



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0033412

(51)⁷ C08G 18/48; C08G 18/76; C08G 18/72; (13) B
C08G 18/08; C08G 18/66

(21) 1-2018-04550 (22) 28/03/2017
(86) PCT/US2017/024503 28/03/2017 (87) WO 2017/172740 A1 05/10/2017
(30) 62/315,905 31/03/2016 US
(45) 26/09/2022 414 (43) 25/01/2019 370A
(73) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC. (US)
9911 Brecksville Road, Cleveland, Ohio 44141-3247, United States of America
(72) Jennifer GREEN (US); John M. COX (US); Joseph J. VONTORCIK, Jr. (US);
Barbara MORGAN (US).
(74) Công ty TNHH Lê & Lê (LE & LE)

(54) THIẾT BỊ HOẶC BỘ PHẬN CHĂM SÓC MIỆNG

(57) Sáng chế đề cập đến các thiết bị và bộ phận chăm sóc miệng và y tế, và phương pháp để chế tạo dạng tự do thể rắn của các thiết bị, bộ phận và vật gắn chăm sóc miệng hoặc y tế, trong đó chế phẩm bao gồm polyuretan dẻo nóng đặc biệt thích hợp cho phương pháp này. Các polyuretan dẻo nóng hữu dụng thu được từ (a) thành phần diisoxyanat thơm, (b) thành phần kéo dài mạch, và tùy chọn thành phần polyol.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các chế phẩm và phương pháp để chế tạo dạng tự do thể rắn trực tiếp của các thiết bị, bộ phận và vật gắn chăm sóc miệng và y tế. Các thiết bị chăm sóc miệng và y tế có thể được tạo ra từ các polyuretan dẻo nóng có tính tương thích sinh học thích hợp cho xử lý như vậy. Polyuretan dẻo nóng hữu dụng thu được từ (a) thành phần diisoxyanat thơm, (b) thành phần kéo dài mạch, và (c) thành phần polyol tùy chọn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chế tạo dạng tự do thể rắn (SFF), còn được gọi là công nghệ sản xuất đắp dần, là công nghệ cho phép chế tạo các kết cấu hình dạng tùy ý trực tiếp từ dữ liệu máy tính thông qua các bước tạo hình đắp dần. Công đoạn cơ bản của một hệ thống SFF bất kỳ gồm có tách lớp mô hình ba chiều trên máy tính thành các lớp cắt mỏng, dịch kết quả thành dữ liệu vị trí hai chiều và cung cấp dữ liệu để điều khiển thiết bị chế tạo kết cấu ba chiều theo cách tạo từng lớp một.

Chế tạo dạng tự do thể rắn kế thừa nhiều phương pháp tiếp cận khác nhau, gồm in ba chiều, làm nóng chảy bằng chùm điện tử, in li-tô lập thể, thiêu kết bằng la-de có lựa chọn, sản xuất đối tượng nhiều lớp, mô hình lắng đọng nóng chảy và các phương pháp khác.

Các khác biệt giữa các quy trình này là ở cách các lớp được đặt để tạo ra các bộ phận, cũng như ở các vật liệu được sử dụng. Một số phương pháp, như là thiêu kết bằng la-de có lựa chọn (selective laser sintering - SLS), mô hình lắng đọng nóng chảy (fused deposition modeling - FDM) hoặc chế tạo bằng sợi nóng chảy (fused filament fabrication - FFF), làm

nóng chảy hoặc làm mềm vật liệu để sản xuất các lớp. Các phương pháp khác, như là in li-tô lập thể (stereolithography - SLA), hoá rắn các vật liệu lỏng.

Thông thường, công nghệ sản xuất đắp dần cho chất dẻo nóng sử dụng hai loại phương pháp in. Trong phương pháp in thứ nhất, đã được biết đến là loại ép đùn, một sợi và/hoặc nhựa (được gọi là "in viên") của vật liệu được làm mềm hoặc làm nóng chảy, sau đó được phủ bởi máy thành các lớp để tạo ra đối tượng như mong muốn. Các phương pháp loại ép đùn được biết đến là mô hình lắng đọng nóng chảy (FDM) hoặc chế tạo bằng sợi nóng chảy (FFF). Trong các phương pháp ép đùn, nhựa dẻo nóng hoặc dây chất dẻo nóng được cung cấp vào đầu phun, đầu phun này làm nóng chất dẻo nóng và đóng và mở dòng chất dẻo nóng. Các phần được tạo ra bằng cách ép đùn các hạt vật liệu nhỏ để làm cứng để tạo thành các lớp.

Phương pháp thứ hai là loại bột hoặc hạt ở đó bột được phủ trong một nền hạt và sau đó được làm nóng chảy thành lớp bên dưới bằng cách nung chảy hoặc làm nóng chảy có lựa chọn. Kỹ thuật này thường nung chảy các phần của lớp bằng cách sử dụng la-de công suất cao. Sau khi mỗi mặt cắt ngang được xử lý, nền bột được hạ thấp. Một lớp mới của vật liệu bột sau đó được phủ và các bước được lặp lại đến khi bộ phận được tạo ra đầy đủ. Thông thường, máy được thiết kế có khả năng làm nóng lại vật liệu nền bột lượng lớn tới thấp hơn chút ít so với điểm nóng chảy của nó. Điều này làm giảm năng lượng và thời gian cho la-de để tăng nhiệt độ của các vùng có lựa chọn tới điểm nóng chảy.

Không giống các phương pháp ép đùn, các phương pháp hạt hoặc bột sử dụng phương tiện không nóng chảy để đỡ các phần nhô hoặc gờ và các thành mỏng trong bộ phận được sản xuất. Điều này làm giảm thiểu

hoặc loại bỏ nhu cầu chờ tạm thời như là miếng rời đang được sản xuất. Các phương pháp cụ thể bao gồm thiêu kết bằng la-de có lựa chọn (selective laser sintering - SLS), thiêu kết bằng nhiệt có lựa chọn (selective heat sintering - SHS) và làm nóng chảy bằng la-de có lựa chọn (selective laser melting - SLM). Trong SLM, la-de làm nóng chảy hoàn toàn bột. Điều này cho phép hình thành một phần trong phương pháp từng lớp một, mà phần này sẽ có các tính chất cơ học tương tự các tính chất của các phần được sản xuất thông thường. Một phương pháp bột hoặc hạt khác sử dụng hệ thống in phun mực. Trong kỹ thuật này, miếng rời được tạo ra từng lớp một bằng cách in một chất kết dính trong mặt cắt ngang của bộ phận sử dụng quy trình tương tự phun mực lên trên lớp bột. Lớp bột bổ sung được thêm vào và quy trình được lặp lại đến khi mỗi lớp được in xong.

