



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101052668 B

(45) 授权公告日 2011. 10. 19

(21) 申请号 200580023647. 5

代理人 周铁 李连涛

(22) 申请日 2005. 03. 21

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

102004024440. 5 2004. 05. 14 DE

C08J 3/14 (2006. 01)

C08L 77/02 (2006. 01)

B29C 67/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 01. 12

(56) 对比文件

DE 10122492 A1, 2002. 11. 14, 全文 .

EP 1413595 A1, 2004. 04. 28, 全文 .

WO 9606881 A, 1996. 03. 07, 全文 .

US 5733497 A, 1998. 03. 31, 全文 .

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/051289 2005. 03. 21

审查员 从丽晓

(87) PCT申请的公布数据

WO2005/111119 DE 2005. 11. 24

(73) 专利权人 赢创德固赛有限责任公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 S · 蒙谢默 F · -E · 鲍曼

M · 格里比

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公司 72001

权利要求书 3 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

含有聚酰胺的聚合物粉末, 其在成形方法中的应用和由这种聚合物粉末制得的模塑体

(57) 摘要

本发明涉及一种含有聚酰胺 11 的聚合物粉末, 和这种粉末用于成形方法中的用途以及由这种聚合物粉末制得的模塑体。成形方法是使用粉末的逐层加工法, 其中需要通过输入电磁能量来选择性地熔融各层区域。这种选择可以——但不应将发明局限于此——通过遮盖, 通过施涂抑制剂、吸收剂或感受剂, 或者通过能量输入聚焦来实现。接着, 在冷却后可以将作为模塑体的硬化区域从粉末床中取出。利用根据本发明的粉末并根据本发明方法构造得的模塑体相对于传统粉末制成的模塑体, 在构件性能, 特别是表面性能方面有着明显的优点。并且, 与传统的聚酰胺粉末相比, 加工特性和回收率也可能有所提高。

B  
CN 101052668 B

1. 用于其中通过输入电磁能量来选择性熔融各粉末层区域的逐层加工法中的聚合物粉末，其特征在于，该粉末至少含有一种聚酰胺 11，该聚酰胺 11 的熔融焓为至少 125J/g 且重结晶温度为至少 148℃。

2. 权利要求 1 的聚合物粉末，其特征在于，该粉末至少含有一种聚酰胺 11，该聚酰胺 11 的熔融焓为至少 130J/g 且重结晶温度为至少 150℃。

3. 权利要求 1 的聚合物粉末，其特征在于，该粉末至少含有一种聚酰胺 11，该聚酰胺 11 的熔融焓为至少 125J/g 且重结晶温度为至少 148℃，并且所述粉末的 BET 表面积小于 6m<sup>2</sup>/g，平均粒径在 40 至 120 μm 之间。

4. 权利要求 1 的聚合物粉末，其特征在于，该粉末至少含有一种聚酰胺 11，该聚酰胺 11 的熔融焓为至少 125J/g 且重结晶温度为至少 148℃，并且所述粉末的 BET 表面积小于 5m<sup>2</sup>/g，平均粒径在 45 至 100 μm 之间。

5. 权利要求 1 的聚合物粉末，其特征在于，该粉末至少含有一种聚酰胺 11，且该聚酰胺 11 的熔融焓为至少 125J/g 且重结晶温度为至少 148℃，并且所述粉末的 BET 表面积小于 5m<sup>2</sup>/g，平均粒径在 50 至 70 μm 之间。

6. 权利要求 1 的聚合物粉末，其中所述选择性通过施涂感受剂、抑制剂、吸收剂或通过掩膜实现，其特征在于，该粉末至少含有一种聚酰胺 11，该聚酰胺 11 的熔融焓为至少 125J/g 且重结晶温度为至少 148℃，并且所述粉末的 BET 表面积小于 5m<sup>2</sup>/g，平均粒径在 50 至 70 μm 之间。

7. 权利要求 1 的聚合物粉末，其中所述选择性通过激光束的聚焦实现，其特征在于，该粉末至少含有聚酰胺 11，该聚酰胺 11 的熔融焓为至少 125J/g 且重结晶温度为至少 148℃，并且所述粉末的 BET 表面积小于 5m<sup>2</sup>/g，平均粒径在 50 至 70 μm 之间。

8. 权利要求 1 至 3 中任一项所述的聚合物粉末，其特征在于，该粉末中至少含有通过 ω-氨基十一烷酸缩聚制得的聚酰胺 11。

9. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的聚合物粉末，其特征在于，该聚合物粉末通过沉淀结晶获得。

