

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Juni 2013 (06.06.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/079655 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
B29C 70/58 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/074077

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. November 2012 (30. 11.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 201 1 119 939.3
1. Dezember 2011 (01. 12.2011) DE

(71) Anmelder: TECHNISCHE UNIVERSITÄT HAMBURG-HARBURG [DE/DE]; Schwarzenbergstraße 95, 21073 Hamburg (DE). TUTECH INNOVATION GMBH [DE/DE]; Harburger Schlossstraße 6-12, 21079 Hamburg (DE).

(72) Erfinder: SALIKOV, Vitalij; Wollgrasweg 11, 21220 Seevetal (DE). SCHNED3ER, Gerold; Bredensand 25, 21073 Hamburg (DE). HEINRICH, Stefan; Pöselddorfer Weg 29, 20148 Hamburg (DE). WOLFF, Michael; Sommerhuder Str. 11, 22769 Hamburg (DE). ANTONYUK, Sergiy; Alter Postweg 84, 21075 Hamburg

(DE). BRANDT, Kristina; Hebbelstr. 3, 22085 Hamburg (DE).

(74) Anwalt: HEYER, Volker; Eisenheimerstraße 49, 80687 München (DE).

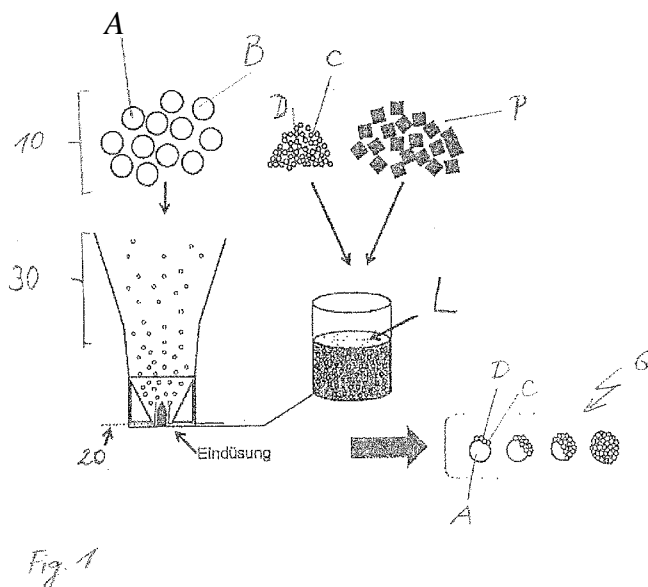
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A COMPOSITE MATERIAL, THE COMPOSITE MATERIAL AND THE USE OF THE COMPOSITE MATERIAL FOR PRODUCING SPECIFIC PRODUCTS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES VERBUNDWERKSTOFFS, DER VERBUNDWERKSTOFF UND DIE VERWENDUNG DES VERBUNDWERKSTOFFS ZUR HERSTELLUNG BESTIMMTER PRODUKTE



(57) Abstract: The present invention discloses a method for producing a composite material by means of fluidized bed technology, in particular by granulation in a spouted bed system, and hot pressing, wherein the composite material consists of at least one first material fraction A and at least one polymer or biopolymer and the method has the following steps: creating a fluidized particle bed consisting of the at least first material fraction and a stream of fluid, injecting a solution comprising at least one solvent and the at least one polymer (biopolymer) or a melt of the at least one polymer into the fluidized bed, granulating the at least first material fraction A in combination with the at least one polymer to form granules and pressing the granules while supplying heat, wherein the granules are heated in a temperature range above a room temperature and below a decomposing temperature of the at least one polymer.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/079655 A2

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Vorliegende Erfindung offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs mittels Wirbelschichttechnologie, insbesondere durch Granulation in einer Strahlschichtanlage, und Warmpressen, wobei der Verbundwerkstoff aus mindestens einer ersten Materialfraktion A und mindestens einem Polymer oder Biopolymer besteht und das Verfahren die folgenden Schritte aufweist: Erzeugen einer fluidisierten Partikelschicht bestehend aus der mindestens ersten Materialfraktion und einem Fluidstrom, Eindüsen einer Lösung aus mindestens einem Lösungsmittel und dem mindestens einen Polymer (Biopolymer) oder einer Schmelze des mindestens einen Polymers in die Wirbelschicht, Granulieren der mindestens ersten Materialfraktion A in Kombination mit dem mindestens einen Polymer zu einem Granulat und Verpressen des Granulats unter Wärmezufuhr, wobei das Granulat in einem Temperaturbereich oberhalb einer Raumtemperatur und unterhalb einer Zersetzungstemperatur des mindestens einen Polymers erwärmt wird.

Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs, der Verbundwerkstoff und die Verwendung des Verbundwerkstoffs zur Herstellung bestimmter Produkte

1. Gebiet der Erfindung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs mittels Wirbelschichttechnik, insbesondere Strahlschichtgranulation, und Warmpressen, wobei der Verbundwerkstoff aus mindestens einer ersten Materialfraktion und mindestens einem Polymer oder Biopolymer besteht. Des Weiteren betrifft vorliegende Erfindung die mit dem oben genannten Verfahren hergestellten Verbundwerkstoffe sowie die Verwendung
10 dieser Verbundwerkstoffe zur Herstellung von bestimmten Produkten.

2. Hintergrund der Erfindung

Bekannte Verbundwerkstoffe bestehen häufig aus einer Mischung von beispielsweise Keramikpartikeln und/oder Metallpartikeln und mindestens einem Polymer. Die Keramikpartikel und die Metallpartikel können aus unterschiedlicher Keramik und unterschiedlichen
15 Metallen bestehen und auch unterschiedliche Korngrößenverteilungen, mittlere Korngrößen und Partikelformen aufweisen.

Die Eigenschaften des Verbundwerkstoffs werden durch die Materialanteile beeinflusst, die in dem Verbundwerkstoff verarbeitet sind. So wird beispielsweise für viele Anwendungen ein hoher Keramikanteil in Verbundwerkstoffen angestrebt, da beispielsweise der Elastizitätsmodul und Härte mit steigendem Keramikanteil ansteigen. Durch einen bestimmten Anteil an Metallpartikeln werden ebenfalls die typischen Eigenschaften von Metallen, wie beispielsweise gute plastische Verformbarkeit, hohe Festigkeit und hohe Bruchfestigkeit
20 zumindest teilweise auf den Verbundwerkstoff übertragen, sodass bei einer Mischung von Keramik- und Metallpartikeln im Verbundwerkstoff eine sich daran anlehnde Eigenschaftsverknüpfung herausbildet.
25

Die Partikel der Materialfraktionen, wie beispielsweise aus Keramik und/oder Metall, im Verbundwerkstoff werden mithilfe eines oder einer Mischung von Polymeren miteinander verbunden. Bei der keramischen Materialfraktion im Verbundwerkstoff kommen sowohl Strukturkeramiken wie auch Funktionskeramiken zum Einsatz. Während Strukturkeramiken
30

dem Verbundwerkstoff bestimmte mechanische Eigenschaften, wie Festigkeit, Härte, thermomechanische und chemische Beständigkeit, verleihen, können mithilfe von Funktionskeramiken noch weitere physikalische Eigenschaften des Verbundwerkstoffs beeinflusst werden. Beispiele für Strukturkeramiken sind Al_2O_3 , ZrO_2 und ein Beispiel für eine Funktionskeramik ist Blei-Zirkonat-Titanat (PZT). Auch bleifreie Piezokeramiken und -polymere wie z.B. Kalium-Natrium-Niobat (KNN) oder ferromagnetische Keramiken und Metalle sind bevorzugt.

Das Erzielen hoher Keramikanteile und das Einstellen des Polymergehalts in Verbundwerkstoffen mit bekannten Methoden, wie beispielsweise mittels Mischen (Kalandrieren, Kneten), Extrusion und Ultraschall, ist für kleine Partikelgrößen unterhalb $50 \mu m$ schwierig. Bei der Zugabe der Partikel zur Polymer-Schmelze oder Polymerlösung kommt es oft zur Entmischung der Polymer- und der Partikelphase und bei Partikelgrößenverteilungen zur Segregation. Des Weiteren können entweder aufgrund der mit dem Keramikanteil rapide ansteigenden Viskosität in der Suspension oder Schmelze nicht ausreichend hohe Keramikfüllgrade im späteren Verbundwerkstoff erzielt werden oder derartige Mischungen mit Keramikanteil sind nicht für kleine Partikelgrößen anwendbar, wie beispielsweise im Rüttelverdichtungs-Verfahren.

Es ist daher die Aufgabe vorliegender Erfindung, ein zum Stand der Technik alternatives Herstellungsverfahren für einen Verbundwerkstoff bereitzustellen, mit dem die jeweiligen Komponenten in sehr weiten Grenzen und unabhängig voneinander eingestellt werden können und auch hohe Füllgrade der jeweiligen Materialfraktion im Verbundwerkstoff erreichbar sind. Insbesondere offenbart die Erfindung eine Herstellungsrouten zum Erreichen sehr hoher Keramik- und/oder Metall-Anteile in einem Keramik-Metall-Polymer-Verbundwerkstoff. Dies wird, wie unten weiter ausgeführt, erreicht durch die Kombination aus Granulation, bei der eine Materialfraktion von einer anderen Materialfraktion ummantelt wird, und Warmpressung der auf diese Weise hergestellten Granulate unter hohem Druck.

