



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108367459 B

(45) 授权公告日 2022. 02. 18

(21) 申请号 201680071847.6

(22) 申请日 2016.12.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108367459 A

(43) 申请公布日 2018.08.03

(30) 优先权数据
62/271,449 2015.12.28 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.07

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/067922 2016.12.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/116885 EN 2017.07.06

(73) 专利权人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 A·佩蒂辛尼 B·克雷
B·布鲁雷

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 乐洪咏 沙永生

(51) Int.Cl.
B29B 13/02 (2006.01)
B29C 67/04 (2017.01)
C08G 8/02 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

审查员 王新艳

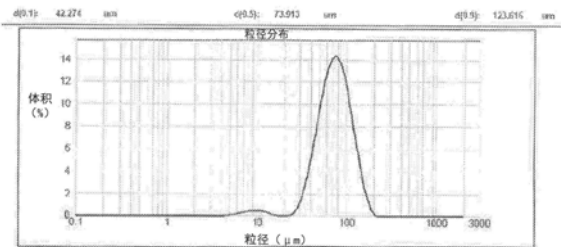
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

生产聚合物粉料的方法

(57) 摘要

本公开涉及用于激光烧结的改进的聚(亚芳基醚酮)粉料。



1. 一种方法,包括:
将PEKK片料熔融加工成具有不超过5%的结晶度的PEKK粒料;
将所述PEKK粒料加热到240℃与300℃之间的温度,加热时间足以产生结晶度至少为10%的半结晶PEKK粒料;
研磨半结晶PEKK粒料,以产生中值粒径在10微米与150微米之间的PEKK粉料;以及
将PEKK粉料加热到275℃至290℃之间的温度,以产生经过热处理的PEKK粉料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中PEKK粒料是无定形的。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中PEKK粒料的T:I异构体之比在50:50至90:10之间。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中将PEKK粒料加热到270℃至290℃的温度。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中PEKK粒料具有1mm至10mm的中值粒径。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中将PEKK粒料加热至少5分钟。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中将PEKK粒料加热5分钟至30分钟。
8. 根据权利要求2所述的方法,其中无定形PEKK粒料还包含一种或多种添加剂。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中添加剂是抗氧化剂、流动促进剂、碳纳米管、炭黑或其组合。
10. 根据权利要求8所述的方法,其中无定形PEKK粒料包含最多10重量%的所述一种或多种添加剂。
11. 根据权利要求2所述的方法,其中无定形PEKK粒料基本上不含添加剂。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中研磨通过锤磨机、破碎机、销盘磨机或喷射磨机进行。
13. 根据权利要求1所述的方法,其中研磨在环境条件或冷却条件下进行。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中PEKK粉料具有30微米至100微米的中值粒径。
15. 根据权利要求1所述的方法,其中经过热处理的PEKK粉料具有0.35 g/cm³与0.90 g/cm³之间的体密度。
16. 根据权利要求1所述的方法,其中经过热处理的PEKK粉料具有0.4 g/cm³与0.5 g/cm³之间的体密度。
17. 一种根据权利要求1所述的方法制备的经过热处理的PEKK粉料,所述经过热处理的PEKK粉料具有30微米与100微米之间的中值粒径、0.4 g/cm³与0.5 g/cm³之间的体密度,其中粉料粒子具有基本上规则的形状。
18. 一种方法,包括:
根据权利要求1制备的经过热处理的PEKK粉料进行激光烧结;
以制备制品。
19. 一种根据权利要求18所述的方法制备的制品。

生产聚合物粉料的方法

[0001] 本申请涉及2015年12月28日提交的题为“生产聚合物粉料的方法”的第62/271,449号美国临时申请并要求其权益,其内容通过参考完整地纳入本文以用于所有目的。

技术领域

[0002] 本公开涉及用于激光烧结的改进的聚(亚芳基醚酮)粉料。

[0003] 背景

[0004] 聚(亚芳基醚酮)(PAEK)聚合物,例如聚醚酮酮(PEKK)聚合物,是具有高热机械性质的高性能材料。这些聚合物能够经受住高的温度、机械和化学应力,适用于航空、离岸钻探、汽车和医用植入体领域。这些聚合物的粉料可通过模塑、挤出、压制、纺或激光烧结进行加工。

