



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102858738 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201080057942. 3

(22) 申请日 2010. 12. 16

(30) 优先权数据

61/287, 620 2009. 12. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/060668 2010. 12. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/075553 EN 2011. 06. 23

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 约翰·埃德蒙德·索特维尔 徐济庚

任康太 肯尼思·达克

山姆·伊斯特

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 李剑

(51) Int. Cl.

C07C 381/12(2006. 01)

G03F 7/00(2006. 01)

G03F 7/004(2006. 01)

G03F 7/038(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20040077745 A1, 2004. 04. 22,

CN 101466804 A, 2009. 06. 24,

审查员 吴姗姗

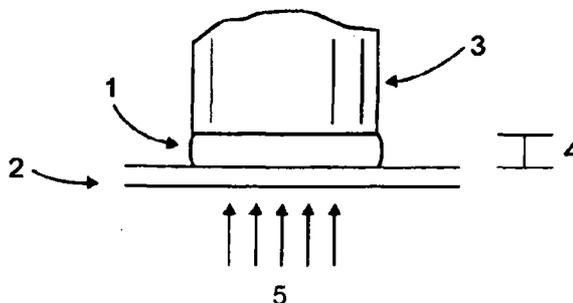
权利要求书2页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

用于加成法制造的包含三芳基铈硼酸盐阳离子光引发剂的液体可辐射固化树脂

(57) 摘要

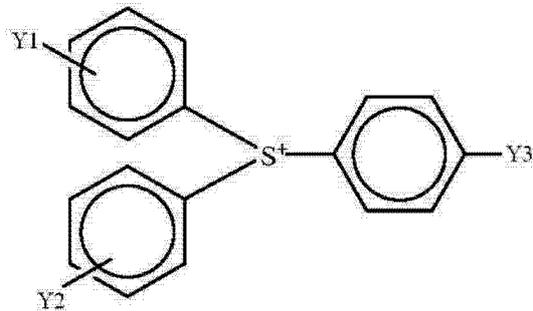
本发明公开了一种用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其包含 R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂。所述用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的使用方法以及由所述用于加成法制造的液体可辐射固化树脂制成的三维制品。



1. 一种用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其包含:

(a) 具有四(五氟苯基)硼酸根阴离子和下面式(1)的阳离子的R-取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂:

(1)



其中 Y1、Y2 和 Y3 是相同的或不同的,并且其中 Y1、Y2 或 Y3 是 R-取代的芳族硫醚,其中 R 为乙酰基或卤基;以及

(b) 相对于所述树脂的总量,10 重量%到 75 重量%的含有至少 80wt% 二氧化硅的二氧化硅纳米颗粒。

2. 如权利要求 1 所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其中,基于所述用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的重量,所述 R-取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂以 0.1wt% 到 20wt% 的量存在。

3. 如权利要求 2 中所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其进一步包含:

- a. 2-40wt% 的可自由基聚合的化合物;
- b. 10-80wt% 的可阳离子聚合的化合物;
- c. 0.1-10wt% 的自由基光引发剂。

4. 如权利要求 1-3 中任意一项所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其中,R 是乙酰基。

5. 如权利要求 1-3 中任意一项所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其中,Y1、Y2 和 Y3 是相同的。

6. 如权利要求 1-3 中任意一项所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其中,所述 R-取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂是三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐。

7. 如权利要求 6 所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其中,所述 R-取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂以 0.1wt% -2wt% 的量存在。

8. 如权利要求 7 所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其进一步包含不是 R-取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂的阳离子光引发剂。

9. 如权利要求 8 所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其进一步包含光敏剂。

10. 如权利要求 1 所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其中,所述二氧化硅纳米颗粒包含至少 95wt% 二氧化硅。

11. 如权利要求 10 所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其进一步包含 0.1 到 1wt% 的稳定剂。

12. 如权利要求 11 所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其中,所述稳定剂是液体 Na_2CO_3 溶液。

13. 如权利要求 1 所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其中,基于所述用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的重量,所述 R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂以 0.2wt% 到 4wt% 的量存在。

14. 一种用于形成三维物体的方法,其包括下列步骤:形成并用光化辐射选择性曝光权利要求 1-13 中任意一项所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的层;重复形成和选择性曝光权利要求 1-13 中任意一项所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的层的步骤多次,以得到三维物体。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中所述光化辐射的源是一个或更多个 LED。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其中,所述一个或更多个 LED 发出的光的波长为 200 - 460nm 的峰。

17. 如权利要求 15 所述的方法,其中,所述一个或更多个 LED 发出的光的波长为 340-370nm。

18. 如权利要求 15 所述的方法,其中,所述一个或更多个 LED 发出的光具有处于 365nm 的峰。

19. 一种三维物体,其由权利要求 1-13 中任意一项所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂或由权利要求 14-18 中任意一项所述的方法制成。

用于加成法制造的包含三芳基铈硼酸盐阳离子光引发剂的 液体可辐射固化树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于加成法制造工艺的液体可辐射固化树脂。

背景技术

[0002] 用于制造三维制品的加成法制造工艺是本领域已知的。加成法制造利用物体的计算机辅助设计 (CAD) 数据逐层构建三维制件。这些三维制件可以由液体树脂、粉末或其他材料制成。

[0003] 加成法制造工艺的非限制性实例为立体平版印刷 (SL)。立体平版印刷是一种用于快速制造模型、原型、图案和某些应用中的生产件的公知方法。SL 使用物体的 CAD 数据, 其中将该数据转变为三维物体的薄的横截面。这些数据加载在计算机中, 计算机控制穿过容纳在桶中的液体可辐射固化树脂组合物来扫描横截面图案的激光束, 固化成与横截面相对应的树脂的薄层。用树脂再涂布固化层, 激光束扫描另一个横截面, 从而使在前一层的顶部的另一个树脂层硬化。逐层地重复该过程直到完成三维物体。最初形成时, 该三维物体通常未完全固化, 因而可能要进行后固化 (如果需要的话)。美国专利 4, 575, 330 中描述了 SL 法的实例。

[0004] 立体平版印刷中使用了几种类型的激光, 波长范围为 193nm-355nm。使用庞大且昂贵的气体激光器来固化液体可辐射固化树脂是众所周知的。立体平版印刷系统中激光能量的传递可以是连续波 (CW) 或调 Q 脉冲。CW 激光器提供连续的激光能量, 并且能用于高速扫描过程。然而, 其输出功率有限, 在物体形成的过程中降低了固化量。结果, 所完成的物体需要额外的后固化过程。此外, 在照射点产生过多的热量, 这可能对树脂不利。此外, 激光器的使用需要在树脂上逐点扫描, 这可能很费时。

[0005] 加成法制造的其他方法使用灯或发光二极管 (LED)。LED 是利用电致发光现象产生光的半导体器件。LED 由掺杂有杂质而形成 p-n 结的半导体材料组成, 当施加电压时空穴与负电子结合而能够发光。发射光的波长由半导体源区中使用的材料决定。LED 的半导体中使用的典型材料包括例如, 元素周期表第 13 (III) 族和第 15 (V) 族的元素。这些半导体被称为 III-V 半导体, 包括例如 GaAs、GaP、GaAsP、AlGaAs、InGaAsP、AlGaInP 和 InGaN 半导体。LED 中使用的半导体的其他实例包括第 14 族 (IV-IV 半导体) 和第 12-16 族 (II-VI) 的化合物。材料的选择基于多种因素, 包括所需要的发射波长、性能参数和成本。

[0006] 早期的 LED 使用砷化镓 (GaAs) 发射红外 (IR) 辐射和低强度红光。材料科学的进步导致 LED 的发展, 现在其能够发射具有更强强度和更短波长的光, 包括其他颜色的可见光和 UV 光。可以生产发射例如从低约 100nm 至高约 900nm 的整个宽波长波谱范围内的光的各种 LED。目前, 已知的 LED UV 光源发射波长介于约 300 至约 475nm 之间的光, 其中 365nm、390nm 和 395nm 是常见的光谱输出峰。参见 E. Fred Schubert 的教科书 "Light-Emitting Diodes", 第二版, © E. Fred Schubert 2006, 由剑桥大学出版社出版。

[0007] 若干制造商提供用于商业固化应用的 LED 灯。例如, Phoseon Technology,

Summit UV Honle UV America, Inc., IST Metz GmbH, Jenton International Ltd., Lumios Solutions Ltd., Solid UV Inc., Seoul Optodevice Co., Ltd, Spectronics Corporation, Luminus Devices Inc. 和 Clearstone Technologies 是当前提供用于固化喷墨打印组合物、PVC 地板涂料组合物、金属涂料组合物、塑料涂料组合物和粘结剂组合物的 LED 灯的一些制造商。

[0008] LED 固化设备用在牙科应用中。这种设备的实例是来自 3M ESPE 的 Elipar™ FreeLight 2LED 固化灯。该设备发射在可见光区域中的光,其中峰辐射在 460nm 处。LED 设备也正被测试用于喷墨打印,例如 ISTMetz。

[0009] 尽管可得到 LED 灯,但适用于加成法制造且可通过使用 LED 灯固化的可光固化组合物在商业上不是众所周知的。例如,美国专利 No. 7, 211, 368 据称公开了一种液态立体平版印刷树脂,其包含第一聚氨酯丙烯酸酯低聚物、第一丙烯酸酯单体、聚合改性剂、不同于第一聚氨酯丙烯酸酯低聚物的第二聚氨酯丙烯酸酯低聚物、稳定剂。第一聚氨酯丙烯酸酯低聚物是脂肪族聚酯聚氨酯二丙烯酸酯低聚物,第一丙烯酸酯单体是乙氧基化的 (3) 羟甲基丙烷丙烯酸酯,聚合改性剂选自由下列组成的组:丙烯酸异冰片基酯、乙氧基化的 (5) 季戊四醇四丙烯酸酯、脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、三-(2-羟乙基)异氰尿酸酯三丙烯酸酯及其混合物。该树脂包含 5-35 重量%的脂肪族聚酯聚氨酯二丙烯酸酯低聚物和 0.5-25 重量%的乙氧基化的 (3) 羟甲基丙烷丙烯酸酯,其中该树脂包含 15-45 重量%的氧基化的 (5) 季戊四醇四丙烯酸酯。然而,'368 专利指明激光器用于固化树脂。此外'368 专利没有公开使用生成酸的光引发剂(例如阳离子光引发剂)。

