



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 114773592 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 22

(21) 申请号	202210362837.5	C08J 3/24 (2006.01)
(22) 申请日	2017.12.21	C08J 5/12 (2006.01)
(30) 优先权数据		C08L 77/06 (2006.01)
1663160 2016.12.22 FR		C08L 77/02 (2006.01)
(62) 分案原申请数据		C08K 5/5419 (2006.01)
201780079481.1 2017.12.21		C09D 11/102 (2014.01)
(71) 申请人 设置性能股份有限公司		C09D 11/101 (2014.01)
地址 法国弗龙托纳		B29B 9/12 (2006.01)
(72) 发明人 J·吉梅内斯		B29C 64/153 (2017.01)
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所		B33Y 70/10 (2020.01)
11247		B33Y 10/00 (2015.01)
专利代理师 林柏楠 刘金辉		B29K 77/00 (2006.01)
(51) Int.Cl.		B29K 105/24 (2006.01)
C08G 69/48 (2006.01)		
C08J 3/20 (2006.01)		

权利要求书2页 说明书23页 附图5页

(54) 发明名称

可交联性聚酰胺球形粒子的粉末、其制备方法和采用选择性激光烧结技术的用途

(57) 摘要

本发明涉及可交联性聚酰胺球形粒子的粉末,其适用于选择性激光烧结 (SLS) 技术,和涉及制备这种可交联性聚酰胺球形粒子的粉末的方法。本发明也涉及通过从所述可交联性聚酰胺球形粒子的粉末开始进行SLS、然后进行交联步骤以生产制品。

1. 可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,所述聚酰胺(I)已被交联官能团Rt官能化以使其成为可交联性的,其特征在于所述交联官能团Rt是选自烷氧基硅烷基团、氯硅烷基团和酰氧基硅烷基团并且存在于所述粒子的表面处和所述粒子的物质中,所述可交联性聚酰胺(I)具有0.3-9重量%的交联官能团Rt比例,基于可交联性聚酰胺的总重量计;并且其特征在于所述可交联性聚酰胺(I)粒子具有20-100 μm 的平均直径d50。

2. 根据权利要求1的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其特征在于所述可交联性聚酰胺(I)粒子具有在175-205 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的熔融温度 $T_{\text{熔融(I)}}$,并具有在145-165 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的结晶温度 $T_{\text{结晶(I)}}$ 。

3. 根据权利要求1的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其特征在于所述可交联性聚酰胺(I)粒子具有在-120J/g至-80J/g范围内的熔融焓。

4. 根据权利要求1-3中任一项的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其特征在于所述可交联性聚酰胺(I)粒子的平均直径d90和d10使得(d90-d10)值是在10-80 μm 的范围内。

5. 根据权利要求1-3中任一项的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其特征在于所述可交联性聚酰胺(I)粒子的平均直径d90和d10使得(d90-d10)值是在20-60 μm 的范围内。

6. 根据权利要求1-3中任一项的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其特征在于聚酰胺是脂族或半芳族的半结晶聚酰胺。

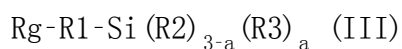
7. 根据权利要求6的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其特征在于聚酰胺是脂族的半结晶聚酰胺。

8. 根据权利要求1-3中任一项的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其特征在于聚酰胺是选自PA 6、PA 6.6、PA 10.10、PA 10.12、PA 11和PA 12。

9. 根据权利要求1-3中任一项的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其特征在于交联官能团Rt是烷氧基硅烷基团。

10. 根据权利要求1-3中任一项的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其特征在于交联官能团Rt是通过接枝被引到聚酰胺(II)上。

11. 根据权利要求10的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其特征在于交联官能团Rt是通过将具有下式的交联剂(III)直接接枝到聚酰胺(II)的胺和/或羧基和/或酰胺官能团上而提供的,其中聚酰胺(II)的胺和/或羧基和/或酰胺官能团称为反应性官能团Rr,



其中:

- a=0、1或2;
- Rg是能与Rr反应的接枝官能团;
- R1是二价烃基,或是直接使Si连接到Rg的共价键;
- R2是烷氧基或酰基,或表示卤素;当a=0或1时,基团R2是相同或不同的;
- R3是烷基;当a=2时,基团R3是相同或不同的。

12. 根据权利要求11的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其特征在于交联剂(III)的接枝官能团Rg包含至少一个选自以下的基团:

- 氨基-NH₂;
- 具有烯属不饱和度的基团;
- 环氧基;

- 硫醇官能团-SH;
- 卤素原子;
- 异氰酸酯基团-N=C=O; 和
- 酰基脲基团-CO-NH-CO-NH₂, 或烷基脲基团R-NH-CO-NH₂, 其中R表示二价烃基。

13. 根据权利要求11的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末, 其特征在于交联剂(III)的接枝官能团R_g包含至少一个选自以下的基团:

- 氨基-NH₂;
- 具有烯属不饱和度的基团, 其选自乙烯基、烯丙基和甲基丙烯酰基;
- 环氧基, 其选自缩水甘油基、环氧丙氧基和环氧乙烷基;
- 硫醇官能团-SH;
- 氯;
- 异氰酸酯基团-N=C=O; 和
- 酰基脲基团-CO-NH-CO-NH₂, 或烷基脲基团R-NH-CO-NH₂, 其中R表示二价烃基。

14. 根据权利要求11的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末, 其特征在于交联剂(III)使得a=0, R₁是二价烃基, R₂是烷氧基, 并且R_g是环氧基。

15. 根据权利要求11的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末, 其特征在于交联剂(III)使得a=0, R₁是亚丙基, R₂是甲氧基或乙氧基, 并且R_g是环氧丙氧基。

16. 根据权利要求1-3中任一项的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末, 其特征在于可交联性聚酰胺(I)具有1-5重量%的交联官能团R_t比例, 基于可交联性聚酰胺的总重量计。

17. 根据权利要求1-16中任一项的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末用于采用选择性激光烧结技术生产中间制品的用途。

18. 一种从根据权利要求1-16中任一项的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末生产中间制品的方法, 其中采用选择性激光烧结技术。

19. 一种生产制品的方法, 包括:

i. 根据权利要求18的方法采用选择性激光烧结技术从可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末形成中间制品; 和

ii. 使中间制品的所述可交联性聚酰胺(I)中的至少一部分的可交联性官能团R_t交联。

20. 根据权利要求19的方法, 其特征在于交联是通过水解进行。

21. 根据权利要求20的方法, 其特征在于交联是通过水解在环境空气中进行。

22. 制品, 其是从根据权利要求19-21中任一项的方法从可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末生产的。

可交联性聚酰胺球形粒子的粉末、其制备方法和采用选择性激光烧结技术的用途

[0001] 本申请是中国专利申请201780079481.1的分案申请,该中国专利申请的申请日为2017年12月21日,发明名称是“可交联性聚酰胺球形粒子的粉末、其制备方法和采用选择性激光烧结技术的用途”。

技术领域

[0002] 本发明涉及可交联性聚酰胺球形粒子的粉末,其适用于选择性激光烧结(SLS)技术,和涉及制备这种可交联性聚酰胺球形粒子的粉末的方法。本发明也提供通过从所述可交联性聚酰胺球形粒子的粉末开始进行SLS、然后进行交联步骤以生产制品的方法。

背景技术

[0003] 制品可以通过添加技术制造。制品是通过层叠加层的方式制备的。为此目的,通过上游计算机辅助设计软件(CAD),将待生产的制品的三维(3D)结构分成多个薄片。由此,要制造的视觉3D物品被分成多个极薄的二维薄片。然后,按照以下两步的次序重复进行以多层形式逐一生产这些薄片:

[0004] -将生产所需制品所需的材料沉积,同时以粉末的形式形成对于每层的连续床,然后

[0005] -积累每个层,并按照预定图案通过供应能量或通过以细液滴的形式喷涂使得这些层以局部方式粘合在一起。

[0006] 因此,制品是通过叠置各元素层制成的,其中通过供应能量或通过以细液滴的形式喷涂使得这些元素层粘合在一起。局部能量可以用受控光束(LED或激光)或用受控电子束或实际上用能允许集中能量的任何能量源提供,并使得粉末床能按照CAD选择的图案扫描。然后,能量与材料之间的相互作用导致材料的烧结或熔融/固化,或实际上导致材料的光聚合或光交联,这取决于材料的性质和所用能量源的性质。

[0007] 许多添加技术是已知的,可以特别提到选择性激光烧结,其称为SLS。

[0008] 用于从聚合物粉末生产制品的选择性激光烧结技术(快速原型)是已知的,可以参见专利US 6 136 948和申请W0 96/06881。

[0009] 在采用SLS技术的情况下,用于构成制品的材料粉末进行沉积以形成连续床。然后,来自功率强大的激光的光束按照所选择的图案以局部方式施加,并使粉末聚集以形成对应于所需制品的层,并通过烧结粘合到先前的层上。在局部供应的能量的作用下,粉末颗粒部分地熔融并一起粘接,这向层提供粘合力。然后,铺置新的粉末床并再次开始此工序。

[0010] 许多聚合物适合用于SLS工艺:聚缩醛,聚丙烯,聚乙烯,离聚物,聚酰胺等。聚酰胺(特别是PA11和PA12)是目前最广泛用于采用SLS生产制品的材料,特别是用于生产工程部件。由PA12粉末制成的制品满足在机械载荷(机械强度)方面的严格要求,并具有与采用塑料加工、例如挤出或注塑工艺中常用的形变技术生产的那些部件相似的性能。

[0011] 适用于SLS技术的从塑料材料形成的粉末的两个重要特性是:塑料材料的热性能,

以及粉末的颗粒尺寸(粒子的形状和尺寸)。PA12已经显示是最广泛用于SLS工艺的热塑性聚合物,这是因为其具有完全合适的热特性。PA 12是以球形粒子的粉末的形式使用,从而提供粉末的优良流动性和粉末沉积床的高密度。

[0012] 专利US 6 245 281公开了关于PA12粉末的优化物化性质:熔点是185-189℃,熔融焓是112±17J/g,结晶点是138-143℃。所述PA12粒子具有50微米(μm)至150μm的尺寸。

[0013] PA12球形粒子的粉末可以通过PA12的溶解/沉积获得,例如参见专利US 5 932 687。它们也可以在悬浮液或溶液中合成聚合物期间直接得到,参见专利申请W02006/051222。可用于得到球形粒子的第三种技术是挤出方法,参见专利申请W0 2007/115977。

[0014] 本领域技术人员最容易采用的获得聚酰胺粉末的技术是机械研磨。但是,此技术的缺点是产生非球形的粒子,其具有不可控的形状,这会改变粉末的流动和聚集性能,因此不是非常适用于SLS技术中。

[0015] 此外,已经知道将烷氧基硅烷基团接枝到聚酰胺上。这种接枝是在熔融阶段中进行的(即,加热到高于聚合物熔融温度的温度),并得到非粉末形式的接枝聚合物,所以不适用于SLS技术中。因此,专利申请W01999/047584描述了在熔融阶段中将官能化的三烷氧基硅烷接枝到共聚酰胺上。所得的聚合物用作热熔性粘合剂。也可以参见专利申请FR2 535 729,其中描述了通过官能化硅烷接枝来交联制备聚酰胺,以及专利US5 804 681,其中描述了将不饱和的烷氧基硅烷接枝到聚酰胺上以改进热机械性能。

[0016] 但是,对熔融态聚合物的任何化学改性,特别是通过“侧挂接枝”到大分子链上的方式改性,倾向于改变晶体结构,进而改变聚合物的热性能,即其熔融温度、结晶温度和焓。

[0017] 此外,已经有对聚酰胺粒子粉末进行表面化学改性的例子,但是这完全不适用于SLS技术。

[0018] 例如,申请EP 1 686 142描述了制备用官能化接枝单体进行表面接枝的聚酰胺粉末粒子以改进聚酰胺与表面涂层之间的相容性。此方法包括将聚酰胺粒子与接枝单体混合,然后用光子或电子辐照。所得的粒子仅仅在表面处接枝,并具有不适用于SLS技术的尺寸(在实施例中是10μm±2μm)。

