

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 氟聚合物的加成性加工

ADDITIVE PROCESSING OF FLUOROPOLYMERS

【技術領域】

【0001】 本揭露關於氟聚合物物品的加成性加工及由加成性加工所獲得的氟聚合物。

【先前技術】

【0002】 氟聚合物因其化學惰性而廣泛用作原料，特別是用於需要低摩擦性質及/或對化學品和熱具有惰性的物品。全氟化聚合物特別具有惰性。

【0003】 氟聚合物一般分為熱塑性塑膠及彈性體（有時也稱為氟橡膠）。

【0004】 氟熱塑性塑膠可藉由習知熔融成型法(melt shaping method)加工而成，例如射出成型(injection molding)及擠壓(extrusion)。氟熱塑性塑膠一般係四氟乙烯(TFE)與一或多種其他全氟化、部分氟化、或非氟化共聚單體的共聚物。TFE 與全氟化烷基醚或全氟化烯丙基醚的共聚物在本領域中稱為 PFA（全氟化烷氧基聚合物）。TFE 與六氟丙烯(HFP)（有或無其他全氟化共聚單體）之共聚物在所屬技術領域中稱為 FEP（氟化乙烯丙烯）。TFE、HFP 與二氟亞乙烯(VDF)的共聚物在所屬技術領域中稱為 THV。其他類型之可熔融加

工氟聚合物係基於二氟亞乙烯均聚物或共聚物，在所屬技術領域中稱為 PVDF。TFE 與乙烯(ethylene)的共聚物稱為 ETFE。

【0005】 某些類型的熱塑性塑膠具有非常高的熔體黏度（低熔融流動指數(MFI)），並且在所屬技術領域中稱為「不可熔融加工的」。不可熔融加工的氟聚合物包括 TFE 的均聚物或 TFE 與其他可共聚全氟化單體的共聚物，其中將共聚單體的量限制為小於 1%wt。此等 TFE 均聚物及共聚物在所屬技術領域中稱為 PTFE。PTFE 及其他具有可相提並論的高熔體黏度（低熔融流動速率）的四氟乙烯共聚單體不能藉由習知熔融加工技術如擠壓、射出成型或吹氣成型來成形。PTFE 物品一般係藉由柱塞擠壓(ram extrusion)、或藉由將 PTFE 粒子壓擠燒結成坯料然後機械加工成所欲形狀來形成。這些是減除式方法，其中將材料去除以成形物品。

【0006】 在 WO2007/133912 A2 及 US 7,596,273 B2 中，描述一種用於熱塑性聚合物之加成性製程。所描述的是一些氟聚合物如 PVDF 和 PCTF，但未提供這些聚合物的實例。在 CN103709737 A 及 CN 105711104 A 中，描述一種用於藉由選擇性雷射燒結來 3D 印製之方法，其中提及使用 PTFE。但似乎未提供關於所印製實例之印製條件及性質的實驗細節。

【0007】 需要提供藉由加成性加工(additive processing)來加工氟聚合物的替代方法，並且尤其需要加工具有低熔體流動速率的氟聚合物。亦需要提供具有新性質的氟聚合物物品。

【發明內容】

【0008】 在一個態樣中，提供一種用於生產氟聚合物物品之方法，其包含

- (i) 使包含氟聚合物粒子之組成物於含有至少一能量源之加成性加工裝置中經歷加成性加工，該等氟聚合物粒子分散於分散介質中或溶於溶劑中，其中該組成物包含至少一能夠黏合該等氟聚合物粒子之可聚合黏合劑材料，以在已暴露於該加成性加工裝置之該能量源的該組成物之部分中形成層；
- (ii) 至少使該組成物之部分暴露於該能量源，以藉由聚合該黏合劑材料來形成層；
- (iii) 重複步驟(ii)以形成複數個層，以產生物品；
- (iv) 藉由使用超臨界流體之處理來從該物品至少部分移除該溶劑或該分散介質。

【0009】 在另一個態樣中，提供一種生產氟聚合物物品之方法，其包含

- (i) 提供氟聚合物物品，其包含氟聚合物及一或多種黏合劑材料，其中以該物品之總重量計，該物品包含小於 20 重量%的溶劑及/或水；
- (ii) 使該物品經歷熱處理以移除或分解該黏合劑材料。

【0010】 在又另一個態樣中，提供一種生產氟聚合物物品之方法，其包含

- (i) 提供氟聚合物物品，其含有氟聚合物、黏合劑材料、溶劑、及/或水；

- (ii) 藉由使用超臨界流體之處理來從該物品至少部分移除該溶劑或該分散介質。

【0011】 在進一步態樣中，提供一種包含彎曲表面之物品，其中該彎曲表面包含氟聚合物且具有小於 8 μm 、較佳地小於 6 μm 、且更佳地小於 5.5 μm 之表面粗糙度(Ra)，並且其中該氟聚合物係選自由下列所組成之群組：四氟乙烯均聚物、含有至多 1 重量%的全氟化 α 烯烴共聚單體之四氟乙烯共聚物、及含有以該聚合物之重量計大於 1 重量%且至多 30 重量%的全氟化共聚單體、部分氟化共聚單體、及非氟化共聚單體之四氟乙烯共聚物。

【0012】 在另一個態樣中，提供一種包含成形組成物之物品，該組成物包含氟聚合物、黏合劑材料，並且其中該組成物具有小於 2.00 g/cm^3 之密度且其中該物品含有一或多個內壁。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0013】 在詳細釋明本揭露之任何實施例前，應瞭解到本揭露未將其應用限制於下列說明所提出之構造細節及組件排列。並且，應瞭解到本文中所用之詞組及術語係用於說明之目的。與所用之「由...組成」相反的是，所用之「包括」、「含有」、「包含」、或「具有」及彼等之變化型係意欲涵括其後所列示之項目及其等同物以及額外項目。所用之「一」意欲涵括「一或多」。本文所述的描述物理參數或成分的量及濃度的任何數值範圍意欲包括從該範圍的較低值到較高值且包括其

端點的所有值。例如，1%至 50%的濃度範圍意欲作為縮語並明確揭露在 1%與 50%之間的值，諸如例如 2%、40%、10%、30%、1.5%、3.9%等等。

【0014】 除非另有說明，本文引用的所有參考文獻均以引用的方式併入本文中。

【0015】 除非另有規定，所引用的規範（例如 DIN、ASTM、ISO 等等）係 2016 年 1 月 1 日的有效版本。如果有規範在 2016 年 1 月 1 日之前已到期的情況，則本文中指的是最新的現行版本。

【0016】 除非另有述明，以重量百分比（% wt、重量%、wt %）表示的分量係以組成物的總重量計。組成物的總重量對應於 100 重量%。

【0017】 3D 印製氟聚合物及氟聚合物物品可藉由加成性加工包含氟聚合物粒子及黏合劑材料之組分來製備，該黏合劑材料能夠在暴露於能量源（一般為該加成性加工裝置的能量源）後將該等氟聚合物粒子黏合成體積元素。雖然在本文中稱為「黏合劑」材料，但不一定要發生化學鍵結之形成（例如與該氟聚合物材料形成化學鍵結）。相互作用可以是物理的或化學的或兩者，但應足以藉由經聚合的黏合劑材料將氟聚合物粒子保持在所界定的位置。

【0018】 可連續產生含有氟聚合物的層以形成三維物品。物品在加成性加工裝置中產生之後，可移除黏合劑材料。在移除黏合劑材料後或在移除黏合劑材料的同時，可使物品經歷燒結。

【0019】 本文中所提供之方法及組成物的有利之處在於不但可以低成本生產氟聚合物物品之原型，亦可產生複雜形狀及設計之氟聚合物物品，而此等物品可能無法透過習知氟聚合物加工來獲得或者僅能以較高成本獲得。

【0020】 本文中所提供的方法及組成物的另一個優點在於可製備成形的氟聚合物（特別是 PTFE）而不需施加升高的壓力及力量。因此，可製備更具各向同性(isotropic)的成形氟聚合物及物品，例如可產生具有低定向度(degree of orientation)的成形氟聚合物。

【0021】 儘管使用黏合劑材料，成形氟聚合物（尤其是 PTFE）仍可具有高密度及/或低空隙含量。

【0022】 本文提供的方法及組成物的另一個優點在於可製備小尺寸且具有複雜結構的氟聚合物物品（特別是 PTFE 物品）。

【0023】 本發明方法及組成物的進一步優點在於可製備具有複雜結構的整體氟聚合物物品（特別是 PTFE 物品）。

【0024】 本文中所提供的方法允許產生具有非常平滑表面的成形氟聚合物及氟聚合物物品。

【0025】 本文提供的方法的又進一步優點在於這些方法比先前技術的「雕刻」材料塊方法更不浪費，因為在本方法中，要從最終成形物品雕刻移除的浪費材料較少（例如，如果將物品印製成所謂的「近淨形(near net shape)」然後雕刻成最終形態）或甚至沒有（例如，如果直接形成最終形狀），且未反應的可 3D 印製組成物可在下一次的 3D 印製運行中重複使用。

【0026】 本方法的另一個優點在於可控制氟聚合物物品（特別是 PTFE 物品）的孔隙度，以產生具有低或高孔隙度的物品。

加成性加工

【0027】 加成性加工也稱為「3D 印製」或「加成性製造 (additive manufacturing (AM))」，其係指一種產生三維物體的製程，一般藉由在所界定區域中依序沉積材料（一般藉由產生連續的材料層）來產生。物體一般係藉由加成性印製裝置（一般稱為 3D 印製機）在電腦控制下從 3D 模型或其他電子數據源生產。用語「3D 印製機」及「加成性加工裝置」在本文中可互換使用且通常係指可藉之進行加成性加工的裝置。用語「3D 印製」及「可 3D 印製」係以同樣方式使用並且意指加成性加工及適用於加成性加工。

【0028】 加成性加工裝置係可藉之達成在所界定區域中依序沉積材料的裝置，一般係藉由沉積體積元素（例如層）來達成。層疊式 (layer-on-layer) 建構連續的層，以產生三維物體。一般而言，裝置係電腦控制的。更典型地，裝置基於所要產生物體的電子圖像（藍圖）來產生物體。3D 印製機含有能量源，其將能量施加到可 3D 印製組成物的局部區域。所施加的能量可以是例如熱或照射或兩者。能量源可包括光源（例如發出不可見光（例如紫外光（UV 光）的光源））、雷射、電子束產生器、微波產生器及其他能夠將能量聚焦到可 3D 印製組成物的所界定區域的來源。能量源可移動至可 3D 印製組成物表面

上方的所界定區域，或者可印製組成物可用所界定的方式朝向及遠離能量源移動，一般而言全部都在電腦的控制之下。

【0029】 可使用一個或甚至數個能量源，其等配置在加成性加工裝置中的不同位置。一般而言，加成性印製裝置含有平台，可印製材料係提供至平台上。例如，平台可朝向或遠離能量源移動，一般而言係依所要在平台上形成的層的距離而定。一般而言這也在電腦的控制之下完成。該裝置可進一步含有諸如刮片(wiper blade)或注射噴嘴(injection nozzle)的裝置，藉由該裝置提供新的可印製材料並可將其施加在為連續層疊式(layer-on-layer)堆積所形成的層上。在所要產生的物體係複雜的或在其產生期間需要結構支撐的情況下，可使用支撐結構並在之後將其移除。可商購的印製習知加成性裝置可用於本文中所提供的方法。

【0030】 根據本揭露，體積元素或層係藉由使用可 3D 印製組成物（含有氟聚合物粒子及黏合劑材料）來形成。使組成物暴露於裝置的能量源（或更精確言之，暴露於從能量源發出的能量）會造成可聚合黏合劑材料聚合。一般而言，黏合劑材料的黏度在暴露於能量源的區域中會增加，而使嵌入的氟聚合物粒子保持在所界定位置中。

【0031】 這種類型加成性製造技術的典型實例在所屬技術領域中稱為「立體微影術(stereolithography)」(SL)或「光固化聚合技術(vat polymerization)」(VP)，儘管可使用其他的 3D 印製方法。這種類型的加成性製程係藉由將電磁照射（包括例如 UV 光）聚焦到一桶含有可聚合材料的可 3D 印製組成物來進行。可 3D 印製的組成物一般係液

體。在電腦輔助製造軟體或電腦輔助設計軟體(CAM/CAD)的幫助下，使用照射將預編程的設計或形狀繪製到可 3D 印製組成物的表面上。因為可 3D 印製組成物對照射具有反應性，所以組成物會變得更黏稠、更固化或更凝膠化，並且在暴露於照射的區域上形成所欲 3D 物體的單層。對該設計的每個層重複此程序，直到完成 3D 物體。一般而言，用於立體微影術的 3D 印製機含有升降機平台，其下降等於該設計之單層厚度（一般為 0.05 mm 至 0.15 mm、或 0.001 mm 至 0.15 mm）的距離到含有可 3D 印製組成物的桶中，然後再藉由照射來形成新的層。填有新的可印製材料的刮片(blade)可掃過該層之截面，從而用新鮮材料將其重新塗佈。或者，可使用噴嘴或其他提供新的可印製材料的裝置。描繪下一層，並使其與前一層結合。利用此製程即可形成完整的 3D 物體。視加成性加工裝置的設計而定，另一種典型的方法會使構建平台升高或降低超過一個層或體積元素，使得可印製材料能夠在前一層/體積元素上輕易流動。一旦回到所欲的梯段高度後，先前層即經均勻覆蓋。描繪下一層，並使其與前一層結合。

【0032】 雖然對於立體術影術有更詳細描述，可 3D 印製組成物也可在其他 3D 印製方法中使用。例如，根據本揭露之可 3D 印製組成物（其係黏性組成物或可擠壓糊體(paste)）可藉由在構建平台的所選位置上透過擠壓機擠壓該組成物來加工。能量源可放置在該擠壓機的出口或其他地方，且在所選位置照射擠壓在平台上的材料以使黏合劑材料聚合並形成體積元素。可重複此步驟直到形成物體。

【0033】 較佳地，使用光（較佳地係 UV 光）照射，且可 3D 印製組成物中所使用的可聚合黏合劑材料對光、或 UV 光具有反應性，或對由光或 UV 光活化的起始劑有反應性，視情況而定。然而，也可以使用其他波長的照射，例如可見光或不可見光（例如 IR）並且包括 X 射線和電子束。在這種情況下，選擇對這種照射具有反應性或對由這種照射所活化的聚合起始劑具有反應性的可聚合材料。

【0034】 有效照射的條件可根據所使用的照射類型及所選擇的可聚合材料類型而變化。可聚合材料及聚合起始劑可經選擇，其回應於各種類型的照射，例如利用可見光或不可見光的照射。例如，可使用波長為 1 至 10,000 nm（例如但不限於 10 至 1,000 nm）的光進行照射。視所選擇可聚合系統的反應性而定，照射可以是單色或多色的。

【0035】 UV 照射一般包括波長在 10 與 410 nm 之間的照射。UV 照射可產生自 UV 源，如雷射、汞燈或 UV LED。UV LED（發光二極體，LED）可商購獲得，其會產生波長 365 nm、385 nm 及 405 nm（在 ± 10 nm 的誤差範圍內）的單色照射。

【0036】 紅外線照射一般包括波長 1 mm 至 750 nm 的電磁波照射。可見光照射一般包括波長在 410 與 760 nm 之間的照射。

【0037】 視物品設計的複雜性而定，可將支撐結構附接到升降機平台以防止因為重力而撓曲或脫層，並將截面保持在適當位置以抵抗來自樹脂填充刮片的側向壓力。

【0038】 本文中所提供之方法可在習知且商購可得之加成性印製裝置中進行，例如用於立體微影術(stereolithography)或光固化聚合技

術(vat polymerization)的習知裝置。一般而言，習知方法及其 3D 印製機例如已描述於「Additive Processing of Polymers」中，其由 B. Wendel 等人發表於 *Macromol.Matter.Eng.* 2008, 293, 799-809。商購可得的 3D 印製機實例包括但不限於來自 ASIGA, Anaheim, California, USA 用於光固化聚合技術印製的 3D 印製機。然而，也可以使用其他的 3D 印製方法。例如，可 3D 印製組成物可作為糊體透過一或多個噴嘴擠壓並經歷能量源，之後黏合劑即會聚合。實例包括來自 Hyrel 3D, Norcross, GA 30071 的印製機，例如具有擠壓頭的 Hyrel System 30M 印製機。在此等印製機中，藉由調整可 3D 印製組成物的組成以具有所需的黏度，例如藉由增加聚合物含量。

可 3D 印製組成物

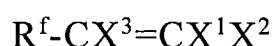
【0039】 本揭露中所提供之組成物適用於加成性加工，並且在本文中亦稱為「可 3D 印製組成物」。其等包含一或多種氟聚合物及一或多種黏合劑材料。黏合劑材料一般包含一或多種可聚合材料。可 3D 印製組成物可係氟聚合物粒子在液體介質中的分散液、或在可聚合黏合劑材料中的分散液、或在兩者中的分散液。該等組成物較佳地係液體分散液、更佳地水性組成物，但亦可係可擠壓組成物，諸如糊體。下面將更詳細地描述組成物及其成分。

