



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111868125 A

(43) 申请公布日 2020. 10. 30

(21) 申请号 201980019482.6

(22) 申请日 2019.03.06

(30) 优先权数据

62/643,431 2018.03.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.09.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/051815 2019.03.06

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2019/175716 EN 2019.09.19

(71) 申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 艾哈迈德·S·阿卜 挨利亚曼

泽巴·帕尔卡尔

约翰·M·里德塞尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51) Int.Cl.

C08F 299/02 (2006.01)

B29C 64/135 (2006.01)

权利要求书6页 说明书49页 附图8页

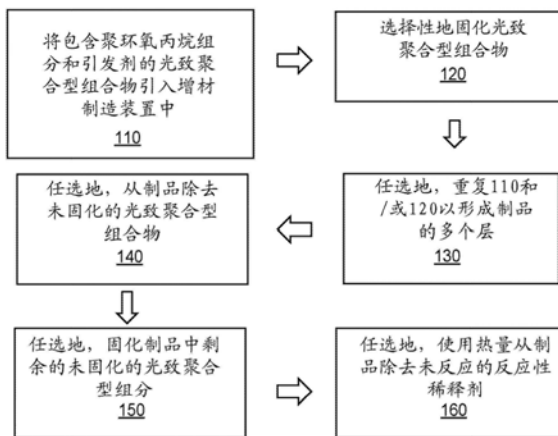
(54) 发明名称

包含聚环氧丙烷组分的光致聚合型组合物、  
制品和方法

(57) 摘要

本公开提供一种光致聚合型组合物。所述光致聚合型组合物包含至少一种聚环氧丙烷组分和引发剂,以及任选的氨基甲酸酯组分、多官能反应性稀释剂和/或抑制剂。本公开还提供一种制品,所述制品包括所述光致聚合型组合物的反应产物。通常,所述制品表现出30%或更大的断裂伸长率。另外,本公开提供制备制品的方法。所述方法包括(i)提供光致聚合型组合物和(ii)使所述光致聚合型组合物选择性地固化以形成制品。所述方法任选地还包括(iii)固化在步骤(ii)之后剩余的未聚合的聚环氧丙烷组分、氨基甲酸酯组分和/或多官能反应性稀释剂。此外,提供方法,所述方法包括由具有一个或多个处理器的制造装置接收数字对象,所述数字对象所包含的数据指定制品;以及基于数字对象,利用制造装置通过增材制造工艺来生成制品。还提供一种系统,所述系统包括显示器,所述显示器显示制

品的3D模型;以及一个或多个处理器,所述一个或多个处理器响应于用户选择的3D模型,致使3D打印机形成制品的物理对象。



1. 一种光致聚合型组合物,所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:

a. 基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i) 两个(甲基)丙烯酸基团;ii) 一个聚环氧丙烷链段;以及iii) 至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团;

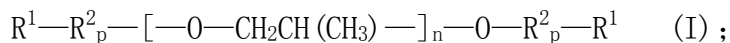
b. 任选的至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团;

c. 任选的至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;

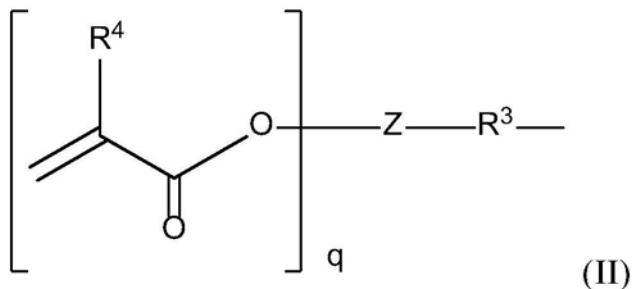
d. 0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和

e. 任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

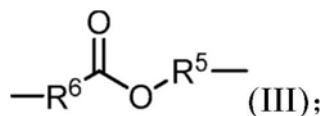
2. 根据权利要求1所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式I:



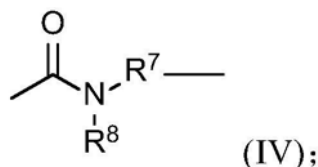
其中n是5至70且包括端值在内的范围内的整数;R<sup>1</sup>是式II的一价基团:



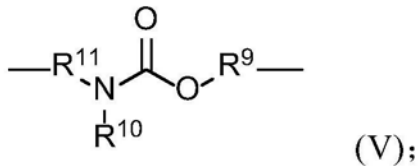
其中R<sup>4</sup>选自H和CH<sub>3</sub>;Z是化合价为q+1的连接基团;q是1或2;并且R<sup>3</sup>是式III、式IV、式V或式VI的二价基团:



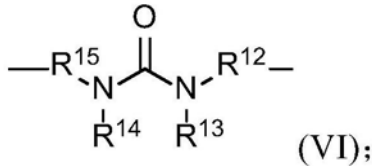
其中R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基;



其中R<sup>7</sup>为亚烷基或烯二基;并且R<sup>8</sup>为H、烷基、杂烷基、烯基或杂烯基;



其中 $\text{R}^9$ 和 $\text{R}^{11}$ 独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基；并且 $\text{R}^{10}$ 为H、烷基、杂烷基、烯基或杂烯基；和

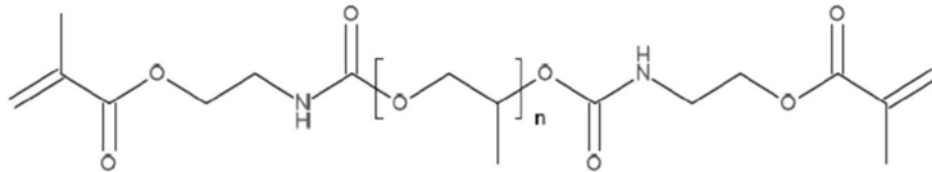


其中 $\text{R}^{12}$ 和 $\text{R}^{15}$ 独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基；并且 $\text{R}^{13}$ 和 $\text{R}^{14}$ 独立地选自H、烷基、杂烷基、烯基和杂烯基；

$p$ 为0或1；并且 $\text{R}^2$ 具有式III、式IV、式V或式VI。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的光致聚合型组合物，其中所述至少一种聚环氧丙烷组分包含iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基以及它们的组合的官能团。

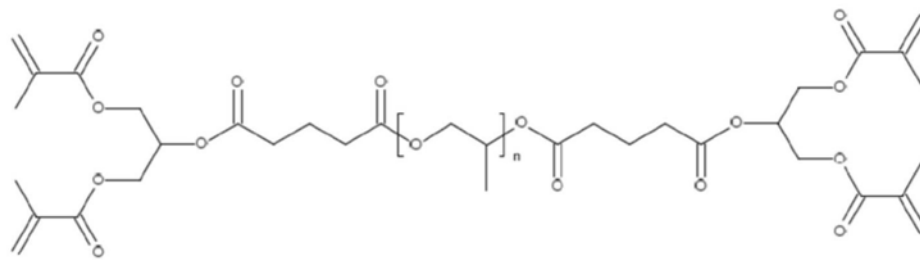
4. 一种光致聚合型组合物，其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式VII：



(VII)

其中 $n$ 是5至70。

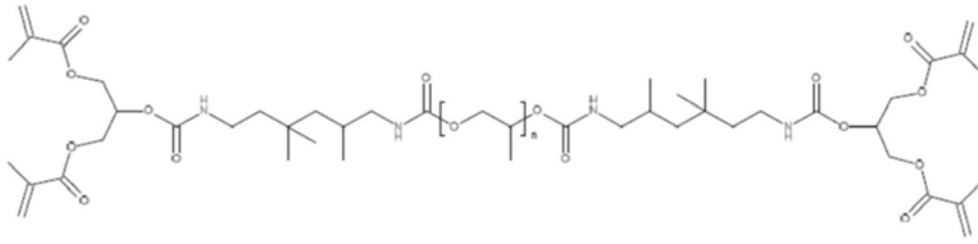
5. 根据权利要求1至3中任一项所述的光致聚合型组合物，其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式VIII：



(VIII)

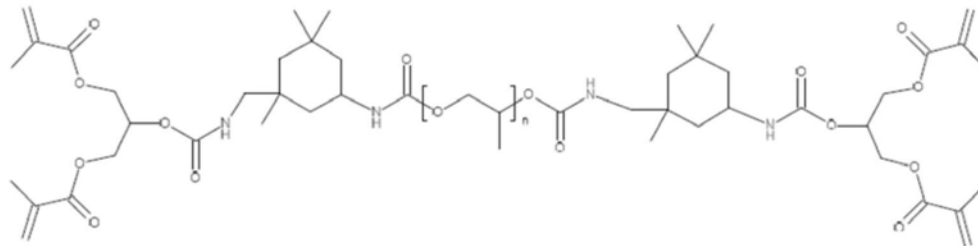
其中 $n$ 是5至70或5至40。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的光致聚合型组合物，其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式IX：

**(IX)**

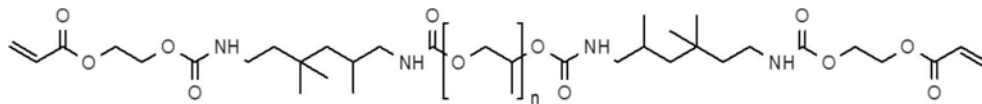
其中n是5至70或15至20。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式X:

**(X)**

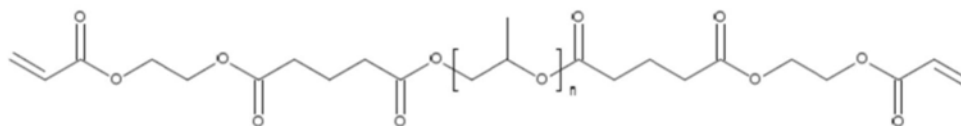
其中n是5至70或15至20。

8. 根据权利要求1至3中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式XI:

**(XI)**

其中n是5至70或15至20。

9. 根据权利要求1至3中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式XII:

**(XII)**

其中n是5至70或15至20。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种多官能反应性稀释剂是存在的并且包括聚酯甲基丙烯酸酯。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述聚环氧丙烷链段的分子量为400克每摩尔至2,000克每摩尔(g/mol)。

12. 一种包含光致聚合型组合物的反应产物的制品,其中所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:

a. 基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团;

b. 任选的至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团;

c. 任选的至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;

d. 0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和

e. 任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

13. 根据权利要求12所述的制品,其中所述制品包括多个层。

14. 根据权利要求12或权利要求13所述的制品,所述制品包括正畸制品。

15. 根据权利要求12至14中任一项所述的制品,所述制品表现出30%或更大的断裂伸长率。

16. 根据权利要求12至15中任一项所述的制品,所述制品表现出根据ASTM D638-10测定的10兆帕斯卡(MPa)或更大的拉伸强度。

17. 根据权利要求12至16中任一项所述的制品,所述制品表现出根据ASTM D638-10测定的50MPa或更大的模量。

18. 一种制备制品的方法,所述方法包括:

a. 提供光致聚合型组合物,所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:

i. 基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团;

ii. 任选的至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团;

iii. 任选的至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;

iv. 0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和

v. 任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内;以及

b. 使所述光致聚合型组合物选择性地固化以形成制品;

c. 任选地固化在步骤(b)之后剩余的未聚合的聚环氧丙烷组分、氨基甲酸酯组分和/或反应性稀释剂。

19. 根据权利要求18所述的方法,所述方法还包括(d):重复步骤(a)和(b)以形成多个层且在步骤(c)之前形成具有三维结构的制品。

20. 一种非暂态机器可读介质,所述非暂态机器可读介质包含表示制品的三维模型的数据,当由与3D打印机对接的一个或多个处理器访问时,致使所述3D打印机形成包含光致聚合型组合物的反应产物的制品,所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:

i. 基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团;

ii. 任选的至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团;

iii. 任选的至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;

iv. 0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和

v. 任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

21. 一种方法,所述方法包括:

a. 从非暂态机器可读介质中检索表示制品的3D模型的数据;

b. 由一个或多个处理器使用所述数据来执行与制造装置对接的3D打印应用程序;以及

c. 由所述制造装置生成所述制品的物理对象,所述制品包含光致聚合型组合物的反应产物,所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:

i. 基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团;

ii. 任选的至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团;

iii. 任选的至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;

iv. 0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和

v. 任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

22. 一种方法,所述方法包括:

a. 由具有一个或多个处理器的制造装置接收数字对象,所述数字对象所包含的数据指定制品的多个层;以及

b. 基于所述数字对象,利用所述制造装置通过增材制造工艺来生成所述制品,所述制品包含光致聚合型组合物的反应产物,所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:

i. 基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团;

ii. 任选的至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团;

iii. 任选的至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;

iv. 0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和

v. 任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

23. 一种系统,所述系统包括:

a. 显示器,所述显示器显示制品的3D模型;和

b. 一个或多个处理器,所述一个或多个处理器响应于用户选择的所述3D模型,致使3D打印机形成制品的物理对象,所述制品包含光致聚合型组合物的反应产物,所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:

i. 基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团;

ii. 任选的至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团;

iii. 任选的至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;

iv. 0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和

v. 任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

## 包含聚环氧丙烷组分的光致聚合型组合物、制品和方法

### 技术领域

[0001] 本公开广泛地涉及包含聚环氧丙烷组分的制品,以及制备该制品的方法,例如增材制造方法。

### 背景技术

[0002] 长期以来已知使用立体光固化成型和喷墨打印来生产三维制品,并且这些工艺一般被称为所谓的3D打印(或增材制造)的方法。在增容聚合技术(其中一种是立体光固化成型)中,借助循环交替顺序的两个步骤由液体可固化组合物来构建期望的3D制品:在第一步骤中,液体可固化组合物层(其一个边界为组合物的表面)在该层的高度处在对应于待形成的成形制品的期望横截面区域的表面区域内,借助于适当辐射而固化;并且在第二步骤中,用新的液体可固化组合物层覆盖固化的层,并且重复此步骤顺序,直到完成期望形状的所谓坯体(即,胶凝制品)为止。通常,该坯体尚未完全固化,并且通常必须经历后固化。紧接在固化后的坯体的机械强度,也称为生坯强度,与打印的制品的另外处理相关。

[0003] 其他3D打印技术使用通过打印头作为液体喷射的油墨来形成各种三维制品。在操作中,打印头可通过逐层方式沉积可固化光致聚合物。一些喷射打印机与支撑材料或粘剂结合沉积聚合物。在一些情况下,构建材料在环境温度下为固体,并且在升高的喷射温度下转化为液体。在其他情况下,构建材料在环境温度下为液体。

[0004] 3D打印的一个特别有吸引力的机会是直接形成正畸透明托盘对准器。这些托盘也称为对准器或聚合物或外壳器具,它们按系列提供,并且旨在在数月时间内依次佩戴,以便逐渐将牙齿逐步移动到期望的目标布置结构。一些类型的透明托盘对准器具有用于接纳患者牙弓的每颗牙齿的一排牙齿形接纳部,并且这些接纳部从一个器具到下一个器具被取向在略微不同的位置,以便凭借聚合物材料的弹性特性递增地将每颗牙齿推动到其期望的目标位置。过去已提出多种用于制造透明托盘对准器和其他弹性器具的方法。通常,使用增材制造方法(诸如上文所述的立体光固化成型)为每个牙弓制造正牙弓模型。随后,在每个牙弓模型上放置一片聚合物材料,并且在加热、压力和/或真空下形成适应于每个模型牙弓的模型牙齿。根据需要清洁和修剪形成的片材,并且将所得牙弓形器具与期望数量的其他器具一起运送给治疗专业人员。

[0005] 通过3D打印直接形成的对准器或其他弹性器具将消除打印牙弓的模具并且进一步热成形器具的需要。它还将允许新的对准器设计并且在治疗计划中给予更多自由度。直接打印透明托盘对准器和其他弹性正畸设备的示例性方法在以下中列出:PCT公布W02016/109660(Raby等人)、W02016/148960(Cinader等人)和W02016/149007(Oda等人)以及美国公布US2011/0091832(Kim等人)和US2013/0095446(Kitching)。

### 发明内容

[0006] 现有的可打印/可聚合树脂对于弹性口腔器具诸如对准器来说趋于太脆(例如,低伸长率、短链交联粘结、热固性组合物和/或高玻璃化转变温度)。在治疗期间,由此类树脂

制备的对准器或其他器具可容易地在患者的口腔中破裂,从而形成可擦伤或刺穿暴露的组织或被吞咽的材料碎片。这些碎片至少会中断治疗,并且可对患者产生严重的健康后果。因此,需要量身定制并且非常适合使用3D打印(例如,增材制造)方法形成弹性制品的可固化液体树脂组合物。优选地,待用于增容聚合3D打印工艺中的可固化液体树脂组合物在最终固化的制品中具有低粘度、适当的固化速率以及优异机械特性。相比之下,用于喷墨打印工艺的组合物需要具有低得多的粘度以便能够通过喷嘴喷射,而对于大多数增容聚合树脂而言并非如此。

[0007] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯是一类具有令人感兴趣的特性的原料,所述特性例如固化后超过100%的伸长率以及非常高的韧性。但是这些树脂也具有非常高的粘度;在室温下,它们基本上是固体。因此,它们仅少量用于增容聚合或立体光固化成型的光敏树脂制剂中,并且这些树脂的特性受到其他组分的影响。

[0008] 在第一方面,提供光致聚合型组合物。所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:(a)基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。所述光致聚合型组合物任选地还包含(b)至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团。另外,所述光致聚合型组合物任选地包含(c)至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;所述光致聚合型组合物还包含(d)0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;以及(e)任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

[0009] 在第二方面,提供了一种制品。所述制品包含根据第一方面所述的光致聚合型组合物的反应产物。通常,所述制品表现出30%或更大的断裂伸长率。

[0010] 在第三方面中,本发明提供了制备制品的方法。所述方法包括:(a)提供根据第一方面所述的光致聚合型组合物;(b)使光致聚合型组合物选择性地固化以形成制品;以及任选地固化在步骤(b)之后剩余的未聚合的氨基甲酸酯组分、聚环氧丙烷组分和/或反应性稀释剂。

[0011] 在第四方面,本公开提供了一种非暂态机器可读介质。所述非暂态机器可读介质包含表示制品的三维模型的数据,当由与3D打印机对接的一个或多个处理器访问时,致使所述3D打印机形成包含根据第一方面所述的光致聚合型组合物的反应产物的制品。

[0012] 在第五方面,本公开提供了一种方法。所述方法包括(a)从非暂态机器可读介质中检索表示制品的3D模型的数据;(b)由一个或多个处理器使用所述数据来执行与制造装置对接的3D打印应用程序;以及c)通过所述制造装置生成所述制品的物理对象,所述制品包含根据第一方面所述的光致聚合型组合物的反应产物。

[0013] 在第六方面,本公开提供了另一种方法。所述方法包括(a)由具有一个或多个处理

器的制造装置接收数字对象,所述数字对象所包含的数据指定制品的多个层;以及(b)通过增材制造工艺用所述制造装置生成基于所述数字对象的所述制品,所述制品包含根据第一方面所述的光致聚合型组合物的反应产物。

[0014] 在第七方面,本公开提供了一种系统。所述系统包括显示器,所述显示器显示制品的3D模型;以及一个或多个处理器,所述一个或多个处理器响应于通过用户选择的所述3D模型,致使3D打印机形成制品的物理对象,所述制品包含根据第一方面所述的光致聚合型组合物的反应产物。

[0015] 发现根据本公开的至少某些实施方案制造的透明托盘对准器和拉伸杆显示低脆性、良好的耐水性和良好的韧性。

[0016] 本公开的上述概述并非旨在描述本公开的每个公开实施方案或每种实现方式。以下描述更为具体地举例说明了例示性实施方案。在本申请全文的若干处,通过实施列表提供了指导,这些实施例能够以各种组合使用。在每种情况下,所引用的列表都只用作代表性的组,并且不应被理解为排他性列表。

## 附图说明

[0017] 图1为使用本文所公开的光致聚合型组合物构建制品的工艺的流程图。

[0018] 图2为立体光固化成型设备的通用示意图。

[0019] 图3为根据本公开的一个实施方案的打印的透明托盘对准器的等轴视图。

[0020] 图4为根据本公开的用于制造打印的正畸器具的工艺的流程图。

[0021] 图5为其中辐射被引导穿过容器的设备的通用示意图。

[0022] 图6为用于制品的增材制造的通用系统600的框图。

[0023] 图7为用于制品的通用制造工艺的框图。

[0024] 图8为示例性制品制造工艺的高级流程图。

[0025] 图9为示例性制品增材制造工艺的高级流程图。

[0026] 图10为示例性计算装置1000的示意性前视图。

[0027] 虽然上述附图示出了本公开的若干实施方案,但正如说明书中所指出的,还可以想到其他的实施方案。附图未必按比例绘制。在所有情况下,本公开通过示例性而非限制性的方式介绍本发明。应当理解,本领域的技术人员可以设计出大量其他修改形式和实施方案,这些修改形式和实施方案均落在本发明的范围内并符合本发明原理的实质。

## 具体实施方式

[0028] 如本文所用,“脂族基团”是指饱和或不饱和的直链,支链或环状的烃基团。例如,该术语用于涵盖烷基基团、烯基基团和炔基基团。

[0029] 如本文所用,“烷基”是指具有一至三十二个碳原子的直链或支链、环状或无环的饱和单价烃基,如甲基、乙基、1-丙基、2-丙基、戊基等。

[0030] 如本文所用,“亚烷基”意指具有一至十二个碳原子的直链饱和和二价烃或具有三至十二个碳原子的支链饱和和二价烃基,例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、2-甲基亚丙基、亚戊基、亚己基等等。

[0031] 如本文所用,“烯基”是指具有一个或多个碳-碳双键的单价直链或支链不饱和脂

族基团,例如乙烯基。除非另外指明,否则烯基基团通常包含一至二十个碳原子。

[0032] 如本文所用,“烯二基”是指直链、支链或环状的二价不饱和脂族基团,例如 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 等。除非另外指明,否则烯二基基团通常包含一至二十个碳原子。

[0033] 如本文所用,“杂烷基”是指具有一个或多个独立地选自N、O和S,优选地N或O的杂原子的直链、支链或环状烷基基团,包括未取代的和取代的烷基基团。除非另外指明,否则杂烷基基团通常包含一至二十个碳原子和一个或多个N、O或S原子。如本文所用,“杂烷基”的示例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、4-二甲基氨基丁基等。除非另外指明,否则杂烷基基团可为一价的或多价的,即一价杂烷基或多价杂亚烷基。“杂烯基”是指具有一个或多个碳-碳双键以及一个或多个独立地选自N、O和S,优选地N或O的杂原子的一价直链或支链不饱和脂族基团,包括未取代的和取代的脂族基团。“杂烯二基”是指包括一个或多个独立地选自N、O和S,优选地N或O的杂原子的直链、支链或环状二价不饱和脂族基团,包括未取代的和取代的脂族基团。

[0034] 如本文所用,术语“可硬化的”是指可被固化或凝固的材料,例如通过加热以去除溶剂、加热以引起聚合、化学交联、辐射诱导的聚合或交联等。

[0035] 如本文所用,“固化”意指通过任何机制硬化或部分硬化组合物,例如通过热、光、辐射、电子束、微波、化学反应或它们的组合。

[0036] 如本文所用,“固化的”是指已通过固化而硬化或部分硬化(例如聚合或交联)的材料或组合物。

[0037] 如本文所用,“成一整体”是指同时制成,或者在不损坏(成一整体)部分中的一者或多者的情况下不能被分开。

[0038] 本文所用术语“(甲基)丙烯酸酯”是对丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或它们的组合的简写形式;“(甲基)丙烯酸”是对丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的组合的简写形式;“(甲基)丙烯酰基”是对丙烯酰基和甲基丙烯酰基的简写形式。“丙烯酰基”是指丙烯酸的衍生物,诸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。“(甲基)丙烯酰基”是指具有至少一个丙烯酰基或甲基丙烯酰基基团并且如果含有两个以上的基团则通过脂族链段连接的单体或低聚物。如本文所用,“(甲基)丙烯酸酯官能化合物”是除了别的以外还包括(甲基)丙烯酸酯部分的化合物。

[0039] 如本文所用,“不可交联的”是指在暴露于光化辐射或高温时不发生交联的聚合物。通常,不可交联的聚合物是非官能化聚合物,使得它们缺乏将参与交联的官能团。

[0040] 如本文所用,“低聚物”是指具有在添加单个另外的重复单元时会改变的一种或多种性质的分子。

[0041] 如本文所用,“聚合物”是指具有在添加单个另外的重复单元时不会改变的一种或多种性质的分子。

[0042] 如本文所用,“可聚合组合物”意指可在引发(例如,自由基聚合引发)时进行聚合的可硬化组合物。通常,在聚合(例如,硬化)之前,可聚合组合物具有符合一个或多个3D打印系统的要求和参数的粘度特征。例如,在一些实施方案中,硬化包括用具有足够能量的光化辐射照射以引发聚合或交联反应。例如,在一些实施方案中,可使用紫外线(UV)辐射、电子束辐射或两者。

[0043] 如本文所用,“树脂”含有存在于可硬化组合物中的所有可聚合组分(单体、低聚物和/或聚合物)。树脂可仅含有一种可聚合组分化合物或不同可聚合化合物的混合物。

