



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201718232 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105122257

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl.：

B29C67/00 (2006.01)**B33Y70/00 (2015.01)****D01F1/10 (2006.01)****D01F8/04 (2006.01)****D01F8/16 (2006.01)****D01F6/66 (2006.01)**

(30)優先權：2015/07/14

歐洲專利局

15176686.2

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：凡 德 夏夫 保羅 VAN DER SCHAAF, PAUL (NL)；銀德必辛 布魯諾
 INDERBITZIN, BRUNO (CH)；赫曼特 瑪莉 克萊兒 HERMANT, MARIE-
 CLAIRE (FR)；舒摩兒 瑪蒂娜 SCHOEMER, MARTINA (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

以經塗佈核心材料為主之長纖維

FILAMENTS BASED ON A COATED CORE MATERIAL

(57)摘要

本發明係關於一種包含核心材料(CM)之長纖維，該核心材料包含無機粉末(IP)且該核心材料(CM)塗佈有一層包含熱塑性聚合物之外殼材料(SM)。此外，本發明係關於一種用於製備該長纖維之方法，以及三維物體及其製備方法。

The invention relates to a filament comprising a core material (CM) comprising an inorganic powder (IP) and the core material (CM) is coated with a layer of shell material (SM) comprising a thermoplastic polymer. Further, the invention relates to a process for the preparation of said filament, as well as to three-dimensional objects and a process for the preparation thereof.

※ 申請案號：105122257

※ 申請日：105/07/14

※IPC 分類：

B29C 67/00 (2006.01)

B33Y 70/00 (2015.01)

D01F 1/10 (2006.01)

D01F 8/04 (2006.01)

D01F 8/16 (2006.01)

D01F 6/66 (2006.01)

【發明名稱】

以經塗佈核心材料為主之長纖維

FILAMENTS BASED ON A COATED CORE MATERIAL

【中文】

本發明係關於一種包含核心材料(CM)之長纖維，該核心材料包含無機粉末(IP)且該核心材料(CM)塗佈有一層包含熱塑性聚合物之外殼材料(SM)。此外，本發明係關於一種用於製備該長纖維之方法，以及三維物體及其製備方法。

【英文】

The invention relates to a filament comprising a core material (CM) comprising an inorganic powder (IP) and the core material (CM) is coated with a layer of shell material (SM) comprising a thermoplastic polymer. Further, the invention relates to a process for the preparation of said filament, as well as to three-dimensional objects and a process for the preparation thereof.

【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

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】

以經塗佈核心材料為主之長纖維

FILAMENTS BASED ON A COATED CORE MATERIAL

本發明係關於一種包含核心材料(CM)之長纖維，該核心材料包含無機粉末(IP)，且該核心材料(CM)塗佈有一層包含熱塑性聚合物之外殼材料(SM)。此外，本發明係關於一種用於製備該長纖維之方法，以及三維物體及其製備方法。

最常用的3D印刷技術或增材製造技術中之一種為融合沈積模型化(FDM)，亦被稱為融合長纖維製造方法(FFF)。為了生產三維物體，通常經由加熱噴嘴將設置於線軸上的熱塑性材料之長纖維逐層沈積於基底上。因此，將熱塑性材料加熱至超過其熔融及/或玻璃轉化溫度之溫度。選擇熱塑性材料及溫度梯度以使得其在接觸基底或所擠壓熱塑性材料的前一層後能夠立即基本凝固。

為了形成各層，提供驅動馬達以使基底及/或擠壓噴嘴(分配頭)沿x軸、y軸及z軸以預定模式相對於彼此移動。融合沈積模型化(FDM)首次描述於US 5,121,329中。用於生產三維物體之典型材料為熱塑性材料。僅在金屬或陶瓷材料具有低熔點使得其可被噴嘴加熱並熔融時，才有可能藉由融合長纖維製造來生產三維金屬或陶瓷物體。若金屬或陶瓷材料具有高熔點，則必須向擠壓噴嘴提供在黏合劑組合物中之金屬或陶瓷材料。黏合劑組合物通常包含熱塑性材料。在將黏合劑中之金屬或陶瓷材料的混合物沈積於基底上時，所形成之三維物體為包含處於黏合劑中之金屬或陶瓷材料的所謂的「生坯」。為得到

所要金屬或陶瓷物體，必須移除黏合劑且最後必須燒結該物體。然而，未提及包含無機粉末及黏合劑之長纖維的使用，該無機粉末及黏合劑塗佈有包含熱塑性聚合物之外殼材料(SM)。

US 5,738,817及US 5,900,207描述藉由使用分散於黏合劑中之微粒組合物的混合物製造三維物品之融合沈積模型化方法。微粒組合物包含陶瓷材料、元素金屬、金屬合金及/或鋼。黏合劑由聚合物、蠟、彈性體、增黏劑及塑化劑組成。藉由燃耗循環自物品移除黏合劑，在燃耗循環期間，緩慢地加熱物品以使黏合劑系統中的一些組分熔融並自物品流出。在自物品移除此等組分之後，升高溫度且使黏合劑之其他組分熱分解並藉由擴散及蒸發自物品移除。此步驟d)製程非常費時。此外，黏合劑在蒸發之前熔融導致物品變形，且此外，高溫可導致物品之表面上起泡或內部開裂及/或分層。未揭示包含無機粉末及黏合劑之長纖維的應用，該無機粉末及黏合劑塗佈有包含熱塑性聚合物之外殼材料(SM)。

US 2012/0033002描述使用熱磁性粉末與黏合劑系統之混合物藉由融合長纖維製造來製備三維熱磁性物體之方法。此黏合劑系統包含聚合物，如聚酯、聚砒、聚(醚砒)及苯乙烯共聚物。在印刷三維物體之後，必須移除黏合劑。對於此步驟d)步驟，必需極高的溫度。如上文所述，步驟d)步驟所必需之高溫可導致三維物體表面上起泡、物品內部開裂及/或分層。未提及包含塗佈有一層外殼材料(SM)之核心材料(CM)的長纖維。

US 2012/0231225揭示用於基於擠壓之增材製造系統的長纖維。此等長纖維包含第一熱塑性聚合物之核心部分及第二熱塑性聚合物(其在組成上不同於該第一熱塑性材料)之外殼部分。在揭示於US 2012/0231225中之長纖維的一些實施例中，核心部分與外殼部分之材料呈現不同的結晶溫度。此結晶溫度差異係合乎需要的，因為該溫度

差異「在半晶質聚合材料按擠壓路徑經沈積以形成3D模型之層時減少其變形、內應力及下陷」。所提及長纖維中之任一者都未涉及無機材料。

EP 15 152 349.5描述包含無機粉末及黏合劑之混合物在融合長纖維方法及藉由融合長纖維製造方法生產三維物體之方法中之使用。然而，未揭示包含核心材料及額外外殼材料之長纖維。

WO 2015/077262 A1揭示作為3D印表機輸入物之包含經分離層或部分的長纖維。此等層可包含不同材料，諸如聚合物、碳纖維、纖維玻璃、木纖維、奈米纖維素纖維或碳奈米管。但WO 2015/077262 A1未揭示無機粉末及至少一種黏合劑作為核心材料與至少一種熱塑性聚合物作為外殼材料之組合。

本發明的基本目的為提供應用於基於擠塑之增材製造系統中的新型長纖維。

此目的藉由包含塗佈有一層外殼材料(SM)之核心材料(CM)的長纖維實現，其中

該核心材料(CM)包含組分a)至c)

a) 以核心材料(CM)之總體積計之30體積%至80體積%的至少一種無機粉末(IP)，

b) 以核心材料(CM)之總體積計之20體積%至70體積%的包含組分b1)之至少一種黏合劑b)

b1) 至少一種聚合物(P)

c) 以核心材料(CM)之總體積計之0體積%至20體積%的至少一種添加劑(A)，

且該外殼材料(SM)包含組分d)至f)

d) 以外殼材料(SM)之總體積計之75體積%至100體積%的至少一種熱塑性聚合物(TP)

e) 以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%至20體積%的至少一種無機粉末(IP)，

f) 以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%至25體積%的至少一種添加劑(A)，其中該層外殼材料(SM)之厚度為0.05 mm至0.5 mm。

與由相同核心材料(CM)製備但無外殼材料(SM)之長纖維相比，本發明長纖維之一個優勢為其機械穩定性更高。特定言之，本發明長纖維可捲繞在線軸上，而無外殼材料(SM)之長纖維通常太脆且因此不適合於被纏繞。

由於用於融合長纖維製造方法(FFF)之習知機器中之本發明長纖維的機械特性且因此可加工性主要由外殼材料(SM)決定，因此與無外殼材料(SM)之長纖維相比，本發明長纖維就核心材料(CM)之組成而言存在更多變化自由。舉例而言，本發明之外殼材料(SM)-核心材料(CM)組態允許在核心材料(CM)中使用明顯更高負載之無機粉末或在核心材料(CM)中使用可導致更脆性核心之超低黏度的黏合劑及/或添加劑。在沒有一層根據本發明之外殼材料(SM)的情況下，將高度脆性材料不斷地饋入用於融合長纖維製造方法(FFF)之習知機器中係不可能的。此外，本發明長纖維亦可能呈現黏性或極其黏性的核心材料(CM)，其在不存在外殼材料(SM)的情況下將阻塞給料機構。因此，藉由本發明方法，可實現將含有超低黏度或極端黏性之核心材料(CM)的長纖維應用於融合長纖維製造方法(FFF)中。

核心材料(CM)在用於習知融合沈積模型化(FDM)方法中之處理溫度及剪切速率下展現良好的流動性。此外，核心材料(CM)之無機粉末(IP)及黏合劑(B)不發生反混合且在硬化期間通常不出現應力裂紋。本發明之另一優勢為可在低於黏合劑(B)之熔點溫度下容易地移除黏合劑(B)，從而使得三維物體僅有極小變形或甚至無變形。

在本發明之一個實施例中，黏合劑(B)中存在聚甲醛(POM)。作

為黏合劑(B)之組分的聚甲醛(POM)呈現較高的結晶速率且快速硬化。此外，聚甲醛(POM)由於其摩擦係數低而不被認為係黏性聚合物。

因此，出人意料的係，儘管聚甲醛(POM)具有低摩擦係數，但包含無機粉末(IP)及包含聚甲醛(POM)之黏合劑(B)的長纖維層彼此黏附，且由於此黏附性，該長纖維可用於使用基於層之增材技術的融合沈積模型化(FDM)方法中。

