



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106029344 A

(43)申请公布日 2016.10.12

(21)申请号 201580009879.9

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

(22)申请日 2015.02.13

代理人 何冲

(30)优先权数据

1403201.5 2014.02.24 GB

(51)Int.Cl.

B29C 67/00(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.08.22

C08G 65/40(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2015/050400 2015.02.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/124903 EN 2015.08.27

(71)申请人 威格斯制造有限公司

地址 英国兰开夏郡

(72)发明人 亚当·卓别林 艾伦·伍德

艾丽丝-维多利亚-玛丽·马修斯

权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

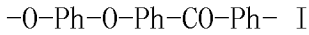
聚合材料

(57)摘要

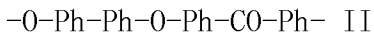
一种通过激光烧结来制造物件的方法,其包含:(i)选择包含聚合材料的粉末,所述聚合材料具有下式的重复单元-O-Ph-O-Ph-CO-Ph-I和下式的重复单元-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph-II其中Ph表示亚苯基部分;和(ii)选择性烧结所述粉末以产生所述物件。发现所使用的聚合物可以有利地再循环并且与原始材料掺合以产生与所述原始材料相比,具有极类似机械特性和结晶度的掺合物。因此,所述聚合物可以成本有效地在激光烧结中使用。

1. 一种制造物件的方法,所述方法包含:

(i)选择包含聚合材料的粉末,所述聚合材料具有下式的重复单元



和下式的重复单元

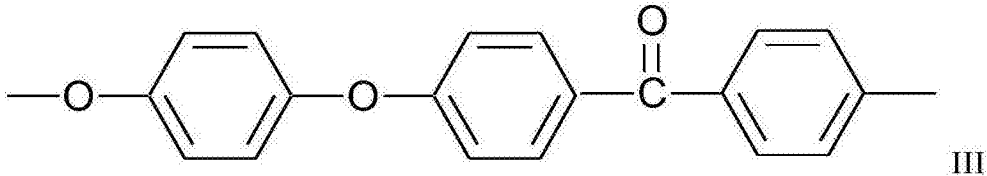


其中Ph表示亚苯基部分;和

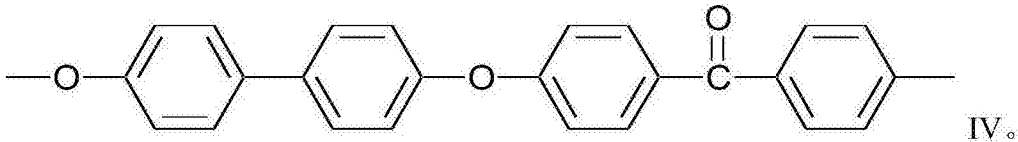
(ii)选择性烧结所述粉末以产生所述物件。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述重复单元I和II呈65:35到95:5的相对摩尔比例I:II。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述式I重复单元具有以下结构



并且所述式II重复单元具有以下结构



4. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述聚合材料包括至少68摩尔%式III重复单元;和至少10摩尔%式IV重复单元。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中定义为式III单元的摩尔%除以式IV单元的摩尔%的比在1.8到5.6范围内。

6. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述聚合材料的 T_m 低于330°C并且高于280°C。

7. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述粉末中的所述聚合材料中的结晶度水平是至少15%。

8. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述物件中的所述聚合材料的结晶度水平是至少15%。

9. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述粉末包括至多60重量%填料。

10. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述粉末包含0到30重量%吸收剂。

11. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述粉末包含60到100重量%所述聚合材料。

12. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中在所述方法中,在烧结之前将所述粉末加热到至少250°C的温度并且逐层在添加法中进行所述方法。

13. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述粉末的 D_{50} 是至少1 μm 并且小于500 μm 。

14. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述物件由至少90重量%所述粉末组成。

15. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中在所述方法的步骤(i)中选择的所述粉末包含再循环粉末,所述再循环粉末包含所述聚合材料。

16. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述方法的步骤(i)包含:

(i)*选择包含再循环粉末和/或再循环聚合材料的第一粉末;和

(i)**将所述第一粉末与包含原始聚合材料的第二粉末掺合以产生掺合物,使得原始聚合材料的重量份除以再循环聚合材料的重量份的比在0.5到2范围内。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述掺合物包括至少30重量%再循环聚合材料。

18. 一种用于进行根据任一前述权利要求所述的方法的设备,其中所述设备包括用于容纳待烧结的粉末的容器,其中所述容器含有包含聚合材料的粉末,所述聚合材料具有下式的重复单元

-O-Ph-O-Ph-CO-Ph- I

和下式的重复单元

-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph- II

其中Ph表示亚苯基部分。

19. 根据权利要求18所述的设备,其中所述容器包括掺合物,其包含:

再循环聚合材料,其具有下式的重复单元

-O-Ph-O-Ph-CO-Ph- I

和下式的重复单元

-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph- II

其中Ph表示亚苯基部分;和

原始聚合材料,其具有下式的重复单元

-O-Ph-O-Ph-CO-Ph- I

和下式的重复单元

-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph- II

其中Ph表示亚苯基部分。

20. 一种物件,其通过烧结包含聚合材料的粉末产生,所述聚合材料具有下式的重复单元

-O-Ph-O-Ph-CO-Ph- I

和下式的重复单元

-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph- II

其中Ph表示亚苯基部分。

聚合材料

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合材料并且尤其(尽管非排它性地)涉及通过使用电磁辐射进行烧结来由聚合粉末制造物件的方法。

背景技术

[0002] 原型部件的快速制造从结构资料开始的方法称为快速原型方法。通常待制造的部件逐层由无定型材料或在形状方面是中性的材料建构。在原始材料呈粉末形式的情况下,此类方法例如以名称3D-激光烧结、3D-激光熔融或3D印刷已知。此处,金属、陶瓷以及塑料用作基本材料。举例来说,美国专利第5,730,925号描述一种激光烧结方法,其中将粉末层涂覆到可以垂直移动的支撑件上并且其中层在与待制造的物件的截面对应的位置借助于激光选择性烧结。

