(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114127145 B
(45)授权公告日 2024.07.02

(21)申请号 202080051774.0
(22)申请日 2020.07.16
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114127145 A
(43)申请公布日 2022.03.01
(30)优先权数据
62/875,014 2019.07.17 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.01.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2020/000621 2020.07.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/009565 EN 2021.01.21
(73)专利权人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布
(72)发明人 J.斯科尔特 B.麦克格雷尔
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 宋莉
(51)Int.Cl.
C08G 18/22(2006.01)
C08G 18/42(2006.01)
C08G 18/48(2006.01)
C08G 18/67(2006.01)
C08G 18/75(2006.01)
C08G 18/76(2006.01)
C08L 75/16(2006.01)
C09J 175/16(2006.01)
(56)对比文件
CN 102942672 A,2013.02.27
US 4131602 A,1978.12.26
审查员 王兢

权利要求书3页 说明书24页 附图1页

(54)发明名称

(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物以及制备和使用这样的低聚物的方法

(57)摘要

提供(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其具有:a)包括第一链段和第二链段的低聚物骨架以及b)(甲基)丙烯酸酯官能化端基。这样的低聚物可用作可固化组合物的组分。第一链段、第二链段和(甲基)丙烯酸酯官能化端基通过得自多异氰酸酯的连接部分而连接在一起。第一链段为包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团且具有至少250道尔顿的数均分子量的第一链段前体的残基。第二链段为包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团且具有至少250道尔顿的数均分子量的不同于第一链段前体的第二链段前体的残基。第一链段和第二链段呈现出至少约4且不超过约9的汉森溶解度参数距离相对能量差。

CN 114127145 B

1.(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其包括:a)包括第一链段和第二链段的低聚物骨架以及b)(甲基)丙烯酸酯官能化端基,其中第一链段、第二链段和(甲基)丙烯酸酯官能化端基通过得自多异氰酸酯的连接部分而连接在一起并且其中第一链段为包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团且具有至少250道尔顿的数均分子量的第一链段前体的残基以及第二链段为包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团且具有至少250道尔顿的数均分子量的不同于第一链段前体的第二链段前体的残基,其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过9,

其中第一链段前体具有数均分子量且第二链段前体具有与第一链段前体的数均分子量相差至少1000道尔顿的数均分子量。

2.如权利要求1所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过8.5。

3.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物在25℃下为液体或在25℃下为固体并且当与基于重量/重量计最高达40%的在25℃下为液体的反应性稀释剂组合时形成在25℃下为液体的组合物。

4.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物具有3000-30,000道尔顿的数均分子量。

5.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中(甲基)丙烯酸酯官能化端基为(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸巯烷基酯或(甲基)丙烯酸氨基烷基酯的残基。

6.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中(甲基)丙烯酸酯官能化端基为(甲基)丙烯酸羟乙酯的残基。

7.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中多异氰酸酯为二异氰酸酯。

8.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中多异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、氢化亚二甲苯基二异氰酸酯、亚甲基双(4-异氰酸合环己烷)及其组合。

9.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中在第一链段前体和第二链段前体之一或二者中的异氰酸酯反应性官能团选自羟基、硫醇基和氨基。

10.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体独立地选自聚合物型多元醇。

11.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体独立地选自聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚酯多元醇。

12.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体独立地选自聚丙二醇、聚四亚甲基氧化物二醇、聚(己二酸新戊二醇酯)多元醇、亚甲基双[4-环己基(2-羟基-2-甲基乙基)氨基甲酸酯]、和丙氧基化的新戊二醇。

13.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体在数均分子量方面彼此不同。

14.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体二者各自独立地具有不超过5000道尔顿的数均分子量。

15.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体二者各自独立地具有250-5000道尔顿的数均分子量,它们彼此相差至少1000道尔顿。

16.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段和第二链段沿着低聚物骨架统计学地分布。

17.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段和第二链段没有沿着低聚物骨架统计学地分布。

18.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中低聚物骨架包括多个连接体,所述连接体选自氨基甲酸酯连接体、脲连接体和硫代氨基甲酸酯连接体。

19.如权利要求1或2所述的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中:

b)第一链段前体为具有400-600道尔顿的数均分子量的聚(己二酸新戊二醇酯)且第二链段前体为具有3000-4000道尔顿的数均分子量的聚(四亚甲基氧化物)二醇;或

c)第一链段前体为具有550-750道尔顿的数均分子量的聚(四亚甲基氧化物)二醇且第二链段前体为具有1800-2200道尔顿的数均分子量的聚(己二酸新戊二醇酯)。

20.通过包括如下的方法获得的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物:

a)使具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体与多异氰酸酯反应以获得第一异氰酸酯封端的中间体低聚物;

b)使第一异氰酸酯封端的中间体低聚物与另外的多异氰酸酯和具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体反应以获得第二异氰酸酯封端的中间体低聚物;和

c)使第二异氰酸酯封端的中间体低聚物与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物;

其中第一链段前体和第二链段前体在组成上彼此不同并且其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过9,

其中第一链段前体具有数均分子量且第二链段前体具有与第一链段前体的数均分子量相差至少1000道尔顿的数均分子量。

21.通过包括如下的方法获得的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物:

a)使具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体和具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体的混合物与多异氰酸酯反应以获得异氰酸酯封端的中间体低聚物;和

b)使异氰酸酯封端的中间体低聚物与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物;

其中第一链段前体和第二链段前体在组成上彼此不同并且其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过9,

其中第一链段前体具有数均分子量且第二链段前体具有与第一链段前体的数均分子量相差至少1000道尔顿的数均分子量。

22.用于制备(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的方法,其包括:

a)使具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官

能团的第一链段前体与多异氰酸酯反应以获得第一异氰酸酯封端的中间体低聚物;

b)使第一异氰酸酯封端的中间体低聚物与另外的多异氰酸酯和具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体反应以获得第二异氰酸酯封端的中间体低聚物;和

c)使第二异氰酸酯封端的中间体低聚物与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物;

其中第一链段前体和第二链段前体在组成上彼此不同并且其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过9,

其中第一链段前体具有数均分子量且第二链段前体具有与第一链段前体的数均分子量相差至少1000道尔顿的数均分子量。

23.用于制备(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的方法,其包括:

a)使具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体和具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体的混合物与多异氰酸酯反应以获得异氰酸酯封端的中间体低聚物;和

b)使异氰酸酯封端的中间体低聚物与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物;

其中第一链段前体和第二链段前体在组成上彼此不同并且其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过9,

其中第一链段前体具有数均分子量且第二链段前体具有与第一链段前体的数均分子量相差至少1000道尔顿的数均分子量。

24.可固化组合物,其包括至少一种根据权利要求1-19任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物和至少一种不同于根据权利要求1-19任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的另外的组分。

25.经固化的组合物,其通过使包括至少一种根据权利要求1-19任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的可固化组合物固化而获得。

26.制品,其包括根据权利要求25的经固化的组合物。

27.制备经固化的组合物的方法,其包括:使包括至少一种根据权利要求1-19任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的可固化组合物暴露于有效固化至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的量的光化辐射。

(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物以及制备和使用这样的低聚物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物、制备这样的低聚物的方法、基于所述低聚物的可固化组合物、使用所述低聚物的方法、以及包含固化形式的所述低聚物的组合物和制品。

背景技术

[0002] 在本领域中已知许多不同类型的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,包括(甲基)丙烯酸酯官能化氨基甲酸酯低聚物,其特征在于具有在低聚物型聚氨酯骨架上(典型地,在该低聚物的末端处)取代的一个或多个(甲基)丙烯酸酯官能团。(甲基)丙烯酸酯官能化氨基甲酸酯低聚物可通过多种方法合成,包括例如使聚合物型多元醇如聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇或聚酯多元醇与过量的多异氰酸酯反应以形成异氰酸酯官能化氨基甲酸酯预聚物并且然后使异氰酸酯官能化氨基甲酸酯预聚物与包含异氰酸酯反应性官能团和(甲基)丙烯酸酯官能团二者的试剂如(甲基)丙烯酸羟乙酯反应。已经发现这样的(甲基)丙烯酸酯官能化氨基甲酸酯低聚物是这样的组合物的可使用组分:其能够使用UV辐照或其它方法固化(聚合)以形成作为涂料、胶粘剂、密封剂、增材制造树脂、模塑树脂等起作用的经固化的组合物。

[0003] 例如,美国专利申请公开No.2017/0158803 A1描述了氨基甲酸酯丙烯酸类聚合物,其为包括如下的成分的反应产物:[i]第一均聚物型或共聚物型聚碳酸酯多元醇;[ii]有机多异氰酸酯;和[iii]羟基官能化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0004] 在另一实例中,美国专利No.6,562,881 B2公开了氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯封端树脂,其由已经与多异氰酸酯组分和(甲基)丙烯酸羟烷基酯反应的多元醇的烷氧基化加合物制备。

[0005] 此外,美国专利No.5,219,896教导了包含基于聚碳酸酯的丙烯酸酯封端的聚氨酯的可光固化液体涂料组合物。

[0006] 尽管在本领域中已知许多不同类型的(甲基)丙烯酸酯官能化氨基甲酸酯低聚物,但是仍然需要在用作可固化组合物的组分时能够提供提高或改善的性能的低聚物。特别地,如下将是合乎期望的:开发新的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其提高经固化的制品例如膜的拉伸性质,所述经固化的制品由包含这样的低聚物的可固化组合物制备。有利地,这样的改善的低聚物将具有另外的特性例如相对低的粘度、低雾度、以及与反应性稀释剂和典型地在这样的可固化组合物中使用的其它组分的良好相容性。

发明内容

[0007] 根据发明的某些方面,提供(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其包括如下、基本上由如下组成或由如下组成:a)包括第一链段和第二链段的低聚物骨架以及b)(甲基)丙烯酸酯官能化端基,其中第一链段、第二链段和(甲基)丙烯酸酯官能化端基通过得自多异氰酸酯

的连接部分而连接在一起并且其中第一链段为包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团且具有至少250道尔顿的数均分子量的第一链段前体的残基(残留物)以及第二链段为包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团且具有至少250道尔顿的数均分子量的不同于第一链段前体的第二链段前体的残基,其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少约4且不超过约9。

[0008] 本发明还提供制备这样的低聚物的方法,其包括其中第一和第二链段前体顺序地与多异氰酸酯反应以形成异氰酸酯封端的中间体低聚物,然后该异氰酸酯封端的中间体低聚物用包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物封端以提供(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的方法,以及其中第一和第二链段前体同时与多异氰酸酯反应以形成异氰酸酯封端的中间体低聚物,然后该异氰酸酯封端的中间体低聚物用包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物封端以提供(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的方法。

[0009] (甲基)丙烯酸酯官能化低聚物可通过包括光固化在内的多种机制固化,以提供具有有用性质例如改善的拉伸强度的经固化的组合物。(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物可与其它反应性组分和其它添加剂配制以获得可用作涂料、胶粘剂、密封剂、增材制造树脂等的可固化组合物。

附图说明

[0010] 图1为比较固化形式的分段式(segmented)和非分段式(unsegmented)氨基甲酸酯-丙烯酸酯低聚物(实施例5和6以及对比例7和8)的拉伸性质的图示。

[0011] 图2以图的形式说明对于实施例9和10的配制物获得的胶粘性数据。

具体实施方式

[0012] (甲基)丙烯酸酯官能化低聚物

[0013] 本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物可被描述为这样的低聚物型物质,其包括a)包括至少一个第一链段和至少一个不同于第一链段的第二链段的低聚物骨架以及b)(甲基)丙烯酸酯官能化端基。如本文中使用的,术语"(甲基)丙烯酸酯"是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯二者。第一链段、第二链段和(甲基)丙烯酸酯官能化端基通过得自多异氰酸酯(特别地,二异氰酸酯)的连接部分而连接在一起。第一链段为具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体的残基。第二链段为具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体的残基。另外,第一链段和第二链段被选择成具有至少约4且不超过约9的汉森溶解度参数距离相对能量差。