[0005] 激光烧结是一种用于形成物品的增材制造工艺,其中用激光在对应于物品横截面的位置选择性地烧结一层粉料。虽然为了用激光烧结工艺制备物品而研究了PEKK,但得到的物品倾向于具有粗糙的外观和纹理。此外,得到的物品不具有高性能应用所需的机械性质。需要形成更强的PEKK基制品的方法,该制品具有更光滑的外观和纹理。

[0006] 概述

[0007] 本公开涉及方法,其包括:将聚醚酮酮(PEKK)粒料加热到160°C与300°C之间、优选180°C与290°C之间的温度,加热时间足以产生结晶度至少为10%的半结晶PEKK粒料;研磨半结晶PEKK粒料,产生中值粒径在约10微米与约150微米之间的PEKK粉料;以及将PEKK粉料加热到约275°C至约290°C、优选280°C与290°C之间的温度,以产生经过热处理的PEKK粉料。

[0008] 附图简要说明

[0009] 图1描绘了本公开的某些粉料的粒径分布。

[0010] 图2描绘了本公开的经过热处理的PEKK粉料的DSC。

[0011] 图3A描绘了根据本公开制备的经过热处理的PEKK粉料的显微图(放大100倍)。

[0012] 图3B描绘了根据本公开制备的经过热处理的PEKK粉料的显微图(放大200倍)。

[0013] 例释性实施方式的详细说明

[0014] 结合以下详细描述更容易理解本公开的组合物和方法。应理解,本公开的组合物和方法不限于本文所描述和/或附图所显示的具体组合物和方法,本文所用的术语仅出于通过示例描述特定实施方式的目的,不是为了限制请求保护的组合物和方法。

[0015] 当提及具体数值时,至少包括该具体值,除非上下文明确有相反的规定。当表达了值的范围时,另一实施方式包括从一个具体值开始和/或到另一个具体值终止。此外,当提及用范围表述的值时,其包括该范围内的每一个值。所有范围都是非排除性的,并且是可组合的。

[0016] 当用前缀“约”将值表达为约数时,应理解该特定值构成另一实施方式。

[0017] 当结合数值范围、截止值或具体值使用时,“约”字用来表示所述值相对于所列值的变化可达10%。因本文所用的许多数值是通过实验确定的,故本领域技术人员应理解,这样确定的数值可能并且常常会在不同实验之间存在波动。由于此固有波动,本文所用值不

应不恰当地视为构成限制。因此，“约”字用来涵盖相对于规定值的 $\pm 10\%$ 或更小的波动， $\pm 5\%$ 或更小的波动， $\pm 1\%$ 或更小的波动， $\pm 0.5\%$ 或更小的波动，或者 $\pm 0.1\%$ 或更小的波动。

[0018] 应理解，在本文中，为清楚的目的而在分开的实施方式中描述的本公开的组合物和方法的某些特征也可结合单个实施方式提供。反之，为简要的目的而在单个实施方式中描述的本公开的组合物和方法的各个特征也可分开提供或以任何子组合的形式提供。本文提及的所有出版物、专利申请、专利及其他参考文献均通过参考完整地纳入本文。

[0019] 本公开涉及生产PEKK粉料的方法，所述粉料特别适用于增材制造应用。利用所述粉料制备的物品相比于用非根据所述方法生产的PEKK粉料制备的那些物品（例如相比于实施例3生产的PEKK粉料）具有优异的物理和机械性质。

[0020] 所述方法使用PEKK聚合物。PEKK聚合物可从商业来源购买，也可根据现有技术中已知的任何方法生产，例如美国专利3,065,205、3,441,538、3,442,857、3,516,966、4,704,448、4,816,556和6,177,518所述的方法。用于本公开的合适聚合物由阿科玛供应。

[0021] 用于本公开的PEKK聚合物可包括两种不同异构体形式的酮-酮作为重复单元。这些重复单元可用下式I和II表示：

[0022] $-A-C(=O)-B-C(=O)-$ I

[0023] $-A-C(=O)-D-C(=O)-$ II

[0024] 其中A是p,p'-Ph-O-Ph基团，Ph是亚苯基，B是p-亚苯基，D是m-亚苯基。聚合物中式I：式II异构体比（通常称作T：I比）可加以选择，以改变聚合物的总结晶度。T：I比通常在50：50至90：10之间变化，在一些实施方式中在60：40至80：20之间变化。与更低的T：I比如60：40相比，更高的T：I比如80：20提供更高的结晶度。优选的T：I比包括80：20、70：30和60：40，特别优选60：40。具有不同T：I比的PEKK聚合物的混合物也在本公开的范围之内。

