



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월29일

(11) 등록번호 10-2448841

(24) 등록일자 2022년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 3/36 (2006.01) B33Y 10/00 (2015.01)

B33Y 70/00 (2020.01) C08L 67/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08K 3/36 (2013.01)

C08J 3/12 (2021.05)

(21) 출원번호 10-2019-0022423

(22) 출원일자 2019년02월26일

심사청구일자 2022년02월23일

(65) 공개번호 10-2019-0109716

(43) 공개일자 2019년09월26일

(30) 우선권주장

15/914,184 2018년03월07일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005128176 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 18 항

(73) 특허권자

제록스 코포레이션

미국 06851-1056 코네티컷주 노워크 메리트 7 201
피.오. 박스 4505

(72) 발명자

발레리 파루지아

캐나다 엘6에이치 7브이8 온타리오 오크빌 린드허
스트 드라이브 2468

에드워드 지. 즈와츠

캐나다 엘5제이 4비2 온타리오 미시소가 유닛 85
인버하우스 드라이브 915

산드라 제이. 가드너

캐나다 엘6에이치 7케이7 온타리오 오크빌 키트릿
지 로드 356

(74) 대리인

특허법인태평양

심사관 : 강윤욱

(54) 발명의 명칭 레이저 소결용 분말

(57) 요약

적어도 하나의 결정질 폴리에스테르 수지, 및 입자의 총 중량에 대해 약 10 중량% 내지 약 60 중량% 범위의 양으로 상기 입자 내에 존재하는 실리카 나노입자를 포함하는 레이저 소결용 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자를 포함하는 분말 조성물이 본원에 제공된다. 또한, 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자의 제조 방법이 본원에 제공된다.

(52) CPC특허분류

C08L 67/06 (2013.01)

C08J 2367/06 (2013.01)

C08J 2429/04 (2013.01)

C08K 2201/011 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

W02017002443 A1

CN102417786 A

CN106905672 A

W02017063352 A1

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 결정질 폴리에스테르 수지 및 입자의 총 중량에 대해 5 중량% 내지 60 중량% 범위의 양으로 상기 입자에 존재하는 실리카 나노입자를 포함하는 레이저 소결용 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자를 포함하는 분말 조성물로서,

상기 결정질 폴리에스테르 수지는 적어도 하나의 유기 이염기산 및 1,4-부탄디올과 1,6-헥산디올의 혼합물인 적어도 하나의 폴리올로부터 유래된 불포화된 결정질 폴리에스테르 수지인 분말 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 실리카 나노입자는 상기 입자의 총 중량에 대해 10 중량% 내지 60 중량% 범위의 양으로 상기 입자에 존재하는 분말 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 적어도 하나의 유기 이염기산은 푸마르산인 분말 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자는 5 미크론 내지 500 미크론 범위의 부피-평균 입자 직경을 갖는 분말 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자는 30 미크론 내지 50 미크론 범위의 부피-평균 입자 직경을 갖는 분말 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자의 용융 온도(T_m)는 50℃ 내지 100℃ 범위인 분말 조성물.

청구항 7

유기 용매에 용해된 결정질 폴리에스테르 수지 및 중합체성 안정화제를 포함하는 용액을 제조하는 단계;

상기 용액에 수용성 중합체의 수용액 및 실리카 나노입자를 첨가하는 단계; 및

실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자를 침전시키는 단계;를 포함하는 청구항 1에 따른 레이저 소결용 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자의 제조 방법으로서,

상기 결정질 폴리에스테르 수지는 적어도 하나의 유기 이염기산 및 1,4-부탄디올과 1,6-헥산디올의 혼합물인 적어도 하나의 폴리올로부터 유래된 불포화된 결정질 폴리에스테르 수지인 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 수용성 중합체의 수용액은 상기 실리카 나노입자를 상기 용액에 첨가하기 전에 상기 용액에 첨가되는

방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 수용성 중합체는 폴리비닐 알코올인 방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 용액에 적어도 하나의 열 개시제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 중합체성 안정화제는 폴리비닐 알코올인 방법.

청구항 12

청구항 7에 있어서,

상기 결정질 폴리에스테르 수지 및 중합체성 안정화제는 80℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 유기 용매에 용해되는 방법.

청구항 13

청구항 7에 있어서,

상기 실리카 나노입자는, 상기 실리카 나노입자가 상기 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자 내에 상기 입자의 총 중량에 대해 10 중량% 내지 60 중량% 범위의 양으로 존재하게 하는 양으로 상기 용액에 첨가되는 방법.

청구항 14

유기 용매에 용해된 결정질 폴리에스테르 수지, 실리카 나노입자, 및 중합체성 안정화제를 포함하는 용액을 제조하는 단계;

상기 용액에 수용성 중합체의 수용액을 첨가하는 단계; 및

실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자를 침전시키는 단계;를 포함하는 청구항 1에 따른 레이저 소결용 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자의 제조 방법으로서,

상기 결정질 폴리에스테르 수지는 적어도 하나의 유기 이염기산 및 1,4-부탄디올과 1,6-헥산디올의 혼합물인 적어도 하나의 폴리올로부터 유래된 불포화된 결정질 폴리에스테르 수지인 방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 수용성 중합체는 폴리비닐 알코올인 방법.

청구항 16

청구항 14에 있어서,

상기 용액에 적어도 하나의 열 개시제를 첨가하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 17

청구항 14에 있어서,

상기 결정질 폴리에스테르 수지, 실리카 나노입자, 및 중합체성 안정화제는 80℃ 내지 100℃ 범위의 온도에서 유기 용매에 용해되는 방법.

청구항 18

청구항 14에 있어서,

상기 실리카 나노입자는, 상기 실리카 나노입자가 상기 입자 내에 상기 입자의 총 중량에 대해 10 중량% 내지 60 중량% 범위의 양으로 존재하게 하는 양으로 상기 용액에 첨가되는 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 3차원(3D) 프린팅으로도 공지된 적층 제조에 사용하기 위한, 특히 실리카 나노입자를 결정질 폴리에스테르에 기계적 보강 충전제로서 첨가하는 것에 관한 프린팅 분말에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 3D 프린팅은 최근 몇 년 동안, 3D CAD(컴퓨터-이용 설계) 데이터로부터 실제 부품을 만드는 쉽고 비용-효율적인 수단으로서 증가해 왔다. 3D 프린팅은 광 조형 기술(SLA), 선택적 레이저 소결(SLS) 및 용착 모델링(FDM)을 포함한 수많은 적층 제조 기술을 포함한다. 이러한 제조 공정은 3D 형태가 생성될 때까지 플라스틱 또는 금속 빌드 물질(build material)의 층 위에 층을 정확하게 "프린팅"함으로써 맞춤형 부품을 제공한다.

[0003] 3D 프린팅은 기존의 제조 기술을 능가하는 많은 이점을 제공한다. 예를 들어, 종래의 기술을 사용하여 이전에 형성할 수 없었던 복잡한 구조 설계는 3D 프린팅을 사용하여 형성될 수 있다. 또한, 3D 프린팅은 단일 유닛만큼 작은 배치 크기를 제조하는 비용-효율적인 방법을 제공한다. 설계는 최종 사용자가 CAD 소프트웨어를 사용하여 만들 수 있거나, 사용자가 웹-기반 소프트웨어 지침을 다운로드하여 가정 또는 소규모 비즈니스에서 필요한 수리 부품 또는 원하는 장식 구조물을 만들 수 있다. 상이한 프린트 헤드는, 복수의 상이한 물질들을 생성되는 대상물(예를 들면, 고무, 플라스틱, 종이, 폴리우레탄-유사 물질, 금속 등)에 첨가할 수 있다.

[0004] 3D 프린팅 방법 중 하나는 SLS이다. SLS 프린팅은 전형적으로, 대상물을 프린팅하기 위한 빌드 물질로서 분말 플라스틱 및/또는 중합체를 사용한다. 많은 SLS 물질은 분말 유리, 탄소 섬유, 알루미늄 분말 등과 같은 첨가제가 있거나 없는 폴리아미드(나일론)의 복합물이다. SLS 시스템에서, CO₂ 레이저 광선을 사용하여, 박층에 증착된 중합체 입자를 선택적으로 융합시키거나 용융시킨다. 상부 분말 층의 중합체 입자는 이전의 소결된 층과의 접착에 더하여 융착된다. 따라서, 분말은 레이저-바이-레이저 방식으로 레이저에 의해 형상으로 소결되어, "스크래치"로부터 대상물을 구축한다. 레이저 소결은 통상, 약 50 내지 약 300 마이크론 범위의 입자를 사용하며, 여기서 세부 정도는 레이저의 정밀도 및 분말의 분말도(fineness)에 의해서만 제한된다.

[0005] SLS 공정에 사용되는 것으로 공지된 결정질 또는 반결정질 중합체의 경우, 이는 결정화가 처리 동안, 가능한 한 오랫동안 또는 적어도 몇 개의 소결된 층에 대해 억제되어야 함을 의미한다. 따라서, 처리 온도는 주어진 중합체의 용융 온도(T_m)와 결정화 온도(T_c) 사이에서 정밀하게 조절되어야 한다. 과냉각된 중합체 용융물의 이러한 준-안정형 열역학적 영역은 주어진 중합체에 대한 SLS 처리의 "소결창(sintering window)"이라고 불린다.