10. 如权利要求 1 至 7 中任一项所述的聚合物粉末，其特征在于，该粉末含有未经调节的聚酰胺 11。

11. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的聚合物粉末，其特征在于，该粉末含有经调节的聚酰胺 11。

12. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的聚合物粉末，其特征在于，所述粉末含有部分调节的聚酰胺 11。

13. 权利要求 11 所述的聚合物粉末，其特征在于，用作调节剂的是一元、二元或多元胺。

14. 权利要求 12 所述的聚合物粉末，其特征在于，用作调节剂的是一元、二元或多元胺。

15. 权利要求 11 所述的聚合物粉末，其特征在于，用作调节剂的是一元、二元或多元羧酸。

16. 权利要求 12 所述的聚合物粉末，其特征在于，用作调节剂的是一元、二元或多元羧酸。

17. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的聚合物粉末，其特征在于，聚酰胺粉末的溶液粘度为 1.4 至 2.1，该溶液粘度是根据 DIN 53727 在 0.5% 的间甲酚溶液中测得的。

18. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的聚合物粉末，其特征在于，聚酰胺粉末的溶液粘度为 1.5 至 1.9，该溶液粘度是根据 DIN 53727 在 0.5% 的间甲酚溶液中测得的。

19. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的聚合物粉末，其特征在于，聚酰胺粉末的溶液粘度为 1.6 至 1.7，该溶液粘度是根据 DIN 53727 在 0.5% 的间甲酚溶液中测得的。

20. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的聚合物粉末，其特征在于，所述粉末含有助剂和 / 或填料。

21. 权利要求 20 中所述的聚合物粉末，其特征在于，所述粉末含有滴流助剂作为助剂。

22. 权利要求 20 中所述的聚合物粉末，其特征在于，所述粉末含有玻璃颗粒作为填料。

23. 权利要求 20 中所述的聚合物粉末，其特征在于，所述粉末含有金属皂作为助剂。

24. 权利要求 1 至 7 中任一项所述的聚合物粉末，其特征在于，所述粉末含有有机颜料和 / 或无机颜料。

25. 权利要求 24 所述的聚合物粉末，其特征在于，所述无机颜料是炭黑。

26. 权利要求 24 所述的聚合物粉末，其特征在于，所述无机颜料是二氧化钛。

27. 通过其中利用输入电磁能量来选择性熔融各粉末层区域的逐层加工法来制备模塑体的方法，其中所述的选择性通过施涂感受剂、抑制剂、吸收剂或通过掩膜实现，其特征在于，其中至少使用一种聚酰胺 11，该聚酰胺 11 的熔融焓为至少 125J/g 且重结晶温度为至少 148°C。

28. 通过其中利用输入电磁能量来选择性熔融各粉末层区域的逐层加工法来制备模塑体的方法，其中所述的选择性通过激光束的聚焦实现，其特征在于，至少使用一种聚酰胺 11，该聚酰胺 11 的熔融焓为至少 125J/g 且重结晶温度为至少 148°C。

29. 通过选择性激光烧结权利要求 1,3 至 7 中任一项所述的聚合物粉末来制备模塑体的方法。

30. 通过权利要求 27 至 29 之一所述的方法制备的模塑体，其特征在于，其至少含有一种聚酰胺 11，该聚酰胺 11 的熔融焓为至少 125J/g 且重结晶温度为至少 148°C。

31. 权利要求 30 所述的模塑体，其特征在于，其至少含有聚酰胺 11，该聚酰胺 11 通过  $\omega$ -氨基十一烷酸的缩聚而制得。

32. 权利要求 30 或 31 所述的模塑体，其特征在于，其含有通过沉淀结晶而得到的聚酰胺粉末。

33. 权利要求 30 或 31 所述的模塑体，其特征在于，其含有溶液粘度为 1.4 至 2.1 的聚酰胺 11，该溶液粘度是根据 DIN 53727 在 0.5% 的间甲酚溶液中测得的。

34. 权利要求 30 或 31 所述的模塑体，其特征在于，其含有溶液粘度为 1.5 至 1.9 的聚酰胺 11，该溶液粘度是根据 DIN 53727 在 0.5% 的间甲酚溶液中测得的。

35. 权利要求 30 或 31 所述的模塑体，其特征在于，其含有溶液粘度为 1.6 至 1.7 的聚酰胺 11，该溶液粘度是根据 DIN 53727 在 0.5% 的间甲酚溶液中测得的。

