胺和包括至少一种的上述聚合物的共聚物，其中该选择然而不限于上述的聚合物和共聚物。例如，合适的PAEK聚合物和共聚物优选地是选自：聚醚醚酮(PEEK)，聚醚酮酮(PEKK)，聚醚酮(PEK)，聚醚醚酮酮(PEEKK)，聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)，聚芳醚醚醚酮(PEEEK)和包括至少一种的上述聚合物的共聚物。合适的聚酰胺聚合物或共聚物能够选自由聚酰胺PA6T/6I，聚己二酰亚间二甲苯基二胺(poly-m-xylylenadipamide)(PA MXD6)，聚酰胺6/6T，聚酰胺弹性体象聚醚-嵌段-酰胺如PEBAX$^{T}_{m}$型材料，聚酰胺6，聚酰胺66，聚酰胺11，聚酰胺12，聚酰胺612，聚酰胺610，聚酰胺1010，聚酰胺1212，聚酰胺PA6T/66，PA4T/46和包括至少一种的上述聚合物的共聚物组成的组。合适的聚酯聚合物或共聚物能够选自由聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯(例如PET，PBT)

和它们与间苯二酸和/或1,4-环己烷二甲醇的共聚物组成的组。合适的聚烯烃聚合物或共聚物能够选自由聚乙烯和聚丙烯组成的组。合适的聚苯乙烯聚合物或共聚物能够选自由间同立构的和全同立构的聚苯乙烯组成的组。在所附权利要求中定义的各自结构特性能够依据合适的方法和方式,结构变化,(共)聚合物的合适组分的选择等等来考虑。

[0081] 特别优选用于根据本发明的选择性烧结方法中的聚合物或共聚物具有至少一种的下列结构特性和/或改性:

[0082] (i)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种支化基团,前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时,支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元;

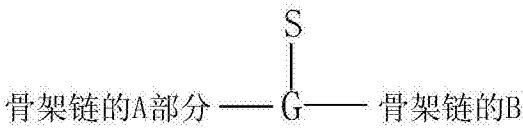
[0083] (ii)聚合物或共聚物的骨架链的至少一种端基的改性;

[0084] (iii)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种庞大基团,前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时,该庞大基团不选自亚苯基,亚联苯基,亚萘基以及CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃;

[0085] (iv)非线性地连接骨架链的至少一种芳族基团。

[0086] 该结构改性(i)-(iv)在下面进行解释。

[0087] 对于结构特性(i)“支化基团”,基团G被理解为指,除了以下所示的连接聚合物的骨架链的各个部分(骨架链的A和B部分)的键之外,

[0088] 

[0089] 还具有至少一个侧链和取代基S(各自地)。有利地,G是脂族烃,芳族烃或杂芳族烃。该侧链或取代基“S”各自地影响在熔体中聚合物链的活动性并因此能够适宜地影响所制造物体的最终结晶度。优选,该取代基各自独立地选自由C_1-C_6未支化的或支化的直链或环形的烷基或烷氧基以及芳基组成的组,其中甲基,异丙基,叔丁基或苯基是特别优选的。此外,侧链或取代基S是优选的,它们各自地允许所获得的聚合物或共聚物的进一步衍生化—任选在去保护后—,例如接枝共聚物的合成。支化基团的以上示范性的举例仅仅显示了一种支化基团。然而,可以有更多的支化基团存在于聚合物中,尤其当支化基团是聚合物的重复单元的一部分时。该结构单元(G-S)也可以是以上所示的骨架链的A和/或B部分的单种或多种组分。当使用聚芳醚酮(PAEK)时,支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元;

[0090] 对于结构特性(ii)“聚合物或共聚物的骨架链的至少一种端基的改性”是指,如下所示,聚合物骨架链的一端或两端X和Y通过端基R_1和/或R_2的衍生化,

[0091] $(X)_n$—聚合物的骨架链—$(Y)_m \rightarrow (R_1)_n$—聚合物的骨架链—$(R_2)_m$

[0092] 其中n,m各自独立地是0或整数,优选1,其中n,m两者不同时是0。正如n,m所表示,还有端基的多种改性。在本实施方案中相关的是,各自未改性的端基X和Y可以作为种子晶体并因此刺激不希望有的过度结晶。因此,聚合物或共聚物的端基X和Y中的至少一种能够衍生化,以便干扰结晶并以这种方法限制所制造物体的结晶度。优选,该端基R_1和R_2独立地选自烷基,烷氧基,酯基和/或芳基。例如,R_1和R_2各自独立地选自由支化或未支化的C_1-C_6烷基,优选甲基,异丙基或叔丁基;支化或未支化的C_1-C_6烷氧基,优选甲氧基,异丙氧基,叔丁氧基;取代或未被取代的C_1-C_6脂族酯基团,优选甲基酯,乙基酯,异丙基酯或叔丁基酯;取代

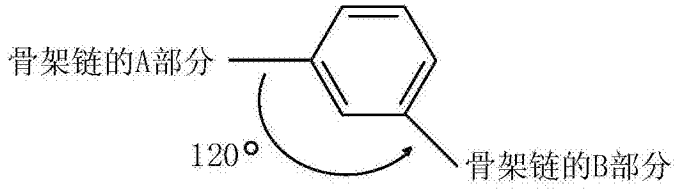
或未被取代的芳族酯基团，优选苯甲酸酯基团和取代或未被取代的芳基，优选苯基，萘基，蒽基组成的组。该端基也可以选择，使得它们在优选高于聚合物T_m的温度下通过彼此的化学反应导致扩链，例如缩聚反应，亲电或亲核取代反应，或偶联反应。这进而导致在物体内的最终结晶度因为增大的摩尔量而下降。

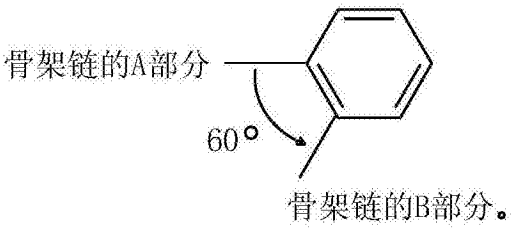
[0093] 对于结构特性(iii)“庞大基团”，是指例如环烷基象环己基或多环型环烷基如十氢萘或降冰片烷，其中在它们的环结构内可含有杂原子。庞大基团的其它例子是芳族烃象亚苯基或稠合多环芳族烃或杂芳族烃，例如萘或蒽(的残基)，芴和芴衍生物(的残基)，或多核芳族烃象亚联苯基或亚联三苯基。该庞大基团代表了在聚合物链内的刚性棒形链段，因此能够干扰结晶并导致了在所制造的物体内的较低的最终结晶度。庞大基团的选择取决于聚合物或共聚物的类型。尽管例如对于脂肪族聚合物如聚乙烯的情况而言一个亚苯基单元早已可代表庞大基团，但是对于根据定义含有亚苯基单元的聚芳醚酮的情况而言亚苯基不被认为是庞大基团。在使用聚芳醚酮(PAEK)的情况下，对于根据结构特性(iii)的实施方案，该庞大基团不选自由亚苯基，亚联苯基，亚萘基以及CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃组成的组。