[0019] 此外,专利GB 1 565 674描述了改性热塑性聚合物粉末以使其成为可交联的,用于玻璃涂料应用。此方法包括将交联剂浸渍到聚合物上的第一步骤,然后在熔融态下进行接枝。

[0020] 因此,仍然需要具有优良的流动和堆积性能且同时具有优良热机械性能的聚酰胺粒子的粉末,其可以用于增加用于SLS技术的范围并避免在载荷下的蠕变。

发明内容

[0021] 本申请人发现,通过提供适用于SLS技术的聚酰胺粒子的粉末能克服上述缺点,特别是要在其上或其中接枝交联接枝链的粒子的尺寸和形状方面。更准确地说,本申请人建议的方案使用聚酰胺(I)球形粒子的粉末,所述聚酰胺(I)已被交联官能团R_t官能化以使其成为可交联性的,所述交联官能团R_t是存在于所述粒子的表面处和所述粒子的物质中,并且所述可交联性聚酰胺(I)的粒子具有20-100μm的平均直径d₅₀。

[0022] 本申请也提供制备所述适用于SLS技术的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末的方法,其特征在于包括以下步骤:

- [0023] a) 提供聚酰胺 (II) 球形粒子的粉末, 所述粒子具有 20-100 μm 的平均直径 d_{50} ;
- [0024] b) 提供交联剂 (III), 其同时包含至少一个交联官能团 R_t 和至少一个能与聚酰胺 (II) 的胺和/或羧基和/或酰胺官能团反应的接枝官能团 R_g , 所述胺和/或羧基和/或酰胺官能团称为反应性官能团 R_r ;
- [0025] c) 将聚酰胺 (II) 球形粒子的粉末与交联剂 (III) 混合以得到混合物 (II+III);
- [0026] d) 将来自步骤 c) 的混合物 (II+III) 加热到温度 T_1 , 如果聚酰胺 (II) 的玻璃化转变温度 $T_{g(II)} + 70^\circ\text{C} \leq$ 聚酰胺 (II) 的结晶温度 $T_{\text{结晶(II)}} - 35^\circ\text{C}$, 则温度 T_1 是在从 $T_{g(II)} + 5^\circ\text{C}$ 至 $T_{g(II)} + 70^\circ\text{C}$ 的范围内, 或如果 $T_{g(II)} + 70^\circ\text{C} > T_{\text{结晶(II)}} - 35^\circ\text{C}$, 则温度 T_1 是在从 $T_{g(II)} + 5^\circ\text{C}$ 至 $T_{\text{结晶(II)}} - 35^\circ\text{C}$ 的范围内, 得到被交联剂浸渍的聚酰胺球形粒子的粉末 (IV); 和
- [0027] e) 将已被交联剂浸渍的聚酰胺粉末 (IV) 加热到温度 T_2 , 温度 T_2 是高于 T_1 且低于聚酰胺 (II) 的结晶温度 $T_{\text{结晶(II)}}$, 得到可交联性聚酰胺 (I) 的粉末。

附图说明

- [0028] 图1表示实施例1的IR光谱。
- [0029] 图2表示实施例2的IR光谱。
- [0030] 图3表示实施例3的IR光谱。
- [0031] 图4表示实施例4的IR光谱。
- [0032] 图5表示实施例5和6的弹性模量和损耗因子或阻尼因子随着损耗角 δ 正切值 ($\tan \delta$) 变化的曲线, 与参比PA 12和对比例进行比较。
- [0033] 图6表示实施例7的弹性模量和损耗因子或阻尼因子随着损耗角 δ 正切值 ($\tan \delta$) 变化的曲线, 与参比PA 11进行比较。
- [0034] 图7表示PA12、PA11、实施例1-4的聚合物以及对比例的光学显微镜图像。

具体实施方式

- [0035] 本发明粉末提供的交联表示可以改进聚合物的热机械性能 (关于使用温度、机械强度、断裂伸长率、耐热性、柔性和/或热屈服强度的更大范围), 且同时所述粒子的形状和尺寸允许实现优良的流动和优化的粉末密度, 这些是与SLS技术相容的。
- [0036] 有利地, 可交联性聚酰胺 (I) 球形粒子的粉末显示一个或多个以下特征, 或当这些特征不互相排斥时显示至少一个以下特征的任何组合或甚至所有以下特征:
- [0037] • 所述可交联性聚酰胺 (I) 粒子的平均直径 d_{10} 和 d_{90} 使得 $(d_{90} - d_{10})$ 值是在 10-80 μm 的范围内, 优选 20-60 μm ;
- [0038] • 聚酰胺是选自 PA 6、PA 6.6、PA 11 和 PA 12;
- [0039] • 交联官能团 R_t 是选自烷氧基硅烷基团、氯硅烷基团和酰氧基硅烷基团, 优选是烷氧基硅烷基团;
- [0040] • 交联官能团 R_t 通过接枝被引到聚酰胺 (II) 上;
- [0041] • 交联官能团 R_t 是通过将具有下式的交联剂 (III) 直接接枝到聚酰胺 (II) 的胺和/或羧基和/或酰胺官能团上提供的, 这些胺和/或羧基和/或酰胺官能团称为反应性官能团 R_r :
- [0042] $R_g - R_1 - \text{Si} (R_2)_{3-a} (R_3)_a$ (III)

[0043] 其中：

[0044] • $a=0、1$ 或 2 ；

[0045] • R_g 是能与 R_r 反应的接枝官能团；

[0046] • R_1 是二价烃基，或将 Si 直接连接至 R_g 的共价键；

[0047] • R_2 是烷氧基或酰基或表示卤素；当 $a=0$ 或 1 时，基团 R_2 是相同或不同的；

[0048] • R_3 是烷基；当 $a=2$ 时，基团 R_3 是相同或不同的；

[0049] • 交联剂(III)的接枝官能团 R_g 包含至少一个选自以下的基团：

[0050] • 氨基- NH_2 ；

[0051] • 具有烯属不饱和度的基团，优选乙烯基、烯丙基和甲基丙烯酰基；

[0052] • 环氧基，优选选自缩水甘油基、环氧丙氧基和环氧乙烷基；

[0053] • 硫醇基团-SH；

[0054] • 卤素原子，优选氯；

[0055] • 异氰酸酯基团- $N=C=O$ ；和

[0056] • 酰基脲基团- $CO-NH-CO-NH_2$ ，或烷基脲基团- $R-NH-CO-NH_2$ ，其中 R 是二价烃基；

[0057] • 交联剂(III)使得 $a=0$ ， R_1 是二价烃基，优选亚丙基， R_2 是烷氧基，优选甲氧基或乙氧基，且 R_g 是环氧基，优选环氧丙氧基；

[0058] • 可交联性聚酰胺(I)具有交联官能团 R_t 的比例是在 $0.3-9$ 重量%的范围内，优选 $1-5$ 重量%，基于可交联性聚酰胺的总重量计。

[0059] 本申请人也提供制备适用于SLS技术的可交联性聚酰胺球形粒子的粉末的方法，特别是如本发明中定义的可交联性聚酰胺球形粒子的粉末。

[0060] 制备可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末的方法包括以下步骤：

[0061] a) 提供聚酰胺(II)球形粒子的粉末，所述粒子具有 $20-100\mu m$ 的平均直径 d_{50} ；

[0062] b) 提供交联剂(III)，其同时包含至少一个交联官能团 R_t 和至少一个能与聚酰胺(II)的胺和/或羧基和/或酰胺官能团反应的接枝官能团 R_g ，所述胺和/或羧基和/或酰胺官能团称为反应性官能团 R_r ；

[0063] c) 将聚酰胺(II)球形粒子的粉末与交联剂(III)混合以得到混合物(II+III)；

[0064] d) 将来自步骤c)的混合物(II+III)加热到温度 T_1 ，如果聚酰胺(II)的玻璃化转变温度 $T_{g(II)}+70^{\circ}C \leq$ 聚酰胺(II)的结晶温度 $T_{结晶(II)}-35^{\circ}C$ ，则温度 T_1 是在 $T_{g(II)}+5^{\circ}C$ 至 $T_{g(II)}+70^{\circ}C$ 的范围内，或如果 $T_{g(II)}+70^{\circ}C > T_{结晶(II)}-35^{\circ}C$ ，则温度 T_1 是在 $T_{g(II)}+5^{\circ}C$ 至 $T_{结晶(II)}-35^{\circ}C$ 的范围内，得到被交联剂浸渍的聚酰胺球形粒子的粉末(IV)；和

[0065] e) 将已被交联剂浸渍的聚酰胺粉末(IV)加热到温度 T_2 ，温度 T_2 是高于 T_1 且低于聚酰胺(II)的结晶温度 $T_{结晶(II)}$ ，得到可交联性聚酰胺(I)的粉末。

[0066] 有利地，交联官能团被直接接枝到所述聚酰胺粒子的粉末上。本申请人建议的制备聚酰胺粒子粉末的方法首先允许粒子粉末的形状和粒子尺寸得到保持。进而，能保持和控制粒子粉末的流动性能、可流动性和堆积性能。第二，因为此方法是在固态下进行的，优选在低于聚合物结晶温度的温度下进行，所以化学改性不会改变聚合物的晶体结构。因此，聚合物粒子的粉末通过选择聚酰胺粉末(II)来调节，由此保持了适用于SLS技术的热特性。所以，与相同聚酰胺的不可交联的粒子相比，本发明可交联性聚酰胺粒子的热分布仅仅轻微变化：在熔融焓和结晶焓方面的极小变化(小于 10%)，以及熔融温度的极小变化(熔融起

始温度和熔融峰温度),以及结晶温度的轻微降低(结晶偏移温度(offset)和结晶峰温度,最大5℃),从而对扩宽烧结窗口做出贡献(即,在结晶偏移温度和熔融起始温度之间的差异)。

[0067] 特别是,制备可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末的方法可以通过引入一个或多个以下特征进行,或当这些特征不互相排斥时通过至少一个以下特征的任何组合或甚至所有以下特征进行:

[0068] • 交联剂(III)具有下式:

[0069] $R_g-R_1-Si(R_2)_{3-a}(R_3)_a$ (III)

[0070] 其中:

[0071] • $a=0,1$ 或 2 ;

[0072] • R_g 是能与聚酰胺(II)的反应性官能团 R_r 反应的接枝官能团;

[0073] • R_1 是二价烃基,或将 Si 直接连接至 R_g 的共价键;

[0074] • R_2 是烷氧基或酰基或卤素;当 $a=0$ 或 1 时,基团 R_2 是相同或不同的;

[0075] • R_3 是烷基,优选 C_1-C_6 烷基;当 $a=2$ 时,基团 R_3 是相同或不同的;

[0076] • 在步骤c)中的混合物是用基于交联剂(III)和聚酰胺(II)的总重量计的1-10重量%的交联剂(III)比例制备的,优选3-8重量%,甚至更优选4-6重量%;

[0077] • 如果 $T_{g(II)}+50^{\circ}C>T_{结晶(II)}-35^{\circ}C$,则步骤d)中的加热操作是在从 $T_{g(II)}+10^{\circ}C$ 至 $T_{结晶(II)}-40^{\circ}C$ 范围内的温度 T_1 下进行,温度 T_1 甚至更优选在从 $T_{g(II)}+20^{\circ}C$ 至 $T_{结晶(II)}-45^{\circ}C$ 的范围内;

[0078] • 如果 $T_{g(II)}+70^{\circ}C\leq T_{结晶(II)}-35^{\circ}C$,则步骤d)中的加热操作是在从 $T_{g(II)}+10^{\circ}C$ 至 $T_{g(II)}+70^{\circ}C$ 范围内的温度 T_1 下进行,温度 T_1 优选在从 $T_{g(II)}+20^{\circ}C$ 至 $T_{g(II)}+70^{\circ}C$ 的范围内;

[0079] • 在步骤e)中的加热操作是在大于或等于 $T_1+10^{\circ}C$ 且低于 $T_{结晶(II)}$ 的温度 T_2 下进行,温度 T_2 优选在从 $T_1+20^{\circ}C$ 至 $T_{结晶(II)}-5^{\circ}C$ 的范围内,甚至更优选在从 $T_1+30^{\circ}C$ 至 $T_{结晶(II)}-10^{\circ}C$ 的范围内。