[0014] 根据本发明的方面的示例性(非限制性)(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的结构可示意性地说明如下(式I):

[0015] Acry-X-B-X-B-X-A-X-A-X-A-X-A-X-B-X-B-X-Acry(I)

[0016] 其中:

[0017] A =第一链段(包含两个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体的残基);

[0018] B=第二链段(包含两个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体的残基);

[0019] X＝得自二异氰酸酯的连接部分;和

[0020] Acry＝包括(甲基)丙烯酸酯官能化端基的包含(甲基)丙烯酸酯的部分。

[0021] 式I为具有“分段式”低聚物型结构的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的实例,其中第一链段A聚集在一起(形成链段X-A-X-A-X-A-X-A-X)并且第二链段B也聚集在一起(形成链段X-B-X-B-X)。

[0022] 另一种根据本发明的方面的示例性(非限制性)(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的结构可示意性地说明如下(式II):

[0023] Acry-X-B-X-B-X-A-X-A-X-B-X-A-X-B-X-A-X-Acry(II)

[0024] 其中:

[0025] A＝第一链段(包含两个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体的残基);

[0026] B＝第二链段(包含两个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体的残基);

[0027] X＝得自二异氰酸酯的连接部分;和

[0028] Acry＝包括(甲基)丙烯酸酯官能化端基的包含(甲基)丙烯酸酯的部分。

[0029] 式II为具有“统计学”低聚物型结构的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的实例,其中第一链段A和第二链段B以无规的方式彼此散布。

[0030] 第一链段A和第二链段B在其化学组成方面彼此不同。它们在其数均分子量方面也可彼此不同。各自为包含两个异氰酸酯反应性官能团(例如,羟基、硫醇、伯氨基或仲氨基)和多个重复单元的链段前体例如聚醚多元醇、聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇的残基。例如,链段A和B可各自对应于通式(III'):

[0031] -O-[聚合物]-O- (III')

[0032] 其中[聚合物]为聚氧亚烷基、聚碳酸酯或聚酯链,条件是A和B在组成上彼此不同。

[0033] 根据发明的某些实施方式,在结构式(I)和(II)中的X(得自二异氰酸酯的连接部分)可由下式(IV')表示:

[0034] -C(＝O)NH-R-NHC(＝O)- (IV')

[0035] 其中R为有机部分,例如烃基部分。

[0036] 在以上结构式(I)和(II)中,“Acryl”(包括(甲基)丙烯酸酯官能化端基的包含(甲基)丙烯酸酯的部分)在某些实施方式中可对应于式(V'):

[0037] $-Y-R^1-O-C(=O)CR^2=CH_2$ (V')

[0038] 其中R^1为二价有机部分,R^2为H或CH_3,和Y为O、S或NR^3,其中R^3为H或烷基(例如,C1-C10烷基)。在某些实施方式中,Y为NR^3且R^3为叔烷基例如叔丁基、叔戊基(t-amyl)(叔戊基(t-pentyl))、或叔己基。合适的二价有机部分(R^1)的实例包括例如亚烷基(例如,亚乙基、亚丙基(例如$-CH_2CH(CH_3)-$)、亚丁基)、低聚(氧亚烷基)(例如,低聚(氧亚乙基))、烷氧基化低聚(己内酯)、烷氧基化低聚(丙交酯)、和烷氧基化低聚(己内酯-共-丙交酯)、以及可能的低聚(己内酯)、低聚(丙交酯)、和低聚(己内酯-共-丙交酯)。

[0039] 根据发明的某些实施方式,(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物在25℃下为液体。在这样的实施方式中,(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物在25℃下的粘度可为例如不超过100,000厘泊、不超过50,000厘泊、或不超过25,000厘泊。然而,在其它实施方式中,(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物在25℃下可为固体。这样的固体(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物当与一种或多种在25℃下为液体的反应性稀释剂组合时可形成在25℃下为液体的组合物。这样的液体组

合物可包括例如最高达40重量%的液体反应性稀释剂,基于固体(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的重量。

[0040] 如通过使用聚苯乙烯校正标准物的凝胶渗透色谱法测量的,(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的数均分子量可根据可能需要的进行改变以实现由包含所述(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的可固化组合物制备的经固化的组合物的目标特性例如粘度以及机械和物质性质。然而,典型地,(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物具有至少3000、至少4000或至少5000道尔顿但不大于30,000道尔顿、不大于20,000道尔顿、不大于18,000道尔顿、或不大于15,000道尔顿的数均分子量。例如,(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的数均分子量可为2000道尔顿-30,000道尔顿、3000道尔顿-20,000道尔顿或4000道尔顿-15,000道尔顿。

[0041] (甲基)丙烯酸酯官能化低聚物可具有线性结构,但在发明的其它实施方式中可具有星形、辐射状或支化结构。根据发明的某些方面,(甲基)丙烯酸酯官能团存在于(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的各末端(端点)处。根据发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物可每分子包含单个(甲基)丙烯酸酯官能团,但优选地每分子包含两个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团。例如,(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物可每分子包含两个、三个、四个、五个或六个(甲基)丙烯酸酯官能团。根据某些实施方式,(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物不包含不同于(甲基)丙烯酸酯官能团的任何烯属不饱和官能团。

[0042] 根据本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物可使用链段前体、多异氰酸酯、(甲基)丙烯酸酯官能化端基前体制备,且合成方法更详细地如下描述。

[0043] 链段前体

[0044] 本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物包含包括第一链段和第二链段的低聚物骨架,其中第一链段为具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体的残基以及第二链段为具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的不同于第一链段前体的第二链段前体的残基,其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少约4且不超过约9。

[0045] 根据某些实施方式,第一链段前体和第二链段前体之一或二者每分子包含两个异氰酸酯反应性官能团。典型地,异氰酸酯反应性官能团在第一和第二链段前体的末端处。合适的异氰酸酯反应性官能团包含:包括伯、仲和叔羟基在内的羟基(-OH)基团,包括伯、仲和叔硫醇基团在内的硫醇(-SH),以及伯和仲氨基(-NH_2或-NHR,其中R可为例如有机取代基如烷基)。

[0046] 存在于第一链段前体和第二链段前体中的重复单元可为任何已知类型,包括例如氧亚烷基、碳酸酯和酯重复单元。在特定的链段前体内的重复单元可彼此相同或不同(即,重复单元可相同或可包括两种或更多种不同的重复单元,例如,在其中链段前体为聚醚多元醇的情况下的氧亚乙基和氧亚丙基重复单元二者)。

[0047] 在链段前体内的重复单元的数量可根据需要变化以实现链段前体和在所得的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物中获得的相应链段的期望或目标数均分子量。链段前体应具有至少250道尔顿的数均分子量。在其它实施方式中,链段前体具有至少300道尔顿、至少350道尔顿或至少400道尔顿的数均分子量。一般而言,优选链段前体的数均分子量不大于5000道尔顿。根据其它实施方式,链段前体的数均分子量不大于4500道尔顿或不大于4000道尔

顿。例如,第一和第二链段前体可具有250-5000道尔顿、300-4500道尔顿、或350-4000道尔顿的数均分子量。

[0048] 如前面所提及的,第一链段前体和第二链段前体不仅在组成上、而且在其数均分子量方面可彼此不同。根据发明的一种实施方式,第一链段前体具有与第二链段前体的数均分子量相差至少1000道尔顿的数均分子量。

[0049] 第一链段前体和第二链段前体应选择成使得当引入到(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物中时,第一链段和第二链段呈现出至少约4且不超过约9的汉森溶解度参数距离相对能量差。例如,第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差可为至少4且不超过8.5。

[0050] 汉森溶解度参数由三个参数组成,所述三个参数代表物质的分子之间作用的力(色散力、极性中间力和氢键力),并且可根据Charles Hansen在标题"Hansen Solubility Parameters:A User's Handbook,"第二版(2007)Boca Raton,Fla.:CRC Press.ISBN 978-0-8493-7248-3的著作中提出的方法计算。根据该方法,称为"汉森参数"的三个参数δ_d、δ_p、和δ_h足以预测溶剂对于给定分子的行为。以$MPa^{1/2}$计的参数δ_d量化分子之间的色散力即范德华力的能量。以$MPa^{1/2}$计的参数δ_p代表分子间偶极相互作用的能量。最后,以$MPa^{1/2}$计的参数δ_h量化得自分子间氢键的能量,即经由氢键相互作用的能力。三个参数的平方和对应于Hildebrand溶解度参数(δ_{tot})的平方。

[0051] 三个汉森溶解度参数定义了三维汉森空间。材料的三个汉森溶解度参数是汉森空间中的坐标。因此,材料的汉森溶解度参数决定了汉森空间中材料的相对位置。多种组分的混合物的汉森溶解度参数是构成混合物的各个组分的汉森溶解度参数的体积加权的组合。因此,多种组分的混合物也具有在汉森空间中的相对位置。汉森溶解度参数距离(Ra)是任何两种材料之间的汉森空间的距离。Ra可从下面的方程1确定:

[0052] $$Ra=\sqrt{4(\delta_{d2}-\delta_{d1})^2+(\delta_{p2}-\delta_{p1})^2+(\delta_{h2}-\delta_{h1})^2} \quad (方程\ 1)$$

[0053] 其中δ_{d1}、δ_{p1}、和δ_{h1}分别为两种组分之一的色散、极性和氢键汉森溶解度参数且δ_{d2}、δ_{p2}、和δ_{h2}分别为两种组分的另一种的色散、极性和氢键汉森溶解度参数。可以经验确定或可在公布的表中找到特定组分的汉森溶解度参数的值。

[0054] 聚合物型多元醇特别适合用作本发明中的链段前体。如本文中使用的,术语"聚合物型多元醇"是指每分子具备两个更多个异氰酸酯反应性羟基的聚合物。优选地,羟基是伯和/或仲羟基。根据某些实施方式,羟基可位于聚合物的末端处。然而,羟基也可沿着聚合物的骨架或在悬垂于聚合物骨架的侧链或基团上存在。根据一种优选实施方式,聚合物型多元醇可每分子包含两个异氰酸酯反应性羟基(即,聚合物型二醇)。聚合物型多元醇的聚合物部分可包括多个重复单元例如氧亚烷基单元、酯单元、碳酸酯单元、丙烯酸类单元、亚烷基单元等或其组合。

[0055] 根据发明的某些实施方式,聚合物型多元醇可由下式(III)表示:

[0056] HO-[聚合物]-OH (III)

[0057] 其中[聚合物]为聚氧亚烷基、聚碳酸酯或聚酯链。

[0058] 特别优选的聚合物型多元醇包括聚醚多元醇和聚酯多元醇。合适的聚醚多元醇包括例如聚四亚甲基二醇(四氢呋喃的羟基官能化聚合物)和聚乙二醇(环氧乙烷的羟基官能

化聚合物)。合适的聚酯多元醇包括例如聚(己内酯)、聚(丙交酯)、聚(己二酸亚烷基二醇酯)和聚(琥珀酸亚烷基二醇酯)。

[0059] 潜在可用于本发明的其它类型的聚合物型多元醇包括聚碳酸酯多元醇、聚二烯多元醇(例如,聚丁二烯二醇,包括完全或部分氢化聚二烯多元醇)和聚丙烯酸类多元醇。

[0060] 聚合物型多元醇的分子量可如可能需要或期望的进行变化以实现由其制备的(甲基)丙烯酸酯官能化氨基甲酸酯低聚物中的和/或包含所述(甲基)丙烯酸酯官能化氨基甲酸酯低聚物的可固化组合物和/或通过使所述可固化组合物固化而获得的经固化的组合物中的特定性质。例如,聚合物型多元醇的数均分子量可为至少300、至少350、或至少400道尔顿。在其它实施方式中,聚合物型多元醇可具有5000道尔顿或更小、4500道尔顿或更小、或4000道尔顿或更小的数均分子量。例如,聚合物型多元醇可具有250-5000道尔顿、300-4500道尔顿或350-4000道尔顿的数均分子量。