氟聚合物

【0040】 本揭露的可 3D 印製組成物含有氟聚合物。

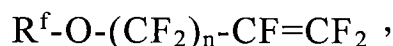
【0041】 合適的氟聚合物包括四氟乙烯(PTFE)的均聚物及四氟乙烯與一或多種全氟化共聚單體、部分氟化、或非氟化共聚單體的共聚物。全氟化共聚單體包括全氟化 α 烯烴及全氟化 α 烯烴醚，即其中碳-碳雙鍵在末端位置的烯烴。

【0042】 全氟化 α 烯烴包括根據下式的化合物：



其中 X^1 、 X^2 、 X^3 全部係 F，或者 X^1 、 X^2 及 X^3 中的兩者係 F 且一者係 Cl。 R^f 係 1 至 12 個碳原子的直鏈或支鏈烷基，其所有的氫原子皆已由氟原子所置換。實例包括六氟丙烯(HFP)及氯三氟乙烯(CTFE)。

【0043】 全氟化 α 烯烴的實例包括具有下式的醚



其中 n 代表 1（在這種情況下化合物稱為烯丙基醚）或 0（在這種情況下化合物稱為乙烯基醚）。 R^f 代表含有至少一鏈中(catenary)氧原子的直鏈或支鏈、環狀或非環全氟化烷基殘基（在本申請案的上下文中，除非另有說明或上下文另有暗示，否則鏈中原子意指醚-氧原子）。較佳的是， R^f 可含有至多 8 個、或至多 6 個碳原子，諸如 1、2、3、4、5 及 6 個碳原子。 R^f 的典型實例包括經一個氧原子插入的直鏈或支鏈烷基殘基，及含有 2、3、4 或 5 個鏈中醚氧的直鏈或支鏈烷基殘基。 R^f 的進一步實例包括含有一或多個下列單元及其組合的殘基：

$-(CF_2O)-$ 、 $-(CF_2CF_2O)-$ 、 $(-O-CF_2)-$ 、 $-(O-CF_2CF_2)-$ 、 $-CF(CF_3)-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-O-CF(CF_3)-$ 、 $-O-CF(CF_2CF_3)-$ 、 $-CF(CF_3)-O-$ 、 $-CF(CF_2CF_3)-O-$ 。

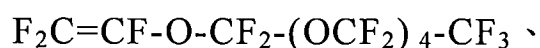
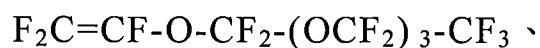
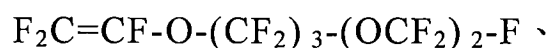
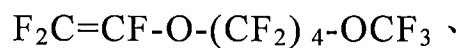
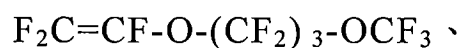
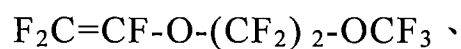
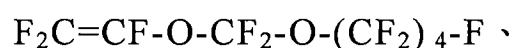
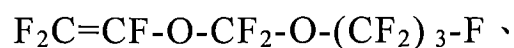
【0044】 R^f 的進一步實例包括但不限於：

$-(CF_2)_{r1}-O-C_3F_7$ 、
 $-(CF_2)_{r2}-O-C_2F_5$ 、
 $-(CF_2)_{r3}-O-CF_3$ 、
 $-(CF_2O)_{s1}-C_3F_7$ 、
 $-(CF_2O)_{s2}-C_2F_5$ 、
 $-(CF_2O)_{s3}-CF_3$ 、
 $-(CF_2CF_2O)_{t1}-C_3F_7$ 、
 $-(CF_2CF_2O)_{t2}-C_2F_5$ 、
 $-(CF_2CF_2O)_{t3}-CF_3$ 、

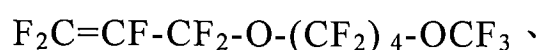
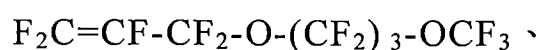
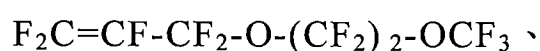
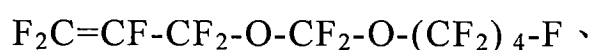
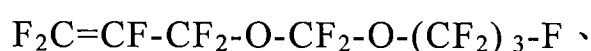
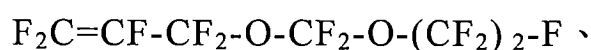
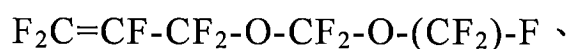
其中 $r1$ 及 $s1$ 代表 1、2、3、4、或 5， $r2$ 及 $s2$ 代表 1、2、3、4、5 或 6， $r3$ 及 $s3$ 代表 1、2、3、4、5、6 或 7； $t1$ 代表 1 或 2； $t2$ 及 $t3$ 代表 1、2 或 3。

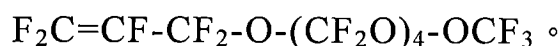
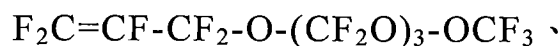
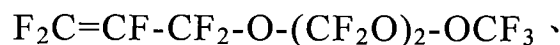
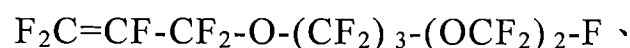
【0045】 合適全氟化烷基乙烯基醚共聚單體的具體實例包括

$F_2=CF-O-CF_3$
 $F_2C=CF-O-C_2F_5$
 $F_2C=CF-O-C_3F_7$
 $F_2C=CF-O-CF_2-O-(CF_2)-F$ 、
 $F_2C=CF-O-CF_2-O-(CF_2)_2-F$ 、

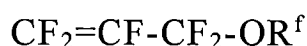


【0046】 合適全氟化烷基烯丙基醚共聚單體的具體實例包括：





【0047】 全氟化烷基烯丙基醚的特定實例包括根據下列通式的不飽和醚：



其中 R^f 代表直鏈或支鏈、環狀或非環全氟化烷基殘基。 R^f 可含有至多 10 個碳原子，例如 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 個碳原子。較佳的是， R^f 含有至多 8 個碳原子、更佳至多 6 個碳原子且最佳 3 個或 4 個碳原子。 R^f 可以是直鏈的、支鏈的，且其可含有或不含有環狀單元。 R^f 的具體實例包括全氟甲基(CF_3)、全氟乙基(C_2F_5)、全氟丙基(C_3F_7)及全氟丁基(C_4F_9)、較佳 C_2F_5 、 C_3F_7 或 C_4F_9 。在一具體實施例中， R^f 係直鏈的且係選自 C_3F_7 或 C_4F_9 。

【0048】 如上所述的全氟化烷基烯丙基醚及烷基乙烯基醚係商購可得的（例如來自 Anles Ltd. St. Peterburg, Russia），或者可根據美國專利第 4,349,650 號(Krespan)或國際專利申請案第 WO 01/46107 號（Worm 等人）中或在 Modern Fluoropolymers, J. Scheirs, Wiley

1997 中及其中所引用的參考文獻中所描述的方法來製備，或藉由具有通常知識者所習知的修改該等方法來製備。

【0049】 除了使用一種具有 TFE 的共聚單體外，本揭露亦設想到使用多於一種包括以上共聚單體的組合之共聚單體。

【0050】 氟聚合物可含有多於 50 重量%（以氟聚合物計）的衍生自 TFE 之單元。較佳的是，氟聚合物含有多於 70 重量%的 TFE，且更佳地含有多於 80 重量%。氟聚合物的共聚單體含量可係至多 50 重量%、較佳地至多 30 重量%、且更佳地小於 20 重量%。較佳的是，共聚單體係全氟化共聚單體。在一些實施例中，共聚單體可包括部分氟化或非氟化共聚單體。

【0051】 較佳的是，氟聚合物係全氟化的，並且僅含有衍生自全氟化共聚單體的單元，亦即其等含有 0 重量%的全氟化共聚單體以外的共聚單體。在一個實施例中，聚合物含有小於 2 重量%（較佳小於 1 重量%）的除全氟化共聚單體之外的共聚物。

【0052】 在較佳實施例中，氟聚合物係 TFE 的均聚物或 TFE 與一或多種全氟化共聚單體（較佳係選自 HFP、CTFE、一或多種全氟烷基乙烯基醚或一或多種全氟烷基烯丙基醚或其組合）的共聚物。在一個實施例中，以氟聚合物之總重量計，全氟化共聚單體的量可係至多 12 重量%、較佳地至多 1 重量%、或更佳地至多 0.1 重量%。較佳的是，共聚物係全氟化的（亦即，其不含全氟化共聚單體以外的任何共聚單體）。

【0053】 在一個實施例中，氟聚合物含有 TFE、HFP、及/或一或多種全氟烷基乙烯基醚(PAVE)共聚單體，且不含其他共聚單體。在另一個實施例中，氟聚合物含有 TFE、HFP、及/或一或多種全氟烷基烯丙基醚共聚(PAAE)共聚單體，且不含其他共聚單體。在又另一實施例中，氟聚合物含有 TFE 及 HFP 及/或 PAVE 與 PAAE 共聚單體的組合，且不含其他共聚單體。

【0054】 在一個實施例中，氟聚合物含有 TFE 且不含共聚單體，或者共聚單體的量係至多 2 wt%、或至多 1 wt%、或至多 0.1 wt%。典型的量包括例如約 0.1 至 2、或 0.1 至 1 重量百分比或 0.3 至 1 重量百分比（均以聚合物之總重量計）。典型的共聚單體包括全氟化共聚單體，較佳地包括選自 HFP、全氟烷基乙烯基醚、全氟烷基烯丙基醚、及其組合的共聚單體。此等聚合物一般係不可熔融加工的。

【0055】 在一個實施例中，氟聚合物係 PTFE，即 TFE 均聚物或含有至多 1 重量%的共聚物之 TFE 共聚物，其中該等共聚物係如上所述的全氟化共聚單體。

【0056】 在本揭露的一個實施例中，氟聚合物係不可熔融加工氟聚合物。不可熔融加工氟聚合物在 372°C 下使用 5 kg 負載時具有 1.0 g / 10 min 或更小的熔融流動指數(MFI)（小於 1.0 g /10 min 的 MFI 372/5），較佳地 0.1 g /10 分鐘或更小的熔融流動指數(372/5)。在 372 °C 下使用 5 kg 負載時具有 1.0 g / 10 min 或更小之熔融流動指數(MFI)（小於 1.0 g /10 min 的 MFI 372/5）的氟聚合物（較佳地具有 0.1 g /10 分鐘或更小的熔融流動指數(372/5)）具有高熔體黏度，使得其等

即使在高於其等熔點之溫度下仍會保持其等之形狀。這對於藉由熱處理移除黏合劑材料及提供緻密的氟聚合物物品是有利的。

【0057】 然而，可熔融加工氟聚合物（即具有較高 MFI 的氟聚合物）亦可利用本文中所提供之方法來加工，並且 3D 印製物品可由可熔融加工含氟聚合物所產生。在可熔融加工氟聚合物的情況下，可能必須調整並選擇熱處理，使得可熔融加工氟聚合物不會熔融，因而不影響物品的形狀。可熔融加工氟熱塑性塑料具有大於 1.0 g/ 10 min 的熔體流動指數((MFI (372°C/5 kg))。較佳的是，其等具有 1.1 至 50 g/10 min、更佳地 1 至 20、或 1 至 5 g/10 分鐘的 MFI (372°C/5 kg)。

【0058】 在一個實施例中，氟聚合物係「可熔融加工」氟聚合物。此等氟聚合物亦係 TFE 的共聚物。可使用與如上所述的共聚單體及共聚單體組合。可熔融加工氟聚合物包括 TFE 與全氟化、部分氟化、或非氟化共聚單體的共聚物，其中共聚單體含量大於 1% wt、或大於 3 重量%並且可係至多 30% wt（上下文中所使用的重量百分比係以聚合物的總重量計，除非另有規定）。

【0059】 非氟化共聚單體的實例包括乙烯及丙烯。部分氟化共聚單體的實例包括含有氟原子及氫原子的 α 烯烴。實例包括但不限於二氟亞乙烯、氟乙烯、以及在烷基鏈中及/或在碳-碳雙鍵處具有氫原子的氟化烷基乙烯基醚及氟化烷基烯丙基醚。可熔融加工氟聚合物（亦稱為「熱塑性塑料」或「熱塑性塑膠」）包括但不限於：FEP（TFE、HFP 與其他可選量的全氟化乙烯基醚的共聚物）；THV（TFE、VDF

與 HFP 的共聚物)、PFA (TFE 與全氟烷基乙烯基醚及/或全氟烷基烯丙基醚的共聚物)、VDF 的均聚物及共聚物(PVDF)以及氯三氟乙烯(CTFE)的均聚物及共聚物、及 TFE 與乙烯的共聚物(ETFE)。

【0060】 較佳的可熔融加工氟熱塑性塑料包括熔點在 260 與 315 °C 之間 (較佳地 280°C 至 315°C) 的氟聚合物。

【0061】 在一個實施例中，可熔融加工氟熱塑性塑料係 PFA。PFA 係 TFE 與至少一全氟烷基乙烯基醚(PAVE)、全氟烷基烯丙基醚(PAAE)及其組合的共聚物。共聚物的典型量在 1.7%至 10% wt 的範圍內。較佳的是，PFA 具有在 280°C 與 315°C 之間 (例如在 280°C 與 300 °C 之間) 的熔點。

【0062】 在一個實施例中，氟聚合物係可熔融加工的，並且具有大於 50 g/ 10 min 的 MFI (MFI 372/5)。在一個實施例中，可使用 MFI 大於 50 g/ 10 min (MFI 372/5)及/或熔點低於 300°C 或 280°C、或低於 200°C 的氟熱塑性塑料，例如熔點在 150°C 與 280°C 之間的氟熱塑性塑料。這些氟聚合物在後處理程序中需要較溫和的熱處理以避免結構穩定。可不用熱方式而是例如藉由溶劑萃取來移除黏合劑材料，或者可選擇可在低溫下移除的黏合劑材料。此等材料較佳地亦可作為糊體加工，且可 3D 印製組成物可不含水或僅含少量的水。這將避免或減少在後處理程序中去除殘留水所必須的熱處理。

【0063】 在本揭露的一個實施例中，氟聚合物具有在 2.13 與 2.23 g/cm³ 之間的標準比重(SSG)，如根據 ASTM 4895 所測量。SSG 是聚合物分子量的一種量度方式。SSG 越高，分子量越低。在一個實

施例中，於本揭露中使用超高分子量 PTFE，這意味著 PTFE 聚合物具有小於 2.17 g/cm^3 的 SSG，例如在 2.14 與 2.16 之間的 SSG。此等 PTFE 聚合物及其製備係描述於例如 WO2011/139807 中。

【0064】 在一個實施例中，本揭露的氟聚合物具有至少 300°C 、較佳地至少 315°C 、且一般在 $327\pm 10^\circ\text{C}$ 的範圍內之熔點。在一些實施例中，氟聚合物具有至少 317°C 、較佳地至少 319°C 、且更佳地至少 321°C 之熔點。在較佳實施例中，具有此等熔點之氟聚合物係不可熔融加工的。

【0065】 氟聚合物可具有不同的聚合物結構，並且可係例如核-殼聚合物、隨機聚合物或在連續及恆定聚合條件下所製備的聚合物。氟熱塑性塑料可係直鏈或支鏈的，例如在彼等含有支鏈共聚單體如 HFP 的情況下。可藉由在聚合中使用支化修飾劑(branching modifier)來產生更長的支鏈，如在例如 WO2008/140914 A1 中所述。

【0066】 可使用可商購獲得的氟聚合物。氟熱塑性塑料係描述於例如「Fluoropolymer, Organic」in Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, 7th edition, 2013, Wiley-VCH Verlag Chemie, Weinheim, Germany 中。

【0067】 在可 3D 印製組成物中，氟聚合物一般存在為粒子。有利的是，將氟化聚合物分散在可 3D 印製組成物中。較佳的是，氟化聚合物具有小粒徑以允許均勻分散。一般而言，該粒徑對應於藉由在如所屬技術領域中所已知之水性乳化聚合中製備氟聚合物所獲得的粒徑。氟聚合物一般具有小於 $2,000 \text{ nm}$ 的粒徑。較佳的是，氟聚合物粒

子具有 50 至 500 nm、或 70 至 350 nm 的平均粒徑。使用小粒徑（例如一般藉由乳化聚合氟聚合物所獲得之粒徑，其中所生成之氟聚合物具有 50 至 500 nm、或 70 至 350 nm 的平均粒徑）的氟聚合物可利於產生密實的氟聚合物物品，例如具有高密度及/或低空隙含量的成形氟聚合物。然而，在所欲者係多孔物品而非密實物品的應用中，可採用更大的粒徑或不同的熱處理或燒結方案。所生成之成形物品的孔隙度可通過這種方式來控制。

