



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112457671 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 30

(21) 申请号 202010781418.6
(22) 申请日 2020.08.06
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 112457671 A
(43) 申请公布日 2021.03.09
(30) 优先权数据
 62/897511 2019.09.09 US
 16/946626 2020.06.30 US
(73) 专利权人 施乐公司
 地址 美国康涅狄格州
(72) 发明人 C·雷赛特克 S·E·斯里斯坎达
 E·G·兹瓦茨 M·S·霍金斯
 V·M·法鲁希亚
(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
 专利代理师 周志明 苏萌
(51) Int.Cl.
 C08L 83/04 (2006.01)

C08L 75/06 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
B29C 64/106 (2017.01)
B29C 64/295 (2017.01)
(56) 对比文件
 EP 0509494 A2,1992.10.21
 CN 107922667 A,2018.04.17
 Stephanie Fanselow et al..Production
of micron-sized polymer particles for
additive manufacturing by melt
emulsification.PROCEEDINGS OF PPS-31: THE
31ST INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE
POLYMER PROCESSING SOCIETY.2016,第1713卷
140007. (续)

审查员 李金洪

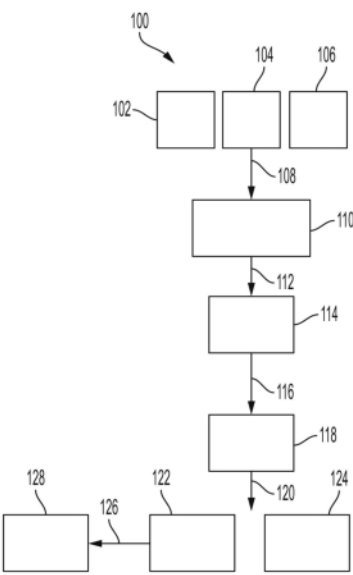
权利要求书2页 说明书22页 附图16页

(54) 发明名称

纳米颗粒涂覆的弹性微粒及其制备和使用方法

(57) 摘要

本发明题为“纳米颗粒涂覆的弹性微粒及其制备和使用方法”。当包括纳米颗粒作为乳液稳定剂时,可采用熔融乳化来形成窄粒度范围内的弹性微粒。此类过程可包括在处于或高于聚氨酯聚合物的熔点或软化温度的加热温度下将该聚氨酯聚合物和纳米颗粒与载流体组合;在存在该纳米颗粒的情况下在该加热温度下施加足够剪切以将该聚氨酯聚合物以液化液滴的形式分散在该载流体中;将该载流体至少冷却到弹性微粒处于凝固状态形式;并且将该弹性微粒从该载流体分离。在该弹性微粒中,该聚氨酯聚合物限定该弹性微粒的核心和外表面,并且该纳米颗粒与该外表面缔合。该弹性微粒可具有约1 μm至约1,000 μm的D50。



[转续页]

[接上页]

(56) 对比文件

Alfredo Ronca et al..Selective Laser
Sintering Fabricated Thermoplastic

Polyurethane/Graphene Cellular Structures
with Tailorable Properties and High
Strain Sensitivity.Applied Sciences.2019,
第9卷(第5期),864.

1. 一种方法,所述包括:

在处于或高于聚氨酯聚合物的熔点或软化温度的加热温度下将所述聚氨酯聚合物和纳米颗粒与载流体组合;

其中所述聚氨酯聚合物和所述载流体在所述加热温度下基本上不混溶;

在存在所述纳米颗粒的情况下在所述加热温度下施加足够剪切以将所述聚氨酯聚合物以液化液滴的形式分散在所述载流体中;

在已形成液化液滴之后,将所述载流体至少冷却到弹性微粒处于凝固状态形式的温度,所述弹性微粒包含聚氨酯聚合物和多个所述纳米颗粒,所述聚氨酯聚合物限定所述弹性微粒的核心和外表面并且所述多个纳米颗粒与所述外表面缔合;

其中所述弹性微粒具有在 $1\mu\text{m}$ 至 $1,000\mu\text{m}$ 范围内的D50,以及

将所述弹性微粒从所述载流体分离,

其中所述聚氨酯聚合物具有 150°C 至 400°C 的玻璃化转变温度。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多个纳米颗粒包含多个氧化物纳米颗粒或由多个氧化物纳米颗粒组成。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述多个所述氧化物纳米颗粒包含二氧化硅纳米颗粒或由二氧化硅纳米颗粒组成。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述载流体在 25°C 下具有 $1,000\text{cSt}$ 至 $150,000\text{cSt}$ 范围内的粘度。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述载流体包含硅油。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述载流体中的固体负载量在20重量%至50重量%的范围内。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述载流体中的所述纳米颗粒的负载量在相对于所述载流体中的所述聚氨酯聚合物的负载量的0.1重量%至5重量%的范围内。

8. 一种组合物,所述组合物包含:

根据权利要求1-7中任一项的方法所制备的多个弹性微粒,所述多个弹性微粒包含聚氨酯聚合物和多个纳米颗粒,所述聚氨酯聚合物限定所述弹性微粒的核心和外表面,并且所述多个纳米颗粒与所述外表面缔合;

其中所述弹性微粒具有在 $1\mu\text{m}$ 至 $1,000\mu\text{m}$ 范围内的D50。

9. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述弹性微粒在所述D50处的标准偏差在所述D50的80%至300%的范围内。

10. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述多个纳米颗粒包含多个氧化物纳米颗粒或由多个氧化物纳米颗粒组成。

11. 根据权利要求10所述的组合物,其中所述多个氧化物纳米颗粒包含二氧化硅纳米颗粒或由二氧化硅纳米颗粒组成。

12. 根据权利要求11所述的组合物,其中所述二氧化硅纳米颗粒具有在 1nm 至 100nm 范围内的D50。

13. 根据权利要求11所述的组合物,其中所述二氧化硅纳米颗粒至少部分地嵌入在所述外表面中。

14. 根据权利要求11所述的组合物,其中所述二氧化硅纳米颗粒以均匀的层的形式涂

覆在所述外表面上。

15. 根据权利要求8所述的组合物,其中所述多个弹性微粒的至少大部分为球形的形状。

16. 一种方法,所述方法包括:

以指定形状沉积根据权利要求8所述的组合物;并且

一旦沉积,就加热所述弹性微粒的至少一部分以促进其固结而形成固结体;

其中所述固结体是逐层形成的并且在固结之后具有1%或更小的孔隙度。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中使用三维打印装置进行沉积所述组合物并且固结所述弹性微粒。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述多个纳米颗粒保持与所述固结体缔合。

19. 根据权利要求16所述的方法,其中所述多个纳米颗粒包含多个氧化物纳米颗粒或由多个氧化物纳米颗粒组成。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述多个氧化物纳米颗粒包含二氧化硅纳米颗粒或由二氧化硅纳米颗粒组成。

纳米颗粒涂覆的弹性微粒及其制备和使用方法

背景技术

[0001] 三维(3-D)打印(也称为增材制造)是迅速发展的技术领域。尽管三维打印传统上一直用于快速原型活动,但是该技术越来越多地用于生产商业和工业物品,这些物品可能具有与快速原型完全不同的结构公差和机械公差。

[0002] 三维打印通过以下方式操作:将1)熔融或可凝固材料的小液滴或流或2)粉末微粒中的任一者沉积在精确沉积位置中以便后续固结成更大物品,该更大物品可具有任何数量的复杂形状。该更大物品在本文中可称为“固结体”。此类沉积和固结过程通常在计算机的控制下进行以提供更大物品的逐层堆积。在特定示例中,可使用激光在三维打印系统中进行粉末微粒的固结以促进选择性激光烧结(SLS)。选择性激光烧结期间的不完全层间熔合可产生结构薄弱点,这对于打印具有严格结构公差和机械公差的物品可能是有问题的。

[0003] 可用于三维打印的粉末微粒包括包含热塑性聚合物(包括热塑性弹性体)、金属和其他可凝固物质的那些。尽管各种各样的热塑性聚合物是已知的,但是相对较少的热塑性聚合物具有适合用于当前三维打印技术的特性,特别是当使用粉末床熔融(PBF)和其他增材制造技术诸如选择性激光烧结(SLS)、电子束熔炼(EBM)、粘结剂喷射和多射流熔融(MJF)来促进微粒固结时。在SLS打印方法中,使用来自高功率激光器的能量来使粉末微粒固结在一起。适用于三维打印的典型热塑性聚合物包括具有明确熔点以及比熔点低约30°C-50°C的再结晶点的那些。该温度差可允许相邻聚合物层之间发生更有效的聚结,从而促进改善的结构和机械完整性。具有这些特性并且已表现出三维打印过程中的一些成功运用的热塑性聚合物包括例如结晶聚酰胺、聚氨酯和聚醚嵌段酰胺。

[0004] 为了使用粉末微粒(特别是聚合物粉末微粒)实现良好打印性能,粉末微粒需要在固体状态下保持良好流动特性。可例如通过测量样品中能够穿过指定尺寸的标准筛的粉末微粒的分数和/或测量休止角来评估流动特性。可筛分的粉末微粒的高分数可指示粉末微粒以非团聚、基本上单独的微粒形式存在,这可为即用粉末流的特征。相比之下,休止角的较低值可为即用粉末流的特征。样品中的相对较窄的粒度分布和微粒形状的规则性也可有助于促进良好粉末流动性能。豪斯纳比率(Hausner ratio)也可指示样品的粉末流动性能。

[0005] 商业粉末微粒通常通过低温研磨或沉淀过程获得,这可产生不规则微粒形状和宽粒度分布。不规则微粒形状可导致三维打印过程中不良的粉末流动性能。另外,具有广泛形状不规则性的粉末微粒(尤其是从当前商业过程获得的那些)可在三维打印期间沉积后带来不良的充填效率,从而由于粉末微粒未在沉积和固结期间紧密充填在一起而在打印的物品中形成空隙。宽粒度分布类似地在这方面可能是有问题的。尽管可通过与填料和助流剂干混来在一定程度上解决不良的粉末流动性能,但是这些技术对于更软的聚合物材料(诸如弹性体)可能会因微粒凝聚而具有有限的有效性。此外,填料和助流剂可能对于改善不规则形状粉末微粒的不良充填效率没有什么作用。

[0006] 熔融乳化(本文也同义地称为熔融乳化共混)是另一种用于形成热塑性聚合物的粉末微粒的技术,如全文以引用方式并入本文的美国专利4,863,646所述。在熔融乳化过程中,热塑性聚合物分散在载流体中,在该载流体中,聚合物在高于聚合物的熔点或软化温度

时没有溶解度或只有最小溶解度。一旦在存在足够剪切的情况下已超过熔点或软化温度,液化聚合物液滴就可形成成为载流体中的不混溶相。在将液化聚合物液滴冷却到低于熔点或软化温度后,可形成具有基本上球形形状的热塑性聚合物粉末微粒。遗憾的是,由常规熔融乳化过程形成的热塑性聚合物粉末微粒往往具有宽粒度分布,从而使粉末微粒不理想地适用于三维打印过程。此外,迄今为止由熔融乳化技术加工成粉末微粒的热塑性聚合物的范围相对受限,并且这些经加工的热塑性聚合物中只有一些属于适用于三维打印的热塑性聚合物。

[0007] 还可使用空间稳定剂通过分散聚合技术来获得热塑性聚合物的粉末微粒以促进球形微粒形成,如以引用方式并入本文的美国专利5,859,075所述。该方法中获得的粉末微粒可具有上文对熔融乳化指出的问题类似的问题。

[0008] 使用弹性微粒(诸如聚氨酯微粒)的三维打印只得到了相对较少的研究。以引用方式并入本文的美国专利申请公布2017/0129177描述了使用由用二氧化硅低温研磨的散状聚氨酯制备的聚氨酯微粒进行的三维打印。以引用方式并入本文的美国专利申请公布2015/0152214描述了使用由机械研磨且筛分的聚氨酯制备的聚氨酯微粒进行的三维打印过程。如上所讨论,此类研磨的粉末微粒可能不适用于三维打印过程。国际专利申请公布2015/109143描述了特别适用于实体自由成形制造过程(诸如选择性激光烧结)的热塑性聚氨酯。热塑性聚氨酯具有特定熔融焓和结晶温度,它们可因用于合成热塑性聚氨酯的合成子的特定选择和数量而改变。

发明内容

[0009] 本公开整体涉及热塑性聚合物粉末微粒,并且更具体地涉及包含热塑性聚氨酯聚合物的弹性粉末微粒、使用熔融乳化对其的制备以及其用途。

[0010] 本公开的一些方面可包括包含弹性微粒的组合物。该组合物包含:多个弹性微粒,该多个弹性微粒包含聚氨酯聚合物和多个纳米颗粒,该聚氨酯聚合物限定弹性微粒的核心和外表面,并且该多个纳米颗粒与外表面缔合;其中弹性微粒具有在约1 μm 至约1,000 μm 范围内的D50。

[0011] 本公开的一些方面可包括利用包含弹性微粒的组合物进行的三维打印方法。三维打印方法包括:以指定形状沉积本公开的组合物;并且一旦沉积,就加热弹性微粒的至少一部分以促进其固结而形成固结体;其中固结体是逐层形成的。

[0012] 本公开的一些方面可包括使用熔融乳化的方法来形成弹性微粒的方法。该方法包括:在处于或高于聚氨酯聚合物的熔点或软化温度的加热温度下将聚氨酯聚合物和纳米颗粒与载流体组合;其中聚氨酯聚合物和载流体在加热温度下基本上不混溶;在存在纳米颗粒的情况下在加热温度下施加足够剪切以将聚氨酯聚合物以液化液滴的形式分散在载流体中;在已形成液化液滴之后,将载流体至少冷却到弹性微粒处于凝固状态形式的温度,该弹性微粒包含聚氨酯聚合物和多个纳米颗粒,该聚氨酯聚合物限定弹性微粒的核心和外表面并且所述多个纳米颗粒与外表面缔合;其中弹性微粒具有在约1 μm 至约1,000 μm 范围内的D50;并且将弹性微粒从载流体分离。

附图说明

[0013] 包括以下附图是为了示出实施方案的某些方面,并且不应被视为排他的实施方案。如受益于本公开的本领域普通技术人员将想到的,所公开的主题能够在形式和功能上实现相当大的修改、改变、组合和等同物。

[0014] 图1是根据本公开的用于制备弹性微粒的非限制性示例方法的流程图。

[0015] 图2示出了比较例1中获得的热塑性聚氨酯微粒在150X放大倍率下的示例性光学显微图像。

[0016] 图3示出了比较例2中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。

[0017] 图4A和图4B示出了比较例2中获得的热塑性聚氨酯微粒在各种放大倍率下的示例性SEM图像。

[0018] 图5示出了实施例1中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。

[0019] 图6示出了实施例1中获得的热塑性聚氨酯微粒的粒度的示例性直方图。

[0020] 图7示出了实施例2中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。

[0021] 图8示出了实施例2中获得的热塑性聚氨酯微粒的粒度的示例性直方图。

[0022] 图9示出了实施例3中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。

[0023] 图10A和图10B示出了实施例3中获得的热塑性聚氨酯微粒在各种放大倍率下的示例性SEM图像。

[0024] 图11示出了实施例3中获得的热塑性聚氨酯微粒的粒度的示例性直方图。

[0025] 图12示出了实施例4中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。

[0026] 图13A至图13D示出了实施例4中获得的热塑性聚氨酯微粒在各种放大倍率下的示例性SEM图像。

[0027] 图14示出了实施例4中获得的热塑性聚氨酯微粒的粒度的示例性直方图。

[0028] 图15示出了实施例5中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。

[0029] 图16A至图16C示出了实施例5中获得的热塑性聚氨酯微粒在各种放大倍率下的示例性SEM图像。

[0030] 图17示出了实施例5中获得的热塑性聚氨酯微粒的粒度的示例性直方图。

[0031] 图18A至图18E示出了TPU 90A NAT热塑性聚氨酯微粒(ADVANC3D)的示例性SEM图像。

[0032] 图19示出了实施例6的条目5(40%激光功率)中指定的由热塑性聚氨酯微粒获得的打印产品的光学图像。

具体实施方式

[0033] 本公开整体涉及热塑性聚合物粉末微粒,并且更具体地涉及包含热塑性聚氨酯聚合物的弹性粉末微粒、使用熔融乳化对其的制备以及其用途。

[0034] 如上所讨论,只有相对有限数量的热塑性聚合物类型可适用于三维打印。进一步使问题复杂化的是,热塑性聚合物的市售粉末微粒往往不太适用于三维打印,这是由于它们具有不规则颗粒形状和宽粒度分布,每一种情形均可导致不良的粉末流动和沉积特性。另外,不规则颗粒形状和宽粒度分布可在沉积后带来不良的充填效率,这可导致打印的物品中形成空隙并且相应地缺乏结构和机械完整性。

[0035] 有利地,本公开提供了更加适合用于三维打印的热塑性粉末微粒,具体地讲,包含聚氨酯聚合物的弹性微粒。即,可通过熔融乳化以一定方式形成本公开的弹性微粒,使得它们具有优异形状规则性(基本上球形)和窄粒度分布。此外,本公开的弹性微粒可易于被筛分并且表现出低休止角值,这可带来良好的粉末流动特性。尽管在三维打印中是有利的,但是本文所公开的弹性微粒在其他应用中也可为有利的,这是由于它们具有形状规则性和窄粒度分布。

[0036] 可通过改进的熔融乳化过程来制备具有这些特性的本公开的弹性微粒。与常规熔融乳化过程不同,可将足量的纳米颗粒(特别是氧化物纳米颗粒)与聚氨酯聚合物或类似热塑性聚合物一起掺入在熔融乳化介质(载流体)中,使得在冷却后微粒从熔融乳化介质中凝固时在弹性微粒上产生纳米颗粒的均匀涂层。二氧化硅纳米颗粒(特别是疏水官能化二氧化硅纳米颗粒)属于适用于本文公开内容的氧化物纳米颗粒。纳米颗粒(特别是氧化物纳米颗粒)可在熔融乳化期间充当乳液稳定剂以在弹性微粒上形成涂层,从而改善粉末流动特性和/或以期望的方式改变粒度分布。有利地,纳米颗粒涂层可带来更适合三维打印过程的粉末流动特性。良好的粉末流动特性也可在其他应用(诸如粉末漆料和涂料)中带来优点。下文将描述有关本公开的熔融乳化过程的更多细节。

