



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I711530 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：107128731

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 17 日

(51)Int. Cl.：

B29C67/00 (2017.01)**B33Y10/00 (2015.01)****B33Y80/00 (2015.01)****B33Y70/00 (2020.01)****C09D175/02 (2006.01)****C08G18/48 (2006.01)****C08G18/32 (2006.01)****C08G18/62 (2006.01)****C08G18/75 (2006.01)****C09D163/00 (2006.01)****C08G59/66 (2006.01)****C09D181/02 (2006.01)****C08G75/045 (2016.01)****C09D7/40 (2018.01)**

(30)優先權：2017/08/18 美國

15/680,846

(71)申請人：美商片片堅俄亥俄州工業公司(美國) PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (US)

美國

(72)發明人：芬恩 大衛 羅伯特 FENN, DAVID ROBERT (GB)；歐森 卡特 G OLSON, KURT G. (US)；洛克 雷薩 M ROCK, REZA M. (US)；庫曲科 辛西亞 KUTCHKO, CYNTHIA (US)；杜納森 蘇珊 DONALDSON, SUSAN (US)；佛格爾 安東尼 J FOGL, ANTHONY J. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101010397A

CN 102046681A

WO 2017/095658A1

審查人員：陳子明

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：6 共 115 頁

(54)名稱

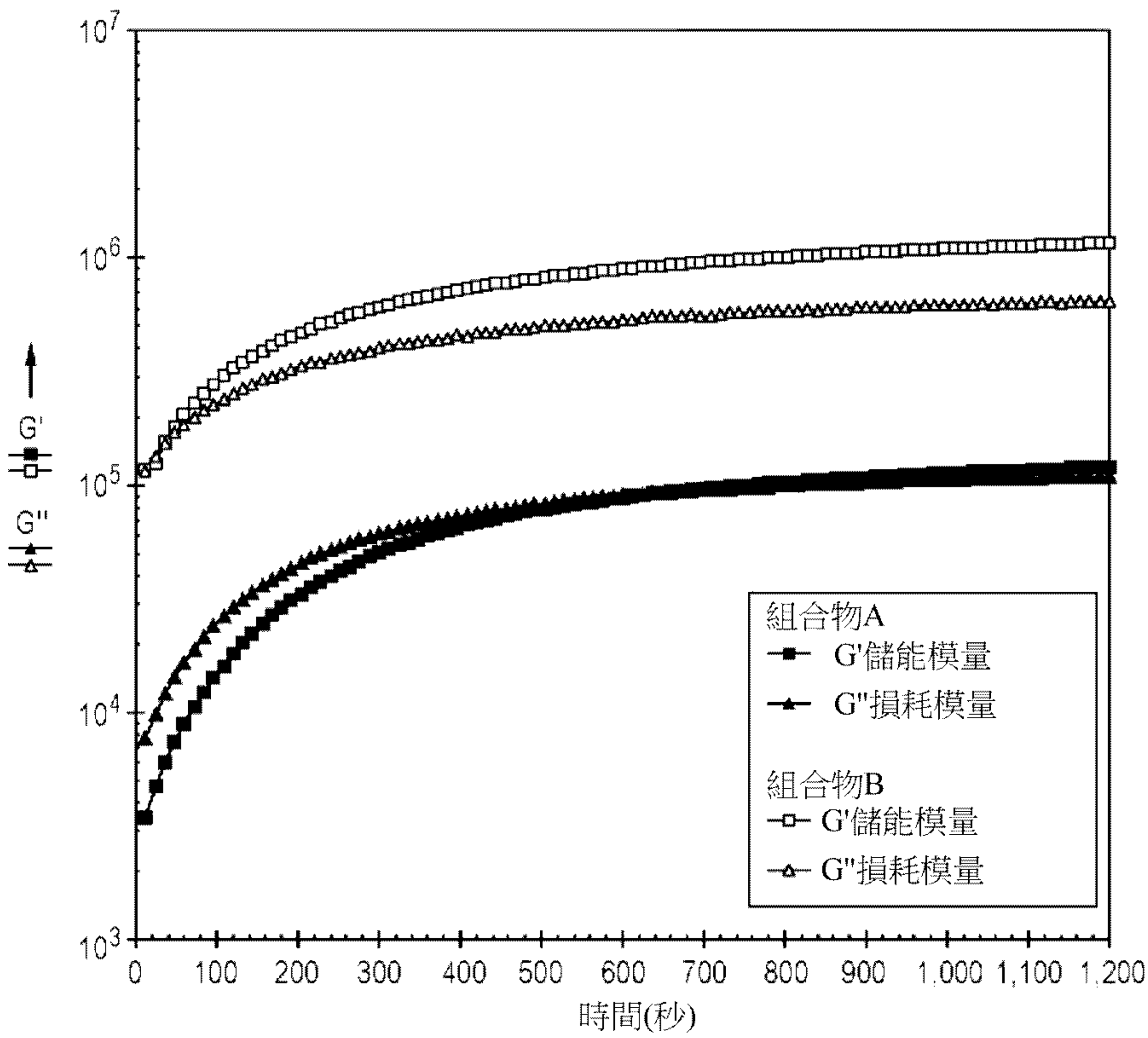
使用反應性組合物之積層製造

(57)摘要

本發明係關於使用共反應性組分之積層製造方法。亦關於用於積層製造之熱固性組合物。

Methods of additive manufacture using coreactive components are disclosed. Thermosetting compositions for additive manufacturing are also disclosed.

指定代表圖：



【圖3】



I711530

【發明摘要】

【中文發明名稱】

使用反應性組合物之積層製造

【英文發明名稱】

ADDITIVE MANUFACTURING USING REACTIVE
COMPOSITIONS

【中文】

本發明係關於使用共反應性組分之積層製造方法。亦關於用於積層製造之熱固性組合物。

【英文】

Methods of additive manufacture using coreactive components are disclosed. Thermosetting compositions for additive manufacturing are also disclosed.

【指定代表圖】

圖3

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

使用反應性組合物之積層製造

【英文發明名稱】

ADDITIVE MANUFACTURING USING REACTIVE
COMPOSITIONS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於包括聚脲之共反應性物質之積層製造的組合物及方法。

【先前技術】

【0002】 積層製造係重點關注之領域。已研發出許多使用多種物質之積層製造方法，各自具有其自身優勢及缺點。

【0003】 在PCT國際公開案第WO 2016/085914號中，揭示使用共反應性組分之積層製造。確定共反應性組合物之流變參數且與可製造性相關。

【發明內容】

【0004】 根據本發明，反應性積層製造之方法包含向第一泵中提供包含第一化合物之第一組分；向第二泵中提供包含第二化合物之第二組分，其中第一化合物對第二化合物具反應性；自第一泵泵吸第一組分，及自第二泵泵吸第二組分，穿過混合器以提供共反應性組合物；及使共反應性組合物沈積。

【0005】 根據本發明，由根據本發明之方法形成擠壓物。

【0006】 根據本發明，使用根據本發明之方法形成物件。

【0007】 現參考某些化合物及方法。所揭示之實施例並不意欲限制申請專利範圍。相反，申請專利範圍意欲涵蓋所有替代方案、修改及等效物。

【圖式簡單說明】

【0008】 本文所述之圖式僅出於說明的目的。圖式並不意欲限制本發明之範疇。

【0009】 圖1係展示兩種聚脲組合物在固化期間之複數黏度的圖表。

【0010】 圖2係展示兩種聚脲組合物在固化期間之黏度相角的圖表。

【0011】 圖3展示兩種聚脲組合物在固化期間之剪切儲能模量 G' 及剪切損耗模量 G'' 。

【0012】 圖4係展示四種聚脲組合物在固化期間之複數黏度的圖表。

【0013】 圖5係展示四種聚脲組合物在固化期間之複數黏度的圖表。

【0014】 圖6係展示三(3)種預聚物之黏度 η (cP)與剪切速率 γ (sec^{-1})之相關性的圖表。

【實施方式】

政府許可權

【0015】 本發明係在政府支持下以藉由美國能源部授予之合同號DE-AC05-00OR22725及合作研究及開發協定NFE-14-05242而完成。政府對本發明可擁有某些權利。

【0016】 出於以下詳細描述之目的，除非其中明確地相反指定，否則應瞭解本發明可採用各種替代性變化形式及步驟順序。此外，除任何操作實例中或以其他方式指示外，說明書及申請專利範圍中用於表達例如成分數量之所有數值理解為在所有情況下藉由術語「約」修飾。因此，除非有相反指示，否則以下說明書及隨附申請專利範圍中所闡述之數值參數為近似值，其可視本發明待獲得之所需特性而變化。最低限度地，且不試圖將均等論(doctrine of equivalents)之應用限於申請專利範圍之範疇，各數值參數至少應根據所報導之有效數位之數目且藉由應用一般捨入技術來解釋。儘管闡述本發明之廣泛範疇的數值範圍及參數係近似值，但儘可能精確地報導特定實例中所闡述之數值。然而，任何數值均固有地含有某些必然然而，任何數值均固有地含有因其對應測試量測值中發現之標準差所必然引起的某些誤差。

【0017】 此外，應瞭解本文中所述之任何數值範圍皆意欲包括其中包含之所有子範圍。舉例而言，「1至10」之範圍意欲包括所述最小值1與所述最大值10之間(且包括最小值1及最大值10)的所有子範圍，亦即具有等於或大於1之最小值及等於或小於10之最大值。

【0018】 除非另外特定陳述，否則單數的使用包括複數且複數涵蓋單數。另外，除非另外特定陳述，否則使用「或」意謂「及/或」，但在某些情況下可明確使用「及/或」。

【0019】 「擠壓」係指用以產生物件之方法，其中物質經由壓模推動。擠壓模具有適合於建構物件之形狀及尺寸。擠壓模可具有固定形狀或在擠壓期間可改變之形狀。可使用共擠壓以將一或多種組合物組合於擠壓物中。可使用共擠壓以提供在部件之剖面上具有不同組合物之區域。舉例

而言，擠壓物之核心可具有一種組合物，擠壓物之一側可具有第二組合物，且擠壓物之一側可具有第三組合物。舉例而言，可製成具有美觀外表面及導電內表面之部件。

【0020】 「由……形成」或「由……製備」指示開放性(例如包含)技術方案語言。因此，「由一系列所述組分形成」或「由一系列所述組分製備」之組合物意欲為包含至少所述組分之組合物或至少所述組分之反應產物，且可進一步包含用以形成或製備組合物之其他非所述組分。

【0021】 「之反應產物」意謂所述反應物之化學反應產物，且可包括部分反應產物以及完全反應產物及以較小量存在之其他反應產物。

【0022】 「單體」係指特徵為例如分子量小於1,000道爾頓、小於800道爾頓、小於600道爾頓、小於500道爾頓或小於400道爾頓之化合物。單體可具有或可不具有重複單元。單體可包含兩個或更多個，諸如2至6個反應性官能基。單體涵蓋某些多官能化劑。

【0023】 「多官能化劑」係指具有三個或更多個，諸如3至6個反應性官能基之化合物。多官能化劑可具有三個反應性官能基且可稱為三官能化劑。多官能化劑可具有例如反應性末端硫醇基、反應性末端烯基、反應性異氰酸酯基、反應性環氧基、反應性邁克爾供體基團、反應性邁克爾受體基團或反應性胺。多官能化劑可具有計算分子量，例如小於2,000道爾頓、小於1,800道爾頓、小於1,400道爾頓、小於1,200道爾頓、小於1,000道爾頓、小於800道爾頓、小於700道爾頓、小於600道爾頓、小於500道爾頓、小於400道爾頓、小於300道爾頓或小於200道爾頓。舉例而言，多官能化劑可具有100道爾頓至2,000道爾頓、200道爾頓至2,000道爾頓、200道爾頓至1,800道爾頓、300道爾頓至1,500道爾頓或300道爾頓至1,000

道爾頓之計算分子量。

【0024】 多官能化劑可具有式(1)之結構：



其中B係多官能化劑之核心，各V係有機部分，各R係以諸如硫醇基、烯基、環氧基、異氰酸酯基、胺基、邁克爾受體基團或本文所揭示之其他官能基之反應性官能基封端之部分，且z係3至6之整數，諸如3、4、5或6。在式(1)之多官能化劑中，各V可獨立地為例如C₂₋₁₀烷二基、C₂₋₁₀雜烷二基、經取代之C₂₋₁₀烷二基或經取代之C₂₋₁₀雜烷二基；且各R可為反應性官能基。

【0025】 適合的烯基封端之多官能化劑之實例包括氰尿酸三烯丙酯(TAC)、三烯丙基異氰尿酸酯(TAIC)、1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、1,3-雙(2-甲基烯丙基)-6-亞甲基-5-(2-側氧基丙基)-1,3,5-三嗪酮-2,4-二酮、參(烯丙氧基)甲烷、季戊四醇三烯丙基醚、1-(烯丙氧基)-2,2-雙((烯丙氧基)甲基)丁烷、2-丙-2-乙氧基-1,3,5-參(丙-2-烯基)苯、1,3,5-參(丙-2-烯基)-1,3,5-三嗪-2,4-二酮及1,3,5-參(2-甲烯丙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、1,2,4-三乙基環己烷及前述中之任一者之組合。

【0026】 適合的三官能硫醇基封端之多官能化劑之實例包括例如1,2,3-丙烷三硫醇、1,2,3-苯三硫醇、1,1,1-丁烷三硫醇、庚烷-1,3,7-三硫醇、1,3,5-三嗪-2,4,6-三硫醇、含有異氰酸酯之三硫醇及其組合，如美國申請公開案第2010/0010133號中所揭示，及美國專利第4,366,307號；第4,609,762號；及第5,225,472號中所述之聚硫醇。亦可使用多官能化劑之組合。

【0027】 適合的聚硫醇多官能化劑之實例包括季戊四醇四(3-巰基-

丙酸酯) (PETMP)、三羥甲基-丙烷三(3-巰基丙酸酯) (TMPMP)、乙二醇二(3-巰基丙酸酯) (GDMP)、參[2-(3-巰基-丙醯氧基)乙基]異氰尿酸酯 (TEMPIC)、二季戊四醇六(3-巰基丙酸酯) (二-PETMP)、三(3-巰基丙酸酯)季戊四醇、三羥乙基乙烷三-(3-巰基丙酸酯)及前述中之任一者之組合。

【0028】 適合的聚硫醇多官能化劑係以Thiocure®商標購自例如 Bruno Bock Thiochemicals。

【0029】 適合的多元胺多官能化劑之實例包括三胺基壬烷。

【0030】 適合的聚異氰酸酯多官能化劑之實例包括聚異氰酸酯三聚體，諸如六亞甲基二異氰酸酯異氰尿酸酯或異佛爾酮二異氰酸酯異氰尿酸酯之三聚體或相應脲基甲酸酯或縮二脲。

【0031】 「預聚物」係指主鏈中具有重複單元之化合物且特徵可為例如1,000道爾頓至20,000道爾頓、1,000道爾頓至10,000道爾頓或2,000道爾頓至5,000道爾頓之重量平均分子量。預聚物包括均聚物、共聚物及寡聚物。預聚物之重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法(GPC)使用適當標準物，在許多情況下使用聚苯乙烯或磺化聚苯乙烯來確定。「預聚物」係指寡聚物、均聚物及包括嵌段共聚物及接枝共聚物之共聚物。對於硫醇基封端之預聚物，分子量係數量平均分子量「 M_n 」，如藉由端基分析使用碘滴定所確定。對於不經硫醇基封端之預聚物，數量平均分子量藉由凝膠滲透層析法使用聚苯乙烯標準物來確定。藉由本發明提供之諸如硫醇基封端之含硫預聚物之預聚物可與固化劑組合以提供可固化組合物，其可固化以提供固化之聚合物網路。在室溫(25°C)及壓力(760托；101 kPa)下預聚物係液體。

【0032】「反應性官能基」係指能夠與另一反應性官能基化學反應以形成共價鍵之化學基團。

【0033】「共反應性組合物」係指包含至少兩種能夠彼此化學反應以形成共價鍵之化合物的組合物。

【0034】「膠凝時間」係指由最初將共反應性組合物混合之時間至組合物變為固體且不再人工攪拌之時間的持續時間。

【0035】「不黏著時間」係指由最初將反應性組合物混合之時間至施加至反應性組合物表面之棉花球不黏著之時間的持續時間。

【0036】「完全固化時間」係指最初彼此反應性組分組合及混合以形成反應性組合物之時間直至組合物之硬度不再增加之時間之間的持續時間。

【0037】「異氰酸酯基」係指-N=C=O基團。

【0038】「烯基」係指-CH=CH₂基團。

【0039】「聚烯基」係指具有至少兩個烯基之化合物。至少兩個烯基可為末端烯基且此類聚烯基可稱為烯基封端之化合物。烯基亦可為側接烯基。聚烯基可為具有兩個烯基之二烯基。聚烯基可具有多於兩個烯基，諸如三至六個烯基。聚烯基可包含單個類型之聚烯基，可為具有相同烯基官能基之聚烯基之組合，或可為具有不同烯基官能基之聚烯基之組合。

【0040】「硫醇基」係指-SH基團。

【0041】「胺」係指-N(R)₂基團，其中各R獨立地選自氫及有機基團。胺可包含一級胺基(-NH₂)、二級胺基(-NH-)、三級胺基(-NH₃)或前述中之任一者之組合。

【0042】「邁克爾供體」係指能夠以1,4-加成反應與活化烯基反應

之化合物。邁克爾供體之實例包括活化亞甲基，諸如丙二酸酯及硝基烷烴。

【0043】「邁克爾受體」係指活化烯烴，諸如靠近拉電子基團之烯基，諸如酮、硝基、鹵基、腈、羰基或硝基。邁克爾受體在此項技術中已熟知。「邁克爾受體基團」係指活化烯基及拉電子基團。邁克爾受體基團可選自乙烯基酮、乙烯基磺、醌、烯胺、酮亞胺、噁唑啉及丙烯酸酯。邁克爾受體之其他實例揭示於Mather等人, *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 487-531中，且包括丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯醯胺、順丁烯二醯亞胺、甲基丙烯酸烷基酯、氰基丙烯酸酯。其他邁克爾受體包括乙烯基酮、 α,β -不飽和醛、磷酸乙烯酯、丙烯腈、乙烯基吡啶、某些偶氮化合物、 β -酮基乙炔及乙炔酯。

【0044】「光化輻射」係指可施加於組合物以在由其照射時自光聚合起始劑產生反應起始物種之能量，且包括例如 α -射線、 γ -射線、X-射線、紫外(UV)光、可見光、紅外光或電子束。

【0045】「滯留時間」係指在最初兩種彼此反應性組分混合以形成共反應性組合物之後直至自沈積設備擠出共反應性組合物之時間(諸如自連接至混合器之噴嘴擠出共反應性組合物時間)的持續時間。舉例而言，噴嘴可具有在噴嘴耦接至混合器之處與出口之間的長度，且共反應性組合物處於噴嘴中之時間長度係滯留時間。

【0046】比重根據ASTM D1475測定。

【0047】肖氏A硬度根據ASTM D2240使用A型硬度來量測。

【0048】拉伸強度及伸長率根據AMS 3279量測。

【0049】「黏度」使用具有1 mm之間隙的Anton Paar MCR 302流

變儀在25°C及100 sec⁻¹之剪切速率下來量測。「低剪切黏度」使用具有1 mm之間隙的Anton Paar MCR 302流變儀在25°C及1 sec⁻¹之剪切速率下來量測。「高剪切黏度」使用具有1 mm之間隙的Anton Paar MCR 302流變儀在25°C及100 sec⁻¹之剪切速率下來量測。動態黏度使用Anton Paar MCR 302流變儀用25 mm直徑之平行盤轉子、1 Hz之振盪頻率及0.3%之振幅且用25°C之流變儀盤溫度來量測。

【0050】 現參考本發明之某些化合物、組合物及方法。本發明之化合物、組合物及方法並不意欲限制申請專利範圍。相反，申請專利範圍意欲涵蓋所有替代方案、修改及等效物。

【0051】 與替代積層製造方法相比，使用共反應性組分之積層製造具有若干優勢。使用共反應性組分之積層製造可產生較堅固部件，因為形成連續層之物質可共反應以在各層之間形成共價鍵。此外，因為組分在混合時具有低黏度，所以可使用較高填充劑含量。可使用較高填充劑含量以改變建構之物件的物質之機械及/或電力特性。共反應性組分可延長積層製造之部件中所用之化學物質，以提供改良之特性，諸如耐溶劑性、導電性、導熱性及輕質。最終，因為共反應性化合物之固化速率可為快速的，所以共反應性積層製造可有助於使用高沈積速度。

【0052】 對於共反應性組分之積層製造，一般需要控制反應性組分之間的反應速率及/或沈積過程，以使得組合物在沈積期間維持相對低的黏度，且接著快速增加以提供穩定基底，接著塗覆後續層。沈積期間之低黏度可有助於較快列印速率。

【0053】 存在可用於共反應性組分之積層製造中之許多化學物質。共反應性系統之實例包括形成聚脲之聚異氰酸酯及多元胺。聚脲在反應性

積層製造中使用具有有吸引力。聚異氰酸酯及多元胺之反應可在室溫下快速進行，由此不需要在沈積期間控制熱流。聚脲反應亦可在不存在催化劑下進行快速。

【0054】 本發明係針對使用三維列印產生結構性物件。三維物件可藉由將包含至少兩個共反應性組分之共反應性組合物沈積於基板沈積上及此後將共反應性組合物之額外部分或層沈積於下伏沈積部分或層及/或鄰近先前沈積之部分或層上而形成物件之連續部分或層來產生。各層可鄰近先前沈積層相繼沈積以建構列印物件。可將共反應性組合物混合且接著沈積或將反應性組分個別沈積。當個別沈積時，反應性組分可同步、依序或同步與依序沈積。

【0055】 共反應性組合物係指具有與至少一種對第二化合物具反應性之至少一種第一化合物之組合物。第一組分可包含至少一種第一化合物，且第二組分可包含至少一種第二化合物。除第一化合物及第二化合物以外，對應第一及第二組分可包含其他反應性組分及諸如填充劑、流變改質劑、助黏劑及其他添加劑之添加劑。至少一種第一化合物可包含第一官能基且至少一種第二化合物可包含第二官能基，其中第一官能基對第二官能基具反應性。第一官能基可在25℃下及在不存在催化劑下對第二官能基具反應性。第一化合物及第二化合物可具有單個反應性官能基，但一般包含兩個或更多個反應性官能基，諸如2至20個官能基、2至16、2至12、2至8、2至6、2至4或2至3個反應性官能基。反應性官能基可為末端官能基、側接官能基或末端及側接官能基之組合。

【0056】 第一組分及第二組分可組合且混合以提供共反應性組合物。

【0057】 沈積及類似術語係指將包含熱固性或共反應性組合物及/或其反應性組分之列印物質塗覆於基板(對於物件之第一部分)上或物件之先前沈積之部分或層上。各共反應性組分可獨立地包括單體預聚物、加成物及/或交聯劑，其可與另一共反應性組分之成分化學反應。

【0058】 「物件之部分」意謂物件之亞單元，諸如物件之層。層可位於連續的平行水平平面上。部分可為以不連續液滴或以連續物質流所產生之沈積物質或沈積物質之珠粒之平行平面。至少兩個反應性組分各可以純淨形式提供或亦可包括溶劑(有機及/或水)及/或如下所述之其他添加劑。本發明提供之反應性組分可實質上不含溶劑。實質上不含意謂反應性組分包含小於5 wt%、小於4 wt%、小於2 wt%或小於1 wt%之溶劑，其中wt%係以反應性組分之總重量計。類似地，本發明提供之共反應性組合物可實質上不含溶劑，諸如具有小於5 wt%、小於4 wt%、小於2 wt%或小於1 wt%之溶劑，其中wt%係以共反應性組合物之總重量計。

【0059】 至少兩個共反應性組分可混合於一起且隨後以反應以形成物件之部分的共反應性組分之混合物沈積。舉例而言，兩個共反應性組分可混合於一起且以共反應性組分之混合物沈積，該等共反應性組分反應藉由將至少兩個個別共反應性組分流之遞送至諸如靜態混合器及/或動態混合器之混合器中以產生接著沈積之單個物流來形成熱固性物。包含反應混合物之共反應性組合物沈積時，共反應性組分可至少部分反應。沈積之反應混合物在沈積之後可至少部分反應，且亦可與物件之先前沈積之部分及/或隨後沈積之部分(諸如物件之下伏層或上覆層)反應。

【0060】 兩個或更多個反應性組分可使用任何適合的設備沈積。適合的沈積設備之選擇視許多因素而定，包括沈積體積、組合物之黏度及製

成之部件之複雜性。可將兩個或更多個反應性組分各自引入至獨立型泵中且注射至混合器中以組合及混合兩個反應性組分。可將噴嘴耦接至混合器且混合之共反應性組合物可在壓力下推動或經由噴嘴擠壓。

【0061】 泵可為例如正排量泵、注射泵、活塞泵或螺桿泵。遞送兩個反應性組分之兩個泵可並聯置放或串聯置放。適合的泵能夠推動液體或黏稠液體穿過噴嘴孔口。此方法亦可稱為擠壓。可使用兩個串聯泵將反應性組分引入至混合器中。

【0062】 舉例而言，兩個或更多個共反應性組分可藉由經連接至進行性空腔二組分給藥系統(諸如ViscoTec eco-DUO 450精密給藥系統)之一次性噴嘴分配物質來沈積，其中共反應性組分在線混合。二組分給藥系統可包含例如將反應物個別給藥至一次性靜態混合器分配器中或動態混合器中之兩個進行性空腔泵。其他適合的泵包括正排量泵、注射器泵、活塞泵及進行性空腔泵。在分配時，共反應性物質形成擠壓物以在基底上提供共反應性物質之初始層及連續層。沈積系統可與基底正交安置，且亦可設定為任何適合角度以形成擠壓物，以使得擠壓物及沈積系統與平行於基底之擠壓物形成鈍角。擠壓物係指已例如於靜態混合器中或於動態混合器中混合之組合共反應性組分，亦即共反應性組合物。

【0063】 可移動基底、沈積系統或基底與沈積系統以構造三維物件。可以預定方式移動，其可使用任何適合的CAD/CAM方法及裝置實現，諸如機器人技術及/或電腦化機床界面。

【0064】 可連續或間歇地分配擠壓物以形成初始層及連續層。對於間歇沈積，給藥系統可與繼電器開關連接以關閉泵，諸如進行性空腔泵，且阻止共反應性物質之流動。可使用宜可藉由任何適合CAD/CAM方法控

制之任何適合的開關，諸如機電開關。

【0065】 沈積系統可包括在線靜態及/或動態混合器以及個別加壓泵吸室以容納至少兩個共反應性組分且將共反應性物質饋入至靜態及/或動態混合器中。諸如活性混合器之混合器可包含在圓錐形噴嘴內具有高剪切刀之變速中心葉輪。可使用一系列圓錐形噴嘴，其具有例如0.2 mm至50 mm、0.5 mm至40 mm、1 mm至30 mm或5 mm至20 mm之出口尺寸。

【0066】 可使用一系列靜態及/或動態混合噴嘴，其具有例如0.6 mm至2.5 mm之出口尺寸及30 mm至150 mm之長度。舉例而言，出口直徑可為0.2 mm至4.0 mm、0.4 mm至3.0 mm、0.6 mm至2.5 mm、0.8 mm至2 mm或1.0 mm至1.6 mm。靜態混合器及/或動態可具有例如10 mm至200 mm、20 mm至175 mm、30 mm至150 mm或50 mm至100 mm之長度。混合噴嘴可包括靜態及/或動態混合部分及耦接至靜態及/或動態混合部分之分配部分。靜態及/或動態混合部分可經組態以組合且混合共反應性物質。分配部分可為例如具有以上孔口直徑中之任一者的直管。分配部分之長度可經組態以提供共反應性組分在沈積於物件上之前可開始反應且建構黏度之區域。分配部分之長度可例如基於沈積速度、共反應物之反應速率及所需黏度進行選擇。共反應物在靜態及/或動態混合噴嘴中可具有例如0.25秒至5秒、0.3秒至4秒、0.5秒至3秒、或1秒至3秒之滯留時間。適當時可基於固化化學反應及固化速率使用其他滯留時間。經由具有例如0.8 mm至1 mm之直徑的噴嘴，流動速率可為例如1 mL/min至20 mL/min、2 mL/min至15 mL/min、3 mL/min至10 mL/min、或4 mL/min至8 mL/min。一般而言，適合的滯留時間小於共反應性組合物之膠凝時間。適合的膠凝時間可小於10 min、小於8 min、小於6 min、小於5

min、小於4 min、小於3 min、小於2 min或小於1 min。共反應性組合物之膠凝時間可為例如0.5 min至10 min、1 min至7 min、2 min至6 min、或3 min至5 min。