【0068】 作為使用水性氟聚合物分散液的替代方式，可使用從此等分散液凝結的氟聚合物。凝結的聚合物粒子可分散在溶劑中，一般為有機溶劑。或者，可使用藉由懸浮聚合所獲得的氟聚合物。一般而言，由懸浮聚合所生成的粒子具有比藉由水性乳化聚合所獲得的粒徑還要大的粒徑。藉由凝結及/或懸浮聚合所獲得的聚合物粒徑可大於 500 nm，並且可甚至大於 500 μm 。如果需要，可將此等粒子研磨至較小粒徑。

【0069】 可 3D 印製組成物中之氟聚合物粒子的較佳粒徑係小於 500 μm 、較佳地 50 μm 或更小、更佳地 5 μm 或更小。實際的製造限制可能決定此等粒子具有 0.01 μm 或更大、0.05 μm 或更大、或甚至 1 μm 或更大的粒徑。換言之，本實施方式包括從 0.01、0.05、0.1、0.5、或 1 μm 開始到至多 5、50、或 500 μm 的範圍。

【0070】 可將更大粒徑的氟聚合物粒子研磨成更小的粒子。

【0071】 在可 3D 印製組成物中，氟聚合物可分散於黏合劑材料中或於分散介質中，或溶於溶劑中。分散介質包括例如水或有機溶劑

或其組合。有機溶劑通常在室溫下係液體，即其等具有低於 20°C 之熔點，以及高於 25°C、較佳地高於 50°C、或甚至高於 70°C 之沸點。有機溶劑包括具有至少一個碳原子的液體。較佳的是，可 3D 印製組成物係水性組成物，即包含水的組成物，例如以水組成物的重量計包含至少 5 重量%、較佳地至少 10 重量%的水。在一種用來製備均勻可 3D 印製組成物的方便方式中，提供該氟聚合物的水性分散液並在其中加入其他成分。可由分散液產生可擠壓組成物，然後可將其濃縮，例如藉由蒸發或熱處理移除水含量。製作可擠壓糊體的另一種方式包括將凝結的氟聚合物懸浮或分散在合適的溶劑中，然後將其與黏合劑或其他可選成分組合。

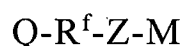
【0072】 本文中所述之氟聚合物及水性氟聚合物分散液可藉由例如 US 2,965,595、EP 1,533,325 及 EP 0,969,027 中所述之水性乳化聚合來方便地製備。

【0073】 如本文中所述之各種不同等級的氟聚合物及氟聚合物分散液係可商購獲得自 Dyneon GmbH, Burgkirchen Germany 及其他氟聚合物生產商，包括但不限於 Chemours、Daikin、及 Solvay。

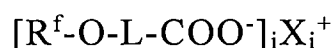
【0074】 通常，可 3D 印製組成物中的氟聚合物（尤其是不可熔融加工氟聚合物）量可包括但不限於約 25 至 70%、30 至 60%、25 至 60%、40 至 55%、或約 30 至 50%、或約 31 至 45%（重量百分比，以組成物之總重量計）。最佳濃度可取決於其他成分的類型及量，例如所使用的黏合劑材料及 3D 印製機類型。太高濃度的氟聚合物可能導致形成黏稠組成物，其等在某些類型的 3D 印製機（例如，VAT 聚合技

術或立體微影術) 中可能難以加工。在這種情況下，可降低氟聚合物的濃度，或者可藉由例如加入水、溶劑或另一分散介質來稀釋組成物。其他 3D 印製方法需要更黏的組成物(諸如糊體)，例如利用糊體擠壓來操作的印製機。

【0075】 用於可 3D 印製組成物中的氟聚合物較佳係藉由水性乳化聚合來製備。較佳的是，彼等係作為水性分散液而提供。聚合一般使用氟化乳化劑來進行。氟化乳化劑會穩定化氟聚合物分散液。典型乳化劑包括對應於下式者



其中 Q 代表氫、Cl 或 F，因此 Q 可能存在或不存於末端位置上， R^f 代表具有 4 至 15 個碳原子的直鏈或環狀或支鏈的全氟化或部分氟化伸烷基，Z 代表酸陰離子(例如 COO^- 或 SO_3^-)，且 M 代表陽離子(包括鹼金屬陰離子或銨離子)。實例氟化乳化劑包括下列文獻中所述者：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、WO00/22002 及 WO00/71590。典型實例包括但不限於具有下列通式的乳化劑：



其中 L 代表直鏈或支鏈或環狀的部分或完全氟化伸烷基或脂族烴基， R^f 代表直鏈或支鏈的部分或完全氟化脂族基或直鏈或支鏈的部分或完全氟化且經氧原子插入一次或多於一次的基團， X_i^+ 代表具有 i 價的陽

離子且 i 係 1、2 及 3。若該乳化劑含有部分氟化脂族基，則將其稱為部分氟化乳化劑。較佳的是，乳化劑的分子量小於 1,000 g/莫耳。

【0076】 具體實例描述於例如美國專利公開案第 2007/0015937 號 (Hintzer 等人) 中。例示性乳化劑包括：
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_5\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCHF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2\text{CF}_2)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_4\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COOH}$ 、
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}_2\text{COOH}$ 、及其鹽。

【0077】 因此，在一個實施例中，可 3D 印製組成物可含有一或多種氟化乳化劑。一般而言，彼等的量甚低（以組成物之重量計，100 ppm 或更低或者 50 ppm 或更低，在任何情況下低達 10 ppm、5 ppm，或甚至低到足以低於可用分析方法的檢測極限（因此標稱為 0 ppm、0 ppb、或 0 ppt，取決於所選擇方法的極限）），因為氟化乳化劑可能會在後處理程序(work up procedure)中去除，例如如 WO03/051988 中所述。

【0078】 可 3D 印製組成物可包含一或多種穩定化界面活性劑 (stabilizing surfactant)。界面活性劑可係氟化的或非氟化的，且較佳係非氟化的。一般而言彼等係非離子的或兩性的。較佳的是對氟聚合

物分散液提供足夠的剪切穩定度但會在後處理程序的加熱過程中降解或蒸發的乳化劑。

【0079】 在一個實施例中，本文中所提供的可 3D 印製組成物可含有一或多種穩定化乳化劑(stabilizing emulsifier)。最佳的量可能會有所不同，且取決於黏合劑材料及黏合劑材料與氟聚合物的比例、界面活性劑的起泡性質、界面活性劑與其他成分的相容性、界面活性劑的表面活性及界面活性劑的起泡性，因為過多的起泡可能是不合適的。以可 3D 印製組成物之重量計，穩定化乳化劑的典型量係 0.5 至 12 重量%。

【0080】 穩定化乳化劑的實例包括但不限於乙氧基化醇(ethoxylated alcohol)、氧化胺界面活性劑及乙氧基化胺界面活性劑，如將在下文中所更詳細描述。

乙氧基化醇界面活性劑

【0081】 非離子界面活性劑的實例可選自下列者之群組：烷芳基聚乙氧基醇(alkylaryl polyethoxy alcohol) (雖然並非較佳的)、聚氧化烯烷基醚(polyoxyalkylene alkyl ether)界面活性劑、及烷氧基化炔二醇(alkoxylated acetylenic diol) (較佳地係乙氧基化炔二醇)、以及此等界面活性劑的混合物。

【0082】 在具體實施例中，非離子界面活性劑或非離子界面活性劑的混合物對應於下列通式：

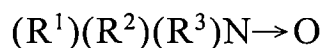


其中 R^1 代表可含有一或多個鏈中氧原子並且具有至少 8 個碳原子（較佳 8 至 18 個碳原子）的直鏈或支鏈脂族或芳族烴基。在一較佳實施例中，殘基 R^1 對應於殘基 $(R')(R'')C-$ ，其中 R' 和 R'' 係相同或不同的直鏈、支鏈或環狀烷基。 R^3 代表氫或 C_1-C_3 烷基。 X 代表複數個乙氧基單元，其亦可含有一或多個丙氧基單元。例如， X 可代表 $-[CH_2CH_2O]_n-[R^2O]_m-$ 。 R^2 代表具有 3 個碳原子的伸烷基， n 具有 0 至 40 的值， m 具有 0 至 40 的值且 $n+m$ 的和係至少 2，並且由 n 和 m 索引的單元可隨機排列。也可使用以上乳化劑的混合物。商購可得的非離子界面活性劑或非離子界面活性劑混合物包括可購自 Clariant GmbH 且商品名稱為 GENAPOL 者，例如 GENAPOL X-080 及 GENAPOL PF 40。商購可得的進一步合適非離子界面活性劑包括來自 Dow Chemical Company 且商品名稱為 Tergitol TMN 6、Tergitol TMN 100X 及 Tergitol TMN 10 者。

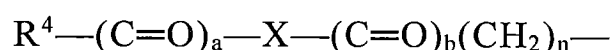
氧化胺界面活性劑

【0083】 在一個實施例中，可 3D 印製組成物可包含一或多種氧化胺界面活性劑。此等乳化劑係描述於例如美國專利第 8,097,673 B2 號中。

【0084】 氧化胺界面活性劑可對應於下式：



其中 R^1 係具有下式的基團：



其中 R^4 係具有 1 至 20 個碳原子的飽和或不飽和、支鏈或非支鏈，環狀或非環烷基、羥烷基、醚或羥基醚基團，X 係 O、NH 或 NR^5 ，a 及 b 係 0 或 1（前提是 $a+b=1$ ），且 n 係 2 至 6；

其中 R^2 及 R^3 係獨立地選自具有 1 至 10 個碳原子的飽和或不飽和、支鏈或非支鏈、環狀或非環狀烷基、羥烷基、醚或羥基醚基（可選地經鹵素取代）；

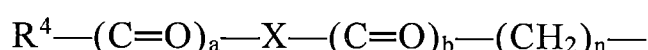
R^5 係選自具有 1 至 10 個碳原子的飽和或不飽和、支鏈或非支鏈、環狀或非環狀烷基、羥烷基、醚或羥基醚基團（可選地經鹵素或 N-氧基胺基(N-oxylamino group)取代）；且

其中 R^2 及 R^3 可藉由化學鍵連接以形成環。

【0085】 若 R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 具有鹵素取代，則較佳的是將鹵素取代限制為與基團碳原子的原子不大於約 70%係鹵素原子，更佳不大於約 50%係鹵素原子。最佳的是， R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 未經鹵素取代。

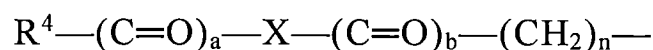
【0086】 若 R^5 經 N-氧基胺基取代，則與氮原子鍵結的基團較佳具有 1 至 10 個碳原子。

【0087】 在較佳界面活性劑中， R^1 係具有下式的基團：



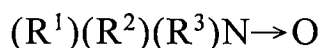
其中 R^4 包含具有 1 至 20 個碳原子的烷基，X 係 NH，a 及 b 係 0 或 1（前提是 $a+b=1$ ），且 n 係 2 至 4；

在更佳界面活性劑中，R¹ 係具有下式的基團：



其中 R⁴ 包含具有 5 至 20 個碳原子的烷基，X 係 NH，a 及 b 係 0 或 1（前提是 a+b=1），且 n 係 3。

【0088】 在下式中的 R² 及 R³：



可獨立地選自具有 1 至 4 個碳原子的飽和或不飽和、支鏈或非支鏈、環狀或非環狀烷基或經烷基。

【0089】 在一個實施例中，上式中的 R² 及 R³ 各獨立地選自具有 1 至 2 個碳原子的烷基或經烷基。

【0090】 具體實例包括椰脂醯胺丙基二甲基氧化胺(cocoamidopropyl dimethyl amine oxide)、2-乙基己基醯胺丙基二甲基氧化胺(2-ethylhexylamidopropyl dimethyl amine oxide)、及辛基醯胺丙基二甲基氧化胺(octylamidopropyl dimethyl amine oxide)。

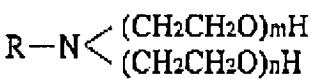
【0091】 氧化胺界面活性劑可在市面購得，例如購自 Clariant 且商品名稱為 GENAMINOX。

乙氧基化胺界面活性劑

【0092】 在另一實施例中，可 3D 印製組成物可含有一或多種乙氧基化胺界面活性劑。氧化胺界面活性劑係描述於例如美國專利第 4,605,773 號。乙氧基化胺界面活性劑可對應於下式：



或

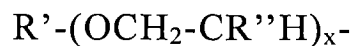


其中 R^1 、 R^2 及 R 係非極性殘基，例如彼此獨立係支鏈、直鏈或環狀烷基、烷氧基或聚氧烷基(polyoxy alkyl)殘基。每個非極性殘基可彼此獨立地包含 4 個或更多、6 個或更多、8 個或更多且少於 30 個 C 原子、更佳大於 10 個且小於 20 個 C 原子、最佳在 6 與 18 個 C 原子之間。在一些實施例中，殘基 R_1 、 R_2 或 R 中之一或多者可在 1 位（即相鄰 N 原子的位置）經烷基取代（較佳地係甲基或乙基）或在 1 位經二烷基取代。

【0093】 在以上兩式中， n 及 m 代表整數並且彼此獨立地係 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 或 14 或 1 至 10、1 至 6 或 1 至 4。較佳的是， n 與 m 的和可小於 30、更佳小於 25、最佳小於 20。 n 與 m 的和也可以是 2、3、4、5、8、10、12、20 或 25。

【0094】 分子中 C 原子的總數可小於 50 或小於 40 或小於 20。

【0095】 在一個實施例中，鍵聯到 N 原子的三級胺的一或多個殘基可對應於下式：



其中 R'係氫、支鏈、直鏈或環狀烷基或芳基殘基且 R''係氫或烷基，包括例如甲基、乙基、丙基、異丙基、或丁基。較佳的是，R'係甲基、乙基、丙基、或異丙基；

x 代表 1、2、3 或 1 至 10、1 至 6 或 1 至 4 的整數。

【0096】 在另一實施例中，x 係 1 至 10 的整數，R''係 H 或 CH₃ 且 R'係選自由 H 或直鏈或支鏈烷基（諸如甲基、乙基、丙基、異丙基等等）所組成之群組。

【0097】 容易取得的乙氧基化胺實例包括但不限於以商品名稱 TRITON RW 系列由 Dow Chemical Company (Midland, MI, USA)所銷售者（諸如例如 TRITON RW-20、RW-50、RW-70、RW-100、RW-150），或以商品名稱 GENAMIN 由 Clariant (Basel, Switzerland)所銷售者。

【0098】 其他經考慮後認為合適的乳化劑包括基於糖的界面活性劑，例如醣苷界面活性劑及聚山梨酸酯(polysorbate)，諸如描述於例如 WO2011/014715 A2（Zipplies 等人）中者。

氟聚合物摻合物

【0099】 在一個實施例中，可 3D 印製組成物包含氟聚合物的混合物。例如在一個實施例中，組成物包含不同不可熔融加工氟聚合物（例如不同分子量的聚合物）的混合物。

【0100】 在另一實施例中，可 3D 印製組成物包含一或多種不可熔融加工氟聚合物與一或多種可熔融加工氟聚合物的摻合物。可熔融加工氟熱塑性塑料與不可熔融加工氟聚合物的重量比可係 1:1 至 1:1000、或 1:2 至 1:100。在可熔融加工氟聚合物與不可熔融加工氟聚合物的摻合物中，可熔融加工氟聚合物的存在可導致更快速地填充由移除黏合劑材料所產生的空隙。這可能是有利的，因為其可在從物品熱去除黏合劑材料之後或在熱去除期間產生更緻密的物品。

【0101】 在一個實施例中，在摻合物中所使用的氟熱塑性塑料係 PFA。PFA 係 TFE 與至少一全氟烷基乙烯基醚(PAVE)、全氟烷基烯丙基醚(PAAE)及其組合的共聚物。共聚物的典型量在 1.7%至 10%wt 的範圍內。較佳的是，PFA 具有在 280°C 與 315°C 之間（例如在 280°C 與 300°C 之間）的熔點。

【0102】 氟熱塑性塑料可係直鏈或支鏈的，例如在其含有 HFP 的情況下，或者其可含有藉由在聚合中使用支化修飾劑所產生的更長支鏈，如在例如 WO2008/140914 A1 中所述。

【0103】 氟聚合物的摻合物可藉由以水性分散液形式提供聚合物然後摻合該等分散液來方便地製備。如果必要的話，可藉由熱蒸發、超過濾或所屬技術領域中習知的其他方法將所生成之分散液濃縮以移除水。可 3D 印製組成物的其他成分可添加至含有氟聚合物摻合物的分散液中以提供最終的可 3D 印製組成物。