[0037] 本公开的另外一个优点是纳米颗粒不必在单独的共混过程中与弹性微粒干混,从而限定两个离散的微粒加工步骤:1)微粒形成和2)通过干混进行的微粒改性。相比之下,常规熔融乳化过程可在制备后将二氧化硅作为助流剂与微粒共混。不仅单独的共混操作是低效的过程,而且可能发生对微粒的不良覆盖均匀度和非稳健粘附性。根据本公开在熔融乳化介质中包括纳米颗粒可解决这些问题并且提供相关优点。由于干混过程不会将稳健纳米颗粒涂层掺入到弹性微粒的表面上,因此可产生不同微粒特性,诸如三维打印期间的性能差异。

[0038] 本文公开内容中的纳米颗粒涂层可对弹性微粒具有稳定效应,从而在加热、冷却、加工和干燥期间防止或最大程度降低弹性微粒的聚集或凝聚。因此,本文公开内容中的纳米颗粒涂层可对弹性微粒具有稳定效应,从而在加热、冷却、加工和干燥期间防止或最大程度降低弹性微粒的聚集或凝聚。有利地,任何无法穿过筛的弹性微粒均可在后续熔融乳化过程中回收利用。如果需要,可类似地回收利用载流体和洗涤溶剂。

[0039] 本文所公开的弹性微粒可在三维打印过程中带来另外的优点。由于其具有形状规则性和相对较窄的粒度分布,本公开的弹性微粒可使得在固结形成打印的物品后有较低的空隙形成发生率。较低的空隙形成发生率可带来比目前使用商业弹性微粒可实现的更高的机械和结构完整性。另外,可在比使用具有更差形状规则性和更宽粒度分布的弹性微粒时可能的激光功率更低的激光功率下通过激光烧结来固结本公开的弹性微粒,主要通过最大程度降低更大弹性微粒或其团聚体的发生率来进行,这可需要更高激光功率来促进烧结。

[0040] 除了下面的段落作了修改的之外,本文说明书和权利要求书中使用的术语具有其平常且普通的含义。

[0041] 如本文所用,术语“不混溶”是指组分的混合物,这些组分在组合时形成在环境压力和室温或组分的熔点(如果其在室温下为固体)下在彼此之中具有小于5重量%溶解度的两相或更多相。例如,具有10,000g/mol分子量的聚环氧乙烷在室温下为固体并且具有65°C的熔点。因此,如果在室温下为液体的材料和所述聚环氧乙烷在65°C下在彼此之中具有小

于5重量%溶解度,则所述聚环氧乙烷与所述材料不混溶。

[0042] 如本文所用,术语“聚氨酯”是指二异氰酸酯、多元醇和任选的扩链剂之间的聚合物反应产物。

[0043] 如本文所用,术语“弹性体”是指包含结晶“硬”区段和无定形“软”区段的共聚物。例如,就聚氨酯而言,结晶区段可包括具有氨基甲酸酯官能团和任选的扩链剂基团的聚氨酯的一部分,并且软区段可包括多元醇。

[0044] 如本文所用,术语“纳米颗粒”是指粒度在约1nm至约500nm范围内的微粒材料。

[0045] 如本文所用,术语“氧化物”是指金属氧化物和非金属氧化物两者。出于本公开的目的,硅被视为金属。

[0046] 如本文所用,术语“氧化物纳米颗粒”是指粒度在约1nm至约500nm范围内并且包含金属氧化物或非金属氧化物的微粒材料。

[0047] 如本文所用,乳液稳定剂与表面之间的术语“缔合的”、“缔合”和其语法变体是指乳液稳定剂与表面的化学键合和/或物理粘附。不受理论的限制,据信本文所述的聚合物与乳液稳定剂之间的缔合主要是经由氢键结合和/或其他机制的物理粘附。然而,可在一定程度上发生化学键合。

[0048] 如本文所用,相对于纳米颗粒和聚合物颗粒表面而言的术语“嵌入”是指纳米颗粒至少部分地延伸到该表面中,使得与纳米颗粒简单地铺放在聚合物颗粒表面上时将发生的情况相比,聚合物以更大的程度接触纳米颗粒。

[0049] 如本文所用,术语“D10”是指这样的直径,其中10%的样品(除非另有指明,否则在体积的基础上)由直径小于所述直径值的颗粒构成。如本文所用,术语“D50”是指这样的直径,其中50%的样品(除非另有指明,否则在体积的基础上)由直径小于所述直径值的颗粒构成。D50也可称为“平均粒度”。如本文所用,术语“D90”是指这样的直径,其中90%的样品(除非另有指明,否则在体积的基础上)由直径小于所述直径值的颗粒构成。

[0050] 如本文所用,术语“直径跨度”、“尺寸跨度”和“跨度”是指粒度分布的宽度并且可由关系 $(D90-D10)/D50$ 计算(同样除非另有指明,否则每个D值基于体积)。

[0051] 如本文所用,术语“剪切”是指引起流体中的机械搅动的搅拌或类似过程。

[0052] 如本文所用,术语“长宽比”是指长度除以宽度,其中长度大于宽度。

[0053] 如本文所用,相对于纳米颗粒和弹性微粒表面而言的术语“嵌入”是指纳米颗粒至少部分地延伸到该表面中,使得与纳米颗粒简单地铺放在弹性微粒表面上时将发生的情况相比,聚合物以更大的程度接触纳米颗粒。

[0054] 如本文所用,除非另有指明,否则载流体的粘度是25°C下的运动粘度,并且根据ASTM D445-19进行测量。对于商业采购的载流体(例如,PDMS油)而言,本文引用的运动粘度数据由制造商提供,而不论是根据前述ASTM还是另一种标准测量技术来测量的。

[0055] 图1是根据本公开的用于制备弹性微粒的非限制性示例方法100的流程图。如图所示,在108处将聚氨酯聚合物102、载流体104和乳液稳定剂106组合以产生混合物110。聚氨酯聚合物102、载流体104和乳液稳定剂106可在108处以任何顺序组合,并且在108处组合的过程中包括混合和/或加热。可存在一种或不止一种乳液稳定剂106。在特定示例中,可在将聚氨酯聚合物102和乳液稳定剂106与之组合之前将载流体104加热到聚氨酯聚合物102的熔点或软化温度以上。乳液稳定剂106可包含多个纳米颗粒,特别是多个氧化物纳米颗粒。

[0056] 加热到聚氨酯聚合物102的熔点或软化温度以上可在低于熔融乳液中的任何组分的分解温度或沸点的任何温度下进行。在非限制性示例中,可在比聚氨酯聚合物102的熔点或软化温度高约1°C至约50°C、或约1°C至约25°C、或约5°C至约30°C、或约20°C至约50°C的温度下进行加热。在本文公开内容中,可采用10°C/min斜坡速率和冷却速率通过ASTM E794-06(2018)确定熔点。除非另有指明,否则通过ASTM D6090-17确定聚合物的软化温度或软化点。可使用可购自梅特勒-托利多公司(Mettler-Toledo)的杯球装置,使用0.50克样品以1°C/min的加热速率测量软化温度。本公开中的熔点或软化温度可在约50°C至约400°C的范围内。

[0057] 聚氨酯聚合物102可具有约-50°C至约400°C(或约-50°C至约0°C、或约-25°C至约50°C、或约0°C至约150°C、或约100°C至约250°C、或约150°C至约300°C、或约200°C至约400°C)的玻璃化转变温度(根据ASTM E1356-08(2014)采用10°C/min斜坡速率和冷却速率得出)。

[0058] 然后在112处通过以下方式加工混合物110:在大于聚氨酯聚合物102的熔点或软化温度的温度下施加足够剪切以产生聚氨酯聚合物102的液化液滴,从而形成熔融乳液114。不受理论的限制,据信在所有其他因素相同的情况下,增加剪切可减小载流体104中的液化液滴的尺寸。应当理解,在某个时刻增加剪切并继而减小液滴尺寸可能存在减少的回报,和/或在更高剪切速率下可能发生会使由此制备的微粒的质量降低的对液滴内容物的破坏。

[0059] 用于制备熔融乳液114的混合装置的示例包括但不限于挤出机(例如,连续挤出机、分批挤出机等)、搅拌反应器、混合器、具有管线内均质器系统的反应器等以及源于其的装置。

[0060] 在非限制性示例中,液化液滴可具有约1 μ m至约1,000 μ m、或约1 μ m至约500 μ m、或约1 μ m至约150 μ m、或约1 μ m至约100 μ m、或约10 μ m至约100 μ m、或约20 μ m至约80 μ m、或约20 μ m至约50 μ m、或约50 μ m至约90 μ m的尺寸。

[0061] 然后在116处冷却熔融乳液114以使液化液滴凝固成聚氨酯聚合物颗粒(即,凝固状态的聚氨酯微粒,本文也称为“弹性微粒”)。冷却速率可在约100°C/秒至约10°C/小时或约10°C/秒至约10°C/小时的范围内,包括其间的任何冷却速率。剪切可在冷却期间中断,或可在冷却期间以相同速率或不同速率保持。然后可在120处处理冷却的混合物118以将聚氨酯微粒122从其他组分124(例如,载流体104、过量乳液稳定剂106等)分离。可在该阶段进行洗涤、过滤等以进一步纯化聚氨酯微粒122。聚氨酯微粒122包含聚氨酯聚合物102和涂覆聚氨酯微粒122外表面的乳液稳定剂106的至少一部分。一旦已形成聚氨酯微粒,纳米颗粒就可与外表面缔合。乳液稳定剂106或其一部分可作为均匀涂层沉积在聚氨酯微粒122上。在可取决于诸如温度(包括冷却速率)、聚氨酯聚合物102的类型及乳液稳定剂106的类型和尺寸的非限制性因素的一些情况下,乳液稳定剂106可在与聚氨酯微粒122的外表面缔合的过程中至少部分地嵌入。即使没有发生嵌入,乳液稳定剂106(诸如氧化物纳米颗粒)也可保持与聚氨酯微粒122稳健地缔合以促进其进一步使用。相比之下,将已经形成的聚氨酯微粒(例如,由低温研磨或沉淀过程形成)与助流剂(如二氧化硅纳米颗粒)干混不会在聚氨酯微粒上产生助流剂的稳健、均匀涂层。

[0062] 在前述内容中,选择聚氨酯聚合物102和载流体104,使得这些组分在各种加工温

度(例如,从室温到液化液滴形成并保持为两相或更多相的温度)下不混溶或基本上不混溶(<5重量%溶解度),特别是<1重量%溶解度。

[0063] 在将聚氨酯微粒122从其他组分124分离之后,可进行聚氨酯微粒122的进一步加工126。在非限制性示例中,进一步加工126可包括例如筛分聚氨酯微粒122和/或将聚氨酯微粒122与其他物质共混以形成经加工的聚氨酯微粒128。可配制经加工的聚氨酯微粒128以用于期望的应用,诸如非限制性示例中的三维打印。

[0064] 因此,本公开的熔融乳化过程可包括:在处于或高于聚氨酯聚合物的熔点或软化温度的加热温度下将弹性聚氨酯和纳米颗粒与载流体组合;在存在纳米颗粒的情况下在加热温度下施加足够剪切以将聚氨酯聚合物以液化液滴的形式分散在载流体中;在已形成液化液滴之后,将载流体至少冷却到弹性微粒处于凝固状态形式的温度;并且将弹性微粒从载流体分离。在此类过程中,聚氨酯聚合物和载流体在加热温度下基本上不混溶。弹性微粒包含聚氨酯聚合物和多个纳米颗粒,其中聚氨酯聚合物限定弹性微粒的核心和外表面,并且多个纳米颗粒与外表面缔合。在特定示例中,弹性微粒的D50在约1 μm 至约1000 μm 或约1 μm 至约150 μm 的范围内并且D50处的标准偏差在D50的约80%至约300%的范围内。

[0065] 弹性微粒可具有约0.3g/cm³至约0.8g/cm³(或约0.3g/cm³至约0.6g/cm³、或约0.4g/cm³至约0.7g/cm³、或约0.5g/cm³至约0.6g/cm³、或约0.5g/cm³至约0.8g/cm³)的堆积密度。

[0066] 在本公开的特定示例中,可通过搅拌载流体来施加足以形成液化液滴的剪切。在非限制性示例中,搅拌速率可在约50转/分钟(RPM)至约1500RPM、或约250RPM至约1000RPM、或约225RPM至约500RPM的范围内。在使聚氨酯聚合物熔融时的搅拌速率可与已形成液化液滴后使用的搅拌速率相同或不同。可在约30秒至约18小时、或约1分钟至约180分钟、或约1分钟至约60分钟、或约5分钟至约6分钟、或约5分钟至约30分钟、或约10分钟至约30分钟、或约30分钟至约60分钟的搅拌时间内搅拌液化液滴。

[0067] 适用于本文公开内容的聚氨酯聚合物被视为没有特别限制。在特定示例中,合适的聚氨酯聚合物可具有符合在三维打印中使用的特性,包括具有含聚醚、聚酯或它们的任何组合的软区段的那些。可根据需要选择更适用于其他应用的其他聚氨酯。

[0068] 尽管本文的各种实施方案涉及包含聚氨酯(特别是弹性聚氨酯)的弹性微粒,但是应当认识到,可使用其他热塑性弹性体类似地实施本文公开内容。可适用于本文所公开的任何组合物和方法中的其他热塑性弹性体(天然或合成)通常属于六种类别之一:苯乙烯系嵌段共聚物、热塑性聚烯烃弹性体、热塑性硫化橡胶(也称为弹性体合金)、热塑性共聚酯和热塑性聚酰胺(通常为包含聚酰胺嵌段的嵌段共聚物)。其他合适的热塑性弹性体的示例可见于以下文献:Handbook of Thermoplastic Elastomers(《热塑性弹性体手册》),第2版,B.M.Walker和C.P.Rader编辑, Van Nostrand Reinhold, 纽约, 1988年。用于本文公开内容的其他合适的热塑性弹性体的示例包括但不限于弹性聚酰胺、包含聚醚嵌段和聚酰胺嵌段的共聚物(PEBA或聚醚嵌段酰胺)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)型核壳聚合物、聚苯乙烯-嵌段-聚丁二烯-嵌段-聚(甲基丙烯酸甲酯)(SBM)嵌段三元共聚物、聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯系嵌段共聚物、聚丙烯腈、有机硅等。可使用任何前述或类似热塑性弹性体以类似方式实施涉及聚氨酯的本文任何特定公开内容(包括但不限于负载量范围、加工温度范围等)。

[0069] 合适的弹性苯乙烯系嵌段共聚物可包括选自异戊二烯、异丁烯、丁烯、乙烯/丁烯、乙烯-丙烯和乙烯-乙烯/丙烯的至少一个嵌段。弹性苯乙烯系嵌段共聚物的更具体示例包括但不限于聚(苯乙烯-乙烯/丁烯)、聚(苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-乙烯/丙烯)、聚(苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯-乙烯-丙烯)、聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯)、聚(苯乙烯-丁烯-丁二烯-苯乙烯)等以及它们的任何组合。

[0070] 合适的聚酰胺弹性体的示例包括但不限于聚酯酰胺、聚醚酯酰胺、聚碳酸酯-酯酰胺和聚醚-嵌段-酰胺弹性体。

[0071] 载流体中的聚氨酯聚合物的负载量(浓度)可在宽范围内变化。载流体中的负载量在确定液化液滴凝固后获得的弹性微粒的特性中可起到至少一些作用。在非限制性示例中,载流体中的聚氨酯聚合物的负载量可在相对于载流体的重量的约1重量%至约99重量%的范围内。在更具体的示例中,聚氨酯聚合物的负载量可在约5重量%至约75重量%、或约10重量%至约60重量%、或约20重量%至约50重量%、或约20重量%至约30重量%、或约30重量%至约40重量%、或约40重量%至约50重量%、或约50重量%至约60重量%的范围内。聚氨酯聚合物可以以相对于聚氨酯聚合物和载流体的组合量(固体负载量)的约5重量%至约60重量%、或约5重量%至约25重量%、或约10重量%至约30重量%、或约20重量%至约45重量%、或约25重量%至约50重量%、或约40重量%至约60重量%范围内的量存在。

[0072] 各种纳米颗粒、特别是氧化物纳米颗粒可适用于形成本公开的弹性微粒。可适用于本文公开内容的氧化物纳米颗粒包括例如二氧化硅纳米颗粒、二氧化钛纳米颗粒、氧化锆纳米颗粒、氧化铝纳米颗粒、氧化铁纳米颗粒、氧化铜纳米颗粒、氧化锡纳米颗粒、氧化硼纳米颗粒、氧化铈纳米颗粒、氧化铊纳米颗粒、氧化钨纳米颗粒或它们的任何组合。术语“氧化物”也涵盖混合氧化物,诸如铝硅酸盐、硼硅酸盐和铝硼硅酸盐。氧化物纳米颗粒可为亲水的或疏水的,这可能对于纳米颗粒是天然的或由颗粒的表面处理产生。例如,可通过使亲水表面羟基反应来形成具有疏水表面处理(如二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基等)的二氧化硅纳米颗粒。疏水官能化氧化物纳米颗粒在本公开的方法和组合物中可能是特别期望的。非官能化氧化物纳米颗粒也可能适合使用。

