



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114787279 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 23

(21) 申请号 202080083614.4

(22) 申请日 2020.10.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114787279 A

(43) 申请公布日 2022.07.22

(30) 优先权数据
1911127 2019.10.08 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.06.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FR2020/051759 2020.10.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/069833 FR 2021.04.15

(73) 专利权人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布

(72) 发明人 B.布鲁尔 P.巴斯西

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

专利代理师 詹承斌

(51) Int.Cl.

C08L 71/10 (2006.01)

C08K 3/013 (2018.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08G 65/40 (2006.01)

B29B 7/00 (2006.01)

B29B 7/90 (2006.01)

B29B 9/12 (2006.01)

B29C 64/153 (2017.01)

B33Y 70/10 (2020.01)

(56) 对比文件

CN 106103564 A, 2016.11.09

EP 3272788 A1, 2018.01.24

US 2006134419 A1, 2006.06.22

审查员 程晓奕

权利要求书3页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

经填充的聚芳醚酮粉末、为此的制造方法及
其用途

(57) 摘要

本发明涉及这样的粉末,其具有其中中值直径D50范围为40至120微米的体积加权粒度分布,该粉末包含至少一种聚芳醚酮和至少一种填料,其中:-该至少一种聚芳醚酮形成至少部分地结合有该至少一种填料的基质,而且,-该填料具有其中中值直径d' 50小于或等于5微米的等效球径分布(基于斯托克斯定律)。本发明还涉及该粉末的制造工艺以及其在通过由电磁辐照导致的烧结而逐层构建物体的方法中的用途。

1. 粉末, 其具有其中中值直径D50范围为40至120微米的体积加权粒度分布, 该体积加权粒度分布根据标准ISO 13320:2009通过激光衍射测得, 该粉末包含至少一种聚芳醚酮PAEK和至少一种填料, 其中:

- 所述至少一种聚芳醚酮形成至少部分地结合有所述至少一种填料的基质, 而且

- 所述填料具有其中中值直径 d'_{50} 为0.1至5微米的斯托克斯等效球径分布, 该斯托克斯等效球径分布根据标准ISO 13317-3:2001通过X射线以重力液体沉降法测得。

2. 如权利要求1中所要求保护的粉末, 其中, 所述填料具有其中中值直径 d'_{50} 小于或等于2.5微米的斯托克斯等效球径分布。

3. 如权利要求1和2任一项中所要求保护的粉末, 其中, 所述填料对所述至少一种PAEK的质量比为1:9至1:1。

4. 如权利要求3中所要求的保护的粉末, 其中, 所述填料对所述至少一种PAEK的质量比为1:4至3:7。

5. 如权利要求1至2任一项中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少60%。

6. 如权利要求5中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少70%。

7. 如权利要求6中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少80%。

8. 如权利要求7中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少85%。

9. 如权利要求8中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少90%。

10. 如权利要求9中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少92.5%。

11. 如权利要求10中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少95%。

12. 如权利要求11中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少97.5%。

13. 如权利要求12中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少98%。

14. 如权利要求13中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少98.5%。

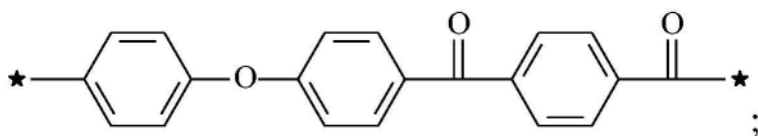
15. 如权利要求14中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少99%。

16. 如权利要求15中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的至少99.5%。

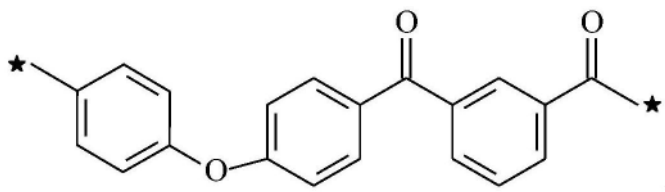
17. 如权利要求16中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重的100%。

18. 如权利要求1和2任一项中所要求保护的粉末, 其中, 所述至少一种PAEK是聚醚酮酮

PEKK的统计共聚物,该统计共聚物基本上由对苯二甲酸类单元和间苯二甲酸类单元组成,对苯二甲酸类单元(T)的式为:



间苯二甲酸类单元(I)的式为:



19. 如权利要求18中所要求保护的粉末,其中,所述至少一种PAEK是聚醚酮酮PEKK的统计共聚物,该统计共聚物由对苯二甲酸类单元和间苯二甲酸类单元组成。

20. 如权利要求18中所要求保护的粉末,其中,对苯二甲酸类单元相对于对苯二甲酸类与间苯二甲酸类单元的总和的质量百分比为55%至65%。

21. 如权利要求20中所要求保护的粉末,其中,对苯二甲酸类单元相对于对苯二甲酸类与间苯二甲酸类单元的总和的质量百分比为约60%。

22. 如权利要求1和2任一项中所要求保护的粉末,其中,所述至少一种PAEK是基本上由以下组成的共聚物:

-式-Ph-O-Ph-O-Ph-C(O)-的单元;和

-式-Ph-O-Ph-Ph-O-Ph-C(O)-的单元,

其中,Ph代表亚苯基且-C(O)-代表羰基,各亚苯基独立地为邻位型、间位型或对位型。

23. 如权利要求22中所要求保护的粉末,其中,所述至少一种PAEK是由以下组成的共聚物:

-式-Ph-O-Ph-O-Ph-C(O)-的单元;和

-式-Ph-O-Ph-Ph-O-Ph-C(O)-的单元。

24. 如权利要求22中所要求保护的粉末,其中,所述各亚苯基独立地为间位型或对位型。

25. 如权利要求1和2任一项中所要求保护的粉末,其中,所述填料为矿物填料。

26. 如权利要求25中所要求保护的粉末,其中,所述填料选自:碳酸钙、二氧化硅、滑石、硅灰石、云母、高岭土、及其混合物。

27. 如权利要求26中所要求的保护的粉末,其中,所述填料为滑石。

28. 如权利要求1和2任一项中所要求保护的粉末,其中,所述填料具有大于或等于2的形状系数C,所述形状系数C由下式定义:

$$C = \frac{D'50 - d'50}{d'50};$$

其中,D'50表示填料颗粒的体积加权中值直径,该体积加权中值直径根据标准ISO 13320:2009测得,和

其中,d'50表示填料颗粒的中值斯托克斯等效球径,该中值斯托克斯等效球径根据标

准ISO 13317-3:2001通过X射线以重力液体沉降法测得。

29. 包括以下步骤的粉末制造工艺,所述步骤在于:

- 供给至少一种聚芳醚酮PAEK且供给至少一种填料,

所述至少一种填料具有其中中值直径 d'_{50} 为0.1至5微米的斯托克斯等效球径分布,该斯托克斯等效球径分布根据标准ISO 13317-3:2001通过X射线以重力液体沉降法测得;

- 将所述至少一种聚芳醚酮PAEK与所述至少一种填料挤出造粒以形成粒料;和

- 研磨该粒料以获得这样的粉末,该粉末具有其中中值直径 D_{50} 范围为40至120微米的粒度分布,该粒度分布根据标准ISO 13320:2009通过激光衍射测得。

30. 如权利要求29中所要求保护的工艺,还包括:

- 在研磨步骤前,对粒料进行热处理,以使所述至少PAEK能够至少部分结晶。

31. 通过经电磁辐照调控的烧结来逐层构建物体的工艺,其中,使用如权利要求1至28任一项中所要求保护的粉末或者经由如权利要求29和30任一项中所要求保护的工艺制造的粉末。

32. 经由如权利要求31中所要求保护的工艺获得的物体,特征在于,其根据标准ISO 527-2:2012、在1BA型试样上、在23°C下、以1mm/分钟的行进速度在至少一个方向上具有大于或等于7GPa的拉伸弹性模量。

经填充的聚芳醚酮粉末、为此的制造方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及聚芳醚酮粉末领域。

[0002] 更特别地,本发明涉及经填充的聚芳醚酮粉末、该粉末的制造工艺以及其在用于制造三维物体的工艺中(尤其是在通过电磁辐照调控(介导,mediated)的粉末烧结工艺中)的用途。

背景技术

[0003] 聚芳醚酮(PAEK)是公知的高性能工艺(工业,technical)聚合物。它们可用于在温度和/或机械约束、或甚至化学约束方面有限制的应用。它们也可用于需要优异的耐火性和很少的烟雾排放或有毒气体排放的应用。最后,它们具有良好的生物相容性。这些聚合物见于航空和航天部门、海上钻井、机动车辆、铁路部门、海洋部门、风力发电部门、运动、建筑、电子或医疗植入物等各式各样的领域中。它们可用于所有的其中使用热塑性材料的技术,例如,模塑、压制、挤出、纺丝、粉末涂覆或烧结原型制作(sinter prototyping)。

[0004] 通过经由电磁辐照(尤其是经由红外辐照和激光辐照)调控的烧结而逐层构建物体的工艺是本领域技术人员公知的。参考图1,激光烧结装置1包含烧结腔室10,在该烧结腔室10中,放置有进料罐40(其包含待烧结的粉末)、水平板30(其用于承载所要构建的三维物体80)及激光器20。粉末从进料罐40取出并沉积在水平板30上,形成构成所要构建的三维物体80的粉末薄层50。压辊/刮刀(未示出)确保粉末层50的良好均匀性。所要构建的粉末层50借助于红外辐照100进行加热以达到等于预定构建温度 T_c 的基本均匀的温度。在常规的基于PAEK的粉末烧结构建工艺中, T_c 通常在粉末的熔点以下约 20°C 。在某些情况中, T_c 可甚至更低。于是,在粉末层50中的不同位点处烧结粉末颗粒所需的能量由来自激光器20的激光辐照200提供,该激光器20可在平面(xy)中以对应于物体几何形状的几何形状移动。熔融的粉末重新凝固形成经烧结的部件55,而该层50的其余部分保持处于未经烧结的粉末56的形式。在某些情况中,若干道次的激光辐照200可为必需的。接下来,使水平板30沿轴线(z)下降对应于一层粉末的厚度的距离,并沉积新的层。激光器20提供以对应于物体的新切面的几何形状烧结粉末颗粒所需的能量,依此类推。重复该程序,直到已经制得整个物体80。一旦已经完成了物体80,就将其从水平板30移开,且未经烧结的粉末56可在适当的情况下在返回到进料罐40中以用作再循环粉末之前进行筛选。

[0005] 为了改善由聚芳醚酮粉末制造的物体(尤其是由经电磁辐照调控的烧结制造的物体)的机械性质(尤其是为了提高弹性模量),向聚芳醚酮粉末中加入碳纤维是已知的做法。

[0006] 碳纤维可与聚芳醚酮颗粒干共混。例如,US2018/0201783描述了由聚醚酮酮颗粒与碳纤维的干共混获得的组合物,该碳纤维具有严格地大于颗粒平均直径的中值长度。更准确地,所产生的共混物包含85重量%的聚醚酮酮颗粒(该聚醚酮酮颗粒具有 $61.34\mu\text{m}$ 的中值直径,该中值直径使用Coulter Counter颗粒计数器根据标准ISO 13319测得)、以及15重量%的碳纤维(该碳纤维具有等于 $77\mu\text{m}$ 的中值长度L50和等于 $7.1\mu\text{m}$ 的近似直径)。将该共混物引入到高强度混合器中,以便将至少一部分碳纤维部分地结合到聚醚酮酮颗粒中。聚醚

酮酮颗粒与碳纤维的干共混物具有特别易于制备的优点。

[0007] 然而,碳纤维与聚芳醚酮颗粒的干共混具有若干缺点。

[0008] 第一个缺点是由这些粉末的激光烧结获得的三维物体具有各向异性的机械性质,即,根据物体是沿着其上已打印不同层的Z轴查看还是沿着其中已打印各层的XY平面查看,性质是不同的。其原因是碳纤维在通过压辊/刮刀的过程中具有沿着有利的方向排列的倾向。

[0009] 第二个缺点是,由于害怕削弱所述粉末的流动性(良好的流动性是用于激光烧结所必需的),因此,不可能在粉末中使用大比例的碳纤维。特别地,考虑到碳纤维很难结合到聚醚酮酮颗粒中,组合物中的大比例的碳纤维仅夹带(entrain)得以充分结合到聚醚酮酮颗粒中的小比例,这意味着大部分碳纤维在组合物中保持游离,从而削弱粉末的流动性。此外,由于难以在聚醚酮酮粉末中保持碳纤维的恒定含量,因此,不容易实现粉末的新鲜化(freshening)(即,在筛选后,其至少部分再循环到另一物体的通过激光烧结的构造中)。专利申请US2018/0201783指出了在干共混物中碳纤维比例范围为5重量%-30重量%,需记住,目前可在市场上得到的聚醚酮酮颗粒与碳纤维的干共混物具有一般不超过组合物的15重量%的碳纤维比例。