如下更詳細地說明本發明。

長纖維包含塗佈有一層外殼材料(SM)之核心材料(CM)。

長纖維可呈現熟習此項技術者認為合適的任何長度及/或直徑。

較佳地，該長纖維之直徑為1.5 mm至3.5 mm，更佳為2.0 mm至3.1 mm，最佳為2.6 mm至3.0 mm。

外殼材料(SM)層可具有熟習此項技術者認為合適的任何厚度。

較佳地，該外殼材料(SM)層之厚度為0.05 mm至0.5 mm，更佳為0.09 mm至0.3 mm，最佳為0.1 mm至0.25 mm。

核心材料(CM)可具有熟習此項技術者認為合適的直徑。

較佳地，該核心材料之直徑為1.5 mm至3.0 mm，更佳為1.9 mm至2.7 mm，最佳為2.2 mm至2.7 mm。

該核心材料(CM)包含組分a)至c)。

核心材料(CM)包含以核心材料(CM)之總體積計30體積%至80體積%，較佳地40體積%至68體積%，更佳地50體積%至65體積%之至少一種無機粉末(IP)作為組分a)。

出於本發明之目的，在整個本發明中，術語「組分(a)」與「無機粉末(IP)」同義且可互換使用。

可使用任何已知無機粉末(IP)作為組分a)。較佳地，使用可燒結無機粉末(IP)作為組分a)。更佳地，無機粉末(IP)為選自由金屬、金屬

合金及陶瓷材料組成之群的至少一種無機材料之粉末，最佳地，該至少無機粉末為金屬或金屬合金，尤其較佳地，該至少無機粉末為金屬。

因此，本發明之另一標的為其中無機粉末(IP)係選自由金屬、金屬合金及陶瓷材料組成之群的至少一種無機材料之粉末的長纖維，較佳地，該至少無機粉末為金屬或金屬合金，尤其較佳地，該至少無機粉末為金屬。

「一無機粉末(IP)」明確地意謂一種無機粉末(IP)以及兩種或大於兩種無機粉末(IP)之混合物。對於術語「一無機材料」而言情況相同。「一無機材料」明確地意謂一種無機材料以及兩種或大於兩種無機材料之混合物。

「一金屬」明確地意謂一種金屬以及兩種或大於兩種金屬之混合物。本發明內之金屬可選自元素週期表中在融合長纖維製造方法之條件下穩定且可形成三維物體的任何金屬。較佳地，該金屬選自由鋁、鈮、鈦、銦、釩、鈳、鉻、鉬、鎢、錳、鐵、羰基鐵粉末(CIP)、鈷、鎳、銅、銀、鋅及鎳組成之群，更佳地，該金屬選自由鈦、鈳、鉻、鉬、鎢、錳、鐵、羰基鐵粉末(CIP)、鎳及銅組成之群。尤其較佳地，該金屬選自由鈦、鐵及羰基鐵粉末(CIP)組成之群。

羰基鐵粉末(CIP)為藉由經純化五羰基鐵之化學分解製備的高純度鐵粉末。

「一金屬合金」明確地意謂一種金屬合金以及兩種或大於兩種金屬合金之混合物。在本發明之上下文內，術語「金屬合金」意謂固溶體或部分固溶體，其呈現金屬特性且包含一金屬及另一元素。如上文所述，「一金屬」明確地意謂一種金屬以及兩種或大於兩種金屬之混合物。對於「另一元素」而言情況相同。「另一元素」明確地意謂

一種其他元素以及兩種或大於兩種其他元素之混合物。

固溶體金屬合金呈現單一固相微結構，而部分固溶體金屬合金呈現兩種或大於兩種固相。此等兩種或大於兩種固相可均勻地分佈於金屬合金中，但其亦可不均勻地相分佈於金屬合金中。

可根據熟習此項技術者已知之任何方法製備金屬合金。舉例而言，可使金屬熔融且可將其他元素添加至該熔融金屬。然而，亦有可能在不提前製備金屬合金的情況下將金屬及其他元素直接添加至核心材料(CM)。金屬合金將隨後在製備三維物體的過程期間形成。

關於金屬，應用金屬之上述實施例及優選項。

其他元素可選自上文所描述之金屬。然而，其他元素不同於金屬合金中所包含之金屬。

其他元素可選自週期表中形成在融合長纖維製造方法之條件下穩定的金屬合金或者在融合長纖維方法之條件下穩定或與金屬形成穩定合金的任何元素。在本發明之較佳實施例中，其他元素選自由前述金屬、硼、碳、矽、磷、硫、硒及碲組成之群。尤其較佳地，該至少一種其他元素選自由前述金屬、硼、碳、矽、磷及硫組成之群。

較佳地，根據本發明之金屬合金包含鋼。

「一陶瓷材料」明確地意謂一種陶瓷材料以及兩種或大於兩種陶瓷材料之混合物。在本發明之上下文中，術語「陶瓷材料」意謂金屬或第一類金屬與非金屬或第二類金屬之非金屬化合物。

「一金屬」明確地意謂一種金屬以及兩種或大於兩種金屬之混合物。相同意義依賴於「一非金屬」及「一第一類金屬」，以及「一第二類金屬」。「一非金屬」明確地意謂一種非金屬以及兩種或大於兩種非金屬之混合物。「一第一類金屬」明確地意謂一種第一類金屬以及兩種或大於兩種第一類金屬之混合物。「一第二類金屬」明確地意謂一種第二類金屬以及兩種或大於兩種第二類金屬之混合物。

非金屬為熟習此項技術者本身已知的。根據本發明之非金屬可選自週期表中之任何非金屬。較佳地，該至少一種非金屬選自由碳、氮、氧、磷及硫組成之群。

類金屬同樣為熟習此項技術者本身熟知的。第一類金屬及第二類金屬可選自週期表中之任何類金屬。較佳地，第一類金屬及/或第二類金屬選自由硼及矽組成之群。應清楚，第一類金屬及第二類金屬彼此不同。舉例而言，若第一類金屬為硼，則第二類金屬選自元素週期表中除硼外的任何其他類金屬。

在本發明之一個實施例中，陶瓷材料選自由氧化物、碳化物、硼化物、氮化物及矽化物組成之群。在較佳實施例中，陶瓷材料選自由 MgO 、 CaO 、 SiO_2 、 Na_2O 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 TiB 及 AlN 組成之群。尤其較佳地，陶瓷材料選自由 Al_2O_3 、 ZrO_2 及 Y_2O_3 組成之群。

為了製備無機粉末(IP)，必須粉碎無機材料。為粉碎無機材料，可使用熟習此項技術者已知之任何方法。舉例而言，可研磨無機材料。舉例而言，研磨可在分類研磨機、錘式研磨機或滾珠研磨機中發生。

羰基鐵粉末(CIP)係藉由經純化五羰基鐵之化學分解來製備。

藉由雷射繞射量測，用作組分a)之無機粉末(IP)的粒徑較佳為 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $80\text{ }\mu\text{m}$ ，尤其較佳為 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 至 $50\text{ }\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。

因此，本發明之另一標的為其中無機粉末(IP)之粒徑為 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $80\text{ }\mu\text{m}$ 之長纖維。

核心材料(CM)包含以核心材料(CM)之總體積計20體積%至70體積%，較佳地20體積%至60體積%，更佳地20體積%至50體積%之至少一種黏合劑(B)作為組分b)。

出於本發明之目的，在整個本發明中，術語「組分b)」與「黏合

劑(B)」同義且可互換使用。

黏合劑(B)包含為至少一種聚合物(P)之組分b1)。

較佳地，黏合劑(B)包含以黏合劑(B)之總重量計50重量%至96重量%，更佳地60重量%至90重量%，最佳地70重量%至85重量%之至少一種聚合物(P)作為組分b1)。

較佳地，該至少一種聚合物(P)為聚甲醛(POM)。

可使用至少一種聚甲醛(POM)作為組分b1)。在本發明內之「至少一種聚甲醛(POM)」明確地意謂一種聚甲醛(POM)以及兩種或大於兩種聚甲醛(POM)之混合物。

出於本發明之目的，術語「聚甲醛(POM)」既涵蓋聚甲醛(POM)自身(亦即，聚甲醛(POM)均聚物)，且亦涵蓋聚甲醛(POM)共聚物及聚甲醛(POM)三元共聚物。

聚甲醛(POM)均聚物通常係藉由聚合選自甲醛源(b1a)之單體而製備。

術語「甲醛源b1a)」係關於在製備聚甲醛(POM)之反應條件下可釋放甲醛的物質。

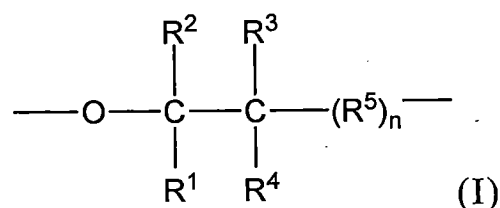
甲醛源b1a)宜選自環狀或直鏈縮甲醛之群，特定言之選自由甲醛及1,3,5-三噁烷組成之群。尤其較佳地為1,3,5-三噁烷。

聚甲醛(POM)共聚物為本身已知且可商購的。其通常藉由作為主要單體之三噁烷之聚合製備。此外，同時使用共聚單體。主要單體較佳地選自三噁烷及其他環狀或直鏈縮甲醛或其他甲醛源b1a)。

表述「主要單體」意欲指示此等單體在單體總量(亦即，主要單體及共聚單體之總和)中之比例大於共聚單體在單體總量中之比例。

一般而言，根據本發明之聚甲醛(POM)在主聚合物鏈中具有至少50莫耳%之重複單元-CH₂O-。合適的聚甲醛(POM)共聚物尤其為包含重複單元-CH₂O-及0.01莫耳%至20莫耳%，尤其0.1莫耳%至10莫耳%

且極其較佳地0.5莫耳%至6莫耳%的式(I)之重複單元的彼等聚甲醛(POM)共聚物，



其中

R^1 至 R^4 各自彼此獨立地選自由H、 C_1 - C_4 烷基及經鹵素取代之 C_1 - C_4 烷基組成之群；

R^5 係選自由化學鍵、 $(-\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b}-)$ 基團及 $(-\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b}\text{O}-)$ 基團組成之群，