[0073] 二氧化硅纳米颗粒、特别是其上具有疏水官能化的热解二氧化硅纳米颗粒可能尤其适用于本文公开内容,这是由于多种官能化二氧化硅可供使用,其中疏水官能化的类型和粒度有变化。硅氮烷和硅烷疏水官能化是可在本公开中使用的简便疏水官能化。因此,本文公开内容中使用的所述多个纳米颗粒可包含二氧化硅纳米颗粒、特别是疏水官能化的二氧化硅纳米颗粒,或基本上由二氧化硅纳米颗粒组成。当另一种类型的氧化物或非氧化物纳米颗粒可向弹性微粒或由其形成的物品传送在使用单独二氧化硅纳米颗粒时无法获得的特性的时候,二氧化硅纳米颗粒可与该另一种类型的氧化物纳米颗粒或非氧化物纳米颗粒联合使用。

[0074] 炭黑是本文所公开的组合物和方法中可以以乳液稳定剂的形式存在的另一种类型的纳米颗粒。各种等级的炭黑为本领域普通技术人员所熟悉,这些等级的炭黑中的任何一种均可用于本文。可类似地使用其他能够吸收红外辐射的纳米颗粒。

[0075] 聚合物纳米颗粒是本文公开内容中可以以乳液稳定剂的形式存在的另一种类型的纳米颗粒。合适的聚合物纳米颗粒可包含热固性和/或交联的一种或多种聚合物,使得它

们在根据本文公开内容通过熔融乳化来加工时不会熔融。具有高熔点或分解点的高分子量热塑性聚合物可类似地包含合适的聚合物纳米颗粒乳液稳定剂。

[0076] 当根据本文公开内容形成弹性微粒时,二氧化硅纳米颗粒的负载量(浓度)和粒度可在宽范围内变化。二氧化硅纳米颗粒的负载量和粒度在确定液化液滴凝固后获得的弹性微粒的特性中可起到至少一些作用。

[0077] 在非限制性示例中,载流体中的二氧化硅纳米颗粒的负载量可在相对于聚氨酯聚合物的重量的约0.01重量%至约10重量%、或约0.05重量%至约10重量%、或约0.05重量%至约5重量%的范围内。在更具体的示例中,二氧化硅纳米颗粒的负载量可在约0.1重量%至约5重量%、或约0.1重量%至约2重量%、或约0.25重量%至约1.5重量%、或约0.2重量%至约1.0重量%、或约0.25重量%至约1重量%、或约0.25重量%至约0.5重量%的范围内。可以以类似的负载量范围使用其他类型的纳米颗粒,特别是氧化物纳米颗粒。

[0078] 在非限制性示例中,载流体中的二氧化硅纳米颗粒的粒度可在约1nm至约100nm的范围内。在一些情况下,二氧化硅纳米颗粒的粒度可为最多至500nm。在更具体的示例中,二氧化硅纳米颗粒的粒度可在约5nm至约75nm、或约5nm至约50nm、或约5nm至约10nm、或约10nm至约20nm、或约20nm至约30nm、或约30nm至约40nm、或约40nm至约50nm、或约50nm至约60nm的范围内。可以以类似的粒度范围使用其他类型的纳米颗粒,特别是氧化物纳米颗粒。

[0079] 纳米颗粒(特别是二氧化硅纳米颗粒和其他氧化物纳米颗粒)可具有约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 、或约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、或约 $25\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、或约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、或约 $250\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积。

[0080] 适用于本文公开内容的特定二氧化硅纳米颗粒可为疏水官能化的。与非官能化二氧化硅纳米颗粒相比,此类疏水官能化可使得二氧化硅纳米颗粒与水不太相容。另外,疏水官能化可改善二氧化硅纳米颗粒在载流体中的分散性,该载流体可能是高度疏水的。疏水官能化可非共价或共价连接到二氧化硅纳米颗粒的表面。可例如通过二氧化硅纳米颗粒的表面上的表面羟基的官能化来进行共价连接。在非限制性示例中,可使用六甲基二硅氮烷处理二氧化硅纳米颗粒以提供疏水改性的共价官能化。市售疏水官能化二氧化硅纳米颗粒包括例如Aerosil® RX50(赢创集团(Evonik),平均粒度=40nm)和Aerosil® R812S(赢创集团(Evonik),平均粒度=7nm)。

[0081] 非官能化二氧化硅纳米颗粒也可在本文公开内容中用作乳液稳定剂。

[0082] 在根据本文公开内容形成弹性微粒后,纳米颗粒(诸如二氧化硅纳米颗粒)的至少一部分可以以涂层的形式设置到弹性微粒的外表面上。该涂层可基本上均匀地设置到外表面上。如本文相对于涂层所用,术语“基本上均匀”是指纳米颗粒所覆盖的表面位置(特别是整个外表面)中的均匀涂层厚度。弹性微粒上的涂层覆盖率可在微粒表面积的约5%至约100%、或约5%至约25%、或约20%至约50%、或约40%至约70%、或约50%至约80%、或约60%至约90%、或约70%至约100%的范围内。可通过SEM显微图的图像分析来确定覆盖率。本公开的弹性微粒可含有约90重量%至约99.5重量%的聚氨酯聚合物。

[0083] 适用于本文公开内容的载流体包括聚氨酯聚合物与载流体基本上不混溶的那些,该载流体具有超过聚氨酯聚合物的熔点或软化温度的沸点,并且该载流体具有足够的粘度以在聚氨酯聚合物已在其中发生熔融后形成基本上球形形状的液化液滴。合适的载流体可包括例如硅油、氟化硅油、全氟化硅油、聚乙二醇、末端为烷基的聚乙二醇(例如,C1-C4末端

烷基,如四乙二醇二甲醚(TDG)、链烷烃、液体凡士林、貂油(vison oil)、海龟油、大豆油、全氢鲨烯、甜杏仁油、海棠油(calophyllum oil)、棕榈油、parleam油、葡萄籽油、芝麻油、玉米油、菜籽油、葵花油、棉籽油、杏仁油、蓖麻油、鳄梨油、霍霍巴油、橄榄油、谷物胚芽油、羊毛脂酸(lanolic acid)的酯、油酸的酯、月桂酸的酯、硬脂酸的酯、脂肪酸酯、高级脂肪酸、脂肪醇、用脂肪酸改性的聚硅氧烷、用脂肪醇改性的聚硅氧烷、用聚氧化烯改性的聚硅氧烷等以及它们的任何组合。

[0084] 合适的载流体可具有约 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,并且聚氨酯聚合物可具有约 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,其中与载流体的密度相比,聚氨酯聚合物具有类似、更低或更高的密度。

[0085] 特别合适的硅油是聚硅氧烷。适用于本文公开内容的示例性硅油包括例如聚二甲基硅氧烷(PDMS)、甲基苯基聚硅氧烷、烷基改性聚二甲基硅氧烷、烷基改性甲基苯基聚硅氧烷、氨基改性聚二甲基硅氧烷、氨基改性甲基苯基聚硅氧烷、氟改性聚二甲基硅氧烷、氟改性甲基苯基聚硅氧烷、聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚醚改性甲基苯基聚硅氧烷等以及它们的任何组合。

[0086] 在非限制性示例中,可在约 200°C 或更高的温度下加热载流体和聚氨酯聚合物。可基于聚氨酯聚合物的熔点或软化温度和载流体的沸点来选择合适的加热温度。可根据需要改变液化聚合物液滴形成后的冷却速率。在一些情况下,可通过在加热中断后以固有(不受控)速率散热到周围环境来进行冷却。在其他情况下,可采用受控速率下的冷却(例如,通过逐渐降低加热温度和/或使用夹套温度控制来增加或减小冷却速率)。

[0087] 载流体(诸如聚硅氧烷,包括PDMS)在 25°C 下可具有约1,000cSt至约150,000cSt、或约1,000cSt至约60,000cSt、或约40,000cSt至约100,000cSt、或约75,000cSt至约150,000cSt的粘度。载流体的粘度可从商业供应商获得,或如果需要,可通过本领域普通技术人员已知的技术来测量。

[0088] 可通过多种已知分离技术中的任何一种将弹性微粒从载流体分离。重力沉降和过滤、滗析、离心等中的任何一种可用于将弹性微粒从载流体分离。可在分离过程中使用载流体可溶并且弹性微粒不可溶的溶剂洗涤弹性微粒。另外,在最初将弹性微粒从载流体分离之前,可将载流体可溶并且弹性微粒不可溶的溶剂与载流体和弹性微粒混合。

[0089] 用于洗涤弹性体微粒或与载流体混合的合适溶剂可包括但不限于芳族烃(例如,甲苯和/或二甲苯)、脂族烃(例如,庚烷、正己烷和/或正辛烷)、环状烃(例如,环戊烷、环己烷和/或环辛烷)、醚(例如,二乙醚、四氢呋喃、二异丙醚和/或二氧杂环己烷)、卤代烃(例如,二氯乙烷、三氯乙烷、二氯甲烷、四氯化碳和/或氯仿)、醇(例如,甲醇、乙醇、异丙醇和/或正丙醇)、酮(例如,甲基乙基酮和/或丙酮);酯(例如,乙酸乙酯)、水等以及它们的任何组合。

[0090] 在洗涤弹性微粒之后,可执行加热、真空干燥、空气干燥、热解或它们的任何组合中的任何一种。

[0091] 尽管使用溶剂洗涤弹性微粒,在一些情况下仍可保留有限数量的载流体。在非限制性示例中,本公开的任何弹性微粒可包含保持与多个弹性微粒缔合的非零量至约5重量%的载流体。载流体可与弹性微粒的外表面缔合和/或截留在弹性微粒内的空隙或腔体内。最多至5体积%空隙可存在于弹性微粒中,其中这些空隙被填充或未被填充。

[0092] 根据本文公开内容获得的弹性微粒的至少大部分可为基本上球形的形状。更典型地,根据本公开由熔融乳化制备的弹性微粒的约90%或更大、或约95%或更大、或约99%或更大可为基本上球形的形状。在其他非限制性示例中,本公开的弹性微粒可具有约0.9或更大的球形度(圆度),包括约0.90至约1.0、或约0.93至约0.99、或约0.95至约0.99、或约0.97至约0.99、或约0.98至1.0。可使用Sysmex FPIA-2100流式颗粒图像分析仪来测量球形度(圆度)。为了确定圆度,对微粒拍摄光学显微图像。计算显微图像的平面中的微粒的周长(P)和面积(A)(例如,使用SYSMEX FPIA 3000颗粒形状和粒度分析仪,可购自马尔文仪器公司(Malvern Instruments))。微粒的圆度为 C_{EA}/P ,其中 C_{EA} 是面积等于实际微粒的面积(A)的圆的周长。

[0093] 另外,根据本文公开内容形成的弹性微粒可具有至少部分地嵌入在由聚氨酯聚合物限定的外表面中的多个二氧化硅纳米颗粒或其他纳米颗粒。当二氧化硅纳米颗粒或其他纳米颗粒至少部分地嵌入在外表面中时,纳米颗粒结构的一部分可位于外表面中的凹坑或凹陷中,从而使得更难从该表面去除纳米颗粒。应当理解,即使当未发生实质嵌入时,适当官能化的纳米颗粒(诸如疏水官能化二氧化硅纳米颗粒)也可非共价地缔合(例如,采用范德华型相互作用)以促进纳米颗粒保留到外表面上。

[0094] 令人惊讶的结果是,根据本文公开内容形成的弹性微粒可包含弹性微粒的外表面上的一个或多个细长结构。该一个或多个细长结构可具有至少约10的长宽比。当存在时,二氧化硅纳米颗粒或其他纳米颗粒可设置到一个或多个细长结构的表面上。纳米颗粒在一个或多个细长结构上的表面覆盖密度可与直接在弹性微粒的外表面上的表面覆盖密度相同或不同。

[0095] 可对根据上文公开内容从载流体分离的弹性微粒进行进一步加工以使弹性微粒适用于预期应用。在一个示例中,弹性微粒可穿过有效筛选尺寸大于弹性微粒的平均尺寸的筛或类似结构。例如,用于加工适用于三维打印的弹性微粒的示例性筛选尺寸可具有约150 μm 的有效筛选尺寸。当提及筛分时,孔/筛尺寸是按照美国标准筛(ASTM E11-17)来描述的。其他筛选尺寸(要么更大,要么更小)可更适用于被指定用于其他应用的弹性微粒。筛分可去除可能已在熔融乳化过程中形成的更大微粒,和/或去除可具有不良流动特性的团聚微粒。一般来讲,可使用具有在约10 μm 至约250 μm 范围内的有效筛选尺寸的筛。

[0096] 另外,穿过筛或类似结构的弹性微粒可与一种或多种附加组分混合,该一种或多种附加组分诸如为助流剂、填料或其他旨在针对预期应用来定制弹性微粒的特性的物质。其他组分与弹性微粒的混合可通过干混技术进行。助流剂的合适示例(例如,炭黑、石墨、二氧化硅等)和类似物质为本领域普通技术人员所熟悉。

[0097] 鉴于前述内容,本公开还提供了组合物,该组合物包含带有涂层的粉末微粒,该涂层包含纳米颗粒,特别是氧化物纳米颗粒。该组合物可包含多个弹性微粒,该多个弹性微粒包含聚氨酯聚合物和多个纳米颗粒,其中聚氨酯聚合物限定弹性微粒的核心和外表面,并且多个纳米颗粒与外表面缔合。在特定示例中,弹性微粒的D50在约1 μm 至约1,000 μm 或约1 μm 至约1,000 μm 的范围内并且D50处的标准偏差在D50的约80%至约300%的范围内。各种因素(作为非限制性示例,诸如纳米颗粒的尺寸、类型和负载量、剪切速率、加热温度、冷却速率、载流体及其粘度以及所使用的特定聚氨酯)也可影响根据本公开获得的弹性微粒的尺寸和/或粒度分布。

[0098] 如本文所讨论,弹性微粒的外表面上的纳米颗粒可为金属纳米颗粒或非金属纳米颗粒,特别是二氧化硅纳米颗粒或其他氧化物纳米颗粒。带有疏水官能化的二氧化硅纳米颗粒(要么单独,要么与其他类型的纳米颗粒组合)可特别有利于作为与弹性微粒的外表面缔合的乳液稳定剂。

[0099] 基于浊度测量,约80%-90%的可用纳米颗粒(诸如二氧化硅纳米颗粒)与弹性微粒缔合。由于纳米颗粒的负载量是相对于聚氨酯聚合物来测量的,因此与弹性微粒缔合的纳米颗粒的量可为形成弹性微粒时使用的纳米颗粒负载量的约80%-90%。因此,对于0.25重量%的纳米颗粒负载量而言,与弹性微粒缔合的纳米颗粒的对应量可为约0.2重量%至约0.225重量%,并且对于1.0重量%的纳米颗粒负载量而言,与弹性微粒缔合的纳米颗粒的对应量可为约0.8重量%至约0.9重量%。对于载流体中的更高或更低纳米颗粒负载量而言,可实现与弹性微粒缔合的纳米颗粒的更高或更低量。

[0100] 可根据本文公开内容制备的弹性微粒的尺寸被视为没有特别限制,但可为约150 μm 或更小的尺寸、或125 μm 或更小的尺寸、或100 μm 或更小的尺寸以便促进在各种应用(诸如三维打印)中的使用。特别合适的弹性微粒可具有在约5 μm 的尺寸至约50 μm 的尺寸、或约50 μm 至约100 μm 的尺寸的范围内的D50,并且跨度在约0.8至约1的范围内,如使用Malvern Mastersizer 3000Aero S仪器所测量。作为非限制性趋势,在所有其他制备因素相同的情况下,纳米颗粒(诸如二氧化硅纳米颗粒或其他氧化物纳米颗粒)的量增加可导致弹性微粒的粒度减小。因此,本公开至少在该方面允许弹性微粒尺寸的变化。应当理解,其他参数(作为非限制性示例,诸如剪切速率、温度、冷却速率、二氧化硅颗粒的尺寸及其任何官能化、载流体及其粘度以及所使用的特定聚氨酯)也可影响根据本公开获得的弹性微粒的尺寸和/或粒度分布。这些因素中的一者或多者也可决定弹性微粒的球形度和/或载流体是否以非零量保留在弹性微粒内。

[0101] 根据制备弹性微粒的条件,弹性微粒的至少一部分可包括位于弹性微粒的外表面上的一个或多个细长结构。该一个或多个细长结构可具有至少约10的长宽比。

[0102] 在还另外的非限制性实施方案中,本文所公开的组合物还可包含助流剂或附加组分,它们可促进弹性微粒在期望应用中的使用。每种组分的合适示例为本领域普通技术人员所熟悉。

[0103] 在特定应用中,本文所公开的组合物可用于三维打印过程,特别是采用选择性激光烧结来促进微粒固结的那些。本公开的弹性微粒可表现出优于具有不规则形状或更宽微粒分布的弹性微粒(诸如市售的那些)的特性。在非限制性示例中,本公开的弹性微粒可在更低激光功率下发生固结并且在三维打印所制备的物品中提供减少的空隙形成程度。

[0104] 本公开的三维打印过程可包括:将包含弹性微粒的本公开的组合物以指定形状沉积到表面上,并且一旦沉积,就加热弹性微粒的至少一部分以促进其固结和固结体(物品)的形成,使得固结体在固结之后具有约1%或更小的孔隙度。在特定示例中,可通过使用三维打印装置进行弹性微粒的加热和固结,诸如采用粉末床熔融(PBF)、选择性激光烧结(SLS)、选择性热烧结(SHS)、选择性激光熔化(SLM)、电子束熔炼(EBM)、粘结剂喷射和多射流熔融(MJF)的那些。

[0105] 可按照适用于三维打印的组成来配制本文所公开的任何弹性微粒。弹性微粒的特定组成和类型的选择可基于各种因素,诸如但不限于用于选择性激光烧结的激光功率、待

制备的物品的类型以及该物品的预期使用条件。

[0106] 根据本公开可使用三维打印形成的物品的示例被视为没有特别限制,并且可包括例如容器(例如,用于食品、饮料、化妆品、个人护理组合物、药物等)、鞋底、玩具、家具部件、装饰性家居用品、塑料齿轮、螺钉、螺母、螺栓、扎线带、医疗用品、假体、骨科植入物、教育中辅助学习的人工制品的制备、辅助手术的3D解剖模型、机器人、生物医学设备(矫形器)、家用电器、牙科、汽车和飞机/航空部件、电子器件、体育用品等。

