



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B29C 64/10 (2021.02); B33Y 70/00 (2021.02); B33Y 80/00 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2018140863, 24.11.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.11.2015Дата регистрации:
16.03.2022

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.11.2014 US 62/083,472;
08.05.2015 US 62/158,588Номер и дата приоритета первоначальной заявки,
из которой данная заявка выделена:
2017121858 24.11.2014

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2019 Бюл. № 1

(45) Опубликовано: 16.03.2022 Бюл. № 8

Адрес для переписки:

109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

**ФЕНН, Дейвид, Р. (US),
ОЛСОН, Курт, Г. (US),
РОК, Реза, М. (US),
КУЧКО, Синтия (US),
ДОНАЛДСОН, Сьюзан, Ф. (US),
СУНЬ, Хао (US)**

(73) Патентообладатель(и):

ППГ ИНДАСТРИЗ ОГАЙО, ИНК. (US)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 104031383 A, 10.09.2014. US
2014117586 A1, 01.05.2014. EA 020294 B1,
30.10.2014. RU 2515549 C2, 10.05.2014. RU
2247087 C2, 27.02.2005.

(54) СОВМЕСТНО РЕАГИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ И СПОСОБЫ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к области трехмерной печати, в частности к композиции для трехмерной печати. Указанная композиция включает первый компонент, содержащий первое соединение, имеющее по меньшей мере две первые функциональные группы, и второй компонент, содержащий второе соединение, имеющее по

меньшей мере две вторые функциональные группы, где вторая функциональная группа может вступать в реакцию с первой функциональной группой. Техническим результатом изобретения является повышение качества получаемых изделий. 2 н. и 27 з.п. ф-лы, 3 табл., 1 пр., 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B29C 64/10 (2017.01)
B33Y 70/00 (2015.01)
B33Y 80/00 (2015.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

B29C 64/10 (2021.02); B33Y 70/00 (2021.02); B33Y 80/00 (2021.02)(21)(22) Application: **2018140863, 24.11.2015**(24) Effective date for property rights:
24.11.2015Registration date:
16.03.2022

Priority:

(30) Convention priority:
24.11.2014 US 62/083,472;
08.05.2015 US 62/158,588Number and date of priority of the initial application,
from which the given application is allocated:
2017121858 24.11.2014(43) Application published: **10.01.2019 Bull. № 1**(45) Date of publication: **16.03.2022 Bull. № 8**

Mail address:

109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Soyuzpatent"

(72) Inventor(s):

FENN, David, R. (US),
OLSON, Kurt, G. (US),
ROCK, Reza, M. (US),
KUTCHKO, Cynthia (US),
DONALDSON, Susan, F. (US),
SUN, Hao (US)

(73) Proprietor(s):

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (US)**(54) JOINTLY REACTING MATERIALS AND THREE-DIMENSIONAL PRINTING METHODS**

(57) Abstract:

FIELD: three-dimensional printing.

SUBSTANCE: present invention relates to the field of three-dimensional printing, in particular to a composition for three-dimensional printing. The specified composition includes the first component containing the first compound having at least two first functional groups, and the second component containing

the second compound having at least two second functional groups, where the second functional group can react with the first functional group.

EFFECT: increase in the quality of obtained products.

29 cl, 3 tbl, 1 ex, 2 dwg

C 2
2 7 6 7 0 2 9
R UR U
2 7 6 7 0 2 9
C 2

Область техники

Настоящее изобретение относится к способам трехмерной печати и совместно реагирующим композициям для печати, в частности к применению композиций для трехмерной печати, содержащих совместно реагирующие компоненты.

5 Предпосылки

В трехмерной (3D) печати, композицию наносится последовательными слоями материала для построения структуры из последовательности поперечных сечений структуры. Эти слои могут быть получены, например, из жидкости, порошка, бумаги или листового материала.

10 В некоторых случаях композиция для 3D печати представляет собой термопластичный материал, который экструдировать через обогреваемое сопло на платформу, и сопло перемещается относительно платформы, последовательно наращивая слои термопластичного материала с образованием трехмерного объекта. После экструзии из сопла термопластичный материал быстро охлаждается. В зависимости, в частности, от температуры расположенного ниже термопластичного слоя, термопластичный покрывающий слой может (или не может) хорошо прилипать к расположенному ниже термопластичному слою. Кроме того, дифференциальное тепловое расширение может вызывать напряжение, которое создается в готовом объекте, снижая, тем самым, целостность объекта.

20 Краткое изложение сути

Варианты осуществления настоящего изобретения включают в себя способы трехмерной печати объекта путем формирования объекта с использованием совместно реагирующей композиции для печати, такой как полимочевинная композиция, которую получают из смеси по меньшей мере двух совместно реагирующих компонентов, содержащих совместно реагирующие функциональные группы, где по меньшей мере один из совместно реагирующих компонентов, включает насыщенную функциональную группу. Также в объем настоящего изобретения включены печатные трехмерные объекты, полученные из слоев совместно реагирующей композиции для печати, такой как полимочевинная композиция, полученная из по меньшей мере двух совместно реагирующих компонентов.

В соответствии с настоящим изобретением, композиции для трехмерной печати включают: первый компонент, содержащий первую функциональную группу; и второй компонент, содержащий вторую функциональную группу, причем вторая функциональная группа может вступать в реакцию с первой функциональной группой; и где по меньшей мере одна из первой и второй функциональных групп включает в себя насыщенную функциональную группу.

В соответствии с настоящим изобретением композиции для трехмерной печати включают: первый компонент, содержащий первую функциональную группу; и второй компонент, содержащий вторую функциональную группу, причем первый компонент содержит полиамин, и второй компонент содержит полиизоцианат; первый компонент содержит полиалкенильное соединение, и второй компонент включает политиол; первый компонент содержит акцептор присоединения Михаэля, и второй компонент включает донор присоединения Михаэля; или комбинацию любых приведенных выше вариантов; причем указанная композиция характеризуется модулем накопления при сдвиге G' и модулем потерь при сдвиге G'' , где начальное отношение G''/G' составляет менее 2; начальная величина G' превышает 1500 Па; значение G' через 6 минут превышает 500000 Па; и G'' через 6 минут после смешивания превышает 400000 Па; где модуль сохранения при сдвиге G' и модуль потерь при сдвиге G'' измеряют, используя реометр с зазором

от 1 мм до 2 мм, и шпинделем диаметром 25 мм с параллельными пластинами, при частоте колебаний 1 Гц и амплитуде 0,3%, и при температуре пластин реометра равной 25°C.

5 Согласно настоящему изобретению композиции включают: первый компонент, содержащий первую функциональную группу; и второй компонент, содержащий вторую функциональную группу, где первый компонент содержит полиамин, и второй компонент содержит полиизоцианат; первый компонент содержит полиалкенильное соединение, и второй компонент содержит политиол; первый компонент включает акцептор присоединения Михаэля, и второй компонент включает донор присоединения
10 Михаэля; или комбинацию любых из приведенных выше вариантов; причем указанная композиция характеризуется следующим: вязкость составляет менее 30 сПз; поверхностное натяжение составляет от 30 мН/м до 50 мН/м; угол смачивания на стекле составляет менее 20 градусов; угол смачивания на полиэтилентерефталате составляет менее 40 градусов.

15 В соответствии с настоящим изобретением трехмерный объект может быть получен с использованием композиции по настоящему изобретению.

В соответствии с настоящим изобретением способы трехмерной печати объекта включают: экструдирование первого компонента, содержащего первую функциональную группу, и второго компонента, содержащего вторую функциональную группу, где
20 вторая функциональная группа может вступать в реакцию с первой функциональной группой; и по меньшей мере одна из первой и второй функциональных групп включает насыщенную функциональную группу; и формирование трехмерного напечатанного объекта.

В соответствии с настоящим изобретением способы трехмерной печати объекта включают: нанесение посредством струйной печати первого реакционноспособного компонента, включающего первую функциональную группу; нанесение посредством струйной печати второго компонента, содержащего вторую функциональную группу; причем вторая функциональная группа способна вступать в реакцию с первой функциональной группой; и по меньшей мере одна из первой функциональной группы
30 и второй функциональной группы включает насыщенную функциональную группу; и формирование трехмерного напечатанного объекта.

В соответствии с настоящим изобретением трехмерные объекты могут быть сформированы с использованием способа, разработанного в настоящем изобретении.

Краткое описание чертежей

35 Чертежи, описанные в настоящем документе, приведены только для иллюстрации. Чертежи не предназначены для ограничения объема настоящего изобретения.

Фиг. 1 представляет собой график, показывающий динамический модуль упругости (зависимость G' от G'') полимочевинных композиций, которые не удовлетворяют
желаемым конструктивным критериям.

40 Фиг. 2 представляет собой график, показывающий динамический модуль упругости (G' от G'') полимочевинных композиций, соответствующих желаемым конструктивным критериям.

Подробное описание

Для целей последующего подробного описания следует понимать, что изобретение
45 может включать различные альтернативные варианты и последовательности стадий, за исключением случаев, когда явным образом указано обратное. Кроме того, в отличие от любых рабочих примеров или случаев, когда указано иное, все числа, выражающие, например, количество ингредиентов, использованные в описании и формуле изобретения,

следует понимать как предваряемые во всех случаях термином "приблизительно". Соответственно, если не указано иное, численные параметры, приведенные в следующем описании и прилагаемой формуле изобретения, являются приближенными и могут 5
меняться в зависимости от свойств, которые желательно получить в настоящем изобретении. По крайней мере, и не в качестве попытки ограничить применение доктрины эквивалентов к объему формулы изобретения, каждый численный параметр следует понимать по меньшей мере в рамках количества приведенных значащих цифр и с использованием обычных методов округления. Несмотря на то, что численные диапазоны и параметры, определяющие широкий объем изобретения, являются 10
приближенными, численные значения, приведенные в конкретных примерах, указаны настолько точно, насколько это возможно. Однако любому численному значению по природе присущи некоторые погрешности, неизбежно возникающие в связи со стандартным отклонением, обнаруживаемым при соответствующих экспериментальных измерениях.

15 Кроме того, следует понимать, что любой численный диапазон, приведенный в настоящем документе, предполагает включение всех попадающих в него поддиапазонов. Например, диапазон "от 1 до 10" предполагает включение всех поддиапазонов между (и включая) указанным минимальным значением 1 и указанным максимальным значением 10, то есть имеющие минимальное значение, равное 1 или более, и 20
максимальное значение, равное 10 или меньше.

