



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0029179

(51)⁷ C08L 75/06; C08L 75/08; B29C 67/00

(13) B

(21) 1-2016-02955

(22) 16/01/2015

(86) PCT/US2015/011687 16/01/2015

(87) WO 2015/109141 A1 23/07/2015

(30) 61/928,429 17/01/2014 US

(45) 25/08/2021 401

(43) 25/11/2016 344A

(73) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC. (US)

9911 Brecksville Road, Cleveland, Ohio 44141-3247, United States of America

(72) John M. COX (US); Joseph J. VONTORCIK, Jr. (US); Edward W. AULT (US).

(74) Công ty TNHH Lê & Lê (LE & LE)

(54) HỆ THỐNG VÀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VẬT THỂ BA CHIỀU CÓ HÌNH DẠNG RẮN BẤT KỲ VÀ SẢN PHẨM ĐƯỢC SẢN XUẤT BỞI HỆ THỐNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến hệ thống và phương pháp chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, cũng như là các sản phẩm khác nhau được sản xuất bằng cách sử dụng hệ thống và phương pháp nêu trên, trong đó các hệ thống và phương pháp nêu trên sử dụng một số polyuretan dẻo nhiệt mà đặc biệt phù hợp với quy trình này. Các polyuretan dẻo nhiệt hữu dụng được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có nhiệt độ kết tinh trên 80°C và giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các hệ thống và các phương pháp chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, cũng như là các sản phẩm khác nhau được chế tạo bằng cách sử dụng mô hình này, trong đó các hệ thống và các phương pháp sử dụng một số polyuretan dẻo nhiệt mà đặc biệt phù hợp với quy trình này. Các polyuretan dẻo nhiệt hữu dụng được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có nhiệt độ kết tinh trên 80°C và giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C .

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến công nghệ chế tạo hình dạng rắn bất kỳ và, cụ thể hơn, mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, sử dụng các polyuretan dẻo nhiệt nhất định.

Chế tạo hình dạng rắn bất kỳ (Solid Freeform Fabrication (SFF)) là công nghệ cho phép sản xuất các cấu trúc có hình dạng độc quyền trực tiếp từ dữ liệu máy tính thông qua các bước tạo hình bổ sung. Sự vận hành cơ bản của hệ thống SFF bất kỳ bao gồm việc tách lớp một mô hình máy tính ba chiều vào các mặt cắt mỏng, chuyển kết quả thành dữ liệu vị trí hai chiều và cấp dữ liệu vào thiết bị kiểm soát mà chế tạo ra cấu trúc ba chiều theo cách xử lý một lớp tại một thời điểm.

Chế tạo hình dạng rắn bất kỳ đòi hỏi nhiều cách tiếp cận khác nhau về phương pháp chế tạo, bao gồm in ba chiều, nấu chảy bằng chùm electron, tạo mẫu lập thể, thiêu kết có chọn lọc bằng tia laser, sản xuất đồ vật nhiều lớp, mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy và các phương pháp khác.

Trong quy trình in ba chiều, ví dụ, một vật liệu xây dựng được phân phối từ một đầu phân phối có một tập hợp các vòi phun để lắng đọng các lớp trên một cấu trúc

nâng đỡ. Tùy thuộc vào vật liệu xây dựng, các lớp sau đó có thể được hóa cứng hoặc được làm rắn bằng cách sử dụng một thiết bị thích hợp. Vật liệu xây dựng có thể bao gồm vật liệu mô hình hóa, tạo hình đồ vật, và vật liệu nâng đỡ, nâng đỡ đồ vật khi nó được xây dựng.

Chế tạo hình dạng rắn bất kỳ thường được sử dụng trong lĩnh vực liên quan đến thiết kế nơi mà nó được sử dụng để hiển thị hóa, thể hiện và tạo nguyên mẫu cơ học. Do đó, SFF tạo điều kiện chế tạo nhanh các nguyên mẫu hoạt động với sự đầu tư tối thiểu trong công cụ và lao động. Sự tạo nguyên mẫu nhanh này rút ngắn chu kỳ phát triển sản phẩm và cải thiện quy trình thiết kế bằng việc cung cấp ý kiến phản hồi nhanh và hiệu quả đến người thiết kế. SFF có thể cũng được sử dụng để chế tạo nhanh các bộ phận không hoạt động, ví dụ, cho mục đích đánh giá các khía cạnh khác nhau của một thiết kế chẳng hạn tính thẩm mỹ, tính phù hợp, kết cấu và các khía cạnh tương tự. Ngoài ra, kỹ thuật SFF đã được chứng minh là hữu dụng trong các lĩnh vực y học, nơi mà kết quả dự kiến được mô phỏng trước khi thực hiện các quy trình. Đã được công nhận rằng nhiều lĩnh vực khác nhau có thể hưởng lợi từ công nghệ tạo nguyên mẫu nhanh, bao gồm, nhưng không giới hạn, các lĩnh vực về kiến trúc, nha khoa và phẫu thuật tạo hình nơi mà sự hiển thị hóa của một thiết kế và/hoặc chức năng cụ thể là hữu dụng.

Có sự quan tâm ngày càng tăng về hình thức chế tạo này. Nhiều vật liệu được xem xét để sử dụng trong các hệ thống này và các phương pháp sử dụng chúng, tuy nhiên, các polyuretan dẻo nhiệt được chứng minh là khó để sử dụng trong các hệ thống và phương pháp này. Điều này do ít nhất một phần thực tế là tính mềm dẻo của các vật liệu TPU (thermoplastic polyurethane – polyuretan dẻo nhiệt) có thể khiến cho nó khó khăn để ép vật liệu qua buồng nấu chảy của thiết bị của quá trình FDM. Tốc độ kết tinh thấp của TPU có thể cũng khiến cho nó gặp khó khăn để duy trì dung sai khi đặt xuống dòng nóng chảy trên các bộ phận được xây dựng. Hơn nữa, khoảng nóng chảy rộng đối với các vật liệu TPU có thể khiến cho việc kiểm soát độ nhót gặp phần nào thách thức.

Căn cứ vào sự kết hợp hấp dẫn các tính chất của polyuretan dẻo nhiệt có thể mang lại, và một loạt các sản phẩm được tạo ra bằng cách sử dụng nhiều phương pháp

chế tạo thông thường, có một nhu cầu ngày càng tăng để xác định và/hoặc phát triển các polyuretan dẻo nhiệt phù hợp với việc chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, và đặc biệt là mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến hệ thống chế tạo vật thể ba chiều có hình dạng rắn bất kỳ, bao gồm: một thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ mà bồi đắp các hạt nhỏ vật liệu xây dựng theo cách có kiểm soát; trong đó vật liệu xây dựng nêu trên bao gồm một polyuretan dẻo nhiệt được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý; trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có nhiệt độ kết tinh trên 80°C ; và trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt ở 20°C .

Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp chế tạo vật thể ba chiều, bao gồm bước: (I) vận hành hệ thống chế tạo vật thể có hình dạng rắn bất kỳ; trong đó hệ thống này bao gồm một thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ mà bồi đắp các hạt nhỏ vật liệu xây dựng theo cách có kiểm soát; để tạo ra vật thể ba chiều; trong đó vật liệu xây dựng nêu trên bao gồm polyuretan dẻo nhiệt được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý; trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có nhiệt độ kết tinh trên 80°C ; và trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt ở 20°C . Bất kỳ polyuretan dẻo nhiệt được mô tả trong tài liệu này có thể được sử dụng trong các phương pháp đã được mô tả.

Sáng chế cũng đề cập đến một sản phẩm của quá trình sản xuất, được chế tạo bởi hệ thống chế tạo đồ vật có hình dạng rắn bất kỳ, bao gồm: một thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ mà bồi đắp các hạt nhỏ vật liệu xây dựng theo cách có kiểm soát; trong đó vật liệu xây dựng nêu trên bao gồm polyuretan dẻo nhiệt được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý; trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có nhiệt độ kết tinh trên 80°C ; và trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt ở 20°C . Bất kỳ polyuretan dẻo

nhệt được mô tả trong tài liệu này có thể được sử dụng để tạo ra các sản phẩm đã được mô tả.

Trong một số phương án về hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm được mô tả trong tài liệu này, polyuretan dẻo nhiệt có nhiệt độ kết tinh lớn hơn 100, 105, 110, hoặc thậm chí lớn hơn 115°C, hoặc thậm chí bằng khoảng 117°C. Trong một số phương án, nhiệt độ kết tinh không lớn hơn 200, 150, hoặc thậm chí 120°C.

Trong một số phương án về hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm được mô tả trong tài liệu này, polyuretan dẻo nhiệt giữ lại nhiều hơn 50% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 50°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C; giữ lại nhiều hơn 42% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 50°C; giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 150°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 120°C; hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

Trong một số phương án về hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm được mô tả trong tài liệu này, polyuretan dẻo nhiệt giữ lại nhiều hơn 60% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 50°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C; giữ lại nhiều hơn 30% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C; hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

Trong một số phương án về hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm được mô tả trong tài liệu này, polyuretan dẻo nhiệt giữ lại nhiều hơn 45% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 50°C; giữ lại nhiều hơn 70% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 120°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C; giữ lại nhiều hơn 5% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 105°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C; hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

Sáng chế cũng đề cập đến các hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm đã mô tả trong tài liệu này, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm (a) nhiều đầu phân phối; (b) một thiết bị cung cấp vật liệu xây dựng được cấu tạo để cung cấp đa số các vật liệu xây dựng vào thiết bị sản xuất này; và (c) một đơn vị kiểm soát

được cấu tạo để kiểm soát thiết bị sản xuất và thiết bị cung cấp vật liệu xây dựng nêu trên, dựa trên một phương thức vận hành được chọn từ nhiều phương thức vận hành đã được xác định trước.

Thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ có thể bao gồm và/hoặc được mô tả như là thiết bị in ba chiều, nấu chảy bằng chùm electron, tạo mẫu lập thể, thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze, sản xuất đồ vật nhiều lớp, mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, hoặc một số kết hợp của chúng. Trong một số phương án, thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ có thể bao gồm và/hoặc được mô tả như là thiết bị in ba chiều, nấu chảy bằng chùm electron, tạo mẫu lập thể, sản xuất đồ vật nhiều lớp, mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, hoặc một số kết hợp của chúng. Trong một số các phương án này, thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ có thể loại trừ thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze.

Thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ có thể bao gồm một thiết bị mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy (fused deposition modeling - FDM), cũng có thể được gọi là thiết bị chế tạo bằng sợi nóng chảy (fused filament fabrication - FFF).

