



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107922667 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201680048883.0

(22)申请日 2016.09.02

(30)优先权数据

62/214,466 2015.09.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.02.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/050059 2016.09.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/040897 EN 2017.03.09

(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 布莱恩·普赖斯

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 张英 沈敬亭

(51)Int.Cl.

G08K 3/22(2006.01)

B29C 67/00(2017.01)

G08J 3/12(2006.01)

G08J 3/28(2006.01)

G08K 3/36(2006.01)

权利要求书4页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

粉末组合物、由粉末组合物制备制品和涂层的方法、以及由其制备的制品

(57)摘要

粉末组合物包含多种热塑性颗粒和多种流动促进颗粒,其具有优化的流动、聚结或两者;以及本文描述了制备三维制品的方法和制备粉末涂层的方法,以及通过该方法所制备的制品。

1. 一种粉末组合物, 包含:

多种热塑性颗粒, 具有外表面并且特征在于10纳米至1毫米的D50, 以及

多种流动促进剂颗粒, 具有外表面并且特征在于1纳米至500微米的平均尺寸, 其中所述平均尺寸是至少50%小于所述D50, 优选80至99.99%小于所述D50, 更优选99.95至99.98%小于所述D50;

其中, 根据以下关系选择所述流动促进剂颗粒的量以提供0.05至0.95、优选0.10至0.60、更优选0.15至0.50的SAC:

$$SAC = \frac{m_h}{m_g} \left(\frac{\rho_h R_h^2}{4\rho_g (R_h + R_g)^2 R_g} \right)$$

其中

SAC是所述热塑性颗粒的外表面上所述流动促进剂颗粒的表面积浓度;

R_h 是所述热塑性颗粒的平均半径,

R_g 是所述流动促进剂颗粒的平均半径,

ρ_h 是所述热塑性颗粒的平均密度,

ρ_g 是所述流动促进剂颗粒的平均密度,

m_h 是所述热塑性颗粒的质量值, 以及

m_g 是所述流动促进剂颗粒的质量值。

2. 一种粉末组合物, 包含:

包含热塑性组合物的多种热塑性颗粒, 所述颗粒具有10纳米至1毫米的D50, 以及

多种流动促进剂颗粒, 包含流动促进剂组合物并且具有1纳米至500微米的平均尺寸, 其中所述平均尺寸是至少50%小于所述D50, 优选80至99.99%小于所述D50, 更优选99.95至99.98%小于所述D50; 并且

其中, 在所述多种热塑性颗粒的聚结温度下在包含所述流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 小于150度、或10至120度、或5至90度、或1至60度。

3. 根据权利要求2所述的粉末组合物, 其中, 选择所述流动促进组合物以提供与在所述多种热塑性颗粒的聚结温度下至少一个比较表面与热塑性颗粒的接触角 θ 相比, 小至少5%的在所述多种热塑性颗粒的聚结温度下在包含所述流动促进剂组合物的平坦表面与所述热塑性颗粒之间的接触角 θ , 其中所述至少一个比较平坦表面包含二氧化硅、氧化铝、或二氧化钛, 各自独立地具有99.99%的纯度和在所述流动促进剂平坦表面的表面粗糙度10%内的表面粗糙度。

4. 一种粉末组合物, 包含:

包含热塑性组合物的多种热塑性颗粒, 所述颗粒具有10纳米至1毫米的D50, 以及

多种, 包含流动促进剂组合物并且具有1纳米至500微米的平均尺寸, 其中所述平均尺寸是至少50%小于所述D50, 优选80至99.99%小于所述D50, 更优选99.95至99.98%小于所述D50;

其中, 所述多种流动促进剂颗粒的至少一部分是表面处理过的, 并且其中

在包含具有相同表面处理的相同流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 是至少5%小于、优选5至80%小于、或5至50%小于、或5至25%小于在没有所述表

面处理的相同流动促进剂组合物的平坦表面与热塑性颗粒之间的接触角 θ ,每个接触角 θ 是在所述多种热塑性颗粒的聚结温度下确定的;或

两种热塑性颗粒和表面处理过的流动促进剂颗粒的聚结时间是至少5%小于、优选5至80%小于、或5至50%小于、或5至25%小于两种热塑性颗粒和没有所述表面处理的所述流动促进剂颗粒的聚结时间;或

分离包含所述热塑性组合物的第一束和第二束的剪切应力,其中一种或多种表面处理过的流动促进剂颗粒被置于所述第一束和所述第二束之间,是至少5%大于、或5至80%大于、或5至50%大于分离包含所述热塑性组合物且具有没有所述表面处理的所述流动促进剂颗粒的第一束和第二束的剪切应力;或

剥离包含所述热塑性组合物的第一束和第二束所需的应力,其中一种或多种表面处理过的流动促进剂颗粒被置于所述第一束和所述第二束之间,是至少5%大于、或5至80%大于、或5至50%大于剥离包含所述热塑性组合物且具有没有所述表面处理的所述流动促进剂颗粒的第一束和第二束所需的应力。

5. 一种粉末组合物,包含

包含热塑性组合物的多种热塑性颗粒,所述颗粒具有10纳米至1毫米的D50,以及多种流动促进剂颗粒,包含流动促进剂组合物并且具有1纳米至500微米的平均尺寸,其中所述平均尺寸是至少50%小于所述D50,优选80至99.99%小于所述D50,更优选99.95至99.98%小于所述D50;

其中:

根据以下关系选择所述流动促进剂颗粒的量以提供0.05至0.95、优选0.10至0.60、更优选0.15至0.50的SAC:

$$SAC = \frac{m_g}{m_h} \left(\frac{\rho_h R_h^2}{4 \rho_g (R_h + R_g)^2 R_g} \right)$$

其中

SAC是所述热塑性颗粒的外表面上所述流动促进剂颗粒的表面积浓度;

R_h 是所述热塑性颗粒的平均半径,

R_g 是所述流动促进剂颗粒的平均半径,

ρ_h 是所述热塑性颗粒的平均密度,

ρ_g 是所述流动促进剂颗粒的平均密度,

m_h 是所述热塑性颗粒的质量值,以及

m_g 是所述流动促进剂颗粒的质量值;并且

在所述多种热塑性颗粒的聚结温度下在包含所述流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 小于150度、或10至120度、或5至90度、或1至60度。

6. 根据权利要求1至5中任一项或多项所述的粉末组合物,

其中,所述多种流动促进剂颗粒的至少一部分包括有效使表面比未经处理的表面更加疏水的表面处理,

优选其中所述表面处理包括使用有机试剂、聚合物封装、或者包括前述至少一种的组合的表面衍生化。

7. 根据权利要求1至6中任一项或多项所述的粉末组合物,其中,所述热塑性颗粒的聚结温度高于所述热塑性聚合物组合物的 T_g 10至25°C或高于 T_m 至少1°C,优选高于所述热塑性聚合物组合物的 T_g 10至15°C,或高于所述热塑性聚合物组合物的 T_m 1至15°C。

8. 根据权利要求1至7中任一项或多项所述的粉末组合物,其中

所述热塑性颗粒具有以下的D50:

10纳米至500微米,或

10纳米至200微米,或

25纳米至50微米;以及

所述流动促进剂颗粒具有以下的平均尺寸:

1纳米至200微米,

1纳米至500纳米,或

10纳米至50纳米。

9. 根据权利要求1至7中任一项或多项所述的粉末组合物,其中

所述热塑性颗粒具有以下的D50:

10纳米至500微米,或

1微米至300微米,或

10微米至200微米;以及

所述流动促进剂颗粒具有以下的平均尺寸:

1纳米至200微米,

1纳米至500纳米,或

10纳米至50纳米。

10. 根据权利要求1至7中任一项或多项所述的粉末组合物,其中

所述热塑性颗粒具有以下的D50:

10纳米至600微米,或

1微米至500微米,或

10微米至300微米;以及

所述流动促进剂颗粒具有以下的平均颗粒尺寸:

1纳米至200微米,

1纳米至500纳米,或

10纳米至50纳米。

11. 根据权利要求1至10中任一项或多项所述的粉末组合物,其中,热塑性聚合物是无定形的。

12. 根据权利要求1至11中任一项或多项所述的粉末组合物,

其中热塑性聚合物是聚缩醛、聚(C₁₋₆烷基)丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、多芳基化物、聚芳醚、聚芳硫醚、聚芳砜、聚苯并噻唑、聚苯并噁唑、聚碳酸酯、聚酯、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、聚醚酮酮、聚醚酮、聚醚砜、聚酰亚胺、聚(C₁₋₆烷基)甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酰胺、聚降冰片烯、聚烯烃、聚噁二唑、聚甲醛、聚苯酐、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚苯乙烯、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚砜、聚硫酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚乙烯卤化物、聚乙烯酮、聚乙烯硫醚、聚偏二氟乙烯、或者包括前述

热塑性聚合物中至少一种的组合；

优选其中热塑性聚合物是聚碳酸酯、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚苯砜、聚芳醚、聚醚醚酮、聚酰胺、或者包括前述至少一种的组合，优选聚碳酸酯、聚醚酰亚胺、或者包括前述至少一种的组合。

13. 根据权利要求1至12中任一项或多项所述的粉末组合物，其中，所述热塑性组合物进一步包含颗粒状填料、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外光稳定剂、紫外光吸收化合物、近红外光吸收化合物、红外光吸收化合物、增塑剂、润滑剂、释放剂、抗静电剂、防雾剂、抗微生物剂、着色剂、表面效应添加剂、辐射稳定剂、阻燃剂、防滴剂、香料、或者包含前述一种或多种的组合，优选着色剂。

14. 根据权利要求1至13中任一项或多项所述的粉末组合物，

其中所述流动促进剂包含金属氧化物，

优选锻制二氧化硅、锻制氧化铝、水合二氧化硅、无定形氧化铝、玻璃状二氧化硅、玻璃状磷酸盐、玻璃状硼酸盐、玻璃状氧化物、二氧化钛、滑石、云母、锻制二氧化硅、高岭土、绿坡缕石、硅酸钙、氧化铝、硅酸镁、或者包括前述至少一种的组合，

