



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 115943077 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 16

(21) 申请号 202080094572.4

(22) 申请日 2020.12.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115943077 A

(43) 申请公布日 2023.04.07

(30) 优先权数据
FR1915759 2019.12.31 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.26

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/087606 2020.12.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/136721 FR 2021.07.08

(73) 专利权人 阿科玛法国公司
地址 法国科隆布

(72) 发明人 C.杜肯纳 K.德莫林

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
专利代理师 李玉钢

(51) Int.Cl.
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/32 (2006.01)
C08F 222/10 (2006.01)
C08F 2/48 (2006.01)
B33Y 70/00 (2020.01)
B29C 64/10 (2017.01)

(56) 对比文件
CN 108713033 A, 2018.10.26
CN 109562026 A, 2019.04.02

审查员 江意

权利要求书5页 说明书22页 附图2页

(54) 发明名称

包含具有1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯的交联性组合物

(57) 摘要

本发明涉及交联性组合物,其包含:包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯,另外的单(甲基)丙烯酸酯,和(甲基)丙烯酸酯化的低聚物。本发明还涉及用于使用所述组合物生产经交联的产物、特别是3D物体的方法,以及此组合物用于获得墨、涂料、密封剂、胶粘剂、模塑材料、着墨板或3D物体的用途。本发明进一步涉及具有1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯在组合物中用于3D打印的用途。

1. 组合物,其包含:

- a) 5至小于50%的组分A),组分A)为包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯;
- b) 10至75%的组分B),组分B)为不同于A)的单(甲基)丙烯酸酯;
- c) 0至小于45%的组分C),组分C)为具有小于或等于650 g/mol的重均分子量Mw的二(甲基)丙烯酸酯;
- d) 0至30%的组分D),组分D)为具有小于或等于600 g/mol的重均分子量Mw的三(甲基)丙烯酸酯;
- e) 0至30%的组分E),组分E)为具有小于或等于600 g/mol的重均分子量Mw的四(甲基)丙烯酸酯;
- f) 5至80%的组分F),组分F)为低聚物,其包含至少两个(甲基)丙烯酸酯基团并且具有大于700 g/mol的重均分子量Mw;

g) 0至30%的组分G),组分G)为不同于组分A)至F)的烯属不饱和的化合物;

h) 0.5至10%的组分H),组分H)为引发剂;

i) 0至30%的组分I),组分I)为添加剂;

%为重量%,相对于所有组分A)至I)的重量计;

条件是,组分A)和C)的总重量占有所有组分A)至I)的总重量的小于50%,

组合物的所有组分的总重量不超过100%。

2. 如权利要求1中所述的组合物,其中所述组合物包含10至40%的组分A)。

3. 如权利要求2中所述的组合物,其中所述组合物包含15至30%的组分A)。

4. 如权利要求1中所述的组合物,其中所述组合物包含15至70%的组分B)。

5. 如权利要求4中所述的组合物,其中所述组合物包含20至60%的组分B)。

6. 如权利要求1中所述的组合物,其中所述组合物包含1至40%的组分C)。

7. 如权利要求6中所述的组合物,其中所述组合物包含2至20%的组分C)。

8. 如权利要求1中所述的组合物,其中所述组合物包含0至20%的组分D)。

9. 如权利要求1中所述的组合物,其中所述组合物包含0至20%的组分E)。

10. 如权利要求1中所述的组合物,其中所述组合物包含8至55%的组分F)。

11. 如权利要求10中所述的组合物,其中所述组合物包含15至40%的组分F)。

12. 如权利要求1中所述的组合物,其中所述组合物包含0至20%的组分G)。

13. 如权利要求1中所述的组合物,其中组分A)和B)的总重量占有所有组分A)至H)的总重量的30至90%。

14. 如权利要求13中所述的组合物,其中组分A)和B)的总重量占有所有组分A)至H)的总重量的35至85%。

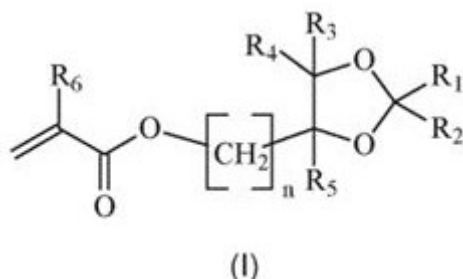
15. 如权利要求14中所述的组合物,其中组分A)和B)的总重量占有所有组分A)至H)的总重量的40至80%。

16. 如权利要求15中所述的组合物,其中组分A)和B)的总重量占有所有组分A)至H)的总重量的40至75%。

17. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,其中组分A)和B)之间的重量比为0.1至5。

18. 如权利要求17中所述的组合物,其中组分A)和B)之间的重量比为0.2至2。

19. 如权利要求18中所述的组合物,其中组分A)和B)之间的重量比为0.3至1.5。
 20. 如权利要求19中所述的组合物,其中组分A)和B)之间的重量比为0.4至1。
 21. 如权利要求20中所述的组合物,其中组分A)和B)之间的重量比为0.5至0.8。
 22. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,其中组分A)对应于以下式(I):



其中

R_1 和 R_2 独立地选自H、 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基和烷芳基;

R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地为H或甲基;

n 为1、2、3、4或5。

23. 如权利要求22中所述的组合物,其中组分A)对应于式(I),其中

R_1 和 R_2 独立地选自H、甲基和乙基;

R_3 、 R_4 和 R_5 为H;

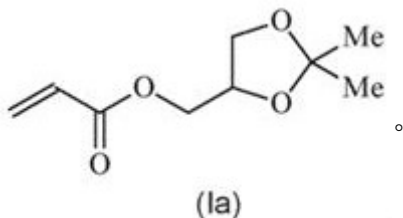
R_6 为H或甲基;

n 为1。

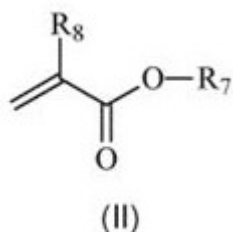
24. 如权利要求23中所述的组合物,其中 R_1 和 R_2 为甲基。

25. 如权利要求23中所述的组合物,其中 R_6 为H。

26. 如权利要求23中所述的组合物,其中组分A)由以下式(Ia)代表:



27. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,其中组分B)对应于以下式(II):



其中

R_7 为选自如下的一元醇或多元醇的残基:聚醚型一元醇或多元醇,聚酯型一元醇或多元醇,聚碳酸酯型一元醇或多元醇,脂族一元醇或多元醇,脂环族一元醇或多元醇,芳族一元醇或多元醇,和所述一元醇或多元醇的烷氧基化的的衍生物;

R_8 为H或甲基。

28. 如权利要求27中所述的组合物,其中所述烷氧基化是指乙氧基化和/或丙氧基化。

29. 如权利要求27中所述的组合物,其中 R_g 为H。

30. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,其中组分B)选自软且亲水的单(甲基)丙烯酸酯、软且疏水的单(甲基)丙烯酸酯、硬且亲水的单(甲基)丙烯酸酯、硬且疏水的单(甲基)丙烯酸酯、及其混合物,

其中“软”化合物意指具有-100至24°C的T_g的化合物,并且“硬”化合物意指具有25至200°C的T_g的化合物;

其中亲水单(甲基)丙烯酸酯意指除了在(甲基)丙烯酸酯基团中含有的氧原子以外还包含一个或多个氧和/或氮原子的单(甲基)丙烯酸酯,并且“疏水单(甲基)丙烯酸酯”意指除了(甲基)丙烯酸酯基团中含有的氧原子以外不包含氮原子或氧原子的单(甲基)丙烯酸酯。

31. 如权利要求30中所述的组合物,其中组分B)包含软且亲水的单(甲基)丙烯酸酯。

32. 如权利要求31中所述的组合物,其中组分B)包含软且亲水的单(甲基)丙烯酸酯,作为与硬且疏水的单(甲基)丙烯酸酯的混合物。

33. 如权利要求30中所述的组合物,其中组分B)包含软且亲水的单丙烯酸酯。

34. 如权利要求33中所述的组合物,其中组分B)包含软且亲水的单丙烯酸酯,作为与硬且疏水的单丙烯酸酯的混合物。

35. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,其中组分B)包含包括羟基基团的软且亲水的单丙烯酸酯;

其中“软”化合物意指具有-100至24°C的T_g的化合物,并且

其中亲水单(甲基)丙烯酸酯意指除了在(甲基)丙烯酸酯基团中含有的氧原子以外还包含一个或多个氧和/或氮原子的单(甲基)丙烯酸酯。

36. 如权利要求35中所述的组合物,其中组分B)包含包括羟基基团的软且亲水的单丙烯酸酯,作为与具有大于40°C的T_g的单丙烯酸酯的混合物。

37. 如权利要求35中所述的组合物,其中所述包括羟基基团的软且亲水的单丙烯酸酯为聚己内酯单丙烯酸酯。

38. 如权利要求36中所述的组合物,其中所述具有大于40°C的T_g的单丙烯酸酯为丙烯酸异冰片酯。

39. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,其中组分B)包含具有20至35 mN/m的表面张力的单(甲基)丙烯酸酯。

40. 如权利要求39中所述的组合物,其中组分B)包含选自以下的单(甲基)丙烯酸酯:丙烯酸叔丁基环己酯,丙烯酸异冰片酯,三环癸烷甲醇单丙烯酸酯,丙烯酸异癸酯,丙烯酸三甲基环己酯,甲基丙烯酸三甲基环己酯,丙烯酸2-乙基己酯,丙烯酸异辛酯,丙烯酸十八烷基酯,丙烯酸十三烷基酯,丙烯酸月桂酯,乙氧基化的丙烯酸月桂酯,甲基丙烯酸异癸酯,甲基丙烯酸叔丁基环己酯,甲基丙烯酸异冰片酯,三环癸烷甲醇单甲基丙烯酸酯,甲基丙烯酸C₁₂-C₁₅烷基酯,及其混合物。

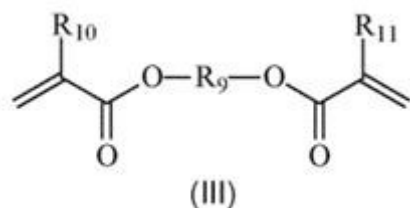
41. 如权利要求40中所述的组合物,其中甲基丙烯酸C₁₂-C₁₅烷基酯为甲基丙烯酸月桂酯。

42. 如权利要求40中所述的组合物,其中乙氧基化的丙烯酸月桂酯为具有4个乙氧基单

元的乙氧基化的丙烯酸月桂酯。

43. 如权利要求39中所述的组合物,其中组分B)为丙烯酸异冰片酯。

44. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,其中组分C)对应于以下式(III):



其中

R₉是选自如下的多元醇的残基:聚醚多元醇,聚酯多元醇,聚碳酸酯多元醇,脂族多元醇,脂环族多元醇,芳族多元醇,聚丁二烯多元醇,聚二烷基硅氧烷多元醇,和所述多元醇的烷氧基化的衍生物;

R₁₀和R₁₁独立地为H或甲基。

45. 如权利要求44中所述的组合物,其中所述烷氧基化是指乙氧基化和/或丙氧基化。

46. 如权利要求44中所述的组合物,其中R₁₀和R₁₁为H。

47. 如权利要求44中所述的组合物,其中R₉为聚醚多元醇或脂族多元醇的残基。

48. 如权利要求47中所述的组合物,其中R₉为烷氧基化的聚醚多元醇或脂族多元醇的残基。

49. 如权利要求48中所述的组合物,其中所述烷氧基化是指乙氧基化和/或丙氧基化。

50. 如权利要求44中所述的组合物,其中R₉是聚乙二醇的残基。

51. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,其中组分F)为选自如下的低聚物:氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,环氧(甲基)丙烯酸酯,聚醚(甲基)丙烯酸酯,聚酯(甲基)丙烯酸酯,及其混合物。

52. 如权利要求51中所述的组合物,其中组分F)为脂族氨基甲酸酯二丙烯酸酯。

53. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,特征在于组合物具有0至30°C的T_g。

54. 如权利要求53中所述的组合物,特征在于组合物具有5至25°C的T_g。

55. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,特征在于组合物具有在50°C下1至20 mPa.s的粘度。