30 3. Zusammenfassung vorliegender Erfindung

Die obige Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs mittels Strahlschichttechnologie und Warmpressen gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 1

gelöst. Des Weiteren liefert vorliegende Erfindung einen verpressten Verbundwerkstoff gemäß den unabhängigen Patentansprüchen 8, 10 und 11 sowie die Verwendung dieses verpressten Verbundwerkstoffs in bestimmten Produkten gemäß dem unabhängigen Patentanspruch 12. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterentwicklungen vorliegender Erfindung gehen aus den abhängigen Ansprüchen, der folgenden Beschreibung sowie den anhängenden Zeichnungen hervor.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die Herstellung eines Verbundwerkstoffs mittels Wirbelschichttechnik, insbesondere Strahlschichtgranulation und Warmpressen, wobei der verpresste Verbundwerkstoff aus mindestens einer ersten Materialfraktion und mindestens einem Polymer besteht. Das erfindungsgemäße Verfahren weist die folgenden Schritte auf: Erzeugen einer fluidisierten Partikelschicht bestehend aus der mindestens ersten Materialfraktion und einem Fluidstrom, Eindüsen einer Lösung aus mindestens einem Lösungsmittel und dem mindestens einen Polymer oder einer Schmelze des mindestens einen Polymers in die Wirbelschicht, Granulieren der mindestens ersten Materialfraktion in Kombination mit dem mindestens einen Polymer zu einem Granulat und Verpressen des Granulats unter Wärmezufuhr, wobei das Granulat in einem Temperaturbereich oberhalb einer Glasübergangstemperatur und unterhalb einer Zersetzungstemperatur des mindestens einen Polymers erwärmt wird, zu einem Verbundwerkstoff.

20

Strahlschichtapparate und somit allgemein die Strahlschichttechnologie sind im Stand der Technik bekannt. Sie sind beispielsweise in DE 100 04 939 C1 und WO 2010/028710 A2 beschrieben. Innerhalb der Strahlschichttechnologie erfolgt zunächst eine Fluidisierung einer ersten Materialfraktion. Man versteht darunter das Versetzen einer Materialfraktion bestehend aus Feststoffpartikeln durch einen aufwärts gerichteten Fluidstrom in einen flüssigkeitsähnlichen Zustand. Dieser Fluidstrom wird beispielsweise durch einen Luft oder allgemeiner einen Gasstrom realisiert. Die Fluidisation findet, insbesondere bei der Fluidisation kleiner Partikel ($< 50 \mu\text{m}$), vorzugsweise in einer Strahlschichtanlage statt, grundsätzlich eignet sich aber jeder Aufbau, mit welchem eine Fluidisation der jeweils gewünschten Partikelfraktion erzielt werden und eine Eindüsung erfolgen kann.

30

In diesem fluidisierten Zustand werden die Partikel der ersten Materialfraktion durch den Fluidstrom in der Schwebelage gehalten oder sie führen eine zirkulierende Bewegung im Apparat aus, sodass sich ein Wirbel- oder Strahlschichtzustand ausbildet. Auf diese Weise liegen die Partikel der ersten Materialfraktion mindestens in der Sprühzone der Düse getrennt voneinander vor, sodass sie von außen rund um zugänglich sind.

Um diese in der Wirbelschicht befindlichen Partikel der ersten Materialfraktion äußerlich mit Polymertröpfchen zu beschichten, wird die Lösung aus dem mindestens einen Lösungsmittel für das mindestens eine Polymer oder die Schmelze des mindestens einen Polymers in die Wirbelschicht eingesprüht.

Zur Herstellung von Granulaten, die zu höher gefüllten Werkstoffen (> ca. 60 Vol.-%) verarbeitet (verpresst) werden können, ist es ebenfalls bevorzugt, neben der ersten Materialfraktion mindestens eine weitere Materialfraktion in den Prozess der Granulation einzubringen. Diese mindestens eine weitere Materialfraktion wird vorzugsweise in der Polymerlösung oder Polymerschmelze suspendiert oder zunächst im Lösungsmittel suspendiert mit anschließender Lösung des Polymers in der Suspension, und dann in die Wirbelschicht eingesprüht und/oder sie wird in Kombination mit der ersten Materialfraktion durch den Fluidstrom in der Wirbelschicht verwirbelt. Dabei ist es bevorzugt, dass die verwendeten Materialfraktionen unterschiedliche mittlere Korngrößen aufweisen, um auf diese Weise den Füllgrad des verpressten Verbundwerkstoffs zu steigern.

Nachdem das Granulat bestehend aus der mindestens ersten Materialfraktion in Kombination mit dem mindestens einen Polymer vorliegt, wird dieses Granulat unter Druck und/oder Temperatur verarbeitet, vorzugsweise unter Wärmezufuhr verpresst. Somit entsteht aus dem Granulat der Verbundwerkstoff. Um das Polymer während des Verpressens unter Wärmezufuhr nicht zu zersetzen, wird lediglich Wärme in einem Temperaturbereich unterhalb einer Zersetzungstemperatur des mindestens einen Polymers zugeführt. Bevorzugt wird die Presstemperatur in einem Bereich zwischen einer Glasübergangstemperatur eines Polymers und einer Zersetzungstemperatur eines Polymers verwendet, dabei vorzugsweise im Bereich einer von den beteiligten Polymeren abhängenden typischen Verarbeitungstemperatur.

Wie bereits oben erwähnt worden ist, werden vorzugsweise neben der ersten Materialfraktion auch mindestens eine zweite Materialfraktion und optional weiterhin eine dritte und/oder weitere Materialfraktionen zur Herstellung des Verbundwerkstoffs eingesetzt. Als Materialien für die eingesetzten Materialfraktionen können jeweils unabhängig voneinander sämtliche Arten von Keramiken, Metallen, Metalllegierungen, vorstrukturierten Partikeln (beispielsweise Keramik-Metall, Keramik-Polymer, Metall-Polymer, Keramik-Metall-Polymer) sowie grundsätzlich auch viele Arten von Polymeren, beispielsweise Thermoplaste, Duroplaste und Epoxidharze, verwendet werden. Die Partikel können sphärisch, nichtsphärisch, kantig, plättchenförmig, länglich, nadeiförmig, oder regelmäßig geformt (beispielsweise quadratisch) geformt sein. Die erste Materialfraktion besteht beispielsweise aus Keramikpartikeln einer ersten mittleren Korngröße oder aus Metallpartikeln einer ersten mittleren Korngröße oder aus einer Mischung von derartigen Keramik- und Metallpartikeln. Die zweite Materialfraktion besteht vorzugsweise aus Keramikpartikeln einer zweiten mittleren Korngröße oder aus Metallpartikeln einer zweiten mittleren Korngröße oder aus einer Mischung von derartigen Keramik- und Metallpartikeln. Wie sich aus der oben beschriebenen Wahl der Materialfraktion ergibt, eignet sich das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren bevorzugt für die Herstellung eines Keramik-Keramik-Polymer-Verbundwerkstoffs, eines Keramik-Metall-Polymer-Verbundwerkstoffs, eines Metall-Metall-Polymer-Verbundwerkstoffes, eines Keramik-Polymer- oder eines Metall-Polymer-Verbundwerkstoffes. Weiterhin ist es bevorzugt, einen Polymer-Polymer-Verbundwerkstoff herzustellen, in dem beispielsweise die eine Materialfraktion aus einem Epoxidharz besteht und die andere Materialfraktion aus einem Thermoplast.

Zusammenfassend werden Keramik- und/oder Metall-Polymerverbundwerkstoffe mittels Wirbelschichtgranulation und Warmpressens hergestellt. Diese werden bei der Herstellung bestimmter Produkte eingesetzt. In Abhängigkeit davon, welche Eigenschaften der Verbundwerkstoff aufweisen soll, können sowohl die Materialien wie auch deren Volumenanteile im Verbundwerkstoff gezielt eingestellt werden. Zum Beispiel ist es für viele Anwendungen bevorzugt, einen hohen Keramikanteil im Bereich von 50-90 Vol. % und einen Polymeranteil im Bereich von ca. 1-50 Vol. % im verpressten Verbundwerkstoff zu erzielen. Zu diesem Zweck werden eine erste und eine zweite Materialfraktion aus Keramikpartikeln

mithilfe der Strahlschichttechnologie verarbeitet. Die Keramikpartikel der zweiten Materialfraktion sind dabei vorzugsweise mindestens um einen Faktor 2, noch bevorzugter um mindestens einen Faktor 10 kleiner als die Keramikpartikel der ersten Materialfraktion. Diese Partikelgrößen eröffnen die Möglichkeit, dass sich die kleinen Keramikpartikel mithilfe des
5 mindestens einen Polymers als Vermittler auf der Oberfläche der großen Keramikpartikel ablagern, sodass ein Granulat aus großen und kleinen Keramikpartikeln verbunden durch das Polymer entsteht. Das Einsprühen der Polymerlösung oder der Polymerschmelze - in der mindestens eine Materialfraktion suspendiert ist - in die Wirbelschicht eines Strahlschichtapparats sorgt dafür, dass sich das mindestens eine Polymer tröpfchenweise oder in einer
10 relativ dünnen Schicht und gleichmäßig auf den Keramik- und oder Metallpartikeln ablagert. Eine mögliche Prozessvariante ist auch, ein Polymer in einer Flüssigkeit zu suspendieren, statt es zu lösen, und gegebenenfalls eine Materialfraktion in dieser Polymersuspension zu suspendieren. Die Polymersuspension wird dann während des Warmpressens fließfähig und erfüllt eine ähnliche Funktion wie die zuvor beschriebene Polymerlösung. Somit bezeichnet eine Polymerlösung mindestens ein Polymer, das in einem Lösungsmittel gelöst ist.
15 Eine Polymersuspension bezeichnet mindestens ein Polymer, das in einer Flüssigkeit suspendiert ist. Sowohl in der Polymerlösung wie auch in der Polymersuspension kann mindestens eine Materialfraktion suspendiert werden, um nachfolgend im Strahlschichtapparat ein Granulat herstellen zu können. Der Begriff Polymerlösung steht in der weiteren Beschreibung exemplarisch für eine Polymerlösung und eine Polymersuspension.
20

Die hier an Keramikpartikeln beschriebenen Effekte finden natürlich in gleicher Weise auch bei der Verwendung anderer Materialien als Materialfraktion statt, die beispielsweise bei der Nutzung von Metallen oder der Nutzung von bereits vorliegenden Verbundwerkstoffen
25 als Materialfraktion.