更优选锻制二氧化硅。

15. 一种制备三维制品的方法，所述方法包括：

粉末床熔合权利要求1至14中任一项或多项所述的粉末组合物以形成三维制品。

16. 根据权利要求15所述的方法，其中，粉末床熔合包括选择性激光烧结。

17. 一种制备三维制品的方法，所述方法包括：

压缩模塑权利要求1至14中任一项或多项所述的粉末组合物以形成所述三维制品。

18. 一种通过权利要求15至17中任一项或多项所述的方法所制备的三维制品。

19. 一种在基板上制备粉末涂层的方法，所述方法包括：

向基板施加包含权利要求1至14中任一项或多项所述的粉末组合物的粉末涂层；以及固结所述粉末涂层以形成所述粉末涂层。

20. 一种通过权利要求19所述的方法所制备的粉末涂层制品。

粉末组合物、由粉末组合物制备制品和涂层的方法、以及由其制备的制品

背景技术

[0001] 许多制造过程利用颗粒状热塑性聚合物组合物，在本领域中通常被称为“粉末组合物”。通常沉积和加热粉末组合物以烧结或聚结颗粒形成层或制品。增材制造 (AM, 还被称为“三维”或“3D”打印) 是用于通过多熔合层的形成制造三维物体的方法。使用粉末组合物的AM方法包括粉末床熔合。在粉末床熔合中，热能选择性地熔合粉末床的区域。尤其是，选择性激光烧结 (SLS) 是一种粉末床熔合方法，其使用一个或多个激光器以将粉末状热塑性聚合物熔合成所需的三维形状。在粉末涂覆工艺中，将粉末组合物施加于表面如静电地以形成层，然后加热，以允许颗粒聚结和形成膜。还已压缩模塑粉末组合物以形成制品。

[0002] 尽管它们长期使用，但在本领域中仍然需要具有优化的粉末特性 (尤其是颗粒的流动和聚结) 的粉末组合物。可以通过使用纳米颗粒流动促进剂来改善流动性能。尤其是当以较大量使用时，这样的流动促进剂可以不利地影响最终制品的性能。在加热颗粒时还可能很难在流动和聚结之间保持最佳平衡。因此期望具有优化的流动或聚结性能、或两者的粉末组合物。

发明内容

[0003] 粉末组合物包含多种热塑性颗粒和多种流动促进剂颗粒，热塑性颗粒具有外表面并且特征在于10纳米至1毫米的D50尺寸，流动促进剂颗粒具有外表面并且特征在于1纳米至500微米的平均尺寸，其中平均尺寸至少50%、至少60%、或70-99.99%小于D50，优选80至99.99%小于D50，更优选99.95至99.98%小于D50；其中选择流动促进剂颗粒的量以根据以下关系来提供0.05至0.95的表面积浓度 (SAC)，优选0.10至0.60，更优选0.15至0.50：

$$[0004] \quad SAC = \frac{m_h}{m_g} \left(\frac{\rho_h R_h^2}{4 \rho_g (R_h + R_g)^2 R_g} \right)$$

[0005] 其中SAC是在热塑性颗粒的外表面上流动促进剂颗粒的表面积浓度； R_h 是热塑性颗粒的平均半径， R_g 是流动促进剂颗粒的平均半径， ρ_h 是热塑性颗粒的平均密度， ρ_g 是流动促进剂颗粒的平均密度， m_h 是热塑性颗粒的质量值，以及 m_g 是流动促进剂颗粒的质量值。

[0006] 粉末组合物包含多种热塑性颗粒以及多种流动促进剂颗粒，热塑性颗粒包含热塑性组合物，热塑性颗粒具有10纳米至1毫米的第一平均尺寸，流动促进剂颗粒包含流动促进剂组合物并具有1纳米至500微米的第二平均尺寸，其中第二平均尺寸至少50%、至少60%、或70-99.99%小于第一平均尺寸，优选80至99%小于第一平均尺寸，更优选95至98%小于第一平均尺寸；以及其中在多种热塑性颗粒的聚结温度下在包含流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 是小于150度、或10至120度、或5至90度，或1至60度。

[0007] 粉末组合物包含多种热塑性颗粒以及多种流动促进剂颗粒，热塑性颗粒包含热塑性组合物，热塑性颗粒具有10纳米至1毫米的D50，流动促进剂颗粒包含流动促进剂组合物并具有1纳米至500微米的平均尺寸，其中平均尺寸至少50%、至少60%、或70-99.99%小于

D50, 优选80至99%小于D50, 更优选95至98%小于D50; 其中至少一部分的多种流动促进剂颗粒是表面处理过的, 以及其中在包含使用相同表面处理的同样的流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 是至少5%小于、优选5至80%小于、或5至50%小于、或5至25%小于在没有表面处理的同样的流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ , 每个接触角 θ 是在多种热塑性颗粒的聚结温度下确定的; 或两种热塑性颗粒和表面处理过的流动促进剂颗粒的聚结时间是至少5%小于、优选5至80%小于、或5至50%小于、或5至25%小于两种热塑性颗粒和没有表面处理的流动促进剂颗粒的聚结时间; 或分离包含热塑性组合物的第一束和第二束的剪切应力(其中一种或多种表面处理过的流动促进剂颗粒被置于第一束和第二束之间)至少5%大于、或5至80%大于、或5至50%大于用来分离包含热塑性组合物且具有没有表面处理的流动促进剂颗粒的第一束和第二束的剪切应力; 或剥离包含热塑性组合物的第一束和第二束所需要的应力(其中一种或多种表面处理过的流动促进剂颗粒被置于第一束和第二束之间)是至少5%大于、或5至80%大于、或5至50%大于剥离包含热塑性组合物且具有没有表面处理的流动促进剂颗粒的第一束和第二束所需要的应力。

[0008] 粉末组合物包含多种热塑性颗粒以及多种流动促进剂颗粒, 热塑性颗粒包含热塑性组合物, 热塑性颗粒具有10纳米至1毫米的D50, 流动促进剂颗粒包含流动促进剂组合物并具有1纳米至500微米的平均尺寸, 其中平均尺寸至少50%、至少60%、或70-99.99%小于D50, 优选80至99%小于D50, 更优选95至98%小于D50; 其中选择流动促进剂颗粒的量以根据以下关系来提供0.05至0.95的SAC, 优选0.10至0.60, 更优选0.15至0.50:

$$[0009] \quad SAC = \frac{m_g}{m_h} \left(\frac{\rho_h R_h^2}{4\rho_g (R_h + R_g)^2 R_g} \right)$$

[0010] 其中SAC是在热塑性颗粒的外表面上流动促进剂颗粒的表面积浓度; R_h 是热塑性颗粒的平均半径, R_g 是流动促进剂颗粒的平均半径, ρ_h 是热塑性颗粒的平均密度, ρ_g 是流动促进剂颗粒的平均密度, m_h 是热塑性颗粒的质量值, 以及 m_g 是流动促进剂颗粒的质量值; 以及在多种热塑性颗粒的聚结温度下在包含流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 小于150度, 或10至120度, 或5至90度, 或1至60度。

[0011] 一种制备三维制品的方法包括粉末床融合粉末组合物以形成三维制品。

[0012] 一种制备三维制品的方法包括压缩模塑粉末组合物以形成三维制品。

[0013] 一种通过上述方法制得的三维制品。

[0014] 一种在基板上制备粉末涂层的方法包括将包含粉末组合物的粉末涂层施加于基板; 以及固结粉末涂层, 以形成粉末涂层。

[0015] 通过上述方法制得的粉末涂层制品。

[0016] 通过以下附图和详细说明来举例说明上述和其它特性。

附图说明

[0017] 以下附图是示例性实施方式:

[0018] 图1示出由流动促进剂颗粒所分离的热塑性颗粒的示意图。

[0019] 图2示出在烧结过程的聚结阶段中热塑性颗粒和可湿性流动促进剂颗粒的示意

图。

[0020] 图3示出剪切试验的示意图。

[0021] 图4示出剥离测试的示意图。

[0022] 图5示出对于各种流动促进颗粒,作为表面积覆盖率的函数的流动性。

[0023] 图6示出在部分烧结以后在2点梁试验中所需要的作为表面积覆盖率的函数的破断力。

[0024] 图7示出在固定表面积覆盖率下各种流动促进颗粒的破断力。

具体实施方式

[0025] 本文中公开了颗粒状热塑性组合物(在本文中还称为“粉末组合物”),其具有优化的流动性能、聚结性能或两者。本发明人已经发现,利用本文描述的方法可以获得在流动和聚结之间的美好平衡。这样的粉末组合物可以有利地用于各种增材制造过程以提供具有改善性能的三维制品,以及用于其它制造过程如粉末涂层和压缩模塑。

[0026] 本文所公开的粉末组合物包含多种热塑性颗粒,热塑性颗粒具有外表面且特征在于10纳米至1毫米的D50。如在本文中所使用的,D50是指其中在参考样品的总分布中50重量百分比的颗粒具有指出的或更小的颗粒直径的粉末的颗粒直径。可以通过通常已知的测量颗粒尺寸(直径)的任何合适的方法来测量颗粒尺寸。在一些实施方式中,通过激光衍射来确定颗粒尺寸。例如,可以利用衍射计如来自Malvern的Mastersizer 3000来确定颗粒尺寸。

[0027] 热塑性颗粒一般可以是适用于所需应用的任何形状。在一些实施方式中,颗粒优选是球形颗粒,以及更优选是球度为0.9至1的球形颗粒。在一些实施方式中,热塑性颗粒各自具有在10%内或在5%内的最大半径和最小半径。

[0028] 热塑性颗粒包含热塑性聚合物。如在本文中所使用的,术语“热塑性”是指为塑性的或可变形的材料,当被加热时会熔化成液体,以及当被充分冷却时会冻结成脆性的、玻璃状态。热塑性塑料通常是高分子量聚合物。热塑性聚合物可以是结晶的、半结晶的、或无定形的。如在本文中所使用的,术语“无定形的”和“结晶的”具有它们在聚合物领域中的通常含义。例如,在无定形聚合物中,分子可以随机取向以及可以缠结在一起,以及聚合物可以具有玻璃状、透明外观。在结晶聚合物中,聚合物分子可以在有序区域中对齐。在聚合物技术中,一些类型的结晶聚合物有时被称为半结晶聚合物。如在本文中所使用的,术语“结晶的”是指结晶的和半结晶聚合物。在一些实施方式中,结晶热塑性聚合物可以具有至少20%的结晶度百分比,例如,20至80%,优选至少25%,例如,25至60%,或25至30%,更优选至少27%,例如,27至40%。如在本文中所使用的,术语“结晶度百分比”或“%结晶度”是指具有晶体形式的聚合物的部分。百分比是基于结晶聚合物的总重量。在一些实施方式中,热塑性聚合物是无定形的。在一些实施方式中,无定形热塑性聚合物具有小于20%的结晶度、或小于15%的结晶度、或小于10%的结晶度、或小于1%的结晶度,或0%结晶度。在一些实施方式中,热塑性聚合物可以是并不呈现熔点的无定形聚合物。

