



(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)



1-0049484

(51)^{2020.01} C08G 18/32; C08L 75/04

(13) B

(21) 1-2022-00058

(22) 12/06/2020

(86) PCT/CN2020/095715 12/06/2020

(87) WO2020/249060 17/12/2020

(30) 62/861,240 13/06/2019 US; 62/942,678 02/12/2019 US; 62/982,154 27/02/2020 US

(45) 25/08/2025 449

(43) 25/03/2022 408A

(73) LUXCREO (BEIJING) INC. (CN)

Room 1017, Floor 1, Building 13, No. 27 Middle Jiancaicheng Road, Haidian
District, Beijing 100192, China

(72) ZHU, Guang (CN); LU, Yisi (CN); GAO, Jie (CN); LV, Le (CN).

(74) Công ty TNHH Trà và cộng sự (TRA & ASSOCIATES CO.,LTD)

(54) CHẤT LỎNG CÓ THỂ TRÙNG HỢP ĐƯỢC SỬ DỤNG ĐỂ TẠO RA VẬT THỂ
BA CHIỀU VÀ PHƯƠNG PHÁP TẠO RA VẬT THỂ BA CHIỀU

(21) 1-2022-00058

(57) Sáng chế đề cập đến chất lỏng có thể trùng hợp được sử dụng để tạo ra vật thể ba chiều theo phương pháp sản xuất bồi đắp. Chất lỏng có thể trùng hợp có thể bao gồm: (a) chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc được chặn phản ứng; (b) (tùy chọn) chất pha loãng phản ứng; (c) chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng; (d) chất khơi mào quang; và (e) (tùy chọn) diisoxyanat được chặn hoặc được chặn phản ứng. Sáng chế cũng đề cập đến phương pháp sử dụng chất lỏng có thể trùng hợp để tạo ra vật thể ba chiều.

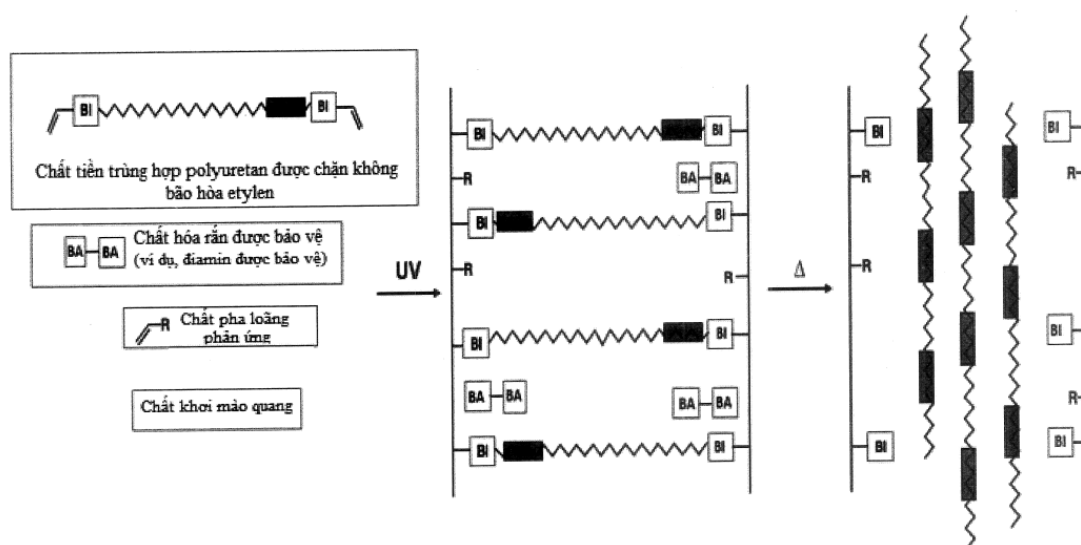


FIG.1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến các vật liệu nhựa có thể trùng hợp và các phương pháp sử dụng vật liệu nhựa này để tạo ra vật thể ba chiều.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Công nghệ in 3D quang trùng hợp sử dụng nhựa có thể quang trùng hợp làm nguyên liệu thô và làm đông đặc các loại nhựa có thể quang trùng hợp lỏng đó dưới sự chiếu xạ của ánh sáng nhìn thấy hoặc tia cực tím. Nhựa có thể quang trùng hợp thường ở trạng thái lỏng và nó trải qua quá trình quang trùng hợp dưới sự chiếu xạ của ánh sáng nhìn thấy hoặc tia cực tím có bước sóng nhất định để hoàn thành việc hóa rắn. Trong quy trình in 3D quang trùng hợp tiêu chuẩn, vật thể ba chiều được tạo ra từng lớp một. Mỗi lớp được tạo ra bằng cách chiếu mô hình hai chiều cho lớp đó vào chất lỏng có thể quang trùng hợp, do đó đóng rắn chất lỏng để tạo ra hình dạng rắn phù hợp với mô hình hai chiều. Mô hình thường được hiển thị trên màn hình có thể lập trình, chẳng hạn như màn hình dựa trên công nghệ LCD (màn hình tinh thể lỏng) hoặc DLP (xử lý ánh sáng kỹ thuật số dựa trên thiết bị phản chiếu siêu nhỏ kỹ thuật số). Mô hình được chiếu bằng quang học từ thiết bị hiển thị lên chất lỏng. Bởi vì thiết bị hiển thị có thể lập trình nên mô hình trên màn hình có thể được thay đổi cho các lớp khác nhau.

Trong quy trình in 3D quang trùng hợp truyền thống, hai loại kỹ thuật in thường được sử dụng, in từ trên xuống và in từ dưới lên. Trong quá trình in “từ trên xuống”, nhựa quang trùng hợp được hóa rắn bằng nguồn sáng đặt phía trên bể chứa nhựa trên nền in nơi vật thể 3D được đóng rắn và gắn vào. Sau khi lớp hiện có được đóng rắn, nền in được hạ xuống bể chứa nhựa cho lớp tiếp theo. Mỗi lớp mới được tạo ra ở bề mặt trên của vật thể 3D sẽ được tạo ra. Ngược lại, trong quá trình in “từ dưới lên”, nhựa có thể quang trùng hợp được hóa rắn thông qua cửa sổ truyền ánh sáng ở đáy của bể chứa nhựa bằng nguồn sáng từ bên dưới. Mỗi lớp mới được tạo ra ở bề mặt dưới cùng của vật thể 3D sẽ được tạo ra. Trong việc in “từ dưới lên”, nền in được nâng lên khỏi bể chứa nhựa và giữa mỗi lớp cần có bước “bóc” để tách lớp đã đóng rắn ra khỏi bề mặt dưới cùng của bể chứa nhựa. Tạo ra giao diện chất lỏng liên tục (CLIP) là một trong những kỹ thuật in 3D từ dưới lên trong đó nhựa có thể quang trùng hợp được hóa rắn thông qua

cửa sổ thấm oxy ở đáy của bể chứa nhựa bằng nguồn sáng từ bên dưới. Lớp oxy (được gọi là “vùng chết” hoặc “lớp ức chế”) trên cửa sổ giữ cho nhựa lỏng không dính vào bề mặt đáy của bể chứa nhựa và có thể sử dụng sự tiếp xúc với ánh sáng liên tục vì không cần bước ‘bóc’. Tuy nhiên, loại kỹ thuật in này cũng có những hạn chế của nó. Ví dụ, vùng chết nhạy cảm với nhiệt độ cao và sự dao động nhiệt độ nhỏ có thể khiến bản in không thành công.

Patent Hoa Kỳ số 9,676,963 đã bộc lộ phương pháp tạo ra vật thể ba chiều bằng cách sử dụng chất lỏng có thể trùng hợp chứa hỗn hợp của thành phần lỏng có thể trùng hợp ánh sáng thứ nhất và thành phần có thể hóa rắn thứ hai khác với thành phần thứ nhất. Tuy nhiên, phương pháp đó sử dụng hỗn hợp của ít nhất hai thành phần khác nhau và độ nhớt sẽ tăng lên đáng kể sau khi hai thành phần được trộn với nhau vì một số thành phần có thể đông đặc sớm. Do đó, quá trình in ba chiều phải bắt đầu trong vòng vài giờ kể từ khi hai thành phần này được trộn lẫn, nếu không hỗn hợp sẽ trở nên quá nhớt để sử dụng. Điều này đòi hỏi phải lưu trữ riêng biệt các thành phần khác nhau làm tăng độ phức tạp của quá trình sản xuất.

Do đó, cần có các vật liệu và phương pháp tốt hơn để tạo ra vật thể ba chiều bằng cách sử dụng kỹ thuật in 3D có thể quang trùng hợp.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

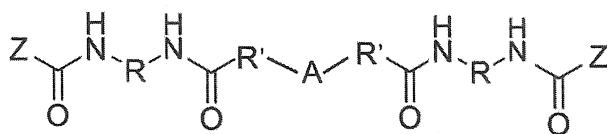
Được mô tả trong tài liệu này là các phương pháp và vật liệu để tạo ra vật thể ba chiều bằng việc sản xuất bồi đắp. Theo một số phương án thực hiện, vật liệu để tạo ra vật thể ba chiều bao gồm chất lỏng có thể trùng hợp chứa:

- (a) chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc được chặn phản ứng;
- (b) (tùy chọn) chất pha loãng phản ứng;
- (c) chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng;
- (d) chất khơi mào quang; và
- (e) (tùy chọn) diisoxyanat được chặn hoặc được chặn phản ứng.

Theo một số phương án thực hiện, chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc được chặn phản ứng bao gồm polyisoxyanat.

Theo một số phương án thực hiện, chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc

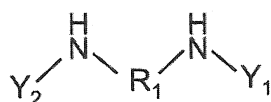
được chặn phản ứng có cấu trúc theo Công thức (A):



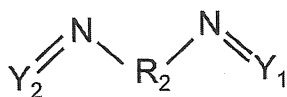
(A), trong đó A và R độc lập là nhóm hydrocarbyl, R' là NH hoặc O, và Z là nhóm chặn có epoxy, alken, alkyn phản ứng hoặc nhóm cuối thiol.

Theo một số phương án thực hiện, nhóm chặn Z là tert-butyl aminoethyl metacrylat (t-BAEMA).

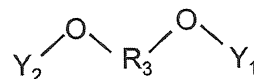
Theo một số phương án thực hiện, chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng của chất lỏng có thể trùng hợp có cấu trúc theo Công thức (A1), Công thức (A2) hoặc Công thức (A3):



(A1) ,



(A2) ,



(A3),

trong đó R₁, R₂ và R₃ độc lập là gốc C1-C36 alkyl hoặc alkylen, alkenyl hoặc alkenylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh, aryl hoặc arylen, heteroaryl hoặc heteroarylen, xycloalkyl hoặc xycloalkenyl; Y₁ và Y₂ độc lập là nhóm bảo vệ để bảo vệ các nhóm amin hoặc nhóm hydroxyl.

Theo một số phương án thực hiện, nhóm bảo vệ Y₁ và Y₂ có cấu trúc khác nhau.

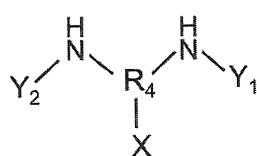
Theo một số phương án thực hiện, chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng bao gồm nhóm imin, nhóm thế thu được từ phản ứng giữa aldehyt hoặc xeton với amin.

Theo một số phương án thực hiện, chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng bao gồm nhóm cacbamat, nhóm thế thu được từ phản ứng giữa axit carboxylic hoặc este carboxylic với amin.

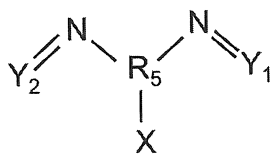
Theo một số phương án thực hiện, nhóm bảo vệ Y₁ và/hoặc Y₂ còn bao gồm nhóm có thể quang trùng hợp.

Theo một số phương án thực hiện, nhóm có thể quang trùng hợp Y₁ và/hoặc Y₂ bao gồm nhóm acrylat hoặc metacrylat.

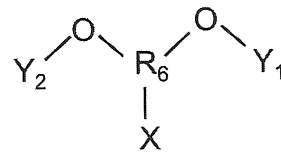
Theo một số phương án thực hiện, chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng của chất lỏng có thể trùng hợp có cấu trúc theo Công thức (A4), Công thức (A5) hoặc Công thức (A6):



(A4),



(A5),



(A6),

trong đó R₄, R₅, và R₆ độc lập là gốc amino-đialkyl, C3-C36 aryl hoặc arylen, xycloalkyl hoặc xycloalkenyl; Y₁ và Y₂ độc lập là nhóm bảo vệ để bảo vệ các nhóm amin hoặc nhóm hydroxyl; và X bao gồm một nhóm có thể quang trùng hợp.

Sáng chế còn đề xuất phương pháp tạo ra vật thể ba chiều, phương pháp bao gồm:

- (a) tạo vùng in được xác định bởi nền tạo hình và bể chứa nhựa có bề mặt tạo hình;
- (b) làm đầy vùng in đã nói bằng chất lỏng có thể quang trùng hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1-14;
- (c) cho vùng in đã nói tiếp xúc với năng lượng để tạo ra vật in trung gian dạng rắn có hình dạng về cơ bản giống như vật thể ba chiều đã nói;
- (d) (tùy chọn) rửa vật in trung gian đã nói;
- (e) làm nóng, chiếu xạ vi sóng hoặc sử dụng các phương pháp khác để cung cấp năng lượng cho vật in trung gian này để tạo ra vật thể ba chiều đã nói.

Theo một số phương án thực hiện, chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng được sử dụng theo phương pháp này được chứa trong vật in trung gian ở dạng đóng rắn hoặc đông đặc.

Theo một số phương án thực hiện, vật thể ba chiều được tạo ra bao gồm hỗn hợp polyme, mạng polyme xuyên vào nhau, mạng polyme bán xuyên vào nhau hoặc mạng polyme xuyên vào nhau tuần tự của polyuretan và polyacrylat.

Theo một số phương án thực hiện, vật thể ba chiều được tạo ra bao gồm copolyme của polyuretan và polyacrylat.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các phương án thực hiện của sáng chế có các ưu điểm và đặc điểm khác sẽ dễ thấy

hơn từ phần mô tả chi tiết sau đây và các yêu cầu bảo hộ phụ, khi được thực hiện cùng với các ví dụ trong hình vẽ kèm theo, trong đó:

Fig.1 là sơ đồ thể hiện một phương án thực hiện của sơ đồ đóng rắn A: Vật liệu nhựa đóng rắn kép sử dụng các chất hóa rắn không tham gia vào sự quang trùng hợp.

Fig.2 là sơ đồ thể hiện một phương án thực hiện của sơ đồ đóng rắn B: Vật liệu nhựa đóng rắn kép sử dụng các chất hóa rắn tham gia vào sự quang trùng hợp.

Fig.3 là sơ đồ thể hiện một phương án thực hiện của sơ đồ đóng rắn C: Vật liệu nhựa đóng rắn kép sử dụng các chất hóa rắn bao gồm các nhóm bảo vệ không đối xứng.

