



(10) 申请公布号 CN 116547323 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 04

(21) 申请号 202280007048.8

(22) 申请日 2022.12.23

(30) 优先权数据

2114670 2021.12.30 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/087808 2022.12.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/126369 EN 2023.07.06

(71) 申请人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 K·斯奎尔斯 P·塞纳尔 S·刘

R·普伦德雷思 K·任

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 李真

(51) Int.Cl.

C08F 222/10 (2006.01)

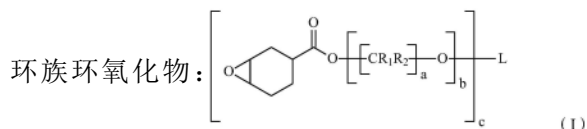
权利要求书5页 说明书32页 附图2页

(54) 发明名称

聚合物型脂环族环氧化物

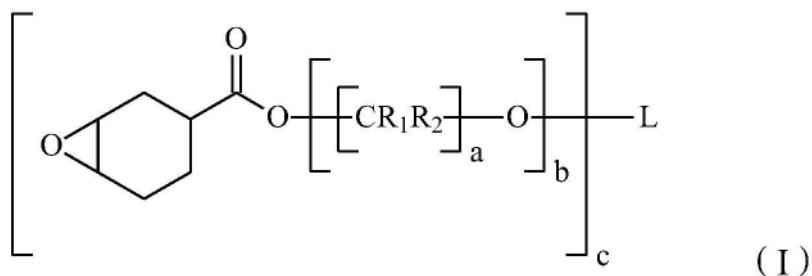
(57) 摘要

本发明涉及一种根据下式(I)的烷氧基化脂



其中,每个 R_1 和 R_2 独立地选自H和Me;L为多元醇的残基;每个a独立地为从2到4;每个b独立地为从0到20,条件是至少一个b不为0;c为至少3。本发明还涉及包含式(I)化合物的组合物和制备固化产品的工艺。根据本发明的固化产品特别为3D打印物品。

1. 根据下式 (I) 的烷氧基化脂环族环氧化物:



其中,

每个 R_1 和 R_2 独立地选自H和Me;

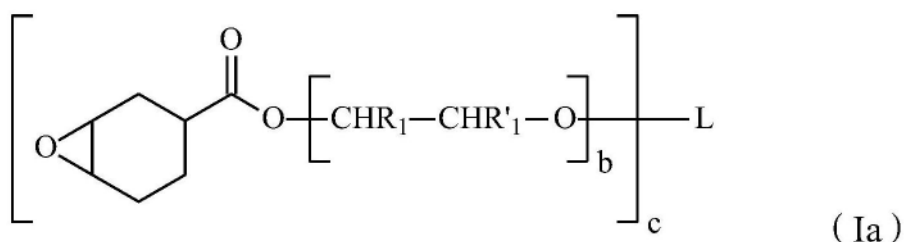
L为多元醇的残基;

每个a独立地为2至4;

每个b独立地为0至20,条件是至少一个b不为0;

c为至少3。

2. 根据权利要求1的烷氧基化脂环族环氧化物,其中a为2,且该烷氧基化脂环族环氧化物为根据下式 (Ia):



其中

L、b和c如权利要求1中所定义;

每个 R_1 和 R'_1 独立地选自H和Me。

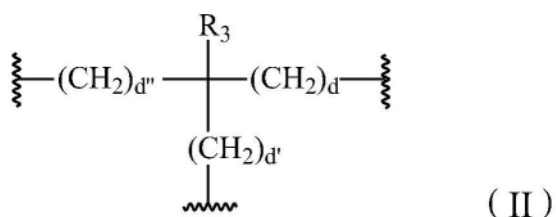
3. 根据权利要求1的烷氧基化脂环族环氧化物,其中a为4,且 R_1 和 R_2 均为H。

4. 根据权利要求1至3中任一项的烷氧基化脂环族环氧化物,其中每个b独立地为1至20,特别是1至10,更特别是2至6。

5. 根据权利要求1至4中任一项的烷氧基化脂环族环氧化物,其中该烷氧基化脂环族环氧化物的烷氧基化度为至少6,特别地为至少8,更特别地为至少10,甚至更特别为至少12。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的烷氧基化脂环族环氧化物,其中c为3至10,特别为3至8,更特别为4至6。

7. 根据权利要求1至6中任一项的烷氧基化脂环族环氧化物,其中c为3,L为根据下式 (II) 的三价连接体:

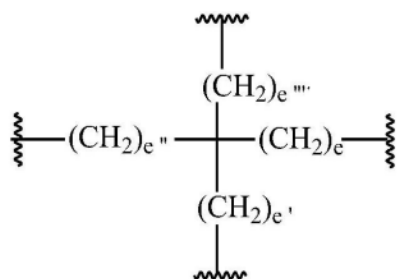


其中

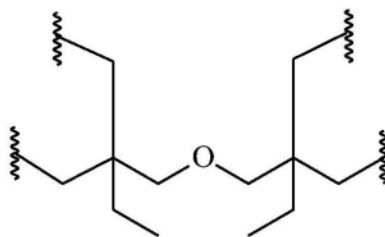
R_3 选自H、烷基和烷氧基,特别地 R_3 为烷基,更特别地 R_3 为乙基;

d 、 d' 和 d'' 独立地为0至2,条件是 d 、 d' 和 d'' 中至少2个不为0,特别地 d 、 d' 和 d'' 均为1或 d 为0且 d' 和 d'' 为1。

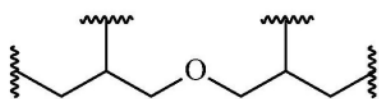
8. 根据权利要求1至6中任一项的烷氧基化脂环族环氧化物,其中 c 是4,并且L是根据下式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)之一的四价连接体:



(IIIa)



(IIIb)

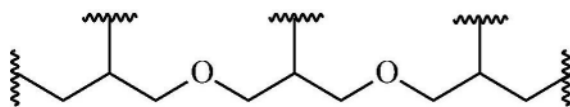


(IIIc)

其中

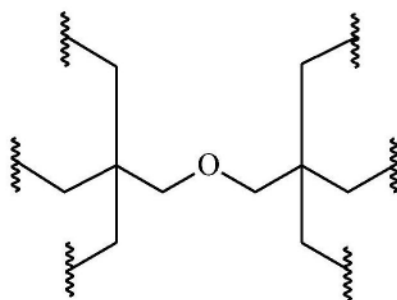
e 、 e' 、 e'' 和 e''' 独立地为0至2,条件是 e 、 e' 、 e'' 和 e''' 中至少3个不是0,特别地 e 、 e' 、 e'' 和 e''' 均为1。

9. 根据权利要求1至6中任一项的烷氧基化脂环族环氧化物,其中 c 为5,L为根据下式(IV)的五价连接体:

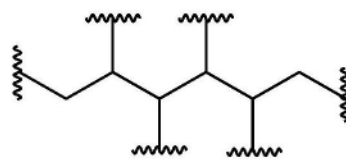


(IV)。

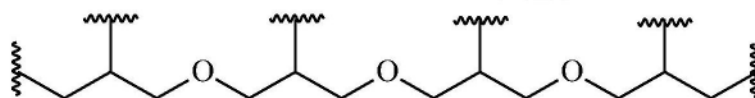
10. 根据权利要求1至6中任一项的烷氧基化脂环族环氧化物,其中 c 为6,L为根据下式(Va)、(Vb)或(Vc)的六价连接体:



(Va)



(Vb)

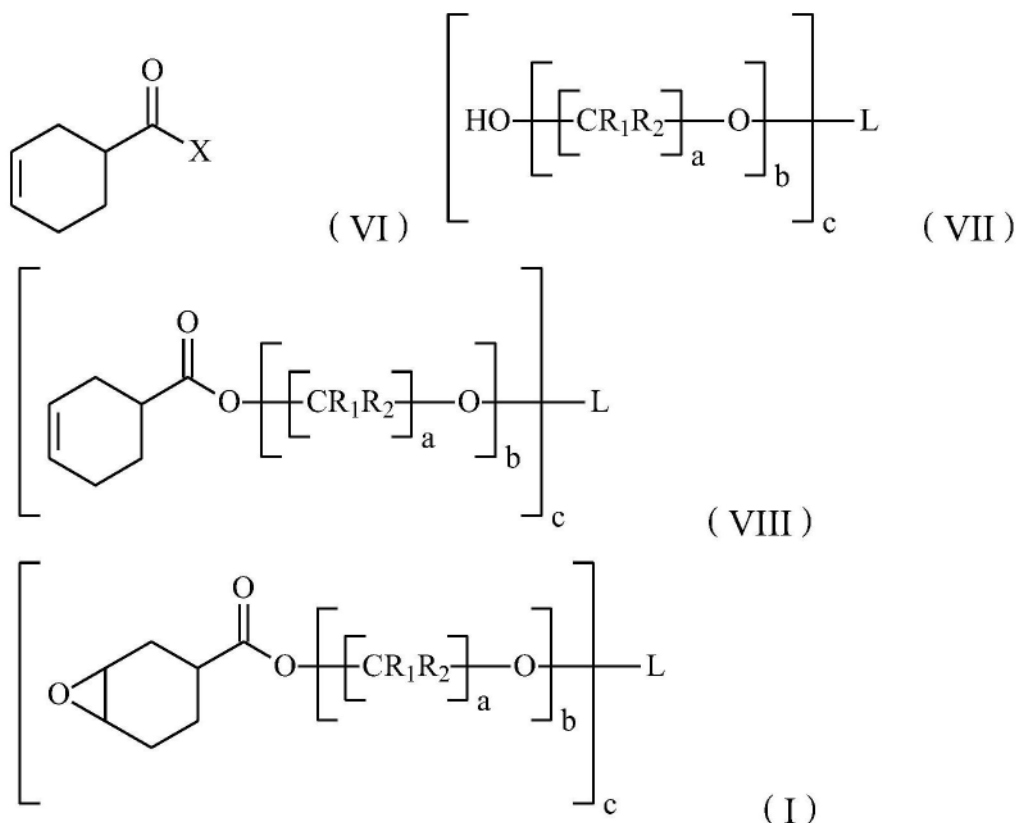


(Vc)。

11. 制备如权利要求1至10中任一项定义的式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物的工艺,其中该工艺包含以下步骤:

a) 将式(VI)的环己烯与式(VII)的烷氧基化多元醇反应,以得到式(VIII)的烷氧基化环己烯;

b) 将式(VIII)的烷氧基化环己烯环氧化,以得到式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物;



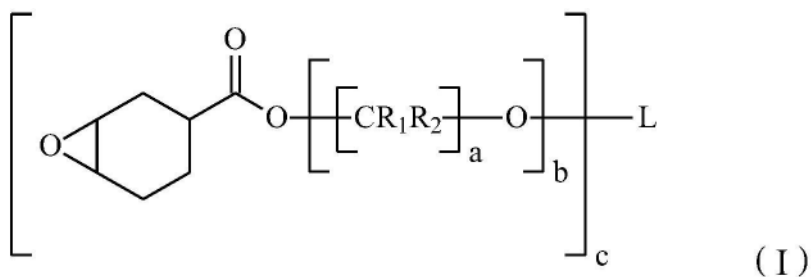
其中

L、R₁、R₂、a、b和c如权利要求1至10中任一项所定义；

X为OH、O-Alk或Cl；

Alk为C1-C6烷基。

12. 一种组合物，包含以下式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物混合物：



其中

L、R₁、R₂、a和b如权利要求1至10中任一项所定义；

c为至少2，特别为2至10；并且

混合物中的至少一种式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物的c为至少3、至少4或至少5或至少6。

13. 一种组合物，包含：

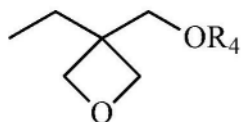
a) 根据权利要求1至10中任一项的至少一种烷氧基化的式(I)脂环族环氧化物或根据权利要求12的组合物；和

b) 除组分a)以外的至少一种能够阳离子聚合的化合物。

14. 根据权利要求13的组合物，其中组分b) 包含至少一种选自除组分a)以外的环氧官

能化化合物、氧杂环丁烷、氧杂环戊烷、环状缩醛、环内酯、硫杂环丙烷、硫杂环丁烷、螺环原酸酯、螺环原碳酸酯、乙烯基醚、乙烯基酯、其衍生物和其混合物的能够阳离子聚合的化合物。

15. 根据权利要求13或14的组合物,其中组分b)包含至少一种氧杂环丁烷,特别是至少一种根据下式(IX)的氧杂环丁烷:



(IX)

其中 R_4 选自H、烷基、芳基、烷基芳基、(甲基)丙烯酰基、 $-\text{CH}_2$ -氧杂环丁烷基- CH_2 - CH_3 、 $-\text{L}_1$ - $\text{O}-\text{CH}_2$ -氧杂环丁烷基- CH_2 - CH_3 ;

L_1 是二价连接体,特别是 $-\text{CH}_2$ -Ph-Ph- CH_2 或 $-\text{CH}_2$ -Ph- CH_2 - $[\text{O}-\text{CH}_2$ -Ph- $\text{CH}_2]_f$ -,Ph为亚苯基;

f为0至10。

16. 根据权利要求15所述的组合物,其中组分b)包含至少一种根据式(IX)的氧杂环丁烷,其中 R_4 为H、苄基或 $-\text{CH}_2$ -氧杂环丁烷基- CH_2 - CH_3 ;优选 R_4 为H或 $-\text{CH}_2$ -氧杂环丁烷基- CH_2 - CH_3 。

17. 根据权利要求13至16中任一项的组合物,其中组分a)和组分b)之间的重量比为20:80至80:20,特别为30:70至70:30,更特别为40:60至60:40。

18. 根据权利要求13至17中任一项的组合物,其中该组合物包含至少一种阳离子光引发剂,特别是鎘盐或茂金属盐,更特别是卤鎘盐、硫鎘盐(例如三芳基硫鎘盐,例如三芳基硫鎘六氟锑酸盐),氧化铈盐,重氮盐,二茂铁盐,及其混合物。

19. 一种组合物,包含:

a) 根据权利要求1至10中任一项的至少一种式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物或根据权利要求12至18中任一项的组合物;和

c) 至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物,特别是带有至少2个或至少3个(甲基)丙烯酸酯基团的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物。

20. 根据权利要求13至19中任一项的组合物,其中该组合物包含至少一种自由基光引发剂,特别是诺里什I型自由基光引发剂,更特别是氧化膦或苯乙酮。

21. 根据权利要求13至20中任一项的组合物,其中组合物为墨、涂料、密封剂、粘合剂、模塑物或3D打印组合物,特别是墨或3D打印组合物。

22. 制备固化产品的工艺,包含将根据权利要求13至21中任一项的组合物固化,特别是通过将组合物暴露于辐射,如紫外、近紫外、可见、红外和/或近红外辐射或电子束。

23. 根据权利要求22的工艺,其中该工艺用于制备3D打印制品,并且该工艺包含用根据权利要求13至21中任一项的组合物打印3D制品,特别是逐层或连续打印。

24. 通过固化根据权利要求13至21中任一项的组合物或根据权利要求22或23中任一项的工艺得到的固化产品。

25. 根据权利要求24所述的固化物,其中固化产品是墨、涂料、密封剂、粘合剂、模塑制品或3D打印制品,特别是3D打印制品。

26. 根据权利要求1至10中任一项的烷氧基化脂环族环氧化物用于获得墨、涂料、密封

剂、粘合剂、模塑制品或3D打印制品,特别是墨或3D打印制品的用途。

聚合物型脂环族环氧化物

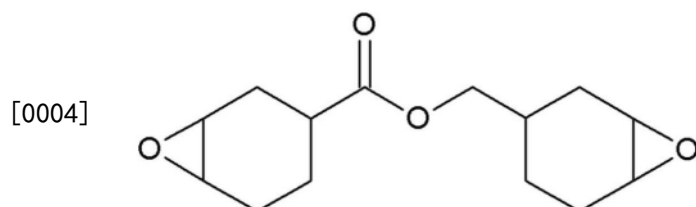
发明领域

[0001] 本发明涉及一种烷氧基化脂环族环氧化物及其制备工艺、含有这种烷氧基化脂环族环氧化物的组合物、固化这种组合物的工艺、由此获得的固化产品以及这种产品的用途，特别是作为3D打印制品。