可聚合黏合劑材料

【0104】 可 3D 印製組成物的反應性材料包含可聚合黏合劑材料。可聚合黏合劑材料與 3D 印製機的能量源相配合，或者在使用聚合起始劑的情況下與聚合起始劑相配合，或同時與兩者相配合。聚合起始劑可藉由能量源活化，並繼而引發可聚合黏合劑材料的聚合。可聚合黏合劑材料與加成性加工裝置（3D 印製機）的能量源或聚合起始劑相配合，使得可 3D 印製組成物暴露於從能量源發出的能量能讓聚合在已經暴露於從 3D 印製機的能量源發出的能量的組成物部分中以適當的速度進行。例如，如果能量源係 UV 光，則可聚合黏合劑具有藉由用 UV 光照射而活化的反應性基團以開始聚合。或者或此外，組成物可含有對 UV 照射具有反應性的光起始劑，然後活化的光起始劑會活化可聚合黏合劑中的反應性基團以引發聚合。

【0105】 可聚合黏合劑材料的結構及性質沒有特別限制，除非不能獲得所欲結果。在聚合後，可聚合黏合劑與分散的氟聚合物粒子形成網路，從而產生固化或凝膠化組成物，而氟聚合物粒子包含在聚合黏合劑網路中。此組成物已經具有最終物品的三維形狀，但可能含有液體（分散介質，例如水）並且稱為「生坯(green body)」。可聚合黏合劑材料的最佳量及類型可考慮下列因素來決定：黏合劑材料的量較佳係足夠高，以讓其能夠在所要產生層的區域中固化，亦即，其較佳係以有效量存在以讓具有所欲尺寸的固化層能夠形成。其次，聚合黏合劑的量可相對於氟聚合物含量最小化，以盡量減少或避免物品在後處理程序中收縮。亦可將移除聚合黏合劑材料期間所產生成品中的空隙形成減到最少或甚至避免空隙形成。也必須考慮氟聚合物分散液的

穩定性，太高量的黏合劑材料可能會導致氟聚合物分散液或溶液的過早凝結。黏合劑材料能夠聚合以形成具有足夠強度固體或凝膠，而在所產生之物體的整個產生期間保持尺寸穩定性。然而，聚合黏合劑材料不應負責成品的尺寸穩定性，並且在後處理程序中可（較佳地熱）去除而不會使物品變得尺寸不穩定。可聚合黏合劑材料會在加成性加工機器的條件下理想地快速聚合。

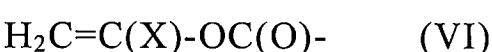
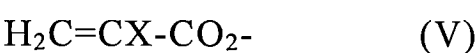
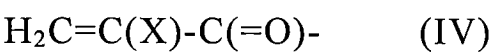
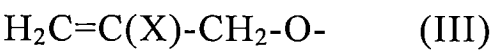
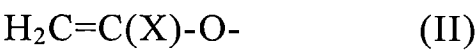
【0106】 此外，聚合黏合劑會在低於氟聚合物熔融溫度的溫度下熱降解，較佳的是其可在此等條件下燃燒。

【0107】 較佳的是，可聚合黏合劑材料係溶解或分散在可 3D 印製組成物中。在一個實施例中，可聚合黏合劑材料係液體。為了溶解或分散黏合劑材料，可使用有機溶劑或分散劑，或者可使用水性介質像是水。有機溶劑或分散劑較佳係惰性的，並且不會與黏合劑或聚合起始劑聚合或反應。

【0108】 合適的可聚合黏合劑材料包括具有可聚合基團（較佳地係端基）的單體、寡聚合物或聚合物，其等較佳係液體或者可分散或溶解在液體（例如水）中。可聚合端基包括對用於聚合的電磁照射具有反應性的基團、或在藉由聚合起始劑活化後聚合的基團、或其組合。

【0109】 合適的可聚合黏合劑材料包括具有可聚合基團的化合物，且可聚合基團包含一或多個烯烴不飽和。實例包括具有包含一或多個乙烯單元（亦即碳-碳不飽和）的端基或側基的化合物。實例包括包含一或多個選自下列之基團的端基：乙烯基（例如 $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}$ -基

團)、烯丙基(例如, $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}-\text{CX}^1\text{X}^2-$)、乙烯基醚基團(例如, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}-\text{O}-$)、烯丙基醚基團(例如, $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}-\text{CX}^1\text{X}^2-\text{O}-$)、及丙烯酸酯(例如, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}_2-$)、及其組合。在該式中, X 代表 H、甲基、鹵素(F、Cl、Br、I)、或腈, 並且 X^1 及 X^2 各獨立地代表 H、甲基、鹵素(F、Cl、Br、I)、或腈。在一個較佳實施例中, X^2 及 X^1 皆係 H, 並且 X 代表 H 或 CH_3 。實例包括但不限於伸乙基(ethylene group)、乙烯基(vinyl group)、烯丙基(allyl group)。合適的可聚合基團包括但不限於包含一或多個對應於下列通式(I)至(VI)的單元的端基及側基:



【0110】 可聚合黏合劑材料的實例包括單丙烯酸酯(mono acrylate)及單甲基丙烯酸酯(mono methacrylate), 即具有一個包含丙烯酸酯基團或甲基丙烯酸酯基團(例如, $\text{H}_2\text{C}=\text{CX}-\text{CO}_2-$ 基團, 其中 X 係 CH_3)之端基或側基的化合物。另一實例包括聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯, 即具有多於一個包含丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基團的端基及/或側基的化合物。還有其他實例包括單體、寡聚及聚合丙烯酸酯。

寡聚丙烯酸酯包含 1 至 25 個重複單體單元。聚合丙烯酸酯包含多於 25 個重複單元。此外，這些化合物包含至少一個丙烯酸酯端基或側基以作為可聚合丙烯酸酯。此等單體、寡聚或聚合丙烯酸酯的重複單元實例包括但不限於乙氧基(-CH₂CH₂-O-)單元及丙氧基(-C₃H₆O-)單元以及丙烯酸酯單元及其組合。包含乙氧基單元的丙烯酸酯也稱為「乙氧基化丙烯酸酯」。

【0111】 具體實例包括乙氧基化或聚乙氧基化丙烯酸酯，例如具有一個、兩個或三個丙烯酸端基或側基的聚乙二醇。其他實例包括具有一或多於一個鍵聯到烷基或伸烷基鏈（可能經氧原子插入一或多於一次）的丙烯酸酯基團的丙烯酸酯。丙烯酸酯包括但不限於單丙烯酸酯、二丙烯酸酯及三丙烯酸酯及其組合，包括其甲基丙烯酸等效物。具體實例包括但不限於乙氧基化三丙烯酸酯及二丙烯酸酯以及相應的甲基丙烯酸酯。具體實例包括乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 (ethoxylated trimethylol propane triacrylate (SR415))；聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(SR252)、聚乙二醇二丙烯酸酯(SR344)、乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯(SR9036A)、乙氧基化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯 (SR9038)，以上全部皆商購可得自 Sartomer Americas, Exton, PA, USA。

【0112】 在本揭露的一個實施例中，黏合劑材料包含聚乙二醇二丙烯酸酯或聚乙二醇三丙烯酸酯或聚乙二醇二丙烯酸酯與聚乙二醇三丙烯酸酯的組合。

【0113】 可選擇可聚合材料的總體組成使得經聚合材料係液體，或可溶於用於可 3D 印製組成物的溶劑或分散介質（例如水）中。此外，可選擇可聚合材料的總體組成以調整與可 3D 印製組成物的其他成分的相容性或調整經聚合材料的強度、可撓性及均勻性。更進一步，可選擇可聚合材料的總體組成以調整經聚合材料在燒結之前的燃盡(burnout)特性。黏合劑材料的各種不同組合均係可能的，並且可由所屬技術領域中具有通常知識者取得。可使用不同可聚合黏合劑材料的混合物。例如，可包括產生交聯網路的雙官能或多官能可聚合黏合劑材料。成功的堆積一般需要一定程度的生坯凝膠強度以及形狀解析度。交聯方法時常允許在較低能量劑量下實現更大的生坯凝膠強度，因為聚合會產生更強的網路。具有複數個可聚合基團的單體的存在傾向會增強印製溶膠聚合時所形成的凝膠組成物的強度。具有複數個可聚合基團的單體的量可用來調整生坯的可撓性及強度，並間接地最佳化生坯解析度及最終物品解析度。

【0114】 在下文中，認為例示性黏合劑材料可用作上述材料的替代物或可與彼等組合。

【0115】 實例包括但不限於丙烯酸、甲基丙烯酸、 β -丙烯酸羧乙酯、及單-2-(甲基丙烯醯氧基乙基)琥珀酸酯。用作黏合劑或用於製備黏合劑組成物的例示性聚合含羥基單體包括丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥丙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、丙烯酸羥丁酯、及甲基丙烯酸羥丁酯。丙烯醯氧基及甲基丙烯醯氧基官能的聚環氧乙烷及聚環氧丙烷亦可用作可聚合的含羥基單體。

【0116】 例示性可自由基聚合的黏合劑材料包含單(甲基丙烯醯氧基聚乙二醇)琥珀酸酯。

【0117】 可自由基聚合的黏合劑材料（由光起始劑活化）的另一實例係可聚合矽烷。例示性可聚合矽烷包括甲基丙烯醯氧基烷基三烷氧基矽烷、或丙烯醯氧基烷基三烷氧基矽烷（例如 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、及 3-(甲基丙烯醯氧基)丙基三乙氧基矽烷；如 3-(甲基丙烯醯氧基)-丙基甲基二甲氧基矽烷、及 3-(丙烯醯氧基丙基)甲基二甲氧基矽烷）；甲基丙烯醯氧基烷基二烷基烷氧基矽烷或丙烯醯氧基烷基二烷基烷氧基矽烷（例如 3-(甲基丙烯醯氧基)-丙基二甲基乙氧基矽烷）；巰基烷基三烷氧基矽烷（例如 3-巰基丙基三甲氧基矽烷）；芳基三烷氧基矽烷（例如苯乙基乙基三甲氧基矽烷）；乙烯基矽烷（例如乙烯基甲基二乙醯氧基矽烷、乙烯基二甲基乙氧基矽烷、乙烯基甲基二乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三異丙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、及乙烯基參(2-甲氧基乙氧基)矽烷）。

【0118】 具有兩個(甲基)丙烯醯基的例示性單體包括 1,2-乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、1,12-十二烷二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、三伸丙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、聚乙烯/聚丙烯共聚物二丙烯

酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、及新戊二醇羥基三甲基乙酸酯二丙烯酸酯修飾的己內酯。

【0119】 具有三個或四個(甲基)丙烯醯基的例示性單體包括但不限於三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（例如，可以商品名稱 TMPTA-N 商購自 Cytec Industries, Inc. (Smyrna, GA, USA)及以商品名稱 SR-351 商購自 Sartomer (Exton, PA, USA)）、新戊四醇三丙烯酸酯（例如，可以商品名稱 SR-444 商購自 Sartomer）、乙氧基化(3)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯（例如，可以商品名稱 SR-454 商購自 Sartomer）、乙氧基化(4)新戊四醇四丙烯酸酯（例如，可以商品名稱 SR-494 商購自 Sartomer）、參(2-羥乙基三聚異氰酸酯)三丙烯酸酯（例如，可以商品名稱 SR-368 商購自 Sartomer）、新戊四醇三丙烯酸酯與新戊四醇四丙烯酸酯的混合物（例如，可商購自 Cytec Industries, Inc.，四丙烯酸酯與三丙烯酸酯的比率為約 1:1 的商品名稱為 PETIA，且四丙烯酸酯與三丙烯酸酯的比率為約 3:1 的商品名稱為 PETA-K）、新戊四醇四丙烯酸酯（例如，可以商品名稱 SR-295 商購自 Sartomer）、及二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯（例如，可以商品名稱 SR-355 商購自 Sartomer）。

【0120】 具有五個或六個(甲基)丙烯醯基的例示性單體包括但不限於二新戊四醇五丙烯酸酯（例如，可以商品名稱 SR-399 商購自 Sartomer）及六官能胺甲酸乙酯丙烯酸酯（例如，可以商品名稱 CN975 商購自 Sartomer）。

【0121】 用作可聚合黏合劑的例示性單體包括具有直鏈、支鏈或環狀結構烷基的(甲基)丙烯酸烷酯。合適(甲基)丙烯酸烷酯的實例包括

但不限於(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 4-甲基-2-戊酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 2-甲基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸 2-辛酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸 3,3,5-三甲基環己酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸 2-丙基庚酯、(甲基)丙烯酸異十三酯、(甲基)丙烯酸異十八酯(isostearyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸十八酯(octadecyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸 2-辛基癸酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、及(甲基)丙烯酸十七酯。

【0122】 可調適黏合劑材料的最佳量以適用於所使用的具體系統。通常，可聚合黏合劑的合適量係 1 至 50%、或 2 至 25%、或 10 至 20%（基於組成物之總重量的重量百分比）。聚合的黏合劑可能必須在後處理程序中去除，因此所使用的黏合劑材料不應超過氟聚合物粒子太多，因為這可能導致物品的結構失效。氟聚合物與可聚合黏合劑材料的最佳比率取決於黏合劑材料的類型及性質，但一般可包括（但不限於）5:1 至 1:2 的氟聚合物與可聚合黏合劑材料的重量比，較佳地為 4:1 至 1:1。

【0123】 在一些應用中，可能有利的是儘量降低反應混合物中可聚合黏合劑材料與氟聚合物粒子的重量比。這傾向於減小在燒結物品

形成之前需要燃盡(burned out)的有機材料之分解產物之量。黏合劑的量亦可取決於氟聚合物粒子燒結的速度。如果燒結快速進行，來自黏合劑材料的燃燒氣體會困在物品內部，其可導致密度下降或表面缺陷。在這種情況下，可使用氧化催化劑或可減少黏合劑的量。

【0124】 較佳的是，可聚合黏合劑材料具有 100 至 5,000 g/莫耳的重量或包含分子量係 100 至 5,000 g/莫耳的可聚合單體或寡聚物。這有助於形成具有有利低黏度的可 3D 印製組成物。低分子量可聚合黏合劑材料也可以比高分子量材料更好地溶解於水性分散液中。

【0125】 本文中所設想到的其他例示性可聚合黏合劑材料包括具有可聚合基團的材料，該等可聚合基團包括但不限於環氧化物、矽烷、及可聚合形成聚胺甲酸酯的反應性組分（例如羥基、酯基團、異氰酸酯基團）。

其他添加劑

聚合起始劑

【0126】 起始可聚合黏合劑材料的聚合的一或多種聚合起始劑可存在於可 3D 印製組成物中。聚合起始劑在暴露於能量源後即會活化，例如在暴露於 UV 照射或電子束照射或熱之後。藉由用可見光或不可見光照射來活化的起始劑稱為光起始劑。聚合起始劑可以是有機或無機的。聚合起始劑係所屬技術領域習知的並且可在市面購得。較佳的是，可使用下列類型的光起始劑：a)二組分系統，其中透過從予

體化合物移除氫原子而產生自由基；b)單組成分系統，其中藉由切斷來產生兩個自由基。

【0127】 根據類型(a)的光起始劑實例一般含有選自二苯甲酮(benzophenone)、吡酮(xanthone)或醌的部分(moiety)與脂族胺的組合。

【0128】 根據類型(b)的光起始劑的實例一般含有選自苯偶姻醚(benzoin ether)、苯乙酮(acetophenon)、苯甲醯基肟(benzoyl oxime)或醯基膦(acyl phosphine)的部分。

【0129】 例示性 UV 起始劑包括 1-羥基環己基二苯甲酮（可例如以商品名稱「IRGACURE 184」商購自 Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY）、4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-羥-2-丙基)酮（可例如以商品名稱「IRGACURE 2529」商購自 Ciba Specialty Chemicals Corp.）、2-羥-2-甲基苯丙酮（可例如以商品名稱「DAROCURE D111」商購自 Ciba Specialty Chemicals Corp.）、及雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦（可例如以商品名稱「IRGACURE 819」商購自 Ciba Specialty Chemicals Corp.）。

【0130】 在本揭露的一個實施例中，聚合起始劑係與選自丙烯酸酯的可聚合黏合劑材料一起使用。一般而言，聚合起始劑係光起始劑，其藉由用可見光或不可見光照射（較佳係藉由 UV 照射）來活化。起始劑的最佳量取決於所使用的系統。典型的量包括但不限於所用可聚合黏合劑重量的 1 至 0.005 倍的量。

【0131】 光起始劑應能夠啟動或起始可聚合黏合劑材料的聚合。

光起始劑的典型量包括但不限於下列的量：低量：至少 0.01 或至少 0.1 或至少 0.5 重量%；高量：至多 0.5 或至多 1.5 或至多 3 重量%；範圍：0.01 至 3 或 0.5 至 1.5 重量%；重量%係相對於可 3D 印製組成物的重量。

【0132】 代替藉由可見光或不可見光，如 UV 照射來活化的聚合起始劑，亦可能的是使用藉由熱或藉由光化照射來活化的起始劑。在這種情況下，適當地選擇能量源以讓起始劑能夠活化。