[0107] 本公开的弹性微粒的其他应用可包括但不限于用作漆料和粉末涂料、喷墨材料和电子照相墨粉等中的填料。在一些情况下,弹性微粒可具有可用于所述其他应用的其他优选特性,如直径和跨度。

[0108] 本文所公开的实施方案包括:

[0109] A. 包含弹性微粒的组合物。所述组合物包含:多个弹性微粒,所述多个弹性微粒包含聚氨酯聚合物和多个纳米颗粒,该聚氨酯聚合物限定弹性微粒的核心和外表面,并且所述多个纳米颗粒与外表面缔合;其中弹性微粒具有在约 $1\mu\text{m}$ 至约 $1,000\mu\text{m}$ 范围内的D50。

[0110] A1. 包含弹性微粒的组合物。所述组合物包含:多个弹性微粒,所述多个弹性微粒包含热塑性弹性体和多个纳米颗粒,该热塑性弹性体限定弹性微粒的核心和外表面,并且所述多个纳米颗粒与外表面缔合;其中弹性微粒具有在约 $1\mu\text{m}$ 至约 $1,000\mu\text{m}$ 范围内的D50。

[0111] B. 利用包含弹性微粒的组合物三维打印方法。三维打印方法包括:以指定形状沉积本公开的组合物;并且一旦沉积,就加热弹性微粒的至少一部分以促进其固结而形成固结体;其中固结体是逐层形成的。

[0112] C. 用于通过熔融乳化来形成弹性微粒的方法。所述方法包括:在处于或高于聚氨酯聚合物的熔点或软化温度的加热温度下将聚氨酯聚合物和纳米颗粒与载流体组合;其中聚氨酯聚合物和载流体在加热温度下基本上不混溶;在存在纳米颗粒的情况下在加热温度下施加足够剪切以将聚氨酯聚合物以液化液滴的形式分散在载流体中;在已形成液化液滴之后,将载流体至少冷却到弹性微粒处于凝固状态形式的温度,所述弹性微粒包含聚氨酯聚合物和多个纳米颗粒,该聚氨酯聚合物限定弹性微粒的核心和外表面并且所述多个纳米颗粒与外表面缔合;其中弹性微粒具有在约 $1\mu\text{m}$ 至约 $1,000\mu\text{m}$ 范围内的D50;并且将弹性微粒从载流体分离。

[0113] 实施方案A、A1、B和C中的每一者可具有任何组合的以下附加要素中的一项或多项:

[0114] 要素1:其中弹性微粒在 D_{50} 处的标准偏差在D50的约80%至约300%的范围内。

[0115] 要素2:其中所述多个纳米颗粒包括多个氧化物纳米颗粒或基本上由多个氧化物纳米颗粒组成。

[0116] 要素2A:其中所述多个氧化物纳米颗粒包含二氧化硅纳米颗粒或基本上由二氧化硅纳米颗粒组成。

[0117] 要素2B:其中所述多个纳米颗粒包含炭黑或聚合物纳米颗粒或基本上由炭黑或聚合物纳米颗粒组成。

[0118] 要素3:其中所述多个氧化物纳米颗粒是疏水官能化的二氧化硅纳米颗粒。

[0119] 要素4:其中二氧化硅纳米颗粒具有在约 1nm 至约 100nm 范围内的D50。

[0120] 要素5:其中二氧化硅纳米颗粒至少部分地嵌入在外表面中。

- [0121] 要素6:其中二氧化硅纳米颗粒以基本上均匀的层的形式涂覆在外表面上。
- [0122] 要素7:其中该组合物还包含占所述多个弹性微粒的非零量至约5重量%的硅油。
- [0123] 要素8:其中所述多个弹性微粒的至少大部分为基本上球形的形状。
- [0124] 要素9:其中所述多个弹性微粒的至少一部分包括位于外表面上的一个或多个细长结构,所述一个或多个细长结构具有至少约10的长宽比。
- [0125] 要素10:其中使用三维打印装置进行沉积该组合物并且固结弹性微粒。
- [0126] 要素11:其中所述多个纳米颗粒保持与固结体缔合。
- [0127] 要素12:其中所述多个氧化物纳米颗粒是疏水官能化的二氧化硅纳米颗粒。
- [0128] 要素13:其中非零量至约5重量%的载流体保持与所述多个弹性微粒缔合。
- [0129] 要素14:其中载流体在25°C下具有约1,000cSt至约150,000cSt范围内的粘度。
- [0130] 要素15:其中载流体包含硅油。
- [0131] 要素16:其中载流体中的固体负载量在约20重量%至约50重量%的范围内。
- [0132] 要素17:其中载流体中的纳米颗粒的负载量在相对于载流体中的聚氨酯聚合物的负载量的约0.1重量%至约5重量%的范围内。
- [0133] 要素18:其中该方法还包括:使弹性微粒的至少一部分穿过筛;并且任选地,使用一种或多种附加组分配制穿过筛的弹性微粒。
- [0134] 作为非限制性示例,适用于A和C的示例性组合包括但不限于:1和2、2A或2B;1和3;1和4;1、2、2A或2B和6;1和8;2、2A或2B和3;2、2A或2B和4;3和4;3和5;3和6;3和8;2、2A或2B、4和5;2、4和6;以及3、5和8。适用于C的附加示例性组合包括与以下进一步组合的任何前述组合:14-18中的任何一者;1-8中的任何一者和14-16中的任何一者;14和15;14和16;14和17;14和18;15和16;15和17;15和18;16和17;16和18;以及17和18。适用于B的示例性组合包括1-8中的任何一者和10;1-8中的任何一者和11;以及10和11。
- [0135] 本公开的条款
- [0136] 条款1:一种组合物,该组合物包含:
- [0137] 多个弹性微粒,所述多个弹性微粒包含聚氨酯聚合物和多个纳米颗粒,该聚氨酯聚合物限定弹性微粒的核心和外表面,并且所述多个纳米颗粒与外表面缔合;
- [0138] 其中弹性微粒具有在约1 μ m至约1,000 μ m范围内的D50。
- [0139] 条款2:根据条款1所述的组合物,其中弹性微粒在D50处的标准偏差在D50的约80%至约300%的范围内。
- [0140] 条款3:根据条款1所述的组合物,其中所述多个纳米颗粒包含多个氧化物纳米颗粒或基本上由多个氧化物纳米颗粒组成。
- [0141] 条款3A:根据条款3所述的组合物,其中所述多个氧化物纳米颗粒包含二氧化硅纳米颗粒或基本上由二氧化硅纳米颗粒组成。
- [0142] 条款3B:根据条款3所述的组合物,其中所述多个纳米颗粒包含炭黑或聚合物纳米颗粒或基本上由炭黑或聚合物纳米颗粒组成。
- [0143] 条款4:根据条款3A所述的组合物,其中所述多个氧化物纳米颗粒是疏水官能化的二氧化硅纳米颗粒。
- [0144] 条款5:根据条款4所述的组合物,其中二氧化硅纳米颗粒具有在约1nm至约100nm范围内的D50。

[0145] 条款6:根据条款4所述的组合物,其中二氧化硅纳米颗粒至少部分地嵌入在外表面中。

[0146] 条款7:根据条款3A所述的组合物,其中二氧化硅纳米颗粒以基本上均匀的层的形式涂覆在外表面上。

[0147] 条款8:根据条款1所述的组合物,该组合物还包含:

[0148] 占所述多个弹性微粒的非零量至约5重量%的硅油。

[0149] 条款9:根据条款1所述的组合物,其中所述多个弹性微粒的至少大部分为基本上球形的形状。

[0150] 条款10:根据条款1所述的组合物,其中所述多个弹性微粒的至少一部分包括位于外表面上的一个或多个细长结构,所述一个或多个细长结构具有至少约10的长宽比。

[0151] 条款11:一种方法,该方法包括:

[0152] 以指定形状沉积根据条款1所述的组合物;并且

[0153] 一旦沉积,就加热弹性微粒的至少一部分以促进其固结而形成固结体;

[0154] 其中固结体是逐层形成的并且在固结之后具有约1%或更小的孔隙度。

[0155] 条款12:根据条款11所述的方法,其中使用三维打印装置进行沉积该组合物并且固结弹性微粒。

[0156] 条款13:根据条款11所述的方法,其中所述多个纳米颗粒保持与固结体缔合。

[0157] 条款14:根据条款11所述的方法,其中所述多个纳米颗粒包含多个氧化物纳米颗粒或基本上由多个氧化物纳米颗粒组成。

[0158] 条款14A:根据条款14所述的方法,其中所述多个氧化物纳米颗粒包含二氧化硅纳米颗粒或基本上由二氧化硅纳米颗粒组成。

[0159] 条款14B:根据条款11所述的方法,其中所述多个纳米颗粒包含炭黑或聚合物纳米颗粒或基本上由炭黑或聚合物纳米颗粒组成。

[0160] 条款14C:根据条款14所述的方法,其中所述多个氧化物纳米颗粒是疏水官能化的二氧化硅纳米颗粒。

[0161] 条款15:一种方法,该方法包括:

[0162] 在处于或高于聚氨酯聚合物的熔点或软化温度的加热温度下将聚氨酯聚合物和纳米颗粒与载流体组合;

[0163] 其中聚氨酯聚合物和载流体在加热温度下基本上不混溶;

[0164] 在存在纳米颗粒的情况下在加热温度下施加足够剪切以将聚氨酯聚合物以液化液滴的形式分散在载流体中;

[0165] 在已形成液化液滴之后,将载流体至少冷却到弹性微粒处于凝固状态形式的温度,所述弹性微粒包含聚氨酯聚合物和多个纳米颗粒,该聚氨酯聚合物限定弹性微粒的核心和外表面并且所述多个纳米颗粒与外表面缔合;

[0166] 其中弹性微粒具有在约1 μ m至约1,000 μ m范围内的D50;以及

[0167] 将弹性微粒从载流体分离。

[0168] 条款16:根据条款15所述的方法,其中所述多个纳米颗粒包含多个氧化物纳米颗粒或基本上由多个氧化物纳米颗粒组成。

[0169] 条款16A:根据条款16所述的方法,其中所述多个氧化物纳米颗粒包含二氧化硅纳

米颗粒或基本上由二氧化硅纳米颗粒组成。

[0170] 条款17:根据条款16所述的方法,其中所述多个氧化物纳米颗粒是疏水官能化的二氧化硅纳米颗粒。

[0171] 条款17A:根据条款15所述的方法,其中所述多个纳米颗粒包含炭黑或聚合物纳米颗粒或基本上由炭黑或聚合物纳米颗粒组成。

[0172] 条款18:根据条款17所述的方法,其中二氧化硅纳米颗粒具有在约5nm至约100nm范围内的D50。

[0173] 条款19:根据条款17所述的方法,其中二氧化硅纳米颗粒至少部分地嵌入在外表面中。

[0174] 条款20:根据条款15所述的方法,其中二氧化硅纳米颗粒基本上均匀地涂覆在外表面上。

[0175] 条款21:根据条款15所述的方法,其中非零量至约5重量%的载流体保持与所述多个弹性微粒缔合。

[0176] 条款22:根据条款15所述的方法,其中所述多个弹性微粒的至少大部分为基本上球形的形状。

[0177] 条款23:根据条款15所述的方法,其中载流体在25°C下具有约1,000cSt至约150,000cSt范围内的粘度。

[0178] 条款24:根据条款23所述的方法,其中载流体包含硅油。

[0179] 条款25:根据条款15所述的方法,其中载流体中的固体负载量在约20重量%至约50重量%的范围内。

[0180] 条款26:根据条款15所述的方法,其中载流体中的纳米颗粒的负载量在相对于载流体中的聚氨酯聚合物的负载量的约0.1重量%至约5重量%的范围内。

[0181] 条款27:根据条款15所述的方法,其中所述多个弹性微粒的至少一部分包括位于外表面上的一个或多个细长结构,所述一个或多个细长结构具有至少约10的长宽比。

[0182] 条款28:根据条款15所述的方法,该方法还包括:

[0183] 使弹性微粒的至少一部分穿过筛;并且

[0184] 任选地,使用一种或多种附加组分配制穿过筛的弹性微粒。

[0185] 为了便于更好地理解本发明的实施方案,给出了优选或代表性实施方案的以下实施例。决不应将以下实施例理解为限制或限定本发明的范围。

[0186] 实施例

[0187] 在以下实施例中,通过筛分和休止角测量来表征聚氨酯微粒的粉末流动。通过以下方式确定聚氨酯微粒的筛分产率:使一定量的聚氨酯微粒暴露于150 μ m美国标准筛(ASTM E11)并且确定穿过筛的微粒相对于聚氨酯微粒的总量的质量分数。在没有力持续时间的特定条件的情况下手动地使用筛。使用ASTM D6393-14“Standard Test Method for Bulk Solids Characterized by Carr Indices(用于通过卡尔指数表征散状固体的标准测试方法)”,利用Hosokawa Micron Powder Characteristics Tester(粉末特性测试仪)PT-R执行休止角测量。

[0188] 通过光学数字显微镜法确定平均粒度测量值和粒度分布。使用Keyence VHX-2000数字显微镜和用于粒度分析的2.3.5.1版软件(系统版本1.93)来获得光学图像。在一些情

况下,使用Malvern Mastersizer 3000Aero S粒度分析仪(其使用光散射技术来测量粒度)进行D10、D50和D90测量。

[0189] 对于光散射技术,可使用以商品名Quality Audit Standards (质量审核标准) QAS4002TM购自马尔文分析公司(Malvern Analytical Ltd.)的直径在15 μ m至150 μ m范围内的玻璃微珠对照样品。可以以使用Mastersizer 3000Aero S的干粉分散模块分散在空气中的干粉的形式分析样品。可使用仪器软件根据体积密度随尺寸变化的曲线图来得出粒度。

[0190] 比较例1.向500mL玻璃反应器中添加160g聚二甲基硅氧烷(PSF-30000, Clearco)。将反应器设定为200rpm的搅拌速率,并且在氮气气氛下将温度升高到190 $^{\circ}$ C。进一步加热到200 $^{\circ}$ C,此时将40g热塑性聚氨酯粒料添加到正在搅拌的聚二甲基硅氧烷中。热塑性聚氨酯是具有肖氏硬度A84的聚[4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)-交替-1,4-丁二醇/二(丙二醇)/聚己内酯](西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich))。一旦热塑性聚氨酯粒料与聚二甲基硅氧烷完全组合,就将搅拌速率增加到500rpm并且将温度在200 $^{\circ}$ C下保持60分钟。之后,停止搅拌并且让所得的浆液冷却到室温。使用己烷洗涤浆液两次,并且在真空过滤后获得热塑性聚氨酯微粒。

[0191] 然后使热塑性聚氨酯微粒穿过150 μ m筛,并且通过光学成像来表征穿过筛的微粒。图2示出了比较例1中获得的热塑性聚氨酯微粒在150X放大倍率下的示例性光学显微图像。平均粒度为大约100 μ m并且获得宽粒度分布。

[0192] 比较例2.在过滤之后但在筛分之前收集来自比较例1的热塑性聚氨酯微粒,并且将其与用六甲基二硅氮烷官能化的0.25重量%热解二氧化硅微粒(得自赢创集团(Evonik)的Aerosil RX50, $35 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ BET表面积和40nm平均粒度)组合。然后使用SKM研磨机以170rpm的共混速率将热塑性聚氨酯微粒与热解二氧化硅微粒干混30秒。

[0193] 随后使干混的微粒穿过150 μ m筛并且通过光学成像和SEM来表征。图3示出了比较例2中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。图4A和图4B示出了比较例2中获得的热塑性聚氨酯微粒在各种放大倍率下的示例性SEM图像。平均粒度为大约100 μ m并且获得宽粒度分布,这与比较例1类似。没有证据表明二氧化硅颗粒嵌入到热塑性聚氨酯微粒的表面上。此外,聚氨酯微粒上没有明显形成均匀二氧化硅涂层。

[0194] 实施例1.重复比较例1,不同的是在将反应器加热到温度并添加热塑性聚氨酯微粒之前,将用六甲基二硅氮烷官能化的0.25重量%热解二氧化硅微粒(得自赢创集团(Evonik)的Aerosil R812S, $220 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$ BET表面积和7nm平均粒度)与聚二甲基硅氧烷组合。

[0195] 然后使热塑性聚氨酯微粒穿过150 μ m筛,并且通过光学成像来表征穿过筛的微粒。图5示出了实施例1中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。平均粒度为大约12 $\pm$ 16 μ m。图6示出了实施例1中获得的热塑性聚氨酯微粒的粒度的示例性直方图。

[0196] 实施例2.重复实施例1,不同的是使用1.00重量%的相同熔融二氧化硅微粒。另外,使用己烷洗涤浆液三次而非两次。

[0197] 然后使热塑性聚氨酯微粒穿过150 μ m筛,并且通过光学成像来表征穿过筛的微粒。图7示出了实施例2中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。平均粒度为大约34 $\pm$ 19 μ m。图8示出了实施例2中获得的热塑性聚氨酯微粒的粒度的示例性直方图。

[0198] 实施例3.重复实施例1,不同的是将热解二氧化硅微粒的类型改变为Aerosil

RX50 (赢创集团 (Evonik), $35 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ BET 表面积, 40 nm 平均粒度)。另外, 用庚烷洗涤浆液四次, 而非用己烷洗涤浆液两次。

[0199] 然后使热塑性聚氨酯微粒穿过 $150 \mu\text{m}$ 筛, 并且通过光学成像和 SEM 来表征穿过筛的微粒。图 9 示出了实施例 3 中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。图 10A 和图 10B 示出了实施例 3 中获得的热塑性聚氨酯微粒在各种放大倍率下的示例性 SEM 图像。通过光学成像得出的平均粒度为大约 $48 \pm 20 \mu\text{m}$, 并且休止角为 32.0° 。图 11 示出了实施例 3 中获得的热塑性聚氨酯微粒的粒度的示例性直方图。

