



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104914675 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 16

(21) 申请号 201510163668. 2

(22) 申请日 2015. 04. 08

(71) 申请人 乐道战略材料有限公司

地址 311121 浙江省杭州市余杭区文一西路
海创园 9 号楼西

(72) 发明人 来墨凡

(74) 专利代理机构 杭州杭诚专利事务所有限公
司 33109

代理人 俞润体

(51) Int. Cl.

G03F 7/075(2006. 01)

G03F 7/004(2006. 01)

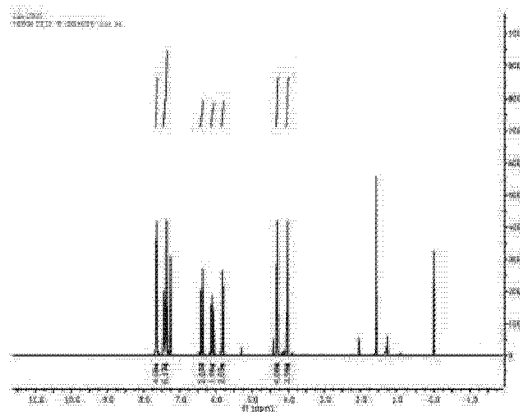
权利要求书3页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物

(57) 摘要

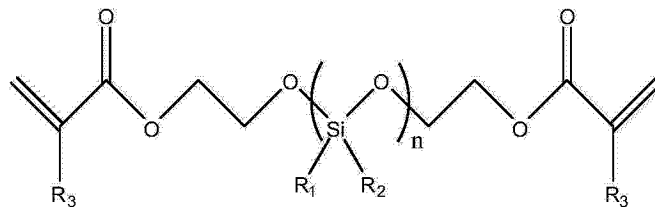
本发明涉及三维快速成型的光敏树脂领域，公开了一种含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物，该组合物适用于光固化三维快速成型技术，其包含(A)一种低粘度的含光敏性基团(甲基)丙烯酸酯基的硅氧烷，用量 0. 1~30 wt% ;(B)一种超支化聚醚多元醇，数均分子量为 400~20000g/mol，用量 1. 0~50wt% ;(C)含环氧基团可阳离子光固化的化合物，用量 5~70 wt% ;(D)含不饱和键官能团可自由基光固化的化合物，用量 2~30wt% ;(E)阳离子光引发剂，用量 1~10wt% ;(F)自由基光引发剂，用量 1~10wt% ;(G)填料，用量 1~20wt% ;(H)其它辅助材料，用量 0. 1~5wt%。本发明的光敏树脂组合物，经激光三维快速成型后，固化物的力学、热学性能、固化性能良好。



1. 一种用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物，其特征在于包含以下组分：

- (A) 一种低粘度的含光敏性基团（甲基）丙烯酸酯基的硅氧烷，用量 0.1 ~ 30wt%；
- (B) 一种超支化聚醚多元醇，数均分子量为 400 ~ 20000g/mol，用量 1.0 ~ 50wt%；
- (C) 含环氧基团可阳离子光固化的化合物，用量 5 ~ 70wt%；
- (D) 含不饱和键官能团可自由基光固化的化合物，用量 2 ~ 30wt%；
- (E) 阳离子光引发剂，用量 1 ~ 10wt%；
- (F) 自由基光引发剂，用量 1 ~ 10wt%；
- (G) 填料，用量 1 ~ 20wt%；
- (H) 其它辅助材料，用量 0.1-5wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物，所述的一种低粘度的含光敏性基团（甲基）丙烯酸酯基的硅氧烷具有如下结构：



其中， R_1 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、乙烯基、烯丙基、苯基、苯甲基；

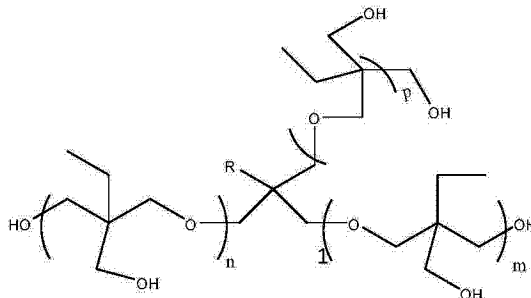
R_2 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、乙烯基、烯丙基、苯基、苯甲基；