【0067】 共反應性組合物可具有例如小於5分鐘、小於4分鐘、小於3分鐘、小於2分鐘、小於1分鐘、小於45秒、小於30秒、小於15秒、或小於5秒之膠凝時間。共反應性組合物可具有例如0.1秒至5分鐘、0.2秒至3分鐘、0.5秒至2分鐘、1秒至1分鐘、或2秒至40秒之膠凝時間。

【0068】 可加熱或冷卻靜態及/或動態混合噴嘴以控制例如共反應性化合物之間的反應速率及/或共反應性化合物之黏度。沈積噴嘴之孔口可具有任何合適的形狀及尺寸。系統可包含多個沈積噴嘴。噴嘴可具有固定孔口尺寸及形狀，或噴嘴孔口可控制調節。可冷卻混合器及/或噴嘴以控制由共反應性化合物反應產生之放熱。

【0069】 適用於積層製造中之共反應性組合物在混合共反應性組合物之後可展現如實例中所述使用棉花球測試量測之長於3分鐘、長於4分鐘、長於5分鐘或長於6分鐘之不黏著時間。不黏著時間小於3分鐘之共反應性組合物趨於對於實際應用而言固化過快。舉例而言，此類共反應性組合物在靜態及/或動態混合噴嘴中可變得過黏稠且可堵塞噴嘴。共反應性組合物可具有例如3分鐘至20分鐘、4分鐘至15分鐘或5分鐘至10分鐘之不黏著時間。

【0070】 適用於積層製造中之共反應性組合物在混合共反應性組合物之後可具有例如大於2、大於3或大於4之在 $t = 0$ 下確定之 G''/G' 比率(剪切損耗模量 G'' 與剪切儲能模量 G' 之比率)。

【0071】 適合的共反應性化學物質包括聚脲化學物質。作為聚脲化

學物質之實例，聚異氰酸酯可包含聚異氰酸酯預聚物及/或聚異氰酸酯單體，且多元胺組分可包含多元胺預聚物及/或多元胺單體。

【0072】聚異氰酸酯及/或多元胺可為雙官能的、三官能的或其組合。聚異氰酸酯及/或多元胺可包含具有例如2至6個(諸如四(4)至六(6)個)官能基之預聚物及/或單體。

【0073】聚異氰酸酯預聚物及/或多元胺預聚物可具有例如500道爾頓至20,000道爾頓、1,000道爾頓至10,000道爾頓、1,000道爾頓至8,000道爾頓、1,000道爾頓至6,000道爾頓、1,500道爾頓至5,500道爾頓、或2,000道爾頓至6,000道爾頓之數量平均分子量。

【0074】聚異氰酸酯可包含有包含多元醇預聚物及聚異氰酸酯(諸如二異氰酸酯)之反應物之反應產物及/或包含多元胺預聚物及聚異氰酸酯(諸如二異氰酸酯)之反應物之反應產物。

【0075】聚異氰酸酯可藉由使具有500道爾頓至2,500道爾頓範圍內之分子量的聚四亞甲基醚乙二醇(諸如Polymeg®(LyondellBasell))與二異氰酸酯(諸如異佛爾酮二異氰酸酯)反應來製備。

【0076】聚異氰酸酯可藉由使具有500道爾頓至2,500道爾頓範圍內之分子量的聚醚胺(諸如Jeffamine®(Huntsman)，例如聚氧基丙二胺)，例如與二異氰酸酯(諸如異佛爾酮二異氰酸酯)反應來製備。

【0077】本發明提供之反應性組合物可包含填充劑。舉例而言，反應性組合物可包含0.1 wt%至30 wt%、0.1 wt%至20 wt%、2 wt%至20 wt%或5 wt%至15 wt%之填充劑，其中wt%係以共反應性組合物之總重量計。聚異氰酸酯組分、多元胺組分或聚異氰酸酯與多元胺組分可包含填充劑。

【0078】為有助於共反應物在靜態及/或動態混合噴嘴中完全混合，

適用的可為共反應性組合物之黏度類似，諸如彼此在5%內、在10%內、在20%內、在30%內、在40%內、或在50%內。填充劑可添加以賦予建構之物件某些特性及/或作為流變改質劑來添加。黏度可由諸如流變改質劑、反應性稀釋劑及/或溶劑之添加劑改變。對於具有不同黏度之共反應性組分，可使用較長混合管以有助於完全混合。

【0079】 當使用其中一種組分包含較高分子量預聚物且第二組分包含低分子量固化劑之共反應性系統時，可需要增加包含低分子量固化劑之第二組分之黏度。逐漸增加反應性組合物中填充劑之量(wt%)可增加組分之初始黏度，且可減緩固化組合物之黏度增加。

【0080】 兩種組合物在混合與多元胺固化劑後之複數黏度 $|\eta^*|$ 及相角 δ 分別展示於圖1及2中。應注意，圖式中以組合物A及組合物B提及之組合物並不與實例1中所評估之組合物對應。

【0081】 組合物B (具有Jeffamine® D-2000/IPDI)比組合物A (具有Polymeg® 2000/IPDI)更具彈性。在約 10^4 Pa×s至 10^5 Pa×s範圍內之複數黏度 $|\eta^*|$ 適用於積層製造且提供成功建構。然而，如以約 45° 之低初始相角反射(圖2)，組合物B快速固化使得物質不適用於積層製造。另一方面，組合物A以約 65° 之初始相角 δ 開始且直至聚異氰酸酯及多元胺組分最初混合之後約8分鐘仍未降至 45° 。基於此等研究，當相角係 45° 且更小時，組合物不再可列印。

【0082】 圖3展示兩種共反應性組合物隨時間之剪切儲能模量 G' 及剪切損耗模量 G'' 。包含Polymeg® 2000/IPDI、Jeffamine® T-5000及5 wt%填充劑之組合物A展示約2之初始模量比率 G''/G' 且在約7分鐘之後到達約1之比率。

【0083】 相比而言，包含Jeffamine® D-2000/IPDI、Jeffamine® T-5000及5 wt%填充劑之反應性組合物B展示約1之初始模量比率 G''/G' 且隨時間推移增至小於1之比率。

【0084】 圖2中描繪之相角 δ 由在圖3中所報導之值使用關係式 $\tan \delta = G''/G'$ 計算。

【0085】 圖4及5分別展示具有不同量之填充劑之各個組合物之複數黏度 $|\eta^*|$ 及相角 δ 。組合物A包括與Jeffamine® T5000、Clearlink® 1000、Petrolite® T5000及填充劑組合之Polymeg® 2000/IPDI。組合物B包括與Jeffamine® T5000、Clearlink® 1000、Petrolite® T5000及填充劑組合之Jeffamine® D2000/IPDI。Cabosil® TS-720煙霧狀二氧化矽之量示於圖式中。

【0086】 此外，與Jeffamine® D-2000組合物相比，對於Polymeg® 2000組合物，初始儲能模量 G' 及剪切損耗模量 G'' 小約一（1）個數量級。

【0087】 基於實驗結果，確定具有以下特性之組合物在共反應性組分混合之後可獨立地或以多種組合使用例如二組分螺桿泵成功列印：初始 G''/G' 比率在1至5範圍內，諸如大於2、大於3或大於4；初始相角 δ 在範 45° 至 89° 範圍內；在7分鐘下 $\tan \delta > 45$ ；及/或單個共反應性組分之初始黏度彼此相差不超過20%。

【0088】 圖6展示六(6)種預聚物之剪切依賴性黏度。Polymeg® 2000、IPDI封端之Polymeg® 2000及Jeffamine® T-5000在 0.1 sec^{-1} 至約 2 sec^{-1} 之剪切速率下具有類似黏度。

【0089】 對於積層製造中之聚脲固化化學反應，使用具有設定為1 mm之間隙的Anton Paar MCR 301或302流變儀，用25 mm直徑平行盤轉

子及1 Hz之振盪頻率及0.3%之振幅所量測，具有例如在 0.7×10^4 cP至 0.13×10^4 cP、 0.8×10^4 cP至 1.2×10^4 cP、或 0.9×10^4 cP至 1.1×10^4 cP範圍內之黏度的共反應性組合物可為適用的。

【0090】圖6中之Jeffamine®獲得之預聚物、Jeffamine® T-500之高黏度及短膠凝時間亦可為歸因於可增加預聚物之間的氫鍵結之側接羥基之存在。

【0091】在整個積層列印物件中，物件之不同部件可使用不同比例之兩種共反應性組分形成以使得物件之不同部件之特徵可為不同物質特性。舉例而言，物件之一些部件可為剛性的且物件之其他部件可為可撓性的。

【0092】應瞭解，可調節共反應性組分之黏度、反應速率及其他特性以控制共反應性組分及/或熱固性組合物之流量，以使得沈積之部分及/或物件在沈積之後獲得且保留所需結構完整性。共反應性組分之黏度可藉由包括溶劑來調節，或共反應性組分可實質上不含溶劑或完全不含溶劑。共反應性組分之黏度可藉由包括填充劑來調節，或共反應性組分可實質上不含填充劑或完全不含填充劑。共反應性組分之黏度可藉由使用具有較低或較高分子量之組分來調節。舉例而言，共反應性組分可包含預聚物、單體或預聚物及單體之組合。共反應性組分之黏度可藉由改變沈積溫度來調節。共反應性組分可具有可針對所用特定沈積方法調節之黏度及溫度分佈，諸如在沈積之前混合及/或噴墨。黏度可受共反應性組分本身之組成影響及/或可藉由包括如本文所述之流變改質劑來控制。

【0093】黏度及/或反應速率可能需要使得在共反應性組分沈積之後組合物保留沈積後之預期形狀。舉例而言，若黏度過低及/或反應速率過

慢，則沈積之組合物可以損害成品物件之所需形狀的方式流動。類似地，若黏度過高及/或反應速率過快，則可損害所需形狀。

【0094】舉例而言，沈積於一起之共反應性組分各自在25°C及0.1 sec^{-1} 至100 sec^{-1} 之剪切速率下可各自獨立地具有200 cP至20,000,000 cP、1,000 cP至18,000,000 cP、5,000 cP至15,000,000 cP、5,000 cP至10,000,000 cP、5,000 cP至5,000,000 cP、5,000 cP至1,000,000 cP、5,000 cP至100,000 cP、5,000 cP至50,000 cP、5,000厘泊(cP)至20,000 cP、6,000 cP至15,000 cP、7,000 cP至13,000 cP或8,000 cP至12,000 cP之黏度。黏度值使用具有1 mm之間隙的Anton Paar MCR 302流變儀在25°C之溫度及100 sec^{-1} 之剪切速率下來量測。適合的黏度可視若干因素而定，包括用於列印之沈積系統、系統之尺寸、沈積速度及反應性組分之固化速率。

【0095】來自兩個或更多個反應性組分之組合的共反應性組合物可具有例如200 cP至20,000,000 cP、1,000 cP至18,000,000 cP、5,000 cP至15,000,000 cP、5,000 cP至10,000,000 cP、5,000 cP至5,000,000 cP、5,000 cP至1,000,000 cP、5,000 cP至100,000 cP、5,000 cP至50,000 cP、5,000厘泊(cP)至20,000 cP、6,000 cP至15,000 cP、7,000 cP至13,000 cP或8,000 cP至12,000 cP之動態黏度。

【0096】可控制沈積之物件之連續及鄰近層之間的夾層交聯速率以有助於夾層反應且因此改良夾層強度。舉例而言，鄰近層可能需要彼此共價鍵結。為實現此目的，可在第一層完全固化之前將第二層沈積於第一層上，以使得第一層具有能夠與第二層之官能基反應之未反應官能基。夾層交聯速率可例如藉由調節連續層沈積之間的時間，調節溫度，調節催化劑

濃度及/或調節組合物之組分(諸如單體及預聚物之量)來控制。沈積層可為均質的，或沈積層可為非均質的。對於非均質層，層之橫截面可具有不同化學組成。舉例而言，為改良夾層黏著力，層之一部分可具有過量某一共反應性官能基，其接著可與上覆層之過量共反應性官能基反應。類似地，為改良夾層黏著力，層之下半部分可具有過量某一共反應性官能基，其接著可與底層之過量共反應性官能基反應。為改良夾層鍵結及/或黏著力，可在上覆層沈積之前或期間將連接塗層、薄膜或層塗覆或沈積於沈積層上方。夾層連接層可包括例如對鄰接層具反應性之化合物、催化劑及/或助黏劑。可藉由共擠壓將夾層連接塗層塗覆於擠壓物之表面上。

【0097】 共反應性組分可包括每分子具有至少兩個官能基之第一化合物(稱為「A」官能基)及每分子具有至少兩個官能基之第二化合物(稱為「B」官能基)，其中A官能基及B官能基對彼此具共反應性，彼此不同，且兩種共反應性化合物中之至少一者包括飽和官能基。

【0098】 「飽和官能基」係指不包括不飽和反應性基團但在化合物之其他(非反應性)部分中可存在不飽和之共反應性化合物之官能基。飽和基團之實例包括硫醇基且不飽和基團之實例包括烯基及丙烯酸酯基。飽和官能基之實例包括硫醇基、羥基、一級胺、二級胺及環氧基。在某些組合物中，飽和官能基可為硫醇基、一級胺、二級胺或前述中之任一者之組合。在某些組合物中，飽和官能基可為硫醇基、一級胺、二級胺、環氧基或前述中之任一者之組合。不飽和官能基之實例包括烯基、活化不飽和基團(諸如丙烯酸酯基、順丁烯二酸基或反丁烯二酸基)、異氰酸酯基、非環狀碳酸酯基、乙醯乙酸酯基、羧酸基、邁克爾受體基團、乙烯基醚基、(甲基)丙烯酸酯基及丙二酸酯基。

【0099】 在某些組合物中飽和基團包含胺基，且不飽和基團包含異氰酸酯基。

【0100】 本發明提供之組合物可包含有包含第一官能基之第一化合物及包含第二官能基之第二化合物，其中第二官能基對第一官能基具反應性。本發明提供之組合物可包含有包含第一官能基之第一化合物及包含第二官能基之第二化合物，其中第二官能基對第一官能基具反應性，且兩種官能基並不包含烯系不飽和基團。烯系不飽和基團之實例包括(甲基)丙烯酸酯基、邁克爾受體基團及乙烯基醚基。

【0101】 在本發明提供之某些組合物中，第一組分及第二組分不包括聚異氰酸酯及多元醇。

【0102】 B官能基可能夠在諸如小於140℃、小於100℃、小於60℃、小於50℃、小於40℃、小於30℃或小於25℃之適度溫度下與A官能基反應。A及B官能基可在諸如25℃之室溫下一起反應。共反應性組分之一者或兩者可具有平均每分子多於兩個反應性基團，在此情況下共反應性組分之混合物包含熱固性組合物。適合共反應性官能基描述於例如 Noomen, Proceedings of the XIIIth International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Athens, 1987, 第251頁中；及Tillet等人, Progress in Polymer Science, 36 (2011), 191-217中，其以全文引用的方式併入本文中。A基團與B基團之間的反應可不涉及去除副產物。此等反應常稱為添加反應。適合的共反應性官能基A及B之實例列於表1中。

表1. 官能基.

官能基A	官能基B
羧酸基	環氧基
活化不飽和基團，諸如丙烯酸酯基、 順丁烯二酸基或反丁烯二酸基	一級或二級胺

異氰酸酯基	一級或二級胺
異氰酸酯基	羥基
環狀碳酸酯基	一級或二級胺
乙醯乙酸酯	一級或二級胺
環氧基	一級或二級胺
硫醇基	烯基
硫醇基	乙烯基醚
硫醇基	(甲基)丙烯酸酯基
活化不飽和基團，諸如丙烯酸酯基或 順丁烯二酸基	丙二酸酯基

【0103】 第一共反應性組分可包括具有多於一種類型之官能基A之化合物，且第二共反應性組分可包括具有多於一種類型之官能基B之化合物，以使得積層製造物質可包含至少兩組共反應性A及B基團，其中至少一種共反應性化合物具有飽和之官能基。舉例而言，第一共反應性組分可具有有羥基及二級胺基(亦即至少兩個不同官能基)之化合物，且第二共反應性組分可具有有異氰酸酯基之化合物。共反應性組分中之一者或兩者可視情況包含用於催化A基團與B基團之間的反應之催化劑。

【0104】 A基團及B基團可連接至任何適合的化合物，諸如單體及/或預聚物。A基團及B基團可連接至預聚物，諸如聚酯、聚胺基甲酸酯或丙烯酸系預聚物。

【0105】 官能基A及B可為末端基團及/或側接基團。共反應性化合物可具有二之官能度，或大於二之官能度，諸如2至6之官能度。共反應性化合物之各官能基可相同，或共反應性化合物之某些官能基可不同。舉例而言，共反應性化合物可具有對異氰酸酯基具反應性之多於一種不同類型之官能基，諸如一級胺基、二級胺基或羥基。

【0106】 在包含至少兩種共反應性化合物之組合物中，第一化合物

可包含多元胺且第二化合物可包含聚異氰酸酯；第一化合物可包含聚烯基化合物且第二化合物可包含聚硫醇；或第一化合物可包含邁克爾加成受體且第二化合物可包含邁克爾加成供體。在包含至少兩種共反應性化合物之組合物中，第一化合物可包含異氰酸酯基官能性預聚物；且第二化合物可包含化合物，諸如包含一級胺、二級胺、羥基或前述中之任一者之組合之單體及/或預聚物。在包含至少兩種共反應性化合物之組合物中，第一化合物可包含聚硫醇且第二化合物可包含聚環氧化物；或第一化合物可包含多元胺且第二化合物可包含聚環氧化物

【0107】 用於積層製造之共反應性組合物可包含有包含第一官能基之第一化合物及包含第二官能基之第二化合物，其中第一及第二官能基對彼此具反應性，且第一官能基及第二官能基中之至少一者包含飽和官能基。第一及第二官能基中之一者可為不飽和官能基，或第一與第二官能基可為飽和官能基。第一官能基與第二官能基不為不飽和官能基。本發明提供之組合物可含有共額外反應性組分，其可包含飽和及/或不飽和官能基。

【0108】 共反應性官能基可反應以形成共價鍵。共反應性官能基之間的反應可藉由催化劑催化。催化劑可包含在催化共反應性化合物與共反應性官能基之間的反應中有效之催化劑。在某些組合物中，共反應性官能基之間的反應不涉及自由基起始反應。本發明提供之組合物可為熱固性組合物。

【0109】 本發明提供之組合物可包括兩種共反應性組分或多於兩種共反應性組分。反應性組分可包含具有相同官能基之反應性化合物之組合，諸如具有相同官能基之單體及預聚物之組合。額外共反應性組分，例

如第三共反應性組分，可包含具有對第一官能基或第二官能基具反應性之不同官能基之化合物。額外共反應性組分可賦予組合物額外特性。舉例而言，額外共反應性組分與其他共反應性組分中之一者之反應速率可快速，且因此有助於沈積層在其他共反應性組分完全固化之前能夠維持所需形狀。舉例而言，分別地，具有較快反應速率之組合物可形成擠壓之核心或擠壓表面，且具有較慢反應速率之組合物可形成擠壓之外表面或擠壓之核心。

【0110】 第一組分及第二組分可以適合的比率組合以形成可固化共反應性組合物。舉例而言，可固化組合物之官能基A與官能基B當量比可為1:1至1.5:1、1:1至1.45:1、1:1至3:1、1.2:1至1.5:1、或1.2:1至1.4:1。可固化組合物之適合官能基A與官能基B當量比可為例如2:1至1:2、1.5:1至1:1.5或1.1:1至1:1.1。

【0111】 本發明提供之組合物可包括共反應性組分中之一者或兩者，以使得物件之一部分中之共反應性組分之比率與物件之另一部分中之共反應性組分之比率不同。以此方式，物件之部分可具有不同固化組成物。不同組合物之共反應性化合物之重量百分比、共反應性化合物內反應性單體或反應物之當量比、填充劑之類型及/或含量、交聯密度及/或諸如玻璃轉移溫度之特性可不同。因此，以三維列印方式產生之物件之一部分可具有與三維物件之另一部分之彼等特性相比不同的物質特性，諸如不同化學、物理、熱或物質特性。舉例而言，物件之外表面、物件之內部及/或物件之內表面可具有不同特性。不同特性可位於擠壓內。舉例而言，擠壓物之一或多個表面或表面之一部分可具有與另一表面或表面之一部分相比不同的特性，及/或表面或表面之一部分可具有與核心相比不同的特

性。擠壓物之核心亦可不為均質的，以使得對於擠壓物之橫截面，橫截面之不同部分中之特性可不同。

【0112】 另外，物件之一部分可與物件之鄰近部分中之至少一些其他共反應性組分部分反應。此類反應可在沈積期間及/或在共反應性組分沈積於各鄰近部分中之後發生，由此各鄰近部分內之共反應性組分部分反應，且鄰近部分之間的共反應性組分反應。以此方式，當物件之各部分之間的共反應性組合物反應時，物件之沈積部分可共價鍵結於一起，由此三維物件之物理及結構完整性逐漸增加。舉例而言，存在於下伏沈積層之表面上之未反應異氰酸酯基及/或胺基可與隨後沈積之層的未反應基團反應。由此除相同層內之反應以外，藉由使沈積之物質之各層之間反應增加物件之強度/完整性。

【0113】 積層製造之物件可包括由至少兩種沈積之共反應性組分產生且可交聯之熱固性或共反應性組合物(諸如聚脲組合物)形成之層。在聚脲之情況下，共反應性組分中之一者可包括異氰酸酯基官能性預聚物或寡聚物，且另一共反應性組分可包括胺，諸如一級或二級胺。異氰酸酯基官能性共反應性組分可進一步包括異氰酸酯基官能性單體。含胺共反應性組分可進一步包括具有對異氰酸酯基官能性預聚物、寡聚物及/或單體具反應性之官能基(諸如羥基)之另一反應物。列印之三維物件之鄰近部分可與一或多個鄰近部分中之一些共反應性組合物反應。

【0114】 對於聚脲組合物，共反應性組分可包括有可包括聚異氰酸酯單體及/或預聚物或聚異氰酸酯之摻合物的異氰酸酯基官能性組分。聚異氰酸酯預聚物可為與足夠量之多元胺或其他異氰酸酯基反應性組分(諸如一或多種多元醇)預反應之聚異氰酸酯，以使得聚異氰酸酯上之反應性

異氰酸酯基位點仍保留於異氰酸酯基官能性預聚物中。

【0115】 反應性組分可包含反應性化合物，其中反應性化合物可包含預聚物或預聚物之組合、單體或單體之組合、或前述中之任一者之組合。反應性組分中之預聚物及單體可具有相同反應性官能基或不同官能基。舉例而言，反應性組分可包括多元胺及多元醇，且可與包含聚異氰酸酯之反應性組分組合。

【0116】 聚異氰酸酯可包含聚異氰酸酯預聚物、聚異氰酸酯單體或其組合。

【0117】 聚異氰酸酯可包括藉由使具有對異氰酸酯基具反應性的末端基之預聚物與聚異氰酸酯(諸如二異氰酸酯)反應製備之聚異氰酸酯預聚物。舉例而言，聚異氰酸酯預聚物可藉由使多元醇預聚物及/或多元胺預聚物與聚異氰酸酯(諸如二異氰酸酯)反應來製備。適合的聚異氰酸酯預聚物係市售的。

【0118】 適合的單體聚異氰酸酯包括例如異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)，其係異氰酸3,3,5-三甲基-5-異氰酸酯基-甲基-環己酯；經氫化二異氰酸酯，諸如二異氰酸環己二酯、二異氰酸4,4'-亞甲基二環己基酯(H₁₂MDI)；混合二異氰酸芳烷基酯，諸如二異氰酸四甲基二甲苯酯、OCN-C(-CH₃)₂-C₆H₄C(CH₃)₂-NCO；及異氰酸聚亞甲酯，諸如二異氰酸1,4-四亞甲酯、二異氰酸1,5-五亞甲酯、二異氰酸1,6-六亞甲酯(HMDI)、二異氰酸1,7-七亞甲酯、二異氰酸2,2,4-三甲基六亞甲酯及二異氰酸2,4,4-三甲基六亞甲酯、二異氰酸1,10-十亞甲酯及二異氰酸2-甲基-1,5-五亞甲酯。

【0119】 脂族異氰酸酯可適用於產生耐UV光降解之三維聚脲物

件。

【0120】 適合的單體芳族聚異氰酸酯之實例主要包括二異氰酸伸苯酯、甲苯二異氰酸酯(TDI)、二甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、氯伸苯基2,4-二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、二甲氧苯胺二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯及烷基化苯二異氰酸酯；間雜有亞甲基之芳族二異氰酸酯，諸如二異氰酸亞甲基二苯酯，尤其4,4'-異構體(MDI)，包括烷基化類似物，諸如3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯及聚合二異氰酸亞甲基二苯酯。

【0121】 適合的聚異氰酸酯亦包括由二異氰酸酯單體之二聚體及三聚體製備之聚異氰酸酯。二異氰酸酯單體之二聚體及三聚體可例如藉由美國專利第5,777,061號第3欄第44行至第4欄第40行中所述之方法製備，其以全文引用的方式併入本文中。二異氰酸酯單體之二聚體及三聚體可含有選自異氰尿酸酯、脲二酮環、縮二脲、脲基甲酸酯及其組合之鍵聯，諸如獲自Bayer Material Science之Desmodur® N3600、Desmodur® CP2410及Desmodur® N3400。

【0122】 聚異氰酸酯亦可包含聚異氰酸酯預聚物。舉例而言，聚異氰酸酯可包括異氰酸酯基封端之聚醚二醇、異氰酸酯基封端之延長聚醚二醇或其組合。延長之聚醚二醇係指與過量二異氰酸酯反應產生具有增加之分子量及主鏈中之胺基甲酸酯鍵聯的異氰酸酯基封端之聚醚預聚物的聚醚二醇。聚醚二醇之實例包括獲自Invista之Terathane®聚醚二醇，諸如Terathane® 200及Terathane® 650，或獲自BASF之PolyTHF®聚醚二醇。異氰酸酯基封端之聚醚預聚物可藉由使二異氰酸酯與聚醚二醇反應製備，如美國申請公開案第2013/0344340號中所述，其以全文引用的方式

併入本文中。延長之異氰酸酯基封端之預聚物之數量平均分子量可為例如250道爾頓至10,000道爾頓或500道爾頓至7,500道爾頓。

【0123】聚異氰酸酯預聚物可包括異氰酸酯基封端之聚伸丁醚二醇，諸如經由四氫呋喃之聚合反應產生之聚四亞甲基醚乙二醇。適合的聚四亞甲基醚乙二醇之實例包括Polymeg®多元醇(LyondellBasell)、PolyTHF®聚醚二醇(BASF)或Terathane®多元醇(Invista)。

【0124】聚異氰酸酯預聚物可包括異氰酸酯基封端之聚醚胺。聚醚胺之實例包括Jeffamine®聚醚胺(Huntsman Corp.)及獲自BASF之聚醚胺。適合的聚醚胺之實例包括聚氧基丙二胺。

【0125】聚異氰酸酯預聚物可包括雙官能異氰酸酯、三官能異氰酸酯、雙官能異氰酸酯基封端之預聚物、延長之雙官能異氰酸酯基封端之預聚物或前述中之任一者之組合。

【0126】聚異氰酸酯可包括單體聚異氰酸酯或單體聚異氰酸酯之組合。單體聚異氰酸酯可為二異氰酸酯或可具有例如3至6之異氰酸酯基官能度。

【0127】適合的單體聚異氰酸酯之實例包括異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)，其係異氰酸3,3,5-三甲基-5-異氰酸酯基-甲基-環己酯；經氫化物質，諸如二異氰酸環己二酯、二異氰酸4,4'-亞甲基二環己基酯(H₁₂MDI)；混合二異氰酸芳烷基酯，諸如二異氰酸四甲基二甲苯酯、OCN-C(-CH₃)₂-C₆H₄C(CH₃)₂-NCO；及異氰酸聚亞甲酯，諸如二異氰酸1,4-四亞甲酯、二異氰酸1,5-五亞甲酯、二異氰酸1,6-六亞甲酯(HMDI)、二異氰酸1,7-七亞甲酯、二異氰酸2,2,4-三甲基六亞甲酯及二異氰酸2,4,4-三甲基六亞甲酯、二異氰酸1,10-十亞甲酯及二異氰酸2-甲基-1,5-五亞甲

