



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112714772 B

(45) 授权公告日 2024. 08. 16

(21) 申请号 201980060708.7

(22) 申请日 2019.09.13

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112714772 A

(43) 申请公布日 2021.04.27

(30) 优先权数据  
2018-176159 2018.09.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.03.17

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2019/036044 2019.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/059650 JA 2020.03.26

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社  
地址 日本东京

(72) 发明人 松本展明 大竹滉平 北川太一  
松田刚 小材利之

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038  
专利代理师 杜丽利

(51) Int.Cl.  
C08F 283/12 (2006.01)  
C08F 220/18 (2006.01)  
C08F 222/14 (2006.01)  
B33Y 70/00 (2020.01)  
C09D 11/101 (2014.01)  
C09D 11/30 (2014.01)

(56) 对比文件  
CN 107216656 A, 2017.09.29  
CN 105748179 A, 2016.07.13

审查员 张成龙

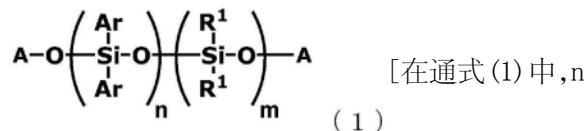
权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

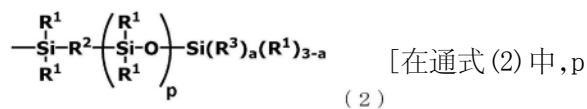
紫外线固化性硅酮组合物及其固化物

(57) 摘要

提供一种即使在面曝光方式或吊起方式等的成型方式中也能够使用的低粘度的紫外线固化性硅酮组合物以及拉伸强度和断裂伸长率优异的固化物。所述紫外线固化性硅酮组合物含有：(A) 以下述通式(1)表示的有机聚硅氧烷



为  $1 \leq n \leq 1000$ ,  $m$  为  $1 \leq m \leq 1000$ , Ar 为芳香族基团,  $R^1$  为碳原子数 1 ~ 20 的一价烃基, A 为以下述通式(2)表示的基团。

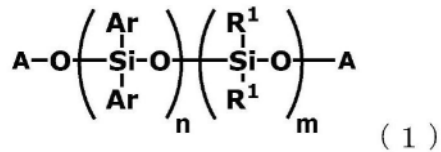


为  $0 \leq p \leq 10$ ,  $a$  为  $1 \leq a \leq 3$ ,  $R^1$  为碳原子数 1 ~ 20 的一价烃基,  $R^2$  为氧原子或亚烷基,  $R^3$  为丙烯酰氧基烷基等。]] (B) 光聚合引发剂, 及 (C) 不含有硅

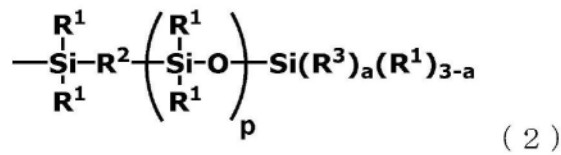
氧烷结构的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物和/或 (D) 不含有硅氧烷结构的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。

1. 一种紫外线固化性硅酮组合物在3D打印机中的使用,其特征在于,所述紫外线固化性硅酮组合物包括:

(A) 以下述通式(1)表示的有机聚硅氧烷:100质量份,



在通式(1)中,n为满足 $1 \leq n \leq 400$ 的数,m为满足 $1 \leq m \leq 400$ 的数,附有n和m的硅氧烷单元的排列顺序为任意,Ar为芳香族基团, $\text{R}^1$ 相互独立地为碳原子数1~10的烷基,A为以下述通式(2)表示的基团,



在通式(2)中,p为满足 $0 \leq p \leq 10$ 的数,a为满足 $1 \leq a \leq 3$ 的数, $\text{R}^1$ 相互独立地为碳原子数1~10的烷基, $\text{R}^2$ 为亚烷基, $\text{R}^3$ 为丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烷基、丙烯酰氧基烷氧基或甲基丙烯酰氧基烷氧基,和

(B) 光聚合引发剂:0.1~10质量份,以及

(C) 不含有硅氧烷结构的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物和(D) 不含有硅氧烷结构的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的一种或两种:1~200质量份。