[0006] 광범위한 산업 범위에 대해 SLS 기술을 제한하는 한 가지 문제점은 충분한 소결창이 없기 때문에 적용 가능한 중합체의 다양성이 좁다는 것이다. 지금까지, 주로 결정질 폴리아미드, 열가소성 폴리우레탄 및 폴리에테르 아미드(PEBA)로 구성된 몇 가지 유형의 중합체만 이러한 기술에 성공적으로 적용되어 왔다. 비정질 수지, 엘라스토머, 또는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌과 같은 다른 보다 가요성인 물질은 사용될 수 없다. 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌과 같은 물질은 SLS 기술을 위한 충분한 소결창을 갖지 않는다. SLS 3D 프린팅용 물질은 결정질이어야 하며, 급격한 용융점 및 재결정점, 예컨대 약 30°C 내지 50°C의 온도 차이가 존재하는 용융점 및 재결정점을 가져야 한다.

[0007] 소결창 외에도, 형상 및 표면 질감이 SLS 물질에 고려될 수 있는 특성이다. 형상은 자유-유동성 거동을 유도하기 위해 가능한 한 구형에 가까워야 한다. 매끄러운 표면을 가진 구형 형상은, SLS 분말이 더 압축되지 않을 것이므로 SLS 기계의 부품 층 상에서 롤러 또는 블레이드 시스템에 의해 SLS 분말이 분포될 때 도움이 될 수 있다. 따라서, 감자-형상일 수 있는 폴리아미드 분말은, 분말의 유동성이 나쁘고 분말 밀도가 낮아서 극저온 밀링으로부터 얻은 입자처럼 부적절할 수 있다. 극저온 밀링된 분말은, 밀도가 낮고 약하며 덜 응축된 SLS 부품을 초래하는 경향을 가진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 생성된 프린팅된 구조물의 정도, 인장 강도 및 다른 물리적 및 화학적 특성을 향상시키기 위해, 현재 사용되는 폴리아미드보다 더 강성이거나 더 가요성인 다른 물질이 당업계에 요망되고 있다. 추가로, 3D 프린터가 더 적은 파워를 사용할 수 있도록, 더 낮은 용융점 및 결정화 온도(T_c 및 T_m)를 가진 중합체 물질이 요망되고 있다. 이는, 화학적 및 기계적 저항성을 향상시키는 데 도움이 되는 특정 나노충전제를 함유하는 중합체 물질을 포함한다.

과제의 해결 수단

[0009] 적어도 하나의 결정질 폴리에스테르 수지 및 실리카 나노입자를 포함하는 레이저 소결용 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자를 포함하는 분말 조성물이 본원에 개시된다. 소정의 실시형태에서, 실리카 나노입자는 입자의 총 중량에 대하여 약 5 중량% 내지 약 60 중량% 범위의 양, 예컨대 약 10 중량% 내지 약 30 중량% 범위의 양, 약 10 중량%의 양 또는 약 20 중량%의 양으로 입자에 존재할 수 있다.

[0010] 또 다른 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지는 적어도 하나의 유기 이염기산, 예컨대 푸마르산 및 적어도 하나의 폴리올, 예컨대 1,4-부탄디올 및 1,6-헥산디올로부터 선택되는 적어도 하나의 폴리올로부터 유래된 불포화된 결정질 폴리에스테르 수지이다. 본원에 개시된 소정의 실시형태에서, 적어도 하나의 유기 이염기산은 약 25 몰% 내지 약 90 몰% 범위, 예컨대 적어도 약 50 몰% 또는 적어도 약 70 몰%의 양으로 결정질 폴리에스테르 수지에 존재할 수 있다. 소정의 실시형태에서, 적어도 하나의 폴리올은 1,4-부탄디올과 1,6-헥산디올의 혼합물, 예컨대 약 25 몰%의 1,4-부탄디올 및 약 75 몰%의 1,6-헥산디올을 포함하는 혼합물이다. 일 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지는 푸마르산으로부터 유래된 불포화된 결정질 폴리에스테르 수지, 및 약 25 몰%의 1,4-부탄디올과 약 75 몰%의 1,6-헥산디올의 혼합물이다.

[0011] 보다 다른 실시형태에서, 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자는 약 5 미크론 내지 약 500 미크론, 예컨대 약 5 미크론 내지 약 350 미크론 또는 약 30 미크론 내지 약 50 미크론 범위의 부피-평균 입자 직경을 가진다.

[0012] 본원에 개시된 소정의 실시형태에서, 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자의 용융 온도(T_m)는 50°C 내지 약 100°C, 예컨대 약 55°C 내지 약 90°C 범위 또는 약 60°C 내지 85°C 범위이다. 본원에 개시된 다른 실시형태에서, 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자의 결정화 온도(T_c)는 약 50°C 내지 약 60°C 범위, 예컨대 약 58°C이다.

[0013] 또한, 레이저 소결용 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자의 제조 방법이 본원에 개시되며, 상기 방법은 유기 용매에 용해된 결정질 폴리에스테르 수지 및 폴리비닐 알코올을 포함하는 용액을 제조하는 단계; 상기 용액에 폴리비닐 알코올 수용액 및 실리카 나노입자를 첨가하는 단계; 및 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자를 침전시키는 단계를 포함한다. 소정의 실시형태에 따르면, 실리카 나노입자를 용액에 첨가하기 전에, 폴리비닐 알코올의 수용액을 용액에 첨가하고, 소정의 실시형태에 따르면, 실리카 나노입자를 폴리비닐 알코올의 수용액에 첨가하여 실리카/폴리비닐 알코올 용액을 형성하고, 그 후에 상기 실리카/폴리비닐 알코올 용액을 유기 용매 내에 용해된 결정질 폴리에스테르 수지 및 폴리비닐 알코올을 포함하는 용액에 첨가한다.

[0014] 본원에 개시된 방법의 소정의 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지 및 폴리비닐 알코올은 약 80°C 내지 약 100°C 범위, 예컨대 약 90°C의 온도에서 유기 용매에 용해된다.

[0015] 또한, 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자의 제조 방법이 본원에 개시되며, 상기 방법은 유기 용매에 용해된 결정질 폴리에스테르 수지, 실리카 나노입자 및 폴리비닐 알코올을 포함하는 용액을 제조하는 단계; 상기 용액에 폴리비닐 알코올의 수용액을 첨가하는 단계; 및 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자를 침전시키는 단

계를 포함한다. 소정의 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지, 실리카 나노입자 및 폴리비닐 알코올은 약 80℃ 내지 약 100℃ 범위, 예컨대 약 90℃의 온도에서 유기 용매에 용해된다.

[0016] 소정의 실시형태에 따르면, 본원에 개시된 방법은 아조 개시제와 같은 적어도 하나의 개시제를 용액에 첨가하는 단계를 추가로 포함한다.

[0017] 본원에 개시된 방법의 다양한 실시형태에서, 실리카 나노입자는, 상기 실리카 나노입자가 입자의 총 중량에 대해 약 5 중량% 내지 약 60 중량%, 예컨대 약 10 중량% 내지 약 30 중량%, 약 10 중량% 또는 약 20 중량%의 양으로 입자 내에 존재하게 하는 양으로 용액에 첨가된다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 결정질 폴리에스테르 수지의 표면 상의 실리카 나노입자를 보여주는, 본원에 개시된 실시형태에 따라 제조된 예시적인 실리카-주입된 미세결정질 입자의 개략도이다.

도 2는 결정질 폴리에스테르 수지의 표면 상의 실리카 나노입자를 보여주는, 본원에 개시된 실시형태에 따라 제조된 예시적인 실리카-주입된 미세결정질 입자의 개략도이다.

도 3은 결정질 폴리에스테르 수지의 매트릭스 내에 포매된 실리카 나노입자를 보여주는, 본원에 개시된 실시형태에 따라 제조된 예시적인 실리카-주입된 미세결정질 입자의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "3D 프린팅"은 3차원 공간에서 물질의 증착을 사용하여 3D 대상을 형성할 수 있는 임의의 유형의 적층 제조를 지칭한다. 3D 프린팅은 용착 모델링(FDM) 및 용합 필라멘트 제조(FFF)와 같이, 물질이 압출되고 그 후에 경화되는 압출 증착을 포함할 수 있다. 3D 프린팅은 또한, 선택적 레이저 소결(SLS) 및 선택적 레이저 용융(SLM)과 같이, 미립자 물질이 2차원 평면에 증착되고, 후속해서 함께 결합되는 미립자 물질의 결합을 포함한다.

[0020] 본원에 사용된 바와 같이, 실리카 나노입자와 같은 "나노입자"는 전체 단위로 간주될 수 있고 나노미터 단위로 측정될 수 있는 미립자 물질을 가리킨다. 소정의 실시형태에서, 나노입자는 약 0.1 나노미터 내지 약 1,000 나노미터, 예컨대 약 1 나노미터 내지 약 100 나노미터 범위일 수 있다.