其中

R^{5a} 及 R^{5b} 各自彼此獨立地選自由H及未經取代或至少經單取代之 C_1 - C_4 烷基組成之群，

其中該等取代基係選自由F、Cl、Br、OH及 C_1 - C_4 烷基組成之群；

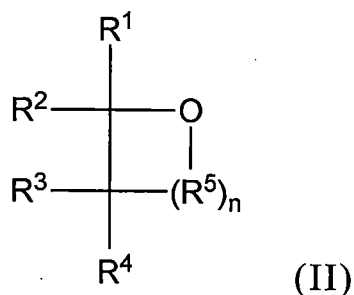
n 為0、1、2或3。

若 n 為0，則 R^5 為相鄰碳原子與氧原子之間的化學鍵。若 R^5 為 $(-\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b}\text{O}-)$ 基團，則該 $(-\text{CR}^{5a}\text{R}^{5b}\text{O}-)$ 基團之氧原子(O)鍵結至式(I)之另一碳原子(C)且不鍵結至式(I)之氧原子(O)。換言之，式(I)不包含過氧化物化合物。對於式(II)而言情況相同。

在本發明之上下文內，如(例如)上文針對式(I)中之基團 R^1 至 R^4 所定義之定義(諸如， C_1 - C_4 烷基)意謂此取代基(基團)係碳原子數目為1至4之烷基。烷基可為直鏈的或分支鏈的且視情況亦可為環狀的。具有環狀組分以及直鏈組分兩者之烷基同樣屬於此定義。烷基之實例為甲基、乙基、正丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基及第三丁基。

在本發明之上下文中，如(例如)上文針對式(I)中之基團 R^1 至 R^4 所定義之定義(諸如，經鹵素取代之 C_1 - C_4 烷基)意謂 C_1 - C_4 烷基經由至少一種鹵素取代。鹵素為F(氟)、Cl(氯)、Br(溴)及I(碘)。

可藉由使作為第一共聚單體(b1b)之環醚開環而有利地將式(I)之重複單元引入至聚甲醛(POM)共聚物中。較佳為通式(II)之第一共聚單體(b1b)，



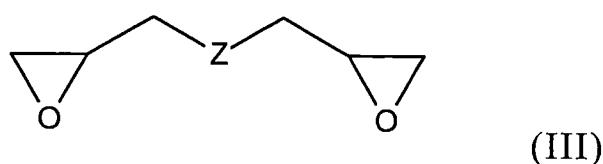
其中

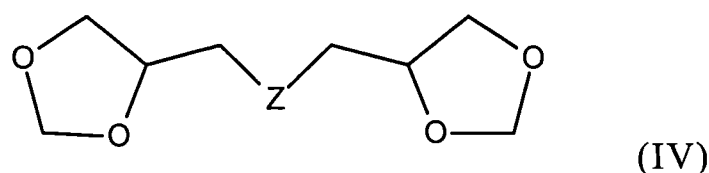
R^1 至 R^5 及n具有如上文針對通式(I)所定義之含義。

作為第一共聚單體(b1b)，舉例而言，可提及作為環醚之環氧乙烷、1,2-環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、1,3-環氧丁烷、1,3-二噁烷、1,3-二氧雜環戊烷及1,3-二氧雜環庚烷(=丁二醇縮甲醛，BUFO)，以及直鏈寡縮甲醛或聚縮甲醛，諸如聚二氧雜環戊烷或聚二氧雜環庚烷。1,3-二氧雜環戊烷及1,3-二氧雜環庚烷為尤其較佳的第一共聚單體(b1b)，極其較佳地為1,3-二氧雜環庚烷作為第一共聚單體(b1b)。

可藉由甲醛源與第一共聚單體(b1b)及第二共聚單體(b1c)一起反應獲得之聚甲醛(POM)聚合物同樣適用。特定言之，添加第二共聚單體(b1c)使得能夠製備聚甲醛(POM)三元共聚物。

第二共聚單體(b1c)較佳地選自由式(III)化合物及式(IV)化合物組成之群，





其中

Z係選自由化學鍵、(-O-)基團及(-O-R⁶-O-)基團組成之群，

其中

R⁶係選自由未經取代之C₁-C₈伸烷基及C₃-C₈伸環烷基組成之群。

在本發明之上下文內，諸如C₁-C₈伸烷基之定義意謂C₁-C₈烷二基。C₁-C₈伸烷基為具有兩個自由價及1至8個碳原子數之烴。根據本發明之C₁-C₈伸烷基可為分支鏈的或非分支鏈的。

在本發明之上下文內，諸如C₃-C₈伸環烷基之定義意謂C₃-C₈環烷二基。C₃-C₈伸環烷基為具有兩個自由價及3至8個碳原子數之環烴。具有兩個自由價、環狀以及直鏈組分以及3至8個碳原子數之烴同樣屬於此定義內。

第二共聚單體(b1c)之較佳實例為伸乙基二縮水甘油、二縮水甘油醚及由縮水甘油化合物與甲醛、二噁烷或三噁烷以2:1之莫耳比製備之二醚，以及由2莫耳縮水甘油化合物與1莫耳具有2至8個碳原子之脂族二醇製備之類似二醚，例如乙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,3-環丁二醇、1,2-丙二醇及1,4-環己二醇之二縮水甘油醚。

在較佳實施例中，組分b1)為藉由使至少50莫耳%之甲醛源、0.01莫耳%至20莫耳%之至少一種第一共聚單體(b1b)及0莫耳%至20莫耳%之至少一種第二共聚單體(b1c)聚合而製備之聚甲醛(POM)共聚物。

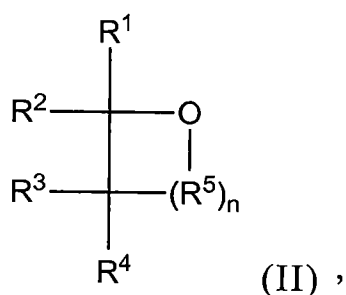
在一個尤其較佳實施例中，組分(b1)為藉由使80莫耳%至99.98莫耳% (較佳地88莫耳%至99莫耳%)之甲醛源、0.1莫耳%至10莫耳% (較佳地0.5莫耳%至6莫耳%)之至少一種第一共聚單體(b1b)及0.1莫耳%至10莫耳% (較佳地0.5莫耳%至6莫耳%)之至少一種第二共聚單體(b1c)

聚合而製備之聚甲醛(POM)共聚物。

在又一較佳實施例中，組分b1)為藉由使至少50莫耳%之甲醛源、0.01莫耳%至20莫耳%之通式(II)之至少一種第一共聚單體(b1b)及0莫耳%至20莫耳%之選自由式(III)化合物及式(IV)化合物組成之群的至少一種第二共聚單體(b1c)聚合而製備之聚甲醛(POM)共聚物。

因此，本發明之另一標的為其中組分b1)為聚甲醛(POM)共聚物之長纖維，該聚甲醛(POM)共聚物係藉由使以下各者聚合而製備：

- 至少50莫耳%之甲醛源(b1a)，
- 0.01莫耳%至20莫耳%之通式(II)之至少一種第一共聚單體(b1b)



其中

R^1 至 R^4 各自彼此獨立地選自由H、 C_1 - C_4 烷基及經鹵素取代之 C_1 - C_4 烷基組成之群；

R^5 係選自由化學鍵、 $(-CR^{5a}R^{5b}-)$ 基團及 $(-CR^{5a}R^{5b}O-)$ 基團組成之群，

其中

R^{5a} 及 R^{5b} 各自彼此獨立地選自由H及未經取代或至少經單取代之 C_1 - C_4 烷基組成之群，

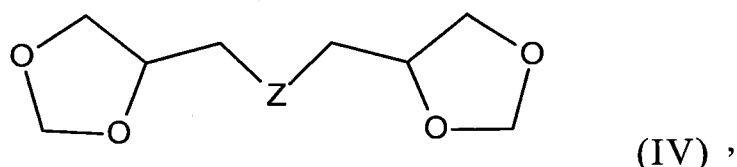
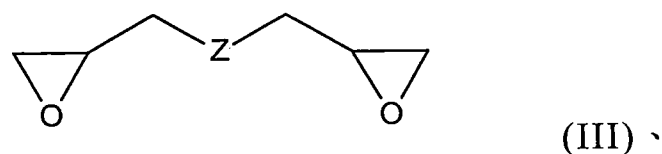
其中該等取代基係選自由F、Cl、Br、OH及 C_1 - C_4 烷基組成之群；

n 為0、1、2或3；

以及

- 0莫耳%至20莫耳%之選自由式(III)化合物及式(IV)化合物組成

之群的至少一種第二共聚單體(b1c)



其中

Z係選自由化學鍵、(-O-)基團及(-O-R⁶-O-)基團組成之群，

其中

R⁶係選自由未經取代之C₁-C₈伸烷基及C₃-C₈伸環烷基組成之群。

在本發明之較佳實施例中，聚甲醛(POM)中之至少一些OH末端基團係封端的。用於封端OH末端基團之方法為熟習此項技術者已知的。舉例而言，可藉由醚化或酯化來封端OH末端基團。

較佳的聚甲醛(POM)共聚物具有至少150℃之熔點及5 000 g/mol至300 000 g/mol範圍內，較佳地6 000 g/mol至150 000 g/mol範圍內，尤其較佳地7 000 g/mol至100 000 g/mol範圍內之重量平均分子量M_w。

尤其較佳的為具有2至15，較佳地2.5至12，尤其較佳地3至9之聚合度分佈性(M_w/M_n)的聚甲醛(POM)共聚物。

重量平均分子量(M_w)及數目平均分子量(M_n)之量測通常藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行。GPC亦被稱為尺寸排外層析法(sized exclusion chromatography；SEC)。

製備聚甲醛(POM)之方法為熟習此項技術者已知的。

此外，黏合劑(B)可包含組分b2)。

較佳地，黏合劑(B)包含2重量%至35重量%，更佳地3重量%至20

重量%，最佳地4重量%至15重量%之組分b2)。

較佳地，組分b2)為至少一種聚烯烴(PO)。在本發明內之「至少一種聚烯烴(PO)」明確地意謂一種聚烯烴(PO)以及兩種或大於兩種聚烯烴(PO)之混合物。

聚烯烴(PO)為本身已知且可商購的。其通常藉由使C₂-C₈烯烴單體聚合，較佳地藉由使C₂-C₄烯烴單體聚合來製備。

在本發明之上下文內，C₂-C₈烯烴意謂具有2至8個碳原子及至少一個碳-碳雙鍵(C-C雙鍵)之未經取代或至少經單取代之烴。「至少一個碳-碳雙鍵」明確地意謂一個碳-碳雙鍵以及兩個或大於兩個碳-碳雙鍵。