[0010] 为了使由激光烧结获得的三维物体具有基本上各向同性的机械性质,已经知晓了其中碳纤维结合到聚芳醚酮颗粒中的粉末。例如,专利申请US2005/0207931描述了结合有碳纤维的聚醚酮酮颗粒,聚醚酮酮形成基质,且碳纤维基本上结合到基质中。“平均直径D50”(测量方法未详述)是在20 μm 和150 μm 之间。碳纤维的平均长度也是在20和150 μm 之间。

[0011] 专利申请US2005/0207931描述了三种制备热塑性颗粒的方法,所述热塑性颗粒结合有超过30重量%的碳纤维(参见变体3)。

[0012] 所描述的第一种制造方法是喷雾干燥。该方法在于:在液相(例如乙醇或水/乙醇混合物)中,将具有3 μm 和10 μm 之间的D50的热塑性微粉末与碳纤维混合。将悬浮液喷射到表面上,并然后将悬浮液的液相汽化或蒸发以形成粉末。

[0013] 第二种方法在于研磨其中已经结合有碳纤维的具有3mm初始颗粒(grain)尺寸的热塑性粒料。该研磨在装有针盘(pin disc)的磨机中在低温条件下进行,直到颗粒达到所需尺寸并借助于空气分离器进行分离。

[0014] 第三种制造方法是熔喷。该方法在于:喷射碳纤维与熔融的热塑性材料的混合物,以获得具有约几十微米的尺寸的颗粒。

[0015] 这三种方法可被证明是非常难以实施的,尤其是在其中热塑性材料是聚芳醚酮(如聚醚酮酮)的情况中。在其中可使用聚芳醚酮作为热塑性材料来合理地实施的情况中,所获得的带有聚芳醚酮的粉末将具有非常高的成本价格。特别地,由于获得起始粉末中所使用的具有约几微米尺寸的聚芳醚酮颗粒的复杂性和高成本,第一种方法似乎非常难以实施。由于在待研磨的粒料中存在碳纤维(这具有导致磨机的高磨损和加速老化的倾向),第二种方法的实施似乎也是复杂的。此外,在第二种方法中,结合到聚芳醚酮颗粒中的碳纤维的尺寸由颗粒尺寸控制且通常不能大于颗粒尺寸。最后,第三种方法的实施也是复杂的,因为粉末的恰当的制造受制于喷雾颗粒的不聚集,这尤其体现为对极其快速且精确的冷却系统的需求。

[0016] 结果,包含聚芳醚酮(其形成基质)和碳纤维(其基本上结合到基质中)的粉末组合

物具有比聚芳醚酮颗粒与碳纤维的干共混物高得多的成本价格。此外,对于通过结合有碳纤维的PAEK颗粒的组合物的激光烧结获得的那些而言,在三维物体中获得的增强通常较低,这是与通过PAEK颗粒与碳纤维的干共混物的激光烧结获得的那些相比。这尤其通过以下事实解释:在第一种情况中,碳纤维的尺寸通常由颗粒尺寸控制,在第二种情况中则并非如此,在第二种情况中,碳纤维可长得多。

[0017] 因此,需要开发替代性的经填充的聚芳醚酮粉末,用于改善由这些粉末制造的物体(尤其是通过经电磁辐照调控的烧结制造的物体)的机械性质(特别是用于提高弹性模量、或甚至断裂应力)。

[0018] 此外,需要开发用于获得这些经填充的粉末的优化工艺。

[0019] 本发明的目的

[0020] 因此,本发明的目的是提出经填充的粉末以及该粉末的制造工艺,其克服了现有技术的至少一些缺点。

[0021] 本发明的一个目的尤其是提出经填充的基于聚芳醚酮的粉末,其导致具有比未经填充的基于聚芳醚酮的粉末更好的机械性质(尤其是更高的弹性模量和更高的断裂应力)的物体。

[0022] 本发明的另一个目的是提出经填充的基于聚芳醚酮的粉末,其导致机械性质基本上各向同性的物体。

[0023] 根据某些实施方式,一个目的是提出具有相对低的成本价格的经填充的粉末。

[0024] 根据某些实施方式,一个目的是提出这样的粉末,其导致具有与包含碳纤维的基于聚芳醚酮的粉末(具有纤维或结合有纤维的干共混物)的物体的机械性质相似或甚至更好的机械性质的物体。

[0025] 根据某些实施方式,目的是提出这样的粉末,其可用于经电磁辐照调控的粉末烧结工艺,而且,其在适当的情况下可容易地再循环到一个或多个后续构建中。

[0026] 此外,本发明的另一个目的是提出用于制造根据本发明的粉末的工艺,其简单且其具有相对低的成本价格。

发明内容

[0027] 本发明涉及这样的粉末,其具有其中中值直径D50范围为40至120微米的体积加权粒度分布,该体积加权粒度分布根据标准ISO 13320:2009通过激光衍射测得。

[0028] 该粉末包含至少一种聚芳醚酮(PAEK)和至少一种填料,其中:

[0029] -所述至少一种聚芳醚酮形成结合有所述至少一种填料的基质,而且

[0030] -所述填料具有其中中值直径d' 50小于或等于5微米的斯托克斯等效球径分布,该斯托克斯等效球径分布根据标准ISO 13317-3:2001通过X射线以重力液体沉降法测得。

[0031] 术语“D50”意指这样的粉末颗粒直径数值,其使得累积体积加权颗粒直径分布函数等于50%。“D50”是根据标准ISO 13320:2009例如使用Malvern Mastersizer 2000®衍射仪通过激光衍射测得的。

[0032] 术语“D' 50”意指这样的填料颗粒直径数值,其使得累积体积加权颗粒直径分布函数等于50%。“D' 50”是根据标准ISO 13320:2009例如使用Malvern Mastersizer 2000®衍射仪通过激光衍射测得的。

[0033] 术语“d' 50”意指这样的填料颗粒直径数值,其使得累积斯托克斯等效球径分布函数等于50%。“d' 50”是根据标准ISO 13317-3:2001在液体中通过重力沉降法在例如Sedigraph III Plus®机器中测得的。