[0025] 在合适的情况下，起始PEKK粒料包含一种或多种添加剂，如填料，尤其是无机填料，如炭黑、碳或非碳纳米管、磨碎或非磨碎纤维；稳定剂（光稳定剂，尤其是UV稳定剂，以及热稳定剂，包括抗氧化剂）；流动促进剂，如氧化硅；或光亮剂、染料或颜料；或者这些填料和/或添加剂的组合。添加剂的优选例子是磨碎的碳纤维或玻璃纤维，无机纳米颗粒，或者有机磷酸酯、亚磷酸酯、二亚磷酸酯等，它们起抗氧剂的作用，并改善所述粉料在增材制造中的循环利用。在一些实施方式中，PEKK粉料可包含最多20重量%、优选最多10重量%的添加剂。通过熔体加工粒状片料生产粒料可添加要结合到成品中的添加剂。

[0026] 在一些实施方式中，PEKK粉料基本上不含添加剂。例如，在这样的实施方式中，PEKK粉料包含5重量%或更少、优选4重量%或更少、3重量%或更少、2重量%或更少或者1重量%或更少的添加剂。

[0027] 用于所述方法的PEKK聚合物优选为粒料形式，有时称作颗粒体。本文所定义的粒料包括PEKK的挤出形式，其可退火和研磨，包括例如纤维、丝、棒、筒、管、片、膜、珠等。如利用本领域公知的激光散射衍射法所测量，起始PEKK粒料可具有最大20mm的中值粒径，例如0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19或约20mm。在优选方面，PEKK粒料具有约1mm至约10mm的中值粒径。在其他方面，PEKK粒料具有约2mm至约5mm的中值粒径。用于测定中值粒径的优选激光散射衍射仪器是马尔文公司（Malvern）的Mastersizer 1000。

[0028] 在一些方面,起始PEKK粒料是无定形的,即起始PEKK粒料不具有可测数量的结晶度,如通过差示扫描量热法(SCS)或X射线衍射技术测量。在其他方面,起始PEKK粒料具有不超过5%的结晶度,例如低于5重量%的结晶度,低于4%的结晶度,低于3%的结晶度,低于2%的结晶度,或者低于1%的结晶度。

[0029] 根据本公开的方法,在一个温度下将起始PEKK粒料加热一段时间,所述温度和时间足以提高起始PEKK粒料的结晶度。在优选方面,将起始PEKK粒料加热到约160℃与约300℃之间、优选160℃与300℃之间的温度。例如,可将起始PEKK粒料加热至约160,170,180,190,200,210,220,230,240,250,260,270,280,290或约300℃。在一些方面,将起始PEKK粒料加热到180℃与290℃之间的温度。在其他方面,将起始PEKK粒料加热到180℃与250℃之间的温度。

[0030] 本领域技术人员将能够确定起始PEKK粒料应当加热的时长,以提高起始PEKK粒料的结晶度。在一些方面,将起始PEKK粒料加热至少5分钟。在其他方面,将起始PEKK粒料加热5分钟至60分钟。在其他方面,将起始PEKK粒料加热5分钟至30分钟。

[0031] 根据本公开内容,在一个温度下将起始PEKK粒料加热一段时间,所述温度和时间足以产生半结晶PEKK粒料。在一些方面,半结晶PEKK粒料具有至少10%的结晶度。在其他方面,半结晶PEKK粒料具有10%与65%之间的结晶度。例如,半结晶PEKK粒料具有10%,15%,20%,25%,30%,35%,40%,45%,50%,55%,60%或65%的结晶度。

[0032] 根据本公开内容,研磨半结晶PEKK粒料以产生PEKK粉料。研磨可利用本领域已知的适用于研磨PEKK粒料的任何研磨技术实现。例如,研磨可通过锤磨机、破碎机或销盘磨机(pinned disc mill)进行。研磨也可通过喷射研磨进行。也可采用这些研磨方法的组合。在一些方面,研磨可在环境条件下进行,即在不附加任何冷却的情况下进行。因为在研磨过程中产生热,“环境”在一些情况下可指大于约20-25℃的温度。在其他方面,研磨在附加冷却的情况下进行。