[0044] 如本文所用,“热塑性塑料”是指当被充分加热到其玻璃化转变点以上时流动并且当冷却时变成固体的聚合物。

[0045] 如本文所用,“热固性”是指在固化时永久凝结并且在随后加热时不流动的聚合物。热固性聚合物通常为交联聚合物。

[0046] 如本文所用,“咬合面”意指朝向患者牙齿外顶端的方向;“颜面”意指朝向患者嘴唇或面颊的方向;以及“舌面”意指朝向患者舌头的方向。

[0047] 词语“优选的”和“优选地”是指在某些情况下可提供某些有益效果的本公开的实施方案。然而,在相同的情况或其它情况下,其它实施方案也可以是优选的。此外,对一个或多个优选的实施方案的表述并不暗示其他实施方案是不可用的,并且并不旨在将其他实施方案排除在本公开的范围之外。

[0048] 在本申请中,术语诸如“一个”、“一种”和“所述”并非仅旨在指单一实体,而是包括一般类别,其具体示例可用于例示。术语“一个”、“一种”和“所述”可与术语“至少一个(种)”互换使用。后接列表的短语“……中的至少一个(种)”和“包含……中的至少一个(种)”是指列表中项目中的任一项以及列表中两项或更多项的任何组合。

[0049] 如本文所用,术语“或”一般按其通常的意义使用,包括“和/或”,除非该上下文另外清楚地指出。

[0050] 术语“和/或”意指所列要素中的一个或全部,或者所列要素中的任何两个或更多的组合。

[0051] 同样,本文所有数值假定被术语“约”且优选地被术语“精确地”修饰。如本文所用,关于所测量的量,术语“约”是指所测量的量方面的偏差,这个偏差为如一定程度地小心进行测量的技术人员应当能预期的那种与测量的目标和所用测量设备的精确度相称的偏差。另外在本文中,通过端点表述的数值范围包括该范围内包含的所有数字以及端值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

[0052] 如本文所用,作为对特性或属性的修饰语,除非另外具体地定义,否则术语“大致”意指该特性或属性将能够容易被普通技术人员识别,而不需要绝对精确或完美匹配(例如,对于可量化特性,在 $\pm 20\%$ 内)。除非另外具体地定义,否则术语“大体上”意指高逼近程度(例如,对于可量化特性,在 $\pm 10\%$ 内),但同样不需要绝对精确或完全匹配。术语诸如相同、相等、均匀、恒定、严格等应当理解成是在普通公差内,或在适用于特定情况的测量误差内,而非需要绝对精确或完美匹配。

[0053] 在第一方面,本公开提供了一种光致聚合型组合物。一种光致聚合型组合物,所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:

[0054] a. 基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i) 两个(甲基)丙烯酰基团;ii) 一个聚环氧丙烷链段;以及iii) 至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团;

[0055] b. 任选的至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一

种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团;

[0056] c.任选的至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;

[0057] d.0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和

[0058] e.任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

[0059] 下面详细讨论组分(a)至(e)。

[0060] 聚环氧丙烷组分

[0061] 本公开的光致聚合型组合物包含至少一种聚环氧丙烷组分。如本文所用,“聚环氧丙烷组分”是指在化合物或聚合物的主链中包含一个或多个聚丙二醇官能团的化合物。聚丙二醇官能团具有以下式A:

[0062]  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$  A。

[0063] 供应商将各种可商购获得的聚环氧丙烷多元醇材料称为聚丙二醇多元醇材料。可以通过由醇引发并由碱(例如氢氧化钾)催化的环氧丙烷的开环聚合来制备环氧丙烷。

[0064] 具体地,根据本发明的聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。两个(或更多个)(甲基)丙烯酰基团的存在有助于确保聚环氧丙烷组分与光致聚合型组合物的至少一种其他(优选两种)组分反应,使得其发生反应并且无法从聚合产物中浸出。当在光致聚合型组合物中不存在氨基甲酸酯组分时,聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团。这些官能团用作将(甲基)丙烯酰基团附接到聚环氧丙烷链段上的连接基。通常,至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基以及它们的组合的官能团。

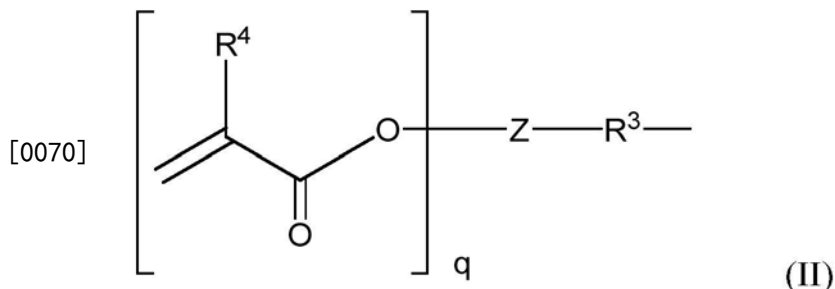
[0065] 所述至少一种聚环氧丙烷组分是可交联的,并且为最终制品提供柔韧性(例如至少最小断裂伸长率),并且当其包含氧羰基氨基和/或氨基羰基氧基官能团时,还为最终制品提供韧性(例如,至少最小拉伸强度和/或模量)。已经发现,聚环氧丙烷组分可以提供有利的长链长度,该长链长度提供柔韧性而不会使聚环氧丙烷组分本身或光致聚合型组合物内发生结晶。不受理论的束缚,据信存在于聚环氧丙烷组分上的侧基可以破坏聚环氧丙烷组分结晶的趋势。

[0066] 通常,聚环氧丙烷链段的分子量可以为400g/mol或更大、500g/mol或更大、600g/mol或更大、700g/mol或更大、800g/mol或更大、900g/mol或更大、1,000g/mol或更大、1,100g/mol或更大或1,200g/mol或更大;以及2,000g/mol或更小、1,900g/mol或更小、1,800g/mol或更小、1,700g/mol或更小、1,600g/mol或更小、1,500g/mol或更小、1,400g/mol或更小或1,300g/mol或更小。换句话说,聚环氧丙烷链段的分子量可以为400g/mol至2,000g/mol、400g/mol至1,300g/mol或1,000g/mol至2,000g/mol。发现分子量为4,000g/mol的聚环氧丙烷链段太长而不能与光致聚合型组合物的其他组分共混。与聚环氧丙烷组分相比,类似大小(例如,含有14、16、18或更多个碳原子)的聚乙二醇化合物是固体。

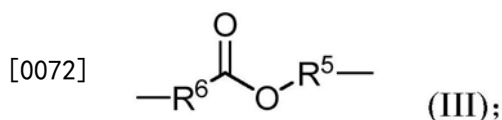
[0067] 在许多实施方案中,可聚合组分可包括至少一种式I的聚环氧丙烷组分:

[0068]  $R^1-R^2_p-[-O-CH_2CH(CH_3)-]_n-O-R^2_p-R^1$  (I);

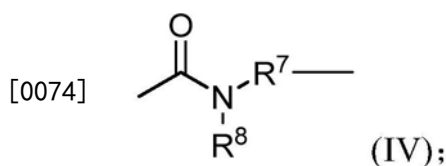
[0069] 其中n是5至70且包括端值在内的范围内的整数(例如5至60、5至50、5至40、5至30、5至20、15至40、15至30或15至20);  $R^1$ 是式II的一价基团:



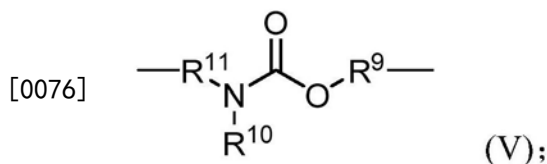
[0071] 其中 $R^4$ 选自H和 $CH_3$ ; Z是化合价为q+1的连接基团,所述连接基团包含1至10个碳原子并且任选地被硫、氮和/或氧中的至少一个取代(例如, Z的示例包括线性、环状和/或支链亚烷基,其中至少一个碳原子被或不被N、S或O原子、磺酰基、硝基、羰基或它们的组合取代); q是1或2; 并且 $R^3$ 是式III、式IV、式V或式VI的二价基团:



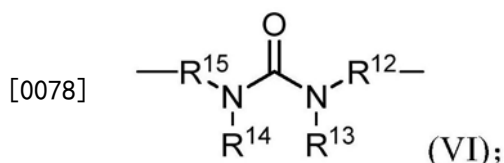
[0073] 其中 $R^5$ 和 $R^6$ 独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基;



[0075] 其中 $R^7$ 为亚烷基或烯二基; 并且 $R^8$ 为H、烷基、杂烷基、烯基或杂烯基;

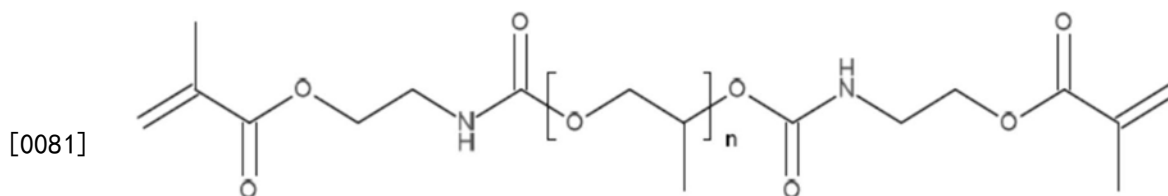


[0077] 其中 $R^9$ 和 $R^{11}$ 独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基; 并且 $R^{10}$ 为H、烷基、杂烷基、烯基或杂烯基; 和



[0079] 其中 $R^{12}$ 和 $R^{15}$ 独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基; 并且 $R^{13}$ 和 $R^{14}$ 独立地选自H、烷基、杂烷基、烯基和杂烯基; p为0或1; 并且 $R^2$ 具有式III、式IV、式V或式VI, 其中所述R基团如上述针对式III、式IV、式V或式VI中的每一者所定义。在一些选择的实施方案中, p为0, 而在其他选择的实施方案中, p为1。

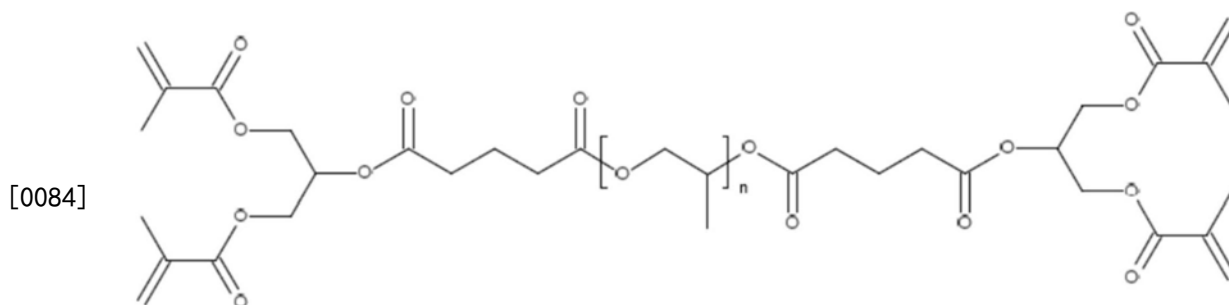
[0080] 例如, 一种合适的聚环氧丙烷组分具有式VII:



(VII)

[0082] 其中n是5至70、5至60、5至50、5至40、5至30或5至20。

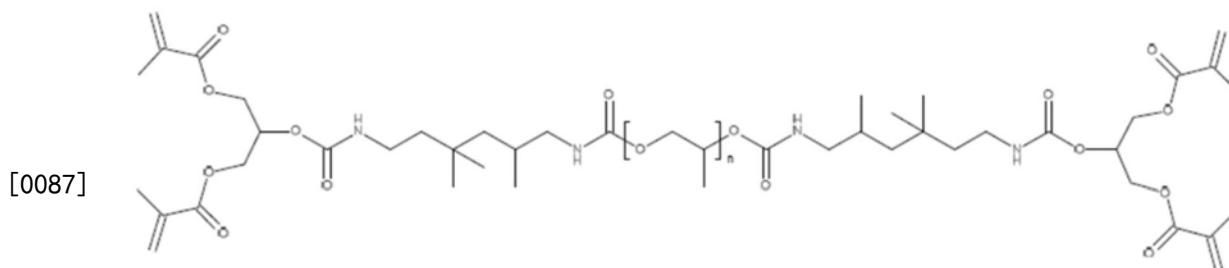
[0083] 另一种合适的聚环氧丙烷组分具有式VIII:



(VIII)

[0085] 其中n是5至70、5至60、5至50、5至40、5至30或5至20。

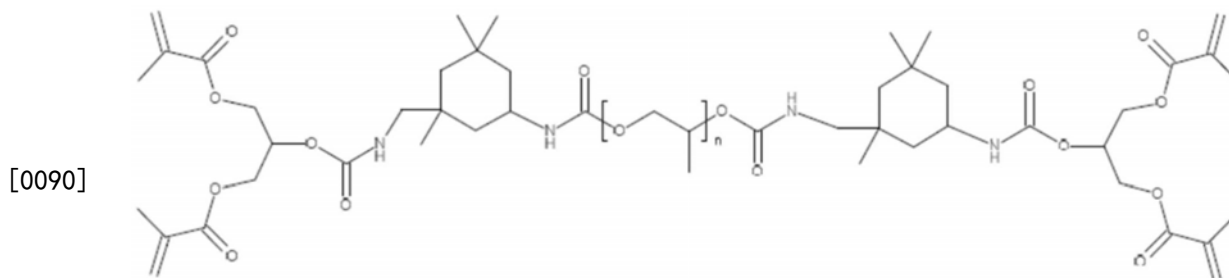
[0086] 另一种合适的聚环氧丙烷组分具有式IX:



(IX)

[0088] 其中n是5至70、5至60、5至50、5至40、5至30、5至20或15至20。

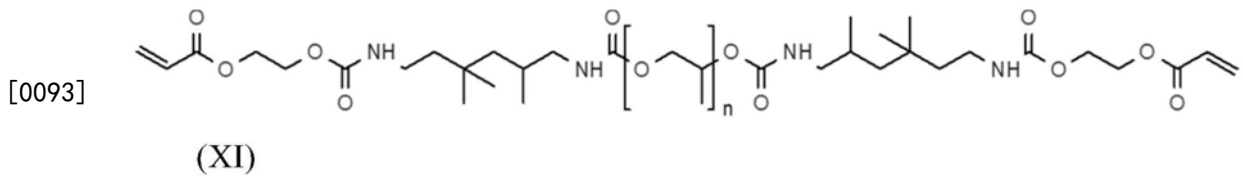
[0089] 另一种合适的聚环氧丙烷组分具有式X:



(X)

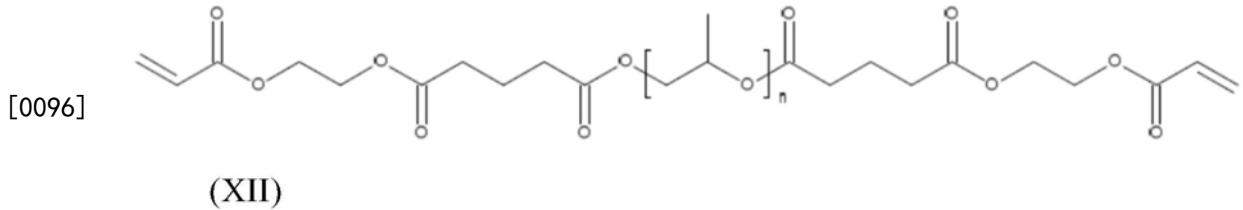
[0091] 其中n是5至70、5至60、5至50、5至40、5至30、5至20或15至20。

[0092] 另一种合适的聚环氧丙烷组分具有式XI:



[0094] 其中n是5至70、5至60、5至50、5至40、5至30、5至20或15至20。

[0095] 另一种合适的聚环氧丙烷组分具有式XII：



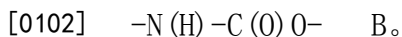
[0097] 其中n是5至70、5至60、5至50、5至40、5至30、5至20或15至20。

[0098] 在下面的实施例中详细描述了式VII至XII的聚环氧丙烷组分的合成。PPO多官能甲基丙烯酸酯是按照各种合成方案生产的，其中一些示于下面的“实施例”部分中。例如，通过使PPO二醇与甲基丙烯酸、甲基丙烯酸化的羧酸例如琥珀酸(或戊二酸)单-HEMA和甲基丙烯酸酐反应，将使PPO二醇转化为PPO二或四甲基丙烯酸酯。PPO氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯通过如下方式来制备：使PPO二醇与携带异氰酸酯的甲基丙烯酸酯(如IEM(甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯))反应，或使所述二醇与2当量的二异氰酸酯连接基(如异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMMDI))反应，然后用携带羟基的甲基丙烯酸酯(如HEMA, HEA或任何甲基丙烯酸羟烷基酯)对未反应的异氰酸酯进行封端。

[0099] (例如，一种或多种)聚环氧丙烷组分以基于光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内(例如50重量%至70重量%且包括端值在内、10重量%至50重量%且包括端值在内，或10重量%至20重量%且包括端值在内)的量存在于光致聚合型组合物中。通常，聚环氧丙烷组分以基于光致聚合型组合物的总重量计1重量%或更多、2重量%或更多、5重量%或更多、10重量%或更多、12重量%或更多、15重量%或更多、20重量%或更多、25重量%或更多、30重量%或更多或35重量%或更多；以及80重量%或更少、75重量%或更少、70重量%或更少、65重量%或更少、60重量%或更少、55重量%或更少、50重量%或更少、45重量%或更少、或40重量%或更少的量包含在光致聚合型组合物中。

#### [0100] 氨基甲酸酯组分

[0101] 本公开的光致聚合型组合物任选地包含至少一种氨基甲酸酯组分。如本文所用，“氨基甲酸酯组分”是指在化合物主链中包含一个或多个氨基甲酸酯官能团的化合物。在某些实施方案中，氨基甲酸根官能团具有式B：



[0103] 氨基甲酸酯是通过异氰酸酯与醇反应形成氨基甲酸酯键来制备的。此外，术语“聚氨酯”已更一般地用于指多异氰酸酯与包括多官能醇、胺和硫醇的任何多活性氢化合物的反应产物。

[0104] (任选的至少一种)氨基甲酸酯组分通常为最终制品提供韧性(例如，至少最小拉伸强度和/或模量)和柔韧性(例如，至少最小断裂伸长率)。在一些实施方案中，除了氨基甲酸酯官能团之外，氨基甲酸酯组分还包含选自羟基基团、羧基基团、氨基基团和硅氧烷基团

的一个或多个官能团。这些官能团可以在聚合过程中与光致聚合型组合物的其他组分反应。任选的氨基甲酸酯组分通常包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酰胺或它们的组合物,并且其中所述至少一种氨基甲酸酯组分包含选自烷基、聚亚烷基、聚亚烷基氧、芳基、聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺以及它们的组合的连接基团。连接基团是连接两个或更多个氨基甲酸酯基团的官能团,并且可以是二价、三价或四价的。在选择实施方案中,所述至少一种氨基甲酸酯组分包含含有聚亚烷基氧连接基团、聚酰胺连接基团或它们的组合的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

[0105] 例如,可聚合组分可包括多官能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,并且可以已知方式通过例如使羟基封端的聚氨酯与丙烯酸、甲基丙烯酸或甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯反应,或通过使异氰酸酯封端的预聚物与(甲基)丙烯酸羟烷基酯反应以得到氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯而制备。合适的工艺尤其公开于美国专利8,329,776 (Hecht等人)和9,295,617 (Cub等人)中。合适的氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯可包括PEGDMA(二甲基丙烯酸聚乙二醇酯,分子量为大约400)、脂族氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯、脂族聚酯氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯,以及脂族聚酯三氨基甲酸酯丙烯酸酯。

[0106] 通常,氨基甲酸酯组分的数均分子量( $M_n$ )为200克/摩尔至5,000克/摩尔。数均分子量可通过基质辅助激光沉积电离质谱法(MALDI)来测量。如本文所用,“氨基甲酸酯组分”任选地包含“高 $M_n$ 氨基甲酸酯组分”和“低 $M_n$ 氨基甲酸酯组分”中的每一种。高 $M_n$ 氨基甲酸酯组分包括在化合物主链中包含一个或多个氨基甲酸酯官能团的化合物,并且该化合物的数均分子量为1,000克/摩尔(g/mol)或更大,条件是聚合物的主链上的所有支链(如果存在)的 $M_n$ 不超过200g/mol。换句话讲,高 $M_n$ 氨基甲酸酯组分的 $M_n$ 通常为1,000g/mol或更大、1,100g/mol或更大、1,200g/mol或更大、1,300g/mol或更大、1,400g/mol或更大、1,500g/mol或更大、1,600g/mol或更大、1,700g/mol或更大、1,800g/mol或更大、2,000g/mol或更大、2,250g/mol或更大、2,500g/mol或更大、2,750g/mol或更大、3,000g/mol或更大、3,250g/mol或更大、3,500g/mol或更大、3,750g/mol或更大、或者甚至4,000g/mol或更大;以及5,000g/mol或更小、4,800g/mol或更小、4,600g/mol或更小、4,400g/mol或更小、4,100g/mol或更小、3,900g/mol或更小、3,700g/mol或更小、3,400g/mol或更小、3,100g/mol或更小、2,900g/mol或更小、2,700g/mol或更小、2,400g/mol或更小、或者2,200g/mol或更小、或者甚至1,900g/mol或更小。

[0107] 低 $M_n$ 氨基甲酸酯组分包括在化合物主链中包含一个或多个氨基甲酸酯官能团的化合物,并且该化合物具有以下特征之一:1)数均分子量为100g/mol或更大,并且高达但不包括1,000g/mol,或者2)数均分子量为100g/mol或更大以及2,000g/mol或更小,条件是两个反应性基团和/或支链之间的任一个或多个线性部分的数均分子量高达但不包括1,000g/mol。例如,支链氨基甲酸酯组分的总 $M_n$ 可大于1,000g/mol,但由于在两个分支点之间具有 $M_n$ 小于1,000g/mol的线性段,因此仍为低 $M_n$ 氨基甲酸酯组分。换句话讲,1)类的低 $M_n$ 氨基甲酸酯组分的 $M_n$ 通常为100g/mol或更大、150g/mol或更大、200g/mol或更大、250g/mol或更大、300g/mol或更大、350g/mol或更大、400g/mol或更大、450g/mol或更大、500g/mol或更大、550g/mol或更大、600g/mol或更大、650g/mol或更大、700g/mol或更大、750g/mol或更大、或者800g/mol或更大;并且高达但不包括1,000g/mol、975g/mol或更小、925g/mol或更小、875g/mol或更小、825g/mol或更小、775g/mol或更小、725g/mol或更小、675g/mol或更

小、625g/mol或更小、575g/mol或更小、525g/mol或更小、475g/mol或更小、或者425g/mol或更小、或者甚至375g/mol或更小。2) 类的低Mn氨基甲酸酯组分的Mn通常为200g/mol或更大、250g/mol或更大、300g/mol或更大、350g/mol或更大、400g/mol或更大、450g/mol或更大、500g/mol或更大、550g/mol或更大、600g/mol或更大、650g/mol或更大、700g/mol或更大、750g/mol或更大、或者800g/mol或更大；以及1,500g/mol或更小、1,400g/mol或更小、1,300g/mol或更小、1,200g/mol或更小、1,100g/mol或更小、1,000g/mol或更小、975g/mol或更小、925g/mol或更小、875g/mol或更小、825g/mol或更小、775g/mol或更小、725g/mol或更小、675g/mol或更小、625g/mol或更小、575g/mol或更小、525g/mol或更小、475g/mol或更小、或者425g/mol或更小、或者甚至375g/mol或更小。前述第二类低Mn氨基甲酸酯组分中的每一种包括以下条件：两个反应性基团和/或支链之间的任一个或多个线性部分的数均分子量高达但不包括1,000g/mol、950g/mol或更小、900g/mol或更小、850g/mol或更小、800g/mol或更小、或者750g/mol或更小；并且两个反应性基团和/或支链之间的任一个或多个线性部分的数均分子量为100g/mol或更大、200g/mol或更大、250g/mol或更大、300g/mol或更大、350g/mol或更大、400g/mol或更大、450g/mol或更大、或者500g/mol或更大。

[0108] 数均分子量为1,000g/mol或更大的高Mn氨基甲酸酯组分的使用趋向于提供具有至少某一期望的最小断裂伸长率(例如,30%或更大)的最终制品。通常,(任选的)至少一种氨基甲酸酯组分的按重量计百分之八十或更多由一种或多种高Mn(例如,长链)氨基甲酸酯组分提供。更具体地讲,在其中存在低分子量氨基甲酸酯组分的实施方案中,高数均分子量氨基甲酸酯组分与低数均分子量氨基甲酸酯组分的典型比率在95:5的高Mn氨基甲酸酯组分与低Mn氨基甲酸酯组分至80:20的高Mn氨基甲酸酯组分与低Mn氨基甲酸酯组分之间。换句话说讲,根据本公开的至少某些方面的光致聚合型组合物可包含占总氨基甲酸酯组分的80重量%或更多的高Mn氨基甲酸酯组分,占总氨基甲酸酯组分的85重量%或更多、87重量%或更多、90重量%或更多、92重量%或更多、95重量%或更多、或者甚至97重量%或更多的高Mn氨基甲酸酯组分;以及占总氨基甲酸酯组分的100%或更少的高Mn氨基甲酸酯组分,占总氨基甲酸酯组分的98重量%或更少、96重量%或更少、94重量%或更少、91重量%或更少、89重量%或更少、或者86重量%或更少的高Mn氨基甲酸酯组分。类似地,根据本公开的至少某些方面的光致聚合型组合物可包含占总氨基甲酸酯组分的2重量%或更多的低Mn氨基甲酸酯组分,占总氨基甲酸酯组分的4重量%或更多、5重量%或更多、8重量%或更多、10重量%或更多、12重量%或更多、15重量%或更多、或者甚至17重量%或更多的低Mn氨基甲酸酯组分;以及占总氨基甲酸酯组分的20重量%或更少的低Mn氨基甲酸酯组分,占总氨基甲酸酯组分的18重量%或更少、16重量%或更少、14重量%或更少、11重量%或更少、9重量%或更少、7重量%或更少、6重量%或更少、或者3重量%或更少的低Mn氨基甲酸酯组分。