[0094] 至于结构特性(iv)“非线性地连接用的芳族基团”，芳族基团是指它连接骨架链的各部分使得这些部分彼此非线性地定位，即，在骨架链的各部分之间的角度不同于180°。

[0095] 至于在聚合物的骨架链中非线性地连接用的芳族基团的引入，在所制造的物体中的最终结晶度能够以控制的方式降低，据此，能够获得有利的机械性能象杨氏模量、拉伸强度和断裂伸长率。另外，聚合物的熔点能够因为非线性连接用的芳族基团的引入而下降，使得它在特别有利的温度范围内，并且玻璃化转变温度能够设定使得所制造物体具有特别有利的热畸变温度。

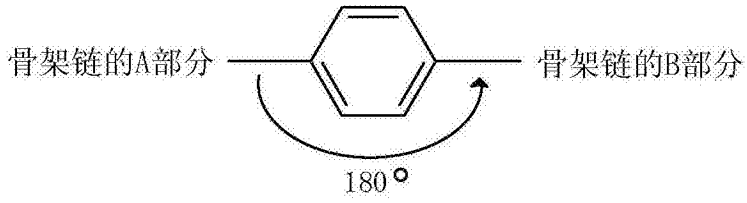
[0096] 非线性地连接用的芳族基团例如是1,3-亚苯基和1,2-亚苯基，因为它们分别以120°和60°的角度将聚合物骨架链的A和B部分连接在一起，如以下所示：

[0097] 

[0098] 

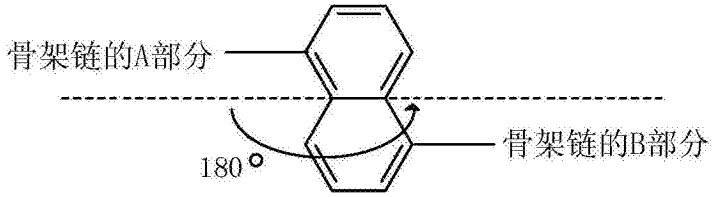
[0099] 其它优选的非线性芳族基团例如是1,3-亚二甲苯基，2,4’和3,4’-亚联苯基以及2,3-和2,7-亚萘基。

[0100] 与非线性地连接基团相反，线性地连接用的芳族基团以180°的角度连接骨架链的各个部分。例如，1,4-亚苯基代表线性地连接用的芳族基团，因为以示意图方式描绘的聚合物骨架链的A和B部分是以180°的角度连接的，如以下所示。

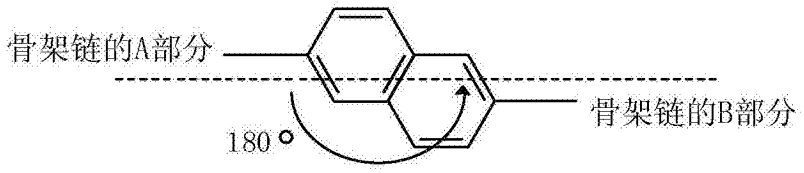
[0101] 

[0102] 由稠合芳族基团组成的线性连接用的基团能够以两种不同的方式线性地连接骨架链的各个部分，它例如通过萘来举例说明，但也适合于其它稠环芳烃例如蒽或菲。例如，1,4-亚萘基形式的萘能够以180°的角度连接聚合物骨架链的A和B部分。另外地，萘也能够以1,5-亚萘基或2,6-亚萘基的形式线性地连接，其中以示意方式描绘的骨架链的A和B部分彼此平行排列。

[0103] 作为线性连接单元的1,5-亚萘基：

[0104] 

[0105] 作为线性连接单元的2,6-亚萘基：

[0106] 

[0107] 各自地非线性连接用的和线性连接用的芳族基团的以上示例性图仅仅显示了一个各自非线性地和线性地连接用的芳族基团。然而，更多各自非线性地和线性地连接用的基团可以存在于聚合物中，尤其如果非线性地或线性地连接用的基团是聚合物的重复单元的组分。

[0108] 根据结构特性(iv)，非线性地连接用的芳族基团和线性地连接用的芳族基团的结合是可能的。

[0109] 此外，在粉末中所含的聚合物的适宜设定的分子量能够促使在所制造的物体中结晶度的显著下降，这进而导致在所制造的物体中某些非常有利的机械性能的显著改进。因此，分子量M_n(平均值)优选设定为至少10,000，更优选15,000-200,000和尤其15,000-100,000，或M_w(平均值)优选被设定为至少20,000，和更优选30,000-500,000，和尤其30,000-200,000。

[0110] 以上对于分子量所述的类似解释也适用于聚合物或共聚物的熔体粘度。与聚合物或共聚物的分子量相关的熔体粘度是如下：聚合物或共聚物的分子量越高，它的熔体粘度越高。因此，例如一般的聚芳醚酮和它们的共聚物的优选的熔体粘度是在0.05-1.0kN*s/m^2，优选0.15-0.6kN*s/m^2和尤其0.2-0.45kN*s/m^2范围内。熔体粘度能够根据US专利2006/0251878A1的介绍，在毛细管粘度计中在400℃和1000s^{-1}的剪切速率下测定。

[0111] 该聚合物或共聚物能够与形成合金用的组分在混合物(共混物)中掺混，其中使用至少两种不同的聚合物或共聚物的共混物。在该共混物中，优选的是共混物中的至少一种组分降低所制造的物体的最终结晶度。

[0112] 为了所希望的结果、尤其是在所制造的物体内的结晶度以及它的机械性能，超过在聚合物或共聚物中所包括的结构特性(i)和(iii)的一般条件，对于聚芳醚酮(PAEK)有以下限制：

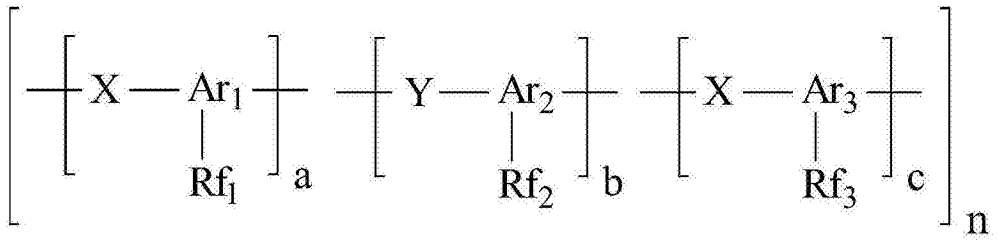
[0113] 对于特征(i)：支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元，和