[0080] 本发明也提供可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,其能通过本文所述的制备方法得到。

[0081] 本发明也提供本发明的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末用于采用选择性激光烧结技术生产中间制品的用途。

[0082] 本发明也提供采用选择性激光烧结技术从本发明的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末生产中间制品的方法,特别是通过形成叠置的多个元素层,并使这些层接连粘合在一起。

[0083] 本发明也提供生产制品的方法,此方法包括:

[0084] i. 使用选择性激光烧结技术从本文所述的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末形成中间制品;和

[0085] ii. 使所述可交联性聚酰胺(I)中的至少一部分的可交联性官能团 R_t 交联。

[0086] 在步骤ii)中的交联可以通过水解进行,特别是在环境空气中进行。

[0087] 最后,本发明提供制品,其是从本文所述的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末、和在使所述可交联性聚酰胺(I)中的至少一部分的可交联性官能团 R_t 交联之后得到的。

[0088] 可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末:

- [0089] 本发明提供聚酰胺(I),其已被可交联性官能团R_t官能化以使其成为可交联的。
- [0090] 本发明的可交联性聚酰胺(I)是球形粒子的粉末的形式。
- [0091] 术语“球形粒子”应当理解为表示具有球度指数的粒子,即在其最大直径与其最小直径之间的比率是小于1.2。
- [0092] 本发明的可交联性聚酰胺(I)粒子具有20-100 μm 的平均直径d₅₀,优选35-50 μm 。
- [0093] 在一个实施方案中,本发明的可交联性聚酰胺(I)粒子具有45-80 μm 的平均直径d₉₀,优选50-75 μm 。
- [0094] 在一个实施方案中,可交联性聚酰胺(I)粒子具有10-35 μm 的平均直径d₁₀,优选15-30 μm 。
- [0095] 在本文中的术语“具有平均直径d₁₀/d₅₀/d₉₀的粒子”应当理解为这样的(粒子的)直径,其中10%/50%/90%体积的所述粒子具有比此直径数值更低的直径,这用于激光粒度检测技术检测,也称为激光衍射粒度检测法。
- [0096] 有利地,可交联性聚酰胺(I)的球形粒子具有均匀的尺寸。
- [0097] 在本文中的术语“均匀的尺寸”应当理解为表示粒子的尺寸分布是窄的,特别是粒子的平均直径使得(d₉₀-d₁₀)值是在10-80 μm 的范围内,优选20-60 μm 。
- [0098] 在一个实施方案中,可交联性聚酰胺(I)具有30-90 $^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度T_{g(I)},优选40-60 $^{\circ}\text{C}$ 。
- [0099] 材料的玻璃化转变温度对应于机械性能发生变化时的温度,此时材料从玻璃态(硬固体)变成具有更大变形能力的橡胶态。此温度表征了聚合物的无定形相。对于聚合物例如聚酰胺,此现象与位于无定形相畴中的大分子链的链段移动有关。
- [0100] 在本文中,通过差示扫描量热法、即DSC检测玻璃化转变温度。
- [0101] 在一个实施方案中,可交联性聚酰胺(I)具有在170-220 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的熔融温度T_{熔融(I)},优选175-205 $^{\circ}\text{C}$ 。
- [0102] 熔融温度对应于在与熔融对应的热现象峰的最大值处测得的温度(称为T_{熔融峰}(T_{fus pic}))。在本文中,通过差示扫描量热法、即DSC检测熔融温度。经常检测的“起始(onset)”值对应于晶体开始出现熔融现象时测得的值,并且是外推温度,此外推温度对应于在峰基线与该峰最大温度更低的温度时的第一部分熔融峰的最大斜率正切点之间的交点。
- [0103] 在一个实施方案中,可交联性聚酰胺(I)具有在110-170 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的结晶温度T_{结晶(I)},优选145-165 $^{\circ}\text{C}$ 。
- [0104] 结晶温度对应于在与结晶对应的热现象峰的最大值处测得的温度(称为T_{结晶峰}(T_{crist pic}))。结晶温度可以通过差示扫描量热法、即DSC检测。经常检测的“偏移(offset)”值对应于在晶体的结晶现象结束时测得的值,并且是外推温度,此外推温度对应于在峰基线与该峰最大温度更高的温度时的第二部分结晶峰的最大斜率正切点之间的交点。
- [0105] 在一个实施方案中,聚酰胺(I)的熔融焓是在-120J/g至-80J/g的范围内。
- [0106] 熔融焓($\Delta H_{\text{熔融}}$)对应于当聚酰胺从固态转化成液态时,被聚酰胺吸收的热形式的能量。
- [0107] 在本文中,通过差示扫描量热法、即DSC检测熔融焓,特别是在第一次升温扫描期

间,如下述实施例中所述。

[0108] 聚酰胺可以是脂族或半芳族的半结晶聚酰胺。

[0109] 在一个实施方案中,聚酰胺是脂族聚酰胺。在此实施方案中,聚酰胺是选自:PA 6 (聚己内酰胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n$), PA 6.6 (聚己二酰己二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n$), PA 6.9 (聚壬二酰己二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}]_n$), PA 6.10 (聚癸二酰己二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}]_n$), PA 6.12 (聚十二烷二酰己二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n$), PA 10.10 (聚癸二酰癸二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n$), PA 10.12 (聚十二烷二酰癸二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n$), PA 11 (聚十一内酰胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n$), PA 12 (聚十二内酰胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}]_n$)。

[0110] 在一个实施方案中,聚酰胺是半芳族的半结晶聚酰胺。在本文中合适的半芳族的半结晶聚酰胺的例子可以是PA mXD.6 (聚己二酰间苯二甲胺)和PA mXD.10 (聚癸二酰间苯二甲胺)。在一个具体实施方案中,聚酰胺(I)是PA mXD.10。

[0111] 在本发明的一个优选实施方案中,聚酰胺是脂族聚酰胺,优选选自PA6、PA 6.6、PA 6.10、PA10.10、PA10.12、PA 11和PA 12,优选选自PA11和PA 12。

[0112] 本发明的可交联性聚酰胺(I)包含存在于所述聚酰胺粒子的表面处和所述聚酰胺粒子物质中的交联官能团Rt。

[0113] 术语“存在于粒子的表面处和粒子物质中的基团”应当理解为表示此基团不仅存在于这些粒子的表面处,而且也存在于这些粒子内,特别是在芯处。

[0114] 在一个实施方案中,可交联性聚酰胺(I)中的交联官能团Rt的百分比有利地是0.3-9重量%,优选1-5重量%,基于可交联性聚酰胺(I)的总重量计。

[0115] 在一个实施方案中,可交联性聚酰胺(I)是在水的存在下可经由其所含交联官能团Rt交联的,特别是在环境空气中的水的存在下。

[0116] 在一个实施方案中,交联官能团Rt是在20-100℃的温度下可交联的,优选50-95℃。这特别适用于选自烷氧基硅烷基团和氯硅烷基团的交联性官能团Rt。

[0117] 在一个实施方案中,交联官能团Rt是通过将具有下式的交联剂(III)直接接枝到聚酰胺(II)的胺和/或羧基和/或酰胺官能团上提供的,这些胺和/或羧基和/或酰胺官能团称为反应性官能团Rr:

[0118] $\text{Rg}-\text{R1}-\text{Si}(\text{R2})_{3-a}(\text{R3})_a$ (III)

[0119] 其中:

[0120] • a=0、1或2;

[0121] • Rg是能与反应性官能团Rr反应的接枝官能团;

[0122] • R1是二价烃基,或将Si直接连接至Rg的共价键;

[0123] • R2是烷氧基或酰基或卤素原子;当a=0或1时,基团R2是相同或不同的;

[0124] • R3是烷基,优选C1-C6烷基;当a=2时,基团R3是相同或不同的。

[0125] 术语“聚酰胺的胺官能团”应当理解为表示伯胺基团,即-NH₂基团。在一个实施方案中,聚酰胺包含位于聚酰胺链末端的伯胺官能团。

[0126] 在本文中的术语“聚酰胺的羧基官能团”或“聚酰胺的酸官能团”应当理解为表示羧酸基团,即-COOH基团。在一个实施方案中,聚酰胺包含位于聚酰胺链末端的酸官能团。

[0127] 在本文中的术语“聚酰胺的酰胺官能团”应当理解为表示聚酰胺链的仲酰胺官能

团。

[0128] 在本文中的术语“二价烃基”应当理解为表示二价烷基,优选二价(C1-C20)烷基,优选二价(C1-C10)烷基,更优选(C2-C5)烷基。

[0129] 在本文中的术语“烷氧基”应当理解为表示-O(C1-C10)烷基,优选-O(C1-C6)烷基,更优选-O(C1-C3)烷基。在本文中,烷氧基的合适例子可以是甲氧基,乙氧基,丙氧基,异丙氧基,丁氧基,异丁氧基,仲丁氧基,叔丁氧基,戊氧基,以及己氧基。优选,本发明的烷氧基是甲氧基或乙氧基。

[0130] 术语“烷基”表示直链或支化的无环的烷基。在本文中,烷基的合适例子可以是甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,戊基,异戊基,仲戊基,新戊基,己基,庚基,辛基,壬基,以及癸基。

[0131] 在本文中的术语“酰基”应当理解为表示-C(=O)(C1-C10)烷基,优选-C(=O)(C1-C6)烷基。在本文中,酰基的合适例子可以特别是甲酰基,乙酰基,以及丙酰基。

[0132] 术语“卤素原子”应当理解为表示氟、氯、溴或碘原子,优选氯原子。

[0133] 交联官能团R_t有利地选自烷氧基硅烷基团、氯硅烷基团和酰氧基硅烷基团,优选烷氧基硅烷基团。

[0134] 在一个实施方案中,交联剂(III)的接枝官能团R_g包含至少一个选自以下的基团:

- [0135] • 氨基-NH₂;
- [0136] • 具有烯属不饱和度的基团,优选乙烯基、烯丙基和甲基丙烯酰基;
- [0137] • 环氧基,优选选自缩水甘油基、环氧丙氧基和环氧乙烷基;
- [0138] • 硫醇基团-SH;
- [0139] • 卤素原子,优选氯;
- [0140] • 异氰酸酯基团-N=C=O;和
- [0141] • 酰基脲基团-CO-NH-CO-NH₂,或烷基脲基团-R-NH-CO-NH₂,其中R是二价烃基。

[0142] 术语“烯属不饱和度”应当理解为表示碳-碳双键。在本文中,含有一个或多个烯属不饱和度的基团的合适例子可以是乙烯基、烯丙基和甲基丙烯酰基。

[0143] 术语“环氧基”应当理解为表示含有三员环醚的基团,也称为氧杂环丙烷。环氧基的例子可以特别是缩水甘油基、环氧丙氧基和环氧乙烷基。

[0144] 在一个实施方案中,交联剂(III)的接枝官能团R_g包含至少一个选自环氧基和卤素原子的基团。在本发明的一个具体实施方案中,R_g是环氧基,优选环氧丙氧基。在另一个具体实施方案中,R_g表示卤素原子,优选氯。

[0145] 在一个实施方案中,交联剂(III)使得a=0。

[0146] 在一个实施方案中,交联剂(III)使得a=0或1,且基团R₂都是相同的。

[0147] 在一个实施方案中,交联剂(III)使得a=2,且基团R₃都是相同的。

[0148] 优选,R₁是二价烃基,优选选自亚乙基、亚丙基和亚丁基,优选亚丙基。

[0149] 在一个实施方案中,R_g表示环氧基,优选环氧丙氧基,且R₁表示二价烃基,优选亚丙基。

[0150] 优选,所有基团R₂,优选是相同的,是烷氧基,优选-OMe或-OEt基团。在本发明的一个具体实施方案中,所有基团R₂都是相同的,并表示-OMe或-OEt。

[0151] 优选,R₃是甲基。

[0152] 在一个具体实施方案中, $a=0$, R_1 是二价烃基, 优选亚丙基, R_2 是烷氧基, 优选甲氧基或乙氧基, 且 R_g 是环氧基, 优选环氧丙氧基。