背景技术

[0002] 在光固化3D打印领域，需要能够聚合的产品显示出降低的毒性，如诱变风险，以及如在固化速度、耐受固化树脂的摩擦接触(搓磨)造成的表面退化特性方面的高性能。

[0003] 以下作为UviCure®S105出售的双官能脂环族环氧化物，提供清澈、坚硬、有光泽的涂料(涂层)：

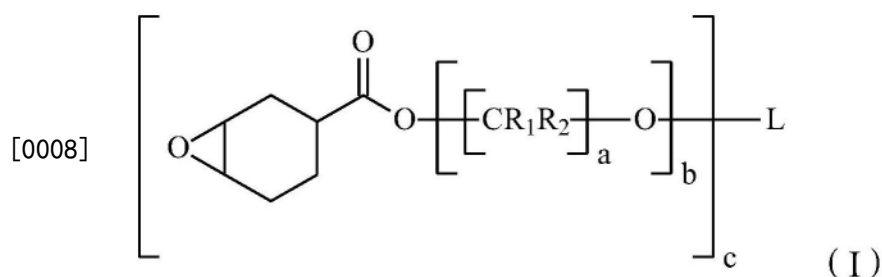


[0005] 虽然这种环氧化物通常具有良好的固化速度，但可观察到脆的机械性质。

[0006] 一般来说，树脂的粘度曲线可需要有效管理。例如，3D打印应用可需要更长的“静置时间”，这使得最初薄的环氧树脂会流动(run)和扩散过多。与现有的树脂相比，溶剂耐受性也是一种需要优化的特征，以及与现有的环氧树脂相比，固化效率，例如，能够紫外固化组合物在较低的灯功率下保持的固化速度也是需要优化的特征。

发明内容

[0007] 本发明的第一方面是根据下式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物：



[0009] 其中，

[0010] 每个 R_1 和 R_2 独立地选自H和Me；

[0011] L为多元醇的残基；

[0012] 每个a独立地为2至4；

[0013] 每个b独立地为0至20，条件是至少一个b不为0；

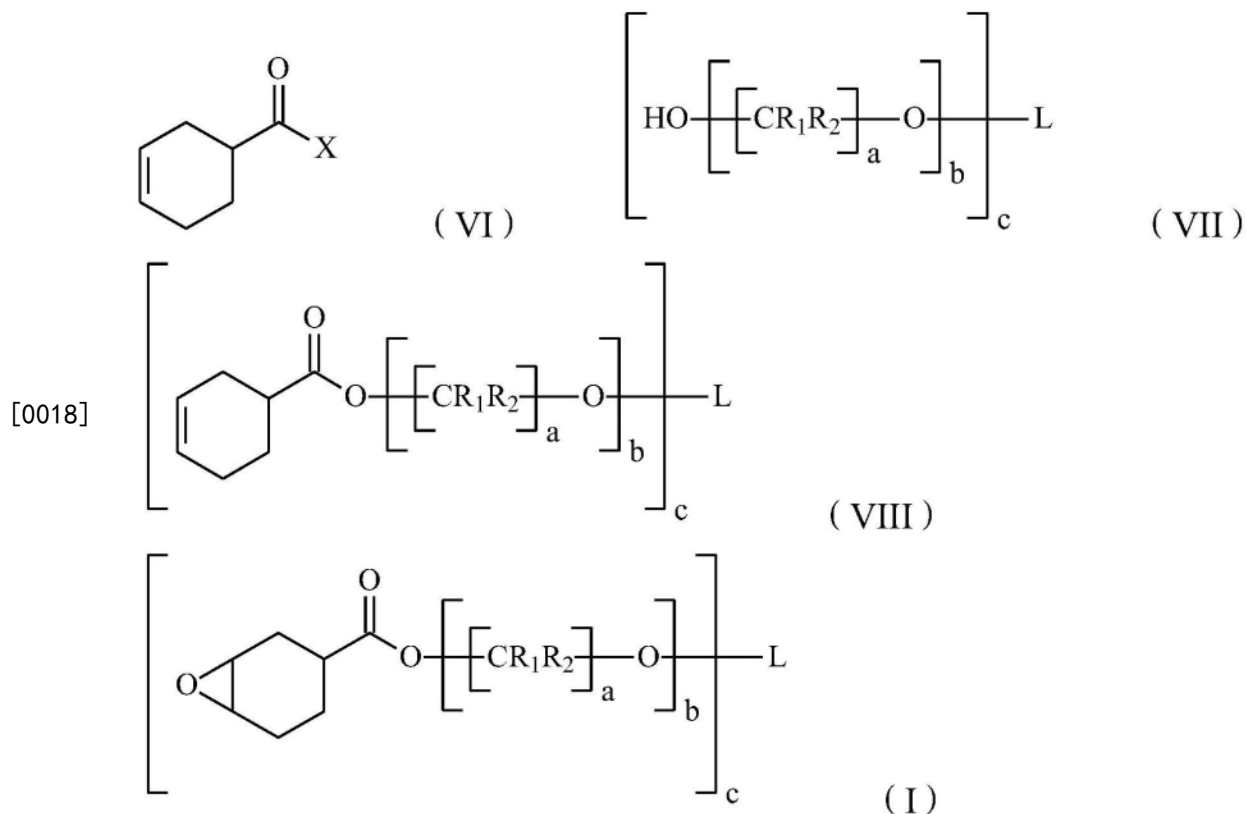
[0014] c为至少3。

[0015] 本发明的另一个方面是制备上述定义的式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物的工

艺,其中该工艺包含以下步骤:

[0016] a) 使式 (VI) 的环己烯与式 (VII) 的烷氧基化多元醇反应,以得到式 (VIII) 的烷氧基化环己烯;

[0017] b) 使式 (VIII) 的烷氧基化环己烯环氧化,以得到式 (I) 的烷氧基化脂环族环氧化物;



[0019] 其中,

[0020] L、R₁、R₂、a、b和c如上定义;

[0021] X为OH、O-Alk或Cl;

[0022] Alk为C1-C6烷基。

[0023] 本发明的进一步方面涉及一种组合物,该组合物包含至少一种根据上述式 (I) 的烷氧基化脂环族环氧化物。

[0024] 本发明的另一个方面涉及制备固化产品的工艺,该工艺包含固化这种组合物,特别是通过将组合物暴露于辐射,如紫外、近紫外、可见、红外和/或近红外辐射或电子束。

[0025] 本发明的另一个方面涉及通过固化根据本发明的组合物得到的固化产品。该固化产品可用作墨、涂料、密封剂、粘合剂、模塑制品或3D打印制品,特别是3D打印制品。

附图说明

[0026] 图1显示了对根据本发明的固化树脂材料和不根据本发明的固化树脂材料进行的拉伸应力测量结果。

[0027] 图2显示了对根据本发明的固化树脂材料和不根据本发明的固化树脂材料进行的储存模量测量结果。

[0028] 图3显示了对根据本发明的固化树脂材料和不根据本发明的固化树脂材料进行的

热流量测量结果。

具体实施方式

[0029] 定义

[0030] 在本申请中,术语“包含(包括)”意指“包含(包括)一种或多种”。

[0031] 除非另有提及,化合物或组合物中的重量%分别基于化合物或组合物的重量表示。

[0032] 术语“烷基”意指式为 $-C_nH_{2n+1}$ 的单价饱和烃基。烷基可是直链的或支化的。“C1-C20烷基”意指具有1至20个碳原子的烷基。烷基基团的实例包含甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基。

[0033] 术语“烷基芳基”是指被芳基基团取代的烷基。“C7-C20烷基芳基”意指具有7至20个碳原子的烷基芳基。烷基芳基的实例是苣基($-\text{CH}_2$ -苯基)。

[0034] 术语“卤素”意指选自Cl、Br和I的原子。

[0035] 术语“亚烷基”意指式为 $-C_nH_{2n}-$ 的二价饱和烃基。亚烷基可是直链的或支化的。“C1-C20亚烷基”意指具有1至20个碳原子的亚烷基。亚烷基基团的实例包含亚乙基($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)和1,2-亚丙基($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$)。

[0036] 术语“烯基”意指单价不饱和烃基。烯基可是直链的或支化的。“C2-C20烯基”意指具有2至20个碳原子的烯基。烯基基团的实例包含乙烯基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)和烯丙基($-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)。

[0037] 术语“环烷基”意指包含环的单价饱和脂环烃基。“C3-C8环烷基”意指具有3至8个碳原子的环烷基。环烷基基团的实例包含环戊基、环己基和异冰片基。

[0038] 术语“烷氧基”意指式为 $-\text{O}-$ 烷基的基团。

[0039] 术语“芳基”意指芳族烃基。“C6-C12芳基”意指具有6至12个碳原子的芳基。

[0040] 术语“杂芳基”意指包含杂原子如O、N、S及其混合的芳族基团。“C5-C9杂芳基”意指具有5至9个碳原子的杂芳基。

[0041] 术语“多元醇”意指包含至少两个羟基基团的化合物。

[0042] 术语“聚酯”意指包含至少两个酯键的化合物。

[0043] 术语“聚醚”意指包含至少两个醚键的化合物。

[0044] 术语“聚碳酸酯”意指包含至少两个碳酸酯键的化合物。

[0045] 术语“聚酯多元醇”意指包含至少两个羟基基团的聚酯。

[0046] 术语“聚醚多元醇”意指包含至少两个羟基基团的聚醚。

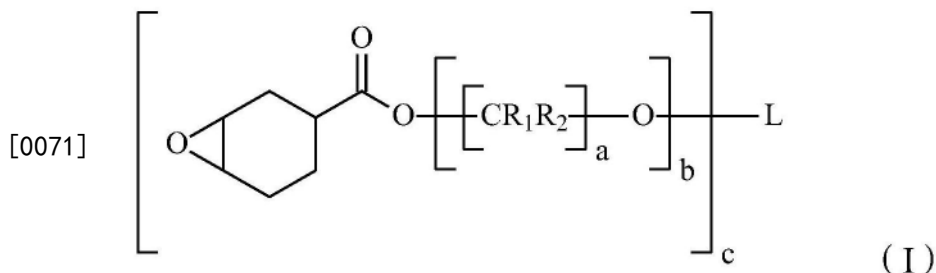
[0047] 术语“聚碳酸酯多元醇”意指包含至少两个羟基基团的聚碳酸酯。

[0048] 术语“烃基”意指由碳原子和氢原子组成的基团。除非另有提及,否则烃基不被任何杂原子(O、N或S)所取代或间断(interrupted)。烃基可以是直链的或支化的,饱和的或不饱和的,脂族的、脂环族的或芳族的。

[0049] 术语“羟基”意指 $-\text{OH}$ 基团。

[0050] 术语“胺”意指 $-\text{NR}_a\text{R}_b$ 基团,其中 R_a 和 R_b 独立地为H或C1-C6烷基。术语“伯胺”意指 $-\text{NH}_2$ 基团。术语“仲胺”意指 $-\text{NHR}_a$ 基团,其中 R_a 为C1-C6烷基。术语“叔胺”意指 $-\text{NR}_a\text{R}_b$ 基团,其中 R_a 和 R_b 独立地为C1-C6烷基。

- [0051] 术语“羧酸”意指 α -COOH基团。
- [0052] 术语“异氰酸酯基”意指 $-N=C=O$ 基团。
- [0053] 术语“酯键”意指 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-$ 键。
- [0054] 术语“醚键”意指 $-O-$ 键。
- [0055] 术语“碳酸酯键”意指 $-O-C(=O)-O-$ 键。
- [0056] 术语“尿烷或氨基甲酸酯”意指 $-NH-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-NH-$ 键。
- [0057] 术语“酰胺键”意指 $-C(=O)-NH-$ 或 $-NH-C(=O)-$ 键。
- [0058] 术语“脲键”意指 $-NH-C(=O)-NH-$ 键。
- [0059] 术语“多异氰酸酯”意指包含至少两个异氰酸酯基团的化合物。
- [0060] 术语“脂族”意指非芳族的非环状化合物。其可为直链的或支化的,饱和的或不饱和的。其可被一种或多种基团所取代,例如选自烷基、羟基、卤素(Br、Cl、I)、异氰酸酯、羰基、胺、羧酸、 $-C(=O)-OR'$ 、 $-C(=O)-O-C(=O)-R'$,每个 R' 独立地为C1-C6烷基。其可包含一种或多种选自醚、酯、酰胺、尿烷、脲及其组合的键。
- [0061] 术语“非环状的”意指不包含任何环的化合物。
- [0062] 术语“脂环族的”意指一种非芳族的环状化合物。其可被一种或多种为术语“脂族”定义的基团所取代。其可包含一种或多种为术语“脂族”定义的键。
- [0063] 术语“芳族”意指包含芳香环的化合物,这意指其遵循Hückel的芳香性规则,特别是包含苯基团的化合物。其可被一种或多种为术语“脂族”定义的基团取代。其可包含一种或多种为术语“脂族”定义的键。
- [0064] 术语“饱和”意指不包含任何碳碳双键或碳碳三键的化合物。
- [0065] 术语“不饱和”意指包含碳碳双键或碳碳三键,特别是碳碳双键的化合物。
- [0066] 术语“任选取代”意指被一种或多种选自以下的基团取代的化合物:烷基、环烷基、芳基、杂芳基、烷氧基、烷基芳基、卤代烷基、羟基、卤素、异氰酸酯、腈、胺、酰胺、羧酸、 $-C(=O)-R'$ 、 $-C(=O)-OR'$ 、 $-C(=O)NH-R'$ 、 $-NH-C(=O)R'$ 、 $-O-C(=O)-NH-R'$ 、 $-NH-C(=O)-O-R'$ 、 $-C(=O)-O-C(=O)-R'$ 和 $-SO_2-NH-R'$,每个 R' 独立地为选自烷基、芳基和烷基芳基的任选取代基团。
- [0067] 术语“3D制品”意指通过3D打印获得的三维物体。
- [0068] 本发明的化合物及其合成工艺
- [0069] 环氧树脂可被聚合,例如通过阳离子聚合,并且如上所述地,脂环族环氧化物,如基于环己烷环的环氧化物是已知的。在本发明中,多元醇核心通过亚乙基氧($-CH_2-CH_2-O-$)、1,2-亚丙基氧($-CH_2-CH(CH_3)-O-$)或类似的间隔体连接到多个带有环氧化物的C6脂环族基团。
- [0070] 因此,本发明在一个方面涉及根据下式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物:



[0072] 其中，

[0073] 每个 R_1 和 R_2 独立地选自H和Me；

[0074] L为多元醇的残基；

[0075] 每个a独立地为2至4；

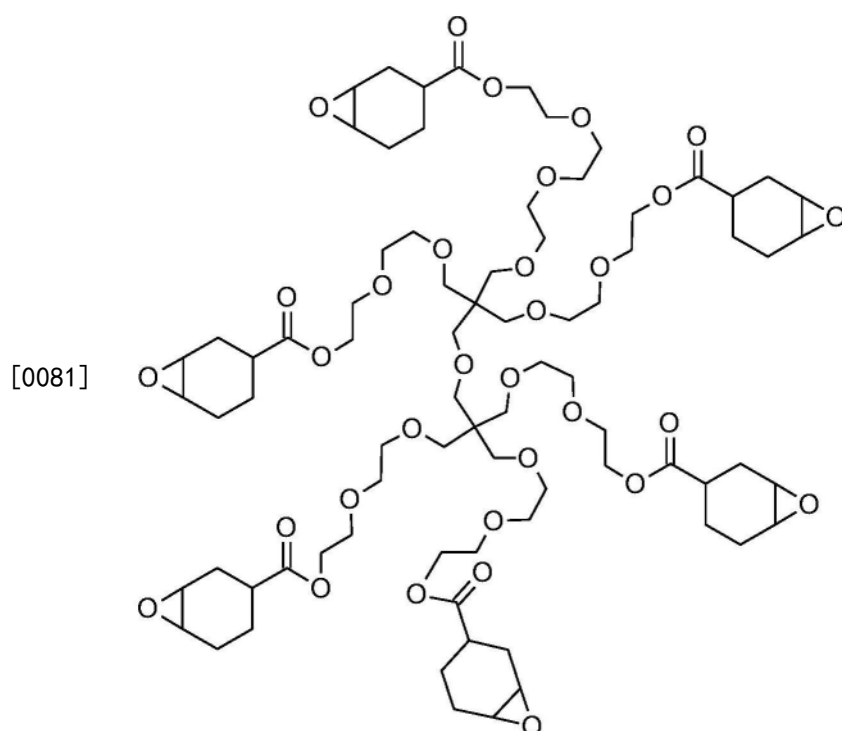
[0076] 每个b独立地为0至20，条件是至少一个b不为0；

[0077] c为至少3。

[0078] 特别地，用于c的值可为3、4、5、6、7、8、9或10。在一个实施例中，c可等于3。在另一个实施例中，c可大于3，例如c可为4至10。

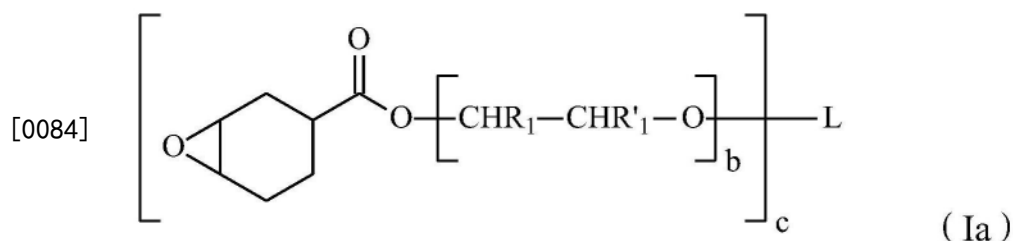
[0079] 因此，在固化前，本发明的烷氧基化脂环族环氧化物包含多个彼此分离并且可用于固化的环氧化物基团。

[0080] 在本发明的烷氧基化脂环族环氧化物的说明性实例(其为优选的实例，但本发明不限于此)中，烷氧基化脂环族环氧化物可具有以下结构：



[0082] 上述优选的六官能分子为衍生自 $(\text{HO}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2)_2\text{O}$ 。后者多元醇商业上可从Perstorp AB以Polyol R6405购得，其系统命名(systematic name)为聚(氧-1,2-乙烷二基)， α -氢- ω -羟基-，与2,2'-[氧双(亚甲基)]双[2-(羟甲基)-1,3-丙烷二醇]的醚(6:1) (poly(oxy-1,2-ethanediyl), α -hydro- ω -hydroxy-, ether with 2,2'-[oxybis(methylene)]bis[2-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol] (6:1))。其CAS#为50977-32-7。

[0083] 一般来说，在上述通式(I)内，优选的本发明的烷氧基化脂环族环氧化物为a为2的根据下式(Ia)的烷氧基化脂环族环氧化物的那些：



[0085] 其中,

[0086] L、b和c为如权利要求1中定义;

[0087] 每个R₁和R'₁独立地选自H和Me。

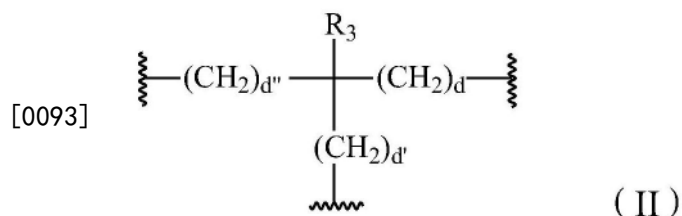
[0088] 在上述通式(I)内,本发明的另一种优选的烷氧基化脂环族环氧化物,显示a为4, R₁和R₂均为H。

[0089] 在本发明的优选的烷氧基化脂环族环氧化物中,根据上述对a,以及对R₁和R'₁,或R₁和R₂的不同优选方式,每个b独立地为从1至20,特别是1至10,更特别是2至6。在本发明的优选的烷氧基化脂环族环氧化物中,烷氧基化脂环族环氧化物具有的烷氧基化程度为至少6,特别为至少8,更特别为至少10,甚至更特别为至少12。

[0090] 在本发明的优选的烷氧基化脂环族环氧化物中,c为3至10,特别是3至8,更特别是4至6。

[0091] 在本发明的优选的烷氧基化脂环族环氧化物中,c为4至10,特别是4至8,更特别是4至6,甚至更特别的是c可等于6。或者,c可等于3。

[0092] 在本发明的优选的烷氧基化脂环族环氧化物中,c为3,L为根据下式(II)的三价连接体:

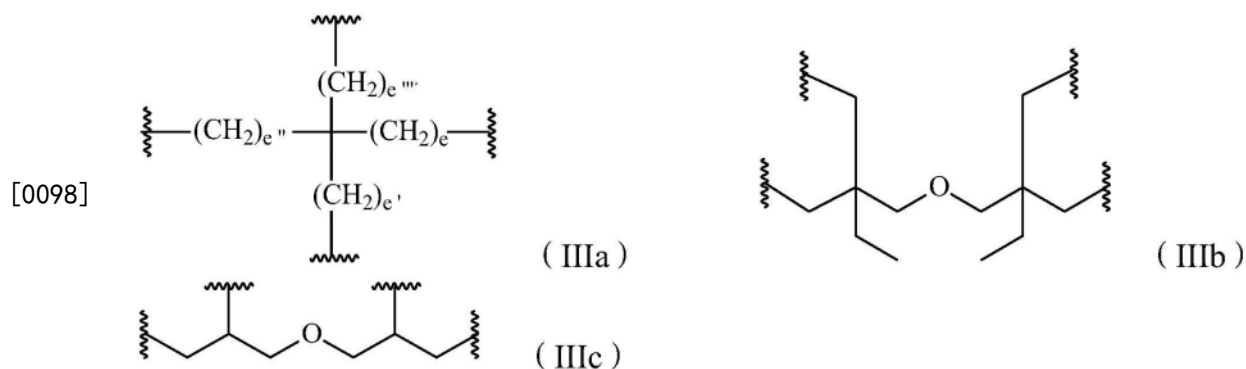


[0094] 其中,

[0095] R₃选自H、烷基和烷氧基,特别地R₃为烷基,更特别地R₃为乙基;

[0096] d、d'和d''独立地为0至2,条件是d、d'和d''中至少两个不为0,特别地d、d'和d''全为1或d为0且d'和d''为1。

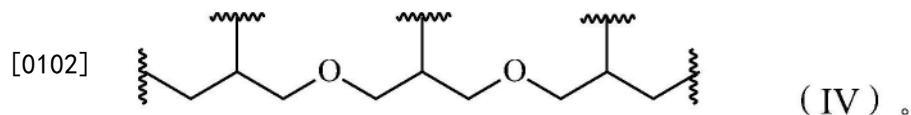
[0097] 在本发明其他优选的烷氧基化脂环族环氧化物中,c为4,且L为根据下式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)之一的四价连接体:



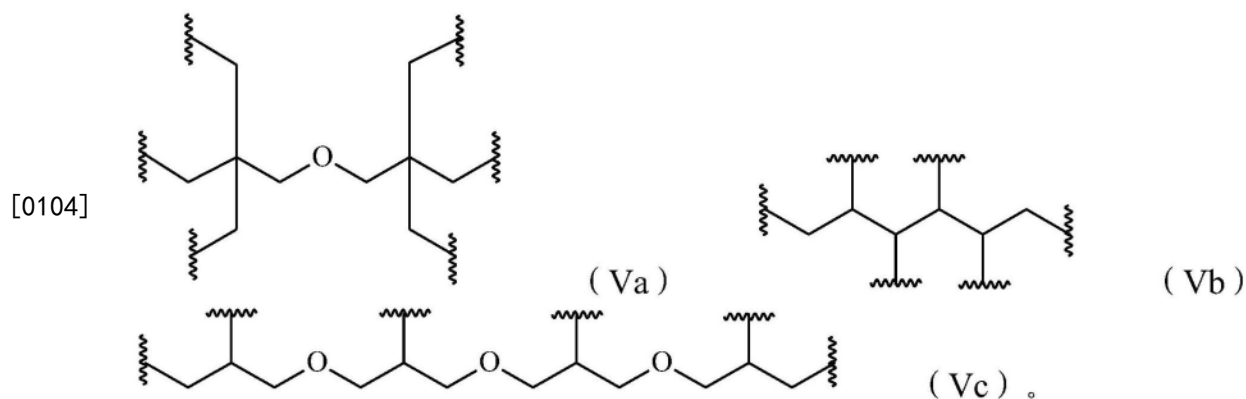
[0099] 其中,

[0100] e、e'、e"和e"'独立地为0至2,条件是e、e'、e"和e"'中至少有3个不是0,特别是e、e'、e"和e"'全为1。

[0101] 在本发明其他优选的烷氧基化脂环族环氧化物中,c为5,并且L为根据下式(IV)的五价连接体:



[0103] 在本发明其他优选的烷氧基化脂环族环氧化物中,c为6,并且L为根据下式(Va)、(Vb)或(Vc)的六价连接体:

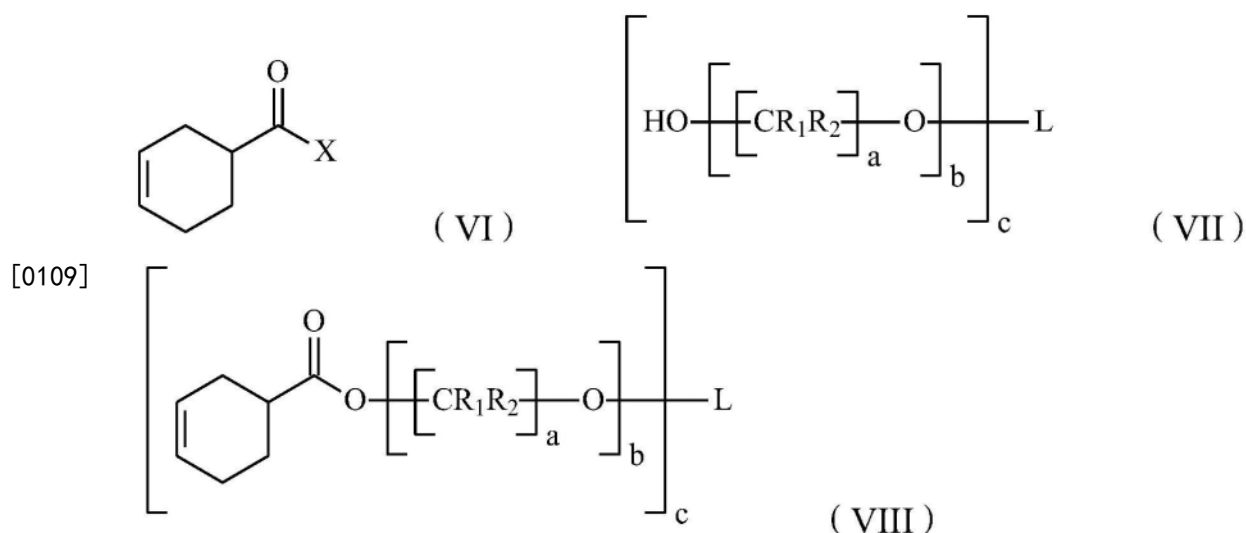


[0105] 在根据本发明的工艺中,进行酯化,形成烷氧基化多元醇和带有羧酸的环己烯的酯,随后在环氧化步骤中用环氧化剂进行后续反应,将多个环己烯C=C基团转化为环氧基团。

[0106] 因此,在制备如上定义的本发明式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物的工艺中,该工艺包含以下步骤:

[0107] a) 使式(VI)的环己烯与式(VII)的烷氧基化多元醇反应,以得到式(VIII)的烷氧基化环己烯;

[0108] b) 将式(VIII)的烷氧基化环己烯环氧化,以得到如上定义的式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物



[0110] 其中，

[0111] L 、 R_1 、 R_2 、 a 、 b 和 c 如上文关于本发明的烷氧基化脂环族环氧化物所定义；

[0112] X 为OH、O-Alk或Cl；

[0113] Alk为C1-C6烷基。

[0114] 如上所述，式(VII)的烷氧基化多元醇可或者通过与3-环己烯-1-羧酸直接酯化而连接以形成酯(VIII)，或者经由的中间体(例如酰氯环己-3-烯-1-甲酰氯(acid chloride cyclohex-3-ene-1-carbonyl chloride))而连接以形成酯(VIII)。后者酰氯可通过3-环己烯-1-羧酸与亚硫酸酐、三氯化磷、磷(V)酰氯和草酰氯等药剂反应获得。

[0115] 环氧化步骤(b)可以用过酸如3-氯过氧苯甲酸、过乙酸或其他环氧化剂如过氧化氢、*t*-丁基过氧化氢和次氯酸钠进行。

[0116] 本发明的组合物

[0117] 本发明的组合物包含，但不限于包含以下的组合物：

[0118] a) 至少一种上述定义的式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物；和

[0119] b) 至少一种除组分a)以外的能够阳离子聚合的化合物。

[0120] 组分b)可尤其地选自包含以下的组：氧杂环丁烷、氧杂环戊烷、环状缩醛、环内酯、硫杂环丙烷、硫杂环丁烷、螺环原酸酯、螺环原碳酸酯、乙烯基醚、乙烯基酯，及其衍生物与其混合物。氧杂环丁烷是组合物(b)的特别优选的实例。组分(b)如氧杂环丁烷，可作为反应性稀释剂，并在具有(a)至少一种式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物的组合物中提供高固化速度和高溶剂耐受性。

[0121] 组分a)和组分b)之间的重量比可为20:80至80:20，特别是30:70至70:30，更特别是40:60至60:40。

[0122] 在本发明中的此第一类优选组合物中，所述组合物包含a)至少一种如上定义的式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物；和b)至少一种能够阳离子聚合的化合物，如氧杂环丁烷，该组合物优选包含至少一种阳离子光引发剂，特别是鎇盐(onium salt)或茂金属盐，更特别是卤鎇盐(halonium salt)、硫鎇盐(sulfonium salt, 铈盐)(如三芳基硫鎇盐(triarylsulfonium salt)，例如三芳基硫鎇六氟锑酸盐(triarylsulfonium hexafluoroantimonate salt))，氧化铈盐(sulfoxonium salt)，重氮盐，二茂铁盐，及其混合物。

[0123] 能够阳离子聚合的化合物

[0124] 如上所述，在第一种优选选项中，本发明的组合物除了至少一种式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物外，可进一步包含能够阳离子聚合的化合物b)，如氧杂环丁烷，和/或c)多元醇。本发明的组合物可包含能够阳离子聚合的化合物b)和c)的混合物。

[0125] 当组合物包含能够阳离子聚合的化合物时，该组合物可为混杂型自由基/阳离子组合物，即通过自由基聚合和阳离子聚合固化的组合物。

[0126] 术语“能够阳离子聚合的化合物”意指包含聚合官能团的化合物，该聚合官能团通过阳离子机制聚合，例如杂环基团或被供电子基团取代的碳-碳双键。在阳离子聚合机制中，阳离子引发剂形成与能够阳离子聚合的化合物结合的布氏酸或路易斯酸物质，能够阳离子聚合的化合物随后具有活性，并且通过与另一个能够阳离子聚合的化合物反应导致链增长。

[0127] 能够阳离子聚合的化合物可选自环氧官能化的化合物、氧杂环丁烷、氧杂环戊烷、环状缩醛、环内酯、硫杂环丙烷、硫杂环丁烷、螺环原酸酯、除(甲基)丙烯酸酯以外的烯属不饱和化合物,及其衍生物和混合物。

[0128] 在优选的实施方式中,能够阳离子聚合的化合物可选自环氧官能化的化合物、氧杂环丁烷及其混合物。特别地,在本发明的组合物中,氧杂环丁烷是优选的能够阳离子聚合的化合物。