[0033] 对半结晶PEKK粒料进行研磨,产生中值粒径在约10微米与约150微米之间的PEKK粉料。中值粒径利用本领域已知的激光散射法在干粉料上进行测量。如本文所用,“粉料”指由PEKK小粒子组成的材料。PEKK粉料可具有约10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,110,120,130,140或约150微米的中值粒径。在优选方面,PEKK粉料具有约30微米至约100微米的中值粒径。在其他方面,PEKK粉料具有约50微米的中值粒径。

[0034] 根据本公开内容,加热PEKK粉料,以产生经过热处理的PEKK粉料。在优选方面,将PEKK粉料加热到约275℃至约290℃的温度,例如275,280,285或约290℃。在优选方面,将PEKK粉料加热到280℃与290℃之间的温度。

[0035] 根据本公开制备的经过热处理的PEKK粉料相比于根据其他方法生产的PEKK粉料(例如相比于根据实施例3生产的PEKK粉料)具有改善的物理和机械性质。例如,所述的经过热处理的PEKK粉料具有提高的体密度。本文所述的经过热处理的PEKK粉料具有0.35g/cm³与0.90g/cm³之间的体密度,例如0.35,0.40,0.45,0.50,0.55,0.60,0.65,0.70,0.75,0.80,0.85或约0.90g/cm³。在优选方面,经过热处理的PEKK粉料具有0.40与0.50g/cm³之间的体密度。如本文所用,“体密度”在本领域也称作“表观密度”,可利用ASTM D1895测定,其为本公开提交时最新的有效标准。

[0036] 本文所述的经过热处理的PEKK粉料相比于非根据所述方法生产的PEKK粉料(例如

相比于根据实施例3生产的PEKK粉料) 具有所需的流动性质。例如, 本公开的经过热处理的PEKK粉料相比于对照粉料(例如相比于根据实施例3生产的PEKK粉料) 具有改善的可倾倒性、更低的基本流动能、更好的流动性和/或更大的抗结块性。各种粉料流动性质(也称作粉料流变性) 可利用流变仪如FT4TM粉末流变仪[美国新泽西州梅德福市弗里曼技术公司(Freeman Technology, Medford, NJ)] 分析。

[0037] 经过热处理的PEKK粉料特别适用于激光烧结应用。激光烧结应用可用于增材制造工艺。这些方法在本领域是已知的。例如, 参见O.G.Ghita等J.Materials Processing Tech. (材料加工技术学报) 214 (2014) 969-978; 美国专利8,299,208、7,847,057、8,313,087; 美国公开专利申请第2012/0114848号、第2008/258330号、第2009/017220号、第2009/312454号、第2005/0207931号、第2007/0267766号、第2008/0152910号, 其内容通过参考纳入本文。尤其有用的经过热处理的PEKK粉料包括中值粒径在30-100微米之间、40-75微米或者45-55微米的那些粉料, 最优选约50微米。这些粉料将具有0.30g/cm³或更大的体密度, 例如0.40g/cm³-0.50g/cm³, 如本文所述。

[0038] 相比于根据其他方法生产的粉料, 例如相比于实施例3生产的PEKK粉料, 经过热处理的PEKK粉料的粒子也具有更规则的形状。例如, 根据所述方法生产的经过热处理的PEKK粉料粒子比用其他方法生产的PEKK粉料粒子更圆。粒子形貌可利用电子显微镜通过本领域已知的技术测定。粒子圆度可利用粒径分析和本领域已知的技术测定。

[0039] 通过激光烧结本公开的粉料制备的制品将具有改善的表面粗糙度性质。“表面粗糙度”可利用Ra (μm) 量化, Ra可利用本领域已知的表面粗糙度测试设备(例如MITUTOYO SURFTEST SJ-201) 测定。表面粗糙度的改善也可通过视觉确认。

[0040] 在增材制造中, 本公开的未烧结粉料能够再循环/再利用于后续高性能材料的增材构造, 与利用100%原始粉料构造部件相比, 这不仅减少了浪费, 而且保持了一致的性质。

[0041] 除其他方面外, 本公开涉及以下方面。

[0042] 方面一. 一种方法, 包括:

[0043] 将PEKK粒料加热到160℃与300℃、优选180℃与290℃之间的温度, 加热时间足以产生结晶度至少为10%的半结晶PEKK粒料;

[0044] 研磨半结晶PEKK粒料, 产生中值粒径在约10微米与约150微米之间的PEKK粉料; 以及

[0045] 将PEKK粉料加热到约275℃至约290℃、优选280℃与290℃之间的温度, 以产生经过热处理的PEKK粉料。

[0046] 方面二. 方面一所述的方法, 其中PEKK粒料具有不超过5%的结晶度。

[0047] 方面三. 方面2所述的方法, 其中PEKK粒料是无定形的。

[0048] 方面四. 方面1所述的方法, 其中PEKK粒料的T:I异构体之比在50:50至90:10之间, 优选60:40至80:20, 更优选60:40。

[0049] 方面五. 方面1或方面2所述的方法, 其中将PEKK粒料加热到约180℃至约250℃的温度。

[0050] 方面六. 前述任一方面所述的方法, 其中PEKK粒料具有约1mm至约10mm、优选2mm至5mm的中值粒径。

[0051] 方面七. 前述任一方面所述的方法, 其中将PEKK粒料加热至少5分钟。

- [0052] 方面八.前述任一方面所述的方法,其中将PEKK粒料加热5分钟至30分钟。
- [0053] 方面九.前述任一方面所述的方法,其中无定形PEKK粒料还包含一种或多种添加剂。
- [0054] 方面十.方面9所述的方法,其中添加剂是抗氧化剂、流动促进剂、碳纳米管、炭黑或其组合。
- [0055] 方面十一.方面9或方面10所述的方法,其中无定形PEKK粒料包含最多10重量%的所述一种或多种添加剂。
- [0056] 方面十二.前述任一方面所述的方法,其中无定形PEKK粒料基本上不含添加剂。
- [0057] 方面十三.前述任一方面所述的方法,其中研磨通过锤磨机、破碎机、销盘磨机或喷射磨机进行。
- [0058] 方面十四.前述任一方面所述的方法,其中研磨在环境条件或冷却条件下进行。
- [0059] 方面十五.前述任一方面所述的方法,其中PEKK粉料具有约30微米至约100微米、优选约50微米的中值粒径。
- [0060] 方面十六.前述任一方面所述的方法,其中经过热处理的PEKK粉料具有 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ 与 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的体密度。
- [0061] 方面十七.前述任一方面所述的方法,其中经过热处理的PEKK粉料具有 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 与 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的体密度。
- [0062] 方面十八.一种经过热处理的PEKK粉料,其具有30微米与约100微米之间的中值粒径、 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 与 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的体密度,其中粉料粒子具有基本上规则的形状。
- [0063] 方面十九.一种方法,包括:
- [0064] 对根据方面1-17中任一方面生产的经过热处理的PEKK粉料进行激光烧结;
- [0065] 以生产制品。
- [0066] 方面二十.一种根据方面19所述的方法生产的制品。
- [0067] 在本说明书中,已经以能够清楚、简明地撰写说明书的方式描述了各种实施方式,但应理解的是,其本意是各种实施方式可以在不背离本发明的情况下进行各种分合。例如,应理解的是,本文所述的所有优选特征都适用于本文所述发明的各个方面。
- [0068] 为了阐释本文所述的组合物、方法和性质,提供以下实施例。实施例仅仅是说明性的,而非意在将本公开限制于实施例中所陈述的材料、条件或工艺参数。

实施例

[0069] 实施例1-一般程序

[0070] 将PEKK反应器片料转化为粒料:在挤出机中熔融加工片料,然后将挤出物斩切成直径为2-10mm的粒料。挤出加工温度通常为300-400℃,优选320-350℃。所产生的粒料在微结构上是无定形的,即具有0-5%的结晶度。

[0071] 无定形PEKK粒料在高于玻璃化转变温度(160℃)而低于熔化温度(300℃)的温度下晶化。粒料的晶化可通过间歇式工艺进行,其中将粒料放在金属托盘中装入对流炉;或者在容器中间歇式进行,该容器能够在炉中旋转,以在晶化过程中保持粒料运动。粒料也可在连续系统中晶化,其中粒料在输送带上移动,通过一系列加热室。粒料应经历至少160℃的内部温度,时间长于5分钟。