[0061] 多异氰酸酯

[0062] 为了制备根据本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,可采用一种多异氰酸酯或不同多异氰酸酯的混合物。如本文中使用的,术语“多异氰酸酯”是指每分子包含两个或更多个异氰酸酯(-NCO)官能团的有机化合物。根据优选实施方式,多异氰酸酯为二异氰酸酯。在其它优选实施方式中,多异氰酸酯为脂族多异氰酸酯(包括脂环族多异氰酸酯)或芳族多异氰酸酯。

[0063] 根据发明的某些实施方式,多异氰酸酯为可由下式(IV)表示的二异氰酸酯:

[0064] OCN-R-NCO (IV)

[0065] 其中R为二价有机部分,例如二价烃基部分。

[0066] 合适的多异氰酸酯的说明性示例包括(而不限制)异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二环己基甲烷4,4’-二异氰酸酯(也称为亚甲基二环己基二异氰酸酯或氢化MDI(HMDI))、六亚甲基二异氰酸酯(1,6-己烷二异氰酸酯)、4,4’-亚甲基双(苯基异氰酸酯)、二甲苯二异氰酸酯、二甲基联苯二异氰酸酯(邻二甲基联苯二异氰酸酯)、1,5-亚萘基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、联茴香胺二异氰酸酯、和多亚甲基多苯基异氰酸酯,包括其低聚物。优选的多异氰酸酯的实例包括甲苯二异氰酸酯(例如,2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯(例如,2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯和2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯)、亚二甲苯基二异氰酸酯(1,3-二异氰酸合甲基苯)、氢化亚二甲苯基二异氰酸酯(有时称为1,3-二异氰酸合甲基环己烷)、亚甲基双(4-异氰酸合环己烷)(有时称为氢化MDI或亚甲基-双-环己烷二异氰酸酯)及其组合。

[0067] 用于(甲基)丙烯酸酯官能化端基的前体

[0068] 在(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物上的(甲基)丙烯酸酯官能化端基可由异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物形成或得自异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物。因此,异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物可被认为是(甲基)丙烯酸酯官能化端基的前体。异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物包含至少一个(和优选地仅一个)与异氰酸酯官能团(例如,在多异氰酸酯上的异氰酸酯官能团或通过多异氰酸酯和第一和/或第二链段前体的反应而形成的异氰酸酯封端的中间体低聚物上的异氰酸酯官能团)呈反应性的官能团。异氰酸酯反应性官能团可为例如羟基(在与异氰酸酯基团反应时

得到氨基甲酸酯基团[-O-C(=O)-NH-])、伯或仲氨基(在与异氰酸酯基团反应时得到脲基团[-NR-C(=O)-NH-])、或硫醇基团(在与异氰酸酯基团反应时得到硫代氨基甲酸酯基团[-S-C(=O)-NH-])。异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物另外包含至少一个(和优选地仅一个)(甲基)丙烯酸酯官能团。

[0069] 根据发明的某些方面,采用具有根据式(V)的结构的异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物:

[0070] $H-Y-R^1-O-C(=O)CR^2=CH_2$ (V)

[0071] 其中R^1为二价有机部分,R^2为H或CH_3,且Y为O、S或NR^3,其中R^3为H或烷基(例如,C1-C10烷基)。在某些实施方式中,Y为NR^3和R^3为叔烷基例如叔丁基、叔戊基(叔戊基)、叔己基。合适的二价有机部分(R^1)的实例包括例如亚烷基(例如,亚乙基、亚丙基(例如-$CH_2CH(CH_3)$-)、亚丁基)、低聚(氧亚烷基)(例如,低聚(氧亚乙基))、烷氧基化低聚(己内酯)、烷氧基化低聚(丙交酯)、和烷氧基化低聚(己内酯-共-丙交酯)、以及可能的低聚(己内酯)、低聚(丙交酯)、和低聚(己内酯-共-丙交酯)。

[0072] 因此,根据发明的某些方面,所述至少一种异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物包括或为至少一种选自如下的异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物:N-烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯;环氧基(甲基)丙烯酸酯((甲基)丙烯酸和环氧化物的反应产物);(甲基)丙烯酸羟烷基酯(例如丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丁酯、1,6-己二醇单(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己烷二醇单(甲基)丙烯酸酯);烷氧基化(甲基)丙烯酸羟烷基酯(例如二乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇单(甲基)丙烯酸酯);烷氧基化低聚(己内酯)(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化低聚(丙交酯)(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化低聚(己内酯-共-丙交酯)(甲基)丙烯酸酯;及其组合。也可采用低聚(己内酯)(甲基)丙烯酸酯、低聚(丙交酯)(甲基)丙烯酸酯和低聚(己内酯-共-丙交酯)(甲基)丙烯酸酯。

[0073] 合适的N-烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯的实例包括(而不限制):叔丁基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯;叔戊基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯;叔己基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯;和叔丁基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯。

[0074] 异氰酸酯官能团(例如,在多异氰酸酯中的异氰酸酯官能团)与具有根据式(V)的结构的异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物的反应将导致在低聚物中引入具有根据式(V')的结构的(甲基)丙烯酸酯官能化基团:

[0075] $-Y-R^1-O-C(=O)CR^2=CH_2$ (V')

[0076] 其中R^1为二价有机部分,R^2为H或CH_3,且Y为O或NR^3,其中R^3为H或烷基(例如,C1-C10烷基)。

[0077] 异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物可为单酯(每分子包含单个(甲基)丙烯酸酯官能团)或多官能酯(每分子包含两个、三个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团)。合适的多官能酯的实例包括季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯和三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯。

[0078] 根据某些方面,异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物被选择成使得在(甲基)丙烯酸酯官能化氨基甲酸酯低聚物中形成的所得氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯或脲基团能够作为掩蔽或封端的异氰酸酯基团起作用,其中在某些条件下(例如,在100℃或更高的温度下加热),形成氨基甲酸酯或脲的反应是可逆的。参见例如美国专利No.9,676,

963,其教导出于所有目的通过引用全部并入本文中。

[0079] 用于制备(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的说明性方法

[0080] 用于制备根据本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的两种示例性方法可如下描述。

[0081] 方法1:根据发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物可通过包括至少以下步骤的方法合成。所得的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物将具有分段式结构:

[0082] a)使具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体与多异氰酸酯反应以获得第一异氰酸酯封端的中间体低聚物;

[0083] b)使第一异氰酸酯封端的中间体低聚物与另外的多异氰酸酯和具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体反应以获得第二异氰酸酯封端的中间体低聚物;和

[0084] c)使第二异氰酸酯封端的中间体低聚物与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物;

[0085] 其中第一链段前体和第二链段前体在组成上彼此不同并且其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过9。

[0086] 在步骤a)中,优选采用相对于第一链段前体上的异氰酸酯反应性官能团化学计量过量的多异氰酸酯。例如,可采用有效提供约1.1-约1.8的NCO:OH比的多异氰酸酯和第一链段前体的量。多异氰酸酯的异氰酸酯基团和异氰酸酯反应性官能团之间的期望反应可通过使用合适的氨基甲酸酯催化剂(如下面更详细地描述的)而促进。可将多异氰酸酯装料至合适的反应容器,并在搅拌下加热至合适的温度(例如,30℃-60℃)。如果使用氨基甲酸酯催化剂,可将其与多异氰酸酯一起装料或在已经将多异氰酸酯加热至所需温度之后引入,然后与多异氰酸酯混合。然后可将第一链段前体装料至反应容器并与多异氰酸酯和任选的氨基甲酸酯催化剂组合,优选地同时将反应容器的内容物混合。优选地将第一链段前体递增地(以增量方式)添加至反应容器,典型地在10分钟至2小时的时间段内添加。作为多异氰酸酯和第一链段前体之间的反应的结果可观察到放热。一旦已经添加第一链段前体,可将反应混合物的加热和搅拌继续有效使得第二链段前体的所有异氰酸酯反应性官能团反应的一段时间(典型地,约1-10小时)。反应混合物的温度可例如维持在60℃-110℃的温度。优选地,步骤a)在惰性(无氧)气体例如氮气且排除水分的气氛下进行。反应混合物可用惰性气体喷射(搅动)。步骤a)产生第一异氰酸酯封端的中间体低聚物,其通常将在第一链段前体的各末端处具有多异氰酸酯残基。典型地,将发生至少一些扩链,使得第一链段前体的两个或更多个分子通过多异氰酸酯的残基而连接在一起。

[0087] 例如,在其中多异氰酸酯为二异氰酸酯且第一链段为聚合物型二醇的情况下,第一异氰酸酯封端的中间体低聚物可具有可被示意性地如下表示的结构:

[0088] OCN-R-NHC(=O)O[-聚合物-OC(=O)NHRNHC(=O)O]$_m$-聚合物-O-C(=O)NH-R-NCO

[0089] 其中“聚合物”为反应的聚合物型二醇的聚合物型部分,R为对应于二异氰酸酯的非异氰酸酯部分的有机部分,且m为1或更大的整数,异氰酸酯封端的中间体低聚物仅包含得自第一链段前体的链段二者(即,不存在得自第二链段前体的链段)。

[0090] 在步骤a)之后,使第一异氰酸酯封端的中间体低聚物与第二链段前体在步骤b)中

反应。在混合和加热反应混合物的同时,可将第二链段前体在一段时间(例如,0.5小时-3小时)内递增地添加至包含第一异氰酸酯封端的低聚物的反应混合物。在完成添加第二链段前体之后将反应混合物的加热继续一段时间和温度,所述时间和温度有效使得达到第二链段前体的异氰酸酯反应性官能团与第一异氰酸酯封端的中间体低聚物上的异氰酸酯基团的完全反应,由此产生包含第二异氰酸酯封端的中间体低聚物的反应混合物。一般而言,合适的反应温度包括60℃-110℃的范围,并且合适的反应时间包括1至10小时的范围(在添加第二链段前体之后)。优选地,与步骤a)一样,步骤b)在惰性(无氧)气体例如氮气且排除水分的气氛下进行。反应混合物可用惰性气体喷射。

[0091] 在步骤c)中,使第二异氰酸酯封端的中间体低聚物的异氰酸酯基团与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物。一般而言,(甲基)丙烯酸酯化合物的量优选地选择成基于摩尔计大致等同于未反应的异氰酸酯基团的量。第二异氰酸酯封端的中间体低聚物的异氰酸酯含量可通过任何合适的分析方法(例如滴定)来测量。例如,异氰酸酯反应性官能团的摩尔数与异氰酸酯基团的摩尔数的比率可为0.9:1至1.2:1。可将(甲基)丙烯酸酯化合物一次性全部组合到包含第二异氰酸酯封端的中间体低聚物的反应混合物或递增地组合到其。在装料(甲基)丙烯酸酯之前,可将一种或多种抗氧化剂或聚合稳定剂(例如受阻酚类抗氧化剂)与反应混合物组合。进一步地,通常如下是合乎期望的:在含氧气氛(例如干燥空气气氛)下进行(甲基)丙烯酸酯化合物和第二异氰酸酯封端的中间体低聚物的反应。在添加(甲基)丙烯酸酯化合物之前,可用含氧气体喷射反应,其中在添加期间和之后维持喷射。可将反应混合物维持在一定的温度和一段时间,所述一定的温度和一段时间有效使得实现存在的异氰酸酯完全或几乎完全反应。例如,可将反应混合物在60℃-110℃下加热0.5-6小时。

[0092] 方法2:根据发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物可通过包括至少以下步骤的方法合成。所得的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物将具有统计学结构:

[0093] a)使具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体和具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体的混合物与多异氰酸酯反应以获得异氰酸酯封端的中间体低聚物;和

