



(10) 授权公告号 CN 114292212 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 05

(21) 申请号 202210024935.8

(22) 申请日 2017.07.06

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114292212 A

(43) 申请公布日 2022.04.08

(30) 优先权数据

62/372,859 2016.08.10 US

(62) 分案原申请数据

201780048332.9 2017.07.06

(73) 专利权人 阿科玛法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 Y.何 S.杰因 W.沃尔夫 J.克朗

B.麦格雷尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 詹承斌

(51) Int.Cl.

C07C 271/24 (2006.01)

C07C 271/56 (2006.01)

C07C 269/02 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

C09J 175/14 (2006.01)

C09D 11/101 (2014.01)

(56) 对比文件

CN 101704773 A, 2010.05.12

JP 2006213746 A, 2006.08.17

审查员 韩文

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

含有环状结构基元、氨基甲酸酯/脲基连接单元和可自由基聚合的官能团的化合物

(57) 摘要

本发明涉及含有环状结构基元、氨基甲酸酯/脲基连接单元和可自由基聚合的官能团的化合物。本发明描述了用于配制油墨、3D打印树脂、模塑树脂、涂料、密封剂和胶粘剂的化合物,其在固化时显示出降低的收缩应力和高硬度和刚度,其每分子包括单个可自由基聚合的官能团、一个或多个氨基甲酸酯和/或脲基连接单元和一个或多个环状结构基元。

1. 具有根据式(I)的结构的化合物:

Q-RZ (I)

其中Q为含有单个可自由基聚合的官能团的部分,R为含氨基甲酸酯/脲基的结构单元,Z为含有至少一个选自三环烷基的脂环状结构基元的单价部分,

其中所述化合物每分子具有单个可自由基聚合的官能团,每分子具有至少一个环状结构基元和每分子具有至少两个氨基甲酸酯(-O-C(=O)-NH-)和/或脲基(-NH-C(=O)-NH-)连接单元;

其中Q为具有结构 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^3$ -的基团,其中 $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$ 或 CH_2CH_3 并且 $\text{R}^3 = \text{C}_2$ 至 C_6 直链或支链亚烷基基团、低聚醚部分或低聚酯部分。

2. 权利要求1的化合物,其中Q中的单个可自由基聚合的官能团为单烯键式不饱和官能团。

3. 权利要求1的化合物,其中Q中的单个可自由基聚合的官能团选自烯丙基基团和(甲基)丙烯酸酯基团。

4. 权利要求1的化合物,其中Q具有结构 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 。

5. 权利要求1的化合物,其中Z为含有至少一个选自芳族基团和脂环族基团的环状结构基元的单价部分。

6. 权利要求1的化合物,其中Z为进一步含有至少一个选自单环、双环、四环、五环和六环烷基的脂环结构基元的单价部分。

7. 权利要求1的化合物,其中Z为含有三环癸烷基基团的单价部分。

8. 权利要求1的化合物,其中R具有结构 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}^3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$,其中 R^3 为二价烷基。

9. 可固化组合物,其包含至少一种根据权利要求1的化合物和至少一种另外的烯键式不饱和单体或低聚物。

10. 权利要求9的可固化组合物,其中所述至少一种另外的烯键式不饱和单体或低聚物包括至少一种选自(甲基)丙烯酸酯的化合物。

11. 权利要求9的可固化组合物,其另外包含至少一种选自引发剂、稳定剂和填料的添加剂。

12. 固化组合物,其得自权利要求9的可固化组合物。

13. 包含根据权利要求12的固化组合物的制品。

14. 权利要求13的制品,其中制品是三维制品、涂覆制品、层压制品或打印制品。

15. 制备根据权利要求1的化合物的方法,包括以下步骤:

a) 使含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物与二异氰酸酯以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物和二异氰酸酯的1:1加合物,并且含有单个可自由基聚合的官能团、单个异氰酸酯基团和氨基甲酸酯或脲基连接单元;

b) 使中间产物与含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物反应。

16. 制备根据权利要求1的化合物的方法,包括以下步骤:

a) 使含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物与二异氰酸酯以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有至少一个环状结构基元的单羟基

或单氨基官能化合物和二异氰酸酯的1:1加合物,并且含有至少一个环状结构基元、单个异氰酸酯基团和氨基甲酸酯或脲基连接单元;

b) 使中间产物与含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物反应。

17. 制备根据权利要求12的固化组合物的方法,包括使如权利要求9所定义的可固化组合物固化。

18. 通过使用根据权利要求1的化合物制备三维制品的方法,包括以下步骤:

- a) 将包含至少一种根据权利要求1的化合物的组合物的第一层涂覆到表面上;
- b) 使第一层固化以提供固化的第一层;
- c) 将该组合物的第二层涂覆到固化的第一层上;
- d) 使第二层固化以提供粘附至固化的第一层的固化的第二层;和
- e) 以期望的次数重复步骤c) 和d) 以构建三维制品。

19. 权利要求18的方法,其中通过使该组合物的层暴露于辐射来进行固化步骤。

20. 权利要求19的方法,其中通过使该组合物的层暴露于UV或EB辐射来进行固化步骤。

21. 权利要求1的化合物在可固化组合物中、在涂料、胶粘剂、密封剂、油墨、3D打印树脂或模塑树脂中的用途。

含有环状结构基元、氨基甲酸酯/脲基连接单元和可自由基聚合的官能团的化合物

[0001] 本申请是申请号为201780048332.9、申请日为2017年7月6日、优先权日为2016年8月10日、发明名称为“含有环状结构基元、氨基甲酸酯/脲基连接单元和可自由基聚合的官能团的化合物”的专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及能够通过自由基聚合固化的化合物,制备这类化合物的方法,以及含有或基于这类化合物的可固化和固化组合物,例如涂料、油墨、胶粘剂、模塑树脂和3D打印树脂。

[0003] 一段时间以来,已经认识到氨基甲酸酯丙烯酸酯比传统的丙烯酸类预聚物表现出改进的机械性质;因此,这类化合物是在可辐射(例如UV)固化工业中采用的主要低聚物。虽然基于高度官能化的氨基甲酸酯丙烯酸酯(即,每分子含有两个或更多个丙烯酸酯基团的化合物)的配制物(制剂)在固化时表现出快速固化速率和高强度,但其具有显示出高收缩应力的显著缺点。在固化(聚合)期间由于收缩引起的应力大大地降低了含有这类高度官能化的氨基甲酸酯丙烯酸酯的固化配制物中的尺寸稳定性和冲击强度的程度。这些属性在诸如三维(3D)打印树脂配制物的最终用途应用中是特别期望的。由于这些原因,期望开发能够用于可辐射固化配制物的替代化合物,其会提供高硬度和刚度而没有高收缩程度。

[0004] 本发明人已发现一类化合物,当将其并入到待通过自由基聚合固化的组合物中时,其赋予固化组合物高硬度和刚度,同时在固化期间使组合物所显示的收缩程度减少或最小化,特别是与基于常规高度官能化的氨基甲酸酯丙烯酸酯的组合物相比。这些化合物(有时为方便起见在本文中称为“本发明单官能化合物”)的特征在于每分子具有单个可自由基聚合的官能团(例如,烯键式不饱和官能团例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基或烯丙基基团),每分子至少一个环状结构基元(例三环癸烷部分,moiety)和每分子至少两个氨基甲酸酯(-O-C(=O)-NH-)和/或脲基(-NH-C(=O)-NH-)连接单元。不希望受理论束缚,据信具有单一反应性位点有助于减少在含有这种化合物的组合物的固化期间发生的收缩量,同时氨基甲酸酯/脲基连接单元(其能够参与氢键,hydrogen bonding)和一个或多个环状结构基元的存在提高了固化组合物的T_g(玻璃化转变温度)和/或刚度(例如模量)。

[0005] 本发明的各个非限制性方面可总结如下:

[0006] 方面1:具有根据式(I)的结构的化合物:

[0007] $Q-(R^1Z^1)_m-RZ(I)$

[0008] 其中Q为含有单个可自由基聚合的官能团的部分,R为含氨基甲酸酯/脲基的结构单元,Z为含有至少一个环状结构基元的单价部分,各个R¹,如果存在的话,独立地选择为与R相同或不同的含氨基甲酸酯/脲基的结构单元,各个Z¹,如果存在的话,独立地选择为含有至少一个环状结构基元的二价部分,并且m为0或1或更大的整数。

[0009] 方面2:方面1的化合物,其中Q中的单个可自由基聚合的官能团为单烯键式不饱和官能团,特别地具有羰基基团的 α -位的碳-碳双键。

[0010] 方面3:方面1或2的化合物,其中Q中的单个可自由基聚合的官能团为具有羰基基团的 α -位的碳-碳双键的官能团。

[0011] 方面4:方面1至3的化合物,其中Q中的单个可自由基聚合的官能团选自烯丙基基团和(甲基)丙烯酸酯基团。

[0012] 方面5:方面1至4的化合物,其中Q具有结构 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^3-$,其中 $\text{R}^2=\text{H}$ 、 CH_3 或 CH_2CH_3 并且 $\text{R}^3=\text{C}_2$ 至 C_6 直链或支链亚烷基基团、低聚醚部分或低聚酯部分。

[0013] 方面6:方面1至4的化合物,其中Q具有结构 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0014] 方面7:方面1-6中任一项的化合物,其中m为0或1至10。