Использование единственного числа включает в себя и множественное число, а множественное число включает в себя единственное число, если прямо не указано обратное. Кроме того, использование "или" означает "и/или", если прямо не указано иное, несмотря на то, что "и/или" может в некоторых случаях использовать в явном 25
виде.

Термин "полимер" понимается, как включающий форполимер, гомополимер, сополимер и олигомер.

Варианты осуществления настоящего изобретения относятся к получению структурных объектов с использованием трехмерной печати. Трехмерный объект может 30
быть получен путем формирования последовательных частей или слоев объекта путем нанесения по меньшей мере двух совместно реагирующих компонентов на основу с последующим нанесением дополнительных частей или слоев объекта поверх нанесенных части или слоя, расположенных ниже. Слои наносят последовательно с целью создания 3D напечатанного объекта. Совместно реагирующие компоненты можно смешивать 35
и затем осаждать, или они могут быть нанесены по отдельности. При раздельном нанесении компоненты могут быть нанесены одновременно, последовательно, или как одновременно, так и последовательно.

Нанесение и аналогичные термины относятся к нанесению печатного материала, содержащего термореактивную или совместно реагирующую композицию, и/или ее 40
реакционные компоненты, на подложку (для первой части объекта) или на предварительно нанесенные части или слои объекта. Каждый совместно реагирующий компонент может содержать мономеры, форполимеры, аддукты, полимеры и/или сшивающие агенты, которые могут химически взаимодействовать с ингредиентами другого совместно реагирующего компонента.

45 Под "частями объекта" подразумеваются субъединицы объекта, такие как слои объекта. Слои могут находиться на последовательных горизонтальных параллельных плоскостях. Участки могут быть параллельными плоскостями осажденного материала или шариками осажденного материала, полученного в виде дискретных капель или

непрерывного потока материала. Указанные по меньшей мере два совместно реагирующих компонента могут подаваться в чистом виде, или могут также включать растворитель (органический и/или воду) и/или другие добавки, которые описаны ниже. Совместно реагирующие компоненты, представленные в настоящем изобретении, могут практически не содержать растворителя. Термин «практически не содержит» означает меньше чем приблизительно 5 мас.%, меньше чем приблизительно 4 мас.%, меньше чем приблизительно 2 мас.% или меньше 1 мас.% растворителя, где мас.% рассчитывается на общую массу композиции.

По меньшей мере два совместно реагирующих компонента могут смешиваться вместе и затем наноситься в виде смеси совместно реагирующих компонентов, которые реагируют с образованием частей объекта. Например, два совместно реагирующих компонента могут быть смешаны вместе и нанесены как смесь совместно реагирующих компонентов, реагирующих с образованием термореактивной композиции, путем подачи по меньшей мере двух отдельных потоков совместно реагирующих компонентов в смеситель, такой как статический смеситель, с получением единого потока, который затем осаждается. Совместно реагирующие компоненты могут по меньшей мере частично прореагировать к моменту нанесения композиции, содержащей реакцию смесь. Нанесенная реакционная смесь может по меньшей мере частично реагировать после нанесения и может также реагировать с ранее нанесенными частями и/или нанесенными впоследствии частями объекта, такими как расположенные ниже слои или покрывающие слои объекта.

В альтернативном варианте два совместно реагирующих компонента могут наноситься отдельно друг от друга, чтобы реагировать при нанесении с образованием частей объекта. Например, два совместно реагирующих компонента могут наноситься отдельно, например, с использованием системы струйной печати, посредством чего совместно реагирующие компоненты наносятся поверх друг друга и/или рядом, в непосредственной близости, так чтобы два реакционноспособных компонента могли взаимодействовать с образованием частей объекта. В качестве другого примера, при экструзии профиль поперечного сечения экструзии может быть неоднородным, вместо однородного, так что различные участки профиля поперечного сечения могут содержать один из двух совместно реагирующих компонентами и/или могут содержать смесь двух совместно реагирующих компонентов в различных молярных и/или эквивалентных соотношениях.

Кроме того, по всему 3D-напечатанному объекту различные части объекта могут образоваться с использованием различных пропорций двух совместно реагирующих компонентов, так что в разных частях объекта могут проявляться различные свойства материала. Например, некоторые части объекта могут быть жесткими, а другие части объекта могут быть гибкими.

Следует отметить, что вязкость, скорость реакции, и другие свойства совместно реагирующих компонентов можно регулировать для того, чтобы управлять потоком совместно реагирующих компонентов и/или термореактивных композиций, так чтобы нанесенные участки и/или объект обеспечивали и сохраняли желаемую структурную целостность после нанесения. Вязкость совместно реагирующих компонентов можно регулировать путем включения растворителя, или же совместно реагирующие компоненты могут практически не содержать растворитель или могут вообще не содержать растворитель. Вязкость совместно реагирующих компонентов можно регулировать путем включения наполнителя, или же совместно реагирующие компоненты могут по существу не содержать наполнитель, или они могут вообще не

содержать наполнитель. Вязкость совместно реагирующих компонентов может регулироваться путем использования компонентов, имеющих более низкую или более высокую молекулярную массу. Например, компонент может содержать совместно реагирующий форполимер, мономер или комбинацию форполимера и мономера.

5 Вязкость совместно реагирующих компонентов может регулироваться путем изменения температуры нанесения. Совместно реагирующие компоненты могут иметь вязкость и температурный профиль, которые могут регулироваться конкретно для используемой методики нанесения, такой как смешивание перед нанесением и/или струйная печать. На вязкость может влиять состав совместно реагирующих компонентов, и/или вязкость
10 может контролироваться путем включения модификаторов реологии, как описано в настоящем документе.

Может быть желательным, чтобы вязкость и/или скорость взаимодействия были такими, чтобы после нанесения совместно реагирующих компонентов композиция сохраняла заданную форму. Например, если вязкость слишком мала и/или скорость
15 взаимодействия слишком низка, нанесение композиции может протекать таким образом, что желательная форма готового объекта ухудшается. Аналогичным образом, если вязкость и/или скорость взаимодействия являются слишком высокими, желательная форма также может ухудшаться.

Например, каждый из наносимых вместе совместно реагирующих компонентов
20 может иметь вязкость при 25°C и скорости сдвига равной 0,1 с⁻¹ от 5000 сантипуаз (сПз) до 5000000 сПз, от 50000 сПз до 4000000 сПз или от 200000 сПз до 2000000 сПз. Каждый из наносимых вместе совместно реагирующих компонентов может иметь вязкость, при 25°C и скорости сдвига 1000 с⁻¹, от 50 сантипуаз (сПз) до 50000 сПз, от 100 сПз до 20000
25 сПз, или от 200 до 10000 сПз. Значения вязкости можно измерять, используя реометр Anton Paar MCR 301 или 302 с зазором от 1 мм до 2 мм.

Совместно реагирующие компоненты, которые нанесены путем струйной печати или иным образом нанесены отдельно друг от друга (не смешиваются перед нанесением), могут иметь вязкость при 25°C по меньшей мере 1 сПз, по меньшей мере 5 сПз или по
30 меньшей мере 10 сПз. Раздельно наносимые совместно реагирующие компоненты могут иметь вязкость при 25°C, которая не превышает 20 сПз, не более 30 сПз, не более 40 сПз, не более 50 сПз, не более 75 сПз, не более 100 сПз или не более 120 сПз.

Скорость межслоевой сшивки между последовательными и смежными слоями осажденного объекта может контролироваться для облегчения взаимодействия между
35 слоями и, таким образом, для улучшения межслойной прочности. Скорость межслоевой сшивки можно контролировать, например, регулируя время между нанесением последовательных слоев, температуру, концентрацию катализатора и/или компоненты композиции, такие как количество мономера и форполимера. Нанесенный слой может быть однородным или неоднородным. Для неоднородного слоя поперечное сечение
40 слоя может иметь различный химический состав. Например, для улучшения межслойной адгезии части слоя могут иметь избыток некоторых совместно реагирующих функциональных групп, которые затем могут вступать в реакцию с избытком совместно реагирующих функциональных групп покрывающего слоя. Аналогичным образом, для улучшения межслойной адгезии нижняя часть слоя может иметь избыток
45 определенных совместно реагирующих функциональных групп, которые затем могут вступать в реакцию с избытком совместно реагирующих функциональных групп нижележащего слоя. Для улучшения межслойной адгезии связующие покрытие, пленка, или слой могут быть нанесены или осаждены поверх осажденного слоя до или во время нанесения покрывающего слоя.

Совместно реагирующие компоненты могут включать в себя первый компонент, имеющий по меньшей мере две функциональные группы в молекуле (упоминаемые как функциональные группы "А"), и второй компонент, содержащий по меньшей мере две функциональные группы в молекуле (называются функциональные группы "В"), где функциональные группы А и функциональные группы В могут совместно реагировать друг с другом, отличаются друг от друга, и по меньшей мере один из двух совместно реагирующих компонентов, включает насыщенную функциональную группу.

Термин "насыщенная функциональная группа" относится к функциональной группе совместно реагирующего компонента, который не включает ненасыщенных реакционноспособных групп, хотя возможно наличие ненасыщенности в других (нереакционноспособных) участках соединения совместно реагирующего компонента. Пример насыщенной группы включает тиоловые группы, и пример ненасыщенной группы включает алкенильные и акрилатные группы. Примеры насыщенных функциональных групп включают тиол, гидроксил, первичный амин, вторичный амин и эпоксидные группы. В некоторых композициях насыщенная функциональная группа может быть тиолом, первичным амином, вторичным амином или любой комбинацией из предшествующих. В некоторых композициях насыщенная функциональная группа может быть тиолом, первичным амином, вторичным амином, эпоксидной группой или любой комбинацией из предшествующих. Примеры ненасыщенных функциональных групп включают алкенильные группы, активированные ненасыщенные группы, такие как акрилат, группы малеиновой или фумаровой кислоты, изоцианатные группы, ациклические карбонатные группы, ацетоацетатные группы, группы карбоновых кислот, акцепторные группы Михаэля, винилэфирные группы, (мет)акрилатные группы и малонатные группы.

Композиции по настоящему изобретению могут включать первый компонент, содержащий первую функциональную группу, и второй компонент, содержащий вторую функциональную группу, причем вторая функциональная группа вступает в реакцию с первой функциональной группой, и обе функциональные группы не содержат этиленненасыщенных групп. Примеры этиленненасыщенных групп включают (мет)акрилатные группы, акцепторные группы Михаэля, и винилэфирные группы.