[0114] 对于特征(iii)：庞大基团不选自于由亚苯基，亚联苯基，亚萘基和CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃组成的组。

[0115] 对于其它类型的聚合物，尤其聚酰胺(PA)，聚酯，聚醚，聚烯烃，聚苯乙烯，聚苯硫醚，聚偏二氟乙烯，聚苯醚，聚酰亚胺或包括至少一种上述聚合物的共聚物，为聚芳醚酮给出的限制条件不适用。

[0116] 在下文中，聚合物或共聚物材料的一些重要的结构性能或改性通过适合于预选择(该预选择适用于利用电磁辐射的选择性烧结过程)的PAEK聚合物和共聚物来举例描述。对于所属技术领域的专业人员显而易见的是，以下所述的结构性能或改性能够同样地用于其它类型的聚合物或共聚物。

[0117] 以下给出的通式显示了为制造激光烧结物体所优选的PAEK或PAES聚合物和共聚物的一般结构，其中下面进一步描述为了获得低的结晶度，单独或相结合的优选的结构独特性：

[0118] 

[0119] Ar_1、Ar_2和Ar_3是线性地或非线性地连接用的未被取代的或取代的单环或多环芳族烃，其中与Rf_1、Rf_2和/或Rf_3为H无关地，取代基能够任选地选自：

[0120] Rf_1、Rf_2、Rf_3各自独立地选自由C_1-C_6直链、支化的或环状的烷基和烷氧基，和芳基组成的组，优选Me，i-Pr，t-Bu，Ph(对于未被取代的Ar_1、Ar_2和Ar_3，Rf_1、Rf_2、Rf_3＝H)，其中各Ar_1，Ar_2和Ar_3可各自具有一个或多个取代基Rf_1、Rf_2、Rf_3，

[0121] X＝O和/或S

[0122] Y＝CO和/或SO_2

[0123] Z＝SO_2，CO，O和/或S

[0124] a是大于0，优选低于12，更优选1-6和尤其1-3的低级整数，

[0125] b是大于0，和优选低于12，更优选1-6和尤其1-3的低级整数，

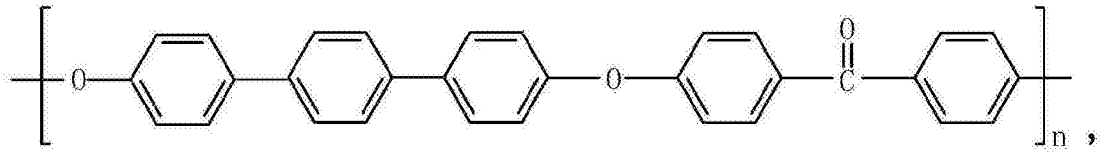
[0126] c是0或低级整数，优选低于12，更优选1-6和尤其1-3，

[0127] n表示聚合度。

[0128] 在上述通式中，指数a、b和c分别表示在聚合物的重复单元或共聚物的重复单元中各自单元的数量，其中相同类型的一个或多个单元，例如以指数a表示的单元，可以位于不同类型的单元，例如以指数b和/或c表示的单元，之间。在重复单元中各自单元的位置可以从PAEK衍生物的缩写得出。

[0129] PAEK或PAES聚合物或共聚物的以上通式将借助于根据本发明的PAEK聚合物的下面例子来清楚解释。因此，在使用根据本发明的PAEK的一个实施方案中，Ar_1是未被取代的

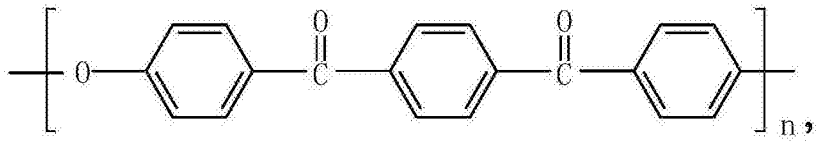
4,4”-对-亚联三苯基,X=O和a=1,Ar_2是未被取代的1,4-亚苯基,Y是O和b=1和Ar_3是未被取代的1,4-亚苯基,Z是CO和c=1,其中下面结构式表示这一PAEK

[0130] 

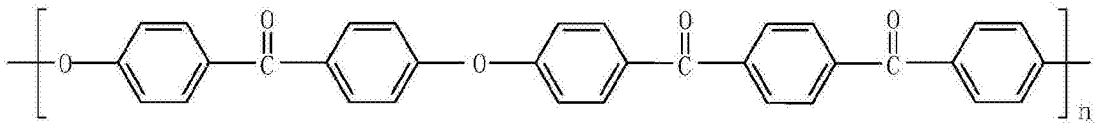
[0131] 其中n表示聚合度。

[0132] 在PAEK聚合物或共聚物中,除传统的1,4亚苯基之外,更庞大的基团如选自由亚联苯基、亚萘基和CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃组成的组中的那些应该被选择,如对-亚联三苯基。

[0133] PAEK聚合物的下列两个例子PEKK和PEKEKK是具有线性地连接用的芳族基团的PAEK聚合物的例子。因此,例如,对于PEKK,Ar_1是未被取代的1,4-亚苯基,X是O和a=1,Ar_2是未被取代的1,4-亚苯基,Y是CO和b=2和c=0,其中下列结构式表示PEKK

[0134] 

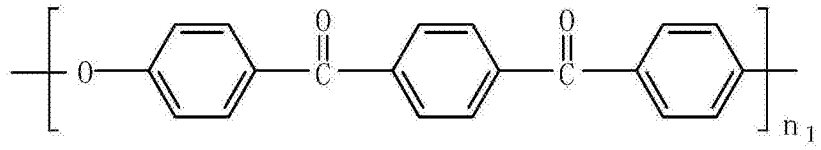
[0135] 其中n表示聚合度。在另一个例子PEKEKK中,Ar_1是未被取代的1,4-亚苯基,X是O和a=2,Ar_2是未被取代的1,4-亚苯基,Y是CO和b=3和c=0,其中下列结构式表示PEKEKK

[0136] 

