



(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 I666227 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：104101528

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08G18/06 (2006.01)

B29C67/04 (2017.01)

B41M3/06 (2006.01)

(30)優先權：2014/01/17 美國

61/928,430

(71)申請人：美商盧伯利索先進材料有限公司(美國) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(US)

美國

(72)發明人：凡托席克 小約瑟夫 J VONTORCIK, JOSEPH J., JR. (US)；奧特 愛德華 W AULT,  
EDWARD W. (US)；弗穆尼特 葛特 VERMUNICHT, GEERT (BE)；普雷瑟斯  
安 PLESSERS, AN (BE)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

(56)參考文獻：

CN 103160948A

DE 102010062875A1

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

在選擇性雷射燒結中使用熱塑性聚胺甲酸酯的方法及其系統和物品

METHODS OF USING THERMOPLASTIC POLYURETHANES IN SELECTIVE LASER SINTERING  
AND SYSTEMS AND ARTICLES THEREOF

(57)摘要

本發明關於固態自由製作(尤其是選擇性雷射燒結)用之系統及方法，以及使用其製造的各種物品，其中該系統及方法利用特別適合此處理之特定熱塑性聚胺甲酸酯。可使用的熱塑性聚胺甲酸酯衍生自(a)多異氰酸酯成分，(b)多元醇成分，及(c)選用鏈延長劑成分；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 5.5 焦耳/克之熔化焓，超過 70°C 之 Tc(結晶溫度)，20 至 75 度之 $\Delta(Tm : Tc)$ ，其中 $\Delta(Tm : Tc)$ 為 Tm(熔化溫度)與 Tc 之間的差。

The present invention relates to systems and methods for solid freeform fabrication, especially selective laser sintering, as well as various articles made using the same, where the systems and methods utilize certain thermoplastic polyurethanes which are particularly suited for such processing. The useful thermoplastic polyurethanes are derived from (a) a polyisocyanate component, (b) a polyol component, and (c) an optional chain extender component; wherein the resulting thermoplastic polyurethane has a melting enthalpy of at least 5.5 J/g, a Tc (crystallization temperature) of more than 70°C, a  $\Delta(Tm:Tc)$  of from 20 to 75 degrees, where  $\Delta(Tm:Tc)$  is the difference between the Tm (melting temperature) and Tc.

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

在選擇性雷射燒結中使用熱塑性聚胺甲酸酯的方法及其系統和物品

METHODS OF USING THERMOPLASTIC POLYURETHANES IN SELECTIVE LASER SINTERING AND SYSTEMS AND ARTICLES THEREOF

## 【技術領域】

【0001】本發明關於固態自由製作(尤其是選擇性雷射燒結)用之系統及方法，以及使用其製造的各種物品，其中該系統及方法利用特別適合此處理之特定熱塑性聚胺甲酸酯。可使用的熱塑性聚胺甲酸酯衍生自(a)多異氰酸酯成分，(b)多元醇成分，及(c)選用鏈延長劑成分；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 5.5 焦耳/克之熔化焓，不超過 70°C 之  $T_c$ (結晶溫度)，20 至 75 度之  $\Delta(T_m:T_c)$ ，其中  $\Delta(T_m:T_c)$  為  $T_m$ (熔化溫度)與  $T_c$  之間的差。

## 【先前技術】

【0002】本發明關於使用特定熱塑性聚胺甲酸酯之固態自由製作，更具體而言為選擇性雷射燒結。

【0003】固態自由製作(SFF)為可由電腦資料經由增材形成步驟製作任意形狀結構之技術。任何 SFF 之基本操作均包括將三維電腦模型分割成薄橫切面，將結果轉變成二維位置資料，且將該資料送入以逐層方式製作三維結構之控制設備。

【0004】固態自由製作意味製作方法有許多種不同的方式，包括三維印刷、電子束熔化、立體微影術、選擇性雷射燒結、積層物件製造、熔合沈積成型等。

【0005】在三維印刷法中，例如將建構材料從具有一組噴嘴之分配頭分配而在支撐結構上沈積數層。依建構材料而定，然後使用合適的裝置將該層硬化或固化。建構材料可包括形成物件之成型材料、及在建構時支撐物件之支撐材料。

【0006】固態自由製作一般用於設計相關領域，在此用於視覺化、展示、及機械原型設計。因此 SFF 利於以最小的模具及人力投資快速製作機能性原型。此快速原型設計因對設計者提供快速及有效的回饋而縮短產品發展循環且改良設計過程。SFF 亦可用於非機能型零件之快速製作，例如用於評定設計的各態樣之目的，如美學、契合度、組裝等。另外，現已證明 SFF 技術可用於醫藥領域，其中在實行手術之前模塑預期成果。現已公認許多其他領域可由快速原型設計技術受益，包括但不限於建築、牙科、及整型手術，其中特定的設計及/或機能視覺化是有用的。

【0007】此種製作形式的利益日增。現已考量將許多種材料用於使用其之系統及方法，然而，現已證明難以將熱塑性聚胺甲酸酯用於這些系統及方法。其乃至少部分由於將 TPU 處理成適當粒度分布、及確認 TPU 之物理性質極適合選擇性雷射燒結處理的難度所造成。TPU 之低結晶速率亦在將熔化流鋪放在欲建構的零件上時難以

維持容許度。此外，TPU 材料之大熔化範圍會使黏度控制具挑戰性，且使用許多種 TPU 材料會有發煙或廢氣問題。

【0008】考慮到熱塑性聚胺甲酸酯可提供的性質、及使用較習知的製作裝置製造極多種物品之吸引人組合，現在證驗及/或發展極適合固態自由製作(尤其是選擇性雷射燒結)之熱塑性聚胺甲酸酯的需求日增。

### 【發明內容】

【0009】本發明揭示的技術提供一種製作三維物件用之系統，其包含選擇性熔合粉末層之固態自由製作裝置；其中該粉末包含衍生自(a)多異氰酸酯成分，(b)多元醇成分，及(c)選用鏈延長劑成分之熱塑性聚胺甲酸酯；其中該粉末具有小於 200 微米(或甚至小於 150 或小於 100 微米，及在一些具體實施例為至少 50 或甚至 100 微米)之平均粒徑；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 5.5 焦耳/克(或甚至至少 10 或至少 15 焦耳/克，及在一些具體實施例為小於 100、50、或甚至 45 焦耳/克)之熔化焓(藉 DSC 測量)；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 70°C (或甚至大於 80°C 或大於 90°C，及在一些具體實施例為低於 150°C、140°C、或甚至低於 130°C)之  $T_c$ (藉 DSC 測量之結晶溫度)；及其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有 20 至 75 度之間(或相差至少 20、30、40、50、或甚至 58 度，且不超過 75、71、或甚至 60 度)的  $\Delta(T_m:T_c)$ (熱塑性聚胺甲酸酯之  $T_m$  與  $T_c$  之間的差，其均藉 DSC 測量)。

【0010】本發明揭示的技術提供一種製作三維物件之方法，其步驟包含：(I)操作由粉末製造三維物件之系統；其中該系統包含選擇性熔合粉末層之固態自由製作裝置；而形成三維物件；其中該粉末包含衍生自(a)多異氰酸酯成分，(b)多元醇成分，及(c)選用鏈延長劑成分之熱塑性聚胺甲酸酯；其中該粉末具有小於 200 微米(或甚至小於 150 或小於 100 微米，及在一些具體實施例為至少 50 或甚至 100 微米)之平均粒徑；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 5.5 焦耳/克(或甚至至少 10 或至少 15 焦耳/克，及在一些具體實施例為小於 100、50、或甚至 45 焦耳/克)之熔化焓(藉 DSC 測量)；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 70°C (或甚至大於 80°C 或大於 90°C，及在一些具體實施例為低於 150°C、140°C、或甚至低於 130°C)之  $T_c$ (藉 DSC 測量之結晶溫度)；及其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有 20 至 75 度之間(或相差至少 20、30、40、50、或甚至 58 度，且不超過 75、71、或甚至 60 度)的  $\Delta(T_m:T_c)$ (熱塑性聚胺甲酸酯之  $T_m$  與  $T_c$  之間的差，其均藉 DSC 測量)。

【0011】本發明揭示的技術提供一種由選擇性熔合粉末層之固態自由製作裝置製作的製造物品；其中該粉末具有小於 200 微米(或甚至小於 150 或小於 100 微米，及在一些具體實施例為至少 50 或甚至 100 微米)之平均粒徑；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 5.5 焦耳/克(或甚至至少 10 或至少 15 焦耳/克，及在一些具體實施例為小於 100、50、或甚至 45 焦耳/克)之熔化焓(藉 DSC

測量)；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 70°C (或甚至大於 80°C 或大於 90°C，及在一些具體實施例為低於 150、140、或甚至低於 130°C)之  $T_c$ (藉 DSC 測量之結晶溫度)；及其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有 20 至 75 度之間(或相差至少 20、30、40、50、或甚至 58 度，且不超過 75、71、或甚至 60 度)的  $\Delta(T_m:T_c)$ (熱塑性聚胺甲酸酯之  $T_m$  與  $T_c$  之間的差，其均藉 DSC 測量)。

【0012】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中該固態自由製作裝置包含：(a) 具有實行增材程序的目標區域之室；(b) 用以將粉末層在該目標區域上沈積及調平之裝置；及(c) 用以熔合粉末層在目標區域的選擇部分之裝置。

【0013】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中該固態自由製作裝置包含選擇性雷射燒結裝置。

【0014】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中該多異氰酸酯成分包含芳香族二異氰酸酯。

【0015】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中該多異氰酸酯成分包含 4,4'-亞甲雙(異氰酸苯酯)。

【0016】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中該多元醇成分包含聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚醚與聚酯多元醇的共聚物、或其組合。

【0017】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中該多元醇成分包含聚(四亞甲基醚二醇)、聚己內酯、聚酯己二酸酯、其共聚物、或其組合。

【0018】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中該鏈延長劑成分包含線形伸烷二醇。

【0019】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中該鏈延長劑成分包含 1,4-丁二醇、1,12-十二碳二醇、二丙二醇、或其組合。