酯。

【0128】 適合的單體芳族聚異氰酸酯主要包括二異氰酸仲苯酯、甲苯二異氰酸酯(TDI)、二甲苯二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、氯仲苯基2,4-二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、二甲氧苯胺二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯及烷基化苯二異氰酸酯；間雜有亞甲基之芳族二異氰酸酯，諸如二異氰酸亞甲基二苯酯，尤其4,4'-異構體(MDI)，包括烷基化類似物，諸如3,3'-二甲基-4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯及聚合二異氰酸亞甲基二苯酯。

【0129】 用以產生三維聚脲物件之胺官能性共反應性組分可包括一級胺、二級胺、三級胺或其組合。多元胺可為二胺或具有例如3至6之胺官能度之多元胺或其組合。多元胺可為單體多元胺、多元胺預聚物或其組合，

【0130】 適合的單體脂族多元胺之實例包括乙二胺、1,2-二胺基丙烷、1,4-丁二胺、1,3-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、2-甲基-1,5-戊二胺、2,5-二胺-2,5-二甲基己烷、2,2,4-三甲基-1,6-二胺基-己烷及/或2,4,4-三甲基-1,6-二胺基-己烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、1,3-環己烷二胺及/或1,4-環己烷二胺、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基甲基-環己烷、2,4-六氫甲苯二胺及/或2,6-六氫甲苯二胺、2,4'-二胺基-二環己基甲烷及/或4,4'-二胺基-二環己基甲烷、5-胺基-1,3,3-三甲基環己烷甲胺(異佛爾酮二胺)、1,3-環己烷雙(甲胺)(1,3 BAC)及3,3'-二烷基-4,4'二胺基二環己基甲烷(諸如3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷及3,3'-二乙基-4,4'-二胺基二環己基甲烷)、2,4-二胺基甲苯及/或2,6-二胺基甲苯及2,4'-二胺基二苯基甲烷及/或4,4'-二胺基二苯基甲烷或其混合物。

【0131】適合的二級胺包括丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯改質之胺。

「丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯改質之胺」包括單丙烯酸酯與聚丙烯酸酯改質之胺以及丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯改質之單胺或聚胺。丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯改質之胺可包括脂族胺。

【0132】二級胺可包括脂族胺，諸如環脂族二胺。此類胺可以 Jefflink™ (諸如 Jefflink™ 754) 之名稱購自Huntsman Corporation (Houston, TX)。胺可以胺官能性樹脂提供。此類胺官能性樹脂可為適用於調配高含固量聚脲三維物件之相對低黏度胺官能性樹脂。胺官能性樹脂可包含有機酸之酯，例如與異氰酸酯相容之基於天冬胺酸酯之胺官能性反應性樹脂；例如無溶劑之胺官能性樹脂。此類聚天冬胺酸酯之實例係可以 Desmophen™ NH1220 商標名購自Bayer Corporation, PA之順丁烯二酸二乙酯及1,5-二胺基-2-甲基戊烷之衍生物。亦可使用含有天冬胺酸酯基團之其他適合化合物。

【0133】多元胺可包括高分子量一級胺，諸如聚氧伸烷基胺。聚氧伸烷基胺含有兩個或更多個一級胺基連接至衍生自例如環氧丙烷、環氧乙烷或其混合物之主鏈。此類胺之實例包括諸如可以名稱Jeffamine™獲自Huntsman Corporation之聚氧基丙二胺及丙三醇參[聚(丙二醇)，胺封端]醚。此類聚醚胺可具有200道爾頓至7,500道爾頓之分子量，諸如Jeffamine™ D-230、D-400、D-2000、T-403及T-5000。

【0134】胺官能性共反應性組分亦可包括脂族二級胺，諸如獲自Dor-Ketal Chemicals, LLC之Clearlink® 1000。

【0135】胺官能性共反應性組分可包含胺官能性天冬胺酸酯、聚環氧烷一級胺、脂族二級胺或前述中之任一者之組合。

【0136】 對於由包含異氰酸酯及單胺與聚(甲基)丙烯酸酯之(甲基)丙烯酸酯胺反應產物的共反應性組分形成之聚脲，術語「(甲基)丙烯酸酯」指示丙烯酸酯與相應(甲基)丙烯酸酯。聚(甲基)丙烯酸酯可為任何適合的聚(甲基)丙烯酸酯及其混合物。聚(甲基)丙烯酸酯可包括二(甲基)丙烯酸酯，聚(甲基)丙烯酸酯可包含(甲基)丙烯酸酯，或聚(甲基)丙烯酸酯可包括四(甲基)丙烯酸酯。適合的二(甲基)丙烯酸酯包括例如乙二醇、二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,3-二甲基丙烷1,3-二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯、硫二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙苯酚A二(甲基)丙烯酸酯及前述中之任一者之組合。三及更高級(甲基)丙烯酸酯之實例包括丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。其他適合的聚(甲基)丙

烯酸酯寡聚物包括環氧化大豆油之(甲基)丙烯酸酯及聚異氰酸酯之胺基甲酸酯丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸羥烷基酯。亦可使用聚(甲基)丙烯酸酯單體之混合物，包括單、二、三及/或四(甲基)丙烯酸酯之混合物。

【0137】 其他適合的聚(甲基)丙烯酸酯包括胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯，諸如由羥基官能性(甲基)丙烯酸酯與聚異氰酸酯或與聚異氰酸酯及多元醇或多元胺之異氰酸酯基官能性加成物之反應之形成的聚(甲基)丙烯酸酯。適合的羥基官能性(甲基)丙烯酸酯包括2-羥乙基、1-甲基-2-羥乙基、2-羥丙基、2-羥基丁基、4-羥基丁基及其類似物。適合的聚異氰酸酯包括例如本文所揭示之單體或寡聚異氰酸酯、或異氰酸酯預聚物中之任一者。

【0138】 多元胺包括二胺、具有例如3至6之胺官能度之多元胺及其組合。

【0139】 適合的脂族多元胺之實例包括乙胺、異構丙胺、丁胺、戊胺、己胺、環己胺、乙二胺、1,3-雙(胺基甲基)二胺、1,2-二胺基丙烷、1,4-丁二胺、1,3-二胺基戊烷、1,6-二胺基己烷、2-甲基-1,5-戊二胺、2,5-二胺-2,5-二甲基己烷、2,2,4-三甲基-1,6-二胺基-己烷及/或2,4,4-三甲基-1,6-二胺基-己烷、1,11-二胺基十一烷、1,12-二胺基十二烷、1,3-環己烷二胺及/或1,4-環己烷二胺、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基甲基-環己烷、2,4-六氫甲苯二胺及/或2,6-六氫甲苯二胺、2,4'-二胺基-二環己基甲烷及/或4,4'-二胺基-二環己基甲烷及3,3'-二烷基4,4'-二胺基-二環己基甲烷(諸如3,3'-二甲基-4,4'-二胺基-二環己基甲烷及3,3'-二乙基-4,4'-二胺基-二環己基甲烷)、2,4-二胺基甲苯及/或2,6-二胺基甲苯及2,4'-二胺基二苯基甲烷及/或4,4'-二胺基二苯基甲烷或其混合物。丙烯酸酯改質之胺之特定實例

係異佛爾酮二胺、順丁烯二酸二丁酯及丙烯酸丁酯之反應產物。

【0140】適合的二級胺之實例可包括脂族胺，諸如環脂族二胺。此類胺可以Jefflink® (諸如Jefflink® 754)之名稱購自Huntsman Corporation (Houston, TX)。其他實例包括Clearlink® 1000 (Dorf-Ketal Chemicals, LLC)及天冬胺酸酯官能性胺，諸如可以Desmophen® (諸如NH1220、Desmophen® NH 1420及Desmophen® NH 1520)之名稱獲得之彼等天冬胺酸酯官能性胺(Bayer Materials Science LLC)。二級胺可為異佛爾酮二胺及丙烯酸腈之反應產物，諸如Polyclear® 136 (獲自BASF/Hansen Group LLC)。多元胺亦可以胺官能性樹脂提供。舉例而言，胺官能性樹脂可包含有機酸之酯，諸如與異氰酸酯相容之基於天冬胺酸酯之胺官能性反應性樹脂；例如無溶劑及/或具有不超過1:1之胺官能基與酯之莫耳比因此在反應時仍保持無過量一級胺之胺官能性樹脂。此類聚天冬胺酸酯之實例係可為以商標名Desmophen™ NH1220購自Bayer Corporation之順丁烯二酸二乙酯及1,5-二胺基-2-甲基戊烷之衍生物。亦可使用含有天冬胺酸酯基團之其他適合化合物。另外，二級多元胺可包括聚天冬胺酸酯，其可包括諸如順丁烯二酸、反丁烯二酸酯、脂族多元胺及其類似物之化合物之衍生物。

【0141】多元胺可包括高分子量一級胺，諸如聚氧伸烷基胺。聚氧伸烷基胺含有兩個或更多個一級胺基連接至衍生自例如環氧丙烷、環氧乙烷或其混合物之主鏈。此類胺之實例包括可以名稱Jeffamine®獲自Huntsman Corporation之彼等胺。此類胺通常具有200至7500範圍內之分子量，諸如(但不限於) Jeffamine® D-230、D-400、D-2000、T-403及T-5000。

【0142】 包含聚異氰酸酯及多元胺之組合物可進一步包含聚矽氧烷。聚矽氧烷可有效增加聚脲之拉伸強度而不減小彈性。組合物可包含例如1 wt%至40 wt%、5 wt%至35 wt%、或10 wt%至30 wt%之聚矽氧烷，其中wt%係以組合物中之聚異氰酸酯、多元胺及聚矽氧烷之總重量計。

【0143】 聚矽氧烷可具有例如500道爾頓至50,000道爾頓之數量平均分子量。聚矽氧烷可具有末端異氰酸酯基、胺基、羥基或適於特定固化化學反應之其他適合的端基。聚矽氧烷可為均聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物或前述中之任一者之組合。聚矽氧烷可包含聚(甲基氫矽氧烷)、聚(二甲基矽氧烷)或其組合。

【0144】 適合的聚矽氧烷均聚物之實例包括六甲基矽氧烷、雙(3-胺丙基)封端之聚(二甲基矽氧烷)、聚(二甲基矽氧烷)、二縮水甘油醚封端之(聚二甲基矽氧烷)、氫封端之(聚二甲基矽氧烷)、羥基封端之(聚二甲基矽氧烷)、單丙烯醯胺基丙基封端之(聚二甲基矽氧烷)、乙烯基封端之(聚二甲基矽氧烷)、聚(甲基氫矽氧烷)、三甲基矽基封端之聚(甲基氫矽氧烷)、聚(甲基苯基矽氧烷)及前述中之任一者之組合。

【0145】 適合的聚矽氧烷共聚物之實例包括聚(二甲基矽氧烷-共-烷基甲基矽氧烷)、聚(二甲基矽氧烷-共-(3-胺丙基)甲基矽氧烷)、二羥基封端之聚(二甲基矽氧烷-共-二苯基矽氧烷)、二乙烯基封端之聚(二甲基矽氧烷-共-二苯基矽氧烷)、聚[二甲基矽氧烷-共-(2-(3,4-環氧基環己基)乙基)甲基矽氧烷]、聚[二甲基矽氧烷-共-[3-(2-(2-羥基乙氧基)乙氧基)丙基]甲基矽氧烷]、三甲基矽基封端之聚(二甲基矽氧烷-共-甲基氫矽氧烷)、聚(二甲基矽氧烷-共-甲基苯基矽氧烷)、聚(二甲基矽氧烷-共-甲基(硬脂醯氧基烷基)矽氧烷)、聚(二甲基矽氧烷)-接枝-聚丙烯酸酯及前述中之任一者

之組合。

【0146】 聚矽氧烷可包含聚(二甲基矽氧烷)、聚(甲基氫矽氧烷)或其組合。聚矽氧烷可包含烷基矽基封端之聚(二甲基矽氧烷)、烷氧基矽基封端之聚(甲基氫矽氧烷)或其組合。聚矽氧烷可包含三甲基矽基封端之聚(二甲基矽氧烷)、三甲基封端之聚(甲基氫矽氧烷)或其組合。

【0147】 矽氧烷可包含聚(甲基氫矽氧烷)或聚(甲基氫矽氧烷)之組合。聚矽氧烷可包含聚(二甲基矽氧烷)或聚(二甲基矽氧烷)之組合。

【0148】 諸如聚(甲基氫矽氧烷)或聚(二甲基矽氧烷)之聚矽氧烷可具有例如500道爾頓至5,000道爾頓來自750道爾頓至4,500道爾頓、1,000道爾頓至4,000道爾頓或1,500道爾頓至4,500道爾頓之平均分子量。諸如聚(甲基氫矽氧烷)或聚(二甲基矽氧烷)之聚矽氧烷可具有例如1,000道爾頓至100,000道爾頓、1,000道爾頓至50,000道爾頓、或3,000道爾頓至25,000道爾頓之平均分子量。分子量可使用凝膠滲透層析法使用聚苯乙烯標準物來確定。

【0149】 適合的聚矽氧烷包括矽氧烷胺基甲酸酯多元醇。矽氧烷胺基甲酸酯多元醇之實例揭示於例如美國專利第7,459,515號中。

【0150】 本發明提供之共反應性組合物可基於硫醇-烯化學物質。

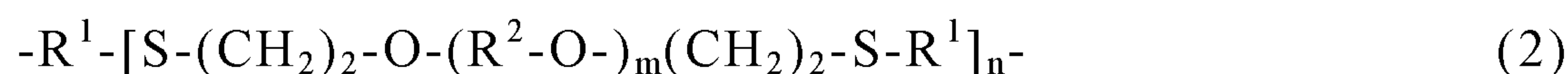
【0151】 共反應性組合物可包含聚硫醇及聚烯基。聚硫醇可包含單體聚硫醇、聚硫醇預聚物或其組合。聚硫醇可包含二硫醇、具有例如3至6之硫醇基官能度之聚硫醇或其組合。聚烯基可包含單體聚烯基、聚烯基預聚物或其組合。聚硫醇可包含二烯基、具有例如3至6之硫醇基官能度之聚烯基或其組合。

【0152】 聚硫醇可包含任何適合的硫醇基封端之預聚物或硫醇基封

端之預聚物之組合。硫醇基封端之含硫預聚物適用作密封劑，此係歸因於其耐溶劑性及在廣泛範圍之溫度及環境條件內維持可接受之物理特性之能力。適合的硫醇基封端之含硫預聚物之實例包括硫醇基封端之聚硫醚、硫醇基封端之聚硫化物、硫醇基封端之含硫聚縮甲醛及硫醇基封端之單硫化物。含硫預聚物可適用作密封劑。

【0153】 含硫預聚物可包含硫醇基封端之聚硫醚。適合的硫醇基封端之聚硫醚預聚物之實例揭示於例如美國專利第6,172,179號中，其以全文引用的方式併入本文中。硫醇基封端之聚硫醚預聚物可包含Permapol® P3.1E、Permapol® P3.1E-2.8、Permapol® L56086或前述中之任一者之組合，其各自獲自PRC-DeSoto International Inc。

【0154】 硫醇基封端之聚硫醚預聚物可包含有包含至少一個具有式(2)之結構的部分之硫醇基封端之聚硫醚預聚物：



其中，

各 R^1 可獨立地包含 C_{2-10} 正烷二基、 C_{3-6} 分支鏈烷二基、 C_{6-8} 環烷二基、 C_{6-10} 烷環烷二基、二價雜環基或 $-[(CHR^3)_p-X-]_q(CHR^3)_r-$ ，其中各 R^3 包含氫或甲基；

各 R^2 可獨立地包含 C_{2-10} 正烷二基、 C_{3-6} 分支鏈烷二基、 C_{6-8} 環烷二基、 C_{6-14} 烷環烷二基、二價雜環基或 $-[(CH_2)_p-X-]_q(CH_2)_r-$ 基團；

各X可獨立地包含O、S或NR，其中R包含氫或甲基；

m在0至50範圍內；

n係1至60範圍內之整數；

p係2至6範圍內之整數；

q係1至5範圍內之整數；及

r係在2至10範圍內之整數。

【0155】 硫醇基封端之聚硫醚可具有式(3a)之結構且自硫醇基封端之聚硫醚衍生之部分E具有式(3b)之結構：



其中，

n係1至60之整數；

各R¹獨立地選自C₂₋₁₀烷二基、C₆₋₈環烷二基、C₆₋₁₄烷環烷二基、C₅₋₈雜環烷二基及-[(CHR³)_p-X-]_q(CHR³)_r-，其中，

p係2至6之整數；

q係1至5之整數；

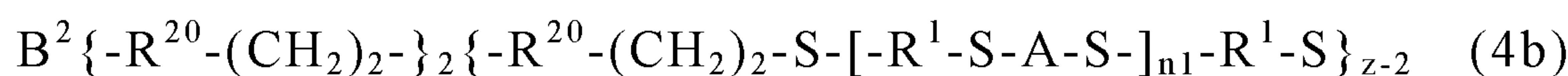
r係2至10之整數；

各R³獨立地選自氫及甲基；及

各X獨立地選自O、S、S-S及NR，其中R選自氫及甲基；及

各A獨立地自聚烯基衍生。

【0156】 在式(3a)之硫醇基封端之聚硫醚及式(3b)之部分中，各A可獨立地選自之(4a)之部分及式(4b)之部分：



其中，

各R¹獨立地選自C₂₋₁₀烷二基、C₆₋₈環烷二基、C₆₋₁₄烷環烷二基、C₅₋₈雜環烷二基及-[(CHR³)_p-X-]_q(CHR³)_r-，其中，

p係2至6之整數；

q係1至5之整數；

r係2至10之整數；

各 R^2 獨立地選自 C_{1-10} 烷二基、 C_{6-8} 環烷二基、 C_{6-14} 烷環烷二基及- $[(CHR^3)_p-X-]_q(CHR^3)_r-$ ，其中p、q、r、 R^3 及X係如 R^1 所定義；

m係0至50之整數；及

各n1獨立地選自0至60之整數；

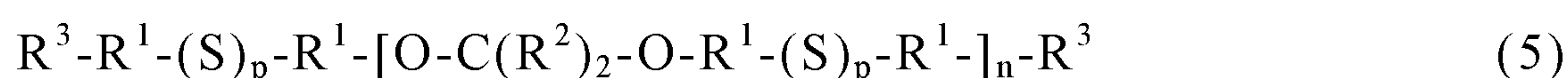
B^2 表示z價聚烯基多官能化劑 $B^2(-R^{20}-CH=CH_2)_z$ 之核心，其中，

z係3至6之整數；及

各 R^{20} 獨立地選自 C_{1-10} 烷二基、 C_{1-10} 雜烷二基、經取代之 C_{1-10} 烷二基及經取代之 C_{1-10} 雜烷二基。

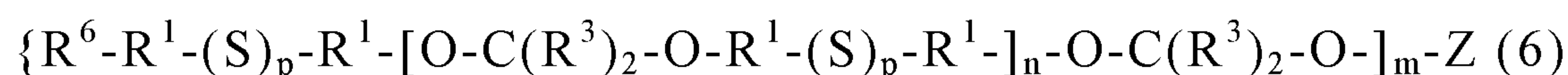
【0157】 硫醇基封端之含硫預聚物可包含硫醇基封端之含硫聚縮甲醛。適用於航天密封劑應用中之含硫聚縮甲醛預聚物揭示於例如美國專利第8,729,216號及美國專利第8,541,513號中，其各自以全文引用的方式併入本文中。

【0158】 硫醇基封端之含硫聚縮甲醛預聚物可具有式(5)之結構：



其中n係選自1至50之整數；各p獨立地選自1及2；各 R^1 包含 C_{2-6} 烷二基；各 R^2 獨立地包含氫、 C_{1-6} 烷基、 C_{7-12} 苯基烷基、經取代之 C_{7-12} 苯基烷基、 C_{6-12} 環烷基烷基、經取代之 C_{6-12} 環烷基烷基、 C_{3-12} 環烷基、經取代之 C_{3-12} 環烷基、 C_{6-12} 芳基或經取代之 C_{6-12} 芳基；及各 R^3 係-OR^{3'}，其中 $R^{3'}$ 包含硫醇基封端之基團。

【0159】 含硫聚縮甲醛預聚物可具有式(6)之結構：



其中各n係選自1至50之整數；m係選自3至6之整數；p獨立地包含1或2；各R¹獨立地包含C₂₋₆烷二基；各R³獨立地包含氫、C₁₋₆烷基、C₇₋₁₂苯基烷基、經取代之C₇₋₁₂苯基烷基、C₆₋₁₂環烷基烷基、經取代之C₆₋₁₂環烷基烷基、C₃₋₁₂環烷基、經取代之C₃₋₁₂環烷基、C₆₋₁₂芳基或經取代之C₆₋₁₂芳基；各R⁵係-OR^{5'}，其中R^{5'}包含硫醇基封端者。

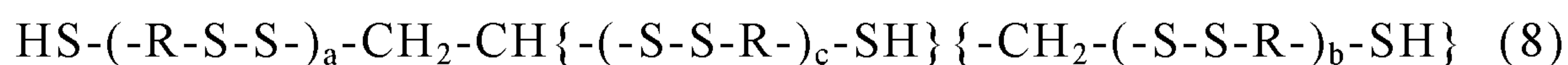
【0160】 硫醇基封端之含硫預聚物可包含硫醇基封端之聚硫化物預聚物。聚硫化物預聚物係指在預聚物主鏈中及/或在預聚物鏈上之側接位置中含有一或多個聚硫化物鍵聯(亦即-S_x-鍵聯，其中x係2至4)之預聚物。聚硫化物預聚物可具有兩個或更多個硫-硫鍵聯。適合的聚硫化物係分別以名稱Thioplast®及Thiokol-LP®購自例如AkzoNobel及Toray Industries, Inc。

【0161】 適合的聚硫化物預聚物之實例揭示於例如美國專利第4,623,711號；第6,172,179號；第6,509,418號；第7,009,032號；及第7,879,955號中，其各自以全文引用的方式併入本文中。

【0162】 適合的硫醇基封端之聚硫化物之實例包括Thioplast™ G聚硫化物，諸如Thioplast™ G1、Thioplast™ G4、Thioplast™ G10、Thioplast™ G12、Thioplast™ G21、Thioplast™ G22、Thioplast™ G44、Thioplast™ G122及Thioplast™ G131，其可購自AkzoNobel。Thioplast™ G樹脂係液體聚硫化物聚合物，其為雙及三官能分子之摻合物，其中雙官能聚硫化物聚合物具有式(7)之結構：



及三官能聚硫化物聚合物具有式(8)之結構：



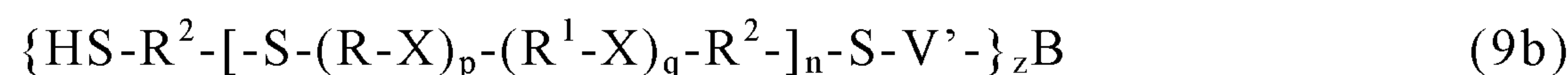
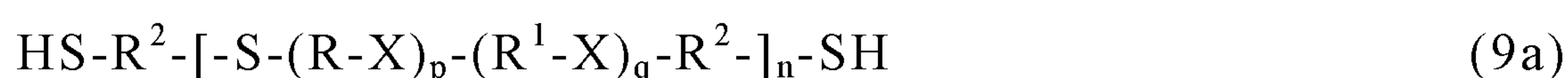
其中各R係 $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-CH}_2\text{-O-}(\text{CH}_2)_2-$ ，且 $n = a + b + c$ ，其中n之值視在聚硫化物聚合物合成期間使用之三官能交聯劑(1,2,3,-三氯丙烷；TCP)之量而定可為7至38。Thioplast™ G聚硫化物可具有小於1,000道爾頓至6,500道爾頓之分子量、1%至大於5.5%之SH含量及0%至2.0%之交聯密度。

【0163】適合的硫醇基封端之聚硫化物預聚物之實例亦包括獲自Toray Industries, Inc.之Thiokol™ LP聚硫化物，諸如Thiokol™ LP2、Thiokol™ LP3、Thiokol™ LP12、Thiokol™ LP23、Thiokol™ LP33及Thiokol™ LP55。Thiokol™ LP聚硫化物具有1,000道爾頓至7,500道爾頓之平均分子量、0.8%至7.7%之SH含量及0%至2%之交聯密度。

【0164】硫醇基封端之含硫預聚物可包含Thiokol-LP®聚硫化物、Thioplast® G聚硫化物或其組合。

【0165】硫醇基封端之含硫預聚物可包含硫醇基封端之單硫化物。

【0166】硫醇基封端之單硫化物可包含式(9a)之硫醇基封端之單硫化物、式(9b)之硫醇基封端之單硫化物或其組合：



其中，

各X獨立地包含S、O或 NR^3 ，其中 R^3 包含 C^{1-4} 烷基；

p係1至5之整數；

q係0至5之整數；

n係1至60之整數；

各R獨立地包含C₂₋₁₀烷二基、C₆₋₈環烷二基、C₁₋₄烷基環烷二基或C₈₋₁₀烷基芳二基；

各R¹獨立地包含C₁₋₁₀烷二基、C₆₋₈環烷二基、C₁₋₄烷基環烷二基或C₈₋₁₀烷基芳二基；

各R²獨立地包含C₂₋₁₀烷二基、C₆₋₈環烷二基、C₁₋₄烷基環烷二基或C₈₋₁₀烷基芳二基；

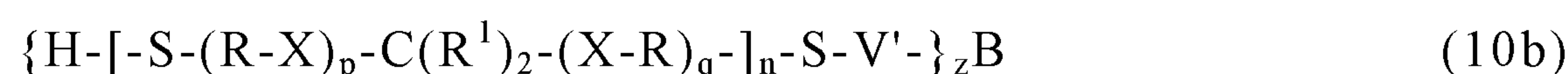
B表示z價多官能化劑B(-V)_z之核心，其中：

z係3至6之整數；及

各V係包含對硫醇基具反應性之端基之部分；及

各-V'-自-V與硫醇基之反應衍生。

【0167】 硫醇基封端之單硫化物可包含式(10a)之硫醇基封端之單硫化物、式(10b)之硫醇基封端之單硫化物或其組合：



其中，

各X可獨立地為S或O；

p係1至5之整數；

q係1至5之整數；

n係1至60之整數；

各R獨立地包含C₂₋₁₀烷二基；

各R¹獨立地包含氫或C₁₋₁₀烷二基；

B表示z價多官能化劑B(-V)_z之核心，其中：

z係3至6之整數；及

各V係包含與硫醇基反應之端基之部分；及

各-V'-自-V與硫醇基之反應衍生。

【0168】 硫醇基封端之單硫化物可包含式(11a)之硫醇基封端之單硫化物、式(11b)之硫醇基封端之單硫化物或其組合：



其中，

t係1至60之整數；

q係1至8之整數；

p為1至10之整數；

r係1至10之整數；

y具有1.0至1.5範圍內之平均值；

各R獨立地包含分支鏈烷二基、分支鏈芳二基或具有結構 $\text{-(CH}_2\text{)}_p\text{-O-(CH}_2\text{)}_q\text{-O-(CH}_2\text{)}_r\text{-}$ 之部分；

B表示z價多官能化劑B(-V)_z之核心，其中：

z係3至6之整數；及

各V係包含對硫醇基具反應性之端基之部分；及

各-V'-自-V與硫醇基之反應衍生。

【0169】 式(11a)及式(11b)之硫醇基封端之單硫化物之實例揭示於例如美國申請公開案第2016/0152775號中及美國專利第9,079,833號中。

【0170】 硫醇基封端之單硫化物可包含式(12)之硫醇基封端之單硫化物：



其中R係C₂₋₄烷二基，m係1至8，及n係2至370之整數。

【0171】 聚硫醇可包含單體二硫醇或單體二硫醇之組合

【0172】 聚硫醇可包含具有例如3至6之硫醇基官能度之單體聚硫醇或具有例如3至6之硫醇基官能度之單體聚硫醇之組合。

【0173】 聚硫醇可包含具有式(13)之結構的二硫醇：



其中，R¹選自C₂₋₆烷二基、C₆₋₈環烷二基、C₆₋₁₀烷環烷二基、C₅₋₈雜環烷二基及-[(CHR³)_p-X-]_q(CHR³)_r-；其中，各R³獨立地選自氫及甲基；各X獨立地選自O、S、S-S及NR，其中R選自氫及甲基；p係2至6之整數；q係1至5之整數；及r係2至10之整數。

【0174】 適合的二硫醇之實例包括1,2-乙二硫醇、1,2-丙二硫醇、1,3-丙二硫醇、1,3-丁二硫醇、1,4-丁二硫醇、2,3-丁二硫醇、1,3-戊二硫醇、1,5-戊二硫醇、1,6-己二硫醇、1,3-二巰基-3-甲基丁烷、二戊烯二硫醇、乙基環己基二硫醇(ECHDT)、二巰基二乙甲基硫醚、經甲基取代之二巰基二乙基硫醚、經二甲基取代之二巰基二乙基硫醚、二巰基二氧雜辛烷、1,5-二巰基-3-氧雜戊烷及前述中之任一者之組合。