[0129] 合适的能够被阳离子聚合的环氧官能化合物为缩水甘油醚,特别是单、双、三和多缩水甘油醚化合物,以及脂环族环氧化合物,包括那些包含羧酸残基的化合物,羧酸残基例如烷基羧酸残基、烷基环烷基羧酸残基和亚烷基二羧酸残基。例如,环氧官能化合物可为双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、双酚S二缩水甘油醚、溴化双酚A二缩水甘油醚、溴化双酚F二缩水甘油醚、溴化双酚S二缩水甘油醚、环氧酚醛(清漆,novolak)树脂,氢化双酚A二缩水甘油醚,氢化双酚F二缩水甘油醚,氢化双酚S二缩水甘油醚,3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯,2-(7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-3-基)螺环[1,3-二氧杂环己烷-5,3'-7-氧杂二环[4.1.0]庚烷],二(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯,乙烯基环己烯氧化物,4-乙烯基环氧环己烷,4-乙烯基环己烯二氧化物,二(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,亚乙基二(3,4-环氧环己烷羧酸酯),环氧六氢邻苯二甲酸二辛酯,环氧六氢-邻苯二甲酸二-2-乙基己基酯,1,4-丁烷二醇二缩水甘油醚,1,6-己烷二醇二缩水甘油醚,丙三醇三缩水甘油醚,三羟甲基丙烷三缩水甘油醚,聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚,通过向脂族多元醇(如乙二醇、丙二醇和甘油)添加一种或多种亚烷基氧化物得到的聚醚多元醇的聚缩水甘油醚,脂族长链二元酸的二缩水甘油酯,脂族高级醇的单缩水甘油醚,苯酚、甲酚、丁基苯酚或通过向这些化合物添加亚烷基氧化物得到的聚醚的单缩水甘油醚,高级脂肪酸的缩水甘油酯,环氧化大豆油,环氧丁基硬脂酸,环氧辛基硬脂酸,环氧化亚麻籽油,环氧化聚丁二烯等。

[0130] 合适的能够阳离子聚合的氧杂环丁烷包含三亚甲基氧化物(氧杂环丁烷)、3,3-二甲基氧杂环丁烷、3,3-二氯甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-苯氧基甲基氧杂环丁烷和二(3-乙基-3-甲基氧)丁烷、3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇。

[0131] 合适的能够阳离子聚合的氧杂环戊烷包含四氢呋喃和2,3-二甲基四氢呋喃。

[0132] 合适的能够阳离子聚合的环状缩醛包含三氧杂环己烷、1,3-二氧戊环和1,3,6-三氧杂环辛烷。

[0133] 合适的能够阳离子聚合的环内酯包含 β -丙内酯和 ϵ -己内酯。

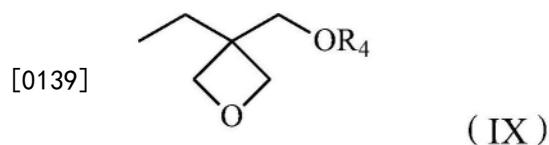
[0134] 合适的能够阳离子聚合的硫杂环丙烷包含环硫乙烷、1,2-环硫丙烷和2-硫代环氧氯丙烷。

[0135] 合适的能够阳离子聚合的硫杂环丁烷包含3,3-二甲基硫杂环丁烷。

[0136] 合适的能够阳离子聚合的螺环原酸酯是通过环氧化合物和内酯反应得到的化合物。

[0137] 合适的除(甲基)丙烯酸酯外的能够阳离子聚合的烯属不饱和化合物包括乙烯基醚,如乙二醇二乙烯基醚、三乙二醇二乙烯基醚和三羟甲基丙烷三乙烯基醚。

[0138] 在一个优选的实施方案中,组分b)包含至少一种氧杂环丁烷,特别是至少一种根据下式(IX)的氧杂环丁烷:



[0140] 其中 R_4 选自H、烷基、芳基、烷基芳基、(甲基)丙烯酰基、 $-\text{CH}_2-$ 氧杂环丁烷基- CH_2-CH_3 、 $-\text{L}_1-\text{O}-\text{CH}_2-$ 氧杂环丁烷基- CH_2-CH_3 ;

[0141] L_1 为二价连接体,特别是 $-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{Ph}-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2-[\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2]_f-$,Ph为亚苯基;

[0142] f 为0至10。

[0143] 特别地,组分b)可包含至少一种根据下式(IX)的氧杂环丁烷,其中 R_4 为H、苄基或 $-\text{CH}_2-$ 氧杂环丁烷基- CH_2-CH_3 ;

[0144] 优选地, R_4 为H或 $-\text{CH}_2-$ 氧杂环丁烷基- CH_2-CH_3 。

[0145] 本发明的可固化组合物可包含基于可固化组合物总重量的10-80重量%,特别是15-75重量%,更特别是20-70重量%的能够阳离子聚合的化合物。

[0146] 混杂型自由基/阳离子组合物

[0147] 在本发明中进一步优选组合物方案中,组合物可为一种通过自由基聚合和阳离子聚合这两者固化的组合物。在优选的实施方案中,凭借一方面(a)根据上述式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物和任选的进一步的用氧杂环丁烷(b),以及另一方面能够参与 $\text{C}=\text{C}$ 加成聚合的单体(例如含(甲基)丙烯酸酯基团的化合物)通常得到分开的聚环氧化物和聚(甲基)丙烯酸酯互相贯穿(交织)的网络,其间无共价键。然而,可为有利的是这样的组合物,该组合物含有既包含环氧化物/氧杂环丁烷也包含(甲基)丙烯酸酯基团的单体组分。在这种情况下,两种网络之间形成共价连接,其可提供物理性质的进一步改进。实例或此种市售化合物包含UviCure S170(3-乙基-3-(甲基丙烯酰氧基)甲基氧杂环丁烷)和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0148] 因此,在本发明的第二类优选组合物中,组合物包含:

[0149] a)至少一种上述式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物,或包含至少一种式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物的组合物,以及b)至少一种组分a)以外的能够阳离子聚合的化合物,尤其是氧杂环丁烷、氧杂环戊烷、环状缩醛、环内酯、硫杂环丙烷、硫杂环丁烷、螺环原酸酯、螺环原碳酸酯、乙烯基醚、乙烯基酯,及其衍生物与混合物;以及

[0150] c)至少一种(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物,特别是带有至少2个或至少3个(甲基)丙烯酸酯官能团的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物。

[0151] 在本发明的第二类优选组合物中,能够阳离子固化的氧杂环丁烷是任选的组分,尽管在优选实施方案中它们可被使用。其他任选组分为能够阳离子固化的可固化乙烯基醚、多元醇或多官能醇,其可作为链转移剂。

[0152] 如本文中所用地,术语“(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物”意指包含(甲基)丙烯酸酯基团,特别是丙烯酸酯基团的单体。术语“(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物”在此包含含有多于一个(如2、3、4、5或6个)(甲基)丙烯酸酯基团,通常被称为包含(甲基)丙烯酸酯基团的“低聚物”。术语“(甲基)丙烯酸酯基团”包括丙烯酸酯基团($-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$)和甲基丙烯

酸酯基团 ($-O-CO-C(CH_3)=CH_2$)。

[0153] 优选地, (甲基)丙烯酸酯官能化的化合物不包含任何氨基。

[0154] 如本文中所在地, 术语“氨基”意指一级、二级或三级胺基团, 但不包含任何其他类型的含氮基团, 如酰胺、氨基甲酸酯(尿烷)、尿素或磺胺基团)。

[0155] 该(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物的分子量可低于600g/mol, 特别是100至550g/mol, 更特别是200至500g/mol。

[0156] 该(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物可具有1至6个(甲基)丙烯酸酯基团, 特别是1至5个(甲基)丙烯酸酯基团, 更特别是1至3个(甲基)丙烯酸酯基团。

[0157] (甲基)丙烯酸酯官能化的化合物可包含具有不同官能度的(甲基)丙烯酸酯官能化的单体的混合物。例如, (甲基)丙烯酸酯官能化的化合物可包含以下的混合物: 每个分子含有单个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基团的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物(在此称为“单(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物”)和每分子含有2个或更多个, 优选2或3个丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物。在另一个实例中, (甲基)丙烯酸酯官能化的化合物可包含以下的混合物: 至少一种单(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物和至少一种每分子含有3个或更多个, 优选4个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物。

[0158] (甲基)丙烯酸酯官能化的化合物可包含单(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物。单(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物可有利地作为反应性稀释剂并降低本发明组合物的粘度。

[0159] 合适的单(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物的实例包括但不限于脂族醇的单(甲基)丙烯酸酯(其中脂族醇可以是直链的、支化的或脂环族的, 并且可是单醇、二醇或多元醇, 条件是仅一个羟基与(甲基)丙烯酸酯化); 芳族醇(如(苯)酚, 包含烷基化的酚)的单(甲基)丙烯酸酯; 烷基芳醇(如苯甲醇)的单(甲基)丙烯酸酯; 低聚二醇和聚二醇(如二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇和聚丙二醇)的单(甲基)丙烯酸酯; 乙二醇和低聚乙二醇的单烷基醚的单(甲基)丙烯酸酯; 烷氧基化的(如乙氧基化和/或丙氧基化)的脂族醇的单(甲基)丙烯酸酯(其中脂族醇可以是直链、支链或脂环族并且可以是单醇、二醇或多元醇, 条件是烷氧基化的脂族醇中仅一个羟基与(甲基)丙烯酸酯化); 烷氧基化的(如乙氧基化和/或丙氧基化)芳族醇(如烷氧基化的(苯)酚)的单(甲基)丙烯酸酯; 己内酯单(甲基)丙烯酸酯等。

[0160] 以下化合物为适用于本发明的可固化组合物中的单(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物的具体实例: (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; (甲基)丙烯酸2-羟乙基酯; (甲基)丙烯酸2-和3-羟丙基酯; (甲基)丙烯酸2-甲氧基乙基酯; (甲基)丙烯酸2-乙氧基乙基酯; (甲基)丙烯酸2-和3-乙氧基丙基酯; (甲基)丙烯酸四氢糠酯; (甲基)丙烯酸烷氧基化的四氢糠酯; (甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯; (甲基)丙烯酸环己基酯; (甲基)丙烯酸缩水甘油酯; (甲基)丙烯酸异癸酯; (甲基)丙烯酸月桂酯; (甲基)丙烯酸2-苯氧乙基酯; (甲基)丙烯酸烷氧基化(苯)酚酯; (甲基)丙烯酸烷氧基化壬基酚酯; (甲基)丙烯酸环状三羟甲基丙烷甲缩醛酯; (甲基)丙烯酸异冰片基酯; (甲基)丙烯酸三

环癸烷甲醇酯；(甲基)丙烯酸叔丁基环己醇酯；(甲基)丙烯酸三甲基环己醇酯；(甲基)丙烯酸二甘醇单甲醚酯；(甲基)丙烯酸二甘醇单乙醚酯；(甲基)丙烯酸二甘醇单丁醚酯；(甲基)丙烯酸三甘醇单乙醚酯；(甲基)丙烯酸乙氧基的月桂基酯；(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯；(甲基)丙烯酸3-(2-羟基烷基)噁唑烷酮酯；及其组合。

[0161] (甲基)丙烯酸酯官能化的化合物可包含每分子含有两个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物。

[0162] 合适的每分子含有两个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物的实例包含多元醇(每分子含有两个或更多个,例如2至6个羟基基团的有机化合物)的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。合适的多元醇的具体实例包含C₂₋₂₀亚烷基二醇(具有C₂₋₁₀亚烷基基团的二醇可为优选的,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-丁烷二醇、1,3-丁烷二醇、2,3-丁烷二醇、四亚甲基醇(1,4-丁烷二醇)、1,5-戊烷二醇、1,6-己烷二醇、1,8-辛烷二醇、1,9-壬烷二醇、1,12-十二烷二醇、环己烷-1,4-二甲醇、双酚和氢化双酚,以及其烷氧基化的(例如,乙氧基化和/或丙氧基化)衍生物),二甘醇、甘油、烷氧基化的甘油、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、三羟甲基丙烷、烷氧基化的三羟甲基丙烷、二三羟甲基丙烷、烷氧基化的二三羟甲基丙烷,季戊四醇,烷氧基化的季戊四醇,二季戊四醇,烷氧基化的二季戊四醇,环己烷二醇,烷氧基化的环己二醇,环己烷二甲醇,烷氧基化的环己烷二甲醇、降冰片烯基二甲醇、烷氧基化的降冰片烯基二甲醇、降冰片烷基二甲醇、烷氧基化的降冰片烷基二甲醇、含芳环的多元醇、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、糖醇和烷氧基化的糖醇。这样的多元醇可以完全或部分酯化(与(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酐、(甲基)丙烯酰氯等),条件是它们每个分子含有至少两个(甲基)丙烯酸酯官能基团。在此使用的术语“烷氧基化(的)”意指含有一个或多个氧亚烷基部分(如氧乙烯和/或氧丙烯部分)的化合物。氧亚烷基部分对应于一般结构-R-O-,其中R是二价脂族部分,如-CH₂CH₂-或-CH₂CH(CH₃)-。例如,烷氧基化的化合物每个分子可包含1至30个氧亚烷基部分。

[0163] 示例性的每个分子含有两个或更多个(甲基)丙烯酸酯基团的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物可包含双酚A二(甲基)丙烯酸酯;氢化双酚A二(甲基)丙烯酸酯;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;二甘醇二(甲基)丙烯酸酯;三甘醇二(甲基)丙烯酸酯;四甘醇二(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;四丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,2-丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;2,3-丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,3-丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,4-丁烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,5-戊烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,6-己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,8-辛烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,9-壬烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,10壬烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;1,12-十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯;2-甲基-2,4-戊烷二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚丁二烯二(甲基)丙烯酸酯;环己烷-1,4-二甲醇二(甲基)丙烯酸酯;三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯;金属二(甲基)丙烯酸酯;改性金属二(甲基)丙烯酸酯;甘油二(甲基)丙烯酸酯;甘油三(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯;三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯;季戊

四醇二(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯;二(三羟甲基丙烷)二丙烯酸酯;二(三羟甲基丙烷)三丙烯酸酯;二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯,山梨醇五(甲基)丙烯酸酯;二(季戊四醇)四丙烯酸酯;二(季戊四醇)五丙烯酸酯;二(季戊四醇)六(甲基)丙烯酸酯;三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯;以及其烷氧基化的(例如,乙氧基化和/或丙氧基化)衍生物;以及其组合。

[0164] 本发明的可固化组合物可包含基于可固化组合物总重量的10-80重量%,特别是15-75重量%,更特别是20-70重量%的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物。

[0165] 可选低聚物形式的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物,以提高使用本发明的可固化组合物制备的固化聚合物的柔性、强度和/或模量,以及其他属性。此处,(甲基)丙烯酸酯官能化的低聚物可具有最高达18个(甲基)丙烯酸酯基团,特别是2至6个(甲基)丙烯酸酯基团,更特别是2至6个丙烯酸酯基团。低聚物形式的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物具有的数均分子量可等于或大于600g/mol,特别是800至15,000g/mol,更特别是1,000至5,000g/mol。

[0166] 特别地,低聚物形式的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物可选自:(甲基)丙烯酸酯官能化的环氧低聚物(有时也被称为“环氧(甲基)丙烯酸酯低聚物”)、(甲基)丙烯酸酯官能化聚醚低聚物(有时也被称为“聚醚(甲基)丙烯酸酯低聚物”)、(甲基)丙烯酸酯官能化聚二烯低聚物(有时也称为“聚二烯(甲基)丙烯酸酯低聚物”)、(甲基)丙烯酸酯官能化聚碳酸酯低聚物(有时也称为“聚碳酸酯(甲基)丙烯酸酯低聚物”)和(甲基)丙烯酸酯官能化聚酯低聚物(有时也称为“聚酯(甲基)丙烯酸酯低聚物”)及其混合物。

[0167] 示例性的聚酯(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或其合成等价物与羟基基团封端聚酯多元醇的反应产物。反应过程可进行使得聚酯多元醇的所有或基本所有羟基基团均被(甲基)丙烯酸酯化,特别是在聚酯多元醇为双官能的情况下。聚酯多元醇可通过多羟基官能组分(特别是二元醇)和多羧酸官能化合物(特别是二羧酸和酸酐)的缩聚反应制备。多羟基官能组分和多羧酸官能组分可各自具有直链、支化、脂环族或芳族结构,可单独使用或作为混合物使用。