[0034] 标准ISO 9276用于数学和统计建模以计算粒度分布。

[0035] 对于基本上球形的填料颗粒,D' 50和d' 50是基本相等的。对于可通过特征长度和特征厚度描述的非球形的填料颗粒(特别是对于扁平形状和/或细长形状的颗粒),形状系数C由下式定义:

$$[0036] \quad C = \frac{D'50 - d'50}{d'50}$$

[0037] 术语“Z轴”意指这样的方向,在该方向中,各层以经电磁辐照调控的逐层粉末烧结工艺印制。相比之下,术语“XY”意指其中印制各层的平面。

[0038] 本发明的发明人已经惊奇地注意到,所要求保护的粉末使得能够通过经电磁辐照调控的烧结工艺经由物体的逐层构建来制造其机械性质优于由未经填充的基于聚芳醚酮的粉末制造的物体的机械性质的三维物体。具体地,包含PAEK且结合有填料(其d' 50充分地小于粉末的D50)的粉末尤其使得能够通过激光烧结获得具有更高刚度和/或更高断裂强度的三维物体。

[0039] 此外,本发明人能够证明,在某些实施方式中,根据本发明的粉末使得能够通过经电磁辐照调控的烧结经由物体逐层构建工艺来制造三维物体,该物体的机械性质(尤其是断裂强度和断裂伸长率)与由基于聚芳醚酮和碳纤维的粉末(纤维的干共混或将纤维结合到基质中)获得的物体的机械性质相比数量级上相近或甚至更高。

[0040] 此外,由根据本发明的粉末制造的三维物体的机械性质是各向同性或准各向同性的,即,在所有的空间方向中均是相等的。

[0041] 根据某些实施方式,填料具有其中中值直径d' 50小于或等于2.5微米的粒度分布。

[0042] 根据某些实施方式,填料对所述至少一种PAEK的质量比为1:9至1:1。

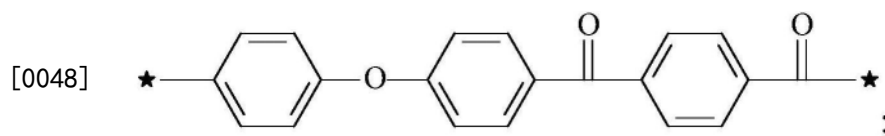
[0043] 对于小于1:9的质量比,由该粉末制造的物体在机械性质方面的增益(尤其是在弹性模量数值方面的提高)相对于由未经填充的粉末制造的物体而言通常并不显著。对于大于1:1的质量比,由该粉末制造的物体通常太脆。

[0044] 优先地,填料对所述至少一种PAEK的质量比为1:4至3:7。

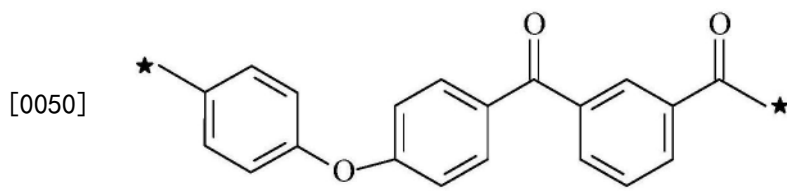
[0045] 在某些实施方式中,所述至少一种PAEK和所述至少一种填料总共占粉末总重量的至少60%、或至少70%、或至少80%、或至少85%、或至少90%、或至少92.5%、或至少95%、或至少97.5%、或至少98%、或至少98.5%、或至少99%、或至少99.5%、或100%。

[0046] 在某些实施方式中,PAEK是聚醚酮酮(PEKK)的统计共聚物,该统计共聚物基本上由对苯二甲酸类单元和间苯二甲酸类单元组成、优先地由对苯二甲酸类单元和间苯二甲酸类单元组成,

[0047] 对苯二甲酸类单元(T)的式为:



[0049] 间苯二甲酸类单元(I)的式为:



[0051] 在某些实施方式中,对苯二甲酸类单元相对于对苯二甲酸类与间苯二甲酸类单元的总和的质量百分比为55%至65%。优先地,对苯二甲酸类单元相对于对苯二甲酸类与间苯二甲酸类单元的总和的质量百分比为约60%。

[0052] 在某些实施方式中,所述至少一种PAEK是基本上由以下组成、优先地由以下组成的共聚物:

[0053] -式-Ph-O-Ph-O-Ph-C(O)-的单元;和

[0054] -式-Ph-O-Ph-Ph-O-Ph-C(O)-的单元;

[0055] 其中,Ph代表亚苯基且-C(O)-代表羰基,各亚苯基可独立地为邻位型、间位型或对位型,优先地为间位型或对位型。

[0056] 根据某些实施方式,填料为矿物填料。所述填料可优先地选自:碳酸钙、二氧化硅、滑石、硅灰石、云母、高岭土、及其混合物。更优选地,所述填料为滑石。滑石具有这样的优点:具有低的成本价格,而且,向由根据本发明的粉末获得的物体提供有利的增强性质。

[0057] 在某些实施方式中,所述填料具有大于或等于2的形状系数C,所述形状系数C由下式定义:

[0058]
$$C = \frac{D'50 - d'50}{d'50};$$

[0059] 其中,D' 50表示填料颗粒的体积加权中值直径,该体积加权中值直径根据标准ISO 13320:2009测得,和

[0060] 其中,d' 50表示填料颗粒的中值斯托克斯等效球径,该中值斯托克斯等效球径根据标准ISO 13317-3:2001通过X射线以重力液体沉降法测得。

[0061] 本发明还涉及包括以下步骤的粉末制造工艺,所述步骤在于:

[0062] -供给至少一种聚芳醚酮(PAEK)且供给至少一种填料,

[0063] 所述至少一种填料具有其中中值直径d' 50小于或等于5微米的斯托克斯等效球径分布,该斯托克斯等效球径分布根据标准ISO 13317-3:2001通过X射线以重力液体沉降法测得;

[0064] -将所述至少一种聚芳醚酮(PAEK)与所述至少一种填料挤出造粒以形成粒料;和

[0065] -研磨该粒料以获得这样的粉末,其具有其中中值直径D50范围为40至120微米的体积加权粒度分布,该体积加权粒度分布根据标准ISO 13320:2009通过激光衍射测得。

[0066] 本发明的发明人已经惊奇地注意到,当与结合有碳纤维的基于PAEK的粒料相比时,结合有具有小于或等于5微米的d' 50的填料的基于PAEK的粒料的研磨使得能够便于研磨。选择具有小于或等于5微米的d' 50的填料尤其使得能够容易地获得具有范围为40至120微米的D50的粉末。因此,研磨时间短。此外,与现有技术的结合有碳纤维的基于PAEK的粒料相比,结合有具有小于或等于5微米的d' 50的填料的基于PAEK的粒料在研磨期间通常是磨蚀性(abrasive)小得多的。因此,磨机不遭受过度的磨损。

