



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I767485 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：109146926

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 12 月 30 日

(51)Int. Cl.：

*C08F220/32 (2006.01)**C08F220/18 (2006.01)**C08J3/24 (2006.01)**B29C64/10 (2017.01)**B33Y70/00 (2020.01)**B29K33/04 (2006.01)*

(30)優先權：2019/12/31 法國

1915759

(71)申請人：法商阿科瑪法國公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：多坤尼 克里斯多夫 DUQUENNE, CHRISTOPHE (FR)；德穆林 凱文

DEMOULIN, KEVIN (FR)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

US 2018/0163066A1

審查人員：吳俊逸

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：4 共 43 頁

(54)名稱

包含具有 1,3-二環之單 (甲基)丙烯酸酯的可交聯組成物

(57)摘要

本發明有關於一種包含具有 1,3-二環之單 (甲基)丙烯酸酯、另一種單(甲基)丙烯酸酯以及 (甲基)丙烯酸酯寡聚物的可交聯組成物。本發明還有關於一種從此組成物生產交聯產物(具體地 3D 物件)的製程，以及此組成物於獲得墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑材料、上墨板或 3D 物件的用途。本發明進一步有關於在組成物中之具有 1,3-二環之單 (甲基)丙烯酸酯於 3D 列印的用途。

The present invention relates to a crosslinkable composition comprising a mono(meth)acrylate comprising a 1,3-dioxolane ring, another mono(meth)acrylate and also a (meth)acrylated oligomer. The invention also relates to a process for producing a crosslinked product, in particular a 3D object, from this composition, and also to the use of this composition for obtaining an ink, a coating, a sealant, an adhesive, a moulded material, an inking plate or a 3D object. The invention further relates to the use of a mono(meth)acrylate having a 1,3-dioxolane ring in a composition for 3D printing.



I767485

【發明摘要】

【中文發明名稱】

包含具有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯的可交聯組成物

【英文發明名稱】

CROSSLINKABLE COMPOSITION COMPRISING A
MONO(METH)ACRYLATE HAVING A 1,3-DIOXOLANE RING

【中文】

本發明有關於一種包含具有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯、另一種單(甲基)丙烯酸酯以及(甲基)丙烯酸酯寡聚物的可交聯組成物。本發明還有關於一種從此組成物生產交聯產物(具體地3D物件)的製程，以及此組成物於獲得墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑材料、上墨板或3D物件的用途。本發明進一步有關於在組成物中之具有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯於3D列印的用途。

【英文】

The present invention relates to a crosslinkable composition comprising a mono(meth)acrylate comprising a 1,3-dioxolane ring, another mono(meth)acrylate and also a (meth)acrylated oligomer. The invention also relates to a process for producing a crosslinked product, in particular a 3D object, from this composition, and also to the use of this composition for obtaining an ink, a coating, a sealant, an adhesive, a moulded material, an inking plate or a 3D object. The invention further relates to the use of a mono(meth)acrylate having a 1,3-dioxolane ring in a composition for 3D printing.

【指定代表圖】 (無)

【代表圖之符號簡單說明】

(無)

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

包含具有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯的可交聯組成物

【英文發明名稱】

CROSSLINKABLE COMPOSITION COMPRISING A
MONO(METH)ACRYLATE HAVING A 1,3-DIOXOLANE RING

【技術領域】

發明領域

【0001】 本發明有關於一種包含具有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯、另一種單(甲基)丙烯酸酯以及(甲基)丙烯酸酯寡聚物的可交聯組成物。本發明還有關於一種從此組成物生產交聯產物(具體地3D物件)的製程,以及此組成物於獲得墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑材料、上墨板或3D物件的用途。本發明進一步有關於在組成物中之具有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯於3D列印的用途。

【先前技術】

技術背景

【0002】 可交聯組成物,具體地輻射可交聯組成物,常用於獲得墨水、塗料以及3D物件。取決於預定的應用,該組成物在黏度、硬度、斷裂強度和/或彈性方面必須具有有利的性質。

【0003】 眾所周知,於可交聯組成物中引入單(甲基)丙烯酸酯,使有可能在不添加溶劑之情況下降低該組成物的黏度。在交聯期間,此等稀釋劑與其它可聚合化合物反應,但不參與系統中交聯點的建立。因此,其等之併入可能不利於所獲得的產物之機械性質。

【0004】 因此應小心地選擇要添加至可交聯組成物之單(甲基)丙烯酸酯單體。

【0005】經過大量的研究之後，申請人因其平衡的性質選出一特定的單(甲基)丙烯酸酯單體，即具有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯。此單體當以特定比例與另一種單(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸酯寡聚物結合時，使有可能獲得在黏度、硬度、斷裂強度和/或彈性方面具有利性質的可交聯組成物。此等組成物特別可用於獲得墨水、塗料、密封劑、黏著劑、上墨板或模塑材料。有利地，該可交聯組成物可用於3D列印。

【0006】某些3D列印技術會使得列印物件大幅地變形。此特別會發生在槽內製程中當移動平台逐漸升起時之情況(“由下而上”製程)。此是因為物件的連續層受到黏著力的影響，其在構建的物件升起時必須截斷以便進入下一層，特別是列印層與槽底部間之吸力效應。特別是，對於預定用於生產可撓性和/或彈性物件之樹脂，其根據定義對變形力更為敏感，列印層與槽底部間之此吸力效應可能會破壞剛形成而仍脆弱的層。觀察到中心被挖空的物件。這方面必須藉由加強層的內聚力或藉由降低聚合樹脂與槽底部之材料的親和力來改善。

【0007】藉由結合具有1,3-二噁唞環之(甲基)丙烯酸酯改變單(甲基)丙烯酸酯之軟/硬和/或親水性/疏水性本質，有可能在大部分的3D列印技術(具體地為槽列印或噴墨列印)中使用該可交聯組成物，以便獲得具有利機械性質之3D物件。特別有可能獲得可撓性和/或彈性3D物件。

【發明內容】

發明概要

【0008】因此本發明之標的係一種包含下列的組成物：

- a) 5至小於50%，具體地10至40%，更具體地15至30%的組份A)，其是含有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯；
- b) 10至75%，具體地15至70%，更具體地20至60%的組份B)，其是不同於A)之單(甲基)丙烯酸酯；

c) 0至小於45%，具體地1至40%，更具體地2至20%的組份C)，其是具有重量平均分子量 M_w 小於或等於650g/mol之二(甲基)丙烯酸酯；

d) 0至30%，具體地0至20%的組份D)，其是具有重量平均分子量 M_w 小於或等於600g/mol之三(甲基)丙烯酸酯；

e) 0至30%，具體地0至20%的組份E)，其是具有重量平均分子量 M_w 小於或等於600g/mol之四(甲基)丙烯酸酯；

f) 5至80%，具體地8至55%，更具體地15至40%的組份F)，其是含有至少二個(甲基)丙烯酸酯基團及具有重量平均分子量 M_w 大於700g/mol之寡聚物；

g) 0至30%，具體地0至20%的組份G)，其是一額外的單體；

h) 0.5至10%的組份H)，其是一引發劑；

i) 0至30%的組份I)，其是一添加劑；

該%是相對於組份A)至I)之總重量的重量%；

條件是組份A)與C)之總重量占組份A)至I)之總重量小於50%。

【0009】 本發明之另一標的是一種用於生產交聯產物的製程，該製程包含使根據本發明的組成物進行交聯，具體地藉由將該組成物曝露於輻射進行交聯，更具體地藉由將該組成物曝露於UV、近UV、可見光、紅外線或近紅外線或電子束進行交聯。

【0010】 本發明之另一標的是一種用於生產3D物件的製程，其包含使用根據本發明的組成物列印3D物件；具體地連續或逐層列印3D物件。

【0011】 本發明之另一標的是一種交聯產物，其係藉由使根據本發明的組成物進行交聯而獲得，或使用根據本發明的製程而獲得。

【0012】 本發明還有關於根據本發明的組成物於獲得墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑材料、上墨板或3D物件的用途，具體地於獲得3D物件的用途。

【0013】 本發明之另一標的是在組成物中之包含1,3-二噁嗪環之單(甲基)

丙烯酸酯於3D列印的用途。

【圖式簡單說明】

【0014】 圖1-4表示用於以範例的組成物3D列印之可列印物件檔案。

【實施方式】

實施例之說明

定義

【0015】 在本申請案中，術語“包含”意指包含一或多個”。

【0016】 除非另有說明，否則化合物或組成物中的重量百分比分別相對於該化合物的重量和該組成物的重量表示。

【0017】 術語“1,3-二噁唛”意指具有5個原子之環，其包括二個氧原子，該二個氧原子由碳原子隔開。

【0018】 術語“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。較佳地，該(甲基)丙烯酸酯是丙烯酸酯。術語“丙烯酸酯”意指丙烯醯氧基團($-O-C(=O)-CH=CH_2$)。術語“甲基丙烯酸酯”意指甲基丙烯醯氧基團($-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$)。

【0019】 術語“單(甲基)丙烯酸酯”意指具有單一個(甲基)丙烯酸酯基團之化合物。具體地，該單(甲基)丙烯酸酯是具有單一個丙烯酸酯基團之單丙烯酸酯。

【0020】 術語“二(甲基)丙烯酸酯”意指具有二個(甲基)丙烯酸酯基團之化合物。具體地，該二(甲基)丙烯酸酯是具有二個丙烯酸酯基團之二丙烯酸酯。

【0021】 術語“三(甲基)丙烯酸酯”意指具有三個(甲基)丙烯酸酯基團之化合物。具體地，該三(甲基)丙烯酸酯是具有三個丙烯酸酯基團之三丙烯酸酯。

【0022】 術語“四(甲基)丙烯酸酯”意指具有四個(甲基)丙烯酸酯基團之化合物。具體地，該四(甲基)丙烯酸酯是具有四個丙烯酸酯基團之四丙烯酸酯。

【0023】 術語“烷基”意指具有式 $-C_nH_{2n+1}$ 之單價飽和非環烴基基團。烷基可為直鏈或支鏈的。“ C_1 - C_6 烷基”意指含有1至6個碳原子之烷基。烷基之例子為甲

基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、戊基及己基。

【0024】術語“環烷基”意指含有環之單價飽和烴基基團。“C₅-C₁₂環烷基”意指含有5至12個碳原子之環烷基。環烷基之例子為環戊基、環己基及異莰基。

【0025】術語“烷芳基”意指經芳族基團如苯基取代的烷基。烷芳基之例子為苯甲基(-CH₂-苯基)。

【0026】術語“伸烷基”意指具有式-C_nH_{2n}-之二價飽和非環狀烴基基團。伸烷基可為直鏈或支鏈的。“C₁-C₁₂伸烷基”意指含有1至12個碳原子之伸烷基。