[0168] 适合的环氧(甲基)丙烯酸酯的实例包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物与环氧树脂(聚缩水甘油醚或酯)的反应产物。环氧树脂可特别地选自双酚A二缩水甘油醚,双酚F二缩水甘油醚,双酚S二缩水甘油醚,溴化双酚A二缩水甘油醚,溴化双酚F二缩水甘油醚,溴化双酚S二缩水甘油醚,环氧酚醛(清漆,novolak)树脂,氢化双酚A二缩水甘油醚,氢化双酚F二缩水甘油醚,氢化双酚S二缩水甘油醚,3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷甲酸酯,2-(7-氧杂双环[4.1.0]庚烷-3-基)螺[1,3-二噁烷-5,3'-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷],二(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯,乙烯基环己烯氧化物,4-乙烯基环氧环己烷,二(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'-甲基环己烷甲酸酯,亚甲基二(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,亚乙基二(3,4-环氧环己烷甲酸酯),1,4-丁烷二醇二缩水甘油醚,1,6-己烷二醇二缩水甘油醚,甘油三缩水甘油醚,三羟甲基丙烷三缩水甘油醚,聚乙二醇二缩水甘油醚,聚丙二醇二缩水甘油醚,通过向脂族多元醇(如乙二醇、丙二醇和甘油)添加一种或多种亚烷基氧化物而得到的聚醚多元醇的聚缩水甘油醚,脂族长链二元酸的二缩水甘油酯,脂族高级醇的单缩水甘油醚,(苯)酚、甲酚、丁基苯酚或通过向这些化合物添加亚烷基氧化物而

得到的聚醚醇的单缩水甘油醚,高级脂肪酸的缩水甘油酯,环氧化大豆油,环氧丁基硬脂酸,环氧辛基硬脂酸,环氧化的亚麻籽油,环氧化的聚丁二烯等。

[0169] 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合成等价物或其混合物与聚醚醇即聚醚多元醇(如聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亚甲基乙二醇)的缩合反应产物。合适的聚醚醇可为含有醚键和末端羟基基团的直链或支化的物质。聚醚可通过环醚(如四氢呋喃或亚烷基氧化物(如环氧乙烷和/或环氧丙烷))与起始分子的开环聚合制备。合适的起始分子包含水、多羟基官能材料和聚酯多元醇。

[0170] 合适的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯类低聚物(本领域中有时也被称为“丙烯酸类低聚物”)包括低聚物,该低聚物可被描述为具有低聚丙烯酸骨架的物质,该骨架用一个或多个(甲基)丙烯酸酯基团(其可在低聚物的末端或侧悬在丙烯酸骨架上)官能化。丙烯酸骨架可为包含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(甲基)丙烯酸酯,如(甲基)丙烯酸C1-C6烷基酯,以及官能化的(甲基)丙烯酸酯,如带有羟基、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已知的任何程序来制备,例如通过使单体低聚,其中单体的至少一部分用羟基、羧酸和/或环氧基团官能化(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)以获得官能化的低聚物中间体,其之后与一种或多种含(甲基)丙烯酸酯的反应物反应,以引入所需的(甲基)丙烯酸酯官能团。

[0171] 本发明的可固化组合物可包含基于可固化组合物总重量的10-80重量%,特别是15-75重量%,更特别是20-70重量%的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物。

[0172] 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,安息香、安息香醚、苯乙酮、 α -羟基苯乙酮、苄基、苄基缩酮、蒽醌、氧化膦、酰基膦氧化物、 α -羟基酮、苯基乙醛酸、 α -氨基酮、二苯甲酮、噻吨酮、占吨酮、吡啶衍生物、吩嗪(phenazine)衍生物、喹啉衍生物、三嗪化合物、苯甲酰甲酸、芳香肟、茂金属、酰基硅烷基或酰基锗基(germyl)化合物、樟脑醌、其聚合衍生物,以及其混合物。

[0173] 合适的自由基光引发剂的实例包括但不限于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、苄基、安息香、安息香醚、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香异丙醚、 α -甲基安息香、 α -苄基安息香、米氏酮、苯乙酮如2,2-二烷氧基二苯甲酮和1-羟基苯基酮、二苯甲酮、4,4'-二(二乙氨基)二苯甲酮、苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、2-异丙基噻吨酮、噻吨酮、二乙基噻吨酮、1,5-乙酰萘、苯偶酰酮(benzil ketone)、 α -羟基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦、苄基二甲缩酮、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-吗啉丙酮-1,2-羟基-2-甲基-1-苯基丙酮、低聚 α -羟基酮、苯甲酰氧化膦、苄基双(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦、乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰)苄基磷酸酯/盐、茴香偶姻、蒽醌、蒽醌-2-磺酸、钠盐一水合物、(苯)三羰基铬、苯偶酰、苯偶因异丁基醚、二苯甲酮/1-羟基环己基苯基酮、50/50混合、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、4-苯甲酰基联苯、2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉丁苯酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、樟脑醌、2-氯噻吩-9-酮、二苯并环庚三烯酮、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'-二甲基偶苯酰、2,5-二甲基二苯甲酮、3,4-二甲基二苯甲酮、二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦/2-羟基-2-甲基苯丙酮、50/50混合、4'-乙氧基

苯乙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦,苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧化膦,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、甲基苯甲酰甲酸酯,2-甲基-4'- (甲硫基) -2-吗啉苯丙酮,菲醌,4'-苯氧基苯乙酮,(枯烯)环戊二烯铁(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-酮及其组合。

[0174] 在本发明的优选组合中,可使用具有诺里什I型活性的自由基光引发剂,如氧化膦。在含有两种能够阳离子聚合的化合物(包含式(I)的烷氧基化脂环族环氧化物)和可自由基聚合的(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物的混杂体系中,苯乙酮类光引发剂也是优选的选择。

[0175] 基于可固化组合物的总重量,光引发剂的量可以从0.01%至5重量%,从0.02%至3重量%,从0.05至2重量%,从0.1至1.5重量%或从0.2至1重量%。基于可固化组合物的总重量,光引发剂的总量可以从0.01重量%至10重量%,从0.1重量%至9重量%,从0.2重量%至8重量%,从0.5重量%至7重量%或从1至6重量%。

[0176] 添加剂

[0177] 本发明的可固化组合物可包含添加剂。可固化组合物可包含添加剂的混合物。

[0178] 特别地,添加剂可选自敏化剂、胺增效剂、抗氧化剂/光稳定剂、光阻断剂/吸收剂、聚合抑制剂、泡沫抑制剂、助流剂或流平剂、着色剂、颜料、分散剂(润湿剂、表面活性剂)、助滑剂、填料、链转移剂、触变剂、消光剂、抗冲改性剂、蜡、其混合物,以及在涂料、密封剂、粘合剂、模塑、3D打印或墨领域中常规使用的任何其他添加剂。

[0179] 可固化组合物可包含敏化剂。

[0180] 在本发明的可固化组合物中可引入敏化剂,以将光引发剂的敏感性扩展到更长的波长。例如,敏化剂可以吸收比光引发剂更长或更短波长的光,并能够将能量转移到光引发剂和恢复到其基态。

[0181] 合适的敏化剂的实例包括蒽类和呋唑类。

[0182] 敏化剂在可固化组合物中的浓度将根据所使用的光引发剂而变化。然而,典型地,基于可固化组合物总重量,可固化组合物被配制成包含的0重量%至5重量%,特别是0.1重量%至3重量%,更特别是0.5重量%至2重量%的敏化剂。

[0183] 可固化组合物可包含链转移剂。

[0184] 为了提高固化速度,可在本发明的可固化组合物中引入链转移剂。特别地,链转移剂可以是多元醇。多元硫醇或多元胺可减慢阳离子固化速度,在本发明中不是优选的选择。

[0185] 可固化组合物可包含稳定剂。

[0186] 稳定剂可被引入本发明的可固化组合物中,以提供足够的储存稳定性和保质期(货架期,shelf life)。有利地,在用于制备可固化组合物的方法的每个阶段都存在一种或多种这样的稳定剂,以在加工可固化组合物的烯属不饱和组分期间防止不期望的反应发生。如本文中所用地,术语“稳定剂”意指一种这样的化合物或物质,在没有光化辐射的情况下,其能延缓或阻止组合物中存在的能够辐射固化的官能团反应或固化。然而,选择稳定剂的量和类型,使组合物在暴露于光化辐射时仍能被固化(即稳定剂不阻止组合物的辐射固化)将是有利的。典型地,用于本发明目的的有效的稳定剂将被归类为自由基稳定剂(即通过抑制自由基反应而发挥作用的稳定剂)。

[0187] 本领域中任何已知的涉及(甲基)丙烯酸酯官能化的化合物的稳定剂均可用于本发明中。醌类代表了一种特别优选的稳定剂类型,其能在本发明的范围内使用。如本文中所用地,术语“醌”包含醌和氢醌及其醚,如氢醌的单烷基、单芳基、单芳基烷基和双(羟烷基)醚。氢醌单甲基醚为能利用的合适稳定剂的实例。本领域已知的其他稳定剂,如BHT及其衍生物、亚磷酸酯化合物、吩噻嗪(PTZ)、三苯基锑和锡(II)盐也可使用。

[0188] 稳定剂在可固化组合物中的浓度变化将取决于选用的特定稳定剂或稳定剂组合,还取决于期望的稳定程度,和在没有稳定剂的情况下,可固化组合物中的组分对降解的敏感性。然而,典型地,可固化组合物被配制成包含5至5000ppm的稳定剂。根据本发明的某些实施方案,在用于制造可固化组合物方法的每个阶段期间,反应混合物含有至少一些稳定剂,例如至少10ppm的稳定剂。

[0189] 可固化组合物可包含光阻断剂(有时称为光吸收剂)。

[0190] 当可固化组合物被用作涉及可固化组合物光固化的三维打印过程中的树脂时,引入光阻断剂为尤其有利的。光阻断剂可为三维打印领域中已知的任何此类物质,包括例如非反应性颜料和染料。例如,光阻断剂可为可见光阻断剂或紫外光阻断剂。合适的光阻断剂实例包括但不限于二氧化钛、炭黑和有机紫外光吸收剂,如羟基二苯甲酮、羟基苯基苯并三氮唑、草酰苯胺、羟基苯基三嗪、苏丹-1、溴百里酚蓝、2,2'-(2,5-噻吩二基)双(5-叔丁基苯并噁唑)(2,2'-(2,5-thiophenediyl)bis(5-tert-butylbenzoxazole)) (“Benetex OB Plus”品牌在售)和苯并三氮唑紫外光吸收剂。

[0191] 光阻断剂的量可随需要或适合于特定的应用而变化。一般来说,如果可固化组合物含有光阻断剂,那么其浓度为0.001重量%至10重量%(基于可固化组合物的重量)。

[0192] 有利地,本发明的可固化组合物可配制成无溶剂的,即不含任何非反应性挥发性物质(在大气压下具有沸点为150℃或更低的物质)。例如,本发明的可固化组合物可含有少量或无非反应性溶剂,例如,基于可固化组合物的总重量,非反应性溶剂少于10重量%或少于5重量%或少于1重量%甚至为0重量%。如本文中所用地,术语非反应性溶剂意指,在暴露于用于固化本文所述可固化组合物的光化辐射时不发生反应的溶剂。

[0193] 根据本发明的其他有利的实施方式,可固化组合物被配制为可作为单组分或单部分系统使用。即,可固化组合物是直接固化的,而非在被固化之前与另一组分或第二部分(例如胺类单体,如美国专利申请公开号2017/0260418A1中定义的)结合。

[0194] 可固化组合物

[0195] 在本发明的优选实施方案中,可固化组合物在25℃时为液体。在本发明的各种实施方案中,本文所述的可固化组合物被配制成具有以下粘度:小于10,000mPa.s(cP)、或小于5,000mPa.s(cP)、或小于4,000mPa.s(cP)、或小于3,000mPa.s(cP)、或小于2,500mPa.s(cP)、或小于2,000mPa.s(cP),或小于1,500mPa.s(cP)、或小于1,000mPa.s(cP)、甚至小于500mPa.s(cP),粘度在25℃使用布鲁克菲尔德粘度计,型号DV-II,使用27转轴(转轴速度典型地取决于粘度,在20至200rpm之间变化)测量。在本发明的有利实施方案中,可固化组合物的粘度在25℃时为200至5,000mPa.s(cP),或200至2,000mPa.s(cP),或200至1,500mPa.s(cP),或200至1,000mPa.s(cP)。在可固化组合物被加热到高于25℃的应用中,相对高的粘度能提供令人满意的性能,例如在三维打印操作等中,其采用具有加热过的树脂槽的机器。

[0196] 本文所述的可固化组合物可为这样的组合物,其将经受借助自由基聚合、阳离子

聚合或其他类型的聚合而固化。在特定的实施方案中,可固化组合物是光固化的(即通过暴露于光,特别是可见光或紫外光等光化辐射而固化)。

[0197] 本发明的可固化组合物可为墨、涂料、密封剂、粘合剂、模塑或3D打印组合物,特别是3D打印组合物。

[0198] 可固化组合物的终端应用包括但不限于墨、涂料、粘合剂、增材制造树脂(如3D打印树脂)、模塑树脂、密封剂、复合材料、抗静电层、电子应用、可循环材料、能够检测和响应刺激的智能材料、包装材料、个人护理制品、用于农业、水或食品加工、或畜牧业的制品,以及生物医学材料。因此,本发明的可固化组合物可用于生产生物相容性制品。例如,此类制品可表现出高生物相容性、低细胞毒性和/或低可萃取物。

[0199] 根据本发明的组合物可特别地用于根据以下工艺获得固化产品,即3D打印制品。

[0200] 用于制备固化产品即3D打印制品的工艺

[0201] 制备根据本发明的固化产品的工艺包含固化本发明的组合物。特别地,组合物可通过将该组合物暴露于辐射而固化。更具体地,组合物可通过将组合物暴露于紫外、近紫外、可见、红外和/或近红外辐射或电子束而固化。

[0202] 通过向可固化组合物提供能量,例如通过加热可固化组合物,加速或促进固化。因此,固化产品可被认为是可固化组合物通过固化形成的反应产物。可固化组合物可通过暴露于光化辐射而部分固化,其中通过加热部分固化的制品实现进一步的固化。例如,由可固化组合物形成的制品(例如,3D打印制品)可在40℃至120℃的温度下加热5分钟至12小时。

[0203] 在固化之前,可固化组合物可用任何已知的常规方式施加至基底表面,例如,通过喷涂、刀涂、辊涂、流延(浇铸)、鼓涂、浸渍,等及其组合。还可以使用转移工艺的间接施加。基底可为任何商业相关的基底,如高表面能基底或低表面能基底,分别如金属基底或塑料基底。基底可包括金属、纸、纸板、玻璃、热塑性材料如聚烯烃、聚碳酸酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、及其共混物,复合材料、木材、皮革及其组合。当用作粘合剂时,可固化组合物可置于两个基底之间,之后固化,固化的组合物从而将基底粘合在一起以提供粘附过的制品。根据本发明的可固化组合物还可以大块方式(例如,可固化组合物可被铸入合适的模具,之后固化)成形或固化。

[0204] 用本发明的工艺得到的固化产品可为墨、涂料、密封剂、粘合剂、模塑制品或3D打印物品。

[0205] 特别地,固化产品可为3D打印制品。3D打印制品可定义为使用计算机辅助设计(CAD)模型或数字3D模型,用3D打印机获得的制品。

[0206] 该3D打印制品可特别地用制备3D打印制品的工艺获得,该工艺包含用本发明的组合物打印3D制品。特别地,该工艺可包含逐层或连续打印3D制品。

[0207] 根据本发明的可固化组合物的多个层,可施加于基底表面;多个层可同时固化(例如通过暴露于单剂量辐射),或者每层可在施加另外一层可固化组合物的之前连续固化。

[0208] 本文所述的可固化组合物可用作三维打印应用中的树脂。三维(3D)打印(还称为增材制造)是通过构建材料的积聚来制造3D数字模型的工艺。3D打印物体通过利用物体的计算机辅助设计(CAD)数据,通过与3D物体横截面相对应的二维(2D)层或切片的顺序构建而形成。立体光刻技术(SL)是增材制造的一种类型,其中液体树脂通过选择性地暴露于辐射而硬化,以形成各2D层。辐射可为电磁波或电子束的形式。最常施加的能量源为紫外、近

