



(21) 申请号 201980037332.8	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2019.06.25	C08L 77/02 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C08L 77/06 (2006.01)
申请公布号 CN 112218922 A	C08K 5/06 (2006.01)
(43) 申请公布日 2021.01.12	C08K 5/20 (2006.01)
(30) 优先权数据	B29C 67/00 (2017.01)
18180213.3 2018.06.27 EP	B29C 67/04 (2017.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	(56) 对比文件
2020.12.04	CN 110891753 A, 2020.03.17
(86) PCT国际申请的申请数据	CN 110832030 A, 2020.02.21
PCT/EP2019/066873 2019.06.25	CA 3032219 A1, 2018.02.01
(87) PCT国际申请的公布数据	CN 102112525 A, 2011.06.29
W02020/002352 DE 2020.01.02	CA 3032194 A1, 2018.02.01
(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司	CA 3032199 A1, 2018.02.01
地址 德国莱茵河畔路德维希港	CN 102712810 A, 2012.10.03
(72) 发明人 C·加布里埃尔 S·瓦格纳	US 5527877 A, 1996.06.18
N·B·J·赫勒 T·迈尔	CN 103890097 A, 2014.06.25
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所	CN 1504511 A, 2004.06.16
11247	CN 1724469 A, 2006.01.25
专利代理师 肖威 刘金辉	CN 104159870 A, 2014.11.19
	审查员 孟浩文
	权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

用于制备成型体的含多元醇的烧结粉末

(57) 摘要

本发明涉及一种制备成型体的方法,根据该方法,在步骤i)中提供包含尤其至少一种多元醇的烧结粉末(SP)层,并且在步骤ii)中使步骤i)中提供的层曝光。本发明还涉及一种制备烧结粉末(SP)的方法以及一种可根据所述方法获得的烧结粉末(SP)。本发明进一步涉及烧结粉末(SP)在烧结方法中的用途,以及可通过本发明的方法获得的成型体。

1. 一种制备成型体的方法,其包括以下步骤:

i) 提供烧结粉末 (SP) 层,所述烧结粉末 (SP) 包含以下组分:

- (A) 至少一种半结晶聚酰胺,
- (B) 至少一种无定形聚酰胺,
- (C) 至少一种多元醇,
- (D) 任选的至少一种添加剂,
- (E) 任选的至少一种增强剂,和
- (F) 任选的至少一种无机阻燃剂,

ii) 将步骤 i) 中提供的烧结粉末 (SP) 层曝光,

其中所述至少一种半结晶聚酰胺 (A) 具有根据 ISO 11357-4:2014 通过差示扫描量热法 (DSC) 测量为大于 45 J/g 的熔融焓 $\Delta H_{2(A)}$, 且其中所述至少一种无定形聚酰胺 (B) 具有根据 ISO 11357-4:2014 通过差示扫描量热法 (DSC) 测量为小于 10 J/g 的熔融焓 $\Delta H_{2(B)}$, 和

其中烧结粉末 (SP) 包含 35-96.95 重量 % 的组分 (A)、3-45 重量 % 的组分 (B)、0.05-20 重量 % 的组分 (C)、0-10 重量 % 的组分 (D)、0-44.95 重量 % 的组分 (E) 和 0-60 重量 % 的组分 (F), 在每种情况下基于烧结粉末 (SP) 的总重量。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中组分 (C) 具有小于 2000 g/mol 的数均分子量 (M_n)。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中组分 (C) 选自甘油、三羟甲基丙烷、2,3-二-(2'-羟基乙基)环己烷-1-醇、己烷-1,2,6-三醇、1,1,1-三(羟基甲基)乙烷、3-(2'-羟基乙氧基)丙烷-1,2-二醇、3-(2'-羟基丙氧基)丙烷-1,2-二醇、2-(2'-羟基乙氧基)己烷-1,2-二醇、6-(2'-羟基丙氧基)己烷-1,2-二醇、1,1,1-三-[(2'-羟基乙氧基)甲基]乙烷、1,1,1-三-[(2'-羟基丙氧基)甲基]丙烷、1,1,1-三-(4'-羟基苯基)乙烷、1,1,1-三-(羟基苯基)丙烷、1,1,3-三-(二羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1,4-三(二羟基苯基)丁烷、1,1,5-三(羟基苯基)-3-甲基戊烷、双(三羟甲基丙烷)、三羟甲基丙烷乙氧基化物、三羟甲基丙烷丙氧基化物、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、环糊精、D-甘露糖、葡萄糖、半乳糖、蔗糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、D-甘露糖醇、D-山梨糖醇、D-阿拉伯糖醇、L-阿拉伯糖醇、木糖醇、艾杜糖醇、塔罗糖醇、蒜糖醇、阿卓糖醇、古丽糖醇、赤藓糖醇、苏糖醇和 D-古洛糖酸- γ -内酯。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中组分 (A) 选自 PA 4、PA 6、PA 7、PA 8、PA 9、PA 11、PA 12、PA 46、PA 66、PA 69、PA 6,10、PA 6,12、PA 6,13、PA 6/6,36、PA 6T/6、PA 12,12、PA 13,13、PA 6T、PA MXD6、PA 6/66、PA 6/12 以及这些的共聚酰胺。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中组分 (B) 选自 PA 6I/6T、PA 6I 和 PA 6/3T。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中组分 (B) 包含基于组分 (B) 的总重量为至少 3 重量 % 的 PA 6I/6T。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中组分 (D) 选自抗成核剂、稳定剂、导电添加剂、端基官能化试剂、染料和彩色颜料。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中组分 (E) 选自碳纳米管、碳纤维、硼纤维、玻璃纤维、玻璃珠、二氧化硅纤维、陶瓷纤维、玄武岩纤维、硅铝酸盐、芳族聚酰胺纤维和聚酯纤维。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中组分 (F) 基于镁和/或铝。

10. 一种制备根据权利要求 1-9 中任一项的烧结粉末 (SP) 的方法,其包括以下步骤:

a) 提供如下组分:

- (A) 至少一种半结晶聚酰胺,
- (B) 至少一种无定形聚酰胺,
- (C) 至少一种多元醇,
- (D) 任选的至少一种添加剂,
- (E) 任选的至少一种增强剂,和
- (F) 任选的至少一种无机阻燃剂,

b) 将步骤a) 中获得的混合物研磨,从而获得烧结粉末(SP)。

11. 一种烧结粉末(SP),其可通过根据权利要求10的方法获得,其中所述烧结粉末(SP)具有40-80 μm 的中值粒度(D50)。

12. 包含如下组分的烧结粉末(SP)在烧结方法中的用途:

- (A) 至少一种半结晶聚酰胺,
- (B) 至少一种无定形聚酰胺,
- (C) 至少一种多元醇,
- (D) 任选的至少一种添加剂,
- (E) 任选的至少一种增强剂,和
- (F) 任选的至少一种无机阻燃剂,

其中所述至少一种半结晶聚酰胺(A)具有根据ISO 11357-4:2014通过差示扫描量热法(DSC)测量为大于45J/g的熔融焓 $\Delta H_{2(A)}$,且其中所述至少一种无定形聚酰胺(B)具有根据ISO 11357-4:2014通过差示扫描量热法(DSC)测量为小于10J/g的熔融焓 $\Delta H_{2(B)}$,和

其中烧结粉末(SP)包含35-96.95重量%的组分(A)、3-45重量%的组分(B)、0.05-20重量%的组分(C)、0-10重量%的组分(D)、0-44.95重量%的组分(E)和0-60重量%的组分(F),在每种情况下基于烧结粉末(SP)的总重量。

13. 一种成型体,其可通过根据权利要求1-9中任一项的方法获得。

14. 一种烧结粉末,其包含以下组分:

- (A) 至少一种半结晶聚酰胺,
- (B) 至少一种无定形聚酰胺,
- (C) 至少一种多元醇,
- (D) 任选的至少一种添加剂,
- (E) 任选的至少一种增强剂,和
- (F) 任选的至少一种无机阻燃剂,

其中所述至少一种半结晶聚酰胺(A)具有根据ISO 11357-4:2014通过差示扫描量热法(DSC)测量为大于45J/g的熔融焓 $\Delta H_{2(A)}$,且其中所述至少一种无定形聚酰胺(B)具有根据ISO 11357-4:2014通过差示扫描量热法(DSC)测量为小于10J/g的熔融焓 $\Delta H_{2(B)}$,和

其中烧结粉末(SP)包含35-96.95重量%的组分(A)、3-45重量%的组分(B)、0.05-20重量%的组分(C)、0-10重量%的组分(D)、0-44.95重量%的组分(E)和0-60重量%的组分(F),在每种情况下基于烧结粉末(SP)的总重量,其中所述烧结粉末具有40-80 μm 的中值粒度(D50)。

用于制备成型体的含多元醇的烧结粉末

[0001] 本发明涉及一种制备成型体的方法,其中在步骤i)中提供尤其包含至少一种多元醇的烧结粉末(SP)层,并且在步骤ii)中使步骤i)中提供的层曝光。本发明进一步涉及一种制备烧结粉末(SP)的方法以及可通过该方法获得的烧结粉末(SP)。本发明还涉及烧结粉末(SP)在烧结方法中的用途,以及可通过本发明的方法获得的成型体。