Gemäß einer weiteren Alternative vorliegender Erfindung wird ein verpressier Verbundwerkstoffbereitgestellt, der mindestens eine erste Materialfraktion aus Keramikpartikeln, mindestens eine zweite Materialfraktion aus Metallpartikeln und mindestens ein Polymer
30 umfasst, sodass der Verbundwerkstoff einen Keramikanteil X im Bereich von 50 bis ca. 95 Vol. %, vorzugsweise 60 bis ca. 80 Vol.-%, einen Metallanteil z im Bereich von 0 bis 50 Vol. % und einen Polymeranteil Y im Bereich von $Y=(100-X-Z)$ Vol. % aufweist.

Im bevorzugten Bereich von 64 vol.-% bis ca. 85 vol.-% des Keramikanteils im Verbundwerkstoff kann die Materialzusammensetzung variiert werden. Dabei wird vorzugsweise der Pressdruck hinreichend groß gewählt. Es können aber auch Keramik-Füllgrade von weniger als 64 vol.-% im Verbundwerkstoff realisiert werden, was für bestimmte Anwendungen, wie bspw. Filtermaterialien, interessant ist. Auf diese Weise wird gezielt eine gewünschte Porosität eingestellt, die für den späteren Einsatz des Verbundwerkstoffs den Ausgangspunkt oder die praktische Grundlage bildet. Ein Keramik-Füllgrad < 64 vol.-% kann durch einen entsprechend niedrig gewählten Pressdruck realisiert werden. Bei sehr hohen Pressdrücken steigt der Füllgrad nicht weiter mit zunehmendem Druck an. Bei hinreichender Reduzierung des Pressdrucks nimmt jedoch der Füllgrad mit dem Pressdruck ab, und zwar umso stärker, je kleiner der Pressdruck gewählt wird. Der niedrigstmögliche resultierende Füllgrad ist gegeben durch die Schüttdichte der Agglomerate aus der ersten Materialfraktion. Neben oder an Stelle des Pressdrucks kann die Porosität des Verbundwerkstoffs auch durch Verwendung einer Korngröße für die in der Polymerlösung suspendierte Materialfraktion eingestellt werden, die geringfügig kleiner als die Korngröße der ersten Materialfraktion, bspw. Keramik, ist. Dabei ergibt sich vorzugsweise ein Korngrößenverhältnis von erster zu zweiter Materialfraktion von ≤ 10 .

4. Kurze Beschreibung der begleitenden Zeichnungen

Die bevorzugten Ausführungsformen vorliegender Erfindung werden unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 eine schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform einer Strahlschichtanlage zur Wirbelschichtgranulation,

25

Figur 2 eine schematische Darstellung einer bevorzugten Ausführungsform des Warmpressens und

Figur 3 ein Flussdiagramm einer bevorzugten Ausführungsform des Flerstellungsverfahrens für ein Verbundwerkstoff.

30

5. Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen vorliegender Erfindung

Die vorliegende Erfindung offenbart die Herstellung eines Verbundwerkstoffs mithilfe der Strahlschichttechnologie und Warmpressen. Insbesondere werden aus einer oder mehreren

Materialfraktionen A, B, C, D, vorzugsweise Keramik und/oder Metall, und mindestens einem Polymer P als Ausgangsstoffe in einer bekannten Strahlschichtanlage ein Granulat G hergestellt. In diesem Granulat G lassen sich sowohl die Anteile der genutzten Materialfraktion oder Materialfraktionen sowie der Polymergehalt einstellen. Nach dem Granulieren wird das Granulat G zum Verbundwerkstoff warmgepresst. Trotz der während des Pressens dem Granulat G zugeführten Wärme übersteigt die Warmpress-Temperatur nicht eine Zersetzungstemperatur T_Z des genutzten Polymers, sodass der Polymer-Anteil im Granulat G und dem daraus resultierenden Verbundwerkstoff erhalten bleibt.

Basierend auf der Nutzung der Strahlschichttechnologie, für deren weitere konstruktive Details auf DE 100 04 939 G1, DE 103 22 062 A1, DE 10 2006 011 391 und WO 2010/028710 A2 Bezug genommen wird, wird ein hoher Keramik- und/oder Metallanteil der mit dem mindestens einen Polymer P granulierten Partikel der einen oder mehreren Materialfraktionen A, B, C, D erzielt, sodass im späteren Verbundwerkstoff nach dem Eliminieren des Lückenvolumens durch das Pressen ein hoher Füllgrad der eingebrachten Materialfraktionen A, B, C, D vorzugsweise über 70 Vol. %, erreichbar ist. Durch die Verwendung der Strahlschichttechnologie ist zudem eine sehr gute Durchmischung der beteiligten Komponenten und dadurch eine hohe Homogenität im späteren Werkstoff gewährleistet.

Des Weiteren ist von Vorteil, dass die Dicke der sich auf den Partikeln der Materialfraktion(en) ausbildenden Polymerschicht beeinflussbar und daher der Polymeranteil im späteren Verbundwerkstoff gezielt einstellbar ist. Entsprechend dem Einsatz von Keramik-, Metall- und Verbundwerkstoff-Partikeln in Kombination oder allein mit einem Polymeranteil entsteht ein Verbundwerkstoff, dessen Eigenschaften durch den Füllgrad der Material- und Polymerfraktion bestimmbar sind. Dementsprechend lässt sich der Polymergehalt des mittels Strahltechnologie hergestellten Verbundwerkstoffs durch Variation der zugeführten Polymermenge steuern.

Vorzugsweise ist mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren die Schichtdicke der Polymerschicht auf den Partikeln der mindestens ersten Materialfraktion in weiten Grenzen einstellbar. Die Schichtdicke nimmt dabei Werte in einem Bereich von wenigen Nanometern, während keine zweite Materialfraktion, eine hohe Verdünnung der Polymerlösung,

- 0 -

Polymerschmelze oder Polymersuspension sowie ein gutes Benetzungsverhalten der Polymerlösung, Polymerschmelze oder Polymersuspension auf der ersten Materialfraktion vorliegt, und bis zu mehreren hundert Mikrometern oder sogar Millimetern an. Für eine geringe Schichtdicke wird vorzugsweise die Polymerlösung, Polymerschmelze oder Polymersuspension verdünnt, so dass die resultierende Schichtdicke im Wesentlichen durch die Grenzflächeneigenschaften zwischen benetzender Flüssigkeit und Partikeloberfläche bestimmt ist. Für eine dicke Schicht erhöht man die Konzentration des Polymers in der Lösung, der Schmelze oder der Suspension und erhöht die Gesamtmenge an einzusprühender Polymerlösung oder Polymerschmelze oder Polymersuspension. Auf diese Weise lässt sich die Schichtdicke des eingesetzten Polymers einfach und in diesen weiten Grenzen beliebig einstellen und somit an das Lückenvolumen zwischen den Partikeln der mindestens einen Materialfraktion anpassen.

Für viele Anwendungen wird ein Verbundwerkstoff mit beispielsweise einem hohen Keramikanteil angestrebt, dessen mechanische Eigenschaften, wie Elastizitätsmodul und Härte, mit steigendem Keramikanteil ebenfalls ansteigen. In diesem Fall wird eine möglichst dichte Packung an Keramikpartikeln im verpressten Verbundwerkstoff angestrebt, welche gerade genau soviel Polymer enthält, dass das verbleibende Lückenvolumen zwischen den Keramikpartikeln vorzugsweise vollständig durch den Polymeranteil des Verbundwerkstoffs ausgefüllt wird. Auf diese Weise werden gemäß einer bevorzugten Ausführungsform vorliegender Erfindung verpresste Verbundwerkstoffen ohne Porosität hergestellt.