В некоторых композициях настоящего изобретения первый компонент и второй компонент не включают полиизоцианат и полиол.

Функциональные группы В могут быть способны взаимодействовать с функциональными группами А при умеренной температуре, например ниже 140°C, меньше, чем 100°C, меньше 60°C, меньше 50°C, меньше 40°C, меньше 30°C или меньше, чем 25°C. Функциональные группы А и В могут взаимодействовать друг с другом при комнатной температуре, такой как 20°C. Один или оба совместно реагирующих компонента могут иметь в среднем более двух реакционноспособных групп в молекуле, и в этом случае смесь совместно реагирующих компонентов содержит термореактивную композицию. Подходящие совместно реагирующие функциональные группы описаны, например, в работах Noomen, Труды 13й международной конференции по органическим покрытиям. Наука и технология, Афины (Proceedings of the XIIIth International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Athens), 1987, с. 251; и Tillet et al. Progress in Polymer Science. Т. 36 (2011). С. 191-217, которые полностью включены в настоящий документ посредством ссылки. Взаимодействие между группами А и группами В может не включать удаление побочного продукта. Такое взаимодействие часто называют реакцией присоединения. Примеры подходящих совместно реагирующих функциональных групп А и В приведены в таблице 1.

Таблица 1. Функциональные группы

	Функциональные группы А	Функциональные группы В
	Карбоновая кислота	Эпоксидная группа
5	Активированные ненасыщенные группы, такие как акрилат, малеиновая или фумаровая кислотные группы	Группа первичного или вторичного амина
	Изоцианат	Группа первичного или вторичного амина
	Изоцианат	Гидроксил
	Циклический карбонат	Группа первичного или вторичного амина
	Ацетоацетат	Группа первичного или вторичного амина
10	Эпоксидная группа	Группа первичного или вторичного амина
	Тиол	Алкенил
	Тиол	Виниловый эфир
	Тиол	(Мет)акрилат
	Активированные ненасыщенные группы, такие как акрилат или малеиновая	Малонат

15 Первый компонент может содержать совместно реагирующие соединения, имеющие более одного типа функциональных групп А, и второй совместно реагирующий компонент может содержать компоненты, имеющие более одного типа функциональных групп В, так что 3D-напечатанный материал может содержать по меньшей мере два набора совместно реагирующих групп А и В, где по меньшей мере один совместно реагирующий компонент имеет ненасыщенную функциональную группу. Например, 20 первый совместно реагирующий компонент может иметь гидроксильные группы и вторичные аминные группы (то есть по меньшей мере две различные функциональные группы), а второй совместно реагирующий компонент может иметь изоцианатные группы. Один или оба совместно реагирующих компонента могут содержать катализатор для взаимодействия между группами А и группами В. Группы А и группы В могут быть соединены с любым подходящим соединением, таким как мономер и/или 25 форполимер. Необязательно, группы А и группы В могут быть соединены с олигомером, полимером или форполимером, например полиэфиром, полиуретаном или акриловым олигомером, полимером или форполимером. Обычно, мономеры относятся к соединениям без повторяющихся звеньев в основной цепи, и могут быть охарактеризованы, например, молекулярной массой менее 600 ед. дальтона, меньше 30 500 дальтон или меньше 400 дальтон. В целом, форполимер относится к соединению, имеющему повторяющиеся звенья в главной цепи и может быть охарактеризован, например, молекулярной массой от 1000 ед. дальтона до 20000 дальтон, от 1000 дальтон до 10000 дальтон или от 2000 дальтон до 5000 дальтон.

35 Функциональные группы А и В могут быть концевыми группами и/или боковыми группами. Совместно реагирующий компонент может иметь функциональность, равную двум, или функциональность более двух, например функциональность от 2 до 6. Все функциональные группы в совместно реагирующем компоненте могут быть 40 одинаковыми, или некоторые функциональные группы совместно реагирующего компонента могут быть различными. Например, совместно реагирующий компонент может иметь более одной функциональной группы другого типа, способной реагировать с изоцианатом, такой как первичная аминогруппа, вторичная аминогруппа или гидроксильная группа.

45 В композиции, содержащей по меньшей мере два совместно реагирующих компонента, первый компонент может содержать полиамин, и второй компонент может содержать полиизоцианат; первый компонент может содержать полиалкенильное соединение, и второй компонент может содержать политиол; первый компонент может содержать акцептор присоединения Михаэля, и второй компонент включает донор присоединения

Михаэля; или комбинацию любых указанных выше вариантов. В композиции, содержащей по меньшей мере два совместно реагирующих компонента, первый компонент может содержать форполимер с изоцианатными функциональными группами; и вторая функциональная группа может включать первичный амин, вторичный амин, гидроксил или комбинацию любых указанных выше вариантов.

Композиция для трехмерной печати может включать первый компонент, содержащий первую функциональную группу, и второй компонент, содержащий вторую функциональную группу, при этом первая и вторая функциональные группы обладают реакционной способностью по отношению друг к другу, и по меньшей мере одна из первой функциональной группы и второй функциональной группы включает насыщенную функциональную группу. Одна из первой и второй функциональных групп может быть ненасыщенной функциональной группой, или как первая, так и вторая функциональная группа могут быть насыщенными функциональными группами. Как первая функциональная группа, так и вторая функциональная группа не являются ненасыщенными функциональными группами. Композиция, полученная в настоящем изобретении, может включать дополнительные совместно реагирующие компоненты, которые могут включать насыщенные и/или ненасыщенные функциональные группы.

Совместно реагирующие функциональные группы могут взаимодействовать с образованием ковалентных связей. Взаимодействие между совместно реагирующими функциональными группами можно катализировать с использованием катализатора. В некоторых композициях взаимодействие между совместно реагирующими функциональными группами не включает инициируемых свободно-радикальных реакций. Композиции, полученные в настоящем изобретении, могут быть термореактивными композициями.

Композиции по настоящему изобретению могут включать в себя два совместно реагирующих компонента или более двух совместно реагирующих компонентов. Реакционноспособный компонент может содержать комбинацию реакционноспособных компонентов, имеющих одинаковые функциональные группы, например комбинацию мономеров и полимеров, имеющих одинаковые функциональные группы.

Дополнительный совместно реагирующий компонент может включать соединение, имеющее другую функциональную группу, способную взаимодействовать с первой функциональной группой или второй функциональной группой. Дополнительный совместно реагирующий компонент может придавать дополнительное свойство композиции. Например, скорость взаимодействия дополнительного совместно реагирующего компонента с одним из других совместно реагирующих компонентов может быть высокой и тем самым облегчается способность осажденного слоя поддерживать желательную форму до полного отверждения других компонентов.

Первый компонент и второй компонент могут быть объединены в подходящем соотношении с получением отверждаемой композиции. Например, эквивалентное соотношение функциональной группы А к функциональной группе В в отверждаемой композиции может составлять от 1:1 до 1,5:1, от 1:1 до 1,45:1, от 1:1 до 3:1, от 1,2:1 до 1,5:1, или от 1,2:1 до 1,4:1. Подходящее эквивалентное соотношение функциональной группы А к функциональной группе В отверждаемой композиции может составлять, например, от 2:1 до 1:2, от 15:1 до 1:1,5, или от 1,1:1 до 1:1,1.

Композиции, представленные в настоящем изобретении, могут включать в себя один или оба совместно реагирующих компонента, так чтобы отношение совместно реагирующих компонентов в одной части объекта отличалось от отношения совместно реагирующих компонентов в другой части объекта. Таким образом, части объекта

могут иметь различный итоговый состав. Различные составы могут отличаться по массовому проценту совместно реагирующих композиций, эквивалентному соотношению реакционноспособных мономеров или реагентов в рамках совместно реагирующих композиций, по типу и/или количеству наполнителя, плотности сшивания и/или таким свойствам, как температура стеклования. Соответственно, одна часть объекта, полученного путем трехмерной печати, может иметь другие свойства материала, такие как различные химические, физические или термические свойства материала, чем другая часть трехмерного объекта.

Кроме того, одна часть объекта может частично взаимодействовать с по меньшей мере некоторыми другими совместно реагирующими компонентами в смежной части объекта. Такое взаимодействие может происходить во время нанесения и/или после того как совместно реагирующие компоненты наносятся на каждую из смежных частей, при этом совместно реагирующие компоненты частично реагируют в каждой смежной части и совместно реагирующие компоненты взаимодействуют между смежными частями. Таким образом, нанесенные части объекта могут ковалентно связываться вместе, так как совместно реагирующие композиции взаимодействуют между частями объекта, тем самым улучшая физическую и структурную целостность трехмерного объекта. Например, непрореагировавшие изоцианатные группы и/или аминогруппы, присутствующие на поверхности нижележащего осажденного слоя, могут реагировать с непрореагировавшими группами последующего осажденного слоя. Это увеличивает прочность и целостность объекта за счет взаимодействия между слоями осажденного материала, в дополнение к реакции в пределах одного и того же слоя.

Напечатанный трехмерный объект может включать в себя слои, образованные из термореактивной или совместно реагирующей композиции, такой как полимочевинная композиция, которая изготовлена из по меньшей мере двух напечатанных совместно реагирующих компонентов, которые могут быть сшитыми. В случае полимочевины, один из совместно реагирующих компонентов может включать форполимер или олигомер с изоцианатными функциональными группами, а другой совместно реагирующий компонент может включать амин, такой как первичный или вторичный амин. Совместно реагирующие компоненты с изоцианатными функциональными группами могут дополнительно включать в себя мономеры с изоцианатными функциональными группами. Совместно реагирующий компонент, содержащий амин, может дополнительно включать другой реагент с функциональными группами, реагирующими с изоцианатными функциональными группами форполимера, олигомера и/или мономера, такими как гидроксильные группы. Соседние участки напечатанного трехмерного объекта могут быть подвергнуты взаимодействию с некоторыми совместно реагирующими композициями из одного или более смежных участков.

Для полимочевинной композиции совместно реагирующие компоненты могут включать изоцианатный функциональный компонент, который может включать полиизоцианатные мономеры, форполимеры, олигомеры, аддукты, полимеры или смеси полиизоцианатов. Форполимер может представлять собой полиизоцианат, который предварительно прореагировал с достаточным количеством полиамина (полиаминов) или другими изоцианатными реакционноспособными компонентами, такими как один или несколько полиолов, так что в форполимере с изоцианатными функциональными группами остаются реакционноспособные изоцианатные центры полиизоцианата.