【0175】 適合的具有大於2之硫醇基官能度之聚硫醇之實例包括例如1,2,3-丙烷三硫醇、1,2,3-苯三硫醇、1,1,1-丁烷三硫醇、庚烷-1,3-7-三硫醇、1,3,5-三嗪-2,4-6-三硫醇、含有異氰尿酸酯之三硫醇及其組合，如美國申請公開案第2010/0010133號中所揭示，及美國專利第4,366,307號；第4,609,762號；及第5,225,472號中所述之聚硫醇。亦可使用多官能化劑之組合。

【0176】 適合的聚硫醇多官能化劑之實例包括季戊四醇四(3-巰基-

丙酸酯) (PETMP)、三羥甲基-丙烷三(3-巰基丙酸酯) (TMPMP)、乙二醇二(3-巰基丙酸酯) (GDMP)、參[2-(3-巰基-丙醯氧基)乙基]異氰尿酸酯 (TEMPIC)、二季戊四醇六(3-巰基丙酸酯) (二-PETMP)、三(3-巰基丙酸酯)季戊四醇、三羥乙基乙烷三-(3-巰基丙酸酯)及前述中之任一者之組合。

【0177】 聚硫醇共反應性組分係指含有兩個或更多個硫醇基官能基(-SH)之多官能性化合物。適合的聚硫醇官能化合物包括具有至少兩個硫醇基之聚硫醇，包括單體及預聚物。聚硫醇可具有醚鍵聯(-O-)、硫醚鍵聯(-S-)(包括聚硫化物鍵聯(-S_x-)，其中x係至少2，諸如2至4)及此類鍵聯之組合。

【0178】 適合的聚硫醇之實例包括式R¹-(SH)_n之化合物，其中R¹係多價有機部分且n係至少2之整數，諸如2至6。

【0179】 適合的聚硫醇之實例包括由使式HS-R²-COOH之含硫醇基酸(其中R²係有機部分)與結構R³-(OH)_n之聚羥基化合物(其中R³係有機部分且n係至少2，諸如2至6)反應而形成之含硫醇基酸之酯。此等組分可在適合條件下反應得到具有通式結構R³-(OC(O)-R²-SH)_n之聚硫醇，其中R²、R³及n如上文所定義。

【0180】 含硫醇基酸之實例包括與諸如乙二醇、三醇、四醇、五醇、六醇及前述中之任一者之組合之聚羥基化合物得到之硫代乙醇酸(HS-CH₂COOH)、α-巰基丙酸(HS-CH(CH₃)-COOH)及β-巰基丙酸(HS-CH₂CH₂COOH)。其他適合的聚硫醇包括乙二醇雙(硫乙醇酸酯)、乙二醇雙(β-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷參(硫乙醇酸酯)、三羥甲基丙烷參(β-巰基丙酸酯)、季戊四醇肆(硫乙醇酸酯)及季戊四醇肆(β-巰基丙酸酯)及前述

中之任一者之組合。

【0181】聚烯基可包含任何適合的聚烯基預聚物或聚烯基預聚物之組合。聚烯基預聚物可包含烯基封端之含硫預聚物，其可例如藉由使二烯基化合物與如本文所述之硫醇基封端之含硫預聚物反應來製備。

【0182】聚烯基可包含單體二烯基或單體二烯基之組合。

【0183】聚烯基可包含具有例如3至6之烯基官能度之單體聚硫醇或具有例如3至6之烯基官能度之單體聚烯基之組合。

【0184】聚烯基可包含聚烯基醚或聚烯基醚之組合。聚烯基可包含式(14a)之二乙烯醚、式(14b)之聚烯基多官能化劑或其組合：



其中，

各 R^2 獨立地選自 C_{1-10} 烷二基、 C_{6-8} 環烷二基、 C_{6-14} 烷環烷二基及 $[(\text{CHR}^3)_p-\text{X}-]_q(\text{CHR}^3)_r-$ ，其中 p 、 q 、 r 、 R^3 及 X 係如 R^1 所定義；

m 係0至50之整數；及

B^2 表示 z 價聚烯基多官能化劑 $\text{B}^2(-\text{R}^{20}-\text{CH}=\text{CH}_2)_z$ 之核心，其中，

z 係3至6之整數；及

各 R^{20} 獨立地選自 C_{1-10} 烷二基、 C_{1-10} 雜烷二基、經取代之 C_{1-10} 烷二基及經取代之 C_{1-10} 雜烷二基。

【0185】適合的雙(烯基)醚之實例包括二乙烯醚、乙二醇二乙烯醚(EG-DVE)、丁二醇二乙烯醚(BD-DVE)、己二醇二乙烯醚(HD-DVE)、二乙二醇二乙烯醚(DEG-DVE)、三乙二醇二乙烯醚(TEG-DVE)、四乙二醇二乙烯醚及環己烷二甲醇二乙烯醚。

【0186】 適合的具有大於2之烯基官能度之聚烯基之實例包括氰尿酸三烯丙酯(TAC)、三烯丙基異氰尿酸酯(TAIC)、1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、1,3-雙(2-甲基烯丙基)-6-亞甲基-5-(2-側氧基丙基)-1,3,5-三嗪酮-2,4-二酮、參(烯丙氧基)甲烷、季戊四醇三烯丙基醚、1-(烯丙氧基)-2,2-雙((烯丙氧基)甲基)丁烷、2-丙-2-乙氧基-1,3,5-參(丙-2-烯基)苯、1,3,5-參(丙-2-烯基)-1,3,5-三嗪-2,4-二酮及1,3,5-參(2-甲烯丙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮、1,2,4-三乙烯基環己烷及前述中之任一者之組合。

【0187】 舉例而言，具有硫醇-烯官能基之本發明提供之共反應性組合物可包括包含具有末端及/或側接烯系雙鍵(諸如末端烯基)之化合物或預聚物的多烯共反應性組分。此類化合物之實例包括(甲基)丙烯酸系官能性(甲基)丙烯酸系共聚物、環氧基丙烯酸酯，諸如環氧樹脂(甲基)丙烯酸酯(諸如雙酚A二縮水甘油醚及丙烯酸之反應產物)、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、胺基(甲基)丙烯酸酯、聚矽氧(甲基)丙烯酸酯及三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯。

【0188】 適合的聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯之實例包括聚異氰酸酯(諸如二異氰酸1,6-六亞甲酯及/或異佛爾酮二異氰酸酯，包括其異氰尿酸酯及縮二脲衍生物)與(甲基)丙烯酸羥烷基酯(諸如(甲基)丙烯酸羥乙基酯及/或(甲基)丙烯酸羥丙基酯)之反應產物。適合的聚酯(甲基)丙烯酸酯之實例係(甲基)丙烯酸或酸酐與多元醇(諸如二醇、三醇及四醇，包括烷基化多元醇，諸如丙氧基化二醇及三醇)之反應產物。適合的多元醇之實例包括1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇及丙氧基化1,6-己二醇。適合的聚酯(甲基)丙烯酸酯之實例包括丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸

酯及季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。可使用聚胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及聚酯(甲基)丙烯酸酯之混合物。

【0189】 除(甲基)丙烯酸酯以外，(甲基)烯丙基化合物或預聚物可單獨或與(甲基)丙烯酸酯組合使用。(甲基)烯丙基化合物之實例包括聚烯丙基醚，諸如1,4-丁二醇之二烯丙基醚及三羥甲基丙烷之烯丙基醚。其他(甲基)烯丙基化合物之實例包括含有(甲基)烯丙基之聚胺基甲酸酯。舉例而言，可使用聚異氰酸酯(諸如二異氰酸1,6-六亞甲酯及/或異佛爾酮二異氰酸酯，包括其異氰尿酸酯及縮二脲衍生物)與羥基官能性烯丙基醚(諸如1,4-丁二醇之單烯丙基醚及三羥甲基丙烷之二烯丙基醚)之反應產物。

【0190】 化合物可包含聚環氧化物或聚環氧化物之組合。聚環氧化物可為單體、預聚物或其組合。

【0191】 適合的聚環氧化物之實例為乙內醯脲二環氧化物、雙酚A之二縮水甘油醚、雙酚F之二縮水甘油醚、酚醛清漆型聚環氧化物、環氧化不飽和酚系樹脂、基於二聚體酸之環氧樹脂及前述中之任一者之組合。

【0192】 適合的聚環氧化物之其他實例包括雙酚A型聚環氧化物、溴化雙酚A型聚環氧化物、雙酚F型聚環氧化物、聯二苯型聚環氧化物、酚醛清漆型聚環氧化物、脂環族聚環氧化物、萘型聚環氧化物、醚或聚醚聚環氧化物、含有環氧乙烷環之聚丁二烯及聚矽氧聚環氧樹脂共聚物。

【0193】 適合的聚環氧化物之額外實例包括具有例如400道爾頓或更小、600道爾頓或更小、1,000道爾頓或更小、1,200道爾頓或更小、或1,400道爾頓或更小之平均分子量之雙酚A型聚環氧化物；分支鏈多官能性雙酚A型聚環氧化物，諸如對縮水甘油氧基苯基二甲基甲苯基雙酚A二縮水甘油醚；雙酚F型環氧樹脂；具有例如500道爾頓或更小、700道爾頓

或更小、1,000道爾頓或更小、或1,500或更小之平均分子量之酚系酚醛清漆型聚環氧化物；脂環族聚環氧化物，諸如乙烯基(3,4-環己烯)二氧化物、3,4-環氧基環己基甲酸甲酯(3,4-環氧基環己基)、雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)己二酸酯及2-(3,4-環氧基環己基)-5,1-螺(3,4-環氧基環己基)-間二噁烷；聯二苯型聚環氧化物，諸如3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二縮水甘油氧基聯二苯；縮水甘油酯型聚環氧化物，諸如六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯、3-甲基六氫鄰苯二甲酸二縮水甘油酯及六氫對苯二甲酸二縮水甘油酯；縮水甘油基胺型聚環氧化物，諸如二縮水甘油基苯胺、二縮水甘油基甲苯胺、三縮水甘油基-對胺基苯酚、四縮水甘油基-間二甲苯二胺、四縮水甘油基雙(胺基甲基)環己烷；乙內醯脲型聚環氧化物，諸如1,3-二縮水甘油基-5-甲基-5-乙基內醯脲；及含有萘環之聚環氧化物。此外，可使用具有聚矽氧之聚環氧化物，諸如1,3-雙(3-縮水甘油氧基-丙基)-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷。

【0194】適用於本發明提供之組合物及密封劑之市售聚環氧化物之實例包括酚系化合物之聚縮水甘油基衍生物，諸如可以以下商標名獲得之彼等化合物：EPON™ 824、EPON™ 825、EPON™ 826、EPON™ 827、EPON™ 828、EPON™ 829、EPON™ 830、EPON™ 834、EPON™ 862、EPON™ 863、EPON™ 8280、EPON™ 8281、EPON™ 872、EPON™樹脂摻合物、EPON™ 1001-A-80、EPON™ 1001-B-80、EPON™ 1001-CX-75、EPON™ 1001-DNT-75、EPON™ 1001-FT-75、EPON™ 1001-G-70、EPON™ 1001-H-75、EPON™ 1001-K-65、EPON™ 1001-O-75、EPON™ 1001-T-75、EPON™ 1001-UV-70、EPON™ 1001-X-75、EPON™ 1004-O-65、EPON™ 1007-CT-55、

EPON™ 1007-FMU-50、EPON™ 1007-HT-55、EPON™ 1009-DU-40、EPON™ 1009-MX-40及可獲自例如Momentive Specialty Chemicals Inc. 及/或Resolution Performance Products LLC之其他EPON™環氧樹脂；及來自Dow Chemical Co.之DER™ 331、DER™ 332、DER™ 334、DER™ 354、DER™ 383及DER™ 542。其他適合的聚環氧化物包括由多元醇及苯酚-甲醛酚醛清漆之聚縮水甘油基衍生物製備之聚環氧化物，後者以商標名DEN™ 431、DEN™ 438及DEN™ 439購自Dow Chemical Company。甲酚類似物亦以ECN™ 1235、ECN™ 1273及ECN™ 1299購自Ciba Specialty Chemicals, Inc。SU-8係獲自Resolution Performance Products LLC之雙酚A型環氧基酚醛清漆。胺、胺基醇及聚羧酸之聚縮水甘油基加成物亦適用於本發明，其市售樹脂包括Glyamine™ 135、Glyamine™ 125及Glyamine™ 115；來自Ciba Specialty Chemicals, Inc之ARALDITE™ MY-720、ARALDITE™ MY-721、ARALDITE™ 0500及ARALDITE™ 0510及PGA-X及PGA-C。

【0195】 雙酚A之二縮水甘油醚可包含側接羥基，諸如1至10個側接羥基、1至8個羥基、1至6個羥基、1至4個側接羥基、或1至2個側接羥基，諸如1、2、3、4、5或6個側接羥基。具有側接羥基之雙酚A之二縮水甘油醚可稱為雙酚A之羥基官能性二縮水甘油醚。雙酚A之羥基官能性二縮水甘油醚可具有400道爾頓至1,500道爾頓、400道爾頓至1,000道爾頓或400道爾頓至600道爾頓之環氧當量。雙酚A之二縮水甘油醚可包含無羥基官能性組分之雙酚A之二縮水甘油醚、部分具有羥基官能性之雙酚A之二縮水甘油醚或所有雙酚A之二縮水甘油醚可具有羥基官能性。

【0196】 本發明提供之某些共反應性組合物可採用邁克爾加成反應

性組分。採用邁克爾加成固化化學反應之共反應性組合物可包含邁克爾受體化合物及邁克爾供體化合物。

【0197】 邁克爾受體化合物可包含邁克爾受體單體、邁克爾受體預聚物或其組合。邁克爾受體化合物可包含具有二之邁克爾受體官能度、3至6之邁克爾受體官能度或其組合之邁克爾受體化合物。

【0198】 邁克爾供體化合物可包含邁克爾供體單體、邁克爾供體預聚物或其組合。邁克爾供體化合物可包含具有二之邁克爾供體官能度、3至6之邁克爾供體官能度或其組合之邁克爾供體化合物。

【0199】 反應性組分可包括一級胺官能性組分及丙烯酸酯基、順丁烯二酸基或反丁烯二酸基官能性組分。作為適用一級胺官能性組分之化合物包括聚氧伸烷基胺，該等聚氧伸烷基胺含有兩個或更多個一級胺基連接至衍生自例如環氧丙烷、環氧乙烷或其混合物之主鏈。此類胺之實例包括可以名稱Jeffamine™獲自Huntsman Corporation之彼等胺。此類胺可具有200道爾頓至7500道爾頓範圍內之分子量，諸如Jeffamine™ D-230、D-400、D-2000、T-403及T-5000。適用作丙烯酸酯基官能性組分之化合物包括先前作為(聚)甲基丙烯酸酯之實施例列舉之丙烯酸酯基官能性組分。適用作順丁烯二酸或反丁烯二酸組分之化合物包括由順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、反丁烯二酸或其相應C₁₋₆烷基酯製備之聚酯。

【0200】 邁克爾受體基團係指活化烯烴，諸如靠近拉電子基團之烯基，諸如酮、硝基、鹵基、腈、羰基或硝基。邁克爾受體基團之實例包括乙烯基酮、乙烯基砒、醌、烯胺、酮亞胺、醛亞胺、噁唑啉、丙烯酸酯、丙稀酸酯、丙稀腈、丙稀醯胺、順丁烯二醯亞胺、甲基丙稀酸烷基酯、乙烯基膦酸酯及乙烯基吡啶。

【0201】 適用於邁克爾加成化學反應之催化劑之實例包括三丁基膦、三異丁基膦、三第三丁基膦、三辛基膦、參(2,4,4-三甲基戊基)膦、三環戊基膦、三環己基膦、三正辛基膦、三正十二烷基膦、三苯基膦及二甲基苯基膦。

【0202】 邁克爾供體包括胺、含有羥基之寡聚物或聚合物、乙醯乙酸酯、丙二酸酯及前述中之任一者之組合。

【0203】 適合的邁克爾供體、邁克爾受體及適合的催化劑之實例提供於表2中。

表2：邁克爾供體/受體對.

邁克爾供體	邁克爾受體	催化劑
乙醯基丙酮酸酯	(甲基)丙烯酸酯	強鹼，諸如DBU、DBN、TMG、TMP、TBD (MFC)
丙二酸酯	氰基丙烯酸酯	親核性催化劑，諸如二甲基苯基膦
硝基烷	乙烯基醚	氟化四丁基銨
任何其他活性亞甲基	乙烯吡啶	
	任何 α,β -不飽和羰基	

【0204】 舉例而言，邁克爾供體可包含乙醯基丙酮酸酯單體及/或乙醯基丙酮酸酯預聚物，且邁克爾受體可包含(甲基)丙烯酸酯單體及/或(甲基)丙烯酸酯預聚物，且催化劑可包含DBU、DBN、TMG、TMP、TBD或前述中之任一者之組合。舉例而言，邁克爾供體可包含丙二酸酯單體及/或丙二酸酯預聚物，且邁克爾受體可包含氰基丙烯酸酯單體及/或氰基丙烯酸酯預聚物，且催化劑可包含親核性催化劑，諸如二甲基苯基膦。舉例而言，邁克爾供體可包含硝基烷單體及/或硝基烷預聚物，且邁克爾受體可包含乙烯基醚單體及/或乙烯基醚預聚物，且催化劑可包含氟化四丁基銨。舉例而言，邁克爾供體可包含有包含活性亞甲基之單體及/或預聚

物，且邁克爾受體可包含有包含乙烯吡啶之單體及/或預聚物。

【0205】 產生三維物件中所用之共反應性組合物可包括多種添加劑，諸如流變改質劑(例如二氧化矽或其他填充劑)、流量控制劑、增塑劑、熱穩定劑、UV穩定劑、潤濕劑、分散助劑、除沫劑、填充劑、反應性稀釋劑、滯焰劑、催化劑、顏料、溶劑、助黏劑及前述中之任一者之組合。另外，熱固性組合物之三維列印可包括將熱固性組合物沈積於模具內以在列印過程期間為物件提供暫時結構完整性。

【0206】 可使用積層或添加劑之組合以控制及/或有助於列印操作，包括混合及擠壓。舉例而言，積層可控制黏度、混合、疏水性、親水性、流變性或前述中之任一者之組合。

【0207】 可使用積層或添加劑之組合以賦予建構之物件一或多種所需特性，包括例如導熱性、電導率、EMI/RFI遮蔽能力、輕質、低密度、高拉伸強度、高伸長率百分比、阻燃性、耐火性、抗靜電特性、所需彈性模量、耐溶劑性或前述中之任一者之組合。

【0208】 共反應性組合物可包括多種添加劑，諸如流變改質劑(例如二氧化矽或其他微粒填充劑)、流量控制劑、增塑劑、穩定劑、潤濕劑、分散助劑、去泡劑、顏料及其他著色劑、阻燃劑、助黏劑、催化劑或如賦予阻隔特性或耐腐蝕特性所需之其他效能或特性修飾劑(諸如硫酸鋇、黏土或鎂化合物)。

【0209】 組合物可調配為密封劑。調配意謂除形成固化聚合物網路之反應性物質以外，可將額外物質添加至組合物中以賦予未固化之密封劑及/或固化之密封劑所需特性。對於未固化之密封劑，此等特性可包括黏度、pH及/或流變性。對於固化之密封劑，此等特性可包括重量、黏著

力、耐腐蝕性、顏色、玻璃轉移溫度、電導率、內聚力及/或物理特性，諸如拉伸強度、伸長率及硬度。本發明提供之組合物可包含一或多種適用於航天密封劑之其他組分，且至少部分視使用條件下之固化之密封劑之所需性能特徵而定。

【0210】 因為與熱塑性組合物相比，熱固性組合物可具有低黏度，可使用高填充劑濃度。可使用高填充劑濃度以改變成品物件之特性，諸如成品物件之機械、熱及/或電力特性。因此，藉由使用三維熱固性組合物促進使用高填充劑濃度可大大提高三維列印之設計可能性。此外，可提供具有優良耐溶劑及化學性之熱固性組合物。

【0211】 除確定建構之物件之特性以外，可將填充劑或填充劑之組合添加至共反應性組分中以確定某些加工特徵。舉例而言，可添加填充劑以調節組分之黏度、組分之流變性、有助於混合共反應性組分、控制共反應性組分反應期間產生之放熱或前述中之任一者之組合。

【0212】 組分、共反應性組合物及建構之物件可具有例如0.1 wt%至95 wt%、1 wt%至90 wt%、2 wt%至80 wt%、5 wt%至70 wt%、10 wt%至60 wt%、15 wt%至50 wt%、或20 wt%至40 wt%之填充劑含量，其中wt%係以組分、共反應性組合物或建構之物件之總重量計。

【0213】 組分、共反應性組合物及建構之物件可具有例如0.1 vol%至95 vol%、1 vol%至90 vol%、2 vol%至80 vol%、5 vol%至70 vol%、10 vol%至60 vol%、15 vol%至50 vol%、或20 vol%至40 vol%之填充劑含量，其中vol%係以組分、共反應性組合物或建構之物件之總體積計。

【0214】 本發明提供之共反應性組合物可包含填充劑或填充劑之組合。填充劑可包含例如無機填充劑、有機填充劑、低密度填充劑、導電填

充劑或前述中之任一者之組合。填充劑可包含有機填充劑、無機填充劑、導電填充劑、低密度填充劑或前述中之任一者之組合。可將填充劑添加至組合物中例如以改良固化之組合物之物理特性、減小固化之組合物之重量及/或賦予組合物電導率。

【0215】 填充劑可包括有機填充劑、無機填充劑、金屬填充劑及前述中之任一者之組合。

【0216】 適用於本發明提供之組合物中及適用於航空及航天應用之無機填充劑包括碳黑、碳酸鈣、沈澱碳酸鈣、氫氧化鈣、水合氧化鋁(氫氧化鋁)、煙霧狀二氧化矽、二氧化矽、沈澱二氧化矽、矽膠及前述中之任一者之組合。舉例而言，無機填充劑可包括組合碳酸鈣及煙霧狀二氧化矽，且碳酸鈣及煙霧狀二氧化矽可經處理及/或未經處理。無機填充劑可包含碳酸鈣及煙霧狀二氧化矽。

【0217】 無機填充劑可經塗佈或未經塗佈。舉例而言，無機填充劑可用疏水性物質塗佈，諸如聚二甲基矽氧烷塗層。

【0218】 適合的碳酸鈣填充劑包括產物，諸如獲自Solvay Special Chemicals之Socal® 31、Socal® 312、Socal® U1S1、Socal® UaS2、Socal® N2R、Winnofil® SPM及Winnofil® SPT。碳酸鈣填充劑可包括沈澱碳酸鈣之組合。

【0219】 無機填充劑可經表面處理以提供疏水性或親水性表面，其可有助於分散及無機填充劑與共反應性組合物之其他組分之相容性。

【0220】 適用於組合物中之無機填充劑包括碳黑、碳酸鈣、沈澱碳酸鈣、氫氧化鈣、水合氧化鋁(氫氧化鋁)、煙霧狀二氧化矽、二氧化矽、沈澱二氧化矽、矽膠及前述中之任一者之組合。舉例而言，無機填充劑可

包括組合碳酸鈣及煙霧狀二氧化矽，且碳酸鈣及煙霧狀二氧化矽可經處理及/或未經處理。

【0221】 無機填充劑可經塗佈或未經塗佈。舉例而言，無機填充劑可用疏水性物質塗佈，諸如聚二甲基矽氧烷塗層。

【0222】 本發明提供之組合物可包含矽膠或矽膠之組合。適合的矽膠包括獲自PQ Corporation之Gasil®矽膠、及獲自Fuji Silysia Chemical Ltd之Sylysia®、CariAct®及Sylomask®矽膠。

【0223】 適合的有機填充劑亦可對含硫聚合物基質具有可接受之黏著力。有機填充劑可包括固體粒子、中空粒子或其組合。粒子可為大體球形的(稱為粉末)、大體非球形的(稱為微粒)或其組合。

【0224】 粒子可具有小於例如100 μm 、50 μm 、40 μm 、30 μm 或小於25 μm 之之平均粒徑，如根據ASTM E-2651-13所確定。粉末可包含具有在0.25 μm 至100 μm 、0.5 μm 至50 μm 、0.5 μm 至40 μm 、0.5 μm 至30 μm 、0.5 μm 至20 μm 或0.1 μm 至10 μm 範圍內之平均粒徑之粒子。填充劑粒子可包含奈米粉末，包含特徵為例如1 nm至100 nm之平均粒度之粒子。

【0225】 有機填充劑可具有例如小於1.6、小於1.4、小於1.15、小於1.1、小於1.05、小於1、小於0.95、小於0.9、小於0.8、或小於0.7之比重，其中比重根據ISO 787 (第10部分)確定。有機填充劑可具有例如在0.85至1.6範圍內、在0.85至1.4範圍內、在0.85至1.1範圍內、在0.9至1.05或0.9至1.05範圍內之比重，其中比重根據ISO 787 (第10部分)確定。

【0226】 有機填充劑可包含熱塑性塑膠、熱固性物或其組合。適合的有機填充劑之實例包括環氧樹脂、環氧醯胺、ETFE共聚物、聚乙烯、

聚丙烯、聚二氯亞乙烯、聚氟乙烯、TFE、聚醯胺、聚醯亞胺、乙烯丙烯、全氟烴、氟乙烯、聚碳酸酯、聚醚醚酮、聚醚酮、聚苯醚、聚苯硫醚、聚醚砜、熱塑性共聚酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、三聚氰胺、聚酯、酚醛樹脂、表氯醇、氟化碳氫化合物、多環、聚丁二烯、聚氯乙烯、聚異戊二烯、聚硫化物、聚胺基甲酸酯、異丁烯聚異戊二烯、聚矽氧、苯乙烯丁二烯、液晶聚合物及前述中之任一者之組合。

【0227】 適合的有機填充劑之實例包括聚醯胺，諸如聚醯胺6及聚醯胺12、聚醯亞胺、聚乙烯、聚苯硫醚、聚醚砜、聚砜、聚醚醯亞胺、聚氟乙烯、熱塑性共聚酯及前述中之任一者之組合。

【0228】 適合的聚醯胺6及聚醯胺12粒子之實例以等級SP-500、SP-10、TR-1及TR-2獲自Toray Plastics。適合的聚醯胺亦以商標Orgasol®獲自Arkema Group且以商標Vestosin®獲自Evonik Industries。舉例而言，Ganzpearl®聚醯胺，諸如Ganzpearl® GPA-550及GPA-700獲自Persperse Sakai Trading, New York, NY。

【0229】 適合的聚醯亞胺填充劑之實例可以商標P84®NT獲自Evonik Industries。

【0230】 有機填充劑可包括聚乙烯，諸如經氧化聚乙烯粉末。適合的聚乙烯可例如以商標ACumist®獲自Honeywell International, Inc、以商標Eltrex®獲自INEOS及以商標Mipelon™獲自Mitsui Chemicals America, Inc。

【0231】 在航天密封劑中使用諸如聚苯硫醚之有機填充劑揭示於美國專利第9,422,451號中，其以全文引用的方式併入本文中。聚苯硫醚係展現尺寸穩定性、耐化學性及耐腐蝕及高溫環境性之熱塑性工程樹脂。聚

苯硫醚工程樹脂可例如以商標名Ryton® (Chevron)、Techtron® (Quadrant)、Fortron® (Celanese)及Torelina® (Toray)購得。聚苯硫醚樹脂之特徵主要為約1.3至約1.4之比重，其中比重根據ISO 787 (第10部分)確定。具有 1.34 g/cm^3 之密度及 $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $0.25 \text{ }\mu\text{m}$ 之平均粒徑(於水中，或於異丙醇中 $0.4 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$)的聚苯硫醚粒子可獲自Toray Industries, Inc。

【0232】聚醚砜粒子可獲自Toray Industries, Inc.，其具有 1.37 g/cm^3 之密度及 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 至 $60 \text{ }\mu\text{m}$ 之平均粒徑。

【0233】熱塑性共聚酯粒子可獲自Toray Industries, Inc。

【0234】有機填充劑可具有任何合適的形狀。舉例而言，有機填充劑可包含已過濾至所需大小範圍之壓碎聚合物部分。有機填充劑可包含大體上球形的粒子。粒子可為無孔的或可為多孔的。多孔粒子可具有界定內表面之開放通道網路。

【0235】有機填充劑可具有例如小於1.15、小於1.1、小於1.05、小於1、小於0.95、小於0.9、小於0.8或小於0.7之比重。有機填充劑可具有例如在0.85至1.15範圍內、在0.9至1.1範圍內、在0.9至1.05範圍內或0.85至1.05之比重。