【0027】術語“氧化烯”意指具有一或多個-O-C_nH_{2n}-單元，n範圍從2至4之二價基團。

【0028】術語“一元醇”意指具有單一個羥官能基之化合物。

【0029】術語“多元醇”意指具有至少二個羥官能基之化合物。多元醇之官能性對應於其所含的羥官能基的數目。

【0030】術語“聚酯”意指含有至少二個酯鍵之化合物。

【0031】術語“聚醚”意指含有至少二個醚鍵之化合物。

【0032】術語“聚碳酸酯”意指含有至少二個碳酸酯鍵之化合物。

【0033】術語“聚酯多元醇”意指含有至少二個羥官能基之聚酯。

【0034】術語“聚醚多元醇”意指含有至少二個羥官能基之聚醚。

【0035】術語“聚碳酸酯多元醇”意指含有至少二個羥官能基之聚碳酸酯。

【0036】術語“烴基鏈”意指僅含有碳與氫原子之鏈。除非另有說明，否則烴基鏈沒被雜原子取代或中斷。烴基鏈可為直鏈或支鏈，飽和或不飽和、脂族、環脂族或芳族。“C₄-C₂₄烴基鏈”是含有4至24個碳原子之烴基鏈。

【0037】術語“羥官能基”意指-OH官能基。

【0038】術語“羧酸官能基”意指-COOH官能基。

【0039】術語“異氰酸酯官能基”意指-N=C=O官能基。

【0040】術語“酯鍵”意指-C(=O)-O-或-O-C(=O)-鍵。

【0041】術語“醚鍵”意指-O-鍵。

【0042】術語“碳酸酯鍵”意指-O-C(=O)-O-鍵。

【0043】術語“胺基甲酸乙酯鍵”意指-NH-C(=O)-O-或-O-C(=O)-NH-鍵。

【0044】術語“醯胺鍵”意指-C(=O)-NH-或-NH-C(=O)-鍵。

【0045】術語“脲鍵”意指-NH-C(=O)-NH-鍵。

【0046】“軟式”化合物意指具有T_g為-100至24°C之化合物。“硬式”化合物意指具有T_g為25至200°C之化合物。單體之T_g可具體地根據下面描述的方法在相應的均聚物上測量。

【0047】親水性單(甲基)丙烯酸酯意指除了(甲基)丙烯酸酯基團中所含的氧原子外，含有一或多個氧和/或氮原子之單(甲基)丙烯酸酯。親水性單(甲基)丙烯酸酯可具體地具有相應於下列方程式之漢森溶解度參數 δ_p 及 δ_h ： $\delta_h \geq 30.5 - 2.2 \times \delta_p$ 。參數 δ_h 及 δ_p 可根據“Hansen Solubility Parameters: a user's handbook” by Charles M. Hansen (Chapter I, Table 1.1) (ISBN 068494-1525-5)中所述的方法計算。具體地，親水性單(甲基)丙烯酸酯可包含選自下列之元素：羥基(-OH)、一級或二級胺基(-NH₂或-NH(C₁-C₆烷基))、烷氧基化鏈(含有至少一個-[O-(C₁-C₆伸烷基)]-單元)、含氧或含氮雜環、胺基甲酸乙酯官能基、脲官能基、酯官能基、醯胺官能基、羧酸官能基、醚官能基、碳酸酯官能基及其等之混合物。

【0048】術語“疏水性單(甲基)丙烯酸酯”意指不含氮原子或除(甲基)丙烯酸酯基團中所含的氧原子外之氧原子的單(甲基)丙烯酸酯。疏水性單(甲基)丙烯酸酯可具體地具有對應於下列方程式之漢森溶解度參數 δ_p 及 δ_h ： $\delta_h < 30.5 - 2.2 \times \delta_p$ 。特別是，疏水性單(甲基)丙烯酸酯可包含選自C₄-C₂₄烴基鏈之元素。

【0049】術語“烯屬不飽和”意指含有可聚合碳-碳雙鍵之化合物。可聚合碳-碳雙鍵是在聚合反應中可與另一碳-碳雙鍵反應之碳-碳雙鍵。可聚合碳-碳雙鍵

通常包括在丙烯醯氧基 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$)、甲基丙烯醯氧基 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)、乙烯基 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 或烯丙基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 基團中。苯環之碳-碳雙鍵不視為可聚合碳-碳雙鍵。

【0050】術語“聚異氰酸酯”意指具有至少二個異氰酸酯官能基之化合物。

【0051】術語“脂族”意指非芳族非環化合物。其可為直鏈或支鏈及飽和或不飽和。其可經一或多個例如選自下列之基團/官能基取代：烷基、羥基、鹵素 (Br 、 Cl 、 I)、異氰酸酯、羰基、胺、羧酸、磺醯化基團 ($-\text{S}(=\text{O})_2\text{OR}$)、磷醯化基團 ($-\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2$)、硫酸化基團 ($-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2\text{OR}$)、磷酸化基團 ($-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OR})_2$)、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ ，各 R 獨立地為氫原子、金屬鹽或任擇地經雜原子取代或中斷的羥基鏈，及 R' 是 C_1 - C_6 烷基，及其等之混合物。其可包含一或多個例如選自醚、酯、醯胺、胺基甲酸乙酯及其等之混合物之鏈/官能基。

【0052】術語“環脂族”意指非芳族環狀化合物。其可經一或多個針對術語“脂族”定義之基團/官能基取代。其可包含一或多個針對術語“脂族”定義之鏈/官能基。

【0053】術語“芳族”意指含有芳香環之化合物，即遵守休克耳(Hückel's rule)之芳香性定則，具體地含有苯基之化合物。其可經一或多個針對術語“脂族”定義之基團/官能基取代。其可包含一或多個針對術語“脂族”定義之鏈/官能基。

【0054】術語“飽和的”意指不含碳-碳雙鍵或三鍵之化合物。

【0055】術語“不飽和”意指含有碳-碳雙鍵或三鍵之化合物，具體地意指含有碳-碳雙鍵之化合物。

【0056】術語“聚羧酸”意指含有至少二個羧酸官能基之化合物。

【0057】術語“3D物件”意指藉由3D列印獲得的三維物件。

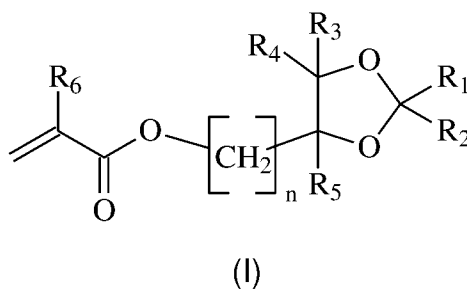
【0058】術語“上墨板”意指用於印刷之凸版，具體地用於柔版印刷之凸版。

組份A)

【0059】 根據本發明的組成物包含組份A)。該組成物可包含組份A)之混合物。

【0060】 組份A)是含有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯。較佳地，組份A)是含有1,3-二噁唞環之單丙烯酸酯。

【0061】 組份A)可具體地對應於以下式(I)：



其中

R_1 及 R_2 獨立地選自H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基及烷芳基；

R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 獨立地為H或甲基；

n 是1、2、3、4或5。

【0062】 R_1 及 R_2 可獨立地選自H、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、叔丁基、環己基、異苡基及苯甲基。具體地， R_1 及 R_2 獨立地選自H、甲基及乙基。更具體地， R_1 及 R_2 是甲基。

【0063】 較佳地， R_3 、 R_4 及 R_5 是H。

【0064】 R_6 可為H或甲基。具體地， R_6 是H。

【0065】 較佳地， n 是1。

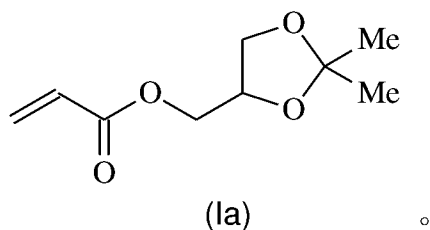
【0066】 根據一個較佳實施例，組份A)對應於以上式(I)，其中 R_1 及 R_2 獨立地選自H、甲基及乙基，較佳地 R_1 及 R_2 是甲基；

R_3 、 R_4 及 R_5 是H；

R_6 是H或甲基，較佳地 R_6 是H；

n 是1。

【0067】組份A)之適合的例子為丙烯酸(2,2-二甲基-1,3-二噁唎-4-基)甲酯、丙烯酸(2-乙基-2-甲基-1,3-二噁唎-4-基)甲酯及甘油縮甲醛甲基丙烯酸酯。有利地，組份A)是由以下式(Ia)表示的丙烯酸(2,2-二甲基-1,3-二噁唎-4-基)甲酯：



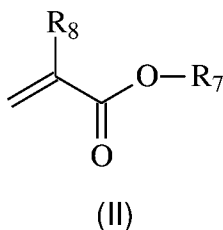
【0068】相對於組份A)至I)之總重量，根據本發明的組成物包含5至小於50重量%，具體地10至40重量%，更具體地15至30重量%的組份A)。

組份B)

【0069】根據本發明的組成物包含組份B)。該組成物可包含組份B)之混合物。根據一具體實施例，該組成物包含一、二、或三種不同的組份B)。

【0070】組份B)是與組份A)不同的單(甲基)丙烯酸酯。較佳地，組份B)是不同於組份A)之單丙烯酸酯。更佳地，組份B)是與組份A)不同的單丙烯酸酯之混合物。

【0071】組份B)可具體地對應於以下式(II)：



其中

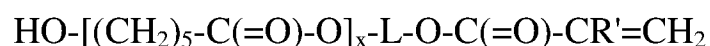
R₇是選自下列之一元醇或多元醇的殘基：聚醚類之一元醇或多元醇、聚酯類之一元醇或多元醇、聚碳酸酯類之一元醇或多元醇、脂族一元醇或多元醇、環脂族一元醇或多元醇、芳族一元醇或多元醇及該一元醇或多元醇之烷氧基化(特別是乙氧基化和/或丙氧基化)衍生物；

R_8 是H或甲基，具體地 R_8 是H。

【0072】組份B)可具體地選自軟式親水性單(甲基)丙烯酸酯、軟式疏水性單(甲基)丙烯酸酯、硬式親水性單(甲基)丙烯酸酯、硬式疏水性單(甲基)丙烯酸酯及其等之混合物。