Подходящие мономерные полиизоцианаты включают, например, изофорондиизоцианат (IPDI), который представляет собой 3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексидиизоцианат; гидрированные диизоцианаты, такие как

циклогексилендиизоцианат, 4,4'-метилендициклогексилдиизоцианат (H₁₂-МДИ); смешанные аралкилдиизоцианаты, такие как тетраметилксилилдиизоцианаты, OCN-C(CH₃)₂-C₆H₄C(CH₃)₂-NCO; и полиметиленизоцианаты, такие как 1,4-тетраметилендиизоцианат, 1,5-пентаметилендиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), 1,7-гептаметилендиизоцианат, 2,2,4- и 2,4,4-триметилгексаметилендиизоцианат, 1,10-декаметилендиизоцианат и 2-метил-1,5-пентаметилендиизоцианат.

Алифатические изоцианаты особенно хорошо подходят для получения трехмерных полимочевинных объектов, которые устойчивы к разрушению под действием УФ-излучения. Однако в других обстоятельствах, когда долговечность не является значимой проблемой, могут использоваться менее дорогостоящие ароматические полиизоцианаты. Примеры ароматических мономерных полиизоцианатов включают фенилендиизоцианат, толуилендиизоцианат (ТДИ), ксилилендиизоцианат, 1,5-нафталиндиизоцианат, хлорфенилен-2,4-диизоцианат, битолуилендиизоцианат, дианизидиндиизоцианат, толидиндиизоцианат и обычно диизоцианаты алкилированного бензола; ароматические диизоцианаты с метиленовым мостиком, такие как метилendifенилдиизоцианат, особенно 4,4'-изомерный (МДИ), в том числе алкилированные аналоги, такие как 3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат и полимерный метилendifенилдиизоцианат.

Подходящие полиизоцианаты включают также полиизоцианаты, полученные из димеров и тримеров диизоцианатных мономеров. Димеры и тримеры диизоцианатных мономеров могут быть получены, например, с помощью способов, описанных в Патенте США № 5,777,061 колонка 3, строка 44 - колонка 4, строка 40, который в полном объеме включен в настоящий документ посредством ссылки. Димеры и тримеры диизоцианатных мономеров могут содержать связи, выбранные из изоциануратных, биуретовых, аллофанатных, уретидионовых и их комбинаций, такие как Desmodur® N3600, Desmodur® CP2410 и Desmodur® N3400, поставляемые фирмой Bayer Material Science.

Полиизоцианат может также содержать полиизоцианатный форполимер. Например, полиизоцианат может включать полиэфирдиол с изоцианатными концевыми группами, продленный полиэфирдиол, или их комбинации. Продленный полиэфирдиол относится к полиэфирдиолу, который был подвергнут взаимодействию с избытком диизоцианата, в результате получают полиэфирфорполимер с изоцианатными концевыми группами, с повышенной молекулярной массой и уретановыми связями в основной цепи. Примеры полиэфирдиолов включают полиэфирдиолы Terathane®, такие как Terathane® 200 и Terathane® 650, доступные в компании Invista, или полиэфирдиолы PolyTHF®, доступные от BASF. Полиэфирные форполимеры с изоцианатными концевыми группами могут быть получены путем взаимодействия диизоцианата и полиэфирдиола, как описано в публикации заявки на патент США № 2013/0244340, которая в полном объеме включена в настоящий документ посредством ссылки. Среднечисленная молекулярная масса продленного форполимера с изоцианатными концевыми группами может составлять, например, от 250 дальтон до 10000 дальтон, или от 500 дальтон до 7500 дальтон.

Полиизоцианат может включать дифункциональный изоцианат, трифункциональный изоцианат, продленный дифункциональный форполимер с концевыми изоцианатными группами, дифункциональный форполимер с концевыми изоцианатными группами или комбинацию любых из перечисленных выше вариантов.

Совместно реагирующий компонент, содержащий функциональные аминогруппы, используемый для получения трехмерного полимочевинного объекта, может включать в себя первичные и/или вторичные амины или их смеси. Амины могут представлять собой моноамины или полиамины, такие как диамины, триамины, высшие полиамины

и/или их смеси. Амины также могут быть ароматическими или алифатическими, такими как циклоалифатические соединения. Примеры подходящих алифатических полиаминов включают этилендиамин, 1,2-диаминопропан, 1,4-диаминобутан, 1,3-диаминопентан, 1,6-диаминогексан, 2-метил-1,5-пентандиамин, 2,5-диамино-2,5-диметилгексан, 2,2,4- и/или 2,4,4-триметил-1,6-диаминогексан, 1,11-диаминоундекан, 1,12-диаминододекан, 1,3- и/или 1,4-циклогександиамин, 1-амино-3,3,5-триметил-5-аминометилциклогексан, 2,4- и/или 2,6-гексагидротолуолдиамин, 2,4'- и/или 4,4'-диаминодициклогексилметан, 5-амино-1,3,3-триметилциклогексанметиламин (изофорондиамин), 1,3-циклогексан-бис (метиламин) (1,3-ВАС) и 3,3'-диалкил-4,4'-диаминодициклогексилметаны (такие как 3,3'-диметил-4,4'-диаминодициклогексилметан и 3,3'-диэтил-4,4'-диаминодициклогексилметан), 2,4- и/или 2,6-диаминотолуол и 2,4'- и/или 4,4'-диаминодифенилметан или их смеси.

Подходящие вторичные амины включают акрилаты и амины, модифицированные метакрилатом. Термин «амины, модифицированные акрилатом и метакрилатом» включает в себя амины, модифицированные как моно-, так и полиакрилатом, а также моно- или полиамины, модифицированные акрилатом или метакрилатом. Амины, модифицированные акрилатом или метакрилатом, могут включать алифатические амины.

Вторичный амин может включать алифатический амин, такой как циклоалифатический диамин. Такие амины коммерчески доступны от фирмы Huntsman Corporation (Houston, TX) под обозначением JEFFLINK™, такие как JEFFLINK™ 754. Амин может быть использоваться в виде аминифункциональной смолы. Такие аминифункциональные смолы могут иметь сравнительно низкую вязкость, и эти аминифункциональные смолы пригодны для использования в композиции с высоким содержанием твердых трехмерных объектов из полимочевины. Аминифункциональная смола может содержать эфир органической кислоты, например аминифункциональную реакционноспособную смолу на основе аспарагиновой кислоты, которая совместима с изоцианатами; например с изоцианатом без растворителя. Примером таких сложных эфиров полиаспарагиновой кислоты является производное диэтилмалеата и 1,5-диамино-2-метилпентана, коммерчески доступное от Bayer Corporation PA под торговым наименованием DESMOPHEN™ NH1220. Другие подходящие соединения, содержащие аспартатные группы, также могут быть использованы.

Аминифункциональный совместно реагирующий компонент также может включать высокомолекулярные первичные амины, такие как полиоксиалкиленамины. Эти полиоксиалкиленамины содержат две или больше первичных аминогрупп, присоединенных к основной цепи и полученных, например, из пропиленоксида, этиленоксида или их смесей. Примеры таких аминов включают те, которые доступны под обозначением JEFFAMINE™ от фирмы Huntsman Corporation. Такие амины могут иметь молекулярную массу от 200 дальтон до 7500 дальтон, такие как, например, JEFFAMINE™ D-230, D-400, D-2000, T-403 и T-5000.

Аминифункциональный совместно реагирующий компонент также может включать алифатический вторичный амин, такой как Clearlink® 1000, который доступен в компании Dor-Ketal Chemicals, LLC.

Аминифункциональный совместно реагирующий компонент может содержать аминифункциональную группу аспарагиновой кислоты, полиоксиалкиленового первичного амина, алифатического вторичного амина или комбинацию любых из перечисленных групп.

Для полимочевины, полученной из совместно реагирующих компонентов,

содержащих изоцианат и являющихся (мет)акрилат-аминным продуктом реакции между моноамином и поли(мет)акрилатом, термин "(мет)акрилат" означает как акрилат, так и соответствующий (мет)акрилат. Поли(мет)акрилат может представлять собой любой подходящий поли(мет)акрилат и их смеси. Поли(мет)акрилат может включать ди(мет)акрилат, поли(мет)акрилат может содержать три(мет)акрилат или поли(мет)акрилат может включать тетра(мет)акрилат. Подходящие ди(мет)акрилаты включают, например, этиленгликоль-ди(мет)акрилат, 1,3-бутиленгликоль-ди(мет)акрилат, 1,4-бутандиол-ди(мет)акрилат, 2,3-диметилпропан-1,3-ди(мет)акрилат, 1,6-гександиолди(мет)акрилат, пропиленгликоль-ди(мет)акрилат, дипропиленгликоль-ди(мет)акрилат, трипропиленгликоль-ди(мет)акрилат, тетраэтиленгликоль-ди(мет)акрилат, тетрапропиленгликоль-ди(мет)акрилат, этоксилированный гександиол-ди(мет)акрилат, пропоксилированный гександиол-ди(мет)акрилат, неопентилгликоль-ди(мет)акрилат, алкоксилированный неопентилгликоль-ди(мет)акрилат, гексиленгликоль-ди(мет)акрилат, диэтиленгликоль-ди(мет)акрилат, полиэтиленгликоль-ди(мет)акрилат, полибутадиен-ди(мет)акрилат, тиодиэтиленгликоль-ди(мет)акрилат, триметиленгликоль-ди(мет)акрилат, триэтиленгликоль-ди(мет)акрилат, алкоксилированный гександиол-ди(мет)акрилат, алкоксилированный неопентилгликоль-ди(мет)акрилат, пентандиол-ди(мет)акрилат, циклогександиметанол-ди(мет)акрилат, этоксилированный бисфенол А-ди(мет)акрилат и любые смеси из вышеуказанных соединений. Примеры трифункциональных (и более функциональных) (мет)акрилатов включают глицерин-три(мет)акрилат, триметилпропан-три(мет)акрилат, этоксилированный триметилпропан-три(мет)акрилат, пропоксилированный триметилпропан-три(мет)акрилат, дитриметилпропан-тетра(мет)акрилат, пентаэритрит-тетра(мет)акрилат, этоксилированный пентаэритрит-тетра(мет)акрилат, пропоксилированный пентаэритрит-тетра(мет)акрилат и дипентаэритрит-пента(мет)акрилат. Другие подходящие поли(мет)акрилатные олигомеры включают (мет)акрилат эпоксилированного соевого масла и уретанакрилаты полиизоцианатов и гидроксиалкил (мет)акрилаты. Смеси поли(мет)акрилатных мономеров также могут быть использованы, в том числе смеси моно-, ди-, три- и/или тетра(мет)акрилатов.