Ein Polymeranteil im Verbundwerkstoff, der über das Lückenvolumen zwischen den Partikeln der Materialfraktionen des Verbundwerkstoffs hinausgeht, reduziert den Füllgrad der Materialfraktion bzw. Materialfraktionen, wie beispielsweise Keramik, im Verbundwerkstoff, während ein Polymeranteil unterhalb des zur Verfügung stehenden Lückenvolumens im Verbundwerkstoff die Restporosität im Verbundwerkstoff zur Folge hat. Da ein Polymeranteil oberhalb oder unterhalb des zwischen den Partikeln der Materialfraktion/Materialfraktionen zur Verfügung stehenden Lückenvolumens im Verbundwerkstoff einen negativen Einfluss auf mechanische/funktionale Eigenschaften des Verbundwerkstoffs haben kann, wird vorzugsweise eine optimale Anpassung des Polymeranteils an das im Verbundwerkstoff zur Verfügung stehende Lückenvolumen zwischen den Partikeln der Ma-

terialfraktion bzw. Materialfraktionen angestrebt. Diese optimale Anpassung des Polymeranteils führt zu verbesserten mechanischen Eigenschaften. Die Menge an Polymer kann nämlich beispielsweise genau so eingestellt werden, dass es das Lückenvolumen der verarbeiteten Materialfraktionen nach dem Pressen genau ausfüllt. Dadurch bewirkt der Polymergehalt keine Verringerung des Füllgrades, und es entsteht dennoch eine porenfreie Struktur, so dass das Entstehen von Risszentren erschwert wird. Vorzugsweise wird der Polymeranteil über die Menge oder Konzentration an eingedüster Polymerlösung/Polymerschmelze, in der gegebenenfalls eine Materialfraktion suspendiert sein kann, eingestellt.

10 Der bevorzugte Verbundwerkstoff setzt sich aus mindestens einer ersten Materialfraktion A und einem Polymeranteil zusammen. Die erste Materialfraktion A besteht aus Keramik- oder Polymer- oder Metall-Partikeln oder aus Partikeln eines vorstrukturierten Verbundwerkstoffs. Die Partikel der ersten Materialfraktion A weisen bevorzugt eine erste mittlere Korngröße und eine erste Korngrößenverteilung auf.

15

Die Partikel der ersten Materialfraktion A bilden das sogenannte Bettmaterial 10, das im Wirbel- oder Strahlschichtapparat (SI) fluidisiert wird. Ein auf das Bettmaterial 10 gegen die Schwerkraft gerichteter Fluidstrom 20, vorzugsweise Luftstrom, erzeugt eine stabile Verwirbelung/Zirkulation der Partikel der ersten Materialfraktion A.

20

Mithilfe eines Erhitzers wird der Fluidstrom 20, bevorzugt die Luft, erhitzt, um einen Trocknungsprozess innerhalb der Wirbelschicht 30 zu unterstützen. Die gezielte Erwärmung des Fluidstroms 20 wird in Abhängigkeit von einem Dampfdruck eines zu verdampfenden Lösungsmittels einer Polymerlösung (siehe unten) eingestellt. Dabei ist der Temperaturbereich des Fluidstroms 20, vorzugsweise 10-100 °C, derart einzustellen, dass es unter zumindest teilweiser bis vollständiger Verdampfung des Lösungsmittels der Polymerlösung zu einer Beschichtung der Partikel des Bettmaterials 10 kommt.

30 Vorzugsweise wird als Bettmaterial 10 die erste Materialfraktion A mit einer oder mehreren weiteren Materialfraktionen B gemischt (Sil). Auf dieser Grundlage entsteht ein Keramik-Keramik- oder Keramik-Metall- oder Metall/Keramik-vorstrukturierte Partikel-Gemisch, das als Bettmaterial 10 im Strahlschichtapparat in der Wirbelschicht 30 verwirbelt wird.

Neben der Mischung unterschiedlicher Materialien ist es zum Erreichen hoher Füllgrade vorteilhaft, wenn die unterschiedlichen Materialfraktionen unterschiedliche mittlere Korngrößen aufweisen. Dies unterstützt das Erreichen eines hohen Füllgrads der Materialfraktion/Materialfraktionen im herzustellenden Verbundwerkstoff.

5

Zur Herstellung des Verbundwerkstoffs wird im Strahlschichtapparat eine Lösung aus mindestens einem Lösungsmittel für mindestens ein Polymer sowie das mindestens eine Polymer oder Polymerschmelze in die Wirbelschicht 30 aus Bettmaterial 10 eingebläst (SVI).

Durch das Eindüsen wird die Polymerlösung oder Polymerschmelze in Form feiner Tröpfchen der Wirbelschicht 30 zugeführt, sodass sich die feinen Tröpfchen der Polymerlösung oder Polymerschmelze auf den Partikeln der Wirbelschicht 30 des Bettmaterials 10 ablagern.

Für die Polymerlösung wird das mindestens eine Polymer P in einem entsprechenden Lösungsmittel L gelöst. Es ist weiterhin bevorzugt, eine Mehrzahl von Polymeren in entsprechenden mehreren oder nur einem Lösungsmittel L zu lösen. Es ist ebenfalls bevorzugt, eine Polymerschmelze aus einer Mehrzahl an Polymeren anzufertigen (SIE). Der Beschichtungsprozess kann auch nacheinander mit verschiedenen Polymerlösungen oder Polymerschmelzen, in denen wiederum jeweils verschiedene andere Materialfraktionen gelöst sein können, durchgeführt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens wird der Polymerlösung oder Polymerschmelze eine weitere Materialfraktion C hinzugefügt (SIV). Dadurch entsteht eine Polymerlösung/Polymerschmelze, in der eine zweite Materialfraktion suspendiert ist. In ähnlicher Weise wie bei der Bereitstellung des Bettmaterials 10 werden vorzugsweise noch eine weitere oder eine Mehrzahl von Materialfraktionen D der Polymerlösung /Polymerschmelze hinzugefügt (SV). Die Zugabe weiterer Materialfraktionen ist abhängig von den im späteren Verbundwerkstoff zu erzielenden Eigenschaften.

Als zweite C und weitere Materialfraktionen D werden Keramik-, Metall- und/oder Polymer-Partikel sowie Partikel von Verbundwerkstoffen allein oder in Kombination eingesetzt. Die Partikel der zweiten C und der weiteren Materialfraktionen D weisen eine zweite mittlere

re Partikelgröße auf, die kleiner ist als die mittlere Partikelgröße der Partikel des Bettmaterials 10. Vorzugsweise zeigen die Partikel des Bettmaterials 10 und die Partikel der zweiten C und weiteren Materialfraktionen D ein Größenverhältnis im Bereich 4-10:1, bevorzugt 6-10:1 und noch mehr bevorzugt von ca. 10-100:1. Es ist auch bevorzugt, ein noch größeres Größenverhältnis von etwa 100:1 bis hin zu ca. 100.000:1 zu wählen. Entsprechend liegen die Partikelgrößen des Bettmaterials 10 bevorzugt im Bereich von 10-30 μm und die Partikelgrößen der zweiten C und weiteren Materialfraktionen D bevorzugt im Bereich von 0,2-5 μm . Es können je nach Anforderung an den herzustellenden Verbundwerkstoff auch größere oder kleinere mittlere Partikelgrößen in den einzelnen oben genannten Materialfraktionen A-C verwendet werden.

In einem weiteren Verfahrensschritt SVI (vgl. Fig. 3) wird die Polymerlösung/Polymerschmelze, in der mindestens eine zweite Materialfraktion suspendiert ist in die Wirbelschicht 30 aus Bettmaterial 10 eingedüst. Das Eindüsen erfolgt vorzugsweise über eine Zweistoffdüse. Die Sprühdüse hängt von der gewählten Konstruktion des Strahlschichtapparats sowie einem Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels L für das Polymer P ab. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des vorliegenden Herstellungsverfahrens beträgt die Sprühdüse etwa 10 g/min.

Während des EindüSENS (SVI) wird die Polymerlösung/Polymerschmelze oder die Suspension in Form kleiner Tröpfchen in der Wirbelschicht 30 verteilt. Diese Tröpfchen lagern sich auf den Partikeln des Bettmaterials 10 ab, sodass die Partikel der zweiten C und weiterer Materialfraktion D als Beschichtungspartikel für die Partikel des Bettmaterials 10 dienen. Das mindestens eine Polymer in der Polymerlösung dient dabei als Haftvermittler zwischen Partikeln des Bettmaterials 10 und Beschichtungspartikel n, sobald das Lösungsmittel L aus den Tröpfchen der Polymerlösung verdampft ist.

In Abhängigkeit davon, wieviel Polymerlösung, Polymerschmelze oder Polymersuspension in die Wirbelschicht 30 eingedüst wird, lagern sich mehr oder weniger Beschichtungspartikel und Polymer auf den Partikeln des Bettmaterials 10 ab. Dieser Vorgang ist schematisch am rechten unteren Rand von Figur 1 veranschaulicht. Die zu verwendenden Mengenverhältnisse der in den Strahlschichtapparat eingebrachten Materialien hängen folgendermaßen

voneinander ab. Die optimale Menge an Bettmaterial 10, welches in der Wirbelschicht verwirbelt wird, ist durch die Geometrie der verwendeten Strahlschichtanlage vorgegeben. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform beträgt diese Menge etwa 200-400 g an Keramikpartikeln. Zusätzlich kann man an dieser Stelle des Herstellungsprozesses auch Metallpartikel, wie beispielsweise Silber oder Kupfer, über die oben angesprochene Suspension der Wirbelschicht 30 zuführen. Zum Erreichen einer optimalen Packungsdichte mit einer bimodalen Partikelverteilung beträgt das optimale Mengenverhältnis von großen zu kleinen Partikeln, also von Partikeln des Bettmaterials 10 und den Beschichtungspartikeln der Suspension, etwa 60:40 Vol.-%. Daraus ergibt sich die Menge an kleinen Partikeln in der Suspension. Hierbei sollte man vorzugsweise beachten, dass die effektive Menge des Bettmaterials 10 etwas niedriger ausfällt als die in den Strahlschichtapparat eingegebene Menge an Bettmaterial 10. Der Grund besteht darin, dass es während des Herstellungsverfahrens zu gewissen Verlusten an Bettmaterial 10 kommen kann. Diese Verluste treten beispielsweise durch die Haftung der Partikel des Bettmaterials 10 an den Wänden des Strahlschichtapparats sowie durch den Austrag von kleineren Partikeln des Bettmaterials 10 über den Fluidstrom 20 aus der Wirbelschicht 30 auf.