36. 权利要求 30 或 31 所述的模塑体，其特征在于，其含有助剂和 / 或填料。

37. 权利要求 30 或 31 所述的模塑体，其特征在于，其含有滴流助剂作为助剂。

38. 权利要求 30 或 31 所述的模塑体，其特征在于，其含有玻璃颗粒作为填料。

39. 权利要求 30 或 31 所述的模塑体，其特征在于，其含有金属皂作为助剂。
40. 权利要求 30 或 31 所述的模塑体，其特征在于，其含有有机颜料和 / 或无机颜料。
41. 权利要求 30 或 31 所述的模塑体，其特征在于，其含有炭黑。
42. 权利要求 30 或 31 所述的模塑体，其特征在于，其含有二氧化钛。

## 含有聚酰胺的聚合物粉末，其在成形方法中的应用和由这种聚合物粉末制得的模塑体

[0001] 迅速地生产出原型件是最近时常提出的一项任务。特别合适的是基于粉末状材料的方法，在该方法中逐层地通过选择性熔融和固化而制得所需的结构。这一过程中可省去悬垂和底切时的支撑结构，因为包裹着熔融区域的粉末床已提供足够支撑作用。同样也就省去移除支撑体的后加工步骤。该方法也适于生产小批量的产品。

[0002] 本发明涉及一种基于优选是通过  $\omega$ -氨基十一烷酸的缩聚反应而制得的聚酰胺 11 的聚合物粉末，还涉及该粉末在成形方法中的应用，以及使用这种粉末通过能选择性熔融粉末层区域的逐层加工法而制得的模塑体。在先前按逐层法熔融的区域冷却和固化之后，就可以将模塑体从粉末床中脱出。

[0003] 逐层加工法的选择性可以例如通过施加感受剂、吸收剂、抑制剂或通过掩膜，或者通过聚焦的能量输入，例如通过激光辐射或经由玻璃纤维来进行。能量的输入通过电磁辐射来实现。

[0004] 以下记载了一些能利用来将本发明的粉末制成本发明模塑体的方法，但其不应是对本发明的限制。

[0005] 特别适于快速造型这一目的的方法是选择性的激光烧结。在该方法中，利用激光束短时选择性照射腔体内的塑料粉末，由此使被激光束触碰到的粉末颗粒熔化。熔化的颗粒流入彼此之中并迅速再次硬化成为固体块。通过反复照射总是新施加上去的层即能以此法简单而快速地制得三维形体。

[0006] 从粉末状聚合物制得模塑体的激光烧结法（快速造型），在专利文献 US 6136948 和 WO 96/06881（两个都是 DTM 公司）中有详细的记载。其中请求保护了许多用于这种应用的聚合物和共聚物，例如聚醋酸酯、聚丙烯、聚乙烯、离聚物和聚酰胺。

[0007] 其他适宜的好方法是例如记载在 WO 01/38061 中的 SIV 法，或者是例如记载在 EP 1015214 中的一种方法。两种方法都是采用了平面红外加热来熔化粉末。在第一种方法中通过施涂抑制剂来对熔融进行选择，而第二种方法中则通过遮蔽来实现。另外还有一种方法记载在 DE 10311438 中。在该方法中，通过微波发生器将熔融所需的能量输入进去并通过施加感受剂来实现选择性。

[0008] 对于所述的那些快速造型或快速生产法 (RP 法或 RM 法)，都可以采用粉末状的基材，特别是优选选自聚酯、聚氯乙烯、聚缩醛、聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚-(N-甲基甲基丙烯酰亚胺) (PMMI)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、离聚物、聚酰胺或它们的混合物的聚合物。

[0009] WO 95/11006 中记载了一种适用于激光烧结的聚合物粉末，该粉末在通过差示扫描量热计并在 10–20°C/min 的扫描速率下进行的熔体性质测定过程中，其熔融峰和结晶峰没有重叠，并且该粉末同样具有由 DSC 测定的 10–90% 的结晶度，具有 30000–500000 的数均分子量 Mn 以及 Mw/Mn 的商在 1 至 5 的范围内。

[0010] DE 19747309 中记载了具有较高熔融温度和较高熔融焓的聚酰胺 12 粉末的应用，且所述粉末是通过再沉淀一种先由月桂内酰胺开环而后缩聚制得的聚酰胺而得到的。这种

就是聚酰胺 12。该粉末的缺点是, BET 表面积相对较高, 大多数都高于  $6\text{m}^2/\text{g}$ , 这一方面会导致对流动助剂提出的要求更高并且这又会减小加工适用范围, 也即温度差——在其下限值刚好不会再有卷曲现象出现而在其上限值则刚好不会发生粉末层的平面熔融。另一方面, 由于有着高的 BET 表面积, 第一过程中未熔融的粉末的重复利用性就会变差。如果制备更粗大些的微粒, 则就可能得到较低的 BET 表面积, 但是这又可能会不利地影响到粉末法中可达到的成分溶解情况。