【0020】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中該熱塑性聚胺甲酸酯進一步包含一種或以上的著色劑、抗氧化劑(包括酚系、亞磷酸酯、硫酯、及/或胺)、抗臭氧劑、安定劑、惰性填料、潤滑劑、抑制劑、水解安定劑、光安定劑、位阻胺光安定劑、苯并三唑 UV 吸收劑、熱安定劑、防止變色之安定劑、染料、顏料、無機與有機填料、強化劑、或其任何組合。

【0021】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中該物品包含烹飪與儲存器具、爐具、汽車組件、玩具、運動服、醫學裝置、個人醫學物品、複製醫學植體、牙科物品、消毒容器、帷幕、袍服、過濾器、衛生產品、尿布、膜狀物、片狀物、管子、管線、電線外套、電纜外套、農業用膜、低透氣性蔽障、運動設備、鑄膜、吹製膜、外形、船隻及船舶組件、條

板箱、容器、包裝物、實驗室器具、辦公室地墊、儀器樣品保持器、液體儲存容器、包裝材料、醫學管線與閥、鞋類組件、片狀物、帶狀物、地毯、黏著劑、電線外皮、電纜、保護性服裝、汽車零件、塗層、發泡積層體、超模塑物品、汽車表皮、天蓬、防水布、皮革物品、屋頂構造物品、方向盤、塗層粉料、搪塑粉料、消費者耐久財、握把、手把、軟管、軟管內墊、管線、管線內墊、腳輪、溜冰輪、電腦組件、皮帶、貼布、鞋類組件、輸送帶或正時皮帶、手套、纖維、織物、或衣服。

【0022】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 120°C (或甚至大於 130°C、140°C、170°C、或 175°C，及在一些具體實施例為低於 200°C、190°C、或甚至 180°C) 之  $T_m$  (藉 DSC 測量之熔化溫度)。

【0023】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有小於 150,000 (或甚至小於 140,000、120,000、或小於 100,000，及在一些具體實施例為超過 30,000、40,000、50,000、60,000、或甚至超過 70,000) 之重量平均分子量  $M_w$  (藉 GPC 測量)。

【0024】本發明揭示的技術提供任何在此所述的系統、方法及/或物品，其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有小於 2.7 (或甚至小於 2.6、小於 2.5、或小於 2.0，及在一些具體實施例為至少 1.0、超過 1.0、超過 1.5、1.7、或甚至超過 1.8) 之  $M_w/M_n$  比例 (其中  $M_w$  為重量平均分子量，及  $M_n$  為數量平均分子量，其均藉 GPC 測量)。

**【圖式簡單說明】**

無。

**【實施方式】**

【0025】以下藉非限制例證說明各種較佳特徵及具體實施例。

【0026】本發明揭示的技術提供用於固態自由製作三維物件及/或物品之系統。本發明亦提供使用此系統之方法、及使用此系統及/或方法所製造的物品。本發明揭示的技術提供這些其中使用特定熱塑性聚胺甲酸酯之系統、方法、及物品，更具體而言為衍生自(a)多異氰酸酯成分，(b)多元醇成分，及(c)選用鏈延長劑成分之熱塑性聚胺甲酸酯；其中該粉末具有小於 200 微米(或甚至小於 150 或小於 100 微米，及在一些具體實施例為至少 50 或甚至 100 微米)之平均粒徑；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 5.5 焦耳/克(或甚至至少 10 或至少 15 焦耳/克，及在一些具體實施例為小於 100、50、或甚至 45 焦耳/克)之熔化焓(藉 DSC 測量)；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 70°C (或甚至大於 80°C 或大於 90°C，及在一些具體實施例為低於 150、140、或甚至低於 130°C)之 T<sub>c</sub>(藉 DSC 測量之結晶溫度)；及其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有 20 至 75 度之間(或相差至少 20、30、40、50、或甚至 58 度，且不超過 75、71、或甚至 60 度)的  $\Delta(T_m:T_c)$ (熱塑性聚胺甲酸酯之 T<sub>m</sub> 與 T<sub>c</sub> 之間的差，其均藉 DSC 測量)。在一些這些具體實施例中，該熱塑性聚胺甲酸酯進一步具有(i)至少 120°C (或甚至大於 130

°C、140°C、170°C、或 175°C，及在一些具體實施例為低於 200°C、190°C、或甚至 180°C)之  $T_m$ (藉 DSC 測量之熔化溫度)，(ii)小於 150,000(或甚至小於 120,000、或小於 100,000，及在一些具體實施例為超過 30,000、40,000、50,000、60,000、或甚至超過 70,000)之重量平均分子量  $M_w$ (藉 GPC 測量)，及/或(iii)小於 2.7(或甚至小於 2.6、小於 2.5、或小於 2.0，及在一些具體實施例為至少 1.0、超過 1.0、超過 1.5、1.7、或甚至超過 1.8)之  $M_w/M_n$  比例(其中  $M_w$  為重量平均分子量，及  $M_n$  為數量平均分子量，其均藉 GPC 測量)。

#### 《熱塑性聚胺甲酸酯》

【0027】可用於本發明揭述的技術之熱塑性聚胺甲酸酯衍生自(a)多異氰酸酯成分，(b)多元醇成分，及(c)選用鏈延長劑成分；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯符合上述參數。

【0028】在此所述的 TPU 組成物係使用(a)多異氰酸酯成分製造。該多異氰酸酯及/或多異氰酸酯成分包括一種或以上的多異氰酸酯。在一些具體實施例中，該多異氰酸酯成分包括一種或以上的二異氰酸酯。

【0029】在一些具體實施例中，該多異氰酸酯及/或多異氰酸酯成分包括具有 5 至 20 個碳原子之  $\alpha, \omega$ -伸烷基二異氰酸酯。

【0030】合適的多異氰酸酯包括芳香族二異氰酸酯、脂肪族二異氰酸酯、或其組合。在一些具體實施例中，該多異氰酸酯成分包括一種或以上的芳香族二異氰酸

酯。在一些具體實施例中，該多異氰酸酯成分本質上無、或甚至完全無脂肪族二異氰酸酯。在其他具體實施例中，該多異氰酸酯成分包括一種或以上的脂肪族二異氰酸酯。在一些具體實施例中，該多異氰酸酯成分本質上無、或甚至完全無芳香族二異氰酸酯。

【0031】可使用的多異氰酸酯之實例包括芳香族二異氰酸酯，如 4,4'-亞甲雙(異氰酸苯酯) (MDI)、二異氰酸間-苯二甲酯(XDI)、二異氰酸 1,4-伸苯酯、二異氰酸 1,5-萘酯、與甲苯二異氰酸酯(TDI)；及脂肪族二異氰酸酯，如異佛酮二異氰酸酯(IPDI)、二異氰酸 1,4-環己酯(CHDI)、癸烷-1,10-二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯(LDI)、1,4-丁烷二異氰酸酯(BDI)、異佛酮二異氰酸酯(PDI)、二異氰酸 3,3'-二甲基-4,4'-二伸苯酯(TODI)、二異氰酸 1,5-萘酯(NDI)、與二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯(H12MDI)。可使用二種或以上的多異氰酸酯的混合物。在一些具體實施例中，該多異氰酸酯為 MDI 及/或 H12MDI。在一些具體實施例中，該多異氰酸酯包括 MDI。在一些具體實施例中，該多異氰酸酯包括 H12MDI。

【0032】在一些具體實施例中，該熱塑性聚胺甲酸酯係以包括 H12MDI 之多異氰酸酯成分製備。在一些具體實施例中，該熱塑性聚胺甲酸酯係以本質上由 H12MDI 所組成之多異氰酸酯成分製備。在一些具體實施例中，該熱塑性聚胺甲酸酯係以由 H12MDI 所組成之多異氰酸酯成分製備。

【0033】在一些具體實施例中，該熱塑性聚胺甲酸酯係以包括(或本質上包括、或甚至包括)H12MDI、及MDI、HDI、TDI、IPDI、LDI、BDI、PDI、CHDI、TODI、與NDI至少之一的多異氰酸酯成分製備。

【0034】在一些具體實施例中，用以製備在此所述的TPU及/或TPU組成物之多異氰酸酯按重量計有至少50%之環脂肪族二異氰酸酯。在一些具體實施例中，該多異氰酸酯包括具有5至20個碳原子之 $\alpha,\omega$ -伸烷基二異氰酸酯。

【0035】在一些具體實施例中，用以製備在此所述的TPU及/或TPU組成物之多異氰酸酯包括六亞甲基-1,6-二異氰酸酯、1,12-十二烷二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2-甲基-1,5-五亞甲基二異氰酸酯、或其組合。

【0036】在一些具體實施例中，該多異氰酸酯成分包含芳香族二異氰酸酯。在一些具體實施例中，該多異氰酸酯成分包含4,4'-亞甲基雙(異氰酸苯酯)。

【0037】在此所述的TPU組成物係使用(b)多元醇成分製造。該多元醇包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚矽氧烷多元醇、及其組合。

【0038】合適的多元醇(若有)，亦可揭述為羥基封端中間物，可包括一種或以上的羥基封端聚酯、一種或以上的羥基封端聚醚、一種或以上的羥基封端聚碳酸酯、一種或以上的羥基封端聚矽氧烷、或其混合物。

【0039】合適的羥基封端聚酯中間物包括數量平均分子量( $M_n$ )為約 500 至約 10,000、約 700 至約 5,000、或約 700 至約 4,000，且通常酸數小於 1.3 或小於 0.5 之線形聚酯。分子量係檢驗終端官能基而測定，且與數量平均分子量相關。該聚酯中間物可藉以下製造：(1)一種或以上的二醇與一種或以上的二羧酸或酐之酯化反應，或(2)轉酯化反應，即一種或以上的二醇與二羧酸之酯的反應。為了獲得具有大量終端羥基之線形鏈，莫耳比例通常較佳為超過 1 莫耳之二醇對酸。合適的聚酯中間物亦包括各種內酯，如聚己內酯，其一般由  $\epsilon$ -己內酯與二官能基引發劑(如二乙二醇)製造。所欲聚酯之二羧酸可為脂肪族、環脂肪族、芳香族、或其組合。合適的二羧酸，其可單獨或以混合物使用，通常具有總共 4 至 15 個碳原子且包括：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二碳二酸、異苯二甲酸、對苯二甲酸、環己烷二羧酸等。亦可使用以上二羧酸之酐，如苯二甲酸酐、四氫苯二甲酸酐等。己二酸為較佳二酸。被反應而形成所欲聚酯中間物之二醇可為脂肪族、芳香族、或其組合，包括以上鏈延長劑部分所述的任何二醇，且具有總共 2 至 20 個或 2 至 12 個碳原子。合適的實例包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-環己烷二甲醇、伸癸二醇、伸十二碳二醇、及其混合物。