【0073】根據一具體實施例，組份B)包含軟式親水性單(甲基)丙烯酸酯。該組份B)可具體地包含軟式親水性單(甲基)丙烯酸酯之混合物。更具體地，組份B)可包含選自下列之軟式親水性單(甲基)丙烯酸酯：丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸2-羥丙酯、丙烯酸4-羥丁酯、二乙二醇單丙烯酸酯、二乙二醇單甲基丙烯酸酯、三乙二醇單丙烯酸酯、三乙二醇單甲基丙烯酸酯、聚乙二醇單丙烯酸酯、聚乙二醇單甲基丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇單丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯(具體地可得自Arkema，編號SR550及SR552)、聚丙二醇單丙烯酸酯、聚丙二醇單甲基丙烯酸酯(具體地可得自Arkema，編號SR604)、丙烯酸2-乙氧乙酯、丙烯酸2-(2-乙氧乙氧基)乙酯(具體地可得自Arkema，編號SR256)、聚己內酯單丙烯酸酯(具體地可得自Arkema，編號SR495B)、丙烯酸四氫糠酯(具體地可得自Arkema，編號SR285)、甲基丙烯酸四氫糠酯(具體地可得自Arkema，編號SR203H)、丙烯酸2-苯氧乙酯(具體地可得自Arkema，編號SR339C)、乙氧基化苯基丙烯酸酯(具體地可得自Arkema，編號SR410)、丙烯酸(5-乙基-1,3-二噁烷-5-基)甲酯(CTFA，具體地可得自Arkema，編號SR531)、丙烯酸2-[(丁胺基)羰基]氧基]乙酯(具體地可得自Rahn，編號Genomer® 1122)及其等之混合物。

【0074】根據一較佳實施例，組份B)包含含有羥基之軟式親水性單(甲基)丙烯酸酯，較佳地含有羥基之軟式親水性單丙烯酸酯，更佳地聚己內酯單丙烯酸酯。聚己內酯單(甲基)丙烯酸酯可具體地對應於以下化學式：



其中

L是伸烷基或氧化烯，較佳地L是 $-(CH_2)_2-$

R'是H或甲基，較佳地R'是H；

x是1至10，較佳地1至6。

【0075】 有利的聚己內酯單丙烯酸酯是含有1、2或3個(特別是2個)- $[(CH_2)_5-C(=O)-O]$ -單元之聚己內酯單丙烯酸酯。含有2個- $[(CH_2)_5-C(=O)-O]$ -單元之聚己內酯單丙烯酸酯是Arkema販售的編號SR495B。

【0076】 根據一具體實施例，組份B)包含軟式疏水性單(甲基)丙烯酸酯。更具體地，組份B)包含選自下列之軟式疏水性單(甲基)丙烯酸酯：丙烯酸辛/癸酯(具體地可得自Arkema，編號SR484)、丙烯酸異癸酯(具體地可得自Arkema，編號SR395)、丙烯酸十二烷酯(具體地可得自Arkema，編號SR335)、丙烯酸十三烷酯(具體地可得自Arkema，編號SR489)、丙烯酸硬脂酯(具體地可得自Arkema，編號SR586)、丙烯酸二十二烷酯(具體地可得自Arkema，編號SR587)、丙烯酸2-乙己酯、甲基丙烯酸2-乙己酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸十七烷酯、丙烯酸丙庚酯、甲基丙烯酸十二烷酯(具體地可得自Arkema，編號SR313A)、丙烯酸苯甲酯、丙烯酸環己酯，及其等之混合物。

【0077】 根據一具體實施例，組份B)包含硬式親水性單(甲基)丙烯酸酯。更具體地，組份B)可包含選自下列之硬式親水性單(甲基)丙烯酸酯：丙烯酸、丙烯酸2-羧乙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸2-羥丙酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯、丙烯醯基咪啉、甲基丙烯酸2-苯氧乙酯(具體地可得自Arkema，編號SR340)，及其等之混合物。

【0078】 根據一具體實施例，組份B)包含硬式疏水性單(甲基)丙烯酸酯。更具體地，組份B)包含選自下列之硬式疏水性單(甲基)丙烯酸酯：丙烯酸叔丁基環己酯(具體地可得自Arkema，編號SR217)、甲基丙烯酸叔丁基環己酯(具體地可得自Arkema，編號SR218)、丙烯酸三甲基環己酯(具體地可得自Arkema，編號

SR420)、甲基丙烯酸三甲基環己酯(具體地可得自Arkema, 編號SR421A)、丙烯酸異茨酯(具體地可得自Arkema, 編號SR506D)、甲基丙烯酸異茨酯(具體地可得自Arkema, 編號SR423D)、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸苯甲酯、三環癸烷甲醇單丙烯酸酯(具體地可得自Arkema, 編號SR789), 及其等之混合物。

【0079】 根據一具體實施例, 組份B)包含軟式親水性單(甲基)丙烯酸酯, 任擇地為與硬式疏水性單(甲基)丙烯酸酯之混合物。更具體地, 組份B)包含軟式親水性單丙烯酸酯, 任擇地為與硬式疏水性單丙烯酸酯之混合物。

【0080】 有利地, 相對於組份B)之重量, 組份B)包含至少15重量%(具體地20至100重量%, 更具體地25至60重量%)之軟式親水性單(甲基)丙烯酸酯。

【0081】 組份B)可具體地包含含有羥基之軟式親水性單丙烯酸酯, 具體地聚己內酯丙烯酸酯, 任擇地為與具有Tg大於40°C之單丙烯酸酯(具體地丙烯酸異茨酯)之混合物。此實施例特別適合用於獲得可撓性和/或彈性3D物件之可交聯組成物。

【0082】 有利地, 組份B)可包含具有低表面張力之單(甲基)丙烯酸酯。根據下述方法測量, 該表面張力可具體地從20至35mN/m, 具體地從25至32mN/m。具有低表面張力之單(甲基)丙烯酸酯的例子為丙烯酸叔丁基環己酯、丙烯酸異茨酯、三環癸烷甲醇單丙烯酸酯、丙烯酸異癸酯、丙烯酸3,5,5-三甲基環己酯、甲基丙烯酸3,5,5-三甲基環己酯、丙烯酸2-乙己酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸辛癸酯、丙烯酸十三烷酯、丙烯酸月桂酯、乙氧基化丙烯酸月桂酯(4個環氧基單元)、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸叔丁基環己酯、甲基丙烯酸異茨酯、三環癸烷甲醇單甲基丙烯酸酯及甲基丙烯酸C₁₂-C₁₅烷酯, 如甲基丙烯酸月桂酯。更具體地, 組份B)可為丙烯酸異茨酯。此實施例特別適合用於藉由墨水印刷獲得3D物件之可交聯組成物。

【0083】相對於組份A)至I)之總重量，根據本發明的組成物包含10至75重量%(具體地15至70重量%，更具體地20至60重量%)的組份B)。

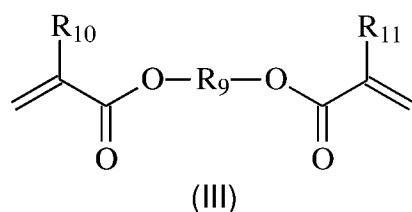
組份C)

【0084】根據本發明的組成物可包含組份C)。該組成物可包含組份C)之混合物。

【0085】組份C)是二(甲基)丙烯酸酯。具體地，組份C)是二丙烯酸酯。

【0086】組份C)具有小於或等於650g/mol之重量平均分子量。特別地，組份C)具有從100至600g/mol，更具體地從200至500g/mol之Mw。

【0087】組份C)可具體地對應於以下式(III)：



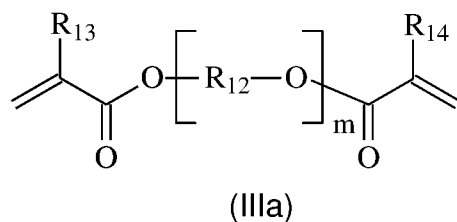
其中

R₉是選自下列之多元醇的殘基：聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、脂族多元醇、環脂族多元醇、芳族多元醇、聚丁二烯多元醇、聚二烷基矽氧烷多元醇及該等多元醇之烷氧基化(具體地乙氧基化和/或丙氧基化)衍生物；

R₁₀及R₁₁獨立地為H或甲基，具體地R₁₀及R₁₁是H。

【0088】根據一具體實施例，R₉是任擇地烷氧基化，具體地乙氧基化和/或丙氧基化，之聚醚多元醇或脂族多元醇的殘基。更具體地，R₉是聚乙二醇的殘基。

【0089】具有聚醚多元醇殘基之組份C)可具體地對應於以下式(IIIa)：



其中各R₁₂獨立地為C₂-C₄伸烷基，具體地各R₁₂獨立地為伸乙基、伸丙基或伸

丁基；

R_{13} 及 R_{14} 獨立地為H或甲基，具體地 R_{13} 及 R_{14} 為H；

m範圍從2至15。

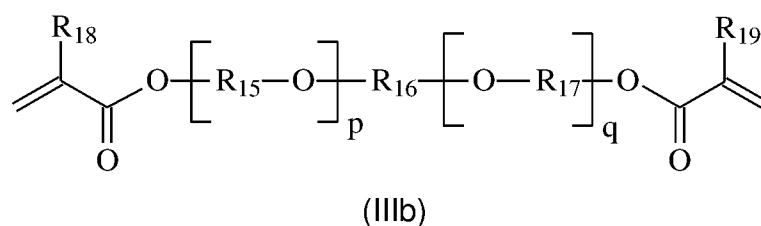
【0090】組份C)可具體地為對應於式(IIIa)之聚乙二醇二丙烯酸酯，其中 R_{12} 是伸乙基；

R_{13} 及 R_{14} 是H；

m範圍從7至12，具體地m是9。

【0091】具有式(IIIa) ($m=9$)之適合的聚乙二醇二丙烯酸酯之例子是可從Arkema獲得的編號SR344。

【0092】具有任擇地烷氧基化脂族多元醇殘基之組份C)可具體地對應於以下式(IIIb)：



其中各 R_{15} 及 R_{17} 獨立地為 C_2 - C_4 伸烷基，具體地各 R_{15} 及 R_{17} 獨立地為伸乙基、伸丙基或伸丁基；

R_{16} 是 C_1 - C_{12} 伸烷基；

R_{18} 及 R_{19} 獨立地為H或甲基，具體地 R_{18} 及 R_{19} 是H；

p及q，其可為相同或相異的，範圍從0至10且p+q範圍從0至10。

【0093】根據一具體實施例，組份C)對應於式(III)，其中

R_9 是選自下列之多元醇的殘基：乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、二丁二醇、三丁二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,6-環己烷二甲醇、1,4-環

己二醇、雙酚A、氫化雙酚A、甘油、二甘油、聚甘油、三環癸烷二甲醇、三羥甲丙烷、二(三羥甲丙烷)、三羥甲乙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、赤藻糖醇、新戊四醇、二(新戊四醇)、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、山梨糖醇、甘露醇、木糖醇、異山梨醇、異艾杜糖醇(isoidide)、異甘露糖醇(isomannide)、甲基葡萄糖苷、帶有羥基端基之聚丁二烯、帶有烷羥基端基之聚二烷基矽氧烷，及該等多元醇之烷氧基化(具體地乙氧基化和/或丙氧基化)衍生物；