[0021] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "미세입자"는 전체 단위로 간주될 수 있고 미크론으로 측정될 수 있는 미립자 물질을 가리킨다. 소정의 실시형태에서, 미세입자는 약 0.01 미크론 내지 약 100,000 미크론, 예컨대 약 0.1 미크론 내지 약 1,000 미크론의 범위일 수 있다.

[0022] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "실리카-주입된(silica-infused)"은 실리카가 중합체 매트릭스 내에 및/또는 중합체 매트릭스 상에 혼입된 결정질 폴리에스테르 수지와 같은 물질을 가리킨다. 소정의 실시형태에서, 실리카-주입된 것은, 실리카가 중합체 수지의 표면 상에 존재하거나, 중합체 수지 전체에 걸쳐 분산되거나, 또는 표면 상에 존재하고 중합체 수지 전체에 걸쳐 분산되는 것 둘 다임을 가리킨다. 실리카가 중합체 수지 전체에 걸쳐 분산되면, 실리카는 중합체 수지 전체에 걸쳐 비교적 균등하게 또는 불균등하게 분산될 수 있다.

[0023] 본원에 사용된 바와 같이, "결정질"은 3차원 차수(dimensional order)를 갖는 폴리에스테르를 지칭한다. "반결정질 수지"는 예를 들어 약 10 내지 약 90%의 결정질 백분율, 예를 들어 약 12 내지 약 70%의 결정질 백분율을 갖는 수지를 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, "결정질 폴리에스테르 수지" 및 "결정질 폴리에스테르"는 달리 명시하지 않는 한, 결정질 수지 및 반결정질 수지를 둘 다 포함한다.

[0024] SLS 공정과 같은 적층 제조 공정에 사용하기 위한 분말이 본원에 개시된다. 본원에 개시된 분말은 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자를 포함한다. 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자는 결정질 폴리에스테르 수지와 실리카 사이의 상용성을 허용하는 혼합 공정에 의해 수득될 수 있다.

[0025] 본원에 개시된 바와 같이, 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자를 제조하기 위한 하나의 방법은 용융 또는 용액 블렌딩에 의해 중합체 매트릭스 내로 실리카를 직접 혼합하는 것이다. 소정의 실시형태에서, 미세입자 내의 실리카의 로딩을 증가시키는 것은, 결정질 폴리에스테르에 대한 보강 첨가제로서 작용할 수 있으며, 이로써 미세입자의 화학적 및 기계적 저항성을 향상시킨다. 본원에 개시된 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자가 3D 프린팅에 사용되는 경우, 이들 미세입자의 향상된 화학적 및 기계적 저항성은 비-실리카-주입된 수지, 예를 들어 비-실리카 주입된 결정질 폴리에스테르 또는 폴리아미드로부터 제조된 최종 소결된 부품과 비교

하여, 최종 소결된 부품의 향상을 초래한다.

- [0026] 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자를 제조하기 위한 또 다른 방법은 실리카의 자연 첨가로서, 여기서, 실리카는 결정질 폴리에스테르 입자의 표면 상에 위치한다. 소정의 실시형태에서, 미세입자의 표면 상에 위치한 실리카의 양을 증가시키는 것은, 실리카가 유동제, 고결방지 첨가제 및/또는 정전기 전하 제어제로서 기능하도록 허용할 수 있다. 이에, 본원에 개시된 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자는 비-실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 또는 폴리아미드와 비교하여 증강된 유동성, 고결방지 특성 및 정전기 전하 제어를 가질 수 있다.
- [0027] 본원에 개시된 소정의 실시형태에서, 매트릭스를 형성하기 위해, 적어도 약 5 중량%, 예를 들어 적어도 약 10 중량%, 적어도 약 15 중량%, 적어도 약 20 중량%, 적어도 약 25 중량% 또는 적어도 약 30 중량%의 실리카 나노입자를 결정질 폴리에스테르에 첨가하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다. 소정의 실시형태에서, 약 5 중량% 내지 약 30 중량%, 예컨대 약 10 중량% 내지 약 20 중량% 범위의 중량 퍼센트의 실리카 나노입자를 첨가하는 단계를 포함하는 방법이 제공된다.
- [0028] 소정의 실시형태에서, 복합물은 선택적 레이저 소결에 적합한 크기를 갖는 입자로 형성된다. 소정의 실시형태에서, 본원에 개시된 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자는 약 1 마이크로미터 내지 약 10,000 마이크로미터, 예컨대 약 5 마이크로미터 내지 약 3000 마이크로미터, 약 30 마이크로미터 내지 약 50 마이크로미터, 약 5 마이크로미터 내지 약 350 마이크로미터, 또는 약 20 마이크로미터 내지 약 60 마이크로미터 범위의 유효 평균 입자 직경을 가질 수 있다.
- [0029] 본원에 개시된 결정질 폴리에스테르 수지에 실리카를 첨가하는 것은, 최종 부품의 향상된 화학적 및 기계적 저항성뿐만 아니라 SLS 프린팅 적용을 위한 양호한 유동성, 증강된 고결방지 특성 및 정전기 전하 제어를 갖는 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자를 제공할 수 있다. 실리카-주입된 결정질 미세입자에 대해 나타낼 수 있는 증강된 특성은 소정의 실시형태에서 비-실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자뿐만 아니라 다른 충전제가 첨가되어 있을 수 있는 결정질 폴리에스테르 미세입자를 능가하여 증강된다. 본 개시내용의 소정의 실시형태에서, 약 20%의 10 nm 콜로이드 실리카를 첨가하는 것과 같이 실리카 나노입자를 첨가하는 것은 결정질 폴리에스테르 수지의 강도 및 경도를 둘 다 약 1.5 내지 약 2.5배만큼 증가시킬 수 있다.
- [0030] **결정질 수지**
- [0031] 소정의 실시형태에 따르면, 결정질 수지로부터 제조된 실리카-주입된 결정질 미세입자가 본원에 개시된다. 결정질 수지의 예로는 예를 들어, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리부틸렌, 폴리이소부티레이트, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리프로필렌 및 이들의 혼합물 등이 있을 수 있다. 소정의 실시형태에서, 결정질 수지는 결정질 폴리아미드 수지 또는 결정질 폴리에스테르 수지이다.
- [0032] 폴리아미드의 예로는, 폴리(프로필렌-아디파미드), 폴리(부틸렌-아디파미드), 폴리(펜틸렌-아디파미드), 폴리(헥실렌-아디파미드), 폴리(옥틸렌-아디파미드), 폴리(에틸렌-숙신이미드) 및 폴리(프로필렌-세바카미드)가 있다. 폴리이미드의 예로는, 폴리(에틸렌-아디피드), 폴리(프로필렌-아디피드), 폴리(부틸렌-아디피드), 폴리(펜틸렌-아디피드), 폴리(헥실렌-아디피드), 폴리(옥틸렌-아디피드), 폴리(에틸렌-숙신이미드), 폴리(프로필렌-숙신이미드), 폴리(부틸렌-숙신이미드) 및 이들의 혼합물이 있다.
- [0033] 결정질 폴리에스테르 수지의 예로는, 폴리(에틸렌-아디페이트), 폴리(프로필렌-아디페이트), 폴리(부틸렌-아디페이트), 폴리(펜틸렌-아디페이트), 폴리(헥실렌-아디페이트), 폴리(옥틸렌-아디페이트), 폴리(에틸렌-숙시네이트), 폴리(프로필렌-숙시네이트), 폴리(부틸렌-숙시네이트), 폴리(펜틸렌-숙시네이트), 폴리(헥실렌-숙시네이트), 폴리(옥틸렌-숙시네이트), 폴리(에틸렌-세바케이트), 폴리(프로필렌-세바케이트), 폴리(부틸렌-세바케이트), 폴리(펜틸렌-세바케이트), 폴리(헥실렌-세바케이트), 폴리(옥틸렌-세바케이트), 알칼리 코폴리(5-술폰이소프탈로일)-코폴리(에틸렌-아디페이트), 폴리(데실렌-세바케이트), 폴리(데실렌-테카노에이트), 폴리(에틸렌-테카노에이트), 폴리(에틸렌-도데카노에이트), 폴리(헥산-도데카네이트), 폴리(노닐렌-세바케이트), 폴리(노닐렌-테카노에이트), 폴리(노닐렌-도데카노에이트), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-세바케이트), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-테카노에이트), 코폴리(에틸렌-푸마레이트)-코폴리(에틸렌-도데카노에이트) 및 이들의 조합이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 많은 공급원들로부터 입수 가능한 결정질 폴리에스테르 수지는, 예를 들어 적어도 약 30℃ 내지 약 120℃, 예컨대 약 50℃ 내지 약 100℃, 약 55℃ 내지 약 90℃, 또는 약 60℃ 내지 85℃의 다양한 용융 온도(T_m)를 가질 수

있다. 더 낮은 T_m 물질은 예를 들어 폴리에틸렌 함량을 증가시키므로써(예를 들어 1,4-부탄디올 함량을 증가시키므로써) 수득될 수 있다. 그러나, 재결정화 온도(T_c)는, 입자 차단(접착)이 포함될 정도로 낮지는 않아야 한다. 예를 들어 소정의 실시형태에서, T_c 는 약 55°C 이상, 예컨대 약 58°C 이상, 약 65°C 이상, 또는 약 75°C 이상이다. 소정의 실시형태에서, 본원에 개시된 결정질 폴리에스테르 수지는 상업적으로 입수 가능한 폴리아미드 분말과 비교하여, 온도 전이(T_c 및 T_m)에서 적어도 약 60°C 더 낮을 수 있으며, 예컨대 온도 전이에서 적어도 약 70°C, 80°C 또는 적어도 약 90°C 더 낮을 수 있다. 예를 들어 소정의 실시형태에서, 본원에 개시된 결정질 폴리에스테르 수지는 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정되는 바와 같이 약 58°C의 T_c 및 약 93°C의 T_m 을 가지며, 반면, 상업적으로 입수 가능한 PA-12 분말은 DSC에 의해 측정되는 바와 같이 약 144°C의 T_c 및 약 186°C의 T_m 을 가진다.

