



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1690855 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200510065999.9

(22) 申请日 1999.03.25

(30) 优先权数据

09/055832 1998.04.06 US

(62) 分案原申请数据

99804847.X 1999.03.25

(73) 专利权人 范蒂科股份公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 T·H·庞 A·P·梅利萨里斯 R·王

J·W·冯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 庞立志

(51) Int. Cl.

G03F 7/038 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 9742549 A1, 1997.11.13, 全文.

CN 1037041 A, 1989.11.08, 全文.

DE 4344125 A1, 1995.06.29, 全文.

EP 0822445 A1, 1998.02.04, 全文.

审查员 李珍珍

权利要求书 2 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

液态树脂组合物和由其生产固化制品或三维成型制品方法

(57) 摘要

本发明涉及新型树脂组合物,其包括:a)至少一种含有脂环族聚环氧化物的可阳离子固化的化合物,所述聚环氧化物每分子至少具有2个环氧基团,单体纯度超过94%;b)至少一种用于阳离子固化化合物的光引发剂;c)可自由基固化的组分;和d)自由基光引发剂。使用上述阳离子可聚合组分显著提高了固化制品的热挠曲温度同时保持了高感光度、精确度、湿态再涂敷性、耐水性和良好的侧壁光洁度。本发明进一步涉及生产固化制品,特别是三维制品的方法,其中用光化辐射处理上述组合物。

1. 一种液态树脂组合物,其包括:

a) 20-90wt%至少一种可阳离子固化的化合物;

b) 0.05-12wt%至少一种用于阳离子聚合的对光化辐射敏感的引发剂;

c) 4-35wt%可自由基固化的组分;

d) 0.02-10wt%自由基光引发剂;

e) 0-40wt%至少一种固态或液态的阳离子反应性改性剂-增韧剂,其为反应性环氧改性剂、反应性乙烯基醚改性剂、反应性螺-原酸酯改性剂、反应性氧杂环丁烷改性剂,或其混合物;和

f) 0-10wt%的添加剂或反应稀释剂,

其中组分 a)-f) 的总量合计为 100wt%,以及

g) 任选的占填充树脂组合物总重量的 0.5-90wt%的填料;

其中组分 a)-f) 的总量的 5-80wt%由至少一种如下化合物构成:该化合物是作为上述组分 a) 的可阳离子固化的化合物,并且是每分子带有至少 2 个环氧基团、单体纯度大于 94%、且环氧当量为 80-330g/当量的脂环族聚环氧化物。

2. 根据权利要求 1 的液态树脂组合物,其中所述脂环族聚环氧化物是 3,4-环氧环己基甲基 3,4-环氧环己酸酯。

3. 根据权利要求 1 或 2 的液态树脂组合物,其中所述脂环族聚环氧化物是 Uvacure 1500 或 Celoxide 2021P。

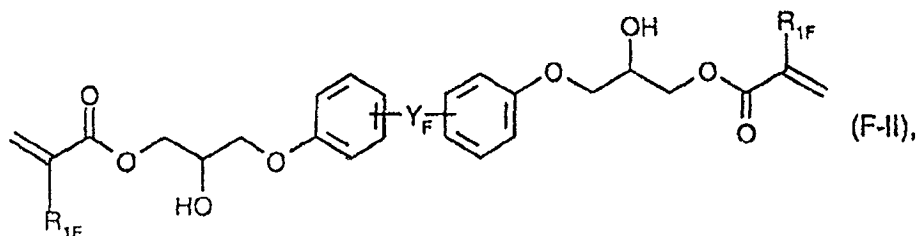
4. 根据权利要求 1 或 2 的液态树脂组合物,其中所述可自由基固化的组分 c) 是三(甲基)丙烯酸酯或五(甲基)丙烯酸酯。

5. 根据权利要求 4 的液态树脂组合物,其中所述三(甲基)丙烯酸酯是三甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

6. 根据权利要求 4 的液态树脂组合物,其中所述可自由基固化的组分三(甲基)丙烯酸酯是含羟基的三(甲基)丙烯酸酯。

7. 根据权利要求 6 的液态树脂组合物,其中所述含羟基的三(甲基)丙烯酸酯是 SR351、Aronix M309 或 Viscoat-295。

8. 根据权利要求 1 或 2 的液态树脂组合物,其中所述可自由基固化的组分 c) 是式 F-II 的二(甲基)丙烯酸酯:



其中:

$R_{1F}$  是氢原子或甲基,及

$Y_F$  是键、 $C_{1-6}$  亚烷基,  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$  或  $-CO-$ 。

9. 根据权利要求 8 的液态树脂组合物,其中所述  $Y_F$  是  $C_{1-6}$  亚烷基。

10. 根据权利要求 8 的液态树脂组合物,其中所述组分 c) 是双酚 A 二缩水甘油醚二丙

烯酸酯。

11. 根据权利要求 8 的液态树脂组合物,其中所述组分 c) 是 Ebecryl 3700、Ripoxy SP-1509 或 Ripoxy VR77。

12. 根据权利要求 1 或 2 的液态树脂组合物,其中所述组分 a) 还包括至少一种每个分子中带有至少 3 个环氧基团的多官能脂族、脂环族或芳族缩水甘油醚。

13. 根据权利要求 1 或 2 的液态树脂组合物,其中所述可自由基固化的组分 c) 是聚(甲基)丙烯酸酯。

14. 根据权利要求 1 的树脂组合物,其中:

组分 a) 的存在量为组分 a)-f) 的总量的 55-90wt%,其中所述至少一种可阳离子固化的化合物包括:

a1) 组合物中组分 a) 总量的 2-90wt%的至少一种脂族、脂环族或芳族多元醇的缩水甘油醚,其每分子带有至少 3 个环氧基团,环氧当量为 90-800g/当量,和

a2) 组分 a)-f) 总量的 5-80wt%的至少一种固态或液态脂环环氧化物或其混合物,所述脂环环氧化物的环氧当量为 80-330 克每当量,带有至少两个环氧基团,且单体纯度大于 94%;

作为组分 b) 的 0.05-12wt%的用于阳离子聚合的对光化辐射敏感的引发剂;

作为组分 c) 的 5-25wt%的可光化辐射固化并可自由基聚合的有机物质;

作为组分 d) 的 0.02-10wt%的用于自由基聚合的对光化辐射敏感的引发剂。

15. 根据权利要求 1 或 2 的树脂组合物,其中所述组合物包括作为组分 (e) 的下述组分:

e) 0.5 至 40wt%至少一种固态或液态的阳离子反应性改性剂-增韧剂,其为反应性环氧改性剂、反应性乙烯基醚改性剂、反应性螺-原酸酯改性剂、反应性氧杂环丁烷改性剂,或其混合物,所述反应性改性剂-增韧剂优选是每分子平均含至少两个阳离子反应性基团、且包括至少一段分子量至少为 100 且不超过 2000 的链延长链段的脂族、脂环族或芳族阳离子反应性改性剂-增韧剂。

16. 一种生产固化制品的方法,其中用光化辐射处理根据权利要求 1-15 中任一项的组合物。

17. 一种生产三维成型制品的方法,其包括:

a) 用光化辐射处理根据权利要求 1-15 中任一项的可辐射固化的组合物,以在对应于将形成的三维制品所要求的横截面面积的表面区域内在所述组合物表面形成至少部分固化的层,

b) 用另一个所述可辐射固化组合物的层覆盖在步骤 a) 中产生的至少部分固化的层,并且

c) 重复步骤 a) 和 b) 直到形成具有所要求形状的制品,并且任选地

d) 对所得制品后固化。

## 液态树脂组合物和由其生产固化制品或三维成型制品方法

[0001] 本申请是 PCT 申请号为 PCT/EP99/02033 (其进入国家阶段的申请号为 99804847.X)、申请日为 1999 年 3 月 25 日、发明名称为“液态树脂组合物和由其生产固化制品或三维成型制品方法”的发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种液态的可辐射固化组合物,它特别适于通过立体平版术 (Stereolithography) 生产三维成型制品,涉及生产固化产品的方法,特别是由此具有高热挠曲温度的组合物立体平版法生产三维成型制品的方法。

### 背景技术

[0003] 通过立体平版术生产复杂形状三维制品的方法已为人知相当长一段时间了。在这种技术中所需要的成型制品是由液态可辐射固化的组合物借助循环交替的 (a) 和 (b) 两步形成的;在步骤 (a) 中,借助适当的辐射将一层液态的可辐射固化组合物(其一个边界为该组合物的表面)在对应于将形成的成型制品的所要求的横截面面积的表面区域内在此层高度被固化,一般辐射优选由计算机控制的激光源生成,并且在步骤 (b) 中固化层被一层新的液态可辐射固化组合物覆盖,重复步骤 (a) 和 (b) 直到完成所要求形状的所谓生料模型 (green model)。一般该生料模型尚未完全固化并通常因此必须经历后固化。

[0004] 生料模型的机械强度(弹性模量、断裂强度),也称作生料强度,构成了生料模型的重要性能并且基本是由所用立体平版树脂组合物的性质决定的。立体平版树脂组合物的其它重要性能包括对在固化过程中所使用的辐照的高敏感性和最小卷曲因子,使生料模型形状高度清晰。此外,例如预固化材料层应该易于被液态立体平版树脂组合物润湿,并且当然不仅生料模型而且最终固化成型制品都具有最佳的机械性能。