R_{10} 及 R_{11} 獨立地為H或甲基，具體地 R_{10} 及 R_{11} 是H。

【0094】相對於組份A)至I)之總重量，根據本發明的組成物包含0至小於45重量%(具體地1至40重量%，更具體地2至20重量%)的組份C)。

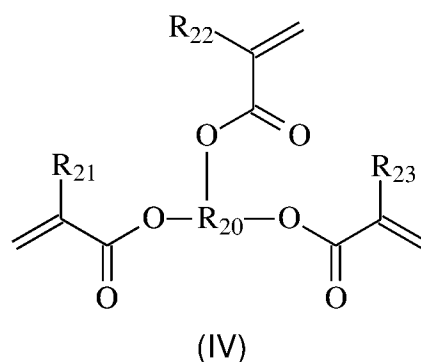
組份D)

【0095】根據本發明的組成物可包含組份D)。該組成物可包含組份D)之混合物。

【0096】組份D)是三(甲基)丙烯酸酯。具體地，組份D)是三丙烯酸酯。

【0097】組份D)具有小於或等於600g/mol之重量平均分子量。具體地，組份D)具有從100至550g/mol之Mw，更具體地從200至500g/mol之Mw。

【0098】組份D)可具體地對應於以下式(IV)：



其中

R_{20} 是任擇地烷氧基化(具體地乙氧基化和/或丙氧基化)之聚醚多元醇或脂族多元醇的殘基，具體地 R_{20} 是選自下列之多元醇的殘基：三羥甲丙烷、二(三羥甲

丙烷)、三羥甲乙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、赤藻糖醇、新戊四醇、二(新戊四醇)、甘油、二甘油、聚甘油、山梨糖醇、甘露醇、木糖醇、甲基葡萄糖苷、三聚異氰酸，及該等多元醇之烷氧基化(具體地乙氧基化和/或丙氧基化)衍生物；

R_{21} 、 R_{22} 及 R_{23} 獨立地為H或甲基，具體地 R_{21} 、 R_{22} 及 R_{23} 是H。

【0099】 相對於組份A)至I)之總重量，根據本發明的組成物包含0至30重量%(具體地0至20重量%)的組份D)。

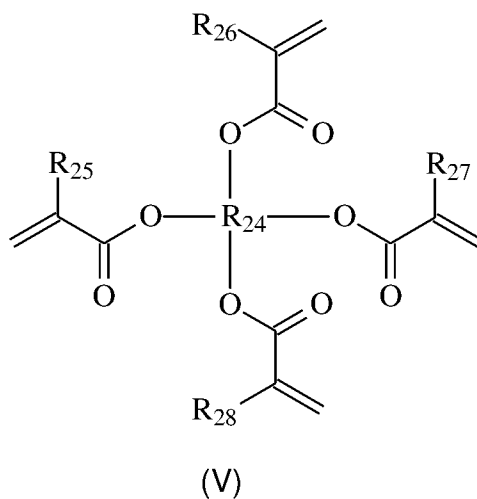
組份E)

【0100】 根據本發明的組成物可包含組份E)。該組成物可包含組份E)之混合物。

【0101】 組份E)是四(甲基)丙烯酸酯。具體地，組份E)是四丙烯酸酯。

【0102】 組份E)具有小於或等於600g/mol之重量平均分子量。具體地，組份E)具有從200至550g/mol之Mw，更具體地從300至500g/mol之Mw。

【0103】 組份E)可具體地對應於以下式(V)：



其中

R_{24} 是烷氧基化(具體地乙氧基化和/或丙氧基化)脂族多元醇之殘基，具體地 R_{24} 是選自下列之多元醇的殘基：二(三羥甲丙烷)、季戊四醇、二(季戊四醇)及該等多元醇之烷氧基化(具體地乙氧基化和/或丙氧基化)衍生物；

R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 及 R_{28} 獨立地為H或甲基，具體地 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 及 R_{28} 是H。

【0104】相對於組份A)至D)之總重量，根據本發明的組成物包含0至30重量%(具體地0至20重量%)的組份E)。

組份F)

【0105】根據本發明的組成物包含組份F)。該組成物可包含組份F)之混合物。

【0106】組份F)是含有至少二個(甲基)丙烯酸酯基團之寡聚物。具體地，組份F)是含有至少二個丙烯酸酯基團之寡聚物。組份F)可具體地為含有2至10個(具體地2至6個，更具體地2至4個)(甲基)丙烯酸酯基團之寡聚物。組份F)可具體地為含有2至10個(具體地2至6個，更具體地2至4個)丙烯酸酯基團之寡聚物。

【0107】組份F)具有大於700g/mol之重量平均分子量Mw。具體地，組份F)具有從750至10 000g/mol之Mw，更具體地從1000至3000g/mol之Mw。

【0108】組份F)可具體地為選自下列之寡聚物：胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、環氧基(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯及聚酯(甲基)丙烯酸酯。有利地，組份F)是選自胺基甲酸乙酯丙烯酸酯、環氧基丙烯酸酯、聚醚丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯及其等之混合物之寡聚物。

【0109】適合的環氧基(甲基)丙烯酸酯之例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸或其等之混合物，與環氧樹脂(聚縮水甘油醚或酯)的反應產物。該環氧樹脂可具體地選自雙酚A二縮水甘油醚；雙酚F二縮水甘油醚；雙酚S二縮水甘油醚；溴化雙酚A二縮水甘油醚；溴化雙酚F二縮水甘油醚；溴化雙酚S二縮水甘油醚；氫化雙酚A二縮水甘油醚；氫化雙酚F二縮水甘油醚；氫化雙酚S二縮水甘油醚；酚醛環氧樹脂；3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧環己烷羧酸酯；2-(3,4-環氧環己基-5,5-螺-3,4-環氧基)環己烷-1,4-二噁烷；雙(3,4-環氧環己基甲基)乙二酸酯；乙烯基環己烯二環氧化物；4-乙烯基環氧環己烷；雙(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)己二酸

酯；3,4-環氧基-6-甲基環己基-3',4'-環氧基-6'-甲基環己烷羧酸酯；亞甲雙(3,4-環氧環己烷)；二環戊二烯二環氧化物；乙二醇之二(3,4-環氧環己基甲基)醚；伸乙雙(3,4-環氧環己烷羧酸酯)；1,4-丁二醇二縮水甘油醚；1,6-己二醇二縮水甘油醚；甘油三縮水甘油醚；三羥甲丙烷三縮水甘油醚；聚乙二醇二縮水甘油醚；聚丙二醇二縮水甘油醚；將一或多個環氧烷加至脂族多元醇(具體地乙二醇、丙二醇及甘油)中獲得的聚乙二醇的聚縮水甘油醚；長鏈脂族二元酸之二縮水甘油酯；脂族醇之單縮水單油醚；苯酚、甲酚、丁基苯酚或其烷氧基化衍生物之單縮水單油醚；脂肪酸之縮水甘油酯；環氧化大豆油；環氧丁基硬脂酸；環氧辛基硬脂酸；環氧化亞麻籽油；及環氧化聚丁二烯。

【0110】 適合的胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯(亦稱作“聚胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯”)之例子，包括以聚酯多元醇、聚醚多元醇或聚碳酸酯多元醇(其等為脂族、環脂族和/或芳族)及以脂族、環脂族和/或芳族二異氰酸酯為基礎的胺基甲酸乙酯。該胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯之製備，可具體地藉由使脂族、環脂族和/或芳族聚異氰酸酯(例如二異氰酸酯或三異氰酸酯)與聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己內酯多元醇、聚二甲基矽氧烷多元醇、聚丁二烯多元醇或其等之混合物反應，形成異氰酸酯基團官能化的寡聚物，之後使其與含有羥基之(甲基)丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸羥乙酯或(甲基)丙烯酸羥丙酯反應，以便引入該(甲基)丙烯酸酯基團。如文獻所述還可以改變試劑添加的順序。例如，可先使含有羥基之(甲基)丙烯酸酯與聚異氰酸酯反應，以獲得異氰酸酯官能化的(甲基)丙烯酸酯，其之後再與多元醇反應。或者，所有的試劑可同時反應。

【0111】 適合的聚酯(甲基)丙烯酸酯之例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸或其等之混合物，與聚酯多元醇之反應產物。該反應可以殘留羥基殘基之方式或所有的羥基均(甲基)丙烯酸酯化的方式進行。該聚酯多元醇可具體地藉由多元醇(例如二元醇)與聚羧酸(例如二羧酸或酐)間之聚縮合反應而獲得。為了獲得聚酯(甲

基)丙烯酸酯，該聚酯多元醇之羥基藉由與(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸鹵或(甲基)丙烯酸酐之反應而部分或全部地酯化。該聚酯(甲基)丙烯酸酯還可藉由含有羥基之(甲基)丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸羥乙酯或(甲基)丙烯酸酯羥丙酯，與聚羧酸之反應獲得。該多元醇及聚羧酸可具有直鏈或支鏈、脂族或芳族、非環或環狀結構。

【0112】 根據一具體實施例，組份F)是脂族、環脂族或芳族胺基甲酸乙酯二丙烯酸酯，更具體地脂肪族胺基甲酸乙酯二丙烯酸酯。適合的脂族胺基甲酸乙酯二丙烯酸酯之例子是可從Arkema獲得之編號CN966。

【0113】 適合的聚醚(甲基)丙烯酸酯之例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸或其等之混合物，與聚醚多元醇之反應產物。該聚醚多元醇可為直鏈或支鏈。該聚醚多元醇可藉由環氧化物(例如環氧乙烷、1,2-環氧丙烷或1-環氧丁烷)或其它含氧雜環化合物(例如氧環丁烷或四氫呋喃)的開環聚合反應而獲得。該聚醚多元醇亦可藉由二元醇，如二醇類，之縮合反應獲得。

【0114】 上述寡聚物可根據文獻中所述的程序用胺或硫醇改質。此改質的寡聚物可具體地藉由下列獲得：使該寡聚物中低比例的(甲基)丙烯酸酯基團(例如2-15%)與胺(例如二級胺)或硫醇反應，該胺或硫醇藉由麥可加成反應而加至該(甲基)丙烯酸酯基團的一些C=C雙鍵中。

【0115】 相對於組份A)至I)之總重量，根據本發明的組成物包含5至80重量%(具體地8至55重量%，更具體地15至40重量%)的組份F)。

組份G)

【0116】 根據本發明的組成物可包含組份G)。該組成物可包含組份G)的混合物。

【0117】 組份G)是與組份A)至F)不同的烯屬不飽和化合物。

【0118】 具體地，組份G)可為含有1至10個選自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、

乙烯基、烯丙基及其等之混合物的烯屬不飽和基團之化合物。

【0119】 組份G)可具體地選自：

- 具有重量平均分子量Mw大於650g/mol及小於或等於700g/mol之二(甲基)丙烯酸酯；
- 具有重量平均分子量Mw大於600g/mol及小於或等於700g/mol之三(甲基)丙烯酸酯及四(甲基)丙烯酸酯；
- N-乙烯基化合物，如N-乙烯基吡咯啉酮(NVP)、N-乙烯基己內醯胺(NVC)、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺(VIMA)；
- O-乙烯基化合物，如乙基乙烯醚、正丁基乙烯醚、異丁基乙烯醚、叔丁基乙烯醚、環己基乙烯醚(CHVE)、2-乙己基乙烯醚(EHVE)、十二基乙烯醚(DDVE)、十八基乙烯醚(ODVE)、1,4-丁二醇二乙烯醚(BDDVE)、二乙二醇二乙烯醚(DVE-2)、三乙二醇二乙烯醚(DVE-3)、1,4-環己烷二甲醇二乙烯醚(CHDM-二)；
- 羥乙烯基化合物，如羥丁基乙烯醚(HBVE)、1,4-環己烷二甲醇單乙烯醚(CHDM-單)；
- 其它乙烯基化合物，如1,2,4-三乙烯基環己烷(TVCH)；
- (甲基)丙烯酸酯/乙烯醚混合化合物，如2-(2-乙烯基氧乙氧基)乙基丙烯酸酯(VEEA)、2-(2-乙烯基氧乙氧基)乙基甲基丙烯酸酯(VEEM)。

