



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107849248 A

(43)申请公布日 2018.03.27

(21)申请号 201680045663.2

(22)申请日 2016.06.02

(30)优先权数据

62/170,418 2015.06.03 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.02.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2016/053245 2016.06.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/193932 EN 2016.12.08

(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 维斯瓦纳坦·卡利亚纳拉曼

埃里克·托伊奇 托马斯·霍克

布莱恩·普赖斯 彼得·朱伯

(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 沈敬亭

(51)Int.Cl.

C08G 73/10(2006.01)

B29C 67/00(2017.01)

C08L 79/08(2006.01)

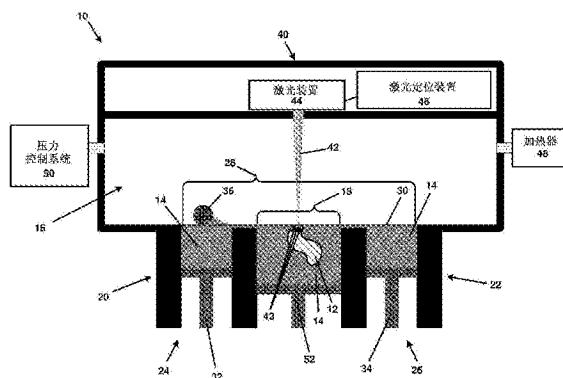
权利要求书2页 说明书26页 附图4页

(54)发明名称

聚酰亚胺前体的激光引发的增材制造

(57)摘要

一种系统包括建造区域、用于将聚酰亚胺前体进料到建造区域的前体进料系统、和激光系统,所述激光系统包括用于将聚焦能量束发射到建造区域上的激光装置、以及用于将聚焦能量瞄准在建造区域的选定目标位置上以选择性地引发聚酰亚胺前体的至少一部分聚合成包括聚酰亚胺的结构激光致动器。一种方法包括将聚酰亚胺前体进料到建造区域,和选择性地将聚焦能量束引导到建造区域以选择性地引发聚酰亚胺前体的至少一部分聚合成包括聚酰亚胺的结构。



1. 一种用于制造制品的系统,所述系统包含:
建造区域;
前体进料系统,用于将聚酰亚胺前体进料到建造区域;和
激光系统,包括激光装置,所述激光装置用于将聚焦能量束发射到所述建造区域;和激光致动器,所述激光致动器用于将聚焦能量瞄准在所述建造区域的选定目标位置上以选择性地引发所述聚酰亚胺前体的至少一部分聚合成包括聚酰亚胺的结构。
2. 根据权利要求1所述的系统,其中所述聚酰亚胺前体包含聚酰亚胺前体粉末和聚酰亚胺前体凝胶中的至少一种。
3. 根据权利要求1或2中任一项所述的系统,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。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的系统,其中所述聚酰亚胺前体包含聚酰亚胺前体粉末,所述聚酰亚胺前体粉末包含以下至少一种:
二酐前体化合物与二胺前体化合物的反应产物的粉末颗粒;和
二酐前体化合物颗粒和二胺前体化合物颗粒的干燥粉末混合物。
5. 根据权利要求3或4中任一项所述的系统,其中所述反应产物由包含以下之一的过程形成:
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聚酰亚胺前体;
将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于脂族醇中以提供基于醇的聚酰亚胺前体,并且可选地向所述基于醇的聚酰亚胺前体中加入仲胺或叔胺以提供聚酰亚胺前体;或
将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于水与脂族醇的混合物中以提供聚酰亚胺前体。
6. 根据权利要求5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例溶解。
7. 根据权利要求4至6中任一项所述的系统,其中所述激光系统配置成熔化粉末颗粒并且将粉末颗粒熔融在一起。
8. 根据权利要求4至7中任一项所述的系统,进一步包括溶剂进料系统,用于选择性地使溶剂沉积在所述建造区域上以至少部分地溶解聚酰亚胺前体粉末的至少选定部分。
9. 根据权利要求8所述的系统,其中所述激光致动器将所述聚焦能量束引导到所述溶剂的选择性沉积的位置,以提供至少部分溶解的所述聚酰亚胺前体粉末的聚合。
10. 根据权利要求3至9中任一项所述的系统,进一步包含催化剂进料系统,以选择性地使催化剂沉积到所述建造区域,其中所述催化剂引发或加速所述聚酰亚胺前体的聚合。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的系统,其中所述聚酰亚胺前体包含二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第一种,所述系统进一步包括第二前体进料系统,用于选择性地使在溶剂中包含所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物中的第二种的溶液沉积在所述建造区域上,以提供所述溶液与所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物中的第一种之间的接触。
12. 一种制造制品的方法,所述方法包括:
将聚酰亚胺前体进料到建造区域;和

选择性地聚焦能量束引导到所述建造区域以选择性地引发所述聚酰亚胺前体的至少一部分聚合成包括聚酰亚胺的结构。

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粉末和凝胶中的至少一种。

14. 根据权利要求12或13中任一项所述的方法, 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。

15. 根据权利要求12至14中任一项所述的方法, 其中所述酰亚胺前体包含含有以下至少一种的粉末:

二酐前体化合物和二胺前体化合物的反应产物的颗粒; 和

二酐前体化合物颗粒和二胺前体化合物颗粒的干燥粉末混合物。

16. 根据权利要求14或15中任一项所述的方法, 其中所述反应产物由包含以下之一的过程形成:

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在水中以提供聚酰亚胺前体;

将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于脂族醇中以提供基于醇的聚酰亚胺前体, 并且可选地向所述基于醇的聚酰亚胺前体中加入仲胺或叔胺以提供聚酰亚胺前体; 或

将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于水与脂族醇的混合物中以提供聚酰亚胺前体。

17. 根据权利要求14至16中任一项所述的方法, 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例溶解。

18. 根据权利要求12至17中任一项所述的方法, 进一步包含选择性地溶剂沉积到所述建造区域以至少部分地溶解粉末混合物的至少一部分。

19. 根据权利要求12至18中任一项所述的方法, 进一步包括选择性地沉积催化剂到所述建造区域上, 其中所述催化剂引发或加速所述聚酰亚胺前体的聚合。

20. 根据权利要求12至19中任一项所述的方法, 其中所述聚酰亚胺前体包含二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第一种, 所述方法进一步包括选择性地将在溶剂中包含所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物中的第二种的溶液沉积到所述建造区域, 以提供所述溶液与所述二酐前体化合物和所述二胺前体化合物中的第一种之间的接触。

聚酰亚胺前体的激光引发的增材制造

[0001] 相关申请的引证

[0002] 本申请要求于2015年6月3日提交的美国临时申请号62/170,418的优先权。此外,本申请的主题涉及于2015年6月3日提交的名称为“聚酰亚胺前体的3D喷墨打印”的美国临时申请号62/173,583,其与本申请是同一天提交的,并且涉及于2015年6月3日提交的名称为“聚酰亚胺前体的材料挤出增材制造”的美国临时申请号62/170,423,其与本申请是同一天提交的。所有这些申请的公开内容均以其整体并入本文用作参考,如同在本申请中进行了再现。

背景技术

[0003] 使用三维(3D)计算机辅助设计(CAD)数据进行物品的按需制造(on-demand fabrication)(也称为增材制造(additive manufacturing)或3D打印)一直在改善且变得越来越普遍。3D打印技术可以包括多种不同的技术方法。一种这样的方法被称为选择性激光烧结,其使用聚焦激光束来加热并熔化粉末材料以逐层地制造物品。

发明内容

[0004] 本公开描述了一种系统,其用于反应性聚酰亚胺前体化合物的选择性激光烧结或光固化立体造型(stereolithography)以快速原型制作的聚酰亚胺层。

[0005] 发明人尤其已认识到,要解决的问题包括聚酰亚胺材料的选择性激光烧结不能容易地进行,因为聚酰亚胺材料不能以足够低的粘度熔化以允许充分的回流。本文描述的本主题能够提供这种问题的解决方案,诸如通过提供具有比最终聚酰亚胺更低的粘度的聚酰亚胺前体化合物的选择性激光烧结,其中所述聚酰亚胺前体化合物的较低粘度可以允许更容易熔化和回流的较低粘度。

[0006] 发明人尤其已认识到,要解决的问题可以包括通过3D打印制造的聚酰亚胺物品的层之间的粘附。本文描述的本主题可以提供该问题的解决方案,诸如通过提供能够在层之间反应并交联的反应性聚酰亚胺前体化合物的3D选择性激光烧结,在层之间提供更好的粘附。

[0007] 发明人尤其已经认识到,要解决的问题可以包括通过3D选择性激光烧结制造的物品的层之间不期望的空隙空间。本文描述的本主题可以提供该问题的解决方案,诸如通过提供反应性聚酰亚胺前体化合物的3D选择性激光烧结,将提供更好的回流和层之间的粘附,从而减少空隙空间。

[0008] 发明人尤其已经认识到,要解决的问题可以包括特别是无定形聚合物树脂的3D选择性激光烧结可能相对较慢并且需要相对较高的循环时间。本文描述的本主题可以提供该问题的解决方案,诸如通过提供与最终的聚酰亚胺相比能够更容易熔化的反应性聚酰亚胺前体化合物的3D选择性激光烧结,这可以提高打印速度并缩短循环时间,以形成物品。

附图说明

[0009] 图1是用于通过反应性选择性激光烧结制造包括聚酰亚胺的结构示例性系统的示意图。

[0010] 图2是用于通过反应性选择性激光烧结制造包括聚酰亚胺的结构另一示例性系统的示意图。

[0011] 图3是用于通过反应性光固化立体造型制造包括聚酰亚胺的结构示例性系统的示意图。

[0012] 图4是通过反应性选择性激光烧结形成包括聚酰亚胺的结构示例性方法的流程图。

具体实施方式

[0013] 本公开描述了聚酰亚胺前体粉末的选择性激光烧结(或“SLS”),通过将激光束或其它聚焦能量束选择性地瞄准位于目标区域内的聚酰亚胺前体粉末,以选择性地熔化聚酰亚胺前体粉末并引发其中一种或多种聚酰亚胺前体化合物的聚合,从而形成一个或多个聚酰亚胺层。本公开还描述了聚酰亚胺前体凝胶或树脂的光固化立体造型(或“SLA”),通过选择性地激光束或其它聚焦能量束瞄准位于目标区域内的聚酰亚胺前体凝胶或树脂,以选择性地驱散前体凝胶的溶剂或选择性地引发其中一种或多种聚酰亚胺前体化合物的聚合或两者,以形成包括聚酰亚胺的结构。

[0014] 无定形树脂,例如聚酰亚胺,目前未广泛用于激光烧结或光固立体造型。例如,典型地对于SLS,将建造环境加热到非常接近系统中使用的树脂粉末的熔点,通过应用定向的热源(诸如激光束)将粉末完全熔化,所述热源提供了足够的能量以完全熔化所述粉末。然而,无定形树脂在加热时表现出较宽的软化行为,因此通常不能被加热到接近树脂作为结晶或半结晶树脂流动所需的温度。这限制了在建造室中可以进行的预热,并且可能需要通过定向热源(例如激光束)施加更多的能量,这通常导致更慢的打印过程,并因此限制了无定形树脂的使用。

[0015] 无定形树脂(包括聚酰亚胺)也一般不用于选择性激光烧结,因为一旦它们被加热到流动点,它们的粘度不允许被捕捉在粉末周围的空气流出熔化池(melt pool)。这可能导致气泡被截留在印刷结构中,这可能降低机械性能。例如,无定形非结晶聚合物材料(例如聚酰亚胺材料),对于SLS来说是不切实际的,因为无定形非晶体聚合物不具有明确定义的熔点,并且不会以通常为结晶聚合物特征的长程有序地(long-range order)凝固。无定形聚合物材料通常具有玻璃化转变温度或玻璃化转变范围,这与如结晶聚合物的典型的定义明确的熔点相反。因此,无定形聚合物倾向于在较宽的温度范围内软化或熔化,而不是在设定的熔点下液化。当在较宽温度范围内部分熔融时,无定形聚合物也倾向于具有高粘度,使得在无定形聚合物粉末颗粒融合在一起时,它们会倾向于保持其形状和结构。这可能导致熔融无定形聚合物粉末留下相对较高的孔隙率。另外,由于无定形聚合物材料不完全熔化,空气和其它气体可能被捕获在所得到的结构的空隙空间中。相对较大的孔隙率和空隙空间中截留的空气或气体可导致所得到的结构具有相对较低的密度和相对低的强度。增加激光能量以将聚合物完全熔化到足够低的粘度,使得孔隙率可以充分降低,从而增加了该方法的能量需求。此外,增加激光能量以试图完全熔化无定形聚合物可能导致聚合物降解。

[0016] 无定形聚合物材料(例如聚酰亚胺,诸如聚醚酰亚胺)也可能是SLA的非理想候选

物,因为除非使用可能需要额外的预防措施以确保安全和健康的侵蚀性有机溶剂,否则可能难以形成凝胶前体,所述有机溶剂诸如二氯甲烷、二氯苯、N-甲基吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺或四氢呋喃。

[0017] 本公开描述了特别地用于选择性激光烧结或光固化立体造型能够用于生产聚酰亚胺部件的前体的系统和方法。本文描述的系统和方法涉及将聚焦能量束(如激光束)选择性施加到包含一种或多种聚酰亚胺前体化合物的聚酰亚胺前体材料,诸如聚酰亚胺前体粉末或聚酰亚胺前体凝胶,以提供所述聚酰亚胺前体化合物聚合从而形成包含聚酰亚胺的结构,该结构包含一个或多个聚酰亚胺层。