[0010] 最近,人们开始关注 LED 在加成法制造工艺中的用途。美国专利 No. 6, 927, 018 和美国专利申请公开 No. 2005/0227186 声称其提供了一种使用可光活化构建材料来制造制品的方法、所制造的制品及所用系统。根据'018 专利和'186 公开的方法包括下列步骤:将可光活化构建材料的层涂覆到预选表面;用多个发光中心扫描所述层,以根据预定的光引发过程,光活化所述可光活化构建材料的层,从而导致构建材料的聚合。扫描是通过在预定距离上使用预定的光强度并重复涂覆层的步骤来完成的。将各层涂覆到紧挨着的前一层,用多个发光中心扫描所述层,以使构建材料聚合,直到完成制品。尽管'018 专利和'186 公开提到用 UV LED 和激光二极管作为适合的发光中心,但是它们没有公开有关适于 LED 固化的光激活结构材料的详细信息。

[0011] 美国专利 No. 7, 270, 528 声称其公开了一种用于实体自由成形制造的快速固化系统,其产生形成平面闪光的多个辐射发射脉冲。平面闪光引发通过实体自由成形制造机分配的可固化材料的固化。尽管'528 专利在说明书中提到 UV 发光二极管(LED)灯,例举了使用闪光灯来固化树脂的实施例。但'528 专利中所述的树脂组合物包含可阳离子固化的单体或阳离子引发剂。

[0012] 美国专利申请公开 No. 2008/0231731 或 2008/0169589 或欧洲专利申请公开 No. EP 1950032 声称公开了一种固态成像装置,其包括含有构建材料源的可替换盒以及可扩展和可伸缩的柔韧的运输膜,所述运输膜用于将构建材料逐层地从盒运输到图像平面中的构建物的表面。如果需要,该装置可以产生完全反应的构建物。据说用高强度 UV 源来固化层间的构建物。上述申请表明,用于固化构建材料的固态成像辐射可以是“导致可光固化液体反应产生固体的任何光化辐射,是可见光或 UV 源或其他源”。

[0013] 国际专利申请公开 No. WO 2008/118263 涉及一种基于代表三维物体的构建数据来构建三维物体的系统,其中该系统包括以高沉积速率以连续层沉积可辐射固化材料的挤出头。各连续层中的可辐射固化材料被冷却到自支撑的状态。据说该系统包括能根据构建数据以高分辨率选择性将连续层的部分暴露在辐射的辐射源。其声称曝光头包括高分辨率、UV 发光二极管 (LED) 的线性阵列。P71-1464CUREBAR™和 P150-3072PRINTHEAD™被描述为适用于曝光头的 UV 辐射源的实例。’263 专利申请未描述适用于在加成法制造工艺中通过 LED 固化的示例性可光固化配方。

[0014] 国际专利申请公开 WO 2005/103121 (标题为 Method for photocuring of Resin Compositions, 转让给 DSM IP Assets B.V.) 描述且要求保护一种发光二极管 (LED) 固化含有光引发体系的可固化树脂组合物的方法,其特征在于,光引发体系的吸收最大值发生的最高波长 ($\lambda_{\text{Max PIS}}$) 比 LED 的发射最大值发生的波长 (λ_{LED}) 低至少 20nm 并且低至多 100nm。该 PCT 专利申请中的发明涉及 LED 固化在结构化应用、特别在为物品加衬或再加衬的应用中的用途,并且涉及通过 LED 固化得到的含有固化树脂组合物的物体。该发明提供了一种用于为管道、罐和容器 (尤其具有大直径、具体大于 15cm 的管道和装置) (再) 加衬的简单、环境安全且容易控制的方法。说明书并未描述可 LED 辐射固化的光固化树脂。

[0015] 美国专利申请公开 No. 2007/0205528 据称公开了一种光学成型工艺,其中所用的辐射源是非相干性辐射源。’528 申请公开指明,配制可光固化的组合物,从而用传统的 (非相干性) UV 辐射而不是用激光 UV 辐射时,能产生具有更好性能的三维制品;并且声称所公开的可光固化组合更适用于 UV 非相干性辐射而不是激光 UV。尽管’528 申请公开提到“曝光系统使用来自非相干光源的辐射,例如氙气融合灯或发光二极管灯棒”,但是据称示例性曝光是根据 WO 00/21735 的方法进行,WO 00/21735 据说描述了一种设备和一种方法,其中光敏材料被暴露于光源下,通过单独控制的光调制器的至少两个调制器布置来照射材料的截面。

[0016] 美国专利申请公开 No. 2009/0267269A 或 WO 2009/132245 据称公开了一种用于实体自由成形制造 (SFF) 的连续波 (CW) 紫外 (UV) 固化系统,其中固化系统被构造为一个或更多个可 UV 固化材料的层提供 UV 辐射曝光。据报导,一次或更多次 UV 曝光可以引发由实体自由成形制造设备分配的层中的可固化材料的固化。根据’269 或’245 申请公开,用于提供单次或多次 UV 曝光的方法是使用一个或多个 UV LED,其产生 UV 辐射而不会同时产生任何显著量的红外 (IR) 辐射。

[0017] 以上表明,如下要求未获得满足:提供一种能够由 LED 光的辐射固化的用于加成法制造的可光固化树脂组合物。

[0018] 无论在加成法制造工艺中使用哪种光源,在液体可辐射固化树脂领域众所周知的是,混杂液体可辐射固化树脂能产生具有最期望的机械性能组合的固化三维制品。混杂液体可辐射固化树脂是包含可自由基聚合和可阳离子聚合组分以及光引发剂的液体可辐射固化树脂。还已知的是,液体可辐射固化树脂中的可阳离子聚合组分是产生固化三维制品的期望的机械性能组合的主要原因,然而,液体可辐射固化树脂的可阳离子聚合组分与可自由基聚合组分相比,聚合速率低很多。因此,在混杂液体可辐射固化树脂开始固化之后,固化三维制品的机械性能随时间发展。用于加成法制造但不含可自由基聚合组分的液体可辐射固化树脂是已知的,然而,通常认为这种树脂固化太慢不能用作快速成型的材料。因

而,期望增大用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的阳离子固化速率,从而能够使树脂尽可能快速地获得物理性能的最期望的组合。

[0019] 由于可阳离子聚合组分的固化速率通常比可自由基聚合组分的慢,非常期望高速率的阳离子固化。此外,期望得到使用较少的光引发剂但感光速度很快的树脂,从而使得对由液体可辐射固化树脂形成的三维制品的机械性能具有有利贡献的组分的量能够占据液体可辐射固化树脂的较大百分比。此外,在加成法制造技术中通常所用的不同波长下提供优异的感光速率的阳离子光引发剂是非常期望的。

[0020] 许多可用于加成法制造的阳离子光引发剂的热稳定性也很差。热稳定性是液体可辐射固化树脂在一定时间内暴露于某一温度之后或在储存期间保持其粘度的能力。阳离子光引发剂对光和温度都敏感。在升高的温度下或在环境温度下一段较长的时间之后,阳离子光引发剂将慢慢活化并在液体可辐射固化树脂中引发少量聚合。随着时间的推移,少量的聚合将使加成法制造用的液体可辐射固化树脂的粘度产生不期望的增大。

[0021] 包含大量无机填料的混杂液体可辐射固化树脂(所谓的经填充的组合物)是非常期望,因为完全固化的物体具有强度和刚度的组合。多年来,对于加成法制造用的液体可辐射固化树脂来说,氧化硅填料是最优选的无机填料。请参见,例如美国专利申请 2006/0100301(转让给 DSM)和 2005/0040562(转让给 3D Systems)。氧化硅颗粒主要由 SiO_2 构成。其中存在二氧化硅纳米颗粒的经填充的液体可辐射固化树脂的可商购的例子为 NanoTool™ 和 NanoForm™ 15100Series(来自 DSM Somos®)和 Accura® BlueStone™(来自 3D Systems, Inc)。

[0022] 由于无机填料对由液体可辐射固化树脂制成的三维物体的强度和刚度的影响,非常期望在液体可辐射固化树脂中有大量无机填料。然而,高填充的组合物对于加成法制造用的液体可辐射固化树脂的配制者来说提出了很多挑战。当填料的量增加时,液体可辐射固化树脂的粘度通常也增大。高粘度的液体可辐射固化树脂在一些加成法制造工艺(例如立体平版印刷)中是不期望的。

[0023] 此外,某些高填充的组合物不像无填充的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂那样是光稳定的。光稳定性是液体可辐射固化树脂在暴露于环境光和加成法制造机散射出的不期望的光之后保持其粘度的能力。因为用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含一种或更多种对环境光和加成法制造工艺中发生的不期望的散射光敏感的光引发剂,所以当其暴露于光之后,液体可辐射固化树脂中发生部分聚合。随着时间的推移,少量的聚合将使加成法制造用的液体可辐射固化树脂的粘度产生不期望的增大。由于填料产生的额外的光散射效应,所以实现良好的光稳定性对于高填充的液体可辐射固化树脂来说特别具有挑战性。

[0024] 现在,用于加成法制造的液体可辐射固化树脂最常用的阳离子光引发剂是基于铈或碘鎓阳离子与氟磷酸盐或氟锑酸盐阴离子的组合。通常锑酸盐是优选的,因为其固化速率快。然而,在一些地区,由锑酸盐基组合物制成的物体作为有害废物或有害成分的废物必须被丢弃。

[0025] 此外,由于锑酸盐对三维制品的期望应用的不利影响,通常期望锑含量低或无锑的可辐射固化组合物。例如,锑酸盐可能在熔模铸造应用中有不期望的影响。碘鎓-硼酸盐光引发剂是可行的,但缺点是,在立体平版印刷用的波长下必须敏化并且热稳定性低。磷

酸铈盐光引发剂是可得的,但固化速率差。

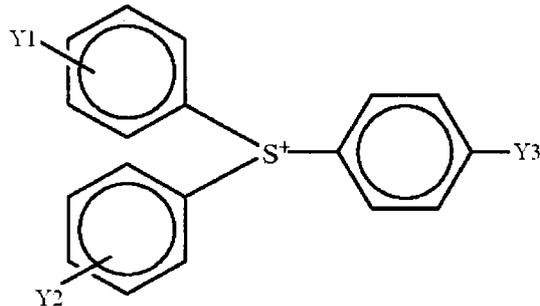
[0026] 期望这样一种用于加成法制造的阳离子光引发剂,其具有快的感光速率、在经填充的组合物中具有良好的光稳定性、良好的热稳定性并且无铈的。

[0027] 发明概述

[0028] 本发明的第一方面是一种用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其包含具有四(五氟苯基)硼酸根阴离子和下面式(1)的阳离子的 R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂:

[0029]

(1)



[0030] 其中 Y1、Y2 和 Y3 是相同的或不同的,并且其中 Y1、Y2 或 Y3 是 R- 取代的芳族硫醚,其中 R 为乙酰基或卤基。

[0031] 本发明的第二方面涉及一种用于形成三维物体的方法,其包括下列步骤:形成并选择性固化本发明第一方面所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的层;重复形成和选择性固化本发明第一方面所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的层的步骤多次,以得到三维物体。