[0011] 利用上述的成形方法之一来进行加工的缺陷是, 为了避免所谓的卷曲, 就必须尽可能均匀地将构造腔内的温度保持在几乎刚好低于聚合物材料熔点的水平上。所谓卷曲就意味着已熔融的区域发生了扭曲变形, 这种变形就造成了至少部分地伸出构造平面。因此也就存在着在设置下一粉末层时伸出的区域会移动甚或完全脱离出来的危险。对于过程来说, 这也就导致构造腔温度总体必须要保持在相对较高的水平上。为了将其中吸收了电磁能量的区域与不应被熔融的区域清晰分离, 就要理想地获得尽可能高的熔融焓, 该焓值就是 DSC(根据 DIN53765 的差示扫描量热计) 中的顶点。自然无法防止的来自熔融区域的热传导和热辐射会导致模塑体或多或少地与预定结构产生偏差。粉末的尽可能高的熔融焓可防止粉末床在熔融区域上烧结。

[0012] 因此, 本发明的任务在于提供一种聚合物粉末, 该粉末能实现生产出表面质量尽可能高和尺寸尽可能精确的模塑体。并且, 加工范围很大, 使得可以不必在上限或下限处进行加工, 同时还能保持目前市场上所能得到的标准粉末的粒径。加工方法是一种逐层加工的方法, 在该方法中利用电磁能量选择性熔融各粉末层区域, 然后这些区域在冷却之后联结成所需的模塑体。

[0013] 现已惊奇地发现, 使用聚酰胺 11 并通过沉淀结晶即能制得聚合物粉末, 由该粉末通过其中对各粉末层区域选择性熔融的逐层加工法便可生产出模塑体, 该模塑体在表面质量和成型精确度方面具有优点, 并且在加工方面也具有与由根据现有技术如 DE19747309 的聚合物粉末制得的产品相当的良好性质。

[0014] 因此, 本发明的主题在于用于其中选择性熔融各层区域的逐层加工法的聚合物粉末, 其特征在于, 该粉末至少含有一种聚酰胺 11, 且优选是由  $\omega$ -氨基十一烷酸的缩聚反应制得的聚酰胺 11。而且, 本发明的聚合物粉末具有至少  $125\text{J/g}$  的以 DSC 计算得的熔融焓以及至少  $148^\circ\text{C}$  的重结晶峰, 优选熔融焓为至少  $130\text{J/g}$  以及重结晶峰为至少  $150^\circ\text{C}$ , 且特别优选熔融焓为至少  $130\text{J/g}$  以及重结晶峰为至少  $151^\circ\text{C}$ 。本发明的聚酰胺 11 粉末的 BET 表面积小于  $6\text{m}^2/\text{g}$ , 优选小于  $5\text{m}^2/\text{g}$ , 且特别优选小于  $4\text{m}^2/\text{g}$ , 同时, 平均粒径优选在  $40$  至  $120\mu\text{m}$  之间, 且特别优选在  $45$  至  $100\mu\text{m}$ , 极其优选在  $50$  至  $70\mu\text{m}$  之间。BET 表面积通过气体吸附法根据 Brunauer、Emmet 和 Teller 的理论计算得; 所引用的标准是 DIN/ISO927766333。

[0015] 此外, 本发明的主题还在于由选择性熔融各层区域的逐层加工法制得的模塑体, 其特征在于, 它们至少含有一种聚酰胺 11, 且优选是由  $\omega$ -氨基十一烷酸的缩聚反应制得的聚酰胺 11, 且适当时含有其他添加剂, 如稳定剂、填料、颜料、流动促进剂和滴流助剂 (Rieselhilfe)。

[0016] 本发明的聚合物粉末具有如下优点, 即从该粉末通过其中选择性熔融各层区域的逐层加工方法制备的模塑体相对于由常规聚酰胺粉末制备的模塑体具有更好的成型精确度和更好的表面质量。由此, 相对于常规聚酰胺粉末, 本发明的粉末具有更宽的加工范围和

更好的重复利用性。

[0017] 由本发明的粉末所制得的模塑体具有与由传统粉末制得的模塑体类似的良好机械性能。以下将描述本发明的聚合物粉末，但本发明并不应局限于此。

[0018] 用于其中选择性熔融各层区域的逐层加工法加工的本发明聚合物粉末的特征是，该粉末至少含有聚酰胺 11。

[0019] 本发明的粉末可例如通过 DE 2906647 B1 或 DE 19708146 中所述的方法得到，但其中使用聚酰胺 11 颗粒作为起始原料。将聚酰胺溶于乙醇并在一定条件下使其结晶析出。由此得到相对于研磨粉末具有相对更圆的颗粒形状的粉末。然后视需要进行网滤和其他筛分或低温研磨过程。技术人员可以简便地通过有目的的前期试验而确定这些条件。