[0072] 粒料晶化后,将其研磨成平均粒径(D_{50})为35-90微米的细粉料,采用锤磨机、破碎机、销盘磨机、喷射磨机或任何能以足够的能量将粒径从3-5mm的粒料减小到细粉料的机械研磨技术。研磨过程可在环境条件或低温条件下进行。不受限于任何特定理论,据信粒料晶化增加了粒料的脆度。无定形粒料的延展性和韧性阻止其被研磨至所需的平均粒径。参见图1。

[0073] 细粉料产生之后,在275℃与290℃之间的温度下对其进行热处理。

[0074] 实施例2

[0075] 通过熔融处理将64/40PEKK反应器片料转化为粒料。PEKK粒料在280-285℃退火。退火的粒料在低温条件下研磨至所需的粒径。在285-290℃的温度下对经过研磨的粉料进行热处理。图2描绘了该经过热处理的粉料的DSC。图3A描绘了根据此实施例制备的粉料的电子显微图(放大100倍),在尼康(Nikon)Eclipse ME600型光学显微镜上拍摄。

[0076] 经在弗里曼技术公司的FT-4粉末流变仪上测定,根据此方法制备的粉料的体密度为0.47-0.52g/mL。

[0077] 实施例3—比较例

[0078] 比较PEKK粉料可制备如下:将半结晶PEKK片料研磨成粉料,然后对该粉料进行热处理,热处理温度低于该半结晶PEKK片料的最高熔点结晶形式的熔点,等于或高于该半结晶PEKK片料的其他结晶形式的熔点,热处理时间使PEKK组成中最高熔点结晶形式的含量相对于其他结晶形式增加。图3B描绘了根据此比较方法生产的粉料的电子显微图(放大200倍),在尼康(Nikon)Eclipse ME600型光学显微镜上拍摄。

