



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107921709 B

(45)授权公告日 2020.08.07

(21)申请号 201680048141.8

(22)申请日 2016.06.22

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107921709 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(30)优先权数据  
62/183,327 2015.06.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.02.13

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/038631 2016.06.22

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/209870 EN 2016.12.29

(73)专利权人 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

基耶尔·阿尔贝图斯·伦德斯  
顾昊

(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.  
*B29C 64/153*(2017.01)  
*B29C 64/30*(2017.01)  
*B33Y 70/00*(2020.01)  
*B33Y 80/00*(2015.01)

(56)对比文件  
US 7794647 B1, 2010.09.14  
陈玮. 气相诱导双酚A聚碳酸酯的结晶与形  
态.《气相诱导双酚A聚碳酸酯的结晶与形态》  
.2005,第6-9页.

审查员 张文程

权利要求书1页 说明书14页

### (54)发明名称

非晶态聚合物在粉末床熔融方法中改善的  
可制造性

### (57)摘要

一种制造制品的方法,该方法包括将第一非  
晶态聚合物转化为至少部分结晶的聚合物粉末  
组合物,以及粉末床熔融至少部分结晶的聚合物  
粉末组合物以形成包含第二非晶态聚合物的三  
维制品。

1. 一种制造制品的方法,所述方法包括

将第一非晶态聚合物转化为至少部分结晶的聚合物粉末组合物,以及粉末床熔融所述至少部分结晶的聚合物粉末组合物以形成包含第二非晶态聚合物的三维制品;

其中,所述第一非晶态聚合物是非晶态聚碳酸酯聚合物粉末;以及

其中,通过包括以下的溶剂诱导结晶方法制造至少部分结晶的聚碳酸酯聚合物粉末组合物:将第一非晶态聚碳酸酯聚合物粉末浸没在能够将所述非晶态聚碳酸酯聚合物转化为结晶聚碳酸酯聚合物的有机溶剂中;从所述至少部分结晶的聚碳酸酯聚合物粉末中去除所述有机溶剂;以及回收平均粒径为10至100微米的至少部分结晶的聚碳酸酯粉末。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述粉末床熔融是选择性激光烧结。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述溶剂是丙酮。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中,将按重量计80%至100%的所述第一非晶态聚合物转化为结晶聚合物。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,进一步包括将流动剂添加到至少部分结晶的粉末组合物中。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述流动剂是水合二氧化硅、非晶态氧化铝、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、煅制二氧化硅、高岭土、硅镁土、硅酸钙、氧化铝和硅酸镁或包含上述中的至少一种的组合。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中,所述流动剂的量是所述至少部分结晶的聚合物粉末组合物的0.05%至5%。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,进一步包括在将非晶态聚合物转化为结晶的聚合物粉末组合物之前将尺寸缩减技术应用于所述第一非晶态聚合物至10微米至200微米的平均粒径。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,进一步包括在粉末床熔融结晶的聚合物粉末组合物之前将尺寸缩减技术应用于结晶的聚合物粉末组合物以将平均粒径降低至10微米至100微米。

10. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,进一步包括将可选的成分添加到结晶的聚合物粉末组合物中,所述可选的成分包括调色剂、增量剂、填料、着色剂、润滑剂、防腐剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、增粘剂、光稳定剂、有机溶剂、表面活性剂、阻燃剂、抗静电剂、增塑剂和它们的混合物。

11. 一种由权利要求1-10中任一项所述的方法产生的三维的第二非晶态聚合物制品。

12. 根据权利要求11所述的制品,其中,所述第二非晶态聚合物是聚碳酸酯。

13. 根据权利要求12所述的制品,包含多个熔合层,其中,第二非晶态聚合物的至少一个层包含透明的非晶态聚碳酸酯。

## 非晶态聚合物在粉末床熔融方法中改善的可制造性

### 背景技术

[0001] 粉末床熔融 (powder bed fusion) 是一种增材制造方法, 其中使热能选择性地熔融粉末床的区域。难以在粉末床熔融方法中采用非晶态聚合物粉末, 因为它们通常不具有明确的熔点。反而, 它们通常具有渐变的熔融范围。这种性质导致在粉末床熔融方法中应用的热能源 (例如激光束) 不利地耗散到能量射束冲击床的位置周围的区域。这种热能的不期望的消散可以导致生产的预期的三维制品的不稳定加工以及不良的特征分辨率。然而, 大部分的非晶态聚合物如聚碳酸酯或聚醚酰亚胺具有较低的收缩性, 其可以导致生产的最终制品较少的翘曲。因此, 本领域仍存在对于允许将非晶态聚合物用于粉末床熔融过程的方法的需要。

### 发明内容

[0002] 通过以下附图和详细描述举例说明上述的及其他特征。

[0003] 一个实施方式是制造制品的方法, 该方法包括将第一非晶态聚合物转化为至少部分结晶的聚合物粉末组合物, 以及粉末床熔融至少部分结晶的聚合物粉末组合物以形成包含第二非晶态聚合物的三维制品。

[0004] 在本文中還描述了通过上述方法生产的制品。

[0005] 通过以下的详细说明、实施例和权利要求举例说明上述的及其他特征。

### 具体实施方式

[0006] 本文公开了包括将非晶态聚合物转化为至少部分结晶的聚合物粉末组合物以及粉末床熔融至少部分结晶的聚合物粉末组合物以形成三维制品的方法。该方法可以具有以下优点中的一种或多种。例如, 由于在粉末床中具有结晶聚合物材料, 该方法可以表现出明确的熔点和优异的熔融行为, 导致生产的制品中优异的尺寸控制和特征分辨率。另外, 聚合物材料的结晶性质使得易于加工。此外, 与对应的非晶态聚合物材料的熔融相比, 使用这些结晶的聚合物材料还导致所需的熔融能量降低。而且, 由于在粉末床中熔融之后, 这些结晶聚合物材料恢复到非晶态形式, 所以具有较低的收缩行为并因此需要较少的冷却时间。这导致产生具有翘曲的制品的概率低。如果第一非晶态聚合物是透明的, 如聚碳酸酯和聚醚酰亚胺, 则可以生产透明的三维制品。

[0007] 如在本文中使用的术语“第一非晶态聚合物”是指可以通过包括但不限于以下的结晶方法的方法至少部分地转化为结晶聚合物材料的任何非晶态聚合物: 溶剂诱导结晶 (SINC)、蒸汽诱导结晶 (VINC); 或增塑剂或成核剂 (有机或无机) 诱导的结晶或包括上述中的至少一种的组合, 并且将结晶聚合物材料粉末床熔融以形成由第二非晶态聚合物组成的三维制品。在加热到聚合物的熔点以上之后, 结晶的聚合物粉末组合物然后将恢复到第二非晶态聚合物, 得到由非晶态聚合物材料制成的三维制品的上述优势。以下提到的非晶态聚碳酸酯和非晶态聚醚酰亚胺是这些非晶态聚合物的实例。本文中也可以使用不同的非晶态聚合物的组合。