[0153] 在本发明的另一个具体实施方案中, $a=0$, R_1 是共价键, R_2 是烷氧基, 优选甲氧基或乙氧基, 且 R_g 是卤素原子, 优选氯。

[0154] 在本发明的另一个具体实施方案中, $a=1$, R_1 是共价键, R_2 是烷氧基, 优选甲氧基或乙氧基, R_3 是烷基, 优选甲基, 且 R_g 是卤素原子, 优选氯。

[0155] 可以提到的适用于本发明的交联剂的例子是环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷, 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷, 氨基丙基三甲氧基硅烷, 氨基丙基三乙氧基硅烷 γ -异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷, 乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 烯丙基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷, 乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷, 氯三甲氧基硅烷, 氯三乙氧基硅烷, 氯甲基(甲基)二乙氧基硅烷, 和氯甲基(甲基)二甲氧基硅烷。

[0156] 制备可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末的方法:

[0157] 本发明也提供制备在本文中定义的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末的方法。

[0158] 此制备方法包括以下步骤:

[0159] a) 提供聚酰胺(II)球形粒子的粉末, 所述粒子具有20-100 μm 的平均直径 d_{50} ;

[0160] b) 提供交联剂(III), 其同时包含至少一个交联官能团 R_t 和至少一个能与聚酰胺(II)的胺和/或羧基和/或酰胺官能团反应的接枝官能团 R_g , 所述胺和/或羧基和/或酰胺官能团称为反应性官能团 R_r ;

[0161] c) 将聚酰胺(II)球形粒子的粉末与交联剂(III)混合以得到混合物(II+III);

[0162] d) 将来自步骤c)的混合物(II+III)加热到温度 T_1 , 温度 T_1 是在从聚酰胺(II)的玻璃化转变温度 $T_{g(II)}+5^{\circ}\text{C}$ 至聚酰胺(II)的玻璃化转变温度 $T_{g(II)}+70^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 或如果 $T_{g(II)}+70^{\circ}\text{C}>T_{\text{结晶}(II)}-35^{\circ}\text{C}$, 则温度 T_1 是在从 $T_{g(II)}+5^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{\text{结晶}(II)}-35^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 得到被交联剂浸渍的聚酰胺球形粒子的粉末(IV); 和

[0163] e) 将已被交联剂浸渍的聚酰胺粉末(IV)加热到温度 T_2 , 温度 T_2 是高于 T_1 且低于聚酰胺(II)的结晶温度 $T_{\text{结晶}(II)}$, 得到可交联性聚酰胺(I)的粉末。

[0164] 有利地, 此制备方法可以用于得到可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末, 其中可交联性官能团存在于粒子的表面处和存在于粒子物质中。

[0165] 有利地, 得到的可交联性聚酰胺(I)粒子的粉末是干的。

[0166] 在一个实施方案中, 初始聚酰胺(II)具有在30-90 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的玻璃化转变温度, 优选40-60 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0167] 在一个实施方案中, 初始聚酰胺(II)具有在170-220 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的熔融温度 $T_{\text{熔融}(II)}$, 优选175-205 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0168] 在一个实施方案中, 初始聚酰胺(II)具有在110-170 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的结晶温度 $T_{\text{结晶}(II)}$, 优选145-165 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0169] 在一个实施方案中, 聚酰胺(I)的熔融焓是在-120J/g至-80J/g的范围内。

[0170] 在一个实施方案中, 聚酰胺(II)是平均直径 d_{50} 为20-100 μm 的球形粒子的形式, 优选平均直径 d_{50} 为35-50 μm 。

[0171] 聚酰胺(II)是脂族或半芳族的、半结晶的。

[0172] 在一个实施方案中, 聚酰胺(II)是脂族聚酰胺。在此实施方案中, 聚酰胺(II)是选

自PA 6 (聚己内酰胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n$), PA 6.6 (聚己二酰己二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}]_n$), PA 6.9 (聚壬二酰己二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}]_n$), PA 6.10 (聚癸二酰己二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CO}]_n$), PA6.12 (聚十二烷二酰己二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n$), PA 10.10 (聚癸二酰癸二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n$), PA 10.12 (聚十二烷二酰癸二胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n$), PA 11 (聚十一内酰胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CO}]_n$), 和PA 12 (聚十二内酰胺: $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}]_n$)。

[0173] 在一个实施方案中,聚酰胺(II)是半芳族的半结晶聚酰胺。在本文中,可以提到的半芳族的半结晶聚酰胺的合适例子是PA mXD.6 (聚己二酰间苯二甲胺)和PA mXD.10 (聚癸二酰间苯二甲胺)。在一个具体实施方案中,聚酰胺(II)是PA mXD.10。

[0174] 在本发明的一个优选实施方案中,聚酰胺(II)是脂族聚酰胺,优选选自PA 6、PA 6.6、PA 6.10、PA10.10、PA10.12、PA 11和PA 12,优选PA 11和PA 12。

[0175] 在第一种实施方案中,交联官能团Rt是在聚酰胺(II)的合成过程中被引入的。

[0176] 在另一种实施方案中,交联官能团Rt是通过直接接枝到聚酰胺(II)上提供的。在这方面,聚酰胺(II)带有能与交联剂反应的反应性官能团。在这种实施方案中,交联官能团Rt是通过将交联剂(III)直接接枝到聚酰胺(II)的胺和/或羧基和/或酰胺官能团上提供的,其中聚酰胺(II)的胺和/或羧基和/或酰胺官能团称为反应性官能团Rr。换句话说,可交联性聚酰胺(I)的特征在于当制备聚酰胺(I)时,交联剂(III)的官能团Rg与聚酰胺(II)的反应性官能团Rr反应,这导致可交联性官能团Rt的接枝。

[0177] 有利地,交联剂(III)是如上文所定义的。

[0178] 初始聚酰胺(II)和交联剂(III)是可商购的,特别是分别来自Arkema和Momentive Performance Materials Inc。

[0179] 有利地,根据本发明,可交联性聚酰胺(I)与初始聚酰胺(II)之间的区别仅仅在于存在可交联性官能团。

[0180] 在一个实施方案中,在步骤c)中的混合物是用比例为1-10重量%的交联剂(III)制备的,优选3-8重量%,甚至更优选4-6重量%,基于交联剂(III)和聚酰胺(II)的总重量计。

[0181] 有利地,在交联剂(III)中存在的交联官能团的百分比是交联剂(III)的30-90重量%。由此,当1-10重量%的交联剂(III)用于制备可交联性聚酰胺(I)时,其有利地具有交联官能团Rt的百分比在0.3-9重量%的范围内,和优选1-5重量%,基于可交联性聚酰胺(I)的总重量计。

[0182] 有利地,接枝量是在50-100%的范围内,优选60-100%,甚至更优选70-100%。在这里,接枝量是由接枝步骤得到的。

[0183] 在一个实施方案中,在步骤c)中的混合物是在20-30℃范围内的温度下制得。

[0184] 在一个实施方案中,在步骤c)中的混合是在干态下进行,且不含溶剂,特别是在容器或密封混合器中,在惰性气氛或其它气氛中进行。

[0185] 在一个实施方案中,如果 $T_{g(II)}+70^\circ\text{C}>T_{\text{结晶(II)}}-35^\circ\text{C}$,则在步骤d)中的加热操作是在从 $T_{g(II)}+5^\circ\text{C}$ 至 $T_{\text{结晶(II)}}-35^\circ\text{C}$ 范围内的温度T1进行,温度T1优选在从 $T_{g(II)}+10^\circ\text{C}$ 至 $T_{\text{结晶(II)}}-40^\circ\text{C}$ 的范围内,甚至更优选在从 $T_{g(II)}+20^\circ\text{C}$ 至 $T_{\text{结晶(II)}}-45^\circ\text{C}$ 的范围内。

[0186] 在一个实施方案中,如果 $T_{g(II)}+70^\circ\text{C}\leq T_{\text{结晶(II)}}-35^\circ\text{C}$,则在步骤d)中的加热操

作是在从 $T_{g(II)}+5^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{g(II)}+70^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度 T_1 下进行,温度 T_1 优选在从 $T_{g(II)}+10^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{g(II)}+70^{\circ}\text{C}$ 的范围内,优选在从 $T_{g(II)}+20^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{g(II)}+70^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0187] 在一个实施方案中,加热步骤d)是在密封容器中进行,密封容器可以搅拌或不搅拌,优选在惰性气氛中进行,特别是在氮气或氩气下进行。

[0188] 在一个实施方案中,步骤e)中的加热是在大于或等于 $T_1+10^{\circ}\text{C}$ 且低于 $T_{\text{结晶}(II)}$ 的温度 T_2 下进行,温度 T_2 优选在从 $T_1+20^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{\text{结晶}(II)}-5^{\circ}\text{C}$ 的范围内,甚至更优选在从 $T_1+30^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{\text{结晶}(II)}-10^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0189] 一般而言,步骤d)中加热到温度 T_1 的操作持续1小时(h)至4小时的时间,和步骤e)中加热到温度 T_2 的操作持续3-12小时的时间。

[0190] 在本发明的一个具体实施方案中,制备方法包括在步骤e)之后进行的步骤f),其用于加入流动剂、增强填料、阻燃剂、热稳定剂、抗静电剂或导电剂或着色剂,流动剂优选选自二氧化硅或热解法二氧化硅,增强填料优选选自实心或中空的玻璃珠、碳纤维、硅灰石纤维或氧化铝。

[0191] 可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末的用途:

[0192] 采用SLS技术形成中间制品:

[0193] 本发明也提供本文定义的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末用于采用选择性激光烧结技术(SLS)生产制品的用途,此制品称为中间制品。本发明也提供采用选择性激光烧结技术(SLS)从本申请的可交联性聚合物(I)球形粒子的粉末生产制品的方法,此制品称为中间制品。

[0194] 称为中间制品的制品的三维形状然后通过SLS技术产生,即通过形成叠置的多个元素层,这些叠置层通过重复以下步骤接连粘合在一起:

[0195] a) 沉积粉末的连续床,所述粉末包含本文中定义的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末,或完全由本文中定义的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末构成;

[0196] b) 通过按照对于每层的预定图案施加激光束使得一部分已沉积的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末进行局部固结,从而产生层元素,并同时将由由此形成的层元素粘合到先前的层,这例如按照使得中间制品的三维形状逐步生长的方式进行。

[0197] 有利地,步骤a)的粉末连续床具有恒定的厚度,并作为在视为层水平的所需中间制品部分之上的表面延伸。粉末床的厚度有利地在40-120 μm 的范围内。

[0198] 步骤b)的固结是通过激光处理进行的。

[0199] 为此,特别可以使用本领域技术人员公知的任何SLS打印机,例如来自Sharebot的SnowWhite型3D打印机,Vanguard HS型3D系统或来自EOS的P396型号。

[0200] 当使用SnowWhite型号打印机时,激光的功率有利地在4瓦特(W)至8W的范围内。

[0201] 激光的移动速率有利地在0.2米/秒(m/s)至2.5m/s的范围内,优选0.8-2m/s。

[0202] SLS打印机的参数是按照使得粉末床的表面温度处于烧结范围内的方式选择,即在结晶偏移温度和熔融起始温度之间的范围内,和优选是在从 $T_{\text{结晶}(I)\text{偏移}}+10^{\circ}\text{C}$ 至 $T_{\text{熔融}(I)\text{起始}}-5^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0203] 有利地,可交联性聚酰胺(I)粒子的粉末在激光通过期间不会交联,且所得的部件仍然是热塑性的。

[0204] 一旦形成中间制品的三维结构,就清除未固结的材料。

[0205] 有利地,使用的但尚未进行激光处理的可交联性聚酰胺(I)粒子的粉末在热的作用下不会聚集,并且完全不发生任何改变,特别有利地可以再次用于通过SLS技术生产制品,和特别是使用至少5次。

[0206] 通过交联中间制品形成制品:

[0207] 本发明也提供如下形成的粒子:先使可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末、例如在本文中的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末进行选择性的激光烧结(SLS),然后所述可交联性聚酰胺(I)的交联官能团进行交联。

[0208] 本发明提供生产聚酰胺制品的方法,包括:

[0209] i.使用选择性激光烧结技术从可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末、例如本文中定义的可交联性聚酰胺(I)球形粒子的粉末形成中间制品,特别是根据本文中所述的方法进行;和

