



(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)



1-0030374

(51)^{2020.01} C08L 75/06; B33Y 10/00; C08L 75/08; (13) B
B29C 64/153; B33Y 70/00

(21) 1-2016-02956

(22) 16/01/2015

(86) PCT/US2015/011693 16/01/2015

(87) WO 2015/109143 A1 23/07/2015

(30) 61/928,430 17/01/2014 US

(45) 25/12/2021 405

(43) 25/10/2016 343A

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

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

(72) Joseph J. VONTORCIK, Jr. (US); Geert VERMUNICHT (BE); Edward W. AULT (US); An PLESSERS (BE).

(74) Công ty TNHH Lê & Lê (LE & LE)

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

(57) Sáng chế đề cập đến hệ thống và phương pháp chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze, 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 entanpi nóng chảy bằng ít nhất 5,5 J/g, T_c (nhiệt độ kết tinh) lớn hơn 70°C, Δ(T_m:T_c) nằm trong khoảng từ 20 đến 75 độ, trong đó Δ(T_m:T_c) là sự chênh lệch giữa T_m (nhiệt độ nóng chảy) và T_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 thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze, cũng như là các sản phẩm khác nhau được chế tạo bằng cách sử dụng hệ thống và phương pháp này, trong đó các hệ thống và các phương pháp này sử dụng một số polyuretan dẻo nhiệt mà đặc biệt phù hợp với quy trình này. Các polyuretan dẻo nhiệt hữu dụng được định nghĩa trong các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

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, thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze, 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 tùy ý 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 gồm có việc tách lớp một mô hình máy tính ba chiều thành 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 laze, 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 là do ít nhất một phần sự khó khăn trong quá trình xử lý TPU (thermoplastic polyurethane – polyuretan dẻo nhiệt) trong sự phân bố kích thước hạt phù hợp và đảm bảo các tính chất vật lý của TPU được phù hợp với quá trình thiêu kết có chọn lọc bằng tia laser. Tốc độ kết tinh thấp của TPU có thể cũng khiến cho nó 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 và có thể có sự bốc khói hoặc các vấn đề về khí thải với việc sử dụng nhiều vật liệu TPU.

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 thiêu kết có chọn lọc bằng tia laser.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến hệ thống chế tạo một vật thể ba chiều, bao gồm một thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ làm chảy các lớp bột theo cách chọn lọc; trong đó bột này bao gồm polyuretan dẻo nhiệt được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch; trong đó bột này có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 200 micromet (hoặc thậm chí nhỏ hơn 150 hoặc nhỏ hơn 100 micromet và trong một số phương án ít nhất bằng 50 hoặc thậm chí 100 micromet); trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có entanpi nóng chảy (khi được đo bởi phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai (differential scanning calorimetry - DSC)) bằng ít nhất 5,5 J/g (hoặc thậm chí bằng ít nhất 10 hoặc ít nhất 15 J/g, và trong một số phương án nhỏ hơn 100, 50, hoặc thậm chí 45 J/g); trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có T_c (nhiệt độ kết tinh được đo bởi phương pháp DSC) ít nhất là hơn 70°C, (hoặc thậm chí lớn hơn 80°C hoặc lớn hơn 90°C, và trong một số phương án nhỏ hơn 150, 140, hoặc thậm chí nhỏ hơn 130°C); và trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có $\Delta(T_m:T_c)$, (sự chênh lệch giữa T_m và T_c của polyuretan dẻo nhiệt khi cả hai được đo bởi phương pháp DSC), nằm trong khoảng từ 20 đến 75 độ (hoặc sự chênh lệch bằng ít nhất 20, 30, 40, 50, hoặc thậm chí 58 độ và không lớn hơn 75, 71, hoặc thậm chí 60 độ). Polyuretan dẻo nhiệt có khối lượng phân tử trung bình khối được đo bằng phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (gel permeation chromatograph - GPC) nhỏ hơn 150000 và có T_m được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai lớn hơn 140°C. Thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm. Thành phần polyol bao gồm polyete polyol, polyeste polyol, copolyme của polyete và polyeste polyol, hoặc kết hợp của chúng. Chất kéo dài mạch bao gồm alkylen diol mạch thẳng.

Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp chế tạo vật thể ba chiều, bao gồm bước: (I) vận hành hệ thống để sản xuất vật thể ba chiều từ bột; trong đó hệ thống này bao gồm một thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ làm chảy các lớp bột theo cách chọn lọc; để tạo ra polyuretan được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch; trong đó bột này có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 200 micromet (hoặc thậm chí nhỏ hơn 150 hoặc nhỏ hơn 100 micromet và trong một số phương án ít nhất bằng 50 hoặc thậm chí 100 micromet); trong đó

polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có entanpi nóng chảy (khi được đo bởi phương pháp DSC) bằng ít nhất 5,5 J/g (hoặc thậm chí bằng ít nhất 10 hoặc ít nhất 15 J/g, và trong một số phương án nhỏ hơn 100, 50, hoặc thậm chí 45 J/g); trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có T_c (nhiệt độ kết tinh được đo bởi phương pháp DSC) ít nhất là hơn 70°C, (hoặc thậm chí lớn hơn 80°C hoặc lớn hơn 90°C, và trong một số phương án nhỏ hơn 150, 140, hoặc thậm chí nhỏ hơn 130°C); và trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có $\Delta(T_m:T_c)$, (sự chênh lệch giữa T_m và T_c của polyuretan dẻo nhiệt khi cả hai được đo bởi phương pháp DSC), nằm trong khoảng từ 20 đến 75 độ (hoặc sự chênh lệch bằng ít nhất 20, 30, 40, 50, hoặc thậm chí 58 độ và không lớn hơn 75, 71, hoặc thậm chí 60 độ). Polyuretan dẻo nhiệt có khối lượng phân tử trung bình khối được đo bằng phương pháp GPC nhỏ hơn 150000 và có T_m được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai lớn hơn 140°C. Thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm. Thành phần polyol bao gồm polyete polyol, polyeste polyol, copolyme của polyete và polyeste polyol, hoặc kết hợp của chúng. Chất kéo dài mạch bao gồm alkylen diol mạch thẳng.

Sáng chế cũng đề cập đến một sản phẩm của việc sản xuất, được chế tạo bởi thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ mà làm chảy các lớp bột theo cách có chọn lọc; trong đó bột này có kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 200 micromet (hoặc thậm chí nhỏ hơn 150 hoặc nhỏ hơn 100 micromet và trong một số phương án ít nhất bằng 50 hoặc thậm chí 100 micromet); trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có entanpi nóng chảy (khi được đo bởi phương pháp DSC) bằng ít nhất 5,5 J/g (hoặc thậm chí bằng ít nhất 10 hoặc ít nhất 15 J/g, và trong một số phương án nhỏ hơn 100, 50, hoặc thậm chí 45 J/g); trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có T_c (nhiệt độ kết tinh được đo bởi phương pháp DSC) ít nhất là hơn 70°C, (hoặc thậm chí lớn hơn 80°C hoặc lớn hơn 90°C, và trong một số phương án nhỏ hơn 150, 140, hoặc thậm chí nhỏ hơn 130°C); và trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có $\Delta(T_m:T_c)$, (sự chênh lệch giữa T_m và T_c của polyuretan dẻo nhiệt khi cả hai được đo bởi phương pháp DSC), nằm trong khoảng từ 20 đến 75 độ (hoặc sự chênh lệch bằng ít nhất 20, 30, 40, 50, hoặc thậm chí 58 độ và không lớn hơn 75, 71, hoặc thậm chí 60 độ). Bột bao gồm polyuretan dẻo nhiệt được dẫn xuất từ (a) thành phần polyisoxyanat, (b) thành phần polyol, và (c)

thành phần kéo dài mạch. Thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm. Thành phần polyol bao gồm polyete polyol, polyeste polyol, copolyme của polyete và polyeste polyol, hoặc kết hợp của chúng. Chất kéo dài mạch bao gồm alkylen diol mạch thẳng. Polyuretan dẻo nhiệt có khối lượng phân tử trung bình khối được đo bằng phương pháp GPC nhỏ hơn 150000 và có T_m được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai lớn hơn 140°C.