[0015] 方面8:方面1-7中任一项的化合物,其中m为1至10的整数。

[0016] 方面9:方面1-8中任一项的化合物,其中Z为含有至少一个选自芳族基团和脂环族基团的环状结构基元的单价部分。

[0017] 方面10:方面1-9中任一项的化合物,其中Z为含有至少一个选自单环、双环、三环、四环、五环和六环烃基的脂环结构基元的单价部分。

[0018] 方面11:方面1-10中任一项的化合物,其中Z为含有三环癸烷基团的单价部分,特别地具有结构 $-\text{CH}_2-\text{TCD}$,其中TCD为三环癸烷基团。

[0019] 方面12:方面1-11中任一项的化合物,其中Z具有结构 $-\text{CH}_2-\text{TCD}$,其中TCD为三环癸烷基团。

[0020] 方面13:方面1至12的化合物,其中m为1或更大(大于1)的整数,并且各个 Z^1 独立地为含有至少一个选自芳族基团和脂环族基团的环状结构基元的二价部分。

[0021] 方面14:方面1至13的化合物,其中m为1或更大的整数,并且各个 Z^1 独立地为含有至少一个选自单环、双环、三环、四环、五环和六环烃基的脂环结构基元的二价部分。

[0022] 方面15:方面1至14的化合物,其中m为1或更大的整数,并且各个 Z^1 独立地为含有三环癸烷基团的二价部分,特别地具有结构 $-\text{CH}_2-\text{TCD}-\text{CH}_2-$,其中TCD为三环癸烷基团。

[0023] 方面16:方面1至15的化合物,其中m为1或更大(大于1的整数)的整数,并且各个 Z^1 独立地具有结构 $-\text{CH}_2-\text{TCD}-\text{CH}_2-$,其中TCD为三环癸烷基团。

[0024] 方面17:方面1-16中任一项的化合物,其中各个R和 R^1 ,如果存在的话,独立地具有结构 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}^3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$,其中 R^3 为二价烃基,特别地选自亚烷基、含环的脂族基团和含环的芳族基团。

[0025] 方面18:方面1-17中任一项的化合物,其中各个R和 R^1 ,如果存在的话,独立地具有结构 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}^3-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$,其中 R^3 为选自亚烷基、含环的脂族基团和含环的芳族基团的二价烃基。

[0026] 方面19:可固化组合物,其包含至少一种根据方面1-18中任一项的化合物和至少一种另外的烯键式不饱和单体或低聚物。

[0027] 方面20:方面19的可固化组合物,其中所述至少一种另外的烯键式不饱和单体或低聚物包括至少一种选自(甲基)丙烯酸酯的化合物,特别是选自环状、直链和支链的单-、二-和三-(甲基)丙烯酸酯-官能化的单体和低聚物的化合物。

[0028] 方面21:方面19或20的可固化组合物,其中所述至少一种另外的烯键式不饱和单体或低聚物包括至少一种选自环状、直链和支链的单-、二-和三-(甲基)丙烯酸酯-官能化的单体和低聚物的化合物。

[0029] 方面22:方面19-21中任一项的可固化组合物,其另外包含至少一种选自引发剂、稳定剂和填料的添加剂。

[0030] 方面23:固化组合物,其为(得自于)方面19-22中任一项的可固化组合物(的固化)的反应产物。

[0031] 方面24:包含根据方面23的固化组合物的制品。

[0032] 方面25:方面24的制品,其中制品是三维制品、涂覆制品、层压制品或打印制品。

[0033] 方面26:制备根据方面1至18的化合物的方法,包括以下步骤:

[0034] a) 使含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物与二异氰酸酯以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物和二异氰酸酯的1:1加合物(adduct),并且含有单个可自由基聚合的官能团、单个异氰酸酯基团和氨基甲酸酯或脲基连接单元(linkage);

[0035] b) 使中间产物与含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物反应。

[0036] 方面27:制备根据方面1至18的化合物的方法,包括以下步骤:

[0037] a) 使i) 含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物、ii) 二异氰酸酯和iii) 含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物、二异氰酸酯和含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的1:X:Y加合物,并且含有单个可自由基聚合的官能团、单个异氰酸酯基团和两个或更多个氨基甲酸酯或脲基连接单元,其中X为1或更大的整数并且代表每摩尔含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合物中的含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的摩尔数,以及 $Y=X+1$ 并且代表每摩尔含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合物中的二异氰酸酯的摩尔数;

[0038] b) 使中间产物与含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物反应。

[0039] 方面28:制备根据方面1至18的化合物的方法,包括以下步骤:

[0040] a) 使含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物与二异氰酸酯以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物和二异氰酸酯的1:1加合物,并且含有至少一个环状结构基元、单个异氰酸酯基团和氨基甲酸酯或脲基连接单元;

[0041] b) 使中间产物与含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物反应。

[0042] 方面29:制备根据方面1至18的化合物的方法,包括以下步骤:

[0043] a) 使i) 含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物、ii) 二异氰酸酯和iii) 含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物、二异氰酸酯和含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的1:X:Y加合物,并且含有至少两个环状结构基元、单个异氰酸酯基团和两个或更多个氨基甲酸酯或脲基连接单元,其中X为1或更大的整数并且代表每摩尔含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合物中的含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的摩尔数,以及 $Y=X+1$ 并且代表每摩尔含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合

物中的二异氰酸酯的摩尔数；

[0044] b) 使中间产物与含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物反应。

[0045] 方面30: 制备根据方面23的固化组合物的方法, 包括使包含至少一种根据方面1-18中任一项的化合物的可固化组合物固化。

[0046] 方面31: 通过使用根据方面1至18中任一项的化合物制备三维制品的方法, 包括以下步骤:

[0047] a) 将包含至少一种根据方面1-18中任一项的化合物的组合物的第一层涂覆到表面上;

[0048] b) 使第一层固化以提供固化的第一层;

[0049] c) 将该组合物的第二层涂覆到固化的第一层上;

[0050] d) 使第二层固化以提供粘附至固化的第一层的固化的第二层; 和

[0051] e) 以期望的次数重复步骤c) 和d) 以构建三维制品。

[0052] 方面32: 方面31的方法, 其中通过使该组合物的层暴露于辐射, 优选UV或EB辐射, 来进行固化步骤。

[0053] 方面33: 根据方面1至18中任一项的化合物在可固化组合物中在涂料、胶粘剂、密封剂、油墨、3D打印树脂或模塑树脂中的用途。

[0054] 本发明单官能化合物

[0055] 本发明单官能化合物的特征可在于对应于以下通式(I):

[0056] $Q-(R^1Z^1)_m-RZ(I)$

[0057] Q为含有单个可自由基聚合的官能团的部分, 即, 能够参与通过自由基机理进行的固化或聚合反应的官能团。存在于Q部分中的可自由基聚合的官能团是该化合物中存在的唯一的这种官能团。在一个实施方案中, 可自由基聚合的官能团为烯键式不饱和官能团。适合用于本发明的烯键式不饱和官能团包括含有至少一个碳-碳双键、特别是能够参与自由基反应的碳-碳双键的基团, 其中碳-碳双键中的至少一个碳变为以共价键方式键合至第二分子中的原子, 特别是碳原子。这类反应可引起聚合或固化, 由此含有烯键式不饱和官能团的化合物变为聚合基质或聚合链的一部分。碳-碳双键可例如作为 α, β -不饱和羰基部分的一部分存在, 例如 α, β -不饱和酯部分例如丙烯酸酯官能团($H_2C=CH-C(=O)O-$)或甲基丙烯酸酯官能团($H_2C=C(CH_3)-C(=O)O-$)。碳-碳双键还可以乙烯基- $CH=CH_2$ (例如烯丙基基团, $-CH_2-CH=CH_2$) 的形式存在于烯键式不饱和官能团中。

[0058] 除可自由基聚合的官能团之外, Q部分的其余部分(如果有的话)可为在本发明单官能化合物中用于将可自由基聚合的基团连接至 R^1 (其中 $m=1$ 或更大) 或R (其中 $m=0$) 的任何合适的基团或结构基元。这种Q部分的其余部分可为任何结构, 条件是可自由基聚合的官能团保持能够参与自由基固化或聚合反应, 并且Q部分的其余部分不会不利地干扰这种固化或聚合。例如, 可自由基聚合的官能团可直接键合至 R^1 或R或通过亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、氧亚烷基或其他这样的连接基团连接至 R^1 或R。这种键合或连接(linkage)可键合或连接至形成 R^1 或R中的氨基甲酸酯或脲基连接单元的一部分的氧或氮原子。

[0059] 适合在本发明单官能化合物中用作Q的部分的说明性实例包括但不限于具有例如结构 $H_2C=C(R^2)C(=O)-O-R^3$ -的亚烷基(甲基)丙烯酸酯部分, 其中 R^2 为H或 CH_3 并且 R^3 为含有

例如二至十二个碳原子的直链、环状或支链亚烷基基团。 R^3 可为例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、环己基、 $-\text{CH}_2-\text{CyHx}-$ (其中 CyHx =环己烷)等。在其他实施方案中, R^3 可为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-[\text{OC}(=\text{O})\text{C}_5\text{H}_{10}]_n-$,其中 $n=1$ 至4的整数(例如, C_5H_{10} 可为 $-(\text{CH}_2)_5-$)。 R^3 还可为低聚醚部分(即,含有一个或多个,例如一至六个,氧亚烷基单元例如氧亚乙基和/或氧亚丙基的部分)或低聚酯部分(例如含有一个或多个酯单元的部分,例如 $-\text{OC}(=\text{O})(\text{CH}_2)_p-$,其中 p 为2或更大的整数,例如2-8)。