[0210] ii.使中间制品的所述可交联性聚酰胺(I)中的至少一部分的可交联性官能团R_t交联。

[0211] 在一个实施方案中,步骤ii)中的交联是在水的存在下进行,优选通过从开放空气中或在受控气氛中吸收水分进行,例如在40℃和80%相对湿度下,或通过浸入水中进行。

[0212] 在一个具体实施方案中,步骤ii)中的交联是通过将中间制品浸入水中进行,优选在20-100℃、优选50-95℃范围内的温度下进行1-24小时,优选6-18小时,和更优选9-15小时。

[0213] 在一个实施方案中,交联量是在70-100%的范围内,优选100%。

[0214] 本文中的“交联量”应理解为表示在可交联性聚酰胺中的可交联性官能团被交联的量。此比例表示为基于交联官能团的初始重量计的重量百分比。

[0215] 在一个实施方案中,上述生产聚酰胺制品的方法还包括步骤iii),其是在步骤ii)之后进行,用于干燥已形成的制品。优选,此干燥步骤是在20-100℃范围内的温度下进行,优选50-95℃,特别是进行1-12小时,优选3-6小时。

[0216] 通过以下实施例说明本发明,这些实施例仅仅用于说明目的,不以任何方式限制范围。这些实施例可以参考附图。

[0217] 图1表示实施例1的IR光谱,其中:

[0218] • 1:环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(Silquest A 187,由Momentive Performance Materials Inc销售);

[0219] • 2:PA 12(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售);

[0220] • 3:95%PA 12(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售)+5%环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(Silquest A 187,由Momentive Performance Materials Inc销售)的混合物;

[0221] • 4:在80℃下浸渍阶段后,被环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(Silquest A 187,由Momentive Performance Materials Inc销售)浸渍的PA12(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售);和

[0222] • 5:被5%环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷接枝的PA 12。

[0223] 图2表示实施例2的IR光谱,其中:

[0224] • 1:环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷(Silquest A1871,由Momentive Performance Materials Inc销售);

- [0225] • 2: PA 12 (Orgasol Invent Smooth, 由Arkema销售);
- [0226] • 3: 95% PA 12 (Orgasol Invent Smooth, 由Arkema销售) + 5% 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷 (Silquest A1871, 由Momentive Performance Materials Inc销售) 的混合物;
和
- [0227] • 4: 被5% 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12。
- [0228] 图3表示实施例3的IR光谱, 其中:
- [0229] • 1: 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷 (Silquest A1871, 由Momentive Performance Materials Inc销售);
- [0230] • 2: PA 12 (Orgasol Invent Smooth, 由Arkema销售);
- [0231] • 3: 92% PA 12 (Orgasol Invent Smooth, 由Arkema销售) + 8% 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷 (Silquest A1871, 由Momentive Performance Materials Inc销售) 的混合物;
和
- [0232] • 4: 被8% 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12。
- [0233] 图4表示实施例4的IR光谱, 其中:
- [0234] • 1: 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷 (Silquest A1871, 由Momentive Performance Materials Inc销售);
- [0235] • 2: PA 11 (Rilsan Invent Natural, 由Arkema销售);
- [0236] • 3: 94% PA 11 (Rilsan Invent Natural, 由Arkema销售) + 6% 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷 (Silquest A1871, 由Momentive Performance Materials Inc销售) 的混合物;
和
- [0237] • 4: 被6% 环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 11。
- [0238] 图5表示实施例5和6的弹性模量和损耗因子或阻尼因子随着损耗角 δ 正切值 ($\tan \delta$) 变化的曲线, 与参比PA 12和对比例进行比较, 其中:
- [0239] • 曲线1: 实施例5;
- [0240] • 曲线2: 实施例6;
- [0241] • 曲线3: PA 12 (Orgasol Invent Smooth, 由Arkema销售); 和
- [0242] • 曲线4: 对比例。
- [0243] 图6表示实施例7的弹性模量和损耗因子或阻尼因子随着损耗角 δ 正切值 ($\tan \delta$) 变化的曲线, 与参比PA 11进行比较, 其中:
- [0244] • 曲线1: PA 11 (Rilsan Invent Natural, 由Arkema销售); 和
- [0245] • 曲线2: 实施例7。
- [0246] 图7表示PA12、PA11、实施例1-4的聚合物以及对比例的光学显微镜图像。
- [0247] 实施例
- [0248] 材料和方法:
- [0249] DSC分析: 差示扫描量热分析 (DSC) 是用来自TA Instruments的DSC Q20仪器进行。所施加的热周期如下: 第一次升温是从环境温度以10°C/min速率升高到240°C, 温度从240°C以10°C/min速率降低到-20°C, 第二次升温是温度从-20°C以10°C/min速率升高到240°C。
- [0250] 粒子的颗粒尺寸和形状: 聚合物粒子粉末的颗粒尺寸是通过干激光粒度检测法在Malvern Instruments Mastersizer 2000粒度检测仪的帮助下检测的。粒子的形状是通过

光学显微术在来自Andonstar的USB显微镜的帮助下观察。

[0251] 热塑性:聚合物的热塑性是通过在热调节液压机下热压制备薄膜来验证(将40克(g)粉末置于被加热到220℃的压板之间,在10巴下压制2分钟的持续时间)。

[0252] 制备本发明的可交联性聚酰胺球形粒子的粉末:1千克(k)的聚酰胺(II)粉末与交联剂(III)进行干混直到得到不能流动的粘性糊状物。然后将混合物(II+III)加入密封的不锈钢容器中,然后将此容器置于程序控制的烘箱中。施加以下热周期:在80℃下等温3小时以进行粉末的浸渍,然后在130℃下等温8小时以进行接枝。

[0253] 红外分析:红外光谱分析是在用配备Smart ITR小池的Nicolet IS10光谱仪的反射进行。

[0254] 热重分析(TGA):TGA分析是在惰性气氛(氮气)中通过用来自TA Instruments的TGA Q500仪器使温度以10℃/min的速率升高到650℃来进行。

[0255] 实施例1:制备被5%w/w环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷接枝的PA 12类型的可交联性聚酰胺球形粒子的粉末

[0256] 适用于激光烧结的PA 12粉末(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售)(d50=38 μm,球形颗粒,熔融温度等于182℃,玻璃化转变温度等于40℃)根据本发明进行改性。接枝剂是比例为5%w/w的环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(Silquest A 187,由Momentive Performance Materials Inc销售)。本发明的可交联性聚酰胺的容器是按照上文“材料和方法”小节中所述的方法准备。

[0257] 被5%w/w环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(Silquest A 187,由Momentive Performance Materials Inc销售)浸渍的粒子PA 12粉末(Orgasol Smooth Invent,由Arkema销售)的另一个容器也按照相同的方式准备,但是在80℃下的浸渍阶段之后且在接枝阶段之前将此粉末从烘箱取出。

[0258] 在冷却之后,所得的可交联性聚酰胺粒子粉末进行干燥并再次具有流动性能,这接近未改性的PA 12(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售)的流动性能。

[0259] 为了证明环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的接枝,对以下粉末进行红外光谱和热重分析(TGA)分析:(i)可交联性聚酰胺粒子的粉末,和(ii)被环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷浸渍的非接枝的PA 12粒子的粉末。

[0260] 红外分析显示在760cm⁻¹处的吸收峰,这是硅烷的环氧基官能团的特征,其存在于初始混合物中以及存在于在浸渍阶段结束时取出的样品中(参见图1,曲线3和4),但在接枝阶段之后消失(参见图1,曲线5)。这些环氧基官能团已被接枝反应消耗。

[0261] 作为-O-CH-键的特征的在1072cm⁻¹处的吸收峰位移到1110cm⁻¹(参见图1)。

[0262] 关于在浸渍阶段结束时取出的粉末,这两个峰相符:在浸渍阶段期间已经开始接枝。TGA分析测得挥发物的比例是4-4.5%。

[0263] 关于在接枝阶段结束时取出的聚酰胺粒子粉末,在1070cm⁻¹处的峰已经消失。通过TGA测得挥发物比例是小于0.2%,这表明接枝是几乎完全的。

[0264] 通过DSC分析检测可交联性聚酰胺粒子的粉末的热分布。结果证明了PA 12粉末的热分布没有由于接枝而改变(参见表1)。

[0265] 所得粉末的颗粒尺寸是几乎未改变的(参见表2和图7)。粒子的球形形状得以保持。粒径保持均匀:(d90-d10)值是26μm,这是与PA 12的此值(23μm)相当的。

[0266] 已接枝的PA粉末的热塑性通过用热调节液压机进行热压制备薄膜验证。所得的膜是十分均匀的,这表明被5%w/w环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷接枝的PA 12粉末仍然是热塑性的。

[0267] 由此,本发明的被5%w/w环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷接枝的PA 12粒子是球形的,具有均匀的尺寸,并适用于SLS技术。所得的粉末是干的,并具有优良的流动性能。另外,本发明的被5%w/w环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷接枝的PA 12球形粒子粉末的热分布没有由于接枝而改变,由此保持了适用于SLS技术的热性能。

[0268]

表 1: 通过 DSC 检测的热特性

聚合物	第一次升温			冷却			第二次升温		
	T 熔融起始 (°C)	T 熔融峰 (°C)	ΔH 熔融 (J/g)	T 结晶偏移 (°C)	T 结晶峰 (°C)	ΔH 结晶 (J/g)	T 熔融起始 (°C)	T 熔融峰 (°C)	ΔH 熔融 (J/g)
PA 12 (Orgasol Invent Smooth, 来自 Arkema)	174	182	-98	154	151	54.5	167	172/178	-52.8
PA 11 (Rilsan Invent Natural, 来自 Arkema)	198	202	-106.4	164	160	45.0	178	183/189	-46.0
实施例 1	174	181	-86.5	151	148	48.9	170	172/178	-48
实施例 2	175	184	-93.5	152	148	51.8	165	-/179	-53.5
实施例 3	178	183	-86.5	151	148	48.9	170	172/178	-48.0
实施例 4	199	205	-103.6	161	156	44.6	176	-/186	-48.0
实施例 5	168	179	-42.3	151	147	58.6	168	179	-51.3
实施例 6	169	179	-51	151	148	44.7	170	-/180	-53.0
实施例 7	177	191	-40.5	157	162	47.2	174	183/190	-48.0
对比例	168	179	-41	159	152	44.6	169	179	-49

[0269]

表 2: 粉末的颗粒尺寸

聚合物	颗粒尺寸分布(μm)							
	按体积计				按数目计			
	D10	d50	D90	D90-D10	D10	d50	D90	
PA 12 (Orgasol Invent Smooth)	28	38	51	23	24	32	44	
PA 11 (Rilsan Invent Natural)	15	37	71	56	6	9	22	
实施例 1	26	37	52	26	22	33	44	
实施例 2	28	38	53	25	24	33	45	
实施例 3	27	41	54	27	23	35	46	
实施例 4	16	40	74	58	8	12	24	
对比例	35	71	121	86	5	10	35	

[0270] 实施例2:制备被5%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12类型的可交联性聚酰胺球形粒子的粉末

[0271] 适用于激光烧结的PA 12粉末(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售) (d50=38 μm,球形颗粒,熔融温度等于182℃,玻璃化转变温度等于40℃)是根据本发明用5%w/w的环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷(Silquest A1871,由Momentive Performance Materials Inc 销售)进行改性。也如实施例1中所述制备被环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷(Silquest

A1871,由Momentive Performance Materials Inc销售)浸渍的PA 12粉末(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售)。

[0272] 与实施例1相同,红外分析显示在 760cm^{-1} 处的吸收峰,这是硅烷的环氧基官能团的特征,其存在于初始混合物中(参见图2,曲线3),但在接枝阶段之后消失(参见图2,曲线4)。这些环氧基官能团已被接枝反应消耗。

[0273] 属于Si-O-C键的在 950cm^{-1} 处的特征吸收峰位移到 1025cm^{-1} 。属于硅烷中-O-CH₂-键的在 1070cm^{-1} 和 1163cm^{-1} 处的吸收峰位移到 1110cm^{-1} 和 1185cm^{-1} 。