[0109] 根据某些实施方案,至少一种(任选的)氨基甲酸酯组分包含至少一种具有氨基甲酸酯部分的(甲基)丙烯酸酯组分,其可有助于改善固化组合物的物理特性,如弯曲强度和/或断裂伸长率。这种氨基甲酸酯组分可通过以下特征单独或组合地来表征:

[0110] a) 包含至少2个或3个或4个(甲基)丙烯酸酯部分;

[0111] b) 数均分子量(Mn):1,000至5,000g/mol或1,000至2000g/mol;

[0112] c) 包含C1至C20直链或支链的烷基部分,(甲基)丙烯酸酯部分通过氨基甲酸酯部分附接到该烷基部分;

[0113] d) 粘度:在23℃下 $\eta=0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至 $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0114] 特征a)和b)、或者b)和c)、或者a)和d)的组合有时可以是优选的。

[0115] 氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可以通过技术人员已知的多种方法而获得的。氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯通常通过NCO封端的化合物与合适的单官能(甲基)丙烯酸酯单体反应而获得,该单官能(甲基)丙烯酸酯单体诸如丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯,优选丙烯酸羟乙酯和羟丙基甲基丙烯酸酯。例如,多异氰酸酯和多元醇可反应以形成异氰酸酯封端的氨基甲酸酯预聚物,该预聚物随后与(甲基)丙烯酸酯诸如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯反应。这些类型的反应可在室温或更高温度下进行,任选地在催化剂诸如锡催化剂、叔胺等的存在下进行。

[0116] 可用于形成异氰酸酯官能氨基甲酸酯预聚物的多异氰酸酯可以是具有至少两个游离异氰酸酯基团的任何有机异氰酸酯。包括脂族脂环族、芳族和芳脂族异氰酸酯。可采用已知的多异氰酸酯中的任一种,诸如烷基多异氰酸酯和亚烷基多异氰酸酯、环烷基多异氰酸酯和环亚烷基多异氰酸酯以及组合诸如亚烷基多异氰酸酯和环亚烷基多异氰酸酯。优选地,可使用具有式 $X(\text{NCO})_2$ 的二异氰酸酯,其中X表示具有2至12个C原子的脂族烃基、具有5至18个C原子的脂环族烃基、具有6至16个C原子的芳族烃基和/或具有7至15个C原子的脂族烃基。

[0117] 合适的多异氰酸酯的示例包括2,2,4-三甲基六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、六亚甲基-1,6-二异氰酸酯(HDI)、环己基-1,4-二异氰酸酯、4,4'-亚甲基-双(环己基异氰酸酯)、1,1'-亚甲基双(4-异氰酸基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、间-四甲基二甲苯二异氰酸酯和对-四甲基二甲苯二异氰酸酯、1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯和2,4-甲苯二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯以及它们的混合物。

[0118] 还可以使用已知来自聚氨酯化学物质的更高级官能的多异氰酸酯或其他改性的多异氰酸酯,例如含有碳二亚胺基团、脲基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团和/或缩二脲基团。尤其优选的异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯、2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯和具有异氰脲酸酯结构的更高官能的多异氰酸酯。

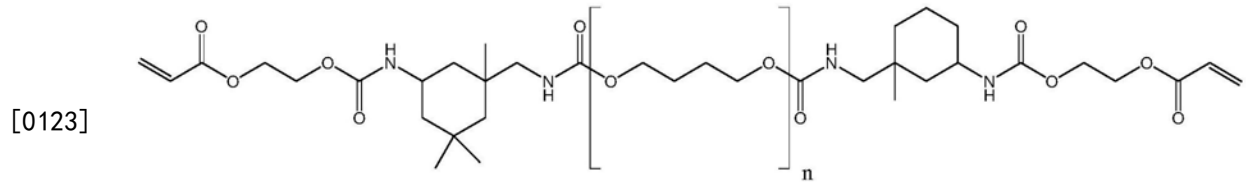
[0119] 异氰酸酯封端的氨基甲酸酯化合物用(甲基)丙烯酸酯封端以制备氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物。一般来讲,可采用具有端部羟基基团并且还还具有丙烯酸类或甲基丙烯酸类部分的任何(甲基)丙烯酸酯型封端剂,其中甲基丙烯酸类部分是优选的。合适的封端剂的示例包括(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯和/或三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯。尤其优选的是甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)和/或丙烯酸2-羟乙酯(HEA)。

[0120] 异氰酸酯基团与同异氰酸酯基团反应的化合物的当量比率为1.1:1至8:1,优选地1.5:1至4:1。

[0121] 异氰酸酯聚加成反应可在已知来自聚氨酯化学物质的催化剂的存在下进行,例如有机锡化合物诸如二月桂酸二丁基锡或胺催化剂诸如二氮杂双环[2.2.2]辛烷。此外,可在熔融物或合适的溶剂两者中进行合成,该溶剂可在预聚物制备之前或期间添加。合适的溶剂例如丙酮、2-丁酮、四氢呋喃、二氧杂环己烷、二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、乙酸乙酯、乙二醇和丙二醇的烷基醚以及芳烃。尤其优选的是使用乙酸乙酯作为溶

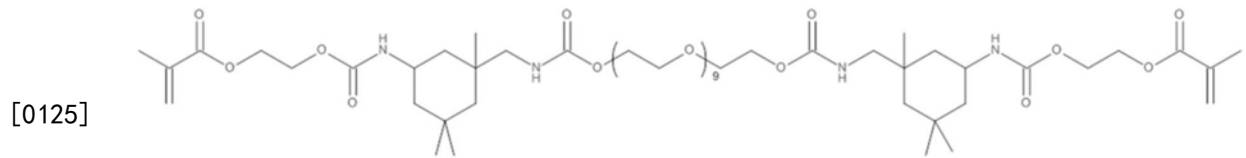
剂。

[0122] 根据包含氨基甲酸酯组分的选择的实施方案,优选下式XIII和XIV的氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯:



XIII;

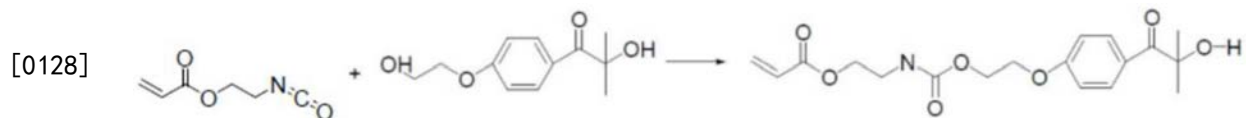
[0124] 其中n=9或10;



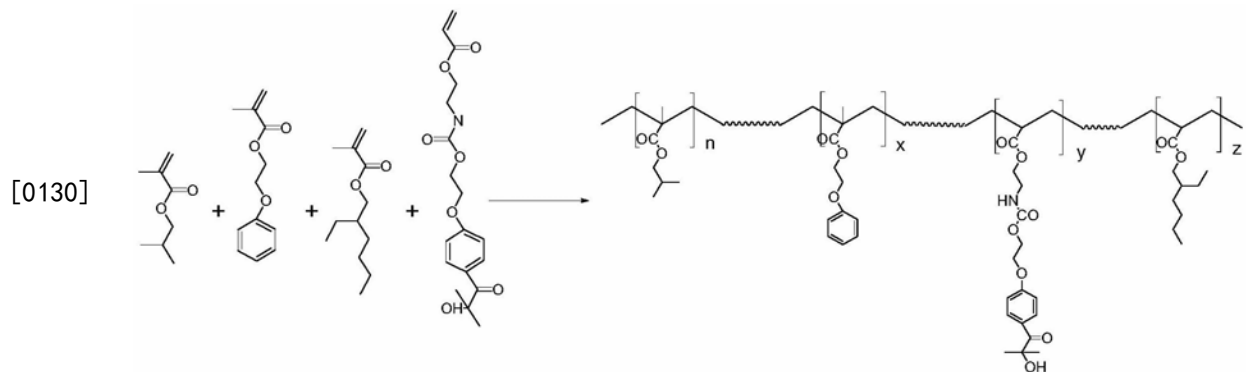
XIV。

[0126] 可商购获得的氨基甲酸酯组分的示例包括可从伊斯科技公司 (Esstech Inc) 以商品名EXOTHANE 108 (例如,式I), EXOTHANE 8和EXOTHANE 10 (例如,式II) 和从3M公司 (3M Company) 以商品名DESMA获得的那些。DESMA在例如EP2167013B1 (Hecht等人) 的段落[0135] 和表3中有所描述。

[0127] 在某些实施方案中,可以制备氨基甲酸酯组分 (例如,低聚物或聚合物),其包括附连在氨基甲酸酯主链的一个或多个侧基。优选地,至少一个侧基包含光引发剂。例如,经由以下反应方案制备了含光引发剂的丙烯酸乙酯化合物 (PIEA):



[0129] 该反应在共同拥有的申请序列号62/589,707中有详细描述。接下来,可以使PIEA与一种或多种单体和热引发剂在溶液中反应,例如按照以下反应方案进行反应:



[0131] 该反应在共同拥有的申请序列号62/589,707中也有详细描述。这种携带光引发剂的氨基甲酸酯组分可包括在本公开的至少某些实施方案的光致聚合型组合物中。提供附连到氨基甲酸酯组分的光引发剂的优点在于,可预先选择在氨基甲酸酯主链上的聚合位置。

[0132] 当存在时,氨基甲酸酯组分通常以基于光致聚合型组合物的总重量计30重量%至

90重量%且包括端值在内(诸如50重量%至90重量%且包括端值在内或60重量%至80重量%且包括端值在内)的量包含在光致聚合型组合物中。通常,氨基甲酸酯组分以基于光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多、35重量%或更多、40重量%或更多、45重量%或更多、50重量%或更多、65重量%或更多、60重量%或更多、65重量%或更多、70重量%或更多或75重量%或更多;以及90重量%或更少、87重量%或更少、85重量%或更少、80重量%或更少或77重量%或更少的量包含在光致聚合型组合物中。

#### [0133] 反应性稀释剂

[0134] 本公开的光致聚合型组合物任选地包含至少一种反应性稀释剂。出于本文的引用目的,“反应性稀释剂”是包含至少一个自由基反应性基团(例如,烯键式不饱和基团)的组分,所述基团可以与至少一种聚环氧丙烷组分共反应(例如,能够进行加成聚合)。该反应性稀释剂的分子量小于至少一种聚环氧丙烷组分,通常小于400克/摩尔,并且不包含任何氨基甲酸酯官能团(例如,不含任何氨基甲酸酯官能团)。

[0135] 在选择的实施方式中,(任选的)反应性稀释剂包括(甲基)丙烯酸酯、聚环氧丙烷二(甲基)丙烯酸酯、链烷二醇二(甲基)丙烯酸酯或它们的组合,例如(甲基)丙烯酸酯。

[0136] 合适的可自由基聚合的反应物稀释剂包括二-、三-或其他聚丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,诸如二丙烯酸甘油酯、乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯(D-zethacrylate)、四乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)、三丙烯酸甘油酯、乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、双[1-(2-丙烯酰氧基)]-对乙氧基苯基二甲基甲烷、双[1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对丙氧基-苯基-二甲基甲烷和三羟乙基-异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯;分子量为200-500的聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯,诸如US 4,652,274(Boettcher等人)中的那些的丙烯酸酯化单体的可共聚混合物和US4,642,126(Zador等人)中的那些的丙烯酸酯化低聚物;包含脲或酰胺基团的多官能(甲基)丙烯酸酯,诸如EP2008636(Hecht等人)中的那些。

[0137] (任选的)反应性稀释剂可包含一种或多种聚(甲基)丙烯酸酯,例如二-、三-、四或五官能单体或低聚脂族、脂环族或芳族丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0138] 在其分子中具有多于两个(甲基)丙烯酸酯基团的合适的脂族聚(甲基)丙烯酸酯的示例是以下的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯:己烷-2,4,6-三醇;甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷;乙氧基化或丙氧基化甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷;和含羟基的三(甲基)丙烯酸酯,其通过使三环氧化合物(例如所述三醇的三缩水甘油醚)与(甲基)丙烯酸反应而获得。还可以使用例如四丙烯酸季戊四醇酯、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、或二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0139] 另一类合适的可自由基聚合化合物包括芳族二(甲基)丙烯酸酯化合物和三官能或更高官能(甲基)丙烯酸酯化合物。三官能或更高官能甲基(丙烯酸酯)可为三-、四或五官能单体或低聚的脂族、脂环族或芳族丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0140] 合适的脂族三-、四和五官能(甲基)丙烯酸酯的示例为以下的三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯:己烷-2,4,6-三醇;甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷;乙氧基化或丙氧基化甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷;和含羟基的三(甲基)丙烯酸酯,其通过使三环氧化合物(例如所述三醇

的三缩水甘油醚)与(甲基)丙烯酸反应而获得。还可以使用例如四丙烯酸季戊四醇酯、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、或二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。在一些实施方案中,三(甲基)丙烯酸酯包含1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化三丙烯酸甘油酯、季戊四醇单羟基三丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、或三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯。合适的芳族三(甲基)丙烯酸酯的另外的示例为三羟基苯和苯酚或含有三个羟基的甲酚酚醛树脂的三缩水甘油醚与(甲基)丙烯酸酯的反应产物。

[0141] 在一些情况下,反应性稀释剂包括脂族、脂环族或芳族二醇的二丙烯酸酯和/或二甲基丙烯酸酯,所述二醇包括1,3-丁二醇或1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇、三丙二醇、乙氧基化或丙氧基化的新戊二醇、1,4-二羟基甲基环己烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷或双(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的双酚A、乙氧基化或丙氧基化的双酚F或乙氧基化或丙氧基化的双酚S。在某些实施方案中,(任选的)反应性稀释剂包括聚酯甲基丙烯酸酯,其为包含两个或更多个酯基团的甲基丙烯酸酯。合适的可商购获得的聚酯甲基丙烯酸酯包括例如得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)的三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA)和得自宾夕法尼亚州埃辛顿的伊斯科技公司(Esstech Inc, Essington, PA)的1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯(DDMA)。在一些情况下,本文所述的反应性稀释剂包括一种或多种更高官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,诸如二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯或双(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯。

[0142] 合适的可自由基聚合的单官能反应性稀释剂包括(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基-2-甲基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、丙烯酸苯硫基乙酯、丙烯酸2-萘硫基乙酯、丙烯酸1-萘硫基乙酯、丙烯酸2,4,6-三溴苯氧基乙酯、丙烯酸2,4-二溴苯氧基乙酯、丙烯酸2-溴苯氧基乙酯、丙烯酸1-萘氧基乙酯、丙烯酸2-萘氧基乙酯、丙烯酸苯氧基-2-甲基乙酯、丙烯酸苯氧基乙氧基乙酯、丙烯酸3-苯氧基-2-羟基丙酯、丙烯酸2,4-二溴-6-仲丁基苯酯、(甲基)丙烯酸2,4-二溴-6-异丙基苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、烷氧基化丙烯酸四氢糠酯、乙氧基化壬基苯酚(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化(甲基)丙烯酸月桂酯、烷氧基化苯酚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、乙氧基化(4)壬基酚(甲基)丙烯酸酯、己内酯(甲基)丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷缩甲醛(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯和(甲基)丙烯酸2,4,6-三溴苯酯。

[0143] 在某些实施方案中,光致聚合型组合物基本上由多官能组分组成或不含单官能组分。这意味着光致聚合型组合物包含2重量%或更少的单官能组分。这种光致聚合型组合物的优点是它们趋于包含最小至零量的能够在固化后从制品中浸出的未反应的反应性稀释剂。对于该制品为正畸制品的应用,这最大程度地减少了未反应的反应性稀释剂向患者口腔中的释放。

[0144] 在某些实施方案中, (任选的) 反应性稀释剂的分子量为400g/mol或更小、375g/mol或更小、350g/mol或更小、325g/mol或更小、300g/mol或更小、275g/mol或更小、225g/mol或更小、或者200g/mol或更小。包括具有此类分子量的一种或多种反应性稀释剂可有助于提供具有足够低的粘度以与增容聚合方法一起使用的光致聚合型组合物。在某些实施方案中, 所述至少一种反应性稀释剂的分子量为200g/mol至400g/mol (包括端值在内)。

[0145] 当存在时, 反应性稀释剂以基于光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内(例如5重量%至25重量%且包括端值在内)的量包含在光致聚合型组合物中。反应性稀释剂可以以基于光致聚合型组合物的总重量计1重量%或更多、3重量%或更多、5重量%或更多、10重量%或更多、12重量%或更多或15重量%或更多; 以及30重量%或更少、27重量%或更少、25重量%或更少、22重量%或更少、20重量%或更少或18重量%或更少的量包含在光致聚合型组合物中。

#### [0146] 添加剂

[0147] 在一些情况下, 本文所述的光致聚合型组合物另外包含一种或多种添加剂, 诸如选自自由光引发剂、抑制剂、稳定剂、敏化剂、吸收调节剂、填料以及它们的组合构成的组的一种或多种添加剂。例如, 光致聚合型组合物另外包含一种或多种光引发剂。合适的示例性光引发剂为可以商品名IRGACURE和DAROCUR购自德国路德维希港的巴斯夫的那些, 并且包括1-羟基环己基苯酮 (IRGACURE 184)、2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙-1-酮 (IRGACURE 651)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基) 苯基氧化膦 (IRGACURE 819)、1-[4-(2-羟基乙氧基) 苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙-1-酮 (IRGACURE 2959)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基) 丁酮 (IRGACURE 369)、2-甲基-1-[4-(甲硫基) 苯基]-2-吗啉基丙-1-酮 (IRGACURE 907)、寡聚[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基) 苯基] 丙酮] ESACURE ONE (意大利加拉拉泰的宁柏迪公司 (Lamberti S.p.A., Gallarate, Italy))、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮 (DAROCUR 1173)、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 (IRGACURE TPO) 和2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸酯 (IRGACURE TPO-L)。附加合适的光引发剂包括例如并且不限于苄基二甲基缩酮、2-甲基-2-羟基苯丙酮、苯偶姻甲醚、苯偶姻异丙醚、茴香偶姻甲醚、芳族磺酰氯、光活性脞以及它们的组合物。

[0148] 光引发剂可以根据增材制造工艺的具体限制的任何量存在于本文所述的光致聚合型组合物中。在一些实施方案中, 基于光致聚合型组合物的总重量, 光引发剂以至多约5重量%的量存在于光致聚合型组合物中。在一些情况下, 基于光致聚合型组合物的总重量, 光引发剂以约0.1重量%至5重量%的量存在。

[0149] 光引发剂可以根据增材制造工艺的具体限制的任何量存在于本文所述的光致聚合型组合物中。在一些实施方案中, 基于光致聚合型组合物的总重量, 热引发剂以至多约5重量%的量存在于光致聚合型组合物中。在一些情况下, 基于光致聚合型组合物的总重量, 热引发剂以约0.1-5重量%的量存在。合适的热引发剂的示例包括例如但不限于过氧化物, 诸如过氧化苯甲酰、过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰、过氧化环己烷、过氧化甲基乙基酮、氢过氧化物 (例如叔丁基氢过氧化物和枯烯氢过氧化物)、过氧化二碳酸二环己酯、2,2-偶氮-双(异丁腈) 和过苯甲酸叔丁酯。可商购获得的热引发剂的示例包括以商品名VAZO购自特拉华州威明顿的杜邦特种化学品公司 (DuPont Specialty Chemical (Wilmington, DE)) 的引发剂, 包括VAZO 67 (2,2'-偶氮-双(2-甲基丁腈))、VAZO 64 (2,2'-偶氮-双(异丁腈))

和VAZO 52(2,2'-偶氮-双(2,2-二甲基戊腈)),以及以商品名LUCIDOL 70购自宾夕法尼亚州费城的北美埃尔夫阿托公司(Elf Atochem North America (Philadelphia,PA))的引发剂。

[0150] 在某些方面,多于一种引发剂的使用有助于增加被掺入反应产物中的反应性稀释剂的百分比,并且因此减少未固化的反应性稀释剂的百分比。

[0151] 此外,本文所述的可光聚合材料组合物还可包含一种或多种敏化剂以提高也可存在的一种或多种光引发剂的有效性。在一些实施方案中,敏化剂包含异丙基噻吨酮(ITX)或2-氯噻吨酮(CTX)。也可使用其他敏化剂。如果在光致聚合型组合物中使用,那么基于光致聚合型组合物的总重量,敏化剂可以在约0.01重量%或约1重量%范围内的量存在。

[0152] 本文所述的光致聚合型组合物任选地还包含一种或多种聚合抑制剂或稳定剂。聚合抑制剂通常包含在光致聚合型组合物中以向组合物提供附加热稳定性。在一些情况下,稳定剂包含一种或多种抗氧化剂。可使用与本公开的目标不一致的任何抗氧化剂。在一些实施方案中,例如,合适的抗氧化剂包括各种芳基化合物,包括丁基化羟基甲苯(BHT),其也可用作本文所述实施方案中的聚合抑制剂。除此之外或作为替代方案,聚合抑制剂包含甲氧基氢醌(MEHQ)。

[0153] 在一些实施方案中,基于光致聚合型组合物的总重量,聚合抑制剂(如果使用)以约0.001重量%至2重量%、0.001重量%至1重量%或0.01重量%至1重量%的量存在。此外,基于光致聚合型组合物的总重量,稳定剂(如果使用)以约0.1重量%至5重量%、约0.5重量%至4重量%或约1重量%至3重量%的量存在于本文所述的光致聚合型组合物中。

[0154] 如本文所述的光致聚合型组合物还可包含一种或多种吸收调节剂(例如,染料、光学增白剂、颜料、颗粒填料等)以控制光化辐射的渗透深度。一种特别合适的吸收调节剂为Tinopal 0B,一种苯并噁唑,2,2'-二(2,5-噻吩二基)[5-(1,1-二甲基乙基)],购自新泽西州弗洛厄姆帕克的巴斯夫公司(BASF Corporation,Florham Park,NJ)。基于光致聚合型组合物的总重量,吸收调节剂(如果使用)可以约0.001-5重量%、约0.01-1重量%、约0.1-3重量%或约0.1-1重量%的量存在。

[0155] 光致聚合型组合物可包含填料,该填料包括纳米级填料。合适的填料的示例为天然存在的或合成的材料,包括但不限于:二氧化硅( $\text{SiO}_2$ (例如石英));氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、氧化锆、氮化物(例如,氮化硅);玻璃以及衍生自例如Zr、Sr、Ce、Sb、Sn、Ba、Zn和Al的填料;长石;硼硅酸盐玻璃;高岭土(中国粘土);滑石;氧化锆;二氧化钛;和亚微米二氧化硅颗粒(例如热解二氧化硅,诸如可以商品名AEROSIL(包括“OX 50”、“130”、“150”和“200”二氧化硅)购自俄亥俄州阿克伦的德固赛公司(Degussa Corp.,Akron,OH)和以商品名CAB-0-SIL M5和TS-720二氧化硅购自伊利诺伊州塔斯科拉的卡博特公司(Cabot Corp.,Tuscola,IL)的那些)。由聚合物材料制成的有机填料也为可以的,诸如公开于国际公布W009/045752(Kalgutkar等人)中的那些。

[0156] 组合物可另外含有纤维增强材料和着色剂,诸如染料、颜料和颜料染料。合适的纤维增强材料的示例包括在美国专利6,183,593(Narang等人)中描述的PGA微纤维、胶原微纤维和其他物质。如美国专利5,981,621(Clark等人)中描述的合适的着色剂的示例包括1-羟基-4-[4-甲基苯基氨基]-9,10-蒽醌(FD&C紫2号);6-羟基-5-[(4-磺苯基)氧代]-2-萘磺酸的二钠盐(FD&C黄6号);9-(邻羧基苯基)-6-羟基-2,4,5,7-四碘-3H-咕吨-3-酮、二钠盐、一

水合物(FD&C红3号);等等。

[0157] 短纤维也为合适的填料,诸如包含碳、陶瓷、玻璃或它们的组合物的纤维。合适的不连续纤维可具有多种组合物,诸如陶瓷纤维。陶瓷纤维可以连续长度生产,其被切碎或剪切以提供不连续的陶瓷纤维。陶瓷纤维可由多种可商购获得的陶瓷长丝生产。可用于形成陶瓷纤维的长丝的示例包括以商标NEXTEL(明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, St. Paul, MN))出售的陶瓷氧化物纤维。NEXTEL为在操作温度下具有低伸长率和收缩率的连续长丝陶瓷氧化物纤维,并且提供良好的耐化学品性、低导热性、耐热冲击性和低孔隙率。NEXTEL纤维的具体示例包括NEXTEL 312、NEXTEL 440、NEXTEL 550、NEXTEL 610和NEXTEL 720。NEXTEL 312和NEXTEL 440为包括 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的耐火铝硼硅酸盐。NEXTEL 550和NEXTEL 720为铝硅酸盐,并且NEXTEL 610为氧化铝。在制造期间,NEXTEL长丝涂覆有有机浆料或涂饰剂,其用作纺织物处理的助剂。上浆可包括使用淀粉、油、蜡或施用到长丝束上的其他有机成分以保护和帮助处理。可通过将长丝或陶瓷纤维在 $700^\circ\text{C}$ 的温度下热清洁一至四小时来从陶瓷长丝中去除浆料。

