



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117651725 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 05

(21) 申请号 202280048674.1

(22) 申请日 2022.06.30

(30) 优先权数据

21184735.5 2021.07.09 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/068143 2022.06.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/280683 EN 2023.01.12

(71) 申请人 斯特拉塔西斯公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 A·费舍尔 T·布斯根

D·阿赫腾 J·苏特林

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 李进 张华

(51) Int.Cl.

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/81 (2006.01)

B33Y 70/00 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

C09D 175/08 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

C08G 18/02 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

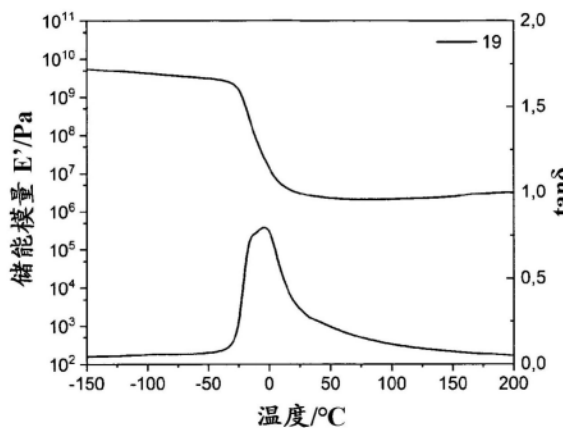
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

可用于增材制造方法的可光固化的且可热固化的树脂

(57) 摘要

树脂包含:A)多官能(甲基)丙烯酸酯;B)NCO官能的聚氨酯;C)自由基起始剂和D)催化剂。多官能(甲基)丙烯酸酯A)在23℃下的粘度≤10000mPa·s,如根据DIN EN ISO 2884-1确定的,NCO官能的聚氨酯B)的平均NCO基团官能度≥2并且关于NCO基团的等效分子量≥300g/mol,催化剂D)是异氰酸酯三聚催化剂,并且树脂不含NCO反应性化合物,或者如果NCO反应性化合物存在于树脂中,则NCO基团与NCO反应性基团的摩尔比≥5:1。



1. 树脂,其包含:

A) 多官能(甲基)丙烯酸酯

B) NCO官能的聚氨酯

C) 自由基起始剂,和

D) 催化剂

其特征在于

所述多官能(甲基)丙烯酸酯A)在23℃下的粘度 $\leq 10000\text{mPa}\cdot\text{s}$,如根据DIN EN ISO 2884-1确定的,

所述NCO官能的聚氨酯B)的平均NCO基团官能度 ≥ 2 并且关于NCO基团的等效分子量 $> 300\text{g/mol}$,

所述催化剂D)是异氰酸酯三聚催化剂,和

所述树脂不含NCO反应性化合物,或者如果NCO反应性化合物存在于所述树脂中,则NCO基团与NCO反应性基团的摩尔比 $\geq 5:1$ 。

2. 根据权利要求1所述的树脂,其进一步包含单体单(甲基)丙烯酸酯。

3. 根据权利要求1所述的树脂,其进一步包含平均NCO基团官能度 ≥ 2 并且关于NCO基团的等效分子量 $< 300\text{g/mol}$ 的第二多异氰酸酯。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的树脂,其中所述多官能(甲基)丙烯酸酯A)在23℃下的粘度 $\geq 1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $\leq 1000\text{mPa}\cdot\text{s}$,如根据DIN EN ISO 2884-1确定的。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的树脂,其中基于所述丙烯酸相的总重量,所述自由基起始剂C)以 ≤ 3 重量%的量存在,并且基于所述多异氰酸酯B)的重量,所述催化剂D)以 ≤ 1 重量%的量存在。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的树脂,其中基于A)和B)的总重量,所述多官能(甲基)丙烯酸酯A)和所述NCO官能的聚氨酯B)以2:1至1:3之间的重量比存在。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的树脂,其中所述异氰酸酯三聚催化剂包含乙基己酸锡(II)。

8. 固化树脂的方法,其包括:

I) 提供树脂;

II) 由存在于所述树脂中的自由基起始剂产生自由基,从而获得自由基固化的树脂,和

III) 加热步骤II)的所述自由基固化的树脂,从而获得热固化的树脂;

其特征在于

在步骤I)中,所述树脂是根据权利要求1-7中任一项所述的树脂;

在步骤II)中,所述自由基引发所述树脂中的(甲基)丙烯酸酯基团之间的反应;

在步骤III)中,将所述自由基固化的树脂加热至 $\geq 50^\circ\text{C}$ 的温度,从而引发所述树脂中的异氰酸酯基团的三聚反应,和

其中步骤II)和III)可以同时或相继发生。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中在步骤I)中,所述树脂作为涂层提供在基材上。

10. 根据权利要求8所述的方法,其中:

在步骤II)中,根据待制造的目标制品的预定横截面选择性地照射所述树脂,并且重复所述选择性照射直到获得包含所述光固化的树脂的预定中间制品,和

在步骤III)中,将所述中间制品加热至 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 的温度,从而获得所述目标制品。

11. 根据权利要求8所述的方法,其中:

在步骤II)之前,根据待制造的目标制品的预定横截面将所述树脂选择性地施加到表面上,并且重复根据步骤II)的所述选择性施加和照射,直到获得包含所述光固化的树脂的预定中间制品,和

在步骤III)中,将所述中间制品加热至 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 的温度,从而获得目标制品。

12. 根据权利要求8-11中任一项所述的方法,其中步骤III)在 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 120^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行 ≥ 4 小时至 ≤ 24 小时的时间。

13. 光固化的树脂,其可在根据权利要求8-12中任一项所述的方法的步骤II)之后获得或者其在根据权利要求8-12中任一项所述的方法的步骤II)之后获得。

14. 热固化的树脂,其可在根据权利要求8-12中任一项所述的方法的步骤III)之后获得或者其在根据权利要求8-12中任一项所述的方法的步骤III)之后获得。

15. 制造的制品,其包含根据权利要求13所述的光固化的树脂和/或根据权利要求14所述的热固化的树脂。

可用于增材制造方法的可光固化的且可热固化的树脂

[0001] 本发明涉及包含(甲基)丙烯酸酯官能的化合物、NCO官能的多异氰酸酯、自由基起始剂和催化剂的树脂。本发明还涉及固化这样的树脂的方法、固化的树脂和制造的制品。