Sáng chế đề cập đến hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm đã được mô tả trong đó polyuretan dẻo nhiệt được đặc trưng ở chỗ tỉ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol được sử dụng để điều chế polyuretan dẻo nhiệt (và/hoặc có mặt trong polyuretan dẻo nhiệt) lớn hơn 1,5. Trong các phương án khác, tỉ lệ này lớn hơn 2,0, hoặc thậm chí lớn hơn 3,5, 3,6, 3,7, hoặc thậm chí lớn hơn 3,8.

Sáng chế đề cập đến hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm trong đó polyuretan dẻo nhiệt được đặc trưng ở chỗ polyol có khối lượng phân tử trung bình số bằng ít nhất 900. Trong một số phương án, polyol có thể có khối lượng phân tử trung bình bằng ít nhất 900, ít nhất 1000, ít nhất 1500, ít nhất 1750 hoặc thậm chí khoảng 2000. Trong một số phương án, polyol có thể có khối lượng phân tử không lớn hơn 5000, 4000, 3000, hoặc thậm chí 2500 hoặc 2000.

Sáng chế đề cập đến hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm đã được mô tả trong đó polyuretan dẻo nhiệt được đặc trưng ở chỗ thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm, ví dụ, 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat).

Sáng chế đề cập đến hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm đã được mô tả trong đó polyuretan dẻo nhiệt được đặc trưng ở chỗ thành phần polyol bao gồm một polyete polyol, polyeste polyol, hoặc hỗn hợp của chúng. Các ví dụ hữu dụng gồm có poly(tetrametylen ete glycol), polybutylen adipat, hoặc hỗn hợp của chúng.

Sáng chế đề cập đến hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm đã được mô tả trong đó polyuretan dẻo nhiệt được đặc trưng ở chỗ thành phần kéo dài mạch bao gồm một alkylen diol mạch thẳng, ví dụ, 1,4-butandiol.

Sáng chế đề cập đến hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm đã được mô tả trong đó polyuretan dẻo nhiệt được đặc trưng ở chỗ polyuretan dẻo nhiệt còn bao gồm một hoặc nhiều chất tạo màu, chất chống oxy hóa (gồm có phenolic, phosphit, thioeste, và/hoặc amin), chất chống ozon, chất ổn định, chất độn trơ, chất bôi trơn, chất ức chế, chất ổn định thủy phân, chất ổn định ánh sáng, chất ổn định ánh sáng cản trở amin, chất hấp thụ tia cực tím benzotriazol, chất ổn định nhiệt, chất ổn định để ngăn chặn sự mất màu, thuốc nhuộm, chất màu, chất độn vô cơ và hữu cơ, chất gia cường, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Sáng chế đề cập đến sản phẩm đã mô tả trong đó sản phẩm này bao gồm đồ vật nấu ăn và dự trữ, đồ nội thất, các bộ phận của ô tô, đồ chơi, đồ thể thao, thiết bị y tế, thiết bị y tế dùng cho cá nhân, mô cấy trong y học tái tạo, sản phẩm nha khoa, thùng chứa sát trùng, màn, áo dài, bộ lọc, sản phẩm vệ sinh, tã giấy, màng, tấm, ống, ống dẫn, vỏ bọc dây dẫn, vỏ bọc dây cáp, màng dùng trong nông nghiệp, màng địa kỹ thuật, thiết bị thể thao, màng đúc, màng thổi, mẫu, các bộ phận dùng cho thuyền và tàu thủy, thùng, đồ chứa, bao bì, đồ dùng trong phòng thí nghiệm, thảm sàn văn phòng, tay cầm mẫu thiết bị đo đạc, đồ chứa dự trữ chất lỏng, vật liệu bao gói, ống và van y tế, tấm, băng, thảm, chất kết dính, vỏ dây dẫn, dây cáp, quần áo bảo hộ, bộ phận ô tô, lớp phủ, tấm mỏng bột, sản phẩm đúc chông, vỏ bọc ô tô, tấm vải bạt, vải tấm nhựa, sản phẩm thuộc da, sản phẩm cấu tạo vật liệu lọc máu, bánh lái, lớp phủ bột, đúc áp lực bột, hàng tiêu dùng lâu bền, cái kẹp, tay cầm, ống mềm, lớp lót ống mềm, ống

dẫn, lớp lót ống dẫn, bánh xe nhỏ, bánh xe trượt, linh kiện máy tính, dây đai, miếng dính, bộ phận đồ đi chân, băng tải hoặc đai dẫn động có răng, găng tay, sợi, vải, hoặc hàng may mặc.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các đặc điểm và các phương án được ưu tiên khác nhau sẽ được mô tả dưới đây bằng cách minh họa không giới hạn.

Sáng chế đề cập đến hệ thống chế tạo hình dạng rắn bất kỳ các đồ vật và/hoặc sản phẩm ba chiều. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp sử dụng các hệ thống này và các sản phẩm được chế tạo bằng cách sử dụng hệ thống và/hoặc phương pháp này. Sáng chế đề cập đến các hệ thống, phương pháp, và sản phẩm này trong đó một số polyuretan dẻo nhiệt được sử dụng, đặc biệt hơn là polyuretan dẻo nhiệt được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý; trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có nhiệt độ kết tinh trên 80°C; và trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C. Đã tìm thấy rằng các polyuretan dẻo nhiệt đã mô tả đặc biệt thích hợp để sử dụng trong các hệ thống và phương pháp chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy. Các polyuretan dẻo nhiệt vượt qua các rào cản đã nhìn thấy trước đây khi các vật liệu này được sử dụng trong chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, và cho phép sử dụng vật liệu toàn diện này trong các quy trình sản xuất và các hệ thống ngày càng quan trọng.

Polyuretan dẻo nhiệt

Polyuretan dẻo nhiệt hữu dụng trong sáng chế được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý; trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có nhiệt độ kết tinh trên 80°C; và trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C.

Chế phẩm TPU được sử dụng trong tài liệu này được chế tạo bằng cách sử dụng (a) thành phần polyisoxyanat. Polyisoxyanat và/hoặc thành phần polyisoxyanat bao gồm một hoặc nhiều polyisoxyanat. Trong một số phương án, thành phần polyisoxyanat bao gồm một hoặc nhiều diisoxyanat.

Trong một số phương án, polyisoxyanat và/hoặc thành phần polyisoxyanat bao gồm alpha, omega-alkylen diisoxyanat có từ 5 đến 20 nguyên tử cacbon.

Các polyisoxyanat thích hợp gồm có diisoxyanat thơm, diisoxyanat béo, hoặc kết hợp của chúng. Trong một số phương án, thành phần polyisoxyanat gồm có một hoặc nhiều diisoxyanat thơm. Trong một số phương án, thành phần polyisoxyanat cơ bản là không có, hoặc thậm chí hoàn toàn không có, diisoxyanat béo. Trong các phương án khác, thành phần polyisoxyanat gồm có một hoặc nhiều diisoxyanat béo. Trong một số phương án, thành phần polyisoxyanat cơ bản là không có, hoặc thậm chí hoàn toàn không có, diisoxyanat thơm.

Ví dụ về các polyisoxyanat thích hợp gồm có các diisoxyanat thơm chẳng hạn 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) (MDI), m-xylene diisoxyanat (XDI), phenylene-1,4-diisoxyanat, naphtalen-1,5-diisoxyanat, và toluen diisoxyanat (TDI); cũng như là các diisoxyanat béo chẳng hạn isophoron diisoxyanat (IPDI), 1,4-xyclohexyl diisoxyanat (CHDI), decan-1,10-diisoxyanat, lysin diisoxyanat (LDI), 1,4-butan diisoxyanat (BDI), isophoron diisoxyanat (PDI), 3,3'-dimetyl-4,4'-biphenylen diisoxyanat (TODI), 1,5-naphtalen diisoxyanat (NDI), và dixyclohexylmetan-4,4'-diisoxyanat (H12MDI). Hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyisoxyanat có thể được sử dụng. Trong một số phương án, polyisoxyanat là MDI và/hoặc H12MDI. Trong một số phương án, polyisoxyanat gồm có MDI. Trong một số phương án, polyisoxyanat gồm có H12MDI.

Trong một số phương án, polyuretan dẻo nhiệt được điều chế bằng thành phần polyisoxyanat gồm có H12MDI. Trong một số phương án, polyuretan dẻo nhiệt được điều chế bởi thành phần polyisoxyanat bao gồm chủ yếu là H12MDI. Trong một số phương án, polyuretan dẻo nhiệt được điều chế bởi thành phần polyisoxyanat bao gồm H12MDI.

Trong một số phương án, polyuretan dẻo nhiệt được điều chế bởi thành phần polyisoxyanat gồm (hoặc chủ yếu gồm có, hoặc thậm chí gồm có) H12MDI và ít nhất một trong các chất MDI, HDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI, và NDI.

Trong một số phương án, polyisoxyanat được sử dụng để điều chế TPU và/hoặc chế phẩm TPU được mô tả trong tài liệu này là ít nhất 50%, trên cơ sở khối lượng, diisoxyanat vòng béo. Trong một số phương án, polyisoxyanat gồm có alpha, omega-alkylen diisoxyanat có từ 5 đến 20 nguyên tử cacbon.

Trong một số phương án, polyisoxyanat được sử dụng để điều chế TPU và/hoặc chế phẩm TPU được mô tả trong tài liệu này bao gồm hexametylen-1,6-diisoxyanat, 1,12-dodecan diisoxyanat, 2,2,4-trimetyl-hexametylen diisoxyanat, 2,4,4-trimetyl-hexametylendiisoxyanat, 2-metyl-1,5-pentametylen diisoxyanat, hoặc hỗn hợp của chúng.

Trong một số phương án, thành phần polyisoxyanat bao gồm một diisoxyanat thơm. Trong một số phương án, thành phần polyisoxyanat bao gồm 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat).

Chế phẩm TPU mô tả trong tài liệu này được chế tạo bằng cách sử dụng (b) thành phần polyol. Các polyol gồm có polyete polyol, polyeste polyol, polycacbonat polyol, polysiloxan polyol, và hỗn hợp của chúng.

Các polyol thích hợp, có thể còn được mô tả là các chất trung gian có nhóm hydroxyl cuối mạch, khi có mặt, có thể bao gồm một hoặc nhiều polyeste có nhóm hydroxyl cuối mạch, một hoặc nhiều polyete có nhóm hydroxyl cuối mạch, một hoặc nhiều polycacbonat có nhóm hydroxyl cuối mạch, một hoặc nhiều polysiloxan có nhóm hydroxyl cuối mạch, hoặc hỗn hợp của chúng.

