



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114437375 A

(43) 申请公布日 2022. 05. 06

(21) 申请号 202111245835.X

C08L 77/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.10.26

B29C 64/153 (2017.01)

(30) 优先权数据

B33Y 10/00 (2015.01)

17/086553 2020.11.02 US

B33Y 70/10 (2020.01)

(71) 申请人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 N-X·胡 K·D·诺塞拉

R·P·N·维根 王雨淋

R·R·狄扎

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

专利代理师 周志明 苏萌

(51) Int.Cl.

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

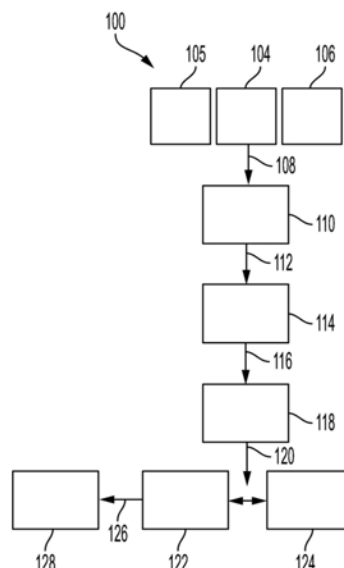
权利要求书2页 说明书21页 附图5页

(54) 发明名称

涂覆有聚合物纳米颗粒的热塑性微粒及其生产和使用方法

(57) 摘要

本发明题为“涂覆有聚合物纳米颗粒的热塑性微粒及其生产和使用方法”。以热塑性微粒的固结为特征的增材制造工艺可形成一系列形状的打印物体。设置在热塑性微粒的外表面上的无机纳米颗粒可改善热塑性微粒在增材制造期间的流动性能,但可能不期望的是会掺入一些打印物体中。在一些情况下,聚合物纳米颗粒可取代无机纳米颗粒以解决这种困难并提供其他优点。适用于增材制造的微粒组合物可包含:多个热塑性微粒,该多个热塑性微粒包含热塑性聚合物和设置在热塑性微粒的外表面上的多个聚合物纳米颗粒,该聚合物纳米颗粒包含交联氟化聚合物。



1. 一种微粒组合物,所述微粒组合物包含:

多个热塑性微粒,所述多个热塑性微粒包含热塑性聚合物和设置在所述热塑性微粒的外表面上的多个聚合物纳米颗粒,所述聚合物纳米颗粒包含交联氟化聚合物。

2. 根据权利要求1所述的微粒组合物,其中所述交联氟化聚合物包含氟化(甲基)丙烯酸类单体和二乙烯基交联剂。

3. 根据权利要求2所述的微粒组合物,其中所述氟化(甲基)丙烯酸类单体包括(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯,并且所述二乙烯基交联剂包括二乙烯基苯。

4. 根据权利要求2所述的微粒组合物,其中所述交联氟化聚合物还包含不同于所述氟化(甲基)丙烯酸类单体的烯键式不饱和共聚单体。

5. 根据权利要求1所述的微粒组合物,所述微粒组合物还包含:

无机纳米颗粒,所述无机纳米颗粒设置在所述热塑性微粒的外表面上,所述无机纳米颗粒包含多个氧化物纳米颗粒、炭黑或它们的任何组合。

6. 根据权利要求5所述的微粒组合物,其中所述氧化物纳米颗粒包括二氧化硅纳米颗粒。

7. 根据权利要求1所述的微粒组合物,其中所述热塑性微粒包含约0.01重量%至约10重量%的聚合物纳米颗粒,如相对于所述热塑性聚合物测量的。

8. 根据权利要求1所述的微粒组合物,其中所述热塑性微粒为基本上球形并且具有在约1 μm 至约1,000 μm 范围内的 D_{50} 。

9. 根据权利要求1所述的微粒组合物,其中所述聚合物纳米颗粒的尺寸在约5nm至约500nm的范围内。

10. 一种方法,所述方法包括:

提供根据权利要求1所述的微粒组合物;

将所述微粒组合物逐层沉积在粉末床中;以及

加热所述粉末床的一部分以将所述热塑性微粒的一部分固结成具有特定形状的固结部件。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中加热通过选择性激光烧结进行。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中所述聚合物纳米颗粒保持与所述固结部件缔合。

13. 一种固结部件,所述固结部件通过根据权利要求10所述的方法制备,所述固结部件包括:

热塑性基质,所述热塑性基质通过热塑性微粒的固结形成;和

聚合物纳米颗粒,所述聚合物纳米颗粒与所述热塑性基质混合。

14. 一种方法,所述方法包括:

在等于或高于热塑性聚合物的熔点或软化温度并且低于聚合物纳米颗粒的熔点、软化温度或分解温度的加热温度下,将所述热塑性聚合物和所述聚合物纳米颗粒与载流体组合;

其中所述热塑性聚合物和所述聚合物纳米颗粒在所述加热温度下在所述载流体中基本上不混溶,并且所述聚合物纳米颗粒包含交联氟化聚合物;

在所述加热温度下在所述聚合物纳米颗粒的存在下施加足够的剪切以使所述热塑性聚合物在所述载流体中分散为液化液滴;

在形成液化液滴之后,将所述载流体冷却到至少这样的温度,在所述温度下形成固化状态的热塑性微粒,所述热塑性微粒包含所述热塑性聚合物和设置在所述热塑性微粒的外表面上的所述聚合物纳米颗粒的至少一部分;以及

将所述热塑性微粒与所述载流体分离。

15.根据权利要求14所述的方法,其中所述交联氟化聚合物包含氟化(甲基)丙烯酸类单体和二乙烯基交联剂。

16.根据权利要求15所述的方法,其中所述氟化(甲基)丙烯酸类单体包括(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯,并且所述二乙烯基交联剂包括二乙烯基苯。

17.根据权利要求15所述的方法,其中所述交联氟化聚合物还包含不同于所述氟化(甲基)丙烯酸类单体的烯键式不饱和共聚单体。

18.根据权利要求14所述的方法,所述方法还包括:

将无机纳米颗粒与所述载流体组合,所述无机纳米颗粒包含多个氧化物纳米颗粒、炭黑或它们的任何组合;

其中所述无机纳米颗粒的至少一部分设置在所述热塑性微粒的外表面上。

19.根据权利要求18所述的方法,其中所述氧化物纳米颗粒包括二氧化硅纳米颗粒。

20.根据权利要求14所述的方法,其中所述热塑性微粒包含约0.01重量%至约10重量%的聚合物纳米颗粒,如相对于所述热塑性聚合物测量的。

涂覆有聚合物纳米颗粒的热塑性微粒及其生产和使用方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 不适用。

技术领域

[0003] 本公开整体涉及增材制造,更具体地涉及以涂覆有纳米颗粒的粉末微粒的固结为特征的增材制造工艺。

背景技术

[0004] 增材制造,也称为三维(3D)打印,是快速增长的技术领域。虽然增材制造传统上已用于快速成型活动,但是该技术正被越来越多地用于生产具有任何数量的复杂形状的商业部件和工业部件(打印物体)。增材制造工艺是通过逐层沉积以下物质中的任一者而操作的:1)熔融打印材料流或打印材料的液体前体,或2)打印材料的粉末微粒。逐层沉积通常在计算机的控制下进行,以基于待制造的部件的数字三维计算机辅助设计模型(“蓝图”)在精确位置沉积和固结打印材料。粉末微粒的粉末床熔合(PBF)是一种特别有益的增材制造方法。在具体示例中,粉末微粒的固结可以在使用三维打印系统逐层沉积的粉末床中进行,该三维打印系统采用激光或电子束来加热粉末床的精确位置,从而固结特定的粉末微粒以形成具有预先确定的形状的部件。选择性激光烧结(SLS)表示适用于促进粉末床熔合期间粉末微粒的局部固结以形成期望形状的部件的工艺的具体示例。可类似采用的用于微粒固结的其他局部加热技术包括例如电子束熔融(EBM)、粘结剂喷射成型、多射流熔融(MJF)和选择性热熔融(SHM)。

[0005] 在这些粉末微粒中,适用于三维打印的是包含热塑性聚合物的那些粉末微粒。虽然已知有广泛的热塑性聚合物,但是具有与采用微粒固结的当前三维打印技术的相容的性质的热塑性聚合物相对较少。适用于进行微粒固结以形成部件的热塑性聚合物可包括这样的热塑性聚合物,该热塑性聚合物在熔融起始与结晶起始之间具有显著差异,该显著差异可促进良好的结构完整性和机械完整性,之后进行定向加热以促进微粒固结。适用于在粉末床中进行沉积的微粒的即用形成是另一个重要的考虑因素。

[0006] 为了实现令人满意的打印性能,热塑性微粒需要在固态下保持良好的流动特性。例如可通过测量样品中能够穿过指定尺寸的标准筛的热塑性微粒的分数和/或通过测量休止角来评估流动特性。可筛分的热塑性微粒的高分数可指示以非团聚的基本上单个微粒形式存在的热塑性微粒,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利于良好的粉末流动性能。为了促进粉末流动,也可能期望基本上不存在微粒细粉。

[0007] 热塑性微粒通常通过低温研磨或沉淀过程以商业方式获得,这可能产生不规则微粒形状和宽粒度分布。在三维打印工艺期间,不规则微粒形状和宽粒度分布也可能导致较差的粉末流动性能以及大量空隙形成。可通过与填料和助流剂干混来在一定程度上解决较差的粉末流动性能,但是由于微粒聚集,这些添加物对于更软的聚合物材料(诸如弹性体)

可能具有有限的有效性。另外,在一些情况下,在打印物体中掺入填料和流动助剂可能是不期望的。

[0008] 由不规则微粒形状所引起的空隙形成可能更难以解决。与通过相同热塑性聚合物的浇注或机加工以其他方式能够获得的材料强度相比,微粒固结期间的大量空隙形成可显著降低打印物体的最终材料强度。因此,可能期望一旦热塑性微粒已液化就实现良好的流动性能,以便促进充分的微粒固结和有限的空隙形成。

[0009] 热塑性微粒也可通过熔融乳化工工艺形成,诸如美国专利4,863,646中描述的那些,该文献全文以引用方式并入本文。在熔融乳化工工艺中,热塑性聚合物在载流体中分散为液化液滴,在该载流体中,热塑性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。在将液化液滴冷却至低于熔点或软化温度时,可形成具有基本上球形形状,但具有宽粒度分布的热塑性微粒。因此,在常规熔融乳化工工艺中产生的热塑性微粒可能仍然非理想地适于三维打印工艺。