[0002] 使用仅基于丙烯酸酯的增材制造构建材料通常导致脆性材料性质,当涉及功能材料的生产时这是不期望的。因此,非常期望增加固化的构建材料树脂的挠性。

[0003] US 2018/264719A1涉及形成三维物体的方法,其包括:(a)提供载体和填充水平,以及任选地具有限定所述填充水平的构建表面的光学透明构件,所述载体和所述填充水平之间具有构建区域;(b)混合第一前体液体和第二前体液体以生产可聚合液体,所述可聚合液体包含以下的混合物:(i)可光聚合液体第一组分和(ii)不同于所述第一组分的第二可凝固组分,并且其中:(i')所述第二可凝固组分的至少一种反应物包含在所述第一前体液体中,并且(ii')所述第二可凝固组分的至少一种反应物或催化剂包含在所述第二前体液体中;然后(c)用所述可聚合液体填充所述构建区域;(d)用光(当存在光学透明构件时,通过所述光学透明构件)照射所述构建区域以由所述第一组分形成固体聚合物支架,并且还推进所述载体远离所述构建表面以形成三维中间体,所述三维中间体具有与所述三维物体相同的形状或待赋予成所述三维物体的形状,并且含有以未凝固的和/或未固化的形式承载在所述支架中的所述第二可凝固组分;(e)任选地洗涤所述三维中间体;和(f)与所述照射步骤同时或在所述照射步骤之后,凝固和/或固化所述三维中间体中的所述第二可凝固组分以形成所述三维物体,其中所述第二可凝固组分包含溶解于或悬浮于所述第一组分中的可聚合液体。

[0004] US2018/133953A1公开了由前体生产物体的方法,其包括以下步骤:将自由基交联的树脂沉积在载体上以获得与载体接合的建筑材料的层,其对应于前体的第一选定横截面;将自由基交联的树脂沉积在先前施加的建筑材料的层上,以获得建筑材料的进一步的层,其对应于前体的进一步的选定横截面并且与先前施加的层接合;重复步骤II)直到形成前体;其中至少在步骤II)中自由基交联的树脂的沉积通过对相应于物体的各自选定横截面的可自由基交联的树脂的选定区域的暴露和/或照射来进行,并且其中可自由基交联的树脂的粘度(23°C, DIN EN ISO 2884-1)为 $\geq 5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $\leq 100000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。在该方法中,可自由基交联的树脂包含其中存在NCO基团和烯属C=C双键的可固化组分,其中在可固化组分中NCO基团与烯属C=C双键的摩尔比在 $\geq 1:5$ 至 $\leq 5:1$ 的范围内。

[0005] WO 2018/178025A1涉及生产由构建材料制成的制品的方法,其中构建材料包含可自由基交联的基团、NCO基团和具有泽列维季诺夫活性H原子的基团,并且制品是三维制品和/或层。在生产制品期间和/或之后,将构建材料加热至 $\geq 50^\circ\text{C}$ 的温度,并且构建材料包含一种或多种热潜(thermolatent)锡化合物。

[0006] WO 2018/104223A1公开了由前体生产物体的方法,其包括以下步骤:I)将自由基交联的树脂沉积在载体上以获得与载体接合的建筑材料的层,其对应于前体的第一选定横截面;II)将自由基交联的树脂沉积在先前施加的建筑材料的层上,以获得建筑材料的进一步的层,其对应于前体的进一步的选定横截面并且与先前施加的层接合;III)重复步骤II)直到形成前体。至少在步骤II)中自由基交联的树脂的沉积通过将能量引入到对应于物体

的相应选定横截面的可自由基交联的树脂的选定区域来实现。可自由基交联的树脂的粘度(23°C, DIN EN ISO 2884-1)为 $\geq 5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $\leq 100000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。可自由基交联的树脂包含可固化组分(所述可固化组分包含用封端剂封端的NCO基团)、具有至少两个泽列维季诺夫活性H原子和烯属C=C双键的化合物,其中封端剂为异氰酸酯或选择封端剂使得在NCO基团的去封端之后不是封端剂作为自由分子或作为其它分子或部分的一部分释放。步骤III)之后是进一步的步骤IV):在足以至少部分地去封端存在于获得的前体的自由基交联的树脂中的NCO基团的条件下处理步骤III)后获得的前体,并使因此获得的官能团与具有至少两个泽列维季诺夫活性H原子的化合物反应,以获得物体。

[0007] US2020/0140707A1涉及用于在增材制造方法中由前体生产物体的方法,并且包括以下步骤:I)在载体上沉积可自由基交联的建筑材料的层,其对应于前体的第一选定横截面;II)在先前施加的自由基交联的建筑材料的层上沉积可自由基交联的建筑材料的层,其对应于前体的进一步的选定横截面;III)重复步骤II)直到形成前体。可自由基交联的建筑材料包含氨基甲酸酯基团含量 ≥ 5 重量%的热塑性可自由基交联的聚氨酯和光引发剂。还将可自由基交联的建筑材料加热至高于可自由基交联的聚氨酯的熔点的加工温度。在步骤III)之后,将温度为20°C的前体定义为物体,或进行步骤IV):IV)在步骤III)后获得的前体中进行化学反应,使得获得物体。

[0008] 本发明的目的是提供可以用于增材制造方法的树脂,其在固化后具有比纯丙烯酸酯基树脂更高的挠性。

[0009] 因此,提供了根据权利要求1所述的树脂。根据权利要求8所述的固化树脂的方法,在该方法的步骤II)之后可获得或获得的光固化的树脂是权利要求13的主题。在该方法的步骤III)之后可获得或获得的热固化的树脂是权利要求14的主题,并且包含光固化的树脂和/或热固化的树脂的制造的制品是权利要求15的主题。

[0010] 所述树脂包含:A)多官能(甲基)丙烯酸酯;B)NCO官能的聚氨酯;C)自由基起始剂和D)催化剂。所述多官能(甲基)丙烯酸酯A)在23°C下的粘度 $\leq 10000\text{mPa}\cdot\text{s}$,如根据DIN EN ISO 2884-1确定的,所述NCO官能的聚氨酯B)的平均NCO基团官能度 ≥ 2 并且关于NCO基团的等效分子量 $> 300\text{g}/\text{mol}$,所述催化剂D)是异氰酸酯三聚催化剂,并且所述树脂不含NCO反应性化合物,或者如果NCO反应性化合物存在于所述树脂中,则NCO基团与NCO反应性基团的摩尔比 $\geq 5:1$ 。