[0018] 聚酰亚胺前体选择性激光烧结系统

[0019] 图1示出了用于由反应性聚酰亚胺前体粉末14制造包括聚酰亚胺的结构12的示例性选择性激光烧结系统10。系统10可以包括建造室16中的目标区域18,其中将建造结构12。如下面更详细地描述的,聚酰亚胺前体粉末14可以包含一种或多种聚酰亚胺前体化合物,在施加诸如激光的聚焦能量束时,所述化合物可以熔融以反应并聚合从而形成聚酰亚胺材料。前体粉末14可以包含粉末颗粒,该粉末颗粒包含一种或多种二酐前体化合物、一种或多种二胺前体化合物、和一种或多种二酐前体化合物与一种或多种二胺前体化合物的反应产物中的至少一种。在一些实施例中,聚酰亚胺前体粉末14可以包含一种或多种二酐前体化合物与一种或多种二胺前体化合物的低聚反应产物,例如,由二酐前体化合物和二胺前体化合物反应形成的酰亚胺低聚物。前体粉末14可以包括二酐前体化合物粉末颗粒和二胺前体化合物粉末颗粒的干燥粉末混合物。

[0020] 系统10可以包括一个或多个粉末进料系统20,22以将前体粉末14进料到目标区域18。第一粉末进料系统20可以包括用于前体粉末14的第一粉末卡盒(cartridge)24。进料系统20可以包括粉末移动机构,以将前体粉末14从第一粉末卡盒24移动到目标区域18。第二粉末进料系统22可以包括用于前体粉末14的第二粉末卡盒26。进料系统22可以包括粉末移动机构,以将前体粉末14从第二粉末卡盒26移动到目标区域18。粉末卡盒24,26和目标区域18可以组合地形成具有上粉末表面30的粉末床28。目标区域16可以在上粉末表面30处形成粉末床28的一部分,例如粉末床28的中间部分。

[0021] 粉末移动机构可以包括将前体粉末14向上推向粉末床28的活塞。粉末移动机构可以包括位于第一粉末卡盒24中的第一活塞32,用于第一粉末进料系统20。粉末移动机构可以包括位于第二粉末卡盒26中的第二活塞34,用于第二粉末进料系统22。活塞32,34可以将测量的前体粉末14从相应的粉末卡盒24,26向上推到粉末床28。用于进料系统20,22的粉末移动机构可以包括粉末推动器,例如粉末辊36,其可以将由活塞32,34上升的前体粉末14从粉末卡盒24,26中的一个推到目标区域18上。粉末辊36还可以使前体粉末14平坦化,使得粉末床28的至少目标区域18部分具有平坦或基本平坦的上粉末表面30(提供用激光于烧结)。粉末移动机构可以包括单个粉末辊36,其可以在多个粉末进料系统之间移动,诸如在图1中示出的粉末进料系统20,22之间来回移动。粉末移动机构可以包括用于一或两个粉末进料系统20,22的专用粉末辊。

[0022] 系统10可以包括系统40以发射聚焦能量束42。为了简洁起见,系统40在本文中将被称为激光系统40,且聚焦能量束42将被称为激光束42。其他聚焦能量束可以单独使用或与激光组合使用。激光系统40可以是具有配置用于各种因素(包括前体粉末的指定加热、预

期的粒子能量吸收、扫描速率和照明面积)的功率输出的任何可聚焦激光束。激光束42可以具有约10.6 μm 的波长。激光束42可具有约3瓦至约30瓦的功率输出。激光束42可具有约0.25mm至约1mm的光束宽度,例如约0.5mm。

[0023] 激光系统40可以包括可发射激光束42的激光装置44。在一些实施例中,激光装置44包含CO₂激光或红外线装置。激光致动器46可以定位和引导激光装置44,以将激光束42瞄准目标区域18内。激光致动器46可以将激光束42瞄准指定的坐标系内,例如笛卡尔坐标系和极坐标系。CAD数据可以与坐标系统一起使用,以引导激光束42,同时建造结构12的一个或多个层。激光致动器46可以包括存储装置,以存储与要建造以形成结构12的一个或多个层相关联的CAD数据。激光致动器46可以包括能够从存储装置读取CAD数据并确定激光装置44的移动指令的处理器或控制器。激光致动器46的处理器或控制器可以采取能够向这些装置提供指令的任何处理或控制装置的形式,诸如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)或其他数字逻辑电路。激光致动器46可以包括一个或多个电机或其他机构,以将激光装置44相对于目标区域16移动到指定的方位,从而选择性地将激光束42对准到指定位置,以便加热聚酰亚胺前体粉末14(例如,熔化粉末14)并引发聚酰亚胺前体化合物的聚合,从而形成结构12的一个或多个聚酰亚胺层。

[0024] 激光束42可以在目标位置43加热前体粉末14的粉末颗粒,将其熔化并凝固以在前体粉末14中形成聚酰亚胺前体化合物的反应性液滴。获得的反应性液滴的温度可以是允许聚酰亚胺前体化合物在目标位置43聚合成聚酰亚胺聚合物的聚合温度。可以通过激光束42或通过另一个加热源进一步将反应性液滴加热到聚合温度。聚酰亚胺前体粉末可以包括粉末颗粒,其包含一种或多种二酐前体化合物、一种或多种二胺前体化合物、和一种或多种二酐前体化合物和一种或多种二胺前体化合物的反应产物中的至少一种,当将其熔化并且加热到聚合温度时会聚合以形成聚酰亚胺,例如当加热到至少约250 $^{\circ}\text{C}$ 的温度,诸如至少约至约300 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0025] 聚酰亚胺材料通常不适合于选择性激光烧结,因为聚酰亚胺是在宽温度范围内软化而非在设定熔点液化的无定形非结晶聚合物。此外,聚酰亚胺倾向于具有较大的分子量,使得即使充分熔融,它们也将具有不利于回流的高粘度,而高粘度通常是成功地进行选择性激光烧结所需要的。然而,本文描述的系统10以及本文描述的其它系统和方法使用具有比最终聚酰亚胺远低的分子量的材料的前体粉末14。聚酰亚胺前体化合物的显著较低分子量允许熔融聚酰亚胺前体的较低粘度和较好的回流。邻近粉末颗粒的熔融也可以以显著较低的粘度发生,因为聚酰亚胺聚合物的分子量主要是在熔融后构建的。熔融聚酰亚胺前体粉末的较低粘度和较好回流,可以允许邻近颗粒之间以及熔融聚酰亚胺前体粉末和先前建造的聚酰亚胺层之间的更好的粘附,例如,如果结构12包含多个聚酰亚胺层。邻近熔融粉末颗粒之间以及邻近层之间的良好粘附可以在结构12中提供更少的空隙空间以及结构12的更好总体机械强度。除了粘附之外,本文描述的系统和方法还可以具有提高烧结过程速度的能力。

[0026] 聚酰亚胺前体粉末14可以包含一种或多种二酐前体化合物的粉末颗粒和一种或多种二胺前体化合物的粉末颗粒的干燥粉末混合物。可以通过施加激光束42来加热二酐颗粒和二胺颗粒的混合物使得颗粒升高到熔融温度以上。前体化合物的粉末颗粒将熔化并且

熔融前体化合物可以混合在一起,以在目标位置43形成反应性混合物。激光束42可以将熔融的反应性混合物液滴加热至聚合反应温度,诸如至少约250°C,例如至少约至约300°C,使得二酐前体化合物和二胺前体化合物可以反应并聚合形成聚酰亚胺聚合物。

[0027] 系统10可以包括环境系统来控制建造区域18所暴露的一种或多种条件。环境系统可以促进聚酰亚胺前体化合物的聚合。环境系统可以控制选定温度和选定压力中的至少一种。环境系统可以包括用于控制温度的加热器48。加热器48可以将建筑室16预热到保持温度,例如低于聚酰亚胺前体粉末14的熔融和聚合温度的温度。通过将前体粉末14加热到保持温度,与前体粉末14未被加热到保持温度时相比,激光系统40可以潜在地使用更少的能量来操作。为了聚合一种或多种二酐和一种或多种二胺前体化合物或其反应产物,例如,加热器48可以配置成将建造室16加热到约100°C至约200°C的保持温度。加热器48可以配置成在施加激光束42之后进一步加热包括聚酰亚胺的成形结构12,以便进一步聚合结构12中的聚酰亚胺聚合物。激光束42可以配置成熔化聚酰亚胺前体粉末14并将其加热到可以小于聚酰亚胺聚合温度的第一温度,然后加热器48可以将熔融的聚酰亚胺前体粉末14的温度提高到聚酰亚胺聚合温度,以完全聚合正在建造的层。在完成激光束42的全部施用之后,加热器48可加热整个结构12以完成整个部件12的聚合。可以包括与环境系统和加热器48分开的第二加热系统(secondary heating system)以提供补充加热。通过第二加热系统的补充加热可以提供结构12中聚酰亚胺聚合物的进一步聚合,例如在选择性激光烧结已经由聚酰亚胺前体粉末形成部件12之后完全聚合结构12。环境系统可以包括用于控制建造室16内压力的压力控制系统50。可以控制建造室16中的压力,使得前体粉末14和熔融聚酰亚胺前体所经受的压力可以被优化以便聚合聚酰亚胺前体。

[0028] 图2是另一示例性选择性激光烧结(SLS)系统60的概念图,其用于通过选择性的将聚焦能量束64(诸如激光束64)瞄准反应性聚酰亚胺前体粉末66来制造包含聚酰亚胺的结构62。前体粉末66可以与以上关于图1所描述的前体粉末14基本相同。可以通过一个或多个粉末进料系统70,72将前体粉末66进料到目标区域68,也称为建造区域68。粉末进料系统70,72与以上关于图1所描述的粉末进料系统20,22可以基本相同,例如,具有一个或多个粉末卡盒74,76和一个或多个粉末移动机构以将前体粉末66从粉末卡盒74,76移动到目标区域68。粉末卡盒74,76和目标区域68可以组合以形成具有上粉末表面80的粉末床78,目标区域68形成粉末床78的一部分。粉末移动机构可以包括一个或多个活塞82,84以将前体粉末66向上推向粉末床68以及一种或多种粉末辊86将前体粉末66推向目标区域68。

[0029] 激光束64可以由激光系统88来提供。激光系统88可以基本上与上述激光系统40相同。激光系统77可以包括发射激光束64的激光装置90。激光束64可以通过激光致动器92瞄准。图2的系统60中的激光系统88可以以与以上关于图1描述的激光系统40类似的方式使用。激光系统88可以将激光束64选择性地瞄准多个目标位置93上,以便在目标位置93选择性地熔化聚酰亚胺前体粉末66并且引发其中聚酰亚胺前体化合物的聚合。

[0030] 系统60可以包括第二进料系统(secondary feed system)94,以选择性地将一种或多种基于液体或溶液的组合物输送到目标区域68。第二进料系统94可以选择性地将基于液体或溶液的组合物输送到激光束64选择性瞄准的相同目标位置93。基于液体或溶液的组合物可以与激光束64配合以引发或传播聚酰亚胺前体化合物(一种或多种二酐前体化合物、一种或多种二胺前体化合物、和一种或多种二酐前体化合物与一种或多种二胺前体化

合物的反应产物中的至少一种)的聚合,以形成一个或多个聚酰亚胺层,形成结构62。

[0031] 基于液体或溶液的组合物可以引起前体粉末66的转化。由基于液体或溶液的组合物所引起的转化可以超过仅通过激光束64可以实现的那些。由第二进料系统94分配的基于液体或溶液的组合物可以包含催化剂,以催化前体粉末66中聚酰亚胺前体化合物的聚合反应。该催化剂可以允许聚酰亚胺前体化合物在较低温度下聚合。催化剂可以提供聚酰亚胺前体化合物的更快的聚合速率。催化剂可以减少激光束64的能量需求,因此可以提供更节能的系统60。催化剂可以是液体催化剂。催化剂可以是可溶解在溶剂中以形成催化剂溶液的固体。催化剂可以是悬浮在悬浮液(如水或醇)中的小固体颗粒的浆料。可用于聚酰亚胺前体聚合的催化剂的实例包括但不限于仲脂族胺,叔脂族胺如三乙胺,芳香族胺如喹诺酮,苯基次膦酸钠,胍鎓盐,吡啶鎓盐,咪唑鎓盐,四(C₆₋₂₄芳基)铵盐,四(C₇₋₂₄芳基亚烷基)铵盐,二烷基杂环脂族铵盐,双烷基季铵盐,(C₇₋₂₄芳基亚烷基)(C₁₋₁₆烷基)鎓盐,(C₆₋₂₄芳基)(C₁₋₁₆烷基)鎓盐,磷腈鎓盐,羧酸盐及其组合。在一些实施例中,催化剂可以溶解于与形成聚酰亚胺前体溶液的溶剂相同的溶剂中(例如,如果催化剂与聚酰亚胺前体化合物之一在溶液中一起打印,如下所述)。在一些实施例中,催化剂可以溶解在其它普通有机溶剂如丙酮、乙酸乙酯、己烷、环戊酮、环己酮等中,并加入到聚酰亚胺前体溶液中。

[0032] 聚酰亚胺前体粉末66可以包含一种或多种第一反应性聚酰亚胺前体化合物,并且由第二进料系统94分配的基于液体或溶液的组合物可以包含一种或多种第二反应性聚酰亚胺前体化合物。在施加激光束64之后,基于液体或溶液的组合物中的第二反应性聚酰亚胺前体化合物与前体粉末66的第一反应性聚酰亚胺前体反应,以聚合成形成结构62的聚酰亚胺。例如,聚酰亚胺前体粉末66可以包含一种或多种二酐前体化合物,并且基于液体或溶液的组合物可以包括在溶剂中一种或多种二胺前体化合物的溶液。前体粉末66可以包含一种或多种二胺前体化合物的粉末颗粒,并且基于液体或溶液的组合物可以包括在溶剂中一种或多种二酐前体化合物的溶液。基于液体或溶液的组合物溶剂包含水、脂族醇、或水与脂族醇的混合物。