聚合抑制劑

【0133】 可 3D 印製組成物亦可含有一或多種聚合抑制劑，以幫助保持聚合反應局限於已暴露於加成性加工機器能量源的區域。此等聚合抑制劑藉由例如作用為自由基捕捉劑來減緩聚合反應或終止聚合反應。利用透過光（包括 UV 光）照射的聚合抑制劑在本領域中稱為「光抑制劑」並包括可商購的材料，諸如可購自 Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA 的 2,6-二-三級丁-4-甲苯酚。抑制劑的最佳量取決於所使用的可聚合黏合劑材料、起始劑及能量源的系統。抑制劑的典型量包括但不限於聚合起始劑量（以重量計）的 0.9 至 0.001 倍的量。

填料、顏料、UV 增強劑及氧化催化劑

【0134】 可 3D 印製組成物可進一步包含填料、顏料或染料，如果其與所使用的 3D 印製機及熱後處理(thermal work up treatment)相

容的話。填料可包括但不限於碳化矽、氮化硼、硫化鉬(molybdenum sulfide)、氧化鋁、碳粒子（諸如石墨或炭黑）、碳纖維、奈米碳管。填料含量可根據所使用的系統進行最佳化，並且一般可係 0.01 至 10 重量%、或至多 30 重量%、或甚至至多 50 重量%（以組成物之總重量計），取決於所使用的氟聚合物及黏合劑材料。填料應為顆粒形式並具有足夠小的粒徑以讓其能在可 3D 印製組成物中均勻分散。為了與可 3D 印製組成物相容，填料粒子具有小於 500 μm 的粒徑是有利的，較佳小於 50 μm 或甚至小於 5 μm 。

【0135】 顏料必須在熱後處理程序中所施加的溫度下為熱穩定的，即至少是不可熔融加工氟聚合物的熔融溫度。

【0136】 增加來自能量的照射能量的成分也可包括在可 3D 印製組成物中。例如，若透過 UV 照射來活化，則組成物中可包括 UV 增強劑（「光學增亮劑(optical brightener)」）。這些係吸收紫外和紫色區域（通常為 340 至 370 nm）中的光，並且藉由螢光再發射在藍色區域（通常為 420 至 470 nm）中的光的化合物。可用的光學增亮劑係 Benetex OB-M1。一種可用的光學增亮劑係 Benetex OB-M1. Lakefield ct. Suwanee, GA 30024。該 UV 增亮劑亦可幫助限制來自能量源的照射穿透可 3D 印製組成物，並且將聚合控制在局部區域。

【0137】 氧化催化劑亦可包括在可 3D 印製組成物中以在熱後處理程序中加速黏合劑的燃燒。這可幫助產生更光滑的表面並避免形成表面缺陷。據信，當在燒結步驟期間表面粒子熔合時而黏合劑材料的燃燒又未完成時，困住的燃燒氣體可能導致在燒結物品的表面上形成

微泡或微裂紋。氧化催化劑可加速燃燒，使得燃燒氣體在表面上的氟聚合物粒子熔合之前就已蒸發。氧化催化劑係描述於例如美國專利第 4,120,608 號且包括氧化鈾或其他金屬氧化物。氧化鈾可商購自 Nyacol Nano Technologies Inc.。這可減少來自 US 源的散射效應。

可 3D 印製組成物的加成性加工

【0138】 將可 3D 印製組成物送入加成性加工機（3D 印製機）中，並且使其經歷加成性加工以產生含有氟聚合物、經聚合黏合劑、及分散介質（例如水）或溶劑的三維物體。此物品已經具有最終物品的整體形狀，並且稱為「第一生坯」。可將第一生坯從 3D 印製機移出並使其與未反應組成物分開。未反應組成物可捨棄或再使用。在本揭露的一個實施例中，提供一種氟聚合物物品，其含有成形氟聚合物並且可藉由如本文中所述之加成性加工來獲得。該物品係「第一生坯」。此物品可包含 10 至 50 重量%的可聚合或經聚合黏合劑材料。該物品可進一步含有 5 至 50%的分散介質（包括水）及 10 至 90%的如本文中所述之氟聚合物、或 20 至 70%的如本文中所述之氟聚合物。重量百分比是以物品的重量(100%)計，並且物品之成分的總量不超過 100%。該物品係由具有 2.00 g/cm^3 或更小（例如小於 1.99 g/cm^3 ）之密度的組成物所構成。第一生坯亦可稱為「水凝膠(aquagel)」。水凝膠具有與最終物品（在移除黏合劑之後的物品）相同的大致形狀，但一般較不密實且亦較不具剛性及更多孔的。

【0139】 溶劑或分散介質及其他殘餘物可能必須從第一生坯移除。此可藉由蒸發溶劑或分散介質來完成，例如藉由熱處理。例如，乾燥可在室溫下或在升溫下進行，或者在真空中或其組合下進行。乾燥可使用加熱的空氣或加熱的氣體（例如，丙烷）來進行。乾燥亦可在受控濕度下（例如，在恆定 50 至 90%濕度下）進行，或者在受控的濕度下降（例如，在 24 小時內從 90%至 50%）下進行。亦可使用冷凍乾燥。亦可使用介電乾燥或藉由輻射（例如，材料內部所吸收的微波或藉由 IR 乾燥）的乾燥來進行。介電乾燥及藉由輻射的乾燥可藉由空氣乾燥或真空乾燥來輔助。

【0140】 然而，根據本揭露，移除溶劑或分散劑較佳地涉及使用超臨界流體（較佳的是超臨界二氧化碳(CO₂)）的處理（例如萃取）。可使用的其他超臨界流體包括但不限於甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、丙烯、甲醇、乙醇、或丙酮。一般而言，溶劑或分散介質係藉由使用超臨界流體萃取來移除。

【0141】 如果分散介質或溶劑無法與超臨界流體混溶，則一般在利用超臨界流體萃取之前，先以可與超臨界流體混溶的溶劑或溶劑混合物來交換水。溶劑交換可藉由將第一生坯浸沒於交換溶劑中一段長的時間來進行，然後丟棄溶劑。這些步驟可重複一次或數次。交換溶劑包括但不限於甲醇、乙醇、異丙醇、甲氧基乙醇、β-乙氧基乙醇、甲氧基丙醇、異丁醇、二級丁醇、戊醇、己醇、環己醇、環己烷、庚烷、十二烷、甲酸、乙酸、己酸、異己酸、辛酸、乙醛、乙酐、丙酮、乙腈、苯乙酮、乙醯氯、丙烯醛、乙腈、苯、苯甲醛、苯甲腈、

苯甲醯氯、2-丁酮、正丁基醚、樟腦、二硫化碳、四氯化碳、氯丙酮、氯苯、氯仿、環己酮、1-癸烯、對二氯苯、二乙二醇一乙基醚、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、2,2-二甲基戊烷、對二噁烷(p-dioxane)、乙酸乙酯、乙醯乙酸乙酯、苯甲酸乙酯、碳酸乙酯、氯乙酸乙酯、氯甲酸乙酯、溴化乙烯、二甲酸伸乙酯(ethylene diformate)、乙二醇一丁基醚、乙基醚、甲酸乙酯、乳酸乙酯、順丁烯二酸二乙酯、草酸乙酯、苯乙酸乙酯、柳酸乙酯、琥珀酸乙酯、硫酸二乙酯、糠醛(furfural)、1-庚醛、2,5-己二酮、茚、異丙基醚、萘烯、乙酸甲酯、苯甲酸甲酯、甲基環己烷、甲酸甲酯、柳酸甲酯、硫酸二甲酯、硝苯、硝乙烷、硝甲烷、鄰硝苯酚、硝甲苯、1-硝丙烷、2-辛酮、氧硫吡(thioxane)、三聚乙醛、戊醛(pentanaldehyde)、2-甲吡啶、蒎烯、丙醛、吡啶、柳醛、噻吩、甲苯、甘油三乙酸酯(triacetin)、三(二級丁基)苯、及 2,2,3-三甲基丁烷。

【0142】 較佳的是，交換溶劑係醇（較佳地烷醇）、醚醇或多醚醇、多元醇、多醚多元醇、或其組合。交換溶劑較佳地係脂族的，更佳地係脂族且非鹵的。

【0143】 針對使用超臨界流體的處理，物品一般係置於高壓釜中。在高於流體臨界溫度的溫度及大於流體臨界壓力的壓力下，將流體泵送至高壓釜中。在高壓釜中維持使流體保持在超臨界狀態中所需的溫度及壓力一段時間以完成溶劑交換，該段時間足以藉由將額外量的流體泵送至高壓釜中並將超臨界流體與溶劑/分散介質之混合物排放

至分離器容器中並將壓力釋放。當萃取完成或終止時，將壓力釋放並且可將超臨界流體移除或釋出。

【0144】 超臨界流體在高於其臨界點的溫度和壓力下，係一種其中不存在明確液相及氣相的物質。臨界點（或臨界狀態）係相（液體-蒸氣）平衡曲線的終點，其標示出液體及其蒸氣可共存的條件。在臨界點（由臨界溫度 T_c 及臨界壓力 p_c 所定義）時，相的邊界會消失。針對 CO_2 的萃取條件係高於 $31^\circ C$ 之臨界溫度及 74 巴之臨界壓力。關於超臨界萃取之理論及實務的進一步資訊可見於例如 van Bommel, M.J., and deHaan, A.B.J. Materials Sci.29 (1994) 943-948, Francis, A.W.J. Phys.Chem.58 (1954) 1099- 1114 and cHugh, M.A., and rukonis, V.J.Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice.Stoneham, MA, Butterworth-Heinemann, 1986，該文獻係以引用方式併入本文中。

【0145】 在使物品經歷超臨界流體處理之後，物品（在本文中亦稱為「第二生坯」）會含有較少或不含分散介質或溶劑，但仍可能含有黏結劑材料。因此，在本揭露的另一個實施例中，提供一種含有成形氟聚合物之氟聚合物物品，以該物品之重量計，該物品可包含 0.1 至 50 重量%的本文中所述之可聚合及/或經聚合黏合劑材料。以該物品之重量計，該物品可進一步含有 15 至 95 重量%或 45 至 90 重量%的如本文中所述之氟聚合物。該物品較佳地含有小於 10 重量%、較佳地小於 1%、更佳地小於 0.1 重量%的溶劑及/或水，或者不含水或溶劑。該物品係由具有 2.00 g/cm^3 或更小（例如小於 1.99 g/cm^3 ）之密度的組

成物所構成。此物品亦可稱為氣凝膠(aerogel)。氣凝膠具有與最終物品相同的大致形狀，但一般較不密實且亦較不具剛性及更多孔的。

【0146】 已發現，藉由使用超臨界流體（包括但不限於超臨界 CO₂）處理來從生坯移除溶劑或分散介質，可免於使用熱乾燥來蒸發溶劑或分散介質，或者可縮短此等乾燥步驟的長度。此可能是有利的，尤其是對於含有一或多個具有 1 mm、或甚至至少 5 mm（例如但不限於 1 mm 至 50 mm）之厚度之內壁或外壁的物品，並且尤其是對於具有不同厚度之壁的物品。在此等情況下，藉由熱處理來乾燥可能在熱乾燥過程中導致較不均勻的乾燥，從而在結構內產生應力。特定而言，在燒結期間此可能導致表面中的裂紋及其他表面變形。另外，當已經使生坯經歷超臨界流體萃取時，可縮短完全燒除黏結劑材料的時間。

【0147】 除了熱乾燥以外，還可使用超臨界流體（例如 CO₂）來萃取，但可不需要用來移除溶劑或分散介質的熱乾燥。

【0148】 在較佳實施例中，分散介質係水或包含水。在使用超臨界流體（較佳的是 CO₂）處理之前，先用溶劑（較佳的是醇、醚醇、或多醚醇、多元醇、多醚多元醇、或其組合）來交換水。溶劑較佳地係脂族的，更佳地係脂族且非鹵的。

【0149】 可在單獨或並行的加熱方案中將黏合劑材料從第二生坯移除。此係藉由熱處理以降解（例如，藉由氧化或燃燒）及/或蒸發經聚合或未經聚合的黏合劑材料來適宜地進行。一般會選擇使氟聚合物物品不會熔融或受到破壞的溫度，然而尤其是針對具有低 MFI 的氟聚

合物，及尤其是針對「不可熔融加工」氟聚合物，可使用氟聚合物燒結，其中可進行高於氟聚合物熔點的加熱。較佳的是，燒結係在後續熱處理步驟中進行。一般而言，物品會在熱處理的燃燒/氧化步驟期間變黑。在額外的加熱步驟中，溫度可升高至不可熔融加工氟聚合物的熔融溫度或超過（「燒結」）。在此等溫度下氟聚合物粒子將會熔合，但由於這些聚合物的極高熔體黏度，彼等將保持其形狀。透過此燒結步驟，物品的密度可進一步提高。在燒結步驟中，使物品經歷正在或高於氟聚合物（特別是不可熔融加工氟聚合物）熔融溫度但低於其降解溫度的溫度。熱處理可取決於所使用氟聚合物的熔融流動指數。可在燒結步驟中進行比氟聚合物（尤其是針對不可熔融加工氟聚合物）熔點高出至多 20°C、至多 40°C、或甚至至多 60°C、或甚至高於 60°C 的熱處理。剩餘的黏合劑材料會在燒結步驟中燒盡，且物品會變白。然而，可控制燒除及燒結，使得黏合劑材料不會完全燒盡且殘餘量會保留在物品中，此對於一些應用可能是所欲的。殘留已降解黏合劑材料的存在可能會為物品增加一些性質，這對於特定應用可能是所欲的。加熱（燒除）及燒結條件可根據物品的結構及組成而有變化。離散加熱步驟的數目、溫度、加熱期間的持續時間、及加熱間隔的數目可藉由常規實驗來最佳化。

【0150】 最終物品一般具有與第一或第二生坯相同的形狀，儘管可能會觀察到與生坯相比有些收縮。藉由進行控制及試運轉，當編程加成性加工機器時可將收縮量納入考量。可藉由儘量提高可 3D 印製組成物中的氟聚合物含量而使收縮小減到最低。

【0151】 燒結後所獲得的氟聚合物物品可具有很少的空隙。不受理論的束縛，據信在燒結步驟期間，氟聚合物粒子已熔合在一起，從而消除由移除黏合劑所產生的空隙。可獲得具有小於 20% (200 ‰) (較佳地小於 10% (100 ‰)或小於 2% (20 ‰)) 的空隙含量的成形氟聚合物。例如，可提供具有在 0.1 至 1.5% (1 至 15 ‰) 之間、2.2 至 5.5% (22 至 55 ‰) 之間、6.0 至 12.0% (60 至 120 ‰) 之間或 12.5 至 18.5% (125 至 185 ‰) 之間的空隙含量的成形氟聚合物。在一個實施例中，氟聚合物具有 1 ‰至 55 ‰的空隙含量(Voi)。亦據信，可 3D 印製組成物中的氟聚合物若具有小粒徑則對於產生此等緻密成形氟聚合物（其特徵在於低空隙含量）是有益的。

【0152】 可以預期的是，可獲得在 200%或 100%伸長率下拉伸空隙指數(SVI)小於 200、或小於 100 或甚至小於 9 的成形氟聚合物。

【0153】 藉由本文中所揭示之程序可獲得密度大於 2.00（例如介於 2.05 與 2.11 g/cm³ 之間）的氟聚合物。在一個實施例中，氟聚合物物品的密度係 2.13 至 2.17 g/cm³。在環境壓力（1 巴）下燒結可達到此等密度及空隙含量。

物品

【0154】 上述氟聚合物可藉由本揭露中所提供的方法來成形為物品。成形氟聚合物本身即可是物品，並且在本文中亦稱為「氟聚合物物品」。氟聚合物物品可係或可非係其他物品的組件。

【0155】 成形氟聚合物可含有一或多種填料或一或多種其他成分。在一個實施例中，成形氟聚合物包含 50 至 100 重量%的氟聚合物、或 55 至 95 重量%的氟聚合物。在一個實施例中，成形氟聚合物包含一或多種填料，且以氟聚合物物品之重量計，填料的量可至多 1 重量%、或至多 10 重量%、或甚至至多 50 重量%。

【0156】 本揭露之方法及組成物的優點在於，氟聚合物及尤其是不可熔融加工氟聚合物可成形的物品具有無法利用成形工具來機械加工而產生的幾何形狀及設計。此包括包含基本上中空結構的整體物品。中空結構可藉由機械加工來製備但只能製備到一定程度。通常，中空結構係於數個步驟中製備，且分開的部件係藉由例如焊接來連接。這會留下了肉眼可見的接縫（例如焊接縫）或膠合線(bond line)。本文所用之「整體物品(integral articles)」不具有接合部件或二或更多個部件已接合在一起的接合部(interface)。彼等沒有接縫或膠合線。使用本文中所提供的可 3D 印製組成物，可製備出具有複雜幾何形狀的整體氟聚合物物品。實例包括但不限於整體且基本上中空的氟聚合物物品。本文所用之「基本上中空的物品(essentially hollow articles)」係包含中空結構或中空組件的物品，例如但不限於具有連續或基本上連續表面的中空球體、圓柱體、立方體、或角錐體。本文所用之「基本上連續表面(essentially continuous surface)」含有一或多個穿透該表面的孔。較佳的是，連續表面小於 40%或小於 30%（更佳小於 10%或小於 1%）的表面積經一或多個穿過表面進入中空部分的孔插入。藉由習知機械加工難以生產或甚至不可能生產的其他結構包