56. 如权利要求55中所述的组合物,特征在于组合物具有在50°C下5至15 mPa.s的粘度。

57. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,特征在于组合物为墨、涂料、胶粘剂、模塑或着墨板组合物、或用于3D打印的组合物。

58. 如权利要求1至16任一项中所述的组合物,特征在于组合物为密封剂。

59. 如权利要求57中所述的组合物,特征在于所述组合物为用于3D打印的组合物。

60. 用于生产经交联的产物的工艺,特征在于其包含使如权利要求1至59任一项中定义的组合物交联。

61. 如权利要求60中所述的工艺,特征在于所述交联通过使组合物暴露于辐射进行。

62. 如权利要求60中所述的工艺,特征在于所述交联通过使组合物暴露于UV、近UV、可见、红外或近红外射线,或暴露于电子束进行。

63. 如权利要求60中所述的工艺,特征在于经交联的产物为墨、涂料、胶粘剂、模塑材料、着墨板或3D物体。

64. 如权利要求60中所述的工艺,特征在于经交联的产物为密封剂。

65. 如权利要求63中所述的工艺,特征在于经交联的产物为3D物体。

66. 用于生产3D物体的工艺,其包含使用如权利要求1至59任一项中定义的组合物打印3D物体。

67. 如权利要求66中所述的工艺,特征在于所述打印3D物体为连续或逐层打印3D物体。

68. 经交联的产物,其通过使如权利要求1至59任一项中定义的组合物交联获得,或者根据权利要求60至67任一项中描述的工艺获得。

69. 如权利要求68中所述的经交联的产物,特征在于经交联的产物为墨、涂料、胶粘剂、模塑材料、着墨板或3D物体。

70. 如权利要求68中所述的经交联的产物,特征在于经交联的产物为密封剂。

71. 如权利要求69中所述的经交联的产物,特征在于经交联的产物为3D物体。

72. 如权利要求1至59任一项中定义的组合物用于获得墨、涂料、胶粘剂、模塑材料、着墨板或3D物体的用途。

73. 如权利要求1至59任一项中定义的组合物用于获得密封剂的用途。

74. 如权利要求72中所述的用途,特征在于所述用途为用于获得3D物体。

75. 包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯在组合物中用于3D打印的用途,其中所述组合物包含一种或多种不同于该包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯的单(甲基)丙烯酸酯,和一种或多种包含至少两个(甲基)丙烯酸酯基团并且具有大于700 g/mol的重均分子量Mw的低聚物,其中所述组合物相对于组合物的重量计包含:

5至小于50重量%的包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯;

10至75重量%的一种或多种不同于该包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯的单(甲基)丙烯酸酯;和

5至80重量%的一种或多种低聚物,其包含至少两个(甲基)丙烯酸酯基团并且具有大于700 g/mol的重均分子量Mw。

包含具有1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯的交联性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及交联性组合物,其包含:包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯,另外的单(甲基)丙烯酸酯,以及(甲基)丙烯酸酯化的低聚物。本发明还涉及用于由此组合物生产经交联的产物,特别是3D物体,以及涉及此组合物用于获得墨、涂料(涂层)、密封剂、胶粘剂、模塑材料、着墨板或3D物体的用途。本发明进一步涉及具有1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯在组合物中用于3D打印的用途。

背景技术

[0002] 交联性组合物,特别是辐射交联性组合物,常用于获得墨、涂料(涂层)以及3D物体。取决于意图的应用,组合物必须在粘度、硬度、断裂强度和/或弹性方面具有有利的性质。

[0003] 熟知的是,向交联性组合物中引入单(甲基)丙烯酸酯使得可在不添加溶剂的情况下降低组合物的粘度。在交联期间,这些稀释剂与其它聚合性化合物反应,但是不参与在系统中建立交联点。因而,将其并入对获得的产物的机械性质可为有害的。

[0004] 因而,应小心地选择将向交联性组合物添加的单(甲基)丙烯酸酯单体。

[0005] 在大量研究之后,本申请人已选择了特定的单(甲基)丙烯酸酯单体,即具有1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯,由于其性质平衡。当与另外的单(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯化的低聚物以特定比例组合时,此单体使得可获得在粘度、硬度、断裂强度和/或弹性方面具有有利的性质的交联性组合物。这些组合物特别地用于获得墨、涂料(涂层)、密封剂、胶粘剂、着墨板、或模塑材料。有利地,该交联性组合物可用于3D打印中。

[0006] 某些3D打印技术使被打印物体经受相当的形变。其中对于当移动平台逐渐上升(“由下至上”工艺)时的罐内(in-tank)工艺的情形尤其如此。这是因为物体的相继的层经受粘附力,该粘附力必须在正在构建中的物体升高以去往下一层时打破,特别是被打印的层和罐底部之间的吸收(suction)效应。特别地,对于旨在产生柔性和/或弹性体型物体(其定义(界定)上对于形变力更敏感)的树脂,被打印的层和罐底部之间的该吸收效应可破坏仍脆弱的新形成的层。观察到其中心被空出(hollowed out)的物体。必须改进此方面,或通过增强层的内聚性,或通过降低经聚合的树脂与罐底部的材料的亲和性。

[0007] 通过改变与具有1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯组合的单(甲基)丙烯酸酯的软/硬和/或亲水/疏水性质,可在大部分3D打印技术中,特别是罐打印(tank printing)或喷墨打印中使用该交联性组合物,以便获得具有有利的机械性质的3D物体。特别地,可获得柔性和/或弹性体型3D物体。

发明内容

[0008] 因而,本发明的主题是组合物,其包含:

[0009] a) 5至小于50%、特别地10至40%、更特别地15至30%的组分A),组分A)为包含1,

3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯;

[0010] b) 10至75%、特别地15至70%、更特别地20至60%的组分B), 组分B) 为不同于A) 的单(甲基)丙烯酸酯;

[0011] c) 0至小于45%、特别地1至40%、更特别地2至20%的组分C), 组分C) 为二(甲基)丙烯酸酯, 其具有小于或等于650g/mol的重均分子量Mw;

[0012] d) 0至30%、特别地0至20%的组分D), 组分D) 为三(甲基)丙烯酸酯, 其具有小于或等于600g/mol的重均分子量Mw;

[0013] e) 0至30%、特别地0至20%的组分E), 组分E) 为四(甲基)丙烯酸酯, 其具有小于或等于600g/mol的重均分子量Mw;

[0014] f) 5至80%、特别地8至55%、更特别地15至40%的组分F), 组分F) 为低聚物, 其包含至少两个(甲基)丙烯酸酯基团并且具有大于700g/mol的重均分子量Mw;

[0015] g) 0至30%、特别地0至20%的组分G), 组分G) 为另外的单体;

[0016] h) 0.5至10%的组分H), 组分H) 为引发剂;

[0017] i) 0至30%的组分I), 组分I) 为添加剂;

[0018] 该%为重量%, 相对于所有组分A) 至I) 的重量计;

[0019] 条件是, 组分A) 和C) 的总重量占有所有组分A) 至I) 的重量的小于50%。

[0020] 本发明的另一主题是用于生产经交联的产物的工艺, 该工艺包含使根据本发明的组合物交联, 特别地通过使该组合物暴露于辐射, 更特别地暴露于UV、近UV、可见、红外或近红外射线, 或暴露于电子束。

[0021] 本发明的另一主题是用于生产3D物体的工艺, 该工艺包含使用根据本发明的组合物打印3D物体; 特别地包含连续或逐层打印3D物体。

[0022] 本发明的另一主题是经交联的产物, 其通过使根据本发明的组合物交联获得, 或者使用根据本发明的工艺获得。

[0023] 本发明还涉及根据本发明的组合物用于获得墨、涂料(涂层)、密封剂、胶粘剂、模塑材料、着墨板或3D物体的用途, 特别地用于获得3D物体的用途。

[0024] 本发明的另一主题是包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯在组合物中用于3D打印的用途。

具体实施方式

[0025] 定义

[0026] 本申请中, 术语“包含一个/一种(comprises a)”意指“包含一个或多个(一种或多种)”。

[0027] 除非另有说明, 否则化合物或组合物中的重量百分数分别相对于化合物或组合物的重量表示。

[0028] 术语“1,3-二氧杂环戊烷”意指包括两个氧原子的5个原子的环, 所述两个氧原子被碳原子分开。

[0029] 术语“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。优选地, (甲基)丙烯酸酯为丙烯酸酯。术语“丙烯酸酯”意指丙烯酰氧基基团($-O-C(=O)-CH=CH_2$)。术语“甲基丙烯酸酯”意指甲基丙烯酰氧基基团($-O-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$)。

[0030] 术语“单(甲基)丙烯酸酯”意指具有单一(甲基)丙烯酸酯基团的化合物。特别地,单(甲基)丙烯酸酯是具有单一丙烯酸酯基团的单丙烯酸酯。

[0031] 术语“二(甲基)丙烯酸酯”意指具有两个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物。特别地,二(甲基)丙烯酸酯为具有两个丙烯酸酯基团的二丙烯酸酯。

[0032] 术语“三(甲基)丙烯酸酯”意指具有三个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物。特别地,三(甲基)丙烯酸酯为具有三个丙烯酸酯基团的三丙烯酸酯。

[0033] 术语“四(甲基)丙烯酸酯”意指具有四个(甲基)丙烯酸酯基团的化合物。特别地,四(甲基)丙烯酸酯为具有四个丙烯酸酯基团的四丙烯酸酯。

[0034] 术语“烷基”意指具有式 $-C_nH_{2n+1}$ 的一价的基于饱和非环状烃的原子团。烷基可为线型或支化的。“ C_1-C_6 烷基”意指包含1至6碳原子的烷基。烷基基团的实例为:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基。

[0035] 术语“环烷基”意指包含环的一价的基于饱和烃的原子团。“ C_5-C_{12} 环烷基”意指包含5至12碳原子的环烷基。环烷基基团的实例为:环戊基、环己基和异冰片基。

[0036] 术语“烷芳基”意指被芳族基团(诸如苯基基团)取代的烷基。烷芳基的实例为苄基基团($-CH_2-$ 苯基)。

[0037] 术语“亚烷基”意指式 $-C_nH_{2n}-$ 的二价的基于饱和非环状烃的原子团。亚烷基可为线型或支化的。“ C_1-C_{12} 亚烷基”意指包含1至12碳原子的亚烷基。

[0038] 术语“氧亚烷基”意指具有一个或多个 $-O-C_nH_{2n}-$ 单元的二价基团,其中n范围为2至4。

[0039] 术语“一元醇”意指具有单一羟基官能团的化合物。

[0040] 术语“多元醇”意指具有至少两个羟基官能团的化合物。多元醇的官能度对应于其含有的羟基官能团数。

[0041] 术语“聚酯”意指包含至少两个酯键的化合物。

[0042] 术语“聚醚”意指包含至少两个醚键的化合物。

[0043] 术语“聚碳酸酯”意指包含至少两个碳酸酯键的化合物。

[0044] 术语“聚酯多元醇”意指包含至少两个羟基官能团的聚酯。

[0045] 术语“聚醚多元醇”意指包含至少两个羟基官能团的聚醚。

[0046] 术语“聚碳酸酯多元醇”意指包含至少两个羟基官能团的聚碳酸酯。

[0047] 术语“基于烃的链”意指仅包含碳和氢原子的链。除非另有说明,否则基于烃的链既未被取代,也未被杂原子中断。基于烃的链可为线型或支化的、饱和或不饱和的、脂族、脂环族或芳族的。“ C_4-C_{24} 基于烃的链”是包含4至24个碳原子的基于烃的链。

[0048] 术语“羟基官能团”意指 $-OH$ 官能团。

[0049] 术语“羧酸官能团”意指 $-COOH$ 官能团。

[0050] 术语“异氰酸酯官能团”意指 $-N=C=O$ 官能团。

[0051] 术语“酯键”意指 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 键。

[0052] 术语“醚键”意指 $-O-$ 键。

[0053] 术语“碳酸酯键”意指 $-O-C(=O)-O-$ 键。

[0054] 术语“氨基甲酸酯键”意指 $-NH-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-NH-$ 键。