[0033] 由第二进料系统94分配的基于液体或溶液的组合物可以包含催化剂和一种或多种反应性聚酰亚胺前体化合物(例如二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第一种)的混合物,而前体粉末66可以包括相应的一种或多种反应性聚酰亚胺前体化合物,例如二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第二种。

[0034] 由第二进料系统94分配的基于液体或溶液的组合物可以包含溶剂,以在目标位置93至少部分地将前体粉末66的聚酰亚胺前体化合物的至少选定部分溶解。激光束64可以被引导到相同的目标位置93,在此处溶剂被打印,以提供从聚酰亚胺前体粉末66中至少部分溶解的一种或多种聚酰亚胺前体化合物的聚合。

[0035] 第二进料系统94可以包含打印系统94,以将基于液体或溶液的组合物打印到目标区域68。打印系统94可以包括打印装置96,其可以将基于液体或溶液的组合物打印到目标区域68上。打印装置96的实例包括但不限于喷墨打印装置、微型喷墨打印装置、激光打印装置、丝网打印装置、凹版打印装置或转印装置。在图2所示的例子中,打印装置96包含打印头96,例如喷墨打印头或微喷墨打印头。

[0036] 打印装置96可以相对于建造区域68移动,使得打印装置96可以瞄准在上粉末表面80上的一个或多个目标位置93上。打印装置96可以瞄准目标位置93。打印装置96可以根据

指定的坐标系移动,例如笛卡尔坐标系和极坐标系。指定的坐标系可以是用于控制激光系统88的相同坐标系。打印装置96可以在X-方向2上被控制到任何位置(在图2中显示为从左到右)。打印装置96可以在Y-方向4上被移动到任何位置(在图2中显示为进出纸面)。X-方向2可以与Y-方向4基本正交。X-方向2和Y-方向4可以基本平行于上粉末表面80。打印装置96可以通过打印机致动器98沿着X-方向2和Y-方向4在建造区域68上方移动。打印机定位装置98可以包括一个或多个电机和螺杆传动(screw drive)。打印机致动器98可以在Z-方向6上移动打印装置96(在图2中显示为上下)。Z-方向6可以基本正交于X-方向2、Y-方向4和上粉末表面80中的一个或多个。

[0037] 打印装置96可以通过一个或多个分配器100来进料,以将基于液体或溶液的组合物分配到相应的打印装置96。分配器100可以包括一个或多个储存器,其用于分配给打印装置96的液体或溶液。分配器100可以包括用于将流体从储存器移动到打印装置96的泵或其它流体转移装置。分配到打印装置96的基于液体或溶液的组合物可以通过柔性导管102来进料,诸如柔性配管和柔性管道的一个或多个,以适应打印装置96的移动。

[0038] 如图1的系统10,图2的系统60可以包括环境系统来控制前体粉末66、基于液体或溶液的组合物以及包含聚酰亚胺的所得结构62暴露的条件。环境系统可以促进前体粉末66或由打印装置96打印的基于液体或溶液的组合物或两者的聚酰亚胺前体化合物的聚合。环境系统可以控制选定温度和选定压力中的至少一个。环境系统可以包括用于控制建造区域68的温度的加热器。加热器可以加热建造室,类似于图1中加热器48加热建造室16。加热器可以将建造区域68预热到保持温度,该保持温度可以小于前体粉末66的熔化温度。保持温度可以低于聚酰亚胺前体化合物的聚合温度。在一些实例中(在打印的液滴104包括用于聚合一种或多种二酐前体化合物和一种或多种二胺前体化合物的催化剂的情况下),加热器可以配置成将建造区域68加热到约100℃至约200℃的保持温度。

[0039] 将催化剂分配到前体粉末66上可以允许加热器将建造区域68加热到一个温度。将催化剂分配到前体粉末66上可以改善聚酰亚胺前体化合物的聚合速率,改善循环时间。催化剂可以允许使用更少的能量来操作激光系统88。加热器可以配置成在施加激光束64之后进一步加热包括聚酰亚胺的成形结构62,以形成包括聚酰亚胺的结构62。加热器可以配置成将建造区域加热到足以完成结构62的聚合的温度。环境系统可以包括用于控制建造区域68处压力的压力控制系统,例如用以控制建造室内的压力的压力控制器。压力控制系统可以类似于图1中用来控制建造室16中压力的压力控制系统50。

[0040] 系统60可以包括控制系统用以控制系统60的一个或多个组件。控制系统可以控制粉末进料系统、激光系统88和第二进料系统94中的一个或多个。控制系统可以包括一个或多个过程控制器106,其能够处理并且向受控制的组件提供指令。过程控制器106可以采取能够向组件提供指令的任何处理或控制装置的形式,诸如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)以及其它数字逻辑电路。过程控制器106提供的指令可以采用经由一个或多个通信连接108的电信号的形式。通信连接108可以是可以在过程控制器106和接收信号的一个或多个装置之间传输信号的任何有线或无线连接。过程控制器106可以配置成控制环境系统,例如控制温度或压力,例如以便控制反应条件以促进聚酰亚胺前体化合物的聚合。

[0041] 聚酰亚胺反应性光固化立体造型系统

[0042] 图3示出了用于由反应性聚酰亚胺前体凝胶114制造包括聚酰亚胺的结构112的示例性光固化立体造型系统110。系统110可以包括包围目标区域118(也称为建造区域118)的建造室116,其中将要建造结构112。前体凝胶114可以包含一种或多种聚酰亚胺前体化合物的粘稠溶液。在使用诸如激光束等聚焦能量束之后,前体凝胶114的聚酰亚胺前体化合物可以反应并聚合以形成包括聚酰亚胺的结构112。聚酰亚胺前体凝胶114可以包含一种或多种二酐前体化合物、一种或多种二胺前体化合物、和一种或多种二酐前体化合物与一种或多种二胺前体化合物的反应产物中至少一种的溶液。聚酰亚胺前体凝胶114可以包含一种或多种二酐前体化合物与一种或多种二胺前体化合物的低聚反应产物,例如酰亚胺低聚物的溶液。前体凝胶114可以包括一种或多种二酐前体化合物和一种或多种二胺前体化合物中的至少一种的溶液。

[0043] 系统110可以包括前体凝胶进料系统120,以将前体凝胶114进料到目标区域118。前体凝胶进料系统120可以包含用于保持前体凝胶114的储存器。前体凝胶进料系统120可以包括泵或其它转移装置(displacement device),以将前体凝胶114输送到目标区域118。前体进料系统120可以包括用于在目标区域118中定位或平坦化前体凝胶114的装置,类似于上述粉末14,64的粉末辊36,86。

[0044] 系统110可以包括能够发射聚焦能量束124的系统122。为了简洁起见,系统122在本文中被称为激光系统122,并且聚焦能量束124将被称为激光束124。激光束124可以是具有配置用于各种因素(包括前体凝胶的指定加热、预期的凝胶能量吸收、扫描速率和照明面积)的功率输出的任何可聚焦激光器。激光束124可以包含红外光束。在一些实施例中,激光束124可以具有约10.6 μ m的波长。激光束124可以具有约3瓦至约30瓦的功率输出。激光束124可具有约0.25mm至约1mm的光束宽度,例如约0.5mm。激光系统122可以基本上类似于上面关于图1和图2描述的激光系统40和88,但是激光束124被选择性地指向前体凝胶114。激光系统122可以包括发射激光束124的激光装置126。激光装置126可以包含CO₂或红外线装置。激光系统122可以包括激光致动器128,其选择性地将激光装置126定位并且指向目标区域118内的聚酰亚胺前体凝胶114。

[0045] 激光装置126可以配置成加热前体凝胶114,从而驱散凝胶溶液的溶剂。通过激光束124的加热可以引发聚酰亚胺前体化合物的聚合以形成聚酰亚胺。聚合的聚酰亚胺聚合物可以形成包括聚酰亚胺的结构112的一个或多个层。激光装置126可以配置成将前体凝胶114加热到聚合反应温度,以聚合前体凝胶114中的聚酰亚胺前体化合物。聚酰亚胺前体凝胶114的聚酰亚胺前体化合物可以包括以下至少一种:一种或多种二酐前体化合物、一种或多种二胺前体化合物、和一种或多种二酐前体化合物与一种或多种二胺前体化合物的反应产物。当前体凝胶114被加热到或高于聚合温度的温度时,聚酰亚胺前体化合物可以聚合以形成聚酰亚胺聚合物。聚合温度可以是至少约250℃,例如至少约至约300℃。

[0046] 系统110可以可选地包括第二进料系统(secondary feed system)130,以选择性地分配一种或多种基于液体或溶液的组合物到目标区域118上。第二进料系统130可以与上述关于图2描述的第二进料系统94基本相同,第二进料系统130将基于液体或溶液的组合物分配到聚酰亚胺前体凝胶114上。第二进料系统130可以配置成将基于液体或溶液的组合物递送到由激光系统122选择性地瞄准激光束124的相同目标位置132。基于液体或溶液的组

合物可以与激光束124配合,以引发或传播聚酰亚胺前体凝胶114的聚酰亚胺前体的聚合,从而形成一个或多个聚酰亚胺层以形成结构112。

[0047] 由第二进料系统130分配的基于液体或溶液的组合物可以包含至少一种催化剂,用于催化聚酰亚胺前体化合物或反应性聚酰亚胺前体之一的聚合反应。这样,基于液体或溶液的组合物可以与上文针对打印系统94描述的那些组合物相似或相同。

[0048] 在一些实施例中,第二进料系统130可以包含打印系统130,用于将基于液体或溶液的组合物打印到目标区域118上。打印系统130可以包含打印装置134,以将基于液体或溶液的组合物打印到目标区域118上。打印装置134的实例包括但不限于喷墨打印装置、微型喷墨打印装置、激光打印装置、丝网打印装置、凹版打印装置和转印装置。在图3示出的例子中,打印装置134包含打印头134,如喷墨和微喷打印头。

[0049] 打印装置134可以配置成瞄准聚酰亚胺前体凝胶114上的一个或多个目标位置132。打印装置134可以根据坐标系移动,如笛卡尔坐标系和极坐标系。坐标系可以是用于控制激光系统122的相同坐标系。打印装置134可以被控制到X-方向2上的任何位置(在图3中显示为从左到右)。打印装置134可以被控制到Y-方向4上的任何位置(在图3中显示为进出页面)。X-方向2可以基本上与Y-方向4正交。X-方向2和Y-方向4可以基本上平行于聚酰亚胺前体凝胶114的上表面。

[0050] 打印装置134可以通过打印机致动器136沿X-方向2和Y-方向4之一或两者移动,从而将打印装置134瞄准目标位置132。打印机致动器136可以在Z-方向6上移动打印装置134(在图3中显示为上下)。Z-方向6可以基本上与X-方向2、Y-方向4和聚酰亚胺前体凝胶114的上表面的一个或多个正交。打印系统130可以包括分配器138,以将基于液体或溶液的组合物分配给打印装置134。基于液体或溶液的组合物可通过诸如柔性配管和管道等柔性导管140进料,以适应打印装置134的移动。打印装置134可以选择性地将基于液体或溶液的组合物中的一个或多个液滴142打印到也将暴露于激光束124的目标位置132上。可以选择基于液体或溶液的组合物成分,来实现聚酰亚胺前体凝胶114的转化,超过通过激光束124所能实现的那些。

[0051] 图3的系统110可以包括环境系统,以控制建造区域118所暴露的条件。环境系统可以控制选定温度和选定压力中的至少一个。环境系统可以包括用于控制温度的加热器。加热器可以加热建造室,类似于图1中加热器48加热的建造室16。加热器可以将建造区域118预热到保持温度。可以选择保持温度,使得聚酰亚胺前体凝胶114达到反应温度。反应温度可以足以将聚酰亚胺前体凝胶114中的溶剂驱散并聚合其中的聚酰亚胺前体化合物。保持温度可以为约100℃至约200℃。加热器可以配置成在选择性地施加激光束124之后加热包括聚酰亚胺的成形结构112,以形成结构112的一个或多个层。加热器可以加热结构112,以进一步聚合其中的聚酰亚胺聚合物。加热器可以加热结构112以完成结构112的聚合。环境系统可以包括用于控制压力的压力控制系统。压力控制系统可以包括压力控制器,其与图1中用于控制建造室16内压力的压力控制系统50类似。

[0052] 系统110可以包括控制系统,用来控制系统110的一个或多个组件。控制系统可以控制激光系统122和可选的第二进料系统130中的一个或多个。控制系统可以包括一个或多个过程控制器144,以向被控制的组件提供指令。过程控制器144可以基本上如上文关于图2描述的过程控制器106所述。由过程控制器144提供的指令可以采用经由一个或多个通信连

接 (communication link) 146 的电信号的形式。通信连接 146 可以是任何有线或无线连接。过程控制器 144 可以配置成控制环境系统。过程控制器 144 可以配置成控制聚酰亚胺前体凝胶 114 和打印的液滴 142 经历的指定温度或指定压力或两者中的至少一个。过程控制器 144 可以控制反应条件,以促进聚酰亚胺前体化合物的聚合。