紫外、可见、红外和/或近红外辐射。

[0209] 合适的3D打印工艺的非限制性实例包括立体光刻(SLA);数字光工艺(DLP);液晶设备(LCD);喷墨(或多喷墨)打印;连续液体界面生产(CLIP);挤出型工艺,如连续纤维3D打印和运动中铸造3D打印;以及体积3D打印。构建方法可为“逐层”或连续的。液体可在大型槽中,或用例如喷墨或凝胶沉积等方式沉积。

[0210] 立体光刻技术与其他可光固化的3D打印方法典型地施用低强度光源以辐照每一层可光固化的树脂,以形成期望的制品。因此,如果特定的可光固化的树脂在被照射时能充分聚合(固化),并具有足够的生强度以在3D打印工艺和后处理中保持其完整性,那么可光固化的树脂的聚合动力学和打印制品的生强度为重要的标准。

[0211] 本发明的可固化组合物可尤其用作3D打印树脂配制物,即预期用于使用3D打印技术制造三维制品的组合物。这样的三维制品可为自立的/自支撑的,可基本上由或由已经固化的根据本发明的组合物组成。三维制品还可为复合材料,复合材料包含至少一种基本由或由前述固化组合物组成的组分,以及至少一种包含除这种固化组合物以外的一种或多种材料的额外组分(例如,金属组分或热塑性材料组分或无机填料或纤维状增强物)。本发明的可固化组合物可特别用于数字激光打印(DLP),尽管其他类型的三维(3D)打印方法也可用本发明的可固化组合物进行实践(例如,SLA、喷墨、多喷墨打印、压电打印、光固化挤出和凝胶沉积打印)。本发明的可固化组合物可与其他材料一起用于三维打印操作,该其他材料可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。

[0212] 因此,本发明的可固化组合物可用于各种类型的三维制造或打印技术的实践中,包括以分步或逐层的方式实施三维物体建造的方法。在这种方法中,层的形成可通过可固化组合物在暴露于辐射作用(如可见光、紫外光或其他光化照照射)下的凝固(固化)实施。例如,新的层可在生长中的物体的顶部表面或生长中的物体的底部表面形成。本发明的可固化组合物还可有利地用于通过增材制造生产三维物体的方法,其中该方法为连续进行的。例如,该物体可由液体界面生产。此类型的合适方法有时在本领域被称为“连续液体界面(或相间)产物(或打印)”(“CLIP”)方法。此方法在例如W0 2014/126830;W0 2014/126834;W0 2014/126837;和Tumbleston等人(Continuous Liquid Interface Production of 3D Objects,”Science,第347卷,第6228期,1349-1352页(2015年3月20日))中描述,出于所有目的将其全部公开内容均通过引用而纳入本文。

[0213] 当立体光刻在透氧的构建窗口上方进行时,使用根据本发明的可固化组合物来生产制品可通过以下方法实现:在CLIP程序中通过创建一个含氧的“死区”,该死区是窗口和正在生产的固化制品表面之间的未固化的薄层。在此工艺(过程)中,使用可固化组合物,其中固化(聚合)由于分子氧的存在而被抑制;典型地观察到这种抑制,例如在能够通过自由基机制固化的可固化组合物中。可选择各种控制参数,如光子通量和可固化组合物的光学和固化性质来保持期望的死区厚度。CLIP工艺通过如下进行,通过将连续的光化辐射(例如,UV)图像(例如,其可由数字光处理成像单元产生)投射通过透氧、对光化辐射(例如,UV)透明的窗口,其在保持液体形式的可固化组合物浴的下方。前进(生长)的制品下方的液体界面通过在窗口上方形成的死区保持。固化的制品被连续地从可固化组合物浴中拉出到死区上方,其可通过向浴中进料额外量的可固化组合物来补充,以补偿正在固化并被纳入生长中制品的可固化组合物的量。

[0214] 在另一个实施方案中,可固化组合物将通过从打印头中喷射而非由槽供应的方式而被工艺。此类型的工艺通常被称为喷墨或多喷墨3D打印。刚好安装在喷墨打印头后面的一种或多种紫外固化源,在可固化组合物被施加至构建表面基底后或施加至先前的层后立即可将可固化组合物固化。在此工艺中,可使用两个或更多个的打印头,其允许将不同的组合物施加到各层的不同区域。例如,不同颜色或不同物理性质的组合物可同时被施加,以创建组成不同的3D打印部件。在常见的使用中,支撑材料(后续在后处理过程中被移除)与用于创建期望的3D打印部件的组合物同时被沉积。打印头可在约25℃至约100℃的温度下运行。在打印头的运行温度下,可固化组合物的粘度低于30mPa.s。

[0215] 制备3D打印制品的工艺可包含以下步骤:

[0216] a) 提供(例如,涂覆)根据本发明的可固化组合物的第一层至表面上;

[0217] b) 至少部分固化第一层,以提供固化的第一层;

[0218] c) 提供(例如,涂覆)可固化组合物的第二层至固化的第一层上;

[0219] d) 至少部分固化第二层,以提供粘附至固化的第一层的固化的第二层;以及

[0220] e) 重复步骤c)和d)期望的次数,以构建三维制品。

[0221] 尽管固化步骤可通过任何合适的方式进行,在某些情况下,其将取决于可固化组合物中存在的组分,但在本发明的某些实施方案中,固化通过将待固化的层暴露于有效量的辐射,特别是光化辐射(例如电子束辐射、紫外辐射、可见光等)而实现。所形成的三维制品可被加热以实现热固化。

[0222] 相应地,在不同的实施方案中,本发明提供了一种工艺,包含以下步骤:

[0223] a) 提供(例如,涂覆)根据本发明的且为液体形式的可固化组合物的第一层至表面上;

[0224] b) 以图像方式将第一层暴露于光化辐射,以形成第一暴露成像截面,其中辐射的强度和持续时间足以使暴露区域中的层至少部分固化;

[0225] c) 提供(例如,涂覆)可固化组合物的另外的层至之前的暴露成像截面上;

[0226] d) 以图像方式将另外的层暴露于光化辐射,以形成另外的成像截面,其中辐射强度和持续时间足以使在暴露区域中的另外的层至少部分固化,并使另外的层粘附至之前的暴露成像截面;

[0227] e) 重复步骤c)和d)期望的次数,以构建三维制品。

[0228] 替代地,制备3D打印制品的工艺可包含以下步骤:

[0229] a) 提供载体和具有构建表面的光学透明元件,在载体和构建表面之间界定构建区域;

[0230] b) 用上述定义的组合物填充构建区域;

[0231] c) 根据上述定义的方法,在构建区域中连续或间歇地固化部分组合物,形成固化的组合物;以及

[0232] d) 连续或间歇地将载体从构建表面推进,以便从固化的组合物形成3D打印制品。

[0233] 在3D制品被打印之后,其可经过一个或多个后处理步骤。后处理步骤可选自以下步骤中的一种或多种:去除任何打印的支撑结构,用水和/或有机溶剂清洗以去除残留的树脂,以及同时或依次使用热处理和/或光化辐射进行后固化。后处理步骤可用于将新打印的制品转化为完成的、准备好用于其意图应用的功能化的制品。

[0234] 用本发明的工艺获得的固化产品和3D打印制品在后文进行描述。

[0235] 固化产品, 3D打印制品

[0236] 本发明的固化产品通过固化本发明的组合物或根据本发明的工艺得到。

[0237] 固化产品可为墨、涂料、密封剂、粘合剂、模塑制品或3D打印制品。特别地, 固化产品可为3D打印制品。

[0238] 用途

[0239] 本发明的烷氧基化脂环族环氧化物可用于获得墨、涂料、密封剂、粘合剂、模塑制品或3D打印制品, 特别是3D打印制品。

[0240] 在本说明书中, 实施方案的描述方式能够使说明书的编写清晰简明, 但其可预期并将理解实施方案可以在不偏离本发明的情况下进行各种组合或分离。例如, 可以理解地, 本文描述的所有优选特征都适用于本文描述的本发明的所有方面。

[0241] 在一些实施方案中, 本发明能被解释为不包含对本发明的基本和新颖特征没有实质性影响的任何元素或工艺步骤。此外, 在一些实施方案中, 本发明能被理解为排除了本文未指明的任何元素或工艺步骤。

[0242] 虽然本发明在此参照具体的实施案例进行了说明和描述, 但本发明并非预期局限于所示细节。相反地, 在权利要求的范围和等价物范围内, 在不背离本发明的情况下, 可对细节进行各种修改。

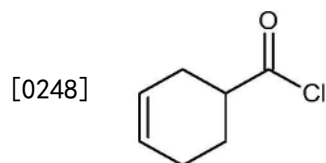
[0243] 本发明通过以下非限制性的例子进行说明。

[0244] 实施例

[0245] 材料

[0246] 除非另有说明, 实施例中使用的所有材料均可从标准的商业来源轻易获得, 如Sigma-Aldrich Company Ltd.和Tokyo Chemical Industry Ltd.。Polyol R3215、Polyol 4360和Polyol R6405可从Perstorp AB获得。

[0247] 实施例1: 源自Polyol R3215 (E1) 的三烷氧化物的合成环己-3-烯-1-甲酰氯的合成



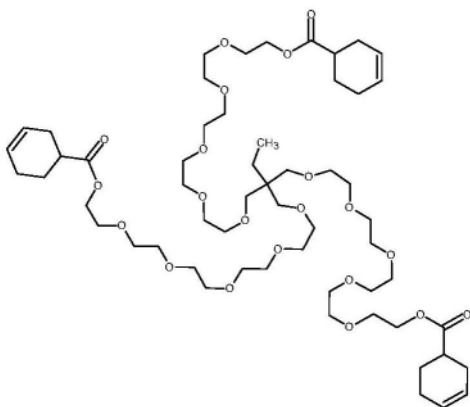
[0249] 在氮气下将环己-3-烯-1-甲酸(400.0g, 3.1708mol)溶于氯仿(1870mL)中, 并添加N,N-二甲基甲酰胺(10mL)。

[0250] 在7h内向搅拌的反应混合物添加亚硫酸氯(456.0g; 3.8329mol)。HCl和SO₂气体析出, 在添加期间内部温度保持在15-22℃。添加完成后, 反应混合物在氮气下于20℃搅拌18h。之后在真空中除去氯仿、DMF和未反应的亚硫酸氯。之后在真空中(30mbar, 30℃)将淡黄色液体产物干燥至恒重。任何沉淀的白色固体都经过滤除去。这提供了环己-3-烯-1-甲酰氯(451.5g; 理论值的98.5%)。

[0251] ¹H NMR (400MHz, CDCl₃): 5.70 (m, 2H), 3.04-2.97 (m, 1H), 2.46-2.29 (m, 2H), 2.22-2.07 (m, 3H), 1.87-1.76 (m, 1H)。

[0252] 源自Polyol R3215的三烯烃的合成

[0253]



[0254] 用Polyol R3215 (100.0g; 125.8mmol) 载入反应容器,并在真空下伴随搅拌干燥 (20mbar, 75℃, 3h) 材料。之后将反应容器冷却到20℃,用氮气冲洗并用二氯甲烷 (500mL) 和三乙胺 (50.91g, 503.1mmol) 载入。

[0255] 之后用冰水将澄清的溶液冷却到5℃并且在40min内添加环己-3-烯-1-甲酰氯 (78.4克, 542mmol), 同时保持内部温度在5℃ (反应是放热的)。之后允许浑浊的反应混合物在2h内升温至20℃,并在此温度下再搅拌18h。

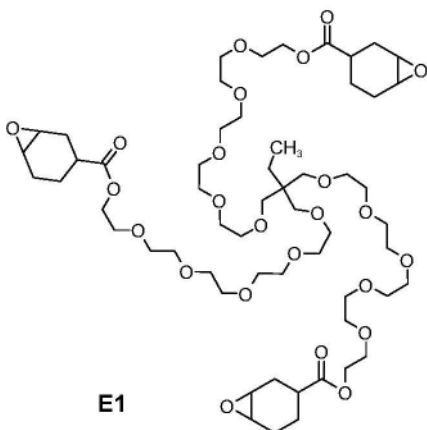
[0256] 之后将反应混合物载入至碳酸氢钠 (100g) 在水 (1000mL) 中的溶液中,并在20℃下快速搅拌6h。分离有机相并用水提取 (2×350mL)。收集有机相,并在真空中除去所有挥发物。

[0257] 之后在真空中 (30mbar, 50℃) 将液体产物干燥至恒重。这提供了期望的三烯烃产物 (147.6g)。

[0258] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 5.68 (m, 6H), 4.25 (m, 6H), 3.71-3.53 (m, 54H), 3.32 (m, 6H), 2.63-2.54 (m, 3H), 2.39-1.95 (m, 15H), 1.75-1.63 (m, 3H), 1.45-1.36 (m, 2H), 0.87-0.81 (m, 3H)。

[0259] 源自Polyol R3215 (E1) 的三环氧化物的合成

[0260]



[0261] 用Polyol R3215三烯烃 (147.6g, 131.9mmol) 载入反应容器,并载入二氯甲烷 (1100mL)。将反应混合物冷却至内部温度为3℃。在5h内伴随剧烈搅拌添加3-氯过氧苯甲酸 (73.5%活性, 99.1g, 422.1mmol), 同时保持内部温度在3-4℃。将浑浊的混合物剧烈搅拌18h,并允许升温至20℃。

[0262] 之后过滤反应物,并且用二氯甲烷 (2×50mL) 洗涤白色固体。向得到的滤液中添加亚硫酸钠 (50g) 在水 (500mL) 中的溶液,并将双相混合物搅拌60min。将混合物相分离,并将

有机相用碳酸氢钠(83.6克)在水(750mL)中的溶液洗涤,之后用水(2×500mL)洗涤。

[0263] 允许混合物相分离18h,并收集有机相,用硫酸钠(100克)干燥并过滤。滤液在真空中浓缩,之后将液体产物干燥至恒重(30mbar,35℃)。

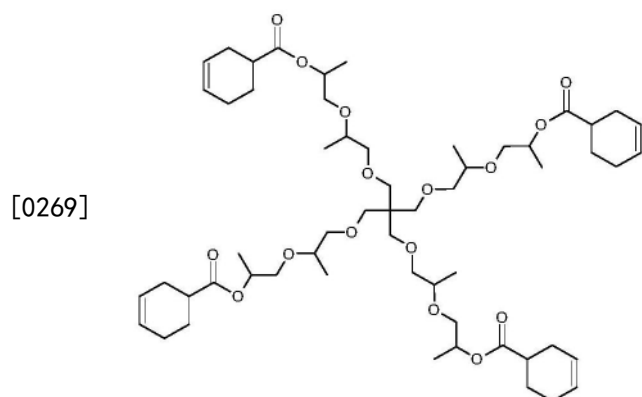
[0264] 这提供了期望的三环氧化物产物E1(141.5g,理论值的91.9%)。

[0265] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 4.22 (m, 6H), 3.80-3.54 (m, 54H), 3.31 (m, 6H), 3.25-3.14 (m, 6H), 2.58-2.50 (m, 3H), 2.32-1.88 (m, 12H), 1.82-1.74 (m, 3H), 1.68-1.56 (m, 2H), 1.48-1.35 (m, 3H), 0.86-0.81 (m, 3H)。

[0266] FT-IR (ATR, 纯净 (neat)): 2866 (m), 1729 (s), 1303 (m), 1254 (m), 1232 (m), 1173 (m), 1099 (vs), 1061 (m), 991 (m), 973 (m), 938 (m), 873 (m), 796 (m)。

[0267] 实施例2:源自Polyol 4360 (E2)的四环氧化物的合成

[0268] 源自Polyol 4360的四烯烃的合成



[0270] 用Polyol 4360 (99.0g, 157.1mmol) 载入反应容器中,并在真空下伴随搅拌干燥(20mbar, 75℃, 3小时)材料。之后将反应容器冷却到20℃,用氮气冲洗并用二氯甲烷(500mL)和三乙胺(82g, 810mmol)载入。