[0060] 合适的Q部分的特别的非限制性实例包括 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 以及其甲基丙烯酸酯类似物等。

[0061] 在式(I)中, m 可为0或1或更大的整数。例如, m 可为1、2、3、4、5或更大;具有不同 m 值的本发明单官能化合物的混合物在本发明考虑中。

[0062] 在 $m=0$ 的实施方案中,Q部分直接键合至R,R为含氨基甲酸酯/脲基的结构单元(即,包含至少一个氨基甲酸酯和/或脲基基团的结构单元)。在本发明的一个实施方案中,R含有两个氨基甲酸酯基团或两个脲基基团或一个氨基甲酸酯基团和一个脲基基团。氨基甲酸酯基团对应于结构 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$,而脲基基团对应于结构 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 或 $-\text{NR}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$,其中R可为例如 C_1-C_6 烷基基团。如随后将更详细解释的,氨基甲酸酯结构单元可通过羟基基团($-\text{OH}$)与异氰酸酯基团($\text{OCN}-$)的反应形成,而脲基结构单元可通过伯或仲氨基基团($-\text{NH}_2$ 或 $-\text{NHR}$)与异氰酸酯基团的反应形成。在本发明的某些实施方案中(其中 $m=0$),R中的氨基甲酸酯或脲基基团用于将R连接至Q部分。即,R中的氨基甲酸酯或脲基基团键合至Q中的原子(例如碳原子)。在其他实施方案中,R中的氨基甲酸酯或脲基基团键合至Z中的原子(例如碳原子)。根据本发明的某些实施方案,R中的一个氨基甲酸酯或脲基基团将R连接至Q,并且第二个氨基甲酸酯或脲基基团将R连接至Z。在这些实施方案中,R因此可对应于通式结构 $-\text{T}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}^4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{T}^1-$,其中T和 T^1 独立地为 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{NR}^5-$,并且 R^4 为连接部分例如二价烃基(可为例如脂族、芳族、脂环族、芳烷基等)并且 R^5 为除H之外的取代基,例如烷基基团。在二异氰酸酯已用于合成本发明单官能化合物的目的的实施方案中, R^4 代表除异氰酸酯基团之外的二异氰酸酯的残基(例如,异佛尔酮残基,其中异佛尔酮已用作二异氰酸酯)。

[0063] Z为键合至R的单价部分,其含有至少一个环状结构基元。已经发现在Z部分中包括环状结构基元提供了这样的单官能化合物,其在固化(聚合)时,与不含有任何环状结构基元的基于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯的固化组合物相比,得到具有改进的机械性质例如更高的硬度和刚度的固化组合物。在本发明的某些实施方案中(其中 m 为1或更大的整数),本发明单官能化合物还包含一个或多个各自含有至少一个环状结构基元的 Z^1 部分。

[0064] Z部分和 Z^1 部分(如果存在的话)中所含有的环状结构基元可为任何环状结构,包括(由其形成)选自碳、氧、氮和硫原子的原子。在本发明单官能化合物除Z部分外还含有 Z^1 部分的实施方案中,Z和 Z^1 的每一个中的环状结构基元可彼此相同或不同。在本发明单官能化合物含有两个或更多个 Z^1 部分的实施方案中,这些 Z^1 部分中的环状结构基元可彼此相同或不同并且与Z中存在的环状结构基元相同或不同。Z和 Z^1 部分不含有任何可自由基聚合的官能团。在本发明的特别方面,环状结构基元选自脂族烃环(特别是饱和脂族烃环)、芳族烃环、杂环以及其组合。

[0065] 合适的脂族烃环包括单环脂族烃环和多环脂族烃环,尤其是饱和的单环脂族烃环

和饱和的多环脂族烃环。单环脂族烃环通常包括但不限于环烷烃环,例如环丙烷环、环丁烷环、环戊烷环、环己烷环、环庚烷环或环辛烷环或 C_3-C_{10} 环烷烃环。

[0066] 合适的多环脂族烃环包括但不限于桥环,例如降冰片烷环、双环[3.2.1]辛烷环、双环[4.3.2]十一烷环、金刚烷环、三环癸烷环或四环十二烷环以及螺环。合适的芳族烃环包括但不限于单环芳族烃环,例如苯环和以稠合苯环为代表的多环芳族烃环,例如萘环、蒽环、菲环、芴环、茛环或茈环。

[0067] 合适的杂环包括但不限于包括碳原子和氧原子的杂环;包括碳原子和氮原子的杂环;和包括碳原子和硫原子的杂环。更具体地,合适的杂环包括非芳族杂环,例如环氧乙烷环、四氢呋喃环、四氢吡喃环、吗啉环、苯并二氢吡喃环、异苯并二氢吡喃环、四氢噻吩环、四氢噻喃环、氮丙啶环、吡咯烷环、哌啶环、哌嗪环、二氢吡啶环、2,6-二氧杂双环[3.3.0]辛烷环或1,3,5-三氮杂环己烷环;以及芳族杂环,例如噻吩环、吡咯环、呋喃环或吡啶环。

[0068] 环状结构基元,包括上述任何环状结构基元,可为未取代的(其中形成环状结构并且不参与键合至R和/或 R^1 或键合至将环状结构基元连接至R和/或 R^1 的一个或多个基团的原子不被除氢之外的任何取代基取代)或为取代的(其中形成环状结构并且不参与键合至R和/或 R^1 或键合至将环状结构基元连接至R和/或 R^1 的一个或多个基团的一个或多个原子被除氢之外的取代基取代,例如烷基基团、芳基基团、烷芳基基团、烷氧基基团、卤化物(卤素, halide)等,条件是这些取代基不会干扰本发明单官能化合物在可自由基固化的组合物中用于其预期目的的能力)。在本发明的实施方案中,环状结构基元选自饱和的、未取代的双环和三环烃基。环状结构基元可例如选自三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷基、三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷基和双环[2.2.1]庚烷基。

[0069] 制备本发明单官能化合物的方法

[0070] 本发明单官能化合物可通过使二异氰酸酯、每分子含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物和每分子含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物反应来方便地制备。在式(I)中的m为1或更大的整数的实施方案中,每分子含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物还用作反应物。

[0071] 二异氰酸酯是每分子含有两个异氰酸酯基团的化合物。如本文所使用,术语“异氰酸酯基团”包括游离异氰酸酯基团(-NCO)以及封端异氰酸酯基团。可采用单一种类(single)二异氰酸酯或不同二异氰酸酯的组合。适合用于本文的二异氰酸酯可选自,但不限于,每分子含有两个异氰酸酯基团的已知或常见化合物。这类化合物包括分子中不含环状结构基元的二异氰酸酯(包括与Q、R、 R^1 和Z部分(moieties)有关的上述任何环状结构基元)以及分子中含有一个或多个环状结构基元的二异氰酸酯。分子中不含环状结构基元的二异氰酸酯的实例有如下二异氰酸酯,例如1,6-己烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、1,5-二异氰酸酯基-2-甲基戊烷、1,6-二异氰酸酯基-2,4,4-三甲基己烷和2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯。分子中含有环状结构基元的二异氰酸酯的实例有芳族二异氰酸酯,例如亚二甲苯基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯,和脂环族二异氰酸酯,例如环己烷二异氰酸酯、甲基环己烷二异氰酸酯、乙基环己烷二异氰酸酯、丙基环己烷二异氰酸酯、甲基二乙基环己烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、双(异氰酸酯基甲基)环己烷,以及通过芳族二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯的氢化制备的二异氰酸酯,以及这些二异氰酸酯的组合。

[0072] 基于最终的单官能的本发明的化合物中期望的可自由基聚合的官能团的类型来选择适合用于制备本发明单官能化合物的每分子含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物。这些化合物包括单个羟基基团(-OH)或单个氨基基团(伯或仲),其能够与异氰酸酯基团反应形成氨基甲酸酯(在羟基的情况下)或脲基(在氨基的情况下)连接单元。在一个实施方案中,可自由基聚合的官能团是烯键式不饱和官能团。如前所述,适合用于本发明的烯键式不饱和官能团包括含有至少一个碳-碳双键、特别是能够参与自由基反应的碳-碳双键的基团,其中碳-碳双键中的至少一个碳变为以共价键方式键合至第二分子中的原子,特别是碳原子。这类反应可引起聚合或固化,由此含有烯键式不饱和官能团的化合物变为聚合基质或聚合链的一部分。碳-碳双键可例如作为 α,β -不饱和羰基部分的一部分存在,例如 α,β -不饱和酯部分例如丙烯酸酯官能团($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)或甲基丙烯酸酯官能团($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)。碳-碳双键还可以乙烯基基团 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (例如烯丙基基团, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)的形式存在于烯键式不饱和官能团中。