[0053] 反应性聚酰亚胺部件形成方法

[0054] 图 4 是通过向聚酰亚胺前体选择性应用聚焦能量束 (诸如激光束) 来制造包括聚酰亚胺的结构 112 的示例性方法 200 的流程图。在一些实施例中,聚酰亚胺前体可以包含聚酰亚胺前体粉末,从而方法 200 可以是选择性激光烧结 (SLS) 方法。将聚焦能量束施加到前体粉末,可以熔化并且将聚酰亚胺前体粉末中的一种或多种聚酰亚胺前体化合物聚合为聚酰亚胺聚合物,从而形成包括聚酰亚胺的结构 112。在另一实例中,聚酰亚胺前体可以包含聚酰亚胺前体凝胶,使得方法 200 可以是光固化立体造型 (stereolithography) (SLA) 方法。向前体凝胶施加聚焦能量束可以蒸发凝胶中的溶剂并且将聚酰亚胺前体凝胶中的一种或多种聚酰亚胺前体化合物聚合成聚酰亚胺聚合物,以形成结构 112。作为例子,当提及粉末前体 14,66 的 SLS 时,将参照系统 10 和 60 来描述方法 200,并且当提及前体凝胶 114 的 SLA 时,将参照系统 110 来描述方法 200。然而,关于图 1-3 示出的及上述的特定结构的方法的描述仅用于说明目的,并不是指限制于方法 200。

[0055] 方法 200 可以包括,在 202,向目标区域 18,68,118 供应聚酰亚胺前体,例如前体粉末 14 或前体凝胶 114。聚酰亚胺前体 14,66,114 可以包含一种或多种二酐前体化合物、一种或多种二胺前体化合物、和一种或多种二酐前体化合物与一种或多种二胺前体化合物的反应产物中的至少一种。聚酰亚胺前体 14,66,114 可以通过前体进料系统供应的,例如一个或多个粉末进料系统 20,22 或一个或多个前体凝胶进料系统 120。在 204,聚焦能量束 (诸如激光束 42,64,124) 可以被选择性施加到目标区域 18,68,118。聚焦能量束 42,64,124 可以引起存在于聚酰亚胺前体 14,66,114 中的聚酰亚胺前体化合物聚合以形成聚酰亚胺聚合物,其将形成包括聚酰亚胺 62,112 的结构 12。聚焦能量束 42,64,124 可以以图案 (pattern) 施加,以便根据该图案聚合聚酰亚胺前体化合物。聚焦能量束 42,64,124 可以瞄准一个或多个目标位置 43,93,132。目标位置 43,93,132 可以对应于待建造的包括聚酰亚胺 62,112 的结构 12 的区段或层的特定点或像素。可以根据 3D CAD 数据识别和选择目标位置 43,93,132。3D CAD 数据可以用来控制聚焦能量束 42,64,124。3D CAD 数据可用于驱动激光致动器 46,92,以选择性地使激光装置 44,90,126 将激光束 42,64,124 发射到选定的目标位置 43,93,132。3D CAD 数据可以包括制备的 CAD 数据,其对应于包括聚酰亚胺 62,121 的结构 12 的横截面中材料的位置。

[0056] 在聚酰亚胺前体包含含有一种或多种聚酰亚胺前体化合物的粉末 14,66 的例子中,施加的聚焦能量束 (步骤 204) 可以加热前体粉末 14,66 并且导致粉末 14,66 的颗粒熔化并且熔融在一起作为反应性液滴。在聚酰亚胺前体包含由处于溶剂中的一种或多种聚酰亚胺前体化合物构成的凝胶 114 的例子中,施加聚焦能量束 124 (步骤 204) 可以在目标位置 132 加热前体凝胶 114。通过聚焦能量束 124 加热前体凝胶 114 可以使前体凝胶 114 的溶剂蒸发。使用聚焦能量束 42,64,124 加热聚酰亚胺前体 14,66,114 可以引发聚酰亚胺前体化合物的聚合以形成包括聚酰亚胺的结构 112。施加聚焦能量束 42,64,124 (步骤 204) 可以将聚酰亚胺前体 14,66,114 的温度提高到引发聚酰亚胺前体化合物聚合的反应温度。可以选择聚焦

能量束42,64,124的能量输出以达到聚酰亚胺前体化合物的规定反应温度。可以基于诸如形成包括聚酰亚胺62,112的结构12的聚酰亚胺聚合物的指定聚合水平等因素来选择反应温度。例如,可以选择反应温度(并因此选择激光束输出能量)以实现聚合的前体化合物的指定最终分子量。可以选择温度(并因此选择聚焦能量束42,64的输出)以实现指定的聚合速率。聚焦能量束42,64,124可以配置成将聚酰亚胺前体14,66,114加热到足以基本上完全聚合前体化合物的温度。聚焦能量束42,64,124可以将聚酰亚胺前体14,66,114加热到将前体化合物聚合到至少约1,000道尔顿的数均分子量的温度,诸如至少约5,000道尔顿,例如至少约10,000道尔顿,诸如至少约50,000道尔顿,例如至少约100,000,诸如150,000道尔顿或更高。聚焦能量束42,64,124可以配置成加热聚酰亚胺前体14,66,114以在合理的一段时间内聚合前体化合物,例如加热到至少约250℃,诸如至少约至约300℃的温度。更高的温度并因此更高的聚焦能量束能量输出将倾向于产生更高的分子量和更快的聚合。

[0057] 方法200可以可选地包括,在206,选择性地将基于液体或溶液的组合物分配在目标区域18,68,118中的聚酰亚胺前体14,66,114上。基于液体或溶液的组合物可以被选择性地分配在施加聚焦能量束42,64,124的相同目标位置43,93,132。分配基于液体或溶液的组合物(步骤206)可以包括将基于液体或溶液的组合物打印在目标位置43,93,132上。可以使用打印系统94,130打印基于液体或溶液的组合物。打印系统94,130可以包括打印装置96,134,诸如打印头96,134。打印基于液体或溶液的组合物(步骤206)可以包含将基于液体或溶液的组合物中的一个或多个液滴104,142打印在聚酰亚胺前体14,66,114上。基于液体或溶液的组合物可以包含催化剂组合物,以催化聚酰亚胺前体14,66,114的聚酰亚胺前体化合物的聚合(例如一种或多种二酐前体化合物和一种或多种二胺前体化合物或它们的反应产物)。聚酰亚胺前体14,66,114可以包含聚酰亚胺前体化合物中的第一种并且基于液体或溶液的组合物可以包含聚酰亚胺前体化合物中的第二种。例如,聚酰亚胺前体14,66,114可以包含一种或多种二酐前体化合物并且基于液体或溶液的组合物可以包含一种或多种二胺前体化合物,反之亦然。基于液体或溶液的组合物可以包含催化剂和一种或多种聚酰亚胺前体化合物。

[0058] 在选择性地施加聚焦能量束42,64,124(步骤204)和可选地分配基于液体或溶液的组合物(步骤206)之后,方法200可以可选地包括,在208,相对于目标区域18,68,118移动形成的聚酰亚胺聚合物材料的层,以为结构12,62,112的另一层腾出空间。例如,通过降低建造区域18,68,118中支撑聚酰亚胺前体14,66,114和结构12,62,112的活塞52,85,148,可以相对于目标区域18,68,118向下移动结构12,62,112的建造部分。在210,方法可以可选地包括向目标区域18,68,118供应额外的新鲜聚酰亚胺前体14,66,114。在前体凝胶114的情况下,可以添加额外的新鲜聚酰亚胺前体凝胶114,以便所形成的结构112的部分被浸没在前体凝胶114内。在一些实施例中,向目标区域118供应聚酰亚胺前体凝胶114(步骤202)可以供应足够的前体凝胶114以供应整个方法200,例如使得具有足够的前体凝胶114以建造浸没在前体凝胶114内的整个结构112。在这样的例子中,供应附加前体凝胶114的步骤(210)不是必需的,但仍可以可选地进行。

[0059] 可以按需将步骤204,206(可选的),208和210重复多次,以逐层的方式建造包括聚酰亚胺62,112的结构12,以完成结构12,62,112,诸如当正在建造多层结构12,62,112时。例如,通过选择性地将聚焦能量束42,64,124施加到目标位置43,93,132上,从而聚合聚酰亚

胺前体14,66,114的聚酰亚胺前体化合物(步骤204),可以形成包括聚酰亚胺62,112的结构12的第一层。可选地,可以将基于液体或溶液的组合物(诸如催化剂或聚酰亚胺前体溶液)分配到施加聚焦能量束42,64,124的相同目标位置43,93,132(步骤206)。基于液体或溶液的组合物可以在步骤206的执行时间附近分配到目标位置43,93和132上,诸如与步骤206基本同时。选择性施加聚焦能量束42,64,124和可选地选择性分配基于液体或溶液的组合物,可以导致聚酰亚胺前体14,66,114的聚酰亚胺前体化合物(诸如一种或多种二酐前体化合物和一种或多种二胺前体化合物或它们的反应产物)聚合,从而形成可以构成包括聚酰亚胺62,112的结构12的第一层的聚酰亚胺聚合物。然而,可以相对于目标区域18,68,118移动所形成的结构12,62,112的第一层(步骤208),例如向下移动,并且可选地可以向目标区域18,68,118供应新的聚酰亚胺前体14,66,114(步骤210)。

[0060] 接着,可以选择性地将聚焦能量束42,64,124施加到目标区域18,68,118(重复步骤204)。可选地,可以将基于液体或溶液的组合物选择性地分配到目标区域18,68,118上(重复可选的步骤206),以形成包括聚酰亚胺62,112的结构12的第二层。在形成了第二层之后,可以相对于目标区域18,68,118向下移动第一和第二层(重复步骤208)。可选地,可以将新鲜的聚酰亚胺前体14,66,114添加到目标区域18,68,118(重复步骤210)。可以建造连续的层,直到结构12,62,112完成。例如,可以重复这些步骤以形成第三层、第四层、第五层、第六层等直到完全形成了结构12,62,112。如果制造的是单层结构12,62,112,不需要重复步骤204,206(可选的),208(可选的)和210(可选的)以形成单层结构12,62,112。

[0061] 聚酰亚胺前体14,66,114可以包含一种或多种二酐前体化合物和一种或多种二胺前体化合物中的至少一种。二酐前体化合物可以包含一种或多种芳香族二酐前体化合物,诸如一种或多种双酚二酐,例如双酚A二酐。二胺前体化合物可以包含一种或多种芳香族二胺前体化合物,诸如间苯二胺。在聚酰亚胺前体是凝胶114的例子中,前体凝胶114可以在溶剂中包含这些化合物。凝胶114的溶剂可以包含水和脂族醇中的至少一种,诸如甲醇和乙醇中的至少一种。凝胶114可以进一步包含仲胺或叔胺。凝胶114的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。

[0062] 用于反应性聚酰亚胺打印的材料

[0063] 可以使用下列材料来实施以上关于图1-3所述的打印系统以及以上关于图4所述的方法。

[0064] 本文描述的打印系统和方法使用选择性应用聚焦能量束制造聚酰亚胺物品。所述系统和方法可以包括一种或多种聚酰亚胺前体,其可以用苛性有机溶剂(harsh organic solvent)以外的溶剂溶解。如以下更详细描述,聚酰亚胺材料可以由聚酰亚胺前体溶液形成。聚酰亚胺前体溶液可以包含溶解于溶剂中的一种或多种二酐前体化合物和一种或多种二胺前体化合物,或者二酐前体化合物和二胺前体化合物的反应产物。可以向前体溶液中加入胺,这可以允许将前体化合物有效溶解于温和溶剂中,诸如溶解于C₁₋₆醇、C₁₋₆醇与水的混合物、或水中。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,这允许获得更高分子量的聚酰亚胺。可以使用其它组分,诸如交联剂和粒状填料。

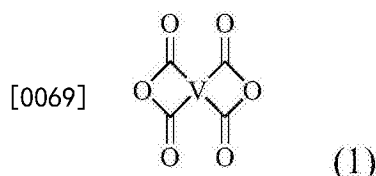
[0065] 聚酰亚胺前体溶液可用于形成在选择性激光烧结系统和以上描述的方法中使用的前体粉末。例如,可以从前体溶液中除去溶剂以形成聚酰亚胺前体的颗粒。聚酰亚胺前体溶液的聚酰亚胺前体化合物(例如二酐前体化合物和二胺前体化合物)可以在溶液中部分

反应,以形成低聚反应产物,例如低聚酰亚胺或部分聚合的(例如B阶段)聚酰亚胺。如上所述,前体粉末还可以由一种或多种前体化合物的粉末颗粒制成,例如一种或多种二酐前体化合物的第一粉末颗粒和一种或多种二胺前体化合物的第二粉末颗粒。

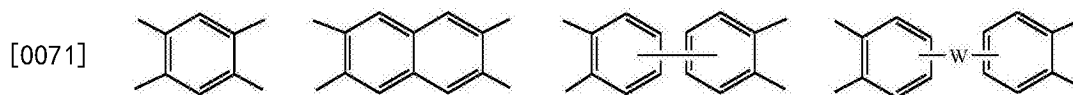
[0066] 聚酰亚胺前体溶液还可以形成或用来形成在上述光固化立体造型系统和方法中使用的聚酰亚胺前体凝胶。

[0067] 二酐前体化合物

[0068] 二酐前体化合物可以是取代的或未取代的C₄₋₄₀二酐。在一些实施例中,二酐前体化合物可以具有式(1),

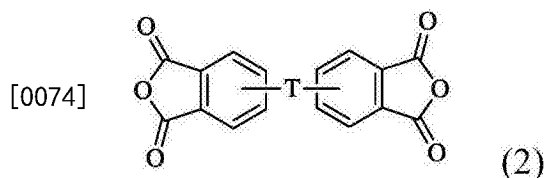


[0070] 其中V是取代的或未取代的四价C₄₋₄₀烃基,例如取代的或未取代的C₆₋₂₀芳香族烃基、取代的或未取代的直链或支链的饱和或不饱和C₂₋₂₀脂族基、或取代的或未取代的C₄₋₈亚环烷基或它们的卤代衍生物,特别是取代的或未取代的C₆₋₂₀芳香族烃基。示例性的芳香族烃基包括但不限于下式那些的任何一种,