【0120】 相對於組份A)至I)之總重量，根據本發明的組成物包含0至30重量%(具體地0至20重量%)的組份G)。

組份H)

【0121】 根據本發明的組成物可包含組份H)。該組成物可包含組份H)的混合物。

【0122】 組份H)是一引發劑。引發劑是一種在加熱和/或經過輻射處理和/或經過氧化還原反應處理時會產生自由基之化合物。

【0123】 根據一具體實施例，該引發劑是過氧化物。在此情況下，根據本發明的組成物可透過熱途徑交聯，或在過氧化物還原加速劑的存在下於低溫下交聯。該加速劑使其可能特別在低溫下(具體地在環境溫度下：20-25°C)加速該过氧化物的分解。

【0124】 或者，根據本發明的組成物可包含光引發劑。光引發劑一種在其經過輻射處理時會產生自由基之引發劑。在此情況下，根據本發明的組成物可藉由輻射交聯，具體地藉由UV、近UV、可見光、紅外線或近紅外線、雷射或LED交聯，較佳地用近UV/可見光燈。對應於近UV/可見光輻射之波長範圍從355延伸至415nm，而對應於可見光輻射之波長從400延伸至800nm。

【0125】 根據另一選擇，根據本發明的組成物不含任何引發劑，在此情況下，其係可藉由電子束之輻射交聯。

【0126】 較佳地，根據本發明的組成物包含光引發劑。

【0127】 根據另一選擇，本發明的組成物可藉由雙重途徑交聯，意指其結合至少二種上文所定義的交聯技術。作為此選擇定義下之雙重途徑的例子，可提及的是基于存在過氧化物之途徑與存在至少一種光引發劑之途徑的組合。在此情況下，該組成物可藉由熱途徑或存在過氧化物之低溫下，或藉由UV輻射與另外存在光引發劑之途徑下，同時或依序階段性交聯。例如，由於過氧化物與光引發劑的存在，所以可在光引發劑存在下藉由UV途徑快速交聯後，接著藉由熱途徑另外交聯，從而使其可能完全/完成交聯，特別是在大於UV交聯溫度的溫度下。此在當完全交聯的組成物之玻璃轉移溫度大於UV交聯溫度時特別有利。

【0128】 作為適合的過氧化物之例子，可具體提及的是：氫過氧化物(R-O-O-H)；二烷基過氧化物、二芳基過氧化物或芳基/烷基過氧化物(R-O-O-R')；過氧酸(RC(O)-O-O-H)；過氧酯(RC(O)-O-O-R')；二醯基過氧化物(RC(O)-O-O-C(O)-R')、過氧縮醛、過氧碳酸酯及其等之混合物，R及R'獨立地為脂族、環脂族或芳

族基團。

【0129】 作為過氧化物或氫過氧化物之分解(還原)加速劑之例子，具體可提及的是：三級胺和/或含過渡金屬鹽類如羧酸鐵、鈷、錳或鈇之還原劑。

【0130】 作為適合的光引發劑之例子，可具體提及的是安息香、安息香醚、苯乙酮、二苯乙二酮、二苯乙二酮縮酮、蒽醌、醯基磷氧化物、 α -羥基酮、苯基乙醛酸酯、 α -胺基酮、二苯基酮、9-硫代吡啶酮、吡啶酮、喹啉衍生物及三嗪化合物。更具體地，該光引發劑可選自2-甲蒽醌、2-乙蒽醌、2-氯蒽醌、2-苯甲蒽醌、2-(叔丁基)蒽醌、1,2-苯并-9,10-蒽醌、二苯乙二酮、安息香、安息香醚、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、 α -甲基安息香、 α -苯基安息香、米其勒酮類、苯乙酮類、二苯基酮類、二苯基酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯基酮、苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、4-乙氧基苯乙酮、2-異丙基硫代吡啶酮、9-硫代吡啶酮、二乙基硫代吡啶酮、1,5-乙醯萘、對二甲胺基苯甲酸乙酯、(2,4,6-三甲基苯甲醯基)二苯基氧化磷、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙酮、1-羥環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯丙酮、寡聚合 α -羥基酮、苯甲醯氧化磷、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化磷、4-(二甲胺基)苯甲酸乙酯、(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基次磷酸乙酯、蒽醌、(苯)三羰基鉻、二苯乙二酮、安息香異丁基醚、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、4-苯甲醯基聯苯、2-苯甲基-2-(二甲胺基)-4'-咪啉基丁醯苯、4,4'-雙(二乙胺基)二苯基酮、4,4'-雙(二甲胺基)二苯基酮、樟腦醌、2-氯硫代吡啶-9-酮、二苯并環庚烯酮、4,4'-二羥基二苯基酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、4-(二甲胺基)二苯基酮、4,4'-二甲基二苯乙二酮、2,5-二甲基二苯基酮、3,4-二甲基二苯基酮、4'-乙氧基苯乙酮、(2,4,6-三甲基苯甲醯基)二苯基氧化磷、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化磷、二茂鐵、3'-羥基苯乙酮、4'-羥基苯乙酮、3-羥基二苯基酮、4-羥基二苯基酮、1-羥基環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基丙醯苯、2-甲基二苯基酮、3-甲基二苯基酮、甲基苯甲醯基甲酸酯、2-甲

基-4'-(甲硫基)-2-咪啉基丙醯苯、菲醌、4'-苯氧基苯乙酮、(異丙苯)環戊二烯基鐵(II)六氟磷酸鹽、9,10-二乙氧基-及9,10-二丁氧基蒽、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、硫代吡-9-酮及上述引發劑之任一組合。

【0131】 相對於組份A)至I)之總重量，根據本發明的組成物包含0.5至10重量%的組份H)。

組份I)

【0132】 根據本發明的組成物可包含組份I)。該組成物可包含組份I)的混合物。

【0133】 組份I)是一添加劑。

【0134】 添加劑之例子包括抗氧化劑、光安定劑、光吸收劑、聚合抑制劑、消泡劑、抗靜電劑、流平劑、分散劑(潤濕劑、界面活性劑)、助滑劑、助黏劑、潤滑劑、顏料、染料、填料、鏈轉移劑、流變劑(觸變劑、增稠劑)、消光劑、遮光劑、抗衝擊劑、蠟和任何其他常用於墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑、上墨板及3D列印組成物中的試劑。

【0135】 相對於組份A)至I)之總重量，根據本發明的組成物包含0至30重量%的組份I)。

組成物

【0136】 根據本發明的組成物包含：

- 5至小於50%(具體地10至40%，更具體地15至30%)的組份A)；
- 10至75%(具體地15至70%，更具體地20至60%)的組份B)；
- 0至小於45%(具體地1至40%，更具體地2至20%)的組份C)；
- 0至30%(具體地0至20%)的組份D)；
- 0至30%(具體地0至20%)的組份E)；
- 5至80%(具體地8至55%，更具體地15至40%)的組份F)；

- 0至30%(具體地0至20%)的組份G)；
- 0.5至10%的組份H)；
- 0至30%的組份I)；

該%是相對於組份A)至I)之總重量的重量%。

【0137】 根據一實施例，該組成物不含組份A)至I)以外的化合物。因此，組份A)至I)之總重量可占該組成物之重量的100%。

【0138】 組份A)與C)之總重量占組份A)至I)之總重量不到50%。

【0139】 根據一實施例，組份A)與B)之總重量占組份A)至H)之總重量的30至90%，具體地從35至85%，更具體地從40至80%，又更具體地從40至75%。

【0140】 在某些情況下，組份A)與B)之總重量占組份A)至H)之總重量的40至90%，具體地從50至90%，更具體地從60至90%，又更具體地從70至90%，更具體地80至90%。

【0141】 組份A)與B)間之重量比值可具體地從0.1至5，具體地0.2至2，更具體地0.3至1.5，又更具體地0.4至1，甚至更具體地0.5至0.8。

【0142】 在某些情況下，組份A)與B)間之重量比值範圍從0.1至1，具體地0.1至0.8，更具體地0.1至0.7，又更具體地0.1至0.6，甚至更具體地0.2至0.6。

【0143】 可特別地調整組份A)至F)之重量比值，以便該組成物的T_g能使最終產物具有良好的機械性質及任擇地可撓性和/或彈性。

【0144】 根據一具體實施例，根據本發明的組成物具有從0至30°C之T_g，具體地從5至25°C之T_g。該T_g可根據下文所述的方法測量。

【0145】 可調整組份A)對F)之重量比值，以便該組成物具有根據預期的應用之適當的黏性。

【0146】 根據一具體實施例，根據本發明的組成物在50°C下具有1至20mPa.s的黏性，具體地從5至15mPa.s的黏性。

【0147】 根據本發明的組成物可具體地為墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑或上墨板組成物或用於3D列印的組成物。

【0148】 根據一較佳實施例，根據本發明的組成物是用於3D列印的組成物。

【0149】 根據本發明的組成物可具體地用於根據下文所述的製程，獲得交聯產物及3D物件。

用於生產交聯產物及3D物件的製程

【0150】 用於生產交聯產物之製程包含根據本發明的組成物的交聯。具體地，該組成物可藉由將該組成物曝露於輻射和/或加熱該組成物和/或使該組成物經過氧化-還原反應處理來進行交聯。更具體地，該組成物可藉由將其曝露於UV、近UV、可見光、紅外線或近紅外線或電子束進行交聯。

【0151】 在交聯之前，可先將該組成物施塗於基材上或倒進模具中。

【0152】 所獲得的交聯產物可為墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑材料、上墨板或3D物件。具體是，該交聯產物可為3D物件。

【0153】 該3D物件可具體地經由包含使用根據本發明的組成物列印3D物件的製程獲得。該製程可具體地為用於連續或逐層列印3D物件的製程。

【0154】 根據本發明的製程可在大部分3D列印技術中進行。該製程可具體地為槽或噴墨3D列印製程。

【0155】 該製程可具體地為3D列印製程，其中將根據本發明的組成物裝在槽中及選擇性地藉由光活化聚合反應固化(在平面上或在空間上)。此製程在標準ISO 52900 (2015)中有具體地描述。此製程包括藉由下列引發的各種選擇性聚合技術：光束掃描(立體微影術-SLA)、光影像投影(數位光處理-DLP)或曝露於來自LCD螢幕之光圖案(液晶裝置- LCD有時亦稱作光罩立體微影術- MSLA)或任何其它將樹脂曝露於光之製程，其中該波長的光會在槽內非常精準的位置且僅限

