



(10) 授权公告号 CN 112672873 B

(45) 授权公告日 2024.02.02

(21) 申请号 201980058778.9

(22) 申请日 2019.07.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112672873 A

(43) 申请公布日 2021.04.16

(30) 优先权数据
1811896.8 2018.07.20 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/069338 2019.07.18

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/016343 EN 2020.01.23

(73) 专利权人 莱奥本矿业大学
地址 奥地利莱奥本

(72) 发明人 托马斯·格里塞尔
马蒂亚斯·埃德勒
德拉拉·加布里埃拉·哈特曼
安德亚斯·伯恩哈德·奥斯特雷彻

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 李新红

(51) Int.Cl.
B29C 64/00 (2006.01)
B33Y 10/00 (2006.01)
C09D 11/101 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 107530440 A, 2018.01.02
US 2017291357 A1, 2017.10.12
GB 201406683 D0, 2014.05.28
CN 102597773 A, 2012.07.18
CN 103975014 A, 2014.08.06
CN 106471074 A, 2017.03.01
US 2016376453 A1, 2016.12.29
BING YU等. Sequential Thiol-Ene/Thiol-Ene and Thiol-Ene/Thiol-yne Reactions as a Route to Well-Defined Mono and Bis End-Functionalized Poly(N-isopropylacrylamide). 《JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A-POLYMER CHEMISTRY》. 2010, 第47卷3544-3545.

审查员 张阳

权利要求书4页 说明书47页

(54) 发明名称

适用于印刷的树脂组合物及印刷方法

(57) 摘要

本发明涉及特别适用于印刷的树脂组合物、包括所述树脂组合物的组分的套件、印刷方法、通过所述印刷方法获得的聚合物、包含所述聚合物或由所述聚合物形成的制品、它们的用途以及组合物。所述树脂组合物包含具有至少一个末端羟基官能团的至少一种化合物C1；具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2；具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3；至少一种光引发剂；和至少一种稳定剂。

1. 一种树脂组合物,所述树脂组合物包含:
 - 具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1;
 - 具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2;
 - 具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3;
 - 至少一种光引发剂;
 - 至少一种稳定剂,其中所述至少一种稳定剂包括至少一种含磷化合物,其中所述至少一种含磷化合物包括至少一种膦酸和/或至少一种磷酸酯;和
 - 光吸收剂,
 - 其中所述具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3包括具有至少一个甲基丙烯酸酯官能团的化合物。
2. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中所述至少一种化合物C1具有至少一个末端炔官能团和选自以下各项中的至少一项:直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的烷基;直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的杂烷基;饱和的或不饱和的、取代的或未取代的环烷基;饱和的或不饱和的、取代的或未取代的杂环烷基;取代的或未取代的芳基;取代的或未取代的杂芳基;直链的或支链的、取代的或未取代的芳烷基;直链的或支链的、取代的或未取代的烷芳基;低聚物或聚合物。
3. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述至少一种化合物C1具有至少一个选自由炔丙基、丁炔基和戊炔基组成的组中的末端炔官能团。
4. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述至少一种化合物C1具有至少一个末端炔官能团和选自由以下各项组成的组中的至少一个官能团:碳酸酯,氨基甲酸酯,醚和酯。
5. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述至少一种化合物C1包括具有选自由以下各项组成的组中的官能团的化合物:碳酸炔丙酯,氨基甲酸炔丙酯,炔丙基醚,炔丙基酯,碳酸丁炔酯,氨基甲酸丁炔酯,丁炔基醚,丁炔基酯,碳酸戊炔酯,氨基甲酸戊炔酯,戊炔基醚和戊炔基酯。
6. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述至少一种化合物C1具有至少一个末端炔官能团。
7. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述至少一种化合物C1具有至少两个末端炔官能团。
8. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述硫醇官能团中的至少一个包含硫醇保护基。
9. 根据权利要求8所述的树脂组合物,其中所述硫醇保护基选自由以下各项组成的组:酰基,甲硅烷基和甲硅烷氧基。
10. 根据权利要求8或9所述的树脂组合物,其中所述树脂组合物还包含至少一种光酸和/或至少一种光碱。
11. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述至少一种化合物C2由以下通式(XIII)表示:



其中

z表示2至1000的整数；

Z在每次出现时彼此独立地表示氢或硫醇保护基；

L在每次出现时彼此独立地表示单键或选自由下列各项组成的组中的二价基团：直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚烷基；直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚杂烷基；饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚环烷基；饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚杂环烷基；取代的或未取代的亚芳基；取代的或未取代的亚杂芳基；直链的或支链的、取代的或未取代的亚芳烷基；直链的或支链的、取代的或未取代的亚烷芳基；或含有硅的二价基团；并且

X表示选自由下列各项组成的组中的z-价基团：直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的烷基；直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的杂烷基；饱和的或不饱和的、取代的或未取代的环烷基；饱和的或不饱和的、取代的或未取代的杂环烷基；取代的或未取代的芳基；取代的或未取代的杂芳基；直链的或支链的、取代的或未取代的芳烷基；直链的或支链的、取代的或未取代的烷芳基；或含有硅的z-价基团。

12. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中所述具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3具有至少一个选自由以下各项组成的组中的官能团：乙烯基官能团，烯丙基官能团和丙烯酸酯官能团。

13. 根据权利要求12所述的树脂组合物，其中所述具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3具有至少一个乙烯基官能团和/或烯丙基官能团。

14. 根据权利要求12或13所述的树脂组合物，其中所述具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3具有至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团。

15. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中所述至少一种化合物C3具有至少两个选自由以下各项组成的组中的官能团：乙烯基官能团，烯丙基官能团，丙烯酸酯官能团和甲基丙烯酸酯官能团。

16. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中所述组合物包含5至80重量%的所述至少一种化合物C1。

17. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中所述组合物包含5至80重量%的所述至少一种化合物C2。

18. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中所述组合物包含10至90重量%的所述至少一种化合物C3。

19. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中所述光引发剂是紫外活性光引发剂和/或可见光活性光引发剂。

20. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中所述组合物包含0.1至20重量%的所述至少一种光引发剂。

21. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中所述至少一种稳定剂还包括至少一种自由基清除剂。

22. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中所述至少一种稳定剂还包括至少一种络合剂。

23. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中所述至少一种稳定剂还包括：
至少一种自由基清除剂，和

至少一种络合剂。

24. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述组合物包含0.001至10重量%的所述至少一种稳定剂。

25. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述组合物还包含选自由以下各项组成的组中的至少一种添加剂:颜料,无机填料,有机填料,分散剂,流平剂,滑爽剂,流变改性剂和消泡添加剂。

26. 根据权利要求25所述的树脂组合物,其中所述组合物包含0.1至70重量%的所述至少一种添加剂。

27. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述组合物基本上不含溶剂。

28. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3具有至少一个选自由以下各项组成的组中的官能团:烯丙基官能团,丙烯酸酯官能团和甲基丙烯酸酯官能团,并且

其中所述组合物基本上不含溶剂。

29. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中所述至少一种化合物C1和所述至少一种化合物C3形成一种具有至少一个末端炔官能团和至少一个碳-碳双键的化合物C4。

30. 如在权利要求1至29中任一项所定义的树脂组合物用作墨或在墨中的用途。

31. 一种套件,所述套件包括:

具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1;

具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2;

具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3;

至少一种光引发剂;

至少一种稳定剂,其中所述至少一种稳定剂包括至少一种含磷化合物,其中所述至少一种含磷化合物包括至少一种膦酸和/或至少一种磷酸酯;和

光吸收剂,

其中所述具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3包括具有至少一个甲基丙烯酸酯官能团的化合物。

32. 如权利要求31中所定义的套件用于制备用作墨或在墨中使用的树脂组合物的用途。

33. 一种印刷方法,所述印刷方法包括以下步骤:

提供如权利要求1至29中任一项所定义的树脂组合物;和

用携带能量的活化光束照射所述树脂组合物的至少一部分,从而引起所述至少一部分的所述树脂组合物聚合并且由此获得聚合物。

34. 根据权利要求33所述的印刷方法,其中所述方法还包括以下步骤:

加热所述树脂组合物。

35. 根据权利要求33所述的印刷方法,其中所述印刷方法是三维印刷方法。

36. 根据权利要求35所述的印刷方法,其中所述三维印刷方法是选自由以下各项组成的组中的任一种:立体光刻(SLA),双光子吸收(TPA)聚合,数字光处理(DLP),反应性激光烧结(RLS),固体磨削固化(SGC),多股射流建模(MJM)或其组合。

37. 根据权利要求33所述的印刷方法,所述印刷方法还包括以下步骤:在照射所述树脂

组合物的所述至少一部分期间和/或之后对所述聚合物进行后固化。

38. 根据权利要求33所述的印刷方法,其中所述携带能量的活化光束包括电磁辐射。

39. 根据权利要求33所述的印刷方法,其中所述印刷方法是无溶剂印刷方法。

40. 根据权利要求33所述的印刷方法,所述印刷方法还包括以下步骤:清洁所述聚合物。

41. 根据权利要求40所述的印刷方法,其中所述清洁的步骤包括使所述聚合物与包含碱性化合物、表面活性剂和适当溶剂的清洁组合物接触。

42. 一种可通过根据权利要求33至41中任一项所述的印刷方法获得的聚合物。

43. 一种包含根据权利要求42所述的聚合物或由根据权利要求42所述的聚合物形成的制品。

44. 根据权利要求43所述的制品,其中所述制品是医学装置。

45. 根据权利要求43所述的制品,其中所述制品的表面通过涂层改性。

46. 根据权利要求43所述的制品,其中所述制品是形状记忆制品。

47. 根据权利要求42所述的聚合物或根据权利要求43至46中任一项所述的制品在医学应用中的用途。

48. 根据权利要求47所述的用途,其中所述医学应用包括选自由下列各项组成的组中的任一种:植入,和牙科应用。

49. 一种组合物,所述组合物包含:

具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3;

具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2;

至少一种稳定剂,其中所述至少一种稳定剂包括至少一种含磷化合物,其中所述至少一种含磷化合物包括至少一种膦酸和/或至少一种磷酸酯;和

光吸收剂,

其中所述具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3包括具有至少一个甲基丙烯酸酯官能团的化合物。

50. 根据权利要求49所述的组合物,其中所述至少一种稳定剂还包括至少一种自由基清除剂。

51. 根据权利要求50所述的组合物,其中所述至少一种自由基清除剂包括至少一种酚自由基清除剂。

52. 根据权利要求49所述的组合物,其中所述至少一种稳定剂还包含至少一种络合剂。

53. 根据权利要求52所述的组合物,其中所述至少一种络合剂包括至少一种芳族偶氮化合物。

54. 根据权利要求53所述的组合物,其中所述至少一种芳族偶氮化合物包括至少一种在关于偶氮基团的邻位具有羟基的芳族偶氮化合物。

55. 根据权利要求49所述的组合物,其中所述至少一种稳定剂还包括:

至少一种自由基清除剂,和

至少一种络合剂。

适用于印刷的树脂组合物及印刷方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种特别适用于印刷的树脂组合物、包括该树脂组合物的组分的套件、印刷 (printing, 也称作“打印”) 方法、通过该印刷方法获得的聚合物、包含该聚合物的制品或由该聚合物形成的制品、它们的用途以及组合物。

背景技术

[0002] 印刷方法可以用于许多目的。除了仍然广泛使用的常规二维印刷方法之外, 在过去这些年, 三维印刷方法已经引起了越来越多的兴趣。最初开发用于制备原型, 例如用于设计目的, 现在三维 (3D) 印刷方法越来越多地用于制造高精密且复杂的几何结构, 这些结构因此被投放到市场, 例如在汽车行业中用于制造装饰物, 以及在终端用户仪器中 (Wendel 等人, *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 799-809)。

[0003] 在已知的3D印刷方法中, 立体光刻 (SLA) 代表了一种非常有前途的方法, 因为它达到了其他技术难以企及的极高分辨率。基于液态树脂的光聚合的这项技术对于制造要求高贴合精度和高表面品质的生产行业 (尤其是汽车、航空、医学领域) 的定制成形制品来说具有巨大的潜力。然而, 迄今为止, 在立体光刻中使用的材料通常不能满足所需的热机械性能, 并且与技术上相关的塑性材料相比通常是脆性的 (Ligon-Auer 等人, *Polym. Chem.* 7 (2016) 257)。因此, 它们可以应用于原型制作中, 但是所生产的成形制品作为完全可操作部件的应用受到限制。另外, 商购可得的树脂组合物主要基于 (甲基) 丙烯酸酯单体, 其由于它们的细胞毒性而不适用于生产要与组织接触的医学装置 (Husár 等人, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 49 (2011) 4927)。

[0004] 因此, 适用于立体光刻的可商购获得的印刷树脂的选择仍然受限制, 因而存在对于开发新型材料和组合物的需求。

[0005] 发明目的

[0006] 根据前述, 本发明旨在克服迄今为止可用的印刷树脂的上述问题和缺点, 特别是在对于医学或生物医学器械中使用的热机械性能和适合性方面的限制。因此, 本发明的一个目的是提供一种新型树脂组合物, 其可以适用于印刷, 特别是借助于立体光刻, 并且其可以提供在热机械性能如延展性、低收缩性、热作用下的尺寸稳定性和/或对于医学或生物医学应用的生物相容性方面满足生产行业的要求的定制成形制品。本发明的另一个目的是提供一种借助于在没有印刷结构劣化的风险的情况下完全去除未固化UV树脂的残留物来清洁3D印刷结构的方法。

发明内容

[0007] 本发明的发明人已经为解决这些目的进行了认真研究并且已经发现, 包含三种类型的单体 (即具有末端炔官能团的化合物、具有至少两个硫醇官能团的化合物和具有碳-碳双键的化合物) 的树脂组合物, 即硫醇-炔-烯体系, 可以在光引发剂的存在下, 在印刷过程期间通过照射以硫醇-炔-烯反应和高单体转化率 (>90%) 发生聚合, 使得所得的聚合物可

以形成具有高同质性的三维网络,其可以表现纯出独特的热机械性能,比如高延展性、非常好的对热的尺寸稳定性,并且甚至形状记忆行为,以及优异的生物相容性和生物降解性(在需要时),从而进一步提供施加抗微生物(纳米)涂层的可能性。特别地,本发明的发明人已经发现,由分步-增长聚合(如在硫醇-炔反应中那样)产生的有利特性,如低收缩应力(导致脆性较小的聚合物制品),以及由链增长聚合(如在自由基烯烃聚合中那样)产生的有利特性如可调节的胶凝化时间,特别是足够短的适合3D印刷的胶凝化时间,可以在如本文所述的硫醇-炔-烯体系中组合地获得。在这方面值得注意的是,低收缩应力和短的胶凝化时间典型地是相互矛盾的性质。在仅硫醇-炔体系中,由于分步增长机制,所以在聚合反应的相对较晚阶段达到胶凝点,这能够使得收缩应力可以得到基本被释放(因此,所得的聚合物可以表现出低的收缩应力),但这也导致非常长的印刷时间。另一方面,在仅自由基烯烃聚合中,例如当聚合纯的(甲基)丙烯酸酯时,由于链增长聚合机制,所以非常快地达到胶凝点,使得可以实现非常快的印刷时间,但是在由此形成的网络中产生非常高的收缩应力,使得聚合物趋于变脆。本发明的发明人已发现,在如本文所述的硫醇-炔-烯体系中,可以组合两种机制,从而能够实现可调节的胶凝化时间以及优异的(与硫醇-烯反应相比)而且可调节的机械性能(如热变形温度(HDT)和模量,参见实施例2和9)。另外,为了维持适当的粘度以增加储存稳定性,可以向树脂组合物中添加稳定剂(特别是,特定稳定剂的组合)。本发明的发明人已进一步发现,借助于施加包含碱性化合物、表面活性剂和适当溶剂的清洁溶液,可以有效地从通过硫醇-烯反应和/或硫醇-炔反应获得的(印刷的)聚合物中去除未反应的残留单体。不希望受到任何理论的束缚,本发明的发明人认为,由于碱催化的硫醇-烯反应和/或硫醇-炔反应,所以残留单体会发生沉淀并且由此形成的沉淀物可以通过该清洁溶液除去。在过滤清洁溶液(或以其他方式,如借助于离心或倾析,从清洁溶液中除去沉淀物)后,可以将其重新用于其他清洁步骤。

[0008] 因此,本发明涉及一种树脂组合物,其包含:

[0009] 具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1;

[0010] 具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2;

[0011] 具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3;

[0012] 至少一种光引发剂;和

[0013] 至少一种稳定剂。

[0014] 如本文所述的树脂组合物特别适用于印刷,更具体地适合用于在立体光刻中使用。

[0015] 因此,本发明进一步涉及如本文所述的树脂组合物作为用作墨或在墨中使用的用途。

[0016] 如本文所述的树脂组合物的组分可以特别地以空间分开的方式提供,例如以套件,特别是多部件套件提供。当一方面具有至少一个末端炔官能团的化合物C1和具有至少一个碳-碳双键的化合物C3以及另一方面具有至少两个硫醇官能团的化合物C2以分开的组合物(例如,以空间上分开的方式在多部件套件中),直到在即将印刷之前才将它们组合来提供时,稳定剂可能不是必需的(但仍然可以含有,例如以更小的量)。

[0017] 因此,本发明还涉及一种套件,其包括:

[0018] 具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1;

- [0019] 具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2;
- [0020] 具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3;
- [0021] 至少一种光引发剂;和
- [0022] 任选的至少一种稳定剂。
- [0023] 此外,本发明涉及如本文所述的套件用于制备用作墨或在墨中使用的树脂组合物的用途。
- [0024] 如之前所指出的,当一方面具有至少一个末端炔官能团的化合物C1和具有至少一个碳-碳双键的化合物C3而另一方面具有至少两个硫醇官能团的化合物C2以分开的组合物(例如,以空间上分开的方式在多部件套件中),直到在即将印刷之前才将它们组合来提供时,稳定剂可能不是必需的(但仍然可以含有,例如以更小的量)。
- [0025] 因此,本发明进一步涉及一种印刷方法,其包括以下步骤:
- [0026] 提供包含具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1和具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3的第一墨部分;
- [0027] 提供包含具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2的第二墨部分;
- [0028] 其中第一和第二墨部分中的至少一个还包含至少一种光引发剂;
- [0029] 由第一墨部分和第二墨部分形成树脂组合物,接着立即用携带能量的活化光束照射树脂组合物的至少一部分,从而引起该至少一部分的树脂组合物聚合并由此获得聚合物。
- [0030] 此外,本发明进一步涉及一种印刷方法,其包括以下步骤:
- [0031] 提供如本文所述的树脂组合物;和
- [0032] 用携带能量的活化光束照射树脂组合物的至少一部分,从而引起该至少一部分的树脂组合物聚合并由此获得聚合物。
- [0033] 另外,本发明涉及一种可通过如本文所述的印刷方法获得的聚合物。
- [0034] 此外,本发明涉及一种制品,其包括如本文所述的聚合物或由如本文所述的聚合物形成。
- [0035] 如本文所述获得的聚合物和制品可以用于多种器械。
- [0036] 因此,本发明进一步涉及如本文所述获得的聚合物或制品在医学或生物医学应用中的用途。
- [0037] 另外,本发明涉及一种组合物,其包含:
- [0038] 具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1和/或具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3;
- [0039] 具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2;和
- [0040] 至少一种选自由下列各项组成的组中的稳定剂:自由基清除剂,含磷化合物和络合剂。
- [0041] 此外,本发明涉及一种印刷方法,其包括以下步骤:
- [0042] 提供包含具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1和/或具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3以及具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2的树脂组合物;
- [0043] 用携带能量的活化光束照射树脂组合物的至少一部分,从而引起该至少一部分的

