



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112638968 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(21) 申请号 201980055305.3	(51) Int. Cl.
(22) 申请日 2019.09.20	<i>C08F 290/06</i> (2006.01)
(30) 优先权数据 18196328.1 2018.09.24 EP	<i>C08G 18/24</i> (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2021.02.23	<i>C08G 18/67</i> (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2019/075276 2019.09.20	<i>C08G 18/66</i> (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02020/064522 EN 2020.04.02	<i>C08G 18/32</i> (2006.01)
(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司 地址 德国莱茵河畔路德维希港	<i>C08G 18/42</i> (2006.01)
(72) 发明人 A·富赫斯 C·G·科迪斯 H·瓦格纳	<i>C08F 2/48</i> (2006.01)
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247 代理人 肖威 刘金辉	<i>B33Y 80/00</i> (2006.01)
	<i>B33Y 10/00</i> (2006.01)
	<i>C08G 18/10</i> (2006.01)
	<i>C08G 18/12</i> (2006.01)
	<i>C08F 290/14</i> (2006.01)
	<i>C08G 18/73</i> (2006.01)
	<i>C08G 18/75</i> (2006.01)
	<i>C08G 18/76</i> (2006.01)

权利要求书3页 说明书35页

(54) 发明名称

用于3D打印的可光固化组合物

(57) 摘要

本发明涉及可光固化组合物,其包含:(A) 聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(A), (B) 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺组分(B), 和(C) 光引发剂(C), 其中聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(A) 通过使(A1) 丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯, (A2) 脂族二异氰酸酯、脂族多异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、芳族二异氰酸酯或芳族多异氰酸酯, 或其混合物, (A3) 聚酯多元醇, 和(A4) 任选的第二多元醇反应而获得。可由其制备具有高韧性、高E模量和冲击强度的固化三维成型制品的组合物特别适于通过立体光刻法制造三维制品。

1. 一种可光固化组合物,其包含:

- (A) 聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯 (A),
 (B) 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺组分 (B), 和
 (C) 光引发剂 (C),

其中组分 (A) 的量为30-60重量%, 特别为45-55重量%, 组分 (B) 的量为40-70重量%, 特别为45-55重量%, 基于组分 (A) 和 (B) 的量, 其中聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯 (A) 通过使如下物质反应而获得:

- (A1) 丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯,
 (A2) 脂族二异氰酸酯、脂族多异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、芳族二异氰酸酯或芳族多异氰酸酯, 或其混合物,
 (A3) 聚酯多元醇, 和
 (A4) 任选的第二多元醇。

2. 根据权利要求1的可光固化组合物, 其中组分 (A1) 选自丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-或3-羟丙酯、甲基丙烯酸2-或3-羟丙酯、甲基丙烯酸4-羟丁酯和丙烯酸4-羟丁酯。

3. 根据权利要求1或2的可光固化组合物, 其中组分 (A2) 选自4,4'-、2,4'-和/或2,2'-亚甲基二环己基二异氰酸酯 (H12MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 或甲苯2,4-和/或2,6-二异氰酸酯 (TDI)。

4. 根据权利要求1-3中任一项的可光固化组合物, 其中聚酯多元醇 (A3) 衍生自脂族二羧酸和脂族二醇。

5. 根据权利要求4的可光固化组合物, 其中聚酯多元醇 (A3) 衍生自己二酸和乙二醇和1,4-丁二醇 ((聚(己二酸乙二醇1,4-丁二醇酯) 二醇, PEBA)。

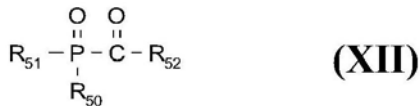
6. 根据权利要求5的可光固化组合物, 其中在(聚(己二酸乙二醇1,4-丁二醇酯) 二醇中, 乙二醇与1,4-丁二醇的摩尔比为0.5:1至1.5:1, 优选为0.75:1至1.25:1。

7. 根据权利要求5或6的可光固化组合物, 其中所述聚酯多元醇的数均分子量为 4×10^2 至 7.0×10^3 。

8. 根据权利要求1-7中任一项的可光固化的组合物, 其中第二多元醇 (A4) 为甘油。

9. 根据权利要求1-8中任一项的可光固化组合物, 其中丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺组分 (B) 为丙烯酰基吗啉。

10. 根据权利要求1-9中任一项的可光固化组合物, 其中光引发剂 (C) 为下式的化合物:



其中:

R_{50} 为未取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基; 或者为被一个或多个卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基或 $\text{NR}_{53}\text{R}_{54}$ 取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基;

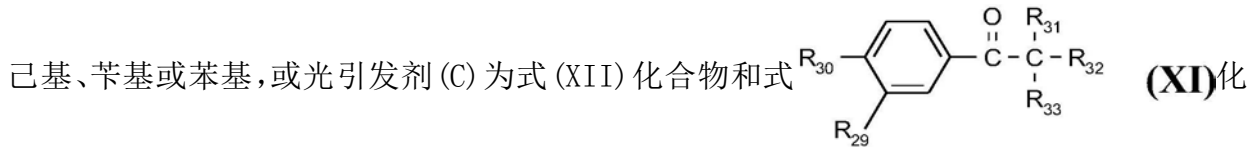
或 R_{50} 为未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或者为被一个或多个卤素、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、 $\text{NR}_{53}\text{R}_{54}$ 或-(CO)- $\text{O}-\text{C}_1$ - C_{24} 烷基取代的 C_1 - C_{20} 烷基;

R_{51} 为未取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基; 或者为被一个或多个卤素、 C_1 - C_{12}

烷基、C₁-C₁₂烷氧基、C₁-C₁₂烷硫基或NR₅₃R₅₄取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基；或R₅₁为-(CO)R'₅₂；或R₅₁为C₁-C₁₂烷基，其未被取代或被一个或多个卤素、C₁-C₁₂烷氧基、C₁-C₁₂烷硫基或NR₅₃R₅₄取代；

R₅₂和R'₅₂彼此独立地为未取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基，或者为被一个或多个卤素、C₁-C₄烷基或C₁-C₄烷氧基取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基；或R₅₂为包含S原子或N原子的5元或6元杂环环；

R₅₃和R₅₄彼此独立地为氢、未取代的C₁-C₁₂烷基或被一个或多个OH或SH取代的C₁-C₁₂烷基，其中烷基链任选间隔有1-4个氧原子；或R₅₃和R₅₄彼此独立地为C₂-C₁₂链烯基、环戊基、环

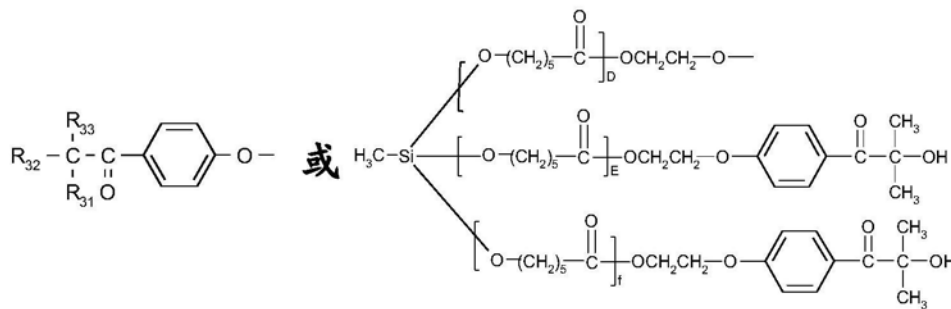
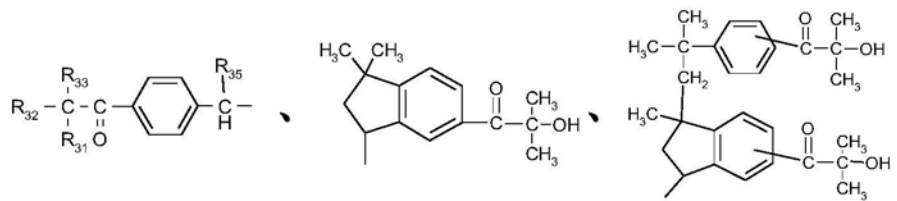


合物的混合物，其中：

R₂₉为氢或C₁-C₁₈烷氧基；

R₃₀为氢、C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₂羟烷基、C₁-C₁₈烷氧基、OCH₂CH₂-OR₃₄、吗啉代、S-C₁-C₁₈烷基、

基团 -HC=CH₂、-C(CH₃)=CH₂、G₁ [CH₂-C(CH₃)_c]_c G₂、



D、E和f为1-3；

c为2-10；

G₁和G₂彼此独立地为聚合结构的端基，优选为氢或甲基；

R₃₄为氢、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$ 或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ；

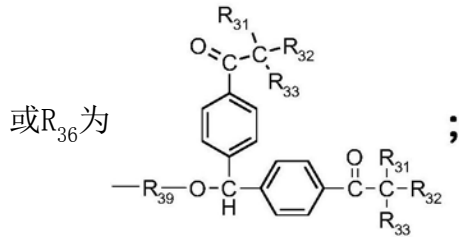
R₃₁为羟基、C₁-C₁₆烷氧基、吗啉代、二甲基氨基或-O(CH₂CH₂O)_g-C₁-C₁₆烷基；

g为1-20；

R₃₂和R₃₃彼此独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基或-O(CH₂CH₂O)_g-C₁-C₁₆烷基；或者为未取代的苯基或苜基；或被C₁-C₁₂烷基取代的苯基或苜基；或R₃₂和R₃₃与它们所连接的碳原子一起形成环己基环；

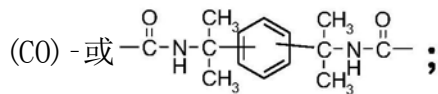
R_{35} 为氢、 OR_{36} 或 $NR_{37}R_{38}$;

R_{36} 为氢、 C_1-C_{12} 烷基,其任选间隔有一个或多个非连续的O-原子,并且该未间隔或间隔的 C_1-C_{12} 烷基任选被一个或多个OH取代,



R_{37} 和 R_{38} 彼此独立地为氢或 C_1-C_{12} 烷基,其是未取代的或被一个或多个OH取代;

R_{39} 为任选间隔有一个或多个非连续的O的 C_1-C_{12} 亚烷基、 $-(CO)-NH-C_1-C_{12}$ 亚烷基- $NH-$



条件是 R_{31} 、 R_{32} 和 R_{33} 不全部一起为 C_1-C_{16} 烷氧基或 $-O(CH_2CH_2O)_g-C_1-C_{16}$ 烷基,或者光引发剂为不同的式(XII)化合物的混合物,或光引发剂为式(XII)和(XI)的化合物的混合物。

11. 根据权利要求1-10中任一项的可光固化组合物,其中组分(A)和(B)是所述组合物中仅有的包含可光聚合基团的组分。

12. 一种制造三维制品的方法,包括:

- a) 提供根据权利要求1-11中任一项的可光固化组合物,
- b) 将所述可光固化组合物暴露于光化辐射下以形成固化的横截面,
- c) 重复步骤(a)和(b)以构建三维制品。

13. 根据权利要求12的方法,包括瓮光聚合,其中在步骤b)中将根据权利要求1-11中任一项的可光固化组合物直接固化到平移或旋转的基材上,并且照射通过立体光刻法、全息术或数字光投影(DLP)图案化。

14. 根据权利要求12的方法,其包括:

- a) 将根据权利要求1-11中任一项的可光固化组合物的层施加到表面上;
- b) 将所述层成像暴露于光化辐射以形成成像的固化横截面;
- c) 将根据权利要求1-11中任一项的可光固化组合物的第二层施加到先前暴露成像的横截面上;
- d) 将步骤(c)的层成像暴露于光化辐射以形成另外的成像横截面,其中辐射引起暴露区域中的第二层固化,并粘附到先前暴露的横截面上;和
- e) 重复步骤(c)和(d)以构建三维制品。

15. 一种三维制品,其是根据权利要求1-11中任一项的可光固化组合物的固化产物,和/或其通过根据权利要求12-14中任一项的方法制备。

16. 根据权利要求1-11中任一项的可光固化组合物在光聚合3D打印方法中,特别是瓮式光聚合或光聚合物喷射中的用途。

用于3D打印的可光固化组合物

[0001] 本发明涉及可光固化组合物,其包含:

[0002] (A) 聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯 (A),

[0003] (B) 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺组分 (B), 和

[0004] (C) 光引发剂 (C),

[0005] 其中聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯 (A) 通过使 (A1) 丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯, (A2) 脂族二异氰酸酯、脂族多异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、芳族二异氰酸酯或芳族多异氰酸酯,或其混合物, (A3) 聚酯多元醇, 和 (A4) 任选的第二多元醇反应而获得。

[0006] 可由其制备具有高韧性、高E模量和冲击强度的固化三维成型制品的组合物特别适于通过立体光刻法 (stereolithography) 制造三维制品。

[0007] William C.Wolf, Toughening Oligomer Review for 3D Printing, RadTech US, Conference Proceedings, Chicago, 2016进行了各种低聚物结构的基准研究, 其中聚焦于其在拉伸和更特别地抗冲击性方面的性能。基于聚醚的配制剂在低分子量方案下决定了抗冲击性的主要部分, 并且随着样品分子量的增加, 观察到抗冲击性的降低。基于聚酯的配制剂表明抗冲击性随着低聚物分子量的增加而增加。与聚醚的趋势相反, 引入基于聚酯的氨基甲酸酯提供了总体上更坚韧的网络, 其可在断裂之前吸收更大量的能量。

[0008] JP63-117023A公开了一种包含聚氨酯(甲基)丙烯酸酯和丙烯酰基吗啉的树脂组合物。所需的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的实例包括聚醚聚氨酯丙烯酸酯、聚酯聚氨酯丙烯酸酯等。聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的用量优选为10-80重量%, 基于树脂组合物。丙烯酰基吗啉的用量优选为5-60重量%, 基于树脂组合物。

[0009] EP1337596B1涉及一种可辐射固化的可喷墨油墨组合物, 其包含:

[0010] (A) 1-40重量%的低聚物, 所述低聚物为包含如下物质的成分的反应产物:

[0011] (a) 包含两个或更多个异氰酸酯基的脂族多异氰酸酯; 和

[0012] (b) 可辐射固化的醇, 其包含一个或多个可辐射固化的结构部分、一个或多个羟基结构部分和一个或多个聚己内酯结构部分; 和

[0013] (B) 60-90重量%的反应性稀释剂;

[0014] 其中所述油墨组合物的粘度在25°C下为至多约50厘泊 (0.05Pa · s), 并且其中所述油墨组合物不含溶剂。

[0015] US7211368B2涉及一种液态立体光刻树脂, 其包含:

[0016] 第一氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,

[0017] 第一丙烯酸酯单体,

[0018] 聚合改性剂,

[0019] 不同于第一氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物的第二氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物, 和

[0020] 稳定剂;

[0021] 其中第一氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物为脂族聚酯氨基甲酸酯二丙烯酸酯低聚物,

[0022] 其中第一丙烯酸酯单体为乙氧基化 (3) 三羟甲基丙烷丙烯酸酯, 和

[0023] 所述聚合改性剂选自丙烯酸异冰片酯、乙氧基化(5)季戊四醇四丙烯酸酯、脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯、三-(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯,及其混合物,

[0024] 其中所述树脂包含5-35重量%的脂族聚酯氨基甲酸酯二丙烯酸酯低聚物和0.5-25重量%的乙氧基化(3)三羟甲基丙烷丙烯酸酯,其中所述树脂包含15-45重量%的乙氧基化(5)季戊四醇四丙烯酸酯。

[0025] EP2636511涉及一种用于在喷墨三维打印方法中形成光制造模型的成型材料,其包含:

[0026] 重均SP值为9.0-10.3的可固化树脂组分,所述可固化树脂组分包含单官能烯属不饱和单体(A),

[0027] 不含氨基甲酸酯基的多官能烯属不饱和单体(B),

[0028] 含氨基甲酸酯基的烯属不饱和单体(C),和

[0029] 光聚合引发剂(D),其中(A)的含量为50-90%,(B)的含量为3-25%,(C)的含量为5-35%,(D)的含量为0.1-10%,基于所述成型材料的重量。