[0029] 可以使用的热塑性聚合物的实例包括聚缩醛(例如,聚氧乙烯和聚甲醛)、聚(C₁₋₆烷基)丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚酰胺(例如,脂族聚酰胺、聚邻苯二甲酰胺、和聚芳酰胺)、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、多芳基化物(polyarylate,聚芳酯)、聚芳醚(例如,聚苯醚)、聚芳硫醚

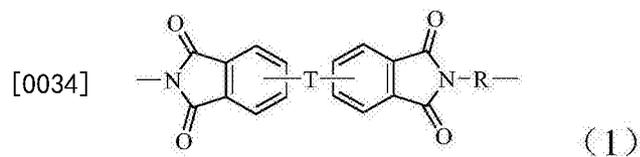
(例如,聚苯硫醚)、聚芳砜(例如,聚苯砜)、聚苯并噻唑、聚苯并噁唑、聚碳酸酯(包括聚碳酸酯共聚物如聚碳酸酯-硅氧烷、聚碳酸酯-酯、和聚碳酸酯-酯-硅氧烷)、聚酯(例如,聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚芳酯(polyarylate)、和聚酯共聚物如聚酯-醚)、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺(包括共聚物如聚醚酰亚胺-硅氧烷共聚物)、聚醚酮酮、聚醚酮、聚醚砜、聚酰亚胺(包括共聚物如聚酰亚胺-硅氧烷共聚物)、聚(C₁₋₆烷基)甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酰胺、聚降冰片烯(包括含有降冰片烯基单元的共聚物)、聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、和它们的共聚物如乙烯- α -烯烃共聚物)、聚噁二唑、聚甲醛、聚苯酐、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚苯乙烯(包括共聚物如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)和甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS))、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚砜、聚硫酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚乙烯卤化物、聚乙烯酮、聚乙烯硫醚、聚偏二氟乙烯等、或者包括前述热塑性聚合物至少一种的组合。聚缩醛、聚酰胺(尼龙)、聚碳酸酯、聚酯、聚醚酰亚胺、聚烯烃、和聚苯乙烯共聚物如ABS特别可用于各种各样的制品,具有良好的可加工性,以及是可回收的。

[0030] 有用的聚酰胺包括但不限于合成线性聚酰胺,例如,尼龙-6,6;尼龙-6,9;尼龙-6,10;尼龙-6,12;尼龙-11;尼龙-12和尼龙-4,6,优选尼龙6和尼龙6,6、或者包括至少一种前述的组合。可以使用的聚氨酯包括脂族聚氨酯、脂环族聚氨酯、芳族聚氨酯、和多环聚氨酯,其包括上述的那些。还有用的是聚(C₁₋₆烷基)丙烯酸酯和聚(C₁₋₆烷基)甲基丙烯酸酯,其包括如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、和丙烯酸乙酯(仅举几个例子)的聚合物。

[0031] 聚烯烃的代表性实例是聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯(以及它们的共聚物)、聚降冰片烯(以及它们的共聚物)、聚1-丁烯、聚(3-甲基丁烯)、聚(4-甲基戊烯)以及乙烯与丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、4-甲基-1-戊烯和1-十八烯的共聚物。聚烯烃的代表性组合是这样的组合,其含有聚乙烯和聚丙烯、低密度聚乙烯和高密度聚乙烯、以及聚乙烯和含有可共聚单体的烯烃共聚物,上文描述了其中一些,例如,乙烯和丙烯酸共聚物;丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯共聚物;乙烯和丙烯酸乙酯共聚物;乙烯和乙酸乙烯酯共聚物、乙烯、丙烯酸、和丙烯酸乙酯共聚物、以及乙烯、丙烯酸、和乙酸乙烯酯共聚物。

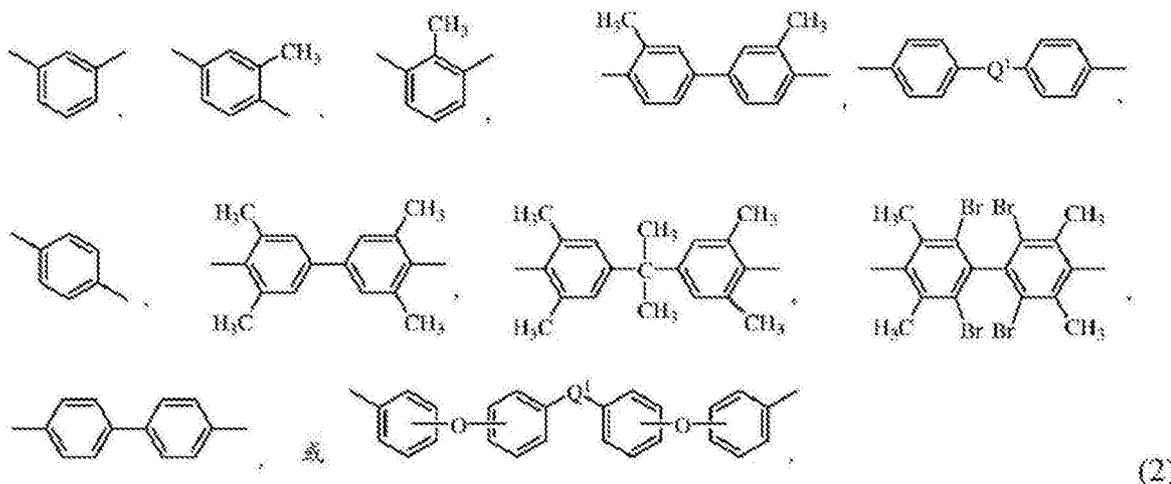
[0032] 在一些实施方式中,热塑性聚合物包括聚碳酸酯、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚苯砜、聚芳醚、聚醚醚酮、聚酰胺、或者包括前述至少一种的组合,优选聚碳酸酯、聚醚酰亚胺、或者包括前述至少一种的组合。

[0033] 在一些实施方式中,热塑性聚合物包含聚醚酰亚胺。聚醚酰亚胺包含超过1个,例如,10至1000、或10至500个下式(1)的结构单元



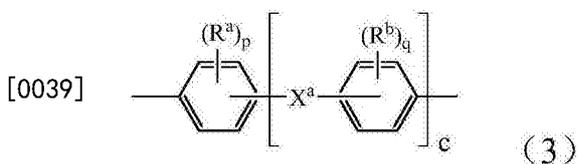
[0035] 其中,每个R独立地是相同或不同的,并且是取代或未取代的二价有机基团如取代或未取代的C₆₋₂₀芳族烃基、取代或未取代的直链或支链C₂₋₂₀亚烷基、取代或未取代的C₃₋₈亚环烷基、或前述中任一项的卤化衍生物。在一些实施方式中,R是下式(2)中一种或多种的二价基团

[0036]

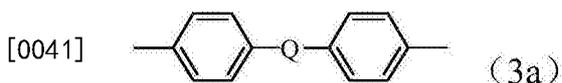


[0037] 其中Q¹是-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、-P(R^a)(=O)-,其中R^a是C₁₋₈烷基或C₆₋₁₂芳基、-C_yH_{2y}-或它的卤化衍生物(其包括全氟亚烷基),其中y是1至5的整数、或-(C₆H₁₀)_z-,其中z是1至4的整数。在一些实施方式中,R是间亚苯基、对亚苯基、或二亚芳基砜,尤其是双(4,4'-亚苯基)砜、双(3,4'-亚苯基)砜、双(3,3'-亚苯基)砜、或者包括前述至少一种的组合。在一些实施方式中,至少10摩尔百分比或至少50摩尔百分比的R基团含有砜基团,以及在其它实施方式中没有R基团含有砜基团。

[0038] 进一步在式(1)中,T是-O-或式-O-Z-O-的基团,其中-O-Z-O-基团的二价键是在3,3',3,4',4,3',或4,4'位置,以及Z是可选地被1至6个C₁₋₈烷基、1至8个卤素原子、或者包括前述至少一种的组合取代的芳族C₆₋₂₄单环或多环部分,条件是不超过Z的化合价。示例性基团Z包括下式(3)的基团



[0040] 其中,R^a和R^b各自独立地是相同或不同的,并且是如卤素原子或单价C₁₋₆烷基基团;p和q各自独立地是0至4的整数;c是0至4;以及X^a是连接羟基取代的芳族基团的桥连基,其中桥连基和每个C₆亚芳基的羟基取代基在C₆亚芳基上彼此位于邻位、间位、或对位(特别是对位)。桥连基X^a可以是单键、-O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(O)-、或C₁₋₁₈有机桥连基。C₁₋₁₈有机桥连基可以是环状或无环的、芳族或非芳族的,并且可以进一步包含杂原子如卤素、氧、氮、硫、硅、或磷。可以设置C₁₋₁₈有机基团以致与其连接的C₆亚芳基各自连接于C₁₋₁₈有机桥连基的共同的烷叉基碳或不同的碳。基团Z的具体实例是式(3a)的二价基团

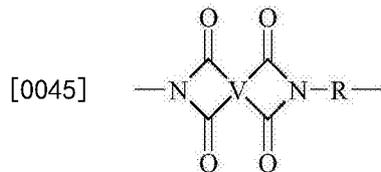


[0042] 其中Q是-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、-P(R^a)(=O)-,其中R^a是C₁₋₈烷基或C₆₋₁₂芳基、或-C_yH_{2y}-或它的卤化衍生物(包括全氟亚烷基),其中y是1至5的整数。在具体实施方式中,Z源自双酚A,以致在式(3a)中的Q是2,2-异丙叉基。

[0043] 在一种实施方式中,在式(1)中,R是间亚苯基、对亚苯基、或者包括前述至少一种的组合,以及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、对亚苯基、

或者包括前述至少一种的组合,以及T是-O-Z-O-,其中Z是式(3a)的二价基团以及Q是2,2-异丙叉基。可替换地,聚醚酰亚胺可以是共聚物,其可选地包含式(1)的另外的结构聚醚酰亚胺单元,其中至少50摩尔百分比(摩尔%)的R基团是双(4,4'-亚苯基)砒、双(3,4'-亚苯基)砒、双(3,3'-亚苯基)砒、或者包括前述至少一种的组合,以及剩余的R基团是对亚苯基、间亚苯基、或者包括前述至少一种的组合;以及Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉基,即双酚A部分。