[0020] 现已惊奇地发现，若使用聚酰胺 11，则就能更有利地得到 DE19747309 中所述的聚酰胺粉末的有益性质，即很高的熔融焓。此外，还可同样有益地得到较低的 BET 表面积，同时还能有较小的平均粒径。

[0021] 与 DE 19747309A1 不同，高的重结晶温度同样也是有益的，因为一方面由于 PA11 沉淀粉末的熔融温度高而能维持宽的加工范围，而另一方面材料的可回收性却明显改善：在构造过程中未熔融的粉末可以以更为有利的更新率重复使用，同时只要重结晶温度较高就不会对表面性能产生不利影响。

[0022] 因此，本发明的聚合物粉末具有以 DSC 测得的至少 125J/g 的熔融焓以及至少 148°C 的重结晶温度，优选至少 130J/g 的熔融焓以及至少 150°C 的重结晶温度，特别优选至少 130J/g 的熔融焓以及至少 151°C 的重结晶温度。本发明的聚酰胺 11 粉末的 BET 表面积为小于 6m<sup>2</sup>/g，优选小于 5m<sup>2</sup>/g，且尤其优选小于 4m<sup>2</sup>/g，同时平均粒径优选在 40 至 120 μm，更优选在 45 至 100 μm 之间，以及尤其优选在 50 至 70 μm 之间。

[0023] 各种参数可利用 DSC( 差示扫描量热计 ) 根据 DIN 53765 或者 AN-SAA 0663 来确定。测量过程利用 Perkin Elmer DSC7 并使用氮气作为冲洗气体，并且以 20K/min 的加热速率以及冷却速率进行。测量范围为 -90 至 +250°C。

[0024] 对于本发明的聚酰胺粉末，根据 DIN 53727 测得 0.5% 的间甲酚溶液中的溶液粘度优选为 1.4 至 2.1，特别优选 1.5 至 1.9，尤其优选为 1.6 至 1.7 之间。

[0025] 聚酰胺可以是未经调节、部分调节或经调节的。这种调节可以作用于氨基端基或酸端基上并且可以是单官能、二官能或多官能的。合适的调节剂是，例如，醇、胺、酯或羧酸。用作调节剂的是一元、二元或多元胺或者一元、二元或多元羧酸。优选使用未经调节的或者胺调节的材料，其在构造过程中能作用产生已熔融颗粒的良好流动性以及在完成部件中的良好机械性能。

[0026] 用于加工成本发明粉末的初始颗粒是例如可从法国 Elf Atochem, (Rilsan, 聚酰胺 11) 商购得的那些。合适的原材料是例如相对溶液粘度为 1.61 的 RILSAN BMNO TL。

[0027] 此外，本发明的聚合物粉末还可含有助剂和 / 或填料和 / 或其他有机或无机颜料。这些助剂可以是，例如，滴流助剂，例如沉淀和 / 或煅烧的二氧化硅。沉淀二氧化硅例如可从 Degussa AG 公司以具有多种规格的产品名 Aerosil 购得。优选本发明的聚合物粉末以所存在的聚合物总量计含有小于 3 重量%、更优选 0.001 至 2 重量% 且尤其优选 0.05 至 1 重量% 的这类助剂。填料可以是，例如，玻璃颗粒、金属颗粒或陶瓷颗粒，如玻璃珠、钢珠或金属砾或者外来颜料，如过渡金属氧化物。颜料可以是，例如，基于金红石（优选地）或锐

钛矿的二氧化钛颗粒，或者炭黑颗粒。

[0028] 填料颗粒优选具有与聚酰胺颗粒相比更小或约等大的平均颗粒尺寸。优选填料的平均颗粒尺寸  $d_{50}$  应不超过聚酰胺的平均颗粒尺寸  $d_{50}$  的 20%、优选不超过 15% 和极其优选不超过 5%。颗粒尺寸值受到特别是快速造型 / 快速制造设备中的允许结构高度或层厚度的限制。

[0029] 优选本发明的聚合物粉末以所存在的聚酰胺总量计含有小于 75 重量%、更优选 0.001 至 70 重量%、特别优选 0.05 至 50 重量% 且极其优选 0.5 至 25 重量% 的这类填料。

[0030] 如果助剂和 / 或填料超过了所述的最高限，则根据所用的填料或助剂的不同，会导致由这种聚合物粉末制得的模塑体的机械性能明显下降。同样也可以将传统的聚合物粉末与本发明的聚合物粉末相混。以这种方法即能制得进一步结合了其他表面性能的聚合物粉末。制备这种混合物的方法可以参阅例如 DE3441708。