Các chất trung gian polyeste có nhóm hydroxyl cuối mạch thích hợp bao gồm các polyeste mạch thẳng có khối lượng phân tử trung bình số (M_n) nằm trong khoảng từ 500 đến 10000, từ 700 đến 5000, hoặc từ 700 đến 4000, và thường có số độ axit nhỏ hơn 1,3 hoặc nhỏ hơn 0,5. Khối lượng phân tử được xác định bằng cách phân tích các nhóm chức cuối mạch và có liên quan đến khối lượng phân tử trung bình số. Các chất trung gian polyeste có thể được tạo ra bởi (1) phản ứng este hóa của một hoặc

nhiều glycol với một hoặc nhiều axit hoặc anhydrit dicarboxylic hoặc (2) phản ứng trao đổi este hóa, tức là, phản ứng của một hoặc nhiều glycol với các este của axit dicarboxylic. Tỷ lệ mol được ưu tiên thường là dư hơn một mol glycol so với axit sao cho thu được các mạch thẳng có các nhóm hydroxyl cuối mạch chiếm ưu thế. Các chất trung gian polyeste thích hợp cũng bao gồm các lacton khác nhau chẳng hạn polycaprolacton thường được điều chế từ ϵ -caprolacton và một chất khơi mào hai chức chẳng hạn dietylen glycol. Axit dicarboxylic của polyeste mong muốn có thể là béo, vòng béo, thơm, hoặc kết hợp của chúng. Các axit dicarboxylic thích hợp có thể được sử dụng một mình hoặc trong hỗn hợp thường có tổng cộng từ 4 đến 15 nguyên tử cacbon và bao gồm: succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic, sebacic, dodecanedioic, isophthalic, terephthalic, cyclohexan dicarboxylic, và các chất tương tự. Các anhydrit của các axit dicarboxylic nêu trên như là anhydrit phthalic, anhydrit tetrahydrophthalic, hoặc tương tự, cũng có thể được sử dụng. Axit adipic là axit được ưu tiên. Các glycol được cho phản ứng để tạo thành chất trung gian polyeste mong muốn có thể là béo, thơm, hoặc kết hợp của chúng, bao gồm bất kỳ một trong các glycol được mô tả ở trên trong phần chất kéo dài mạch, và có tổng cộng từ 2 đến 20 hoặc từ 2 đến 12 nguyên tử cacbon. Các ví dụ thích hợp bao gồm etylen glycol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 2,2-dimetyl-1,3-propandiol, 1,4-cyclohexandimetanol, decametylen glycol, dodecametylen glycol, và hỗn hợp của chúng.

Thành phần polyol cũng có thể bao gồm một hoặc nhiều polycaprolacton polyeste polyol. Các polycaprolacton polyeste polyol hữu dụng trong sáng chế được mô tả ở đây bao gồm các polyeste diol được dẫn xuất từ các monome caprolacton. Các polycaprolacton polyeste polyol kết thúc mạch bởi nhóm hydroxyl bậc một. Polycaprolacton polyeste polyol thích hợp có thể được tạo ra từ ϵ -caprolacton và chất khơi mào hai chức như dietylen glycol, 1,4-butandiol, hoặc glycol và/hoặc diol bất kỳ khác đã được liệt kê ở đây. Trong một vài phương án, polycaprolacton polyeste polyol là các polyeste diol mạch thẳng được dẫn xuất từ các monome caprolacton.

Các ví dụ có thể sử dụng bao gồm CAPA™ 2202A, một polyeste diol mạch thẳng có khối lượng phân tử trung bình số (M_n) là 2000, và CAPA™ 2302A, một

polyeste diol mạch thẳng có M_n là 3000, cả hai đều có sẵn trên thị trường từ Perstop Polyols Inc. Các nguyên liệu này cũng có thể được mô tả như là các polyme của 2-oxepanon và 1,4-butandiol.

Các polycaprolacton polyeste polyol có thể được điều chế từ 2-oxepanon và một diol, trong đó diol có thể là 1,4-butandiol, dietylen glycon, monoetylen glycol, hexandiol, 2,2-dimetyl-1,3-propandiol, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng. Trong một số phương án, diol được sử dụng để điều chế polycaprolacton polyeste polyol là mạch thẳng. Trong một số phương án, polycaprolacton polyeste polyol được điều chế từ 1,4-butandiol. Trong một số phương án, polycaprolacton polyeste polyol có khối lượng phân tử trung bình số từ 500 đến 10000, hoặc từ 500 đến 5000, hoặc từ 1000 hoặc thậm chí là 2000 đến 4000 hoặc thậm chí 3000.

Chất trung gian polyete có nhóm hydroxyl cuối mạch thích hợp bao gồm polyete polyol được dẫn xuất từ diol hoặc polyol có tổng số từ 2 đến 15 nguyên tử cacbon, trong một số phương án, một alkyl diol hoặc một glycol được cho phản ứng với một ete bao gồm một akylen oxit có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon, điển hình là etylen oxit hoặc propylen oxit hoặc hỗn hợp của chúng. Ví dụ, polyete có nhóm chức hydroxyl có thể được sản xuất bằng cách trước tiên cho propylen glycol phản ứng với propylen oxit sau đó là phản ứng với etylen oxit. Các nhóm hydroxyl bậc một từ etylen oxit thì dễ phản ứng hơn so với nhóm hydroxyl bậc hai và vì thế được ưu tiên. Polyete polyol thương mại có thể sử dụng bao gồm poly(etylen glycol) gồm có etylen oxit phản ứng với etylen glycol, poly(propylen glycol) gồm propylen oxit phản ứng với propylen glycol, poly(tetrametylen glycol) gồm nước phản ứng với tetrahydrofuran, mà có thể được mô tả như tetrahydrofuran được polyme hóa, và thường được gọi là PTMEG. Trong một số phương án, chất trung gian polyete bao gồm PTMEG. Các polyete polyol thích hợp cũng bao gồm các sản phẩm cộng polyamit của một akylen oxit và có thể bao gồm, ví dụ, sản phẩm cộng etylendiamin gồm sản phẩm phản ứng của etylendiamin và propylen oxit, sản phẩm cộng dietylentriamin gồm sản phẩm phản ứng của dietylentriamin với propylen oxit, và các polyete polyol loại polyamit tương tự. Copolyete cũng có thể được sử dụng trong các chế phẩm được mô tả. Copolyete điển hình bao gồm sản phẩm phản ứng của THF và

etylen oxit hoặc THF và propylen oxit. Các chất này có sẵn từ BASF như PolyTHF® B, một copolyme khối, và PolyTHF®R, một copolyme ngẫu nhiên. Các chất trung gian polyete khác nhau thường có khối lượng phân tử trung bình số (M_n) được xác định bằng cách phân tích nhóm chức cuối mạch có khối lượng phân tử trung bình lớn hơn 700, ví dụ nằm trong khoảng từ 700 đến 10000, nằm trong khoảng từ 1000 đến 5000, hoặc nằm trong khoảng từ 1000 đến 2500. Trong một số phương án, chất trung gian polyete bao gồm một hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyete có khối lượng phân tử khác nhau, như một hỗn hợp của PTMEG có M_n bằng 2000 và 1000.

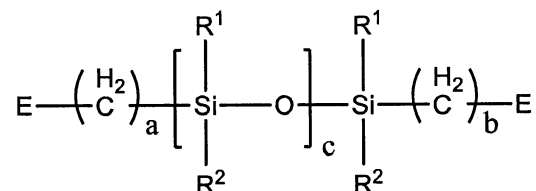
Polycacbonat có nhóm hydroxyl cuối mạch thích hợp bao gồm các chất được điều chế bằng phản ứng giữa một glycol với một cacbonat. Patent Hoa Kỳ số 4,131,731 được kết hợp ở đây bằng cách tham chiếu đối với sự bộc lộ polycacbonat có nhóm hydroxyl cuối mạch và việc điều chế chúng. Các polycacbonat này là mạch thẳng và có nhóm hydroxyl cuối mạch và gần như không có các nhóm cuối mạch khác. Chất phản ứng chủ yếu là glycol và cacbonat. Các glycol thích hợp được chọn từ các diol vòng béo và béo chứa từ 4 đến 40, và hoặc thậm chí từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon, và từ các polyoxyalkylen glycol chứa từ 2 đến 20 nhóm alkoxy trên mỗi phân tử với mỗi nhóm alkoxy chứa từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon. Các diol thích hợp sử dụng trong sáng chế bao gồm diol béo chứa từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon như 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentyl glycol, 1,6-hexandiol, 2,2,4-trimetyl-1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, dilinoleylglycol được hydro hóa, diolelylglycol được hydro hóa, 3-metyl-1,5-pentandiol; và diol vòng béo như 1,3-xyclohexandiol, 1,4-dimetylolxyclohexan, 1,4-xyclohexandiol-, 1,3-dimehylolxyclohexan-, 1,4-endometylen-2-hydroxyl-5-hydroxymetyl xyclohexan, và polyalkylen glycol. Các diol sử dụng trong phản ứng có thể là diol đơn lẻ hoặc hỗn hợp của nhiều diol tùy thuộc vào tính chất mong muốn ở sản phẩm cuối cùng. Các chất trung gian polycacbonat có nhóm hydroxyl cuối mạch thường được biết đến trong tình trạng kỹ thuật và các tài liệu chuyên ngành. Cacbonat thích hợp được chọn từ alkylen cacbonat có vòng từ 5 đến 7 cạnh. Cacbonat thích hợp để sử dụng ở đây bao gồm etylen cacbonat, trimetylen cacbonat, tetrametylen cacbonat, 1,2-propylen cacbonat, 1,2-butylen cacbonat, 2,3-butylen cacbonat, 1,2-etylen cacbonat, 1,3-pentylen cacbonat, 1,4-pentylen cacbonat,

2,3-pentylen cacbonat, and 2,4-pentylen cacbonat. Ngoài ra, các chất thích hợp ở đây là dialkylcacbonat, cacbonat vòng béo, và diarylcacbonat. Dialkylcacbonat có thể chứa từ 2 đến 5 nguyên tử cacbon trong mỗi nhóm alkyl và các ví dụ cụ thể của nó là diethylcacbonat và dipropylcacbonat. Cacbonat vòng béo, đặc biệt là cacbonat hai vòng béo, có thể chứa từ 4 đến 7 nguyên tử cacbon trong mỗi cấu trúc vòng, và có thể có một đến hai cấu trúc như vậy. Khi một nhóm là vòng béo, nhóm khác có thể là alkyl hoặc aryl. Mặt khác, nếu một nhóm là aryl, nhóm khác có thể là alkyl hoặc vòng béo. Ví dụ về diarylcacbonat thích hợp, có thể chứa từ 6 đến 20 nguyên tử cacbon trong mỗi nhóm aryl, là diphenylcacbonat, ditolylcacbonat, và dinaphtylcacbonat.