換言之，C₂-C₈烯烴意謂具有2至8個碳原子之烴係不飽和的。該等烴可為分支鏈的或非分支鏈的。具有一個C-C雙鍵之C₂-C₈烯烴的實例為乙烯、丙烯、1-丁烯、2-丁烯、2-甲基-丙烯(=異丁烯)、1-戊烯、2-戊烯、2-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、2-己烯、3-己烯及4-甲基-1-戊烯。具有兩個或大於兩個C-C雙鍵之C₂-C₈烯烴的實例為丙二烯、1,3-丁二烯、1,4-戊二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(=異戊二烯)。

若C₂-C₈烯烴具有一個C-C雙鍵，則由彼等單體製備之聚烯烴(PO)為直鏈的。若C₂-C₈烯烴中存在大於一個雙鍵，則由彼等單體製備之聚烯烴(PO)可為交聯的。直鏈聚烯烴(PO)係較佳的。

亦可能使用聚烯烴(PO)共聚物，該等聚烯烴(PO)共聚物係藉由在製備聚烯烴(PO)期間使用不同的C₂-C₈烯烴單體而製備。

較佳地，聚烯烴(PO)係選自由聚甲基戊烯、聚-1-丁烯、聚異丁烯、聚乙烯及聚丙烯組成之群。尤其較佳地為聚乙烯及聚丙烯，以及熟習此項技術者已知且可商購之其共聚物。

聚烯烴(PO)可藉由熟習此項技術者已知之任何聚合方法製備，較

佳地藉由自由基聚合，例如藉由乳液、珠粒、溶液或本體聚合來製備。可能的引發劑視單體及聚合之類型而定為諸如過氧化合物及偶氮化合物之自由基引發劑，其中引發劑之量通常在以單體計之0.001重量%至0.5重量%之範圍內。

黏合劑(B)可包含其他聚合物(FP)作為組分b3)。

出於本發明之目的，在整個本發明中，術語「組分b3)」與「其他聚合物(FP)」同義且可互換使用。

較佳地，黏合劑(B)包含以黏合劑(B)之總重量計之2重量%至40重量%，更佳地5重量%至30重量%，最佳地10重量%至26重量%之組分b3)。

根據本發明之組分(b3)為至少一種其他聚合物(FP)。在本發明內之「至少一種其他聚合物(FP)」明確地意謂一種其他聚合物(FP)以及兩種或大於兩種其他聚合物(FP)之混合物。

已如上文已經論述，該至少一種其他聚合物(FP)不同於組分(b1) (聚甲醛(POM))及組分(b2) (聚烯烴(PO))。

根據本發明，該至少一種其他聚合物(FP)較佳地選自由以下組成之群：聚醚、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物、聚醯胺、乙烯基芳族聚合物、聚(乙烯酯)、聚(乙烯醚)、聚((甲基)丙烯酸烷酯)及其共聚物。

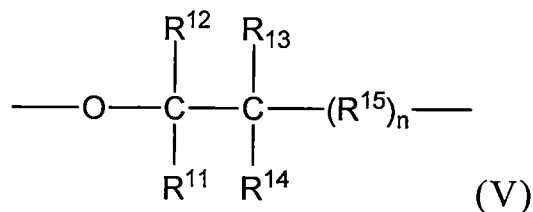
因此，本發明之另一標的為其中該其他聚合物(FP)為選自由以下組成之群的至少一種其他聚合物(FP)之長纖維：聚醚、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物、聚醯胺、乙烯基芳族聚合物、聚(乙烯酯)、聚(乙烯醚)、聚((甲基)丙烯酸烷酯)及其共聚物。

較佳地，組分(b3) (該至少一種其他聚合物(FP))係選自由以下組成之群：聚(C₂-C₆環氧烷)、脂族聚胺酯、脂族未交聯環氧化物、脂族聚醯胺、乙烯基芳族聚合物、脂族C₁-C₈羧酸之聚(乙烯酯)、C₁-C₈烷基乙烯醚之聚(乙烯醚)、C₁₋₈烷基之聚((甲基)丙烯酸烷酯)及其共聚

物。

下文更詳細地描述較佳的至少一種其他聚合物(FP)。

聚醚包含式(V)之重複單元。



其中

R^{11} 至 R^{14} 各自彼此獨立地選自由H、 C_1 - C_4 烷基及經鹵素取代之 C_1 - C_4 烷基組成之群；

R^{15} 係選自由化學鍵、 $(-\text{CR}^{15a}\text{R}^{15b}-)$ 基團及 $(-\text{CR}^{15a}\text{R}^{15b}\text{O}-)$ 基團組成之群，

其中

R^{15a} 及 R^{15b} 各自彼此獨立地選自由H及未經取代或至少經單取代之 C_1 - C_4 烷基組成之群，

其中該等取代基係選自由F、Cl、Br、OH及 C_1 - C_4 烷基組成之群；

n 為0、1、2或3。

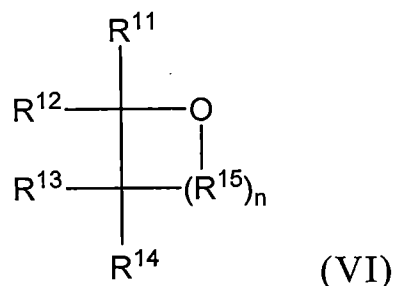
若 n 為0，則 R^{15} 為相鄰碳原子與氧原子之間的化學鍵。若 R^{15} 為 $(-\text{CR}^{15a}\text{R}^{15b}\text{O}-)$ 基團，則 $(-\text{CR}^{15a}\text{R}^{15b}\text{O}-)$ 基團之氧原子(O)鍵結至式(V)之另一碳原子(C)而不鍵結至式(V)之氧原子(O)。換言之，式(V)不包含過氧化合物。對於式(VI)而言情況相同。

典型的聚醚以及其製備為熟習此項技術者已知的。

根據本發明之較佳聚醚為(例如)聚(烷二醇)，亦被稱為聚(環氧烷)。

聚環氧烷及其製備為熟習此項技術者已知的。其通常藉由水及二價或多價醇與通式(VI)之環醚(亦即，環氧烷)相互作用而合成。該

反應藉由酸性或鹼性觸媒催化。該反應為通式(VI)之環醚的所謂的開環聚合。



其中

R^{11} 至 R^{15} 具有與上文針對式(V)所定義之含義相同的含義。

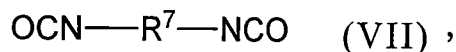
根據本發明之較佳聚(環氧烷)衍生自環中具有2至6個碳原子之通式(VI)之單體。換言之，聚(環氧烷)較佳地為聚(C_2 - C_6 環氧烷)。尤其較佳地，聚(環氧烷)衍生自選自由以下組成之群的單體：1,3-二氧雜環戊烷、1,3-二氧雜環庚烷及四氫呋喃(IUPAC名稱：氧雜環戊烷)。換言之，尤其較佳地，聚(環氧烷)選自由以下組成之群：聚1,3-二氧雜環戊烷、聚1,3-二氧雜環庚烷及聚四氫呋喃。

在一個實施例中，聚(環氧烷)可包含OH末端基團。在另一實施例中，聚(環氧烷)中之至少一些OH末端基團可為封端的。用於封端OH末端基團之方法為熟悉此項技術者已知的。舉例而言，可藉由醚化或酯化來封端OH末端基團。

聚(環氧烷)之重量平均分子量較佳地在1 000 g/mol至150 000 g/mol之範圍內，尤其較佳地在1 500 g/mol至120 000 g/mol之範圍內，且更佳地在2 000 g/mol至100 000 g/mol之範圍內。

聚胺基甲酸酯為具有胺基甲酸酯單元之聚合物。聚胺基甲酸酯以及其製備為熟悉此項技術者已知的。

在本發明內，脂族聚胺基甲酸酯係較佳的。舉例而言，其可藉由脂族聚異氰酸酯與脂族聚羥基化合物之加成聚合來製備。在聚異氰酸酯中，通式(VII)之二異氰酸酯係較佳的



其中

R^7 為經取代或未經取代之 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 伸烷基或 $\text{C}_4\text{—C}_{20}$ 伸環烷基，其中該等取代基係選自由F、Cl、Br及 $\text{C}_1\text{—C}_6$ 烷基組成之群。

較佳地， R^7 為經取代或未經取代之 $\text{C}_2\text{—C}_{12}$ 伸烷基或 $\text{C}_6\text{—C}_{15}$ 伸環烷基。

在本發明之上下文內，諸如 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 伸烷基之定義意謂 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 烷二基。 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 伸烷基為具有兩個自由價及1至20個碳原子數之烴。根據本發明之 $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 伸烷基可為分支鏈的或非分支鏈的。

在本發明之上下文內，諸如 $\text{C}_4\text{—C}_{20}$ 伸環烷基之定義意謂 $\text{C}_4\text{—C}_{20}$ 環烷二基。 $\text{C}_4\text{—C}_{20}$ 伸環烷基為具有兩個自由價及4至20個碳原子數之環烴。具有兩個自由價、環狀以及直鏈組分以及4至20個碳原子數之烴同樣屬於此定義內。

較佳的二異氰酸酯係選自由以下組成之群：六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、1,2-二異氰酸基甲基環己烷、1,4-二異氰酸基甲基環己烷及異氰爾酮二異氰酸酯(IUPAC名稱：5-異氰酸基-1-(異氰酸基甲基)-1,3,3-三甲基-環己烷)。

二異氰酸酯亦可以寡聚(例如二聚合或三聚合)之形式使用。替代該等聚異氰酸酯，亦可能使用例如藉由苯酚或己內醯胺之加成反應自所述異氰酸酯獲得之習知嵌段聚異氰酸酯。

用於製備脂族聚胺基甲酸酯之合適的聚烴基化合物為(例如)聚酯、聚醚、聚酯醯胺或聚縮醛(polyacetale)或其混合物。

用於製備聚胺基甲酸酯之合適的增鏈劑為低分子量多元醇，特定言之二醇及多元胺(特定言之二胺或水)。

該等聚胺基甲酸酯較佳地為熱塑性的，且因此較佳地為基本上

未交聯的，亦即其可反覆熔融而無明顯分解跡象。在30℃下於二甲基甲醯胺中量測的其降低之比黏度通常為0.5 dl/g至3 dl/g，較佳地為1 dl/g至2 dl/g。

聚環氧化物包含至少兩個環氧基團。該等環氧基團亦稱為縮水甘油基或環氧乙烷基。「至少兩個環氧基團」明確地意謂兩個環氧基團以及三個或大於三個環氧基團。

聚環氧化物及其製備為熟習此項技術者已知的。舉例而言，聚環氧化物係藉由表氯醇(IUPAC名稱：氯甲基環氧乙烷)與二醇、多元醇或二羧酸之反應而製備。以此方式製備之聚環氧化物為具有環氧末端基團之聚醚。