[0010] 可通过将多个纳米颗粒掺入载流体中来显著缩小在熔融乳化期间形成的热塑性微粒的粒度分布,如提交于2020年6月30日的美国专利申请16/946,622中所述,该文献以引用方式并入本文。就这一点而言,各种类型的二氧化硅纳米颗粒和其他无机纳米颗粒可能是特别期望的。以这种方式形成的热塑性微粒的特征可在于在微粒表面上至少部分地涂覆纳米颗粒,其中纳米颗粒稳健地粘附和/或嵌入在微粒表面中。与将助流剂与未涂覆的热塑性微粒干混时获得的粉末流动性能相比,粘附的/嵌入的纳米颗粒可促进好得多的粉末流动性能。其上具有纳米颗粒涂层的热塑性微粒的窄粒度分布可允许即用烧结,其在许多情况下实现可管理量的空隙形成。虽然可以令人满意地用二氧化硅涂覆的热塑性微粒形成多种多样的打印物体,但存在其中可能不期望二氧化硅或其他无机纳米颗粒掺入打印物体中的某些情况。例如,在一些情况下,过量的二氧化硅或无机纳米颗粒可损害打印物体的机械性能。聚合物纳米颗粒可以是二氧化硅和其他无机纳米颗粒令人满意的替代物,但很少类型的聚合物纳米颗粒易于形成,与熔融乳化条件相容,并且在增材制造期间促进良好的流动性能并限制空隙形成。

发明内容

[0011] 本公开提供了适用于增材制造的微粒组合物。该微粒组合物包含:多个热塑性微粒,该多个热塑性微粒包含热塑性聚合物和设置在热塑性微粒的外表面上的多个聚合物纳米颗粒,该聚合物纳米颗粒包含交联氟化聚合物。

[0012] 本公开还提供了使用微粒组合物形成固结部件的方法。该方法包括:提供微粒组合物,该微粒组合物包含:多个热塑性微粒,该多个热塑性微粒包含热塑性聚合物和设置在热塑性微粒的外表面上的多个聚合物纳米颗粒,该聚合物纳米颗粒包含交联氟化聚合物;将微粒组合物逐层沉积在粉末床中;以及加热粉末床的一部分以将热塑性微粒的一部分固结成具有特定形状的固结部件。固结部件可包括:热塑性基质,该热塑性基质通过热塑性微粒的固结形成;和聚合物纳米颗粒,该聚合物纳米颗粒与热塑性基质混合。

[0013] 本公开还提供了用于形成适用于增材制造的微粒组合物的方法。该方法包括:在等于或高于热塑性聚合物的熔点或软化温度并且低于聚合物纳米颗粒的熔点、软化温度或分解温度的加热温度下,将热塑性聚合物和聚合物纳米颗粒与载流体组合;其中热塑性聚

合物和聚合物纳米颗粒在加热温度下在载流体中基本上不混溶,并且聚合物纳米颗粒包含交联氟化聚合物;在加热温度下在聚合物纳米颗粒的存在下施加足够的剪切以使热塑性聚合物在载流体中分散为液化液滴;在形成液化液滴之后,将载流体冷却到至少这样的温度,在该温度下形成固化状态的热塑性微粒,该热塑性微粒包含热塑性聚合物和设置在热塑性微粒的外表面上的聚合物纳米颗粒的至少一部分;以及将热塑性微粒与载流体分离。

附图说明

[0014] 包括以下附图是为了示出本公开的某些方面,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。

[0015] 图1是根据本公开的用于生产热塑性微粒的非限制性示例方法的流程图。

[0016] 图2是根据实施例1制备的聚氨酯微粒的扫描电子显微镜图像。

[0017] 图3是示出根据实施例1制备的聚氨酯微粒的粒度分布的曲线图。

[0018] 图4是根据实施例4制备的聚酰胺微粒的扫描电子显微镜图像。

[0019] 图5是示出根据实施例4制备的聚酰胺微粒的粒度分布的曲线图。

具体实施方式

[0020] 本公开整体涉及增材制造,更具体地涉及以具有增强的烧结特性的粉末微粒的固结为特征的增材制造工艺。

[0021] 如以上所讨论的,包含热塑性聚合物的热塑性微粒可适用于三维打印工艺,特别是采用选择性激光烧结和类似工艺来固结粉末床的特定位置以形成具有预先确定的形状的部件的那些工艺。目前可获得不规则形状和/或具有宽粒度分布的商业来源的热塑性微粒,这在打印期间可能导致较差的流动性能和/或不完全的微粒固结。在热塑性微粒形成期间采用二氧化硅和其他无机纳米颗粒的熔融乳化工工艺可提供具有高球形度和窄粒度分布的热塑性微粒,这可提供改善的粉末流动性能和微粒固结特性。虽然二氧化硅和其他无机纳米颗粒通常可适当地掺入到打印物体中,但存在其中此类纳米颗粒的掺入可能是不利的或导致微粒无效固结的某些情况。可存在小浓度窗口,该小浓度窗口有效地将二氧化硅或其他无机纳米颗粒以用于形成期望粒度范围的合适的量掺入热塑性微粒中,同时仍允许进行有效的微粒固结。因此,在一些情况下,当固结用二氧化硅或其他无机纳米颗粒稳定的热塑性粉末微粒时,可能很难在足够的粉末流动性能和良好的液体流动性能之间取得平衡。

[0022] 聚合物纳米颗粒可代表二氧化硅和其他无机纳米颗粒的合适替代物,因为聚合物纳米颗粒在微粒固结之后可更易于与打印物体的聚合物基质相容。然而,相对较少类型的可适当形成并随后分离(例如,作为乳胶乳液,接着分离乳液颗粒)的聚合物纳米颗粒,与熔融乳化条件相容(例如,不溶于熔融乳化载流体并且在高达所采用的熔融乳化温度下不熔融或分解的聚合物),并且能够有效地促进粉末流动以限制微粒固结期间的空隙形成。根据本公开,交联氟化聚合物,特别是交联氟化丙烯酸类聚合物,可令人惊讶地满足所有这些期望的属性,如下文进一步详细地讨论。在交联氟化丙烯酸类聚合物中可适应宽范围的组成多样性,包括掺入非氟化烯键式不饱和单体和/或改变交联密度以促进聚合物纳米颗粒的物理特性的定制。

[0023] 据信交联和氟化两者对于促进与根据本文公开内容的熔融乳化条件的相容性是期望的。例如,非氟化的交联丙烯酸类聚合物可在低于熔融乳化期间常用温度的温度下发生分解,从而妨碍了它们促进热塑性微粒稳定性的能力。非交联聚合物可类似地在熔融乳化期间常用的温度下发生分解和/或熔融。虽然具有高热稳定性的各种氟化聚合物(例如聚四氟乙烯)是已知的,但是据信用于生产这些类型的纳米颗粒形式的聚合物的有效乳化技术目前是未知的。

[0024] 在一些情况下,可在本文公开内容中采用交联氟化聚合物纳米颗粒和二氧化硅纳米颗粒或其他无机纳米颗粒的组合。例如,交联氟化聚合物纳米颗粒可以以有效量用于将二氧化硅或无机纳米颗粒的量降低到在熔融乳化期间保持有效但在微粒固结期间不会成为问题的水平。此类方法可能比用交联氟化聚合物纳米颗粒完全替换二氧化硅或无机纳米颗粒更具成本效益,如本文所讨论的。然而,应当理解,在一些情况下,用聚合物纳米颗粒完全替换二氧化硅或其他无机纳米颗粒可能是更期望的。

[0025] 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。

[0026] 如本文所用,术语“热塑性聚合物”是指在高于指定温度(例如熔点、软化点、玻璃化转变温度等)下加热和冷却时可逆地软化和硬化的聚合物材料。热塑性聚合物涵盖弹性体热塑性聚合物和非弹性体热塑性聚合物两者。

[0027] 如本文所用,术语“聚合物”是指由一种或多种有机单体形成的低聚材料。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 如本文所用,术语“无机纳米颗粒”是指不是聚合物纳米颗粒的任何纳米颗粒。

[0032] 如本文所用,术语“缔合”是指化学键合、与基质的物理掺和或对表面的物理粘附。

[0033] 如本文所用,术语“掺和”和“掺和物”等相关术语是指第一物质在第二物质中的溶解或第一物质作为固体在第二物质中的分散,其中分散可为均匀的或不均匀的。

[0034] 如本文所用,术语“ D_{10} ”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“ D_{50} ”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。 D_{50} 也可称为“平均粒度”。如本文所用,术语“ D_{90} ”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。

[0035] 如本文所用,术语“直径跨度”和“跨度”及“跨度尺寸”提供粒度分布的宽度的指示并且按 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 计算(同样除非另有指明,否则每个D值基于体积)。

[0036] 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。

[0037] 如本文所用,相对于纳米颗粒和热塑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该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,从而与该表面成切线地接触。

[0038] 如本文所用,术语“圆度”和“球形度”是指微粒或多个微粒与完美球体的接近程

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。

[0039] 如本文所用,除非另有指明,否则载流体的粘度是25℃下的运动粘度,并且除非另有指明,否则根据ASTM D445-19进行测量。

[0040] 除非另有指明,否则通过ASTM E794-06 (2018) 以10℃/min的斜坡速率和冷却速率来确定本文的热塑性聚合物的熔点。

[0041] 除非另有指明,否则通过ASTM D6090-17来确定本文的热塑性聚合物的软化温度或软化点。可通过使用购自梅特勒-托利多公司(Mettler-Toledo)的杯球装置,使用0.50克样品以1℃/min的加热速率测量软化温度。

[0042] 如本文所用,术语“氟化”是指含有共价键合到其的至少一个氟原子的聚合物或其单体单元。

[0043] 如本文所用,术语“全氟化”是指其特定类型的所有可用氢原子被氟原子取代的聚合物或其单体单元。

[0044] 如本文所用,术语“交联”是指具有在两个不同单体单元之间共价桥接的基团的聚合物材料。交联可以在给定聚合物链内部(分子内)、在两条或更多条不同聚合物链之间(分子间)或它们的任何组合。

[0045] 如本文所用,术语“(甲基)丙烯酸类单体”是指包含丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的衍生物形式的单体家族。(甲基)丙烯酸类单体的合适衍生物形式可包括酯或酰胺。因此,对于本文所公开的任何特定(甲基)丙烯酸类单体,明确地公开了丙烯酸类形式和甲基丙烯酸类形式两者。

[0046] 如本文所用,术语“乳胶”、“乳胶乳液”和“乳胶分散体”等同地是指包含乳化聚合物微粒的水性乳液。

[0047] 因此,本公开的微粒组合物可包含:多个热塑性微粒,该多个热塑性微粒包含热塑性聚合物和设置在热塑性微粒的外表面上的多个聚合物纳米颗粒。聚合物纳米颗粒包含交联氟化聚合物,其合适的示例在下文中进一步详细地讨论。