Sáng chế đề cập đến hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ được mô tả trong tài liệu này, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm: (a) một buồng có vùng đích mà tại đó quá trình bổ sung được thực hiện; (b) phương tiện để làm lắng và làm phẳng lớp bột trên vùng đích nêu trên; và (c) phương tiện để làm nóng chảy các phần được chọn của lớp bột ở vùng đích nêu trên.

Sáng chế đề cập đến hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ được mô tả trong tài liệu này, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm một thiết bị thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze.

Trong hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ được mô tả trong tài liệu này, thành phần polyisoxyanat bao gồm một diisoxyanat thơm.

Sáng chế đề cập đến hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ được mô tả trong tài liệu này, trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat).

Trong hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ được mô tả trong tài liệu này, thành phần polyol bao gồm polyete polyol, polyeste polyol, copolyme của polyete và polyeste polyol, hoặc hỗn hợp của chúng.

Sáng chế đề cập đến hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ được mô tả trong tài liệu này, trong đó thành phần polyol bao gồm poly(tetrametylen ete glycol), polycaprolacton, polyeste adipat, copolyme của chúng, hoặc hỗn hợp của chúng.

Trong hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ được mô tả trong tài liệu này, thành phần kéo dài mạch bao gồm một alkylen diol mạch thẳng.

Sáng chế đề cập đến hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ được mô tả trong tài liệu này, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,4-butandiol, 1,12-dodecandiol, dipropylene glycol, hoặc hỗn hợp của chúng.

Sáng chế đề cập đến hệ thống hoặc phương pháp hoặc sản phẩm bất kỳ đã được mô tả trong tài liệu này, 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, chất nhuộm, thuốc nhuộm, chất độn vô cơ và hữu cơ, chất gia cường, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

Sáng chế đề cập đến hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ đã mô tả trong tài liệu này, trong đó sản phẩm này bao gồm dụng cụ 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, thăm sản văn phòng, tay cầm mẫu thiết bị đo đạc, đồ chứa dự trữ chất lỏng, vật liệu bao gói, ống và van y tế, bộ phận của giày dép, 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 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.

Sáng chế đề cập đến hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ được mô tả trong tài liệu này, trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có Tm (nhiệt độ nóng chảy khi được đo bởi phương pháp DSC) lớn hơn 170 hoặc 175°C, và trong một số phương án nhỏ hơn 200, 190, hoặc thậm chí 180°C.

Sáng chế đề cập đến hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ được mô tả trong tài liệu này, trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có khối lượng phân tử trung bình khối, M_w , (được đo bằng phương pháp GPC) nhỏ hơn 140000, 120000, hoặc nhỏ hơn 100000, và trong một số phương án lớn hơn 30000, 40000, 50000, 60000, hoặc thậm chí lớn hơn 70000.

Sáng chế đề cập đến hệ thống, phương pháp và/hoặc sản phẩm bất kỳ được mô tả trong tài liệu này, trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có tỉ lệ M_w/M_n (ở đây M_w là khối lượng phân tử trung bình khối và M_n là khối lượng phân tử trung bình số, cả hai đều được đo bằng phương pháp GPC) nhỏ hơn 2,7 (hoặc thậm chí nhỏ hơn 2,6, nhỏ hơn 2,5, hoặc nhỏ hơn 2,0, và trong một số phương án ít nhất bằng 1,0, lớn hơn 1,0, lớn hơn 1,5, 1,7, hoặc thậm chí lớn hơn 1,8).

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 để chế tạo các đồ vật và/hoặc sản phẩm ba chiều có hình dạng rắn bất kỳ. 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; trong đó bột nêu trên có đường kính hạt trung bình nhỏ hơn 200 micromet (hoặc thậm chí nhỏ hơn 150 hoặc nhỏ hơn 100 micromet và trong một số phương án ít nhất bằng 50 hoặc thậm chí 100 micromet); trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có entanpi nóng chảy (khi được đo bằng phương pháp DSC) bằng ít nhất 5,5 J/g (hoặc thậm chí ít nhất bằng 10 hoặc ít nhất bằng 15 J/g, và trong một số phương án nhỏ hơn 100, 50, hoặc thậm chí 45 J/g); trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có T_c (nhiệt độ kết tinh khi được đo bằng phương pháp DSC) ít nhất là hơn 70°C, (hoặc thậm chí lớn hơn 80°C hoặc lớn hơn 90°C, và trong một số phương án nhỏ hơn 150, 140, hoặc thậm chí nhỏ hơn 130°C); và trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có $\Delta(T_m:T_c)$, (sự chênh lệch giữa T_m và T_c của polyuretan dẻo nhiệt khi cả

hai được đo bằng phương pháp DSC), nằm trong khoảng từ 20 đến 75 độ (hoặc chênh lệch ít nhất bằng 20, 30, 40, 50, hoặc thậm chí bằng 58 độ và không lớn hơn 75, 71, hoặc thậm chí 60 độ). Polyuretan dẻo nhiệt có khối lượng phân tử trung bình khối được đo bằng phương pháp GPC nhỏ hơn 150000 và có Tm được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai lớn hơn 140°C. Trong một số các phương án này, polyuretan dẻo nhiệt còn có (i) Tm (nhiệt độ nóng chảy khi được đo bằng phương pháp DSC) lớn hơn 140, 170 hoặc 175°C, và trong một số phương án nhỏ hơn 200, 190, hoặc thậm chí 180°C, (ii) khối lượng phân tử trung bình khối, Mw, (được đo bằng phương pháp GPC) nhỏ hơn 150000 (hoặc thậm chí nhỏ hơn 120000, hoặc nhỏ hơn 100000, và trong một số phương án lớn hơn 30000, 40000, 50000, 60000, hoặc thậm chí lớn hơn 70000), và (iii) tỉ lệ Mw/Mn (ở đây Mw là khối lượng phân tử trung bình khối và Mn là khối lượng phân tử trung bình số, cả hai đều được đo bằng phương pháp GPC) nhỏ hơn 2,7 (hoặc thậm chí nhỏ hơn 2,6, nhỏ hơn 2,5, hoặc nhỏ hơn 2,0, và trong một số phương án ít nhất bằng 1,0, lớn hơn 1,0, lớn hơn 1,5, 1,7, hoặc thậm chí lớn hơn 1,8). Thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm. Thành phần polyol bao gồm polyete polyol, polyeste polyol, copolyme của polyete và polyeste polyol, hoặc kết hợp của chúng. Chất kéo dài mạch bao gồm alkylen diol mạch thẳng.

