



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108699198 B

(45) 授权公告日 2021.06.08

(21) 申请号 201780007779.1

(22) 申请日 2017.01.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108699198 A

(43) 申请公布日 2018.10.23

(30) 优先权数据
62/281,349 2016.01.21 US
62/385,439 2016.09.09 US
62/408,504 2016.10.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.07.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/014181 2017.01.19

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/127572 EN 2017.07.27

(73) 专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 蒋轩 杰弗里·N·巴尔道
卡斯腾·弗兰克 费·泽恩缇司
克劳斯·辛策

加布里埃莱·H·戈特沙尔克-高迪
希

塞巴斯蒂安·F·泽亨特迈尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.
C08F 259/08 (2006.01)
B33Y 80/00 (2006.01)
B33Y 10/00 (2006.01)
B33Y 30/00 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105017734 A, 2015.11.04
CN 104140668 A, 2014.11.12
CN 1812878 A, 2006.08.02
CN 103476570 B, 2015.11.25
JP 2003531220 A, 2003.10.21
CN 1326828 A, 2001.12.19

审查员 郑富元

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称
含氟聚合物的增材处理

(57) 摘要
本发明提供了生产成形的含氟聚合物制品的方法。该方法包括使包含含氟聚合物的组合物在增材处理装置中经受增材处理。还提供了用该方法和可3D打印组合物获得的制品。

1. 一种生产含氟聚合物制品的方法,所述方法包括使包含含氟聚合物颗粒和粘结剂材料的组合物在含有至少一个能量源的增材处理装置中经受增材处理;

其中所述含氟聚合物为基于所述含氟聚合物的总重量计可含有至多1重量%全氟化共聚单体的四氟乙烯的均聚物,或四氟乙烯和一种或多种全氟化、部分氟化或非氟化的共聚单体的共聚物,其中所述四氟乙烯的含量为70重量%至99重量%,其中不包括99重量%;并且

其中所述粘结剂材料能够粘结所述含氟聚合物颗粒以在所述组合物的已暴露于所述增材处理装置的所述能量源的一部分中形成层;

其中使所述组合物在增材处理装置中经受增材处理包括:

(a) 在限定区域中沉积所述组合物,和 (b) 使所述组合物的一部分经受所述能量源的照射,其中在暴露于所述能量源时,所述粘结剂材料熔融或液化并且粘结或包封所述含氟聚合物颗粒以形成层。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中在限定区域中沉积所述组合物包括:

(i) 提供固体组合物,所述固体组合物包含所述含氟聚合物颗粒、粘结剂的颗粒和任选地其它成分;和

(ii) 沉积所述固体组合物。

3. 根据权利要求2所述的方法,所述方法还包括依次重复 (b) 使所述组合物的一部分经受所述能量源的照射和步骤 (ii) 沉积所述固体组合物以形成多个层并生成制品。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中使所述组合物的一部分经受所述能量源的照射包括:

(iii) 通过以下方法使粘结剂熔融或液化并且粘结含氟聚合物颗粒: (c): 将来自增材处理装置的能量源的能量引导至所述组合物的选定位置并在所述选定位置使所述粘结剂材料熔融或液化并且粘结含氟聚合物颗粒;或者 (d): 将所述组合物的选定位置引导至所述能量源并使所述粘结剂材料熔融或液化并且粘结含氟聚合物颗粒,或 (c) 和 (d) 的组合;和

(iv) (e) 引导所述能量源远离所述组合物,或 (f) 引导所述组合物远离所述能量源,以避免所述粘结剂材料粘结非选定位置中的含氟聚合物颗粒,或 (e) 和 (f) 的组合。

5. 根据权利要求1所述的方法,所述方法还包括施加热处理以移除粘结剂。

6. 根据权利要求5所述的方法,所述方法还包括施加第二热处理以烧结合含氟聚合物。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物为可含有至多1重量%全氟化共聚单体的四氟乙烯的均聚物。

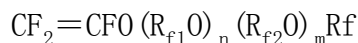
8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述含氟聚合物在372°C下使用5kg载荷具有小于0.1g/10分钟的熔体流动指数。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含氟聚合物为四氟乙烯和一种或多种共聚单体的共聚物,并且其中所述四氟乙烯的含量为70重量%至99重量%,其中不包括99重量%。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述含氟聚合物的熔点介于260°C和315°C之间。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述含氟聚合物在372°C和5kg载荷下的MFI是1g/10分钟至50g/10分钟。

12. 根据权利要求9所述的方法,其中所述共聚单体选自乙烯、六氟丙烯、偏二氟乙烯、以下通式的全氟醚:



其中 $\text{R}_{\text{f}1}$ 和 $\text{R}_{\text{f}2}$ 为2-6个碳原子的不同的直链或支链的全氟亚烷基基团, m 和 n 独立地为0-10,并且 Rf 为1-6个碳原子的全氟烷基基团。

13. 根据权利要求9所述的方法,其中所述含氟聚合物选自四氟乙烯、六氟丙烯和任选地全氟化乙烯基醚的共聚物;四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯的共聚物;四氟乙烯和全氟烷基乙烯基醚或全氟烷基烯丙基醚的共聚物;四氟乙烯、六氟丙烯和乙烯的共聚物;以及四氟乙烯和乙烯的共聚物,以及它们的组合。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘结剂材料为具有碳-碳键和碳-氢键并且在40°C和140°C之间熔融的有机材料。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述粘结剂材料为具有1 μm 至150 μm 的粒度(数均, D_{50})的固体颗粒。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物为颗粒的固体组合物。

17. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包含:

20重量%至95重量%的含氟聚合物颗粒;

5重量%至70重量%的所述粘结剂材料;

0重量%至50重量%的填料;

0重量%至15重量%的其它任选成分,其中所述组合物的总重量为100重量%。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述组合物包含:

70重量%至90重量%的含氟聚合物颗粒;和

5重量%至20重量%的所述粘结剂材料。

19. 一种用于通过在增材处理装置中的增材处理来生产制品的组合物,所述组合物包含含氟聚合物颗粒、任选地一种或多种填料和粘结剂材料;其中的含氟聚合物为基于所述含氟聚合物的总重量计可含有至多1重量%全氟化共聚单体的四氟乙烯的均聚物,或四氟乙烯的共聚物,其中所述四氟乙烯的含量为70重量%至99重量%,其中不包括99重量%;并且其中所述粘结剂材料包含具有碳-碳键和碳-氢键并且在40°C和140°C之间熔融的有机材料。

20. 根据权利要求19所述的组合物,其中所述含氟聚合物颗粒的粒度(数均, D_{50})是1 μm 至150 μm 。

21. 根据权利要求19所述的组合物,其中所述粘结剂材料为具有1 μm 至150 μm 的粒度(数均, D_{50})的固体颗粒材料,并且其中所述组合物为颗粒的固体组合物。

22. 根据权利要求19所述的组合物,所述组合物包含:

20重量%至95重量%的含氟聚合物颗粒;

5重量%至70重量%的粘结剂材料;

0重量%至50重量%的填料;

0重量%至15重量%的其它任选成分,其中所述组合物的总重量为100重量%。

23. 一种3D打印含氟聚合物,所述3D打印含氟聚合物是通过权利要求1所述的方法获得的。

含氟聚合物的增材处理

技术领域

[0001] 本公开涉及含氟聚合物的增材处理、通过增材处理获得的含氟聚合物制品、以及可用于增材处理的含氟聚合物组合物。

背景技术

[0002] 含氟聚合物因其化学惰性被广泛用作原材料,具体地,用于要求低摩擦性能和/或对化学反应性、热或两者兼有惰性的制品。

[0003] 含氟聚合物通常分为热塑性塑料和弹性体(有时也称为氟橡胶)。

[0004] 含氟热塑性塑料可通过传统的熔体成形方法如注塑和挤出来加工。含氟热塑性塑料通常为四氟乙烯(TFE)与一种或多种其它全氟化、部分氟化或非氟化共聚单体的共聚物。TFE和全氟烷基或烯丙基醚的共聚物在本领域中已知为PFA(全氟烷氧基聚合物)。TFE和六氟丙烯(HFP)的共聚物在有或没有其它全氟化共聚单体的情况下在本领域中已知为FEP(氟化乙烯丙烯)。TFE、HFP和偏二氟乙烯(VDF)的共聚物在本领域中已知为THV。其它类型的可熔融加工含氟聚合物基于偏二氟乙烯均聚物或共聚物,在本领域中已知为PVDF。TFE和乙烯的共聚物已知为ETFE。

[0005] 某些类型的热塑性塑料具有非常高的熔体粘度(低熔体流动指数(MFI)并且在本领域中已知为“不可熔融加工”)。不可熔融加工含氟聚合物包括TFE的均聚物或TFE与其它可共聚全氟化单体的共聚物,其中共聚单体的量限于小于1重量%。此类TFE均聚物和共聚物在本领域中已知为PTFE。PTFE具有如此高的熔体粘度,使其不能通过常规的熔体加工技术诸如挤出、注塑或吹塑来加工。相反,PTFE制品通常通过糊料挤出或通过烧结来生产,以生产块或坯料,然后将其成形为制品。例如通过刮削、车削、机械加工(即,其中移除材料以成形制品的减法方法)。