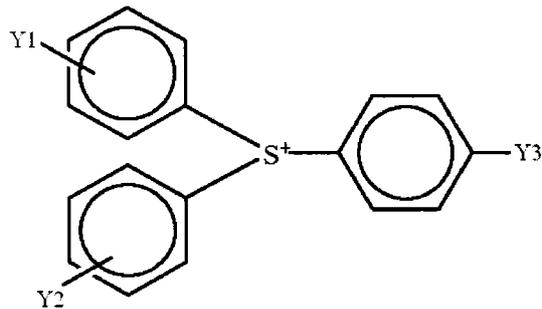
[0032] 本发明的第三方面是由本发明第一方面所述的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂形成的三维物体。

[0033] 本发明的第四方面是一种用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其包含 5wt% 到约 90wt%、优选 10wt% 到 75wt%、更优选 30wt% 到 75wt% 的无机填料,所述无机填料优选地包含大于 80wt%、优选大于 90wt%、更优选大于 95wt% 的二氧化硅;所述用于加成法制造的液体可辐射固化树脂具有约 4.5 密耳到约 7.0 密耳的 D_p,其中当所述用于加成法制造的液体可辐射固化树脂被置于设为 240rpm 的摇台并暴露于两个 15 瓦的植物水族灯(悬挂在用于加成法制造的液体可辐射固化树脂表面上方 8 英寸处)时,凝胶时间大于 200 小时,优选大于 250 小时。

[0034] 本发明的第五方面是具有四(五氟苯基)硼酸根阴离子和下面式(1)的阳离子的 R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂的用途:

[0035]

(1)



[0036] 其中 Y1、Y2 和 Y3 是相同的或不同的,并且其中 Y1、Y2 或 Y3 是 R- 取代的芳族硫醚,其中 R 为乙酰基或卤基,在金属和金属合金上。

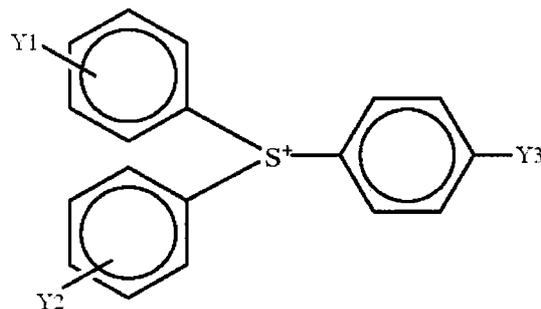
[0037] 发明详述

[0038] 美国临时专利申请 61/287620 通过引用全部结合在本文中。

[0039] 本发明的第一方面是一种用于加成法制造的液体可辐射固化树脂,其包含具有四(五氟苯基)硼酸根阴离子和下面式(1)的阳离子的 R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂:

[0040] (1)

[0041]



[0042] 其中 Y1、Y2 和 Y3 是相同的或不同的,并且其中 Y1、Y2 或 Y3 是 R- 取代的芳族硫醚,其中 R 为乙酰基或卤基。

[0043] R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂

[0044] 根据一个实施方式,用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含 R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂。阳离子光引发剂在光辐照下产生光酸(photo acid)。它们在辐照下产生 Brönsted 酸或 Lewis 酸。

[0045] 三芳基铈盐在加成法制造应用中的用途是已知的。请参见美国专利 6,368,769(转让给 Asahi Denki Kogyo),其讨论了具有四芳基硼酸根阴离子(包括四(五氟苯基)硼酸根)的三芳基铈盐以及该化合物在立体平版印刷应用中的用途。三芳基铈盐在例如 J Photopolymer Science&Tech(2000),13(1),117-118 和 J Poly Science,Part A(2008),46(11),3820-29 中公开。在 J Polymr Sci, Part A(1996),34(16),3231-3253 中公开了具有络合金属卤化物阴离子(BF₄⁻, AsF₆⁻, PF₆⁻, 和 SbF₆⁻)的三芳基铈盐 Ar₃S⁺MX_n⁻。

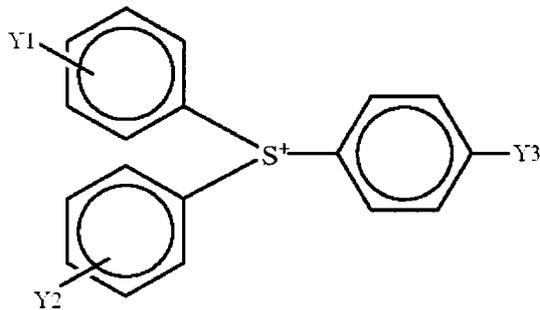
[0046] 本发明人已发现,使用 R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂作为用于加成法制造的液体可辐射固化树脂中的光引发剂能使液体可辐射固化树脂得到快的感光速率,得到良好的热稳定性,得到良好的光稳定性。

[0047] 在一个实施方式中,R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光

引发剂具有四（五氟苯基）硼酸根阴离子和下面式（1）的阳离子：

[0048]

(1)



[0049] 其中 Y1、Y2 和 Y3 是相同的或不同的，并且其中 Y1、Y2 或 Y3 是 R- 取代的芳族硫醚，其中 R 为乙酰基或卤基。

[0050] 在一个实施方式中，Y1、Y2 和 Y3 是相同的。在另一个实施方式中，Y1 和 Y2 是相同的，Y3 是不同的。Y1、Y2 或 Y3 是 R- 取代的芳族硫醚，其中 R 为乙酰基或卤基。优选地，Y1、Y2 或 Y3 是对 -R- 取代的芳族硫醚，其中 R 为乙酰基或卤基。

[0051] 一种特别优选的 R- 取代的芳族硫醚三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐阳离子光引发剂为三（4-（4-乙酰基苯基）硫苯基）硫四（五氟苯基）硼酸盐。三（4-（4-乙酰基苯基）硫苯基）硫四（五氟苯基）硼酸盐是已知的，作为 IRGACURE[®] PAG-290（之前通过开发代码 GSID4480-1 已知）出售，可购自 Ciba/BASF。

[0052] 本发明人还发现，R- 取代的芳族硫醚三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐阳离子光引发剂（例如三（4-（4-乙酰基苯基）硫苯基）硫四（五氟苯基）硼酸盐）与其他阳离子光引发剂相比，热稳定性好得多。改善的热稳定性允许用于加成法制造的液体可辐射固化树脂引入三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐阳离子光引发剂代替其他常规的阳离子光引发剂，从而在升高的温度下在较长的时间段内保持其粘度。

[0053] 此外，本发明人令人惊讶地发现，包含 R- 取代的芳族硫醚三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐阳离子光引发剂（例如三（4-（4-乙酰基苯基）硫苯基）硫四（五氟苯基）硼酸盐）与大量无机填料（例如二氧化硅基填料）组合的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂在光稳定性方面性能优异。光与无机填料（例如二氧化硅基填料）的相互作用导致高填充的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的附加稳定性问题。然而，在液体可辐射固化树脂中使用 R- 取代的芳族硫醚三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐阳离子光引发剂，与掺入常规阳离子光引发剂的树脂相比，能得到相当的临界曝光量 (E_c, E₁₀) 和穿透深度 (D_p) 值，同时实现更好的光稳定性。

[0054] 根据本发明的实施方式，用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含除了 R- 取代的芳族硫醚三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐阳离子光引发剂之外的其他阳离子光引发剂。在其他实施方式中，用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含可阳离子聚合的组分、自由基光引发剂以及可自由基聚合的组分。在一些实施方式中，用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含 R- 取代的芳族硫醚三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐阳离子光引发剂和额外的阳离子光引发剂和 / 或光敏剂，还有可阳离子聚合的组分、以及可选的可自由基聚合组分和自由基光引发剂。

[0055] 本发明的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂可通过一个或更多个在适当波

长下工作的 LED 来固化。在一个实施方式中,LED 在 200nm-460nm、优选 300nm-400nm、更优选 340nm-375nm 的波长下工作。

[0056] R-取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂可以任意适当的量存在。在一些实施方式中,为至多 20wt%,更优选至多 10wt%,更优选至多约 7wt%。在一些实施方式中,R-取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂以约 0.1wt%到约 20wt%的量存在,优选约 0.1wt%到约 10wt%,更优选约 0.1wt%到约 7wt%,最优选约 0.2wt%到约 4wt%。在一些实施方式中,R-取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂以约 0.1wt%到约 2wt%的量存在,优选约 0.1wt%到约 1.5wt%。

[0057] 其他阳离子光引发剂和光敏剂

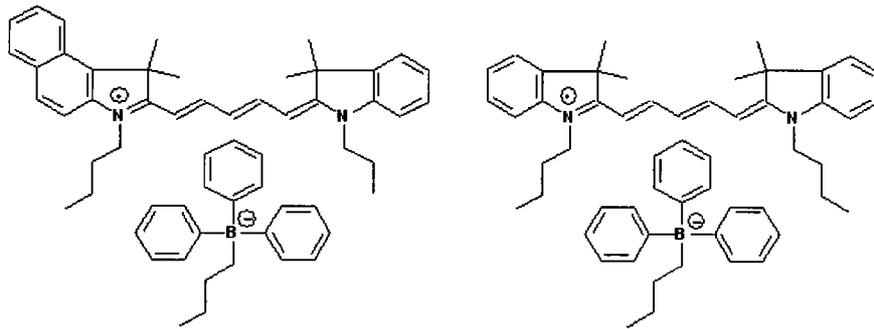
[0058] 根据一个实施方式,用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含除 R-取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂之外的其他阳离子光引发剂。可以使用任何合适的阳离子光引发剂,例如选自下列组成的组中的那些:鎓盐、卤鎓盐、氧碘盐(iodosyl salt)、硒盐、铈盐、氧化铈盐、重氮盐、茂金属盐、异喹啉盐、磷盐、钿盐、□鎓盐(tropylium salt)、二烷基苯甲酰甲基铈盐、噻喃鎓盐(thiopyrilium salt)、二芳基碘鎓盐、三芳基铈盐、铈铈酸盐、二茂铁、二(环戊二烯基铁)芳烃盐化合物、吡啶鎓盐、及其任意组合。鎓盐(例如碘鎓盐、铈盐和二茂铁)的优点为,它们是热稳定的。因而,撤除辐射光之后,任何残留的光引发剂都不会继续引起固化。阳离子光引发剂提供的优点为,它们对气氛中存在的氧气不敏感。