[0030] W015194487A1涉及一种可活性能量射线固化的树脂组合物,其包含(a)具有聚酯骨架的双官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物,(b)丙烯酰胺和/或其衍生物和(c)具有杂环基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体。组分c)可为环状三羟甲基丙烷缩甲醛单丙烯酸酯或丙烯酸四氢糠酯。丙烯酰胺和/或其衍生物的量优选为3-40重量%,更优选为5-20重量%。具有杂环基的单官能(甲基)丙烯酸酯单体的量优选为35-55重量%。如果组分c)的量低于35重量%,则硬度低。

[0031] EP1385055涉及液体可辐射固化组合物,其包含(A)至少一种有机聚合物,其包含(1)至少一种具有至少两个环氧基的脂环族环氧化物;和(2)至少一种多元化合物的二官能或更高官能缩水甘油醚的混合物;(B)至少一种自由基聚合有机物质,其包含(1)至少一种芳族二(甲基)丙烯酸酯化合物;和(2)任选的至少一种三官能或更高官能的(甲基)丙烯酸酯化合物的混合物;和(C)至少一种阳离子聚合引发剂;(D)至少一种自由基聚合引发剂;(E)任选的至少一种羟基官能脂族化合物;和(F)至少一种羟基官能芳族化合物;其中所述可辐射固化组合物中的羟基浓度为至少约1.1当量OH基团/kg;其中所述可辐射固化组合物中的环氧基浓度为至少约5.5当量环氧基/kg;并且其中三官能或更高官能的(甲基)丙烯酸酯化合物(B)(2)的量为组合物的0-约3%,芳族二(甲基)丙烯酸酯化合物(B)(1)的量为组合物的至少10%。可制备具有耐高温性和高抗冲击性的固化三维成型制品的组合物特别适于通过立体光刻法制造三维制品。

[0032] W02012045660公开了可光固化的树脂组合物,其包含:

[0033] (A)至少一种平均分子量(MW)为400-3000g/mol,且优选多分散性(PDI)低于1.4的脂族聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分,或其任何混合物;

[0034] (B)至少一种单官能乙烯基酰胺、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺组分,其优选在30℃下具有低于100mPa·s的粘度,或其任何混合物;

[0035] (C)至少一种光引发剂,或其任何混合物。

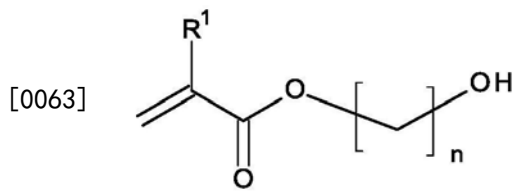
[0036] 氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分(A)通过使聚亚烷基二醇,优选聚乙二醇,与己内酯、异佛尔酮二异氰酸酯和丙烯酸羟烷基酯,优选丙烯酸羟乙酯反应而制备,并且单官能组分(B)为丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺或其任何混合物,优选为丙烯酰基吗啉。所述

树脂组合物优选包含：

- [0037] (A) 20-60重量%的氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分A；
- [0038] (B) 10-70重量%的单官能乙烯基酰胺、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺组分B；
- [0039] (C) 0.1-10重量%的光引发剂C；
- [0040] (D) 1-20重量%的四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分，或其任何混合物；
- [0041] (E) 任选的0.1-50重量%的双官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分，或其任何混合物，优选聚乙二醇二丙烯酸酯或乙氧基化双酚二甲基丙烯酸酯，或三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯，或其任何混合物；
- [0042] 基于组合物的总重量。
- [0043] US20180046076公开了用于柔性材料基物体的三维打印可光固化组合物，所述组合物包含：
- [0044] 基于所述组合物的总重量，20-70重量%的氨基甲酸酯丙烯酸酯组分，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯组分包括丙烯酸酯与异氰酸酯封端的预聚物的封端反应产物，所述异氰酸酯封端的预聚物为多异氰酸酯与至少一种分子量为至少3000g/mol的多元醇的反应产物；
- [0045] 基于所述组合物的总重量，20-60重量%的多官能环氧化物组分，所述多官能环氧化物组分包括一种或多种多官能环氧化物；
- [0046] 基于所述组合物的总重量，1-15重量%的单体组分，所述单体组分包括多官能丙烯酸酯单体和多官能乙烯基醚单体中的至少一种；和
- [0047] 基于所述组合物的总重量，1-8重量%的光引发剂组分，
- [0048] 及其在基于立体光刻法的三维印刷方法中的用途。
- [0049] 现已惊讶地发现，组分(A)、(B)和(C)的组合(不使用四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分)产生了一种可光固化组合物，其表现出高光敏性、高固化速率、低收缩率、高韧性、高E模量和冲击强度以及所制造的3D物体的良好机械性能。
- [0050] 通过使用本发明的组合物，可以获得迄今为止不可能的机械性能(E模量、断裂伸长率和冲击强度)的组合。
- [0051] 因此，本发明涉及可光固化组合物，其包含：
- [0052] (A) 聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(A)，
- [0053] (B) 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺组分(B)，和
- [0054] (C) 光引发剂(C)，
- [0055] 其中组分(A)的量为30-60重量%，特别为45-55重量%，组分(B)的量为40-70重量%，特别为45-55重量%，基于组分(A)和(B)的量，其中聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(A)通过使如下物质反应而获得：
- [0056] (A1) 丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯，
- [0057] (A2) 脂族二异氰酸酯、脂族多异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、芳族二异氰酸酯或芳族多异氰酸酯，或其混合物，
- [0058] (A3) 聚酯多元醇，和
- [0059] (A4) 任选的第二多元醇。
- [0060] 本发明的可光固化组合物在50℃下的粘度为100-600mPas。
- [0061] 作为本发明可光固化组合物的固化产物的三维制品具有优化的机械性能，其具有

E模量(1000-2000MPa)和80-150kJ/m²冲击强度(悬臂梁,无缺口)的所需平衡。

[0062] 优选地,丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯(A1)为下式的化合物:



[0064] 其中R¹为氢原子或甲基,n为2-6,特别为2-4。(A1)的实例包括丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-或3-羟丙酯、甲基丙烯酸2-或3-羟丙酯、甲基丙烯酸4-羟丁酯和丙烯酸4-羟丁酯。最优选丙烯酸2-羟乙酯。

[0065] 具有较短烷基链(n为2-4,特别为2)的丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯(A1)导致较高的E模量。与丙烯酸羟基烷基酯(A1)相比,甲基丙烯酸羟基烷基酯(A1)导致较高的E模量。

[0066] 根据本发明,可将二异氰酸酯和多异氰酸酯及其混合物用作组分(A2)。在本发明的上下文中,二异氰酸酯,特别是脂族、脂环族和芳族二异氰酸酯是优选的。

[0067] 此外,在本发明的上下文中,可将预反应的预聚物用作异氰酸酯组分,其中多元醇与异氰酸酯在上游反应步骤中反应。所得产物具有异氰酸酯端基,可用作组分(A2)。

[0068] 常规的脂族和脂环族二异氰酸酯的实例为三-、四-、五-、六-、七-和/或八亚甲基二异氰酸酯,2-甲基五亚甲基1,5-二异氰酸酯,2-乙基四亚甲基1,4-二异氰酸酯,六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI),五亚甲基1,5-二异氰酸酯,亚丁基1,4-二异氰酸酯,三甲基六亚甲基1,6-二异氰酸酯,1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI),1,4-和/或1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷(HXDI),1,4-环己烷二异氰酸酯,1-甲基-2,4-和/或1-甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯,4,4'-、2,4'-和/或2,2'-亚甲基二环己基二异氰酸酯(H12MDI)。

[0069] 优选的脂族和脂环族多异氰酸酯为六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI)、1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯 IPDI)和4,4'-、2,4'-和/或2,2'-亚甲基二环己基二异氰酸酯(H12MDI);特别优选H12MDI和IPDI或其混合物。

[0070] 合适的芳族二异氰酸酯包括萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)、甲苯-2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷2,2'-、2,4'-和/或4,4'-二异氰酸酯(MDI)、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸酯基-二苯基(TODI)、对亚苯基二异氰酸酯(PDI)、二苯基乙烷-4,4'-二异氰酸酯(EDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基二异氰酸酯、1,2-二苯基乙烷二异氰酸酯和/或苯二异氰酸酯。

[0071] 在本发明的上下文中,可使用更高官能度的异氰酸酯,例如三异氰酸酯,例如三苯基甲烷4,4',4''-三异氰酸酯,以及上述二异氰酸酯的氰脲酸酯,以及可通过二异氰酸酯与水的部分反应获得的低聚物,例如上述二异氰酸酯的缩二脲,以及可通过半封端的二异氰酸酯与多元醇的受控反应获得的低聚物,其中这些具有平均大于2个,优选3个或更多个羟基。

[0072] 优选4,4'-、2,4'-和/或2,2'-亚甲基二环己基二异氰酸酯(H12MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和甲苯2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI)。最优选IPDI和TDI。

[0073] 聚酯多元醇(A3)优选衍生自二羧酸和二醇。聚酯多元醇(A3)不含聚醚单元。优选

地,聚酯多元醇(A3)具有高于2000g/mol的数均分子量。

[0074] 聚酯多元醇(A3),特别是聚酯二醇,可例如由具有2-12个碳原子,优选4-10个碳原子的二羧酸和多元醇制备。可用的二羧酸的实例为:脂族二羧酸,例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸;或芳香族二羧酸,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二羧酸可单独使用或以混合物的形式使用,例如以琥珀酸、癸二酸和己二酸混合物的形式。为了制备聚酯二醇,有时可有利地使用相应的二羧酸衍生物代替二羧酸,例如在醇结构部分中具有1-4个碳原子的羧酸二酯,例如对苯二甲酸二甲酯或己二酸二甲酯,羧酸酐,例如琥珀酸酐、戊二酸酐或邻苯二甲酸酐,或酰氯。多元醇的实例为具有2-10个碳原子,优选2-6个碳原子的二醇,例如乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇或二丙二醇。多元醇可单独使用或以混合物的形式使用,例如以1,4-丁二醇混合物和/或1,3-丙二醇的混合物的形式。

[0075] 除这些物质以外,也可同时使用至多6重量%,特别是至多3重量%的少量低分子量($MW < 400\text{g/mol}$,特别地 $MW < 300\text{g/mol}$,非常特别地 $MW < 150\text{g/mol}$)的第二多元醇(A4),例如甘油和1,1,1-三羟甲基丙烷,基于组分(A1)、(A2)、(A3)和(A4)的全部反应混合物。

[0076] 根据本发明,优选仅使用双官能起始化合物,即聚合二醇和二异氰酸酯。

[0077] 例如,当在优选的聚酯多元醇的制备中使用二羧酸的二甲酯时,由于不完全的酯交换,少量未反应的末端甲酯基团也可能将聚酯的官能度降低到小于2.0,例如降低到1.95或1.90。

[0078] 将本领域技术人员已知的方法用于缩聚以制备根据本发明优选使用的聚酯多元醇,特别优选聚酯二醇,例如通过首先在大气压或略微减压下使用150-270°C的温度以除去反应水,然后缓慢降低压力,例如降至5-20毫巴。催化剂原则上不是必需的,但优选加入。可用于该目的那些的实例为锡(II)盐、钛(IV)化合物、铋(III)盐等。

[0079] 优选的是衍生自二羧酸和二醇的聚酯多元醇(A3),例如描述于US20160122465中。用于制备聚酯多元醇的二羧酸包括脂族或脂环族二羧酸,或其组合。其中,优选脂族二羧酸。可单独或以混合物形式使用的合适脂族二羧酸通常包含4-12个碳原子,并且包括:琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸等。优选己二酸。

[0080] 用于制备聚酯多元醇的二醇包括脂族或脂环族二醇或其组合,优选包含2-8个碳原子,更优选2-6个碳原子的脂族二醇。可使用的脂族二醇的一些代表性实例包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇等。

[0081] 在优选的实施方案中,在制备聚酯多元醇中仅使用一种脂族二羧酸。在另一优选实施方案中,使用一种或两种脂族二醇来制备聚酯多元醇。最优选地,聚酯多元醇衍生自己二酸和乙二醇和1,4-丁二醇(聚(己二酸乙二醇 1,4-丁二醇酯),PEBA)。在PEBA中,乙二醇与1,4-丁二醇的摩尔比为0.05:1至10:1,优选为0.2:1至5:1,更优选为0.5:1至1.5:1,最优选为0.75:1至1.25:1。

[0082] 线性聚酯多元醇通常具有 4×10^2 至 7.0×10^3 ,优选 8×10^2 至 6.0×10^3 ,更优选 1×10^3 至 5.0×10^3 的数均分子量。在优选的实施方案中,线性多元醇是衍生自一种脂族二羧酸和两种脂族二醇的聚酯多元醇,并且具有 2.0×10^3 至 4.0×10^3 的数均分子量。在另一优选实施方案中,线性多元醇是衍生自一种脂族二羧酸和一种脂族二醇的聚酯多元醇,并且具

有 1.5×10^3 至 4.0×10^3 ,更优选 1.8×10^3 至 3.5×10^3 的数均分子量。本文中所述的所有分子量具有[g/mol] 的单位,并且是指数均分子量(Mn),除非另有说明。

[0083] 聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(A)具有在60°C下为2000-20000mPa·s的粘度。

[0084] 高冲击强度主要由聚酯多元醇(A3)引起。

[0085] 在本发明的优选实施方案中,不使用第二多元醇,因为其可能降低三维制品的机械性能。

[0086] 在本发明的另一优选实施方案中,使用第二多元醇,例如甘油,从而通过引入直链或支化结构单元来微调本发明的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的机械性能。

[0087] 单官能丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺组分(B)的实例包括例如丙烯酰基吗啉、甲基丙烯酰基吗啉、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)丙烯酰胺、N-(丁氧基甲基)丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、N-羟乙基甲基丙烯酰胺、N-异丙基甲基丙烯酰胺、N-叔丁基甲基丙烯酰胺、N,N'-亚甲基双甲基丙烯酰胺、N-(异丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺、N-(丁氧基甲基)甲基丙烯酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基甲基丙烯酰胺和N,N-二乙基甲基丙烯酰胺等。

[0088] 目前最优的丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺组分(B)为丙烯酰基吗啉。

[0089] 原则上,所述组合物可包含具有可光聚合基团的其他化合物,稀释剂和低聚物,其量基于具有可光聚合基团的化合物的总量为小于10重量%,特别是小于5重量%。

[0090] 合适的单官能丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基酰胺组分列于下文(反应性稀释剂)。单官能是指化合物分子仅具有一个丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或乙烯基酰胺官能团的事实。

[0091] 单官能乙烯基酰胺组分的实例包括例如N-乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、N-乙烯基己内酰胺、N-羟甲基乙烯基酰胺、N-羟乙基乙烯基酰胺、N-异丙基乙烯基酰胺、N-异丙基甲基乙烯基酰胺、N-叔丁基乙烯基酰胺、N,N'-亚甲基双乙烯基酰胺、N-(异丁氧基甲基)乙烯基酰胺、N-(丁氧基甲基)乙烯基酰胺、N-[3-(二甲基氨基)丙基]甲基乙烯基酰胺、N,N-二甲基乙烯基酰胺、N,N-二乙基乙烯基酰胺和N-甲基-N-乙烯基乙酰胺。

[0092] 单官能甲基丙烯酸酯的实例包括甲基丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、乙氧基化的甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸己内酯、壬基酚甲基丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷缩甲醛甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0093] 此外,所述可光固化组合物可包含双官能或四官能(甲基)丙烯酸酯。

[0094] 脂族或环脂族二丙烯酸酯的实例包括三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、二噁烷甘油二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、1,4-二羟基甲基环己烷二丙烯酸酯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷二丙烯酸酯和双(4-羟基环己基)甲烷二丙烯酸酯。