[0073] 适合用于在本发明单官能化合物中引入Q部分的目的的化合物的说明性实例包括但不限于具有例如结构 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^2)\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^3-\text{T}-\text{H}$ 的羟基-和氨基烷基(甲基)丙烯酸酯,其中 R^2 为H或 CH_3 , R^3 为含有例如二至十二个碳原子的直链、环状或支链亚烷基基团并且T为 $-\text{O}-$ (氧)或 $-\text{NR}^5-$ (其中 R^5 为H或取代基例如烷基基团)。 R^3 可为例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、环己基、 $\text{CyHx}-\text{CH}_2-$ (其中CyHx为环己烷环)等。在其他实施方案中, R^3 可为低聚醚部分,例如低聚氧亚烷基部分(例如, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$,其中n为1或更大的整数,例如1-6)。 R^3 还可为低聚酯部分,例如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-[\text{OC}(=\text{O})\text{C}_5\text{H}_{10}]_n-$,其中n为1至4的整数,并且 C_5H_{10} 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。

[0074] 合适的每分子含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物的特别的非限制性实例包括 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ (其中n为1或更大的整数,例如1-6)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ (其中n为1或更大的整数,例如1-6)、2-羟基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯,环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯,环己烷二甲醇单(甲基)丙烯酸酯,羟基丁基(甲基)丙烯酸酯,羟基戊基(甲基)丙烯酸酯,3-羟基-2,2-二甲基丙基(甲基)丙烯酸酯,羟基庚基(甲基)丙烯酸酯,羟基辛基(甲基)丙烯酸酯,羟基壬基(甲基)丙烯酸酯,己内酯封端的羟基烷基(甲基)丙烯酸酯等(包括氨基类似物,其中-OH被 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{NHR}$ 替代,R为烷基基团例如叔丁基基团,如在叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯中),羟基烷基(甲基)丙烯酸酯例如羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、羟基丙基(甲基)丙烯酸酯和羟基丁基(甲基)丙烯酸酯的N-乙烯基甲酰胺加合物,其通常具有结构 $\text{HC}(=\text{O})\text{N}(\text{CHR}=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OR}'\text{OH}$ (R=H或 CH_3 , R' =亚烷基,例如亚乙基、亚丙基、亚丁基)以及不饱和的醇和胺以及羟基和氨基取代的乙烯基芳族化合物例如烯丙醇和羟基苯乙烯。

[0075] 使用每分子含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物作为本发明单官能化合物中的Z部分的来源,其中Z为键合至R的含有至少一个环状结构基元的单价部分。先前已详细讨论了合适的环状结构基元并且能够与异氰酸酯基团反应形成氨基甲酸酯(在羟基的情况下)或脲基(在氨基的情况下)连接单元的含有这种环状结构基元和单个羟基基团(-OH)或单个氨基基团(伯或仲)的任何化合物均可用于合成本发明单官能化合

物。

[0076] 羟基或氨基基团可直接取代在环状结构基元上(即,氧或氮原子直接键合至环状结构的一部分的原子,例如碳原子)或可通过非环状部分例如亚烷基基团连接至环状结构基元。合适的每分子含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物包括但不限于三环癸烷甲醇,环己醇,环己烷甲醇,苯酚和其他酚类化合物,单羟基-萘,单羟基-蒽,单羟基-联苯,以及其氨基取代的类似物。

[0077] 当期望将一个或多个 Z^1 部分引入到本发明单官能化合物中时,还将至少一种每分子含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物与上述其他类型的反应物组合作为反应物使用。这类化合物的特征在于除一种或多种环状结构基元之外,每分子还含有两个羟基基团、两个氨基基团(伯或仲)或一个羟基基团和一个氨基基团。环状结构基元可为先前详细描述中的任何类型。

[0078] 这类化合物包括双酚、其环氧烷(例如环氧乙烷、环氧丙烷)加合物和其氢化衍生物例如双酚-A及其环氧烷加合物、双酚-F及其环氧烷加合物、氢化双酚-A及其环氧烷加合物、氢化双酚-F及其环氧烷加合物、环己烷二醇及其环氧烷加合物、环己烷二甲醇及其环氧烷加合物、三环癸烷二甲醇(包括其所有异构体例如3,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、4,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷、3,9-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷和4,9-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷以及其混合物)及其环氧烷加合物、三环癸烷二乙醇及其环氧烷加合物、亚二甲苯基二醇以其环氧烷加合物、二羟基苯及其环氧烷加合物、二羟基萘及其环氧烷加合物、二羟基蒽及其环氧烷加合物、二羟基联苯及其环氧烷加合物等以及其氨基官能化类似物。

[0079] 在本发明的各种实施方案中,将上述反应物组合并使用受控的化学计量以连续的逐步方式彼此反应,从而以高产率/纯度获得本发明单官能化合物。例如,本发明单官能化合物的合成可使用以下任何一种通用方法进行:

[0080] 方法1:步骤1: $A+B \rightarrow A-B$

[0081] 步骤2: $A-B+C \rightarrow A-B-C$

[0082] 方法2:步骤1: $B+C \rightarrow B-C$

[0083] 步骤2: $A+B-C \rightarrow A-B-C$

[0084] 方法3:步骤1: $A+B+D \rightarrow A(B-D)_m$

[0085] 步骤2: $A(B-D)_m+B+C \rightarrow A(B-D)_mB-C$

[0086] 方法4:步骤1: $D+B+C \rightarrow (B-D)_mB-C$

[0087] 步骤2: $A+(B-D)_mB-C \rightarrow A(B-D)_mB-C$

[0088] A=每分子含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物

[0089] B=二异氰酸酯

[0090] C=每分子含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物

[0091] D=每分子含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物

[0092] 方法1和2可用于式(I)中的m为0的实施方案,而方法3和4可用于m的值为1或更大的实施方案。就每种方式的每个步骤依赖异氰酸酯基团和羟基基团或氨基基团之间形成氨基甲酸酯-或脲基-反应的程度而言,这种反应可通过使用催化剂(例如锡催化剂)和/或加

热来加速。虽然可存在惰性溶剂以用作反应介质,但在其他实施方案中,反应以纯物质(没有溶剂)进行。可使用的示例性合成步骤的进一步提供如下。

[0093] 方法1可涉及以下步骤:

[0094] a) 使含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物与二异氰酸酯以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物和二异氰酸酯的1:1加合物,并且含有单个可自由基聚合的官能团、单个异氰酸酯基团和氨基甲酸酯或脲基连接单元;

[0095] b) 使中间产物与含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物反应。

[0096] 方法2可涉及以下步骤:

[0097] 使i) 含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物、ii) 二异氰酸酯和iii) 含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物、二异氰酸酯和含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的1:X:Y加合物,并且含有单个可自由基聚合的官能团、单个异氰酸酯基团和两个或更多个氨基甲酸酯或脲基连接单元,其中X为1或更大的整数并且代表每摩尔含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合物中的含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的摩尔数,以及 $Y=X+1$ 并且代表每摩尔含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合物中的二异氰酸酯的摩尔数;

[0098] b) 使中间产物与含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物反应。

[0099] 方法3可涉及以下步骤:

[0100] a) 使含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物与二异氰酸酯以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物和二异氰酸酯的1:1加合物,并且含有至少一个环状结构基元、单个异氰酸酯基团和氨基甲酸酯或脲基连接单元;

[0101] b) 使中间产物与含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物反应。

[0102] 方法4可涉及以下步骤:

[0103] a) 使i) 含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物、ii) 二异氰酸酯和iii) 含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物、二异氰酸酯和含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的1:X:Y加合物,并且含有至少两个环状结构基元、单个异氰酸酯基团和两个或更多个氨基甲酸酯或脲基连接单元,其中X为1或更大的整数并且代表每摩尔含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合物中的含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的摩尔数,以及 $Y=X+1$ 并且代表每摩尔含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合物中的二异氰酸酯的摩尔数;

[0104] b) 使中间产物与含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物

反应。

[0105] 如果期望的话,可对按照方法1-4的步骤获得的反应产物进行一个或多个进一步的处理或纯化步骤,例如除去溶剂、脱色、除去/分离未反应的反应物和/或副产物(通过诸如蒸馏、提取(萃取)、过滤等技术)等。

[0106] 本发明单官能化合物的用途

[0107] 本文所述的本发明单官能化合物可适合用作待通过自由基聚合或其他类型的聚合(例如阳离子聚合)进行固化的组合物的组分。在各种实施方案中,一种或多种本发明单官能化合物与一种或多种也能够通过自由基聚合或其他这类方式固化的其他类型的化合物(例如,常规或已知的(甲基)丙烯酸酯)组合使用。

[0108] 这类组合物的最终用途应用包括但不限于油墨、涂料、胶粘剂、3D打印树脂、模塑树脂、密封剂等。例如,根据本发明的一种或多种本发明单官能化合物可在涂料或油墨配制物中以1-20重量%的水平使用,以有助于减少涂料或油墨在固化时的收缩并且改进这类配制物的胶粘性质这两者。本发明单官能化合物也可在收缩/可热成形油墨配制物中以1-50重量%的水平使用,以有助于改进这类配制物的粘附性和一致性特征。在又一个应用中,本发明单官能化合物可用作3D打印树脂配制物的主要成分(例如,50-90重量%),以在固化时向该配制物提供类似热塑性的性质。本发明单官能化合物还可用作胶粘剂配制物中的主要成分(例如,以50-100重量%的水平),其可用作例如UV可固化的层压胶粘剂或UV可固化的热熔胶粘剂。