[0044] 在一些实施方式中,聚醚酰亚胺是共聚物,其可选地包含不是聚醚酰亚胺单元的另外的结构酰亚胺单元,例如,下式的酰亚胺单元

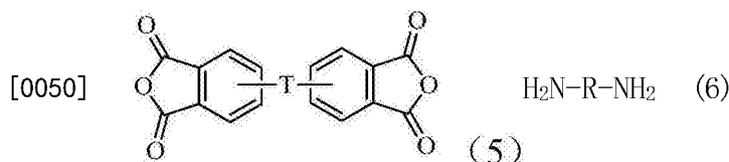


[0046] 其中R是式(1)所描述的以及每个V是相同或不同的,并且是取代或未取代的C₆₋₂₀芳族烃基,例如,下式的四价接头



[0048] 其中,W是单键、-O-、-S-、-C(O)-、-SO₂-、-SO-、-P(R^a)(=O)-,其中R^a是C₁₋₈烷基或C₆₋₁₂芳基、或者-C_yH_{2y}-或它的卤化衍生物(其包括全氟亚烷基),其中y是1至5的整数。这些另外的结构酰亚胺单元优选占小于20摩尔%的单元总数,以及更优选的存在量可以为0至10摩尔%的单元总数,或0至5摩尔%的单元总数,或0至2摩尔%的单元总数。在一些实施方式中,在聚醚酰亚胺中不存在另外的酰亚胺单元。

[0049] 可以通过本领域技术人员熟知的任何方法来制备聚醚酰亚胺,包括式(5)的芳族双(醚酸酐)或其化学等价物与式(6)的有机二胺的反应



[0051] 其中T和R是如上述所定义。可以利用式(5)的芳族双(醚酸酐)和不是双(醚酸酐)的另外的双(酸酐)如均苯四甲酸二酐或双(3,4-二羧基苯基)砒二酐的组合来制造聚醚酰亚胺的共聚物。

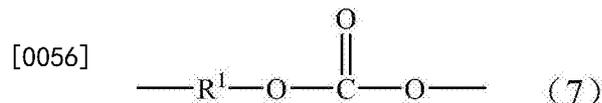
[0052] 芳族双(醚酸酐)的示例性实例包括2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酸酐(还被称为双酚A二酸酐或BPADA)、3,3-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酸酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯醚二酸酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酸酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酸酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯砒二酸酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯醚二酸酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酸酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酸酐;4,4'-二(2,3-二羧基苯氧基)二苯砒二酸酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯基-2,2-丙烷二酸酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯醚二酸酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酸酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二

苯甲酮二酸酐;4,4'-(六氟异丙叉基)二酞酸酐;以及4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯砜二酸酐。可以使用不同芳族双(酞酸酐)的组合。

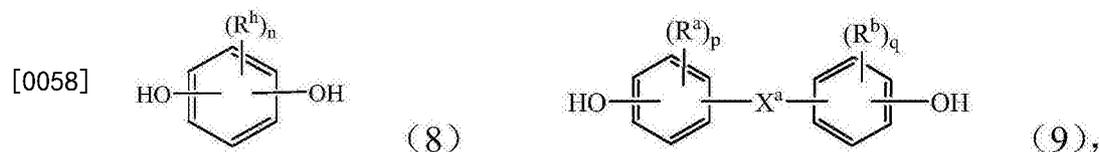
[0053] 有机二胺的实例包括1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺、1,12-十二烷二胺、1,18-十八烷二胺、3-甲基庚二胺、4,4-二甲基庚二胺、4-甲基壬二胺、5-甲基壬二胺、2,5-二甲基己二胺、2,5-二甲基庚二胺、2,2-二甲基丙二胺、N-甲基-双(3-氨基丙基)胺、3-甲氧基六亚甲基二胺、1,2-双(3-氨基丙氧基)乙烷、双(3-氨基丙基)硫醚、1,4-环己二胺、双(4-氨基环己基)甲烷、间苯二胺、对苯二胺、2,4-二氨基甲苯、2,6-二氨基甲苯、间苯二甲胺、对苯二甲胺、2-甲基-4,6-二乙基-1,3-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、双(4-氨基苯基)砜(还被称为4,4'-二氨基二苯砜(DDS))、和双(4-氨基苯基)醚。可以使用前述化合物的任何区域异构体。可以使用前述任一项的C₁₋₄烷基化或聚(C₁₋₄)烷基化衍生物,例如,聚甲基化1,6-己二胺。还可以使用这些化合物的组合。在一些实施方式中,有机二胺是间苯二胺、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯砜、3,4'-二氨基二苯砜、3,3'-二氨基二苯砜、或者包括前述至少一种的组合。

[0054] 聚醚酰亚胺可以具有0.1至10克/分钟(g/分钟)的熔体指数,通过美国材料试验学会(ASTM)D1238在340至370°C下利用6.7千克(kg)重量测得。在一些实施方式中,聚醚酰亚胺具有通过凝胶渗透色谱法利用聚苯乙烯标准所测得的1,000至150,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量(M_w)。在一些实施方式中,聚醚酰亚胺具有10,000至80,000道尔顿的M_w。这样的聚醚酰亚胺通常具有在间甲酚中在25°C下测得的大于0.2分升/克(dl/g)或更具体地0.35至0.7dl/g的特性粘度。

[0055] 在一些实施方式中,热塑性聚合物包含聚碳酸酯。如在本文中所使用的,“聚碳酸酯”是指具有式(7)的重复结构碳酸酯单元的聚合物或共聚物



[0057] 其中R¹基团总数的至少60百分比是芳族的,或每个R¹含有至少一个C₆₋₃₀芳族基团。具体地,每个R¹可以衍生自二羟基化合物如式(8)的芳族二羟基化合物或式(9)的双酚



[0059] 在式(8)中,每个R^h独立地是卤素原子如溴、C₁₋₁₀烷基如C₁₋₁₀烷基、卤素取代的C₁₋₁₀烷基、C₆₋₁₀芳基、或卤素取代的C₆₋₁₀芳基,以及n是0至4。

[0060] 在式(9)中,R^a和R^b各自独立地是卤素、C₁₋₁₂烷氧基、或C₁₋₁₂烷基,以及p和q各自独立地是0至4的整数,以致当p或q小于4时,环的每个碳的化合价由氢填充。在一种实施方式中,p和q各自是0,或p和q各自是1,以及R^a和R^b各自是C₁₋₃烷基,具体地甲基,其设置在每个亚芳基上羟基的间位。X^a是连接两个羟基取代的芳族基团的桥连基,其中桥连基和每个C₆亚芳

基的羟基取代基在C₆亚芳基上彼此位于邻位、间位、或对位（特别是对位），例如，单键、-O-、-S-、-S(O)-、-S(O)₂-、-C(O)-、或C₁₋₁₈有机基团，其可以是环状或无环的、芳族或非芳族的，并且可以进一步包含杂原子如卤素、氧、氮、硫、硅、或磷。例如，X^a可以是取代或未取代的C₃₋₁₈环烷叉基；式-C(R^c)(R^d)-的C₁₋₂₅烷叉基，其中R^c和R^d各自独立地是氢、C₁₋₁₂烷基、C₁₋₁₂环烷基、C₇₋₁₂芳基烷基、C₁₋₁₂杂烷基、或环状C₇₋₁₂杂芳基烷基；或式-C(=R^e)-的基团，其中R^e是二价C₁₋₁₂烃基。

[0061] 例如，在WO 2013/175448A1、US 2014/0295363、和WO 2014/072923中描述了可以使用的二羟基化合物的一些示例性实例。具体二羟基化合物包括间苯二酚、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷（“双酚A”或“BPA”）、3,3-双(4-羟基苯基)苯并[c]吡咯酮(phthalimidine)、2-苯基-3,3'-双(4-羟基苯基)苯并[c]吡咯酮（还被称为N-苯基酚酞双酚，“PPPBP”，或3,3-双(4-羟基苯基)-2-苯基异吡啶啉-1-酮）、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、和1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)-3,3,5-三甲基环己烷（异佛尔酮双酚）。

[0062] 除多种热塑性颗粒之外，粉末组合物还包括多种流动促进剂颗粒，其具有外表面并且特征在于1纳米至500微米的平均尺寸。如在本文中所使用的，“平均尺寸”是指测量的所有可测量颗粒的尺寸测量结果的总和除以测量的颗粒的总数。可以通过通常已知的方法来测量平均颗粒尺寸，例如，可以利用Brunauer Emmett和Teller（“BET”）技术来确定颗粒的平均尺寸。平均尺寸是至少50%、至少60%、或70-99.99%小于热塑性颗粒的D50，优选80至99.99%小于D50，更优选99.95至99.98%小于D50。

[0063] 流动促进剂可以是金属氧化物、混合金属氧化物、或者包括前述至少一种的组合。在一些实施方式中，流动促进剂优选包括锻制二氧化硅、锻制氧化铝、水合二氧化硅、无定形氧化铝、玻璃状二氧化硅、玻璃状磷酸盐、玻璃状硼酸盐、玻璃状氧化物、二氧化钛、滑石、云母、锻制二氧化硅、高岭土、绿坡缕石、硅酸钙、氧化铝、硅酸镁、或者包括前述至少一种的组合。在一种实施方式中，流动促进剂更优选包含锻制二氧化硅。

[0064] 在之前的粉末组合物中，经常基于粉末组合物的重量，以重量百分比来描述流动促进剂的存在量。本发明人已经发现，对于在粉末组合物中流动促进剂的量的重要的描述性参数是流动促进剂颗粒对热塑性颗粒的相对表面积覆盖率(SAC)。

[0065] 因此，在一种实施方式中，根据以下关系选择流动促进剂颗粒的量以提供0.05至0.95、优选0.1至0.60、更优选0.15至0.5的SAC

$$[0066] \quad SAC = \frac{m_p}{m_h} \left(\frac{\rho_h R_h^2}{4\rho_p (R_h + R_p)^2 R_p} \right),$$

[0067] 其中SAC是在热塑性颗粒的外表面上流动促进剂颗粒的表面积浓度；R_h是热塑性颗粒的平均半径；R_p是流动促进剂颗粒的平均半径；ρ_h是热塑性颗粒的平均密度；ρ_p是流动促进剂颗粒的平均密度；m_h是热塑性颗粒的质量值；以及m_p是流动促进剂颗粒的质量值。