[0003] 图1显示激光烧结装置,借助于所述激光烧结装置可以进行逐层制造三维物件的方法。装置包含容器1,其对顶部开口并且在底部受支撑待形成的物件3的支撑件4限制。工作平面6由容器的上边缘2(或由其侧壁)界定。物件位于支撑件4的顶侧上并且由多个可以借助于电磁辐射固化的呈粉末形式的建筑材料层形成,所述层与支撑件4的顶侧平行。支撑件可以在垂直方向上经由高度调节装置移动,因此可以调节支撑件4相对于工作平面6的位置。

[0004] 在工作平面6上方,提供用于将待固化的粉末材料11涂覆到支撑表面5或先前固化层上的涂覆装置10。此外,将呈激光器7形式的发射定向光束8的照射装置布置在工作平面6上方。此光束8通过偏转装置9(如旋转镜)朝向工作平面6定向为偏转光束8'。

[0005] 当制造三维物件3时,将粉末材料11逐层涂覆到支撑件4或先前固化层上并且在各粉末层的与物件对应的位置借助于雷射光束8'固化。在层的各选择性固化之后,以随后涂覆的粉末层的厚度降低支撑件。

[0006] 存在与上文所描述的系统相比,对通过借助于电磁辐射进行选择烧结来制造三维物件的方法和装置的许多修改,其也可以使用。举例来说,代替使用激光和/或光束,可以使用其它用于选择性递送电磁辐射的系统,如掩模曝光系统等。

[0007] 已经提议各种不同类型的聚合材料用于激光烧结。最近,激光烧结领域的一位主要创新者(EOS GmbH/EOS Systems Ltd)集中于聚芳基醚酮(PAEK)类聚合物。原因是由PAEK粉末或PAEK颗粒制成的部件的特征在于低可燃性、良好生物相容性以及较高抗水解和辐射性。另外在高温下的耐热性以及耐化学性使PAEK粉末区别于一般塑料粉末。归因于这些特性,尤其在航空工业中、在汽车工业中和在电子工业以及医疗工业存在对PAEK材料的较高需求。

[0008] US7847057B陈述改进PAEK粉末的粉末特性以改进涂覆层的均匀性和平滑度,从而改进通过激光烧结制造部件的精确度。在一般陈述中,公开案提及聚芳基醚酮并且提及由以下组成的群组:聚醚醚酮(PEEK)、聚醚酮酮(PEKK)、聚醚酮(PEK)、聚醚醚酮酮(PEEKK)以及聚醚酮醚酮酮(PEKEKK)。然而,特定例示并且测试的唯一聚芳基醚酮是聚醚醚酮(PEEK)。

[0009] EP2123430A力图解决提供通过选择性烧结来产生物件的引起机械特性改进的改进方法的问题。问题据称通过产生具有特定结晶度范围的物件解决并且公开案表示“当聚芳基醚酮聚合物或聚芳基醚酮共聚物或当聚酰胺聚合物或聚酰胺共聚物适当地用作聚合物粉末的聚合材料时本发明的优势是尤其可行的”。文献继续作出定义一批无限的据称适合的聚合物的广泛通用陈述。更集中的陈述(例如权利要求15)描述聚酰胺(PA)、聚芳基醚酮(PAEK)、聚芳基醚砜(PAES)、聚酯、聚醚、聚烯烃、聚苯乙烯、聚苯硫醚、聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、聚苯醚、聚酰亚胺的一种类型的聚合物或共聚物和包含前述聚合物中的至少一个的共聚物,优选地聚芳基醚酮或聚酰胺的聚合物或共聚物,更优选地聚芳基醚酮(PAEK)/聚芳基醚砜(PAES)-二嵌段共聚物或PAEK/PAES/PAEK-三嵌段共聚物,并且尤其聚醚酮(PEK)/聚醚砜(PES)-二嵌段共聚物或PEK/PES/PEK-三嵌段共聚物。公开案中特别鉴定的仅有聚合物是聚醚醚酮(PEEK)和聚醚酮(PEK)。

[0010] EP2145913A力图改进通过激光烧结聚合物或共聚物制造的物件的机械特性,其中聚合物或共聚物通过在聚合主链中并入分支基团、修饰末端基团、并入大基团或提供“至少一个非线性地键联主链的芳香族基团”来改性。公开案包括广泛通用公开内容。然而,其实例仅仅描述极少数特定材料,例如“结构上改性的PAEK”(实例1)、改性PEEK/PEK共聚物(实例2)、基于聚酰胺PA6-3-T的粉末(实例3)、结构上改性的聚乙烯PE-LLD(实例4)、结构上改性的聚乙烯PE-HD(实例5)以及经热处理的PEEK(实例6和7)。

[0011] 对用于激光烧结的材料有兴趣的另一个大型公司是德固赛(Degussa)(现在是赢创(Evonik)),其在US2006/0134419A中描述含有聚芳基醚酮的聚合物粉末。广泛通用公开内容在[0080]集中于选自PEEK、PEK、PEKK以及PEKKK的聚芳基醚酮,尽管特定例示的唯一聚合物是PEEK。

[0012] 应了解在激光烧结中,包含聚合材料的物质保持在高温下其烧结温度以下,随后涂覆到支撑表面5(图1)或先前固化层。随后,仅一部分聚合材料烧结以限定物件的层,未烧结的材料潜在地是废料。然而,如PAEK的聚合材料昂贵并且至少出于经济因素,需要能够再循环未烧结的聚合材料并且在通过激光烧结制造另一物件中再使用其。然而,发现与由100%原始聚合物制成的物件相比,由原始聚合材料与再循环聚合材料的组合制成的激光烧结物件可能不利地具有较差机械特性。

[0013] 《材料加工技术杂志(Journal of Materials Processing Technology)》,第214卷,第4期,2014年4月,第969-978页“聚(醚酮)(PEK)在高温激光烧结(HT-LS)中的物理-化学行为(Physico-chemical behaviour of Poly(Ether Ketone)(PEK)in High Temperature Laser Sintering(HT-LS))”O.R.Ghita,E.James,R.Trimble,K.E.Evans描述在激光烧结中关于由EOS GmbH以商品名HP3出售的聚醚酮(PEK)进行的研究。确切地说,论文评估原始PEK与再循环PEK的混合物并且描述再循环PEK的使用对通过激光烧结由混合物制得的物件的机械特性的影响。摘要作出结论“并入30%所使用的HP3PEK粉末引起拉伸强度的大约17%降低”。