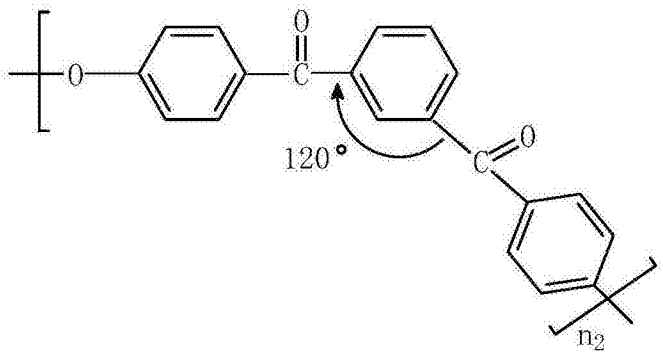
[0137] ,其中n表示聚合度。

[0138] 下列的例子显示了根据本发明采用的PAEK聚合物,即具有非线性地连接用的单元的PEKK共聚物。这一PEKK共聚物具有2种不同的重复单元(参见在以下结构式中的重复单元A和B)。

[0139] 重复单元A:

[0140] 

[0141] 重复单元B:

[0142] 

[0143] 在重复单元A中,Ar_1是未被取代的1,4-亚苯基,X是O和a=1,Ar_2是未被取代的1,4-

亚苯基，Y是CO，b＝2和c＝0。在重复单元B中，Ar_1是未被取代的1,4-亚苯基，X是O和a＝1，Ar_2是未被取代的1,3-亚苯基，Y是CO和b＝1和Ar_3是1,4-亚苯基，Z是CO和c是1。取决于合成，重复单元A和B可以在共聚物的骨架链中严格交替、无规或嵌段地排列。这一PEKK共聚物的聚合度n表示n_1和n_2的总和。

[0144] 在上述PEKK共聚物的选择性烧结中令人吃惊地发现，所制造物体的最终结晶度越低，1,3-亚苯基单元的含量越高(将实施例1与实施例2比较)。此外还发现，共聚物的熔点能够通过提高在PEKK共聚物中1,3-亚苯基单元的含量而降低。熔点的这一降低是对于在激光烧结中程序加工的优点。因此，能够选择加工腔室的较低温度，这允许了能量有效的烧结过程。因此，在重复单元A中的1,4-亚苯基单元Ar_2与在重复单元B中的1,3-亚苯基单元Ar_2的比率优选是90/10-10/90，更优选70/30-10/90和尤其60/40-10/90。此类PEKK共聚物能够例如通过二苯基醚以及作为具有1,4-亚苯基单元的单体的对苯二甲酸和对苯二甲酰氯(各自地)和作为具有1,3-亚苯基单元的单体的间苯二甲酸和间苯二甲酰氯(各自地)的亲电芳族取代来获得。

[0145] 另外，在酮基Y的数量与醚基或硫醚基团的数量之间的比率优选是1:4至4:1。在这一范围内，在所制造物体中的最终结晶度能够显著地降低。

[0146] 芳族烃Ar_1、Ar_2和Ar_3的所需空间越大，芳族烃就越象刚性棒形链段一样，并且所制造物体的最终结晶度越低。因此优选的是，对于线性地连接用的芳族基团，该芳族烃基团Ar_1、Ar_2和Ar_3各自地和独立地选自由1,4-亚苯基，4,4'-亚联苯基，4,4'-异亚丙基二亚苯基，4,4'-二苯基砜，1,4-、1,5-和2,6-亚萘基，4,4"-p-亚联三苯基和2,2-双-(4-亚苯基)-丙烷组成的组，并且对于非线性地连接用的芳族基团，它们各自地和独立地选自由1,2-和1,3-亚苯基，1,3-亚二甲苯基，2,4'-和3,4'-亚联苯基和2,3-和2,7-亚萘基组成的组。

[0147] 在聚芳醚酮的情况下，支化基团能够由具有取代基Rf_1、Rf_2、Rf_3的芳族烃Ar_1、Ar_2和Ar_3提供，其中在这种情况下它与在芳族烃上的连接键是否是线性的还是非线性的都无关。

[0148] 定制该聚合物使得在所制造的物体中的低结晶度是在选择性烧结过程中之后实现的其它可能性是合适共聚物的使用。对于PAEK，除上述PEKK共聚物之外，它与聚芳醚砜(PAES)的共聚物是优选的，尤其优选聚芳醚酮(PAEK)/聚芳醚砜(PAES)-二嵌段共聚物或PAEK/PAES/PAEK-三嵌段共聚物，更优选聚醚酮(PEK)/聚醚砜(PES)-二嵌段共聚物或PEK/PES/PEK-三嵌段共聚物。已经发现，所制造物体的结晶度越低，聚芳醚砜组分的量越高。因此，砜基团Z的数量与酮基团Y的数量的比率优选是在50:50和10:90之间。在这一比率范围之内，聚合物材料的玻璃化转变温度(Tg)和熔点(T_m)能够调节，使得适合于在由采用电磁辐射的选择性烧结法制造三维物体的装置中加工聚合物。为了为选择性烧结法提供合适的加工温度，该PEK/PES共聚物优选具有高于180℃的Tg和300-430℃的熔化温度T_m。

[0149] 聚合物或共聚物的骨架链的端基取决于用于合成的单体类型和取决于聚合反应的类型。在下文中，显示了两种不同类型的PAEK合成路线，得到具有不同端基的不同类型的PAEK。

[0150] PAEK能够通常按两种途径来合成，即通过亲电性芳族取代(弗里德尔-克拉夫特-酰化)或亲核性芳族取代。例如，在PAEK的亲核合成中，1,4-双羟基苯与4,4'-二卤代的二苯甲酮组分聚合：

[0151] xHO-Ph-OH+(y+1)Hal-Ph-CO-Ph-Hal→

[0152] Hal-Ph-CO-Ph-[O-Ph-O]x[Ph-CO-Ph]y-Hal，

[0153] 其中Hal是F，Cl，Br以及x和y表示引入到聚合物中的单体的数量。

[0154] 结果，在以上PEEK例子中的PAEK骨架链可以，不在骨架链的任一端上或在骨架链的一端(未显示)或两端(已显示)上，被聚合反应之后的残留卤素基团终止，最适宜被氟终止，任选作为选择方案被氯或溴终止。这同样适用于PAEK或聚醚砜(PAES)共聚物的合成，其中该二卤代的酮单元可以部分地被二卤代的芳族砜替代。该芳族双羟基组分能够同样地部分地或完全地被双硫醇组分替代。

[0155] 例如，聚合物的卤素取代的末端可以通过用苯酚的终止反应来衍生化：

[0156] 2Ph-OH+Hal-Ph-CO-Ph-[O-Ph-O]x[Ph-CO-Ph]y-Hal→

[0157] Ph-O-Ph-CO-Ph-[O-Ph-O]x[Ph-CO-Ph]y-O-Ph

[0158] 优选，在以上通式中的Hal是F。

[0159] 这同样适用于PAEK-或聚醚砜(PAES)共聚物的合成，其中该二卤代的酮单元部分地被二卤代的芳族砜单元替代。芳族双羟基组分能够同样地部分地或完全地被双硫醇组分替代。