R_3 选自氢、甲基、乙基、丙基、苯基；

$n = 1$ 或 2 ；

R_1 和 R_2 可以相同或不同。

3. 根据权利要求 1 所述的用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物，所述的一种超支化聚醚多元醇的数均分子量为 400 ~ 20000g/mol，用量为 2 ~ 30wt%；所述超支化聚醚多元醇具有如下结构：



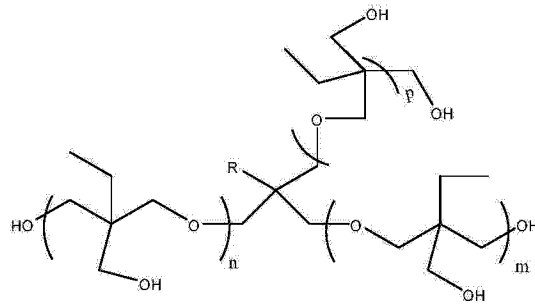
其中 R 为 H 或 CH_3 或 CH_2CH_3 ；

$n+m+p = 3 \sim 200$ ；

所述光敏树脂组合物中含有一种或多种不同分子量的超支化聚醚多元醇。

4. 根据权利要求 3 所述的用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇

的光敏树脂组合物,所述超支化聚醚多元醇具有如下结构:



其中 R 为 H 或 CH_3 或 CH_2CH_3 ;

$n+m+p = 5 \sim 80$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物,所述含环氧基团可阳离子光固化的化合物的用量为 10 ~ 40wt% ;

所述含环氧基团可阳离子光固化的化合物选自脂肪族环氧化合物、芳香族环氧化合物、氧杂环丁烷类化合物中的一种或多种。

6. 根据权利要求 5 所述的用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物,所述含环氧基团可阳离子光固化的化合物选自下述化合物中的一种或多种:

3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯、己二酸二(3,4-环氧环己基甲基)酯、双酚 A、双酚 F、3-乙基-3-羟甲基-氧杂环丁烷、3,3'-氧基二(3'-乙基-3'-亚甲基)氧杂环丁烷。

7. 根据权利要求 1 所述的用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物,所述含不饱和键官能团可自由基光固化的化合物的用量为 5 ~ 20wt% ;

所述含不饱和键官能团可自由基光固化的化合物的结构中含一个或多个可自由基光固化的不饱和键官能团,所述含不饱和键官能团可自由基光固化的化合物选自(甲基)丙烯酸酯、经环氧改性的(甲基)丙烯酸酯和乙烯基醚中的两种或两种以上。

8. 根据权利要求 7 所述的用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物,所述含不饱和键官能团可自由基光固化的化合物选自丙烯酸羟乙酯、N-乙基吡咯烷酮、三甘醇二乙烯基醚、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇五丙烯酸酯、双酚 A 环氧丙烯酸酯中的两种或两种以上。

9. 根据权利要求 1 所述的用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物,所述阳离子光引发剂的用量为 1 ~ 5wt% ;所述阳离子光引发剂选自芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基硫鎓盐、芳基茂铁盐中的一种或多种。

10. 根据权利要求 1 所述的用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物,所述自由基光引发剂的用量为 1 ~ 5wt% ;所述自由基光引发剂选自二苯乙醇酮、 α, α' -二甲基苯偶酰缩酮、 α, α' -二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-苯基丙酮-1,1-羟基环己基苯甲酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉丙酮-1,2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮-1,2,4,6,-三甲基苯甲酰基-乙氧基-苯基氧化膦、2,4,6,-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、双(2,4,6,-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、

甲基米蚩酮、异丙基硫杂蒽酮中的一种或多种。

一种用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及三维快速成型的光敏树脂领域,尤其涉及一种含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的可用于三维快速成型技术的光固化树脂的组合物及其固化所得的成型物领域。

背景技术

[0002] 三维快速成型技术中的光固化立体印刷技术(SLA)是采用计算机控制下的紫外激光束,以计算机模型的各分层截面为路径逐点扫描,使被扫描区内的光敏树脂薄层产生光聚合或光交联反应后固化,当一层固化完成后,在垂直方向移动工作台,使先前固化的树脂表面覆盖一层新的液态树脂,再逐层扫描、固化,最终获得三维原型。其中,合适的液态光敏树脂是这类三维快速成型技术的重要组成部分,同时也决定了成型物的各项性能。

