



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112119110 A

(43) 申请公布日 2020.12.22

(21) 申请号 201980032147.X V·里奥

(22) 申请日 2019.05.16 (74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

(30) 优先权数据 代理人 郇红
18178633.6 2018.06.19 EP
62/672,764 2018.05.17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日 (51) Int.Cl.
2020.11.12 C08G 75/23 (2006.01)
B29C 64/106 (2017.01)
B33Y 70/00 (2020.01)
B33Y 70/10 (2020.01)

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/062719 2019.05.16

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/219866 EN 2019.11.21

(71) 申请人 索尔维特殊聚合物美国有限责任公司
地址 美国乔治亚州

(72) 发明人 S·乔尔 N·J·辛格尔特里 权利要求书4页 说明书18页

(54) 发明名称

使用低的多分散性的聚(芳基醚砜)(PAES)
聚合物制造三维物体的方法

(57) 摘要

本披露涉及一种用于使用增材制造系统制造三维(3D)物体的方法,该方法包括以下步骤,该步骤包括从包含聚合物组分的零件材料打印三维物体的层,该聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物。本发明还涉及包含此种PAES的聚合物长丝,以及此种PAES用于制备长丝和打印3D物体的用途。

1. 一种用于使用增材制造系统制造三维 (3D) 物体的方法, 该方法包括以下步骤, 该步骤包括从包含聚合物组分的零件材料打印该3D物体的层, 所述聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量 (Mn) 和小于1.7的多分散性 (PDI) 的聚(芳基醚砜) (PAES) 聚合物, 其中:

-Mn是通过下式计算的:

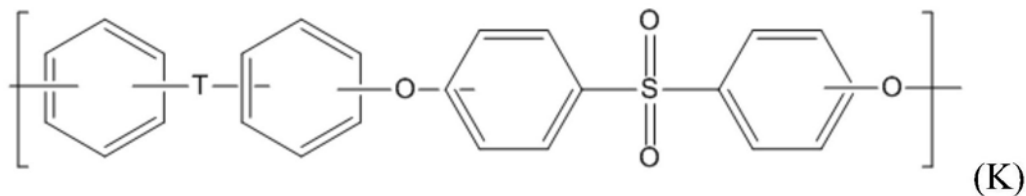
$$Mn = \frac{2,000,000}{\sum_i [EG_i]}$$

其中 [EG_i] 是PAES的端基的浓度, 以 μmol/g 计,

-Mw是根据ASTM D-4001-93使用光散射通过GPC计算, 并且

-PDI是Mw/Mn,

其中该PAES包含至少50mol.% (基于该聚合物的总摩尔数) 的具有式 (K) 的重复单元 (R_{PAES}):



其中

-T选自由以下组成的组: 键、-CH₂-、-O-、-SO₂-、-S-、-C(O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-C(=CCl₂)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂COOH)-、-N=N-、-C(R') (R'')-、-R' C=CR''-、-(CH₂)_m-、-(CF₂)_m-、具有1-6个碳原子的脂肪族直链或支链的二价基团、及其组合

-R' 和R'', 彼此相同或不同, 选自氢、卤素、烷基、烯基、炔基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,

-m是从1至6的整数。

2. 如权利要求1所述的方法, 其中, 该打印层的步骤包括挤出该零件材料。

3. 如前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 该零件材料是呈长丝的形式, 该长丝具有圆柱形的几何形状和包括在0.5与5mm ± 0.15mm之间的直径。

4. 如前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 该PAES聚合物包含至少90mol.% 的具有式 (K) 的重复单元 (R_{PAES})。

5. 如前述权利要求中任一项所述的方法, 其中,

-该PAES的PDI小于1.6,

-该PAES的Mn是至少13,000g/mol, 和/或

-该PAES的Mw小于24,000g/mol。

6. 如前述权利要求中任一项所述的方法, 其中, 该PAES选自由以下组成的组: 聚砜 (PSU)、聚醚砜 (PES) 和聚苯砜 (PPSU)。

7. 一种用于3D打印的长丝材料, 该长丝材料包含聚合物组分, 该聚合物组分包含具有至少12,000g/mol的数均分子量 (Mn) 和小于1.7的多分散性 (PDI) 的聚(芳基醚砜) (PAES) 聚合物, 其中:

-Mn是通过下式计算的：

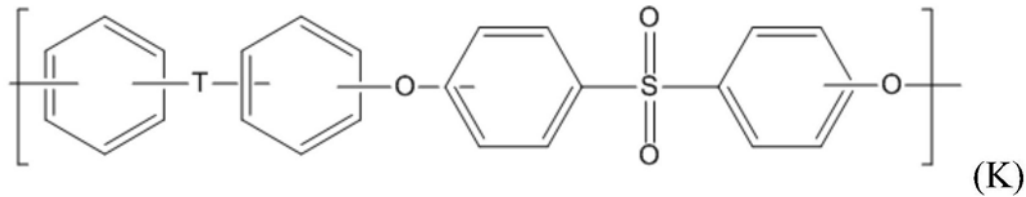
$$Mn = \frac{2,000,000}{\sum_i [EG_i]}$$

其中 [EG_i] 是 PAES 的端基的浓度，以 μmol/g 计，

-M_w 是根据 ASTM D-4001-93 使用光散射通过 GPC 计算，并且

-PDI 是 M_w/M_n，

其中该 PAES 包含至少 50mol.% (基于该聚合物的总摩尔数) 的具有式 (K) 的重复单元 (R_{PAES})：



其中

-T 选自由以下组成的组：键、-CH₂-、-O-、-SO₂-、-S-、

-C(O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-C(=CCl₂)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂COOH)-、-N=N-、-C(R') (R'')-、-R' C=CR''-、-(CH₂)_m-、-(CF₂)_m-、具有 1-6 个碳原子的脂肪族直链或支链的二价基团、及其组合

-R' 和 R''，彼此相同或不同，选自氢、卤素、烷基、烯基、炔基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵，

-m 是从 1 至 6 的整数。

8. 如权利要求 7 所述的长丝材料，其中，该聚合物组分包含基于该长丝的聚合物组分的总重量至少 80wt.% 的一种或多种该 PAES 聚合物。

9. 如权利要求 7-8 中任一项所述的长丝材料，该长丝材料进一步包含从 0.1 至 30wt.% 的选自由以下组成的组的添加剂：填料、着色剂、润滑剂、增塑剂、阻燃剂、成核剂、流动增强剂和稳定剂。

10. 如权利要求 7-9 中任一项所述的长丝材料，该长丝材料具有包括在 1 与 3.5mm ± 0.15mm 之间的直径。

11. 如权利要求 7-10 中任一项所述的长丝材料，用于作为熔丝制造 (FFF) 打印机的沉积材料。

12. 一种用于制备长丝材料的方法，该方法包括：

-提供至少一种具有至少 12,000g/mol 的数均分子量 (M_n) 和小于 1.7 的多分散性 (PDI) 的聚(芳基醚砜) (PAES) 聚合物，其中：

-M_n 是通过下式计算的：

$$Mn = \frac{2,000,000}{\sum_i [EG_i]}$$

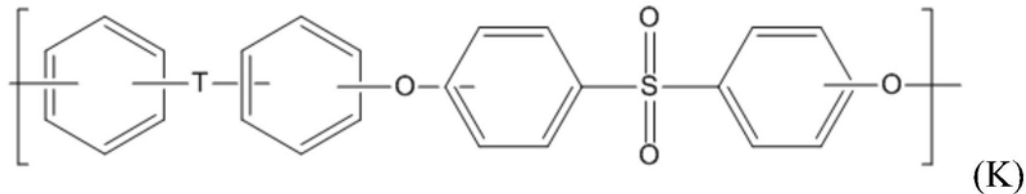
其中 [EG_i] 是 PAES 的端基的浓度，以 μmol/g 计，

-M_w是根据ASTM D-4001-93使用光散射通过GPC计算,并且

-PDI是M_w/M_n,以及

-在挤出机中加工呈长丝形式的该PAES聚合物,其中在该挤出机出口处的长丝的温度低于350℃、优选低于340℃、更优选低于330℃,

其中该PAES包含至少50mol.% (基于该聚合物的总摩尔数)的具有式(K)的重复单元(R_{PAES}):



其中

-T选自由以下组成的组:键、-CH₂-、-O-、-SO₂-、-S-、-C(O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-C(=CCl₂)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂COOH)-、-N=N-、-C(R') (R'')-、-R' C=CR''-、-(CH₂)_m-、-(CF₂)_m-、具有1-6个碳原子的脂肪族直链或支链的二价基团、及其组合

-R'和R'',彼此相同或不同,选自氢、卤素、烷基、烯基、炔基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,

-m是从1至6的整数。

13. 包含聚合物组分的零件材料用于使用基于挤出的增材制造系统制造三维(3D)物体的用途,该聚合物组分包含具有至少12,000g/mol的数均分子量(M_n)和小于1.7的多分散性(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物,其中:

-M_n是通过下式计算的:

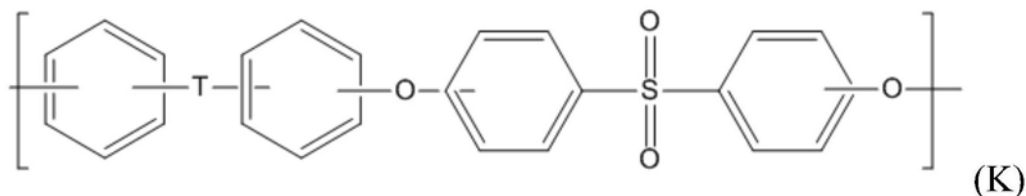
$$M_n = \frac{2,000,000}{\sum_i [EG_i]}$$

其中[EG_i]是PAES的端基的浓度,以μmol/g计,

-M_w是根据ASTM D-4001-93使用光散射通过GPC计算,并且

-PDI是M_w/M_n,

其中该PAES包含至少50mol.% (基于该聚合物的总摩尔数)的具有式(K)的重复单元(R_{PAES}):



其中

-T选自由以下组成的组:键、-CH₂-、-O-、-SO₂-、-S-、-C(O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-C(=CCl₂)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂COOH)-、-N=N-、-C(R') (R'')-、-R' C=CR''-、-(CH₂)_m-、-(CF₂)_m-、具有1-6个碳原子的脂肪族直链或支链的二价基团、及其组合

-R' 和R",彼此相同或不同,选自氢、卤素、烷基、烯基、炔基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,

-m是从1至6的整数。

14. 包含聚合物组分的零件材料用于制造用于在三维物体的制造中使用的长丝的用途,该聚合物组分包含具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物,其中:

-Mn是通过下式计算的:

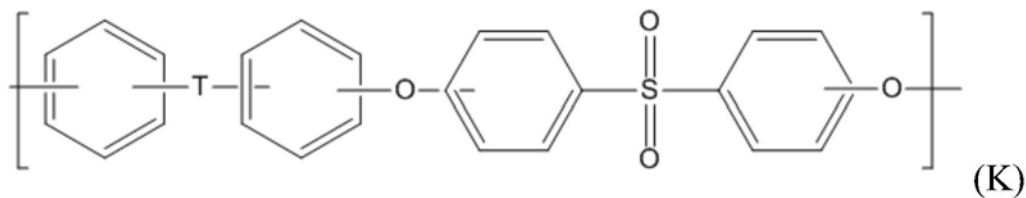
$$Mn = \frac{2,000,000}{\sum_i [EG_i]}$$

其中[EG_i]是PAES的端基的浓度,以μmol/g计,

-Mw是根据ASTM D-4001-93使用光散射通过GPC计算,并且

-PDI是Mw/Mn,

其中该PAES包含至少50mol.% (基于该聚合物的总摩尔数)的具有式(K)的重复单元(R_{PAES}):



其中

-T选自由以下组成的组:键、-CH₂-、-O-、-SO₂-、-S-、

-C(O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-C(=CCl₂)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂COOH)-、-N=N-、-C(R')(R'')-、-R'C=CR''-、-(CH₂)_m-、-(CF₂)_m-、具有1-6个碳原子的脂肪族直链或支链的二价基团、及其组合

-R' 和R",彼此相同或不同,选自氢、卤素、烷基、烯基、炔基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,

-m是从1至6的整数。

15. 三维(3D)物体,这些三维物体是通过如权利要求1-6中任一项所述的方法可获得的。

使用低的多分散性的聚(芳基醚砜) (PAES) 聚合物制造三维物体的方法

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求2018年5月17日提交的美国号62/672,764以及2018年6月19日提交的欧洲号18178633.6的优先权,出于所有目的这些申请中的每一个的全部内容通过引用结合在此。

技术领域

[0002] 本披露涉及一种用于使用增材制造系统制造三维(3D)物体的方法,该方法包括以下步骤,该步骤包括从包含聚合物组分的零件材料打印三维物体的层,该聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性指数(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物。本发明还涉及包含此种PAES的聚合物长丝,以及此种PAES用于制备长丝和打印3D物体的用途。

背景技术

[0003] 增材制造系统被用于使用一种或多种增材制造技术从3D零件的数字表示打印或以其他方式构建3D零件。商业可用的增材制造技术的实例包括基于挤出的技术、选择性激光烧结、粉末/粘合剂喷射、电子束熔炼和立体光刻工艺。对于这些技术中的每一种,3D零件的数字表示最初被切成多个水平层。然后对于每一个切片层,生成工具路径,其为具体的增材制造系统提供打印给定层的指令。

[0004] 例如,在基于挤出的增材制造系统中,3D零件可以通过挤出并邻接零件材料条以逐层的方式从3D零件的数字表示来打印。该零件材料通过该系统的打印头所携带的挤出尖端挤出,并且作为一系列道路沉积在x-y平面的压板上。挤出的零件材料熔融至预先沉积的零件材料,并在温度下降时固化。然后打印头相对于基板的位置沿着z-轴(垂直于x-y平面)增加,并且然后重复该过程以形成类似于数字表示的3D零件。起始于长丝的基于挤出的增材制造系统的实例被称为熔丝制造(FFF)。

[0005] 作为另一个实例,在基于粉末的增材制造系统中,使用大功率激光将粉末局部烧结成固体零件。通过顺序地沉积粉末层、然后激光图案以将图像烧结到该层上来产生3D零件。起始于粉末的基于粉末的增材制造系统的实例被称为选择性激光烧结(SLS)。

[0006] 多射流熔融("MJF")是增材制造打印方法的另一个实例。在多射流熔融期间,将粉末状材料的整个层暴露于辐射,但仅将选定区域熔合并硬化以变成3D物体的层。MJF方法使用熔剂,将该熔剂选择性地沉积,与粉末状材料的选定区域接触。熔剂能够渗透到粉末状材料的层中并且延展到粉末状材料的外表面上。熔剂能够吸收辐射并且将吸收的辐射转化成热能,其进而将与熔剂接触的粉末状材料熔融或烧结。这使得粉末状材料熔合、粘结、固化,以便形成3D物体的层。

[0007] 作为又一个实例,可以使用连续纤维增强热塑性塑料(FRTP)打印方法制备碳纤维复合材料3D零件。打印是基于熔融沉积成型(FDM),并在喷嘴中将纤维和树脂组合。

[0008] 与已知的增材制造方法相关的基本限制之一是基于缺乏对聚合物材料的识别,这允许获得具有可接受的机械特性的所得3D零件。

[0009] 因此,需要有待在增材制造系统(例如FFF、SLS、MJF或FRTP打印方法)中使用的聚合物零件材料,这些增材制造系统使得能够制造呈现改进的机械特性(例如抗冲击性)的3D物体。

[0010] 还需要可以在尽可能低的温度下容易地加工成用于在基于挤出的3D打印方法中使用的长丝的聚合物零件材料,以便不仅积极地影响用于制备待打印材料的能量消耗而且影响3D打印方法的温度。

[0011] US 2015/322209 A1涉及一种低分散性的PAES并描述了生产更窄分散的PAES的方法,这些方法没有使用金属催化剂且没有产生环状副产物。此专利申请中描述的PAES聚合物必然含有吸电子基团(硝基、氰基、triF...)。

[0012] US 2008/160378 A1涉及一种含有吡啶的聚亚芳基醚(PAE),其是通过使一种或多种芳族吡啶单体与一种或多种芳族二氟化物化合物反应获得的。

[0013] CN 106565957 A描述了一种用于制备聚醚砜聚合物的方法,该聚醚砜聚合物具有低的多分散性且具有高于12,000g/mol的Mn。此文献没有描述此类聚合物用于3D打印或PES长丝的用途。

[0014] 这些文献都没有描述一种用于使用包含聚合物组分的零件材料使用AM系统制造3D物体的方法,该聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性指数(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物。

发明内容

[0015] 本发明的一方面涉及一种用于使用增材制造系统制造三维(3D)物体的方法,该方法包括以下步骤,该步骤包括从包含聚合物组分的零件材料打印三维物体的层,该聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性指数(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物。

[0016] 通过此种制造方法可获得的3D物体或制品可以用于多种最终应用。可以特别提及的是可植入装置、牙科假体、支架和在航空航天工业中的复杂形状的零件以及在汽车工业中的引擎罩内零件。

[0017] 根据实施例,该方法还包括用基于挤出的增材制造系统(也称为熔丝制造技术(FFF))挤出该零件材料。

[0018] 本披露的另一方面涉及一种长丝材料,该长丝材料包含聚合物组分,该聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性指数(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物。

[0019] 本披露的又另一个方面涉及本文描述的零件材料用于使用增材制造系统(例如FFF、SLS或FRTP打印方法)制造三维物体或制造用于在三维物体的制造中使用的长丝的用途。

[0020] 本申请人发现使用具有特定数均分子量(Mn)和改变的分子量分布的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物用于3D打印物体,允许制造呈现改进的抗冲击性的3D物体。本申请人还示出,此种PAES聚合物可以在低得多的温度下被加工成用于基于挤出的3D打印方法的长丝,

这减少了制备待打印材料所需要的能量消耗。

具体实施方式

[0021] 本披露涉及一种使用增材制造系统制作或制造三维(3D)物体的方法,该增材制造系统如基于挤出的增材制造系统(例如FFF)、基于粉末的增材制造系统(例如SLS)或连续纤维增强热塑性塑料(FRTP)打印方法。