[0200] 通过 Malvern Mastersizer 粒度分析仪确定的粒度分布分别提供 $40.7 \mu\text{m}$ 、 $68.2 \mu\text{m}$ 和 $109 \mu\text{m}$ 的 D10、D50 和 D90 值, 从而提供 1.001 的跨度。

[0201] 实施例 4 重复实施例 1, 不同的是将热塑性聚氨酯粒料的类型改变为购自巴斯夫公司 (BASF) 的 ELASTOLLAN 1190A。ELASTOLLAN 1190A 是具有肖氏硬度 A 90 的聚醚聚氨酯弹性体。

[0202] 然后使热塑性聚氨酯微粒穿过 $150 \mu\text{m}$ 筛, 并且通过光学成像和 SEM 来表征穿过筛的微粒。图 12 示出了实施例 4 中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。图 13A 至图 13D 示出了实施例 4 中获得的热塑性聚氨酯微粒在各种放大倍率下的示例性 SEM 图像。通过光学成像得出的平均粒度为大约 $68 \pm 29 \mu\text{m}$, 并且休止角为 29.9° 。图 14 示出了实施例 4 中获得的热塑性聚氨酯微粒的粒度的示例性直方图。

[0203] 通过 Malvern Mastersizer 粒度分析仪确定的粒度分布分别提供 $61.0 \mu\text{m}$ 、 $95.6 \mu\text{m}$ 和 $146 \mu\text{m}$ 的 D10、D50 和 D90 值, 从而提供 0.889 的跨度。

[0204] 实施例 5. 重复实施例 4, 不同的是以实施例 4 的一半规模进行加工。

[0205] 然后使热塑性聚氨酯微粒穿过 $150 \mu\text{m}$ 筛, 并且通过光学成像和 SEM 来表征穿过筛的微粒。图 15 示出了实施例 5 中获得的热塑性聚氨酯微粒的示例性光学显微图像。图 16A 至图 16C 示出了实施例 5 中获得的热塑性聚氨酯微粒在各种放大倍率下的示例性 SEM 图像。通过光学成像得出的平均粒度为大约 $61 \pm 17 \mu\text{m}$ 。图 17 示出了实施例 5 中获得的热塑性聚氨酯微粒的粒度的示例性直方图。

[0206] 通过 Malvern Mastersizer 粒度分析仪确定的粒度分布分别提供 $52.6 \mu\text{m}$ 、 $71.7 \mu\text{m}$ 和 $97.2 \mu\text{m}$ 的 D10、D50 和 D90 值, 从而提供 0.622 的跨度。

[0207] 结果比较。下表 1A 和表 1B 汇总了用于比较例 1 和 2 及实施例 1-5 的形成条件以及每种情况下获得的热塑性聚氨酯微粒的特性。通过将热塑性聚氨酯的质量除以热塑性聚氨酯和聚二甲基硅氧烷的组合质量来计算固体负载量。

[0208] 表 1A

[0209]

	比较例 1	比较例 2	实施例 1	实施例 2
固体负载量	20%	20%	20%	20%
热塑性聚氨酯(TPU)	40g	40g	40g	80g
聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)	160g	160g	160g	320g
PDMS 粘度	30,000cSt	30,000cSt	30,000cSt	30,000cSt
热解二氧化硅 (重量%)	无	40nm (0.25%)	7nm(0.25 %)	7nm (1.00%)
共混过程	熔融乳化	干混	熔融乳化	熔融乳化
反应器	500mL 釜	500mL 釜	500mL 釜	500mL 釜
温度	200℃	200℃	200℃	200℃
RPM	500	500	500	500
反应时间	60min	60min	60min	60min
洗涤	己烷 2 次	己烷 2 次	己烷 2 次	己烷 3 次
筛分前质量回收率	96%	96%	70%	78%

[0210]

	比较例 1	比较例 2	实施例 1	实施例 2
筛分产率(150μm)	无法筛分	0.8%	40%	43%
通过光学显微镜法得 出的平均粒度	约 100 μm	约 100 μm	12 ± 16μm	34 ± 19μm
D10(μm)				
D50(μm)				
D90(μm)				
跨度				
数字显微镜图像	图 2 (150 倍)	图 3 (100 倍)	图 5 (250 倍)	图 7 (150 倍)
SEM 图像		图 4A/图 4B		
直方图			图 6	图 8
休止角				

[0211] 表1B

[0212]

	实施例 3	实施例 4	实施例 5
固体负载量	20%	20%	20%
热塑性聚氨酯(TPU)	80g	80g	40g
聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)	320g	320g	160g
PDMS 粘度	30,000cSt	30,000cSt	30,000cSt
热解二氧化硅 (重量%)	40nm (0.25%)	40nm (0.25%)	40nm (0.25%)
共混过程	熔融乳化	熔融乳化	熔融乳化
反应器	500mL 釜	500mL 釜	500mL 釜
温度	200℃	200℃	200℃
RPM	500	500	500
反应时间	60min	60min	60min
洗涤	庚烷 4 次	庚烷 4 次	庚烷 4 次
筛分前质量回收率	89% – 95%	97%	96%
筛分产率(150μm)	80% – 83%	73%	87%
通过光学显微镜法得 出的平均粒度	48 ± 20μm	68 ± 29μm	61 ± 17μm
D10(μm)	40.7	61.0	52.6
D50(μm)	68.2	95.6	71.7
D90(μm)	109	146	97.2
跨度	1.001	0.889	0.622
数字显微镜图像	图 9	图 12	图 15

[0213]

	实施例 3	实施例 4	实施例 5
	(150 倍)	(150 倍)	(150 倍)
SEM 图像	图 10A/ 图 10B	图 13A 至图 13D	图 16A 至图 16C
直方图	图 11	图 14	图 17
休止角	32.0°	29.9°	

[0214] 如表1A和1B及附图所示,在没有熔融二氧化硅乳化稳定剂的情况下存在宽粒度分布和一些微粒聚结(比较例1和2)。熔凝二氧化硅颗粒的不同负载量和尺寸提供了更窄的粒度分布和平均粒度的变化(实施例1-3)。不同热塑性聚氨酯也引起了所获得的平均粒度的变化(实施例3和4)。加工规模也影响粒度分布(实施例4和5)。

[0215] 通过比较SEM图像得出,熔融乳化所获得的热塑性聚氨酯微粒的表面上存在二氧化硅纳米颗粒的相当均匀的覆盖(实施例3-5;图10A/图10B、图13A至图13D以及图16A至图16C)。与实施例4中制备的可比热塑性聚氨酯微粒(其具有更宽的粒度分布)相比,实施例5中获得的热塑性聚氨酯微粒(其具有更窄的粒度分布)具有更均匀的二氧化硅纳米颗粒覆盖/分布。

[0216] 相比于通过与二氧化硅纳米颗粒熔融乳化来制备的热塑性聚氨酯微粒,热塑性聚

氨酯微粒与二氧化硅纳米颗粒干混产生二氧化硅纳米颗粒在热塑性聚氨酯微粒上的很少(如果有的话)覆盖(比较例2;图4A/图4B)。

[0217] 热塑性聚氨酯微粒的另一个比较例是得自ADVANC3D的ADSINT TPU 90A NAT,其是3-D打印组合物。ADSINT TPU 90A NAT热塑性聚氨酯微粒具有不规则微粒形状,如图18A至图18E的SEM图像所示。基于图18B和图18C的SEM图像,存在添加剂在ADSINT TPU 90A微粒的表面上的不均匀分布。形状不规则并且具有粗糙表面的微粒往往具有添加剂在表面上的不均匀分布,并且粗糙区域和裂缝中可发生凝聚,如图18C和图18D的SEM图像所示。图18E的剖面SEM图像示出了乳液稳定剂存在于有限区域中且非均匀分布在微粒周围。

[0218] 如实施例1-5中制备的具有光滑表面的基本上球形微粒可使乳液稳定剂以均匀的方式掺入在每个微粒的外表面周围。乳液稳定剂基本上均匀掺入到微粒上可有助于实现对应散状材料的均匀特性和一致性能,诸如粉末流动特性和加工特性。

[0219] 实施例6.使用Snow White SLS打印机系统(Sharebot公司)执行选择性激光烧结(SLS)。使用SLS打印机系统以30mm×30mm方块沉积实施例3的热塑性聚氨酯微粒,然后将其在下表2中指定的各种激光功率条件下烧结。使用数字显微镜软件计算烧结后的空隙百分比。

[0220] 表2

条目	激光功率 (%)	扫描速率 ¹	温度 (°C)	备注	长度×宽度 (mm)	% 空隙
1	20	40,000	108	未烧结。		
2	25	40,000	108	烧结。 背面上很多粉末。	30,162× 30,105	0.098
3	30	40,000	108	烧结。 背面上很多粉末。	29,930× 30,034	0.58
4	35	40,000	108	烧结。 背面上很多粉末。	30,234× 30,380	0.13
5	40	40,000	108	烧结。 背面上很多粉末。	30,230× 30,035	0.029

[0222] ¹将所报告的扫描速率乘以0.04便得到以mm/s计的扫描速率。

[0223] 如图所示,在高于20%且最多至40%的功率(所测试的最高值)的激光功率下实现有效烧结,从而提供具有低于1%空隙(很多时候低于0.1%空隙)的低孔隙度材料。所观察的粉末形成据信人为地降低了所测量的空隙的量。在任何情况下,低空隙百分比是热塑性聚氨酯微粒彼此有效熔凝的特征。作为代表性示例,图19示出了从实施例6的条目5获得的打印产品的光学图像。

[0224] 本文所述的所有文档以引用方式并入本文以用于允许此类实践的所有管辖范围的目的,包括任何优先权文档和/或测试规程,只要它们不与本文相抵触便可。如从前述一

般描述和具体实施方案显而易见的,虽然已经示出和描述了本公开的形式,但是在不脱离本公开的精神和范围的情况下,可以进行各种修改。因此,本公开并不旨在由此限制。例如,本文所述的组合物可以不含本文未明确叙述或公开的任何组分或组成。任何方法可以缺少本文未叙述或公开的任何步骤。同样,术语“包含”被认为与术语“包括”同义。每当方法、组合物、元素或元素组之前具有过渡短语“包含”时,应当理解,我们还设想在组合物、元素、多个元素的叙述之前有过渡短语“基本上由……组成”、“由……组成”、“选自……”或“是”的相同组合物或元素组,反之亦然。

[0225] 除非另有指明,否则本说明书和相关权利要求书中使用的表达成分数量、特性(诸如分子量)、反应条件等的所有数字应被理解为在所有情况下均被术语“约”修饰。因此,除非有相反的说明,否则以下说明书和所附权利要求书中列出的数值参数为近似值,近似值可根据本发明的实施方案所寻求获得的期望特性而变化。在最低程度上并且不试图限制等同原则在权利要求范围上的应用,至少应该根据所报告的有效位数和通过应用惯常的四舍五入法来解释每个数值参数。

[0226] 每当公开具有下限和上限的数值范围时,都具体公开了落在该范围内的任何数量和任何所包括的范围。具体地讲,本文所公开的每一个值范围(形式为“约a到约b”,或等效地,“大约a到b”,或等效地,“大约a-b”)应被理解为阐述涵盖在更宽值范围内的每一个数值和范围。此外,权利要求书中的术语具有其平常、普通的含义,除非专利权人另外明确和清楚地定义。此外,如权利要求书中所使用的不定冠词“一个”或“一种”在本文中被定义为意指其介绍的元素有一个或多于一个。

[0227] 本文呈现了一个或多个示例性实施方案。为了清楚起见,本申请中并未描述或示出物理实现的所有特征。应当理解,在本公开的物理实施方案的开发中,必须作出许多实现特定的决策以达成开发者的目标,诸如符合系统相关约束、商业相关约束、政府相关约束和其他约束,这些约束因实现而异并随时间变化。虽然开发者所作的努力可能很耗时,但是这样的努力将是受益于本公开的本领域普通技术人员的例行任务。

[0228] 因此,本公开非常适于达到所提到的目标和优势以及其中固有的那些。以上公开的特定实施方案仅为示例性的,因为可采取对于受益于本文教导内容的本领域普通技术人员显而易见的不同但等效的方式修改和实施本公开。此外,除了如以下权利要求中所述的以外,预期对本文示出的构造或设计的细节没有限制。因此,显然可改动、组合或修改以上公开的特定示例性实施方案,并且所有此类变化均被视为在本公开的范围和精神内。本文示例性地公开的实施方案可适当地在不存在本文未具体公开的任何元素和/或本文所公开的任何可选元素的情况下实施。