2. 如权利要求1所述的使用,

其在25°C条件下的粘度为10000mPa·s以下。

## 紫外线固化性硅酮组合物及其固化物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及紫外线固化性硅酮组合物及其固化物。

### 背景技术

[0002] 近年来,在3D打印机中使用的成型材料的开发愈发活跃,且其成型材料的种类具有从金属至树脂的多种类型。在树脂领域中的主流虽为丙烯酸酯类光固化性树脂组合物或聚氨酯丙烯酸酯类光固化性树脂组合物,但由于这些组合物的固化物非常硬故不能弯曲(专利文献1)。

[0003] 依其用途,大多需要柔软材料,并且已经开发出适合于成型方式的材料。例如,作为面向光固化成型方式(SLA)的材料,已经被公开了包括含有烯基的有机聚硅氧烷、含有巯基的有机聚硅氧烷以及MQ树脂的组合物(专利文献2)。另外,还面对分注技术被公开了通过紫外线所活化的含有铂催化剂的硅酮混合物(专利文献3)。进一步,尽管面向使用喷墨方式的3D打印机的光固化性的低粘度硅酮材料已被公开(专利文献4),但该组合物的固化物还存在着与通常的硅酮材料相比耐热性欠缺的问题。热切期待着在能够与近年来迅速增加的被称之为面曝光方式或吊起方式的造型方式相对应的同时,并具有优异的耐热性的材料的开发。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1日本特开2012-111226号公报

[0007] 专利文献2日本专利第4788863号公报

[0008] 专利文献3日本专利第5384656号公报

[0009] 专利文献4国际公开第2018/003381号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于,鉴于上述问题,提供一种即使在面曝光方式或吊起方式的成型方式中也能够使用的低粘度的紫外线固化性硅酮组合物和耐热性优异的固化物。

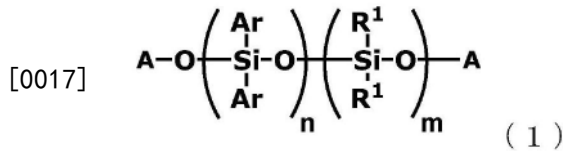
[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明者们为达到上述目的,汇集精心研究的结果,通过使用特定的紫外线固化性有机聚硅氧烷成分、不含有硅氧烷结构的含单官能亚乙基的化合物和/或不含有硅氧烷结构的含多官能亚乙基的化合物,提供出了一种低粘度的紫外线固化性硅酮组合物和耐热性优异的该组合物的固化物,进而完成了本发明。

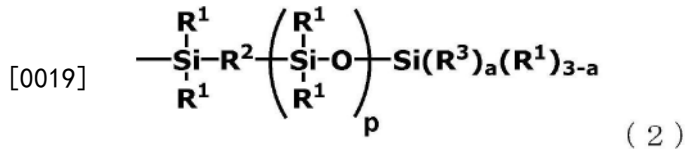
[0014] 本发明提供下述的紫外线固化性硅酮组合物及其组合物的固化物。

[0015] [1]一种紫外线固化性硅酮组合物,其特征在于,包括:

[0016] (A)以下述通式(1)表示的有机聚硅氧烷:100质量份,



[0018] 在通式(1)中,n为满足 $1 \leq n \leq 1000$ 的数,m为满足 $1 \leq m \leq 1000$ 的数,附有n和m的硅氧烷单元的排列顺序为任意,Ar为芳香族基团, $R^1$ 相互独立地为碳原子数1~20的一价烷基,A为以下述通式(2)表示的基团,



[0020] 在通式(2)中,p为满足 $0 \leq p \leq 10$ 的数,a为满足 $1 \leq a \leq 3$ 的数, $R^1$ 相互独立地为碳原子数1~20的一价烷基, $R^2$ 为氧原子或亚烷基, $R^3$ 为丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烷基、丙烯酰氧基烷氧基或甲基丙烯酰氧基烷氧基,和

[0021] (B) 光聚合引发剂:0.1~10质量份,以及

[0022] (C) 不含有硅氧烷结构的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物和(D)不含有硅氧烷结构的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物中的一种或两种:1~400质量份。