製備聚環氧化物之另一可能性為(甲基)丙烯酸縮水甘油酯(IUPAC名稱：環氧乙烷-2-基甲基-2-甲基丙-2-烯酸酯)與聚烯烴或聚丙烯酸酯之反應。此產生具有環氧基末端基團之聚烯烴或聚丙烯酸酯。

較佳地，使用脂族非交聯聚環氧化物。尤其較佳地為表氯醇及2,2-雙-(4-羥基苯基)-丙烷(雙酚A)之共聚物。

組分b3) (至少一種其他聚合物(FP))亦可包含聚醯胺。較佳地為脂族聚醯胺。

合適的聚醯胺之固有黏度通常為150 ml/g至350 ml/g，較佳地為180 ml/g至275 ml/g。此處之固有黏度係根據ISO 307在25℃下由聚醯胺於96重量%硫酸中之0.5重量%溶液來測定。

較佳的聚醯胺為半晶質或非晶形聚醯胺。

適合作為組分(b3)之聚醯胺的實例為自具有7至13個環成員之內醯胺衍生之彼等聚醯胺。其他合適的聚醯胺為經由二羧酸與二胺反應獲得之彼等聚醯胺。

可提及之自內醯胺衍生之聚醯胺的實例為自聚己內醯胺、聚辛內醯胺及/或聚月桂內醯胺衍生之聚醯胺。

若使用可自二羧酸及二胺獲得之聚醯胺，則可使用之二羧酸為具有6至14個碳原子，較佳地6至10個碳原子之烷二羧酸。芳族二羧酸亦為合適的。

此處提及可作為二羧酸之實例為己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸以及對苯二甲酸及/或間苯二甲酸。

合適的二胺之實例為具有4至14個碳原子之烷二胺，尤其具有6至8個碳原子之烷二胺以及芳族二胺，例如間二甲苯二胺、二(4-胺基苯基)甲烷、二(4-胺基環己基)甲烷、2,2-二(4-胺基苯基)丙烷、2,2-二(4-胺基環己基)丙烷及1,5-二胺-2-甲基戊烷。

其他合適的聚醯胺為可經由兩種或大於兩種上文所提及以及下文所提及之單體之共聚獲得的彼等聚醯胺，及複數種聚醯胺按任何所需混合比率混合之混合物。

較佳的聚醯胺為聚六亞甲基己二醯胺、聚癸二醯己二胺及聚己內醯胺，以及尤其具有75重量%至95重量%之己內醯胺單元比例的耐綸-6/6,6。

尤其較佳地為耐綸-6與其他聚醯胺(尤其與耐綸-6/6,6 (PA 6/66))之混合物，尤其較佳地為80重量%至50重量%之PA 6與20重量%至50重量%之PA 6/66的混合物，其中PA 6/66包含以混合物中PA 6/66之總重量計之75重量%至95重量%的己內醯胺單元。

以下非排他性清單包含上文提及之聚醯胺及其他合適的聚醯胺以及所包含之單體。

AB聚合物：

PA 4	吡咯啉酮
PA 6	ϵ -己內醯胺
PA 7	乙醇醯胺
PA 8	辛內醯胺

PA 9	9-胺基壬酸
PA 11	11-胺基十一酸
PA 12	月桂內醯胺
AA/BB聚合物：	
PA 46	四亞甲基二胺、己二酸
PA 66	六亞甲基二胺、己二酸
PA 69	六亞甲基二胺、壬二酸
PA 610	六亞甲基二胺、癸二酸
PA 612	六亞甲基二胺、癸烷二羧酸
PA 613	六亞甲基二胺、十一烷二羧酸
PA 1212	1,12-十二烷二胺、癸烷二羧酸
PA 1313	1,13-二胺基十三烷、十一烷二羧酸
PA 6T	六亞甲基二胺、對苯二甲酸
PA MXD6	間二甲苯二胺、己二酸
PA 6I	六亞甲基二胺、間苯二甲酸
PA 6-3-T	三甲基六亞甲基二胺、對苯二甲酸
PA 6/6T	(參見PA 6及PA 6T)
PA 6/66	(參見PA 6及PA 66)
PA 6/12	(參見PA 6及PA 12)
PA 66/6/610	(參見PA 66、PA 6及PA 610)
PA 6I/6T	(參見PA 6I及PA 6T)
PA PACM 6	二胺基二環己基甲烷、己二酸
PA PACM 12	二胺基二環己基甲烷、月桂內醯胺
PA 6I/6T/PACM	如PA 6I/6T+二胺基二環己基甲烷
PA 12/MACMI	月桂內醯胺、二甲基二胺基二環己基甲烷、 間苯二甲酸

PA 12/MACMT 月桂內醯胺、二甲基二胺基二環己基甲烷、對苯二甲酸

PA PDA-T 苯二胺、對苯二甲酸

較佳的聚醯胺為PA 6、PA 66及PA PACM 6。

乙烯基芳族聚合物為具有未經取代或至少經單取代之苯乙烯作為單體單元之聚烯烴。合適的取代基為(例如) C_1 - C_6 烷基、F、Cl、Br及OH。較佳的乙烯基芳族聚合物係選自由以下組成之群：聚苯乙烯、聚 α -甲基苯乙烯及其具有高達30重量%之選自由丙烯酸酯、丙烯腈及甲基丙烯腈組成之群的共聚單體之共聚物。

乙烯基芳族聚合物為可商購且熟習此項技術者已知的。此等聚合物之製備亦為熟習此項技術者已知的。

較佳地，乙烯基芳族聚合物係藉由自由基聚合，例如藉由乳液、珠粒、溶液或本體聚合來製備。可能的引發劑視單體及聚合類型而定為諸如過氧化合物及偶氮化合物之自由基引發劑，其中引發劑之量通常在以單體計之0.001重量%至0.5重量%之範圍內。

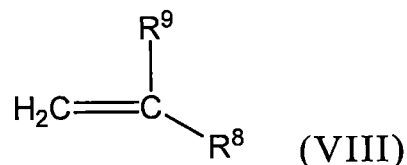
聚(乙烯酯)及其製備為熟習此項技術者已知的。聚(乙烯酯)較佳地藉由乙烯酯之聚合製備。在本發明之一較佳實施例中，乙烯酯為脂族 C_1 - C_6 羧酸之乙烯酯。較佳單體為乙酸乙烯酯及丙酸乙烯酯。此等單體形成聚(乙酸乙烯酯)及聚(丙酸乙烯酯)聚合物。

聚(乙烯醚)係藉由乙烯醚單體之聚合而製備。聚(乙烯醚)及其製備為熟習此項技術者已知的。在一較佳實施例中，乙烯醚為脂族 C_1 - C_8 烷基醚之乙烯醚。較佳單體為在聚合期間形成聚(甲基乙烯醚)及聚(乙基乙烯醚)之甲基乙烯醚及乙基乙烯醚。

較佳地，聚(乙烯醚)係藉由自由基聚合，例如藉由乳液、珠粒、溶液、懸浮液或本體聚合來製備。可能的引發劑視單體及聚合類型而定為諸如過氧化合物及偶氮化合物之自由基引發劑，其中引發劑之量

通常在以單體計之0.001重量%至0.5重量%之範圍內。

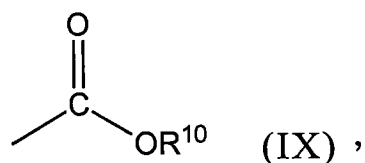
本發明內之聚((甲基)丙烯酸烷酯)包含聚(丙烯酸烷酯)、聚(甲基丙烯酸烷酯)及其共聚物。聚((甲基)丙烯酸烷酯)包含自式(VIII)之單體衍生之單元，



其中

R^8 係選自由H及 C_1 - C_8 烷基組成之群，且

R^9 為式(IX)之自由基



其中

R^{10} 為 C_1 - C_{14} 烷基。

較佳地， R^8 係選自由H及 C_1 - C_4 烷基組成之群，尤其較佳地， R^8 為H或甲基。較佳地， R^{10} 為 C_1 - C_8 烷基，尤其較佳地， R^{10} 為甲基或乙基。

若式(VIII)中之 R^8 為H且 R^9 為式(IX)之自由基且式(IX)中之 R^{10} 為甲基，則式(VIII)之單體為丙烯酸甲酯。

若式(VIII)中之 R^8 為H且 R^9 為式(IX)之自由基且式(IX)中之 R^{10} 為乙基，則式(VIII)之單體為丙烯酸乙酯。

若式(VIII)中之 R^8 為甲基且 R^9 為式(IX)之自由基，則式(VIII)之單體為甲基丙烯酸酯。

聚((甲基)丙烯酸烷酯)包含分別以聚((甲基)丙烯酸烷酯)之總量計，較佳地40重量%至100重量%之甲基丙烯酸酯，尤其較佳地70重量%至100重量%之甲基丙烯酸酯，且更佳地80重量%至100重量%之甲

基丙烯酸酯作為單體。

在另一較佳實施例中，聚((甲基)丙烯酸烷酯)包含分別以聚((甲基)丙烯酸烷酯)之總重量計，20重量%至100重量%之丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或其混合物，較佳地40重量%至100重量%之丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或其混合物，且尤其較佳地50重量%至100重量%之丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯或其混合物作為單體。

具有或不具有其他單體之式(VIII)之單體的該等聚合物可以習知聚合(較佳地自由基聚合)來製備，例如乳液、珠粒、溶液或本體聚合(參見Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 第3版, 第1卷, 第330-342頁, 第18卷, 第720-755頁, J. Wiley; H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, *Acryl- und Methacrylverbindungen*)。可能的引發劑視單體及聚合類型而定為諸如過氧化物或過氧化合物及偶氮化合物之自由基引發劑。引發劑之量一般在以單體計之0.001重量%至0.5重量%之範圍內。

用於乳液聚合之合適的引發劑為(例如)過氧二硫酸酯，且用於本體聚合之氧化還原系統不僅為過氧化物，諸如過氧化二苯甲醯或過氧化二月桂醯，而且為偶氮化合物，例如偶氮雙異丁二腈，對於溶液或珠粒聚合情況類似。可使用習知調節劑，特定言之硫醇(例如，十二烷基硫醇)調節分子量。

較佳地，聚合在高溫(例如，超過50°C)下進行。重量平均分子量(M_w)通常在2 000 g/mol至5 000 000 g/mol之範圍內，較佳地在20 000 g/mol至3 000 000 g/mol之範圍內(藉由光散射測定；參見HoubenWeyl, *Methoden der Org. Chemie*, 第4版, 第14/1卷, Georg Thieme-Verlag Stuttgart 1961)。