[0011] 这样的树脂具有两种固化途径:(甲基)丙烯酸酯基团的辐射固化和NCO基团的热诱导的三聚,特别是导致异氰脲酸酯形成。不希望受理论的束缚,假定在采用两种固化途径之后,形成了组合的网络,其中一个网络衍生自辐射固化的化合物A),而另一个网络衍生自三聚的NCO官能的聚氨酯B)。这样的组合的网络的多功能性在于两种不同网络关于其机械性质的协同行为。

[0012] 在根据本发明的辐射固化的且热固化的树脂中,可以观察到两个重叠的玻璃化转变温度。这可能导致在DMA曲线中仅显示一个表观玻璃化转变温度。然而,在双重聚合物网络中的(甲基)丙烯酸网络可以具有例如约0°C的玻璃化转变温度。第二玻璃化转变温度由衍生自NCO官能的聚氨酯的NCO基团三聚体网络引起,并且可以例如也是约0°C。该转变温度可以通过选择化合物B)中的任何多元醇以及B)的分子量来调节。

[0013] 基于根据本发明的树脂的固化的材料显示比纯基于(甲基)丙烯酸酯的可比较的

系统更高的断裂伸长率。这些断裂伸长率值被理解为材料挠性的代表。此外,由根据本发明的树脂获得的固化材料的拉伸强度比纯(甲基)丙烯酸酯系统更高。增加的拉伸强度和增加的伸长率的组合导致韧性的增加。改进的性质的组合使得能够使用所述材料作为能量吸收器或阻尼材料。此外,不希望受理论的束缚,设想在组合的网络的至少一些实施方案中,一个网络接管在其它材料中固体填料将具有的功能。因此,避免了对固体填料的需要,使得组合的网络材料的再循环更可行。

[0014] 多官能(甲基)丙烯酸酯A是这样的(甲基)丙烯酸酯,在单体(甲基)丙烯酸酯的情况下,每分子具有两个、三个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团,或者在聚合(甲基)丙烯酸酯的情况下,每分子平均具有 ≥ 1.5 个并且优选 ≥ 2 个(甲基)丙烯酸酯基团。优选的多官能(甲基)丙烯酸酯A是1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙烯三醇三(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇三(甲基)丙烯酸酯、聚环氧化物二丙烯酸酯和至少两种上述物质的混合物。

[0015] 条件是NCO官能的聚氨酯B)的平均NCO基团官能度 ≥ 2 并且关于NCO基团的等效分子量 $> 300\text{g/mol}$ 。优选地,平均NCO基团官能度为 ≥ 2 至 ≤ 4 ,并且更优选 ≥ 2 至 ≤ 3 。关于NCO基团的等效分子量优选 $\geq 400\text{g/mol}$ 至 $\leq 2000\text{g/mol}$,并且更优选 $\geq 600\text{g/mol}$ 至 $\leq 1000\text{g/mol}$ 。

[0016] 对于NCO官能的聚氨酯B),等效分子量可以例如根据DIN EN ISO 14896,通过首先滴定样品以确定NCO含量来确定,表示为基于多异氰酸酯的总重量的重量百分比(“%NCO”)。关于NCO基团,多异氰酸酯的等效分子量通过NCO基团的分子量(42g/mol)与100的因子的乘积除以%NCO值来计算。

[0017] NCO官能的聚氨酯B)可以由二官能多元醇与大量过量的二异氰酸酯反应获得。NCO基团与NCO反应性基团的摩尔比可以是 $\geq 5:1$,或甚至 $\geq 10:1$ 。

[0018] 合适的二异氰酸酯是例如分子量在 $140\text{--}400\text{g/mol}$ 的范围内并且具有脂族、环脂族、芳脂族和/或芳族键合的异氰酸酯基团的那些,例如1,4-二异氰酸基丁烷(BDI)、1,5-二异氰酸基戊烷(PDI)、1,6-二异氰酸基己烷(HDI)、2-甲基-1,5-二异氰酸基戊烷、1,5-二异氰酸基-2,2-二甲基戊烷、2,2,4-或2,4,4-三甲基-1,6-二异氰酸基己烷、1,10-二异氰酸基癸烷、1,3-和1,4-二异氰酸基环己烷、1,4-二异氰酸基-3,3,5-三甲基环己烷、1,3-二异氰酸基-2-甲基环己烷、1,3-二异氰酸基-4-甲基环己烷、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯;IPDI)、1-异氰酸基-1-甲基-4(3)-异氰酸基甲基环己烷、2,4'-和4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷(H12MDI)、1,3-和1,4-双(异氰酸基甲基)环己烷、双(异氰酸基甲基)降冰片烷(NBDI)、4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、4,4'-二异氰酸基-3,3',5,5'-四甲基二环己基甲烷、4,4'-二异氰酸基-1,1'-二(环己基)、4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基-1,1'-二(环己基)、4,4'-二异氰酸基-2,2',5,5'-四甲基-1,1'-二(环己基)、1,8-二异氰酸基-对-薄荷烷、1,3-二异氰酸基金刚烷、1,3-二甲基-5,7-二异氰酸基金刚烷、1,3-和1,4-双(异氰酸基甲基)苯(苯二甲基二异氰酸酯;XDI)、1,3-和

1,4-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯(TMXDI)和双(4-(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯基)碳酸酯、2,4-和2,6-二异氰酸基甲苯(TDI)、2,4'-和4,4'-二异氰酸基二苯基甲烷(MDI)、1,5-二异氰酸基萘和这样的二异氰酸酯的任何期望的混合物。优选的是非芳族二异氰酸酯,特别是PDI、IPDI、H12MDI和HDI。

[0019] 合适的多元醇优选是线性聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚环氧化物多元醇或聚碳酸酯多元醇。多元醇的分子量可以是500g/mol至4000g/mol,优选900g/mol至2500g/mol。

[0020] 自由基起始剂C)可以是热引发剂和/或光引发剂。热引发剂C)的实例包括偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化二苯甲酰(BPO)、叔丁基过氧化氢(TBHP)、二叔丁基过氧化物(DTBP)、过氧化新癸酸枯基酯、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈(V-70)及其混合物。