[0003] 目前,有众多专利文献报道了这类树脂的组合物,如:美国专利 6136497(Melissaris 等),美国专利 6368769(Ohkawa 等),欧洲专利 EP 0848294B1(DSN N, V.),欧洲专利 EP 0897558B1,中国专利 CN 101178539A(徐济庚),中国专利 CN 102385250A(黄笔武),中国专利 CN 101592859A(刘海涛)等。以上专利中的光敏树脂体系均采用环氧树脂和丙烯酸酯树脂或丙烯酸改性的环氧树脂为基础材料,以阳离子引发剂和自由基引发剂混合为光固化剂。

[0004] 但是目前已报道和使用的这些用于三维快速成型的液态光敏树脂存在着许多缺点,如材料固化后熔点低,不耐高温,产品易变形,耐水、耐候性差,强度不佳等。这些缺陷往往是光敏树脂中物质成分的化学性质所决定。丙烯酸酯在光固化中可以快速固化,但比例过高,材料固化收缩太大,无法得到高精度的产品。环氧树脂光固化后变形小,可抵消一部分丙烯酸酯固化引起的收缩,但固化速度慢,且固化物的机械性能不佳,如存在弹性模量不高等问题。另外,在常用的光敏树脂体系中,为了降低树脂的粘度,必须加入小分子的活性稀释剂及交联剂,这些物质往往是单官能度、双官能度及多官能度的(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸酯或乙烯基醚等单体。但是这些单体在固化后,成型物变形性相对较大,且固化物较脆。另外这类稀释剂和交联剂也是导致固化物耐温性、耐水性及耐候性差的重要原因。因此,在三维快速成型的液态光敏树脂中选用合适的活性稀释剂及交联剂对成型物的力学、热学性能很重要。而有机硅化合物有许多不同于碳化合物的优点,把有机硅成份添加到材料中可以赋予材料很多特性,如提高材料的防水性、耐候性等,线性结构的硅氧烷可以大幅提高材料的弹性模量,降低脆性。但是如果选用高分子量的硅氧烷也存在问题,常见的硅油和硅树脂与环氧、丙烯酸酯体系不相溶,且粘度大,无法作为稀释剂及交联剂使用。

[0005] 在大多数关于光固化三维快速成型的文献报道中的组合物及市场上销售的光敏树脂中,均有一定量的聚醚或聚酯多元醇成分。这些多元醇的存在,可改善光敏树脂的固化性能,提高固化物的力学性能。例如在专利 EP 0938026B1,专利 CN 1957011A 报道的聚醚多元醇主要有:聚四亚甲基二醇、聚四亚甲基二醇的缩水甘油醚等,经 E0、PO 改性的三羟甲

基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨糖醇及蔗糖等。这些物质虽然在分子结构上可以是多官能度的，但毕竟支化点少，不是超支化化合物。所以这些物质对光固化三维快速成型材料的固化速度、机械性能的改进仍然有限。因此，为了更好地提高三维快速成型光固化材料的固化性能及力学性能，选择和使用合适的聚醚多元醇是重要的。

发明内容

[0006] 为了解决上述技术问题，本发明公开了一种用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物。

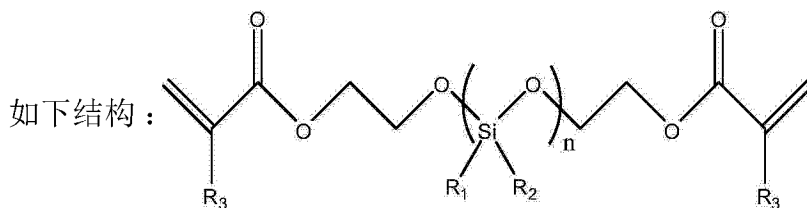
[0007] 其中：本发明选择的光敏性硅氧烷是一类具有明确结构、低分子量、低粘度的小分子物质，分子中含有两个（甲基）丙烯酸酯的官能团，可以很好地与光敏树脂互溶，大幅降低体系的粘度，并且光固化时参与反应，起到交联作用，所以是一种理想的用于光固化三维快速成型技术的光敏树脂的活性稀释剂和交联剂。

[0008] 本发明中选用的超支化的聚醚多元醇结构规整，分子结构球形对称性好，和常用的聚醚多元醇相比，分子间或分子内链不易缠结，粘度低于相同分子量的聚合物。且合成时分子的大小可控制，分子末端存在着大量的羟基，反应活性高。这种分子结构和性质可通过控制反应条件来实现。

