(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115943071 B
(45)授权公告日 2024.09.20

(21)申请号 202080014298.5
(22)申请日 2020.02.17
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115943071 A
(43)申请公布日 2023.04.07
(30)优先权数据
19157710.5 2019.02.18 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.08.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2020/051309 2020.02.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/170114 EN 2020.08.27
(73)专利权人 舒万诺知识产权公司
地址 美国
(72)发明人 亨宁·霍夫曼
皮特·U·奥斯瓦尔德
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
专利代理师 郭国清 宫方斌
(51)Int.Cl.
C08L 83/07(2006.01)
C08L 83/08(2006.01)
C08K 5/00(2006.01)
B33Y 70/00(2020.01)
B33Y 10/00(2015.01)
B33Y 80/00(2015.01)
G03F 7/075(2006.01)
G03F 7/105(2006.01)
B29C 64/129(2017.01)
(56)对比文件
CN 101490136 A,2009.07.22
CN 102208567 A,2011.10.05
CN 105683258 A,2016.06.15
审查员 李晨
权利要求书3页 说明书24页

(54)发明名称

用于叠加制造技术的含有巯基官能化聚有机硅氧烷的可辐射固化组合物

(57)摘要

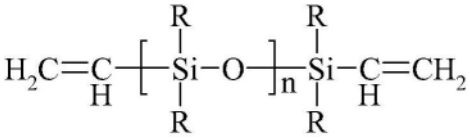
本发明涉及一种用于叠加制造技术的可辐射固化有机硅组合物,该可辐射固化有机硅组合物包含:作为组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷;作为组分B的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷;作为组分C的用于引发组分A与组分B之间的固化反应的光引发剂;作为组分D的染料,该染料溶解于作为组分E的巯基官能化聚有机硅氧烷中,该巯基官能化聚有机硅氧烷具有至少50摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数,其中在将组分D与可辐射固化有机硅组合物的其它组分组合之前将组分D溶解于组分E中。本发明还涉及一种制备可辐射固化组合物的方法,其中该方法包括以下步骤:提供染料在组合物中的溶液,该组合物包含巯基官能化聚有机硅氧烷,该巯基官能化聚有机硅氧烷具有至少50摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数;将含有溶解于巯基官能化聚有机硅氧烷中的染料的溶液与以下物质组合:巯基官能化聚有机硅氧烷,具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷,用于引发组分A与组分B之间的固化反应的光引发剂,任选的填料、稳定剂和添加剂。

CN 115943071 B

1.一种用于叠加制造技术的可辐射固化有机硅组合物,所述可辐射固化有机硅组合物用于制备具有以下制品之一的形状的三维制品:防护面罩、吸入器面罩、夜用护板、护齿套、呼吸器、听力防护件、配件、正畸或牙科矫治器、或它们的部件或用作减震器或密封件的部件,所述可辐射固化有机硅组合物包含:

作为组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷,其中所述巯基官能化聚有机硅氧烷组分A以0.5重量%至20重量%的量存在,

作为组分B的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷,其中所述有机硅氧烷组分B为QM树脂或具有以下结构(1):



(1)

其中R独立地表示具有1至6个C原子的未取代或取代的一价烃基团,并且其中n在3至10,000的范围内,

作为组分C的用于引发组分A与组分B之间的固化反应的光引发剂,

作为组分D的染料,所述染料溶解于作为组分E的巯基官能化聚有机硅氧烷中,所述巯基官能化聚有机硅氧烷具有至少70摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数,

其中在将组分D与所述可辐射固化有机硅组合物的其它组分组合之前将组分D溶解于组分E中。

2.根据权利要求1所述的可辐射固化有机硅组合物,其中所述染料通过单独或组合的以下特征来表征:

溶解度:在50℃下在Mn为400g/mol的聚乙二醇中为至少0.5重量%;

具有在460nm至600nm范围内的光吸收最大值;

包含二萘嵌苯部分;

颜色:红色、橙色或黄色;

量:相对于整个可辐射固化组合物的重量而言,以0.001重量%至1重量%的量存在。

3.根据前述权利要求中的任一项所述的可辐射固化有机硅组合物,其中根据组分A的所述巯基官能化聚有机硅氧烷通过单独或组合的以下特征来表征:

(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数:7摩尔%至100摩尔%;

通过下式表征:

$[(CH_3)_2RSiO_{1/2}]_w[(CH_3)_3SiO_{1/2}]_x[(CH_3)_2SiO]_y[R(CH_3)SiO]_z$,

其中w为0至0.1,x为0至0.1,并且w+x为0.01至0.1;y为0至0.93,z为0.07至0.99,其中每个R独立地选自巯基C_{1-10}烃基基团;

分子量(Mn):500g/mol至20,000g/mol;

粘度:在23℃下为10mPa*s至1,000mPa*s;

量:相对于整个可辐射固化组合物的重量而言,以0.5重量%至50重量%存在于所述组合物中。

4.根据权利要求1或2所述的可辐射固化有机硅组合物,所述具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷通过权利要求1中所提供的结构(1)来表征,

还通过单独或组合的以下特征来表征:

粘度:在23℃下为1mPa*s至90,000mPa*s;

量:相对于整个可辐射固化组合物的重量而言,以10重量%至98重量%的量存在。

5.根据权利要求1或2所述的可辐射固化有机硅组合物,所述具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷包含含有乙烯基基团的QM树脂,所述有机硅氧烷还通过单独或组合的以下特征来表征:

不饱和部分的浓度:至少0.15mmol/g;

粘度:在23℃下为500mPa*s至90,000mPa*s;

量:相对于整个可辐射固化组合物的重量而言,以10重量%至98重量%的量存在。

6.根据权利要求1或2所述的可辐射固化有机硅组合物,所述可辐射固化有机硅组合物包含两种类型的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷:

根据权利要求4所述的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷,以及

根据权利要求5所述的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷。

7.根据权利要求1或2所述的可辐射固化有机硅组合物,所述可辐射固化有机硅组合物不含用于溶解所述染料的表面活性剂。

8.用于叠加制造技术的根据权利要求1或2所述的可辐射固化有机硅组合物,所述可辐射固化有机硅组合物包含:

作为组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷,

以0.5重量%至50重量%的量存在,并且

具有7摩尔%至100摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数;

作为组分B的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷,

以10重量%至98重量%的量存在,并且

具有1mPa*s至90,000mPa*s的粘度,

作为组分C的光引发剂,

以0.01重量%至5重量%的量存在,并且

具有在300nm至450nm范围内的光吸收带,

作为组分D的染料,所述染料溶解于作为组分E的巯基官能化聚有机硅氧烷中,所述巯基官能化聚有机硅氧烷具有至少70摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数,

所述染料以0.001重量%至1重量%的量存在,

具有在460nm至600nm范围内的光吸收最大值,并且

在23℃下在100g水中具有小于1g的溶解度,

重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

9.一种制备根据前述权利要求中的任一项所述的可辐射固化组合物的方法,所述方法包括以下步骤:

提供根据前述权利要求中的任一项所述的根据组分D的染料在组合物中的溶液,所述组合物包含根据组分E的巯基官能化聚有机硅氧烷,所述巯基官能化聚有机硅氧烷具有至少70摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数,

将含有溶解于所述巯基官能化聚有机硅氧烷中的所述染料的所述溶液与以下物质组合:

根据组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷，

根据组分B的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷，

根据组分C的用于引发组分A与组分B之间的固化反应的光引发剂，

任选的填料、稳定剂和添加剂。

10.一种制备固化的三维制品的方法，所述方法包括以下步骤：通过应用包括辐射固化步骤的叠加制造技术来加工根据权利要求1至8中的任一项所述的可固化组合物或者根据权利要求9所述的方法获得的可辐射固化组合物。

11.根据前述权利要求10所述的方法，其中所述辐射固化步骤在350nm至420nm的波长范围内进行。

12.一种固化的三维制品，所述固化的三维制品是通过辐射固化根据权利要求1至8中的任一项所述的可辐射固化组合物或根据权利要求9所述的方法获得的可辐射固化组合物而获得的。

13.根据权利要求12所述的固化的三维制品，所述固化的三维制品通过单独或组合的以下特征来表征：

具有橡胶弹性；

具有根据DIN/EN 53505(2000-08)为30至90的肖氏硬度A；

具有根据DIN/EN 53504(2017-03)为0.5MPa至50MPa的拉伸强度；

具有根据DIN/EN 53504(2017-03)为10％至1,000％的断裂伸长率。

14.根据权利要求12所述的固化的三维制品，所述固化的三维制品具有以下物品的形状：防护面罩、吸入器面罩、夜用护板、护齿套、呼吸器、听力防护件、配件、正畸或牙科矫治器、或它们的部件或用作减震器或密封件的部件。

15.一种套件盒，所述套件盒包括：

根据权利要求1至8中的任一项所述的可辐射固化有机硅组合物或根据权利要求9所述的方法获得的可辐射固化组合物，

叠加制造设备，

任选的描述权利要求10或11所述的方法步骤的使用说明书。

16.根据权利要求15所述的套件盒，其中所述叠加制造设备包含立体光刻打印机。

用于叠加制造技术的含有巯基官能化聚有机硅氧烷的可辐射固化组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于叠加制造技术的可辐射固化有机硅组合物,特别是用于在立体光刻方法(即包括辐射固化步骤的方法)中加工该组合物以获得弹性三维制品的可辐射固化有机硅组合物。

[0002] 可辐射固化组合物包含巯基官能化聚有机硅氧烷、具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的聚有机硅氧烷、光引发剂、染料以及用于染料的溶剂。

背景技术

[0003] 用于牙科用途的基于硫醇烯的组合物是已知的。例如,US 5,100,929(Jochum等人)描述了一种可光致聚合的牙科用组合物,其能够用可见光固化,并且含有各自具有至少两个硫醇基团的多硫醇化合物的组中的可聚合单体和各自具有至少两个烯键式不饱和基团的多烯化合物的组中的可聚合单体以及至少一种光引发剂,其中所述组合物分别含有与所有可聚合单体的总和相关的(a)至少10重量%的多硫醇化合物中的一种或多种,(b)至少10重量%的多烯化合物中的一种或多种,以及(c)作为光引发剂的0.01重量%至5重量%的至少一种酰基膦化合物。通过叠加制造技术加工基于有机硅的组合物也是已知的。

[0004] WO 2004/077157 A1(3D系统公司(3D Systems))描述了液体着色的可辐射固化组合物,其适于通过立体光刻制备着色的三维制品。该组合物包含:a)一种阳离子聚合有机物质(例如环氧组分),b)一种自由基聚合有机物质(例如聚(甲基)丙烯酸酯),c)一种阳离子聚合引发剂,d)一种自由基聚合引发剂,e)赋予颜色的有效量的某种可溶性染料化合物。