Chế tạo dạng tự do thể rắn hiện tại cho các thiết bị chăm sóc miệng và các vật gắn đã được tập trung vào việc chế tạo gián tiếp, như là in khuôn mà sau đó được đổ đầy vật liệu hoặc in hình dạng trên đó thiết bị tạo dạng nhiệt được đúc sau đó; hoặc cho các vật gắn y tế bao gồm tạo mẫu trực quan, trừu tượng và cơ khí, ví dụ, trong đó kết quả được mong đợi có thể được đúc trước khi thực hiện các quy trình dựa trên mẫu in ba chiều. Vì vậy, SFF tạo thuận lợi cho việc chế tạo nhanh các mẫu chức năng với đầu tư tối thiểu vào công cụ và nhân công. Việc tạo mẫu nhanh như vậy rút ngắn chu kỳ phát triển sản phẩm và cải tiến quy trình thiết kế bằng cách cung cấp phản hồi nhanh và hiệu quả cho người thiết kế. SFF cũng có thể được sử dụng cho chế tạo nhanh của các phần phi chức năng, ví dụ, các mô hình và tương tự, cho mục đích đánh giá các khía cạnh khác nhau của kiểu dáng như là thẩm mỹ, sự phù hợp, lắp ráp và tương tự.

Các vật liệu hiện tại được sử dụng trong công nghệ sản xuất đắp dần cho các vật gắn chăm sóc miệng và y tế thường bao gồm ABS, nylon,

polycarbonat, polycaprolacton, axit polylactic (PLA), axit poly-L-lactic (PLLA) và các polyme quang/các vật liệu lỏng hoá rắn. Một số vật liệu này bị giới hạn ở các vật gắn bên ngoài cơ thể, như là các mẫu, khuôn, phương án phẫu thuật và các mô hình giải phẫu, do sự thiếu hụt của tính tương thích sinh học hoặc độ bền sinh học trong thời gian dài.

Dựa trên sự kết hợp hấp dẫn của các tính chất, các polyuretan dẻo nóng được đề xuất, và nhiều loại sản phẩm được tạo ra bằng cách sử dụng nhiều phương tiện chế tạo thông thường hơn, có mong muốn là nhận dạng và/hoặc phát triển các polyuretan dẻo nóng thích hợp tốt đối với chế tạo dạng tự do thể rắn trực tiếp của các thiết bị, bộ phận và vật gắn chăm sóc miệng và y tế.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng, bao gồm chế phẩm polyuretan dẻo nóng sản xuất bằng cách đắp dần thu được từ (a) thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm; (b) thành phần kéo dài mạch; và tùy chọn, (c) thành phần polyol.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,6-hexandiol (HDO), 1,4-xyclohexan dimetanol (CHDM) hoặc sự kết hợp của chúng.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó diisoxyanat thơm bao gồm MDI.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó công nghệ sản xuất đắp dần bao gồm mô hình lắng đọng nóng chảy hoặc thiêu kết bằng la-de có lựa chọn.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó polyuretan dẻo nóng có tính tương thích sinh học.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng còn bao gồm thành phần polyol.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó tỷ lệ mol của chất kéo dài mạch so với thành phần polyol lớn hơn 25,0.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó thành phần polyol có khối lượng phân tử trung bình số ít nhất là 650.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó thành phần polyol bao gồm polyete polyol, gồm một hoặc nhiều PTMEG, propylen oxit được đóng mạch bằng etylen oxit, hoặc những sự kết hợp của chúng.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó thành phần polyol gồm polyeste polyol, gồm polycaprolacton.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó thành phần kéo dài mạch nằm trong khoảng từ 25 % khối lượng đến 35 % khối lượng của tổng khối lượng của chế phẩm.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó thành phần polyisoxyanat còn bao gồm TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI, NDI, HXDI hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm HDO/CHDM và thành phần polyol gồm poly(tetrametylen ete glycol).

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó polyuretan dẻo nóng còn bao gồm một hoặc nhiều chất tạo màu, chất chống oxy hoá (gồm phenolic, phosphit, thioeste và/hoặc amin), chất cản quang sóng vô tuyến, chất ổn định, chất làm trơn, chất ức chế, chất ổn định thuỷ phân, chất ổn định ánh sáng amin cản, chất hấp thụ cực tím benzotriazon, chất ổn định nhiệt, chất ổn định để ngăn biến màu, thuốc nhuộm, chất màu, tác nhân gia cố, hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng bao gồm một hoặc nhiều bộ căn chỉnh răng, bộ niềng răng, hoặc thiết bị chỉnh hình răng.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng trong đó thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng được cá nhân hoá cho bệnh nhân.

Sáng chế cũng đề xuất phương pháp chế tạo thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng ba chiều bao gồm các bước (I) vận hành hệ thống để chế tạo dạng tự do thể rắn của một đối tượng trong đó hệ thống này bao gồm thiết bị chế tạo dạng tự do thể rắn hoạt động để tạo dạng thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng ba chiều từ một vật liệu tạo gồm polyuretan dẻo nóng thu được từ (a) thành phần polyisoxyanat gồm diisoxyanat thơm; (b) thành phần kéo dài mạch; và (c) một thành phần polyol tùy chọn.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng được tạo trực tiếp gồm chế phẩm polyuretan dẻo nóng được phủ có lựa chọn thu được từ (a) diisoxyanat thơm; (b) thành phần kéo dài mạch; và (c) thành phần polyol tùy chọn.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận y tế bao gồm chế phẩm polyuretan dẻo nóng được sản xuất bằng cách đắp dần thu được từ (a)

thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm; (b) thành phần kéo dài mạch; và tùy chọn, (c) thành phần polyol.

Sáng chế cũng đề xuất thiết bị hoặc bộ phận y tế trong đó thiết bị hoặc bộ phận y tế này bao gồm một hoặc nhiều nếp, vật đỡ bên ngoài, hoặc thiết bị chỉnh hình.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các đặc trưng và phương án ưu tiên sẽ được mô tả dưới đây bằng cách minh họa không hạn chế.

Sáng chế đề xuất chế phẩm polyuretan dẻo nóng hữu dụng để chế tạo dạng tự do thể rắn trực tiếp của các thiết bị và bộ phận chăm sóc miệng và y tế. Các polyuretan dẻo nóng được mô tả có tính tương thích sinh học và độ bền sinh học, cũng như không cần những hỗ trợ xử lý được yêu cầu bởi các vật liệu thông thường được sử dụng cho các phương pháp chế tạo dạng tự do thể rắn của các thiết bị và bộ phận chăm sóc miệng.

Polyuretan dẻo nóng

Các polyuretane dẻo nóng hữu dụng trong sáng chế thu được từ (a) thành phần diisoxyanat thơm, (b) thành phần polyol, và (c) thành phần kéo dài mạch, trong đó tỷ lệ mol của (c) so với (b) lớn hơn 25. Các chế phẩm TPU được mô tả ở đây được sản xuất bằng cách sử dụng (a) thành phần polyisoxyanat. Thành phần polyisoxyanat và/hoặc polyisoxyanat bao gồm một hoặc nhiều polyisoxyanat. Theo một số phương án, thành phần polyisoxyanat bao gồm một hoặc nhiều diisoxyanat.

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

Theo một số phương án, thành phần polyisoxyanat bao gồm một hoặc nhiều diisoxyanat thơm. Theo một số phương án, thành phần polyisoxyanat gần như là không chứa, hoặc thậm chí là hoàn toàn không chứa, các diisoxyanat béo.