[0009] 本发明的具体技术方案为：一种用于三维快速成型的含光敏性硅氧烷和超支化聚醚多元醇的光敏树脂组合物，包含以下组分：

- (A) 一种低粘度的含光敏性基团（甲基）丙烯酸酯基的硅氧烷，用量 0.1 ~ 30wt%；
- (B) 一种超支化聚醚多元醇，数均分子量为 400 ~ 20000g/mol，用量 1.0 ~ 50wt%；
- (C) 含环氧基团可阳离子光固化的化合物，用量 5 ~ 70wt%；
- (D) 含不饱和键官能团可自由基光固化的化合物，用量 2 ~ 30wt%；
- (E) 阳离子光引发剂，用量 1 ~ 10wt%；
- (F) 自由基光引发剂，用量 1 ~ 10wt%；
- (G) 填料，用量 1 ~ 20wt%；
- (H) 其它辅助材料，用量 0.1-5wt%。

[0010] 作为优选，所述的一种低粘度的含光敏性基团（甲基）丙烯酸酯基的硅氧烷具有



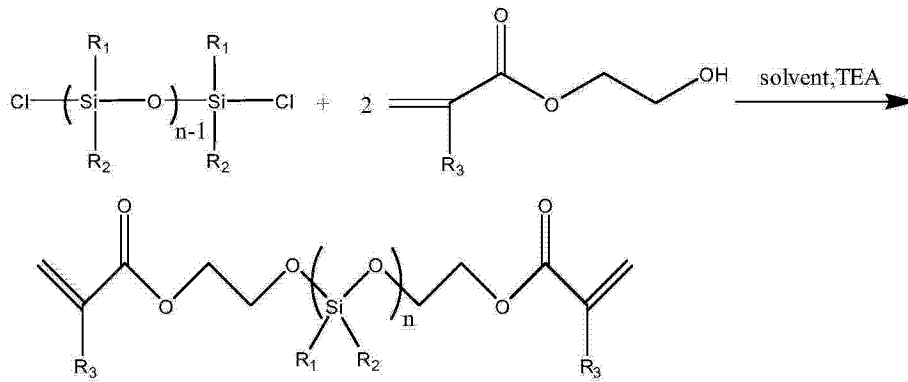
其中， R_1 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、乙烯基、烯丙基、苯基、苯甲基。 R_2 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、乙烯基、烯丙基、苯基、苯甲基。 R_3 选自氢、甲基、乙基、丙基、苯基。

$n = 1$ 或 2 ；

R_1 和 R_2 可以相同或不同。

[0011] 通常这种硅氧烷可以通过下列反应来制备：在低温下把二氯硅烷滴加到（甲基）丙烯酸羟乙酯的溶液中，三乙胺作 HCl 的吸收剂，搅拌回流，再经过滤，除溶剂，蒸馏分离提

纯。



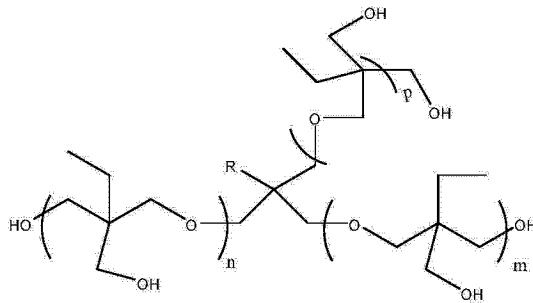
[0012] 其中, R_1 选自为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、乙烯基、烯丙基、苯基、苯甲基。 R_2 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、戊基、己基、乙烯基、烯丙基、苯基、苯甲基。 R_3 选自氢、甲基、乙基、丙基、苯基。

$n = 1$ 或 2 ;

R_1 和 R_2 可以相同或不同。

[0013] 由于合成可控,分子结构确定,化合物粘度小,所以这种硅氧烷能很好地与光敏树脂体系互溶,起到稀释剂的作用,这不同于现有技术的光敏树脂中硅油及硅树脂的作用。这种硅氧烷结构中含有(甲基)丙烯酸酯基光敏基团,在光固化时参与化学反应,进一步充当了交联剂的角色。因此,含有这种光敏性硅氧烷的树脂体系,经激光三维快速成型后,有助于固化物的力学、热学的提高及改善。