[0002] 原型的快速提供是近来经常解决的问题。一种特别适用于这种“快速原型”的方法是选择性激光烧结(SLS)。这包括选择性地将室中的塑料粉末暴露于激光束。粉末熔融;熔融颗粒聚结并重新凝固。重复施加塑料粉末和随后暴露于激光允许对三维成型体进行建模。

[0003] 在专利说明书US 6,136,948和WO 96/06881中详细描述了用于由粉状聚合物制备成型体的选择性激光烧结方法。

[0004] 选择性激光烧结对于制备相对大量的成型体来说常常太耗时,因此可以使用获自HP的高速烧结(HSS)或“多射流熔融技术”(MJF)来制备相对大量的成型体。在高速烧结中,通过将红外吸收油墨喷涂到待烧结部件的横截面上,随后用红外光源曝光,与选择性激光烧结相比,实现了更高的加工速度。

[0005] 高速烧结或多射流熔融技术和选择性激光烧结的问题是所得成型体通常具有低的耐热老化性,这意味着所得成型体在热条件下储存后显示出低拉伸强度和低断裂伸长率。

[0006] WO 2010/014801A1公开了制备耐热聚酰胺成型体,其中聚酰胺与多元醇,例如季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、双(三羟甲基丙烷)、D-甘露糖醇、D-山梨糖醇或木糖醇混合。也可使用聚酰胺混合物。在工作实施例中,聚酰胺混合物包含相对高比例的至少半芳族聚酰胺和较小比例的脂族聚酰胺。WO 2011/094553A2描述了用于类似应用的这种多羟基聚合物。

[0007] WO 2010/014785A1涉及包含助稳定剂的耐热热塑性制品。该制品由聚酰胺组合物制备,所述组合物包含至少一种具有多于两个羟基且数均分子量(Mn)小于2000g/mol的多元醇,以及选自仲芳基胺和受阻胺光稳定剂(HALS)及其混合物的助稳定剂。聚酰胺树脂额外包含增强剂。

[0008] 所引用的文献都没有描述在3D打印中的应用。

[0009] 因此,本发明的目的是提供一种制备成型体的方法,其即使有的话,也仅以降低的程度具有现有技术中所述方法的上述缺点。此外,该方法应该可以以简单和廉价的方式进行。

[0010] 该目的通过一种制备成型体的方法实现,其包括以下步骤:

[0011] i) 提供烧结粉末(SP)层,所述烧结粉末(SP)包含以下组分:

[0012] (A) 至少一种半结晶聚酰胺,

[0013] (B) 至少一种无定形聚酰胺,

[0014] (C) 至少一种多元醇,

[0015] (D) 任选的至少一种添加剂,

[0016] (E) 任选的至少一种增强剂,和

[0017] (F) 任选的至少一种无机阻燃剂,

[0018] ii) 将步骤i)中提供的烧结粉末(SP)层曝光。

[0019] 令人惊讶地发现,通过本发明的方法制备的成型体具有特别高的耐热老化性,并且在一些情况下具有特别好的耐热变形性。在热条件下储存后,与不含任何组分(C)的成型体相比,这些成型体显示出高拉伸强度和高断裂伸长率。

[0020] 此外,本发明方法中所用的烧结粉末(SP)的可回收性即使在热老化后也很高。这意味着可以再利用在成型体的制备中未熔融的烧结粉末(SP)。即使在数个激光烧结周期之后,烧结粉末(SP)也具有与第一次烧结周期类似的有利烧结性能。

[0021] 此外,本发明的方法作为选择性激光烧结法和作为高速烧结法或多射流熔融法具有良好的适用性,因为根据本发明所用的烧结粉末(SP)具有宽的烧结窗口。

[0022] 如果本发明的烧结粉末(SP)包含至少一种增强剂(组分(E)),则通过本发明方法制备的成型体与不含任何组分(E)的成型体相比,在某些情况下还具有提高的断裂伸长率。

[0023] 如果本发明的烧结粉末(SP)包含至少一种无机阻燃剂(组分(F)),则通过本发明方法制备的成型体具有根据UL 94的特别好的阻燃水平,而对成型体的其他性能没有不利影响。

[0024] 下文将详细阐述本发明的方法。

[0025] 步骤i)

[0026] 在步骤i)中,提供烧结粉末(SP)层。

[0027] 烧结粉末(SP)层可通过本领域技术人员已知的任何方法提供。典型地,在构建空间中在构建平台上提供烧结粉末(SP)层。可任选地控制构建空间的温度。

[0028] 构建空间具有例如比烧结粉末(SP)的熔融温度(TM)低1-100K(开尔文)的温度,优选比烧结粉末(SP)的熔融温度(TM)低5-50K的温度,尤其优选比烧结粉末(SP)的熔融温度(TM)低10-25K的温度。

[0029] 构建空间具有例如为150-250℃,优选为160-230℃,尤其优选为170-210℃的温度。

[0030] 烧结粉末(SP)层可通过本领域技术人员已知的任何方法提供。例如,烧结粉末(SP)层通过涂覆棒或辊以在构建空间中要实现的厚度提供。

[0031] 在步骤i)中提供的烧结粉末(SP)层的厚度可以是根据需要的。例如,其为50-300μm,优选为70-200μm,尤其优选为90-150μm。

[0032] 烧结粉末(SP)

[0033] 根据本发明,烧结粉末(SP)包含至少一种作为组分(A)的半结晶聚酰胺、至少一种作为组分(B)的无定形聚酰胺和至少一种作为组分(C)的多元醇、任选的至少一种作为组分(D)的添加剂、任选的至少一种作为组分(E)的增强剂和任选的至少一种作为组分(F)的无机阻燃剂。

[0034] 因此,本发明还提供了一种烧结粉末,其包含以下组分:

[0035] (A) 至少一种半结晶聚酰胺,

[0036] (B) 至少一种无定形聚酰胺,

[0037] (C) 至少一种多元醇,

[0038] (D) 任选的至少一种添加剂,

[0039] (E) 任选的至少一种增强剂,和

[0040] (F) 任选的至少一种无机阻燃剂。

[0041] 在本发明的上下文中,术语“组分(A)”和“至少一种半结晶聚酰胺”同义使用,因此具有相同的含义。

[0042] 这同样适用于术语“组分(B)”和“至少一种无定形聚酰胺”。这些术语在本发明的上下文中同样同义地使用,因此具有相同的含义。

[0043] 因此,术语“组分(C)”和“至少一种多元醇”、“组分(D)”和“至少一种添加剂”、“组分(E)”和“至少一种增强剂”,以及“组分(F)”和“至少一种无机阻燃剂”在本发明的上下文中也同义地使用,并且具有相同的含义。

[0044] 烧结粉末(SP)可包含任何所需量的组分(A)、(B)和(C)以及任选的(D)、(E)和(F)。

[0045] 例如,烧结粉末(SP)包含35-96.95重量%的组分(A)、3-45重量%的组分(B)、0.05-20重量%的组分(C)、0-10重量%的组分(D)、0-44.95重量%的组分(E)和0-60重量%的组分(F),在每种情况下基于组分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)和(F)的重量百分比的总,优选基于烧结粉末(SP)的总重量。

[0046] 优选地,烧结粉末(SP)包含45-91.6重量%的组分(A)、8-40重量%的组分(B)、0.1-12.5重量%的组分(C)、0.3-2.5重量%的组分(D)、0-40重量%的组分(E)和0-50重量%的组分(F),在每种情况下基于组分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)和(F)的重量百分比的总和,优选基于烧结粉末(SP)的总重量。

[0047] 最优选地,烧结粉末(SP)包含53-89.6重量%的组分(A)、10-35重量%的组分(B)、0.1-10重量%的组分(C)、0.3-2重量%的组分(D)、0-40重量%的组分(E)和0-40重量%的组分(F),在每种情况下基于组分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)和(F)的重量百分比的总和,优选基于烧结粉末(SP)的总重量。

[0048] 因此,本发明还提供了一种方法,其中烧结粉末(SP)包含35-96.95重量%的组分(A)、3-45重量%的组分(B)、0.05-20重量%的组分(C)、0-10重量%的组分(D)、0-44.95重量%的组分(E)和0-60重量%的组分(F),在每种情况下基于烧结粉末(SP)的总重量。

[0049] 组分(A)、(B)和(C)以及任选的组分(D)、(E)和(F)的重量百分比通常合计达100重量%。

[0050] 烧结粉末(SP)包含颗粒。这些颗粒具有例如10-250 μm ,优选15-200 μm ,更优选20-120 μm ,尤其优选20-110 μm 的尺寸。

[0051] 本发明的烧结粉末(SP)例如具有:

[0052] 10-60 μm 的D10,

[0053] 25-90 μm 的D50,和

[0054] 50-150 μm 的D90。

[0055] 优选地,本发明的烧结粉末(SP)具有:

[0056] 20-50 μm 的D10,

[0057] 40-80 μm 的D50,和

[0058] 80-125 μm 的D90。

[0059] 因此,本发明还提供了一种方法,其中烧结粉末(SP)具有:

[0060] 10-60 μm 的D10,
[0061] 25-90 μm 的D50,和
[0062] 50-150 μm 的D90。

[0063] 因此,本发明还提供了中值粒度(D_{50})为40-80 μm 的烧结粉末(SP)。

[0064] 在本发明的上下文中,“D10”应理解为意指这样的粒度,其中基于颗粒总体积的10体积%的颗粒小于或等于D10且基于颗粒总体积的90体积%的颗粒大于D10。类似地,“D50”应理解为意指这样的粒度,其中基于颗粒总体积的50体积%的颗粒小于或等于D50且基于颗粒总体积的50体积%的颗粒大于D50。相应地,“D90”应理解为意指这样的粒度,其中基于颗粒总体积的90体积%的颗粒小于或等于D90且基于颗粒总体积的10体积%的颗粒大于D90。

[0065] 为了测得粒度,将烧结粉末(SP)在干燥状态下用压缩空气或在溶剂如水或乙醇中悬浮,并分析该悬浮液。D10、D50和D90通过激光衍射使用Malvern MasterSizer 3000测定。通过Fraunhofer衍射进行评价。

[0066] 烧结粉末(SP)通常具有160-280 $^{\circ}\text{C}$ 的熔融温度(TM)。烧结粉末(SP)的熔融温度(TM)优选为170-270 $^{\circ}\text{C}$,尤其优选为175-265 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0067] 在本发明的上下文中,熔融温度(T_M)是通过差示扫描量热法(DSC)测定的。通常,测量加热轮(H)和冷却轮(C),各自以20K/分钟的加热速率/冷却速率。这提供了如图1所示的DSC图。此时,熔融温度(T_M)应理解为意指DSC图的加热轮(H)的熔融峰具有最大值时的温度。

[0068] 烧结粉末(SP)通常还具有120-250 $^{\circ}\text{C}$ 的结晶温度(T_C)。烧结粉末(SP)的结晶温度(T_C)优选为130-240 $^{\circ}\text{C}$,尤其优选为140-235 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0069] 在本发明的上下文中,结晶温度(T_C)是通过差示扫描量热法(DSC)测定的。这通常包括测量加热轮(H)和冷却轮(C),各自以20K/分钟的加热速率和冷却速率。这给出了如图1所示的DSC图。此时,结晶温度(T_C)是DSC曲线的结晶峰最小值处的温度。

[0070] 烧结粉末(SP)通常还具有烧结窗口(W_{SP})。如下所述,烧结窗口(W_{SP})是熔融起始温度($T_M^{\text{起始}}$)和结晶起始温度($T_C^{\text{起始}}$)之间的差值。熔融起始温度($T_M^{\text{起始}}$)和结晶起始温度($T_C^{\text{起始}}$)如下所述测定。

[0071] 烧结粉末(SP)的烧结窗口(W_{SP})例如为10-40K(开尔文),更优选为15-35K,尤其优选为18-30K。

[0072] 烧结粉末(SP)可通过本领域技术人员已知的任何方法制备。例如,烧结粉末通过研磨或沉淀来制备。

[0073] 如果烧结粉末通过沉淀制备,则通常首先将聚酰胺和任意添加组分和/或添加剂与溶剂混合,并且任选地将聚酰胺在加热的同时溶解在溶剂中以获得聚酰胺溶液。随后例如通过冷却聚酰胺溶液、从聚酰胺溶液中蒸馏出溶剂或向聚酰胺溶液中加入沉淀剂而沉淀烧结粉末。

[0074] 研磨可通过本领域技术人员已知的任何方法进行;例如,将组分(A)、(B)和(C)以及任选的(D)、(E)和(F)引入到研磨机中并在其中研磨。

[0075] 合适的研磨机包括本领域技术人员已知的所有研磨机,例如分级研磨机、相对射流研磨机、锤磨机、球磨机、振动研磨机或转子研磨机如销钉式盘磨机和旋风研磨机。

[0076] 在研磨机中的研磨同样可通过本领域技术人员已知的任何方法进行。例如,研磨可在惰性气体下和/或在用液氮冷却的同时进行。优选用液氮冷却。研磨中的温度是根据需要的;研磨优选在液氮温度下进行,例如在-210℃至-195℃的温度下进行。在该情况下,研磨时组分的温度例如为-40℃至-30℃。

[0077] 优选地,首先将各组分彼此混合,然后研磨。在这种情况下,制备烧结粉末(SP)的方法优选包括以下步骤:

[0078] a) 将以下组分混合:

[0079] (A) 至少一种半结晶聚酰胺,

[0080] (B) 至少一种无定形聚酰胺,

[0081] (C) 至少一种多元醇,

[0082] (D) 任选的至少一种添加剂,

[0083] (E) 任选的至少一种增强剂,和

[0084] (F) 任选的至少一种无机阻燃剂,

[0085] b) 研磨步骤a)中获得的混合物以获得烧结粉末(SP)。

[0086] 因此,本发明还提供了一种制备烧结粉末(SP)的方法,其包括以下步骤:

[0087] a) 提供以下组分:

[0088] (A) 至少一种半结晶聚酰胺,

[0089] (B) 至少一种无定形聚酰胺,

[0090] (C) 至少一种多元醇,

[0091] (D) 任选的至少一种添加剂,

[0092] (E) 任选的至少一种增强剂,和

[0093] (F) 任选的至少一种无机阻燃剂,

[0094] b) 研磨步骤a)中获得的混合物以获得烧结粉末(SP)。

[0095] 在优选的实施方案中,制备烧结粉末(SP)的方法包括以下步骤:

[0096] ai) 提供以下组分:

[0097] (A) 至少一种半结晶聚酰胺,

[0098] (B) 至少一种无定形聚酰胺,

[0099] (C) 至少一种多元醇,

[0100] (D) 任选的至少一种添加剂,

[0101] (E) 任选的至少一种增强剂,和

[0102] (F) 任选的至少一种无机阻燃剂,

[0103] bi) 研磨步骤ai)中获得的混合物以获得聚酰胺粉末,

[0104] bii) 将步骤bi)中获得的聚酰胺粉末与助流剂混合以获得烧结粉末(SP)。

[0105] 合适的助流剂例如为二氧化硅或氧化铝。优选的助流剂为氧化铝。合适的氧化铝的实例为获自Evonik的**Aerioxide®**Alu C。

[0106] 如果烧结粉末(SP)包含助流剂,则其优选在方法步骤bii)中添加。在一个实施方案中,烧结粉末(SP)包含0.1-1重量%,优选0.2-0.8重量%,更优选0.3-0.6重量%的助流剂,在每种情况下基于烧结粉末(SP)和助流剂的总重量。

[0107] 步骤a)中的配混(混合)方法本身是本领域技术人员所已知的。例如,混合可在挤

出机中进行,尤其优选在双螺杆挤出机中进行。

[0108] 就步骤b)中的研磨而言,上述细节和优选方案相应地适用于研磨。

[0109] 因此,本发明还进一步提供了可通过本发明的方法获得的烧结粉末(SP)。

[0110] 如果烧结粉末(SP)包含组分(F),则组分(F)已被组分(A)和/或组分(B)涂覆。

[0111] 组分(F)被组分(A)和/或组分(B)涂覆,尤其是当烧结粉末(SP)通过首先将组分(A)、(B)、(C)和(F)以及任选的(D)和(E)彼此混合(配混)而制备时,优选当烧结粉末(SP)通过上述包括步骤a)和b)的方法制备时。

[0112] 在本发明的另一实施方案中,烧结粉末(SP)呈混合物形式。换言之,在该实施方案中,组分(A)、(B)、(C)和(F)和任选的(D)和(E)彼此并列存在,且组分(F)未被组分(A)和/或组分(B)涂覆。

[0113] 当然,组分(F)的一部分也可被组分(A)和/或组分(B)涂覆,而组分(F)的另一部分未被组分(A)和/或组分(B)涂覆。

[0114] 组分(A)

[0115] 根据本发明,组分(A)为至少一种半结晶聚酰胺。

[0116] 在本发明的上下文中,“至少一种半结晶聚酰胺”意指正好一种半结晶聚酰胺或两种或更多种半结晶聚酰胺的混合物。

[0117] 在本发明的上下文中,“半结晶”意指聚酰胺具有大于45J/g,优选大于50J/g,尤其优选大于55J/g的熔融焓 $\Delta H_{2(A)}$,在每种情况下根据ISO11357-4:2014通过差示扫描量热法(DSC)测量。

[0118] 因此,本发明的所述至少一种半结晶聚酰胺(A)通常具有大于45J/g,优选大于50J/g,尤其优选大于55J/g的熔融焓 $\Delta H_{2(A)}$,在每种情况下根据ISO11357-4:2014通过差示扫描量热法(DSC)测量。

[0119] 本发明的所述至少一种半结晶聚酰胺(A)通常具有小于200J/g,优选小于150J/g,尤其优选小于100J/g的熔融焓 $\Delta H_{2(A)}$,在每种情况下根据ISO11357-4:2014通过差示扫描量热法(DSC)测量。

[0120] 合适的半结晶聚酰胺(A)通常具有90-350mL/g,优选100-275mL/g,尤其优选110-250mL/g的粘数(VN(A)),根据ISO 307:2013-8在25℃下在0.5重量%的96重量%硫酸溶液中测定。

[0121] 本发明的组分(A)通常具有熔融温度($T_{m(A)}$)。优选地,组分(A)的熔融温度($T_{m(A)}$)为160-280℃,更优选为170-270℃,尤其优选为175-265℃,根据ISO 11357-3:2014测定。