[0059] 阳离子光引发剂的优选混合物包括下列化合物的混合物:二[4-二苯基铈苯基]硫醚二六氟铈酸盐;硫苯氧基苯基铈六氟铈酸盐(以商品名 Chivacure 1176 得自 Chitec);三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐(来自 Ciba/BASF 的 GSID4480-1),碘鎓[4-(1-甲基乙基)苯基](4-甲基苯基)四(五氟苯基)硼酸盐(以商品名 Rhodorsil 2074 得自 Rhodia);4-[4-(2-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐(作为 SP-172)和 SP-300(均得自 Adeka)。

[0060] 在一些实施方式中,理想的是,用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含光敏剂。术语“光敏剂”用于表示任何能增大光引发聚合的速度或使聚合发生的波长移动的物质;参见 G. Odian 的教科书,Principles of Polymerization,第 3 版,1991,第 222 页。光敏剂的实例包括选自下列组成的组中的那些:甲酮类,咕吨酮类(xanthone),茈萘醇,葱,茈,茈,醌类,氧杂葱酮类(xanthone),噻吨酮类,苯甲酰基酯(benzoyl ester),二苯甲酮,及其任意组合。特别合适的光敏剂包括选自下列组成的组中的那些:[4-[(4-甲基苯基)硫]苯基]苯甲酮,异丙基-9H-噻吨-9-酮,1-茈萘醇,9-(羟甲基)葱,9,10-二乙氧基葱,9,10-二甲氧基葱,9,10-二丙氧基葱,9,10-二丁氧基葱,9-葱甲醇乙酸酯,2-乙基-9,10-二甲氧基葱,2-甲基-9,10-二甲氧基葱,2-叔丁基-9,10-二甲氧基葱,2-乙基-9,10-二乙氧基葱和 2-甲基-9,10-二乙氧基葱,葱;葱醌类,2-甲基葱醌,2-乙基葱醌,2-叔丁基葱醌,1-氯葱醌,2-戊基葱醌;噻吨酮类和咕吨酮类,异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮;甲基苯甲酰基甲酸酯、甲基-2-苯甲酰基苯甲酸酯、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮,及其任意组合。

[0061] 此外,光敏剂可与光引发剂组合以实现用发射 300-475nm 波长范围的 LED 光源的固化。适当的光引发剂的实例包括:葱醌类,例如 2-甲基葱醌,2-乙基葱醌,2-叔丁基葱醌,1-氯葱醌,2-戊基葱醌;噻吨酮类和咕吨酮类,例如异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮;甲基苯甲酰基甲酸酯(来自 Ciba 的 Darocur MBF)、甲基-2-苯甲酰基苯甲酸酯(来自 Chitec 的 Chivacure OMB)、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚(来自 Chitec 的 Chivacure BMS)、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(来自 Chitec 的 Chivacure EMK)。

[0062] 在一个实施方式中,光敏剂是荧光酮类,例如 5,7-二碘代-3-丁氧基-6-荧光酮,5,7-二碘代-3-羟基-6-荧光酮,9-氰基-5,7-二碘代-3-羟基-6-荧光酮,或光敏剂为 [0063]



[0064] ,及其任意组合。

[0065] 用于加成法制造的液体可辐射固化树脂可以包含任意适当量的光敏剂,例如,在某些实施方式中,光敏剂占组合物重量的至多约 10 重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 5 重量%;在其他实施方式中,占组合物重量的约 0.05 重量%到约 2 重量%。

[0066] 当使用光敏剂时,可以使用在较短波长处吸收的其他光引发剂。这种光引发剂的实例包括:二苯甲酮类,诸如二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮和二甲基二苯甲酮;和 1-羟基苯基甲酮类,诸如 1-羟基环己基苯基甲酮、苯基(1-羟基异丙基)甲酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮、和 4-异丙基苯基(1-羟基异丙基)甲酮、苯偶酰二甲基缩酮和低聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮](来自 Lamberti 的 Esacure KIP 150)。当这些光引发剂与光敏剂组合使用时,适用于发射约 100 到约 300nm 波长的 LED 光源。

[0067] 光敏剂或共引发剂可用于改善阳离子光引发剂的活性。其用于增大光引发聚合的速度或使聚合发生的波长移动。与上述阳离子光引发剂组合使用的敏化剂并无特别限制。多种化合物可用作光敏剂,包括杂环和稠环芳香烃、有机染料、和芳香酮。敏化剂的实例包括在如下中公开的化合物:J. V. Crivello 在 *Advances in Polymer Science*, 62, 1 (1984); 以及 J. V. Crivello & K. Dietliker, "Photoinitiators for Cationic Polymerization" in *Chemistry & technology of UV&EB formulation for coatings, inks & paints. Volume III, Photoinitiators for free radical and cationic polymerization*, by K. Dietliker; [Ed. by P. K. T. Oldring], SITA Technology Ltd, London, 1991。具体的例子包括聚芳族烃及其衍生物,例如葱、茈、茈及其衍生物,噻吨酮, α -羟基苯烷基酮,4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚,吡啶橙,以及苯并黄素 (benzoflavin)。

[0068] 用于加成法制造的液体可辐射固化树脂可以包含任何适当量的其他阳离子光引

发剂或光敏剂,例如,在一些实施方式中,占组合物重量的 0.1-10wt%;在一些实施方式中,占组合物重量的约 1 到约 8wt%;在其他实施方式中,占组合物重量的约 2 到约 6wt%。在一个实施方式中,上述范围特别适用于环氧单体。

[0069] 根据一个实施方式,用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含光引发体系,其是既有阳离子引发功能又有自由基引发功能的光引发剂。

[0070] 可阳离子聚合的组分

[0071] 根据一个实施方式,用于本发明的加成法制造的液体可辐射固化树脂包含至少一种可阳离子聚合的组分,即,通过阳离子引发或在生酸剂的存在下进行聚合的组分。可阳离子聚合的组分可以是单体、低聚物和 / 或聚合物,并且可以包含脂肪族、芳香族、脂环族、芳基脂肪族、杂环的片段、及其任意组合。合适的环醚化合物可以包含环醚基作为侧基或形成脂环族或杂环族环系的一部分的基团。

[0072] 可阳离子聚合的组分选自自由下列组成的组:环醚化合物、环状缩醛化合物、环状硫醚化合物、螺环原酸酯化合物、环状内酯化合物、乙烯基醚化合物、及其任意组合。

[0073] 可阳离子聚合的组分的实例包括环醚化合物,例如环氧化合物和氧杂环丁烷;环状内酯化合物;环状缩醛化合物;环状硫醚化合物;螺环原酸酯化合物;乙烯基醚化合物。可阳离子聚合的组分的具体例子包括双酚 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,环氧线性酚醛树脂,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-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-1,4-二氧六环,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,二氧化乙烯基环己烯,氧化苧烯,二氧化苧烯,二(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯,3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-3',4'-环氧-6'-甲基环己烷羧酸酯, ϵ -己内酯改性的 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯,三甲基己内酯改性的 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯, β -甲基-6-戊内酯改性的 3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯,亚甲基双(3,4-环氧环己烷),双环己基-3,3'-环氧化物,具有连接键 -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -CBr₂-, -C(CBr₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(CCl₃)₂-, or-CH(C₆H₅)- 的二(3,4-环氧环己基),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,乙撑双(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-丁二醇二缩水甘油醚,1,6-己二醇二缩水甘油醚,新戊二醇二缩水甘油醚,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,通过一种或更多种氧化烯烃与脂肪族多元醇(例如乙二醇、丙二醇和甘油)加成得到的聚醚多元醇的多缩水甘油醚,脂肪族长链二元酸的二缩水甘油酯,脂肪族高级醇的单缩水甘油醚,苯酚、甲酚、丁基苯酚或通过氧化烯烃与这些化合物加成得到的聚醚多元醇的单缩水甘油醚,高级脂肪酸的缩水甘油酯,环氧化大豆油,环氧丁基硬脂酸酯,环氧辛基硬脂酸酯,环氧化亚麻籽油,环氧化聚丁二烯,1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯,3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷,3-乙基-3-(3-羟丙基)氧甲基氧杂环丁烷,3-乙基-3-(4-羟丁基)氧甲基氧杂环丁烷,3-乙基-3-(5-羟戊基)氧甲基氧杂环丁烷,3-乙基-3-苯氧基甲基氧杂环丁烷,二(1-乙基(3-氧杂环丁烷基)甲基)醚,3-乙基-3-((2-乙基己氧基)甲基)氧杂环丁烷,

3-乙基-((三乙氧基甲硅烷基)丙氧基甲基)氧杂环丁烷,3-(甲基)烯丙氧基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基苯,4-氟-[1-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯,4-甲氧基-[1-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯,[1-(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)乙基]苯基醚,异丁氧甲基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚,2-乙基己基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚,乙基二乙二醇(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚,二环戊二烯(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚,二环戊烯基氧乙基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚,二环戊烯基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚,四氢糠基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚,2-羟乙基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚,2-羟丙基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚,及其任意组合。可阳离子聚合的多官能材料的实例包括树枝状聚合物,例如具有环氧或氧杂环丁烷官能团的树形大分子、线性树枝状聚合物、高支化聚合物、超支化聚合物、星形支化的聚合物、和超接枝的聚合物。树枝状聚合物可以包含一种类型可聚合官能团或不同类型的可聚合官能团,例如环氧官能团和氧杂环丁烷官能团。

[0074] 在本发明的实施方式中,可阳离子聚合的组分是至少一种选自自由脂环族环氧化物和氧杂环丁烷组成的组中的组分。在一个具体的实施方式中,可阳离子聚合的组分是氧杂环丁烷,例如含有2或更多于2个氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷。在另一个具体的实施方式中,可阳离子聚合的组分是脂环族环氧化物,例如具有2个或更多于2个环氧基的脂环族环氧化物。

[0075] 在一个具体的实施方式中,环氧化物是3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯(从Daicel Chemical可得的CELLOXIDE™ 2021P,或从Dow Chemical获得的CYRACURE™ UVR-6105),氢化的双酚A-表氯醇基环氧树脂(从Hexion可得的EPONOX™ 1510),1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚(从Hexion可得的HELOXY™ 107),二环己烷二环氧化物和纳米二氧化硅的混合物(可作为NANOPOX™得到)以及它们的任意组合。

[0076] 上述可阳离子聚合的化合物可以单独使用或两种或更多种组合使用。

[0077] 用于加成法制造的液体可辐射固化树脂可以包含任意适当量的可阳离子聚合组分,例如,在某些实施方式中,占组合物重量的至多约80重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的约10到约80重量%;在其他实施方式中,占组合物重量的约20重量%到约70重量%。

[0078] 根据实施方式,用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的可聚合组分既可通过自由基聚合又可通过阳离子聚合。这种可聚合组分的实例为乙烯基氧基化合物,例如选自下列组成的组的化合物:二(4-乙烯基氧基丁基)间苯二甲酸酯、三(4-乙烯基氧基丁基)偏苯三酸酯、及其组合。这种可聚合组分的其他实例包括在同一分子上含有丙烯酸酯基团和环氧基团、或同一分子上含有丙烯酸酯基团和氧杂环丁烷基团的那些。