[0055] 术语“酰胺键”意指 $-C(=O)-NH-$ 或 $-NH-C(=O)-$ 键。

[0056] 术语“脲键”意指-NH-C(=O)-NH-键。

[0057] “软”化合物意指具有-100至24℃的T_g的化合物。“硬”化合物意指具有25至200℃的T_g的化合物。特别地,单体的T_g可根据以下描述的方法对相应的均聚物测量。

[0058] 亲水单(甲基)丙烯酸酯意指除了在(甲基)丙烯酸酯基团中含有的氧原子以外还包含一个或多个氧和/或氮原子的单(甲基)丙烯酸酯。特别地,亲水单(甲基)丙烯酸酯可具有对应于以下等式的Hansen溶解度参数 δ_p 和 δ_h : $\delta_h \geq 30.5 - 2.2 \times \delta_p$ 。参数 δ_h 和 δ_p 可根据描述于以下中的方法计算:Charles M.Hansen的“Hansen Solubility Parameters:a user's handbook”(第I章,表1.1)(ISBN 068494-1525-5)。特别地,亲水单(甲基)丙烯酸酯可包含选自如下的要素:羟基基团(-OH),伯或仲氨基基团(-NH₂或-NH(C₁-C₆烷基)),烷氧基化的链(包含至少一个-[O-(C₁-C₆亚烷基)]-单元),含氧的或含氮的杂环,氨基甲酸酯官能团,脲官能团,酯官能团,酰胺官能团,羧酸官能团,醚官能团,碳酸酯官能团,及其混合。

[0059] 术语“疏水单(甲基)丙烯酸酯”意指除了(甲基)丙烯酸酯基团中含有的氧原子以外不包含氮原子或氧原子的单(甲基)丙烯酸酯。特别地,疏水单(甲基)丙烯酸酯可具有对应于以下等式的Hansen溶解度参数 δ_p 和 δ_h : $\delta_h < 30.5 - 2.2 \times \delta_p$ 。特别地,疏水单(甲基)丙烯酸酯可包含选自C₄-C₂₄基于烃的链的要素。

[0060] 术语“烯属不饱和的”意指化合物包含聚合性碳-碳双键。聚合性碳-碳双键是可在聚合反应中与另一碳-碳双键反应的碳-碳双键。聚合性碳-碳双键一般包括在丙烯酰氧基(-O-C(=O)-CH=CH₂)、甲基丙烯酰氧基(-O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂)、乙烯基(-CH=CH₂)或烯丙基(-CH₂-CH=CH₂)基团中。苯环的碳-碳双键不认为是聚合性碳-碳双键。

[0061] 术语“多异氰酸酯”意指具有至少两个异氰酸酯官能团的化合物。

[0062] 术语“脂族”意指非芳族非环状化合物。其可为线型或支化的、以及饱和或不饱和的。其可被一个或多个例如选自以下的基团/官能团取代:烷基,羟基,卤素(Br、Cl、I),异氰酸酯,羰基,胺,羧酸,磺酰化的基团(-S(=O)₂OR),膦酰化的基团(-P(=O)(OR)₂),硫酸酯化的基团(-O-S(=O)₂OR),磷酸酯化的基团(-O-P(=O)(OR)₂),-C(=O)-OR',-C(=O)-O-C(=O)-R',各R独立地为氢原子、金属盐或基于烃的链,其任选地被杂原子取代或中断,并且R'为C₁-C₆烷基,及其混合。其可包含一个或多个例如选自以下的键/官能团:醚,酯,酰胺,氨基甲酸酯,脲,及其混合。

[0063] 术语“脂环族”意指非芳族环状化合物。其可被一个或多个如对于术语“脂族”定义的基团/官能团取代。其可包含一个或多个如对于术语“脂族”定义的键/官能团。

[0064] 术语“芳族”意指包含芳族环,即遵循Hückel芳香性规则的化合物,特别地意指包含苯基基团的化合物。其可被一个或多个如对于术语“脂族”定义的基团/官能团取代。其可包含一个或多个如对于术语“脂族”定义的键/官能团。

[0065] 术语“饱和(的)”意指不包含碳-碳双键或三键的化合物。

[0066] 术语“不饱和(的)”意指包含碳-碳双键或三键、特别地包含碳-碳双键的化合物。

[0067] 术语“多羧酸”意指包含至少两个羧酸官能团的化合物。

[0068] 术语“3D物体”意指通过3D打印获得的三维物体。

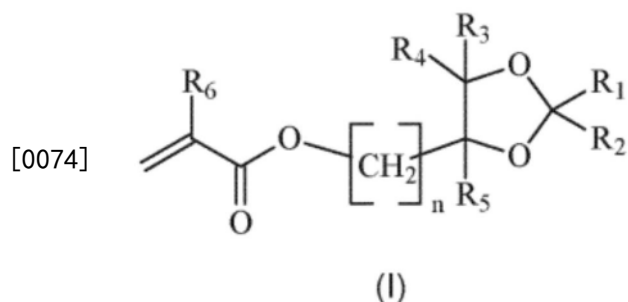
[0069] 术语“着墨板(inking plate)”意指旨在用于打印的凸版(relief plate),特别地在柔版印刷中。

[0070] 组分A)

[0071] 根据本发明的组合物包含组分A)。组合物可包含多种组分A)的混合物。

[0072] 组分A)为包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯。优选地,组分A)为包含1,3-二氧杂环戊烷环的单丙烯酸酯。

[0073] 特别地,组分A)可对应于以下式(I):



[0075] 其中

[0076] R_1 和 R_2 独立地选自H、 C_1-C_6 烷基、 C_5-C_{12} 环烷基和烷芳基;

[0077] R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地为H或甲基;

[0078] n 为1、2、3、4或5。

[0079] R_1 和 R_2 可独立地选自H、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、环己基、异冰片基和苄基。特别地, R_1 和 R_2 独立地选自H、甲基和乙基。更特别地, R_1 和 R_2 为甲基。

[0080] 优选地, R_3 、 R_4 和 R_5 为H。

[0081] R_6 可为H或甲基。特别地, R_6 为H。

[0082] 优选地, n 为1。

[0083] 根据一个优选实施方式,组分A)对应于以上式(I),其中

[0084] R_1 和 R_2 独立地选自H、甲基和乙基,优选地 R_1 和 R_2 为甲基;

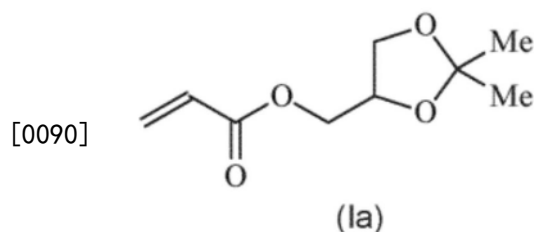
[0085] R_3 、 R_4 和 R_5 为H;

[0086] R_6 为H或甲基,优选地 R_6 为H;

[0087] n 为1。

[0088] 合适的组分A)的实例为:丙烯酸(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷-4-基)甲酯,丙烯酸(2-乙基-2-甲基-1,3-二氧杂环戊烷-4-基)甲酯,以及甘油缩甲醛甲基丙烯酸酯(glycerol formal methacrylate)。

[0089] 有利地,组分A)为由以下式(Ia)代表的丙烯酸(2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷-4-基)甲酯:



[0091] 根据本发明的组合物包含按重量计5至小于50%、特别地10至40%、更特别地15至30%的组分A),相对于所有组分A)至I)的重量计。

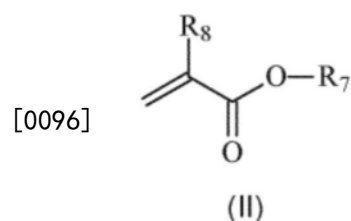
[0092] 组分B)

[0093] 根据本发明的组合物包含组分B)。组合物可包含组分B)的混合物。根据一个具体

实施方式,组合物包含一种、两种或三种不同的组分B)。

[0094] 组分B)是不同于组分A)的单(甲基)丙烯酸酯。优选地,组分B)是不同于组分A)的单丙烯酸酯。更优先地,组分B)是不同于组分A)的单丙烯酸酯的混合物。

[0095] 特别地,组分B)可对应于以下式(II):



[0097] 其中

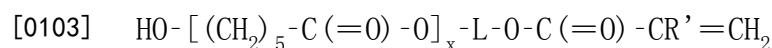
[0098] R_7 为选自如下的一元醇或多元醇的残基:聚醚型一元醇或多元醇,聚酯型一元醇或多元醇,聚碳酸酯型一元醇或多元醇,脂族一元醇或多元醇,脂环族一元醇或多元醇,芳族一元醇或多元醇,以及所述一元醇或多元醇的烷氧基化的衍生物,特别地乙氧基化的和/或丙氧基化的衍生物;

[0099] R_8 为H或甲基,特别地 R_8 为H。

[0100] 特别地,组分B)可选自软且亲水的单(甲基)丙烯酸酯,软且疏水的单(甲基)丙烯酸酯,硬且亲水的单(甲基)丙烯酸酯,硬且疏水的单(甲基)丙烯酸酯,及其混合物。

[0101] 根据一个具体实施方式,组分B)包含软且亲水的单(甲基)丙烯酸酯。特别地,组分B)包含软且亲水的单(甲基)丙烯酸酯的混合物。更特别地,组分B)可包含选自如下的软且亲水的单(甲基)丙烯酸酯:丙烯酸2-羟乙酯,丙烯酸2-羟丙酯,丙烯酸4-羟丁酯,一缩二乙二醇单丙烯酸酯,一缩二乙二醇单甲基丙烯酸酯,二缩三乙二醇单丙烯酸酯,二缩三乙二醇单甲基丙烯酸酯,聚乙二醇单丙烯酸酯,聚乙二醇单甲基丙烯酸酯,甲氧基聚乙二醇单丙烯酸酯,甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(特别地可从Arkema以标号SR550和SR552获得),聚丙二醇单丙烯酸酯,聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(特别地可从Arkema以标号SR604获得),丙烯酸2-乙氧基乙酯,丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯(特别地可从Arkema以标号SR256获得),聚己内酯单丙烯酸酯(特别地可从Arkema以标号SR495B获得),四氢糠基丙烯酸酯(特别地可从Arkema以标号SR285获得),甲基丙烯酸四氢糠酯(特别地可从Arkema以标号SR203H获得),丙烯酸2-苯氧基乙酯(特别地可从Arkema以标号SR339C获得),乙氧基化的苯基丙烯酸酯(特别地可从Arkema以标号SR410获得),丙烯酸(5-乙基-1,3-二氧六环-5-基)甲酯(CTFA,特别地可从Arkema以标号SR531获得),丙烯酸2-[[(丁基氨基) 羰基] 氧基]乙酯(特别地,可从Rahn以标号 **Genomer®** 1122获得),及其混合物。

[0102] 根据一个优选实施方式,组分B)包含包括羟基基团的软且亲水的单(甲基)丙烯酸酯,优选地包含包括羟基基团的软且亲水的单丙烯酸酯,更优先地包含聚己内酯单丙烯酸酯。特别地,聚己内酯单(甲基)丙烯酸酯可对应于以下式:



[0104] 其中

[0105] L为亚烷基或氧亚烷基,优选地L为 $-(\text{CH}_2)_2-$

[0106] R' 为H或甲基,优选地 R' 为H;

[0107] x为1至10,优选地为1至6。

[0108] 有利的聚己内酯单丙烯酸酯为包含1个、2个或3个-[(CH₂)₅-C(=O)-O]-单元,特别地包含2个-[(CH₂)₅-C(=O)-O]-单元的聚己内酯单丙烯酸酯。包含2个-[(CH₂)₅-C(=O)-O]-单元的聚己内酯丙烯酸酯由Arkema以标号SR495B销售。