Các polysiloxan polyol thích hợp bao gồm các polysiloxan có nhóm alpha-omega-hydroxyl hoặc amin hoặc axit cacboxylic hoặc thiol hoặc epoxy cuối mạch. Ví dụ bao gồm poly(dimethylsiloxan) có nhóm hydroxyl hoặc amin hoặc axit cacboxylic hoặc thiol hoặc nhóm epoxy cuối mạch. Trong một số phương án, polysiloxan polyol là polysiloxan có nhóm hydroxyl cuối mạch. Trong một số phương án, polysiloxan polyol có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 300 đến 500, hoặc nằm trong khoảng từ 400 đến 3000.

Polysiloxan polyol có thể thu được bằng phản ứng khử hydro giữa một polysiloxan hydrua và một rượu đa chức béo hoặc rượu polyoxyalkylen để đưa nhóm hydroxy rượu vào mạch chính của polysiloxan.

Trong một số phương án, polysiloxan có thể được biểu diễn bởi một hoặc nhiều hợp chất có công thức sau đây:



trong đó: mỗi R^1 và R^2 độc lập với nhau, là nhóm alkyl chứa 1 đến 4 nguyên tử cacbon, một benzyl, hoặc một nhóm phenyl; mỗi E là OH hoặc NHR^3 trong đó R^3 là hydro, một nhóm alkyl chứa từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, hoặc một nhóm xyclo-alkyl chứa từ 5 đến 8 nguyên tử cacbon; a và b độc lập với nhau, là số nguyên có giá trị nằm trong khoảng từ 2 đến 8; c là một số nguyên từ 3 đến 50. Trong các polysiloxan

chứa amino, ít nhất một nhóm E là NHR^3 . Trong các polysiloxan chứa hydroxyl, ít nhất một nhóm E là OH. Trong một số phương án, cả R^1 và R^2 đều là nhóm metyl.

Các ví dụ thích hợp bao gồm poly(dimetylsiloxan) có nhóm alpha-omega-hydroxypropyl cuối mạch và poly(dimetylsiloxan) có nhóm alpha-omega-amino propyl cuối mạch, cả hai đều là nguyên liệu có sẵn trên thị trường. Các ví dụ khác bao gồm các copolyme của vật liệu poly(dimetylsiloxan) với poly(alkylen oxit).

Thành phần polyol, khi có mặt, có thể bao gồm poly(etylen glycol), poly(tetrametylen glycol), poly(trimetylen oxit), poly(propylen glycol) được tạo mũ etylen oxit, poly(butylen adipat), poly(etylen adipat), poly(hexametylen adipat), poly(tetrametylen-co-hexametylen adipat), poly(3-metyl-1,5-pentametylen adipat), polycaprolacton diol, poly(hexametylen cacbonat) glycol, poly(pentametylen cacbonat) glycol, poly(trimetylen cacbonat) glycol, polyeste polyol dựa trên axit béo đime, polyol dựa trên dầu thực vật, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Ví dụ của các axit béo đime có thể sử dụng để điều chế các polyeste polyol thích hợp bao gồm Priplast™ polyeste glycol/polyol có sẵn trên thị trường từ Croda và Radia® polyeste glycol có sẵn trên thị trường từ Oleon.

Trong một số phương án, thành phần polyol bao gồm một polyete polyol, polycacbonat polyol, polycaprolacton polyol, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Trong một số phương án, thành phần polyol bao gồm một polyete polyol. Trong một số phương án, thành phần polyol chủ yếu không chứa hoặc thậm chí hoàn toàn không chứa polyeste polyol. Trong một số phương án, thành phần polyol được sử dụng để điều chế TPU về căn bản là không chứa, hoặc thậm chí hoàn toàn không chứa polysiloxan.

Trong một số phương án, thành phần polyol bao gồm etylen oxit, propylen oxit, butylen oxit, styren oxit, poly(tetrametylen ete glycol), poly(propylen glycol), poly(etylen glycol), copolyme của poly(etylen glycol) và poly(propylen glycol), epichlorohydrin, và các chất tương tự, hoặc hỗn hợp của chúng. Trong một số phương án, thành phần polyol bao gồm poly(tetrametylen ete glycol).

Trong một số phương án, polyol có khối lượng phân tử trung bình số bằng ít nhất 900. Trong các phương án khác, polyol có khối lượng phân tử trung bình số bằng ít nhất 900, 1000, 1500, 1750, và/hoặc có khối lượng phân tử trung bình số lên đến 5000, 4000, 3000, 2500, hoặc thậm chí 2000.

Trong một số phương án, thành phần polyol bao gồm polyete polyol, polyeste polyol, hoặc hỗn hợp của chúng. Trong một số phương án, thành phần polyol bao gồm poly(tetrametylen ete glycol), polybutylen adipat, hoặc hỗn hợp của chúng. Trong một số phương án, thành phần polyol bao gồm poly(tetrametylen ete glycol). Trong một số phương án, thành phần polyol bao gồm polybutylen adipat.

Các chế phẩm TPU được mô tả ở đây được chế tạo bằng cách sử dụng c) một thành phần kéo dài mạch. Các chất kéo dài mạch bao gồm diol, diamin, và hỗn hợp của chúng.

Các chất kéo dài mạch thích hợp bao gồm các hợp chất polyhydroxy tương đối nhỏ, ví dụ, glycol ít béo hoặc glycol mạch ngắn có từ 2 đến 20, hoặc 2 đến 12, hoặc 2 đến 10 nguyên tử cacbon. Các ví dụ thích hợp bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol, 1,4-butandiol (BDO), 1,6-hexandiol (HDO), 1,3-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentylglycol, 1,4-xyclohexandimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hydroxyetoxy) phenyl]propan (HEPP), hexametylendiol, heptandiol, nonandiol, dodecandiol, 3-metyl-1,5-pentandiol, etylendiamin, butandiamin, hexametylendiamin, và hydroxyetyl resorcinol (HER), và các chất tương tự, cũng như hỗn hợp của chúng. Trong một số phương án, chất kéo dài mạch bao gồm BDO, HDO, 3-metyl-1,5-pentandiol, hoặc hỗn hợp của chúng. Trong một số phương án, chất kéo dài mạch bao gồm BDO. Các glycol khác, chẳng hạn glycol thơm có thể được sử dụng, nhưng trong một số phương án, các TPU được mô tả ở đây về cơ bản không chứa hoặc thậm chí hoàn toàn không chứa các nguyên liệu này.

Trong một số phương án, chất kéo dài mạch được sử dụng để điều chế TPU về cơ bản là không chứa, hoặc thậm chí hoàn toàn không chứa, 1,6-hexandiol. Trong một số phương án, chất kéo dài mạch được sử dụng để điều chế TPU bao gồm một chất kéo dài mạch mạch vòng. Các ví dụ thích hợp bao gồm CHDM, HEPP, HER, và hỗn hợp của chúng. Trong một số phương án, chất kéo dài mạch được sử dụng để điều chế

TPU bao gồm một chất kéo dài mạch vòng thơm, ví dụ HEPP, HER, và hỗn hợp của chúng. Trong một số phương án, chất kéo dài mạch sử dụng để điều chế TPU bao gồm một chất kéo dài mạch vòng béo, ví dụ, CHDM. Trong một số phương án, chất kéo dài mạch sử dụng để điều chế TPU về cơ bản là không chứa, hoặc thậm chí hoàn toàn không chứa chất kéo dài mạch thơm, ví dụ, chất kéo dài mạch vòng thơm. Trong một số phương án, chất kéo dài mạch được sử dụng để điều chế TPU về cơ bản là không chứa, hoặc thậm chí hoàn toàn không chứa polysiloxan.

Trong một số phương án, thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,4-butandiol, 2-ethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-trimetyl pentan-1,3-diol, 1,6-hexandiol, 1,4-xyclohexan dimetylol, 1,3-propandiol, 3-metyl-1,5-pentandiol hoặc hỗn hợp của chúng. Trong một số phương án, thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,4-butandiol, 3-metyl-1,5-pentandiol hoặc kết hợp của chúng. Trong một số phương án, thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,4-butandiol.

Trong một số phương án, thành phần kéo dài mạch chứa một alkylen diol mạch thẳng. Trong một số phương án, thành phần kéo dài mạch chứa 1,4-butandiol.

Trong một số phương án, tỉ lệ mol của chất kéo dài mạch với polyol lớn hơn 1,5. Trong các phương án khác, tỉ lệ mol của chất kéo dài mạch với polyol bằng ít nhất (hoặc lớn hơn) 1,5, 2,0, 3,5, 3,7, hoặc thậm chí bằng 3,8 và/hoặc tỉ lệ mol của chất kéo dài mạch với polyol có thể lên đến 5,0, hoặc thậm chí bằng 4,0.

Các polyuretan dẻo nhiệt được mô tả trong tài liệu này cũng có thể được coi là các chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt (TPU). Trong các phương án này, hợp chất có thể chứa một hoặc nhiều TPU. Các TPU này được điều chế bằng cách cho phản ứng: a) thành phần polyisoxyanat được mô tả ở trên; b) thành phần polyol được mô tả ở trên; và c) thành phần kéo dài mạch được mô tả ở trên, ở đây phản ứng có thể được thực hiện với sự có mặt của một chất xúc tác. Ít nhất một trong các TPU trong chế phẩm phải đáp ứng các thông số được mô tả ở trên cho phép nó thích hợp để chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, và đặc biệt là mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy.

Phương pháp mà phản ứng được thực hiện là không quá bị giới hạn, và bao gồm cả quy trình theo mẻ và quy trình liên tục. Trong một số phương án, sáng chế giải quyết quy trình theo mẻ của TPU béo. Trong một số phương án, sáng chế giải quyết quy trình liên tục TPU béo.

Các chế phẩm được mô tả bao gồm các vật liệu TPU được mô tả ở trên và cả các chế phẩm TPU mà bao gồm các vật liệu TPU này và một hoặc nhiều các thành phần bổ sung. Các thành phần bổ sung bao gồm các vật liệu polyme khác có thể được trộn lẫn với TPU được mô tả ở đây. Các thành phần bổ sung này bao gồm một hoặc nhiều chất phụ gia có thể bổ sung vào TPU, hoặc hỗn hợp chứa TPU, để tác động lên các tính chất của chế phẩm.

TPU được mô tả ở đây có thể được trộn với một hoặc nhiều polyme khác. Các polyme mà có thể được trộn lẫn với TPU được mô tả ở đây là không quá giới hạn. Trong một số phương án, các chế phẩm được mô tả bao gồm một hoặc nhiều các vật liệu TPU được mô tả. Trong một số phương án, các chế phẩm bao gồm ít nhất một trong các vật liệu TPU được mô tả và ít nhất một polyme khác, mà không phải một trong các vật liệu TPU được mô tả.