[0005] 对于立体平版术的使用者而言近来变得高度优先的另一个要求是通过立体平版术生产的固化制品的高温性能。它通常是由热挠曲温度 (HDT) 或玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>) 测定的。HDT 值是通过 ASTM 方法 D648 使用 66psi 的负载测定的。

[0006] 几年来通过使用(甲基)丙烯酸酯化学已获得了立体平版术生产的制品的高温性能。该方法主要要求使用各种市售的氨基甲酸酯丙烯酸酯衍生物。Teijin Seiki Corp. 的 EP-802455(1997 年 10 月 22 日)和 Takemoto Oil&Fat Co Ltd 的 JP 08323866(1996 年 12 月 10 日)描述了获得良好耐热性和强度的丙烯酸酯氨基甲酸酯组合物。但是,这种丙烯酸酯氨基甲酸酯组合物的主要缺点是聚合被大气中的氧所阻,因为聚合是自由基特性的;固化收缩不受欢迎地大;树脂对皮肤是刺激性的,特别是当粘度低时(低粘度是立体平版术应用中高度优选的)。因此,丙烯酸酯氨基甲酸酯基组合物就立体平版术而言显示了较差的实用性。

[0007] 克服了丙烯酸酯化学上述问题的用于立体平版术的液态可辐射固化组合物描述于例如美国专利 5,476,748 中,在此引入该专利作为参考。这些组合物即所谓的混合体系 (hybrid system),包括可自由基和可阳离子光聚合的组分。这种混合组合物包括至少:

[0008] (A) 液态双官能团或更高官能团的环氧树脂或由双官能团或更高官能团环氧树脂组成的液态混合物；

[0009] (B) 阳离子光引发剂或阳离子光引发剂的混合物；

[0010] (C) 自由基光引发剂或自由基光引发剂的混合物；和

[0011] (D) 至少一种(甲基)丙烯酸酯官能度大于 2 的液态聚(甲基)丙烯酸酯；

[0012] (E) 至少一种液态脂环族或芳族二丙烯酸酯；及

[0013] (F) 一定量的选自 OH-封端的聚醚、聚酯和聚氨酯的羟基化合物。这种混合体系可任选进一步包括乙烯基醚基树脂或其它可阳离子固化的组分如氧杂环丁烷、螺环-原酸酯(spiro-ortho ester)。

[0014] 市售阳离子或阳离子-自由基混合立体平版组合物的缺点是其固化制品显示的 HDT 值比基于丙烯酸酯化学者的低得多,通常为 40-100°C。

[0015] 各公司开发了许多用于立体平版方法体系的混合组合物。例如转让给 Asahi Denka Kogyo K. K 的美国专利 5,434,196 公开了用于所谓光学成型的树脂组合物,包括环氧树脂和乙烯基醚的混合物、阳离子引发剂、及丙烯酸酯化合物和三丙烯酸酯化合物的混合物。

[0016] 到目前为止,尚没有科学出版或公认的用于定义高温混合立体平版树脂的术语。在立体平版树脂制造商的市场小册子和贸易组织介绍上,高温混合立体平版树脂被定义为其固化制品的 HDT 值超过 80-约 100°C。曾报道过的市售混合立体平版树脂的最高 HDT 值为约 100°C。

[0017] 尽管存在所有上述尝试,仍然需要能够生产高温性能固化制品的混合立体平版组合物,其感光度、精确度、耐水性都是市场上可接受的。这种混合组合物应该具有超过已存在者的 HDT 值,特别是超过 110°C。

## 发明内容

[0018] 本发明涉及新型的树脂组合物,其包含至少一种固态或液态的可光化辐射固化且可阳离子聚合的有机物质、一种用于阳离子聚合的对光化辐射敏感的引发剂及一种可光化辐射固化且可自由基聚合的有机物质。该组合物包含一种用于自由基聚合的对光化辐射敏感的引发剂。可光化辐射固化且可阳离子聚合的有机物质为至少一种带有至少 3 个环氧基团的脂族、脂环族或芳族多元醇的缩水甘油醚,环氧当量为 90-800 克每当量;和至少一种带有至少两个环氧基团的固态或液态脂环族环氧化合物,环氧当量为 80-330 克每当量;或单体纯度大于约 80wt% 的其混合物。分子中带有至少 3 个环氧基团的多官能团缩水甘油醚优选占所述固态或液态的可光化辐射固化且可阳离子聚合的有机物质的约 2-90wt%。

[0019] 组合物优选含有 20-90%,更优选 55-75wt% 至少一种固态或液态的可光化辐射固化且可阳离子聚合的有机物质、0.05-12wt% 用于阳离子聚合的对光化辐射敏感的引发剂、0-40wt% 可光化辐射固化且可自由基聚合的有机物质、及 0.02-10wt% 用于自由基聚合的对光化辐射敏感的引发剂,各组分的总和为 100wt%。可光化辐射固化且可阳离子聚合的有机物质可包括不超过 20wt% 的至少一种在分子中含有至少两个阳离子反应性基团的液态或固态乙烯基醚化合物或羟基官能化的单(多)乙烯基醚或其混合物。

[0020] 可光化辐射固化且可阳离子聚合的有机物质可进一步包括至少一种在分子中含

有至少两个阳离子反应性基团的液态或固态环氧甲酚线性酚醛清漆、环氧苯酚线性酚醛清漆、氧杂环丁烷或螺-原酸酯化合物、或其混合物。

[0021] 至少一种带有至少 3 个环氧基团的脂族、脂环族或芳族多元醇的缩水甘油醚优选为至少一种含有至少两个环氧基团的脂环族环氧化化合物的约 3-90wt%，更优选 15-90wt%。

[0022] 本发明的另一个实施方案为包含至少一种固态或液态的可光化辐射固化且可阳离子聚合的有机物质、一种用于阳离子聚合的对光化辐射敏感的引发剂、一种可光化辐射固化且可自由基聚合的有机物质及一种用于自由基聚合的对光化辐射敏感的引发剂的新型树脂组合物。可光化辐射固化且可阳离子聚合的有机物质包括至少一种带有至少 3 个环氧基团的脂族、脂环族或芳族多元醇的缩水甘油醚，环氧当量为 90-800 克每当量；和至少一种带有至少两个官能团的固态或液态环氧甲酚线性酚醛清漆或环氧苯酚线性酚醛清漆，环氧当量为 130-350 克每当量，或它们的混合物。分子中带有至少 3 个环氧基团的多官能团缩水甘油醚优选占所述固态或液态的可光化辐射固化且可阳离子聚合的有机物质的约 2-90wt%。

[0023] 该组合物优选含有约 55-90wt% 至少一种固态或液态的可光化辐射固化且可阳离子聚合的有机物质、0.05-12wt% 一种用于阳离子聚合的对光化辐射敏感的引发剂、0-40wt% 一种可光化辐射固化且可自由基聚合的有机物质、及 0.02-10wt% 一种用于自由基聚合的对光化辐射敏感的引发剂，各组分的总和为 100wt%。

[0024] 该组合物优选包括至少一种含有至少两个官能团的固态或液态环氧甲酚线性酚醛清漆、环氧苯酚线性酚醛清漆或其混合物 2-50wt%。至少一种固态或液态环氧甲酚线性酚醛清漆或环氧苯酚线性酚醛清漆更优选具有至少为 3 的官能度。至少一种固态或液态环氧甲酚线性酚醛清漆或环氧苯酚线性酚醛清漆最优选具有至少为 4 的官能度。

[0025] 该组合物可进一步包括不超过 20wt% 的至少一种在分子中含有至少两个阳离子反应性基团的液态或固态乙烯基醚化合物或羟基官能化的单（多）乙烯基醚或其混合物。

[0026] 可光化辐射固化且可阳离子聚合的有机物质可进一步包括至少一种在分子中含有至少两个阳离子反应性基团的液态或固态脂环族多官能团环氧化合物、氧杂环丁烷或螺-原酸酯化合物、或其混合物。

[0027] 该组合物优选包括至少一种带有至少 3 个环氧基团的脂族、脂环族或芳族多元醇的缩水甘油醚，其为至少一种含有至少两个官能团的固态或液态环氧甲酚线性酚醛清漆、环氧苯酚线性酚醛清漆的 3-90wt%，更优选至少 15-90wt%。

[0028] 该组合物可进一步包括约 0.5- 约 40wt% 至少一种固态或液态阳离子反应性改性剂-增韧剂。至少一种固态或液态阳离子反应性改性剂优选为一种反应性环氧改性剂或反应性乙烯基醚改性剂或羟基官能化的乙烯基醚或其混合物。更优选反应性改性剂-增韧剂包括至少一种阳离子反应性双官能团脂族、脂环族或芳族化合物，该化合物包括分子量至少为约 100 且不超过 2000 的与阳离子反应性基团连接的链延长链段。

[0029] 该组合物可包括约 4-30wt% 自由基可固化的组分，该组分包括至少 4wt% 一种单或二（甲基）丙烯酸酯和至少 4wt%（甲基）丙烯酸酯官能度大于或等于 3 的聚（甲基）丙烯酸酯。

[0030] 本发明进一步涉及生产固化产品的方法，其中用光化辐射处理上述组合物。本发

明更优选涉及生产三维成型制品的方法,其包括:

[0031] a) 用光化辐射处理上述可辐射固化组合物以在对应于要被制成的三维制品的所要求的横截面面积的表面区域内于所述组合物的表面形成一个至少部分固化的层, b) 用一层新的所述可辐射固化组合物覆盖在步骤 a) 中生成的至少部分固化的层, 并且 c) 重复步骤 a) 和 b) 直到形成所要求形状的制品, 而且任选 d) 后处理所得制品。

### 具体实施方式

[0032] 此处在最广泛意义上新型组合物包括至少一种可阳离子固化化合物和至少一种用于阳离子固化化合物的光引发剂的混合物, 及选择的自由基可固化组分, 其中该组合物优选基本不包括多醇或含有羟基基团的化合物。该组合物还任选包括自由基光引发剂/感光剂和阳离子反应性改性剂。

[0033] 阳离子可固化的液态或固态化合物可迅速地成为脂族、脂环族或芳族聚缩水甘油基化合物或环脂族聚环氧化合物或环氧甲酚线性酚醛清漆或环氧苯酚线性酚醛清漆化合物并且在分子中平均含有一个以上的环氧基团(环氧环)。这种树脂可具有脂族、芳族、脂环族、芳脂族或杂环结构; 它们以环氧基团作为侧基, 或者这些基团构成脂环或杂环体系的一部分。这类环氧树脂一般是已知的并且有市售。

[0034] 聚缩水甘油酯和聚( $\beta$ -甲基缩水甘油)酯为适宜环氧树脂的一个实例。所述聚缩水甘油酯可通过使分子中含有至少两个羧基的化合物与表氯醇或甘油二氯丙醇或 $\beta$ -甲基表氯醇反应而获得。反应在碱存在下迅速进行。在这种情况下分子中含有至少两个羧基的化合物可以为例如脂族多元羧酸, 如戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸或二聚或三聚亚油酸。但是同样也可以使用脂环族多元酸, 例如四氢化邻苯二甲酸、4-甲基四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸 4-甲基六氢化邻苯二甲酸。还可以使用芳族多元酸, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、苯偏三酸或苯均四酸, 或者可以使用羧基封端的例如苯偏三酸和多元醇如甘油或 2,2-二(4-羟基环己基)丙烷的加成物。

[0035] 同样可以使用聚缩水甘油醚或聚( $\beta$ -甲基缩水甘油)醚。所述聚缩水甘油醚可通过使含有至少两个游离醇羟基基团和/或酚羟基基团的化合物与适当取代的表氯醇在碱条件下或在酸性催化剂存在下随后用碱处理反应而获得。这类醚衍生自例如无环醇, 如乙二醇、二甘醇和高级聚(氧乙烯)二醇、1,2-丙二醇、或聚(氧丙烯)二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、聚(氧四亚甲基)二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,4,6-己三醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇, 以及聚表氯醇。但是适宜的缩水甘油醚也可由脂环族醇如 1,3-或 1,4-二羟基环己烷、二(4-羟基环己基)甲烷、2,2-二(4-羟基环己基)丙烷或 1,1-二(羟基甲基)-3-环己烯获得, 或者它们含有芳环, 如 N,N-二(2-羟基乙基)苯胺或 p,p'-二(2-羟基乙基氨基)二苯基甲烷。

[0036] 聚缩水甘油醚或聚( $\beta$ -甲基缩水甘油)醚的特别重要的代表物质是基于酚类的; 可基于单环酚, 例如间苯二酚或氢醌, 或者基于多环酚, 例如二(4-羟基苯基)甲烷(双酚 F)、2,2-二(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A), 或者基于在酸性条件下获得的酚或甲酚与甲醛的缩聚产物, 例如苯酚线性酚醛清漆和甲酚线性酚醛清漆。特别优选这些化合物作为本发明的环氧树脂, 特别是基于双酚 A 和双酚 F 及其混合物的二缩水甘油醚。

[0037] 聚(N-缩水甘油基)化合物同样适用于本发明目的并且是通过例如表氯醇与含

有至少两个胺氢原子的胺的反应产物的脱氯化而获得的。这些胺可以为例如正丁基胺、苯胺、甲苯胺、间二甲苯二胺、二(4-氨基苯基)甲烷或二(4-甲基氨基苯基)甲烷。但是聚(N-缩水甘油基)化合物的其它实例包括环亚烷基脲如亚乙基脲或1,3-亚丙基脲的N,N'-二缩水甘油基衍生物,以及乙内酰脲如5,5-二甲基乙内酰脲的N,N'-二缩水甘油基衍生物。

[0038] 此处聚(S-缩水甘油基)化合物也适于作为阳离子固化树脂,实例为衍生自二硫醇如1,2-乙二硫醇或二(4-巯基甲基苯基)醚的二-S-缩水甘油基衍生物。

[0039] 其中环氧化物基团构成脂环或杂环体系一部分的环氧化物的实例包括二(2,3-环氧环戊基)醚、2,3-环氧环戊基缩水甘油醚、1,2-二(2,3-环氧环戊基氧)乙烷、二(4-羟基环己基)甲烷二缩水甘油醚、2,2-二(4-羟基环己基)丙烷二缩水甘油醚、3,4-环氧环己基甲基3,4-环氧环己酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基3,4-环氧-6-甲基环己酸酯、二(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、亚乙基二(3,4-环氧)环己酸酯、乙二醇二(3,4-环氧环己基甲基)醚、乙烯基环己烯二氧化物、二环戊二烯二环氧化物或2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺环-3,4-环氧)环己烷-1,3-二噁烷。

[0040] 但是也可以使用其中1,2-环氧化物基团与不同的杂原子或官能团相连的环氧树脂。这类化合物的实例包括4-氨基苯酚的N,N,O-三缩水甘油基衍生物、水杨酸的缩水甘油醚/缩水甘油酯、N-缩水甘油基-N'-(2-缩水甘油基氧丙基)-5,5-二甲基乙内酰脲或2-缩水甘油基氧-1,3-二(5,5-二甲基-1-缩水甘油基乙内酰脲-3-基)丙烷。

[0041] 同样可以使用环氧树脂(如上述者)与固化剂的液态预反应加成物作为环氧树脂。

[0042] 当然在新型组合物中也可以使用液态或固态环氧树脂的液态混合物。

[0043] 环氧树脂化合物以外的可阳离子聚合的有机物质的实例包括氧杂环丁烷化合物,如三亚甲基氧化物、3,3-二甲基氧杂环丁烷和3,3-二氯甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-苯氧基甲基氧杂环丁烷、及二(3-乙基-3-甲基氧)丁烷;oxolane化合物,如四氢呋喃和2,3-二甲基四氢呋喃;环乙缩醛化合物,如三噁烷、1,3-二oxalane和1,3,6-三氧杂环辛烷;环内酯化合物,如 $\beta$ -丙内酯和 $\epsilon$ -己内酯;硫杂丙环化合物,如亚乙基硫醚、1,2-亚丙基硫醚和硫代表氯醇;thiotane化合物,如1,3-亚丙基硫醚和3,3-二甲基thiothane。

[0044] 可用于立体平版术组合物的乙烯基醚包括乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、叔戊基乙烯基醚、乙基己基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、乙二醇丁基乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、三甘醇甲基乙烯基醚、四甘醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、氨基丙基乙烯基醚、二乙基氨基乙基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、多亚烷基二醇二乙烯基醚、烷基乙烯基醚和3,4-二氢吡喃-2-甲基3,4-二氢吡喃-2-羧酸酯。市售乙烯基醚包括Pluriol-E200二乙烯基醚(PEG200-DVE)、聚-THF290二乙烯基醚(PTHF290-DVE)和聚乙二醇-520甲基乙烯基醚(MPEG500-VE),均来自BASF公司。

[0045] 羟基官能化的单(多)乙烯基醚包括多亚烷基二醇单乙烯基醚、多亚烷基醇封端的多乙烯基醚、丁二醇单乙烯基醚、环己烷二甲醇单乙烯基醚、乙二醇单乙烯基醚、己二醇



单乙烯基醚、二甘醇单乙烯基醚。

[0046] 另一类非常重要的适用于立体平版术并且可用于混合弹性立体平版术组合物的乙烯基醚为所有包含于美国专利 5, 506, 087 中者, 在此引入该专利作为参考。更优选芳族或脂环族乙烯基醚。例如, 市售乙烯基醚包括 Allied Signal Corp., Morristown, NJ 的 Vectomer4010、Vectomer 5015、Vectomer 4020、Vectomer 21010 和 Vectomer2020。最优选 Vectomer 4010 和 Vectomer 5015。

[0047] 其它阳离子固化的化合物包括通过使环氧化合物与内酯反应制备的螺-原酸酯; 烯键式不饱和化合物, 如乙烯基环己烷、正乙烯基-2-吡咯烷酮及其各种衍生物、异丁烯和聚丁二烯、以及上述化合物的衍生物。