Các ví dụ của các polyisoxyanat hữu dụng bao gồm các diisoxyanat thơm như là 4,4'-metylenbis(phenyl isoxyanat) (MDI), m-xylen diisoxyanat (XDI), phenylen-1,4-diisoxyanat, naphtalen-1,5-diisoxyanat, và toluen diisoxyanat (TDI); cũng như là các diisoxyanat béo như isophoron diisoxyanat (IPDI), 1,4-xyclohexyl diisoxyanat (CHDI), decan-1,10-diisoxyanat, lysin diisoxyanat (LDI), 1,4-butan diisoxyanat (BDI), isophoron diisoxyanat (PDI), 3,3'-dimetyl-4,4'-biphenylen diisoxyanat (TODI), 1,5-naphtalen diisoxyanat (NDI), và dixyclohexylmetan-4,4'-diisoxyanat (H12MDI). Các hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyisoxyanat có thể được sử dụng. Theo một số phương án, polyisoxyanat là MDI.

Chế phẩm TPU được mô tả ở đây được tạo ra bằng cách sử dụng (b) thành phần polyol.

Các polyol bao gồm các polyete polyol, polyeste polyol, polycacbonat polyol, polysiloxan polyol, và những sự kết hợp của chúng.

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

Các chất trung gian polyeste có nhóm hydroxyl ở cuối mạch bao gồm các polyeste mạch thẳng có khối lượng phân tử trung bình số (M_n)

nằm trong khoảng từ khoảng 500 đến khoảng 10.000, từ khoảng 700 đến khoảng 5.000, hoặc từ khoảng 700 đến khoảng 4.000, và thường có chỉ số axit nhỏ hơn 1,3 hoặc nhỏ hơn 0,5. Khối lượng phân tử được xác định bằng phân tích các nhóm chức cuối mạch và liên quan tới khối lượng phân tử trung bình số. Các chất trung gian polyeste có thể được sản xuất bằng (1) phản ứng este hoá của một hoặc nhiều glycol với một hoặc nhiều axit dicarboxylic hoặc anhydrit hoặc (2) bằng phản ứng transeste hoá, nghĩa là phản ứng của một hoặc nhiều glycol với các este của các axit dicarboxylic. Các tỷ lệ mol thường vượt quá một mol glycol so với axit là được ưu tiên để thu được các mạch thẳng có các nhóm hydroxyl cuối mạch chiếm ưu thế. Các chất trung gian polyeste thích hợp còn bao gồm các lacton như là polycaprolacton thường sản xuất từ ϵ -caprolacton và chất khơi mào hai chức năng như là dietylen glycol. Các axit dicarboxylic của polyeste mong muốn có thể là béo, vòng béo, thơm, hoặc sự kết hợp của chúng. Các axit dicarboxylic thích hợp mà có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc ở dạng hỗn hợp thường có tổng số từ 4 đến 15 nguyên tử cacbon và bao gồm: succinic, glutaric, adipic, pimelic, suberic, azelaic, sebacic, dodecandioic, isophthalic, terephthalic, xyclohexan dicarboxylic, và tương tự. Các anhydrit của các dicarboxylic như là phthalic anhydrit, tetrahydrophtalic anhydrit, hoặc tương tự, cũng có thể được sử dụng. Axit adipic là axit được ưu tiên. Các glycol mà được cho phản ứng để tạo ra một chất trung gian polyeste mong muốn có thể là béo, thơm, hoặc sự kết hợp của chúng, bao gồm glycol bất kỳ được mô tả trong đoạn chất kéo dài mạch, và có tổng số 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 các hỗn hợp của chúng.

Thành phần polyol có thể còn 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 thu được từ các caprolacton monome. Các polycaprolacton polyeste polyol được kết thúc mạch bởi các nhóm hydroxyl chính. Các polycaprolacton polyeste polyol thích hợp có thể được sản xuất từ ϵ -caprolacton và chất khơi mào hai chức năng như là dietylen glycol, 1,4-butandiol, hoặc bất kỳ trong số các glycol và/hoặc diol khác được liệt kê ở đây. Theo một số phương án, các polycaprolacton polyeste polyol là các polyeste diol mạch thẳng thu được từ các caprolacton monome.

Các ví dụ hữu 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 trong số này sẵn có trên thị trường từ Perstorp Polyols Inc. Các vật liệu này có thể cũng được mô tả là các polyme của 2-oxepanon và 1,4-butandiol.

Các polycaprolacton polyeste polyol có thể được điều chế từ 2-oxepanon và diol, trong đó diol có thể là 1,4-butandiol, dietylen glycol, monoetylen glycol, 1,6-hexandiol, 2,2-dimetyl-1,3-propandiol, hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng. Theo một số phương án, diol được sử dụng để điều chế polycaprolacton polyeste polyol là mạch thẳng. Theo một số phương án, polycaprolacton polyeste polyol được điều chế từ 1,4-butandiol. Theo một số phương án, polycaprolacton polyeste polyol có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 500 đến 10.000, hoặc từ 500 đến 5.000, hoặc từ 1.000 hoặc thậm chí 2.000, hoặc 2.000 đến 4.000 hoặc thậm chí 3000.

Các chất trung gian polyete có nhóm hydroxyl ở cuối mạch thích hợp bao gồm các polyete polyol thu được từ diol hoặc polyol có tổng số từ 2 đến 15 nguyên tử cacbon, theo một số phương án, alkyl diol hoặc glycol được cho phản ứng với một ete bao gồm alkylen oxit có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon, điển hình là etylen oxit hoặc propylen oxit hoặc các hỗn hợp của chúng. Ví dụ, polyete có nhóm chức hydroxyl có thể được sản xuất bằng cách trước tiên cho phản ứng propylen glycol với propylen oxit tiếp theo là phản ứng sau đó với etylen oxit. Các nhóm hydroxyl chính thu được từ etylen oxit phản ứng mạnh hơn các nhóm hydroxyl thứ cấp và vì vậy được ưu tiên. Các polyete polyol trên thị trường hữu dụng bao gồm poly(etylen glycol) bao gồm etylen oxit được phản ứng với etylen glycol, poly(propylen glycol) bao gồm propylen oxit được phản ứng với propylen glycol, poly(tetrametylen ete glycol) bao gồm nước được phản ứng với tetrahydrofuran mà có thể cũng được mô tả là tetrahydrofuran được polyme hoá, và thường được gọi là PTMEG. Theo một số phương án, chất trung gian polyete bao gồm PTMEG. Các polyete polyol thích hợp còn bao gồm sản phẩm cộng polyamit của alkylen oxit và có thể bao gồm, ví dụ, sản phẩm cộng etylendiamin bao gồm sản phẩm phản ứng của etylendiamin và propylen oxit, sản phẩm cộng diethylentriamin bao gồm sản phẩm phản ứng của diethylentriamin với propylen oxit, và các polyete polyol loại polyamit tương tự. Các copolyete có thể cũng được sử dụng trong các chế phẩm được mô tả. Các copolyete điển hình bao gồm sản phẩm phản ứng của THF và etylen oxit hoặc THF và propylen oxit. Các chất này sẵn có từ BASF như PolyTHF® B, copolyme khối, và poly THF® R, một copolyme ngẫu nhiên. Các chất trung gian polyete khác nhau thường có khối lượng phân tử trung bình số (M_n) như được xác định bằng phân tích các nhóm chức cuối mạch, có khối lượng phân tử trung bình lớn hơn khoảng 1.000, như là từ khoảng 1.000 đến khoảng 10.000, từ khoảng 1.000 đến khoảng 5.000, hoặc từ

khoảng 1.000 đến khoảng 2.500. Theo một số phương án, chất trung gian polyete bao gồm hỗn hợp của hai hoặc nhiều polyete có khối lượng phân tử khác nhau, như là hỗn hợp của PTMEG có M_n bằng 2.000 và M_n bằng 1.000.