[0005] WO 2015/069454 A1(道康宁公司(Dow Corning))描述了一种组合物,该组合物包含:a)巯基官能化聚有机硅氧烷,b)包含至少两个脂族不饱和碳-碳键的有机分子,c)填料,以及d)光引发剂,其中该组合物是剪切致稀且可UV固化的。

[0006] WO 2016/044547 A1(道康宁公司(Dow Corning))描述了一种通过用3D打印机加工可光固化的有机硅氧烷组合物来形成三维制品的方法。该有机硅氧烷组合物包含:a)平均每分子具有至少两个硅键合的烯键式不饱和基团和至少一个硅键合的苯基基团的有机硅氧烷化合物,b)平均每分子具有至少两个硅键合的氢原子的有机硅氧烷化合物,c)催化量或光活化的硅氢加成催化剂,以及d)任选的填料。

[0007] WO 2016/071241 A1(瓦克公司(Wacker))描述了一种由有机硅弹性体制备模制部件的生成性方法,其中有机硅橡胶团块逐滴放置并且借助于电磁辐射进行交联。

[0008] WO 2019/150256 A1(3M公司(3M))描述了一种用于叠加制造技术的可辐射固化有机硅组合物,其包含巯基官能化聚有机硅氧烷、具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷、光引发剂以及以下组分中的至少一种:能够溶解染料的溶剂;和/或能够溶解染料的表面活性剂。

[0009] 然而,现有技术中提出的解决方案并不完全令人满意。

发明内容

[0010] 基于有机硅的组合物通常为疏水性组合物,其不被设计用于溶解制备可辐射固化组合物所需的其它组分。

[0011] 溶解于基于有机硅的组合物中的不同组分的不均匀混合物的辐射固化通常将导致非均匀固化的三维制品。

[0012] 此外,通过辐射选择性地固化基于有机硅的组合物的某些部分不是微不足道的。总是存在过度固化的风险,即,可辐射固化组合物不仅在旨在被固化的那些区域中被固化,而且在相邻区域中被固化。

[0013] 因此,需要一种改进的基于有机硅的组合物,其允许通过叠加制造技术例如通过立体光刻来制备弹性体三维制品。

[0014] 理想的是,基于有机硅的组合物应能够以足够的表面分辨率叠加制造弹性体三维制品。

[0015] 还需要一种基于有机硅的组合物,其允许叠加制造具有足够机械特性如拉伸强度、断裂伸长率和/或硬度的弹性体三维制品。

[0016] 还需要一种基于有机硅的组合物,其可用叠加制造方法在足够高的加工时间下加工。

[0017] 对于在叠加制造单元中加工可辐射固化组合物,通常需要低粘度打印树脂,因为低粘度打印树脂通常可在较短的打印时间内加工。

[0018] 然而,所获得的3d打印制品的某些机械特性/物理特性(诸如硬度)可能是不够的。为了改善这些特性,通常添加填料诸如热解法二氧化硅。

[0019] 然而,填料的添加通常导致打印树脂的粘度增加,而这是不期望的。因此,可添加的填料的量受到限制。

[0020] 如果将极性液体如乙氧基化表面活性剂添加到打印树脂中,则打印树脂的粘度增加和不期望的剪切致稀行为甚至可更高。因此,需要改进的打印树脂。上文概述的一个或多个目的通过本文所述的本发明来解决。

[0021] 在一个实施方案中,本发明涉及一种用于叠加制造技术的可辐射固化有机硅组合物,该可辐射固化有机硅组合物包含:

[0022] 作为组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷,

[0023] 作为组分B的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷,

[0024] 作为组分C的用于引发组分A与组分B之间的固化反应的光引发剂,

[0025] 作为组分D的染料,该染料溶解于作为组分E的巯基官能化聚有机硅氧烷中,该巯基官能化聚有机硅氧烷具有至少50摩尔%或至少70摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数。

[0026] 在将组分D和组分E与可辐射固化有机硅组合物的其它组分组合之前将组分D溶解于组分E中。

[0027] 本发明还涉及一种制备本文所述的可辐射固化组合物的方法,该方法包括以下步骤:

[0028] 将如本文所述的根据组分D的染料溶解于组合物中,该组合物包含根据组分E的巯基官能化聚有机硅氧烷,该巯基官能化聚有机硅氧烷具有至少50摩尔%的(巯基烷基)甲基

硅氧烷单元分数，

[0029] 将含有溶解于巯基官能化聚有机硅氧烷中的染料的组合物与以下物质组合：

[0030] 如本文所述的根据组分A的另外的巯基官能化聚有机硅氧烷，

[0031] 如本文所述的根据组分B的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷，

[0032] 用于引发如本文所述的组分A与组分B之间的固化反应的光引发剂，以及

[0033] 任选的其它组分，包括填料和稳定剂。

[0034] 在另一个实施方案中，本发明涉及一种制备固化的三维制品的方法，该方法包括以下步骤：通过应用包括辐射固化步骤的叠加制造技术来加工如权利要求和本文中所述的可辐射固化组合物。

[0035] 本发明的另一个实施方案涉及一种固化的三维制品，该固化的三维制品是通过辐射固化权利要求和本文中所述的可辐射固化组合物而获得的。

[0036] 本发明还涉及一种套件盒，该套件盒包括如权利要求和本文中所述的可辐射固化组合物、选自3d打印机(SLA)的3d打印设备以及任选的使用说明书。

[0037] 除非有不同的定义，否则对于本说明书来说，下列术语应具有给定的含义：

[0038] 术语“化合物”或“组分”指这样的化学物质，其具有特定的分子性质，或者由例如聚合型物质这样的物质的混合物制成。

[0039] “可硬化组分”或“可聚合组分”为可在光引发剂存在下通过辐射诱导的聚合进行固化或硬化的任何组分。可硬化组分可含有仅一个、两个、三个或更多个可聚合基团。可聚合基团的典型示例包括不饱和碳基团，诸如尤其是存在于(甲基)丙烯酸酯基团中的乙烯基基团。

[0040] “衍生物”或“结构类似物”是显示出与对应的基准化合物密切相关的化学结构的化合物，并且该化合物含有对应的基准化合物的所有特征结构要素、但与对应的基准化合物相比具有小的改变，如带有附加的化学基团，例如烷基部分、Br、Cl或F，或者不带有化学基团，例如烷基部分。也就是说，衍生物是基准化合物的结构类似物。化合物的衍生物是包含所述化合物的化学结构的化合物。

[0041] “单体”为特征可在于化学式的带有可以聚合成低聚物或聚合物从而增大分子量的可聚合基团(包括(甲基)丙烯酸酯基团)的任何化学物质。单体的分子量可通常简单地基于给出的化学式计算。

[0042] “聚合物”或“聚合物材料”可互换使用，是指均聚物、共聚物、三元共聚物等。

[0043] 如本文所用，“(甲基)丙烯酰基”是缩略术语，其是指“丙烯酰基”和/或“甲基丙烯酰基”。例如，“(甲基)丙烯酰氧基”基团是缩略术语，其是指丙烯酰氧基基团(即，CH_2=CH-C(O)-O-)和/或甲基丙烯酰氧基基团(即，CH_2=C(CH_3)-C(O)-O-)。

[0044] 如本文所用，“硬化”或“固化”组合物可互换使用，并且是指聚合和/或交联反应，包括例如涉及包含在组合物中的一种或多种材料的光聚反应和化学聚合技术(例如，离子反应或形成有效自由基以聚合烯键式不饱和化合物的化学反应)。

[0045] “粉末”意指由大量的精细颗粒构成的干燥的堆积材料，该大量的精细颗粒当被振动或倾斜时可自由流动。

[0046] “颗粒”意指为具有几何上可测定的形状的固体的物质。形状可为规则的或不规则的。通常可以在例如粒度和粒度分布方面对颗粒进行分析。颗粒可包含一种或多种微晶。因

此,颗粒可包含一个或多个晶相。

[0047] “光引发剂”是能够在存在辐射尤其是光(波长为300nm至700nm)的情况下启动或引发可硬化组合物的固化过程的物质。

[0048] “透明制品”是在人眼观察下透明的制品,尤其是对于具有500nm的波长的光、对于1mm的光程具有至少40%的透光率的制品。因此,可通过此类透明材料的薄片(1mm厚)看到图片。

[0049] “红色、橙色或黄色染料”是对于人眼具有红色、橙色或黄色外观的染料。“溶剂”意指可溶解固体或液体的液体。

[0050] “表面活性剂”是能够降低水的表面张力的试剂。如果需要,降低水的表面张力的效果可通过测定水接触角来测量。

[0051] “叠加制造”或“3d打印”意指包括用于制备三维制品的辐射固化步骤的方法。叠加制造技术的一个示例是立体光刻(SLA),其中在计算机控制下铺设连续的材料层。制品可具有几乎任何形状或几何结构,并且根据三维模型或其它电子数据源制备。

[0052] 术语“牙科制品或正畸制品”意指待用于牙科或正畸领域,尤其用于制备牙科修复体、正畸装置、牙齿模型以及它们的部件的任何制品。

[0053] 牙科制品的示例包括冠、桥、嵌体、高嵌体、镶面、牙套、内冠、冠和桥框架、种植体、基牙、牙铣削块、整体式牙科修复体以及它们的部件。

[0054] 正畸制品的示例包括支架、颊管、夹板和按钮以及它们的部件。

[0055] 牙科制品或正畸制品不应该含有对患者的健康有害的组分,并且因此不含能够从牙科制品或正畸制品中迁移出来的危害性和毒性的组分。

[0056] 在本发明的含义内,如果材料或组合物不含有某种组分作为必要特征,则该材料或组合物“实质上或基本上不含”所述组分。因此,不任意地将所述组分本身或者与其它组分或其它组分的成分组合添加到该组合物或材料中。理想的是,该组合物或材料完全不含有所述组分。然而,有时存在少量的所述组分是不可避免的,例如由于杂质的原因。

[0057] “环境条件”意指本文所述的组合物在储存和处理期间通常经受的条件。环境条件可为例如900毫巴至1100毫巴的压力、10℃至40℃的温度和10%至100%的相对湿度。在实验室中,通常将环境条件调节至20℃至25℃和1000毫巴至1025毫巴。

[0058] 如本文所用,“一个”、“一种”、“该/所述”、“至少一个(种)”和“一个(种)或多个(种)”可互换使用。另外,在本文中,通过端点表述的数值范围包含该范围内所含的所有数值(例如,1至5包含1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0059] 为术语添加复数形式“(s)”意指该术语应该包括单数和复数形式。例如,术语“添加剂”意指一种添加剂和多种添加剂(例如,2种、3种、4种等)。