[0048] 上述可阳离子聚合的化合物视需要的性能可单独使用或作为两种或两种以上的混合物使用。

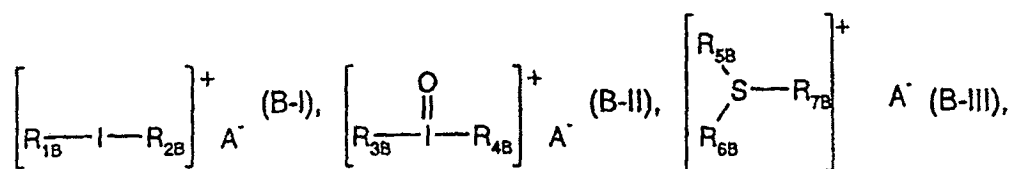
[0049] 此处可用的其它可阳离子固化市售产品包括: Uvacure 1500、Uvacure 1501、Uvacure 1502、Uvacure 1530、Uvacure 1531、Uvacure1532、Uvacure 1533、Uvacure 1534、Uvacure 1561、Uvacure 1562, 均为 UCB Radcure Corp., Smyrna, GA 的市售产品; Union Carbide Corp., Danbury, CT 的 UVR-6105、UVR-6100、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216; Araldite GY 系列即双酚 A 环氧液体树脂、Araldite CT 和 GT 系列即双酚 A 环氧固体树脂、Araldite GY 和 PY 系列即双酚 F 环氧液体、环脂族环氧化物 Araldite CY 179 和 PY 284、Araldite DY 和 RD 反应性稀释液系列、Araldite ECN 环氧甲酚线性酚醛清漆系列、Araldite EPN 环氧苯酚线性酚醛清漆系列, 均为 Ciba Specialty Chemicals Corp. 的市售产品, Heloxy 48、Heloxy 44、Heloxy 84 和其它 Heloxy 产品系列, EPSON 产品系列, 均出自 Shell Corp., DER 系列弹性脂族和双酚 A 液体或固体环氧树脂, DEN 系列环氧酚醛清漆树脂, 均为 Dow Corp. 市售产品, Celoxide 2021、Celoxide2021P、Celoxide 2081、Celoxide 2083、Celoxide 2085、Celoxide2000、Celoxide 3000、Glycidole、AOEX-24、Cyclomer A200、CyclomerM-100、Epolead GT-300、Epolead GT-302、Epolead GT-400、Epolead401、Epolead 403 (Daicel 化学工业有限公司), Epicoat 828、Epicoat 812、Epicoat 872、Epicoat CT 508 (Yuka Shell 有限公司), KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2200、KRM-2720、KRM-2750 (Asahi DenkaKogyo 有限公司)。

[0050] 可以使用许多已知的及工业上尝试和试验过的环氧树脂阳离子光引发剂来实现本发明的目的。这些引发剂的实例为带有弱亲核阴离子的镱盐。其实例为卤镱盐、亚碘酰盐或硫镱盐、氧化镱盐、或重氮盐, 如例如 US-A-3, 708, 296 所述。其它阳离子光引发剂为茂金属盐。

[0051] 关于其它普通镱盐引发剂和 / 或茂金属盐的综述由“紫外固化, 科学与工艺”(编者: S. P. Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Stamford, Connecticut, USA) 或“用于涂料、油墨和油漆的紫外和电子束配方的化学与工艺”第 3 卷 (P. K. T. Oldring 编) 提供, 在此引入作为参考。

[0052] 优选的组合物包括式 (B-I), (B-II) 或 (B-III) 的化合物作为阳离子光引发剂:

[0053]



[0054] 其中  $\text{R}_{1\text{B}}$ ,  $\text{R}_{2\text{B}}$ ,  $\text{R}_{3\text{B}}$ ,  $\text{R}_{4\text{B}}$ ,  $\text{R}_{5\text{B}}$ ,  $\text{R}_{6\text{B}}$  和  $\text{R}_{7\text{B}}$  彼此独立地为未取代或被适当基团取代的  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -芳基, 并且

[0055]  $\text{A}^-$  为  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  或式  $[\text{LQ}_{\text{mB}}]^-$  的阴离子, 其中

[0056] L 为硼、磷、砷或锑,

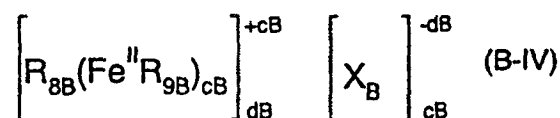
[0057] Q 为卤原子, 或者在阴离子  $\text{LQ}_{\text{mB}}^-$  中一些基团 Q 也可 为羟基, 并且 mB 为对应于被 1 大扩的价态 L 的整数。

[0058] 在此上下文中  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -芳基的实例为苯基、萘基、蒽基和菲基。在这些取代基中存在的适当基团为烷基, 优选  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基或各种戊基或己基异构体, 烷氧基, 优选  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷氧基, 如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基或己氧基, 烷基硫, 优选  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基硫, 如甲基硫、乙基硫、丙基硫、丁基硫、戊基硫或己基硫, 卤素, 如氟、氯、溴或碘, 氨基, 氰基, 硝基或芳基硫, 如苯基硫。优选的卤原子 Q 的实例为氯, 且特别为氟。优选的阴离子  $\text{LQ}_{\text{mB}}^-$  为  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  和  $\text{SbF}_5(\text{OH})^-$ 。

[0059] 特别优选的组合物为包括式 (B-III) 的化合物作为阳离子光引发剂者, 其中  $\text{R}_{5\text{B}}$ ,  $\text{R}_{6\text{B}}$  和  $\text{R}_{7\text{B}}$  为芳基, 芳基特别为苯基或联苯基或这两种基团的混合物。

[0060] 其它优选的组合物为包括式 (B-IV) 的化合物作为光引发剂者:

[0061]



[0062] 其中

[0063] cB 为 1 或 2,

[0064] dB 为 1、2、3、4 或 5,

[0065]  $\text{X}_{\text{B}}$  为非亲核阴离子, 特别是  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$ ,  $\text{n-C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{n-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$  和  $\text{n-C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ ,

[0066]  $\text{R}_{8\text{B}}$  为  $\pi$ -芳烃并且

[0067]  $\text{R}_{9\text{B}}$  为  $\pi$ -芳烃阴离子, 特别是环戊二烯基阴离子。

[0068] 作为  $\text{R}_{8\text{B}}$  的  $\pi$ -芳烃和作为  $\text{R}_{9\text{B}}$  的  $\pi$ -芳烃阴离子的实例可见 EP-A-0094915。作为  $\text{R}_{8\text{B}}$  的  $\pi$ -芳烃的优选实例为甲苯、二甲苯、乙苯、枯烯、甲氧基苯、甲基萘、茈、茈、茈、二苯并呋喃和硫化二苯撑。枯烯、甲基萘或是特别优选的。非亲核阴离子  $\text{X}^-$  的实例为  $\text{FSO}_3^-$ 、有机磺酸阴离子、羧酸阴离子或  $\text{LQ}_{\text{mB}}^-$  阴离子。优选的阴离子衍生自部分氟化或全氟化脂族或部分氟化或全氟化芳族羧酸如  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$ ,  $\text{n-C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{n-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$  和  $\text{n-C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ , 或者特别衍生自部分氟化或全氟化脂族或部分氟化或全氟化芳族磺酸, 例如  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3^-$ , 或优选为阴离子  $\text{LQ}_{\text{mB}}^-$ , 如  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ , 和  $\text{SbF}_5(\text{OH})^-$ 。优选的为  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$ ,  $\text{n-C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{n-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{n-C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$  和  $\text{n-C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 。

[0069] 茂金属盐也可与氧化剂联用。这种联用描述于 EP-A-0126712 中。

[0070] 为了提高光输出, 根据引发剂的类型, 也可使用感光剂。其实例为多环芳烃或芳酮

类化合物。EP-A-0153904 中提到了优选感光剂的特殊实例。

[0071] 更优选的市售阳离子光引发剂为 UVI-6974、UVI-6970、UVI-6960、UVI-6990 (由 Union Carbide Corp. 制造), CD-1010、CD-1011、CD-1012 (由 Sartomer Corp. 制造), Adekaoptomer SP-150、SP-151、SP-170、SP-171 (由 Asahi Denka Kogyo Co., Ltd. 制造), Irgacure 261 (Ciba Specialty Chemical 公司), CI-2481、CI-2624、CI-2639 (Nippon Soda 有限公司), DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103 (Midori Chemical 有限公司)。最优选的为 UVI-6974、CD-1010、UVI-6970、Adekaoptomer SP-170、SP-171、CD-1012 和 MPI-103。上述阳离子光引发剂可单独使用或两个或多个联用。

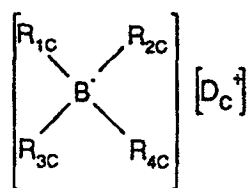
[0072] 可以使用在适当辐射下形成自由基的所有类型的光引发剂。自由基光引发剂的典型代表为苯偶姻类, 如苯偶姻, 苯偶姻醚、如苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚和苯偶姻异丙基醚、苯偶姻苯基醚和苯偶姻乙酸酯, 苯乙酮类, 如苯乙酮、2,2-二甲氧基-苯乙酮和 1,1-二氯苯乙酮, 偶苯酰, 偶苯酰缩酮, 如偶苯酰二甲基缩酮和偶苯酰二乙基缩酮, 蒽醌, 如 2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌和 2-戊基蒽醌, 以及三苯基膦, 苯甲酰氧化膦, 如 2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦 (**Luzirin<sup>®</sup>** TPO), 双酰基氧化膦, 苯甲酮, 如苯甲酮和 4,4'-二(N,N'-二甲基氨基)苯甲酮, 硫化咕吨和咕吨, 吡啶衍生物、吩嗪衍生物, 喹啉衍生物或 1-苯基-1,2-丙二酮 2-O-苯甲酰基脞, 1-氨基苯基酮或 1-羟基苯基酮, 如 1-羟基环己基苯基酮, 苯基 1-羟基异丙基酮和 4-异丙基苯基 1-羟基异丙基酮, 所有这些构成已知的化合物。