Fig.4 là sơ đồ thể hiện một phương án thực hiện của sơ đồ đóng rắn D: Vật liệu nhựa đóng rắn kép sử dụng chất hóa rắn còn bao gồm vị trí đóng rắn liên kết chéo.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các hình vẽ và phần mô tả sau đây đề cập đến các phương án thực hiện ưu tiên chỉ bằng sự minh họa. Cần lưu ý rằng từ phần thảo luận sau đây, các phương án thực hiện thay thế của các cấu trúc và phương pháp bộc lộ trong tài liệu này sẽ dễ dàng được công nhận là các phương án thực hiện thay thế khả thi có thể được sử dụng mà vẫn nằm trong phạm vi của các yêu cầu bảo hộ.

“Diisoxyanat” và “polyisoxyanat” được sử dụng thay thế cho nhau và dùng để chỉ các isoxyanat béo; isoxyanat xycloaliphatic; isoxyanat thơm có trung bình ít nhất 2 hoặc theo một số phương án thực hiện có nhiều hơn 2 nhóm isoxyanat (NCO) trên mỗi phân tử.

“Diol” và “polyol” được sử dụng thay thế cho nhau và dùng để chỉ cồn béo, cồn xycloaliphatic, cồn thơm có ít nhất 2, hoặc theo một số phương án thực hiện có nhiều hơn 2 nhóm hydroxyl (OH) trung bình trên mỗi phân tử.

Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “và/hoặc” đề cập đến bất kỳ và tất cả các kết hợp có thể có của một hoặc nhiều thành phần được liệt kê, cũng như bất kỳ và tất cả các thành phần đơn lẻ có thể có mà thiếu bất kỳ sự kết hợp nào. Ví dụ: “A, B và/hoặc C” có nghĩa là tất cả các khả năng sau: chỉ có A, chỉ có B, chỉ có C, A và B, A và C, B và C, A, B và C.

Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “ánh sáng nhìn thấy” đề cập đến bức xạ điện từ có bước sóng nằm trong khoảng từ 400 nanomet đến 700 nanomet (nm).

“Tia cực tím” được sử dụng trong tài liệu này đề cập đến bức xạ điện từ có bước sóng nằm trong khoảng từ 10 nm đến 400 nm.

Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “kỹ thuật in lập thể” hoặc “quang trùng hợp” đề cập đến kỹ thuật tạo ra các vật thể ba chiều sử dụng sự quang trùng hợp bắt đầu bằng ánh sáng của nhựa lỏng với sự có mặt của chất khơi mào quang.

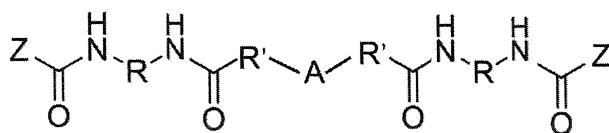
Như được sử dụng trong tài liệu này, thuật ngữ “đóng rắn”, “đông đặc” hoặc “trùng hợp” đề cập đến quá trình phản ứng các monome, oligome, prepolymer và/hoặc polymer, có hoặc không có chất hóa rắn để tạo ra mạng lưới polymer ba chiều.

Chất lỏng có thể trùng hợp như được mô tả trong tài liệu này có thể được sử dụng trong ngành sản xuất bồi đắp để tạo ra vật thể ba chiều. Theo một số phương án thực hiện, chất lỏng có thể trùng hợp có thể bao gồm các thành phần sau:

- (a) chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc được chặn phản ứng;
- (b) (tùy chọn) chất pha loãng phản ứng;
- (c) chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng;
- (d) chất khơi mào quang; và
- (e) (tùy chọn) diisocyanat được chặn hoặc được chặn phản ứng.

Chất lỏng có thể quang trùng hợp: chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc được chặn phản ứng

Theo một số phương án thực hiện, tiền polyuretan được chặn hoặc được chặn phản ứng bao gồm hợp chất có công thức sau (A):

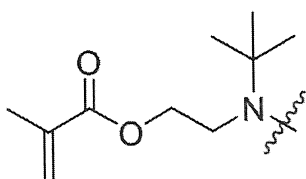


, trong đó A và R là nhóm hydrocarbyl

được chọn một cách độc lập, R' là NH hoặc O, và Z là một nhóm chặn. Liên kết giữa nhóm chặn Z và các nhóm isocyanat (–NCO) là không bền với nhiệt hoặc không bền vì vậy ở các điều kiện thích hợp, liên kết đó có thể bị phá vỡ để lộ các nhóm isocyanat (–NCO), tạo điều kiện cho isocyanat tự do phản ứng với các thành phần khác cho phản ứng hơn nữa. Ví dụ về nhóm chặn NCO Z có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở phenol, nonyl phenol, pyridinol, oxim, thiophenol, mercaptan, amit, amit mạch vòng, imit,

imidazol, imidazolin, methylethylketoxime (MEKO), cồn, ϵ -caprolactam, pyrazol, triazol, amid, este axit hydroxit.

Theo một số phương án thực hiện, nhóm chặn NCO Z tùy ý bao gồm nhóm cuối phản ứng, làm cho chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn phản ứng. Ví dụ về nhóm cuối phản ứng của Z có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở epoxy, alken, alkyn, thio, vinyl. Theo một phương án thực hiện, nhóm chặn Z là tert-butyl aminoethyl metacrylat (t-BAEMA) có công thức sau:



. Trong ví dụ này, sự cản trở steric của nhóm butyl bậc ba lớn làm cho liên kết giữa nhóm chặn và nhóm isoxyanat ($-NCO$) không bền với nhiệt. Mỗi liên kết này có thể bị phân giải khi làm nóng, cho phép nhóm isoxyanat ($-NCO$) phản ứng với chất hóa rắn và/hoặc các thành phần khác trong chất lỏng có thể trùng hợp. Trong các ví dụ khác, nhóm chặn Z có thể là penylaminoethyl metacrylat bậc ba (TPAEMA), hexylaminoethyl metacrylat bậc ba (THAEMA), butylaminopropyl metacrylat bậc ba (TBAPMA) và hỗn hợp của chúng. Những người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật tương ứng có thể kết hợp các nhóm (meth)acrylat với các chất ngăn chặn NCO đã biết như đã xác định trên đây.

Theo một số phương án thực hiện, chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc bị phản ứng bao gồm chất oligomer polyisoxyanat được tổng hợp bằng phản ứng của ít nhất một diisoxyanat và một polyol. Ví dụ về diisoxyanat có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở isophorone diisoxyanat (IPDI), hexametylen diisoxyanat (HDI), metylenbis (phenyl isoxyanat) (MDI), toluene diisoxyanat (TDI), naphthalene diisoxyanat (NDI), metylen bis-xyclohexylisoxyanat (HMI). Ví dụ về polyol có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở polyol polyete và polyol polyeste. Một ví dụ cụ thể về polyol là poly (propylene oxide) (PPO). Các ví dụ về các sơ đồ phản ứng đó đã được mô tả trong Velankar, Pazos, and Cooper, Journal of Applied Polymer Science 162, 1361 (1996), toàn bộ các bộ lọc trong đó được đưa vào tài liệu này để tham khảo.

Chất lỏng có thể trùng hợp: chất pha loãng phản ứng

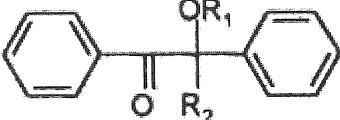
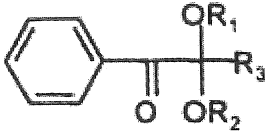
Theo một số phương án thực hiện, dung dịch pha loãng phản ứng có thể là monome hoặc oligome có thể quang trùng hợp có nhóm có thể quang trùng hợp. Theo một số

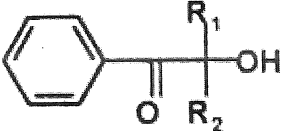
phương án thực hiện, nhóm có thể quang trùng hợp có thể là nhóm có thể trải qua trùng hợp gốc. Theo các phương án thực hiện khác, nhóm có thể quang trùng hợp có thể là nhóm có thể trải qua sự trùng hợp cationic. Theo một số phương án thực hiện, monome hoặc oligome có thể quang trùng hợp có thể bao gồm acrylat, metacrylat, alken, N-vinyl, vinyl amit, vinyl ete, vinyl este, acrylamit, meth acrylamit, styren, axit acrylat, epoxy, thio, 1,3-đien, vinyl halogenua, acrylonitril, este vinyl, maleimit, vinyl ete, và sự kết hợp của hai hoặc nhiều loại nêu trên. Theo một số phương án thực hiện, monome hoặc oligome có thể quang trùng hợp có thể bao gồm epoxy/amin, epoxy/hydroxy, oxetan/amin, oxetan/hydroxy. Các chất pha loãng phản ứng có thể làm giảm độ nhớt của mạng polyme đã quang trùng hợp và tạo thành chất đồng trùng hợp với các thành phần có thể quang trùng hợp trong chất lỏng có thể trùng hợp.

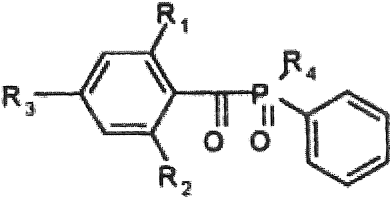
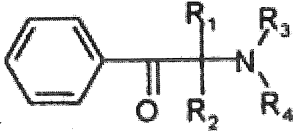
Theo một số phương án thực hiện, chất pha loãng phản ứng có thể có mức độ chức năng của một hoặc nhiều hơn một. Một số ví dụ về chất pha loãng phản ứng có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở: 1,3-propanediol diacrylat và dimetacrylat, 1,4-butanediol diacrylat và dimetacrylat, 1,5-pentanediol diacrylat và dimetacrylat, 1,6-hexanediol diacrylat và dimetacrylat, 1, 7-heptanediol diacrylat và dimetacrylat, 1,8-octanediol diacrylat và dimetacrylat, trimethylolpropanetriol triacrylat và trimetacrylat, ethoxylat hóa trimethylolpropanetriol triacrylat và trimetacrylat, neopentyl glycol diacrylat và dimetacrylat, tripropylen glycol diacrylat và dimetacrylat, pentaerythritol triacrylat và trimetacrylat, pentaerythritol tetraacrylat và tetrametaacrylat, và chất tương tự. Theo một số phương án thực hiện, chất pha loãng phản ứng nhất định hoặc sự kết hợp nhất định của chất pha loãng phản ứng được chọn để tăng độ hòa tan của chất khơi mào quang được sử dụng trong tài liệu này. Theo các phương án thực hiện ưu tiên, các monome có mức độ chức năng thấp được sử dụng để tăng khả năng hòa tan của chất khơi mào quang dạng bột.

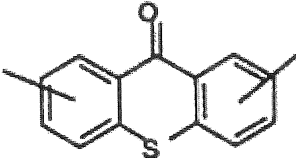
Chất lỏng có thể trùng hợp: chất khơi mào quang

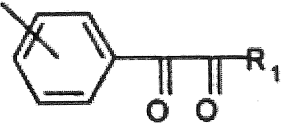
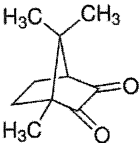
Chất khơi mào quang có thể là bất kỳ chất khơi mào quang thích hợp nào có thể bắt đầu phản ứng quang trùng hợp với nguồn sáng được sử dụng để bắt đầu phản ứng quang trùng hợp. Theo một số phương án thực hiện, bước sóng được sử dụng để bắt đầu quá trình quang trùng hợp là 405 nm và theo các phương án thực hiện khác, bước sóng là 385 nm. Ví dụ về các chất khơi mào quang có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở

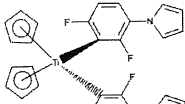
benzoin ete (), dialkoxy acetophenon (),

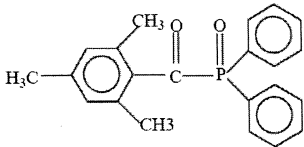
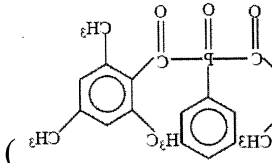
hydroxy alkyl xeton (), acyl phosphine oxit (

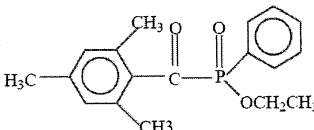
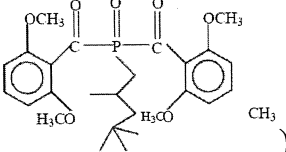
), amino xeton (), benzophenon (

), thioxanton (), 1,2 điketon (

), camphorquinon (), bis (.eta .5-2,4-xyclopentadien-1-

yl) -bis (2,6-điflo-3- (1H-pyrrol-1-yl) - phenyl) titan () trong đó Rn là bất kỳ số nguyên tử nào khác, bao gồm H, O, C, N, S. Theo một số phương án thực hiện ưu tiên, chất khơi mào quang được sử dụng trong tài liệu này là oxit benzoyl phosphin, bao

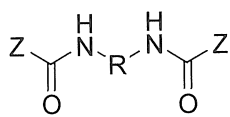
gồm: TPO (), 819 (), TEPO (

), 819DW ().

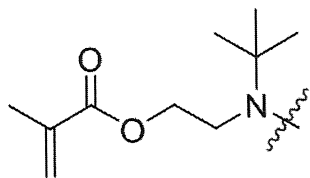
Chất lỏng có thể trùng hợp: diisoxyanat được chặn hoặc được chặn phản ứng

Theo một số phương án thực hiện, chất lỏng có thể trùng hợp có thể bao gồm tùy ý diisoxyanat được chặn hoặc được chặn phản ứng. Theo một số phương án thực hiện,

điisoxyanat được chặn hoặc được chặn phản ứng có thể bao gồm hợp chất có công thức sau:



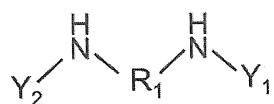
, trong đó R là nhóm hydrocacblyl và Z là nhóm chặn. Ví dụ về nhóm chặn Z có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở phenol, nonyl phenol, pyridinol, oxim, thiophenol, mercaptan, amit, amit mạch vòng, imit, imidazol, imidazolin, methylethylazketoxime (MEKO), ceton, ϵ -caprolactamol, pyrazol, trizol, amid, este axit hydroxit. Liên kết giữa nhóm chặn Z và các nhóm isoxyanat ($-\text{NCO}$) không bền với nhiệt hoặc theo cách khác, do đó ở điều kiện thích hợp, liên kết đó có thể phá vỡ để tiếp xúc với nhóm isoxyanat, tạo điều kiện cho isoxyanat tự do phản ứng với các thành phần khác cho phản ứng tiếp theo. Theo một số phương án thực hiện, nhóm chặn Z tùy ý bao gồm nhóm cuối phản ứng, nhóm này làm cho diisoxyanat được chặn phản ứng. Ví dụ về nhóm cuối phản ứng của Z có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở epoxy, alken, alkyn, thio, vinyl. Theo một phương án thực hiện, nhóm chặn Z là tert-butyl aminoethyl metacrylat (t-BAEMA) có cấu trúc sau:



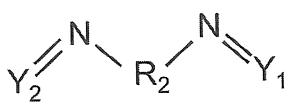
. Trong ví dụ này, sự cản trở steric của nhóm butyl bậc ba lớn làm cho liên kết giữa nhóm chặn và nhóm isoxyanat ($-\text{NCO}$) không bền với nhiệt. Liên kết này có thể bị phân giải khi làm nóng, cho phép nhóm isoxyanat ($-\text{NCO}$) phản ứng với các chất hóa rắn trong chất lỏng có thể trùng hợp. Trong các ví dụ khác, nhóm chặn Z có thể là penylaminoethyl metacrylat bậc ba (TPAEMA), hexylaminoethyl metacrylat bậc ba (THAEMA), butylaminopropyl metacrylat (TBAPMA) bậc ba và hỗn hợp của chúng. Những người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật tương ứng có thể kết hợp các nhóm (meth)acrylat với các chất chặn NCO đã biết như đã xác định trên đây.