[0022] 本披露的方法包括从包含聚合物组分的零件材料打印3D物体的层的步骤,该聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物。

[0023] 根据实施例,本披露的方法包括挤出呈长丝形式的零件材料以便从该零件材料打印3D物体的层的步骤,该长丝包含聚合物组分,该聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性指数(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物。

[0024] 根据实施例,本披露的方法包括选择性烧结呈粉末材料形式的零件材料以便从该零件材料打印3D物体的层的步骤,该粉末材料包含聚合物组分,该聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性指数(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物。在此情况下,粉末可以具有规则形状如球形形状、或通过研磨/碾磨粒料或粗粉末获得的复杂形状。

[0025] 本申请人的功绩是出人意料地确定砜聚合物,其允许制造具有改进的抗冲击性的3D物体,同时降低了用于制备材料长丝的加工温度。此砜聚合物是具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性指数(PDI)(例如从12,000与20,000g/mol的Mn和/或小于1.6、或小于1.5的PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物。

[0026] 在文献中通常已知并描述的是用于FFF或FDM的材料必须具有尽可能低的熔体粘度,以便在挤出温度下以连续的方式挤出。另外,这些聚合物的熔体粘度必须足够低,使得沉积的长丝平铺而不是卷起。可以通过增加挤出材料的温度降低熔体粘度,但是过高的温度可能导致加热的材料分解并增加能量消耗。降低分子量是降低熔体粘度的另一种方式;然而,由于聚合物的脆性,太低分子量的聚合物材料可能难以加工成长丝。低熔体粘度的聚合物不仅必须提供呈现良好机械特性的3D打印的制品,而且当它们在基于挤出的3D打印方法中使用它们还必须易于加工成长丝材料。

[0027] 可以有利地降低用于制备低熔体粘度的聚合物长丝的温度以及用于打印3D物体设置的温度,这积极地影响了能量消耗且扩大了可以使用的打印机的范围。

[0028] 本申请人在此表明,在3D打印方法中使用低PDI的PAES允许显著降低用于制备长丝的挤出温度。本申请人还表明,维持了材料的打印特性,同时改善了最终制品的抗冲击性。

[0029] 表述“(共)聚合物”或“聚合物”在此用于指定含有基本上100mol.%的相同重复单元的均聚物、和包含至少50mol.%、例如至少约60mol.%、至少约65mol.%、至少约70mol.%、至少约75mol.%、至少约80mol.%、至少约85mol.%、至少约90mol.%、至少约95mol.%或至少约98mol.%的相同重复单元的共聚物。

[0030] 表述“零件材料”在此是指旨在形成3D物体的至少一部分的材料、值得注意地聚合

物化合物的共混物。根据本披露,零件材料用作有待用于制造3D物体或3D物体的零件的原料。

[0031] 本披露的方法确实采用PAES聚合物(也称为砜聚合物),其可以是零件材料的主要元素且其可以例如以长丝或微粒(具有如球形的规则形状,或具有通过研磨/碾磨料粒获得的复杂形状)的形式成形以构建3D物体(例如3D模型、3D制品或3D零件)。

[0032] 在本申请中:

-即使是关于具体实施例描述的任何描述可适用于本披露的其他实施例并且可与其互换;

-当将一种元素或组分说成是包括在和/或选自所列举的多个元素或组分的清单中时,应该理解的是在此处明确考虑到的相关实施例中,该元素或组分还可以是这些单独的列举出的元素或组分中的任何一个并且还可以选自由这些明确列举出的元素或组分中的任何两个或更多个所组成的组;在元素或组分的清单中列举的任何元素或组分可以从这个清单中省去;以及

-本文通过端点的数值范围的任何列举包括在列举范围内包含的所有数字以及该范围的端点和等效物。

[0033] 根据实施例,零件材料是呈长丝形式。表述“长丝”是指由根据本披露的包含至少一种具有特定Mn和PDI的PAES聚合物的材料或材料的共混物形成的线状物体或纤维。

[0034] 长丝可以具有圆柱形或基本上圆柱形几何形状,或者可以具有非圆柱形几何形状,如带状长丝几何形状;此外,长丝可以具有中空几何形状,或者可以具有核-壳几何形状,其中另一种聚合物组合物用于形成核或壳。

[0035] 根据另一个实施例,该零件材料呈微粒形式或呈粉末形式,例如具有包括在1与200 μm 之间、例如在10与100 μm 之间或在20与80 μm 之间的尺寸,例如用于通过刀片、辊或螺旋泵打印头进料。

[0036] 根据本披露的实施例,使用增材制造系统制造三维物体的方法包括以下步骤,该步骤包括挤出零件材料。此步骤可以例如在打印或沉积零件材料的条或层时发生。使用基于挤出的增材制造系统制造3D物体的方法也称为熔丝制造技术(FFF)。

[0037] 例如,FFF 3D打印机是从Apium公司、Hyrel公司、Roboze公司、NVBots公司、AON3D公司或斯特拉塔西斯公司(Stratasys, Inc.) (以商品名 **Fortus**[®]) 可商购的。

[0038] 例如,SLS 3D打印机是从EOS公司以商品名 **EOSINT**[®]P可获得的。

[0039] 例如,MJF 3D打印机是从惠普公司(Hewlett-Packard Company)以商品名HP Jet Fusion 3D可获得的。

[0040] 例如,FRTP 3D打印机是从Markforged公司可获得的。

[0041] 零件材料

[0042] 本披露的方法中使用的零件材料包含聚合物组分,该聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性指数(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物。

[0043] 本发明的零件材料可包含其他组分。例如,零件材料可包含至少一种添加剂,值得注意地至少一种选自由以下组成的组的添加剂:填料、着色剂、润滑剂、增塑剂、稳定剂、阻

燃剂、成核剂、流动增强剂及其组合。在此上下文中，填料本质上可以是增强的或非增强的。

[0044] 零件材料可以例如包含基于该零件材料的总重量最高达30wt.%的至少一种添加剂。

[0045] 在包括填料(F)的实施例中，填料在该零件材料中的浓度范围是相对于该零件材料的总重量从0.1wt.%至30wt.%、优先从0.5至25wt.%、甚至更优先从1至20wt.%。合适的填料包括碳酸钙、碳酸镁、玻璃纤维、石墨、炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、氧化石墨烯、富勒烯、滑石、硅灰石、云母、氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、高岭土、碳化硅、钨酸锆、氮化硼及其组合。

[0046] 根据本发明的实施例，本发明的零件材料包含阻燃剂，如卤素和无卤素阻燃剂。

[0047] 根据本发明的另一个实施例，零件材料包含至少一种选自由以下组成的组的添加剂：羟基磷灰石、 α -磷酸三钙(α -TCP)、 β -TCP和硫酸钡(BaSO_4)。

[0048] 根据本发明的另一个实施例，本发明的零件材料包含助流剂(有时也称为流动助剂)。这种助流剂可以例如是亲水性的。亲水性流动助剂的实例是值得注意地选自由二氧化硅、氧化铝和氧化钛组成的组的无机颜料。可以提及的是气相二氧化硅。

[0049] 气相二氧化硅是以商品名 **Aerosil[®]** (赢创公司(Evonik)) 和 **Cab-O-Sil[®]** (卡博特公司(Cabot)) 可商购的。

[0050] 根据本发明的实施例，零件材料包含从0.01至10wt.%、优选从0.05至5wt.%、更优选从0.25至1wt.%的助流剂，例如气相二氧化硅。

[0051] 这些二氧化硅由纳米尺度的初级颗粒(对于气相二氧化硅，典型地在5与50nm之间)构成。这些初级颗粒结合形成聚集体。在用作助流剂时，发现二氧化硅呈多种形式(基本颗粒和聚集体)。

[0052] 根据一个实施例，本披露的零件材料包含：

- 聚合物组分，该聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性指数(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物，以及

- 基于该零件材料的总重量从0至30wt.%的至少一种例如选自由以下组成的组的添加剂：填料、着色剂、润滑剂、增塑剂、阻燃剂、成核剂、流动增强剂和稳定剂。

[0053] 根据另一个实施例，本披露的零件材料基本上由以下组成：

- 聚合物组分，该聚合物组分包含至少一种具有至少12,000g/mol的数均分子量(Mn)和小于1.7的多分散性(PDI)的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物，以及

- 基于该零件材料的总重量从0至30wt.%、从0.1至28wt.%或从0.5至25wt.%的至少一种选自由以下组成的组的添加剂：填料、着色剂、润滑剂、增塑剂、阻燃剂、成核剂、流动增强剂和稳定剂。

[0054] 聚(芳基醚砜)(PAES)

[0055] 本发明中使用的零件材料的PAES的特征在于：

- 它的数均分子量(Mn)是至少12,000g/mol、例如至少12,500或至少13,000g/mol，并且

- 它的PDI小于1.7、例如小于1.6或小于1.5，

其中：

- Mn是通过下式计算的：

$$M_n = \frac{2,000,000}{\sum_i [EG_i]}$$

其中 $[EG_i]$ 是 PAES 的端基的浓度, 以 $\mu\text{mol/g}$ 计,

- M_w 是根据 ASTM D-4001-93 使用光散射通过 GPC 计算, 并且

- PDI 是 M_w/M_n 。

[0056] 通过端基法确定本发明的 PAES 的 M_n 。这些端基是在 PAES 聚合物链的相应末端的部分, 其用于评估 PAES 聚合物的 M_n —特别是通过测量端基的浓度以确定在给定重量的样品中的 PAES 的摩尔数。