[0008] 如在本文中使用的术语“第二非晶态聚合物”是指通过以下形成的任何非晶态聚合物：使以上定义的第一非晶态聚合物通过包括溶剂诱导结晶 (SINC)、蒸汽诱导结晶 (VINC)；或增塑剂或成核剂 (有机或无机) 诱导的结晶或包括上述中的至少一种的组的结晶方法的方法至少部分地转换为结晶聚合物材料，然后将结晶聚合物材料粉末床熔融以形成由该第二非晶态聚合物组成的三维制品。在加热到聚合物的熔点以上之后，结晶的聚合物粉末组合物恢复到该第二非晶态聚合物，产生由非晶态的聚合物材料制成的三维制品的上述优势。在一些实施方式中，第二非晶态聚合物可以具有与第一非晶态聚合物相同的非晶态结构。在其他实施方式中，第二非晶态聚合物不具有与第一非晶态聚合物相同的非晶态结构。其可以具有不同的非晶态结构。可替换地或另外地，第二非晶态聚合物可以具有与第一非晶态聚合物不同的重均分子量。

[0009] 此处使用的短语“至少部分结晶包括”是指采用将第一非晶态聚合物转化为结晶聚合物的合适的结晶方法的任何方法。这些包括但不限于溶剂诱导结晶 (SINC)、蒸汽诱导结晶 (VINC)；增塑剂或成核剂 (有机或无机) 诱导的结晶或包括上述中的至少一种的组合。这种方法还可以包括其他步骤，如结晶聚合物的尺寸缩减过程，冷却结晶聚合物材料或添加其他材料至结晶聚合物材料或其他步骤。如在本文中使用的术语“至少部分地”是指不是所有而是仅一部分非晶态聚合物转化为晶体形式。在本上下文中“至少部分地”的示例性实施方式包括按重量计100%的第一非晶态聚合物转化为结晶聚合物；按重量计80%至100%的第一非晶态聚合物转化为结晶聚合物；按重量计90%至100%的第一非晶态聚合物转化为结晶聚合物；或按重量计95%至100%的第一非晶态聚合物转化为结晶聚合物。在本文中使用的术语“非晶态聚合物”和“结晶聚合物”是指它们在聚合物领域的常用含义。例如，在非晶态聚合物中，分子可以随机取向并可以交缠，类似煮熟的意大利面，而聚合物可以具有玻璃状的透明外观。在结晶聚合物中，聚合物分子可以在有序区域排列在一起，类似未熟的意大利面。在聚合物领域，有时将一些类型的结晶聚合物称为半结晶聚合物。在本文中使用的术语“结晶聚合物”是指结晶和半结晶聚合物两者。

[0010] 在本文中使用的术语“溶剂诱导结晶” (还称为SINC) 是指其中使用溶剂或非溶剂使非晶态聚合物结晶的本领域的任何过程。

[0011] 在本文中使用的术语“蒸汽诱导结晶” (还称为VINC) 是指其中在蒸发溶剂或暴露于溶剂蒸汽时使非晶态聚合物结晶的本领域的任何过程。

[0012] 在本文中使用的术语“增塑剂或成核剂 (有机或无机) 诱导的结晶”是指其中通过使用任何增塑剂或任何成核剂 (有机或无机) 来诱导结晶使非晶态聚合物结晶的本领域中的任何过程。

[0013] 在本文中使用的术语“粉末床熔融”是指由ASTM F2792-12a定义的所有激光烧结和所有选择性的激光烧结方法以及其他粉末床熔融方法以及其他粉末床熔融技术。

[0014] 例如，可以通过应用由激光器产生的之外的电磁辐射，实现粉末组合物的烧结，通过例如选择性应用抑制剂、吸收剂、感应剂 (susceptor) 或电磁辐射 (例如通过使用掩模或引导的激光束) 实现选择性的烧结。可以使用任何其他合适的电磁辐射源，包括例如红外辐射源、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，可以将选择性掩模烧结 (“SMS”) 技术用于生产本发明的三维制品。对于SMS过程的进一步的讨论，参见例如美国专利号6,531,086，其描述了SMS机，其中将遮蔽掩模用于选择性地阻断红外辐射，

导致选择性照射一部分的粉末层。如果使用SMS方法以由本发明的粉末组合物生产制品,可能期望的是在粉末组合物中包含一种或多种的增强粉末组合物的红外吸收性质的材料。例如,粉末组合物可以包含一种或多种热吸收剂或深色材料(例如炭黑、碳纳米管或碳纤维)。

[0015] 本文还包括通过粉末床熔融这些粉末组合物制成的所有三维产物。在逐层制造制品之后,制品可以表现出优异的分辨率、耐用性和强度。这些制品可以具有各种各样的用途,包括作为原型以及作为最终产品以及最终产品的模具。

[0016] 具体地,可以使用包括激光烧结方法的任何合适的粉末床熔融方法,由粉末组合物生产粉末床熔融(例如激光烧结)的制品。这些制品可以包括多个叠加的和粘合的烧结层,其包含聚合物基体,在一些实施方式中,具有分散于整个聚合物基体中的增强颗粒。激光烧结方法是众所周知的,并且是基于聚合物颗粒的选择性烧结,其中聚合物颗粒的层短暂地暴露于激光并且暴露于激光的聚合物颗粒因此相互结合。聚合物颗粒的层的连续烧结产生三维物体。举例来说,在美国专利号6,136,948和W0 96/06881的说明书中具有涉及选择性的激光烧结方法程的细节。然而,本文所描述的粉末也可以用于现有技术的其他快速原型或快速制造方法,特别是以上描述的那些。例如,粉末可以具体用于通过在美国专利号6,136,948或W0 96/06881中描述的SLS(选择性激光烧结)方法、通过W0 01/38061中描述的SIB方法(选择性抑制粉末结合)、通过EP 0 431 924中描述的3D打印或通过DE 103 11 438中描述的微波方法由粉末生产模制品。通过引证将引用的说明书且特别是其中所描述的方法明确地合并在本发明的本说明书的公开内容中。

[0017] 在该方法的一些实施方式中,通过增材制造方法以预设的图形形成多个层。如在增材制造的上下文中使用的“多个”包括5层或更多层。层的最大数值可以大幅变化,由例如考虑因素如制造的制品的尺寸、使用的技术、使用的设备的性能以及在最终制品中的期望细节的水平确定。例如,可以形成5至100,000层,或者可以形成50至50,000层。

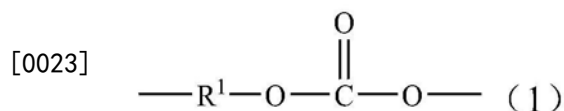
[0018] 如在本文中使用的,“层”是包括具有至少预定的厚度的规则或不规则的任何形状的简便术语。在一些实施方式中,两个尺寸的大小和设置是预定的,且在一些实施方式中,层的所有三个尺寸的大小和形状是预定的。取决于增材制造方法和粒径,每个层的厚度可以广泛地改变。在一些实施方式中,形成的每个层的厚度与之前的层或随后的层不同。在一些实施方式中,每个层的厚度是相同的。在一些实施方式中,形成的每个层的厚度是50微米(micrometer,micron)至500微米(micrometer,micron)。