[0006] 在W02007/133912A2中描述了用于特殊热塑性含氟聚合物(PVDF和PCTF)的增材制造工艺,但未提供实施例。在CN103709737 A和CN 105711104 A中描述了提及PTFE的用途的3D打印方法。通过用红外或激光辐射聚合物粉末并在暴露于IR-或激光辐射的选定区域熔融粉末来加工材料。这些方法在3D打印领域中已知为激光熔融或激光烧结。在US 7,569,273 B2中描述了据报道适用于PVDF的不同方法。也未提供实施例。在US 7,569,273B2中描述的方法涉及通过喷嘴将流体添加到包含聚合物和粘合剂颗粒材料的固体组合物中。咬合材料在与流体接触时变得具有粘性,因此据报道通过将流体分配在选定区域上而生成制品。

[0007] 需要提供通过增材处理来处理含氟聚合物的替代方法,并且具体地,需要处理不可熔融加工类型的含氟聚合物。

发明内容

[0008] 一方面,提供了一种生产含氟聚合物制品的方法,该方法包括使包含含氟聚合物颗粒和粘结剂材料的组合物在含有至少一个能量源的增材处理装置中经受增材处理,并且

其中含氟聚合物为四氟乙烯 (TFE) 的均聚物或共聚物, 并且其中粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在组合物的已暴露于增材处理装置的能量源的一部分中形成层, 并且该方法还包括使组合物的一部分经受能量源的照射以形成层。

[0009] 另一方面, 提供了一种用于通过在增材处理装置中的增材处理来生产制品的组合物, 组合物包含含氟聚合物颗粒、任选地一种或多种填料和粘结剂材料; 其中含氟聚合物为四氟乙烯 (TFE) 的均聚物或共聚物, 并且其中粘结剂材料包含具有碳-碳键和碳-氢键并且在 40°C 和 140°C 之间熔融的有机材料。

[0010] 又一方面, 提供了可通过上述方法获得的 3D 打印含氟聚合物。

[0011] 又一方面, 提供了一种包含可通过上述方法获得的 3D 打印含氟聚合物的制品。

具体实施方式

[0012] 本申请人已观察到, 利用传统方法产生复杂设计的含氟聚合物制品是困难的。通过移除多余的含氟聚合物 (例如通过刮削或模切) 来成形制品会浪费昂贵的含氟聚合物材料。通过注塑生产的制品浪费较少, 但是模具的构造可能是昂贵且耗时的。因此, 通过传统方法识别优化制品设计的快速成型可能在经济上不切实际。

[0013] 因此, 需要提供用于生产含氟聚合物制品的替代生产方法。

[0014] 在详细解释本公开内容的任何实施方案前, 应当理解, 本公开内容的应用并不限于下面描述中给出的构造与部件布置方式的细节。而且, 应当理解, 本文使用的措辞和术语是用于说明目的的。与“由……组成”的使用相反, “包括”、“含有”、“包含”或“具有”及其变体的使用意指涵盖其后所列举的项目及其等同物, 以及另外的项目。“一个”或“一种”的使用意指涵盖“一个 (种) 或多个 (种)”。本文引述的任何数值范围都旨在包括从该范围的下限值到上限值的所有值。例如, 1% 至 50% 的浓度范围旨在为缩写且旨在明确公开介于 1% 和 50% 之间的值, 诸如例如 2%、40%、10%、30%、1.5%、3.9% 等。

[0015] 本文引用的所有参考文献均以引用方式并入, 除非另外说明。

[0016] 如果未指定年份的话, 本文所参考的 ASTM 或其它科学规范为那些在提交最早优先权申请时处于有效状态的。如果在最早提交优先权申请时, ASTM 或其它标准不再有效, 则会提及最新的有效版本。

[0017] 本申请人已发现含氟聚合物制品可通过增材处理来制备。含氟聚合物作为适用于增材处理的组合物提供, 然后可通过增材处理 (典型地在增材处理装置中) 加工成三维制品。可使用各种已知的增材处理技术, 并且还可使用各种已知的增材处理装置或 3D 打印机。此类可 3D 打印组合物含有含氟聚合物和能够通过材料暴露于能量源 (典型地为增材处理装置的能量源) 时熔融或液化而将含氟聚合物颗粒粘结到体积元件或层中的附加材料。如本文所用, “液化”是指该材料显著降低其粘度并变得可流动。据信熔融或液化的材料可嵌入或包封含氟聚合物颗粒和/或将它们粘结并因此将它们保持在选定的位置。因此此类一种或多种附加材料在本文中也称为“粘结剂材料”。

[0018] 可连续产生含氟聚合物层以形成三维物体。在增材处理装置中生成制品之后, 可通常通过可能包括降解或燃烧的热处理来移除附加材料。该步骤之后可进行其它加工步骤, 其可包括例如烧结制品。

[0019] 本文提供的方法的优点为不仅可以低成本生产含氟聚合物制品的原型, 而且可产

生可能不能通过常规含氟聚合物加工或仅以较高成本获得的复杂形状和设计的含氟聚合物制品。

[0020] 本文提供的方法也浪费较少,因为未反应的可3D打印组合物可在下一次3D打印运行中重新使用。

[0021] 增材处理

[0022] 增材处理,也已知为“3D打印”或“增材制造(AM)”,是指通过在限定区域中连续沉积或形成材料(通常通过生成连续材料层)来产生三维物体的工艺。该物体通常在计算机控制下由3D模型或其它电子数据源通过通常被称为3D打印机的附加打印设备来生产。术语“3D打印机”和“增材处理装置”在本文中可互换使用并且通常指可执行增材处理的装置。术语“3D打印”和“可3D打印的”同样使用并且意味着增材处理并且适用于增材处理。

[0023] 增材处理装置为通常通过沉积或产生体积元素(诸如层)来实现在限定区域中按顺序沉积或形成材料的装置。层上层构建连续层以产生三维物体。

[0024] 通常,增材处理装置是计算机控制的,并且基于要产生的物体的电子图像来产生期望的物体。3D打印机含有能量源,其可将能量应用于可3D打印组合物中的局部区域。所施加的能量可为例如热量或辐射或两者。能量源可包括光源、激光器、电子束发生器、热发生器和其它能够将能量聚焦到可3D打印组合物的限定区域的源。通常在计算机控制下,能量源可移动到可3D打印组合物表面上的限定区域。

[0025] 增材处理装置通常还含有平台,该平台可移动到可3D打印组合物中或移出可3D打印组合物以通常通过平台上要形成的层的距离。通常这也在计算机控制下完成的。该装置还可含有诸如刮水片或注射喷嘴的装置,通过该装置可将新的可打印材料施加到形成用于连续的层上层构建的层上。在被产生的物体在其产生期间很复杂或需要结构支承的情况下可使用支承结构,并且随后移除。

[0026] 增材处理技术是已知的。根据所使用的增材处理方法和装置,可由可3D打印液体组合物或可3D打印固体组合物产生物体。

[0027] 在本公开的一个实施方案中,由固体组合物产生层。可3D打印组合物通常以颗粒形式如粉末形式的或者在长丝沉积工艺的情况下以挤出物的形式例如挤出成长丝提供。含氟聚合物和粘结剂材料可作为颗粒存在,或者可用粘结剂材料涂覆含氟聚合物颗粒。含氟聚合物颗粒通过使用能量源(通常为热源)将粘结剂材料引入熔体(或使其液化)而选择性地熔合。根据粘结剂材料的熔融温度,可使用高热源或低热源。在选择性层烧结(SLS)或选择性层熔融(SLM)的情况下可使用激光,或者在电子束熔融(EBM)的情况下使用激光。如果较低的温度足以通过熔融或液化形成体积元件,则可使用加热丝和热打印头(也称为“热打印”)。通常应该避免含氟聚合物的分解或熔融,并且应该相应地选择能量源。工艺可包括一种或多种用于通过粘结剂材料诱导粉末颗粒之间熔合的热源、用于控制粉末熔合到每层的规定区域的方法、以及用于添加和平滑粉末层或移除粉末层的机构。熔合机制可包括但不限于例如通过封装基于粘附或提供物理屏障或它们的组合的机构。

[0028] 所公开的一些方法使用能量源将颗粒熔合成具有期望的三维形状的质量。聚焦能量源通过扫描粉末床表面上部件的3-D数字描述(例如CAD文件或扫描数据)生成的横截面选择性熔合粉末材料。在扫描每个横截面后,将粉末床降低(或根据3D打印机的设计升高)一层厚度,在顶部应用新的材料层,并且重复该过程直到部件完成。在选择性激光烧结