[0158] 陶瓷纤维可被切割、铣削或切碎以便提供相对均匀的长度,这可通过在机械剪切操作或激光切割操作中切割陶瓷材料的连续长丝以及其他切割操作来实现。考虑到某些切割操作的高度受控性质,陶瓷纤维的尺寸分布非常窄并且允许控制复合特性。陶瓷纤维的长度可例如使用装配有CCD照相机(Olympus DP72,日本东京(Tokyo, Japan))的光学显微镜(Olympus MX61,日本东京)和分析软件(Olympus Stream Essentials,日本东京)来测量。样品可通过将陶瓷纤维的代表性样品铺展在载玻片上并且在10倍放大下测量至少200根陶瓷纤维的长度来制备。

[0159] 合适的纤维包括例如可以商品名NEXTEL(可购自明尼苏达州圣保罗的3M公司)获得的陶瓷纤维,诸如NEXTEL 312、440、610和720。一种目前优选的陶瓷纤维包含多晶 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。合适的氧化铝纤维在例如美国专利4,954,462(Wood等人)和美国专利5,185,299(Wood等人)中有所描述。示例性 $\alpha$ -氧化铝纤维以商品名NEXTEL 610(明尼苏达州圣保罗的3M公司)出售。在一些实施方案中,氧化铝纤维为多晶 $\alpha$ -氧化铝纤维,并且基于理论氧化物,基于氧化铝纤维的总重量,包含大于99重量%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和0.2-0.5重量%的 $\text{SiO}_2$ 。在其他实施方案中,一些可期望的多晶 $\alpha$ -氧化铝纤维包含平均晶粒尺寸小于一微米(或者甚至在一些实施方案中小于0.5微米)的 $\alpha$ -氧化铝。在一些实施方案中,多晶 $\alpha$ -氧化铝纤维具有至少1.6GPa(在一些实施方案中,为至少2.1GPa,或者甚至至少2.8GPa)的平均拉伸强度。合适的铝硅酸盐纤维在(例如)美国专利4,047,965(Karst等人)中有所描述。示例性铝硅酸盐纤维以商品名NEXTEL 440和NEXTEL 720由明尼苏达州圣保罗的3M公司出售。铝硼硅酸盐纤维在(例如)美国专利3,795,524(Sowman)中有所描述。示例性铝硼硅酸盐纤维以商品名NEXTEL 312由3M公司出售。氮化硼纤维可以如例如美国专利3,429,722(Economy)和美国专利5,780,154(Okano等人)中所述制备。

[0160] 陶瓷纤维也可由其他合适的陶瓷氧化物长丝形成。此类陶瓷氧化物长丝的示例包括购自中央玻璃纤维股份有限公司(Central Glass Fiber Co., Ltd.)的那些(例如EFH75-01、EFH150-31)。还优选的是铝硼硅酸盐玻璃纤维,其含有小于约2%的碱或基本上不含碱(即,“E玻璃”纤维)。E玻璃纤维可购自许多商业供应商。

[0161] 可用的颜料的示例包括但不限于:白色颜料,诸如二氧化钛、磷酸锌、硫化锌、氧化

锌和锌钡白;红色和红橙色颜料,诸如氧化铁(栗色、红色、浅红色)、铁/铬氧化物、硫硒化镉和镉汞(栗色、红色、橙色);群青颜料(蓝色、粉红色和紫色)、铬锡(粉红色)锰(紫色)、钴(紫色);橙色、黄色和浅黄色颜料,诸如钛酸钡、硫化镉(黄色)、铬(橙色、黄色)、钼酸盐(橙色)、铬酸锌(黄色)、钛酸镍(黄色)、氧化铁(黄色)、镍钨钛、铁酸锌和钛酸铬;棕色颜料,诸如氧化铁(浅黄色、棕色)、锰/锑/钛氧化物、钛酸锰、自然黄土(棕土)、钛钨锰;蓝绿色颜料,诸如铝酸铬(蓝色)、铬钴铝(绿松石)、铁蓝(蓝色)、锰(蓝色)、铬和氧化铬(绿色)和钛绿;以及黑色颜料,诸如氧化铁黑和碳黑。通常使用颜料的组合物以实现固化的组合物中的期望的色调。

[0162] 使用荧光染料和颜料对于能够在黑光下观察打印的组合物也是有益的。特别可用的烃可溶性荧光染料为2,5-双(5-叔丁基-2-苯并噁唑基)1噻吩。诸如罗丹明的荧光染料也可结合到阳离子聚合物,并作为树脂的一部分掺入。

[0163] 如果需要,本公开的组合物可含有其他添加剂,诸如指示剂、促进剂、表面活性剂、润湿剂、抗氧化剂、酒石酸、螯合剂、缓冲剂和对本领域技术人员来说显而易见的其他类似成分。另外,还可任选地向光致聚合型组合物中添加药剂或其他治疗性物质。示例包括但不限于牙科用组合物中常用类型的氟化物源、增白剂、防龋剂(例如木糖醇)、再矿化剂(例如磷酸钙化合物以及其他的钙源和磷酸盐源)、酶、口气清新剂、麻醉剂、凝血剂、酸中和剂、化疗剂、免疫反应调节剂、触变胶、多元醇、消炎剂、抗微生物剂、抗真菌剂、口腔干燥处理剂、脱敏剂等。

[0164] 还可使用上述任何添加剂的组合物。任何一种此类添加剂的选取及用量都可以由本领域的技术人员加以选择,从而在不用进行过度实验的情况下获得期望的结果。

[0165] 本文的光致聚合型组合物材料还可表现出多种期望的特性,非固化的,固化的,以及作为后固化的制品。当未固化时,光致聚合型组合物具有符合一个或多个增材制造装置(例如,3D打印系统)的要求和参数的粘度特征。在一些情况下,当根据ASTM D4287测量时,使用TA Instruments AR-G2磁力轴承流变仪,使用40mm锥板测量系统,在40摄氏度和0.1 1/s的剪切速率下,本文所述的光致聚合型组合物在未固化时表现出约0.1Pa·s<sup>-1</sup>, 000Pa·s、约0.1Pa·s-100Pa·s或约1Pa·s-10Pa·s的动态粘度,如下面的实施例测试方法中所述。在一些情况下,当根据修改的ASTM D4287测量时,本文所述的光致聚合型组合物在未固化时表现出小于约10Pa·s的动态粘度。

#### [0166] 制品和方法

[0167] 在第二方面,本公开提供制品。该制品包含光致聚合型组合物的反应产物,该光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:

[0168] a. 基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团;

[0169] b. 任选的至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团;

[0170] c.任选的至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;

[0171] d.0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和

[0172] e.任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

[0173] 下面详细讨论组分(a)至(e)。在许多实施方案中,制品的光致聚合型组合物为增容聚合的,如下文详细论述。任选地,当使用增材制造方法形成时,该制品包括多个层。

[0174] 制品的形状不受限制,并且可包括膜或成型的整体制品。例如,通过浇铸根据第一方面的光致聚合型组合物,然后使浇铸的组合物经受光化辐射以聚合可聚合组合物,可容易地制备膜。在许多实施方案中,制品包括成型的整体制品,其中单个整体制品提供一种以上的尺寸变化。例如,制品可包括一个或多个通道、一个或多个底切、一个或多个穿孔,或它们的组合。此类特征通常在使用常规模塑方法的整体制品中是不可以提供的。在选择的实施方案中,制品包括正畸制品。正畸制品更详细地描述于下文中。

[0175] 在第三方面,本公开提供制备制品的方法。该方法包括:

[0176] a.提供光致聚合型组合物,所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:

[0177] i.基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团;

[0178] ii.任选的至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团;

[0179] iii.任选的至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;

[0180] iv.0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和

[0181] v.任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内;和

[0182] b.使所述光致聚合型组合物选择性地固化以形成制品;

[0183] c.任选地固化在步骤(b)之后剩余的未聚合的聚环氧丙烷组分、氨基甲酸酯组分和/或反应性稀释剂。

[0184] 下面详细讨论组分(a)至(e)。在许多实施方案中,光致聚合型组合物使用包括UV辐射、电子束辐射、可见光辐射或它们的组合的光化辐射来固化。此外,该方法任选地还包括使用光化辐射或热对制品进行后固化。

[0185] 在增材制造方法中,该方法还包括(d)在步骤(c)之前重复步骤(a)和(b)以形成多个层并形成包括三维结构的制品。在某些实施方案中,该方法包括光致聚合型组合物的增容聚合。当采用增容聚合时,可以将辐射引导通过容纳光致聚合型组合物的容器(例如,缸)的壁,诸如侧壁或底壁。

[0186] 在一些实施方案中,处于固化状态的本文所述的光致聚合型组合物可表现出一种或多种期望特性。处于“固化”状态的光致聚合型组合物可包含含有已至少部分聚合和/或交联的可聚合组分的光致聚合型组合物。例如,在一些情况下,固化的制品至少约10%聚合或交联,或者至少约30%聚合或交联。在一些情况下,固化的光致聚合型组合物至少约50%、至少约70%、至少约80%或至少约90%聚合或交联。固化的光致聚合型组合物也可在约10%和约99%之间聚合或交联。

[0187] 由本公开的光致聚合型组合物制成的固化制品的适形能力和耐久性可通过标准拉伸、模量和/或伸长率测试来部分地确定。光致聚合型组合物的特征通常可在于硬化后的以下参数中的至少一个。有利地,断裂伸长率通常为25%或更大、27%或更大、30%或更大、32%或更大、35%或更大、40%或更大、45%或更大、50%或更大、55%或更大、或者60%或更大;以及200%或更小、100%或更小、90%或更小、80%或更小、或70%或更小。换句话说,固化的制品的断裂伸长率可在25%至200%的范围内。在一些实施方案中,断裂伸长率为至少30%并且不大于120%。极限拉伸强度通常为10兆帕斯卡(MPa)或更大、15MPa或更大、20MPa或更大、或者25MPa或更大、并且通常为80MPa或更小,均根据ASTM D638-10测量。虽然氨基甲酸酯组分对制品的断裂伸长率的影响最大,但是光致聚合型组合物的其他组分也会影响断裂伸长率,例如,反应性稀释剂的直链或支链的长度往往与最终制品的断裂伸长率呈正相关。如根据ASTM D638-10测定,拉伸模量通常为50MPa或更高。此类伸长特性可例如通过ASTM D638-10中概述的方法,使用V型测试样本来测量。上述机械特性特别适用于需要弹性和柔韧性以及足够的抗磨损强度和低吸湿性的制品。

[0188] 本文所述的光致聚合型组合物可通过已知的技术混合。例如,在一些实施方案中,用于制备本文所述的光致聚合型组合物的方法包括以下步骤:混合光致聚合型组合物的全部或基本上全部的组分,加热混合物并且任选地过滤加热的混合物。在一些实施方案中,软化混合物在约50°C或在约50°C至约85°C的范围内的温度下进行。在一些实施方案中,通过将组合物的全部或基本上全部组分放置在反应容器中,并且在搅拌下将所得混合物加热至约50°C至约85°C范围的温度来制备本文所述的光致聚合型组合物。持续加热和搅拌直至混合物达到基本上均质化的状态。

#### [0189] 制造制品

[0190] 一旦如上文所述制备,本公开的光致聚合型组合物就可用于多种增材制造工艺中以形成多种制品,包括如上所述的浇铸膜。用于形成三维制品的一般化方法100示于图1中。下文将更详细地论述方法中的每一步骤。首先,在步骤110中,提供所需的光致聚合型组合物(例如,包含至少一种聚环氧丙烷组分),并将其引入储器、料筒或其他合适的容器中,以供增材制造装置使用或在增材制造装置中使用。在步骤120中,增材制造装置根据一组计算机化设计指令,使光致聚合型组合物选择性地固化。在步骤130中,重复步骤110和/或步骤120以形成多个层,从而形成包括三维结构的制品(例如,正畸对准器)。在步骤140中,任选地从制品中除去未固化的光致聚合型组合物,并且进一步任选地,在步骤150中,使制品经受另外的固化以使制品中剩余的未固化的光致聚合型组合物聚合。

[0191] 本文所述的打印三维制品或对象的方法可包括以逐层方式由多层本文所述的光致聚合型组合物形成制品。此外,可根据三维制品的图像以计算机可读格式沉积构建材料组合物的层。在一些或所有实施方案中,光致聚合型组合物根据预选的计算机辅助设计

(CAD) 参数来沉积。

[0192] 另外,应当理解,本文所述的制造3D制品的方法可包括所谓的“立体光固化成型/增容聚合”3D打印方法。其他用于三维制造技术是已知的,并可适当地改编用于本文所描述的应用中。更一般地,三维制造技术变得可用。所有此类技术均可适于与本文所述光致聚合型组合物一起使用,前提条件是它们为指定的制品特性提供相容的制造粘度和分辨率。可使用表示三维对象的数据,使用本文所述的制造技术中的任一种(单独或以多种组合)来进行制造,所述数据可根据需要被重新格式化或以其他方式改编以用于特定打印或其他制造技术。

[0193] 使用增容聚合(例如,立体光固化成型)由本文所述的光致聚合型组合物形成3D制品是完全有可能的。例如,在一些情况下,打印3D制品的方法包括将呈流体状态的本文所述的光致聚合型组合物保留在容器中,并且选择性地向容器中的光致聚合型组合物施加能量以凝固光致聚合型组合物的流体层的至少一部分,从而形成限定3D制品的横截面的硬化层。另外,本文所述的方法还可包括升高或降低光致聚合型组合物的硬化层以在容器中的流体的表面处提供未硬化的光致聚合型组合物的新的或第二流体层,然后再次选择性地向容器中的光致聚合型组合物施加能量以凝固光致聚合型组合物的新的或第二流体层的至少一部分,以形成限定3D制品的第二横截面的第二固化层。此外,3D制品的第一和第二横截面可通过施加用于凝固光致聚合型组合物的能量在z方向(或对应于上述升高或降低的方向的构建方向)上彼此粘结或粘附。此外,选择性地向容器中的光致聚合型组合物施加能量可包括施加具有足够能量的光化辐射,诸如UV辐射、可见光辐射或电子束辐射,来使光致聚合型组合物固化。本文所述的方法还可包括平面化通过提高或降低升降机平台提供的新的流体光致聚合型组合物层。此类平面化可在一些情况下通过利用擦拭器或滚轮或再涂器来进行。平面化通过使分散的材料平整来去除过量的材料并在打印机的支撑平台上形成均匀平滑的暴露或平坦面向上的表面来在固化之前校正一个或多个层的厚度。

[0194] 还应当理解,前述过程可重复选择的次数,以提供3D制品。例如,在一些情况下,此过程可重复“n”次。此外,应当理解,本文所述方法中的一个或多个步骤,诸如选择性地将能量施加到光致聚合型组合物层的步骤,可根据呈计算机可读格式的3D制品的图像来进行。合适的立体光固化成型打印机包括Viper Pro SLA,购自南卡罗来那州罗克希尔的3D系统(3D Systems,Rock Hill,SC),和Asiga PICO PLUS 39,购自加利福尼亚州阿纳海姆希尔斯的美国Asiga(Asiga USA,Anaheim Hills,CA)。

[0195] 图2示出了可与本文所述的光致聚合型组合物和方法一起使用的示例性立体光固化成型设备(“SLA”)。一般来讲,SLA 200可包括在填充有光致聚合型组合物的缸214内的激光器202、光学器件204、转向透镜206、升降机208、平台210和直边缘212。在操作中,激光器202被导向横跨光致聚合型组合物的表面以使光致聚合型组合物的横截面固化,其后升降机208略微降低了平台210并且另一个横截面被固化。直边缘212可在层之间扫描固化的组合物的表面,以在添加新层之前平滑和归一化表面。在其他实施方案中,当制品被逐层拉伸到光致聚合型组合物的顶表面上时,可用液体树脂缓慢填充缸214。

[0196] 相关技术,即涉及数字光处理(“DLP”)的增容聚合,也采用可固化聚合物(例如,光致聚合型组合物)的容器。然而,在DLP为基础的系统,二维横截面被投射到可固化材料上以一次性使横向于所投射光束的整个平面的期望部分固化。可适于与本文所述的光致聚合

型组合物一起使用的所有此类可固化聚合物体系旨在落入如本文所用的术语“增容聚合系统”的范围内。在某些实施方案中,可以采用适于以连续模式使用的设备,诸如可从美国加利福尼亚州雷德伍德城的Carbon 3D公司(Carbon 3D, Inc. (Redwood City, Ca))商购获得的设备,例如美国专利9,205,601和9,360,757(均授予DeSimone等人)中所述。

[0197] 参见图5,提供了可与本文所述的光致聚合型组合物和方法一起使用的另一种SLA设备的通用示意图。一般来讲,设备500可包括在填充有光致聚合型组合物519的缸514内的激光器502、光学器件504、转向透镜506、升降机508和平台510。在操作中,激光器502被导向穿过缸514的壁520(例如,底板)并进入光致聚合型组合物中,以固化光致聚合型组合物519的横截面,从而形成制品517,其后升降机508略微提高了平台510并且另一个横截面被固化。

[0198] 更一般地讲,光致聚合型组合物通常使用光化辐射(诸如UV辐射、电子束辐射、可见光辐射或它们的任何组合)进行固化。本领域技术人员可在不用进行过度实验的情况下为特定应用选择合适的辐射源和波长范围。

[0199] 在形成3D制品之后,通常将其从增材制造设备中取出并冲洗(例如,在溶剂中超声或鼓泡或喷雾冲洗),这将会溶解未固化的光致聚合型组合物的一部分,但不溶解固化的固态制品(例如,坯体)。也可利用任何其他用于清洁制品和去除制品表面的未固化材料的常规方法。在此阶段,三维制品通常具有足够的生坯强度以用于在方法100的剩余任选步骤中处理。

[0200] 预期在本公开的某些实施方案中,在步骤120中获得的形成的制品会收缩(即,体积减小),使得在(任选的)步骤150之后的制品的尺寸将比预期的小。例如,固化的制品可收缩小于5%的体积,小于4%、小于3%、小于2%或甚至小于1%的体积,这与提供在任选的后固化后体积收缩约6%–8%的制品的其他组合物不同。体积百分比的收缩量通常不会导致最终对象的形状发生显著变形。因此,特别考虑到最终固化的制品的数字表示中的尺寸可根据用于补偿这种收缩的全局缩放系数来缩放。例如,在一些实施方案中,数字制品表示的至少一部分可为打印的器具的期望尺寸的至少101%,在一些实施方案中至少102%,在一些实施方案中至少104%,在一些实施方案中至少105%,并且在一些实施方案中至少110%。

[0201] 可通过根据上文步骤110和120形成校准部件来计算任何给定的光致聚合型组合物制剂的全局缩放系数。可以在后固化之前测量校准制品的尺寸。

[0202] 一般来讲,如上文所论述,在步骤120中通过初始增材制造形成的三维制品未完全固化,这意味着即使在冲洗之后,并非组合物中的所有可光聚合材料均已聚合。通常在清洁过程期间(例如,任选的步骤140)将一些未固化的可光聚合材料从打印的制品的表面去除。制品表面以及本体制品自身通常仍保留未固化的可光聚合材料,这表明进一步的固化。当制品随后将被后固化时,去除残余的未固化的光致聚合型组合物特别有用,以使不期望地直接固化到制品上的未固化的残余的光致聚合型组合物最小化。

[0203] 可通过借助光化辐射、加热或两者进一步照射来实现进一步固化。经受光化辐射处理可用任何便利的辐射源(通常为UV辐射、可见光辐射和/或电子束辐射)来实现,持续在约10至超过60分钟范围内的时间。通常在惰性气氛中在约75–150°C范围内的温度下进行加热,持续在约10至超过60分钟范围内的时间。结合了UV辐射和热能的所谓的后固化烘箱特

别适合于在步骤150的后固化过程中使用。一般来讲,相对于未后固化的相同三维制品,后固化改善了三维制品的机械特性和稳定性。

[0204] 以下描述了用于形成作为打印器具300的透明托盘对准器的一般方法。然而,可使用类似的技术和本公开的光致聚合型组合物来形成其他牙科和正畸制品。代表性示例包括但不限于国际申请公布W02016/109660 (Raby等人) 中描述的具有咬合窗的可移除器具、美国公布2014/0356799 (Cinader等人) 中描述的具有腭板的可移除器具;和国际申请W02016/148960和W02016/149007 (Oda等人);以及美国公布2008/0248442 (Cinader等人) 中描述的弹性聚合物弓形构件。此外,光致聚合型组合物可用于形成间接粘结托盘,诸如在国际公布W02015/094842 (Paehl等人) 和美国公布2011/0091832 (Kim等人) 中描述的那些和其他牙科制品,包括但不限于牙冠、牙桥、贴面、镶嵌物、高嵌体、填充物和假体(例如,部分或全部义齿)。其他正畸器具和装置包括但不限于正畸支架、颊面管、舌面固位体、正畸带、II类和III类校正器、睡眠呼吸装置、咬开器、按钮、夹板和其他附接装置。

[0205] 另选地,光致聚合型组合物可用于其他行业,诸如航空航天、动画和娱乐、建筑和艺术、汽车、消费品和包装、教育、电子、助听器、体育用品、珠宝、医疗、制造等。

#### [0206] 用光致聚合型组合物制造正畸器具

[0207] 制品的一个特别有趣的具体实施大体上描绘于图3中。增材制造的制品300为透明托盘对准器,并且可移除地定位在患者牙齿的一些或全部上。在一些实施方案中,器具300为多个增量调节器具中的一个。器具300可包括具有内腔的外壳。内腔被成形为接纳牙齿并弹性地将牙齿从一颗牙齿布置结构重新定位到依次的牙齿布置结构。内腔可包括多个接纳部,每个接纳部均适于连接并接纳患者牙弓的相应牙齿。尽管相邻的接纳部的邻接区域可以彼此通信,但是接纳部沿着腔的长度彼此间隔开。在一些实施方案中,外壳贴合在存在于上颌或下颌中的所有牙齿之上。通常,只有某些牙齿(一颗或多颗)将被重新定位,而其他牙齿将提供用于将牙科器具保持在适当位置的基部或锚固区域,因为它将弹性重新定位力施加到待治疗的一颗牙齿或多颗牙齿上。

[0208] 为了便于患者牙齿的定位,可以将至少一个接纳部对准,以便在患者佩戴设备300时将旋转力和/或平移力施加到患者的相应牙齿上,以便最终将牙齿对准到新的期望位置。在一些具体示例中,器具300可被构造成仅提供压缩力或线性力。在相同或不同的示例中,器具300可被构造成向接纳部内的牙齿中的一颗或多颗施加平移力。

[0209] 在一些实施方案中,器具300的外壳贴合在存在于上颌或下颌中的一些或全部前齿之上。通常,只有某些牙齿(一颗或多颗)将被重新定位,而其他牙齿将提供用于将器具保持在适当位置的基部或锚固区域,因为它将弹性重新定位力施加到待重新定位的一颗牙齿或多颗牙齿上。因此器具300可被设计成使得任何接纳部被成形为有利于牙齿保持在特定位置中,以便维持牙齿的当前位置。

[0210] 使用本公开的光致聚合型组合物形成正畸器具的方法400可包括如图4所概述的一般步骤。该工艺的单个方面将在下文另外详细论述。该工艺包括生成重新定位患者牙齿的治疗计划。简而言之,治疗计划可包括获得表示患者牙齿的初始布置结构的数据(步骤410),这通常包括在治疗开始之前获得患者牙齿的印模或扫描。治疗计划还将包括根据需要识别患者前齿和后齿的最终或目标布置结构(步骤420),以及多个计划的依次或中间牙齿布置结构,以用于沿治疗路径将至少前齿从初始布置结构朝向所选最终或目标布置结构

移动(步骤430)。实质上可基于治疗计划设计一个或多个器具(步骤440),并且表示器具设计的图像数据可以STL格式或任何其他合适的计算机可处理格式导出到增材制造装置(例如,3D打印机系统)中(步骤450)。可使用留在增材制造装置中的本公开的光致聚合型组合物制造器具(步骤460)。

[0211] 在一些实施方案中,根据本公开的至少某些方面,在制品的增材制造中采用(例如,非暂态)机器可读介质。数据通常存储在机器可读介质上。数据表示制品的三维模型,其可由至少一个与增材制造设备(例如3D打印机、制造装置等)界面接触的计算机处理器进行访问。所述数据用于使增材制造设备形成包含光致聚合型组合物的反应产物的制品:所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:(a)基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。所述光致聚合型组合物任选地还包含(b)至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团。另外,所述光致聚合型组合物任选地包含(c)至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;所述光致聚合型组合物还包含(d)0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;以及(e)任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。下面详细讨论组分(a)至(e)。在某些实施方案中,制品为正畸制品。优选地,制品具有30%或更大的断裂伸长率。

[0212] 可使用计算机建模诸如计算机辅助设计(CAD)数据来生成表示制品的数据。表示(例如聚合物)制品设计的图像数据可以STL格式或任何其他合适的计算机可处理格式导出到增材制造设备中。还可采用扫描方法来扫描三维对象以创建代表制品的数据。获取数据的一个示例性技术是数字扫描。可使用任何其他合适的扫描技术来扫描制品,包括X射线照相、激光扫描、计算机断层扫描(CT)、磁共振成像(MRI)和超声波成像。其他可能的扫描方法在美国专利申请公布2007/0031791(Cinader, Jr.等人)中有所描述。可处理可包括来自扫描操作的原始数据和代表来源于原始数据的制品的数据的初始数字数据集以将制品设计从任何周围结构(例如,制品的支撑件)分段。在其中制品为正畸制品的实施方案中,扫描技术可包括例如扫描患者的口腔以定制患者的正畸制品。