[0048] 合适的交联氟化聚合物可包含至少一种氟化单体和至少一种交联剂、至少一种非氟化单体和至少一种氟化交联剂、至少一种氟化单体和至少一种氟化交联剂或它们的任何组合。特别合适的交联氟化聚合物可通过至少一种烯键式不饱和单体(尤其是(甲基)丙烯酸类单体)与至少一种带有两个或更多个烯键式不饱和基团的交联剂的聚合而形成。至少一种烯键式不饱和单体和至少一种交联剂中的至少一者可以是氟化的。合适的交联氟化聚合物的更具体的示例可包括可通过乳液聚合形成的那些,该乳液聚合可允许氟化交联聚合物在从乳液中去除溶剂(例如,通过喷雾干燥)之后作为聚合物纳米颗粒容易地分离。合适的乳液聚合反应条件在下文中更详细地说明。

[0049] 适用于形成聚合物纳米颗粒的交联氟化聚合物的更具体的示例可包含氟化(甲基)丙烯酸类单体(特别是氟化(甲基)丙烯酸酯单体)和二乙烯基交联剂。(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟甲酯和二乙烯基苯代表氟化(甲基)丙烯酸类单体和二乙烯基交联剂的示例性配对。交联氟化聚合物的一些或其他示例可包含氟化(甲基)丙烯酸类单体,包括但不限于(甲

基)丙烯酸五氟苯酯、(甲基)丙烯酸2,4,6-三氟苯酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,3-五氟丙酯、(甲基)丙烯酸全氟丙酯、(甲基)丙烯酸1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯、(甲基)丙烯酸全氟异丙酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4-六氟丁酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、(甲基)丙烯酸全氟丁酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊酯、(甲基)丙烯酸全氟戊酯、(甲基)丙烯酸3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚酯、(甲基)丙烯酸3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛酯、(甲基)丙烯酸3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-七氟癸酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12-二十一氟十二烷基酯、(甲基)丙烯酸2-[1',1',1'-三氟-2'-(三氟甲基)-2'-羟基)丙基]-3-降冰片基酯、(甲基)丙烯酸全氟环己酯、甲基丙烯酸1H,1H,2H,2H-十七氟癸酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸2-[(1',1',1'-三氟-2'-(三氟甲基)-2'-羟基)丙基]-3-降冰片基酯、它们的任何组合等。在一些情况下,可采用前述(甲基)丙烯酸类单体的对应酰胺形式。

[0050] 前述氟化(甲基)丙烯酸类单体中的任一种可与二乙烯基交联剂交联,诸如二乙烯基苯或含有至少两个乙烯基基团的其他合适的交联剂。适用于促进烯键式不饱和单体(特别是氟化(甲基)丙烯酸类单体)交联的交联剂可包括但不限于二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2'-双(4-((甲基)丙烯酰氧基/二乙氧基)苯基)丙烷、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2'-双(4-((甲基)丙烯酰氧基/聚乙氧基)苯基)丙烷、二乙烯基苯、二乙烯基萘、二乙烯基醚、它们的任何组合等。在一些情况下,二烯诸如1,3-丁二烯和异戊二烯可包含合适的交联剂。

[0051] 另外,交联剂可被氟化以产生合适的交联氟化聚合物。氟化交联剂可用于交联氟化聚合物(例如,包含氟化单体诸如氟化(甲基)丙烯酸类单体的聚合物)或其他未氟化的聚合物。合适的氟化交联剂可包括氟化二乙烯基交联剂,诸如例如1,8-二乙烯基全氟辛烷、1,6-二乙烯基全氟己烷和1,4-二乙烯基全氟丁烷。

[0052] 可以选择含有至少两个乙烯基基团的交联剂(诸如二乙烯基苯)的摩尔比,以在本文所公开的交联氟化聚合物中提供期望的交联密度。例如,可以选择交联密度以改变聚合物纳米颗粒的熔点或分解温度。在非限制性示例中,交联剂诸如二乙烯基交联剂可以相对于进行聚合以形成根据本文公开内容的聚合物纳米颗粒的总单体在约1摩尔%至约50摩尔%范围内的量存在。在更具体的情况下,交联剂的量可在约1摩尔%至约10摩尔%、或约10摩尔%至约25摩尔%、或约25摩尔%至约40摩尔%、或约40摩尔%至约50摩尔%的范围内。

[0053] 商业二乙烯基苯可含有至多约30重量%的二乙烯基苯和至多约50重量%的乙基乙烯基苯。乙基乙烯基苯不含有两个乙烯基基团以促进交联,但它可与烯键式不饱和单体诸如上文指定的氟化(甲基)丙烯酸类单体发生共聚。因此,本公开的特定氟化交联聚合物可包含与乙基乙烯基苯单体共聚的氟化(甲基)丙烯酸类单体,其中氟化(甲基)丙烯酸类单体和/或乙基乙烯基苯单体的至少一部分进一步与二乙烯基苯交联。

[0054] 因此,本公开的交联氟化聚合物,诸如包含氟化(甲基)丙烯酸类单体和二乙烯基苯交联剂的交联氟化聚合物,还可包含不同于氟化(甲基)丙烯酸类单体的烯键式不饱和共聚单体。烯键式不饱和共聚单体可以是氟化的或非氟化的。在一些实施方案中,烯键式不饱和共聚单体可为乙基乙烯基苯。

[0055] 认为可与氟化(甲基)丙烯酸类单体和二乙烯基交联剂发生共聚的烯键式不饱和单体的其他合适的示例没有特别限制,前提条件是聚合物纳米颗粒可通过乳液聚合由该烯键式不饱和单体形成。合适的烯键式不饱和共聚单体可包括例如(甲基)丙烯酰胺单体、胺官能化(甲基)丙烯酸酯单体、聚醚官能化(甲基)丙烯酸酯单体等。合适的共聚单体的具体示例可包括例如(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯和(甲基)丙烯酸环烷基酯(诸如(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸环己酯)、(甲基)丙烯酰胺、羟基官能化(甲基)丙烯酸酯单体(诸如(甲基)丙烯酸羟乙酯和(甲基)丙烯酸羟丙酯),以及(甲基)丙烯酰胺衍生物(诸如N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺和双丙酮(甲基)丙烯酰胺)。

[0056] 可存在于本文所公开的交联氟化聚合物中的其他合适的烯键式不饱和单体可包含至少一个胺基团,该至少一个胺基团可为伯胺、仲胺或叔胺。包含至少一个胺基团的烯键式不饱和单体的特别合适的示例包括(甲基)丙烯酸酯单体,诸如例如(甲基)丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(二乙基氨基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(乙基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(乙基氨基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(甲基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(甲基氨基)丙酯、(甲基)丙烯酸2-(叔丁基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-(叔丁基氨基)丙酯、2-(二甲基氨基)乙基(甲基)丙烯酰胺、3-(二甲基氨基)丙基(甲基)丙烯酰胺、2-(二乙基氨基)乙基(甲基)丙烯酰胺、3-(二乙基氨基)丙基(甲基)丙烯酰胺、2-(乙基氨基)乙基(甲基)丙烯酰胺、3-(乙基氨基)丙基(甲基)丙烯酰胺、2-(叔丁基氨基)乙基(甲基)丙烯酰胺和3-(叔丁基氨基)丙基(甲基)丙烯酰胺。在一些情况下,乙烯胺也可代表合适的共聚单体。

[0057] α -烯烃是可以作为共聚单体存在于本文所公开的聚合物纳米颗粒中的另一种类型的烯键式不饱和单体。可存在于本公开的聚合物纳米颗粒中的合适的 α -烯烃包括但不限于乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯或它们的任何组合。具有偶数个碳原子的直链 α -烯烃可能由于其易于商购获得而特别合适。

[0058] 可存在于本公开的聚合物纳米颗粒中的烯键式不饱和单体的其他示例包括例如苯乙烯或其经取代的变体;乙烯基酯,诸如乙酸乙烯酯、链烷酸乙烯酯或它们的衍生物;腈,诸如(甲基)丙烯腈和富马酸腈;烯键式不饱和卤化物,诸如氯乙烯和偏二氯乙烯,它们中的任一者可与上文列出的烯键式不饱和单体中的一种或多种组合存在。

[0059] 可作为共聚单体存在于本公开的聚合物纳米颗粒中的烯键式不饱和单体的其他示例包括但不限于甲基乙基酮、乙基乙基酮、丁基乙基酮、丙烯醛、甲基丙烯醛、巴豆醛、(甲基)丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯(AAEM)、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯以及它们的任何组合。

[0060] 带有至少一个酸性基团的烯键式不饱和单体也可作为共聚单体存在于本公开的

聚合物纳米颗粒中。此类烯键式不饱和单体可带有侧链羧酸或磺酸。示例性示例可包括但不限于马来酸、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、苯乙烯磺酸和用乙烯基基团衍生的2-氨基甲基丙磺酸。前述单体的羧酸形式也可以酯化形式存在,诸如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基等酯化形式。其他合适的酯化单体可在酯化单体的醇衍生部分中包含烯键式不饱和基团。此类烯键式不饱和单体可包括例如乙酸乙烯酯、乙酸烯丙酯、丙酸乙烯酯、丙酸烯丙酯、苯甲酸乙烯酯、苯甲酸烯丙酯等。

[0061] 在非限制性实施方案中,可利用前述氟化(甲基)丙烯酸类单体、烯键式不饱和和共聚单体和交联剂中的任一种经由乳液聚合进行聚合以得到交联氟化聚合物。一旦在合适的乳液聚合条件下发生聚合以得到交联氟化聚合物,就可从乳液中去除溶剂(例如,通过喷雾干燥或蒸发)和/或通过从乳液中去除聚合物纳米颗粒(例如,通过过滤或离心)来获得至少部分分离形式的聚合物纳米颗粒。合适的乳液聚合条件将是本领域普通技术人员所熟悉的,并且在下文简要概述。

[0062] 合适的乳液聚合条件可以发生乳液聚合的水性流体为特征。适用于本公开的水性流体可包含水或与水混溶性有机溶剂(诸如醇或二醇)混合的水。根据特定的应用需要,水性流体和所得的聚合物乳液可为酸性、中性或碱性。如果需要,可选择特定pH以保持或破坏乳液,例如任选地进行缓冲。乳液聚合期间合适的pH值可在约1至约7、或约2至约6、或约1至约6、或约6至约7、或约6至约8、或约7至约8、或约7至约14、或约8至约14、或约8至约12、或约7至约9的范围内。