[0271] 之后用冰水将澄清的溶液冷却到5℃,并且在50min内添加环己-3-烯-1-甲酰氯(100.0克, 691.5mmol),同时保持内部温度在5-10℃(反应是放热的)。之后允许浑浊的反应混合物在2h内升温至20℃,并在此温度下再搅拌18h。

[0272] 之后将反应混合物载入至碳酸氢钠(50g)在水(1000mL)中的溶液中,在20℃下快速搅拌1h。

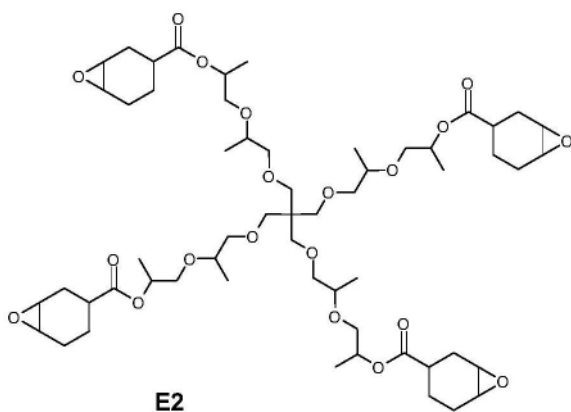
[0273] 分离有机相并用水(350mL)提取,之后再次用碳酸氢钠(25g)的在水中(500mL)的溶液提取,并且最后用水(400mL)提取。

[0274] 收集有机相,并在真空中除去所有挥发性物质。之后将液体产物在真空中干燥至恒重(30mbar, 50℃)。这提供了期望的四烯烃产物(178.7g)。

[0275] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 5.68 (m, 8H), 5.08-5.00 (m, 4H), 3.59-3.23 (m, 28H), 2.58-2.49 (m, 4H), 2.25-1.96 (m, 20H), 1.72-1.62 (m, 4H), 1.23-1.10 (m, 24H)。

[0276] 源自Polyol 4360的四环氧化物的合成(E2)

[0277]



[0278] Polyol 4360四烯烃 (178.7g, 168.2mmol) 载入反应容器, 并载入二氯甲烷 (1250mL)。将反应混合物冷却至内部温度为2℃。在5h内伴随剧烈搅拌添加3-氯过氧苯甲酸 (72.0%活性, 169.3g, 706.3mmol), 同时保持内部温度在3-4℃。剧烈搅拌浑浊的混合物 18h, 并且允许升温至20℃。之后过滤反应物, 并且用二氯甲烷 (2×50mL) 洗涤白色固体。向得到的滤液添加亚硫酸钠 (50g) 在水 (500mL) 中的溶液, 并且将双相混合物搅拌60min。混合物相分离, 并且有机相用碳酸氢钠 (50g) 和亚硫酸钠 (21g) 的在水 (500mL) 中的溶液清洗, 之后用水 (2×500mL) 清洗。

[0279] 允许混合物相分离18h, 并收集有机相, 之后用硫酸钠 (220g) 进行干燥并过滤。滤液在真空中浓缩, 之后将液体产物干燥至恒重 (30mbar, 35℃)。这提供了期望的四环氧化物产物E2 (180.6g, 占理论值的95.3%)。

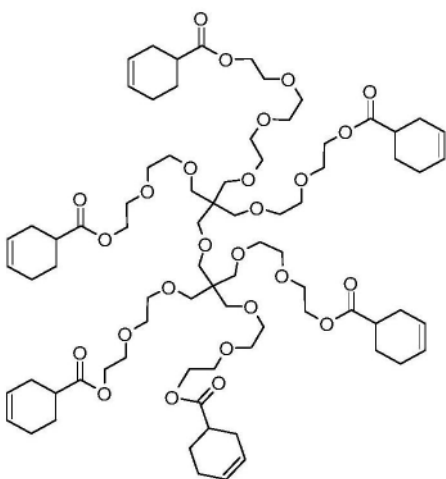
[0280] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 5.08-4.97 (m, 4H), 3.59-3.10 (m, 36H), 2.54-2.45 (m, 4H), 2.30-1.35 (m, 24H), 1.25-1.06 (m, 24H)。

[0281] FT-IR (ATR, 纯净): 2976 (w), 2933 (w), 2871 (w), 1726 (vs), 1376 (m), 1304 (m), 1255 (m), 1231 (m), 1174 (s), 1144 (m), 1100 (vs), 1006 (m), 989 (m), 974 (m), 935 (m), 905 (m), 859 (m), 796 (m), 785 (m)。

[0282] 实施例3:源自Polyol R6405 (E3) 的六环氧化物的合成

[0283] 源自Polyol R6405的六烯烃的合成

[0284]



[0285] 用Polyol R6405 (385.0g, 465.5mmol) 载入反应容器, 并在真空下伴随搅拌干燥 (20mbar, 80℃, 2.5h) 材料。之后将反应容器冷却到20℃, 用氮气冲洗并载入二氯甲烷 (2500mL) 和三乙胺 (353.3g, 3.4915mol)。之后用冰水将澄清的溶液冷却到12℃, 在2h内添

加环己-3-烯-1-甲酰氯(445.0g, 3.077mol), 同时保持内部温度在12-15℃(该反应是放热的)。之后允许浑浊的反应混合物在2h内升温至20℃, 并在此温度下进一步搅拌18h。

[0286] 之后将反应混合物载入至碳酸氢钠(205g)在水(2300mL)中的溶液中, 并在20℃下快速搅拌4h。分离有机相并用水提取(3×1500mL)。

[0287] 收集有机相, 并在真空中除去所有挥发性物质。之后将液体产物在真空中干燥至恒重(30mbar, 50℃)。这提供了期望的六烯烃产物(701.6g)。

[0288] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3): 5.68(m, 12H), 4.29-4.06(m, 12H), 3.71-3.35(m, 56H), 2.63-2.52(m, 6H), 2.27-2.22(m, 12H), 2.14-1.96(m, 18H), 1.74-1.62(m, 6H)。

[0289] FT-IR(ATR, 纯净): 3025(W), 2869(M), 1729(VS), 1303(M), 1288(M), 1247(M), 1222(S), 1166(S), 1099(VS), 1064(S), 1039(S), 952(M), 919(M), 878(M), 650(S)。

[0290] 通过直接酯化合成源自Polyol R6405的六烯烃

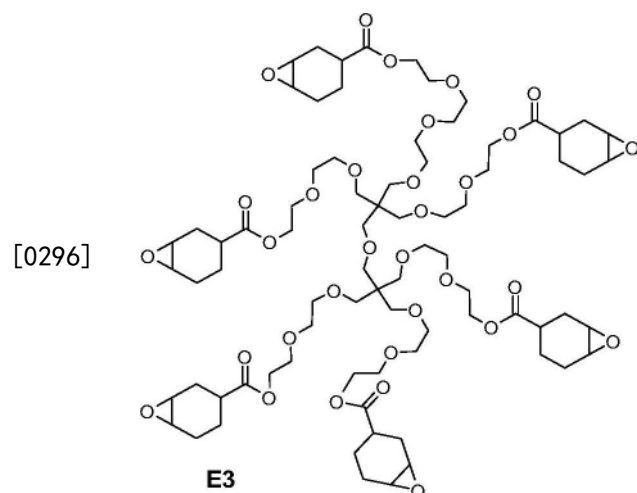
[0291] 将Perstorp Polyol R6405(515.2g, 622.97mmol)、3-环己烯-1-甲酸(565.8g, 4.485mol)和甲苯(2500mL)在一个装有冷凝器和Dean-Stark捕集器的反应容器中合并。用氮气冲洗反应容器, 在搅拌下添加甲磺酸(4.2g), 将反应混合物加热以回流(内部温度114-116℃)。

[0292] 通过16.5h内的共沸蒸馏将来自反应的水除去(收集的任何甲苯都被替换掉)。将反应混合物冷却到20℃, 并用碳酸氢钠(100g)在水(1500mL)中的溶液进行提取。添加额外的甲苯(1000mL)和水(400mL)并且允许混合物相分离。有机相被分离并用1%的碳酸氢钠水溶液(2×1000mL)洗涤, 之后用水(2×750mL)洗涤。

[0293] 收集有机相, 并在真空中除去所有挥发性物质。

[0294] 之后在真空中(12mbar, 55℃)将液体产物干燥至恒重。这提供了期望的六烯烃产物(933.5g)。

[0295] 源自Polyol R6405(E3)的六环氧化物的合成



[0297] 用Polyol R6405六烯烃(500.0g, 338.75mmol)载入反应容器, 并添加二氯甲烷(2500mL)。将反应混合物冷却至内部温度为6℃, 在5h内伴随剧烈搅拌添加3-氯过氧苯甲酸(70.2%活性, 532.96g, 2.168mol), 同时将内部温度保持在4-6℃。将浑浊的混合物剧烈搅拌18h, 并且允许升温至20℃。之后过滤反应物, 用二氯甲烷(350mL)洗涤白色固体。向得到的滤液中添加亚硫酸钠(100g)在水(1500mL)中的溶液, 并且将双相混合物搅拌30min。对混

合物进行相分离并且有机相用水洗涤(2×500mL)。收集有机相,并在真空中除去所有挥发物。

[0298] 之后在真空中(30mbar,40℃)将液体产物干燥至恒重。这提供了期望的六环氧化物产物E3(492.1g,理论值的92.5%)。

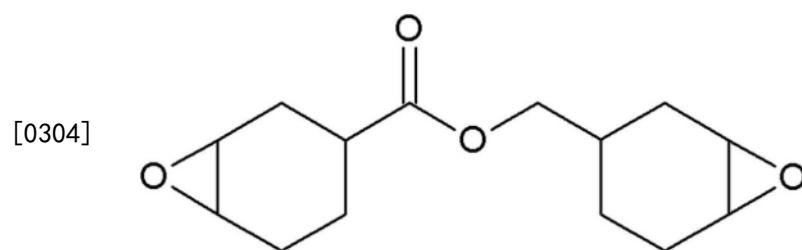
[0299] ^1H NMR(400MHz, CDCl_3):4.21-4.00(m,12H),3.66-3.30(m,56H),3.21-3.09(m,12H),2.54-2.43(m,3H),2.27-1.31(m,39H)。

[0300] FT-IR(ATR,纯净):2868(m),1727(vs),1305(m),1255(m),1231(m),1215(m),1173(s),1100(vs),1058(s),1015(m),991(m),974(m),936(m),904(m),874(m),859(m),837(m),796(m),786(m)。

[0301] 对比例1

[0302] 为了比较,使用市售的环氧树脂UviCure S105E和氧杂环丁烷UviCure S130(可从Sartomer获得)。

[0303] 作为UviCure®S105出售的双官能脂环族环氧化物具有以下结构:



[0305] 实施例4:固化实验

[0306] 以下实施例阐述了本发明的环氧树脂的紫外固化速度。对于以下所有固化实验,使用SpeedCure 938(Sartomer)。

[0307] 使用带式固化仪(Jenton International Ltd.,型号#JA2000VPXI-0000)在汞灯下以100μm的膜厚度固化配制物,其中带速15m/min并且50%灯强度(1次的紫外剂量:UVV:58mJ/cm²,UVA:108mJ/cm²,UVB:108mJ/cm²,UVC:20mJ/cm²)。使用的基底是标准的黑纸和白纸(Leneta form 3N-31)。粘度测量在Brookfield粘度计上进行(31号主轴,25℃)。

[0308] 各被测试的环氧树脂E1、E2或E3与UviCure S130以0-100重量%的不同重量比混合。UviCure S105E和UviCure S130的混合物的所得数据被用作对照。在测试的树脂混合物中,SpeedCure 938(Sartomer)以1重量%的负载使用。

[0309] 固化速度由为得到表面固化的“无粘性”(TF)涂料(涂层)(当轻触时涂料表面不再有粘性感觉时而确定)或由“拇指扭转”试验(TT)确定的深度固化(即直到当拇指伴随扭转运动用力向下按压涂料时没有可见的痕迹)而需要经过光源下方的次数评估。

[0310] 根据ASTM D4752标准,使用MEK双擦试验对固化样品进行了溶剂耐受性测试。

[0311] 结果提供在表1、2、3和4中。

[0312] 表1

[0313]

实施例 1: 三 环氧化物 E1 (重量%)	UviCure S130 (重 量%)	粘 度 (cP)	表面固化 (#次数)	深度固化 (#次数)	MEK 双擦
100	0	950	-	-	-
90	10	550	15	13	2
80	20	375	12	9	5
70	30	238	9	7	8
60	40	170	7	6	10
50	50	115	15	5	8
40	60	82	未固化	7	-
30	70	60	未固化	未固化	-
20	80	43	-	-	-
0	100	25	-	-	-

[0314] 表2

[0315]

实施例 2: 四 环氧化物 E2 (重量%)	UviCure S130 (重 量%)	粘 度 (cP)	表面固化 (#次数)	深度固化 (#次数)	MEK 双擦
100	0	4900	-	-	-
90	10	1700	3	5	8
80	20	800	2	3	40
70	30	412	1	3	100
60	40	230	1	3	50
50	50	140	2	3	45
40	60	90	2	3	10
30	70	60	3	6	10
20	80	43	未固化	未固化	-
0	100	25	-	-	-

[0316] 表3

[0317]

实施例 3: 六 环氧化物 E3 (重量%)	UviCure S130 (重 量%)	粘 度 (cP)	表面固化 (#次数)	深度固化 (#次数)	MEK 双擦
100	0	3600	-	-	-
90	10	1475	5	6	50
80	20	750	3	4	>100
70	30	400	2	3	>100
60	40	258	2	3	70

[0318]

50	50	187	1	2	60
40	60	95	2	3	32
30	70	65	3	5	8
20	80	45	未固化	未固化	-
0	100	25	-	-	-

[0319] 表4

[0320]

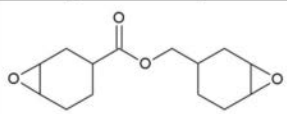
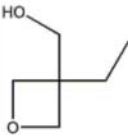
对比例 1: UviCure S105E (重量%)	UviCure S130 (重量%)	粘度 (cP)	表面固化 (#次数)	深度固化 (#次数)	MEK 双擦
100	0	250	3	6	2
90	10	160	2	3	1
80	20	110	1	2	3
70	30	80	1	2	5
60	40	65	1	2	8
50	50	50	1	2	6
40	60	45	1	2	7
30	70	40	2	3	6
20	80	35	未固化	未固化	-
0	100	25	-	-	-

[0321] 实施例5:在(甲基)丙烯酸酯材料存在下烷氧基化脂环族环氧树脂的聚合

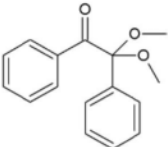
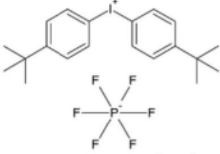
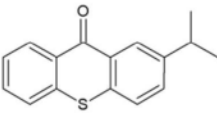
[0322] 实施例中所使用的材料清单详见下表。

[0323] 表5

[0324]

材料	组分	供应商
SR833	 三环[5.2.1.0 ^{2,6}]癸烷二甲醇二丙烯酸酯	Sartomer
Uvicure S105 (ECC)	 3,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己烷甲酸酯	Sartomer
Uvicure S130 (OXT)	 3-乙基-3-羟甲基-氧杂环丁烷	Sartomer

[0325]

Speedcure BKL	 2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮	Sartomer
Speedcure 938	 二(4-叔丁基苯基)碘六氟磷酸盐	Sartomer
Speedcure ITX	 2-异丙基-9H-噻吨-9-酮	Sartomer

[0326] 配制物与结果

[0327] 用下表中所列的成分制备配制物(量以重量份表示)。

[0328] 表6A- 配制物及其性质汇总

[0329]