(SLS)或熔融(SLM)中,通常使用脉冲激光器,而在EBM中使用电子束。在3D热打印中,可使用加热丝或热打印头或其它热源。例如,可通过电或辐射或生成增加的温度的其它合适手段来生成热。在本公开的工艺中,粘结剂材料在暴露于能量源时熔融或液化,从而将含氟聚合物颗粒粘结(或“熔合”)到体积元件中。

[0029] 处理装置可在粉末床中预热大量粉末材料以略低于其熔点,以使得能量源更容易将选定区域的温度升高至熔点。如果使用激光来实现颗粒熔合,则上述方法在本文中被称为激光熔融,或者如果激光之外的另一热源引起颗粒熔合则被称为热打印。

[0030] 通过这些方法生产制品的增材制造方法通常可包括:

[0031] (i) 提供包含可3D打印含氟聚合物组合物的组合物,可3D打印含氟聚合物组合物包含含氟聚合物颗粒和粘结剂材料以及任选地其它成分;

[0032] (ii) 通过以下方法使粘结剂熔融或液化并且粘结含氟聚合物颗粒:(a) 将来自增材制造装置的能量源的能量引导至可3D打印组合物的选定位置并在选定位置使粘结剂材料熔融或液化并且粘结含氟聚合物颗粒;或者(b):将可3D打印组合物的选定位置引导至能量源并使粘结剂材料熔融或液化并且粘结含氟聚合物颗粒,或(a)和(b)的组合;

[0033] (iii) 引导(c)能量源远离可3D打印组合物,或反之亦然(d)引导可3D打印组合物远离能量源,或两者,以避免粘结剂材料粘结非选定位置中的含氟聚合物颗粒,或(c)和(d)的组合;

[0034] (iv) 重复步骤(ii)和(iii),并且如果必要也重复步骤(i),以形成多个层并生成制品。如果需要,可添加新的可3D打印组合物,或者在步骤(ii)和/或(iii)之后可移除未反应的材料。

[0035] 热源可如上所述来选择并且被选择为与可3D打印组合物的成分相容。

[0036] 用于这些方法的可3D打印组合物通常包含含氟聚合物颗粒和粘结剂材料颗粒的固体组合物或用粘结剂材料涂覆的含氟聚合物颗粒的组合物,或它们的组合,优选固体组合物。优选地,该组合物为散粉或散颗粒组合物。该组合物还可含有如本文所述的其它成分,优选固体成分。如本文所述可使用含氟聚合物、粘结剂材料和其它成分。

[0037] 定向能量沉积(DED)工艺沉积熔融的或包含熔融粘结剂材料的材料,或者通过一个或多个沉积设备(例如溢流喷嘴)转化为可流动或可挤出材料。这些方法使用一个或多个能量源通过沉积装置处理来处理可3D打印组合物。通过在其沉积时熔融材料而不是通过熔融预先铺放在粉末床中的材料,DED工艺使得能够产生部件。作为聚焦热源,可使用激光或电子束;或通过挤出例如挤出装置或挤出装置的部件生成的热对于该目的可能就足够了。挤出装置或其部件可被加热并且组合物可在进入挤出装置之前被预热。在挤出成层的沉积系统(例如熔合丝制造系统和其它熔融挤出增材制造工艺)中,通过挤出头挤出可3D打印组合物来逐层生产制品。根据代表制品的构建数据,例如CAD文件,在计算机控制下进行挤出头相对于其上挤出有基材的基材的移动。该组合物可通过由挤出头承载的喷嘴挤出并且在x-y平面上作为一系列路沉积在基材上。路可为连续珠粒的形式或者为一系列液滴的形式(例如,如在美国专利申请2013/0081599中所述)。当温度下降时,挤出组合物随着其固化而熔融成先前沉积的组合物。这可提供三维制品的第一层的至少一部分。通过改变挤出头相对于第一层的位置,可重复构建附加的行。该3D打印方法在术语“熔合沉积建模”或“FDM”中也是已知的。本文提供的组合物也可用于FDM,在这种情况下,它们被配制成使得它们可被

挤出,例如作为可挤出固体组合物或作为可挤出糊剂。粘结剂材料通常在挤出过程期间熔融并且组合物沉积在熔融粘结剂材料可固化的选定位置上并因此粘结含氟聚合物颗粒。

[0038] 通过这些沉积方法生产制品的增材制造方法通常可包括:

[0039] (i) 提供包含可3D打印含氟聚合物组合物的可挤出组合物,可3D打印含氟聚合物组合物包含含氟聚合物颗粒和粘结剂材料以及任选地其它成分;

[0040] (ii) 将组合物挤出至选定位置,其中粘结剂材料已被装置的能量源熔融或液化,以粘结含氟聚合物颗粒,

[0041] (iii) 重复步骤(ii),并且如果必要也重复步骤(i),以形成多个层并生成制品。

[0042] 热源可如上所述来选择并且可适用于存在于可3D打印组合物中的粘合剂材料和其它成分。通常,热源为挤出机或挤出机的部件,或者例如挤出头的喷嘴。挤出机或其至少一些部件可被加热。该组合物优选通过加热的挤出机头的挤出喷嘴挤出。

[0043] 用于这些工艺的可3D打印组合物通常包含可挤出的可3D打印组合物,例如糊剂或固体挤出物如长丝或粒料。然后可在3D打印机中加热并再次挤出长丝或粒料。

[0044] 可挤出组合物可包含含氟聚合物颗粒和粘结剂材料颗粒,或者包含用粘结剂材料涂覆的含氟聚合物颗粒,或者它们的组合。该组合物还可含有如本文所述的其它成分,优选固体成分。如本文所述可使用含氟聚合物、粘结剂材料和其它成分。

[0045] 根据制品设计的复杂性,支承结构可附接到升降机平台以防止由于重力而发生挠曲或分层,并且将横截面保持就位,以便抵抗来自任何机械散布装置的侧向压力。

[0046] 本文提供的方法可在各自己知的且可商购获得的增材打印设备中执行。典型的已知方法和它们的3D打印机已在例如B.Wendel等人在(Macromol.Matter.Eng.2008,293,799-809)的“聚合物的增材处理”中描述。可商购获得的3D打印机的示例包括但不限于来自丹麦哥本哈根BLUEPRINTER (BLUEPRINTER,Copenhagen,Denmark)的3D打印机,用于用热敏头进行粉末床打印。用于长丝挤出(FDM)的打印机例如可从加利福尼亚州91355瓦伦西亚的Stratasys Direct公司(Stratasys Direct Inc.,Valencia,CA 91355)获得,例如型号Makerbot Replicator 2。

[0047] 含氟聚合物

[0048] 用于本公开的含氟聚合物含有衍生自氟化或全氟化烯烃单体,优选全氟化烯烃单体,更优选排它地全氟化烯烃单体的重复单元。

[0049] 用于本文提供的增材处理方法的合适的含氟聚合物为热塑性含氟聚合物(含氟热塑性塑料),包括不可熔融加工含氟聚合物。含氟聚合物可通过例如US 2,434,058、US 2,965,595和EP 003 063A2、EP 0 969 027中所述的水乳液聚合方便地制备。或者,含氟聚合物可通过溶剂聚合包括有机溶剂和无机溶剂如液态CO₂,或通过悬浮聚合来制备。悬浮聚合可在不使用乳化剂的情况下在含水介质中执行。

[0050] 含氟热塑性塑料

[0051] 合适的含氟热塑性塑料包括TFE和一种或多种全氟化、部分氟化或非氟化共聚单体的共聚物。共聚单体含量通常大于1重量%,优选大于2重量%,并且可为至多30重量%。(如上文和下文所使用的重量百分比基于聚合物的总重量计-除非另有说明)。示例包括:FEP (TFE、HFP和其它任选量的全氟乙烯基醚的共聚物);THV (TFE、VDF和HFP的共聚物)、PFA (TFE和全氟烷基乙烯基醚的共聚物)以及TFE和乙烯(ETFE)的共聚物。热塑性含氟聚合物可

如例如在德国魏恩海姆的威利VCH Velac化学出版社的乌尔曼的工业化学百科全书第7版, 2013年(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th edition, 2013, Wiley-VCH Verlag Chemie, Weinheim, Germany.)中的“含氟聚合物, 有机”中所述制备或获得。

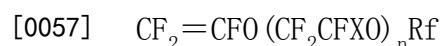
[0052] 优选的含氟热塑性塑料包括具有介于260℃和315℃之间熔点的含氟聚合物。其它优选的含氟热塑性塑料包括在372℃和5kg载荷(MFI372/5)下的熔体流动指数(MFI)是1g/10分钟至50g/10分钟, 或者大于0.1g/10分钟至50g/10分钟的那些。

[0053] 在一个实施方案中, 含氟热塑性塑料为PFA。PFA为TFE和至少一种全氟烷基乙烯基醚(PAVE)、全氟烷基烯丙基醚(PAAE)及其组合的共聚物, 并且可含有或不含有附加的全氟化的共聚单体。典型的共聚物量为1.7重量%至10重量%。优选地, PFA的熔点介于150℃和315℃之间, 例如介于180℃至280℃之间或介于200℃和300℃之间。