Die Menge an gelöstem Polymer P in der Polymerlösung wird dadurch bestimmt, dass das nach einem Warmpressvorgang (siehe unten) verbleibende Lückenvolumen zwischen den verpressten Partikeln im Verbundwerkstoff vorzugsweise vollständig mit dem Polymer P oder einer Mehrzahl von Polymeren gefüllt ist. Die Menge an Lösungsmittel für das Polymer P ergibt sich wiederum aus der Menge zu lösendem Polymer P. Die Menge des Lösungsmittels wird zudem vorzugsweise so gewählt, dass eine für das Eindüsen hinreichend niedrige Viskosität der Polymerlösung bzw. der Suspension aus Polymerlösung und zweiter/weiterer Materialfraktion(en) C; D gewährleistet ist.

Der pH-Wert der Suspension aus Polymerlösung und zweiter/weiterer Materialfraktion(en) C; D wird durch Zugabe einer beliebigen Säure oder Base so eingestellt, dass er vom isoelektrischen Punkt der vorzugsweise in der zweiten Materialfraktion C verwendeten Keramikpartikel abweicht, um die Suspension zu stabilisieren und Agglomeration der Keramikpartikel in der Suspension zu vermeiden. Das Einstellen des pH-Wertes ist insbesondere bei kleinen Partikelgrößen, d. h. Partikelgrößen $< 5 \mu\text{m}$, von Bedeutung, da dort die Agglomera-

tion verstärkt auftritt. Die Verteilung bzw. Dispergierung der Partikel der zweiten Materialfraktion C bzw. weiterer Materialfraktion D in der Suspension wird gemäß einer Ausführungsform des vorliegenden Herstellungsverfahrens in einem Ultraschallbad durchgeführt. Natürlich sind hierfür auch andere bekannte Verfahren in gleicher Weise anwendbar, die zum Verteilen von Partikeln in einer Suspension dienen.

Durch das Beschichten der Partikel des Bettmaterials 10 in der Wirbelschicht 30 und das Trocknen bzw. Verdampfen des Lösungsmittels für das Polymer P mithilfe des Fluidstroms 20 der Wirbelschicht 30 erfolgt ein Granulieren der in der Wirbelschicht 30 vorhandenen Materialfraktionen A, B, C, D mittels des/der Polymere (SV11). Das entstandene Granulat G wird nachfolgend verpresst, vorzugsweise unter Wärmezufuhr ohne Erreichen der Glasübergangstemperatur des Polymers/der Polymere warmverpresst, was in Figur 2 schematisch veranschaulicht ist.

Der Pressvorgang findet bevorzugt in einem Druckbereich von 100 MPa bis 1 GPa und bevorzugt bei einer Presstemperatur von $(T_G + 10\text{ °C})$ bis $(T_G + 100\text{ °C})$ statt. Druck und Temperatur können, wie unten ausgeführt, in sehr weiten Grenzen je nach Bedarf auch anders gewählt werden. Bei Polymeren, deren Glasübergangstemperatur so niedrig liegt, dass ihre optimale Verarbeitungstemperatur während des Pressvorganges nicht durch Wärmezufuhr, sondern durch Wärmeabfuhr, also Kühlung, erreicht wird, kann die Presstemperatur auch unterhalb der Raumtemperatur liegen. Daher ist der Begriff "Warmpressung" derart zu verstehen, dass zum Erreichen einer optimalen Verarbeitung des Polymers/der Polymere während des Pressens eine Wärmemenge zu oder abgeführt wird, das Polymer/die Polymere daher bezogen auf eine Raumtemperatur von angenommen 20 °C warm oder kalt verpresst werden.

Die Warmpressung von Keramik-Polymer-Kompositen zu Verbundwerkstoffen mit hohen Packungsdichten (typischerweise $> 64\text{ vol.-%}$) erfolgt vorzugsweise bei einem Druck und einer Temperatur, die ausreichen, um die Granulate in die dichtest-mögliche zufällige Packungsstruktur zu pressen. Eine weitere Erhöhung des Pressdrucks bewirkt dann lediglich eine elastische Deformation der Keramikpartikel. Insbesondere sollte der Druck so groß gewählt werden, dass die Partikel der eingedüsten (zweiten oder weiteren) Materialfraktion,

welche die verwirbelte erste Materialfraktion umschichten, während des Pressvorganges in das Lückenvolumen der bezogen auf die Korngröße größeren Materialpartikelfraktion gepresst werden. Bevorzugte Pressdrücke für eine beispielhaft beschriebene Prozessführung liegen zwischen 50 MPa und 1 GPa. Nach oben ist der Pressdruck begrenzt durch mögliche
5 Schäden im Material, welche durch eine zu hohe elastische Deformation der Keramikpartikel und anschließender Entlastung im Material entstehen. Nach unten gibt es keine Begrenzung. Bei Keramik-Metall-Polymer-Verbundwerkstoffen mit Metallanteil kann wiederum ein wesentlich höherer Pressdruck sinnvoll sein, der durch die (möglicherweise gewünschte) plastische Verformbarkeit der Metallpartikel bestimmt ist. Zum Erzielen geringerer Füllgrade bzw. eines höheren Polymeranteils ist es zudem bevorzugt, den Pressdruck deutlich niedriger, beispielsweise nur einige 10 MPa oder noch kleiner, zu wählen. Allgemein ist der
10 Pressdruck auf die gewünschten Eigenschaften des Verbundwerkstoffs abzustimmen. Da sowohl sehr hochgefüllte, niedriggefüllte, und auch poröse Verbundwerkstoffe mit der beschriebenen Erfindung hergestellt werden können, variiert auch der jeweils geeignete Pressdruck in einem großen Bereich, und zwar von annähernd 0 Pa - damit ein hochporöser Verbundwerkstoff hergestellt nur durch Wärmezufuhr während des Warmverpressens - bis mehrere GPa - damit ein höchstgefüllter Verbundwerkstoff mit eventueller plastischer Verformung enthaltener Metallpartikel. Der geeignete Pressdruck hängt auch von der verwendeten Presstemperatur ab.

20

Der Pressvorgang findet wie erwähnt bevorzugt unter Wärmezufuhr zum zu verpressenden Granulat G statt. Basierend auf der Wärmezufuhr wird eine Temperatur T erreicht, die bevorzugt über einer Glasübergangstemperatur T_G oder Schmelztemperatur T_s und unterhalb einer Zersetzungstemperatur T_Z des bzw. der im Granulat G verwendeten Poly-

25

mers/Polymere P liegt. In diesem Zusammenhang ist es weiterhin bevorzugt, dass ein Temperaturbereich oberhalb einer Glasübergangstemperatur T_G des verwendeten Polymers P im Granulat G eingestellt wird. Wenn ein Polymer verwendet wird, welches sich aus mehreren Komponenten zusammensetzt (z.B. Duroplasten), dann kann die untere Grenze entsprechend durch die Glasübergangstemperatur und/oder Schmelzpunkt der einzelnen Komponenten gegeben sein. Es wurde zudem erkannt, dass der geeignete Pressdruck von der Viskosität des Polymers P im Granulat G bei Druckbelastung, von der Partikelbeschaffenheit der Materialfraktionen im Granulat G, wie beispielsweise Größe, Form und Größenverteilung

30

lung der Partikel, sowie von den gewünschten Eigenschaften des verpressten Verbundwerkstoffs abhängt.

Bevorzugte Durchführung eines Batch-Prozesses für den Verbundwerkstoff

- 5 Die folgende Beschreibung eines beispielhaften Batch-Prozesses verdeutlicht, wie sich die Mengen der einzelnen Materialfraktionen und daraus auch die Schichtdicke der Polymerschicht aus den jeweiligen Anforderungen an den Verbundwerkstoff ergeben. Die Schichtdicke der Polymerschicht ergibt sich wie nachfolgend ausgeführt aus der gewünschten Zusammensetzung des Verbundwerkstoffs und den daraus resultierenden Volumenanteilen der
- 10 einzelnen Materialfraktionen. Wird zum Beispiel ein Verbundwerkstoff mit 80 vol% Keramik und 20 vol% Polymer angestrebt, dann löst man genau so viel Polymer in dem Lösungsmittel, dass der Polymeranteil bei 20 vol% liegt. Dies wird vorzugsweise in einen Batch-Prozess folgendermaßen realisiert.
- 15 1) Man wählt aus zwei Partikelgrößen der ersten und zweiten Materialfraktion ein Partikelgrößenverhältnis dieser Partikel und ein Mengenverhältnis dieser Partikel aus, so dass sich eine Packungsdichte von 80 vol% bei dichtester zufälliger Packung dieser Partikel einstellt. Dies wird vorzugsweise aus empirischen Korrelationen gewonnen. Ein typisches Mengenverhältnis, bei dem sich hohe Packungsdichten im Bereich von
- 20 80 vol% erreichen lassen, liegt im Bereich 60 vol% große Partikel und 40 vol% kleine Partikel. Bei der Verwendung des gleichen Materials für die erste und zweite Materialfraktion ist dies auch deren Massenverhältnis.
- 25 2) Man kennt das optimale Schüttvolumen für die erste Materialfraktion, die verwirbelt wird. Dieses ist durch die Geometrie der Strahlschichtanlage (Größe der Prozesskammer) vorgegeben. Damit kennt man auch die Masse der ersten Materialfraktion, die während des Granulationsvorgangs einsetzbar ist. Man wählt zudem bevorzugt eine gewünschte Partikelgröße für die erste Materialfraktion.
- 30 3) Aus 1) und 2) berechnet man die Masse und Partikelgröße derjenigen Materialfraktion, die eingedüst wird. Damit sind die beiden Mengen anPartikeln, die im Granulationsvor-

gang eingesetzt werden, bekannt. Unter Kenntnis der Materialdichten der beiden Keramikfraktionen bestimmt man das Gesamtvolumen an Keramikpartikeln.