[0122] 合适的组分(A)的重均分子量($M_{w(A)}$)为500-2 000 000g/mol,优选为10000-90 000g/mol,尤其优选为20 000-70 000g/mol。重均分子量($M_{w(A)}$)根据Chi-San Wu, “Handbook of Size Existration Chromation and Related Technology”,第19页,通过SEC-MALLS(尺寸排阻色谱法-多角度激光散射)测定。

[0123] 适合作为所述至少一种半结晶聚酰胺(A)的是例如衍生自具有4-12个环成员的内酰胺的半结晶聚酰胺(A)。同样合适的是通过二羧酸与二胺反应获得的半结晶聚酰胺(A)。至少一种由内酰胺衍生的半结晶聚酰胺(A)的实例包括衍生自聚己内酰胺、聚辛内酰胺和/或聚月桂内酰胺的聚酰胺。

[0124] 如果使用至少一种可由二羧酸和二胺获得的半结晶聚酰胺(A),则所用二羧酸可

为具有6-12个碳原子的链烷二羧酸。芳族二羧酸也是合适的。

[0125] 此处,二羧酸的实例包括己二酸、壬二酸、癸二酸和十二烷二甲酸。

[0126] 合适的二胺的实例包括具有4-12个碳原子的链烷二胺,以及芳族或环状二胺,例如间二甲苯二胺、二(4-氨基苯基)甲烷、二(4-氨基环己基)甲烷、2,2-二(4-氨基苯基)丙烷或2,2-二(4-氨基环己基)丙烷。

[0127] 优选的组分(A)为聚己内酰胺(尼龙-6)和尼龙-6/6,6共聚酰胺。尼龙-6/6,6共聚酰胺优选5-95重量%比例的己内酰胺单元,基于尼龙-6/6,6共聚酰胺的总重量。

[0128] 同样适合作为至少一种半结晶聚酰胺(P)的是可通过两种或更多种上文和下文提及的单体的共聚获得的聚酰胺或多种聚酰胺以任何所需混合比的混合物。特别优选尼龙-6与其他聚酰胺的混合物,尤其是尼龙-6/6,6共聚酰胺。进一步优选作为组分A)的是尼龙-6,6和尼龙-6,10。

[0129] 下文的非全面列表包括上述和其他合适的半结晶聚酰胺(A)以及存在的单体。

[0130] AB聚合物:

[0131] PA 4 吡咯烷酮

[0132] PA 6 ϵ -己内酰胺

[0133] PA 7 庚内酰胺

[0134] PA 8 辛内酰胺

[0135] PA 9 9-氨基壬酸

[0136] P 11 11-氨基十一烷酸

[0137] P 12 月桂内酰胺

[0138] AA/BB聚合物:

[0139] PA 46 四亚甲基二胺,己二酸

[0140] PA 66 六亚甲基二胺,己二酸

[0141] PA 69 六亚甲基二胺,壬二酸

[0142] PA 610 六亚甲基二胺,癸二酸

[0143] PA 612 六亚甲基二胺,癸烷二甲酸

[0144] PA 613 六亚甲基二胺,十一烷二甲酸

[0145] PA 1212 十二烷-1,12-二胺,癸烷二甲酸

[0146] PA 1313 十三烷-1,13-二氨基,十一烷二甲酸

[0147] PA 6T 六亚甲基二胺,对苯二甲酸

[0148] PA MXD6 间苯二甲胺,己二酸

[0149] PA 6/66 (参见PA 6和PA 66)

[0150] PA 6/12 (参见PA 6和PA 12)

[0151] PA 6/6,36 ϵ -己内酰胺、六亚甲基二胺、C36二聚酸

[0152] PA 6T/6 (参见PA 6T和PA 6)

[0153] 优选地,组分(A)选自PA 4、PA 6、PA 7、PA 8、PA 9、PA 11、PA 12、PA 46、PA 66、PA 69、PA 6,10、PA 6,12、PA 6,13、PA 6/6,36、PA 6T/6、PA 12,12、PA 13,13、PA 6T、PA MXD6、PA 6/66、PA 6/12以及这些的共聚酰胺。

[0154] 因此,本发明还提供了一种方法,其中组分(A)选自PA 4、PA 6、PA 7、PA 8、PA 9、

PA 11、PA 12、PA 46、PA 66、PA 69、PA 6,10、PA 6,12、PA 6,13、PA 6/6,36、PA 6T/6、PA 12,12、PA 13,13、PA 6T、PA MXD6、PA 6/66、PA 6/12以及这些的共聚酰胺。

[0155] 最优选地,组分(A)选自尼龙-6、尼龙-12和尼龙-6/6,6,以及尼龙-6,10和尼龙-6,6。

[0156] 组分(B)

[0157] 组分(B)为至少一种无定形聚酰胺。

[0158] 在本发明的上下文中,“至少一种无定形聚酰胺”意指正好一种无定形聚酰胺或两种或更多种无定形聚酰胺的混合物。

[0159] 在本发明的上下文中,“无定形”意指聚酰胺在根据ISO 11357测量的差示扫描量热法(DSC)中不具有任何熔点。

[0160] “无熔点”意指无定形聚酰胺的熔融焓 $\Delta H_{2(B)}$ 小于10J/g,优选小于8J/g,尤其优选小于5J/g,在每种情况下根据ISO 11357-4:2014通过差示扫描量热法(DSC)测量。

[0161] 因此,本发明的所述至少一种无定形聚酰胺(B)的熔融焓 $\Delta H_{2(B)}$ 通常小于10J/g,优选小于8J/g,尤其优选小于5J/g,在每种情况下根据ISO11357-4:2014通过差示扫描量热法(DSC)测量。

[0162] 合适的无定形聚酰胺的粘数($VN_{(B)}$)通常为60-200mL/g,优选为70-150mL/g,尤其优选为75-125mL/g,根据ISO 307:2013-08在25℃下在0.5重量%的组分(B)的96重量%硫酸溶液中测定。

[0163] 本发明的组分(B)通常具有玻璃化转变温度($T_{G(B)}$),其中玻璃化转变温度($T_{G(B)}$)通常为100-180℃,优选为110-160℃,尤其优选为120-155℃,通过ISO 11357-2:2014测定。

[0164] 合适的组分(B)的重均分子量($MW(B)$)为5000-35 000g/mol,优选为10000-30 000g/mol,尤其优选为15 000-25 000g/mol。重均分子量根据Chi-San Wu,“Handbook of Size Existration Chromation and TherelationTechnology”,第19页,通过SEC-MALLS(尺寸排阻色谱法-多角度激光散射)测定。

[0165] 优选地,组分(B)为无定形半芳族聚酰胺。这种无定形半芳族聚酰胺是本领域技术人员所已知的,并且选自例如PA 6I/6T、PA 6I和PA 6/3T。

[0166] 因此,组分(B)优选选自PA 6I/6T、PA 6I、PA 6/3T。

[0167] 因此,本发明还提供了一种方法,其中组分(B)选自PA 6I/6T、PA 6I和PA 6/3T。

[0168] 当将聚酰胺6I/6T用作组分(B)时,其可包含任何所需比例的6I和6T结构单元。优选地,6I结构单元与6T结构单元的摩尔比为1:1至3:1,更优选为1.5:1至2.5:1,尤其优选为1.8:1至2.3:1。

[0169] 组分(B)的MVR(275℃/5kg)(熔体体积流速)优选为50-150mL/10分钟,更优选为95-105mL/10分钟。

[0170] 组分(B)的零剪切速度粘度 η_0 例如为770-3250Pa·s。零剪切速率粘度 η_0 是用TA Instruments的“DHR-1”旋转粘度计和直径为25mm的板-板几何形状以及1mm的板间距测定的。将组分(B)的未平衡样品在80℃下减压干燥7天,然后用角频率为500-0.5rad/s的时间依赖性频率扫描(顺序测试)分析这些样品。使用如下进一步的分析参数:变形:1.0%,分析温度:240℃,分析时间:20分钟,样品制备后的预热时间:1.5分钟。

[0171] 组分(B)的氨基端基浓度(AEG)优选为30-45mmol/kg,尤其优选为35-42mmol/kg。

[0172] 为了测定氨基端基浓度 (AEG), 将1g组分 (B) 溶解在30mL苯酚/甲醇混合物 (苯酚: 甲醇的体积比为75:25) 中, 然后用0.2N盐酸水溶液进行电位滴定。

[0173] 组分 (B) 的羧基端基浓度 (CEG) 优选为60-155mmol/kg, 尤其优选为80-135mmol/kg。

[0174] 为了测定羧基端基浓度 (CEG), 将1g组分 (B) 溶解在30mL苯醇中。然后, 在120℃下用0.05N氢氧化钾水溶液进行目视滴定。

[0175] 优选地, 组分 (B) 包含至少3重量%, 更优选至少5重量%, 尤其优选至少8重量%的PA 6I/6T, 基于组分 (B) 的总重量。

[0176] 此外, 组分 (B) 优选包含至多40重量%, 更优选至多30重量%, 尤其优选至多25重量%的PA 6I/6T, 基于组分 (B) 的总重量。

[0177] 因此, 本发明还提供了一种方法, 其中组分 (B) 包含至少3重量%的PA6I/6T, 基于组分 (B) 的总重量。

[0178] 组分 (C)