[0060] 除非另外指明,否则诸如下面描述的并在说明书和权利要求中使用的表示成分的量、物理特性的测量结果的所有数值均应理解为像这样的数值并且还被理解为由术语“约”修饰。

[0061] 术语“约”可允许值或范围的一定程度的可变性,例如在给定值或给定范围极限的10%内或5%内或1%内。

[0062] 术语“包含”或“含有”及其变型形式在这些术语出现在说明书和权利要求中时不具有限制的含义。术语“包含”还应包括术语“基本上由.....组成”和“由.....组成”。“基

本上由.....组成”意指可存在特定的另外组分,即不会实质上影响制品或组合物的基本特性的那些组分。“由.....组成”意指不应存在另外的组分。

[0063] “和/或”意指一个或两个。例如,表述组分A和/或组分B是指单独的组分A、单独的组分B或组分A和组分B两者。

具体实施方式

[0064] 已发现,本文所述的组合物具有几个有利的特性。

[0065] 将染料添加到可辐射固化组合物中通常能够影响固化步骤期间所用的辐射的渗透深度。因此,染料的添加通常有助于降低过度固化的风险。

[0066] 然而,染料通常不足以溶于通常相当疏水的可辐射固化有机硅组合物的树脂基体中。

[0067] 据发现,如果染料溶解于溶剂(尤其是具有与形成可固化树脂基体的一部分的巯基官能化聚有机硅氧烷相同的官能度的溶剂)中,则可解决该问题。

[0068] 还发现,某些巯基官能化聚有机硅氧烷比不具有这些官能团的聚有机硅氧烷更适于溶解其它组分,如染料。巯基官能化聚有机硅氧烷应具有足够高的量的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元。

[0069] 因此,将染料预先溶解于此类溶剂中使得染料在可辐射固化有机硅组合物中更均匀的分布。

[0070] 这有利于制备具有高表面分辨率和足够机械特性的弹性体三维制品。

[0071] 此外,所获得的弹性体三维制品具有足够的弹性体特性,如拉伸强度和/或断裂伸长率。

[0072] 还发现,使用本文所描述的巯基官能化聚有机硅氧烷代替表面活性剂来溶解染料也允许掺入较高量的填料,而不会不利地影响可辐射固化组合物的粘度。

[0073] 这使得有可能以高打印速度制备具有足够机械特性的3d打印制品。

[0074] 因此,可辐射固化有机硅组合物适于制备多种弹性体制品,甚至是具有小尺寸和结构化表面的那些。

[0075] 本发明不再需要将亲水性溶剂诸如Silwet™L-77添加到打印树脂中,并且使得有可能制备出具有高填料载量的材料以用于增强机械特性并同时将可辐射固化组合物保持在合理的粘度范围内。

[0076] 此外,避免使用亲水性溶剂的可能性提供了增加和/或改变填料或添加剂的可能性,而不会将机械特性不利地影响至不期望的程度。

[0077] 本文所述的发明也提供了打印更疏水制品的可能性。

[0078] 可辐射固化组合物包含作为组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷。

[0079] 巯基官能化聚有机硅氧烷通常通过单独或组合的以下特征来表征:

[0080] a)(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数:7摩尔%至100摩尔%;

[0081] b)分子量(Mn):500g/mol至20,000g/mol或600g/mol至15,000g/mol;

[0082] c)粘度:在23℃下为10mPa*s至1,000mPa*s或20mPa*s至750mPa*s。

[0083] 具有在70至100范围内的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数的巯基官能化聚有机硅氧烷有时是优选的。

[0084] 如果需要,分子量可使用合适的溶剂(例如四氢呋喃)和适当的聚苯乙烯标准物通过凝胶渗透色谱法(GPC)来确定。

[0085] 巯基官能化聚有机硅氧烷通常通过下式(1)来表征:

[0086] $[(CH_3)_2RSiO_{1/2}]_w[(CH_3)_3SiO_{1/2}]_x[(CH_3)_2SiO]_y[R(CH_3)SiO]_z$ (1)

[0087] 其中w为0至0.1,x为0至0.1,并且w+x为0.01至0.1;y为0至0.93,z为0.07至0.99,其中每个R独立地选自巯基C_{1-10}烃基基团。

[0088] 这些巯基官能化聚有机硅氧烷包含大量巯基部分(例如在7摩尔%至100摩尔%的范围内)。

[0089] 巯基官能化聚有机硅氧烷的示例包括聚(巯基丁基)甲基硅氧烷、聚(巯基丙基)甲基硅氧烷、聚(巯基乙基)甲基硅氧烷、聚(巯基甲基)甲基硅氧烷、共聚(巯基丙基)甲基硅氧烷二甲基硅氧烷以及它们的混合物。

[0090] 除了包含大量巯基部分的聚有机硅氧烷之外,组合物还可包含具有少量巯基部分的聚有机硅氧烷。

[0091] 使用两种不同巯基官能化聚有机硅氧烷的混合物可有助于调节固化组合物的肖氏硬度。

[0092] 此类具有少量巯基部分的聚有机硅氧烷为例如巯基丙基二甲基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷或根据式(2)的共聚物:

[0093] $[(CH_3)_2RSiO_{1/2}]_a[(CH_3)_2SiO]_b$ (2)

[0094] 其中a=0.02至0.03,并且R为巯基C_{1-10}烃基基团。

[0095] 这些聚有机硅氧烷通常包含2摩尔%至3摩尔%的巯基丙基二甲基甲硅烷氧基单元。

[0096] 组分A通常以如下量存在:

[0097] 下量:至少0.5重量%、或至少1重量%、或至少2重量%;

[0098] 上量:至多50重量%、或至多45重量%、或至多40重量%;

[0099] 范围:0.5重量%至50重量%、或1重量%至45重量%、或2重量%至40重量%;

[0100] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0101] 可辐射固化组合物还包含作为组分B的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷。

[0102] 根据一个实施方案,具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷具有直链结构。

[0103] 根据一个实施方案,具有直链结构的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷通过单独或组合的以下特征来表征:

[0104] a)分子量(Mn):250g/mol至200,000g/mol或500g/mol至175,000g/mol;

[0105] b)粘度:在23℃下为1mPa*s至90,000mPa*s、或2mPa*s至20,000mPa*s、或10mPa*s至10,000mPa*s。

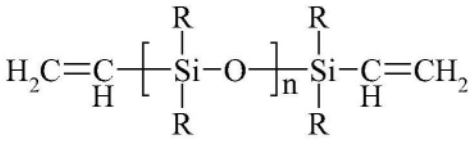
[0106] 通常,具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷为具有至少两个三有机甲硅烷氧基侧基或端基的有机聚硅氧烷,其中这三个有机基团中的至少一个为具有烯键式不饱和双键的基团。

[0107] 一般来讲,具有烯键式不饱和双键的基团可位于有机聚硅氧烷的任意单体单元。

然而优选的是,具有烯键式不饱和双键的基团位于或至少靠近有机聚硅氧烷的聚合物链的末端单体单元。在另一个实施方案中,具有烯键式不饱和双键的基团中的至少两个位于聚合物链的末端单体单元。

[0108] 术语“单体单元”,除非另外明确指明,否则是指聚合物中形成聚合物主链的重复结构元素。

[0109] 一个有机硅氧烷基团可由式(3)表示:

[0110] 

(3)

[0111] 其中基团R彼此独立地表示具有1至约6个C原子的未取代或取代的一价烃基团,其优选地不含脂族多键,并且其中n通常可被选择成使得聚有机硅氧烷的粘度在1mPa*s至90,000mPa*s、或2mPa*s至20,000mPa*s、或10mPa*s至10,000mPa*s的范围内。参数n可例如在3至10,000或5至5,000的范围内。

[0112] 通常,上式中的基团R可独立地表示具有1至6个C原子的任何未取代的或取代的一价烃基团。具有1至6个C原子的未取代的或取代的一价烃基团可以是直链的,或者如果碳原子数超过2,则也可以是支链的或环状的。通常,基团R可带有任何类型的一个或多个取代基,前提条件是这些取代基不妨碍组合物的任何其它组分或取代基,并且不妨碍固化反应。

[0113] 本文上下文中使用的术语“妨碍”涉及这样的取代基对组合物的其它取代基或组分,或固化反应,或两者中的至少一者的任何影响,其可能有害于硬化产物的特性。

[0114] 本文上下文中使用的术语“有害”涉及改变前体或固化产物的特性,上述改变在前体或固化产物的预期使用中不利地影响前体或固化产物的有效性。

[0115] 在另一个实施方案中,至少50%的基团R为甲基基团。可存在于根据上式的聚有机硅氧烷中的其它基团R的示例为乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基异构体、己基异构体、乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、2-正丁烯基和3-正丁烯基、戊烯基异构体、己烯基异构体、氟取代的脂族基团如3,3,3-三氟丙基基团、环戊基或环己基基团、环戊烯基或环己烯基基团或者芳族或杂芳族基团如苯基或取代的苯基基团。

[0116] 有关这些分子的示例在US 4,035,453(Hittmaier等人)中有所描述,将该专利的公开内容,尤其是有关上面提及的分子、它们的化学构造和它们的制备的公开内容作为本文公开内容的一部分并以引用的方式并入本文中。

[0117] 具有在规定粘度范围内的粘度和端基的根据上式的直链聚二甲基硅氧烷是尤其优选的,该端基包含作为基团R的二甲基乙烯基甲硅烷氧基单元和甲基基团。

[0118] 可采用的组分B可由一种类型的有机硅氧烷B1组成。

[0119] 有机硅氧烷可具有起始范围为1mPa*s至90,000mPa*s、或5mPa*s至20,000mPa*s、或10mPa*s至10,000mPa*s的粘度。

[0120] 然而,组分B包含两种或更多种成分B1、B2等也是可能的,这些成分可在例如它们的主链的化学组成、或它们的分子量、或它们的取代基、或它们的粘度、或任何其它的区分性特征、或者两个或更多个上面提及的特征方面不同。

[0121] 在一个实施方案中,组分B的不同成分的粘度差异可高于2倍,例如高于5倍、高于

10倍、高于20倍、高于30倍、高于40倍、高于50倍、高于60倍、高于70倍、高于80倍、高于90倍或高于100倍。所述粘度差异可甚至更高,例如高于200倍、高于300倍、高于500倍、高于800倍、高于1,000倍或高于5,000倍,然而,应优选不超过高于10,000倍的值。应牢记,上面提到的值涉及的是粘度差异的倍数,而不是粘度值自身。

[0122] 具有直链结构的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷以如下量存在:

[0123] 下量:至少10重量%、或至少20重量%、或至少30重量%;