Chất lỏng có thể trùng hợp: chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng

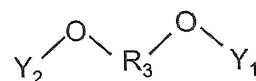
Theo một số phương án thực hiện, chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng có thể bao gồm hợp chất có Công thức (A1), Công thức (A2) hoặc Công thức (A3) dưới đây:



(A1) ,



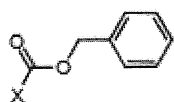
(A2) ,



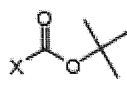
(A3)

, trong đó R1, R2 và R3 độc lập là gốc C1-C36 alkyl hoặc alkylen hoặc alkylen, alkenyl hoặc alkenylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh, aryl hoặc arylen, heteroaryl hoặc heteroarylen, xycloalkyl hoặc xycloalkenyl và Y1 và Y2 là nhóm bảo vệ được chọn một cách độc lập để bảo vệ nhóm amin hoặc nhóm hydroxyl. Theo một số phương án thực hiện, Y1 và Y2 được chọn một cách độc lập và có cấu trúc khác nhau. Theo các phương án thực hiện khác, Y1 và Y2 có thể có cấu trúc giống nhau. Sử dụng chất hóa rắn với các nhóm bảo vệ có thể giúp làm tăng tính ổn định của chất lỏng có thể trùng hợp. Bằng cách này, các thành phần khác nhau có thể được trộn lẫn và bảo quản mà không xảy ra sớm phản ứng trùng hợp giữa chất hóa rắn và chất chất tiền trùng hợp polyuretan. Phản ứng trùng hợp giữa chất hóa rắn và chất chất tiền trùng hợp polyuretan có thể được kiểm soát để chỉ xảy ra khi các nhóm bảo vệ được loại bỏ.

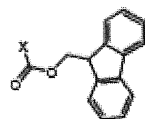
Ví dụ về nhóm bảo vệ nhóm amin Y1 và/hoặc Y2 có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở alkoxycarbonyl, nhóm acyl, nhóm alkyl và sự kết hợp của chúng. Theo một số phương án thực hiện, nhóm alkoxycarbonyl có thể bao gồm benzyloxycarbonyl (Cbz,



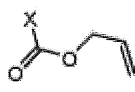
), tert-butoxycarbonyl (Boc



), metoxycarbonyl (Fmoc,

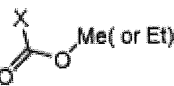


), allyloxycarbonyl (Alloc,



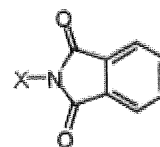
), một trimethylsilyloxycarbonyl

(methoxytrimethylsilyloxycarbonyl) ethoxycarbonyl (

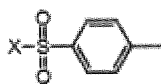


), và sự kết hợp của chúng.

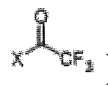
Theo một số phương án thực hiện, nhóm acyl có thể bao gồm phthalat (Pht,



), p-toluenesulfonyl (Tos,

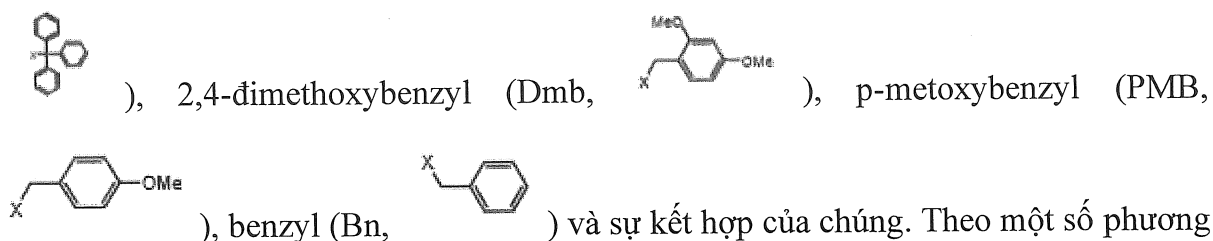


), trifloaxetyl (Tfa,



), và sự kết hợp của

chúng. Theo một số phương án thực hiện, nhóm alkyl có thể bao gồm tritylmethyl (Trt,



án thực hiện, nhóm bảo vệ nhóm amin Y₁ và/hoặc Y₂ cũng có thể bao gồm 1-cloetyl cacbamat, 4-metoxymethylsulfonamid, axetamid, benzylamin, benzyloxy cacbamat, formamid, metyl cacbamat, trifloaxetamid, và sự kết hợp của chúng. Có thể tìm thấy thêm ví dụ về các nhóm bảo vệ nhóm amin trong Protective Groups in Organic Chemistry, J. McOmie, Springer Science & Business Media, Declaration 2012.

Ví dụ về nhóm bảo vệ nhóm hydroxyl Y₁ và/hoặc Y₂ có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở ete silic, ete benzyl, ete benzyl thế, metyl ete thế, ete alkoxyethyl, ete allyl, ete acyl và sự kết hợp của chúng. Theo một số phương án thực hiện, ete silic có thể bao gồm ete trimethylsilyl (TMS), ete t-Butyldimethylsilyl (TBDMS), ete tert-butyldiphenylsilyl (TBDPS), ete tri-isopropylsilyl (TIPS) và sự kết hợp của chúng. Theo một số phương án thực hiện, benzyl ete (Bn) có thể bao gồm ankyl hydroxy benzyl ete, p-methoxybenzyl ete (PMB), trityl ete và sự kết hợp của chúng. Theo một số phương án thực hiện, ete alkoxyethyl có thể bao gồm ete 2-tetrahydropyran (THP), metoxyethyl axetal (MOM), 2-etoxyethyl ete (EE), 2- (Trimethylsilyl) etoxy] metyl axetal (SEM) và sự kết hợp của chúng. Theo một số phương án thực hiện, nhóm bảo vệ nhóm hydroxyl Y₁ và/hoặc Y₂ có thể bao gồm axetyl, benzoyl, pivaloyl, axetat, benzoat, pivalat và sự kết hợp của chúng. Theo một số phương án thực hiện, nhóm bảo vệ nhóm hydroxyl Y₁ và/hoặc Y₂ cũng có thể bao gồm 2,2,2, -trichloroethyl cacbonat, 2-metoxymethyl ete, 2-naphthylmethyl ete, 4-methoxybenzyl ete, axetat, benzoat, benzyl ete, benzyloxymethyl axetal, etoxyethyl axetal, metoxyethyl axetal, metoxypropyl axetal, metyl ete, tetrahydropyranyl axetal, triethylsilyl ete, triisopropylsilyl ete, trimethylsilyl ete, tert-butyldiphenylsilyl ete, axetonide, benzaldehyt axetal, cacbonat, benzaldehyt axetal, di-tert-butyl dioxasilinane, và sự kết hợp của chúng. Có thể tìm thấy thêm ví dụ về các nhóm bảo vệ nhóm hydroxyl trong Protective Groups in Organic Chemistry, J. McOmie, Springer Science & Business Media, Declaration 2012.

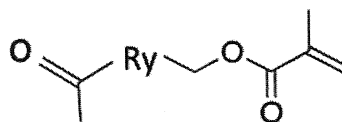
Theo một số phương án thực hiện, khi chất hóa rắn là amin được bảo vệ hoặc imin được bảo vệ thì nhóm bảo vệ Y₁ và/hoặc Y₂ có thể bao gồm nhóm axit carboxylic, nhóm

anhydrit (ví dụ về anhydrit đó là di-tert-butyl decacbonat (Boc_2O), nhóm axit clorua (ví dụ được mô tả trong patent Hoa Kỳ số 5,231,147, 3,639,657, 4,430,489, sáng chế được đưa vào trong tài liệu này để tham khảo), nhóm aldehyt hoặc xeton (các ví dụ được mô tả trong patent Hoa Kỳ số 3,932,357, sáng chế được đưa vào trong tài liệu này để tham khảo), phức hợp của muối kim loại (ví dụ về muối kim loại đó là metylenedianilin- NaCl đã được mô tả trong đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ số US 20070213497A1, sáng chế được đưa vào trong tài liệu này để tham khảo).

Theo một số phương án thực hiện, nhóm bảo vệ Y_1 và/hoặc Y_2 trong chất hóa rắn có thể còn bao gồm nhóm có thể quang trùng hợp. Ví dụ về các nhóm quang trùng hợp đó có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở acrylat, metacrylat, alken, N-vinyl, acrylamide, methacrylamide, styrene, epoxy, thio, 1,3-dienes, vinyl halide, acrylonitril, vinyl este, maleimit, vinyl ete và sự kết hợp của hai hoặc nhiều loại trên đây. Theo một số phương án thực hiện, nhóm quang trùng hợp có thể bao gồm epoxy/amin, epoxy/hydroxy, oxetan/amin, oxetan/hydroxy. Theo một số phương án thực hiện, Y_1 và Y_2 đều được chọn một cách độc lập và có cấu trúc khác nhau. Ví dụ, một trong các nhóm bảo vệ bao gồm nhóm cuối có thể quang trùng hợp trong khi nhóm kia thì không.

Theo một số phương án thực hiện, nhóm bảo vệ Y_1 và/hoặc Y_2 có thể bao gồm nhóm (meth)acrylat có thể quang trùng hợp. Theo một số phương án thực hiện, các nhóm bảo vệ Y_1 và/hoặc Y_2 được chọn một cách độc lập và có cấu trúc giống nhau hoặc khác nhau. Những người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật tương ứng có thể nối các nhóm (meth)acrylat hoặc các nhóm cuối có thể quang trùng hợp khác với các nhóm bảo vệ nhóm amin hoặc hydroxyl đã biết như đã xác định trên đây.

Theo một số phương án thực hiện, nhóm bảo vệ Y_1 và/hoặc Y_2 ở dạng không thể



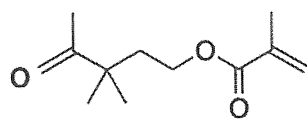
có thể bao gồm hợp chất có công thức sau:

(nguyên tử O

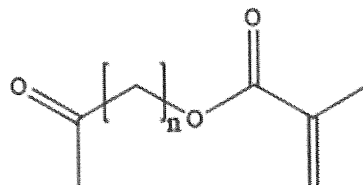
trong nhóm xeton sẽ được thế khi kết hợp với nhóm amin hoặc hydroxyl để bảo vệ chúng), trong đó Ry có thể là:

(1) nhóm hydrocarbyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Theo một số phương án thực hiện, số nguyên tử cacbon trong nhóm hydrocarbyl có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 10. Trong một ví dụ, nhóm bảo vệ Y_1 và/hoặc Y_2 ở dạng không thể có thể có cấu trúc

phân tử như sau:



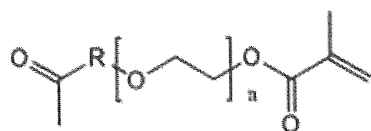
; trong một ví dụ khác, các nhóm bảo vệ Y₁ và/hoặc Y₂ ở dạng



không thể có thể có cấu trúc phân tử như sau:

có thể là một số nguyên nằm trong khoảng 1 đến 10;

(2) phân tử lặp bao gồm nhóm alkoxy. Theo một số phương án thực hiện, số lượng phân tử lặp có thể nằm trong khoảng từ 1 đến 10. Trong một ví dụ, các nhóm bảo vệ Y₁ và/hoặc Y₂ ở dạng không thể có thể có cấu trúc phân tử như sau:



, trong đó n có thể là một số nguyên nằm trong khoảng 1 đến 10 và R là một nhóm hydrocarbyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh;

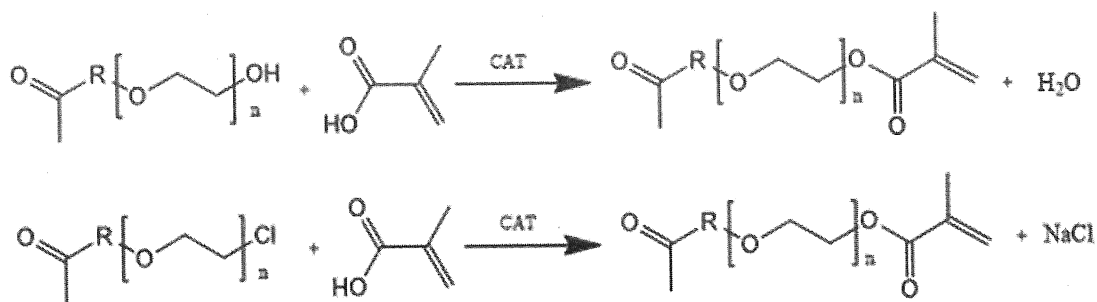
(3) phân tử lặp bao gồm nhóm este;

(4) phân tử lặp bao gồm nhóm siloxy; hoặc

(5) phân tử lặp bao gồm nhóm thioete.

[0048] Một số ví dụ về việc điều chế các nhóm bảo vệ Y₁ và/hoặc Y₂ đã mô tả trên đây được trình bày trong các sơ đồ dưới đây:

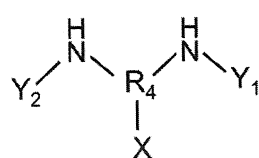




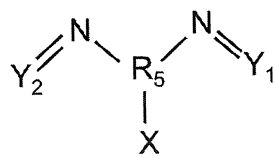
trong đó CAT là chất xúc tác chuyển pha. Ví dụ về chất xúc tác chuyển pha này mà có thể được sử dụng trong tài liệu này có thể bao gồm các muối amine (chẳng hạn như benzyltriethylammonium clorua (TEBA) hoặc amoni bromua (TEBA-Br), benzyltrimethylammonium clorua, amoni bromua hoặc amoni hydroxit (Triton B), tetrabutyl clorua Amoni bromua, amoni iodua hoặc amoni hydroxit, cetyltrimethylammonium bromua, amoni clorua, tetra-n-hexylammonium bromua, amoni clorua, v.v.), ete crown (chẳng hạn như 15-crown-5, 18-Crown-6, dibenzo-18-Crown-6, v.v.), muối photphonium (chẳng hạn như Tributylphosphonium bromide, ethyltriphenylphosphonium bromide, tetraphenylphosphonium clorua, v.v.). Theo một số phương án thực hiện, chất xúc tác chuyển pha có thể được sử dụng cùng với các tác nhân như dicyclohexylcarbodiimide (DCC) để thúc đẩy phản ứng este hóa.