[0179] 根据本发明, 组分 (C) 为至少一种多元醇。

[0180] 在本发明的上下文中, “至少一种多元醇” 意指正好一种多元醇或两种或更多种多元醇的混合物。

[0181] 在本发明的上下文中, “多元” 意指醇在分子中具有至少两个羟基。

[0182] 因此, 本发明的所述至少一种多元醇在分子中具有至少两个羟基。

[0183] 优选地, 所述至少一种多元醇具有小于2000g/mol的数均分子量 (M_n)。数均分子量 (M_n) 是根据Chi-San Wu, “Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Technology”, 第19页, 通过SEC-MALLS (尺寸排阻色谱法-多角度激光散射) 测定的。

[0184] 因此, 本发明还提供了一种方法, 其中组分 (C) 具有小于2000g/mol的数均分子量 (M_n)。

[0185] 本发明的所述至少一种多元醇可选自具有多于两个羟基的脂族化合物、具有多于两个羟基的脂族-脂环族化合物、具有多于两个羟基的脂环族化合物、具有多于两个羟基的芳族化合物和糖。

[0186] 如果多元醇包含脂族链, 则该链不仅可包含碳原子, 而且可包含一个或多个杂原子, 所述杂原子可选自例如氮、氧和硫原子。

[0187] 如果多元醇包含脂环族环, 则该环可为单环的, 双环或多环体系的一部分, 碳环或杂环。

[0188] 如果多元醇包含杂环, 则该环可为单环, 或双环或多环体系的一部分。杂环也可包含一个或多个杂原子, 所述杂原子可选自例如氮、氧和硫原子。

[0189] 本发明的所述至少一种多元醇可额外包含一个或多个取代基, 例如醚、羧酸、羧酰胺或羧酸酯基。

[0190] 例如, 组分 (C) 选自甘油、三羟甲基丙烷、2,3-二-(2'-羟基乙基) 环己烷-1-醇、己烷-1,2,6-三醇、1,1,1-三(羟基甲基) 乙烷、3-(2'-羟基乙氧基) 丙烷-1,2-二醇、3-(2'-羟基丙氧基) 丙烷-1,2-二醇、2-(2'-羟基乙氧基) 己烷-1,2-二醇、6-(2'-羟基丙氧基) 己烷-1,2-二醇、1,1,1-三-[(2'-羟基乙氧基) 甲基] 乙烷、1,1,1-三-[(2'-羟基丙氧基) 甲基] 丙烷、1,1,1-三-(4'-羟基苯基) 乙烷、1,1,1-三-(羟基苯基) 丙烷、1,1,3-三-(二羟基-3-甲基

苯基)丙烷、1,1,4-三(二羟基苯基)丁烷、1,1,5-三(羟基苯基)-3-甲基戊烷、双(三羟基甲基丙烷)、三羟基甲基丙烷乙氧基化物、三羟基甲基丙烷丙氧基化物、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、环糊精、D-甘露糖、葡萄糖、半乳糖、蔗糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、D-甘露糖醇、D-山梨糖醇、D-阿拉伯糖醇、L-阿拉伯糖醇、木糖醇、艾杜糖醇、塔罗糖醇(talitol)、蒜糖醇、阿卓糖醇、古丽糖醇(gulitol)、赤藓糖醇、苏糖醇和D-古洛糖酸- γ -内酯。

[0191] 优选地,组分(C)包含具有至少两个羟基的多元醇,其中羟基键合到由至少一个原子彼此隔开的碳原子上。更优选地,组分(C)包含具有至少两个羟基的多元醇,其中羟基键合到由单个碳原子彼此隔开的碳原子上。

[0192] 优选地,组分(C)选自季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、双(三羟基甲基丙烷)、D-甘露糖醇、D-山梨糖醇和木糖醇,最优选选自二季戊四醇和/或三季戊四醇;组分(C)尤其优选为二季戊四醇。

[0193] 因此,本发明还提供了一种方法,其中组分(C)选自甘油、三羟基甲基丙烷、2,3-二-(2'-羟基乙基)环己烷-1-醇、己烷-1,2,6-三醇、1,1,1-三(羟基甲基)乙烷、3-(2'-羟基乙氧基)丙烷-1,2-二醇、3-(2'-羟基丙氧基)丙烷-1,2-二醇、2-(2'-羟基乙氧基)己烷-1,2-二醇、6-(2'-羟基丙氧基)己烷-1,2-二醇、1,1,1-三-[(2'-羟基乙氧基)甲基]乙烷、1,1,1-三-[(2'-羟基丙氧基)甲基]丙烷、1,1,1-三-(4'-羟基苯基)乙烷、1,1,1-三-(羟基苯基)丙烷、1,1,3-三-(二羟基-3-甲基苯基)丙烷、1,1,4-三(二羟基苯基)丁烷、1,1,5-三(羟基苯基)-3-甲基戊烷、双(三羟基甲基丙烷)、三羟基甲基丙烷乙氧基化物、三羟基甲基丙烷丙氧基化物、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、环糊精、D-甘露糖、葡萄糖、半乳糖、蔗糖、果糖、木糖、阿拉伯糖、D-甘露糖醇、D-山梨糖醇、D-阿拉伯糖醇、L-阿拉伯糖醇、木糖醇、艾杜糖醇、塔罗糖醇(talitol)、蒜糖醇、阿卓糖醇、古丽糖醇(gulitol)、赤藓糖醇、苏糖醇和D-古洛糖酸- γ -内酯。

[0194] 组分(D)

[0195] 组分(D)为至少一种添加剂。

[0196] 在本发明的上下文中,“至少一种添加剂”意指或者正好一种添加剂或者两种或更多种添加剂的混合物。

[0197] 添加剂本身是本领域技术人员所已知的。例如,所述至少一种添加剂选自抗成核剂、稳定剂、导电添加剂、端基官能化试剂、染料和彩色颜料。

[0198] 因此,本发明还提供了一种方法,其中组分(D)选自抗成核剂、稳定剂、导电添加剂、端基官能化试剂、染料和彩色颜料。

[0199] 合适的抗成核剂的实例为氯化锂。合适的稳定剂例如为酚类、亚磷酸酯类和铜稳定剂。合适的导电添加剂为碳纤维、金属、不锈钢纤维、碳纳米管和炭黑。合适的端基官能化剂例如为对苯二甲酸、己二酸和丙酸。合适的染料和彩色颜料例如为炭黑和氧化铁铬。

[0200] 如果烧结粉末包含组分(D),则其包含至少0.2重量%的组分(D),优选至少0.3重量%的组分(D),基于组分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)和(F)的重量百分比的总和,优选基于烧结粉末(SP)的总重量。

[0201] 组分(E)

[0202] 根据本发明,组分(E)为至少一种增强剂。

[0203] 在本发明的上下文中,“至少一种增强剂”意指正好一种增强剂或两种或更多种增

强剂的混合物。

[0204] 在本发明的上下文中,增强剂应理解为意指与不含增强剂的成型体相比,改善通过本发明方法制备的成型体的机械性能的材料。

[0205] 增强剂本身是本领域技术人员所已知的。组分(E)可例如呈球形、片形或纤维形。

[0206] 优选地,所述至少一种增强剂呈片形或纤维形。

[0207] “纤维增强剂”应理解为意指其中纤维增强剂的长度与纤维增强剂的直径的比值为2:1至40:1,优选为3:1至30:1,尤其优选为5:1至20:1的增强剂,其中纤维增强剂的长度和纤维增强剂的直径通过显微镜对灰化后的样品进行图像评价来确定,其中评价至少70000份的灰化后的纤维增强剂。

[0208] 在这种情况下,纤维增强剂的长度通常为5-1000 μm ,优选为10-600 μm ,尤其优选为20-500 μm ,所述长度通过显微镜在灰化后进行图像评估来确定。

[0209] 在这种情况下,直径例如为1-30 μm ,优选为2-20 μm ,尤其优选为5-15 μm ,通过显微镜在灰化后进行图像评价来测定。

[0210] 在另一优选的实施方案中,所述至少一种增强剂呈片形。在本发明的上下文中,“呈片形”应理解为意指所述至少一种增强剂的颗粒具有4:1至10:1的直径与厚度之比,通过显微镜在灰化后进行图像评估来测定。

[0211] 合适的增强剂是本领域技术人员所已知的,并且选自例如碳纳米管、碳纤维、硼纤维、玻璃纤维、玻璃珠、二氧化硅纤维、陶瓷纤维、玄武岩纤维、硅铝酸盐、芳族聚酰胺纤维和聚酯纤维。

[0212] 因此,本发明还提供了一种方法,其中组分(E)选自碳纳米管、碳纤维、硼纤维、玻璃纤维、玻璃珠、二氧化硅纤维、陶瓷纤维、玄武岩纤维、硅铝酸盐、芳族聚酰胺纤维和聚酯纤维。

[0213] 所述至少一种增强剂优选选自硅铝酸盐、玻璃纤维、玻璃珠、二氧化硅纤维和碳纤维。

[0214] 所述至少一种增强剂更优选选自硅铝酸盐、玻璃纤维、玻璃珠和碳纤维。这些增强剂可额外已经氨基硅烷官能化。

[0215] 合适的二氧化硅纤维例如为硅灰石。

[0216] 合适的硅铝酸盐本身是本领域技术人员所已知的。硅铝酸盐是指包含 Al_2O_3 和 SiO_2 的化合物。就结构而言,硅铝酸盐中的共同因素是硅原子被氧原子四面体配位,而铝原子被氧原子八面体配位。硅铝酸盐可额外包含其他元素。