[0109] 根据一个具体实施方式,组分B)包含软且疏水的单(甲基)丙烯酸酯。更特别地,组分B)包含选自如下的软且疏水的单(甲基)丙烯酸酯:丙烯酸辛酯/丙烯酸癸酯(特别地可从Arkema以标号SR484获得),丙烯酸异癸酯(特别地可从Arkema以标号SR395获得),丙烯酸十二烷基酯(特别地可从Arkema以标号SR335获得),丙烯酸十三烷基酯(特别地可从Arkema以标号SR489获得),丙烯酸硬脂基酯(特别地可从Arkema以标号SR586获得),丙烯酸山嵛酯(特别地可从Arkema以标号SR587获得),丙烯酸2-乙基己酯,甲基丙烯酸2-乙基己酯,丙烯酸丁酯,甲基丙烯酸丁酯,丙烯酸异丁酯,丙烯酸十七烷基酯,丙基庚基丙烯酸酯,甲基丙烯酸十二烷基酯(特别地可从Arkema以标号SR313A获得),丙烯酸苄基酯,丙烯酸环己酯,及其混合物。

[0110] 根据一个具体实施方式,组分B)包含硬且亲水的单(甲基)丙烯酸酯。更特别地,组分B)可包含选自如下的硬且亲水的单(甲基)丙烯酸酯:丙烯酸,丙烯酸2-羧基乙酯,甲基丙烯酸,甲基丙烯酸2-羟丙酯,甲基丙烯酸2-羟乙酯,丙烯酰氧基吗啉,甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯(特别地可从Arkema以标号SR340获得),及其混合物。

[0111] 根据一个具体实施方式,组分B)包含硬且疏水的单(甲基)丙烯酸酯。更特别地,组分B)包含选自如下的硬且疏水的单(甲基)丙烯酸酯:丙烯酸叔丁基环己酯(特别地可从Arkema以标号SR217获得),甲基丙烯酸叔丁基环己酯(特别地可从Arkema以标号SR218获得),丙烯酸三甲基环己酯(特别地可从Arkema以标号SR420获得),甲基丙烯酸三甲基环己酯(特别地可从Arkema以标号SR421A获得),丙烯酸异冰片基酯(特别地可从Arkema以标号SR506D获得),甲基丙烯酸异冰片酯(特别地可从Arkema以标号SR423D获得),丙烯酸叔丁酯,甲基丙烯酸叔丁酯,甲基丙烯酸环己酯,甲基丙烯酸苄基酯,三环癸烷甲醇单丙烯酸酯(特别地可从Arkema以标号SR789获得),及其混合物。

[0112] 根据一个具体实施方式,组分B)包含软且亲水的单(甲基)丙烯酸酯,任选地作为与硬且疏水的单(甲基)丙烯酸酯的混合物。更特别地,组分B)包含软且亲水的单丙烯酸酯,任选地作为与硬且疏水的单丙烯酸酯的混合物。

[0113] 有利地,组分B)包含按重量计至少15重量%、特别地20至100%、更特别地25至60%的软且亲水的单(甲基)丙烯酸酯,相对于组分B)的重量计。

[0114] 特别地,组分B)可包含包括羟基基团的软且亲水的单丙烯酸酯,特别地包含聚己内酯丙烯酸酯,任选地作为与如下的单丙烯酸酯的混合物,该单丙烯酸酯具有大于40℃的T_g,特别为丙烯酸异冰片酯。该实施方式特别适用于用于获得柔性和/或弹性体型3D物体的交联性组合物。

[0115] 替代地,组分B)可包含具有低表面张力的单(甲基)丙烯酸酯。特别地,该表面张力可为如根据下文描述的方法测量的20至35mN/m,特别地25至32mN/m。具有低表面张力的单(甲基)丙烯酸酯的实例为:丙烯酸叔丁基环己酯,丙烯酸异冰片酯,三环癸烷甲醇单丙烯酸酯,丙烯酸异癸酯,丙烯酸3,5,5-三甲基环己酯,3,5,5-三甲基环己基甲基丙烯酸酯,丙烯酸2-乙基己酯,丙烯酸异辛酯,丙烯酸十八烷基酯,丙烯酸十三烷基酯,丙烯酸月桂酯,乙氧基化的丙烯酸月桂酯(4个乙氧基单元),甲基丙烯酸异癸酯,甲基丙烯酸叔丁基环己酯,甲

基丙烯酸异冰片酯,三环癸烷甲醇单甲基丙烯酸酯,和甲基丙烯酸 C_{12} - C_{15} 烷基酯,诸如甲基丙烯酸月桂酯。更特别地,组分B)可为丙烯酸异冰片酯。该实施方式特别适用于用于通过墨打印(ink printing)获得3D物体的交联性组合物。

[0116] 根据本发明的组合物包含按重量计10至75%、特别地15至70%、更特别地20至60%的组分B),相对于所有组分A)至I)的重量计。

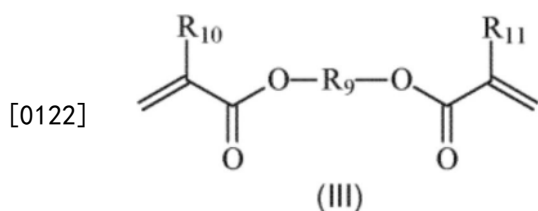
[0117] 组分C)

[0118] 根据本发明的组合物可包含组分C)。组合物可包含组分C)的混合物。

[0119] 组分C)为二(甲基)丙烯酸酯。特别地,组分C)为二丙烯酸酯。

[0120] 组分C)具有小于或等于650g/mol的重均分子量 M_w 。特别地,组分C)具有100至600g/mol、更特别地200至500g/mol的 M_w 。

[0121] 特别地,组分C)可对应于以下式(III):



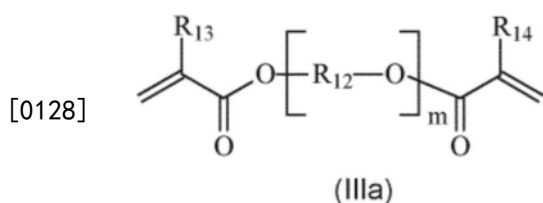
[0123] 其中

[0124] R_9 是选自如下的多元醇的残基:聚醚多元醇,聚酯多元醇,聚碳酸酯多元醇,脂族多元醇,脂环族多元醇,芳族多元醇,聚丁二烯多元醇,聚二烷基硅氧烷多元醇,以及所述多元醇的烷氧基化的衍生物,特别地乙氧基化的和/或丙氧基化的衍生物;

[0125] R_{10} 和 R_{11} 独立地为H或甲基,特别地 R_{10} 和 R_{11} 为H。

[0126] 根据一个具体实施方式, R_9 是任选地烷氧基化的(特别地乙氧基化的和/或丙氧基化的)脂族多元醇或者聚醚多元醇的残基。更特别地, R_9 是聚乙二醇的残基。

[0127] 特别地,具有聚醚多元醇残基的组分C)可对应于以下式(IIIa):



[0129] 其中各 R_{12} 独立地为 C_2 - C_4 亚烷基,特别地各 R_{12} 独立地为亚乙基、亚丙基、亚丁基;

[0130] R_{13} 和 R_{14} 独立地为H或甲基,特别地 R_{13} 和 R_{14} 为H;

[0131] m 范围为2至15。

[0132] 特别地,组分C)可为对应于式(IIIa)的聚乙二醇二丙烯酸酯,其中

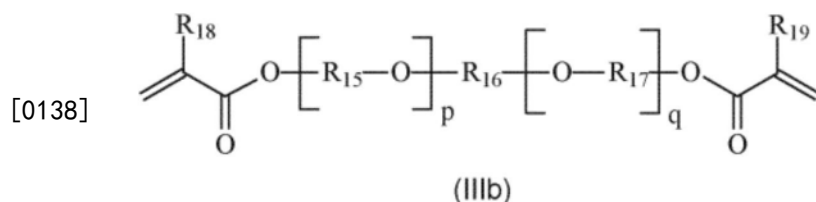
[0133] R_{12} 为亚乙基;

[0134] R_{13} 和 R_{14} 为H;

[0135] m 范围为7至12,特别地 m 为9。

[0136] 合适的式(IIIa)的聚乙二醇二丙烯酸酯的实例(其中 $m=9$)可从Arkema以标号SR344获得。

[0137] 特别地,具有任选地烷氧基化的脂族多元醇残基的组分C)可对应于以下式(IIIb):



[0139] 其中,各 R_{15} 和 R_{17} 独立地为 C_2 - C_4 亚烷基,特别地各 R_{15} 和 R_{17} 独立地为亚乙基、亚丙基或亚丁基;

[0140] R_{16} 为 C_1 - C_{12} 亚烷基;

[0141] R_{18} 和 R_{19} 独立地为H或甲基,特别地 R_{18} 和 R_{19} 为H;

[0142] p和q可相同或不同,范围为0至10,并且p+q范围为0至10。

[0143] 根据一个具体实施方式,组分C)对应于式(III),其中

[0144] R_9 是选自如下的多元醇的残基:乙二醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,3-丁二醇,1,5-戊二醇,1,6-己二醇,3-甲基-1,5-戊二醇,1,10-癸二醇,1,12-十二烷二醇,一缩二乙二醇,二缩三乙二醇,一缩二丙二醇,二缩三丙二醇,一缩二丁二醇,二缩三丁二醇,聚乙二醇,聚丙二醇,聚丁二醇,1,4-环己烷二甲醇,1,6-环己烷二甲醇,1,4-环己二醇,双酚A,氢化的双酚A,甘油,一缩二甘油,聚甘油,三环癸烷二甲醇,三羟甲基丙烷,一缩二(三羟甲基丙烷),三羟甲基乙烷,1,2,6-己三醇,1,2,4-丁三醇,赤藓糖醇,季戊四醇,一缩二(季戊四醇),新戊二醇,2-甲基-1,3-丙二醇,山梨糖醇,甘露糖醇,木糖醇,异山梨醇,异烟肼(isoidide),异甘露醇,甲基葡萄糖苷,具有羟基末端基团的聚丁二烯,具有烷基羟基末端基团的聚二烷基硅氧烷,以及所述多元醇的烷氧基化的(特别地乙氧基化的和/或丙氧基化的)衍生物;

[0145] R_{10} 和 R_{11} 独立地为H或甲基,特别地 R_{10} 和 R_{11} 为H。

[0146] 根据本发明的组合物包含按重量计0至小于45%、特别地1至40%、更特别地2至20%的组分C),相对于所有组分A)至I)的重量计。

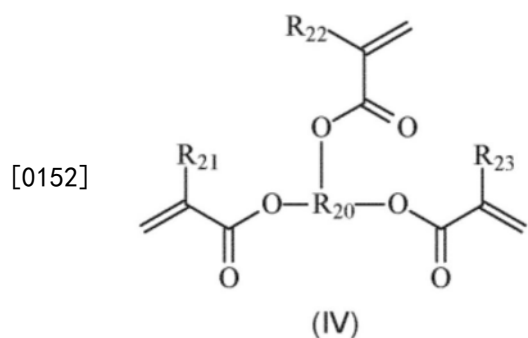
[0147] 组分D)

[0148] 根据本发明的组合物可包含组分D)。组合物可包含组分D)的混合物。

[0149] 组分D)为三(甲基)丙烯酸酯。特别地,组分D)为三丙烯酸酯。

[0150] 组分D)具有小于或等于600g/mol的重均分子量 M_w 。特别地,组分D)具有100至550g/mol,更特别地200至500g/mol的 M_w 。

[0151] 特别地,组分D)可对应于以下式(IV):



[0153] 其中

[0154] R_{20} 为任选地烷氧基化的(特别地乙氧基化的和/或丙氧基化的)脂族多元醇或聚醚

多元醇的残基,特别地 R_{20} 为选自如下的多元醇的残基:三羟甲基丙烷,一缩二(三羟甲基丙烷),三羟甲基乙烷,1,2,6-己三醇,1,2,4-丁三醇,赤藓糖醇,季戊四醇,一缩二(季戊四醇),甘油,一缩二甘油,聚甘油,山梨糖醇,甘露糖醇,木糖醇,甲基葡萄糖苷,异氰脲酸酯,以及所述多元醇的烷氧基化的(特别地乙氧基化的和/或丙氧基化的)衍生物;

[0155] R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 独立地为H或甲基,特别地 R_{21} 、 R_{22} 和 R_{23} 为H。