[0095] 芳族二丙烯酸酯的实例包括双酚A聚乙二醇二醚二丙烯酸酯、2,2'-亚甲基双[对亚苯基聚(氧亚乙基)氧基]-二乙基二丙烯酸酯、氢醌二丙烯酸酯、4,4'-二羟基联苯二丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、双酚F二丙烯酸酯、双酚S二丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化双酚A二丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化双酚F二丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化双酚S二丙烯酸酯和双酚A环氧二丙烯酸酯。

[0096] 聚乙二醇二丙烯酸酯的实例为四甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇(200)二丙烯酸酯和聚乙二醇(400)二丙烯酸酯。

[0097] 芳族二甲基丙烯酸酯的实例包括乙氧基化(2)双酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(2)双酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(3)双酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(4)双酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(10)双酚A二甲基丙烯酸酯、氢醌二甲基丙烯酸酯、4,4'-二羟基联苯二甲基丙烯酸酯、双酚A二甲基丙烯酸酯、双酚F二甲基丙烯酸酯、双酚S二甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化双酚F二甲基丙烯酸酯和乙氧基化或丙氧基化双酚S二甲基丙烯酸酯。脂族或环脂族二甲基丙烯酸酯的实例包括1,4-二羟基甲基环己烷二甲基丙烯酸酯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷二甲基丙烯酸酯和双(4-羟基环己基)甲烷。

[0098] 四官能(甲基)丙烯酸酯的实例为双-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、双-三羟甲基丙烷四甲基丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、丙氧基化季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、乙氧基化二季戊四醇四丙烯酸酯、丙氧基化二季戊四醇四丙烯酸酯、芳基氨基甲酸酯四丙烯酸酯、脂族氨基甲酸酯四丙烯酸酯、三聚氰胺四丙烯酸酯、环氧线型酚醛树脂四丙烯酸酯和聚酯四丙烯酸酯。

[0099] 在特别优选的实施方案中,本发明的组合物不含四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分。

[0100] 因此,本发明涉及可光固化组合物,其包含:

[0101] (A) 聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(A),

[0102] (B) 丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺组分(B),和

[0103] (C) 光引发剂(C),

[0104] 其中组分(A)的量为30-60重量%,特别为45-55重量%,组分(B)的量为40-70重量%,特别为45-55重量%,基于组分(A)和(B)的量,其中聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(A)通过使如下物质反应而获得:

[0105] (A1) 丙烯酸羟烷基酯或甲基丙烯酸羟烷基酯,

[0106] (A2) 脂族二异氰酸酯、脂族多异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、芳族二异氰酸酯或芳族多异氰酸酯,或其混合物,

[0107] (A3) 聚酯多元醇,和

[0108] (A4) 任意的第二多元醇,

[0109] 其不含四官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯组分。

[0110] 低聚物可包括聚酯丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯和氨基甲酸酯丙烯酸酯。

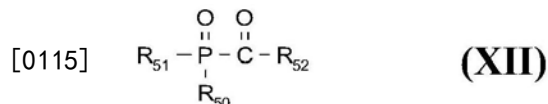
[0111] 在特别优选的实施方案中,组分(A)和(B)是组合物中仅有的包含可光聚合基团的

组分。

[0112] 光引发剂(C)可为单一化合物或化合物的混合物。

[0113] 光引发剂(C)的实例是本领域技术人员所已知的,例如由Kurt Dietliker在“A compilation of photoinitiators commercially available for UV today”, Sita Technology Textbook, Edinburgh, 伦敦, 2002中公布。

[0114] 合适的酰基氧化膦化合物的实例具有式XII:



[0116] 其中:

[0117] R_{50} 为未取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基;或者为被一个或多个卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基或 $\text{NR}_{53}\text{R}_{54}$ 取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基;

[0118] 或 R_{50} 为未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或者为被一个或多个卤素、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、 $\text{NR}_{53}\text{R}_{54}$ 或 $-(\text{CO})-\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_{24}$ 烷基取代的 C_1 - C_{20} 烷基;

[0119] R_{51} 为未取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基;或者为被一个或多个卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基或 $\text{NR}_{53}\text{R}_{54}$ 取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基;或 R_{51} 为 $-(\text{CO})\text{R}'_{52}$;或 R_{51} 为 C_1 - C_{12} 烷基,其未被取代或被一个或多个卤素、 C_1 - C_{12} 烷氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基或 $\text{NR}_{53}\text{R}_{54}$ 取代;

[0120] R_{52} 和 R'_{52} 彼此独立地为未取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基,或者为被一个或多个卤素、 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 烷氧基取代的环己基、环戊基、苯基、萘基或联苯基;或 R_{52} 为包含S原子或N原子的5元或6元杂环;

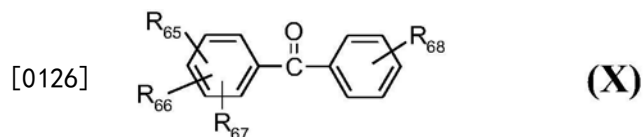
[0121] R_{53} 和 R_{54} 彼此独立地为氢、未取代的 C_1 - C_{12} 烷基或被一个或多个OH或SH取代的 C_1 - C_{12} 烷基,其中烷基链任选间隔有1-4个氧原子;或 R_{53} 和 R_{54} 彼此独立地为 C_2 - C_{12} 链烯基、环戊基、环己基、苄基或苯基。

[0122] 在特别优选的实施方案中,光引发剂(C)为式(XII)的化合物,例如双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦;2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦;(2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基)次膦酸乙酯;(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-2,4-二戊氧基苯基氧化膦和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦。

[0123] 此外,感兴趣的是式(XII)化合物与式(XI)化合物的混合物以及不同的式(XII)化合物的混合物。

[0124] 实例为双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦与1-羟基-环己基-苯基-酮的混合物、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦与2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮的混合物、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦与(2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基)次膦酸乙酯的混合物等。

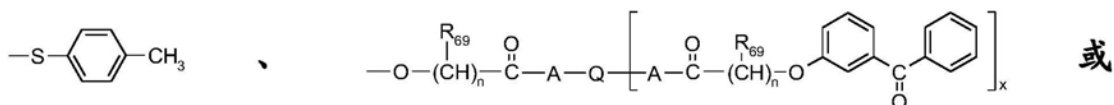
[0125] 合适的二苯甲酮类化合物的实例为下式的化合物:



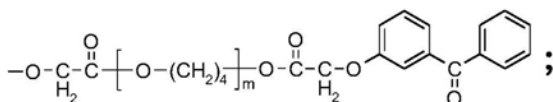
[0127] 其中:

[0128] R_{65} 、 R_{66} 和 R_{67} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、 C_1 - C_4 烷氧基、Cl或N(C_1 - C_4 烷基)₂;

[0129] R_{68} 为氢、 C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 卤代烷基、苯基、N(C_1 - C_4 烷基)₂、COOCH₃、



[0130]



[0131] Q为具有2-6个羟基的多羟基化合物的残基;

[0132] x为大于1但不大于Q中可用羟基数目的数;

[0133] A为 $-\left[\text{O}\left(\text{CH}_2\right)_b\text{CO}\right]_y-$ 或 $-\left[\text{O}\left(\text{CH}_2\right)_b\text{CO}\right]_{(y-1)}-\left[\text{O}\left(\text{CHR}_{69}\text{CHR}_{69'}\right)_a\right]_y-$;

[0134] R_{69} 和 $R_{69'}$ 彼此独立地为氢、甲基或乙基;并且如果n(或a)大于1,则基团 R_{69} 可彼此相同或不同;

[0135] a为1-2的数;

[0136] b为4-5的数;

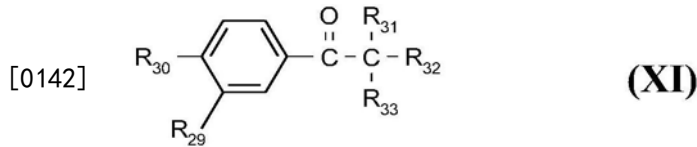
[0137] y为1-10的数;

[0138] n为;且

[0139] m为2-10的整数。

[0140] 具体的实例为二苯甲酮、可由IGM获得的Esacure **TZT**[®](2,4,6-三甲基二苯甲酮和4-甲基二苯甲酮的混合物)、4-苯基二苯甲酮、4-甲氧基二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二苯甲酮、4,4'-二甲基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-二甲基氨基二苯甲酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、4-(4-甲硫基苯基)二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-(2-羟基乙硫基)二苯甲酮、4-(4-甲硫基)二苯甲酮、4-苯甲酰基-N,N,N-三甲基苯甲基氯化铵、2-羟基-3-(4-苯甲酰基苯氧基)-N,N,N-三甲基-1-丙基氯化铵一水合物、4-(13-丙烯酰基-1,4,7,10,13-五氧杂十三烷基)二苯甲酮、4-苯甲酰基-N,N-二甲基-N-[2-(1-氧代-2-丙烯基)氧基]乙基苯甲基氯化铵、[4-(2-羟基-乙硫基)-苯基]-(4-异丙基苯基)-甲酮、联苯-[4-(2-羟基-乙硫基)-苯基]-甲酮、联苯-4-基-苯基-甲酮、联苯-4-基-对甲苯基-甲酮、联苯-4-基-间甲苯基-甲酮、[4-(2-羟基-乙硫基)-苯基]-对甲苯基-甲酮、[4-(2-羟基-乙硫基)-苯基]-(4-异丙基-苯基)-甲酮、[4-(2-羟基-乙硫基)-苯基]-(4-甲氧基-苯基)-甲酮、1-(4-苯甲酰基-苯氧基)-丙-2-酮、[4-(2-羟基-乙硫基)-苯基]-(4-苯氧基-苯基)-甲酮、3-(4-苯甲酰基-苯基)-2-二甲基氨基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮、(4-氯-苯基)-(4-辛硫基-苯基)-甲酮、(4-氯-苯基)-(4-十二烷硫基-苯基)-甲酮、(4-溴-苯基)-(4-辛硫基-苯基)-甲酮、(4-十二烷硫基-苯基)-(4-甲氧基-苯基)-甲酮、(4-苯甲酰基-苯氧基)-乙酸甲酯、联苯-[4-(2-羟基-乙硫基)-苯基]-甲酮、1-[4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基]-2-甲基-2-(4-甲基苯基磺酰基)丙-1-酮(获自IGM的**Esacure**[®]1001)。

[0141] 合适的 α -羟基酮、 α -烷氧基酮或 α -氨基酮化合物的实例具有下式:

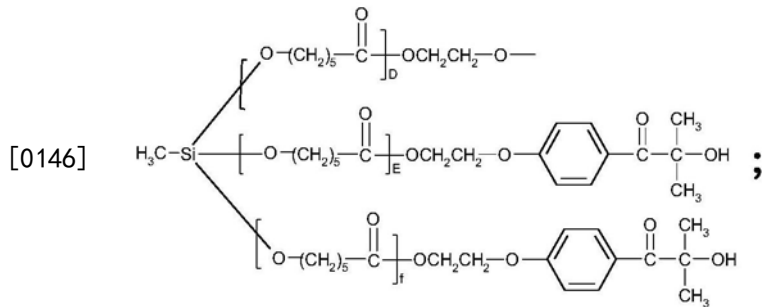
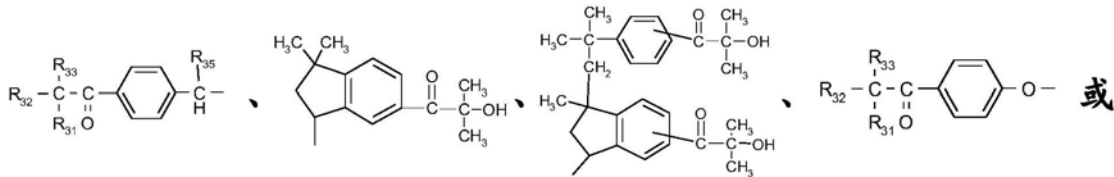


[0143] 其中：

[0144] R₂₉为氢或C₁-C₁₈烷氧基；

[0145] R₃₀为氢、C₁-C₁₈烷基、C₁-C₁₂羟烷基、C₁-C₁₈烷氧基、OCH₂CH₂-OR₃₄、吗啉代、S-C₁-C₁₈烷

基、基团 -HC=CH₂、-C(CH₃)=CH₂、G₁ [CH₂-C(CH₃)]_c G₂、



[0147] D、E和f为1-3；

[0148] c为2-10；

[0149] G₁和G₂彼此独立地为聚合结构的端基，优选为氢或甲基；

[0150] R₃₄为氢、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH=CH}_2$ 或 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ；

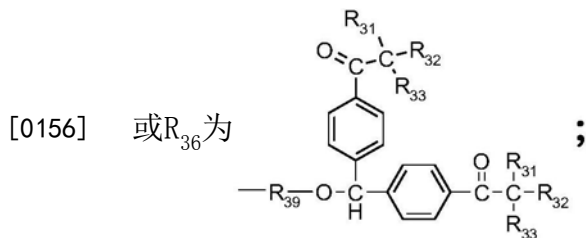
[0151] R₃₁为羟基、C₁-C₁₆烷氧基、吗啉代、二甲基氨基或 -O(CH₂CH₂O)_g-C₁-C₁₆烷基；

[0152] g为1-20；

[0153] R₃₂和R₃₃彼此独立地为氢、C₁-C₆烷基、C₁-C₁₆烷氧基或 -O(CH₂CH₂O)_g-C₁-C₁₆烷基；或者为未取代的苯基或苄基；或者为被 C₁-C₁₂烷基取代的苯基或苄基；或R₃₂和R₃₃与它们所连接的碳原子一起形成环己基环；

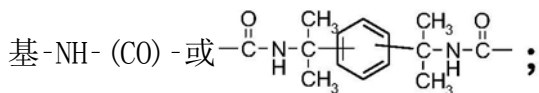
[0154] R₃₅为氢、OR₃₆或NR₃₇R₃₈；

[0155] R₃₆为氢、C₁-C₁₂烷基，其任选间隔有一个或多个非连续的O原子，并且所述未间隔或间隔的C₁-C₁₂烷基任选被一个或多个OH取代，



[0157] R₃₇和R₃₈彼此独立地为氢或C₁-C₁₂烷基，其未被取代的或被一个或多个OH 取代；

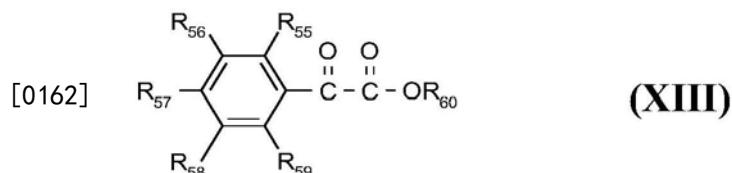
[0158] R_{39} 为 C_1 - C_{12} 亚烷基,其任选间隔有一个或多个非连续的O、-(CO)-NH- C_1 - C_{12} 亚烷基-NH-(CO)-或



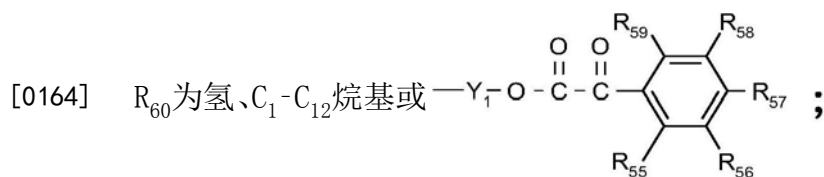
[0159] 条件是 R_{31} 、 R_{32} 和 R_{33} 不全部一起为 C_1 - C_{16} 烷氧基或 $-O(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_g-C_1$ - C_{16} 烷基。

[0160] 具体实例为1-羟基-环己基-苯基-酮或1-羟基-环己基-苯基-酮与二苯甲酮的混合物、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基)-丁-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苄基)-丁-1-酮、(3,4-二甲氧基-苯甲酰基)-1-苄基-1-二甲基氨基丙烷、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苄基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苄基乙-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苄基-丙-1-酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苄基}-2-甲基-丙-1-酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯氧基]-苄基}-2-甲基-丙-1-酮、IGM提供的Esacure KIP、2-羟基-1-{1-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-1,3,3-三甲基-茛满-5-基}-2-甲基-丙-1-酮。

[0161] 合适的苯基乙醛酸酯化合物的实例具有下式:



[0163] 其中:



[0165] R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} 、 R_{58} 和 R_{59} 彼此独立地为氢、未取代的 C_1 - C_{12} 烷基或被一个或多个OH、 C_1 - C_4 烷氧基、苯基、萘基、卤素或CN取代的 C_1 - C_{12} 烷基;

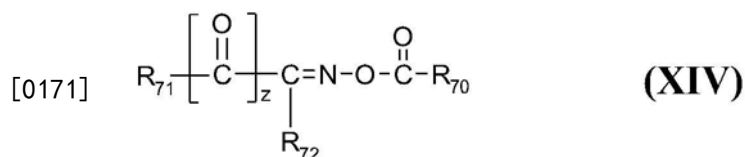
[0166] 其中烷基链任选间隔有一个或多个氧原子;或 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{57} 、 R_{58} 和 R_{59} 彼此独立地为 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷硫基或 $\text{NR}_{52}\text{R}_{53}$;

[0167] R_{52} 和 R_{53} 彼此独立地为氢、未取代的 C_1 - C_{12} 烷基或被一个或多个OH或SH取代的 C_1 - C_{12} 烷基,其中烷基链任选间隔有1-4个氧原子;或 R_{52} 和 R_{53} 彼此独立地为 C_2 - C_{12} 链烯基、环戊基、环己基、苄基或苯基;且

[0168] Y_1 为任选间隔有一个或多个氧原子的 C_1 - C_{12} 亚烷基。

[0169] 式XIII化合物的具体实例为氧代苯基乙酸2-[2-(2-氧代-2-苄基乙酰氧基)乙氧基]乙酯(Irgacure®754),即 α -氧代苯乙酸甲酯。

[0170] 合适的脲酯化合物的实例具有下式:

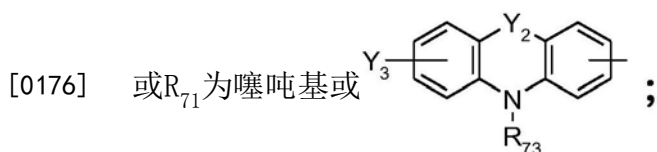


[0172] 其中:

[0173] z为0或1;

[0174] R_{70} 为氢、 C_3 - C_8 环烷基; C_1 - C_{12} 烷基,其未被取代或被一个或多个卤素、苯基或CN取代;或 R_{70} 为 C_2 - C_5 链烯基;苯基,其未被取代或被一个或多个 C_1 - C_6 烷基、卤素、CN、 OR_{73} 、 SR_{74} 或 $NR_{75}R_{76}$ 取代;或 R_{70} 为 C_1 - C_8 烷氧基、苄氧基;或未取代的或被一个或多个 C_1 - C_6 烷基或卤素取代的苯氧基;

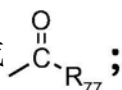
[0175] R_{71} 为苯基、萘基、苯甲酰基或萘甲酰基,其各自被一个或多个卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、苄基、苯氧基羰基、 C_2 - C_{12} 烷氧基羰基、 OR_{73} 、 SR_{74} 、 SOR_{74} 、 SO_2R_{74} 或 $NR_{75}R_{76}$ 取代,其中取代基 OR_{73} 、 SR_{74} 和 $NR_{75}R_{76}$ 任选经由基团 R_{73} 、 R_{74} 、 R_{75} 和/或 R_{76} 与苯基或萘基环上的其他取代基形成5-或6-元环;或各自被苯基取代或被一个或多个 OR_{73} 、 SR_{74} 或 $NR_{75}R_{76}$ 取代的苯基取代;



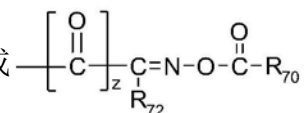
[0177] R_{72} 为氢;未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或被一个或多个卤素、 OR_{73} 、 SR_{74} 、 C_3 - C_8 环烷基或苯基取代的 C_1 - C_{20} 烷基;或者为 C_3 - C_8 环烷基;或者为未被取代或被一个或多个 C_1 - C_6 烷基、苯基、卤素、 OR_{73} 、 SR_{74} 或 $NR_{75}R_{76}$ 取代的苯基;或者为 C_2 - C_{20} 链烷酰基或苯甲酰基,其未被取代或被一个或多个 C_1 - C_6 烷基、苯基、 OR_{73} 、 SR_{74} 或 $NR_{75}R_{76}$ 取代;或者为 C_2 - C_{12} 烷氧基羰基、苯氧基羰基、CN、 $CONR_{75}R_{76}$ 、 NO_2 、 C_1 - C_4 卤代烷基、 $S(O)_y$ - C_1 - C_6 烷基或 $S(O)_y$ -苯基,

[0178] y为1或2;

[0179] Y_2 为直接键或无键;

[0180] Y_3 为 NO_2 或  ;

[0181] R_{73} 和 R_{74} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_{12} 链烯基、 C_3 - C_8 环烷基、间隔有一个或多个,优选2个O的 C_3 - C_8 环烷基、苯基- C_1 - C_3 烷基;或者为被OH、SH、CN、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_1 - C_8 链烷酰基、 C_3 - C_8 环烷基、间隔有一个或多个O的 C_1 - C_8 环烷基取代的 C_1 - C_8 烷基,或者所述 C_1 - C_8 烷基被苯甲酰基取代,所述苯甲酰基被一个或多个 C_1 - C_6 烷基、卤素、OH、 C_1 - C_4 烷氧基或 C_1 - C_4 烷硫基取代;或者为苯基或萘基,其各自未被取代或被卤素、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 烷氧基、苯基- C_1 - C_3

烷氧基、苯氧基、 C_1 - C_{12} 烷硫基、苯硫基、 $N(C_1-C_{12}烷基)_2$ 、二苯基氨基或  ;

取代;

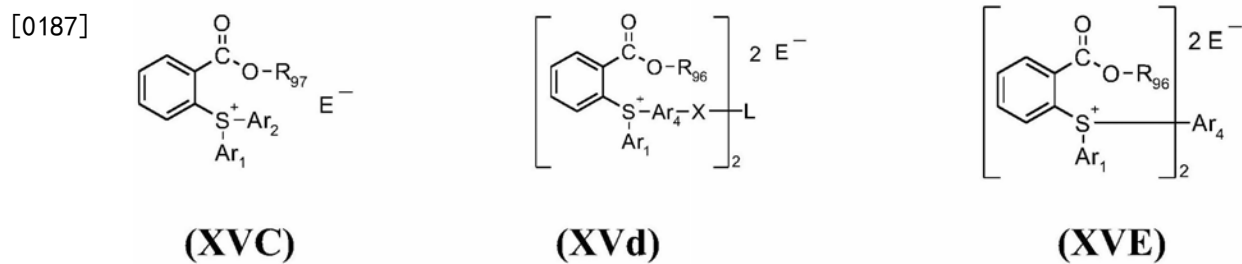
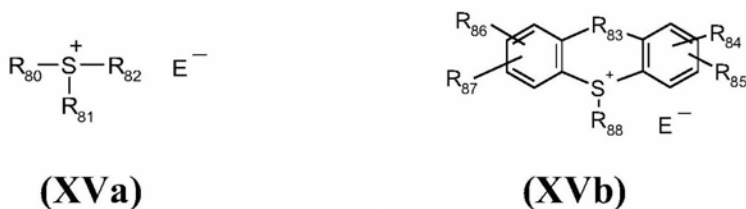
[0182] R_{75} 和 R_{76} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_2 - C_4 羟基烷基、 C_2 - C_{10} 烷氧基烷基、 C_2 - C_5 链烯基、 C_3 - C_8 环烷基、苯基- C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_8 链烷酰基、 C_3 - C_{12} 链烯酰基、苯甲酰基;或者为苯基或萘基,其各自未被取代或被 C_1 - C_{12} 烷基、苯甲酰基或 C_1 - C_{12} 烷氧基取代;或 R_{75} 和 R_{76} 一起为任选间隔有O或 NR_{73} 并且任选被羟基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_2 - C_4 链烷酰氧基或苯甲酰氧基取代的 C_2 - C_6 亚烷基;

[0183] R_{77} 为 C_1 - C_{12} 烷基、噻吩基或苯基,其未被取代或被 C_1 - C_{12} 烷基、 OR_{73} 、吗啉代或N-咪唑基取代。

[0184] 具体实例为1,2-辛二酮1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰基胍)、乙酮1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基胍)、9H-噻吨-2-甲醛9-氧代-2-(0-乙酰基胍)、乙酮1-[9-乙基-6-(4-吗啉代苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基胍)、乙酮1-[9-乙基-6-(2-甲基-4-(2-(1,3-二氧代-2-二甲基-环戊-5-基)乙氧基)-苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基胍) (Adeka N-1919)、乙酮1-[9-乙基-6-硝基-9H-咪唑-3-基]-1-[2-甲基-4-(1-甲基-2-甲氧基)乙氧基)苯基]-1-(0-乙酰基胍) (Adeka NCI831) 等。

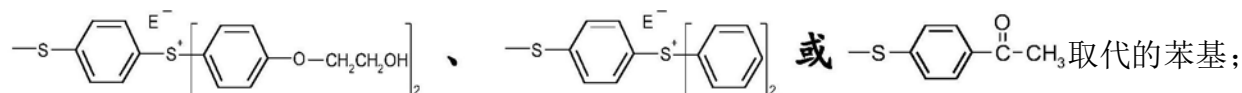
[0185] 还可加入阳离子光引发剂,例如过氧化苯甲酰(其他合适的过氧化物描述于US 4950581第19栏第17-25行),或芳族硫、磷或碘鎓盐,例如描述于 US 4950581第18栏第60行至第19栏第10行。

[0186] 合适的鎓盐化合物具有下式:



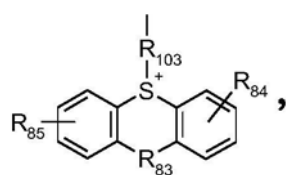
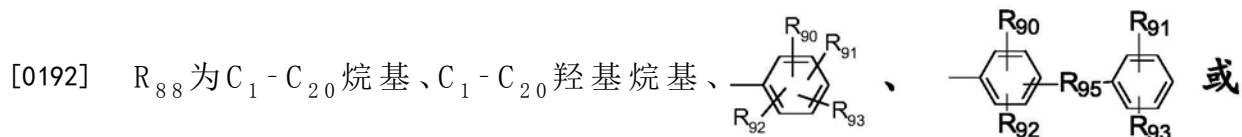
[0188] 其中:

[0189] R_{80} 、 R_{81} 和 R_{82} 彼此独立地为未取代的苯基或被 - S - 苯基或



[0190] R_{83} 为直接键、S、O、 CH_2 、 $(CH_2)_2$ 、CO或 NR_{89} ;

[0191] R_{84} 、 R_{85} 、 R_{86} 和 R_{87} 彼此独立地为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_8 环烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_2 - C_{20} 链烯基、CN、OH、卤素、 C_1 - C_6 烷硫基、苯基、萘基、苯基- C_1 - C_7 烷基、萘基- C_1 - C_3 烷基、苯氧基、萘氧基、苯基- C_1 - C_7 烷氧基、萘基- C_1 - C_3 烷氧基、苯基- C_2 - C_6 链烯基、萘基- C_2 - C_4 链烯基、S-苯基、 $(CO)R_{89}$ 、 $O(CO)R_{89}$ 、 $(CO)OR_{89}$ 、 SO_2R_{89} 或 OSO_2R_{89} ;



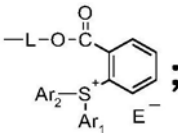
[0193] R_{89} 为氢、 C_1 - C_{12} 烷基、 C_1 - C_{12} 羟烷基、苯基、萘基或联苯基;

[0194] R_{90} 、 R_{91} 、 R_{92} 和 R_{93} 彼此独立地具有对 R_{84} 给出的含义之一;或者 R_{90} 和 R_{91} 连接以与它们

所连接的苯环形成稠环体系；

[0195] R_{95} 为直接键、S、O或 CH_2 ；

[0196] R_{96} 为氢， C_1 - C_{20} 烷基；间隔有一个或多个O的 C_2 - C_{20} 烷基；或者为-L-M- R_{98} 或-L- R_{98} ；

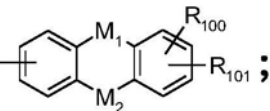
[0197] R_{97} 具有对 R_{96} 给出的含义之一或者为 ；

[0198] R_{98} 为单价敏化剂或光引发剂结构部分；

[0199] Ar_1 和 Ar_2 彼此独立地为未取代或被 C_1 - C_{20} 烷基、卤素或 OR_{99} 取代的苯基；

[0200] 或者为未取代的萘基、蒽基、菲基或联苯基；

[0201] 或者为被 C_1 - C_{20} 烷基、OH或 OR_{99} 取代的萘基、蒽基、菲基或联苯基；

[0202] 或者为 ；

[0203] Ar_3 为未取代的苯基、萘基、蒽基、菲基或联苯基；

[0204] 或者为被 C_1 - C_{20} 烷基、 OR_{99} 或苯甲酰基取代的苯基、萘基、蒽基、菲基或联苯基；

[0205] Ar_4 为亚苯基、亚萘基、亚蒽基或亚菲基；

[0206] A_1 为直接键、S、O或 C_1 - C_{20} 亚烷基；

[0207] X为CO、C(O)O、OC(O)、O、S或 NR_{99} ；

[0208] L为直接键、S、O、 C_1 - C_{20} 亚烷基或间隔有一个或多个非连续O的 C_2 - C_{20} 亚烷基；

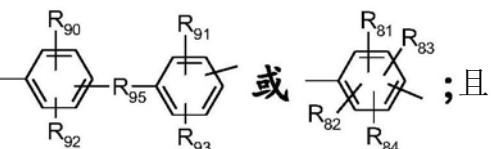
[0209] R_{99} 为 C_1 - C_{20} 烷基或 C_1 - C_{20} 羟烷基；或者为被O(CO) R_{102} 取代的 C_1 - C_{20} 烷基；

[0210] M_1 为S、CO或 NR_{100} ；

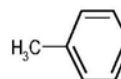
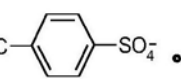
[0211] M_2 为直接键、 CH_2 、O或S；

[0212] R_{100} 和 R_{101} 彼此独立地为氢、卤素、 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基或苯基；

[0213] R_{102} 为 C_1 - C_{20} 烷基；

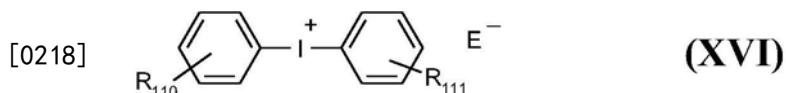
[0214] R_{103} 为 ；且

[0215] E为阴离子，特别为 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、Cl⁻、Br⁻、 HSO_4^- 、 $CF_3-SO_3^-$ 、 $F-SO_3^-$ 、

、 $CH_3-SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、 PO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^- 、 $CH_3-SO_4^-$ 或。

[0216] 铈盐化合物的具体实例例如为 **Irgacure®**270 (BASF SE)；**Cyrcure®** UVI-6990，**Cyrcure®**UVI-6974 (Union Carbide)，**Degacure®**KI 85 (Degussa)，SP-55、SP-150、SP-170 (Asahi Denka)，GE UVE 1014 (General Electric)，**SarCat®**KI-85 (=三芳基铈六氟磷酸盐，Sartomer)，**SarCat®**CD 1010 (=混合三芳基铈六氟磷酸盐，Sartomer)；**SarCat®**CD 1011 (=混合的三芳基铈六氟磷酸盐，Sartomer)。

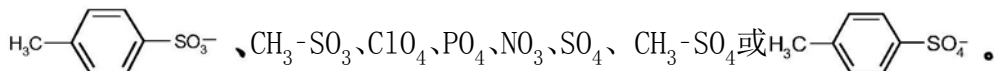
[0217] 合适的碘铈盐化合物具有下式：



[0219] 其中:

[0220] R_{110} 和 R_{111} 彼此独立地为氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、OH 取代的 C_1-C_{20} 烷氧基、卤素、 C_2-C_{12} 链烯基、 C_3-C_8 环烷基, 特别为甲基、异丙基或异丁基; 且

[0221] E 为阴离子, 特别为 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、Cl⁻、Br⁻、 HSO_4^- 、 $CF_3-SO_3^-$ 、 $F-SO_3^-$ 、



[0222] 碘鎓盐化合物的具体实例例如为甲苯基枯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、4-[(2-羟基十四烷氧基) 苯基] 苯基碘鎓六氟铋酸盐或六氟磷酸盐、甲苯基枯基碘鎓六氟磷酸盐、4-异丙基苯基-4'-甲基苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-异丁基苯基-4'-甲基苯基碘鎓六氟磷酸盐 (Irgacure[®] 250, BASF SE)、4-辛氧基苯基苯基碘鎓六氟磷酸盐或六氟铋酸盐、双(十二烷基苯基)碘鎓六氟铋酸盐或六氟磷酸盐、双(4-甲基苯基)碘鎓六氟磷酸盐、双(4-甲氧基苯基)碘鎓六氟磷酸盐、4-甲基苯基-4'-乙氧基苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-甲基苯基-4'-十二烷基苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-甲基苯基-4'-苯氧基苯基碘鎓六氟磷酸盐。

[0223] 在所有提及的碘鎓盐中, 具有其他阴离子的化合物当然也是合适的。碘鎓盐的制备是本领域技术人员所已知的, 并描述于文献中, 例如 US 4151175, US 3862333, US 4694029, EP 562897, US 4399071, US 6306555, WO 98/46647, J.V.Crivello, "Photoinitiated Cationic Polymerization": UV Curing: Science and Technology, 编辑 S.P.Pappas, 第 24-77 页, Technology Marketing Corporation, Norwalk, Conn. 1980, ISBN No. 0-686-23773-0; J.V.Crivello, J.H.W.Lam, Macromolecules, 10, 1307 (1977) 和 J.V.Crivello, Ann.Rev.Mater.Sci. 1983, 13, 第 173-190 页和 J.V.Crivello, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 第 37 卷, 4241-4254 (1999)。

[0224] 酰基氧化膦, 例如双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦和(2,4,6-三甲基苯甲酰基)次膦酸乙基苯酯, 优选用于用在 UV-A 和 (近) VIS 范围内具有发射峰的光源 (激光、LED、LCD) 固化。 α -羟基酮类化合物, 例如 1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮、由 Lamberti 提供的 Escaure KIP、2-羟基-1-{1-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苯基]-1,3,3-三甲基-茛满-5-基}-2-甲基-丙-1-酮 及其混合物, 优选用于用在 355nm 处具有发射峰的 UV 激光固化 (SLA)。

[0225] 如果光源发射宽范围的辐射—UV 和可见范围 (例如汞灯), 或将不同波长的光源组合 (例如 LED、激光), 则一种光引发剂的吸收范围可能不覆盖整个范围。这可通过将两种不同的光引发剂类型, 例如 α -羟基酮 (1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮 或 2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]-苯基}-2-甲基-丙-1-酮) 与酰基氧化膦 (双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦 和 (2,4,6-三甲基苯甲酰基) 亚膦酸乙基苯酯 组合来实现。如果使用可见光辐射来固化, 则需要特定的光引发剂, 例如二茂钛, 例如双(环戊二烯基)双[2,6-二氟-3-(1-吡咯基)苯

基]钛(Omnirad 784)。

[0226] 光引发剂通常以约0.5-10重量%，特别是0.1-5.0重量%的比例使用，基于组合物的总重量。

[0227] 卤素为氟、氯、溴和碘。

[0228] C_1 - C_{24} 烷基(C_1 - C_{20} 烷基，特别是 C_1 - C_{12} 烷基)通常是直链或支化的，如果可能的话。实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正己基、1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基。 C_1 - C_8 烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和2-乙基己基。 C_1 - C_4 烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

[0229] C_2 - C_{12} 链烯基(C_2 - C_5 链烯基)为直链或支化链烯基，例如乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正戊-2,4-二烯基、3-甲基-丁-2-烯基、正辛-2-烯基或正十二碳-2-烯基。

[0230] C_1 - C_{12} 烷氧基(C_1 - C_8 烷氧基)为直链或支化烷氧基，例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基或叔戊氧基、庚氧基、辛氧基、异辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基和十二烷氧基。

[0231] C_1 - C_{12} 烷硫基(C_1 - C_8 烷硫基)为直链或支化烷硫基，并具有与烷氧基相同的优选方案，不同的是将氧与硫交换。

[0232] C_1 - C_{12} 亚烷基为二价 C_1 - C_{12} 烷基，即具有两个(而不是一个)自由价态的烷基，例如三亚甲基或四亚甲基。

[0233] 环烷基通常为 C_3 - C_8 环烷基，例如环戊基、环己基、环庚基或环辛基，其可为未被取代或被取代的。

[0234] 在数种情况下，除了光引发剂之外，有利地使用敏化剂化合物。合适的敏化剂化合物的实例公开于W0 06/008251第36页第30行至第38页第8行，其公开内容在此引入作为参考。作为敏化剂，尤其可使用上述二苯甲酮类化合物。

[0235] 在特别优选的实施方案中，所述可光固化组合物包含：

[0236] (A) 聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(A)，

[0237] (B) 丙烯酰基吗啉，和

[0238] (C) 光引发剂(C)，其为式(XII)的化合物，

[0239] 其中组分(A)的量为30-60重量%，特别为45-55重量%，组分(B)的量为40-70重量%，特别为45-55重量%，基于组分(A)和(B)的量，其中聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(A)通过使如下物质反应而获得：

[0240] (A1) 丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-或3-羟丙酯、甲基丙烯酸2-或3-羟丙酯、甲基丙烯酸4-羟丁酯和丙烯酸4-羟丁酯，

[0241] (A2) 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或甲苯2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI)，和

[0242] (A3) 聚酯多元醇，其衍生自己二酸和乙二醇和1,4-丁二醇(聚(己二酸乙二醇1,4-

丁二醇酯) 二醇, PEBA), 和任选地

[0243] (A4) 甘油,

[0244] 条件是组分 (A) 和 (B) 是组合物的仅有的包含可光聚合基团的组分。

[0245] 在(聚(己二酸乙二醇1,4-丁二醇酯)二醇中,乙二醇与1,4-丁二醇的摩尔比为0.05:1至10:1,优选为0.2:1至5:1,更优选为0.5:1至1.5:1,最优选为0.75:1至1.25:1。所述聚酯多元醇的数均分子量为 4×10^2 至 7.0×10^3 ,优选为 8×10^2 至 6.0×10^3 ,更优选为 1×10^3 至 5.0×10^3 。

[0246] 如果需要,所述可光固化组合物可包含其他混合物成分,其优选选自: -至少一种组分D,其又选自:

[0247] (D.4) 消泡剂和脱气剂;

[0248] (D.5) 润滑剂和流平剂;

[0249] (D.6) 热固化和/或辐射固化助剂;

[0250] (D.7) 基材润湿助剂;

[0251] (D.8) 润湿和分散助剂;

[0252] (D.9) 疏水剂;

[0253] (D.10) 罐内稳定剂;和

[0254] (D.11) 用于改善抗划伤性的助剂;

[0255] -至少一种组分E,其又选自:

[0256] (E.1) 染料;和

[0257] (E.2) 颜料;

[0258] -至少一种组分F,其又选自光稳定剂、热稳定剂和氧化稳定剂;和

[0259] -至少一种组分G,其又选自IR吸收化合物。

[0260] 在组分D下列出的消泡剂和脱气剂(D.4)、润滑剂和流平剂(D.5)、热固化或辐射固化助剂(D.6)、基材润湿助剂(D.7)、润湿和分散助剂(D.8)、疏水剂(D.9)、罐内稳定剂(D.10)和用于改善抗划伤性的助剂(D.11)的效果通常不能严格地彼此区分。例如,润滑剂和流平剂通常还用作消泡剂和/或脱气剂和/或用作改善抗划伤性的助剂。辐射固化助剂又可充当润滑剂和流平剂和/或脱气剂和/或还充当基材润湿助剂。根据上述陈述,某些添加剂因此可以归属于下述(D.4)-(D.11)组中的超过一组。

[0261] (D.4)组的消泡剂包括不含硅和含硅的聚合物。含硅聚合物例如为未改性或改性的聚二烷基硅氧烷或支化共聚物、由聚二烷基硅氧烷和聚醚单元组成的梳形共聚物或嵌段共聚物,后者可由氧化乙烯或氧化丙烯获得。

[0262] (D.4)组的脱气剂包括例如有机聚合物,例如聚醚和聚丙烯酸酯,二烷基聚硅氧烷,特别是二甲基聚硅氧烷,有机改性的聚硅氧烷,例如芳基烷基改性的聚硅氧烷,或者氟硅氧烷。消泡剂的作用主要基于防止泡沫形成或破坏已经形成的泡沫。脱气剂基本上以这样的方式起作用,即它们促进精细分布的气体或空气泡在待脱气的介质,例如本发明的组合物中聚结成较大的气泡,并因此加速气体(或空气)的逸出。由于消泡剂也可经常用作脱气剂,反之亦然,因此将这些添加剂一起组合在(D.4)组下。该类助剂例如为可由Tego以**TEGO®Foamex 800**、**TEGO®Foamex 805**、**TEGO®Foamex 810**、**TEGO®Foamex 815**、**TEGO®Foamex 825**、**TEGO®Foamex 835**、**TEGO®Foamex 840**、

TEGO®Foamex 842、TEGO®Foamex 1435、TEGO®Foamex 1488、TEGO®Foamex 1495、TEGO®Foamex 3062、TEGO®Foamex 7447、TEGO®Foamex 8020、Tego®Foamex N、TEGO®Foamex K 3、TEGO®Antifoam 2-18、TEGO®Antifoam 2-57、TEGO®Antifoam 2-80、TEGO®Antifoam 2-82、TEGO®Antifoam 2-89、TEGO®Antifoam 2-92、TEGO®Antifoam 14、TEGO®Antifoam 28、TEGO®Antifoam 81、TEGO®Antifoam D 90、TEGO®Antifoam 93、TEGO®Antifoam 200、TEGO®Antifoam 201、TEGO®Antifoam 202、TEGO®Antifoam 793、TEGO®Antifoam 1488、TEGO®Antifoam 3062、TEGOPREN® 5803、TEGOPREN® 5852、TEGOPREN® 5863、TEGOPREN® 7008、TEGO®Antifoam 1-60、TEGO®Antifoam 1-62、TEGO®Antifoam 1-85、TEGO®Antifoam 2-67、TEGO®Antifoam WM 20、TEGO®Antifoam 50、TEGO®Antifoam 105、TEGO®Antifoam 730、TEGO®Antifoam MR 1015、TEGO®Antifoam MR 1016、TEGO®Antifoam 1435、TEGO®Antifoam N、TEGO®Antifoam KS 6、TEGO®Antifoam KS 10、TEGO®Antifoam KS 53、TEGO®Antifoam KS 95、TEGO®Antifoam KS 100、TEGO®Antifoam KE 600、TEGO®Antifoam KS 911、TEGO®Antifoam MR 1000、TEGO®Antifoam KS 1100、Tego®Airex 900、Tego®Airex 910、Tego®Airex 931、Tego®Airex 935、Tego®Airex 960、Tego®Airex 970、Tego®Airex 980和Tego®Airex 985商购获得,并且可由BYK以

BYK®-011、BYK®-019、BYK®-020、BYK®-021、BYK®-022、BYK®-023、BYK®-024、BYK®-025、BYK®-027、BYK®-031、BYK®-032、BYK®-033、BYK®-034、BYK®-035、BYK®-036、BYK®-037、BYK®-045、BYK®-051、BYK®-052、BYK®-053、BYK®-055、BYK®-057、BYK®-065、BYK®-067、BYK®-070、BYK®-080、BYK®-088、BYK®-141和BYK®-A 530商购获得。

[0263] (D.4)组的助剂通常以约0.05-3.0重量%,优选约0.5-2.0重量%的比例使用,基于组合物的总重量。

[0264] (D.5)组的润滑剂和流平剂包括例如不含硅以及含硅的聚合物,例如聚丙烯酸酯或改性的低分子量聚二烷基硅氧烷。改性在于用宽范围的有机基团代替一些烷基。这些有机基团例如为聚醚、聚酯或长链烷基,发现前者是最常用的。

[0265] 相应改性的聚硅氧烷的聚醚基团通常通过氧化乙烯和/或氧化丙烯单元形成。这些氧化烯单元在改性聚硅氧烷中的比例越高,则所得产物通常越亲水。

[0266] 该类助剂可商购获得,例如由Tego以**TEGO®Glide 100、TEGO®Glide ZG**

400、**TEGO®**Glide 406、**TEGO®**Glide 410、**TEGO®**Glide 411、**TEGO®** Glide 415、**TEGO®**Glide 420、**TEGO®**Glide 435、**TEGO®**Glide 440、**TEGO®**Glide 450、**TEGO®**Glide A 115、**TEGO®**Glide B 1484(也用作消泡剂和脱气剂)、**TEGO®**Flow ATF、**TEGO®**Flow ATF2、**TEGO®** Flow 300、**TEGO®**Flow 460、**TEGO®**Flow 425和**TEGO®**Flow ZFS 460 商购获得。所用的可辐射固化的润滑剂和流平剂(其另外还用于改善抗划伤性)可为产品**TEGO®**Rad 2100、**TEGO®**Rad 2200、**TEGO®**Rad 2300、**TEGO®**Rad 2500、**TEGO®**Rad 2600、**TEGO®**Rad 2700和**TEGO®**Twin 4000,其同样可由Tego获得。该类助剂可由BYK例如以**BYK®-300**、**BYK®-306**、**BYK®-307**、**BYK®-310**、**BYK®-320**、**BYK®-322**、**BYK®-331**、**BYK®-333**、**BYK®-337**、**BYK®-341**、**Byk® 354**、**Byk® 361 N**、**BYK®-378**和**BYK®-388**获得。

[0268] (D.5)组的助剂通常以约0.005-1.0重量%,优选约0.01-0.2重量%的比例使用,基于组合物的总重量。

[0269] 特别地,(D.6)组包括作为辐射固化助剂的具有末端双键的聚硅氧烷,所述末端双键例如为丙烯酸酯基团的一部分。该类助剂可通过光化辐射或例如电子束辐射交联。这些助剂通常将数种性能组合在一种助剂中。在未交联状态下,它们可充当消泡剂、脱气剂、润滑剂和流平剂和/或基材润湿助剂;在交联状态下,它们尤其提高了例如可用本发明组合物制备的制品的抗划伤性。光泽性能例如制品的改善基本上可认为是这些助剂如消泡剂、脱挥发分剂和/或润滑剂和流平剂(在未交联状态下)的作用的影响。可用的辐射固化助剂例如为可由Tego获得的产品**TEGO®**Rad 2100、**TEGO®** Rad 2200、**TEGO®**Rad 2500、**TEGO®**Rad 2600和**TEGO®**Rad 2700,以及可由BYK获得的产品**BYK®-371**。

(D.6)组的热固化助剂包括例如可与异氰酸酯基反应的伯OH基。

[0270] 所用的热固化助剂可例如为可由BYK获得的产品**BYK®-370**、**BYK®-373**和**BYK®-375**。(D.6)组的助剂通常以约0.1-5.0重量%,优选约0.1-3.0重量%的比例使用,基于组合物的总重量。

[0271] 基材润湿助剂的(D.7)组助剂特别用于提高润湿性。通常与该印刷组合物的润滑和流平性能改善相关的是对最终(例如交联的)印刷品或最终(例如交联的)层的外观的影响。宽范围的该类助剂是可商购获得的,例如由Tego以**EGO®**Wet KL 245、**TEGO®**Wet 250、**TEGO®**Wet 260和**TEGO®**Wet ZFS 453商购获得,由BYK以**BYK®-306**、**BYK®-307**、**BYK®-310**、**BYK®-333**、**BYK®-344**、**BYK®-345**、**BYK®-346**和**Byk®-348**商购获得。