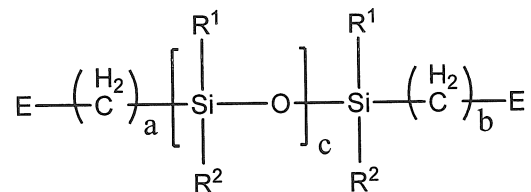
Các polycacbonat có nhóm hydroxyl ở cuối mạch thích hợp bao gồm các polycacbonat được điều chế bằng cách cho phản ứng glycol với cacbonat. Patent Mỹ số 4,131,731 được kết hợp ở đây bằng cách tham khảo phần mô tả của các polycacbonat có nhóm hydroxyl cuối mạch và cách điều chế của chúng. Các polycacbonat như vậy là mạch thẳng và có các nhóm hydroxyl ở cuối mạch với loại trừ cần thiết của các nhóm cuối mạch khác. Các chất phản ứng chủ yếu là các glycol và các cacbonat. Các glycol thích hợp được chọn từ các diol vòng béo và béo chứa từ 4 đến 40, hoặc thậm chí là 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 bao gồm các diol béo chứa từ 4 đến 12 nguyên tử cacbon như là 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentyl glycol, 1,6-hexandiol, 2,2,4-trimetyl-1,6-hexandiol, 1,10-decandiol, dilinoleylglycol được hydro hoá, diolelylglycol được hydro hoá, 3-metyl-1,5-pentandiol; và các diol vòng béo như là 1,3-xyclohexandiol, 1,4-dimetylolxyclohexan, 1,4-xyclohexandiol-, 1,3-dimetylolxyclohexan-, 1,4-endometylen-2-hydroxy-5-hydroxymetyl xyclohexan, và các polyalkylen glycol. Các diol được sử dụng trong phản ứng có thể là một diol duy nhất hoặc một hỗn hợp của các diol tùy thuộc vào các tính chất mong muốn trong sản phẩm hoàn thiện. Các chất trung gian polycacbonat có nhóm hydroxyl cuối mạch thường là các chất đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật và trong các tài liệu chuyên ngành. Các cacbonat thích hợp được lựa chọn từ các alkylen carbonat gồm từ 5 đến 7 vòng thành phần. Các 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, và 2,4-pentylen cacbonat. Ngoài ra, thích hợp ở đây là các dialkylcacbonat, các cacbonat vòng béo, và các diarylcacbonat. Các dialkylcacbonat có thể chứa từ 2 đến 5 nguyên tử cacbon trong mỗi nhóm alkyl và các ví dụ cụ thể của chúng là diethylcacbonat và dipropylcacbonat. Các cacbonat vòng béo, đặc biệt là dixycloaliphatic cacbonat, có thể chứa từ 4 đến 7 nguyên tử cacbon trong mỗi cấu trúc vòng, và có thể là một hoặc hai cấu trúc như vậy. Khi một nhóm là vòng béo, cấu trúc kia có thể là alkyl hoặc aryl. Mặt khác, nếu một nhóm là aryl, cấu trúc kia có thể là alkyl hoặc vòng béo. Các ví dụ của các 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 alpha-omega-hydroxyl hoặc amin hoặc axit cacboxylic hoặc thiol hoặc polysiloxan có nhóm epoxy ở cuối mạch. Các ví dụ bao gồm poly(dimetysiloxan) có nhóm hydroxyl hoặc amine hoặc axit cacboxylic hoặc thiol hoặc epoxy ở cuối mạch. Theo một số phương án, các polysiloxan polyol là các polysiloxan có nhóm hydroxyl ở cuối mạch. Theo một số phương án, các polysiloxan polyol có khối lượng phân tử trung bình số nằm trong khoảng từ 300 đến 5.000, hoặc từ 400 đến 3.000.

Các polysiloxan polyol có thể được thu nhận bằng phản khử hydro giữa polysiloxan hydrua và một rượu polyhydric béo hoặc rượu polyoxyalkylen để đưa các nhóm hydroxy rượu vào mạch chính polysiloxan.

Theo một số phương án, các polysiloxan có thể được biểu diễn bằng một hoặc nhiều hợp chất có công thức sau:



trong đó: R^1 và R^2 đều là nhóm alkyl chứa từ 1 đến 4 nguyên tử cacbon, nhóm benzyl, hoặc nhóm phenyl; E là OH hoặc NHR^3 trong đó R^3 là hydro, nhóm alkyl chứa từ 1 đến 6 nguyên tử cacbon, hoặc nhóm xyclo-alkyl chứa từ 5 đến 8 nguyên tử cacbon; a và b đều là số nguyên từ 2 đến 8; c là số nguyên từ 3 đến 50. Trong các polysiloxan chứa amino, ít nhất một trong các nhóm E là NHR^3 . Trong các polysiloxan chứa hydroxyl, ít nhất một trong các nhóm E là OH. Theo một số phương án, cả R^1 và R^2 đều là nhóm metyl.

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

Thành phần polyol có thể bao gồm poly(etylen glycol), poly(tetrametylen ete glycol), poly(trimetylen oxit), poly(propylen glycol) đóng mạch bởi 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, các polyeste polyol trên cơ sở axit béo

dime, các polyol trên cơ sở dầu thực vật, hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Các ví dụ về các axit béo dime mà có thể được sử dụng để điều chế các polyeste polyol thích hợp bao gồm các polyeste glycol Priplast™/polyol sẵn có trên thị trường từ Croda và polyeste glycol Radia® sẵn có trên thị trường từ Oleon.

Theo một số phương án, thành phần polyol bao gồm polyete polyol, polycarbonat polyol, polycaprolacton polyol, hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Theo một số phương án, thành phần polyol bao gồm polyete polyol. Theo một số phương án, thành phần polyol gần như là không chứa hoặc thậm chí là hoàn toàn không chứa các polyete polyol. Theo một số phương án, thành phần polyol được sử dụng để điều chế TPU gần như không chứa, hoặc thậm chí là hoàn toàn không chứa các polysiloxan.

Theo một số phương án, thành phần polyol bao gồm polycaprolacton, poly(tetrametylen ete glycol), hoặc ete ba chức năng, như là polypropylen oxit được đóng cuối mạch, và tương tự, hoặc những sự kết hợp của chúng. Theo một số phương án, thành phần polyol bao gồm polycaprolacton. Theo một số phương án, thành phần polyol bao gồm polypropylen oxit được đóng cuối mạch. Theo một số phương án, thành phần polyol bao gồm poly(tetrametylen ete glycol).