[0079] 经在弗里曼技术公司的FT-4粉末流变仪上测定,根据此方法制备的比较粉料的体密度为0.26-0.29g/mL。

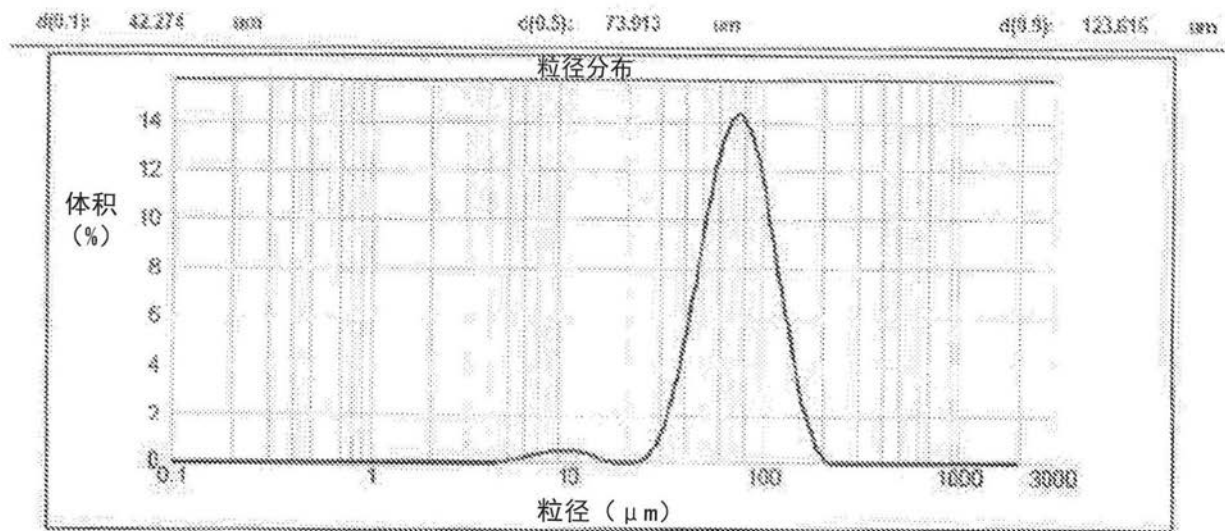


图1

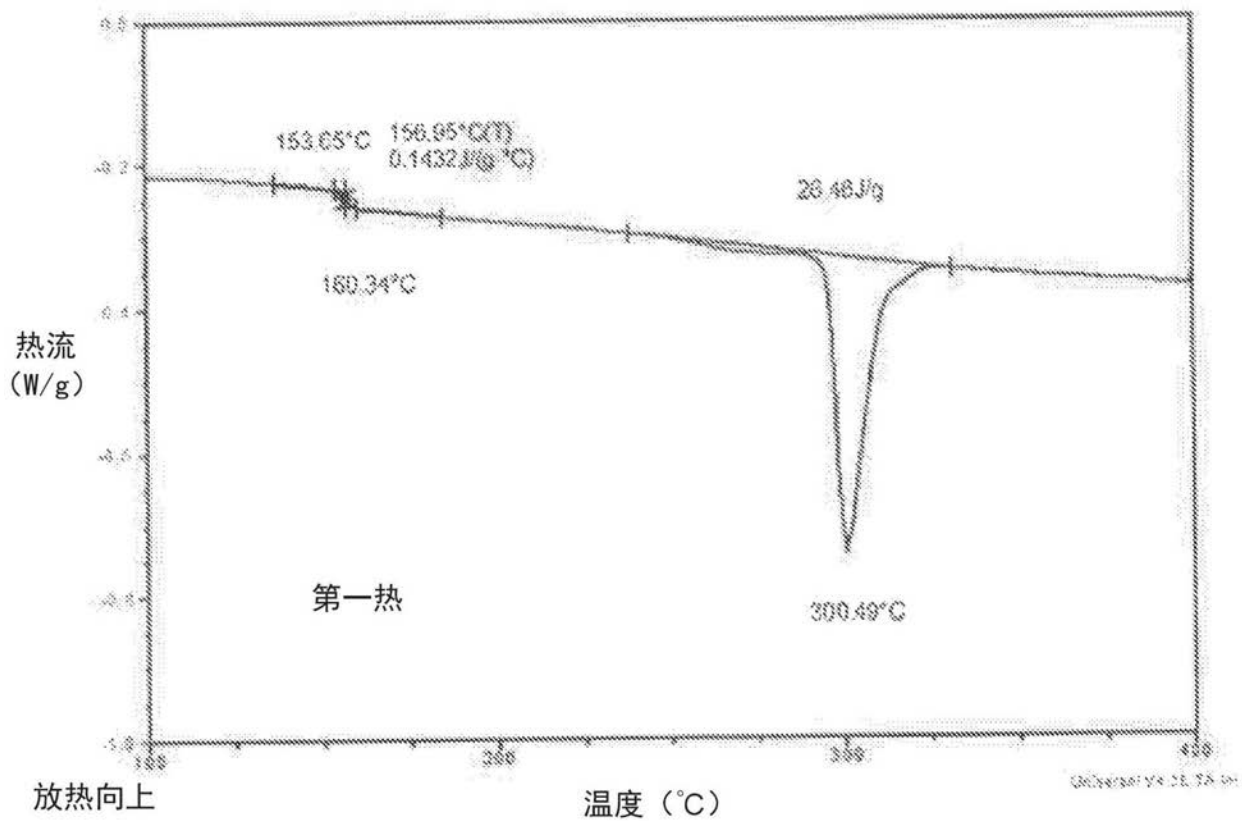