4) Unter der beispielhaften Annahme, dass dieses Volumen 80 Vol% des Verbundwerkstoffs ausmachen soll, löst man eine Menge an Polymer im Lösungsmittel oder stellt eine Polymerschmelze oder Polymersuspension her, deren Volumen genau 20 % des Keramikvolumens beträgt (Umrechnung aus Gewicht über Materialdichte des Polymers).

5) In dieser Polymerlösung/Polymerschmelze/Polymersuspension suspendiert man die zweite Materialfraktion, und mit dieser Suspension beschichtet man die Partikel der ersten Materialfraktion im Strahlschichtprozess. Daraus resultiert dann eine entsprechende Schichtdicke.

Hierbei ist erwähnenswert, dass das Partikelgrößenverhältnis unter Punkt 1), welches zu der gewünschten Packungsdichte führt, eine untere Grenze darstellt, aber auch bis zu einem gewissen Maße höher gewählt werden könnte. Wenn ein größeres Partikelgrößenverhältnis gewählt wird, aber die Menge an Polymer nicht entsprechend angepasst wird, dann verhindert das Vorhandensein des vorzugsweise inkompressiblen Polymers eine Verdichtung zu höheren Packungsdichten.

20

Es ist des Weiteren bevorzugt, dass die Polymerbeschichtung auf den Partikeln zumindest der ersten Materialfraktion auch aus mehreren hintereinander aufgetragenen Polymerschichten bestehen kann. Dazu werden vorzugsweise unterschiedliche Polymerlösungen/Polymerschmelzen/Polymersuspensionen mit jeweils anderen Polymeren und/oder darin suspendierten Partikeln nacheinander oder gleichzeitig in den Strahlschichtapparat eingedüst oder eingesprüht. Auf diese Weise werden bevorzugt auch drei oder mehr unterschiedliche Partikelgrößen miteinander kombiniert.

25

Daraus folgt, dass allgemein bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffs vorzugsweise mehrere Granulationsstufen mit jeweils unterschiedlicher Materialzusammensetzung nacheinander ausführbar sind. Dies eröffnet die bevorzugte Möglichkeit, verschie-

30

dene Polymere schichtweise auf die Partikel der mindestens einen Materialfraktion aufzutragen und dann zu verpressen.

Bevorzugte Materialien zur Herstellung des Verbundwerkstoffs

5 Als Polymer P eignet sich jeder Kunststoff und auch jedes Biopolymer, der/das sich in einem entsprechenden Lösungsmittel L lösen oder in einer Flüssigkeit suspendieren lässt oder dessen Schmelze eine für das Eindüsen ausreichend niedrige Viskosität aufweist. Vorzugsweise wurden die Polymere P Polyvinylalkohol (PVA) und Polyvinylbutyral (PVB) verwendet, die sich in Wasser bzw. Ethanol lösen. Biopolymere bezeichnen in diesem Zusammenhang Polymere, die aus biogenen Rohstoffen (nachwachsenden Rohstoffen) bestehen
10 und/oder die biologisch abbaubar sind. Beispiele hierfür sind Proteine, für das wiederum Kollagen ein Beispiel ist, oder Peptide, RNA und DNA. Derartige Biopolymere werden häufig auch als biologische Makromoleküle bezeichnet. Die Polymere und Biopolymere werden zur Erleichterung der Erläuterungen unter der Bezeichnung Polymere zusammenge-
15 fasst.

Als Materialfraktion A; B; C; D sind alle festen Stoffe verwendbar, deren Eigenschaften für das herzustellende Verbundwerkstoff von Interesse sind und die in einer geeigneten mittleren Partikelgröße oder Korngröße vorliegen oder zum Erreichen dieser mittleren Partikelgröße bearbeitet werden können. Als Beispiele für Keramiken können Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 ,
20 ZrO_2 , BaTiO_3 , PZT, KNN, BNT, ZnO, Mullite, Fe_2O_3 , Hydroxilapatit, Calciumphosphat, Biogläser genannt werden. Als Beispiele für Metalle und Metallegierungen können Cu, Ag, Al, Au, Fe, Si, Cu_xZn_y , Ni_xFe_y , Ti_xAl_y genannt werden. Die Partikel der Materialfraktion A; B; C können eine sphärische oder nicht sphärische Form, wie beispielsweise kantig, plättchenförmig, stäbchenförmig, aufweisen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des
25 vorliegenden Herstellungsverfahrens wurden plättchenförmige $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik-Partikel im Korngrößenbereich $d_{50}=32\text{-}38\ \mu\text{m}$ und unregelmäßig geformte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik-Partikel im Korngrößenbereich $d_{50}=21\text{-}25\ \mu\text{m}$ als Bettmaterial 10 verwendet

Als Partikel der zweiten (feinen) Materialfraktion C, die in der Polymerlösung suspendiert
30 werden, werden gemäß einer Ausführungsform plättchenförmige $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik-Partikel im Korngrößenbereich $d_{50}=1\text{-}2\ \mu\text{m}$ und unregelmäßig geformte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Keramik-Partikel im Korngrößenbereich $d_{50}=0,5\text{-}5\ \mu\text{m}$ verwendet. Als Polymer werden vorzugsweise teil-

hydrolisierter Polyvinylalkohol mit deionisiertem Wasser als Lösungsmittel und Polyvinylbutyral mit Ethanol als Lösungsmittel verwendet.

Bevorzugte Ausführungsformen des Verbundwerkstoffs

5

a) Ein homogen durchmischter porenfreier Keramik-Polymer-Verbundwerkstoff

- 10 i) Bei der Verwendung einer ersten Materialfraktion A bestehend aus Keramikpartikeln einer monomodalen Korngrößenverteilung ist in Kombination mit einem eingedüsten Polymer P ohne weitere Materialfraktion ein Verbundwerkstoff mit einem Keramikanteil bis zu etwa 64 Vol.-% im verpressten Zustand herstellbar.
- 15 ii) Ausgehend von dem Beispiel (i) mischt man der Polymerlösung/Polymerschmelze eine zweite Materialfraktion C von kleineren Keramikpartikeln im Vergleich zu den Partikeln der ersten Materialfraktion A bei. Die Keramikpartikel der zweiten Materialfraktion C sind bevorzugt um mindestens den Faktor 10 oder mehr kleiner als die Partikel der ersten Materialfraktion A. Mischt man ungefähr eine Menge der zweiten Materialfraktion C von 60-65 Vol.-% der Keramikpartikel aus Materialfraktion A der Polymerlösung bei, erhält man nach Abschluss des oben beschriebenen Herstellungsverfahrens vorzugsweise einen verpressten Verbundwerkstoff mit einem 70-90 %igen Volumenanteil an Keramik.
- 20

Der sich einstellende Keramikanteil hängt bei hinreichend hohem Pressdruck und bei vorzugsweise statistisch homogener Durchmischung der Partikelgrößenklassen vom Größenverhältnis der Partikelklassen, dem Massenverhältnis der mindestens zwei Partikelfractionen sowie der Partikelform der beteiligten Materialfraktionen ab. Der jeweilige Einfluss dieser Faktoren lässt sich aus Literaturdaten entnehmen. Beim Mischen von zwei kugelförmigen Partikelgrößenfraktionen erreicht man gemäß Literaturdaten maximal einen Keramikanteil von ca. 87 vol.-%, beim Mischen von drei Partikelgrößenklassen entsprechend maximal einen Keramikanteil von ca. 95 vol.-%. Hinzu kommt

25

30 der Einfluss der Partikelform, da eine von der Kugelform abweichende Partikelform sowohl zu einem niedrigeren als auch zu einem - bei spezieller Anordnung der Partikel

– höheren Keramikanteil führen kann. Bei der Verwendung von plättchenförmigen Partikeln ergibt sich unter gewissen Umständen beispielsweise ein höherer Volumenanteil.

b) Ein homogen durchmischterporenfreier Metall/Polymer-Verbundwerkstoff

5 Durch die Verwendung von Metallpulvern anstatt Keramikpulvern für die ersten A und zweiten Materialfraktionen C ist der oben beschriebene Herstellungsweg auf das Materialsystem Metall/Polymer übertragbar. Aufgrund der etwas anderen Materialeigenschaften von Metall im Vergleich zu Keramik sind die Herstellungsparameter beispielsweise an das Grenzflächenverhalten Metall/Polymer, das veränderte Wirbelverhalten der Metallpartikel
10 als Bettmaterial 10 in der Wirbelschicht 30 sowie das Sedimentationsverhalten der Metallpartikel in suspendierter Form in der Polymerlösung anzupassen. Als Ergebnis des Herstellungsverfahrens ergeben sich Verbundwerkstoffe mit einem Füllgrad von bis zu 99,9 vol% an Keramik und/oder Metall, was teilweise auf die plastische Verformbarkeit der Metallteilchen zurückführbar ist.