[0067] 在某些实施方式中,该工艺还包括粒料在研磨步骤前的热处理,以使粉末的所述

至少PAEK发生至少部分结晶。

[0068] 本发明还涉及通过经电磁辐照调控的烧结来逐层构建物体的工艺,其中使用根据本发明的粉末。换句话说,本发明还涉及前述粉末在用于通过经至少一种电磁辐照调控的烧结来逐层构建物体的工艺中的用途。

[0069] 最后,本发明涉及可通过经电磁辐照调控的烧结经由物体逐层构建工艺获得的任何物体,其中使用所述粉末。该物体的特征在于,其根据标准ISO527-2:2012、在1BA型试样上、在23℃下、以1mm/分钟的行进速度在至少一个方向上具有大于或等于7GPa的拉伸弹性模量。由于物体的机械性质是准各向同性的,因此,其通常在所有的空间方向中(尤其是在XY平面中以及沿着Z轴)均具有大于或等于7GPa的拉伸弹性模量。

附图说明

[0070] 图1示意性地示出了用于实施通过烧结来逐层构建三维物体的工艺的装置,其中可使用根据本发明的粉末。

具体实施方式

[0071] 聚芳醚酮

[0072] 根据本发明的粉末的聚芳醚酮(PAEK)包括具有下式的单元:

[0073] $(-Ar-X-)$ 和 $(-Ar_1-Y-)$,

[0074] 其中:

[0075] $-Ar$ 和 Ar_1 各自表示二价芳族基团; Ar 和 Ar_1 可优选地选自1,3-亚苯基、1,4-亚苯基、4,4'-亚联苯基、1,4-亚萘基、1,5-亚萘基和2,6-亚萘基;

[0076] $-X$ 表示吸电子基团;其可优选地选自羰基和磺酰基;

[0077] $-Y$ 表示选自氧原子、硫原子或亚烷基的基团,例如 $-(CH)_2-$ 和亚异丙基。

[0078] 在这些X和Y单元中,基团X的至少50%、优选地至少70%、或更特别地至少80%为羰基,而且,基团Y的至少50%、优选地至少70%、或更特别地至少80%代表氧原子。

[0079] 根据优选实施方式,100%的基团X代表羰基且100%的基团Y代表氧原子。

[0080] 有利地,粉末的PAEK可选自:

[0081] -聚醚酮酮,也称为PEKK;PEKK包含一个或多个下式的单元: $-Ph-O-Ph-C(O)-Ph-C(O)-$;

[0082] -聚醚醚酮,也称为PEEK;PEEK包含一个或多个下式的单元: $-Ph-O-Ph-O-Ph-C(O)-$;

[0083] -聚醚酮,也称为PEK;PEK包含一个或多个下式的单元: $-Ph-O-Ph-C(O)-$;

[0084] -聚醚醚酮酮,也称为PEEKK;PEEKK包含一个或多个下式的单元: $-Ph-O-Ph-O-Ph-C(O)-Ph-C(O)-$;

[0085] -聚醚醚醚酮,也称为PEEEK;PEEEK包含一个或多个下式的单元: $-Ph-O-Ph-O-Ph-O-Ph-C(O)-$;

[0086] -聚醚二苯基醚酮,也称为PEDEK;PEDEK包含一个或多个下式的单元: $-Ph-O-Ph-Ph-O-Ph-C(O)-$;

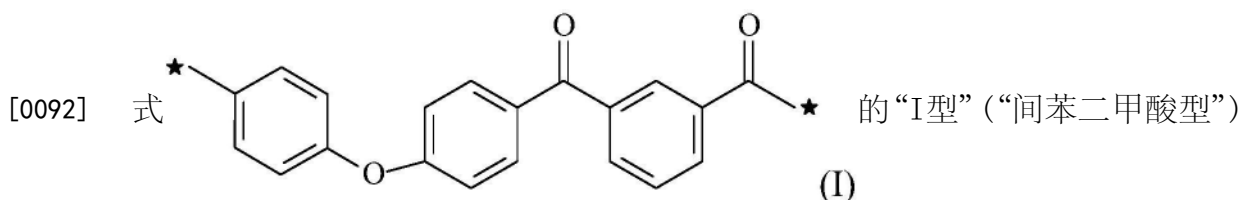
[0087] -它们的混合物;以及

[0088] -它们的共聚物。

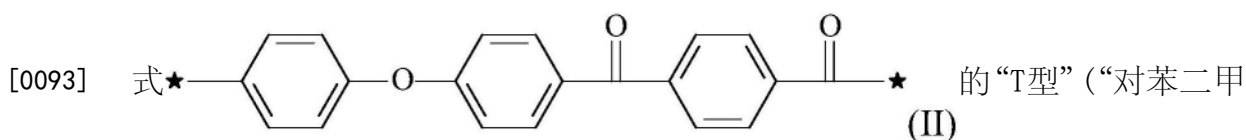
[0089] 在上述列表的单元的式中,Ph代表亚苯基且-C(=O)-代表羰基,各亚苯基可独立地为邻位(1-2)型、间位(1-3)型、或对位(1-4)型,优先地为间位型或对位型。

[0090] 此外,缺陷、端基和/或单体可以非常小的量结合到如上述列表中所述的聚合物中,但不对它们的性能产生影响。

[0091] 在某些实施方式中,所述至少一种PAEK是PEKK。PEKK可为这样的共聚物,其基本上由以下组成、优先地由以下组成:



单元;和

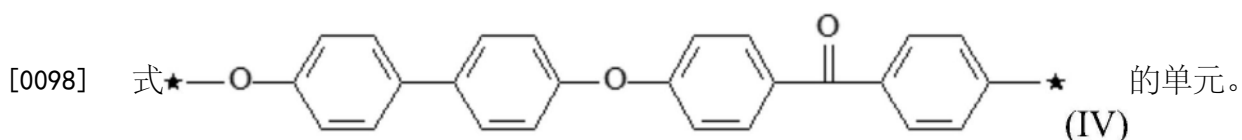
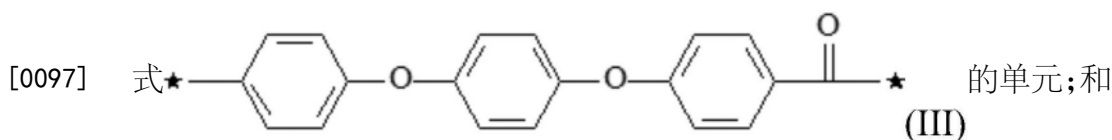