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 như được xác định trong các yêu cầu bảo hộ kèm theo, trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành đáp ứng các thông số như được xác định trong các yêu cầu bảo hộ kèm theo.

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. Thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm. 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, hoặc kết hợp của diisoxyanat thơm và diisoxyanat béo. 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.

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'-biphenylene diisoxyanat (TODI), 1,5-naphtalen diisoxyanat (NDI), và dicyclohexylmetan-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 gồm (hoặc chủ yếu gồm có, hoặc thậm chí gồm có) H12MDI và ít nhất một trong các chất MDI, TDI, 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 trọng lượng, xycloaliphatic diisoxyanat. 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.

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, polycarbonat 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 polycarbonat 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 khởi đầu 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, dodecandioic, isophthalic, terephthalic, xyclohexan dicarboxylic. Các anhydrit của các axit dicarboxylic nêu trên như là anhydrit phtalic, anhydrit tetrahydrophtalic 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-xyclohexandimetanol, 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 diethylentriamin gồm sản phẩm phản ứng của diethylentriamin 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.

Polycarbonat có nhóm hydroxyl cuối mạch thích hợp bao gồm các chất được điều chế bằng phản ứng giữa một glycol với một cacbonat.

Các polycarbonat 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

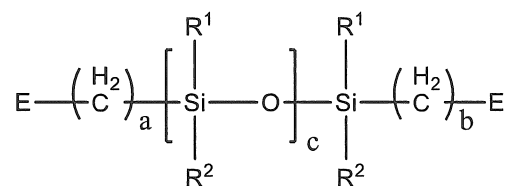
chứa từ 2 đến 20 nhóm alkoxy trên mỗi phân tử với mỗi nhóm alkoxy chứa từ 2 đến 4 nguyên tử cacbon. Các diol thích hợp sử dụng trong sáng chế bao gồm diol béo chứa từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon như 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentyl glycol, 1,6-hexandiol, 2,2,4-trimetyl-1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, 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 dietylcacbonat 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(dimetylsiloxan) 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 methyl.

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 từ 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 polyester polyol thích hợp bao gồm Priplast™ polyester glycol/polyol có sẵn trên thị trường từ Croda và Radia® polyester glycol có sẵn trên thị trường từ Oleon.

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

Trong một số phương án, thành phần polyol bao gồm polycaprolacton polyester polyete polyol, poly(tetrametylen ete glycol), polycaprolacton polyester poly(tetrametylen ete glycol) copolyme polyol, polybutylen adipat, polybutylen-hexylen adipat (một adipat được điều chế từ hỗn hợp của 1,4-butandiol và 1,6-hexandiol), hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng. Trong một số phương án, thành phần polyol bao gồm polycaprolacton polyester poly(tetrametylen ete glycol) copolyme polyol.

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, diamine, 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-hydroxyethoxy) phenyl]propan (HEPP), hexametylendiol, heptandiol, nonandiol, dodecandiol, 3-metyl-1,5-pentandiol, etylendiamin, butandiamin, hexametylendiamin, và hydroxyetyl resorxinol (HER), 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 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 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 mạch thơm, ví dụ, chất kéo dài mạch 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-etyl-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, dipropylen glycol, hoặc hỗn hợp của hai chất này. 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. 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 polycacbonat, 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 or HIPS), polyalphamethylstyren, 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 latec (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, polymetylmetacrylat, 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 terephthalat (PET), polybutylen terephthalat (PBT), copolyeste và hoặc chất đàn hồi polyeste (COPE) bao gồm copolyme khối polyete-este ví dụ như glycol biến đổi polyetylen terephthalat (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 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 quá giới hạn và có thể bao gồm một 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 oxy 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 oxy 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 nhuộm 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 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 thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze, hơn bất kỳ TPU nào không đáp ứng các yêu cầu trên. Trong khi không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, các thông số cần thiết được tin tưởng là (i) entanpi nóng chảy (khi được đo bằng phương pháp DSC) bằng ít nhất 5,5 J/g (hoặc thậm chí ít nhất bằng 10 hoặc ít nhất bằng 15 J/g, và trong một số phương án nhỏ hơn 100, 50, 40, hoặc thậm chí 20 J/g. Tuy nhiên được lưu ý rằng trong khi không muốn bị ràng buộc bởi lý thuyết, entanpi nóng chảy cao hơn được cho là tốt hơn cho ứng dụng này và có thể không có giới hạn tối đa thực sự đối với entanpi nóng chảy nhưng trong trường hợp mà người ta muốn giới hạn entanpi nóng chảy do xem xét thực tế và/hoặc các tính chất của vật liệu sẵn có, các giới hạn tối đa được đề xuất ở trên có thể được sử dụng trong một số phương án); (ii) T_c (nhiệt độ kết tinh được đo bằng phương pháp DSC) ít nhất là hơn 70°C, (hoặc thậm chí lớn hơn 80°C hoặc lớn hơn 90°C, và trong một số phương án nhỏ hơn 150, 140, hoặc thậm chí 130°C); và (iii) $\Delta(T_m:T_c)$, (sự chênh lệch giữa T_m và T_c của TPU khi cả hai được đo bằng phương pháp DSC), nằm trong khoảng từ 20 đến 75 (hoặc chênh lệch ít nhất bằng 20, 30, 40, 50, hoặc thậm chí 58 độ và không lớn hơn 75, 71, hoặc thậm chí 60 độ). Các tính chất vật lý của bột TPU cũng rất quan trọng và người ta cho rằng bột này nên có đường kính hạt trung bình nhỏ hơn 200 micromet (hoặc thậm chí nhỏ hơn 150 hoặc nhỏ hơn 100 micromet). Sự kết hợp các thông số này được cho là để tạo ra TPU phù hợp đối với việc chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze.

Ngoài ra, trong ít nhất một số phương án, các thông số sau đây cũng được cho là quan trọng: polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có (i) T_m (nhiệt độ nóng chảy khi được đo bằng phương pháp DSC) bằng ít nhất 120°C (hoặc thậm chí lớn hơn 130, 140, 170 hoặc 175°C, và trong một số phương án nhỏ hơn 200, 190, hoặc thậm chí 180°C), (ii) khối lượng phân tử trung bình khối, M_w , (được đo bằng phương pháp GPC) nhỏ hơn 150000 (hoặc thậm chí nhỏ hơn 120000, hoặc nhỏ hơn 100000, và trong một số phương án lớn hơn 30000, 40000, 50000, 60000, hoặc thậm chí lớn hơn 70000), và/hoặc (iii) tỉ lệ M_w/M_n (ở đây M_w là khối lượng phân tử trung bình khối và M_n là

khối lượng phân tử trung bình số, cả hai đều được đo bằng phương pháp GPC) nhỏ hơn 2,7 (hoặc thậm chí nhỏ hơn 2,6, nhỏ hơn 2,5, hoặc nhỏ hơn 2,0, và trong một số phương án ít nhất bằng 1,0, lớn hơn 1,0, lớn hơn 1,5, 1,7, hoặc thậm chí lớn hơn 1,8).