Polyme mà có thể được sử dụng trong hỗn hợp với các vật liệu TPU được mô tả ở đây cũng bao gồm các vật liệu TPU thông thường hơn ví dụ như TPU trên cơ sở polyeste không caprolacton, TPU trên cơ sở polyete, hoặc TPU chứa cả nhóm polyeste không caprolacton và nhóm polyete. Các vật liệu thích hợp khác mà có thể được trộn với các vật liệu TPU được mô tả ở đây bao gồm polycarbonat, polyolefin, polyme styren, polyme acrylic, polyoxymetylen polyme, polyamit, polyphenylen oxit, polyphenylen sulfua, polyvinylclorua, polyvinylclorua clo hóa, axit polylactic, hoặc hỗn hợp của chúng.

Polyme sử dụng trong hỗn hợp được mô tả ở đây bao gồm polyme đồng nhất và copolyme. Các ví dụ thích hợp bao gồm: (i) một chất polyolefin (PO), ví dụ như polyetylen (PE), polypropylen (PP), polybuten, cao su etylen propylen (EPR), polyoxyetylen (POE), copolyme olefin vòng (COC), hoặc hỗn hợp của chúng; (ii) một chất styrenic, ví dụ như polystyren (PS), acrylonitril butadien styren (ABS), styren acrylonitril (SAN), cao su styren butadien (SBR hoặc HIPS), polyalphametylstyren,

styren maleic anhydrit (SMA), copolyme styren-butadien (SBC) (ví dụ như copolyme styren-butadien-styren (SBS) và copolyme styren-etylen/butadien-styren (SEBS)), copolyme styren-etylen/propylen-styren (SEPS), styren butadien latex (SBL), SAN thay thế bởi etylen propylen dien monome (EPDM) và/hoặc chất đàn hồi acrylic (ví dụ, copolyme PS-SBR), hoặc hỗn hợp của chúng; (iii) một chất polyuretan dẻo nhiệt (TPU) khác với các chất đã được mô tả trên đây; (iv) một polyamit, ví dụ như Nylon™, bao gồm polyamit 6,6 (PA66), polyamit 1,1 (PA11), polyamit 1,2 (PA12), một copolyamit (COPA), hoặc hỗn hợp của chúng; (v) một polyme acrylic, ví dụ như polymetyl acrylat, polymethylmetacrylat, một copolyme metyl metacrylat styren (MS), hoặc hỗn hợp của chúng; (vi) một polyvinylclorua (PVC), một polyvinylclorua clo hóa (CPVC), hoặc hỗn hợp của chúng; (vii) một polyoxyemetylen, ví dụ như polyaxetal; (viii) một polyeste, ví dụ như polyetylen terephtalat (PET), polybutylen terephtalat (PBT), copolyeste và hoặc chất đàn hồi polyeste (COPE) bao gồm copolyme khối polyete-este ví dụ như glycol biến đổi polyetylen terephtalat (PETG), axit polylactic (PLA), axit polyglycolic (PGA), copolyme của PLA và PGA, hoặc hỗn hợp của chúng; (ix) một polycacbonat (PC), một polyphenylen sulfua (PPS), một polyphenylen oxit (PPO), hoặc hỗn hợp của chúng.

Trong một số phương án, các hỗn hợp này bao gồm một hoặc nhiều vật liệu polyme bổ sung được chọn từ các nhóm (i), (iii), (vii), (viii), hoặc hỗn hợp của chúng. Trong một số phương án, các hỗn hợp này bao gồm một hoặc nhiều vật liệu polyme bổ sung được chọn từ nhóm (i). Trong một số phương án, các hỗn hợp này bao gồm một hoặc nhiều vật liệu polyme bổ sung được chọn từ nhóm (iii). Trong một số phương án, các hỗn hợp này bao gồm một hoặc nhiều vật liệu polyme bổ sung được chọn từ nhóm (vii). Trong một số phương án, các hỗn hợp này bao gồm một hoặc nhiều vật liệu polyme bổ sung được chọn từ nhóm (viii).

Các chất phụ gia bổ sung thích hợp để sử dụng cho các chế phẩm TPU được mô tả ở đây là không bị quá giới hạn. Các chất phụ gia thích hợp bao gồm chất nhuộm màu, chất ổn định tia cực tím, chất hấp thụ tia cực tím, chất chống oxi hóa, chất bôi trơn, chất ổn định nhiệt, chất ổn định thủy phân, chất kích hoạt liên kết ngang, chất làm chậm cháy, silicat phân lớp, chất độn, chất tạo màu, chất gia cường, chất trung

gian kết dính, chất điều chỉnh cường độ va đập, chất chống vi khuẩn, và kết hợp bất kỳ của chúng.

Trong một số phương án, thành phần bổ sung là một chất làm chậm cháy. Chất làm chậm cháy thích hợp không bị quá giới hạn và có thể bao gồm chất làm chậm cháy bo phosphat, magie oxit, dipentaerytritol, polytetrafluetylen (PTFE) polyme, hoặc kết hợp bất kỳ của chúng. Trong một số phương án, chất làm chậm cháy này có thể bao gồm chất làm chậm cháy bo phosphat, magie oxit, dipentaerytritol, hoặc kết hợp bất kỳ của chúng. Một ví dụ thích hợp của chất làm chậm cháy bo phosphat là BUDIT 326, có sẵn trong thương mại từ Budenheim USA, Inc. Khi có mặt, thành phần chất làm chậm cháy có thể chiếm một lượng từ 0 đến 10 phần trăm tổng khối lượng chế phẩm TPU, trong các phương án khác là từ 0,5 đến 10 phần trăm, hoặc từ 1 đến 10 phần trăm, hoặc từ 0,5 hoặc 1 đến 5, hoặc từ 0,5 đến 3, hoặc thậm chí từ 1 đến 3 phần trăm tổng khối lượng chế phẩm TPU.

Các chế phẩm TPU được mô tả ở đây cũng có thể bao gồm chất phụ gia bổ sung, có thể được gọi là chất ổn định. Chất ổn định có thể bao gồm chất chống oxi hóa như phenolic, phosphit, thioeste, và amin, chất ổn định ánh sáng như chất ổn định ánh sáng cản trở amin và chất hấp thụ tia cực tím benzothiazol, và các chất ổn định quy trình khác và kết hợp của chúng. Trong một phương án, chất ổn định được ưu tiên là Irganox 1010 từ BASF và Naugard 445 từ Chemtura. Chất ổn định được sử dụng với lượng từ khoảng 0,1 phần trăm khối lượng đến 5 phần trăm khối lượng, theo phương án khác từ khoảng 0,1 phần trăm khối lượng đến 3 phần trăm khối lượng, và theo phương án khác từ khoảng 0,5 phần trăm khối lượng đến 1,5 phần trăm khối lượng chế phẩm TPU.

Ngoài ra, các thành phần làm chậm cháy vô cơ thông thường khác nhau có thể được dùng trong chế phẩm TPU. Các chất làm chậm cháy vô cơ thích hợp bao gồm chất bất kỳ được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật, như oxit kim loại, oxit hydrat kim loại, cacbonat kim loại, amoni phosphat, amoni polyphosphat, canxi cacbonat, antimon oxit, đất sét, đất sét khoáng bao gồm talc, cao lanh, volastonit, nano khoáng sét, khoáng sét montmorillonit mà thường được gọi là khoáng sét nano, và hỗn hợp của chúng. Trong một phương án, chất làm chậm cháy

bao gồm talc. Talc trong gói chất làm chậm cháy làm tăng tính chất về chỉ số oxy giới hạn cao (limiting oxygen index - LOI). Chất làm chậm cháy vô cơ có thể được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 30 phần trăm khối lượng, nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20 phần trăm khối lượng, theo một phương án khác nằm trong khoảng từ 0,5 đến 15 phần trăm khối lượng của tổng khối lượng chế phẩm TPU.

Các phụ gia tùy ý vẫn có thể được sử dụng trong các chế phẩm TPU được mô tả ở đây. Các chất phụ gia bao gồm chất tạo màu, chất chống oxi hóa (bao gồm phenolic, phosphit, thioeste, và/hoặc amin), chất chống ozon, chất ổn định, chất độn trơ, chất bôi trơn, chất ức chế, chất ổn định thủy phân, chất ổn định ánh sáng, chất ổn định ánh sáng cản trở amin, chất hấp thụ tia cực tím benzotriazol, chất ổn định nhiệt, chất ổn định để tránh sự mất màu, thuốc nhuộm, chất màu, chất độn vô cơ và hữu cơ, chất gia cường và hỗn hợp của chúng.

Tất cả các chất phụ gia được mô tả trên đây có thể được sử dụng với một lượng có hiệu quả đối với các chất này. Chất phụ gia không làm chậm cháy có thể sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0 đến 30 phần trăm khối lượng, trong một phương án từ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 25 phần trăm khối lượng, và trong một phương án khác nằm trong khoảng từ 0,1 đến 20 phần trăm khối lượng của tổng khối lượng chế phẩm TPU.

Các chất phụ gia bổ sung này có thể được kết hợp vào trong các thành phần của, hoặc vào trong hỗn hợp phản ứng cho, việc điều chế nhựa TPU, hoặc sau khi chế tạo nhựa TPU. Trong một quy trình khác, tất cả các vật liệu có thể được trộn với nhựa TPU và sau đó được làm nóng chảy hoặc chúng có thể được kết hợp trực tiếp trong chất nóng chảy của nhựa TPU.

Vật liệu TPU được mô tả trên đây có thể được điều chế bởi một quy trình bao gồm các bước (I) cho phản ứng: a) thành phần polyisoxyanat được mô tả ở trên; b) thành phần polyol được mô tả ở trên; và c) thành phần kéo dài mạch được mô tả ở trên, trong đó phản ứng được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác, tạo ra chế phẩm polyuretan dẻo nhiệt.

Quy trình còn có thể bao gồm bước: (II) trộn chế phẩm TPU của bước (I) với một hoặc nhiều thành phần trộn, bao gồm một hoặc nhiều vật liệu TPU và/hoặc polyme bổ sung, bao gồm chất bất kỳ được mô tả trên đây.

Quy trình còn có thể bao gồm bước: (II) trộn chế phẩm TPU của bước (I) với một hoặc nhiều chất phụ gia bổ sung được mô tả trên đây.

Quy trình còn có thể bao gồm bước: (II) trộn chế phẩm TPU của bước (I) với một hoặc nhiều thành phần trộn, bao gồm một hoặc nhiều vật liệu TPU và/hoặc polyme bổ sung, bao gồm bất kỳ chất nào được mô tả trên đây, và/hoặc bước: (III) trộn chế phẩm TPU của bước (I) với một hoặc nhiều chất phụ gia bổ sung được mô tả trên đây.