树脂组合物聚合,并由此获得聚合物;和

[0044] 使聚合物与包含碱性化合物、表面活性剂和溶剂的清洁组合物(例如清洁溶液)。

[0045] 本发明实施方案的其他目的和许多伴随优点将易于理解并且通过参考实施方案的以下详述将变得更好理解。

[0046] 发明详述

[0047] 在下文中,将描述本发明的细节及其其他特征和优点。然而,本发明不限于以下具体描述,而它们仅出于说明性的目的。

[0048] 应该指出的是,与一个示例性实施方案或示例性方面结合而描述的特征可以与任何其他示例性实施方案或示例性方面组合,特别是与树脂组合物的任何示例性实施方案一起描述的特征可以与套件、印刷方法、聚合物、制品、组合物的任何示例性实施方案组合或者与其用途的任何示例性实施方案组合,反之亦然,除非明确地有另外说明。

[0049] 在当提及单数术语时使用不定冠词或定冠词如“一个”、“一种”或“所述”的情况下,也包括复数个该术语,并且反之亦然,除非明确地另外说明,然而如在本文中所使用的词语“一(one)”或数字“1”通常意指“仅一个”或“恰好一个”。

[0050] 如在本文中所使用的表达方式“包含”不仅包括“包含”、“包括”或“含有”的含义,而且还包括“基本上由组成”和“由组成”。

[0051] 除非明确地另外说明,如在本文中所使用的表达方式“至少部分地”、“至少部分的”或“至少一部分”可以意指至少其5%,特别是至少其10%,特别是至少其15%,特别是至少其20%,特别是至少其25%,特别是至少其30%,特别是至少其35%,特别是至少其40%,特别是至少其45%,特别是至少其50%,特别是至少其55%,特别是至少其60%,特别是至少其65%,特别是至少其70%,特别是至少其75%,特别是至少其80%,特别是至少其85%,特别是至少其90%,特别是至少其95%,特别是至少其98%,并且还可以意指其100%。

[0052] 在第一方面中,本发明涉及树脂组合物,其包含:

[0053] 具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1;

[0054] 具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2;

[0055] 具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3;

[0056] 至少一种光引发剂;和

[0057] 至少一种稳定剂。

[0058] 如在本文中所使用的术语“组合物”可以特别意指组合物的组分(成分)彼此紧密靠近和/或组分例如通过使用混合器、搅拌器和/或通过振荡彼此(强烈地)混合从而形成组合物。特别地,组合物的组分可以均匀地分布或分散在整个组合物中。组合物可以特别是固体、半固体(浆状)或液体,特别是液体溶液或半固体或液体悬浮液。

[0059] 树脂组合物可以特别是光反应性树脂组合物。如在本文中所使用的术语“光反应性”可以特别意指树脂组合物、特别是其组分的一些或全部在用携带能量的活化光束、特别是用电磁辐射照射时经历(化学)反应。

[0060] 树脂组合物可以特别适用于印刷(特别是借助于立体光刻),例如在根据本发明的印刷方法中。因此,树脂组合物可以特别地用作墨(印刷墨),即树脂组合物本身可以直接用作墨。同样地,树脂组合物可以特别地在墨(印刷墨)中使用,即作为墨的组分或成分,连同适当的一种或多种另外的组分或成分,通常在墨中使用。

[0061] 树脂组合物包含至少三种单体：至少一种化合物C1（也被称为“炔组分”或“炔单体”），至少一种化合物C2（也被称为“硫醇组分”或“硫醇单体”）和至少一种化合物C3（也被称为“烯组分”或“烯单体”）。显而易见的是，树脂组合物可以含有多于一种化合物C1（如不同化合物C1的混合物）、多于一种化合物C2（如不同化合物C2的混合物）和/或多于一种化合物C3（如不同化合物C3的混合物），以及另外的成分或组分，以下将对其进行描述。

[0062] 化合物C1具有至少一个末端炔官能团。

[0063] 如在本文中所使用的并且通常被本领域技术人员所理解的术语“末端炔烃官能团”表示具有其中碳原子之一与氢原子结合的碳-碳三键的部分。换句话说，末端炔烃官能团可以由通式“-C≡C-H”表示。末端炔烃官能团还可以以受保护的形式存在，例如作为甲硅烷基（如三甲基甲硅烷基（TMS））保护的炔烃基团和/或作为碳-碳三键与例如八羰基二钴的配合物。因而，如对于本领域技术人员来说众所周知的，在例如在印刷方法中或在任何其他预期用途（其中末端炔烃官能团预期参与硫醇-炔-烯反应）中使用树脂组合物之前，应当进行适当的去保护（保护基团的移除）。

[0064] 除了至少一个末端炔官能团外，对化合物C1的结构没有特别限制并且可以包括支链或直链（碳）部分，其可以包括多种官能团，以及低聚物或聚合物链。特别地，至少一种化合物C1可以包含至少一个选自由以下各项的基团或部分：直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的烷基；直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的杂烷基；饱和的或不饱和的、取代的或未取代的环烷基；饱和的或不饱和的、取代的或未取代的杂环烷基；取代的或未取代的芳基；取代的或未取代的杂芳基；直链的或支链的、取代的或未取代的芳烷基；直链的或支链的、取代的或未取代的烷芳基；低聚物或聚合物。

[0065] 如在本文中所使用的术语“直链的”、“支链的”、“饱和的”、“不饱和的”和“未取代的”的含义对应于如对于本领域技术人员来说已知的其各自广泛接受的含义。如在本文中所使用的术语“取代的”意指相应基团的一个或多个，特别是1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个氢原子被取代基取代。适合的取代基的实例包括卤素原子，如F、-Cl、-Br、-I；-OH、羟基烷基（醚）、-SH、硫代烷基（硫醚）、=O、羧基（-COOH）以及其盐、酯和酰胺、NH₂、仲胺基团、叔胺基团、腈基团和硝基。如果存在两个以上取代基，则它们可以是相同的或不同的并且它们可以彼此结合以形成环。术语“杂烷基”、“杂环烷基”或“杂芳基”分别表示烷基、环烷基或芳基，其中一个或多个，特别是1、2、3、4、5、6、7、8、9或10个碳原子被杂原子，如O、N或S，特别是O和/或N替换。如果在基团中含有多于一个杂原子，则这些杂原子可以是相同的或不同的。

[0066] 烷基的适合的实例包括C₁至C₂₀烷基，特别是C₂至C₁₀烷基，特别是C₃至C₈烷基，特别是C₄至C₆烷基。

[0067] 环烷基的适合的实例包括C₃至C₂₀环烷基，特别是C₄至C₁₅环烷基，特别是C₅至C₁₀环烷基，特别是C₆至C₈环烷基。

[0068] 芳基的适合的实例包括C₆至C₂₀芳基，特别是C₆至C₁₆芳基，特别是C₆至C₁₄芳基，特别是C₆至C₁₀芳基。特别是，芳基可以是苯基。

[0069] 如在本文中所使用的“芳烷基”表示具有脂族和芳族部分的基团，其中脂族部分结合至末端炔官能团或任何其他官能团，如醚、碳酸酯、氨基甲酸酯或酯官能团，并且其中芳族部分和/或脂族部分可以任选包含杂原子。换句话说，“芳烷基”表示具有芳基（或杂芳基）作为取代基的烷基或环烷基（或杂烷基或杂环烷基）。如以上所限定的，芳烷基的适合的脂

族和芳族部分对应于烷基、环烷基和芳基(或分别是杂烷基、杂环烷基和杂芳基)。

[0070] 如在本文中所使用的“烷芳基”表示具有脂族和芳族部分的基团,其中脂族部分结合至末端炔官能团或任何其他官能团,如醚、碳酸酯、氨基甲酸酯或酯官能团,并且其中脂族部分和/或芳族部分可以任选包含杂原子。换句话说,“烷芳基”表示具有烷基或环烷基(或杂烷基或杂环烷基)作为取代基的芳基(或杂芳基)。如以上所限定的,烷芳基的适合的脂族和芳族部分对应于烷基、环烷基和芳基(或分别是杂烷基、杂环烷基和杂芳基)。

[0071] 在一个实施方案中,化合物C1的末端炔官能团是选自由以下各项组成的组中的任一种:炔丙基,丁炔基和戊炔基。炔丙基可以由通式“-CH₂-C≡C-H”表示,丁炔基可以由通式“-CH₂-CH₂-C≡C-H”或“-C(CH₃)H-C≡C-H”表示,而戊炔基可以由通式“-CH₂-CH₂-CH₂-C≡C-H”、“-C(CH₃)H-CH₂-C≡C-H”、“-CH₂-C(CH₃)H-C≡C-H”或“-C(CH₃)₂-C≡C-H”表示。可以优选其直链(未支化)基团,即“-CH₂-C≡C-H”、“-CH₂-CH₂-C≡C-H”和“-CH₂-CH₂-CH₂-C≡C-H”。已证实选自由炔丙基、丁炔基和戊炔基组成的组中的任一种作为化合物C1的末端炔官能团是非常适合用于本发明的目的。

[0072] 在一个实施方案中,至少一种化合物C1可以具有至少一个末端炔官能团和选自由以下各项组成的组中的至少一个官能团:碳酸酯,氨基甲酸酯,醚和酯。

[0073] 如在本文中所使用的术语“碳酸酯”、“氨基甲酸酯”、“醚”和“酯”对应于其通常接受的含义。碳酸酯可以由通式“-O(CO)O-”表示,氨基甲酸酯可以由通式“-(NR)(CO)O-”或“-O(CO)(NR)-” (其中R可以彼此独立地特别表示氢原子、烷基或如上所提及的任何其他部分)表示,醚可以由通式“-O-”表示并且酯可以由通式“-(CO)O-”或“-O(CO)-”表示。

[0074] 这些官能团可以在人或动物体中(如当用作医学或生物学装置时)对在硫醇-炔-烯反应之后(例如通过印刷方法)获得的产物(如聚合物或者包含该聚合物或由该聚合物形成的制品)的生理特性提供适当调节。例如,醚官能团在生理环境下几乎不可水解,并且因而由其中至少一种组分C1包含醚官能团的树脂组合物获得的产物是基本上不可生物降解的,并因此特别适合作为牙科产品如假牙。另一方面,氨基甲酸酯官能团并且特别是碳酸酯官能团和酯官能团可以在生理环境下更容易地水解(例如,酶促地),并且因而由其中至少一种组分C1包含氨基甲酸酯官能团、碳酸酯官能团和/或酯官能团的树脂组合物获得的产物是基本上可生物降解的,并因此特别适合作为植入物、骨骼替代物和/或组织替代物,它们通常意图逐渐降解并变为被天然的生理材料替代。也可以有利的是,产品是至少部分可生物降解的并且至少部分不可生物降解的,例如如果需要某种持久的机械支持,或者产品的一部分相对较快地生物降解,反之该产品的一部分相对较慢地生物降解,这在将该产品用作植入物、骨骼替代物和/或组织替代物时可能是特别有利的。因此,根据具体需求,醚、氨基甲酸酯、碳酸酯和/或酯官能团的组合也可能是合适的。在生理条件下或多或少可水解/可裂解的其他官能团可以包含在化合物C1中,而且也可以包含在化合物C2和/或化合物C3中。

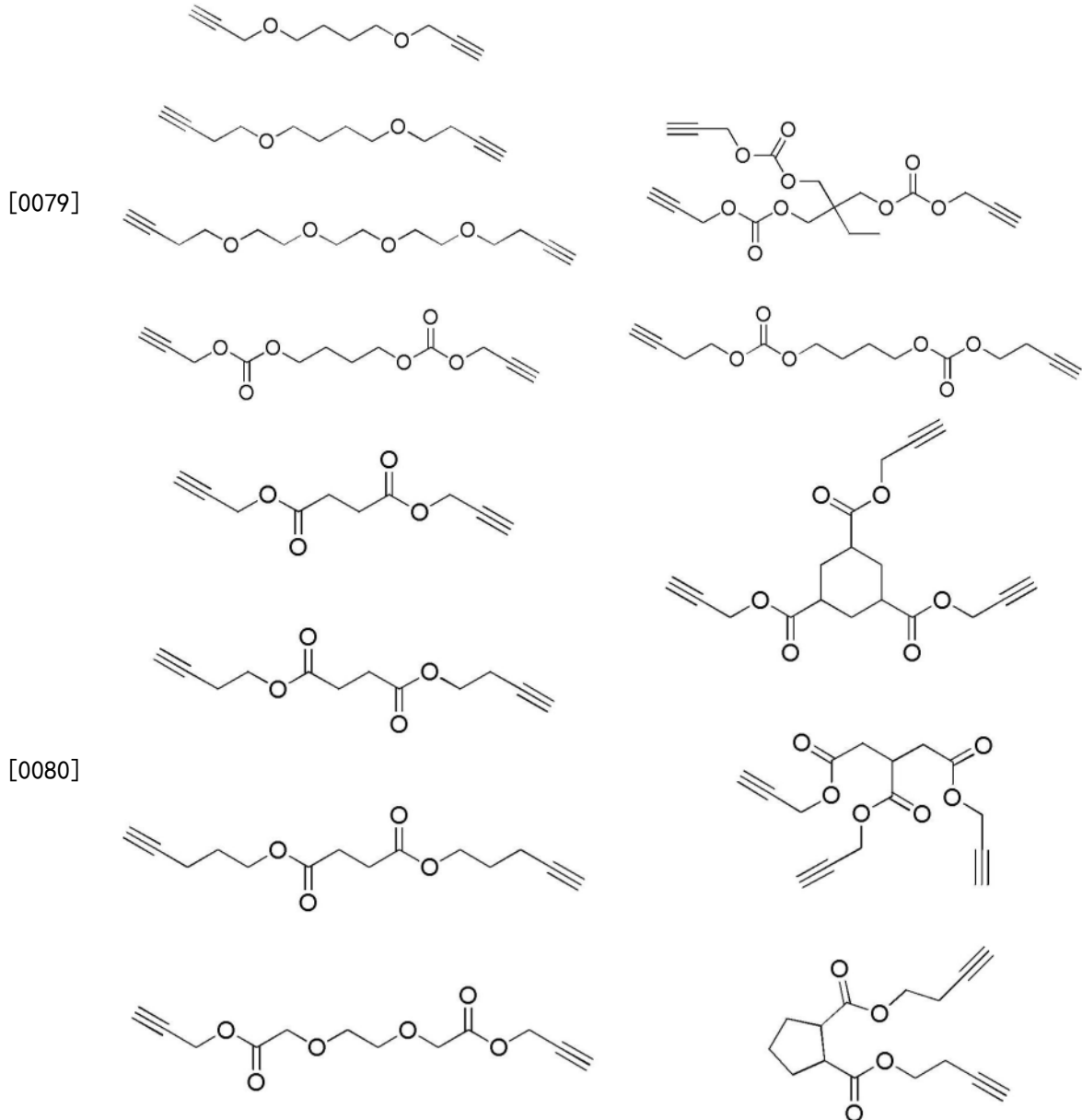
[0075] 在一个实施方案中,至少一种化合物C1可以包含具有选自由以下各项组成的组中的官能团的化合物:碳酸炔丙酯,氨基甲酸炔丙酯,炔丙基醚,炔丙基酯,碳酸丁炔酯,氨基甲酸丁炔酯,丁炔基醚,丁炔基酯,碳酸戊炔酯,氨基甲酸戊炔酯,戊炔基醚和戊炔基酯。

[0076] 在一个实施方案中,至少一种化合物C1具有至少一个末端炔官能团。单官能炔烃单体典型是具有较低粘度的液体。如果在树脂组合物中含有这样的单官能炔烃单体,则树

脂组合物也通常是具有较低粘度的液体。这样的低粘度液体特别适合作为用于其中高粘度墨可能难以从喷墨喷嘴中喷出的喷墨印刷方法的墨。应该指出的是,由于炔单体中碳-碳三键的存在,在硫醇-炔-烯反应中一个单官能炔烃单体可以与两个硫醇官能团反应,从而即使在炔单体中仅存在一个官能化炔烃(alkyne)基团也可以进行(不终止)聚合反应。

[0077] 在一个实施方案中,所述至少一种化合物C1具有至少两个末端炔烃官能团,如2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20个以上的末端炔烃官能团。当不需要树脂组合物的低粘度时和/或在需要具有大量交联的具体的强聚合物网络的情况下,这样的化合物C1可以是特别有利的。

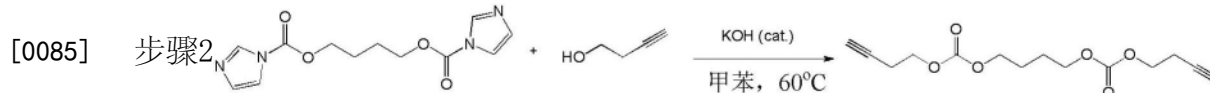
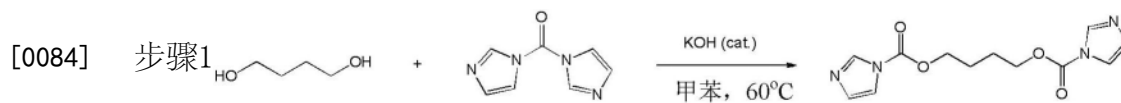
[0078] 所述至少一种化合物C1的适当实例包括例如以下化合物:



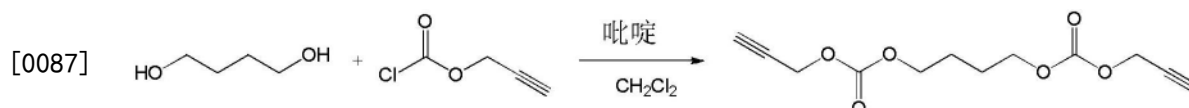
[0081] 另外,碳酸二(丁-3-炔-1-基)酯、碳酸二(丙-2-炔-1-基)酯和(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二(丁-3-炔-1-基)酯代表至少一种化合物C1的其他适合实例。

[0082] 可以通过广泛接受的有机合成方法、使用可商购的起始材料制备如在本文中限定的化合物C1。

[0083] 例如,可以如下所示通过具体实例的方式制备具有至少一个末端炔基官能团和至少一个碳酸酯官能团的化合物。应该指出的是,这些具体实例仅出于说明性目的并且不应被解释为以任何方式限制。



[0086] 作为以上两步方法的备选方法,以下示出用于合成具有至少一个末端炔基官能团和至少一个碳酸酯官能团的化合物的以下一步方法:



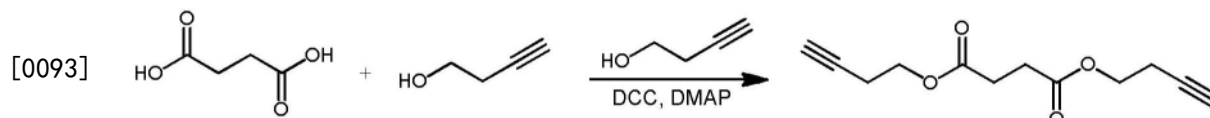
[0088] 作为另外的实例,可以借助以下所示的Williamson醚合成来制备具有至少一个末端炔基官能团和至少一个醚官能团的化合物:



[0090] 作为仍进一步的一个实例,具有至少一个末端炔基官能团和至少一个酯官能团的化合物可以如以下所示通过具体实施例的方式所示制备。下面示出了根据Schotten-Baumann酯化合成来合成具有至少一个末端炔基官能团和至少一个酯官能团的化合物的一种方法:



[0092] 作为上述方法的一种备选方法,以下示出了借助于Steglich酯化合成来合成具有至少一个末端炔基官能团和至少一个酯官能团的化合物的以下方法:



[0094] 作为另一个实例,可以借助于Fischer-Speier酯化合成来制备具有至少一个末端炔基官能团和至少一个酯官能团的化合物,如以下所示:



[0096] 化合物C2具有至少两个硫醇官能团。

[0097] 如在本文中所使用的并且通常被本领域技术人员所理解的术语“硫醇官能团”表示由通式“-SH”表示的官能团,其还可以以例如通式“-SZ”所表示的受保护的形式存在,其中“Z”表示“-SH”的保护基团,即硫醇保护基团。

[0098] 在一个实施方案中,所述硫醇官能团中的至少一个包含硫醇保护基团。换句话说,硫醇官能团中的至少一个可以以受保护的形式存在或硫醇官能团中的至少一个可以由通式“-SZ”表示,其中“Z”表示“-SH”的保护基团,即硫醇保护基团。硫醇保护基团可以特别地

选自由酰基、甲硅烷基和硅氧基组成的组。在酰基硫醇保护基团的情况下,硫醇官能团特别表示硫酯。在甲硅烷基硫醇保护基团的情况下,硫醇官能团特别表示甲硅烷基硫醚。在硅氧烷基(siloxy)硫醇保护基团的情况下,硫醇官能团特别表示甲硅烷基硫酯(silyl thioester)。

[0099] 酰基硫醇保护基团的适合的实例包括甲酰基和乙酰基。甲硅烷基硫醇保护基团的适合的实例包括三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、叔己基甲硅烷基、三己基甲硅烷基和三丙基甲硅烷基。硅氧烷基硫醇保护基团的适合的实例包括三甲基硅氧烷基、三乙基硅氧烷基、叔丁基二甲基硅氧烷基、叔己基硅氧烷基、三己基硅氧烷基和三丙基硅氧烷基。

[0100] 因而对于本领域技术人员来说众所周知的,在例如在印刷方法中或在其任何其他预期用途(其中硫醇官能团预期参与硫醇-炔-烯反应)中使用树脂组合物之前,应当进行适当的去保护(保护基团的移除)。例如,在甲硅烷基硫醇保护基团(甲硅烷基硫醚)的情况下,可以通过与光酸,即在用电磁辐射照射时生成酸的化合物反应来进行去保护。同样地,在酰基或硅氧烷基硫醇保护基团(硫酯或甲硅烷基硫酯)的情况下,可以通过与光碱(即在用电磁辐射照射时生成碱的化合物)反应来进行去保护。

[0101] 因此,树脂组合物还可以包含至少一种光酸和/或至少一种光碱。特别是,在甲硅烷基硫醇保护基团(甲硅烷基硫醚)的情况下,树脂组合物还可以包含至少一种光酸,并且在酰基或硅氧烷基硫醇保护基团(硫酯或甲硅烷基硫酯)的情况下,树脂组合物还可以包含至少一种光碱。

[0102] 光酸(光酸生成剂,PAG)的适合的实例包括

[0103] -离子光酸生成剂,特别是

[0104] ○ 𨭎盐,如芳基重氮的𨭎盐、二芳基碘𨭎(例如可从Dow Chemical Company获得的Cyracure UVI-6976、可从Lamberti SpA获得的Esacure 1064、可从CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO.,LTD获得的QL Cure 211)、三芳基𨭎(例如可从IGM Resins B.V.获得的Omnicat 440、可从BASF SE获得的Irgacure 250、可从Rhodia获得的Rhodorsil 207)、含有配合物卤化物如 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 或 PF_6^- 作为抗衡离子的三芳基𨭎或三芳基磷𨭎盐,

[0105] ○ 含有配合物卤化物如 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 或 PF_6^- 作为抗衡离子的铁芳烃配合物(例如可从BASF SE获得的Irgacure 261),

[0106] ○ 含有配合物卤化物如 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 或 PF_6^- 作为抗衡离子的二烷基苯甲酰甲基𨭎盐

[0107] -非离子光酸生成剂,特别是

[0108] ○ 羧酸的2-硝基苄基酯

[0109] ○ 磺酸的2-硝基苄基酯

[0110] ○ 在UV照射时产生亚磺酸的砷化合物

[0111] ○ 磷酸三芳基酯

[0112] ○ N-羟基酰亚胺磺酸酯(例如N-羟基-5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺全氟-1-丁基磺酸酯)

[0113] ○ 苯酚的磺酸酯

- [0114] ○重氮萘醌
- [0115] ○亚氨基磺酸酯
- [0116] ○三氯甲基-1,3,5-三嗪(例如2-(4-甲氧基苯乙烯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪)
- [0117] 和/或前述中任一项的混合物。
- [0118] 光碱(光碱生成剂,PBG)的适合的实例包括
- [0119] -氨基甲酸酯(例如氨基甲酸间硝基苄基酯、氨基甲酸3,5-二甲氧基苄基酯、氨基甲酸1-甲基-1-(3,5-二甲氧基苄基)乙基酯、氨基甲酸 α -甲基硝基胡椒基(methylnitropiperonyl)酯、氨基甲酸邻硝基苄基酯、氨基甲酸3,4-二甲氧基-6-硝基苄基酯、氨基甲酸苄基(邻硝基苄基)甲基酯、氨基甲酸2-(2-硝基苄基)乙基酯、氨基甲酸6-硝基藜芦基(nitroveratryl)酯、氨基甲酸4-甲氧基苯甲酰甲基酯、氨基甲酸3'5'-二甲氧基苯偶姻酯)
- [0120] -邻酰基肟
- [0121] -铵盐
- [0122] -磺酰胺
- [0123] -甲酰胺
- [0124] -硝苯地平(Nifedipine)
- [0125] -胺酰亚胺
- [0126] - α -氨基酮
- [0127] -邻氨基甲酰基肟
- [0128] 和/或前述中任一项的混合物。
- [0129] 在一个实施方案中,所述至少一种化合物C2可以由以下通式(XIII)表示:
- [0130]
$$X-[L-S-Z]_z \quad (XIII)$$
- [0131] 其中
- [0132] z表示2至1000的整数;
- [0133] Z在每次出现时彼此独立地表示氢或硫醇保护基;
- [0134] L在每次出现时彼此独立地表示单键或选自由下列各项组成的组中的二价基团:直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚烷基;直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚杂烷基;饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚环烷基;饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚杂环烷基;取代的或未取代的亚芳基;取代的或未取代的亚杂芳基;直链的或支链的、取代的或未取代的亚芳烷基;直链的或支链的、取代的或未取代的亚烷芳基;或含有硅的二价基团;并且
- [0135] X表示选自由下列各项组成的组中的z-价基团:直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的烷基;直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的杂烷基;饱和的或不饱和的、取代的或未取代的环烷基;饱和的或不饱和的、取代的或未取代的杂环烷基;取代的或未取代的芳基;取代的或未取代的杂芳基;直链的或支链的、取代的或未取代的芳烷基;直链的或支链的、取代的或未取代的烷芳基;或含有硅的z-价基团。
- [0136] 在通式(XIII)中,z可以特别地表示2至1000的整数,范围下限为例如2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、35、40、45、50,和/或范围上限为例如

1000、900、800、750、700、650、600、550、500、450、400、350、300、275、250、225、200、190、180、170、160、150、140、130、125、120、115、110、105、100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、38、36、35、34、33、32、31、30、29、28、27、26、25、24、23、22、21、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3,包括下限和上限值的任意单一组合。

[0137] 术语“直链的”、“支链的”、“饱和的”、“不饱和的”、“未取代的”和“取代的”的定义特别可以对应于以上给出的定义。类似地,术语“亚烷基”、“杂亚烷基”、“亚环烷基”、“杂亚环烷基”、“亚芳基”、“杂亚芳基”、“亚芳烷基”和“亚烷芳基”的定义和/或适合的实例可以特别地分别对应于术语“烷基”、“杂烷基”、“环烷基”、“杂环烷基”、“芳基”、“杂芳基”、“芳烷基”和“烷芳基”的以上给出的定义和/或适合的实例,不同之处在于由L表示的基团是二价(双价)基团,也如由它们的后缀“亚基(-ene)”所指出的。同样地,由X表示的术语“烷基”、“杂烷基”、“环烷基”、“杂环烷基”、“芳基”、“杂芳基”、“芳烷基”和“烷芳基”的定义和/或适合的实例可以特别地对应于以上给出的定义,不同之处在于由X表示的基团是z-价基团。

[0138] “含有硅的二价基团”和/或“含有硅的z价基团”可以特别地包括含有一个或多个硅(Si)原子和任选另外一个或多个例如C、O、N、P和/或H原子的基团。其适合的实例包括Si原子、 $-(\text{Si-烷基})_z-$ (如 $-(\text{Si-CH}_2)_z-$)、 $-(\text{Si-O})_z-$ 和 $-(\text{Si-N})_z-$ 。

[0139] 在一个实施方案中,Z可以在每次出现时彼此独立地表示氢或选自由酰基、甲硅烷基和甲硅烷氧基(siloxal)基团组成的组中的硫醇保护基团。

[0140] 在一个实施方案中,L可以在每次出现时彼此独立地表示单键或选自由下列各项组成的组中的二价基团:具有1至18个碳原子并且被一个或多个羟基任选取代的直链的或支链的、饱和的或不饱和的亚烷基; $-(\text{CO})_0-$; $-0(\text{CO})-$;具有1至18个碳原子的直链的或支链的、饱和的或不饱和的二价烷基酯基;具有1至20个碳原子的直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚酰基(acylene);具有1至8个碳原子的直链的或支链的、取代的或未取代的亚烷氧基;具有3至12个碳原子的饱和的或不饱和的、取代的或未取代的亚环烷基;具有6至16个碳原子的取代的或未取代的亚芳基;或具有2至20个碳原子并且夹杂有以下各项中的一项或多项的直链的或支链的、饱和的或不饱和的亚烷基:氧、硫、氮、磷、取代的或未取代的亚胺基团、 $-(\text{CO})-$ 、 $-0(\text{CO})-$ 、 $-(\text{CO})_0-$ 、 $-0(\text{CO})_0-$ 、 $-(\text{NR}_{10})(\text{CO})_0-$ 和/或 $-0(\text{CO})(\text{NR}_{10})-$,其中 R_{10} 是如以上所限定的。

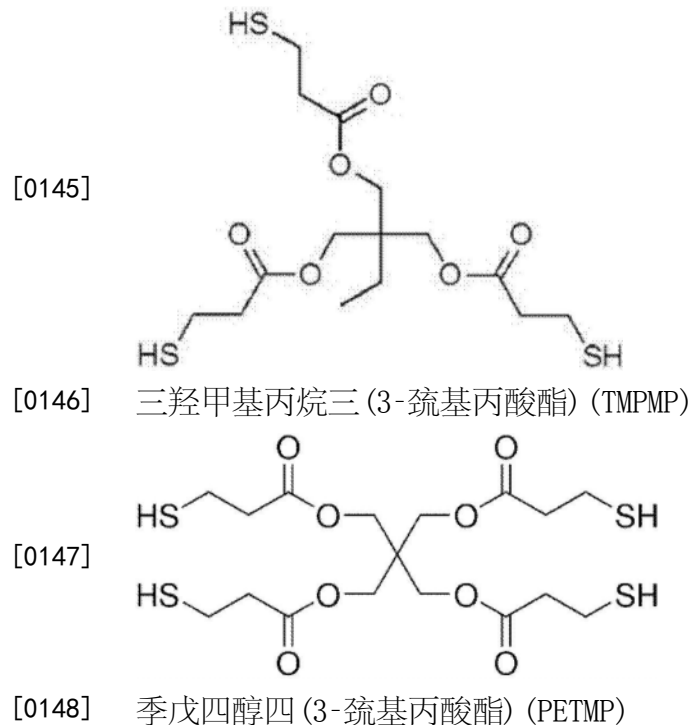
[0141] 在一个实施方案中,X可以表示选自由下列各项组成的组中的z价基团:具有1至18个碳原子并且被一个或多个羟基任选取代的直链的或支链的、饱和的或不饱和的烷基;具有1至18个碳原子的直链的或支链的、饱和的或不饱和的z价烷基酯基;具有1至20个碳原子的直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的酰基;具有1至8个碳原子的直链的或支链的、取代的或未取代的烷氧基;具有3至12个碳原子的饱和的或不饱和的、取代的或未取代的环烷基;具有6至16个碳原子的取代的或未取代的亚芳基;Si原子、 $-(\text{Si-烷基})_z-$ (比如 $-(\text{Si-CH}_2)_z-$)、 $-(\text{Si-O})_z-$ 或 $-(\text{Si-N})_z-$ 中任一项的直链的或支链的或环状基团,所述基团被L-SH取代z次;或具有2至20个碳原子并且夹杂有以下各项中一项或多项的直链的或支链的、饱和的或不饱和的烷基:氧、硫、氮、磷、取代的或未取代的亚胺基团、 $-(\text{CO})-$ 、 $-0(\text{CO})-$ 、 $-(\text{CO})_0-$ 、 $-0(\text{CO})_0-$ 、 $-(\text{NR}_{10})(\text{CO})_0-$ 和/或 $-0(\text{CO})(\text{NR}_{10})-$,其中 R_{10} 在每次出现时彼此独立地表示氢原子;直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的烷基;直链的或支链的、饱和的或不饱和的、取代的或未取代的杂烷基;饱和的或不饱和的、

取代的或未取代的环烷基；饱和的或不饱和的、取代的或未取代的杂环烷基；取代的或未取代的芳基；取代的或未取代的杂芳基；直链的或支链的、取代的或未取代的芳烷基；或直链的或支链的、取代的或未取代的烷芳基。

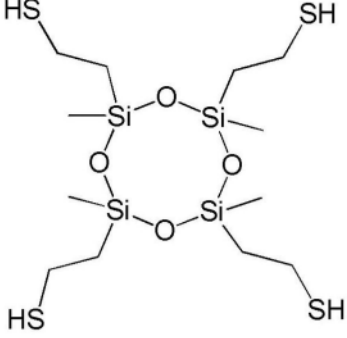
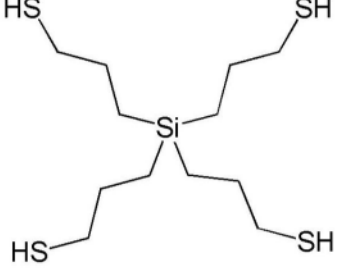
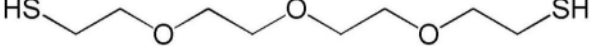

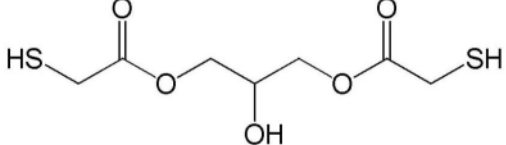
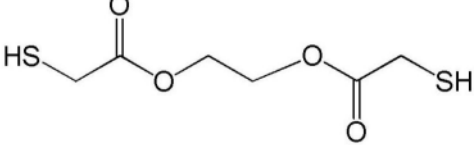
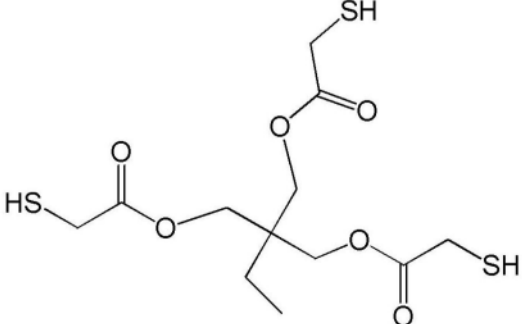
[0142] 在一个实施方案中,至少一种化合物C2可以具有至少两个硫醇官能团和至少一个,特别是至少两个选自由下列各项组成的组中的官能团:硅烷(Si原子),硅氧烷(-Si-O-),碳酸酯,氨基甲酸酯,醚和酯,特别是选自由下列各项组成的组中的至少一个官能团:碳酸酯,氨基甲酸酯,醚和酯。特别地,在所述至少一种化合物C2中硫醇官能团的数量和选自由碳酸酯、氨基甲酸酯、醚和酯组成的组中的官能团的数量可以是相同的或不同的。例如,硫醇官能团的数量和/或选自由碳酸酯、氨基甲酸酯、醚和酯组成的组中的官能团的数量可以是2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、25、30、35、40、45、50以上和/或1000、900、800、750、700、650、600、550、500、450、400、350、300、275、250、225、200、190、180、170、160、150、140、130、125、120、115、110、105、100、95、90、85、80、75、70、65、60、55、50、45、40、38、36、35、34、33、32、31、30、29、28、27、26、25、24、23、22、21、20、19、18、17、16、15、14、13、12、11、10、9、8、7、6、5、4、3以下。

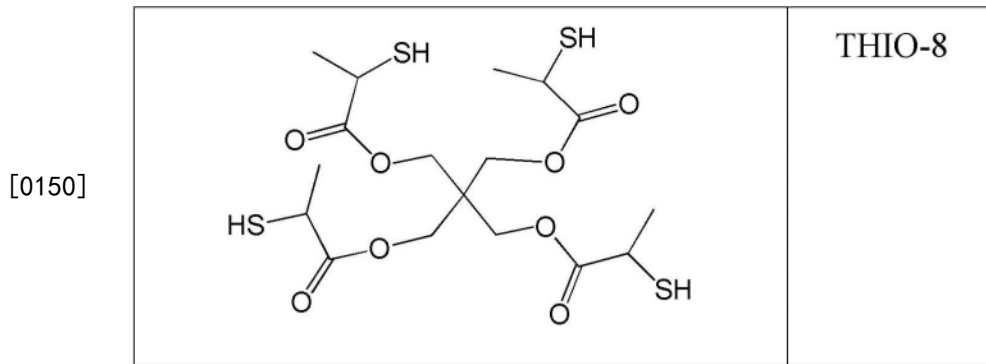
[0143] 在一个实施方案中,可能有利的是,至少一种化合物C2包含氨基甲酸酯官能团、碳酸酯官能团和/或酯官能团。通过采取该措施,由树脂组合物的聚合产生的聚合物和/或制品可以是基本上可生物降解的,并且因此可以特别适合作为植入物、骨骼替代物和/或组织替代物,其通常意图逐步降解并且变为被天然的生理材料替代。

[0144] 至少一种化合物C2的适当实例包括例如以下化合物:



[0149]