[0023] [2]如[1]所述的紫外线固化性硅酮组合物,

[0024] 其在通式(1)中的 $R^1$ 为碳原子数1~10的烷基。

[0025] [3]如[1]或[2]所述的紫外线固化性硅酮组合物,

[0026] 其在25℃条件下的粘度为10000mPa·s以下。

[0027] [4]如[1]~[3]中任一项所述的紫外线固化性硅酮组合物的固化物。

[0028] [5]如[1]~[3]中任一项所述的紫外线固化性硅酮组合物,

[0029] 其用于3D打印机的墨。

[0030] 发明的效果

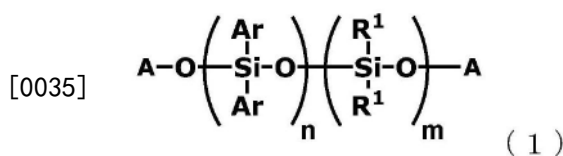
[0031] 由于本发明的紫外线固化性硅酮组合物为即使在面曝光方式或吊起方式等的成型方式中也能够使用程度的低粘度,因此,被期待作为可用于3D打印机的新型成型材料。另外,由于本发明的紫外线固化性硅酮组合物可形成为耐热性优异的固化物,因此,被期待作为显示优异的机械强度的面向喷墨方式的3D打印机的成型材料。

## 具体实施方式

[0032] 以下,对本发明进行更为详细的说明。

[0033] (A) 有机聚硅氧烷

[0034] (A) 成分为以下述通式(1)表示的有机聚硅氧烷。



[0036] 在通式(1)中,作为以Ar所表示的芳香族基团,可列举为苯基、联苯基以及萘基等的芳香族烃基和呋喃基等的含有杂原子(O、S、N)的芳香族基团。进一步该芳香族基团也可

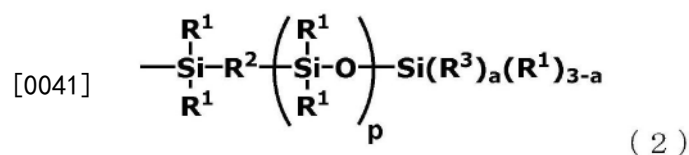
以具有卤族原子(例如,氯原子、溴原子以及氟原子)等的取代基。Ar优选为无取代的芳香族烃基,特别优选为苯基。

[0037] 在通式(1)中的n为 $1 \leq n \leq 1000$ ,优选为 $1 \leq n \leq 500$ ,更优选为 $1 \leq n \leq 400$ 。n如果小于1,则容易挥发,n如果大于1000,则组合物的粘度增高,从而操作性变劣。

[0038] 在通式(1)中的m为 $1 \leq m \leq 1000$ ,优选为 $1 \leq m \leq 500$ ,更优选为 $1 \leq m \leq 400$ 。m如果小于1,则容易挥发,m如果大于1000,则组合物的粘度增高,从而难以通过吊起方式进行成型。

[0039] 在通式(1)中的n+m为 $2 \leq n+m \leq 2000$ ,优选为 $2 \leq n+m \leq 1000$ ,更优选为 $2 \leq n+m \leq 800$ 。n+m如果小于2,则容易挥发,n+m如果大于2000,则组合物的粘度增高,从而难以通过吊起方式进行成型。

[0040] 通式(1)中的A为以下述通式(2)表示的基团。



[0042] 在通式(1)和通式(2)中, $R^1$ 相互独立地表示为碳原子数为1~20的一价烃基,优选为除脂肪族不饱和基团之外的碳原子数为1~10的一价烃基,更优选为除脂肪族不饱和基团之外的碳原子数1~8的一价烃基。

[0043] 在通式(1)和通式(2)中,作为 $R^1$ 的碳原子数为1~20的一价烃基可为直链、支链或环状的任意一种,作为其具体例,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正己基、环己基、正辛基、2-乙基己基、正癸基等烷基;乙烯基,烯丙基(2-丙烯基)、1-丙烯基、异丙烯基、丁烯基等烯基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基;苄基、苯乙基、苯丙基等芳烷基等。