括沒有焊接縫的蜂窩結構。進一步實例包括具有一或多個底切 (undercut) 的整體物品，例如具有一或多個開口或孔但在開口或孔內側或在開口或孔後面進一步含有一或多個底切的整體物品。

【0157】 可生產大尺寸及小尺寸的氟聚合物物品。加成性加工裝置之大小可設定可產生之物品之大小的限制。

【0158】 小尺寸的物品可藉由本文中所述之方法方便地製備。包含成形氟聚合物之物品可製備為具有小於 1.0 cm 或甚至小於 0.7 mm 之最長軸（視情況而定，此亦可能是直徑）。在一個實施例中，小型氟聚合物物品可生產為具有約 0.01 至約 1.0 mm、或 0.7 至 1.5 cm 之最長軸或直徑。

【0159】 更大的物品亦可使用本文中所提供的方法來生產，例如但不限於具有至少 1.1 mm 之最小軸或直徑的物品。本發明方法尤其可用於更大的物品，例如具有大於 1.0 cm、或甚至大於 10 cm、或甚至大於 20 cm 之最長軸（視情況而定，此亦可能是直徑）的物品（例如但不限於具有 1.0 至 50 cm 之最長軸的物品）。

【0160】 特定而言，本文中所提供的方法亦可用於製造具有一或多個內壁或外壁的物品，該等壁具有至少 1 mm、較佳地至少 2 mm 的厚度，例如但不限於介於 1.1 mm 與 20 cm 之間的壁厚。該等物品較佳地具有一或多個具有不同厚度的內壁或外壁，較佳地該等壁在其厚度上有至少 1 mm 的差異，例如但不限於壁厚的差異介於 1.1 mm 與 10 cm 之間。可生產之物品的最大長度/直徑據信受限於加成性加工裝置之尺寸。最大長度可包括例如但不限於 30 cm 或 50 cm 的最大長度

或直徑。內壁是將物品內空間分開的物品中結構。壁一般具有長度及高度和寬度。寬度是小於壁之長度及高度的尺寸。壁的厚度對應於壁的寬度。外壁可係物品的周壁。

【0161】 氟聚合物物品可藉由如本文中所述之加成性加工來生產，其具有與藉由習知機械加工所製備的氟聚合物物品相當的機械性質。例如，可藉由本揭露之方法生產具有至少 5 MPa、例如至少 12、或至少 24 MPa 之拉伸強度的成形氟聚合物（尤其是不可熔融加工氟聚合物）。成形氟聚合物（尤其是成形不可熔融加工氟聚合物）可具有至少 100%的斷裂伸長率，例如但不限於 150 至 400%的斷裂伸長率。

【0162】 利用本揭露之方法及組成物可生產在不施加任何壓力的情況下（即在環境壓力（1 巴）或甚至在減壓下）具有大於 2.05 g/cm^3 之比密度的成形氟聚合物及物品。（比密度係指構成物品之組成物的密度）。結果，成形氟聚合物不是定向(oriented)的，並且至少在三個空間方向中的兩個方向上基本上具有各向同性(isotropic)。這呈現出本文中所提供之方法及組成物的另一優點。具有低 MFI（例如低於 50 g/10 min (MFI 372/5)）的氟聚合物以及特別是所謂的不可熔融加工氟聚合物到目前為止已藉由使該氟聚合物在高壓（及高溫）下受力而方便地成形。結果，使成形氟聚合物具有定向（各向異性(anisotropic)），並且成形氟聚合物可在不同的空間坐標具有不同的機械性質（例如，在縱向及橫向上具有不同性質）。

【0163】 使用本揭露之組成物及方法，可製備基本上具有各向同性的成形氟聚合物。例如，可藉由本文中所提供的 3D 印製方法來製

備具有小於 20%、或甚至小於 10%或甚至小於 5%的定向度(degree of orientation) (如由偏振顯微鏡所判定) 的成形氟聚合物。

【0164】 在一個實施例中，可提供在抗拉強度及/或斷裂伸長率上基本上具有各向同性的成形氟聚合物，這意味著該氟聚合物在所有三個空間定向（x、y、及 z 方向，x 為縱向，y 為橫向且 z 係垂直於 x 與 y 方向）中的至少兩個中具有基本上相同的性質，或者該等性質偏離小於 50%或小於 20%、較佳小於 10%、更佳小於 5%且最佳小於 1%。

【0165】 氟聚合物（特別是不可熔融加工氟聚合物）可成形為具有至少一定義幾何形狀之元素或部分的物品。定義幾何形狀包括但不限於圓形、半圓形、橢圓形、半球形、正方形、矩形、立方體、多邊形（包括但不限於三角形、六邊形、五邊形、及八邊形）及多面體。形狀包括角錐體、長方體、立方體、圓柱體、半圓柱體、球體、半球體。形狀亦包括由不同形狀所組成的形狀，如菱形（兩個三角形的組合）。例如，蜂窩結構含有數個六邊形作為幾何元素。在一個實施例中，幾何形狀具有至少 0.5 毫米、或至少一毫米或至少 2 毫米或至少一厘米的軸或直徑。

【0166】 藉由本文中所提供的 3D 印製方法獲得的成形氟聚合物亦不同於藉由習知方法成形的那些氟聚合物，不同點在於彼等的表面不會顯示任何來自成形工具的痕跡。這可藉由例如光學顯微鏡或光柵電子顯微鏡(raster electron microscopy)來判定。

【0167】 本文中所提供方法及組成物的另一優點在於可製備含有填料且在填料的分佈方面基本上具有各向同性的成形氟聚合物。當使用習知的成形方法來成形不可熔融加工氟聚合物時，可能會使非球形的填料具有定向。使用本文中所提供的方法，此等填料可以不具有定向，而是可以隨機分佈在氟聚合物組成物中。此等填料的實例包括但不限於碳纖維、玻璃纖維、陶瓷纖維、聚芳醯胺纖維、氮化硼、氧化鋁及含有氧化鋁的填料、石墨、碳及奈米碳管。填料的分佈可藉由將樣本以光學或電子顯微鏡檢查來判定。

【0168】 本文中所提供方法及組成物的另一優點在於可製備在電子傳導性質方面基本上具有各向同性的成形氟聚合物。此等氟聚合物物品含有一或多種電子傳導性填料，包括例如石墨及奈米碳管。導電率及體積電阻率可根據例如 1998 年 11 月公佈的 ASTM F84 - 98 來測量。

【0169】 本文中所提供方法及組成物的另一優點在於可製備在導熱率方面具有各向同性的成形氟聚合物。此等氟聚合物物品含有導熱的填料，包括例如石墨及氮化硼。導熱率及熱阻率可根據例如 ASTM E1461 - 13（2013 年 10 月公佈）來判定。

【0170】 亦已經發現，物品可藉由加成性加工來生產為具有平滑表面，即低表面粗糙度。不希望受理論所束縛，據信雖然物品係層疊式產生，但在熱處理（尤其是燒結）期間，個別層之間的邊界可能會融合。因此，藉由本文中所述之方法產生的物品可具有低表面粗糙度，尤其是針對彎曲表面或結構，針對具有圓柱體、半圓柱體、球

體、半球體、圓錐體、角錐體、及其組合之形狀的表面。較佳的是，彎曲表面係物品之內壁的部分。

【0171】 例如，藉由加成性加工所產生之氟聚合物（尤其是不可熔融加工氟聚合物）可具有小於 9、較佳地小於 8、或甚至小於 6、或小於 5.0 μm 之表面粗糙度 Ra。此等性質對於必須防止或延緩細菌生長之物品可能是有用的，其中需要非常良好的密封或閉合系統，或者通常其中需要流體輸送。對於模具而言平滑表面亦可能是所欲的。

【0172】 亦已經發現，利用本文中所提供的方法，具有一或多個具有至少一平直或彎曲部分之內壁的物品（其中該平直或彎曲部分的厚度係至少 0.1 mm、或至少 0.5 mm、較佳地至少 1 mm 或至少 10 mm）可在於加熱步驟期間具有較少之內部結構張力的情況下來製備。因此，可製備具有不同壁厚或較厚壁厚的物品，其具有更容易且更完全的黏結劑材料燒除且/或沒有表面扭曲或具有減少的表面扭曲。

【0173】 可獲得具有不同形狀、設計及功能的氟聚合物物品。亦可獲得包含具有不同設計及功能的氟聚合物物品的物品。物品及氟聚合物物品的實例包括但不限於軸承（例如摩擦軸承或活塞軸承）、墊片、軸密封件(shaft seal)、環形唇密封件(ring lip seal)、墊圈密封件(washer seal)、O 形環、槽密封件、閥及閥座、連接器、蓋子及容器。物品可係醫療植入物、化學反應器、螺釘、齒輪、接頭、螺栓、泵、電極、熱交換器、混合器、渦輪機、電力變壓器、電絕緣體、擠壓機，或物品可係包括以上物品的其他物品的組件。物品可用於需要耐酸、耐鹼、耐燃料、耐烴類、不黏性、耐熱性及其組合的應用中。

【0174】 較佳的是、其組件的物品含有成形氟聚合物，其中氟聚合物已成形為含有一或多於一個通道(channel)、穿孔、蜂窩結構、基本上中空結構及其組合的結構。這種結構可以是平坦的、彎曲的或球形的。

【0175】 可使用本文中所提供之方法來產生或具有使用本文中之方法所製造之組件的特別有用物品包括包含一或多個用於輸送流體或氣體之通道的物品。物品的實例包括但不限於閥外殼或閥座、密封件、活塞、接頭、閉合系統、或其組件。物品的特定實例包括醫療裝置或醫療裝置的組件（例如植入物、支架等）、及其組件。其他實例包括用於加工或儲存生物材料（包括食物、血液、組織、及藥物）的物品（或其組件）。

【0176】 進一步實例包括用於物品或物品之組件的模具。

【0177】 本揭露現在將藉由特定例示性實施例的列表來進一步說明。此實施例列表係意欲進一步說明本揭露，並且不意欲將本揭露限制於所列出的特定實施例。

【0178】 1.一種生產氟聚合物物品之方法，其包含

- (i) 使包含氟聚合物粒子之組成物於含有至少一能量源之加成性加工裝置中經歷加成性加工，該等氟聚合物粒子分散於分散介質中或溶於溶劑中，其中該組成物包含至少一能夠黏合該等氟聚合物粒子之可聚合黏合劑材料，以在已暴露於該加成性加工裝置之該能量源的該組成物之部分中形成層；

- (ii) 至少使該組成物之部分暴露於該能量源，以藉由聚合該黏合劑材料來形成層；
- (iii) 重複步驟(ii)以形成複數個層，以產生物品；
- (iv) 藉由使用超臨界流體之處理來從該物品至少部分移除該溶劑或該分散介質。

【0179】 2.如實施例 1 之方法，其中該超臨界流體係超臨界二氧化碳(CO₂)。

【0180】 3.如前述實施例中任一者之方法，其中該等氟聚合物粒子係分散的且該分散介質包含水。

【0181】 4.如前述實施例中任一者之方法，其中該等氟聚合物粒子係分散的且該分散介質包含水，並且其中在步驟(iv)之前，使用可與該超臨界流體混溶之溶劑交換至少一些該水。

【0182】 5.如前述實施例中任一者之方法，其中該能量源係選自電磁照射。

【0183】 6.如前述實施例中任一者之方法，其中該組成物包含具有約 50 至 500 nm (ISO ISO 13321 (1996))之平均粒徑的氟聚合物粒子。

【0184】 7.如前述實施例中任一者之方法，其中該組成物係可擠壓糊體。

【0185】 8.如前述實施例中任一者之方法，其中該氟聚合物係選自由下列所組成之群組：四氟乙烯均聚物、含有至多 1 重量%的全氟化 α 烯烴共聚單體之四氟乙烯共聚物、及含有以該聚合物之重量計大

於 1 重量%且至多 30 重量%的全氟化共聚單體、部分氟化共聚單體、及非氟化共聚單體之四氟乙烯共聚物。

【0186】 9.如前述實施例中任一者之方法，其中該氟聚合物具有在 372°C 及 5 kg 負載下小於 1 g/10 min 的熔融流動指數(MFI 372/5)。

【0187】 10.如前述實施例中任一者之方法，其中該氟聚合物具有在 372°C 及 5 kg 負載下小於 0.1 g / 10 min 的熔融流動指數(MFI 372/5)。

【0188】 11.如前述實施例中任一者之方法，其中該氟聚合物具有在 372°C 及 5 kg 負載下 1 至 50 g / 10 min 的熔融流動指數(MFI 372/5)。

【0189】 12.如前述實施例中任一者之方法，其中該氟聚合物係含有以該聚合物之重量計大於 1 重量%且至多 30 重量%的全氟化共聚單體、部分氟化共聚單體、及非氟化共聚單體之四氟乙烯共聚物，並且其中該氟聚合物具有介於 260°C 與 315°C 之間的熔點。

【0190】 13.如前述實施例中任一者之方法，其中該黏合劑材料包含可聚合的不飽和鍵。

【0191】 14.如前述實施例中任一者之方法，其中該黏合劑材料包含選自丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的可聚合基團。

【0192】 15.如前述實施例中任一者之方法，其中該黏合劑材料具有小於 5,000 g/莫耳的分子量。

【0193】 16.如前述實施例中任一者之方法，其中該方法進一步包含(v)使該物品經歷熱處理，其中步驟(v)係與步驟(iv)同時進行或在步驟(iv)之後進行。

【0194】 17.如前述實施例中任一者之方法，其中該熱處理涉及燒結該物品，並且其中該等氟聚合物係選自四氟乙烯均聚物、含有至多 1 重量%的全氟化 α 烯烴共聚單體之四氟乙烯共聚物。

【0195】 18.如前述實施例中任一者之方法，其中該方法進一步包含(v)使該物品經歷熱處理，其中步驟(v)係與步驟(iv)同時進行或在步驟(iv)之後進行，並且其中該熱處理涉及燒結該物品，並且其中該等氟聚合物係選自四氟乙烯均聚物、含有至多 1 重量%的全氟化 α 烯烴共聚單體之四氟乙烯共聚物。

【0196】 19.如前述實施例中任一者之方法，其中該方法進一步包含(v)使該物品經歷熱處理，其中步驟(v)係與步驟(iv)同時進行或在步驟(iv)之後進行，並且其中該熱處理涉及燒結該物品，並且其中該氟聚合物具有在 372°C 及 5 kg 負載下小於 0.1 g / 10 min 的熔融流動指數 (MFI 372/5)。

- 【0197】 20.一種生產氟聚合物物品之方法，其包含
- (i) 提供氟聚合物物品，其包含氟聚合物及一或多種黏合劑材料，其中以該物品之總重量計，該物品包含小於 20 重量%的溶劑及/或水；
 - (ii) 使該物品經歷熱處理以移除或分解該黏合劑材料。

【0198】 21.如實施例 20 之方法，其中該物品包含至少 20 重量 % 的氟聚合物（以該物品之總重量計）。

【0199】 22.如實施例 20 或 21 之方法，其中該物品包含至少 10 重量 % 的黏合劑材料（以該物品之總重量計）。

【0200】 23.如前述實施例 20 至 22 中任一者之方法，其中該物品包含包含經聚合丙烯酸酯之黏合劑材料。

【0201】 24.如前述實施例 20 至 23 中任一者之方法，其中該物品可藉由使用可聚合黏合劑材料之加成性製造來獲得。

【0202】 25.如前述實施例 20 至 24 中任一者之方法，其中該物品係由具有小於 2.00 g/cm^3 、較佳地小於 1.99 g/cm^3 之密度的組成物所構成。

【0203】 26.如前述實施例 20 至 25 中任一者之方法，其中該物品可藉由如前述實施例 1 至 19 中任一者之方法來獲得。

【0204】 27.如前述實施例 20 至 26 中任一者之方法，其中該氟聚合物係選自由下列所組成之群組：四氟乙烯均聚物、含有至多 1 重量 % 的全氟化 α 烯烴共聚單體之四氟乙烯共聚物、及含有以該聚合物之重量計大於 1 重量 % 且至多 30 重量 % 的全氟化共聚單體、部分氟化共聚單體、及非氟化共聚單體之四氟乙烯共聚物。