	THIO-1
	THIO-2
	THIO-3
	THIO-4
	THIO-5
	THIO-6
	THIO-7



[0151] 至少一种化合物C2的另外的适当实例在W0 2013/052328 A1的第23和24页示出，其公开内容通过引用结合在本文中。

[0152] 化合物C3具有至少一个碳-碳双键。在一个实施方案中，碳-碳双键的碳原子中的一个结合至氢原子。在一个实施方案中，化合物C3具有至少一个末端烯官能团(或至少一个末端碳-碳双键)。

[0153] 在一个实施方案中，具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3可以具有至少一个选自由下列各项组成的组中的官能团：乙烯基官能团，烯丙基官能团，丙烯酸酯官能团和甲基丙烯酸酯官能团。换句话说，至少一个碳-碳双键可以特别地是乙烯基官能团、烯丙基官能团、丙烯酸酯官能团和/或甲基丙烯酸酯官能团的一部分。这些官能团提供用于烯单体，其可以以特别有效且快速方式并且以极高单体转化率经历硫醇-炔-烯反应，使得所得的聚合物可以基本上不含任何残留单体，从而强有力地减少或基本上避免由剩余单体引起的任何负面影响如细胞毒性问题。特别地，具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3可以具有至少一个选自由下列各项组成的组中的官能团：烯丙基官能团，丙烯酸酯官能团和甲基丙烯酸酯官能团。

[0154] 如本文所使用的术语“乙烯基”、“烯丙基”、“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”对应于其通常接受的含义。乙烯基可以由通式“ $H_2C=CH-$ ”表示，烯丙基可以由通式“ $H_2C=CH-CH_2-$ ”表示，丙烯酸酯可以由通式“ $H_2C=CH-C(=O)-$ ”表示并且甲基丙烯酸酯可以由通式“ $H_2C=C(CH_3)-C(=O)-$ ”表示。“(甲基)丙烯酸酯”可以涵盖丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0155] 在一个实施方案中，具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3可以具有至少一个乙烯基官能团和/或烯丙基官能团。其合适的实例包括焦碳酸二烯丙酯；(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯；乙酸烯丙酯；烯丙基苄基醚；烯丙基丁基醚；氰乙酸烯丙酯；烯丙基醚；烯丙基乙基醚；碳酸烯丙基甲基酯；2-烯丙氧基苯甲醛；2-烯丙氧基乙醇；4-烯丙氧基-2-羟基苯甲酮；3-烯丙氧基-1,2-丙烷二醇；烯丙基苯基醚；烯丙基膦酸一铵盐；2,2'-二烯丙基双酚；2,2'-二烯丙基双酚A二乙酸酯醚；碳酸二烯丙酯；马来酸二烯丙酯；烯丙基丙二酸二乙酯；5-甲基-5-烯丙基氧基羰基-1,3-二氧六环-2-酮；季戊四醇烯丙基醚；2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪；1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮；三羟甲基丙烷烯丙基醚；三羟甲基丙烷二烯丙基醚；1,4-丁二醇二乙烯基醚；1,4-丁二醇乙基醚；丁基乙基醚；叔丁基乙基醚；2-氯乙基乙基醚；1,4-环己烷二甲醇二乙基醚；1,4-环己烷二甲醇乙基醚；环己基乙基醚；二(乙二醇)二乙基醚；二(乙二醇)乙基醚；原甲酸(orthoformate)二乙基乙基醚；十二烷基乙基醚；乙二醇乙基醚；2-乙基己基乙基醚；乙基乙基醚；异丁基乙基醚；苯基乙基醚；丙基乙基醚；乙酸

乙烯酯;苯甲酸乙烯酯;肉桂酸乙烯酯;癸酸乙烯酯;新癸酸乙烯酯;新壬酸乙烯酯;新戊酸乙烯酯;丙酸乙烯酯;硬脂酸乙烯酯;己二醇二乙烷基酯;二乙烷基碳酸己二醇酯;二乙烷基碳酸丁二醇酯;N-乙烷基-吡咯烷酮;N-乙烷基-己内酰胺;N-乙烷基-咪唑;N-乙烷基-N-甲基乙酰胺;1,4-丁二醇二乙烷基醚;二乙二醇二乙烷基醚;三乙二醇二乙烷基醚;1,4-环己烷二甲醇二乙烷基醚;羟基丁基乙烷基醚;1,4-环己烷二甲醇单乙烷基醚;1,2,4-三乙烷基环己烷;和(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯。

[0156] 在一个实施方案中,具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3可以具有至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团。其合适的实例包括1,4-丁二醇二丙烯酸酯;1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸异丁酯;1,3-丁二醇二丙烯酸酯;二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯;己二醇二丙烯酸酯;乙氧基(3)环己醇二甲醇二丙烯酸酯;丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯;二季戊四醇五丙烯酸酯;三丙二醇二丙烯酸酯;乙氧基(3)环己醇二甲醇二丙烯酸酯;丙烯酸2-苯氧基乙酯;丙氧基化的(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;二丙二醇二丙烯酸酯;丙氧基化的(3)环己醇二甲醇二丙烯酸酯;环三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯;乙氧基化的(5)季戊四醇四丙烯酸酯;乙氧基(3)己烷二醇二丙烯酸酯;丙烯酸乙氧基(3)苯氧基乙酯;乙氧基(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;乙氧基(5)己烷二醇二丙烯酸酯;丙氧基化的(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;丙氧基化的(3)己烷二醇二丙烯酸酯;丙氧基化的(3)甘油基三丙烯酸酯;丙氧基化的(2)新戊二醇二丙烯酸酯;丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯;丙烯酸异癸酯;丙烯酸辛酯/癸酯;丙烯酸月桂酯;丙烯酸十三烷酯;己内酯丙烯酸酯;二乙二醇丁基醚丙烯酸酯;丙烯酸异冰片酯;丙烯酸四氢糠酯;环三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯;丙烯酸异佛尔酯;丙烯酸2-苯氧基乙酯;乙氧基化的(4)苯酚丙烯酸酯;乙氧基化的(4)壬基苯酚丙烯酸酯;己烷二醇二丙烯酸酯;三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯;二噁烷二醇二丙烯酸酯;二丙二醇二丙烯酸酯;三丙二醇二丙烯酸酯;聚乙二醇(200)二丙烯酸酯;乙氧基化的双酚A二丙烯酸酯;丙氧基化的(2)新戊二醇二丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;丙氧基化的(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;乙氧基化的(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;丙氧基化的甘油三丙烯酸酯;三(2-羟基乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯;二季戊四醇五/六丙烯酸酯;烷氧基化的季戊四醇四丙烯酸酯;二(三羟甲基)丙烷四丙烯酸酯;环氧丙烯酸酯;聚氨酯丙烯酸酯;聚酯丙烯酸酯;丙烯酸4-乙酰氧基苯乙酯;-丙烯酸酰基吗啉;丙烯酸(4-苯甲酰基-3-羟基苯氧基)乙酯;2-丙基丙烯酸苄酯;丙烯酸丁酯;丙烯酸叔丁酯;丙烯酸2-羧基乙酯;丙烯酸2-羧基乙酯;丙烯酸2-氯乙酯;丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯;二(乙二醇)乙基醚丙烯酸酯;丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯;丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯;二季戊四醇五-/六-丙烯酸酯;丙烯酸乙酯;2-(溴甲基)丙烯酸乙酯;顺式-(β -氰基)丙烯酸乙酯;乙二醇二环戊烯基醚丙烯酸酯;乙二醇甲基醚丙烯酸酯;乙二醇苯基醚丙烯酸酯;2-乙基丙烯酸乙酯;丙烯酸2-乙基己酯;2-丙基丙烯酸乙酯;2-(三甲基甲硅烷基甲基)丙烯酸乙酯;丙烯酸己酯;丙烯酸4-羟基丁酯;丙烯酸2-羟基乙酯;丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯;丙烯酸羟丙酯;丙烯酸异冰片酯;丙烯酸异丁酯;丙烯酸异癸酯;丙烯酸异辛酯;丙烯酸月桂酯;2-乙酰胺基丙烯酸甲酯;丙烯酸甲酯;2-(溴甲基)丙烯酸甲酯;2-(氯甲基)丙烯酸甲酯;3-羟基-2-亚甲基丁酸甲酯;2-(三氟甲基)丙烯酸甲酯;丙烯酸十八烷酯;丙烯酸五溴苄酯;丙烯酸五溴苯酯;丙烯酸五氟苯酯;二丙烯酸聚(乙二醇)酯;聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯;N-丙基丙酰胺;大豆油环氧化的丙烯酸酯;丙烯酸四氢糠酯;丙烯酸2-四氢吡喃酯;丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯;丙烯酸3,5,5-三甲基

己酯;丙烯酸10-十一碳烯酯;聚氨酯丙烯酸酯甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸烯丙酯;甲基丙烯酸2-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]乙酯;甲基丙烯酸苄酯;双(2-甲基丙烯酰基)氧基乙基二硫醚;甲基丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸叔丁酯,9H-咪唑-9-乙基甲基丙烯酸酯;环己基甲基丙烯酸酯;二甲基丙烯酸1,10-癸二醇酯;甲基丙烯酸2-(二乙基氨基)乙酯;二乙二醇丁基醚甲基丙烯酸酯;二(乙二醇)甲基醚甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸2-(二异丙基氨基)乙酯;甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯;甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯;乙二醇二环戊烯基醚甲基丙烯酸酯;乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯;乙二醇苯基醚甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸2-乙基己酯;甲基丙烯酸乙酯;甲基丙烯酸糠酯;甲基丙烯酸缩水甘油酯;甲基丙烯酸糖基氧基乙酯;甲基丙烯酸己酯;甲基丙烯酸羟丁酯,甲基丙烯酸2-羟基乙酯;甲基丙烯酸2-羟基乙酯;甲基丙烯酸羟丙酯;邻苯二甲酸2-羟基丙基2-(甲基丙烯酰基氧基)乙酯;甲基丙烯酸2-羟基-3-{3-[2,4,6,8-四甲基-4,6,8-三(丙基缩水甘油醚)-2-环四硅氧烷基]丙氧基}丙酯;甲基丙烯酸异冰片酯;甲基丙烯酸异丁酯;甲基丙烯酸2-异氰酰基乙酯;甲基丙烯酸异癸酯;甲基丙烯酸月桂酯;甲基丙烯酸甲酯;甲基丙烯酸2-(甲硫基)乙酯;马来酸单-2-(甲基丙烯酰基氧基)乙酯;琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰基氧基)乙酯;甲基丙烯酸2-N-吗啉基乙酯;甲基丙烯酸1-萘酯;二甲基丙烯酸1,4-亚苯酯,甲基丙烯酸苯酯;甲基丙烯酸磷酸2-羟乙酯;甲基丙烯酸1-萘甲酯;均苯四甲酸酐二甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸四氢糠酯;三乙二醇甲基醚甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯,丙烯酸酯甲基丙烯酸酯类聚氨酯(urethane acrylate methacrylate);环氧甲基丙烯酸酯类聚氨酯(urethane epoxy methacrylate);甲基丙烯酸乙烯酯;和二甲基丙烯酸酯类聚氨酯(urethane dimethacrylate)。

[0157] 在一个实施方案中,至少一种化合物C3可以具有至少一个碳-碳双键和选自由以下各项组成的组中的至少一个官能团:碳酸酯,氨基甲酸酯,醚和酯。类似于上文在化合物C1的上下文中给出的解释,这些官能团可以提供在硫醇-炔-烯反应之后获得的产物(如聚合物或者包含聚合物或由聚合物形成的制品)的生理学性能的适当调节。

[0158] 在一个实施方案中,至少一种化合物C3具有至少两个碳-碳双键,特别是至少两个末端烯官能团,如2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20个或更多个碳-碳双键(特别是末端烯官能团,特别是选自由下列各项组成的组中的官能团:烯丙基官能团,丙烯酸酯官能团和甲基丙烯酸酯官能团)。

[0159] 在一个实施方案中,可以调节末端炔官能团的数量与硫醇官能团的数量与碳-碳双键(特别是末端烯官能团)的数量的比率,以使所形成的聚合物中残留(在完成硫醇-炔-烯反应之后)反应性基团的数量和残留(在硫醇-炔-烯反应完成之后)单体的数量最小化,这特别是当聚合物(或包含单体或由单体形成的制品)用于医学或生物医学器械时可能是有利的。

[0160] 在一个实施方案中,可以调节末端炔官能团的数量与硫醇官能团的数量与碳-碳双键(特别是末端烯官能团)的数量的比率,以使一些硫醇官能团可以保留在硫醇-炔-烯反应完成之后形成的聚合物中,特别是该聚合物的表面上或包含该聚合物或由该聚合物形成的制品的表面上。由此,可以获得表面改性的聚合物或制品。特别地,这样的保留或残留的硫醇官能团可以用作能够将聚合物或制品与添加剂如有机填料(例如肝素)和/或与涂覆剂如抗微生物剂例如季胺偶联的锚定或对接(docking)部位(结合位点)。例如借助硫醇-烯反

应,如硫醇-迈克尔加成(thiol-Michael addition),典型地在碱性条件下催化,可以进行保留或残留的硫醇官能团与添加剂或涂覆剂的结合(偶联)。保留或残留的硫醇官能团与涂覆剂的结合(偶联)还可以包括二硫键(二硫桥)的形成,特别是在蛋白质或肽与聚合物或制品偶联的情况下。由此,可以为聚合物或制品赋予额外的生理学上有益的性能,例如在肝素的情况下赋予抗凝血性能,和/或可以为聚合物或制品的表面的至少一部分提供(纳米)涂层,特别是抗微生物涂层。

[0161] 至少一种化合物C1在树脂组合中含有的量可以为5至80重量%,特别是10至75重量%,特别是15至70重量%,特别是20至65重量%,如20至60重量%,25至55重量%,30至50重量%,35至45重量%或35至40重量%。

[0162] 至少一种化合物C2在树脂组合中含有的量可以为5至80重量%,特别是10至75重量%,特别是15至70重量%,特别是20至65重量%,如20至60重量%,25至55重量%,30至50重量%,35至45重量%或35至40重量%。

[0163] 至少一种化合物C3在树脂组合中含有的量可以为10至90重量%,特别是15至85重量%,特别是20至80重量%,特别是25至70重量%,如20至60重量%,25至55重量%,30至50重量%,35至45重量%或35至40重量%。

[0164] 在一个实施方案中,以比至少一种化合物C1和/或至少一种化合物C2更大的量含有至少一种化合物C3。

[0165] 在一个实施方案中,当将至少一种化合物C1、至少一种化合物C2和至少一种化合物C3的总量视为100重量%时,至少一种化合物C1/至少一种化合物C2/至少一种化合物C3的比率可以为5-40/5-60/10-90重量%,特别是10-30/10-50/20-80重量%。

[0166] 在一个实施方案中,末端炔官能团(特别是化合物C1)的数量与硫醇官能团(特别是化合物C2)的数量与碳-碳双键(特别是化合物C3)的数量可以例如为约1:3:3、1:2:4、1:2:12、2:3:3或2:2:4。

[0167] 本发明的发明人已发现,利用至少一种化合物C2(包含硫醇基团)与至少一种化合物C1和/或至少一种化合物C3相比的增大比率(即与其他两种化合物C1和C3相比,使用相对更大量的含硫醇基团的化合物C2),所得聚合物的网络密度下降,而该聚合物的均质性及其生物可降解性增大。

[0168] 树脂组合还包含至少一种光引发剂。在树脂组合中至少一种光引发剂的存在可以有助于引发硫醇-炔-烯反应中炔组分、硫醇组分和烯组分之间的反应。因此,至少一种光引发剂的存在可以增加聚合速度(速率)和/或减少固化时间。作为结果,当树脂组合被用作印刷方法用的墨或在墨中使用时,至少一种光引发剂的存在是特别有利的,特别是这样的三维印刷方法:其中通常待印刷的目标物逐层形成,要求先前的层在形成随后的层之前基本上硬化或固化。此外,通过使用光引发剂,可以根据需要选择性地控制硫醇-炔-烯反应,特别是在被认为开始/促进聚合的树脂组合中或之内的特定位置或区域方面,例如通过将适当的携带能量的活化光束引导至特定位置或区域,从而作为印刷方法的结果使得能够形成高分辨率的特定结构。

[0169] 如在本文中所使用的术语“光引发剂”,特别表示可以由携带能量的活化光束(如电磁辐射)例如在用活化光束照射时活化的化合物。在由携带能量的光束活化时,可以特别地将光引发剂转化为其自由基。因此,光引发剂可以特别地是产生自由基的光引发剂。

[0170] 光引发剂可以特别地是I型光引发剂或II型光引发剂。

[0171] 光引发剂可以特别地是紫外活性光引发剂和/或可见光活性光引发剂。换句话说,光引发剂可以特别地是可以由在紫外波长区域(如10至380nm,特别是200至380nm的波长范围)内的电磁辐射和或由在可见光波长区域(如380至780nm的波长范围)内的电磁辐射活化的化合物。

[0172] 光引发剂没有特别地限定,只要其可以由电磁辐射活化从而引发树脂组合中炔组分、硫醇组分和烯组分之间的硫醇-炔-烯反应即可。

[0173] 在一个实施方案中,光引发剂可以是至少一种选自由下列各项组成的组中的化合物:醌化合物、樟脑醌、叠氮化合物、偶氮化合物,特别是偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化合物,特别是过氧化苯甲酰、二硫化合物、双-咪唑化合物、烷基卤化物、烷基硫氰酸酯、氧化膦化合物、取代的或未取代的噻吨酮、取代的或未取代的二苯甲酮或其混合物。术语“取代的”可以特别地对应于如以上所限定的,只要取代基基本上不降低光引发剂的反应性即可。如对于本领域技术人员来说众所周知的,这些化合物可以形成在由光化学能活化时具有非共用价电子或至少一个非共用电子对的基团和/或部分。