Theo một số phương án, polyol có khối lượng phân tử trung bình số ít nhất là 650. Theo các phương án khác, polyol có khối lượng phân tử trung bình số ít nhất là 2000, 2.500, 3.000, và/hoặc khối lượng phân tử trung bình số lên tới 2.500, 3.000, 4.000, hoặc thậm chí là 6.000.

Chế phẩm TPU được mô tả ở đây được tạo ra bằng cách sử dụng c) một thành phần kéo dài mạch. Các chất kéo dài mạch bao gồm các glycol thơm, diol, diamin, và sự kết hợp của chúng.

Chất kéo dài mạch thích hợp bao gồm các hợp chất polyhydroxy tương đối nhỏ, ví dụ các glycol béo thấp hoặc mạch ngắn có từ 2 đến 20, hoặc từ 2 đến 12, hoặc từ 2 đến 10 nguyên tử cacbon. Các ví dụ thích hợp bao gồm etylen glycol, dietylen glycol, propylen glycol, dipropylen glycol (DPG), 1,4-butandiol (BDO), 1,6-hexandiol (HDO), 1,3-butandiol, 1,5-pentandiol, neopentylglycol, 1,4-xyclohexandimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hydroxyetoxy) phenyl]propan (HEPP), hexametylendiol, heptandiol, nonandiol, dodecandiol, 3-metyl-1,5-pentandiol, etylendiamin, butandiamin, hexametylendiamin, và hydroxyetyl resorxinol (HER), và tương tự, cũng như các hợp chất của chúng. Theo một số phương án, chất kéo dài mạch bao gồm HDO. Theo một số phương án, chất kéo dài mạch bao gồm HDO và CHDM.

Theo một số phương án, tỷ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol là lớn hơn 25. Theo các phương án khác trong đó polyuretan dẻo nóng không chứa thành phần polyol, tỷ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol là bất định.

Các polyuretan dẻo nóng được mô tả ở đây cũng có thể được xem xét là các chế phẩm polyuretan dẻo nóng (TPU). Trong các phương án đó, các chế phẩm 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) chất kéo dài mạch được mô tả ở trên, trong đó phản ứng có thể được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác. Ít nhất một TPU trong chế phẩm phải đáp ứng các thông

số được mô tả ở trên khiến nó thích hợp cho chế tạo dạng tự do thể rắn, và cụ thể là mô hình lắng đọng nóng chảy.

Các phương tiện để thực hiện phản ứng không bị giới hạn đặc biệt, và bao gồm cả quy trình theo mẻ và quy trình liên tục. Theo một số phương án, công nghệ là để thực hiện quy trình theo mẻ của TPU thơm. Theo một số phương án, công nghệ là để thực hiện quy trình liên tục của TPU thơm.

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

TPU được mô tả ở đây cũng có thể được trộn với một hoặc nhiều polyme khác. Các polyme mà TPU được mô tả ở đây có thể được trộn với chúng sẽ không bị giới hạn đặc biệt. Theo một số phương án, các chế phẩm được mô tả bao gồm hai hoặc nhiều vật liệu TPU được mô tả. Theo một số phương án khác, các chế phẩm bao gồm ít nhất một trong các vật liệu TPU được mô tả và ít nhất một polyme kia không phải là một trong các vật liệu TPU được mô tả.

Các polyme mà có thể được sử dụng kết hợp với các vật liệu TPU được mô tả ở đây còn bao gồm nhiều vật liệu TPU thông thường như là TPU trên cơ sở polyeste phi caprolacton, TPU trên cơ sở polyete, hoặc TPU chứa cả polyeste phi caprolacton và các 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 các polycacbonat, polyolefin, polyme styrenic, polyme

acrylic, polyme polyoxymetylen, polyamit, polyphenylen oxit, polyphenylen sulfua, polyvinylclorua, polyvinylclorua được clo hóa, axit polylactic, hoặc những sự kết hợp của chúng.

Các polyme để sử dụng trong các hỗn hợp pha trộn được mô tả ở đây bao gồm homopolyme và copolyme. Các ví dụ thích hợp bao gồm: (i) polyolefin (PO), như là polyetylen (PE), polypropylen (PP), polybuten, cao su etylen propylen (EPR), polyoxyetylen (POE), copolyme olefin vòng (COC), hoặc những sự kết hợp của chúng; (ii) styrenic, như là polystyren (PS), acrylonitrin butadien styren (ABS), styren acrylonitrin (SAN), cao su styren butadien (SBR hoặc HIPS), polyalphametylstyren, styren maleic anhydrit (SMA), copolyme styren-butadien (SBC) (như là copolyme styren-butadien-styren (SBS) và copolyme styren-etylen/butadien-styren (SEBS)), copolyme styren-etylen/propylen-styren (SEPS), styren butadien latex (SBL), SAN được biến đổi với monome etylen propylen dien (EPDM) và/hoặc các chất đàn hồi acrylic (ví dụ, copolyme PS-SBR), hoặc những sự kết hợp của chúng; (iii) polyuretan dẻo nóng (TPU) khác với các TPU được mô tả ở trên; (iv) polyamit, như là Nylon™, bao gồm polyamit 6,6 (PA66), polyamit 1,1 (PA11), polyamit 1,2 (PA12), copolyamit (COPA), hoặc những sự kết hợp của chúng; (v) polyme acrylic, như là polymetyl acrylat, polymetylmetacrylat, copolyme methyl metacrylat styren (MS), hoặc những sự kết hợp của chúng; (vi) polyvinylclorua (PVC), polyvinylclorua được clo hóa (CPVC), hoặc những sự kết hợp của chúng; (vii) polyoxyemetylen, như là polyaxetat; (viii) polyeste, như là polyetylen terephthalat (PET), polybutylen terephthalat (PBT), copolyeste và/hoặc chất đàn hồi polyeste (COPE) gồm các copolyme khối polyete-este như là polyetylen terephthalat được biến đổi glycol (PETG), axit polylactic (PLA), axit polyglycolic (PGA), các copolyme của PLA và PGA, hoặc những sự kết hợp của chúng; (ix)

polycacbonat (PC), polyphenylen sulfua (PPS), polyphenylen oxit (PPO), hoặc những sự kết hợp của chúng; hoặc những sự kết hợp của chúng.

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

Các phụ gia tùy chọn bổ sung thích hợp để sử dụng trong các chế phẩm TPU được mô tả ở đây không bị giới hạn đặc biệt. Các chất phụ gia thích hợp bao gồm các thuốc nhuộm, chất ổn định cực tím, chất hấp thụ cực tím, chất chống ôxy hóa, tác nhân làm trơn, chất ổn định nhiệt, chất ổn định thủy phân, chất kích hoạt liên kết ngang, chất chống cháy có tính tương thích sinh học, silicat phân lớp, chất tạo màu, các tác nhân gia cố, chất trung gian kết dính, chất biến đổi cường độ va chạm, chất kháng vi sinh vật, chất làm mờ sóng vô tuyến, chất độn, và sự kết hợp bất kỳ của chúng. Cần lưu ý là các chế phẩm TPU theo sáng chế được bộc lộ ở đây không yêu cầu sử dụng các chất độn vô cơ, hữu cơ hoặc trơ, như là hoạt thạch, canxi cacbonat, TiO_2 , bột mà mặc dù không muốn bị ràng buộc bởi nguyên lý, cần tin là có thể hỗ trợ khả năng in được của chế phẩm TPU. Vì vậy, theo một số phương án, sáng chế có thể bao gồm chất độn, và theo một số phương án, sáng chế có thể không chứa chất độn.