[0079] 在实施方式中,用于加成法制造的可光固化树脂组合物可以包含光引发体系。光引发体系可以是自由基光引发剂或阳离子光引发剂或同一分子上既含有自由基引发功能又含有阳离子引发功能的光引发剂。光引发剂是因光的作用或光作用与增感染料的电子激发的协同作用而发生化学变化而产生自由基、酸或碱中的至少一种的化合物。

[0080] 自由基光引发剂

[0081] 通常,自由基光引发剂分成:通过裂解形成自由基的光引发剂,其被称为“Norrish

I型”；和通过夺氢形成自由基的光引发剂，其被称为“Norrish II型”。Norrish II型光引发剂需要氢供体，该氢供体起到自由基源的作用。由于引发是基于双分子反应，所以 Norrish II型光引发剂通常比基于自由基的单分子形成的 Norrish I型光引发剂慢。另一方面，NorrishII型光引发剂在近紫外光谱区域具有更好的光吸收性能。芳族酮（例如二苯甲酮、噻吨酮类、苯偶酰和醌类）在氢供体（例如醇、胺或硫醇）的存在下光解，导致从羰基化合物中产生的自由基（羰游离基型自由基）的形成和另一个得自氢供体的自由基。乙烯基单体的光聚合通常是由氢供体产生的自由基来引发。由于空间位阻和未成对电子的离域作用，羰自由基通常不与乙烯基单体反应。

[0082] 为了成功地配制用于加成法制造的液体可辐射固化树脂，需要检查组合中存在的引发剂的波长敏感性，从而确定它们是否将被选择用于提供固化光的 LED 光活化。

[0083] 根据实施方式，用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含至少一种自由基光引发剂，例如选自下列组成的组中的那些：苯甲酰基氧化膦、芳基酮、二苯甲酮类、羟基化的酮、1-羟基苯基酮、缩酮、茂金属、及其任意组合。

[0084] 在一个实施方式中，用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含至少一种选自下列组成的组中的自由基光引发剂：如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-吗啉代丙酮-1、2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苄基)-丁-1-酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮和 4,4'-双(N,N'-二甲氨基)二苯甲酮(米蚩酮)、二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、二甲氧基二苯甲酮、1-羟基环己基苯基甲酮、苯基(1-羟基异丙基)甲酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮、4-异丙基苯基(1-羟基异丙基)甲酮、低聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]、樟脑醌、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、4,4'-双(N,N'-二乙氨基)二苯甲酮、苯偶酰二甲基缩酮、双(η⁵-2-4-环戊二烯-1-基)双[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]钛、及其任意组合。

[0085] 对于发射 300-475nm 波长范围的 LED 光源（具体为在 365nm、390nm 或 395nm 处发射的那些），在该区域内吸收的适当光引发剂的实例包括：苯甲酰基氧化膦，诸如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦（来自 BASF 的 Lucirin TPO）和 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基氧化膦（来自 BASF 的 Lucirin TPO-L）、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦（来自 Ciba 的 Irgacure 819 或 BAP0）、2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-吗啉丙酮-1（来自 Ciba 的 Irgacure 907）、2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮（来自 Ciba 的 Irgacure 369）、2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苄基)-丁-1-酮（来自 Ciba 的 Irgacure 379）、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚（来自 Chitec 的 Chivacure BMS）、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮（来自 Chitec 的 Chivacure EMK）和 4,4'-双(N,N'-二甲氨基)二苯甲酮(米蚩酮)。其混合物也是适合的。

[0086] 此外，光敏剂可与光引发剂结合使用，以采用在这个波长范围内发射的 LED 光源实现固化。适当光敏剂的实例包括：葱醌类，诸如 2-甲基葱醌、2-乙基葱醌、2-叔丁基葱醌、1-氯葱醌和 2-戊基葱醌，噻吨酮类和咕吨酮类，诸如异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、和 1-氯-4-丙氧基噻吨酮，甲基苯甲酰基甲酸酯（来自 Ciba 的 Darocur MBF）、甲

基-2-苯甲酰基苯甲酸酯(来自 Chitec 的 Chivacure OMB)、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚(来自 Chitec 的 Chivacure BMS)、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(来自 Chitec 的 Chivacure EMK)。

[0087] LED UV 光源可以被设计成能够发射较短波长的光。对于在约 100nm 至约 300nm 的波长处发射的 LED 光源来说,期望使用吸收较短波长的光引发剂。当配方中存在之前所列的那些光敏剂时,可以使用在较短波长处吸收的其他光引发剂。这种光引发剂的实例包括:二苯甲酮类,诸如二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮和二甲氧基二苯甲酮;和 1-羟基苯基甲酮类,诸如 1-羟基环己基苯基甲酮、苯基(1-羟基异丙基)甲酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮、和 4-异丙基苯基(1-羟基异丙基)甲酮、苯偶酰二甲基缩酮和低聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮](来自 Lamberti 的 Esacure KIP 150)。

[0088] LED 光源还可以设计成发射可见光。对于发射波长为约 475nm 至约 900nm 光的 LED 光源来说,适当的自由基光引发剂的实例包括:樟脑醌、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(来自 Chitec 的 Chivacure EMK)、4,4'-双(N,N'-二甲基氨基)二苯甲酮(米蚩酮)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(来自 Ciba 的 Irgacure 819 或 BAPO);茂金属类,诸如双(η^5 -2-4-环戊二烯-1-基)双[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]钛(来自 Ciba 的 Irgacure 784);和来自 Spectra Group Limited Inc. 的可见光光引发剂,诸如 H-Nu470、H-Nu-535、H-Nu-635、H-Nu-Blue-640、和 H-Nu-Blue-660。对于发射波长为约 475nm 至约 900nm 光的 LED 光源来说,通常理想的是,光敏剂和光引发剂一起使用。

[0089] 在本发明的一个实施方式中,LED 发射的光是 UVA 辐射,即具有约 320 至约 400nm 波长的辐射。在本发明的一个实施方式中,LED 发射的光是 UVB 辐射,即具有约 280 至约 320nm 波长的辐射。在本发明的一个实施方式中,LED 发射的光是 UVC 辐射,即具有约 100 至约 280nm 波长的辐射。

[0090] 用于加成法制造的液体可辐射固化树脂可以包含任意适当量的自由基光引发剂,例如,在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 10 重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的约 0.1 到约 10 重量%;在其他实施方式中,占组合物重量的约 1 重量%到约 6 重量%。

[0091] 可自由基聚合的组分

[0092] 根据本发明的一个实施方式,本发明的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含至少一种可自由基聚合的组分(即,通过自由基引发而进行聚合的组分)。可自由基聚合的组分是单体、低聚物、和/或聚合物;它们是单官能或多官能的材料,即,具有 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 或更多个可通过自由基引发而聚合的官能团,可以包含脂肪族、芳香族、脂环族、芳基脂肪族、杂环片段、或其任意组合。多官能材料的实例包括树枝状聚合物,例如树形大分子、线性树枝状聚合物、高支化聚合物、超支化聚合物、星形支化的聚合物、和超接枝的聚合物;参见 US2009/0093564A1。树枝状聚合物可以包含一种类型可聚合官能团或不同类型的可聚合官能团,例如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯官能团。

[0093] 可自由基聚合的组分包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸三环癸基酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸

4-丁基环己基酯、丙烯酰吗啉、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丁基酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异冰酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、丙烯酰己内酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八酯、异硬脂醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸丁氧乙基酯、(甲基)丙烯酸乙氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苄酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、 β -(甲基)丙烯酸羧乙酯、邻苯二甲酸(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸丁基氨基甲酰基乙酯、N-异丙基(甲基)丙烯酰基氟化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 7-氨基-3,7-二甲基辛基酯。

[0094] 多官能的可自由基聚合的组分包括具有(甲基)丙烯酰基的那些,例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙基)氧]乙基]-5-乙基-1,3-二噁烷-5-基]甲基丙烯酸酯、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧螺[5.5]十一烷二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、磷酸单(甲基)丙烯酸酯和磷酸二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯 C₇-C₂₀烷基酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸二(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、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三环癸二基二甲基二(甲基)丙烯酸酯以及前面任何一种单体的烷氧基化的变体(例如乙氧基化和/或丙氧基化的),还有环氧乙烷或环氧丙烷与双酚 A 的加合物的二醇的二(甲基)丙烯酸酯,以及环氧乙烷或环氧丙烷与氢化双酚 A 的加合物的二醇的二(甲基)丙烯酸酯,环氧(甲基)丙烯酸酯(其为双酚 A 二缩水甘油基醚与(甲基)丙烯酸酯加合物),聚烷氧基化的双酚 A 的二丙烯酸酯,三乙二醇二乙基醚,羟乙基丙烯酸酯的加合物。

[0095] 根据一个实施方式,多官能组分的多官能(甲基)丙烯酸酯可以包含全甲基丙烯酰基、全丙烯酰基、或甲基丙烯酰基与丙烯酰基的任意组合。在一个实施方式中,可自由基聚合的组合选自自由下列组成的组:双酚 A 二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的双酚 A 或双酚 F 二(甲基)丙烯酸酯、二环戊二烯二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙基)氧]乙基]-5-乙基-1,3-二噁烷-5-基]甲基丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、丙氧基

化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、和丙氧基化的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、及其任意组合。

[0096] 在另一个实施方式中,可自由基聚合的组分选自下列组成的组:双酚 A 二缩水甘油醚二丙烯酸酯、二环戊二烯二甲醇二丙烯酸酯、[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙基)氧]乙基]-5-乙基-1,3-二噁烷-5-基]甲基丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、和丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、及其任意组合。

[0097] 在一些具体的实施方式中,用于本发明的加成法制造的液体可辐射固化树脂包含双酚 A 二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、二环戊二烯二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、和/或丙氧基化的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯中的一种或更多种,更具体地包含双酚 A 二缩水甘油醚二丙烯酸酯、二环戊二烯二甲醇二丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、和/或丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯中的一种或更多种。

[0098] 用于加成法制造的液体可辐射固化树脂可以包含任意适当量的可自由基聚合组分,例如,在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 40 重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的约 2 到约 40 重量%;在其他实施方式中,占组合物重量的约 10 重量%到约 40 重量%;在其他实施方式中,占组合物重量的约 10 重量%到约 25 重量%。