[0124] 上量:至多98重量%、或至多95重量%、或至多92重量%;

[0125] 范围:10重量%至98重量%、或20重量%至95重量%、或30重量%至92重量%;

[0126] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0127] 组分B还可包括含有乙烯基基团的QM树脂(即,VQM树脂)。

[0128] 使用QM树脂可为有益的,因为这些组分可有助于改善机械特性如拉伸强度。

[0129] QM树脂包含作为Q的四官能$SiO_{4/2}$单元和作为M的构建单元诸如单官能单元$R_3SiO_{1/2}$,其中R独立地选自乙烯基、甲基、乙基或苯基或三官能或双官能单元。

[0130] 可使用的VQM树脂的示例具有根据式(4)的结构:

[0131] $Si[O\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}CH{=}CH_2]_4$ (4)

[0132] 合适的QM树脂的示例例如在US 2005/0027032(Hare)中有所描述。该文献中与QM树脂的描述有关的内容以引用方式并入本文。

[0133] 除了如上所述的具有直链结构的有机硅氧烷之外或代替如上所述的具有直链结构的有机硅氧烷,还可使用VQM树脂。

[0134] 因此,本文所述的组合物可含有两种类型的有机硅氧烷组分,根据式(3)的有机硅氧烷组分和根据式(4)的QM树脂或其它VQM树脂。

[0135] 在一个实施方案中,优选使用QM树脂在直链乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷流体中的分散体。

[0136] 根据一个实施方案,具有QM结构的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷的分散体通过单独或组合的以下特征来表征:

[0137] a)粘度:在23℃下为500mPa*s至90,000mPa*s、或550mPa*s至85,000mPa*s、或600mPa*s至80,000mPa*s;

[0138] b)不饱和部分的浓度:至少0.15mmol/g或在0.15mmol/g至0.80mmol/g的范围内。

[0139] 高浓度的不饱和部分可有助于进一步改善机械特性如拉伸强度。

[0140] 如果存在,VQM树脂或VQM树脂在有机硅氧烷中的分散体以如下量存在:

[0141] 下量:至少10重量%、或至少20重量%、或至少30重量%;

[0142] 上量:至多98重量%、或至多95重量%、或至多92重量%;

[0143] 范围:10重量%至98重量%、或20重量%至95重量%、或30重量%至92重量%;

[0144] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0145] 有时优选使用有机硅氧烷的混合物,具体地讲是例如根据式(3)的具有直链结构的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷和具有VQM结构的有机硅氧烷的分散体的混合物。

[0146] 如果使用混合物,则根据式(3)的有机硅氧烷/具有VQM结构的有机硅氧烷的分散

体相对于重量的比率通常在1比4至4比1或1比2至2比1的范围内。

[0147] 本文中所述的可辐射固化组合物包含作为组分C的一种或多种光引发剂。

[0148] 除非所期望结果不能实现,否则不特别限制光引发剂的性质和结构。

[0149] 使用可溶于本文中的可辐射固化树脂组合物的光引发剂是优选的。

[0150] 光引发剂通常具有波长范围为250nm至450nm,优选地在300nm至450nm或350nm至420nm范围内的光吸收带。

[0151] 光引发剂在暴露于具有在250nm至450nm范围内的波长的光能时能够生成用于聚合的自由基。

[0152] 发现以下类别的光引发剂是有用的:其中通过裂解生成两个自由基的一种组分体系。

[0153] 可使用的光引发剂通常含有选自下列的部分:安息香醚、苯乙酮、苯甲酰肟或酰基氧化膦、苯基乙醛酸酯、α-羟基酮或α-氨基酮。

[0154] 在一个实施方案中,使用至少两种不同光引发剂的共混物。

[0155] 示例性UV引发剂包括1-羟基环已基二苯甲酮(例如,可以商品名“OMNIRAD™184”购自荷兰瓦尔韦克的IGM树脂公司(IGM Resin B.V.,Waalwijk,Netherlands))、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮(例如,可以商品名“OMNIRAD™2959”购自IGM树脂公司)、2-羟基-2-甲基苯丙酮(例如,可以商品名“OMNIRAD™1173”购自IGM树脂公司)和2-苄基-2-(N,N-二甲基氨基)-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮(OMNIRAD™369,IGM树脂公司)。

[0156] 特别合适的一类光引发剂包括如US 4,737,593(埃尔利奇(Elrich)等人)中所述的酰基氧化膦的类别。

[0157] 此类酰基氧化膦具有通式:

[0158] $(R^9)_2$-P(=O)-C(=O)-R^{10} (5)

[0159] 其中每个R^9可单独地为烃基基团,诸如烷基、环烷基、芳基和芳烷基,它们中的任一者可被卤素、烷基或烷氧基基团取代,或者两个R^9基团可接合以与磷原子一起形成环,并且其中R^{10}为烃基基团,含S-、O-或N-的五元或六元杂环基团,或-Z-C(=O)-P(=O)-$(R^9)_2$基团,其中Z表示二价烃基基团,诸如具有2至6个碳原子的亚烷基或亚苯基。

[0160] 优选的酰基氧化膦为其中R^9和R^{10}基团为苯基或者低级烷基或低级烷氧基取代的苯基的那些。“低级烷基”和“低级烷氧基”意指具有1至4个碳原子的此类基团。

[0161] 优选的酰基氧化膦为双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(OMNIRAD™819,荷兰瓦尔韦克的IGM树脂公司)。

[0162] 在另一个实施方案中,优选使用酰基氧化膦与至少一种其它光引发剂(例如以OMNIRAD™1000、OMNIRAD™2022、OMNIRAD™2100或OMNIRAD™4265购自荷兰瓦尔韦克的IGM树脂公司(IGM Resin B.V.,Waalwijk,Netherlands))的液体共混物。

[0163] 叔胺还原剂可以与酰基氧化膦组合使用。

[0164] 例示性的叔胺包括4-(N,N-二甲氨基)苯甲酸乙酯和N,N-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯。

[0165] 还可用的是包含α,β三酮基部分或包含α二酮基二烷基缩酮部分的光引发剂。

[0166] 光引发剂通常以如下量存在:

[0167] 下量:至少0.01重量%、或至少0.05重量%、或至少0.1重量%;

[0168] 上量:至多5重量%、或至多3重量%、或至多2重量%;

[0169] 范围:0.01重量%至5重量%、或0.01重量%至3重量%、或0.01重量%至2重量%;

[0170] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0171] 本文所述的可辐射固化组合物包含作为组分D的染料。

[0172] 在将染料与可辐射固化组合物的其它组分组合之前将染料溶解于选自巯基官能化聚有机硅氧烷的溶剂中。

[0173] 染料在巯基官能化聚有机硅氧烷中的预先溶解通常导致与其中相应组分已简单组合的组合物相比,染料在最终组合物中不同且更均匀地分布。如下文进一步所述,相应的固化组合物显示出改善的机械特性。

[0174] 除非所期望结果不能实现,否则不特别限制组分D的性质和结构。

[0175] 根据一个实施方案,染料为红色染料、橙色染料或黄色染料。

[0176] 如果需要,可使用不同染料的组合。

[0177] 红色染料具有在540nm至600nm的波长范围内的光吸收带,优选地示出光吸收最大值。

[0178] 橙色染料具有在490nm至540nm的波长范围内的光吸收带,优选地示出光吸收最大值。

[0179] 黄色染料具有在460nm至490nm的波长范围内的光吸收带,优选地示出光吸收最大值。

[0180] 染料也可以是红色、橙色或黄色荧光染料,即,如果被光照射,则示出荧光的染料。

[0181] 根据一个实施方案,染料通过单独或组合的以下特征来表征:

[0182] a)溶解度:在50℃下在PEG 400中为至少0.5重量%、或至少0.75重量%、或至少1.0重量%;

[0183] b)具有在460nm至600nm范围内的光吸收带;

[0184] c)具有在470nm至650nm范围内的荧光带;

[0185] d)包含二萘嵌苯部分;

[0186] e)溶解度:在23℃下在100g水中小于1g。

[0187] 特征a)和b),或者a)、b)和c),或者a)、b)、c)和d)的组合有时可以是优选的。染料基本上不溶于水。如果需要,可如实施例部分中所述测定溶解度。

[0188] 如本文所述添加红色、橙色或黄色染料可有助于改善打印精度,尤其是在表面细节方面。

[0189] 此外,如果红色、橙色或黄色染料吸收380nm至420nm范围内的光,则它可能是有利的。此类光吸收可进一步有助于良好的打印精度。

[0190] 具体地讲,在人眼可见光谱中示出荧光的染料的存在使得能够在叠加制造方法(尤其是在SLA方法)期间容易地检查并控制三维制品。

[0191] 红色染料的合适示例包括在575nm处具有吸收最大值的Lumogen™F Red 300(巴斯夫公司(BASF))和Fluoreszenzrot 94720(克莱默公司(Kremer))。

[0192] Lumogen™F Red 300(巴斯夫公司)的化学名是N,N'-双(2,6-二(异丙基)苯基)-1,6,7,12-四苯氧基二萘嵌苯-3,4:9,10-双酰亚胺。

[0193] 橙色染料的合适示例是在526nm处具有吸收最大值的Fluoreszenzorange 94738

(克莱默公司)。

[0194] 黄色染料的合适的示例是在474nm处具有最大吸收的Fluoreszenzgelb 94700(克莱默公司)。

[0195] 染料通常以如下量存在:

[0196] 下限:至少0.001重量%、或至少0.003重量%、或至少0.005重量%;

[0197] 上限:至多1重量%、或至多0.5重量%、或至多0.1重量%;

[0198] 范围:0.001重量%至1重量%、或0.003重量%至0.5重量%、或0.005重量%至0.1重量%;

[0199] 重量%是相对于整个组合物而言的。

[0200] 本文所述的可辐射固化组合物还包含作为用于溶解染料的组分E的溶剂。溶剂选自巯基官能化聚有机硅氧烷。

[0201] 已发现,具有足够高巯基官能度的巯基官能化聚有机硅氧烷特别适用于溶解染料。如果巯基含量过低,则染料可能不能充分溶解。

[0202] 巯基官能化聚有机硅氧烷具有至少50摩尔%或至少70摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数。

[0203] 巯基官能化聚有机硅氧烷通常具有在20cSt至200cSt(23℃)或50cSt至180cSt(23℃)范围内的粘度。如果粘度过高,则染料的溶解可能变得更困难。

[0204] 用于溶解染料的巯基官能化聚有机硅氧烷可与被描述为组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷相同或不同。

[0205] 根据一个实施方案,根据组分E的具有至少50摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数的巯基官能化聚有机硅氧烷对应于根据组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷或为根据组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷的一部分。