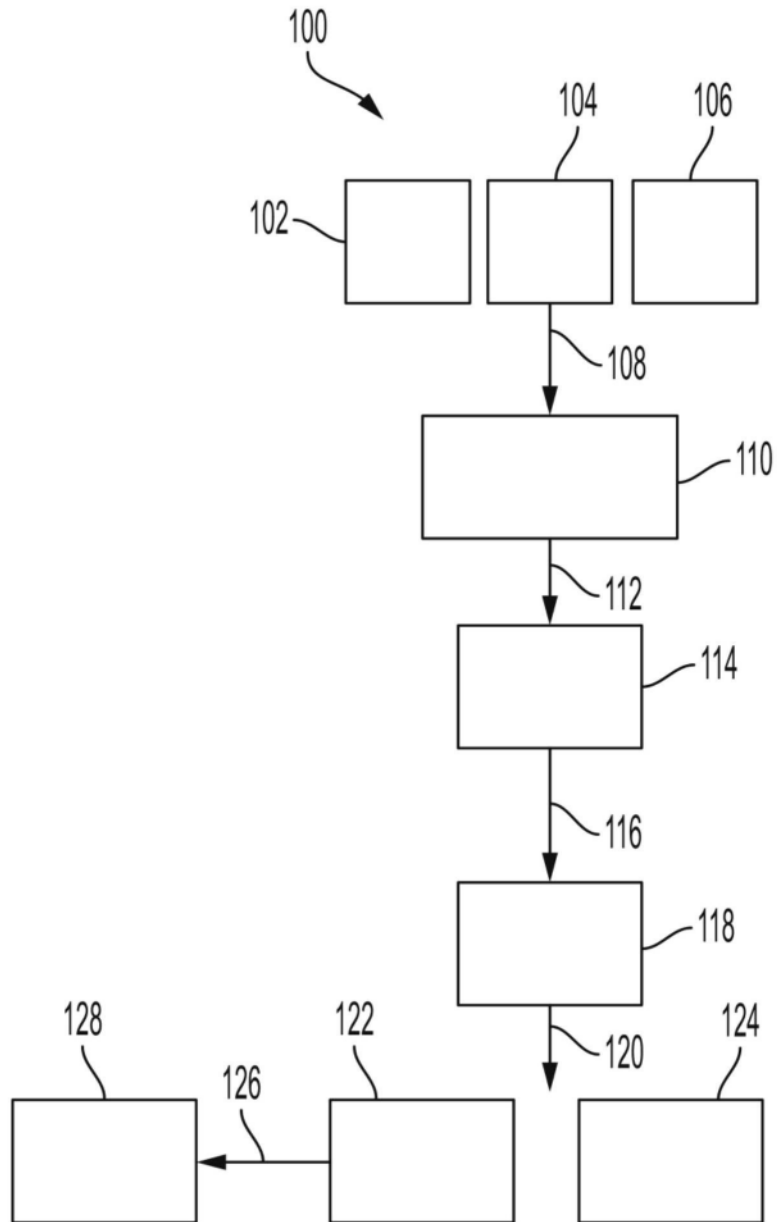


图1

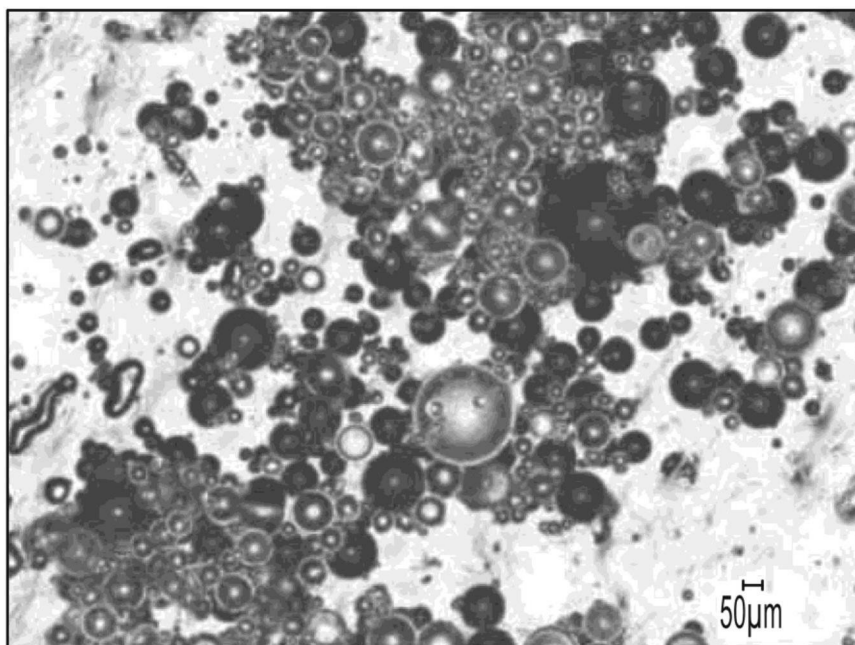


图2

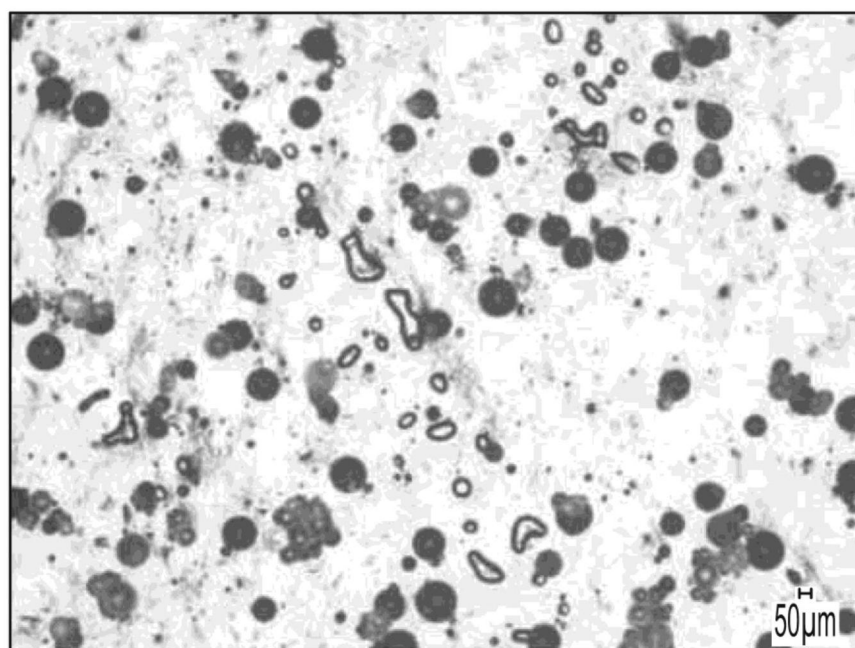


图3

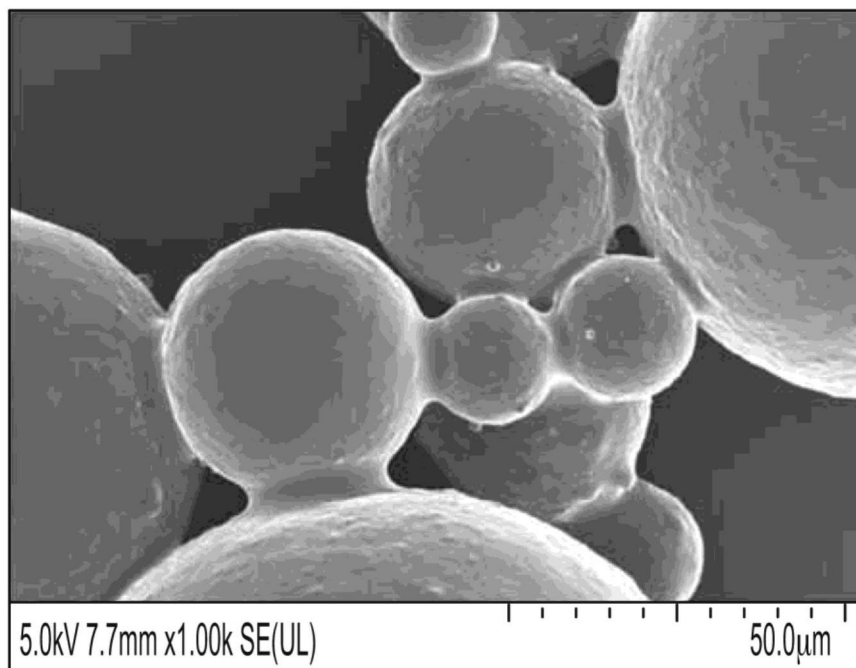


图4A

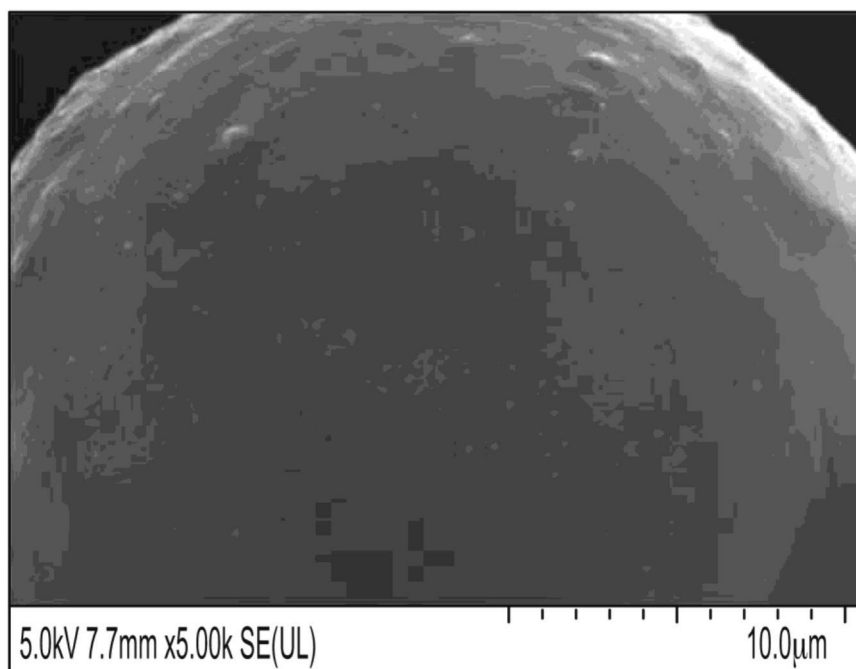


图4B

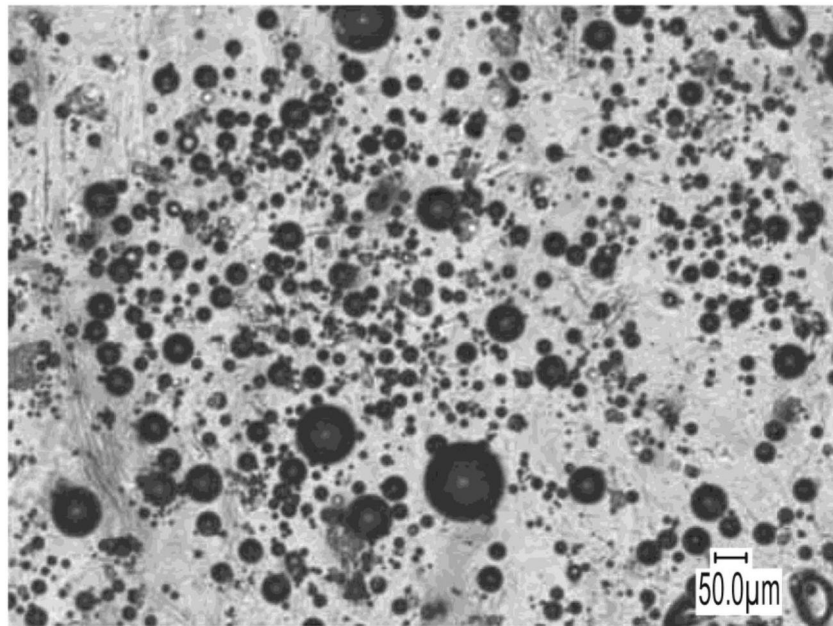


图5

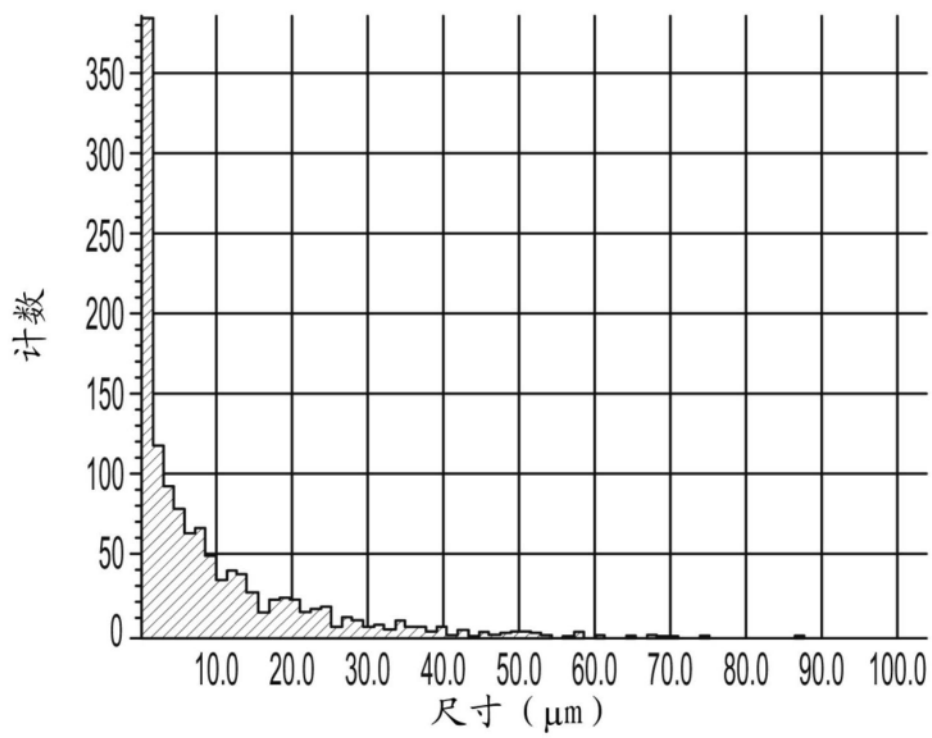


图6

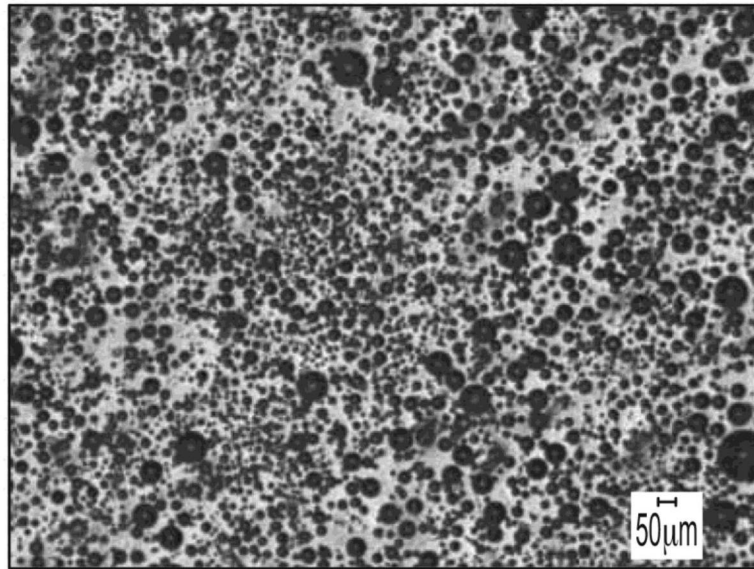


图7

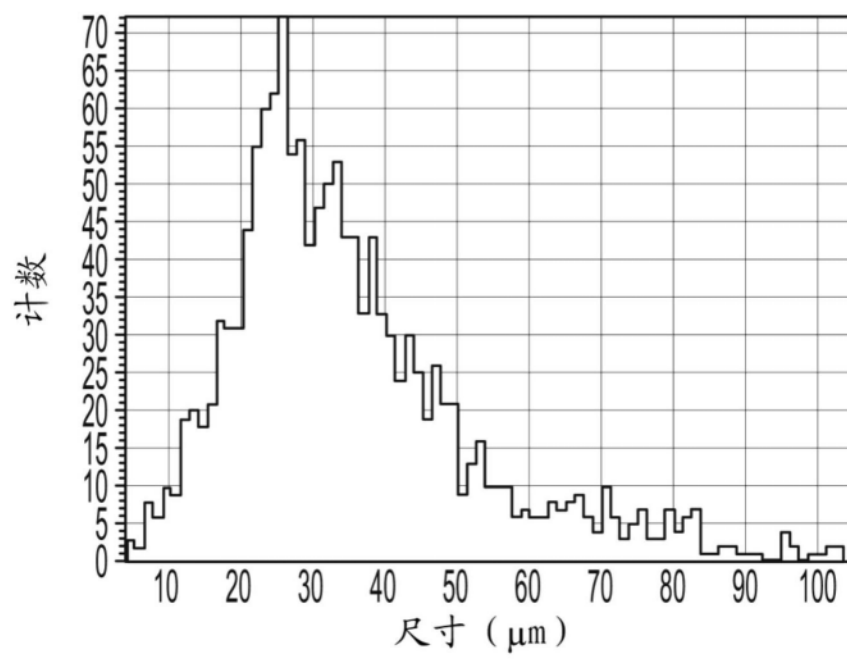


图8

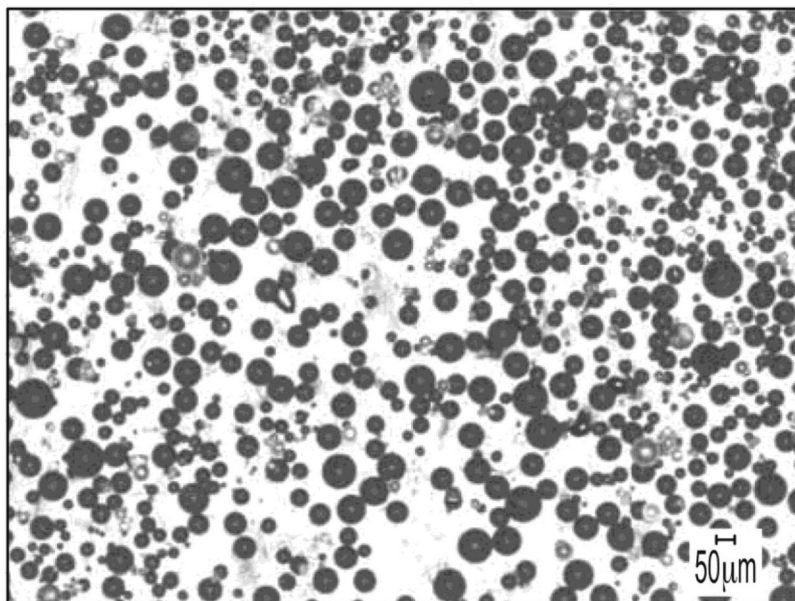


图9