[0021] 光引发剂C)可以是Norrish I型(裂解)、Norrish II型(夺取)或阳离子光引发剂。具体实例是Irgacur®500(二苯甲酮和(1-羟基环己基)苯基酮的混合物)、Irgacure®819 DW(苯基双-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦)、Esacure®KIP EM(低聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)-苯基]-丙酮])和Ivocerin®(双(4-甲氧基苯甲酰基)二乙基锗)。优选的光引发剂是2-羟基-2-甲基苯丙酮,可以Omnirad®1173商购获得。另一种优选的光引发剂系统是可以Omnirad®BL 750商购获得的混合物。也可以采用上述光引发剂化合物或系统的混合物。

[0022] 在根据本发明的树脂中,基于采用的可固化组分的量,自由基起始剂通常以0.01-6.0重量%,优选0.5-4.0重量%,并且特别优选2.0-3.0重量%的浓度使用。

[0023] 异氰酸酯三聚催化剂D)原则上是加速异氰酸酯基团加成以提供异氰脲酸酯基团并因此交联存在的含异氰酸酯的分子的所有化合物。具体实例是乙酸钾、与冠醚组合的乙酸钾、与聚乙二醇组合的乙酸钾、与聚丙二醇组合的乙酸钾、乙基己酸锡、苯酚钠、氢氧化钾、三辛基膦和/或氧化三丁基锡。

[0024] 在根据本发明的树脂中,基于NCO官能的聚氨酯B),异氰酸酯三聚催化剂通常可以以0.0005-5.0重量%,优选0.1-2.0重量%,并且特别优选0.5-1重量%的量使用。

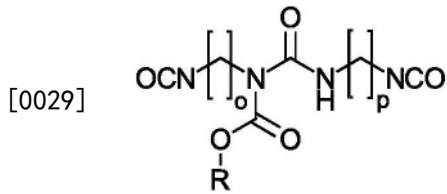
[0025] 优选地,光引发剂C)选自: α -羟基苯基酮、苯偶酰二甲基缩酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和/或双(4-甲氧基-苯甲酰基)二乙基锗,并且催化剂D)选自:乙酸钾、与冠醚组合的乙酸钾、与聚乙二醇组合的乙酸钾、与聚丙二醇组合的乙酸钾、乙基己酸锡、苯酚钠、氢氧化钾、三辛基膦和/或氧化三丁基锡。

[0026] 进一步的条件是,树脂不含NCO反应性化合物,或者如果NCO反应性化合物存在于树脂中,则NCO基团与NCO反应性基团的摩尔比 $\geq 5:1$ 。要避免的这样的NCO反应性化合物包括一元醇、多元醇、一元胺和多元胺。这里的目标应该是尽可能避免形成聚氨酯或聚脲网络。“不含”应理解为是指包括技术上不可避免的痕量,但没有发生故意加入这样的NCO反应性化合物。如果由于某种原因,NCO反应性化合物必须存在于树脂中,则NCO基团与NCO反应性基团的摩尔比优选 $\geq 10:1$,更优选 $\geq 20:1$,并且最优选 $\geq 100:1$ 。

[0027] 在一个实施方案中,树脂进一步包含单体单(甲基)丙烯酸酯。这用作反应性稀释剂。优选的是甲基丙烯酸异冰片酯(IBOMA)、丙烯酸四氢呋喃酯(THFA)、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸乙酯、

甲基丙烯酸2-乙基己酯或至少两种上述物质的混合物。

[0028] 在另一个实施方案中,树脂进一步包含平均NCO基团官能度 ≥ 2 并且关于NCO基团的等效分子量 $< 300\text{g/mol}$ 的第二多异氰酸酯。实例是脲基甲酸酯、缩二脲、脲二酮、异氰脲酸酯、亚氨基噁二嗪二酮或至少两种上述多异氰酸酯的混合物。特别优选的第二多异氰酸酯是具有以下结构的脲基甲酸酯,其中o和p彼此独立地为4、5或6,并且其中R是具有1-6个碳原子的烷基残基:



[0030] 在另一个实施方案中,多官能(甲基)丙烯酸酯A)在 23°C 下的粘度 $\geq 1\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $\leq 1000\text{mPa}\cdot\text{s}$,如根据DIN EN ISO 2884-1确定的。优选的粘度是 $\geq 5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $\leq 500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0031] 在另一个实施方案中,基于丙烯酸相的总重量,自由基起始剂C)以 ≤ 3 重量%的量存在,并且基于多异氰酸酯B)的重量,催化剂D)以 ≤ 1 重量%的量存在。

[0032] 在另一个实施方案中,基于A)和B)的总重量,多官能(甲基)丙烯酸酯A)和NCO官能的聚氨酯B)以2:1至1:3之间的重量比存在。

[0033] 在另一个实施方案中,异氰酸酯三聚催化剂包含乙基己酸锡(II)。

[0034] 本发明的另一方面是固化树脂的方法,其包括:I)提供树脂;II)由存在于树脂中的自由基起始剂产生自由基,从而获得自由基固化的树脂,和III)加热步骤II)的自由基固化的树脂,从而获得热固化的树脂。在步骤I)中,树脂是根据本发明的树脂,在步骤II)中,自由基引发树脂中的(甲基)丙烯酸酯基团之间的反应,在步骤III)中,将自由基固化的树脂加热至 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 的温度,从而引发树脂中的异氰酸酯基团的三聚反应,并且步骤II)和III)可以同时或相继发生。

[0035] 关于根据本发明的树脂的细节已经在说明书的前面部分给出,并且为了简洁,这里不再重复。

[0036] 根据本发明的方法反映双固化方法,其中通过热或通过辐射(例如用红外光、可见光或紫外光),树脂的照射在(甲基)丙烯酸酯聚合物网络形成下凝固液体或塑性起始材料,并且热固化构建异氰脲酸酯网络,其产生组合的网络。步骤III)中的温度优选 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 150^{\circ}\text{C}$,并且更优选 $\geq 90^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 110^{\circ}\text{C}$ 。如果在步骤II)中期望树脂的热诱导的自由基固化,则步骤III)中的温度优选 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 150^{\circ}\text{C}$,并且更优选 $\geq 90^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 110^{\circ}\text{C}$ 。在期望随后进行作为热诱导的自由基固化步骤的步骤II)之后是步骤III)的情况下,步骤II)的温度低于步骤III)的温度。

[0037] 步骤II)中用光化学固化的方法的实施方案包含:I)提供树脂;II)照射树脂,从而获得光固化的树脂,和III)加热步骤II)的光固化的树脂,从而获得热固化的树脂。在步骤I)中,树脂是根据本发明的树脂,其中自由基起始剂C)是光引发剂。在步骤II)中,照射树脂引发树脂中的(甲基)丙烯酸酯基团之间的反应,并且在步骤III)中,将光固化的树脂加热至 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 的温度,从而引发树脂中的异氰酸酯基团的三聚反应。