[0174] 光引发剂的合适实例包括硫杂蒽-9-酮,2-氯-;9H-硫杂蒽-2-甲酸,9-氧代-,乙酯;2,4,6-三甲基苯甲酮;2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮;苯甲酸2-(二甲基氨基)乙酯;1-[4-(1,1-二甲基乙基)苯基]-2-羟基-2-甲基丙-1-酮;硫氧化铟;2-乙基蒽醌;苯甲酰基甲酸乙酯;2-羟基-[4'-(2-羟基丙氧基)苯基]-2-甲基丙酮;2-羟基-2-甲基苯丙酮;1-羟基环己基-苯基-酮;苯甲酰基甲酸甲酯;4-(4-甲基苯硫基)-苯甲酮;1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)肟;4-苯基苯甲酮;氧化膦,三苯基-;聚(氧基-1,2-乙二基),a-[2-(4-氯苯甲酰基)苯甲酰基]-w-[[2-(4-氯苯甲酰基)苯甲酰基]氧基]-;4,4'-双(甲基乙基氨基)苯甲酮;丁氧基乙基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯;d,1-樟脑醌;1-氯-4-丙氧基噻吨酮;9,10-二丁氧基蒽;2,2-二乙氧基苯乙酮;2,4-二乙基-9H-硫杂蒽-9-酮;2,3-二羟基-6-(2-羟基-2-甲基-1-氧代丙基)-1,1,3-三甲基-3-[4-(2-羟基-2-甲基-1-氧代丙基)苯基]-1H-茛;蒽醌,2-乙基-;1H-氮杂草-1-丙酸,六氢-,2,2-双[(1-氧代-2-丙烯基)氧基]甲基]丁酯;苯甲酮,4,4'-双(二乙基氨基)-;双(η (5)-环戊二烯基)-双(2,6-二氟-3-[吡咯-1-基]-苯基)钛;2,2-双-(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2-联咪唑;双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦;苯甲酮;苯甲酮,2-甲基-;苯甲酮,3-甲基-;苯甲酮,4-甲基-;乙基-4-(二甲基氨基)苯甲酸酯;2-异丙基噻吨酮;4-异丙基噻吨酮;甲基-2-苯甲酰基苯甲酸酯;{a-2-(苯基羰基)苯甲酰基聚(氧亚乙基)-聚[氧基(1-甲基亚乙基)]-聚(氧亚乙基)}2-(苯基羰基)苯甲酸酯;{a-4-(二甲基氨基)苯甲酰基聚(氧亚乙基)-聚[氧(1-甲基亚乙基)]-聚(氧亚乙基)}4-(二甲基氨基)苯甲酸酯;1,3-二({a-2-(苯基羰基)苯甲酰基聚[氧(1-甲基亚乙基)]}氧基)-2,2-双({a-2-(苯基羰基)苯甲酰基聚[氧(1-甲基亚乙基)]}氧基)甲基)丙烷;1,3-二({-4-(二甲基氨基)苯甲酰基聚[氧(1-甲基亚乙基)]}氧基)-2,2-双({-4-(二甲基氨基)苯甲酰基聚[氧(1-甲基亚乙基)]}氧基)甲基)丙烷;1,3-二({a-[1-氯-9-氧代-9H-硫杂蒽-4-基]氧基}乙酰基聚[氧(1-甲基亚乙基)]}氧基)-2,2-双({a-[1-甲基亚乙基]}氧基)甲基)丙烷;聚{1-[4-(苯基羰基)-4'-(甲基二苯硫醚)]乙烯};聚{1-[4-(苯基羰基)苯基]乙烯};1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙酮;二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦;聚合物苯甲酮衍生物;聚合物噻吨酮衍生物;聚合物氨基苯甲酸酯;氧

基-苯基乙酸2-[2-羟基-乙氧基]-乙酯;氧基-苯基乙酸2-[2-氧代-2-苯基-乙酰氧基-乙氧基]-乙基;苯甲酰基苯甲酸酯,与支化多元醇的酯;1-(4-[(4-苯甲酰基苯基)硫]苯基)-2-甲基-2-[(4-甲基苯基)磺酰基]-1-丙-1-酮;2-苄基-2-二甲基氨基-4-吗啉基苯丁酮;羧基甲氧基苯甲酮和聚丁二醇250的二-酯;羧基甲氧基-苯甲酮和聚乙二醇200的二-酯;(二甲基氨基)苯甲酸酯,与支化多元醇的酯;2-乙基己基-4-二甲基氨基苯甲酸酯;2-羟基-1-(4-(4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基)苯基)-2-甲基-2-丙酮;(甲基氨基)二乙烷-2,1-二基双(4-二甲基氨基氨基苯甲酸酯);2-(4-甲基苄基)-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮;低聚-[2-羟基-2-甲基-1-((4-(1-甲基乙烯基)苯基)丙酮)];9-氧代-9H-硫杂蒽-甲酸酯,与支化多元醇的酯;和苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦,Ivocerin,四乙酰基锆化合物。

[0175] 光引发剂的特别适合的实例表示Irgacure TPO-L和Irgacure 819的混合物。另外,考虑到其高生物相容性,Ivocerin可以是特别有利的。

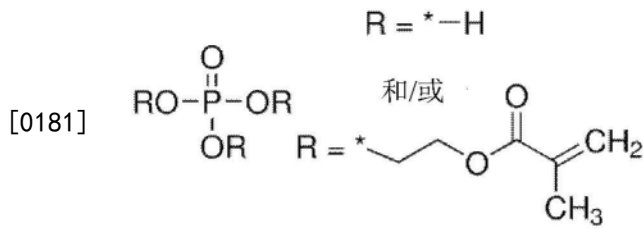
[0176] 另外,光引发剂的其他适当实例在WO 2013/052328 A1的第17至19页和WO 2012/126695 A1的第13页给出,将它们的公开内容通过引用结合在本文中。

[0177] 相对于树脂组合物的总重量,至少一种引发剂的含量可以特别为0.1至20重量%,如0.2至15重量%,特别是0.5至12.5重量%,特别是1至10重量%,特别是2至8重量%。

[0178] 树脂组合物还包含至少一种稳定剂,特别是特定稳定剂的组合。在树脂组合物中至少一种稳定剂的存在改善树脂组合物的储存稳定性。至少一种稳定剂(或多种稳定剂的组合)可以特别地避免或至少减少具有至少一个末端炔官能团的化合物C1和/或具有至少一个碳-碳双键的化合物C3与具有至少两个硫醇官能团的化合物C2的过早反应(特别是过早引发和/或增长)。

[0179] 在一个实施方案中,至少一种稳定剂包括至少一种自由基清除剂。如本文所使用的,术语“自由基清除剂”可以特别地表示这样的化合物,其可以经历与自由基(如具有非共用电子对的化合物)的反应,从而消除或俘获自由基。特别地,自由基清除剂可以包括酚类自由基清除剂或酚类抗氧化剂。自由基清除剂的合适实例包括氢醌,如氢醌单甲基醚(HQME)、叔丁基儿茶酚、连苯三酚或其醚、地蒎酚、oxyhydrochinon、没食子酸丙酯、没食子酸月桂酯、丁基羟基甲苯(BHT,2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚)、丁基化羟基茴香醚(BHA,2-叔丁基-4-羟基茴香醚和/或3-叔丁基-4-羟基茴香醚)和/或二或三羟基苯甲醛,特别是2,4-二羟基苯甲醛(2,4-DHB)、3,4-二羟基苯甲醛(3,4-DHB)、3,5-二羟基苯甲醛(3,5-DHB)、2,5-二羟基苯甲醛(2,5-DHB)、2,3-二羟基苯甲醛(2,3-DHB)和/或2,3,4-三羟基苯甲醛(2,3,4-THB)。自由基清除剂的特别合适的实例包括以上列举的连苯三酚、地蒎酚、oxyhydrochinon、没食子酸丙酯、BHT和二或三羟基苯甲醛。

[0180] 在一个实施方案中,至少一种稳定剂包括至少一种含磷化合物,特别是至少一种膦酸和/或至少一种磷酸和/或其衍生物(特别是酯)。这样的稳定剂化合物可以特别适用于抑制(过早的)硫醇-迈克尔反应。膦酸的合适实例包括烷基膦酸、乙烯基膦酸、芳基膦酸如苯基膦酸和苄基膦酸,以及带有可聚合取代基的膦酸。磷酸和/或其衍生物的合适实例包括其中一部分(特别是仅一部分而不是全部)羟基基团被酯化的磷酸,例如可以“Miramer A99”商购获得的磷酸2-羟基乙基甲基丙烯酸酯,如由以下结构式表示的:



[0182] 在一个实施方案中,至少一种稳定剂包括至少一种络合剂(螯合剂)。如本文中所述的,术语“络合剂”或“螯合剂”可以特别地表示这样的化合物,其可以充当络合物中的配体,由此屏蔽或阻挡另一化合物(即络合的化合物)。特别地,络合剂可以包括至少一种芳族偶氮化合物,更具体地至少一种在关于偶氮基团的邻位具有羟基的芳族偶氮化合物。其合适的实例包括苏丹2(Sudan 2)、苏丹橙(Sudan orange)、4-苯基偶氮苯酚、2,2-二羟基偶氮苯、Tropaepolin 0和噻唑基偶氮间苯二酚。其他合适的络合剂包括草酸铵(AO)和/或亚乙基双(二苯基膦)(EBP)。

[0183] 在一个实施方案中,至少一种稳定剂包括至少一种自由基清除剂,特别是至少一种酚自由基清除剂,以及至少一种含磷化合物,特别是至少一种膦酸和/或至少一种磷酸和/或其衍生物。

[0184] 在一个实施方案中,至少一种稳定剂包括至少一种自由基清除剂,特别是至少一种酚自由基清除剂,以及至少一种络合剂,特别是至少一种芳族偶氮化合物。

[0185] 在一个实施方案中,至少一种稳定剂包括至少一种自由基清除剂,特别是至少一种酚自由基清除剂,至少一种含磷化合物,特别是至少一种膦酸和/或至少一种磷酸和/或其衍生物,以及至少一种络合剂,特别是至少一种芳族偶氮化合物。

[0186] 相对于树脂组合物的总重量,至少一种稳定剂的含量(或稳定剂的总含量)可以特别地为0.001至10重量%,如0.01至7.5重量%,特别是0.1至6重量%,特别是0.5至5重量%,特别是2至4重量%。例如,相对于树脂组合物的总重量,至少一种自由基清除剂和/或至少一种含磷化合物可以以0.1至10重量%,如0.2至7.5重量%,特别是0.5至6重量%,特别是1至5重量%,特别是2至4重量%的量包含,而相对于树脂组合物的总重量,至少一种络合剂可以以0.001至5重量%,如0.01至2.5重量%,特别是0.1至2重量%,特别是0.25至1.5重量%,特别是0.5至1重量%的量包含。

[0187] 在一个实施方案中,树脂组合物还可以包含选自以下各项组成的组中的至少一种添加剂:颜料,无机填料,有机填料,分散剂,流平剂,滑爽剂,光吸收剂,流变改性剂和消泡添加剂。

[0188] 借助添加剂,如颜料、无机填料和/或有机填料的存在,可以根据需要为通过硫醇-炔-烯反应得到的产物(例如使用树脂组合物的印刷方法的产物)提供额外的特别定制的可利性能。树脂组合物中的分散剂、流平剂、滑爽剂和/或光吸收剂的存在可以特别有助于改善硫醇-炔-烯反应的效率和/或增加树脂组合物和所形成的的聚合物网络的均匀性。在它们之中,流平剂和滑爽剂可以影响立体光刻过程中的膜形成。

[0189] 颜料可以是有机或无机颜料。颜料没有特别地限定,并且可以使用例如任何通常用于印刷的颜料,只要其基本上不损害树脂组合物中炔组分、烯组分和硫醇组分之间的硫醇-炔-烯反应即可。例如在进一步提供额外参考的WO 2008/074548的第[0128]至[0138]段、US 6,045,607的第14栏第39行至第15栏第46行、WO 2005/049744的第12至16页中公开

了颜料的适合的实例,这些文献的全部公开内容通过引用结合在本文中。可以将颜料表面处理从而提高其在树脂组合物中的分散性。

[0190] 无机填料没有特别地限定,只要其基本上不损害树脂组合物中炔组分、烯组分和硫醇组分之间的硫醇-炔-烯反应即可。特别地,无机填料可以是碳酸钙、氧化铝、氧化锆、氮化硅、磷酸钙如磷酸三钙和/或羟磷灰石中任一种(或组合),如果使用例如通过印刷方法在硫醇-炔-烯反应之后得到的产物作为植入物、骨骼替代物和/或牙科产品如假牙,它们是特别适合的。在WO 2013/052328 A1的第24至27页公开了无机填料的另外的适当实例,其公开内容通过引用结合在本文中。

[0191] 有机填料没有特别地限定,只要其基本上不损害树脂组合物中炔组分、烯组分和硫醇组分之间的硫醇-炔-烯反应即可。特别是,有机填料可以是肝素、胶原蛋白和/或胶质,如果使用例如通过印刷方法在硫醇-炔-烯反应之后得到的产物作为植入物、骨骼替代物和/或牙科产品如假牙,则它们是特别适合的。另外,有机填料可以包含生理活性化合物,如蛋白质、酶、肽、抗体、药物等。在WO 2013/052328 A1的第24至27页和WO 2012/103445 A2的连接第7和8页的段落公开了的另外的适当实例,这些文献的公开内容通过引用结合在本文中。

[0192] 对分散剂没有特别限制,只要它不实质性地损害树脂组合物中的炔组分、烯组分和硫醇组分之间的硫醇-炔-烯反应即可。分散剂的合适实例包括Disper Byk 102;Disper Byk 106;Disper Byk 110;Disper Byk 162;Disper Byk 182;Disper Byk 2000;Disper Byk 2008;Disper Byk 2025;Disper Byk 2164;和Disper Byk 2205。

[0193] 对流平剂没有特别限制,只要它不实质性地损害树脂组合物中的炔组分、烯组分和硫醇组分之间的硫醇-炔-烯反应即可。流平剂的合适实例包括Byk-302;Byk-350;Byk-399;Byk-381;和Byk-3550。

[0194] 对滑爽剂没有特别限制,只要它不实质性地损害树脂组合物中的炔组分、烯组分和硫醇组分之间的硫醇-炔-烯反应即可。滑爽剂的合适实例包括Byk-307;Byk-377;Ceraflour 991;和Ceraflour 925。

[0195] 对光吸收剂没有特别限制,只要它不实质性地损害树脂组合物中的炔组分、烯组分和硫醇组分之间的硫醇-炔-烯反应即可。特别地,光吸收剂可以是紫外光和/或可见光吸收剂。光吸收剂的合适实例包括甲氧基肉桂酸乙基己酯;丁基甲氧基二苯甲酰基甲烷(methan);亚苄基樟脑磺酸;辛基三嗪酮(octyltriazon);苯基苯并咪唑磺酸;奥克立林(octocrylen);2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮脞;2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮脞-5-磺酸;3-亚苄基-苄-2-酮;4-叔丁基-4'-甲氧基-二苯甲酰基-甲烷;2-[-4-(二乙基氨基)-2-羟基苯甲酰基]苯甲酸(benzoesaure)己酯3;二辛基丁酰胺基三嗪酮(dioctylbutamidotriazon);2-乙基己基-2-羟基苯甲酸酯;和4-甲基亚苄基樟脑。

[0196] 对流变改性剂没有特别限制,只要它不实质性地损害树脂组合物中的炔组分、烯组分和硫醇组分之间的硫醇-炔-烯反应即可。流变改性剂的合适实例包括Tixogel-EZ 100;Viscobyk-4010;Rheocin;和Rheotix-240。

[0197] 对消泡添加剂没有特别限制,只要它不实质性地损害树脂组合物中的炔组分、烯组分和硫醇组分之间的硫醇-炔-烯反应即可。消泡添加剂的合适实例包括Byk-088;Byk-1790;Byk-1794;和Byk-1794。

[0198] 相对于树脂组合物的总重量,选自由颜料、无机填料、有机填料、分散剂、流平剂、滑爽剂、光吸收剂、流变改性剂和消泡添加剂组成的组中的至少一种添加剂的含量,特别是其总含量,可以为0.1至70重量%,如0.2至60重量%,特别是0.5至50重量%,特别是1至40重量%,特别是2至30重量%。

[0199] 在树脂组合物中可以含有另外的组分或成分。

[0200] 例如,在树脂组合物中可以含有除上述炔、硫醇和烯单体外的另外的单体,其可以特别地与炔、硫醇和/或烯单体共聚并且其可以从而为通过使树脂组合物的一些或全部组分聚合而得到的(共)聚合物赋予另外的特定特性。

[0201] 此外,在树脂组合物中可以含有分散剂和/或润湿剂。

[0202] 特别地,树脂组合物还可以含有适合作为分散剂和/或润湿剂的表面活性剂,如阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂和/或两性表面活性剂。

[0203] 阴离子表面活性剂的适合的实例包括包含羧酸根、硫酸根、磷酸根和/或磺酸根基团的表面活性剂,例如氨基酸衍生物、脂肪醇醚硫酸盐、脂肪醇硫酸盐、皂(如钠皂和/或钾皂)烷基苯酚乙氧基化合物、脂肪醇乙氧基化物、烷基硫酸盐、烯烴硫酸盐和/或烷基磷酸盐。

[0204] 阳离子表面活性剂的适合的实例包括季铵或季磷化合物,例如四烷基铵盐、N,N-二烷基咪唑啉化合物、二甲基二硬脂基铵化合物、N-烷基吡啶化合物和/或氯化铵类。

[0205] 非离子表面活性剂的适合的实例包括乙氧基化物,例如,醇的乙氧基化加成产物如聚氧亚烷基多元醇、胺、脂肪酸、烷基苯酚、乙醇酰胺、聚硅氧烷和/或脂肪酸酯、烷基或烷基苯基聚乙二醇醚,比如脂肪醇聚乙二醇醚或脂肪酸酰胺、烷基糖苷、糖酯、脱水山梨醇酯、聚山梨醇酯和/或三烷基氧化胺;聚(甲基)丙烯酸与聚亚烷基二醇和/或氨基聚亚烷基二醇的酯和/或酰胺,其全部可以在一侧由烷基终止。

[0206] 两性表面活性剂的适合的实例包括两性的电解质,也被称为两性电解质(ampholyte),如氨基酸和/或甜菜碱。

[0207] 在W0 2013/087427 A1的第34至37页公开了额外的组分或成分,特别是分散剂和表面活性剂的另外的适当实例,其公开内容通过引用结合在本文中。

[0208] 树脂组合物可以是固体、半固体(浆状)或液体。因为炔单体、硫醇单体和/或烯单体通常是液体,所以树脂组合物可以特别地是溶液、乳液或分散液(特别是固-液分散液,如悬浮液)。

[0209] 树脂组合物可以特别地是基本上不含溶剂的,如基本上不含水的。如在本文中所使用的术语“基本上不含溶剂的”可以特别地表示树脂组合物包含不大于15重量%的溶剂,特别是不大于10重量%,特别是不大于5重量%,特别是不大于2重量%,特别是不大于1重量%。

[0210] 因此,树脂组合物可以特别地基本上不含溶剂,如极性溶剂或非极性溶剂,例如水、醇溶剂(如甲醇、乙醇、乙二醇、1-丙醇、2-丙醇(IPA)、丙二醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、丁二醇等)、醚溶剂(如二甲醚、二乙醚、叔丁基甲基醚、1,4-二噁烷、四氢呋喃(THF)等)、酯溶剂(如乙酸乙酯等)、碳酸酯溶剂(如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等)、卤化烷烴溶剂(如二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷等)、腈溶剂(如乙腈等)、醛或酮溶剂(如丙酮等)、酰胺溶剂(如二甲基甲酰胺(DMF)等)、亚砜溶剂(如二甲亚砜(DMSO)等)、酸溶剂(如甲酸、乙

酸等)、烃溶剂(如戊烷、环戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷等)或芳族溶剂(如苯、甲苯等)。

[0211] 在一个实施方案中,树脂组合物可以包含少量的溶剂,如以上所列出的溶剂中的任一种。例如,树脂组合物可以包含多达15重量%的溶剂,特别是多达10重量%的溶剂。由此,树脂组合物的粘度可以适当地调节,特别是在粘度否则将非常高的情况下粘度得到了降低,这在树脂组合物的可印刷性方面可能是有利的。

[0212] 在一个实施方案中,树脂组合物基本上不含溶剂,特别是基本上不含水,树脂组合物中具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3具有至少一个选自以下各项组成的组中的官能团:烯丙基官能团,丙烯酸酯官能团和甲基丙烯酸酯官能团。由此,可以获得特别有利的树脂组合物。