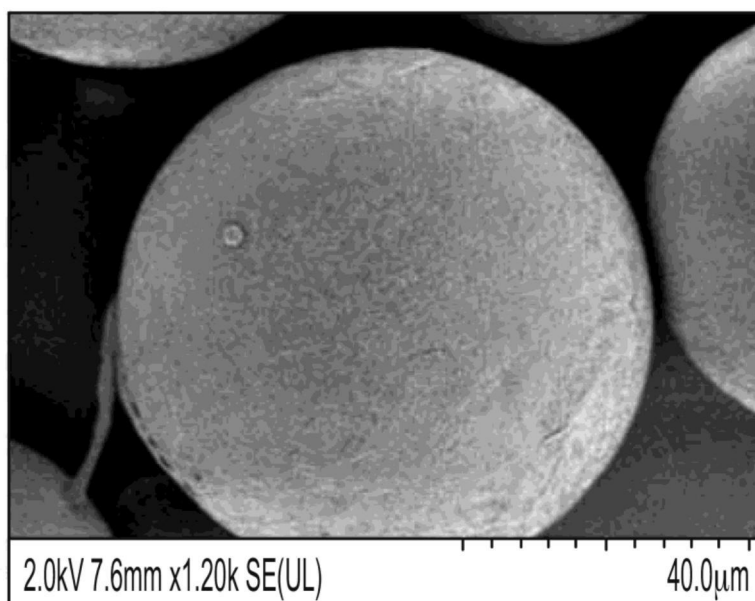


图10A

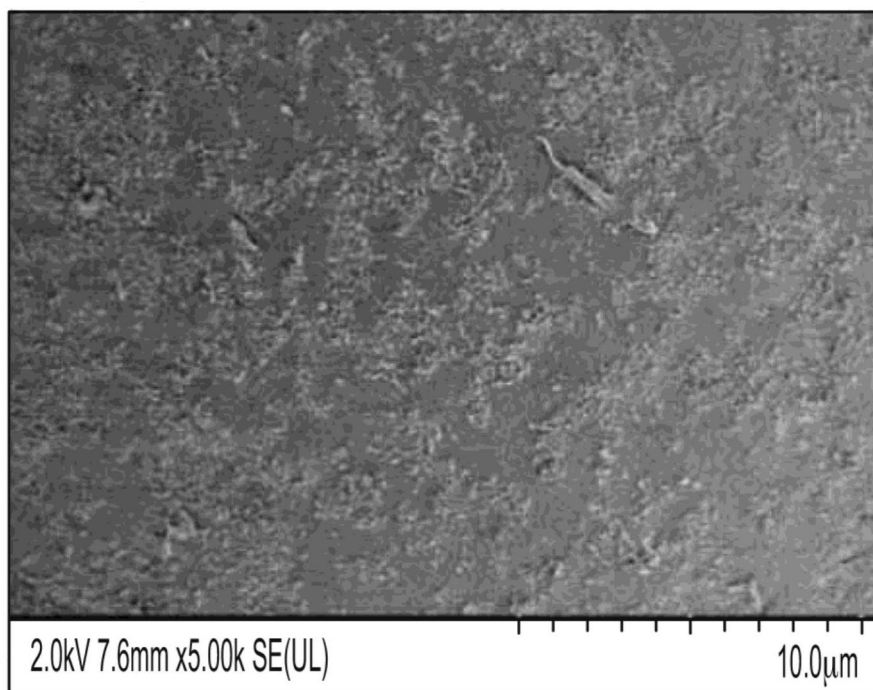


图10B

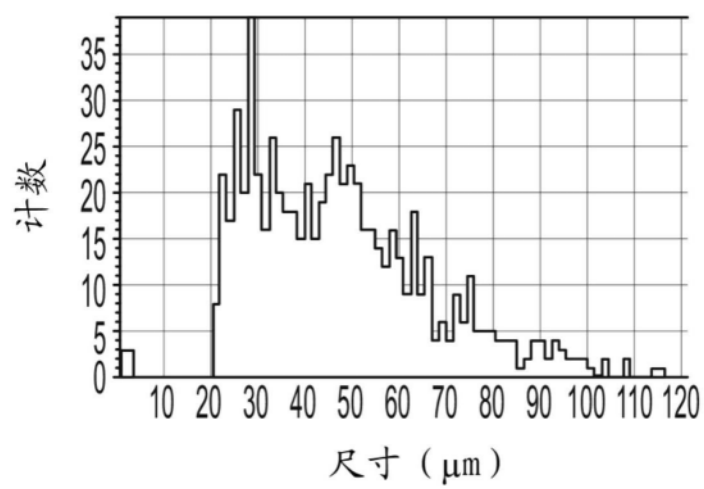


图11

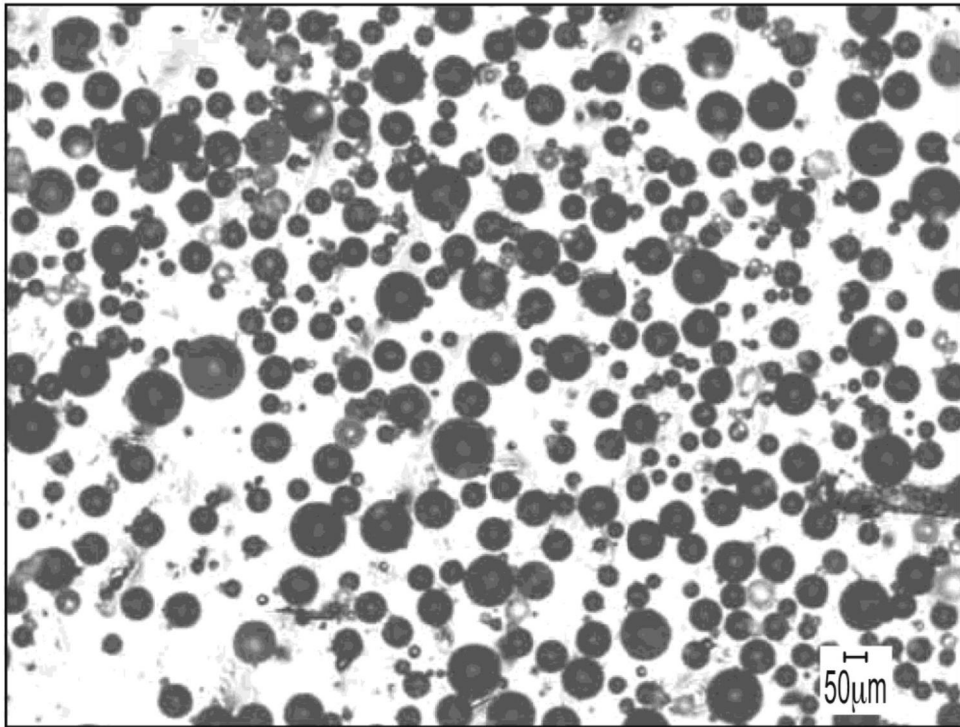


图12

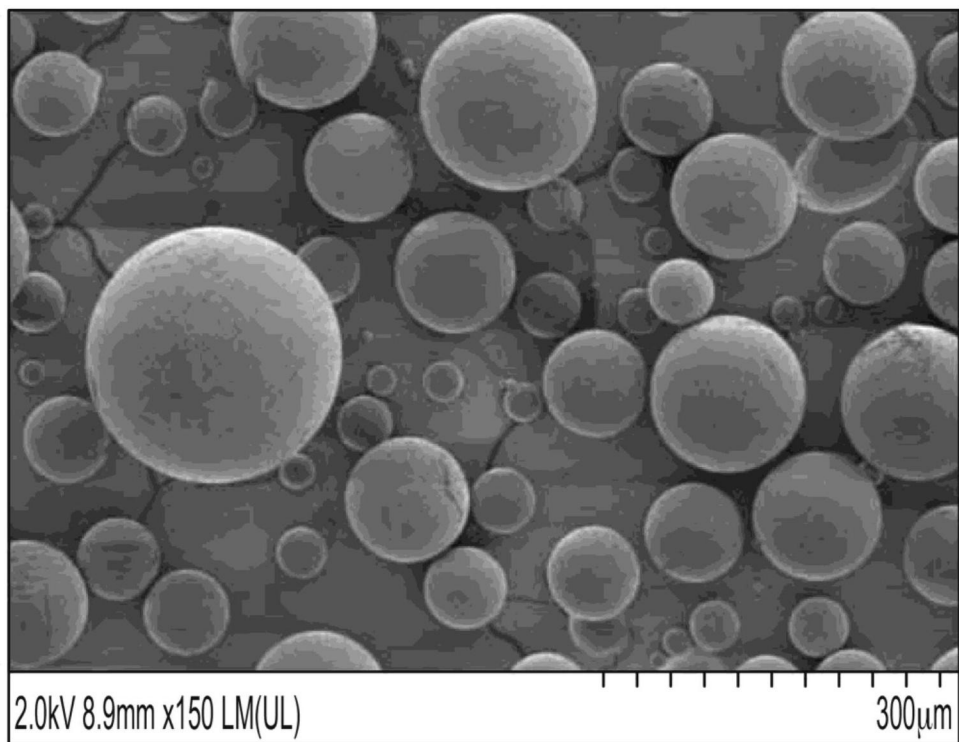


图13A

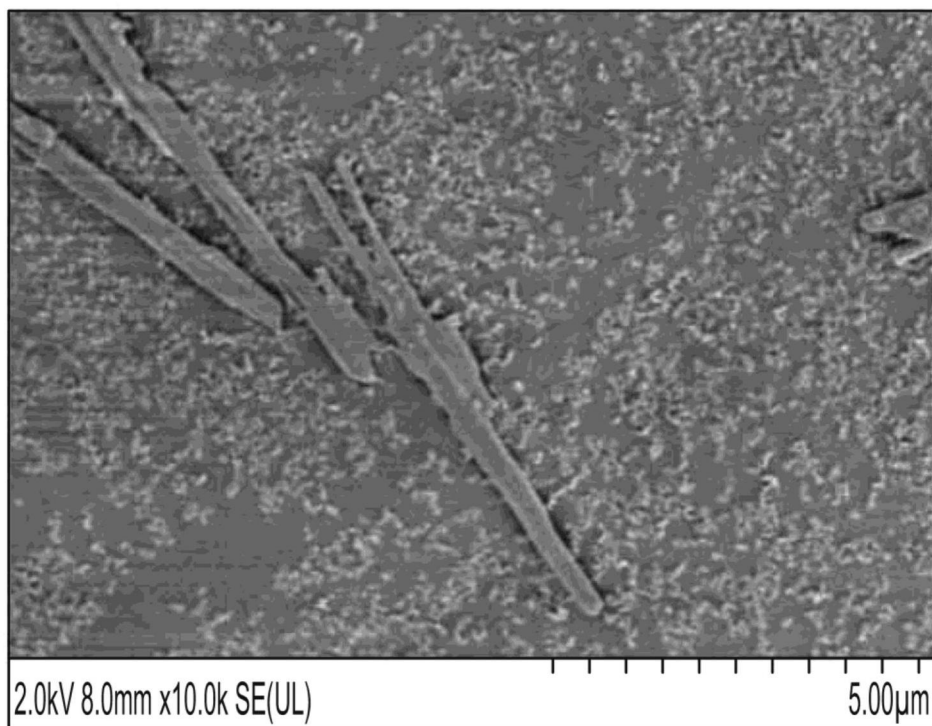


图13B

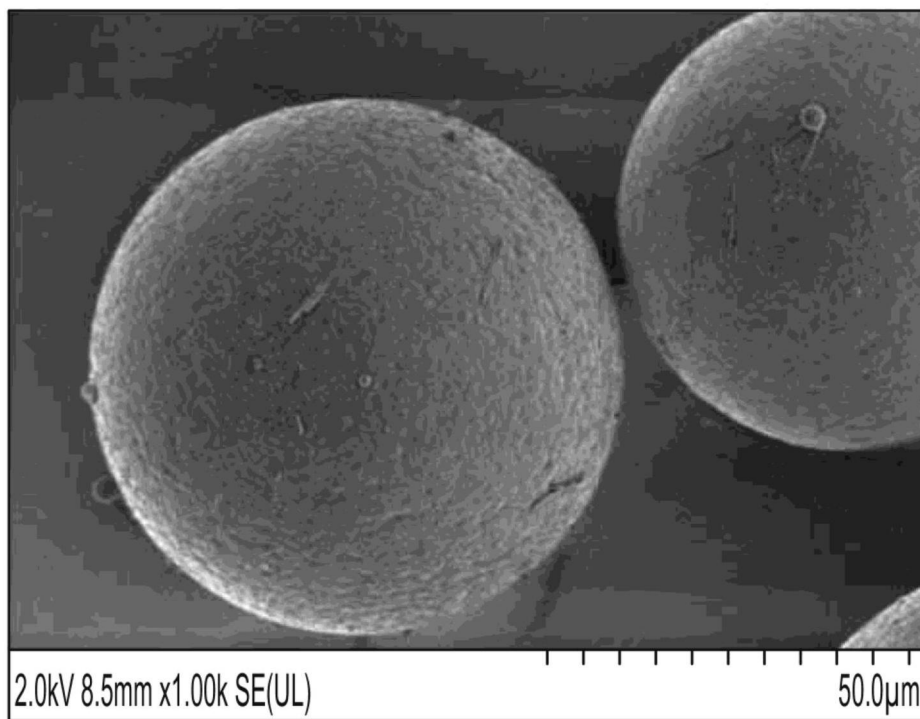


图13C

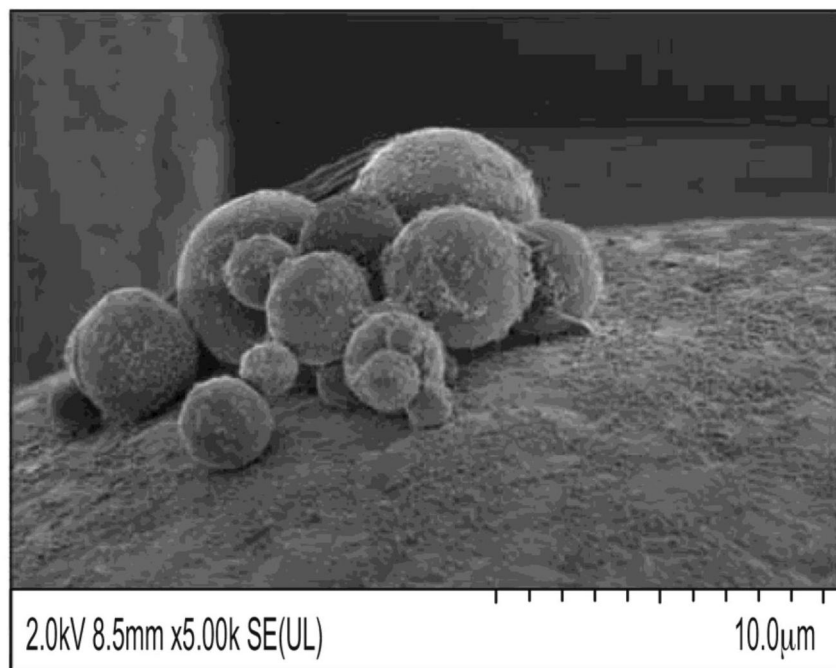


图13D

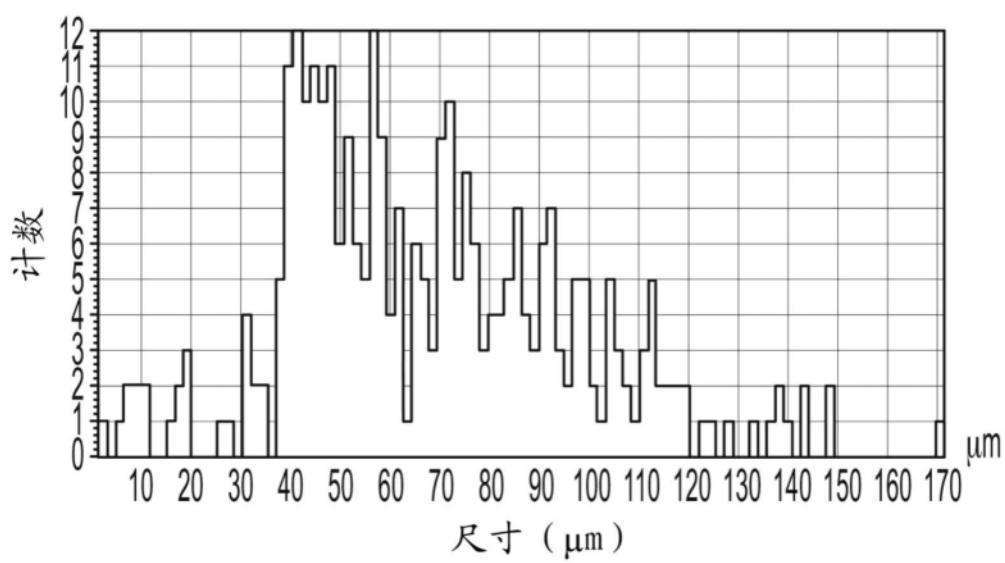


图14

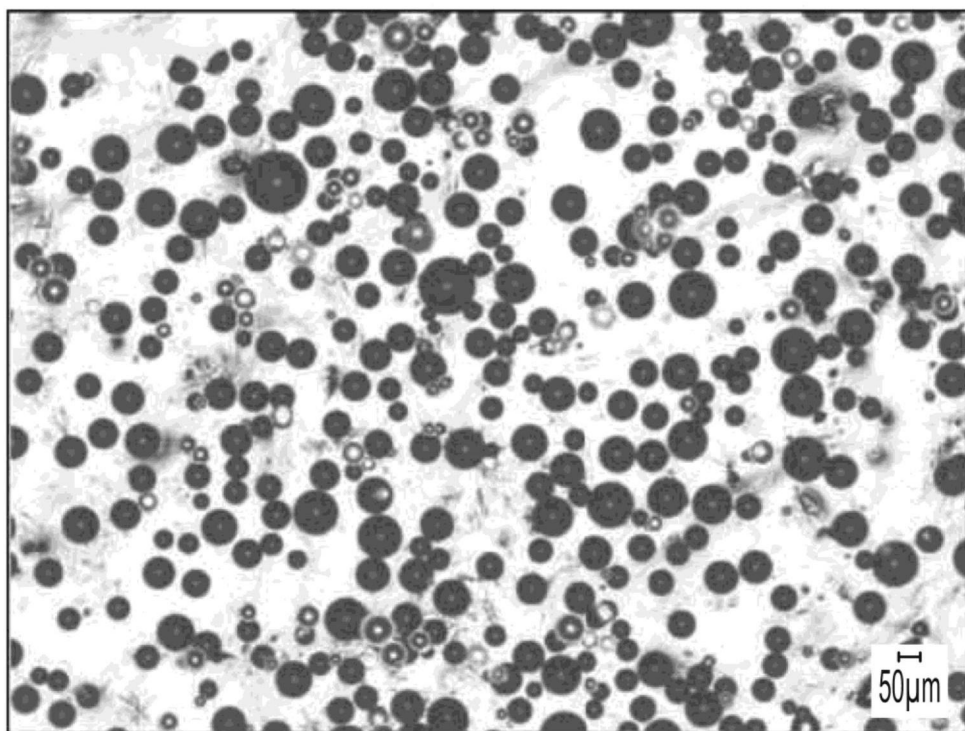


图15