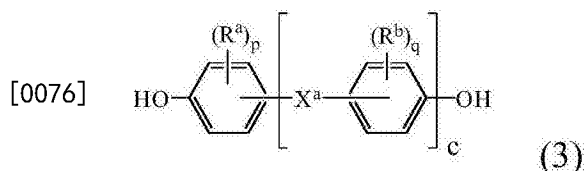


[0072] 其中W是-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、-C_yH_{2y}- (其中y是整数1至5) 或它们的卤代衍生物(其包括全氟亚烷基)、或如以下式(2)中描述的式T的基团。

[0073] 聚酰亚胺可以包括聚醚酰亚胺。聚醚酰亚胺可以通过式(2)的芳香族双(醚酐)的反应来制备,

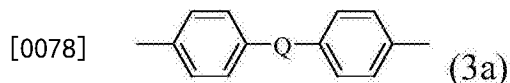


[0075] 其中T是-O-或式-O-Z-O-的基团,其中-O-或-O-Z-O-基团的二价键处于3,3'、3,4'、4,3'、或4,4'位置。式(2)的-O-Z-O-中的基团Z还可以是取代的或未取代的二价有机基团并且可以是可选地用1至6个C₁₋₈烷基、1至8个卤原子或它们的组合取代的芳香族C₆₋₂₄单环或多环部分,前提条件是未超过Z的化合价。示例性的基团Z包括衍生自式(3)的二羟基化合物的基团,



[0077] 其中R^a和R^b可以相同或不同并且可以是卤素原子或一价C₁₋₆烷基,例如;p和q独立地是整数0至4;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团,其中桥连基团和每个C₆亚芳基的羟基取代基在C₆亚芳基上彼此被布置在邻、间或对位(具体为对位)。桥连基团X^a可以是单键、-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-C(O)-或C₁₋₁₈有机桥连基团。C₁₋₁₈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还可以包含诸如卤素、氧、氮、硫、硅或磷等杂原子。 C_{1-18} 有机基团可以布置成使得与其连接的 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上。基团Z的具体例子是式(3a)的二价基团,



[0079] 其中Q是 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 或 $-C_yH_{2y}-$ (其中y是整数1至5) 或其卤代衍生物(包括全氟亚烷基)。在具体的实施方案中,Z衍生自双酚A,使得式(3a)中的Q是2,2-异丙叉基。

[0080] 双(酐)的例子包括但不限于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)二苯砜二酐,和它们的组合。

[0081] 二酐前体化合物可以是粒状(例如粉末)形式。二酐单体粉末的D100可以为 $100\mu m$ 以下、 $75\mu m$ 以下或 $45\mu m$ 以下。如本文所使用的,“D100”是指100%的颗粒的粒径分布小于或等于指定值。在一些实施例,颗粒的粒径可以为 0.01 至 $100\mu m$, 0.01 至 $75\mu m$,或 0.01 至 $45\mu m$ 。可以使用双峰、三峰或更高的粒径分布。前体化合物可以单独地(例如包含二酐的颗粒和包含二胺的颗粒)或作为混合物(例如包含二酐和二胺的组分的颗粒)存在于颗粒中。前体化合物可以通过本领域已知的方法,例如研磨和筛分,来降低到指定的粒径。其它研磨技术是已知的,例如喷射研磨,其使颗粒经受加压气体流股并且通过颗粒间碰撞减小颗粒尺寸。

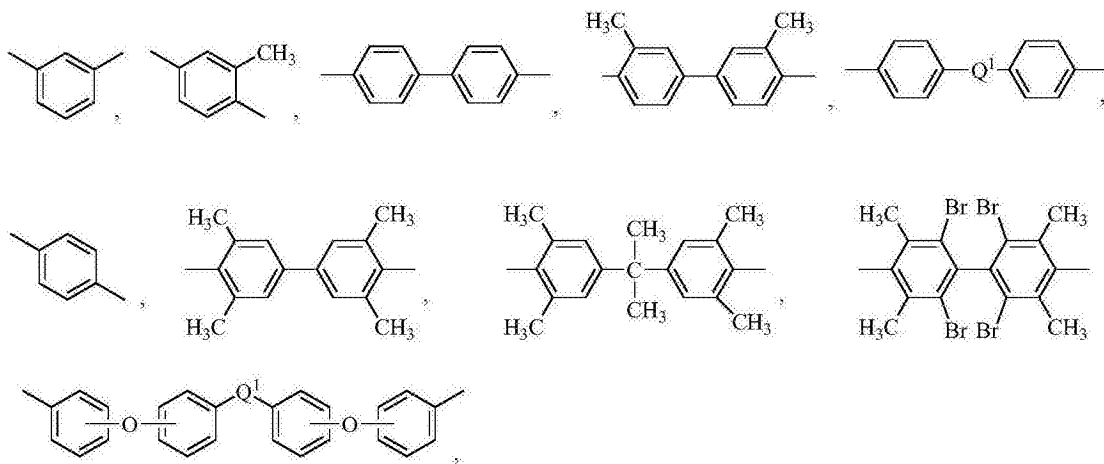
[0082] 二胺前体化合物

[0083] 在一些实施例,二胺具有通式(4)的一种或多种,

[0084] $H_2N-R-NH_2$ (4)

[0085] 其中R是取代的或未取代的二价 C_{1-20} 烃基,例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)的二价基团之一,

[0086]

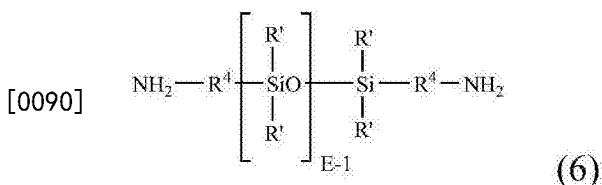


(5)

[0087] 其中Q¹是-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、-C_yH_{2y}- (其中y是整数1至5) 或其卤代衍生物(其包括全氟亚烷基)或-(C₆H₁₀)_z- (其中z是整数1至4)。在一些实施例中,R是间亚苯基、对亚苯基或4,4'-二亚苯基砜。在一些实施例中,R基团不含砜基团。在另一实施方案中,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。

[0088] 有机二胺的例子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、间苯二胺、对苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、间苯二甲基二胺、对苯二甲基二胺、2-甲基-4,6-二乙基-1,3-苯二胺、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。还可以使用这些化合物的组合。有机二胺可以包含间苯二胺、对苯二胺、4,4'-磺酰基二苯胺或其组合。

[0089] 式(1)或(2)的芳香族二酐前体化合物可以与包含如上所述的一种或多种式(4)有机二胺或二胺混合物的一种或多种二胺前体化合物、以及式(6)的聚硅氧烷二胺反应,



[0091] 其中每个R' 独立地为C₁₋₁₃一价烷基。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、溴或碘或包含前述至少一种的组合完全或部分卤化。在一些实施例中,不存在卤素。可以在相同共聚物

中使用前述R'基团的组合。在一些实施例中,聚硅氧烷二胺包含具有最小的烃含量(例如甲基)的R'基团。

[0092] 式(6)中的E的平均值为5至100,并且每个R⁴独立地为C₂-C₂₀烃,特别地为C₂-C₂₀亚芳基、亚烷基或亚芳基亚烷基。在一些实施例中,R⁴是C₂-C₂₀烷基,具体地C₂-C₂₀烷基诸如亚丙基,并且E的平均值为5至100,5至75,5至60,5至15或15至40。制备式(6)的聚硅氧烷二胺的程序是本领域众所周知的。

[0093] 二胺可以含有10至90摩尔%(mol%)或20至50mol%或25至40mol%的聚硅氧烷二胺(5)以及10至90mol%或50至80mol%或60至75mol%的二胺(4)。二胺可以在与二酐反应之前物理混合,从而形成基本上无规共聚物。可以通过(4)和(6)与芳香族双(醚酐)(1)或(2)的选择性反应来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。

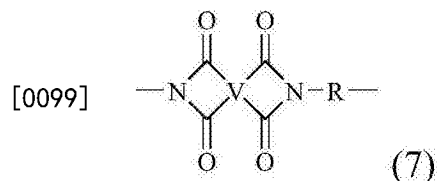
[0094] 二胺前体化合物可以为粒状(例如,粉末)粉末。在一些实施例中,二胺前体化合物粉末的D₁₀₀为100μm以下,75μm以下,或45μm以下。如本文使用的,“D₁₀₀”是指100%的颗粒的粒径分布小于或等于指定值。在一些实施例中,颗粒的粒径可以为0.01至100μm,0.01至75μm,或0.01至45μm。可以使用双峰、三峰或更高的粒径分布。前体化合物可单独地(例如包含二酐的颗粒和包含二胺的颗粒)或作为混合物(例如包含二酐和二胺的組合的颗粒)存在于颗粒中。前体化合物可以通过本领域已知的方法减小到指定的粒径,例如研磨和筛分。其它研磨技术是已知的,例如喷射研磨,其使颗粒经受加压的气体流股并且通过颗粒间碰撞减小粒径。

[0095] 二酐和二胺的相对比例(前体化合物粉末的相对比例,或用于制备预聚物粉末的前体化合物的相对比例)可以根据聚酰亚胺的特定性质而变化。使用过量的任一前体化合物可产生具有官能化端基的聚合物。例如,二酐与二胺的摩尔比可以为1.3:1至1:1.3,优选0.95:1至1:0.95。在一些实施例中,二酐与二胺的摩尔比可以为1:1至1:1.3,优选1:1至1:1.2或1:1至1:1.1。在另一实施方案中,二胺与二酐的摩尔比为1:1至1:1.3,优选1:1至1:1.2或1:1至1:1.1。

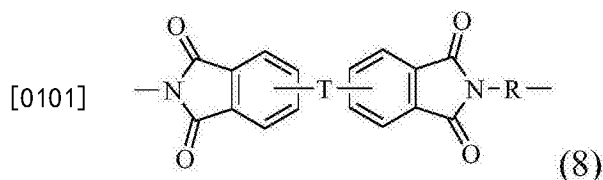
[0096] 聚酰亚胺预聚物

[0097] 在一些实施例中,聚酰亚胺预聚物可以是上述一种或多种的二酐前体化合物和二胺的反应产物,诸如取代的或未取代的C₄₋₄₀二酐与取代的或未取代的二价C₁₋₂₀二胺之间的反应产物。聚酰亚胺预聚物可以呈粒状,例如用于形成聚酰亚胺前体粉末,或可用于形成聚酰亚胺前体凝胶。

[0098] 通过使上述的二酐前体化合物与上述的二胺前体化合物反应可以形成聚酰亚胺前体。在一些实施例中,聚酰亚胺前体包含多于1(例如10至1000或10至500)个式(7)的结构单元,

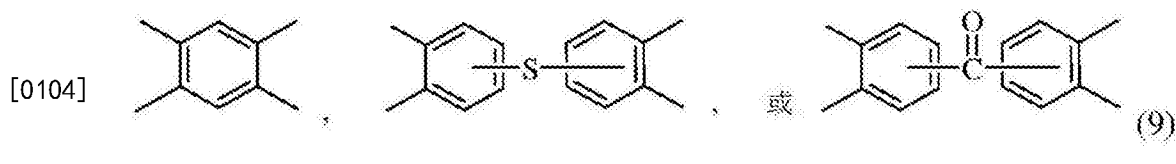


[0100] 其中每个V相同或不同并且如式(1)中所述,并且每个R相同或不同并且如式(4)中定义。聚酰亚胺包含多于1(例如10至1000或10至500)个式(8)的结构单元,



[0102] 其中每个T相同或不同并且如式(2)中所述,并且每个R相同或不同并且如式(4)中所述,优选间亚苯基或对亚苯基。

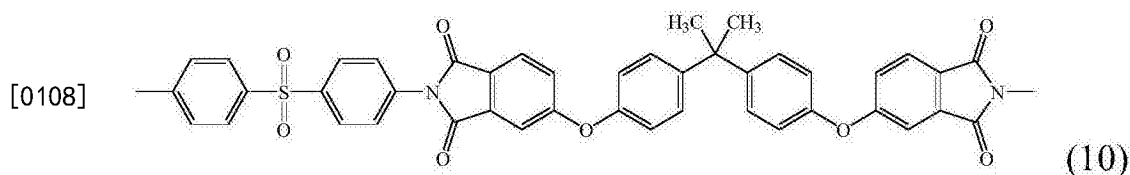
[0103] 聚醚酰亚胺可以可选地进一步包含多达10mol%,多达5mol%或多达2mol%的式(8)的单元,其中T是式(9)的接头,



[0105] 在一些实施例中,不存在其中R为这些式的单元。

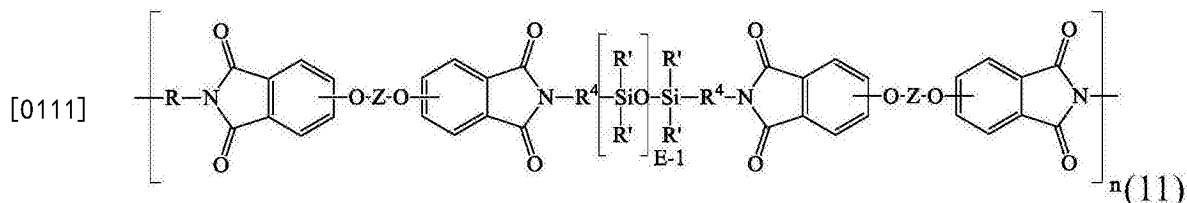
[0106] 在一些实施例中,在式(1)中,R是间亚苯基或对亚苯基并且T是-O-Z-O-,其中Z是式(3a)的二价基团。可替代地,R可以是间亚苯基或对亚苯基并且T是-O-Z-O-,其中Z是式(3a)的二价基团并且Q是2,2-异丙叉基。