[0019] 可以由在本领域中已知的以及在以下进一步详细描述 of 期望的制品的三维数字表示确定预设的图形。

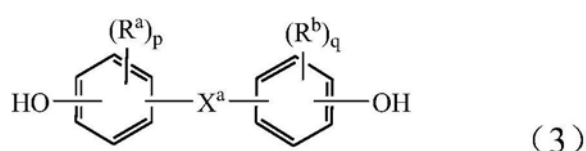
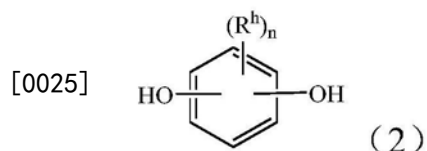
[0020] 本文的粉末床熔融制品的熔融的层可以具有适用于选择性激光烧结过程的任何厚度。多个层可以各自平均地是优选至少50微米(micrometer,micron)厚、更优选地至少80微米厚、以及更加优选地至少100微米(micrometer,micron)厚。在优选的实施方式中,多个烧结的层各自平均优选地小于500微米(micrometer,micron)厚、更优选地小于300微米(micrometer,micron)厚、以及更加优选地小于200微米(micrometer,micron)厚。因此,用于一些实施方式的层可以是50-500、80-300或100-200微米(micrometer,micron)厚。使用除选择性激光烧结之外的逐层粉末床熔融方法由本发明的粉末组合物生产的三维制品可以具有与上述的那些相同或不同的层厚度。

[0021] 非晶态聚合物的两个实例包括聚碳酸酯聚合物和聚醚酰亚胺聚合物。

[0022] 如在本文中使用的“聚碳酸酯”是指具有式(1)的重复结构碳酸酯单元的聚合物或共聚物



[0024] 其中,  $\text{R}^1$ 基团的总数的至少60百分数是芳香族的, 或每个 $\text{R}^1$ 包含至少一个 $\text{C}_{6-30}$ 芳香族基团。具体地, 每个 $\text{R}^1$ 可以衍生自二羟基化合物如式(2)的芳香族二羟基化合物或式(3)的双酚。



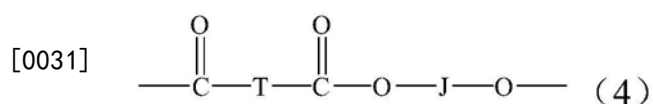
[0026] 在式(2)中, 每个 $\text{R}^h$ 独立地是卤素原子, 例如溴、 $\text{C}_{1-10}$ 烷基基团如 $\text{C}_{1-10}$ 烷基、卤素取代的 $\text{C}_{1-10}$ 烷基、 $\text{C}_{6-10}$ 芳基或卤素取代的 $\text{C}_{6-10}$ 芳基, 并且 $n$ 是0至4。

[0027] 在式(3)中,  $\text{R}^a$ 和 $\text{R}^b$ 各自独立地是卤素、 $\text{C}_{1-12}$ 烷氧基或 $\text{C}_{1-12}$ 烷基, 并且 $p$ 和 $q$ 各自独立地是0至4的整数, 使得当 $p$ 或 $q$ 小于4时, 环的每个碳的化合价被氢填充。在一个实施方式中,  $p$ 和 $q$ 各自是0, 或 $p$ 和 $q$ 各自是1, 且 $\text{R}^a$ 和 $\text{R}^b$ 各自是 $\text{C}_{1-3}$ 烷基基团、特别是甲基, 在每个亚芳基基团上布置在羟基基团的间位。 $\text{X}^a$ 是连接两个羟基取代的芳香族基团的桥连基团, 其中在 $\text{C}_6$ 亚芳基基团上, 每个 $\text{C}_6$ 亚芳基基团的桥连基团和羟基取代基彼此邻位、间位、或对位(尤其对位)布置, 例如单键、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---S---}$ 、 $\text{---S(0)---}$ 、 $\text{---S(0)}_2\text{---}$ 、 $\text{---C(0)---}$ 、或 $\text{C}_{1-18}$ 有机基团, 其可以是环状或非环状的、芳香族或非芳香族的。并且可以进一步包含杂原子如卤素、氧、氮、硫、硅、或磷。例如,  $\text{X}^a$ 可以是取代的或未取代的 $\text{C}_{3-18}$ 环烷叉基; 式 $\text{---C(R}^c\text{)(R}^d\text{)---}$ 的 $\text{C}_{1-25}$ 烷叉基, 其中 $\text{R}^c$ 和 $\text{R}^d$ 各自独立地是氢、 $\text{C}_{1-12}$ 烷基、 $\text{C}_{1-12}$ 环烷基、 $\text{C}_{7-12}$ 芳基烷基、 $\text{C}_{1-12}$ 杂烷基或环状 $\text{C}_{7-12}$ 杂芳基烷基; 或式 $\text{---C(=R}^e\text{)---}$ 的基团, 其中 $\text{R}^e$ 是二价的 $\text{C}_{1-12}$ 烃基团。

[0028] 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说明性实例。

[0029] 具体的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”, 其中在式(3)中 $\text{A}^1$ 和 $\text{A}^2$ 中的每个是对亚苯基且 $\text{Y}^1$ 是异丙叉基), 3,3-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮、2-苯基-3,3'-双(4-羟基苯基)苯并吡咯酮(也被称为N-苯基酚酞双酚、“PPBP”, 或3,3-双(4-羟基苯基)-2-苯基异吲哚啉-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)。

[0030] 如在本文中使用的“聚碳酸酯”还包括包含碳酸酯单元和酯单元的共聚物(“聚(酯-碳酸酯)”, 也被称为聚酯-聚碳酸酯)。除了式(1)的重复碳酸酯链单元之外, 聚(酯-碳酸酯)进一步地包含式(4)的重复酯单元



[0032] 其中,  $J$ 是源自二羟基化合物(包括它们的反应衍生物)的二价基团, 并且可以是例如 $\text{C}_{2-10}$ 亚烷基、 $\text{C}_{6-20}$ 亚环烷基、 $\text{C}_{6-20}$ 亚芳基或聚氧化烯烃基团, 其中亚烷基基团包含2至6个碳原子, 具体地2、3或4个碳原子; 并且 $T$ 是衍生自二羧酸(包括它们的反应性衍生物)的二价

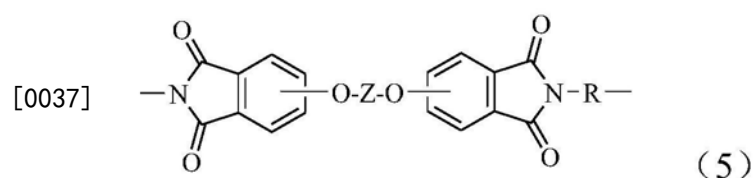
基团,并且可以是例如C<sub>2-20</sub>亚烷基、C<sub>6-20</sub>亚环烷基或C<sub>6-20</sub>亚芳基。可以使用包含不同的T或J基团的组合的共聚酯。聚酯单元可以是支链的或直链的。

[0033] 具体的二羟基化合物包括式(2)的芳香族二羟基化合物(例如间苯二酚)、式(3)的双酚(例如双酚A)、C<sub>1-8</sub>脂肪族二醇如乙二醇、正丙二醇、异丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-环己烷二醇、1,6-羟基甲基环己烷或包括上述二羟基化合物中的至少一种的组合。可以使用的脂肪族二羧酸包括C<sub>6-20</sub>脂肪族二羧酸(其包含末端羧基基团),具体地直链的C<sub>8-12</sub>脂肪族二羧酸如癸烷二酸(癸二酸);以及 $\alpha, \omega$ -C<sub>12</sub>二羧酸如十二烷二酸(DDDA)。可以使用的芳香族二羧酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、1,6-环己烷二羧酸或包含上述酸中的至少一种的组合。可以使用间苯二甲酸和对苯二甲酸的组合,其中间苯二甲酸与对苯二甲酸的重量比是91:9至2:98。