组分	对比例 2A	实施例 4	实施例 5
SR833	65.00	65.00	65.00
UviCure S130	5.76	5.76	5.76
UviCure S105	23.04		11.52
根据实施例 3 的六环氧化物 E3		23.04	11.52
SpeedCure BKL	2.00	2.00	2.00
SpeedCure 938	4.00	4.00	4.00
SpeedCure ITX	0.20	0.20	0.20
总计	100.00	100.00	100.00
粘度 (@25℃), cPs	102.5	220	180
拉伸强度 (MPa)	41.81	34.82	44.85
断裂延伸率 (%)	1.83	3.36	2.58
杨氏模量 (MPa)	2721	1717	2306
最大载荷 (N)	328.3	247	341.2

[0330]

断裂时的能量 (J)	0.177	0.272	0.268
老化 7 天后的丙烯酸酯转化率 (%)	81.18	85.36	85.3
老化 7 天后的环氧化物转化率 (%)	83.41	84.7	83.48
25°C 储存模量, Mpa*	3134	2906	3119
损耗模量峰值, °C*	80.59	39.88	59.77
Tan delta 峰值, °C*	110.45	65.61	81.75
最大热流量 (W/g) (365nm)	52.68	44.72	47.44
峰值时间 (mins) (365nm)	0.02	0.02	0.02
体积收缩率 (%)	2.95	1.66	-

[0331] *在EnvisionTEC PCA 2000固化单元中,后固化薄拉伸和DMA条2×15min在30°C, 100%的强度下。

[0332] 表6B-配制物及其性质汇总

[0333]

组分	对比例 2B	实施例 6	实施例 7
SR833	65.00	65.00	65.00
UviCure S130	5.76	5.76	5.76
UviCure S105	23.04	11.52	
根据实施例 1 的六环氧化物 E1		11.52	23.04
SpeedCure BKL	2.00	2.00	2.00
SpeedCure 938	4.00	4.00	4.00
SpeedCure ITX	0.20	0.20	0.20
总计	100.00	100.00	100.00
粘度 (@ 25°C), cPs	102.5	150.0	195.0
拉伸强度 (MPa) ^a	32.28	35.22	37.14
断裂延伸率 (%) ^a	1.99	3.41	3.73
杨氏模量 (MPa) **	1996.83	1382.46	1467.93
最大载荷 (N) **	224.9	282.46	263.9
断裂时的能量 (J) **	0.133	0.263	0.297
老化 7 天后的丙烯酸酯转化率 (%)	65.96	63.70	65.56

[0334]	老化 7 天后的环氧化物转化率 (%)	84.93	83.13	87.73
	Tan delta 峰值, °C ^a	98.8	88.8	79.3

[0335] **在Sprintray ProCure固化单元中,进行的后固化薄拉伸和DMA条2×30min在60℃,100%的强度下。

[0336] 配制物的制备

[0337] 表6A和6B的配制物如下制备:

[0338] 在125mL的棕色琥珀玻璃瓶中,首先载入环氧化物和氧杂环丁烷,之后载入光引发剂。各样品的100g混合物密封在瓶中用白色胶带固定盖。之后,将三个玻璃瓶放在65℃烘箱中的滚筒上约2h,直到溶液变得澄清。

[0339] 粘度测量

[0340] 粘度测量使用Brookfield DV-II+Pro粘度计进行。用标准的S18尺寸的转轴来测量粘度。粘度读数是在25℃下进行的,扭矩%在30-80%之间。

[0341] 通过355nm SLA Viper打印薄条样品

[0342] a.将PET膜(大致尺寸为7.5"×6.5")剪成适合玻璃形状(8"×8")的正方形,并且用双面胶带将PET膜贴在玻璃上。

[0343] b.将非粘性的物质(Rust-o-leum Never Wet Coat 1Spray)均匀地喷涂在PET膜上。

[0344] c.选择SLA Viper的‘升降机动作’,设置升降机位置为2.1740。

[0345] d.用移液管吸取约2mL液体至玻璃上。

[0346] e.使用涂料施加器的5μm一侧施加第一层膜。

[0347] f.设置一个适度的 E_c 和 D_p (对于所有三种组分, $E_c=65$, $D_p=5$),开始打印

[0348] g.一旦第一层的打印完成,用施加器10μm的一面施加第二层5μm的膜。

[0349] h.重复打印和施加薄膜,直到30μm的一侧已被使用。

[0350] i.因此,每次打印6层,每层5μm,三个4"×0.5"的生薄条和一个35mm×12mm的DMA条。

[0351] j.排出未固化的液体树脂,用IPA清洗并在空气中干燥。

[0352] k.小心地从PET薄膜上剥下各薄条细带

[0353] l.在表6A和6B中详述的条件下对薄条进行后固化

[0354] m.测试前在23±2℃和50±10%的相对湿度条件下储存至少7天

[0355] 拉伸试验

[0356] 使用负载能力为10kN的Instron 5966与拉伸测试夹具来测量拉伸性质。为拉伸性质准备薄条。每种样品准备了六个试样,并且拉伸试验的测试速度被设定为5mm/min。测试遵循ASTM D882协议。结果显示在表6A和6B以及图1中。

[0357] DMA测试

[0358] 使用TA Instruments DMA Q800,在整个温度范围内观察每个固化的DMA条的机械性质变化。为研究此范围内的材料,使用DMA中的程序,该程序以3℃/min的速度从-150℃运行至250℃,频率为1Hz。对产生的储存模量(G')、损失模量(G'')和tan(delta)曲线进行分析,以了解聚合物行为的变化。结果显示在表6A和6B以及图2中。

[0359] FTIR测试

[0360] 使用带有衰减全反射 (ATR) 装置的傅里叶变换红外 (FTIR)。所有的聚合速率测量都是使用 Thermo Scientific 的 Nicolet iS50 FT-IR 光谱仪进行的, 其配备了标准的 DLaTGS 检测器。对于测量, 将一滴液体样品放在 ATR 晶体的中心以收集红外光谱, 之后将打印和固化的薄条的平坦表面压在 ATR 晶体上, 以收集新的红外光谱, 用于计算丙烯酸酯和环氧树脂的转化这两者。对 1720cm^{-1} 左右的参考峰下的面积进行测量; 还测量了约 1407cm^{-1} 处的丙烯酸酯峰和约 790cm^{-1} 处的环氧峰。峰面积通过基线技术确定, 其中基线被选为与峰两侧的吸光度最小值相切。之后确定峰下和基线以上的面积。液体和固化样品的积分极限不同, 但相似, 尤其是对参考峰。

[0361] 测定液体和固化样品的丙烯酸酯或环氧峰面积与参考峰的比率。固化程度或转化率, 以反应的丙烯酸酯或环氧的百分比表示, 从下式计算:

$$[0362] \quad \text{转换率}(\%) = [(R_{\text{liq}} - R_c) \times 100] / R_{\text{liq}}$$

[0363] 其中 R_{liq} 是液体样品的面积比率, R_c 是固化的拉伸条的面积比率。所得的丙烯酸酯和环氧转化率用上述的 FTIR 方法进行测试。结果见表 6A 和 6B。

[0364] LED-DSC测试

[0365] 使用带有定制的 365nm LED 灯装置的光差扫描量热仪 (DSC)。所有的光聚合速率测量都是使用 TA Instruments Q2000 DSC 单元实施的。DSC 单元的灯座可由 Arkema N3xtDimention® 工程树脂 N3D-TOUGH784 定制和打印, 以确保与 Digital Light Labs 的 365nm 灯 Accucure ULM-2-365 精确匹配。通过将 DSC 单元的 “Event” 出口连接到 Accure Photo Rheometer Ultraviolet Illumination&Measurement System, LED 灯被自动触发。LED 灯的曝光可通过使用 Photo DSC 软件的 “Event” 开或关编程, 但光的强度可从 Accure Photo Rheometer Ultraviolet Illumination&Measurement System 中预设。为了测量, 约 5mg 液体样品放在 T130522 DSC Tzero 盘的中心处, 在 50mL/min N_2 流速和 45°C 下, 将其暴露在 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的 365nm LED 光下 5 分钟而固化。收集所得的热流量 (W/g) 曲线, 以分析最大热流量峰值和最大峰值时间。结果显示在表 6A 和 6B 以及图 3 中。

[0366] 体积收缩率试验

[0367] A. 确定配制的树脂的密度:

[0368] a. 在配制和混合树脂后, 用这种树脂装入预先称量的 5mL 或 10mL 容量烧瓶中, 使其达到标记。

[0369] b. 称量整个容量烧瓶, 并且通过配制的树脂的净重量除以体积, 计算出密度。

[0370] c. 重复此步骤 3 次, 并且取平均值作为配制的树脂的密度 (为 D, 单位: kg/L)。

[0371] B. 收缩率的测量方法基于体积准则:

[0372] a. 将一定重量 (为 W1) 的配制的树脂小心地分散至预先称重的铝箔称量舟中, 使其装入约 3-5mm 的高度。

[0373] 确保树脂内有被捕集的气泡。

[0374] 铝箔称重舟的体积被限制在每个约 1mL。这是为了确保固化的树脂片足够窄, 以通过容量烧瓶的颈部。

[0375] b. 固化是在汞灯条件下进行足够的次数以使表面固化。

[0376] c. 之后将铝箔舟放入 60°C 的烘箱中进一步深度固化, 直到完全固化。

[0377] d.将铝箔舟从烘箱中取出,直到它们冷却到室温。

[0378] e.用DI水装入50mL或100mL容量烧瓶至刻度。

[0379] 剥去铝箔,并且将固化的树脂放入容量烧瓶中。

[0380] 树脂应完全浸入并下沉。摇晃以确保没有气泡留在烧瓶内。

[0381] f.将容量烧瓶放在分析天平上,调零。用移液管吸出多余的水,并且使水的体积再次达到刻度。记录整个容量烧瓶的重量损失(为W2)。

[0382] g.每种树脂配制物至少需要三次重复。

[0383] 之后进行计算,得到容量烧瓶中的重量损失为水的体积。根据试验设计,计算出的水体积应等于固化树脂的最终体积。所施加水的密度是0.998kg/L@20℃。

[0384] C.体积收缩率为通过下式计算:

[0385] $\text{收缩率}\% = ((W1/D) - (W2/0.998)) / (W1/D) \times 100\%$

[0386] 测试结果和讨论

[0387] 与混杂体系中的3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧化环己烷甲酸酯(ECC)相比,表6A结果显示,根据本发明的六环氧化物略微增加配制物的粘度,如图1中所示改进拉伸韧性,图2中的DMA测试降低的玻璃转化温度,以及以图3中的LED-DSC测试的热流量为特征的减缓的固化速度。

[0388] 与混杂体系中的3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷甲酸酯(ECC)相比,表6B结果显示,根据本发明的三环氧化物也略微增加了配制物的粘度,改进的拉伸韧性,以DMA测试为特征的降低的玻璃转化温度。

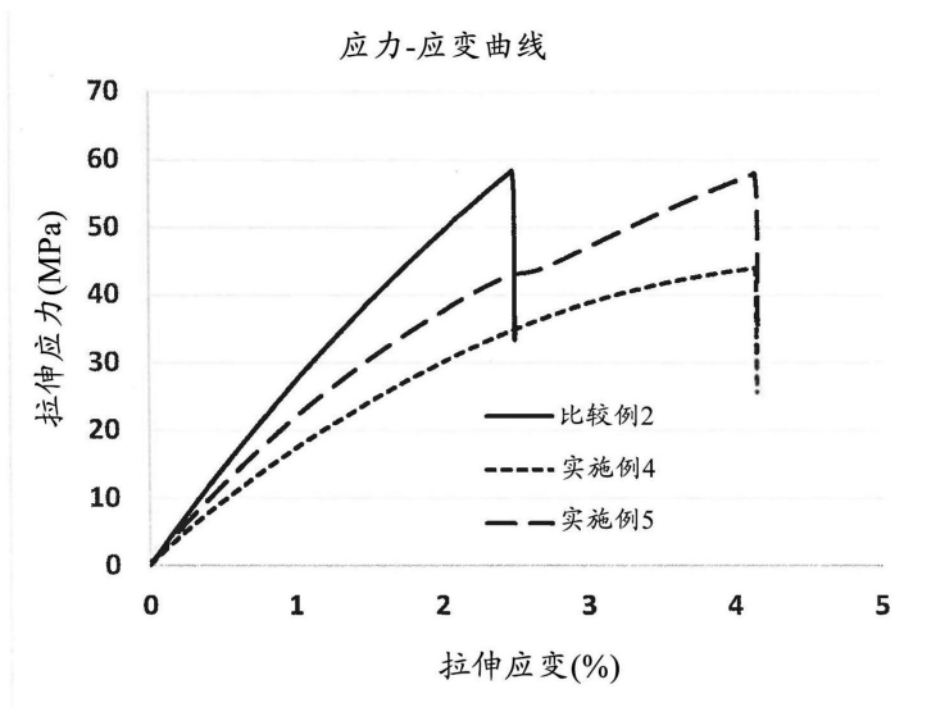


图1

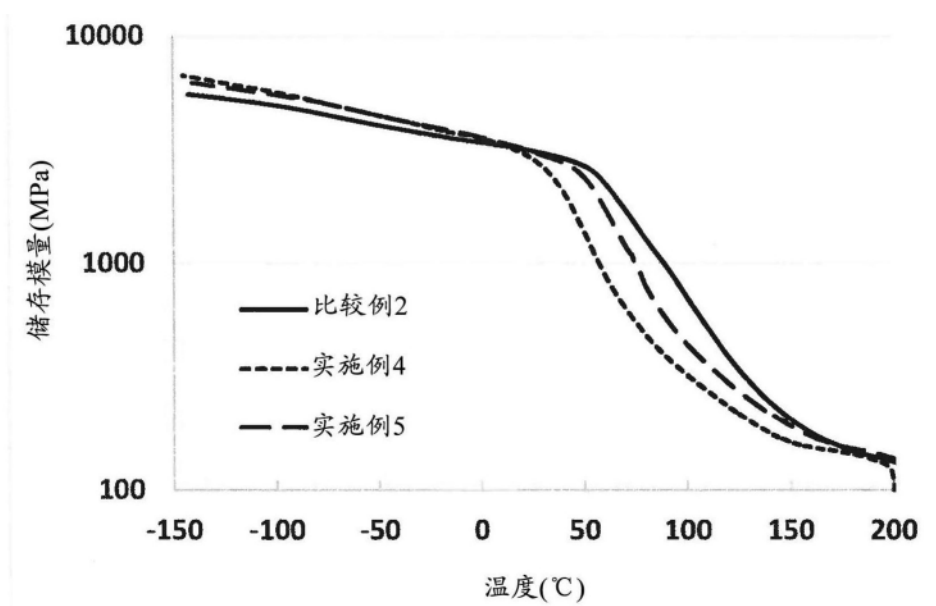


图2

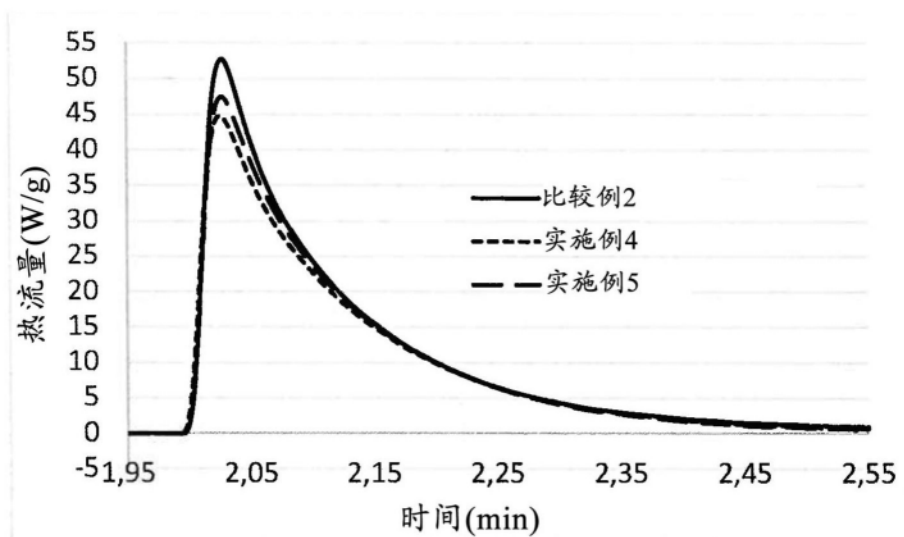


图3