[0073] 通常与作为光源的 He/Cd 激光联用的特别适宜的自由基光引发剂为苯乙酮, 如 2,2-二烷氧基苯乙酮和 1-羟基苯基酮, 例如 1-羟基环己基苯基酮或 2-羟基异丙基苯基酮 (= 2-羟基-2,2-二甲基苯乙酮), 但特别为 1-羟基环己基苯基酮。

[0074] 当使用氩离子激光时通常所用的一类光引发剂包括偶苯酰缩酮, 如偶苯酰二甲基缩酮。所用光引发剂特别为  $\alpha$ -羟基苯基酮、偶苯酰二甲基缩酮或 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦。

[0075] 另一类适宜的光引发剂构成了离子型染料-平衡离子化合物, 它们能够吸收光化辐射并产生可引发丙烯酸酯聚合的自由基。包括离子型染料-平衡离子化合物的新型组合物可以这样的方式用波长可在 400-700nm 范围调节的可见光进行更多变的固化。离子型染料-平衡离子化合物及其作用模式是已知的, 例如见美国专利 4,751,102、4,772,530 和 4,772,541。适宜离子型染料-平衡离子化合物的实例为阴离子型染料-碘鎓离子配合物、阴离子型染料-吡喃鎓离子配合物, 且特别为下式的阳离子染料-硼酸盐阴离子化合物:

[0076]



[0077] 其中  $D_c^+$  为阳离子染料而  $R_{1c}$ ,  $R_{2c}$ ,  $R_{3c}$  和  $R_{4c}$  彼此独立地各自为烷基、芳基、烷基芳基、烯丙基、芳基烷基、烯基、炔基、脂环或饱和或不饱和杂环基团。基团  $R_{1c}$ - $R_{4c}$  的优选定义可从例如 EP-A-0223587 获得。

[0078] 作为光引发剂,新型组合物优选包括 1-羟基苯基酮,特别是 1-羟基环己基苯基酮。

[0079] 自由基和阳离子光引发剂是以有效量加入的,即基于组合物总质量的 0.1-12wt%,特别是 0.5-9wt%的量加入的。如果将新型组合物用于通常使用激光束的立体平版方法中,则必须通过光引发剂的类型和浓度使该组合物的吸收能力相匹配,以这种方式使在通常激光速率下的固化深度约为 0.1-2.5mm。

[0080] 新型混合物还可包含对具有不同波长的发射谱线的辐射有不同敏感性的各种光引发剂,以便获得对发射不同波长谱线的紫外/可见光源的更好利用。在此上下文中选择能使所用发射谱线产生相同光吸收的各种光引发剂并以这样的浓度使用这些引发剂是有利的。

[0081] 可自由基固化组分优选包括至少一种固态或液体聚(甲基)丙烯酸酯,例如为二、三、四或五官能团的单体或低聚脂族、环脂族或芳族丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。该化合物的分子量优选为 200-500。

[0082] 分子中带有两个以上不饱和键的适宜脂族聚(甲基)丙烯酸酯的实例为 2,4,6-己三醇、甘油或 1,1,1-三羟甲基丙烷的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯,乙氧基化或丙氧基化甘油或 1,1,1-三羟甲基丙烷,及含有羟基的三(甲基)丙烯酸酯,它们是通过使三环氧化物,如所述三醇的三缩水甘油醚与(甲基)丙烯酸反应而获得的。也可以使用例如季戊四醇四丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、季戊四醇单羟基三丙烯酸酯或-甲基丙烯酸酯、或双季戊四醇单羟基五丙烯酸酯或-甲基丙烯酸酯。

[0083] 另外可以使用例如多官能团氨基甲酸酯丙烯酸酯或氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯。这些氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯是本领域技术人员已知的并且可以已知的方法制备,例如使羟基封端的聚氨酯与丙烯酸或甲基丙烯酸反应,或者使异氰酸酯封端的预聚物与羟基烷基(甲基)丙烯酸酯反应得到氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0084] 适宜的芳族三(甲基)丙烯酸酯的实例为含有三个羟基的三羟基酚和苯酚或甲酚线性酚醛清漆的三缩水甘油醚与(甲基)丙烯酸的反应产物。

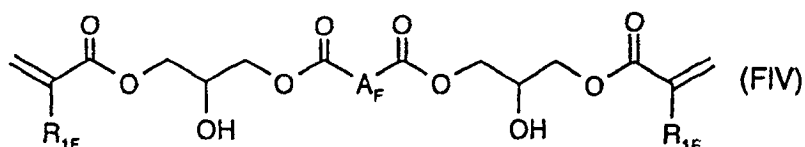
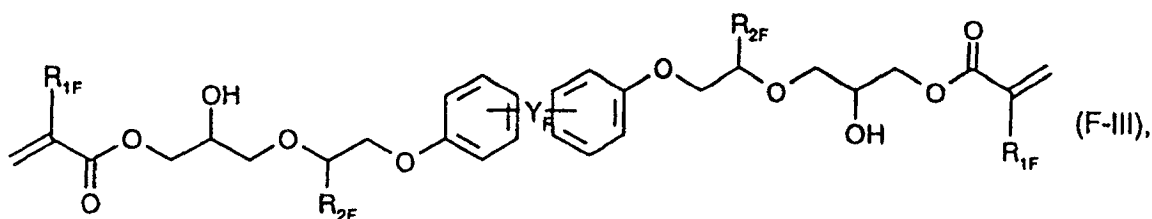
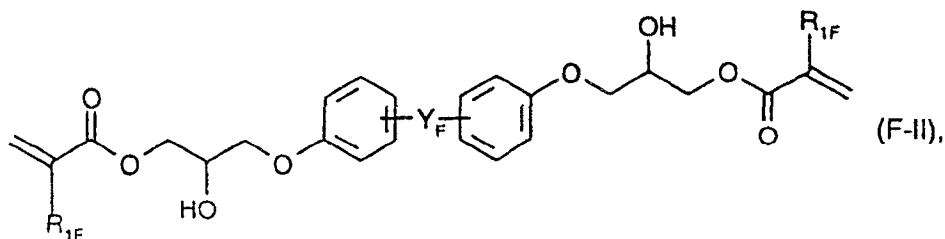
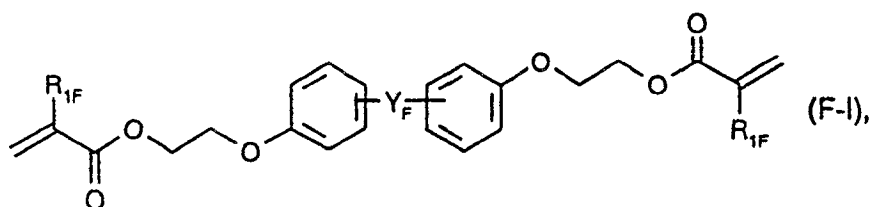
[0085] 此处所用(甲基)丙烯酸酯是已知的化合物并且有些有市售,例如来自 SARTOMER 公司的以诸如 **SR<sup>®</sup> 295**, **SR<sup>®</sup> 350**, **SR<sup>®</sup> 351**, **SR<sup>®</sup> 367**, **SR<sup>®</sup> 399**, **SR<sup>®</sup> 444**, **SR<sup>®</sup> 454** 或 **SR<sup>®</sup> 9041** 为产品名的产品。

[0086] 优选的组合物为其中可自由基固化组分包括三(甲基)丙烯酸酯或五(甲基)丙烯酸酯者。

[0087] 二(甲基)丙烯酸酯的适宜实例为环脂族或芳族二醇如 1,4-二羟基甲基环己烷、2,2-二(4-羟基环己基)丙烷、二(4-羟基环己基)甲烷、氢醌、4,4'-二羟基联苯、双酚 A、双酚 F、双酚 S、乙氧基化或丙氧基化双酚 A、乙氧基化或丙氧基化双酚 F 或乙氧基化或丙氧基化双酚 S 的二(甲基)丙烯酸酯。这类二(甲基)丙烯酸酯是已知的并且有些有市售。

[0088] 其它可以使用的二(甲基)丙烯酸酯为式 (F-I), (F-II), (F-III) 或 (F-IV) 的化合物:

[0089]



[0090] 其中

[0091]  $R_{1F}$  为氢原子或甲基,

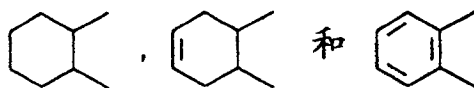
[0092]  $Y_F$  为直接键、 $C_1-C_6$ -亚烷基、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$  或  $-CO-$ ,

[0093]  $R_{2F}$  为  $C_1-C_8$ -烷基、未取代或被一个或多个  $C_1-C_4$ -烷基、羟基或卤原子取代的苯基, 或者为式  $-CH_2-OR_{3F}$  的基团, 其中