[0213] 通常,机器可读介质被提供作为计算装置的一部分。计算装置可具有一个或多个处理器、易失性存储器(RAM)、用于读取机器可读介质的装置、以及输入/输出装置,诸如显示器、键盘和指向装置。此外,计算装置还可包括其他软件、固件或者它们的组合,诸如操作系统和其他应用软件。计算装置可以是例如工作站、膝上型计算机、个人数字助理(PDA)、服务器、大型机或任何其他通用或应用程序特定计算装置。计算装置可从计算机可读介质(诸如硬盘、CD-ROM或计算机存储器)读取可执行软件指令,或者可从逻辑连接到计算机的另一源(诸如另一台联网计算机)接收指令。参见图10,计算装置1000通常包括内部处理器1080、显示器1100(例如,监视器)和一个或多个输入装置诸如键盘1140和鼠标1120。在图10中,对

准器1130在显示器1100上示出。

[0214] 参见图6,在某些实施方案中,本公开提供了系统600。系统600包括显示器620,该显示器显示制品的3D模型610(例如,如图10的显示器1100上所示的对准器1130);以及一个或多个处理器630,其响应于用户选择的3D模型610,使得3D打印机/增材制造装置650形成制品660的物理对象。通常,输入装置640(例如,键盘和/或鼠标)与显示器620和至少一个处理器630一起使用,特别是供用户选择3D模型610。制品660包含光致聚合型组合物的反应产物,所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:(a)基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。所述光致聚合型组合物任选地还包含(b)至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团。另外,所述光致聚合型组合物任选地包含(c)至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;所述光致聚合型组合物还包含(d)0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;以及(e)任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。下面详细讨论组分(a)至(e)。

[0215] 参见图7,处理器720(或多于一个处理器)与机器可读介质710(例如,非暂态介质)、3D打印机/增材制造装置740以及任选地显示器730中的每一者进行通信以供用户查看。3D打印机/增材制造装置740被构造成基于来自处理器720的指令制备一个或多个制品750,所述处理器从机器可读介质710提供表示制品750的3D模型的数据(例如,如图10的显示器1100上所示的对准器1130)。

[0216] 参见图8,例如并且不限于,增材制造方法包括从(例如,非暂态)机器可读介质中检索810表示根据本公开的至少一个实施方案的制品的3D模型的数据。该方法还包括由一个或多个处理器使用该数据来执行820与制造装置对接的增材制造应用程序;以及通过制造装置生成830制品的物理对象。增材制造设备可以使光致聚合型组合物选择性地固化以形成制品。所述制品包含光致聚合型组合物的反应产物,所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:(a)基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。所述光致聚合型组合物任选地还包含(b)至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团。另外,所述光致聚合型组合物任选地包含(c)至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;所述光致聚合型组合物还包

含(d) 0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;以及(e)任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。下面详细讨论组分(a)至(e)。可进行一个或多个各种任选的后处理步骤840。通常,剩余的未聚合的可光聚合组分可以被固化。在某些实施方案中,制品包括正畸制品。

[0217] 另外,参见图9,制备制品的方法包括通过具有一个或多个处理器的制造装置接收910数字对象,该数字对象包括指定制品的多个层的数据。以及利用制造装置通过增材制造方法基于数字对象生成920制品。同样地,制品可经历后处理930的一个或多个步骤。

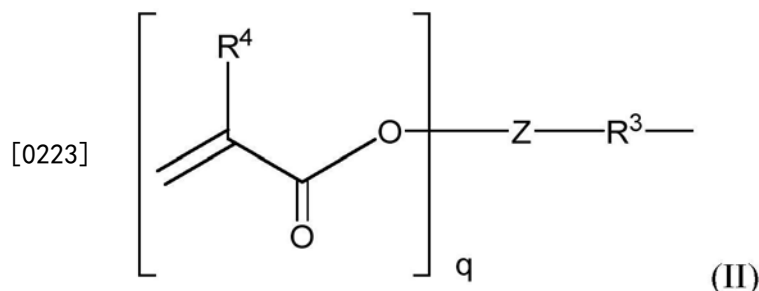
[0218] 本公开选择的实施方案

[0219] 实施方案1为一种光致聚合型组合物。所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:(a)基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。所述光致聚合型组合物任选地还包含(b)至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团。另外,所述光致聚合型组合物任选地包含(c)至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;所述光致聚合型组合物还包含(d) 0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;以及(e)任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

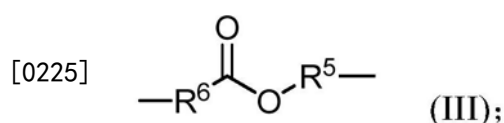
[0220] 实施方案2为根据实施方案1所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式I:

[0221]  $R^1-R^2_p-[O-CH_2CH(CH_3)-]_n-O-R^2_p-R^1$  (I);

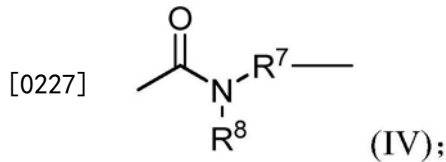
[0222] 其中n是5至70且包括端值在内的范围内的整数; $R^1$ 是式II的一价基团:



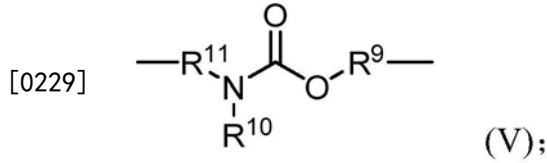
[0224] 其中 $R^4$ 选自H和 $CH_3$ ;Z是化合价为q+1的连接基团;q是1或2;并且 $R^3$ 是式III、式IV、式V或式VI的二价基团:



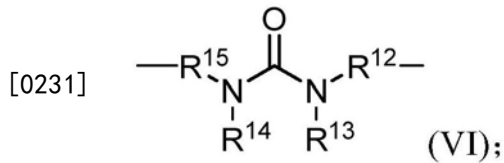
[0226] 其中 $R^5$ 和 $R^6$ 独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基;



[0228] 其中R<sup>7</sup>为亚烷基或烯二基;并且R<sup>8</sup>为H、烷基、杂烷基、烯基或杂烯基;



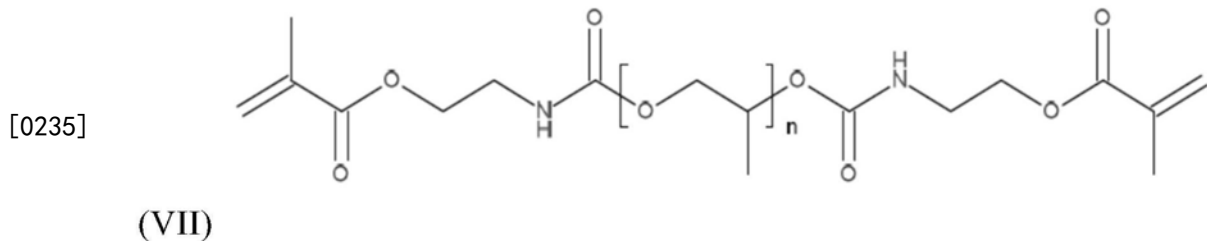
[0230] 其中R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基;并且R<sup>10</sup>为H、烷基、杂烷基、烯基或杂烯基;和



[0232] 其中R<sup>12</sup>和R<sup>15</sup>独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基;并且R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>独立地选自H、烷基、杂烷基、烯基和杂烯基;p为0或1;并且R<sup>2</sup>具有式III、式IV、式V或式VI。

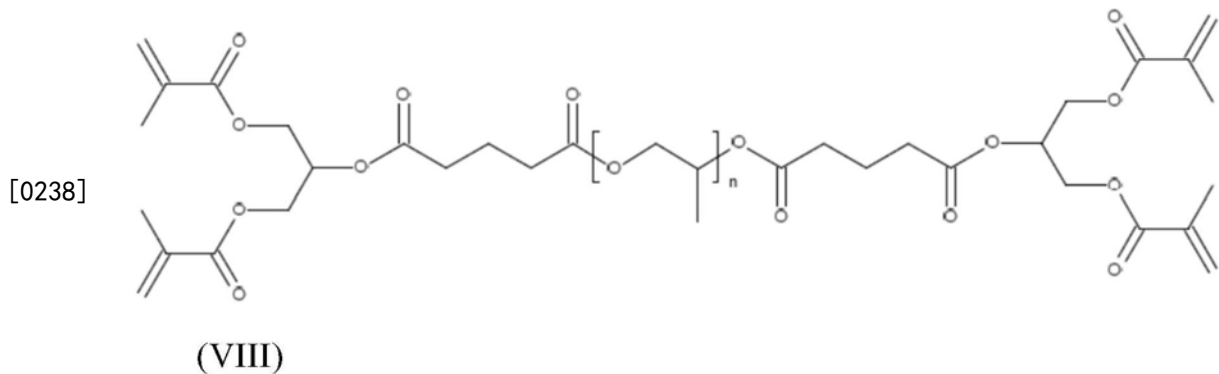
[0233] 实施方案3为根据实施方案1或实施方案2所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分包含iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基以及它们的组合的官能团。

[0234] 实施方案4为根据实施方案1-3中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式VII:



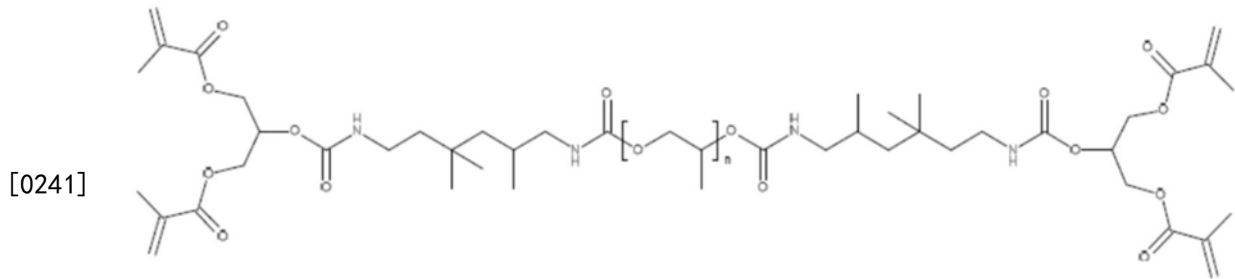
[0236] 其中n是5至70。

[0237] 实施方案5为实施方案1-3中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式VIII:



[0239] 其中n是5至70或5至40。

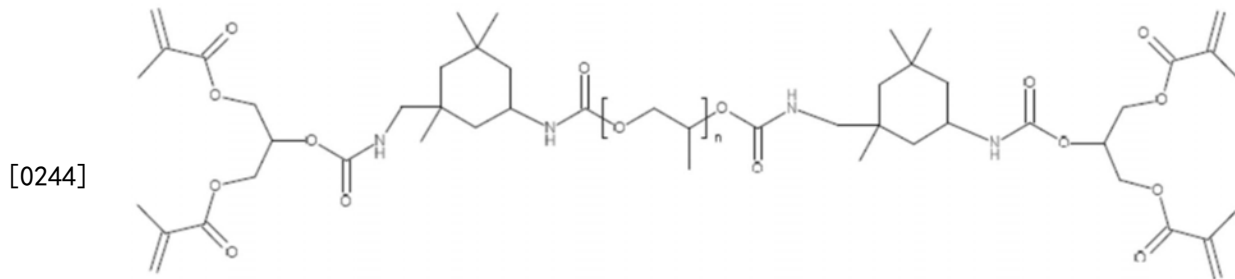
[0240] 实施方案6为根据实施方案1-3中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式IX:



(IX)

[0242] 其中n是5至70或15至20。

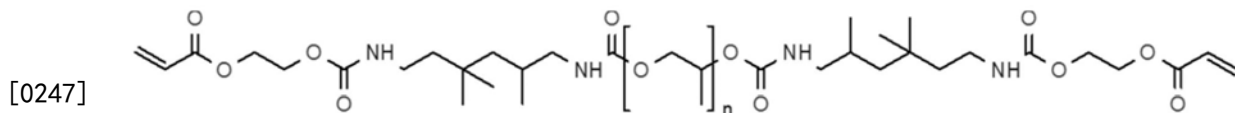
[0243] 实施方案7为根据权利要求1至3中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式X:



(X)

[0245] 其中n是5至70或15至20。

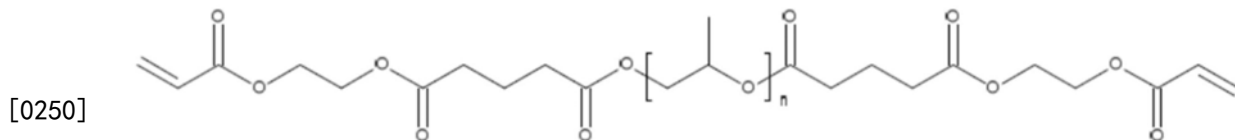
[0246] 实施方案8为根据实施方案1-3中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式XI:



(XI)

[0248] 其中n是5至70或15至20。

[0249] 实施方案9为根据实施方案1-3中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式XII:



(XII)

[0251] 其中n是5至70或15至20。

[0252] 实施方案10为根据实施方案1至9中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分以10重量%至20重量%且包括端值在内的量存在。

[0253] 实施方案11为根据实施方案1至10中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述

至少一种氨基甲酸酯组分是存在的并且包括氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酰胺或它们的组合物,并且其中所述至少一种氨基甲酸酯组分包含选自烷基、聚烷亚基、聚烷亚基氧化物、芳基、聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺以及它们的组合物的连接基团。

[0254] 实施方案12为根据实施方案1至11中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种多官能反应性稀释剂是存在的并且包括聚酯甲基丙烯酸酯。

[0255] 实施方案13为根据实施方案1至12中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种引发剂包括光引发剂、热引发剂或它们的组合。

[0256] 实施方案14为根据实施方案1至13中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述至少一种氨基甲酸酯组分是存在的并且包含构成光引发剂的至少一个侧基。

[0257] 实施方案15为根据实施方案1至14中任一项所述的光致聚合型组合物,其中所述聚环氧丙烷链段的分子量为400克每摩尔至2,000克每摩尔(g/mol)。

[0258] 实施方案16为根据实施方案1至15中任一项所述的光致聚合型组合物,所述光致聚合型组合物还包含至少一种填料。

[0259] 实施方案17为根据实施方案1至15中任一项所述的光致聚合型组合物,所述光致聚合型组合物还包含选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆和短纤维的至少一种填料。

[0260] 实施方案18为根据实施方案17所述的光致聚合型组合物,其中所述短纤维包括碳、陶瓷、玻璃或它们的组合物。

[0261] 实施方案19为一种制品。所述制品包含光致聚合型组合物的反应产物。所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:(a)基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。所述光致聚合型组合物任选地还包含(b)至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团。另外,所述光致聚合型组合物任选地包含(c)至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;所述光致聚合型组合物还包含(d)0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和(e)任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

[0262] 实施方案20为根据实施方案19所述的制品,其中所述制品包括多个层。

[0263] 实施方案21为根据实施方案19或实施方案20所述的制品,所述制品包括正畸制品。

[0264] 实施方案22为根据实施方案19至21中任一项所述的制品,所述制品表现出30%或更大的断裂伸长率。

[0265] 实施方案23为根据实施方案19至22中任一项所述的制品,所述制品表现出根据ASTM D638-10测定的10兆帕斯卡(MPa)或更大的拉伸强度。

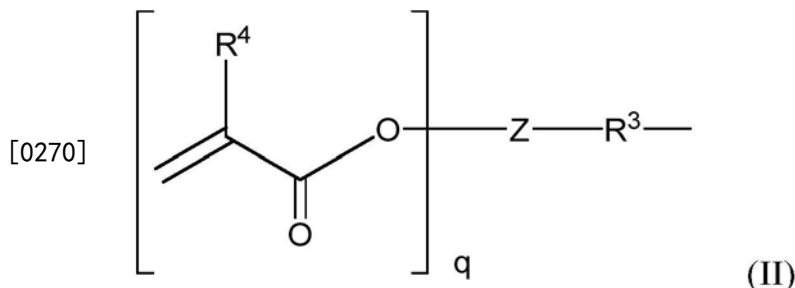
[0266] 实施方案24为根据实施方案19至23中任一项所述的制品,所述制品表现出根据

ASTM D638-10测定的50MPa或更大的模量。

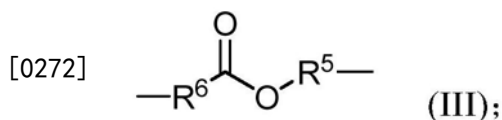
[0267] 实施方案25为根据实施方案19至24中任一项所述的制品,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式I:



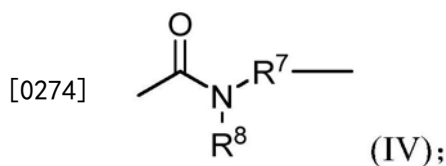
[0269] 其中n是5至70且包括端值在内的范围内的整数;R<sup>1</sup>是式II的一价基团:



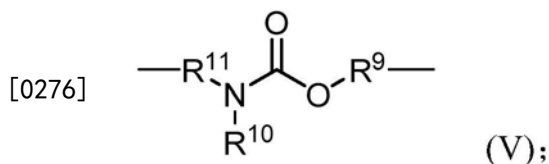
[0271] 其中R<sup>4</sup>选自H和CH<sub>3</sub>;Z是化合价为q+1的连接基团;q是1或2;并且R<sup>3</sup>是式III、式IV、式V或式VI的二价基团:



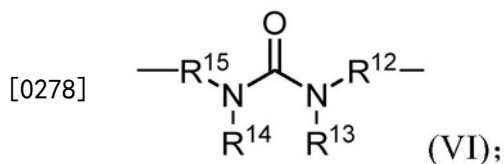
[0273] 其中R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基;



[0275] 其中R<sup>7</sup>为亚烷基或烯二基;并且R<sup>8</sup>为H、烷基、杂烷基、烯基或杂烯基;



[0277] 其中R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基;并且R<sup>10</sup>为H、烷基、杂烷基、烯基或杂烯基;和

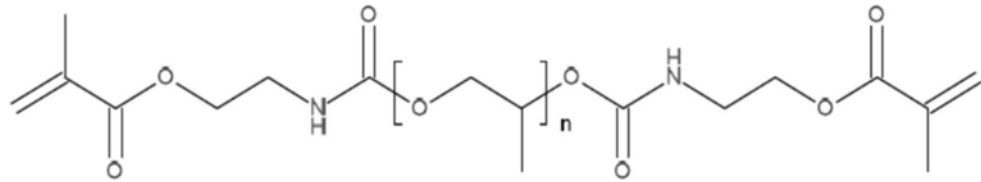


[0279] 其中R<sup>12</sup>和R<sup>15</sup>独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基;并且R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>独立地选自H、烷基、杂烷基、烯基和杂烯基;p为0或1;并且R<sup>2</sup>具有式III、式IV、式V或式VI。

[0280] 实施方案26为根据实施方案19至25中任一项所述的制品,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分包含iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基以及它们的组合的官能团。

[0281] 实施方案27为根据实施方案19至26中任一项所述的制品,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式VII:

[0282]

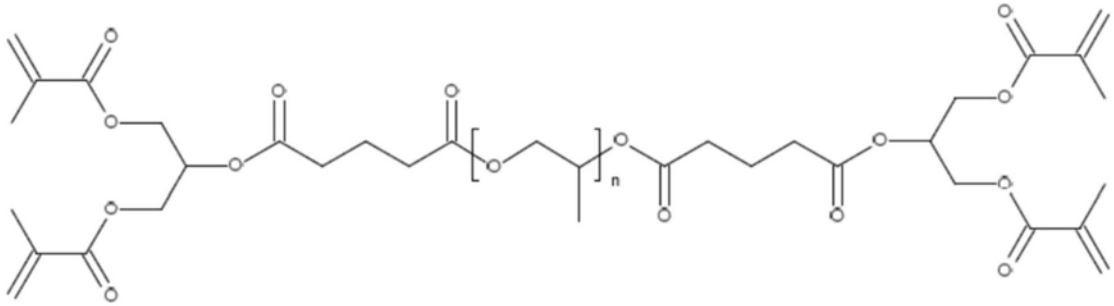


(VII)

[0283] 其中n是5至70。

[0284] 实施方案28为根据实施方案19至26中任一项所述的制品,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式VIII:

[0285]

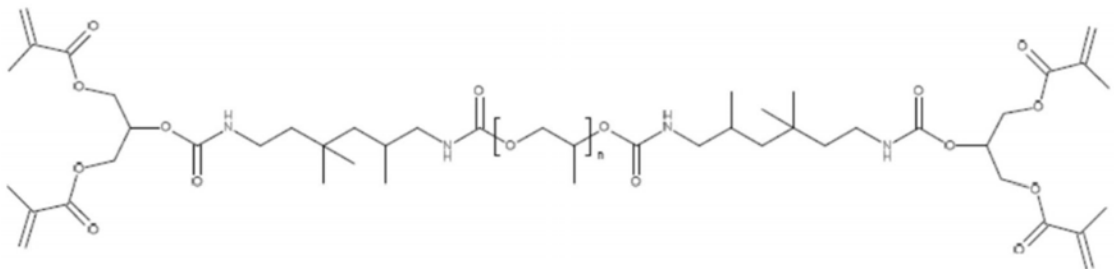


(VIII)

[0286] 其中n是5至70或5至40。

[0287] 实施方案29为根据实施方案19至26中任一项所述的制品,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式IX:

[0288]

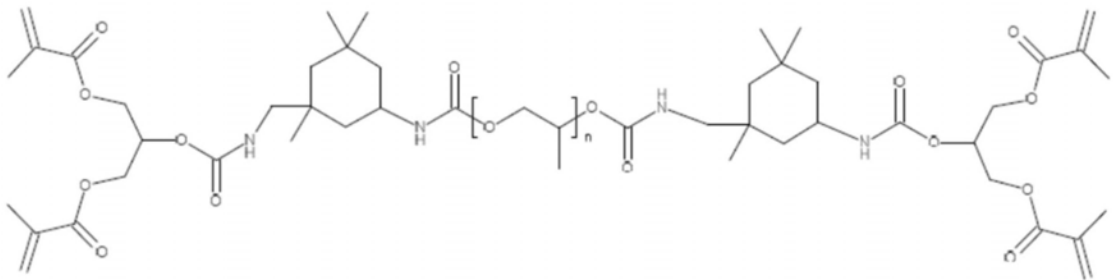


(IX)

[0289] 其中n是5至70或15至20。

[0290] 实施方案30为权利要求19至26中任一项所述的制品,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式X:

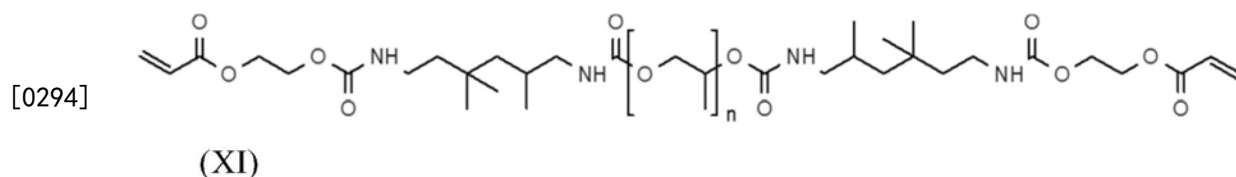
[0291]



(X)

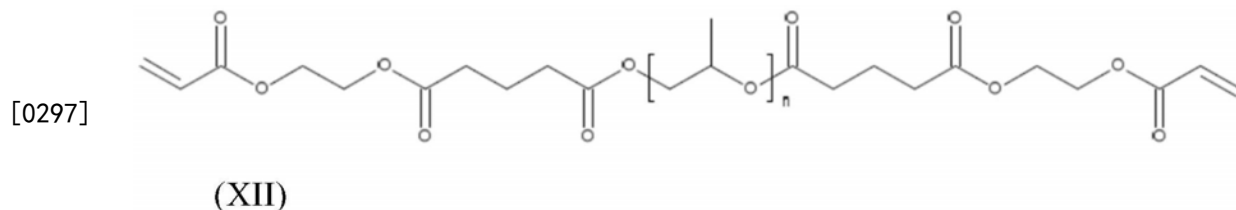
[0292] 其中n是5至70或15至20。

[0293] 实施方案31为根据实施方案19至26中任一项所述的制品,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式XI:



[0295] 其中n是5至70或15至20。

[0296] 实施方案32为根据实施方案19至26中任一项所述的制品,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式XII:



[0298] 其中n是5至70或15至20。

[0299] 实施方案33为根据实施方案19至32中任一项所述的制品,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分以10重量%至20重量%且包括端值在内的量存在。

[0300] 实施方案34为根据实施方案19至33中任一项所述的制品,其中所述至少一种氨基甲酸酯组分是存在的并且包括氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酰胺或它们的组合物,并且其中所述至少一种氨基甲酸酯组分包含选自烷基、聚烷亚基、聚烷亚基氧化物、芳基、聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺以及它们的组合物的连接基团。

[0301] 实施方案35为根据实施方案19至34中任一项所述的制品,其中所述至少一种多官能反应性稀释剂是存在的并且包括聚酯甲基丙烯酸酯。

[0302] 实施方案36为根据实施方案19至35中任一项所述的制品,其中所述至少一种引发剂包括光引发剂、热引发剂或它们的组合。

[0303] 实施方案37为根据实施方案19至36中任一项所述的制品,其中所述至少一种氨基甲酸酯组分是存在的并且包含构成光引发剂的至少一个侧基。

[0304] 实施方案38为根据实施方案19至37中任一项所述的制品,其中所述至少一种氨基甲酸酯组分是存在的并且包含构成光引发剂的至少一个侧基。

[0305] 实施方案39为根据实施方案19至38中任一项所述的制品,其中所述聚环氧丙烷链段的分子量为400克每摩尔至2,000克每摩尔(g/mol)。

[0306] 实施方案40为根据实施方案19至39中任一项所述的制品,所述制品还包含至少一种填料。

[0307] 实施方案41为根据实施方案19至40中任一项所述的制品,所述制品还包含选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆和短纤维的至少一种填料。