[0038] 在一个实施方案中,在步骤I)中,树脂作为涂层提供在基材上。然后,热固化步骤

可以用于硬化没有被光充分照射的阴影区域。

[0039] 在另一个实施方案中,在步骤II)中,根据待制造的目标制品的预定横截面选择性地照射树脂,并重复选择性照射,直到获得包含光固化的树脂的预定中间制品,和在步骤III)中,将中间制品加热至 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 的温度,从而获得目标制品。该实施方案包括增材制造方法,例如立体光刻(SLA)和DLP。由于热固化步骤III)可以在SLA或DLP系统之外进行,可以提高成品关于SLA或DLP机器的可用数量的时空产率。

[0040] 在另一个实施方案中,在步骤II)之前,根据待制造的目标制品的预定横截面将树脂选择性地施加到表面上,并且重复根据步骤II)的选择性施加和照射,直到获得包含光固化的树脂的预定中间制品,并且在步骤III)中,将中间制品加热至 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 的温度,从而获得目标制品。表面可以是粉末表面。则根据该实施方案的方法类似于粘合剂喷射方法。或者,该方法可以是所谓的光聚合物喷射方法。由于树脂的施用是选择性的,步骤II)中的照射不必是选择性的。整个构建平台的照射将是足够的。

[0041] 在另一个实施方案中,步骤III)在 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 120^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行 ≥ 4 小时至 ≤ 24 小时的时间。

[0042] 此外,本发明涉及在根据本发明的方法的步骤II)之后可获得的或获得的光固化的树脂,以及在根据本发明的方法的步骤III)之后可获得的或获得的热固化的树脂。

[0043] 本发明的进一步的方面是包含根据本发明的光固化的树脂和/或根据本发明的热固化的树脂的制造的制品。这样的制品的实例包括医疗装置、个性化医疗制品、复制的医疗植入物、牙科制品、灭菌容器和鞋部件。

实施例

[0044] 将参考以下实施例和附图进一步描述本发明,但不希望受它们限制。对比实施例用“(对比)”标出。

[0045] 材料

[0046] 六亚甲基二异氰酸酯(HDI, NCO含量:50%)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, NCO含量:37.62%)以及聚醚碳酸酯多元醇(多元醇-1)来源于Covestro Deutschland AG。

[0047] 异氰酸酯Allo-1是基于HDI的低粘度脲基甲酸酯,根据ISO 11909,其中异氰酸酯含量为约20.0%,根据ISO 3219/A.3,在 23°C 下的粘度为约 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$,并且异氰酸酯基团官能度为约2.5。关于NCO基团的等效重量是 210g/mol 。

[0048] Allo-1来源于Covestro Deutschland AG,并以收到的形式使用。聚四氢呋喃(多元醇-2)购自BASF。光引发剂Omnirad BL750和Omnirad 1173来源于IGM Resins。抑制剂2,5-双(5-叔丁基-2-苯并噁唑基)噻吩购自Sigma Aldrich并以收到的形式使用。以下提及的(甲基)丙烯酸酯(IBOMA、DPGDA、THFA、PEGDA 700g/mol)购自Sigma Aldrich并以收到的形式使用。

[0049] 所用的多元醇是:

多元醇	描述
多元醇-1	线性聚醚碳酸酯二醇, $M_n = 1000\text{g/mol}$
多元醇-2	线性二官能聚四氢呋喃, $M_n = 1000\text{g/mol}$

[0051] 所用的丙烯酸酯是:

	丙烯酸酯	官能度	粘度[mPa·s]
[0052]	二丙二醇二丙烯酸酯(DPGDA)	2	15
	甲基丙烯酸异冰片酯(IBOMA)	1	8
	丙烯酸四氢呋喃酯(THFA)	1	8
	聚乙二醇二丙烯酸酯 700 g/mol (PEGDA700)	2	110
[0053]	如在表 5 和 6 中提及的聚氨酯二丙烯酸酯	2	8000

[0054] 方法

[0055] 凝胶渗透色谱法 (GPC) 根据 DIN 55672-1:2016-03 进行, 在 4PSS SDV 分析柱上, 使用 Agilent 1100 系列泵和 Agilent 1200 系列 UV 检测器 (230nm), 在 40°C 和 1mL/min 下, 使用四氢呋喃作为洗脱溶剂。

[0056] 在 Superfici Modulo UVM Plus 机器上制备膜, 该机器配备镱和汞辐射源, 总能量输入为 1300mJ/cm²。

[0057] FTIR 光谱在配备 ATR 晶体的 Bruker FTIR Spectrometer Tensor II 上测量。

[0058] 根据 ISO 6721, 在 Seiko SII Exstar 6100DMS 上以 1Hz 的振荡频率进行固化膜的动态机械分析。实验在 -150°C 至 250°C 以 2K/min 的加热速率进行。通过评价损耗因数曲线 tanδ 中的峰最大值来确定玻璃化转变温度。

[0059] 根据 DIN EN ISO 527, 在 200mm/min 的测试速度和 0.5N 的预载下, 在具有 2kN 载荷传感器的 Zwick Retro 上测量拉伸测试, 在 1mm/min 的测试速度下在 0.05% 至 0.025% 之间的伸长率确定 E 模量。

[0060] 在 ANYCUBIC PhotonS 上用 405nm 的 UV-LED 光源进行印刷。STL 文件使用 ANYCUBI Photon slicer 创建。层厚度为 100μm, 并且根据各自的制剂选择印刷参数 (参见表 5)。

[0061] 通过滴定确定 NCO 含量。将约 2.0g 不含异氰酸酯基团的样品 (空白样品) 加入到 5.0mL 的 0.1M 二丁胺在二甲苯中的溶液中, 然后加入 50.0mL 丙酮和 3 滴酚红溶液 (0.1g 在 80g 的 20% 乙醇/水混合物中)。然后用 0.1M 盐酸溶液滴定该溶液至颜色变化, 并记录消耗。含 NCO 基团的样品进行相应处理。根据下式计算 NCO 含量 “%NCO”:

$$[0062] \quad \%NCO = 4.2 * M * \frac{V_{\text{空白}} - V_{\text{样品}}}{m}$$

[0063] 其中 M 是盐酸的摩尔浓度 (例如 0.1mol/L), m 是样品重量 (g), V_{空白} 是空白样品中盐酸的消耗, 以 mL 计, 并且 V_{样品} 是样品中盐酸的消耗, 以 mL 计。