15

c) Ein homogen durchmischterporenfreier Keramik-Metall-Polymer-Verbundwerkstoff

Durch die Verwendung von Keramikpulver(n) für die ersten A und von Metallpulver(n) als die zweiten Materialfraktionen C ist der oben beschriebene Herstellungsweg auf das Materialsystem Keramik-Metall-Polymer übertragbar. Aufgrund der unterschiedlichen Materialeigenschaften von Metall und Keramik sind die Herstellungsparameter, beispielsweise an das
20 Wirbelverhalten der verwendeten Partikel als Bettmaterial 10 in der Wirbelschicht 30 sowie das Sedimentationsverhalten der Partikel anzupassen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Verbundwerkstoff hergestellt, der einen Keramikanteil x von etwa 64 vol%, einen Metallanteil z von etwa 21 vol% und einen Polymeranteil y im Bereich von
25 $y=(100-x-z)$ vol% aufweist. Es ist auch bevorzugt, den Keramikanteil zu erhöhen bei entsprechender Reduzierung des Metallanteils. Es ist weiterhin bevorzugt, Verbundwerkstoffe mit einem Keramikanteil x im Bereich von 50 bis 85 vol%, einem Metallanteil z im Bereich von 0-50 vol% und einen Polymeranteil y im Bereich von $y=(100-x-z)$ vol% aufweist.

30 Durch die Zugabe von Metall ist es aufgrund der plastischen Verformbarkeit der Metallpartikel während der Warmverpressung prinzipiell möglich, die resultierende Packungsdichte des Verbundwerkstoffs auf bis zu 99,9 vol.-% zu steigern. Eine bevorzugte Anwendung ist

Silber als Metall in einem Keramikverbundwerkstoff als Zahnersatz, weil Silber beispielsweise bei einer Anwendung als Zahnfüllmaterial oder Zahnimplantat Bakterien tötet. Ein weiteres Beispiel für ein bevorzugtes Metall ist Kupfer.

5 d) Ein poröser Keramik-Metall-Polymer-Verbundwerkstoff

Das oben beschriebene erfindungsgemäße Herstellungsverfahren kann auch dazu verwendet werden, um ein poröses, aber dennoch festes Filtermaterial herzustellen. Zum Erreichen eines großen Porenvolumens werden der Polymeranteil und der Volumenanteil der ersten A und zweiten Materialfraktion C gering gehalten. In diesem Zusammenhang ist es bevorzugt, 10 die zweite keramische Materialfraktion C wegzulassen oder Partikelgrößen zu verwenden die nicht so unterschiedlich zur Korngröße der Fraktion A (sog. Sperrkorn). Ein Volumenanteil der ersten Materialfraktion A im Verbundwerkstoff kann durch Verringerung des Pressdrucks beim Warmpressen von ca. 64 Vol.-% auf einen kleineren Wert reduziert werden, sodass ein verpresster bevorzugter Verbundwerkstoff mit der folgenden Zusammensetzung 15 erzielt wird:

Keramikanteil $X = 40-50$ Vol.-% bestehend aus der ersten Materialfraktion A

Polymeranteil $Y = 1-10$ Vol.-% und

Porosität = $100 - (X + Y)$ Vol.-%

20

Zur Unterstützung der Herstellung eines porösen Verbundwerkstoffs der oben genannten Zusammensetzung werden die beschichteten Partikel der ersten Materialfraktion A des Bettmaterials 10 während des Strahlschichtprozesses vorzugsweise gezielt agglomeriert.

25

Hierzu muss der Herstellungsprozess so abgeändert werden, dass verstärkt Agglomeration auftritt. Es kann beispielsweise die Temperatur in der wirbelnden Schicht verringert werden und/oder die Tröpfchengröße der eingedüsten Suspension vergrößert werden (beispielsweise durch Verringerung des Düsenluftstroms).

30

Basierend auf der porösen Struktur derartiger Agglomerate und einer daraus resultierenden geringen Schüttdichte dieser Agglomerate bestehend aus dem Granulat G des oben beschriebenen Herstellungsverfahrens lassen sich beim Warmverpressen mit geringem Press-

druck (vorzugsweise 0-100 MPa) kleine Keramikanteile bei einem hohen Anteil an Porosität im Verbundwerkstoff erzielen.

5 Basierend auf dem oben beschriebenen Herstellungsverfahren und seiner bevorzugten Ausgestaltungen sowie die des Weiteren aufgeführten unterschiedlichen verpressten Verbundwerkstoffen, die mit diesem Herstellungsverfahren produziert worden sind, ist erkennbar, dass mit dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren verpresste Verbundwerkstoffen mit einem Füllgrad von mehr als 70 vol.% der verwendeten Materialfraktion, wie beispielsweise Keramik oder Metall, erzielt werden. So wurde mit einer ersten Materialfraktion A von
10 Al_2O_3 mit einer Korngröße von $d_{s0} \approx 23 \mu\text{m}$ und einer zweiten Materialfraktion C aus Al_2O_3 mit einer Korngröße von $d_{s0} \sim 1-2 \mu\text{m}$ und Polyvinylbutyral (PVB) als Polymer ein verpresster Verbundwerkstoff mit einem keramischen Füllgrad von mehr als 75 Vol.-%, einer Porosität $< 3 \%$, einem Elastizitätsmodul im Bereich 40-45 GPa, einer Biegefestigkeit von über 100 MPa und dabei ausgeprägtem elastisch-plastischen Verhalten mit deutlich ausgeprägter
15 Fließgrenze vor dem Versagen erzielt. Vorzugsweise werden zwei Materialfraktionen A; C bestehend aus Keramik- oder Metallpartikeln mit unterschiedlicher mittlerer Korngröße und daher mit zwei unterschiedlichen Kugelpackungen verwendet, sodass ein keramischer oder metallischer oder gemischter keramisch-metallischer Füllgrad im Bereich von 50-90 Vol.-%, vorzugsweise von 65-90 Vol.-% erzielt wird.

20

Des Weiteren ist es bevorzugt, plättchenförmige Keramikpartikel einer ersten Materialfraktion A mit plastisch-verformbaren Metallpartikeln einer zweiten Materialfraktion C in oben beschriebenen Herstellungsverfahren zu kombinieren, sodass sich ein Volumenanteil der Summe beider Materialfraktionen A und C im Bereich von 50-100 Vol.-%, vorzugsweise
25 70-95 Vol.-%, ergibt.

Mögliche Produkte bzw. Produktgruppen, die mit dem beschriebenen Verfahren hergestellt werden können, sind: Zahnersatz und Knochenersatz mit genau angepassten Eigenschaften, Maschinenteile (beispielsweise Zahnräder, Dichtungen), Kunststein, Küchenarbeitsplatten,
30 Fliesen, Geschirr, Filter, magnetischer Kunststoff, elektrischer Isolator mit hoher Durchschlagsfestigkeit, einstellbare di- und piezoelektrische Keramik-Polymer-Verbundwerkstoffe, Schalldämpfer, einstellbare ferromagnetische Keramik-Metall-

Polymer-Verbundwerkstoffe, multiferroische Keramik-Metall-Polymer-Verbundwerkstoffe. Beliebige Erzeugnisse mit erhöhter Verschleißfestigkeit. Kontinuierliche Übergänge in Kunststoff zu Keramik-Polymer-Metall-Verbundstoffen, die an bestimmten Stellen (z. B. Achsdurchführungen) den Kunststoff härter und verschleißfester machen. Beim Einsatz von Biopolymeren erhält man biologisch abbaubare umweltfreundliche Werkstoffe.