[0217] 优选的硅铝酸盐为层状硅酸盐。特别优选的硅铝酸盐为煅烧的硅铝酸盐,尤其优选煅烧的层状硅酸盐。硅铝酸盐可额外已经氨基硅烷官能化。

[0218] 如果所述至少一种增强剂为硅铝酸盐,则硅铝酸盐可以以任何形式使用。例如,其可以以纯硅铝酸盐的形式使用,但同样可能的是硅铝酸盐以矿物形式使用。优选地,硅铝酸盐以矿物形式使用。合适的硅铝酸盐例如为长石、沸石、方钠石、硅线石、红柱石和高岭土。高岭土是优选的硅铝酸盐。

[0219] 高岭土是一种粘土岩石,并且主要包含矿物高岭石。高岭石的经验式为 $\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$ 。高岭石是层状硅酸盐。除高岭石以外,高岭土通常还包含其他化合物,例如二氧化钛、氧化钠和铁氧化物。根据本发明优选的高岭土包含至少98重量%的高岭石,基于高岭土

的总重量。

[0220] 如果烧结粉末包含组分 (E), 则其包含至少10重量%的组分 (E), 基于组分 (A)、(B)、(C)、(D)、(E) 和 (F) 的重量百分比的总和, 优选基于烧结粉末 (SP) 的总重量。

[0221] 组分 (F)

[0222] 根据本发明, 组分 (F) 为至少一种无机阻燃剂。

[0223] 在本发明的上下文中, “至少一种无机阻燃剂” 意指正好一种无机阻燃剂或两种或更多种无机阻燃剂的混合物。

[0224] 在本发明的上下文中, 无机阻燃剂应理解为意指限制、减缓或防止火焰蔓延并且额外基于矿物的化合物。

[0225] 显然, 组分 (F) 不同于烧结粉末 (SP) 中存在的任何至少一种增强剂。组分 (F) 同样不同于烧结粉末 (SP) 中存在的任何至少一种添加剂。

[0226] 进一步优选地, 烧结粉末 (SP) 不含除组分 (F) 以外的任何无机阻燃剂。尤其优选地, 烧结粉末 (SP) 不含除组分 (F) 以外的任何阻燃剂。

[0227] 所述至少一种无机阻燃剂优选基于铝和/或镁。

[0228] 因此, 本发明还提供了一种方法, 其中组分 (F) 基于铝和/或镁。

[0229] 优选在升高的温度下释放出水的阻燃剂。因此, 优选的无机阻燃剂为氢氧化铝和/或氢氧化镁和/或氢氧化氧化铝。特别优选氢氧化镁作为所述至少一种无机阻燃剂。

[0230] 所述至少一种无机阻燃剂还可以例如以矿物形式使用。合适的矿物的实例为勃姆石。勃姆石的化学组成为 $\text{AlO}(\text{OH})$ 或 $\gamma\text{-AlOOH}$ (氢氧化氧化铝)。

[0231] 氢氧化铝也称为ATH或氢氧化铝。氢氧化镁也称为MDH或氢氧化镁。

[0232] 组分 (F) 具有例如0.3-1.2 μm 的D10、1.2-2 μm 的D50和2-5 μm 的D90。

[0233] 优选地, 组分 (F) 的D10为0.5-1 μm , D50为1.3-1.8 μm , D90为2-4 μm 。

[0234] D10、D50和D90如上文对烧结粉末 (SP) 的D10、D50和D90所述确定。

[0235] 组分 (F) 可额外进行表面改性。例如, 组分 (F) 已经氨基硅烷改性。

[0236] 如果烧结粉末包含组分 (F), 则其包含至少10重量%的组分 (F), 基于组分 (A)、(B)、(C)、(D)、(E) 和 (F) 的重量百分比的总和, 优选基于烧结粉末 (SP) 的总重量。

[0237] 步骤ii)

[0238] 在步骤ii) 中, 使在步骤i) 中提供的烧结粉末 (SP) 的层曝光。

[0239] 在曝光时, 烧结粉末 (SP) 层的至少一部分熔融。熔融的烧结粉末 (SP) 聚结并形成均匀的熔体。在曝光后, 烧结粉末 (SP) 层的熔融部分再次冷却, 并且均匀的熔体再次凝固。

[0240] 合适的曝光方法包括本领域技术人员所已知的所有方法。优选地, 步骤ii) 中的曝光是用辐射源实现的。辐射源优选选自红外源和激光器。尤其优选的红外源为近红外源。

[0241] 因此, 本发明还提供了一种方法, 其中步骤ii) 中的曝光用选自激光器和红外源的辐射源进行。

[0242] 合适的激光器是本领域技术人员所已知的, 例如为光纤激光器, Nd:YAG激光器 (掺钕铝石榴石激光器) 或二氧化碳激光器。

[0243] 如果步骤ii) 中的曝光中所用的辐射源为激光器, 则在步骤i) 中提供的烧结粉末 (SP) 层通常局部地且短暂地暴露于激光束。这选择性地熔融烧结粉末 (SP) 的暴露于激光束的部分。如果在步骤ii) 中使用激光, 则本发明的方法也称为选择性激光烧结。选择性激光

烧结本身是本领域技术人员所已知的。

[0244] 如果步骤ii)的曝光中所用的辐射源为红外源,尤其是近红外源,则辐射源辐射的波长通常为780nm至1000 μ m,优选为780nm至50 μ m,尤其为780nm至2.5 μ m。

[0245] 在这种情况下,在步骤ii)的曝光中,烧结粉末(SP)的整个层通常被曝光。为了在曝光时仅烧结粉末(SP)的所需区域熔融,通常将红外吸收油墨(IR吸收油墨)施加到要熔融的区域。

[0246] 在这种情况下,制备成型体的方法优选包括介于步骤i)和步骤ii)之间的步骤i-1),即在步骤i)中提供的烧结粉末(SP)层的至少一部分上施加至少一种IR吸收油墨。

[0247] 因此,本发明还进一步提供了一种制备成型体的方法,包括以下步骤:i)提供烧结粉末(SP)层,所述烧结粉末(SP)包含以下组分:

[0248] (A) 至少一种半结晶聚酰胺,

[0249] (B) 至少一种无定形聚酰胺,

[0250] (C) 至少一种多元醇,

[0251] (D) 任选的至少一种添加剂,

[0252] (E) 任选的至少一种增强剂,和

[0253] (F) 任选的至少一种无机阻燃剂,

[0254] i-1) 将至少一种IR吸收油墨施加到步骤i)中提供的烧结粉末(SP)层的至少一部分上,

[0255] ii) 将步骤i)中提供的烧结粉末(SP)层曝光。

[0256] 合适的IR吸收油墨是本领域技术人员已知的所有IR吸收油墨,尤其是本领域技术人员已知用于高速烧结的IR吸收油墨。

[0257] IR吸收油墨通常包含至少一种吸收IR辐射,优选NIR辐射(近红外辐射)的吸收剂。在步骤ii)中的烧结粉末(SP)层的曝光中,通过IR吸收油墨中存在的IR吸收剂的IR辐射,优选NIR辐射的吸收,导致选择性加热烧结粉末(SP)层的已施加IR吸收油墨的部分。

[0258] 除所述至少一种吸收剂以外,IR吸收油墨可包含载液。合适的载液是本领域技术人员所已知的,并且例如为油或溶剂。

[0259] 所述至少一种吸收剂可溶解或分散在载液中。

[0260] 如果步骤ii)中的曝光是用选自红外源的辐射源进行的,并且如果实施步骤i-1),则本发明的方法也称为高速烧结(HSS)或多射流熔融(MJF)法。这些方法本身是本领域技术人员所已知的。

[0261] 在步骤ii)之后,烧结粉末(SP)层通常降低在步骤i)中提供的烧结粉末(SP)层的层厚度,并且施加另一层烧结粉末(SP)。这随后在步骤ii)中再次曝光。

[0262] 这首先将烧结粉末(SP)的上层与烧结粉末(SP)的下层结合;此外,上层中的烧结粉末(SP)的颗粒通过熔融彼此结合。

[0263] 在本发明的方法中,步骤i)和ii)以及任选的i1)因此可以重复。

[0264] 通过重复粉末床的下降、烧结粉末(SP)的施加和烧结粉末(SP)的曝光和由此烧结粉末(SP)的熔融,制造三维成型体。例如,可制备也具有空腔的成型体。由于未熔融的烧结粉末(SP)本身用作支撑材料,因此不需要额外的支撑材料。

[0265] 因此,本发明还进一步提供了一种可通过本发明方法获得的成型体。

[0266] 在本发明方法中特别重要的是烧结粉末 (SP) 的熔融范围,称为烧结粉末 (SP) 的烧结窗口 (WSP)。

[0267] 烧结粉末 (SP) 的烧结窗口 (WSP) 例如可通过差示扫描量热法 (DSC) 确定。

[0268] 在差示扫描量热法中,样品 (即本发明情况下的烧结粉末 (SP) 的样品) 的温度和参比物的温度随时间以线性方式变化。为此,向样品和参比物提供热量/从中移除热量。测定将样品保持在与参比物相同的温度下所需的热量 Q 的量。使用提供给参比物/从参比物移除的热量 Q_p 的量作为参比值。