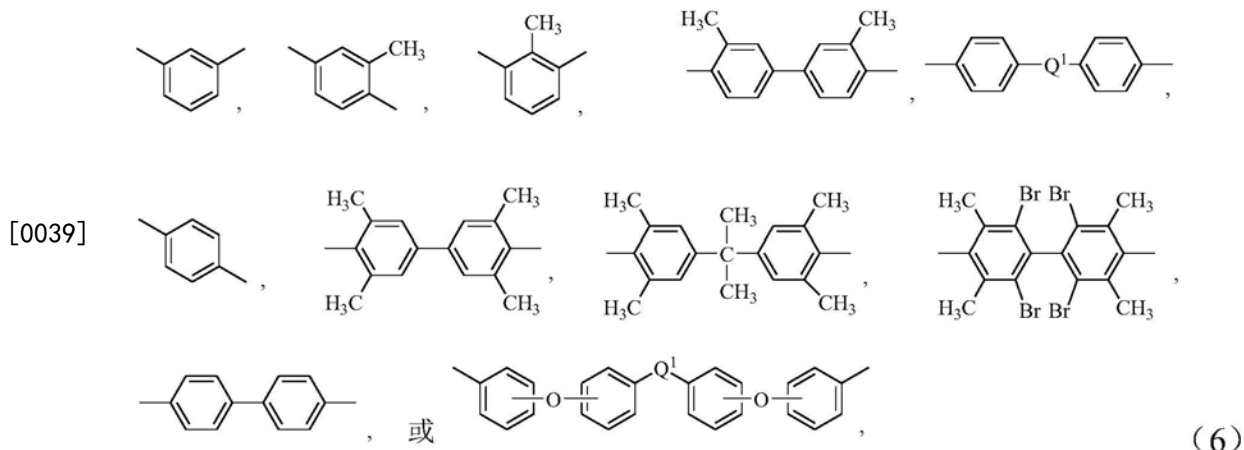
[0034] 具体的酯单元包含对苯二甲酸乙二醇酯单元、对苯二甲酸正丙二醇酯单元、对苯二甲酸正丁二醇酯单元、源自间苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二酚的酯单元(ITR酯单元),以及源自癸二酸和双酚A的酯单元。在聚(酯-碳酸酯)中,酯单元与碳酸酯单元的摩尔比可以广泛地变化,例如1:99至99:1、具体地10:90至90:10、更具体地25:75至75:25、或2:98至15:85。

[0035] 聚碳酸酯可以具有在氯仿中在25℃下确定的0.3至1.5分升/克(dl/gm)、具体地0.45至1.0dl/gm的特性粘度。聚碳酸酯可以具有通过凝胶渗透色谱法(GPC),使用交联的苯乙烯-二乙烯基苯柱测量且使用聚碳酸酯参考校准的5,000至200,000道尔顿、具体地15,000至100,000道尔顿的重均分子量。在1mg/ml的浓度下制备GPC样品,并且以1.5ml/min的流速洗脱。

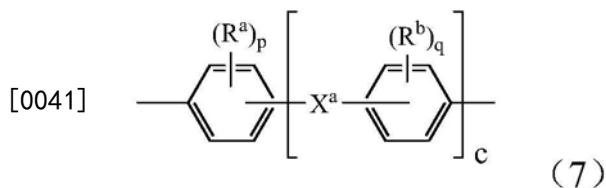
[0036] 在本文中使用的术语“聚醚酰亚胺”是指包含大于1,例如2至1000、或5至500或10至100个式(5)的结构单元的化合物



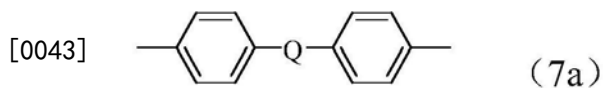
[0038] 其中,每个R独立地相同或不同,并且是取代或未取代的二价有机基团,如取代的或未取代的C<sub>6-20</sub>芳香族烃基团、取代的或未取代的直链或支链C<sub>4-20</sub>亚烷基基团、取代的或未取代的C<sub>3-8</sub>亚环烷基基团,特别是上述中的任一种的卤代衍生物。在一些实施方式中,R是下式(6)中的一种或多种二价基团:



[0040] 其中,  $Q^1$  是  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-C_yH_{2y}-$  (其中  $y$  是 1 至 5 的整数) 或它们的卤代衍生物 (包括全氟亚烷基基团)、或  $-(C_6H_{10})_z-$  (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, 特别是双(4,4'-亚苯基)砜、双(3,4'-亚苯基)砜、双(3,3'-亚苯基砜)或包含上述中的至少一种的组合。在一些实施方式中, 至少 10 摩尔百分数的  $R$  基团包含砜基团, 以及在其他实施方式中,  $R$  基团不含砜基团。进一步地, 在式 (5) 中,  $-O-Z-O-$  基团的二价键位于 3,3'、3,4'、4,3'、或 4,4' 位置, 并且  $Z$  是芳香族的  $C_{6-24}$  单环或多环部分, 可选地被 1 至 6 个  $C_{1-8}$  烷基基团、1 至 8 个卤素原子或包含上述中的至少一种的组合取代, 条件是不超过  $Z$  的化合价。示例性的基团  $Z$  包括式 (7) 的基团:



[0042] 其中,  $R^a$  和  $R^b$  各自独立地是相同或不同的, 且是例如卤素原子或单价  $C_{1-6}$  烷基基团;  $p$  和  $q$  各自独立地是 0 至 4 的整数;  $c$  是 0 至 4; 且  $X^a$  是连接羟基取代的芳香族基团的桥连基团, 其中每个  $C_6$  亚芳基基团的桥连基团和羟基取代基彼此设置为在  $C_6$  亚芳基基团上的邻位、间位或对位 (特别是对位)。桥连基团  $X^a$  可以是单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$  或  $C_{1-18}$  有机桥连基团。 $C_{1-18}$  有机桥连基团可以是环状或非环状的、芳香族或非芳香族的, 并且可以进一步地包含杂原子如卤素、氧、氮、硫、硅或磷。 $C_{1-18}$  有机基团可以布置为使得其连接的  $C_6$  亚芳基基团各自连接至  $C_{1-18}$  有机桥连基团的共同的烷叉基碳或至不同的碳上。基团  $Z$  的具体实例是式 (7a) 的二价基团



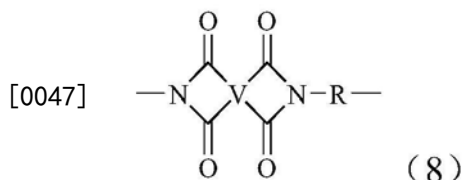
[0044] 其中,Q是-O-、-S-、-C(O)-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-或-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- (其中y是1至5的整数) 或它们的卤代衍生物(包括全氟亚烷基基团)。在具体的实施方式中,Z源自双酚A,使得在式(3a)中的Q是2,2-异丙叉基。

[0045] 在一个实施方式中,在式(5)中,R是间亚苯基、对亚苯基或包含上述中的至少一种的组合,且T是-O-Z-O-,其中Z是式(7a)的二价基团。可替换地,R是间亚苯基、对亚苯基或包含上述中的至少一种的组合,且T是-O-Z-O-,其中Z是式(7a)的二价基团且Q是2,2-异丙叉基。可替换地,聚醚酰亚胺可以是可选地包含额外的结构聚醚酰亚胺单元,例如式(5)的酰