Theo một số phương án thực hiện, nhóm bảo vệ Y₁ và/hoặc Y₂ ở dạng không thể có thể là methyl isobutyl xeton (MIBK), trong đó nguyên tử O trong nhóm xeton sẽ được thế khi được kết hợp với nhóm amin hoặc hydroxyl để bảo vệ chúng.

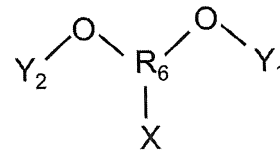
Theo một số phương án thực hiện, chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng có thể bao gồm hợp chất có Công thức (A4), Công thức (A5) hoặc Công thức (A6) sau:



(A4),



(A5),

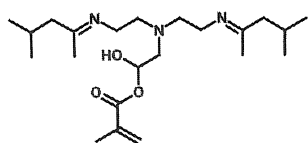


(A6),

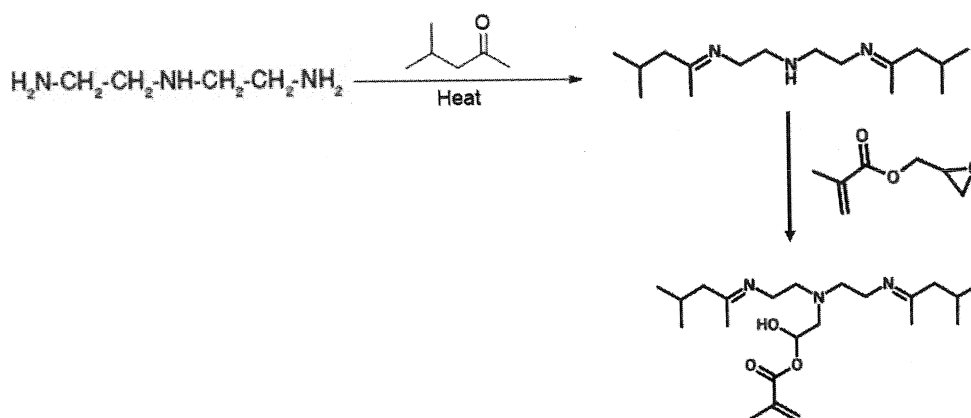
trong đó R₄, R₅, và R₆ độc lập là gốc amino-đialkyl, C₆-C₃₆ aryl hoặc arylen, C₆-C₃₆ heteroaryl hoặc heteroarylen, C₃-C₃₆ xycloalkyl hoặc xycloalkenyl, X bao gồm nhóm có thể quang trùng hợp và Y₁ và Y₂ là mỗi nhóm bảo vệ được chọn một cách độc lập để bảo vệ nhóm amin hoặc nhóm hydroxyl. Theo một số phương án thực hiện, Y₁

và Y_2 đều được chọn một cách độc lập và có cấu trúc khác nhau. Theo các phương án thực hiện khác, Y_1 và Y_2 có thể có cấu trúc giống nhau. Theo các phương án thực hiện này, chất hóa rắn có vị trí đóng rắn liên kết chéo X cho phép chất hóa rắn liên kết chéo giữa các phân đoạn polyuretan nhiệt dẻo với phần acrylat liên kết chéo được hóa rắn bằng tia UV trong quy trình đóng rắn kép để tạo ra mạng copolyme acrylic-uretan. So với hệ thống acrylat-uretan mà acrylat và uretan liên kết chéo không được đồng trùng hợp, mạng copolyme đó không chỉ duy trì các đặc tính kéo dài và độ đàn hồi cao mà nó còn làm cho mạng lưới mạnh hơn và bền hơn. Theo một số phương án thực hiện, R_4 , R_5 và R_6 có thể có nhiều hơn ba vị trí được thế.

Theo một số phương án thực hiện, chất hóa rắn có thể có cấu trúc phân tử như sau:



, đây là ví dụ về Công thức A5 với R_5 là nhóm diethylamino, X là 2-hydroxypropyl metacrylat và Y_1 và Y_2 là nhóm methyl isobutyl xeton (MIBK) (với nguyên tử oxi trong nhóm xeton được thế khi phản ứng với amin). Trong ví dụ này, chất hóa rắn có thể được tổng hợp theo sơ đồ phản ứng sau:



Ngoài diethylenetriamine (DETA) được sử dụng để tổng hợp chất hóa rắn trên đây, những người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật tương ứng có thể sử dụng loại hợp chất amin khác để điều chế chất hóa rắn có vị trí đóng rắn liên kết chéo. Các ví dụ có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở triethylenetetramine (TETA) và N-(4-Aminocyclohexyl)-1,4-cyclohexandiamin.

Một số phương án thực hiện của sáng chế đã bộc lộ phương pháp tạo ra vật thể ba chiều bằng cách sử dụng chất lỏng có thể trùng hợp được mô tả trong tài liệu này. Phương pháp này có thể bao gồm các bước sau:

(1) cung cấp vùng in được xác định bởi nền tạo hình và bề chứa nhựa có bề mặt tạo hình;

(2) làm đầy vùng in bằng chất lỏng có thể trùng hợp bao gồm:

- a) chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc được chặn phản ứng;
- b) (tùy chọn) chất pha loãng phản ứng;
- c) chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng;
- d) chất khơi mào quang; và
- e) (tùy chọn) diisoxyanat được chặn hoặc được chặn phản ứng;

(3) cho vùng in tiếp xúc với ánh sáng để tạo ra vật in trung gian dạng rắn có hình dạng về cơ bản giống với vật thể ba chiều; theo một số phương án thực hiện, chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng được chứa trong vật in trung gian ở dạng chưa đông rắn hoặc chưa đông đặc; theo các phương án thực hiện khác, chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng có thể tham gia vào quá trình quang trùng hợp khi tiếp xúc với ánh sáng thông qua các nhóm cuối có thể quang trùng hợp và do đó được chứa trong vật in trung gian ở dạng đông rắn hoặc đông đặc.

(4) (tùy chọn) rửa vật in trung gian;

(5) làm nóng, chiếu xạ vi sóng, tiếp xúc với hơi nước hoặc sử dụng các phương pháp khác để cung cấp năng lượng cho vật in trung gian để tạo ra vật thể ba chiều thông qua bước hóa rắn thứ hai; ở điều kiện làm nóng, chiếu xạ vi sóng, điều kiện giữ ẩm hoặc các điều kiện đã biết khác, các nhóm chặn trong nhóm chất tiền trùng hợp polyuretan và nhóm bảo vệ trong chất hóa rắn sẽ trải qua sự phân giải, điều đó có nghĩa là liên kết giữa các nhóm chặn/bảo vệ và các phần được chặn/được bảo vệ sẽ được phân giải để các phần được chặn/được bảo vệ có thể được tiếp xúc để hóa rắn thêm. Tùy thuộc vào các thiết kế khác nhau của chất hóa rắn được mô tả trong tài liệu này, có thể có các sơ đồ đông rắn khác nhau cho sáng chế. Các ví dụ không giới hạn về các sơ đồ đông rắn đó được mô tả thêm dưới đây.

A. Vật liệu nhựa đông rắn kép sử dụng các chất hóa rắn không tham gia phản ứng quang trùng hợp

Theo các phương án thực hiện này, nhóm bảo vệ Y_1 và Y_2 là các nhóm bảo vệ

được chọn một cách độc lập để bảo vệ nhóm amin hoặc nhóm hydroxyl nhưng không bao gồm nhóm có thể quang trùng hợp. Theo các phương án thực hiện này, khi chất lỏng có thể trùng hợp bao gồm chất hóa rắn đó tiếp xúc với ánh sáng để tạo ra vật in trung gian dạng rắn, vật in trung gian chứa chất hóa rắn ở dạng chưa đóng rắn hoặc chưa đông đặc. Sau quá trình quang trùng hợp, ở điều kiện làm nóng, chiếu xạ vi sóng, làm ẩm hoặc các điều kiện thích hợp đã biết khác, các nhóm bảo vệ Y_1 và Y_2 được phân giải và để lộ các nhóm amin hoặc hydroxyl được bảo vệ ban đầu để đóng rắn thêm. Một ví dụ về sơ đồ đóng rắn đó được thể hiện trên Fig.1.

Trong ví dụ được thể hiện trên Fig.1, chất tiền trùng hợp polyuretan được kết thúc bằng các nhóm chặn không bão hòa etylen qua phản ứng quang trùng hợp (tùy chọn) cùng với chất pha loãng phản ứng để tạo thành mạng liên kết chéo (tức là vật in trung gian dạng rắn) chứa chất hóa rắn được bảo vệ ở dạng không hóa rắn. Trong sơ đồ phản ứng được thể hiện trên Fig.1, chất hóa rắn là hợp chất diamine. Sau quá trình quang trùng hợp, ở điều kiện làm nóng, chiếu xạ vi sóng, điều kiện giữ ẩm hoặc các điều kiện thích hợp khác đã biết, các nhóm chặn các nhóm isoxyanat được phân giải và để chúng tiếp tục đóng rắn. Cũng ở điều kiện tương tự, các nhóm bảo vệ trong chất hóa rắn bảo vệ các nhóm amin cũng được phân giải và để các nhóm amin phản ứng với các nhóm isoxyanat để tạo ra mạng bao gồm các chất sau: (a) polyuretan nhiệt dẻo mạch thẳng, polyurea, và/hoặc copolyme của chúng; (b) polyuretan nhiệt rắn liên kết chéo, polyurea, và/hoặc copolyme của chúng; (c) polyacrylat được đóng rắn bằng tia cực tím (mạch thẳng hoặc liên kết chéo); và (d) sự kết hợp của chúng. Mạng đó có thể là mạng polyme xuyên vào nhau (IPN), IPN bán hoặc giả, IPN tuần tự. Tuy nhiên, theo các phương án thực hiện này, phần polyuretan của mạng và phần polyacrylat của mạng không được liên kết cộng hóa trị. Theo một số phương án thực hiện, mạng này cũng bao gồm các thành phần khác, ví dụ, copolyme của chất hóa rắn không được bảo vệ và chất pha loãng phản ứng, và chất khơi mào quang không phản ứng, v.v.

B. Vật liệu nhựa đóng rắn kép sử dụng các chất hóa rắn tham gia vào quá trình quang trùng hợp

Theo các phương án thực hiện này, nhóm bảo vệ Y_1 và Y_2 là các nhóm bảo vệ được chọn một cách độc lập để bảo vệ các nhóm amin hoặc nhóm hydroxyl và còn bao gồm các nhóm có thể quang trùng hợp. Theo các phương án thực hiện này, khi chất lỏng có thể trùng hợp chứa chất hóa rắn đó được tiếp xúc với ánh sáng để tạo ra vật in trung

gian dạng rắn, vật in trung gian chứa chất hóa rắn ở dạng đóng rắn hoặc đông đặc. Một ví dụ về sơ đồ đóng rắn đó được thể hiện trên Fig.2.

Trong ví dụ được thể hiện trên Fig.2, chất tiền trùng hợp polyuretan kết thúc bằng các nhóm được bảo vệ không bão hòa etylen qua phản ứng quang trùng hợp cùng với chất hóa rắn được bảo vệ không bão hòa etylen và chất pha loãng phản ứng (tùy chọn) dưới sự chiếu xạ ánh sáng để tạo thành mạng liên kết chéo (tức là vật in trung gian dạng rắn) chứa chất hóa rắn được bảo vệ ở dạng đóng rắn hoặc đông đặc. Trong sơ đồ phản ứng được thể hiện trên Fig.2, chất hóa rắn là hợp chất diamin, được bảo vệ ở cả hai đầu bằng các nhóm bảo vệ có thể quang trùng hợp. Bởi vì trong các phương án thực hiện này, chất hóa rắn được chứa trong vật in trung gian ở dạng đóng rắn hoặc đông đặc, do đó, vật in trung gian có thể có độ bền cơ học mạnh hơn và dễ dàng hơn cho việc xử lý sau. Sau khi quang trùng hợp, ở điều kiện làm nóng, chiếu xạ vi sóng, điều kiện giữ ẩm hoặc các điều kiện thích hợp đã biết khác, các nhóm chặn các nhóm isoxyanat được phân giải và phori ra để chúng tiếp tục đóng rắn. Cũng ở điều kiện tương tự, các nhóm bảo vệ trong chất hóa rắn bảo vệ nhóm amin cũng được phân giải và để các nhóm amin phản ứng với các nhóm isoxyanat để tạo thành mạng bao gồm các chất sau: (a) polyuretan, polyurea dẻo nóng mạch thẳng, và/hoặc copolyme của chúng; (b) polyuretan nhiệt rắn liên kết chéo, polyurea, và/hoặc copolyme của chúng; (c) polyacrylat được đóng rắn bằng tia cực tím (mạch thẳng hoặc liên kết chéo); và (d) sự kết hợp của chúng. Mạng đó có thể là mạng polyme xuyên vào nhau (IPN), IPN một nửa hoặc giả, IPN tuần tự. Tuy nhiên, theo các phương án thực hiện này, phần polyuretan của mạng và phần polyacrylat của mạng không được liên kết cộng hóa trị. Theo một số phương án thực hiện, mạng này cũng bao gồm các thành phần khác, ví dụ, copolyme của chất hóa rắn không được bảo vệ và chất pha loãng phản ứng, và chất khơi mào quang không phản ứng, v.v.

C. Vật liệu nhựa đóng rắn kép sử dụng chất hóa rắn bao gồm các nhóm bảo vệ không đối xứng

Theo các phương án thực hiện này, nhóm bảo vệ Y_1 và Y_2 là các nhóm bảo vệ được chọn một cách độc lập để bảo vệ nhóm amin hoặc nhóm hydroxyl và có các cấu trúc hóa học khác nhau. Trong một số ví dụ, một trong hai nhóm bảo vệ bao gồm nhóm cuối có thể quang trùng hợp và nhóm còn lại thì không thể quang trùng hợp. Theo các phương án thực hiện này, khi chất lỏng có thể trùng hợp bao gồm chất hóa rắn đó được tiếp xúc với ánh sáng để tạo thành vật in trung gian dạng rắn, vật in trung gian chứa chất

hóa rắn ở dạng đóng rắn hoặc đông đặc. Một ví dụ về sơ đồ đóng rắn đó được thể hiện trên Fig.3.