[0035] 결정질 폴리에스테르 수지는 예를 들어, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 바와 같이, 약 1,000 내지 약 50,000, 예컨대 2,000 내지 약 25,000, 약 3,000 내지 약 15,000, 또는 약 6,000 내지 약 12,000의 수평균 분자량(M_n)을 가질 수 있다. 소정의 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지의 중량 평균 분자량(M_w)은 폴리스티렌 표준을 사용하여 GPC에 의해 결정된 바와 같이, 약 50,000 이하, 예컨대 약 2,000 내지 약 50,000, 약 3,000 내지 약 40,000, 약 10,000 내지 약 30,000, 또는 약 21,000 내지 약 24,000일 수 있다. 소정의 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지의 분자 중량 분포(M_w / M_n)는 약 2 내지 약 6, 예컨대 약 3 내지 같은 내지 약 4의 범위일 수 있다. 결정질 폴리에스테르 수지는 약 2 내지 약 20 mg KOH/g, 예컨대 약 5 내지 약 18 mg KOH/g, 또는 약 12 내지 약 15 mg KOH/g의 산가를 가질 수 있다. 산가(또는 중화 수)는 결정질 폴리에스테르 수지 1그램을 중화 시키는데 필요한 수산화칼륨(KOH)의 질량을 밀리그램으로 나타낸 것이다.

[0036] 개시내용의 소정의 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지는 포화된 결정질 포화 폴리에스테르 수지 또는 불포화된 결정질 폴리에스테르 수지일 수 있다. 본원에 개시된 소정의 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지는 적어도 하나의 유기 이염기산 및 적어도 하나의 폴리올로부터 유래된 불포화된 결정질 폴리에스테르 수지이다.

[0037] 결정질 수지의 제조에 선택되는 비닐 이산을 포함하는 유기 이염기산의 예로는, 옥살산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 푸마르산, 디메틸 푸마레이트, 디메틸 이타코네이트, cis-1,4-디아세톡시-2-부텐, 디에틸 푸마레이트, 디에틸 말레에이트, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 나프탈렌-2,7-디카르복실산, 사이클로헥산 디카르복실산, 말론산, 메사콘산, 및 이들의 디에스테르 또는 무수물이 있다.

[0038] 적어도 하나의 유기 이염기산은 약 25 몰% 내지 약 75 몰%, 예컨대 약 30 몰% 내지 약 60 몰%, 약 40 몰% 내지 약 50 몰% 범위, 적어도 약 25 몰%, 적어도 약 50 몰%, 또는 약 50 몰%의 양에서 선택될 수 있다. 소정의 실시형태에서, 적어도 하나의 유기 이염기산은 푸마르산이며, 소정의 실시형태에서, 푸마르산은 약 40 몰% 내지 약 60 몰% 범위의 양으로 존재한다. 적어도 하나의 유기 이염기산은 예를 들어 열 개시제(thermal initiator)의 존재 하에 수지가 경화(가교)할 수 있도록 충분한 양으로 존재할 수 있다.

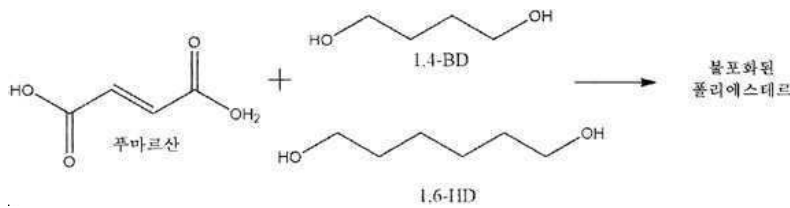
[0039] 적어도 하나의 폴리올의 예로는, 주쇄 부분에 4 내지 20의 탄소수를 갖는 선형 지방족 디올과 같은 지방족 디올이 있다. 지방족 디올의 예로는 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,13-트리데칸디올, 1,14-테트라데칸디올, 1,18-옥타데칸디올 및 1,14-에이코산데칸디올이 있다. 이들 중에서, 본원에 개시된 소정의 실시형태에 따라 사용될 수 있는 지방족 디올의 예로는, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올 및 이들의 조합이 있다.

[0040] 적어도 하나의 폴리올은 예를 들어 약 25 몰% 내지 약 75 몰%, 예컨대 약 40 몰% 내지 약 70 몰%, 약 50 몰% 내지 약 60 몰%의 범위, 적어도 약 25 몰%, 적어도 약 50 몰%, 또는 약 50 몰%의 양에서 선택될 수 있다.

[0041] 소정의 실시형태에서, 적어도 하나의 폴리올은 적어도 2개의 폴리올들의 혼합물이다. 소정의 실시형태에서, 혼합물은 적어도 약 10 몰% : 90 몰%, 예컨대 약 20 몰% : 80 몰%, 25 몰% : 약 75 몰%, 또는 50 몰% : 50 몰%의 비율로 존재하는 2개의 폴리올을 포함할 수 있다. 소정의 실시형태에서, 적어도 하나의 폴리올은 1,4-부탄디올과 1,6-헥산디올의 혼합물이며, 소정의 실시형태에서, 1,4-부탄디올과 1,6-헥산디올의 혼합물은 약 25 몰%의 1,4-부탄디올 및 약 75 몰%의 1,6-헥산디올의 양으로 존재한다.

[0042] 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지는 푸마르산, 숙신산, 옥살산, 아디프산 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 하나의 유기 이염기산과 함께 1,4-부탄디올(1,4-BD), 1,6-헥산디올(1,6-HD), 및 이들의 혼합물 중

에서 선택되는 적어도 하나의 폴리올로 구성된 단량체 시스템으로부터 유래될 수 있다. 소정의 실시형태에서, 하기 제시된 바와 같이, 푸마르산, 및 1,4-부탄디올과 1,6-헥산디올의 혼합물로부터 유래된 불포화된 결정질 폴리에스테르 수지가 본원에 개시된다:



[0043]

열 개시제

[0044]

[0045]

본원에 개시된 결정질 폴리에스테르 수지 및 미세입자는 가교제로도 공지된 개시제의 사용을 통해 추가로 강화될 수 있다. 소정의 실시형태에 따르면, 이러한 개시제는 본원에 개시된 불포화된 결정질 폴리에스테르의 불포화된 탄소 중합체 백본 상에 작용하여, 서로에 대한 상기 폴리에스테르의 추가 가교를 개시할 수 있다. 경화로도 지칭되는 이러한 추가 가교는 결정질 폴리에스테르 수지 및 미세 입자에 강도를 추가하는 작용을 한다.

[0046]

소정의 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지 또는 미세입자를 가교시키는 과정은 개시제의 코팅을 입자 표면 상에 적용함으로써 달성될 수 있다.

[0047]

적합한 가교제의 예로는 예를 들어, 유기 퍼옥사이드 및 아조 화합물과 같은 자유 라디칼 또는 열 개시제가 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 열 개시제는 실온에서 대체로 비활성일 수 있고, 용액이 소정의 온도보다 높게 가열될 때만 이러한 용액 내에서 활성화되어 중합체를 가교시킬 수 있다.