[0156] 根据本发明的组合物包含按重量计0至30%、特别地0至20%的组分D),相对于所有组分A)至I)的重量计。

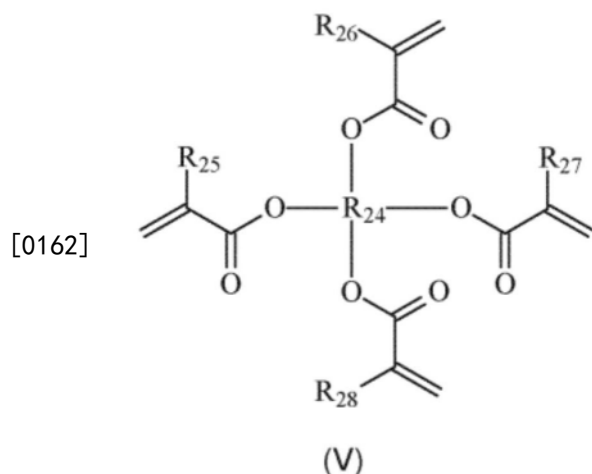
[0157] 组分E)

[0158] 根据本发明的组合物可包含组分E)。组合物可包含组分E)的混合物。

[0159] 组分E)为四(甲基)丙烯酸酯。特别地,组分E)为四丙烯酸酯。

[0160] 组分E)具有小于或等于600g/mol的重均分子量 M_w 。特别地,组分E)具有200至550g/mol,更特别地300至500g/mol的 M_w 。

[0161] 特别地,组分E)可对应于以下式(V):



[0163] 其中

[0164] R_{24} 为烷氧基化的(特别地乙氧基化的和/或丙氧基化的)脂族多元醇的残基,特别地 R_{24} 为选自如下的多元醇的残基:一缩二(三羟甲基丙烷),季戊四醇,一缩二(季戊四醇),以及所述多元醇的烷氧基化的(特别地乙氧基化的和/或丙氧基化的)衍生物;

[0165] R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 和 R_{28} 独立地为H或甲基,特别地 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 和 R_{28} 为H。

[0166] 根据本发明的组合物包含按重量计0至30%、特别地0至20%的组分E),相对于所有组分A)至I)的重量计。

[0167] 组分F)

[0168] 根据本发明的组合物包含组分F)。组合物可包含组分F)的混合物。

[0169] 组分F)是包含至少两个(甲基)丙烯酸酯基团的低聚物。特别地,组分F)是包含至少两个丙烯酸酯基团的低聚物。特别地,组分F)可为包含2至10个、特别地2至6个、更特别地2至4个(甲基)丙烯酸酯基团的低聚物。特别地,组分F)可为包含2至10个、特别地2至6个、更特别地2至4个丙烯酸酯基团的低聚物。

[0170] 组分F)具有大于700g/mol的重均分子量 M_w 。特别地,组分F)具有750至10000g/mol、更特别地1000至3000g/mol的 M_w 。

[0171] 特别地,组分F)可为选自氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、聚醚

(甲基)丙烯酸酯和聚酯(甲基)丙烯酸酯的低聚物。有利地,组分F)为选自氨基甲酸酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸、聚醚丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、及其混合物的低聚物。

[0172] 合适的环氧(甲基)丙烯酸酯的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物与环氧树脂(多缩水甘油基醚或酯)的反应产物。特别地,环氧树脂可选自:双酚A二缩水甘油基醚;双酚F二缩水甘油基醚;双酚S二缩水甘油基醚;溴化的双酚A二缩水甘油基醚;溴化的双酚F二缩水甘油基醚;溴化的双酚S二缩水甘油基醚;氢化的双酚A二缩水甘油基醚;氢化的双酚F二缩水甘油基醚;氢化的双酚S二缩水甘油基醚;酚醛清漆环氧树脂;3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯;2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-1,4-二氧六环;双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯;乙烯基环己烯二环氧化物;4-乙烯基环氧环己烷;双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯;3,4-环氧-6-甲基环己基-3',4'-环氧-6'-甲基环己烷羧酸酯;亚甲基双(3,4-环氧环己烷);二环戊二烯二环氧化物;乙二醇的二(3,4-环氧环己基甲基)醚;亚乙基双(3,4-环氧环己烷羧酸酯);1,4-丁二醇二缩水甘油基醚;1,6-己二醇二缩水甘油基醚;甘油三缩水甘油基醚;三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚;聚乙二醇二缩水甘油基醚;聚丙二醇二缩水甘油基醚;通过向脂族多羟基醇添加一个或多个环氧烷获得的聚醚多元醇的多(聚)缩水甘油基醚,该脂族多羟基醇特别地诸如乙二醇、丙二醇和甘油;长链脂族基础二酸的二缩水甘油基酯;脂族醇的单缩水甘油基醚;苯酚、甲酚、丁基苯酚或其烷氧基化的衍生物的单缩水甘油基醚;脂肪酸的缩水甘油基酯;环氧化的大豆油;环氧丁基硬脂酸;环氧辛基硬脂酸;环氧化的亚麻籽油;以及环氧化的聚丁二烯。

[0173] 合适的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(亦称为“聚氨酯(甲基)丙烯酸酯”)包括基于脂族、脂环族和/或芳族的聚酯多元醇、聚醚多元醇或聚碳酸酯多元醇以及脂族、脂环族和/或芳族二异氰酸酯的氨基甲酸酯。特别地,氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可通过如下制备:使脂族、脂环族和/或芳族多异氰酸酯(例如二异氰酸酯或三异氰酸酯)与聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚二甲基硅氧烷多元醇、聚丁二烯多元醇或其混合物反应,以便形成被异氰酸酯基团官能化的低聚物,其随后与包含羟基基团的(甲基)丙烯酸酯反应,诸如与(甲基)丙烯酸羟乙酯或(甲基)丙烯酸羟丙酯反应,以便引入(甲基)丙烯酸酯基团。还可改变添加试剂的次序,如文献中所描述的。例如,包含羟基基团的(甲基)丙烯酸酯可首先与多异氰酸酯反应,以便获得被异氰酸酯官能化的(甲基)丙烯酸酯,其随后与多元醇反应。替代地,所有试剂可同时反应。

[0174] 合适的聚酯(甲基)丙烯酸酯的实例包括丙烯酸、甲基丙烯酸或其混合物与聚酯多元醇的反应产物。反应可以剩余残留的羟基基团的方式实施,或者以所有羟基基团均被(甲基)丙烯酸酯化的方式实施。特别地,聚酯多元醇可通过多元醇(例如二醇)和多羧酸(例如二羧酸或酸酐)之间的缩聚获得。为了获得聚酯(甲基)丙烯酸酯,聚酯多元醇的羟基基团通过与(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰氯或(甲基)丙烯酸酐的反应而部分或完全酯化。聚酯(甲基)丙烯酸酯还可通过使包含羟基基团的(甲基)丙烯酸酯(诸如(甲基)丙烯酸羟乙酯或(甲基)丙烯酸羟丙酯)与多羧酸反应而获得。多元醇和多羧酸可具有线型或支化的、脂族或芳族的、非环状或环状的结构。

[0175] 根据一个具体实施方式,组分F)为脂族、脂环族或芳族氨基甲酸酯二丙烯酸酯,更特别为脂族氨基甲酸酯二丙烯酸酯。合适的脂族氨基甲酸酯二丙烯酸酯的实例可从Arkema以标号CN966获得。

[0176] 合适的聚醚(甲基)丙烯酸酯的实例包括丙烯酸、甲基丙基酸或其混合物与聚醚多元醇的反应产物。聚醚多元醇可为线型或支化的。聚醚多元醇可通过环氧化物(例如环氧乙烷、1,2-环氧丙烷或1-环氧丁烷)或其它含有氧的杂环化合物(例如,氧杂环丁烷或四氢呋喃)的开环聚合获得。聚醚多元醇还可通过二醇,诸如乙二醇的缩合获得。

[0177] 上文描述的低聚物可根据文献中描述的程序被胺或硫醇改性。特别地,这样的经改性的低聚物可通过使低比例的低聚物的(甲基)丙烯酸酯基团(例如2-15%)与胺(例如仲胺)或硫醇反应,胺或硫醇通过迈克尔(Michael)加成反应加成至一些(甲基)丙烯酸酯基团的C=C双键。

[0178] 根据本发明的组合物包含按重量计5至80%、特别地8至55%、更特别地15至40%的组分F),相对于所有组分A)至I)的重量计。

[0179] 组分G)

[0180] 根据本发明的组合物可包含组分G)。组合物可包含组分G)的混合物。

[0181] 足跟G)为不同于组分A)至F)的烯属不饱和的化合物。

[0182] 特别地,组分G)可为包含1至10个烯属不饱和的基团的化合物,该烯属不饱和的基团选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基、烯丙基,及其混合。

[0183] 特别地,组分G)可选自:

[0184] -具有大于650g/mol并且小于或等于700g/mol的重均分子量Mw的二(甲基)丙烯酸酯;

[0185] -具有大于600g/mol并且小于或等于700g/mol的重均分子量Mw的三(甲基)丙烯酸酯和四(甲基)丙烯酸酯;

[0186] -N-乙烯基化合物,诸如N-乙烯基吡咯烷酮(NVP),N-乙烯基己内酰胺(NVC),N-乙烯基咪唑,N-乙烯基-N-甲基乙酰胺(VIMA);

[0187] -O-乙烯基化合物,诸如乙基乙烯基醚,正丁基乙烯基醚,异丁基乙烯基醚,叔丁基乙烯基醚,环己基乙烯基醚(CHVE),2-乙基己基乙烯基醚(EHVE),十二烷基乙烯基醚(DDVE),十八烷基乙烯基醚(ODVE),1,4-丁二醇二乙烯基醚(BDDVE),一缩二乙二醇二乙烯基醚(DVE-2),二缩三乙二醇二乙烯基醚(DVE-3),1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚(CHDM-di);

[0188] -羟乙烯基化合物,诸如羟丁基乙烯基醚(HBVE),1,4-环己烷二甲醇单乙烯基醚(CHDM-mono);

[0189] -其它乙烯基化合物,诸如1,2,4-三乙烯基环己烷(TVCH);

[0190] -(甲基)丙烯酸酯/乙烯基醚混合化合物,诸如2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙基丙烯酸酯(VEEA),2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙基甲基丙烯酸酯(VEEM)。

[0191] 根据本发明的组合物包含按重量计0至30%,特别地0至20%的组分G),相对于所有组分A)至I)的重量计。

[0192] 组分H)

[0193] 根据本发明的组合物可包含组分H)。组合物可包含组分H)的混合物。

[0194] 组分H)为引发剂。引发剂是在其被加热和/或经受辐射和/或经受氧化还原反应时生成自由基的化合物。

[0195] 根据一个具体实施方式,引发剂为过氧化物。在此情形中,根据本发明的组合物可

经由热路径,或者在存在过氧化物还原加速剂的情况下在低温下交联。特别地,加速剂使得可在低温下(特别地在环境温度:20-25℃下)加速过氧化物的分解。

[0196] 替代地,根据本发明的组合物可包含光引发剂。光引发剂是当其经受辐射时生成自由基的引发剂。在此情形中,根据本发明的组合物可通过辐射(特别地通过UV、近UV、可见、红外或近红外射线,通过激光或通过LED,优选地使用近UV/可见灯)而交联。对应于近UV/可见辐射辐射的波长范围从355nm延伸至415nm,并且对应于可见辐射的波长范围从400nm延伸至800nm。

[0197] 根据另一替代性选择,根据本发明的组合物不包含任何引发剂,并且在此情形中,其可通过使用电子束的辐射而交联。

[0198] 优选地,根据本发明的组合物包含光引发剂。

[0199] 根据另一替代方式,本发明的组合物可通过二元(dual)路径交联,二元路径意指其结合了上文描述的至少两种交联技术。作为在此替代限定下的二元路径的实例,可提及基于过氧化物的存在的路径与其中存在至少一种光引发剂的路径的结合。在这样的情形中,组合物可通过热路径,或在存在过氧化物的情况下在低温下,或通过在UV辐射下伴随另外存在光引发剂的路径而或同时或在相继步骤中交联。例如,通过在存在光引发剂的情况下进行的UV路径的快速交联可继以通过热路径进行的另外的交联,作为伴随着所述光引发剂的过氧化物的存在的结果,从而使得可完善(round off)/完成交联,特别是在大于UV交联的温度的温度下。当完全交联的组合物玻璃化转变温度大于UV交联温度时,这可特别为有利的。