[0099] 稳定剂

[0100] 在本发明的实施方式中,用于加成法制造的液体可辐射固化树脂包含稳定剂。为了防止粘度的增大(例如在固体成像工艺中使用期间的粘度的增大),经常向组合物中加入稳定剂。可用的稳定剂包括美国专利 5,665,792 中描述的那些,其全部内容通过引用结合于此。这些稳定剂通常是 IA 族和 IIA 族金属的烃基羧酸盐。这些盐的最优选的实例是碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸铷。在经填充的组合物中固体稳定剂通常不是优选的。15~23% 的碳酸钠溶液对于本发明的配方来说是优选的,推荐量可以在占组合物重量的 0.05-3.0% 之间变化,更优选占组合物重量的 0.05-1.0wt%,更优选占组合物重量的 0.1-0.5%。可选择的稳定剂还有聚乙烯基吡咯烷酮和聚丙烯腈。

[0101] 其他组分

[0102] 其他可能的添加剂包括染料、颜料、滑石、玻璃粉、氧化铝、水合氧化铝、氧化镁、氢氧化镁、硫酸钡、硫酸钙、碳酸钙、碳酸镁、硅酸盐矿、硅藻土、硅砂、石英粉、氧化钛、铝粉、青铜粉、锌粉、铜粉、铅粉、金粉、银灰(silver dust)、玻璃纤维、钛酸钾晶须、碳晶须、蓝宝石晶须、氧化铍晶须、碳化硼晶须、碳化硅晶须、氮化硅晶须、玻璃珠、空心玻璃珠、金属氧化物以及钛酸钾晶须、抗氧化剂、湿润剂、用于自由基光引发剂的光敏剂、自由基链转移剂、流平剂、脱泡剂、表面活性剂等等。

[0103] 根据一个实施方式,用于加成法制造的液体可辐射固化树脂可以进一步包含链转移剂,特别是阳离子单体用的链转移剂。链转移剂具有含活泼氢的官能团。含有活泼氢的官能团的实例包括氨基、酰胺基、羟基、磺基和硫羟基。在一个实施方式中,链转移剂终止一种聚合(即,阳离子聚合或自由基聚合)的增长,引发不同类型的聚合(即,自由基聚合或阳离子聚合)。根据一个实施方式,向不同单体的链转移是优选的机理。在一些实施方式中,链转移往往产生支化的分子或交联的分子。因而,链转移提供了用于控制经固化的树脂组合物的分子量分布、交联密度、热性能、和/或机械性能的途径。

[0104] 可以使用任何合适的链转移剂。例如,可阳离子聚合组分用的链转移剂为含有羟基的化合物,例如含有 2 个或多个 2 个羟基的化合物。在一个实施方式中,链转移剂选自自由下列组成的组:聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、乙氧基化或丙氧基化的具有羟基的脂族或芳香族化合物、树枝状多元醇、超支化多元醇。聚醚多元醇的实例是含有式为 $[(CH_2)_nO]_m$ 的烷氧基醚基的聚醚多元醇,其中 n 可以为 1-6, m 可以为 1-100。

[0105] 链转移剂的具体实例为聚四氢呋喃,例如 TERATHANE™。

[0106] 用于加成法制造的液体可辐射固化树脂可以包含任意适当量的链转移剂,例如,在某些实施方式中,链转移剂占组合物重量的至多约 50 重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 30 重量%;在其他实施方式中,占组合物重量的约 10 重量%到约 20 重量%。

[0107] 用于加成法制造的液体可辐射固化树脂可以包含一种或更多种添加剂,其选自自由下列组成的组:消泡剂,抗氧化剂,表面活性剂,除酸剂,颜料,染料,增稠剂,阻燃剂,硅烷偶联剂,紫外吸收剂,树脂颗粒,核-壳颗粒抗冲改性剂,可溶性聚合物和嵌段聚合物,颗粒尺寸为约 8nm 到约 50nm 的有机、无机、或有机-无机杂化填充剂。

[0108] 无机填料

[0109] 在一些实施方式中,无机填料以 5wt% 到约 90wt%、优选 10wt% 到 75wt%、更优选 30wt% 到 75wt% 的存在。优选地,无机填料包含二氧化硅 (SiO_2) 纳米颗粒或微米颗粒,或主要是二氧化硅基(例如大于 80wt%、更优选大于 90wt%、更优选大于 95wt% 的二氧化硅)的纳米颗粒或微米颗粒。优选的二氧化硅纳米颗粒是来自 Nanoresins 的 Nanopox 产品,例如 Nanopox A610。二氧化硅微米颗粒的适当例子为来自 AGC Chemicals 的 NP-30 和 NP-100,来自 Suncolor Corporation 的 SUNSPACER™ 04. X 和 0.4X ST-3。二氧化硅纳米颗粒的适当例子为 SUNSPHERES™ 200nm,例如 0.2 和 0.2-STP-10。有关二氧化硅颗粒的其他例子请参见美国专利 6013714。然而,根据二氧化硅纳米颗粒或微米颗粒的尺寸和其他性能,当向液体可辐射固化树脂添加某些二氧化硅纳米颗粒或微米颗粒时,由于二氧化硅的酸性,液体可辐射固化树脂的热稳定性可能降低。

[0110] 如上所述,本发明人已发现三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂(优选三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐)与大量无机填料(优选包含大于 80wt%、更优选大于 90wt%、更优选大于 95wt% 的二氧化硅的二氧化硅填料)的令人惊讶的组合。这种组合产生具有优异的光稳定性和热稳定性的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂。

[0111] “纳米颗粒”在本文中定义为根据 ISO13320:2009 使用激光散射颗粒尺寸分析测量时平均颗粒直径在 1nm-999nm 范围内的颗粒。用于测量纳米颗粒的平均颗粒直径的合适的设备是 LB-550 机(得自 Horiba Instruments, Inc),其通过动态光散射测量颗粒直径。微米颗粒在本文中定义为根据 ISO13320:2009 测定时平均颗粒直径在 1 微米到约 100 微米范围内的颗粒。

[0112] 本发明的第二方面是一种用于形成三维物体的方法,其包括下列步骤:形成并选择性固化包含三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐光引发剂的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的层;重复形成和选择性固化包含三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐光引发剂的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的层的步骤多次,以得到三维物体。该方法可以使用成

像辐射的任何适当的手段例如激光、灯、或激光来进行。此外，该方法可以在容纳在桶中或涂布在基材上的液体可辐射固化树脂上进行。优选地，该方法通过一个或多个 LED 进行。LED 在 200nm-460nm、优选 300nm-400nm、更优选 340nm-375nm 的波长下工作

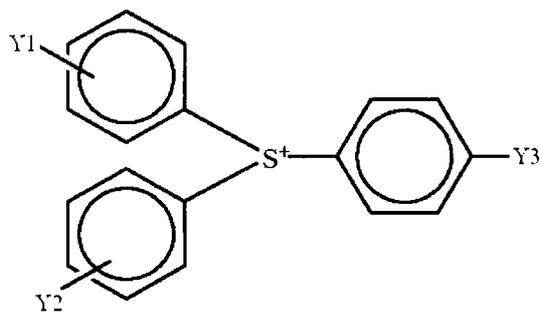
[0113] 本发明的第三方面是由包含三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐光引发剂的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂形成的三维物体。

[0114] 本发明的第四方面是一种用于加成法制造的液体可辐射固化树脂，其包含 5wt% 到约 90wt%、优选 10wt% 到 75wt%、更优选 30wt% 到 75wt% 的无机填料，所述无机填料优选地包含大于 80wt%、优选大于 90wt%、更优选大于 95wt% 的二氧化硅；所述用于加成法制造的液体可辐射固化树脂具有约 4.5 密耳到约 7.0 密耳、优选约 4.5 密耳到约 6.0 密耳、更优选约 4.5 密耳到约 5.5 密耳的 D_p ，其中当所述用于加成法制造的液体可辐射固化树脂被置于设为 240rpm 的摇台并暴露于两个 15 瓦的植物水族灯（悬挂在用于加成法制造的液体可辐射固化树脂表面上方 8 英寸处）时，凝胶时间大于 200 小时，优选大于 250 小时。

[0115] 本发明的第五方面是具有四（五氟苯基）硼酸根阴离子和下面式 (1) 的阳离子的 R- 取代的芳族硫醚三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐阳离子光引发剂的用途：

[0116]

(1)



[0117] 其中 Y1、Y2 和 Y3 是相同的或不同的，并且其中 Y1、Y2 或 Y3 是 R- 取代的芳族硫醚，其中 R 为乙酰基或卤基，在金属和金属合金上，例如铝合金、钢、不锈钢、铜合金、锡、或镀锡钢。

[0118] 下面的实施例对本发明进行进一步说明，这些实施例不应被认为以任何方式限制本发明的范围。

实施例

[0119] 这些实施例说明了本发明的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂。表 1 描述了在本发明的实施例中所用的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂的各种组分。

[0120] 表 1

[0121]

组分	在配方中的功能	化学描述	供应商
BYK A 501	消泡剂	石脑油/甲氧基丙醇乙酸酯	BYK-Chemie
NK Ester A-DOG	可自由基聚合的化合物	[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙基)氧]乙基]-5-乙基-1,3-二氧杂环丁烷-5-基]丙烯酸甲酯	Kowa
CD 406	可自由基聚合的化合物	1,4-环己烷二甲醇二丙烯酸酯	Sartomer
Chivacure 1176	阳离子光引发剂	双[4-二苯基铈苯基]硫醚双六氟铈酸盐、硫苯氧基苯基铈六氟铈酸盐和碳酸丙二醇酯的混合物	Chitec
Chivacure BMS	光敏剂	[4-[(4-甲基苯基)硫]苯基]苯基-甲酮	Chitec
DG-0071	稳定剂	22% 的碳酸钠溶液	Desotech
DPHA	可自由基聚合的化合物	二季戊四醇六丙烯酸酯	Sigma Aldrich
EPONOX 1510	可阳离子聚合的化合物	氢化双酚 A-表氯醇基环氧树脂	Hexion
Heloxy 68	可阳离子聚合的化合物	新戊二醇二缩水甘油醚	Hexion
HQMME	抗氧化剂	氢醌单甲基醚	
Intermediate DG-0049	颜料分散剂	具有色彩效应的颜料分散体	Desotech
Irgacure 184	自由基光引发剂	1-羟基-1-环己基苯基酮	BASF
Irgacure PAG-290	阳离子光引发剂	三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐	BASF
Longnox 10	抗氧化剂	季戊四醇四 [(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]	Longchem C&S Int.
Nanopox A610	反应单体中的填料	40% 在环氧单体中 15nm 的 SiO ₂ 颗粒	Nanoresins

[0122] 表 1 (续表)

[0123]