[0094]  $R_{3F}$  为  $C_1-C_8$ -烷基或苯基, 并且

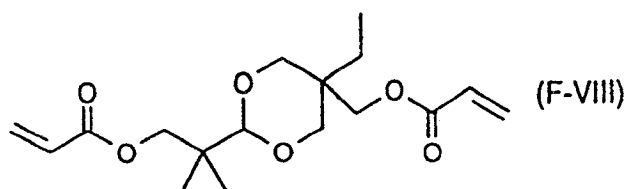
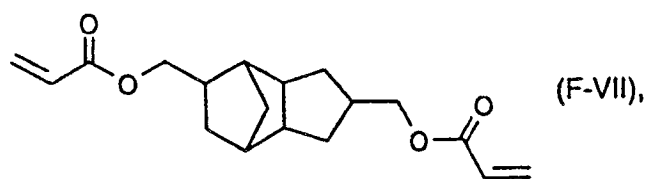
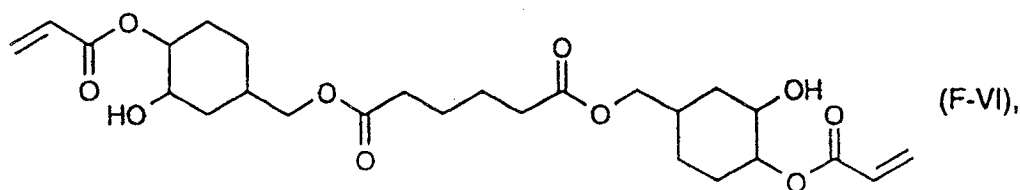
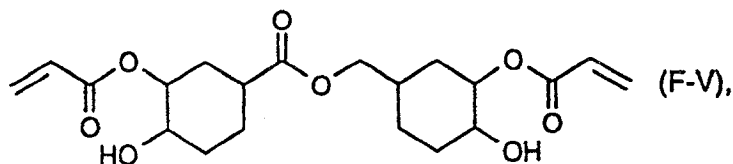
[0095]  $A_F$  为选自下式的基团:

[0096]



[0097] 可能二(甲基)丙烯酸酯的另外实例为式 (F-V), (F-VI), (F-VII) 和 (F-VIII) 的化合物:

[0098]



[0099] 式 (F-I)–(F-VIII) 的这些化合物是已知的并且有些有市售。其制备方法亦描述于 EP-A-0646580 中。

[0100] 这些多官能团单体市售产品的实例为：

[0101] KAYARAD R-526, HDDA, NPGDA, TPGDA, MANDA, R-551, R-712, R-604, R-684, PET-30, GPO-303, TMPTA, THE-330, DPHA-2H, DPHA-2C, DPHA-21, D-310, D-330, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, T-1420, T-2020, T-2040, TPA-320, TPA-330, RP-1040, R-011, R-300, R-205 (Nippon Kayaku 有限公司), Aronix M-210, M-220, M-233, M-240, M-215, M-305, M-309, M-310, M-315, M-325, M-400, M-6200, M-6400 (Toagosei 化学工业有限公司), Light acrylate BP-4EA, BP-4PA, BP-2EA, BP-2PA, DCP-A (Kyoisha 化学工业有限公司), New Frontier BPE-4, TEICA, BR-42M, GX-8345 (Daichi Kogyo Seiyaku 有限公司), ASF-400 (Nippon Steel 化学公司), Ripoxy SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060 (Showa Highpolymer 有限公司), NKEster A-BPE-4 (Shin-Nakamura 化学工业有限公司), SA-1002 (Mitsubishi 化学有限公司), Viscoat-195, Viscoat-230, Viscoat-260, Viscoat-310, Viscoat-214HP, Viscoat-295, Viscoat-300, Viscoat-360, Viscoat-GPT, Viscoat-400, Viscoat-700, Viscoat-540, Viscoat-3000, Viscoat-3700 (Osaka 有机化学工业有限公司)。

[0102] 根据本发明, 优选可辐射固化且可阳离子聚合的有机组分 (a) 包括至少一种组分 (a1), 即每个分子中带有至少 3 个环氧基团的多官能团脂族、脂环族或芳族缩水甘油醚。已经发现组分 (a1) 1) 显著提高了固化制品的高温性能, 2) 改进了液态组合物的湿态再涂敷性并且 3) 改进了制品侧壁的光洁度。更优选组合物包括的组分 (a1) 为每个分子中带有至少 3 个环氧基团、环氧当量 (EEW) 为 90–800 的多官能团脂族、脂环族或芳族缩水甘油醚。最

优选 EEW 为 90-650 者。三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚,即 Shell Corp. 的 EEW 为约 140-160 的 Heloxy 48 是最优选的聚缩水甘油醚化合物之一。分子中带有至少 3 个环氧基团的多官能团缩水甘油醚优选占总阳离子组分 (a) 的约 2-90wt%,更优选约 9-60wt%,最优选约 10-50wt%。

[0103] 根据本发明,优选可辐射固化且可阳离子聚合的有机组分 (a) 包括至少一种组分 (a2),即每分子中带有至少两个环氧基团的脂环聚环氧化物。已经发现当组分 (a2) 为非常纯的形式,即最大限度地消除其二聚物和三聚物时,它在提高固化制品的高温性能方面是有效的。更优选组合物包含的组分 (a2) 的单体纯度超过约 80%且环氧当量为 80-330,更优选为 90-300。最优选组合物包含纯形式的组分 (a2),环氧当量为 100-280,其中二聚物或三聚物或低聚物基本被消除。单体纯度超过约 90%至大于约 94%单体纯度的市售产品是最优选的。例如各种单体纯度的环氧当量为 130-145 的 3,4-环氧环己基甲基 3',4'-环氧环己酸酯 (ECEC) 可从各商业渠道购得。较优选的为 Ciba Speciality Chemicals 的 Araldite CY179,含有有限百分含量的二聚物或低聚物,单体纯度为约 90%。最优选的为 Union Carbide Corp. 的 UVR6105,比 Araldite CY179 含有更少百分含量的低聚物。最优选的为 UCB Radcure Corp. 的 Uvacure 1500,这是本发明人已知最纯的 ECEC。实施例中的表 1 证明高单体纯度 Uvacure 1500 得到的固化制品具有非同寻常的高温性能。环脂族环氧化物即组分 (a2) 中即使很少重量百分比的二聚物或三聚物也可显著降低固化制品的 HDT 值。优选组合物包含的组分 (a2) 为 5-80wt%。更优选组合物包含的组分 (a2) 为 10-75wt%。最优选组合物包含的组分 (a2) 为 15-70wt%。

[0104] 根据本发明,优选可辐射固化且可阳离子聚合的有机组分 (a) 包括至少一种组分 (a3),即每分子中带有至少两个环氧基团的固态或液态环氧甲酚线性酚醛清漆或环氧苯酚线性酚醛清漆。已经发现当组分 (a3) 的环氧官能度大于 2 时其在提高固化制品高温性能方面是非常有效的。组分 (a3) 的环氧当量为 130-350g/eq。更优选组合物包含的组分 (a3) 为环氧官能度至少约为 3 的环氧甲酚线性酚醛清漆或环氧苯酚线性酚醛清漆。最优选环氧官能度大于约 4 至大于约 5 者。例如环氧甲酚线性酚醛清漆 ECN1299 的环氧当量数为 217-244,环氧官能度为约 5.4(Ciba Specialty Chemicals 的产品)并且得到具有高温性能的固化制品。组分 (a3) 的优选量为 3-80wt%。更优选量为 8-75wt%。最优选量为 10-55wt%。

[0105] 组分 (a) 任选优选包括含有乙烯基醚基团的化合物。优选实例为脂族多烷氧基二(多)乙烯基醚、多亚烷基二(多)乙烯基醚和羟基官能化的单(多)乙烯基醚。更优选的乙烯基醚为分子中带有芳族或脂环族部分者。乙烯基醚组分的优选量为 0.5-20wt%。更优选量为 2-17wt%。最优选量为 3-14wt%。

[0106] 根据本发明,优选可辐射固化且可自由基聚合的有机组分 (c) 的含量为 4-35wt%。更优选的组合物含有 7-30wt%的组分 (c)。最优选含有 8-20wt%组分 (c) 的组合物。最优选的组合物还含有 4-10wt%的至少一种液态或固态的(甲基)丙烯酸酯官能度大于或等于 3 的聚(甲基)丙烯酸酯和 4-10wt%的一种或多种二(甲基)丙烯酸酯。

[0107] 优选组合物含有 0.05-12wt%的组分 (b),即阳离子光引发剂或阳离子光引发剂的混合物。更优选组合物含有 0.1-11wt%的组分 (b)。最优选组合物含有 0.15-10wt%的组分 (b)。

[0108] 优选含有 0.1-10wt% 的组分 (d), 即自由基光引发剂或自由基光引发剂的混合物。更优选组合物含有 0.3-8wt% 的组分 (d)。最优选组合物含有 0.4-7wt% 的组分 (d)。

[0109] 优选、更优选和最优选的组合物可包含 0-10wt% 的添加剂或反应稀释剂。

[0110] 为了提供弹性和耐冲击性, 此处新型组合物任选进一步包括阳离子反应性改性剂 (基于环氧、乙烯基醚、螺-原酸酯或氧杂环丁烷)。阳离子反应性改性剂组分为固化制品提供弹性和耐冲击性而不损害感光度、或液态组合物的精度或固化制品的耐水性。所选手离子反应性改性剂应该至少为双官能团化合物, 更优选为脂族、脂环族和 / 或芳族化合物, 在每个含有至少一个分子量至少为约 100 且不超过 2000 的链延长链段的分子中平均带有至少两个阳离子反应性基团。每个链延长链段均为一个将环氧化物环或乙烯基醚基团或其它阳离子反应性基团与主分子的核或骨架相连的有机或无机链。每个环氧化物的当量可在约 180-约 2000 之间变化。每个乙烯基醚基团或任何其它阳离子固化基团的当量可在约 100-约 1600 之间变化。