【0236】填充劑可包括金屬。

【0237】填充劑可包括導電填充劑或導電填充劑之組合。適合的導電填充劑之實例包括鎳粉末、石墨、經鎳塗佈之石墨、不鏽鋼或前述中之任一者之組合。

【0238】本發明提供之組合物可包含導電填充劑。可藉由將導電材料併入聚合物內賦予組合物電導率及EMI/RFI屏蔽有效性。導電元件可包

括例如金屬或鍍金屬之粒子、織物、網狀物、纖維及其組合。金屬可呈例如長絲、粒子、薄片或球形形式。金屬之實例包括銅、鎳、銀、鋁、錫及鋼。可用以賦予聚合物組合物電導率及EMI/RFI屏蔽有效性之其他導電物質包括包含碳或石墨之傳導性粒子或纖維。亦可使用導電聚合物，諸如聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚(對亞苯基)伸乙烯基、聚苯硫醚、聚苯及聚乙炔。導電填充劑亦包括高帶隙物質，諸如硫化鋅及無機鋇化合物。

【0239】 導電填充劑之其他實例包括基於導電貴金屬之填充劑，諸如純銀；鍍貴金屬之貴金屬，諸如鍍銀之金；鍍貴金屬之非貴金屬，諸如鍍銀之銅、鎳或鋁，例如鍍銀之鋁核心粒子或鍍鉑之銅粒子；鍍貴金屬之玻璃、塑膠或陶瓷，諸如鍍銀之玻璃微球體、鍍貴金屬之鋁或鍍貴金屬之塑膠微球體；鍍貴金屬之雲母；及其他此類貴金屬導電填充劑。亦可使用基於非貴金屬之物質，且包括例如鍍非貴金屬之非貴金屬，諸如塗佈銅之鐵粒子或鍍鎳銅；非貴金屬，例如銅、鋁、鎳、鈷；鍍非貴金屬之非金屬，例如鍍鎳之石墨及非金屬物質，諸如碳黑及石墨。導電填充劑之組合亦可用於滿足所需電導率、EMI/RFI屏蔽有效性、硬度及適用於特定應用之其他特性。

【0240】 用於本發明組合物中之導電填充劑之形狀及大小可為任何適當形狀及大小以賦予固化之組合物電導率及EMI/RFI屏蔽有效性。舉例而言，填充劑可具有主要用於導電填充劑之製造中之任何形狀，包括球形、薄片、簿層、粒子、粉末、不規則、纖維及其類似形狀。在本發明之某些密封劑組合物中，基底組合物可包含呈粒子、粉末或薄片形狀之塗佈Ni之石墨。基底組合物中塗佈Ni之石墨之量以基底組合物之總重量計可在40 wt%至80 wt%範圍內，或可在50 wt%至70 wt%範圍內。導電填充劑

可包含Ni纖維。Ni纖維可具有10 μm 至50 μm 範圍內之直徑且具有250 μm 至750 μm 範圍內之長度。基底組合物可包含以基底組合物之總重量計例如2 wt%至10 wt%，或4 wt%至8 wt%範圍內之量的Ni纖維。

【0241】 亦可使用碳纖維，尤其石墨化碳纖維以賦予本發明組合物電導率。由氣相熱解方法形成且藉由熱處理石墨化之纖維直徑在0.1微米至幾微米範圍內之中空或實心碳纖維具有高電導率。如美國專利第6,184,280號所揭示，具有小於0.1 μm 至幾十奈米之外徑的碳微纖維、奈米管或碳可用作導電填充劑。適用於本發明之導電組合物石墨化碳纖維之實例包括Panex[®] 3OMF (Zoltek Companies, Inc., St. Louis, Mo.)，一種具有0.00055 $\Omega\text{-cm}$ 之電阻率的0.921 μm 直徑之圓形纖維。

【0242】 導電填充劑之平均粒度可在適用於賦予基於聚合物之組合物電導率之範圍內。舉例而言，一或多種填充劑之粒度可在0.25 μm 至250 μm 範圍內，可在0.25 μm 至75 μm 範圍內，或可在0.25 μm 至60 μm 範圍內。本發明提供之組合物可包含Ketjenblack[®] EC-600 JD (AkzoNobel, Inc., Chicago, Ill.)，一種特徵為1,000 mg/g至11,500 mg/g之碘吸收(J0/84-5測試方法)及480 $\text{cm}^3/100\text{ g}$ 至510 $\text{cm}^3/100\text{ g}$ 之孔隙體積(DBP吸收，KTM 81-3504)之導電碳黑。導電碳黑填充劑係Black Pearls[®] 2000 (Cabot Corporation, Boston, MA)。

【0243】 本發明之組合物可包含多於一種導電填充劑，且多於一種導電填充劑可具有相同或不同的材料及/或形狀。舉例而言，密封劑組合物可包含呈粉末、粒子或薄片形式之導電Ni纖維及導電Ni塗佈之石墨。可選擇導電填充劑之量及類型以產生在固化時展現小於0.50 Ω/cm^2 之薄層電阻(四點抗性)或小於0.15 Ω/cm^2 之薄層電阻的密封劑組合物。亦可選擇

填充劑之量及類型以為使用本發明之密封劑組合物密封之孔口在1 MHz至18 GHz之頻率範圍上提供有效EMI/RFI屏蔽。

【0244】 有機填充劑可包括低密度填充劑，諸如膨脹熱塑性微膠囊及/或改良之膨脹熱塑性微膠囊。適合的改良之膨脹熱塑性微膠囊可包括三聚氰胺或脲/甲醛樹脂之外部塗層。填充劑可為特徵為例如小於0.7、小於0.3或小於0.1之比重之低密度填充劑。使用低密度填充劑可提供具有諸如0.8至1或0.7至0.9之低比重的三維列印物件。

【0245】 可熱膨脹微膠囊係指在預定溫度下膨脹之包含揮發性材料之中空外殼。可熱膨脹熱塑性微膠囊可具有5 μm 至70 μm ，在一些情況下10 μm 至24 μm 或10 μm 至17 μm 之平均初始粒度。術語「平均初始粒度」係指微膠囊在任何膨脹前之平均粒度(粒度分佈之數值加權平均值)。粒度分佈可使用費歇爾微粒量測儀(Fischer Sub-Sieve Sizer)確定。

【0246】 可熱膨脹熱塑性微膠囊可在熱塑樹脂壁內包含揮發性烴或揮發性鹵化烴。適用於此類微膠囊之烴之實例包括氯甲烷、溴化甲烷、三氯乙烷、二氯乙烷、正丁烷、正庚烷、正丙烷、正己烷、正戊烷、異丁烷、異戊烷、異辛烷、新戊烷、石油醚及含有氟之脂族烴(諸如Freon™)及前述中之任一者之組合。

【0247】 適用於形成可熱膨脹微膠囊壁之物質之實例包括偏二氯乙烯、丙烯腈、苯乙烯、聚碳酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯及乙酸乙酯之聚合物、此等單體之共聚物、及聚合物及共聚物之組合。交聯劑可包括在形成可熱膨脹微膠囊之壁的物質內。

【0248】 適合的熱塑性微膠囊之實例包括Expancel™微膠囊，諸如獲自AkzoNobel之Expancel™ DE微球體。適合的Expancel™ DE微球體

之實例包括Expancel™ 920 DE 40及Expancel™ 920 DE 80。適合的低密度微膠囊亦獲自Kureha Corporation。

【0249】 低密度微膠囊之特徵可為在例如0.01至0.09範圍內、0.04至0.09、在0.04至0.08範圍內、在0.01至0.07範圍內、在0.02至0.06範圍內、在0.03至0.05範圍內、在0.05至0.09範圍內、0.06至0.09、或在0.07至0.09範圍內之比重，其中比重根據ISO 787 (第10部分)確定。低密度微膠囊之特徵可為例如小於0.1、小於0.09、小於0.08、小於0.07、小於0.06、小於0.05、小於0.04、小於0.03或小於0.02之比重，其中比重根據ISO 787 (第10部分)確定。

【0250】 低密度微膠囊之特徵可為1 μm 至100 μm 之平均粒徑且可具有大體上球形的形狀。低密度微膠囊之特徵可為例如10 μm 至100 μm 、10 μm 至60 μm 、10 μm 至40 μm 或10 μm 至30 μm 之平均粒徑，如根據ASTM E-2651-13所確定。

【0251】 低密度填充劑可包含未經塗佈之微膠囊、經塗佈之微膠囊或其組合。

【0252】 諸如低密度微膠囊之低密度填充劑可包含具有胺基塑膠樹脂(諸如三聚氰胺樹脂)之塗層之膨脹微膠囊。經胺基塑膠樹脂塗佈之粒子描述於例如美國專利第8,993,691號中，其以全文引用的方式併入本文中。此類微膠囊可由加熱包含由熱塑殼包圍之發泡劑之微膠囊形成。可使未經塗佈之低密度微膠囊與胺基塑膠樹脂(諸如脲/甲醛樹脂)反應以在粒子之外表面上提供熱固性樹脂之塗層。

【0253】 諸如低密度微膠囊之低密度填充劑可包含具有胺基塑膠樹脂(諸如三聚氰胺樹脂)之外部塗層之可熱膨脹熱塑性微膠囊。經塗佈之低

密度微膠囊可具有三聚氰胺樹脂之外部塗層，其中塗層可具有例如小於2 μm 、小於1 μm 或小於0.5 μm 之厚度。咸信輕質微膠囊上之三聚氰胺塗層使微膠囊對硫醇基封端之聚硫醚預聚物及/或固化劑具反應性，由此增強耐燃料性，且使微膠囊耐壓力。

【0254】 胺基塑膠樹脂之薄塗層可具有小於25 μm 、小於20 μm 、小於15 μm 或小於5 μm 之薄膜厚度。胺基塑膠樹脂之薄塗層可具有至少0.1 nm，諸如至少10 nm、或至少100 nm，或在一些情況下，至少500 nm之薄膜厚度。

【0255】 胺基塑膠樹脂可基於甲醛與帶有胺基或醯胺基之物質之縮合產物。縮合產物可獲自醇及甲醛與三聚氰胺、脲或苯并胍胺之反應。亦可使用其他胺及醯胺之縮合產物，例如三嗪、二嗪、三唑、胍、胍胺及此類化合物之經烷基及芳基取代之衍生物之醛縮合物，包括經烷基及芳基取代之脲及經烷基及芳基取代之三聚氰胺。此類化合物之實例包括*N,N'*-二甲基脲、苯并脲、二氰二胺、甲醯胍胺、乙醯胍胺、甘脲、氰尿二醯胺、2-氯-4,6-二胺基-1,3,5-三嗪、6-甲基-2,4-二胺基-1,3,5-三嗪、3,5-二胺基三唑、三胺基嘧啶、2-巰基-4,6-二胺基嘧啶及3,4,6-參(乙胺基)-1,3,5三嗪。適合的胺基塑膠樹脂亦可基於諸如乙醛、巴豆醛、丙烯醛、苯甲醛、糠醛及乙二醛之其他醛之縮合產物。

【0256】 胺基塑膠樹脂可包含高烷基化低亞胺基胺基塑膠樹脂，其具有小於3.75，諸如小於3.0或小於2.0之聚合度。數目平均聚合度可定義為每聚合物鏈之結構單元之平均數目。舉例而言，1.0之聚合度指示完全單體的三嗪結構，而2.0之聚合度指示藉由亞甲基或亞甲基-氧基橋鍵結合之兩個三嗪環。聚合度表示如藉由凝膠滲透層析法使用聚苯乙烯標準物所

確定之平均聚合度值。

【0257】 胺基塑膠樹脂可含有羥甲基或其他醇基團，且醇基團之至少一部分可藉由與醇反應來醚化。適合的一元醇之實例包括醇，諸如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、苯甲醇、其他芳族醇、環狀醇(諸如環己醇)、乙二醇之單醚、及經鹵素取代或經其他取代之醇，諸如3-氯丙醇及丁氧基乙醇。胺基塑膠樹脂實質上可用甲醇或丁醇烷基化。

【0258】 胺基塑膠樹脂可包含三聚氰胺樹脂。適合的三聚氰胺樹脂之實例包括甲基化三聚氰胺樹脂(六甲氧基甲基三聚氰胺)、混合醚三聚氰胺樹脂、丁基化三聚氰胺樹脂、脲樹脂、丁基化脲樹脂、苯并胍胺及甘脲樹脂及無甲醛樹脂。此類樹脂可獲自例如Allnex Group and Hexion。適合的三聚氰胺樹脂之實例包括甲基化三聚氰胺樹脂，諸如Cymel™ 300、Cymel™ 301、Cymel™ 303LF、Cymel™ 303ULF、Cymel™ 304、Cymel™ 350、Cymel™ 3745、Cymel™ XW-3106、Cymel™ MM-100、Cymel™ 370、Cymel™ 373、Cymel™ 380、ASTRO MEL™601、ASTRO MEL™ 601ULF、ASTRO MEL™400、ASTRO MEL™ NVV-3A、AriceI PC-6A、ASTRO MEL™ CR-1及ASTRO SET™ 90。適合的胺基塑膠樹脂可包含脲-甲醛樹脂。

【0259】 低密度微膠囊可藉由任何適合的技術製備，包括例如如美國專利第8,816,023號及第8,993,691號所描述，其各自以全文引用的方式併入本文中。經塗佈之低密度微膠囊可例如藉由在攪拌下製備具有三聚氰胺樹脂之微膠囊於水中之水性分散液來獲得。接著可添加催化劑，且將分散液加熱至例如50℃至80℃之溫度。可將諸如具有聚丙烯腈外殼、去離子水及胺基塑膠樹脂(諸如三聚氰胺樹脂)之熱膨脹微膠囊的低密度微膠囊

組合且混合。接著可添加對甲苯硫酸於蒸餾水中之10% w/w溶液，且混合物在60℃下反應約2小時。接著可添加飽和碳酸氫鈉且將混合物攪拌10分鐘。可過濾固體，用蒸餾水沖洗，且在室溫下乾燥隔夜。經胺基塑膠樹脂塗佈之微膠囊之所得粉末接著可經由250 μm篩網篩分以移除且分離聚結物。

【0260】 在塗覆胺基塑膠樹脂塗層之前，熱膨脹熱塑性微膠囊之特徵可為例如在0.01至0.05範圍內、在0.015至0.045範圍內、在0.02至0.04範圍內、或在0.025至0.035範圍內之比重，其中比重根據ISO 787 (第10部分)確定。舉例而言，Expancel™ 920 DE 40及Expancel™ 920 DE 80之特徵可為約0.03之比重，其中比重根據ISO 787 (第10部分)確定。

【0261】 在用胺基塑膠樹脂塗層之後，經胺基塑膠塗佈之微膠囊之特徵可為例如在0.02至0.08範圍內、在0.02至0.07範圍內、在0.02至0.06範圍內、在0.03至0.07範圍內、在0.03至0.065範圍內、在0.04至0.065範圍內、在0.045至0.06範圍內或在0.05至0.06範圍內之比重，其中比重根據ISO 787 (第10部分)確定。

【0262】 經胺基塑膠塗佈之微膠囊及製造經胺基塑膠塗佈之微膠囊之方法揭示於例如美國申請公開案第2016/0083619號中，其以全文引用的方式併入本文中。

【0263】 本發明提供之組合物可包含例如0.1 wt%至6 wt%、0.5 wt%至5 wt%、1 wt%至4 wt%或2 wt%至4 wt%之輕質填充劑或輕質填充劑之組合，其中wt%係以組合物之總重量計。本發明提供之組合物可包含例如1 vol%至80 vol%、2 vol%至60 vol%、5 vol%至50 vol%、10 vol%至40 vol%或20 vol%至40 vol%之輕質填充劑或輕質填充劑之組合，其中

vol%係以組合物之總體積計。

【0264】 本發明提供之組合物及密封劑可包含無機填充劑或無機填充劑之組合。可包括無機填充劑以提供機械加固且控制組合物之流變性。可將無機填充劑添加至組合物中以賦予需要物理特性，諸如以增加衝擊強度、控制黏度或改良固化之組合物之電力特性。

【0265】 適合的填充劑亦包括磁性填充劑及不透明填充劑。

【0266】 填充劑可包括纖維。纖維可包含無機纖維、有機纖維、陶瓷纖維、金屬纖維前述中之任一者之組合。適合的纖維之實例包括玻璃、二氧化矽、碳、硼、碳化矽、陶瓷、金屬、有機物質及合成纖維。適合的合成纖維之實例包括耐綸、聚酯、聚丙烯、間芳醯胺、對芳醯胺、聚苯硫醚及人造絲。纖維可用以賦予建構之物件拉伸強度、電導率、導熱性、EMI/RFI屏蔽、撓曲模量、撓曲強度及/或拉伸模量。

【0267】 適合的金屬纖維之實例包括鋼、鈦、鋁、金、銀及前述中之任一者之合金。

【0268】 適合的陶瓷纖維之實例包括金屬氧化物(例如氧化鋁)纖維、矽酸鋁纖維、氮化硼纖維、碳化矽纖維及前述中之任一者之組合。

【0269】 適合的無機纖維之實例包括碳、氧化鋁、玄武岩、矽酸鈣及岩棉。

【0270】 纖維可以、為玻璃纖維，諸如S-玻璃纖維、E-玻璃纖維、鈉鈣矽纖維、玄武岩纖維或石英纖維。玻璃纖維可呈編織及/或編結玻璃纖維或非編織玻璃纖維之形式。

【0271】 纖維可包括碳(例如石墨)纖維、玻璃纖維、陶瓷纖維、碳化矽纖維、聚醯亞胺纖維、聚醯胺纖維或聚乙烯纖維。連續纖維可包含

鈦、鎢、硼、形狀記憶合金、石墨、碳化矽、硼、芳醯胺、聚(對亞苯基-2,6-苯并雙噁唑)及前述中之任一者之組合。

【0272】 能夠經受高溫之纖維包括例如碳纖維、高強度玻璃(SiO_2)纖維、氧化物纖維、氧化鋁纖維、陶瓷纖維、金屬纖維及高溫熱塑性塑膠或熱固性物之纖維。

【0273】 填充劑可包括碳奈米管、芙或其組合。

【0274】 填充劑可包括石墨烯或其他平坦多環芳族烴。可使用石墨烯賦予建構之物件導熱性、電導率、EMI/RFI屏蔽能力及/或抗靜電特性。

【0275】 填充劑可包括表面改質粒子，諸如表面改質二氧化矽。二氧化矽粒子之表面可改質例如以調整二氧化矽粒子之表面之疏水性或親水性。表面改質可影響粒子之可分配性、黏度、固化速率及/或黏著力。

【0276】 共反應性組合物亦可包括反應性流變改質劑，諸如聚乙烯、聚乙烯或丙烯/乙烯共聚物。適合的丙烯/乙烯共聚物之實例包括 Petrolite® 5000 (Baker Hughes)。

【0277】 本發明提供之共反應性組分及組合物可包括助黏劑或助黏劑之組合。

【0278】 本發明提供之共反應性組分及組合物可包含例如小於0.1 wt%之助黏劑、小於0.2 wt%、小於0.3 wt%或小於0.4 wt%之助黏劑，其中wt%係以可固化組合物之總重量計。本發明提供之可固化組合物可包含例如0.05 wt%至0.4 wt%、0.05 wt%至0.3 wt%、0.05 wt%至0.2 wt%之助黏劑。

【0279】 本發明提供之共反應性組分及組合物可包含助黏劑或助黏

劑之組合。助黏劑可包括酚系助黏劑、酚系助黏劑之組合、有機官能性矽烷、有機官能性矽烷之組合或前述中之任一者之組合。有機矽烷可為胺官能性矽烷。

【0280】 本發明提供之共反應性組分及組合物可包含酚系助黏劑、有機矽烷或其組合。酚系助黏劑可包含熟酚系樹脂、未熟酚系樹脂或其組合。適合的助黏劑之實例包括酚系樹脂諸如Methylon®酚系樹脂及有機矽烷，諸如環氧基、巰基或胺官能性矽烷，諸如Silquest®有機矽烷。

【0281】 酚系助黏劑可包含酚系樹脂與一或多種硫醇基封端之聚硫化物之縮合反應之反應產物。酚系助黏劑可經硫醇基封端。

【0282】 適合的酚系樹脂之實例包括2-(羥基甲基)苯酚、(4-羥基-1,3-伸苯基)二甲醇(2-羥基苯-1,3,4-三基)三甲醇、2-苯甲基-6-(羥基甲基)苯酚、(4-羥基-5-((2-羥基-5-(羥甲基)環己-2,4-二烯-1-基)甲基)-1,3-伸苯基)二甲醇、(4-羥基-5-((2-羥基-3,5-雙(羥基甲基)環己-2,4-二烯-1-基)甲基)-1,3-伸苯基)二甲醇及前述中之任一者之組合。

【0283】 適合的酚系樹脂可藉由苯酚與甲醛之鹼催化反應來合成。

【0284】 酚系助黏劑可包含獲自Durez Corporation之Methylon®樹脂、Varcum®樹脂或Durez®樹脂與硫醇基封端之聚硫化物(諸如Thioplast®樹脂)之縮合反應之反應產物。

【0285】 Methylon®樹脂之實例包括Methylon® 75108 (羥甲基苯酚之烯丙醚，參見美國專利第3,517,082號)及Methylon® 75202。

【0286】 Varcum®樹脂之實例包括Varcum® 29101、Varcum® 29108、Varcum® 29112、Varcum® 29116、Varcum® 29008、Varcum® 29202、Varcum® 29401、Varcum® 29159、Varcum® 29181、Varcum®

92600、Varcum® 94635、Varcum® 94879及Varcum® 94917。

【0287】 Durez®樹脂之實例係Durez® 34071。

【0288】 本發明提供之共反應性組分及組合物可包含有機官能性助黏劑，諸如有機官能性矽烷。有機官能性矽烷可包含結合至矽原子及至少一個有機官能性基團之可水解基團。有機官能性矽烷可具有結構 $R^a-(CH_2)_n-Si(-OR)_{3-n}R^b_n$ ，其中 R^a 係有機官能性基團， n 係0、1或2，且 R 及 R^b 係烷基，諸如甲基或乙基。有機官能性基團之實例包括環氧基、胺基、甲基丙烯醯氧基或硫醚基。有機官能性矽烷可為具有兩個或更多個矽烷基團之雙足矽烷、官能性雙足矽烷、非官能性雙足矽烷或前述中之任一者之組合。有機官能性矽烷可為單矽烷及雙足矽烷之組合。

【0289】 胺官能性矽烷可包含一級胺官能性矽烷、二級胺官能性矽烷或其組合。一級胺官能性矽烷係指具有一級胺基之矽烷。二級胺官能性矽烷係指具有二級胺基之矽烷。胺官能性矽烷可包含例如40 wt%至60 wt%之一級胺官能性矽烷；及40 wt%至60 wt%之二級胺官能性矽烷；45 wt%至55 wt%一個一級胺官能性矽烷及45 wt%至55 wt%之二級胺官能性矽烷；或47 wt%至53 wt%之一級胺官能性矽烷及47 wt%至53 wt%之二級胺官能性矽烷；其中wt%係以組合物中之胺官能性矽烷之總重量計。

【0290】 二級胺官能性矽烷可為位阻胺官能性矽烷。在位阻胺官能性矽烷中，與非位阻二級胺自由度相比，二級胺可鄰近限制或限定二級胺之自由度之大型基團或部分。舉例而言，在位阻二級胺中，二級胺可鄰近苯基、環己基或分支鏈烷基。

【0291】 胺官能性矽烷可為具有例如100道爾頓至1000道爾頓、100道爾頓至800道爾頓、100道爾頓至600道爾頓或200道爾頓至500道爾頓之

分子量之單體胺官能性矽烷。

【0292】 適合的一級胺官能性矽烷之實例包括4-胺基丁基三乙氧基矽烷、4-胺基-3,3-二甲基丁基三甲氧基矽烷、*N*-(2-胺基乙基)-3-胺丙基三乙氧基矽烷、3(間胺基苯氧基)丙基三甲氧基矽烷、間胺基苯基三甲氧基矽烷、對胺基苯基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基參(甲氧基乙氧基乙氧基)矽烷、11-胺基十一烷基三乙氧基矽烷、2-(4-吡啶基乙基)三乙氧基矽烷、2-(2-吡啶基乙基三甲氧基矽烷、*N*-(3-三甲氧基矽基丙基)吡咯、3-胺基丙基矽烷三醇、4-胺基-3,3-二甲基丁基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、1-胺基-2-(二甲基乙氧基矽基)丙烷、3-胺基丙基二異丙烯乙氧基矽烷及3-胺基丙基二甲基乙氧基矽烷。

【0293】 適合的二胺官能性矽烷之實例包括胺基乙基胺基甲基)苯乙基三甲氧基矽烷及*N*-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷。

【0294】 適合的二級胺官能性矽烷之實例包括3-(*N*-烯丙基胺基)丙基三甲氧基矽烷、正丁基胺基丙基三甲氧基矽烷、第三丁基胺基丙基三甲氧基矽烷、(*N,N*-環己基胺基甲基)甲基二乙氧基矽烷、(*N*-環己基胺基甲基)三乙氧基矽烷、(*N*-環己基胺基丙基)三甲氧基矽烷、(3-(正乙胺基)異丁基)甲基二乙氧基矽烷、(3-(*N*-乙胺基)異丁基)三甲氧基矽烷、*N*-甲基胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、*N*-甲基氮丙基三甲氧基矽烷、(苯基胺基甲基)甲基二甲氧基矽烷、*N*-苯基胺基甲基三乙氧基矽烷及*N*-苯基胺基丙基三甲氧基矽烷。

【0295】 適合的胺官能性矽烷購自例如Gelest Inc及Dow Corning Corporation。

【0296】 本發明提供之共反應性組分及組合物可包含小於3 wt%、小於2 wt%、小於1 wt%或小於0.5 wt%之助黏劑，其中wt%係以可固化組合物之總重量計。

【0297】 本發明提供之共反應性組分及組合物可包含反應性稀釋劑或反應性稀釋劑之組合。反應性稀釋劑可用於減小組合物之黏度。反應性稀釋劑可為具有至少一個能夠與組合物之主要反應物中之至少一者反應的官能基之低分子量化合物，且變為交聯網路之一部分。反應性稀釋劑可具有例如一個官能基或兩個官能基。反應性稀釋可用以控制組合物之黏度或改良組合物中填充劑之潤濕。

【0298】 共反應性組分及組合物可包含一或多種著色劑。

【0299】 著色劑係指賦予建構之物件顏色及/或其他視覺效果之物質。可將著色劑以諸如離散粒子、分散液、溶液及/或薄片之任何合適的形式添加至組合物。可使用單一著色劑或兩種或更多種著色劑之混合物。

【0300】 著色劑之實例包括顏料、染料及色料，諸如用於油漆產業中及/或乾燥顏色製造商協會(the Dry Color Manufacturers Association, DCMA)中所列之彼等者以及特定效果組合物及物質。著色劑可包括例如不可溶但可在使用條件下濕潤之細粉狀固體粉末。著色劑可為有機或無機的，且可為聚結或非聚結的。著色劑可藉由研磨或簡單混合併入至組合物中。著色劑可藉由使用諸如丙烯酸系研磨媒劑之研磨媒劑藉由研磨併入至組合物中。

【0301】 適合的顏料及/或顏料組合物之實例包括但不限於：呋啉二噁嗪粗顏料、偶氮、單偶氮、雙偶氮、萘酚AS、鹽類(薄片)、苯并咪唑酮、縮合劑、金屬錯合物、異吲哚啉酮、異吲哚啉及多環酞菁、喹吖啶

酮、茈、吡瑞酮、二酮基吡咯并吡咯、硫靛、蔥醌、靛蔥醌(indanthrone)、蔥嘧啶、黃土酮、皮蔥酮、蔥嵌蔥醌、二噁嗪、三芳基鏷、喹啉黃顏料、二酮吡咯并吡咯紅(DPPBO紅)、碳黑及前述中之任一者之組合。

【0302】適合的染料之實例包括基於溶劑及/或水之染料，諸如添加染料、偶氮染料、鹼性染料、直接染料、分散染料、反應性染料、溶劑染料、硫染料、媒染染料，例如釳酸鉍、蔥醌、茈、鋁、喹吡啶酮、噻唑、噻嗪、偶氮、靛藍、硝基、亞硝基、噁嗪、酞菁、喹啉、茈、靛茜藍(D&C紫2號)及聯三苯甲烷。

【0303】適合的色料之實例包括分散於基於水或水混溶性載劑中之顏料，諸如可購自Degussa, Inc.之Aqua-Chem® 896、可購自Eastman Chemical, Inc之Accurate Dispersions分部之Charisma Colorants®及Maxitoner®工業著色劑。