[0308] 实施方案42为根据实施方案41所述的制品,其中所述短纤维包括碳、陶瓷、玻璃或它们的组合。

[0309] 实施方案43为一种制备制品的方法。所述方法包括:(a)提供根据第一方面所述的光致聚合型组合物;(b)使光致聚合型组合物选择性地固化以形成制品;以及任选地(c)固

化在步骤 (b) 之后剩余的未聚合的氨基甲酸酯组分、聚环氧丙烷组分和/或反应性稀释剂。所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物：(a) 基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分，所述聚环氧丙烷组分包含i) 两个(甲基)丙烯酰基团；ii) 一个聚环氧丙烷链段；以及iii) 至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。所述光致聚合型组合物任选地还包含 (b) 至少一种氨基甲酸酯组分，若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分，则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多；条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时，所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团。另外，所述光致聚合型组合物任选地包含 (c) 至少一种多官能反应性稀释剂，若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂，则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内；所述光致聚合型组合物还包含 (d) 0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂；和 (e) 任选的抑制剂，若存在所述抑制剂，则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

[0310] 实施方案44为根据实施方案43所述的方法，所述方法还包括 (d)：重复步骤 (a) 和 (b) 以形成多个层且在步骤 (c) 之前形成具有三维结构的制品。

[0311] 实施方案45为根据实施方案43或实施方案44所述的方法，其中使用包括UV辐射，电子束辐射，可见光辐射或它们的组合的光化辐射来固化所述光致聚合型组合物。

[0312] 实施方案46为根据实施方案45所述的方法，其中将所述辐射引导通过容纳所述光致聚合型组合物的容器的壁。

[0313] 实施方案47为根据实施方案43至46中任一项所述的方法，其中所述光致聚合型组合物通过容纳所述光致聚合型组合物的容器的底板而固化。

[0314] 实施方案48为根据实施方案43至47中任一项所述的方法，所述方法还包括使用光化辐射或热量对所述制品进行后固化。

[0315] 实施方案49为根据实施方案43至48中任一项所述的方法，其中所述方法包括增容聚合所述光致聚合型组合物。

[0316] 实施方案50为根据实施方案43至49中任一项所述的方法，其中所述制品包括膜或成型的整体制品。

[0317] 实施方案51为根据实施方案43至50中任一项所述的方法，其中所述制品包括正畸制品。

[0318] 实施方案52为根据实施方案43至51中任一项所述的方法，其中所述胶凝制品包括一个或多个通道、一个或多个底切、一个或多个穿孔，或它们的组合。

[0319] 实施方案53为根据实施方案43至52中任一项所述的方法，其中所述制品具有多个层。

[0320] 实施方案54为根据实施方案43至53中任一项所述的方法，所述制品还包含至少一种填料。

[0321] 实施方案55为根据实施方案43至54中任一项所述的方法，所述制品还包含选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆和短纤维的至少一种填料。

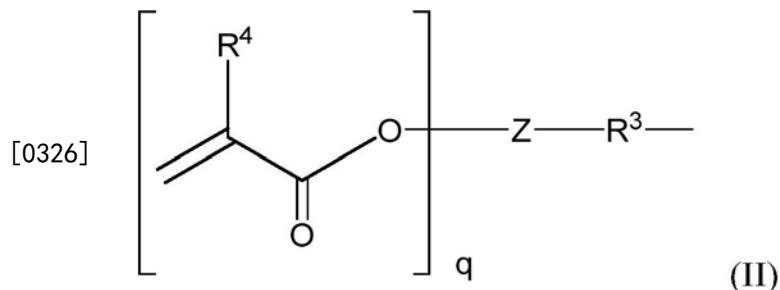
[0322] 实施方案56为根据实施方案55所述的方法，其中所述短纤维包括碳、陶瓷、玻璃或

它们的组合。

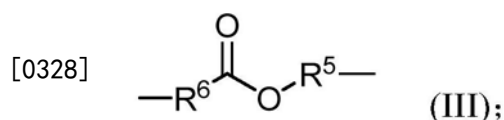
[0323] 实施方案57为根据实施方案43至56中任一项所述的方法,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式I:



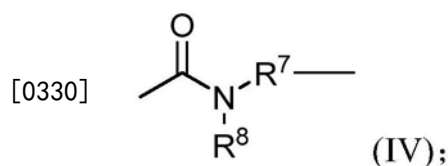
[0325] 其中n是5至70且包括端值在内的范围内的整数;R<sup>1</sup>是式II的一价基团:



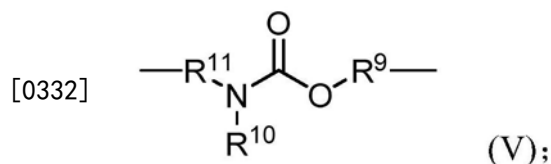
[0327] 其中R<sup>4</sup>选自H和CH<sub>3</sub>;Z是化合价为q+1的连接基团;q是1或2;并且R<sup>3</sup>是式III、式IV、式V或式VI的二价基团:



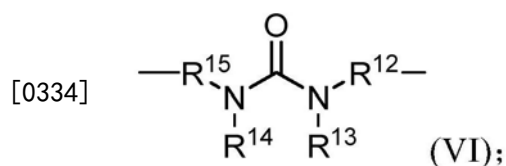
[0329] 其中R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基;



[0331] 其中R<sup>7</sup>为亚烷基或烯二基;并且R<sup>8</sup>为H、烷基、杂烷基、烯基或杂烯基;



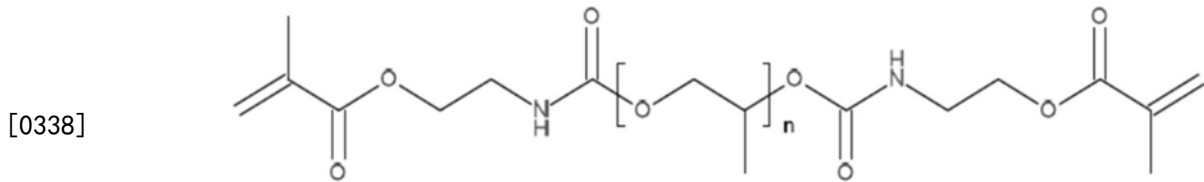
[0333] 其中R<sup>9</sup>和R<sup>11</sup>独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基;并且R<sup>10</sup>为H、烷基、杂烷基、烯基或杂烯基;和



[0335] 其中R<sup>12</sup>和R<sup>15</sup>独立地选自亚烷基、杂亚烷基、烯二基和杂烯二基;并且R<sup>13</sup>和R<sup>14</sup>独立地选自H、烷基、杂烷基、烯基和杂烯基;p为0或1;并且R<sup>2</sup>具有式III、式IV、式V或式VI。

[0336] 实施方案58为根据实施方案43至57中任一项所述的方法,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分包含iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基以及它们的组合的官能团。

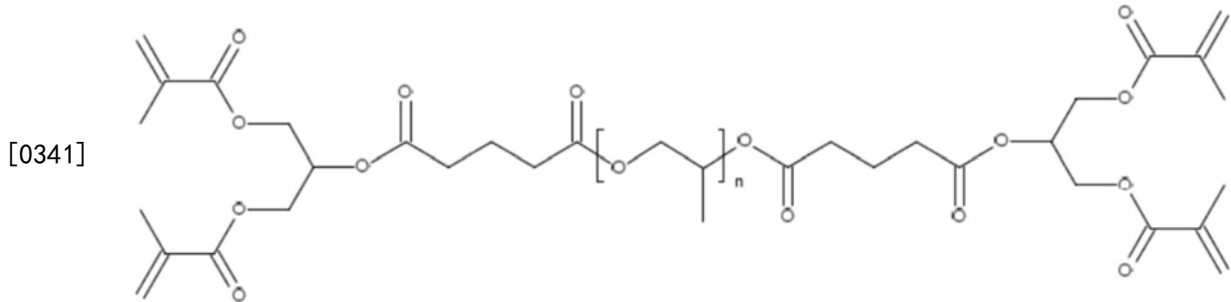
[0337] 实施方案59为根据实施方案43至58中任一项所述的方法,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式VII:



(VII)

[0339] 其中n是5至70。

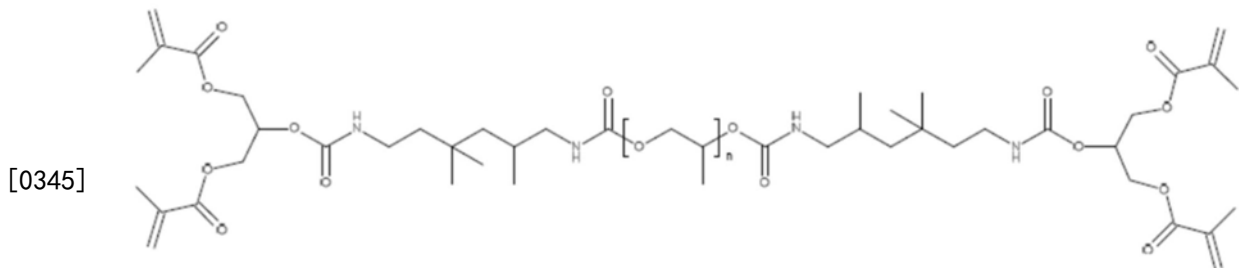
[0340] 实施方案60为根据实施方案43至58中任一项所述的方法,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式VIII:



[0342] (VIII)

[0343] 其中n是5至70或5至40。

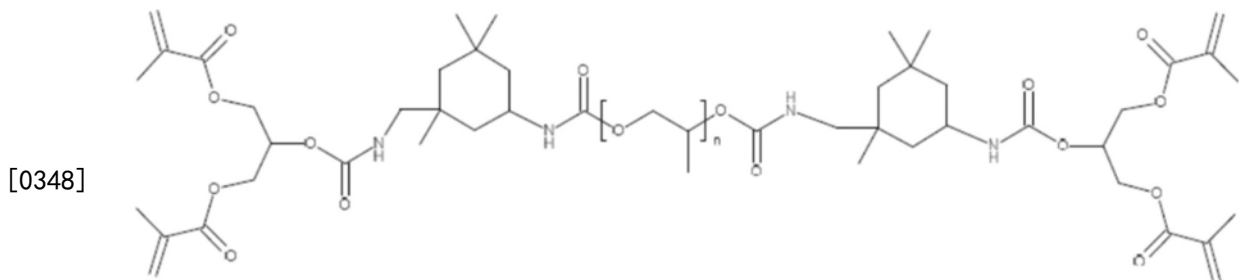
[0344] 实施方案61为根据实施方案43至58中任一项所述的方法,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式IX:



(IX)

[0346] 其中n是5至70或15至20。

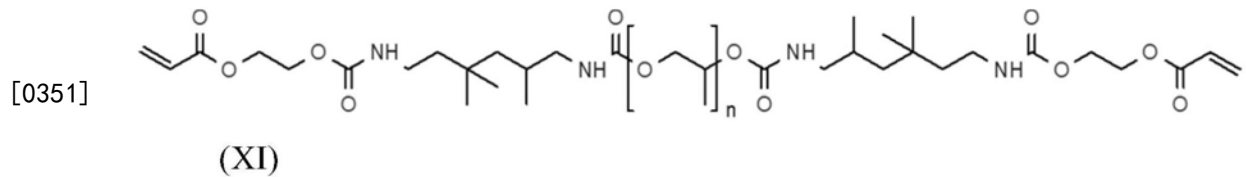
[0347] 实施方案62是权利要求43至58中任一项所述的方法,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式X:



(X)

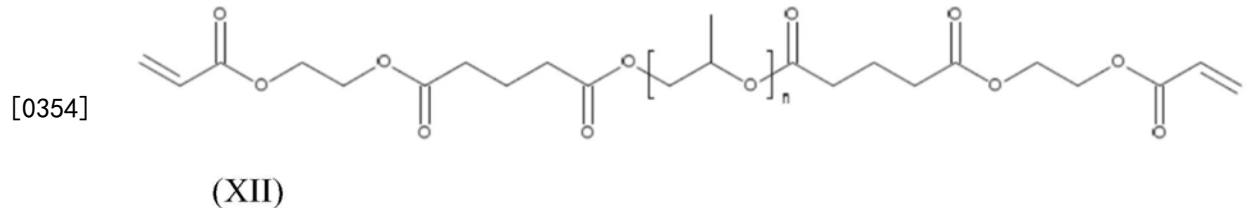
[0349] 其中n是5至70或15至20。

[0350] 实施方案63为根据实施方案43至58中任一项所述的方法,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式XI:



[0352] 其中n是5至70或15至20。

[0353] 实施方案64为根据实施方案43至58中任一项所述的方法,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分具有式XII:



[0355] 其中n是5至70或15至20。

[0356] 实施方案65为根据实施方案43至64中任一项所述的方法,其中所述至少一种聚环氧丙烷组分以10重量%至20重量%且包括端值在内的量存在。

[0357] 实施方案66为根据实施方案43至65中任一项所述的方法,其中所述至少一种氨基甲酸酯组分是存在的并且包括氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酰胺或它们的组合物,并且其中所述至少一种氨基甲酸酯组分包含选自烷基、聚烷亚基、聚烷亚基氧化物、芳基、聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺以及它们的组合物的连接基团。

[0358] 实施方案67为根据实施方案43至66中任一项所述的方法,其中所述至少一种多官能反应性稀释剂是存在的并且包括聚酯甲基丙烯酸酯。

[0359] 实施方案68为根据实施方案43至67中任一项所述的方法,其中所述至少一种引发剂包括光引发剂、热引发剂或它们的组合。

[0360] 实施方案69为根据实施方案43至68中任一项所述的方法,其中所述至少一种氨基甲酸酯组分是存在的并且包含构成光引发剂的至少一个侧基。

[0361] 实施方案70为根据实施方案43至69中任一项所述的方法,其中聚环氧丙烷链段的分子量为400克每摩尔至2,000克每摩尔(g/mol)。

[0362] 实施方案71为一种非暂态机器可读介质。所述非暂态机器可读介质包含表示制品的三维模型的数据,当由与3D打印机对接的一个或多个处理器访问时,致使所述3D打印机形成包含光致聚合型组合物的反应产物的制品。所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:(a)基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。所述光致聚合型组合物任选地还包含(b)至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及

它们的组合的官能团。另外,所述光致聚合型组合物任选地包含(c)至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;所述光致聚合型组合物还包含(d)0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和(e)任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

[0363] 实施方案72为一种方法。所述方法包括(a)从非暂态机器可读介质中检索表示制品的3D模型的数据;(b)由一个或多个处理器使用所述数据来执行与制造装置对接的3D打印应用程序;以及(c)通过所述制造装置生成所述制品的物理对象,所述制品包含光致聚合型组合物的反应产物。所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:(a)基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。所述光致聚合型组合物任选地还包含(b)至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团。另外,所述光致聚合型组合物任选地包含(c)至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;所述光致聚合型组合物还包含(d)0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和(e)任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

[0364] 实施方案73为一种制品,所述制品使用根据实施方案72所述的方法生成。

[0365] 实施方案74为根据实施方案73所述的制品,其中所述制品包括正畸制品。

[0366] 实施方案75为一种方法。所述方法包括(a)由具有一个或多个处理器的制造装置接收数字对象,所述数字对象所包含的数据指定制品的多个层;以及(b)通过增材制造工艺用所述制造装置生成基于所述数字对象的所述制品,所述制品包含光致聚合型组合物的反应产物。所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:(a)基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。所述光致聚合型组合物任选地还包含(b)至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团。另外,所述光致聚合型组合物任选地包含(c)至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;所述光致聚合型组合物还包含(d)0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和(e)任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型

组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

[0367] 实施方案76为根据实施方案75所述的方法,其中所述制品包括正畸制品。

[0368] 实施方案77为一种系统。所述系统包括显示器,所述显示器显示制品的3D模型;以及一个或多个处理器,所述一个或多个处理器响应于通过用户选择的所述3D模型,致使3D打印机形成制品的物理对象,所述制品包含光致聚合型组合物的反应产物。所述光致聚合型组合物包含以下物质的共混物:(a)基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至80重量%且包括端值在内的至少一种聚环氧丙烷组分,所述聚环氧丙烷组分包含i)两个(甲基)丙烯酰基团;ii)一个聚环氧丙烷链段;以及iii)至少两个选自氧羰基氨基、氧羰基、氨基羰基氧基、羰基氧基、氨基羰基氨基、氨基羰基、羰基氨基以及它们的组合的官能团。所述光致聚合型组合物任选地还包含(b)至少一种氨基甲酸酯组分,若存在所述至少一种氨基甲酸酯组分,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计30重量%或更多;条件是当不存在所述至少一种氨基甲酸酯组分时,所述至少一种聚环氧丙烷组分包含至少两个选自氧羰基氨基、氨基羰基氧基以及它们的组合的官能团。另外,所述光致聚合型组合物任选地包含(c)至少一种多官能反应性稀释剂,若存在所述至少一种多官能反应性稀释剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计1重量%至30重量%且包括端值在内;所述光致聚合型组合物还包含(d)0.1重量%至5重量%且包括端值在内的至少一种引发剂;和(e)任选的抑制剂,若存在所述抑制剂,则其量为基于所述光致聚合型组合物的总重量计0.001重量%至1重量%且包括端值在内。

[0369] 实施例

[0370] 虽然通过以下实施例进一步说明了本公开的目的和优点,但在这些实施例中列举的具体材料及其量以及其他的条件和细节不应当理解为是对本公开的不当限制。

[0371] 以下实施例中使用的材料在表1中汇总。

[0372] 表1:材料。

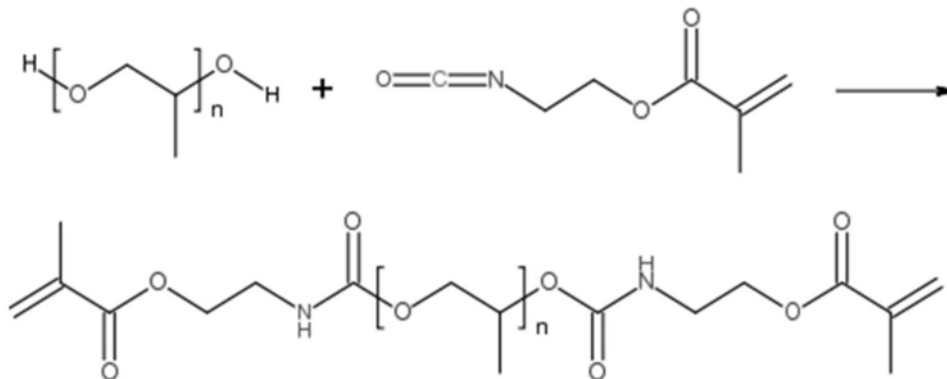
[0373]

	说明	来源	官能度
交联组分:			
Exothane 108 (EXO 108)	氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物	美国宾夕法尼亚州埃辛顿的伊斯科技公司 (Esstech Inc, Essington, PA, USA)	2
Exothane 10 (EXO 10)	氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物	美国宾夕法尼亚州埃辛顿的伊斯科技公司 (Esstech Inc, Essington, PA, USA)	2
TEGDMA	三乙二醇二甲基丙烯酸酯	密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)	2
D-Zethacrylate	乙氧基化(4)双酚 A 二甲基丙烯酸酯	合成	2
IBuMA	甲基丙烯酸异丁酯	美国俄勒冈州波特兰的 TCI 美国公司(TCI America, Portland OR, USA)	1
HEMA	甲基丙烯酸羟乙酯	美国宾夕法尼亚州埃辛顿的伊斯科技公司 (Esstech Inc, Essington, PA, USA)	1
EHMA	甲基丙烯酸乙基己酯	美国马萨诸塞州黑弗里尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA)	1
添加剂:			
BHT	2,6-二-叔丁基-4-甲基-苯酚	密苏里州圣路易斯的弗卢卡分析公司 (Fluka Analytical, St. Louis, MO)	
TINOPAL OB (TinOB)	2,5-噻吩二基双(5-叔丁基-1,3-苯并噁唑)(光学增白剂)	密歇根州怀恩多特的巴斯夫公司(BASF, Wyandotte, MI)	-
IRGAGURE TPO (TPO)	2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(光引发剂)	密歇根州怀恩多特的巴斯夫公司 (BASF, Wyandotte, MI)	-

[0374] 合成多种PPO低聚物以用作反应性稀释剂。PPO低聚物旨在帮助降低打印制剂的总体粘度,而不会使最终制品太硬或太脆。

[0375] 实施例1:制备聚环氧丙烷-1000二氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯(PPO-1000 DUDMA)

[0376]



[0377] 将聚环氧丙烷-1000 (PPO-1000, 43.1g, 43.1mmol, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Tewksbury, MA, 01876, USA)) 放置在100mL玻璃广口瓶中, 然后放置在丁基化羟基甲苯 (BHT, 0.050g, 美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司 (Sigma Aldrich, St Louis, MO, USA)) 和二月桂酸二丁基锡催化剂 (0.5g, 美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司)。用特富龙棒将广口瓶中的内容物手动混合, 直到溶质完全溶解。以5分钟的间隔增量地添加甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯 (IEM, 13.1g, 84.4mmol, 美国纽约州纽约市的昭和电工株式会社美国公司 (Show Denko America Inc., New York, NY, USA)), 并在添加之间进行混合。在完全添加并冷却至室温后, 将广口瓶放置在60°C的烘箱中1小时, 每10分钟-15分钟混合一次。使用FTIR分光光度计, 通过在2250cm<sup>-1</sup>-2275cm<sup>-1</sup>附近的异氰酸酯 (NCO) 频谱消失确认反应完成。还通过在500MHz NMR分光光度计上运行的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR确认所需产物的结构。

[0378] 使用带有锥板组件的Brookfield CAP 2000+粘度计测量22°C、35°C、40°C和50°C下的粘度。

[0379] 表2: 实施例1粘度。

[0380]

温度 (°C)	粘度 $\eta$ (Pa*s)	扭矩 (%)
22	1.55	12.4
35	0.53	11.3
40	0.375	16
50	0.206	13.2

[0381] 实施例2: 制备聚环氧丙烷-400二氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯 (PPO-400 DUDMA)

[0382] 将聚环氧丙烷-400 (PPO-400, 33.11g, 83mmol, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司) 放置在100mL玻璃广口瓶中, 然后放置在丁基化羟基甲苯 (BHT, 0.050g, 美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司) 和二月桂酸二丁基锡催化剂 (0.5g, 美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司)。手动混合广口瓶中的内容物直到溶质完全溶解。以5分钟的间隔增量地添加甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯 (IEM, 25.51g, 164mmol, 美国纽约州纽约市的昭和电工株式会社美国公司), 并在添加之间进行混合。在完全添加并冷却至室温后, 将广口瓶放置在60°C的烘箱中1小时, 每1分钟-15分钟混合一次。使用FTIR分光光度计, 通过在2250cm<sup>-1</sup>-2275cm<sup>-1</sup>附近的异氰酸酯 (NCO) 频谱消失确认反应完成。通过在500MHz NMR分光光度计和FTIR上运行的<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C NMR确认所需产物的结构

[0383] 使用带有锥板组件的Brookfield CAP 2000+粘度计测量22°C、35°C、40°C和50°C下的粘度:

[0384] 表3: 实施例2粘度。

[0385]

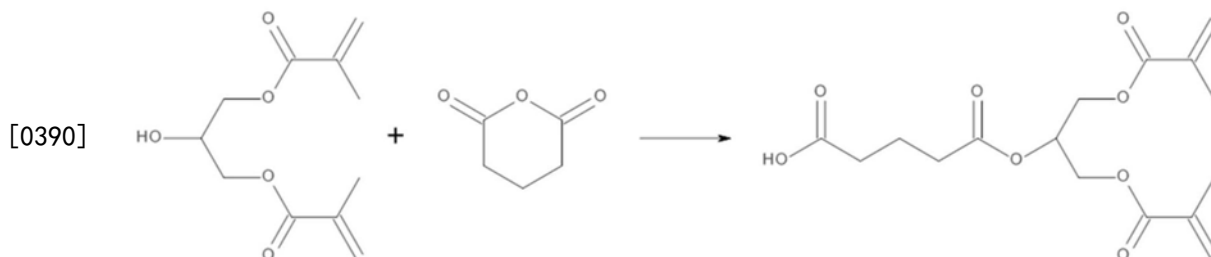
温度 (°C)	粘度 $\eta$ (Pa*s)	扭矩 (%)
22	2.98	15.9
35	0.781	12.5
40	0.516	16.5
50	0.252	16

[0386] 实施例3: 制备聚环氧丙烷-4,000二氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯 (PPO-4000 DUDMA)

[0387] 将聚环氧丙烷-4,000 (PPO-4,000, 360g, 90mmol, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司) 放置在500mL玻璃广口瓶中, 然后放置在丁基化羟基甲苯 (BHT, 0.20g, 美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司) 和二月桂酸二丁基锡催化剂 (0.5g, 美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司)。手动混合广口瓶中的内容物直到溶质完全溶解。以5分钟的间隔增量地添加甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯 (IEM, 27.6g, 178mmol, 美国纽约州纽约市的昭和电工株式会社美国公司), 并且在添加之间进行混合。在完全添加并冷却至室温后, 将广口瓶放置在60°C的烘箱中1小时, 每1分钟-15分钟混合一次。使用FTIR分光光度计, 通过在 $2250\text{cm}^{-1}$ - $2275\text{cm}^{-1}$ 附近的异氰酸酯 (NCO) 频谱消失确认反应完成。通过在500MHz NMR分光光度计和FTIR上运行的 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$  NMR确认所需产物的结构。