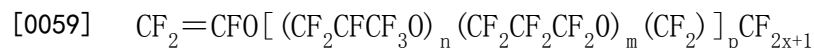
[0054] 全氟乙烯基醚(PAVE)和烯丙基醚(PAAE)可在其全氟烷基链中具有氧原子(此类链也可被称为全氟烷基醚或全氟烷氧基链)。PAVE的典型示例包括但不限于全氟甲基乙烯基醚(PMVE)、全氟丙基乙烯基醚(PPVE)和烷氧基乙烯基醚, 包括下列通式的那些:



[0056] 其中 R_{f1} 和 R_{f2} 为2-6个碳原子的不同的直链或支链的全氟亚烷基基团, m 和 n 独立地为0-10, Rf 为1-6个碳原子的全氟烷基基团。另一类全氟(烷基乙烯基)醚包括下式所示的组成:

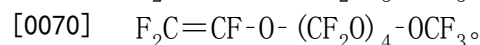
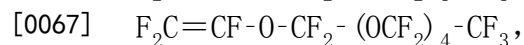
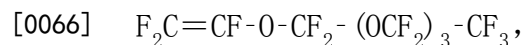
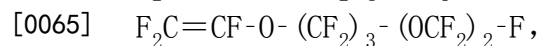
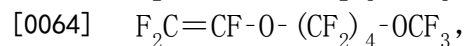
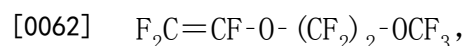


[0058] 其中 X 为 F 或 CF_3 , n 为0-5, 并且 Rf 为1-6个碳原子的全氟烷基基团。另一类全氟(烷基乙烯基)醚包括那些其中 n 为0或1且 Rf 含有1-3个碳原子的醚。另外的全氟(烷基乙烯基)醚单体包括下式的化合物:

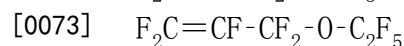
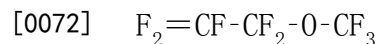


[0060] 其中 m 和 n 独立地为1-10, p 表示0-3, 并且 x 表示1-5。其它示例包括式 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{OR})$ 的那些, 其中 R 为例如EP 1 148 072中所述的任选含有一个或多个链状氧原子的 C_2 - C_6 直链或支链或环状全氟烷基基团。也可使用烯丙基类似物, 即具有 $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2-\text{O}-)$ 单元而不是乙烯基单元 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-$ 的聚合物。

[0061] 全氟乙烯基醚的具体示例包括:



[0071] 合适的全氟化烯丙基醚共聚单体的具体示例包括:



[0074] $F_2C=CF-CF_2-O-C_3F_7$

[0075] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)-F$,

[0076] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)_2-F$,

[0077] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)_3-F$,

[0078] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-O-(CF_2)_4-F$,

[0079] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_2-OCF_3$,

[0080] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_3-OCF_3$,

[0081] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_4-OCF_3$,

[0082] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2)_3-(OCF_2)_2-F$,

[0083] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-(OCF_2)_3-CF_3$,

[0084] $F_2C=CF-CF_2-O-CF_2-(OCF_2)_4-CF_3$,

[0085] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2O)_2-OCF_3$,

[0086] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2O)_3-OCF_3$,

[0087] $F_2C=CF-CF_2-O-(CF_2O)_4-OCF_3$ 。

[0088] 全氟化烷基烯丙基醚(PAAE)的具体示例包括根据以下通式的不饱和醚:

[0089] $CF_2=CF-CF_2-OR^f$

[0090] 其中 R^f 表示直链或支链、环状或无环全氟化烷基残基。 R^f 可含有至多10个碳原子,例如1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个碳原子。优选 R^f 含有至多8个,更优选至多6个碳原子,最优选3或4个碳原子。 R^f 可为直链的、支链的并且可含有或不含有环状单元。 R^f 的具体示例包括全氟甲基(CF_3)、全氟乙基(C_2F_5)、全氟丙基(C_3F_7)和全氟丁基(C_4F_9),优选 C_2F_5 、 C_3F_7 或 C_4F_9 。在一个具体的实施方案中, R^f 是直链的并且选自 C_3F_7 或 C_4F_9 。

[0091] 也可使用全氟(烷基乙烯基)醚和全氟(烷氧基乙烯基)醚的混合物,以及上述乙烯基和烯丙基醚的混合物。

[0092] 如上所述的全氟化烷基烯丙基醚和烷基乙烯基醚可商购获得,例如从俄罗斯圣彼得堡的Anles有限公司(Anles Ltd.St.Peterburg,Russia)获得,或者可根据美国专利4,349,650(Krespan)或国际专利申请WO 01/46107(Worm等人)或现代含氟聚合物,J.Scheirs,Wiley 1997和其中引用的参考文献或通过本领域技术人员已知的其修改中描述的方法来制备。

[0093] 在一个实施方案中,含氟聚合物为FEP聚合物并且包含衍生自TFE、HFP和一种或多种任选的氟化共聚单体优选选自PAVE和PAAE的重复单元。优选地,FEP具有大于150°C的熔点。

[0094] 在一个实施方案中,含氟聚合物为THV聚合物并且包含衍生自TFE、HFP和VDF以及一种或多种任选的氟化共聚单体优选选自PAVE和PAAE的重复单元。优选地,THV具有大于150°C的熔点。

[0095] 在一个实施方案中,含氟聚合物为HTE聚合物并且包含TFE、HFP、乙烯以及一种或多种任选的氟化单体优选选自PAVE和PAAE的重复单元。

[0096] 在一个实施方案中,含氟聚合物为ETFE聚合物并且包含衍生自TFE和乙烯以及一种或多种任选的共聚单体的重复单元。

[0097] 优选地,含氟聚合物的熔点介于150°C和315°C之间,例如介于180°C至280°C之间,

或介于200℃和300℃之间。

[0098] 如果含氟热塑性塑料含有支链共聚单体如HFP,含氟热塑性塑料可为直链的或支链的。该聚合物还可含有更长的支链,例如可通过在例如W02008/140914A1中所述的聚合中使用支链改性剂来产生。

[0099] 不可熔融加工含氟聚合物

[0100] 不可熔融加工含氟聚合物包括PTFE。PTFE为四氟乙烯(TFE)均聚物,并且可含有至多1重量%的全氟化共聚单体。共聚单体包括全氟化 α -烯烃,如六氟丙烯(HFP)、三氟氯乙烯(CTFE)、(PAVE)和烯丙基醚(PAAE)。

[0101] 通常,适用于本公开的PTFE具有在327+/-10℃的范围内的熔点(在第一次熔融后)。PTFE具有至少317℃,优选至少319℃,更优选至少321℃的熔点。适用于本公开的PTFE包括高分子量PTFE,例如在372℃下使用小于0.1g/10分钟的5kg载荷(MFI 372/5)的小于0.1g/10分钟的熔体流动指数(MFI)的那些。

[0102] 不可熔融加工PTFE往往具有如根据ASTM4895所测量的介于2.13g/cm³和2.23g/cm³之间的标准比重(SSG)。SSG为PTFE的分子量的量度。SSG越高,分子量越低。在一个实施方案中,本公开中使用超高分子量PTFE,其表示具有小于2.17g/cm³的SSG例如介于2.14g/cm³和2.16g/cm³之间的SSG的PTFE聚合物。例如在W02011/139807中描述了此类PTFE聚合物及其制备。

[0103] PTFE例如通过如US 2,434,058、US 2,965,595和EP 003 063 A2,EP 0 969 027中所述的水乳液聚合方便地制备。在一个实施方案中,PTFE通过悬浮聚合获得。

[0104] 合适的PTFE包括但不限于核壳聚合物。例如在欧洲专利EP 1 533 325 B1和其中引用的参考文献中描述了核壳PTFE和它们的制备。

[0105] 在一个实施方案中,PTFE聚合物含有全氟烷基乙烯基醚或全氟烷基烯丙基醚作为共聚单体,其可在烷基链中任选地具有一个或多个氧原子,如例如W02012/012289A1所述。

[0106] 含氟聚合物通常通过水乳液聚合制备并作为水分散体获得。聚合通常用氟化乳化剂执行。典型的乳化剂包括那些对应于以下式的乳化剂

[0107] Q-Rf-Z-M

[0108] 其中Q表示氢、Cl或F,其中Q可存在于末端位置或不存在,Rf表示具有4至15个碳原子的直链或环状或支链全氟或部分氟化的亚烷基,Z表示酸阴离子,如COO⁻或SO₃⁻,并且M表示包含碱金属阴离子或铵离子的阳离子。示例氟化乳化剂包括EP 1 059 342、EP 712 882、EP 752 432、EP 86 397、US 6,025,307、US 6,103,843、US 6,126,849、US 5,229,480、US 5,763,552;US 5,688,884、US 5,700,859、US 5,895,799、W000/22002 and和W000/71590中描述的那些。氟化乳化剂可在加工程序中移除,例如如W003/051988中所述。氟化乳化剂降低的PTFE分散体倾向于过早凝固并且必须被稳定化。优选地,PTFE分散体例如用非离子或阴离子,优选非芳族乳化剂或通过改变其聚合物结构或二者来稳定化,例如如EP 1 533 325 B1、EP 2 902 424 A1、EP 1 529 785 A1、W02011/014715 A2、US2004/0171736、W003/059992中所述。另外其它含氟聚合物分散体可以该方式稳定。