[0044] 另外,已与这些一价烃基的碳原子键合的部分或全部氢原子可以被其他取代基所取代,作为具体例,可列举氯甲基、溴乙基、三氟丙基、氰乙基等卤素取代的烃基或氰基取代的烃基等。

[0045] 在它们之中,作为 $R^1$ ,优选为碳原子数1~5的烷基和苯基,更优选为甲基、乙基、苯基。

[0046] 另外,在通式(2)中, $R^2$ 表示为氧原子或碳原子数为1~20、优选为1~10、更优选为1~5的亚烷基。

[0047] 在通式(2)中,作为 $R^2$ 的碳原子数为1~20的亚烷基可以是直链、支链或环状的任意一种,作为其具体例可列举亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基、四亚甲基、亚异丁基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、亚癸基等。

[0048] 在它们之中,作为 $R^2$ ,优选为氧原子、亚甲基、亚乙基以及三亚甲基,更优选为氧原子或亚乙基。

[0049] 进一步,在通式(2)中, $R^3$ 独立地表示为丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烷基、丙烯酰氧基烷氧基或甲基丙烯酰氧基烷氧基。

[0050] 在通式(2)中,作为 $R^3$ 的丙烯酰氧基烷基、甲基丙烯酰氧基烷基、丙烯酰氧基烷氧基或甲基丙烯酰氧基烷氧基中的烷基(亚烷基)的碳原子数并无特别地限定,其优选为1~10、更优选为1~5。作为这些烷基的具体例,可列举在以上述 $R^1$ 所例示的基团中的碳原子数



酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(BASF公司制造Irgacure 1173)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(BASF公司制造Irgacure 819)以及2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦(BASF公司制造Irgacure TPO)。

[0063] 相对于(A)成分100质量份,光聚合引发剂的添加量为0.1~10质量份。光聚合引发剂的添加量如果低于0.1质量份,则固化物的固化性不足;如果添加超过10质量份的量,则固化物的深处部位的固化性恶化。

[0064] (C)不含有硅氧烷结构的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物

[0065] 作为不含有硅氧烷结构的单官能(甲基)丙烯酸酯化合物(C),可列举为丙烯酸异戊基酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸十八烷基酯、乙氧基-二甘醇丙烯酸酯、甲氧基-三甘醇丙烯酸酯、2-乙基己基-二甘醇丙烯酸酯、丙烯酸苯氧基乙基酯、苯氧基二甘醇丙烯酸酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸异冰片酯以及这些化合物的混合物等。特别优选为丙烯酸异冰片酯。

[0066] (D)不含有硅氧烷结构的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物

[0067] 作为不含有硅氧烷结构的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物(D),可列举为三甘醇二丙烯酸酯、聚1,4-丁二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯以及这些化合物的混合物等。特别优选为二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯。

[0068] 相对于(A)成分的100质量份,(C)成分和(D)成分的(甲基)丙烯酸酯化合物优选为含有以总计在1~400质量份的范围,更优选为含有以总计在1~200质量份的范围。相对于(A)成分的100质量份,(C)成分和(D)成分的总计添加量若超出400质量份,则固化物的硬度会成为所需要的程度以上,有可能得不到所希望的橡胶物性。

[0069] 在不损害本发明的效果的范围内,也可以在本发明的组合物中进一步添加硅烷偶联剂、阻聚剂、抗氧剂、为耐光性稳定剂的紫外线吸收剂以及光稳定剂等的添加剂。另外,本发明的组合物也可以与其它的树脂组合物适当地进行混合而加以使用。

[0070] 硅酮组合物的制造方法

[0071] 本发明的紫外线固化性硅酮组合物可通过将上述(A)成分、(B)成分、(C)成分和/或(D)成分、其它的成分进行搅拌、混合等而获得。对用于进行搅拌等操作的装置并无特别的限定,可使用行星式搅拌机、可分离式烧瓶等。

[0072] 在本发明的紫外线固化性硅酮组合物中,作为能够由吊起方式进行成型的标准,组合物的粘度优选为10mPa·s乃至10000mPa·s,更优选为100mPa·s乃至8000mPa·s。需要说明的是,其粘度为在25°C条件下使用旋转粘度计所测定的值。