[0031] 为改善制备模塑体时的熔体流动性，可以向沉淀的聚酰胺粉末中添加流动促进剂，如金属皂，优选基于烷基单羧酸或二聚酸的碱金属或碱土金属盐。金属皂颗粒可以掺混到聚合物颗粒中，但也可以细碎金属皂颗粒和聚合物颗粒的混合物的形式存在。

[0032] 以粉末中存在的聚酰胺总量计，金属皂的用量为 0.01 至 30 重量%、优选 0.5 至 15 重量%。优选作为金属皂的是基于烷基单羧酸或二聚酸的钠盐或钙盐。商业可得的产品例子是 Clariant 公司的 Licomont NaV 101 和 Licomont CaV 102。

[0033] 为改善加工能力或进一步改善聚合物粉末，可以向其中添加无机的外来颜料如过渡金属氧化物，稳定剂如酚、特别是空间位阻酚，流动促进剂和滴流助剂如煅烧二氧化硅以及填料颗粒。优选向聚合物中添加的这些材料的量以聚合物粉末中聚合物的总重量计，要遵从上述的用于本发明聚合物粉末中的填料和 / 或助剂的浓度。

[0034] 本发明主题还在于通过其中选择性熔融各层区域的逐层加工法来制备模塑体的方法，该方法中所用的本发明的聚合物粉末的特征在于至少含有一种优选通过  $\omega$ -氨基十一烷酸的缩聚反应而制得的聚酰胺 11，其具有至少 125J/g 的熔融焓和至少 148°C 的重结晶温度。

[0035] 能量通过电磁辐射输入，而选择性则例如通过掩膜，涂覆抑制剂、吸收剂、感受剂，或者也可通过辐射聚焦，例如激光来实现。电磁辐射包括 100nm 至 10cm、优选 400nm 至 10600nm 或 800 至 1060nm 的范围。辐射源可以是，例如微波发生器、合适的激光器、热辐射器或灯，但也可以是它们的组合。在所有的层冷却之后可以将本发明的模塑体取出。

[0036] 以下该方法的实施例将用于阐述本发明，而不应是对其的限制。

[0037] 激光烧结法已经是充分公知的了，该方法是以选择性烧结聚合物颗粒为基础，其中使聚合物颗粒层经受很短时间的激光照射，然后这些受到激光照射的聚合物颗粒相互联结起来。通过连续烧结聚合物颗粒层而制得三维物体。关于选择性激光烧结方法的一些细节可参阅，例如文献 US6136948 和 WO 96/06881。

[0038] 其他合适的好方法是如 WO 01/38061 中所述的 SIV 法，或者如 EP1015214 中所述的方法。两种方法均是采用平面红外加热来熔融粉末。熔融的选择性在第一种方法中是通过涂覆抑制剂来实现的，在第二种方法中则是通过遮蔽。另一种方法记载在 DE10311438 中。该方法中熔融所需的能量是通过微波发生器引入的并且选择性是通过涂覆感受剂来实现的。

[0039] 通过其中选择性熔融区域的逐层加工法制得的本发明的模塑体的特征在于，模塑体中含有优选通过  $\omega$ -氨基十一烷酸的缩聚反应而制得的聚酰胺 11，其具有至少 125J/g 的熔融焓和至少 148°C 的重结晶温度。

[0040] 此外，模塑体还可含有填料和 / 或助剂（这里适用对聚合物粉末给出的描述），如热稳定剂如空间位阻酚衍生物。填料可以是例如，玻璃颗粒、陶瓷颗粒和金属颗粒，例如铁珠或相应的空心珠。优选本发明的模塑体中含玻璃颗粒，特别优选是玻璃珠。优选本发明的模塑体中，以所存在的聚合物总量计含有小于 3 重量%、更优选 0.001 至 2 重量% 且极其优选 0.05 至 1 重量% 的这类助剂。同样也优选本发明的模塑体含有以所存在的聚合物总量计的，小于 75 重量%、优选 0.001 至 70 重量%、特别优选 0.05 至 50 重量% 和极其优选 0.5 至 25 重量% 的这些填料。