[0213] 在一个实施方案中,至少一种化合物C1和至少一种化合物C3可以形成一种(单一)化合物。换句话说,树脂组合物可以包含至少一种具有至少一个末端炔官能团和至少一个碳-碳双键的化合物C4。在一个实施方案中,除了至少一种化合物C1和/或至少一种化合物C3之外,可以包含至少一种化合物C4,例如树脂组合物可以包含至少一种化合物C4、至少一种化合物C2和至少一种化合物C3。在另一个实施方案中,代替至少一种化合物C1和至少一种化合物C3,可以包含至少一种化合物C4,例如树脂组合物可以包含至少一种化合物C4和至少一种化合物C2。化合物C4的至少一个末端炔官能团和至少一个碳-碳双键可以特别地是如在前文中所例示的那些。另外,包含至少一种化合物C4的树脂组合物还可以包含另外的成分或组分,如以上详细描述。通过包含至少一种化合物C4,树脂组合物可以显示出特别有利的性能,如高反应(聚合)速度(高固化速度)、特别低的残留单体含量、特别低的所得聚合物的收缩率、优异的所得聚合物的机械性能(如弹性模量)等。例如,至少一种化合物C4可以具有至少一个末端炔官能团和至少一个烯丙基官能团。

[0214] 在第二方面中,本发明涉及如本文所述的树脂组合物用作墨或在墨中的用途,其可以例如适用于如以下进一步详细描述印刷方法。特别是,树脂组合物可以用作墨(印刷墨),即树脂组合物本身可以直接用作墨。备选地,树脂组合物可以在墨(印刷墨)中使用,即作为墨的组分或成分,连同适当的通常在墨中使用一种或多种另外的组分或成分。

[0215] 在第三方面中,本发明涉及套件,其包括:

[0216] 具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1;

[0217] 具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2;

[0218] 具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3;

[0219] 至少一种光引发剂;和

[0220] 任选的至少一种稳定剂。

[0221] 至少一种化合物C1、至少一种化合物C2、至少一种化合物C3、至少一种光引发剂以及任选的至少一种稳定剂可以特别地是如以上关于根据本发明的树脂组合物详细定义的那些。

[0222] 在套件中,特别是多部件套件中,这些组分可以特别地以空间上分开的方式提供。特别地,一方面组分C1和C3并且另一方面组分C2可以提供在套件的分开的隔室中。如果组分C1和/或C3和/或至少一种组分C2在它/它们倾向于(过早地)与其他组分/彼此反应的程度上是反应性,则即使当在黑暗中(如当借助不透光材料包装时)和/或在低温下(如在不高于10°C,特别是不高于5°C,如不高于0°C的温度下)储存时,这也可能是有利的。另外,当一

方面具有至少一个末端炔官能团的化合物C1和具有至少一个碳-碳双键的化合物C3以及另一方面具有至少两个硫醇官能团的化合物C2以分开的组合物(例如在多部件套件中以空间上分开的方式)(它们直到马上进行印刷之前才组合)提供时,稳定剂可能是非必需的(但是尽管如此也可以含有,例如较小的量)。

[0223] 在化合物C1和C3的隔室和/或化合物C2的隔室中的任一个中以及套件的任何额外隔室中,可以含有彼此独立地含有如以上关于树脂组合物详细描述的其他成分或组分,特别是光酸、光碱、选自由颜料,无机填料,有机填料,分散剂,流平剂,滑爽剂,光吸收剂,流变改性剂和消泡添加剂组成的组中的至少一种添加剂,除了炔、硫醇和烯单体之外的其他单体、表面活性剂、分散剂、润湿剂和/或多价螯合剂。

[0224] 特别地,套件可以是两组分、三组分、四组分、五组分或多组分体系,如2K体系、3K体系、4K体系、5K体系等。

[0225] 在使用前,例如在印刷方法中,将在套件的单独的区室中含有的组分混合。可以通过适当的装置或分配器手动或(半)自动地进行混合。在使用前,例如在印刷方法中,在套件的单独的区室中含有的组分可以特别地混合不大于48小时、不大于24小时、不大于12小时、不大于6小时、不大于4小时、不大于3小时、不大于2小时、不大于90分钟、不大于60分钟、不大于45分钟、不大于30分钟、不大于25分钟、不大于20分钟、不大于15分钟、不大于10分钟、不大于7.5分钟、不大于5分钟、不大于4分钟、不大于3分钟、不大于2分钟、不大于90秒、不大于60秒、不大于45秒、不大于30秒、不大于25秒、不大于20秒、不大于15秒、不大于10秒、不大于7.5秒、不大于5秒、不大于4秒、不大于3秒、不大于2秒、不大于1秒。

[0226] 在第四方面中,本发明涉及如本文所述的套件用于制备适合用作墨或在墨中使用的树脂组合物,特别是如本文所述的树脂组合物的用途,所述墨可以例如适用于如以下进一步详细描述的印刷方法。为了制备树脂组合物,可以将套件的单独的区室中含有的组分混合。可以通过适当的装置或分配器手动或(半-)自动地进行混合。

[0227] 在第五方面中,本发明涉及印刷方法,其包括下列步骤:

[0228] 提供(例如印刷)第一墨部分,其包含具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1和具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3;

[0229] 提供(例如印刷)第二墨部分,其包含具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2;

[0230] 其中第一和第二墨部分中的至少一个还包含至少一种光引发剂;

[0231] 由第一和第二墨部分形成树脂组合物(例如通过混合第一和第二墨部分),接着立即用携带能量的活化光束照射树脂组合物的至少一部分,以引起该至少一部分的树脂组合物的聚合并且获得聚合物。

[0232] 至少一种化合物C1、至少一种化合物C2、至少一种化合物C3和至少一种光引发剂可以特别地是如以上关于根据本发明的树脂组合物详细定义的那些。

[0233] 如本文所使用的,术语“立即”可以特别地表示这样的时间段,在该时间段期间不发生显著的聚合反应,特别是硫醇-炔-烯反应,该时间段可以很大程度上取决于各个组分的反应性,这对于本领域技术人员而言将是明显的。因此,术语“立即”可以例如是指不大于48小时、不大于24小时、不大于12小时、不大于6小时、不大于4小时、不大于3小时、不大于2小时、不大于90分钟、不大于60分钟、不大于45分钟、不大于30分钟、不大于25分钟、不大于

20分钟、不大于15分钟、不大于10分钟、不大于7.5分钟、不大于5分钟、不大于4分钟、不大于3分钟、不大于2分钟、不大于90秒、不大于60秒、不大于45秒、不大于30秒、不大于25秒、不大于20秒、不大于15秒、不大于10秒、不大于7.5秒、不大于5秒、不大于4秒、不大于3秒、不大于2秒、不大于1秒。

[0234] 在一个实施方案中,第一和第二墨部分中的至少一个还可以包括如以上关于根据本发明的树脂组合物详细定义的至少一种稳定剂,特别是至少一种稳定剂或稳定剂的组合(在这种情况下,一种或多种类型的稳定剂可以包含在第一墨部分中,并且一种或多种(其他)类型的稳定剂可以包含在第二墨部分中)。同时,当一方面具有至少一个末端炔官能团的化合物C1和具有至少一个碳-碳双键的化合物C3以及另一方面具有至少两个硫醇官能团的化合物C2以分开的墨部分(其在即将印刷之前才进行组合)提供时,稳定剂可能是不必要的,尽管如此,稳定剂的使用对于充分控制或调节聚合反应,特别是硫醇-炔-烯反应来说可能是有利的。为此,当稳定剂可以包含在被配置成长时间储存的树脂组合物中时,以较小的量包含至少一种稳定剂可能是足够的。

[0235] 在一个实施方案中,所述方法还包括加热第一墨部分和/或第二墨部分的步骤,特别是在提供(例如印刷)第一墨部分和/或第二墨部分前(之前)和/或时(期间)。这可能是有利的,例如,如果第一墨部分和/或第二墨部分的粘度高,使得第一墨部分和/或第二墨部分的粘度可以通过加热而降低,这可能有利于印刷过程。第一墨部分和/或第二墨部分的高粘度可以例如在其中具有至少两个末端炔官能团的至少一种化合物C1、其中单体彼此表现出多种相互作用(如氢键)或者其中第一墨部分和/或第二墨部分包含大量的填料或任何其他增粘化合物的情况下发生。

[0236] 在一个实施方案中,第一墨部分和/或第二墨部分可以加热至在40°C至120°C,例如50°C至100°C范围内的温度。

[0237] 在第六个方面,本发明涉及一种印刷方法,其包括以下步骤:

[0238] 提供(例如印刷)如本文所述的树脂组合物;和

[0239] 用携带能量的活化光束照射树脂组合物的至少一部分,以引起该至少一部分的树脂组合物的聚合并获得聚合物。

[0240] 在一个实施方案中,所述方法还包括加热树脂组合物的步骤,特别是在提供(例如印刷)树脂组合物前(之前)和/或之时(期间)。这可能是有利的,例如,如果树脂组合物的粘度高,使得树脂组合物的粘度可以通过加热而降低,这可能有利于印刷过程。树脂组合物的粘度可以例如在其中具有至少两个末端炔官能团的至少一种化合物C1、其中单体彼此表现出多种相互作用(如氢键)或者其中树脂组合物包含大量的填料或任何其他增粘化合物的情况下发生。

[0241] 在一个实施方案中,树脂组合物可以加热至在40°C至120°C,例如50°C至100°C范围内的温度。

[0242] 在一个实施方案中,印刷方法可以是三维印刷方法。

[0243] 如在本文中所使用的术语“三维印刷方法”,特别表示在三个方向(例如,长度、宽度和高度)上延伸的印刷方法的产物。因此,三维印刷方法的产物可以特别地是三维物体。

[0244] 三维印刷方法可以特别地是选自由下列各项组成的组中的任一项:立体光刻(SLA)、双光子吸收(TPA)聚合、数字光处理(DLP)、反应性激光烧结(RLS)、固基光敏液相法

SGC)、多股射流建模(MJM)或其组合。考虑到其高分辨率,立体光刻(SLA)可以是优选的。

[0245] 在用携带能量的活化光束照射树脂组合物的至少一部分的步骤(其也可以被称为照射步骤或固化步骤)中,可以在树脂组合物的被照射部分处引起硫醇-炔-烯反应,结果是炔组分、硫醇组分和烯组分在被照射部分处经历交联(聚合)反应,并且因此在树脂组合物的被照射部分处形成聚合物。

[0246] 特别地,照射可以以受控方式进行,特别是通过计算机系统进行控制,以形成所得聚合物的所需图案或结构。

[0247] 术语“树脂组合物的至少一部分”可以特别地意指并非100%的树脂组合物暴露于能量源。特别是,术语“树脂组合物的至少一部分”可以意指至少5%,特别是至少10%,特别是至少15%,特别是至少20%,特别是至少25%,特别是至少30%,特别是至少35%,特别是至少40%,特别是至少45%,特别是至少50%,特别是至少55%,特别是至少60%,特别是至少65%,特别是至少70%,特别是至少75%,特别是至少80%的树脂组合物暴露于能量源,并且其可以意指特别是不大于95%,特别是不大于90%,特别是不大于85%,特别是不大于80%,特别是不大于75%,特别是不大于70%,特别是不大于65%,特别是不大于60%,特别是不大于55%,特别是不大于50%,特别是不大于45%,特别是不大于40%,特别是不大于35%,特别是不大于30%,特别是不大于25%,特别是不大于20%的树脂组合物暴露于能量源。

[0248] 在惰性气体气氛下(如在 N_2 、 CO_2 或稀有气体特别是Ar气氛下)进行照射步骤可能是有利的,同时也可以环境气体气氛如空气下或甚至在(基本上)纯氧下进行该步骤。

[0249] 对照射步骤的持续时间没有特别地限定,并且其可以由本领域技术人员特别根据印刷方法的类型和树脂组合物的组分(特别是它们的反应性)适当地选择。例如,用于照射的适合时间(持续时间)可以是1ms至1h,特别是1s至1min。

[0250] 对照射的强度没有特别地限定,并且其可以由本领域技术人员特别根据印刷方法的类型、树脂组合物的组分和步骤的持续时间适当地选择。例如,强度可以是0.0001至20W/cm²,特别是0.01至5W/cm²。

[0251] 在一个实施方案中,所述方法还包括在照射树脂组合物的至少一部分期间和/或之后后固化聚合物的步骤。因此,照射步骤可以包括或者可以在接着是后固化步骤,其中为最初形成的聚合物进一步或再次提供光化能量。例如,在立体光刻的情况中,可以在后固化步骤中用紫外辐射进一步或再次照射(最初)形成的聚合物。后固化可以特别地在升高的温度下例如在30至80°C范围内进行。

[0252] 在一个实施方案中,携带能量的活化光束可以特别地包括电磁辐射(特别是光化辐射)。

[0253] 特别地,携带能量的活化光束可以选自由下列各项组成的组中的至少一种:紫外辐射(如具有10至380nm,特别是200至380nm,特别是250至380nm的波长)和可见光辐射(如具有380至780nm的波长)。

[0254] 在一个实施方案中,印刷方法可以是无溶剂印刷方法。特别地,优选在印刷方法中不使用如以上对于根据本发明的树脂组合物详细描述的那些溶剂。

[0255] 在一个实施方案中,所述方法还可以包括以下步骤:清洁聚合物,特别是从聚合物中除去未反应的残余单体(如至少一种化合物C1、化合物C2和化合物C3)。

[0256] 在一个实施方案中,清洁的步骤包括将聚合物与包含碱性化合物、表面活性剂和适当溶剂的清洁组合物接触。通过采取此措施,由于碱催化的硫醇-烯反应和/或硫醇-炔反应而使残余单体沉淀,并且由此形成的沉淀物可以通过清洁组合物(例如清洁溶液)除去。

[0257] 关于(任选的)清洁步骤,特别是关于清洁组合物的进一步细节,将在以下关于本发明的第十一方面进一步详细说明,该第十一方面的公开内容也可以与第五和第六方面的印刷方法进行组合。

[0258] 在第七方面,本发明涉及可通过如本文所述的印刷方法得到的聚合物。聚合物不仅可以由树脂组合物的组分限定,而且其也可以由其通过印刷方法得到的特定的图案和/或(三维)结构限定。聚合物的化学结构可以特别地取决于树脂组合物的组分,而且还取决于可以影响聚合物内交联度的印刷方法的特定条件,然而聚合物的几何结构可以特别地取决于印刷方法的特定条件,如由印刷方法赋予聚合物的特定图案和/或(三维)结构,而且还取决于树脂组合物的组分。

[0259] 在第八方面中,本发明涉及包含如本文所述的聚合物或由根据本发明的聚合物形成的制品。根据具体目的的需要,制品可以由具有或不具有任何另外改性比如再成形的聚合物组成,或者制品可以包含除另外的组分或成分外的聚合物。例如,制品可以包含聚合物和涂层,如纳米涂层。制品还可以由聚合物形成。

[0260] 在一个实施方案中,制品可以是医学装置或生物医学装置。医学和/或生物医学装置可以特别地选自由下列各项组成的组:植入物、骨骼替代物、组织替代物和牙科产品。

[0261] 因为医学和/或生物医学装置通常在使用时暴露于人或动物身体,制品应当优选是生物相容性的。特别是,制品应当基本上不干扰/赋予人或动物身体与制品接触的该部分的生理功能或性能。另外,制品不应当向人或动物身体与制品接触的该部分释放任何有害化合物或任何另外的不利化合物。因为作为硫醇-炔-烯反应的结果而得到聚合物以及因此的制品,聚合物具有非常低的残留单体含量、高化学稳定性和低收缩率,从而聚合物以及制品不仅是高度生物相容性的,而且还特别适合作为医学和/或生物医学装置。

[0262] 在一个实施方案中,制品(以及聚合物)可以是基本上可生物降解的。这例如如果化合物C1、C2和C3中的至少一种(例如至少C1、至少C2、至少C3、至少C1和C2、至少C1和C3、至少C2和C3或者C1、C2和C3中的任一种)包含氨基甲酸酯官能团、碳酸酯官能团和/或酯官能团,或任何其他可水解官能团,特别是酯官能团的情况下可以实现。另外地或备选地,制品的实质性可生物降解性例如可以通过相比于其他两种化合物C1和C3使用相对大量的含硫醇基团的化合物C2来实现。

[0263] 在一个备选实施方案中,制品(以及聚合物)可以是基本上可生物降解的。

[0264] 如在本文中所使用的术语“基本上”特别表示至少50%,特别是至少60%,特别是至少70%,特别是至少75%,特别是至少80%,特别是至少85%,特别是至少90%,特别是至少92.5%,特别是至少95%,特别是至少96%,特别是至少97%,特别是至少98%,特别是至少99%,特别是高达100%,除非明确地另外说明。

[0265] 还可以有利的是,产物(如聚合物和/或制品)是至少部分可生物降解的并且至少部分不可生物降解的,例如如果需要某些持久的机械支持的情况下,或者还可以有利的是,产物的一部分相对快速地生物降解而产物的一部分相对缓慢地生物降解,这在使用产物作为植入物、骨骼替代物和/或组织替代物时可能是特别有利的。这样的产物可以特别地来源

于包含醚、氨基甲酸酯和/或碳酸酯官能团的组合的树脂组合物,特别是醚和氨基甲酸酯官能团的组合、醚和碳酸酯官能团的组合、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团的组合以及醚、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团的组合。

[0266] 在一个实施方案中,通过涂层,特别是通过纳米涂层或单分子涂层来对制品的表面的至少一部分进行改性。

[0267] 术语“制品的表面的至少一部分”可以特别地是指制品的表面的至少5%,特别是至少10%,特别是至少15%,特别是至少20%,特别是至少25%,特别是至少30%,特别是至少35%,特别是至少40%,特别是至少45%,特别是至少50%,特别是至少55%,特别是至少60%,特别是至少65%,特别是至少70%,特别是至少75%,特别是至少80%,特别是至少85%,特别是至少90%,特别是至少95%,特别是100%被涂层涂覆或改性。

[0268] 在一个实施方案中,涂层可以抗微生物涂层。因此,制品可以被提供抗微生物性能,其在制品被配制作作为医学和/或生物学装置时可以是特别有利的。用于抗微生物涂层的材料的合适实例包括季胺,其可以例如借助于硫醇-迈克尔反应而有效地键接(附接)至制品表面上的(剩余)硫醇官能团。如以上所讨论的,树脂组合物中的单体的比率可以调节为使得在完成硫醇-炔-烯反应之后形成的聚合物中,特别是在聚合物或者包含聚合物或由聚合物形成的制品的表面上保留一些硫醇官能团,该残留的硫醇官能团可以用作能够将聚合物或制品与涂层材料如季胺偶联的结合位点。由此,可以获得表面改性或涂覆的,特别是抗微生物涂覆的聚合物或制品。

[0269] 在一个实施方案中,制品是形状记忆制品,即表现出形状记忆性能。特别地,制品可以包含由如本文所述的树脂组合物可获得的形状记忆聚合物或其组成。

[0270] 如本文所使用的,术语“形状记忆”表示聚合物或制品从变形状态(暂时形状)至少部分地恢复至其通过外部刺激(触发剂)如温度改变诱导的原始(永久)形状的能力。