[0200] 作为合适的过氧化物的实例,可特别提及:氢过氧化物(R-O-O-H);二烷基过氧化物,二芳基过氧化物或芳基/烷基过氧化物(R-O-O-R');过氧酸(RC(O)-O-O-H);过氧酯(RC(O)-O-O-R');二酰基过氧化物(RC(O)-O-O-C(O)-R'),过氧缩醛,过氧碳酸酯,及其混合物,R和R'独立地为脂族、脂环族或芳族基团。

[0201] 作为过氧化物或氢过氧化物的分解(还原)加速剂的实例。可特别提及:叔胺和/或含有过渡金属盐的还原剂(诸如铁、钴、锰或钒羧酸盐)。

[0202] 作为合适的光引发剂的实例,可特别提及:苯偶姻类,苯偶姻醚,苯乙酮类,苯偶酰类,苯偶酰缩酮类,蒽醌类,酰基膦氧化物, α -羟基酮,苯基乙醛酸类, α -氨基酮,二苯甲酮类,噻吨酮类,咕吨酮类,喹啉衍生物和三嗪化合物。更特别地,光引发剂可选自:2-甲基蒽醌,2-乙基蒽醌,2-氯蒽醌,2-苄基蒽醌,2-(叔丁基)蒽醌,1,2-苯并-9,10-蒽醌,苯偶酰类,苯偶姻类,苯偶姻醚,苯偶姻甲基醚,苯偶姻乙基醚,苯偶姻异丙基醚, α -甲基苯偶姻, α -苯基苯偶姻,Michler酮,苯乙酮类,二苯甲酮类,二苯甲酮,4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮,苯乙酮,2,2-二乙氧基苯乙酮,4-乙氧基苯乙酮,2-异丙基噻吨酮,噻吨酮,二乙基噻吨酮,1,5-乙酰基亚萘基,对二甲基氨基苯甲酸乙酯,(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基膦氧化物,2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙酮,1-羟基环己基苯基酮,2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮,2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮,低聚物型 α -羟基酮,苯甲酰基膦氧化物,苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物,4-(二甲基氨基)苯甲酸乙酯,(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次磷酸乙酯,蒽醌,(苯)三羰基铬,苯偶酰,苯偶姻异丁基醚,3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐,4-苯甲酰基联苯,2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉代丙基苯基酮,4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮,4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮,樟脑醌,2-氯噻吨-9-酮,二苯

并环庚烯酮,4,4'-二羟基二苯甲酮,2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮,4-(二甲基氨基)二苯甲酮,4,4'-二甲基苯偶酰,2,5-二甲基二苯甲酮,3,4-二甲基二苯甲酮,4'-乙氧基苯乙酮,(2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基膦氧化物,苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物,二茂铁,3'-羟基苯乙酮,4'-羟基苯乙酮,3-羟基二苯甲酮,4-羟基二苯甲酮,1-羟基环己基苯基酮,2-羟基-2-甲基苯丙酮,2-甲基二苯甲酮,3-甲基二苯甲酮,甲基苯甲酰基甲酸酯,2-甲基-4'-(甲硫基)-2-吗啉代苯丙酮,菲醌,4'-苯氧基苯乙酮,(枯烯)环戊二烯基铁(II)六氟磷酸盐,9,10-二乙氧基-和9,10-二丁氧基蒽,2-乙基-9,10-二甲氧基蒽,噻吨-9-酮,或上述引发剂的任意组合。

[0203] 根据本发明的组合物包含0.5至10重量%的组分H),相对于所有组分A)至I)的重量计。

[0204] 组分I)

[0205] 根据本发明的组合物可包含组分I)。组合物可包含组分I)的混合物。

[0206] 组分I)为添加剂。

[0207] 添加剂的实例包括:抗氧化剂,光稳定剂,光吸收剂,聚合抑制剂(阻聚剂),消泡剂,抗静电剂,流平剂,分散剂(润湿剂,表面活性剂),滑移剂(glide agents,滑动剂),粘附促进剂,润滑剂,颜料,染料,填料,链转移剂,流变试剂(触变剂,增稠剂),消光剂(mattifying agents),遮光剂,耐冲击性试剂,蜡,和任何其他常用于墨、涂料(涂层)、密封剂、胶粘剂、模塑、着墨板和3D打印组合物的试剂。

[0208] 根据本发明的组合物包含0至30重量%的组分I),相对于所有组分A)至I)的重量计。

[0209] 组合物

[0210] 根据本发明的组合物包含:

[0211] -5至小于50%、特别地10至40%、更特别地15至30%的组分A);

[0212] -10至75%、特别地15至70%、更特别地20至60%的组分B);

[0213] -0至小于45%、特别地1至40%、更特别地2至20%的组分C);

[0214] -0至30%、特别地0至20%的组分D);

[0215] -0至30%、特别地0至20%的组分E);

[0216] -5至80%、特别地8至55%、更特别地15至40%的组分F);

[0217] -0至30%、特别地0至20%的组分G);

[0218] -0.5至10%的组分H);

[0219] -0至30%的组分I);

[0220] %为重量%,相对于所有组分A)至I)的重量计。

[0221] 根据一个实施方式,组合物不包含不同于化合物A)至I)的化合物。因而,所有组分A)至I)的重量可占组合物的重量的100%。

[0222] 组分组分A)和C)的总重量占有所有组分A)至I)的重量的小于50%。

[0223] 根据一个实施方式,组分A)和B)的总重量占有所有组分A)至H)的重量的30至90%、特别地35至85%、更特别地40至80%、还更特别地40至75%。

[0224] 在某些情形中,组分A)和B)的总重量占有所有组分A)至H)的重量的40至90%、特别地50至90%、更特别地60至90%、还更特别地70至90%、更特别地80至90%。

[0225] 特别地,组分A)和B)之间的重量比可为0.1至5、特别地0.2至2、更特别地0.3至1.5、还更特别地0.4至1、甚至更特别地0.5至0.8。

[0226] 在某些情形中,组分A)和B)之间的重量比范围为0.1至1、特别地0.1至0.8、更特别地0.1至0.7、还更特别地0.1至0.6、甚至更特别地0.2至0.6。

[0227] 特别地,可调整组分A)对F)的重量比,以使组合物的T_g使得最终产物具有良好的机械性质和任选地柔性和/或弹性体型性质。

[0228] 根据一个具体实施方式,根据本发明的组合物具有0至30℃、特别地5至25℃的T_g。T_g可根据下文描述的方法测量。

[0229] 可调整组分A)对F)的重量比,以使组合物具有作为意图应用的函数的合适的粘度。

[0230] 根据一个具体实施方式,根据本发明的组合物具有在50℃下1至20mPa.s、特别地5至15mPa.s的粘度。

[0231] 特别地,根据本发明的组合物可为墨、涂料(涂层)、密封剂、胶粘剂、模塑或着墨板组合物、或用于3D打印的组合物。

[0232] 根据一个优选实施方式,根据本发明的组合物为用于3D打印的组合物。

[0233] 特别地,根据本发明的组合物可根据下文描述的工艺用以获得经交联的物体和3D物体。

[0234] 用于生产经交联的产物和3D物体的工艺

[0235] 用于生产经交联的产物的工艺包含使根据本发明的组合物交联。特别地,组合物可通过使组合物暴露于辐射,和/或通过加热组合物,和/或通过使组合物经受氧化还原反应而交联。更特别地,组合物可通过使其暴露于UV、近UV、可见、红外或近红外射线,或暴露于电子束而交联。

[0236] 可在将组合物交联之前将组合物施加至基材或倒入模具中。

[0237] 获得的经交联的产物可为墨、涂料(涂层)、密封剂、胶粘剂、模塑材料、着墨板或3D物体。特别地,经交联的产物可为3D物体。

[0238] 3D物体可特别地通过如下工艺获得:该工艺包含使用根据本发明的组合物打印3D物体。特别地,该工艺可为用于3D物体的连续或逐层打印的工艺。

[0239] 根据本发明的工艺可在大部分3D打印技术中实施。特别地,该工艺可为罐或喷墨3D打印工艺。

[0240] 特别地,该工艺可为如下的3D打印工艺:在其中根据本发明的组合物包含于罐中,并且通过光活化的聚合而选择性地固化(或在平面中或在空间中)。此工艺特别描述于标准ISO 52900 (2015)中。此工艺包括各种通过如下诱导的选择性聚合技术:使用光束扫描(立体平版印刷(stereolithography,立体光刻)-SLA),光图像的投射(数字光加工-DLP),或暴露于得自LCD屏(液晶装置,LCD有时亦称为掩模的立体平版印刷-MSLA)的光图案,或任何其它使树脂暴露于光的工艺,该光的波长在罐中在非常精确的位点并且仅限于此位点处诱导聚合的触发。

[0241] 替代地,该工艺可为如下的3D打印工艺:在其中根据本发明的组合物在辐射的效应下交联之前以液滴形式投射或以条带形式沉积。可将组合物投射到载体(support)上,到先前层上,或到粉末基材的层上。

[0242] “逐层”3D打印工艺包含以下步骤:

[0243] a) 在基材上沉积根据本发明的组合物的第一层,

[0244] b) 至少部分地使第一层交联,以便获得第一经交联的层,

[0245] c) 在第一经交联的层上沉积根据本发明的组合物的第二层,

[0246] d) 至少部分地使第二层交联,以便获得第二经交联的层,其粘合至第一经交联的层;和

[0247] e) 重复步骤c)和d)必要的次数,以便获得3D物体。

[0248] 可使用的交联路径是上文已经描述的那些,特别优选的是通过在存在光引发剂的情况下的光化性辐射(UV、UV/可见、近UV/可见或电子束EB)的交联技术。

[0249] 根据本发明的组合物还可用于根据连续工艺生产3D物体的工艺中,该连续工艺亦称为CLIP(连续液体界面(或相间)生产(或打印))方法或工艺。此类型的工艺描述于以下中:WO 2014/126830,WO 2014/126834,和WO 2014/126837,以及Tumbleston等人“Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects”,Science,Vol.347,Issue 6228,pp.1349-1352(2015年3月20日)。

[0250] CLIP工艺通过如下进行:通过光化性辐射(例如UV辐射)将膜或连续序列的图像(该图像可例如通过图像成像单元生成)投射通过对光化性辐射透明并且对氧(抑制剂)透过性的窗口,该窗口位于保持在液体形式的组合物的浴下。在(生长中的)制品下方的液体界面通过在窗口上方产生的死区维持。经固化的固体制品被从死区上方的组合物的浴连续提取,死区可通过向浴中引入另外量的组合物以便补偿固化并且并入生长中的制品中的组合物的量而再生。

[0251] 例如,用于使用根据本发明的组合物打印3D物体的工艺可包含以下步骤:

[0252] a) 提供载体(或打印盘)和具有构筑表面的光学透明的元件,该载体和构筑表面在其之间限定了构筑区域,

[0253] b) 使用根据本发明的组合物填充构筑区域,

[0254] c) 连续或间歇地使用光化性辐射辐照构筑区域,以便由组合物起始形成经交联的组合物,和

[0255] d) 连续或间歇地从构筑表面移走所述载体,以便以经交联的组合物形成3D物体。

[0256] 更特别地,连续打印工艺(CLIP型)可包含以下步骤:

[0257] a) 提供载体(或打印盘(print platen))和静态构筑窗口,该构筑窗口包含半透过性元件,所述半透过性元件包含构筑表面和从构筑表面分离的进料表面,该构筑表面和载体在其之间限定了构筑区域,该进料表面与聚合抑制剂呈液体接触,

[0258] b) 随后并且同时地和/或依次地,使用根据本发明的组合物填充构筑区域,所述组合物与打印盘接触,

[0259] c) 通过构筑窗口辐照构筑区域,以便在构筑区域中产生固体的经聚合的区域,伴随着在固体的经聚合的区域和构筑窗口之间形成由组合物组成的液体膜的剩余层,该液体膜的聚合被聚合抑制剂抑制;和