组分	在配方中的功能	化学描述	供应商
OXT-101	可阳离子聚合的化合物	3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇	Toagosei
聚乙烯基乙烯基吡咯烷酮	除酸剂	聚[N-乙基吡咯烷酮]; PVP	Sigma Aldrich
Rhodorsil 2074	生酸剂	碘鎓, [4-(1-甲基乙基)苯基](4-甲基苯基)-, 四(五氟苯基)硼酸盐	Rhodia
Rubidium carbonate	除酸剂	碳酸二铷; Rb_2CO_3	Sigma Aldrich
Silwet L 7600	流平剂	聚氧化烯改性的聚二甲基硅氧烷	Momentive
SR-399LV, J	可自由基聚合的化合物	二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯	Sartomer
SR-833S	可自由基聚合的化合物	三环己烷二甲醇二丙烯酸酯	Sartomer
Sunspacer 4.0X-ST-3	填料	SiO_2 颗粒 (平均颗粒尺寸为 4 微米)	Suncolor
TERATHANE 1000	阳离子单体用的链转移剂	聚四氢呋喃二醇	Invista

[0124] 实施例 1-7

[0125] 使用 R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子光引发剂来制备多种用于加成法制造的液体可辐射固化树脂。使用备选的无铈阳离子光引发剂来制备类似的组合物。根据下面详述的工作曲线测量和动态力学分析的方法测试样品。根据下述的方法得到工作曲线:在固化设备中使用峰值波长为 365nm 的单个 UV LED“裸灯泡”(型号 No. NCSU033A ;Nichia Corporation, Japan), 其中单个 LED 光的底部安装在 30°C 腔室内的平面上, 以向上面向的排列并且垂直指向的方式放置。实时动态力学分析使用具有 365nm 干涉滤光片的汞灯来进行。结果分别在表 2 和表 3 中给出。

[0126] 工作曲线的测量

[0127] 使用 LED 光 (365nm) 的光固化速度测试被用于测量表 2 和表 3 中实施例和对比例的 E_c 值和 D_p 值。使用峰值波长为 365nm 的单个 UV LED“裸灯泡”(型号 No. NCSU033A ; Nichia Corporation, Japan) 作为光固化设备中的 LED 光源, 其中单个 LED 光的底部安装在 30°C 腔室内的平面上, 以向上面向的排列且垂直指向的方式放置。用程控电源 (型号 No. PSS-3203 ;GWInstek) 以 3.30V/0.050A DC 输出来驱动 LED 光。

[0128] 将 10- 密耳的聚酯膜的片 (Melinex#515, Polybase Mylar D, 0.010 规格) 在距离 LED 光灯的底部上方 12mm 处放置。将液体树脂滴放置在位于 LED 光中心上方的聚酯膜上。

该树脂暴露于穿过聚酯膜的 LED 光下特定的时间间隔。用新的树脂重复该过程,暴露时间为 2、4、6、8、10 秒,对于固化慢的树脂制剂来说,暴露时间为至多 12、16 或 20 秒。

[0129] 暴露于 LED 光之后,使样品在 30℃ 腔室内老化至少 15 分钟,之后通过 Kimwipe EX-L(Kimberly Clark) 的吸附将任何未固化的树脂从暴露区除去。随后使用 ABSOLUTE Digimatic Indicator(Model ID-C 112CE, Mitutoyo Corporation, Japan) 在曝光中心进行厚度测量。各样品的所测的厚度作为曝光时间的自然对数的函数来绘制。树脂组合物的穿透深度 (D_p ; 密耳) 是最小平方拟合线的斜率。 E_c (sec) 是该线的 X-轴交点 ($Y = 0$)。 E_3 、 E_4 或 E_5 分别为产生厚度为 3、4 或 5 密耳的层所需的时间 (以秒计)。

[0130] 或者,当树脂表面上来自光源的入射光的强度是已知的 (mW/cm^2),使用曝光能量 (mJ/cm^2) 而不是曝光时间 (以秒计) 来计算 D_p 和 E_c 值。

[0131] 通过实时动态力学分析 (RT-DMA) 来测量剪切储能模量 (G')

[0132] 包括剪切储能模量 (G') 的实时动态力学分析 (RT-DMA) 在实验室环境条件 (20–23℃ 和 25–35% RH) 下利用 StressTech Rheometer (Reologica Instruments AB, Sweden) 对进行固化的组合物来进行, StressTech Rheometer (Reologica Instruments AB, Sweden) 具有 8mm 的平板,间隙为 0.1mm,并且被改进为包含汞灯光源 (得自 EXFO 的 OMNICURE Series2000),装有放置在光路中的 365nm 干涉滤光片 (也来自 EXFO) 和用于将光从光源输送到流变仪的液体填充的光导。365nm 干涉滤光片产生如图 1 所示的光谱输出。在下列参数下评估样品:平衡时间为 10s;频率为 10Hz;根据具有 XRL140B 检测器的 IL 1400 辐射计 (International Light, Newburyport, MA),光强度为 $50mW/cm^2$;曝光 1.0s,从采集数据开始后的 2.1 秒时开始;曲线采用 FFT 光滑;通过使用数据分析所用的相关软件在数据采集开始后的 2.5、2.7、3、4 和 6s 时得到 G' 。

[0133] 图 2 示出了 RT-DMA 装置的示意图。液体可辐射固化树脂 (1) 被置于平面 (2) 上。所用树脂的量约为图中所示的量。平面是与 StressTech Rheometer 一同出售的石英片。放置 8mm 的平板 (3),使得平板与平面之间的间隙 (4) 为 0.1mm。该间隙是通过 StressTech Rheometer 所带的软件设定。所提供的光 (5) 穿过平面 (2)。更多有关 RT-DMA 的信息请参见可得自 [http://reologicaainstruments.com/PDF% 20files/BobJohnsonUVpaper.pdf](http://reologicaainstruments.com/PDF%20files/BobJohnsonUVpaper.pdf) 的 Robert W. Johnson 的出版物“Dynamic Mechanical Analysis of UV-Curable Coatings While Curing”,其内容通过引用全部结合在本文中。

[0134] 表 2

	Ex1	Ex2	Ex3
EBECRYL-3700	25	17.237	24.449
CD 406	7		6.846
Celoxide 2021P	36	52.959	34.326
OXT-101		8.431	
TERATHANE-1000	25	10.254	24.449
Chivacure 1176		3.998	3.325
Irgacure PAG-290	4	2	2.2
Irgacure 184	3	4.9	4.401
PVP		0.005	
碳酸铷			0.005
Silwet L 7600		0.196	
BYK A 501		0.02	
总计	100	100	100
Dp (mil)	3.53	5.69	5.42
Ec (s)	1.13	1.15	1.22
E3 (s)	2.64	1.96	2.13
E4 (s)	3.5	2.33	2.56
E5 (s)	4.65	2.78	3.08
光照后 0.4 秒的 G' (Pa)	1270	1150	3060
光照后 0.6 秒的 G' (Pa)	5510	10700	76900
光照后 0.9 秒的 G' (Pa)	119000	99300	456000
光照后 1.9 秒的 G' (Pa)	627000	277000	1580000
光照后 3.9 秒的 G' (Pa)	1030000	459000	2540000

[0135]

[0136] 表 3

[0137]

	Ex4	Ex5	Ex6	Ex7	Comp1
Irgacure PAG 290	0.98	1.00	1.00	1.50	
Rhodorsil PI-2074					2.00
Chivacure BMS					1.00
Irgacure 184	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
SR399J			6.24	5.74	4.94
DPHA	7.02	4.00			
NK Ester A-DOG	20.00	20.00	15.57	15.57	15.57
Celloxide 2021P	45.84	45.84			
Terathane1000	10.19	13.19			
OXT-101	9.17	9.17	15.70	15.70	15.70
Longnox 10	0.50	0.50	1.00	1.00	0.50
PVP	0.01	0.01			
DG-0049	0.30	0.30	0.20	0.20	
Epon 1510			54.30	54.30	54.30
总计	100	100	100	100	100
光照后 0.5 秒的 G' (Pa)	18810	9884	809	2140	449
光照后 0.7 秒的 G' (Pa)	195100	123000	44920	33620	21440
光照后 1.0 秒的 G' (Pa)	742500	555100	360000	270900	219400
光照后 2.0 秒的 G' 2.0 (Pa)	1726000	1400000	1099000	866900	697800
光照后 4.0 秒的 G' 4.0 (Pa)	2305000	1968000	1565000	1261000	1014000

[0138] 实施例 8-11

[0139] 根据本领域公知的方法来制备各种液体可辐射固化树脂。阳离子光引发剂的用量和类型从 Chivacure 1176 (对比例 8, 9, 10) 变化为 Irgacure PAG-290 (实施例 8, 9, 10, 11)。由于 Chivacure 1176 是 50/50 的阳离子光引发剂和碳酸丙二醇酯的混合物, 将一定量的碳酸丙二醇酯加入含 PAG-290 的一些配方中, 以保持阳离子光引发剂加碳酸丙二醇酯的量恒定。根据下列方法使用在 354.7nm 的波长下工作的固态激光器制备工作曲线。根据下列方法测量光稳定性数据 (到凝胶时间时的小时数) 和热稳定性数据 (初始粘度, 15 天粘度, 和 24 天粘度)。各实施例 (Ex) 和对比例 (Comp) 组成的详情在表 4 中给出, 以各组分在组合物总量中的重量百分比表示。

[0140] 工作曲线的测量

[0141] 工作曲线是特定物质的感光速度的量度。它代表了作为给定曝光的函数所得到的液体可辐射固化树脂的层的厚度间的关系。对所有配方, 曝光 - 工作曲线都用本领域熟知的方法测定。

[0142] 将 20g 样品配制物置于 30°C 和 30% RH、100mm 直径的培养皿中测试每一配制物的曝光响应。配制物的表面用指定的光源曝光。通过如下对 0.5 英寸见方的区域 (曝光区

域) 进行扫描使其曝光; 在 72mW 下, 在培养皿中的液体表面上画出连续的相隔约 25.4 μm 的平行线。不同的曝光区域被暴露于不同水平的已知入射能下, 从而得到不同的固化厚度。在液体表面处的光斑直径约为 0.0227cm 直径。在为了使暴露板硬化而等待至少 15 分钟之后, 将板从培养皿中取出, 采用 Kimwipe EX-L (Kimberly Clark) 吸干来去除多余的未固化的树脂。用 Mitutoyo Model ID-C112CE Indicator Micrometer 测量膜的厚度。膜的厚度是曝光能量对数的线性函数; 回归斜率为 D_p (单位为微米或密耳), E_c 是回归拟合的 x -轴截距 (单位为 mJ/cm^2)。E10 是固化 10 密耳 (254 微米) 的层所需的能量。