[0109] 由包含一种或多种如本文所述的本发明单官能化合物的可固化组合物制备的固化组合物可用于例如三维制品(其中三维制品可基本上由固化组合物组成或由其组成),涂覆制品(其中基材涂覆有一层或多层固化组合物),层压或粘附制品(其中制品的第一部件通过固化组合物层压或粘附至第二部件)或打印制品(其中使用固化组合物将图形等压印在基材上,例如纸、塑料或金属基材上)。

[0110] 含有根据本发明的一种或多种本发明单官能化合物的组合物的固化可通过任何合适的方法进行,例如自由基和/或阳离子聚合。可固化组合物中可存在一种或多种引发剂,例如自由基引发剂(例如光引发剂、过氧化物引发剂)。在固化之前,可以任何已知的常规方式将组合物施加至基材表面,例如通过喷涂、刀涂、辊涂、流延、鼓涂、浸渍等以及其组合。还可使用使用转移过程间接施加。基材可为任何商业上相关的基材,例如高表面能基材或低表面能基材,例如分别地金属基材或塑料基材。基材可包括金属,纸,纸板,玻璃,热塑性塑料例如聚烯烃、聚碳酸酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)及其共混物,复合材料,木材,皮革以及其组合。当用作胶粘剂时,可将组合物置于两个基材之间,然后固化,固化组合物由此将基材结合在一起。

[0111] 可通过向组合物供应能量加速或促进固化,例如通过加热组合物和/或通过将组合物暴露于辐射源,例如可见光或UV光、红外辐射和/或电子束辐射。因此,固化组合物可被认为是可固化组合物通过固化形成的反应产物。

[0112] 可将多个根据本发明的组合物的层施加至基材表面;可同时固化(例如,通过暴露于单剂量的辐射)所述多个层,或者可在施加其他(另外)组合物的层之前依次固化各层。

[0113] 本文所述的本发明单官能化合物尤其可用于3D打印树脂配制物,即,旨在用于使用3D打印技术制造三维制品的组合物。这类三维制品可为自立式的/自支撑式的,并且可基

本上由已经固化的包含一种或多种本发明单官能化合物和可能的一种或多种另外的可自由基固化的单体和/或低聚物以及其他组份例如引发剂、填料等的组合物组成或由其组成。三维制品还可为复合材料,包括至少一种基本上由如前所述的固化组合物组成或由其组成的组分,以及至少一种包含除这种固化组合物之外的一种或多种材料的另外的组分(例如金属组分或热塑性塑料组分)。与其中本发明单官能化合物被常规的多官能氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(每分子含有两个或更多个可自由基聚合的官能团)替代的类似组合物相比,本发明单官能化合物的存在有助于减少组合物在固化时显示出的收缩量。

[0114] 使用根据本发明的一种或多种本发明单官能化合物制备三维制品的方法可包括以下步骤:

[0115] a) 将包含根据本发明的至少一种本发明单官能化合物的组合物的第一层涂覆到表面上;

[0116] b) 使第一层固化以提供固化的第一层;

[0117] c) 将该组合物的第二层涂覆到固化的第一层上;

[0118] d) 使第二层固化以提供粘附至固化的第一层的固化的第二层;和

[0119] e) 以期望的次数重复步骤c)和d)以构建三维制品。

[0120] 尽管固化步骤可通过任何合适的方式进行(其在某些情况下取决于组合物中存在的组分),但在本发明的某些实施方案中,通过将待固化的层暴露于有效量的辐射(例如,电子束辐射、UV辐射、可见光等)来实现固化。

[0121] 相应地,在各种实施方案中,本发明提供了包括以下步骤的方法:

[0122] a) 将包含根据本发明的至少一种本发明单官能化合物的且为液体形式的组合物的第一层涂覆到表面上;

[0123] b) 将第一层以图像的方式(imagewise)暴露于光化辐射以形成第一暴露成像的横截面,其中辐射具有足够的强度和持续时间以引起暴露区域中的层的至少部分固化(例如,至少80%或至少90%固化);

[0124] c) 将组合物的另外的层涂覆到先前暴露成像的横截面上;

[0125] d) 将另外的层以图像的方式暴露于光化辐射以形成另外的成像的横截面,其中辐射具有足够的强度和持续时间以引起暴露区域中的另外的层至少部分固化(例如,至少80%或至少90%固化),并且使得另外的层粘附至先前暴露成像的横截面;

[0126] e) 以期望的次数重复步骤c)和d)以构建三维制品。

[0127] 基于本发明单官能化合物的组合物

[0128] 如前所述,可将本发明的本发明单官能化合物与一种或多种其他组分配制,特别是引发剂和/或其他类型的可自由基固化的化合物,以提供可用作油墨、模塑树脂、3D印刷树脂、涂料、密封剂和胶粘剂的可固化组合物。

[0129] 适合与本发明的本发明单官能化合物组合使用的烯键式不饱和化合物包括含有至少一个碳-碳双键、特别是能够参与自由基反应的碳-碳双键的化合物,其中碳-碳双键中的至少一个碳变为以共价键方式键合至第二分子中的原子,特别是碳原子。这类反应可引起聚合或固化,由此烯键式不饱和化合物变为聚合基质或聚合链的一部分。在本发明的各种实施方案中,另外的烯键式不饱和化合物可每分子含有一个、两个、三个、四个、五个或更多个碳-碳双键。在本发明的组合物中可使用含有不同数目的碳-碳双键的多种烯键式不饱

和化合物的组合。碳-碳双键可作为 α,β -不饱和羰基部分的一部分存在,例如 α,β -不饱和酯部分例如丙烯酸酯官能团或甲基丙烯酸酯官能团。碳-碳双键还可以乙烯基基团- $\text{CH}=\text{CH}_2$ (例如烯丙基基团, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) 的形式存在于另外的烯键式不饱和化合物中。在另外的烯键式不饱和化合物中可存在两种或更多种不同类型的含有碳-碳双键的官能团。例如,烯键式不饱和化合物可含有两个或更多个选自乙烯基基团(包括烯丙基基团)、丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团以及其组合的官能团。

[0130] 在各种实施方案中,除一种或多种如本文所述的本发明单官能化合物之外,本发明的组合物还可含有一种或多种能够进行自由基聚合(固化)的(甲基)丙烯酸酯官能化合物。如本文所使用,术语“(甲基)丙烯酸酯”是指甲基丙烯酸酯($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)以及丙烯酸酯($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2$)官能团。合适的可自由基固化的(甲基)丙烯酸酯包括每分子含有一个、两个、三个、四个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团的化合物;可自由基固化的(甲基)丙烯酸酯可为低聚物或单体。所述至少一种另外的烯键式不饱和单体或低聚物可包括,例如,至少一种选自环状、直链和支链的单-、二-和三-(甲基)丙烯酸酯-官能化的单体和低聚物的化合物。

[0131] 相对于本发明单官能化合物的量计的另外的可自由基固化的化合物的量不被认为是关键的,并且可按照情况或期望进行选择或控制以获得组合物或由其获得的固化树脂中的某些性质。

[0132] 合适的可自由基固化的(甲基)丙烯酸酯低聚物包括,例如,聚酯(甲基)丙烯酸酯、环氧基(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯低聚物、环氧官能的(甲基)丙烯酸酯低聚物以及其组合。可选择这类低聚物并且与本发明单官能化合物组合使用,以增强含有本发明单官能化合物的固化组合物的柔韧性、强度和/或模量等属性。

[0133] 示例性聚酯(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物与羟基基团封端的聚酯多元醇的反应产物。可这样实施反应过程使得在聚酯(甲基)丙烯酸酯中保留显著浓度的残余羟基基团,或者可使反应过程进行为使得聚酯多元醇的所有或基本上所有的羟基基团都已经(甲基)丙烯酸酯化。聚酯多元醇可通过多羟基官能组分(特别是二醇)和多元羧酸官能化合物(特别是二羧酸和酸酐)的缩聚反应制备。多羟基官能和多羧酸官能组分可各自具有直链、支链、脂环族或芳族结构,并且可单独使用或作为混合物使用。

[0134] 合适的环氧基(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缩水甘油醚或酯的反应产物。

[0135] 合适的聚醚(甲基)丙烯酸酯包括但不限于丙烯酸或甲基丙烯酸或其混合物与聚醚醇(其为聚醚多元醇)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链物质。聚醚醇可通过环醚例如四氢呋喃或环氧烷与起始分子的开环聚合来制备。合适的起始分子包括水、羟基官能材料、聚酯多元醇和胺。

[0136] 能够用于本发明的组合物的聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(有时也称为“氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯”)包括以(甲基)丙烯酸酯端基封端的基于脂族和/或芳族聚酯多元醇和聚醚多元醇以及脂族和/或芳族聚酯二异氰酸酯和聚醚二异氰酸酯的氨基甲酸酯。合适的聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯包括,例如,脂族的基于聚酯的氨基甲酸酯二丙烯酸酯低聚物、脂族的基于聚醚的氨基甲酸酯二丙烯酸酯低聚物以及脂族的基于聚酯/聚醚的氨基

甲酸酯二丙烯酸酯低聚物。

[0137] 在各种实施方案中,聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可通过以下来制备:使脂族和/或芳族二异氰酸酯与OH基团封端的聚酯多元醇(包括芳族、脂族和混合脂族/芳族聚酯多元醇)、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚二甲基硅氧烷多元醇或聚丁二烯多元醇或其组合反应以形成异氰酸酯官能化的低聚物,然后使其与羟基官能化的(甲基)丙烯酸酯例如羟基乙基丙烯酸酯或羟基乙基甲基丙烯酸酯反应以提供末端(甲基)丙烯酸酯基团。例如,聚氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可每分子含有两个、三个、四个或更多个(甲基)丙烯酸酯官能团。