[0068] 可以通过环剪切测试仪来测量粉末组合物的流动性，并且可以被定义为

$$[0069] \quad ff_c = \sigma_1 / \sigma_c$$

[0070] 其中，σ₁是固结应力，以及σ_c是无约束屈服强度。与重量百分比相反，将流动促进剂颗粒的量表达为相对表面积覆盖率允许系统独立地缩放至每种颗粒类型的宽范围的各种尺寸，而基于重量百分比描述，这样的缩放是不可能的。此外，将流动促进剂的量定义为相对

SAC还可能是有利的,因为在由粉末组合物制备的制品中流动促进剂的存在是不适合所有的应用,并且在一些情况下,可能负面地影响制品的物理性能。

[0071] 在一些实施方式中,选择流动促进剂颗粒的量以提供0.05至0.95、优选0.1至0.60、更优选0.15至0.5的SAC,以及产生的粉末组合物可以具有1至10、或3至9、或4至8的流动性。

[0072] 另一种实施方式涉及优化聚结过程。本发明人已经发现,可以化学改性流动促进颗粒的表面以调节颗粒的润湿性。流动促进颗粒的表面改性的仔细选择可以促进纳米颗粒的润湿并加速聚结。例如,如图1所示,可以通过流动促进剂颗粒来分离两种热塑性颗粒。图2示出同样的热塑性颗粒和流动促进剂颗粒,其中局部温度高于热塑性颗粒的玻璃化转变温度(T_g)。可以高于 T_g 来聚结颗粒,以及可以通过熔融热塑性颗粒润湿流动促进剂颗粒。不希望受理论束缚,据信当流动促进剂颗粒具有提供流动促进剂颗粒的改善润湿性的表面官能化时,流动促进剂颗粒可以促进热塑性颗粒的聚结。

[0073] 因此,在一种实施方式中,粉末组合物包含具有10纳米至1毫米的D50的多种热塑性聚合物颗粒以及多种流动促进剂颗粒,流动促进剂颗粒包含流动促进剂组合物并具有1纳米至500微米的平均尺寸,其中平均尺寸是至少50%小于或至少60%小于,或70-99.99%小于大颗粒的D50。在一些实施方式中,平均尺寸是80至99.99%小于较大颗粒的D50,更优选99.95至99.98%小于D50。在多种热塑性颗粒的聚结温度下在包含流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 是小于150度,或10至120度,或5至90度,或1至60度。

[0074] 在另一种实施方式中,选择流动促进剂组合物以提供在多种热塑性颗粒的聚结温度下在包含流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ ,其是至少5%小于在多种热塑性颗粒的聚结温度下比较表面与热塑性颗粒的接触角 θ ,其中比较平坦表面包含二氧化硅、氧化铝、或二氧化钛,优选二氧化硅,各自独立地具有99.99%的纯度和在包含流动促进剂组合物的平坦表面的表面粗糙度的10%内的表面粗糙度。

[0075] 在又一种实施方式中,粉末组合物包含具有10纳米至1毫米的D50的多种热塑性聚合物颗粒以及多种流动促进剂颗粒,流动促进剂颗粒包含流动促进剂组合物并具有1纳米至500微米的平均尺寸,其中平均尺寸是至少50%、至少60%、或70-99.99%小于D50,优选80至99.99%小于D50,更优选99.95至99.98%小于D50。表面处理多种流动促进剂颗粒的至少一部分。在包含具有相同表面处理的同样流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 是至少5%小于、优选5至80%小于、或5至50%小于、或5至25%小于在没有表面处理的同样流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ ,每个接触角 θ 是在多种热塑性颗粒的聚结温度下确定的。另外,两种热塑性颗粒和表面处理过的流动促进剂颗粒的聚结时间是至少5%小于、优选5至80%小于、或5至50%小于、或5至25%小于两种热塑性颗粒和没有表面处理的流动促进剂颗粒的聚结时间。还可以通过比较分离包含由一种或多种流动促进剂颗粒(有和没有表面处理)所分离的热塑性组合物的两束的剪切应力来测量改善的润湿性。如图3所示,可以在固定的正常应力下在大于 T_g 的温度下(例如,在聚结温度下)将由流动促进剂颗粒分离的两束或三束退火期望的时间。退火后,可以将束冷却至25°C,并可以测量分离束所需要的剪切应力。相对于未经处理的流动促进剂颗粒,经表面处理的流动促进剂颗粒可以提供剪切应力的增加。因而,在一些实施方式中,分离包含热塑性组合物的第一束和第二束的剪切应力(其中一种或多种表面处理过的流动促进剂颗粒被

置于第一束和第二束之间)是至少5%大于、或5至80%大于、或5至50%大于分离包含热塑性组合物且具有没有表面处理的流动促进剂颗粒的第一束和第二束的剪切应力。在另一种实施方式中,可以通过附着力测试来评估颗粒的相对润湿性。如图4所示,可以在固定的正常应力下在大于 T_g 的温度下(例如,在聚结温度下)将由流动促进剂颗粒所分离的两束退火期望的时间。退火后,可以将束冷却至 25°C ,可以剥开两束,以及可以测量剥离束所需要的应力。相对于未经处理的流动促进剂颗粒,经表面处理的流动促进剂颗粒可以提供剥离束所需要的应力的增加。在一些实施方式中,剥离包含热塑性组合物的第一束和第二束所需要的应力(其中一种或多种表面处理过的流动促进剂颗粒被置于第一束和第二束之间)是至少5%大于、或5至80%大于、或5至50%大于剥离包含热塑性组合物且具有没有表面处理的流动促进剂颗粒的第一束和第二束所需要的应力。

[0076] 在一些实施方式中,热塑性颗粒的聚结温度是高于热塑性聚合物组合物的玻璃化转变温度至少 10°C ,例如,高于热塑性聚合物组合物的玻璃化转变温度(T_g) 10 至 25°C 。在此范围内,聚结温度可以优选是高于热塑性聚合物组合物的 T_g 至少 10°C 、或至少 12°C 、或至少 15°C 、或至少 18°C 、或至少 20°C 、或至少 22°C 。在一些实施方式中,聚结温度优选是高于热塑性聚合物组合物的 T_g 10 至 15°C 。在一些实施方式中,聚结温度是高于热塑性聚合物组合物的 T_g 15°C 。在一些实施方式中,聚结温度是高于热塑性组合物的熔融温度 T_m 至少 1°C ,例如,高于 T_m 1 至 15°C 。

[0077] 在另一种实施方式中,粉末组合物包含具有10纳米至1毫米的D50的多种热塑性聚合物颗粒以及多种流动促进剂颗粒,流动促进剂颗粒包含流动促进剂组合物并且具有1纳米至500微米的平均尺寸,其中平均尺寸是至少50%、至少60%、或70–99.99%小于D50,优选80至99.99%小于D50,更优选99.95至99.98%小于D50。根据以下关系选择流动促进剂颗粒的量以提供0.05至0.95、优选0.1至0.6、更优选0.15至0.5的SAC

$$[0078] \quad \text{SAC} = \frac{m_h}{m_g} \left(\frac{\rho_h R_h^3}{4\rho_g (R_h + R_g)^2 R_g} \right)$$

[0079] 其中,SAC是在热塑性颗粒的外表面上流动促进剂颗粒的表面积浓度; R_h 是热塑性颗粒的平均半径; R_g 是流动促进剂颗粒的平均半径; ρ_h 是热塑性颗粒的平均密度; ρ_g 是流动促进剂颗粒的平均密度; m_h 是热塑性颗粒的质量值;以及 m_g 是流动促进剂颗粒的质量值。在多种热塑性颗粒的聚结温度下在包含流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 小于 150° 、或 10 至 120° 、或 5 至 90° 、或 1 至 60° 。

[0080] 在一些实施方式中,任何上述粉末组合物的多种流动促进剂颗粒的至少一部分包含表面处理,其有效地使流动促进剂颗粒的表面比未经处理的表面更加疏水。表面处理可以包括表面衍生化,例如,借助于有机试剂、聚合物封装等、或者包括前述至少一种的组合。表面处理剂的实例可以包括 C_{1-12} 烷基、 C_{1-12} 烷基甲硅烷基、和包含上述至少一种的组合,优选 C_{1-6} 烷基和它们的组合,更优选 C_{1-4} 烷基和它们的组合;甚至更优选甲基、乙基、和它们的组合,最优选甲基。表面处理可以赋予流动促进剂颗粒至少一定程度的疏水性。

[0081] 在一些实施方式中,热塑性颗粒具有10纳米至500微米、或10纳米至200微米、或25纳米至50微米的D50,以及流动促进剂颗粒具有1纳米至200微米、1纳米至500纳米、或10纳米至50纳米的平均尺寸。

[0082] 在一些实施方式中,热塑性颗粒具有10纳米至500微米、或1至300微米、或10至200微米的D50,以及流动促进剂颗粒具有1纳米至200微米、1纳米至500纳米、或10纳米至50纳米的平均尺寸。

[0083] 在一些实施方式中,热塑性颗粒具有10纳米至600微米、或1至500微米、或10至300微米的D50,以及流动促进剂颗粒具有1纳米至200微米、1纳米至500纳米、或10纳米至50纳米的平均尺寸。

[0084] 在一些实施方式中,粉末组合物可以进一步包含一种或多种可选组分。可选组分以足够量存在以执行其预期的功能而没有不利地影响粉末组合物或由其制备的制品。例如,一种或多种可选组分可以包括颗粒状无机填料(如玻璃、陶瓷、或金属,例如,陶瓷颗粒)、颗粒状有机填料(如碳或交联聚合物)、导电填料(如石墨或单壁或多壁碳纳米管)、无机填料、有机纤维、无机纤维、导电油墨、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外(UV)光稳定剂、UV吸收添加剂、NIR吸收添加剂、IR吸收添加剂、激光标记染料(laser marking dye)、增塑剂、润滑剂、释放剂(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封装的苯乙烯-丙烯腈共聚物(TSAN))、香料、或者包括前述至少一种的组合,优选着色剂。

[0085] 在一种实施方式中,粉末组合物包含着色剂,例如,颜料或染料如炭黑,以赋予制造的制品所需的颜色。不限制着色剂,只要着色剂并不不利地影响组合物或由其制备的制品,以及是足够稳定的以在激光烧结过程的条件下和在暴露于激光期间保持其颜色。

[0086] 当存在时,基于粉末组合物的总重量,每种单独的可选组分可以以0.01至30重量百分比的量包括在粉末组合物中。基于粉末组合物的总重量,在粉末组合物中所有可选组分的总量范围为0至至多30重量百分比。