Другие подходящие для использования поли(мет)акрилаты включают уретан(мет)акрилаты, такие как те, которые получены в реакции гидрокси-функциональных (мет)акрилатов с полиизоцианатом или изоцианат-функциональным аддуктом полиизоцианата и полиола или полиамина. Подходящие гидрокси-функциональные (мет)акрилаты включают 2-гидроксиэтил, 1-метил-2-гидроксиэтил, 2-гидроксипропил, 2-гидроксибутил, 4-гидроксибутил и тому подобные. Подходящие полиизоцианаты включают, например, любые из мономерных или олигомерных изоцианатов или изоцианатных форполимеров, описанных в изобретении.

Термореактивная или совместно реагирующая композиция по настоящему изобретению может быть основана на тиол-еновой химии. Например, термореактивная композиция по настоящему изобретению, имеющая тиол-еновую функциональность, может включать полиеновый совместно реагирующий компонент, содержащий соединения или форполимеры, имеющие концевые и/или боковые олефиновые двойные связи, такие как концевые алкенильные группы. Примеры таких соединений включают (мет)акрил-функциональные (мет)акриловые сополимеры, эпоксиакрилаты, такие как эпоксидная смола-(мет)акрилаты (например, продукты взаимодействия диглицидилового эфира бисфенола А и акриловой кислоты), полиэфирные (мет)акрилаты, полиэфирные полиуретан(мет)акрилаты, аминок(мет)акрилаты, силиконовые (мет)акрилаты и меламиновые (мет)акрилаты.

Примеры подходящих полиуретановых (мет)акрилатов включают продукты взаимодействия полиизоцианатов, таких как 1,6-гексаметилендиизоцианат и/или изофорондиизоцианат, включая их изоциануратные и биуретовые производные с гидроксилалкил(мет)акрилатами, такими как гидроксиэтил(мет)акрилат и/или гидроксипропил(мет)акрилат. Примерами подходящих полиэфирных(мет)акрилатов являются продукты взаимодействия (мет)акриловой кислоты или ее ангидрида с полиолами, такими как диолы, триолы и тетраолы, включая алкилированные полиолы, такие как пропокселированные диолы и триолы. Примерами подходящих полиолов являются 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, неопентилгликоль, триметилпропан, пентаэритрит и пропокселированный 1,6-гександиол. Примеры подходящих полиэфирных (мет)акрилатов включают глицерин-три(мет)акрилат, триметилпропан-три(мет)акрилат, пентаэритрит-три(мет)акрилат и пентаэритрит-тетра(мет)акрилат. Могут быть использованы смеси полиуретан(мет)акрилатов и полиэфир(мет)акрилатов.

Кроме (мет)акрилатов, могут быть использованы (мет)аллильные соединения или форполимеры, либо индивидуально, либо в сочетании с (мет)акрилатами. Примеры (мет)аллильных соединений включают простые полиаллиловые эфиры, такие как диаллиловый эфир 1,4-бутандиола и аллиловый эфир триметилпропана. Примеры других (мет)аллильных соединений, включают полиуретаны, содержащие (мет)аллильные группы. Например, могут быть использованы продукты взаимодействия полиизоцианатов, таких как 1,6-гексаметилендиизоцианат и/или изофорондиизоцианат, включая их изоциануратные и биуретовые производные, с гидроксифункциональными простыми аллиловыми эфирами, такими как моноаллиловый эфир 1,4-бутандиола и диаллиловый эфир триметилпропана.

Изоцианатная функциональность может быть введена в совместно реагирующий компонент различными способами. Полиуретан(мет)акрилатное или полиуретан(мет)аллиловое соединение могут быть получены таким образом, что продукт реакции содержит непрореагировавшие изоцианатные группы. Например, вышеупомянутый продукт взаимодействия 1,6-гексаметилендиизоцианата и/или изофорондиизоцианата с гидроксиэтил(мет)акрилатом и/или гидроксипропил(мет)акрилатом реагируют с эквивалентным соотношением групп NCO/ОН больше 1. В качестве альтернативы, такие продукты реакции могут быть получены таким образом, что они не содержат изоцианата, то есть эквивалентное отношение NCO/ОН равно единице или меньше, и отдельное изоцианатное соединение, такое как полиизоцианат, может быть введено в совместно реагирующий компонент.

Политиоловый совместно реагирующий компонент относится к полифункциональным соединениям, содержащим две или больше тиоловых функциональных групп (-SH). Подходящие тиол-функциональные соединения включают политиолы, имеющие по меньшей мере две тиоловые группы, в том числе мономеры и полимеры. Политиол может содержать связки простого эфира (-O-), тиоэфирные связки (-S-), в том числе полисульфидные соединительные звенья (-S_x-), где x представляет собой по меньшей мере 2, например от 2 до 4, и комбинации таких соединительных звеньев.

Примеры подходящих политиолов включают соединения формулы R¹-(SH)_n, где R¹ представляет собой многовалентную органическую функциональную группу, и n представляет собой целое число, по меньшей мере 2, например, от 2 до 6.

Примеры подходящих политиолов включают сложные эфиры тиолсодержащих кислот, образовавшиеся при взаимодействии тиолсодержащей кислоты формулы HS-R²-COOH, где R² представляет собой органическую функциональную группу, с

полигидрокси-соединениями, обладающими структурой $R^3-(OH)_n$, где R^3 является органической функциональной группой, и n представляет собой по меньшей мере 2, например от 2 до 6. Эти компоненты могут взаимодействовать в условиях, подходящих
 5 для получения политиолов, обладающих общей структурой $R^3-(OC(O)-R^2-SH)_n$, в которой группы R^2 , R^3 и n являются такими, как указано выше.

Примерами тиолсодержащих кислот являются тиогликолевая кислота ($HS-CH_2COOH$), альфа-меркаптопропионовая кислота ($HS-CH(CH_3)-COOH$) и бета-
 10 меркаптопропионовая кислота ($HS-CH_2CH_2COOH$) с полигидрокси-соединениями, такими как гликоли, триолы и тетраолы, пентаолы, гексаолы и их смеси. Другие подходящие политиолы включают бис(тиогликолят)этиленгликоля, бис(бета-меркаптопропионат) этиленгликоля, трис(тиогликолят) триметилпропана, трис(бета-меркаптопропионат) триметилпропана, тетракис(тиогликолят) пентаэритрита и
 15 тетракис(бета-меркаптопропионат) пентаэритрита и их смеси.

Для получения некоторых термореактивных композиций по настоящему изобретению можно использовать компоненты реакции присоединения Михаэля. Реакционноспособные компоненты могут включать функциональные компоненты первичных аминов и акрилатные, малеиновые или фумаровые функциональные
 20 компоненты. Соединения, которые являются полезными функциональными компонентами первичных аминов, включают полиоксипропиленамины, содержащие две или больше первичных аминогрупп, присоединенных к основной цепи, полученной, например, из пропиленоксида, этиленоксида или их смеси. Примеры таких аминов включают такие, которые доступны под обозначением JEFFAMINE™ от фирмы Huntsman
 25 Corporation. Такие амины могут иметь молекулярную массу в диапазоне от 200 дальтон до 7500 дальтон, такие как, например, JEFFAMINE™ D-230, D-400, D-2000, T-403 и T-5000. Соединения, полезные в качестве акрилатных функциональных компонентов, включают акрилатные функциональные компоненты, перечисленные выше в качестве вариантов воплощения (поли)метакрилата. Соединения, пригодные в качестве
 30 малеинового или фумарового компонента, включают сложные полиэфиры, полученные из малеинового ангидрида, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, или их соответствующих C_{1-6} -алкильных сложных эфиров.

Акцепторная группа присоединения Михаэля относится к активированной алкенильной группе, такой как алкенильная группа вблизи электроакцепторной
 35 группы, такой как группа кетона, нитро, галогена, нитрила, карбонила или нитрогруппа. Примеры акцепторной группы Михаэля включают винилкетон, винилсульфон, хинон, енамин, кетимин, альдимин, оксазолидин, акрилат, акрилатные эфиры, акрилонитрил, акриламид, малеинимид, алкилметакрилаты, винилфосфонаты и винилпиридины.

Подходящие примеры катализаторов для химической реакции присоединения Михаэля
 40 включают трибутилфосфин, триизобутилфосфин, три-трет-бутилфосфин, триоктилфосфин, трис(2,4,4-триметилпентил)фосфин, трициклопентилфосфин, трициклогексилфосфин, три-н-октилфосфин, три-н-додецилфосфан, трифенилфосфин, диметилфенилфосфин.

Термореактивные составы, используемые при получении трехмерных объектов, могут включать различные добавки, такие как реологические модификаторы (например, диоксид кремния или другие наполнители), агенты регулирования текучести, пластификаторы, стабилизаторы, смачивающие агенты, диспергирующие добавки, деформирующие агенты и промоторы адгезии. Кроме того, трехмерная печать с

использованием термореактивной композиции может включать нанесение термореактивной композиции внутри формы, чтобы обеспечить временную структурную целостность объекта в ходе процесса печати.

Поскольку термореактивные композиции могут иметь низкую вязкость по сравнению с термопластичной композицией, можно использовать высокую концентрацию наполнителя. Высокую концентрацию наполнителя можно использовать для модификации таких свойств готового объекта, как механические, термические и/или электрические свойства готового объекта. Таким образом, использование высокой концентрации наполнителя, которое облегчается путем использования трехмерных термореактивных композиций, может значительно расширить конструктивные возможности трехмерной печати. Кроме того, могут быть разработаны термореактивные композиции, имеющие превосходную стойкость к растворителям и химикатам.

Примеры подходящих наполнителей включают коллоидный диоксид кремния, такой как Cabosil® TS720, который доступен на фирме Cabot Corporation, и осажденный диоксид кремния, такой как Lo-Vel®™ или Hi Sil® кремнеземы, доступные от PPG Industries. Отверждаемая композиция по настоящему изобретению может содержать, например, от 1 до 40 мас.% наполнителя, от 1 мас.% до 30 мас.% наполнителя, от 1 мас.% до 25 мас.% наполнителя, от 5 мас.% до 25 мас.% наполнителя, или от 10 мас.% до 20 мас.% наполнителя, где мас.% рассчитывается на совокупную массу отверждаемой композиции. Наполнитель может быть введен в компонент А двухкомпонентной системы, может быть включен в часть В двухкомпонентной системы, или наполнитель может быть включен как в часть А, так и в часть В.