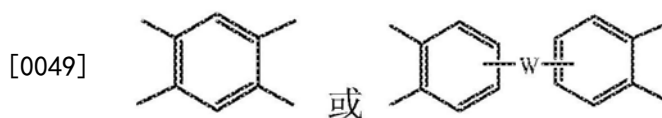


亚胺单元的共聚物,其中R如式(5)中所描述的,其中R基团的至少50摩尔百分数% (mol%) 是双(3,4'-亚苯基)砜、双(3,3'-亚苯基)砜或包含上述中的至少一种的组合,并且其余的R基团是对亚苯基、间亚苯基或包含上述中的至少一种的组合;且Z是2,2-(4-亚苯基)异丙叉基,即双酚A部分。

[0046] 在一些实施方式中,聚醚酰亚胺是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的共聚物,例如式(8)的酰亚胺单元:

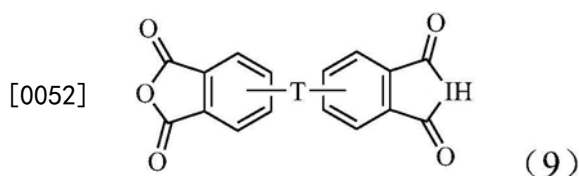


[0048] 其中,R是如式(5)中所描述的且每个V相同或不同,并且是取代或未取代的C<sub>6-20</sub>芳香族烃基团,例如T是下式的四价连接基:



[0050] 其中,W是单键、-S-、-C(O)-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、或-C<sub>y</sub>H<sub>2y</sub>- (其中y是1至5的整数) 或它们的卤代衍生物(包括全氟亚烷基基团)。这些另外的结构酰亚胺单元优选地占单元总数的小于20mol%,以及更优选地可以以单元总数的0至10mol%、或单元总数的0至5mol%、或单元总数的0至2mol%的量存在。在一些实施方式中,没有另外的酰亚胺单元存在于聚醚酰亚胺中。

[0051] 可以通过本领域技术人员众所周知的任何方法来制备聚醚酰亚胺,包括使下式(9)的芳香族双(酞酐):



[0053] 与下式(10)的有机二胺反应:



[0055] 其中,T和R为如上描述所定义的。可以使用式(9)的芳香族双(酞酐)和不是双(酞酐)的另外的双(酞),例如苯均四酸二酐或双(3,4-二羧基苯基)砜二酐的组合制造聚醚酰亚胺的共聚物。

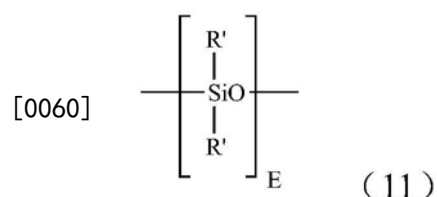
[0056] 芳香族双(酞酐)的示例性实例包括2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(也称为双酚A二酐或BPADA)、3,3'-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯醚二酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐;4,4'-双(3,4-二羧基苯氧基)二苯砜二酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯醚二酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯硫醚二酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯甲酮二酐;4,4'-双(2,3-二羧基苯氧基)二苯砜二酐;4-(2,3-二羧基苯氧基)-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;4,4'-(六氟异丙叉基)二邻苯二甲酸酐;和4-(2,3-二羧基苯氧基)-4'-(3,4-二羧基苯氧基)二苯砒二酐。可以使用不同的芳香族双(醚酐)的组合。

[0057] 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-甲氧基己二胺、1,2-双(3-氨基丙基)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、间二甲苯二胺、对二甲苯二胺、2-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基-二胺、5-甲基-4,6-二乙基-1,3-亚苯基-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-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)砒(也称为4,4'-二氨基二苯基砒(DDS))和双(4-氨基苯基)醚。可以使用上述化合物的任何位置异构体(regioisomer)。可以使用上述中的任一种的C<sub>1-4</sub>烷基化或聚(C<sub>1-4</sub>)烷基化衍生物,例如聚甲基化的1,6-己二胺。也可以使用这些化合物的组合。在一些实施方式中,有机二胺是间苯二胺、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯砒、3,4'-二氨基二苯砒、3,3'-二氨基二苯砒或包含上述中的至少一种的组合。

[0058] 聚醚酰亚胺可以具有通过美国材料试验学会(ASTM) D1238在340至370℃下,使用6.7千克(kg)重量测量的0.1至10克/分钟(g/min)的熔体指数。在一些实施方式中,聚醚酰亚胺具有通过凝胶渗透色谱法、使用聚苯乙烯标准测量的1,000至150,000克/摩尔(道尔顿)的重均分子量(Mw)。在一些实施方式中,聚醚酰亚胺具有10,000至80,000道尔顿的Mw。这种聚醚酰亚胺聚合物可以具有在25℃下在间甲酚中测量的大于0.2分升/克(d1/g)或更具地0.35至0.7d1/g的特性粘度。

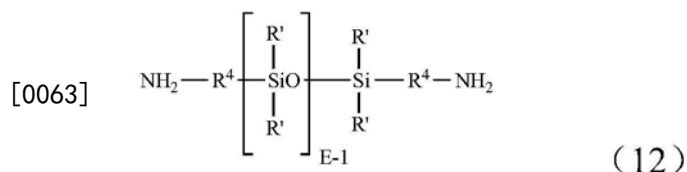
[0059] 热塑性“聚醚酰亚胺”组合物也可以包括包含式(1)的聚醚酰亚胺单元和式(11)的硅氧烷嵌段的聚(硅氧烷-醚酰亚胺)共聚物。



[0061] 其中E具有2至100、2至31、5至75、5至60、5至15或15至40的平均值,且每个R'独立地是C<sub>1-13</sub>单价烃基团。例如,每个R'可以独立地是C<sub>1-13</sub>烷基基团、C<sub>1-13</sub>烷氧基基团、C<sub>2-13</sub>烯基基团、C<sub>2-13</sub>烯氧基基团、C<sub>3-6</sub>环烷基基团、C<sub>3-6</sub>环烷氧基基团、C<sub>6-14</sub>芳基基团、C<sub>6-10</sub>芳氧基基团、C<sub>7-13</sub>芳烷基基团、C<sub>7-13</sub>芳烷氧基基团、C<sub>7-13</sub>烷芳基基团或C<sub>7-13</sub>烷芳氧基基团。上述基团可以被氟、氯、溴或碘或包含上述中的至少一种的组合全部或部分卤代。在一个实施方式中,不存在溴或氯,且在另一实施方式中,不存在卤素。可以在同一共聚物中使用上述R基团的组合。在一个实施方式中,聚硅氧烷嵌段包含具有最小的烃含量的R'基团。在一个具体实施方式中,具有最小烃含量的R'基团是甲基基团。

[0062] 可以通过芳香族双酐(9)与包含上述的有机二胺(10)或二胺的混合物以及式(12)