Hệ thống và phương pháp

Các hệ thống chế tạo hình dạng rắn bất kỳ, đặc biệt là hệ thống thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze, 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 thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze, 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 thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze 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 thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze, 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 thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze nói chung.

Thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze là một ví dụ của công nghệ chế tạo hình dạng rắn bất kỳ và gồm có các quy trình được thực hiện trong các hệ thống sẵn có từ công ty 3D Systems, Inc., trong đó các sản phẩm được sản xuất từ bột có thể nấu chảy được bằng laze theo cách thức xử lý một lớp tại một thời điểm. Trong một số phương án, thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze bao gồm việc sử dụng một lớp bột mỏng được phân phối và sau đó được làm nóng chảy, được nấu chảy, hoặc thiêu kết, bằng năng lượng laze trực tiếp vào các phần bột này tương ứng với mặt cắt ngang của sản phẩm. Hệ thống thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze thông thường, chẳng hạn hệ thống Vanguard sẵn có từ công ty 3D Systems, Inc., đặt vị trí chùm tia laze bằng các gương dẫn truyền của điện kế mà làm chệch hướng chùm laze. Sự chệch hướng của chùm laze được kiểm soát, kết hợp với sự điều biến của chính bản thân tia laze, hướng năng lượng laze vào các vị trí của lớp bột có thể nóng chảy tương ứng với mặt cắt ngang của sản phẩm để được tạo thành trong lớp này. Hệ thống kiểm soát trên cơ sở máy

tính có thể được lập trình với thông tin biểu lộ các ranh giới mong muốn của nhiều mặt cắt ngang của phần được sản xuất. Tia laze có thể được quét qua bột theo kiểu quét mảnh, với sự điều biến của tia laze bị ảnh hưởng khi kết hợp với cái đó, hoặc tia laze có thể hướng trực tiếp theo kiểu vec-tơ. Trong một số ứng dụng, các mặt cắt ngang của sản phẩm được tạo thành trong lớp bột bằng cách làm chảy bột dọc theo hình dạng ngoài của mặt cắt ngang theo kiểu vec-tơ hoặc trước hoặc sau khi quét mảnh, "lấp đầy" diện tích nằm trong hình dạng ngoài được vẽ theo vec-tơ. Trong trường hợp bất kỳ, sau khi làm chảy bột trong một lớp cho sẵn một cách có chọn lọc, một lớp bột bổ sung sau đó được phân phối, và quy trình được lặp lại, với các phần đã được làm chảy của lớp sau cùng chảy đến các phần đã được làm chảy của các lớp trước (nếu thích hợp cho sản phẩm), cho đến khi sản phẩm được hoàn thành.

Mô tả chi tiết về công nghệ thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze có thể được tìm thấy trong các Patent Hoa Kỳ số US 4,863,538, US 5,132,143 và US 4,944,817, tất cả được chuyển nhượng cho Board of Regents, The University of Texas System, và trong Patent Hoa Kỳ số US 4,247,508, Housholder.

Công nghệ thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze đã cho phép sản xuất trực tiếp các sản phẩm ba chiều có độ phân giải cao và kích thước chính xác từ nhiều loại vật liệu bao gồm polystyren, một số nylon, các chất đàn hồi khác, và các vật liệu composit chẳng hạn các kim loại và gốm sứ được phủ polyme. Các phần polystyren có thể được sử dụng trong sản xuất công cụ bằng quy trình "sáp chảy" đã biết. Ngoài ra, thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze có thể được sử dụng để sản xuất trực tiếp các khuôn mẫu từ sự đại diện cơ sở dữ liệu CAD của đồ vật được đúc khuôn trong các khuôn mẫu được chế tạo; trong trường hợp này, các hoạt động máy tính sẽ "làm đảo ngược" đại diện cơ sở dữ liệu CAD của đồ vật được tạo thành, để trực tiếp tạo ra các khuôn mẫu âm bản từ bột. Bằng cách sử dụng sáng chế, các vật liệu TPU đã mô tả bây giờ có thể được sử dụng liên tiếp trong công nghệ thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze.

Trong một số phương án, các hệ thống thiêu kết laze sử dụng hệ thống cung cấp mực có pit-tông kép với một con lăn quay ngược và một bộ cảm biến hồng ngoại hoặc hỏa kế để đo các điều kiện nhiệt độ trong buồng quy trình và lớp bột.

Trong một số phương án, polyuretan dẻo nhiệt được sử dụng trong sáng chế là ở dạng bột có các đặc tính sau: sự phân bố kích thước hạt d_{50} nằm trong khoảng từ 20 đến 100 micromet, tốt hơn là giữa 30 và 70 micromet, và cũng thỏa mãn phương trình sau: $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ nằm giữa 0,85 và 1,2; hệ số về độ tròn nằm giữa 0,8 và 1, tốt hơn là nằm giữa 0,85 và 1; và độ xốp trong các hạt nhỏ hơn 0,05 ml/g, tốt hơn là nhỏ hơn 0,02 ml/g. Khi được sử dụng trong tài liệu này, bột có nghĩa là tập hợp các hạt bột.

Sự phân bố kích thước hạt của các đồ vật có thể thu được bằng cách đo nhiễu xạ laser trên một máy đo độ hạt Malvern, sử dụng mô đun ướt. Số lượng được sử dụng trong tài liệu này liên quan đến d_{10} , d_{50} và d_{90} . Kích thước cỡ hạt sàng d_{10} là kích thước sao cho 10% các hạt nhỏ hơn kích thước này và 90% các hạt lớn hơn kích thước này. Kích thước cỡ hạt sàng d_{50} là kích thước sao cho 50% các hạt nhỏ hơn kích thước này và 50% các hạt lớn hơn kích thước này. Kích thước cỡ hạt sàng d_{90} là kích thước sao cho 90% các hạt nhỏ hơn kích thước này và 10% các hạt lớn hơn kích thước này.

Hệ số về độ tròn có thể được đo như sau: Để định lượng độ tròn của đồ vật, việc sử dụng được thực hiện từ sự phân tích hình ảnh theo cách sau đây. Các bước sóng đặc trưng của các đường kính nhỏ và lớn đối với mỗi đồ vật được đo trên ít nhất 100 đồ vật. Đối với mỗi đồ vật, hệ số về độ tròn được xác định là tỉ lệ của đường kính nhỏ so với đường kính lớn. Đối với đồ vật tròn hoàn toàn, tỉ lệ này bằng 1. Đối với các hạt có hình thái khác nhau, tỉ lệ này là thấp hơn và có xu hướng hướng đến 1 khi tiếp cận đến cầu thể hoàn toàn. Trên 100 đồ vật được làm mẫu, hệ số về độ tròn được tính toán từ tỉ lệ các đường kính, và hệ số về độ tròn trung bình được tính toán sau đó. Để làm điều này, theo một cách đã biết, mẫu các hạt được phân tán trên một bản thủy tinh được đặt dưới một kính hiển vi quang học và độ dài đặc trưng được ghi liên tiếp.

Độ xốp trong các hạt có thể được đo như sau: Kết cấu xốp của các đồ vật được xác định bởi phép đo độ xốp sử dụng thiết bị Autopore IV từ Micromeritics. Phương pháp này dựa trên sự xâm nhập của thủy ngân vào mạng lưới lỗ rỗng giữa các hạt và trong các hạt. Sự xâm nhập này được quản lý nhờ sự tăng áp suất. Bột của sáng chế có thể có độ xốp trong các hạt thấp hơn 0,05 ml/g, đối với các kích thước lỗ rỗng nằm giữa 0,01 và 1 micromet.