[0109] 各种等级的含氟聚合物和PTFE分散体也是可商购获得的,例如来自德国Burgkirchen的Dyneon GmbH公司(Dyneon GmbH,Burgkirchen Germany)以及其它含氟聚合物生产商。

[0110] 在一个实施方案中,含氟聚合物为全氟聚合物,例如可在全氟烷基链(PAVE)中含有任选的氧原子的TFE和全氟乙烯基醚的共聚物以及TFE、HFP和一种或多种PAVE的聚合物。

[0111] 在一个实施方案中,使用两种或更多种含氟聚合物的共混物。共混物可为如上所述的含氟聚合物的共混物,但是例如具有不同的熔点和/或MFI。使用高熔点与低熔点含氟聚合物的组合可有助于通过促进烧结过程来制备更致密的制品。较低熔点的聚合物通常以比较高熔点的含氟聚合物低的量使用。较低熔点的含氟聚合物可被认为是填料并且可按照填料所示的量使用。

[0112] 通常,选择共聚单体的量以得到熔点高于150℃或甚至高于200℃的聚合物。

[0113] 可3D打印组合物中使用的含氟聚合物优选为固体并且为颗粒形式。典型的粒度包括约1μm至150μm(数均, D_{50})的颗粒。固体颗粒的粒度可通过显微镜和粒子计数软件来确定。此类粒度的组合物可通过含氟聚合物的悬浮聚合,或通过研磨粒料或坯料,或通过乳液聚合获得的含氟聚合物颗粒的聚集来获得。

[0114] 在一个实施方案中,可3D打印组合物呈挤出物形式,例如长丝。此类组合物适用于长丝沉积方法。挤出物可通过将含氟聚合物和粘结剂以及其它成分的组合物挤出成长丝而获得。

[0115] 粘结剂材料

[0116] 可3D打印含氟聚合物组合物含有一种或多种在暴露于增材处理装置的能量源时熔融或液化的粘结剂。

[0117] 在一个实施方案中,含氟聚合物通常以颗粒形式或作为粉末的固体组合物提供,或作为包含粘结剂材料和其它任选添加剂的挤出长丝提供。合适的粘结剂材料包括具有高于室温优选高于40℃(但低于含氟聚合物的降解温度或熔融温度)的熔点的有机材料,优选聚合物。然而,也可使用严格科学意义上不会熔融但软化或变得较不粘稠的聚合物。通常,可燃性粘结剂具有在约40℃至约140℃的温度内的熔点或熔点范围。有机材料为具有碳-碳键和碳-氢键的材料,并且材料可任选地被氟化,即一个或多个氢可被氟原子取代。合适的材料包括烃或烃混合物和长链烃酯,烃醇及其组合,并包括它们的氟化衍生物。合适的材料的示例包括蜡、糖、糊精、具有如上所述的熔点的热塑性塑料、聚合或交联的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、以及它们的组合。蜡可为天然蜡或合成蜡。蜡为含有长烷基链的有机化合物,例如长链烃、羧酸和长链醇的酯以及长链脂肪酸和醇的酯、甾醇、以及它们的混合物和组合。蜡还包括长链烃的混合物。本文使用的术语“长链”是指最少12个碳原子。

[0118] 天然蜡包括蜂蜡。蜂蜡的主要成分为棕榈酸十四烷酯,其为三十烷醇和棕榈酸的酯。鲸蜡在抹香鲸的头油中大量发生。其主要成分之一为棕榈酸十六酯。羊毛脂是由羊毛获得的、由甾醇的酯组成的蜡。巴西棕榈蜡为含有蜡酸蜂花酯的硬蜡。

[0119] 合成蜡包括石蜡。这些为烃、烷烃的混合物,通常为同源系列的链长。它们可包括饱和的正烷烃和异烷烃、亚萘基和烷基和亚萘基取代的芳族化合物。也可使用氟化蜡,在这种情况下,一些氢原子被氟原子取代。

[0120] 其它合适的蜡可通过裂化聚乙烯或丙烯(“聚乙烯蜡”或“聚丙烯蜡”)获得。产物具有式 $(CH_2)_nH_2$,其中n在约50和100之间变化。

[0121] 合适的蜡的其它示例包括但不限于小烛树蜡、氧化费托蜡、微晶蜡、羊毛脂、杨梅蜡、棕榈仁蜡、羊脂油蜡、石油衍生蜡、褐煤蜡衍生物、氧化聚乙烯蜡和它们的组合。

[0122] 合适的糖包括例如但不限于乳糖、海藻糖、葡萄糖、蔗糖、左旋糖、右旋糖、以及它们的组合。

[0123] 合适的糊精包括例如但不限于 γ -环糊精、 α -环糊精、 β -环糊精、葡糖基- α -环糊精、麦芽糖基- α -环糊精、葡糖基- β -环糊精、麦芽糖基- β -环糊精、2-羟基- β -环糊精、2-羟丙基- β -环糊精、2-羟丙基- γ -环糊精、羟乙基- β -环糊精、甲基- β -环糊精、磺基丁基醚- α -环糊精、磺基丁基醚- β -环糊精和磺基丁基醚- γ -环糊精、以及它们的组合。

[0124] 合适的热塑性塑料包括例如但不限于具有不大于180℃, 优选不大于140℃或不大于100℃的熔点的热塑性塑料。示例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乳酸(PLA)、聚氯乙烯(PVC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯(PP)、双酚A聚碳酸酯(BPA-PC)、聚砜(PSF)、聚醚酰亚胺(PEI)、以及它们的组合。

[0125] 合适的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯例如交联或聚合的丙烯酸酯, 包括聚氨酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、丙烯酸酯化(甲基)丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、丙烯酸酯化聚烯烃、以及它们的组合、或它们的甲基丙烯酸酯类似物。

[0126] 合适的粘结剂的其它示例包括但不限于: 包含聚合物和选自以下的聚合材料的粘结剂: 明胶、纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素、乙酸纤维素、羟丁基甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟乙基甲基纤维素、糖、果糖、糖原、胶原、淀粉、部分氟化的热塑性含氟聚合物、以及它们的组合。

[0127] 优选地, 这些材料具有低分子量, 使得它们在升高的温度下例如在低于和包括200℃的温度下容易降解, 并且可容易地移除。

[0128] 粘结剂材料可例如作为颗粒存在或者可例如作为涂层存在于含氟聚合物颗粒上。粘结剂颗粒的粒度包括例如1 μ m至150 μ m, 优选约5微米至约50微米, 并且最优选约10微米至约30微米。在一个实施方案中, 这些粒度为平均粒度(数均, D_{50} 或中值)。这样的粒度可通过使用粒子分析软件的显微镜或通过显微镜从样品取得的照片来确定)。通常, 粘结剂颗粒的平均粒度优选大于含氟聚合物颗粒的平均粒度, 例如比含氟聚合物颗粒的平均粒度大介于2和100之间, 优选2和10之间的因数。

[0129] 可主要由两个因素确定最佳量的粘结剂材料: 首先, 粘结剂材料的量应该足够高, 使得其允许形成所需尺寸的层, 即它必须以有效量存在。其次, 就含氟聚合物含量而言, 该量应该最小化, 以使在加工过程期间制品的收缩最小化, 从而使在粘结剂材料的移除步骤期间产生的成品中的空隙最小化。因为使用固体组合物, 所以可使用比可3D打印液体组合物中更高的含氟聚合物浓度, 例如含氟聚合物含量至多90重量%或甚至至多95重量%(基于组合物的重量计)。基于总组合物的重量计, 粘结剂材料的典型量包括但不限于约5%至约20%, 约8%至约18%, 例如约10%至约15%的量。

[0130] 其它任选添加剂包括填料、颜料、UV增强剂和氧化催化剂。如果与所使用的3D打印机和热加工处理相容, 可3D打印组合物还可包含填料、颜料或染料。填料可包括但不限于碳化硅、氮化硼、硫化钼、氧化铝、碳颗粒诸如石墨或碳黑、碳纤维、碳纳米管。填料含量可针对所使用的体系来优化, 并且根据所用的含氟聚合物和粘结剂材料基于组合物的总重量计, 可通常介于0.01重量%至10重量%之间或至多30重量%, 或甚至至多50重量%。填料应为颗粒形式并且具有足够小的粒度以允许可3D打印组合物中的均匀分散。为了与可3D打印组合物相容, 填料颗粒的粒度有利地小于500 μ m, 优选小于50 μ m或甚至小于5 μ m。