Các hợp chất TPU được mô tả ở đây có thể còn bao gồm các chất phụ gia bổ sung, các phụ gia này có thể được gọi là chất ổn định. Các chất ổn định có thể bao gồm các chất chống oxy hoá như là phenolic, phosphit, thioeste, và các amin, các chất ổn định ánh sáng như là các chất ổn định ánh sáng amin cản và các chất hấp thụ cực tím benzothiazon, và các chất ổn định xử lý khác và những sự kết hợp của chúng. Theo 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 % khối lượng đến khoảng 5 % khối lượng, theo một phương án khác là từ khoảng 0,1 % khối lượng đến khoảng 3 % khối lượng, và trong một phương án khác là từ khoảng 0,5 % khối lượng đến khoảng 1,5 % khối lượng của chế phẩm TPU.

Các phụ gia tùy chọn khác nữa có thể được sử dụng trong các chế phẩm TPU được mô tả ở đây. Các phụ gia bao gồm các chất màu, chất chống oxy hoá (gồm phenolic, phosphit, thioeste, và/hoặc amin), chất ổn định, chất làm trơn, chất ức chế, chất ổn định thủy phân, chất ổn định ánh sáng, chất ổn định ánh sáng amin cản, chất hấp thụ cực tím benzotriazon, chất ổn định nhiệt, chất ổn định để ngăn biến màu, thuốc nhuộm, chất màu, tác nhân gia cố, hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng.

Tất cả phụ gia được mô tả ở trên có thể được sử dụng với một lượng hiệu quả thông thường cho các chất này. Các phụ gia chất chống cháy có thể được sử dụng với những lượng nằm trong khoảng từ 0 đến khoảng 30 % khối lượng, theo một phương án là từ khoảng 0,1 đến khoảng 25 % khối lượng, và theo một phương án khác là từ khoảng 0,1 đến khoảng 20 % khối lượng của tổng khối lượng của chế phẩm TPU.

Các phụ gia bổ sung này có thể được kết hợp vào các thành phần của, hoặc vào hỗn hợp phản ứng cho, điều chế nhựa TPU, hoặc sau khi

sản xuất nhựa TPU. Trong một quy trình khác, tất cả 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 vào nhựa TPU nóng chảy.

Các vật liệu TPU được mô tả ở trên có thể được điều chế bằng quy trình bao gồm bước (I) cho phản ứng: a) thành phần diisoxyanat thơm 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 có thể được thực hiện với sự có mặt của chất xúc tác, tạo thành chế phẩm polyuretan dẻo nóng.

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

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

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

Hệ thống và phương pháp

Các hệ thống và phương pháp chế tạo dạng tự do thể rắn sử dụng chế phẩm hữu dụng trong sáng chế không bị giới hạn đặc biệt. Cần lưu ý là sáng chế đề xuất một số polyuretan dẻo nóng tốt hơn thích hợp cho chế tạo dạng tự do thể rắn của các thiết bị và bộ phận y tế, khác các vật liệu hiện tại và các polyuretan khác. Cần lưu ý là một số hệ thống chế tạo dạng

tự do thể rắn, gồm các hệ thống mô hình lắng đọng nóng chảy có thể tốt hơn thích hợp cho các vật liệu xử lý nhất định, gồm các polyuretan dẻo nóng, do cấu hình thiết bị của chúng, các thông số xử lý, v.v.. Tuy nhiên, sáng chế không tập trung vào các chi tiết của các hệ thống chế tạo dạng tự do thể rắn, gồm một số hệ thống mô hình lắng đọng nóng chảy, mà sáng chế tập trung vào đề xuất một số polyuretan dẻo nóng tốt hơn thích hợp cho chế tạo dạng tự do thể rắn của các thiết bị và bộ phận y tế.

Các hệ thống và quy trình sản xuất đắp dần loại ép đùn hữu dụng theo sáng chế bao gồm các hệ thống và quy trình chế tạo các phần theo từng lớp bằng cách gia nhiệt vật liệu chế tạo đến trạng thái bán lỏng và ép đùn nó theo các đường đi được điều khiển bởi máy tính. Vật liệu, được cấp liệu là dây hoặc nhựa, có thể được phân phối là dòng bán liên tục hoặc sợi vật liệu từ thiết bị phân phối hoặc theo cách khác nó có thể được phân phối là các giọt riêng lẻ. FDM thường sử dụng hai vật liệu để hoàn thành chế tạo. Một vật liệu đắp được sử dụng để tạo thành một phần hoàn thiện. Một vật liệu đỡ cũng có thể được sử dụng để làm giàn đỡ cho vật liệu đắp. Vật liệu chế tạo, ví dụ, TPU được cấp liệu từ các bộ phận chứa vật liệu của hệ thống tới đầu in của nó, đầu in này thường di chuyển trong mặt phẳng hai chiều, đắp vật liệu để hoàn thiện mỗi lớp trước khi di chuyển dọc theo trục thứ ba tới một mức và/hoặc mặt phẳng mới và lớp tiếp theo được tiếp tục tạo ra. Ngay khi hệ thống được chế tạo xong, người sử dụng có thể loại bỏ vật liệu đỡ ra hoặc thậm chí là làm tan nó, để lại bộ phận sẵn sàng để sử dụng. Theo một số phương án, các hệ thống và quy trình đắp dần sẽ bao gồm một vật liệu đỡ gồm TPU khác với TPU của sáng chế được bộc lộ ở đây. Theo một số phương án, các hệ thống và quy trình không bao gồm vật liệu đỡ.

Loại bột và hạt của các hệ thống và quy trình sản xuất đắp dần trong SLS theo sáng chế bao gồm sử dụng la-de công suất cao (ví dụ, la-de

cacbon dioxit để sử dụng để làm nóng chảy các hạt vật liệu nhỏ, ví dụ TPU, thành một khối có hình dạng ba chiều như mong muốn. Sản xuất bằng việc làm nóng chảy có lựa chọn các lớp là phương pháp sản xuất các sản phẩm nằm trong các lớp đắp của vật liệu ở dạng bột, làm nóng chảy có lựa chọn một phần hoặc vùng của một lớp, đắp một lớp bột mới và lại làm nóng chảy một phần của lớp này, và tiếp tục theo cách này đến khi thu được vật thể như mong muốn. Sự lựa chọn của phần của lớp cần làm nóng chảy đạt được bằng cách, ví dụ, sử dụng các chất hấp thụ, chất ức chế, mặt nạ hoặc thông qua đầu vào của năng lượng tập trung, như là một chùm la-de hoặc chùm điện từ chẳng hạn. Thiêu kết bằng việc bổ sung các lớp được ưu tiên, đặc biệt là tạo mẫu nhanh bằng cách thiêu kết sử dụng la-de. Việc tạo mẫu nhanh là phương pháp được sử dụng để thu được các bộ phận có hình dạng phức tạp mà không cần dụng cụ và gia công, từ một hình ảnh ba chiều của sản phẩm cần sản xuất, bằng cách thiêu kết các lớp bột xếp chồng lên nhau sử dụng la-de. Thông tin chung về tạo mẫu nhanh bằng thiêu kết bằng la-de được cung cấp trong patent Mỹ số 6,136,948 và các công bố đơn yêu cầu cấp patent số WO96/06881 và US20040138363.