[0041] 以下实施例用以描述本发明的聚合物粉末及其应用，而不应将本发明局限于实施例。

[0042] 激光衍射测量值利用 Malvern Mastersizer S, 2.18 版获得。

[0043] 对比例 1：聚酰胺 12 (PA12) 的再沉淀（非本发明）

[0044] 将 400kg 未经调节的由水解聚合制得且相对溶液粘度为 1.62 和端基含量为 75mmol/kg COOH 或 69mmol/kg NH<sub>2</sub> 的 PA12，和 2500 升的以 2-丁酮和 1% 含量水改性的乙醇一起，在 5 小时内并在 3m<sup>3</sup> 的搅拌釜 (a = 160cm) 中加热到 145°C，在搅拌条件（桨叶搅拌器，x = 80cm, 转数 = 49 转 / 分）下保持此温度 1 小时。接着将套温降低到 124°C，在继续蒸去乙醇的同时以 25K/h 的冷却速度并在相同搅拌转数下将内温降低到 125°C。从此刻开始，在相同冷却速率下保持套温低于内温 2K-3K。以相同冷却速率将内温降低到 117°C，然后保持恒定 60 分钟。接着，进一步在 40K/h 的冷却速度下蒸馏并使内温达到 111°C。在此温度下开始发生沉淀，这可由产生了热量来识别。提高蒸馏速度，使内温升高得不超过 111.3°C。25 分钟后内温降低，这就意味着沉淀结束。通过进一步蒸馏和经由罩套冷却，悬浮液的温度即达到了 45°C，然后将悬浮液转移到桨式干燥机中。在 70°C / 400mbar 的条件下馏去乙醇直至内温接近于套温，接着在 20mbar/86°C 条件下再干燥残留物 3 小时。

[0045] 得到平均粒径为 55 μm 的沉淀 PA12。堆积密度为 435g/l。

[0046] 类似于实施例 1 中所述的过程或者根据 DE1 9708146, 制备 PA11 的 粉末。

[0047] 对比例 2：基于 PA11 的低温研磨粉末（非本发明）

[0048] 在一个针磨机 (Stiftmühle) 中，于 35°C 下将具有相对溶液粘度为 1.61 且端基含量为 125mmol/kg COOH 或 9mmol/kg NH<sub>2</sub> 的实施例 1 的 PA11 颗粒研磨成具有以下特征值的粉末：

[0049] D(10%) = 34 μm    D(50%) = 88 μm    D(90%) = 136 μm

[0050] BET = 0.34m<sup>2</sup>/g    堆积密度 476g/l

[0051] 实施例 3：羧基封端的聚酰胺 11 (PA11) 的再沉淀（根据本发明）

[0052] 将 4.0kg 羧基封端的、由 50kg  $\omega$ -氨基十一烷酸在存在 450g 十二烷二酸的条件下缩聚制得且相对溶液粘度为 1.61 和端基含量为 125mmol/kg COOH 或 9mmol/kg NH<sub>2</sub> 的 PA11，和 20 升的以 2-丁酮和 1% 含量水改性的乙醇一起，在 5 小时内并在 40 升的搅拌釜 (D = 40cm) 中加热到 152°C，在搅拌条件（桨叶搅拌器，d = 30cm, 转数 = 89 转 / 分）下保持此温度 1 小时。接着将套温降低到 120°C，并以 25K/h 的冷却速度且在相同搅拌转数下将内温

降低到 125°C。从此刻开始,在相同冷却速率下保持套温低于内温 2K-3K。以相同冷却速率将内温降低到 112°C,然后保持恒定 60 分钟。在此温度下开始发生沉淀,这可由产生了热量来识别。25 分钟后内温降低,这就意味着沉淀结束。在此温度下再搅拌 35min,接着冷却到 75°C 并将悬浮液随之转移到桨式干燥机中。在 70°C /400mbar 的条件下馏去乙醇直至内温接近于套温,接着在 20mbar/86°C 条件下再干燥残留物 3 小时。

[0053] 堆积密度 481g/l BET :1.63m<sup>2</sup>/g

[0054] D(10%) = 75 μ m D(50%) = 127 μ m D(90%) = 200 μ m

实施例 4: 胺封端的聚酰胺 11(PA11) 的再沉淀 (根据本发明)

[0056] 将 4.0kg 二胺封端的、由 50kg ω - 氨基十一烷酸在存在 250g 4,4' - 二氨基环己基甲烷 (PACM, 异构体混合物) 的条件下缩聚制得相对溶液粘度为 1.82 和端基含量为 15mmol/kg COOH 或 87mmol/kg NH<sub>2</sub> 的 PA11, 和 20 升的以 2- 丁酮和 1% 含量水改性的乙醇一起, 在 5 小时内并在 40 升的搅拌釜 (D = 40cm) 中加热到 152°C, 在搅拌条件 (桨叶搅拌器, d = 30cm, 转数 = 89 转 / 分) 下保持此温度 1 小时。接着将套温降低到 120°C, 并以 25K/h 的冷却速度且在相同搅拌转数下将内温降低到 125°C。从此刻开始, 在相同冷却速率下保持套温低于内温 2K-3K, 以相同 冷却速率将内温降低到 112°C。然后保持内温在 ±0.5°C 水平上恒定 60 分钟。在此温度下开始发生沉淀, 这可由产生了热量来识别。30 分钟后内温降低, 这就意味着沉淀结束。在此温度下再搅拌 30min, 接着冷却到 75°C 并将悬浮液随之转移到桨式干燥机中。在 70°C /400mbar 的条件下馏去乙醇, 接着在 20mbar/84°C 条件下再干燥残留物 3 小时。