[0206] 具有至少50摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数的巯基官能化聚有机硅氧烷在50℃下能够溶解所用染料的至少0.1重量%、或至少0.2重量%、或至少0.3重量%。如果需要,可如实施例部分中所述测定溶解度。

[0207] 可辐射固化组合物还可含有作为与组分E不同的组分F的溶剂。

[0208] 可使用的作为组分F的溶剂包括聚乙二醇(例如PEG 400)、聚丙二醇、聚乙二醇和聚丙二醇的共聚物、二甲基甲酰胺、乙酸丁酯、甲苯、二甲苯、苄醇。

[0209] 如果存在,则作为组分F的溶剂以如下量存在:

[0210] 下限:至少0.1重量%、或至少0.3重量%、或至少0.5重量%;

[0211] 上限:至多15重量%、或至多12重量%、或至多10重量%;

[0212] 范围:0.1重量%至15重量%、或0.3重量%至12重量%、或0.5重量%至10重量%;

[0213] 重量%是相对于整个组合物而言的。

[0214] 本文所述的可辐射固化组合物还可包含作为组分G的填料。

[0215] 除非期望结果不能实现,否则不特别限制填料的性质和结构。

[0216] 如果存在,则填料通常以如下量中的任一者存在:

[0217] 下限:至少1重量%、或至少5重量%、或至少10重量%;

[0218] 上限:至多60重量%、或至多50重量%、或至多40重量%;

[0219] 范围:1重量%至60重量%、或5重量%至50重量%、或10重量%至40重量%;

[0220] 重量%是相对于牙科用组合物的重量而言的。

[0221] 可使用增强填料和非增强填料。

[0222] 填料可以选自聚集的、凝聚的或离散的(即,非凝聚的、非聚集的)纳米级颗粒或它们的混合物。

[0223] 已发现,与其它填料相比,使用纳米填料可为有益的,因为其允许配制具有高填料负载的组合物,通常从而得到更好的机械特性。

[0224] 根据一个实施方案,可辐射固化组合物包含聚集的纳米级颗粒。

[0225] 包含聚集的纳米级颗粒的填料通常可通过以下特征中的至少一者或全部来表征:

[0226] 比表面积(根据Brunauer、Emmet和Teller的BET):30至400或60至300或80至250m^2/g;

[0227] 包含SiO_2、ZrO_2、Al_2O_3以及它们的混合物的颗粒。

[0228] 如果需要,比表面积可以根据Brunauer、Emmet和Teller(BET;例如通过使用购自康塔公司(Quantachrome)的装置如Monosorb™)来测定。

[0229] 包含聚集的纳米级颗粒的合适填料可根据例如US 6,730,156(Windisch等人)(制备实施例A)中描述的方法来制备。

[0230] 包含聚集的纳米级颗粒的可用填料可由合适的溶胶和一种或多种含氧重金属化合物溶液前体制备,该前体可以是盐、溶胶、溶液或纳米级颗粒;在这些中,优选溶胶。出于本文的目的,溶胶被定义为液体内胶态固体颗粒的稳定分散体。固体颗粒通常比周围液体致密,并且足够小,使得分散力大于重力。此外,颗粒的尺寸足够小,使得它们通常不折射可见光。前体溶胶的明智选择导致期望程度的视觉不透明度、强度等。将引导溶胶的选择的因素取决于以下特性的组合:a)单独颗粒的平均尺寸,其直径优选地小于100nm,b)酸性:溶胶的pH应优选地低于6,并且更优选地低于4,以及c)溶胶应不含杂质,该杂质导致单独分立颗粒的过度聚集(在填料制备过程期间),在后续步骤诸如喷雾干燥或煅烧期间,变成较大尺寸的颗粒,其无法容易地分散或交换,并且因此降低由包含此类纳米颗粒的复合材料制成的牙科修复体的半透明度和抛光性。

[0231] 如果起始溶胶是碱性的,则应例如通过添加硝酸或其它合适的酸来酸化,以降低pH值。然而,选择碱性起始溶胶是不太期望的,因为它需要附加的步骤并且可导致引入不期望的杂质。优选避免的典型杂质是金属盐,尤其是碱金属例如钠的盐。

[0232] 优选地以一定的摩尔比将非重金属溶胶和重金属氧化物前体混合在一起,以匹配可硬化树脂的折射率。这赋予低且期望的视觉不透明度。优选地,非重金属氧化物(“非HMO”)与重金属氧化物(“HMO”)的摩尔比范围(表示为非HMO:HMO)是0.5:1至10:1,更优选地3:1至9:1,并且最优选地4:1至7:1。

[0233] 在其中聚集的纳米级颗粒含有二氧化硅和含锆化合物的优选实施方案中,制备方法以约5.5:1摩尔比从二氧化硅溶胶和乙酸氧化锆的混合物开始。

[0234] 在将非重金属氧化物溶胶与重金属氧化物前体混合之前,优选地降低非重金属氧化物溶胶的pH以提供具有1.5至4.0的pH的酸性溶液。

[0235] 然后将非重金属氧化物溶胶与含有重金属氧化物前体的溶液缓慢混合,并且剧烈搅拌。优选地在整个共混过程中进行强搅拌。然后将溶液干燥以去除水和其它挥发性组分。干燥可以各种方式完成,包括例如托盘干燥、流化床和喷雾干燥。在其中使用乙酸氧化锆的

优选方法中,借助于喷雾干燥进行干燥。

[0236] 所得干燥材料优选地由小的基本上球形的颗粒以及破碎的中空球体组成。然后将这些片段分批煅烧以进一步去除残余的有机物。残余有机物的去除允许填料变得更加易碎,这导致更有效的粒度减小。在煅烧期间,浸泡温度优选地设定在200℃至800℃,更优选地300℃至600℃。根据被煅烧的材料的量进行浸泡0.5小时至8小时。优选的是,煅烧步骤的浸泡时间使得获得趋于稳定的表面积。优选的是选择时间和温度,使得所得填料的颜色为白色,不含黑色、灰色或琥珀色颗粒,如通过目视检查测定的。

[0237] 然后优选地将经煅烧的材料研磨成小于5μm,优选地小于2μm(基于体积计)的中值粒度,如可通过使用Sedigraph 5100(佐治亚州诺克罗斯的Micrometrics公司(Micrometrics,Norcross,Ga.))测定。粒度测定可通过以下进行:首先使用Accuracy 1330Pycometer(佐治亚州诺克罗斯的Micrometrics公司(Micrometrics,Norcross,Ga.))获得填料的具体密度。研磨可通过各种方法来完成,包括例如搅拌研磨、振动研磨、流体能量研磨、射流研磨和球磨。球磨是优选的方法。

[0238] 所得填料包含、含有聚集的纳米级颗粒,基本上由或由聚集的纳米级颗粒组成。如果需要,这可通过透射电子显微镜(TEM)来证明。

[0239] 如果需要,可对填料颗粒的表面进行表面处理。表面处理可根据如US 6,730,156(Windisch等人)(例如制备实施例B)中描述的方法来完成。

[0240] 一旦分散在树脂中,填料就保持在聚集的阶段中。也就是说,在分散步骤期间,颗粒不分解成分立的(即单独的)和未缔合的((即非聚集的)颗粒。

[0241] 如果存在,则包含聚集的纳米级颗粒的填料通常以如下量中的任一者存在:

[0242] 下限:至少1重量%、或至少5重量%、或至少10重量%;

[0243] 上限:至多55重量%、或至多50重量%、或至多45重量%;

[0244] 范围:1重量%至55重量%、或5重量%至50重量%、或10重量%至45重量%;

[0245] 重量%是相对于牙科用组合物的重量而言的。

[0246] 根据一个实施方案,填料包含凝聚的纳米级颗粒。

[0247] 包含凝聚的纳米级颗粒的纳米填料的特征通常通过单独或组合的以下特征来表征:

[0248] 比表面积(根据Brunauer、Emmet和Teller的BET):30m^2/g至400m^2/g、或50m^2/g至300m^2/g、或70m^2/g至250m^2/g;

[0249] 包含SiO_2、ZrO_2、Al_2O_3以及它们的混合物的颗粒。

[0250] 合适的凝聚的纳米颗粒包括热解法二氧化硅,诸如以下产品:购自德国埃森的赢创公司(Evonik,Essen,Germany),以商品名Aerosil™例如Aerosil™OX-130、-150和-200、Aerosil™R8200出售的产品;购自伊利诺伊州塔斯科拉的卡博特公司(Cabot Corp,Tuscola,Ill.),以商品名CAB-O-SIL™M5出售的产品;以及购自瓦克公司(Wacker),以商品名HDK™例如HDK-H 2000、HDK H15、HDK H18、HDK H20和HDK H30出售的产品。

[0251] 如果存在,则凝聚的纳米级颗粒通常以如下量中的任一者存在:

[0252] 下限:至少0.5重量%、或至少1重量%、或至少2重量%;

[0253] 上限:至多20重量%、或至多15重量%、或至多10重量%;

[0254] 范围:0.5重量%至20重量%、或1重量%至15重量%、或2重量%至10重量%;

[0255] 重量%相对于整个组合物的重量而言。

[0256] 根据一个实施方案,填料包含离散的纳米级颗粒。可以使用的离散的纳米级颗粒优选是基本上球形的且基本上无孔的。

[0257] 包含离散的纳米级颗粒的填料通常通过以下特征中的至少一者或全部来表征:

[0258] 平均粒径:小于200nm或小于100nm;

[0259] 包含SiO_2、ZrO_2以及它们的混合物的颗粒。

[0260] 优选的纳米二氧化硅可以商品名NALCO™胶态二氧化硅从伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科化工公司(Nalco Chemical Co.,Naperville,Ill.)商购获得。例如,优选的二氧化硅颗粒可由使用NALCO™产品1040、1042、1050、1060、2327和2329获得。

[0261] 如果存在,则离散的纳米级颗粒通常以如下量中的任一者存在:

[0262] 下限:至少0.5重量%、或至少3重量%、或至少5重量%;

[0263] 上限:至多20重量%、或至多15重量%、或至多10重量%;

[0264] 范围:0.5重量%至20重量%、或3重量%至15重量%、或5重量%至10重量%;

[0265] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0266] 根据一个实施方案,可辐射固化组合物包含:

[0267] 1重量%至55重量%的量的聚集的纳米级颗粒,

[0268] 0.5重量%至20重量%的量的凝聚的纳米级颗粒,

[0269] 0.5重量%至20重量%的量的离散的纳米级颗粒。

[0270] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0271] 以上提及的填料可例如通过用有机硅烷或硅氧烷处理或者通过将羟基醚化为烷氧基来进行疏水化处理。