【0040】多元醇成分亦可包括一種或以上的聚己內酯聚酯多元醇。可用於在此所述技術之聚己內酯聚酯多元醇包括衍生自己內酯單體之聚酯二元醇。該聚己內酯聚酯多元醇被一級羥基封端。合適的聚己內酯聚酯多元醇可由  $\epsilon$ -己內酯與二官能基引發劑(如二乙二醇、1,4-丁二醇、或任何在此所述的其他二醇及/或二元醇)製造。在一些具體實施例中，該聚己內酯聚酯多元醇為衍生自己內酯單體之線形聚酯二元醇。

【0041】可使用的實例包括 CAPA™ 2202A，數量平均分子量(Mn)為 2,000 之線形聚酯二元醇，及 CAPA™ 2302A，Mn 為 3,000 之線形聚酯二元醇，其均由 Perstorp Polyols Inc.市售。這些材料亦可揭述為 2-oxepanone 與 1,4-丁二醇的聚合物。

【0042】聚己內酯聚酯多元醇可由 2-oxepanone 與二元醇製備，其中二元醇可為 1,4-丁二醇、二乙二醇、單乙二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、或其任何組合。在一些具體實施例中，用以製備聚己內酯聚酯多元醇之二醇為線形。在一些具體實施例中，該聚己內酯聚酯多元醇由 1,4-丁二醇製備。在一些具體實施例中，該聚己內酯聚酯多元醇具有 500 至 10,000、或 500 至 5,000、或 1,000 或甚至 2,000 至 4,000、或甚至 3,000 之數量平均分子量。

【0043】合適的羥基封端聚醚中間物包括衍生自具有總共 2 至 15 個碳原子之二元醇或多元醇之聚醚多元醇，在一些具體實施例中為將烷基二元醇或二醇以包含具有

2 至 6 個碳原子之環氧烷(一般為環氧乙烷或環氧丙烷、或其混合物)之醚反應。例如羥基官能性聚醚可藉由首先將丙二醇以環氧丙烷反應，繼而以環氧乙烷反應而製造。由環氧乙烷生成的一級羥基比二級羥基更具反應性，因此較佳。可使用的市售聚醚多元醇包括包含將環氧乙烷以乙二醇反應之聚(乙二醇)、包含將環氧丙烷以丙二醇反應之聚(丙二醇)、包含將水以四氫呋喃反應之聚(四亞甲醚二醇)(亦可稱為聚合四氫呋喃，且通常稱為 PTMEG)。在一些具體實施例中，該聚醚中間物包括 PTMEG。合適的聚醚多元醇亦包括環氧烷之聚醯胺加成物，且可包括例如包含乙二胺與環氧丙烷的反應產物之乙二胺加成物、包含二乙三胺與環氧丙烷的反應產物之二乙三胺加成物、及類似的聚醯胺型聚醚多元醇。亦可將共聚醚用於所述組成物。典型的共聚醚包括 THF 與環氧乙烷、或 THF 與環氧丙烷的反應產物。其為得自 BASF 之嵌段共聚物 PolyTHF® B、及無規共聚物 poly THF® R。各種聚醚中間物通常具有大於約 700 之數量平均分子量( $M_n$ )，如約 700 至約 10,000、約 1,000 至約 5,000、或約 1,000 至約 2,500，其係檢驗終端官能基而測定且為平均分子量。在一些具體實施例中，該聚醚中間物包括兩種或以上的分子量不同的聚醚的摻合物，如 2,000  $M_n$  與 1,000  $M_n$  之 PTMEG 的摻合物。

【0044】合適的羥基封端聚碳酸酯包括將二醇以碳酸酯反應而製備者。美國專利第 4,131,731 號因揭示羥基封端聚碳酸酯及其製備而納入此處作為參考。此聚碳酸酯

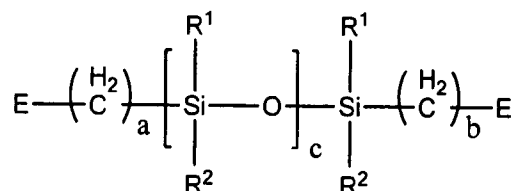
為線形，及具有終端羥基且本質上排除其他的終端基。重要的反應物為二醇及碳酸酯。合適的二醇選自含有 4 至 40 個、及/或甚至 4 至 12 個碳原子之環脂肪族與脂肪族二元醇，及每個分子含有 2 至 20 個烷氧基且各烷氧基含有 2 至 4 個碳原子之聚氧基伸烷二醇。合適的二元醇包括含有 4 至 12 個碳原子之脂肪族二元醇，如 1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、1,10-癸二醇、氫化二亞麻二醇、氫化二油醇 (dioleylglycol)、3-甲基-1,5-戊二醇；及環脂肪族二元醇，如 1,3-環己二醇、1,4-二羥甲基環己烷、1,4-環己二醇、1,3-二羥甲基環己烷、1,4-內亞甲基-2-羥基-5-羥基甲基環己烷，以及聚伸烷二醇。依最終產物所需性質而定，用於該反應之二元醇可為單種二元醇、或二元醇的混合物。以羥基封端之聚碳酸酯中間物通常對所屬技術領域者及在文獻中為已知的。合適的碳酸酯選自由 5 至 7 員環構成的碳酸伸烷酯。適合在此使用的碳酸酯包括碳酸伸乙酯、三亞甲基碳酸酯、四亞甲基碳酸酯、碳酸 1,2-伸丙酯、碳酸 1,2-伸丁酯、碳酸 2,3-伸丁酯、碳酸 1,2-伸乙酯、碳酸 1,3-伸戊酯、碳酸 1,4-伸戊酯、碳酸 2,3-伸戊酯、與碳酸 2,4-伸戊酯。亦在此適合為二烷基碳酸酯、環脂肪族碳酸酯、與二芳基碳酸酯。二烷基碳酸酯可在各烷基中含有 2 至 5 個碳原子，且其指定實例為碳酸二乙酯與碳酸二丙酯。環脂肪族碳酸酯，尤其是二環脂肪族碳酸酯，可在各環狀結構中含有 4 至 7 個碳原子，且其可有一或二個此結構。當其中一個基為環脂肪族時，另一可為烷基或芳基。另一方面，如果其中一個基

為芳基，則另一可為烷基或環脂肪族。在各芳基中含有 6 至 20 個碳原子之合適二芳基碳酸酯的實例為二苯基碳酸酯、二甲苯基碳酸酯、與二萘基碳酸酯。

【0045】合適的聚矽氧烷多元醇包括  $\alpha$ - $\omega$ -羥基、或胺、或羧酸、或硫醇、或環氧基封端聚矽氧烷。實例包括以羥基、或胺、或羧酸、或硫醇、或環氧基封端之聚(二甲基矽氧烷)。在一些具體實施例中，該聚矽氧烷多元醇為羥基封端聚矽氧烷。在一些具體實施例中，該聚矽氧烷多元醇具有 300 至 5,000、或 400 至 3,000 之數量平均分子量。

【0046】聚矽氧烷多元醇可藉氫化聚矽氧烷與脂肪族多羥基醇或聚氧基伸烷醇之間的脫氫反應，將醇系羥基引入聚矽氧烷主幹中而得到。

【0047】在一些具體實施例中，聚矽氧烷可由一種或以上的具有下式之化合物表示：



其中：各  $R^1$  與  $R^2$  獨立為 1 至 4 個碳原子之烷基、苄基、或苯基；各 E 為 OH 或  $\text{NHR}^3$ ，其中  $R^3$  為氫、1 至 6 個碳原子之烷基、或 5 至 8 個碳原子之環烷基；a 與 b 各獨立為 2 至 8 之整數；c 為 3 至 50 之整數。在含胺基聚矽氧烷中，E 基至少之一為  $\text{NHR}^3$ 。在含羥基聚矽氧烷中，E 基至少之一為 OH。在一些具體實施例中， $R^1$  與  $R^2$  均為甲基。

【0048】合適的實例包括  $\alpha$ - $\omega$ -羥基封端聚(二甲基矽氧烷)、與  $\alpha$ - $\omega$ -胺基丙基封端聚(二甲基矽氧烷)，其均為市售材料。進一步實例包括聚(二甲基矽氧烷)材料與聚(環氧烷)的共聚物。

【0049】多元醇成分(若有)可包括聚(乙二醇)、聚(四亞甲醚二醇)、聚(三亞甲二醇)、環氧乙烷封端聚(丙二醇)、聚(己二酸伸丁酯)、聚(己二酸伸乙酯)、聚(己二酸六亞甲酯)、聚(己二酸四亞甲酯-共聚-六亞甲酯)、聚(己二酸 3-甲基-1,5-五亞甲酯)、聚己內酯二醇、聚(碳酸六亞甲酯)二醇、聚(碳酸五亞甲酯)二醇、聚(碳酸三亞甲酯)二醇、基於二聚物脂肪酸之聚酯多元醇、基於蔬菜油之多元醇、或其任何組合。

【0050】可用以製備合適的聚酯多元醇之二聚物脂肪酸的實例包括由 Croda 市售的 Priplast™ 聚酯二醇/多元醇、及由 Oleon 市售的 Radia® 聚酯二醇。

【0051】在一些具體實施例中，該多元醇成分包括聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、或其任何組合。

【0052】在一些具體實施例中，該多元醇成分包括聚醚多元醇。在一些具體實施例中，該多元醇成分本質上無、或甚至完全無聚酯多元醇。在一些具體實施例中，用以製備 TPU 之多元醇成分實質上無、或甚至完全無聚矽氧烷。