Trong ví dụ được thể hiện trên Fig.3, chất tiền trùng hợp polyuretan kết thúc bằng các nhóm chặn không bão hòa etylen trải qua phản ứng quang trùng hợp cùng với chất hóa rắn được bảo vệ không bão hòa etylen ở một đầu và (tùy chọn) dung dịch pha loãng phản ứng dưới sự chiếu xạ ánh để tạo thành mạng liên kết chéo (tức là vật in trung gian dạng rắn) chứa chất hóa rắn được bảo vệ ở dạng đóng rắn. Trong sơ đồ phản ứng được thể hiện trên Fig.3, chất hóa rắn là hợp chất diamin, chỉ được bảo vệ ở một đầu bằng một nhóm bảo vệ có thể quang trùng hợp. Bởi vì trong các phương án thực hiện này, chất hóa rắn được chứa trong vật in trung gian ở dạng đóng rắn, do đó, vật in trung gian có thể có độ bền cơ học mạnh hơn và dễ dàng hơn cho việc xử lý sau. Sau quá trình quang trùng hợp, ở điều kiện làm nóng, chiếu xạ vi sóng, điều kiện giữ ẩm hoặc các điều kiện thích hợp khác đã biết, các nhóm chặn chặn các nhóm isoxyanat được phân giải và để chúng tiếp tục đóng rắn. Cũng ở điều kiện tương tự, các nhóm bảo vệ trong chất hóa rắn bảo vệ nhóm amin cũng được phân giải và để các nhóm amin phản ứng với các nhóm isoxyanat để tạo thành một mạng bao gồm các chất sau: (a) polyuretan nhiệt dẻo mạch thẳng, polyurea, và/hoặc copolyme của chúng; (b) polyuretan nhiệt rắn liên kết chéo, polyurea, và/hoặc copolyme của chúng; (c) polyacrylat được đóng rắn bằng tia cực tím (mạch thẳng hoặc liên kết chéo); và (d) sự kết hợp của chúng. Mạng đó có thể là mạng polyme xuyên vào nhau (IPN), IPN một nửa hoặc giả, IPN tuần tự. Tuy nhiên, theo các phương án thực hiện này, phần polyuretan của mạng lưới và phần polyacrylat của mạng không được liên kết cộng hóa trị. So với sơ đồ đóng rắn B trên đây, sơ đồ đóng rắn C này cung cấp một tùy chọn khác cho phép người ta điều chỉnh thành phần của mạng ba chiều cuối cùng để điều chỉnh các đặc tính vật lý của các vật thể in ba chiều. Theo một số phương án thực hiện, mạng này cũng bao gồm các thành phần khác, ví dụ, copolyme của chất hóa rắn không được bảo vệ và chất pha loãng phản ứng, và chất khơi mào quang không phản ứng, v.v.

D. Vật liệu nhựa đóng rắn kép sử dụng chất hóa rắn bao gồm vị trí đóng rắn liên kết chéo

Theo các phương án thực hiện này, nhóm bảo vệ Y_1 và Y_2 là các nhóm bảo vệ được chọn một cách độc lập để bảo vệ nhóm amin hoặc nhóm hydroxyl nhưng không tham gia vào phản ứng quang trùng hợp. Chất hóa rắn còn bao gồm vị trí đóng rắn liên

kết chéo, X, cho phép chất hóa rắn liên kết chéo giữa các đoạn polyuretan nhựa nhiệt dẻo với phần polyacrylat liên kết chéo được đóng rắn bằng tia cực tím trong quá trình đóng rắn kép để tạo ra copolyme acrylic-uretan. Theo các phương án thực hiện này, khi chất lỏng có thể trùng hợp bao gồm chất hóa rắn đó được tiếp xúc với ánh sáng để tạo thành vật in trung gian dạng rắn, vật in trung gian chứa chất hóa rắn ở dạng đóng rắn hoặc đông đặc. Một ví dụ về sơ đồ đóng rắn đó được thể hiện trên Fig.4.

Trong ví dụ được thể hiện trên Fig.4, chất tiền trùng hợp polyuretan được kết thúc bằng các nhóm chặn không bão hòa etylen qua phản ứng quang trùng hợp cùng với chất hóa rắn được bảo vệ không bão hòa etylen trên vị trí đóng rắn liên kết chéo và (tùy chọn) chất pha loãng phản ứng dưới sự chiếu xạ ánh sáng để tạo thành mạng liên kết chéo (tức là vật in trung gian dạng rắn) chứa chất hóa rắn ở dạng đóng rắn. Ngoài vị trí đóng rắn liên kết chéo cho phép chất hóa rắn tham gia vào quá trình quang trùng hợp, chất hóa rắn cũng có một hoặc nhiều nhóm amin hoặc hydroxyl được bảo vệ mà khi bỏ bảo vệ, cho phép phản ứng giữa chất tiền trùng hợp polyuretan bỏ chặn và chất hóa rắn không được bảo vệ để tạo thành polyuretan. Trong sơ đồ phản ứng được thể hiện trên Fig.4, chất hóa rắn là hợp chất điamin với hai nhóm amin được bảo vệ và một vị trí đóng rắn liên kết chéo không bão hòa etylen. Bởi vì trong những ví dụ này, chất hóa rắn được chứa trong vật in trung gian ở dạng đóng rắn của nó, do đó, vật in trung gian có thể có độ bền cơ học mạnh hơn và dễ dàng hơn cho việc xử lý sau. Sau quá trình quang trùng hợp, ở điều kiện làm nóng, chiếu xạ vi sóng, điều kiện giữ ẩm hoặc các điều kiện thích hợp khác đã biết, các nhóm chặn chặn nhóm isoxyanat được phân giải và phori ra để xử lý nhiệt. Cũng ở điều kiện tương tự, các nhóm bảo vệ trong chất hóa rắn bảo vệ các nhóm amin cũng được phân giải và để các nhóm amin phản ứng với các nhóm isoxyanat để tạo thành mạng bao gồm các chất sau: (a) polyuretan, polyurea mạch thẳng, và/hoặc copolyme của chúng; (b) polyuretan nhiệt rắn liên kết chéo, polyurea, và/hoặc copolyme của chúng; (c) polyacrylat được đóng rắn bằng tia cực tím (mạch thẳng hoặc liên kết chéo); (d) copolyme của polyuretan, polyurea, và/hoặc copolyme của chúng và polyacrylat được đóng rắn bằng tia cực tím; và (e) sự kết hợp của chúng. So với các sơ đồ đóng rắn trước đây, sơ đồ đóng rắn này liên kết cộng hóa trị phần polyuretan của mạng và phần polyacrylat của mạng trong mạng ba chiều. Kết quả là, vật thể in ba chiều được tạo ra không chỉ duy trì đặc tính kéo dài tốt mà còn mang lại độ chắc và độ bền tốt hơn. Theo một số phương án thực hiện, mạng này cũng bao gồm các thành phần khác, ví dụ,

copolyme của chất hóarắn không được bảo vệ và chất pha loãng phản ứng, và chất khơi mào quang không phản ứng, v.v.

Các phương án thực hiện của chất lỏng có thể trùng hợp được bộc lộ trong sáng chế có thể được sử dụng để tạo ra vật thể ba chiều bằng cách sử dụng công nghệ in 3D quang trùng hợp thường được biết đến, chẳng hạn như kỹ thuật in lập thể (SLA), xử lý ánh sáng kỹ thuật số (DLP) và phun vật liệu (MJ). Theo một số phương án thực hiện, phương pháp sản xuất bồi đắp để tạo ra vật thể ba chiều bằng cách sử dụng chất lỏng có thể trùng hợp theo sáng chế bao gồm các bước sau:

- (a) cung cấp vùng in được xác định bởi nền tạo hình và bể chứa nhựa có bề mặt tạo hình;
- (b) làm đầy vùng in này bằng chất lỏng có thể trùng hợp được bộc lộ trong sáng chế;
- (c) cho vùng in tiếp xúc với năng lượng để tạo thành vật in trung gian dạng rắn có hình dạng về cơ bản giống với vật thể ba chiều;
- (d) (tùy chọn) rửa vật in trung gian trên đây;
- (e) làm nóng, chiếu xạ vi sóng hoặc sử dụng các phương pháp khác để cung cấp năng lượng cho vật in trung gian này để tạo ra vật thể ba chiều trên đây.

Theo một số phương án thực hiện, trong phương pháp được mô tả trong tài liệu này, chất lỏng có thể trùng hợp bao gồm từ 1 phần trăm khối lượng đến 99 phần trăm khối lượng chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc được chặn phản ứng; và từ 1 phần trăm khối lượng đến 99 phần trăm khối lượng chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng hóa.

Theo một số phương án thực hiện, đầu tiên, vật in trung gian dạng rắn được tạo ra bởi máy in DLP thông qua bước đóng rắn thứ nhất của quá trình quang trùng hợp. Theo một số phương án thực hiện, bước sóng được sử dụng để bắt đầu quá trình quang trùng hợp là 405 nm và theo các phương án thực hiện khác, bước sóng là 385 nm. Có thể sử dụng bất kỳ chất khơi mào quang thích hợp nào mà có thể bắt đầu phản ứng quang trùng hợp với nguồn sáng được sử dụng trong tài liệu này. Theo một số phương án thực hiện ưu tiên, ánh sáng có bước sóng dài hơn 400 nm được sử dụng để bắt đầu quá trình quang trùng hợp. Đặc biệt, bước sóng 405 nm được sử dụng. Trong các phương án thực hiện

ưu tiên này, chất khơi mào quang Irgacure 819 được sử dụng cho ánh sáng có bước sóng dài hơn 400 nm vì chất khơi mào quang Irgacure 819 có tính hấp thụ mạnh trong họ của loại photphin oxit của chất khơi mào quang trong dải UV bước sóng dài.

Sau khi vật in trung gian được tạo ra, nó được rửa và làm khô một cách tùy chọn. Theo một số phương án thực hiện, chất lỏng để rửa có thể là nước và bao gồm nước và chất có hoạt tính bề mặt. Theo một số phương án thực hiện, nước có thể là nước đã khử ion. Ví dụ về chất có hoạt tính bề mặt có thể bao gồm nhưng không giới hạn ở chất có hoạt tính bề mặt anion (ví dụ, sulfat, sulfonat, cacboxylat và este photphat), chất có hoạt tính bề mặt cation, chất có hoạt tính bề mặt zwitterionic, chất có hoạt tính bề mặt không ion, v.v., bao gồm cả sự kết hợp của chúng. Các ví dụ phổ biến bao gồm, nhưng không giới hạn ở, natri stearat, alkylbenzen sulfonat mạch thẳng, lignin sulfonat, ethoxylat cồn béo, alkylphenol ethoxylat, v.v., bao gồm cả sự kết hợp của chúng.

Sau bước rửa tùy chọn, vật in trung gian được tiếp tục hóa rắn để tạo thành vật thể ba chiều được in cuối cùng. Bước thứ hai của quá trình đóng rắn có thể được thực hiện bằng nhiệt, hơi ẩm, sự chiếu xạ vi sóng hoặc nguồn năng lượng thích hợp khác có thể phân giải các nhóm chặn/bảo vệ được sử dụng trong nhựa lỏng có thể trùng hợp để bắt đầu quá trình đóng rắn thứ hai. Theo một số phương án thực hiện, bước đóng rắn thứ hai là đóng rắn bằng cách làm nóng. Theo một số phương án thực hiện, nhiệt độ của quá trình đóng rắn bằng nhiệt có thể nằm trong khoảng từ nhiệt độ môi trường đến 200°C. Thời gian đóng rắn bằng nhiệt có thể kéo dài trong khoảng từ 0,5 giờ đến 200 giờ. Theo một số phương án thực hiện, bước đóng rắn thứ hai là làm nóng ở điều kiện giữ ẩm.

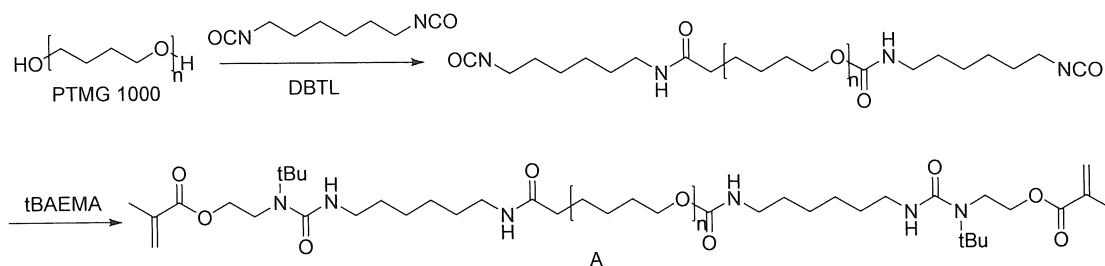
Các phương án thực hiện của sáng chế được giải thích chi tiết trong các ví dụ không giới hạn sau:

VÍ DỤ 1

Tổng hợp chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn phản ứng

Bổ sung 200 gam polybutylen glycol khan (PTMG 1000) vào bình cầu ba cổ 500 ml có dụng cụ khuấy trên, nhiệt kế và sự bảo vệ nitơ. Sau đó bổ sung 67,2 gam hexametylen diisoxyanat (HDI) vào bình để tạo thành dung dịch đồng nhất với PTMG có khuấy trong 10 phút, tiếp theo là bổ sung 140 µl chất xúc tác dibutyltindilaurat (DBTL) ở 70°C trong 3 giờ. Sau 3 giờ, bổ sung từ từ 75 gam butylaminoethyl metacrylat bậc ba (TBAEMA) vào. Sau đó, nhiệt độ được thiết lập ở 50 °C với việc thêm 100 ppm

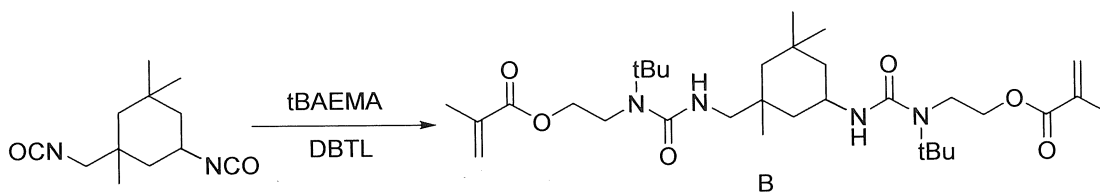
benzen-1,4-diol. Phản ứng tiếp tục trong 10 giờ tạo ra sản phẩm A ở dạng lỏng trong suốt. Sơ đồ phản ứng được thể hiện như sau:



VÍ DỤ 2

Tổng hợp diisoxyanat được chặn phản ứng

Bổ sung 88,9 gam isophorone diisoxyanat (IPDI) vào bình cầu ba cổ 500 ml có dụng cụ khuấy trên, nhiệt kế và sự bảo quản nitơ với 140 μ l chất xúc tác DBTL và 75 gam TBAEMA và 100 ppm benzen-1, 4-diol. Phản ứng tiếp tục trong 3 giờ ở 70 °C tạo ra sản phẩm B ở dạng lỏng trong suốt. Sơ đồ phản ứng được thể hiện như sau:



VÍ DỤ 3

Tổng hợp một nôi của chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn phản ứng và diisoxyanat được chặn phản ứng

Bổ sung 200 gam polybutylen glycol khan (PTMG 1000) vào bình cầu ba cổ 500 ml có dụng cụ khuấy trên, nhiệt kế và sự bảo vệ nitơ. Sau đó bổ sung 134,4 gam hexametylen diisoxyanat (HDI) vào bình để tạo ra dung dịch đồng nhất với PTMG có khuấy trong 10 phút, tiếp theo là thêm 240 μ l chất xúc tác đibutyltindilaurat (DBTL) ở 70°C trong 3 giờ. Sau 3 giờ, bổ sung từ từ 255 gam metacrylat bậc ba-butylaminoethyl (TBAEMA) được thêm dần dần. Sau đó, nhiệt độ được đặt ở 50 °C với việc thêm 100 ppm benzen-1,4-diol. Phản ứng tiếp tục trong 10 giờ để tạo ra sản phẩm C ở dạng lỏng trong suốt đó là hỗn hợp chất chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn phản ứng và diisoxyanat được chặn phản ứng.