Các máy thực hiện các phương pháp này có thể bao gồm khoang thi công trên một pit-tông sản xuất, được bố trí xung quanh ở bên trái và bên phải hai pit-tông cấp liệu bột, la-de, và phương tiện rải bột, như là một con lăn. Khoang thường được giữ ở một nhiệt độ không đổi để tránh biến dạng.

Các phương pháp sản xuất khác bằng cách bổ sung các lớp như các phương pháp được mô tả trong WO 01/38061 và EP1015214 cũng thích hợp. Hai phương pháp này sử dụng gia nhiệt bằng hồng ngoại để làm nóng chảy bột. Sự lựa chọn các phần làm nóng chảy được thu nhận trong trường hợp của phương pháp thứ nhất bằng cách sử dụng các chất ức chế, và trong trường hợp của phương pháp thứ hai bằng cách sử dụng mặt nạ.

Một phương pháp khác được mô tả trong đơn yêu cầu cấp patent DE10311438. Trong phương pháp này, năng lượng để làm nóng chảy polyme được cung cấp bằng máy phát vi sóng và lựa chọn thu được bằng cách sử dụng một vật liệu cảm thụ.

Sáng chế cũng đề xuất sử dụng các polyuretan dẻo nóng được mô tả trong các hệ thống và phương pháp được mô tả, và các thiết bị và bộ phận y tế được làm từ chúng.

Các thiết bị, bộ phận và vật gắn y tế

Các quy trình được mô tả ở đây có thể sử dụng các polyuretan dẻo nóng được mô tả ở đây để sản xuất các thiết bị và bộ phận y tế khác nhau.

Với mọi công nghệ sản xuất đáp dần, có giá trị đặc biệt với công nghệ đó trong việc sản xuất các sản phẩm làm bộ phận của tạo mẫu nhanh và phát triển sản phẩm mới, làm bộ phận sản xuất chỉ các bộ phận theo yêu cầu và/hoặc một lần, hoặc các vật gắn tương tự trong đó sản xuất hàng loạt sản phẩm với số lượng lớn không được bảo đảm và/hoặc không thực tế.

Các thiết bị và bộ phận chăm sóc miệng hữu dụng mà có thể được sản xuất đáp dần từ các chế phẩm theo sáng chế bao gồm bộ căn chỉnh răng, bộ niềng răng, thiết bị chỉnh hình răng, và tương tự. Các thiết bị và bộ phận y tế hữu dụng mà có thể được sản xuất đáp dần từ các chế phẩm theo sáng chế bao gồm nẹp, vật đỡ bên ngoài, thiết bị chỉnh hình, và tương tự.

Lượng của mỗi thành phần hóa học được mô tả không chứa bất kỳ dung môi hoặc dầu pha loãng nào, mà chúng có thể thường có mặt trong vật liệu bán trên thị trường, nghĩa là trên một nền tảng hóa chất hiệu quả. Tuy nhiên, trừ khi có chỉ dẫn khác, mỗi hóa chất hoặc chế phẩm ở đây phải

được hiểu là vật liệu thương mại mà có thể chứa các isome, sản phẩm phụ, dẫn xuất, và các vật liệu khác như vậy mà thường được hiểu là có mặt ở cấp độ thương mại.

Đã biết là một số vật liệu được mô tả ở trên có thể phản ứng với nhau trong công thức cuối cùng, vì vậy các thành phần của công thức cuối cùng có thể là khác các thành phần được bổ sung ban đầu. Ví dụ, các ion kim loại (của, ví dụ, chất chống cháy) có thể di chuyển đến các vị trí có tính axit hoặc anion khác của các phân tử khác. Các sản phẩm được tạo ra bằng cách này, gồm sản phẩm được tạo ra khi sử dụng chế phẩm của sáng chế được mô tả ở đây theo sử dụng dự tính của nó, có thể không dễ bị ảnh hưởng của phần mô tả. Tuy nhiên, mọi biến thể và các sản phẩm phản ứng như vậy đều nằm trong phạm vi của sáng chế; sáng chế bao hàm chế phẩm được điều chế bằng cách trộn lẫn các thành phần được mô tả ở trên.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được mô tả ở đây có thể được hiểu rõ hơn có tham khảo các ví dụ không giới hạn sau đây.

Ví dụ 1

Vật liệu. Một số polyuretan dẻo nóng (TPU) được điều chế và được đánh giá tính phù hợp của chúng trong việc sử dụng trong chế tạo dạng tự do thể rắn của thiết bị chăm sóc miệng. TPU-A theo sáng chế là TPU chứa polyete polyol với tỷ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol bằng khoảng 31,3. TPU-B theo sáng chế là TPU chứa propylen oxit polyol được đóng mạch bởi etylen oxit với tỷ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol bằng khoảng 178. TPU-C theo sáng chế là TPU chứa polyeste polyol với tỷ lệ mol của chất kéo dài mạch so với polyol bằng khoảng 29,7. TPU-D theo sáng chế là TPU không chứa polyol, và vì vậy có tỷ lệ mol bất định của polyol so với chất kéo dài mạch.

Mỗi vật liệu TPU được thử nghiệm để xác định tính thích hợp của nó để sử dụng trong lựa chọn các quy trình chế tạo dạng tự do. Mỗi vật liệu TPU được ép đùn từ nhựa thành các thanh có đường kính xấp xỉ 1,8mm sử dụng một máy ép đùn trục vít duy nhất. Các thanh kéo được in bằng cách sử dụng quy trình mô hình lắng đọng nóng chảy trên máy in ba chiều MakerBot 2X desktop chạy phần mềm MakerBot Desktop Software Version 3.7 với các thông số thử nghiệm sau:

Nhiệt độ ép đùn	200°C-230°C
Nhiệt độ nền chế tạo	40°C-150°C
Tốc độ in	từ 30 mm/s đến 120 mm/s

Các kết quả của thử nghiệm này được tổng hợp dưới đây trong bảng 1.

Bảng 1

	TPU-A	TPU-B	TPU-C	TPU-D
Chất kéo dài mạch: Tỷ lệ mol polyol	31,3	178	29,7	∞
Tốc độ in (mm/s)	90	90	90	90

Như được minh họa bằng các kết quả, các chế phẩm TPU theo sáng chế là các chế phẩm thích hợp để chế tạo dạng tự do thể rắn.