[0014] 需要由原始和再循环聚合材料的混合物在激光烧结中产生的物件的机械特性(例如拉伸强度)与使用100%原始聚合材料产生的物件的特性尽可能的接近,因此用于激光烧结的聚合材料可以在对机械特性的较低影响下再循环一次或多次。

发明内容

[0015] 本发明的优选实施例的一个目标是解决上文所描述的问题。

[0016] 本发明的优选实施例的一个目标是提供聚合材料,其可以有利地在涉及使用辐射选择性烧结聚合材料以产生三维物件的方法中使用。

[0017] 根据本发明的第一方面,提供一种制造物件的方法,所述方法包含:

[0018] (i)选择包含聚合材料的粉末,所述聚合材料具有下式的重复单元

[0019] $-O-Ph-O-Ph-CO-Ph-$ I

[0020] 和下式的重复单元

[0021] $-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph-$ II

[0022] 其中Ph表示亚苯基部分;和

[0023] (ii)选择性烧结所述粉末以产生所述物件。

[0024] 所述重复单元I和II优选地呈65:35到95:5的相对摩尔比例I:II。

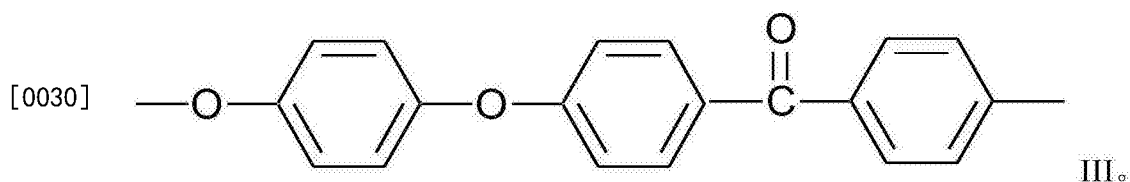
[0025] 各重复单元I和II中的亚苯基部分(Ph)可以独立地具有与其键结的原子的1,4-对位键或1,3-间位键。当亚苯基部分包括1,3-键时,部分将在聚合物的非晶相中。结晶相将包括具有1,4-键的亚苯基部分。在许多应用中优选地,聚合材料是高度结晶并且因此聚合材料优选地包括具有1,4-键的较高含量的亚苯基部分。

[0026] 在一个优选实施例中,式I的重复单元中的至少95%,优选地至少99%的数目的亚苯基部分(Ph)具有与其键结的部分的1,4-键。尤其优选地,式II的重复单元中的各亚苯基部分具有与其键结的部分的1,4-键。

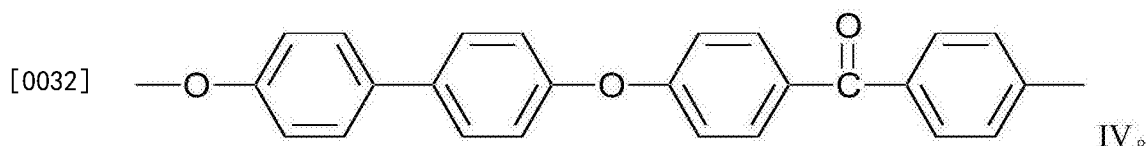
[0027] 在一个优选实施例中,式II的重复单元中的至少95%,优选地至少99%的数目的亚苯基部分(Ph)具有与其键结的部分的1,4-键。尤其优选地,式II的重复单元中的各亚苯基部分具有与其键结的部分的1,4-键。

[0028] 优选地,式I的重复单元中的亚苯基部分是未经取代的。优选地,式II的重复单元中的亚苯基部分是未经取代的。

[0029] 式I的所述重复单元适合地具有以下结构



[0031] 式II的所述重复单元适合地具有以下结构



[0033] 所述聚合材料可以包括至少68摩尔%,优选地至少71摩尔%的式III重复单元。尤其有利的聚合材料可以包括至少72摩尔%,或尤其至少74摩尔%的式III重复单元。所述聚合材料可以包括少于90摩尔%,适合地82摩尔%或更少的式III重复单元。所述聚合材料可以包括68到82摩尔%,优选地70到80摩尔%,更优选地72到77摩尔%的式III单元。

[0034] 所述聚合材料可以包括至少10摩尔%,优选地至少18摩尔%的式IV重复单元。所

述聚合材料可以包括少于32摩尔%，优选地少于29摩尔%的式IV重复单元。尤其有利的聚合材料可以包括28摩尔%或更少；或26摩尔%或更少的式IV重复单元。所述聚合材料可以包括18到32摩尔%，优选地20到30摩尔%，更优选地23到28摩尔%的式IV单元。

[0035] 所述聚合材料中式III单元与式IV单元的摩尔%的总和适合地是至少95摩尔%，优选地至少98摩尔%，更优选地至少99摩尔%并且尤其是约100摩尔%。

[0036] 定义为式III单元的摩尔%除以式IV单元的摩尔%的比率可以在1.8到5.6范围内，适合地在2.3到4范围内并且优选地在2.6到3.3范围内。

[0037] 所述聚合材料的 T_m 可以是小于330℃，适合地小于320℃，优选地小于310℃。在一些实施例中， T_m 可以是小于306℃。 T_m 可以大于280℃，或大于290℃、295℃或300℃。 T_m 优选地在300℃到310℃范围内。

[0038] 在一个优选实施例中，所述聚合材料的 T_g 在145℃到155℃范围内， T_m 在300℃到310℃范围内并且 T_m 与 T_g 之间的差在145℃到165℃范围内。

[0039] 所述聚合材料优选地是半结晶。

[0040] 熟练人员可以容易地评估聚合物是否是半结晶，例如通过广角X射线衍射(还称为广角X射线散射或WAXS)或通过差示扫描热量测定(DSC)。

[0041] 更确切地说，聚合物中结晶度的水平和程度可以通过广角X射线衍射(例如如Blundell和Osborn(《聚合物(Polymer)》24, 953, 1983所描述)；或通过DSC在也描述于《聚合物》第37卷, 第20期, 1996, 第4573页中的方法中测量。

[0042] DSC可以用于检验聚合物中的结晶度。从DSC迹线，可以沿着转变前基线绘制的线与沿着在转变期间获得的最大斜率绘制的线的交叉点形式获得 T_g 的起点。 T_n 是冷结晶放热曲线的主峰达到最大值时的温度。 T_m 是熔融吸热曲线的主峰达到最大值时的温度。 T_c 是自熔融放热的结晶的主峰达到最大值时的温度。