熟習此項技術者知道上文所描述用於製備組分b1)、b2)及b3)之單體在聚合反應期間可改變其結構。因此，聚合物之構築單元與其衍

生自之單體不同。然而，熟習此項技術者知道哪些單體對應於聚合物之哪些構築單元。

在藉由融合長纖維製造混配或處理之條件下，組分b1) (聚甲醛(POM))與組分b3) (至少一種其他聚合物(FP))之間基本不發生轉縮醛化，亦即，基本不發生共聚單體單元之交換。

在本發明之一個實施例中，除b1)之外，核心材料(CM)中之黏合劑(B)包含組分b2)及/或b3)。

在一較佳實施例中，除b1)之外，黏合劑(B)包含以黏合劑(B)之總重量計之2重量%至35重量%的組分b2)，及/或以黏合劑(B)之總重量計之2重量%至40重量%的組分b3)。

在本發明之另一實施例中，除b1)之外，黏合劑(B)包含組分b2)及/或b3)，其中

b2)為至少一種聚烯烴(PO)，且

在組分b)中之至少一種聚合物(P)為聚甲醛(POM)的情況下，b3)為至少一種其他聚合物(FP)。

核心材料(CM)包含以核心材料(CM)之總體積計之0體積%至20體積%，較佳地1.5體積%至15體積%，更佳地2體積%至10體積%的至少一種添加劑(A)作為組分c)。

可使用至少一種添加劑(A)作為組分c)。根據本發明之「至少一種添加劑(A)」明確地意謂一種添加劑(A)以及兩種或大於兩種添加劑(A)之混合物。

添加劑(A)可選自已知分散劑。實例為具有200 g/mol至600 g/mol之低分子量的寡聚聚氧化乙烯、硬脂酸、硬脂醯胺、羥硬脂酸、脂肪醇類、脂肪醇、脂肪酸酯、磺酸酯及環氧乙烷與環氧丙烷之嵌段共聚物，以及尤其較佳地聚異丁烯。

此外，添加劑(A)可選自穩定劑，如UV-穩定劑及/或抗氧化劑。

添加劑(A)可選自顏料，諸如有機染料及/或無機顏料。

添加劑(A)可選自增黏劑，如具有低於室溫之玻璃轉化溫度(較佳地低於25°C)的聚合物及/或萜類衍生物。

添加劑(A)亦可選自如WO 2013/117428 A1中所揭示之增黏劑。可商購之增黏劑的實例為Acronal® A107。

基於WO 2013/117428 A1且應用WO 2013/117428 A1中之增黏劑之組分的定義，作為增黏劑施用之分散液較佳地包含至少一種在水中可溶的分散聚合產物，其具有低於50000之加權平均分子量及高於或等於-40°C至低於或等於0°C之玻璃轉化溫度(較佳地高於或等於-35°C或等於0°C)，其較佳為包含以下各者之單體混合物的分散液

(a)至少40重量%之至少一種C1至C20 (甲基)丙烯酸烷酯

(b) 0重量%至30重量%之至少一種乙烯基芳香劑

(c)至少0.1重量%之至少一種酸單體

(d) 0重量%至50重量%之其他單體，

其中該等單體之量按所有單體之總和計。

此外，可施用如US 4,767,813中所揭示及如以下3段中所指定之增黏劑。

根據US 4,767,813，增黏劑可為松香或松香之衍生物，其具有約25°C至110°C (較佳地約50°C至110°C)之環球軟化溫度。

合適的增黏劑包括松香、經氫化之松酯、松香之甘油(諸如三甘油松酯)、松香之C₂₋₃伸烷酯(諸如松香之三乙二醇酯及松香之三丙二醇酯)；松香鹽、歧化之松香鹽、季戊四醇及多萜樹脂(包括 α 及 β 蒎烯)。合適的樹脂以商品名稱Staybelite Ester 3、Staybelite Ester 10、Pentalyn H及Hercolyn D出售。

增黏劑樹脂可為具有約10°C至100°C (較佳地約50°C至100°C)之環球軟化點的C₅或C₉合成增黏劑樹脂。合適的樹脂以商品名稱

Piccovar、*Hercotac*、*Picconal*及*Piccolyte*出售。由較佳為芳族之C₉單體及較佳為脂族之C₅單體聚合此等增黏劑。

外殼材料(SM)包含組分d)至f)。

組分d)包含以外殼材料(SM)之總體積計之75體積%至100體積%，較佳地85體積%至100體積%，更佳地95體積%至100體積%的至少一種熱塑性聚合物(TP)。

熟習此項技術者可選擇任何技術上合適的熱塑性聚合物作為熱塑性聚合物(TP)。

熱塑性聚合物(TP)亦可與核心材料(CM)之黏合劑(B)中使用的聚合物中之一者相同。

在本發明內之「至少一種熱塑性聚合物(TP)」明確地意謂一種熱塑性聚合物(TP)以及兩種或大於兩種熱塑性聚合物(TP)之混合物。

至少一種熱塑性聚合物(TP)可包含熱塑性均聚物、熱塑性共聚物以及熱塑性聚合物之共混物。

較佳地，熱塑性聚合物(TP)係選自聚甲醛(POM)、諸如聚丙烯之聚烯烴(PE)、聚胺基甲酸酯(PU)、聚醯胺(PA)、聚醚(PETH)、聚碳酸酯(PC)及/或諸如聚乳酸之聚酯(PES)及其共混物之群。

更佳地，熱塑性聚合物(TP)係選自聚甲醛(POM)、聚丙烯及/或聚乳酸(PLA)及其共混物之群。

組分e)由以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%至20體積%的至少一種無機粉末(IP)組成。

組分e)中之至少一種無機粉末(IP)與如針對核心材料(CM)中之組分a)定義之無機粉末(IP)相同。

較佳地，組分e)由以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%的至少一種無機粉末(IP)組成，且因此外殼材料(SM)中較佳地不存在組分e)。

然而，在本發明之實施例中，其中組分e)較佳地由以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%的至少一種無機粉末(IP)組成，該外殼材料(SM)中可能存在以外殼材料(SM)之總體積計之小於1體積%的微量無機粉末(IP)。

組分f)包含以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%至25體積%，較佳地0體積%至15體積%，更佳地0體積%至5體積%的至少一種添加劑(A)。

組分f)中之該至少一種添加劑(A)係選自與組分c)中之添加劑(A)相同的化合物。組分f)之至少一種添加劑(A)或組分f)中之添加劑(A)的組合可分別不同於組分c)之至少一種添加劑(A)或組分c)之添加劑(A)的組合或在本發明之單一實施例中相同。

在本發明之一個實施例中，核心材料(CM)包含組分a)、b)及c)

a) 以核心材料(CM)之總體積計之30體積%至80體積%，較佳地40體積%至68體積%，更佳地50體積%至65體積%的至少一種無機粉末(IP)，

b) 以核心材料(CM)之總體積計之20體積%至70體積%，較佳地20體積%至60體積%，更佳地20體積%至50體積%的包含組分b1)之至少一種黏合劑b)

b1) 至少一種聚合物(P)

c) 以核心材料(CM)之總體積計之0體積%至20體積%，較佳地1.5體積%至15體積%，更佳地2體積%至10體積%的至少一種添加劑(A)，

且外殼材料(SM)包含組分d)及f)

d) 以外殼材料(SM)之總體積計之75體積%至100體積%的至少一種熱塑性聚合物(TP)

e) 以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%至20體積%的至少一

種無機粉末(IP)，

f) 以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%至25體積%，較佳地0體積%至10體積%，更佳地0體積%至5體積%，最佳地0體積%至3體積%的至少一種添加劑(A)，其中該層外殼材料(SM)之厚度為0.05 mm至0.5 mm，較佳地為0.09 mm至0.3 mm，更佳地為0.1 mm至0.25 mm。

在本發明之又一實施例中，核心材料(CM)包含組分a)、b)及c)

a) 以核心材料(CM)之總體積計之30體積%至80體積%，較佳地40體積%至68體積%，更佳地50體積%至65體積%的至少一種無機粉末(IP)，

b) 以核心材料(CM)之總體積計之20體積%至70體積%，較佳地20體積%至60體積%，更佳地20體積%至50體積%的包含組分b1)之至少一種黏合劑b)

b1) 至少一種聚合物(P)

c) 以核心材料(CM)之總體積計之0體積%至20體積%，較佳地1.5體積%至15體積%，更佳地2體積%至10體積%的至少一種添加劑(A)，

且外殼材料(SM)包含組分d)及f)

d) 以外殼材料(SM)之總體積計之75體積%至100體積%的至少一種熱塑性聚合物(TP)

e) 以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%至20體積%的至少一種無機粉末(IP)，

f) 以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%至25體積%，較佳地0體積%至10體積%，更佳地0體積%至5體積%，最佳地0體積%至3體積%的至少一種添加劑(A)。

在本發明之另一實施例中，核心材料(CM)包含組分a)及b)

a) 以核心材料(CM)之總體積計之30體積%至80體積%，較佳地

40體積%至68體積%，更佳地50體積%至65體積%的至少一種無機粉末(IP)，

b) 以核心材料(CM)之總體積計之20體積%至70體積%，20體積%至60體積%，更佳地20體積%至50體積%的包含組分b1)之至少一種黏合劑b)

b1) 至少一種聚合物(P)

c) 以核心材料(CM)之總體積計之0體積%至20體積%，較佳地1.5體積%至15體積%，更佳地2體積%至10體積%的至少一種添加劑(A)，

且外殼材料(SM)包含組分d)

d) 以外殼材料(SM)之總體積計之100體積%的至少一種熱塑性聚合物(TP)

e) 以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%的至少一種無機粉末(IP)，

f) 以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%的至少一種添加劑(A)，其中該層外殼材料(SM)之厚度為0.05 mm至0.5 mm，較佳地為0.09 mm至0.3 mm，更佳地為0.1 mm至0.25 mm。