於此位置處引發聚合反應。

【0156】 或者，該製程可為3D列印製程，其中在輻射之作用下交聯之前，先將根據本發明的組成物拋射成滴狀或沈積成帶狀。可將該組成物拋射至支撐件上、至先前的層上或至粉狀基材層上。

【0157】 "逐層" 3D列印製程包含下列步驟：

- a) 在一表面上沈積根據本發明的組成物之一第一層，
- b) 使該第一層至少部分地交聯，以便獲得一第一交聯層，
- c) 在該第一交聯層上沈積根據本發明的組成物之一第二層，
- d) 使該第二層至少部分地交聯，以便獲得一第二交聯層，其黏在該第二層上；及
- e) 重複步驟c)與d)必要的次數，以便獲得一3D物件。

【0158】 可使用的交聯途徑是在上文中已經描述過的途徑，特別優選的是可在光引發劑之存在下藉由光輻射(UV、UV/可見光、近UV/可見光或電子束EB)交聯的技術。

【0159】 根據本發明的組成物亦可用於根據連續製程生產3D物件之製程，該連續製程亦稱作CLIP (連續液體界面(或相間)生產(或列印))方法或製程。此類製程於WO 2014/126830、WO 2014/126834及WO 2014/126837及Tumbleston et al., "Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects", Science, Vol. 347, Issue 6228, pp. 1349-1352 (March 20, 2015)有說明。

【0160】 CLIP製程之進行係藉由光輻射，例如UV輻射，將影片或連續影像序列(該影像可由例如數位影像單元產生)投射通過一個位在維持液體狀態之組成物浴下方之光輻射通透性及透氧性(抑制劑)窗。該窗上方製造的死區維持著(成長)物件下方之液體界面。將固化物件連續地從死區上方的組成物浴中抽出，向浴中加入額外量的組成物可再生該死區，補償被固化併入該生長物件中的組

成物的量。

【0161】 例如，使用根據本發明的組成物列印3D物件的製程可包含下列步驟：

- a) 提供一支撐件(或列印板)及一具有建構表面的光學透明元件，該支撐件與該建構表面之間界定出一建構區域，
- b) 用根據本發明的組成物充填該建構區域，
- c) 用光輻射連續地或間歇地照射該建構區域，以便從該組成物開始形成一交聯組成物，及
- d) 連續地或間歇地移動該支撐件使遠離該建構表面，以便形成由該交聯組成物構成的3D物件。

【0162】 更具體地，該連續列印製程(CLIP型)可包含下列步驟：

- a) 提供一支撐件(或列印板)及一固定建構窗，該建構窗包含一半滲透元件，該半滲透元件包含一建構表面及與該建構表面分開的一進料表面，該建構表面與該支撐件之間界定出一建構區域，該進料表面與一聚合抑制劑以液體接觸，
- b) 之後同時和/或依序用根據本發明的組成物充填該建構區域，該組成物與該列印板接觸，
- c) 透過該建構窗照射該建構區域，以便在該建構區域中產生一固體聚合區域，以及該固體聚合區域與該建構窗之間形成由該組成物構成之一殘留液膜層，該聚合抑制劑抑制該液膜之聚合反應；及
- d) 移動黏貼有該聚合區域之該列印板使遠離該固定窗之該建構表面，以便在該聚合區域與該固定建構窗之間製造一建構區域。

【0163】 大略而言，此製程包括重複和/或連續步驟b)至d)之步驟e)，以便隨後產生黏至先前聚合的區域之一聚合區域，直到該連續或重複沈積的聚合區域黏至另一個，形成該標的3D物件。

【0164】以根據本發明之製程獲得之交聯產物及3D物件述於下。

交聯產物及3D物件

【0165】藉由上文之定義交聯該組成物或根據上文所述之製程，獲得根據本發明之交聯產物。

【0166】該交聯產物可具體地為墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑材料、上墨板或3D物件，具體地該交聯產物是3D物件。

【0167】根據本發明獲得之3D物件具乾淨且易於與該板脫離之優點。其等特別具有良好的抗撕裂性及耐折疊。

【0168】根據一較佳實施例，獲得的3D物件具可撓性和/或彈性。其等特別具有120至250%之斷裂伸長率。

用途

【0169】根據本發明的組成物可用於獲得墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑材料、上墨板或3D物件，具體地可用於獲得3D物件。

【0170】本發明亦有關於在組成物中之包含1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯於3D列印之用途。該包含1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯可具體地對應於上述的組份A)。

【0171】相對於該組成物之重量，該組成物中組份A)之數量有利地從5至小於50重量%，具體地10至40重量%，更具體地15至30重量%。

【0172】該具有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯可有利地結合一或多種與該具有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯不同的單(甲基)丙烯酸酯，和/或一或多種具有至少二個(甲基)丙烯酸酯基團且具有重量平均分子量 M_w 大於700g/mol之寡聚物。與該具有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯不同的單(甲基)丙烯酸酯可具體地對應於上述的組份B)。該具有至少二個(甲基)丙烯酸酯基團且具有重量平均分子量 M_w 大於700g/mol之寡聚物可具體地對應於上述的組份F)。

【0173】相對於該組成物之重量，該組成物中組份B)的數量有利地從10至75重量%，具體地15至70重量%，更具體地20至60重量%。

【0174】根據一實施例，組份A)與B)之總重量占該組成物之重量的30至90%，具體地從35至85%，更具體地從40至80%，又更具體地從40至75%。

【0175】特某些情況下，組份A)與B)之總重量占該組成物之重量的40至90%，具體地從50至90%，更具體地從60至90%，又更具體地從70至90%，更具體地80至90%。

【0176】組份A)對B)之重量比值可具體地從0.1至5，具體地0.2至2，更具體地0.3至1.5，又更具體地0.4至1，甚至更具體地0.5至0.8。

【0177】在某些情況下，組份A)對B)之重量比值範圍從0.1至1，具體地0.1至0.8，更具體地0.1至0.7，又更具體地0.1至0.6，甚至更具體地0.2至0.6。

【0178】相對於該組成物之重量，該組成物中組份F)之數量有利地從5至80重量%，具體地8至55重量%，更具體地15至40重量%。

【0179】該組成物亦可包含選自如上所述的組份C)、組份D)、組份E)、組份G)、組份H)、組份I)及其等之混合物之組份。

【0180】相對於該組成物之重量，該組成物中組份C)之重量可從0至小於45重量%，具體地1至40重量%，更具體地2至20重量%。

【0181】組份A)與C)之總重量可占該組成物之重量小於50%。

【0182】相對於該組成物之重量，該組成物中組份D)的數量可從0至30重量%，具體地0至20重量%。

【0183】相對於該組成物之重量，該組成物中組份E)的數量可從0至30重量%，具體地0至20重量%。

【0184】相對於該組成物之重量，該組成物中組份G)的數量可從0至30重量%，具體地0至20重量%。

【0185】相對於該組成物之重量，該組成物中組份H)的數量可從0.5至10重量%。

【0186】相對於該組成物之重量，該組成物中組份I)的數量可從0至30重量%。

【0187】根據一實施例，該組成物不含除組份A)至I)外之化合物。因此，組份A)至I)之總重量可占該組成物之重量的100%。

【0188】以下列非限制性範例說明本發明。

範例

測量方法

【0189】本申請案中所使用的測量方法述於下：

玻璃轉移溫度：

【0190】玻璃轉移溫度係藉由動力學分析法(DMA)獲得。在由RSI Orchestrator軟體控制的Rheometric Scientific RDA III儀器上，以3°C/min之速率使溫度從-40°C增至180°C，對根據圖2之可列印物件檔案的可列印樣本，尺寸80×10×4mm(夾具間可使用的長度可在1.5與4cm之間調整，此值會在軟體計算模數時列入考慮)，以0.05%之典型變形率(可根據材料的反應調整)及1 Hz的應力頻率施加矩形扭轉應力，測量儲存模數(G')及損耗模數(G'')。較佳地，預先在23°C $\pm$ 2°C及相對濕度50% $\pm$ 10%之條件下處理該樣本至少24小時。儲存模數值可在各溫度下給出，具體地在25°C及150°C下。 G''/G' 比值稱作耗損因子或正切 δ ($\tan \delta$)。 T_g 對應於該正切值處於最大值(T_α)的溫度。此方法尤其使得能夠測量聚合物材料的玻璃轉移溫度，對於聚合物材料，不可能或難以藉由DSC(差示掃描量熱法)直接測量。

表面張力：

【0191】表面張力係使用Krüss的DSA10 (Drop Shape Analysis)裝置，藉由

懸滴法測量。此測量在23°C、50%濕度下進行。在空氣中注射器的尖端形成液滴。對於處於平衡的液滴，拉普拉斯方程式(Laplace equation)連結了液滴的形狀與表面張力及重力。該裝置之軟體可擷取液滴的剖面及對應的參數(具體地曲率半徑及長寬比)。用比重計測量化合物的密度。根據下式計算表面張力：

$$\text{表面張力IFT} = (\rho_{\text{液體}} - \rho_{\text{介質}})g \times R_o \times 2 / \beta$$

$\rho_{\text{液體}}$ = 液體密度

$\rho_{\text{介質}}$ = 周圍介質的密度

R_o = 液滴的曲率半徑

β = 液滴的長寬比

黏度：

【0192】 使用裝設S27圓柱形轉軸之Brookfield黏度計(Fungilab α 系列)，以高達100rpm之轉速，50°C下測量黏度。用水循環溫度調節系統保持溫度恆定。

重量平均分子量

【0193】 重量平均分子量係根據OECD (1996), *Test No. 118: Determination of the Number-Average Molecular Weight and the Molecular Weight Distribution of Polymers using Gel Permeation Chromatography*, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1, Éditions OCDE [OECD Publications], Paris.，藉由粒徑篩析層析法(SEC)測定。使用下列條件：

- 由Agilent提供的二個混合管柱D (編號1110-6504) + 一個100 Å管柱(編號1110-6520) + 一個50 Å管柱(編號1110-6515)，(7.8 mm x 300 mm)，固定相是聚苯乙烯-二乙烯苯(PS-DVB)交聯凝膠
- 移動相(THF)流速：1 ml/min
- 管柱溫度：35°C
- 檢測器：折射率

• 校正：聚苯乙烯標準品(M_w ：483 400、215 000、113 300、51 150、19 540、10 110、4430、2930、1320、575、162g/mol)。