【0053】在一些具體實施例中，該多元醇成分包括環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、環氧乙基苯、聚(四亞甲

醚二醇)、聚(丙二醇)、聚(乙二醇)、聚(乙二醇)與聚(丙二醇)的共聚物、表氯醇等、或其組合。在一些具體實施例中，該多元醇成分包括聚(四亞甲醚二醇)。

【0054】在一些具體實施例中，該多元醇具有至少 900 之數量平均分子量。在其他具體實施例中，該多元醇具有至少 900、1,000、1,500、1,750 之數量平均分子量，及/或至多 5,000、4,000、3,000、2,500、或甚至 2,000 之數量平均分子量。

【0055】在一些具體實施例中，該多元醇成分包含聚己內酯聚酯聚醚多元醇、聚醚多元醇、聚己內酯聚酯聚醚共聚物多元醇、聚酯多元醇、或其任何組合。

【0056】在一些具體實施例中，該多元醇成分包含聚己內酯聚酯聚醚多元醇、聚(四亞甲醚二醇)、聚己內酯聚酯聚(四亞甲醚二醇)共聚物多元醇、聚己二酸伸丁酯、聚己二酸伸丁酯-伸己酯(由 1,4-丁二醇與 1,6-己二醇的混合物製造的己二酸酯)、或其任何組合。在一些具體實施例中，該多元醇成分包含聚己內酯聚酯聚(四亞甲醚二醇)共聚物多元醇。

【0057】在此所述的 TPU 組成物係使用 c) 鏈延長劑成分製造。鏈延長劑包括二元醇、二胺、及其組合。

【0058】合適的鏈延長劑包括相當小的多羥基化合物，例如具有 2 至 20 個、或 2 至 12 個、或 2 至 10 個碳原子之低級脂肪族或短鏈二醇。合適的實例包括乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇(BDO)、1,6-己二醇(HDO)、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、

1,4-環己烷二甲醇(CHDM)、2,2-雙[4-(2-羥基乙氧基)苯基]丙烷(HEPP)、六亞甲二醇、庚二醇、壬二醇、十二碳二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、乙二胺、丁二胺、六亞甲二胺、與羥基乙基間苯二酚(HER)等，及其混合物。在一些具體實施例中，該鏈延長劑包括BDO、HDO、3-甲基-1,5-戊二醇、或其組合。在一些具體實施例中，該鏈延長劑包括BDO。其可使用其他的二元醇，如芳香族二醇，但是在一些具體實施例中，在此所述的TPU本質上無、或甚至完全無此材料。

【0059】在一些具體實施例中，用以製備TPU之鏈延長劑實質上無、或甚至完全無1,6-己二醇。在一些具體實施例中，用以製備TPU之鏈延長劑包括環狀鏈延長劑。合適的實例包括CHDM、HEPP、HER、及其組合。在一些具體實施例中，用以製備TPU之鏈延長劑包括芳香族環狀鏈延長劑，例如HEPP、HER、或其組合。在一些具體實施例中，用以製備TPU之鏈延長劑包括脂肪族環狀鏈延長劑，例如CHDM。在一些具體實施例中，用以製備TPU之鏈延長劑實質上無、或甚至完全無芳香族鏈延長劑，例如芳香族環狀鏈延長劑。在一些具體實施例中，用以製備TPU之鏈延長劑實質上無、或甚至完全無聚矽氧烷。

【0060】在一些具體實施例中，該鏈延長劑成分包括1,4-丁二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基戊-1,3-二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二羥甲基、1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、或其組合。在一些具體實施例中，該

鏈延長劑成分包括 1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、或其組合。在一些具體實施例中，該鏈延長劑成分包括 1,4-丁二醇。

【0061】在一些具體實施例中，該鏈延長劑成分包含線形伸烷二醇。在一些具體實施例中，該鏈延長劑成分包含 1,4-丁二醇、二丙二醇、或其組合。在一些具體實施例中，該鏈延長劑成分包含 1,4-丁二醇。

【0062】在一些具體實施例中，鏈延長劑對多元醇的莫耳比例大於 1.5。在一些具體實施例中，鏈延長劑對多元醇的莫耳比例為至少(或大於)1.5、2.0、3.5、3.7、或甚至 3.8，及/或鏈延長劑對多元醇的莫耳比例可為至多 5.0、或甚至 4.0。

【0063】在此所述的熱塑性聚胺甲酸酯亦可被視為熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)組成物。在此具體實施例中，該組成物可含有一種或以上的 TPU。這些 TPU 係將以下反應而製備：a)上述的多異氰酸酯成分；b)上述的多元醇成分；及 c)上述的鏈延長劑成分，其中該反應可在觸媒存在下進行。組成物中 TPU 至少之一必須符合上述參數而使其適合固態自由製作，尤其是熔合沈積成型。

【0064】進行反應之手段未過度限制，且包括分批及連續處理。在一些具體實施例中，該技術涉及脂肪族 TPU 之分批處理。在一些具體實施例中，該技術涉及脂肪族 TPU 之連續處理。

【0065】本發明揭述的組成物包括上述 TPU 材料、及包括 TPU 材料與一種或以上的額外成分之 TPU 組成物。

這些額外成分包括可摻合在此所述的 TPU 之其他聚合材料。這些額外的成分包括一種或以上的可加入 TPU 之添加劑、或含 TPU 之摻合物，而影響組成物之性質。

【0066】在此所述的 TPU 亦可摻合一種或以上的其他聚合物。可摻合在此所述的 TPU 之聚合物未過度限制。在一些具體實施例中，本發明揭述的組成物包括二種或以上的本發明揭述的 TPU 材料。在一些具體實施例中，該組成物包括至少一種本發明揭述的 TPU 材料、及至少一種非本發明揭述的 TPU 材料之一的其他聚合物。

【0067】可結合在此所述的 TPU 材料而使用之聚合物亦包括較習知的 TPU 材料，如基於非己內酯聚酯之 TPU、基於聚醚之 TPU、或含非己內酯聚酯與聚醚基之 TPU。可摻合在此所述的 TPU 材料之其他合適材料包括聚碳酸酯、聚烯烴、苯乙烯系聚合物、丙烯酸系聚合物、聚氧亞甲基聚合物、聚醯胺、聚苯醚、聚苯硫醚、聚氯乙烯、氯化聚氯乙烯、聚乳酸、或其組合。

【0068】用於在此所述的摻合物之聚合物包括同元聚合物及共聚物。合適的實例包括：(i)聚烯烴(PO)，如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚丁烯、乙烯/丙烯橡膠(EPR)、聚氧乙烯(POE)、環烯烴共聚物(COC)、或其組合；(ii)苯乙烯系，如聚苯乙烯(PS)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、苯乙烯丙烯腈(SAN)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR或HIPS)、聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯、苯乙烯順丁烯二酸酐(SMA)、苯乙烯-丁二烯共聚物(SBC)(如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SBS)、及苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯共聚

物(SEBS))、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯共聚物(SEPS)、苯乙烯丁二烯乳膠(SBL)、經乙烯丙烯二烯單體(EPDM)及/或丙烯酸系彈性體(例如 PS-SBR 共聚物)修改 SAN、或其組合；(iii)上述以外的熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)；(iv)聚醯胺，如 Nylon™，包括聚醯胺 6,6 (PA66)、聚醯胺 1,1 (PA11)、聚醯胺 1,2 (PA12)、共聚醯胺(COPA)、或其組合；(v)丙烯酸系聚合物，如聚丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯苯乙烯(MS)共聚物、或其組合；(vi)聚氯乙烯(PVC)、氯化聚氯乙烯(CPVC)、或其組合；(vii)聚甲醛，如聚縮醛；(viii)聚酯，如聚對苯二甲酸伸乙酯(PET)、聚對苯二甲酸伸丁酯(PBT)，共聚酯及/或聚酯彈性體(COPE)，包括聚醚-酯嵌段共聚物，如經二醇修改聚對苯二甲酸伸乙酯(PETG)、聚乳酸(PLA)、聚羥乙酸(PGA)、PLA 與 PGA 的共聚物、或其組合；(ix)聚碳酸酯(PC)、聚苯硫醚(PPS)、聚苯醚(PPO)、或其組合；或其組合。

**【0069】** 在一些具體實施例中，這些摻合物包括一種或以上的選自組(i)、(iii)、(vii)、(viii)之額外聚合材料、或其一些組合。在一些具體實施例中，這些摻合物包括一種或以上的選自組(i)之額外聚合材料。在一些具體實施例中，這些摻合物包括一種或以上的選自組(iii)之額外聚合材料。在一些具體實施例中，這些摻合物包括一種或以上的選自組(vii)之額外聚合材料。在一些具體實施例中，這些摻合物包括一種或以上的選自組(viii)之額外聚合材料。

【0070】適合用於在此所述的 TPU 組成物之額外添加劑未過度限制。合適的添加劑包括顏料、UV 安定劑、UV 吸收劑、抗氧化劑、潤滑劑、熱安定劑、水解安定劑、交聯活化劑、阻燃劑、分層氧化矽、填料、著色劑、強化劑、黏附中介劑、衝擊強度調節劑、殺微生物劑、及其任何組合。

【0071】在一些具體實施例中，額外成分為阻燃劑。合適的阻燃劑未過度限制，且可包括磷酸硼阻燃劑、氧化鎂、二季戊四醇、聚四氟乙烯 (PTFE) 共聚物、或其任何組合。在一些具體實施例中，此阻燃劑可包括磷酸硼阻燃劑、氧化鎂、二季戊四醇、或其任何組合。磷酸硼阻燃劑之一合適實例為由 Budenheim USA, Inc. 市售的 BUDIT 326。若有則阻燃劑成分可以全部 TPU 組成物的 0 至 10 重量百分比，在其他具體實施例為全部 TPU 組成物的 0.5 至 10、或 1 至 10、或 0.5 或 1 至 5、或 0.5 至 3、或甚至 1 至 3 重量百分比之量存在。