[0087] 本文描述的粉末组合物可以用于各种应用,包括形成三维制品或粉末涂层。因此,本公开的另一方面包括制备粉末涂层的方法,包括对基板施加包含上述粉末组合物的粉末涂层,以及固结粉末涂层以形成粉末涂层。可以通过通常已知的任何方法来施加粉末涂层,例如,通过散射、喷洒、喷涂、热或火焰喷涂、静电喷涂、或通过流化床涂覆方法。在一些实施方式中,可以给予颗粒或基板静电荷以致它们将很好地附着。可以涂覆的基板的实例包括但不限于玻璃、塑料、木材、金属、陶瓷、或者包括前述基板中至少一种的组合。这些基板可以用作任何数量的不同制品的一部分。固结粉末涂层以形成粉末涂层可以包括施加热量或压力或两者来聚结或熔合颗粒以形成粉末涂层。可以在高于粉末组合物的熔融范围的温度下来实现加热,例如,在80至220°C的温度范围内。温度依赖于热塑性颗粒的类型。如本领域已知的,加热可以通过气体或空气加热、或IR或NIR。通过以上方法所制作的粉末涂层制品代表本公开的另一方面。

[0088] 在另一种实施方式中,制备三维制品的方法包括将上述的粉末组合物放入模具;以及在有效形成三维物体的热和压力下压缩模塑粉末组合物。

[0089] 在又一种实施方式中,粉末组合物可以是可熔合的粉末组合物,并因此可以特别可用于粉末床熔合过程。如在本文中所使用的,术语“粉末床熔合(fusing)”或“粉末床熔合(fusion)”是指其中选择性地逐层烧结或熔融和熔合粉末以提供三维制品的方法。烧结可以导致具有密度为小于约90%的固体粉末组合物的密度的制品,而熔融可以提供具有90%至100%的固体粉末组合物的密度的物品。粉末床熔合或粉末床熔合进一步包括所有的激

光烧结和所有的选择性激光烧结过程以及其它粉末床熔合技术(如由ASTM F2792-12a所定义的)。例如,可以通过应用不同于激光产生的电磁辐射的电磁辐射并借助于实现的烧结的选择性来完成粉末组合物的烧结,例如,通过选择性地应用抑制剂、吸收剂、感受器或电磁辐射(例如,通过使用掩模或定向激光束)。可以使用任何其他合适的电磁辐射源,包括如红外辐射源、微波发生器、激光器、辐射加热器、灯、或它们的组合。在一些实施方式中,选择性掩模烧结(“SMS”)技术可以用来产生本发明的三维制品。对于SMS过程的进一步讨论,参见如美国专利号6,531,086,其描述了SMS机器,其中屏蔽掩模用来选择性阻止红外辐射,从而导致粉末层的一部分的选择性照射。如果利用SMS过程由本发明的粉末组合物产生制品,则可以期望的是,在粉末组合物中包含增强粉末组合物的红外吸收性能的一种或多种材料。例如,粉末组合物可以包含一种或多种吸热剂或深色材料(例如,炭黑、碳纳米管、或碳纤维)。

[0090] 粉末床熔合(例如,激光烧结)制品可以包括多种覆盖和附着烧结层,该烧结层包括聚合物基质,在一些实施方式中,其具有分散在整个聚合物基质中的增强颗粒。如在增材制造的情况下使用的,“多个”包括5或更多层、或20或更多层。最大层数可以极大地变化,例如,通过考虑因素如待制造的制品的尺寸、使用的技术、使用的设备的能力、和在最后制品中所期望的细节水平来加以确定。例如,可以形成5至100,000层,或可以形成20至50,000层,或可以形成50至50,000层。如在本文中所使用的,“层”是包括具有至少预定厚度的任何规则或不规则形状的方便术语。在一些实施方式中,尺寸和构造二维是预定的,以及在实施方式中,层的所有三维的尺寸和形状是预定的。每层的厚度可以根据增材制造方法广泛变化。在一些实施方式中,形成的每层的厚度不同于以前或以后的层。在一些实施方式中,每层的厚度是相同的。在一些实施方式中,形成的每层的厚度是0.5毫米(mm)至5mm。在一些实施方式中,粉末床熔合的制品的熔合层可以具有适合于选择性激光烧结加工的任何厚度。例如,单个层可以各自平均优选是至少50微米(μm)厚,更优选至少80 μm 厚,以及甚至更优选至少100 μm 厚。在优选实施方式中,多种烧结层平均而各自优选是小于500 μm 厚,更优选小于300 μm 厚,以及甚至更优选小于200 μm 厚。因而,对于一些实施方式,单个层可以是50至500 μm 、80至300 μm 、或100至200 μm 厚。利用不同于选择性激光烧结的逐层粉末床熔合过程由粉末组合物产生的三维制品可以具有与上述那些相同或不同的层厚度。

[0091] 激光烧结过程是充分众所周知的,以及是基于聚合物颗粒的选择性烧结,其中聚合物颗粒的层简单暴露于激光并且因而暴露于激光的聚合物颗粒彼此结合。聚合物颗粒的层的连续烧结产生三维物体。例如在美国专利号6,136,948和WO 96/06881中找到了关于选择性激光烧结过程的详细信息。

[0092] 用于由粉末组合物制造三维制品的SLS系统的实例可以描述如下。包含粉末组合物的粉末组合物的一个薄层分布于烧结室。激光束追踪计算机控制的图案,其对应于CAD模型的截面切片,以选择性地熔融已被预热到轻微地低于、优选低于其熔融温度的粉末。在一层粉末被烧结以后,降低粉末床活塞预定增量(通常100 μm),以及借助于辊,将另一层粉末分布于之前的烧结层。然后,当激光熔融和熔合每个接连层到之前的层时,重复该过程,直到完成整个制品。

[0093] 本公开的另一方面包括通过熔合粉末组合物的粉末床所制作的三维制品。在逐层制造制品以后,制品可以呈现优异的分辨率、耐用性、和强度。这些制品可以具有各种各样

的用途,包括作为原型和作为最终产品以及用于最终产品的模具。

[0094] 实施例

[0095] 包含聚醚酰亚胺颗粒的粉末用于以下实施例。聚醚酰亚胺作为来自SABIC的ULTEM 1000获得。

[0096] 对于各种流动促进纳米颗粒,测量了作为表面积覆盖率(SAC)的函数的聚合物粉末的流动性(ff_c)。测试的流动促进颗粒包括氧化铝作为示例性金属氧化物(作为AEROXIDE AluC从Evonik Industries获得);具有150m²/g的比表面积的锻制二氧化硅(作为AEROSIL 150从Evonik Industries获得);具有200m²/g的比表面积的锻制二氧化硅(作为AEROSIL 200从Evonik Industries获得);以及具有包括二甲基二氯硅烷处理(DDS)的疏水性表面改性的锻制二氧化硅(作为AEROSIL R 972和AEROSIL R 974从Evonik Industries获得)和具有包括甲基丙烯酰硅烷处理的疏水性表面改性的锻制二氧化硅(作为AEROSIL R 7200从Evonik Industries获得)。流动性测试的结果示于图5。如图5所示,观测到随着SAC的增加而流动性增加至平稳时期或在一些情况下降低50% SAC。在测试的流动促进剂中,疏水性甲基丙烯酰硅烷处理的锻制二氧化硅(R7200)呈现最佳性能。

[0097] 为了评估流动促进剂颗粒影响粉末颗粒聚结的能力,使用了部分烧结试验。

[0098] 在此测试中,借助于轻压,将具有不同量的流动促进剂的粉末样品压成棒状。然后在炉中轻轻烧结棒不足以实现颗粒的完全烧结或任何完全熔融的时间。这导致粉末颗粒成为只轻轻烧结的,以及在2点梁弯曲测试中断裂棒所需要的力的后续测量用来评估流动促进剂对粉末颗粒的聚结的影响。

[0099] 图6示出使用AluC作为流动促进剂的棒烧结测试的结果。如图6所示,当纳米颗粒对主粉末颗粒的表面积覆盖率增加时,观察到断裂强度降低。没有观察到纳米颗粒会增加烧结性能。

[0100] 图7示出在0.4%的SAC下,所有上述流动促进剂的烧结性能。如图7所示,对于测试的各种流动促进剂,观察到大于300g(例如,300至700g)的断裂强度。具有150和200m²/g的比表面积的锻制二氧化硅和疏水性R7200流动促进剂呈现出大于500g(例如,500至700g)的断裂强度。因而,示出的烧结结果表明在流动促进颗粒的存在下实现了主颗粒之间的美好聚结。

[0101] 通过以下非限制性的实施方式来进一步说明本文所公开的组合物、方法、和制品。

[0102] 实施方式1:一种粉末组合物,包含:多种热塑性颗粒,其具有外表面并且特征在于10纳米至1毫米的D50,以及多种流动促进剂颗粒,其具有外表面并且特征在于1纳米至500微米的平均尺寸,其中平均尺寸是至少50%、至少60%、或70-99.99%小于D50,优选80至99.99%小于D50,更优选99.95至99.98%小于D50;其中根据以下关系选择流动促进剂颗粒的量以提供0.05至0.95、优选0.10至0.60、更优选0.15至0.50的SAC:

$$[0103] \quad SAC = \frac{m_p}{m_g} \left(\frac{\rho_p R_p^3}{4\rho_g (R_p + R_g)^2 R_g} \right)$$

[0104] 其中SAC是热塑性颗粒的外表面上流动促进剂颗粒的表面积浓度;R_h是热塑性颗粒的平均半径,R_g是流动促进剂颗粒的平均半径,ρ_h是热塑性颗粒的平均密度,ρ_g是流动促进剂颗粒的平均密度,m_h是热塑性颗粒的质量值,以及m_g是流动促进剂颗粒的质量值。

[0105] 实施方式2:一种粉末组合物,包含:多种热塑性颗粒,其包含热塑性组合物,该颗粒具有10纳米至1毫米的D50,以及多种流动促进剂颗粒,其包含流动促进剂组合物并且具有1纳米至500微米的平均尺寸,其中平均尺寸是至少50%、至少60%、或70-99.99%小于D50,优选80至99.99%小于D50,更优选99.95至99.98%小于D50;并且其中在多种热塑性颗粒的聚结温度下在包含流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 是小于150度、或10至120度、或5至90度、或1至60度。

[0106] 实施方式3:实施方式2的粉末组合物,其中选择流动促进组合物以提供小于在多种热塑性颗粒的聚结温度下至少一个比较表面和热塑性颗粒的接触角 θ 至少5%的在多种热塑性颗粒的聚结温度下在包含流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ ,其中至少一个比较平坦表面包含二氧化硅、氧化铝、或二氧化钛,各自独立地具有99.99%的纯度和在流动促进剂平坦表面的表面粗糙度10%内的表面粗糙度。