Tính dễ chảy của bột có thể được đo bằng cách trượt một mẫu bằng máy thử trượt vòng tròn (được bán bởi D. Schulze, Germany). Bột có thể được trượt trước trên một vùng có diện tích 81 cm^2 với ứng suất pháp tuyến tương đương với khối lượng bằng 4,3 kg. Tính dễ chảy của bột là một khái niệm kỹ thuật cũng được biết rõ bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật; để biết thêm chi tiết, việc tham khảo có thể được thực hiện đặc biệt đối với tác phẩm: "Standard shear testing technique for particulate solids using the Jenike shear cell", được xuất bản bởi "The institution of Chemical Engineers", 1989 (ISBN: 0852952325).

Mật độ đóng gói có thể được đo như sau: bột được rót vào một ống khắc độ thủy tinh 250 ml, được cân trước. Phần phía trên của ống xi-lanh được san phẳng. Ống xi-lanh đã cân được đặt trên một thể tích kế và mức của lớp bột được đọc trên thang chia độ của xi-lanh sau 2048 chu kỳ. Thử nghiệm này phù hợp với một báo cáo bằng văn bản của Dược điển châu Âu, 1997.

Bột của sáng chế có thể thu được theo nhiều cách khác nhau được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật, theo các vật liệu được sử dụng. Vấn đề này có thể được thực hiện cụ thể, ví dụ, trong các tài liệu EP1797141 và WO2007/115977.

Trong một số phương án, các vật liệu được sử dụng trong sáng chế không chứa polyamit và các vật liệu có liên quan, bao gồm nhưng không giới hạn bởi nylon 6, nylon 6-6, nylon 11, nylon 12, nylons 4-6, 6-10, 6-12, 12-12, 6-36; polyamit nửa thơm, ví dụ, polyphthalamit thu được từ axit terephthalic và/hoặc axit isophthalic, chẳng hạn polyamit được bán dưới nhãn hiệu AMODEL, và các copolyme và các hợp kim của chúng.

Trong một số phương án, bột có thể có (i) độ xốp giữa các hạt thấp hơn 0,05 ml/g, hoặc thấp hơn 0,02 ml/g, đặc biệt đối với kích thước lỗ rỗng bằng 0,01 ml/g hoặc cao hơn; (ii) hệ số về độ tròn nằm trong khoảng giữa 0,8 và 1, 0,85 và 1, hoặc thậm chí nằm trong khoảng giữa 0,9 và 1; (iii) độ dễ chảy nằm trong khoảng giữa 30 và 60; và/hoặc (iv) tỉ trọng biểu kiến nằm trong khoảng giữa 500 và 700 g/l và mật độ đóng gói nằm trong khoảng giữa 550 và 800 g/l.

Việc sản xuất bằng cách làm nóng chảy chọn lọc các lớp là phương pháp để sản xuất các sản phẩm mà chứa các lớp vật liệu lắng đọng ở dạng bột, làm nóng chảy chọn lọc một phần hoặc một vùng của một lớp, làm lắng một lớp bột mới và lại làm nóng chảy một phần của lớp này, và tiếp tục theo cách này cho đến khi thu được đồ vật mong muốn. Độ chọn lọc của phần lớp được làm nóng chảy thu được, ví dụ, bằng cách sử dụng các chất hấp thụ, chất ức chế, vật che chắn, hoặc qua đầu vào của nguồn năng lượng tập trung, chẳng hạn tia laze hoặc chùm tia điện từ. Thiêu kết bằng cách bổ sung các lớp là được ưu tiên, đặc biệt là tạo nguyên mẫu nhanh bằng cách thiêu kết sử dụng tia laze. Sự tạo nguyên mẫu nhanh là một phương pháp được sử dụng để thu được các phần có hình dạng phức tạp mà không cần đến các dụng cụ và không cần hoạt động máy móc, từ một hình ảnh ba chiều của sản phẩm được sản xuất, bằng cách thiêu kết các lớp bột xếp chồng sử dụng tia laze. Thông tin chung về sự tạo nguyên mẫu nhanh bằng cách thiêu kết laze được cung cấp trong Patent Hoa Kỳ số US 6,136,948 và các đơn đăng ký sáng chế số WO96/06881 và US20040138363.

Máy móc để thực hiện các phương pháp này có thể bao gồm một buồng chế tạo trên một pit-tông sản xuất, được bao xung quanh bên trái và bên phải bằng hai pit-tông cung cấp bột, tia laze, và một phương tiện để trải bột, chẳng hạn như con lăn. Buồng thường được duy trì ở nhiệt độ cố định để tránh sự biến dạng.

Các phương pháp sản xuất khác bằng cách bổ sung lớp chẳng hạn như các phương pháp được mô tả trong tài liệu WO 01/38061 và EP1015214 cũng là thích hợp. Hai phương pháp này sử dụng nhiệt hồng ngoại để làm chảy bột. Độ chọn lọc của các phần nóng chảy thu được trong trường hợp của phương pháp đầu tiên bởi việc sử dụng các chất ức chế, và trong trường hợp của phương pháp thứ hai bởi việc sử dụng một vật che chắn. Một phương pháp khác được mô tả trong đơn sáng chế số DE10311438. Trong phương pháp này, năng lượng để làm nóng chảy polyme được cung cấp bởi một nguồn phát vi sóng và độ chọn lọc thu được bằng cách sử dụng một chất nhạy với điện từ trường. 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 dụng cụ 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.

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 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 và mô hình nhân vật hành động được cá nhân hóa.

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 dụng cụ 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, vỉ nướng, các bộ phận cắt xén, bảng điều khiển và bảng công cụ, các bộ phận ở bên ngoài cửa và mui 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 lã cho việc phát triển nuôi cấy và các chai môi trường, các cửa sổ mẫu của thiết bị đo đặc; 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 bột 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, lưỡi 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.

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 số polyuretan dẻo nhiệt (TPU) cũng như là các vật liệu tham chiếu không phải TPU khác được đánh giá tính phù hợp của chúng để sử dụng trong phương pháp thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze.

Ví dụ A là 95A polyete copolyme TPU.

Ví dụ B là 94A polyete TPU.

Ví dụ C là 91A polyeste TPU.

Ví dụ D là 52D polyeste TPU.

Ví dụ E là 90A polycaprolacton TPU.

Ví dụ F là 88A polyete TPU béo.

Ví dụ G là 94A polyeste TPU.

Ví dụ H là 90A polyete TPU.

Ví dụ I là 93A polycaprolacton copolyeste TPU.

Ví dụ J là 90A polyete TPU.

Ví dụ K là 95A polycaprolacton TPU.

Các ví dụ A, B, và C được xem là các ví dụ sáng tạo. Các ví dụ D, E, F, G, H, I, J, và K được xem là các ví dụ TPU so sánh, trong đó mỗi vật liệu không đáp ứng ít nhất một thông số được xem là cần thiết để cho TPU phù hợp với phương pháp thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze. Mỗi vật liệu TPU được thử nghiệm để xác định độ phù hợp của nó để sử dụng trong quy trình thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze (SLS). Kết quả của thử nghiệm này được tóm tắt dưới đây. Tất cả nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ kết tinh, và entanpi nóng chảy được đo bởi phương pháp DSC. Tất cả các giá trị khối lượng phân tử được đo bằng phương pháp GPC.