[0111] 含有两个以上阳离子反应性基团和相应数目的链延长链段的阳离子反应性改性剂是优选的。优选的链延长链段为未取代脂族的或被  $C_1-C_{10}$ -烷基或  $C_1-C_{10}$ -烷氧基取代的脂族的, 未取代烯烃或被  $C_1-C_{10}$ -烷基或  $C_1-C_{10}$ -烷氧基取代的烯烃, 未取代环脂族的或被  $C_1-C_{10}$ -烷基或  $C_1-C_{10}$ -烷氧基取代的环脂族的, 未取代芳族的或被  $C_1-C_{10}$ -烷基或  $C_1-C_{10}$ -烷氧基取代的芳族的, 饱和及不饱和聚酯, 聚醚, 聚硅氧烷, 聚硅烷、聚碳酸酯、聚烯基醚。带有 4-60 个重复  $C_2-C_4$ -烷氧基基团, 例如异丙氧基、丙氧基和乙氧基的链延长链段是最优选的。类似地, 对于芳族环氧化物, 缩水甘油醚基团和多羟基醇的芳核之间的链延长链段的分子量应该至少为约 100 且不超过 2000。

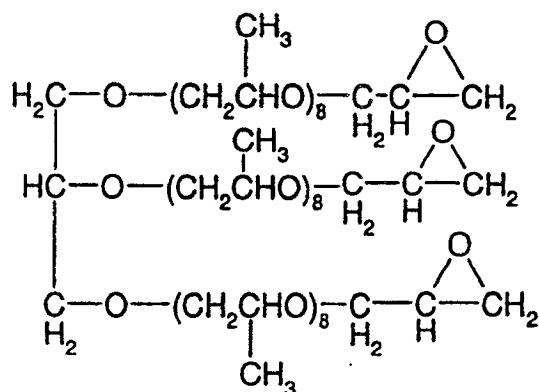
[0112] 同样优选的是链延长链段的分子量至少为约 100 且不超过 2000 的聚缩水甘油酯和聚 ( $\beta$ -甲基缩水甘油) 酯。该化合物可通过使分子中带有至少两个羧基基团的化合物与表氯醇或甘油二氯丙醇或  $\beta$ -甲基表氯醇反应而获得。同样可以使用环脂族多元酸, 例如四氢化邻苯二甲酸。还可以使用芳族多元酸如邻苯二甲酸、苯均四酸, 以及羧基封端的例如苯偏三酸和多元醇如甘油或 2,2-二(4-羟基环己基)丙烷的加成物。

[0113] 链延长链段的分子量至少为约 400 且不超过 3,000 的环氧化油 (例如 Union Carbide FLEXOL, LOE 或 EPO) 也是优选的环氧基阳离子反应性改性剂。

[0114] 一种更优选的环氧基阳离子反应性改性剂为液态或固态的多元醇或加成物或其多元酸与烯化氧的聚缩水甘油醚 (例如被对应每个缩水甘油基 5-14 个异丙氧基基团链延长的甘油的三缩水甘油醚)。同样优选的是脂族骨架为约  $C_{15}$ -约  $C_{150}$  的二聚酸二缩水甘油醚, 如带有约  $C_{34}$  脂族骨架的 **Heloxy<sup>®</sup> 71**, 带有由约 4-50 个异丙氧基单元组成的骨架的聚二醇二环氧化物, 如带有 7 个异丙氧基基团的 **Heloxy<sup>®</sup> 32**, 蓖麻油的聚缩水甘油醚, 如 **Heloxy<sup>®</sup> 505**, 所有三种产品均由 Shell Corp., Houston, TX 出售。最优选的环氧基阳离子反应性改性剂为具有下列结构的多丙氧基化甘油的三缩水甘油醚:

[0115]





[0116] 该物由 Shell Company, Houston, TX 以商品名 **Heloxy<sup>®</sup> 84** 出售。

[0117] 其它优选的阳离子反应性改性剂基于液态或固态乙烯基醚,如聚亚烷基二醇二(多)乙烯基醚,四亚乙基二醇二乙烯基醚,羟官能化的单(多)乙烯基醚,及被至少一个链延长链段扩链的环脂族或芳族(二)多乙烯基醚。优选的链延长链段为未取代脂族的或被  $C_1-C_{10}$ -烷基或  $C_1-C_{10}$ -烷氧基取代的脂族的,未取代烯烃或被  $C_1-C_{10}$ -烷基或  $C_1-C_{10}$ -烷氧基取代的烯烃,未取代环脂族的或被  $C_1-C_{10}$ -烷基或  $C_1-C_{10}$ -烷氧基取代的环脂族的,未取代芳族的或被  $C_1-C_{10}$ -烷基或  $C_1-C_{10}$ -烷氧基取代的芳族的,饱和及不饱和聚酯,聚醚,聚硅氧烷,聚硅烷、聚碳酸酯、聚烯基醚。乙烯基醚基阳离子反应性改性剂应该至少为双官能团的。

[0118] 带有 4-80 个重复  $C_2-C_4$ -烷氧基基团,例如异丙氧基、丙氧基和乙氧基的链延长链段是最优选的。

[0119] 根据组合物的极性,可选择链延长链段以使阳离子反应性改性剂与液态可固化组合物高度相容。这种选择不仅使伸长率和耐冲击性得到改进,而且也改进了再涂敷性并消除了不希望的分相现象。在弱极性液态组合物的情况下,链延长链段可以是乙氧基或丙氧基或氧四亚甲基或其衍生物。除了高弹性,如果需要赋予组合物耐水性,则芳族或烃或异丙氧基或低醚含量的扩链剂是最优选的。

[0120] 阳离子反应性改性剂优选在全部组合物中以约 0.5-约 60wt%,更优选约 2-约 50wt%,最优选约 2-约 30wt% 存在。固态或液态反应性阳离子改性剂可单独使用或作为混合物使用。

[0121] 上述组合物可进一步包括用于立体平版组合物中的常规添加剂,例如着色剂,如颜料和染料,消泡剂、均化剂、增稠剂、阻燃剂和抗氧化剂。

[0122] 在一个特别优选的实施方案中,混合的阳离子和自由基固化组合物不包括任何多元醇或含羟基化合物。含羟基化合物是用于立体平版术的环氧混合组合物所必须的组分,这一概念已被广泛接受。据认为环氧配方不会高度固化或后固化除非组合物中含有一定百分比的二醇、三醇或多元醇。这一想法是基于这样的理解:在环氧开环期间羟基基团与环氧基团反应,并对形成紧密的三维网络有贡献。DSM Corp., Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Japan Fine Coatings Co, Ltd. 最近的申请 W0 97/38354(1997 年 10 月 16 日)讲道:为了固化制品具有良好性能,二醇、三醇或多元醇组分以高于临界浓度的浓度存在于混合液态组合物中是必须的。同一专利还讲道“如果多元醇的比例太低,则开发光固化特性的目的不能达到,这种情况下不能由树脂组合物生产具有足够形状和性能稳定性的三维物品。”但此处申请人已经能够通过光聚合不含二醇或三醇或多元醇的混合组合物获得具有

高热挠曲温度值（超过 110°C）的高度交联的网络。

[0123] 如果必要，根据本发明的用于立体平版应用中的树脂组合物可包括适当量的其它材料，只要本发明效果不受不利影响。这些材料的实例包括上述可阳离子聚合的有机物质以外的可自由基聚合的有机物质；热敏聚合引发剂；各种用于树脂的添加剂，例如着色剂，如颜料和染料，消泡剂、均化剂、增稠剂、阻燃剂和抗氧剂；填料如硅石、矾土、玻璃粉、陶瓷粉、金属粉和改性剂树脂。可自由基聚合的有机物质的特别实例包括但不限于热聚合的化合物，而热敏聚合引发剂包括日本公开特许公报 49613/1982 和 37004/1983 所公开的脂族鎇盐。

[0124] 将用于本发明的填料为反应性或非反应性的无机或有机粉末、纤维或薄片材料。填料材料可以是有机或无机的。有机填料材料的实例聚合化合物、热塑性塑料、核壳聚合物、芳族聚酰胺、凯夫拉、尼龙、交联聚苯乙烯、交联聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯或聚丙烯、交联聚乙烯粉末、交联苯酚树脂粉末、交联脲树脂粉末、交联三聚氰胺树脂粉末、交联聚酯树脂粉末和交联环氧树脂粉末。无机填料的实例为云母、玻璃或硅石珠、碳酸钙、硫酸钡、滑石粉、玻璃或硅石泡、硅酸锆、氧化铁、玻璃纤维、石棉、硅藻土、白云石、粉末状金属、氧化钛、矿浆粉、高岭土、改性高岭土、水合高岭土、金属纤维、陶瓷及复合物。可以使用有机和/或无机填料的混合物。

[0125] 优选填料的其它实例为微晶硅石、结晶硅石、非晶硅石、碱性硅铝酸盐、长石、硅灰石、矾土、氢氧化铝、玻璃粉、三水合氧化铝、表面处理的三水合氧化铝、硅酸铝。每种优选的填料均有市售。最优选的填料材料为无机填料，如云母、Imasil、Novasite、非晶硅石、长石和三水合氧化铝。它具有对紫外光的透明性、对入射光的低折射或反射倾向并且提供了良好的尺寸稳定性和耐热性。