[0260] d) 将打印盘(经聚合的区域粘合至该打印盘)从静态窗口的构筑表面移走,以便在经聚合的区域和静态构筑窗口之间产生构筑区域。

[0261] 一般而言,该工艺包括步骤e):重复和/或继续步骤b)至d),以便随后产生粘合至

此前聚合的区域的经聚合的区域,直至彼此粘合的经聚合的区域的连续或重复的沉积物形成目标3D物体。

[0262] 以下描述通过根据本发明的工艺获得的经交联的产物和3D物体。

[0263] 经交联的产物和3D物体

[0264] 根据本发明的经交联的产物是通过使如上文描述的组合物交联或者根据上文描述的工艺获得的。

[0265] 特别地,经交联的产物可为墨、涂料(涂层)、密封剂、胶粘剂、模塑材料、着墨板或3D物体,特别地,经交联的产物为3D物体。

[0266] 通过根据本发明的工艺获得的3D物体有利地为洁净的,并且容易从盘脱离。特别地,他们可具有良好的撕裂耐受性以及折叠的耐受性。

[0267] 根据一个优选实施方式,获得的3D物体为柔性和/或弹性体型的。特别地,他们可具有120至250%的断裂伸长率。

[0268] 用途

[0269] 根据本发明的组合物可用于获得墨、涂料(涂层)、密封剂、胶粘剂、模塑材料、着墨板或3D物体,特别地用于获得3D物体。

[0270] 本发明还涉及包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯在组合物中用于3D打印的用途。特别地,该包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯可对应于上文描述的组分A)。

[0271] 有利地,组合物中组分A)的量为按重量计5至小于50%、特别地10至40%、更特别地15至30%,相对于组合物的重量计。

[0272] 有利地,包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯可与一种或多种不同于该包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯的单(甲基)丙烯酸酯组合,和/或与一种或多种包含至少两个(甲基)丙烯酸酯基团并且具有大于700g/mol的重均分子量Mw的低聚物组合。特别地,不同于该包含1,3-二氧杂环戊烷环的单(甲基)丙烯酸酯的单(甲基)丙烯酸酯可对应于上文描述的组分B)。特别地,包含至少两个(甲基)丙烯酸酯基团并且具有大于700g/mol的重均分子量Mw的低聚物可对应于上文描述的组分F)。

[0273] 有利地,组合物中组分B)的量为按重量计10至75%、特别地15至70%、更特别地20至60%,相对于组合物的重量计。

[0274] 根据一个实施方式,组分A)和B)的总重量占组合物的重量的30至90%、特别地35至85%、更特别地40至80%、还更特别地40至75%。

[0275] 在某些情形中,组分A)和B)的总重量占组合物的重量的40至90%、特别地50至90%、更特别地60至90%、还更特别地70至90%、更特别地80至90%。

[0276] 特别地,组分A)和B)之间的重量比可为0.1至5、特别地0.2至2、更特别地0.3至1.5、还更特别地0.4至1、甚至更特别地0.5至0.8。

[0277] 在某些情形中,组分A)和B)之间的重量比范围为0.1至1、特别地0.1至0.8、更特别地0.1至0.7、还更特别地0.1至0.6、甚至更特别地0.2至0.6。

[0278] 有利地,组合物中组分F)的量为按重量计5至80%、特别地8至55%、更特别地15至40%,相对于组合物的重量计。

[0279] 组合物还可包含选自组分C)、组分D)、组分E)、组分G)、组分H)、组分I)、及其混合

物的组分,如上文描述的。

[0280] 组合物中组分C) 的量可为按重量计0至小于45%、特别地1至40%、更特别地2至20%,相对于组合物的重量计。

[0281] 组分A) 和C) 的总重量可占组合物的重量的小于50%。

[0282] 组合物中组分D) 的量可为按重量计0至30%、特别地0至20%,相对于组合物的重量计。

[0283] 组合物中组分E) 的量可为按重量计0至30%、特别地0至20%,相对于组合物的重量计。

[0284] 组合物中组分G) 的量可为按重量计0至30%、特别地0至20%,相对于组合物的重量计。

[0285] 组合物中组分H) 的量可为0.5至10重量%,相对于组合物的重量计。

[0286] 组合物中组分I) 的量可为0至30重量%,相对于组合物的重量计。

[0287] 根据一个实施方式,组合物不包含不同于化合物A) 至I) 的化合物。因而,所有组分A) 至I) 的重量可代表组合物的重量的100%。

[0288] 本发明通过以下非限制性实施例说明。

[0289] 实施例

[0290] 测量方法

[0291] 以下描述本申请中使用的测量方法:

[0292] 玻璃化转变温度:

[0293] 玻璃化转变温度是通过动态力学分析(DMA)获得的。储能模量(G')和损耗模量(G'')是在由RS10rchestrator软件控制的Rheometric Scientific RDA III上以如下方式测量的:使用-40℃至180℃的温度增加,以3℃/分钟的速率,通过施加矩形扭转应力至打印的样品,该打印的样品根据图2的可打印对象文件(printable object file),具有80×10×4mm的尺寸(夹具之间的有用长度可在1.5和4cm之间调整,该数值在通过软件计算模量时被考虑),使用典型的0.05%的应变率(可根据材料的响应调整)和1Hz的应力频率。优选地,样品在23℃±2℃下并且以50%±10%的相对湿度预先经受调控,持续至少24h。储能模量数值可在各温度下给出,特别是在25℃和在150℃下给出。 G''/G' 比率称为损耗因子或 δ 正切($\tan\delta$)。Tg对应于该正切位于其最大值($T\alpha$)的温度。此方法特别使得可测量如下聚合物材料的玻璃化转变温度,对于该聚合物材料而言通过DSC(差式扫描量热法)直接测量是不可能或难以确定的。

[0294] 表面张力:

[0295] 表面张力通过悬挂液滴法(hanging drop method)使用来自Krüss的DSA10(液滴形状分析)设备测量。测量在23℃下以50%湿度实施。液滴在空气中在注射器的尖端形成。对于处在平衡的液滴,Laplace等式将液滴形状和表面张力以及重力联系起来。设备的软件可提取液滴的轮廓和对应的参数(特别是曲率半径和长径比)。化合物的密度通过比重瓶(pycnometer)测量。表面张力根据以下式计算:

[0296] 表面张力 $IFT = (\rho_{\text{液体}} - \rho_{\text{介质}}) g \times R_o \times 2/\beta$

[0297] $\rho_{\text{液体}}$ = 液体的密度

[0298] $\rho_{\text{介质}}$ = 周围介质的密度

[0299] R_o = 液体的曲率半径

[0300] β = 液体的长径比

[0301] 粘度:

[0302] 粘度是使用Brookfield粘度计 (Fungilab alpha系列) 测量的, 该粘度计装备有旋转最高达100rpm的S27的圆柱形转子。使用水循环温度调节系统使温度保持恒定。

[0303] 重均分子量

[0304] 重均分子量通过体积排除色谱 (SEC), 根据以下确定: OECD(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* [OECD Publications], Paris。使用以下条件:

[0305] • 两个混合柱D (标号1110-6504) + 一个100 Å 柱 (标号1110-6520) + 一个50 Å 柱 (标号1110-6515), (7.8mm x 300mm), 由Agilent提供, 固定相为聚苯乙烯-二乙烯基苯 (PS-DVB) 交联的凝胶

[0306] • 移动相 (THF) 流动速率: 1ml/分钟

[0307] • 柱温度: 35°C

[0308] • 检测器: 折射率

[0309] • 校准: 聚苯乙烯标准 (M_w : 483400、215000、113300、51150、19540、10110、4430、2930、1320、575、162g/mol)。

[0310] 打印性:

[0311] 3D物体打印的品质是以视觉方式对根据图4的可打印对象文件打印的物体确定的, 并且根据以下等级赋予0至5的得分:

[0312] 0: 无物体打印

[0313] 1: 物体完全或部分地从平台脱离

[0314] 2: 物体层离 (丢失一部分层)

[0315] 3: 扁平物体的打印是正确的, 但是在复杂物体中一些形状丢失或者形变: 压坏的浮雕、融合的平行壁

[0316] 4: 简单几何部分的打印是良好的, 但是最难以打印的细节 (伸出物 (overhang) 和架 (gantry)) 丢失

[0317] 5: 所有部分的所有细节均存在

[0318] 拉伸测试 (伸长率, 断裂应力)

[0319] 伸长和断裂应力对根据图1的可打印对象文献的打印的物体获得, 使用根据标准 ISO 527-5A:1993的拉伸测试, 使用500mm/分钟的拉伸速率。

[0320] 剪切耐受性

[0321] 剪切耐受性对根据图3的可打印对象文献的打印的物体获得, 根据标准D624类型 C, 2012, 使用500mm/分钟的拉伸速率。

[0322] 硬度

[0323] 硬度对根据图1的可打印对象文件的打印的物体测量, 根据标准ISO 868:2003, 使用肖氏A型硬度计。测量在测量尖端和样品之间的接触5秒之后进行。

[0324] 材料

[0325] 下文描述实施例中所使用的材料:

[0326] CN966:脂族氨基甲酸酯二丙烯酸酯,具有7000g/mol的重均分子量,可从Arkema以标号CN966H90(商业混合物,含有90重量%的CN966和10重量%的SR256,相对于混合物的重量计)获得

[0327] IPGA:丙烯酸2,2-二甲基-1,3-二氧杂环戊烷-4-基)甲酯,通过异丙撑甘油(Augeo SL 191, Solvay)和丙烯酸甲酯(Arkema)之间的酯交换反应获得,其中丙烯酸酯/醇摩尔比2至3,以乙酰丙酮化锆($\text{Zr}(\text{AcAc})_4$, Sachem)催化。酯交换反应通过如下实施:在具有机械搅拌的情况下向反应介质添加催化剂,并且稍微降低反应器内的压力,以便维持反应温度在100℃以下。通过蒸馏经由甲醇/丙烯酸甲酯共沸物的回流提取反应副产物(甲醇)。残留的丙烯酸甲酯通过在降低压力下气提而移去(<100mbar, 1h 30)。所需的反应产物IPGA通过在低压下蒸馏(<15mbar, 3h)而纯化。

[0328] SR495B:聚己内酯单丙烯酸酯(2个-[O-(CH₂)₅-C(=O)]-单元),具有344g/mol的重均分子量,由Arkema以标号SR495B销售

[0329] SR506D:丙烯酸异冰片酯,具有208g/mol的分子量,由Arkema以标号SR506D销售

[0330] SR256:丙烯酸2(2-乙氧基乙氧基)乙酯,具有188g/mol的分子量,由Arkema以标号SR256销售

[0331] TP0-L:乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次磷酸酯,由Lambson以标号SpeedCure® TP0-L销售

[0332] BP0:苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)膦氧化物,由Lambson以标号SpeedCure® BP0销售

[0333] 实施例1:组合物

[0334] 组合物是使用以下表中详细描述的物质制备的(量表示为重量%,相对于组合物的重量计,CN966的量对应于低聚物的实际量,以及SR256的量对应于通过商业混合物CN966H90引入的单体的量)。

[0335] [表1]

[0336]

组分	A)	B)			F)	G)	
	IPGA	SR495B	SR506D	SR256	CN966	TPO-L	BPO
M001 (对比)	35	0	0	6	54	5	0
K049	15	20	0	6	54	5	0
K023	45	0	20	3	27	5	0
K040	15	25	25	3	27	5	0
K022	45	0	30	2	18	5	0

[0337]

K048	25	25	35	1	9	5	0
M002 (对比)	53	0	35	1	9	0	2
K054	28	20	40	1	9	0	2

[0338] 单官能单体 (IPGA、SR495B和/或SR506D) 和低聚物 (CN966, 作为与SR256的混合物) 分别在65℃下预热。伴随着手动搅拌将低聚物引入到单官能单体之一(就%而言最主要的) 中并均匀化。随后, 将余下的单体添加至混合物。最后引入光引发剂 (TP0-L或BP0)。允许混合物的温度降低回到环境温度 (20-25℃)。

[0339] Example实施例2: 3D物体

[0340] 根据图1-4中所示的可打印对象文件使用实施例1的组合物打印3D物体。打印操作在3D打印机Photon型 (Anycubic LCD打印机) 上实施。用于各实施例的打印程序在以下表中详细描述 (粘附层为与平台接触的层, 亦称为“底部层”)。打印之后获得的部件在装备有传送台的12V LED灯下在5m/分钟的速度下以10次通过经受后固化 (二次固化, post-curing)。