[0064] NCO 末端的聚氨酯根据文献制备, 稍加修改 (Driest, P. J.; Dijkstra, D. J.; Stamatialis, D.; Grijpma, D. W., The Trimerization of Isocyanate-Functionalized Prepolymers: An Effective Method for Synthesizing Well-Defined Polymer Networks. Macromolecular Rapid Communications 2019, 40 (9), 1800867)。

[0065] 通常, 在配备搅拌器、冷凝器和温度计的三颈烧瓶中, 在氮气气氛下将 HDI 或 IPDI 加热至 100°C。将用 0.1g 磷酸二丁酯缓冲的 100g 聚合二醇以 10:1/10:1 (NCO:OH) 的摩尔比逐滴加入到 HDI/IPDI 中。使反应发生 3 小时或直到通过滴定确定获得期望的异氰酸酯含量。随后, 将产物转移到薄膜蒸发器中, 分别在 140°C 或 150°C 和减压 (通常 10⁻²mbar) 下去除过量的

HDI或IPDI。通过GC确定HDI/IPDI单体含量。

[0066] 获得NCO官能的聚氨酯,为透明且粘稠的树脂。所有聚氨酯都通过GPC分析。下表1给出合成的NCO末端的聚氨酯(“ISO”)的数据和根据DIN EN ISO 2884-1测量的它们相应的粘度。

#	ISO-1	ISO-2	ISO-3
异氰酸酯	HDI	HDI	IPDI
多元醇	多元醇-1	多元醇-2	多元醇-2
粘度(23°C) [mPa · s]	5080	固体	14600
NCO含量 [%]	6.13	5.7	5.4
EW* [g/mol]	685	737	778
平均NCO基团官能度	2	2	2

[0068] *:关于NCO基团的等效分子量

[0069] 本发明制剂的固化结果:通过将不同量的NCO末端的聚氨酯与低粘度(甲基)丙烯酸酯、光引发剂(Omnirad 1173)以及作为三聚催化剂的乙基己酸锡(II)混合,制备基于丙烯酸和异氰酸酯-末端前体的固化产物。所有样品通过将物质混合两分钟来制备。随后,使用400 μm 刮刀将薄膜施加到已经用大豆卵磷脂溶液预处理以促进去除的玻璃基材上。然后在镓和汞照射下以1300 $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的总能量输入固化这些膜。对于热后固化,将膜放置在100°C的烘箱中12小时,直到所有异氰酸酯基团转化,如通过FTIR光谱法确定的。异氰酸酯的存在已通过IR光谱法(2265 cm^{-1})确定。对于印刷品,光引发剂是Omnirad BL 750,并且另外加入抑制剂(<0.1重量%),以避免暗固化和提高构建分辨率。

[0070] 在ANYCUBIC PhotonS上用405nm的UV-LED光源进行3D印刷。STL文件使用ANYCUBIPhoton slicer创建。层厚度为100 μm ,并且根据各自的制剂选择印刷参数(参见表5)。

[0071] 表1a和1b显示本发明的固化制剂1-4的结果。

[0072] 表2和3显示本发明和对比实施例制剂的结果。

[0073] 表4给出在常规DLP印刷机上印刷的三个实施例。

[0074] 表5给出用于比较的高分子量丙烯酸酯的实施例。

[0075] 表6给出更多的对比实施例,其突出纯丙烯酸聚合物网络的作用。

[0076] 在所有表中,“伸长率[%]”值应理解为直到断裂的伸长率值。“n.d.”代表未确定,“n.a.”代表不适用,例如当样品本身不适合于测量某一参数时。

[0077] 表1a:

#	1	2
ISO-1 [g]	48.36	66.67
DESMORAPID SO[g]	0.37	0.51
Omnirad 1173 [g]	1.45	1.00
DPGDA [g]	24.18	
IBOMA [g]	24.18	
THFA [g]		16.67
PEGDA 700 [g]		16.67
拉伸强度[N/mm ²]	13	5.1
E模量[N/mm ²]	275	69

[0079] 伸长率[%]	65	187
---------------	----	-----

[0080] 表1b:

#	3	4
ISO-2 [g]	49.08	
ISO-3 [g]		49.08
DESMORAPID SO [g]	0.37	0.37
Omnirad 1173 [g]	1.47	1.47
THFA [g]	24.54	24.54
PEGDA 700 [g]	24.54	24.54
拉伸强度[N/mm ²]	14	2.9
E模量[N/mm ²]	46	n.d.
伸长率[%]	124	180

[0082] 表2:

#	5(对比)	6	7	8	9	10	11
ISO-3 [g]	65.79	65.79	65.79	65.79	65.79	65.79	65.79
THFA [g]	32.89	26.32	19.74	16.45	13.16	6.58	
PEGDA 700 [g]		6.58	13.16	16.45	19.74	26.32	32.89
Omnirad 1173 [g]	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Desmorapid SO [g]	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
拉伸强度[N/mm ²]	n.a.	n.d.	1.8	2.7	6.4	9.4	10
断裂伸长率[%]	n.a.	n.d.	941	427	486	279	261

[0084] 表3:

#	12(对比)	13	14	15	15a	16	17	18
ISO-3 [g]	59.11	59.11	59.11	59.11	39.35	59.11	59.11	59.11
Allo-1 [g]					19.67			
THFA [g]	39.41	31.53	23.65	19.70	19.67	15.76	7.88	
PEGDA 700 [g]	-	7.88	15.76	19.70	19.67	23.65	31.53	39.41
Omnirad 1173 [g]	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18

Desmorapid SO[g]	0.30	0.30	0.30	0.30	0.3	0.30	0.30	0.30
拉伸强度[N/mm ²]	n.a.	1.1	2.6	2.1	3.6	4.2	5.5	4.5
断裂伸长率	n.a.	364	597	324	137	248	179	150

[0086] 图1显示在实施例19中获得的材料的E'和tanδ曲线。

[0087] 表4:

#	19	20	21
ISO-3 [g]		59.7	49.7
ISO-1 [g]	49.7		
THFA [g]	24.9	23.9	24.9
PEGDA 700 [g]	24.9	15.9	24.9
Omnirad BL 750 [g]	0.25	0.2	0.25
Desmorapid SO [g]	0.25	0.3	0.25
2,5-双(5-叔丁基-2-苯并噁唑基)噻吩[g]	0.025	0.02	0.025
拉伸强度[N/mm ²]	2.7	2.5	4.5
断裂伸长率	76	287	148
印刷参数			
底层/时间[s]	20	21	20
底层数	3	3	3
模型层/时间[s]	16	17.5	15

[0088]

[0089] 表5:

[0090]

#	22
ISO-3[g]	5
DESMORAPID SO[g]	0.038
Omnirad 1173[g]	0.15
PU-二丙烯酸酯*[g]	24.54
拉伸强度[N/mm ²]	1.3
伸长率[%]	118

[0091] *: 基于聚醚多元醇和HDI,用甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)封端;23℃下的粘度为8000mPa·s

[0092] 表6:

#	23 (对比)	24 (对比)	25 (对比)	26 (对比)	27 (对比)	28 (对比)
PEGDA 700	19.42	38.82	48.54	58.25	77.67	
THFA	77.67	58.25	48.54	38.83	19.42	
PU-二丙烯酸酯						97.1
Omnirad 1173	2.91	2.91	2.91	2.91	2.91	2.9
拉伸强度[N/mm ²]	0.59	0.63	1.3	n.a.	n.a.	0.82
伸长率[%]	21	9	15.4	n.a.	n.a.	22.9

[0093]

[0094] 在实施例26和27中,样品在测量时破裂。

[0095] 图1显示实施例19的DMA曲线。材料的玻璃化转变温度在约0°C,在较高温度下具有稳定的平台模量,储能模量为 $7 \cdot 10^6$ MPa。图2给出相应的拉伸曲线,在23°C下测量。样品显示高挠性,伸长率大于70%。图3进一步显示挠性。滞后现象揭示仅5%的永久变形,说明样品的弹性行为。

[0096] 图4显示用ISO-3(实施例14-17)制备的样品的DMA曲线。在23°C的玻璃化转变区域中,材料显示高挠性,如图5所示的拉伸曲线所证明的。最后,图6显示在实施例15相对于15a中另外的多异氰酸酯增加交联密度的作用,导致稳定的平台模量。