[0048]

적합한 유기 퍼옥사이드의 예로는, 디알킬 퍼옥사이드, 예컨대, 데카노일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드 및 벤조일 퍼옥사이드, 케톤 퍼옥사이드, 예컨대, 사이클로헥산 퍼옥사이드 및 메틸 에틸 케톤, 알킬 퍼옥시에스테르, 예컨대, t-부틸 퍼옥시 네오데카노에이트, 2,5-디메틸 2,5-디(2-에틸 헥사노일 퍼옥시) 헥산, t-아밀 퍼옥시 2-에틸 헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시 2-에틸 헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시 아세테이트, t-아밀 퍼옥시 아세테이트, t-부틸 퍼옥시 벤조에이트, t-아밀 퍼옥시 벤조에이트, oo-t-부틸 o-이소프로필 모노 퍼옥시 카르보네이트, 2,5-디메틸 2,5-디(벤조일 퍼옥시) 헥산, oo-t-부틸 o-(2-에틸 헥실) 모노 퍼옥시 카르보네이트 및 oo-t-아밀 o-(2-에틸 헥실) 모노 퍼옥시 카르보네이트, 알킬 퍼옥사이드, 예컨대, 디쿠밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸 2,5-디(t-부틸 퍼옥시) 헥산, t-부틸 쿠밀 퍼옥사이드, .알파.-.알파.-비스(t-부틸 퍼옥시)디이소프로필 벤젠, 디-t-부틸 퍼옥사이드 및 2,5-디메틸 2,5-디(t-부틸 퍼옥시) 헥신-3, 알킬 하이드로퍼옥사이드, 예컨대, 2,5-디하이드로 퍼옥시 2,5-디메틸 헥산, 쿠멘 하이드로퍼옥사이드, t-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 t-아밀 하이드로퍼옥사이드, 및 알킬 퍼옥시케탈, 예컨대, n-부틸 4,4-디(t-부틸 퍼옥시) 발레레이트, 1,1-디(t-부틸 퍼옥시) 3,3,5-트리메틸 사이클로헥산, 1,1-디(t-부틸 퍼옥시)사이클로헥산, 1,1-디(t-아밀 퍼옥시)사이클로헥산, 2,2-디(t-부틸 퍼옥시) 부탄, 에틸 3,3-디(t-부틸 퍼옥시) 부티레이트 및 에틸 3,3-디(t-아밀 퍼옥시) 부티레이트 및 이들의 조합 등이 있다. 적합한 아조 화합물의 예로는, 2,2'-아조비스(2,4-디메틸펜탄 니트릴), 아조비스-이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸 발레로니트릴) 2,2'-아조비스(메틸 부티로니트릴), 2,2'-아조비스(메틸 이소부티레이트), 1,1'-아조비스(시아노 사이클로헥산), 기타 다른 유사한 공지된 화합물 및 이들의 조합 등이 있다. 소정의 실시형태에서, 열 개시제는 미국 델라웨어주 윌밍턴 소재의 E.I. du Pont de Nemours and Company로부터 입수 가능한 Vazo[®] 67과 같이 상표명 Vazo[®] 하에 입수 가능한 아조 개시제이다.

[0049]

본원에 개시된 소정의 실시형태에서, 열 개시제는 레이저 소결 이전 또는 동안에 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자에 첨가될 수 있으며, 따라서 이러한 열 개시제는 레이저 소결 과정의 용융/소결 단계 동안 활성화된다. 이에 소정의 실시형태에서, 열 개시제에 의해 개시된 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자의 가교는 레이저 소결 과정의 용융/소결 단계 동안 발생할 수 있다. 소정의 실시형태에서, 열 개시제 및 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 입자는 프린팅 과정 동안 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 조합되어, 가교된 결정질 폴리에스테르를 형성할 수 있다. 소정의 실시형태에서, 열 개시제 및 결정질 폴리에스테르는 약 25℃ 내지 약 120℃, 예컨대 약 40℃ 내지 약 110℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 또는 적어도 약 90℃의 온도까지 약 1분 내지 약 10시간, 예컨대 약 5분 내지 약 5시간 범위의 시간 동안 가열되어, 가교된 결정질 폴리에스테르를 형성할 수 있다. 본 개시내용의 다양한 실시형태에 따르면, SLS 과정 동안, 레이저 에너지는 프린팅되는 생성물의 상부 층을 통해 침투하여, 열 개시제가 결정질 폴리에스테르에 존재하는 비닐/이중 결합과 가교하도록 유발할 수 있다. 프

린팅 과정 동안 추가 층이 놓여질 때, 층들 사이에 가교가 발생할 수 있거나, 이전에 프린팅된 층과의 인터-가교가 발생할 수 있다. 소정의 실시형태에서, 열 개시제를 사용하여 생성된 생성물은 열 개시제 없이 생성된 생성물을 능가하여 증가된 기계적 강도를 나타낼 수 있다.

[0050] 개시제는 단량체의 약 0.01 내지 약 20 중량%, 예컨대 약 0.1 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 내지 5 중량% 범위의 양으로 첨가될 수 있다.

[0051] 실리카 나노입자

[0052] 본원에 개시된 결정질 폴리에스테르 미세입자는 실리카 나노입자와 같은 무기 물질을 포함한다. 이론으로 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 실리카 나노입자를 결정질 폴리에스테르 중합체 매트릭스에 첨가하는 것은 결정질 폴리에스테르 중합체 매트릭스의 취성을 증가시키지 않으면서 인장 강도, 기계적 강도 및 내충격성이 증가된 하이브리드 미세입자를 제공할 수 있다고 믿어진다. 추가로, 실리카를 결정질 폴리에스테르에 첨가하면 초기 입자/분말뿐만 아니라 SLS와 같은 3D 프린팅을 사용하여 제조된 임의의 생성된 부품을 둘 다 증강시킬 수 있다. 소정의 실시형태에서, 본원에 개시된 실리카-주입된 결정질 미세입자를 사용하여 제조된 3D 프린팅된 부품은 증강된 절연 특성, 용매 및 휘발성 생성물에 대한 증가된 장벽 특성 및 고온에서의 열분해 감소를 가질 수 있다. 결정질 폴리에스테르 수지를 실리카 나노입자로 코팅함으로써, 입자 응집의 감소, 뿐만 아니라 정전기 전하의 감소가 달성될 수 있다. 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자는 접착제, 보호성 코팅, 생체 적합 물질, 복합물, 박막, 마이크로일렉트로닉스 등으로서 적용될 수 있다.

[0053] 결정질 폴리에스테르 수지의 특성을 증강시키기 위해 본원에 개시된 실시형태에 따라 사용될 수 있는 2개 형태의 실리카 나노입자는 콜로이드 실리카 및 흡드(fumed) 실리카이다. 흡드 실리카는 비용 면에서 더 유익할 수 있지만, 적절한 분 산성을 갖지 않을 수 있다. 콜로이드 실리카는 좁은 입자 크기 분포를 가지며, 예를 들어 직경이 약 20 nm 내지 약 1 μ m 범위인 상이한 직경으로 조율될 수 있다.

[0054] 결정질 폴리에스테르 수지에 첨가되는 실리카 나노입자의 양은 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자의 생성된 특성, 뿐만 아니라 이로부터 제조된 생성된 3D 품목에 영향을 미칠 수 있다. 실리카 나노입자의 양을 증가시키는 것은, 취성을 증가시키지 않으면서 인장 강도 및 내충격성을 이상적인 양까지 증가시킬 수 있다. 소정의 실시형태에서, 첨가되는 실리카의 양은 결정질 폴리에스테르 수지의 중량을 기준으로, 약 1 중량% 내지 약 80 중량%, 예컨대 약 5 중량% 내지 약 50 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 30 중량%의 범위일 수 있다. 소정의 실시형태에서, 첨가되는 실리카의 양은 결정질 폴리에스테르 수지의 중량을 기준으로, 약 5 중량%, 약 6 중량%, 약 7 중량%, 약 8 중량%, 약 9 중량%, 약 10 중량%, 약 15 중량%, 약 20 중량%, 약 25 중량%, 약 50 중량% 또는 약 55 중량%일 수 있다.

[0055] 소정의 실시형태에서, 실리카는 상표명 Ludox[®] AM 하에 입수 가능한 실리카와 같은 콜로이드 실리카일 수 있다. 소정의 실시형태에서, 실리카는 약 10 nm 내지 약 120 nm, 약 50 nm 내지 약 110 nm, 약 10 nm 내지 약 15 nm 범위, 또는 약 12 nm의 나노입자와 같은 작은 실리카 나노입자를 포함한다. 소정의 실시형태에서, 본원에 개시된 실리카 나노입자는 대략 구형이며, 비 다공성이며, 물에서 분산성이고, 소정의 실시형태에서, 실리카 나노입자는 실라놀(Si-OH) 기에 의해 피복된 표면을 포함할 수 있다.

[0056] 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자의 제조

[0057] 본원에 개시된 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자는 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 결정질 폴리에스테르 미세입자 내의 및/또는 결정질 폴리에스테르 미세입자 상의 실리카의 위치는 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자의 제조 방법에 기초하여 결정될 수 있다. 실리카가 폴리에스테르에 대해 비교적 양호한 친화성을 갖긴 하지만, 응집에 문제가 생길 수 있으므로 폴리에스테르 내 실리카 입자의 분산성은 불량할 수 있고, 이는 입자 표면에 거친 돌출부의 형성을 초래할 수 있다. 소정의 실시형태에서, 본원에 개시된 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자는 결정질 수지 내에서 및/또는 결정질 수지 상에서 실리카 나노입자의 실질적으로 균일한 분산성을 가진다.