[0107] 实施方式4:一种粉末组合物,包含:多种热塑性颗粒,其包含热塑性组合物,该颗粒具有10纳米至1毫米的D50,以及多种流动促进剂颗粒,其包含流动促进剂组合物并且具有1纳米至500微米的平均尺寸,其中平均尺寸是至少50%、至少60%、或70-99.99%小于D50,优选80至99.99%小于D50,更优选99.95至99.98%小于D50;其中多种流动促进剂颗粒的至少一部分是表面处理过的,以及其中在包含具有相同表面处理的相同流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 是至少5%小于、优选5至80%小于、或5至50%小于、或5至25%小于在没有表面处理的相同流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ ,每个接触角 θ 是在多种热塑性颗粒的聚结温度下确定的;或两种热塑性颗粒和表面处理过的流动促进剂颗粒的聚结时间是至少5%小于、优选5至80%小于、或5至50%小于、或5至25%小于两种热塑性颗粒和没有表面处理的流动促进剂颗粒的聚结时间;或分离包含热塑性组合物的第一束和第二束的剪切应力(其中一种或多种表面处理过的流动促进剂颗粒被置于第一束和第二束之间)是至少5%大于、或5至80%大于、或5至50%大于分离包含热塑性组合物且具有没有表面处理的流动促进剂颗粒的第一束和第二束的剪切应力;或剥离包含热塑性组合物的第一束和第二束所需要的应力(其中一种或多种表面处理过的流动促进剂颗粒被置于第一束和第二束之间)是至少5%大于、或5至80%大于、或5至50%大于剥离包含热塑性组合物且具有没有表面处理的流动促进剂颗粒的第一束和第二束所需要的应力。

[0108] 实施方式5:一种粉末组合物,包含多种热塑性颗粒以及多种流动促进剂颗粒,热塑性颗粒包含热塑性组合物,热塑性颗粒具有10纳米至1毫米的D50,流动促进剂颗粒包含流动促进剂组合物并且具有1纳米至500微米的平均尺寸,其中平均尺寸是至少50%、至少60%、或70-99.99%小于D50,优选80至99.99%小于D50,更优选99.95至99.98%小于D50;其中根据以下关系选择流动促进剂颗粒的量以提供0.05至0.95、优选0.10至0.60、更优选0.15至0.50的SAC:

$$[0109] \quad SAC = \frac{m_p}{m_g} \left(\frac{\rho_p R_p^2}{4 \rho_g (R_h + R_g)^2 R_g} \right)$$

[0110] 其中SAC是热塑性颗粒的外表面上流动促进剂颗粒的表面积浓度; R_h 是热塑性颗粒的平均半径, R_g 是流动促进剂颗粒的平均半径, ρ_h 是热塑性颗粒的平均密度, ρ_g 是流动促

进剂颗粒的平均密度, m_h 是热塑性颗粒的质量值, 以及 m_g 是流动促进剂颗粒的质量值; 以及在多种热塑性颗粒的聚结温度下在包含流动促进剂组合物的平坦表面和热塑性颗粒之间的接触角 θ 是小于 150 度、或 10 至 120 度、或 5 至 90 度、或 1 至 60 度。

[0111] 实施方式 6: 实施方式 1 至 5 中任一项或多项的粉末组合物, 其中多种流动促进剂颗粒的至少一部分包含有效使表面比未经处理的表面更加疏水的表面处理, 优选其中表面处理包含使用有机试剂、聚合物封装、或者包括前述至少一种的组分的表面衍生化。

[0112] 实施方式 7: 实施方式 1 至 6 中任一项或多项的粉末组合物, 其中热塑性颗粒的聚结温度是高于热塑性聚合物组合物的 T_g 10 至 25 °C 或高于 T_m 至少 1 °C, 优选高于热塑性聚合物组合物的 T_g 10 至 15 °C, 或高于热塑性聚合物组合物的 T_m 1 至 15 °C。

[0113] 实施方式 8: 实施方式 1 至 7 中任一项或多项的粉末组合物, 其中热塑性颗粒具有 10 纳米至 500 微米、或 10 纳米至 200 微米、或 25 纳米至 50 μm 的 D_{50} ; 以及流动促进剂颗粒具有 1 纳米至 200 微米、1 纳米至 500 纳米、或 10 纳米至 50 纳米的平均尺寸。

[0114] 实施方式 9: 实施方式 1 至 7 中任一项或多项的粉末组合物, 其中热塑性颗粒具有 10 纳米至 500 微米、或 1 微米至 300 微米、或 10 微米至 200 微米的 D_{50} ; 以及流动促进剂颗粒具有 1 纳米至 200 微米、1 纳米至 500 纳米、或 10 纳米至 50 纳米的平均尺寸。

[0115] 实施方式 10: 实施方式 1 至 7 中任一项或多项的粉末组合物, 其中热塑性颗粒具有 10 纳米至 600 微米、或 1 微米至 500 微米、或 10 微米至 300 微米的 D_{50} ; 以及流动促进剂颗粒具有 1 纳米至 200 微米、1 纳米至 500 纳米、或 10 纳米至 50 纳米的平均尺寸。

[0116] 实施方式 11: 实施方式 1 至 10 中任一项或多项的粉末组合物, 其中热塑性聚合物是无定形的。

[0117] 实施方式 12: 实施方式 1 至 11 中任一项或多项的粉末组合物, 其中热塑性聚合物是聚缩醛、聚 (C₁₋₆烷基) 丙烯酸酯、聚丙烯酰胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酸酐、多芳基化物、聚芳醚、聚芳硫醚、聚芳砜、聚苯并噻唑、聚苯并噁唑、聚碳酸酯、聚酯、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、聚醚酮酮、聚醚酮、聚醚砜、聚酰亚胺、聚 (C₁₋₆烷基) 甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酰胺、聚降冰片烯、聚烯烃、聚噁二唑、聚甲醛、聚苯酐、聚硅氮烷、聚硅氧烷、聚苯乙烯、聚硫化物、聚磺酰胺、聚磺酸酯、聚砜、聚硫酯、聚三嗪、聚脲、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙烯酯、聚乙烯醚、聚乙烯卤化物、聚乙烯酮、聚乙烯硫醚、聚偏二氟乙烯、或者包括前述热塑性聚合物中至少一种的组合; 优选其中热塑性聚合物是聚碳酸酯、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚砜、聚醚砜、聚苯砜、聚芳醚、聚醚醚酮、聚酰胺、或者包括前述至少一种的组合, 优选聚碳酸酯、聚醚酰亚胺、或者包括前述至少一种的组合。

[0118] 实施方式 13: 实施方式 1 至 12 中任一项或多项的粉末组合物, 其中热塑性组合物进一步包含颗粒状填料、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外光稳定剂、紫外光吸收化合物、近红外光吸收化合物、红外光吸收化合物、增塑剂、润滑剂、释放剂、抗静电剂、防雾剂、抗微生物剂、着色剂、表面效应添加剂、辐射稳定剂、阻燃剂、防滴剂、香料、或者包含前述一种或多种的组合, 优选着色剂。

[0119] 实施方式 14: 实施方式 1 至 13 中任一项或多项的粉末组合物, 其中流动促进剂包括金属氧化物, 优选锻制二氧化硅、锻制氧化铝、水合二氧化硅、无定形氧化铝、玻璃状二氧化硅、玻璃状磷酸盐、玻璃状硼酸盐、玻璃状氧化物、二氧化钛、滑石、云母、锻制二氧化硅、高岭土、绿坡缕石、硅酸钙、氧化铝、硅酸镁、或者包括前述至少一种的组合, 更优选锻制二氧

化硅。

[0120] 实施方式15:一种制备三维制品的方法,该方法包括:提供实施方式1至14中任一项或多项的粉末组合物;以及粉末床熔合粉末组合物以形成三维制品。

[0121] 实施方式16:实施方式15的方法,其中粉末床熔合包括选择性激光烧结。

[0122] 实施方式17:一种制备三维制品的方法,该方法包括:压缩模塑实施方式1至14中任一项或多项的粉末组合物以形成三维制品。

[0123] 实施方式18:一种通过实施方式15至17中任一项或多项的方法所制备的三维制品。

[0124] 实施方式19:一种在基板上制备粉末涂层的方法,该方法包括:对基板施加包含实施方式1至14中任一项或多项的粉末组合物的粉末涂层;以及固结粉末涂层以形成粉末涂层。

[0125] 实施方式20:一种通过实施方式19的方法所制备的粉末涂层制品。

[0126] 一般来说,组合物、方法、和制品可以替代地包括、组成自、或基本上组成自本文披露的任何适当的组分或步骤。组合物、方法、和制品可以另外地或替代地加以配制以不含或者基本上不含实现本权利要求的功能或目的而不必要的任何组分、材料、成分、佐剂或物质。

[0127] 在本文公开的所有范围均含端点,以及端点可以彼此独立地组合。“或”是指“和/或”。“组合”包含共混物、混合物、合金、反应产物等。此外,术语“第一”、“第二”等,这里不表示任何顺序、数量、或重要性,而是用来表示不同于另一要素的一个要素。除非本文另有说明或与上下文明显矛盾,否则术语“一个”和“一种”以及“该”这里不表示数量的限制,并且应当被解释为涵盖单数和复数。在整个说明书中提及“另一种实施方式”、“一种实施方式”等等是指连同实施方式一起描述的特定要素包括在本文中所描述的至少一种实施方式中,并且可以存在于或不存在于其它实施方式中。此外,理解的是,在各种实施方式中,所描述的要素可以以任何合适的方式组合。

[0128] 如在本文中所使用的,术语“烃基”包括含有碳、氢、和可选的一个或多个杂原子(例如,1、2、3、或4个原子如卤素、O、N、S、P、或Si)的基团。“烷基”是指支链或直链饱和单价烃基,例如,甲基、乙基、异丙基、和正丁基。“亚烷基”是指直链或支链饱和二价烃基(例如,亚甲基(-CH₂-)或亚丙基(-(CH₂)₃-))。“烯基”和“亚烯基”分别是指具有至少一个碳-碳双键的单价或二价直链或支链烃基(例如,乙烯基(-HC=CH₂)或亚丙烯基(-HC(CH₃)=CH₂-)。“炔基”是指具有至少一个碳-碳三键的直链或支链单价烃基(例如,乙炔基)。“烷氧基”是指通过氧所连接的烷基(即烷基-O-),例如,甲氧基、乙氧基、和仲丁氧基。“环烷基”和“亚环烷基”分别是指式-C_nH_{2n-x}和-C_nH_{2n-2x}的单价和二价环状烃基,其中x是环化数。“芳基”是指单价的单环或多环芳族基团(例如,苯基或萘基)。“亚芳基”是指二价的单环或多环芳族基团(例如,亚苯基或亚萘基)。前缀“卤代”是指包括一个或多个卤素(F、Cl、Br、或I)取代基的基团或化合物,取代基可以是相同或不同的。前缀“杂”是指包括为杂原子的至少一个环成员(例如,1、2、或3个杂原子)的基团或化合物,其中每个杂原子独立地是N、O、S、或P。