[0094] b)使异氰酸酯封端的中间体低聚物与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物;

[0095] 其中第一链段前体和第二链段前体在组成上彼此不同并且其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过9。

[0096] 在步骤a)中,优选采用相对于第一和第二链段前体上的异氰酸酯反应性官能团化学计量过量的多异氰酸酯。NCO:异氰酸酯反应性官能团摩尔比可如可能期望的进行变化以控制扩链程度以及因此的最终(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的数均分子量。例如,可采用有效提供约1.1-约1.8的NCO:OH比的多异氰酸酯以及第一和第二链段前体的量。多异氰酸酯的异氰酸酯基团和异氰酸酯反应性官能团之间的期望反应可通过使用合适的氨基甲酸酯催化剂而促进。这样的催化剂可选自下面讨论的氨基甲酸酯催化剂类型。可将多异氰酸酯、第一链段前体、第二链段前体、和任选的氨基甲酸酯催化剂装料至合适的反应容器并且在环境温度(例如,20℃-30℃)下组合并且然后在搅拌下加热至合适的温度(例如,60℃-

110℃)以导致多异氰酸酯上的异氰酸酯基团与第一和第二链段前体上的异氰酸酯反应性官能团之间的期望反应。可将反应混合物的加热和搅拌继续有效使得第二链段前体的所有异氰酸酯反应性官能团反应的一段时间(典型地,约1-10小时)。反应混合物的温度可例如维持在60℃-110℃的温度。优选地,步骤a)在惰性(无氧)气体例如氮气且排除水分的气氛下进行。反应混合物可用惰性气体喷射。步骤a)产生异氰酸酯封端的中间体低聚物,其通常将在第一链段前体的各末端处具有多异氰酸酯残基。典型地,将发生至少一些扩链,使得第一链段前体和第二链段前体二者的多个分子通过多异氰酸酯的残基而连接在一起。

[0097] 例如,在其中多异氰酸酯为二异氰酸酯且第一链段前体和第二链段前体二者均为聚合物型二醇的情况下,异氰酸酯封端的中间体低聚物可具有可被示意性地如下表示的结构:

[0098] OCN-R-NHC(=O)O[-聚合物-OC(=O)NHRNHC(=O)O]$_n$-聚合物-O-C(=O)NH-R-NCO

[0099] 其中"聚合物"为反应的聚合物型二醇的聚合物型部分,R为对应于二异氰酸酯的非异氰酸酯部分的有机部分,且n为1或更大的整数,异氰酸酯封端的中间体低聚物包含一个或多个得自第一链段前体的链段以及一个或多个得自第二链段前体的链段二者,其中第一和第二链段相对于彼此以统计学无规的方式排布。将认识到,作为包含这样的异氰酸酯封端的中间体低聚物的反应产物如何制备的结果,反应产物将为在各低聚物分子内具有不同数量的第一和第二链段的不同链长的低聚物的混合物。

[0100] 在方法2的步骤b)中,使异氰酸酯封端的中间体低聚物的异氰酸酯基团与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物。一般而言,(甲基)丙烯酸酯化合物的量优选地选择成基于摩尔计大致等同于未反应的异氰酸酯基团的量。第二异氰酸酯封端的中间体低聚物的异氰酸酯含量可通过任何合适的分析方法(例如滴定)来测量。例如,异氰酸酯反应性官能团的摩尔数与异氰酸酯基团的摩尔数的比率可为0.9:1至1.2:1。可将(甲基)丙烯酸酯化合物一次性全部组合到包含第二异氰酸酯封端的中间体低聚物的反应混合物或递增地组合到其。在装料(甲基)丙烯酸酯之前,可将一种或多种抗氧化剂或聚合稳定剂(例如受阻酚类抗氧化剂)与反应混合物组合。进一步地,通常如下是合乎期望的:在含氧气氛(例如干燥空气气氛)下进行(甲基)丙烯酸酯化合物和第二异氰酸酯封端的中间体低聚物的反应。在添加(甲基)丙烯酸酯化合物之前,可用含氧气体喷射反应,其中在添加期间和之后维持喷射。可将反应混合物维持在一定的温度和一段时间,所述一定的温度和一段时间有效使得实现存在的异氰酸酯完全或几乎完全反应。例如,可将反应混合物在60℃-110℃下加热0.5-6小时。

[0101] 氨基甲酸酯催化剂

[0102] 根据发明的某些实施方式,在(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的制备中采用一种或多种氨基甲酸酯催化剂。如本文中使用的,"氨基甲酸酯催化剂"是指这样的物质,其能够催化包含活性氢的基团(例如羟基、硫醇基团或伯或仲氨基)和异氰酸酯基团之间的反应以形成氨基甲酸酯连接体(在羟基的情况下)、硫代氨基甲酸酯连接体(在硫醇基团的情况下)或脲连接体(在氨基的情况下)。因此,氨基甲酸酯催化剂可加速在给定温度下这样的反应发生的速率和/或在与在不存在任何氨基甲酸酯催化剂的情况下达到目标完全程度的温度相比更低的温度下实现这样的反应的目标完全程度。

[0103] 可采用本领域中已知的任何基于锡的氨基甲酸酯催化剂。然而,根据某些优选实施方式,使用非锡氨基甲酸酯催化剂或非锡氨基甲酸酯催化剂的组合。在某些实施方式中,包含(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的中间体反应混合物和所得产物不含或基本上不含任何锡氨基甲酸酯催化剂。例如,在各阶段的反应混合物以及最终反应产物和可固化组合物可包括小于500ppb锡、小于400ppb锡、小于300ppb锡、小于200ppb锡或小于100ppb锡。

[0104] 合适的非锡氨基甲酸酯催化剂包括例如选自如下的一种或多种非锡氨基甲酸酯催化剂:铋的羧酸盐络合物(例如辛酸铋);锆的乙酰丙酮酸盐络合物;铪的乙酰丙酮酸盐络合物;钛的乙酰丙酮酸盐络合物;锆的β-二酮亚胺络合物;铪的β-二酮亚胺络合物;钛的β-二酮亚胺络合物;锆的脒基络合物;铪的脒基络合物;钛的脒基络合物;锌的羧酸盐络合物;叔胺;咪唑;N-杂环卡宾;四烷基铵(类)卤化物;膦;及其组合。

[0105] 典型地,以0.0001-0.1重量%的量采用氨基甲酸酯催化剂,基于最终(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的总重量。

[0106] 包含(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的可固化组合物

[0107] 尽管本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物自身可用作可固化组合物(成分)(即,能够固化以提供聚合的经固化材料的组合物),但是在发明的其它方面中,可将一种或多种根据发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物与一种或多种添加剂(即,不同于本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的物质)进行配制以提供可固化组合物。这样的添加剂可包括例如反应性稀释剂、不同于根据本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的低聚物(尤其是(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物)、稳定剂、引发剂(包括光引发剂)、填料、颜料等及其组合。也可结合本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物使用在可固化(甲基)丙烯酸酯树脂领域中已知或使用的任何添加剂以配制可用于广泛多种最终用途应用的可固化组合物。下面更详细地讨论某些这样的添加剂。

[0108] 另外的反应性组分

[0109] 可固化组合物可配制成包括一种或多种能够与根据本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物反应的另外的组分。也就是说,这样的另外的组分变成共价键合到可固化组合物固化时形成的聚合物型基体中。这样的另外的反应性组分典型地每分子包含一个或多个烯属不饱和官能团,特别地每分子包含一个或多个(甲基)丙烯酸酯官能团。另外的反应性组分在特性上可为单体型或低聚物型,如下面更详细地描述的。

[0110] 根据本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物与另外的反应性组分(例如其它(甲基)丙烯酸酯官能化化合物)在可固化组合物中的相对量不被认为是重要的且可取决于对于用途所选的特定组分以及可固化组合物和由其获得的经固化的组合物中寻求的性质而广泛地变化。例如,可固化组合物可包括0.5-99.5重量%的根据本发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物和0.5-99.5重量%的另外的反应性组分,基于根据发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物和另外的反应性组分的总重量。

[0111] 合适的(甲基)丙烯酸酯官能化化合物包括(甲基)丙烯酸酯官能化单体和(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物二者。

[0112] 根据发明的某些实施方式,除了至少一种根据发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物之外,可固化组合物还包括至少一种每分子包含两个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯官能化单体。可用的每分子包含两个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团的

(甲基)丙烯酸酯官能化单体的实例包括多元醇(每分子包含两个或更多个例如2-6个羟基的有机化合物)的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。合适的多元醇的具体实例包括C_{2-20}亚烷基二醇(具有C_{2-10}亚烷基的二醇可为优选的,其中碳链可为支化的;例如,乙二醇、三亚甲基二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、四亚甲基二醇(1,4-丁二醇)、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇,1,9-壬二醇、1,12-十二烷二醇、环己烷-1,4-二甲醇、双酚和氢化双酚、以及其烷氧基化(例如,乙氧基化和/或丙氧基化的)衍生物,其中例如1-20摩尔的环氧烷烃例如环氧乙烷和/或环氧丙烷已经与1摩尔的二醇反应)、二乙二醇、甘油、烷氧基化甘油、三乙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、三羟甲基丙烷、烷氧基化三羟甲基丙烷、二三羟甲基丙烷、烷氧基化二三羟甲基丙烷、季戊四醇、烷氧基化季戊四醇、二季戊四醇、烷氧基化二季戊四醇、环己烷二醇、烷氧基化环己烷二醇、环己烷二甲醇、烷氧基化环己烷二甲醇、降冰片烯二甲醇、烷氧基化降冰片烯二甲醇、降莰烷二甲醇、烷氧基化降莰烷二甲醇、包含芳族环的多元醇、环己烷-1,4-二甲醇环氧乙烷加合物、双酚环氧乙烷加合物、氢化双酚环氧乙烷加合物、双酚环氧丙烷加合物、氢化双酚环氧丙烷加合物、环己烷-1,4-二甲醇环氧丙烷加合物、糖醇和烷氧基化糖醇。这样的多元醇可为(用(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酰氯等)完全或部分酯化的,条件是它们每分子包含至少两个(甲基)丙烯酸酯官能团。如本文中使用的,术语“烷氧基化(的)”是指其中一种或多种环氧化物例如环氧乙烷和/或环氧丙烷已经与基础(base)化合物(例如多元醇)的包含活性氢的基团(例如,羟基)反应以形成一种或多种环氧烷烃部分的化合物。例如,每摩尔的基础化合物可反应1-25摩尔的环氧化物。根据发明的某些方面,使用的(甲基)丙烯酸酯官能化单体在分子量上可相对低(例如,100-1000道尔顿)。

[0113] 也可在本发明的可固化组合物中使用本领域中已知的任何(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,条件是可固化组合物包含至少一种根据发明的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物。根据某些实施方式,这样的低聚物每分子包含两个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团。这样的低聚物的数均分子量可广泛变化,例如从约500至约50,000。

[0114] 合适的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物包括例如聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、环氧基(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物、丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚二烯(甲基)丙烯酸酯低聚物、聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物及其组合。这样的低聚物可与一种或多种(甲基)丙烯酸酯官能化单体组合选择和使用以提高使用本发明的多组分体系制备的经固化的树脂泡沫体的柔性、强度和/或模量等属性。

[0115] 示例性聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物与羟基封端的聚酯多元醇的反应产物。可进行反应过程,使得聚酯多元醇的所有或基本上所有的羟基都已经被(甲基)丙烯酸酯化,特别是在其中聚酯多元醇是双官能的情况下。聚酯多元醇可通过多羟基官能组分(特别地,二醇)和多元羧酸官能化合物(特别地,二羧酸和酸酐)的缩聚反应而制备。多羟基官能组分和多元羧酸官能组分可各自具有线性、支化、脂环族或芳族结构,并且可单独地或作为混合物使用。