[0269] 如果样品经历吸热相变,则必须提供额外量的热量 Q 以将样品保持在与参比物相同的温度下。如果发生放热相变,则必须移除一定量的热量 Q 以将样品保持在与参比物相同的温度下。该测量提供了DSC图,其中将为样品提供/从中移除的热量 Q 的量作为温度 T 的函数绘图。

[0270] 测量通常包括首先实施加热轮 (H),即将样品和参比物以线性方式加热。在样品熔融 (固/液相变) 期间,必须提供额外量的热量 Q 以将样品保持在与参比物相同的温度下。然后,在DSC图中观察到峰,称为熔融峰。

[0271] 在加热轮 (H) 之后,通常测量冷却轮 (C)。这包括以线性方式冷却样品和参比物,即从样品和参比物中移除热量。在样品的结晶/凝固 (液/固相变) 期间,必须移除更大量的热量 Q 以将样品保持在与参比物相同的温度下,因为在结晶/凝固过程中释放出热量。然后,在冷却轮 (C) 的DSC图中,在与熔融峰相反的方向上观察到峰,称为结晶峰。

[0272] 在本发明的上下文中,加热轮期间的加热通常以20K/分钟的加热速率进行。在本发明的上下文中,冷却轮期间的冷却通常以20K/分钟的冷却速率进行。

[0273] 包括加热轮 (H) 和冷却轮 (C) 的DSC图以例示方式描绘在图1中。DSC图可用于确定熔融起始温度 ($T_M^{\text{起始}}$) 和结晶起始温度 ($T_C^{\text{起始}}$)。

[0274] 为了确定熔融起始温度 ($T_M^{\text{起始}}$),在低于熔融峰的温度下相对于加热轮 (H) 的基线绘制切线。在低于熔融峰的最大值时的温度的温度下相对于熔融峰的第一拐点绘制第二切线。将两条切线外推,直至它们相交。将与温度轴相交的垂直外推点记为熔融起始温度 ($T_M^{\text{起始}}$)。

[0275] 为了确定结晶起始温度 ($T_C^{\text{起始}}$),在高于结晶峰的温度下相对于冷却轮 (C) 的基线绘制切线。在高于结晶峰最低值时的温度的温度下相对于结晶峰的拐点绘制第二切线。将两条切线外推,直至它们相交。将与温度轴相交的垂直外推点记为结晶起始温度 ($T_C^{\text{起始}}$)。

[0276] 烧结窗口 (W) 由熔融起始温度 ($T_M^{\text{起始}}$) 与结晶起始温度 ($T_C^{\text{起始}}$) 之差得到。因此:

$$[0277] \quad W = T_M^{\text{起始}} - T_C^{\text{起始}}。$$

[0278] 在本发明的上下文中,术语“烧结窗口 (WSP)”、“烧结窗口 (WSP) 的尺寸”和“熔融起始温度 ($T_M^{\text{起始}}$) 与结晶起始温度 ($T_C^{\text{起始}}$) 之差”具有相同的含义,并且同义地使用。

[0279] 本发明的烧结粉末 (SP) 在烧结方法中具有特别好的适用性。

[0280] 因此,本发明还提供了包含以下组分的烧结粉末 (SP) 在烧结方法中的用途:

[0281] (A) 至少一种半结晶聚酰胺,

[0282] (B) 至少一种无定形聚酰胺,

[0283] (C) 至少一种多元醇,

[0284] (D) 任选的至少一种添加剂,

[0285] (E) 任选的至少一种增强剂,和

[0286] (F) 任选的至少一种无机阻燃剂。

[0287] 成型制品

[0288] 本发明的方法提供了一种成型体。在步骤ii) 中曝光后熔融的烧结粉末 (SP) 固化之后,可以直接将成型体从粉末床中取出。同样可以首先冷却成型体,仅仅在此之后才将其从粉末床中取出。烧结粉末的未熔融的任何粘附颗粒可通过已知的方法机械地从表面移除。成型体的表面处理方法包括例如振动研磨或滚筒抛光,以及喷砂、喷玻璃珠或喷微珠。

[0289] 还可对所得的成型体进行进一步加工,或者例如对表面进行处理。

[0290] 因此,本发明还提供了一种可通过本发明方法获得的成型体。

[0291] 所得成型体通常包含35-96.95重量%的组分(A)、3-45重量%的组分(B)、0.05-20重量%的组分(C)、0-10重量%的组分(D)、0-44.95重量%的组分(E)和0-60重量%的组分(F),在每种情况下基于成型体的总重量。

[0292] 所述成型体优选包含45-91.6重量%的组分(A)、8-40重量%的组分(B)、0.1-12.5重量%的组分(C)、0.3-2.5重量%的组分(D)、0-40重量%的组分(E)和0-50重量%的组分(F),在每种情况下基于成型体的总重量。

[0293] 最优选地,所述成型体包含53-89.6重量%的组分(A)、10-35重量%的组分(B)、0.1-10重量%的组分(C)、0.3-2重量%的组分(D)、0-40重量%的组分(E)和0-40重量%的组分(F),在每种情况下基于成型体的总重量。

[0294] 根据本发明,组分(A)是存在于烧结粉末(SP)中的组分(A)。同样,组分(B)是存在于烧结粉末(SP)中的组分(B),组分(C)是存在于烧结粉末(SP)中的组分(C),组分(D)是存在于烧结粉末(SP)中的组分(D),组分(E)是存在于烧结粉末(SP)中的组分(E),组分(F)是存在于烧结粉末(SP)中的组分(F)。

[0295] 如果实施了步骤i-1),则成型体通常额外包含IR吸收油墨。

[0296] 本领域技术人员知晓的是,由于烧结粉末(SP)的曝光,组分(A)、(B)和(C)以及可能的(D)、(E)和(F)可以发生化学反应,并因此可以改变。这些反应是本领域技术人员所已知的。

[0297] 优选地,组分(A)、(B)和(C)以及可能的(D)、(E)和(F)在步骤ii) 中曝光时不发生任何化学反应;相反,烧结粉末(SP)仅仅熔融。

[0298] 下文通过实施例详细阐述本发明,但本发明不限于此。

实施例

[0299] 使用以下组分:

[0300] -半结晶聚酰胺(组分(A)):

[0301] (P1) 尼龙-6(**Ultramid®** B27E, BASF SE)

[0302] -无定形聚酰胺(组分(B)):

[0303] (AP1) 尼龙-6I/6T(Grivory G16, EMS), 6I:6T摩尔比为1.9:1

[0304] -多元醇(组分(C)):

[0305] (C1) 二季戊四醇(Charmor DP15, Perstorp)

[0306] -添加剂(组分(D)):

[0307] (A1) 酚类抗氧化剂(Irganox 1098 (N,N'-己烷-1,6-二基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺))), BASF SE)

[0308] 表1列出了所用半结晶聚酰胺(组分(A))的基本参数,表2列出了所用无定形聚酰胺(组分(B))的基本参数。

[0309] 表1

	类型	AEG [mmol/kg]	CEG [mmol/kg]	T _M [°C]	T _G [°C]	在240°C下的零剪 切速率粘度[Pas]
[0310]	P1 PA 6	36	54	220.0	53	399

[0311] 表2

	类型	AEG [mmol/kg]	CEG [mmol/kg]	T _G [°C]	在240°C下的零剪 切速率粘度[Pas]
[0312]	API PA 6I6T	37	86	125	770

[0313] AEG表示氨基端基浓度。这通过滴定测定。为了测定氨基端基浓度(AEG),将1g组分(半结晶聚酰胺或无定形聚酰胺)溶解在30mL苯酚/甲醇混合物(苯酚:甲醇的体积比为75:25)中,然后用0.2N盐酸水溶液进行目视滴定。

[0314] CEG表示羧基端基浓度。这通过滴定测定。为了测定羧基端基浓度(CEG),将1g组分(半结晶聚酰胺或无定形聚酰胺)溶解在30mL苯醇中,然后在120°C下用0.05N氢氧化钾水溶液进行目视滴定。

[0315] 半结晶聚酰胺的熔融温度(T_M)和所有玻璃化转变温度(T_G)各自通过差示扫描量热法测定。

[0316] 为了测定熔融温度(T_M),如上所述,以20K/分钟的加热速率测量第一加热轮(H1)。此时,熔融温度(T_M)对应于第一加热轮(H1)的熔融峰的最大值时的温度。

[0317] 为了测定玻璃化转变温度(T_G),在第一加热轮(H1)之后,测量冷却轮(C)和随后的第二加热轮(H2)。冷却轮以20K/分钟的冷却速率测量。第一加热轮(H1)和第二加热轮(H2)以20K/分钟的加热速率测量。然后,在第二加热轮(H2)的台阶高度的一半处测定玻璃化转变温度(T_G)。

[0318] 零剪切速率粘度 η_0 用获自TA Instruments的“DHR-1”旋转粘度计和直径为25mm且板间距为1mm的板-板几何结构测定。将未平衡的样品在80°C下减压干燥7天,然后用角频率为500-0.5rad/s的时间依赖性频率扫描分析这些。使用下列其他分析参数:变形:1.0%,分析温度:240°C,分析时间:20分钟,样品制备后的预热时间:1.5分钟。

[0319] 在双螺杆挤出机中制备烧结粉末

[0320] 为了制备烧结粉末,将表3所示的组分以表3所示的比例在双螺杆挤出机(ZE25)中在230rpm(转/分)的速度下在270°C下以20kg/h的通过量配混,造粒,然后用液氮冷却的销钉式盘式研磨机加工以得到粉末。随后,将粉末过筛(调节粒度)并干燥(粒度分布为20-120 μm)。