[0058] 본원에 개시된 한 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지 및 중합체성 안정화제를 수-혼화성 유기 용매에 용해시켜 결정질 폴리에스테르 수지 및 중합체성 안정화제를 포함하는 제1 용액을 제조함으로써 실리카-주입된 결정질 미세입자를 제조하는 방법이 존재한다. 본 발명의 다양한 실시형태에 따르면, 용매에 가용성이거나 결정질 폴리에스테르 수지에 대해 친화성을 보여주는 임의의 중합체가 중합체성 안정화제로서 효과적일 수 있다. 비-제한적인 예시적인 중합체성 안정화제로는, 폴리스티렌, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(아크릴로니트릴), 폴리(디메틸실록산), 폴리(비닐 클로라이드), 폴리(에틸렌), 폴리(프로필렌), 폴리(라우릴

메타크릴레이트), 폴리(옥시에틸렌), 폴리(아크릴아미드), 폴리(비닐 알코올), 폴리(아크릴산), 폴리(메타크릴산), 폴리(비닐 피롤리돈), 폴리(에틸렌 이민), 폴리(비닐 메틸 에테르), 폴리(4-비닐피리딘), 폴리(12-하이드록시스테아르산), 폴리(이소부틸렌), *cis*-1:4-폴리(이소프렌), 카르복시메틸 셀룰로스, 젤라틴, TweenTM 80, TweenTM 20, 하이드록시프로필메틸셀룰로스, 코포비돈 및 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리메타크릴레이트, 하이프로멜로스 아세테이트 숙시네이트, 하이프로멜로스 프탈레이트, 폴리비닐 카프로락탐-폴리비닐 아세테이트-폴리에틸렌 글리콜 그래프트 공중합체, 예컨대 Soluplus®, 폴리비닐 아세테이트 프탈레이트 및 셀룰로스 아세테이트 프탈레이트가 있을 수 있다. 소정의 실시형태에서, 중합체성 안정화제는 폴리비닐 알코올이고, 소정의 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 및 중합체성 안정화제는 약 90℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도와 같은 승온에서 용해될 수 있다.

[0059] 수-혼화성 유기 용매는 예를 들어, 알코올, 아세트산, 아세톤 및 아세타미드, 예컨대 디메틸 아세타미드와 같은 당업계에 공지된 것들로부터 선택될 수 있다. 소정의 예시적인 실시형태에서, 수-혼화성 유기 용매는 디메틸 아세타미드(DMAc)이다.

[0060] 실리카 나노입자 및 폴리비닐 알코올과 같은 수용성 중합체를 포함하는 제2 용액은 수성 분산액으로서 물에서 제조될 수 있다. 구상될 수 있는 다른 수용성 중합체로는 예를 들어, 폴리비닐 알코올, PEG, 및 예를 들어 폴리(프로필렌 옥사이드), 폴리(에틸렌 부틸렌) 및 폴리(카프로락톤)와 같은 PEG를 함유하는 블록 공중합체; 포비돈으로도 공지된 폴리비닐 피롤리돈, 폴리비닐 피롤리돈-비닐 아세테이트 공중합체; 폴리아크릴산; 폴리(에틸렌 옥사이드) 및 폴리(프로필렌 옥사이드)의 블록 공중합체로 변형된 폴리(아크릴산) 공중합체; 폴리아크릴아미드; N-(2-하이드록시프로필)메타크릴아마이드; 디비닐 에테르-말레산 무수물; 폴리(2-알킬-2-옥사졸린); 폴리포스페이트 및 폴리포스포네이트와 같은 폴리포스포에스테르; 폴리[디(카르복실라토페녹시)포스파젠] 및 폴리[디(메톡시에톡시에톡시)포스파젠]과 같은 수용성 폴리포스파젠; 크산탄 겔, 펙틴, N-카르복시메틸키토산, 텍스트란, 카라기난, 구아 겔, 셀룰로스 에테르, 예컨대 하이드록시프로필메틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스, 하이드록시에틸 셀룰로스 및 소듐 카르복시 메틸 셀룰로스, 히알루론산, 알부민, 전분 및 전분-기반 유도체; N-비닐카르복사미드의 수용성 중합체; 및 친수성, 음이온성 및 양이온성 계면 활성제가 있다. 소정의 실시형태에서, 수용성 중합체는 폴리비닐 알코올이다.

[0061] 그 후에, 제2 용액을 제1 용액으로 계량하고 혼합하여 제3 용액을 만들 수 있으며, 이러한 제3 용액으로부터 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자를 침전시킨다. 그 후에, 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자를 여과 및 건조할 수 있다. 도 1은 본원에 개시된 방법에 따라 제조된 예시적인 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자의 개략도로서, 여기서, 실리카 나노입자 및 폴리비닐 알코올의 수성 분산액을 포함하는 제2 용액은 결정질 폴리에스테르 수지 및 중합체성 안정화제를 포함하는 제1 용액 내로 계량된다. 소정의 실시형태에서, 본원에 개시된 방법에 따라 제조되는 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자는, 그 자체로 주위 온도에 도달함으로써 저속-냉각되거나 또는 예를 들어 얼음을 이용하여 급랭 냉각되는 것과 같이 냉각된다.

[0062] 또 다른 실시형태에서, 본원에 개시된 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자는 결정질 폴리에스테르 미세입자 및 중합체성 안정화제, 예컨대 폴리비닐 알코올을 수-혼화성 유기 물질, 예컨대 DMAc에 용해시켜, 결정질 폴리에스테르 미세입자 및 중합체성 안정화제를 포함하는 제1 용액을 제조함으로써 제조될 수 있다. 소정의 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 미세입자 및 중합체성 안정화제는 약 90℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도와 같은 승온에서 용해될 수 있다. 그 후에, 폴리비닐 알코올과 같은 수용성 중합체의 수용액을 제1 용액에 첨가하여 제2 용액을 만들 수 있다. 수용성 중합체의 수용액을 제1 용액에 첨가하여 제2 용액을 만든 후, 실리카 나노입자를 제2 용액에 첨가하여 제3 용액을 만들 수 있다. 소정의 실시형태에서, 실리카는 수성 분산액으로서 제2 용액에 첨가될 수 있고, 소정의 실시형태에서, 실리카는 건조 실리카로서 제2 용액에 첨가될 수 있다. 소정의 실시형태에서, 실리카는 약 90℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도와 같은 승온에서 수성 분산액으로서 첨가될 수 있다. 수용성 중합체 수용액을 첨가한 후에 실리카 나노입자를 첨가하는 경우, 생성된 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자는 이러한 미세입자의 표면 상에 분산된 실리카를 함유할 수 있다.

[0063] 도 2는 본원에 개시된 방법에 따라 제조되는 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자의 개략도로서, 여기서, 폴리비닐 알코올의 수성 분산액을 결정질 폴리에스테르 수지 및 중합체성 안정화제를 포함하는 제1 용액에 첨가하여 제2 용액을 만들고, 그 후에 실리카 나노입자를 상기 제2 용액에 첨가한다.

[0064] 또 다른 실시형태에서, 본원에 개시된 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자는 DMAc와 같은 수-혼화성 유기 용매 내에서 결정질 폴리에스테르 수지, 중합체성 안정화제 및 실리카 나노입자를 포함하는 제1 용액을 제조함으로써 제조될 수 있다. 소정의 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지, 실리카 나노입자 및 중합체성 안

정화제는 용해 동안 예컨대 약 90℃ 내지 약 100℃ 범위의 온도까지 가열될 수 있다. 이어서 폴리비닐 알코올과 같은 수용성 중합체의 수성 분산액을 제1 용액에 첨가하여 제1 용액으로부터 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자를 침전시킬 수 있다. 실리카 나노입자가 결정질 폴리에스테르 수지 및 중합체성 안정화제와 동시에 첨가되는 경우, 생성된 실리카-주입된 CPE 미세입자는 이러한 미세입자의 입자체(body) 전체에 걸쳐 분산된 실리카를 함유할 수 있다. 도 3은 본원에 개시된 방법에 따라 제조되는 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자의 개략도로서, 여기서, 폴리비닐 알코올의 수성 분산액을 결정질 폴리에스테르 수지, 중합체성 안정화제 및 실리카 나노입자를 포함하는 제1 용액에 첨가한다.

[0065] 소정의 실시형태에서, 결정질 폴리에스테르 수지 : 수-혼화성 유기 용매의 비율은 약 0.1 : 1 내지 약 1 : 1, 예를 들어 약 0.15 : 1, 약 0.16 : 1, 약 0.17 : 1 또는 약 0.2 : 1이다.

[0066] 소정의 실시형태에서, 본원에 개시된 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자의 실리카 나노입자는, 환경적으로 적절한 농도에서 복잡한 환경 및 생물학적 매트릭스 내에서 나노물질을 검출하고 특징화하는 능력을 가진 유도 결합 플라즈마 질량 분광법(spICP-MS)과 같은 유도 결합 플라즈마(ICP)에 의해 검출될 수 있다. 주사 전자 현미경(SEM) 또한, 미세 입자 내의 실리카를 시각적으로 검출할 수 있다.

[0067] 본 개시내용의 광범위한 범위를 설명하는 수치 범위 및 매개변수가 군사치임에도 불구하고, 특정 실시예에 기재된 수치는 가능한 한 정밀하게 보고된다. 그러나, 모든 수치는 본질적으로 각각의 시험 측정에서 발견된 표준편차로 인해 필수적으로 발생하는 소정의 오류를 함유한다. 더욱이, 본원에 개시된 모든 범위는 그 안에 포함되는 임의의 및 모든 하위-범위를 포함하는 것으로 이해되고자 한다.