[0131] 颜料在热加工程序中施加的温度下必须是热稳定的,即至少是不可熔融加工含氟聚合物的熔融温度。

[0132] 增加来自能量源的辐射能吸收的成分也可包含在可3D打印组合物中。例如,通过增加来自能量源的施加能量的比例,得到更有效的加热。一些材料不吸收从能量源发出的激光波长,也不吸收一小部分从能量源发出的激光波长,并且在此类情况下,这些材料是有益的。示例包括石墨或碳黑。

[0133] 氧化催化剂也可包含在可3D打印组合物中以在热加工程序中加速粘结剂的燃烧。这可能有助于产生更光滑的表面并避免形成表面缺陷。据信,当在烧结步骤中表面颗粒熔融时粘结剂材料的燃烧没有完成时,截留的燃烧气体可能导致在烧结制品的表面上形成微气泡或微裂纹。氧化催化剂可加速燃烧,使得燃烧气体在表面上的含氟聚合物颗粒熔融之前蒸发。氧化催化剂例如描述于美国专利号4,120,608中并且包括氧化铈或其它金属氧化物。

[0134] 在一个实施方案中,可3D打印组合物包含:

[0135] 20重量%至95重量%、或70重量%至90重量%的含氟聚合物颗粒,优选地尺寸介于1 μ m和150 μ m之间的含氟聚合物颗粒;

[0136] 5重量%至70重量%、或5重量%至20重量%的粘结剂材料,优选在40℃和180℃之间,优选在50℃和100℃之间的温度下熔融或液化的粘结剂材料,优选具有2 μ m至300 μ m、或1 μ m至150 μ m的粒度的颗粒形式,

[0137] 0重量%至50重量%的填料,

[0138] 0重量%至15重量%的其它任选成分,其中组合物的总重量为100%。

[0139] 通过熔融或液化粘结剂材料来增材处理。

[0140] 为了制备含氟聚合物制品,将可3D打印组合物在增材处理装置中经受增材处理。可3D打印组合物可针对不同类型的3D打印机和3D打印方法来优化。

[0141] 将颗粒或长丝组合物的固体组合物输入提供适当热源的增材处理机构(3D打印机)中,例如3D热敏打印机(具有热源,如热敏打印头)或选择性激光烧结或如上所述的用于选择性激光熔融的激光器作为热源的热熔融型打印机或者在使用FDM打印机的情况下的挤出装置来产生三维物体。也可将所得到的物体(也称为“生坯”)从未反应的粉末或长丝中移除并经受热处理以移除粘结剂材料。方便地,这通过热处理执行以降解和/或蒸发粘结剂材料。选择温度使得含氟聚合物制品不熔融或被破坏。处理含氟聚合物制品将保持其形状。可控制加热和随后的冷却方式以避免物体的弯曲或物体中裂纹的形成。

[0142] 然后可在更高的温度下使所得到的物体经受另一热处理以允许含氟聚合物的烧结。在烧结期间,含氟聚合物颗粒熔合。选择温度使得含氟聚合物制品不熔融或被破坏。在不可熔融加工含氟聚合物的情况下,温度实际上可能高于含氟聚合物的熔融温度,但由于含氟聚合物的高熔体粘度,这不会改变制品的整体形状。烧结温度可选择为高于含氟聚合物熔点约20℃。对于其它类型的含氟聚合物,可不执行烧结步骤,并且用于降解和/或移除粘结剂的温度可选择为低于聚合物的熔点,例如低于熔点至少1℃的温度点或低于含氟聚合物的熔点至少10℃。

[0143] 典型的热处理方案可包括第一加热循环以降解粘结剂材料,接着为另一加热循环,其中另一加热循环的温度高于第一加热循环的温度。在第一加热循环期间,由于粘结剂

材料的残留物,制品可能变黑,而由于残留粘结剂材料的移除,制品在第二加热循环后可能变白。另一热处理可包括烧结,例如在含氟聚合物的熔点或以上的温度下的热处理,通常在包括高于熔点至多20℃的温度下的热处理。选择的加热方案将取决于可3D打印组合物中使用的粘结剂材料和含氟聚合物的类型以及待制备制品的类型。

[0144] 与生坯相比,最后的制品可能会有所收缩。通过做控制运行,在编程增材处理机时可考虑收缩。通过使含氟聚合物的含量最大化可使收缩最小化。

[0145] 制品

[0146] 不同形状、设计和功能的制品是可通过本文所述的增材处理方法获得的。此类成形制品包括但不限于轴承,例如摩擦轴承或活塞轴承、垫圈、轴密封件、环形唇密封件、垫圈密封件、O形环、凹槽密封件、阀和阀座、连接件、盖子、管子、和容器。通过所述工艺获得的制品可为其它制品的组分。具体地,小尺寸的制品可通过本文所述的方法方便地生产。在一个实施方案中,可生产具有约0.1mm至约200mm的最长轴或直径的含氟聚合物制品。

[0147] 可生产大尺寸和小尺寸的含氟聚合物制品。增材处理装置的尺寸可能会限制可生产的制品的尺寸。小尺寸的制品也可通过本文所述的方法方便地生产。包含3D打印含氟聚合物的制品可制备成具有小于1.0cm或甚至小于0.7mm的最长轴(该情况可为直径)。在一个实施方案中,可生产具有约0.01mm至约1.0mm,或0.7cm至1.5cm的最长轴或直径的小含氟聚合物制品。在另一个实施方案中,可生产制品,例如具有至少1.1mm的最小轴或直径的制品。

[0148] 含氟聚合物可被3D打印成具有至少一个元素或限定的几何形状的一部分的制品。限定的几何形状包括但不限于圆形、半圆形、椭圆形、半球形、正方形、长方形、立方体、多边形(包括但不限于三角形、六边形、五边形和八边形)和多面体。形状可为三维的并且包括棱锥、立方体、立方、圆柱体、半圆柱体、球体、半球体)。这些形状还包括由不同形状组成的形状,如菱形(两个三角形的组合)。例如,蜂窝结构含有几个六边形作为几何元素。在一个实施方案中,几何形状具有至少0.5毫米,或至少1毫米或至少2毫米或至少1厘米的轴线或直径。在一个实施方案中,几何形状具有小于50cm或小于15cm或甚至小于并包括1.5cm或甚至小于并包括1.1mm的轴线或直径。在一个实施方案中,制品具有小于0.5cm,优选小于0.01cm,例如1 μ m至多1cm,优选至多0.5cm或至多0.01cm的厚度的壁。

[0149] 在本公开的一个实施方案中,生产含有作为“生坯”的3D打印含氟聚合物的含氟聚合物制品。在此类实施方案中,制品包含10重量%至50重量%的粘结剂材料。

[0150] 在本公开的另一个实施方案中,生产含有作为“生坯”的成形的含氟聚合物的含氟聚合物制品。在此类实施方案中,制品包含1重量%至25重量%的粘结剂材料的燃烧反应的反应产物。

[0151] 可获得不同形状、设计和功能的氟聚合物制品。还可获得包含不同设计和功能的含氟聚合物制品的制品。制品和含氟聚合物制品的示例可包括但不限于轴承,例如摩擦轴承或活塞轴承、垫圈、轴密封件、环唇密封件、垫圈密封件、O形环、凹槽密封件、阀和阀座、连接件、盖子、和容器。该制品可为医疗植入物、化学反应器、螺钉、齿轮、接头、螺栓、泵、电极、热交换器、混合器、涡轮机、电力变压器、电绝缘体、挤出机,或者制品可为包括上述制品的其它制品的部件。这些制品可用于需要耐酸、碱、燃料、碳氢化合物的应用;需要不粘特性的应用中,需要耐热性的应用中以及与上述要求相结合的应用中。

[0152] 优选地,制品或其组件含有3D打印含氟聚合物,其中含氟聚合物已3D打印成含有

一个或多个通道、包括通孔和/或半孔的穿孔、蜂窝结构、基本中空结构、以及它们的组合的结构。此类结构可为平坦的、弯曲的或球形的。

[0153] 具体实施方案列表

[0154] 提供了下面的示例性实施方案列表以进一步说明本公开但并非旨在将本公开限于所列的具体实施方案。

[0155] 列表1

[0156] 1. 生产含氟聚合物制品的方法, 包括使包含含氟聚合物颗粒的组合物在含有至少一个能量源的增材处理装置中经受增材处理。

[0157] 2. 根据实施方案1所述的方法, 其中组合物包含至少一种粘结剂材料, 该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在组合物的已暴露于增材处理装置的能量源的一部分中形成层, 并且该方法包括使部分的组合物经受能量源的照射以形成层。

[0158] 3. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中该组合物包含至少一种粘结剂材料, 通过使组合物在暴露于增材处理装置的能量源时熔融, 该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在组合物的已暴露于能量源的一部分中形成层, 并且其中所述方法包括使所述组合物的一部分经受能量源的照射以形成层。