Наполнитель может обладать низкой плотностью, характеризующейся, например, удельным весом менее 0,7, менее 0,3, или менее 0,1. Использование наполнителя низкой плотности может обеспечить трехмерный напечатанный объект, имеющий низкую удельную плотность, например от 0,8 до 1, или от 0,7 до 0,9.

Наполнитель может представлять собой электропроводящий наполнитель, и может быть использован для придания свойств электропроводности и/или эффективного экранирования электромагнитных помех/радиопомех (ЭМП/РП) трехмерному напечатанному объекту. Например, электропроводный напечатанный объект может характеризоваться поверхностным сопротивлением менее 0,5 Ом/см² или менее 0,15 Ом/см². Например, электропроводный напечатанный объект может обеспечить эффективное экранирование ЭМП/РП в диапазоне частот от 1 МГц до 18 ГГц, или поддиапазоне от 1 МГц до 18 ГГц.

Подходящие наполнители также включают в себя магнитные наполнители и непрозрачные наполнители.

Трехмерные печатные объекты могут быть изготовлены с использованием композиций, представленных в настоящем изобретении. Трехмерный объект может быть изготовлен путем нанесения последовательных слоев композиций, содержащих совместно реагирующие компоненты. Композиции могут быть нанесены, например, посредством экструзии или с использованием технологии струйной печати.

Экструзия совместно реагирующих компонентов хорошо известна. Совместно реагирующие компоненты можно смешивать в головке цилиндра и проталкивать под давлением через сопло соответствующей формы. Экструдированная композиция или экструзия может характеризоваться профилем поперечного сечения. Профиль поперечного сечения может характеризоваться постоянным соотношением совместно реагирующих компонентов или переменным соотношением совместно реагирующих компонентов, где указанное соотношение можно рассчитывать, как молярное отношение

(%) совместно реагирующих компонентов, как эквивалентное соотношение функциональных групп, как отношение реакционноспособных компонентов в мас.% или как другое полезное отношение. Неоднородный состав в поперечном профиле экструзии может быть использован для придания различных свойств различным частям 5 профиля. Например, такой состав может быть полезен для придания свойств устойчивости к растворителям или электропроводности наружной части профиля. Для облегчения адгезии между соседними или смежными слоями, такими как нижележащие или перекрывающие слои, может быть полезно использование избытка одной или 10 нескольких совместно реагирующих функциональных групп. Например, верхняя поверхность или часть верхней поверхности слоя может иметь избыток первых совместно реагирующих функциональных групп, а нижняя поверхность или часть нижней поверхности перекрывающего слоя может иметь избыток вторых совместно реагирующих функциональных групп, где первая и вторая совместно реагирующие функциональные группы являются реакционноспособными по отношению друг к другу. 15 Таким образом, облегчается образование ковалентных связей между примыкающими слоями, и может быть повышена физическая целостность готового трехмерного напечатанного объекта.

Скорость реакции отверждения между совместно реагирующими компонентами также можно регулировать таким образом, что реакция не завершается, когда 20 последующий слой осаждается на ниже лежащий слой. Таким образом, совместно реагирующие компоненты покрывающего слоя могут реагировать с совместно реагирующими компонентами нижележащего слоя с увеличением прочности между слоями. Кроме того, могут быть использованы совместно реагирующие термореактивные материалы с высокой степенью сшивки, для того, чтобы обеспечить 25 высокую стойкость готовой детали к растворителям и химикатам.

Способность экструдированной отверждаемой композиции сохранять структурную целостность и поддерживать наружный слой композиции оценивается количественно посредством корреляции динамического модуля отверждаемой композиции и желательных характеристик. Желательные характеристики, также называемые 30 конструктивными критериями, включают способность сохранять форму осажденного слоя, способность поддерживать один или несколько перекрывающихся слоев и способность к слипанию или совместному реагированию с соседним слоем. Вязкоупругость отверждаемой композиции может быть определена с использованием ротационного реометра для измерения модуля сохранения при сдвиге G' и модуля 35 потерь при сдвиге G'' . Например, динамический модуль полимочевинных композиций, которые не удовлетворяют конструктивным критериям, показан на фиг. 1, а динамический модуль полимочевинных композиций, соответствующих конструктивным критериям, показан на фиг. 2. На фиг. 1 и 2 начальные значения G' и G'' для отверждаемой композиции непосредственно после смешивания показаны контурными 40 квадратами, а значения G' и G'' через 6 минут после смешивания показаны сплошными кругами. Линия соединяет исходное и 6-минутное значения, измеренные для конкретной совместно реагирующей композиции. Значение G' , равное 1500 Па, показано сплошной вертикальной линией, а G' , равное 1000000 Па, показано пунктирной вертикальной линией. Значение $G'' = 600000$ Па показано пунктирной горизонтальной линией. 45 Совместно реагирующие композиции, соответствующие конструктивным критериям трехмерной печати, могут обладать следующими свойствами: (1) исходное отношение G''/G' меньше 2; (2) начальное значение G' больше, чем 1500 Па; (3) значение G' через 6 мин больше, чем 500000 Па; (4) значение G'' через 6 мин больше 400000 Па. Совместно

реагирующие композиции, соответствующие конструктивным критериям трехмерной печати, могут иметь следующие свойства: (1) исходное отношение G''/G' меньше 1,5; (2) начальное значение G' больше, чем 2000 Па; (3) значение G' через 6 мин больше, чем 10^6 Па; и (4) значение G'' через 6 мин больше, чем 600000 Па. Начальные значения G' и G'' относятся к модулям потерь при сдвиге и сохранения при сдвиге, соответственно, сразу после объединения А-функциональных и В-функциональных компонентов, таких как изоцианат-функциональный компонент и амино-функциональный компонент, а значения G' и G'' через 6 мин относятся к модулям сохранения при сдвиге и потерь при сдвиге, соответственно, через 6 минут после того, как компоненты А и В объединяются между собой. Значения модуля сохранения при сдвиге G' и модуля потерь при сдвиге G'' могут быть измерены с использованием реометра Anton Paar MCR 301 или 302 с зазором, равным 1 мм, с диаметром шпинделя с параллельными пластинами 25 мм, и частоте колебаний 1 Гц при амплитуде 0,3%. Испытания можно проводить в условиях окружающей среды с температурой пластин реометра установленной при 25°C.

Трехмерные объекты, напечатанные в соответствии со способами по настоящему изобретению, обеспечивают преимущества по сравнению с предшествующими печатными 3D объектами как в том, что касается процесса получения объекта, так и в свойствах конечного объекта. Например, в способах нанесения может не требоваться использование какого-либо дополнительного тепла, таким образом, устраняется накопление напряжений в готовом объекте во время охлаждения, которое происходит с термопластичными материалами трехмерной печати. Совместно реагирующие композиции по настоящему изобретению могут иметь достаточно низкую вязкость, так что составы можно перекачивать и печатать быстро и точно. При использовании совместно реагирующих композиций, которые реагируют быстро и остаются на месте после нанесения, может быть реализован улучшенный контроль формы и размеров напечатанного объекта. Кроме того, совместно реагирующие композиции, описанные в настоящем изобретении, могут включать материалы, которые придают объекту дополнительные характеристики, например магнитные свойства или проводимость, включая электрическую и/или тепловую проводимость, и прочность. Упрочняющие компоненты включают, например, углеродное волокно, стекловолокно и графен. Красители, такие как пигменты или красители, также могут быть включены в состав для печати. Для совместно реагирующих композиций, которые быстро сшиваются, прочность напечатанного объекта позволяет быстро добавлять дополнительные слои поверх предварительно отпечатанной части объекта. Другим преимуществом материалов и способов изобретения является прочность, которая предусмотрена в "z-направлении" напечатанного объекта, где x- и y-направления являются общими плоскостями сооружения трехмерного объекта. Традиционная трехмерная печать обеспечивает минимальное сцепление между слоями напечатанного объекта, в частности, когда используются термопластичные материалы. За счет использования материала, который образует ковалентные сшивки между последовательными слоями, конечный напечатанный объект может иметь повышенную прочность в направлении z.

Использование совместно реагирующих или термореактивных композиций с низкой вязкостью может облегчить нанесение при комнатной температуре, таким образом избегают применения высоких температур для печатающих головок трехмерного печатающего устройства с термопластичным материалом. Использование термореактивных материалов может облегчить использование простых и легких печатающих головок, которые могут перемещаться быстро и точно, причем можно дополнительно упростить различные приводные механизмы.

Частично в зависимости от регулировки реологического профиля и скорости отверждения терморезактивных композиций, можно быстро конструировать детали с высокой структурной целостностью. Структурная прочность между смежными слоями также может обеспечить возможность конструирования форм, которые выдаются над лежащим ниже слоем.

Трехмерные печатные объекты также могут быть изготовлены с использованием струйной печати. Струйная печать трехмерных печатных объектов широко известна в данной области техники. В способах струйной печати совместно реагирующие компоненты могут наноситься последовательно и/или одновременно. По меньшей мере два совместно реагирующих компонента могут наноситься с помощью отдельных сопел. Совместно реагирующие компоненты могут наноситься поверх друг друга и/или рядом друг с другом. Композиция для струйной печати может характеризоваться вязкостью меньше 30 сПз; поверхностным натяжением от 30 мН/м до 50 мН/м; углом смачивания на стекле менее 20 градусов; углом смачивания на полиэтилентерефталате менее 40 градусов. Для струйной печати вязкость нанесенной композиции может быть в диапазоне от приблизительно 10 сПз до приблизительно 30 сПз, от приблизительно 10 сПз до приблизительно 20 сПз, или от приблизительно 5 сПз до приблизительно 15 сПз.

По меньшей мере два совместно реагирующих компонента могут наноситься из одного сопла. В таких случаях совместно реагирующие компоненты можно смешивать и наносить до протекания реакции отверждения в сколько-нибудь значительной степени, или совместно реагирующие компоненты могут иметь, например, достаточно малую скорость отверждения, так что они остаются в жидкой форме после смешивания. Можно наносить медленно реагирующие компоненты, а затем, из отдельного сопла, может быть нанесен катализатор, чтобы инициировать реакцию отверждения между двумя совместно реагирующими компонентами. Вместо нанесения в виде больших капель совместно реагирующие компоненты могут наноситься в форме спрея. Нанесение в форме спрея может облегчать способность к смешиванию двух совместно реагирующих компонентов до нанесения. Поскольку реакционноспособные реактивные композиции могут иметь меньшую вязкость по сравнению с термопластичными композициями, нанесение с использованием спрея может быть облегчено.