VÍ DỤ 4

Tổng hợp polyamine được bảo vệ bằng axit carboxylic

Trộn 504,6 gam 2-methylpentametylendiamin với 295,4 gam axit sebacic ở điều kiện bảo vệ nitơ. Sau đó, hỗn hợp này được làm nóng dần dần đến 245°C với nhiệt độ phản ứng được giữ trên 230°C trong khoảng 10 giờ. Sau khi hút chân không để loại bỏ hơi ẩm, sản phẩm D nóng chảy được đưa ra ngoài và được làm mát trong điều kiện bảo vệ nitơ trong bình hút ẩm. Sau khi được làm mát và đông đặc hoàn toàn, sản phẩm nhựa được chia thành các mảnh có kích thước trung bình và sau đó được nghiền thành bột bằng máy nghiền bột ly tâm. Sau khi được sàng qua sàng 250 μ để loại bỏ các hạt thô, nhựa bột sau đó được đóng gói ở điều kiện bảo vệ nitơ để sử dụng trong tương lai.

VÍ DỤ 5

Thử nghiệm in 3D DLP sử dụng các sản phẩm từ Ví dụ 1, 2 và 4

Ở nhiệt độ phòng, polyetylen glycol (600) metacrylat, 1,4-butanediol diacrylat và chất khơi mào quang TPO được trộn bằng máy trộn rôto trong 30 phút ở tốc độ 500 vòng/phút để thu được chất lỏng trong suốt. Sản phẩm A, B và D từ ví dụ 1, 2 và 4 tương ứng được trộn vào chất lỏng trong suốt này bằng máy trộn rôto trong 40 phút ở tốc độ 1500 vòng/phút cho đến khi thu được chất lỏng trong suốt khác. Sau đó bổ sung chất tạo màu xanh vào chất lỏng trong suốt mới này và được trộn bằng máy trộn rôto trong 30 phút ở tốc độ 2000 vòng/phút để tạo ra vật liệu in để in 3D. Độ nhớt của vật liệu in được kiểm tra là 4400 cps khi sản xuất và sau đó trở thành 4500 cps sau khi bảo quản ở nhiệt độ phòng trong 3 tháng. Độ nhớt chỉ tăng 2% trong ba tháng, chứng tỏ độ ổn định tốt. Lượng cụ thể của từng chất phản ứng để sản xuất vật liệu in cuối cùng được liệt kê trong bảng sau. Bảng thử thu được từ vật liệu in trên đây sử dụng máy in From 1+ SLA với công suất laser 5 mW và tốc độ quét 3 m/giây. Sau đó, bảng thử được đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 140°C trong 10 giờ để hoàn thành quá trình đóng rắn bằng nhiệt. Thử nghiệm độ bền kéo theo tiêu chuẩn ASTM D412 cho thấy độ bền kéo là $36,7 \pm 1,3$ MPa và độ giãn dài đứt là $352 \pm 25\%$.

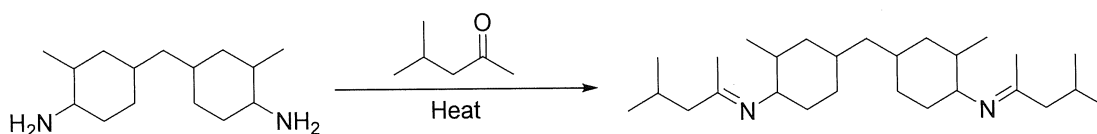
Thành phần	Phần trăm khối lượng (%wt)
Sản phẩm A từ Ví dụ 1	45
Sản phẩm B từ Ví dụ 2	15

polyetylen glycol (600) metacrylat 20	20
1,4-butanediol điacrylat 9	9
Sản phẩm D từ Ví dụ 4	10
Chất khơi mào quang TPO	0,5
Chất tạo màu xanh lam	0,5

VÍ DỤ 6

Tổng hợp chất hóa rắn được bảo vệ MIBK DMDC

Đặt 3,3-Dimethyl-4,4-diaminodicyclohexylmethane (DMDC) và methyl isobutyl xeton (MIBK) với một lượng dư (tỷ lệ mol 1: 4) trong lò phản ứng và khuấy ở nhiệt độ cao trong bể dầu. Đầu tiên, nhiệt độ phản ứng được tăng lên 130°C để tạo ra phản ứng hồi lưu. Sau 2 giờ phản ứng ở 130°C, phản ứng hồi lưu tiếp tục trong khoảng 4 giờ ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 150°C đến 160°C. Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp sản phẩm được tinh chế bằng cách chưng cất chân không ở 120°C trong khoảng từ 2 giờ đến 3 giờ để loại bỏ nước sản phẩm và methyl isobutyl xeton để dư thu được chất lỏng E nhớt, màu vàng và trong suốt với tỉ lệ hiệu suất là khoảng 95%. Sơ đồ phản ứng được thể hiện như sau:



VÍ DỤ 7

Thử nghiệm in 3D DLP sử dụng các sản phẩm từ Ví dụ 3 và Ví dụ 6

Một dung dịch thu được bằng cách hòa tan chất khơi mào quang TPO vào 1,6-hexanediol đimetacrylat và polyetylen glycol (600) đimetacrylat (PEG (600) DMA). Sản phẩm C từ Ví dụ 3 và chất hóa rắn ketoimine được bảo vệ MIBK từ Ví dụ 6 được thêm vào dung dịch trên và trộn với nhau để thu được vật liệu in đồng nhất. Sau đó, bằng thử hình xương chó được chuẩn bị từ vật liệu in đã đề cập trên đây bằng công nghệ in LEAP™. Sau khi in, đầu tiên bằng thử được làm sạch và sau đó để trong 12 giờ trong

môi trường ở nhiệt độ 25°C và độ ẩm 65%. Sau đó, băng thử được đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 120°C trong 8 giờ để hoàn thành quá trình đóng rắn bằng nhiệt. Kiểm tra tính chất cơ học được thực hiện bằng máy kéo CTM. Thử nghiệm độ bền kéo theo tiêu chuẩn ASTM D412 cho thấy độ bền kéo là 20 MPa và độ giãn dài đứt là 310%.

Thành phần	Các phần theo khối lượng
Sản phẩm C từ Ví dụ 3	70
PEG(600)DMA	10
1,6-hexanediol đimetacrylat	20
Sản phẩm E từ Ví dụ 6	11,15
TPO	1,0

VÍ DỤ 8

Tổng hợp chất hóa rắn được bảo vệ Boc₂O PACM

Bổ sung 120 gam nước và 9,14 gam (0,0435 mol) 4,4-diaminodicyclohexyl metan (PACM) vào bình một cổ 205 ml và khuấy trong 20 phút. Sau đó bổ sung 20,9 gam (0,0957 mol) di-tert-butyl decacbonat (Boc₂O) vào để phản ứng ở nhiệt độ phòng (nằm trong khoảng từ 30°C đến 35°C). Khi bắt đầu phản ứng, đầu tiên các chất phản ứng trong bình chuyển thành nhũ trắng và trên thành bình xuất hiện một lượng nhỏ bọt khí. Sau 3 giờ phản ứng thì xuất hiện một lượng lớn kết tủa trắng chứng tỏ phản ứng gần như hoàn thành. Sau đó sản phẩm phản ứng được lọc bằng phễu giảm áp để loại bỏ pha nước. Pha rắn đã lọc được rửa ba lần bằng 200 ml nước cất và sau đó được lọc để thu được chất rắn màu trắng. Vật liệu này được làm khô trong chân không ở 90°C trong 4 giờ để thu được sản phẩm F dạng bột rắn màu trắng với tỷ lệ năng suất khoảng 50%. Sơ đồ phản ứng được thể hiện như sau:



VÍ DỤ 9

Thử nghiệm in 3D DLP sử dụng các sản phẩm từ Ví dụ 3 và Ví dụ 8

Một dung dịch thu được bằng cách hòa tan chất khơi mào quang TPO vào lauryl metacrylat (LMA) và polyetylen glycol (600) đimetacrylat (PEG (600) DMA). Sản phẩm C từ ví dụ 3 và chất hóa rắn được bảo vệ Boc₂O từ Ví dụ 8 được bổ sung vào dung dịch trên và được trộn để thu được vật liệu in đồng nhất. Sau đó, băng thử hình xương chó được chuẩn bị từ vật liệu in trên đây bằng công nghệ in LEAP™. Sau khi in, đầu tiên, băng thử được làm sạch và sau đó được đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 120°C trong 8 giờ để hoàn thành quá trình đóng rắn bằng nhiệt. Kiểm tra tính chất cơ học theo tiêu chuẩn ASTM D412 được thực hiện bằng máy kéo CTM. Lượng cụ thể của từng chất phản ứng để tạo ra vật liệu in cuối cùng được liệt kê trong bảng sau. Thử nghiệm độ bền kéo theo tiêu chuẩn ASTM D412 cho thấy độ bền kéo là 18 MPa và độ giãn dài đứt là 280%.

Thành phần	Các phần theo khối lượng
Sản phẩm C từ Ví dụ 3	75
PEG(600)DMA	10
LMA	15
Sản phẩm F từ Ví dụ 8	12,19
TPO	0,8

VÍ DỤ 10

Thử nghiệm in 3D DLP sử dụng các sản phẩm từ Ví dụ 3 và metylendianilin

· Chất hóa rắn NaCl

Ở nhiệt độ phòng, polyetylen glycol (600) acrylat, 2-ethylhexyl acrylat, metylendianilin-NaCl và chất khơi mào quang TPO-L được trộn bằng máy trộn rôto trong 30 phút ở tốc độ 500 vòng/phút để thu được chất lỏng trong suốt. Sản phẩm C từ Ví dụ 3 được trộn vào chất lỏng trong suốt này và sử dụng máy trộn rôto trong 40 phút ở tốc độ 1500 vòng/phút cho đến khi thu được chất lỏng trong suốt khác. Chất tạo màu đỏ sau đó được thêm vào chất lỏng trong suốt mới này và được trộn bằng máy trộn rôto trong 30 phút ở tốc độ 2000 vòng/phút để tạo ra vật liệu in để in 3D. Độ nhớt của vật liệu in được thử nghiệm là 3400 cps và sau đó trở thành 3700 cps sau khi bảo quản ở

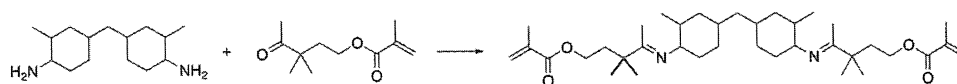
nhệt độ phòng trong 3 tháng, chỉ tăng 8%, chứng tỏ độ ổn định tốt. Lượng cụ thể của từng chất phản ứng để tạo ra vật liệu in cuối cùng được liệt kê trong bảng sau. Bảng thử thu được từ vật liệu in trên đây sử dụng máy in From 1+ SLA với công suất laser 3,5 mW và tốc độ quét 3,5 m/giây. Sau đó, bảng thử được đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 140°C trong 10 giờ để hoàn thành quá trình đóng rắn bằng nhiệt. Thử nghiệm độ bền kéo theo tiêu chuẩn ASTM D412 cho thấy độ bền kéo là $25,3 \pm 2,7$ MPa và độ giãn dài đứt là $452 \pm 15\%$.

Thành phần	Phần trăm khối lượng (%wt)
Sản phẩm C từ Ví dụ 3	70
polyetylen glycol (600) acrylat	20
2-ethylhexyl acrylat	4
metylenedianiline · NaCl	5
Chất khơi mào quang TPO-L	0,7
Chất tạo màu đỏ	0,3

VÍ DỤ 11

Tổng hợp chất hóa rắn được bảo vệ xeton có thể quang trùng hợp

3,3-dimethyl-4,4-diaminodicyclohexylmethane (DMDC) và 3,3-dimethyl-4-oxopentyl metacrylat với một lượng dư (tỷ lệ mol 1: 2) được đặt vào lò phản ứng và khuấy ở nhiệt độ cao trong bể dầu. Phản ứng hồi lưu tiếp tục trong khoảng 8 giờ ở 150°C đến 160°C. Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp sản phẩm được tinh chế bằng cách chưng cất chân không ở 120° C trong khoảng từ 2 giờ đến 3 giờ để loại bỏ nước sản phẩm và 3,3-dimethyl-4-oxopentyl metacrylat dư thu được chất lỏng H màu nhạt, vàng và trong suốt với tỷ lệ thu hồi khoảng 85%. Sơ đồ phản ứng được thể hiện như sau:



VÍ DỤ 12

Thử nghiệm in 3D DLP sử dụng các sản phẩm từ Ví dụ 3 và Ví dụ 11

Ở nhiệt độ phòng, polyetylen glycol (600) metacrylat, 1,6-hexanediol điacrylat và chất khơi mào quang 819 được trộn bằng máy trộn rôto trong 30 phút ở tốc độ 500 vòng/phút để thu được chất lỏng trong suốt. Sản phẩm C và F từ Ví dụ 3 và Ví dụ 11 tương ứng được trộn vào chất lỏng trong suốt này bằng máy trộn rôto trong 40 phút ở tốc độ 1500 vòng/phút cho đến khi vật liệu in lỏng trong suốt để in 3D đã sẵn sàng. Độ nhớt của vật liệu in được kiểm tra là 3500 cps khi sản xuất và sau đó trở thành 3800 cps sau khi bảo quản ở nhiệt độ phòng trong 3 tháng. Độ nhớt chỉ tăng 8% trong ba tháng chứng tỏ độ ổn định tốt. Lượng cụ thể của từng chất phản ứng để tạo ra vật liệu in cuối cùng được liệt kê trong bảng sau. Bảng thử thu được từ vật liệu in trên đây bằng cách sử dụng máy in From 1+ SLA với công suất laser 8 mW và tốc độ quét 2,5 m/giây. Sau đó, bảng thử được đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 120°C trong 15 giờ để hoàn thành quá trình đóng rắn bằng nhiệt. Thử nghiệm kéo theo tiêu chuẩn ASTM D412 cho thấy độ bền kéo là $22,2 \pm 3,3$ MPa và độ giãn dài đứt là $283 \pm 12\%$.