[0159] 4. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中该组合物包含至少一种粘结剂材料, 通过使组合物在暴露于增材处理装置的能量源时熔融, 该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在组合物的已暴露于叠加增材处理装置的能量源的一部分中形成层, 并且其中所述方法包括使所述组合物的一部分经受能量源的照射以形成层, 并且其中所述装置的能量源为热源。

[0160] 5. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中该组合物包含至少一种能够粘结含氟聚合物颗粒的粘结剂材料, 以在该组合物的已暴露于增材处理装置的能量源的一部分中形成层, 并且其中粘结剂材料通过在组合物暴露于增材处理装置的能量源时熔融而形成层, 并且其中增材处理装置为选自选择性激光烧结打印机、选择性激光熔融打印机、3D热敏打印机、电子束熔融打印机的3D打印机。

[0161] 6. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中该组合物包含至少一种粘结剂材料, 通过使组合物在暴露于增材处理装置的能量源时熔融, 该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在组合物的已暴露于叠加增材处理装置的能量源的一部分中形成层, 并且其中所述方法包括使所述组合物的一部分经受能量源的照射以形成层, 并且其中所述装置的能量源为热源, 并且其中粘结剂材料具有至少40℃的熔点。

[0162] 7. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中该组合物包含至少一种粘结剂材料, 通过使组合物在暴露于增材处理装置的能量源时熔融, 该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在组合物的已暴露于叠加增材处理装置的能量源的一部分中形成层, 并且其中所述方法包括使所述组合物的一部分经受能量源的照射以形成层, 并且其中所述装置的能量源为热源, 并且其中粘结剂材料为蜡。

[0163] 8. 根据前述实施方案中任一项所述的方法, 其中该组合物包含至少一种粘结剂材料, 通过使组合物在暴露于增材处理装置的能量源时熔融, 该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在该组合物的已暴露于叠加增材处理装置的能量源的一部分中形成层, 并且其中所述方法包括使所述组合物的一部分经受能量源的照射以形成层, 并且其中所述装置的

能量源为热源,并且其中组合物为颗粒的固体组合物。

[0164] 9.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中该组合物包含至少一种粘结剂材料,通过使组合物在暴露于增材处理装置的能量源时熔融,该粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在组合物的已暴露于叠加增材处理装置的能量源的一部分中形成层,并且其中所述方法包括使所述组合物的一部分经受能量源的照射以形成层,并且其中所述装置的能量源为热源,并且其中含氟聚合物颗粒的粒度是约1 μ m至约500 μ m,优选约1 μ m至约150 μ m。

[0165] 10.根据前述实施方案中任一项所述的方法,该方法还包括至少一个热处理以移除粘结剂材料。

[0166] 11.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中该组合物包含至少一种粘结剂材料,所述粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在暴露于增材处理装置的能量源的区域中形成层,并且其中该方法还包括使制品经受热处理以通过蒸发移除粘结剂材料。

[0167] 12.根据前述实施方案中任一项所述的方法,其中该组合物包含至少一种粘结剂材料,所述粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在暴露于增材处理装置的能量源的区域中形成层,并且其中该方法包括使制品经受热处理以通过热降解移除粘结剂。

[0168] 13.一种含氟聚合物制品,该含氟聚合物制品可通过实施方案1至12中任一项所述的增材处理获得。

[0169] 14.根据实施方案13所述的制品,该制品包含0.1重量%至30重量%的一种或多种填料。

[0170] 15.一种包含组分的制品,其中该组分为通过根据实施方案1至12中任一项所述的增材处理获得的含氟聚合物制品。

[0171] 16.一种使用热源用于3D打印的可3D打印含氟聚合物组合物,该组合物包含含氟聚合物颗粒和在组合物暴露于能量源时熔融的粘结剂材料。

[0172] 17.根据实施方案16所述的可3D打印组合物,其中该组合物为固体组合物。

[0173] 18.根据实施方案16或17所述的组合物用于使用热源的3D打印的用途。

[0174] 列表2

[0175] 1.生产含氟聚合物制品的方法,该方法包括使包含含氟聚合物颗粒和粘结剂材料的组合物在含有至少一个能量源的增材处理装置中经受增材处理,并且其中含氟聚合物为四氟乙烯(TFE)的均聚物或共聚物,并且其中粘结剂材料能够粘结含氟聚合物颗粒以在组合物的已暴露于叠加增材处理装置的能量源的一部分中形成层,并且该方法还包括使组合物的一部分经受能量源的照射以形成层。

[0176] 2.根据实施方案1所述的方法,其中所述含氟聚合物为可含有至多1重量%全氟化共聚单体的TFE的均聚物。

[0177] 3.根据实施方案1或2中任一项所述的方法,其中含氟聚合物使用5kg载荷在372℃下的熔体流动指数(MFI)小于0.1g/10分钟。

[0178] 4.根据实施方案1至3中任一项所述的方法,其中含氟聚合物为TFE的共聚物,并且其中TFE的含量为70重量%至99重量%,其中不包括99重量%。

[0179] 5.根据实施方案1至4中任一项所述的方法,其中含氟聚合物为TFE的共聚物,并且其中TFE的含量为70重量%至99重量%,其中不包括99重量%,并且其中含氟聚合物的熔点介于260℃和315℃之间。

[0180] 6. 根据实施方案1至5中任一项所述的方法,其中含氟聚合物为TFE的共聚物,并且其中TFE的含量为70重量%至99重量%,其中不包括99重量%,并且其中含氟聚合物在372℃和5kg载荷下的MFI是1g/10分钟至50g/10分钟。

[0181] 7. 根据实施方案1至6中任一项所述的方法,其中含氟聚合物为TFE的共聚物,并且其中TFE的含量为70重量%至99重量%,其中不包括99重量%,并且其中的共聚单体选自乙烯、六氟丙烯(HFP)、偏二氟乙烯(VDF)、以下通式的全氟醚:

[0182] $\text{CF}_2=\text{CF}(\text{R}_{\text{f1}}\text{O})_n(\text{R}_{\text{f2}}\text{O})_m\text{R}_{\text{f}}$

[0183] 其中 R_{f1} 和 R_{f2} 为2-6个碳原子的不同的直链或支链的全氟亚烷基基团, m 和 n 独立地为0-10, R_{f} 为1-6个碳原子的全氟烷基基团。

[0184] 8. 根据实施方案1至7中任一项所述的方法,其中含氟聚合物为TFE的共聚物,并且其中TFE的含量为70重量%至99重量%,其中不包括99重量%,并且其中含氟聚合物选自FEP(TFE、六氟丙烯(HFP)和任选地全氟化乙烯基醚的共聚物)、THV(TFE、HFP和偏二氟乙烯(VDF)的共聚物)、PFA(TFE和全氟烷基乙烯基醚或全氟烷基烯丙基醚的共聚物)、HTE(TFE、HFP和乙烯的共聚物)和ETFE(TFE和乙烯的共聚物)、以及它们的组合。

[0185] 9. 根据实施方案1至8中任一项所述的方法,其中含氟聚合物颗粒的粒度(数均, D_{50})是1 μm 至150 μm 。

[0186] 10. 根据实施方案1至9中任一项所述的方法,其中在暴露于增材处理装置的能量源时,粘结剂材料熔融或液化,并且粘结或包封含氟聚合物颗粒。

[0187] 11. 根据实施方案1至10中任一项所述的方法,其中粘结剂材料为具有碳-碳键和碳-氢键并且在40℃和180℃之间,优选在40℃和140℃之间熔融的有机材料。

[0188] 12. 根据实施方案1至11中任一项所述的方法,其中粘结剂材料为具有碳-碳键和碳-氢键并且在暴露于能量装置时液化的有机材料,这意味着该材料包封或粘结含氟聚合物颗粒。

[0189] 13. 根据实施方案1至12中任一项所述的方法,其中粘结剂材料为蜡。

[0190] 14. 根据实施方案1至13中任一项所述的方法,其中粘结剂材料包含选自以下的有机颗粒:蜡、糖、糊精和在40℃和180℃之间熔融的热塑性聚合物、在40℃和180℃之间熔融的聚乙二醇、以及聚合或交联的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、以及它们的组合。

[0191] 15. 根据实施方案1至14中任一项的方法,其中该方法包括:

[0192] (i) 提供包含可3D打印含氟聚合物组合物的组合物,可3D打印含氟聚合物组合物包含含氟聚合物颗粒和粘结剂材料以及任选地其它成分;

[0193] (ii) 通过以下方法使粘结剂熔融或液化并且粘结含氟聚合物颗粒:(a) 将来自增材处理装置的能量源的能量引导至可3D打印组合物的选定位置并在选定位置使粘结剂材料熔融或液化并且粘结含氟聚合物颗粒;或者(b):将可3D打印组合物的选定位置引导至能量源并使粘结剂材料熔融或液化并且粘结含氟聚合物颗粒,或(a)和(b)的组合;