[0116] 合适的环氧基(甲基)丙烯酸酯低聚物的实例包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物与甘油醚或酯的反应产物。

[0117] 合适的聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物包括但不限于丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合

物与作为聚醚多元醇(例如,聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基二醇)的聚醚醇的缩合反应产物。合适的聚醚醇可为包含醚键和末端羟基的线性或支化物质。聚醚醇可通过环醚例如四氢呋喃或环氧烷烃与起始分子的开环聚合而制备。合适的起始分子包括水、多羟基官能材料、聚酯多元醇和胺。

[0118] 能够在本发明的多组分体系中使用的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物(有时也称为“氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物”)包括被(甲基)丙烯酸酯端基封端的基于脂族和/或芳族聚酯多元醇和聚醚多元醇与脂族和/或芳族聚酯二异氰酸酯和聚醚二异氰酸酯的氨基甲酸酯。合适的聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物包括例如基于脂族聚酯的氨基甲酸酯二和四丙烯酸酯低聚物、基于脂族聚醚的氨基甲酸酯二和四丙烯酸酯低聚物、以及基于脂族聚酯/聚醚的氨基甲酸酯二和四丙烯酸酯低聚物。

[0119] 在多种实施方式中,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物可通过如下制备:使脂族和/或芳族二异氰酸酯与OH基团封端的聚酯多元醇(包括芳族、脂族和混合脂族/芳族聚酯多元醇)、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚有机硅氧烷多元醇(例如,聚二甲基硅氧烷多元醇)、或聚二烯多元醇(例如,聚丁二烯多元醇)、或其组合反应以形成异氰酸酯官能化低聚物,然后该异氰酸酯官能化低聚物与羟基官能化(甲基)丙烯酸酯例如丙烯酸羟乙酯或甲基丙烯酸羟乙酯反应以提供末端(甲基)丙烯酸酯基团。例如,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯低聚物可每分子包含两个、三个、四个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团。

[0120] 合适的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯低聚物(在本领域中有时也称为“丙烯酸类低聚物”)包括这样的低聚物:其可描述为具有用一个或(甲基)丙烯酸酯基团(其可在低聚物的末端处或悬垂于丙烯酸类骨架)官能化的低聚物型丙烯酸类骨架的物质。丙烯酸类骨架可为包括丙烯酸类单体的重复单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物。丙烯酸类单体可为任何单体型(甲基)丙烯酸酯例如(甲基)丙烯酸C1-C6烷基酯以及官能化(甲基)丙烯酸酯例如具备羟基、羧酸和/或环氧基团的(甲基)丙烯酸酯。丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯低聚物可使用本领域中已知的任何程序制备,例如通过使其至少一部分用羟基、羧酸和/或环氧基团官能化的单体(例如,(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯)低聚以获得官能化低聚物中间体,然后该官能化低聚物中间体与一种或多种包含(甲基)丙烯酸酯的反应物反应以引入期望的(甲基)丙烯酸酯官能团。

[0121] 示例性(甲基)丙烯酸酯官能化单体和低聚物可包括:乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯;三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,4-丁二醇二丙烯酸酯;1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯;二乙二醇二丙烯酸酯;二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯;1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯;新戊二醇二丙烯酸酯;新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇(600)二甲基丙烯酸酯(其中600是指聚乙二醇部分的大致数均分子量);聚乙二醇(200)二丙烯酸酯;1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯;四乙二醇二丙烯酸酯;三乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、聚丁二烯二丙烯酸酯;甲基戊二醇二丙烯酸酯;聚乙二醇(400)二丙烯酸酯;乙氧基化$_2$双酚A二甲基丙烯酸酯;乙氧基化$_3$双酚A二甲基丙烯酸酯;乙氧基化$_3$双酚A二丙烯酸酯;环己烷二甲醇二甲基丙烯酸酯;环己烷二甲醇二丙烯酸酯;乙氧基化$_{10}$双酚A二甲基丙烯酸酯(其中“乙氧基化”后面的数字为每分子的氧亚烷基部分的平均数量);一缩二丙二醇二丙烯酸酯;乙氧基化$_4$双酚A二甲基丙烯酸酯;乙氧基化$_6$双酚A二甲

基丙烯酸酯;乙氧基化$_8$双酚A二甲基丙烯酸酯;烷氧基化已二醇二丙烯酸酯;烷氧基化环已烷二甲醇二丙烯酸酯;十二烷二丙烯酸酯;乙氧基化$_4$双酚A二丙烯酸酯;乙氧基化$_{10}$双酚A二丙烯酸酯;聚乙二醇(400)二甲基丙烯酸酯;聚丙二醇(400)二甲基丙烯酸酯;金属的二丙烯酸酯;改性的金属的二丙烯酸酯;金属的二甲基丙烯酸酯;聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸酯;甲基丙烯酸酯化聚丁二烯;丙氧基化$_2$新戊二醇二丙烯酸酯;乙氧基化$_{30}$双酚A二甲基丙烯酸酯;乙氧基化$_{30}$双酚A二丙烯酸酯;烷氧基化新戊二醇二丙烯酸酯;聚乙二醇二甲基丙烯酸酯;1,3-丁二醇二丙烯酸酯;乙氧基化$_2$双酚A二甲基丙烯酸酯;一缩二丙二醇二丙烯酸酯;乙氧基化$_4$双酚A二丙烯酸酯;聚乙二醇(600)二丙烯酸酯;聚乙二醇(1000)二甲基丙烯酸酯;三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯;丙氧基化$_2$新戊二醇二丙烯酸酯;烷氧基化脂族醇三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯的二丙烯酸酯;三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯;乙氧基化$_{20}$三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;季戊四醇三丙烯酸酯;乙氧基化$_3$三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;丙氧基化$_3$三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;乙氧基化$_6$三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;丙氧基化$_6$三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;乙氧基化$_9$三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;烷氧基化三官能丙烯酸酯;三官能甲基丙烯酸酯;三官能丙烯酸酯;丙氧基化$_3$甘油基三丙烯酸酯;丙氧基化$_{5.5}$甘油基三丙烯酸酯;乙氧基化$_{15}$三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;三官能磷酸酯;三官能丙烯酸酯;季戊四醇四丙烯酸酯;二-三羟基丙烷四丙烯酸酯;乙氧基化$_4$季戊四醇四丙烯酸酯;季戊四醇聚氧亚乙基四丙烯酸酯;二季戊四醇五丙烯酸酯;五丙烯酸酯;环氧基丙烯酸酯低聚物;环氧基甲基丙烯酸酯低聚物;氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物;氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯低聚物;聚酯丙烯酸酯低聚物;聚酯甲基丙烯酸酯低聚物;硬脂基甲基丙烯酸酯低聚物;丙烯酸类丙烯酸酯低物;全氟化丙烯酸酯低聚物;全氟化甲基丙烯酸酯低聚物;氨基丙烯酸酯低聚物;胺改性聚醚丙烯酸酯低聚物;和氨基甲基丙烯酸酯低聚物。

[0122] 本发明的可固化组合物可任选地包括一种或多种每分子包含单个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯官能化化合物(本文中称为“单(甲基)丙烯酸酯官能化化合物”)。可使用本领域中已知的任何这样的化合物。

[0123] 合适的单(甲基)丙烯酸酯官能化化合物的实例包括但不限于脂族醇的单-(甲基)丙烯酸酯(其中脂族醇可为直链、支化或脂环的且可为单醇、二醇或多元醇,条件是仅一个羟基用(甲基)丙烯酸酯化);芳族醇(例如酚,包括烷氧基化酚)的单-(甲基)丙烯酸酯;烷基芳基醇(例如苄基醇)的单-(甲基)丙烯酸酯;低聚物型和聚合物型二醇(例如二乙二醇、三乙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、聚乙二醇和聚丙二醇)的单-(甲基)丙烯酸酯;二醇、低聚物型二醇、聚合物型二醇的单烷基醚的单-(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化(例如,乙氧基化和/或丙氧基化)脂族醇的单-(甲基)丙烯酸酯(其中脂族醇可为直链、支化或脂环的且可为单醇、二醇或多元醇,条件是烷氧基化脂族醇的仅一个羟基用(甲基)丙烯酸酯化);烷氧基化(例如,乙氧基化和/或丙氧基化)芳族醇(例如烷氧基化酚)的单-(甲基)丙烯酸酯;己内酯单(甲基)丙烯酸酯;等等。

[0124] 以下化合物为适合用于本发明的可固化组合物中的单(甲基)丙烯酸酯官能化化合物的具体实例:

[0125] (甲基)丙烯酸甲酯;(甲基)丙烯酸乙酯;(甲基)丙烯酸正丙酯;(甲基)丙烯酸正丁酯;(甲基)丙烯酸异丁酯;(甲基)丙烯酸正己酯;(甲基)丙烯酸2-乙基己酯;(甲基)丙烯酸正辛酯;(甲基)丙烯酸异辛酯;(甲基)丙烯酸正癸酯;(甲基)丙烯酸正十二烷基酯;(甲基)

丙烯酸十三烷基酯;(甲基)丙烯酸十四烷基酯;(甲基)丙烯酸十六烷基酯;2-(甲基)丙烯酸羟乙酯;(甲基)丙烯酸2-羟丙酯和(甲基)丙烯酸3-羟丙酯;(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯;(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯;(甲基)丙烯酸2-乙氧基丙酯和(甲基)丙烯酸3-乙氧基丙酯;四氢呋喃基(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化四氢呋喃基(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸异冰片基酯;(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯;(甲基)丙烯酸环已酯;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯;(甲基)丙烯酸异癸酯:2-苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯:(甲基)丙烯酸月桂基酯;(甲基)丙烯酸异冰片基酯;(甲基)丙烯酸2-苯氧基乙酯;烷氧基化酚(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化壬酚(甲基)丙烯酸酯;环状三羟甲基丙烷缩甲醛基(甲基)丙烯酸酯;三甲基环已醇(甲基)丙烯酸酯;二乙二醇单甲醚(甲基)丙烯酸酯;二乙二醇单乙醚(甲基)丙烯酸酯;二乙二醇单丁醚(甲基)丙烯酸酯;三乙二醇单乙醚(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸乙氧基化月桂基酯;(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯;及其组合。

[0126] 根据发明的某些合乎期望的实施方式,可固化组合物包括作为氢键给体起作用的至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化化合物,例如除了(甲基)丙烯酸酯官能团之外还包含至少一个羟基或氨基官能团的化合物。

[0127] 稳定剂

[0128] 一般而言,如下将是合乎期望的:在本发明的可固化组合物中包括一种或多种稳定剂以提供足够的储存稳定性和保存期限。有利地,在用于制备可固化组合物的方法的各阶段存在一种或多种这样的稳定剂,以防止在处理期间异氰酸酯反应性(甲基)丙烯酸酯官能化化合物和反应性稀释剂的(甲基)丙烯酸酯官能团的不希望的反应。如本文中使用的,术语"稳定剂"是指这样的化合物或物质:其延迟或防止存在于组合物中的(甲基)丙烯酸酯官能团在不存在光化辐射的情况下的反应或固化。然而,如下将是有利的:选择稳定剂的量和类型,使得组合物在暴露于光化辐射时保持能够固化(即,稳定剂不防止组合物的辐射固化)。典型地,对于本发明的目的而言有效的稳定剂被分类为自由基稳定剂(即,通过抑制自由基反应而起作用的稳定剂)。

[0129] 本领域已知的与(甲基)丙烯酸酯官能化化合物有关的任何稳定剂可用于本发明中。醌表示可在本发明的上下文中使用的特别优选的稳定剂类型。如本文中使用的,术语"醌"包括醌和氢醌二者以及其醚例如氢醌的单烷基、单芳基、单芳烷基和双(羟烷基)醚。氢醌单甲基醚是可使用的合适的稳定剂的实例。