[0063] 根据一些实施方案,水性流体可包含至少一种表面活性剂以促进乳化。合适的表面活性剂可为阳离子型、阴离子型、两性离子型、非离子型或它们的任何组合。示例性的非离子型表面活性剂可包括例如烷基芳基聚醚醇、烷基酚乙氧基化物、烷基乙氧基化物、泊洛沙姆、脂肪酸酯(例如,脂肪酸甘油酯、脂肪酸脱水山梨糖醇酯、脂肪酸山梨醇酯、脂肪酸卵磷脂酯等)、聚环氧乙烷脱水山梨糖醇脂肪酸酯以及它们的任何组合。聚合物胶体诸如聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、羟乙基纤维素和其他纤维素衍生物等也可包含合适的非离子型表面活性剂。可适用于本文公开内容的示例性阴离子型表面活性剂包括但不限于乙氧基化烷基硫酸盐、乙氧基化烷基磺酸盐、乙氧基化烷基酚硫酸盐、乙氧基化烷基酚磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、烷基芳基硫酸盐、烷基芳基磺酸盐、磺基琥珀酸盐以及它们的任何组合。可适用于本文公开内容的示例性两性离子型表面活性剂包括各种甜菜碱和磺基甜菜碱。至少一种表面活性剂可以在约0.2重量%至约10重量%或约0.2重量%至约7重量%范围内的量存在于本公开的聚合物乳液中,如相对于总固体测量的。

[0064] 烯键式不饱和单体的乳液聚合可在至少一种自由基引发剂的存在下发生。该至少一种自由基引发剂可以进行聚合的单体的约0.1重量%至约8重量%存在。当处于乳液中时,合适的自由基引发剂能够在热条件或光解条件下促进自由基聚合。此类自由基引发剂可包括但不限于过硫酸钠或其他碱金属过硫酸盐、过硫酸铵、偶氮化合物(例如,4,4'-偶氮双-氰基戊酸和/或AIBN)、包含羟基甲烷磺酸钠(甲醛次硫酸氢钠)和还原剂(诸如抗坏血酸)的氧化还原体系、氧化引发剂(诸如叔丁基过氧化氢)等以及它们的任何组合。其他合适的自由基引发剂可包括偶氮脒(azoamidine)化合物,诸如例如2,2'-偶氮双(2-甲基-N-苯基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-羟基苯基)-2-甲基-丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-氨基-苯基)-2-甲基丙脒]四盐

酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N(苯基甲基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-2-丙烯基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(2-羟基-乙基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-甲基-2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(4,5,6,7-四氢-1H-1,3-二氮杂卓-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-(5-羟基-3,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)丙烷]二盐酸盐、2,2'-偶氮{2-[1-(2-羟乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐、它们的组合等。热自由基聚合条件可在约20℃至约90℃范围内的温度下发生。

[0065] 一旦通过乳液聚合形成,就可通过任何合适的技术诸如过滤、离心、喷雾干燥、它们的任何组合等回收聚合物纳米颗粒。

[0066] 附加的纳米颗粒可与聚合物纳米颗粒组合存在于热塑性微粒的外表面上,特别是选自多个氧化物纳米颗粒、炭黑或它们的任何组合的无机纳米颗粒。适用于本公开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。形成为纳米颗粒的混合氧化物(诸如铝硅酸盐、硼硅酸盐和铝硼硅酸盐)例如也被术语“氧化物”涵盖并且可适用于本文的公开内容。氧化物纳米颗粒的性质可为亲水性或疏水性的,这可能对于纳米颗粒是天然的或由纳米颗粒的表面处理产生。例如,可通过使亲水表面羟基基团与合适的官能化试剂反应来形成具有疏水表面处理(诸如二甲基甲硅烷基、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为特别期望的,但是非官能化氧化物纳米颗粒或亲水改性的氧化物纳米颗粒也可为适用的。例如,疏水官能化氧化物纳米颗粒可与熔融乳化工艺中用作载流体的疏水流体特别相容,如下文进一步讨论。

[0067] 二氧化硅纳米颗粒,特别是其上具有疏水官能化的煅制二氧化硅纳米颗粒可能尤其适合与聚合物纳米颗粒组合用于本文的公开内容中,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不同且具有一系列的粒度。硅氮烷和硅烷疏水官能化是相容用于本公开中的二氧化硅纳米颗粒中存在的疏水官能化。聚合物纳米颗粒和二氧化硅纳米颗粒的组合可向热塑性微粒或由其形成的固结物体传递当单独使用二氧化硅纳米颗粒或聚合物纳米颗粒时可能无法实现的指定特性。

[0068] 与非官能化二氧化硅纳米颗粒相比,疏水官能化可使得二氧化硅纳米颗粒与水不太相容。合适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,可用六甲基二硅氮烷处理二氧化硅纳米颗粒以提供疏水官能化的共价连接。可与聚合物纳米颗粒组合使用的市售疏水官能化二氧化硅纳米颗粒可包括但不限于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)。

[0069] 炭黑是可与本文公开内容中的聚合物纳米颗粒组合存在于热塑性微粒上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炭黑均可适用于本文的公开内容中。在一些情况下,各种类型的氧化物纳米颗粒也可与本文公开内容中的聚合物纳米颗粒组合存在。

[0070] 在本公开的热塑性微粒上的各种类型的纳米颗粒的负载量和粒度可在宽范围内变化。聚合物纳米颗粒或类似类型纳米颗粒上的纳米颗粒负载量可取决于用于促进热塑性

微粒在熔融乳化条件下形成的载流体中的纳米颗粒浓度,如下文进一步所讨论。在非限制性示例中,载流体中纳米颗粒的浓度可在相对于热塑性聚合物的重量,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%、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。前述重量百分比是指可存在的聚合物纳米颗粒的重量百分比,或聚合物纳米颗粒与至少一种其他类型的纳米颗粒(诸如二氧化硅纳米颗粒)的组合重量百分比。当聚合物纳米颗粒与另一种类型的纳米颗粒组合使用时,聚合物纳米颗粒和至少一种其他类型的纳米颗粒(例如,二氧化硅纳米颗粒)可以基于重量计在约1:99至约99:1范围内的任何比率彼此组合存在。

[0071] 纳米颗粒(特别是聚合物纳米颗粒)的粒度可在约1nm至约100nm的范围内,但最高至约500nm的粒度也是可接受的。前述可表示 D_{50} 值。在非限制性示例中,纳米颗粒(特别是聚合物纳米颗粒)的粒度可在约5nm至约500nm、或约5nm至约100nm、或约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。当聚合物纳米颗粒与另一种类型的纳米颗粒(诸如二氧化硅纳米颗粒)组合存在时,聚合物纳米颗粒的尺寸可与其他类型的纳米颗粒(诸如二氧化硅纳米颗粒)的尺寸基本上相同或不同。当组合使用时,聚合物纳米颗粒可大于或小于其他类型的纳米颗粒。

[0072] 二氧化硅纳米颗粒和适合与聚合物纳米颗粒组合用于本文公开内容中的类似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。

[0073] 适合与聚合物纳米颗粒组合用于本文公开内容中的氧化物纳米颗粒的特定示例可包括例如用烷基硅烷(诸如六甲基二硅氮烷(HMDS)、二甲基二氯硅烷)或其他长链烷基硅烷(诸如癸基三乙氧基硅烷或辛基三乙氧基硅烷)处理的那些。合适的氧化物纳米颗粒的尺寸可在约7nm至约130nm之间变化。经疏水处理的二氧化硅的具体商业示例、它们的粒度以及它们的疏水处理可包括如下:Wacker **HDK[®]** H13TD (16nm, PDMS)、**HDK[®]** H13TM (16nm, HMDS)、**HDK[®]** H13TX (16nm, HMDS/PDMS)、**HDK[®]** H20TD (12nm, PDMS)、**HDK[®]** H20TM (12nm, HMDS)、**HDK[®]** H20TX (12nm, HMDS/PDMS)、**HDK[®]** H30TD (8nm, PDMS)、**HDK[®]** H30TM (8nm, HMDS)、**HDK[®]** H30TX (8nm, HMDS/PDMS)、**HDK[®]** H3004 (12nm, HMDS)、**HDK[®]** H05TD (40nm, PDMS)、**HDK[®]** H05TM (40nm, HMDS)、**HDK[®]** H05TX (40nm, HMDS/PDMS); Evonik R972 (16nm, DDS)、RY200S (16nm, PDMS, BET表面积= $200\text{m}^2/\text{g}$)、R202 (16nm, PDMS)、R974 (12nm, DDS)、RY200 (12nm, PDMS)、RX200 (12nm, HMDS)、R8200 (12nm, HMDS)、R805 (12nm, 烷基硅烷)、R104 (12nm, 烷基硅烷)、RX300 (7nm, HMDS)、R812 (7nm, HMDS)、R812S (7nm, HMDS, BET表面积= $300\text{m}^2/\text{g}$)、R106 (7nm, 烷基硅烷)、NY50 (30nm, PDMS)、NAX50 (30nm, HMDS)、RY50 (40nm, PDMS) 和 RX50 (40nm, HMDS); Cabot TS530 (8nm, HMDS); 以及Shin-Etsu溶胶-凝胶二氧化硅X24-9163A (110nm, HMDS, BET表面积= $25\text{m}^2/\text{g}$) 和X24-9600A-80 (80nm, HMDS, BET= $40\text{m}^2/\text{g}$)。

[0074] 合适的氧化物纳米颗粒还可包含处理剂,包括碱或碱盐。此类经处理的氧化物纳米颗粒的具体商业示例、它们的粒度以及它们的处理包括以下类型的二氧化硅纳米颗粒:

经处理的二氧化硅Wacker **HDK**[®] H13TA (16nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺)、**HDK**[®] H30TA (8nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺)、**HDK**[®] H2015EP (12nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺)、**HDK**[®] H2050EP (10nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺)、**HDK**[®] H2150VP (10nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺) 和 **HDK**[®] H3050VP (8nm, PDMS-NR₂/NR₃⁺)。

[0075] 其他合适的氧化物纳米颗粒(包括其经处理和未经处理的变体两者)可包括钛酸盐。合适的钛酸盐可包括例如CaTiO₃、BaTiO₃、MgTiO₃、MnTiO₃、SrTiO₃和Al₂TiO₅。

[0076] 也适合与聚合物纳米颗粒组合用于本文公开内容中的是经处理或未经处理的氧化铝。氧化铝的具体商业示例、它们的粒度以及它们的处理包括例如Evonik C805 (13nm, 辛基硅烷)、氧化铝C (13nm, 未经处理)、Aeroxide Alu C 100 (10nm, 未经处理)、Aeroxide Alu C 130 (13nm, 未经处理); Cabot SpectrAL 81 (21nm, 未经处理) 和 Cabot SpectrAl 100 (18nm, 未经处理)。