[0043] 熔化热($\Delta H(J/g)$)可以通过连接熔融吸热曲线自相对直基线偏离的两个点获得。吸热曲线下随时间而变的积分区域产生转变焓(mJ)，质量标准化的熔化热通过将焓除以样本质量计算(J/g)。通过将样本的熔化热除以完全结晶聚合物的熔化热来确定结晶水平(%)。

[0044] 所述粉末中的所述聚合材料中的结晶度水平可以是至少15%，适合地至少20%，优选地至少25%。结晶度水平可以是小于50%或小于35%。

[0045] 所述物件中的所述聚合材料的结晶度水平可以是至少15%，适合地至少20%，优选地至少25%。结晶度水平可以小于50%或小于35%。

[0046] 上述方法提供大块样品中的结晶度水平。作为一个替代方案，FTIR可以用于评估结晶度并且此可以用于评估在样品的表面处和/或跨越厚度或表面的结晶度水平。参考标题为“通过多重内反射光谱学研究的聚(芳基-醚-酮)板中的结晶度”的论文(《聚合物通报(Polymer Bull)》, 11, 433(1984))。在本文中描述的聚合材料或物件的表面处的结晶度可以在上文所描述的相同水平下。

[0047] 在一个优选实施例中，DSC可以用于测量大块样品的结晶度。FTIR可以用于测量表面处的结晶度。

[0048] 所述聚合材料的熔融粘度(MV)适合地是至少 0.10kNsm^{-2} ，优选地MV是至少 0.15kNsm^{-2} ，更优选地是至少 0.20kNsm^{-2} ，尤其是至少 0.25kNsm^{-2} 。所述聚合材料的MV适合地

使用在340℃下在1000s⁻¹的剪切速率下操作的毛细管流变测定法使用碳化钨模具,0.5mm×3.175mm测量。所述聚合材料材料的MV可以是小于1.8kNsm⁻²,适合地小于1.2kNsm⁻²。

[0049] 所述粉末可以包含所述聚合材料和填料。所述填料可以包括纤维填料或非纤维填料。所述填料可以包括纤维填料和非纤维填料。所述纤维填料可以是连续或不连续的。

[0050] 所述纤维填料可以选自无机纤维材料、不熔融和高熔点有机纤维材料(如芳纶纤维和碳纤维)。

[0051] 所述纤维填料可以选自玻璃纤维、碳纤维、石棉纤维、二氧化硅纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维、氮化硼纤维、氮化硅纤维、硼纤维、氟碳树脂纤维以及钛酸钾纤维。优选的纤维填料是玻璃纤维和碳纤维。

[0052] 纤维填料可以包含纳米纤维。

[0053] 所述非纤维填料可以选自云母、二氧化硅、滑石、氧化铝、高岭土、硫酸钙、碳酸钙、氧化钛、肥粒铁、粘土、玻璃粉末、氧化锌、碳酸镍、氧化铁、石英粉末、碳酸镁、氟碳树脂、石墨、碳粉、陶瓷粉末、金属粉末、阻燃剂、纳米管以及硫酸钡。非纤维填料可以粉末或片状粒子形式引入。

[0054] 所述粉末可以包括至多60重量%填料,例如至多40重量%填料。填料含量可以在0-60重量%,适合地10-60重量%,例如15-40重量%范围内。

[0055] 所述粉末可以包含辐射吸收剂,其可以在粉末粒子内具有均匀分布或在粉末内部或接近粉末表面具有高浓度。

[0056] 粉末适合地包含0到30重量%吸收剂,优选地0到20重量%吸收剂,更优选地0到15重量%吸收剂,并且尤其0到10重量%吸收剂。在一些实施例中,所述粉末可以包括至少0.1重量%吸收剂。

[0057] 粉末中存在的吸收剂优选地包含碳黑或CHP(铜氢氧化物磷酸盐)或白垩、兽炭、碳纤维、石墨、阻燃剂或干涉颜料。

[0058] 所述粉末适合地包含60到100重量%,优选地70到100重量%,更优选地85到100重量%,尤其95到100重量%所述聚合材料。

[0059] 方法优选地用于制造三维物件。方法优选地包括借助于电磁辐射选择性烧结粉末。电磁辐射优选地由激光器提供。所述电磁辐射的施加优选地由计算机控制以选择性烧结粉末以限定物件。

[0060] 在方法中,粉末优选地在步骤(ii)之前加热到(并且优选地维持在)环境温度以上的温度。粉末可以加热到(并且优选地维持在)至少100℃,适合地至少200℃,优选地至少250℃,更优选地至少280℃的温度。粉末可以在步骤(ii)之前加热到(并且优选地维持在)低于聚合材料的T_m(例如比T_m低至少2℃,或至少4℃)的温度。粉末可以在步骤(ii)之前加热到(并且优选地维持在)低于300℃,优选地低于297℃的温度。在步骤(ii)中烧结粉末优选地在粉末维持在如上所述的高温下的情况下进行。方法可以包括将待烧结的粉末床维持在所述高温下并且如步骤(ii)中所描述烧结粉末。

[0061] 方法优选地逐层在添加法中进行。因此,步骤(ii)适合地进行多次,因此将由粉末形成的物件的连续层在与物件的截面对应的位置通过电磁辐射固化。

[0062] 所述粉末的D₅₀如4实例中所描述测量可以是至少1μm,优选地至少25μm。D₅₀可以是小于500μm,优选地小于250μm,尤其小于100μm。

[0063] 所述物件适合地由至少90重量%，例如至少95重量%，至少99重量%或100重量%所述粉末组成。

[0064] 所述物件的结晶度如实例3中所描述测量可以是至少20%。结晶度可以是35%或更小。

[0065] 为了获得最优化结晶度，方法可以在物件已经限定之后和/或在粉末的所有烧结已经完成之后包含预定和/或控制冷却步骤。

[0066] 物件的孔隙率可以是小于10%，优选地小于5%，更优选地小于3%，尤其小于2%。孔隙率可以如US2009/0312454的[0064]和以下所描述来计算。