Bezugszeichenliste

	A	Erste Materialfraktion
	B	Weitere Materialfraktion
10	C	Zweite Materialfraktion
	D	Weitere Materialfraktion
	G	Granulat
	L	Lösungsmittel
	P	Polymer
15	F	Kraft
	T	Temperatur
	T _R	Raumtemperatur
	T _G	Glasübergangstemperatur
	T _Z	Zersetzungstemperatur
20	10	Bettmaterial
	20	Fluidstrom
	30	Wirbelschicht
	SI	Bettmaterial verwirbeln
	SII	Bettmaterial ergänzen
25	SIII	Herstellen einer Polymerlösung in einem entsprechenden Lösungsmittel
	SIV	Eingeben einer zweiten Materialfraktion C in die Polymerlösung
	SV	Eingeben einer weiteren Materialfraktion in die Polymer-Suspension
	SVI	Eindüsen einer Polymerlösung/Suspension oder einer Schmelze in die Wirbelschicht
	SVII	Granulieren
30	SVIII	Warmverpressen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundwerkstoffs mittels Wirbelschichttechnologie,
5 insbesondere durch Granulation in einer Strahlschicht, und Warmpressen, wobei der
verpresste Verbundwerkstoff aus mindestens einer ersten Materialfraktion (A) und
mindestens einem Polymer (P) besteht und das Verfahren die folgenden Schritte auf-
weist:

10 a) Erzeugen einer fluidisierten Partikelschicht (30) bestehend aus der mindestens ers-
ten Materialfraktion (A) und einem Fluidstrom (20),

b) Eindüsen einer Lösung aus mindestens einem Lösungsmittel (L) und dem mindes-
tens einen Polymer (P) oder einer Schmelze des mindestens einen Polymers (P) in
15 die Schicht (30) oder einer Suspension des mindestens einen Polymers (P) in einer
Flüssigkeit,

c) Granulieren der mindestens ersten Materialfraktion A in Kombination mit dem
mindestens einen Polymer (P) zu einem Granulat (G) und
20

d) Verpressen des Granulats (G) unter Wärmezufuhr, wobei das Granulat (G) in ei-
nem Temperaturbereich oberhalb einer Glasübergangstemperatur (TG) und unter-
halb einer Zersetzungstemperatur (Tz) des mindestens einen Polymers (P) erwärmt
wird.
25

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, mit den weiteren Schritten:

Herstellen der Lösung aus dem mindestens einen Lösungsmittel (L) und dem min-
destens einen Polymer (P) oder der Schmelze mindestens eines Polymers (P) oder
30 der Suspension des mindestens einen Polymers (P) und

Suspendieren mindestens einer zweiten Materialfraktion (C) in der Lösung oder der Schmelze oder der Suspension vor dem Eindüsen.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, in dem die erste Materialfraktion (A) aus

5

a) Keramikpartikeln oder vorstrukturierten Partikeln einer ersten mittleren Korngröße oder

b) Metallpartikeln einer ersten mittleren Korngröße oder

10

c) Keramik- und Metallpartikeln besteht.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder Anspruch 3 in Kombination mit Anspruch 2, in dem die zweite Materialfraktion (C) aus

15

a) Keramikpartikeln einer zweiten mittleren Korngröße oder

b) Metallpartikeln einer zweiten mittleren Korngröße oder

20

c) Keramik, Metall- oder vorstrukturierten Partikeln besteht.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, in dem die erste Materialfraktion (A) eine dritte Materialfraktion (B) aus Keramik- und/oder Metallpartikeln einer dritten mittleren Korngröße aufweist.

25

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, in dem die zweite Materialfraktion (C) eine vierte Materialfraktion (D) aus Keramik- und/oder Metallpartikeln einer vierten mittleren Korngröße aufweist.

30

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei beim Verpressen eine Temperatur oberhalb einer Glasübergangstemperatur des mindestens einen Polymers eingestellt wird.

8. Ein verpresster Verbundwerkstoff, insbesondere hergestellt mit einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, der mindestens eine erste Materialfraktion (A) aus Keramikpartikeln und mindestens ein Polymer umfasst, so dass der Verbundwerkstoff einen Keramikanteil im Bereich von 64 bis 90 vol% und einen Polymeranteil im Bereich von 10 bis 36 vol% aufweist.
9. Verbundwerkstoff gemäß Anspruch 8, der eine zweite Materialfraktion (C) von Keramikpartikeln aufweist, wobei eine mittlere Korngröße der Keramikpartikel der zweiten Materialfraktion (C) mindestens um einen Faktor 10 kleiner ist als eine mittlere Korngröße der Keramikpartikel der ersten Materialfraktion (A).
10. Ein verpresster Verbundwerkstoff, insbesondere hergestellt mit einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, der mindestens eine erste Materialfraktion (A) aus Metallpartikeln und mindestens ein Polymer (P) umfasst, so dass der Verbundwerkstoff einen Metallanteil im Bereich von 50 bis 90 vol% und einen Polymeranteil im Bereich von 10 bis 50 vol% aufweist.
11. Ein verpresster Verbundwerkstoff, insbesondere hergestellt mit einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, das mindestens eine erste Materialfraktion (A) aus Keramikpartikeln, mindestens eine zweite Materialfraktion (C) aus Metallpartikeln und mindestens ein Polymer (P) umfasst, so dass der Verbundwerkstoff einen Keramikanteil x im Bereich von 50 bis 85 vol%, einen Metallanteil z im Bereich von 0-50 vol% und einen Polymeranteil y im Bereich von $y=(100-x-z)$ vol% aufweist.
12. Ein verpresster Verbundwerkstoff, insbesondere hergestellt mit einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, der mindestens eine erste Materialfraktion (A) aus Polymerpartikeln und mindestens einen weiteren Polymeranteil umfasst, wobei vorzugsweise eine Materialfraktion aus einem Epoxidharz und die andere Materialfraktion aus einem Thermoplast besteht.
13. Verwendung eines verpressten Verbundwerkstoffs gemäß einem der Ansprüche 8 bis 12 als Zahnersatz, Knochenersatz, Maschinenteile, vorzugsweise Zahnräder und Dich-

tungen, Kunststein, Küchenarbeitsplatte, Fliese, Schalldämpfer, Geschirr, Filter, elektrischer Isolator, Achsdurchführungen.

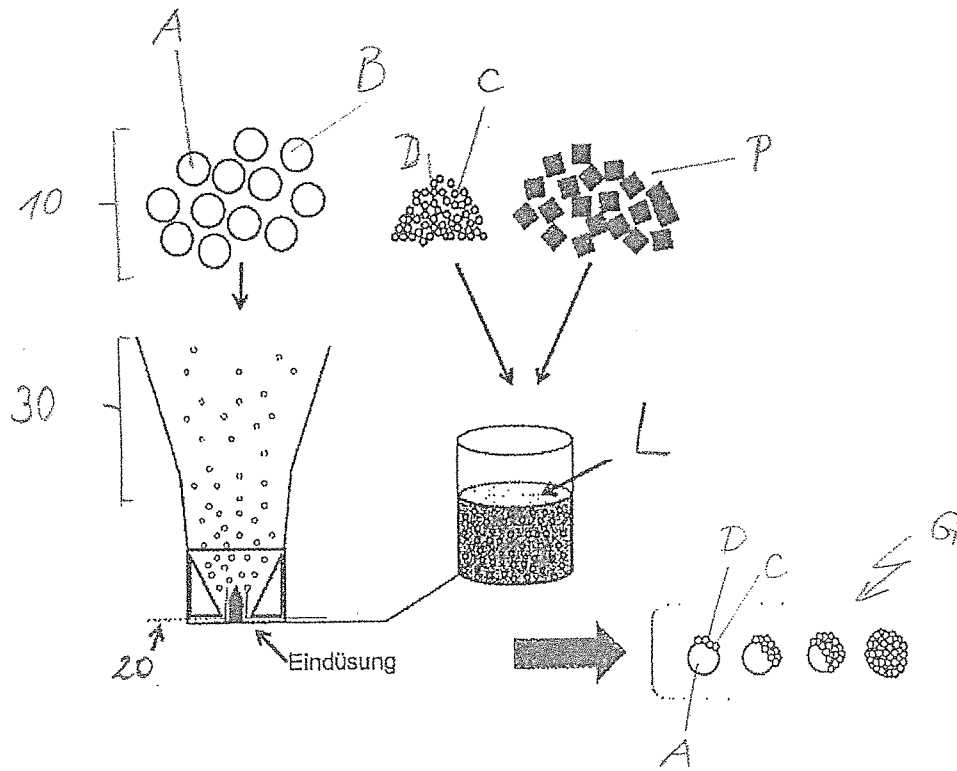


Fig. 1

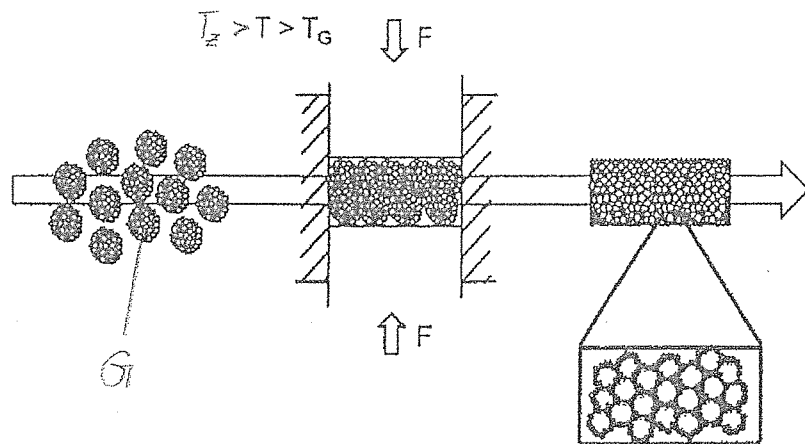
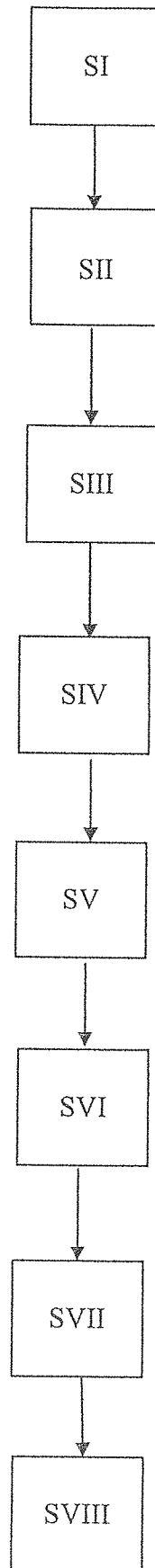


Fig. 2



Figur 3