[0271] 在第九方面,本发明涉及根据本发明的聚合物或制品在医学或生物学应用中的用途。

[0272] 特别是,医学应用包括选自由下列各项组成的组中的任一项:植入、骨骼替代或替换、组织替代或替换和牙科应用。

[0273] 在第十方面,本发明涉及一种组合物,其包含:

[0274] 具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1和/或具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3;

[0275] 具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2;和

[0276] 至少一种选自由下列各项组成的组中的稳定剂:自由基清除剂,含磷化合物和络合剂。

[0277] 至少一种化合物C1、至少一种化合物C2、至少一种化合物C3,以及至少一种稳定剂,特别是自由基清除剂、含磷化合物和络合剂,可以是如以上关于根据本发明的树脂组合物详细定义的那些。

[0278] 在一个实施方案中,组合物包含至少两种具有至少一个碳-碳双键的化合物C3,特别是具有至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团(即丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯官能团)的化合物C3a和具有至少一个烯丙基官能团的化合物C3b,如烯丙基醚。因此,组合物可以包含具有至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的至少一种化合物C3a、具有至少一个烯丙基官能团的至

少一种酚自由基清除剂,以及至少一种络合剂,特别是至少一种芳族偶氮化合物。

[0286] 在一个实施方案中,所述至少一种稳定剂包括至少一种自由基清除剂,特别是至少一种酚自由基清除剂,至少一种含磷化合物,特别是至少一种膦酸和/或至少一种磷酸和/或其衍生物,以及至少一种络合剂,特别是至少一种芳族偶氮化合物。

[0287] 相对于树脂组合物的总重量,至少一种稳定剂的含量(或稳定剂的总含量)可以特别地为0.001至10重量%,如0.01至7.5重量%,特别是0.1至6重量%,特别是0.5至5重量%,特别是2至4重量%。例如,相对于树脂组合物的总重量,所述至少一种自由基清除剂和/或至少一种含磷化合物可以以0.1至10重量%,如0.2至7.5重量%,特别是0.5至6重量%,特别是1至5重量%,特别是2至4重量%的量包含,而相对于树脂组合物的总重量,所述至少一种络合剂可以以0.001至5重量%,如0.01至2.5重量%,特别是0.1至2重量%,特别是0.25至1.5重量%,特别是0.5至1重量%的量包含。

[0288] 在第十一方面,本发明涉及一种印刷方法,其包括以下步骤:

[0289] 提供树脂组合物,该树脂组合物包含具有至少一个末端炔官能团的至少一种化合物C1和/或具有至少一个碳-碳双键的至少一种化合物C3和具有至少两个硫醇官能团的至少一种化合物C2;

[0290] 用携带能量的活化光束照射树脂组合物的至少一部分,以引起该至少一部分的树脂组合物的聚合并且获得聚合物;和

[0291] 将聚合物与包含碱性化合物、表面活性剂和溶剂的清洁组合物接触。

[0292] 所述至少一种化合物C1、至少一种化合物C2和至少一种化合物C3可以是以上关于根据本发明的树脂组合物详细定义的那些。另外,树脂组合物可以包含如以上关于(树脂)组合物详细描述的其他成分或组分,特别是至少一种光引发剂、至少一种稳定剂如自由基清除剂、含磷化合物和络合剂、光酸、光碱,选自由颜料,无机填料,有机填料,分散剂,流平剂,滑爽剂,光吸收剂,流变改性剂和消泡添加剂组成的组中的至少一种添加剂,不同于如本文所列举的所述炔、硫醇和/或烯单体、表面活性剂、分散剂、润湿剂和/或多价螯合剂的其他单体。

[0293] 此外,提供树脂组合物和/或用携带能量的活化光束照射树脂组合物的至少一部分的步骤以及印刷技术可以如以上关于第五和第六方面的印刷方法详细描述的那样进行。同样,如以上关于第五和第六方面列举的额外方法步骤,如加热步骤和/或后固化步骤,可以在第十一方面的印刷方法中实施。

[0294] 根据第十一方面的印刷方法,其特征特别地在于将聚合物与包含碱性化合物、表面活性剂和溶剂的清洁组合物接触。通过采取此措施,由于碱催化的硫醇-烯反应和/或硫醇-炔反应而使残余单体沉淀,并且由此形成的沉淀物可以通过清洁组合物(例如清洁溶液)除去。因此,未反应的残余单体(如至少一种化合物C1、化合物C2和化合物C3)可以从聚合物中除去,并且作为结果,可以清洁聚合物。

[0295] 随后,例如通过将清洁溶液的过滤、离心和/或倾析而可以将沉淀物从清洁溶液中除去,使得清洁溶液可以重新用于其他清洁步骤。因此,在一个实施方案中,所述方法可以还包括-在将聚合物与清洁组合物接触之后-从清洁组合物中除去固体(如沉淀物)的步骤。特别地,从清洁组合物中除去固体的步骤可以包括将清洁溶液的过滤、离心和/或倾析中的至少一种。

[0296] 将聚合物与清洁组合物接触的步骤可以包括用清洁组合物漂洗或吹洗聚合物和/或将聚合物浸没或浸渍在清洁组合物中。

[0297] 在一个实施方案中,将聚合物与清洁组合物接触的步骤在20°C至60°C的温度下和/或在施加超声波时进行。特别地,将聚合物与清洁组合物接触的步骤可以在20°C至60°C,如25°C至50°C,特别是30°C至40°C的(升高)温度下进行。备选地或另外地,将聚合物与清洁组合物接触的步骤可以在施加超声波(超声)时进行。为此,例如可以使用超声浴,优选具有温度控制或加热设备。通过采取这个/这些措施,可以提高清洁步骤的效率并且可以在短时间期内完成清洁步骤。

[0298] 清洁组合物可以特别地是清洁溶液,即清澈溶液,但也可以是清洁分散液或清洁悬浮液,而(清澈)清洁溶液是优选的。

[0299] 清洁组合物包含碱性化合物、表面活性剂(其在下文中也可以被称为“清洁组合物表面活性剂”)和溶剂(其在下文中也可以被称为“清洁组合物溶剂”)。其他成分可以(但不需要)包含在清洁组合物中。

[0300] 如本文所使用的,术语“碱性化合物”可以特别地表示具有碱或碱性特性的化合物,即其可以能够增大含有碱性化合物的组合物(如溶液)的pH值。特别地,碱性化合物可以能够从周围介质俘获质子(H^+)或水合氢离子(H_3O^+)和/或能够将氢氧根离子(OH^-)释放到周围介质中。

[0301] 在一个实施方案中,碱性化合物可以包括无机和/或有机化合物。合适的实例包括碱金属碳酸盐、碱金属氢氧化物、氢氧化铵、氨、铵衍生物、有机胺如乙醇胺及其组合。

[0302] 在一个实施方案中,清洁组合物表面活性剂选自由以下各项组成的组:阴离子表面活性剂,两性离子表面活性剂,两性表面活性剂,非离子表面活性剂,阳离子表面活性剂,如一价阳离子表面活性剂,及其组合。

[0303] 在一个实施方案中,清洁组合物溶剂包括极性溶剂和/或非极性溶剂。合适的实例包括水、醇溶剂(如甲醇、乙醇、乙二醇、1-丙醇、2-丙醇(IPA)、丙二醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、丁二醇等)、醚溶剂(如二甲基醚、二乙基醚、叔丁基甲基醚、1,4-二噁烷、四氢呋喃(THF)等)、酯溶剂(如乙酸乙酯等)、碳酸酯溶剂(如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等)、卤代烷烃溶剂(如二氯甲烷、三氯甲烷、四氯甲烷、1,2-二氯乙烷等)、腈溶剂(如乙腈等)、醛或酮溶剂(如丙酮等)、酰胺溶剂(如二甲基甲酰胺(DMF)等)、亚砜溶剂(如二甲亚砜(DMSO)等)、酸溶剂(如甲酸、乙酸等)、烃溶剂(如戊烷、环戊烷、己烷、环己烷、庚烷、辛烷等)和/或芳族溶剂(如苯、甲苯等)。

[0304] 通过以下实施例进一步描述了本发明,其仅出于说明具体的实施方案的目的,并且不应以任何方式解释为限制本发明的范围。

实施例

[0305] 实施例1

[0306] 根据ISO标准179-1:2010,通过夏比(Charpy)冲击测试来测定各种3D印刷结构的韧性。使用的树脂包含硫醇单体(例如季戊四醇四(3-巯基丙酸酯),PETMP)和炔单体(例如1,4-丁二醇二丁-1-炔基醚,Bbut;碳酸二(丁-3-炔-1-基)酯,DBC)和/或烯丙基单体(二烯丙基(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸酯)和/或甲基丙烯酸酯(例如1,4-丁二醇

二甲基丙烯酸酯, BMA; 甲基丙烯酸异丁酯, 异丁基MA; 7,7,9-三甲基-4,13-二氧代-3,14-二氧杂-5,12-二氮杂十六烷-1,16-二基双(2-甲基丙烯酸酯), UDMA) 和/或丙烯酸酯(1,4-丁二醇二丙烯酸酯, BA)。向制剂中加入3重量% Irgacure TPO-L (IrgTPOL)、0.5重量% 连苯三酚、2重量% MiramerA99、0.05重量% 苏丹橙。将印刷的样品在100°C下用405nm后固化。作为参比材料, 分别使用BMA和BA, 以及PETMP/烯制剂和3重量% IrgTPOL。在表1的括号中列出了单体的官能团的比率。

[0307] 表1示出了所获得的被测试混合物的冲击强度的值。

[0308] [表1]

组分(官能团比率)	夏比(Charpy) [kJ/m ²]
PETMP/Bbut/BMA (3:1:3)	20+-8
PETMP/Bbut/BMA (2:1:4)	17+-6
PETMP/Bbut/BMA (2:1:12)	11+-4

[0309]

[0310]

PETMP/Bbut/BMA/异丁基 MA (3:1:2.7:0.3)	18+-6
PETMP/Bbut/BMA/异丁基 MA (2:1:3.6:0.4)	14+-4
PETMP/Bbut/BMA/异丁基 MA (2:1:10.8:1.2)	11+-4
PETMP/(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BMA (3:2:3) *	22+-8
PETMP/(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BMA (2:2:4) *	14+-5
PETMP/DBC/UDMA (3:1:3)	60+-18
PETMP/DBC/UDMA (2:1:4)	44+-14
PETMP/DBC/UDMA (2:1:12)	28+-7
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BMA (9:2:1:9)	28+-8
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BMA (6:2:1:12)	16+-7
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BMA (6:2:1:36)	10+-3
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BMA/异丁基 MA (9:2:1:8.1:0.9)	27+-8
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BMA/异丁基 MA (6:2:1:10.8:1.2)	14+-4
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BMA/异丁基 MA (6:2:1:32.4:3.6)	10+-2
1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯*	2+-1
PETMP/Bbut/BA (3:1:3)	15+-3
PETMP/Bbut/BA (2:1:4)	11+-2
PETMP/Bbut/BA (2:1:12)	6+-3
PETMP/Bbut/BA/异丁基 MA (3:1:2.7:0.3)	14+-4
PETMP/Bbut/BA/异丁基 MA (2:1:3.6:0.4)	10+-3

	PETMP/Bbut/BA/异丁基 MA (2:1:10.8:1.2)	4+-2
	PETMP/(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BA (3:2:3)*	11+-3
	PETMP/(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BA (2:2:4)*	9+-2
	PETMP/DBC/BA (3:1:3)	16+-5
	PETMP/DBC/BA (2:1:4)	11+-4
	PETMP/(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BA (9:2:1:9)	15+-4
[0311]	PETMP/(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BA (6:2:1:12)	11+-3
	PETMP/(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BA (6:2:1:36)	7+-2
	PETMP/(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BA/异丁基 MA (9:2:1:8.1:0.9)	15+-4
	PETMP/(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BA/异丁基 MA (6:2:1:10.8:1.2)	10+-3
	PETMP/(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BuBut/BA/异丁基 MA (6:2:1:32.4:3.6)	4+-2
	1,4-丁二醇二丙烯酸酯*	2+-1

[0312] *比较例

[0313] 与比较例相比,所测试的根据本发明的树脂组合物具有显著更高的冲击强度。与由(甲基)丙烯酸酯组成的固化树脂相比,向(甲基)丙烯酸酯中加入炔和/或烯和硫醇导致更小的收缩应力以及具有更高韧性且产生更均匀网络结构的光聚合物。

[0314] 实施例2

[0315] 根据ISO 75-1:1993和ISO 75-2:1993(在平坦位置通过方法B测试)来测定各种3D印刷结构的热偏转温度。使用的树脂包含硫醇单体(例如季戊四醇四(3-巯基丙酸酯),PETMP)和/或炔单体(例如1,4-丁二醇二丁-1-炔基醚,BBut;碳酸二(丁-3-炔-1-基)酯,DBC;碳酸二(丙-2-炔-1-基)酯,DPC;(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二(丁-3-炔-1-基)酯)和/或烯丙基单体((2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯)和/或甲基丙烯酸酯(例如1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯,BMA;甲基丙烯酸异丁酯,异丁基MA;7,7,9-三甲基-4,13-二氧化-3,14-二氧杂-5,12-二氮杂十六烷-1,16-二基双(2-甲基丙烯酸酯),UDMA;新戊二醇二甲基丙烯酸酯,NPGDMA;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯,TMPTMA)和/或丙烯酸酯(1,4-丁二醇二丙烯酸酯,BA)和/或乙烯基醚(1,4-双(乙氧基)丁烷,

BuVE)。向制剂中加入3重量% Irgacure TPO-L (IrgTPOL)、0.5重量%连苯三酚、2重量% MiramerA99、0.05重量%苏丹橙。将印刷的样品在100°C下用405nm后固化。作为其他参比材料,分别使用BMA和BA,以及此外的硫醇-烯和硫醇-炔制剂 (PETMP/Bbut、PETMP/BuVE) 和3重量% IrgTPOL。

[0316] 表2示出了所获得的测试样本的HDT。

[0317] [表2]

组分(官能团比率)	HDT [°C]
UDMA *	114+-3
PETMP/DBC/NPGDMA/TMPTMA (3:1:2,1:0,9)	171+-2
PETMP/DPC/NPGDMA/TMPTMA (3:1:2,1:0,9)	117+-2
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/UDMA (3:2:3)*	36+-2
[0318] PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/UDMA (2:2:4)*	50+-1
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/UDMA (2:1:12)*	65+-2
PETMP/ DBC/UDMA (3:1:3)	50+-2
PETMP/ DBC/UDMA (2:1:4)	59+-1
PETMP/ DBC/UDMA (2:1:12)	80+-3
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二(丁-3-炔-1-基)酯/UDMA (3:1:3)	49+-2
[0319] PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二(丁-3-炔-1-基)酯/UDMA (2:1:4)	58+-1
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二(丁-3-炔-1-基)酯/UDMA (2:1:12)	75+-3
BMA*	53+-1
BA*	82+-1
PETMP/Bbut*	41+-2
PETMP/BuVE*	-40+-3

[0320] *比较例

[0321] 向(甲基)丙烯酸酯中添加炔和/或烯和硫醇导致光聚合物的HDT的降低,然而,与

相当的硫醇-炔和硫醇-烯体系相比,HDT更高。与具有烯单体的混合物相比,含炔单体的混合物提供更高的HDT。

[0322] 实施例3

[0323] 通过流变学测量来考察0.5重量%的连苯三酚(PY)或/和2重量%的Miramer A99(MA99)或/和0.05重量%的芳族偶氮化合物对含有甲基丙烯酸酯单体(甘油基二甲基丙烯酸酯,GMA)、炔单体(碳酸二(丙-2-炔-1-基)酯,DPC)和硫醇单体(季戊四醇四(3-巯基丙酸酯),PETMP)的制剂的稳定性的影响。将制剂在70℃下储存三天。每24h监测粘度增加。

[0324] 为了测量粘度,使用得自Anton Paar GmbH的MC 200椎板粘度计(圆锥单位MK 22/50mm,1°)。首先,剪切速率以阶梯式斜率改变,随后每30秒在300s⁻¹的恒定剪切速率测定粘度。在25℃下进行测量。所要求保护的制剂的起始粘度为79mPa*s。

[0325] 表3中示出了粘度测量的结果。

[0326] [表3]

		粘度增加[%]		
		1 天	2 天	3 天
[0327]	组分			
	GMA, DPC, PETMP (3:1:3)	984	凝胶化	-
	GMA, DPC, PETMP (3:1:3) PY	217	340	849
	GMA, DPC, PETMP (3:1:3) PY, MA99	36	77	173
	GMA, DPC, PETMP (3:1:3) PY, MA99, 苏丹 2	10	12	21
[0328]	GMA, DPC, PETMP (3:1:3) PY, MA99, 苏丹橙	20	34	52
	GMA, DPC, PETMP (3:1:3) PY, MA99, 4-苯基偶氮苯酚	29	59	112
	GMA, DPC, PETMP (3:1:3) PY, MA99, 2,2-二羟基偶氮苯	8	20	42
	GMA, DPC, PETMP (3:1:3) PY, MA99, Tropaeolin O	15	73	126
	GMA, DPC, PETMP (3:1:3) PY, MA99, 噻唑基偶氮间苯二酚	1	6	11

[0329] 测量结果显示,粘度增加可以通过添加所测试的稳定剂而显著地减少。应当强调的是,具有邻-羟基基团的偶氮化合物提供最大的稳定效果。

[0330] 实施例4

[0331] 借助于U-20S骨肉瘤细胞来测定细胞与各种3D印刷结构的表面的附接。作为(无毒)阴性对照,使用细胞培养板。在空气气氛+5%CO₂中,在37±1℃下,在McCoy's 5A培养基(Thermo Fisher Scientific)、10%胎牛血清(Gibco)、2mM L-谷氨酰胺、1%青霉素/链霉素中,在175cm²培养瓶(Costar Corning)中培养细胞,并定期进行亚基培养。将3*10⁵个U-20S细胞以500μL/孔接种到12-孔板中以及相同尺寸的各种3D印刷结构的表面上。

[0332] 在37±1℃下在24h之后,将细胞用1μg/mL Hoechst 33342染色15min。在倒置的明场显微镜和共聚焦显微镜下拍摄图像。之后,将样品移动至另一孔,并通过胰蛋白酶处理将细胞从表面移走。通过添加细胞培养基来终止胰蛋白酶处理,并在CASY细胞计数装置和分析系统Model11 TT(Innovatis)中对50mL的细胞悬浮液进行计数。

[0333] 在细胞培养板上生长的对照中的总细胞数量为450.679个。

[0334] 表4示出了在样品表面上所测定的细胞数量。

[0335] [表4]

组分(官能团比率)	细胞数量
PETMP/DBC/BMA (3:1:3)	374584
PETMP/DBC/BMA/异丁基 MA (3:1:2.7:0.3)	250149
PETMP/DBC/BMA (2:1:4)	199858
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/DBC/BMA (9:2:1:9)	364289
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/DBC/BMA/异丁基 MA (9:2:1:8.1:0.9)	125649
[0336] 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(参比)	11568
PETMP/DBC/BA (3:1:3)	301845
PETMP/DBC/BA/异丁基 MA (3:1:2.7:0.3)	224519
PETMP/DBC/BA (2:1:4)	142454
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/DBC/BA (9:2:1:9)	284651
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/DBC/BA/异丁基 MA (9:2:1:8.1:0.9)	101548
1,4-丁二醇二丙烯酸酯(参比)	7890