【0205】 28.如前述實施例 20 至 27 中任一者之方法，其中氟聚合物係選自由下列之群組：具有在 372°C 及 5 kg 負載下小於 1 g/10 min 的熔融流動指數(MFI 372/5)、在 372°C 及 5 kg 負載下小於 0.1 g/10

min 的熔融流動指數(MFI 372/5)、或在 372°C 及 5 kg 負載下為 1 至 50 g/10 min 的熔融流動指數(MFI 372/5)之氟聚合物。

【0206】 29.如前述實施例 20 至 28 中任一者之方法，其中該黏合劑材料包含包含經聚合或可聚合之丙烯酸酯基團的材料。

【0207】 30.如前述實施例 20 至 29 中任一者之方法，其中該熱處理包含燒結，並且其中該等氟聚合物係選自四氟乙烯均聚物、含有至多 1 重量%的全氟化 α 烯烴共聚單體之四氟乙烯共聚物。

【0208】 31.如前述實施例 20 至 30 中任一者之方法，其中該熱處理包含燒結，並且其中該等氟聚合物具有在 372°C 及 5 kg 負載下小於 1 g/10 min、較佳地小於 0.1 g/10 min 之熔融流動指數(MFI 372/5)。

【0209】 32.如前述實施例 20 至 31 中任一者之方法，其中以該物品之重量計，該物品含有小於 10 重量%、較佳地小於 5 重量%的水。

【0210】 33.如前述實施例 20 至 32 中任一者之方法，其中該物品具有至少一彎曲表面。

【0211】 34.如前述實施例 20 至 33 中任一者之方法，其中該物品具有至少一具有至少 0.5 cm 之厚度的內壁。

【0212】 35.如前述實施例 20 至 34 中任一者之方法，其中該物品具有至少一彎曲表面，並且其中該彎曲表面係具有選自圓柱體、半圓柱體、球體、半球體、及其組合之形狀的部分。

【0213】 36.一種生產氟聚合物物品之方法，其包含

- (i) 提供氟聚合物物品，其含有氟聚合物、黏合劑材料、溶劑、及/或水；
- (ii) 藉由使用超臨界流體之處理來從該物品至少部分移除該溶劑或該分散介質。

【0214】 37.如實施例 36 之方法，其中該物品包含至少 20 重量%的氟聚合物（以該物品之總重量計）、及以總重量計 1 至 50 重量%的黏合劑材料、以及小於 10 重量%、較佳地小於 1 重量%的溶劑或水。

【0215】 38.如前述實施例 36 至 37 中任一者之方法，其中該溶劑可與該超臨界流體混溶。

【0216】 39.如前述實施例 36 至 38 中任一者之方法，其中該物品包含至少 10 重量%的黏合劑材料（以該物品之總重量計）。

【0217】 40.如前述實施例 36 至 39 中任一者之方法，其中該物品包含包含經聚合丙烯酸酯之黏合劑材料。

【0218】 41.如前述實施例 36 至 40 中任一者之方法，其中該物品可藉由使用可聚合黏合劑材料之加成性製造來獲得。

【0219】 42.如前述實施例 36 至 41 中任一者之方法，其中該物品係由具有小於 2.00 g/cm^3 、或小於 1.95 g/cm^3 之密度的組成物所構成。

【0220】 43.如前述實施例 36 至 42 中任一者之方法，其中該物品可藉由以下獲得

- (i) 使包含氟聚合物粒子之組成物於含有至少一能量源之加成性加工裝置中經歷加成性加工，該等氟聚合物粒子分散於分散介質中或溶於溶劑中，其中該組成物包含至少一能夠黏合該等氟聚合物粒子之可聚合黏合劑材料，以在已暴露於該加成性加工裝置之該能量源的該組成物之部分中形成層；
- (ii) 至少使該組成物之部分暴露於該能量源，以藉由聚合該黏合劑材料來形成層；
- (iii) 重複步驟(ii)以形成複數個層，以產生物品。

【0221】 44.如前述實施例 36 至 43 中任一者之方法，其中該氟聚合物係選自由下列所組成之群組：四氟乙烯均聚物、含有至多 1 重量%的全氟化 α 烯烴共聚單體之四氟乙烯共聚物、及含有以該聚合物之重量計大於 1 重量%且至多 30 重量%的全氟化共聚單體、部分氟化共聚單體、及非氟化共聚單體之四氟乙烯共聚物。

【0222】 45.如前述實施例 36 至 44 中任一者之方法，其中氟聚合物係選自下列之群組：具有在 372°C 及 5 kg 負載下小於 1 g/10 min 的熔融流動指數(MFI 372/5)、在 372°C 及 5 kg 負載下小於 0.1 g/10 min 的熔融流動指數(MFI 372/5)、或在 372°C 及 5 kg 負載下為 1 至 50 g/10 min 的熔融流動指數(MFI 372/5)之氟聚合物。

【0223】 46.如前述實施例 36 至 45 中任一者之方法，其中該黏合劑材料包含包含經聚合或可聚合之丙烯酸酯基團的材料。

【0224】 47.如前述實施例 36 至 46 中任一者之方法，其中以該物品之重量計，該物品含有小於 10 重量%、較佳地小於 5 重量%、更佳地小於 1 重量%的水。

【0225】 48.如前述實施例 36 至 47 中任一者之方法，其中該物品具有至少一彎曲表面。

【0226】 49.如前述實施例 36 至 48 中任一者之方法，其中該物品具有至少一具有至少 0.1 cm 之壁強度的內壁。

【0227】 50.一種包含彎曲表面之物品，其中該彎曲表面包含氟聚合物且具有小於 8 μm 、較佳地小於 6 μm 、且更佳地小於 5.5 μm 之表面粗糙度(Ra)，並且其中該氟聚合物係選自由下列所組成之群組：四氟乙烯均聚物、含有至多 1 重量%的全氟化 α 烯烴共聚單體之四氟乙烯共聚物、及含有以該聚合物之重量計大於 1 重量%且至多 30 重量%的全氟化共聚單體、部分氟化共聚單體、及非氟化共聚單體之四氟乙烯共聚物。

【0228】 51.如實施例 50 之物品，其中該氟聚合物具有在 372°C 及 5 kg 負載下小於 0.1 g/10 min 的熔融流動指數(MFI 372/5)。

【0229】 52.如實施例 50 之物品，其中該氟聚合物具有在 372°C 及 5 kg 負載下 1 至 50 g / 10 min 的熔融流動指數(MFI 372/5)。

【0230】 53.如實施例 50 之物品，其中該氟聚合物係含有以該聚合物之重量計大於 1 重量%且至多 30 重量%的全氟化共聚單體、部分氟化共聚單體、及非氟化共聚單體之四氟乙烯共聚物，並且其中該氟聚合物具有介於 260°C 與 315°C 之間的熔點。

【0231】 54.如前述實施例 50 至 53 中任一者之物品，其中該彎曲表面係具有選自圓柱體、半圓柱體、球體、半球體、及其組合之形狀的表面。

【0232】 55.如前述實施例 50 至 54 中任一者之物品，其中該彎曲表面係該物品之內表面。

【0233】 56.如前述實施例 50 至 55 中任一者之物品，其中該彎曲表面係該物品之外表面。

【0234】 57.如前述實施例 50 至 56 中任一者之物品，其中該彎曲表面係用於輸送流體或氣體之通道的內表面，該內表面係暴露於或將暴露於該等輸送流體或氣體。

【0235】 58.如前述實施例 50 至 57 中任一者之物品，其中該物品係選自閥外殼或閥座、密封件、活塞、接頭、閉合系統、或其組件。

【0236】 59.如前述實施例 50 至 58 中任一者之物品，其係醫療裝置或醫療裝置之組件。

【0237】 60.如前述實施例 50 至 59 中任一者之物品，其係用於加工或儲存生物材料（包括食物、血液、組織、及藥物）之裝置。

【0238】 61.如前述實施例 50 至 60 中任一者之物品，其中該物品含有一或多個壁且其中該彎曲表面係該物品之內壁的部分或該物品之外壁的內側部分。

【0239】 62.如前述實施例 50 至 61 中任一者之物品，其中該物品含有一或多個壁且其中該彎曲表面係該物品之內壁的部分或該物品

之外壁的內側部分，並且該等壁之厚度係至少 0.5 mm、較佳地至少 1 mm。

【0240】 63.如前述實施例 50 至 62 中任一者之物品，其中該物品含有一或多個壁且其中該彎曲表面係該物品之內壁的部分或該物品之外壁的內側部分，並且該等壁之厚度係 1 cm 或更小。

【0241】 64.如前述實施例 50 至 63 中任一者之物品，其係模具。

【0242】 65.如前述實施例 50 至 64 中任一者之物品，其可藉由如前述實施例 1 至 19 中任一者之方法來獲得。

【0243】 66.一種包含成形組成物之物品，該組成物包含氟聚合物、黏合劑材料，並且其中該組成物具有小於 2.00 g/cm^3 之密度且其中該物品含有一或多個內壁。

【0244】 67.如實施例 66 之物品，其中該內壁含有彎曲表面或係彎曲的。

【0245】 68.如前述實施例 66 至 67 中任一者之物品，其中該物品含有一或多個壁且其中該彎曲表面係該物品之內壁的部分或該物品之外壁的內側部分，並且該等壁之厚度係至少 0.1 mm、較佳地至少 1 mm。

【0246】 69.如實施例 66 至 68 之物品，其中該物品含有一或多個壁且其中該彎曲表面係該物品之內壁的部分或該物品之外壁的內側部分，並且該等壁之厚度係 1 cm 或更小。

【0247】 70.如實施例 66 至 69 之物品，其中該組成物進一步包含 1 至 30 重量%的水或溶劑。

【0248】 在本揭露中，亦提供的是一種產生適用於製造如實施例 50 至 70 中任一者之物品的電腦可讀取三維模型之方法，該方法包含：

- (a) 將表示該物品之數據輸入至一電腦；及
- (b) 使用該數據將該物品表示為三維模型，該三維模型適用於製造該物品。數據之輸入包括下列中之至少一者：(a)使用接觸式 3D 掃描器來接觸該物品，(b)使用非接觸式 3D 掃描器來將能量投射至物品上並接收反射能，以及(c)使用電腦輔助設計 (CAD)軟體來產生該物品的虛擬三維模型。

【0249】 在本揭露中，亦提供的是一種適用於製造如實施例 50 至 70 中任一者之物品的電腦可讀取三維模型。

【0250】 在本揭露中，亦提供的是一種電腦可讀取儲存媒介，該電腦可讀取儲存媒介具有數據儲存於其上並且該數據表示適用於製造如實施例 50 至 70 之物品的三維模型。

【0251】 現在將藉由實例及試驗方法進一步說明本揭露，但不意欲將本揭露限定在下面的試驗及實例。

試驗程序

機械性質：

【0252】 機械性質（拉伸及斷裂伸長率）係根據 ASTM 1708 在每分鐘 12.7 mm 的伸長率下所測得。

熔融流動指數(MFI)：

【0253】 熔融流動指數可使用熔融指數儀（來自 Göttfert, Werkstoffprüfmaschinen GmbH, Germany）根據 DIN EN ISO 1133 使用 5 kg 負載及 372°C 的溫度(MFI 372/5)來測量。

平均粒徑：

【0254】 分散液中聚合物粒子的平均粒徑可根據 ISO 13321 (1996)使用 Malvern Autosizer 2c 藉由電子光散射(electronic light scattering)來測量。固體粒子之粒徑可藉由顯微法及成像軟體並使用數目平均（中位數）作為平均來分析。

固體含量：

【0255】 分散液的固體含量（氟聚合物含量）可根據 ISO 12086 以重量分析來判定。不進行非揮發性無機鹽的校正。

熔點：

【0256】 熔點可根據 ASTM D 4591 藉由 DSC（Perkin Elmer 微差掃描熱量計(differential scanning calorimeter) Pyris 1）來判定。將 5 mg 樣本以 10°C/min 的控制速率加熱至 380°C 的溫度，藉此記錄第一

熔融溫度。然後將樣本以 10°C/min 的速率冷卻至 300°C 的溫度，然後以 10°C/min 再加熱至 380°C 的溫度。在加熱期間觀察到的熔點在本文中稱為聚合物的熔點（曾經熔融過材料的熔點）。

氟聚合物的密度：

【0257】 密度係依照以下 ASTM D792-13 方法 A 來判定，但使用乙酸正丁酯取代水（因此，在計算中使用乙酸正丁酯在 23°C 下的密度取代水在 23°C 下的密度）。該方法可應用至經成型（及經燒結）氟聚合物及經成型組成物中。採集如獲得時的樣本，或從物品切出樣本以判定構成物品之組成物的密度。

【0258】 SSG 密度係依照以下 ASTM D4895-15 方法 A 之程序來判定。SSG 密度可用來特徵化作為原料使用之氟聚合物或未燒結之氟聚合物。

空隙含量：

【0259】 空隙含量(Voi)表示空隙在測試樣本中所佔據的體積，因此係作為氟聚合物粒子聚結程度的指示。空隙含量越低表示聚結越好。空隙含量以‰表示。其可根據下列方程式來計算：

$$\text{Voi (\%)} = 1000 \times (1 - d_g/d_{IR}),$$

其中 d_g 係樣本的重量密度且 d_{IR} 係樣本的紅外線密度。重量密度可藉由如 ASTM D792-13 中所述的排量來判定（在 ASTM D792-13 中稱

為「密度」)。較佳的是，按照 ASTM D792-13 的方法 A，在方法 A 中使用乙酸正丁酯（及乙酸正丁酯的密度）作為液體介質。儘管 ASTM D792-13 要求樣本重量係 1 至 50 g，也可使用重量較小的樣本來根據此方法測量。紅外線密度(D_{IR})可按照 Doughty 等人的美國專利第 3,855,191 號中所述的方法判定，該專利係以引用方式併入本文中。儘管在 US 3,855,191 中描述了測量凝結氟聚合物粉末的方法，該方法亦可以修改的形式用於成形物品。因此，可藉由例如使用本領域習知的切片機切割出厚度係約 0.5 mm 厚度（0.43 至 0.89 mm）的測試探針來製備樣品。為了判定 d_{IR} ，可藉由 IR 光譜法測量在 778 cm^{-1} 和 2353 cm^{-1} 處的吸光度來檢驗樣品。然後根據下列方程式計算非晶質 (amorphous) 含量的重量百分比：

$$\text{Wt \% (無定形)} = 30.26 \times A_{778}/A_{2353} + 1.73 \times (A_{778}/A_{2353})^2。$$

使用下列端點繪製密度(g/cm^3)對非晶質含量(wt %)的直線：針對 100 wt%非晶質含量係 1.966 g/cm^3 的密度而針對 0%非晶質含量的 2.340 g/cm^3 的密度（100%結晶度）。然後可藉由找到給定 Wt%值（非晶質）的對應密度（無論是以圖形方式藉由在直線中定位 Y 值或是使用直線的斜率來計算）來判定樣本的紅外線密度。

【0260】 然後測量同一個的樣品以判定其在乙酸丁酯中的重量比密度(dg)（根據 ASTM D792-13 的方法 A），然後計算空隙含量。

拉伸空隙指數(SVI)：

【0261】 此方法比較了氟聚合物樣本在受力下的比密度。該方法係描述於 EN ISO 12086-2-2006 (D)中。SVI 係藉由將未拉伸形式的樣本與已拉伸形式的樣本的密度差值乘以一千來計算。從物品製備測試樣本。樣本可具有如 EN ISO 12086-2-2006 (D)中所述之狗骨頭(dog-bone)形狀及尺寸。根據該規範，狗骨頭測試條具有 38 mm 的最小長度。對於較小的樣本（即，長度小於 1 cm 的物品），可製備形狀相同但最小長度為 10 mm 或 5 mm 或 0.5 mm 的樣本，然後可相應地調整寬度以給出狗骨頭形狀。如該規範中所述，樣本的厚度可在 0.125 與 1.5 mm 之間。樣本可按原樣使用，並且不進行如該規範中所述的燒結。

【0262】 如上所述，可在乙酸丁酯中判定測試樣本的密度。

【0263】 然後將測試樣本在拉伸試驗機中以 5 mm +/- 1 mm / min 的速度拉伸（拉長）50%、100%、較佳 200%。然後如上所述判定拉伸樣本的密度並計算 SVI。 $SVI = (d_g - d_{g(\text{拉伸})}) \times 1000$ 。

【0264】 雖然 SVI 值會根據樣本的伸長率（拉伸）而不同，但是樣本的 SVI_y/SVI_x 比率應隨拉伸程度（以 5.0 mm/min 的速度在 50% 與 440%之間的拉伸）保持恆定，所以應與拉伸程度無關。SVI_y 係從在 y 方向（即橫跨擠壓方向）切割的樣本所測得之 SVI。SVI_x 係從在 x 方向（即沿著擠壓方向）切割的樣本所判定之 SVI。SVI_y 及 SVI_x 樣本係取自相同的產物樣本，只是在樣本的 X 或 Y 方向上切割，即彼此正交。理想的各向同性材料的 SVI_y/SVI_x 比率會是 1.00。與此數值