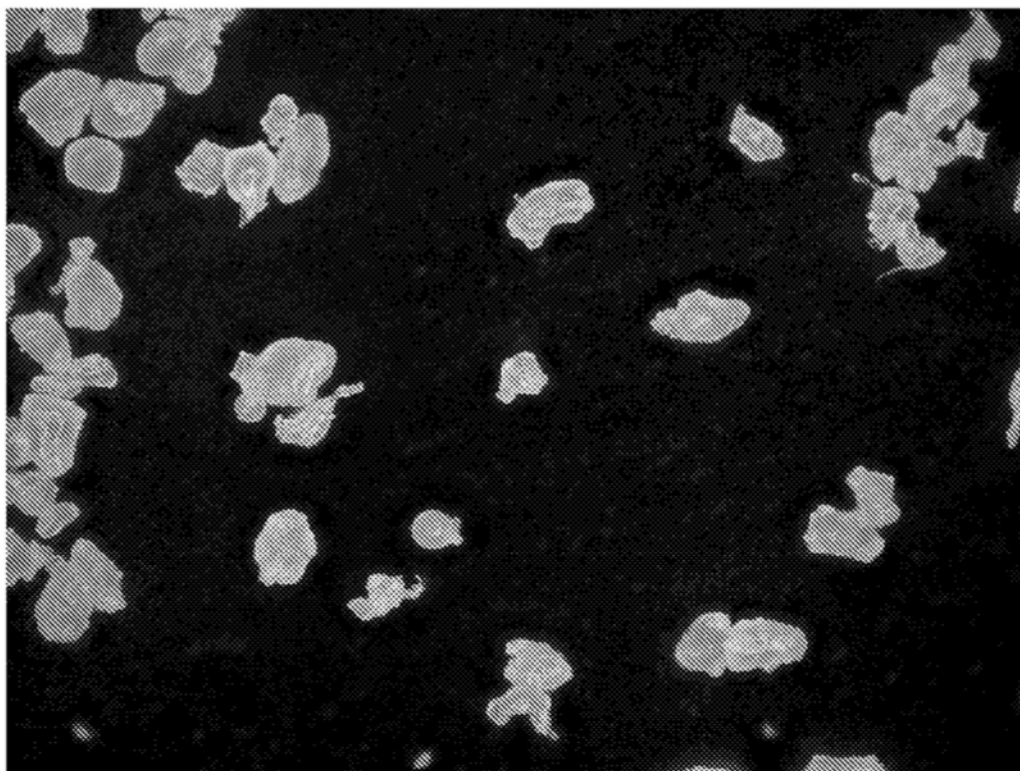
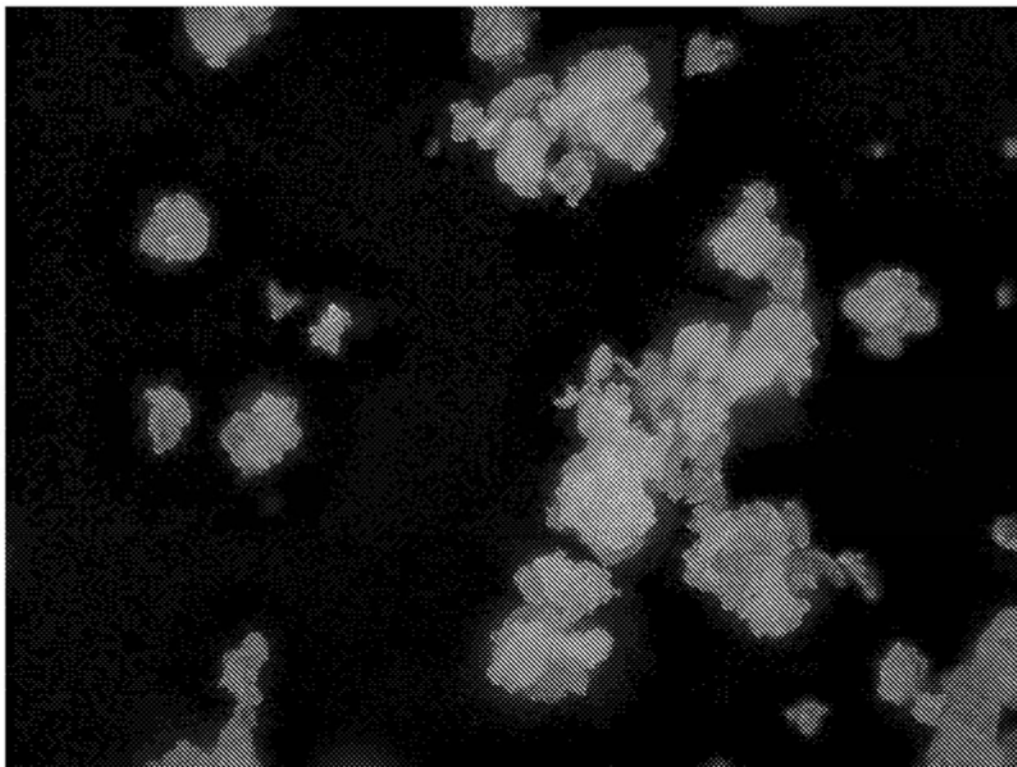


图2



根据本公开制备的PEKK粉料的显微图

图3A



根据实施例3制备的PEKK粉料的显微图

图3B