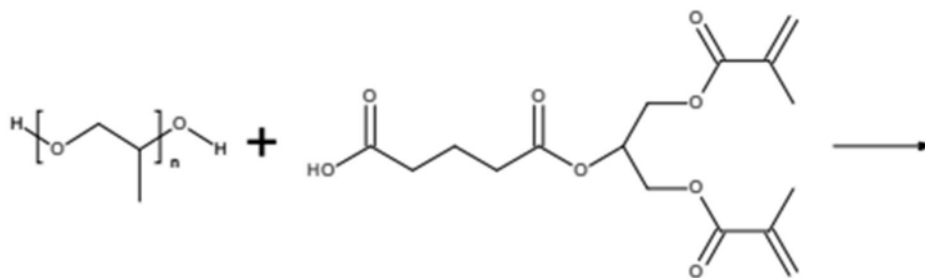
[0388] 使用ARG2流变仪在25°C和1.000的剪切速率下测量粘度, 发现 $\eta=0.532\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0389] 实施例4: 制备戊二酸二甲基丙烯酸缩水甘油酯单酯。

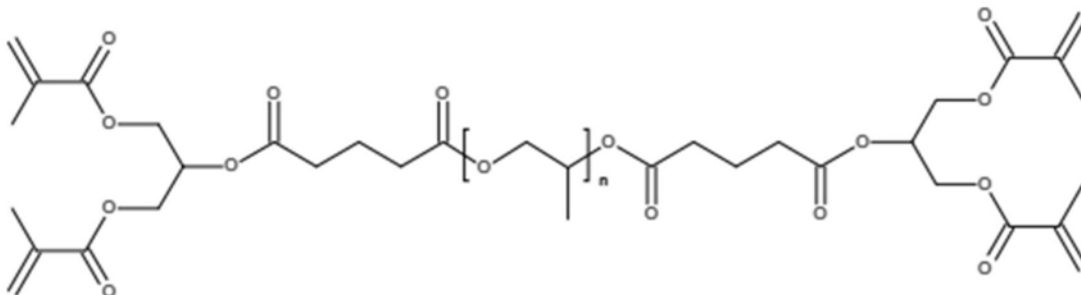


[0391] 在配备有机械搅拌器、热电偶和冷凝器的1L 3颈烧瓶中, 将戊二酸酐 (120.55g, 1,057mmol, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司) 和二甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GDMA, 241.6g, 1,059mmol, 美国俄勒冈州波特兰的TCI美国公司 (TCI America, Portland, OR, USA)) 溶解于乙腈 (380mL, 美国马萨诸塞州比勒里卡的默克密理博公司 (EMD Millipore, Billerica, MA, USA)) 中。将烧瓶内容物在连续搅拌下加热至回流过夜。第二天, 在浴温约50°C的旋转蒸发仪中除去溶剂。将得到的产物在80°C-90°C下通过真空泵排气进一步干燥, 得到无色液体, 收率为94%。通过在500MHz机器中记录的 $^1\text{H}$  NMR光谱确认产品结构。

[0392] 实施例5: 制备聚环氧丙烷-2,000双(戊二酸二甲基丙烯酸缩水甘油酯)酯 (PPO-2000 BGGDMA)



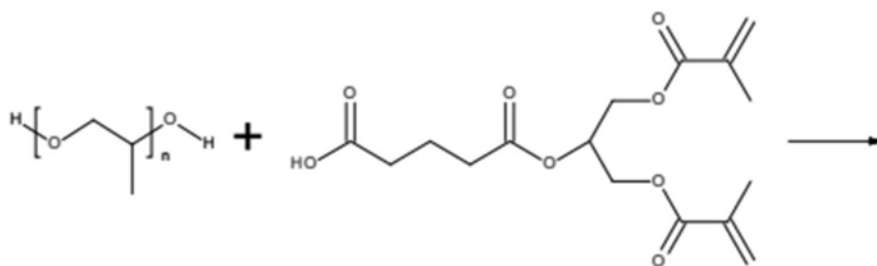
[0393]



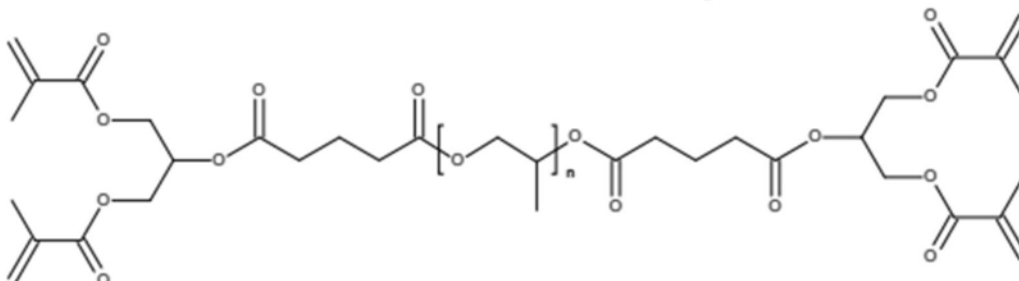
[0394] 在配备有机械搅拌器、滴液漏斗、热电偶、水浴和 $N_2$ 气氛的1L 3颈烧瓶中,将聚环氧丙烷-2,000 (PPO-2,000, 101g, 50.5mmol, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司) 和戊二酸二甲基丙烯酸缩水甘油酯单酯 (36.4g, 106mmol) 溶解于甲苯 (300mL, 美国俄亥俄州鲍威尔的GFS化学品公司 (GFS Chemicals Inc., Powell, OH, USA)) 中。向混合物中加入4-N,N-二甲氨基吡啶 (DMAP, 2.3g, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司)。在剧烈搅拌下,将烧瓶在冰浴中冷却至 $1^{\circ}C-5^{\circ}C$ 。然后经45分钟逐滴添加二环己基碳二亚胺 (DCC, 21g, 102mmol, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司) 在甲苯 (150mL) 中的溶液。然后将混合物在低温下搅拌2小时,然后在室温下搅拌过夜。

[0395] 第二天,通过真空过滤除去形成的任何固体。将滤液用1N HCl溶液 ( $1 \times 100mL$ )、10%碳酸氢钠水溶液 ( $1 \times 100mL$ ) 和水 ( $1 \times 200mL$ ) 洗涤。将有机层干燥 (使用 $Na_2SO_4$ ), 然后在水浴温度为 $45^{\circ}C-50^{\circ}C$ 的旋转蒸发仪中浓缩,以得到无色液体,其具有由先前步骤携带的非常少量的细固体。将烧瓶和内容物在室温下放在工作台上过夜。通过真空过滤除去形成的任何其他固体。然后在 $90^{\circ}C$ 下通过真空排气除去残余溶剂。获得的产物为无色透明的雾度较小的液体。通过在500MHz机器中记录 $^1H$ 和 $^{13}C$  NMR确认产物的结构。

[0396] 实施例6:制备聚环氧丙烷-400双(戊二酸二甲基丙烯酸缩水甘油酯)酯 (PPO-400 BGGDMA)



[0397]

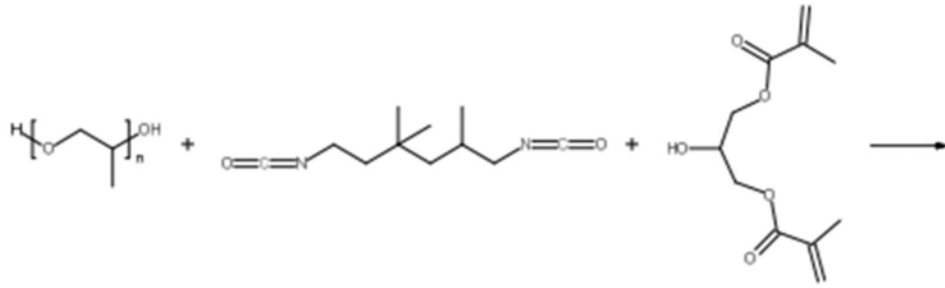


[0398] 在配备有机械搅拌器,滴液漏斗、热电偶、水浴和 $N_2$ 气氛的1L 3颈烧瓶中,将聚环氧丙烷-400 (PPO-400,127.49g,319mmol,美国马萨诸塞州图克斯伯里(邮区编码:01876)的阿法埃莎公司)和戊二酸二甲基丙烯酸缩水甘油酯单酯(215g,628mmol)溶解于乙酸乙酯(250mL,美国俄亥俄州鲍威尔的GFS化学品公司(GFS Chemicals Inc.,Powell,OH,USA))中。向混合物中加入4-N,N-二甲氨基吡啶(DMAP,5.3g,43mmol,美国马萨诸塞州图克斯伯里(邮区编码:01876)的阿法埃莎公司)。在剧烈搅拌下,将烧瓶在冰浴中冷却至 $1^{\circ}C-5^{\circ}C$ 。然后经45分钟逐滴添加二环己基碳二亚胺(DCC,128.5g,623mmol,美国马萨诸塞州图克斯伯里(邮区编码:01876)的阿法埃莎公司)在乙酸乙酯(250mL)中的溶液。然后将混合物在低温下搅拌2小时,然后在室温下搅拌过夜。

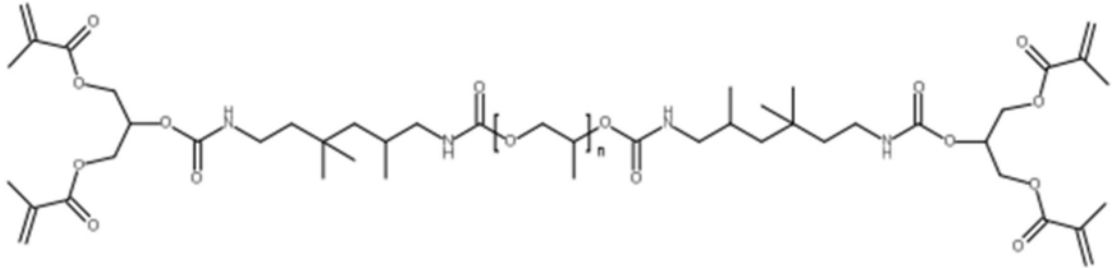
[0399] 第二天,通过真空过滤除去形成的任何固体。将滤液用1N HCl溶液( $1 \times 100mL$ )、10%碳酸氢钠水溶液( $1 \times 100mL$ )和水( $1 \times 200mL$ )洗涤。将有机层干燥(使用 $Na_2SO_4$ ),然后在水浴温度为 $45^{\circ}C-50^{\circ}C$ 的旋转蒸发仪中浓缩,以得到无色液体,其具有由先前步骤携带的非常少量的细固体。将烧瓶和内容物在室温下放在工作台上过夜。通过真空过滤除去形成的任何其他固体。然后在 $90^{\circ}C$ 下通过真空排气除去残余溶剂。获得的产物为无色透明的雾度较小的液体。反应收率为85.3%。通过在500MHz机器中记录 $^1H$ 和 $^{13}C$  NMR确认产物的结构。

[0400] 使用ARG2流变仪在 $25^{\circ}C$ 和1.000的剪切速率下测量粘度,发现 $\eta=0.5576Pa \cdot s$ 。

[0401] 实施例7:使用TMHDI的聚环氧丙烷-1,000四氨基甲酸酯四甲基丙烯酸酯(PPO-1000 TMHDI TMA)



[0402]

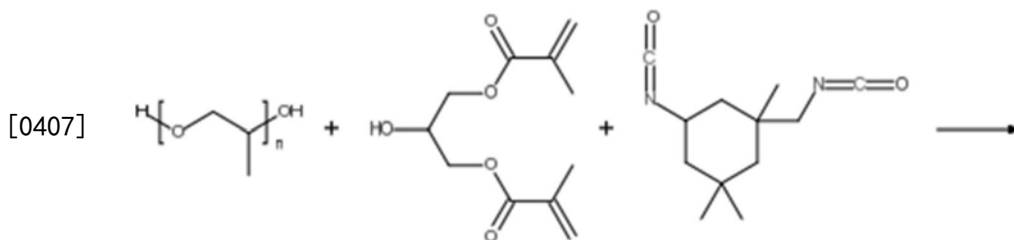


[0403] 将三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (25.15g, 119.5mmol, 美国俄勒冈州波特兰的TCI美国公司) 放置在装有BHT (0.120g) 的500mL玻璃广口瓶中。在单独的500mL玻璃广口瓶中, 将聚环氧丙烷-1000 (PPO-1000, 60.1g, 60.1mmol, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码: 01876) 的阿法埃莎公司) 与二月桂酸二丁基锡 (0.5g, 美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司) 混合。用手摇动将PPO-1,000混合物以小增量添加到另一个广口瓶中的二异氰酸酯中, 以确保温和放热的速率。在完全添加后, 将广口瓶放在工作台上, 直到冷却至室温。

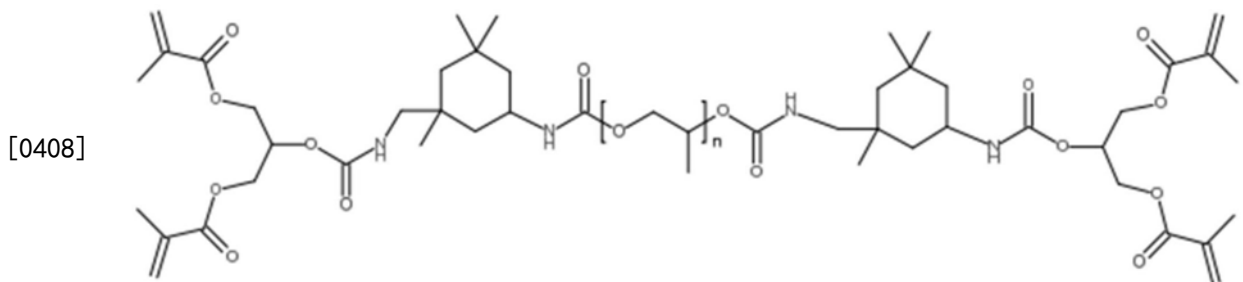
[0404] 然后将二甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GDMA, 27.5g, 120mmol) 添加到广口瓶中并通过涡旋进行混合。将广口瓶放置在工作台上, 每15-20分钟混合一次, 持续数小时。第二天, 记录IR, 仍然有一些残余的NCO。将广口瓶放置在65°C-70°C的烘箱中, 每15分钟手动混合一次, 持续1小时。由于对应于NCO的频谱完全消失, 因此重新获得IR光谱, 表明反应完全。同样在500MHz机器上记录NMR, 从而确认结构。

[0405] 使用ARG2流变仪在25°C和1.000的剪切速率下测量粘度, 发现 $\eta = 42.46 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0406] 实施例8: 使用IPDI的聚环氧丙烷-1,000四氨基甲酸酯四甲基丙烯酸酯 (PPO-1000 IPDI TMA)



[0407]

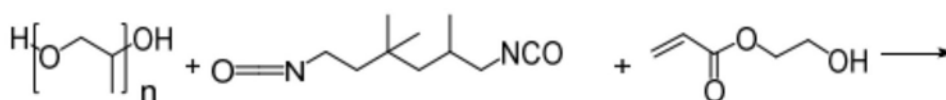


[0408]

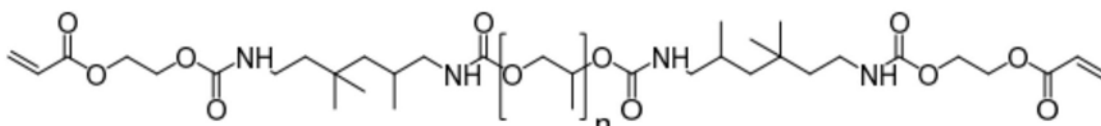
[0409] 将异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司) 放置在带有BHT的玻璃广口瓶中。在单独的500mL玻璃广口瓶中, 将聚环氧丙烷-1000 (PPO-1000, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司) 与二月桂酸二丁基锡 (美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司) 混合。用手摇动将PPO-1,000混合物以小增量添加到另一个广口瓶中的二异氰酸酯中, 以确保温和放热的速率。在完全添加后, 将广口瓶放在工作台上, 直到冷却至室温。

[0410] 然后将二甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GDMA) 添加到广口瓶中并通过涡旋进行混合。将广口瓶放置在工作台上, 每15-20分钟混合一次, 持续数小时。将广口瓶放置在65°C-70°C的烘箱中, 每15分钟手动混合一次, 持续1小时。由于对应于NCO的频谱完全消失, 因此重新获得IR光谱, 表明反应完全。同样在500MHz机器上记录NMR, 从而确认结构。

[0411] 实施例9: 使用TMHDI的聚环氧丙烷-1,000四氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯。(PPO-1000 TMHDI DA)



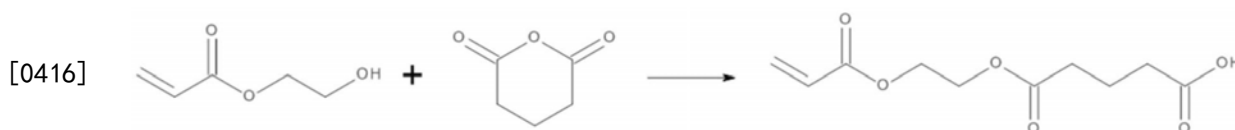
[0412]



[0413] 该实施例是按照上述实施例7中针对四聚体的步骤规程制备的, 其中略有改动。

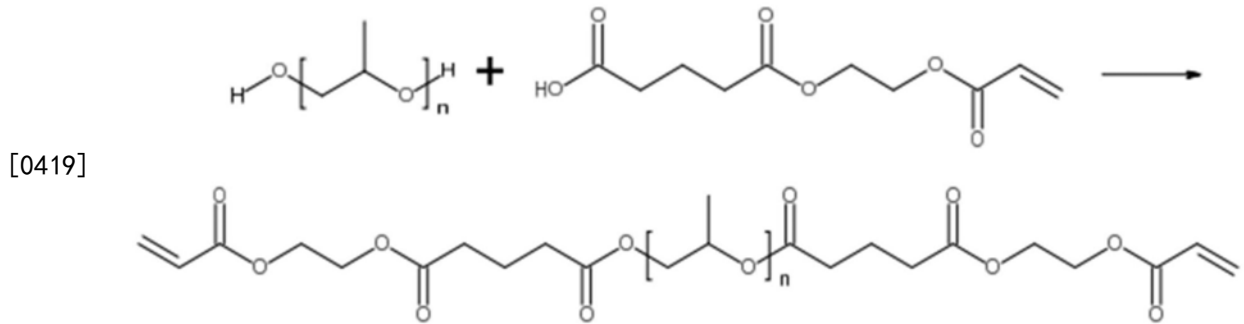
[0414] 在配备有磁力搅拌棒和N<sub>2</sub>流的1升圆底烧瓶中, 将三甲基六亚甲基二异氰酸酯溶解于二氯甲烷 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500mL, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司) 中。添加二月桂酸二丁基锡。在室温下连续搅拌下, 以小增量添加丙烯酸2-羟基酯 (HEA, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司) 在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50ml) 中的溶液。在完全添加后, 将内容物在室温下搅拌1小时。在30°C下在旋转蒸发器中除去溶剂。通过将烧瓶在真空泵下放置过夜进行进一步干燥。记录NMR, 该NMR显示所需产物。使用ARG2流变仪在25°C和1.000的剪切速率下测量粘度, 发现 $\eta = 8.388 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0415] 实施例10: 制备戊二酸2-丙烯酰氧基乙基酯



[0417] 将丙烯酸2-羟乙酯 (HEA, 150.25g, 1,293mmol, 美国马萨诸塞州图克斯伯里 (邮区编码:01876) 的阿法埃莎公司) 放置在500mL 3颈圆底烧瓶中, 该圆底烧瓶配备有与温度控制器连接的热电偶、机械搅拌器和与鼓泡器连接的空气管线。将HEA缓慢加热至100°C, 在此期间经30分钟以4至5次增量添加戊二酸酐 (147.6g, 1,294mmol, 美国俄勒冈州波特兰的TCI美国公司)。得到透明溶液。继续在100°C下搅拌和加热5小时。然后关闭热量。在500MHz机器上记录NMR, 该NMR表明反应完成, 得到所需产物。

[0418] 实施例11: 制备聚环氧丙烷-1,000双(2-丙烯酰氧基戊二酸)酯。(PPO-1000酯DA)



[0420] 按照以上实施例5中所述的规程,使用聚环氧丙烷-1,000 (来自美国密歇根州米德兰市的陶氏化学公司 (Dow Chemical, Midland, MI USA) 的PPO-1,000) 和戊二酸2-丙烯酰氧基乙基酯 (戊二酸HEA) 进行制备。通过NMR确认产物结构。

[0421] 使用ARG2流变仪在25°C和1.000的剪切速率下测量粘度,并且 $\eta=0.3185\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0422] 实施例E12-E24:基于新型PPO低聚物的可光致固化的组合物

[0423] 将下表4中所示的实施例12 (E12) 制剂在玻璃广口瓶中混合。将E12混合物放置在滚动搅拌器上,以制备均质化混合物。在真空下,通过在Thinky行星式搅拌器中以2000rpm的速度混合,将混合物脱气1分钟。然后将混合物倾注到硅氧烷狗骨形模具中 (V型模具, ASTM D638)。将填充的模具放置在两块玻璃板之间并且在广谱UV室 (Dymax光固化系统2000型泛光 (Dymax Light Curing Systems Model 2000 Flood)) 中固化5分钟。将样品脱模并且在室中再固化5分钟。这些狗骨形物以5毫米/分钟的速率在5kN负荷传感器的Insight MTS上进行测试。没有对样品进行应变测量,并且根据十字头的移动获得断裂伸长率。使用9.53mm的标距来计算应变。测试五个重复样品。测定样品的拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率,并且在下表5中示出。随后的实施例E13-E23类似地制备 (制剂汇总于下表4中) 并且机械性能汇总于表5中。比较例CE1、CE2、CE3和CE4以相同的方式制备和测试。

[0424] 表4:利用PPO低聚物的可光致固化的制剂 (份数)

[0425]

实施例	EXO 10	EXO 108	TEG DMA	PPO 400	PPO 1000 *	PPO 2000	PPO 4000	TPO	BHT	TinOB
CE1	80	-	20	-	-	-	-	1	0.1	0.1
CE2	-	80	20	-	-	-	-	1	0.1	0.1
CE3	50	-	-	-	-	-	50	1	0.1	0.1
CE4	60	-	10	-	-	30	-	1	0.1	0.1
E12	50	-	-	-	50 (实施例 1)	-	-	1	0.1	0.1
E13	70	-	20	-	10 (实施例 1)	-	-	1	0.1	0.1
E14	70	-	10	-	20 (实施例 1)	-	-	0.5	0.025	0.025
E15	70	-	10	10 (实施例 2)	10 (实施例 1)	-	-	0.5	0.025	0.025
E16	70	-	10	20 (实施例 6)	-	-	-	0.5	0.025	0.025
E17	-	-	20	-	80 (实施例 8)	-	-	0.5	0.025	0.025
E18	70	-	10	-	20 (实施例 8)	-	-	0.5	0.025	0.025
E19	70	-	10	-	20 (实施例 11)	-	-	0.5	0.025	0.025
E20	-	60	25	-	15 (实施例 8)	-	-	0.5	0.025	0.025
E21	-	50	-	-	-	50	-	0.5	0.025	0.025
E22 *	65	-	5	-	20 (实施例 1)	-	-	0.5	0.05	0.05
E23	35	35	10	-	-	20	-	0.5	0.05	0.05

[0426] \*实施例E22也包含10份的D-甲基丙烯酸酯。

[0427] 实施例E24以与实施例E12-E23相同的方式制备,不同的是以下组分和量:47.5份Exothane 10、15.84份IBuMA、15.8份EHMA、15.84份HEMA、5份PPO 400(实施例6)、0.5份TPO、0.025份BHT和0.025份TinOB。

[0428] 表5:PPO低聚物可光致固化的制剂的机械性能

[0429]

样品ID	拉伸强度(标准偏差)MPa	断裂伸长率(标准偏差)MPa
CE1	61.44(0.94)	27.8(10.3)
CE2	28.94(2.3)	91(14.5)
CE3	不相容	不相容
CE4	不相容,变得浊雾	不相容,变得浊雾
E12	10.6(1.1)	103.5(9.2)
E13	42.2(2.9)	45.9(10.6)
E14	37.6(3.1)	83.6(10.7)
E15	39(3.5)	43.8(22)
E16	38.7	35.3
E17	25.7(2.7)	42.6(10.7)
E18	31.5(1.4)	49.8(11.7)
E19	32.5(3.1)	75.6(13.2)
E20	31.7(3.6)	60.8(16.6)

E21	6.3 (0.6)	65.9 (11.2)
E22	30.2 (1.6)	102.9 (7.6)
E23	20.3 (2.1)	44.1 (15.1)
E24	30.4 (2.1)	94.0 (23.4)

[0430] 从上面的实施例可以看出, PPO低聚物的添加大大增加了断裂伸长率, 同时保持了材料可接受的强度。通过选择特定比率的制剂, 可以制成刚性至弹性的材料。