[0057] 取决于用于制备 PAES 的方法以及在该方法期间封端剂的可能使用, PAES 可以具有例如衍生自单体和/或封端剂的端基。

[0058] 如以下解释的, 本发明的 PAES 可以例如通过至少一种芳族二羟基单体 (a1) 与至少一种包含至少两个卤素取代基 (例如 Cl 或 F) 的芳族砜单体 (a2) 的缩合制造。在此情况下, PAES 的端基可以包括:

- 羟基,

- 当使用封端剂时转化为烷氧基 (例如甲氧基) 或芳氧基端基的羟基, 以及

- 卤代基团, 如氯化端基或氟化端基。

因此, 在此情况下, 确定 PAES 的 M_n 将包括:

- 例如通过滴定确定羟基的浓度,

- 例如通过 NMR 用 $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ 溶剂确定烷氧基或芳氧基的浓度, 以及

- 例如使用卤素分析仪确定卤素基团的浓度。

[0059] 通常, 可以使用任何合适的方法确定端基的浓度。

[0060] 使用端基法测量聚合物的 M_n 非常适合于获得精确的 M_n 值, 以及然后获得有意义的 PDI。该方法是基于被分析样品中存在的分子的滴定, 基于它们的端基, 独立于样品中分子的大小。已知根据此方法确定的 M_n 是比任何其他方法 (例如通过 GPC 确定 M_n) 更精确的。

[0061] 本发明的 PAES 的重均分子量 (M_w) 是根据 ASTM D-4001-93 使用光散射通过 GPC 确定的。

[0062] 根据本发明的实施例, PAES 的 M_w 是根据 ASTM D-4001-93 使用光散射通过 GPC 确定的小于 25,000g/mol、例如小于 24,500g/mol、小于 24,000g/mol、小于 23,500g/mol、小于 23,000g/mol 并且甚至小于 22,000g/mol。

[0063] 本发明的 PAES 聚合物的特征还在于它的多分散性指数 (在此的 “PDI” 或 “PDI 指数”), 有时也称为多分子性指数。PDI 指数对应于聚合物内各种大分子的摩尔重量分布。PDI 指数对应于比率 M_w/M_n , 通过如以上详述确定 M_n 和 M_w 分子量。

[0064] 根据本发明的实施例, 零件材料的聚合物组分包含至少一种聚 (芳基醚砜) (PAES), 例如至少 60wt.% (基于零件材料中的聚合物组分的总重量) 的至少一种 PAES、至少 70wt.%、至少 80wt.% 或至少 90wt.% 的至少一种 PAES, 该 PAES 具有:

- 至少 12,000g/mol、例如至少 12,500 或至少 13,000g/mol 的数均分子量 (M_n), 以及

- 小于 1.7、例如小于 1.6 或小于 1.5 的 PDI。

[0065] 根据本发明的另一个实施例, 零件材料的聚合物组分基本上包含一种 PAES, 该

PAES具有：

- 至少12,000g/mol、例如至少12,500或至少13,000g/mol的数均分子量 (Mn) ,以及
- 小于1.7、例如小于1.6或小于1.5的PDI。

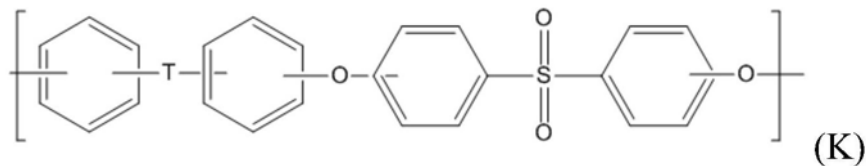
[0066] 根据本发明的又一个实施例,零件材料的聚合物组分包含：

a) 至少一种PAES,该PAES具有：

- 至少12,000g/mol、例如至少12,500或至少13,000g/mol的数均分子量 (Mn) ,以及
- 小于1.7、例如小于1.6或小于1.5的PDI,以及

b) 至少一种例如选自由以下组成的组的其他芳族聚合物:聚(芳基醚砜) 聚合物 (PAEK) 和聚(醚砜亚胺) 聚合物 (PEI)。

[0067] 出于本发明的目的,“聚(芳基醚砜) (PAES)”表示包含具有式 (K) 的重复单元 (R_{PAES}) 的任何聚合物：



其中

-T选自由以下组成的组:键、-CH₂-、-O-、-SO₂-、-S-、-C(O)-、-C(CH₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-C(=CCl₂)-、-C(CH₃)(CH₂CH₂COOH)-、-N=N-、-C(R')(R'')-、-R'C=CR''-、-(CH₂)_m-、-(CF₂)_m-、具有1-6个碳原子的脂肪族直链或支链的二价基团、及其组合

-R' 和R'',彼此相同或不同,选自氢、卤素、烷基、烯基、炔基、醚、硫醚、羧酸、酯、酰胺、酰亚胺、碱金属或碱土金属磺酸盐、烷基磺酸酯、碱金属或碱土金属膦酸盐、烷基膦酸酯、胺和季铵,

-m是从1至6的整数。

[0068] 优选地,R' 和R''彼此独立地是氢、C1-C12-烷基、C1-C12-烷氧基、或C6-C18-芳基。R' 和R''甚至更优选是甲基。

[0069] 优选地,在以上式 (K) 中,T是键或-C(CH₃)₂-。

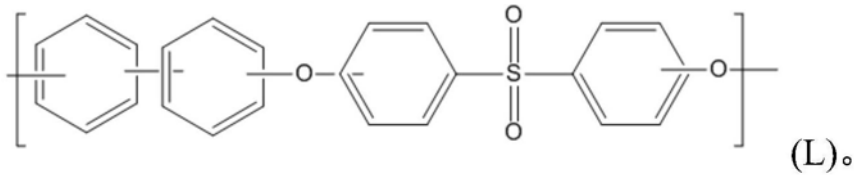
[0070] 根据本发明的实施例,PAES中至少50mol.%、至少60mol.%、至少70mol.%、至少80mol.%、至少90mol.%、至少95mol.%、至少99mol.%或所有的重复单元是具有式 (K) 或式 (K') 的重复单元 (R_{PAES})。

[0071] 根据实施例,PAES具有如根据ASTM D3418通过差示扫描量热法 (DSC) 测量的范围从160°C至250°C、优选从170°C至240°C、更优选从180°C至230°C的T_g。

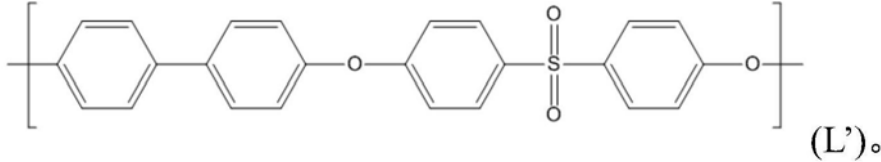
[0072] 根据实施例,聚(芳基醚砜) (PAES) 是聚(联苯基醚砜) (PPSU)。

[0073] 聚(联苯基醚砜) 聚合物是包含联苯基部分的聚亚芳基醚砜。聚(联苯基醚砜) 也称为聚苯基砜 (PPSU) 并且例如由4,4'-二羟基联苯基 (双酚) 和4,4'-二氯二苯砜的缩合产生。

[0074] 出于本发明的目的,聚(联苯基醚砜) (PPSU) 表示包含具有式 (L) 的重复单元 (R_{PPSU}) 的任何聚合物：



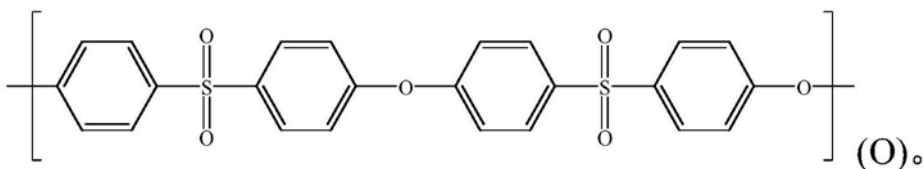
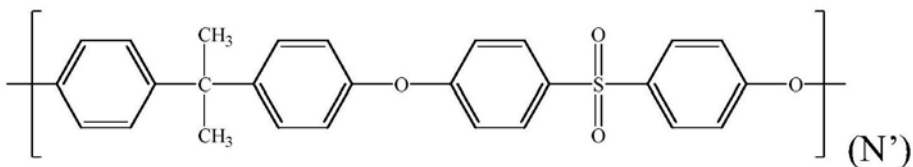
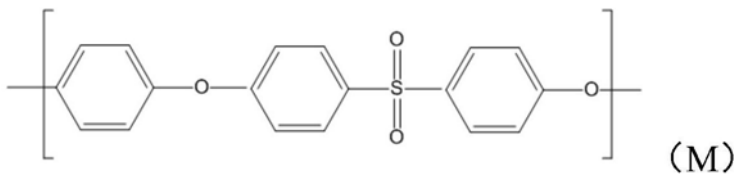
[0075] 根据另一个实施例,重复单元 (R_{PPSU}) 是具有式 (L') 的单元:



[0076] 本发明的PPSU聚合物可以是均聚物或共聚物。如果它是共聚物,则它可以是无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。

[0077] 根据本发明的实施例,PPSU中至少50mol.%、至少60mol.%、至少70mol.%、至少80mol.%、至少90mol.%、至少95mol.%、至少99mol.%或所有的重复单元是具有式 (L) 和/或 (L') 的重复单元 (R_{PPSU})。

[0078] 当聚(联苯基醚砜) (PPSU) 是共聚物时,它可以由不同于重复单元 (R_{PPSU}) 的重复单元 (R*_{PPSU}) 制成,如具有式 (M)、(N') 和/或 (O) 的重复单元:



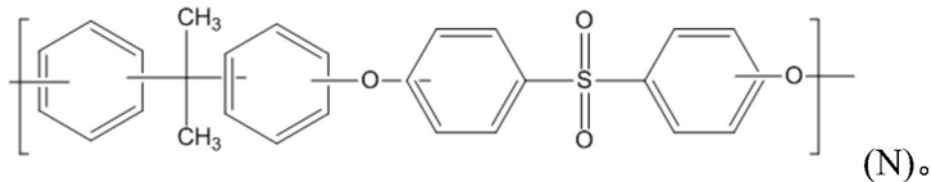
[0079] 聚(联苯基醚砜) (PPSU) 还可以是如上所述的PPSU均聚物和至少一种PPSU共聚物的共混物。

[0080] 根据本发明,零件材料的聚合物组分包含至少一种聚(联苯基醚砜) (PPSU),例如至少60wt.% (基于零件材料中的聚合物组分的总重量) 的至少一种PPSU、至少70wt.%、至少80wt.%或至少90wt.%的至少一种PPSU,该PPSU具有:

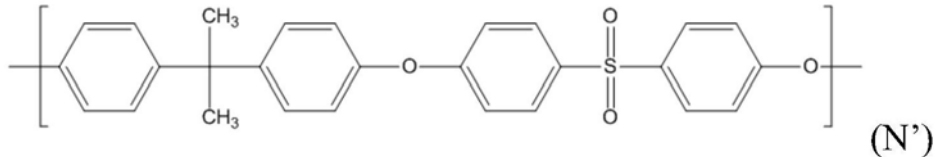
- 至少12,000g/mol、例如至少12,500或至少13,000g/mol的数均分子量 (M_n), 以及
- 小于1.7、例如小于1.6或小于1.5的PDI。

[0081] 根据实施例,聚(芳基醚砜) (PAES) 是聚砜 (PSU) 聚合物。

[0082] 出于本发明的目的,聚砜 (PSU) 表示包含具有式 (N) 的重复单元 (R_{PSU}) 的任何聚合物:



[0083] 根据另一个实施例,聚砜(PSU)表示包含具有式(N')的重复单元(R_{PSU})的任何聚合物:



mol.%是基于聚合物中的总摩尔数。

[0084] 本发明的PSU聚合物可以是均聚物或共聚物。如果它是共聚物,则它可以是无规共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。

[0085] 根据本发明的实施例,PSU中至少50mol.%、至少60mol.% (基于该聚合物中的总摩尔数)、至少70mol.%、至少80mol.%、至少90mol.%、至少95mol.%、至少99mol.%或所有的重复单元是具有式(N)和/或(N')的重复单元(R_{PSU})。

[0086] 当聚砜(PSU)是共聚物时,它可以由不同于重复单元(R_{PSU})的重复单元(R^*_{PSU})制成,如以上所述的具有式(L')、(M)和/或(O)的重复单元。

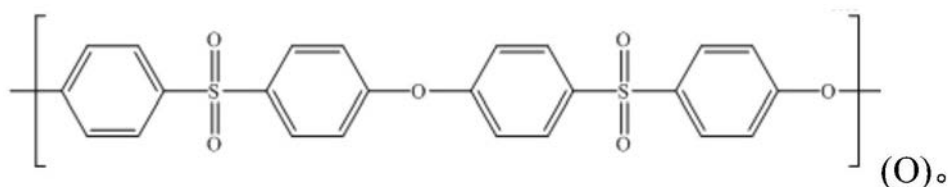
[0087] 聚砜(PSU)还可以是如上所述的PSU均聚物和至少一种PSU共聚物的共混物。

[0088] 根据本发明,聚合物材料包含至少一种聚砜(PSU),例如至少60wt.% (基于零件材料中的聚合物组分的总重量)的至少一种PSU、至少70wt.%、至少80wt.%或至少90wt.%的至少一种PSU,该PSU具有:

- 至少12,000g/mol、例如至少12,500或至少13,000g/mol的数均分子量(M_n),以及
- 小于1.7、例如小于1.6或小于1.5的PDI。

[0089] 根据实施例,聚(芳基醚砜)(PAES)是聚醚砜(PES)聚合物。

[0090] 如在此使用的,“聚醚砜(PES)”表示包含重复单元是具有式(O)的重复单元的任何聚合物:



[0091] 根据实施例,PES中至少50mol.%、至少60mol.%、70mol.%、80mol.%、90mol.%、95mol.%、99mol.%、并且最优选所有的重复单元是具有式(O)的重复单元。

[0092] 制备本发明的PAES的方法

[0093] 本发明的PAES可以通过本领域技术人员可获得的任何方法制备。

[0094] 本发明的PAES可以例如根据以下步骤制备:

(a) 通过至少一种芳族二羟基单体(a1)与至少一种包含至少两个卤素取代基的芳族砜单体(a2)的缩合制备PAES,

(b) 将步骤(a)获得的PAES溶解在极性溶剂 S_A 中,

(c) 在足以产生两个不同相的时间段内例如以范围从50/50至80/20的重量比 S_A/S_B 添加与 S_A 可混溶的非溶剂 S_B ,

(d) 分离这些相并且例如通过凝结或通过脱挥发回收PAES。

[0095] 步骤(a)

[0096] 步骤(a)包括通过缩合制备PAES。步骤(a)中获得的PAES的分子量不受限制。

[0097] 然而,根据实施例,步骤(a)的PAES具有至少8,000g/mol、例如至少10,000g/mol或至少13,000g/mol的 M_n 。改进的卡罗瑟斯(Carothers)方程:

$$D_p = \frac{1+r}{1-r}$$

其中

D_p = 聚合度且

r = 单体比率 (a1) : (a2) 或 (a2) : (a1), 其中 $r < 1$

提供了计算产生所希望的分子量 M_n 所必需的单体比率 (a1) : (a2) 的方法。生产具有所希望 M_n 的PAES的另一个选择是在使用活性芳族卤化物或脂肪族卤化物(如氯甲烷或苄基氯等)已经获得所希望的 M_n 之后停止反应。

聚合物的末端羟基从而转化为醚基,该醚基使用于熔体加工的聚合物稳定。缩聚物中合适的端基都是化学惰性基团。为了引入端基,将少量适当的化合物引入到缩聚混合物中,有利地在已经达到所希望的缩聚度之后。优选使用脂肪族和芳族卤化物,尤其是氯甲烷。生产具有所希望 M_n 的PAES的又另一个选择是延长缩合反应时间直至获得所希望的 M_n 。生产具有所希望 M_n 的PAES的另一个选择是在反应开始时引入确定量的含有羟基或卤素(Cl或F)的单官能单体,例如苯酚、4-苯基苯酚、4-氯苯基苯酚。

[0098] 步骤(a)的缩合可以在溶剂中进行,或步骤(a)的缩合可以是无溶剂的,也就是说可以在不存在溶剂的情况下在熔体中进行。

[0099] 当缩合步骤(a)是无溶剂的时,反应可以在由对单体惰性的材料制成的设备中进行。在此情况下,选择设备以便提供单体的足够接触并且其中去除挥发性反应产物是可行的。合适的设备包括搅拌式反应器、挤出机和捏合机,例如来自List AG或BUSS公司的混合捏合机。出于可能比挤出机中停留时间更长的理由,使用混合捏合机可以值得注意地用于制备无溶剂PAES。该设备可以例如在以下条件下操作:

-从5至500s⁻¹、优选从10至250s⁻¹、特别从20至100s⁻¹范围内的剪切速率(即旋转捏合元件与壁之间的间隙中的捏合材料的速度梯度),以及

-从0.2至0.8、优选从0.22至0.7、特别从0.3至0.7、具体地从0.35至0.64范围内的填充水平(即在可以充满单体且允许混合的捏合机中被起始单体填充的体积容量的比例)。

[0100] 当缩合步骤(a)在溶剂中进行时,该溶剂例如是选自由以下组成的组的极性非质子溶剂:N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)、氯苯和环丁砜。步骤(a)的缩合优选在环丁砜或NMP中进行。

[0101] 步骤(a)的缩合可以在碱的存在下进行,该碱例如选自由以下组成的组:碳酸钾(K₂CO₃)、叔丁醇钾、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、碳酸钠(Na₂CO₃)、碳酸铯(Cs₂CO₃)和叔丁醇钠。碱用于在缩合反应期间使组分(a1)去质子化。