[0272] 本文所述的可辐射固化组合物通常不需要使用表面活性剂来溶解染料。

[0273] 添加表面活性剂可对本文所述的可辐射固化组合物的用于掺入填料的容量具有负面影响。

[0274] 然而,如果不希望掺入较高量的填料,则根据一个实施方案,本文所述的可辐射固化组合物也可包含作为组分H的表面活性剂。

[0275] 有时优选使用具有在3至8范围内的HLB值的表面活性剂。对于非离子表面活性剂,HLB值可根据下式(Griffin方法)计算:$HLB=20*M_h/M$,其中M_h为分子的亲水部分的分子质量,并且M为整个分子的分子质量。

[0276] HLB值为0对应于完全疏水的分子,并且值为20对应于完全亲水的分子。

[0277] 有时优选使用表面活性剂,因为这种物质可有助于溶解可辐射固化组合物中的染料。

[0278] 除非所期望结果不能实现,否则不特别限制表面活性剂的性质和结构。

[0279] 可采用的表面活性剂通常可自由地选自提高含有有机硅部分的材料(尤其是如果可通过硅氢加成反应固化的材料)的亲水性的所有类型的表面活性剂。

[0280] 可用的表面活性剂通常可选自阴离子、阳离子或非离子表面活性剂或此种类型表面活性剂中的两种或更多种的混合物。使用非离子表面活性剂通常是优选的。

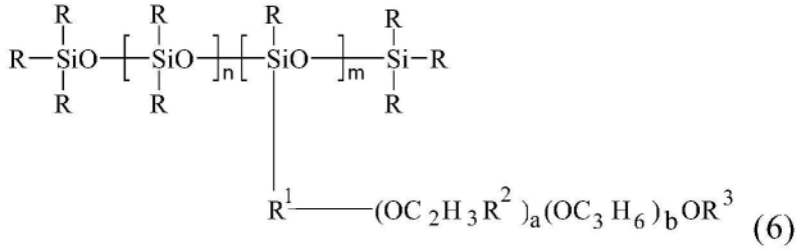
[0281] 还可优选的是,使用两种或更多种非离子表面活性剂的混合物。

[0282] 在某些实施方案中,表面活性剂或表面活性剂中的至少一种含有含Si部分,也就

是说,其可称为含Si表面活性剂。

[0283] 其合适的示例包括亲水性硅油,该亲水性硅油不能共价结合到硬化的聚合物网络中。

[0284] 合适的含有有机硅部分的表面活性剂可根据下式进行概述:

[0285] 

$$R^1\text{——}(OC_2H_3R^2)_a(OC_3H_6)_bOR^3 \quad (6)$$

[0286] 其中每个R独立地为具有1至22个C原子的一价烃基基团,R^1为1至26个C原子的二价烃亚基基团,每个R^2独立地为氢或低级羟烷基基团,R^3为氢或具有1至22个C原子的一价烃基基团,n和b独立地大于或等于零,并且m和a独立地大于或等于一,前提条件是a具有足够的值且b足够小以使得本发明的固化组合物具有所需水接触角。

[0287] 优选地,R和R^3为$-CH_3$,R^1为$-C_3H_6-$,R^2为氢,n为零或1,m为1至5,a为5至20,并且b为0。

[0288] 若干这样的乙氧基化的表面活性剂包括“SILWET”表面活性共聚物(例如)可得自Momentive Performance Materials Inc.。优选的表面活性共聚物包括Silwet™35、Silwet™L-77、Silwet™L-7600和Silwet™L-7602、Silwet™L-7608和Silwet™Hydrostable 68和Silwet™Hydrostable611。Silwet™L-77是特别优选的乙氧基化表面活性剂,据信其对应于上式,其中R和R^3为$-CH_3$,R^1为$-C_3H_6-$,R^2为氢,n为零或1,m为1或2,a为7,并且b为0。还可能的是使用MASIL™SF19,如可从美国斯帕坦堡的路博润性能产品公司(Lubrizol Performance products,Spartanburg,US)获得。

[0289] 可用的表面活性剂还包括以下通式的聚醚碳硅烷

[0290] Q-P-$(OC_nH_{2n})_x$-OT(7)

[0291] 其中Q代表R_3-Si-或R_3-Si-(R'-SiR_2)$_a$-R'-SiR"$_2$-,

[0292] 其中分子中的每个R可相同或不同,并且代表脂族C_1-C_{18}烃基团、脂环族C_6-C_{12}烃基团或芳族C_6-C_{12}烃基团,其可任选地被卤素原子取代,R'为C_1-C_{14}烷亚基基团,R"在a≠0的情况下为R或者在a=0并且a=0-2的情况下为R或R_3SiR';P代表C_2-C_{18}烷亚基基团,优选地为C_2-C_{14}烷亚基基团或A-R"',其中A表示C_2-C_{18}烷亚基基团,并且R"'为来自以下的官能团:-NHC(O)-、-NHC(O)-(CH2)$_{n-1}$-、-NHC(O)C(O)-、-NHC(O)(CH2)$_v$C(O)-、-OC(O)-、-OC(O)-(CH2)$_{n-1}$-、-OC(O)C(O)-、-OC(O)(CH_2)$_v$C(O)-、-OCH_2CH(OH)CH_2OC(O)(CH2)$_{n-1}$-、-OCH_2CH(OH)CH_2OC(O)(CH2)$_v$C(O)-,其中v=1-12;T为H或代表C_1-C_4烷基基团或C_1-C_4酰基基团;x代表1至200的数,并且n代表1至6,优选1至4的平均数。因此,元素-SiR"$_2$-也可包含子结构-Si(R)(R_3SiR')-。

[0293] 聚醚部分可以是均聚物,但也可是统计共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。

[0294] 合适的聚醚碳硅烷选自:

[0295] Et_3Si-$(CH_2)_3$-O-(C_2H_4O)y-CH_3,Et=乙基;Et_3Si-CH_2-CH_2-O-(C_2H_4O)y-CH_3,Et=乙基;$(Me_3Si-CH_2)_3Si$-$(CH_2)_3$-O-(C_2H_4O)y-CH_3,Me=甲基;Me_3Si-CH_2-$SiMe_2$-$(CH_2)_3$-O-(C_2H_4O)

y-CH_3,Me＝甲基;$(Me_3Si-CH_2)_2SiMe-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$,Me＝甲基;$Me_3Si-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$,Me＝甲基;$Me_3Si-CH_2-CH_2-O-(C_2H_4O)y-CH_3$,Me＝甲基;$Ph_3Si-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$,Ph＝苯基;$Ph_3Si-CH_2-CH_2-O-(C_2H_4O)y-CH_3$,Ph＝苯基;$Cy_3Si-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$,Cy＝环己基;$Cy_3Si-CH_2-CH_2-O-(C_2H_4O)y-CH_3$,Cy＝环己基;$(C_6H_{13})_3Si-(CH_2)_3-O-(C_2H_4O)y-CH_3$;$(C_6H_{13})_3Si-CH_2-CH_2-O-(C_4H_4O)y-CH_3$(其中y符合以下关系:5≤y≤20)以及它们的混合物。

[0296] 根据下式的非离子表面活性物质的使用有时也是优选的:

[0297] $R^1-O-[CH_2CH_2O]_n-[R^2O]_m-R^3$ (8)

[0298] 其中R^1表示具有至少8个碳原子的芳族或脂族的直链或支链烃基团,R^2表示具有3个碳原子的烷亚基,R^3表示氢或C1-C3烷基基团,n具有0至40的值,m具有0至40的值,并且n+m之和为至少2。

[0299] 应当理解,在上述化学式中,以n和m为指数的单元可能会以嵌段的形式出现,或者它们可以以交替或无规的构型存在。

[0300] 根据上式的非离子表面活性剂的示例包括烷基酚乙氧基化物,诸如可以品牌名TRITON™商购获得的乙氧基化对异辛基苯酚,例如TRITON™X 100,其中乙氧基单元的数目为约10,或TRITON™X 114,其中乙氧基单元的数目为约7至8。另外的示例包括其中上式中的R^1表示4至20个碳原子的烷基基团、m为0且R^3为氢的那些。其示例包括具有约8个乙氧基基团并且可以GENAPOL™X080从科莱恩公司(Clariant GmbH)商购获得的乙氧基化异十三醇。也可使用根据上式的非离子表面活性剂,其中亲水性部分包含乙氧基基团和丙氧基基团的嵌段共聚物。此类非离子表面活性剂可以以商品名称GENAPOL™PF 40和GENAPOL™PF 80从科莱恩公司商购获得。其它可商购获得的适用非离子表面活性剂包括Tergitol™TMN 6、Tergitol™TMN 10或Tergitol™TMN 100X。另外,环氧乙烷和环氧丙烷的统计共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物也是合适的根据本发明的非离子表面活性剂。此类非离子表面活性剂可例如以商品名Breox™A、Synperonic™或Pluronic™购得。

[0301] 也可使用含有有机硅部分的表面活性剂与一种或多种选自烷氧基化烃表面活性剂的非离子表面活性剂的混合物。

[0302] 也可单独使用或作为两种或更多种表面活性剂的混合物使用的表面活性剂可见于US 5,750,589(Zech等人)的第2栏第47行至第3栏第27行以及第3栏第49行至第4栏第4行以及第5栏第7行至第14栏第20行。可单独使用或作为两种或更多种表面活性剂的混合物使用的其它表面活性剂可见于US 4,657,959(Bryan等人)的第4栏第46行至第6栏第52行以及EP 0 231 420 B1(Gribi等人)的第4页第1行至第5页第16行和实施例中。合适的示例进一步描述于例如US 4,782,101(Waller等人)中。

[0303] 这些文献中与亲水剂以及它们的制备有关的内容以引用方式并入本文。

[0304] 如果存在,则作为组分H的表面活性剂以如下量存在:

[0305] 下限:至少0.1重量%、或至少0.3重量%、或至少0.5重量%;

[0306] 上限:至多15重量%、或至多12重量%、或至多10重量%;

[0307] 范围:0.1重量%至15重量%、或0.3重量%至12重量%、或0.5重量%至10重量%;