[0272] 还非常合适的是Dupont的**Zonyl®**牌产品,例如**Zonyl®**FSA和**Zonyl®**FSG。这些是氟化表面活性剂/润湿剂。

[0273] (D.7)组的助剂通常以约0.01-3.0重量%,优选约0.01-1.5重量%,特别是0.03-

1.5重量%的比例使用,基于组合物的总重量。

[0274] (D.8)组的润湿和分散助剂特别用于防止颜料的浸出和漂浮以及沉降,因此如果需要的话,可特别地用于着色的组合物。

[0275] 这些助剂基本上通过添加的颜料颗粒的静电排斥和/或空间位阻稳定颜料分散体,在后一种情况下助剂与周围介质(例如粘合剂)的相互作用起主要作用。由于使用该润湿和分散助剂是常规的操作,例如在印刷油墨和油漆的技术领域中,因此在给定情况下选择这种合适的助剂通常对本领域技术人员来说没有困难。

[0276] 该润湿和分散助剂是商业上供应的,例如,由Tego公司以**TEGO®** Dispers 610、**TEGO®** Dispers 610S、**TEGO®** Dispers 630、**TEGO®** Dispers 700、**TEGO®** Dispers 705、**TEGO®** Dispers 710、**TEGO®** Dispers 720W、**TEGO®** Dispers 725W、**TEGO®** Dispers 730W、**TEGO®** Dispers 735W 和 **TEGO®** Dispers 740W供应,以及由BYK以 **Disperbyk®**、

Disperbyk®-107、Disperbyk®-108、Disperbyk®-110、Disperbyk®-111、Disperbyk®-115、Disperbyk®-130、Disperbyk®-160、Disperbyk®-161、Disperbyk®-162、Disperbyk®-163、Disperbyk®-164、Disperbyk®-165、Disperbyk®-166、Disperbyk®-167、Disperbyk®-170、Disperbyk®-174、Disperbyk®-180、Disperbyk®-181、Disperbyk®-182、Disperbyk®-183、Disperbyk®-184、Disperbyk®-185、Disperbyk®-190、Anti-Terra®-U、Anti-Terra®-U 80、

Anti-Terra®-P、Anti-Terra®-203、Anti-Terra®-204、Anti-Terra® 5 206、BYK®-151、BYK®-154、BYK®-155、BYK®-P 104S、BYK®-P 105、Lactimon®、Lactimon®-WS和Bykumen®供应。此处,还可使用DuPont的上述 **Zonyl®**品牌,例如**Zonyl®FSA**和**Zonyl®FSG**。

[0277] (D.8)组的助剂的剂量主要取决于待覆盖的颜料的表面积和助剂的平均摩尔质量。

[0278] 对于无机颜料和低分子量助剂,通常将后者的含量设定为约0.5-2.0重量%,基于颜料和助剂的总重量。在分子量助剂的情况下,含量提高到约1.0-30重量%。

[0279] 在有机颜料和低分子量助剂的情况下,后者的含量为约1.0-5.0重量%,基于颜料和助剂的总重量。在分子量助剂的情况下,该含量可为约10.0-90 重量%。因此,在每种情况下,推荐初步实验,尽管这可由本领域技术人员以简单的方式完成。

[0280] 例如,考虑到为使用本发明组合物获得的制品提供防水性,可使用 (D.9)组的疏水剂。这意味着不再可能或至少极大地抑制了由水吸收导致的溶胀和因此导致的例如该制品的光学性质的变化。此外,当将该组合物用作例如3D打印中的印刷油墨时,可以防止或至少极大地抑制它们的吸水性。该类疏水剂可商购获得,例如由Tego以**Tego®** Phobe WF、

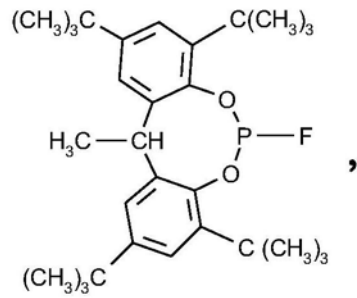
Tego® Phobe 1000、**Tego®** Phobe 1000S、**Tego®** Phobe 1010、**Tego®** Phobe 1030、**Tego®** Phobe 1040、**Tego®** Phobe 1050、**Tego®** Phobe 1200、**Tego®** Phobe 1300、**Tego®** Phobe 1310和**Tego®** Phobe 1400商购获得。

[0281] (D.9) 组的助剂通常以约0.05-5.0重量%，优选约0.1-3.0重量%的比例使用，基于组合物的总重量。

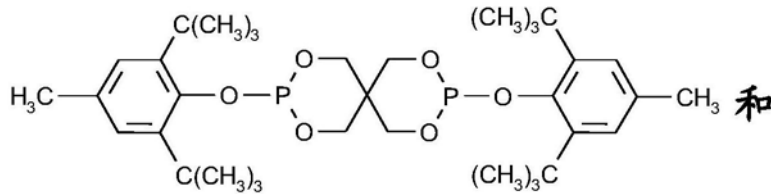
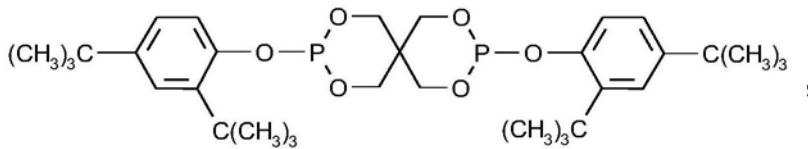
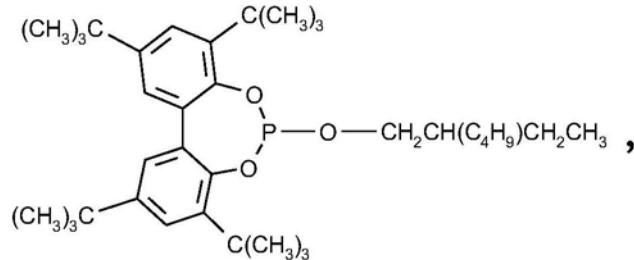
[0282] (D.10) 组的罐内稳定剂提供了从制造到固化的增加的储存稳定性。(D.10) 组的罐内稳定剂的实例为：

[0283] 亚磷酸酯和亚磷酸酯(加工稳定剂)，例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨醇亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛三烯(phosphocin)、亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯、亚磷酸二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛三烯、2,2',2''-次氨基[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸酯]、(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-联苯-2,2'-二基)亚磷酸2-乙基己酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧杂磷杂环丙烷(dioxaphosphirane)、亚磷酸、混合的2,4-双(1,1-二甲基丙基)苯基和4-(1,1-二甲基丙基)苯基三酯(CAS号939402-02-5)、亚磷酸、三苯酯、具有 α -氢- ω -羟基聚[氧基(甲基-1,2-乙烷二基)]的聚合物、C₁₀₋₁₆烷基酯(CAS号1227937-46-3)。特别优选以下亚磷酸酯：

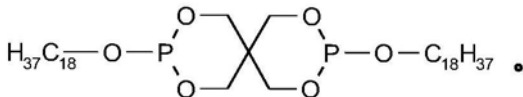
[0284] 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯，亚磷酸三(壬基苯基)酯，



[0285]

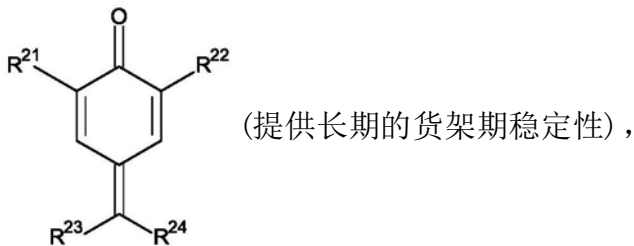


[0286]



[0287] 下式的醌甲基化物:

[0288]



[0289] 其中:

[0290] R^{21} 和 R^{22} 彼此独立地为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基、 C_7 - C_{15} 苯基烷基、任选取代的 C_6 - C_{10} 芳基;

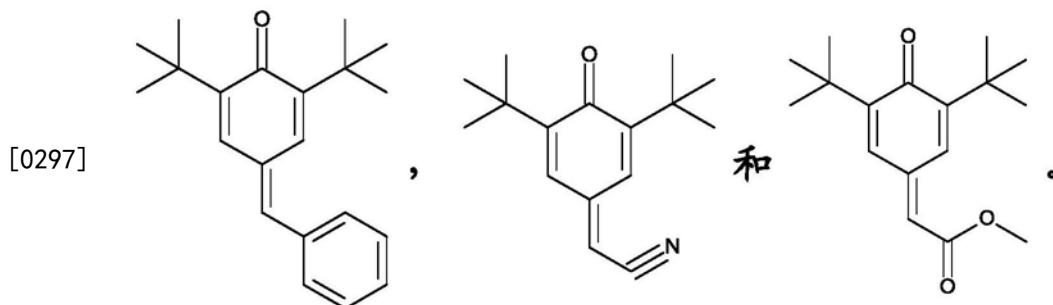
[0291] R^{23} 和 R^{24} 彼此独立地为H,任选取代的 C_6 - C_{10} 芳基,2-、3-、4-吡啶基,2-、3-咪喃基或噻吩基, $COOH$, $COOR^{25}$, $CONH_2$, $CONHR^{25}$, $CONR^{25}R^{26}$, $-CN$, $-COR^{25}$, $-OCOR^{25}$, $-OPO(OR^{25})_2$,其中 R^{25} 和 R^{26} 彼此独立地为 C_1 - C_8 烷基或苯基。

[0292] 优选醌甲基化物,其中:

[0293] R^{21} 和 R^{22} 为叔丁基,[0294] R^{23} 为H,且

[0295] R^{24} 为任选取代的苯基、 COOH 、 COOR^{25} 、 CONH_2 、 CONHR^{25} 、 $\text{CONR}^{25}\text{R}^{26}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COR}^{25}$ 、 $-\text{OCOR}^{25}$ 、 $-\text{OPO}(\text{OR}^{25})_2$ ，其中 R^{25} 和 R^{26} 为 C_1 - C_8 烷基或苯基。

[0296] 醌甲基化物的实例为：



[0298] 醌甲基化物可与例如US20110319535中所述的高位阻硝酰基组合使用。

[0299] (D.10)组的罐内稳定剂通常以约0.01-0.3重量%，优选约0.04-0.15重量%的比例使用，基于组合物的总重量。

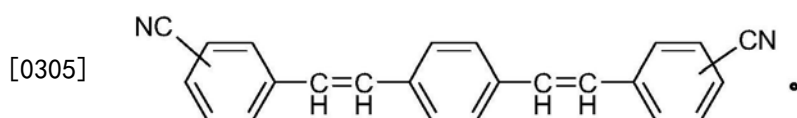
[0300] 用于改善抗划伤性的(D.11)组助剂包括例如产品**TEGO®** Rad 2100、**TEGO®**Rad 2200、**TEGO®**Rad 2500、**TEGO®**Rad 2600和**TEGO®**Rad 2700，其可由Tego获得并且已经在上文提及。

[0301] 对于这些助剂，可用的量同样是在(D.6)组中提及的那些，即这些添加剂通常以约0.1-5.0重量%，优选约0.1-3.0重量%的比例使用。基于组合物的总重量。

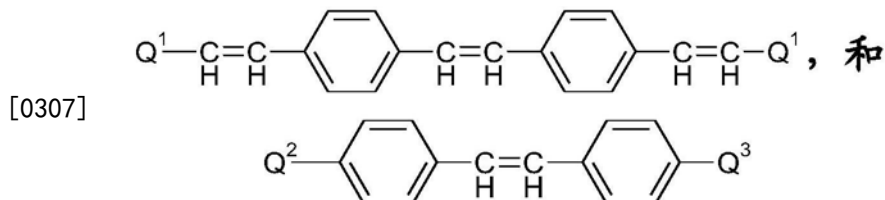
[0302] (E.1)组的染料包括例如选自如下类别的染料：偶氮染料、金属络合物染料、碱性染料如二和三芳基甲烷染料及其盐、偶氮甲碱衍生物、多次甲基、蒽醌染料等。H.Zollinger的书，“Color Chemistry”，Wiley-VCH, Weinheim, 第3版，2003给出了可用于本发明混合物的合适染料的概述。

[0303] 特别地，还可向本发明的组合物中加入光致变色、热致变色或发光染料，以及具有这些性质的组合的染料。除了典型的荧光染料之外，荧光染料还应理解是指荧光增白剂。

[0304] 后者的实例包括二苯乙烯基苯类，特别是氰基苯乙烯基化合物，并且对应于下式：

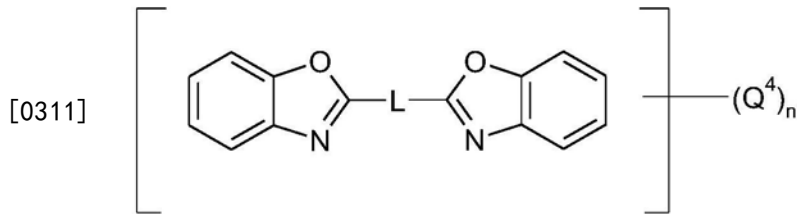
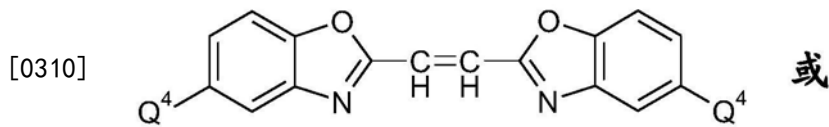


[0306] 选自二苯乙烯类的其他合适的荧光增白剂例如为下式的那些：



[0308] 其中 Q^1 在每种情况下为 C_1 - C_4 烷氧基羰基或氰基， Q^2 为苯并噁唑-2-基，其可被 C_1 - C_4 烷基，特别是甲基单-或二-取代， Q^3 为 C_1 - C_4 烷氧基羰基或3-(C_1 - C_4 烷基)-1,2,4-噁二唑-3-基。

[0309] 选自苯并噁唑类的其他合适的荧光增白剂例如符合下式：

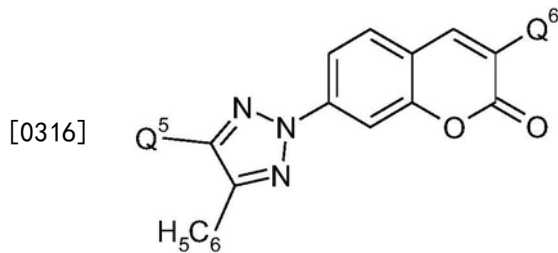


[0312] 其中Q⁴在每种情况下为C₁-C₄烷基,特别为甲基,L为下式的基团:



[0314] 且n为0-2的整数。

[0315] 选自香豆素类的合适的荧光增白剂具有例如下式:

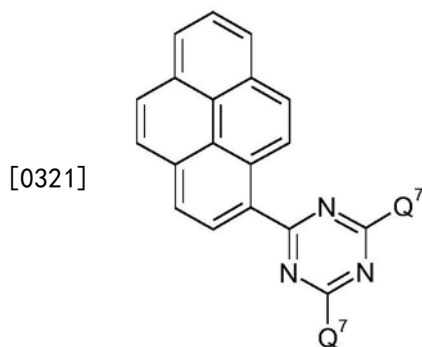


[0317] 其中:

[0318] Q⁵为C₁-C₄烷基,且

[0319] Q⁶为苯基或3-卤代吡唑-1-基,特别为3-氯吡唑-1-基。

[0320] 选自苝类的其他合适的荧光增白剂例如对应于下式:



[0322] 其中:

[0323] Q⁷在每种情况下为C₁-C₄烷氧基,特别为甲氧基。

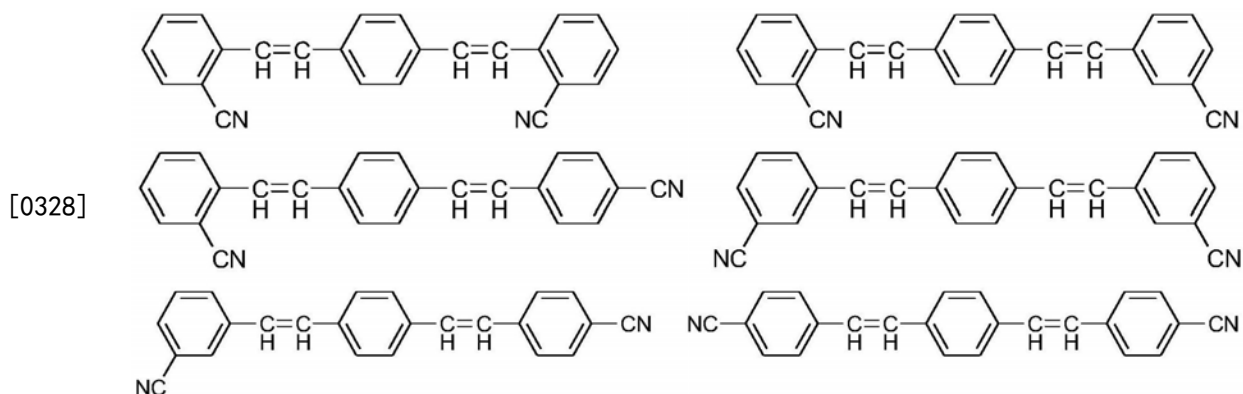
[0324] 上述增白剂可单独使用或以彼此的混合物使用。

[0325] 上述荧光增白剂通常是本身已知的市售产品。它们例如描述于 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,第5版,第A18卷,第156-161页中,或者可通过其中所述的方法获得。

[0326] 特别地,如果需要,使用一种或多种选自二苯乙烯基苯类,特别是氰基苯乙烯基苯

类的荧光增白剂。后者可以以单一化合物使用,也可以以异构体化合物的混合物使用。

[0327] 在这种情况下,异构体对应于下式:



[0329] 荧光增白剂例如由BASF SE以**Ultraphor®** SF 004、**Ultraphor®** SF M0、**Ultraphor®** SFmP和**Ultraphor®** SF P0在商业上出售。

[0330] (E.2) 组的颜料包括无机和有机颜料。H.Endriß的书,“Aktuelle anorganische Bunt-Pigmente”[“目前的无机着色颜料”](出版商U.Zorll, Curt-R.-Vincentz-Verlag Hanover 1997)和G.Buxbaum的书,“Industrial Inorganic Pigments”,Wiley-VCH, Weinheim,第3版,2005给出了可用于本发明组合物的无机着色颜料的概述。此外,未在上述书籍中列出的可用的其他颜料还有颜料黑6和颜料黑7(炭黑)、颜料黑11(氧化铁黑, Fe_3O_4)、颜料白4(氧化锌, ZnO)、颜料白5(锌钡白, ZnS/BaSO_4)、颜料白6(氧化钛, TiO_2)和颜料白7(硫化锌, ZnS)。

[0331] W.Herbst和K.Hunger的书“Industrielle organische Pigmente”[“工业有机颜料”],Wiley-VCH,Weinheim,第3版,2004提供了可以加入到本发明组合物中的有机颜料的概述。

[0332] 也可向本发明的组合物中加入磁性、导电、光致变色、热致变色或发光颜料,以及具有这些性质的组合的颜料。

[0333] 除了一些有机颜料,例如**Lumogen®**Yellow 0795 (BASF SE)以外,具有发光性质的可用颜料还有无机的、掺杂的或未掺杂的化合物,其基本上基于碱土金属氧化物,碱土金属/过渡金属氧化物,碱土金属/铝氧化物,碱土金属/硅氧化物或碱土金属/磷氧化物,碱土金属卤化物, $\text{Zn}/\text{硅氧化物}$, $\text{Zn}/\text{碱土金属卤化物}$,稀土金属氧化物,稀土金属/过渡金属氧化物,稀土金属/铝氧化物,稀土金属/硅氧化物或稀土金属/磷氧化物,稀土金属氧化物硫化物或氧化物卤化物,锌氧化物、硫化物或硒化物,镉氧化物、硫化物或硒化物,或锌/镉氧化物、硫化物或硒化物,由于它们的毒理学和生态相关性,镉化合物具有较低的重要性。

[0334] 这些化合物中所用的掺杂剂通常为铝,锡,铋,稀土金属如铈、镧或铽,过渡金属如锰、铜、银或锌,或这些元素的组合。

[0335] 发光颜料在下文通过实例的方式进行说明,符号“化合物:元素”对于本领域相关技术人员来说是指所述化合物已经掺杂有相应的元素。此外,例如,符号“(P,V)”表示颜料固体结构中相应的晶格位置被磷和钒随机占据。

[0336] 能够发光的该类化合物的实例为 MgWO_4 、 CaWO_4 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{10}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 、

MgAl₁₁O₁₉:Ce, Tb, MgSiO₃:Mn、Ca₁₀(PO₄)₆(F, Cl):Sb, Mn、(SrMg)₂P₂O₇:Eu、SrMg₂P₂O₇:Sn、BaFCl:Eu、Zn₂SiO₄:Mn、(Zn, Mg)F₂:Mn、Y₂O₃:Eu、YVO₄:Eu、Y(P, V)O₄:Eu、Y₂SiO₅:Ce, Tb、Y₂O₂S:Eu、Y₂O₂S:Tb、La₂O₂S:Tb、Gd₂O₂S:Tb、LaOBr:Tb、ZnO:Zn、ZnS:Mn、ZnS:Ag、ZnS/CdS:Ag、ZnS:Cu, Al、ZnSe:Mn、ZnSe:Ag 和 ZnSe:Cu。

[0337] 作为组分F的光、热和/或氧化稳定剂的实例包括:

[0338] 烷基化单酚, 如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基-4,6-二甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚, 具有直链或支化侧链的壬基酚, 例如2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)苯酚以及这些化合物的混合物,

[0339] 烷硫基甲基苯酚, 例如2,4-二辛硫基甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-乙基苯酚和2,6-二(十二烷硫基甲基)-4-壬基苯酚,

[0340] 氢醌和烷基化氢醌, 例如2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,5-二叔丁基氢醌、2,5-二叔戊基氢醌、2,6-二苯基-4-十八烷氧基苯酚、2,6-二叔丁基氢醌、2,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲醚、硬脂酸3,5-二叔丁基-4-羟基苯基酯和二酸双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯,

[0341] 生育酚类, 例如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚和这些化合物的混合物, 以及生育酚衍生物, 例如生育酚乙酸酯、琥珀酸酯、烟酸酯和聚氧亚乙基琥珀酸酯("tocofersolate"),

[0342] 羟基化二苯基硫醚, 如2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(3,6-二仲戊基苯酚)和4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫醚,

[0343] 亚烷基双酚, 例如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-(α , α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基苯酚)、4,4'-亚甲基双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、1,1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-二(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇双[3,3-二(3'-叔丁基-4'-羟基苄基)丁酸酯]、二(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯、二[2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苄基)-6-叔丁基-4-甲基苯基]对苯二甲酸酯、1,1-二(3,5-二甲基-2-羟基苄基)丁烷、2,2-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙烷、2,2-二(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷和1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷,

[0344] O-、N-和S-苄基化合物, 例如3,5,3',5'-四叔丁基-4,4'-二羟基二苄基醚、4-羟基-3,5-二甲基苄基巯基乙酸十八烷基酯、4-羟基-3,5-二叔丁基苄基巯基乙酸十三烷基

酯、三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)胺、二硫代对苯二甲酸二(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)酯、双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)硫醚、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基巯基乙酸异辛酯,

[0345] 芳族羟基苄基化合物,例如1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,4,6-三甲基苯、1,4-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-2,3,5,6-四甲基苯和2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯酚,

[0346] 三嗪化合物,例如2,4-双(辛基巯基)-6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯胺基)-1,3,5-三嗪、2-辛基巯基-4,6-二(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,3,5-三嗪、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯氧基)-1,2,3-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯、1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰脲酸酯、2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基乙基)-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)六氢-1,3,5-三嗪、1,3,5-三(3,5-二环己基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯和1,3,5-三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯,

[0347] 苄基膦酸酯,例如2,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二甲酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二(十八烷基)酯和5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苄基膦酸二(十八烷基)酯,

[0348] 酰胺基酚,如4-羟基月桂酰苯胺、4-羟基硬脂酰苯胺和N-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)氨基甲酸辛酯,

[0349] 丙酸和乙酸酯,例如一元或多元醇的酯,例如甲醇、乙醇、正辛醇、异辛醇、十八烷醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、乙二醇、1,2-丙二醇、新戊二醇、硫代二甘醇、二甘醇、三甘醇、季戊四醇、异氰脲酸三(羟基乙基)酯、N,N'-二(羟基乙基)草酰胺、3-硫杂十一烷醇、3-硫杂十五烷醇、三甲基己二醇、三羟甲基丙烷和4-羟甲基-1-磷杂-2,6,7-三氧杂二环[2.2.2]辛烷的酯,

[0350] 基于胺衍生物的丙酰胺类,例如N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)六亚甲基二胺、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)三亚甲基二胺和N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)肼,

[0351] 抗坏血酸(维生素C)和抗坏血酸衍生物,例如抗坏血酸棕榈酸酯、月桂酸酯和硬脂酸酯,以及抗坏血酸硫酸酯和磷酸酯,

[0352] 基于胺化合物的抗氧化剂,例如N,N'-二异丙基对苯二胺、N,N'-二仲丁基对苯二胺、N,N'-二(1,4-二甲基戊基)对苯二胺、N,N'-二(1-乙基-3-甲基戊基)对苯二胺、N,N'-二(1-甲基庚基)对苯二胺、N,N'-二环己基对苯二胺、N,N'-二苯基对苯二胺、N,N'-双(2-萘基)对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基对苯二胺、N-环己基-N'-苯基对苯二胺、4-(对甲苯氨磺酰基)二苯胺、N,N'-二甲基-N,N'-二仲丁基对苯二胺、二苯胺、N-烯丙基二苯胺、4-异丙氧基二苯胺、N-苯基-1-萘胺、N-(4-叔辛基苄基)-1-萘胺、N-苯基-2-萘胺;辛基取代的二苯胺,例如对,对'-二叔辛基二苯胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰胺基苯酚、4-壬酰胺基苯酚、4-十二碳酰胺基苯酚、4-十八碳酰胺基苯酚、双(4-甲氧基苄基)胺、2,6-二叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、2,4-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,2-二[(2-甲基苄基)氨基]乙烷、1,2-二(苄基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、

双 [4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基取代的N-苯基-1-萘胺、单和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯胺的混合物、单和二烷基化壬基二苯胺的混合物、单和二烷基化十二烷基二苯胺的混合物、单和二烷基化异丙基/异己基二苯胺的混合物、单和二烷基化叔丁基二苯胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单和二烷基化叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、单和二烷基化叔辛基吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪、N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯、N,N-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺、二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮和2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇,

[0353] 亚磷酸酯和亚磷酸酯,例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二硬脂基季戊四醇二亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、二(2,4,6-三(叔丁基苯基))季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨醇三亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基亚磷酸酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛三烯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛三烯、亚磷酸二(2,4-叔丁基-2,6-甲基苯基)甲基酯和亚磷酸二(2,4-叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯,

[0354] 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类,例如2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-双-(α,α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基)苯基)-5-氯苯并三唑的混合物、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑和2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基苯酚];2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羟基苯基]-2H-苯并三唑与聚乙二醇300的完全酯化产物;[R-CH₂CH₂-COO(CH₂)₃]₂,其中R=3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基苯基],

[0355] 含硫过氧化物清除剂和含硫抗氧化剂,例如3,3'-硫代二丙酸的酯,例如月桂基、硬脂基、肉豆蔻基和十三烷基的酯,巯基苯并咪唑和2-巯基苯并咪唑的锌盐,二丁基二硫代氨基甲酸锌,二(十八烷基)二硫醚和季戊四醇四(β -十二烷基巯基)丙酸酯,

[0356] 2-羟基二苯甲酮,例如4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、4,2',4'-三羟基和2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物,

[0357] 未取代的和取代的苯甲酸的酯,例如水杨酸4-叔丁基苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛

基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯和3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2-甲基-4,6-二叔丁基苯酯,

[0358] 丙烯酸酯类,例如 α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸乙酯、 α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸异辛酯、 α -甲氧基羰基肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸甲酯, α -氰基- β -甲基-对甲氧基肉桂酸丁酯和 α -甲氧基羰基-对甲氧基肉桂酸甲酯,

[0359] 空间位阻胺,例如癸二酸二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、琥珀酸二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、癸二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)酯、癸二酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-正丁基-3,5-二叔丁基-4-羟基苄基酯、1-(2-羟基乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶和琥珀酸的缩合产物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-叔辛氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、三(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)次氮基三乙酸酯、1,2,3,4-丁烷四甲酸四(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、1,1'-(1,2-亚乙基)二(3,3,5,5-四甲基哌啶酮)、4-苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、2-正丁基-2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苄基)丙二酸二(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)酯、3-正辛基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、癸二酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、琥珀酸二(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-吗啉代-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-1,3,5-三嗪和1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、2-氯-4,6-二(4-正丁基氨基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-1,3,5-三嗪和1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷的缩合产物、8-乙酰基-3-十二烷基-7,7,9,9-四甲基-1,3,8-三氮杂螺[4.5]癸烷-2,4-二酮、3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮、3-十二烷基-1-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)吡咯烷-2,5-二酮、4-十六烷氧基-和4-硬脂酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶的混合物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六亚甲基二胺和4-环己基氨基-2,6-二氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、1,2-二(3-氨基丙基氨基)乙烷和2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪的缩合产物、4-丁基氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶、N-(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、N-(1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基)-正十二烷基琥珀酰亚胺、2-十一烷基-7,7,9,9-四甲基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代-螺[4.5]癸烷、7,7,9,9-四甲基-2-环十一烷基-1-氧杂-3,8-二氮杂-4-氧代螺-[4.5]癸烷和表氯醇的缩合产物、4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶与四羟甲基乙炔二脲的缩合产物,以及聚(甲氧基丙基-3-氧基)-[4(2,2,6,6-四甲基)哌啶基]硅氧烷,

[0360] 草酰胺,例如4,4'-二辛氧基草酰二苯胺、2,2'-二乙氧基草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基草酰二苯胺、2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二叔丁基草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰二苯胺、N,N'-二(3-二甲基氨基丙基)草酰胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰二苯胺及其与2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基草酰二苯胺的混合物,以及邻-、对-甲氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物以及邻-和对-乙氧基二取代的草酰二苯胺的混合物,以及

[0361] 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪类,例如2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-

三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(4-甲基-5-苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪和2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪。

[0362] 所用的IR吸收剂的组分G是在红外光谱区,即>750nm,例如751nm至1mm中显示出一个或多个吸收带的化合物。优选在近红外(NIR)光谱区,即>750(例如751)至2000nm,且任选另外还在可见光谱区,特别是550-750 nm中显示出一个吸收带的化合物。当化合物在IR和可见光谱区都吸收时,它们优选在IR区显示出最大的吸收极大值,而在可见区显示出较小的极大值(通常以所谓的吸收肩峰的形式)。在特定实施方案中,组分G的化合物还另外显示出荧光。荧光通过吸收电磁辐射(通常是可见光、UV辐射、X射线或电子束)激发的体系通过自发发射相同波长(共振荧光)或更长波长的辐射而跃迁到较低能态。优选的组分G的化合物在发荧光时,在IR光谱区,优选在NIR中显示出荧光。