的偏差對應於樣本的各向異性%。例如，1.12 的 SVY/SVI_x 比率相當於 12%的各向異性。

定向度（偏振顯微術）：

【0265】 藉由偏振光顯微術來分析測試樣本以得到樣本中所存在的定向結構程度。在此，對以與入射光的偏振面(polarization plane)成不同角度放置的樣本的光透射(light transmission)進行定量。為此目的，可使用在透射光模式（2.5 倍放大）的 Universal Axioplan 顯微鏡（來自 Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen, Germany），該儀器進一步配備有偏振濾光鏡及 λ 板（料號 453656，來自 Carl Zeiss Microscopy GmbH）。可利用數位相機(Sony MC3250P 3CCD Color Video Cam)拍攝彩色影像並且可使用影像軟體（AxioVs40，來自 Carl Zeiss Vision）。可使用具有 50 μm 至 1,600 μm 之厚度的測試樣本。只要樣本仍然足夠半透明而讓光能夠透射以進行測量，結果似乎與樣本厚度無關。藉由在 z 方向上以 10°的角步距(angular step size)旋轉樣本板來順時針旋轉受到固定的樣本，使得樣本相對於偏振光以不同的角度放置，並可在每個 10°步距拍攝影像直到完成一整圈（樣品旋轉 360°）。

【0266】 由顯微鏡影像亮度所表示的透射度可在相對於入射光偏振面的不同角度下來記錄。為了量化亮度，可分析彩色影像以得到每個照片的 RGB（紅、綠、藍）值（RGB 標準）。在 RGB 標準中，給予每一個原色紅、藍及綠在 0 與 255 之間的值；其中 0 表示最低強度

且 255 表示最高強度。例如，0/0/0 的 RGB 代表黑色，而 255/255/255 的 RGB 代表最亮的白色。可使用儀器供應商所提供的影像處理軟體（AxioVs40，來自 Carl Zeiss Vision）來分析彩色影像的 RGB 代碼。或者，可使用任何其他商用影像處理軟體（例如，Corel Photo-Paint X5，來自 Corel Corporation; Ottawa, Canada）。將每個影像的 RGB 值相加以給出一個數字。例如，如果在一特定角度獲得的圖像的 RGB 值係(50/100/255)，則相加的 RGB 值係 405 (50+100+255)。可對樣本在 z 平面旋轉 0 與 360°之間的角度所拍攝的所有影像進行此程序。

【0267】 在樣本係高度定向的情況下，在以不同角度記錄的顯微鏡影像中會觀察到透射偏振亮度（RGB 值的總和）有可辨別差異。決定最高的相加 RGB 值(vB)及最低的相加 RGB 值(vL)，並計算 vB/vL 的比率。藉由各個不同影像之間相加 RGB 值的變化來監測影像之間的亮度對比，且高亮度對比表示樣本內有定向。藉由 vB/vL 的比率所給出的亮度對比來定量定向度。 $vB/vL = 1.10$ 的值代表 10%的各向異性或樣本中定向材料的程度係 10%。另一方面，接近 $vB/vL = 1.00$ 的亮度對比表示樣本中不存在光學各向異性。對於此種沒有定向的材料，定向材料的程度係 0。

表面粗糙度

【0268】 將經 3D 印製之樣本放在 Keyence VKX 高解析度掃描雷射顯微鏡(Keyence Corporation of America, Itasca, IL 60143)下。使用雷射掃描功能來產生表面輪廓，並且掃描設定係由軟體針對每個樣

本來自動最佳化。藉由使用顯微鏡，在樣本上選定呈正方形且具有 1.0 mm 乘 1.0 mm 之大小的樣本區域。針對彎曲表面，這個區域應覆蓋彎曲表面的頂點，並且彎曲表面係從頂點的正上方觀看。然後沿著橫跨樣本的線測量樣本表面之高度，從所選正方形的左下角開始到正方形的右上角，並且如果樣本是彎曲的則橫跨頂點。然後使用顯微鏡所提供之適配軟體利用最佳適配曲線來畫出此線，以配合所掃描區域的表面輪廓。平均表面粗糙度(R_a)係由軟體所判定並且係算術平均粗糙度。

實例

實例 1（表面粗糙度的比較）

【0269】 藉由 3D 印製（藉由立體微影術（桶式聚合）所生產）使用 PICO 2「3D 印製機」（能量源：385 nm LED，來自 ASIGA Anaheim Hills, California, USA），將含有圓頂形狀特徵（高度約 1 mm，基部約 1 mm 乘 1 mm）的物品從具有丙烯酸酯黏合劑之 PTFE 分散液中製備出來，接著進行熱乾燥及燒結，然後與藉由習知機械加工所製成之相同特徵作比較。

【0270】 物品具有白色外觀並且具有如電子檔案所指定的形狀。判定物品的表面粗糙度(R_a)係 4.99 μm 。將相同的圓頂形狀物品從 PTFE 坯料中製備出來，但使用習知機械加工(CNC)。發現表面粗糙度係 9.99 μm 。

實例 2

【0271】 可 3D 印製組成物係藉由以下方式來製成：將 PTFE 分散液（320, 07 g；固體含量 58 重量%，平均粒徑：190 nm，氟化乳化劑低於 50 ppm，以非離子脂族穩定化乳化劑之 PTFE 含量計 6%）秤重至瓶中，然後以實驗室滾瓶器攪動。在另外的瓶子中，將黏合劑材料（來自 Sartomer Americas, Exton, PA, USA 的 SR415，28 g，以及來自 Sartomer Americas, Exton, PA, USA 的 SR433）與水(80 g)混合，然後將光起始劑（BHT，來自 Sigma-Aldrich, St Louis, MO, USA (0.46 g)）、抑制劑、及光學增亮劑（Benetex OB-M1，來自 Mayzo, Inc. Suwanee, GA, USA (0.23 g)）秤重、加入，然後以實驗室滾瓶器攪動。在完全混合後，將黏合劑混合物緩慢加入至分散液及合併的溶液中，以形成完整的可印製配方，然後在使用前用以實驗室滾瓶器攪動至少 30 分鐘。在持續滾動下將可印製配方儲存在其瓶中，直到將其倒入印製機桶中。

【0272】 準備兩個實體模型(CAD)檔案：如 ASTM 1708 所述之拉伸狗骨頭試樣，以及扁平矩形片體 15 mm 乘 38 mm 乘 1.5 mm 厚，兩者皆以 1.47 的因數均勻擴增尺寸（沿著 x、y、及 z 座標）。將這些檔案載入 Rapidshape 建構編譯軟體中，並且產生含有多個各者（其中片體及狗骨頭係扁平定向在建構板上）之建構指令檔案，然後將該建構指令檔案轉移至 Rapidshape HA 40 SLA 型 3D 印製機。將可印製溶液倒入乾淨的桶中，並且印製機配備有粗糙化玻璃建構板。

【0273】 在每次印製之後，便將水凝膠樣本在去離子水中潤洗以除去未固化的組成物，以輕加壓氮氣流吹除殘留的表面液體，並在 UV 光下後固化 30 秒（Dymax 光固化系統型號 2000 Flood，其具有 400 瓦 EC 電源供應器）。

【0274】 將水凝膠在 2 次連續浸泡中浸沒最少一天，每次在乙醇（獲得為 200 proof）中以使用乙醇交換水凝膠中的水。在將分散介質交換為乙醇之後，使物品經歷使用超臨界二氧化碳之萃取，以移除乙醇並從氣凝膠。超臨界 CO₂ 萃取之準備係藉由將經溶劑交換的水凝膠從其等之第二乙醇浴轉移至金屬載劑中來執行。為了將乙醇蒸發乾燥降至最低，在水凝膠轉移期間，定期用乙醇潤濕樣品。在裝載載體時，當時將其等置於萃取室中。超臨界萃取係使用 10-L 實驗室規模超臨界流體萃取器單元來執行，該單元係由 Thar Process, Inc., Pittsburgh, PA, USA 所設計並自其獲得。將基於 PTFE 的凝膠安裝在不鏽鋼架中。在將萃取器容器封蓋密封至定位後，藉由冷卻活塞泵（設定點：-8.0°C）將液體二氧化碳泵送通過熱交換器，以將 CO₂ 加熱至 50°C 並進入 10-L 萃取器容器，直到達到 13.3 MPa 的內部壓力。在這些條件下，二氧化碳係超臨界的。一旦達到 13.3 MPa 和 50°C 的萃取器操作條件，加熱的針閥即會調節萃取器容器內的壓力，並且在下游流入維持在室溫及小於 5.5 MPa 之壓力下的 5-L 旋風分離器容器中，其中在整個萃取循環中會將所萃取的乙醇與氣相 CO₂ 分離並收集。從達到操作條件之時起，將超臨界二氧化碳(scCO₂)連續泵送通過 10-L 萃取器容器 3 個小時。在 3 小時萃取循環之後，在 1 個小時內將

萃取器容器排放至旋風分離器中並在 50°C 下從 13.3 MPa 排放至大氣壓力，之後開啟封蓋並將含有乾燥氣凝膠的不鏽鋼架取出。

【0275】 將氣凝膠置於鋁盤中的陶瓷（La Zr Al 氧化物）床上，以用於在 Despatch Industries Model RAF 1-42-2E 可編程空氣循環烘箱中進行燒除及燒結，加熱包含在介於 225 與 275°C 之間的溫度下的第一加熱步驟及在 325 及 380°C 下的燒結步驟，之後讓樣品達到室溫。

【0276】 根據 ASTM 1708 在每分鐘 12.7 mm 伸長率下測試來測試樣本的機械性質。記錄每個樣本的斷裂拉伸壓力及斷裂伸長率並加以平均（製備八個樣本）。樣品具有 23.9 (MPa) 之斷裂拉伸壓力及 258% 之斷裂伸長率。

實例 3：

【0277】 產生具有數種壁厚之測試人造部件的實體模型(CAD)檔案。矩形物品具有 49 mm 的長度及 30 mm 的寬度。其沿著其長度具有厚度 1.5 mm 之周壁。周壁沿著寬度分別具有 5 及 10 mm 的厚度。該物品進一步具有平行於物品寬度配置的一系列內壁，該等內壁沿著物品寬度延伸而沿著物品長度連接兩個周壁。這些內壁具有不同厚度（1.5 mm、1.0 mm、3.0 mm、3.5 mm，並且以 5.0 mm 的距離隔開）。

【0278】 將 CAD 檔案載入 ASIGA COMPOSER 構建編譯軟體，並且產生含有一個部件且其中厚度區塊係平放在建構板上（在影像中

面朝下而接觸建構板）之建構指令，然後將該建構指令轉移至 ASIGA PICO 2 HD SLA 型 3D 印製機。將可印製溶液（基本上與實例 2 者相同但比例稍微不同）倒入乾淨的桶中，並且印製機配備有其標準 Asiga 構建板（手動粗糙化，金屬）。如以上在實例 2 中所述製備物品（除了用乙醇進行溶劑交換之外，並使用卡必醇(carbitol)進行另一次溶劑交換（在卡必醇中浸泡一天））。將溶劑藉由使用超臨界 CO₂ 之萃取來移除，然後如實例 2 中所述使物品經歷熱處理及燒結。

【0279】 所得物品係白色的。四個試樣中的三個沒有顯示扭曲，並且只有一個試樣顯示微小的結構扭曲。

實例 4（比較）

【0280】 重複實例 3，但不進行溶劑交換及 CO₂ 萃取。改成在環境條件下在 Espec Sh-241 台面型溫度及濕度室中進行乾燥 7 天，接著進行如實例 2 中所使用之相同熱及燒結處理。在此處理後，所有試樣皆顯示不完全的燒除（沒有試樣是完全白色的）。數個試樣顯示微小的結構扭曲。

【符號說明】

無

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】 氟聚合物的加成性加工

ADDITIVE PROCESSING OF FLUOROPOLYMERS

【中文】

提供用於藉由使用氟聚合物粒子、可聚合黏合劑之加成性加工及使用超臨界流體之萃取來製造成形氟聚合物的方法。亦提供用於製造成形氟聚合物物品的可 3D 印製組成物及包含成形氟聚合物的物品。

【英文】

Provided are methods for making shaped fluoropolymer by additive processing using fluoropolymer particles, polymerizable binder and extraction with supercritical fluids. Also provided are 3D printable compositions for making shaped fluoropolymer articles and articles comprising a shaped fluoropolymer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種生產氟聚合物物品之方法，其包含
 - (i) 提供氟聚合物物品，其含有氟聚合物、黏合劑材料、溶劑、及/或水；及
 - (ii) 藉由使用超臨界流體之處理來從該物品至少部分移除該溶劑或該分散介質。
2. 如請求項 1 之方法，其中該物品包含至少 20 重量%的氟聚合物、及 1 至 50 重量%的黏合劑、以及小於 10 重量%、較佳地小於 1 重量%的溶劑或水。
3. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該溶劑可與該超臨界流體混溶。
4. 如前述請求項中任一項之方法，其中該物品可藉由以下獲得
 - (i) 使包含氟聚合物粒子之組成物於含有至少一能量源之加成性加工裝置中經歷加成性加工，該等氟聚合物粒子係分散於分散介質中或溶於溶劑中，其中該組成物包含至少一種能夠黏合該等氟聚合物粒子之可聚合黏合劑材料，以在已暴露於該加成性加工裝置之該能量源的該組成物之一部分中形成層；
 - (ii) 至少使該組成物之部分暴露於該能量源，以藉由聚合該黏合劑材料來形成層；及
 - (iii) 重複步驟(ii)以形成複數個層，以產生物品。
5. 如前述請求項中任一項之方法，其中該氟聚合物係選自由下列所組成之群組：四氟乙烯均聚物、含有至多 1 重量%的全氟化 α 烯烴共聚單體之四氟乙烯共聚物、及含有以該聚合物之重量計大於 1 重量%且至多 30 重量%的全氟化共聚單體、部分氟化共聚單體、及非氟化共聚單體之四氟乙烯共聚物。
6. 如前述請求項中任一項之方法，其中該氟聚合物係選自由下列之群

組：具有在 372°C 及 5 kg 負載下小於 1 g/10 min 的熔融流動指數 (MFI 372/5)、在 372°C 及 5 kg 負載下小於 0.1 g/10 min 的熔融流動指數 (MFI 372/5)、或在 372°C 及 5 kg 負載下為 1 至 50 g/10 min 的熔融流動指數 (MFI 372/5) 之氟聚合物。

7. 如前述請求項中任一項之方法，其中該黏合劑材料包含含有經聚合或可聚合之丙烯酸酯基團的材料。
8. 如前述請求項中任一項之方法，其中以該物品之重量計，該物品含有小於 10 重量%、較佳地小於 5 重量%、更佳地小於 1 重量%的水。
9. 如前述請求項中任一項之方法，其中該物品具有至少一彎曲表面或至少一具有至少 0.1 cm 之壁強度的內壁，或者具有小於 8 μm 、較佳地小於 6 μm 、且更佳地小於 5.5 μm 之表面粗糙度 (Ra)。
10. 一種包含彎曲表面之物品，其中該彎曲表面包含氟聚合物且具有小於 8 μm 、較佳地小於 6 μm 、且更佳地小於 5.5 μm 之表面粗糙度 (Ra)，並且其中該氟聚合物係選自由下列所組成之群組：四氟乙烯均聚物、含有至多 1 重量%的全氟化 α 烯烴共聚單體之四氟乙烯共聚物、及含有以該聚合物之重量計大於 1 重量%且至多 30 重量%的全氟化共聚單體、部分氟化共聚單體、及非氟化共聚單體之四氟乙烯共聚物。
11. 如請求項 10 之物品，其中該氟聚合物係選自由下列之群組：具有在 372°C 及 5 kg 負載下小於 0.1 g/10 min、為 1 至 50 g/10 min 的熔融流動指數 (MFI 372/5) 之氟聚合物。
12. 如請求項 10 之物品，其中該氟聚合物係含有以該聚合物之重量計大於 1 重量%且至多 30 重量%的全氟化共聚單體、部分氟化共聚單體、及非氟化共聚單體的四氟乙烯共聚物，且其中該氟聚合物具有介於 260°C 與 315°C 之間的熔點。

13. 如請求項 10 之物品，其中該彎曲表面係具有選自圓柱體、半圓柱體、球體、半球體、及其組合之形狀的表面。
14. 如請求項 10 之物品，其中該彎曲表面係用於輸送流體或氣體之通道的內表面，該內表面係暴露於或將暴露於該等輸送流體或氣體。
15. 如請求項 10 之物品，其中該物品係選自模具、閥外殼或閥座、密封件、活塞、接頭、閉合系統、或其組件。
16. 如請求項 10 之物品，其係用於加工或儲存生物材料之裝置，該生物材料包括食物、血液、組織、及藥物。
17. 如請求項 10 之物品，其可藉由如請求項 1 之方法獲得。