[0138] 在本发明的某些实施方案中采用一种或多种氨基甲酸酯二丙烯酸酯。例如,组合物可包含(除本发明单官能化合物之外)至少一种氨基甲酸酯二丙烯酸酯,其包含双官能芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物、双官能脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物以及其组合。在某些实施方案中,可使用双官能芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,例如可以商品名CN9782购自Sartomer USA, LLC (Exton, Pennsylvania)的低聚物,作为所述至少一种氨基甲酸酯二丙烯酸酯。在其他实施方案中,可使用双官能脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物,例如可以商品名CN9023购自Sartomer USA, LLC的低聚物,作为所述至少一种氨基甲酸酯二丙烯酸酯。CN9782、CN9023、CN978、CN965、CN9031、CN8881和CN8886(均可购自Sartomer USA, LLC)均可有利地用作本发明的组合物中的氨基甲酸酯二丙烯酸酯。

[0139] 合适的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯低聚物(在本领域中有时也称为“丙烯酸类低聚物”)包括可描述为具有用一个或多个(甲基)丙烯酸酯基团(其可在低聚物的末端处或是丙烯酸类主链的侧基(pendant))官能化的低聚丙烯酸类主链的物质的低聚物。丙烯酸类主链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)丙烯酸酯例如C₁-C₆烷基(甲基)丙烯酸酯,以及官能化的(甲基)丙烯酸酯例如带有羟基、羧酸和/或环氧基基团的(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方法制备,例如使单体(其至少一部分用羟基、羧酸和/或环氧基基团官能化(例如,羟基烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯))低聚,以获得官能化的低聚物中间体,然后使其与一种或多种含(甲基)丙烯酸酯的反应物反应,以引入期望的(甲基)丙烯酸酯官能团。例如,合适的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯低聚物可以商品名CN820、CN821、CN822和CN823商购自Sartomer USA, LLC。

[0140] 适合用于本发明的可自由基固化的单体包括以下类型的单体(其中“官能”是指每分子中(甲基)丙烯酸酯官能团的数目,例如,单官能=每分子一个(甲基)丙烯酸酯基团,双官能=每分子两个(甲基)丙烯酸酯基团):

[0141] i) 环状单官能(甲基)丙烯酸酯单体,例如(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己基酯以及其烷氧基化类似物;

[0142] ii) 直链和支链单官能(甲基)丙烯酸酯单体,例如(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙氧基乙基酯、多亚乙基单(甲基)丙烯酸酯(聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯)、新戊二醇(甲基)丙烯酸酯以及其烷氧基化类似物;

[0143] iii) 环状双官能(甲基)丙烯酸酯单体,例如三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯以及其烷氧基化类似物;

[0144] iv) 直链双官能(甲基)丙烯酸酯单体,例如多亚乙基二(甲基)丙烯酸酯(聚乙二醇

二(甲基)丙烯酸酯)、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯以及其烷氧基化类似物;

[0145] v) 三官能(甲基)丙烯酸酯单体,例如异氰脲酸三烯丙酯三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基三(甲基)丙烯酸酯以及其烷氧基化类似物。

[0146] 这些单体可用于降低本发明的组合物的粘度,并且调节通过使组合物固化获得的成品的柔韧性、强度和/或模量等性质。

[0147] 合适的可自由基固化的单体的说明性实例包括1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化脂族二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷基二(甲基)丙烯酸酯环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、正烷烃二(甲基)丙烯酸酯、聚醚二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚酯二(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、丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、高度丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、2(2-乙氧基乙氧基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、3,3,5-三甲基环己基(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化月桂基(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化苯酚(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化四氢糠基(甲基)丙烯酸酯、己内酯(甲基)丙烯酸酯、环状三羟甲基丙烷缩甲醛(甲基)丙烯酸酯、脂环族丙烯酸酯单体、二环戊二烯基(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇甲醚(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化(4)壬基酚(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化壬基酚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸辛基癸酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、和/或三乙二醇乙醚(甲基)丙烯酸酯、叔丁基环己基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烷基酯、二环戊二烯二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化壬基酚(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸鲸蜡酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸山萘酯、二乙二醇乙醚(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇丁醚(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇甲醚(甲基)丙烯酸酯、十二烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、十二烷二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五/六(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二-三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化甘油基三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化甘油基三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和三(2-羟基乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯以及其组合。

[0148] 可与本发明单官能氨基甲酸酯组合使用的特别有利类型的可自由基固化的化合物包括但不限于氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯低聚物、环氧官能低聚物、环状单官能单体、直链和支链单官能单体、环状双官能单体、三官能单体以及其组合。

[0149] 在本发明的某些实施方案中,可固化组合物可含有一种或多种溶剂,特别是一种或多种有机溶剂,其可为非反应性有机溶剂。在各种实施方案中,溶剂可为相对挥发性的,例如在大气压下沸点不大于150℃的溶剂。在其他实施方案中,溶剂在大气压下的沸点可为至少40℃。

[0150] 可对溶剂进行选择以能够溶解组合物的一种或多种组分和/或调节组合物的粘度或其他流变性质。

[0151] 然而,可替代地将本发明的可固化组合物配制为含有很少或不含非反应性溶剂,例如,小于10%或小于5%或甚至0%的非反应性溶剂,基于组合物的总重量计。这类无溶剂或低溶剂组合物可使用各种组分配制,包括例如低粘度反应性稀释剂和/或水,对其进行选择以使组合物的粘度足够低,甚至在不存在溶剂的情况下,仍可在合适的施加温度下将组合物容易地施加至基材表面,以形成相对较薄的均匀的层。

[0152] 合适的溶剂可包括,例如,有机溶剂,例如:酮(非环酮和环酮)例如丙酮、甲基乙基酮、异丁基乙基酮和环戊酮;酯例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙二醇甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯和丙二醇甲醚乙酸酯;碳酸酯例如碳酸二甲酯、碳酸丙二醇酯、碳酸乙二醇酯;醇例如乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、甲醇、乙醇、正丙醇、丁醇、异丙醇和双丙酮醇;芳族溶剂例如二甲苯、苯、甲苯和乙苯;烷烃例如己烷和庚烷;二醇醚例如乙二醇单丁醚(丁基溶纤剂)、乙二醇单甲醚(2-甲氧基乙醇)、乙二醇单乙醚(2-乙氧基乙醇)、乙二醇单丙醚(2-丙氧基乙醇)、乙二醇单异丙醚(2-异丙氧基乙醇)、乙二醇单苯醚(2-苯氧基乙醇)、乙二醇单苄基醚(2-苄氧基乙醇)、二乙二醇单甲醚(甲基卡必醇)、二乙二醇单乙醚(卡必醇溶纤剂)、二乙二醇单正丁醚(2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇)、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚和乙二醇二丁醚;醚例如四氢呋喃、二甲醚、乙醚;以及酰胺例如NMP和DMF;以及其组合。

[0153] 在各种实施方案中,组合物包含至少一种选自酮、酯、碳酸酯、醇、烷烃、芳族化合物、醚、酰胺和二醇醚以及其组合的溶剂。根据本发明的某些方面,以足以使本文所述的可固化组合物充分流动以施加至基材的含量包含所述至少一种溶剂。例如,在本发明的各种实施方案中,本文所述的组合物的粘度小于4000cPs或小于3500cPs或小于3000cPs或小于2500cPs,使用Brookfield粘度计,DV-II型号,使用27主轴(其中主轴转速通常在50和200rpm之间变化,具体取决于粘度),在25℃下测量。

[0154] 在特别的实施方案中,在通过暴露于能量源(辐射,加热)固化之前,从本文所述的可固化组合物中除去所述至少一种溶剂。例如,可在能量引发固化之前通过蒸发除去溶剂。如果期望的话,可将具有施加至其表面的一层或多层可固化组合物的基材加热和/或经受气体流和/或置于真空下以促进溶剂蒸发。

[0155] 在本发明的某些实施方案中,将可固化组合物配制为含有水,而不是非反应性溶剂。这类组合物可称为水型体系,其中组合物的一种或多种或所有组分作为在水中的分散体存在。可采用乳化剂和/或分散剂来产生和维持组合物组分的稳定水分散体。在某些实施

方案中,组合物的一种或多种组分可为自分散的。这种水型组合物可施加至基材的表面,其中水用于降低组合物的粘度。然后可处理所施加的组合物的层以除去水(例如,通过蒸发),其中涂层随后固化(例如,通过加热和/或暴露于辐射能)。可在水蒸发之后固化组合物的可自由基聚合组分,包括本发明单官能化合物(例如,通过适当的能量源辐射涂层)。

[0156] 在本发明的某些实施方案中,含有一种或多种如本文所述的本发明单官能化合物的组合物包括至少一种光引发剂并且可用辐射能固化。例如,光引发剂可选自 α -羟基酮、苯基乙醛酸酯、苄基二甲基缩酮、 α -氨基酮、单酰基膦、双酰基膦、氧化膦、金属茂以及其组合。在特别的实施方案中,所述至少一种光引发剂可为1-羟基-环己基-苯基-酮和/或2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮。在其他实施方案中,所述至少一种光引发剂是或包括氧化膦,特别是双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦。