[0067] 在步骤(ii)之前，粉末可以回火。因此，步骤(ii)优选地包含烧结回火的粉末以产生物件。与未回火粉末相比，回火适合地改进粉末的流动。或者或另外，可以在粉末中包括助流剂以改进其流动。可以如US7847057中所描述进行粉末的回火。优选地，第一方面的方法包含将可以包含所述聚合物材料(其将限定在第一方面的方法中将使用的至少一部分粉末)或由所述聚合物材料组成的粉末维持在至少170°C，适合地至少190°C，优选地至少210°C(并且优选地低于280°C，更优选地低于240°C)的温度下至少1小时，优选地至少5小时，更优选地至少10小时，尤其至少20小时。可以进行回火少于48小时。

[0068] 在第一方面的方法的步骤(i)中选择的所述粉末优选地包含再循环粉末，其包含所述聚合物材料。因此，所述粉末优选地包含已经再循环的第一方面(即具有如所描述的重复单元I和II)的聚合物材料。再循环粉末(或聚合物材料)适合地是先前是粉末床的一部分的粉末(或聚合物材料)。此类床适合地在如上所述进行方法的步骤(ii)时保持在高温下。因此再循环粉末(或聚合物材料)适合地是在方法的步骤(i)中经选择但尚未在步骤(ii)中烧结以产生物件的粉末(或聚合物材料)。因此，方法的步骤(i)可以包含：

[0069] (i)*选择包含再循环粉末和/或再循环聚合材料的第一粉末。

[0070] 方法的步骤(i)可以包含步骤(i)*和以下步骤：

[0071] (i)**将所述第一粉末与第二粉末掺合，其中所述第二粉末包含所述聚合物材料并且优选地所述第二粉末和/或所述第二粉末中所包括的所述聚合物材料不是在先前进行方法的步骤(ii)时保持在高温下的再循环粉末和/或再循环聚合物材料。

[0072] 所述第二粉末中所包括的聚合物材料在本文中称为原始聚合物材料。步骤(i)**可以包含掺合所述第一粉末与所述第二粉末以产生掺合物以使得所描述类型的原始聚合物材料的重量份除以所描述类型的再循环聚合材料的重量份的比在0到9范围内，适合地在0到5范围内，优选地在0.1到5范围内，更优选地在0.5到2范围内，尤其在0.6到1.5范围内。有利地，所述比可以是至少0.9，意谓可以使用更高含量的再循环聚合物材料。

[0073] 所述掺合物可以包括至少10重量%，适合地至少20重量%，优选地至少30重量%，尤其至少40重量%再循环聚合物材料。

[0074] 方法可以包含再循环自身先前已经再循环的粉末和/或聚合物材料。

[0075] 根据本发明的第二方面，提供用于进行第一方面的方法的设备，其中设备包括容纳待烧结粉末的容器，其中所述容器含有包含聚合物材料的粉末，所述聚合物材料具有下式的重复单元

[0076] -O-Ph-O-Ph-CO-Ph- I

[0077] 和下式的重复单元

[0078] $-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph-$ II

[0079] 其中Ph表示亚苯基部分。

[0080] 所述粉末可以具有第一方面的粉末的任何特征。其可以包含如所描述的再循环粉末和/或再循环聚合材料。其可以包含如所描述的第一和第二粉末的掺合物。

[0081] 所述设备适合地包含用于限定待烧结的粉末层的构件。所述设备优选地包含用于实行第一方面的方法的步骤(ii)的电磁辐射源,例如激光器。

[0082] 根据本发明的第三方面,提供呈粉末形式的掺合物,所述掺合物包含:

[0083] 再循环聚合材料,其具有下式的重复单元

[0084] $-O-Ph-O-Ph-CO-Ph-$ I

[0085] 和下式的重复单元

[0086] $-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph-$ II

[0087] 其中Ph表示亚苯基部分;和

[0088] 原始聚合材料,其具有下式的重复单元

[0089] $-O-Ph-O-Ph-CO-Ph-$ I

[0090] 和下式的重复单元

[0091] $-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph-$ II

[0092] 其中Ph表示亚苯基部分。

[0093] 所述再循环和原始聚合材料优选地具有相同组成。适合地,两种聚合材料之间的唯一差异是一个是原始的并且另一个已经再循环。

[0094] 所述掺合物可以如第一方面中所描述。举例来说,其可以包含如下掺合物,其中所描述类型的原始聚合材料的重量份除以所描述类型的再循环聚合材料的重量份的比在0到9范围内,适合地在0到5范围内,优选地在0.1到5范围内,更优选地在0.5到2范围内,尤其在0.6到1.5范围内。

[0095] 根据第四方面,提供通过烧结包含聚合材料的粉末产生的物件,所述聚合材料具有下式的重复单元

[0096] $-O-Ph-O-Ph-CO-Ph-$ I

[0097] 和下式的重复单元

[0098] $-O-Ph-Ph-O-Ph-CO-Ph-$ II

[0099] 其中Ph表示亚苯基部分。物件适合地在根据第一方面的方法中产生。

[0100] 熟练人员可以通过以下评估中的一个或多个来评估与其它方法(如模制(例如注射或压缩模制)或机械加工)相比,部件是否已经或尚未通过烧结产生:

[0101] (a)物件的孔隙率如US2009/0312454中所描述计算,是至少1%或至少2%;

[0102] (b)物件的结晶度如本文所描述测定,是至少25%;

[0103] (c)物件的聚合材料的DSC迹线不包括退火峰;

[0104] (d)与通过注射模制由相同聚合材料制成的部件相比,颜色较浅。

[0105] 根据本文中描述的任何本发明的任何方面描述的任何特征可以在细节上作必要的修改后与本文中描述的本发明的任何其它方面组合。

附图说明

- [0106] 现将通过实例参看随附图式描述本发明的特定实施例,其中:
- [0107] 图1是用于逐层制造三维物件的激光烧结装置;
- [0108] 图2是使用三种不同激光功率制造的部件的最终拉伸强度的图示;
- [0109] 图3是相对于设定在100%下的原始材料,各种掺合物的拉伸和伸长特性保持率%的图示;以及
- [0110] 图4是包含原始和再循环聚合物的50:50掺合物的一系列机械特性的保持率%(相对于设定在100%下的原始材料)的图示。