[0077] 适合与聚合物纳米颗粒组合使用的其他合适的氧化物纳米颗粒可包括经处理或未经处理的二氧化钛。合适的商业二氧化钛的示例可包括: 得自帝国化工株式会社 (Tayca Corp.) 的体积平均粒径为15nm的JMT-150IB、得自帝国化工株式会社 (Tayca Corp.) 的颗粒尺寸为15nm×15nm×40nm的JMT2000、得自赢创集团 (Evonik) 的体积平均粒径为约21nm的T805、得自帝国化工株式会社 (Tayca Corporation) 的粒度为约40nm的SMT5103、以及得自稻畑产业株式会社 (美国) (Inabata America Corporation) 的平均尺寸为约40nm的STT-100H。

[0078] 基于浊度测量, 可用纳米颗粒诸如聚合物纳米颗粒或二氧化硅纳米颗粒的约80%至90%可变成与通过根据本文公开内容的熔融乳化形成的热塑性微粒缔合。由于纳米颗粒的负载量是相对于热塑性聚合物来测量的, 因此与热塑性微粒缔合的纳米颗粒的量可为形成热塑性微粒时使用的纳米颗粒负载量的约80%至90%。当载流体中采用更高或更低的纳米颗粒负载量时, 更多量或更少量的纳米颗粒可变成与热塑性微粒缔合。

[0079] 本公开的热塑性微粒可具有至少部分地嵌入热塑性微粒的外表面中的纳米颗粒, 特别是聚合物纳米颗粒。当发生嵌入时, 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或聚合物纳米颗粒) 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在外表面上。

[0080] 适用于本文公开内容的热塑性聚合物的示例包括但不限于: 聚酰胺 (例如尼龙-6、尼龙-12等)、聚氨酯、聚乙烯、聚丙烯、聚缩醛、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯、二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚乳酸和其他聚酯、聚醚、聚醚砜、聚醚醚酮、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酰亚胺、丙烯腈丁二烯苯乙烯 (ABS)、聚苯硫醚、乙烯基聚合物、聚芳醚、聚芳硫醚、聚砜、聚醚酮、聚芳基醚酮 (PAEK)、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚醚酯、包含聚醚嵌段和聚酰胺嵌段的共聚物 (PEBA或聚醚嵌段酰胺)、接枝或非接枝热塑性聚烯烃、官能化或非官能化乙烯/乙烯基单体聚合物、官能化或非官能化乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯、官能化或非官能化(甲基)丙烯酸聚合物、官能化或非官能化乙烯/乙烯基单体/(甲基)丙烯酸烷基酯三元共聚物、乙烯/乙烯基单体/羰基三元共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/羰基三元共聚物、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、氯化或氯磺化聚乙烯、聚偏二氟乙烯(PVDF)、酚醛树脂、聚(乙烯/乙酸乙烯酯)、聚丁二烯、聚异戊二烯、苯乙烯系嵌段共聚物、聚丙烯腈、有机硅等以及它们的任何组合。包含前述物质中的一者或多者的共聚物也可用于本公开中。任何前述聚合物可为热塑性弹性体,并且包含结晶“硬”链段和无定形“软”链段。

[0081] 用于本文公开内容中的热塑性聚合物的特别合适的示例可包括聚酰胺,诸如尼龙-6或尼龙-12;丙烯腈丁二烯苯乙烯;聚乳酸;聚氨酯;聚(亚芳基醚);聚芳醚酮;聚碳酸酯;聚酰亚胺;聚苯硫醚;聚(亚芳基砜);聚酯,诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯或它们的二醇改性的变体;以及它们的任何组合。

[0082] 合适的聚酰胺的更具体示例可包括但不限于聚己内酰胺(尼龙6、聚酰胺6或PA6)、聚(丁二酰己二胺)(尼龙46、聚酰胺46或PA46)、聚己二酰己二胺(尼龙66、聚酰胺66或PA66)、聚亚戊基己二酰胺(尼龙56、聚酰胺56或PA56)、聚癸二酰己二胺(尼龙610、聚酰胺610或PA610)、聚十一烷酰胺(尼龙11、聚酰胺11或PA11)、聚十二烷酰胺(尼龙12、聚酰胺12或PA12)和聚对苯二甲酰己二胺(尼龙6T、聚酰胺6T或PA6T)、尼龙10.10(聚酰胺10.10或PA10.10)、尼龙10.12(聚酰胺10.12或PA10.12)、尼龙10.14(聚酰胺10.14或PA10.14)、尼龙10.18(聚酰胺10.18或PA10.18)、尼龙6.10(聚酰胺6.10或PA6.10)、尼龙6.18(聚酰胺6.18或PA6.18)、尼龙6.12(聚酰胺6.12或PA6.12)、尼龙6.14(聚酰胺6.14或PA6.14)、半芳族聚酰胺等以及它们的任何组合。还可使用共聚酰胺。合适的共聚酰胺的示例包括但不限于PA 11/10.10、PA 6/11、PA 6.6/6、PA 11/12、PA 10.10/10.12、PA 10.10/10.14、PA 11/10.36、PA 11/6.36、PA 10.10/10.36等以及它们的任何组合。本文公开内容中也可使用聚酯酰胺、聚醚酯酰胺、聚碳酸酯-酯酰胺和聚醚-嵌段-酰胺,它们中的任一者可为弹性体的。

[0083] 合适的聚氨酯的示例包括但不限于聚醚聚氨酯、聚酯聚氨酯、混合聚醚与聚酯聚氨酯等以及它们的任何组合。合适的聚氨酯可包括通过异氰酸酯、多元醇和扩链剂的缩合制备的弹性体聚氨酯,其中多元醇向聚合物链赋予柔韧性并且通常构成软链段。用于本公开的合适的聚氨酯的示例包括但不限于:聚[4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)-交替-1,4-丁二醇/二(丙二醇)/聚己内酯]、ELASTOLLAN® 1190A(聚醚聚氨酯弹性体,购自巴斯夫公司(BASF))等以及它们的任何组合。

[0084] 合适的聚酯是由二酸和二醇形成的缩合反应产物,或羟基酸诸如乳酸的自缩合反应产物。二醇改性的聚酯(诸如二醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯或二醇改性的聚对苯二甲酸丁二醇酯)可特别适用于本文的公开内容。二醇改性可赋予期望的有益效果,诸如聚合物链的光学透明性和柔韧性。

[0085] 合适的热塑性聚合物可为弹性体的或非弹性体的。热塑性聚合物的前述示例中的一些可为弹性体的或非弹性体的,具体取决于聚合物的特定组成。例如,作为乙烯与丙烯的共聚物的聚乙烯可为弹性体的并且不取决于聚合物中存在的丙烯的量。

[0086] 适用于本文公开内容的弹性体热塑性聚合物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)、热塑性聚氨酯、热塑性共聚酯和热塑性聚酰胺(通常为包含聚酰胺的嵌段共聚物)。弹性体热塑性聚合物的具体示例可见于以下文献:《热塑性弹性体手册》(Handbook of Thermoplastic Elastomers),第2版,B.M.Walker和C.P.Rader编辑, Van Nostrand Reinhold,纽约,1988年。合适的弹性体热塑性聚合物的示例包括但不限于:弹性体聚酰胺、聚氨酯、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和聚丙烯腈、有机硅等。弹性苯乙烯系嵌段共聚物可包括选自以下的至少一个嵌段:异戊二烯、异丁烯、丁烯、乙烯/丁烯、乙烯-丙烯和乙烯-乙烯/丙烯。更具体的弹性苯乙烯系嵌段共聚物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。

[0087] 图1是根据本公开的用于生产热塑性微粒的非限制性示例方法100的流程图。如图所示,将热塑性聚合物105、载流体104和聚合物纳米颗粒106组合108以产生混合物110。任选地,其他纳米颗粒诸如二氧化硅纳米颗粒可与聚合物纳米颗粒106组合存在。热塑性聚合物105、载流体104和纳米颗粒106可以任何顺序组合108,并进行混合和/或加热。在特定示例中,可在将其他组分与热塑性聚合物105组合之前将载流体104加热到高于该热塑性聚合物的熔点或软化温度。另选地,可将所有组分在载流体104中混合在一起,并且然后加热到高于熔点或软化温度。聚合物纳米颗粒106在加热温度下可保持为固体,使得它们在熔融乳化后可变成设置在所得热塑性微粒的外表面上。

[0088] 加热到高于热塑性聚合物105的熔点或软化温度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,可在比热塑性聚合物105的熔点或软化温度高约1℃至约50℃、或约1℃至约25℃、或约5℃至约30℃、或约20℃至约50℃的温度下进行加热。在本文公开内容中,可采用10℃/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,否则可通过ASTM D6090-17来确定热塑性聚合物的软化温度或软化点。可通过使用购自梅特勒-托利多公司(Mettler-Toledo)的杯球装置,使用0.50克样品以1℃/min的加热速率测量软化温度。本公开中的热塑性聚合物105的熔点或软化温度可在约50℃至约400℃的范围内。在更具体的示例中,加热温度可在约100℃至约300℃或约200℃至约250℃的范围内,前提条件是热塑性聚合物105在该范围内熔融或软化。

[0089] 然后通过以下方式加工112混合物110:在高于热塑性聚合物105的熔点或软化温度的温度下施加足够的剪切以产生热塑性聚合物105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对液滴内容物的破坏。适用于生产熔融乳液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。

[0090] 在非限制性示例中,液化液滴可具有约1μm至约1,000μm、或约1μm至约500μm、或约25μm至约500μm、或约1μm至约200μm、或约1μm至约150μm、或约1μm至约130μm、或约1μm至约100μm、或约10μm至约150μm、或约10μm至约100μm、或约20μm至约80μm、或约20μm至约50μm、或约50μm至约90μm的尺寸。在固化之后形成的所得热塑性微粒可驻留在类似的尺寸范围内。也就是说,本公开的微粒组合物和方法中的热塑性微粒可具有约1μm至约1,000μm、或约1μm至约500μm、或约25μm至约500μm、或约1μm至约200μm、或约1μm至约150μm、或约1μm至约

130 μm 、或约1 μm 至约100 μm 、或约1 μm 至约200 μm 、或约10 μm 至约100 μm 、或约20 μm 至约80 μm 、或约20 μm 至约50 μm 、或约50 μm 至约90 μm 的尺寸。粒度测量可通过分析光学图像或使用Malvern Mastersizer 3000 Aero S仪器的机载软件进行,该仪器使用光散射技术进行粒度测量。