[0160] 对于由亲电性芳族取代反应合成PAEK聚合物或共聚物的情况，二酰基芳族烃类(diacylaromates)例如芳族二酸或优选芳族二酰氯或芳族二酸酐与双芳族醚或硫醚组分聚合。例如，对于PEKK，这可能得到，不在骨架链的任一端上或在骨架链的一端(未显示)或两端(已显示)上，具有苯基的PEKK聚合物或共聚物：

[0161] $xR_AOC-Ph-COR_A+(y+1)Ph-O-Ph\rightarrow$

[0162] Ph-O-Ph-[OC-Ph-CO]x[Ph-O-Ph]y-H，

[0163] 其中R_A是Cl或-OH以及x和y表示引入到聚合物中的单体的数量。

[0164] 另外地，可以采用经由使用例如芳族单酰氯的单种单体路线所进行的合成方法。

[0165] 例如，在聚合物末端上的苯基可以通过用苯甲酰氯的终止反应来衍生化：

[0166] 2Ph-COCl+Ph-O-Ph-[OC-Ph-CO]x[Ph-O-Ph]y-H→

[0167] Ph-CO-Ph-O-Ph-[OC-Ph-CO]x[Ph-O-Ph]y-OC-Ph

[0168] 不管选择亲核或芳族取代反应，为了减慢聚合物的结晶，端基优选可被取代，例如使得PAEK聚合物具有下面通式：

[0169] $r_t-u-[paek]-u-r_t$，

[0170] 其中U是连接用的结构部分，例如NH，O，CO，CO-O-，SO，单键，$-(CH_2)_k$，其中k是1-6，等等；以及左手和右手结构部分R_T可以是相同的或不同的结构基团，通常该结构部分R_T是相同的。

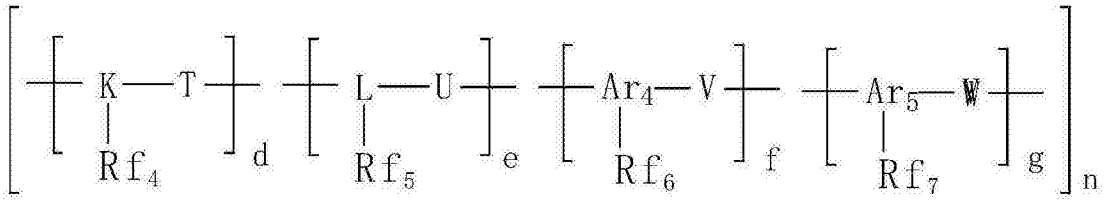
[0171] 优选，R_T选自未取代的或取代的脂肪族或芳族烃残基。U可以通过与聚合物或共聚物的末端的直接反应来形成，例如单官能的羟基化合物可以形成O作为U，或它可作为终止试剂的取代基被引入，例如HO-Ph-COO-叔丁基可形成COO作为U。

[0172] 此外，如果为了适当地调节所制造的三维物体的结晶度而需要提高结晶速率，则具有卤化端基的聚芳醚酮能够被离子端基象例如酚盐如$NaOPhSO_3Na$或$NaOPhCOPhOPhSO_3Na$所终止。酚盐用例如HCl的后续酸化导致形成$-SO_3H$端基，它显示出稍微降低的成核(nucleat ion)效应。

[0173] 此外，在下文中-再次示例性-现在用PA聚合物和共聚物举例，描述了聚合物或共

聚物材料的其它重要的结构特性或改性，它们适合于预选择，该预选择适用于利用电磁辐射的选择性烧结方法。对于所属技术领域的专业人员来说明显的是，以下所述的结构特性或改性能够同样用于其它类型的聚合物。

[0174] 以下给出的通式显示了为制造激光烧结物体所优选的部分芳族的PA聚合物和共聚物的一般结构，其中下面进一步描述为了获得低的结晶度所需要的结构独特性：

[0175] 

[0176] K，L＝未被取代的或取代的C_2-C_{20}直链或环状烷基，

[0177] Ar_4和Ar_5是线性地或非线性地连接用的未被取代的或取代的单环或多环芳族烃，其中与Rf_4、Rf_5、Rf_6和/或Rf_7为H无关地，取代基能任选地选自：

[0178] Rf_4，Rf_5，Rf_6，Rf_7各自独立地选自由C_1-C_6直链、支化或环状的烷基和烷氧基以及芳基组成的组，优选地是选自Me，i-Pr，t-Bu，Ph，其中K、L、Ar_4和Ar_5中的每一个各自具有一个或多个取代基Rf_4、Rf_5、Rf_6、Rf_7(对于未被取代的K、L、Ar_4和Ar_5，则Rf_4，Rf_5，Rf_6，Rf_7＝H)，

[0179] T，U，V，W＝-NH-CO-或-CO-NH-，

[0180] d是大于0和优选低于12的低级整数，更优选1-6和尤其1-3，

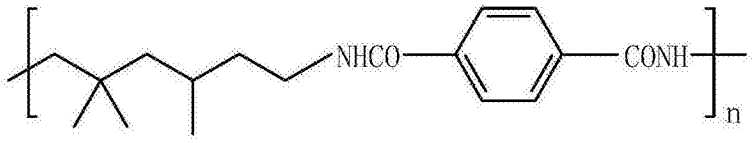
[0181] e、f和g是0或低级整数，优选低于12，更优选1-6和尤其1-3，

[0182] n表示聚合度。

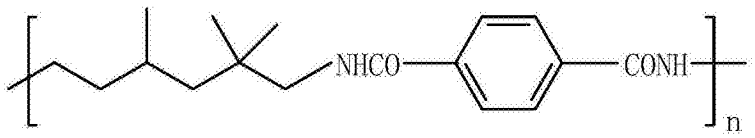
[0183] 在以上通式中，指数d、e、f和g分别地表示聚合物的各自重复单元和共聚物的各自重复单元的数量，其中相同类型的一种或多种单元，例如用指数d表示的单元，可以位于另一类型的单元，例如用指数e、f和/或g表示的单元，之间。根据本发明使用的聚酰胺聚合物的下列例子将阐明聚酰胺聚合物的以上通式。

[0184] 根据本发明使用的PA6-3-T聚酰胺聚合物具有以下重复单元：

[0185] 重复单元A：

[0186] 

[0187] 重复单元B：

[0188] 