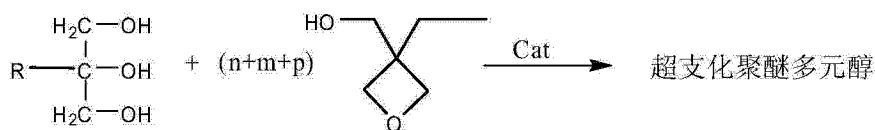
[0014] 作为优选,所述的一种超支化聚醚多元醇的数均分子量为 $500 \sim 8000\text{g/mol}$,用量为 $2 \sim 30\text{wt}\%$;所述超支化聚醚多元醇具有 AB_n ($n \geq 3$, A、B 为反应物) 的结构,具体结构如下:



其中 R 为 H 或 CH_3 或 CH_2CH_3 ;

$n+m+p = 3 \sim 200$; 优选地, $n+m+p = 5 \sim 80$ 。

[0015] 这种超支化的聚醚多元醇,通常可由三元醇与 3-乙基-3-羟甲基环氧丙烷,经催化反应制得。常用的催化剂为醇钾盐、三氟化硼等。为了得到不同分子量的聚合物,控制反应起始的三元醇和 3-乙基-3-羟甲基环氧丙烷的比例和反应程度是关键。反应过程如下:



所述光敏树脂组合物中至少含有一种数均分子量 $400 \sim 20000\text{g/mol}$ 的这种超支化聚醚多元醇,也可以更多种不同分子量的上述超支化聚醚多元醇组合使用。

[0016] 由于这种化合物结构中具有超支化的特性,所以在光固化时作为环氧树脂的链转移剂时,加大了环氧树脂的交联密度,可加速环氧树脂的光固化,弥补阳离子引发反应慢的缺陷。同时,醚键的存在,又可增加成型物的柔性,抵消了因环氧交联密度大而引起的脆性。该超支化聚醚多元醇的结构呈高度发射状,分子对称性好,分子间或分子内链不易缠结,所以分子量大而粘度低。这种超支化聚醚多元醇的存在也可改善固化物的收缩变形问题。

[0017] 作为优选,所述含环氧基团可阳离子光固化的化合物的用量为 10 ~ 40wt%;这类含环氧基团可阳离子光固化的化合物通常为脂肪族环氧化合物、芳香族环氧化合物、氧杂环丁烷类化合物等,通常这些化合物的结构中含有一个或多个环氧官能团。在本专利中至少使用一种或一种以上的环氧官能团化合物。

[0018] 常用的脂肪族环氧化合物包括脂环族环氧化合物及脂肪族多元羧酸缩水甘油醚,这些分子含有一个或多个环氧基团,优选的脂肪族环氧化合物有 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲酸-3',4'-环氧-6'-甲基环己基甲酯、己二酸二(3,4-环氧环己基甲基)酯、己二酸二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)酯、氢化双酚 A 二缩水甘油酯、氢化双酚 F 二缩水甘油酯、氢化双酚 S 二缩水甘油酯等。

[0019] 常用的芳香族环氧化合物包括双酚 A、双酚 F、双酚 S、三苯酚基甲烷三缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚、间苯二酚二缩水甘油醚等。

[0020] 常用的氧杂环丁烷类化合物含有一个氧杂环丁烷基团,二个氧杂环丁烷基团和多个氧杂环丁烷基团的系列化合物。优选的有:3-乙基-3-羟甲基-氧杂环丁烷、3,3-氧基二(3'-乙基-3'-亚甲基)氧杂环丁烷等。

[0021] 作为优选,所述含不饱和键官能团可自由基光固化的化合物的用量为 5 ~ 20wt%。这类组分的化合物结构通常含有一个或多个(甲基)丙烯酸酯基的官能团,经环氧改性的丙烯酸酯和乙烯基醚等。本专利中至少同时选用以上两种含不饱和键可自由基光固化的化合物。

[0022] 可使用的可自由基光固化的丙烯酸酯基化合物的种类很多,在本专利中优选的单官能团的丙烯酸酯有:(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸乙基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、N-乙烯基吡咯烷酮等。

[0023] 优选的多官能团的丙烯酸酯有:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、乙氧化三羟甲基丙烷三(甲基)丙酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇六丙烯酸酯等。