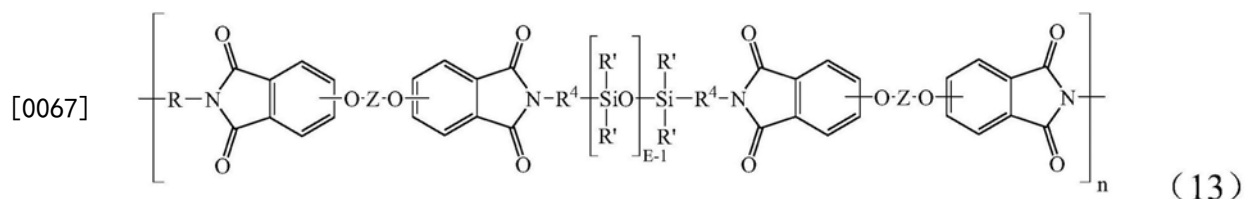
的聚硅氧烷二胺的二胺组分的聚合来形成聚(硅氧烷-醚酰亚胺)：



[0064] 其中,  $\text{R}'$  和E是如在式(11)中描述的, 并且 $\text{R}^4$ 各自独立地是 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 烃, 具体地 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 亚芳基、亚烷基或亚芳基亚烷基基团。在一个实施方式中,  $\text{R}^4$ 是 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 烷基基团, 具体地 $\text{C}_2$ - $\text{C}_{20}$ 烷基基团如亚丙基, 且E具有5至100、5至75、5至60、5至15或15至40的平均值。用于制备式(12)的聚硅氧烷二胺的方法是本领域众所周知的。

[0065] 例如, 如在美国专利4,404,350中描述的, 在一些聚(硅氧烷-醚酰亚胺)中, 二胺组分可以包含10至90摩尔百分数(mol%)、或20至50mol%、或25至40mol%的聚硅氧烷二胺(12)以及10至90mol%、或50至80mol%、或60至75mol%的二胺(10)。在与双酐反应之前, 可以物理混合二胺组分, 从而形成基本上无规的共聚物。可替代地, 可以由(10)和(12)与芳香族双(醚酐)(9)的选择性反应形成嵌段或交替共聚物, 以产生随后一起反应的聚酰亚胺嵌段。因此, 聚(硅氧烷-醚酰亚胺)共聚物可以是嵌段、无规或接枝共聚物。

[0066] 具体的聚(硅氧烷-醚酰亚胺)的实例在美国专利号4,404,350、4,808,686和4,690,997中描述。在一个实施方式中, 聚(硅氧烷-醚酰亚胺)具有式(9)的单元



[0068] 其中, 硅氧烷的 $\text{R}'$ 和E如式(9), 酰亚胺的R和Z如式(5),  $\text{R}^4$ 与式(12)中的 $\text{R}^4$ 相同, 并且n是5至100的整数。在具体的实施方式中, 醚酰亚胺的R是亚苯基, Z为双酚A的残基,  $\text{R}^4$ 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 $\text{R}'$ 是甲基。

[0069] 聚(硅氧烷-醚酰亚胺)中的聚硅氧烷单元和醚酰亚胺单元的相对量取决于期望的性质, 并使用在本文中提供的准则选择。具体地, 如上述的, 选择具有特定平均值E的嵌段或接枝聚(硅氧烷-醚酰亚胺)共聚物, 并以有效提供组合物中聚硅氧烷单元期望的wt%的量选择和使用。在一个实施方式中, 基于聚(硅氧烷-醚酰亚胺)的总重量, 聚(硅氧烷-醚酰亚胺)包含10至50wt%、10至40wt%或20至35wt%的聚硅氧烷单元。

[0070] 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、饱和的单价烃基团, 例如甲基、乙基、异丙基和正丁基。“亚烷基”是指直链或支链、饱和的二价烃基团(例如亚甲基( $-\text{CH}_2-$ )或亚丙基( $-(\text{CH}_2)_3-$ )。 “烯基”和“亚烯基”是指具有至少一个碳碳双键的分别为单价或二价的直链或支链烃基团(例如乙烯基( $-\text{HC}=\text{CH}_2$ )或丙烯基( $-\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2-$ )。 “炔基”是指具有至少一个碳碳三键的直链或支链、单价的烃基团(例如乙炔基)。“烷氧基”是指经由氧连接的烷基基团(即烷基-O-), 例如甲氧基、乙氧基和仲丁氧基。“环烷基”和“亚环烷基”分别地是指式 $-\text{C}_n\text{H}_{2n-x}$ 和 $-\text{C}_n\text{H}_{2n-2x}$ 的单价和二价的环状烃基团, 其中x是(一个或多个)环的数量。“芳基”是指单价的、单环或多环的芳香族基团(例如苯基或萘基)。

“亚芳基”是指二价的、单环或多环的芳香族基团(例如亚苯基或亚萘基)。“亚芳基”是指二价的芳基基团。“亚烷芳基”是指被烷基基团取代的亚芳基基团。“亚芳烷基”是指被芳基基团(例如苄基)取代的亚烷基基团。前缀“卤代”是指包含一个或多个可以是相同或不同的卤素(F、Cl、Br或I)取代基的基团或化合物。前缀“杂”是指包含至少一个为杂原子(例如1、2或3个杂原子,其中每个杂原子独立地是N、O、S或P)的环成员的基团或化合物。

[0071] “取代的”是指化合物或基团被至少一个(例如1、2、3或4个)取代基而非氢取代的,其中每个取代基独立地是硝基( $-\text{NO}_2$ )、氰基( $-\text{CN}$ )、羟基( $-\text{OH}$ )、卤素、巯基( $-\text{SH}$ )、氰硫基( $-\text{SCN}$ )、 $\text{C}_{1-6}$ 烷基、 $\text{C}_{2-6}$ 烯基、 $\text{C}_{2-6}$ 炔基、 $\text{C}_{1-6}$ 卤代烷基、 $\text{C}_{1-9}$ 烷氧基、 $\text{C}_{1-6}$ 卤代烷氧基、 $\text{C}_{3-12}$ 环烷基、 $\text{C}_{5-18}$ 环烯基、 $\text{C}_{6-12}$ 芳基、 $\text{C}_{6-12}$ 亚芳烷基(例如苄基)、 $\text{C}_{7-12}$ 亚烷芳基(例如甲苯酰基)、 $\text{C}_{4-12}$ 杂环烷基、 $\text{C}_{4-12}$ 杂芳基、 $\text{C}_{1-6}$ 烷基磺酰基( $-\text{S}(=\text{O})_2$ -烷基)、 $\text{C}_{6-12}$ 芳基磺酰基( $-\text{S}(=\text{O})_2$ -芳基)或甲苯磺酰基( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-$ ),条件是不超过取代原子的正常化合价,且取代不会显著不利地影响化合物的制造、稳定性或期望的性质。当化合物被取代时,指定数目的碳原子是基团中碳原子的总数,包括(一个或多个)取代基的那些。

[0072] 如以下实施例1举例说明的,可以通过将粉末浸没在溶剂如丙酮等中由研磨的非晶态聚合物粉末制造结晶聚合物如聚碳酸酯。溶剂浸没导致聚合物链的结晶。分离出溶剂之后,通过在真空或非真空下加热来干燥这些结晶聚合物链。可以再次将干燥的结晶聚合物链研磨至10微米(micrometer, micron)至500微米(micrometer, micron)的粒径。然后可以在粉末床熔融步骤中直接使用这些研磨的结晶聚合物,或可以将其首先与其他聚合物粉末(另一种结晶聚合物或非晶态聚合物或包含上述中的至少一种的组合)或添加剂如以下列出的那些混合。