单元。

[0094] PEKK的T单元相对于T和I单元的总和的质量比例可范围:0%至5%;或者5%至10%;或者10%至15%;或者15%至20%;或者15%至20%;或者20%至25%;或者25%至30%;或者30%至35%;或者35%至40%;或者40%至45%;或者45%至50%;或者50%至55%;或者55%至60%;或者60%至65%;或者65%至70%;或者70%至75%;或者75%至80%;或者80%至85%;或者85%至90%;或者90%至95%;或者95%至100%。T单元相对于T和I单元的总和的质量比例的选择是使得可调节PEKK的熔点和在给定温度下的结晶速率的因素之一。T单元相对于T和I单元的总和的给定的质量比例可通过以本身已知的方式在聚合期间调节反应物的各自浓度来获得。

[0095] 根据有利的实施方式,PEKK中的对苯二甲酸类与间苯二甲酸类单元的总和为55%至65%;优先地,对苯二甲酸类单元相对于对苯二甲酸类与间苯二甲酸类单元的总和的质量百分比为约60%。

[0096] 在某些实施方式中,所述至少一种PAEK是PEEK-PEDEK共聚物。该PEEK-PEDEK共聚物可基本上由以下组成,且优先地,可由以下组成:



[0099] PEEK-PEDEK的单元(III)相对于单元(III)和(IV)的总和的摩尔比例可范围:0%至5%;或者5%至10%;或者10%至15%;或者15%至20%;或者20%至25%;或者25%至30%;或者30%至35%;或者35%至40%;或者40%至45%;或者45%至50%;或者50%至

55% ;或者55%至60% ;或者60%至65% ;或者65%至70% ;或者70%至75% ;或者75%至80% ;或者80%至85% ;或者85%至90% ;或者90%至95% ;或者95%至100%。单元(III)相对于单元(III)和(IV)的总和的摩尔比例的选择是使得可调节PEEK-PEDEK共聚物的熔点和在给定温度下的结晶速率的因素之一。单元(III)相对于单元(III)和(IV)的总和的给定的摩尔比例可通过以本身已知的方式在聚合期间调节反应物的各自浓度来获得。

[0100] PAEK的粘度指数可为0.65dl/g至1.15dl/g、优先地0.70dl/g至1.05dl/g且更优选地0.70dl/g至0.92dl/g,该粘度指数根据标准ISO 307:2019以96质量%的硫酸水溶液的形式在25℃下作为溶液测得。

[0101] 填料

[0102] 根据本发明的粉末中的至少一种填料具有其中中值直径 d'_{50} 小于或等于5微米的斯托克斯等效球径分布,该斯托克斯等效球径分布根据标准ISO13317-3:2001通过X射线以重力液体沉降法测得。

[0103] 该填料可尤其地具有其中中值直径 d'_{50} 小于或等于2.5微米的粒度分布。在某些情况中,该填料可具有小于或等于2微米、或者小于或等于1.5微米、或者替代地小于或等于1微米的中值直径 d'_{50} 。该填料的中值直径 d'_{50} 通常不小于0.1微米。

[0104] 在某些实施方式中,中值直径 d'_{50} 为0.1-5.0微米、或者0.25至4.0微米、或者替代地0.5至3.0微米。中值直径 d'_{50} 可尤其地为0.1至0.5微米、或者0.5至1.0微米、或者1.0至1.5微米、或者1.5至2.0微米、或者2.0至2.5微米、或者2.5至3.0微米、或者3.0至3.5微米、或者3.5至4.0微米、或者4.0至4.5微米、或者替代地4.5至5.0微米。

[0105] 有利地,该填料为矿物填料。

[0106] 有利地,该填料为增强填料,即,能够改善所述至少一种聚芳醚酮(PAEK)的刚度(尤其是拉伸弹性模量和/或断裂强度)的填料。

[0107] 该填料可包含碳酸钙(方解石)。

[0108] 该填料还可包含二氧化硅。该填料可尤其地为纯二氧化硅(SiO_2)、合成二氧化硅、石英或硅藻粉。

[0109] 该填料还可包含滑石。

[0110] 该填料还可包含硅灰石。

[0111] 最后,该填料可包含粘土或铝硅酸盐。该填料可尤其地为高岭土、板岩粉、蛭石或云母。

[0112] 该填料有利地为滑石。滑石具有这样的优点:具有低的成本价格,而且,向由根据本发明的粉末获得的物体提供有利的增强性质。

[0113] 该填料优先地是非球形的。其可由它的形状系数C表征,C有利地大于或等于2。形状系数C通常不大于20。

[0114] 粉末制造工艺

[0115] 在根据本发明的粉末制造工艺中,将聚芳醚酮和填料共混并然后挤出。

[0116] 根据第一实施方式,将至少一种填料和至少一种聚芳醚酮干共混并引入到挤出机的主料斗中。

[0117] 根据更有利的第二实施方式,将至少一种聚芳醚酮引入到主料斗中,而将至少一种填料通过侧向进料引入并加入至熔融的聚芳醚酮。这具有防止填料在其通过挤出机的过

程中被过度损坏的优点。

[0118] 可使用任何适用于挤出高熔点聚合物(high-melting polymer)的挤出机。此外,本领域技术人员能够根据所使用的聚合物调整挤出条件。挤出机的实例是“Labtech”双螺杆挤出机,其中,螺杆直径为26mm且L/D比值为40。

[0119] 将经挤出的混合物细分以形成粒料。

[0120] 然后,任选地对粒料进行热处理以提高聚芳醚酮的结晶度。其原因是粒料的高结晶度使得能够促进随后的研磨步骤。有利地,粉末中的PAEK部分具有范围为20至50J/g (PAEK)、优先地范围为25至40J/g (PAEK)的熔化热,所述熔化热根据标准ISO 11357-2:2013在第一次加热时并且使用20℃/分钟的加热速率测量。

[0121] 热处理有利地在比粉末的熔点低得多的温度下进行。根据其中粉末是基于PEKK的粉末的变体(其中对苯二甲酸类单元相对于对苯二甲酸类与间苯二甲酸类单元的总和的质量百分比为55%至65%),热处理可在180℃至220℃的温度下进行。

[0122] 然后,将粒料研磨成粉末以获得具有其中中值直径D50范围为40至120微米的粒度分布的粉末。根据本发明的粒料比结合有碳纤维的PAEK粒料更脆(对于相同体积含量的填料而言):研磨步骤因而得以便利。此外,与结合有碳纤维的PAEK粒料相比,结合有具有小于或等于5微米的d' 50的填料(有利地为滑石)的PAEK粒料在研磨期间通常是磨蚀性小得多的。