【0304】著色劑可呈分散液形式，包括例如奈米粒子分散液。奈米粒子分散液可包括一或多種產生所需的可見顏色及/或不透明度及/或視覺效果之高度分散的奈米粒子著色劑及/或著色劑粒子。奈米粒子分散液可包括著色劑，諸如粒度小於150 nm、諸如小於70 nm或小於30 nm之顏料或染料。可藉由用粒徑小於0.5 mm之研磨介質研磨有機或無機顏料原料產生奈米粒子。美國專利第6,875,800 B2號、美國申請公開案第2005/0287354號及美國申請案第2006/0251896號中確認奈米粒子分散液之實例及其製造方法。亦可藉由結晶、沈澱、氣相縮合及化學損耗(亦即部分溶解)來產生奈米粒子分散液。為使組合物內奈米粒子之再聚結降至最低，可使用經樹脂塗佈之奈米粒子分散液。「經樹脂塗佈之奈米粒子之

分散液」係指其中分散有離散「複合微粒」的連續相，該等「複合微粒」包含奈米粒子及奈米粒子上之樹脂組合物。

【0305】 在電子工業中，非隱藏的賦色有機顏料奈米粒子之分散液尤其提供適用的美觀特性。此類顏料分散液以商標Andaro™獲自PPG Industries, Inc。低含量之藍色奈米顏料可抵消可在成膜組合物固化期間發生之任何變黃。藍色或黑色奈米顏料增強防眩組合物之外觀，在基板之黑色底層上尤其如此。此外，可選擇有色奈米顏料以增強或補足基板(諸如積層製造部件之基板)之下伏顏色。奈米粒子分散液尤其適用於本發明之可固化成膜溶膠-凝膠組合物，該等組合物包含(i)四烷氧基矽烷；(ii)環氧基官能性三烷氧基矽烷；(iii)含金屬催化劑；(iv)溶劑組分；及(v)非氧化物粒子，如本文所述。

【0306】 其他適合的特定效果著色劑包括以Vibrance Collection®獲自PPG Industries, Inc.之彼等著色劑，包括Crystal Pearl、Crystallance®、Ditzler®、Flamboyance®、Harlequin®、Liquidmetal®、Starfire®、Radiance®及其他著色劑。

【0307】 可使用之實例特定效果組合物包括產生一或多種外觀效果之顏料及/或組合物，該等外觀效果係諸如反光、珠光、金屬光澤、磷光、螢光、光變色性、感光性、熱變色性、角變色性(goniochromism)及/或顏色變化。其他特定效果組合物可提供其他可察覺特性，諸如不透明度或紋理。特定效果組合物可產生顏色偏移，使得當在不同角度下觀察組合物時組合物之顏色有所改變。顏色效果組合物之實例揭示於美國專利第6,894,086號中。其他顏色效果組合物可包括透明塗佈雲母及/或合成雲母、塗佈二氧化矽、塗佈氧化鋁、透明液晶顏料、液晶組合物及/或由材

料內折射率差異而非由於材料表面與空氣之間的折射率差異而產生干擾之任何組合物。

【0308】 一般而言，著色劑可以任何足以賦予所需性質、視覺及/或顏色效果之量存在於組合物中。舉例而言，著色劑可以1 wt%至65 wt%，諸如3 wt%至40 wt%或5 wt%至35 wt%之量存在，其中重量百分比以組合物之總重量計

【0309】 組合物可包含例如1 wt%至10 wt%、1 wt%至8 wt%或5 wt%至8 wt%，其中wt%係以組合物之總重量計。

【0310】 本發明提供之共反應性組分及組合物可包括紅外(IR)反射顏料。IR反射顏料可適用於降低暴露於太陽輻射之物件之溫度。IR反射顏料亦可適用於LIDAR偵測。IR反射顏料在905 nm之波長下可展現高反射率，諸如大於95%反射率或大於99%反射率。適用的IR反射顏料之實例包括TiO₂、鎳及鉻金紅石顏料、(反)尖晶石顏料及以商標名Arctic®獲自Shepherd，以商標名Sicopal®獲自BASF或以商標名Colanyl®獲自Clariant之基於多種金屬氧化物之顏料。

【0311】 適用於反應性組合物之某些實施例之顏料可選自有機或無機著色劑，且可包括例如二氧化鈦、碳黑、燈黑、氧化鋅、天然及合成紅色、黃色、棕色及黑色氧化鐵、甲苯胺及聯苯胺黃、酞菁藍及綠、及吡啶紫、及填充劑顏料，包括研磨及結晶二氧化矽、硫酸鋇、矽酸鎂、矽酸鈣、雲母、雲母氧化鐵、碳酸鈣、鋅粉末、鋁及矽酸鋁、石膏、長石及其類似物。

【0312】 顏料可包括可呈例如粒子或奈米粒子形式之磷光或螢光顏料。

【0313】 本發明提供之擠壓物可包含一或多個表面塗層。表面塗層可用以賦予所需表面特性，諸如電導率、反射率(諸如IR反射率)、顏色、波長相關吸收、波長相關反射率、耐刮擦性、耐磨性、抗污染性、耐指紋性、耐清潔流體性，賦予美觀品質及/或賦予觸感特性。塗層可包含多層塗層。塗層可以為觸覺塗層，諸如軟觸塗層。可使用擠壓塗佈模將塗層塗覆於擠壓物。

【0314】 多層塗層可包括密封物、底塗層及中間塗佈底塗層、及頂塗層。密封物可用以藉由為下伏底漆/基板界面提供溶劑遷移阻障而改良塗層系統之表面黏著力。適合的密封物之實例包括ECS25。底塗層可包括著色劑，諸如顏料或顏色效果物質。中間底塗層可包括特定效果顏料，且除底塗層以外亦可進行上覆塗覆。適合的中間底塗層之實例係獲自PPG Industries, Inc之Andaro®特定效果塗層。頂塗層可適用作多層塗層系統之外塗層。頂塗層可用於許多目的，包括耐磨性、耐刮擦性、抗污染性、耐指紋性或有助於清潔。頂塗層亦可賦予所需光學特性，諸如視覺上透明或具有無光澤表面以減少反射。適合的透明塗層之實例包括獲自PPG Industries, Inc之DC4000。適合的無光澤面漆之實例包括D8115。

【0315】 塗層之選擇及厚度可顯著影響刻意紋理化表面之視覺外觀。作用包括放大構形及改善定向反射率。舉例而言，當中間底塗層含有特定效果顏料，諸如VibranceCollection®，包括Crystal Peal™及Crystallance®產品線及獲自PPG Industries, Inc之Andaro®顏料時，作用可增強。

【0316】 外部塗層可包含提供觸感特性或觸覺特性之塗層。舉例而言，塗層可賦予軟觸手感。

【0317】 舉例而言，適合的軟觸塗層揭示於國際申請公開案第WO 2016/201103號中及美國申請公開案第2014/0220354號及美國申請公開案第2015/0307738號中。

【0318】 本發明提供之塗層系統可含有著色劑。著色劑可存在於塗層中之一或多者中。舉例而言，著色劑可以存在於底漆塗層中、密封物塗層、底塗層、中間塗佈層或前述中之任一者之組合。塗層系統內之塗層可包含一或多種著色劑。塗層可包含與另一塗層中之著色劑相同或不同之著色劑。

【0319】 本發明提供之共反應性組分及組合物可包括光引發劑或光引發劑之組合。輻射可為光化輻射，其在以此照射時可施加可由光聚合起始劑產生起始物種之能量，且普遍包括 α -射線、 γ -射線、X-射線、紫外(UV)光、可見光或電子束。舉例而言，光引發劑可為UV光引發劑。

【0320】 舉例而言，包含聚硫醇及聚烯基之共反應性組合物可使用光化輻射固化。聚硫醇/聚烯基系統可僅藉由自由基光引發固化，或可藉由光引發之自由基機制部分固化。聚硫醇/聚烯基組合物包括胺催化劑。聚硫醇/聚烯基組合物可包括暗固化催化劑。舉例而言，暗固化硫醇/烯基催化劑揭示於美國專利第9,796,858 B2號中、PCT國際公開案第WO 2017/087055 A1號中及2018年6月8日申請之PCT國際申請案第PCT/US2018/36746號中。

【0321】 適合的UV光引發劑之實例包括 α -羥基酮、二苯甲酮、 α,α -二乙氧基苯乙酮、4,4-二乙胺基苯并苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、4-異丙基苯基2-羥基-2-丙基酮、1-羥基環己基苯基酮、對二甲基胺基苯甲酸異戊基酯、4-二甲基胺基苯甲酸甲酯、*O*-苯甲醯基苯甲酸甲酯、安

息香、安息香乙醚、安息香異丙基醚、安息香異丁基醚、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-異丙基噻噸酮、二苯并軟木酮(dibenzosuberone)、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯膦氧化物、雙醯基膦氧化物。

【0322】適合的二苯甲酮光引發劑之實例包括2-羥基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2-羥基-1,4,4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮、 α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮、2-苯甲基-2-(二甲胺基)-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(4-嗎啉基)-1-丙酮。

【0323】適合的脞光引發劑之實例包括(羥亞胺基)環己烷、1-[4-(苯硫基)苯基]-辛烷-1,2-二酮-2-(*O*-苯甲醯基脞)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9*H*-呋啞-3-基]-乙酮-1-(*O*-乙醯基脞)、三氯甲基-三嗪衍生物)、4-(4-甲氧基苯乙烯基)-2,6-三氯甲基-1,3,5-三嗪)、4-(4-甲氧基苯基)-2,6-三氯甲基-1,3,5-三嗪及 α -胺基酮(1-(4-(*N*-嗎啉基)苯基)-2-二甲胺基-2-苯甲基-丁-1-酮)。

【0324】適合的膦氧化物光引發劑之實例包括二苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-膦氧化物(TPO)及苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦氧化物(BAPO)。

【0325】適合的UV光引發劑之其他實例包括來自BASF之Irgacure™產品，例如產品Irgacure™ 184、Irgacure™ 500、Irgacure™ 1173、Irgacure™ 2959、Irgacure™ 745、Irgacure™ 651、Irgacure™ 369、Irgacure™ 907、Irgacure™ 1000、Irgacure™ 1300、Irgacure™ 819、Irgacure™ 819DW、Irgacure™ 2022、Irgacure™ 2100、Irgacure™ 784、Irgacure™ 250；另外，使用來自BASF之Irgacure™產品，例如產品Irgacure™ MBF、Darocur™ 1173、Darocur™ TPO、

Darocur™ 4265。

【0326】 UV光引發劑可包含例如2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮(Irgacure® 651, Ciba Specialty Chemicals)、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-膦氧化物(Darocur® TPO, Ciba Specialty Chemicals)或其組合。

【0327】 適合的光引發劑之其他實例包括Darocur® TPO (獲自Ciba Specialty Chemicals)、Lucirin® TPO (獲自BASF)、Speedcure® TPO (獲自Lambson)、Irgacure® TPO (獲自Ciba Specialty Chemicals)及Omnirad® (獲自IGM Resins)及前述中之任一者之組合。

【0328】 本發明提供之組合物可包含1 wt%至5 wt%、1.5 wt%至4.5wt%、2 wt%至4 wt%、2.5 wt%至3.5 wt%之UV光引發劑或UV光引發劑之組合。

【0329】 共反應性組分及組合物可包含一或多種腐蝕抑制劑。適合的腐蝕抑制劑之實例包括(但不限於)基於磷酸鋅將腐蝕抑制劑，例如微米化Halox® SZP-391、Halox® 430磷酸鈣、Halox® ZP磷酸鋅、Halox® SW-111磷矽酸鋁、Halox® 720混合金屬磷碳酸鹽及可購自Halox, Hammond, Ind之Halox® 550及650專用有機腐蝕抑制因子。其他適合的腐蝕抑制劑可包括可購自Heucotech Ltd, PA之Heucophos® ZPA磷酸鋅鋁及Heucophos® ZMP磷酸鋅鋁。

【0330】 本發明提供之共反應性組合物可用以製造金屬物件。低黏度組分可併入有高體積百分比之金屬粒子。在沈積及固化之後，可將固化之組合物燃燒以燒掉有機物質，從而留下金屬。可將金屬燒結以提供金屬部件。以類似方式，無機物件可由併入高含量之適合的填充劑(諸如二氧化矽、玻璃或其他無機物件)形成。

【0331】 聚異氰酸酯組分可包含例如80 wt%至100 wt%、85 wt%至95 wt%、或80 wt%至90 wt%之聚異氰酸酯預聚物，其中wt%係以聚異氰酸酯組分之總重量計。

【0332】 多元胺組分可包含例如10 wt%至30 wt%之具有200道爾頓至500道爾頓之分子量的單體多元胺；40 wt%至90 wt%之具有3,000道爾頓至7,000道爾頓之分子量的多元胺預聚物；及1 wt%至20 wt%之反應性流變改質劑，其中wt%係以多元胺組分之總重量計。多元胺組分可包含例如15 wt%至25 wt%之具有200道爾頓至500道爾頓之分子量的單體多元胺；50 wt%至80 wt%具有3,000道爾頓至7,000道爾頓之分子量的多元胺預聚物；及5 wt%至15 wt%之反應性流變改質劑，其中wt%係以多元胺組分之總重量計。

【0333】 聚異氰酸酯預聚物可包含異佛爾酮二異氰酸酯封端之聚四亞甲基預聚物；且多元胺預聚物可包含聚醚胺預聚物。

【0334】 多元胺組分可包含0.1 wt%至20 wt%之填充劑，其中wt%係以多元胺組分之總重量計。多元胺組分可包含0.1 wt%至20 wt%之親水性煙霧狀二氧化矽，其中wt%係以多元胺組分之總重量計。

【0335】 可將聚異氰酸酯組分及/或多元胺組分組合且在室溫下擠壓。聚異氰酸酯組分及/或多元胺組分可在於靜態及/或動態混合器中組合之前加熱。靜態及/或動態混合器可處於室溫下或可加熱。在混合之前，可加熱聚異氰酸酯組分及/或多元胺組分以有助於混合各種組分。在一些情況下，在泵吸(諸如進行性空腔泵吸)期間可產生足夠熱，以降低聚異氰酸酯組分及/或多元胺組分之黏度，以有助於混合各種組分。

【0336】 積層列印物件可使用本發明提供之組合物製成。積層列印

物件可藉由沈積包含共反應性組分之組合物之連續層而製成。組合物可例如使用擠壓或使用噴墨列印技術沈積。

【0337】 共反應性組分之擠壓眾所周知。共反應性組分可經由適當成形之噴嘴於在壓力下推動之筒頭中混合。擠壓之組合物或擠壓物之特徵可為截面剖面。截面剖面之特徵可為恆定比率之共反應性組分或可變比率之共反應性組分(其中比率可指共反應性組分之莫耳百分比率)、等當量比率之官能基、一定重量百分比率之反應性組分或其他適用比率。擠壓物之截面剖面上之非均質組成可適用於賦予剖面之不同部分不同特性。舉例而言，賦予剖面之外部部分耐溶劑性或導電特性可為適用的。為有助於鄰近或鄰接層(諸如下伏或上覆層)之間的黏著力，包括過量之共反應性官能基中之一或多者可為適用的。舉例而言，層之頂表面或頂表面之一部分可具有過量第一共反應性官能基，且上覆層之底表面或底表面之一部分可具有過量之第二共反應性官能基，其中第一及第二共反應性官能基對彼此具反應性。以此方式，有助於在鄰接層之間形成共價鍵結，且可增加成品三維列印物件之物理完整性。

【0338】 亦可控制共反應性組分之間的固化反應速率，以使得當後續層沈積於下伏層上時反應不完全。以此方式，上覆層之共反應性組分可與下伏層之共反應性組分反應以增加各層之間的強度。具有高交聯度之共反應性熱固性物質亦可用以為成品部件提供高耐溶劑及化學性。

【0339】 本發明提供之方法可具有高豎直與水平縱橫比。藉由積層製造使用共反應性組分得到之快速固化速率有助於能夠製造高且薄之部件。板件係一個維度長且正交維度薄之部件之實例。連續層可在豎直維度構造且因為固化速率快速將不會下陷或變形。舉例而言，部件之高度可為

寬度之至少2倍，部件寬度之至少4倍、6倍、10倍、25倍、50倍、100倍或200倍。在沈積最初幾層之後，最初沈積之層可諸如藉由使用夾鉗固持部件來緊固，且可沈積後續層以製造高窄的部件。

【0340】 共反應性組分之快速固化速率可用以製造下伏層僅部分支撐上覆層之部件。

【0341】 此外，由於共反應性組合物之低黏度及快速固化速率，故沈積速率或印刷速度可為高的。舉例而言，沈積可大於5 cm/sec，大於10 cm/sec、29 cm/sec、50 cm/sec、100 cm/sec或200 cm/sec。

【0342】 擠壓之可固化組合物維持結構完整性且支撐組合物之上覆層之能力藉由關聯具有所需特性之可固化組合物之剪切儲能模量 G' 、剪切損耗模量 G'' 、 $\tan \delta$ (G''/G')、複數黏度 $[\eta^*]$ 及黏度來定量。所需特性，亦稱為建構準則，包括沈積能力、維持沈積層形狀之能力、支撐一或多個上覆層之能力及黏著或與鄰近層共反應之能力。所需特性亦包括影響共反應性組合物之可列印性的參數，該可列印性包括在合理壓力下且在共反應性組合物達到共反應性組合物不可再分配之足夠高黏度之前自分配裝置擠壓共反應性組合物之能力。

【0343】 可固化組合物之黏彈性可使用旋轉流變儀確定以量測剪切儲能模量 G' 及剪切損耗模量 G'' 。出於本發明之目的，剪切儲能模量 G' 及剪切損耗模量 G'' 之數值，使用具有設定為1 mm之間隙的Anton Paar MCR 302流變儀，用25 mm直徑平行盤轉子及1 Hz之振盪頻率及0.3%之振幅來量測。在設定為25°C之流變儀盤之溫度下執行測試。

【0344】 反應性積層製造系統之可列印性可視許多特性而定，諸如反應速率及反應物之黏度。基於實驗量測，已根據演算法基於反應性組合

物之膠凝時間、混合之前各組分之低剪切黏度及混合之前各組分之高剪切黏度定義共反應性組合物之可列印性。膠凝時間係指第一及第二共反應性組分最初混合直至共反應性組合物固化且不可再人工攪拌之持續時間。低剪切黏度(LSV)使用具有1 mm之間隙的Anton Paar MCR 302流變儀在25 °C 及1 sec⁻¹之剪切速率下來量測。高剪切黏度(HSV)使用具有1 mm之間隙的Anton Paar MCR 302流變儀在25 °C 及100 sec⁻¹之剪切速率下來量測。可建構性係基於易於混合、易於擠壓，及擠壓組合物以維持沈積形狀之能力之總體定性評定。模型化實驗資料之演算法以等式1展示：

$$500 \times \{0.460 + \{(\text{凝膠時間} - 4.00) \times [(\text{凝膠時間} - 4.00) \times (-0.00913)]\} + \{(\text{Log}_{10}\text{LSV1} - 5.30) \times [(\text{Log}_{10}\text{LSV1} - 5.30) \times (-0.00428)]\} + \{(\text{Log}_{10}\text{HSV1} - 5.30) \times [(\text{Log}_{10}\text{HSV1} - 5.30) \times (-0.00426)]\} \\ + \{(\text{Log}_{10}\text{LSV2} - 5.30) \times [(\text{Log}_{10}\text{LSV2} - 5.30) \times (-0.00427)]\} + \{(\text{Log}_{10}\text{LSV2} - 5.30) \times [(\text{Log}_{10}\text{LSV2} - 5.30) \times (-0.00425)]\} \geq 100 \text{ 等式1}$$

其中LSV1及HSV1係第一組分之低及高剪切黏度，且LSV2及HSV2係第二組分之低及高剪切黏度。由等式1表示之模型係基於獲得之實例1之聚脲系統之實驗資料，其中第一組分含有聚異氰酸酯且第二組分含有多元胺。該等參數按比例縮放，以使得在高於100之臨限值下組合物可列印。可研發不同固化系統且尤其與聚脲相比具有顯著不同凝膠時間之系統之類似模型。

【0345】 本發明提供之方法包括共擠壓。除第一共反應性組合物以外，可共擠壓可為或可不為共反應性組合物之其他組合物。可包括額外組合物以改變擠壓物剖面上之擠壓物組成。共擠壓可添加表層以賦予諸如阻障塗層、顏色塗層、抗溶劑塗層、耐刮擦性塗層、黏著劑塗層、耐火性塗

層、觸覺或觸感作用塗層或導電塗層之部件表面特性。可製成許多可能的共擠壓部件。

【0346】 方法包含例如向第三泵中提供第三組分；且將第三組分泵吸至混合器中。第三組分可包含第三化合物，其中第三化合物對第一化合物具反應性，第三化合物對第二化合物具反應性，或第三化合物對第一組分與第二組分具反應性。第三化合物可不對第一化合物及第二化合物具反應性。

【0347】 方法可包含向一或多個對應泵中提供一或多個其他組分，及將一或多個其他組分泵吸至混合器中以提供共反應性組合物。

【0348】 可調節以建立適用於共反應性積層製造之特性的其他物質特性包括例如使用芳族多元胺或脂族多元胺、預聚物主鏈中之硬及軟鏈段之量及比例、預聚物之分子量及官能度、非反應性側接基團之存在、側接羥基之存在、預聚物之玻璃轉移溫度、異氰酸酯基及胺基之反應性、所用填充劑之量及類型、異氰酸酯與胺之混合比率、反應物之位阻及前述中之任一者之組合。

【0349】 根據本發明提供之方法所列印之三維物件在產生物件之方法中與在最終物件之特性中提供優於先前積層製造物件之益處。舉例而言，沈積方法可不需要任何使用外加熱量，因此避免如可在熱塑性材料之三維列印下發生一般在冷卻期間在成品物件中產生壓力堆積。本發明提供之共反應性組合物可具有足以使組合物可泵吸且快速且精確列印之低黏度。使用反應快速且在沈積之後保持在原位之共反應性組合物，可實現對列印物件之形狀及尺寸的改良控制。另外，本發明提供之共反應性組合物可包括為物件提供諸如磁性或傳到特性(包括導電及/或導熱特性)及強度之

額外特性之物質。加強組分包括例如碳纖維、玻璃纖維及石墨烯。諸如顏料或染料之著色劑亦可包括在列印組合物中。對於快速交聯之共反應性組合物，列印物件中之強度使得可將其他層快速添加於物件之先前列印部分之頂部上。本發明物質及方法之另一益處係如在列印物件之「z方向」所提供之強度，其中x及y方向係建構三維物件之常用平面。傳統三維列印在列印列印之各層之間提供極小黏著力，當使用熱塑性材料時尤其如此。藉由提供在連續層之間形成共價交聯之物質，最終列印物件可在z方向上具有增加之強度。

【0350】 因為共反應性物質之反應產物可為黏著劑，所以使用低表面能建構表面可為適當的。低表面能建構表面包括例如聚烯烴及氟聚合物。或者，建構表面可用脫模劑塗佈，諸如聚胺基甲酸酯注射模製中所用之彼等脫模劑。

【0351】 使用低黏度共反應性或熱固性組合物可有助於在室溫下沈積，由此避免熱塑性三維列印設備之高溫列印頭特徵。使用熱固性物質可有助於使用可快速且精確移動之單個且輕質列印頭，且可進一步簡化多種驅動機制。

【0352】 部分視熱固性組合物之流變性特徵及固化速率之控制而定，可快速建構具有高結構完整性之部件。鄰近層之間的結構強度亦可有助於構築突出下伏層之形狀之能力。

【0353】 可自單一噴嘴沈積至少兩個共反應性組分。在此類情況下，可在固化反應顯著進行之前將共反應性組分混合且沈積，或共反應性組分在混合之後保持液體形式之可具有例如足夠緩慢的固化速率。可沈積緩慢反應組分且接著可自個別噴嘴沈積催化劑以起始兩個共反應性組分之

間的固化反應。並非以大液滴形式沈積，共反應性組分可以噴霧形式沈積。以噴霧形式沈積可有助於使兩個共反應性組分在沈積之前混合之能力。因為與熱塑性組合物相比，反應性熱固性物組合物可具有低黏度，所以使用噴霧沈積可容易實行。

【0354】 本發明提供之組合物及方法可用以製造物件。物件之實例包括密封蓋、鞋底、醫學植入物、汽車部件(內部或外部)、航天部件、工具、用於金屬澆鑄之工具、軍事部件及任何其他適合的部件或設備。

本發明之態樣

【0355】 態樣1.一種反應性積層製造方法，其包含：向第一泵中提供包含第一預聚物之第一組分；向第二泵中提供包含第二預聚物之第二組分，其中該第二預聚物對該第一預聚物具反應性；自該第一泵泵吸該第一組分，及自該第二泵泵吸該第二組分，穿過混合器以提供共反應性組合物；及使穿過連接至該混合器之噴嘴的該共反應性組合物沈積。

【0356】 態樣2.如態樣1之方法，其中該第一組分包含聚異氰酸酯預聚物；且該第二組分包含多元胺預聚物。

【0357】 態樣3.如態樣1至2中任一項之方法，其中該第一泵及該第二泵各自獨立地包含注射泵、蠕動泵或螺桿泵。

【0358】 態樣4 如態樣1至3中任一項之方法，其中該第一泵及該第二泵各自包含螺桿泵。

【0359】 態樣5.如態樣1至4中任一項之方法，其中該混合器包含靜態混合器、動態混合器或其組合。

【0360】 態樣6.如態樣1至5中任一項之方法，其中該混合器包含靜態混合器。

【0361】 態樣7.一種反應性積層製造組合物，其包含：包含聚異氰酸酯預聚物及第一黏度之第一組分；及包含多元胺預聚物及第二黏度之第二組分，其中該第一黏度在該第二黏度之 $\pm 20\%$ 內，其中黏度使用Anton Paar MCR 301或302流變儀用25 mm直徑平行盤轉子、1 Hz之振盪頻率及0.3%之振幅且用25°C之流變儀盤溫度來量測。

【0362】 態樣8.如態樣7之組合物，其中該第一黏度在該第二黏度之 $\pm 10\%$ 內。

【0363】 態樣9.如態樣7至8中任一項之組合物，其中該第一組分、該第二組分或該第一組分與該第二組分分別包含0.1 wt%至30 wt%之填充劑，其中wt%係以該第一組分、該第二組分或該第一與第二組分之總重量計。

【0364】 態樣10. 如態樣7至9中任一項之組合物，其中該填充劑包含無機填充劑、有機填充劑或其組合。

【0365】 態樣11. 如態樣7至10中任一項之組合物，其中該聚異氰酸酯預聚物包含雙官能聚異氰酸酯預聚物；且該多元胺預聚物包含雙官能多元胺預聚物。

【0366】 態樣12. 如態樣7至11中任一項之組合物，其中該聚異氰酸酯預聚物包含異氰酸酯基封端之聚四亞甲基預聚物。

【0367】 態樣13. 如態樣7至12中任一項之組合物，其中該聚異氰酸酯預聚物包含異佛爾酮封端之聚四亞甲基預聚物。

【0368】 態樣14. 如態樣7至13中任一項之組合物，其中該多元胺預聚物包含三官能聚醚胺。

【0369】 態樣15. 如態樣7至14中任一項之組合物，其中該多元胺

預聚物包含雙官能多元胺、三官能多元胺或其組合。

【0370】 態樣16. 如態樣7至15中任一項之組合物，其中該第二組分包含單體二胺及流變改質劑。

【0371】 態樣17. 如態樣7至16中任一項之組合物，其中該第二組分包含二級脂族二胺及聚乙烯/聚丙烯共聚物。

【0372】 態樣18. 如態樣7至17中任一項之組合物，其中該第一組分包含80 wt%至100 wt%之該聚異氰酸酯預聚物，其中wt%係以該第一組分之總重量計；且該第二組分包含：10 wt%至30 wt%之具有200道爾頓至500道爾頓範圍內之分子量的單體多元胺；40 wt%至90 wt%之具有3,000道爾頓至7,000道爾頓範圍內之分子量的多元胺預聚物；及1 wt%至20 wt%之流變改質劑，其中wt%係以該第二組分之總重量計。

【0373】 態樣19. 如態樣18之組合物，其中該聚異氰酸酯預聚物包含異佛爾酮二異氰酸酯封端之聚四亞甲基預聚物；且該多元胺預聚物包含聚醚胺預聚物。

【0374】 態樣20. 如態樣18之組合物，其中該聚異氰酸酯預聚物包含異佛爾酮二異氰酸酯封端之聚醚胺預聚物，諸如異佛爾酮二異氰酸酯封端之聚氧基丙二胺預聚物；且該多元胺預聚物包含聚醚胺預聚物。