[0194] (iii) 引导(c)能量源远离可3D打印组合物,或反之亦然(d)引导可3D打印组合物远离能量源,或两者,以避免粘结剂材料粘结非选定位置中的含氟聚合物颗粒,或(c)和(d)的组合;

[0195] (iv) 重复步骤(ii)和(iii),并且如果必要也重复步骤(i),以形成多个层并生成制品。

[0196] 16. 根据实施方案1至15中任一项所述的方法, 其中粘结剂材料为具有1 μ m至150 μ m的粒度的固体颗粒材料。

[0197] 17. 根据实施方案1至16中任一项所述的方法, 其中该组合物为颗粒的固体组合物。

[0198] 18. 根据实施方案1至17中任一项所述的方法, 其中该组合物为可挤出组合物。

[0199] 19. 根据实施方案1至14和16至18中任一项所述的方法, 该方法包括:

[0200] (i) 提供可挤出组合物, 所述可挤出组合物包含可3D打印含氟聚合物组合物, 可3D打印含氟聚合物组合物包含含氟聚合物颗粒和粘结剂材料以及任选地其它成分;

[0201] (ii) 将组合物挤出至选定位置, 其中粘结剂材料已被装置的能量源熔融或液化, 以粘结含氟聚合物颗粒,

[0202] (iii) 重复步骤(ii), 并且如果必要也重复步骤(i), 以形成多个层并生成制品。

[0203] 20. 根据实施方案1至19中任一项的方法, 其中该组合物包括:

[0204] 20重量%至95重量%, 优选地尺寸70重量%至90重量%的含氟聚合物颗粒, 优选1 μ m和150 μ m之间的含氟聚合物颗粒;

[0205] 5重量%至70重量%, 优选5重量%至20重量%的粘结剂材料;

[0206] 0重量%至50重量%的填料;

[0207] 0重量%至15重量%的其它任选成分, 其中组合物的总重量为100重量%。

[0208] 21. 根据实施方案1至20中任一项所述的方法, 该方法还包括施加热处理以移除粘结剂材料。

[0209] 22. 一种用于通过在增材处理中的增材处理来生产制品的组合物, 其包含根据实施方案1至14、16至18、20和21中任一项所述的组合物。

[0210] 23. 一种3D打印含氟聚合物, 所述3D打印含氟聚合物是可通过实施方案1至21中任一项所述的方法获得的。

[0211] 24. 一种制品, 所述制品包含可通过实施方案1至21中任一项所述的方法获得的3D打印含氟聚合物。

[0212] 25. 根据实施方案24所述的制品, 其选自摩擦轴承、活塞轴承、垫圈、轴密封件、环形唇密封件、垫圈密封件、O形环、阀座、连接件和盖子。

[0213] 现在将通过示例和测试方法进一步说明本公开, 而不旨在将本公开限制为下面的测试和示例。

[0214] 测试程序

[0215] 熔体流动指数 (MFI):

[0216] 可使用熔体指数仪 (来自 **Göttfert**, Werkstoffprüfmaschinen GmbH, Germany), 根据 DIN EN ISO 1133, 使用5kg载荷和372 $^{\circ}$ C的温度来测量熔体流动指数 (MFI 372/5)。挤出时间为一小时。

[0217] 熔点:

[0218] 可以根据 ASTM D 4591 通过 DSC (珀金埃尔默公司的差示扫描量热仪 (Perkin Elmer differential scanning calorimeter) Pyris 1) 来测定熔点。以10 $^{\circ}$ C/分钟的受控速率将5mg样品加热至380 $^{\circ}$ C的温度, 在此期间记录初次熔融温度。然后以10 $^{\circ}$ C/分钟的速率将样品冷却至300 $^{\circ}$ C的温度, 然后以10 $^{\circ}$ C/分钟重新加热至380 $^{\circ}$ C的温度。在第二次加热期间

所观测到的熔点在本文称为聚合物的熔点(曾熔融过的材料的熔点)。

[0219] 固体含量:

[0220] 可根据ISO 12086重量分析测定分散体的固体含量(含氟聚合物含量)。未对非挥发性无机盐执行校正。

[0221] 含氟聚合物的SSG密度:

[0222] 标准比重(SSG)可根据ASTM 4895测量。

[0223] 含氟聚合物制品的SSG密度:

[0224] 含氟聚合物制品的密度根据ASTM 4895在乙酸正丁酯中测量。

[0225] 实施例1

[0226] 将来自德国Burgkirchen的Dyneon GmbH公司(Dyneon GmbH,Burgkirchen Germany)的1.8g PFA粉末(PFA 6503 PAZ;MFI=3;平均粒度:27 μ m,熔点310 $^{\circ}$ C)与0.2g MICROPRO 400(来自美国纽约州塔里敦的微粉末公司(Micro Powders Inc,Tarrytown,New York,USA)的微粉化聚丙烯蜡;5.0微米至7.0微米的粒度,最大粒度22微米,熔点140 $^{\circ}$ C至143 $^{\circ}$ C)混合。将粉末混合物放入50ml玻璃广口瓶中,并以约50rpm在滚动混合器上旋转15分钟。将粉末撒布在一张纸上,使用2张纸作为垫片,并且所得到的粉末层的厚度为大约200微米。用2密耳厚的PET膜覆盖。将烙铁加热至218 $^{\circ}$ C,并将热尖端缓慢移动约1 $\times$ 1cm的面积。只施加非常轻微的压力,PET膜几乎不变形。在热尖端已接触PET膜的地方,粉末混合物看起来部分熔融,并且在PET膜被移除之后,可回收约1 $\times$ 1cm尺寸的固体部分。如上所述重复实验,但未回收该部分,并将第二层粉末撒布在第一层的顶部并用PET膜覆盖。然后用热尖端加热相同面积的第二层。然后移除PET膜,并且从粉末中提取固体部分。据观察,这两层熔合在一起并且形成了固体物体。

[0227] 实施例2

[0228] 将来自德国Burgkirchen的Dyneon GmbH公司(Dyneon GmbH,Burgkirchen Germany)的1.8g PTFE粉末(PTFE糊剂TF2073Z)与0.2g MICROPRO 400(来自美国纽约州塔里敦的微粉末公司(Micro Powders Inc,Tarrytown,New York,USA)的微粉化聚丙烯蜡混合;5.0微米至7.0微米的粒度,最大粒度22微米,熔点140 $^{\circ}$ C至143 $^{\circ}$ C)混合。将粉末混合物放入50ml玻璃广口瓶中,并以约50rpm在滚动混合器上旋转15分钟。将粉末撒布在一张纸上,使用2张纸作为垫片,并且所得到的粉末层的厚度为大约200微米。用2密耳厚的PET膜覆盖。将烙铁加热至218 $^{\circ}$ C,并将热尖端缓慢移动约1 $\times$ 1cm的面积。只施加非常轻微的压力,PET膜几乎不变形。在热尖端已接触PET膜的地方,粉末混合物看起来部分熔融,并且在PET膜被移除之后,可回收约1 $\times$ 1cm尺寸的固体部分。如上所述重复实验,但未回收该部分,并将第二层粉末撒布在第一层的顶部并用PET膜覆盖。然后用热尖端加热相同面积的第二层。然后移除PET膜,并且从粉末中提取固体部分。从边缘修剪散粉。将该部分被确定为重19.06mg。将该部件放在在45分钟内从室温加热到360 $^{\circ}$ C的常压炉(Hotspot 110 Furnace,由美国纽约佛罗里达州的Zicar Zirconia公司(Zicar Zirconia,Florida,New York,USA)制得)中的石英板上,并在360 $^{\circ}$ C下保持2小时。使炉子冷却至室温并移除部件。它是深灰色的。重量损失为11%。

[0229] 实施例1和2表明,三维物体可使用热源由粉末床产生,这与3D热打印或激光熔融的原理一样。

[0230] 实施例3

[0231] 在该实施例中,由聚乳酸和PTFE组成的长丝通过FDM挤出以制成一部分。由60重量% Ingeo PLA生物聚合物4043D (NatureWorks, Minnetonka, MN 55345) 和40重量% TFM 1610 (3M Dyneon) 制成粒料。然后将粒料制成直径约1.7mm的长丝,用于FDM 3D打印机。

[0232] 将Hyrel 3D's System 30M用于打印,并且使用用于柔性长丝的MK2-250挤出机头。喷嘴直径为0.6mm。3D制品(棱镜)打印有近似尺寸4cm×4cm×1cm。

[0233] 可将制品直接置于炉中以烧掉PLA并烧结PTFE。使用以下条件:经4小时升温至180℃,经20小时升温至230℃,经4小时升温至275℃,经4小时升温至325℃,在325℃下保持48小时,经4小时升温至400℃,在400℃下保持4小时,自然冷却(无主动冷却)。烧结后,所得到的PTFE制品保持它们的颜色但发生不均匀的收缩。