[0143] 光稳定性的测量

[0144] 将 45g 各样品加入 60mL 透明的广口瓶 (购自 FlackTek, Inc) 中。含有样品的广口瓶沿着 Excella E5 平台摇床 (购自 New Brunswick Scientific Co., Inc) 均匀放置。用夹子将各个含有样品的广口瓶固定在平台摇床上。包含两个 15 瓦植物 & 水族灯的排灯 (General Electric, F15T8PL/AQ) 被悬挂在距摇床平台 8 英寸的上方。摇床速度被设定为 240rpm。使各样品在灯正下方曝光, 每天都转动, 直到样品凝胶化。当液体样品的表面上形成固体层时, 液体样品凝胶化。最接近的小时数被采集作为凝胶时间。

[0145] 热稳定性测试

[0146] 制备液体可辐射固化树脂之后, 将其放置 30-60 分钟或直到其脱气。在盛有液体可辐射固化树脂的容器上进行光增透来加速除气过程。随后使用来自 Paar Physica 的 Rheometer (Rheolab, MC10, Z3 杯和 1/50s 剪切速率) 测量初始粘度。在采集数据之前, 以指定的剪切速度使样品在装置中保持 15 分钟。

[0147] 将 45g 各样品加入 60mL 透明的广口瓶 (购自 FlackTek, Inc) 中。广口瓶盖得很松。将含有样品的广口瓶放置在 55°C 的烘箱中特定的天数。从烘箱中取出含有样品的广口瓶, 并冷却到环境条件。随后将样品再次混合, 使用与上述相同的装置和技术测量粘度。

[0148] 粘度的变化百分比是通过用特定天数时的粘度除以初始粘度来计算的。然后将该结果乘以 100。

[0149] 表 4

[0150]

组分	Comp 8	Ex 8	Comp 9	Ex 9	Comp 10	Ex 10	Ex 11
Nanopox A610	33.62	33.62	34.61	34.78	33.57	33.57	34.72
Heloxy 68	5.71	5.71	5.88	5.91	5.70	5.70	5.89
OXT-101	3.81	3.81	3.92	3.94	3.80	3.80	3.93
SR-399LV	3.42	3.42	3.52	3.54	3.42	3.42	3.54
SR-833S	2.29	2.29	2.36	2.37	2.29	2.29	2.39
Chivacure 1176	3.80		1.00		3.80		
Irgacure PAG-290		1.90		0.50		1.90	0.50

碳酸丙二醇酯		1.90				1.90	
Irgacure 184	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
Sunspacer 4.0X-ST-3	46.93	46.93	48.29	48.54	46.85	46.85	48.46
HQMME	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
DG-0071					0.15	0.15	0.15
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
所有填料	60.38	60.38	62.13	62.45	60.28	60.28	62.35
Ec (mJ/cm ²)	8.36	6.88	17.36	6.51	6.83	5.51	12.45
Dp (密耳)	4.90	1.73	14.82	3.92	4.38	1.37	5.12
E10 (mJ/cm ²)	64.29	2209	34.09	83.41	66.78	8177	87.75
光稳定性 (hrs, 凝胶时间)	69	39	79	55	199	199	No gel
初始粘度 (cps, 30°C)	1693	1655	2014	2227	1618	1468	2089
15 天粘度 (cps, 30°C)	4249	2849	4084	3529	2549	2111	3120
15 天粘度增加 (%)	250.97	172.15	202.78	158.46	157.54	143.80	149.35
24 天粘度 (cps, 30°C)	6642	3312	5743	3917	2927	2297	3388
24 天粘度增加 (%)	392.32	200.12	285.15	175.89	180.90	156.47	162.18

[0151] 无凝胶 = 在 300 小时后样品未凝胶化。

[0152] Comp = 对比例 - 不应被认为是本发明的实施例

[0153] Ex = 本发明的实施例

[0154] 结果讨论

[0155] 与对比例 1 相比, 实施例 1-7 被证实具有改善的反应性。

[0156] 对比例 8 使用典型量的多种可商购的用于加成法制造的液体可辐射固化树脂中所用的常用阳离子光引发剂。因此, 实现适用于加成法制造工艺的 E10 和 Dp。

[0157] 设计实施例 8 用于证实 R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四 (五氟苯基) 硼酸盐阳离子光引发剂与 Chivacure 1176 直接交换的影响。由于 R- 取代的芳族硫醚三芳基铈四 (五氟苯基) 硼酸盐阳离子光引发剂与 Chivacure 1176 相比吸收增大, 所以实施例 8 显示出非常低的 Dp 和非常高的 E10。与对比例 8 相比, Dp 过低而 E10 过高。因而, 实施例 8 和对比例 8 在加成法制造工艺中的表现行为将不会相似。因此, 实施例 8 的光稳定性小于对比例 8 的光稳定性。然而, 与对比例 8 的热稳定性相比, 实施例 8 的热稳定性显著改善。

[0158] 实施例 9 和对比例 9 均使用非常少量的阳离子光引发剂。同样, Dp 显著低于对比例 8。与实施例 8 和对比例 8 相比, 实施例 9 和对比例 9 中降低量的阳离子光引发剂分别使

液体可辐射固化树脂的热稳定性得到额外的改善。

[0159] 向实施例 10、实施例 11 和对比例 10 中添加稳定剂。稳定剂大大改善了用于加成型制造的液体可辐射固化树脂的光稳定性。尽管 D_p 非常低并且 E_{10} 很高, 实施例 10 能实现与对比例 10 (具有更期望的 D_p 和 E_{10}) 类似的光稳定性。实施例 11 证明具有与实施例 8 相当的 D_p 并且与其他任何实施例或对比例相比具有显著改善的光稳定性。实施例 10 和实施例 11 还证明与对比例 10 相比, 具有改善的热稳定性。

[0160] 本发明中提到的所有参考文献 (包括出版物、专利申请和专利) 通过引用插入本文, 就像每篇参考文献单独地并具体地通过引用插入本文以及以整体方式并入本文一样。

[0161] 除非本文另有指明, 或与上下文明显矛盾, 描述本发明的上下文中 (尤其在权利要求书的上下文中) 使用的术语“一个”、“一种”和“所述”以及类似提法应当被理解为既包括单数又包括复数。除非另有声明, 术语“包括”、“具有”、“包含”和“含有”被理解为开放术语 (即意指“包括, 但不限于”)。除非本文另有指明, 本文中数值范围的叙述仅仅用作该范围内每个单独的值的速记方法, 并且每个单独的值被包括进说明书, 就像它们被单独列在说明书中一样。本文所述的所有方法都可以以任何合适的顺序来进行, 除非本文另有指明, 或与上下文明显矛盾。除非另有指明, 本文提供的任何及所有例子, 或者示例性的语言 (例如, “诸如”) 仅用来更好地阐述本发明, 而非对发明范围加以限制。说明书中任何语句都不应被解释为: 表示对本发明的实施来说必要的、不要求保护的要素。

[0162] 本文中描述了本发明的优选实施方式, 其包括发明人已知用来实施本发明的最佳方式。当然, 在阅读前述说明书的基础上, 对这些优选实施方式中的改动对于本领域普通技术人员来说将是明显的。本发明的发明人预见本领域技术人员合适地采用此类改动, 并且发明人预期本发明可以以除了本文具体描述的方式之外的方式被实现。因此, 只要适用法律允许, 本发明包括对所附权利要求中提到的主题进行的所有改动和等同物。此外, 所有可能的变化中, 上面提到的要素的任何组合都被包括进本发明, 除非本文另有指明, 或与上下文明显矛盾。

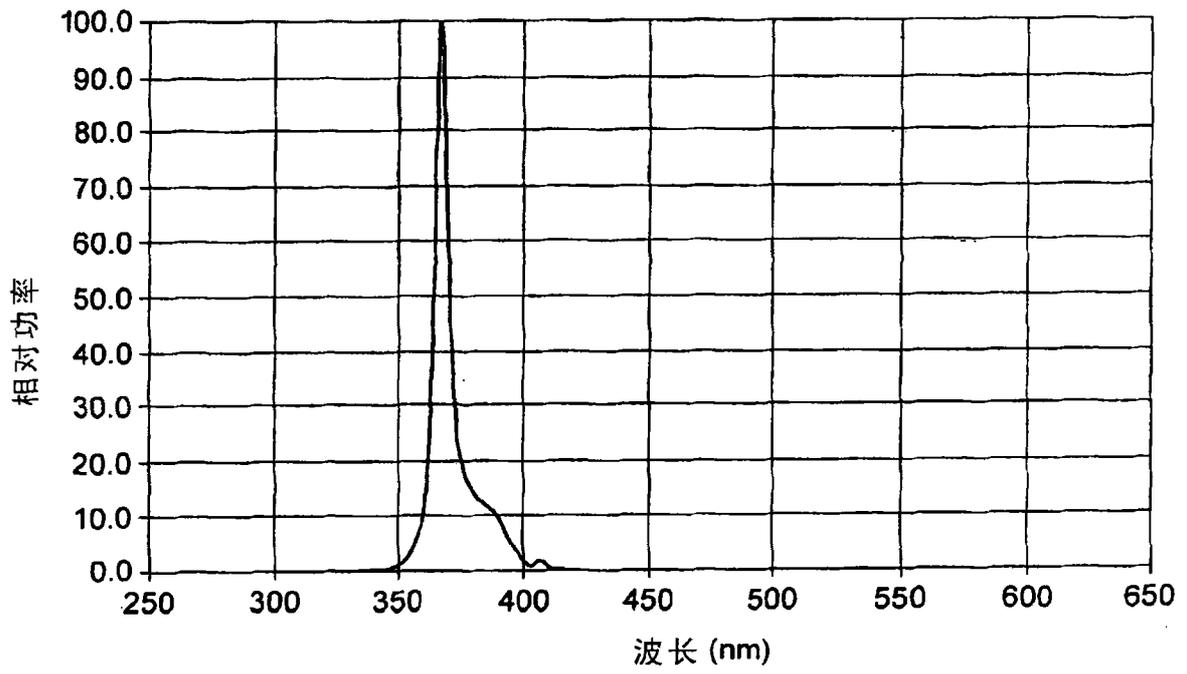


图 1

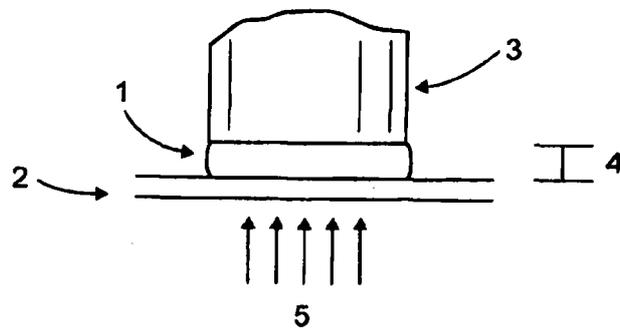


图 2