[0024] 优选的经环氧改性的丙烯酸酯有双酚 A 环氧丙烯酸酯、酚醛环氧丙烯酸酯、环氧化丙烯酸酯。

[0025] 优选的乙烯基醚有三甘醇二乙烯基醚、1,4-环己基二甲醇二乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚等。

[0026] 作为优选,所述阳离子光引发剂的用量为 1 ~ 5wt%。常用的阳离子光引发剂有芳基重氮盐、二芳基碘鎓盐、三芳基硫鎓盐、芳基茂铁盐等。优选的阳离子引发剂有:六氟合锑酸三芳基硫鎓盐、四(全氟苯基)硼酸碘鎓盐。

[0027] 在本专利中至少使用以上一种阳离子光引发剂,也可同时两种以上混合使用。

[0028] 作为优选,所述自由基光引发剂的用量为 1 ~ 5wt% ;常用的自由基光引发剂有二苯乙醇酮、 α, α' -二甲基苯偶酰缩酮、 α, α' -二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-苯基-1-丙酮、1-羟基环己基苯甲酮、2-甲基-1-(4-甲巯基苯基)-2-吗啉-1-丙酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)-1-丁酮, 2, 4, 6, -三甲基苯甲酰基-乙氧基-苯基氧化膦、2, 4, 6, -三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、双(2, 4, 6, -三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、甲乙基米蚩酮、异丙基硫杂蒽酮等。优选的自由基光引发剂有:2-羟基-2-甲基-苯基丙酮-1、1-羟基环己基苯甲酮、2-甲基-1-(4-甲巯基苯基)-2-吗啉丙酮-1、2, 4, 6, -三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦。

[0029] 在本发明中至少使用以上一种阳离子光引发剂,也可同时两种以上混合使用。

[0030] 在本发明中,所述的填料在复合材料领域中是公知的,它们包括无机填料和有机填料或有机-无机杂化填料。常用的有氧化铝、氧化锌、碳酸钙、硅灰石、白炭黑、玻璃粉、聚异戊二烯橡胶颗粒、苯乙烯/丁二烯共聚物橡胶颗粒、苯乙烯/异戊二烯共聚物橡胶颗粒等。填料的使用可改善固化物的力学、热学性能。

[0031] 在本发明中,所述的其它辅助材料包括稳定剂、抗氧剂、消泡剂、表面活性剂、流平剂、颜料等。这些辅助材料也是本领域中公知的。

[0032] 与现有技术对比,本发明的有益效果是:

(1) 本发明选择的光敏性硅氧烷是一类具有明确结构、低分子量、低粘度的小分子物质,分子中含有两个(甲基)丙烯酸酯的官能团,可以很好地与光敏树脂互溶,大幅降低体系的粘度,并且光固化时参与反应,起到交联作用,所以是一种理想的用于光固化三维快速成型技术的光敏树脂的活性稀释剂和交联剂。

[0033] (2) 本发明中选用的超支化的聚醚多元醇结构规整,分子结构球形对称性好,和常用的聚醚多元醇相比,分子间或分子内链不易缠结,粘度低于相同分子量的聚合物。且合成时分子的大小可控制,分子末端存在着大量的羟基,反应活性高。这种分子结构和性质可通过控制反应条件来实现。

[0034] 因此,本发明的光敏树脂组合物,经激光三维快速成型后,固化物的力学、热学性能、固化性能良好。

附图说明

[0035] 图 1 是双[2-(甲基丙烯酰氧基)乙氧基]二苯基硅烷的核磁氢谱;

图 2 是超支化聚醚多元醇的核磁氢谱图。

具体实施方式

[0036] 下面结合实施例对本发明作进一步的描述。

[0037] (一) 光敏性硅氧烷的制备:

在氮气保护下,36.4 克(280mL)甲基丙烯酸羟乙酯、40 克无水三乙胺溶于 500mL 甲苯中并搅拌,降温至零度以下,将 35.42 克(140mmL)二苯基二氯硅烷滴加至上述溶液中。滴加完毕后升温,搅拌回流 24 小时。反应结束后过滤,溶液蒸除溶剂,得油状物的双[2-(甲基丙烯酰氧基)乙氧基]二苯基硅烷。该化合物的核磁氢谱如图 1 所示。

[0038] (二) 超支化聚醚多元醇(数均分子量 1000g/mol)的制备:

氮气保护下,将三羟甲基丙烷 1.28g(9.6mmol)溶于 200mL 干燥的 THF 中,再加入 2.5mL 三氟化硼乙醚,并于室温搅拌。之后将 3-乙基-3-羟甲基环氧丙烷 10.0g(86.1mmol)溶于 50mL 干燥的 THF 并在 2 小时内缓慢滴入。待全部滴加完成,混合物于室温下继续搅拌 1h。然后加入 250mL 乙醚,用饱和碳酸氢钠溶液洗涤 (150mL x 3),再用饱和食盐水洗涤 (150mL x 3),有机相用无水硫酸镁干燥,真空除去溶剂,即得到油状产物。该化合物的核磁氢谱如图 2 所示。

[0039] (三)可用于三维快速成型的光敏树脂组合物制备方法如下:

设置序号为 1-7 的 7 个实施例,分别进行光敏树脂组合物的制备,各组份按一定比例混合(填料等颗粒物可先预处理),在避光条件下室温用高速分散机分散 2~4 小时,再经超声进一步分散及除泡后分装。

[0040] 在 SLA 激光 3D 打印机中,光敏树脂固化成型。成型物在 UV 后固化箱再固化 1 小时左右,取出后待 48 小时后测试其性能。

[0041] 表一:各实施例的光敏树脂组合物的配比

成分 (wt%)	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
双[2-(甲基丙烯酰氧基)乙氧基]二甲基硅烷	5	4.5					
双[2-(甲基丙烯酰氧基)乙氧基]二苯基硅烷			10	9			8
双[2-(丙烯酰氧基)乙氧基]二苯基硅烷					5		
双[2-(丙烯酰氧基)乙氧基]甲基苯基硅烷						9	
超支化聚醚多元醇(分子量 9000)	5				5		5
超支化聚醚多元醇(分子量 5000)		10			10		
超支化聚醚多元醇(分子量 2000)	5		10	16	5	16	10
3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酸酯	30	25	30	30	30	30	26
3,3-氧基二(3'-乙基-3'-亚甲基)氧杂环丁烷	10	5	10	15	10	10	12.5
双酚 A 环氧树脂(环氧值 180~220 克/当量)		15	5			5	10
丙烯酸羟乙酯				2		2	
二缩三丙二醇二丙烯酸酯		10	5				5
季戊四醇五丙烯酸酯	10	10	6.5	5	10	5	5
三甘醇二乙烯基醚	10			6	10	6	
双酚 A 环氧丙烯酸酯	7.5	3.0	5.5		7.5		
六氟合梯酸三芳基硫鎓盐	3	3	3.5	3	3	3	4
2-羟基-2-甲基-苯基-1-丙酮	4			3.5	4	3.5	4
1-羟基环己基苯甲酮		4	4				
硅灰石	10	10	10	10	10	10	10
表面活性剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
消泡剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.3
合计	100	100	100	100	100	100	100

表二:各实施例的光敏树脂组合物的感光及力学性能

指标	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
临界曝光能量 E_c (mJ/cm^2)	4.5	5.6	7.8	4.2	4.7	4.8	6.0
固化深度 D_p (μm)	123	120	116	140	138	143	121
拉伸强度 (MPa)	60	55	57	48	50	52	61
断裂伸长率(%)	3.5	4.0	3.4	3.8	3.7	4.3	4.1
弯曲强度(MPa)	55	57	67	69	71	70	73
邵氏硬度 (D)	85	90	89	89	87	90	88
吸水率 (%)	0.30	0.31	0.27	0.26	0.27	0.26	0.28

上述实施例为本发明较佳的实施方式,尽管参照具体实施方式对本发明做了详细的描述,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它任何进行的各种改变、修饰、替代、组合、简化并未脱离本发明所要求的精神与范围。