Bảng 1: Tóm tắt các tính chất của TPU có liên quan đến quá trình SLS

	T _m (°C)	T _c (°C)	Δ(T _m :T _c) (°C)	ΔH _m (J/g)	M _w	M _n	M _w /M _n
Ví dụ A	179	120	59	15,4	96902	53243	1,82
Ví dụ B	142	83	59	37,8	109760	50119	2,19
Ví dụ C	174	99	75	5,7	135700	51208	2,65
Ví dụ D	60	40	20	90,4	119631	53407	2,24
Ví dụ E	119	54	65	27	321241	142142	2,26
Ví dụ F	105	47	58	20,5	158127	58566	2,7
Ví dụ G	155	72	83	7,8	62521	31105	2,01
Ví dụ H	188	115	73	5,1	110500	51878	2,13
Ví dụ I	177	114	63	4,3	132747	62031	2,14
Ví dụ J	179	88	91	14,4	203700	87425	2,33
Ví dụ K	164	85	79	12,3	289800	89444	3,24

Dựa trên các kết quả này, các ví dụ TPU A, B, và C là TPU thích hợp cho quá trình thiêu kết laser và được mong đợi là xử lý tốt. Các vật liệu này còn được thử nghiệm trong quá trình thiêu kết có chọn lọc bằng tia laser để kiểm tra các thông số quy định cần thiết đối với các vật liệu TPU để thích hợp với, và có nhiều khả năng xử lý tốt trong, quá trình thiêu kết có chọn lọc bằng tia laser.

Các vật liệu đã chọn được thử nghiệm trên máy 3D Systems Sinterstation Vangaard với sự nâng cấp HiQ. Tất cả thử nghiệm được thực hiện trong môi trường nitơ. Vì biên dạng của vật liệu thương mại phải được đưa vào để thiết lập các mặc định về thông số máy móc, các giá trị thư viện đối với Duraform (nylon) EX được lựa chọn. Những thay đổi từ việc thiết lập mặc định này được lưu ý dưới đây. Mỗi ví dụ được thử nghiệm ở dạng bột. Thông thường, bột hoặc là dạng thô, dạng hạt và/hoặc dạng cát, hoặc ở dạng mịn tương phản, vón cục, và/hoặc dạng bột và các mẫu được rải trước khi thử nghiệm. Lưu ý dưới đây là các tính chất của bột được cho là có ảnh hưởng đến quá trình.

Ví dụ A. Đối với ví dụ A, bột được thử nghiệm ở dạng mịn và vón cục. Bột được sàng trong một sàng có mắt lưới sàng bằng 70. Bột này được nạp vào buồng và tất cả các thùng được đun nóng đến 110°C. Bột được trải đều, vì vậy nhiệt độ của thùng bộ phận tăng lên đến 150°C và sau đó 160°C. Bột trải ra vẫn còn có thể chấp nhận được. Nhiệt độ của thùng bộ phận/thùng cấp liệu tăng lên đến các giá trị sau trong khi vẫn đảm bảo rằng bột tiếp tục được trải đều: 170°C/120°C, sau đó

175°C/130°C, và sau đó 178°C/140°C. Nhiệt độ tối đa của các thùng cấp liệu là 140°C. Vì nhiệt độ nóng chảy được báo cáo là 179°C (Bảng 1), nhiệt độ không tăng thêm nữa. Bột vẫn được trải khá tốt, nhưng một số vón cục xuất hiện ở nhiệt độ cao này. Sáu mẫu thí nghiệm vận hành chịu sức căng được bắt đầu với ba cặp mẫu ở công suất 35, 45 và 55 oát (W). Ban đầu, độ dày của lớp bộ phận là 0,005 in_s, và độ dày của lớp cấp liệu là 0,020 in_s. Khi sự vận hành diễn tiến, bột đã được xử lý tốt, do đó độ dày của lớp bộ phận giảm xuống 0,004 in_s, và độ dày của lớp cấp liệu được thiết lập sau cùng tại 0,018 in_s. Một phần được xây dựng thành công, mặc dù một số bột vón cục đã được quan sát thấy trong suốt quá trình trải bột. Xấp xỉ 0,1 in_s bột được cung cấp vào thùng bộ phận, và sự thiết lập các mẫu thí nghiệm chịu sức căng được xây dựng. Vì bột dường như là vận hành tốt về tổng thể, ba phần nhỏ ngẫu nhiên được bổ sung vào việc xây dựng mẫu thí nghiệm chịu sức căng. Có một số khối vón cục không mong muốn được quan sát thấy, vì vậy nhiệt độ của thùng bộ phận giảm xuống 135°C. Sau 4-5 lớp, sự vón cục bột vẫn xảy ra đến một vài mức độ, vì vậy nhiệt độ của thùng cấp liệu giảm xuống 125°C. Sau một vài lớp, nhiệt độ của thùng bộ phận và thùng cấp liệu giảm xuống đến 160°C và 120°C, tương ứng. Điều này giải quyết vấn đề vón cục bột. Sau khoảng 10 lớp, nhiệt độ của thùng bộ phận và thùng cấp liệu được thiết lập ở 165°C và 122°C, tương ứng. Các mẫu thí nghiệm chịu sức căng được xây dựng ở 20, 25 và 30 oát (W). Công suất bộ phận được thiết lập là 30 oát (W).

Ví dụ A đã thực hiện tốt nhất các lô được thử nghiệm. Các đặc điểm về bề mặt là rất sắc nét. Có một số mép cuộn được xây dựng sau, nhưng điều này thường được quy cho việc kéo các bộ phận từ trạm thiêu kết trước khi chúng được làm nguội hoàn toàn. Tổng thể Ví dụ A được coi là thích hợp cao đối với quá trình thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze.

Ví dụ B. Đối với Ví dụ B, các thùng cấp liệu và thùng bộ phận được làm nóng đến 80°C, thấp hơn khoảng 5°C so với nhiệt độ kết tinh được báo cáo (Bảng 1). Bột được trải đều, vì vậy nhiệt độ được tăng dần trên tất cả các thùng cho đến khi đạt được 120°C. Nhiệt độ của thùng bộ phận tăng chậm đến nhiệt độ 140°C, chỉ dưới nhiệt độ nóng chảy được báo cáo. Một tập hợp gồm sáu mẫu thí nghiệm chịu sức căng theo tiêu chuẩn ASTM D638 được vận hành thành công, mỗi hai mẫu ở công suất quét

bằng 35, 45, và 55 oát và công suất biên dạng đồng nhất bằng 5 oát. Một tập hợp thứ hai gồm sáu mẫu thí nghiệm chịu sức căng được vận hành thành công với các thông số quét tương tự nhưng với công suất biên dạng bằng 10 oát. Cuối cùng, một tập hợp thứ ba gồm sáu mẫu thí nghiệm chịu sức căng được vận hành với công suất quét bằng 25, 28 và 30 oát và công suất biên dạng bằng 10 oát. Việc xây dựng kết thúc, và buồng được phép làm nguội trước khi loại bỏ các vật mẫu. Bánh thiêu kết bộ phận rất cứng nhưng có thể tháo rời. Nó có vẻ ngoài và cảm giác như bánh ngọt nhẹ xốp. Một số sự tạo khói xảy ra ở công suất cao hơn (45-55 oát), nhưng nó không gây ra mối lo ngại đặc biệt. Bề mặt phía trên của sự vận hành các mẫu thí nghiệm chịu sức căng từ Ví dụ B có dạng lõm. Tức là, tiết diện ngang của các mẫu thí nghiệm chịu sức căng, thay vì là hình chữ nhật, có tiết diện ngang với một hình dạng hai mặt lồi trên bề mặt phía trên. Độ dày tối đa xấp xỉ bằng 0,17 in_{sơ}, trong khi độ dày đường trục tối thiểu bằng 0,14 in_{sơ}.