[0431] 实施例25: 打印正畸透明托盘对准器

[0432] 将E22的制剂在具有385nm LED电源和约16mW/cm<sup>2</sup>功率的Asiga PIC02 HD增容聚合3D打印机(购自加利福尼亚州阿纳海姆希尔斯的美国Asiga (Asiga USA, Anaheim Hills, CA))上进行光聚合。

[0433] 将对准器的STL文件加载到软件中, 并生成支撑结构。在光致聚合之前将打印机的树脂浴加热至35-40°C以降低粘度至能够制造制品。使用了以下设置: 切片厚度=50μm, 烧入层=1, 分离速度=10mm/s, 每层滑动=1, 烧入暴露时间=20.0s, 正常暴露时间=4s。然后在异丙醇中清洁光致聚合对准器以去除未反应的树脂, 然后在融合灯下每侧上后固化90分钟。光致聚合对准器与模型适配, 显示了增材制造部件的精度。对准器还具有可接受的强度和柔韧性。

[0434] 上述所有专利和专利申请均据此明确地以引用方式并入。上述实施方案均为本发明的例示, 并且其他构造也是可以的。因此, 本发明不应被认为限于以上详述并且在附图中示出的实施方案, 而是仅受所附权利要求及其等同形式的适当范围所规定。

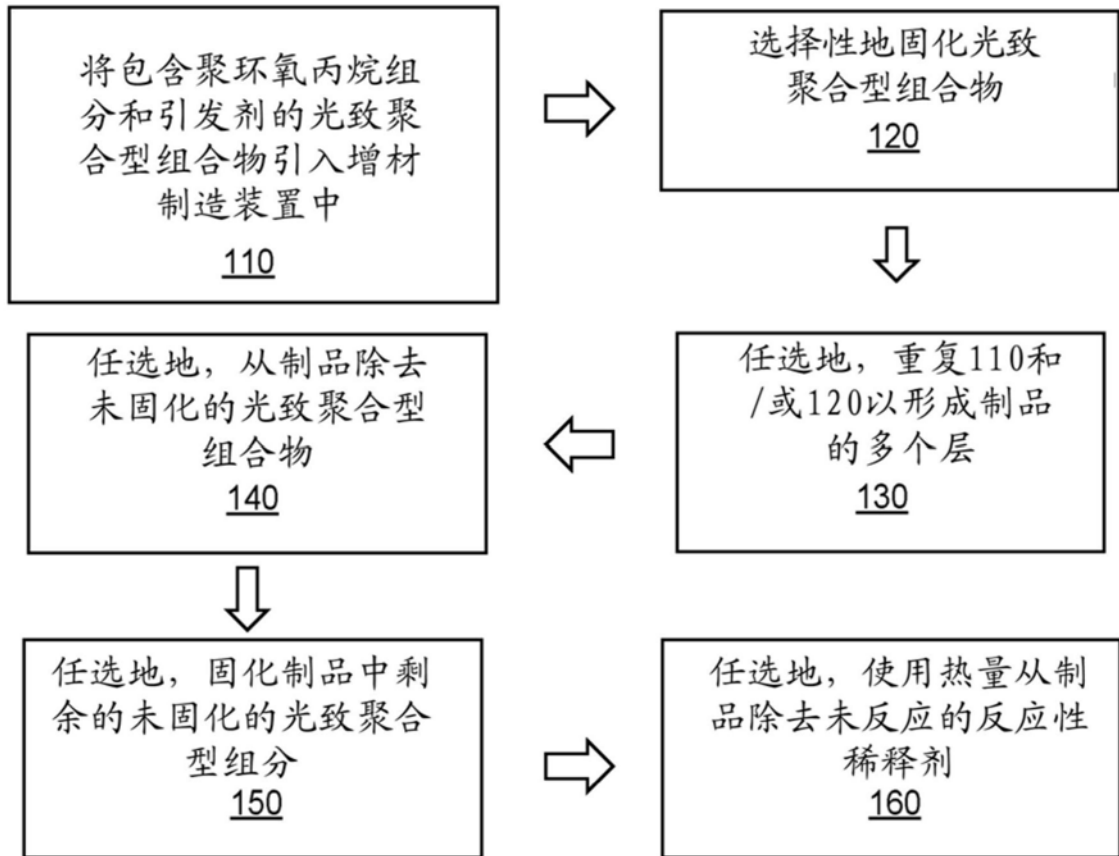


图1

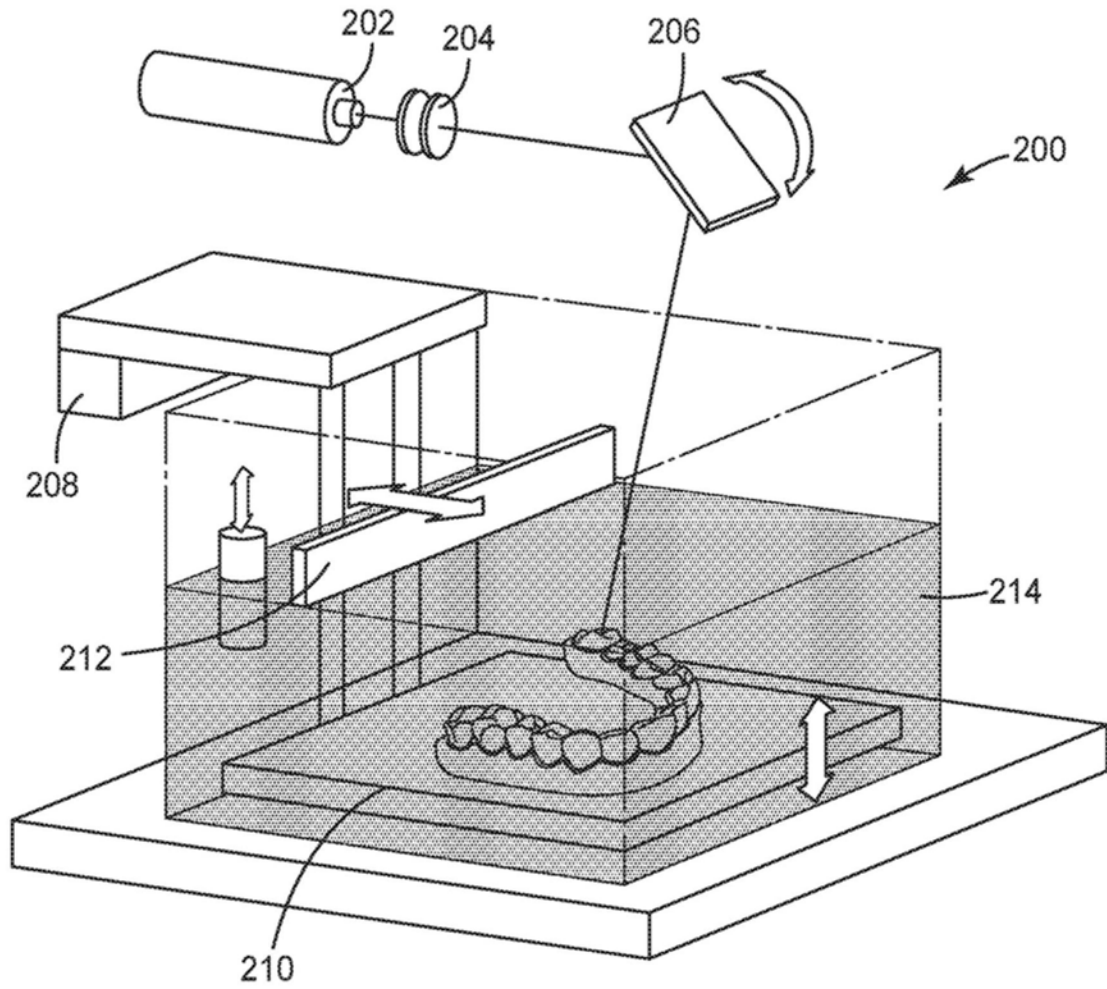


图2

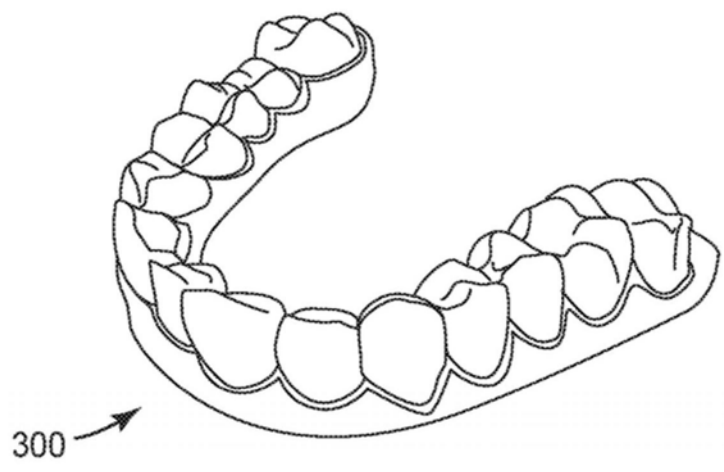


图3

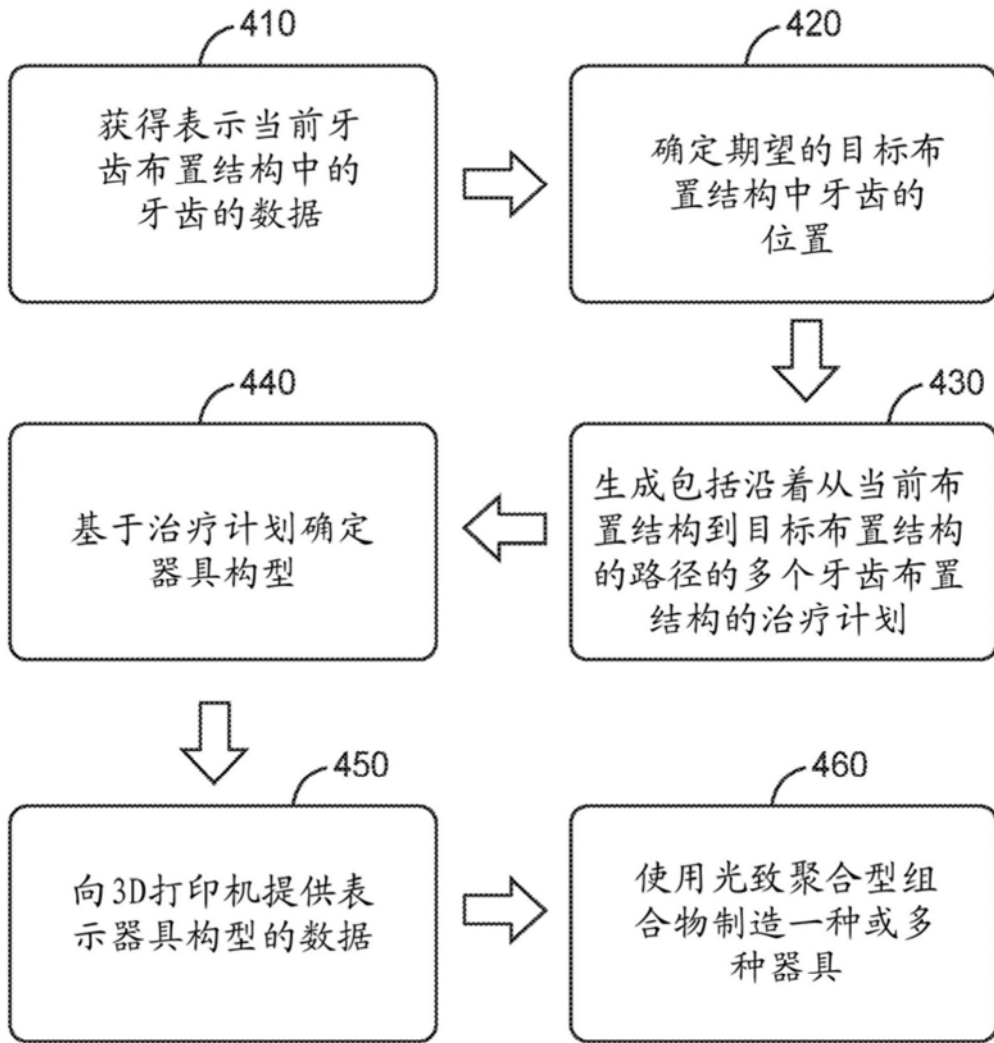


图4

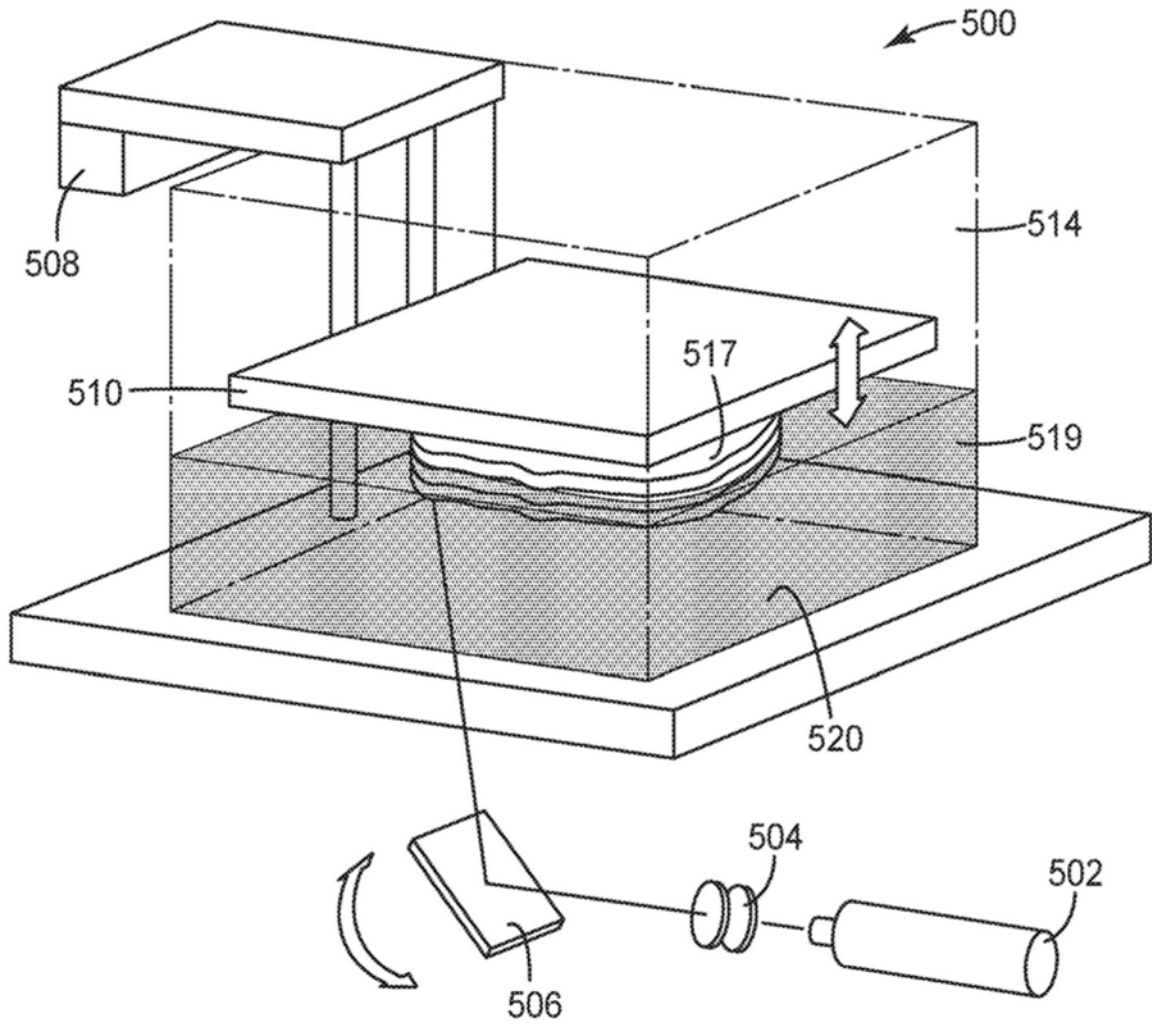


图5

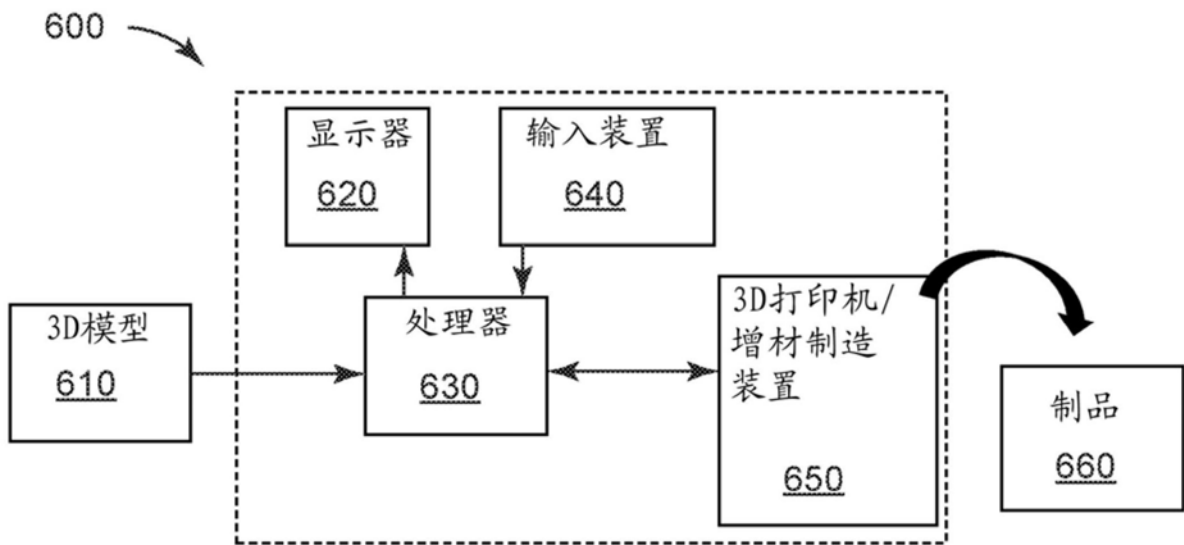


图6

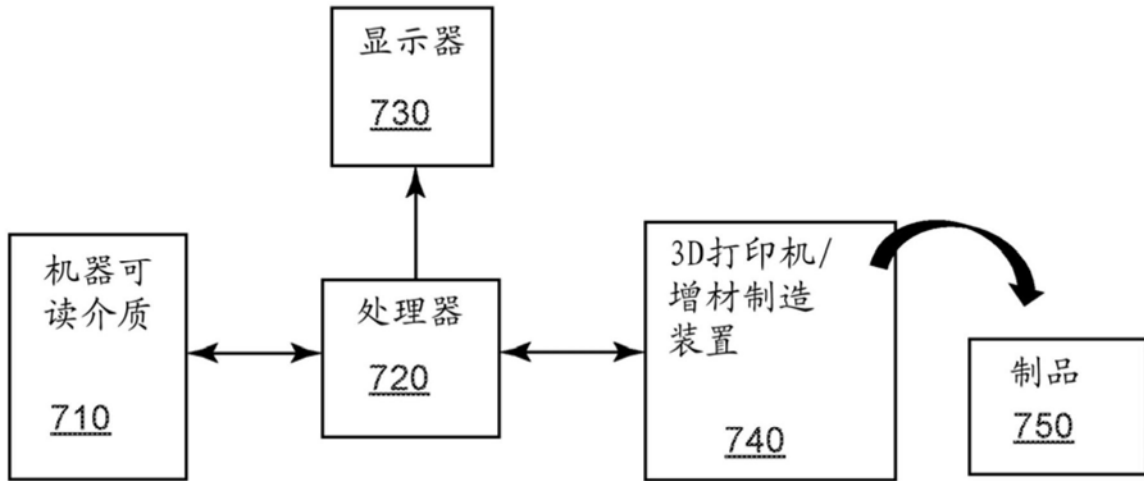


图7

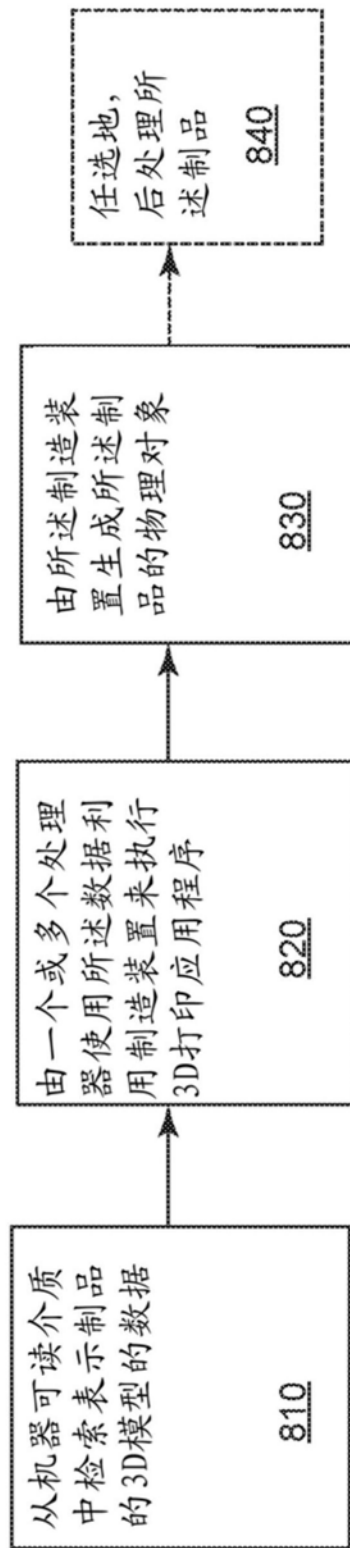


图8

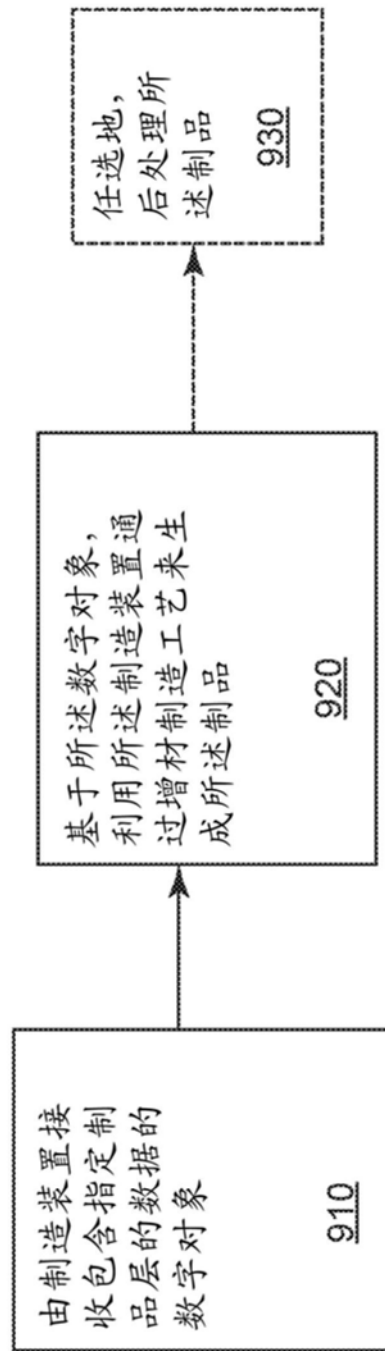


图9

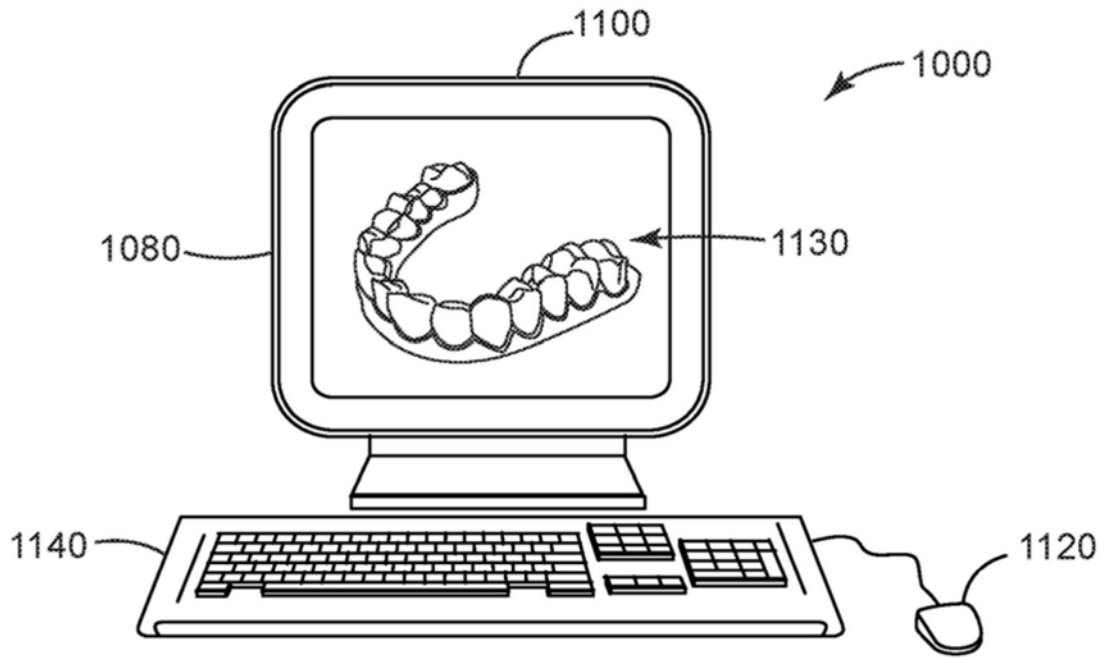


图10