[0130] 可固化组合物中的稳定剂的浓度将取决于对于用途选择的特定稳定剂或稳定剂的组合以及期望的稳定化程度和可固化组合物中的组分在不存在稳定剂的情况下对于分解的敏感性而变化。然而,典型地,可固化组合物配制成包括50至5000ppm稳定剂。根据发明的某些实施方式,用于制备可固化组合物的方法的各阶段期间的反应混合物包含至少一些稳定剂,例如至少50ppm稳定剂。

[0131] 光引发剂

[0132] 在发明的某些实施方式中,本文中描述的可固化组合物包括至少一种光引发剂并且可用辐射能量固化。光引发剂可被认为是如下的任何类型的物质:在暴露于辐射(例如,光化辐射)时,其形成引发可固化组合物中存在的聚合有机物质的反应和固化的物种。合适的光引发剂包括自由基光引发剂以及阳离子光引发剂二者及其组合。

[0133] 自由基聚合引发剂是在辐照时形成自由基的物质。使用自由基光引发剂是尤其优

选的。适合用于本发明的可固化组合物中的自由基光引发剂的非限制性类型包括例如苯偶姻、苯偶姻醚、苯乙酮、苄基、苄基缩酮、蒽醌、氧化膦、α-羟基酮、苯基乙醛酸酯、α-氨基酮、苯甲酮、噻吨酮、吨酮、吖啶衍生物、吩嗪衍生物、喹喔啉衍生物和三嗪化合物。

[0134] 光引发剂的量可尤其取决于所选择的光引发剂、可固化组合物中存在的可聚合物种的量和类型、使用的辐射源和辐射条件等因素而适当变化。然而，典型地，光引发剂的量可为0.05重量%-5重量%、优选地0.1重量%-2重量%，基于可固化组合物的总重量。

[0135] 其它添加剂

[0136] 除了上述成分之外或代替上述成分，本发明的可固化组合物可任选地包含一种或多种添加剂。这样的添加剂包括但不限于抗氧化剂/光稳定剂、光阻挡剂/吸收剂、聚合抑制剂、泡沫抑制剂、流动剂或流平剂、着色剂、颜料、分散剂(润湿剂，表面活性剂)、滑动添加剂、填料、链转移剂、触变剂、消光剂、抗冲改性剂、蜡或其它各种添加剂，包括常规用于涂料、密封剂、胶粘剂、模塑、3D印刷或墨领域中的任何添加剂。

[0137] 本发明的可固化组合物可包括一种或多种光阻挡剂(本领域中有时称为吸收剂)，特别是在可固化组合物被用作涉及可固化组合物的光固化的三维印刷方法中的树脂的情况下。光阻挡剂可为三维印刷领域中已知的任何这样的物质，包括例如非反应性颜料和染料。例如，光阻挡剂可为可见光阻挡剂或UV光阻挡剂。合适的光阻挡剂的实例包括但不限于二氧化钛、炭黑和有机紫外光吸收剂例如羟基苯甲酮、羟基苯基苯并三唑、草酰替苯胺、苯甲酮、噻吨酮、羟基苯基三嗪、苏丹I、溴百里酚蓝、2,2'-(2,5-噻吩二基)双(5-叔丁基苯并噁唑)(以品牌名称"Benetex OB Plus"销售)和苯并三唑紫外光吸收剂。

[0138] 光阻挡剂的量可对于特定应用如可能期望的或适当地进行变化。一般而言，如果可固化组合物包含光阻挡剂，则其以0.001-10重量%的浓度存在，基于可固化组合物的重量。

[0139] 有利地，本发明的可固化组合物可配制成不含溶剂的，即，不含任何非反应性挥发性物质(具有150℃或更低的在大气压下的沸点的物质)。例如，本发明的可固化组合物可包含很少的非反应性溶剂或不含非反应性溶剂，例如，小于10%或小于5%或小于1%或甚至0%的非反应性溶剂，基于可固化组合物的总重量。

[0140] 根据发明的某些方面，可固化组合物可配制成包括一种或多种扩链剂。可用的扩链剂包括每分子具备两个或更多个异氰酸酯反应性官能团的化合物(其可为单体型、低聚物型或聚合物型)。这样的异氰酸酯反应性官能团可能够与可固化组合物的(甲基)丙烯酸酯官能化氨基甲酸酯低聚物组分反应，其中该反应可涉及存在于(甲基)丙烯酸酯官能化氨基甲酸酯低聚物中的氨基甲酸酯或脲基团和/或通过这样的氨基甲酸酯或脲基团的解封而产生的异氰酸酯基团处的反应。

[0141] 合适的扩链剂包括例如多元醇(例如，二醇)、多胺(例如，二胺，其中胺基团为伯或仲的)、以及每分子包含一个或多个羟基和一个或多个伯和/或仲氨基的化合物。这样的扩链剂的实例包括：二醇例如乙二醇、丙二醇和新戊二醇；二醇低聚物(例如，乙二醇的低聚物如二乙二醇、三乙二醇和四乙二醇))；1,3-丙二醇；1,3-丁二醇；1,4-丁二醇；1,6-己二醇；1,4-环己烷二甲醇；乙醇胺；二乙醇胺；甲基二乙醇胺；苯基二乙醇胺；甘油；三羟甲基丙烷；1,2,6-己三醇；三乙醇胺；季戊四醇；N,N,N',N'-四(2-羟基丙基)乙二胺；二乙基甲苯二胺；二甲基硫代甲苯二胺；亚甲基二环己胺；氢醌双(2-羟乙基)醚；4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-

二乙基苯胺;4,4'-亚甲基双(2,6-二乙基苯胺;4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺);及其组合。

[0142] (甲基)丙烯酸酯官能化低聚物和包含(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的可固化组合物的用途

[0143] 如前所述,根据本发明制备的可固化组合物可包含一种或多种光引发剂,并且可为可光固化的。在发明的某些其它实施方式中,本文中所述的可固化组合物不包括任何引发剂,并且是用电子束能量可固化的(至少部分地)。在其它实施方式中,本文中所述的可固化组合物包括至少一种当加热时或在促进剂存在下分解的自由基引发剂并且为可化学固化的(即,不必使可固化组合物暴露于辐射)。所述至少一种当加热时或在促进剂存在下分解的自由基引发剂可例如包括过氧或偶氮化合物。出于该目的的合适的过氧化物可包括包含至少一个过氧基(-O-O-)部分的任何化合物、特别地任何有机化合物,例如二烷基、二芳基和芳基/烷基过氧化物,氢过氧化物,过碳酸酯,过酯,过酸,酰基过氧化物等。所述至少一种促进剂可包括例如至少一种叔胺和/或一种或多种基于包含金属的盐(例如,过渡金属如铁、钴、锰、钒等的羧酸盐及其组合)的其它还原剂。促进剂可选择成促进自由基引发剂在室温或环境温度下的分解以产生活性自由基物种,使得实现可固化组合物的固化而不必加热或烘烤可固化组合物。在其它实施方式中,没有促进剂存在并且将可固化组合物加热至有效使得自由基引发剂分解并且产生自由基物种的温度,该自由基物种引发可固化组合物中存在的可聚合化合物的固化。

[0144] 有利地,本发明的可固化组合物可配制成不含溶剂的,即,不含任何非反应性挥发性物质(具有150℃或更低的在大气压下的沸点的物质)。例如,本发明的可固化组合物可包含很少的非反应性溶剂或不含非反应性溶剂,例如,小于10%或小于5%或小于1%或甚至0%的非反应性溶剂,基于可固化组合物的总重量。如果在可固化组合物中采用反应性稀释剂,则它们可选择成使得可固化组合物在粘度上低到(即使不存在溶剂)足以使可固化组合物可在合适的施加温度下容易地施加到基材表面以形成相对薄的均匀的层。

[0145] 在发明的优选实施方式中,可固化组合物在25℃下为液体。在发明的多种实施方式中,本文中所述的可固化组合物被配制成具有小于10,000mPa.s(cP)、或小于5000mPa.s(cP)、或小于4000mPa.s(cP)、或小于3000mPa.s(cP)、或小于2500mPa.s(cP)、或小于2000mPa.s(cP)、或小于1500mPa.s(cP)、或小于1000mPa.s(cP)或甚至小于500mPa.s(cP)的粘度,如在25℃下使用布鲁克菲尔德粘度计,型号DV-II,采用27心轴(其中心轴速度典型地在20和200rpm之间变化,取决于粘度)测量的。在发明的有利实施方式中,可固化组合物的粘度在25℃下为200-5000mPa.s(cP)、或200-2000mPa.s(cP)、或200-1500mPa.s(cP)、或200-1000mPa.s(cP)。相对高的粘度可在其中将可固化组合物加热至高于25℃的应用中、例如在采用具有加热的树脂桶(vat)的机器的三维印刷操作等中提供令人满意的性能。

[0146] 本文中所述的可固化组合物可为经受借助于自由基聚合、阳离子聚合或其它类型聚合的固化的组合物。在特定的实施方式中,可固化组合物进行光固化(即,通过暴露于光化辐射例如光、特别地可见或UV光而固化)。可固化组合物的最终用途应用包括但不限于墨、涂料、胶粘剂、增材制造树脂(例如3D印刷树脂)、模塑树脂、密封剂、复合物、抗静电层、电子应用、可再循环材料、能够检测和响应刺激的智能材料、和生物医学材料。

[0147] 由如本文中所述的可固化组合物制备的经固化的组合物可用于例如三维制品(其中三维制品可基本上由经固化的组合物组成或由其组成)、经涂覆的制品(其中用一个或多

个经固化的组合物的层涂覆基材,包括其中基材被经固化的组合物完全包围的经包封的制品)、经层压或粘附的制品(其中该制品的第一组分(组件)借助于经固化的组合物层压或粘附至第二组分(组件))、复合制品或印刷制品(其中使用经固化的组合物将图形等印在基材例如纸、塑料或包含M的基材上)中。

[0148] 根据本发明的可固化组合物的固化可通过任何合适的方法进行,例如自由基和/或阳离子聚合。一种或多种引发剂,例如自由基引发剂(例如,光引发剂、过氧化物引发剂),可存在于可固化组合物中。在固化之前,可将可固化组合物以任何已知的常规方式施加至基材表面,例如,通过喷雾、刀涂覆、辊涂、流延、鼓涂覆、浸渍等及其组合。也可使用采用转移(转印)工艺的间接施加。基材可为任何商业相关的基材,例如高表面能基材或低表面能基材,分别如金属基材或塑料基材。基材可包括金属、纸、纸板、玻璃、热塑性材料例如聚烯烃、聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、及其共混物、复合物、木材、皮革及其组合。当用作胶粘剂时,可固化组合物可置于两个基材之间并且然后固化,经固化的组合物由此将基材粘合在一起以提供经粘附的制品。根据本发明的可固化组合物也可以本体(bulk,大体积的)方式成形或固化(例如,可固化组合物可铸造在合适的模具中并且然后固化)。

[0149] 通过向可固化组合物供应能量,例如通过加热可固化组合物和/或通过将可固化组合物暴露于辐射源例如可见或UV光、红外辐射、和/或电子束辐射,可加速或促进固化。因此,经固化的组合物可被视为可固化组合物通过固化而形成的反应产物。可固化组合物可通过暴露于光化辐射而部分地固化,其中进一步的固化通过加热经部分固化的制品而实现。例如,由可固化组合物形成的制品(例如,3D印刷制品)可在40℃-120℃的温度下加热5分钟至12小时的时间段。

[0150] 可将多个根据本发明的可固化组合物的层施加到基材表面;所述多个层可同时固化(例如,通过暴露于单剂量的辐射)或各层可在施加另外的可固化组合物层之前依次固化。