[0102] 步骤(a)的缩合优选是在氢氧化钠(NaOH)、碳酸钾(K₂CO₃)、碳酸钠(Na₂CO₃)或碳酸钾(K₂CO₃)与碳酸钠(Na₂CO₃)二者的共混物的存在下进行。根据实施例,步骤(a)的缩合是在低粒度的碱金属碳酸盐的存在下进行的,例如包含具有小于约100 μ m、例如小于50 μ m、小于30 μ m或小于20 μ m的体积平均粒度的无水K₂CO₃。

[0103] 摩尔比(a1):(a2)可以是0.9至1.1、例如从0.92至1.08或从0.95至1.05。

[0104] 根据实施例,单体(a2)是包含4,4'-二氯二苯砜(DCDPS)或4,4'-二氟二苯砜(DFDPS)中的至少一种(优选DCDPS)的4,4-二卤代砜。

[0105] 根据实施例,单体(a1)基于单体(a1)的总重量包含至少50wt.%的4,4'-二羟基联苯基(双酚)、至少50wt.%的2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚A)或至少50wt.%的4,4'-二羟基二苯砜(双酚S)。

[0106] 根据步骤(a)的缩合,反应混合物的单体通常同时反应。反应优选在一个阶段中进行。这意味着单体(a1)的脱质子化以及单体(a1)与(a2)之间的缩合反应在单独的反应阶段发生而没有中间产物的分离。

[0107] 根据实施例,缩合是在极性非质子溶剂与溶剂的混合物中进行的,该溶剂与水形成共沸混合物。与水形成共沸混合物的溶剂包括芳族烃,如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、氯苯等。它优选是甲苯或氯苯。形成共沸混合物的溶剂和极性非质子溶剂典型地以从约1:10至约1:1、优选从约1:5至约1:1的重量比使用。将水连续地从作为具有形成共沸混合物的溶剂的共沸混合物的反应物质中去除,使得在聚合期间维持基本无水的条件。在去除反应中形成的水之后,将形成共沸混合物的溶剂(例如氯苯)典型地通过蒸馏从反应混合物中去除,使PAES溶解在极性非质子溶剂中。

[0108] 反应混合物的温度保持在约150 $^{\circ}$ C至约350 $^{\circ}$ C、优选从约210 $^{\circ}$ C至约300 $^{\circ}$ C下持续约1至15小时。

[0109] 在PAES的分离之前或之后,可以通过合适的方法(如溶解和过滤、过筛或提取)去除无机组分(例如氯化钠或氯化钾或过量碱)。

[0110] 根据实施例,PAES在缩合结束时的量基于PAES和极性非质子溶剂的总重量是至少30wt.%、例如至少35wt.%或至少37wt.%或至少40wt.%。

[0111] 在反应结束时,将PAES聚合物与其他组分(盐、碱、...)分离以获得PAES溶液。可以例如使用过滤以将PAES聚合物与其他组分分离。然后将PAES溶液按原样用于步骤(b)或者可替代地,可以例如通过溶剂的凝结或脱挥发分从溶剂中回收PAES。

[0112] 步骤(b)

[0113] 本发明的方法的步骤(b)包括将来自步骤(a)的PAES溶解在极性溶剂S_A中。“将PAES溶解在极性溶剂S_A中”,还应理解为由步骤(a)获得的PAES溶液可以被稀释至所希望的浓度,例如当步骤(a)的缩合溶剂与极性溶剂S_A相同时。

[0114] 步骤(b)可以在搅拌下发生,以便更快的溶解聚合物分子并限制颜色产生。出于同样的原因,惰性气体还可以可替代地使用或作为搅拌的补充使用。

[0115] 溶剂S_A可以选自由以下组成的组:N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N-丁基吡咯烷酮(NBP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)、氯仿、二氯甲烷、氯苯以及环丁砜。

[0116] 溶剂S_A优选是NMP。

[0117] PAES可以在范围从室温直至溶剂沸点的温度下溶解,通常是在23°C与150°C之间。然后在步骤(b)期间,将PAES溶液保持在范围从约20°C至约100°C的温度下。

[0118] 在步骤(b)结束时,溶剂中的PAES的浓度可以是范围从1至40wt.%、优先从2至20wt.%、甚至更优先从3至15wt.%。

[0119] 步骤(c)

[0120] 本发明的方法的步骤(c)包括在足以产生两个不同相的时间段内以范围从50/50至80/20的重量比 S_A/S_B 添加与 S_A 可混溶的非溶剂 S_B 。

[0121] 根据实施例,在引入溶剂 S_B 之前,将来自步骤(b)的PAES溶液置于搅拌下。

[0122] 将非溶剂 S_B 添加至步骤(b)的PAES溶液,即极性溶剂 S_A ,可能花费从0.1至24小时、例如从0.5至10小时、优选小于3小时。将非溶剂 S_B 添加至溶剂 S_A 可以逐步(或顺序地)完成或它可以在恒定速率或可变速率完成。

[0123] 溶剂 S_B 可以选自由以下组成的组:水、甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、丙酮、乙二醇和1,2-丙二醇以及1,3-丙二醇。本发明的方法中还可以使用至少两种溶剂 S_B 的混合物。

[0124] 溶剂 S_B 优选是甲醇。

[0125] 根据另一个实施例,重量比 S_A/S_B 的范围从55/45至75/25、从57/43至73/27、例如从60/40至70/30。

[0126] 在步骤(c)期间溶液的温度优选保持在从约20°C至约100°C、优先从约20°C至60°C。

[0127] 在引入溶剂 S_B 期间(例如在搅拌下)产生了两个相:液相和第二相,该第二相是具有较高粘度的固相或液相。

[0128] 步骤(d)

[0129] 根据步骤(d),然后可以分离两种不同的相并通过常规技术(如凝结、溶剂蒸发等)随后回收PAES。

[0130] 在本发明的PAES的制备方法中,步骤(b)和(c)可以重复若干次。然而,优先地,步骤(b)和(c)进行一次。

[0131] 该方法的步骤(b)和(c)还可以部分地组合,以这样一种方式进行,即步骤(c)中使用的溶剂 S_B 的一部分可以用于步骤(b)中。根据此实施例,在步骤(b)期间将溶剂 S_B 的一部分与溶剂 S_A 混合,例如刚好在溶解步骤(a)获得的PAES聚合物之前。换言之,根据此实施例,本发明的方法的步骤(b)包括将来自步骤(a)的PAES溶解在极性溶剂 S_A 与溶剂 S_B 的共混物中,例如以范围从99:1至75:25或从95:5至80:20的比率 $S_A:S_B$ 。

[0132] 如以上解释的,本发明的零件材料可以包含不同的芳族聚合物。它可以例如包含两种或三种不同的聚合物,例如一种根据本发明的PAES(即具有小于1.7的PDI和至少12,000g/mol的 M_n)和一种聚(醚醚酮)(PEEK)聚合物。它还可以包含两种不同的PAES聚合物,例如PPSU和PSU,PPSU或PSU中的至少一种是根据本发明的,也就是说具有小于1.7的PDI和至少12,000g/mol的 M_n 。

[0133] 根据实施例,本发明的零件材料包含聚合物组分,该聚合物组分包含:基于该零件材料的聚合物组分的总重量,

a) 从55至95wt.%的至少一种聚(芳基醚酮)(PAEK),其具有如在160°C下通过凝胶渗透

色谱法 (GPC) 使用苯酚和三氯苯 (1:1) 用聚苯乙烯标准物测定的范围从 75,000 至 150,000g/mol 的重均分子量 (Mw), 和

b) 从 5 至 45wt. % 的至少一种本发明的聚(芳基醚砜) (PAES) (即具有小于 1.7 的 PDI 和至少 12,000g/mol 的 Mn)。

[0134] 根据另一个实施例, 本发明的零件材料包含:

- 聚合物组分, 该聚合物组分包含: 基于该聚合物组分的总重量,

a) 从 55 至 95wt. %、从 57 至 85wt. % 或从 60 至 80wt. % 的至少一种聚(芳基醚酮) (PAEK), 其具有如在 160°C 下通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用苯酚和三氯苯 (1:1) 用聚苯乙烯标准物测定的范围从 75,000 至 150,000g/mol、例如从 82,000 至 140,000g/mol 或从 85,000 至 140,000g/mol 的重均分子量 (Mw), 和

b) 从 5 至 45wt. %、从 15 至 43wt. % 或从 20 至 40wt. % 的至少一种本发明的聚(芳基醚砜) (PAES) (即具有小于 1.7 的 PDI 和至少 12,000g/mol 的 Mn), 以及

- 基于该零件材料的总重量从 0 至 30wt. %、从 0.1 至 28wt. % 或从 0.5 至 25wt. % 的至少一种选自由以下组成的组的添加剂: 填料、着色剂、润滑剂、增塑剂、阻燃剂、成核剂和稳定剂。

[0135] 根据另一个实施例, 本发明的零件材料包含:

- 聚合物组分, 该聚合物组分包含: 基于该聚合物组分的总重量,

a) 从 51 至 95wt. %、从 54 至 85wt. % 或从 55 至 75wt. % 的至少一种聚(醚醚酮) (PEEK), 其具有如在 160°C 下通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用苯酚和三氯苯 (1:1) 用聚苯乙烯标准物测定的范围从 75,000 至 150,000g/mol、例如从 82,000 至 140,000g/mol 或从 85,000 至 140,000g/mol 的重均分子量 (Mw), 和

b) 从 5 至 49wt. %、从 15 至 46wt. % 或从 25 至 45wt. % 的至少一种本发明的聚(联苯基醚砜) (PPSU) (即具有小于 1.7 的 PDI 和至少 12,000g/mol 的 Mn), 以及

- 基于该零件材料的总重量从 0 至 30wt. %、从 0.1 至 28wt. % 或从 0.5 至 25wt. % 的至少一种选自由以下组成的组的添加剂: 填料、着色剂、润滑剂、增塑剂、阻燃剂、成核剂和稳定剂。

[0136] 根据又一个实施例, 本发明的零件材料包含:

- 聚合物组分, 该聚合物组分包含: 基于该聚合物组分的总重量,

a) 从 55 至 95wt. %、从 60 至 90wt. % 或从 65 至 85wt. % 的至少一种聚(醚醚酮) (PEEK), 其具有如在 160°C 下通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 使用苯酚和三氯苯 (1:1) 用聚苯乙烯标准物测定的范围从 75,000 至 150,000g/mol、例如从 82,000 至 140,000g/mol 或从 85,000 至 140,000g/mol 的重均分子量 (Mw), 和

b) 从 5 至 45wt. %、从 10 至 40wt. % 或从 15 至 35wt. % 的至少一种本发明的聚砜 (PSU) (即具有小于 1.7 的 PDI 和至少 12,000g/mol 的 Mn), 以及

- 基于该零件材料的总重量从 0 至 30wt. %、从 0.1 至 28wt. % 或从 0.5 至 25wt. % 的至少一种选自由以下组成的组的添加剂: 填料、着色剂、润滑剂、增塑剂、阻燃剂、成核剂和稳定剂。

[0137] 本披露的零件材料可以通过本领域普通技术人员众所周知的方法来制造。例如, 此类方法包括但不限于熔融混合方法。熔融混合方法典型地通过将聚合物组分加热到高于

热塑性聚合物的熔融温度由此形成这些热塑性聚合物的熔体来进行。在一些实施例中，加工温度的范围是从约250°C-450°C、优选从约290°C-440°C、从约300°C-430°C或从约310°C-420°C。合适的熔融混合装置是，例如，捏合机、班伯里密炼机、单螺杆挤出机和双螺杆挤出机。优选地，使用这样的挤出机，该挤出机装配有用于将所有希望的组分投料进该挤出机（投料进该挤出机的喉部或者投料到熔体）的器件。在用于制备零件材料的工艺中，该零件材料的组分（例如PPSU和任选地添加剂）被进料到熔融混合装置中并在该装置中熔融混合。可以将组分作为粉末混合物或颗粒混合物（还称为干共混物）同时进料或可以分别进料。

[0138] 熔融混合期间组分的组合顺序没有特别限制。在一个实施例中，组分可以按单个批次混合，使得所需量的各组分一起添加并随后混合。在其他实施例中，组分的第一子集可以最初混合在一起，并且可以向该混合物中添加剩余组分中的一种或多种进行进一步混合。为清楚起见，各组分的所需总量不必须作为单独的量混合。例如，对于组分中的一种或多种，可以最初添加部分量并混合，并且随后可添加一些或全部的剩余物并混合。

[0139] 长丝材料

[0140] 本披露还涉及一种长丝材料，该长丝材料包含聚合物组分，该聚合物组分包含具有至少12,000g/mol的数均分子量 (M_n) 和小于1.7的多分散性 (PDI) 的聚(芳基醚砜) (PAES) 聚合物，其中：

- M_n 是通过下式计算的：

$$M_n = \frac{2,000,000}{\sum_i [EG_i]}$$

其中 $[EG_i]$ 是PAES的端基的浓度，以 $\mu\text{mol/g}$ 计，

- M_w 是根据ASTM D-4001-93使用光散射通过GPC计算，并且

-PDI是 M_w/M_n 。

[0141] 此长丝材料非常适合用于在制作三维物体的方法中使用。

[0142] 以上关于该零件材料描述的所有实施例同样适用于该长丝材料。

[0143] 例如，本披露的长丝材料可包含其他组分。例如，该长丝材料可以包含至少一种添加剂，值得注意地至少一种选自由以下组成的组的添加剂：填料、着色剂、润滑剂、增塑剂、稳定剂、阻燃剂、成核剂、流动增强剂及其组合。

[0144] 长丝可以具有圆柱形或基本上圆柱形几何形状，或者可以具有非圆柱形几何形状，如带状长丝几何形状；此外，长丝可以具有中空几何形状，或者可以具有核-壳几何形状，其中本披露的支撑材料用于形成核或壳。

[0145] 当长丝具有圆柱形几何形状时，其直径可在0.5mm与5mm之间、例如在0.8与4mm之间或例如在1mm与3.5mm之间变化。可以选择长丝的直径以进料特定的FFF 3D打印机。在FFF工艺中广泛使用的长丝直径的实例是1.75mm或2.85mm直径。用本发明的PPSU聚合物可以获得具有降低的标准偏差的长丝尺寸的良好控制。值得注意地，长丝可以具有圆柱形几何形状以及包括在0.5mm与5mm \pm 0.15mm之间、例如在0.8mm与4mm \pm 0.1mm之间或例如在1mm与3.5mm \pm 0.08mm之间的直径。

[0146] 本披露的长丝可以通过包括但不限于熔融混合工艺的方法由零件材料制成。熔融混合工艺典型地通过将聚合物组分加热到高于热塑性聚合物的最高熔融温度和玻璃化转

变温度由此形成该热塑性聚合物的熔融物来进行。在一些实施例中,加工温度的范围是从约250°C-450°C、优选从约290°C-440°C、从约300°C-430°C或从约310°C-420°C。

[0147] 用于制备长丝的工艺可以在熔融混合装置中进行,其中可以使用在通过熔融混合制备聚合物组合物的领域中的技术人员已知的任何熔融混合装置。合适的熔融混合装置是,例如,捏合机、班伯里密炼机、单螺杆挤出机和双螺杆挤出机。优选地,使用这样的挤出机,该挤出机装配有用于将所有希望的组分投料进该挤出机(投料进该挤出机的喉部或者投料到熔体)的器件。在用于制备长丝的工艺中,该零件材料的组分(即至少PPSU和任选地添加剂)被进料到熔融混合装置中并在该装置中熔融混合。可以将组分作为粉末混合物或颗粒混合物(还称为干共混物)同时进料或可以分别进料。

[0148] 如已经如上解释的,在熔融混合期间结合待打印材料的组分的顺序不受特别限制。

[0149] 制造长丝的方法还包括挤出步骤,例如用模口。为此目的,可以使用任何标准模制技术;可以有利地施用包括以熔融/软化形式使聚合物组合物成型的标准技术,并且值得注意地包括压缩模制、挤出模制、注射模制、传递模制等。挤出模制是优选的。如果制品是圆柱形几何形状的长丝,则可以使用模口、例如具有圆形孔口的模口使制品成型。

[0150] 该方法可以包括(如果需要)在不同条件下熔融混合或挤出的若干个连续步骤。

[0151] 该方法本身,或该方法的每个步骤(如果有关)也可以包括以下步骤,该步骤包括熔融混合物的冷却。

[0152] 根据实施例,用于制备长丝材料的方法包括以下步骤:

- 提供至少一种根据本发明的聚(芳基醚砜)(PAES)聚合物,以及
- 在挤出机中加工呈长丝形式的PAES聚合物,其中在挤出机出口处的长丝的温度低于350°C、优选低于340°C、更优选低于330°C。

[0153] 支撑材料

[0154] 本披露的方法还可以采用另一种聚合物组分来支撑正在构建的3D物体。与用于构建3D物体的零件材料相似或不同的此聚合物组分在此称为支撑材料。在3D打印期间可能需要支撑材料,以在所需要的较高的操作条件下为高温零件材料(例如要求约320°C-400°C的加工温度的PPSU)提供竖直和/或横向支撑。

[0155] 可能在本发明方法的上下文中使用的支撑材料有利地具有高熔融温度(即高于260°C),以便抵抗高温应用。该支撑材料还可在低于110°C的温度下具有吸水行为或在水中的溶解度,以便在暴露于水分时充分溶胀或变形。

[0156] 根据本披露的实施例,使用增材制造系统制造3D物体的方法进一步包括以下步骤:

- 提供支撑材料,
- 由该支撑材料打印支撑结构层,以及
- 从该三维物体除去该支撑结构的至少一部分。

[0157] 多种聚合物组分可用作支撑材料。值得注意地,支撑材料可以包含聚酰胺或共聚酰胺,例如像在专利申请WO 2017/167691和WO 2017/167692中描述的那些。

[0158] 根据另一个实施例,由于PAES构建材料在较低温度下更易于加工,支撑材料可以是较低的 T_m 和/或较低的 T_g 的聚合物组合物,例如包含聚乙醇酸(PGA)、聚乙烯吡咯烷酮