[0274] 属于硅烷特征键的这些吸收峰的位移是由于其被接枝到聚酰胺上。

[0275] TGA分析测得挥发物含量是小于0.2%,这表明几乎完全接枝。

[0276] 经改性的PA 12粉末的DSC分析显示PA 12粉末的热分布未被接枝改变(参见表1)。

[0277] 与实施例1相同,所得粉末的颗粒尺寸和PA12粒子的球形形状没有改变(参见表2和图7)。粒径保持均匀:(d90-d10)值是 $25\mu\text{m}$,这是与PA 12的此值($23\mu\text{m}$)相当的。

[0278] 通过热压得到的膜是十分均匀的,被5%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12粉末仍然是热塑性的。

[0279] 因此,本发明的被5%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12粒子是球形的,具有均匀的尺寸,并适用于SLS技术。所得的粉末是干的,并具有优良的流动性能。另外,本发明的被5%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12球形粒子的粉末的热分布没有由于接枝而改变,由此保持了适用于SLS技术的热性能。

[0280] 实施例3:制备被8%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12类型的可交联性聚酰胺球形粒子的粉末

[0281] 适用于激光烧结的PA 12粉末(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售)($d_{50}=38\mu\text{m}$,球形颗粒,熔融温度等于 182°C ,玻璃化转变温度等于 40°C)根据本发明用8%w/w的环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷(Silquest A1871,由Momentive Performance Materials Inc销售)进行改性,如上文“材料和方法”小节中所述。

[0282] 与实施例1相同,红外分析显示在 760cm^{-1} 处的吸收峰,这是硅烷的环氧基官能团的特征,其存在于初始混合物中(参见图3,曲线3),但在接枝阶段之后消失(参见图3,曲线4)。这些环氧基官能团已被接枝反应消耗。

[0283] 属于Si-O-C键的在 950cm^{-1} 处的特征吸收峰位移到 1025cm^{-1} 。属于硅烷中-O-CH₂-键的在 1070cm^{-1} 和 1163cm^{-1} 处的吸收峰位移到 1110cm^{-1} 和 1185cm^{-1} 。

[0284] 属于硅烷特征键的这些吸收峰的位移是由于其被接枝到聚酰胺上。

[0285] 在接枝反应结束时仍然存在位于 1072cm^{-1} 处的吸收峰,并与在 1110cm^{-1} 处的峰共存(参见图3,曲线4)。因此,接枝是不完全的。

[0286] TGA分析测得挥发物含量是2-2.5%。

[0287] 尽管接枝是不完全的,但是被8%w/w硅烷改性的PA 12粉末的DSC分析显示此PA 12粉末的热分布没有由于接枝而改变,或没有由于非接枝硅烷的存在而改变(参见表1)。

[0288] 以此方式接枝的PA 12颗粒的粉末的粒径和粒子的球形形状没有改变(参见表2和图7)。粒径保持均匀:(d90-d10)值是 $27\mu\text{m}$,这是与PA 12的此值($23\mu\text{m}$)相当的。

[0289] 由于硅烷的蒸发,通过热压得到的膜具有气泡。相比之下,此膜不是非均匀的。被8%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA粉末仍然是热塑性的。

[0290] 因此,同样,本发明的被8%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12粒子是球形的,具有均匀的尺寸,并适用于SLS技术。所得的粉末是干的,并具有优良的流动性能。另外,本发明的被8%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12球形粒子的粉末的热分布没有由于接枝而改变,由此保持了适用于SLS技术的热性能。

[0291] 实施例4:制备被6%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 11类型的可交联性聚酰胺球形粒子的粉末

[0292] 适用于激光烧结的PA 11粉末(Rilsan Invent Natural,由Arkema销售)($d_{50}=37\mu\text{m}$,不规则的颗粒形状,熔融温度等于 202°C ,玻璃化转变温度等于 41°C)根据本发明用6%w/w的环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷(Silquest A 1871,由Momentive Performance Materials Inc销售)进行改性,如上文“材料和方法”小节中所述。

[0293] 红外分析显示在 760cm^{-1} 处的吸收峰,这是硅烷的环氧基官能团的特征,其存在于初始混合物中(参见图2,曲线3),但在接枝阶段之后消失(参见图4,曲线4)。这些环氧基官能团已被接枝反应消耗。

[0294] 属于Si-O-C键的在 952cm^{-1} 处的特征吸收峰位移到 1037cm^{-1} 。属于硅烷中-O-CH₂-键的在 1074cm^{-1} 和 1163cm^{-1} 处的吸收峰位移到 1120cm^{-1} 和 1198cm^{-1} 。

[0295] 属于硅烷特征键的这些吸收峰的位移是由于其被接枝到聚酰胺上。

[0296] TGA分析测得挥发物含量是小于0.2%,这表明几乎完全的接枝。

[0297] 接枝的PA 11粉末的DSC分析显示PA 11粉末的热分布没有由于接枝而改变(参见表1)。

[0298] 所得粉末的颗粒尺寸和接枝PA11粒子的形状没有改变(参见表2和图7)。粒径保持均匀:($d_{90}-d_{10}$)值是 $58\mu\text{m}$,这是与PA 11的此值($56\mu\text{m}$)相当的。

[0299] 通过热压得到的膜是十分均匀的,被6%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 11粉末仍然是热塑性的。

[0300] 因此,本发明的被6%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 11粒子是球形的,具有均匀的尺寸,并适用于SLS技术。所得的粉末是干的,并具有优良的流动性能。另外,本发明的被6%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 11球形粒子的粉末的热分布没有由于接枝而改变,由此保持了适用于SLS技术的热性能。

[0301] 对比例:

[0302] 适用于激光烧结的PA 12粉末(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售)($d_{50}=38\mu\text{m}$,球形颗粒,熔融温度等于 182°C ,玻璃化转变温度等于 40°C)通过反应性挤出使用5%w/w环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷(Silquest A 187,由Momentive Performance Materials Inc销售)进行改性。

[0303] 接枝是使用共旋转的双螺杆挤出机进行,其具有26mm的直径和长度80直径(D),包括16个5D的独立加热区。关于温度分布,第一区域调节为 200°C 。所有其它区域调节为 220°C 。因此,接枝是在熔融阶段中进行。

[0304] 所用的螺杆分布是用于接枝热塑性材料的标准螺杆分布。对于固定的聚酰胺流速4千克/小时(kg/h),螺杆的旋转速度固定为100转/分钟(rpm)。

[0305] 将PA 12和硅烷以干混合物的形式加入位于挤出机底部的主料斗中。

[0306] 棒状材料在水中冷却,并在挤出机的出口处造粒。

[0307] 所得的颗粒在80℃下干燥4小时以除去表面水分。

[0308] 因为接枝是在挤出机中在熔融阶段中进行,所以所得的改性PA 12颗粒是按照均匀的方式在芯处和表面处接枝。

[0309] 所得的颗粒进行差示扫描量热分析(DSC)以比较经改性的PA颗粒的热分布。此热分析显示经由反应性挤出改性的PA 12的热分布已被改变(参见表1)。特别是,观察到改性PA 12的熔融温度($T_{\text{熔融峰}}$)和 $T_{\text{熔融起始}}$ 向更低的温度偏移。结晶温度($T_{\text{结晶峰}}$)和 $T_{\text{结晶偏移}}$ 向更高的温度偏移。所以,烧结窗口(对应于在 $T_{\text{熔融起始}}$ 和 $T_{\text{结晶偏移}}$ 之间的差异)减少了约11℃。熔融焓和结晶焓也降低。

[0310] 所得的颗粒然后用Retsch Zm 200实验室磨机进行低温研磨(250μm筛目,刀速为12000rpm)。为此目的,使颗粒在被引入磨机之前在液氮中冷却30分钟。

[0311] 所得的粉末然后使用Retsch AS200实验室筛分机在100μm下筛分。

[0312] 使用激光粒度检测法检测所得粉末的颗粒尺寸,并使用光学显微镜观察粒子的形状。与未改性的PA 12粉末(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售)相比,粒径分布已经改变,粒子的形状是非常不均匀的、不规则的和非球形的(参见表2和图7)。

[0313] 经改性的PA 12颗粒是热塑性的。由此颗粒制得的膜是十分均匀的。相比之下,由研磨得到的粉末制得的膜是不均匀的。通过透明性可观察材料流动的路线,表明粘度增加或甚至PA12开始交联。

[0314] 所以,通过反应性挤出和研磨改性的PA 12膜不适用于采用选择性激光烧结进行的3D打印工艺,这特别是因为粒子的尺寸分布和粒子形状,和因为由于熔融温度降低和结晶温度升高而导致的烧结窗口减小。

[0315] 从此粉末压制的膜在90℃下浸入水中达到12小时,从而通过缩合解产生烷氧基硅烷基团的交联。在浸渍周期之后,膜在通风烘箱中在90℃下干燥6小时。然后用冲压机切割试样。

[0316] 交联是通过切割的试样在张力下进行动态热机械分析(DMTA)证明,这在1赫兹(Hz)的频率和5℃/min的升温速率下进行。

[0317] 弹性模量和损耗角 δ 正切值($\tan\delta$)的变化曲线显示在通过反应性挤出被5%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12的结晶相熔融之后,弹性模量没有崩溃,并保持达到300℃,而参比PA 12(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售)在结晶相熔融时完全崩溃(图4)。

[0318] 实施例5:实施例2的可交联性聚酰胺球形粒子粉末在SLS中的应用

[0319] 来自实施例2的被5%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12粒子的粉末在来自Sharebot的SnowWhite型3D打印机上烧结,从而得到H2型试样,如用于检测塑料材料在张力下的机械性能的标准ISO527-1:2012中所定义。

[0320] 用于进行此测试的层厚度是100μm。

[0321] 烧结参数如表3所示。这些参数是激光功率、激光扫描速度和环境温度。

[0322] 在这种机器上,两种调节温度的方式是可能的:通过检测烧结室的温度来调节,这使用热电偶检测环境温度进行;和通过检测粉末床的表面温度来调节,这使用红外传感器进行。为了使根据实施例2改性的PA 12粉末进行烧结,选择通过检测环境温度的调节模式。

[0323] 表3:在来自Sharebot的SnowWhite型3D打印机上的烧结参数

	粉末	激光		温度(°C)	
		功率(W)	速度(mm/s)	设定	控制模式
[0324]	PA 12 (Orgasol Smooth Invent, 来自 Arkema)	2.46	1800	153	环境
	PA 11 (Rilsan Invent Natural, 来自 Arkema)	4.70	1600	167	环境
	实施例 5	7.84	1600	155	环境
	实施例 6	5.60	1000	149	环境
	实施例 7	7.84	1600	165	环境

[0325] 与非接枝的PA 12粉末 (Orgasol Invent Smooth, 来自Arkema) 相比, 激光辐照的功率和激光扫描速度按照使得更多能量被传递至粉末的方式改变, 从而使粉末恰当地熔融并实现部件的优良烧结。

[0326] 通过激光烧结得到的H2试样的热塑性是通过使用热调节液压机进行热压制备薄膜来证明。

[0327] 在烧结期间, 被5%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12粉末在激光通过期间不会交联。

[0328] 另外, 未进行激光处理的接枝PA 12粒子粉末的热塑性是通过制备膜来证明。因此, 接枝的PA 12粉末在热的作用下不会交联。此粉末可以再使用多次(至少5次)以进行其它烧结实验。

[0329] 经烧结的H2试样的DSC分析显示此粉末在烧结期间出现的熔融和重结晶之后的热分布是与对比例中的改性PA粉末相当的。因此, 对比例的结果表明当熔融和重结晶时, PA12失去了适用于选择性激光烧结的热分布。

[0330] 由改性的PA形成的烧结部件经由烷氧基硅烷基团缩合水解进行的交联是通过在90℃浸入水中达到12小时进行。

[0331] 在浸没周期之后, 试样在通风烘箱中在90℃下干燥6小时。

[0332] 交联是通过在张力下进行动态热机械分析 (DMTA) 证明, 这在1赫兹 (Hz) 的频率和5℃/min的升温速率下进行。

[0333] 弹性模量和损耗角 δ 正切值 (Tan δ) 的变化曲线显示在被5%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12的结晶相熔融之后, 弹性模量没有崩溃, 并保持达到300℃, 而参比PA 12 (Orgasol Invent Smooth, 由Arkema销售) 在结晶相熔融时完全崩溃 (图5)。