Ví dụ B đã hứa hẹn với quá trình gia công tốt và hoàn thiện bề mặt tốt, mặc dù các bộ phận đã cho thấy có dạng lõm. Tổng thể Ví dụ B được coi là rất thích hợp đối với thiêu kết có chọn lọc bằng tia laser.

Ví dụ C. Đối với Ví dụ C, bột được thử nghiệm ở dạng thô và dạng hạt. Bột được nạp vào buồng và tất cả các thùng được làm nóng đến 85°C. Bột được trải đều nên nhiệt độ tăng lên với số gia 5°C đến 140°C. Một số “lỗ hồng” thi thoảng được quan sát thấy trên mặt bột được cung cấp sau 100°C. Đây là nhiệt độ tối đa đối với các thùng cấp liệu. Nhiệt độ của thùng bộ phận tăng lên với số gia 5°C đến 170°C. Thùng này sau đó được làm nóng đến 172°C, 174°C, 175°C và cuối cùng là 176°C. Vì điểm nóng chảy được báo cáo là 174°C (Bảng 1), nhiệt độ này không tăng thêm nữa. Trong việc nỗ lực để đảm bảo rằng thùng bộ phận không quá đóng bánh, thùng bộ phận được nâng lên 0,1 in_{sơ} để tiếp xúc với bột được lắng đọng, và con lăn được chạy ngang qua các thùng. Một lượng lớn bánh bộ phận được xử lý giống như bột, không phải là một phần, vì vậy kết luận rằng sự đóng bánh bộ phận là không quá mức. Việc xây dựng sáu mẫu thí nghiệm chịu sức căng theo tiêu chuẩn ASTM D638 được bắt đầu, nhưng các bộ phận bị kéo lê sau 3-5 lớp do sự uốn cong. Độ dày lớp của thùng bộ phận tăng lên từ giá trị mặc định 0,004 in_{sơ} đến 0,005 in_{sơ}. Trên lớp thứ hai, bề mặt bộ phận

được bắt đầu kéo bột như lúc ban đầu bắt đầu kéo lê, vì vậy việc xây dựng bộ phận này bị dừng lại. Thùng bộ phận được giảm xuống 0,1 in_s và được làm đầy lại bằng bột xộp từ các thùng cấp liệu để đạt được sự khởi đầu mới. Nhiệt độ của thùng bộ phận được tăng lên đến 180°C (các thùng cấp liệu vẫn ở nhiệt độ 140°C). Sự vận hành mẫu thử nghiệm chịu sức căng được bắt đầu, và các bộ phận dường như được tạo thành một cách chấp nhận được ngay từ đầu. Sau khoảng 12 lớp, sự cấp liệu ngắn được quan sát thấy. Độ dày lớp cấp liệu được tăng lên từ giá trị mặc định 0,015 in_s đến 0,020 in_s. Sáu mẫu thí nghiệm chịu sức căng được hoàn thành một cách thành công, mỗi hai mẫu ở công suất quét bằng 35, 45, và 55 oát và công suất biên dạng đồng nhất bằng 5 oát. Thùng bộ phận giảm xuống xấp xỉ 0,25 in_s, và bột được cấp từ các thùng cấp liệu để làm phẳng lại thùng bộ phận. Nhiệt độ thùng bộ phận tăng lên đến 185°C với nhiệt độ của thùng cấp liệu ở 140°C, độ dày lớp của thùng bộ phận ở 0,005 in_s và độ dày lớp của thùng cấp liệu ở 0,015 in_s. Sự vón cục bột trở nên trầm trọng ở nhiệt độ cao hơn do sự đóng bánh của bột. Bột bắt đầu được cấp liệu ngắn trên Lớp 2, vì vậy độ dày lớp của thùng cấp liệu tăng lên đến 0,020 in_s. Sáu mẫu thí nghiệm chịu sức căng được hoàn thành một cách thành công, mỗi hai mẫu ở công suất quét bằng 35, 45, và 55 oát và công suất biên dạng đồng nhất bằng 5 oát. Bánh bộ phận rất cứng nhưng có thể tháo rời để vận hành các mẫu thử nghiệm chịu sức căng lần đầu tiên với nhiệt độ của thùng bộ phận được thiết lập ở 180°C. Để phân tích bánh bộ phận, một trong hai mẫu thí nghiệm chịu sức căng ở 55 oát không được hoàn thành (hoặc không được thử nghiệm), do đó có bánh bộ phận dính kết. Sáu vận hành mẫu thí nghiệm chịu sức căng ở 185°C được làm nóng chảy hiệu quả hoàn toàn vào bánh bộ phận và không thể sửa được. Một số sự tạo khói xảy ra ở các công suất cao hơn (45-55 oát), nhưng nó không gây ra mối lo ngại đặc biệt.

Ví dụ C có thể vận hành được và các bộ phận được sản xuất mà có thể tách ra từ bánh bộ phận lúc nhiệt độ của thùng bộ phận bằng 180°C, mặc dù sự hoàn thiện bề mặt rất kém. Tổng thể Ví dụ C được coi là phù hợp đối với tiêu kết có chọn lọc bằng tia laser.

Sự phân phối khối lượng phân tử có thể được đo trên sắc ký thẩm thấu gel (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 7,5mm, pha động tetrahydrofuran (THF) được làm ổn định bằng 250 ppm hydroxytoluen butyl hóa, tốc độ dòng chảy bằng 1,0 ml/phút, thể tích phun 50 μ l, 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 g polyme, được hòa tan trong 20 ml THF chuẩn HPLC được làm ổn định, được lọc qua cái 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.

Phép đo lường bằng phương pháp DSC có thể được thực hiện bằng cách sử dụng máy phân tích nhiệt quét vi sai (Thiết bị hỗ trợ kỹ thuật Q2000 DSC với hệ thống làm nguội RCS 90). Q2000 DSC có thể được hiệu chỉnh bằng cách sử dụng “Dòng nhiệt T4 (mW)” tùy chọn từ Calibration Wizard trên phần mềm thiết bị hỗ trợ kỹ thuật. Nó sử dụng một ô trống cho lần vận hành đầu tiên, màu ngọc bích (rõ ràng đối với bên mẫu và màu đỏ đối với bên tham chiếu) cho lần vận hành thứ hai, sau đó là chất chuẩn Indi cho lần vận hành thứ ba. Sự hiệu chuẩn Cp được thực hiện bằng cách sử dụng màu ngọc bích trong một chảo nhôm có nắp đậy Tzero™. Các hằng số Tổng và nghịch đảo thường được thiết lập đến 1000 và được thử nghiệm trên phạm vi nhiệt độ cần quan tâm. Các giá trị K Cp sau đó được tính toán và được sử dụng. Giá trị này bao gồm cả phương thức tiêu chuẩn và phương thức điều biến đối với Q2000 DSC. DSC được hiệu chuẩn đối với phạm vi nhiệt độ quan tâm từ -90°C đến 350°C.