可列印性：

【0194】 3D物件之列印品質，可用目測根據圖4之可列印物件檔案列印的物件並根據以下尺度評分0至5分：

0：沒物件列印

1：物件與平台完全或部分脫離

2：物件分層(一部分的層遺漏)

3：平面物件之列印正確，但複合物件中某些形狀遺漏或變形：壓碎的浮雕、融合的平行壁

4：簡單幾何部分列印良好，但最難列印的細節(懸垂及門型)遺漏

5：所有部分的所有細節均存在

拉伸測試(伸長率、斷裂應力)

【0195】 延長率及斷裂應力是根據標準ISO 527-5A: 1993，以500 mm/min拉伸速率在根據圖1之可列印物件檔案的列印物件上獲得。

抗撕裂性

【0196】 抗撕裂性是根據標準D624 type C, 2012，以500 mm/min之拉伸速率在根據圖3之可列印物件檔案的列印物件上獲得。

硬度

【0197】 硬度是根據標準ISO 868: 2003，用蕭氏A型硬度計在根據圖1之可列印物件檔案的列印物件上測得。在測量尖端與樣本間接觸5秒後取測量值。

材料

範例中使用的材料述於下：

【0198】 CN966：具有重量平均分子量為7000 g/mol之脂族胺基甲酸乙酯二

丙烯酸酯，可得自Arkema，編號CN966H90 (商用混合物：相對於該混合物之重量，含有90重量%之CN966及10重量%之SR256)

【0199】 IPGA：藉由亞異丙基甘油(Augeo SL 191, Solvay)與丙烯酸甲酯(Arkema)間的之轉酯化反應獲得的丙烯酸2,2-二甲基-1,3-二噁唛-4-基)甲酯，其中丙烯酸酯/醇莫耳比值為2至3，用乙醯丙酮鋯($\text{Zr}(\text{AcAc})_4$, Sachem)催化。該反式酯化反應係藉由添加催化劑至反應介質中伴隨機械攪拌，及藉由稍微降低反應器內的壓力以維持反應溫度低於 100°C 進行(8小時)。透過甲醇/丙烯酸甲酯共沸回流蒸餾萃取反應副產物(甲醇)。藉由減壓汽提($< 100 \text{ mbar}$ ，1小時30分)除去殘留的丙烯酸甲酯。利用低壓蒸餾($< 15 \text{ mbar}$ ，3小時)純化預期的反應產物IPGA。

【0200】 SR495B：Arkema販售的聚己內酯單丙烯酸酯(2 -[O-(CH₂)₅-C(=O)]-單元)，編號SR495B，具有344 g/mol之重量平均分子量。

【0201】 SR506D：Arkema販售的丙烯酸異茨酯，編號SR506D，具有208g/mol之分子量。

【0202】 SR256：Arkema販售的丙烯酸2(2-乙氧乙氧基)乙酯，編號SR256，具有188g/mol之分子量。

【0203】 TPO-L：Lambson販售的(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基次磷酸乙酯，商品名SpeedCure® TPO-L。

【0204】 BPO: Lambson販售的苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)氧化磷，商品名SpeedCure® BPO

範例1：組成物

【0205】 使用下表中詳細的化合物製備組成物(數量以相對於該組成物之重量的重量%表示，CN966之數量相應於寡聚物之實際數量，而SR256之數量相應於由商用混合物CN966H90引入的單體之數量)。

[表1]

組份	A)	B)			F)	G)	
	IPGA	SR495B	SR506D	SR256	CN966	TPO-L	BPO
M001 (比較)	35	0	0	6	54	5	0
K049	15	20	0	6	54	5	0
K023	45	0	20	3	27	5	0
K040	15	25	25	3	27	5	0
K022	45	0	30	2	18	5	0
K048	25	25	35	1	9	5	0
M002 (比較)	53	0	35	1	9	0	2
K054	28	20	40	1	9	0	2

【0206】 將單官能性單體(IPGA、SR495B和/或SR506D)及寡聚物(CN966為具SR256之混合物)分別在65℃下預熱。將寡聚物引入該單官能性單體之一者中(按%判定最主要的)，伴隨攪拌並攪勻。之後將剩下的單體加至該混合物中。最後加入光引發劑(TPO-L或BPO)。令該混合物之溫度降回環境溫度(20-25℃)。

範例2：3D物件

【0207】 根據圖1-4顯示的可列印物件檔案，使用範例1的組成物列印3D物件。列印操作在3D列印機上進行，Photon型號(Anycubic LCD列印機)。針對各範例之列印程序詳述於下表(黏著層是與平台接觸的層，亦稱作“底層”)。使列印後獲得的部件，在裝設以5 m/min速率通過10次之輸送台的12 V LED燈下進行後固化處理。

[表2]

	每層曝露時間(s)	層間暫停時間(s)	黏著層曝露時間(s)	黏著層數目
M001 (比較)	不可列印			
K049	30	6	120	3
K023	30	5	30	3
K040	30	6	120	3
K022	30	5	30	3
K048	30	6	120	3
M002 (比較)	不可列印			
K054	60	10	120	3

【0208】 所獲得的物件之性質詳述於下表中：

[表3]

	可列印性	斷裂應力 (MPa)	伸長率 (%)	抗撕裂性 (N/mm)	硬度 (蕭氏A)
M001 (比較)	0	N.D	N.D	N.D	N.D
K049	5	1.2	76	11.5	43
K023	2	1.7	230	4	36
K040	5	2.7	101	2.5	39
K022	2	7.5	330	8	52
K048	5	1.1	143	5	34
M002 (比較)	0	N.D	N.D	N.D	N.D
K054	5	2.7	180	N.D	45

【0209】 用根據本發明的組成物K049、K040、K048及K054列印的物件品質良好，模型部件中所有的細節均有表現出。此等物件還表現出良好的伸長率、可撓性及舒適的手感及適當的機械性質。此等物件是由相對於組成物之重量，含有40至90重量%之組份A)與組份B)且組份A)對組份B)之重量比值從0.2至0.6的組成物獲得。

【0210】 用根據本發明的組成物K022及K023列印的組成物表現出優異的伸長率，但產生分層(一部分的層遺漏)。此等物件是由相對於組成物之重量，含有40至90重量%之組份A)與組份B)且組份A)對組份B)之重量比值從1.4至2.0的組成物獲得。此等範例顯示，使用相對於組份B)之重量，含有至少15重量%軟式親水性單體，如聚己內酯丙烯酸酯及丙烯酸2-(2-乙氧乙氧基)乙酯，之組份B)，使可能改良可撓性及彈性物件之3D列印的品質。

【0211】 用比較組成物M001無法列印出物件，其含組份B)的數量不足。

【0212】 用比較組成物M002無法列印出物件，其含組份A)的數量太高。

【符號說明】

(無)

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種組成物，其包含：

a) 5至小於50%的組份A)，其是含有1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯；

b) 10至75%的組份B)，其是不同於A)之單(甲基)丙烯酸酯；

c) 0至小於45%的組份C)，其是具有重量平均分子量Mw小於或等於650g/mol之二(甲基)丙烯酸酯；

d) 0至30%的組份D)，其是具有重量平均分子量Mw小於或等於600g/mol之三(甲基)丙烯酸酯；

e) 0至30%的組份E)，其是具有重量平均分子量Mw小於或等於600g/mol之四(甲基)丙烯酸酯；

f) 5至80%的組份F)，其是含有至少二個(甲基)丙烯酸酯基團及具有重量平均分子量Mw大於700g/mol之寡聚物；

g) 0至30%的組份G)，其是與組份A)至F)不同的烯屬不飽和化合物；

h) 0.5至10%的組份H)，其是一引發劑；

i) 0至30%的組份I)，其是一添加劑；

該%是相對於組份A)至I)之總重量的重量%；

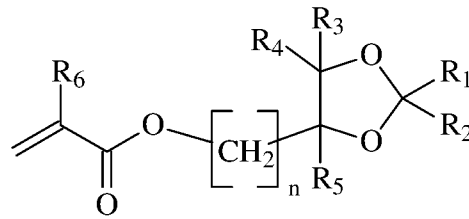
條件是組份A)與C)之總重量占組份A)至I)之總重量小於50%；

其中組份A)與B)間之重量比值從0.1至1。

【請求項2】 如請求項1的組成物，其中組份A)與B)之總重量占組份A)至H)之總重量的30至90%。

【請求項3】 如請求項1的組成物，其中組份A)與B)間之重量比值從0.4至1。

【請求項4】 如請求項1的組成物，其中組份A)對應於以下式(I)：



(I)

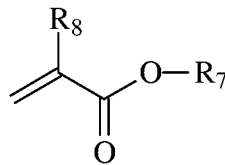
其中

R_1 及 R_2 獨立地選自H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基及烷芳基；

R_3 、 R_4 、 R_5 及 R_6 獨立地為H或甲基；

n 是1、2、3、4或5。

【請求項5】 如請求項1的組成物，其中組份B)對應於以下式(II)：



(II)

其中

R_7 是選自下列之一元醇或多元醇的殘基：聚醚類之一元醇或多元醇、聚酯類之一元醇或多元醇、聚碳酸酯類之一元醇或多元醇、脂族一元醇或多元醇、環脂族一元醇或多元醇、芳族一元醇或多元醇及該一元醇或多元醇之烷氧基化衍生物；

R_8 是H或甲基。

【請求項6】 如請求項1的組成物，其中組份B)係選自軟式親水性單(甲基)丙烯酸酯、軟式疏水性單(甲基)丙烯酸酯、硬式親水性單(甲基)丙烯酸酯、硬式疏水性單(甲基)丙烯酸酯及其等之混合物。

【請求項7】 如請求項1的組成物，其中組份B)包含含有羥基之軟式親水性單(甲基)丙烯酸酯。

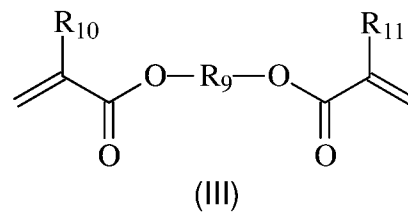
【請求項8】 如請求項1的組成物，其中組份B)包含具有表面張力從20至

第109146926號專利案申請專利範圍替換本

110.11.26

35mN/m之單(甲基)丙烯酸酯。

【請求項9】 如請求項1的組成物，其中組份C)對應於以下式(III)：



其中

R₉是選自下列之多元醇的殘基：聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、脂族多元醇、環脂族多元醇、芳族多元醇、聚丁二烯多元醇、聚二烷基矽氧烷多元醇及該等多元醇之烷氧基化衍生物；

R₁₀及R₁₁獨立地為H或甲基。

【請求項10】 如請求項1的組成物，其中組份F)係選自下列之寡聚物：胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯、環氧基(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯，及其等之混合物。

【請求項11】 如請求項1的組成物，其中該組成物具有從0至30°C之T_g。

【請求項12】 如請求項1的組成物，其中該組成物具有在50°C下之黏度從1至20 mPa.s。

【請求項13】 如請求項1的組成物，其中該組成物是墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑或上墨板組成物或用於3D列印的組成物。