[0107] 在一些实施例中,聚醚酰亚胺可以是聚醚酰亚胺砜。例如,聚醚酰亚胺可以包含醚酰亚胺单元,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基团包含砜基团。例如,R可以是4,4'-二亚苯基砜并且Z可以是4,4'-二亚苯基异丙叉基,提供式(10)的单元。



[0109] 在另一实施方案中,聚醚酰亚胺可以是聚醚酰亚胺-硅氧烷嵌段或接枝共聚物。嵌段聚醚酰亚胺-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。嵌段聚醚酰亚胺-硅氧烷共聚物在聚合物主链中包含醚酰亚胺单元和硅氧烷嵌段。酰亚胺或醚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)或其组合存在。接枝共聚物是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的非线性共聚物。

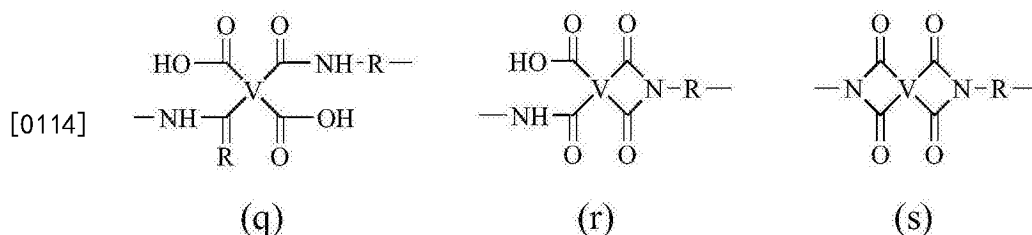
[0110] 在一些实施例中,聚醚酰亚胺-硅氧烷具有下式的单元,



[0112] 其中硅氧烷的R'、R⁴和E如式(6),R如式(4),Z如式(2)并且n是整数5至100。在具体的实施方案中,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。在一些实施例中,基于聚醚酰亚胺-硅氧烷的总重量,聚醚酰亚胺-硅氧烷包含10至50重量%,10至40重量%或20至35重量%的聚硅

氧烷单元。

[0113] 聚酰亚胺预聚物可以包含式q和r的部分反应单元至式s的完全反应单元。



[0115] 其中V和R如上所定义。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) 以及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)。可以使用以下关系式来确定聚酰亚胺预聚物的酰亚胺化值,

[0116]
$$(2s+r) / (2q+2r+2s)$$

[0117] 其中q、r和s分别代表单元 (q)、(r) 和 (s) 的数目。在一些实施例中, 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, 小于或等于0.1。在一些实施例中, 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, 前提条件是维持聚酰亚胺预聚物的指定溶解度。每种类型的单元数可以通过光谱法测定, 例如FT-IR。

[0118] 含水载体

[0119] 形成聚酰亚胺的溶液可以包含用于粒状前体组合物的含水载体。可以存在少量的有机溶剂, 例如0.1至5wt. %的有机溶剂, 其中有机溶剂是质子或非质子有机溶剂。可能的质子有机溶剂包括C₁₋₆烷基醇, 其中烷基为直链或支链。在一些实施例中, 脂族醇与水基本上是可溶的, 例如是甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇。

[0120] 在一些实施例中, 含水载体包含水, 例如去离子水, 和少于10wt. %的有机溶剂, 优选少于1wt. %, 最优选不含有机溶剂。在另一实施方案中, 含水载体包含少于1wt. %, 且优选不含卤代有机溶剂。另外, 含水载体可以包含少于1wt. %或不含氯苯、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、或包含前述至少一种的组合。

[0121] 表面活性剂

[0122] 形成聚酰亚胺的组合物还可以包含表面活性剂。表面活性剂可将粒状前体组合物保持为在含水载体中的悬浮液。表面活性剂可以是阳离子、阴离子、两性或非离子的。

[0123] 优选地, 表面活性剂是非离子的。在可以使用的非离子表面活性剂中, 是脂肪酸酰胺, 特别是式的那些, 其中R为C₇₋₂₁烷基或烯基, 每个R¹独立地是氢、C₁₋₄烷基、C₁₋₄羟烷基或-(C₂H₄O)_xH, 其中x是1至15。具体地脂肪酸酰胺是其中R是C₈₋₁₈烷基或烯基、一个R¹为氢且其它R¹是式-(C₂H₄O)_xH的基团的那些, 其中x为2至10。

[0124] 其它非离子表面活性剂包括C₈₋₂₂脂族醇乙氧基化物, 其具有约1至约25mol的环氧乙烷且具有环氧乙烷的窄同系物分布 (“窄范围乙氧基化物”) 或环氧乙烷的宽同系物分布 (“宽范围乙氧基化物”); 并且优选C₁₀₋₂₀脂族醇乙氧基化物, 其具有约2至约18mol的环氧乙烷。这种类型的市售非离子表面活性剂的实例是来自Dow Chemical Company的Tergitol™15-S-9 (C₁₁₋₁₅直链仲醇与9mol环氧乙烷的缩合产物)、Tergitol™24-L-NMW (C₁₂₋₁₄直链伯醇与6mol环氧乙烷的缩合产物), 它们具有窄分子量分布。这类产品还包括Clariant

GmbH的Genapol™品牌。

[0125] 可以使用的其它非离子表面活性剂包括C₆₋₁₂烷基酚的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚环氧丁烷缩合物,例如每mol C₆₋₁₂烷基酚具有4至25mol环氧乙烷的化合物,优选每摩尔C₆₋₁₂烷基酚具有5至18摩尔环氧乙烷。这种类型的市售表面活性剂包括来自Dow Chemical Corporation的Igepal®C0-630, Triton®X-45、X-114、X-100和X102, Tergitol™TMN-10, Tergitol®TMN-100X和Tergitol™TMN-6 (都是聚乙氧基化的2,6,8-三甲基-壬基苯酚或其混合物),以及来自Hoechst AG的Arkopal-N产品。

[0126] 还有其它的包括环氧乙烷和由环氧丙烷与丙二醇缩合形成的疏水基料(base)的加成产物。这些化合物的疏水部分优选具有约1500至约1800道尔顿之间的分子量。这类产品的市售实例是来自BASF的Pluronic®品牌和Hoechst AG的Genapol®PF商标。

[0127] 还可以使用环氧乙烷与环氧丙烷和乙二胺的反应产物的加成产物。这些化合物的疏水部分由乙二胺和过量的环氧丙烷的反应产物构成,并且一般具有约2500至约3000道尔顿的分子量。添加环氧乙烷的疏水部分直到产物含有约40至约80wt.%的聚氧乙烯并且具有约5000至约11,000道尔顿的分子量。这种化合物类别的市售例子是来自BASF的Tetronic®品牌和Hoechst AG的®Genapol PN商标。

[0128] 阴离子表面活性剂包括在分子结构中具有C₈₋₃₆或C₈₋₂₂烷基和磺酸或硫酸酯基团的有机含硫反应产物的碱金属、碱土金属、铵和胺盐。在术语烷基中包括的是酰基的烷基部分。例子是烷基硫酸钠、铵、钾或镁,尤其是通过硫酸化高级醇(C₈₋₁₈碳原子)获得的那些,烷基苯或烷基甲苯磺酸钠或镁,其中烷基含有约9至15个碳原子,该烷基是直链或支链脂族链;石蜡磺酸钠或镁和烯烃磺酸钠或镁,其中烷基或烯基含有10至约20个碳原子;C₁₀₋₂₀烷基甘油醚磺酸钠,特别是衍生自牛油和椰子油的醇的那些醚;椰子油脂肪酸单甘油酯硫酸钠和椰子油脂肪酸单甘油酯磺酸钠;(C₈₋₁₂烷基)酚环氧乙烷醚硫酸的钠、铵或镁盐,其具有每分子约1至约30个环氧乙烷单元;用羟乙磺酸酯化并用氢氧化钠中和的脂肪酸的反应产物,其中例如,脂肪酸衍生自椰子油;甲基氨基乙磺酸(methyl tauride)的脂肪酸酰胺的钠或钾盐,其中例如脂肪酸衍生自椰子油,和β-乙酰氧基或β-乙酰氨基-烷烃磺酸钠或钾,其中烷烃具有8至22个碳原子。

[0129] 可以使用的特定阴离子表面活性剂是C₈₋₂₂烷基硫酸盐(例如,月桂基硫酸铵,月桂基硫酸钠,月桂基醚硫酸钠(SLES),肉豆蔻醇聚醚硫酸钠,和二辛基磺基琥珀酸钠),包含有机磺酸阴离子(例如辛基磺酸根,月桂基磺酸根,肉豆蔻基磺酸根,十六烷基磺酸根,2-乙基己基磺酸根,二十二烷基磺酸根,二十四烷基磺酸根,对甲苯磺酸根,丁基苯基磺酸根,十二烷基苯基磺酸根,十八烷基苯基磺酸根和二丁基苯基磺酸根、二异丙基萘磺酸根和二丁基萘基磺酸根)和阳离子(例如磷或铵)的C₈₋₃₆烷基磺酸盐,C₈₋₃₆全氟烷基磺酸盐(例如全氟辛烷磺酸盐(PFOS),全氟丁烷磺酸盐),和直链C₇₋₃₆烷基苯磺酸盐(LABS)(例如十二烷基苯磺酸钠)。具有式RO(C₂H₄O)_xSO₃M的烷基醚硫酸盐,其中R是C₈₋₃₆烷基或烯基,x是1至30,并且M是水溶性阳离子。烷基醚硫酸盐是环氧乙烷和具有约10至约20个碳原子的一元醇的缩合产物。优选地,R具有10至16个碳原子。醇可以来源于天然脂肪,例如椰子油或牛油,或可以合成的。使这样的醇与1至30(特别是1至12)摩尔比的环氧乙烷反应,并且将所得到的分子种类的混合物硫酸化和中和。

[0130] 可以使用的阳离子表面活性剂是季磷或铵型,具有一个、两个或更多个链,所述链平均含有12至22个,优选16至22个,更优选16至18个碳原子。连接到季原子的其余基团(如果有的话)优选为C₁至C₄烷基或羟基烷基。尽管优选长链为烷基,这些链可以含有羟基或可以含有杂原子或其它键,诸如双或三碳-碳键,和酯、酰胺或醚键,只要每条链处于上述碳原子范围内。例子包括十六烷基三乙基氯化铵、二乙基甲基-(2-油酰胺基乙基)甲基硫酸铵、十六烷基三甲基溴化铵、二甲基二硬脂基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、硬脂酰胺基丙基二甲基-fi-羟乙基硝酸铵、硬脂酰氨基丙基二甲基-B-羟乙基磷酸二氢铵、N,N-二甲基-N-苄基-N-十八烷基氯化铵、N,N-二甲基-N-羟乙基-N-十二烷基氯化铵、N,N-二甲基-N-苄基-N-十八碳烯基氯化铵、N,N-二甲基-N-苄基-N-十二烷基氯化铵、N,N-二甲基-N-羟乙基-N-苄基氯化铵、十六烷基吡啶鎓氯化物、十六烷基三乙基溴化铵、十八烷基苄基三甲基甲硫酸铵、异丙基萘基三甲基氯化铵、十八烷基吡啶鎓溴化物、1-(Z-羟乙基)-2-十七碳烯基-1-(4-氯丁基)咪唑啉鎓氯化物、十六烷基甲基哌啶鎓甲硫酸盐、十二烷基羟乙基吗啉鎓溴化物和N-十六烷基-N-乙基吗啉鎓乙硫酸盐。

[0131] 形成聚酰亚胺的组合物可以包含基于该组合物的总重量,1至90重量%(wt.%),优选5至75wt.%,更优选10至30wt.%的粒状聚醚酰亚胺前体组合物;10至99wt.%,优选25至95wt.%,更优选70至90wt.%的含水载体,和0.001至10wt.%,优选0.05至5wt.%,更优选0.1至2.5wt.%的表面活性剂。

[0132] 胺

[0133] 聚酰亚胺前体溶液可以进一步包括胺。胺可以包含仲胺、叔胺或包含前述至少一个的组合。在一些实施例中,胺优选包含叔胺。

[0134] 胺可以经选择以便小于或等于0.5克的胺有效地将1克聚酰亚胺预聚物溶解于去离子水中。

[0135] 在一些实施例中,胺是式(12)的仲胺或叔胺,

[0136] $R^A R^B R^C N$ (12)

[0137] 其中每个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,前提条件是R^A、R^B和R^C中不超过一个是氢。在一些实施例中,每个R^A、R^B和R^C相同或不同并且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,前提条件是R^A、R^B和R^C中不超过一个是氢。在一些实施例中,每个R^A、R^B和R^C相同或不同并且是未取代的C₁₋₆烷基或用1、2或3个羟基、卤素、腈、硝基、氰基、C₁₋₆烷氧基或式-NR^DR^E的氨基取代的C₁₋₆烷基,其中每个R^D和R^E相同或不同并且是C₁₋₆烷基或C₁₋₆烷氧基。在一些实施例中,每个R^A、R^B和R^C相同或不同并且是未取代的C₁₋₄烷基或用一个羟基、卤素、腈、硝基、氰基或C₁₋₃烷氧基取代的C₁₋₄烷基。