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.

Yêu cầu bảo hộ

1. Hệ thống chế tạo vật thể ba chiều, hệ thống này bao gồm một thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ làm nóng chảy các lớp bột theo cách có chọn lọc;

trong đó bột 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; trong đó polyuretan dẻo nhiệt có khối lượng phân tử trung bình khối được đo bởi phương pháp sắc ký thẩm thấu gel (gel permeation chromatograph - GPC) nhỏ hơn 150000;

trong đó bột nêu trên có đường kính hạt trung bình nhỏ hơn 200 micromet;

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có entanpi nóng chảy được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai bằng ít nhất 5,5 J/g;

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có T_c được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai bằng ít nhất 70°C;

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có T_m được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai lớn hơn 140°C; và

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có $\Delta(T_m:T_c)$ nằm trong khoảng từ 20 đến 75 độ;

trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm,

trong đó thành phần polyol bao gồm polyete polyol, polyeste polyol, copolyme của polyete và polyester polyol, hoặc sự kết hợp của chúng, và

trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm alkylen diol mạch thẳng.

2. Hệ thống theo điểm 1, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm: (a) một buồng có vùng đích mà tại đó quá trình bổ sung được thực hiện; (b) phương tiện để làm lắng và làm phẳng lớp bột trên vùng đích nêu trên; và (c) phương tiện để làm nóng chảy các phần được chọn của lớp bột ở vùng đích nêu trên.

3. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 2, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm thiết bị thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze.

4. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat).
5. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó thành phần polyol bao gồm poly(tetrametylen ete glycol), polycaprolacton, polyeste adipat, copolyme của chúng, hoặc hỗn hợp của chúng.
6. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 5, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,4-butandiol, 1,12-dodecandiol, dipropylen glycol, hoặc hỗn hợp của chúng.
7. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, 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, chất nhuộm, thuốc nhuộm, chất độn vô cơ và hữu cơ, chất gia cường, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.
8. Phương pháp chế tạo vật thể ba chiều, phương pháp này bao gồm bước: (I) vận hành hệ thống để sản xuất vật thể ba chiều từ bột;
 - trong đó hệ thống nêu trên bao gồm một thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ làm nóng chảy các lớp bột theo cách có chọn lọc; để tạo thành vật thể ba chiều;
 - trong đó bột 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; trong đó polyuretan dẻo nhiệt có khối lượng phân tử trung bình khối được đo bởi phương pháp GPC nhỏ hơn 150000;
 - trong đó bột nêu trên có đường kính hạt trung bình nhỏ hơn 200 micromet;
 - trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có entanpi nóng chảy được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai bằng ít nhất 5,5 J/g;

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có T_c được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai bằng ít nhất 70°C ;

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có T_m được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai lớn hơn 140°C ; và

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có $\Delta(T_m:T_c)$ nằm trong khoảng từ 20 đến 75° ,

trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm,

trong đó thành phần polyol bao gồm polyete polyol, polyeste polyol, copolyme của polyete và polyeste polyol, hoặc sự kết hợp của chúng, và

trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm alkylen diol mạch thẳng.

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm: (a) một buồng có vùng đích mà tại đó quá trình bổ sung được thực hiện; (b) phương tiện để làm lắng và làm phẳng lớp bột trên vùng đích nêu trên; và (c) phương tiện để làm nóng chảy các phần được chọn của lớp bột ở vùng đích nêu trên.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 9, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ nêu trên bao gồm một thiết bị thiêu kết có chọn lọc bằng tia laser.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 10, trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat).

12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 11, trong đó thành phần polyol bao gồm poly(tetrametylen ete glycol), polycaprolacton, polyeste adipat, copolyme của chúng, hoặc hỗn hợp của chúng.

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 12, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,4-butandiol, 1,12-dodecandiol, dipropylen glycol, hoặc hỗn hợp của chúng.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 13, 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, chất nhuộm, thuốc nhuộm, chất độn vô cơ và hữu cơ, chất gia cường, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

15. Sản phẩm, được chế tạo bởi thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ làm nóng chảy các lớp bột theo cách có chọn lọc;

trong đó bột 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; trong đó polyuretan dẻo nhiệt có khối lượng phân tử trung bình khối được đo bởi phương pháp GPC nhỏ hơn 150000;

trong đó bột nêu trên có đường kính hạt trung bình nhỏ hơn 200 micromet;

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có entanpi nóng chảy được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai bằng ít nhất 5,5 J/g;

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có T_c được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai bằng ít nhất 70 °C;

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có T_m được đo bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai lớn hơn 140°C; và

trong đó polyuretan dẻo nhiệt tạo thành có $\Delta(T_m:T_c)$ nằm trong khoảng từ 20 đến 75 độ,

trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm,

trong đó thành phần polyol bao gồm polyete polyol, polyeste polyol, copolyme của polyete và polyeste polyol, hoặc sự kết hợp của chúng, và

trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm alkylen diol mạch thẳng.

16. Sản phẩm theo điểm 15, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ bao gồm: (a) một buồng có vùng đích mà tại đó quá trình bổ sung được thực hiện; (b) phương

tiện để làm lắng và làm phẳng lớp bột trên vùng đích nêu trên; và (c) phương tiện để làm nóng chảy các phần được chọn của lớp bột ở vùng đích nêu trên.

17. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 16, trong đó thiết bị chế tạo hình dạng rắn bất kỳ nêu trên bao gồm một thiết bị thiêu kết có chọn lọc bằng tia laze.

18. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 17, trong đó thành phần polyisoxyanat bao gồm 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat).

19. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 18, trong đó thành phần polyol bao gồm poly(tetrametylen ete glycol), polycaprolacton, polyeste adipat, copolyme của chúng, hoặc hỗn hợp của chúng.

20. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 19, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,4-butandiol, 1,12-dodecandiol, dipropylen glycol, hoặc hỗn hợp của chúng.

21. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 20, 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, chất nhuộm, thuốc nhuộm, chất độn vô cơ và hữu cơ, chất gia cường, hoặc hỗn hợp bất kỳ của chúng.

22. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 21 trong đó sản phẩm này bao gồm dụng cụ 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, bộ phận của giày dép, 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 chồng, vỏ bọc ô tô, tấm vải bạt, vải tấm nhựa, sản phẩm thuộc da, sản phẩm cấu tạo vật liệu lọc 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.

23. Sản phẩm theo điểm 22, trong đó sản phẩm là thiết bị y tế.

24. Hệ thống theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, trong đó bột có sự phân bố kích thước hạt d₅₀ nằm trong khoảng từ 20 đến 100 μm .

25. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 8 đến 14, trong đó bột có sự phân bố kích thước hạt d₅₀ nằm trong khoảng từ 20 đến 100 μm .

26. Sản phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 15 đến 23, trong đó bột có sự phân bố kích thước hạt d₅₀ nằm trong khoảng từ 20 đến 100 μm .