【請求項14】 一種用於生產交聯產物的方法，其包含使如請求項1的組成物進行交聯。

【請求項15】 如請求項14的方法，其中該交聯產物是墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑材料、上墨板或3D物件。

【請求項16】 一種用於生產3D物件的方法，其包含使用如請求項1的組成物列印3D物件。

第109146926號專利案申請專利範圍替換本 110.11.26

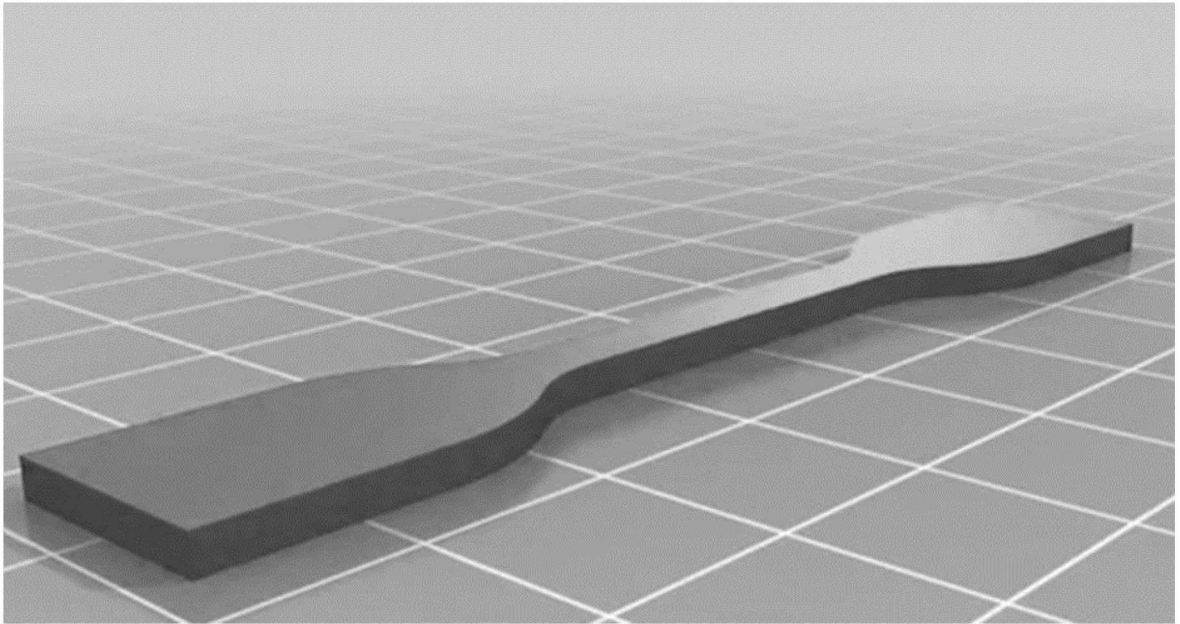
【請求項17】一種交聯產物，其係藉由使如請求項1的組成物進行交聯而獲得，或根據如請求項14或16的方法而獲得。

【請求項18】如請求項17的交聯產物，其中該交聯產物是墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑材料、上墨板或3D物件。

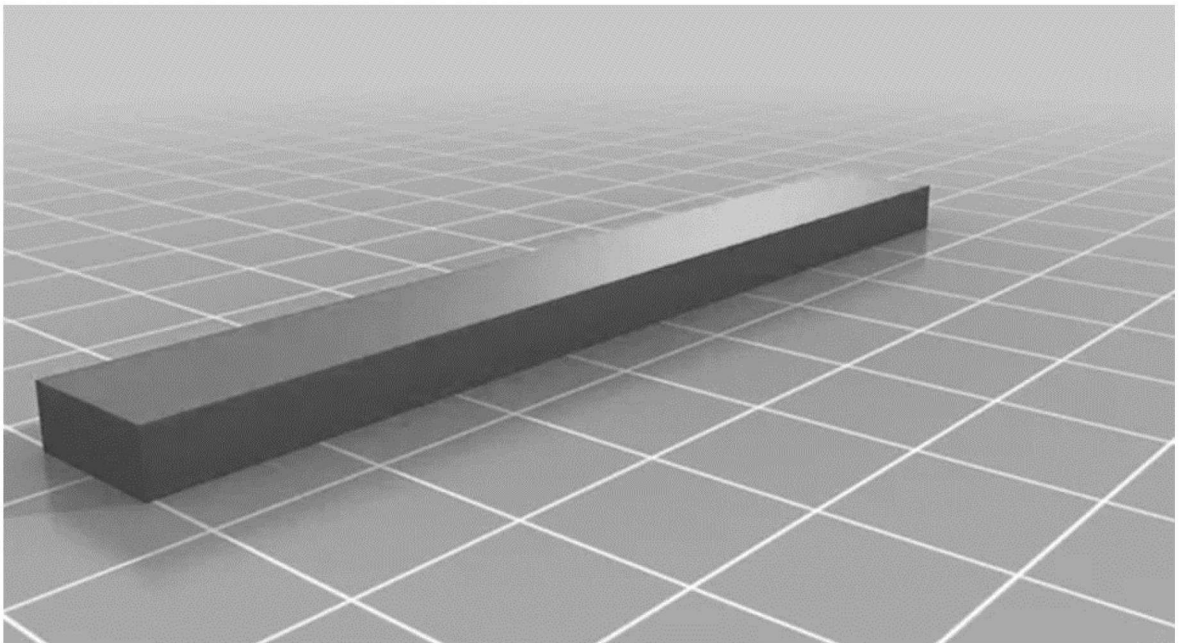
【請求項19】一種如請求項1的組成物之用途，其用於獲得墨水、塗料、密封劑、黏著劑、模塑材料、上墨板或3D物件。

【請求項20】一種組成物於3D列印的用途，係在組成物中包含1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯A)結合一或多種與該包含1,3-二噁唞環之單(甲基)丙烯酸酯A)不同的單(甲基)丙烯酸酯B)於3D列印的用途，其中組份A)與B)間之重量比值從0.1至1。

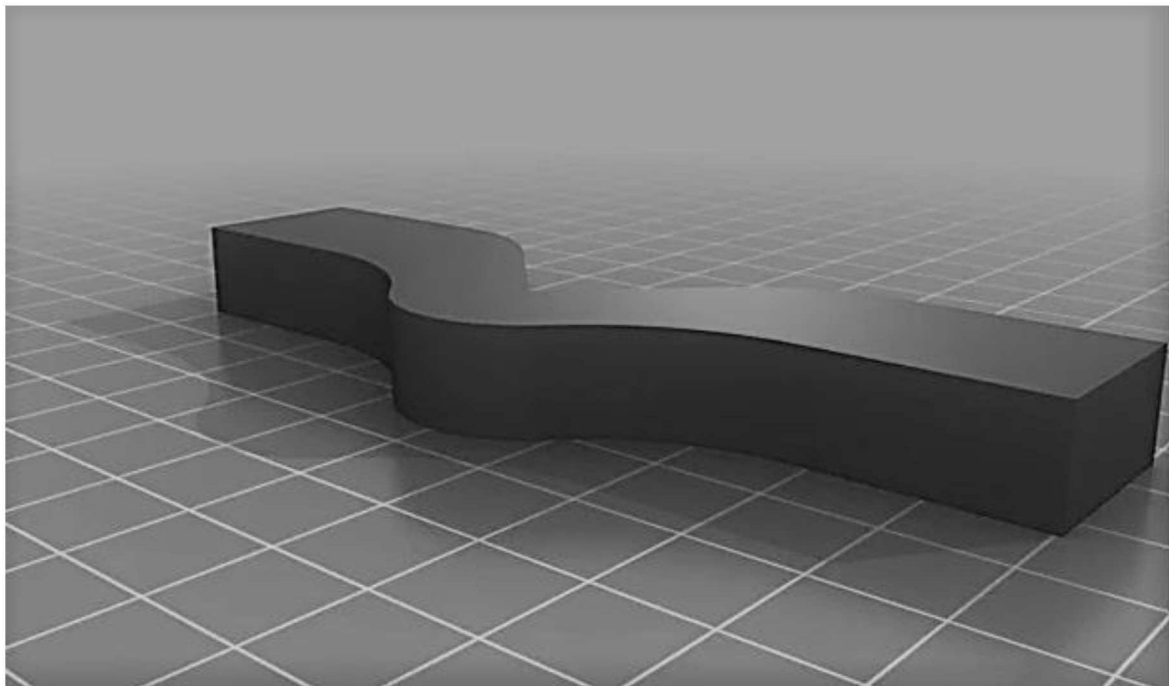
【發明圖式】



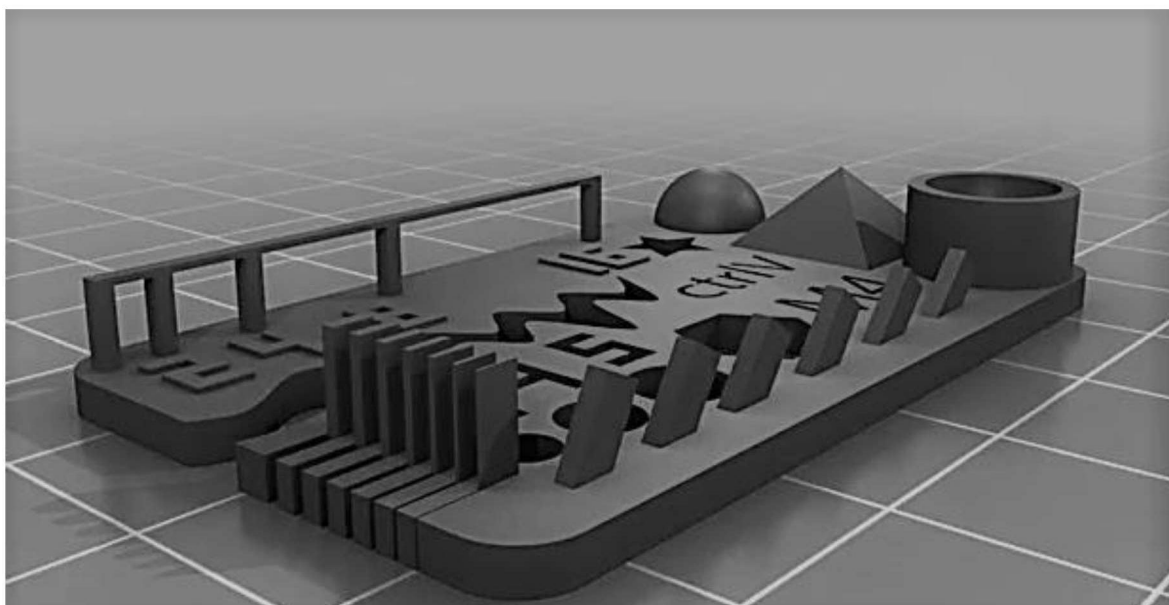
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】