【0375】 態樣21. 如態樣18之組合物，其中該聚異氰酸酯預聚物包含異佛爾酮二異氰酸酯封端之聚氧基丙二胺預聚物；且該多元胺預聚物包含聚醚胺預聚物。

【0376】 態樣22. 如態樣18至21中任一項之組合物，其中該單體胺包含二級脂族二胺；且該流變改質劑包含丙烯/乙烯共聚物。

【0377】 態樣23. 如態樣18至22中任一項之組合物，其中該第二

組分包含0.1 wt%至20 wt%之填充劑，其中wt%係以該第二組分之總重量計。

【0378】 態樣24. 如態樣18至23中任一項之組合物，其中該第二組分包含0.1 wt%至20 wt%之親水性煙霧狀二氧化矽，其中wt%係以該第二組分之總重量計。

【0379】 態樣25. 如態樣7至24中任一項之組合物，其中該組合物在混合該第一及第二組分之後立即具有大於2之初始 G''/G' 比率，其中剪切儲能模量 G' 及剪切損耗模量 G'' 使用具有1 mm至2 mm之間隙的流變儀，用25 mm直徑平行盤轉子、1 Hz之振盪頻率及0.3%之振幅且用25°C之流變儀盤溫度來量測。

【0380】 態樣26. 如態樣7至25中任一項之組合物，其中該組合物在混合該第一及第二組分之後7分鐘具有大於1之 G''/G' 比率，其中該剪切儲能模量 G' 及該剪切損耗模量 G'' 使用具有1 mm至2 mm之間隙的流變儀，用25 mm直徑平行盤轉子、1 Hz之振盪頻率及0.3%之振幅且用25°C之流變儀盤溫度來量測。

【0381】 態樣27. 如態樣7至26中任一項之組合物，其中該組合物之特徵為大於3分鐘之不黏著時間。

【0382】 態樣28. 一種物件，其使用如態樣7至27中任一項之組合物形成。

【0383】 態樣29. 如態樣28之物件，其中該物件包含複數個層，其中形成該物件之鄰近層共價鍵結。

【0384】 態樣30. 一種積層製造方法，其包含使用二組分螺桿泵擠壓如態樣7至27中任一項之組合物。

【0385】 態樣31. 如態樣30之方法，其中該方法包含將該第一組分及該第二組分各自擠壓至混合器中。

【0386】 態樣32. 如態樣30至31中任一項之方法，其中該方法包含將該第一組分及該第二組分各自擠壓至具有0.6 mm至2.5 mm之出口直徑及30 mm至150 mm之長度的混合器中。

【0387】 態樣33. 如態樣30至32中任一項之方法，其中該方法包含將該第一組分及該第二組分各自擠壓至混合器中，其中該組合物具有0.25秒至5秒範圍內之在該混合器中之滯留時間。

【0388】 態樣1A. 一種反應性積層製造方法，其包含向第一泵中提供包含第一化合物之第一組分；向第二泵中提供包含第二化合物之第二組分，其中該第一化合物對該第二化合物具反應性；自該第一泵泵吸該第一組分，及自該第二泵泵吸該第二組分，穿過混合器以提供共反應性組合物；及使該共反應性組合物沈積。

【0389】 態樣2A. 如態樣1A之方法，其中該第一泵及該第二泵串聯耦接。

【0390】 態樣3A. 如態樣1A至2A中任一項之方法，其中該第一泵及該第二泵並聯耦接。

【0391】 態樣4A. 如態樣1A至3A中任一項之方法，其中該第一泵及該第二泵各自獨立地包含正排量泵、注射泵、活塞泵或螺桿泵。

【0392】 態樣5A. 如態樣1A至3A中任一項之方法，其中該第一泵及該第二泵各自包含螺桿泵。

【0393】 態樣6A. 如態樣1A至3A中任一項之方法，其中該第一泵及該第二泵各自包含靜態泵、動態泵或其組合。

【0394】 態樣7A. 如態樣1A至6A中任一項之方法，其中該混合器包含靜態混合器、動態混合器或其組合。

【0395】 態樣8A. 如態樣1A至7A中任一項之方法，其中該第一組分包含預聚物，該第二組分包含預聚物預聚物，或該第一組分與該第二組分包含預聚物。

【0396】 態樣9A. 如態樣1A至8A中任一項之方法，其中該第一組分包含兩種或更多種第一化合物；且該第二組分包含兩種或更多種第二化合物。

【0397】 態樣10A. 如態樣9A之方法，其中該兩種或更多種第一化合物包含2至6之第一官能基之平均官能度；且該兩種或更多種第二化合物包含2至6之第二官能基之平均官能度，其中該第一官能基對該第二官能基具反應性。

【0398】 態樣11A. 如態樣1A至10A中任一項之方法，其中該第一組分、該第二組分或該第一與第二組分獨立地包含200厘泊至20,000,000厘泊之黏度，其使用具有1 mm之間隙的Anton Paar MCR 302流變儀在25℃及100 sec⁻¹之剪切速率下來量測。

【0399】 態樣12A. 如態樣1A至10A中任一項之方法，其中該第一組分、該第二組分或該第一與第二組分獨立地包含使用具有1 mm之間隙的Anton Paar MCR 302流變儀在25℃及100 sec⁻¹之剪切速率下來量測5,000厘泊至15,000,000厘泊之黏度。

【0400】 態樣13A. 如態樣1A至10A中任一項之方法，其中該第一組分包含第一黏度；且該第二組分包含第二黏度，其中該第一黏度在該第二黏度之±50%內，其中黏度使用具有1 mm之間隙的Anton Paar MCR

302流變儀在25℃之盤溫度及100 sec⁻¹之剪切速率下來量測。

【0401】 態樣14A. 如態樣1A至13A中任一項之方法，其中該第一化合物包含第一單體、第一預聚物或其組合；該第二化合物包含第二單體、第二預聚物或其組合；且該第一單體及該第一預聚物對該第二單體及該第二預聚物具反應性。

【0402】 態樣15A. 如態樣1A至14A中任一項之方法，其中該第一化合物包含至少一個第一預聚物；該第二化合物包含至少一個第二預聚物；且該至少一個第一預聚物對該至少一個第二預聚物具反應性。

【0403】 態樣16A. 如態樣1A至15A中任一項之方法，其中該第一化合物包含多元胺且該第二化合物包含聚異氰酸酯。

【0404】 態樣17A. 如態樣1A至15A中任一項之方法，其中該第一化合物包含聚烯基化合物且該第二化合物包含聚硫醇。

【0405】 態樣18A. 如態樣1A至15A中任一項之方法，其中該第一化合物包含邁克爾受體且該第二化合物包含邁克爾供體。

【0406】 態樣19A. 如態樣1A至15A中任一項之方法，其中該第一化合物包含聚環氧化物且該第二化合物包含聚硫醇。

【0407】 態樣20A. 如態樣1A至15A中任一項之方法，其中該第一化合物包含聚環氧化物且該第二化合物包含多元胺。

【0408】 態樣21A. 如態樣1A至15A中任一項之方法，其中該第一化合物包含聚異氰酸酯預聚物，其中該聚異氰酸酯預聚物包含雙官能聚異氰酸酯預聚物、三官能聚異氰酸酯預聚物或其組合；且該第二化合物包含多元胺預聚物，其中該多元胺預聚物包含雙官能多元胺預聚物、三官能多元胺預聚物或其組合。

【0409】 態樣22A. 如態樣1A至15A中任一項之方法，其中該第一化合物包含官能基；該第二化合物包含第二官能基；且該第一官能基對該第二官能基具反應性。

【0410】 態樣23A. 如態樣22A之方法，其中該第一化合物包含2至6個第一官能基；且該第二化合物包含2至6個第二官能基；且該第一官能基對該第二官能基具反應性。

【0411】 態樣24A. 如態樣22A之方法，其中該第一官能基係異氰酸酯基且該第二官能基係一級胺、二級胺或其組合。

【0412】 態樣25A. 如態樣22A之方法，其中該第一官能基包含硫醇基且該第二官能基包含烯基。

【0413】 態樣26A. 如態樣22A之方法，其中該第一官能基包含硫醇基且該第二官能基包含環氧基。

【0414】 態樣27A. 如態樣22A之方法，其中該第一官能基包含邁克爾供體且該第二官能基包含邁克爾受體。

【0415】 態樣28A. 如態樣22A之方法，其中該第一官能基包含丙烯酸酯基、順丁烯二酸基、反丁烯二酸基、乙醯丙酮基或前述中之任一者之組合，且該第二官能基包含一級胺、二級胺、丙二酸酯基；或前述中之任一者之組合。

【0416】 態樣29A. 如態樣22A之方法，其中該第一官能基包含環氧基；且該第二官能基包含一級胺、二級胺或其組合。

【0417】 態樣30A. 如態樣1A至29A中任一項之方法，其中該共反應性組合物包含200厘泊至20,000,000厘泊之動態黏度，其中該動態黏度使用Anton Paar MCR 302流變儀用25 mm直徑之平行盤轉子、1 Hz之振

盪頻率及0.3%之振幅且用25°C之流變儀盤溫度來量測。

【0418】 態樣31A. 如態樣1A至29A中任一項之方法，其中該共反應性組合物包含5,000厘泊至15,000,000厘泊之動態黏度，其中該動態黏度使用Anton Paar MCR 302流變儀用25 mm直徑之平行盤轉子、1 Hz之振盪頻率及0.3%之振幅且用25°C之流變儀盤溫度來量測。

【0419】 態樣32A. 如態樣1A至31A中任一項之方法，其中該共反應性組合物之特徵為在25°C下小於5分鐘之膠凝時間。

【0420】 態樣33A. 如態樣1A至32A中任一項之方法，其中該共反應性組合物之滯留時間小於該共反應性組合物之該膠凝時間。

【0421】 態樣34A. 如態樣1A至33A中任一項之方法，其中該第一組分、該第二組分或該第一組分與第二組分獨立地包含填充劑；且該共反應性組合物包含填充劑。

【0422】 態樣35A. 如態樣34A之方法，其中該填充劑包含輕質填充劑。

【0423】 態樣36A. 如態樣34A至35A中任一項之方法，其中該填充劑具有小於0.7之比重。

【0424】 態樣37A. 如態樣34A至37A中任一項之方法，其中該填充劑包含導電填充劑、磁性填充劑、熱導電填充劑或前述中之任一者之組合。

【0425】 態樣38A. 如態樣34A之方法，其中該填充劑包含碳纖維、玻璃纖維、石墨烯、金屬或前述中之任一者之組合。

【0426】 態樣39A. 如態樣34A至38A中任一項之方法，其中該第一組分、該第二組分或該第一與第二組分獨立地包含0.1 wt%至95 wt%之填

充劑，其中重量%係以該第一組分或該第二組分之總重量計。

【0427】 態樣40A. 如態樣34A至38A中任一項之方法，其中該第一組分、該第二組分或該第一與第二組分獨立地包含0.1 vol%至95 vol%之填充劑，其中vol%係以該第一組分或該第二組分之總體積計。

【0428】 態樣41A. 如態樣1A至40A中任一項之方法，其中該共反應性組合物包含0.1 wt%至95 wt%之填充劑，其中wt%係以該共反應性組合物之總重量計。

【0429】 態樣42A. 如態樣1A至40A中任一項之方法，其中該共反應性組合物包含0.1vol%至95vol%之填充劑，其中vol%係以該共反應性組合物之總體積計。

【0430】 態樣43A. 如態樣1A至42A中任一項之方法，其中沈積包含擠壓。

【0431】 態樣44A. 如態樣1A至43A中任一項之方法，其中沈積包含沈積第一層及鄰接該第一層沈積第二層，其中該第二層與該第一層發生化學反應。

【0432】 態樣45A. 如態樣1A至44A中任一項之方法，其中沈積包含同步沈積該第一層及該第二層。

【0433】 態樣46A. 如態樣1A至45A中任一項之方法，其中沈積包含依序沈積該第一層及該第二層。

【0434】 態樣47A. 如態樣1A至44A中任一項之方法，其中沈積包含沈積第一層及鄰接該第一層沈積第二層；且在該第一化合物及該第二化合物完全反應之前沈積該第二層。

【0435】 態樣48A. 如態樣1A至47A中任一項之方法，其中沈積包

含擠壓該共反應性組合物穿過具有0.2 mm至50 mm之尺寸的孔口。

【0436】 態樣49A. 如態樣1A至48A中任一項之方法，其中沈積包含沈積兩個或更多個連續層。

【0437】 態樣50A. 如態樣1A至49A中任一項之方法，其包含在混合期間、在沈積期間、在沈積之後或前述中之任一者之組合將光化輻射施加於該共反應性組合物。

【0438】 態樣51A. 如態樣1A至50A中任一項之方法，其中該第一組分、該第二組分或該第一與第二組分包含光引發劑。

【0439】 態樣52A. 如態樣1A至51A中任一項之方法，其中該第一組分、該第二組分或該第一與第二組分包含催化劑，其中該催化劑有效催化該第一化合物與該第二化合物之間的反應。

【0440】 態樣53A. 如態樣1A至52A中任一項之方法，其中沈積包含擠壓。

【0441】 態樣54A. 如態樣1A至53A中任一項之方法，其中該方法包含：向第三泵中提供第三組分；且將該第三組分泵吸至該混合器中。

【0442】 態樣55A. 如態樣54A之方法，其中該第三組分包含第三化合物，其中該第三化合物對該第一化合物具反應性，該第三化合物對該第二化合物具反應性，或該第三化合物對該第一組分且在該第二組分內具反應性。

【0443】 態樣56A. 如態樣54A至55A中任一項之方法，其中該第三化合物未與該第一化合物及該第二化合物反應。

【0444】 態樣57A. 如態樣1A至56A中任一項之方法，其中該方法包含向一或多個對應泵中提供一或多個其他組分；及將該一或多個其他組

分泵吸至該混合器以提供該共反應性組合物。

【0445】 態樣58A. 如態樣1A至57A中任一項之方法，其中沈積包含形成擠壓物。

【0446】 態樣59A. 如態樣58A之方法，其中該擠壓物之特徵為具有第一部分及第二部分之截面剖面。

【0447】 態樣60A. 如態樣59A之方法，其中該第一部分包含大於1之該第一化合物與該第二化合物之莫耳比；且該第二部分包含小於1之該第一化合物與該第二化合物之莫耳比。

【0448】 態樣61A. 如態樣59A至60A中任一項之方法，其中該第一部分及該第二部分位於該擠壓物之截面剖面之相反側上。

【0449】 態樣62A. 如態樣59A至61A中任一項之方法，其中該第一部分包含大於1之第一官能基與第二官能基之當量比；且該第二部分包含小於1之第一官能基與第二官能基之當量比，其中該第一官能基對該第二官能基具反應性。

【0450】 態樣63A. 如態樣59A至61A中任一項之方法，其中在該擠壓物之整個截面剖面中該第一組分與該第二組分之當量比係不均勻的。

【0451】 態樣64A. 如態樣59A至61A中任一項之方法，其中在整個該擠壓物之截面剖面中該第一組分與該第二組分之當量比係均勻的。

【0452】 態樣65A. 一種擠壓物，其由如態樣1A至64A中任一項之方法形成。

【0453】 態樣66A. 一種物件，其使用如態樣1A至64A中任一項之方法形成。

【0454】 態樣67A. 如態樣66A之物件，其中該物件包含複數個層，

其中形成該物件之鄰近層共價鍵結。

【0455】 態樣68A. 如態樣66A至67A中任一項之物件，其中該物件之特徵為小於 $0.5\ \Omega/\text{cm}^2$ 或小於 $0.15\ \Omega/\text{cm}^2$ 之薄層電阻。

【0456】 態樣69A. 如態樣66A至68A中任一項之物件，其中在1 MHz至18 GHz之間的頻率範圍內該物件提供至少10 dB之衰減。

【0457】 態樣70A. 如態樣66A至69A中任一項之物件，其中該物件之特徵為小於0.9之比重。

【0458】 應瞭解，在不彼此排斥之情況下，本文中所描述、展示及/或主張之本發明實施例之多種特徵可彼此組合使用。另外，呈現以下實例以表明本發明提供之方法及組合物之通用原理。除非另外指明，否則所列舉之所有量以重量份進行描述。本發明不應視為限於所呈現之特定實例。

實例

實例1

聚脲流變性表徵

【0459】 三維列印調配物之流變性使用Anton Paar 302流變儀確定。二組分(多元胺組分及聚異氰酸酯組分)樣品使用裝備有具有0.9 mm之孔口直徑、16匝之靜態混合長度及2.54 cm之分配長度的在線靜態混合器之ViscoTec ecoDUO 450精密給藥系統分配，且接著即刻沈積於流變儀上以填充樣品間隙(1 mL至2 mL)。將一次性樣品盤(Anton Paar，目錄號4847)置放於流變儀上且在量測中用作底盤。使用具有25 mm直徑之一次性平行盤轉子(PP25)進行量測。該轉子在負載之後立即移向樣品，其中間隙設定為1 mm。接著施加振盪量測(頻率1 Hz、振幅0.3%)。隨時間推移記錄流變參數(G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ 、 $|\eta^*|$)。在具有設定為25°C流變儀盤之溫度

的周圍條件下執行測試。結果示於表3中。

【0460】 多元胺組分含有66 wt% Jeffamine® T5000 (大致5,000 MW之聚環氧烷一級胺(丙三醇參[聚(丙二醇)，胺封端]醚，獲自Huntsman Corp.)、19 wt% Clearlink® 1000 (脂族二級胺，獲自Dorf-Ketal Chemicals, LLC.)及10 wt% Petrolite® 5000 (丙烯/乙烯共聚物，獲自Baker Hughes)，其中wt%係以多元胺組分之總重量計。多元胺組分進一步含有5 wt%或8.5 wt%之Cab-o-Sil® TS-720 (獲自Cabot Corp.之煙霧狀二氧化矽)填充劑。

【0461】 異氰酸酯組分含有77 wt% Jeffamine® D-2000 (聚氧基丙二胺)及23 wt%異佛爾酮二異氰酸酯之反應產物；或73 wt% Polymeg® 2000 (聚四亞甲基醚乙二醇)及27 wt%異佛爾酮二異氰酸酯之反應產物，其中wt%係以組合物之總重量計。

表3. 聚脲調配物之動態模量參數.

調配物	異氰酸酯組分	填充劑wt% Cabosil® TS-720	G' t = 0	G'' t = 0	G''/G'	δ
A1	Polymeg® 2000/IPDI	5	762	2050	2.69	69.61
A2	Polymeg® 2000/IPDI	5	3500	8500	2.43	67.62
B	Polymeg® 2000/IPDI	8.5	654	3110	4.76	78.12
C1	Jeffamine® D2000/IPDI	5	102	342	3.35	73.39
C2	Jeffamine® D2000/IPDI	5	120000	120000	1.00	45.00
D	Jeffamine® D2000/IPDI	8.5	8330	9390	1.13	48.42

【0462】 可成功列印調配物A1、A2、B及D。

【0463】 調配物C1及C2固化過快且堵塞分配噴嘴。C1及C2之G'及G''數值之大變化係快速固化之偽訊。組合物C1及C2相同，然而因為C1及

C2組合物固化極快速，所以難以建立 $t = 0$ ，由此導致初始 G' 及 G'' 數值之大的明顯變化。填充劑含量由5 wt%逐漸增加至8.5 wt%會減緩固化速率，以使得可成功列印Jeffamine® D-2000/IPDI組合物。

實例2

聚脲不黏著時間

【0464】 使用手動泵擠壓實例1之聚脲調配物。與Polymeg®2000調配物(A1、A2及B)相比，Jeffamine® D2000調配物(C1、C2及D)顯著更難以泵吸，且在噴嘴中快速膠化。不黏著時間使用下引方法在1密耳(0.0254-mm)厚度下來確定。對於下引方法，使用方框8路徑塗覆器34號(Precision Gage & Tool Co.)於長度8½ 吋 × 11 吋 (21.6 cm × 27.94 cm)之聚乙烯薄片塗覆1密耳(0.0254 mm)厚的均勻薄膜。將約10 mL聚脲調配物擠壓於塗覆器之邊界內，該塗覆器用Chem Trend MR-515脫模劑塗佈以防止在塗覆器上固化。當薄膜下引時，將棉花球輕輕抵著薄膜按壓且移除(輕觸)。視覺上監測黏著之棉花之數量，棉花球反覆抵著薄膜輕觸，不要輕觸相同區域超過一次。當黏著棉花之數量減少時，增加輕觸頻率，以使得當幾乎無棉花黏著於薄膜時輕觸時間間隔不長於5秒。由薄膜下引時直至無棉花黏著於薄膜所記錄之時間係不黏著時間。結果示於表4中。

表4. 共反應性調配物之不黏著時間.

樣品	聚異氰酸酯預聚物	填充劑(wt%) Cabosil® TS-720	不黏著時間 (min : sec)
C1	Jeffamine® D2000/IPDI	5 wt%	3:26
D	Jeffamine® D2000/IPDI	8.5 wt%	2:48
A1	Polymeg® 2000/IPDI	5 wt%	4:47
B1	Polymeg® 2000/IPDI	8.5 wt%	5:39
B2	Polymeg® 2000/IPDI	8.5 wt%	5:36

實例3

硫醇-環氧基組合物

【0465】 將黏稠的市售兩部分硫醇-環氧基密封劑稀釋以降低黏度，以有助於反應性擠壓。

【0466】 聚環氧化物組分藉由用1.7 g 丙酮(Sigma Aldrich)稀釋98.3 g PR-2001 B類(A部分) (一種可購自PPG Aerospace之聚環氧化物密封劑組分)來製備。混合物接著經Flacktek Speedmixer™，在2,000 rpm下，在5 psi (34.47 kPa)之真空壓力下分散2分鐘。

【0467】 聚硫醇組分藉由用14.1 g 丙酮(Sigma Aldrich)稀釋85.9 g PR-2001 B類(B部分) (一種可購自PPG Aerospace之聚硫醇密封劑組分)來製備。混合物接著經Flacktek Speedmixer™，在2000 rpm下，在5 psi (34.47 kPa)之真空壓力下分散2分鐘。

【0468】 調配物使用Flacktek SpeedDisc™轉移至Optimum®柱(Nordson EFD)，且藉由用ViscoTec兩腔擠壓機進行反應性擠壓使用有限差分法而適用於積層製造。

實例4

流變性量測程序

【0469】 使用配備有凸緣高度14 mm之P-PTD200量測單元之MCR 302 Anton Paar流變儀量測組合物之流變性。在25°C之溫度下進行所有量測。使用RheoCompass™套裝軟體(Anton Paar)進行儀器控制及資料分析。

【0470】 對於單一組分(在與互補反應性組分組合之前)，流變儀配備有PP25，25 mm直徑平行盤轉子(Anton Paar)。使用RheoCompass™軟體，為獲得流變性特徵，將儀器設定為剪切模式且當剪切速率以對數標度

由0.1 sec⁻¹增至100 sec⁻¹時收集21個資料點。記錄時間(s)、黏度(cP)、剪切速率(sec⁻¹)、剪切應力(Pa)及扭矩(mNm)。擠壓樣品以覆蓋轉子之直徑。

【0471】對於共反應性組合物之量測(在組合第一及第二組分之後)，流變儀配備有PP25，25 mm直徑平行轉子轉子(Anton Paar)及一次性鋁盤(Anton Paar)。

【0472】使用RheoCompass™軟體，為獲得流變性特徵，將流變儀設定為1 sec⁻¹之角頻率、剪切應力保持恆定3%及在25℃之溫度下的振盪模式。對於各特徵，以0.2 min之時間間隔收集100個資料點。記錄儲能模量(Pa)、損耗模量(Pa)、阻尼因子、複數黏度(Pa×S)、偏轉角(mrad)、扭矩(μNm)、時間(min)及相角(度)。擠壓樣品以覆蓋轉子之直徑。亦使用此方法以量測共反應性組合物之動態黏度。

實例5

硫醇-烯共反應性組合物

【0473】使用硫醇-烯化學物質之積層製造藉由組合丙烯酸酯組分及硫醇組分執行。丙烯酸酯組分之成分提供於表5中。

表5. 丙烯酸酯組分.

組分	重量份(g)				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
¹ SR399LV	94.00	94.00	94.00	94.00	94.00
² TPP催化劑溶液	3.13	3.13	3.13	3.13	3.13
³ Aerosil® 200	0.00	4.70	0.00	0.00	0.00
⁴ Lo-Vel™ 27	0.00	0.00	14.10	0.00	0.00
⁵ Hi-Sil™ EZ160G	0.00	0.00	0.00	14.10	0.00
⁶ 碳摻合物	0.00	0.00	0.00	0.00	2.82

¹ SR399LV，二季戊四醇五丙烯酸酯，CAS號60506-81-2，可購自Arkema。

² TPP催化劑溶液，15% (以重量計)三苯基磷於丙酮中之溶液，結晶三苯基磷之CAS號603-35-0，可購自Fisher Scientific。

³ Aerosil® 200，親水性煙霧狀二氧化矽，CAS號7631-86-9，可購自Evonik。

⁴ Lo-Vel™ 27，二氧化矽平整劑，CAS號63231-67-4，可購自PPG Industries。

⁵ Hi-Sil™ EZ160G，沈澱二氧化矽，CAS號112926-00-8，可購自PPG Industries。®

⁶ 碳摻合物，xGnP® M-5石墨烯、xGnP M-25石墨烯及石墨烯奈米小片之1:1:1摻合物，CAS號7782-42-5，xGnP®石墨烯可購自XG Sciences，石墨烯奈米小片以PureWave Graphene (GNP)可購自Raymor NanoIntegris。

【0474】 為製備表5中之丙烯酸酯組分，將SR399LV樹脂稱取至無襯裏½品脫鋁漆罐中，且將添加劑稱取至紙杯中。使用高升Cowles葉片在低RPM下將添加劑緩慢併入至樹脂中。在添加劑組合之後，Cowles葉片之RPM略有增加且使混合物攪拌30 min。在30 min之後，經實驗室天平使用注射器將催化劑溶液添加至釜中。混合物接著人工攪拌，直至均勻，且接著再用Cowles葉片攪拌一分鐘。用四種不同添加劑中之各者進行此程序以產生丙烯酸酯組分之四種不同調配物A1至A4。

【0475】 硫醇組分之成分示於表6中。

表6. 硫醇組分.