[0073] 在其他实施方式中,可以使用非常细晶的聚碳酸酯颗粒,如在欧洲专利申请号EP0376653(A2)的实施例57-60中描述的那些。

[0074] 在本文中可以使用用于由可熔的粉末制作部件的选择性激光烧结(SLS)系统,且特别是用于由易熔的结晶聚碳酸酯粉末制作部件的选择性激光烧结(SLS)系统。这种SLS系统是众所周知的。在一个实施方式中,将一薄层PC粉末散布在选择性激光烧结(SLS)系统的烧结室中。激光束跟随对应于CAD模型的截面切片的计算机控制的图案,以选择性熔融已经预加热至略低于其熔融温度的粉末。烧结一层粉末之后,以预定的增量(通常 $100\mu\text{m}$ )降低烧结室下的粉末床活塞,并且通过平整辊将另一层粉末散布在之前烧结的层上。可以通过以预定的增量升高一个或多个靠近烧结室的粉末盒以下的活塞以供应新的粉末层。然后随着激光将每个连续的层熔融和熔合至之前的层来重复该过程,直到完成整个部件。

[0075] 如以下实施例2以及美国公开专利申请号20030181626中举例说明的,可以通过以下制备结晶聚合物如聚醚酰亚胺:使其前体在合适的溶剂如邻二氯苯中反应,然后从反应溶液中分离不可溶的反应性聚醚酰亚胺以形成反应性的易粉碎的聚醚酰亚胺粉末。如以下实施例2所示,可以研磨该反应性的易粉碎聚醚酰亚胺粉末,然后发现其表现出结晶性。然后可以在粉末床熔融步骤中直接使用这些研磨的结晶聚合物,或可以将其与其他聚合物粉末(另一种结晶聚合物或非晶态聚合物或包含上述中的至少一种的组合)或添加剂(如以下列出的那些)混合。

[0076] 在2015年4月6日提交的PCT申请号PCT/US2015/024452中,制造了具有至少 $150^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度( $T_g$ )的非晶态的、超细的、球形热塑性聚合物粉末。通过将粉末浸没在

溶剂如丙酮等中可以将这种非晶态的、超细的、球形的热塑性聚合物转化为结晶聚合物。溶剂浸没导致聚合物链结晶,产生超细的、球形的结晶聚合物粉末。分离出溶剂之后,通过在真空或非真空下加热来干燥这种结晶聚合物粉末。然后可以在粉末床熔融步骤中直接使用这种超细的、球形的结晶聚合物粉末,或可以将其首先与其他聚合物粉末(另一种结晶聚合物或非晶态聚合物或包含上述中的至少一种的组合)或添加剂如以下列出的那些混合。

[0077] 基于粉末中的聚合物材料的重量,用于粉末床熔融步骤的粉末组合物包含按重量计50至100%的至少一种至少部分结晶的粉末。除上述的结晶聚碳酸酯或聚醚酰亚胺粉末之外,粉末组合物可以包含着色剂或过程助剂或其他添加剂,如以下列出的那些。

[0078] 在一些实施方式中,这种粉末组合物可以可选地包含流动剂。具体地,本发明的热塑性组合物包含按重量计0%、优选地0.01%至约5%、以及更优选地0.05%至1%的粒状流动剂。具体地,粉末组合物包含按重量计0.1%至0.25%的流动剂。

[0079] 粉末组合物中包含的可选的流动剂是具有10微米或更小的中值粒径的粒状无机材料,并且选自自由水合氧化硅、非晶态氧化铝、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、煅制二氧化硅、高岭土、硅镁土、硅酸钙、氧化铝和硅酸镁所组成的组。流动剂优选地以足以允许聚醚酰亚胺流动并且在激光烧结装置的构建表面上呈平面的量存在。一种有用的流动剂是煅制二氧化硅。

[0080] 粉末组合物还可以包含其他可选的成分。这些可选的成分是粒状材料并且包含有机和无机材料,如填料和着色剂。可选的成分以足以执行其预期功能,而没有不利地影响热塑性组合物或者由其制造的制品的量存在。可选的成分具有在聚合物粉末或可选的流动剂的粒径的范围内的粒径。如果必要,研磨每种可选的成分至期望的中值粒径和粒径分布。

[0081] 如果全部存在,每种单独的可选的成分通常以按重量计组合物的0.1%至30%的量存在于粉末组合物中。在粉末组合物中的可选成分的总量在按重量计0%至最高达30%的范围内。

[0082] 在激光烧结过程期间,不需要将每种可选的成分熔融。然而,每种可选的成分必须与结晶聚合物相容,以提供牢固和耐用的制品。因此,可选的成分可以是给予制品额外的强度的无机填料。

[0083] 另外的可选的成分是着色剂,例如颜料或染料如炭黑,以给予制品期望的颜色。只要着色剂没有不利地影响组合物或由其制造的制品,则着色剂不受限制,并且在激光烧结过程的条件下以及在暴露至激光期间,着色剂足以稳定地保持其颜色。

[0084] 还有其他的另外可选的成分也可以包括例如调色剂、增量剂(extender)、填料、着色剂(例如颜料和染料)、滑润剂、防腐剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、增粘剂、光稳定剂、有机溶剂、表面活性剂、阻燃剂、抗静电剂、增塑剂、包含上述中的至少一种的组合。

[0085] 还有另外的可选的成分还可以是改变结晶的聚碳酸酯或聚醚酰亚胺粉末的性质的第二聚合物。

[0086] 对于一些实施方式,本文中使用的结晶聚碳酸酯或聚醚酰亚胺粉末可以具有特定特征。它们可以具有大于100°C.且小于350°C.的玻璃化转变温度,更具体地,它们可以具有大于200°C.且小于300°C.的玻璃化转变温度。在一些实施方式中,可商购的ULTEM聚醚酰亚胺具有215°C.的T<sub>g</sub>。它们可以可选地包含1至20重量百分数的一种或多种非晶态聚合物粉末。它们可以具有1,000至150,000道尔顿的重均分子量。每种粉末可以是单峰的,并具有10

至100微米的平均粒径。粉末可以具有大于0.4克每立方厘米(g/cc)的堆积密度。

[0087] 以下实施例进一步说明以上原理。

[0088] 实施例1—结晶聚碳酸酯(PC)的形成:

[0089] 使用溶剂诱导结晶(SINC)方法使聚碳酸酯(PC)结晶,其中将研磨的PC(数均粒径234微米)浸没在丙酮中约30分钟。此后,除去丙酮,并将产生的变得聚结的研磨PC粉末干燥整夜。为了打碎附聚物,再一次研磨结晶的PC,并将最终的粉末(数均粒径247微米)过筛(数平均粒径41微米)以获得可以用于SLS过程的细粉末。

[0090] 使用DSC测量该结晶PC聚合物粉末的熔融行为,且这些结果清楚地显示该SINC方法产生 $T_m$ 为224°C的结晶PC。结果还显示在至300°C的第二加热步骤时,该PC细粉末返回到非晶体相,这由存在约142°C的 $T_g$ 而不存在 $T_m$ 表明。后者的观察确认在粉末床熔融步骤时,结晶聚合物将返回到第二非晶态聚合物。