[0073] 本发明的紫外线固化性硅酮组合物通过照射紫外线而迅速固化。作为照射在本发明的紫外线固化性硅酮组合物的紫外线的光源,可列举例如、UVLED灯、高压水银灯、超高压水银灯、金属卤化物灯、碳弧灯以及氙气灯等。例如,相对于将本发明的组合物成型为2.0mm程度厚度的片材,其紫外线的照射量(积分光量)优选为1~10000mJ/cm<sup>2</sup>,更优选为10~5000mJ/cm<sup>2</sup>。即,在使用照度100mW/cm<sup>2</sup>的紫外线(365nm)的情况下,照射0.01~100秒程度的紫外线即可。

[0074] 另外,为了使由本发明的紫外线固化性硅酮组合物组成的固化物显示出优异的橡胶物性,其固化后的硬度为5~80(TypeA)的范围、优选为10~70(TypeA)的范围;其固化后的拉伸强度优选为0.6MPa以上、更优选为0.8MPa以上。其固化后的断裂伸长率优选为40%

以上、更优选为50%以上。需要说明的是,这些值为依据JIS-K6249标准进行测定时的值。固化物的橡胶物性可通过调节(C)成分、(D)成分的添加量来进行调整。

[0075] [实施例]

[0076] 以下,虽通过显示实施例以及比较例对本发明进行具体的说明,但本发明并不被限定于此。

[0077] [实施例1~4、比较例1]

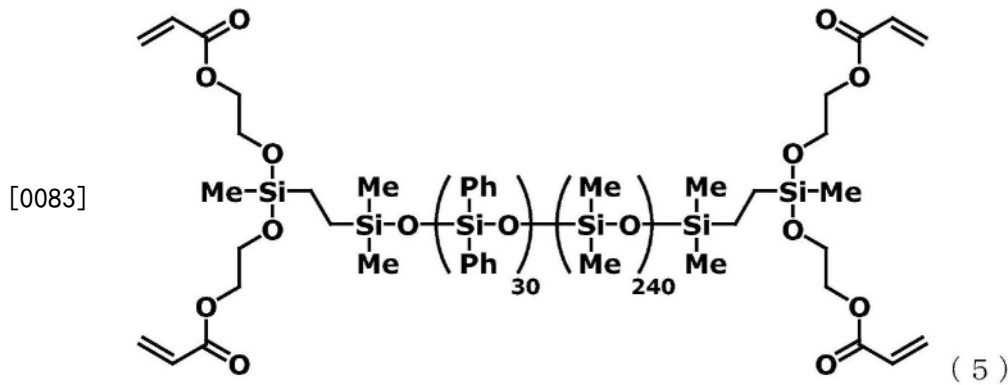
[0078] 按在表1所示的组成比(数值表示为质量份)混合下述各种成分,进而得到了紫外线固化性硅酮组合物。

[0079] 需要说明的是,在各例中得到的组合物的粘度为在25°C条件下、使用旋转粘度计所测定的值。

[0080] 另外,将各组合物注入在各自的成型框内,在氮气氛围下、使用EYE GRAPHICS株式会社制造的灯H(M)06-L-61、且在条件为2000mJ/cm<sup>2</sup>的紫外线照射下使各组合物固化,进而得到厚度为2.0mm的各个固化片材。依据JIS-K6249标准,对所得到的各个固化片材的耐热试验(200°C条件下放置20小时)前后的硬度、拉伸强度以及断裂伸长率进行了测定,并将结果表示在表1。