Ví dụ 2

Một mẫu in ba chiều của chế phẩm TPU D theo sáng chế được đánh giá độ bền kéo căng và giãn dài trên các trục “x”, “y” và “z” (được xác định theo ASTM 52921) tuân theo ASTM D412 so với một vật liệu TPU

đúc phun khuôn tiêu chuẩn của cùng chế phẩm. Các kết quả được thể hiện trong bảng 2 dưới đây:

Bảng 2

	Cường độ kéo căng (psi)
TPU “D” đúc phun khuôn tiêu chuẩn	7021 ± 128
Trục xy TPU-D	5951 ± 226
Trục xz TPU-D	8117 ± 538
Trục zx TPU-D	1133 ± 519

1 psi = 6.894,76 Pa

Như có thể thấy trong bảng 2, cường độ kéo căng đến đứt của vật liệu TPU in ba chiều có thể so sánh được với cường độ kéo căng của vật liệu đúc phun khuôn khi được in sử dụng hướng trục xz.

Sự phân bố khối lượng phân tử có thể được đo trên sắc ký thẩm gel (GPC) Waters được trang bị bơm Waters Model 515 Pump, bộ lấy mẫu tự động Waters Model 717 và bộ dò chỉ số khúc xạ Waters Model 2414 được giữ tại 40°C. Các điều kiện GPC có thể là nhiệt độ bằng 40°C, bộ cột Phenogel Guard + 2x mixed D (5u), 300 x 7,5 mm, pha động của tetrahydrofuran (THF) được ổn định bằng 250 phần triệu hydroxytoluen được butylat hóa, lưu lượng 1,0 ml/phút, thể tích phun 50 µl, mật độ mẫu ~0,12%, và thu nhận dữ liệu sử dụng Waters Empower Pro Software. Thường là một lượng nhỏ, thường xấp xỉ 0,05 g polyme, được hòa tan trong 20 ml THF cấp độ HPLC được ổn định, được lọc qua bộ lọc dùng một lần 0,45-µm polytetrafluoroetylen (Whatman), và được tiêm vào GPC. Đường cong hiệu chỉnh khối lượng phân tử có thể được thiết lập với các tiêu chuẩn polystyren EasiCal® từ Polymer Laboratories.

Mỗi tài liệu được đề cập ở trên được kết hợp ở đây để tham khảo, bao gồm các đơn nộp trước bất kỳ, bất kể có được liệt kê cụ thể ở trên hay không, mà được yêu cầu hưởng quyền ưu tiên. Việc đề cập đến tài liệu bất kỳ không phải là sự thừa nhận là tài liệu đó thuộc tình trạng kỹ thuật hoặc là hiểu biết thông thường của người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật theo luật pháp tại nước bất kỳ. Ngoại trừ trong các ví dụ, hoặc có chỉ dẫn cụ thể khác, mọi giá trị số trong phần mô tả chỉ định những lượng vật liệu, điều kiện phản ứng, khối lượng phân tử, số nguyên tử cacbon, và tương tự, được hiểu là được biến đổi bởi từ "khoảng". Cần hiểu là lượng trên và dưới, phạm vi, và giới hạn tỷ lệ được đưa ra ở đây có thể được kết hợp độc lập. Tương tự, những phạm vi và lượng của mỗi thành phần của sáng chế được mô tả ở đây có thể được sử dụng cùng với những phạm vi hoặc lượng của thành phần bất kỳ trong các thành phần kia.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ chuyển tiếp “bao gồm”, là đồng nghĩa với “gồm”, “chứa”, hoặc “đặc trưng bởi”, là bao gồm hoặc kết thúc mở và không ngoại trừ các chi tiết hoặc các bước của phương pháp chưa được viện dẫn, bổ sung. Tuy nhiên, trong mỗi viện dẫn “bao gồm” ở đây, dự tính được là thuật ngữ cũng bao hàm, như là các phương án thay thế, cụm từ “gần như là chứa” và “chứa”, trong đó “chứa” ngoại trừ chi tiết bất kỳ hoặc bước không được chỉ định và “gần như là chứa” cho phép bao gồm các chi tiết hoặc bước chưa được viện dẫn bổ sung mà không ảnh hưởng về mặt vật liệu tới các đặc tính cơ bản và mới của chế phẩm hoặc phương pháp khi xem xét. Nghĩa là “gần như là chứa” cho phép bao gồm các chất mà không làm ảnh hưởng về mặt vật liệu tới các đặc tính cơ bản và mới của chế phẩm khi xem xét.

Mặc dù một số phương án và chi tiết đại diện đã được thể hiện với mục đích minh họa sáng chế, sẽ rõ ràng với người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật là các thay đổi và biến thể khác nhau có thể được

thực hiện ở đây mà không nằm ngoài phạm vi của sáng chế được mô tả ở đây. Về vấn đề này, phạm vi của sáng chế được mô tả ở đây chỉ bị giới hạn bởi các điểm yêu cầu bảo hộ dưới đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng bao gồm:

chế phẩm polyuretan dẻo nóng được sản xuất bằng cách đắp dần thu được từ (a) thành phần polyisoxyanat bao gồm diisoxyanat thơm; (b) thành phần kéo dài mạch; trong đó chế phẩm không chứa các thành phần polyol khác với thành phần kéo dài mạch.

2. Thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng theo điểm 1, trong đó thành phần kéo dài mạch bao gồm 1,6-hexandiol (HDO), 1,4-xyclohexan dimetanol (CHDM) hoặc các kết hợp của chúng.

3. Thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng theo điểm 1, trong đó diisoxyanat thơm bao gồm MDI.

4. Thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng theo điểm 1, trong đó sản xuất đắp dần bao gồm mô hình lắng đọng nóng chảy hoặc thiêu kết bằng la-de có lựa chọn.

5. Thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng theo điểm 1, trong đó polyuretan dẻo nóng có tính tương thích sinh học.

6. Thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng theo điểm 1, trong đó thành phần kéo dài mạch nằm trong khoảng từ 25 % khối lượng đến 35 % khối lượng của tổng khối lượng của chế phẩm.

7. Thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng theo điểm 1, trong đó thành phần polyisoxyanat còn bao gồm TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI, NDI, HXDI hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng.

8. Thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng theo điểm 1, trong đó polyuretan dẻo nóng còn bao gồm một hoặc nhiều chất tạo màu; chất chống oxy hoá,

gồm các phenolic, phosphit, thioeste, và/hoặc amin; chất cản quang sóng vô tuyến; chất ổn định; chất làm trơn; chất ức chế; chất ổn định thủy phân; chất ổn định ánh sáng; chất ổn định ánh sáng amin cản trở; chất hấp thụ cực tím benzotriazol; chất ổn định nhiệt; chất ổn định để ngăn biến màu; thuốc nhuộm; chất màu; tác nhân gia cố; hoặc sự kết hợp bất kỳ của chúng.

9. Thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng theo điểm 1, trong đó thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng bao gồm một hoặc nhiều bộ căn chỉnh răng, bộ niềng răng, hoặc thiết bị chỉnh hình răng.

10. Thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng theo điểm 9, trong đó thiết bị hoặc bộ phận chăm sóc miệng được cá nhân hoá cho bệnh nhân.