[0091] 如上所述,在本文中可以使用用于由可熔的粉末制作部件,特别是用于由可熔的结晶聚碳酸酯粉末制作部件的任何选择性激光烧结(SLS)系统。在该实施例中,可以将一薄层的PC粉末散布在烧结室中。激光束跟随对应于CAD模型的截面切片的计算机控制的图形,以选择性熔融已预加热至略低于其熔融温度的粉末。烧结一层粉末之后,以预定增量(通常100 $\mu$ m)降低粉末床活塞,并通过辊将另一层粉末散布在之前烧结的层上。然后随着激光将每个连续层熔融和熔合至之前的层来重复该过程,直到完成整个部件。

[0092] 实施例2—结晶聚醚酰亚胺(PEI)的形成:

[0093] 由芳香族二酸酐和芳香族二胺之间的缩合反应制造聚醚酰亚胺。具体地,在邻二氯苯溶剂中使等摩尔量的双酚A二酐和对苯二胺反应,并使产生的聚醚酰亚胺聚合物从溶剂中沉淀。过滤和干燥沉淀的聚合物粉末以除去溶剂。该粉末是易粉碎的,并将其机械研磨以形成15微米平均粒径的粉末。粉末表现出结晶性。在第一加热循环中,看到在275.25°C左右的放热,其归因于熔点。该第一加热循环没有示出任何玻璃化转变温度。在第二加热循环中,在225.68°C左右明显观察到玻璃化转变温度( $T_g$ )。没有关于第二加热循环中的熔点的证据,表明在熔融聚合物之后,聚合物从晶体转化为第二非晶态聚合物。

[0094] 本申请要求于2015年6月23日提交的美国临时申请号62/183,327的优先权,通过引证将其公开的全部内容结合于此。

[0095] 通过以下实施方式进一步说明本发明。

[0096] 实施方式1.一种制造制品的方法,该方法包括将第一非晶态聚合物转化为至少部分结晶的聚合物粉末组合物,以及粉末床熔融至少部分结晶的聚合物粉末组合物以形成包含第二非晶态聚合物的三维制品。

[0097] 实施方式2.实施方式1的方法,其中,结晶方法是溶剂诱导结晶。

[0098] 实施方式3.实施方式1的方法,其中,结晶方法是蒸汽诱导结晶。

[0099] 实施方式4.实施方式1的方法,其中,结晶方法是增塑剂或成核剂(有机或无机)诱导的结晶。

[0100] 实施方式5.实施方式1至4中任一项的方法,其中,粉末床熔融是选择性的激光烧结。

[0101] 实施方式6.实施方式1至5中任一项的方法,其中,第一非晶态聚合物是非晶态聚碳酸酯聚合物粉末。

[0102] 实施方式7.实施方式6的方法,其中,通过包括以下的溶剂诱导结晶方法制造至少部分结晶的聚碳酸酯聚合物粉末组合物:将第一非晶态聚碳酸酯聚合物粉末浸没在能够将非晶态聚碳酸酯聚合物转化为结晶聚碳酸酯聚合物的有机溶剂中;从至少部分结晶的聚碳酸酯聚合物粉末中除去有机溶剂;以及回收平均粒径为10至100微米的至少部分结晶的聚碳酸酯粉末。

[0103] 实施方式8.实施方式7的方法,其中,溶剂是丙酮。

[0104] 实施方式9.实施方式1至5中任一项的方法,其中,第一非晶态聚合物是非晶态聚醚酰亚胺聚合物。

[0105] 实施方式10.实施方式1至9中任一项的方法,其中,按重量计80%至100%的第一非晶态的聚合物转化为结晶聚合物。

[0106] 实施方式11.实施方式1至10中任一项的方法,进一步包括将流动剂添加到至少部分结晶的粉末组合物中。

[0107] 实施方式12.实施方式11的方法,其中,流动剂是水合二氧化硅、非晶态氧化铝、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、煅制二氧化硅、高岭土、硅镁土、硅酸钙、氧化铝和硅酸镁或包含上述中的至少一种的组合。

[0108] 实施方式13.实施方式11-12中任一项的方法,其中,流动剂的量是至少部分结晶的聚合物粉末组合物的0.05%至5%。

[0109] 实施方式14.实施方式1至13中任一项的方法,进一步包括在将非晶态聚合物转化为结晶聚合物粉末组合物之前将尺寸缩减技术应用于第一非晶态聚合物至10微米至200微米的平均粒径。

[0110] 实施方式15.实施方式1至13中任一项的方法,进一步包括在粉末床熔融结晶聚合物粉末组合物之前将尺寸缩减技术应用于结晶聚合物粉末组合物以将平均粒径降低到10微米至100微米。

[0111] 实施方式16.实施方式1至15中任一项的方法,进一步包括将可选的成分添加到结晶聚合物粉末组合物中,可选的成分包含调色剂、增量剂、填料、着色剂、润滑剂、防腐剂、触变剂、分散剂、抗氧化剂、增粘剂、光稳定剂、有机溶剂、表面活性剂、阻燃剂、抗静电剂、增塑剂和它们的混合物。

[0112] 实施方式17.一种由实施方式1-14中任一项的方法产生的三维的第二非晶态聚合物制品。

[0113] 实施方式18.实施方式17的制品,其中,第二非晶态聚合物是聚碳酸酯。

[0114] 实施方式19.实施方式17的制品,其中,第二非晶态聚合物是聚醚酰亚胺。

[0115] 实施方式20.一种包含多个熔合层的制品,其中,第二非晶态聚合物的至少一层包含透明的非晶态聚碳酸酯或聚醚酰亚胺。

[0116] 一般而言,组合物、方法和制品和权利要求可以可替换地包含在本文中公开的任何适当的组分、由其组成或基本上由其组成。另外地或可替换地,可以将组合物、方法和制品配制为不含或基本上不含在现有技术组合物中使用的或此外对实现本权利要求的功能和/或目的来说并非必需的任何组分、材料、成分、辅料或物质。

[0117] 本文公开的所有范围包括端点,并且这些端点可独立地彼此组合(例如,范围“高达25wt.%,或更具体地5wt.%至20wt.%”包括“5wt.%至25wt.%”范围的端点和所有中间

值等)。“组合”包括共混物、混合物、合金、反应产物等。此外,术语“第一”、“第二”等在本文中不表示任何顺序、数量、或重要性,而是用于表示区分一个要素与另一要素。术语“一个”和“一种”和“该”在本文中并不表示对数量的限制,除非本文中另有说明或与上下文明显矛盾,而应解释为既包括单数和复数。“或”是指“和/或”。如在本文中使用的后缀“(s)”旨在包括该术语修饰的单数和复数两者,因此包括一个或多个该术语(例如,膜(film(s))包括一个或多个膜)。贯穿本说明书提及“一个实施方式”、“另一个实施方式”、“实施方式”等是指与该实施方式结合描述的具体要素(例如,特征、结构、或特性),包括在本文中描述的至少一个实施方式中,且可以存在或不存在于其他实施方式中。此外,应理解,描述的要素可以以任何合适的方式结合在不同的实施方式中。此外,应理解的是,可以以任何合适的方式将所描述的要素在各种实施方式中结合。

[0118] 虽然描述了特定的实施方式,但是申请人或本领域的技术人员可以想到目前未预见的或者可能未预见的替换、修改、变体、改进、和实质等价物。因此,提交的并且可以修改的所附权利要求旨在包括所有这些替换、修改、变体、改进、和实质等价物。