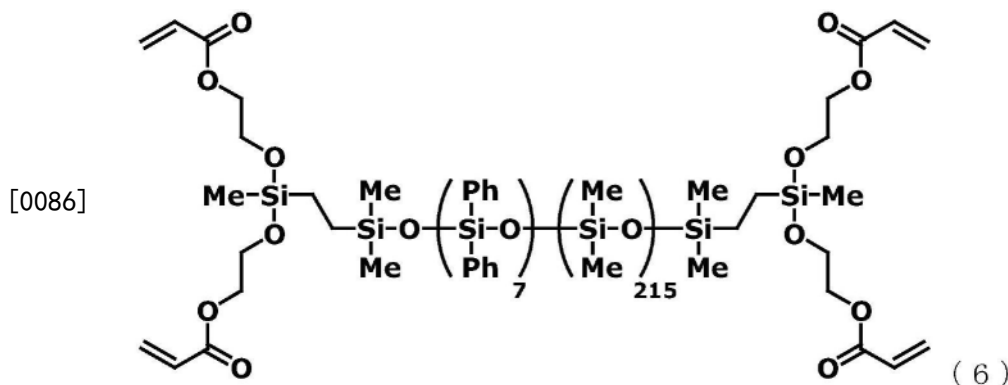
[0081] ■ (A) 成分

[0082] (A-1):通过上述方法所制造的以下述通式(5)表示的有机聚硅氧烷



[0084] (在通式中,附有括弧的硅氧烷单元的排列顺序为任意。)

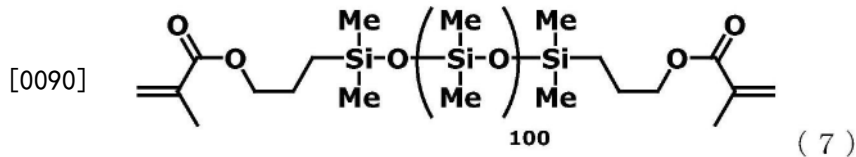
[0085] (A-2):通过上述方法所制造的以下述通式(6)表示的有机聚硅氧烷



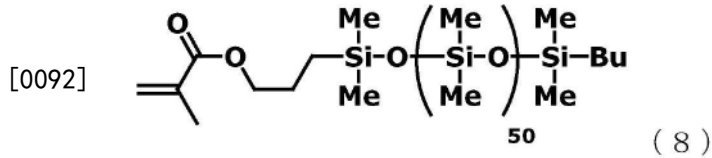
[0087] (在通式中,附有括弧的硅氧烷单元的排列顺序为任意。)

[0088] ■ (比较成分)

[0089] (A-3):以下述通式(7)表示的有机聚硅氧烷



[0091] (A-4): 以下述通式(8)表示的有机聚硅氧烷



[0093] ■ (B) 成分

[0094] (B-1): 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮(BASF公司制造Irgacure 1173)

[0095] (B-2): 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦(BASF公司制造Irgacure TPO)

[0096] ■ (C) 成分

[0097] 丙烯酸异冰片酯(共荣社化学股份有限公司制造LIGHT ACRYLATE IB-XA)

[0098] ■ (D) 成分

[0099] 二羟甲基-三环癸烷二丙烯酸酯(共荣社化学股份有限公司制造LIGHT ACRYLATE DCP-A)

[0100] 表1

[0101]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1
(A-1)	100	100	-	-	-
(A-2)	-	-	100	100	-
(A-3)	-	-	-	-	100
(A-4)	-	-	-	-	75
(B-1)	1.5	1.1	0.6	0.7	4.0
(B-2)	1.5	1.1	0.6	0.7	4.0
(C)	45	-	25	45	75
(D)	-	10	-	-	-
组合物的粘度 (mPa · s)	780	2870	530	360	60
初期的硬度 (TypeA)	29	41	30	54	25
初期的拉伸强度 (MPa)	2.3	0.9	1.8	6.2	1.2
初期的断裂伸长率 (%)	240	66	180	250	170
耐热试验后的硬度 (TypeA)	31	45	34	58	30
耐热试验后的拉伸强度 (MPa)	2.2	1.0	2.1	4.6	0.4
耐热试验后的断裂伸长率 (%)	200	50	150	190	30

[0102] 如表1所示,本发明的紫外线固化性硅酮组合物具有充分的低粘度,且在固化后显示出优异的橡胶物性和耐热性,尤其作为面向使用面曝光方式或吊起方式等的成型方式的3D打印机的硅酮材料为有用。另一方面,在未使用(A)成分的比较例1中,其固化片材的在耐热试验后的橡胶物性为差评。