[0321] 表3

[0322]	实施例	(P1) [重量%]	(AP1)	(A1)	(C1)
	V1	78.6	21	0.4	
	B2	77.6	21	0.4	1

[0323] 对于粉末,如上所述测定熔融温度(T_M)。

[0324] 结晶温度(T_C)通过差示扫描量热法(DSC)测定。为此,首先以20K/分钟加热速率测量加热轮(H),然后以20K/分钟的冷却速率测量冷却轮(C)。结晶温度(T_C)是结晶峰的极值温度。

[0325] 复数剪切粘度的大小是通过板-板旋转流变仪在0.5rad/s的角频率和240℃的温度下测定的。使用获自TA Instruments的“DHR-1”旋转粘度计,直径为25mm,板间距为1mm。将未平衡的样品在80℃下减压干燥7天,然后用角频率为500-0.5rad/s的时间依赖性频率扫描(顺序测试)分析这些样品。使用下列其他分析参数:变形:1.0%,分析时间:20分钟,样品制备后的预热时间:1.5分钟。

[0326] 如上所述,确定作为熔融起始温度($T_M^{\text{起始}}$)和结晶起始温度($T_C^{\text{起始}}$)之间的差值的烧结窗口(W)。

[0327] 为了测定烧结粉末的热氧化稳定性,测定新制备的烧结粉末和在0.5%氧气和195℃下烘箱老化16小时后的烧结粉末的复数剪切粘度。测定储存后(老化后)的粘度与储存前(老化前)的粘度的比值。粘度是在240℃的温度下通过旋转流变仪以0.5rad/s的测量频率测量的。

[0328] 结果可参见表4。

[0329] 表4

[0330]	实施 例	0.5rad/s和240℃下的 复数粘度的大小[Pas]	老化后与老化 前的粘度之比	T_M [°C]	T_C [°C]	烧结窗 口W[K]	老化后的烧 结窗口W[K]
	V1	620	3.5	218.2	172.5	28.3	27.1
	B2	415	1.3	217.2	180.6	21.1	21.6

[0331] *n.d.:未测定

[0332] 显然,与对比实施例V1的烧结粉末相比,本发明的包含组分(C)的实施例B2的烧结粉末(SP)在老化后显示出明显更小的粘度增加,因此具有更好的循环性。

[0333] 此外,显然本发明的烧结粉末即使在老化后也具有足够宽的用于选择性激光烧结的烧结窗口。

[0334] 此外,对于所获得的烧结粉末,测定根据DIN EN ISO 60的堆积密度和根据DIN EN ISO 787-11的振实密度,以及作为振实密度与堆积密度之比的Hausner因子。

[0335] 如上所述,用Malvern Mastersizer测定粒度分布,报告为D10、D50和D90。

[0336] 崩落角是通过转速为0.6rpm和每秒15个图像的旋转粉末分析仪(RPA)测定的。对128次崩落事件进行平均。

[0337] 结果可参见表5。

[0338] 表5

[0339]	实施 例	堆积密度 [kg/m³]	振实密度 [kg/m³]	Hausner 因子	D10 [μm]	D50 [μm]	D90 [μm]	崩落角 [°]
	V1	460	570	1.24	38.76	65.24	107.31	52.7
	B2	440	568	1.29	41.6	67.7	109.2	n.d.*

[0340] n.d.*:未测定

[0341] 激光烧结实验

[0342] 在表6所示的温度下将烧结粉末 (SP) 以0.1mm的层厚引入到构建空间中。随后将烧结粉末暴露于具有表6所示的激光功率输出和所示的扫描间隔的激光中,在曝光期间激光在样品上的速度为15m/秒。扫描间隔也被称为激光间隔或通道间隔。选择性激光烧结通常涉及以条纹形式扫描。扫描间隔给出了条纹中心之间的距离,即两个条纹的激光束的两个中心之间的距离。激光烧结实验在Farsoon HT251上进行。

[0343] 表6

[0344]	实施例	粉末床温度 [°C]	粉末床温度 [°C]	激光功率 输出[W]	激光速度 [m/s]	点间距 [mm]
	V1	201	190	25	5	0.2
	B2	206	180	55	15	0.18

[0345] 随后,测定所得拉伸条(烧结条)的性能。在80℃下减压干燥336小时后,在干燥状态下测试所得拉伸条(烧结条)。结果示于表7中。还制备了夏比样品,其同样以干燥形式进行测试(根据ISO 179-2/1eA(F):1997+Amd.1:2011和ISO 179-2/1eU:1997+Amd.1:2011)。

[0346] 拉伸强度、弹性拉伸模量和断裂伸长率根据ISO 527-2:2012测定。

[0347] 热变形温度(HDT)根据ISO 75-2:2013,使用具有1.8N/mm²边缘纤维应力的方法A和具有0.45N/mm²边缘纤维应力的方法B测定。

[0348] 结果可参见表7。

[0349] 表7

[0350]	实施 例	夏比抗冲击性, 无缺口[kJ/m²]	夏比抗冲击性, 缺口[kJ/m²]	拉伸强 度[MPa]	弹性拉伸 模量[MPa]	断裂伸 长率[%]	HDT A [°C]	HDT B [°C]
	V1	7	2.4	57.3	3425	1.81	94	179
	B2	n.d.*	n.d.*	59.7	3686	1.79	n.d.*	n.d.*

[0351] n.d.*:未测定

[0352] 本发明的烧结粉末显示出良好的SLS加工性能和低翘曲。

[0353] 在空气中在160℃下加热储存后,根据ISO 527-2:2012,在1000小时后再次测定拉伸强度、弹性拉伸模量和断裂伸长率。

[0354] 结果可参见表8。

[0355] 表8

[0356]	实施例	拉伸强度 [MPa]	弹性拉伸模量 [MPa]	断裂伸长率 [%]
	V1	9.5	3690	0.25
	B2	15.6	3880	0.4

[0357] n.d.*:未测定

[0358] 根据B2的本发明烧结样品在加热储存后显示出明显高于对比实施例V1的烧结样品的拉伸强度(1.6倍)和断裂伸长率(同样为1.6倍)。

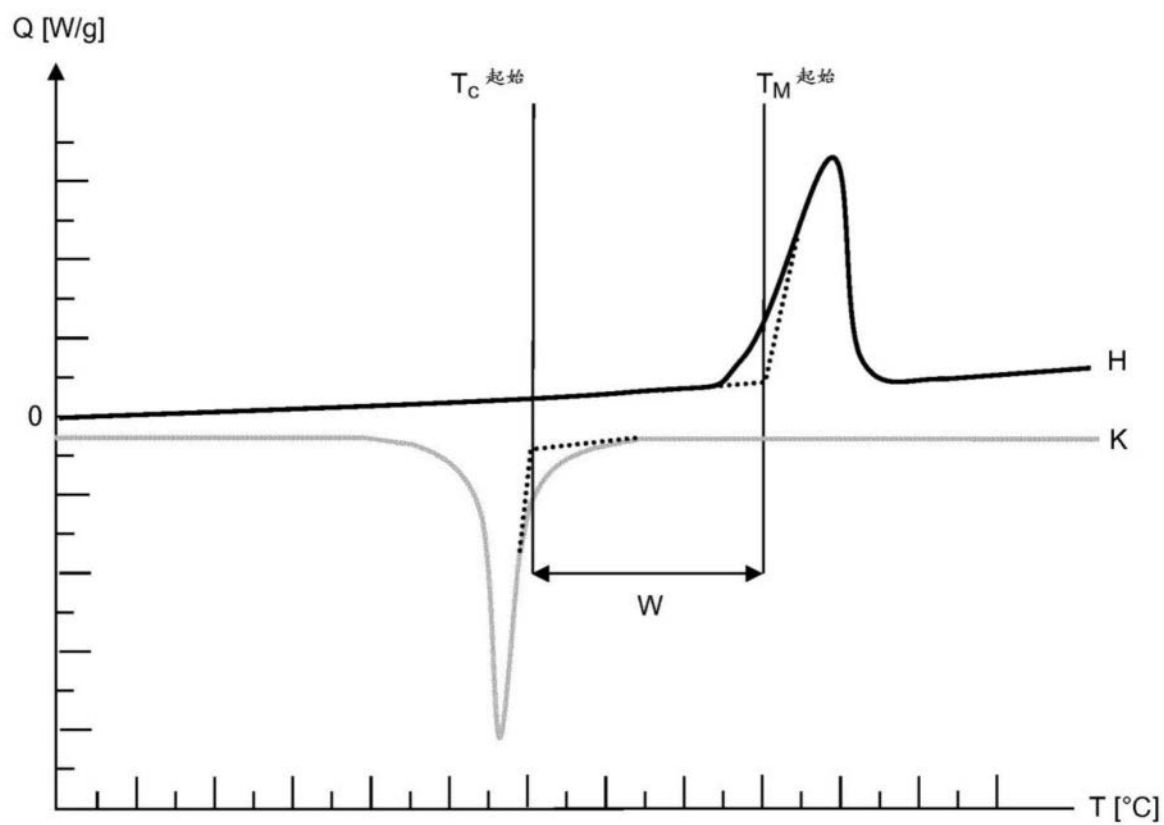


图1