[0123] 研磨可通过使用液氮、或液态二氧化碳、或干冰、或液氦进行冷却在-20℃以下的温度下(优先地在-40℃以下的温度下)实施。所使用的磨机有利地为针磨机(尤其是反向旋转针磨机)、或者替代地冲击式磨机(例如锤磨机)、或者替代地涡流磨机。磨机可配备有筛网,经研磨的颗粒被送到筛网上,通过筛网的颗粒具有所需的尺寸。可将经筛网截留的颗粒输送回磨机中,从而经历更久的研磨。

[0124] 粉末

[0125] 至少一种填料对至少一种PAEK的质量比可为1:9至1:1。对于小于1:9的质量比,在由粉末制得的物体的机械性质方面的增益(尤其是在弹性模量值方面的提高)相对于由未经填充的PAEK粉末制得的物体而言通常是不显著的。对于大于1:1的质量比,由粉末制得的物体通常太脆。至少一种填料对至少一种PAEK的质量比有利地为1:4至3:7。

[0126] 至少一种填料对至少一种PAEK的质量比也可为3:7至2:3,或者替代地为2:3至1:1。

[0127] PAEK和填料总共占粉末总重的至少60%、或至少70%、或至少80%、或至少85%、或至少90%、或至少92.5%、或至少95%、或至少97.5%、或至少98%、或至少98.5%、或至少99%、或至少99.5%、或100%。

[0128] 除了PAEK和填料外,粉末可包含不属于PAEK系列的另外的聚合物,尤其是其它热塑性聚合物。

[0129] 该粉末还可包含添加剂。在添加剂中,可提及流动助剂、稳定剂(光(特别是UV)稳定剂、以及热稳定剂)、光学增白剂、染料、颜料、和能量吸收添加剂(包括UV吸收剂)。添加剂通常占据不到5重量%(相对于粉末的总重量),且优选地占据不到1重量%(相对于粉末的总重量)。

[0130] 粉末的用途

[0131] 根据本发明的粉末可用于许多应用,包括非穷举性的以下应用。

[0132] 根据本发明的粉末可用在用于物体的经电磁辐照调控的逐层烧结构建的工艺中。红外辐照和激光辐照的烧结工艺示于图1中且已经在关于现有技术的部分中进行了描述。

[0133] 根据本发明的粉末还可用在用于涂覆金属表面的工艺中。为了最终在金属部件上获得涂层,可以使用各种工艺。可提及在流化床中的浸入,对此,金属部件被加热并然后浸入到粉末流化床中。也可进行静电粉末涂覆(将带电的粉末撒在接地的金属部件上);在该情况中,进行热后处理以产生涂层。替代方案是在经预热的部件上进行粉末涂覆,这使得能够在粉末涂覆后免除热处理。最后,可进行火焰粉末涂覆;在该情况中,粉末被熔融喷涂到经任选地预热的金属部件上。

[0134] 根据本发明的粉末还可用在粉末压制工艺中。这些工艺通常用于生产厚的部件。在这些工艺中,首先将粉末装入模具中,压实,并然后熔化,从而生产部件。最后,进行适当的冷却(通常相对缓慢),以消除部件中的内应力。

[0135] 实验数据

[0136] 以下实施例的粉末通过不同组合物的配混(挤出-造粒)、热处理以及随后研磨来制造。

[0137] 配混在具有26mm的螺杆直径和40的L/D比值的“Labtech”双螺杆挤出机上进行,该挤出机具有在350℃下的平坦温度分布曲线(flat temperature profile)和400rpm的螺杆速度。获得长度等于约2mm的粒料。

[0138] 在制造经(碳纤维或滑石)填充的粉末的情况中,将填料在配混期间通过侧向进料引入。所获得的粒料被称为“经填充的”。

[0139] 随后,将粒料在180℃下热处理9小时。

[0140] 最后,将经热处理的粒料在用液氮冷却的Mikropull 2DH®低温锤磨机中研磨,该磨机还配备有具有500μm圆孔的格栅(grate)。

[0141] 实施例1(对比)

[0142] 所用的第一组合物是聚醚酮酮,其中,T单元相对于T和I单元的总和的质量比例为60%,根据适用于PAEK的标准ISO 307:2019、在96质量%的硫酸水溶液中、在25℃下具有0.75dl/g的粘度指数。该聚醚酮酮由Arkema公司以名称Kestran®销售。

[0143] 由根据实施例1的组合物获得的粒料能够被研磨以获得500微米的D50(使用Malvern Mastersizer 2000®衍射仪测得)。

[0144] 实施例2(对比)

[0145] 所使用的第二组合物由碳纤维以及根据实施例1的聚醚酮酮组成,碳纤维占组合物的23重量%。

[0146] 所使用的碳纤维是“HT M100”型的Tenax®-A纤维,即,具有60微米和100微米之间的纤维长度的纤维。

[0147] 由根据实施例2的组合物获得的粒料能够被研磨以获得160微米的D50(使用Malvern Mastersizer 2000®衍射仪测得)。

[0148] 实施例3(根据本发明)

[0149] 所使用的第三组合物由根据实施例1的聚醚酮酮以及Imerys公司销售的

Jetfine® 0.7C滑石组成,滑石占组合物的30重量% (以便确保填料的体积比例与实施例2的相当)。

[0150] **Jetfine®** 0.7C滑石具有0.7微米的d' 50 (在Sedigraph III **Plus®**机器上测得) 以及2.5微米的D' 50 (在Malvern Mastersizer **2000®**衍射仪上测得),即,形状系数C等于:2.6。

[0151] 由根据实施例3的组合物获得的粒料能够被研磨以获得120微米的D50 (使用Malvern Mastersizer **2000®**衍射仪测得)。

[0152] 实施例4 (根据本发明)

[0153] 所使用的第三组合物由根据实施例1的聚醚酮酮以及Imerys公司销售的**Steaplus®** HAR T77滑石组成,滑石占组合物的30重量% (以便确保填料的体积比例与实施例2的相当)。

[0154] **Steaplus®** HAR T77滑石具有2.2微米的d' 50 (在Sedigraph III **Plus®**机器上测得) 以及10.5微米的D' 50 (在Malvern Mastersizer **2000®**衍射仪上测得),即,形状系数C等于:3.8。

[0155] 由根据实施例4的组合物获得的粒料能够被研磨以获得110微米的D50 (使用Malvern Mastersizer **2000®**衍射仪测得)。

[0156] 根据实施例3和4 (本发明) 的粉末的研磨的结果相对于根据实施例1和2 (对比例) 的粉末的研磨的结果表明:结合有d' 50小于或等于5微米的滑石填料的PEKK粒料的研磨与未经填充的PEKK粒料或具有相同填料体积含量的结合有碳纤维的PEKK粒料相比是便利的 (facilitated)。