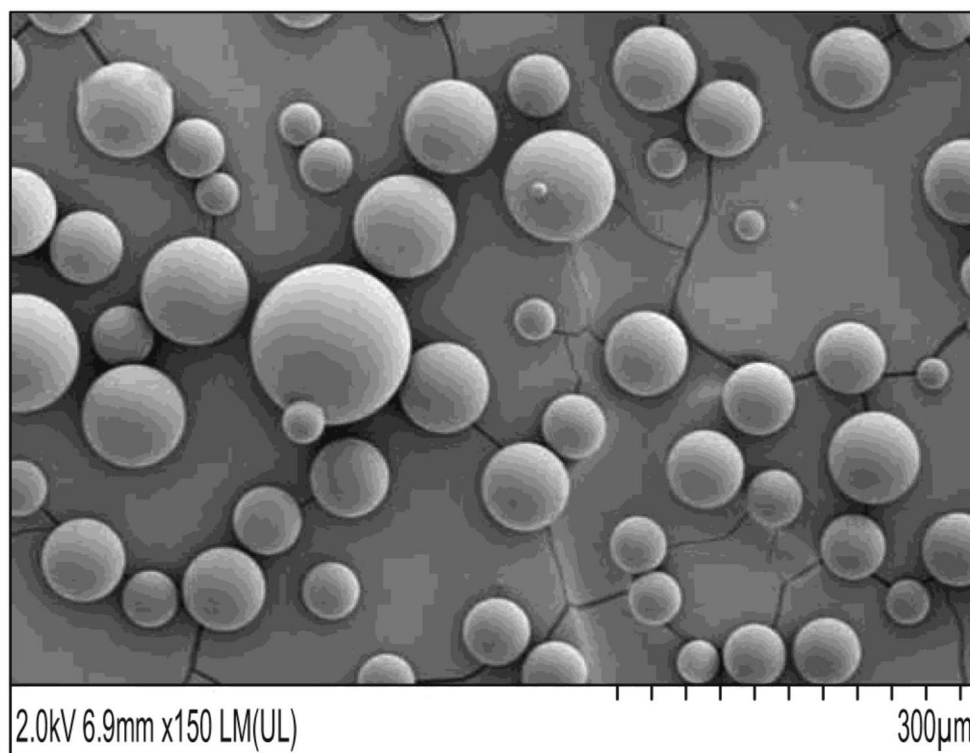


图16A

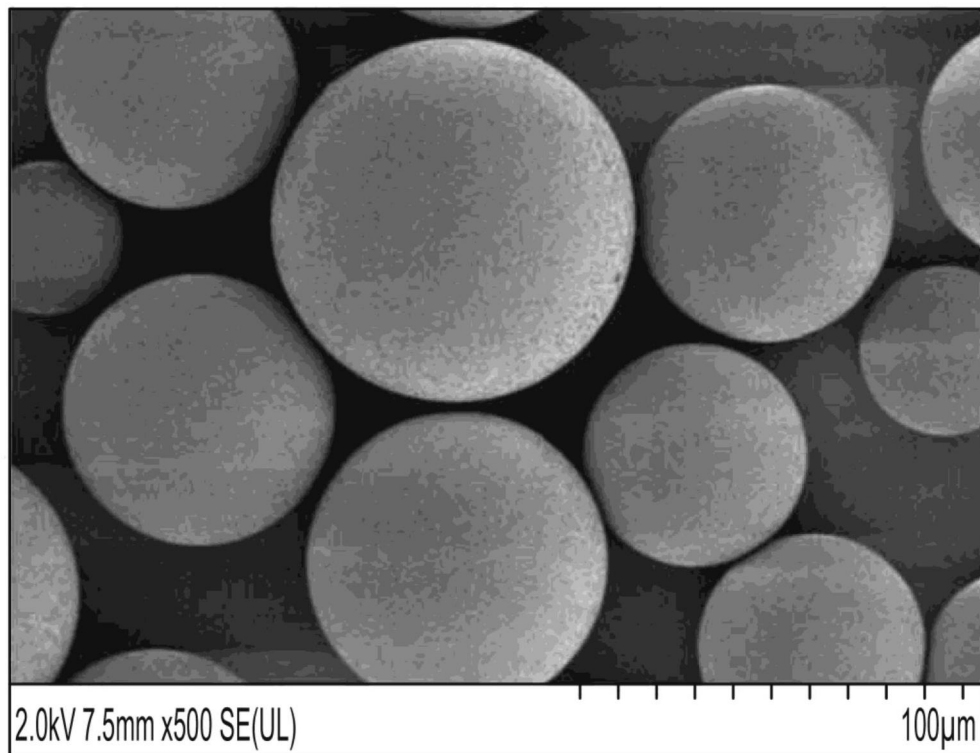


图16B

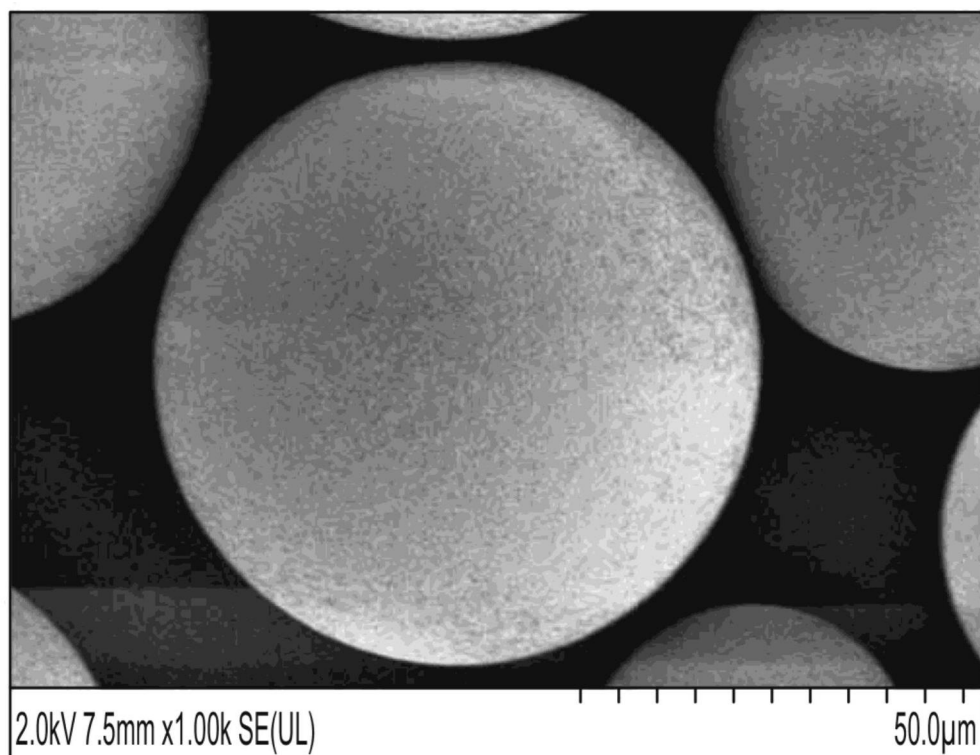


图16C

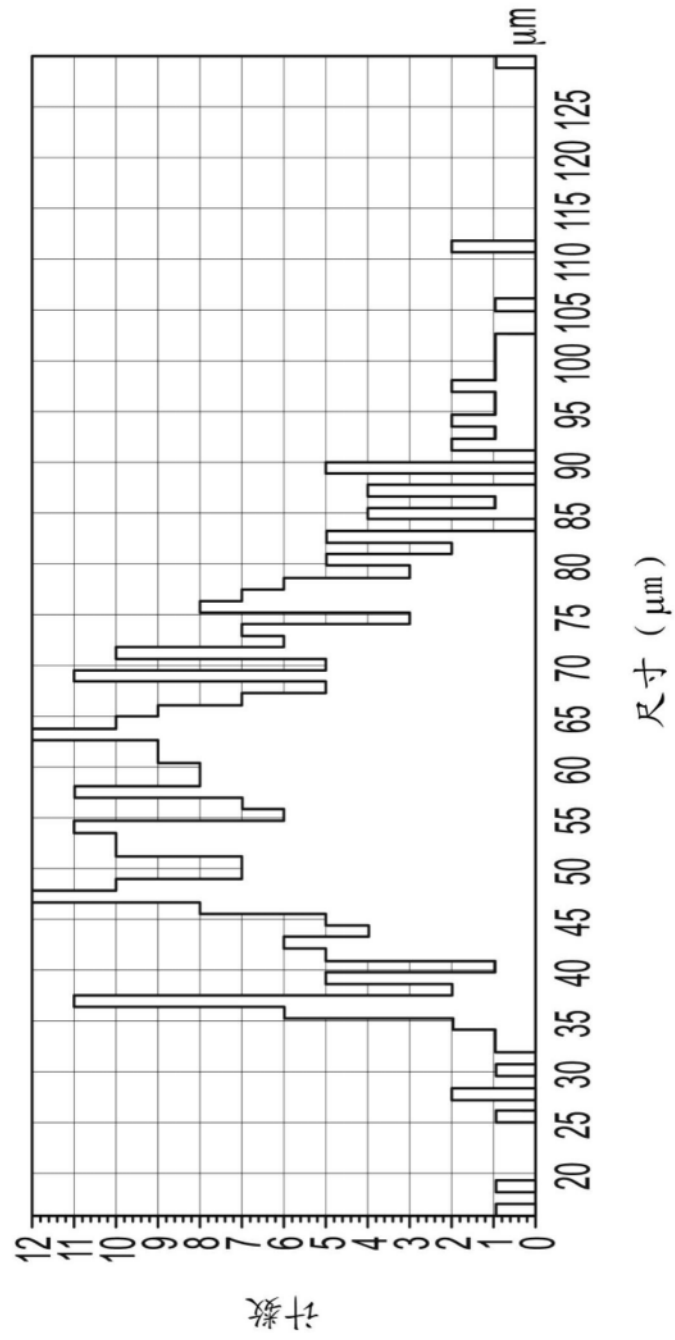


图17

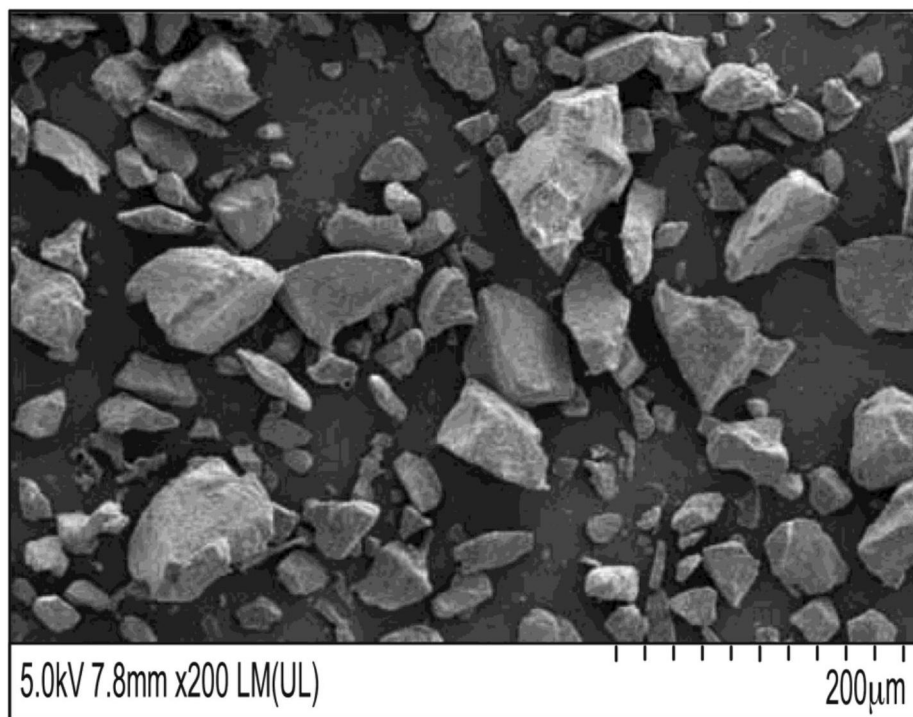


图18A

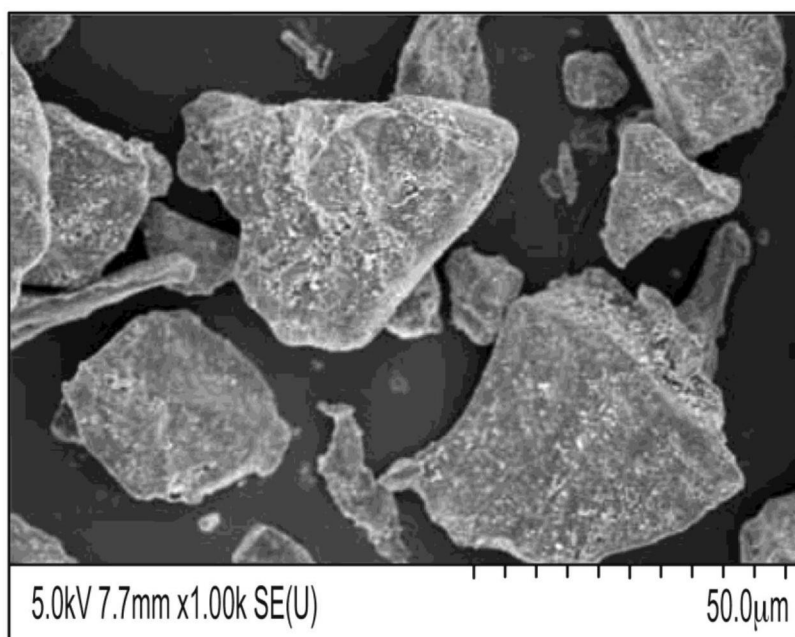


图18B

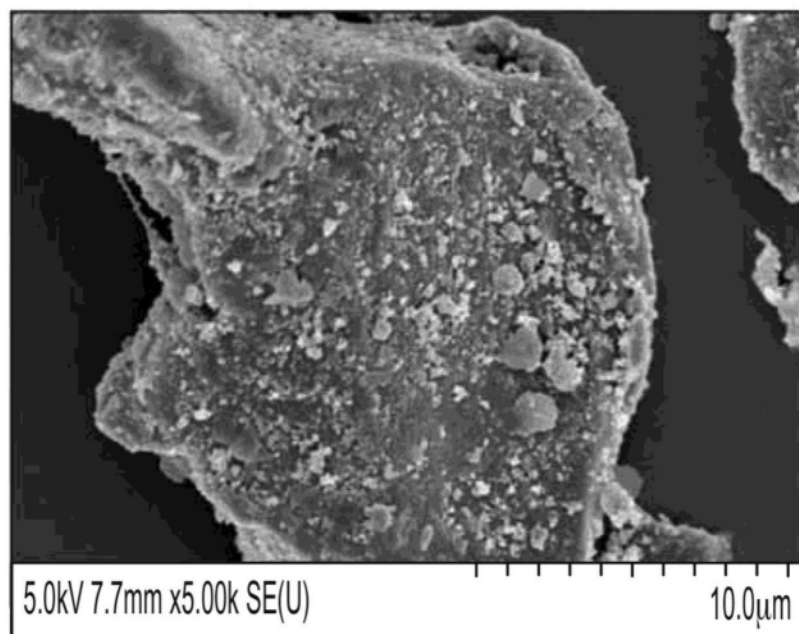


图18C

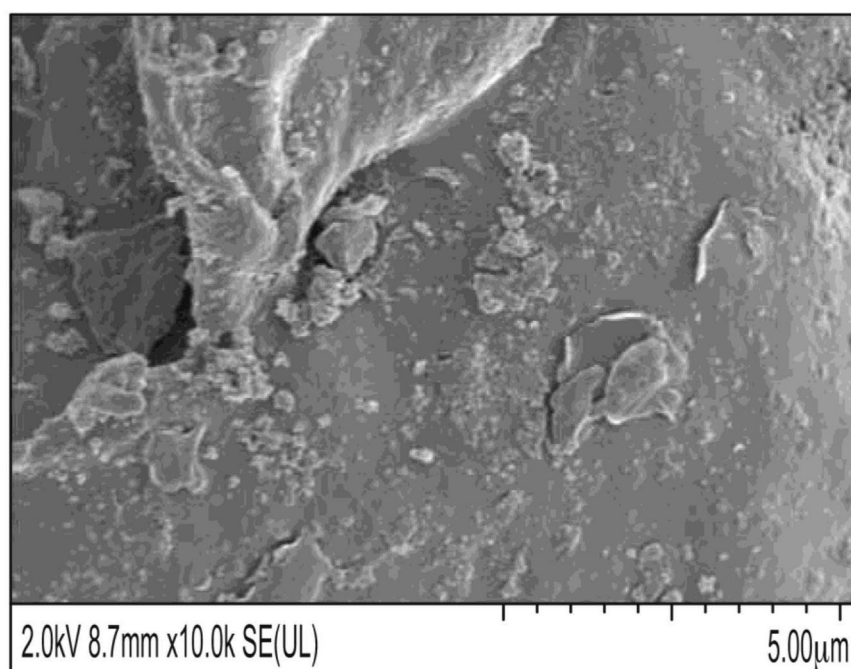


图18D

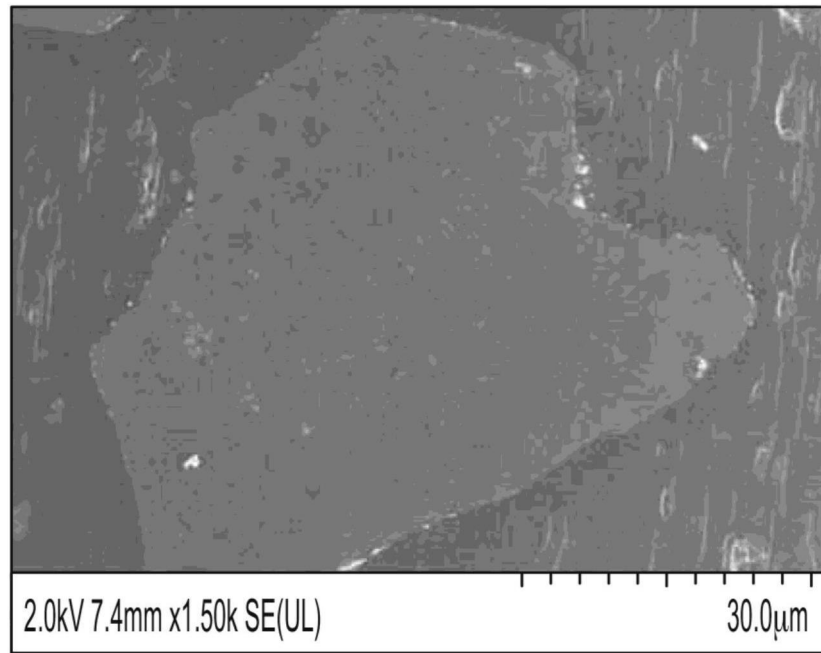


图18E

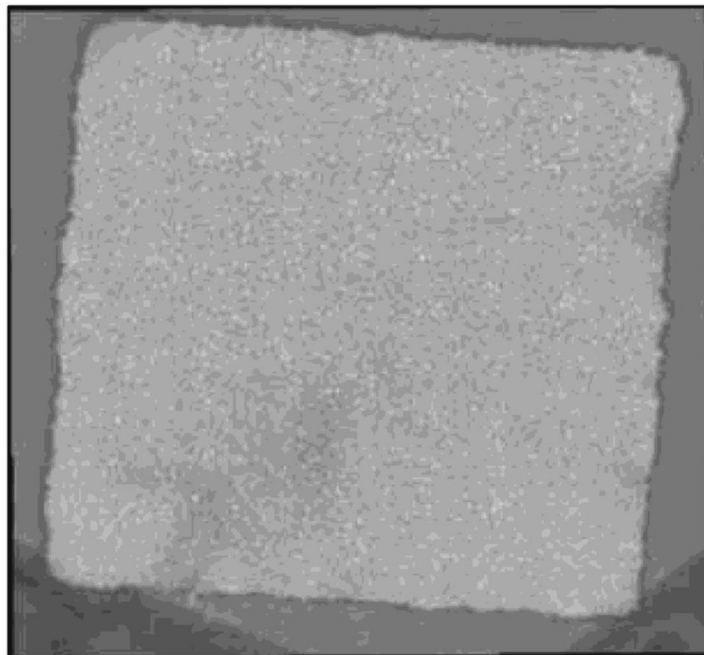


图19