[0337] 与参比材料上的相比,U-20S骨肉瘤细胞在样本上的生长显著更高。利用具有高量的硫醇和炔或烯的制剂获得了特别好的结果。这可以归因于更高的(甲基)丙烯酸酯单体转化率并且因此归因于3D印刷材料中更少的游离细胞毒性(甲基)丙烯酸酯单体含量。

[0338] 实施例5

[0339] 使用MRC-5细胞,根据ISO标准10993-5:2009来评价3D印刷结构的细胞毒性。在37±1℃和5%CO₂下,在最小基本培养基(MEM,Life technologies)和Earl's盐、10%胎牛血清(Gibco)、2mM L-谷氨酰胺、1%青霉素/链霉素中,在175cm²培养瓶(Costar Corning)中培养MRC-5细胞。该细胞系来源于14-周龄男性胎儿的正常肺组织。根据ISO10993-1指南,在

37℃下,将印刷样品在细胞培养基中提取24h。为了获得亚融合培养物,每孔接种8000个MRC-5细胞并在暴露于样品的洗脱液(elute)之前培养24h。作为(有毒)阳性对照,将Triton X 100加入到MRC-5细胞中持续10分钟。作为(无毒)阴性对照,使用细胞培养基。

[0340] 在完成温育之后,计算作为细胞存活力的标示的脱氢酶的活性。为此,使用CellTiter 96水性非放射性细胞增殖测定(Promega)。通过细胞脱氢酶将此测定中的四唑鎓化合物生物还原为在组织培养基中可溶的甲臞(formazan)产物,并且通过吸光度读数来定量。将板在细胞温育器中在 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 和5%CO₂下温育2h。在板式读数器(SPECTRA MAX plus 384, Molecular Devices)上在490nm处读取吸光度。

[0341] 相对于阴性对照,将来自MRC-5细胞的酶含量减少超过30%评价为细胞毒性的(根据ISO 10993-5:2009)。

[0342] 表5中示出了从各种混合物获得的结果。

[0343] [表5]

组分(官能团比率)	脱氢酶活性[%]
PETMP/DBC/BMA (3:1:3)	94.2
PETMP/DBC/BMA/异丁基 MA (3:1:2.7:0.3)	78.1
PETMP/DBC/BMA (2:1:4)	71.6
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/DBC/BMA (9:2:1:9)	92.1
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/DBC/BMA/异丁基 MA (9:2:1:8.1:0.9)	77.9
[0344] 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(参比)	40.7
PETMP/DBC/BA (3:1:3)	85.7
PETMP/DBC/BA/异丁基 MA (3:1:2.7:0.3)	75.2
PETMP/DBC/BA (2:1:4)	68.1
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/DBC/BA (9:2:1:9)	81.2
PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/DBC/BA/异丁基 MA (9:2:1:8.1:0.9)	70.4
[0345] 1,4-丁二醇二丙烯酸酯(参比)	20.3

[0346] 与阳性对照相比,不同的制剂显示出超过70%的蛋白质活性。利用具有硫醇和炔或烯的量高的制剂获得了特别好的结果。这可以归因于更高的(甲基)丙烯酸酯单体转化率并且因此归因于3D印刷材料中更低含量的有毒(甲基)丙烯酸酯单体。

[0347] 实施例6

[0348] 在碱性条件下,利用硫醇-迈克尔反应,将所选的组合物用抗微生物丙烯酸酯单体(N,N-二甲基-N-(4-亚甲基己-5-烯-1-基)十六烷-1-胺鎓,DMHA)改性。为此,在室温下将3D印刷结构在DMHA的乙醇饱和溶液中温育24h。向20mL的该溶液中加入0.2mL的三甲胺。之后,

将样品用乙醇洗涤并在50℃下干燥6h。

[0349] 使用两种不同的细菌菌株(金黄色酿脓葡萄球菌(staphylococcus aureus) ATCC 6538和大肠杆菌(Escherichia coli)NCTC 10538)来考察表面改性的3D印刷结构的抗微生物效果。为此,将0.4mL的细菌悬浮液吸移到测试样品上。在接种后立即使用一个测试样品进行零时间测定(阴性对照)。另一个样品在37℃下的24小时接触时间之后使用。通过在旋转振荡器上在10ml具有玻璃球的SCDLP培养基中以150rpm将样品振荡2分钟来进行从样本中回收测试细菌。通过稀释洗脱液来进行测试样本的细菌计数的测定。随后将溶液倒到1mL的计数琼脂上。

[0350] 表6示出了改性对金黄色酿脓葡萄球菌和大肠杆菌的细菌计数的影响。

[0351] [表6]

		与阴性对照相比, 细菌计数降低[%]	
组分(官能团比率),		大肠杆菌 NCTC 10538	金黄色酿脓葡萄球菌 ATCC 6538
[0352]	PETMP/DBC/BMA (3:1:3)	99	92
	PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BMA (3:2:3)	98	90
	PETMP/(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/DBC/BMA (9:2:1:9)		
[0353]	PETMP/DBC/BA (3:1:6)	99	95
	PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/BA (3:2:3)	98	92
	PETMP/ (2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸二烯丙酯/DBC/BA (9:2:1:9)	99	93

[0354] 所有改性的样品分别显示出对于金黄色酿脓葡萄球菌和大肠杆菌的显著抗菌活性。

[0355] 实施例7

[0356] 0.5重量%连苯三酚(PY)和/或2重量%Miramer A99(MA99)和/或0.05重量%芳族偶氮化合物对含有硫醇单体(季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)和含有末端C=C双键的单体或含有末端炔基团的单体的制剂的稳定性的影响通过流变学测量进行考察。将制剂在50℃下储存七天。在第一天、第三天和第七天监测粘度增加。

[0357] 为了测量粘度,使用来自Anton Paar GmbH的MC 200椎板式粘度计(圆锥单位MK 22/50mm,1°)。首先,剪切速率以阶梯式斜率改变,随后每30秒在300s⁻¹的恒定剪切速率测定粘度。在25℃下进行测量。表7中示出了粘度测量的结果。

[0358] [表7]

[0359]

组分(官能团比率)	粘度增加[%]		
	1 天	3 天	7 天
GMA, PETMP (1:1)	400	799	凝胶化
GMA, PETMP (1:1) PY	4	31	51
GMA, PETMP (1:1) 苏丹 2	5	35	55
GMA, PETMP (1:1) PY, 苏丹 2	4	15	30
GMA, PETMP (1:1)	2	5	14

[0360]

PY, 苏丹 2, MA99			
DPC, PETMP (1:2)	164	341	凝胶化
DPC, PETMP (1:2) PY	5	14	35
DPC, PETMP (1:2) 苏丹 2	19	26	54
DPC, PETMP (1:2) PY, 苏丹 2	2	5	12
DPC, PETMP (1:2) PY, 苏丹 2, MA99	1	2	5
BA, PETMP (1:1)	凝胶化	-	-
BA, PETMP (1:1) PY	214	459	凝胶化
BA, PETMP (1:1) 苏丹 2	423	凝胶化	-
BA, PETMP (1:1) PY, 苏丹 2	124	321	凝胶化
BA, PETMP (1:1) PY, 苏丹 2, MA99	35	126	367
(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸 二烯丙酯, PETMP (1:1)	523	凝胶化	-
(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸 二烯丙酯, PETMP (1:1) PY	31	46	61
(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸 二烯丙酯, PETMP (1:1) 苏丹 2	35	50	156
(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸 二烯丙酯, PETMP (1:1) PY, 苏丹 2	11	29	47
(2,2,4-三甲基己烷-1,6-二基)二氨基甲酸 二烯丙酯, PETMP (1:1)	3	8	15

	PY, 苏丹 2, MA99			
	1,4-丁二醇二乙烯基醚, PETMP (1:1)	凝胶化	-	-
	1,4-丁二醇二乙烯基醚, PETMP (1:1) PY	76	302	凝胶化
[0361]	1,4-丁二醇二乙烯基醚, PETMP (1:1) 苏丹 2	88	567	凝胶化
	1,4-丁二醇二乙烯基醚, PETMP (1:1) PY, 苏丹 2	56	156	586
	1,4-丁二醇二乙烯基醚, PETMP (1:1) PY, 苏丹 2, MA99	16	54	275

[0362] 测量结果显示,通过添加所测试的稳定剂可以显著地减少粘度增加。

[0363] 实施例8

[0364] 通过流变学测量来考察0.5重量%自由基清除剂(连苯三酚[Py]或没食子酸丙酯[PYG]或2,4-二羟基苯甲醛[2,4-DHB]或3,4-二羟基苯甲醛[3,4-DHB]或3,5-二羟基苯甲醛[3,5-DHB]或2,5-二羟基苯甲醛[2,5-DHB]或2,3-二羟基苯甲醛[2,3-DHB]或2,3,4-三羟基苯甲醛[2,3,4-THB])和/或2重量% Miramer A99 (MA99) 和/或0.05重量%络合剂(苏丹II或草酸铵[A0]或乙烯双(二苯基膦)[EBP])对包含硫醇单体(季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)[PETMP])和含有末端C=C双键的单体(1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯[BMA]或1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮)和/或含有末端炔基团的单体(碳酸二(丙-2-炔-1-基)酯[DPC])的制剂的稳定性的影响。将制剂在50℃储存42天。在42天之后监测粘度增加。

[0365] 为了测量粘度,使用来自Anton Paar GmbH的MC 200椎板式粘度计(圆锥单位MK 22/50mm,1°)。首先,剪切速率以阶梯式斜率改变,随后每30秒在300s⁻¹的恒定剪切速率来测定粘度。在25℃下进行测量。表8中示出了粘度测量的结果。

[0366] [表8]

[0367]

	粘度增加[%]
组分(官能团比率)	在 42 天之后
BMA, DPC, PETMP (3:1:3)	136
BMA, DPC, PETMP (3:1:3) MA99	凝胶化
BMA, DPC, PETMP (3:1:3) 苏丹 2	173
BMA, DPC, PETMP (3:1:3) MA99, 苏丹 2	凝胶化
BMA, DPC, PETMP (3:1:3) PY, MA99, 苏丹 2	-3
BMA, DPC, PETMP (3:1:3) 2,4-DHB, MA99, 苏丹 2	4
BMA, DPC, PETMP (3:1:3) 3,4-DHB, MA99, 苏丹 2	9
BMA, DPC, PETMP (3:1:3) 3,5-DHB, MA99, 苏丹 2	0
BMA, DPC, PETMP (3:1:3) 2,5-DHB, MA99, 苏丹 2	-5
BMA, DPC, PETMP (3:1:3) 2,3-DHB, MA99, 苏丹 2	10
BMA, DPC, PETMP (3:1:3) 2,3,4-THB, MA99, 苏丹 2	-4
BMA, DPC, PETMP (3:1:3) 2,3,4-THB, MA99	2

	BMA , 1,3,5- 三 烯 丙 基 -1,3,5- 三 嗪 -2,4,6(1H,3H,5H)-三酮, PETMP (3:1:2)	凝胶化
	BMA , 1,3,5- 三 烯 丙 基 -1,3,5- 三 嗪 -2,4,6(1H,3H,5H)-三酮, PETMP (3:1:2) 2,3,4-THB, MA99	4
	1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮, PETMP (1:1)	凝胶化
[0368]	1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮, PETMP (1:1) PYG, MA99, 苏丹 2	8
	1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮, PETMP (1:1) PYG, MA99, AO	27
	1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮, PETMP (1:1) PYG, MA99, EPB	50

[0369] 测量结果显示,通过添加所测试的稳定剂可以显著地减少粘度增加。

[0370] 实施例9

[0371] 为了评价光聚合物的水解降解性能,制备3D印刷样本 ($4 \times 4 \times 1\text{mm}^3$)。所使用的树脂由硫醇单体(例如季戊四醇四(3-巯基丙酸酯),PETMP)、炔单体(例如1,4-丁二醇二丁-1-炔基醚,BBut)和甲基丙烯酸酯(例如1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯,BMA)组成。向制剂中加入3重量% Irgacure TP0-L(IrgTPOL)、0.5重量%连苯三酚、2重量% MiramerA99、0.05重量% 苏丹橙。将印刷的样品在100℃下用405nm后固化。作为参比材料,分别使用BMA和BA以及3重量%的IrgTPOL。

[0372] 这些单体的官能团比率在表9的括号中列出。

[0373] 在连续振荡下,在45℃下,将样品浸没在1M NaOH中。在测试期内监测样品干重。

[0374] 表9示出了在3、5和7天之后的重量损失。

[0375] [表9]

组分(官能团比率)	重量损失[%]		
	3 天	5 天	7 天
[0376] PETMP/Bbut/BMA (3:1:3)	31.5	77.9	99.8
PETMP/Bbut/BMA (2:1:4)	7.4	24.4	64.7
PETMP/Bbut/BMA (2:1:12)	5.4	12.2	42.8
BMA*	0.8	1.6	3.9

[0377] *比较例

[0378] 实施例10

[0379] 使用NIR光源和CaF₂分束器,在耦接了Bruker Vertex 80 FTIR分光仪的Anton Paar MCR 302 WESP流变仪上进行光流变性测量。将IR光束引导通过样品,其利用外部反射镜通过流变性进行分析。流变仪配备有P-PTD 200/GL Peltier玻璃板和PP25测量系统,该系统将IR光束反射到外部MCT检测器中。为了保护测量设置,由于硫醇/炔/烯材料对玻璃表面的良好粘合性,所以将PE胶带放置在样品和玻璃板之间。

[0380] 根据本发明的树脂包含硫醇单体季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PETMP)、烯单体二甲基丙烯酸酯型聚氨酯(UDMA)和炔单体碳酸二(丁-3-炔-1-基)酯(DBC),而根据比较例的树脂包含硫醇单体PETMP和烯单体UDMA或炔单体DBC。

[0381] 向制剂中加入3重量% Irgacure TPO-L (IrgTPOL) 和0.2重量% 没食子酸月桂酯。对于所有的测量,使用大约150 μ l的树脂制剂,并且在20 $^{\circ}$ C下进行测量,其中测量间隙为200 μ m。流变学测量在振荡模式下进行,其中应变为1%并且频率为1Hz。使用带有宽带Hg-灯和双波导的Exfo Omnicure S 2000,从玻璃板的底面固化材料,以确保均匀照射(在样品的表面上,300s,320-500nm,15W cm⁻²)。在光聚合期间,在UV照射的第一分钟内以5Hz的频率记录储能模量和损耗模量,然后在最后4min内以1Hz的频率记录。每~0.26s记录IR测量,并在UV照射前5s开始测量。通过跟随各自的NIR信号(对于甲基丙烯酸酯,为6164cm⁻¹)的减少来评价甲基丙烯酸酯的转化率。

[0382] 使用DMA/SDTA 861 (Mettler Toledo),在-40至120 $^{\circ}$ C的温度范围内以2K min⁻¹的加热速率,在拉伸模式下测量3D印刷树脂的热力学性能。在1Hz下测定操作频率。为了比较聚合物样品,在室温(20 $^{\circ}$ C)下评价储能模量。

[0383] 表10示出了来自RT-NIR-光流变性和DMA测量的结果。

[0384] [表10]

	组分(官能团比率)	t _g /s	CMA/%	F _N /N	模量/MPa	
	M1*	PETMP/ DBC (2:1)	8.1		15.1	1475,6
	M2	PETMP/UDMA/DBC (8:2:3)	9.0	99.8	13.8	178,6
	M3	PETMP/UDMA/DBC (4:2:1)	6.6	99.8	14.0	72,8
	M4	PETMP/UDMA/DBC (8:6:1)	3.9	98.1	14.4	33,0
	M5*	PETMP/UDMA (4:4)	3.4	98.7	13.8	17,6
	M6	PETMP/UDMA/DBC (6:4:3)	5.7	96.9	14.0	1531,4
[0385]	M7	PETMP/UDMA/DBC (3:3:1)	3.7	95.0	14.8	2014,9
	M8	PETMP/UDMA/DBC (6:8:1)	3.0	95.2	15.6	1649,1
	M9*	PETMP/UDMA (3:5)	2.6	96.1	16.1	1015,6
	M10	PETMP/UDMA/DBC (2:4:1)	3.0	87.9	16.5	2686,7
	M11	PETMP/UDMA/DBC (4:10:1)	2.6	86.1	17.1	2755,1
	M12*	PETMP/UDMA (1:3)	2.0	79.3	16.8	2741,1
	M13	PETMP/UDMA/DBC (2:12:1)	2.0	80.9	17.0	3063,4
	M14	PETMP/UDMA/DBC (1:7:0)	2.2	77.1	15.8	2978,6
[0386]	M15*	PETMP/UDMA (0:1)	2.0	70.4	18.1	3060,9

[0387] tg...凝胶化的时间(凝胶点)

[0388] CMA...最终的甲基丙烯酸酯转化率

[0389] FN...法向力

[0390] *比较例

[0391] 凝胶化的时间可以通过向甲基丙烯酸酯中添加硫醇和炔来调节。与纯甲基丙烯酸酯(M15)的聚合相比,根据本发明所测试的树脂组合物(硫醇/炔/甲基丙烯酸酯,例如M10)

提供显著更高的甲基丙烯酸酯转化率(87.9%对70.4%)。与纯甲基丙烯酸酯(M15;16.5N对18.1N)相比,炔和硫醇(例如M10)的添加导致更小的收缩应力(与法向力FN成正比)。与对应的没有炔的样品(例如M5和M9)相比,具有硫醇、炔和甲基丙烯酸酯的固化制剂(例如M7)导致更高的模量。

[0392] 实施例11

[0393] 为了评价清洁效率以及因此从印刷的结构体除去残余未固化UV树脂,进行以下试验。

[0394] 制备印刷样本($20 \times 10 \times 2\text{mm}^3$)。使用的树脂含有季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PETMP)、1,4-丁二醇二丁-1-炔基醚(BBut)和1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯(BMA)。向制剂中加入3重量%Irgacure TPO-L(IrgTPOL)、0.5重量%连苯三酚、2重量%MiramerA99和0.05重量%苏丹II。

[0395] 在印刷步骤之后,使用玻璃小瓶,将印刷的结构体浸没在清洁溶液中。该清洁溶液含有40重量%的Concentryl®(可得自Becker Chemie GmbH)、30重量%的水和30重量%的2-丙醇。

[0396] 在随后的步骤中,将小瓶转移到超声浴(Bandelin sonorex digitec)中持续5分钟并且水温为50°C。之后,通过检查印刷部分和清洁溶液二者来评价清洁程序。

[0397] 在浸没5分钟之后,在印刷的结构体上没有残留残余物,并且清洁溶液变为透亮液体,其中固体聚合物粒子在小瓶底部。

[0398] 尽管已经通过具体的实施方案和实施例的方式详细描述了本发明,但是本发明不限于此并且在不背离本发明的范围的情况下可以进行各种变更和修改。