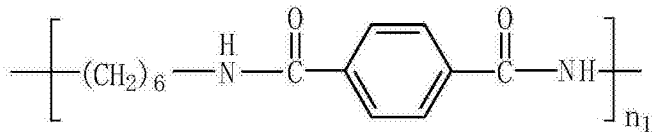
[0189] 在重复单元A中，K是被Rf_4＝甲基在2-位上二取代的和在4-位上单取代的正己烷链，T是-NH-CO-和d＝1，e＝0，Ar_4是未取代的1，4-亚苯基，V是-CO-NH-和f＝1和g＝0。因为对于取代的己二胺与对苯二甲酸反应有2种可能性，这将得到第二种重复单元B。在重复单元B中，K是被Rf_4＝甲基在2-位上二取代的和在4-位上单取代的正己烷链，T是-NH-CO-和d＝1，e＝0，Ar_4是未取代的1，4-亚苯基，V是-CO-NH-和f＝1和g＝0。

[0190] 根据本发明使用的聚酰胺聚合物PA 6T/6I和PA MXD6的下列两种例子是具有非线

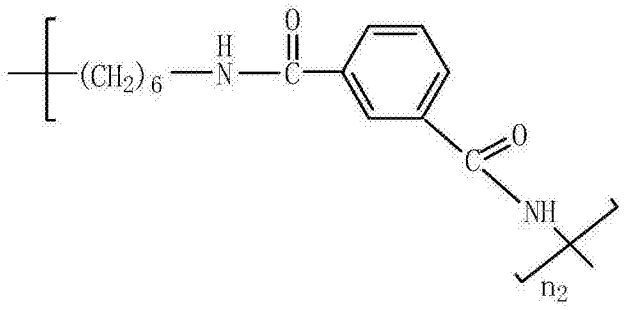
性地连接用的芳族基团的聚酰胺聚合物的例子。

[0191] 该聚酰胺PA 6T/6I共聚物具有2种不同的重复单元(参见在以下结构式中的重复单元A和B)。

[0192] 重复单元A：

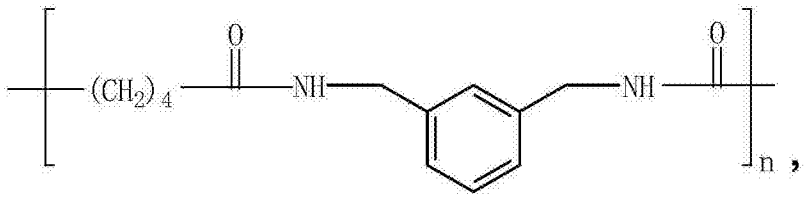
[0193] 

[0194] 重复单元B：

[0195] 

[0196] 在重复单元A中，K是未被取代的正己烷链，T是-NH-CO-和d＝1，e＝0，Ar_4是未被取代的1,4-亚苯基，V是-CO-NH-和f＝1和g＝0。在重复单元B中，K是未被取代的正己烷链，T是-NH-CO-和d＝1，e＝0，Ar_4是未被取代的1,3-亚苯基，V是-CO-NH-和f＝1和g＝0。这一PA共聚物的聚合度n表示n_1和n_2的总和。

[0197] 下列的例子显示了根据本发明采用的其它聚酰胺，即在骨架链中具有非线性地连接用的单元的聚己二酰间苯二甲胺(聚酰胺MXD6)。根据以上通式，对于聚酰胺MXD6，K是未被取代的正丁烷链，T是-CO-NH-和d＝1，e＝0，Ar_4是未被取代的1,3-亚二甲苯基，V是-NH-CO-和f＝1和g＝0，其中下列结构式表示MXD6

[0198] 

[0199] 其中n表示聚合度。

[0200] 在聚酰胺的情况下，支化基团能够由脂肪族残基K和L和/或被一个或多个的取代基Rf_4、Rf_5、Rf_6和Rf_7取代的芳族烃Ar_4和Ar_5提供。

[0201] 在聚酰胺的情况下，庞大基团选自芳族或非芳族基团。尤其，选自由亚苯基、萘、蒽、联苯、芴、三联苯、十氢萘或降莰烷组成的组中的结构单元需要加以考虑。

[0202] 在剩下的聚合物中，类似的考虑同样适用于对于聚酰胺所给出的庞大基团。

[0203] 为PAEK聚合物和共聚物以及为PA(共)聚合物所解释的结构特性能够同样适用于其它、早已示例性提到的聚合物或共聚物材料。本领域中技术人员将会认识到，能够进行相应的结构改性，效果是降低在所生产的三维物体中的结晶度。

[0204] 此外，该粉末可以是复合粉末，它除了包括各自聚合物、共聚物或共混物的基质之外，还包括一种或多种的填料和/或添加剂。填料可用来进一步改进所制造物体的机械性能。例如，碳纤维，玻璃纤维，凯夫拉尔纤维，碳纳米管，或填料，该填料优选具有低的长宽比

(玻璃珠,铝砂,等等)或矿物填料如钛二氧化物可以引入到包括至少一种聚合物或共聚物的粉末中。此外,改进粉末的可加工性的加工助剂,例如自由流动剂如Aerosil系列的那些(例如Aerosil R974,Aerosil R812,Aerosil 200),或其它功能添加剂如热稳定剂,氧化稳定剂,着色颜料(炭黑,石墨,等等)都可以使用。

[0205] 从本发明的调查结果能够推断,聚合物或共聚物的下列结构特性或改性确保了在所制造的物体中的低结晶度并且因此在特定类型的聚合物或共聚物进行预选择时是特别优选的,例如在聚芳醚酮(PAEK),聚芳醚砜(PAES),聚酰胺,聚酯,聚醚,聚烯烃,聚苯乙烯,聚苯硫醚,聚偏二氟乙烯,聚苯醚,聚酰亚胺和包括至少一种的上述聚合物的共聚物当中进行(预选择):

[0206] a)具有至少一种的下列结构特性和/或改性的聚合物或共聚物的预选择:

[0207] (i)在聚合物或共聚物的骨架链内的至少一种支化基团,前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时,支化基团是在聚合物或共聚物的骨架链中的芳族结构单元;

[0208] (ii)改性该聚合物或共聚物的骨架链的至少一种端基;

[0209] (iii)在聚合物或共聚物的骨架链中的至少一种庞大基团,前提条件是当使用聚芳醚酮(PAEK)时,该庞大基团不选自由亚苯基,亚联苯基,亚萘基以及CH_2-或异亚丙基-连接的芳族烃组成的组;

[0210] (iv)非线性地连接骨架链的至少一种芳族基团,

[0211] b)使用较高分子量M_n或M_w或某种熔体粘度,

[0212] c)使用长的链长度或高的聚合度,

[0213] d)通过至少两种不同的聚合物或共聚物的掺混所进行混合或共混。

[0214] 下列实施例仅仅用来举例说明本发明,无论如何它们不应该被认为是限制本发明的范围。实施例和改性或它们的其它等同方案对于本领域中的技术人员来说在阅读整个公开内容之后变得更加清楚。