[0129] “取代的”是指化合物或基团使用至少一个(例如,1、2、3、或4个)代替氢的取代基所取代,其中每个取代基独立地是硝基(-NO₂)、氰基(-CN)、羟基(-OH)、卤素、巯基(-SH)、硫氰基(-SCN)、C₁₋₆烷基、C₂₋₆烯基、C₂₋₆炔基、C₁₋₆卤代烷基、C₁₋₉烷氧基、C₁₋₆卤代烷氧基、C₃₋₁₂环

烷基、C₅₋₁₈环烯基、C₆₋₁₂芳基、C₇₋₁₃芳基亚烷基(例如,苄基)、C₇₋₁₂烷基亚芳基(例如,甲苯甲酰基)、C₄₋₁₂杂环烷基、C₃₋₁₂杂芳基、C₁₋₆烷基磺酰基(-S(=O)₂-烷基)、C₆₋₁₂芳基磺酰基(-S(=O)₂-芳基)、或甲苯磺酰基(CH₃C₆H₄SO₂-),条件是不超过取代原子的正常化合价,以及取代不显着不利地影响化合物的制造、稳定性、或所需性能。当化合物被取代时,碳原子的指定数目是在基团中碳原子的总数,包括取代基的那些。

[0130] 虽然已描述了特定实施方式,但是可能会申请人或本领域技术人员可能会想到是或可能是目前无法预见的替代、修改、变化、改进和实质等同物。因此,提交的和可能被修改的所附权利要求旨在涵盖所有这样的替代、修改、变化、改进、和实质等同物。

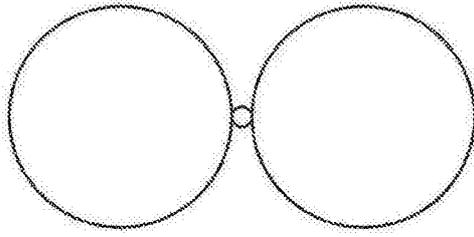


图1

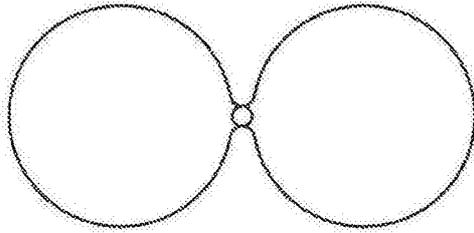


图2

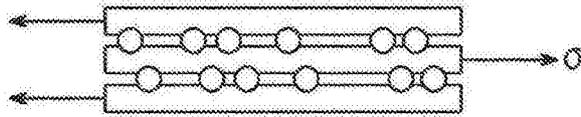


图3

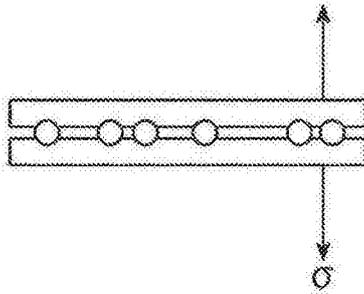


图4

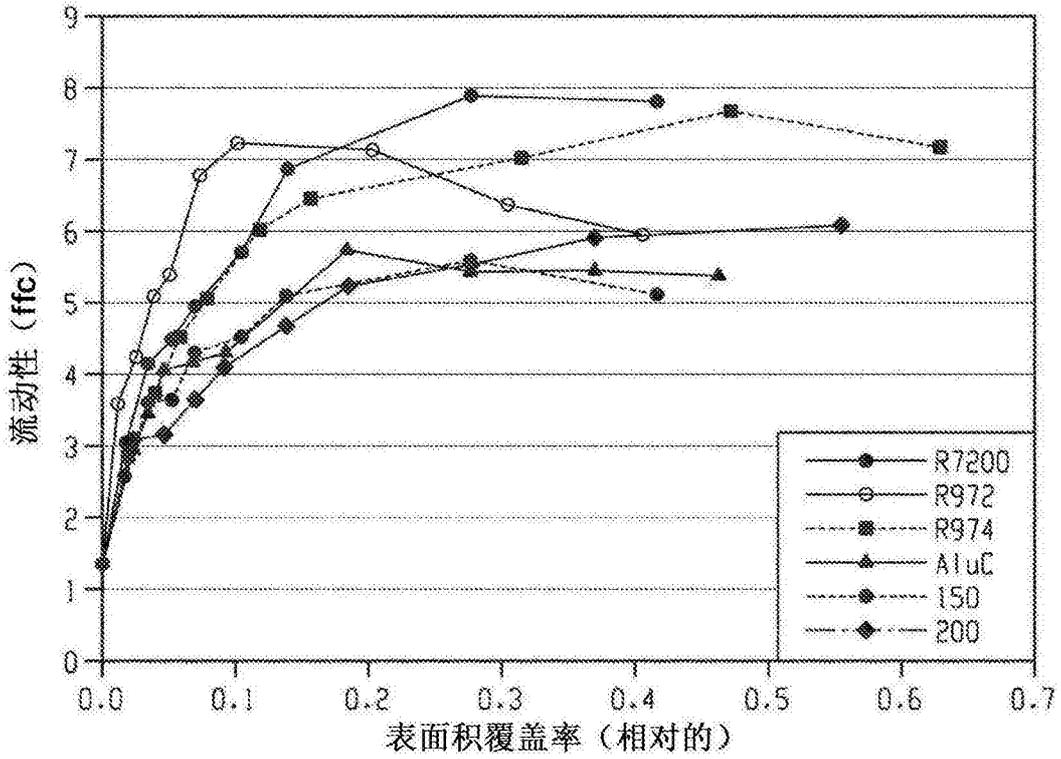


图5

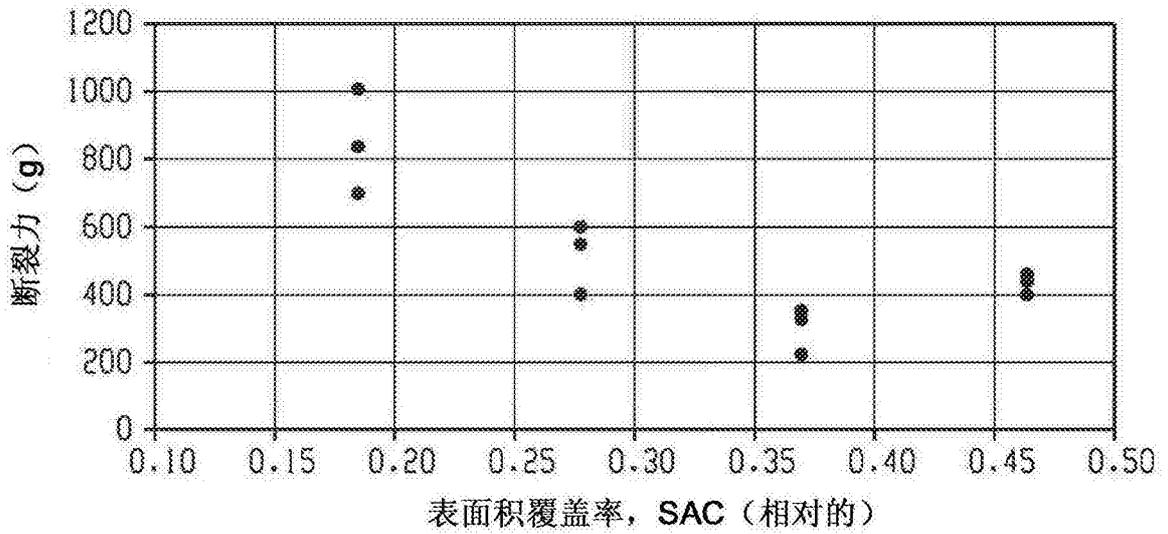


图6

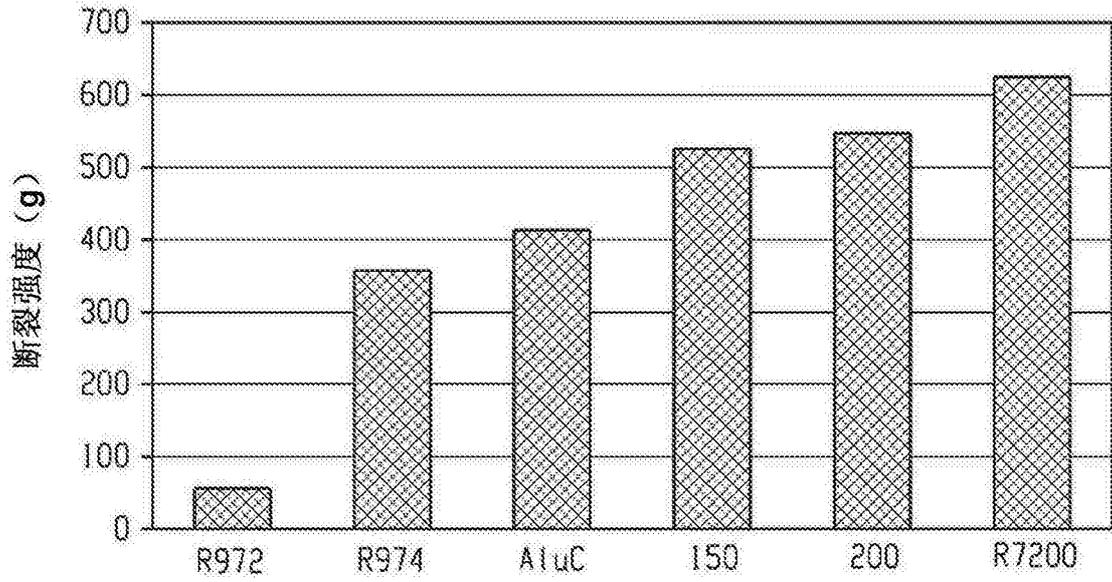


图7