具体实施方式

- [0111] 在下文中提及以下材料:
- [0112] HP3粉末-聚醚醚酮(PEK)粉末,特别制造用于添加制造并且由EOS Systems Ltd出售。
- [0113] 在以下实例中,聚醚醚酮(PEEK)-聚醚二苯基醚酮(PEDEK)的制备和评估描述于实例1到5中;并且在各种测试中评估包含原始粉末和再循环粉末的原始粉末掺合物,并且与在激光烧结中使用的其它聚合材料相比。
- [0114] 实例1-制备聚醚醚酮(PEEK)-聚醚二苯基醚酮(PEDEK)共聚物
- [0115] 向装配有盖子、搅拌器/搅拌器引导件、氮气入口以及出口的300升容器中装入二苯砜(125.52kg)并且加热到150°C。在充分熔融后,将4,4'-二氟二苯甲酮(44.82kg, 205.4mol)、1,4-二羟基苯(16.518kg, 150mol)以及4,4'-二羟基联苯(9.311kg, 50mol)装入容器中。随后加热内含物到160°C。在维持氮气层时,添加均经由具有500微米筛孔的筛来筛分的干燥碳酸钠(21.368kg, 201.6mol)和碳酸钾(1.106kg, 8mol)。碳酸钠的D₅₀是98.7μm。温度以1°C/min升高到180°C并且保持100分钟。温度以1°C/min升高到200°C并且保持20分钟。温度以1°C/min升高到305°C并且保持直到达到所需熔融粘度,如通过搅拌器的扭矩升高确定。所需扭矩升高从扭矩升高对MV的校准图确定。经由带式流延器将反应混合物倾入水浴中,使其冷却,研磨并且用丙酮和水洗涤。在转筒式干燥器中干燥所得聚合物粉末直到内含物温度测量为112°C。聚合物的熔融粘度(MV)如实例2中所描述是0.26kNsm⁻²。
- [0116] 实例2-测定聚合物的熔融粘度(MV)的通用方法
- [0117] 除非另外说明,否则此使用在340°C下在1000s⁻¹的剪切速率下操作的毛细管流变测定法使用碳化钨模具0.5mm×3.175mm测量。在聚合物充分熔融之后5分钟进行MV测量,其视为在聚合物装载到流变仪的圆筒之后5分钟。
- [0118] 实例3-PEEK-PEDEK共聚物的差示扫描热量测定
- [0119] 本文中提及的结晶度可以通过数种方法,例如通过密度、通过ir光谱学、通过X射线衍射或通过差示扫描热量测定(DSC)评估。DSC方法已用于使用具有FRS5传感器的梅特勒托利多(Mettler Toledo)DSC1星形系统来评估本文中描述的聚合物的结晶度。
- [0120] 本文中描述的聚合物的玻璃转变温度(T_g)、熔融温度(T_m)以及熔融的熔化热(ΔH_m)可以使用以下DSC方法测定。
- [0121] 将聚合物的8mg样品以20°C/min从30°C加热到400°C,保持5分钟,随后以20°C/分钟冷却到30°C并且在此温度下保持5分钟。从DSC迹线,以沿着转变前基线绘制的线与沿着在转变期间获得的最大斜率绘制的线的交叉点形式获得起始T_g。T_m是熔融吸热曲线的主峰

达到最大值时的温度。

[0122] 熔融的熔化热(ΔH_m)通过连接熔融吸热曲线自相对直基线偏离的两个点获得。吸热曲线下随时间而变的积分区域产生熔融转变焓(mJ):质量标准化的熔化热通过将焓除以样本质量计算(J/g)。结晶水平(%)通过将样本的熔化热除以完全结晶聚合物的熔化热(对于聚醚醚酮来说其是130J/g)来确定。

[0123] 实例4-制造粉末

[0124] 研磨在实例1中制备的粉末以限定 D_{10} 是21.8 μm 、 D_{50} 是49.5 μm 并且 D_{90} 是86.2 μm 的粉末。通过光散射分析使用Micromeritics Saturn Digisizer 5200测定粒径分布。将粉末分散于含6.7g六偏磷酸钠和1.3g碳酸氢钠的2l去离子水中。对于各实例重复三次。

[0125] 粉末具有以下特性: $MV=0.26\text{kNsm}^{-2}$, $T_g=151^\circ\text{C}$, $T_m=307^\circ\text{C}$, $T_c=250^\circ\text{C}$ 并且结晶度(X%)是24.4%。

[0126] 实例5-粉末回火

[0127] 为了使粉末回火并且改进其流动,在220 $^\circ\text{C}$ 下加热实例4的粉末24小时并且使其在环境温度下冷却。

[0128] 实例6-通过激光烧结制造测试部件的通用程序

[0129] 使用EOSINT P800激光烧结系统。其由两个50W二氧化碳激光器、再涂布机械装置、加热活塞、聚集在粉末床上的红外灯以及加热可换框组成。

[0130] 机器最初经历升温阶段,其中在惰性气体氛围内其逐渐将基质粉末的温度增加到加工温度。在完成升温阶段之后,机器开始激光烧结构建阶段。在激光烧结过程期间,借助于再涂布机械装置将粉末涂覆到加工床上,得到0.12mm的层厚度。通过二氧化碳激光器扫描部件轮廓并且随后填充以完成CAD数据的横截面层。在烧结后,材料经历烧结后阶段,其中再将粉末层曝露于热辐射12秒,在此期间烧结粉末晶粒最终流动形成均质熔融膜。活塞随后以层厚度降低并且再涂布机械装置涂覆下一层粉末。在完成构建后,机器进入冷却阶段,其中其控制粉末冷却到室温的速率。未并入到构建中的粉末(通常称为“饼”)随后再循环。在室温下从机器移出可换框并且从部件上清除未使用的粉末。

[0131] 实例7-评估不同激光功率对烧结测试部件的影响

[0132] 遵循实例6中描述的通用程序,不同之处在于由实例5的粉末,使用不同激光功率(13.5W、15W以及16.5W)产生测试部件以发现最优激光功率。根据ISO527评估测试部件的最终拉伸强度。结果呈现在图2中,自所述图应注意,在移动到较高激光功率时存在拉伸强度的略微改进。在由实例5中描述的类型原始粉末制造随后测试部件中使用16.5W的激光功率。

[0133] 实例8-评估原始和再循环材料的机械特性

[0134] 使用50重量%在实例6的程序中使用但自身未烧结并且并入到部件中的粉末(即使用来自饼的粉末)制备实例1的PEEK-PEDEK聚合物的再循环样品。将此粉末与如实例5中所描述制备的原始粉末(即先前尚未在激光烧结系统中使用的粉末)掺合。如实例6中所描述进行均质掺合物的激光烧结,不同之处在于使用的最优化条件包含在291 $^\circ\text{C}$ 和15W的激光功率下烧结。将分别根据ISO527和ISO178评估的50:50掺合物的拉伸和挠曲特性与100%原始烧结材料的特性相比并且结果在以下详述。