实施例

[0215] 所制造的三维物体的密度是根据ISO 1183,在Kern 770-60天平上测量的,其中所述天平具有Satorius密度测定器YDK 01。物体的孔隙率能够根据密度测定,在100%结晶聚合物的理论密度、无定形聚合物的理论密度和所制造的聚合物物体的结晶度是已知的情况下。在所制造的物体中的结晶度能够根据DIN 53765由动态差示量热法(DCC或DSC)来测量。

[0216] 另外地,该结晶度能够经由广角X射线散射(WAXS)测量法来测定。该程序是所属技术领域的专业人员已知的。如果聚合物的理论密度值不是已知的,则孔隙率也能够由显微计算机辅助断层摄影技术(micro-computerthomography)测定。合适的设备例如是由SCANCOMedical AG,Brüttisellen,Switzerland供应的μ-CT40。该程序是所属技术领域的专业人员已知的。

[0217] 下列实施例仅仅是举例说明并且不应该被认为是有限制意义的。

[0218] 参考实施例

[0219] 从具有48μm的平均粒径分布的结构未改性PEEK(从Victrex Plc公司,Thornton Cleveleys,Lancashire FY5 4QD,Great Britain商购)制造的粉末,其中该PEEK聚合物具有M_n=23,000和M_w=65,000的分子量和0.15kN*s/m^2的熔体粘度,在烘箱中在高于玻璃化转

变温度的温度下进行热处理。

[0220] 具有0.45g/cm^{3}的堆积密度的PEEK粉末在P700型的激光烧结机上加工，该烧结机已经由EOS公司改进以便于高温应用。加工腔室的温度是335℃。

[0221] 在激光烧结过程完成之后，冷却速率通过在335℃与PEEK的Tg(145℃)之间的后加热来控制。该冷却速率显示0.3℃/分钟的最大平均值。

[0222] 所制造的三维部件具有下列性能：

[0223] 密度＝1.316g/cm^3

[0224] 结晶度(由DSC)＝52%

[0225] 孔隙率(由密度/结晶度计算)＝1.4%

[0226] 抗张强度试验(AST$_m$ D638,Type I)：

[0227] 杨氏模量＝4500MPa

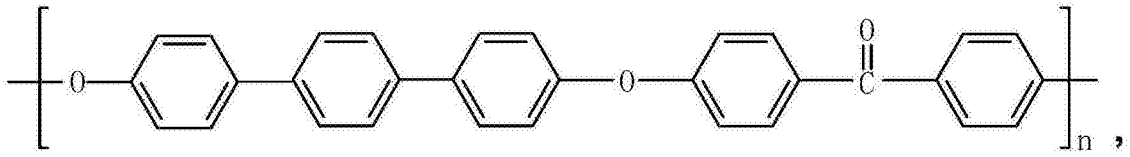
[0228] 拉伸强度＝44MPa

[0229] 断裂伸长率＝1.04%

[0230] 实施例1(根据本发明)

[0231] 可从具有以下结构式的结构改性PAEK生产的粉末

[0232]



[0233] 该粉末具有<100μm的平均粒径分布，在烘箱中在高于玻璃化转变温度的温度进行热处理。

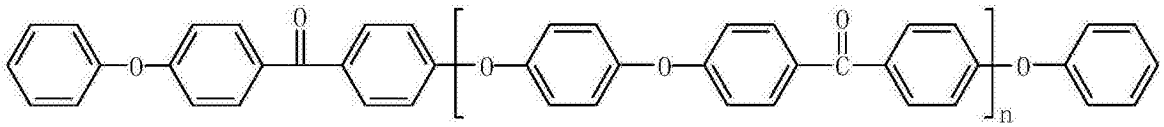
[0234] PAEK粉末在P700型的激光烧结机上加工，该烧结机已经由EOS公司改进以便于高温应用。加工腔室的温度例如比该PAEK粉末的熔点低10℃。

[0235] 在激光烧结过程完成之后，冷却速率由在加工腔室的温度与PAEK的Tg之间的后加热来控制，使得冷却速率显示0.3℃/分钟的最大平均值。

[0236] 实施例2(根据本发明)

[0237] 可从具有以下结构式的结构改性PEEK生产的粉末

[0238]



[0239] ，该粉末具有50μm的平均粒径分布，其中该PEEK聚合物具有M_n＝32,000和M_w＝65,000的分子量，在烘箱中在高于玻璃化转变温度的温度下进行热处理。

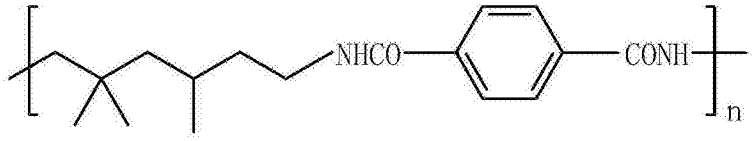
[0240] PEEK粉末在P700型的激光烧结机上加工，该烧结机已经由EOS公司改进以便于高温应用。加工腔室的温度例如是335℃。

[0241] 在激光烧结过程完成之后，冷却速率由在335℃与PEEK的Tg(约145℃)之间的后加热来控制，使得冷却速率显示0.3℃/分钟的最大平均值。

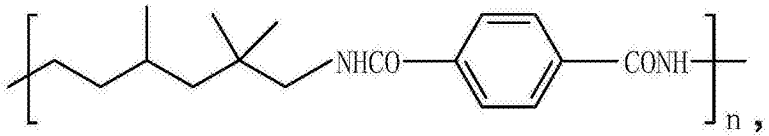
[0242] 实施例3(根据本发明)

[0243] 可从具有以下结构式的聚酰胺PA6-3-T生产的粉末

[0244] 重复单元A：

[0245] 

[0246] 重复单元B：

[0247] 

，

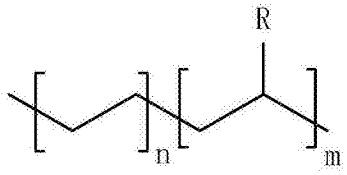
[0248] 该粉末具有<100μm的平均粒径分布，在烘箱中在高于玻璃化转变温度的温度进行热处理。

[0249] 聚酰胺粉末在P700型的激光烧结机上加工，该烧结机已经由EOS公司改进以便于高温应用。加工腔室的温度例如比该聚酰胺的熔点低5℃。

[0250] 在激光烧结过程完成之后，冷却速率由在加工腔室的温度与聚酰胺的Tg之间的后加热来控制，使得冷却速率显示0.3℃/分钟的最大平均值。

[0251] 实施例4(根据本发明)