[0157] 实施例6 (对比)

[0158] 在由EOS公司销售的EOS**P800®**打印机中,通过由Arkema公司销售的6002 **PL®**粉末的激光烧结制造根据标准ISO 527-2:2012的1BA型试样。该粉末具有等于50 μ m的D50 (使用Malvern Mastersizer **2000®**衍射仪测得) 以及0.96dl/g的粘度指数 (根据适用于PAEK的标准ISO 307:2019、在96质量%的硫酸水溶液中、在25℃下)。在290℃的构建温度下且使用28mJ/mm²的激光烧结能量沿X、Y和Z轴构建1BA型试样。

[0159] 不考虑试样在激光烧结机中的构建轴,根据标准ISO 527-2:2012、使用配备有机械式伸长仪的由MTS Systems Corporation公司销售的MTS**810®**机器、在23℃下、以1mm/分钟的行进速度测得4GPa的拉伸弹性模量。

[0160] 实施例7 (根据本发明)

[0161] 通过注射根据实施例3的粉末制得根据标准ISO 527-2:2012的1BA型试样,其中,进料温度为320℃,螺杆出口温度为340℃,模具温度为80℃并且循环时间不大于1分钟。

[0162] 根据标准ISO 527-2:2012、使用配备有机械式伸长仪的由MTS Systems Corporation公司销售的MTS **810®**机器、在23℃下、以1mm/分钟的行进速度测得9GPa的拉伸弹性模量。

[0163] 认为,由通过注射模塑制得的试样获得的弹性模量数值等于、或甚至小于由通过激光烧结制得的试样确定的数值。因此,如果试样通过激光烧结制得,则其必然具有至少

9GPa的拉伸弹性模量。

[0164] 实施例8(根据本发明)

[0165] 根据与实施例7相同的方案,通过将根据实施例4的粉末注射模塑制得根据标准 ISO 527-2:2012的1BA型试样。

[0166] 而且,根据与实施例7相同的方案测得9GPa的拉伸弹性模量。

[0167] 类似地,如果试样通过激光烧结制得,则其必然具有至少9GPa的拉伸弹性模量。

[0168] 根据实施例7和8(本发明)的机械测试的结果相对于根据实施例6(对比例)的机械测试的结果表明:由结合有d' 50小于或等于5微米的滑石填料的PEKK粉末获得的物体的机械性质高于由未经填充的PEKK粉末获得的物体的机械性质。

[0169] 此外,根据实施例7和8的机械测试的结果显示:由结合有d' 50小于或等于5微米的滑石填料的PEKK粉末获得的物体的机械性质与由填充有碳纤维的粉末获得的物体的机械性质相比数量级相同、或甚至更高,该比较是针对填料的相同体积含量进行的。具体地说,由Advanced Laser Materials公司销售的**HT-23®**材料的规格说明单指出,沿着X的拉伸弹性模量为6.5GPa、沿着Y的为6.4GPa且沿着Z的为5.8GPa,所述数值根据ASTM D638测得。**HT-23®**是这样的聚醚酮酮粉末,其结合有23%的碳纤维且旨在用于在打印机(例如由EOS公司销售的EOS P 500®和EOS P 810®机器)中的激光烧结应用。

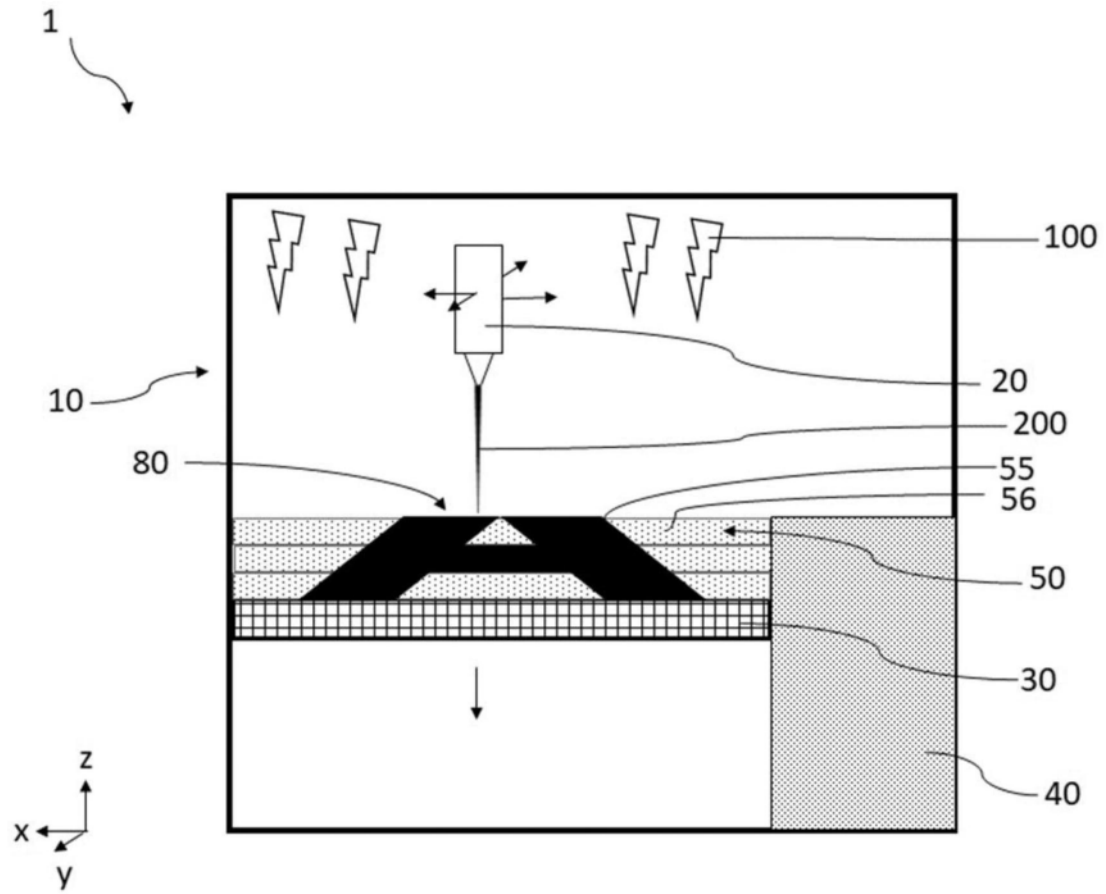


图1