[0135]

特性	单位	实例5的原始聚合物	原始和再循环聚合物的50:50掺合物
拉伸强度	MPa	57.37	57.88
断裂伸长率	%	1.98	2.05
模量	MPa	2.99	2.94
挠曲强度	MPa	88.43	86.49
挠曲应变	%	2.96	2.92
挠曲模量	GPa	3.08	3.07

[0136] 实例9-11-比较包含再循环PEEK-PEDEK的掺合物与包含再循环聚醚酮(PEK)的掺合物的特性

[0137] 通过与实例8中所描述类似的方法,由原始PEK(使用市售可得EOS HP3粉末)和由包含原始PEK和再循环PEK的掺合物制成测试部件。在各情况下,使用最优化烧结温度和激光功率。将前述与实例6的PEEK-PEDEK材料相比。实例的组成的概述提供在下表中。

[0138]

实例编号	组成
9	50 重量%再循环 PEEK-PEDEK 和 50 重量%原始 PEEK-PEDEK
10	20 重量%再循环 PEK 和 80 重量%原始 PEK
11	30 重量%再循环 PEK 和 70 重量%原始 PEK

[0139] 将掺合物的拉伸和伸长特性与对应原始材料相比。结果提供在图3中,其中说明相对于设定在100%下的原始材料,拉伸和伸长特性的保持率%。应注意,甚至当包含50重量%再循环聚合物时,实例9材料(PEEK/PEDEK)一般保持前述机械特性。然而,从实例10和11显而易见,随着再循环材料的含量增加,包含再循环PEK的掺合物的机械特性显著降低。

[0140] 实例12-评估其它机械特性

[0141] 评估原始PEEK-PEDEK和包含再循环PEEK-PEDEK的掺合物的其它机械特性,亦即拉伸模数(根据ISO527)、挠曲强度、挠曲应变以及弯曲模量(各根据ISO170)。图4说明与在100%下在图4的y轴上陈述的100%原始PEEK-PEDEK的结果相比的结果。

[0142] 实例13-评估结晶度

[0143] PEEK-PEDEK的样品的结晶度通过自样品切削8mg样品并且进行如实例3中所描述的DSC分析来评估。注射模制样品、激光烧结的原始PEEK-PEDEK以及原始与再循环PEEK-PEDEK的50:50掺合物的结果报告在下表中。应注意,有利地,原始PEEK-PEDEK和PEEK-PEDEK掺合物的结晶度均较高并且与注射模制的PEEK-PEDEK相比,烧结聚合物均具有较高结晶度。

[0144]

评估的材料	结晶度(X%)			改进%
	样品 1	样品 2	样品 3	
注射模制	22.55	21.22	21.885	0
激光烧结(原始)	25.95	26.41	26.195	19.69
激光烧结(原始与再循环聚合物的50:50掺合物)	26.98	25.43	26.225	19.83

[0145] 因此,现在应了解在激光烧结中使用的PEEK-PEDEK聚合物可以有利地再循环并且

与原始材料掺合以产生与原始材料相比,具有极类似机械特性和结晶度的掺合物。因此, PEEK-PEDEK可以成本有效地在激光烧结中使用。

[0146] 本发明不限于前述实施例的细节。本发明扩展到本说明书(包括任何所附权利要求书、摘要以及附图)中所公开的特征的任何新颖特征或任何新颖组合,或扩展到如此公开的任何方法或过程的步骤的任何新颖步骤或任何新颖组合。