[0126] 将用于根据本发明的立体平版树脂组合物中的填料必须满足既不阻碍阳离子聚合又不阻碍自由基聚合的要求并且填充的 SL 组合物具有较低的适于立体平版方法的粘度。根据所要求的性能这些填料可以单独使用或作为两种或多种的混合物使用。用于本发明的填料可以是中性的、酸性的或碱性的。填料的颗粒尺寸可根据用途及所要求的树脂特性来改变。它可在 50 纳米至 50 微米之间变化。

[0127] 任选可用各种化合物偶联剂对填料材料进行表面处理。实例包括甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和甲基三乙氧基硅烷。最优选的偶联剂可从 Osi Chemicals Corp. 和其它化学品供应商处购得。

[0128] 填料的填充量优选占填充树脂组合物总重量的约 0.5- 约 90wt%，更优选为约 5- 约 75wt%，最优选为约 5- 约 60wt%。

[0129] 新型组合物可以已知方式制备，例如使用常规设备如搅拌容器在无光及如果要求的稍高温度下通过预混合各组分并随后混合这些预混物，或者混合所有组分而进行。

[0130] 新型组合物可借助例如电子束、X 射线、紫外或可见光由光化辐射聚合，优选由波长为 280-650nm 的辐射聚合。特别适宜的为 HeCd、氩或氦及金属蒸汽激光束和 NdYAG 激光。本发明延伸到存在的或正在开发将用于立体平版方法中的各种类型激光，例如固态氩离子激光等。本领域技术人员知道对于每种所选光源都必须挑选适当的光引发剂并（如果适当）进行敏化。已经发现辐射穿透到将聚合组合物中的深度及运行速率与吸收系数和光引

发剂浓度成正比。在立体平版术中优选使用可形成数目最多的自由基或阳离子颗粒并能使辐射穿透到将聚合的组合物最深深度的光引发剂。

[0131] 另外本发明涉及生产固化制品的方法,其中用光化辐射处理上述组合物。例如,在此上下文中可以使用新型组合物作为粘合剂、作为涂敷组合物、作为光刻胶、例如作为阻焊剂、或用于快速定型,但特别用于立体平版。当新型化合物用作涂敷组合物时,所得木材、纸张、金属、陶瓷或其它表面上的涂层是透明且坚硬的。涂层厚度可显著变化且可为例如 0.01mm-约 1mm。使用新型组合物可直接通过辐射该混合物生产印刷电路或印刷板的立体图像,例如借助计算机控制的适当波长的激光束或使用光掩膜和适当的光源。

[0132] 上述方法的一个具体实施方案为立体平版生产三维成型制品的方法,其中制品是通过重复、交替进行步骤 (a) 和 (b) 由新型组合物制成的;在步骤 (a) 中,借助适当的辐射将一层该组合物(其一个边界为该组合物的表面)在对应于将形成的三维制品所要求的横截面面积的表面区域内于此层的高度固化,并且在步骤 (b) 中新固化层被一层新的液态可辐射固化组合物覆盖,重复步骤 (a) 和 (b) 直到形成所要求形状的制品。在该方法中,所用辐射源优选为激光束,特别优选是计算机控制的。

[0133] 一般,在上述初始辐射固化期间得到的是尚不能显示足够强度的所谓生料模型,因此初始辐射固化后要随后通过加热和/或进一步辐射进行成型制品的终固化。

[0134] 在本申请中术语“液态”在没有任何相反的叙述时等同于“在室温下为液态”,室温应理解为一般为 5-45°C,优选 15-30°C。

[0135] 实施例背景

[0136] 本发明的代表性实施方案将作为实施例进行说明,尽管本发明决不被其限制。在下列实施例中,所有的份均为重量份。实施例中说明的配制物是通过混合各组分而制备的,用搅拌器在 20-80°C(根据粘度)搅拌直至获得均匀的组合物。多数配方可在约 25-30°C 的室温下搅拌成均匀的组合物。

[0137] 所得配制物的物理数据如下:液态混合物的粘度是使用布鲁克菲尔德粘度计在 30°C 测定的。配制物的机械性能是以借助 He/Cd 或 Ar/UV 激光生产的三维样品测定的。特别地,窗玻璃(用来测量光速)和 HDT 样品是在 3D Systems SL 350 立体平版机上使用于 355nm 发射的固态激光器制成的。将 HDT 样品在 3D PCA 仪器上紫外后固化 90 分钟并随后在 160°C 热后固化 2 小时。HDT 值是根据 ASTM 方法 D648 在最大纤维应力 66psi 下测定的。

[0138] 配制物的光敏度是在所谓的窗玻璃上测定的。在此测定中,使用不同的激光能生产单层试验样品,并测定所得层厚度。将所得层厚度对所用辐射能的对数作图得到“工作曲线”。该曲线的斜率称作  $D_p$ (单位为 mm 或密耳)。曲线通过 x 轴的能量值称作  $E_c$ (即材料刚好发生凝胶的能量;参见 P. Jacobs 的《快速成型和制造》,制造工程师学会,1992,270 及以后各页)。

[0139] 用于表 1 的液态 SL 组合物的原料为:三羟甲基丙烷三缩水甘油醚(Heloxyl 48)和 4,4'-环己烷二甲醇二缩水甘油醚(Heloxyl 107)为 Shell Corp., Houston, TX 的市售产品。1,4-丁二醇二缩水甘油醚(Araldite DY026)、甲酚环氧线性酚醛清漆(ECN1299)、环氧苯酚线性酚醛清漆(ECN9880CH)、3,4-环氧环己基甲基 3',4'-环氧环己烷羧酸酯(Araldite CY179)及自由基光引发剂 1-羟基环己基苯基酮(Irgacure 184)均为 Ciba Specialty Chemicals Corp., Tarrytown, NY 的市售产品。3,4-环氧环己基甲基 3',4'-环氧环己烷

羧酸酯 (UVAcure1500) 为蒸馏的环脂族二环氧化物, 而双酚 A 二缩水甘油醚二丙烯酸酯 (Ebecry 13700) 为 UCB Radcure, Smyrna, GA 的市售产品。二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯 (SR 399) 和阳离子光引发剂 CD1010 为 Sartomer Corp, Exton, PA 的市售产品。己内酯聚酯-多元醇 Tone0301 为 Union Carbide, Danbury, CT 的市售产品。

[0140] 实施例 1

[0141] 表 1. 液态立体平版组合物

[0142]

配方 #	1	2	3	4	5	6	7	8
Heloxy48	15.0	30.0			30.0	10.0	10.0	30.0
Heloxy107			30.0			12.5	12.5	
DY026				30.0		20.0	20.0	
ECN1299						38.2		
EPN9880CH							38.2	
UVAcure1500	65.2	50.2	50.2	50.2				50.2
CY179					50.2			
Vectomer4010								8.0
N3700	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3	6.3
SR399	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
I-184	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
CD1010	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.5	4.5	5.0
总重量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	108.0
D <sub>p</sub> (mils)	5.46	5.48	5.57	5.26	5.59	4.86	4.84	5.39
E <sub>c</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	8.85	8.54	7.39	6.75	10.05	14.38	21.35	6.06

配方 #	1	2	3	4	5	6	7	8
HDT, 160°C 2h	215	254	129	130	141	240	110	208

[0143] 由于存在 Uvacure 1500-一种纯化的环氧当量为 130-145 的环脂族环氧化物以及 Heloxy 48-一种带有至少 3 个环氧基团且环氧当量为 140-160 的聚缩水甘油醚组分, 组合物 1 和 2 得到了具有优异热挠曲温度值的固化制品。与组合物 2 相比组合物 3 的 HDT 值下降了约 125°C。这一倾向归因于在组合物 3 中用一种双官能团的缩水甘油醚 Heloxy 107 替代了组合物 2 的 Heloxy 48; 注意 Heloxy 48 和 Heloxy 107 具有非常相似的环氧当量, 并且以相同的百分含量存在。在组合物 4 中也观察到了类似的倾向, 其中引入替代 Heloxy 48 (在组合物 2 中) 的环氧当量为 120-135 的双官能团脂族环氧化物 AralditeDY 026 可引起 HDT 值下降至约 130°C。组合物 5 与组合物 2 类似, 但用 Araldite CY 179 替代了 Uvacure 1500。Araldite CY 179 为一种化学结构基本与 Uvacure 1500 相同的脂环环氧化物。不受任何理论的限制, 组合物 5 的 HDT 值比组合物 2 的低可规因于 Araldite CY179 的单体纯度比 Uvacure 1500 的低。由于引入了具有非常高反应性官能团数 (约 5.4) 的 ECN 1299 (环氧甲酚线性酚醛清漆), 组合物 6 得到了优异的热挠曲温度值。含有环氧苯酚线性酚醛清漆的组合物 7 显示的 HDT 值高于市售的 HDT 值为 80-100°C 的混合立体平版树脂。用另一种含有官能度超过 4 的环氧苯酚线性酚醛清漆替代 EPN9880CH 组分 (含有官能度为 3.6) 可得到 HDT 值比组合物 7 的更高的固化制品。组合物 8 显示引入乙烯基醚 Vectomer 4010 改进了液态组合物的感光度并保持了高耐热性。

[0144] 上述对表 1 的 SL 液态组合物的科学评价是为了理解基于各组分的热性能趋势。我们的目的既不是要区分好的或坏的 SL 液态组合物也不是要受任何理论的限制。除了高 HDT 值外, 上述组合物还显示了高的感光度、良好的湿态再涂敷性能、高度的耐水性和良好的侧壁光洁度。