[0138] 在一些实施例中,胺包含三乙胺、三甲胺、二甲基乙醇胺,二乙醇胺,或包含前述至少一种的组合。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。

[0139] 可以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中、或溶解于去离子水中的有效量向聚酰亚胺前体溶液中加入胺。例如,基于聚酰亚胺预聚物的干重量和胺的组合重量,存在于聚酰亚胺前体溶液中的胺的量为5至50wt.%,或8至40wt.%,或9至35wt.%。

[0140] 可以将聚酰亚胺预聚物溶解于醇、醇与水的混合物、或水中的有效量加入胺。在一些实施例中,可以在大气压下在等于C₁₋₆醇的沸点的温度下或在大于大气压的压力下大于

100℃的温度下加热所述溶液。

[0141] 溶剂

[0142] 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。在一些实施例中,溶剂是质子有机溶剂。质子有机溶液的例子包括但不限于C₁₋₆醇,其中C₁₋₆烷基可以是直链的或支链的。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。在一些实施例中,C₁₋₆醇与水基本上是可溶的。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。在一些实施例中,溶剂包括甲醇、乙醇或包含前述至少一种的组合。

[0143] 在一些实施例中,溶剂进一步包含水,例如去离子水。溶剂可以包括水,C₁₋₆醇:水的重量比为约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。然而,在其它实施方案中,不存在水。例如,溶剂可以包含少于1重量%(wt.%)的水或不包含水。

[0144] 在一些实施例中,溶剂包含少于1wt.%更苛刻的有机溶剂(harsher organic solvent)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、四氢呋喃和包含前述中至少一种的组合。在另一实施方案中,溶剂包含少于1wt.%或少于0.1wt.%的非质子有机溶剂,并且在一些实施例中,溶剂不包含非质子有机溶剂。在另一实施方案中,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。

[0145] 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。

[0146] 其它添加剂

[0147] 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物品的性质。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。链终止剂的例子包括但不限于单官能胺,诸如苯胺,以及单官能酐,诸如苯二甲酸酐、马来酸酐和纳迪克酸酐(nadic anhydride)。基于二酐前体化合物或二胺前体化合物的总摩尔数,链终止剂存在的量可以为0.2摩尔%至10摩尔%,更优选地为1摩尔%至5摩尔%。在一些实施例中,聚酰亚胺预聚物被链终止剂部分地封端。然而,在另一实施方案中,在聚酰亚胺前体溶液中不存在链终止剂。

[0148] 在另一实施方案中,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可交联官能度(例如烯属不饱和度)的化合物。实例包括但不限于马来酸酐和二苯甲酮四羧酸酐。基于二酐前体化合物或二胺前体化合物之一的总摩尔数,交联剂的存在量可以为0.2摩尔%至10摩尔%,更优选1摩尔%至5摩尔%。

[0149] 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,该官能团可以为例如胺、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种或多种。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%。

[0150] 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、可分散于C₁₋₆醇与水的溶液中或可分散于水中。在一些实施例中,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物。可分散的聚合物的平均粒径可以为0.01至250μm。水可分散性聚合物包含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)(poly(vinyl versatate)))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,或包含前述至少一种的组合。

[0151] 当存在时,各自基于组合物中前体化合物的总重量,可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.%。

[0152] 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,前提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指定性质,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、矿物或金属)、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、抗微生物剂、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,各自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.%。

[0153] 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结合。当存在时,各自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.%。

[0154] 转化为聚酰亚胺

[0155] 聚酰亚胺前体溶液可以用于形成聚酰亚胺前体粉末或凝胶,其可以被转化为聚酰亚胺。在有效地将聚酰亚胺预聚物酰亚胺化并形成聚酰亚胺的温度下将前体加热一段时间,可以将聚酰亚胺前体粉末或凝胶转化为聚酰亚胺物品。适合的温度为大于或等于约250

℃, 诸如约250至约500℃, 例如约300至约450℃。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例子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, 不需要这种覆盖 (blanketing)。酰亚胺化通常在大气压下进行。

[0156] 如果存在, 在酰亚胺化期间从打印的聚酰亚胺前体溶液中除去溶剂, 或者在酰亚胺化之前可以从打印的聚酰亚胺前体溶液中除去溶剂, 例如通过加热到低于酰亚胺化温度之下的温度。可以部分地除去或可以完全除去溶剂。

[0157] 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、电子束辐射等进行交联, 从而稳定打印的聚酰亚胺前体溶液。可替代地, 聚酰亚胺可以后交联以向聚酰亚胺提供额外的强度或其它性质。

[0158] 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 (American Society for Testing Materials) (ASTM) D1238在340至370℃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)。在一些实施例中, 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。在一些实施方案中, 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, 最高达100,000或150,000道尔顿。在一些实施例中, 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。

[0159] 聚酰亚胺的进一步的特征可以在于存在少于1wt.%或少于0.1wt.%的非质子有机溶剂。在一些实施例中, 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1500μm, 具体为1至500μm, 更具体为5至100μm, 甚至更具体为10至50μm的层或共形涂层 (conformal coating) 中特别有用。

[0160] 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物品的方 法不依赖于有机溶剂, 并且允许非常小的液滴, 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, 而且用于形成复合材料。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物品的方法的实质性改进。

[0161] 以下列出了本文公开的系统和方法的一些例子。

[0162] 实施方案1: 一种用于制造物品的系统, 该系统包含: 建造区域; 前体进料系统, 用于将聚酰亚胺前体 (优选至少两种聚酰亚胺前体) 进料到建造区域; 和激光系统, 其包含用于将聚焦能量束发射到建造区域上的激光装置、和激光致动器, 该激光致动器用于将聚焦能量瞄准在建造区域的选定目标位置上, 以选择性地引发聚酰亚胺前体的至少一部分聚合为包括聚酰亚胺的结构。

[0163] 实施方案2: 实施方案1所述的系统, 其中所述聚酰亚胺前体包含聚酰亚胺前体粉末和聚酰亚胺前体凝胶中的至少一种。

[0164] 实施方案3: 实施方案1或2中任一项所述的系统, 其中所述聚酰亚胺前体包含以下

至少一种：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。

[0165] 实施方案4：实施方案1-3中任一项所述的系统，其中所述聚酰亚胺前体包含聚酰亚胺前体粉末，该粉末包含以下至少一种：二酐前体化合物与二胺前体化合物的反应产物的粉末颗粒；和二酐前体化合物颗粒和二胺前体化合物颗粒的干燥粉末混合物。

[0166] 实施方案5：实施方案3或4中任一项所述的系统，其中所述反应产物通过包含以下至少一个（优选包含一个）的方法形成：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，以提供聚酰亚胺前体；将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于脂族醇中以提供基于醇的聚酰亚胺前体，并且可选地向该基于醇的聚酰亚胺前体中加入仲胺或叔胺以提供聚酰亚胺前体；或将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于水与脂族醇的混合物中以提供聚酰亚胺前体。

[0167] 实施方案6：实施方案5所述的系统，其中所述二酐前体化合物和二胺前体化合物以基本上等摩尔比例溶解。

[0168] 实施方案7：实施方案4-6中任一项所述的系统，其中所述激光系统配置成熔化粉末颗粒并且将粉末颗粒熔融在一起。

[0169] 实施方案8：实施方案4-7中任一项所述的系统，进一步包含溶剂进料系统，用于选择性地将在溶剂沉积在建造区域上，以至少部分地溶解聚酰亚胺前体粉末的至少选定部分。

[0170] 实施方案9：实施方案8所述的系统，其中所述激光致动器将聚焦能量束引导到溶剂的选择性沉积位置，以提供至少部分溶解的聚酰亚胺前体粉末的聚合。

[0171] 实施方案10：实施方案3-9中任一项所述的系统，进一步包含催化剂进料系统，以选择性地将在催化剂沉积在建造区域，其中所述催化剂引发或加速聚酰亚胺前体的聚合。

[0172] 实施方案11：实施方案1-10中任一项所述的系统，其中所述聚酰亚胺前体包含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第二前体进料系统，其用于选择性地将在溶剂中包含二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第二种的溶液沉积在建造区域上，以提供所述溶液与二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第一种之间的接触。

[0173] 实施方案12：一种制造物品的方法，该方法包含：将聚酰亚胺前体进料到建造区域；和选择性地将在溶剂中包含二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第二种的溶液沉积在建造区域上，以提供所述溶液与二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第一种之间的接触。

[0174] 实施方案13：实施方案12所述的方法，其中所述聚酰亚胺前体包含粉末和凝胶中的至少一种。

[0175] 实施方案14：实施方案12或13中任一项所述的方法，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。

[0176] 实施方案15：实施方案12-14中任一项所述的方法，其中所述聚酰亚胺前体包含粉末，该粉末包含以下至少一种：二酐前体化合物与二胺前体化合物的反应产物的颗粒；和二酐前体化合物颗粒与二胺前体化合物颗粒的干燥粉末混合物。

[0177] 实施方案16：实施方案14或15中任一项所述的方法，其中所述反应产物是通过包含以下之一的方法形成的：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

溶解于水中以提供聚酰亚胺前体;将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于脂族醇中以提供基于醇的聚酰亚胺前体,并且可选地向该基于醇的聚酰亚胺前体中加入仲胺或叔胺,以提供聚酰亚胺前体;或将二酐前体化合物和二胺前体化合物溶解于水与脂族醇的混合物中以提供聚酰亚胺前体。

[0178] 实施方案17:实施方案14-16中任一项所述的方法,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例溶解。

[0179] 实施方案18:实施方案12-17中任一项所述的方法,进一步包含选择性地将溶剂沉积在建造区域上,以至少部分地溶解粉末混合物的至少一部分。

[0180] 实施方案19:实施方案12-18中任一项所述的方法,进一步包含选择性地将催化剂沉积到建造区域上,其中所述催化剂引发或加速聚酰亚胺前体的聚合。

[0181] 实施方案20:实施方案12-19中任一项所述的方法,其中所述聚酰亚胺前体包含二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第一种,该方法进一步包含选择性的将在溶剂中包含二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第二种的溶液沉积在建造区域上,以提供所述溶液与二酐前体化合物和二胺前体化合物中的第一种之间的接触。

[0182] 以上详细描述旨在是说明性的,而不是限制性的。例如,上述例子(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,例如本领域普通技术人员可以使用其他实施方案。此外,各种特征或元素可以组合在一起以简化(streamline)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施方案的所有特征更少。因此,随附的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案存在。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。

[0183] 如果本文件和通过引用并入的任何文件之间的用法不一致,则以本文件中的用法为准。

[0184] 在本文件中,使用了术语“一个(a)”和“一种(an)”,如专利文献中常见的那样,用来包括一个或多个,独立于任何其他情况或“至少一个”或“一个或多个”的使用。在本文件中,术语“或”用来指代非排他性含义,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。在本文件中,术语“包括(including)”和“其中(in which)”被用作相应术语“包含(comprising)”和“其中(wherein)”的普通英文等同物。另外,在随附权利要求书中,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,包括其它元素的成型系统、装置、物品、组合物、配方或方法仍然被视为落入该权利要求的范围内。此外,在随附权利要求书中,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或顺序要求。

[0185] 本文描述的方法实例可以至少部分地是机器或计算机实施的,诸如使用指令编码的计算机或机器可读介质来配置电子设备以执行如上述实例中所述的方法步骤。这种方法的实施可以包括代码,例如微代码、汇编语言代码、高级语言代码。这样的代码可以包括用于执行方法步骤的计算机可读指令。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,例如在执行期间或在其他时间。这些有形计算机可读介质的实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)、只读存储器(ROM)等。

[0186] 提供摘要以符合37C.F.R. §1.72 (b) ,从而允许读者迅速确定技术公开的性质。需要理解的是,它不会用于解释或限制权利要求的范围或含义。

[0187] 虽然已经参考示例性实施方案描述了本发明,但本领域工作人员将认识到,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。