【0072】在此所述的 TPU 組成物亦可包括額外的添加劑，其可稱為安定劑。安定劑可包括抗氧化劑，如酚系、亞磷酸酯、硫酯、與胺，光安定劑，如位阻胺光安定劑，與苯并噻唑 UV 吸收劑，及其他之處理安定劑及其組合。在一具體實施例中，較佳的安定劑為得自 BASF 之 Irganox 1010、及得自 Chemtura 之 Naugard 445。安定劑係以 TPU 組成物之約 0.1 重量百分比至約 5 重量百分比，在另一具體實施例為約 0.1 重量百分比至約 3 重量百分比，及在另一具體實施例為約 0.5 重量百分比至約 1.5 重量百分比之量使用。

【0073】另外，各種習知的無機阻燃劑成分均可用於該 TPU 組成物。合適的無機阻燃劑包括任何所屬技術領域者已知者，如金屬氧化物、金屬氧化物水合物、金屬碳酸鹽、磷酸銨、多磷酸銨、碳酸鈣、氧化銻、黏土、礦物黏土(包括滑石、高嶺土、矽灰石、奈米黏土、經常指奈米黏土之蒙脫土黏土)、及其混合物。在一具體實施例中，阻燃劑套裝包括滑石。阻燃劑套裝中的滑石促進高限氧指數(LOI)之性質。無機阻燃劑可以 TPU 組成物總重量之 0 至約 30 重量百分比，約 0.1 至約 20 重量百分比，在另一具體實施例為約 0.5 重量百分比至約 15 重量百分比之量使用。

【0074】仍有其他的選用添加劑可被用於在此所述的 TPU 組成物。該添加劑包括著色劑、抗氧化劑(包括酚系、亞磷酸酯、硫酯、及/或胺)、抗臭氧劑、安定劑、惰性填料、潤滑劑、抑制劑、水解安定劑、光安定劑、位阻胺光安定劑、苯并三唑 UV 吸收劑、熱安定劑、防止變色之安定劑、染料、顏料、無機與有機填料、強化劑、及其組合。

【0075】上述的全部添加劑可以這些物質之習用有效量使用。該非阻燃性添加劑可以 TPU 組成物總重量之約 0 至約 30 重量百分比，在一具體實施例為約 0.1 至約 25 重量百分比，及在另一具體實施例為約 0.1 至約 20 重量百分比之量使用。

【0076】這些額外的添加劑可被併入用於製備 TPU 樹脂之成分中或反應混合物中，或者在製造 TPU 樹脂之後

併入。在另一種方法中可將全部材料混合 TPU 樹脂然後熔化，或者可將其直接併入 TPU 樹脂的熔化物中。

【0077】上述的 TPU 材料可藉包括以下步驟之方法製備：(I)反應 a)上述的多異氰酸酯成分；b)上述的多元醇成分；及 c)上述的鏈延長劑成分，其中該反應可在觸媒存在下進行，而生成熱塑性聚胺甲酸酯組成物。

【0078】該方法可進一步包括步驟：(II)將步驟(I)之 TPU 混合一種或以上的摻合物成分，其包括一種或以上的額外 TPU 材料及/或聚合物，包括任何上述者。

【0079】該方法可進一步包括步驟：(II)將步驟(I)之 TPU 組成物混合一種或以上的上述額外添加劑。

【0080】該方法可進一步包括步驟：(II)將步驟(I)之 TPU 組成物混合一種或以上的摻合物成分，其包括一種或以上的額外 TPU 材料及/或聚合物，包括任何上述者，及/或步驟：(III)將步驟(I)之 TPU 組成物混合一種或以上的上述額外添加劑。

【0081】雖然不希望受理論限制，但據信任何符合在此所述要求的 TPU 會比不符合的 TPU 更適合固態自由製作，尤其是選擇性雷射燒結。雖然不希望受理論限制，但據信必要參數為(i)至少 5.5 焦耳/克(或甚至至少 10 或至少 15 焦耳/克，及在一些具體實施例為小於 100、50、40、或甚至 20 焦耳/克，然而應注意，雖然不希望受理論限制，但在此應用熔化焓越高被視為越佳，且熔化焓無實際最大值限度，在是在由於實務考量及/或可用材料

之性質而希望限制熔化焓的情況，在一些具體實施例中可使用以上提供的最大值限度)之熔化焓(藉 DSC 測量)；(ii)至少 70°C (或甚至大於 80°C 或大於 90°C，及在一些具體實施例為低於 150°C、140°C、或甚至 130°C)之 T<sub>c</sub>(藉 DSC 測量之結晶溫度)；及(iii) 20 至 75 度之間(或相差至少 20、30、40、50、或甚至 58 度，且不超過 75、71、或甚至 60 度)的  $\Delta(T_m:T_c)$ (熱塑性聚胺甲酸酯之 T<sub>m</sub> 與 T<sub>c</sub> 之間的差，其均藉 DSC 測量)。TPU 粉末之物理性質亦重要，且據信該粉末應具有小於 200 微米(或甚至小於 150 或小於 100 微米)之平均粒徑。據信這些參數的組合提供極適合用於自由製作(尤其是選擇性雷射燒結)之 TPU。

【0082】另外，在至少一些具體實施例中，亦據信以下參數為重要的：生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有(i)至少 120°C (或甚至大於 130°C、140°C、170°C、或 175°C，及在一些具體實施例為低於 200°C、190°C、或甚至 180°C)之 T<sub>m</sub>(藉 DSC 測量之熔化溫度)，(ii)小於 150,000(或甚至小於 120,000、或小於 100,000，及在一些具體實施例為超過 30,000、40,000、50,000、60,000、或甚至超過 70,000)之重量平均分子量 M<sub>w</sub>(藉 GPC 測量)，及/或(iii)小於 2.7(或甚至小於 2.6、小於 2.5、或小於 2.0，及在一些具體實施例為至少 1.0、超過 1.0、超過 1.5、1.7、或甚至超過 1.8)之 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> 比例(其中 M<sub>w</sub> 為重量平均分子量，及 M<sub>n</sub> 為數量平均分子量，其均藉 GPC 測量)。

### 《系統及方法》

【0083】用於本發明揭述的技術中的固態自由製作系統，尤其是選擇性雷射燒結系統，及使用其之方法未過度限制。應注意，本發明揭述的技術提供比其他熱塑性聚胺甲酸酯更適合固態自由製作系統，尤其是選擇性雷射燒結系統的特定熱塑性聚胺甲酸酯，且本發明揭述的技術之關鍵為相對益處。應注意，一些固態自由製作系統，包括一些選擇性雷射燒結系統，由於其設備組態、處理參數等，而可更適合用以處理特定材料，包括熱塑性聚胺甲酸酯。然而，本發明揭述的技術不聚焦在固態自由製作系統(包括一些選擇性雷射燒結系統)之細節，而是聚焦在提供更適合一般固態自由製作系統(尤其是一般選擇性雷射燒結系統)之特定熱塑性聚胺甲酸酯。

【0084】選擇性雷射燒結為自由製作技術之一實例，且包括在可得自 3D Systems, Inc.之系統中實行的方法，其中由雷射熔合粉末以逐層方式製造物件。在一些具體實施例中，選擇性雷射燒結涉及使用所分配的粉末之薄層，然後藉直接導向對應物品橫切面之粉末部分的雷射能量熔合、熔化、或燒結。習知的選擇性雷射燒結系統，如得自 3D Systems, Inc.之 Vanguard 系統，藉反射雷射束之檢流計驅動鏡將雷射束定位。控制雷射束之反射，結合雷射本身之調變，而將雷射能量導向對應欲在該層形成的物品之橫切面之可熔合粉末層的位置。由電腦控制的系統可藉提示欲製造的零件之複數個橫切面之所欲邊界的資訊程式化。雷射可以逐行掃描方式跨越粉末而

掃描，且結合雷射調變，或者可將雷射以向量方式導向。在一些應用中，在「填滿」以向量繪製的外廓內區域的逐行掃描之前或之後，以向量方式沿橫切面外廓熔合粉末而在粉末層中形成物品之橫切面。在任何情形，在選擇性熔合特定層中的粉末後分配添加的粉末層，且重複處理使後層熔合部分熔合前層熔合部分(若適合該物品)，直到完成該物品。

【0085】選擇性雷射燒結技術之詳細說明可發現於美國專利第 4,863,538 號、美國專利第 5,132,143 號、與美國專利第 4,944,817 號(其均被讓與 Board of Regents, The University of Texas System)，及 Housholder 之美國專利第 4,247,508 號，其均納入此處作為參考。

【0086】選擇性雷射燒結技術已可由各種材料直接製造解析度及尺寸準確度高的三維物品，此等材料包括聚苯乙烯、一些耐綸、其他的塑膠、及複合材料，如塗聚合物之金屬與陶瓷。聚苯乙烯部分可被用以藉已知的「脫蠟」方式產生工具。另外，選擇性雷射燒結可被用於由代表欲在製作模具中模塑的物件之 CAD 資料庫直接製作模具；在此情形，電腦操作「轉化」代表欲形成的物件之 CAD 資料庫，而由粉末直接形成陰模。使用本發明揭示的技術，現在亦可將所述的 TPU 材料連續用於選擇性雷射燒結技術。

【0087】在一些具體實施例中，雷射燒結系統利用帶有反時鐘轉動輓及紅外線感應器或高溫計之雙活塞匣進料系統，而測量處理室及粉末床中的熱條件。

【0088】在一些具體實施例中，用於本發明揭述的技術之熱塑性聚胺甲酸酯為具有以下特徵之粉末形式： $d_{50}$  粒度分布為 20 至 100 微米之間，較佳為 30 至 70 微米之間，亦滿足以下方程式： $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$  為 0.85 至 1.2 之間；真球度係數為 0.8 至 1 之間，較佳為 0.85 至 1 之間；及粒子內孔隙度低於 0.05 毫升/克，較佳為低於 0.02 毫升/克。在此使用的粉末表示粉末粒子之組合體。