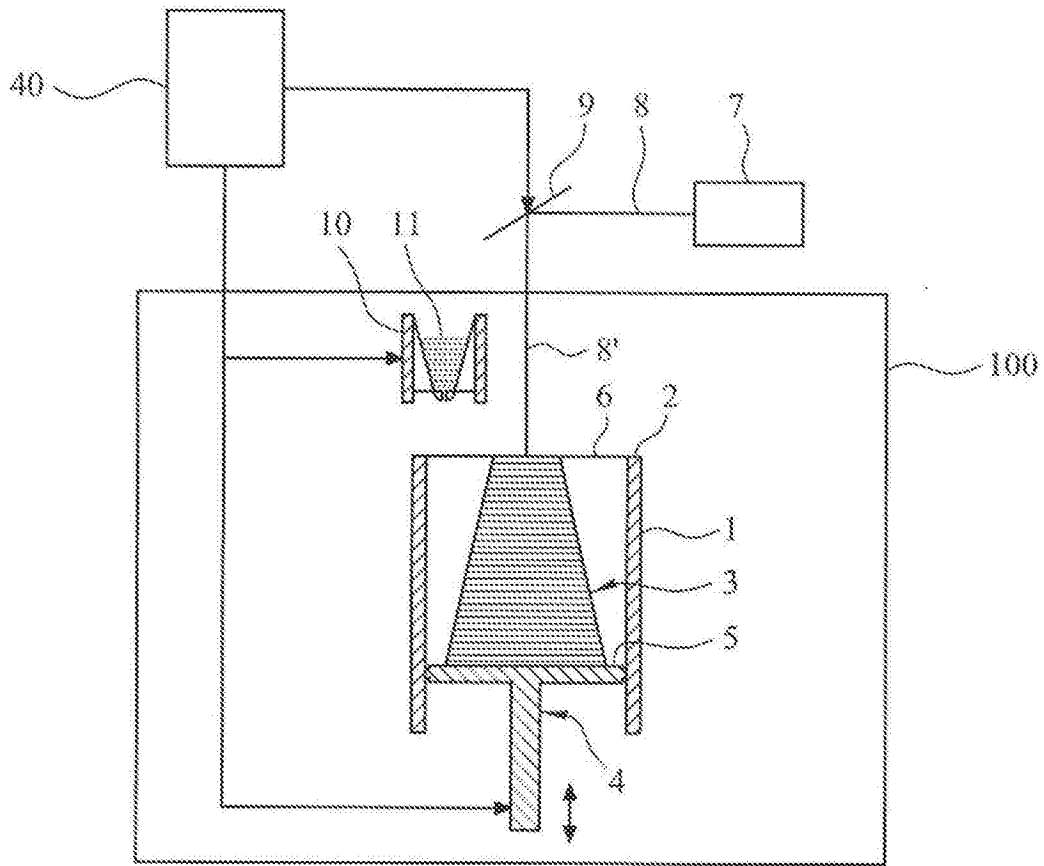


图1

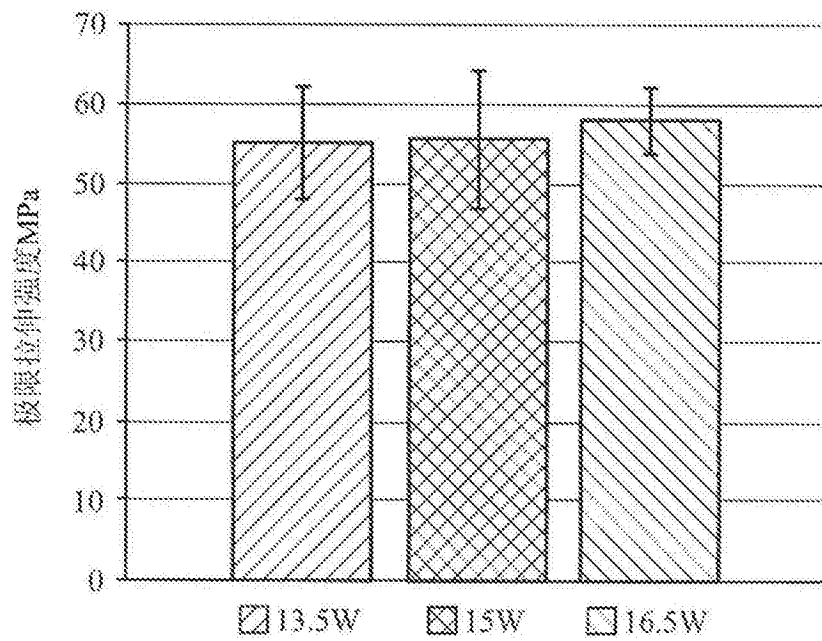


图2

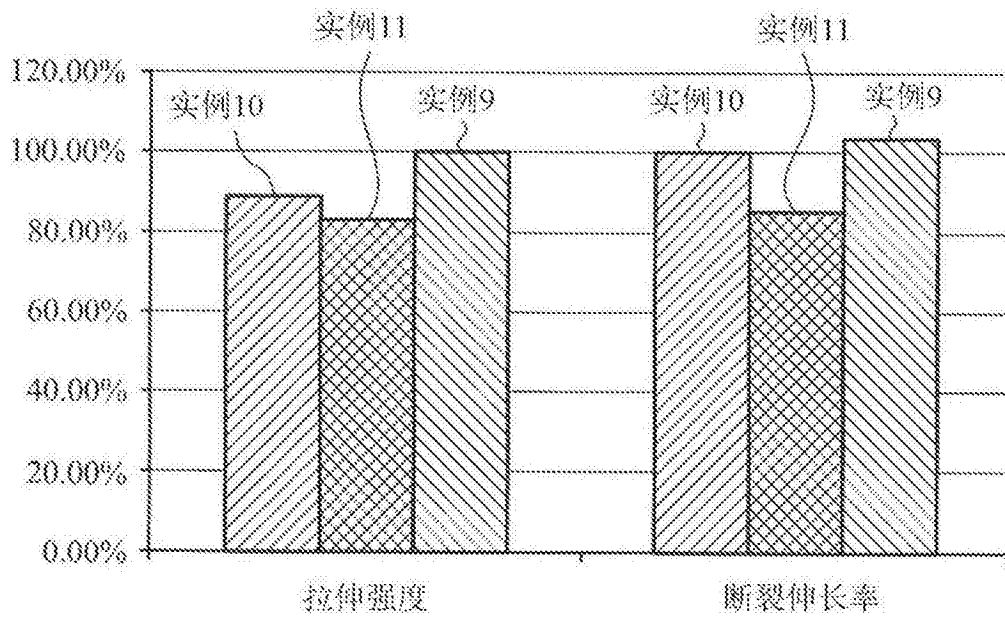


图3

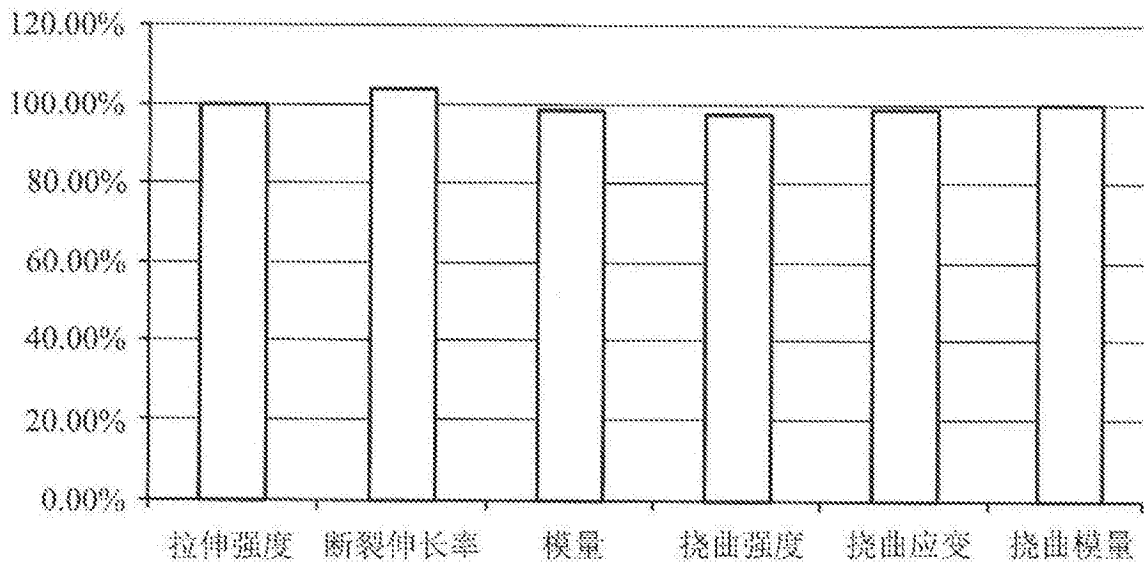


图4