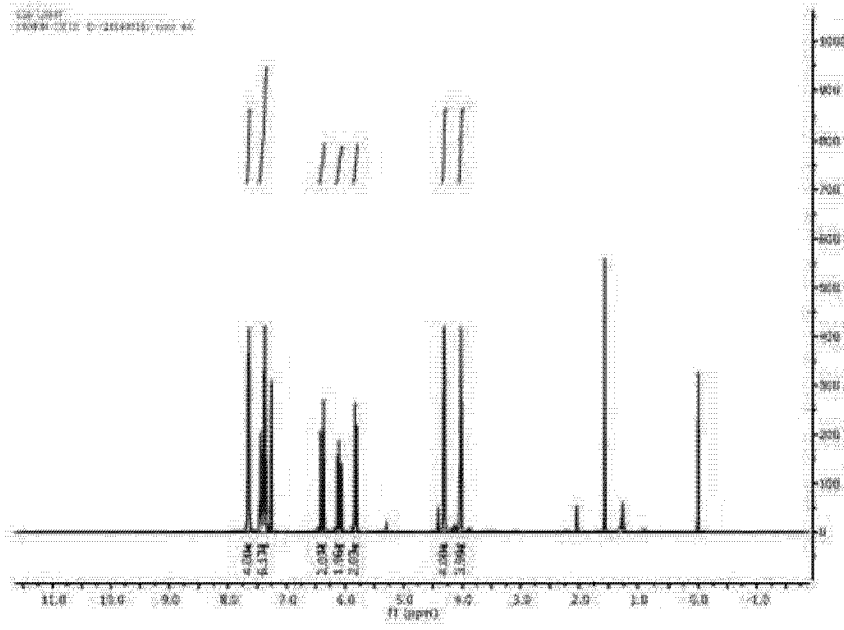


图 1

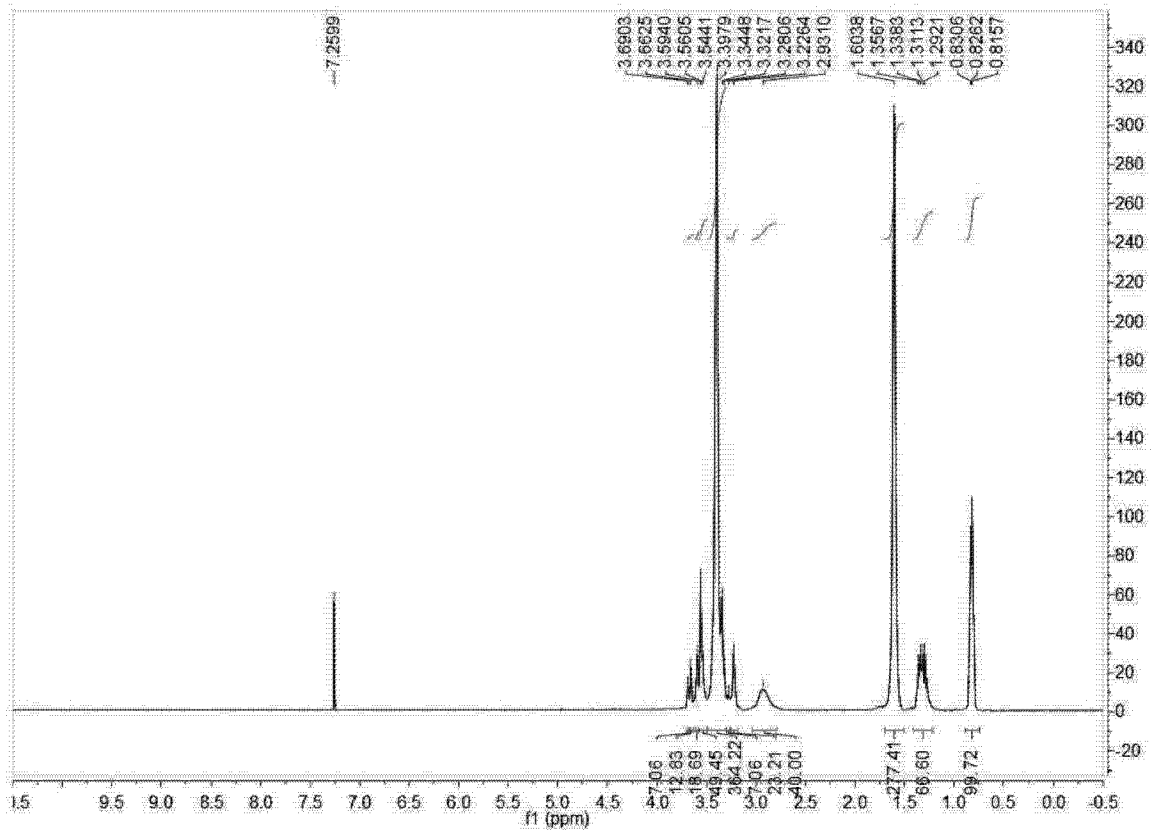


图 2