[0334] 此行为是与本领域技术人员公知的可按照硅烷途径交联的聚乙烯 (Pex-b) 相符合的, 后者通常具有60-70%的交联比例。

[0335] 因此, 本发明的被5%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12粒子的粉末在烧结步骤期间在激光通过过程中不会交联并保持热塑性。在烧结试样交联之后, 其热机械性能与由不能交联的PA 12粒子粉末制成的烧结部件相比得到改进。

[0336] 在图5中, 比较了根据本发明改性的和在选择性激光烧结后交联的PA12的热机械性能 (曲线2) 与根据对比例通过反应性挤出改性的和在热压交联之后的PA 12的热机械性能 (曲线4), 表明按照与实施例5相同的方式, 本发明接枝的交联剂达到的交联水平接近在

通过反应性挤出进行接枝的情况下达到的交联水平。

[0337] 此结果证明,本发明的粉末改性确实导致在粒子表面处和在粒子芯中的接枝,前提是根据本发明改性的和在选择性激光烧结之后交联的PA 12的热机械性能是与在芯中接枝的和交联的PA 12相当的。

[0338] 仅仅在表面处接枝将导致PA的小比例交联(小于10%的PA)。使用这种交联量的PA,改性PA 12的性能将类似于被任何填料填充到10%程度的PA 12。本领域技术人员知道对于这种材料,弹性模量将在熔融温度之后崩溃,与未填充的和未改性的PA 12相似。

[0339] 实施例6:实施例3的可交联性聚酰胺球形粒子粉末在SLS中的应用

[0340] 来自实施例3的被8%环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12粒子粉末在来自Sharebot的SnowWhite型3D打印机上烧结,从而得到H2型试样。

[0341] 用于进行测试的层厚度是100 μ m,调节模式是通过检测环境温度调节。

[0342] 烧结参数如表3所示。

[0343] 按照与实施例5相似的方式,为了在激光通过期间正确地熔融粉末和实现部件的优良烧结,这种接枝PA12粒子粉末的烧结需要与非接枝的PA12相比更大的能量输入。

[0344] 通过激光烧结得到的H2试样的热塑性以及未烧结但已经进行烧结工序的完整热周期的的接枝PA 12粒子粉末的热塑性是通过使用热调节液压机进行热压制备薄膜来验证。

[0345] 经烧结的H2试样的DSC分析显示其热分布与在实施例5中烧结的试样的热分布相似。

[0346] 在从改性PA烧结得到的部件在90℃下浸入水中达到12小时进行交联之后,试样在通风烘箱中在90℃下干燥6小时,然后进行动态热机械分析(在张力下进行,频率为1Hz,且升温速率是5℃/min)。

[0347] 弹性模量和损耗角 δ 正切值的变化曲线显示在改性PA 12的结晶相熔融之后,弹性模量没有崩溃,并保持达到300℃,而参比PA 12(Orgasol Invent Smooth,由Arkema销售)在结晶相熔融时完全崩溃(图5)。与参比PA 12和实施例5的已交联的PA 12相比,与熔融相关的模量下降向更高的温度偏移约10度。这种偏移最可能与根据实施例3制备的粉末的过量非接枝硅烷相关,这种硅烷毕竟在缩合水解过程中沉淀并对增加交联密度做出贡献。

[0348] 因此,本发明的被8%w/w环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 12粒子的粉末在烧结步骤期间在激光通过过程中不会交联,并保持热塑性。在烧结试样交联之后,其热机械性能与由不能交联的PA 12粒子粉末制成的烧结部件相比得到改进。

[0349] 在图5中,比较了根据本发明改性的和在选择性激光烧结后交联的PA12的热机械性能(曲线3)与根据对比例通过反应性挤出改性的和在通过热压交联之后的PA 12的热机械性能(曲线4),表明本发明接枝的交联剂达到的交联水平接近在通过反应性挤出进行接枝的情况下达到的交联水平。

[0350] 此结果证明,本发明的粉末改性确实导致在粒子表面处和在粒子芯中的接枝。

[0351] 实施例7:实施例4的可交联性聚酰胺球形粒子粉末在SLS中的应用

[0352] 来自实施例4的被5%环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷接枝的PA 11粒子粉末在来自Sharebot的SnowWhite型3D打印机上烧结,从而得到H2型试样。用于进行此测试的层厚度是100 μ m,选择的调节模式是通过检测环境温度调节。烧结参数如表3所示。

[0353] 与参比PA 11 (Rilsan Invent Natural, 由Arkema销售) 相比, 根据实施例4改性的PA 11粉末必须在激光通过过程中需要更多的能量, 从而正确地熔融和实现部件的优良烧结。

[0354] 通过激光烧结得到的H2试样的热塑性以及未烧结但已经进行烧结工序的完整热周期的的接枝PA 11粒子粉末的热塑性是通过使用热调节液压机进行热压制备薄膜来验证。

[0355] 在从根据实施例4接枝的PA11粒子粉末烧结得到的部件通过在90℃下浸入水中达到12小时进行交联之后, 试样在通风烘箱中在90℃下干燥6小时, 然后进行动态热机械分析(在张力下进行, 频率为1Hz, 且升温速率是5℃/min)。

[0356] 弹性模量和损耗角 δ 正切值的变化曲线显示在改性PA 11的结晶相熔融之后, 弹性模量没有崩溃, 并保持达到300℃, 而参比PA 11 (Rilsan Invent Natural, 由Arkema销售) 在结晶相熔融时完全崩溃(图6)。

[0357] 与实施例5和6相同, 这些热机械性能表明本发明的交联剂接枝到PA11上确实导致在PA 11粒子的表面处和其芯处的接枝, 所以它们适用于选择性激光烧结工艺。