[0151] 本文中所述的可固化组合物可用作三维印刷应用中的树脂。三维(3D)印刷(也称为增材制造)是其中通过构造材料的添加生长而制造3D数字模型的工艺。通过采用物体的计算机辅助设计(CAD)数据经由对应于3D物体的横截面的二维(2D)层或片的顺序构造而产生3D印刷物体。立体光刻法(SL)是一种类型的增材制造,其中通过选择性地暴露于辐射而使液体树脂硬化以形成每个2D层。该辐射可为电磁波或电子束形式。最常用的能量源是紫外、可见或红外辐射。

[0152] 本文中所述的本发明的可固化组合物可用作3D印刷树脂配制物,即,意图用于使用3D印刷技术制造三维制品中的组合物。这样的三维制品可为自立/自支撑的,并且可基本上由已经固化的根据本发明的组合物组成或由其组成。三维制品也可为复合物,其包括至少一种基本上由如前所述的经固化的组合物组成或由其组成的组分、以及至少一种包括不同于这样的经固化的组合物的一种或多种材料(例如,金属组分或热塑性组分)的另外的组分。本发明的可固化组合物在数字光印刷(DLP)中特别有用,然而也可使用本发明的可固化组合物来实施其它类型的三维(3D)印刷方法(例如,SLA,喷墨)。本发明的可固化组合物可与作为用于由本发明的可固化组合物形成的制品的支架或支撑物起作用的另一材料一起用于三维印刷操作。

[0153] 因此,本发明的可固化组合物可用于多种类型的三维制造或印刷技术的实施中,

包括其中以逐步或逐层的方式进行三维物体的构造的方法。在这样的方法中,层形成可通过如下进行:在暴露于辐射例如可见、UV或其它光化辐照的作用下可固化组合物固体化(固化)。例如,可在生长的物体的顶表面处或在生长的物体的底表面处形成新的层。本发明的可固化组合物也可有利地用于通过增材制造来生产三维物体的方法中,其中该方法连续进行。例如,从液体界面生产物体。合适的该类型的方法在本领域中有时称为"连续液体界面(或中间相)产品(或印刷)"("CLIP")方法。这样的方法描述于例如WO 2014/126830;WO 2014/126834;WO 2014/126837;和Tumbleston等,"Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects,"Science Vol.347,Issue6228,pp.1349-1352(2015年3月20日)中,将其全部公开内容出于所有目的通过引用全部并入本文中。

[0154] 当在透氧性构建窗口上方进行立体光刻法时,可通过如下而能够在CLIP工序中实现使用根据本发明的可固化组合物生产制品:产生(创建)含氧的"死区(静区,dead zone)",其为在窗口和正在被生产的经固化的制品的表面之间的薄的未固化的可固化组合物层。在这样的过程中,使用其中通过分子氧的存在而抑制固化(聚合)的可固化组合物;例如,这样的抑制典型地在能够通过自由基机制固化的可固化组合物中观察到。可通过选择可固化组合物的多种控制参数例如光子通量以及光学和固化性质来维持期望的死区厚度。CLIP工艺通过如下进行:将光化辐射(例如,UV)图像的连续序列(例如,其可通过数字光处理成像单元而产生)投射通过在保持液体形式的可固化组合物的浴下方的透氧的光化辐射(例如,UV)透明性窗口。在前进的(生长的)制品下方的液体界面通过在窗口上方创建的死区来维持。将固化制品连续地从死区上方的可固化组合物浴中拉出,该死区可通过如下补充:将额外量的可固化组合物进料到该浴中以补偿固化且引入到生长的制品中的可固化组合物的量。

[0155] 发明的方面

[0156] 本发明的说明性的非限制性实施方式可概述如下:

[0157] 方面1:(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其包括:a)包括第一链段和第二链段的低聚物骨架以及b)(甲基)丙烯酸酯官能化端基,其中第一链段、第二链段和(甲基)丙烯酸酯官能化端基通过得自多异氰酸酯的连接部分而连接在一起并且其中第一链段为包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团且具有至少250道尔顿的数均分子量的第一链段前体的残基以及第二链段为包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团且具有至少250道尔顿的数均分子量的不同于第一链段前体的第二链段前体的残基,其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少约4且不超过约9。

[0158] 方面2:方面1的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过8.5。

[0159] 方面3:方面1或2的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物在25℃下为液体或在25℃下为固体并且当与基于重量/重量计最高达40%的在25℃下为液体的反应性稀释剂组合时形成在25℃下为液体的组合物。

[0160] 方面4:方面1-3任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物具有约3000-约30,000道尔顿的数均分子量。

[0161] 方面5:方面1-4任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中(甲基)丙烯酸酯官能化端基为(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸巯(硫)烷基酯或(甲基)丙烯酸氨基烷基

酯的残基。

[0162] 方面6:方面1-5任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中(甲基)丙烯酸酯官能化端基为(甲基)丙烯酸羟乙酯的残基。

[0163] 方面7:方面1-6任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中多异氰酸酯为二异氰酸酯。

[0164] 方面8:方面1-7任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中多异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、亚二甲苯基二异氰酸酯、氢化亚二甲苯基二异氰酸酯、亚甲基双(4-异氰酸合环己烷)及其组合。

[0165] 方面9:方面1-8任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中在第一链段前体和第二链段前体之一或二者中的异氰酸酯反应性官能团选自羟基、硫醇基和氨基。

[0166] 方面10:方面1-9任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体独立地选自聚合物型多元醇。

[0167] 方面11:方面1-10任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体独立地选自聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚酯多元醇。

[0168] 方面12:方面1-11任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体独立地选自聚丙二醇、聚四亚甲基氧化物二醇、聚(己二酸新戊二醇酯)多元醇、亚甲基双[4-环己基(2-羟基-2-甲基乙基)氨基甲酸酯]、和丙氧基化的新戊二醇。

[0169] 方面13:方面1-12任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体在数均分子量方面彼此不同。

[0170] 方面14:方面1-13任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体具有数均分子量且第二链段前体具有与第一链段前体的数均分子量相差至少1000道尔顿的数均分子量。

[0171] 方面15:方面1-14任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体二者各自独立地具有不超过5000道尔顿的数均分子量。

[0172] 方面16:方面1-15任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段前体和第二链段前体二者各自独立地具有250-5000道尔顿的数均分子量,它们彼此相差至少1000道尔顿。

[0173] 方面17:方面1-16任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段和第二链段沿着低聚物骨架统计学地分布。

[0174] 方面18:方面1-16任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中第一链段和第二链段没有沿着低聚物骨架统计学地分布。

[0175] 方面19:方面1-18任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中低聚物骨架包括多个连接体,所述连接体选自氨基甲酸酯连接体、脲连接体和硫代氨基甲酸酯连接体。

[0176] 方面20:方面1-19任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物,其中:

[0177] a)第一链段前体为具有1800-2200道尔顿的数均分子量的聚丙二醇且第二链段前体为具有1800-2200道尔顿的数均分子量的聚(己二酸新戊二醇酯);或

[0178] b)第一链段前体为具有400-600道尔顿的数均分子量的聚(己二酸新戊二醇酯)且第二链段前体为具有3000-4000道尔顿的数均分子量的聚(四亚甲基氧化物)二醇;或

[0179] c)第一链段前体为具有550-750道尔顿的数均分子量的聚(四亚甲基氧化物)二醇

且第二链段前体为具有1800-2200道尔顿的数均分子量的聚(己二酸新戊二醇酯)。

[0180] 方面21:通过包括如下的方法获得的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物:

[0181] a)使具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体与多异氰酸酯反应以获得第一异氰酸酯封端的中间体低聚物;

[0182] b)使第一异氰酸酯封端的中间体低聚物与另外的多异氰酸酯和具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体反应以获得第二异氰酸酯封端的中间体低聚物;和

[0183] c)使第二异氰酸酯封端的中间体低聚物与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物;

[0184] 其中第一链段前体和第二链段前体在组成上彼此不同并且其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过9。

[0185] 方面22:通过包括如下的方法获得的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物:

[0186] a)使具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体和具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体的混合物与多异氰酸酯反应以获得异氰酸酯封端的中间体低聚物;和

[0187] b)使异氰酸酯封端的中间体低聚物与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物;

[0188] 其中第一链段前体和第二链段前体在组成上彼此不同并且其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过9。

[0189] 方面23:用于制备(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的方法,其包括:

[0190] a)使具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体与多异氰酸酯反应以获得第一异氰酸酯封端的中间体低聚物;

[0191] b)使第一异氰酸酯封端的中间体低聚物与另外的多异氰酸酯和具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体反应以获得第二异氰酸酯封端的中间体低聚物;和

[0192] c)使第二异氰酸酯封端的中间体低聚物与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物;

[0193] 其中第一链段前体和第二链段前体在组成上彼此不同并且其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过9。

[0194] 方面24:用于制备(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的方法,其包括:

[0195] a)使具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第一链段前体和具有至少250道尔顿的数均分子量且包含多个重复单元和多个异氰酸酯反应性官能团的第二链段前体的混合物与多异氰酸酯反应以获得异氰酸酯封端的中间体低聚物;和

[0196] b)使异氰酸酯封端的中间体低聚物与包括异氰酸酯反应性官能团和至少一个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物反应以获得(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物;

[0197] 其中第一链段前体和第二链段前体在组成上彼此不同并且其中第一链段和第二链段之间的汉森溶解度参数距离相对能量差为至少4且不超过9。

[0198] 方面25:可固化组合物,其包括至少一种根据方面1-20任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物和至少一种不同于根据方面1-20任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的另外的组分。

[0199] 方面26:经固化的组合物,其通过使包括至少一种根据方面1-20任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的可固化组合物固化而获得。

[0200] 方面27:制品,其包括根据方面26的经固化的组合物。

[0201] 方面28:制备经固化的组合物的方法,其包括:使包括至少一种根据方面1-20任一项的(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的可固化组合物暴露于有效固化所述至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化低聚物的量的光化辐射。

[0202] 在本说明书中,已经以使得能够书写清楚和简明的说明书的方式描述了实施方式,但意图和将理解的是,在不背离发明的情况下,可各种组合或分离实施方式。例如,将理解,本文中所述的所有优选特征可适用于本文中所述的发明的所有方面。

[0203] 在一些实施方式中,本文中的发明可被解释为排除不实质性影响本文中所述的方法和组合物的基本特性和新特性的任何要素或工艺步骤。另外,在一些实施方式中,发明可被解释为排除本文中未指定的任何要素或工艺步骤。

[0204] 尽管本文中参考具体实施方式说明和描述了发明,但是发明不意图限于所示的细节。相反,可在权利要求的范围和等同物范围内并且在不背离发明的情况下在细节方面进行各种改变。

[0205] 实施例

[0206] 测量方法

[0207] 在本申请中,数均分子量通过尺寸排阻色谱法(SEC)根据OCDE(1996),Test No.118:Determination of the Number-Average Molecular Weight and the Molecular Weight Distribution of Polymers using Gel Permeation Chromatography,OECD Guidelines for the Testing of Chemicals,Section 1,éditions OCDE,Paris使用以下条件测定:

[0208] • 2个柱混合D(编号1110-6504)+1个柱100Å(编号1110-6520)+1个柱50Å(编号1110-6515),(7.8mm x 300mm),由Agilent供应,固定相是交联的聚苯乙烯-二乙烯基苯(PS-DVB)凝胶

[0209] • 流动相(THF)的流速:1ml/min

[0210] • 柱温:40℃

[0211] • 检测器:折射率(RI)

[0212] • 校正:聚苯乙烯标准物(Mw:483.400,215.000,113.300,51.150,19.540,10.110,4.430,2.930,1.320,575,162g/mol)。

[0213] 实施例1

[0214] 向在干燥氮气下的1L树脂釜(配备有机械搅拌器、干燥氮气和空气喷射线、和加料漏斗)装料648.36g的聚(四亚甲基氧化物)二醇(M_n=3500Da,预加热至60℃),随后装料1.5g BHT和在辛酸中的0.50g的辛酸铋(约25%w/w Bi)。将甲苯二异氰酸酯(126.55g,作为