Следует понимать, что различные признаки описанных вариантов осуществления настоящего изобретения, проиллюстрированных и/или заявленных в настоящем изобретении, могут быть использованы в комбинации друг с другом, если они не являются взаимоисключающими. Кроме того, следующие Примеры представлены для демонстрации общих принципов способов и композиций, описанных в настоящем изобретении. Все приведенные количества приведены в частях по массе, если не указано иное. Изобретение не должно рассматриваться, как ограниченное конкретными представленными примерами.

Примеры

Пример 1. Реологические характеристики

Реологические свойства композиций для трехмерной печати определяли с использованием реометра Anton Paar 301 или 302. Двухкомпонентные (упаковка А: амин; упаковка В: изоцианат) образцы смешивали с использованием либо двухканального шприцевого насоса (Kd Scientific), либо ручного пистолета-смесителя (Nordson), и затем немедленно осаждали на реометр для заполнения зазора (1-2 мл) образцом. Одноразовую пластину для образца (Anton Paar, № по каталогу 4847) помещали на реометре и использовали в качестве нижней плиты в измерениях. Для

измерений использовали одноразовый шпиндель диаметром 25 мм (PP25) с параллельными пластинами. Шпиндель подвели к образцу сразу после загрузки, с установленным зазором, равным 1 мм. Затем проводили измерения колебаний (частота 1 Гц, амплитуда 0,3%). Реологические параметры (G' , G'' , тангенс δ , $|\delta^*|$) регистрировали в течение времени. Испытания проводили в условиях окружающей среды с температурой пластин реометра, равной 25°C. Оценка полимочевинных композиций представлена в таблице 2.

Таблица 2. Полимочевинные композиции

Рецептура	Упаковка А			Упаковка В			Отношение эквивалентов NCO/NH
	Аминные компоненты	Тип частиц	Содержание частиц, мас. %	Изоцианатные компоненты	Тип частиц	Содержание частиц, мас. %	
А	Desmophen® NH1220 ¹	Нет	0	Desmodur® XP 2410 ⁴	Нет	0	1,42
В	Desmophen® NH1220	Cabosil® TS720 ⁹	2	Desmodur® XP 2410	Cabosil® TS720	2	1,42
С	Desmophen® NH1220	Cabosil® TS720	4	Desmodur® XP 2410	Cabosil® TS720	4	1,42
Д	75 частей Jeffamine® T5000 ² /25 частей Clearlink® 1000 ³	Cabosil® TS720	5	90 частей PTMEG 2000/IPDI форполимера ⁵ , 10 частей PTMEG650/IPDI форполимера ⁶	Нет	0	1,25
Е	70 частей Jeffamine® T5000/30 частей Clearlink® 1000	PPG осажденный диоксид кремния ¹⁰	5	80 частей PTMEG 2000/IPDI форполимера, 20 частей PTMEG 650/IPDI форполимера	Нет	0	1,42
Ф	55 частей Jeffamine® T5000/45 частей Clearlink® 1000	Нет	0	60 частей PTMEG 2000/IPDI форполимера, 40 частей PTMEG 650/IPDI форполимера	Нет	0	1
Г	Desmophen® NH1220	Cabosil® TS720	5	Desmodur® XP 2410	Cabosil® TS720	5	1,42
Н	60 частей Jeffamine® T5000/40 частей Clearlink® 1000	PPG осажденный диоксид кремния	24	80 частей PTMEG 2000/IPDI форполимера, 20 частей PTMEG 650/IPDI форполимера	Нет	0	1
И	64 частей Jeffamine® T5000/36 частей Clearlink® 1000	PPG осажденный диоксид кремния	24	60 частей PTMEG 2000/IPDI форполимера, 40 частей PTMEG 650/IPDI форполимера	Нет	0	1,42
Ж	47 частей Jeffamine® T5000/53 частей Clearlink® 1000	PPG осажденный диоксид кремния	24	60 частей PTMEG2000/IPDI форполимера, 40 частей PTMEG 650/IPDI форполимера	Нет	0	1

¹ Desmophen® NH1220, сложный эфир аспарагиновой кислоты с аминными функциональными группами, доступен в компании Bayer Corporation.

² Jeffamine® T-5000, полиоксиалкиленовый первичный амин с молекулярной массой приблизительно 5000, доступен на фирме Huntsman Corporation.

³ Clearlink® 1000, алифатический вторичный амин, доступен на фирме Dorf-Ketal Chemicals, LLC.

⁴ Desmodur® XP 2410, асимметричный тример гексаметилендиизоцианата, доступен в компании Bayer Material Science.

⁵ PTMEG 2000/IPDI форполимер, продукт реакции изофорондиизоцианата и

TERATHANE™ 2000⁷.

⁶ PTMEG 650/IPDI форполимер, продукт реакции изофорондиизоцианата и TERATHANE™ 650⁸, который описан в опубликованной заявке на патент США № 2013/0344340, параграф [0181].

⁷ TERATHANE™ 2000, политиефирдиол с молекулярной массой приблизительно 2000, доступен на фирме Invista.

⁸ TERATHANE™ 650, политиефирдиол с молекулярной массой примерно 650, доступен на фирме Invista.

⁹ Cabosil® TS720, коллоидный диоксид кремния, доступен на фирме Cabot Corporation.

¹⁰ 27 Lo-Vel™, доступен на фирме PPG Industries, Inc.

Графики, показывающие динамический модуль нанесенной полимочевины, проявляющей нулевую конструктивную способность (конструктивный критерий 0), приведены на фиг. 1, а графики, показывающие динамический модуль нанесенной полимочевины, проявляющей конструктивную способность 4, приведены на фиг. 2. Конструктивная способность относится к субъективной оценке способности композиции успешно формировать трехмерный печатный объект. Критерии, используемые для оценки конструктивной способности, включают возможность создания механической поддержки перекрывающихся слоев, способность поддерживать осажденную форму и размеры, и способность к слипанию или связыванию с соседними слоями. Значение 0 соответствует неприемлемой конструктивной способности, и значение 5 означает превосходную конструктивную способность.

Значения, для которых тангенс $\delta=1$ ($G'=G''$), показаны в виде диагональной линии. При значении тангенса δ более 1 материал имеет более сильный неэластичный компонент, а при значении тангенса δ меньше 1, материал имеет более сильный эластичный компонент. Измерения, обозначенные контурными квадратами, были получены сразу после того, как материал был нанесен на реометр ($t = 0$). Измерения, показанные сплошными кругами, получали через 6 минут после нанесения, и когда материал был частично отвержден. Линии соединяют измерения, проведенные для одной и той же рецептуры.

Эмпирически определили, что материалы, имеющие модуль сохранения при сдвиге G' и модуль потерь при сдвиге G'' , равный 10^6 Па или больше, были достаточно прочными, чтобы поддерживать верхние конструктивные слои, причем они могут хорошо прилипать к соседним слоям. Эта область представлена прямоугольником в верхнем правом углу графика динамического модуля. Кроме того, было эмпирически найдено, что значения модуля, которые приводят к успешной конструкции, включают:

- (1) Значение G'/G'' менее 1,5;
- (2) Начальный модуль сохранения при сдвиге G' более 2000 Па;
- (3) Значение G' на 6й мин. более 1000000 Па; и
- (4) Значение G'' на 6й мин. более 600000 Па.

Начальные условия представлены значениями G' и G'' ниже линии «тангенс δ » и слева от вертикальной линии, соответствующей G' более 600000 Па.

Значения модулей (модуль сохранения при сдвиге G' и модуль потерь при сдвиге G'') для каждой из полимочевинных композиций, включенных в таблицу 2, представлены в таблице 3.

Испытания в примерах конструктивной способности композиций, проиллюстрированных в таблице 2, были проведены с использованием двухканального

шприцевого насоса, прикрепленного к винтовому статическому смесителю с отверстием 2 мм для распределения композиции на подложке и конструкции. Материал подавался со скоростью от 5 мл/мин до 15 мл/мин, при этом объемное соотношение двух компонентов регулируют для достижения стехиометрии, указанной в таблице 3. Для оценки конструктивной способности каждого состава вручную формировали куб с основанием приблизительно 2,5 см × 2,5 см. Конструктивную способность оценивали по шкале от 0 до 5, где оценка 5 является наилучшей. Оценка конструктивной способности, равная 0, показывает, что материал активно тек, и трехмерная структура не образуется. Оценка 4 показывает, что может быть напечатано множество слоев, без разрушения или деформации куба, однако происходит некоторое ограниченное течение композиции после нанесения. Оценка конструктивной способности 5 указывает на то, что может быть отпечатано множество слоев без разрушения или деформации куба и без течения композиции после нанесения.

Таблица 3. Параметры динамического модуля для полимочевинных композиций в таблице 2

Рецептура	G'' начальный (Па)	G' начальный (Па)	G' на бй мин. (Па)	G'' на бй мин. (Па)	G''/G' (тангенс δ)	Конструктивная способность
A	389	1,351	463830	705530*	288	0
B	191	73,5	413000	871000*	2,60	0
C	701	1140	1020000*	1850000*	0,61*	0
D	25354	15005*	373470	288510	1,69	0
E	25038	16595*	661540	349840	1,51	0
F	46274	40721*	194260	136930	1,14*	0
G	5689,2	4304*	4515600*	3707700*	1,32*	4
H	323230	333310*	2289900*	803550*	0,97*	4
I	269730	220640*	2116600*	1090300*	1,22*	4
J	1512300	3757600*	5328400*	1655700*	0,40*	4

Значения параметров, удовлетворяющие критериям (1)-(4) отличной конструктивной способности, отмечены в таблице 3 звездочкой. Рецептуры G-J соответствуют всем конструктивным критериям (1)-(4).

Хотя выше для целей иллюстрации были описаны конкретные варианты осуществления настоящего изобретения, специалистам в данной области техники будет очевидно, что возможны многочисленные изменения деталей настоящего изобретения, не отклоняющиеся от объема изобретения, как он определен в прилагаемой формуле изобретения.