Trong khi không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, người ta tin rằng bất kỳ TPU nào đáp ứng các yêu cầu được mô tả trong tài liệu này sẽ phù hợp hơn để chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, so với TPU bất kỳ mà không đáp ứng các yêu cầu này. Các thông số cần thiết được tin tưởng là nhiệt độ kết tinh tương đối cao và sự duy trì mô đun tương đối cao khi nhiệt độ tăng. Trong khi không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, người ta tin rằng có một nhiệt độ kết tinh tương đối cao cho cửa sổ vận hành tốt hơn đối với chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, và sự duy trì mô đun tương đối cao cho phép polyuretan dẻo nhiệt duy trì tốt hơn tính toàn vẹn về cấu tạo của nó trong suốt quá trình xử lý, là một đặc tính cần thiết cho việc chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy. Sự kết hợp các thông số này được cho là để cung cấp TPU phù hợp tốt cho việc chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy.

Trong một số phương án, TPU hữu dụng trong sáng chế có nhiệt độ kết tinh trên 80°C và giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C.

Trong một số phương án, TPU có nhiệt độ kết tinh cao hơn 100, 105, 110, hoặc thậm chí cao hơn 115°C, hoặc thậm chí bằng khoảng 117°C. Trong một số phương án, nhiệt độ kết tinh không lớn hơn 200, 150, hoặc thậm chí 120°C.

Trong một số phương án, TPU giữ lại nhiều hơn 50% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 50°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C; giữ lại nhiều hơn 42% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 50°C; giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 150°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 120°C; hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

Trong một số phương án, TPU giữ lại nhiều hơn 60% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 50°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C; giữ lại nhiều hơn 30% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C; hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

Trong một số phương án, TPU giữ lại nhiều hơn 45% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 50°C; giữ lại nhiều hơn 70% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 120°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C; giữ lại nhiều hơn 5% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 105°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C; hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

Trong các phương án khác nữa, TPU thể hiện nhiệt độ giao nhau của mô đun lưu giữ biến dạng trượt so với mô đun mất mát biến dạng trượt (tức là, nhiệt độ mà tỉ lệ của mô đun lưu giữ biến dạng trượt, G' , với mô đun mất mát biến dạng trượt, G'' , bằng 1) hoặc lớn hơn 170°C, hoặc thậm chí lớn hơn 180°C. Trong một số phương án, nhiệt độ giao nhau của mô đun lưu giữ biến dạng trượt này với mô đun mất mát biến dạng là để bổ sung vào nhiệt độ kết tinh và các thông số duy trì mô đun lưu giữ biến dạng trượt được mô tả ở trên. Trong các phương án khác, nhiệt độ giao nhau của mô đun lưu giữ biến dạng trượt với mô đun mất mát biến dạng trượt có thể thay thế các thông số duy trì mô đun lưu giữ biến dạng trượt được mô tả ở trên.

Hệ thống và phương pháp

Các hệ thống chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là hệ thống mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, và các phương pháp sử dụng chúng hữu dụng trong sáng chế là không bị quá giới hạn. Lưu ý rằng sáng chế đề xuất một số polyuretan dẻo nhiệt phù hợp hơn đối với các hệ thống chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là hệ thống mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, so với các polyuretan dẻo nhiệt khác, và mục đích chính của sáng chế là lợi ích tương đối này. Lưu ý rằng một số hệ thống chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, kể cả một số hệ thống mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy có thể phù hợp hơn đối với việc gia công một số vật liệu, bao gồm polyuretan dẻo nhiệt, do cấu hình thiết bị của chúng, các thông số gia công, v.v.. Tuy nhiên, sáng chế không tập trung chi tiết vào các hệ thống chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, bao gồm một số hệ thống mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, mà đúng hơn là sáng chế tập trung vào việc cung cấp một số polyuretan dẻo nhiệt mà phù hợp hơn đối với hệ thống chế tạo hình dạng rắn bất kỳ nói chung, đặc biệt là hệ thống mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy nói chung.

Các hệ thống mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy (fused deposition modeling - FDM) hữu dụng trong sáng chế bao gồm các hệ thống mà xây dựng các bộ phận lớp theo lớp bằng cách đun nóng vật liệu xây dựng đến trạng thái nửa lỏng và ép đùn nó theo các đường dẫn được kiểm soát bởi máy tính. Vật liệu có thể được phân phối dưới dạng dòng chảy bán liên tục và/hoặc sợi vật liệu từ thiết bị phân phối hoặc cách khác nó có thể được phân phối dưới dạng các giọt riêng biệt. FDM thường sử dụng hai vật liệu để hoàn thành một thiết kế. Một vật liệu mô hình hóa được sử dụng để tạo thành mảnh hoàn chỉnh. Vật liệu chống đỡ cũng có thể được sử dụng để đóng vai trò làm giàn giáo cho vật liệu mô hình hóa. Các sợi vật liệu được cấp từ hệ thống dự trữ vật liệu đến đầu in của nó, thường di chuyển trong một mặt phẳng hai chiều, lắng đọng vật liệu để hoàn thiện mỗi lớp trước khi nền di chuyển dọc theo một trục thứ ba đến một mức và/hoặc mặt phẳng mới và lớp tiếp theo bắt đầu. Một khi hệ thống thực hiện xong thiết kế, người sử dụng có thể loại bỏ vật liệu chống đỡ đi hoặc thậm chí hủy bỏ nó, để lại một phần mà sẵn sàng để sử dụng.

Sáng chế còn đề cập đến việc sử dụng các polyuretan dẻo nhiệt đã mô tả trong các hệ thống và phương pháp, và sản phẩm được tạo ra từ các hệ thống và phương pháp này.

Sản phẩm

Các hệ thống và phương pháp được mô tả trong tài liệu này có thể sử dụng các polyuretan dẻo nhiệt đã mô tả và tạo ra các đồ vật và/hoặc sản phẩm khác nhau. Các đồ vật và/hoặc sản phẩm được tạo ra bởi sáng chế không bị quá giới hạn.

Trong một số phương án, đồ vật và/hoặc sản phẩm bao gồm đồ vật nấu ăn và dự trữ, đồ nội thất, các bộ phận của ô tô, đồ chơi, đồ thể thao, thiết bị y tế, thiết bị y tế dùng cho cá nhân, mô cấy trong y học tái tạo, sản phẩm nha khoa, thùng chứa sát trùng, màn, áo dài, bộ lọc, sản phẩm vệ sinh, tờ giấy, màng, tấm, ống, ống dẫn, vỏ bọc dây dẫn, vỏ bọc dây cáp, màng dùng trong nông nghiệp, màng địa kỹ thuật, thiết bị thể thao, màng đúc, màng thổi, mẫu, các bộ phận dùng cho thuyền và tàu thủy, thùng, đồ chứa, bao bì, đồ dùng trong phòng thí nghiệm, thảm sàn văn phòng, tay cầm mẫu thiết bị đo đạc, đồ chứa dự trữ chất lỏng, vật liệu bao gói, ống và van y tế, tấm, băng, thảm, chất kết dính, vỏ dây dẫn, dây cáp, quần áo bảo hộ, bộ phận ô tô, lớp phủ, tấm mỏng bột, sản phẩm đúc chông, vỏ bọc ô tô, tấm vải bạt, vải tấm nhựa, sản phẩm thuộc da, sản phẩm cấu tạo vật liệu lợp mái, bánh lái, lớp phủ bột, đúc áp lực bột, hàng tiêu dùng lâu bền, cái kẹp, tay cầm, ống mềm, lớp lót ống mềm, ống dẫn, lớp lót ống dẫn, bánh xe nhỏ, bánh xe trượt, linh kiện máy tính, dây đai, miếng dính, bộ phận đồ đi chân, băng tải hoặc đai dẫn động có răng, găng tay, sợi, vải, hoặc hàng may mặc.

Các sản phẩm bổ sung có thể được sử dụng trong sáng chế gồm có, đồ nữ trang, cốc bảo quản được làm theo yêu cầu của khách hàng và/hoặc các bộ sưu tập, ví dụ nhưng không giới hạn bởi tiền huy chương, khung và khung ảnh, khung kính mắt, chìa khóa, chén, cốc, vật thu nhỏ và mô hình, dây đeo tay, mô hình nhân vật hành động được cá nhân hóa, và các sản phẩm tương tự.

Như với tất cả quá trình sản xuất bổ sung, có một giá trị đặc biệt đối với công nghệ này trong việc chế tạo các sản phẩm như là một phần của việc chế tạo nguyên mẫu nhanh và sự phát triển sản phẩm mới, như là một phần của sự phát triển các bộ

phận tùy chỉnh và/hoặc chỉ dùng một lần, hoặc các ứng dụng tương tự mà việc sản xuất hàng loạt một sản phẩm với số lượng lớn không được bảo đảm và/hoặc thiết thực.

Thông thường hơn, chế phẩm của sáng chế, kể cả hỗn hợp bất kỳ của nó, có thể được sử dụng trong hàng loạt các ứng dụng, bao gồm các sản phẩm trong suốt chẳng hạn đồ nấu ăn và dự trữ, và trong các sản phẩm khác chẳng hạn các bộ phận của ô tô, thiết bị y tế vô trùng, sợi, vải dệt, vải không dệt, màng định hướng, và các sản phẩm khác. Các chế phẩm phù hợp với các bộ phận của ô tô chẳng hạn tấm chắn trước xe, vì nướng, các bộ phận cắt xén, bảng điều khiển và bảng công cụ, các bộ phận ở bên ngoài cửa và mũi xe, tấm hướng gió, màn che gió, mũ trung tâm, vỏ bọc gương, tấm khung xe phần thân, đường gờ bên cạnh để bảo vệ, và các bộ phận bên trong và bên ngoài khác có liên quan đến ô tô, xe tải, tàu thuyền, và các phương tiện khác.