[0091] 对于光散射技术,可使用以商品名Quality Audit Standards QAS4002TM得自马尔文分析公司(Malvern Analytical Ltd.)的直径在15 μm 至150 μm 范围内的玻璃珠对照样品。可以以使用Mastersizer 3000 Aero 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。

[0092] 然后冷却116熔融乳液114以使液化液滴固化成固化状态的热塑性微粒。冷却速率可在约100 $^{\circ}\text{C}$ /秒至约10 $^{\circ}\text{C}$ /小时或约10 $^{\circ}\text{C}$ /秒至约10 $^{\circ}\text{C}$ /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。然后可处理120冷却的混合物118以将热塑性微粒122与其他组分124(例如,载流体104、过量聚合物纳米颗粒106等)分离。可在该阶段进行洗涤、过滤和/或类似操作以进一步纯化热塑性微粒122,其中热塑性微粒122包含热塑性聚合物105和涂覆热塑性微粒122的外表面的聚合物纳米颗粒106的至少一部分。根据诸如温度(包括冷却速率)、热塑性聚合物105的类型以及聚合物纳米颗粒106的类型和尺寸的非限制性因素,聚合物纳米颗粒106可在变成设置在热塑性微粒122的外表面上的过程中变成至少部分地嵌入在该外表面内。即使没有发生嵌入,聚合物纳米颗粒106也可保持与热塑性微粒122稳健地缔合以促进其进一步使用。

[0093] 在前述内容中,选择热塑性聚合物105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(<1重量%溶解度)。

[0094] 在将热塑性微粒122与其他组分124分离之后,可进行热塑性微粒122的进一步加工126。在非限制性示例中,进一步加工126可包括例如筛分热塑性微粒122和/或将热塑性微粒122与其他物质共混以形成经加工的热塑性微粒128。可配制经加工的热塑性微粒128以用于期望的应用,诸如非限制性示例中的增材制造。

[0095] 热塑性微粒可具有约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。

[0096] 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、或约1000RPM至约2000RPM的范围内。在使热塑性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小时或更长、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。

[0097] 载流体中的热塑性聚合物的负载量(浓度)可在宽范围内变化。在非限制性示例中,载流体中的热塑性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,热塑性聚合物的负载量相对于载流体的重量可在约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。热塑性聚合物可以以相对于热塑性聚合物和载流体的组合量

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。

[0098] 在根据本文公开内容在纳米颗粒的存在下形成热塑性微粒后,聚合物纳米颗粒和/或其他类型的纳米颗粒的至少一部分可作为涂层或部分涂层设置在热塑性微粒的外表面上。在一些情况下,涂层可基本上均匀地设置在外表面上。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。热塑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。

[0099] 适用于本文公开内容中的载流体包括其中热塑性聚合物和聚合物纳米颗粒与载流体基本上不混溶的那些载流体,该载流体具有超过热塑性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热塑性聚合物已在其中发生熔融或软化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、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。

[0100] 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,并且热塑性聚合物可具有约 $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,其中与载流体的密度相比,热塑性聚合物具有类似、更低或更高的密度。具有不同粘度和/或密度的载流体的共混物可用于实现共混物组分之间的中间特性。

[0101] 特别合适的硅油包括聚硅氧烷。适用于本文公开内容中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。

[0102] 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热塑性聚合物。可基于热塑性聚合物的熔点或软化温度、载流体的沸点和聚合物纳米颗粒的分解温度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)。

[0103] 合适的载流体(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。

[0104] 可通过多种已知分离技术中的任一种将热塑性微粒与载流体分离。重力沉降和过

滤、滗析、离心等中的任一种可用于将热塑性微粒与载流体分离。可在分离过程中使用载流体可溶并且热塑性微粒不可溶的溶剂洗涤热塑性微粒。另外,在最初将热塑性微粒与载流体分离之前,可将载流体可溶并且热塑性微粒不可溶的溶剂与载流体和热塑性微粒混合。

[0105] 用于洗涤热塑性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、氯仿和/或四氯化碳)、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,乙酸乙酯等)、水等以及它们的任何组合。在洗涤热塑性微粒之后,可执行加热、真空干燥、空气干燥或它们的任何组合中的任何一种。

[0106] 根据本文公开内容获得的热塑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热塑性微粒的约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,本公开的热塑性微粒可具有约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。

[0107] 本公开的热塑性微粒可具有约25°至约45°、或约25°至约35°、或约30°至约40°、或约35°至约45°的休止角。可使用ASTM D6393-14“用于通过卡尔指数表征散状固体的标准测试方法(Standard Test Method for Bulk Solids Characterization by Carr Indices)”,利用Hosokawa Micron粉末特性测试仪PT-R来确定休止角。

[0108] 可对根据上文公开内容与载流体分离的热塑性微粒进行进一步加工以使热塑性微粒适用于预期应用。在一个示例中,热塑性微粒可穿过有效筛选尺寸大于热塑性微粒的平均粒度的筛或类似结构。例如,用于加工适用于三维打印的热塑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(更大或更小)可更适用于被指定用于其他应用的热塑性微粒。筛分可去除可能已在熔融乳化过程期间形成的更大微粒,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。

[0109] 另外,热塑性微粒,包括经筛分的热塑性微粒,可与一种或多种附加组分混合,该一种或多种附加组分为诸如助流剂、填料或其他旨在针对预期应用来定制热塑性微粒的特性的物质。附加组分与热塑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。此类助流剂不同于熔融乳化中所包含的纳米颗粒,因为当进行干混时,助流剂没有稳健地粘附到热塑性微粒的表面。

[0110] 在特定应用中,本文所公开的微粒组合物可用于增材制造工艺,尤其是采用选择性激光烧结或其他粉末床熔融工艺来促进微粒固结的那些增材制造工艺。本公开的增材制造方法可包括:提供本公开的微粒组合物(包含多个热塑性微粒的微粒组合物,该多个热塑

性微粒包含热塑性聚合物和设置在热塑性微粒的外表面上的聚合物纳米颗粒);将微粒组合物逐层沉积在粉末床中;以及加热粉末床的一部分以将热塑性微粒的一部分固结成具有特定形状的固结部件。一旦发生粉末床熔合,纳米颗粒就可保持与固结部件缔合。具体地,固结部件可包括:热塑性基质,该热塑性基质通过热塑性微粒的固结形成;和至少聚合物纳米颗粒,该至少聚合物纳米颗粒与热塑性基质混合。

[0111] 在特定的工艺配置中,可使用选择性激光烧结进行热塑性微粒的固结。据信,用于执行选择性激光烧结或其他粉末床微粒固结工艺以形成固结部件的合适条件不受特别限制。适用于执行选择性激光烧结的激光器可包括连续波激光器和脉冲波激光器两者,以提供促进将热塑性微粒固结成固结部件所需的能量。由于聚合物对CO₂激光发射波长的高吸收率,所以CO₂激光器常用于在增材制造期间促进热塑性微粒的固结。可选择CO₂激光器或被选来促进微粒固结的类似激光器的操作条件,使得微粒固结发生到期望程度。可基于本领域普通技术人员的选择来用于促进微粒固结的标准激光设置(例如,功率、扫描速率、床温等)。用于进行选择激光烧结或类似微粒固结技术的具体条件的选择可受到非限制性因素的影响,这些非限制性因素为诸如例如所使用的热塑性聚合物的类型、热塑性微粒的尺寸和组成、所生产的打印物体的类型以及打印物体的预期使用条件。在非限制性示例中,烧结条件的选择可影响在微粒固结之后获得的孔隙度。优选地,由微粒固结得到的热塑性基质可具有约10%或更低、或者约5%或更低、或者约2%或更低、或者约1%或更低的孔隙度。

[0112] 可使用本文所公开的微粒组合物形成的打印物体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。

[0113] 本文所公开的实施方案包括:

[0114] A. 包含粉末微粒的组合物。该微粒组合物包含:多个热塑性微粒,该多个热塑性微粒包含热塑性聚合物和设置在热塑性微粒的外表面上的多个聚合物纳米颗粒,该聚合物纳米颗粒包含交联氟化聚合物。

[0115] B. 用于通过微粒固结形成打印物体的方法。该方法包括:提供根据A所述的微粒组合物;将微粒组合物逐层沉积在粉末床中;以及加热粉末床的一部分以将热塑性微粒的一部分固结成具有特定形状的固结部件。

[0116] C. 通过根据B所述的方法制备的固结部件。该固结部件包括:热塑性基质,该热塑性基质通过热塑性微粒的固结形成;和聚合物纳米颗粒,该聚合物纳米颗粒与热塑性基质混合。D. 用于形成粉末微粒的方法。该方法包括:在等于或高于热塑性聚合物的熔点或软化温度并且低于聚合物纳米颗粒的熔点、软化温度或分解温度的加热温度下,将热塑性聚合物和聚合物纳米颗粒与载流体组合;其中热塑性聚合物和聚合物纳米颗粒在加热温度下在载流体中基本上不混溶,并且聚合物纳米颗粒包含交联氟化聚合物;在加热温度下在聚合物纳米颗粒的存在下施加足够的剪切以使热塑性聚合物在载流体中分散为液化液滴;在形成液化液滴之后,将载流体冷却到至少这样的温度,在该温度下形成固化状态的热塑性微粒,该热塑性微粒包含热塑性聚合物和设置在热塑性微粒的外表面上的聚合物纳米颗粒的

至少一部分;以及将热塑性微粒与载流体分离。

[0117] 实施方案A、B、C和D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:

[0118] 要素1:其中交联氟化聚合物包含氟化(甲基)丙烯酸类单体和二乙烯基交联剂。

[0119] 要素2:其中氟化(甲基)丙烯酸类单体包括(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯,并且二乙烯基交联剂包括二乙烯基苯。

[0120] 要素3:其中交联氟化聚合物还包含不同于氟化(甲基)丙烯酸类单体的烯键式不饱和共聚单体。

[0121] 要素4:其中微粒组合物还包含:无机纳米颗粒,该无机纳米颗粒设置在热塑性微粒的外表面上,该无机纳米颗粒包含多个氧化物纳米颗粒、炭黑或它们的任何组合。

[0122] 要素5:其中氧化物纳米颗粒包括二氧化硅纳米颗粒。

[0123] 要素6:其中热塑性微粒包含约0.01重量%至约10重量%的聚合物纳米颗粒,如相对于热塑性聚合物测量的。

[0124] 要素7:其中热塑性微粒为基本上球形并且具有在约1 μm 至约1,000 μm 范围内的 D_{50} 。

[0125] 要素8:其中聚合物纳米颗粒的尺寸在约5nm至约500nm的范围内。

[0126] 要素9:其中加热通过选择性激光烧结进行。

[0127] 要素10:其中聚合物纳米颗粒保持与固结部件缔合。

[0128] 要素11:其中聚合物纳米颗粒经由乳液聚合获得。

[0129] 要素12:其中该方法还包括将无机纳米颗粒与载流体组合,该无机纳米颗粒包含多个氧化物纳米颗粒、炭黑或它们的任何组合;其中无机纳米颗粒的至少一部分设置在热塑性微粒的外表面上。要素13:其中载流体包括硅油。