[0363] 该类化合物例如选自萘类、蒽类、菲类、并四苯类、花类、三萘嵌二苯类(terreylene)、四萘嵌三苯类(quaterreylene)、并五苯类(pentarylene)、并六苯类(hexarylene)、蒽醌类、阴丹酮类、吡啶类、咪唑类、二苯并咪唑类、二萘并咪唑类、苯并咪唑类、苯并噻唑类、吩嗪类、二噁嗪类、喹吡啶酮类、金属酞菁类、金属萘菁类、金属卟啉类、香豆素类、二苯并咪唑酮类、二萘并咪唑酮类、苯并咪唑酮类、靛蓝化合物、硫靛化合物、喹酞酮类、萘醌酞酮类和二酮吡咯并吡咯类。吸收IR辐射且任选地发荧光的组分G的特别优选的化合物选自萘类、蒽类、菲类、并四苯类、花类、三萘嵌二苯类、四萘嵌三苯类、并五苯类和并六苯类,更优选选自花类、三萘嵌二苯类和四萘嵌三苯类,尤其是萘嵌二苯类和四萘嵌三苯类。所述化合物特别为四萘嵌三苯类。合适的化合物描述于WO 2008/012292中,其在此全部引入作为参考。

[0364] 本公开内容还提供了适于制造包括多个聚合物层和3维图案的3维结构的方法。

[0365] 因此,本发明涉及本发明的可光固化组合物在光聚合3D打印方法,尤其是瓮式光聚合或光聚合物喷射中的用途。

[0366] 一种制造三维制品的方法可包括:

[0367] a) 提供本文所述的可光固化组合物,

[0368] b) 将所述可光固化组合物暴露于光化辐射以形成固化的横截面,

[0369] c) 重复步骤(a)和(b)以构建三维制品。

[0370] 一些实施方案提供了在基材上图案化聚合物图像的方法,每种方法包括:

[0371] (a) 在基材上沉积本文所述的任何一种组合物的可光固化组合物的层;

[0372] (b) 用具有适当波长的光照射可光固化组合物层的一部分,从而提供聚合和未聚合区域的图案化层。

[0373] 某些其他实施方案还包括移除图案的未聚合区域。

[0374] 所述方法可包括在照射之前在基材上沉积多层可光固化组合物,其中至少一层是本发明的可光固化组合物。

[0375] 通过使用光掩模、通过光的直接写入应用、通过干涉、纳米压印或衍射梯度光刻、通过喷墨3D打印、立体光刻法、全息术、LCD或数字光投影(DLP)来图案化被照射的部分。

[0376] 所述可光固化组合物可通过本领域已知的任何方法进行照射。图案化可通过光刻、使用正像或负像光掩模、通过干涉光刻(即,使用衍射光栅)、通过近场纳米图案化(proximity field nanopatterning)、通过衍射梯度光刻,或通过光的直接激光写入应用(例如通过多光子光刻)、通过纳米压印光刻、通过喷墨3D打印、立体光刻和立体光刻的数字微镜阵列变型(通常称为数字光投影(DLP))来实现。所述可光固化组合物特别适合使用立体光刻法(例如包括数字光投影(DLP))制备结构。所述可光固化组合物可作为本体结构加工,例如使用瓮聚合,其中将光聚合物直接固化到平移或旋转的基材上,并且通过立体光刻法、全息术或数字光投影(DLP)来使照射图案化。

[0377] 立体光刻法(SLA)是一种三维(3D)打印技术的形式,其用于使用光聚合以逐层方式(所谓的“增材制造”)创建模型、原型、图案和生产零件,借助所述方法,光能导致分子链连接,从而形成聚合物。然后,这些聚合物构成三维固体的主体。通常,SLA增材制造工艺使用具有浸没在液体光敏材料中的构建托盘的构建平台。将待制造的物品的3D模型导入到相关联的3D打印机软件中,该软件将3D模型切成2D图像,然后将该图像投影到构建平台上以曝光光聚合物。

[0378] US4575330的图3描绘了一种已知的现有技术“自上而下”的打印方法。容器21填充有可UV固化的液体22或类似物,以提供经设计的工作表面23。可编程的紫外(UV)光源26在表面23的平面内产生紫外光斑27。光斑27通过作为光源26一部分的镜子或其他光学或机械元件的运动而在表面23上移动。光斑27在表面23上的位置由计算机28控制。容器21内的可移动升降机平台29选择性地上下移动,平台的位置由计算机28控制。升降机平台可以机械地、气动地、液压地或电力地驱动,并且其通常使用光学或电子反馈来精确地控制其位置。当设备操作时,其通过逐步堆积集成的层压材料如30a、30b、30c来产生三维物体30。在该操作期间,可UV固化液体22的表面在容器21中保持在恒定的液面,并且UV光斑27以编程的方式移动经过工作表面23。当液体22固化并形成固体材料时,最初就在表面23下方的升降机平台29通过任何合适的致动器以编程的方式从表面23向下移动。以此方式,最初形成的固体材料被带到表面23下方,并且新的液体22流过表面23。这种新的液体的一部分又通过编程的UV光斑27转变成固体材料,并且该新材料粘附地连接到其下方的材料。继续该过程,直至形成整个三维物体30。

[0379] 计算机控制的泵(未示出)可以用于保持工作表面23处的液体22的恒定液面。适当的液面检测系统和反馈网络可以用于驱动流体泵或液体位移设备以抵消流体体积的变化并保持表面23处的恒定液面。或者,源26可相对于感测液面23移动并自动保持工作表面23处的锐聚焦。所有这些可选方案都可以通过与计算机控制系统28结合操作的传统软件容易地实现。

[0380] 一种可选方法是如US4575330的图4中所描绘的那样从“自下而上”构建物品。在该方法中,可UV固化液体22漂浮在不与可固化液体22混溶且不润湿的较重的UV透明液体32上。例如,乙二醇或重水适用于中间液体层32。在图4的系统中,三维物体30从液体22向上拉起,而不是如图3的系统中所示的那样向下拉并进一步进入液体介质中。特别地,图4中的UV光源26将光斑27聚焦在液体22和不可混溶的中间液体层32之间的界面处,UV辐射穿过支撑在容器21底部的石英等的合适UV透明窗口33。

[0381] 根据W02018106977,并且代替仅由处于其液相的树脂打印,由发泡的树脂打印物品的一个或多个层(在构建表面23处)。

[0382] W02018106977的图3描绘了增材制造方法和装置的代表性实施方式,其中树脂泡沫是打印机的源材料。描绘了自上而下的打印方法。在该示例性实施例中,SLA装置包括辐射源300(例如DLP、激光、电子束(EB)、x射线等,以及扫描仪)、在容纳光聚合物树脂306的槽305内垂直上下移动构建平台304的移动控制机构302(例如步进电机),以及水平扫描的扫描器308(也称为“再涂器”刀片)。这些元件用于以先前描述的方式打印零件310。SLA装置增加了泡沫产生和分配机构,以便促进在打印机接口处,即在被打印的层处产生树脂泡沫。为此,该机构包括发泡或压力容器312、机电阀314以及软管或管316。歧管318连接到扫描器308以将发泡树脂均匀地分布在构建表面的顶层上。特别地且如所描述的那样,发泡容器接收液体树脂和合适的气体(例如,CO₂、N₂O等)。气体溶解在发泡容器内的液体树脂中(例如通过摇动、漏失、搅动等),并且当阀314例如通过螺线管或其他机电、气动、光学或电子控制设备致动时,经由软管316选择性地输送到构建板/平台。通常,该机构在使用计算机的程序控制下,该计算机可以是用于控制打印机的相同计算机。在该实施方案中,该机构包括起泡器320(例如,机械搅拌器、超声设备等),以在需要时摇动或以其他方式溶解液体容器内的气体以产生泡沫。

[0383] 在输送树脂和气体混合物(经由歧管318直接输送到构建板上)时,气体自发地从液体混合物中放出(由于较低的压力)以产生可辐射固化的泡沫。扫描器308将泡沫均匀地散布到板上,然后光引擎被激活以显示适当的图像,从而将泡沫固化(凝固)成层。一旦形成层,则移动控制机构将平台向下移动,以便可构建物品的下一层;然后重复该过程,再次优选地在打印界面处使用泡沫层。

[0384] 尽管优选的技术使用逐层增材制造,然而可使用其他制造方法来加工泡沫以产生构建物品,例如激光全息术,其中两个激光器在发泡树脂的槽中相交并且在光斑处固化树脂。

[0385] 本发明的可光固化组合物优选用于瓮式光聚合。

[0386] 在一个实施方案中,本发明涉及一种包括瓮光聚合的方法,其中将本发明的可光固化组合物直接固化到平移或旋转的基材上,并且通过立体光刻法、全息术或数字光投影(DLP)使辐射图案化。

[0387] 在另一实施方案中,本发明涉及一种用本发明的可光固化组合物制造三维制品的方法,所述方法包括以下步骤:

[0388] a) 制备本发明的可光固化组合物的第一层;

[0389] b) 将所述第一层暴露于UV辐射,以便以预定图案固化所述第一层;

[0390] c) 将本发明的可光固化组合物的第二层施加到固化的第一层上;

- [0391] d) 将所述第二层暴露于UV辐射,以便以预定图案固化所述第二层;
- [0392] e) 重复步骤a)至d),直至形成预定的三维制品。
- [0393] 本发明还涉及一种三维制品,其可根据上述方法获得。
- [0394] 此外,本发明还涉及一种三维制品,其为本发明的可光固化组合物的固化产物。
- [0395] 以下实施例说明本发明而不限制本发明。

实施例

[0396] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的一般合成

[0397] 在装有温度元件PT100、氮气流、机械搅拌器和加热罩合适3颈圆底烧瓶中在填充计算量的异氰酸酯(TDI、HDI、H12MDI、IPDI)下制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。将物料加热至50℃。在一些实验中(比较表1中的配方),加入催化剂1。随后加入多元醇1。如果使用,随后加入任何另外的多元醇2。在加入所有组分后,用氮气吹扫该体系并在反应期间保持在氮气气氛下。将混合物加热至80℃并在该温度下保持2小时。然后将混合物冷却至60℃,测定预聚物的NCO值。计算饱和所有NCO基团所需的(甲基)丙烯酸羟烷基酯的量,并在空气中于60℃下加入。将反应混合物在该温度下搅拌1小时,这通常导致NCO降低至几乎为0。将最终的氨基甲酸酯丙烯酸酯在室温(RT)下在空气中保持在合适的小瓶中。在24小时后,测量粘度。

[0398] 按照DIN EN ISO 11909测定NCO含量:伯胺和仲胺与游离异氰酸酯基反应生成脬基。该反应在过量胺下是定量的。在完全反应后,通过用盐酸反滴定来确定过量的胺。

[0399] 根据DIN EN ISO 3219,在60℃下使用锥/板式Brookfield粘度计/CAP 2000+和直径为9.53mm、角度为1.8°的芯轴,在100s⁻¹的剪切速率下测定多元醇粘度。

[0400] 本发明光聚合物和用于机械测试的试样的制备

[0401] 通过使用100ml玻璃罐在70℃水浴中搅拌30分钟,将25g合成的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯与丙烯酰基吗啉以表2中规定的比例混合,此外还有1.5重量%的光引发剂TPO,所述玻璃罐用铝箔保护以防日光。将所得透明、微黄色的混合物在40-50℃下转移到自制的硅氧烷模具(ProtoSil RTV 245, altropol,肖氏硬度50)中并逐步固化:步骤1—在低能UVA荧光灯(Sylvania BlackLight BL368)下在10cm距离下固化60秒。步骤2—在置于传送带(500 mJ/cm²/次通过)上的365nm UV-LED(Hoenle Powerline AC)下以2500 mJ/cm²(拉伸测试,2mm试样厚度)和5000mJ/cm²(悬臂梁冲击强度,4mm 试样厚度)的总UV剂量固化。将试样在两面进行辐射以确保均匀固化。在50%相对湿度下储存24小时后,根据DIN EN ISO 527-1(试样类型5A)使用Zwick Roell 10kN Pro Line,且根据DIN EN ISO 180使用Zwick Roell HIT 摆锤冲击试验机B5113.300(5.5J摆锤),测试试样的机械性能。

[0402] 使用锥/板(60mm直径,2°锥角)流变仪(HR-1Discovery,TA Instruments)在50℃和100s⁻¹剪切速率下测定光聚合物的粘度。

[0403] 所有UV剂量用UV-Control 3CT,UV-Technik Meyer GmbH测量。

[0404] TDI:2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI,80%)和2,6-TDI(20%)的混合物,NCO含量为48%。商品名BASF:Lupranat T 80A;

[0405] HDI:NCO含量为50%的1,6-己烷二异氰酸酯。商品名BASF:Basonat H;

[0406] H12MDI:二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,NCO含量为32%。商品名 Evonik:

Vestanat H12MDI;

[0407] IPDI:异佛尔酮二异氰酸酯, NCO含量为38%。商品名Evonik: Vestanat IPDI;

[0408] 多元醇1:基于己二酸、乙二醇和1,4-丁二醇的聚酯多元醇;OH值=55mg KOH/g,官能度=2。商品名BASF:Lupraphen 6601/3;

[0409] 多元醇2:获自BASF的丙烷-1,2,3-三醇;

[0410] 催化剂1:锡基催化剂。商品名BASF:Fomrez UL 28;

[0411] HEA:购自Sigma Aldrich的丙烯酸羟乙酯(96%,包含200-650ppm的氢醌单甲醚作为抑制剂);

[0412] HEMA:购自Sigma Aldrich的甲基丙烯酸羟乙酯(97%,包含 \leq 250ppm的氢醌单甲醚作为抑制剂)。

[0413] 表2中的实施例表明,通过使用本发明的组合物,可以获得迄今为止不可能的机械性能(E模量、断裂伸长率和冲击强度)的组合。而通过在对比实施例中改变Laromer[®]UA 9089:丙烯酰基吗啉的比例,可以提高或降低E模量,与实施例1-5的组合物得到的冲击强度值相比,对比实施例的组合物得到的相应冲击强度值显著更低。此外,本发明组合物的断裂伸长率显著较高,这证实了它们的优异机械性能。

[0414] 表1

	聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯 1	聚酯氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯	聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯2	聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯3	聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯4
TDI[g]	19.5	19.5	-	-	-
HDI[g]	-	-	20.7	-	-
H12MDI[g]	-	-	-	20.1	-
IPDI[g]	-	-	-	-	20.0
多元醇1[g]	80.5	80.5	79.3	79.9	80.0
多元醇2[g]	0.5	-	-	-	-
催化剂1			-		0.01
HEA[g]	14.7	-	19.8	7.9	10.2
HEMA[g]	-	19	-	-	-

[0416] 表2

[0417]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	对比实施 例1	对比实施 例2	对比实施 例3
组分	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%
丙烯酰基吗啉 ¹	49.25	49.25	59.25	49.25	49.25	49.25	59.10	39.40
聚酯氨基甲酸酯 丙烯酸酯 1	49.25	-	-	-	-	-	-	-
聚酯氨基甲酸酯 甲基丙烯酸酯1	-	49.25	-	-	-	-	-	-
聚酯氨基甲酸酯 丙烯酸酯2	-	-	39.25	-	-	-	-	-
聚酯氨基甲酸酯 丙烯酸酯3	-	-	-	49.25	-	-	-	-
聚酯氨基甲酸酯 丙烯酸酯4	-	-	-	-	49.25	-	-	-
Laromer [®] UA 9089 ²	-	-	-	-	-	49.25	39.40	59.1
Omnirad [®] TPO ³	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0418]

在50°C/100s ⁻¹ 下的 粘度[mPas]	413	356	182	772	428	49	46	85
E模量[MPa]	1280±57	1460±116	1322±160	749±33	1010±24	1662±325	1706±214	1347±178
断裂拉伸强度 [MPa]	46±0.3	46±3.5	40±2.7	29±6.8	36±3.6	56.1±5.9	58.0±9.2	45.7±7.1
断裂伸长率[%]	150±37	99±34	30±7.3	180±71	174±11	7.6±1.9	3.1±0.6	11.2±4.8
悬臂梁冲击强度 (无缺口)[kJ/m ²]	>135 ⁴	>135 ⁴	132	>135 ⁴	>135 ⁴	49±1.9	35±20	55±15
悬臂梁冲击强度 (缺口)[J/m]	29.3±1.3	24.9±1.3	-	-	-	18.8±1.1	21.1±1.9	20.3±1.1

[0419]

¹⁾Rahn AG, ²⁾BASF, ³⁾IGM Resins, ⁴⁾冲击强度测试设备的极限(5.5J摆锤)。