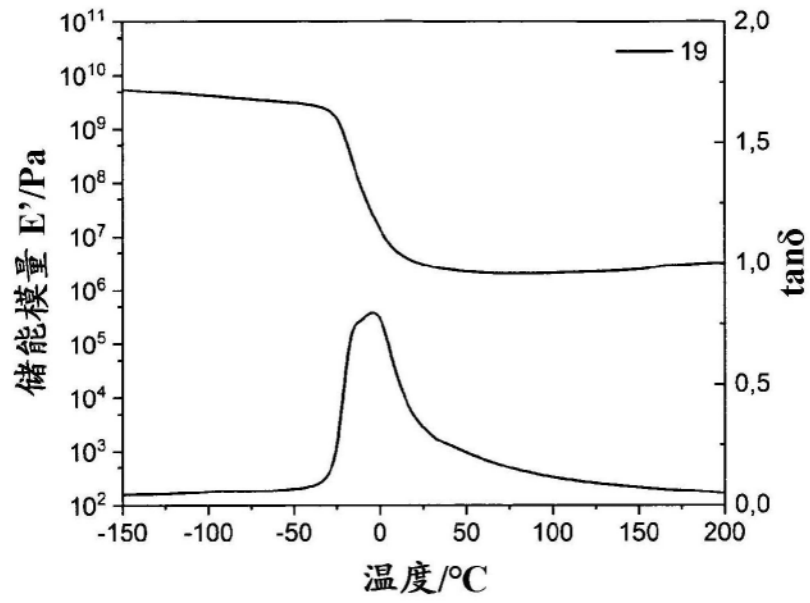


图1

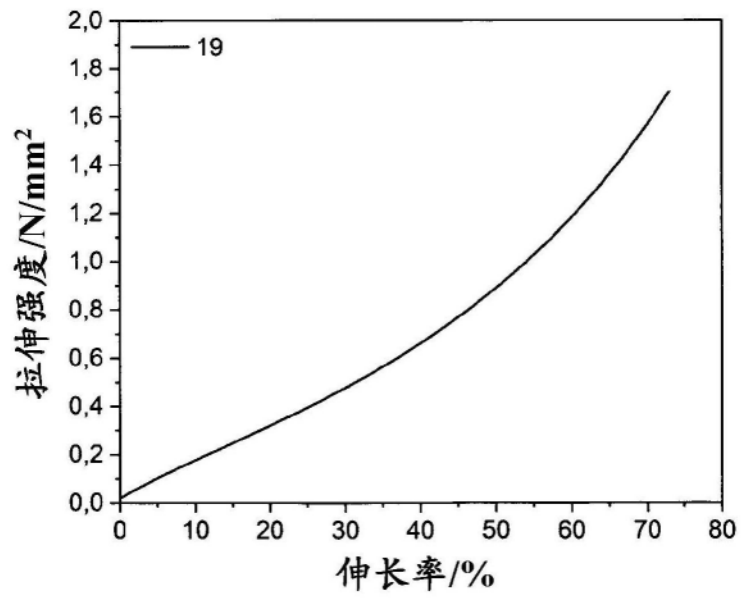


图2

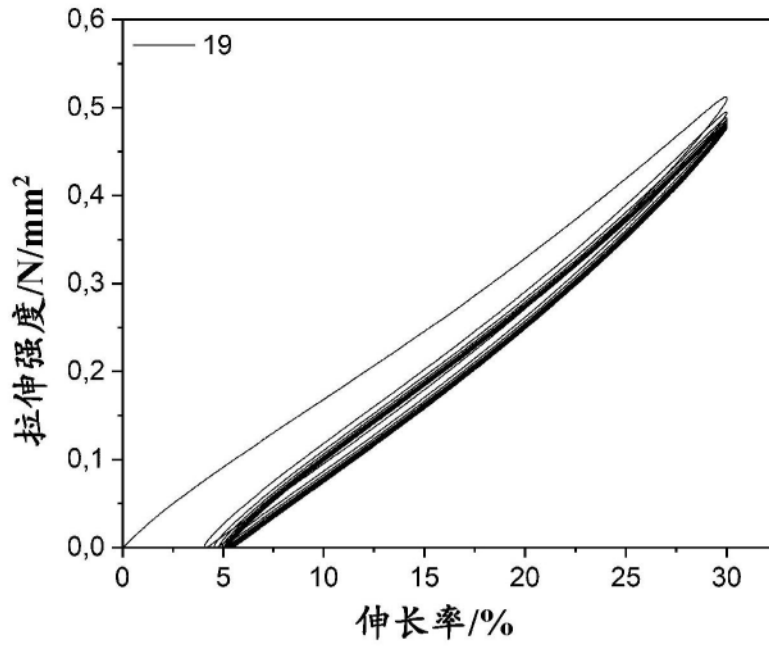


图3

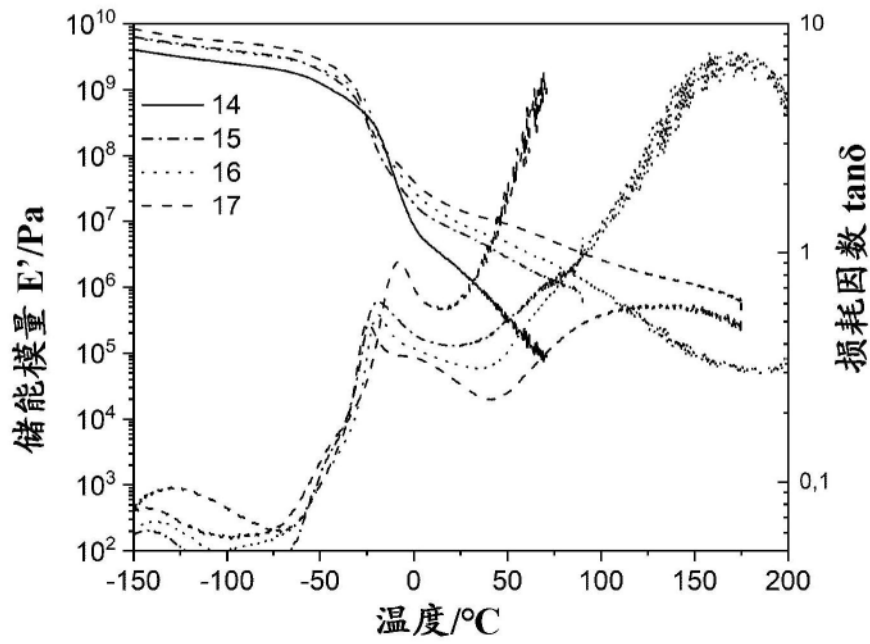


图4

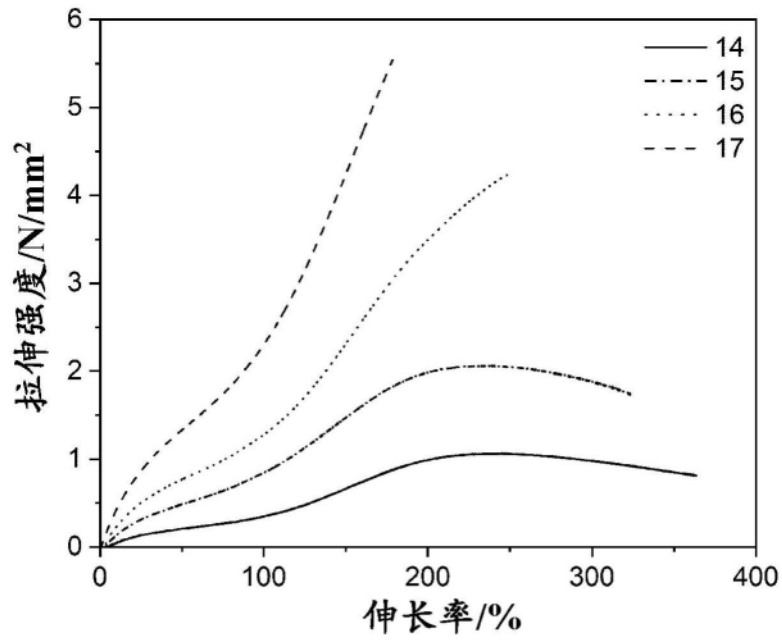


图5

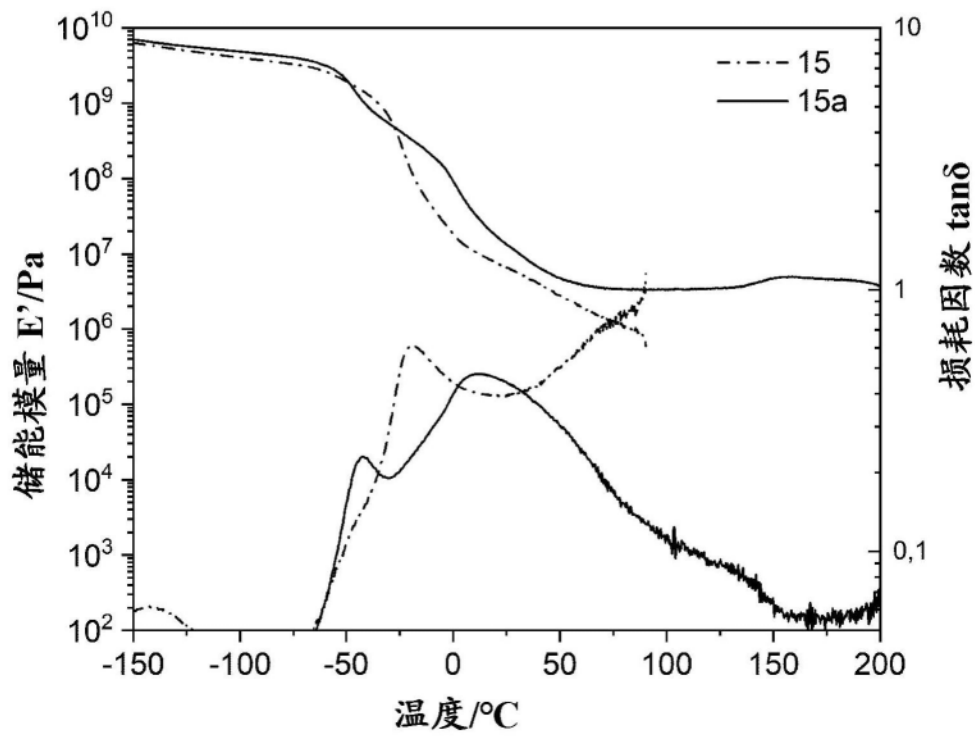


图6