Các sản phẩm và hàng hóa hữu dụng khác có thể được tạo ra từ chế phẩm của sáng chế gồm có: đồ dùng phòng thí nghiệm, chẳng hạn các chai lăn cho việc phát triển nuôi cấy và các chai môi trường, các cửa sổ mẫu của thiết bị đo đạc; các đồ chứa lưu trữ chất lỏng chẳng hạn túi, túi xách, và các chai để dự trữ dịch tiêm truyền tĩnh mạch máu hoặc các dung dịch; vật liệu đóng gói bao gồm những vật liệu đóng gói cho bất kỳ thiết bị y tế hoặc thuốc bao gồm liều lượng đơn vị hoặc vi khác hoặc bao bì bọt cũng như là để bọc hoặc chứa thực phẩm được bảo quản bằng cách chiếu xạ. Các vật phẩm hữu dụng khác gồm có hệ thống ống và van dùng trong y tế cho thiết bị y tế bất kỳ bao gồm bộ dụng cụ truyền dịch, ống thông, và liệu pháp hô hấp, cũng như là các vật liệu bao gói cho các thiết bị y tế hoặc thực phẩm được chiếu xạ gồm có các khay, cũng như là chất lỏng được dự trữ, cụ thể là nước, sữa, hoặc nước hoa quả, đồ chứa bao gồm suất ăn đơn vị và đồ chứa dự trữ khối lượng lớn cũng như là các phương tiện truyền chẳng hạn hệ thống ống, ống mềm, ống, và như vậy, bao gồm cả lớp lót và/hoặc vỏ bọc của nó. Trong một số phương án, sản phẩm của sáng chế là các ống cứu hỏa mà bao gồm một lớp lót được chế tạo từ chế phẩm TPU được mô tả trong tài liệu này. Trong một số phương án, lớp lót là một lớp được áp vào vỏ bọc bên trong của ống cứu hỏa.

Các ứng dụng và các sản phẩm hữu dụng khác nữa bao gồm: các sản phẩm thuộc ô tô bao gồm vỏ bọc ngoài của túi khí, bề mặt nội thất của ô tô; các thiết bị y

sinh bao gồm thiết bị cấy dưới da, dây dẫn máy trợ tim, tim nhân tạo, van tim, lớp phủ stent, gân nhân tạo, động mạch và tĩnh mạch, mô cấy chứa các chất hoạt động dược lý, túi y tế, hệ thống ống y tế, thiết bị phân phối thuốc chẳng hạn vòng âm đạo, và mô cấy có thể hấp thụ sinh học; các sản phẩm liên quan đến giày bao gồm phần phía trên và đế giày, trong đó đế giày có thể bao gồm một đế trong, đế giữa, và đế ngoài cùng, hệ thống dính kết để liên kết bất kỳ một trong các phần được mô tả, các bộ phận giày dép khác bao gồm các chất kết dính và lớp phủ bằng vải, cái chêm, màng, bong bóng khí, bong bóng gel hoặc bong bóng chất lỏng, lớp đệm chèn được bơm hơi hoặc có thể bơm hơi, lớp đệm chèn nhiều lớp, cơ cấu giảm xóc, đế giày được chế tạo bằng vi cầu, gót giày, bánh xe được gắn vào đế giày, lưới giày có thể bơm hơi, vải dệt và không dệt, miếng thấm hút mùi và độ ẩm, vòng đệm mắt cá chân được tăng áp nén, lỗ xâu và ren, thiết bị chỉnh hình hoặc miếng đệm, tấm đệm gel, tấm đệm đàn hồi, màng chắn và vải, và da nhân tạo; các sản phẩm liên quan đến bóng gôn gồm có bóng gôn 2 mảnh và 3 mảnh, bao gồm cả vỏ ngoài và lõi.

Liên quan đặc biệt là các sản phẩm y tế được cá nhân hóa, chẳng hạn dụng cụ chỉnh hình, mô cấy, xương, các vật phẩm nha khoa, tĩnh mạch, v.v., được tùy chỉnh cho bệnh nhân. Ví dụ, các phần xương và/hoặc mô cấy có thể được chế tạo bằng cách sử dụng các hệ thống và phương pháp được mô tả ở trên, đối với một bệnh nhân cụ thể trong đó các mô cấy được thiết kế đặc biệt đối với bệnh nhân.

Lượng của mỗi thành phần hóa học được mô tả có mặt ngoại trừ bất kỳ dung môi hoặc dầu pha loãng, chất mà có thể có mặt trong các vật liệu thương mại, mà, trên một cơ sở hoạt tính hóa học, trừ khi có chỉ dẫn khác. Tuy nhiên, trừ khi có chỉ dẫn khác, mỗi hóa chất hay chế phẩm được nhắc đến ở đây nên được hiểu là một vật liệu thương phẩm mà có thể chứa các đồng phân, sản phẩm phụ, dẫn xuất, và các vật liệu khác mà thường được hiểu là có trong thương phẩm.

Được hiểu rằng một số các vật liệu được mô tả trên đây có thể tương tác trong công thức cuối cùng, vì vậy các thành phần của công thức cuối cùng có thể khác với các thành phần mà được thêm vào ban đầu. Ví dụ, ion kim loại (của, ví dụ, chất làm chậm cháy) có thể dịch chuyển đến các vị trí có tính axit hoặc anion của phân tử khác. Sản phẩm tạo ra theo cách đó, bao gồm sản phẩm được tạo ra khi sử dụng chế phẩm

của sáng chế theo mục đích sử dụng của nó, có thể không thể mô tả một cách dễ dàng. Tuy nhiên, tất cả các biến thể và các sản phẩm phản ứng đều bao gồm trong phạm vi của sáng chế; sáng chế bao gồm chế phẩm được điều chế bằng cách trộn lẫn các thành phần được mô tả ở trên.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế có thể được hiểu rõ hơn bằng cách tham khảo các ví dụ không giới hạn dưới đây.

Vật liệu. Một vài polyuretan dẻo nhiệt (TPU) được điều chế và được đánh giá tính phù hợp để sử dụng chúng trong mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy. TPU-A là TPU polyeste với tỉ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol bằng khoảng 1,4 và hàm lượng đoạn cứng bằng khoảng 50%. TPU-B là TPU polyete với tỉ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol bằng khoảng 2,0 và hàm lượng đoạn cứng bằng khoảng 48%. TPU-C là TPU polyeste với tỉ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol bằng khoảng 3,9 và hàm lượng đoạn cứng bằng khoảng 52%. TPU-D là TPU polyete với tỉ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol bằng khoảng 3,7 và tỉ lệ đoạn cứng bằng khoảng 43%.

Mỗi vật liệu TPU được thử nghiệm để xác định tính phù hợp để sử dụng nó trong quy trình mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy. Kết quả của thử nghiệm này được tóm tắt dưới đây. Tất cả các dữ liệu mô đun được thu thập bởi phương pháp ASTM D5279.

Bảng 1: Tóm tắt các tính chất của TPU liên quan đến quy trình FDM

	TPU-A	TPU-B	TPU-C	TPU-D
T _c (°C)	73	99	102	117
T _m (°C)	130	140	170	192
G' ở 20°C (mPa)	37,9	12,4	36,5	17,1
G' ở 50°C (mPa)	18,2	10,1	18,8	14,8
G' ở 100°C (mPa)	7,4	4,4	9,0	7,9
G' ở 120°C (mPa)		2,8	6,7	5,5
G' ở 150°C (mPa)	0,83	0,5	3,6	1,5

G'/G'' giao cắt (°C)	165	178	188	178
----------------------	-----	-----	-----	-----

Bằng cách sử dụng các dữ liệu trên, phần trăm sự duy trì mô đun lưu giữ biến dạng trượt được tính toán và được tóm tắt trong bảng dưới đây.

Bảng 2: Tóm tắt sự duy trì mô đun lưu giữ biến dạng trượt

	TPU-A	TPU-B	TPU-C	TPU-D
Sự duy trì từ 20°C đến 50°C	48%	81%	52%	87%
Sự duy trì từ 20°C đến 100°C	20%	35%	25%	46%
Sự duy trì từ 20°C đến 120°C		23%	18%	32%
Sự duy trì từ 20°C đến 150°C	2%	4%	10%	9%
Sự duy trì từ 50°C đến 100°C	41%	44%	48%	53%
Sự duy trì từ 100°C đến 120°C		64%	74%	70%
Sự duy trì từ 120°C đến 150°C		18%	54%	27%

Các kết quả nêu trên chỉ ra TPU-A là ít phù hợp với mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy, trong khi TPU-B, TPU-C, và TPU-D phù hợp hơn với mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy. Những kết quả này phù hợp với kết quả được nhìn thấy đến nay trong thử nghiệm của mỗi vật liệu TPU trong các hệ thống mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy.

Sự phân phối khối lượng phân tử có thể được đo trên sắc ký thẩm thấu gel (gel permeation chromatograph - GPC) Waters được trang bị với bơm Waters Model 515, thiết bị lấy mẫu tự động Waters Model 717 và máy dò chỉ số chiết quang Waters Model 2414 được giữ ở 40°C. Các điều kiện GPC có thể là nhiệt độ bằng 40°C, cột Phenogel Guard + 2x hỗn hợp D (5u), 300 x 7,5 mm, pha động tetrahydrofuran (THF) được ổn định hóa bằng 250 ppm hydroxytoluen butyl hóa, tốc độ dòng chảy bằng 1,0 ml/phút, thể tích phun 50 µl, nồng độ mẫu ~0,12%, và thu thập dữ liệu bằng cách sử dụng phần mềm Waters Empower Pro. Thông thường một lượng mẫu nhỏ, thường xấp xỉ 0,05 gam polyme, được hòa tan trong 20ml THF chuẩn HPLC được làm ổn định, được lọc qua dụng cụ lọc dùng một lần polytetrafloetylen 0,45-micromet (Whatman),

và được phun vào trong GPC. Đường cong hiệu chỉnh khối lượng phân tử có thể được thiết lập bằng các tiêu chuẩn EasiCal® polystyren từ Polyme Laboratories.

Mỗi tài liệu được đề cập ở trên được kết hợp bằng cách tham chiếu, bao gồm bất kỳ đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế nộp trước, dù không được liệt kê ở trên, mà được yêu cầu hưởng quyền ưu tiên từ nó. Việc đề cập bất kỳ tài liệu nào không phải là đề cập đến tài liệu tình trạng kỹ thuật hoặc là hiểu biết thông thường của người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật. Ngoại trừ trong các Ví dụ, hoặc khi có chỉ định rõ ràng, tất cả các số lượng bằng số trong bản mô tả này quy định lượng nguyên liệu, điều kiện phản ứng, khối lượng phân tử, số nguyên tử cacbon, và các đại lượng tương tự, được hiểu là được điều chỉnh bởi từ "khoảng". Cần hiểu rằng số lượng, phạm vi, và các giới hạn tỉ lệ trên và dưới được đưa ra trong tài liệu này có thể được kết hợp một cách độc lập. Tương tự, phạm vi và số lượng mỗi thành phần trong sáng chế có thể được sử dụng cùng với phạm vi hoặc số lượng của bất kỳ thành phần nào khác.