[0068] 본 교시가 하나 이상의 구현예와 관련하여 도시되었지만, 첨부된 청구항의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않으면서, 도시된 실시예들에 변경 및/또는 변형이 이루어질 수 있다. 또한, 본 발명의 특정 특징은 몇몇 구현예들 중 단지 하나와 관련하여 개시되었을지라도, 이러한 특징은 임의의 주어진 또는 특정 기능에 바람직하고 유리할 수 있는 바와 같이 다른 구현예들의 하나 이상의 다른 특징들과 조합될 수 있다. 더욱이, 용어 "포함하는(including)", "포함한다", "가지고 있는", "가지고 있다", "~와 함께" 또는 이들의 변화형이 상세한 설명 및 청구항에서 사용되는 한도까지, 이러한 용어는 용어 "포함하는(comprising)"과 유사한 방식으로 포함되고자 한다. 나아가, 본원의 고찰 및 청구항에서, 용어 "약"은, 변경이 예시된 실시형태에 대한 과정 또는 구조의 부적합을 초래하지 않는 한, 열거된 값이 다소 변경될 수 있음을 가리킨다. 마지막으로, "예시적인"은, 설명이 이상적인 것을 암시하기보다는 예로서 사용됨을 가리킨다.

[0069] 상기 개시된 및 다른 특징 및 기능의 변화 또는 이의 대안은 많은 다른 상이한 시스템 또는 적용으로 조합될 수 있음을 이해할 것이다. 현재로서는 예측되지 않거나 예상되지 않는 다양한 대안, 변형, 변화, 또는 그 안에서의 향상은, 마찬가지로 하기 청구항에 의해 포함되고자 하는 당해 기술분야의 당업자에 의해 후속적으로 이루어질 수 있다.

[0070] 실시예 1 - 결정질 폴리에스테르의 제조

[0071] 불포화된 결정질 폴리에스테르를, 푸마르산 및 25 몰% 1,4-부탄디올과 75 몰% 1,6-헥산디올의 혼합물을 이용하여 제조하였다. 기계식 교반기, 증류 장치 및 하부 배출 밸브가 장착된 2-리터 Buchi 반응기에 푸마르산(479.5 g), 1,4-부탄디올(94.6 g) 및 1,6-헥산디올(375.5 g)을 충전하였다. 혼합물을 질소 하에 1 시간에 걸쳐 165℃까지 가열 하였다. 배치 온도가 120℃에 도달했을 때, 교반을 시작하였다. 그 후에, 배치 온도가 191℃에 도달할 때까지 반응 온도를 0.5℃/분만큼씩 증가시켰다. 점도를 Brookfield 점도계를 이용하여 120℃(100 rpm)에서 측정 한 후, 점도가 170 Pa에 도달할 때까지 주기적으로 샘플링하였다. 반응 혼합물을 급속 용기에 배출시키고, 밤새 실온까지 냉각시켰다.

[0072] 생성된 을 여과하고, 결정질 폴리에스테르의 특성을 분석 하였다. 제조된 결정질 폴리에스테르의 산가는 15.2 mg KOH/g 수지이었고, 120℃에서의 점도는 120℃(100 rpm)에서 170 Pa이었다. 결정질 폴리에스테르를 DSC에 의해 분석하였으며, 여기서, T_m은 93.0℃이고, T_c는 58.6℃이었고, 37.7 J/g 의 용해열을 가졌다.

[0073] 실시예 2 - 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자의 제조

[0074] 실리카-주입된 결정질 미세입자의 4개의 상이한 배치 A 내지 D를 본원에 개시된 실시형태에 따라 제조하였다.

[0075] 배치 A: 배치 A는 50.26 g의 결정질 폴리에스테르와 19.5 g의 폴리비닐 알코올을 290.18 g의 DMAc 내에서 혼합하여 제1 용액을 생성함으로써 제조하였다. 그 후에, 55.7 중량%(결정질 폴리에스테르에 비해)의 Ludox® SiO₂

를 수용액 내에서 193 g(2.2 중량%)의 폴리비닐 알코올과 혼합하였다. 다음으로, SiO₂/폴리비닐 알코올 수용액을, SiO₂/폴리비닐 알코올 수용액이 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자의 침전을 유발하는 용매로서 작용하도록, 제1 용액 내로 혼합하였다. 미세입자를 스스로 주위 온도에 도달하도록 놔두었다. 배치 A는 제조된 4개의 배치들 중 가장 높은 실리카 로딩을 가졌다. SEM에 의해 결정된 입자 크기는 약 30 μm 내지 약 45 μm 범위였다.

[0076] 하기 표 1은 배치 A(저속-냉각)에 대한 입자의 수 및 분포를 나타낸다. 저속-냉각된 입자는 전형적으로 고속-냉각 또는 급랭된 입자보다 넓은 입자 크기 분포를 갖는 것으로 관찰되었다. 이론으로 결부시키고자 하는 것은 아니지만, 저속-냉각 과정 동안 결정이 형성되기에 충분한 시간이 있는 반면, 얼음을 이용한 급랭과 같은 급속 냉각 방법은 결정 핵 형성 및 성장을 위한 시간을 단축시키는 것으로 여겨진다. 이는 입자 표면의 SEM에 의해 입증될 수 있으며, 여기서, 저속-냉각된 입자 표면 상에서 더 많은 결정체/결정-유사 차수(order)가 보인다.

[0077] [표 1]

배치 A의 입자 크기 수

	둘레 (μm)	최대 직경 (μm)	최소 직경 (μm)
평균	137	45	30
표준 편차	99	31	22
최대	885	258	197
최소	0	0	0
합계	207,745	68,446	46,035

[0078]

[0079] 배치 B: 배치 B를, 52.80 g의 결정질 폴리에스테르 및 16.60 g의 폴리비닐 알코올을 257.90 g의 DMAc 내에서 혼합하여 제1 용액을 생성함으로써 제조하였다. 그 후에, 26.8 중량%(결정질 폴리에스테르에 비해)의 Ludox® SiO₂를 수용액 내에서 442 g(3.7 중량%)의 폴리비닐 알코올과 혼합하였다. 다음으로, SiO₂/폴리비닐 알코올 수용액을, SiO₂/폴리비닐 알코올 수용액이 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자의 침전을 유발하는 용매로서 작용하도록, 제1 용액 내로 혼합하였다. 배치 B를, 미세입자가 스스로 주위 온도에 도달하게 놔두는 대신 얼음을 이용하여 급랭 냉각시켰다. 배치 B는 제조된 4개의 배치들 중 두번째로 높은 실리카 로딩을 가졌다. SEM에 의해 결정된 입자 크기는 약 36 μm 내지 약 50 μm 범위였다.

[0080] 하기 표 2는 배치 B(급속-냉각)에 대한 입자의 수 및 분포를 나타낸다. 상기 고찰된 바와 같이, 고속-냉각되거나 급랭된 입자는 전형적으로, 저속-냉각된 입자의 입자 크기 분포만큼 넓지는 않은 것으로 여겨진다.

[0081] [표 2]

배치 B의 입자 크기 수

	둘레 (μm)	최대 직경 (μm)	최소 직경 (μm)
평균	151	50	36
표준 편차	115	34	29
최대	1190	320	287
최소	0	0	0
합계	111,212	36,443	26,273

[0082]

[0083] 배치 C: 배치 C를, 7.8% 실리카를 250.0 g의 DMAc 내에서 50.0 g의 결정질 폴리에스테르 및 8.0 g의 폴리비닐 알코올과 혼합함으로써 제조하였다. 다음으로, 수용액 내 274.8 g(1.7 중량%)의 폴리비닐 알코올 수용액을 실리카/결정질 폴리에스테르/폴리비닐 알코올 혼합물 내로 계량하였다. 심지어 폴리비닐 알코올 수용액을 계량하기 전에, 상기 혼합물은 유기상 내에서 입자의 미성숙 침전으로 인해 큰 입자를 초래하였다. 콜로이드 실리카 분산액으로부터의 물은 폴리비닐 알코올 첨가 전에 미세입자를 접종(seeding)하기 시작해서, 입자는 더 커졌다. SEM에 의해 결정된 입자 크기는 약 580 μm 내지 약 2150 μm 범위였으며, 최고 농도의 입자는 약 650 μm 내지 약 950 μm (800 $\mu\text{m} \pm 150 \mu\text{m}$) 범위였다. 실리카-주입된 미세입자는 매우 크고 구형이었다.

[0084] 배치 D: 마지막 배치인 배치 D를, 우선 40.0 g의 결정질 폴리에스테르를 254.5 g의 DMAc 내에서 11.0 g의 폴리비닐 알코올과 혼합하여 제조하였다. 다음으로, 수용액 내 274.8 g(1.7 중량%)의 폴리비닐 알코올을 결정질 폴리에스테르/폴리비닐 알코올 용액 내로 혼합하였다. 마지막으로, 수성 폴리비닐 알코올을 모두 첨가한 후, 10.1% 콜로이드 실리카를 90°C에서 결정질 폴리에스테르/폴리비닐 알코올 용액 내로 서서히 피펫팅하였다. SEM에 의해 결정된 입자 크기는 약 5 μm 내지 약 350 μm 범위로 매우 넓었다. 최고 농도의 입자는 약 20 내지 약

60 μm 범위였다. 이들 입자는 배치 A와 같이 표면에 큰 공극을 갖고 있었다. 일부 입자는, 입자 내에 포매된 더 작은 입자도 갖고 있었다.