【0089】物件之粒度分布可藉雷射繞射測量，以 Malvern 粒度計使用濕模組而得到。用於此文件之量關注  $d_{10}$ 、 $d_{50}$ 、及  $d_{90}$ 。 $d_{10}$  網目為使得 10% 之粒子比此尺寸小，且 90% 之粒子比此尺寸大的尺寸。 $d_{50}$  網目為使得 50% 之粒子比此尺寸小，且 50% 之粒子比此尺寸大的尺寸。 $d_{90}$  網目為使得 90% 之粒子比此尺寸小，且 10% 之粒子比此尺寸大的尺寸。

【0090】真球度係數可如下測量：使用影像分析藉以下方式將物件之真球度量化。對至少 100 個物件測量各物件的大小直徑之特徵波長。對於各物件，真球度係數係定義為小直徑對大直徑的比例。對於完全球體，該比例為 1。對於各種形態之粒狀體，若接近完全球體，則此比例小於且趨近 1。對取樣的 100 個物件，由直徑比例計算真球度係數，然後計算平均真球度係數。其係以本質已知方式，將粒子樣品分散於玻璃片上且置於光學顯微鏡下，及連續記錄特徵長度而完成。

【0091】粒子內孔隙度可如下測量：藉壓汞式孔隙儀法，使用得自 Micromeritics 之 Autopore IV 儀器測定物

件之多孔性材質。此方法係基於汞侵入粒間及粒內孔網路中。經由壓力增加而管理此侵入。本發明之粉末在 0.01 至 1 微米之間的孔度可具有小於 0.05 毫升/克之粒子內孔隙度。

【0092】粉末流動力可藉由以環剪切測試儀(由德國之 D. Schulze 銷售)剪切樣品而測量。粉末可在面積為 81 平方公分之胞槽中以相當於 4.3 公斤之質量的正常應力預先剪切。粉末流動力為所屬技術領域者亦已知的技術概念；進一步細節可特別參考作品：“Standard shear testing technique for particulate solids using the Jenike shear cell”，“The institution of Chemical Engineers”出版，1989 (ISBN: 0852952325)。

【0093】填充密度可如下測量：將粉末倒入事先稱重的 250 毫升玻璃量筒中。將量筒頂部調平。將稱重過的量筒置於容積計上，且在 2048 次衝程後讀取量筒刻度上的粉末床高度。該測試遵從 European pharmacopoeia, 1997 之內文所報告者。

【0094】本發明之粉末可依照所使用材料，以各種所屬技術領域者已知的方式得到。尤其是可提及例如 EP1797141 號專利及 WO2007/115977 號專利文件。

【0095】在一些具體實施例中，用於本發明揭示的技術之材料無聚醯胺及相關材料，包括但不限於耐綸 6、耐綸 6-6、耐綸 11、耐綸 12、耐綸 4-6、6-10、6-12、12-12、6-36；半芳香族聚醯胺，例如得自對苯二甲酸及/或異苯二甲酸之聚苯二甲醯胺，如以商標名 AMODEL 銷售的聚醯胺、及其共聚物或合體。

【0096】在一些具體實施例中，粉末可具有(i)小於0.05 毫升/克，或小於0.02 毫升/克之粒子內孔隙度，尤其是對於孔度為0.01 微米或以上；(ii) 0.8 至 1、0.85 至 1、或甚至 0.9 至 1 之間的真球度係數；(iii) 30 至 60 之間的流動力；及/或(iv) 500 至 700 克/公升之間的視密度，及 550 至 800 克/公升之間的填充密度。

【0097】選擇性熔合層之製造為包括以下之製造物品之方法：沈積粉末形式之材料層，選擇性熔化該層之一部份或一區域，沈積新粉末層且再度熔化該層之一部分，及以此方式持續直到得到所欲物件。欲熔化的層部分之選擇性係例如使用吸收劑、抑制劑、遮罩，或經由輸入熔合能量(例如雷射或電磁束)而得到。較佳為增層燒結，尤其是使用雷射燒結之快速原型試製。快速原型試製為由欲製造的物品之三維影像使用雷射燒結重疊的粉末層，無工具且不機製而得到形狀複雜的零件之方法。關於藉雷射燒結快速原型試製之一般資訊係提供於美國專利第 6,136,948 號、及申請案 WO96/06881 號、及 US20040138363 號專利。

【0098】實行這些方法的機械可包含位於製造活塞上的構造室(其左右被兩個將粉末進料的活塞包圍)、雷射、及散佈粉末之裝置(如輓)。該室通常維持在固定溫度以避免變形。

【0099】如 WO 01/38061 號專利、及 EP1015214 號專利所揭述的雷射增層之其他製造方法亦適合。這兩種方法使用紅外線加熱將粉末熔化。在第一方法的情形使用

抑制劑，及在第二方法的情形使用遮罩得到熔融部分之選擇性。另一種方法揭述於 DE10311438 號申請案。在此方法中，熔化聚合物的能量由微波產生器供應，且使用感受器得到選擇性。本發明揭示的技術進一步提供所述的熱塑性聚胺甲酸酯在所述的系統及方法中的用途，及由其製造的物品。

### 《物品》

【0100】在此所述的系統及方法可利用在此所述的熱塑性聚胺甲酸酯，且製造各種物件及/或物品。以本發明揭示的技術製造的物件及/或物品未過度限制。

【0101】在一些具體實施例中，該物件及/或物品包含烹飪與儲存器具、爐具、汽車組件、玩具、運動服、醫學裝置、個人醫學物品、複製醫學植體、牙科物品、消毒容器、帷幕、袍服、過濾器、衛生產品、尿布、膜狀物、片狀物、管子、管線、電線外套、電纜外套、農業用膜、低透氣性蔽障、運動設備、鑄膜、吹製膜、外形、船隻及船舶組件、條板箱、容器、包裝物、實驗室器具、辦公室地墊、儀器樣品保持器、液體儲存容器、包裝材料、醫學管線與閥、鞋類組件、片狀物、帶狀物、地毯、黏著劑、電線外皮、電纜、保護性服裝、汽車零件、塗層、發泡積層體、超模塑物品、汽車表皮、天蓬、防水布、皮革物品、屋頂構造物品、方向盤、塗層粉料、搪塑粉料、消費者耐久財、握把、手把、軟管、軟管內墊、管線、管線內墊、腳輪、溜冰輪、電腦組件、皮帶、貼布、鞋類組件、輸送帶或正時皮帶、手套、纖維、織物、或衣服。

【0102】可用於本發明之額外物品包括珠寶、客製紀念品及/或收藏品(例如但不限於硬幣、徽章)、框架與畫框、眼鏡架、鑰匙、杯子、馬克杯、微型複製品與模型、手環、個人化公仔等。

【0103】如同所有的增料製造，此技術對於製造物品作為快速原型試製及新產品發展的零件，作為製造習用及/或單次零件的零件，或大量生產大批物品無保證及/或不可行之類似應用特別有價值。

【0104】本發明之組成物，包括其任何摻合物，更可用於極多種應用，包括透明物品，如烹飪與儲存器具，及其他物品，如汽車組件、消毒醫學裝置、纖維、紡織品、非織品、定向膜、及其他此種物品。該組成物適合汽車組件，如保險桿、格柵、裁剪部件、儀表板與儀器面板、外門與車篷組件、導流板、擋風玻璃、轂蓋、照後鏡殼、車身嵌板、保護性側墊、以及汽車、卡車、船隻、及其他交通工具相關的其他的內裝與外裝組件。

【0105】其他可由本發明之組成物形成的有用物品及貨品包括：實驗室器具，如培氧生長用之滾瓶與媒介瓶、儀器樣品窗；液體儲存容器，如儲存及血液或溶液之 IV 注射用之袋、囊、與瓶；包裝材料，包括用於任何醫學裝置或藥物者(包括單位劑量或其他的泡狀或氣泡包裝)，及用於包覆或容納食品免受照射者。其他有用的項目包括用於任何醫學裝置之醫學管線與閥，包括注射套件、導管、及呼吸治療，以及醫學裝置或被照射的食品用之包裝材料，包括托盤，以及儲存液體(尤其是水、乳

品、或果汁)容器，包括單份及大儲放容器，以及轉移裝置，如管子、軟管、管線等，包括其內墊及/或外層。在一些具體實施例中，本發明之物品為消防水管，其包括以在此所述的 TPU 組成物製造的內墊。在一些具體實施例中，該內墊為塗佈於消防水管內套之層。

【0106】又進一步有用的應用及物品包括：汽車物品，包括安全氣囊殼、汽車內面；生醫裝置，包括可植入裝置、心律調節器引線、人工心臟、心瓣膜、血管支架層、人工韌帶、動脈與靜脈、含醫藥活性藥劑之植體、醫藥袋、醫學管子、藥物輸送裝置(如避孕環)、及生物可吸收植體；鞋類相關物品，包括鞋面與鞋底，其中鞋底可包括內底、中底、與外底，連接任何所述部分之黏著系統，其他的鞋類部分，包括黏著劑與織物塗料、鞋釘、透氣膜、氣囊、膠囊、或流體囊、已充氣或可充氣嵌件、層壓嵌件、緩衝裝置、以微球體製造的鞋底、後跟、嵌入鞋底之輪組、可充氣鞋舌、紡織與非織品、氣味與水分吸收墊、加壓腳踝套環、眼孔與花邊、矯正裝置或嵌件、膠墊、彈性墊、屏障膜與布料、及人造皮革；高爾夫球相關物品，包括 2 片式與 3 片式高爾夫球，包括球殼與內核。

【0107】特別相關為個人化醫學物品，如為病人客製之矯具、植體、骨頭、牙科物品、血管等。例如對於特別為該病人設計植體之特定病人可使用上述系統及方法製備骨頭部分及/或植體。

【0108】除非另有指示，否則各所述化學成分之量係排除可習慣上存在於市售材料之任何溶劑或稀釋劑油，按有效化學物計而提出。然而除非另有指示，否則在此引用的各化學物或組成物應被解讀為商業級材料，其可含有異構物、副產物、衍生物、及其他通常認可在商業級出現的材料。

【0109】已知一些上述材料會在最終調配物中交互作用，使得最終調配物之成分異於最初添加者。例如(例如阻燃劑之)金屬離子會移動至其他分子之其他酸性或陰離子性位置。如此形成的產物，包括將在此所述的技術之組成物用於其意圖用途時形成的產物，不易被簡單說明。儘管如此，所有的此種修改及反應產物均包括於在此所述的技術之範圍內；在此所述的技術包含摻合上述成分而製備的組成物。