[0130] 作为非限制性示例,适用于A、B、C和D的示例性组合包括但不限于:1和3;1-3;1和4;1、4和5;1和6;1和7;1和8;4和5;4和6;4和7;4和8;6和7;6和8;以及7和8。

[0131] 为了便于更好地理解本公开,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。

[0132] 实施例

[0133] 在以下实施例中,通过筛分和休止角测量来表征热塑性微粒的粉末流动。使用150 μm 美国标准筛(ASTM E11)进行筛分,没有力的特定条件或持续时间。使用ASTM D6393-14“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粉末特性测试仪PT-R执行休止角测量。

[0134] 使用Malvern Mastersizer 3000Aero S粒度分析仪通过光散射测定热塑性微粒的平均粒度测量值和粒度分布。对于此类光散射技术,可使用以商品名Quality Audit Standards QAS4002TM得自马尔文分析公司(Malvern Analytical Ltd.)的直径在15 μm 至150 μm 范围内的玻璃珠对照样品。样品可以作为分散在空气中的干粉的形式使用Mastersizer 3000Aero S仪器的干粉分散模块进行分析。可以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。

[0135] 使用Nanotracer 252仪器(麦奇克公司(MicroTrac, Inc.)),通过动态光散射测定聚合物纳米颗粒的平均粒度测量值。该仪器使用激光散射技术,测量由运动(布朗运动)中的每个颗粒产生的多普勒偏移光。由这些偏移产生的信号与颗粒的尺寸成比例。通过仪器软件将信号用数学方法转换成粒度和粒度分布。可以使用外部探针或通过将探针插入固定的

样品室中来进行分析。对于此类光散射技术,可使用以商品名NIST用于纳米轨迹粒度分析仪的可追踪参考材料(得自麦奇克公司(Microtrac))的直径在15nm至150nm范围内的NIST聚苯乙烯纳米球对照样品。

[0136] 除非另有说明,否则在以下实施例中,重量百分比是相对于热塑性聚合物测量的。

[0137] 经由乳液聚合形成聚合物纳米颗粒。在2L Buchi反应器中,将6.5g CALFOAM® SLS-30表面活性剂(30%固体的月桂基硫酸钠,派诺化工公司(Pilot Chemical))添加到816g去离子水中。通过使氮气流经过反应混合物将反应器脱氧,并且然后升至77℃。在单独的1L玻璃容器中,通过将223.6g甲基丙烯酸三氟乙酯(TFEMA)、95.8g二乙烯基苯(DVB)、6.5g CALFOAM® SLS-30表面活性剂(30%固体)和416g去离子水混合在一起制备单体乳液。从单体乳液中取出37.1g晶种量并在77℃下泵入2L反应器中。然后在20分钟内将由在34.3g去离子水中的1.22g过硫酸铵制得的引发剂溶液添加到含晶种乳液的反应器中。然后在120分钟内将剩余的单体乳液进料到反应器中。在添加了一半单体乳液后,增加搅拌速率。在添加了所有单体乳液后,将反应混合物维持在77℃下1小时,接着2小时升至87℃,并且在该温度下保持1小时,以减少乳液聚合后的残余单体。所得乳胶乳液含有20%固体百分比,平均粒度为95nm(范围:8nm至6.54μm)并且通过TGA测得的熔点为290.6℃。喷雾干燥乳胶以分离氟化聚合物纳米颗粒用于后续的熔融乳化。

[0138] 实施例1:涂覆有1.0重量%的氟化聚合物纳米颗粒的聚氨酯微粒。向2L Buchi反应器中装入粘度为30,000cSt的PDMS油,并与1.0重量%的如上制备的氟化聚合物纳米颗粒预先混合。然后添加相对于PDMS油40重量%的聚氨酯粒料(ELASTOLAN 1190A10,巴斯夫公司(BASF))。在N₂吹扫下以200rpm搅拌反应器10分钟,并且然后以3.6℃/分钟的速率加热至240℃。当温度达到225℃左右时,搅拌速率增加至500rpm。在温度达到235℃后将熔融分散体以500rpm再混合30分钟,其中N₂关闭。在微粒形成发生后,将热浆液排放到托盘中并冷却至室温。将所得聚氨酯微粒在庚烷中再浆化4次并过滤到Whatman#1 90mm滤纸上以去除PDMS油。在干燥以去除溶剂后,聚氨酯微粒具有81.8微米的D₅₀(跨度=1.13)。休止角为29.8°。图2是根据实施例1制备的聚氨酯微粒的扫描电子显微镜图像。图3是示出根据实施例1制备的聚氨酯微粒的粒度分布的曲线图。

[0139] 对于SLS打印,将微粒通过250μm筛进一步筛选。然后使用Snow White打印机在108℃和70%的激光功率下打印微粒。

[0140] 实施例2:涂覆有1.5重量%的氟化聚合物纳米颗粒的聚氨酯微粒。重复实施例1,不同的是,在熔融乳化期间使用1.5重量%的氟化聚合物纳米颗粒。在干燥以去除溶剂并通过150μm筛进行筛选后,所得的聚氨酯微粒具有42.7微米的D₅₀(跨度=0.89)。休止角为31.0°。

[0141] 实施例3:涂覆有0.75重量%的氟化聚合物纳米颗粒的聚氨酯微粒。重复实施例1,不同的是,在熔融乳化期间使用0.75重量%的氟化聚合物纳米颗粒。在干燥以去除溶剂并通过150μm筛进行筛选后,所得的聚氨酯微粒具有约81.5微米的D₅₀(跨度=0.79)。休止角为28.3°。

[0142] 实施例4:涂覆有1.0重量%的氟化聚合物纳米颗粒的聚酰胺微粒。向2L Buchi反应器中装入粘度为40,000cSt的PDMS油(41.5%30,000cSt和58.5%60,000cSt PDMS油的共混物),并与1.0重量%的如上制备的氟化聚合物纳米颗粒预先混合。然后添加相对于PDMS

油30重量%的聚酰胺-12粒料(RTP,明尼苏达州威诺纳(Winona,Minnesota))。在N₂吹扫下以200rpm搅拌反应器10分钟,并且然后以3.6℃/分钟的速率加热至250℃。当温度达到230℃左右时,搅拌速率增加至650rpm。在温度达到235℃后,将熔融分散体以650rpm再混合60分钟。然后停止加热和N₂吹扫,并且将搅拌速率降低至50rpm。在冷却至室温后,将浆液排放到托盘上。将所得聚酰胺微粒在庚烷中再浆化4次并过滤到Whatman#1 90mm滤纸上以去除PDMS油。在干燥以去除溶剂后,聚酰胺微粒具有约58.6微米的D₅₀(跨度=0.983)。将两批微粒组合并通过250μm筛进行筛选以获得休止角测量值。休止角为26.2°。图4是根据实施例4制备的聚酰胺微粒的扫描电子显微镜图像。图5是示出根据实施例4制备的聚酰胺微粒的粒度分布的曲线图。

[0143] 然后使用Snow White打印机将组合批次的粉末微粒用于SLS打印。通过在138℃的温度设定点和40%的激光功率下烧结,在单层中展示出良好的打印性能。

[0144] 实施例5:涂覆有1.5重量%的氟化聚合物纳米颗粒的聚酰胺微粒。重复实施例4,不同的是,在熔融乳化期间使用1.5重量%的氟化聚合物纳米颗粒,并且PDMS油具有30,000cSt的粘度。在干燥以去除溶剂并通过150μm筛进行筛选后,所得的聚酰胺微粒具有45.1微米的D₅₀(跨度=1.59)。休止角为27.6°。

[0145] 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,我们还设想到在组合物、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。