Thành phần	Phần trăm khối lượng (%wt)
Sản phẩm C từ Ví dụ 3	63,6
Sản phẩm H từ Ví dụ 11	15,4
polyetylen glycol (600) metacrylat	12
1,6-hexanediol điacrylat	8
Chất khơi mào quang 819	1,0

VÍ DỤ 13

Tổng hợp chất hóa rắn được bảo vệ Boc₂O có thể quang trùng hợp PACM

Bổ sung 120 gam nước và 9,14 gam (0,0435 mol) 4,4-diaminodicyclohexyl metan (PACM) vào bình và khuấy trong 20 phút. Sau đó, 30,5 gam ((oxybis (cacbonyl)) bis (oxy)) bis (2-metylpropan-2,1-diyl) bis (2-metylacrylat) được thêm vào để phản ứng ở nhiệt độ phòng (nằm trong khoảng từ 30°C đến 35°C). Khi bắt đầu phản ứng, các chất phản ứng trong bình đầu tiên chuyển thành nhũ trắng và trên thành bình xuất hiện một lượng nhỏ bọt khí. Sau 5 giờ phản ứng xuất hiện một lượng lớn kết tủa trắng chứng tỏ phản ứng gần như hoàn toàn. Sản phẩm phản ứng sau đó được lọc bằng phễu giảm áp

để loại bỏ pha nước. Pha rắn đã lọc được rửa ba lần bằng 200 ml nước cất và lọc để thu được chất rắn và màu trắng. Vật liệu này được làm khô trong chân không ở 90°C trong 4 giờ để thu được sản phẩm rắn G dạng bột màu trắng với tỷ lệ năng suất khoảng 60%. Sơ đồ phản ứng được thể hiện như sau:



VÍ DỤ 14

Thử nghiệm in 3D DLP sử dụng các sản phẩm từ Ví dụ 1 và Ví dụ 13

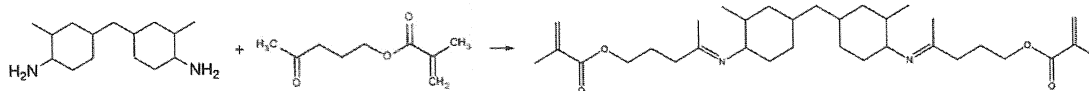
Ở nhiệt độ phòng, isobornyl metacrylat, 2-ethylhexyl acrylat, Sản phẩm G từ Ví dụ 13 và chất khơi mào quang TPO được trộn bằng máy trộn rôto trong 30 phút ở tốc độ 500 vòng/phút để thu được chất lỏng trong suốt. Sau đó, sản phẩm A từ Ví dụ 1 được trộn vào chất lỏng trong suốt này bằng máy trộn rôto trong 30 phút ở tốc độ 2000 vòng/phút cho đến khi vật liệu in lỏng trong suốt để in 3D đã sẵn sàng. Độ nhớt của vật liệu in được kiểm tra là 2200 cps lúc sản xuất và sau đó trở thành 2400 cps sau khi bảo quản ở nhiệt độ phòng trong 3 tháng. Độ nhớt chỉ tăng 9% trong ba tháng chứng tỏ độ ổn định tốt. Lượng cụ thể của từng chất phản ứng để tạo ra vật liệu in cuối cùng được liệt kê trong bảng sau. Bảng thử thu được từ vật liệu in trên đây bằng cách sử dụng máy in From 1+ SLA với công suất laser 3,5 mW và tốc độ quét 3,5 m/giây. Sau đó, bảng thử được đặt trong tủ sấy ở nhiệt độ 140°C trong 10 giờ để hoàn thành quá trình đóng rắn bằng nhiệt. Thử nghiệm độ bền kéo theo tiêu chuẩn ASTM D412 cho thấy độ bền kéo là $55,3 \pm 2,7$ MPa và độ giãn dài đứt là $102 \pm 11\%$.

Thành phần	Phần trăm khối lượng (%wt)
Sản phẩm A từ Ví dụ 1	50
Sản phẩm G từ Ví dụ 13	16,2
isobornyl metacrylat	20
2-ethylhexyl acrylat	13,1
Chất khơi mào quang TPO	0,7

VÍ DỤ 15

Tổng hợp DMDC được chặn 2-metyl, 4-oxopentyl este

3,3-Dimetyl-4,4-diaminodicyclohexylmethane (DMDC) và 2-metyl, 4-oxopentyl este với một lượng dư (tỷ lệ mol 1: 2) được đặt trong lò phản ứng và khuấy ở nhiệt độ cao trong bồn tắm dầu. Phản ứng hồi lưu tiếp tục trong khoảng 8 giờ ở trong khoảng từ 150°C đến 160°C. Sau khi kết thúc phản ứng, hỗn hợp sản phẩm được tinh chế bằng cách chưng cất chân không ở 120°C trong khoảng từ 2 giờ đến 3 giờ để loại bỏ nước sản phẩm và 2-metyl, 4-oxopentyl este dư thu được chất lỏng I màu vàng nhạt, trong suốt với tỷ lệ năng suất khoảng 85%. Sơ đồ phản ứng được thể hiện như sau:



VÍ DỤ 16

Thử nghiệm in 3D DLP sử dụng các sản phẩm từ Ví dụ 15

Dung dịch thu được bằng cách hòa tan chất khơi mào quang TPO, chất ổn định ánh sáng 292, chất chống oxy hóa 1135 vào lauryl metacrylat (LMA) và polyetylen glycol (600) đimacrylat (PEG (600) DMA) bằng máy trộn Thinky™. Chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn TBAEMA (TBAEMA-IPDI-PTMO2000-IPDI-TBAEMA và sản phẩm I từ Ví dụ 15 được thêm vào dung dịch trên và được trộn với nhau để có được vật liệu in đồng nhất bằng cách sử dụng máy trộn Thinky™. Sau đó, băng thử hình xương chó được chuẩn bị từ vật liệu in trên đây sử dụng công nghệ in LEAP™. Sau khi in, đầu tiên, băng thử được làm sạch và sau đó được đặt trong nước ở 60°C trong 30 phút, sau đó đưa vào tủ sấy ở 120°C trong 8 giờ để hoàn thành quá trình xử lý nhiệt. Thử nghiệm tính chất cơ học phù hợp với tiêu chuẩn ASTM D412 được thực hiện bằng máy kéo CTM. Lượng cụ thể của từng chất phản ứng để tạo ra vật liệu in cuối cùng và các đặc tính cơ học được thử nghiệm được liệt kê trong bảng sau:

	Các phần theo khối lượng		
	Mẫu thử #1	Mẫu thử #2	Mẫu thử #3

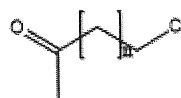
TBAEMA-IPDI- PTMO2000-IPDI- TBAEMA	70	70	70
PEG(600)DMA	25	10	15
LMA	5	20	15
Sản phẩm I from Ví dụ 15	15	20	15
TPO	0,5	0,5	0,5
1135	1	1	1
292	0,7	0,7	0,7

Đặc tính cơ học	Mẫu thử #1	Mẫu thử #2	Mẫu thử #3
Độ bền kéo (MPa)	22	20	16
Độ giãn dài đứt (%)	240	270	260

VÍ DỤ 17

Tổng hợp xeton bảo vệ để bảo vệ polyamine

Trong bình cầu ba cổ được trang bị máy khuấy, bình ngưng và nhiệt kế, 1 mol chất ức chế trùng hợp metacrylat (0,1% đến 0,3% theo khối lượng), 3 đến 6 mol dung môi

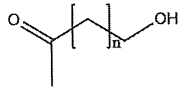


và xeton chứa nhóm clo, chẳng hạn như, với $n = 3$, được thêm vào, khuấy đều và làm nóng để phản ứng. Nhiệt độ phản ứng được kiểm soát trong khoảng từ 80°C đến 120°C. Sau 4 đến 8 giờ, khi phản ứng hoàn thành, NaCl được lọc để thu được phần nước lọc. Sau đó, phần nước lọc được chưng cất dưới áp suất giảm ở 30°C đến 60°C để chưng cất các vật liệu và dung môi không phản ứng và sau đó được điều chỉnh ở 80°C đến 130°C để thu được sản phẩm không màu và trong suốt. Trong ví dụ này, chất ức chế

trùng hợp metacrylat có thể bị cản trở phenol, amin thơm hoặc quinon, v.v. Dung môi có thể là benzen (như benzen, toluen, v.v.), ankan (như xyclohexan, n-heptan, ete dầu hỏa, vv). Chất xúc tác chuyển pha có thể là benzyltriethylammonium chloride (TEBA).

VÍ DỤ 18

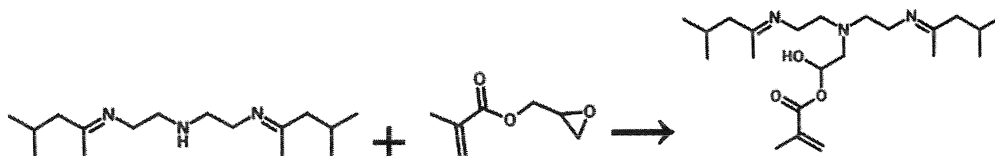
Tổng hợp xeton bảo vệ khác để bảo vệ polyamine

1,1-3,5 mol còn chứa nhóm cacbonyl, chẳng hạn như,  trong đó $n = 3$, 1 mol axit metacrylic, 8 đến 10 mol diclometan làm dung môi, 0,03 đến 0,1 mol DMAP (4-dimetylaminopyridin) làm dung môi chất xúc tác chuyển pha được thêm vào lò phản ứng và khuấy đều. Nhiệt độ được giảm xuống 0°C đến 20°C và DCC (dicyclohexylcarbodiimide) được thêm vào để phản ứng. Nhiệt độ phản ứng được kiểm soát dưới 40°C trong khoảng từ 4 giờ đến 10 giờ. Sau khi phản ứng kết thúc, sản phẩm được lọc để loại bỏ dicyclohexyl urê không hòa tan và phần nước lọc sau đó được rửa và được tách bằng axit clohydric 1 mol/L. Pha dầu được tách và được rửa bằng natri bicacbonat bão hòa. Pha dầu lại được phân tách và dung môi được chưng cất dưới áp suất giảm để thu được sản phẩm thô có màu vàng. Sau đó, sản phẩm thô được chưng cất dưới áp suất giảm một lần nữa để thu được sản phẩm trong suốt không màu.

VÍ DỤ 19

Tổng hợp chất hóa rắn với vị trí đóng rắn liên kết chéo

1 mol diethylenetriamine (DETA), từ 1 đến 3 mol methyl isobutyl xeton được thêm vào lò phản ứng và khuấy đều với dung môi, chẳng hạn như benzen, toluen, xylen hoặc ankan để tạo phản ứng azeotropic. Sau khi nước trong bình gom nước đạt đến lượng xác định trước, dung môi được sử dụng và xeton tiếp cận được loại bỏ ở điều kiện nhiệt độ và áp suất giảm để thu được diethyltriamine ketimine. Sau đó, 100 đến 500 ppm chất ức chế trùng hợp và 1 mol glycidyl metacrylat (GMA) được thêm vào sản phẩm để tạo ra sản phẩm J ở điều kiện 60°C đến 100°C . Sơ đồ phản ứng được thể hiện như sau:



VÍ DỤ 20

Thử nghiệm in 3D DLP sử dụng sản phẩm từ Ví dụ 19

Dung dịch thu được bằng cách hòa tan chất khơi mào quang TPO, chất ổn định ánh sáng 292, chất chống oxy hóa 1135 vào lauryl metacrylat (LMA) và polyetylen glycol (600) đimetylacrylat (PEG (600) DMA) bằng máy trộn Thinky™. Chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn TBAEMA (TBAEMA-IPDI-PTMO2000-IPDI-TBAEMA và Sản phẩm J từ Ví dụ 19 được thêm vào dung dịch trên và được trộn với nhau để thu được vật liệu in đồng nhất bằng cách sử dụng máy trộn Thinky™. Sau đó, băng thử hình xương chó được tạo ra từ vật liệu in trên đây sử dụng công nghệ in LEAP™. Sau khi in, đầu tiên, băng thử được làm sạch và sau đó được đặt trong nước ở 60°C trong 30 phút, sau đó đưa vào tủ sấy ở 120°C trong 8 giờ để hoàn thành quá trình xử lý nhiệt. Thử nghiệm độ bền kéo theo tiêu chuẩn ASTM D412 cho thấy độ bền kéo 22 MPa và độ giãn dài đứt là 340%.

Thành phần	Các phần theo khối lượng
TBAEMA-IPDI-PTMO2000-IPDI-TBAEMA	75
PEG(600)DMA	5
LMA	20
Sản phẩm J từ ví dụ 19	10,17
Chất ổn định ánh sáng 292	0,7
Chất chống oxy hóa 1135	1
Chất khơi mào quang TPO	0,5

VÍ DỤ 21

Tổng hợp chất hóa rắn với các nhóm bảo vệ không đối xứng

Bổ sung 1 mol 3,3-Dimethyl-4,4-diaminodicyclohexylmethane (DMDC), 1 mol methyl isobutyl xeton (MIBK) vào lò phản ứng và khuấy đều với dung môi chẳng hạn

như benzen, toluen, xylen hoặc ankan cho phản ứng azeotropic. Sau khi nước trong bình gom nước đạt đến lượng định trước thì thu được DMDC với MIBK chỉ bảo vệ ở một đầu. Bổ sung 1 mol Sản phẩm từ ví dụ 17 vào cho phản ứng azeotropic liên tục. Sau khi nước được tạo ra đạt đến lượng xác định trước, dung môi dư được loại bỏ thông qua quá trình chưng cất áp suất giảm để thu được sản phẩm K.

VÍ DỤ 22

Thử nghiệm in 3D DLP sử dụng sản phẩm từ Ví dụ 21

Dung dịch thu được bằng cách hòa tan chất khơi mào quang TPO, chất ổn định ánh sáng 292, chất chống oxy hóa 1135 vào lauryl metacrylat (LMA) và polyetylen glycol (600) đimetacrylat (PEG (600) DMA) bằng máy trộn Thinky™. Chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn TBAEMA (TBAEMA-IPDI-PTMO2000-IPDI-TBAEMA và Sản phẩm K từ Ví dụ 21 được thêm vào dung dịch trên và được trộn với nhau để thu được vật liệu in đồng nhất bằng cách sử dụng máy trộn Thinky™. Sau đó, băng thử hình xương chó được tạo ra từ vật liệu in trên đây sử dụng công nghệ in LEAP™. Sau khi in, đầu tiên, băng thử được làm sạch và sau đó được đặt trong nước ở nhiệt độ 60°C trong 30 phút, sau đó cho vào tủ sấy ở nhiệt độ 120°C trong 8 giờ để hoàn thành quá trình đóng rắn bằng nhiệt. Thử nghiệm độ bền kéo theo tiêu chuẩn ASTM D412 cho thấy độ bền kéo là 28 MPa và độ giãn dài đứt là 640%.

Thành phần	Các phần theo khối lượng
TBAEMA-IPDI-PTMO2000-IPDI-TBAEMA	75
PEG(600)DMA	5
LMA	20
Sản phẩm K từ Ví dụ 21	14,01
Chất ổn định ánh sáng 292	0,7
Chất chống oxy hóa 1135	1
Chất khơi mào quang TPO	0,5

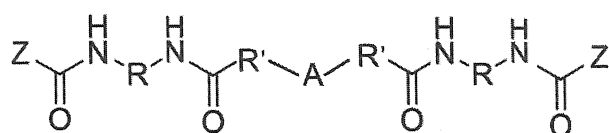
Yêu cầu bảo hộ

1. Chất lỏng có thể trùng hợp được sử dụng để tạo ra vật thể ba chiều bằng phương pháp sản xuất bồi đắp, chất lỏng có thể trùng hợp này bao gồm:

- (a) chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc được chặn phản ứng;
- (b) chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng; và
- (c) chất khơi mào quang.

2. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm 1, trong đó chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc được chặn phản ứng phản ứng này bao gồm polyisoxyanat.