在本發明之又一實施例中，核心材料(CM)包含組分a)及b)

a) 以核心材料(CM)之總體積計之30體積%至80體積%，較佳地40體積%至68體積%，更佳地50體積%至65體積%的至少一種無機粉末(IP)，

b) 以核心材料(CM)之總體積計之20體積%至70體積%，20體積%至60體積%，更佳地20體積%至50體積%的包含組分b1)之至少一種黏合劑b)

b1) 至少一種聚合物(P)

c) 以核心材料(CM)之總體積計之0體積%至20體積%，較佳地

1.5體積%至15體積%，更佳地2體積%至10體積%的至少一種添加劑(A)，

且外殼材料(SM)包含組分d)

d) 以外殼材料(SM)之總重量計之100體積%的至少一種熱塑性聚合物(TP)

e) 以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%的至少一種無機粉末(IP)，

f) 以外殼材料(SM)之總體積計之0體積%的至少一種添加劑(A)。

本發明之又一標的為製備長纖維之方法，其中核心材料(CM)藉由共同擠塑核心材料(CM)與外殼材料(SM)而塗佈有一層外殼材料(SM)。

同樣地，共同擠塑技術為熟習此項技術者已知的。

基於針對核心及外殼材料施用之材料，熟習此項技術者可選擇各別適當的共同擠塑溫度及製程參數。

本發明之另一標的為藉由融合長纖維製造方法製備三維生坯之方法，其至少包含步驟a)、b)、c)，

a) 在線軸上將長纖維提供至噴嘴，

b) 將該長纖維加熱至溫度(T_M)，

c) 使用基於層之增材技術將在步驟b)中獲得之經加熱長纖維沈積於建造腔室中以形成該三維生坯。

產生三維物體之融合長纖維製造方法為現有技術中熟知的且在上文所引用之文獻中進行詳細解釋。融合長纖維製造方法亦被稱作3D印刷方法。

根據步驟a)，在線軸上將根據本發明之長纖維提供至噴嘴。若待製備之三維物體包含金屬合金，則長纖維可包含已經製備之金屬合金

的粉末或單獨金屬合金組分(亦即，如上文所描述之金屬及其他元素)之粉末混合物。金屬合金將隨後在製備三維物體期間形成。

根據步驟b)，將長纖維加熱至溫度(T_M)。該溫度(T_M)高於黏合劑(B)之熔點。測定黏合劑(B)之熔點的方法為熟習此項技術者已知的。舉例而言，黏合劑(B)之熔點可藉由差示掃描熱量測定(DSC)來估計。

在根據本發明之一較佳實施例中，在方法步驟b)中，將長纖維加熱至高於黏合劑(B)之熔點至少 1°C ，較佳地至少 5°C ，且尤其較佳地至少 10°C 之溫度(T_M)。

在另一較佳實施例中，將長纖維加熱至 140°C 至 240°C ，較佳地 160°C 至 220°C 範圍內之溫度(T_M)。

因此，本發明之另一標的為其中步驟b)中之溫度(T_M)為 140°C 至 240°C 的產生三維生坯之方法。

根據步驟c)，使用基於層之增材技術將長纖維沈積於構造腔室中。建造腔室之溫度通常在 30°C 至 100°C ，較佳地 40°C 至 90°C ，且尤其較佳地 50°C 至 80°C 之範圍內。

換言之，在本發明方法之步驟a)至c)中，長纖維通常最初以固態存在且此後被熔融並印刷以形成包含長纖維之三維物體。如此製備之三維物體亦被稱為「三維生坯」。

在本發明之一個實施例中，方法步驟c)之後為方法步驟d)，在該方法步驟d)中，自三維生坯移除至少一部分黏合劑(B)及/或至少一部分外殼材料(SM)。

因此，本發明之另一標的為其中步驟c)之後為步驟d)的生產三維生坯之方法，在該步驟d)中，自三維生坯移除黏合劑(B)中之至少一部分酸敏組分及/或外殼材料(SM)中之至少一部分酸敏組分以形成三維棕坯。

在至少部分移除黏合劑(B)及/或至少一部分外殼材料(SM)之後，

所得三維物體被稱作「三維棕坯」。三維棕坯包含在步驟d)期間未移除的無機粉末(IP)、一部分黏合劑(B)及一部分外殼材料(SM)。熟習此項技術者知道包含陶瓷材料作為無機粉末(IP)之三維棕坯亦被稱為三維白坯。然而，出於本發明之目的，術語「三維棕坯」與「三維白坯」同義且可互換使用。

為了在方法步驟d)中移除至少一部分黏合劑(B)及/或至少一部分外殼材料(SM)，較佳地用包含大氣之氣態酸處理藉由融合長纖維製造方法獲得之三維生坯。舉例而言，適當的方法描述於US 2009/0288739及US 5,145,900中。根據本發明，此方法步驟d)較佳地在低於黏合劑(B)之熔融溫度的溫度下進行。方法步驟d)較佳地在低於黏合劑(B)之熔點至少1°C，較佳地低於黏合劑(B)之熔點至少5°C，且尤其較佳地低於黏合劑(B)之熔點至少10°C的溫度下進行。

因此，本發明之另一標的為其中在步驟d)中在低於黏合劑(B)及/或外殼材料(SM)之熔點的溫度下移除至少一部分黏合劑(B)及/或至少一部分外殼材料(SM)的生產三維生坯之方法。

一般而言，方法步驟d)在20°C至180°C且尤其較佳地在100°C至150°C範圍內之溫度下進行。較佳地，方法步驟d)進行的時間為0.1小時至24小時，尤其較佳地為0.5小時至12小時。

所需處理時間取決於處理溫度及處理氛圍中之酸的濃度以及三維物體之大小。

因此，本發明之另一標的為其中在步驟d)中藉由酸性處理移除至少一部分黏合劑及/或至少一部分外殼材料(SM)的生產三維生坯之方法。

舉例而言，用於本發明之方法步驟d)之合適的酸為在室溫下為氣態或可在處理溫度或低於處理溫度下汽化之無機酸。實例為鹵化氫及硝酸。鹵化氫為氟化氫、氯化氫、溴化氫及碘化氫。合適的有機酸為

在大氣壓力下具有低於 130°C 之沸點的彼等有機酸，例如甲酸、乙酸或三氟乙酸及其混合物。沸點高於 130°C 之酸(例如，甲磺酸)在與低沸點酸及/或水作為混合物投用時亦可用於方法步驟d)。用於方法步驟d)之較佳酸為硝酸、草酸於水中之10重量%溶液、或50體積%之甲磺酸於水中之混合物。

此外， BF_3 及其與無機醚之加合物可用作酸。

若使用運載氣體，則通常使運載氣體穿過酸且預先負載有酸。接著使已經以此方式負載有酸之運載氣體達到進行方法步驟d)之溫度。此溫度適宜高於負載溫度以避免酸縮合。較佳地，進行方法步驟d)之溫度比負載溫度高至少 1°C ，尤其較佳地至少 5°C 且最佳地至少 10°C 。

較佳藉助於計量裝置將酸混入運載氣體中且將氣體混合物加熱至酸不再縮合之溫度。較佳地，該溫度比酸及/或運載氣體之昇華及/或汽化溫度高至少 1°C ，尤其較佳地至少 5°C 且最佳地至少 10°C 。

運載氣體一般為在步驟d)之反應條件下為惰性的任何氣體。根據本發明之較佳運載氣體為氮氣。

熟習此項技術者已知，由於組分之化學及物理性質，並非本發明之不同實施例中之黏合劑(B)及/或外殼材料(SM)可包含之所有組分都能在步驟d)中被移除。

因此，在本發明之不同實施例中，可在步驟d)中移除之黏合劑(B)及/或外殼材料(SM)之部分可取決於所使用之特定化合物而變化。

較佳地，步驟d)持續至黏合劑(B)及/或外殼材料(SM)已被移除以黏合劑(B)及/或外殼材料(SM)之總重量計之至少40重量%，更佳地至少60重量%，最佳地至少80重量%，尤其較佳地至少90重量%且更尤其較佳地至少95重量%的程度。此可由(例如)重量減少之極度來檢驗。

熟習此項技術者已知，在步驟d)步驟之溫度下，包含於三維生坯

中之無機粉末(IP)可經歷化學及/或物理反應。特定言之，無機粉末(IP)之粒子可融合在一起且無機粉末可經歷固態相轉變。

對於黏合劑(B)及外殼材料(SM)而言情況相同。在步驟d)步驟期間，黏合劑(B)之組成可改變。

因此，在本發明之一個實施例中，在方法步驟d)中獲得之三維生坯中所包含的無機粉末(IP)、黏合劑(B)及/或外殼材料(SM)不同於在方法步驟c)中獲得之三維棕坯中所包含的無機粉末(IP)及/或黏合劑(B)。

方法步驟d)可之後為方法步驟e)，在該方法步驟e)中燒結三維棕坯。方法步驟e)亦被稱為燒結。出於本發明之目的，在整個本發明中，術語「方法步驟e)」與「燒結」同義且可互換使用。

因此，本發明之另一標的為其中步驟d)之後為步驟e)的生產三維生坯之方法，在該步驟e)中燒結三維棕坯以形成三維燒結體。

在燒結之後，三維物體為三維燒結體。三維燒結體包含無機粉末(IP)且基本上不含黏合劑(B)及外殼材料(SM)。

根據本發明之「基本上不含黏合劑(B)及外殼材料(SM)」意謂三維燒結體包含小於5體積%，較佳地小於2體積%，尤其較佳地小於0.5體積%，且最佳地小於0.01體積%之黏合劑(B)及外殼材料(SM)。

熟習此項技術者已知，在燒結過程中，使無機粉末(IP)燒結在一起以得到經燒結無機粉末。此外，在燒結過程中，無機粉末(IP)可經歷化學及/或物理反應。因此，三維棕坯中所包含之無機粉末(IP)通常不同於三維燒結體中所包含之經燒結無機粉末。

在本發明之一個實施例中，在方法步驟d)之後且在方法步驟e)之前，將在方法步驟d)中獲得之三維棕坯在較佳地250°C至700°C，尤其較佳地250°C至600°C之溫度下加熱較佳地0.1小時至12小時，尤其較佳地0.3小時至6小時，以完全移除殘餘的黏合劑(B)及殘餘的外殼材

料(SM)。

方法步驟e)期間之溫度以及持續時間及氛圍取決於混合物長纖維中經包含作為組分a)之無機粉末。燒結過程之溫度程序、持續時間及氛圍一般經調適以滿足長纖維中經包含作為組分a)之無機粉末(IP)的需要。用於方法步驟e)之合適的條件為熟習此項技術者已知的。