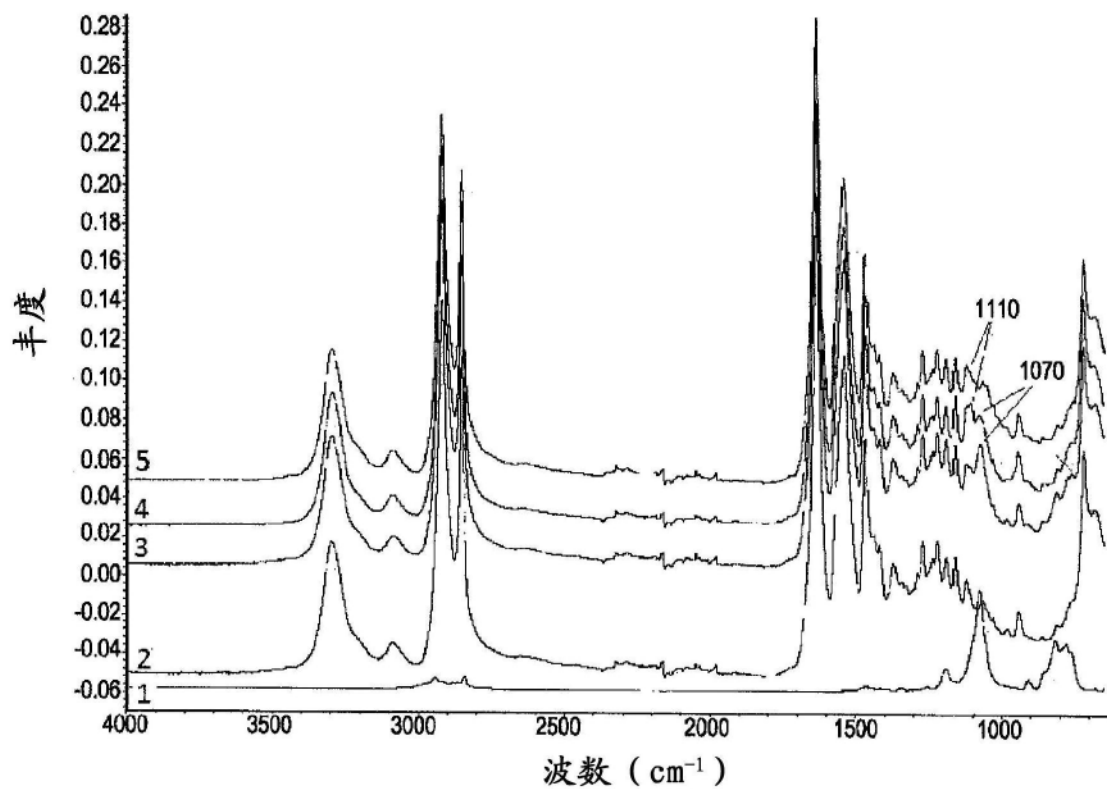


图1

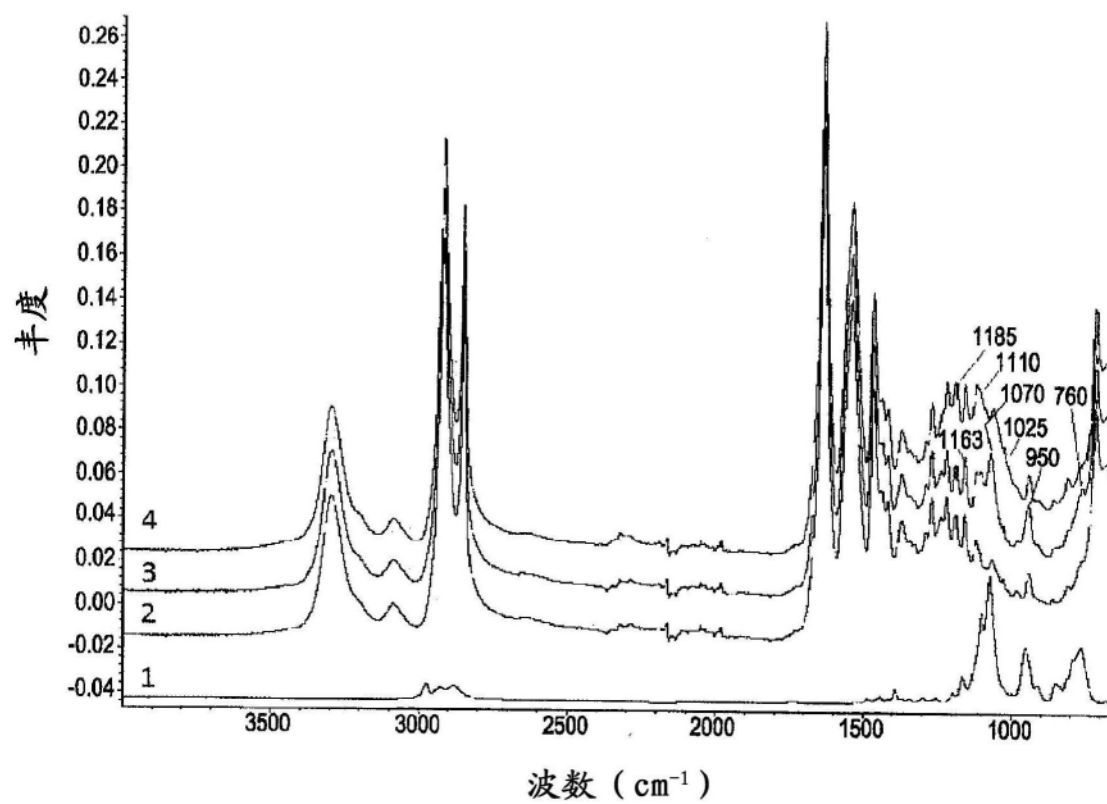


图2

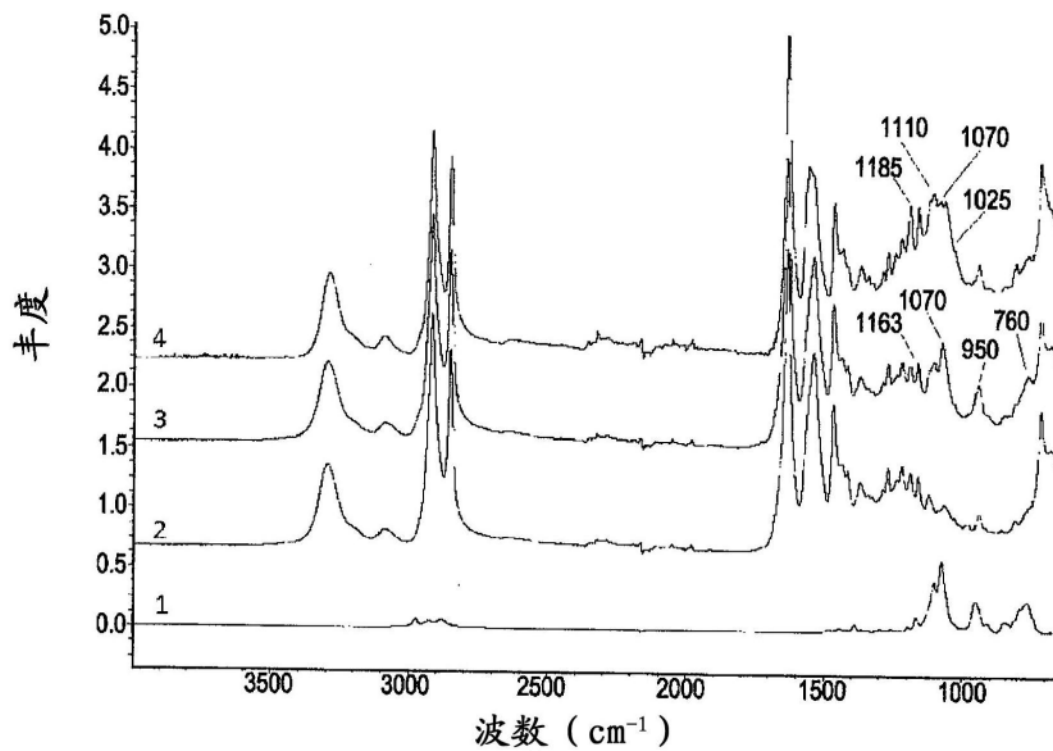


图3

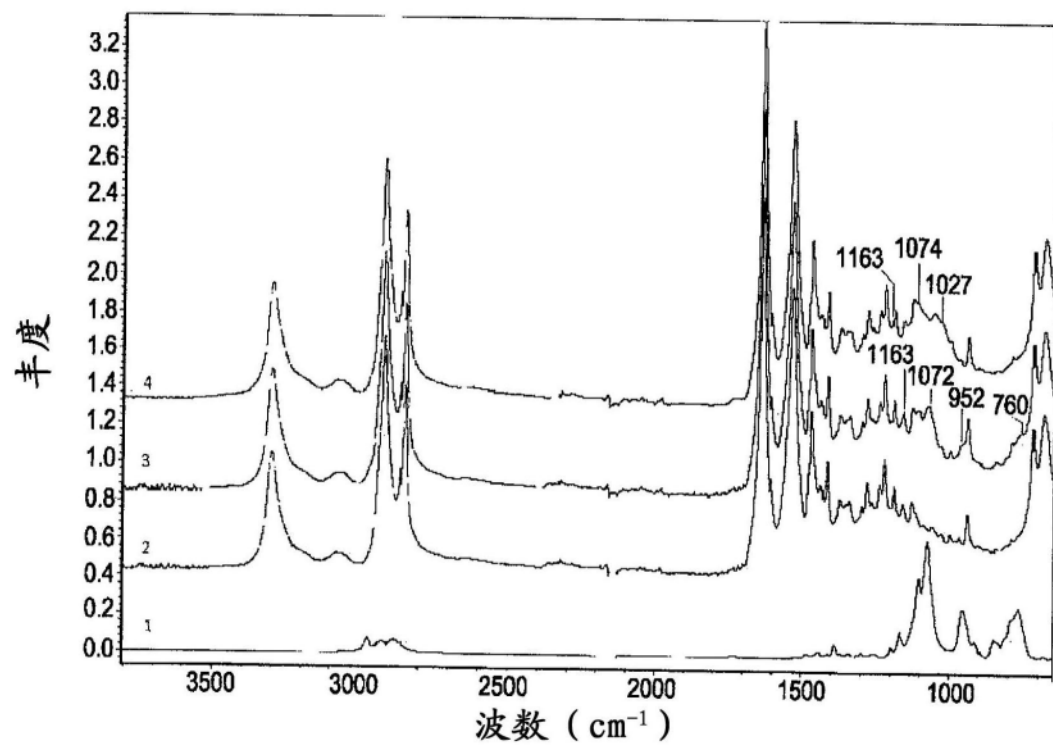


图4

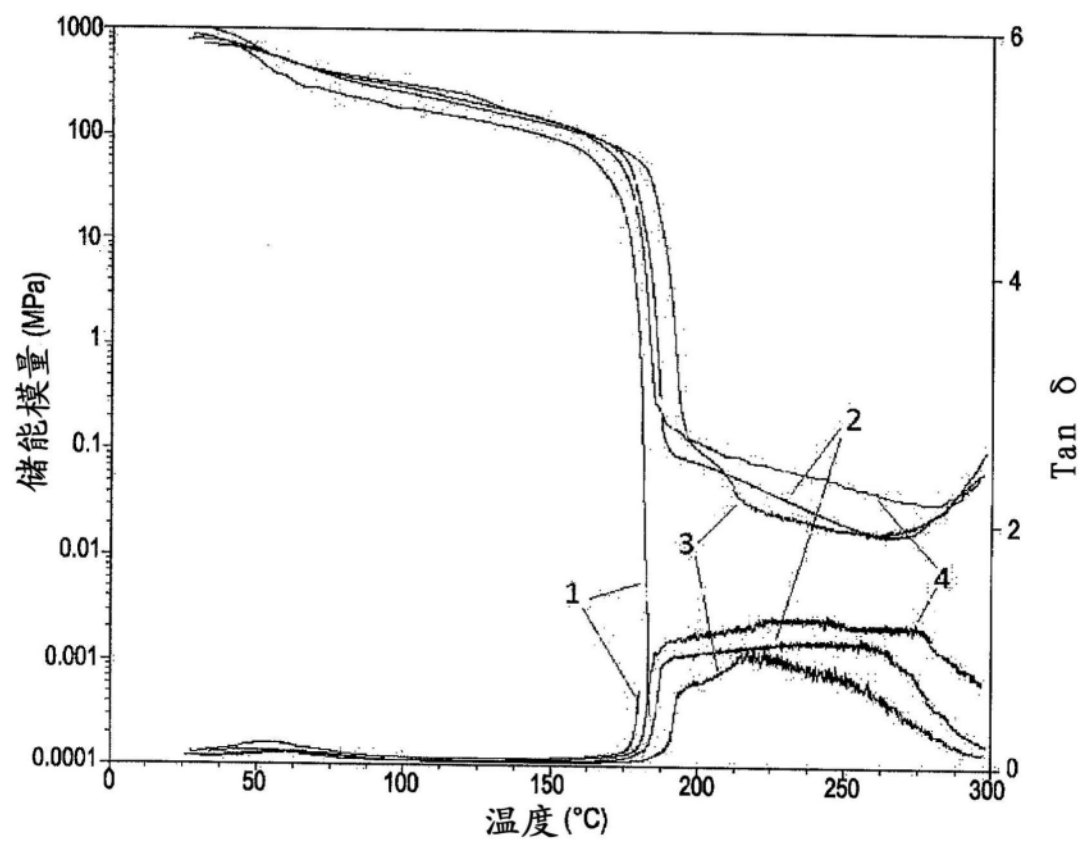


图5

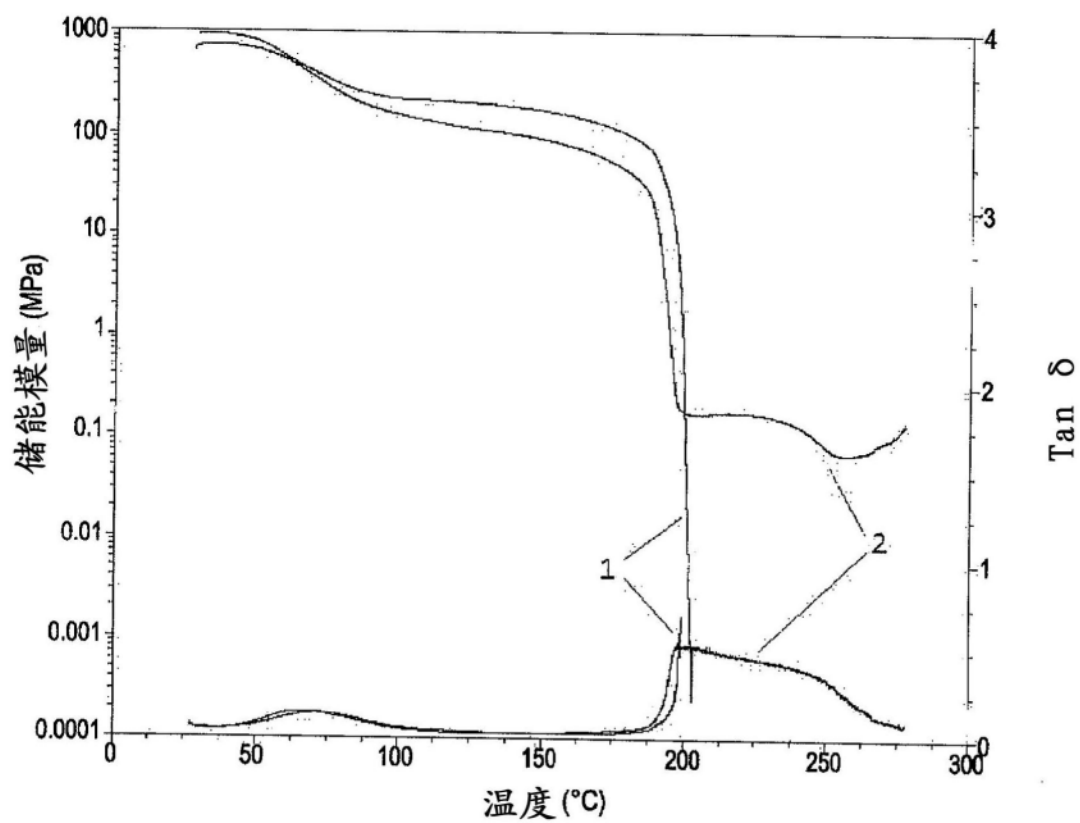


图6

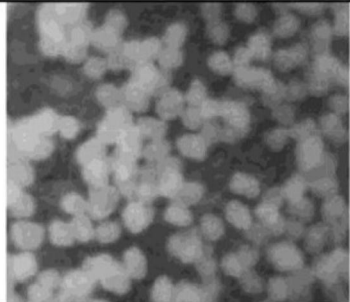


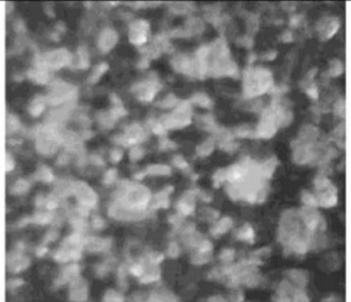
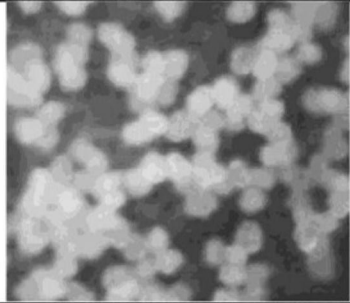
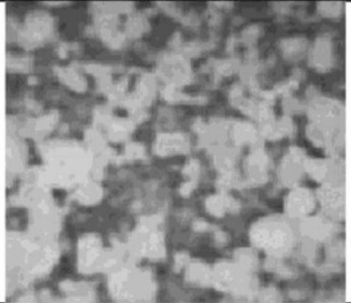
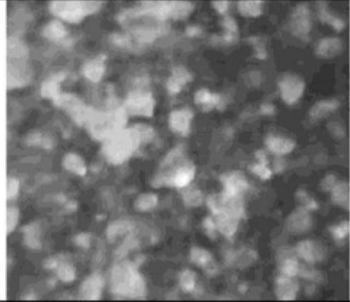
聚合物	光学显微术	聚合物	光学显微术
实施例 1		PA 12 (Orgasol Invent Smooth)	
实施例 2		PA 11 (Rilsan Invent Natural)	
实施例 3		对比例	
实施例 4			

图7