[ 實施例 ]

【0110】在此所述的技術可參考以下非限制實施例而較佳地了解。

【0111】材料。評估數種熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)、及數種其他的非 TPU 參考材料，用於選擇性雷射燒結之適用性。

【0112】實施例 A 為 95A 聚醚共聚物 TPU。

【0113】實施例 B 為 94A 聚醚 TPU。

【0114】實施例 C 為 91A 聚酯 TPU。

【0115】實施例 D 為 52D 聚酯 TPU。

【0116】實施例 E 為 90A 聚己內酯 TPU。

【0117】實施例 F 為 88A 脂肪族聚醚 TPU。

【0118】實施例 G 為 94A 聚酯 TPU。

【0119】實施例 H 為 90A 聚醚 TPU。

【0120】實施例 I 為 93A 聚己內酯共聚酯 TPU。

【0121】實施例 J 為 90A 聚醚 TPU。

【0122】實施例 K 為 95A 聚己內酯 TPU。

【0123】實施例 A、B、及 C 被視為本發明實施例。

實施例 D、E、F、G、H、I、J、及 K 被視為比較性 TPU 實施例，其中各材料無法符合至少一個使 TPU 極適合於選擇性雷射燒結所需的參數。測試各 TPU 材料而測定其用於選擇性雷射燒結 (SLS) 方法之適用性。此測試結果歸納於下。所有熔化溫度、結晶溫度、及熔化焓均藉 DSC 測量。所有的分子量值均藉 GPC 測量。

表 1：SLS 處理相關 TPU 性質之概要

	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	Δ(T <sub>m</sub> :T <sub>c</sub> ) (°C)	ΔH <sub>m</sub> (焦耳/克)	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
實施例 A	179	120	59	15.4	96,902	53,243	1.82
實施例 B	142	83	59	37.8	109,760	50,119	2.19
實施例 C	174	99	75	5.7	135,700	51,208	2.65
實施例 D	60	40	20	90.4	119,631	53,407	2.24
實施例 E	119	54	65	27	321,241	142,142	2.26
實施例 F	105	47	58	20.5	158,127	58,566	2.7
實施例 G	155	72	83	7.8	625,21	31,105	2.01
實施例 H	188	115	73	5.1	110,500	51,878	2.13
實施例 I	177	114	63	4.3	132,747	62,031	2.14
實施例 J	179	88	91	14.4	203,700	87,425	2.33
實施例 K	164	85	79	12.3	289,800	89,444	3.24

【0124】基於這些結果，TPU 實施例 A、B、及 C 為適合雷射燒結處理的 TPU，且預期處理良好。在選擇性雷射燒結中進一步測試這些材料而證驗指定參數對適合選擇性雷射燒結且更易處理良好之 TPU 材料為必要的。

【0125】將選擇材料以裝有 HiQ 升級版之 3D Systems Sinterstation Vangaard 機器測試。所有的測試均在氮大氣中進行。由於必須輸入市售材料外形以設定機器參數預設值，故選擇 Duraform(耐綸)EX 之資料館值。此此預設設定之改變示於以下。測試粉末形式的各實施例。通常粉末為粗粒、顆粒及/或砂粒狀，或者反之為精細、塊狀及/或粉狀，且在測試前篩選樣品。以下應注意，據信粉末性質會影響處理。

【0126】*實施例 A*。對於實施例 A，測試的粉末為精細及塊狀。將粉末以 70 網目之篩網篩選。將其裝載至該室中且將所有的倉均加熱至 110°C。粉末散佈良好，故將零件倉溫度提高到 150°C，然後為 160°C。粉末散佈仍可接受。確保粉末持續散佈良好而將零件倉/進料倉溫度提高到以下值：170°C /120°C，然後為 175°C /130°C，然後為 178°C /140°C。進料倉之最高溫度為 140°C。因報告熔點為 179°C (表 1)，故不再進一步提高溫度。粉末仍合理散佈良好，但是在此高溫出現一些塊化。以 3 對樣品在 35、45、及 55 瓦功率開始 6 次張力試片運作。最初零件層厚度為 0.005 吋，及進料層厚度為 0.020 吋。隨運作進行，粉末表現良好，故將零件層厚度降到 0.004 吋，且最終將進料層厚度設為 0.018 吋。零件被成功建構，雖然在散佈期間觀察到一些粉末塊化。將大約 0.1 吋之粉末進料至零件倉，及建構第二組張力試片。由於粉末似乎完全運作良好，故將 3 個隨機小零件加入張力試片建構體。其觀察到一些不欲的塊化，故將零件倉溫度降

到 170°C，及將進料倉溫度降到 135°C。在 4-5 層後仍然發生某種程度之粉末塊化，故將進料倉溫度降到 125°C。在數層之後，將零件倉及進料倉溫度分別降到 160°C 及 120°C。如此修正粉末塊化問題。在約 10 層之後，將零件倉及進料倉溫度分別設為 165°C 及 122°C。張力試片在 20、25、及 30 瓦建構。零件功率設定為 30 瓦。

【0127】實施例 A 為測試批料之最佳表現。表面特點鮮明。其有一些建構後捲曲，但是通常歸因於將零件在已適當冷卻前從燒結站拉出。整體而言，實施例 A 被視為高度適合選擇性雷射燒結。

【0128】實施例 B。對於實施例 B，將進料及零件倉加熱至 80°C，其比報告結晶溫度低約 5°C (表 1)。粉末散佈良好，故對所有的倉將溫度增量提高，直到達到 120°C。將零件倉溫度緩慢提高到 140°C，其恰低於報告熔點。連續運作一組 6 個 ASTM D638 張力試片，其兩兩為 35、45、及 55 瓦掃描功率，及 5 瓦之一致外廓功率。以相同的掃描參數成功運作第二組 6 個張力試片，但是外廓功率為 10 瓦。最後以 25、28、及 30 瓦之掃描功率，及 10 瓦之外廓功率運作第三組 6 個張力試片。終止建構，且在移除樣本之前將該室冷卻。零件塊非常硬但可移除。其外觀及感覺為天使蛋糕。在高功率 (45-55 瓦) 產生一些煙，但是不造成特定的顧慮。實施例 B 運作之張力試片的上表面翹曲。即張力試片的橫切面不為長方形，而是上表面有凸狀外觀的橫切面。最大厚度為大約 0.17 吋，而最小中心線厚度為 0.14 吋。

【0129】實施例 B 可望有良好的處理及良好的表面修整，雖然零件確有翹曲。整體而言，實施例 B 被視為非常適合選擇性雷射燒結。

【0130】實施例 C。對於實施例 C，測試的粉末為粗粒及顆粒。將其裝載至該室中且將所有的倉均加熱至 85 °C。粉末散佈良好，故將溫度以 5°C 增量提高到 140°C。在 100°C 之後，偶而在粉末進料側觀察到一些「溝槽」。其為進料倉之最高溫度。將零件倉溫度以 5°C 增量提高到 170°C。然後將其加熱至 172°C、174°C、175°C，最後為 176°C。因報告熔點為 174°C (表 1)，故不進一步提高溫度。為了確保零件倉未過度結塊，將零件倉提高 0.1 吋以暴露沈積粉末，且將輥運行橫越該倉。大量零件塊表現如同粉末而非一部分，故結論為零件結塊不過度。啟動 6 個 ASTM D638 張力試片之建構體，但是在 3-5 層後由於翹曲而拖拉零件。將零件倉層厚度由 0.004 吋之預設值增加到 0.005 吋。在第二層上，零件表面隨最初開始拖拉而開始拉扯粉末，故中止此零件建構。將零件倉降低 0.1 吋且以來自進料倉之鬆散粉末重新填充而重新開始。將零件倉溫度提高到 180°C (進料倉仍為 140°C)。啟動張力試片運作，且零件在開始時似乎可接受地建構。在約 12 層後觀察到短進料。將進料層厚度從預設 0.015 吋增加到 0.020 吋。其成功完成 6 個張力試片，兩兩為 35、45、及 55 瓦之掃描功率，及 5 瓦之一致外廓功率。將零件倉降低大約 0.25 吋，且將粉末從進料倉進料而將零件倉重新調平。進料倉溫度為 140°C，零件倉層厚度為 0.005 吋，及進料倉層厚度為 0.015 吋，而將零

件倉溫度提高到 185°C。粉末塊化在較高溫由於粉末結塊而加劇。粉末在第 2 層開始短進料，故將進料倉層厚度增加到 0.020 吋。其成功完成 6 個張力試片，兩兩為 35、45、及 55 瓦之掃描功率，及 5 瓦之一致外廓功率。在零件倉溫度設為 180°C 之第一回張力試片，零件塊非常硬但可移除。為了分析零件塊而不完成(或測試)兩個 55 瓦測試片之一，故有附著的零件塊。6 個在 185°C 運作的張力試片有效地完全熔合零件塊，且無法補救。在高功率(45-55 瓦)產生一些煙，但是不造成特定的顧慮。

【0131】實施例 C 可運作且在 180°C 之零件倉溫度製造可從零件塊分離的零件，雖然表面修整不良。整體而言，實施例 C 被視為適合選擇性雷射燒結。

【0132】分子量分布可藉保持在 40°C 之 Waters 凝膠滲透層析術(GPC)測量，其裝有 Waters 515 型泵、Waters 717 型自動取樣機、及 Waters 2414 型折射率偵測器。GPC 條件可為溫度為 40°C，管柱組為 Phenogel Guard + 2x 混合 D (5 $\mu$ )，300 x 7.5 毫米，移動相為以 250 ppm 之丁基化羥基甲苯安定化的四氫呋喃(THF)，流速為 1.0 毫升/分鐘，注設體積為 50 微升，樣品濃度為 ~0.12%，及使用 Waters Empower Pro Software 獲取資料。一般而言，將少量(一般為大約 0.05 克)聚合物溶於 20 毫升之安定化 HPLC 級 THF，通過 0.45 微米聚四氟乙烯拋棄式過濾器(Whatman)過濾，及注射至 GPC 中。分子量校正曲線可使用得自 Polymer Laboratories 之 EasiCal®聚苯乙烯標準品建立。