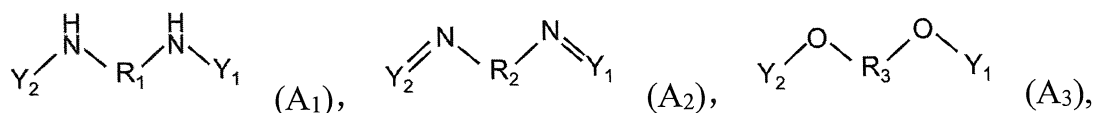
3. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm 1, trong đó chất tiền trùng hợp polyuretan được chặn hoặc được chặn phản ứng phản ứng có cấu trúc theo Công thức (A):



trong đó A và R độc lập là nhóm hydrocarbonyl, R' là NH hoặc O, và Z là nhóm chặn có nhóm cuối epoxy, alken, alkyn hoặc thiol dễ phản ứng.

4. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm 3, trong đó Z đã nói là tert-butyl aminoethyl metacrylat (t-BAEMA).

5. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4, trong đó chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng này có cấu trúc theo Công thức (A1), Công thức (A2) hoặc Công thức (A3):



trong đó R₁, R₂ và R₃ độc lập là gốc C1-C36 alkyl hoặc alkylen, alkenyl hoặc alkenylen mạch thẳng hoặc mạch nhánh, aryl hoặc arylen, heteroaryl hoặc heteroarylen, xycloalkyl hoặc xycloalkenyl; và

Y₁ và Y₂ độc lập là nhóm bảo vệ bảo vệ các nhóm amin hoặc nhóm hydroxyl.

6. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm 5, trong đó chất hóa rắn được chặn hoặc được

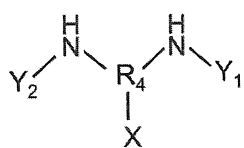
chặn phản ứng đã nói bao gồm nhóm imin, nhóm imin này là nhóm thế thu được từ phản ứng của aldehyt hoặc xeton với amin.

7. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm 5 hoặc 6, trong đó chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng đã nói bao gồm nhóm cacbamat, nhóm cacbamat này là nhóm thế thu được từ phản ứng của axit carboxylic hoặc este carboxylic với amin.

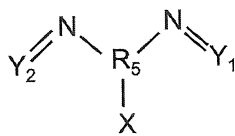
8. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 5 đến 7, trong đó ít nhất một trong số Y_1 hoặc Y_2 đã nói còn bao gồm nhóm có thể quang trùng hợp.

9. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm 8, trong đó nhóm có thể quang trùng hợp đã nói bao gồm nhóm acrylat hoặc methacrylat.

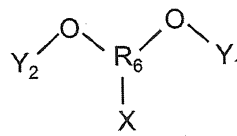
10. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm 1, trong đó chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng này có cấu trúc theo Công thức (A4), Công thức (A5), hoặc Công thức (A6):



(A4),



(A5),



(A6),

trong đó R_4 , R_5 và R_6 độc lập là gốc amino-dialkyl, C3-C36 aryl hoặc arylen, xycloalkyl hoặc xycloalkenyl;

Y_1 và Y_2 độc lập là nhóm bảo vệ bảo vệ các nhóm amin hoặc nhóm hydroxyl; và

X bao gồm nhóm có thể quang trùng hợp.

11. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm 10, trong đó chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng này bao gồm nhóm imin, nhóm imin này là nhóm thế thu được từ phản ứng của aldehyt hoặc xeton với amin.

12. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm 10, trong đó chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng đã nói bao gồm nhóm cacbamat, nhóm cacbamat này là nhóm thế thu được từ phản ứng của axit carboxylic hoặc este carboxylic với amin.

13. Chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm 11 hoặc 12, trong đó X đã nói bao gồm nhóm acrylat hoặc nhóm methacrylat.

14. Phương pháp tạo ra vật thể ba chiều, bao gồm các bước:

(a) cung cấp vùng in được xác định bởi nền tạo hình và bể chứa nhựa có bề mặt tạo

hình;

(b) làm đầy vùng in này bằng chất lỏng có thể trùng hợp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13;

(c) đưa vùng in đã nói chứa đầy chất lỏng có thể trùng hợp tiếp xúc với năng lượng để tạo ra vật in trung gian dạng rắn có hình dạng về cơ bản giống như vật thể ba chiều đã nói; và

(d) cung cấp năng lượng cho vật in trung gian dạng rắn trên đây bằng cách làm nóng, chiếu xạ vi sóng hoặc sử dụng các phương pháp khác để tạo ra vật thể ba chiều trên đây.

15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó chất hóa rắn được chặn hoặc được chặn phản ứng này được chứa trong vật in trung gian ở dạng đóng rắn hoặc ở dạng đông đặc.

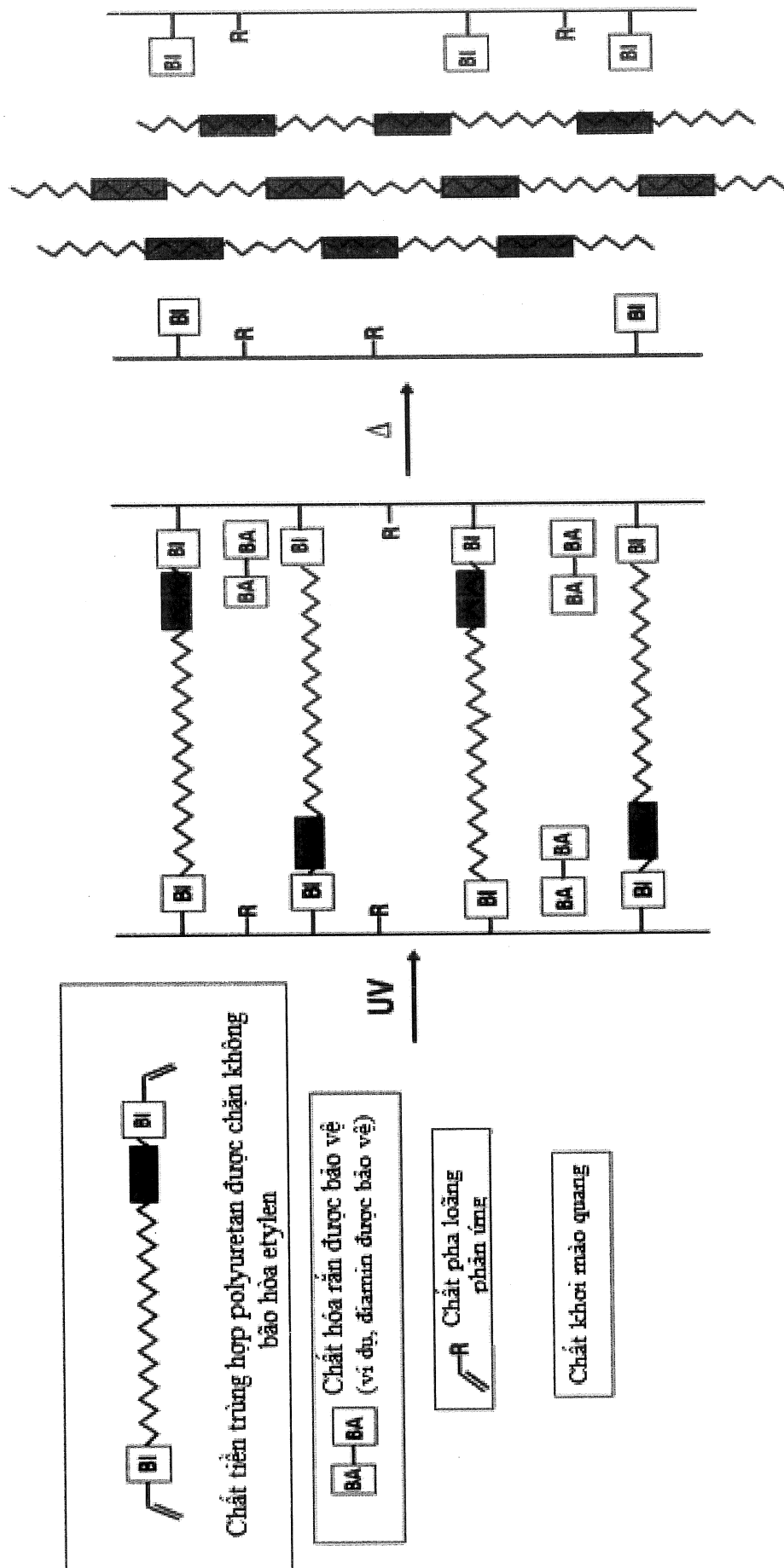


FIG. 1

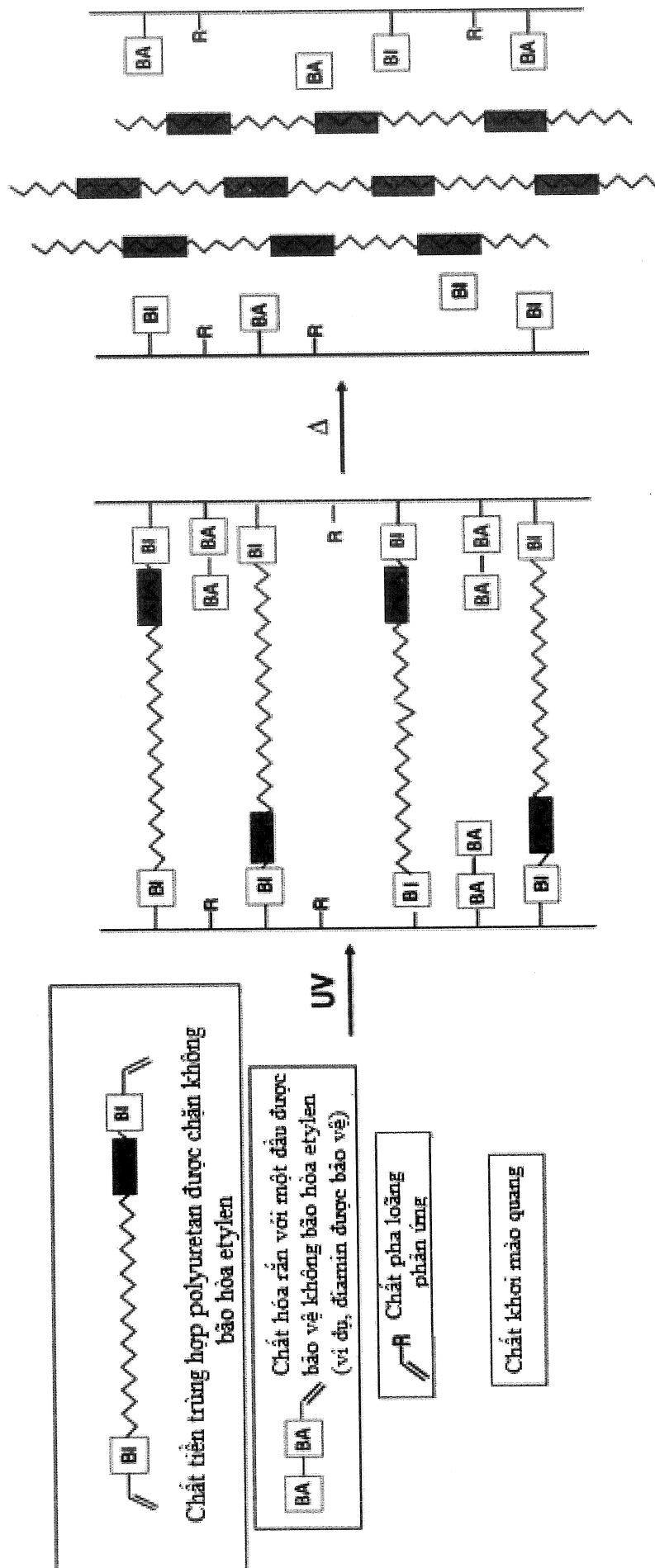


FIG.3

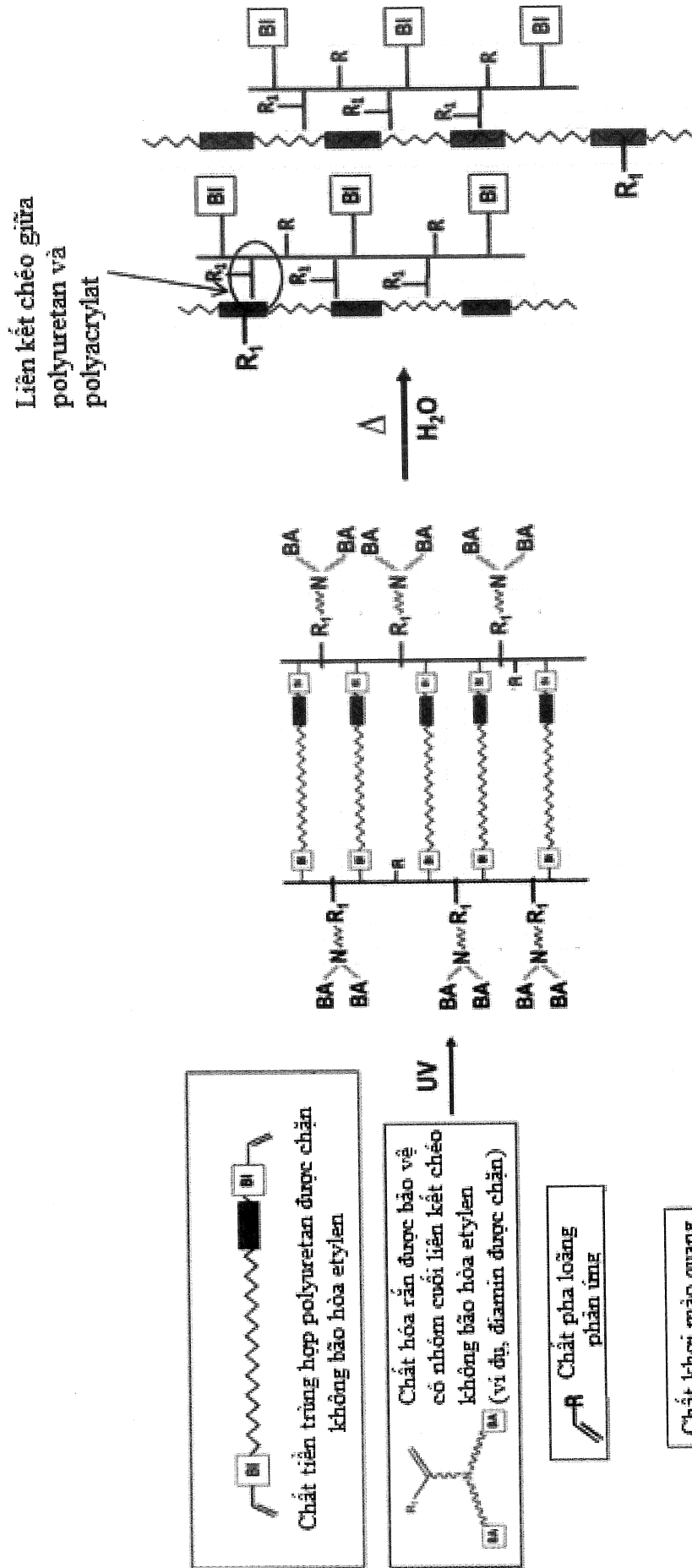


FIG.4