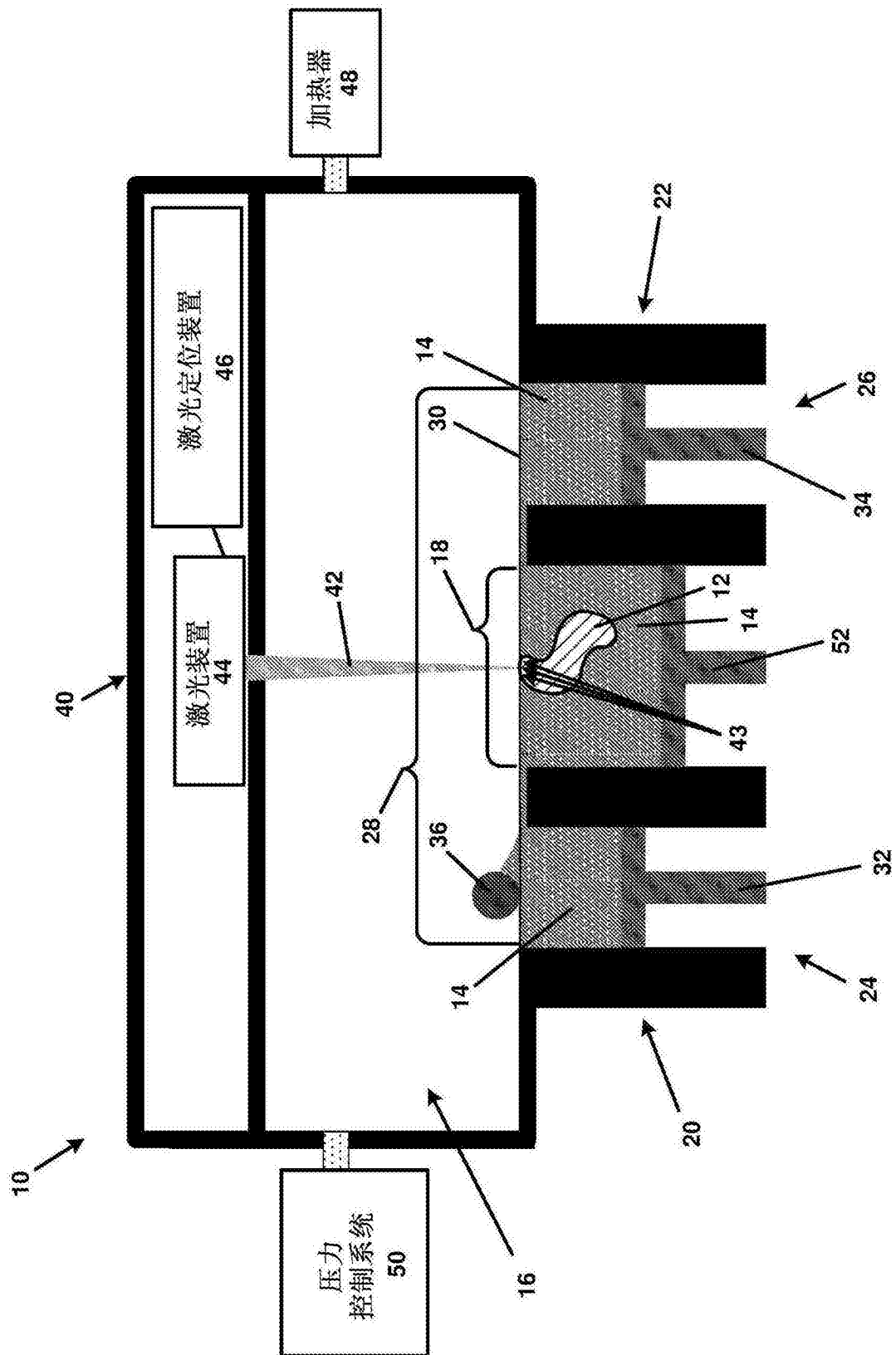


图1

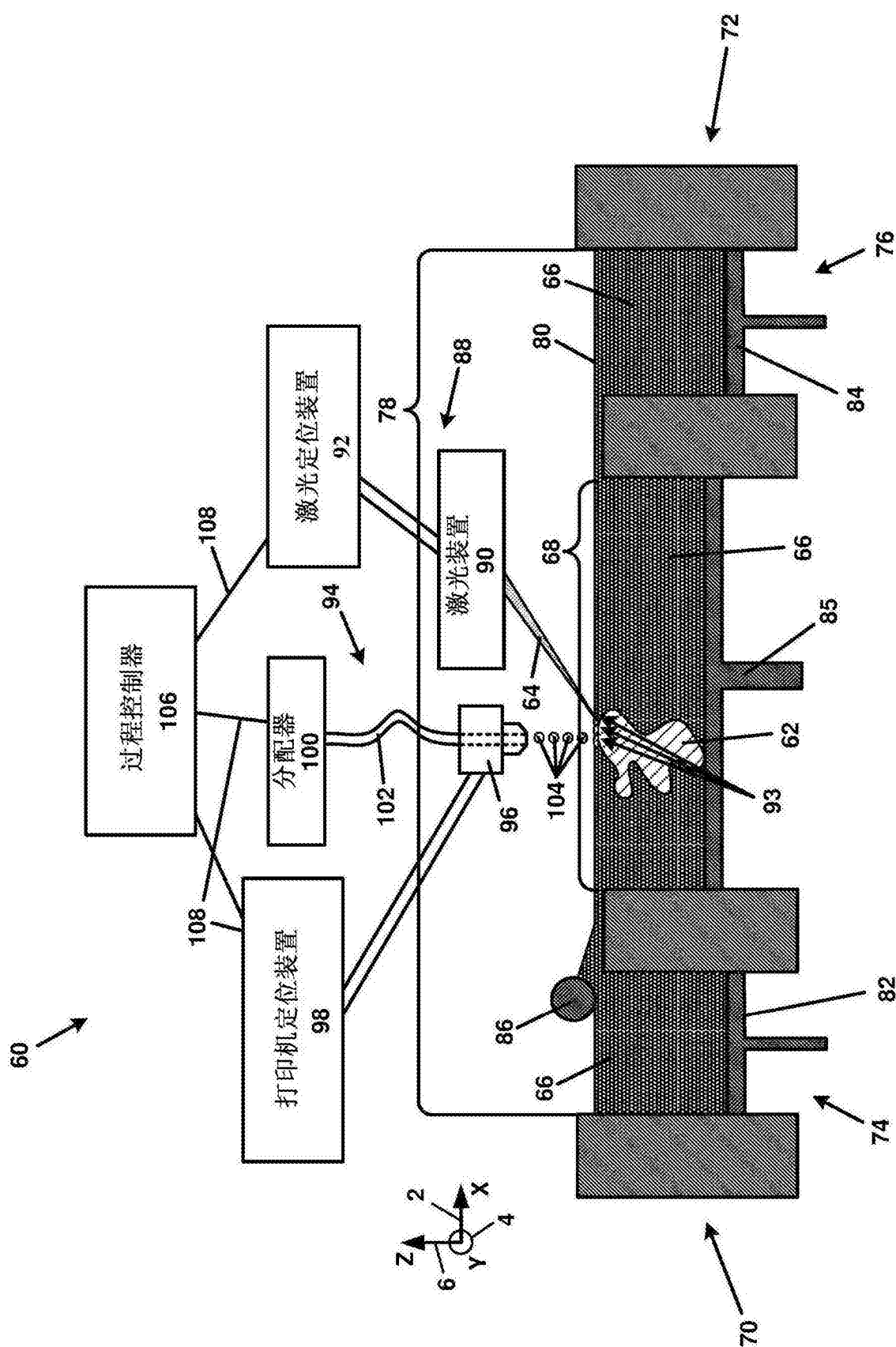


图 2

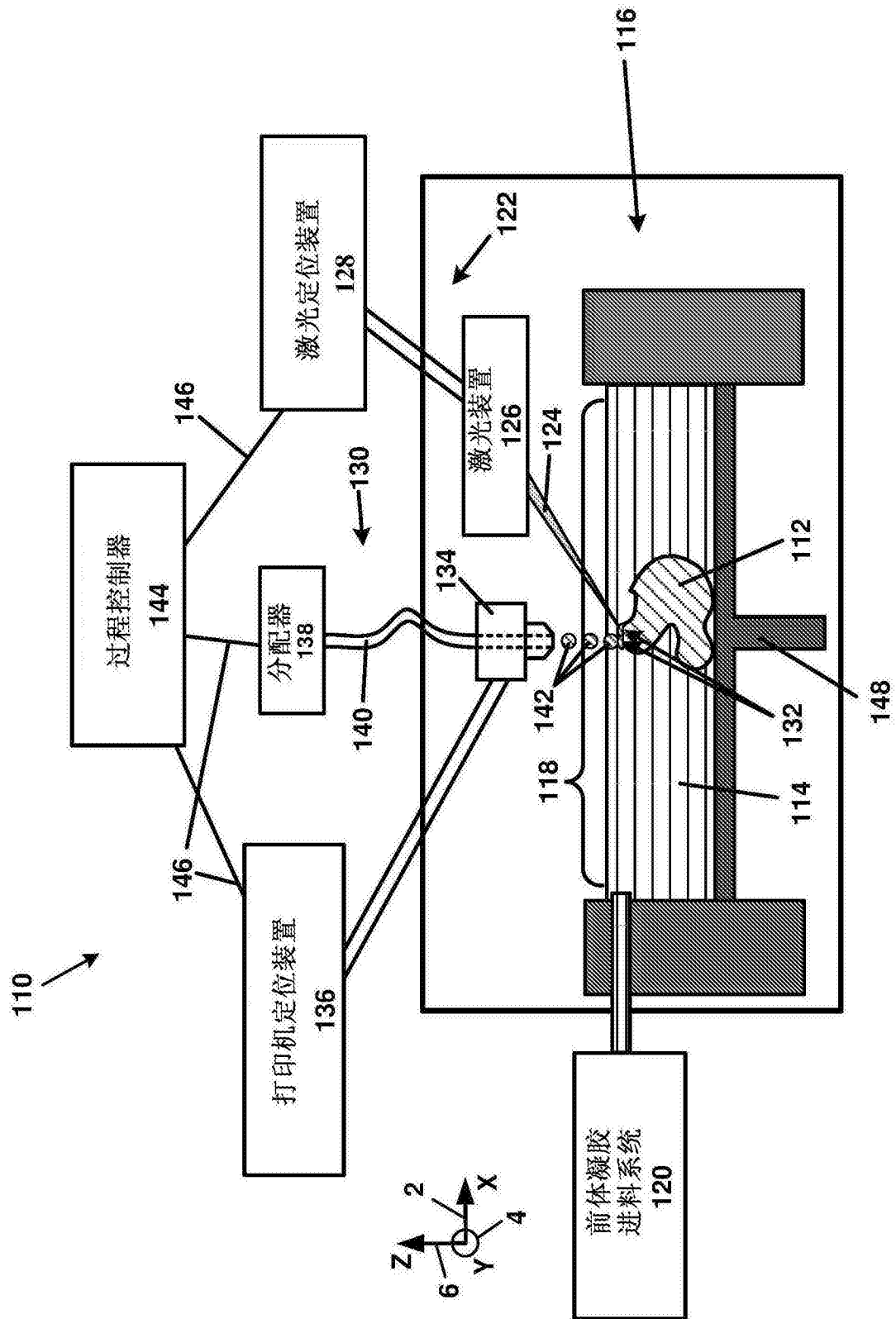


图3

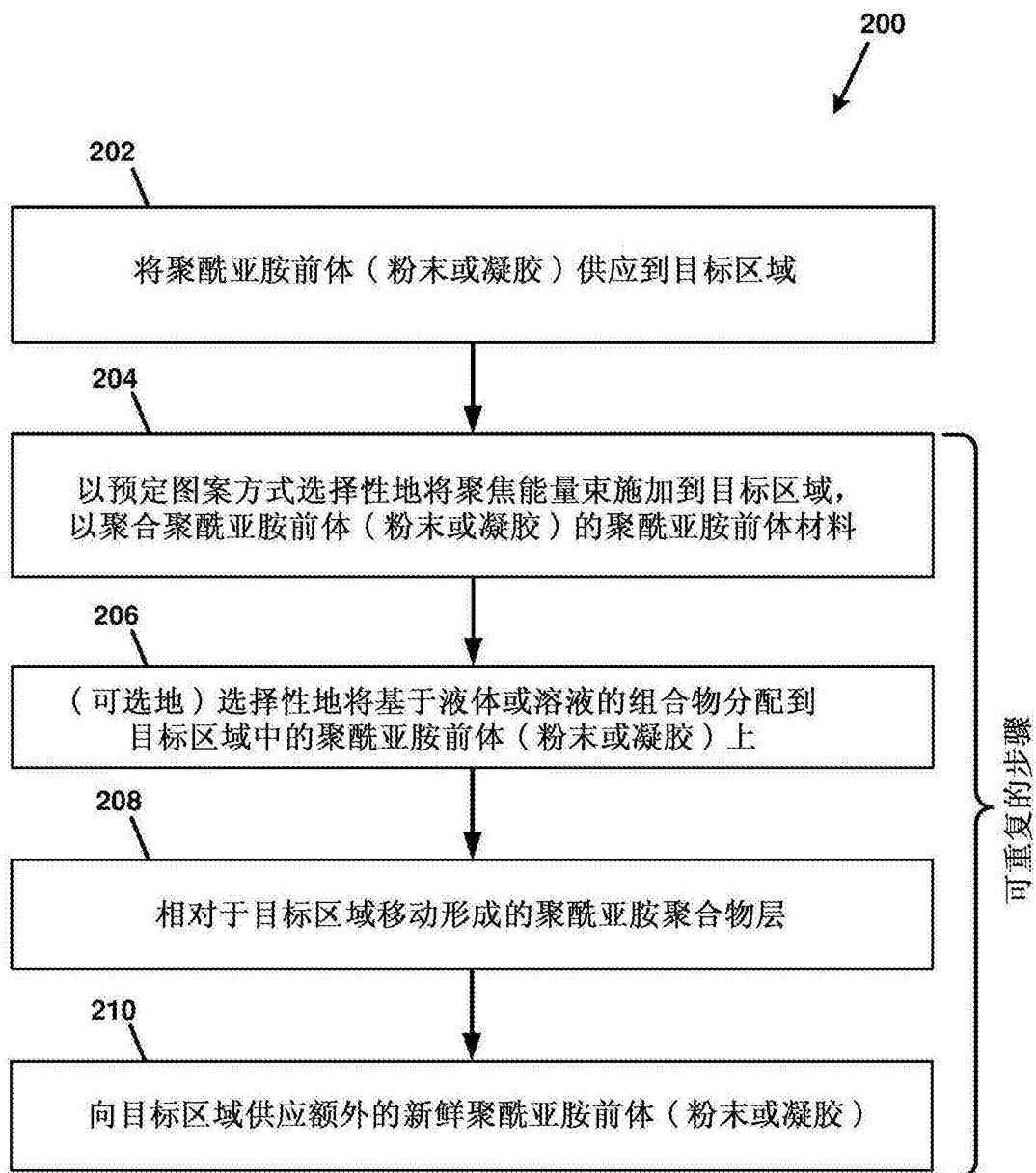


图4