【0133】DSC 測量可使用差式掃描熱度計 (TA Instruments Q2000 DSC, 其具有 RCS 90 冷卻系統) 進行。Q2000 DSC 可使用 TA Instrument 軟體 Calibration Wizard 之 “Heat Flow T4 (mW)” 選項校正。其第一回使用空槽, 第二回使用藍寶石 (樣品側為透明及參考側為紅色), 然後第三回使用鈹標準品。在有蓋的 Tzero™ 鋁盤中使用藍寶石完成 Cp 校正。Total 及 Reversing 常數一般設為 1.000, 且在感興趣的溫度範圍測試。然後計算 Cp K-值及使用。其涵蓋 Q2000 DSC 之標準模式及調變模式。DSC 係在 -90°C 至 350°C 之感興趣溫度範圍校正。

【0134】以上參考的各文件均納入此處作為參考, 其包括任何請求優先權之先申請案, 不論以上是否特別列出。提及任何文件絕非在法律上同意此文件合格作為先行技術, 或者貢獻所屬技術領域者之常識。應了解, 除了在實施例中或另有明確指示之處之外, 本說明中所有指定材料的量、反應條件、分子量、碳原子數量等之數值均以文字「約」修飾。應了解, 在此所述的上下限的量、範圍、及比例限制均可獨立組合。類似地, 在此所述的技術之各要素之範圍及量可連同任何其他要素之範圍或量一起使用。

【0135】在此使用的轉折術語「包含 (comprising)」, 其與「包括 (including)」、「含有 (containing)」、或「特徵為 (characterized by)」同義, 為包容性或開放式, 且不排除額外的未陳述要素或方法步驟。然而, 在此每次詳述「包含 (comprising)」則意圖為該術語亦包含片語「本

質上由…所組成 (consisting essentially of)」及「由…所組成 (consisting of)」作為替代性具體實施例，其中「由…所組成」排除任何未指定的要素或步驟，及「本質上由…所組成」可包含實際上不影響所考量的組成物或方法之基本及新穎特徵之額外的未陳述要素或步驟。即「本質上由…所組成 (consisting essentially of)」可包括實際上不影響所考量的組成物之基本及新穎特徵的物質。

【0136】雖然為了例證在此所述的本發明技術之目的而已顯示特定的代表性具體實施例及細節，但其中可進行各種變化及修改而不背離本發明之範圍對所屬技術領域者為明顯的。關於此點，在此所述的本發明技術之範圍僅受以下申請專利範圍限制。

**【符號說明】**

無。

I666227

## 發明摘要

※ 申請案號：104101528

※ 申請日：104年1月16日

※IPC 分類：C08G 18/06 (2006.01)

B29C 67/04 (2017.01)

B41M 3/06 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

在選擇性雷射燒結中使用熱塑性聚胺甲酸酯的方法及其系統和物品

METHODS OF USING THERMOPLASTIC POLYURETHANES IN SELECTIVE LASER SINTERING AND SYSTEMS AND ARTICLES THEREOF

## 【中文】

本發明關於固態自由製作(尤其是選擇性雷射燒結)用之系統及方法，以及使用其製造的各種物品，其中該系統及方法利用特別適合此處理之特定熱塑性聚胺甲酸酯。可使用的熱塑性聚胺甲酸酯衍生自(a)多異氰酸酯成分，(b)多元醇成分，及(c)選用鏈延長劑成分；其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 5.5 焦耳/克之熔化焓，超過 70°C 之  $T_c$ (結晶溫度)，20 至 75 度之  $\Delta(T_m:T_c)$ ，其中  $\Delta(T_m:T_c)$  為  $T_m$ (熔化溫度)與  $T_c$  之間的差。

**【英文】**

The present invention relates to systems and methods for solid freeform fabrication, especially selective laser sintering, as well as various articles made using the same, where the systems and methods utilize certain thermoplastic polyurethanes which are particularly suited for such processing. The useful thermoplastic polyurethanes are derived from (a) a polyisocyanate component, (b) a polyol component, and (c) an optional chain extender component; wherein the resulting thermoplastic polyurethane has a melting enthalpy of at least 5.5 J/g, a  $T_c$  (crystallization temperature) of more than 70°C, a  $\Delta(T_m:T_c)$  of from 20 to 75 degrees, where  $\Delta(T_m:T_c)$  is the difference between the  $T_m$  (melting temperature) and  $T_c$ .

**【代表圖】**

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

## 申請專利範圍

1. 一種製作三維物件用之系統，其包含選擇性熔合粉末層之固態自由製作裝置；

其中該粉末包含衍生自 (a) 多異氰酸酯成分，(b) 多元醇成分，及 (c) 選用鏈延長劑成分之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該熱塑性聚胺甲酸酯之重量平均分子量藉 GPC 測量為小於 150,000；

其中該粉末具有小於 200 微米之平均粒徑；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 5.5 焦耳/克之熔化焓；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 80°C 之  $T_c$ ；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有藉 DSC 測量至少 140°C 之  $T_m$ ；及

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有 50°C 至 75°C 之間的  $\Delta(T_m:T_c)$ 。

2. 一種製作三維物件之方法，其包含步驟：(I) 操作由粉末製造三維物件之系統；

其中該系統包含選擇性熔合粉末層之固態自由製作裝置；而形成三維物件；

其中該粉末包含衍生自 (a) 多異氰酸酯成分，(b) 多元醇成分，及 (c) 選用鏈延長劑成分之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該熱塑性聚胺甲酸酯之重量平均分子量藉 GPC 測量為小於 150,000；

其中該粉末具有小於 200 微米之平均粒徑；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 5.5 焦耳/克之熔化焓；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 80°C 之  $T_c$ ；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有藉 DSC 測量至少 140°C 之  $T_m$ ；及

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有 50°C 至 75°C 之間的  $\Delta(T_m:T_c)$ 。

3. 如請求項 2 之方法，其中該固態自由製作裝置包含：  
(a) 具有實行增材程序的目標區域之室；(b) 用以將粉末層在該目標區域上沈積及調平之手段；及 (c) 用以熔合粉末層在該目標區域的選擇部分之手段。
4. 如請求項 2 之方法，其中該固態自由製作裝置包含選擇性雷射燒結裝置。
5. 如請求項 2 之方法，其中該多異氰酸酯成分包含芳香族二異氰酸酯。
6. 如請求項 2 之方法，其中該多異氰酸酯成分包含 4,4'-亞甲雙(異氰酸苯酯)。
7. 如請求項 2 之方法，其中該多元醇成分包含聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚醚與聚酯多元醇的共聚物、或其組合。
8. 如請求項 2 之方法，其中該多元醇成分包含聚(四亞甲基醚二醇)、聚己內酯、聚酯己二酸酯、其共聚物、或其組合。
9. 如請求項 2 之方法，其中該鏈延長劑成分包含線形伸

烷二醇。

10.如請求項 2 之方法，其中該鏈延長劑成分包含 1,4-丁二醇、1,12-十二碳二醇、二丙二醇、或其組合。

11.如請求項 2 之方法，其中該熱塑性聚胺甲酸酯進一步包含一種或以上的著色劑、抗氧化劑(包括酚系、亞磷酸酯、硫酯、及/或胺)、抗臭氧劑、安定劑、惰性填料、潤滑劑、抑制劑、水解安定劑、光安定劑、位阻胺光安定劑、苯并三唑 UV 吸收劑、熱安定劑、防止變色之安定劑、染料、顏料、無機與有機填料、強化劑、或其任何組合。

12.一種由選擇性熔合粉末層之固態自由製作裝置製作的製造物品；

其中該粉末包含衍生自 (a)多異氰酸酯成分，(b)多元醇成分，及 (c)選用鏈延長劑成分之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該熱塑性聚胺甲酸酯之重量平均分子量藉 GPC 測量為小於 150,000；

其中該粉末具有小於 200 微米之平均粒徑；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 5.5 焦耳/克之熔化焓；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 80°C 之  $T_c$ ；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有藉 DSC 測量至少 140°C 之  $T_m$ ；及

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有 50°C 至 75°C 之間的  $\Delta(T_m:T_c)$ 。

13. 如請求項 12 之物品，其中該物品包含烹飪與儲存器具、爐具、汽車組件、玩具、運動服、醫學裝置、個人醫學物品、複製醫學植體、牙科物品、消毒容器、帷幕、袍服、過濾器、衛生產品、尿布、膜狀物、片狀物、管子、管線、電線外套、電纜外套、農業用膜、低透氣性蔽障、運動設備、鑄膜、吹製膜、外形、船隻及船舶組件、條板箱、容器、包裝物、實驗室器具、辦公室地墊、儀器樣品保持器、液體儲存容器、包裝材料、醫學管線與閥、鞋類組件、片狀物、帶狀物、地毯、黏著劑、電線外皮、電纜、保護性服裝、汽車零件、塗層、發泡積層體、超模塑物品、汽車表皮、天蓬、防水布、皮革物品、屋頂構造物品、方向盤、塗層粉料、搪塑粉料、消費者耐久財、握把、手把、軟管、軟管內墊、管線、管線內墊、腳輪、溜冰輪、電腦組件、皮帶、貼布、鞋類組件、輸送帶或正時皮帶、手套、纖維、織物、或衣服。

14. 一種藉選擇性熔合粉末層之固態自由製作裝置製作的醫學裝置；

其中該粉末包含衍生自 (a) 多異氰酸酯成分，(b) 多元醇成分，及 (c) 選用鏈延長劑成分之熱塑性聚胺甲酸酯，其中該熱塑性聚胺甲酸酯之重量平均分子量藉 GPC 測量為小於 150,000；

其中該粉末具有小於 200 微米之平均粒徑；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 5.5 焦耳/克之熔化焓；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有至少 80°C 之  $T_c$ ；

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有藉 DSC 測量至少 140°C 之  $T_m$ ；及

其中生成的熱塑性聚胺甲酸酯具有 50°C 至 75°C 之間的  $\Delta(T_m:T_c)$ 。