[0057] 堆积密度 486g/l BET :0.31m<sup>2</sup>/g

[0058] D(10%) = 66 μ m D(50%) = 110 μ m D(90%) = 162 μ m

实施例 5 和 6: 胺封端的聚酰胺 11(PA11) 的再沉淀 (根据本发明)

[0060] 以搅拌转速为 120 转 / 分 (实施例 5) 或 150 转 / 分 (实施例 6) 的条件重复实施例 3, 得到以下沉淀粉末 :

实施例 5:

[0062] 堆积密度 391g/l BET :4.80m<sup>2</sup>/g

[0063] D(10%) = 44 μ m D(50%) = 59 μ m D(90%) = 84 μ m

实施例 6:

[0065] 堆积密度 366g/l BET :4.70m<sup>2</sup>/g

[0066] D(10%) = 28 μ m D(50%) = 37 μ m D(90%) = 51 μ m

实施例 7: 胺封端的聚酰胺 11 的两步再沉淀 (根据本发明)

[0068] 将 4.0kg 二胺封端的实施例 3 的 PA11, 和 20 升的以 2- 丁酮和 1% 含量水改性的乙醇一起, 在 5 小时内并在 40 升的搅拌釜 (D = 40cm) 中加热到 152°C, 在搅拌条件 (桨叶搅拌器, d = 30cm, 转数 = 120 转 / 分) 下保持此温度 1 小时。接着将套温降低到 120°C, 并以 25K/h 的冷却速度且在相同搅拌转数下将内温降低到 125°C。此时保持内温恒定 30 分钟。接着以相同冷却速率将内温降低到 112°C, 然后保持恒定 60 分钟。在此温度下开始发生沉淀, 这可由产生了热量来识别。35 分钟后内温降低, 这就意味着沉淀结束。在此温度下再搅拌 25min, 接着冷却到 75°C 并将悬浮液随之转移到桨式干燥机中。在 70°C /400mbar 的条件下馏去乙醇, 接着在 20mbar/85°C 条件下再干燥残留物 3 小时。

[0069] 堆积密度 483g/l BET :0. 28m<sup>2</sup>/g

[0070] D(10%) = 42 μ m D(50%) = 82 μ m D(90%) = 127 μ m

[0071] 实施例 8:未经调节的聚酰胺 11(PA11) 的再沉淀 (根据本发明)

[0072] 将 4.0kg 未经调节的、由 50kg ω - 氨基十一烷酸在不存在端基调节剂的条件下缩聚制得相对溶液粘度为 1.59 和端基含量为 69mmol/kg COOH 或 66mmol/kg NH<sub>2</sub> 的 PA11, 用 20 升的以 2- 丁酮和 1% 含量水改性的乙醇在实施例 2 中所述条件下于 152°C 下将其溶解, 并且在 112.5°C 下沉淀析出。在 70°C /400mbar 的条件下馏去乙醇, 接着在 20mbar/85°C 条件下以所述方式再干燥残留物 3 小时。

[0073] 堆积密度 487g/l BET :1. 51m<sup>2</sup>/g

[0074] D(10%) = 71 μ m D(50%) = 122 μ m D(90%) = 191 μ m

[0075]

	BET 表面积 [m <sup>2</sup> /g]	平均粒径 [μ m]	熔融温度 °C	熔融焓 [J/g]	重结晶峰 [°C ]
对比例 1 非本发明	6.3	55	186	112	141
对比例 2 非本发明	0.34	88	191	87	157
实施例 3	1.63	127	191	132	150
实施例 4	0.31	110	191	139	154
实施例 5	4.8	59	193	129	151
实施例 6	4.7	37	192	126	151
实施例 7	0.28	82	192	133	152
实施例 8	1.51	122	191	136	152

[0076] 根据实施例可明显地看出, 本发明的聚酰胺粉末具有比传统聚合物粉末明显更高的熔融焓和更高的重结晶温度。与此相应, 也就能制出具有更高表面质量的部件, 因为只有较少的粉末粘附在熔融区域上。此外, 在同时具有精细平均粒径条件下, BET 表面积也更低。因此, 本发明粉末的可回收性相对于传统的聚酰胺粉末也同样更好些。