[0341] [表2]

[0342]

	每层暴露时间 (s)	层之间的暂停时间 (s)	粘附层暴露时间 (s)	粘附层数
M001 (对比)	无法打印			
K049	30	6	120	3
K023	30	5	30	3
K040	30	6	120	3
K022	30	5	30	3
K048	30	6	120	3
M002 (对比)	无法打印			
K054	60	10	120	3

[0343] 获得的物体的性质在以下表中详细描述:

[0344] [表3]

	打印性	断裂应力 (MPa)	伸长率 (%)	剪切耐受性 (N/mm)	硬度 (肖氏 A)
[0345]	M001 (对比)	0	N.D	N.D	N.D
	K049	5	1.2	76	11.5
	K023	2	1.7	230	4
	K040	5	2.7	101	2.5
	K022	2	7.5	330	8
[0346]	K048	5	1.1	143	5
	M002 (对比)	0	N.D	N.D	N.D
	K054	5	2.7	180	N.D

[0347] 使用根据本发明的组合物K049、K040、K048和K054打印的物体具有良好的品质,并且所有模型部件的细节均存在。这些物体还展现良好的伸长率、柔性和令人愉快的触感以及合适的机械性质。这些物体是使用如下的组合物获得的:该组合物包含40至90重量%的组分A)和组分B),相对于组合物的重量计,并且具有0.2至0.6的组分A)和组分B)之间的重量比。

[0348] 使用根据本发明的组合物K022和K023打印的物体展现优异的伸长率,但是层离(一部分层丢失)。这些物体是使用如下的组合物获得的:该组合物包含40至90重量%的组分A)和组分B),相对于组合物的重量计,并且具有1.4至2.0的组分A)和组分B)之间的重量比。这些实施例显示,使用组分B)使得可改进柔性和弹性体型物体的3D打印品质,该组分B)包含至少15重量%的软且亲水的单体,诸如聚己内酯丙烯酸酯和丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯,相对于组分B)的重量计。

[0349] 使用不包含足够量的组分B)的对比组合物M001,不可打印物体。

[0350] 使用包含过高量的组分A)的对比组合物M002,不可打印物体。

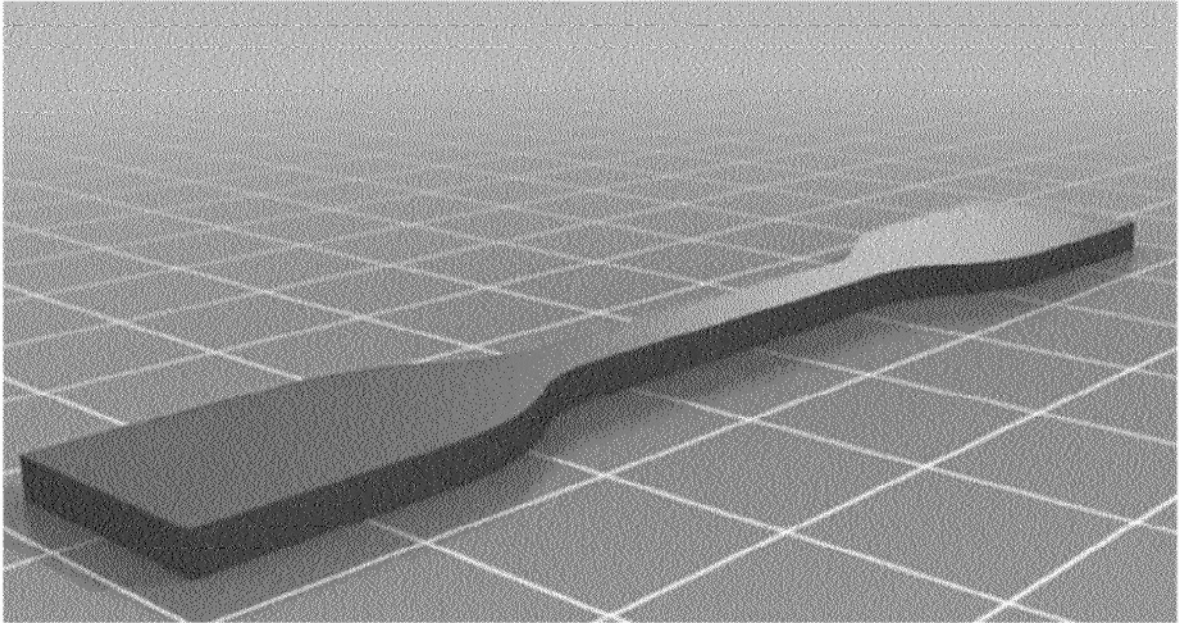


图1

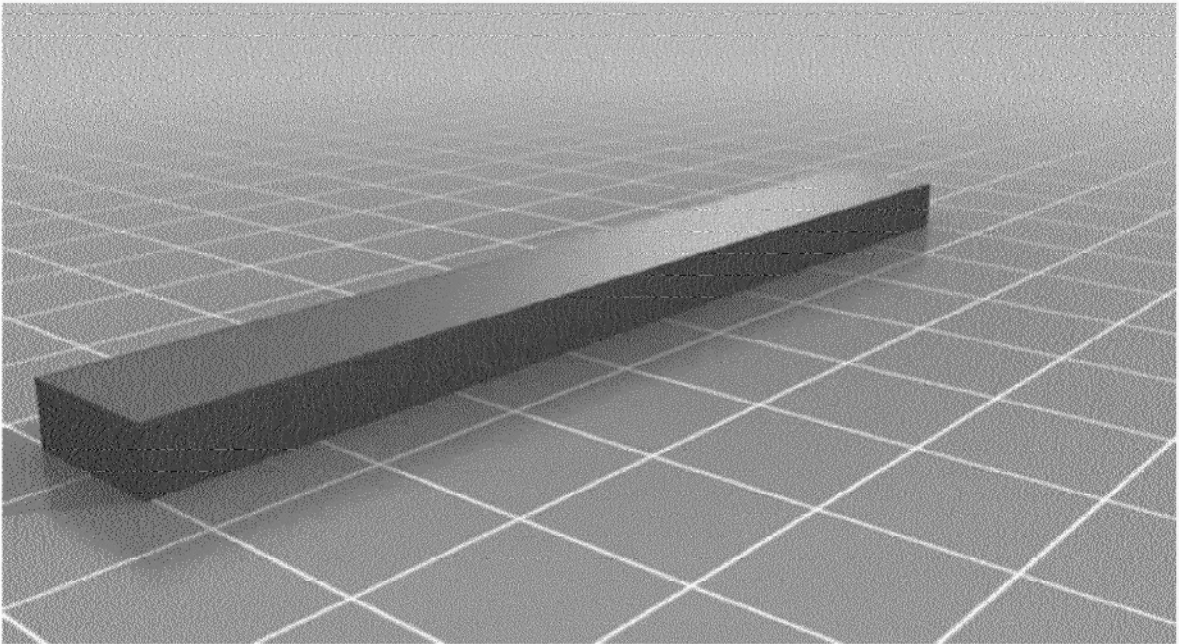


图2

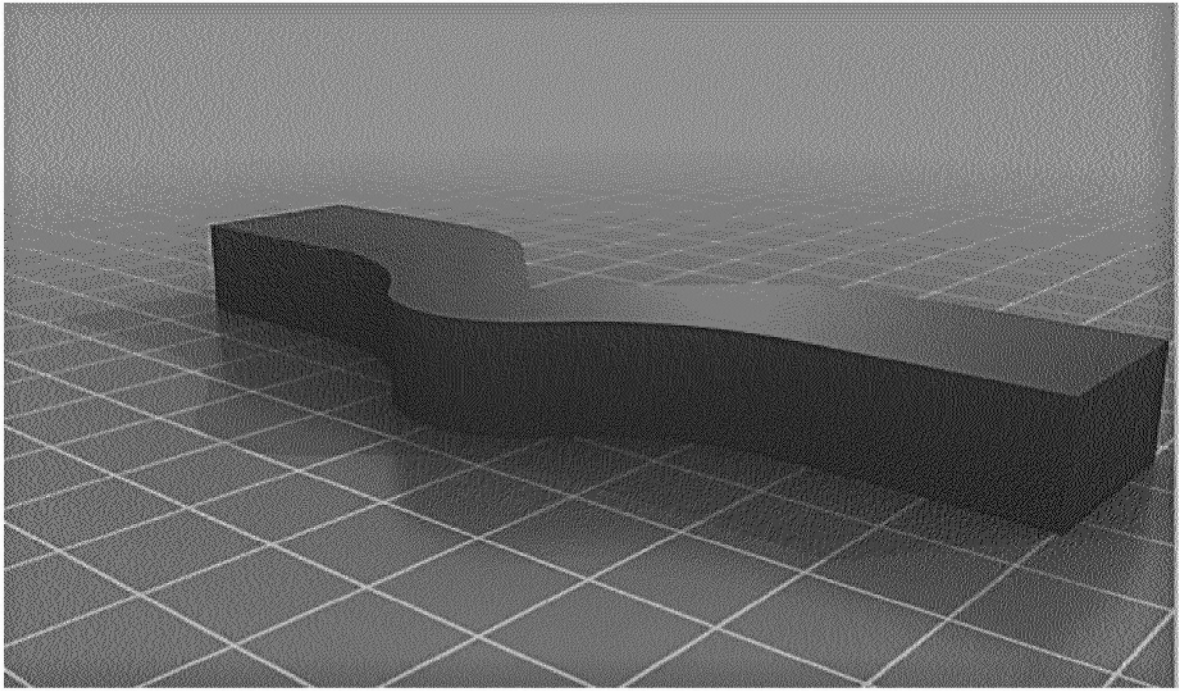


图3

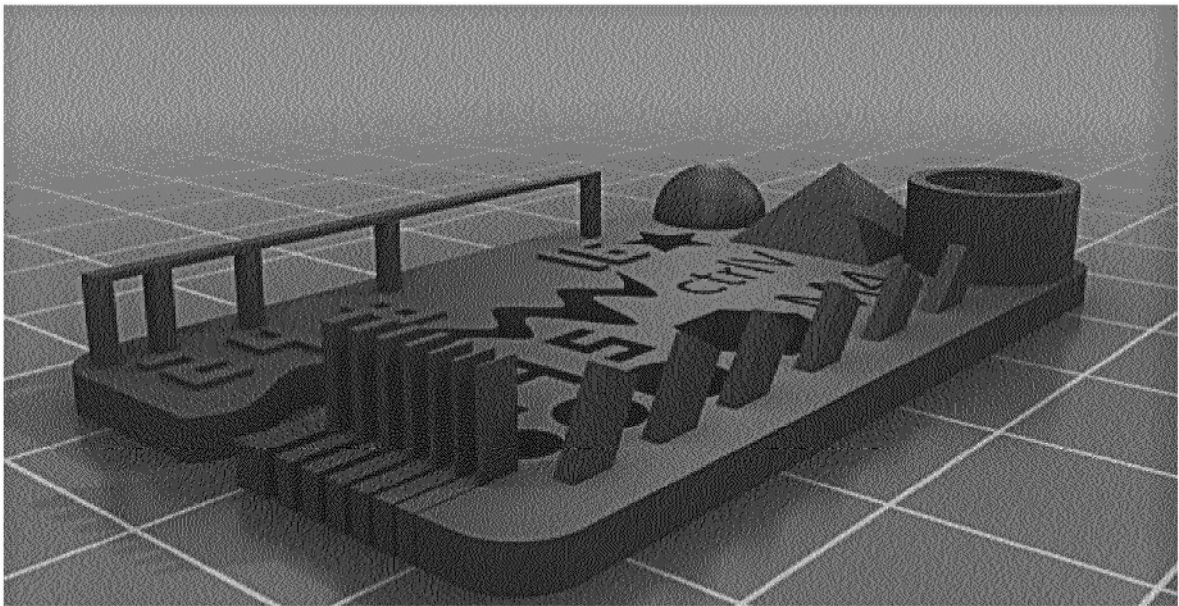


图4