[0252] 可从具有以下结构式的结构改性聚乙烯PE-LLD(线性低密度)生产的粉末

[0253] 

PE-LLD

[0254] R＝丁基，已基或辛基

[0255] n，m＝整数，使得存在着每1000个碳原子有15-30个短链分支的一种比率，

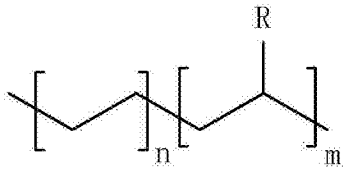
[0256] 它可具有<150μm的平均粒径分布。

[0257] PE-LLD粉末在EOS公司的P390型的激光烧结机上加工。加工腔室的温度例如比该PE-LLD粉末的熔点低5℃。

[0258] 在激光烧结过程完成之后，处在40℃的加工腔室的冷却速率被控制，使得冷却速率显示0.2℃/分钟的最大平均值。

[0259] 实施例5(根据本发明)

[0260] 可从具有以下结构式的结构改性聚乙烯PE-HD(高密度)生产的粉末

[0261] 

PE-HD

[0262] R＝甲基

[0263] n，m＝整数，使得存在着每1000个碳原子有15-30个短链分支的一种比率

[0264] ，它可具有<150μm的平均粒径分布。

[0265] PE-HD粉末在EOS公司的P390型的激光烧结机上加工。加工腔室的温度例如比该PE-HD粉末的熔点低5℃。

[0266] 在激光烧结过程完成之后，处在40℃的加工腔室的冷却速率被控制，使得冷却速率显示0.2℃/分钟的最大平均值。

[0267] 实施例6(根据本发明)

[0268] 各自地含有至少一个1,4-亚苯基单元的重复单元与各自地含有至少一个1,3-亚苯基单元的重复单元的比率为80:20，熔点为367℃以及平均粒度d_{50}＝55μm的热处理PEKK粉末(PEKK-C型，从OPM公司，Enfield，CT，USA商购)在已经由EOS公司改进以适合于高温应用的P700型的激光烧结机上加工。加工腔室的温度是343℃。该冷却速率显示0.3K/分钟的最大平均值。

[0269] 该激光烧结部件平均具有下列性能：

[0270] 密度：1.246g/cm^3

[0271] 拉伸强度(ISO 527-2)：

[0272] 杨氏模量：4200MPa

[0273] 拉伸强度：39MPa

[0274] 断裂伸长率：1.0％

[0275] 实施例7(根据本发明)

[0276] 各自地含有至少一个1,4-亚苯基单元的重复单元与各自地含有至少一个1,3-亚苯基单元的重复单元的比率为60:40，熔点为297℃以及平均粒度d_{50}＝60μm的热处理PEKK粉末(PEKK-SP型，从OPM公司，Enfield，CT，USA商购)在已经由EOS公司改进以适合于高温应用的P700型的激光烧结机上加工。加工腔室的温度是286℃。在286-250℃之间的平均冷却速率高于0.3K/分钟。在250℃和Tg之间，平均冷却速率由自然的热损失所确定。

[0277] 该激光烧结部件平均具有下列性能：

[0278] 密度：1.285g/cm^3

[0279] 拉伸强度(ISO 527-2)：

[0280] 杨氏模量：3900MPa

[0281] 拉伸强度：69MPa

[0282] 断裂伸长率：1.9％。

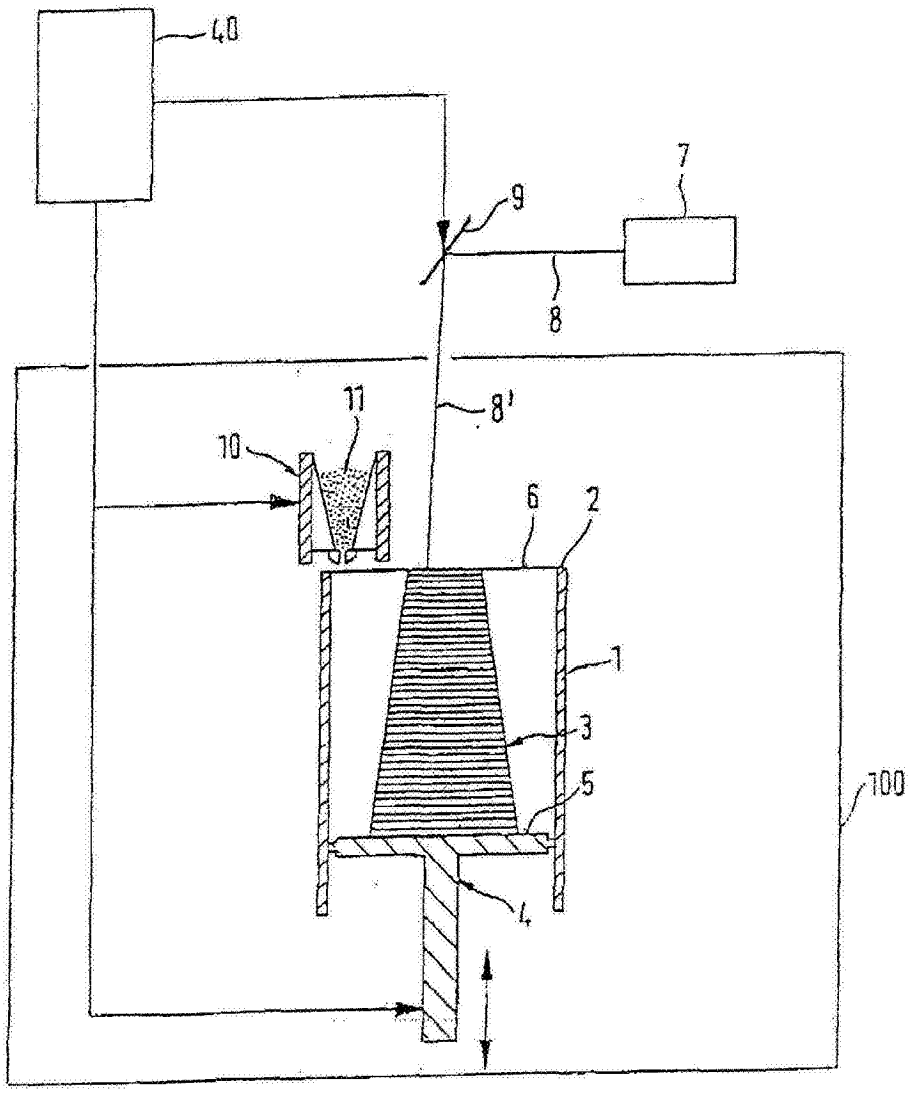


图1