로딩이 배치 C보다 높았음에도 불구하고, 배치 D에 존재하는 실리카의 양이 가장 적었다. 이는, 배치 D의 제조 동안 수성 폴리비닐 알코올 용액 후에 실리카가 첨가되기 때문이다. 실리카 나노입자가 결정질 폴리에스테르 미세입자의 표면에 느슨하게 부착되었을 수 있기 때문에, 세척 단계 동안 실리카가 제거되었을 가능성이 있다.

하기 표 3은 제조된 실리카-주입된 미세입자의 4개의 배치에 대한 제조 사양을 상술한다.

[표 3]

실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자에 대한 실험 세부 사항

	배치 A	배치 B	배치 C	배치 D
결정질 폴리에스테르 (g)	50.26	52.80	50.0	40.0
폴리비닐 (g)	19.50 (78K)	16.60 (27K)	8.0 (78K)	11.0 (78K)
DMAc (g)	290.18	257.90	250.0	254.5
중량% / PVA (g) 첨가된 수용액	2.2 중량% / 193 (78K)	3.7 중량% / 442 (27K)	1.7 중량% / 602.6 g (78K)	1.7% 중량% / 274.8 (78K)
CPE:DMAc 비율	0.17:1	0.20:1	0.20:1	0.16:1
결정질 폴리에스테르에 비례한 % SiO_2 (Ludox®)	55.7%	26.8%	7.8%	10.1%
SEM에 의한 평균 입자 크기	~30-45 μm	~36-50 μm	~580-2150 μm	~5-350 μm

ppm으로 표시되는 실리카의 양을 ICP에 의해 측정하고, DSC에 의해 측정된 바와 같이 미세입자의 용해열과 비교하였다. 미세입자에서 실리카의 양이 감소함에 따라, 용해열(즉, 단위 질량의 고체를 온도 변화 없이 액체/용융물 상태로 전환시키는 데 필요한 열의 양; ΔH)은 하기 표 4에 나타난 바와 같이 증가하였다. 실리카-주입된 CPE 입자의 이러한 특징은 미세입자가, 이러한 미세입자의 소결 동안 더 적은 에너지를 요구할 수 있게 한다.

[표 4]

실리카-주입된 결정질 폴리에스테르 미세입자의 용해열

배치	실리카 (ppm)	실리카 (%)	2 차 열 ΔH (J/g)
배치 A	316.6	0.0317%	37.937
배치 B	103.7	0.0104%	38.98
배치 C	43.69	0.0044%	40.401
배치 D	29.6	0.0030%	44.148

실시예 3 - 소결

소결 능력에 대한 입자 시험을, 선택적 레이저 소결(SLS)을 기초로 하는 Sharebot SnowWhite 프린터를 사용하여 수행하였다. 이 프린터는 3-차원 대상으로 생성되는 열가소성 분말을 사용하며, CAD의 디지털 파일로 제작된다. 중합체 분말은 동시에 소결되고 얇은 층으로 융합될 수 있어서, 우수한 정밀도로 작은 대상을 구성할 수 있다. 프린터는 CO_2 레이저를 사용하여, 나일론과 같은 광범위한 분말을 소결할 수 있다.

6개의 상이한 분말(전형적인 나일론 수지 PA-11, 실리카가 없는 결정질 폴리에스테르, 및 실시예 2에서 상기 고찰된 바와 같이 제조된 실리카-주입된 결정질 폴리에스테르의 4개 배치)를 흑색 광택지 상에 먼저 바(bar) 코팅하였다. PA-11은 종이 상에서, 균일하고 양호하게 코팅된 코팅을 형성하였다. 결정질 폴리에스테르(분쇄형(ground), 실리카가 없음)는 종이 상에서 균일하지 않은 코팅을 형성하였다. 하기 표 5는 제조된 4개의 배치 A 내지 D에 대한 체 및 바 코팅의 결과를 상술한다.

[0096] [표 5]

제 및 바 코팅 결과

	배치 A	배치 B	배치 C	배치 D
제	체에 많은 양의 물질이 남아 있음	제질하기 어려움; 큰 조각	150 메쉬로 제질하기에 지나치게 큰 입자	체에 남아 있는 물질이 거의 없음
40 mil 겹 바 코팅	균일함; 양호하게 코팅됨	균일함; 양호하게 코팅됨	코팅되지 않음; 제질할 수 없었음	균일함; 양호하게 코팅됨
표면 질감	약간 과립형의 상부 표면 코팅	약간 과립형의 상부 표면 코팅	코팅되지 않음	비교적 매끄러운 표면

[0097]

[0098] 분말은 25% 및 30% 레이저 파워 둘 다에서 모두 레이저 소결되었다. 결정질 폴리에스테르(분쇄형, 실리카 없음)는 25% 파워에서 소결되지 않았고, PA-11 분말은 소결되었다. PA-11 분말은 20%, 30%, 35% 및 40% 파워에서 추가로 소결되었다. 20% 파워에서 PA-11은 소결되지 않았다. 25% 파워에서 PA-11 분말은 소결되어 희미한 경계가 보였다. 30% 파워에서 PA-11 분말은 소결되었고, 관찰이 더 용이했으며, 35% 파워에서 PA-11 분말은 소결되었고 매우 잘 보였다. 40% 파워에서, 소결된 물질의 모서리는 말림(curling)을 나타냈다.

[0099] 상이한 조건 하에 실리카-주입된 미세입자의 제조된 4개의 배치 A 내지 D의 레이저 소결 결과를 하기 표 6에 나타낸다.

[0100] [표 6]

소결 결과

	배치 A	배치 B	배치 C	배치 D
25% 파워에서 레이저 소결	소결되지 않았음	소결되지 않았음	큰 입자 크기로 인해 배제됨	소결됨
30% 파워에서 레이저 소결; (LR 50K)	강함; 아주 약간 다공성	강함; 약간 다공성	큰 입자 크기로 인해 배제됨	강함; 소결됨
30% 파워에서 레이저 소결; (LR 40K)	강함; 아주 약간 다공성	강함; 약간 다공성	큰 입자 크기로 인해 배제됨	강함; 소결됨
60% 파워에서 레이저 소결; (LR 40K)	뒤틀림; 수축됨	경계가 보임; 일부 다공성	큰 입자 크기로 인해 배제됨	강함; 소결됨

[0101]

[0102] 원래 30 mm x 30 mm인 프린팅된 단일층 정사각형이 제조되었다. 표 7의 아래의 값은 30 mm x 30 mm 정사각형의 다양한 레이저 소결 매개변수 후에 취득한 측정값이다.

[0103] [표 7]

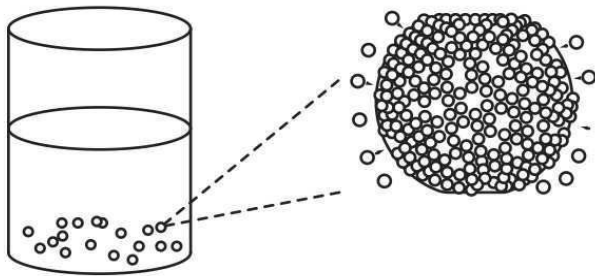
30mm x 30mm 프린팅된 단일층 정사각형의 수축 측정

	배치 A	배치 B	배치 D
30%에서 레이저 파워 (LR 50K)	29.37 mm 29.87 mm	29.93 mm 30.16 mm	30.48 mm 30.12 mm
30%에서 레이저 파워 (LR 40K)	29.75 mm 29.40 mm	30.18 mm 30.02 mm	30.16 mm 30.13 mm
60%에서 레이저 파워 (LR 40K)	26.27 mm 27.55 mm	29.41 mm 30.07 mm	30.27 mm 30.47 mm

[0104]

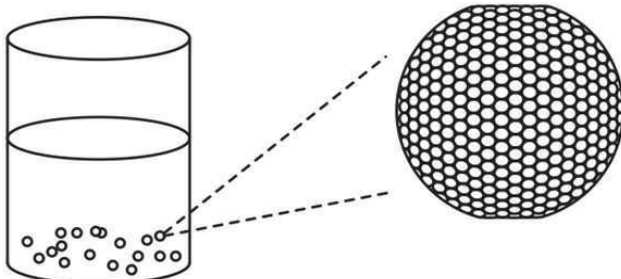
도면

도면1



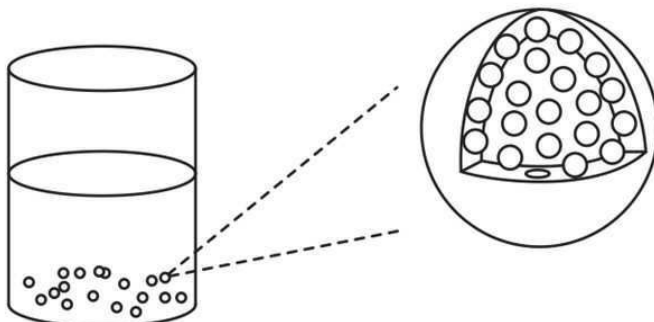
침전

도면2



침전

도면3



침전