[0146] 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。

[0147] 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。

[0148] 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。

[0149] 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。

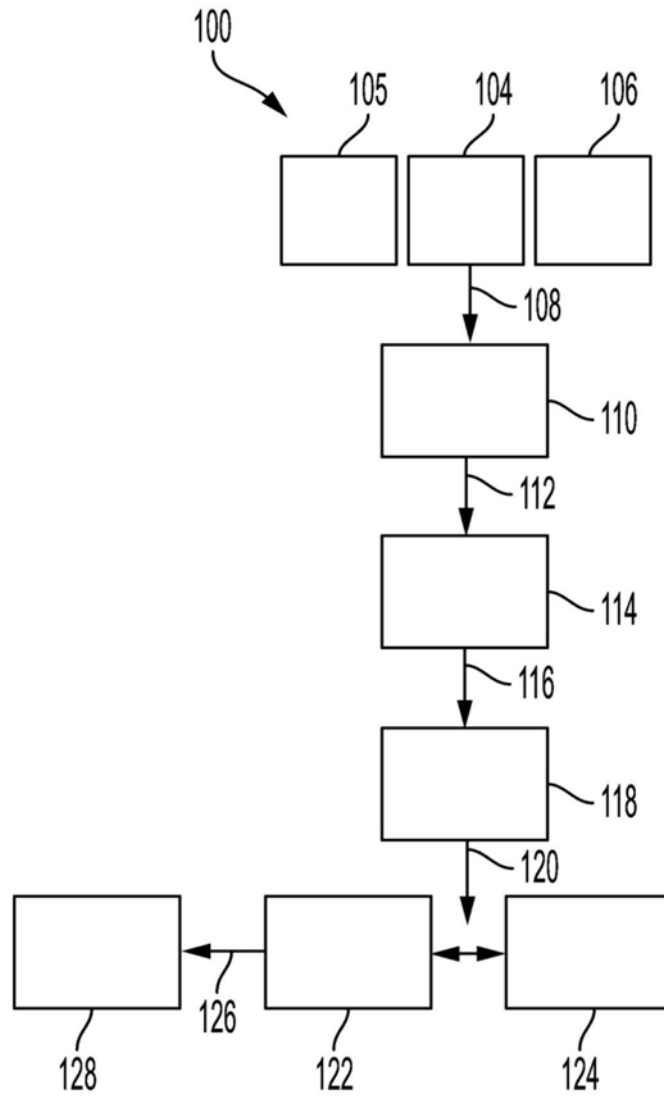


图1

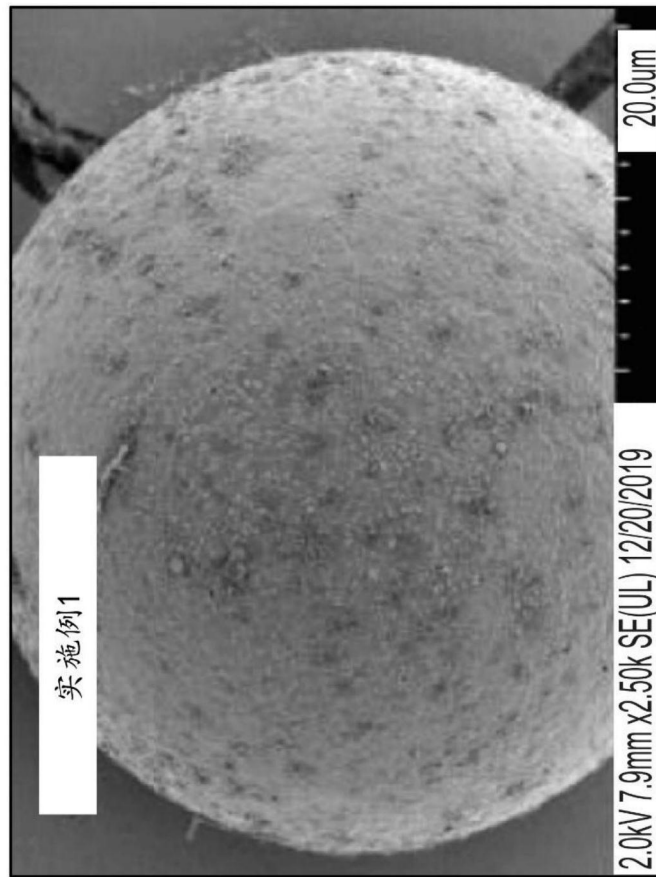


图2

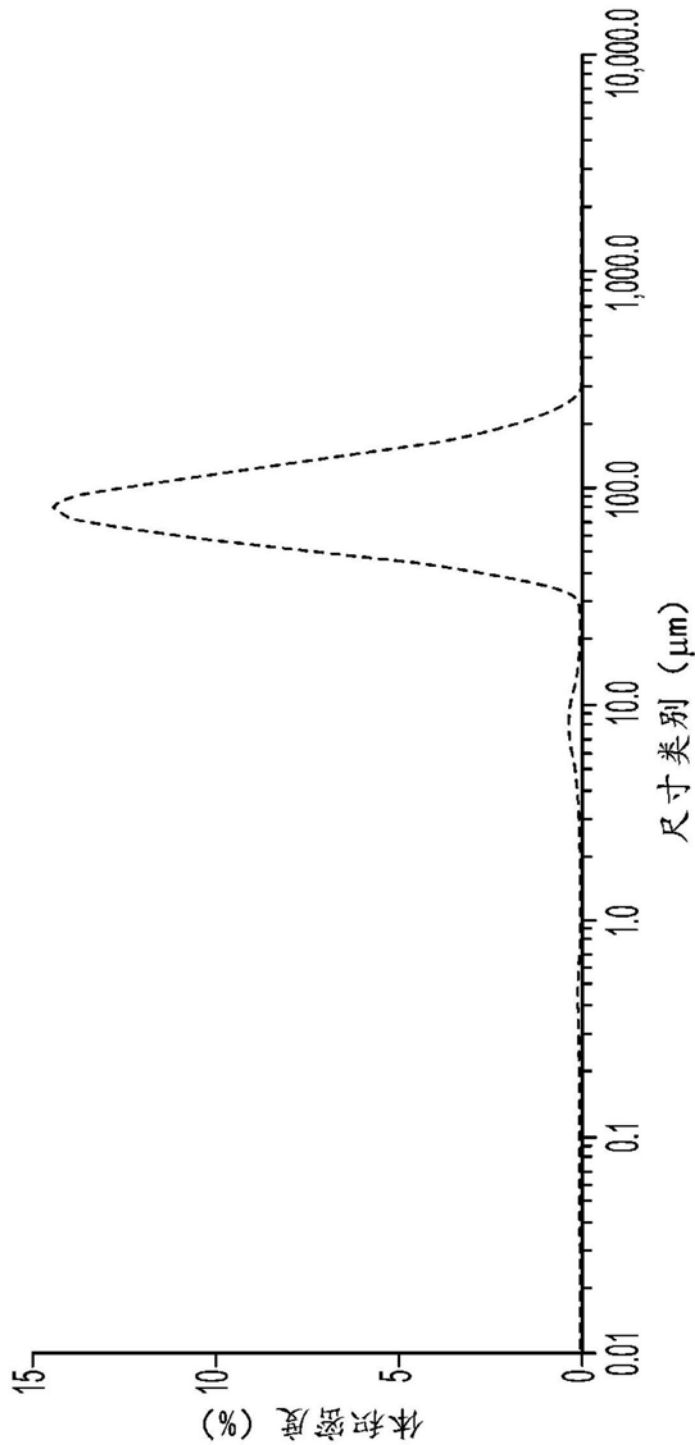


图3

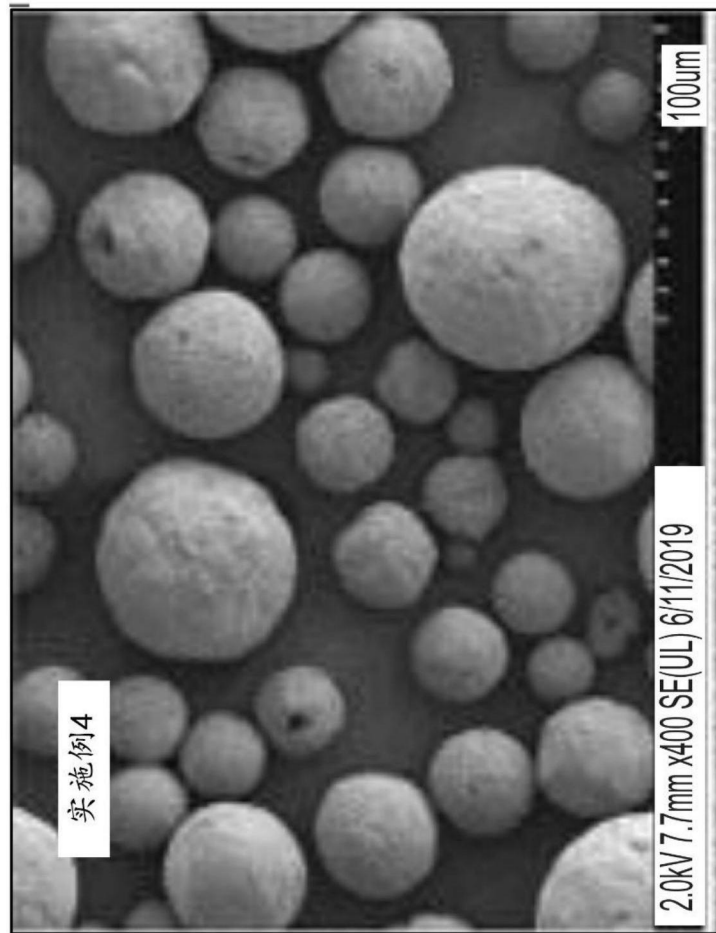


图4

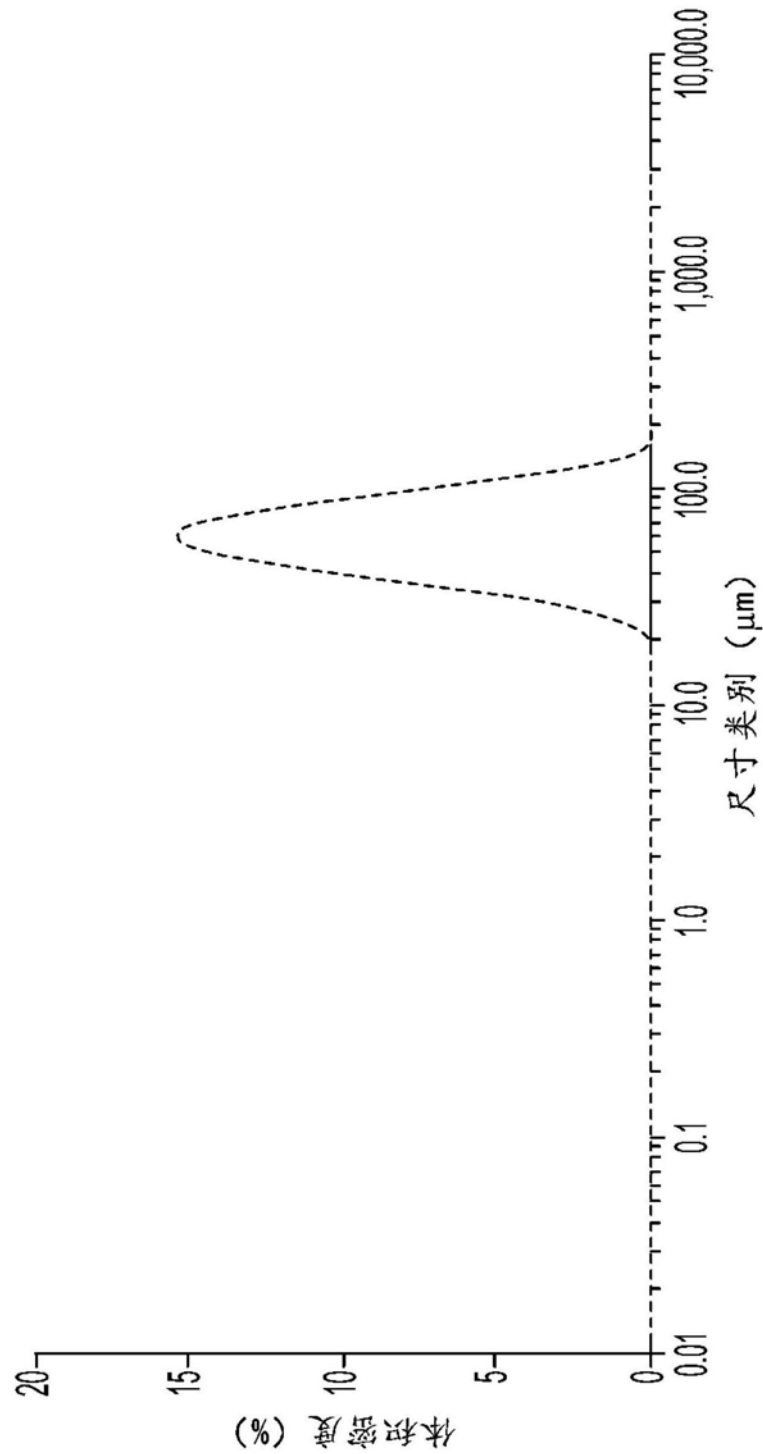


图5