[0308] 重量%是相对于整个组合物而言的。

[0309] 本文所述的可辐射固化组合物还可包含作为组分I的稳定剂。

[0310] 稳定剂可延长可固化组合物的储存寿命,有助于防止不期望的副反应,并且调节存在于可固化组合物中的可辐射固化组分的聚合过程。

[0311] 将一种或多种稳定剂添加到可固化组合物中可进一步有助于改善待制备的三维制品的表面的精度或细节分辨率。

[0312] 可使用的稳定剂通常包含苯酚部分或膦酸部分。

[0313] 可使用的稳定剂的具体示例包括:对-甲氧基苯酚(MOP)、对苯二酚单甲醚(MEHQ)、2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚(BHT;Ionol)、吩噻嗪、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基(TEMPO)、维生素E;N,N'-二-2-丁基-1,4-苯二胺;N,N'-二-2-丁基-1,4-苯二胺;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚;2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚;2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚和2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚;2,6-二叔丁基苯酚;季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)(此前称为Irganox™1010);3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸辛酯;3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯;1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯;2,2',4,4'-四叔丁基-3,3′-二羟基---联苯;4,4-丁亚基双(6-叔丁基间甲酚);4,4'-异丙亚基双-(2-叔丁基苯酚);2,2'-甲亚基双(6-壬基对甲酚);1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基-)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)三酮;连苯三酚;N-亚硝基-N-苯基羟胺;3-丙烯基苯酚、吩噻嗪、N-苯基-2-萘胺、亚磷酸苯基膦酸;乙烯基膦酸或者它们的组合或混合物。

[0314] 如果存在,则稳定剂以如下量存在:

[0315] 下量:至少0.001重量%、或至少0.005重量%、或至少0.01重量%;

[0316] 上量:至多0.1重量%、或至多0.1重量%、或至多1重量%;

[0317] 范围:0.001重量%至1重量%、或0.005重量%至0.1重量%、或0.01重量%至0.1重量%,重量%是相对于可固化组合物的重量而言的。

[0318] 在某些实施方案中,本文所述的可辐射固化组合物通常满足单独或组合的以下特性:

[0319] a)粘度:在23℃下为200Pa*s或更低;

[0320] b)pH值:例如如果使可固化组合物与湿pH敏感试纸接触,则pH值为6至8;

[0321] c)能够用具有在350nm至420nm范围内的波长的光进行辐射固化;

[0322] d)颜色:红色、橙色或黄色。

[0323] 在某些实施方案中,有时需要以下特征的组合:a)、c)和d)。

[0324] 较低粘度的可辐射固化组合物有时在叠加制造方法中更容易加工。

[0325] 在50s^{-1}的剪切速率下测定,本文所述的可辐射固化组合物通常具有在1Pa*s至200Pa*s(23℃)或2Pa*s至150Pa*s(23℃)或3Pa*s至100Pa*s(23℃)范围内的粘度。

[0326] 根据一个实施方案,可辐射固化组合物包含以下组分或基本上由以下组分组成:

[0327] 组分A(巯基官能化聚有机硅氧烷):0.5重量%至20重量%或1重量%至10重量%;

[0328] 组分B(具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的聚有机硅氧烷):10重量%至98重量%或20重量%至95重量%;

[0329] 组分C(光引发剂):0.01重量%至5重量%或0.05重量%至3重量%;

[0330] 组分D(染料):0.001重量%至1重量%或0.003重量%至3重量%;

[0331] 组分E(具有至少50摩尔%巯基部分的巯基官能化聚有机硅氧烷):0.1重量%至15重量%或0.3重量%至12重量%;

[0332] 组分F(溶剂):0重量%至15重量%;

[0333] 组分G(填料):0重量%至60重量%或1重量%至50重量%;

[0334] 组分H(表面活性剂):0重量%至15重量%;

[0335] 组分I(稳定剂):0重量%至1重量%或0.001重量%至1重量%;

[0336] 重量%是相对于整个组合物而言的。

[0337] 根据另一个实施方案,可辐射固化组合物包含以下组分或基本上由以下组分组成:

[0338] 组分A(巯基官能化聚有机硅氧烷):0.5重量%至20重量%或1重量%至10重量%;

[0339] 组分B(具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的聚有机硅氧烷):10重量%至98重量%或20重量%至95重量%;

[0340] 组分C(光引发剂):0.01重量%至5重量%或0.05重量%至3重量%;

[0341] 组分D(染料):0.001重量%至1重量%或0.003重量%至3重量%;

[0342] 组分E(具有至少50摩尔%巯基部分的巯基官能化聚有机硅氧烷):0.1重量%至15重量%或0.3重量%至12重量%;

[0343] 组分F(溶剂):0重量%至12重量%;

[0344] 组分G(填料):0重量%至60重量%或1重量%至50重量%;

[0345] 组分H(表面活性剂):0重量%至12重量%;

[0346] 组分I(稳定剂):0重量%至1重量%或0.001重量%至1重量%;

[0347] 重量%是相对于整个组合物而言的。

[0348] 以下描述附加实施方案:

[0349] 实施方案1:

[0350] 一种如本文所述的用于叠加制造技术的可辐射固化有机硅组合物,该可辐射固化有机硅组合物包含以下组分或基本上由以下组分组成:

[0351] 作为组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷,

[0352] 以0.5重量%至20重量%的量存在,

[0353] 具有7摩尔%至100摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数,

[0354] 作为组分B的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的聚有机硅氧烷,

[0355] 以10重量%至98重量%的量存在,

[0356] 具有1mPa*s至90,000mPa*s的粘度,

[0357] 作为组分C的光引发剂,

[0358] 以0.01重量%至5重量%的量存在,

[0359] 具有在300nm至450nm范围内的光吸收带,

[0360] 作为组分D的染料,该染料溶解于作为组分E的巯基官能化聚有机硅氧烷中,该巯基官能化聚有机硅氧烷具有至少50摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数,

[0361] 作为组分D的染料,

[0362] 以0.001重量%至1重量%的量存在,

[0363] 具有在460nm至600nm范围内的光吸收带,

[0364] 在23℃下在100g水中具有小于1g的溶解度,

[0365] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0366] 实施方案2：

[0367] 一种如本文所述的用于叠加制造技术的可辐射固化有机硅组合物，该可辐射固化有机硅组合物包含以下组分或基本上由以下组分组成：

[0368] 作为组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷，选自具有下式的组分：

[0369] $[(CH_3)_2RSiO_{1/2}]_w[(CH_3)_3SiO_{1/2}]_x[(CH_3)_2SiO]_y[R(CH_3)SiO]_z$，

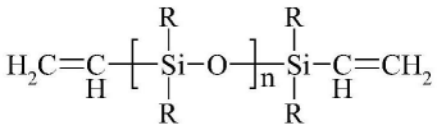
[0370] 其中w为0至0.1，x为0至0.1，并且w+x为0.01至0.1；y为0至0.93，z为0.07至0.99，其中每个R独立地选自巯基C_{1-10}烃基基团，

[0371] 以及它们的混合物，

[0372] 作为组分B的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的聚有机硅氧烷，

[0373] 选自

[0374] 具有下式的组分

[0375] 

[0376] 其中基团R彼此独立地表示具有1至约6个C原子的未取代或取代的一价烃基团，并且其中n被选择成使得聚有机硅氧烷的粘度在1mPa*s至90,000mPa*s的范围内，

[0377] QM树脂，

[0378] 以及它们的混合物，

[0379] 作为组分C的光引发剂，

[0380] 选自具有下式的组分

[0381] $(R^9)_2$-P(=O)-C(=O)-R^{10}

[0382] 其中每个R^9可独立地为烃基基团，它们中的任一者可被卤素、烷基或烷氧基基团取代，或者两个R^9基团可接合以与磷原子一起形成环，并且其中R^{10}为烃基基团，含S-、O-或N-的五元或六元杂环基团，或-Z-C(=O)-P(=O)-$(R^9)_2$基团，其中Z表示二价烃基基团，诸如具有2至6个碳原子的烷亚基或苯亚基，

[0383] 以及它们的混合物，

[0384] 作为组分D的染料，该染料溶解于作为组分E的巯基官能化聚有机硅氧烷中，该巯基官能化聚有机硅氧烷具有至少50摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数，

[0385] 作为组分D的染料，

[0386] 以0.001重量%至1重量%的量存在，

[0387] 具有在460nm至600nm范围内的光吸收带，

[0388] 在23℃下在100g水中具有小于1g的溶解度，

[0389] 重量%是相对于整个组合物的重量而言的。

[0390] 本文所述的可辐射固化组合物通常不包含单独或组合的以下组分：

[0391] 相对于Pt的重量计算大于0.00001重量%的量的Pt催化剂；

[0392] 包含(甲基)丙烯酸酯部分的组分，其量大于5重量%、或大于2重量%、或大于1重量%；

[0393] 包含环氧部分的组分，其量大于5重量%、或大于2重量%、或大于1重量%；

[0394] 大于1重量%的量的无机颜料；

[0395] 重量%是相对于整个组合物而言的。

[0396] 因此,可辐射固化组合物基本上不含这些组分中的任一种。

[0397] 根据一个实施方案,本文所述的可辐射固化组合物不包含根据式(6)的含有机硅部分的表面活性剂,其中R和R^3为$-CH_3$,R^1为$-C_3H_6-$,R^2为氢,n为零或1,m为1或2,a为7,并且b为0,优选地相对于整个组合物的重量而言其量为0.5重量%至1.5重量%。

[0398] 本文所述的可辐射固化组合物可通过混合相应组分来制备,尤其是在保存的光照条件下。如果需要,可使用高速混合器。

[0399] 染料首先溶解于具有至少50摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数的巯基官能化聚有机硅氧烷中。这使得染料有效地溶解于可辐射固化组合物的树脂基体中。

[0400] 然后将该溶液或组合物与可辐射固化组合物的其它组分组合。

[0401] 因此,合适的方法通常包括以下步骤或基本上由以下步骤组成:

[0402] 提供如本文所述的根据组分D的染料在组合物中的溶液,该组合物包含根据组分E的巯基官能化聚有机硅氧烷,该巯基官能化聚有机硅氧烷具有至少50摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数,

[0403] 将含有溶解于巯基官能化聚有机硅氧烷中的染料的溶液与以下物质组合:

[0404] 根据组分A的巯基官能化聚有机硅氧烷,

[0405] 根据组分B的具有至少两个脂族不饱和碳-碳部分的有机硅氧烷,

[0406] 用于引发组分A与组分B之间的固化反应的光引发剂,

[0407] 任选的填料、稳定剂和添加剂。

[0408] 在储存期间,本文所述的组合物通常被包装在合适的包装装置中。

[0409] 通常将本文所述的可固化组合物储存在容器中。合适的容器包括管、箔袋、滤筒等。

[0410] 相应容器的体积没有特别限制,但通常在2ml至200,000ml、或5ml至100,000ml、或10ml至50,000ml的范围内。

[0411] 本文所述的可辐射固化组合物尤其可用于通过在包括一个或多个辐射固化步骤的逐层叠加制造方法(尤其使用SLA方法)中加工可辐射固化组合物来制备透明弹性体三维制品。

[0412] 因此获得了透明弹性体三维制品。

[0413] 此类方法通常包括以下步骤:

[0414] 在表面上提供可辐射固化组合物层,

[0415] 辐射固化该可辐射固化组合物层中属于待制备的三维制品的那些部分,

[0416] 提供与前述层的辐射固化的表面接触的该可辐射固化组合物的附加层,

[0417] 重复前面的步骤直到获得三维制品为止。

[0418] 此类方法包括以下步骤:向可辐射固化材料的表面施加辐射,其中辐射仅被施加到稍后将形成待制备的制品的一部分的表面的那些部分。

[0419] 辐射可通过使用例如激光束或通过掩模图像投影来施加。使用基于掩模图像投影的立体光刻方法(MIP-SL)有时是优选的,因为它允许更快速地制造制品。

[0420] MIP-SL方法可描述如下:

[0421] i.提供了待制备的制品的三维数字模型。

[0422] ii.三维数字模型被一组水平平面切片。

[0423] iii.每个薄片被转换为二维掩模图像。

[0424] iv.然后,借助于辐射源将掩模图像投影到位于建筑平台(例如,具有缸的形状)的可辐射固化材料的表面上。

[0425] v.可辐射固化材料仅在暴露的那些区域中固化。

[0426] vi.将含有可辐射固化材料或固化材料层的建筑平台相对于辐射源移动,其中提供了与前一步骤中制备的固化材料层接触的新的可辐射固化材料层。

[0427] vii.重复步骤(iv)至(vi)直到形成期望的制品为止。

[0428] 可辐射固化材料上的掩模图像的投影可相对于缸的取向自上而下或自下而上进行。

[0429] 使用自下而上技术可以是有益的,因为需要较少的可辐射固化材料。

[0430] 已发现,本文所述的可辐射固化组合物尤其可用于在使用自下而上的投影技术的掩模图像投影立体光刻方法中对其进行加工。

[0431] 本文所述的可辐射固化组合物可用于制备三维制品。

[0432] 通过固化可辐射固化组合物而获得的三维制品的特征通常在于单独或组合的以下特征:

[0433] a)拉伸强度:根据ISO/DIN 53504(2015-8)为0.5MPa至50MPa或1.0MPa至30MPa;

[0434] b)断裂伸长率:根据ISO/DIN 53504(2015-8)为10%至1,000%或50%至500%;

[0435] c)肖氏硬度A:根据ISO/DIN 53505(2000-8)为20至90;

[0436] d)颜色:对于人眼为红色、橙色或黄色。

[0437] 因此,三维制品为橡胶弹性的。

[0438] 特征b)和d)或a)、b)的组合有时可以是优选的。

[0439] 本文所述的可辐射固化组合物被设计用于通过叠加制造技术,特别是通过立体光刻来制备弹性体三维制品。

[0440] 可制备的三维制品可具有任何形状,包括在x方向、y方向或z方向上具有小于5cm或3cm或1cm的尺寸的小制品。

[0441] 示例包括防护面罩、吸入器面罩、夜用护板、护齿套、呼吸器、听力防护件、配件、减震器、密封环、正畸或牙科矫治器或它们的部件。

[0442] 本发明还涉及一种套件盒,该套件盒包括本文所述的可辐射固化组合物以及单独或组合的以下部件中的任一者:

[0443] 3d打印设备,尤其是SLA打印机;

[0444] 使用说明书。

[0445] 使用说明书通常描述在何种条件下应使用可辐射固化组合物。

[0446] 本文引用的专利、专利文献和公布的全部公开内容均全文以引用方式并入,如同每个文件都单独引用一样。在不脱离本发明的范围和实质的前提下,本发明的各种变型和更改对本领域的技术人员而言将显而易见。上述说明书、示例和数据提供了对本发明组合物的制备、用途以及本发明方法的描述。本发明不限于本文中公开的实施方案。本领域的技术人员将理解在不脱离本发明的实质和范围的前提下可作出许多本发明另选实施方案。

[0447] 下列实施例旨在进一步说明本发明。

[0448] 实施例

[0449] 除非另外指明,否则所有份数和百分比均基于重量计,所有的水均为去离子水,并且所有的分子量均为重均分子量。此外,除非另外指明,否则所有实验均在环境条件(23℃;1013毫巴)下实施。

[0450] 方法

[0451] 粘度

[0452] 如果需要,粘度可使用具有板/板系统(直径20mm)和0.1mm的狭缝的ThermoHaake Rotovisco 1装置在23℃下测量。可记录每个剪切速率(以10 1/s步数从10 1/s开始到100 1/s)的粘度值(Pa*s)和剪切应力值(Pa)。对于每一剪切速率,在采集数据前采用了5秒的延迟。上面提及的测量方法基本上符合DIN 53018-1。

[0453] 溶解度

[0454] 如果需要,染料的溶解度可根据DIN EN ISO 7579测定,前提条件是代替摇动混合物3小时,而是在超声波浴(50℃)中用超声波处理混合物30分钟。使用溶剂聚乙二醇(Mn 400g/mol)(PEG 400)或具有75cSt至100cSt的粘度的巯基官能化聚有机硅氧烷。

[0455] 拉伸强度和断裂伸长率

[0456] 如果需要,可根据DIN 53504:2017-03测定组合物的拉伸强度和伸长率。拉伸强度以MPa为单位给出,而伸长率以初始长度的%给出。通过在Zwick Z020万能试验机中用20mm*4mm*2mm的中央单元撕拉三个I形样本来估算拉伸强度和伸长率数据。将糊剂填充到黄铜模具中,并且使用具有395nm LED和630mW/cm^2的功率的固化光,使每个部分在23℃下在两侧上光固化总共3分钟。在光固化结束后直接移除样本,进行三次测量并测定平均值(速度200mm/min)。

[0457] 肖氏硬度A

[0458] 如果需要,组合物的肖氏硬度A可根据DIN 53505:2000-08测定,并且在光固化开始后10分钟测量。使用具有395nm LED和630mW/cm^2的功率的固化光从两侧光固化所有样品20秒。

[0459] 立体光刻方法中的可打印性

[0460] 为了确定制剂在立体光刻叠加制造方法中的可用性,根据以下工序制备试样:

[0461] 叠加制造方法

[0462] 在室温(23℃)和50%湿度下,在DLP/SLA 3D打印机(Rapid Shape S30)中处理组合物,以制备试样,从而检查所得打印弹性体的细节精度。

[0463] 应用以下参数:使用LED灯的光聚合:405nm或385nm,5W/cm^2,分离间隙:2.5mm,曝光时间:从20s可变至0.5s,层厚度50μm。

[0464] 将样本在填充有异丙醇的超声波浴中清洁5分钟,并且使用Otoflash™光聚合室在氩气氛中在2000次闪光下进行后加工。

[0465] 为了确定测试组合物的合适曝光时间,通过试样的打印过程改变曝光时间。

[0466] 如果试样的细节精度(由可见的锋利打印边缘的数目确定)足够,则可选择适当的曝光时间以用于3d制品的进一步打印。

[0467] 试样的设计示出不同宽度和高度的若干边缘和凹口。

[0468] 如果需要,根据表1,组合物在SLA方法中的可打印性可通过打印试样的清晰可见

的边缘的数目来评级。试样具有25mm*6mm*20mm的尺寸并且由具有不断地减小的尺寸并且彼此相距2.0mm*2.0mm至1.0mm*0.04mm的距离的边缘和凹口组成。

[0469]

清晰可见的边缘	速率
<5	--
5-7	-
8-10	+
>10	++

[0470] 表1

[0471] 材料

[0472]

聚(巯基丙基)甲基硅氧烷 75cSt 至 100cSt（75mPa*s 至 100mPa*s）；99 摩尔%至 100 摩尔% (巯基烷基)甲基硅氧烷单元	可固化有机基体/溶剂
VQM 树脂 1，0.18mmol/g 乙烯基，10,000mPa*s	可固化有机基体
VQM 树脂 2，0.72mmol/g 乙烯基，800mPa*s	可固化有机基体
分散在乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷中的热解法二氧化硅，粘度 100Pa*s；0.07mmol/g	可固化有机基体/填料
疏水性热解法二氧化硅（BET 80m^2/g 至 120m^2/g）	填料
Omnirad™ 2022	光引发剂
Lumogen™ F Red 305 N,N'-双(2,6-二(异丙基)苯基)-1,6,7,12-四苯氧基二萘嵌苯-3,4:9,10-双酰亚胺	染料
乙氧基化表面活性剂（Silwet™ L-77）	表面活性剂

[0473] 表2

[0474] 制备

[0475] 通过以下方式制备染料在具有99摩尔％至100摩尔％(巯基烷基)甲基硅氧烷单元的聚(巯基丙基)甲基硅氧烷(IE 1)中或在表面活性剂(CE 1和CE 2)中的2重量％溶液:在玻璃容器中混合组分,并在50℃下在超声波浴中将混合物处理30分钟。

[0476] 通过使用具有真空能力的行星式混合器(Speedmixer DAC 600.1 VAZ-P)将相应的组分均质化为均匀的糊剂来制备表3中所述的所有组合物。

[0477]

组分[重量％]	IE 1	CE 1	CE 2
聚(巯基丙基)甲基硅氧烷75cSt至100cSt	3.2	4.7	4.7
VQM树脂1	81.0	79.5	82.5
VQM树脂2	9.0	9.0	9.0
Aerosil R202	5.0	5.0	2.0
Omnirad 2022	0.3	0.3	0.3
红色染料在乙氧基化表面活性剂中的2重量％溶液	--	1.5	1.5
红色染料在聚(巯基丙基)甲基硅氧烷75cSt至100cSt中的2重量％溶液	1.5	--	--

[0478] 表3;IE＝本发明实施例;CE＝比较例

[0479] 测试组合物的机械特性/物理特性。结果在表4中给出。

[0480]

	IE 1	CE 1	CE 2
拉伸强度[MPa]	2.9	1.7	1.41
断裂伸长率[％]	321	307	312
50s^{-1}下的粘度[Pa*s]	19	31	22

肖氏硬度A	37	34	31

[0481] 表4

[0482] 评估

[0483] 如果染料溶解于表面活性剂中,则可提供允许在叠加制造方法中以足够的表面分辨率和可接受的机械特性加工组合物的可固化组合物(CE 2)。

[0484] 如果需要更好的机械特性(例如,拉伸强度和/或硬度),则需要添加另外的填料。然而,这伴随着粘度的增加,从而通常导致叠加制造方法中较低的打印或加工速度(CE 1)。

[0485] 如果染料预先溶解于作为溶剂的具有至少50摩尔%的(巯基烷基)甲基硅氧烷单元分数的聚(巯基丙基)甲基硅氧烷中,则可在较低粘度下获得较高的拉伸强度值。这允许以更快的打印速度制备具有更好机械特性的3d打印制品(IE 1)。