組分	重量份(g)				
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
⁷ Thiocure® PETMP	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
² TPP催化劑溶液	3.33	3.33	3.33	3.33	3.33
³ Aerosil® 200	0.00	5.00	0.00	0.00	0.00
⁴ Lo-Vel™ 27	0.00	0.00	15.00	0.00	0.00
⁵ Hi-Sil™ EZ160G	0.00	0.00	0.00	15.00	0.00
⁶ 碳摻合物	0.00	0.00	0.00	0.00	3.00

⁷ Thiocure® PETMP，季戊四醇四-3-巰基丙酸酯，CAS號7575-23-7，可購自Bruno Bock。

【0476】 使用來自表6之量，使用與丙烯酸酯組分所述相同的程序產生硫醇組分。用四種不同添加劑中之各者進程序以產生硫醇組分之四種不同調配物B1至B5。

【0477】 所有調配物由½品脫鋁罐轉移至用於二組分手動泵吸之來自Nordson EFD之50 mL二組分柱中。將調配物配對A-1與B-1，A-2與B-2等，直至填充總共四個柱。每次一個，將來自Nordson EFD之卡口靜態混合器連接至柱末端，且將各組分組合，且使用手動泵吸將共反應性硫醇-烯組合物以1:1體積比率擠壓於聚對苯二甲酸伸乙酯(PET)薄片上。接著用50 mil棒下引擠壓之物質且使其完全固化。所有調配物成功擠壓且下引，由此表明3D列印應用之高成功概率。

【0478】 硫醇-烯組合物之調配物凝膠時間提供於表7中。

表7. 硫醇-烯組合物之凝膠時間

調配物	膠凝時間(sec)
A-1 + B-1	25
A-2 + B-2	25

A-3 + B-3	45
A-4 + B-4	45
A-5 + B-5	25

實例6

硫醇-烯共反應性組合物

【0479】 首先將邁克爾供體組分(藉由PPG Industries, Inc.合成之多官能乙醯基丙酮酸酯)稱取至來自Flacktek之Max 300 L DAC杯中。將含有40 wt% 1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯於溶劑中之催化劑溶液添加至邁克爾供體溶液中以得到最終催化劑濃度4 wt%。催化劑及邁克爾供體樹脂於Flacktek Speedmixer™中，在2000 rpm下，在5 psi之真空壓力下混合2 min。

【0480】 邁克爾受體組分藉由將5 wt% Cab-O-Sil® TS720添加至專用多官能丙烯酸酯(藉由PPG Industries, Inc.合成)中至Max 300 L DAC杯中來製備。混合物接著使用Flacktek Speedmixer™，在2000 rpm下，在5 psi之真空壓力下分散2 min。

【0481】 組分經由Flacktek SpeedDisc由DAC杯轉移至Optimum柱中，且適用於使用ViscoTec 2k擠壓機藉由反應性擠壓來列印。

【0482】 儘管上文已出於說明之目的描述本發明之特定實施例，但對熟習此項技術者將顯而易見的是，在不背離隨附申請專利範圍中所定義之本發明的情況下，可進行本發明細節之大量變化。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種反應性積層製造方法，其包含：

向第一泵中提供包含第一化合物之第一組分；

向第二泵中提供包含第二化合物之第二組分，其中該第一化合物對該第二化合物具反應性；

自該第一泵泵吸該第一組分，及自該第二泵泵吸該第二組分，穿過混合器以提供共反應性組合物；及

使該共反應性組合物沈積，其中，

該第一組分具有第一黏度；及

該第二組分具有第二黏度，

其中該第一黏度在該第二黏度之 $\pm 50\%$ 內，

其中黏度使用具有1 mm之間隙的Anton Paar MCR 302流變儀在25°C之盤溫度及100 sec⁻¹之剪切速率下量測。

【第2項】

一種反應性積層製造方法，其包含：

向第一泵中提供包含第一化合物之第一組分；

向第二泵中提供包含第二化合物之第二組分，其中該第一化合物對該第二化合物具反應性；

自該第一泵泵吸該第一組分，及自該第二泵泵吸該第二組分，穿過混合器以提供共反應性組合物；及

使該共反應性組合物沈積，其中，

該第一化合物包含第一單體、第一預聚物或其組合；

該第二化合物包含第二單體、第二預聚物或其組合；及

其中該第一單體及該第一預聚物對該第二單體及該第二預聚物具反應性。

【第3項】

一種反應性積層製造方法，其包含：

向第一泵中提供包含第一化合物之第一組分；

向第二泵中提供包含第二化合物之第二組分，其中該第一化合物對該第二化合物具反應性；

自該第一泵泵吸該第一組分，及自該第二泵泵吸該第二組分，穿過混合器以提供共反應性組合物；及

使該共反應性組合物沈積，其中

該第一化合物包含聚烯基化合物且該第二化合物包含聚硫醇。

【第4項】

一種反應性積層製造方法，其包含：

向第一泵中提供包含第一化合物之第一組分；

向第二泵中提供包含第二化合物之第二組分，其中該第一化合物對該第二化合物具反應性；

自該第一泵泵吸該第一組分，及自該第二泵泵吸該第二組分，穿過混合器以提供共反應性組合物；及

使該共反應性組合物沈積，其中

該第一化合物包含聚環氧化物且該第二化合物包含聚硫醇。

【第5項】

一種反應性積層製造方法，其包含：

向第一泵中提供包含第一化合物之第一組分；

向第二泵中提供包含第二化合物之第二組分，其中該第一化合物對該第二化合物具反應性；

自該第一泵泵吸該第一組分，及自該第二泵泵吸該第二組分，穿過混合器以提供共反應性組合物；及

使該共反應性組合物沈積，其中

該共反應性組合物之特徵為在25°C下小於5分鐘之膠凝時間。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該第一泵及該第二泵各自包含螺桿泵。

【第7項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中，

該第一組分包含兩種或更多種第一化合物；及

該第二組分包含兩種或更多種第二化合物。

【第8項】

如請求項7之方法，其中，

該兩種或更多種第一化合物包含2至6之第一官能基之平均官能度；及

該兩種或更多種第二化合物包含2至6之第二官能基之平均官能度，

其中該第一官能基對該第二官能基具反應性。

【第9項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該第一組分、該第二組分或該第一組份與第二組分獨立地具有200厘泊至20,000,000厘泊之黏度，其使用具有1 mm之間隙的Anton Paar MCR 302流變儀在25°C及100 sec⁻¹之剪

切速率下量測。

【第10項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中，

該第一化合物包含至少一種第一預聚物；

該第二化合物包含至少一種第二預聚物；及

該至少一種第一預聚物對該至少一種第二預聚物具反應性。

【第11項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該第一化合物包含多元胺且該第二化合物包含聚異氰酸酯。

【第12項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該第一化合物包含邁克爾受體且該第二化合物包含邁克爾供體。

【第13項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該第一化合物包含聚環氧化物且該第二化合物包含多元胺。

【第14項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該共反應性組合物具有200厘泊至20,000,000厘泊之動態黏度，其中該動態黏度使用Anton Paar MCR 302流變儀用25 mm直徑之平行盤轉子、1 Hz之振盪頻率及0.3%之振幅且用25°C之流變儀盤溫度來量測。

【第15項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該第一組分、該第二組分或該第一組分與第二組分獨立地包含填充劑；且該共反應性組合物包含填充

劑。

【第16項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該第一組分、該第二組分或該第一組份與第二組分獨立地包含0.1 wt%至95 wt%之填充劑，其中wt%係以該第一組分或該第二組分之總重量計。

【第17項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該第一組分、該第二組分或該第一組份與第二組分獨立地包含0.1 vol%至95 vol%之填充劑，其中vol%係以該第一組分或該第二組分之總體積計。

【第18項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該共反應性組合物包含0.1 wt%至95 wt%之填充劑，其中wt%係以該共反應性組合物之總重量計。

【第19項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中該共反應性組合物包含0.1 vol%至95 vol%之填充劑，其中vol%係以該共反應性組合物之總體積計。

【第20項】

如請求項1至5中任一項之方法，其中沈積包含擠壓。

【第21項】

一種物件，其使用如請求項1至20中任一項之方法形成。

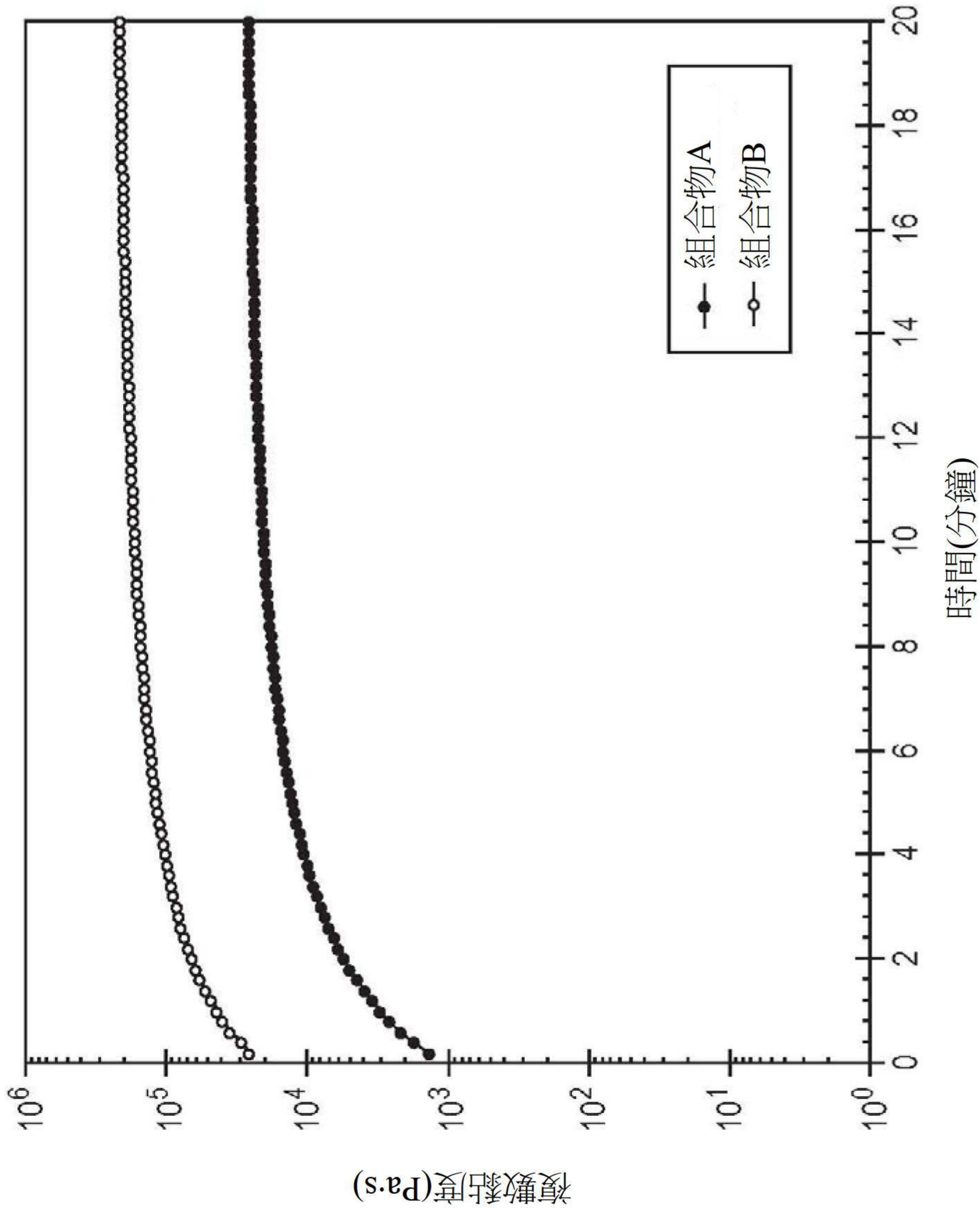
【第22項】

如請求項21之物件，其中在1 MHz至18 GHz之間的頻率範圍內該物件提供至少10 dB之衰減。

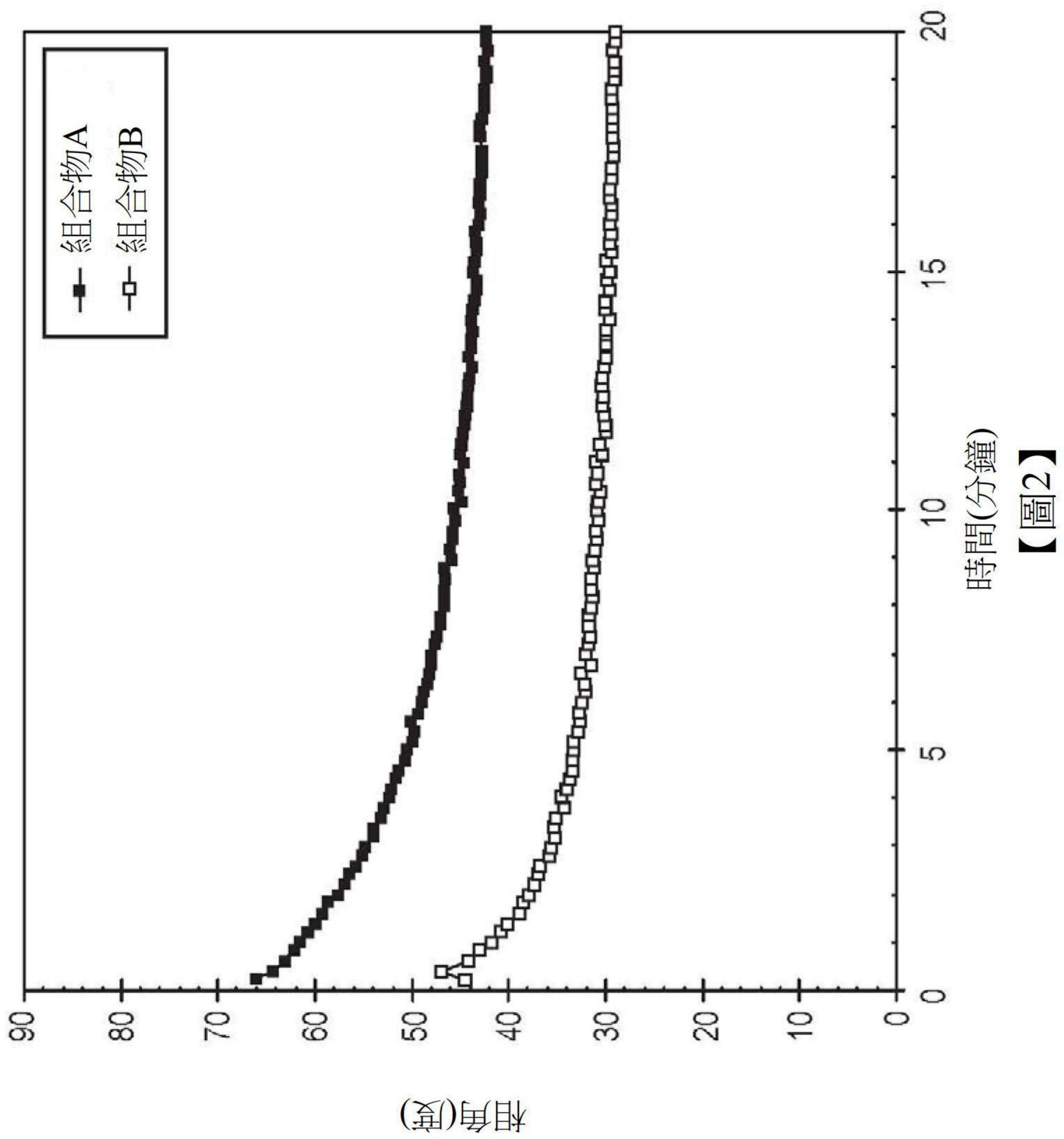
【第23項】

如請求項21之物件，其中該物件之特徵為小於0.9之比重。

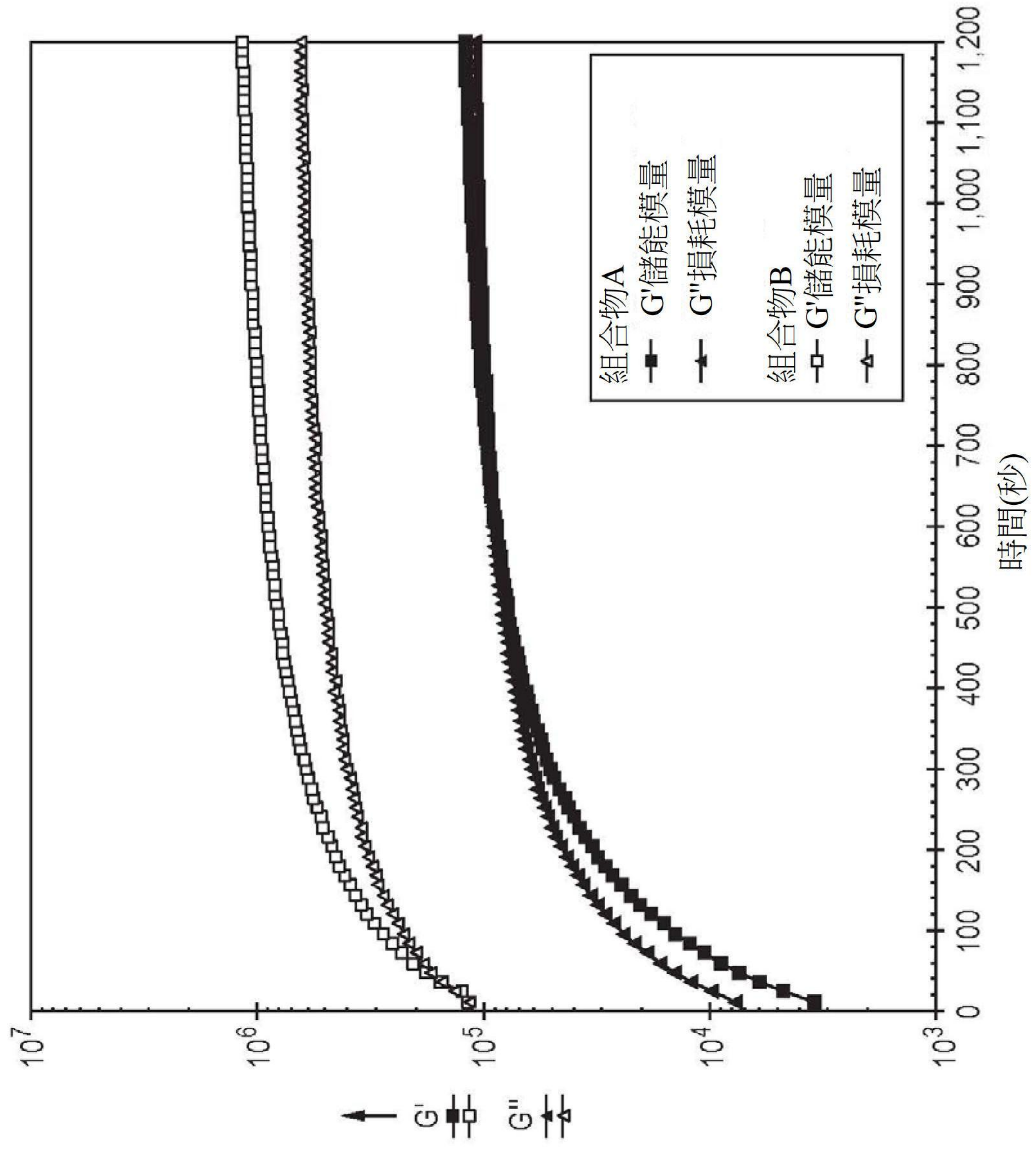
【發明圖式】



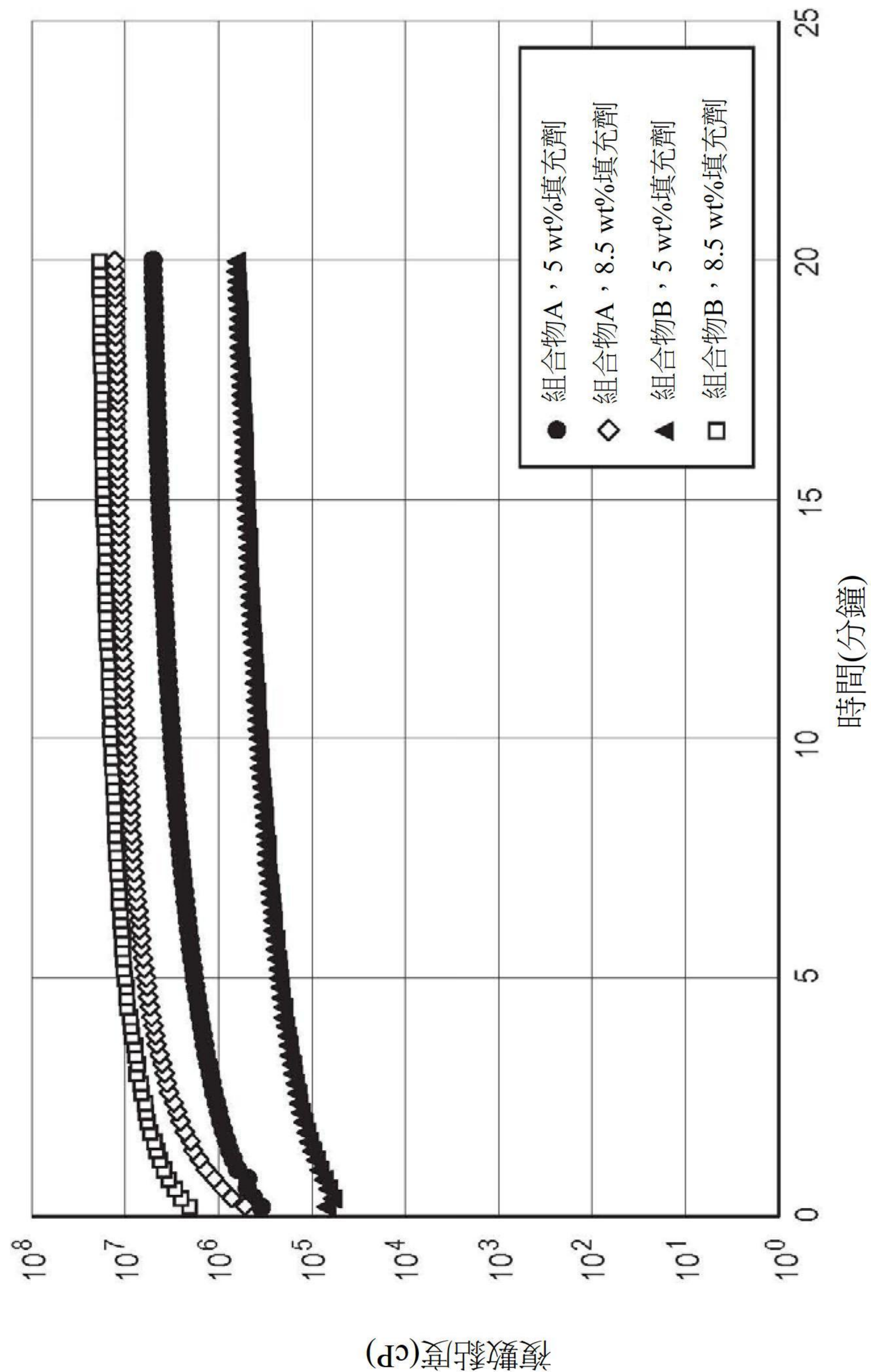
【圖1】



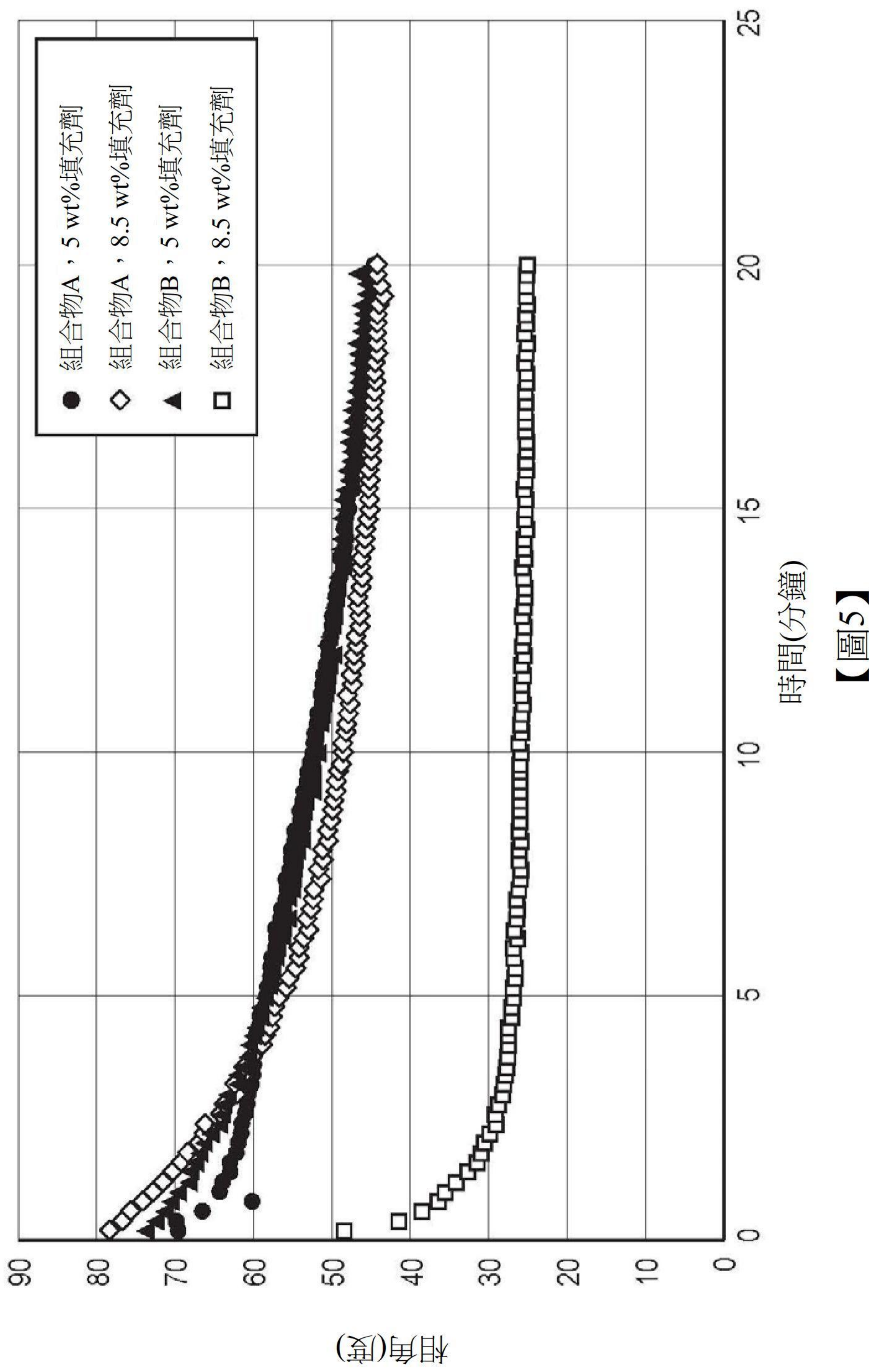
【圖2】



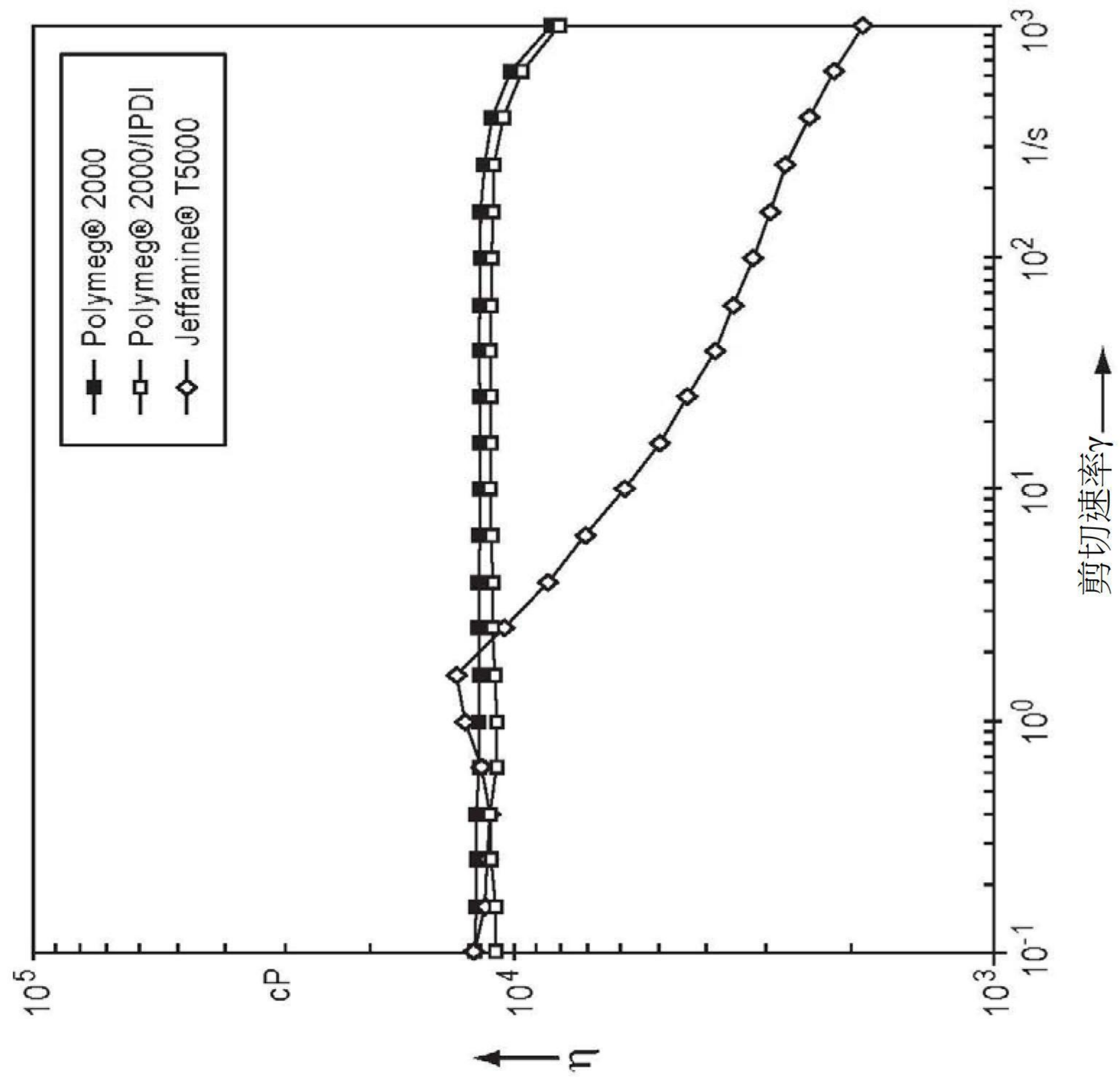
【圖3】



【圖4】



【圖5】



【圖6】