一般而言，方法步驟e)在就無機粉末(IP)及黏合劑(B)而言為惰性之氣體的氛圍下進行。典型的惰性氣體為(例如)氮氣及/或氬氣。

取決於包含於長纖維中之無機粉末(IP)，亦可能在空氣中、在真空條件下或在氬氣氛圍中進行方法步驟e)。

方法步驟e)中之溫度通常在750°C至1600°C，較佳地800°C至1500°C且尤其較佳地850°C至1450°C之範圍內。

本發明之其他標的亦為藉由上文所指定之該等方法製備之三維生坯、三維棕坯及三維燒結體。

以下實例進一步說明本發明。

實例1)至3) (根據本發明)中之長纖維係應用以下材料、設備及處理參數藉由核心材料與外殼材料之共同擠塑來製備。

材料：

用於所有實例1)至3) (根據本發明)之核心材料：

核心-60：60 vol% 17-4PH不鏽鋼粉末(D50 = 12微米)、4.9 vol% LDPE、7 vol%聚(1,3-二氧雜環庚烷)及28.1 vol%聚縮醛(POM)

外殼材料：

實例1) (根據本發明)：POM (聚縮醛；商品名稱：Ultraform)

實例2) (根據本發明)：PP HP 500N (聚丙烯)

實例3) (根據本發明)：PLA Ingeo 4043D (聚乳酸)

設備：

擠塑設備：具有壓縮為3.08之聚烯烴螺桿8/6/11的2 Teach-Line

E20T擠壓機

模具：經修改之吹袋模具陣列 $\varnothing 3.6$ mm

額外設備：水浴

輸送機BAW130T

仲巴赫(Zumbach)直徑量測

處理參數：

在處理之前，使用空氣乾燥器及速度為7 m/min之輸送器使所有聚合物在80°C下乾燥

實例1：

核心材料之核心：

具有「核心-60」之擠壓機

區域1 185°C、區域2 190°C、外殼轉接器190°C、模具190°C

螺桿速度35 RPM

外殼材料之外部層：

用POM Ultraform Z2320共同擠塑

區域1 175°C、區域2 185°C、外殼轉接器190°C

螺桿速度45 RPM

長纖維屬性：

直徑2.7 mm、卵形度0.03 mm

核心直徑：2.5 mm

外部層厚度：0.2 mm

實例2：

核心材料之核心

具有「核心-60」之擠壓機

區域1 185°C、區域2 190°C、外殼轉接器190°C、模具190°C

螺桿速度35 RPM

外殼材料之外部層：

用PP HP 500N共同擠塑

區域1 185℃、區域2 190℃、外殼轉接器190℃

螺桿速度65 RPM

長纖維屬性：

直徑2.7 mm、卵形度0.03 mm

核心直徑：2.5 mm

外部層厚度：0.2 mm

實例3：

核心材料之核心：

具有「核心-60」之擠壓機

區域1 185℃、區域2 190℃、外殼轉接器190℃、模具190℃

螺桿速度35 RPM

外殼材料之外部層：

用PLA Ingeo 4043D共同擠塑

區域1 185℃、區域2 190℃、外殼轉接器190℃

螺桿速度45 RPM

長纖維屬性：

直徑2.7 mm、卵形度0.03 mm

核心直徑：2.5 mm

外部層厚度：0.2 mm

【圖式簡單說明】

無

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種包含塗佈有一層外殼材料(SM)之核心材料(CM)的長纖維，其中
該核心材料(CM)包含組分a)至c)
 - a) 以該核心材料(CM)之總體積計之30體積%至80體積%的至少一種無機粉末(IP)，
 - b) 以該核心材料(CM)之總體積計之20體積%至70體積%的包含組分b1)之至少一種黏合劑B)
 - b1) 至少一種聚合物(P)
 - c) 以該核心材料(CM)之總體積計之0體積%至20體積%的至少一種添加劑(A)，且該外殼材料(SM)包含組分d)至f)
 - d) 以該外殼材料(SM)之總體積計之75體積%至100體積%的至少一種熱塑性聚合物(TP)
 - e) 以該外殼材料(SM)之總體積計之0體積%至20體積%的該至少一種無機粉末(IP)，
 - f) 以該外殼材料(SM)之總重量計之0體積%至25體積%的該至少一種添加劑(A)。
2. 如請求項1之長纖維，其中該黏合劑(B)
 - i) 包含以該黏合劑之總重量計之50重量%至96重量%的該至少一種聚合物(P)，及/或
 - ii) 該至少一種聚合物(P)為聚甲醛(POM)。
3. 如請求項1或2中任一項之長纖維，其中該核心材料(CM)中之該黏合劑(B)進一步包含組分b2)及/或b3)
 - b2) 至少一種聚烯烴(PO)，

b3) 在組分b)為聚甲醛(POM)的情況下，其為至少一種其他聚合物(FP)。

4. 如請求項3之長纖維，其中該黏合劑(B)包含以該黏合劑(B)之總重量計之2重量%至35重量%的組分b2)，及/或以該黏合劑(B)之總重量計之2重量%至40重量%的組分b3)。

5. 如請求項1至4中任一項之長纖維，其中

i) 該長纖維之直徑為1.5 mm至3.5 mm，較佳地為2.0 mm至3.1 mm，更佳地為2.6 mm至3.0 mm，及/或

ii) 該核心材料之直徑為1.5 mm至3.0 mm，較佳地為1.9 mm至2.7 mm，更佳地為2.2 mm至2.7 mm，及/或

iii) 該層外殼材料(SM)之厚度為0.05 mm至0.5 mm，較佳地為0.09 mm至0.3 mm，更佳地為0.1 mm至0.25 mm，及/或

iv) 該無機粉末(IP)之粒徑為0.1 μm 至80 μm ，較佳地為0.5 μm 至50 μm ，更佳地為0.1 μm 至30 μm ，及/或

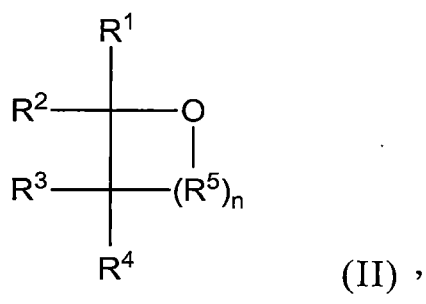
v) 該無機粉末(IP)為選自由金屬、金屬合金及陶瓷材料組成之群的至少一種無機材料之粉末，及/或

vi) 該外殼材料(SM)之該至少一種熱塑性聚合物(TP)係選自聚甲醛(POM)、諸如聚丙烯或聚乙烯之聚烯烴(PE)、聚胺基甲酸酯(PU)、聚醯胺(PA)、聚醚(PETH)、聚碳酸酯(PC)及/或諸如聚乳酸之聚酯(PES)及其共混物之群。

6. 如請求項1至5中任一項之長纖維，其中組分(b1)中之該聚合物(P)為聚甲醛(POM)共聚物，其係藉由以下各者之聚合製備

至少50莫耳%之甲醛源(b1a)，

0.01莫耳%至20莫耳%之通式(II)之至少一種第一共聚單體(b1b)



其中

R^1 至 R^4 各自彼此獨立地選自由H、 C_1 - C_4 烷基及經鹵素取代之 C_1 - C_4 烷基組成之群；

R^5 係選自由化學鍵、 $(-CR^{5a}R^{5b}-)$ 基團及 $(-CR^{5a}R^{5b}O-)$ 基團組成之群，

其中

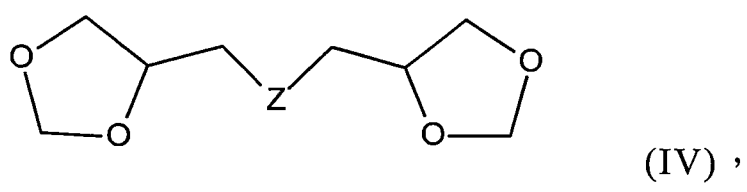
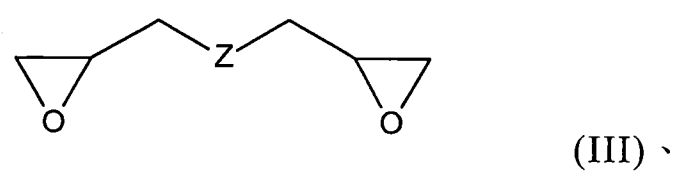
R^{5a} 及 R^{5b} 各自彼此獨立地選自由H及未經取代或至少經單取代之 C_1 - C_4 烷基組成之群，

其中該等取代基係選自由F、Cl、Br、OH及 C_1 - C_4 烷基組成之群；

n 為0、1、2或3；

以及

0莫耳%至20莫耳%之選自由式(III)化合物及式(IV)化合物組成之群的至少一種第二共聚單體(b1c)



其中

Z 係選自由化學鍵、 $(-O-)$ 基團及 $(-O-R^6-O-)$ 基團組成之群，

其中

R^6 係選自由未經取代之 C_1-C_8 伸烷基及 C_3-C_8 伸環烷基組成之群。

7. 如請求項3之長纖維，其中該其他聚合物(FP)為選自由以下組成之群的至少一種其他聚合物(FP)：聚醚、聚胺基甲酸酯、聚環氧化物、聚醯胺、乙烯基芳族聚合物、聚(乙烯酯)、聚(乙烯醚)、聚((甲基)丙烯酸烷酯)及其共聚物。
8. 一種製備如請求項1至7中任一項之長纖維的方法，其中核心材料(CM)藉由共同擠塑該核心材料(CM)與外殼材料(SM)而塗佈有一層外殼材料(SM)。
9. 一種藉由融合長纖維製造方法製備三維生坯之方法，其至少包含步驟a)、b)、c)，
 - a) 在線軸上將如請求項1至7中任一項之長纖維提供至噴嘴，
 - b) 將該長纖維加熱至溫度(T_M)，
 - c) 使用基於層之增材技術將在步驟b)中獲得之經加熱長纖維沈積於建造腔室中以形成該三維生坯。
10. 如請求項9之方法，其中步驟b)中之該溫度(T_M)為 140°C 至 240°C 。
11. 如請求項9或10之方法，其中步驟c)之後為步驟d)，在步驟d)中，自該三維生坯移除至少一部分該黏合劑(B)及/或至少一部分該外殼材料(SM)以形成三維棕坯。
12. 如請求項11之方法，其中在步驟d)中
 - i) 藉由酸性處理移除該黏合劑(B)及/或該外殼材料(SM)，及/或
 - ii) 在低於該黏合劑(B)及/或該外殼材料(SM)之熔點的溫度下移除該黏合劑(B)及/或該外殼材料(SM)。
13. 如請求項11或12中任一項之方法，其中步驟d)之後為步驟e)，在

步驟e)中燒結該三維棕坯以形成三維燒結體。

14. 一種三維生坯，其係藉由如請求項9或10之方法製備。
15. 一種三維棕坯，其係藉由如請求項11或12之方法製備。
16. 一種三維燒結體，其係藉由如請求項13之方法製備。