(57) Формула изобретения

1. Композиция для трехмерной печати, включающая:

первый компонент, содержащий первое соединение, имеющее по меньшей мере две первые функциональные группы; и

второй компонент, содержащий второе соединение, имеющее по меньшей мере две вторые функциональные группы, где:

вторая функциональная группа может вступать в реакцию с первой функциональной группой; причем:

первая функциональная группа представляет собой группу карбоновой кислоты, а вторая функциональная группа представляет собой эпоксидную группу;

первая функциональная группа представляет собой активированную ненасыщенную группу, выбранную из группы малеиновой кислоты, группы фумаровой кислоты, группы акцептора присоединения по Михаэлю, винилэфирных групп, ацетоацетатной

группы, ациклических карбонатных групп и малонатной группы, а вторая функциональная группа выбрана из группы первичного амина, группы вторичного амина и малонатной группы;

5 первая функциональная группа представляет собой активированную ненасыщенную группу, выбранную из группы (мет)акрилата, группы малеиновой кислоты, группы фумаровой кислоты, группы акцептора присоединения по Михаэлю, винилэфирных групп, ацетоацетатной группы, ациклических карбонатных групп и малонатной группы, а вторая функциональная группа выбрана из малонатной группы;

10 первое соединение содержит полиизоцианат, а второе соединение содержит (мет)акрилат-аминный продукт реакции, где (мет)акрилат-аминный продукт реакции включает продукт реакции между моноамином и поли(мет)акрилатом;

первое соединение содержит полиизоцианат, а второе соединение содержит гидроксифункциональный (мет)акрилат;

15 первое соединение содержит полиизоцианат, а второе соединение содержит (мет)аллильное соединение или форполимер;

полиамин включает аминифункциональный форполимер, а полиизоцианат включает изоцианат-функциональный форполимер; или

первый компонент содержит акцептор присоединения по Михаэлю, а второй компонент содержит донор присоединения по Михаэлю.

20 2. Композиция по п. 1, в которой ни первая функциональная группа, ни вторая функциональная группа не содержат акрилатную группу или метакрилатную группу.

3. Композиция по п. 1, содержащая катализатор, катализирующий реакцию между первой функциональной группой и второй функциональной группой.

25 4. Композиция по п. 1, в которой начальное отношение эквивалентов первой функциональной группы ко второй функциональной группе составляет от 1,5:1 до 1:1,5.

5. Композиция по п. 1, в которой каждый из первого компонента и второго компонента независимо содержит мономер, форполимер или их комбинацию.

30 6. Композиция для трехмерной печати, где композиция представляет собой экструдированную композицию, характеризующуюся профилем поперечного сечения, имеющим первую часть и вторую часть, и

указанная композиция содержит:

первый компонент, содержащий первое соединение, имеющее по меньшей мере две первые функциональные группы; и

35 второй компонент, содержащий второе соединение, имеющее по меньшей мере две вторые функциональные группы, где:

вторая функциональная группа может вступать в реакцию с первой функциональной группой; причем:

первая функциональная группа представляет собой группу карбоновой кислоты, а 40 вторая функциональная группа представляет собой эпоксидную группу;

первая функциональная группа представляет собой активированную ненасыщенную группу, выбранную из группы (мет)акрилата, группы малеиновой кислоты, группы фумаровой кислоты, группы акцептора присоединения по Михаэлю, винилэфирных групп, ацетоацетатной группы, ациклических карбонатных групп и малонатной группы, 45 а вторая функциональная группа выбрана из группы первичного амина, группы вторичного амина и малонатной группы;

первая функциональная группа представляет собой группу изоцианата, а вторая функциональная группа представляет собой гидроксил;

первая функциональная группа представляет собой группу изоцианата, а вторая функциональная группа выбрана из группы первичного амина и группы вторичного амина;

5 первая функциональная группа выбрана из группы циклического карбоната, группы ацетоацетата и эпоксидной группы, а вторая функциональная группа выбрана из группы первичного амина и группы вторичного амина;

первая функциональная группа представляет собой тиольную группу, а вторая функциональная группа выбрана из алкенильной группы, группы винилового эфира и (мет)акрилатной группы;

10 первая функциональная группа включает тиольную группу, группу первичного амина, группу вторичного амина, эпоксидную группу или комбинацию любых из них; или

15 вторая функциональная группа включает акрилатную группу, группу малеиновой кислоты, группу фумаровой кислоты, изоцианатную группу, ациклическую карбонатную группу, ацетоацетатную группу, группу карбоновой кислоты, группу акцептора присоединения по Михаэлю, винилэфирную группу, (мет)акрилатную группу, малонатную группу;

20 причем первая часть профиля поперечного сечения имеет молярное отношение первого компонента ко второму компоненту более 1, а вторая часть имеет молярное отношение первого компонента ко второму компоненту менее 1, или

первая часть профиля поперечного сечения имеет отношение эквивалентов первой функциональной группы и второй функциональной группы более 1, а вторая часть имеет отношение эквивалентов первой функциональной группы и второй функциональной группы менее 1.

25 7. Композиция по п. 6, в которой первая часть и вторая часть находятся на противоположных сторонах профиля поперечного сечения.

8. Композиция по п. 6, в которой отношение эквивалентов первого соединения и второго соединения не является однородным вдоль профиля поперечного сечения.

30 9. Композиция по п. 6, в которой часть внешней поверхности экструдированной композиции включает связующее покрытие.

10. Композиция по п. 6, в которой часть экструдированной композиции содержит избыток первых функциональных групп или избыток вторых функциональных групп.

11. Композиция по п. 1 или 6, в которой:

первое соединение содержит полиизоцианат; и

35 второе соединение содержит (мет)акрилат-аминный продукт реакции, где (мет)акрилат-аминный продукт реакции включает продукт реакции между моноамином и поли(мет)акрилатом.

12. Композиция по п. 1 или 6, в которой:

первое соединение содержит полиизоцианат; и

40 второе соединение содержит гидроксифункциональный (мет)акрилат.

13. Композиция по п. 1 или 6, в которой:

первое соединение содержит полиизоцианат; и

второе соединение содержит (мет)аллильное соединение или форполимер.

14. Композиция по п. 6, дополнительно содержащая катализатор.

45 15. Композиция по п. 14, в которой катализатор катализирует реакцию между первой функциональной группой и второй функциональной группой.

16. Композиция по п. 6, в которой первый компонент содержит полиизоцианат; а второй компонент содержит полиол.

17. Композиция по п. 6, в которой первый компонент содержит полиизоцианат; а второй компонент содержит полиамин.

18. Композиция по п. 17, в которой полиамин включает аминифункциональный форполимер; а полиизоцианат включает изоцианат-функциональный форполимер.

5 19. Композиция по п. 6, в которой первый компонент содержит акцептор присоединения по Михаэлю; а второй компонент содержит донор присоединения по Михаэлю.

20. Композиция по п. 1 или 6, которая содержит меньше чем 5 мас.% растворителя, где мас.% рассчитывается на общую массу композиции.

10 21. Композиция по п. 1 или 6, которая дополнительно содержит наполнитель.

22. Композиция по п. 21, в которой количество наполнителя составляет от 1 до 40 мас.%, где мас.% рассчитывается на совокупную массу композиции.

23. Композиция по п. 21, в которой наполнитель включает наполнитель с низкой плотностью, характеризующийся удельным весом менее 0,7.

15 24. Композиция по п. 21, в которой наполнитель включает электропроводящий наполнитель.

25. Композиция по п. 21, в которой наполнитель обеспечивает эффективное экранирование ЭМП/РП в диапазоне частот от 1 МГц до 18 ГГц.

26. Композиция по п. 21, в которой наполнитель включает магнитный наполнитель.

20 27. Композиция по п. 21, в которой наполнитель содержит графен.

28. Композиция по п. 1 или 6, в которой первое соединение и второе соединение способны реагировать при температуре менее 100°C.

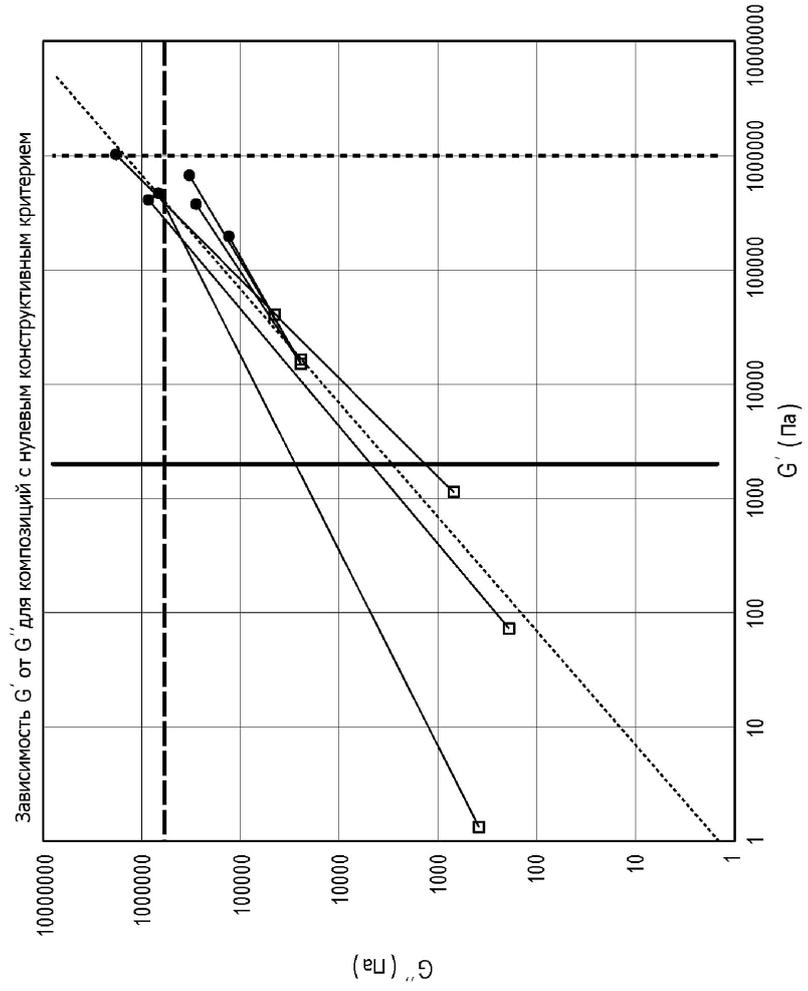
25 29. Композиция по п. 1 или 6, в которой первое соединение и второе соединение способны реагировать при температуре менее 30°C.

30

35

40

45



ФИГ. 1