(PVP)、聚乙烯醇(PVA)、离聚物、或基于(甲基)丙烯酸的聚合物。

[0159] 应用

[0160] 本披露还涉及包含包括至少一种如上所述的PAES的聚合物组分的零件材料用于使用增材制造系统(例如FFF、SLS或FRTP打印方法)制造三维物体的用途。

[0161] 本披露还涉及包含包括至少一种如上所述的PAES的聚合物组分的长丝材料用于例如使用增材制造系统(例如FFF、SLS、MJF或FRTP打印方法)制造三维物体的用途。

[0162] 以上关于该零件材料描述的所有实施例同样适用于该零件材料的用途或者该长丝材料的用途。

[0163] 本披露还涉及包含包括至少一种如上所述的PAES的聚合物组分的零件材料用于例如使用增材制造系统(例如FFF、SLS或FRTP打印方法)制造用于在三维物体的制造中使用的长丝的用途。

[0164] 本披露还涉及至少部分地由本披露的制造一种或多种3D物体方法使用本文描述的零件材料可获得的3D物体或3D制品。这些3D物体或3D制品呈现出改进的抗冲击性,如在本发明的实例中所示出的。

[0165] 通过此种制造方法可获得的这些3D物体或制品可以用于多种最终应用中。可以特别提及的是可植入装置、牙科假体、支架和在航空航天工业中的复杂形状的零件以及在汽车工业中的引擎罩内零件。

[0166] 如果通过援引并入本文的任何专利、专利申请、以及公开物的披露与本申请的说明相冲突到了可能导致术语不清楚的程度,则本说明应该优先。

实例

[0167] 现在将参考以下实例更详细地描述本披露,这些实例的目的仅是说明性的并且不旨在限制本披露的范围。

[0168] 起始材料

[0169] 使用以下聚合物制备长丝:

[0170] PPSU#1:根据以下方法制备的具有15,048g/mol的Mn和1.41的PDI的聚(联苯基醚砜)(PPSU):

在装配有机械搅拌器、迪安-斯达克分水器、冷凝器和氮气入口的4L四颈烧瓶中,将400g的4,4'-双酚、642.57g的4,4'-二氯二苯砜和320.64g的碳酸钾置于2,007g的环丁砜中。通过冷凝器上方的起泡器通过具有出口的烧瓶的颈之一在反应混合物上方施加轻微的氮气流。用顶置式机械搅拌器搅拌该反应混合物,并使用控制在适当温度的油浴加热。在60分钟内将浴温从室温升高至215°C并在反应温度下保持4小时。

将反应混合物冷却至150°C,用2,000g的环丁砜稀释,进一步冷却至100°C并过滤。

然后通过凝结回收PPSU。将环丁砜溶液中的PPSU全部同时倒入Waring共混器中以便引起沉淀,该共混器含有水与甲醇的50/50v/v混合物。

然后通过过滤分离所得的灰白色固体,并且在Waring共混器中用热的去离子水(约70°C)洗涤三次并且用甲醇洗涤两次,其中每次洗涤之间进行过滤。

向在搅拌下的且通过氮气层惰性的20L容器中添加600g的PPSU和9,120g的NMP(溶剂S_A)。

首先向容器中引入2,280g的甲醇(溶剂S_B)。在室温下在搅拌下溶解之后,以111mL/min

的速率(在约23min期间)引入2,631g的甲醇(溶剂S_B)。在5min搅拌之后,停止搅拌器:反应混合物在烧瓶底部呈现粘性层并且在顶部呈现液体层。

通过挤压烧瓶底部回收粘性层并用1.5L的NMP稀释。

然后通过使稀释的粘性层凝结回收PPSU。

产率:72%。

[0171] PPSU#2:通过索尔维特种聚合物公司(Solvay Specialty Polymers)以名称 **Radel**[®]R5600商品化的具有12,428g/mol的Mn和2.05的PDI的PPSU。

[0172] PPSU的表征

[0173] 通过端基分析确定Mn

[0174] 羟基滴定法

通过将聚合物的样品溶解在5ml的环丁砜:一氯苯(50:50)中来分析羟基。将55ml的二氯甲烷添加到溶液中并且其是使用具有Metrohm 665Dosimat的Metrohm Solvotrode电极和Metrohm 686电位滴定仪用在甲苯中的氢氧化四丁基铵进行电位滴定。存在三个可能的等当点。第一等当点指示强酸。第二等当点指示磺酸羟基。第三等当点指示酚羟基。总羟基数计算为酚羟基和磺酸羟基之和。

[0175] 氯分析

使用ThermoGLAS 1200TOX卤素分析仪分析氯端基。将1mg与10mg之间的样品称重至石英舟中,并且插入加热的燃烧管中,其中样品在氧气流下于1000°C燃烧。燃烧产物穿过浓硫酸洗涤器进入滴定池,其中来自燃烧过程的氯化氢被吸收在75%v/v乙酸中。然后用库伦法生成的银离子滴定进入池中的氯离子。氯在样品中的百分比是从集成电流和样品重量计算的。将所得百分比氯值转换成氯端基浓度(以微当量/克计)。

[0176] 甲氧基端基浓度

它是通过NMR使用C₂D₂Cl₄溶剂测定。

[0177] 端基的浓度和实例中所述PPSU的相应的计算的Mn在表1中列出。

[0178] 通过光散射GPC测定Mw

使用具有由RALS(直角光散射)、RI和粘度测量仪构成的TDA302三重探测器阵列的Viscotek GPC Max。具有0.2w/w%LiBr的NMP在65°C下以1.0mL/min流过3个柱:保护柱(CLM1019-具有20k Da排阻极限)、高Mw柱(CLM1013,相对于聚苯乙烯为10MM道尔顿的排阻)和低Mw柱(CLM1011-相对于PS为20k道尔顿的排阻极限)。使用约100k Da的单一的单分散聚苯乙烯标准物完成校准。

[0179] 样品在NMP/LiBr中的浓度是约2mg/mL。实例中所述的PPSU的Mw在表1中列出。

表1

聚合物	-Cl ($\mu\text{mol/g}$)	-OH ($\mu\text{mol/g}$)	-OCH ₃ ($\mu\text{mol/g}$)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
PPSU #1 (本发明)	132.9	0	0	15,048	21,217	1.41
PPSU #2 (对比)	112.7	3.5	44	12,428	25,477	2.05

[0180] 长丝制备

将PPSU#1挤出成线料,将线料在装配有0.75" 32L/D通用单螺杆的 **Brabender**[®]

Intelli-Torque **Plasti-Corder**[®] 扭矩流变仪挤出机上造粒。将四个加热区域调节至180°C-270°C-300°C-300°C。然后使用配备有0.75” 32L/D通用单螺杆、长丝头适配器、2.5-mm喷嘴和ESI-Extrusion Services下游设备(包括冷却罐、带的拉紧装置和双台卷取机)的 **Brabender**[®] Intelli-Torque **Plasti-Corde**[®] 扭矩流变仪挤出机,在低加工温度下非常容易地将粒料挤出为具有1.75mm直径的长丝。使用Beta **LaserMike**[®] DataPro 1000监测长丝尺寸。用空气冷却熔融线料。**Brabender**[®] 区域设定点温度如下:区域1,180°C;区域2,270°C;区域3,300°C和区域4,300°C,提供322°C的熔融温度,该温度是在用于品质控制目的的挤出机出口处测量的温度。相比于例如商业级别的PPSU,可以认为挤出机出口处的322°C的熔融温度是用于加工PPSU的低温,从而证明了PPSU#1的低粘度的益处之一。**Brabender**[®]速度的范围为从30至50 rpm,并且拉紧装置速度为从23至37 fpm。

[0181] 类似地制备了1.75mm直径的PPSU#2长丝,但是使用高得多的 **Brabender**[®] 区域设定点温度,以便获得具有可接受品质的长丝:350°C-340°C-330°C-330°C,提供360°C的熔融温度(在挤出机出口处测量的温度)。

[0182] 熔丝制造条(FFF条)

[0183] 在配备有0.5mm直径喷嘴的Hyrel 16A 3D打印机上,由直径为1.75mm的上述长丝打印测试条(即ASTM D638 V型条)。挤出机温度是400°C并且床温度是200°C。在打印期间,条在构建平台上以XY方向取向。测试条打印有2mm宽的边缘和三条周边。工具路径是交叉影线图案,相对于零件的长轴成45°角。用于沉积第一层的喷嘴的速度是35mm/sec;另外,用于下一层的速度是35mm/s。在每种情况下,第一层高度为0.4mm,并且随后的层以0.1mm高度和100%填充密度沉积。

[0184] 机械特性

[0185] 根据ASTM D256方法使用2-英尺-磅的锤子测定缺口冲击强度。结果在下表2中示出。

[0186] 根据ASTM D638方法用V型条测定拉伸强度和模量。PPSU#1和PPSU#2二者的结果是可比较的(未在以下示出)。

[0187] 表2

聚合物	冲击强度(英尺-磅/英寸)
PPSU#1(本发明)	3.55±0.955
PPSU#2(对比)	2.03±0.206