2,4-和2,6-异构体的约80/20混合物)通过加料漏斗在90分钟的过程内装料并且使混合物放热至75-85℃。一旦已经消耗所有游离多元醇,将反应温度设定为85℃并且将181.61g的聚(己二酸新戊酯)(M_n=500Da,预加热至70℃)通过加料漏斗在15分钟的过程内装料。将反应保持在85℃下1小时并且用干燥空气喷射替换氮气喷射。在容许10分钟通气(aeration)后,添加232.4g的丙烯酸2-羟乙酯并且将反应在温度下再保持60分钟,然后被排出以得到作为混浊无色至略带黄色的液体的低聚物。

[0215] 实施例2

[0216] 将配备有机械搅拌器和氮气入口的1L树脂釜用17.15g的三环癸烷二甲醇(预加热至90℃)、114.12g的己内酯、288.26g的外消旋丙交酯、2.5g BHT和溶解在辛酸中的1.0g的辛酸铋进行装料。将混合物在氮气喷射下在剧烈搅拌下加热至95-105℃并且保持直至所有内酯都被消耗(通过HPLC测定),典型地为14-16小时。将如此获得的聚酯二醇保持在100℃,同时将如实施例1中所述配置的3L树脂釜用1014.20g的聚(环氧乙烷)二醇和聚(环氧丙烷)二醇的1:1mol:mol混合物(各自具有标称M_n=1000)、500g的甲基丙烯酸异冰片基酯、和在辛酸中的0.5g的辛酸铋进行装料。将混合物用氮气(dinitrogen,二氮)喷射并且在搅拌下加热至60℃。在90分钟的过程内通过加料漏斗向该混合物进给518.40g的1,3-双-(异氰酸合甲基)环己烷。一旦异氰酸酯水平已经下降至其初始值的50%(通过FT-IR光谱法、滴定或其它合适的分析技术测定),则将混合物加热至95℃并且将来自第一釜的聚酯二醇转移至第二釜的加料漏斗,并且在3小时内装料到异氰酸酯封端的预聚物中。在聚酯多元醇和异氰酸酯封端的预聚物之间的反应完全(通过异氰酸酯消耗量确定)时,如实施例1中那样用干燥空气喷射替换氮气喷射,将混合物冷却至85℃并且通过加料漏斗添加174.78g的甲基丙烯酸2-羟乙酯并使其反应。当排出时,作为高粘度的无色、混浊的液体获得产物。

[0217] 实施例3

[0218] 重复实施例1的过程,但用等摩尔量的聚(己二酸新戊酯)二醇(M_n=2000g/mol)代替聚(四亚甲基氧化物)二醇(M_n=3500Da),并且用等摩尔量的聚(四亚甲基氧化物)二醇代替聚(己二酸新戊酯)二醇(M_n=500Da)。在室温下作为混浊无色至浅黄色的半固体获得产物。

[0219] 实施例4和5以及对比例6和7

[0220] 将实施例1的低聚物(实施例4)、实施例3的低聚物(实施例5)、聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯CN9783(实施例6)(可商购自Sartomer)、或聚酯氨基甲酸酯丙烯酸酯CN9782(实施例7)(可商购自Sartomer)(25重量%)与环状三羟甲基丙烷缩甲醛基丙烯酸酯(55重量%,可作为SR531商购自Sartomer)、苯基缩水甘油基醚丙烯酸酯(19.5重量%,可作为CN131商购自Sartomer)和二苯基(1,3,5-三甲基苯甲酰基)氧化膦(0.5重量%)共混。

[0221] 在图1和表1中给出了固化形式的这些配制物的机械性质。在这些配制物中,与结构相关的高分子量的未分段的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物相比,实施例1的低聚物同时显示出增加的拉伸强度、伸长率和断裂能量。

[0222] 表1:实施例5和6以及对比例7和8的拉伸性质。

[0223]

	拉伸强度(MPa)	拉伸模量(MPa)	伸长率(%)	断裂能量(J)
实施例4	4.9±0.39	16.6±5.2	246.5±25.83	3.144±0.53
实施例5	2.7±0.55	3.4±0.77	301±24.4	1.38±0.22
对比例6	1.3±0.44	1.4±0.53	196.2±43.78	0.589±0.1
对比例7	1.1±0.22	1.1±0.13	217.3±0.46	0.456±0.18

[0224] 实施例8

[0225] 向在干燥氮气下的1L树脂釜(配备有机械搅拌器、干燥氮气和空气喷射线、和加料漏斗)装料236.6g的聚(丙二醇)二醇(M_n=2000Da,预加热至50℃),随后装料0.5g BHT、0.5g三苯基亚磷酸酯和在辛酸中的0.50g的辛酸铋(约25%w/w Bi)。将异佛尔酮二异氰酸酯(108.85g)通过加料漏斗在90分钟的过程内装料并且使混合物放热。一旦已经消耗所有游离多元醇,将反应温度设定为85℃并且将124.9g的聚(己二酸新戊酯)(M_n=500Da,预加热至70℃)通过加料漏斗在15分钟的过程内装料。将反应保持在85℃下2.5小时并且用干燥空气喷射替换氮气喷射。在容许10分钟通气后,添加28.45g的丙烯酸2-羟乙酯并且将反应混合物在温度下再保持60分钟,然后被排出以得到作为混浊无色至略带黄色的液体的低聚物。

[0226] 实施例9和10

[0227] 将实施例3的低聚物以28.5重量%与丙烯酸羟乙酯(28.5重量%)和环状三羟甲基丙烷缩甲醛基丙烯酸酯(38重量%)组合与5重量%二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦进行配制(称为实施例9)。将实施例4中的低聚物与丙烯酸羟乙酯(28.5重量%)和苯基缩水甘油醚丙烯酸酯(38重量%,可作为CN131商购自Sartomer)与作为光引发剂的二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(5重量%)进行配制,称为实施例10。这些配制物的胶粘性数据可见于图2和表2中。

[0228] 表2:实施例9和10的胶粘性性质

[0229]

	剥离强度(磅力/英寸)	SAFT(℃)	探针粘性(磅力/英寸)
实施例9	3.71	198	2.37
实施例10	3.2	72	0.89

[0230] 表3:在实施例5、6、9、10中使用的低聚物链段和稀释剂之间的相对能量差($MPa^{1/2}$)

[0231]

	PTMO3500-TDI2	PNPA500-TDI2	PTMO650-TDI2	PNPA2000-TDI2	PPG2000-IPDI2	PNPA500-IPDI2
CN131	3.47	6.39	3.65	9.31		
SR531	7.05	3.97	5.29	3.49	6.34	4.02
丙烯酸2-羟乙酯	6.01	4.93	4.54	13.41	11.09	9.65

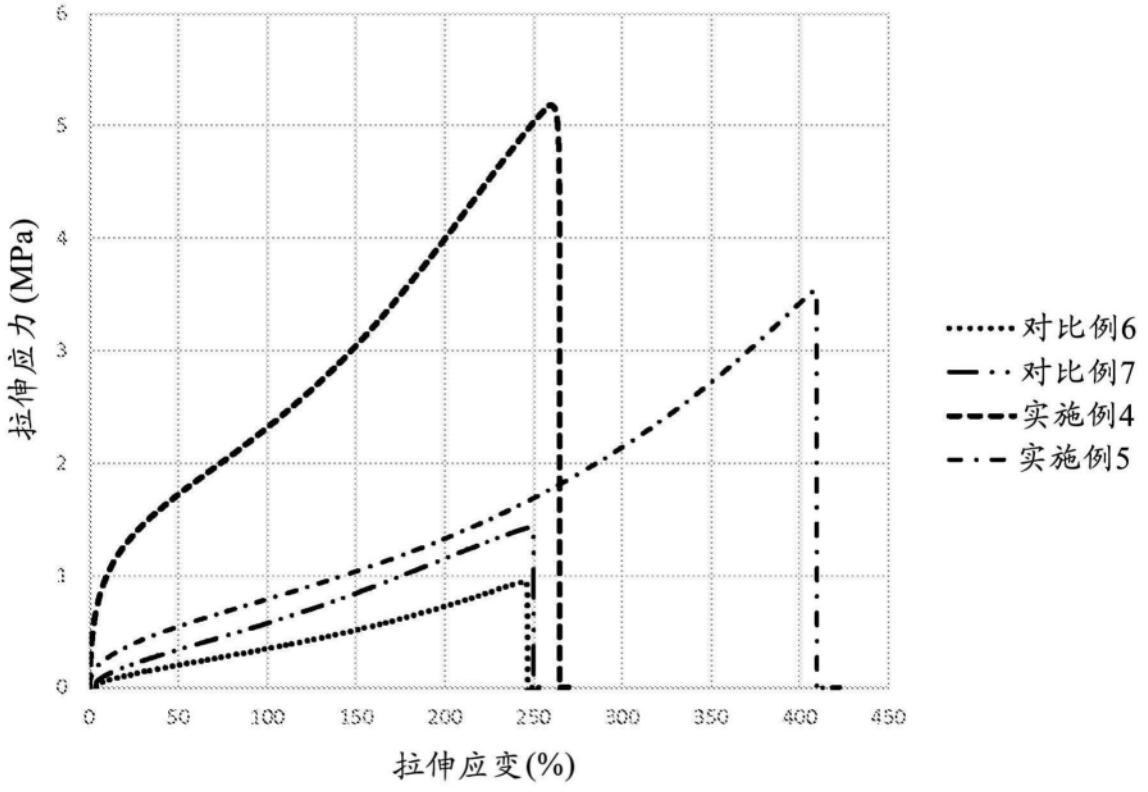

拉伸应力(MPa)
拉伸应变(%)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
对比例6
对比例7
实施例4
实施例5

图1

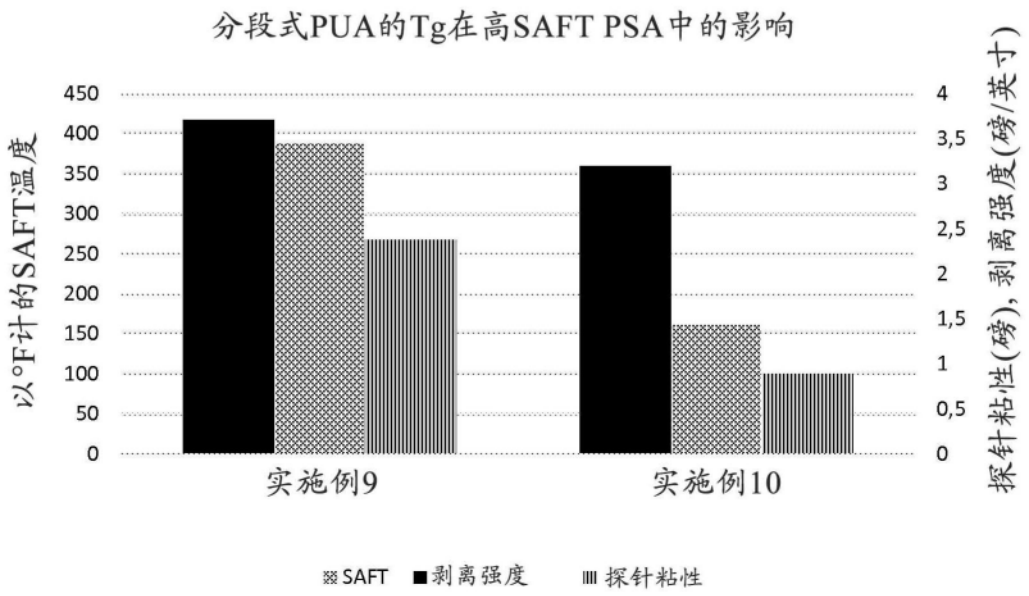

分段式PUA的Tg在高SAFT PSA中的影响
以°F计的SAFT温度
探针粘性(磅),剥离强度(磅/英寸)
实施例9
实施例10
SAFT
剥离强度
探针粘性

图2