[0157] 合适的光引发剂包括但不限于2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-氯蒽醌、2-苄基蒽醌(benzoyanthraquinone)、2-叔丁基蒽醌、1,2-苯并-9,10-蒽醌、苄基、苯偶姻、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、米氏酮(Michler's ketone)、二苯甲酮、4,4'-双-(二乙基氨基)二苯甲酮、苯乙酮、2,2-二乙基氧基苯乙酮、二乙基氧基苯乙酮、2-异丙基噻吨酮、噻吨酮、二乙基噻吨酮、1,5-乙炔基乙酰基萘、乙基-对-二甲基氨基苯甲酸酯、苯偶酰酮、 α -羟基酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苄基二甲基缩酮、苯偶酰缩酮(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-(甲基巯基)苯基]-2-吗啉代丙酮-1,2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙酮、低聚 α -羟基酮、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、乙基-4-二甲基氨基苯甲酸酯、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸(phosphinate)乙酯、茴香醚、蒽醌、蒽醌-2-磺酸、一水合钠盐、(苯)三羰基铬、苯偶酰、苯偶姻异丁基醚、二苯甲酮/1-羟基环己基苯基酮、50/50共混物、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、4-苯甲酰联苯、2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉基丁酰苯、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、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(2-hydroxy-2-methylpropiophenone)、50/50共混物、4'-乙氧基苯乙酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)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-酮以及其组合。

[0158] 光引发剂的量不被认为是关键的,但根据所选择的光引发剂、组合物中存在的可自由基聚合的烯键式不饱和化合物的量、辐射源和所使用的辐射条件以及其他因素可按照情况适当地改变。然而,通常光引发剂的量可为0.05重量%至5重量%,基于组合物的总重量计(不包括可能存在的任何水或非反应性溶剂)。

[0159] 在本发明的某些实施方案中,本文所述的可固化组合物不包括任何引发剂并且可用电子束能量固化。在其他实施方案中,本文所述的组合物包括至少一种自由基引发剂,其在加热时或在促进剂的存在下分解并且可化学固化(即,不必将组合物暴露于辐射)。在加

热时或在促进剂的存在下分解的所述至少一种自由基引发剂可例如包含过氧化物或偶氮化合物。用于此目的的合适的过氧化物可包括含有至少一个过氧(-O-O-)部分的任何化合物,特别是任何有机化合物,例如二烷基、二芳基和芳基/烷基过氧化物、氢过氧化物、过碳酸酯(盐)、过酯、过酸、酰基过氧化物等。所述至少一种促进剂可包含,例如,至少一种叔胺和/或一种或多种基于金属盐的其他还原剂(例如,过渡金属的羧酸盐,例如铁、钴、锰、钕等以及其组合)。可对促进剂进行选择以促进自由基引发剂在室温或环境温度下的分解以产生活性自由基物质,从而实现组合物的固化而不必加热或烘烤组合物。在其他实施方案中,不存在促进剂,并且将组合物加热至有效引起自由基引发剂分解的温度,并且产生自由基物质,其引发组合物中存在的可自由基聚合的化合物的固化。

[0160] 因此,在本发明的各种实施方案中,本文所述的组合物可通过选自以下的技术固化:辐射固化(UV辐射或电子束固化)、电子束固化、化学固化(使用在加热时或在促进剂的存在下分解的自由基引发剂,例如过氧化物固化)、热固化或其组合。

[0161] 本发明的组合物可任选地含有一种或多种添加剂代替上述成分或除上述成分之外还含有一种或多种添加剂。这些添加剂包括但不限于抗氧化剂,紫外线吸收剂,光稳定剂,泡沫抑制剂,流动或流平剂,着色剂,颜料,分散剂(润湿剂),滑爽添加剂,填料,触变剂,消光剂,热塑性塑料例如不含有任何可自由基聚合的官能团的丙烯酸类树脂,蜡或其他各种添加剂,包括涂料、密封剂、胶粘剂、模塑或油墨领域中常规使用的任何添加剂。

[0162] 本发明包括以下实施方式。

[0163] 1. 具有根据式(I)的结构的化合物:

[0164] $Q-(R^1Z^1)_m-RZ(I)$

[0165] 其中Q为含有单个可自由基聚合的官能团的部分,R为含氨基甲酸酯/脲基的结构单元,Z为含有至少一个环状结构基元的单价部分,各个 R^1 ,如果存在的话,独立地选择为与R相同或不同的含氨基甲酸酯/脲基的结构单元,各个 Z^1 ,如果存在的话,独立地选择为含有至少一个环状结构基元的二价部分,并且m为0或1或更大的整数。

[0166] 2. 项1的化合物,其中Q中的单个可自由基聚合的官能团为单烯键式不饱和官能团,特别地具有羰基基团的 α -位的碳-碳双键。

[0167] 3. 项1或2的化合物,其中Q中的单个可自由基聚合的官能团选自烯丙基基团和(甲基)丙烯酸酯基团。

[0168] 4. 项1至3中任一项的化合物,其中Q为具有结构 $H_2C=C(R^2)C(=O)-O-R^3$ -的基团,其中 $R^2=H,CH_3$ 或 CH_2CH_3 并且 $R^3=C_2$ 至 C_6 直链或支链亚烷基基团、低聚醚部分或低聚酯部分。

[0169] 5. 项1至3中任一项的化合物,其中Q具有结构 $H_2C=CH-C(=O)OCH_2CH_2-$ 。

[0170] 6. 项1的化合物,其中m为0或1至10的整数。

[0171] 7. 项1至6中任一项的化合物,其中Z为含有至少一个选自芳族基团和脂环族基团的环状结构基元的单价部分。

[0172] 8. 项1至7中任一项的化合物,其中Z为含有至少一个选自单环、双环、三环、四环、五环和六环烃基的脂环结构基元的单价部分。

[0173] 9. 项1至8中任一项的化合物,其中Z为含有三环癸烷基团的单价部分,特别地具有结构 $-CH_2-TCD$,其中TCD为三环癸烷基团。

[0174] 10. 项1至9中任一项的化合物,其中m为1或大于1的整数,并且各个 Z^1 独立地为含

有至少一个选自芳族基团和脂环族基团的环状结构基元的二价部分。

[0175] 11. 项1至10中任一项的化合物,其中 m 为1或更大的整数,并且各个 Z^1 独立地为含有至少一个选自单环、双环、三环、四环、五环和六环烃基的脂环结构基元的二价部分。

[0176] 12. 项1至11中任一项的化合物,其中 m 为1或更大的整数,并且各个 Z^1 独立地为含有三环癸烷基团的二价部分,特别地具有结构 $-\text{CH}_2-\text{TCD}-\text{CH}_2-$,其中TCD为三环癸烷基团。

[0177] 13. 项1至12中任一项的化合物,其中各个 R 和 R^1 ,如果存在的话,独立地具有结构 $-O-C(=O)NH-R^3-NH-C(=O)-O-$,其中 R^3 为二价烃基,特别地选自亚烷基、含环的脂族基团和含环的芳族基团。

[0178] 14. 可固化组合物,其包含至少一种根据项1至13中任一项的化合物和至少一种另外的烯键式不饱和单体或低聚物。

[0179] 15. 项14的可固化组合物,其中所述至少一种另外的烯键式不饱和单体或低聚物包括至少一种选自(甲基)丙烯酸酯的化合物,特别地选自环状、直链和支链的单-、二-和三-(甲基)丙烯酸酯-官能化的单体和低聚物的化合物。

[0180] 16. 项14或15的可固化组合物,其另外包含至少一种选自引发剂、稳定剂和填料的添加剂。

[0181] 17. 固化组合物,其为项14至16中任一项的可固化组合物的反应产物(或得自项14至16中任一项的可固化组合物)。

[0182] 18. 包含根据项17的固化组合物的制品。

[0183] 19. 项18的制品,其中制品是三维制品、涂覆制品、层压制品或打印制品。

[0184] 20. 制备根据项1至13中任一项的化合物的方法,包括以下步骤:

[0185] a) 使含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物与二异氰酸酯以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物和二异氰酸酯的1:1加合物,并且含有单个可自由基聚合的官能团、单个异氰酸酯基团和氨基甲酸酯或脲基连接单元;

[0186] b) 使中间产物与含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物反应。

[0187] 21. 制备根据项1至13中任一项的化合物的方法,包括以下步骤:

[0188] a) 使i) 含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物、ii) 二异氰酸酯和iii) 含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物、二异氰酸酯和含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的1:X:Y加合物,并且含有单个可自由基聚合的官能团、单个异氰酸酯基团和两个或更多个氨基甲酸酯或脲基连接单元,其中 X 为1或更大的整数并且代表每摩尔含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合物中的含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的摩尔数,以及 $Y=X+1$ 并且代表每摩尔含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合物中的二异氰酸酯的摩尔数;

[0189] b) 使中间产物与含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物反应。

[0190] 22. 制备根据项1至13中任一项的化合物的方法,包括以下步骤:

[0191] a) 使含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物与二异氰酸酯以

有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物和二异氰酸酯的1:1加合物,并且含有至少一个环状结构基元、单个异氰酸酯基团和氨基甲酸酯或脲基连接单元;

[0192] b) 使中间产物与含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物反应。

[0193] 23. 制备根据项1至13中任一项的化合物的方法,包括以下步骤:

[0194] a) 使i) 含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物、ii) 二异氰酸酯和iii) 含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物以有效产生以下中间产物的化学计量反应,所述中间产物为含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物、二异氰酸酯和含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的1:X:Y加合物,并且含有至少两个环状结构基元、单个异氰酸酯基团和两个或更多个氨基甲酸酯或脲基连接单元,其中X为1或更大的整数并且代表每摩尔含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合物中的含有至少一个环状结构基元的二羟基、二氨基或单羟基和单氨基官能化合物的摩尔数,以及 $Y=X+1$ 并且代表每摩尔含有至少一个环状结构基元的单羟基或单氨基官能化合物的并入到加合物中的二异氰酸酯的摩尔数;

[0195] b) 使中间产物与含有单个可自由基聚合的官能团的单羟基或单氨基官能化合物反应。

[0196] 24. 制备根据项17的固化组合物的方法,包括使如项14至16中任一项所定义的可固化组合物固化。

[0197] 25. 通过使用根据项1至13中任一项的化合物制备三维制品的方法,包括以下步骤:

[0198] a) 将包含至少一种根据项1至13中任一项的化合物的组合物的第一层涂覆到表面上;

[0199] b) 使第一层固化以提供固化的第一层;

[0200] c) 将该组合物的第二层涂覆到固化的第一层上;

[0201] d) 使第二层固化以提供粘附至固化的第一层的固化的第二层;和

[0202] e) 以期望的次数重复步骤c) 和d) 以构建三维制品。

[0203] 26. 项25的方法,其中通过使该组合物的层暴露于辐射,优选UV或EB辐射,来进行固化步骤。

[0204] 27. 如项1至13中任一项所定义的化合物在可固化组合物中在涂料、胶粘剂、密封胶、油墨、3D打印树脂或模塑树脂中的用途。

实施例

[0205] 实施例1

[0206] 单官能氨基甲酸酯的制备

[0207] 该实施例说明了基于羟基乙基丙烯酸酯(HEA)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和三环癸烷甲醇(TCDM)制备根据本发明的单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯。在第一步中,将220g IPDI (Desmodur[®] I, 由Covestro制造)、0.86g Irganox[®] 1035稳定剂(由BASF制造)和0.35g

二月桂酸二丁基锡催化剂(来自Sigma-Aldrich)置于反应容器中。在搅拌下将116g HEA(由Nippon Shokubai制造)缓慢添加至反应容器中。通过控制添加HEA的速率和/或通过用水浴冷却反应容器,将反应容器的内容物保持在低于60℃。添加HEA完成后,将混合物在60℃再保持一小时。此时的反应混合物含有以下中间产物(II),其中IP为异佛尔酮部分:

[0208] $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{NH-IP-NCO}$ (II)

[0209] 施加空气喷射,然后在有效保持反应混合物的温度低于80℃的速率下在搅拌下将166g TCDM(TCD AlcoholM,由Oxea制造)缓慢添加至反应混合物中。然后在添加TCDM完成后,在搅拌下将反应混合物保持在80℃,直至残余异氰酸酯含量降至低于0.06重量%。所获得的产物是在75℃下粘度为9300mPa.s(cP)的透明液体。反应产物含有具有以下结构(III)的单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯,其中IP是异佛尔酮部分并且TCD是三环癸烷部分:

[0210] $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{NH-IP-NHC}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{-TCD}$ (III)

[0211] 实施例2

[0212] 该实施例描述了含有根据本发明的单官能化合物的配制物的制备和固化。

[0213] 使用以下组分:

[0214] CN991脂族的基于聚酯的氨基甲酸酯二丙烯酸酯低聚物(Sartomer USA, LLC)。

[0215] SR833S三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(Sartomer USA, LLC)。

[0216] SR531环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯(Sartomer USA, LLC)。

[0217] 单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯A:根据实施例1制备。

[0218] 单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯B和C:三环癸烷二甲醇单丙烯酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、三环癸烷二甲醇和三环癸烷甲醇的反应产物。

[0219] **Irgacure**[®] 819光引发剂(BASF)。

[0220] 配制物2-A和2-B各自含有40重量份CN991、30重量份SR833S、10重量份SR531和0.5重量份**Irgacure**[®] 819光引发剂。配制物2-A另外含有20重量份单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯A,配制物2-B另外含有20重量份单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯B并且配制物2-C另外含有20重量份单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯C。

[0221] 配制物测试方案

[0222] 通过标准加热和混合实践制备各组合。一旦配制物完全均匀并充分混合,粘度测量通常即为要采取的第一个性能标准。粘度测量使用Brookfield cup-and-bob型粘度计进行,其中提供足够的时间以达到稳定的温度和粘度读数。

[0223] 将模具浇铸(cast)在硅酮橡胶中以制备用于各机械测试的样品。将共混物倒入模具中产生成型体,根据ASTM D638进行拉伸测试,根据ASTM D256进行IZOD抗冲击性测试,根据ASTM D2240进行肖氏硬度测试或根据ISO78进行弯曲测试。一旦将共混物浇铸到模具中,就通过暴露于紫外光使其固化。使用100fpm(0.508m/s)线速度以600W/in²(930kW/m²) V-Bulb光谱来使实施例配制物固化。从模具中移出固化的样品,并且进行另外的抛光和切口以进行特定的测试。

[0224] 围绕应变率、预加载和前束补偿的拉伸测试控制根据ASTM D638。预计在测量长度内存在断裂,并且超出测量长度的材料失效被排除在样本群体之外。典型的样品群体为每种配制物大于(3)三个样品。模量、强度、伸长率和断裂能量值均概述在ASTM D638中并且符

合ASTM D638。

[0225] 围绕摆锤 (hammer) 选择和样品制备的冲击测试控制根据ASTM D256。断裂预计为完全断裂, 其中任何部分断裂或撕裂被排除在样本群体之外。样品群体为每种配制物大于 (5) 三个样品。根据ASTM D256记录并且计算以焦耳/米计的冲击强度值。

[0226] 根据ASTM D2240的肖氏硬度测量在 (3) 个测试试样的样品群体上进行。排除具有不适当固化水平的样品, 并且在肖氏D标度上记录硬度的值。

[0227] 模量和弯曲强度值的弯曲测试根据ISO-78。预计断裂或最大弯曲强度在5% 偏差范围内, 与此偏离的样品被排除在群体之外。根据ISO标准计算模量和强度值并且记录用于比较。

[0228] 所获得的结果示于表1:

[0229] 表1

[0230]		实施例 2-A	实施例 2-B	实施例 2-C
	25°C 下的固化前的粘度(cP 或 mPa.s)	2120	4900	6628
	拉伸性质 (ASTM D638, 类型 IV Dogbones)			
	强度(psi)	4,400	7,690	8,050
	伸长率(%)	22.3	7.3	8.5
	模量(psi)	70,277	138,062	134,175
[0231]	Izod 抗冲击性 (ASTM D256, 缺口样品)			
	抗性(J/m)	18.5	40.8	42.7
	使用三点弯曲的抗弯强度 (ISO 78)			
	抗弯强度(psi/MPa)	12,500/86.2	12,589/87.8	13,938/96.1
	弹性模量(psi/MPa)	290,700/2004	304,000/2096	312,311/2153

[0232] 实施例3

[0233] 进行另外的测试来检查根据本发明的单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯与其他类型的 (甲基) 丙烯酸类单体组合的性能。通常按照实施例2的方案制备如表2所示的配制物; 所列的配制物组分的量以重量份计。

[0234] 使用以下组分:

[0235] 单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯: 根据实施例1制备。

[0236] SR256: 2 (2-乙氧基乙氧基) 乙基丙烯酸酯 (Sartomer USA, LLC)。

[0237] SR730: 乙基三甘醇甲基丙烯酸酯 (Sartomer USA, LLC)。

[0238] SR423: 甲基丙烯酸异冰片酯 (Sartomer USA, LLC)。

[0239] CN131: 芳族单丙烯酸酯低聚物 (Sartomer USA, LLC)。

[0240] SR454: 乙氧基化 (3) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (Sartomer USA, LLC)。

[0241] SR531: 环状三羟甲基丙烷缩甲醛丙烯酸酯 (Sartomer USA, LLC)。

[0242] SR833: 三环十二烷二甲醇二丙烯酸酯。

[0243] Irgacure[®] 819 光引发剂 (BASF)。

[0244] 发现许多类型的传统丙烯酸类单体和本发明单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯之间具有良好的相容性。固化后配制物的物理性质示于表2。

[0245] 表2

	3A	3B	3C	3D
单官能氨基甲酸酯丙烯酸酯	40	40	40	40
SR256	30			
SR730	30			
SR423		30		
CN131		30		
SR454			30	
SR531			30	30
SR833				30
另外的光引发剂包				
Irgacure [®] 819	0.5	0.5	0.5	0.5
<i>Brookfield 粘度结果 – Cup and Bob 类型粘度计</i>				
粘度 @ 25°C (cP 或 mPa.s)	70	1000	330	600
<i>ASTM D638 – 使用类型 IV Dogbones 的拉伸性质</i>				
强度 (psi/MPa)	110/0.758	5,650/39.0	4,680/32.3	1,310/9.03
拉伸率 (%)	12.0	1.2	2.8	0.8
模量 (psi)	300/2.07	120,450/830	131,600/907	59,080/407

[0246]