Khi được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ "bao gồm", đồng nghĩa với "gồm" "chứa" hoặc "đặc trưng bởi", là bao gồm hoặc không hạn chế và không loại trừ các thành phần bổ sung, các thành phần chưa được mô tả hoặc các bước trong phương pháp. Tuy nhiên, trong mỗi quan hệ của "bao gồm" ở đây, dự tính được là thuật ngữ này còn bao hàm, như các phương án thay thế, cụm từ "chủ yếu chứa" và "chứa", trong đó "chứa" loại trừ thành phần hoặc bước bất kỳ không cụ thể và "chủ yếu chứa" cho phép gồm các thành phần hoặc bước bổ sung chưa được đề cập mà không ảnh hưởng tới tính nguyên gốc và tính mới của chế phẩm hoặc phương pháp đang xem xét. Tức là "chủ yếu chứa" cho phép bao gồm các hợp chất không làm ảnh hưởng cốt yếu đến các đặc tính cơ bản và mới của hợp chất đang được xem xét.

Mặc dù các phương án và chi tiết ưu tiên đã được mô tả với mục đích minh họa đối tượng của sáng chế, sẽ rõ ràng với người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật là những thay đổi và biến thể khác có thể được thực hiện mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế. Về mặt này, phạm vi của sáng chế chỉ bị giới hạn bởi các điểm yêu cầu bảo hộ dưới đây.

Yêu cầu bảo hộ

1. Hệ thống chế tạo vật thể ba chiều có hình dạng rắn bất kỳ, hệ thống này bao gồm: thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ mà bồi đắp các hạt nhỏ vật liệu xây dựng theo cách có kiểm soát;

trong đó vật liệu xây dựng nêu trên bao gồm polyuretan dẻo nhiệt được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý;

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có nhiệt độ kết tinh trên 80°C ; và

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C , ở đây mô đun được đo theo phương pháp ASTM D5279.

2. Hệ thống theo điểm 1, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm (a) nhiều đầu phân phối; (b) thiết bị cấp vật liệu xây dựng được cấu tạo để cung cấp nhiều vật liệu xây dựng vào thiết bị chế tạo nêu trên; và (c) đơn vị kiểm soát được cấu tạo để kiểm soát thiết bị chế tạo và thiết bị cấp vật liệu xây dựng nêu trên, dựa trên một phương thức hoạt động được lựa chọn từ nhiều phương thức hoạt động được xác định trước.

3. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 2, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm thiết bị mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy.

4. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 3, trong đó tỉ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol lớn hơn 1,5.

5. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 4, trong đó polyol có khối lượng phân tử trung bình số ít nhất bằng 900.

6. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 5, trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm một diisoxyanat thơm.
7. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 5, trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat).
8. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 7, trong đó thành phần polyol bao gồm poly(tetrametylen ete glycol), polybutylen adipat, hoặc hỗn hợp của chúng.
9. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 8, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm một alkylen diol mạch thẳng.
10. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 9, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,4-butandiol.
11. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến 10, trong đó polyuretan dẻo nhiệt còn bao gồm một hoặc nhiều chất tạo màu, chất chống oxy hóa (gồm có phenolic, phosphit, thioeste, và/hoặc amin), chất chống ozon, chất ổn định, chất độn trơ, chất bôi trơn, chất ức chế, chất ổn định thủy phân, chất ổn định ánh sáng, chất ổn định ánh sáng cản trở amin, chất hấp thụ tia cực tím benzotriazol, chất ổn định nhiệt, chất ổn định để ngăn chặn sự mất màu, thuốc nhuộm, chất màu, chất độn vô cơ và hữu cơ, chất gia cường, hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.
12. Phương pháp chế tạo vật thể ba chiều, phương pháp này bao gồm bước: (I) vận hành hệ thống chế tạo vật thể có hình dạng rắn bất kỳ này;
 trong đó hệ thống này bao gồm thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ mà bồi đắp các hạt nhỏ vật liệu xây dựng theo cách có kiểm soát;
 để tạo ra vật thể ba chiều;

trong đó vật liệu xây dựng nêu trên bao gồm polyuretan dẻo nhiệt được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý;

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có nhiệt độ kết tinh trên 80°C; và

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C, ở đây mô đun được đo theo phương pháp ASTM D5279.

13. Phương pháp theo điểm 12, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm (a) nhiều đầu phân phối; (b) thiết bị cấp vật liệu xây dựng được cấu tạo để cung cấp nhiều vật liệu xây dựng vào thiết bị chế tạo nêu trên; và (c) đơn vị kiểm soát được cấu tạo để kiểm soát thiết bị chế tạo và thiết bị cấp vật liệu xây dựng nêu trên, dựa trên một phương thức hoạt động được lựa chọn từ nhiều phương thức hoạt động được xác định trước.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 13, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm thiết bị mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy.

15. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 14, trong đó tỉ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol lớn hơn 1,5.

16. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 15, trong đó polyol có khối lượng phân tử trung bình số ít nhất bằng 900.

17. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 16, trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm một diisoxyanat thơm.

18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 17, trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat).

19. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 18, trong đó thành phần polyol bao gồm poly(tetrametylen ete glycol), polybutylen adipat, hoặc hỗn hợp của chúng.

20. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 19, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm một alkylen diol mạch thẳng.

21. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 20, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,4-butandiol.

22. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 12 đến 21, trong đó polyuretan dẻo nhiệt còn bao gồm một hoặc nhiều chất tạo màu, chất chống oxy hóa (gồm có phenolic, phosphit, thioeste, và/hoặc amin), chất chống ozon, chất ổn định, chất độn trơ, chất bôi trơn, chất ức chế, chất ổn định thủy phân, chất ổn định ánh sáng, chất ổn định ánh sáng cản trở amin, chất hấp thụ tia cực tím benzotriazol, chất ổn định nhiệt, chất ổn định để ngăn chặn sự mất màu, thuốc nhuộm, chất màu, chất độn vô cơ và hữu cơ, chất gia cường, hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

23. Sản phẩm được sản xuất bởi hệ thống chế tạo vật thể có hình dạng rắn bất kỳ, hệ thống này bao gồm: thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ mà bồi đắp các hạt nhỏ vật liệu xây dựng theo cách có kiểm soát;

trong đó vật liệu xây dựng nêu trên bao gồm polyuretan dẻo nhiệt được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý;

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có nhiệt độ kết tinh trên 80°C; và

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành giữ lại nhiều hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C, ở đây mô đun được đo theo phương pháp ASTM D5279.

24. Sản phẩm theo điểm 23, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm (a) nhiều đầu phân phối; (b) thiết bị cấp vật liệu xây dựng được cấu tạo để cung cấp

hiều vật liệu xây dựng vào thiết bị chế tạo nêu trên; và (c) đơn vị kiểm soát được cấu tạo để kiểm soát thiết bị chế tạo và thiết bị cấp vật liệu xây dựng nêu trên, dựa trên một phương thức hoạt động được lựa chọn từ nhiều phương thức hoạt động được xác định trước.

25. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 23 đến 24, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm thiết bị mô hình hóa bằng phương pháp bồi đắp vật liệu nóng chảy.

26. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 23 đến 25, trong đó tỉ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol lớn hơn 1,5.

27. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 23 đến 26, trong đó polyol có khối lượng phân tử trung bình số ít nhất bằng 900.

28. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 23 đến 27, trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm một diisoxyanat thơm.

29. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 23 đến 28, trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat).

30. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 23 đến 29, trong đó thành phần polyol bao gồm poly(tetrametylen ete glycol), polybutylen adipat, hoặc hỗn hợp của chúng.

31. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 23 đến 30, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm một alkylen diol mạch thẳng.

32. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 23 đến 31, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,4-butandiol.

33. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 23 đến 32, trong đó polyuretan dẻo nhiệt còn bao gồm một hoặc nhiều chất tạo màu, chất chống oxy hóa (gồm có phenolic, phosphit, thioeste, và/hoặc amin), chất chống ozon, chất ổn định, chất độn trơ, chất bôi trơn, chất ức chế, chất ổn định thủy phân, chất ổn định ánh sáng, chất ổn định ánh sáng cản trở amin, chất hấp thụ tia cực tím benzotriazol, chất ổn định nhiệt, chất ổn định để ngăn chặn sự mất màu, thuốc nhuộm, chất màu, chất độn vô cơ và hữu cơ, chất gia cường, hoặc kết hợp bất kỳ của chúng.

34. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 23 đến 33 trong đó sản phẩm này bao gồm đồ vật nấu ăn và dự trữ, đồ nội thất, các bộ phận của ô tô, đồ chơi, đồ thể thao, thiết bị y tế, thiết bị y tế dùng cho cá nhân, mô cấy trong y học tái tạo, sản phẩm nha khoa, thùng chứa sát trùng, màn, áo dài, bộ lọc, sản phẩm vệ sinh, tã giấy, màng, tấm, ống, ống dẫn, vỏ bọc dây dẫn, vỏ bọc dây cáp, màng dùng trong nông nghiệp, màng địa kỹ thuật, thiết bị thể thao, màng đúc, màng thổi, mẫu, các bộ phận dùng cho thuyền và tàu thủy, thùng, đồ chứa, bao bì, đồ dùng trong phòng thí nghiệm, thảm sàn văn phòng, tay cầm mẫu thiết bị đo đạc, đồ chứa dự trữ chất lỏng, vật liệu bao gói, ống và van y tế, tấm, băng, thảm, chất kết dính, vỏ dây dẫn, dây cáp, quần áo bảo hộ, bộ phận ô tô, lớp phủ, tấm mỏng bột, sản phẩm đúc chông, vỏ bọc ô tô, tấm vải bạt, vải tấm nhựa, sản phẩm thuộc da, sản phẩm cấu tạo vật liệu lợp mái, bánh lái, lớp phủ bột, đúc áp lực bột, hàng tiêu dùng lâu bền, cái kẹp, tay cầm, ống mềm, lớp lót ống mềm, ống dẫn, lớp lót ống dẫn, bánh xe nhỏ, bánh xe trượt, linh kiện máy tính, dây đai, miếng dính, bộ phận đồ đi chân, băng tải hoặc đai dẫn động có răng, găng tay, sợi, vải, hoặc hàng may mặc.

35. Thiết bị y tế được chế tạo từ hệ thống chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, trong đó thiết bị y tế được sản xuất bởi thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ mà bồi đắp các hạt nhỏ vật liệu xây dựng theo cách có kiểm soát; trong đó vật liệu xây dựng bao gồm polyuretan dẻo nhiệt được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch tùy ý; trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có nhiệt độ kết tinh trên 80°C; và trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành giữ lại nhiều

hơn 20% mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 100°C so với mô đun lưu giữ biến dạng trượt của nó ở 20°C, ở đây mô đun được đo theo phương pháp ASTM D5279.