

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102934026 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201080057944. 2

代理人 李剑

(22) 申请日 2010. 12. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G03F 7/00 (2006. 01)

61/287, 620 2009. 12. 17 US

G03F 7/038 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 06. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/060677 2010. 12. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02011/075555 EN 2011. 06. 23

(71) 申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 肯·达克 徐济庚 蒂莫西·毕晓普

(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

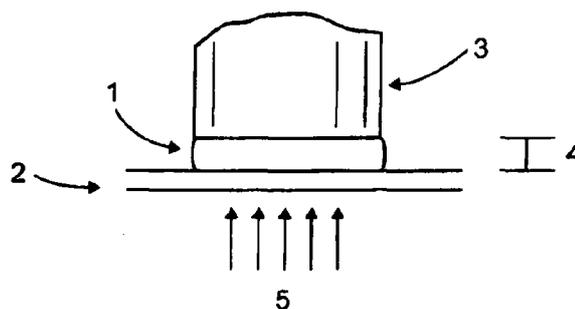
权利要求书 4 页 说明书 44 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于加成法制造的可 LED 固化的液体树脂组合物

(57) 摘要

本发明公开了一种用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其包含可通过自由基聚合、通过阳离子聚合、或既能通过自由基聚合又能通过阳离子聚合而聚合的可聚合组分,以及能引发自由基聚合、阳离子聚合、或既能引发自由基聚合又能引发阳离子聚合的光引发体系。所述可光固化树脂组合物在约 25℃下是液体,其能通过发光二极管(LED) 发出的光固化以提供固体,其中光的波长为约 100nm 到约 900nm。本发明还公开了一种由用于加成法制造的可光固化树脂组合物制成的三维制品,以及通过加成法制造来制备三维制品的方法。



1. 一种用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其包含可通过自由基聚合、可通过阳离子聚合、或可既通过自由基聚合又通过阳离子聚合而聚合的可聚合组分,以及能引发自由基聚合、阳离子聚合、或既能引发自由基聚合又能引发阳离子聚合的光引发体系;

其中所述可光固化树脂组合物在约 25°C 下是液体,其能在用发光二极管(LED)发出的光辐射时固化以提供固体,其中所述光的波长为约 100nm 到约 900nm,优选为约 200nm 到约 600nm,更优选为约 280nm 到约 500nm,更优选为约 300nm 到约 475nm,更优选为约 340nm 到约 415nm,优选地峰值为约 365nm;并且

其中当所述组合物固化时,在所述可光固化树脂组合物的层上测量时,所述液体可光固化树脂组合物具有临界曝光量(E_c)和穿透深度(D_p),其中 E_c 为约 0.01 秒到约 6.0 秒, D_p 为所述层的厚度的 1/4 到 4 倍,优选为约 1/3 到 3 倍。

2. 如权利要求 1 所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,所述 D_p 为约 1 到约 8 密耳,优选为约 1 到约 7 密耳,更优选为约 2 到约 7 密耳。

3. 如权利要求 1 或 2 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,当所述可光固化树脂组合物用 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度固化 1.0 秒时,当在开始曝光后的 3.9 秒时在具有 8mm 平板和 0.10mm 的样品间隙的实时动态力学分析仪(RT-DMA)上测量时,所述可光固化树脂组合物的剪切储能模量(G')值大于约 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$,优选为约 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 到约 $1.0 \times 10^7 \text{Pa}$,更优选为约 $5.0 \times 10^6 \text{Pa}$ 到约 $1.0 \times 10^7 \text{Pa}$ 。

4. 如权利要求 1-3 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,所述用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含至少一种自由基光引发剂,优选地选自自由下列组成的组: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;更优选地选自自由下列组成的组: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、苯偶酰二甲基缩酮、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、及其任意组合。

5. 如权利要求 1-4 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,所述光引发体系是既有阳离子引发功能又有自由基引发功能的光引发剂。

6. 如权利要求 1-5 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,所述用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含至少一种阳离子光引发剂,优选地选自自由下列组成的组:鎔盐、卤鎔盐、氧碘盐、硒盐、铈盐、氧化铈盐、重氮盐、茂金属盐、异噻啉盐、磷盐、铈盐、环庚三烯阳离子盐、二烷基苯甲酰甲基铈盐、噻喃鎔盐、二芳基碘鎔盐、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、吡啶鎔盐、及其任意组合;更优选地选自自由下列组成的组:芳族重氮盐、芳族铈盐、芳族碘鎔盐、茂金属基化合物、芳族磷盐

和硅烷醇盐络铝合物；更优选地选自自由下列组成的组：芳族铊盐、芳族碘鎓盐、和茂金属基化合物；甚至更优选地选自自由下列组成的组：三芳基铊盐、二芳基碘鎓盐、和茂金属基化合物。

7. 如权利要求 1-6 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物，其中，所述阳离子光引发剂具有至少一个选自自由下列组成的组中的阴离子： BF_4^- ， AsF_6^- ， SbF_6^- ， PF_6^- ， $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ，全氟代烷基磺酸根，全氟代烷基磷酸根，和碳硼烷阴离子。

8. 如权利要求 1-7 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物，其中，所述阳离子光引发剂是选自自由下列组成的组中的阳离子中的至少一种：芳族铊盐、芳族碘鎓盐、茂金属基化合物，其结合有选自自由下列组成的组中的阴离子中的至少一种： SbF_6^- ， PF_6^- ， $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ ，全氟代烷基磺酸根，全氟代烷基磷酸根，和 $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6)^-$ 。

9. 如权利要求 1-8 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物，其中，所述阳离子光引发剂是芳族铊盐基的阳离子光引发剂，选自自由下列组成的组：4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二苯基铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-羟基乙氧基苯基)铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氯苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯硫基]苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-甲基苯基)铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-羟乙基苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(4-羟基乙氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(4-羟基乙氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铊六氟铋酸盐、4-[4-(4-羟基乙氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-羟基乙氧基苯基)铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-甲氧基乙氧基苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(3-甲氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铊六氟铋酸盐、4-[4-(2-羟甲基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铊六氟铋酸盐、4-[4-(4-甲基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(4-苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(4-氟苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(2-甲氧基羰基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐，二[4-(二苯基铊)苯基]硫醚二(六氟磷酸盐)，二[4-(二苯基铊)苯基]硫醚二(四氟硼酸盐)，二[4-(二苯基铊)苯基]硫醚四(五氟苯基)硼酸盐，二苯基-4-(苯基硫)苯基铊六氟磷酸盐，二苯基-4-(苯基硫)苯基铊四氟硼酸盐，二苯基-4-(苯基硫)苯基铊四(五氟苯基)硼酸盐，三苯基铊六氟磷酸盐，三苯基铊六氟铋酸盐，三苯基铊四氟硼酸盐，三苯基铊四(五氟苯基)硼酸盐，二[4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铊)苯基]硫醚二(六氟磷酸盐)，二[4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铊)苯基]硫醚二(四氟硼酸盐)，以及二[4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铊)苯基]硫醚四(五氟苯基)硼酸盐，及其任意组合。

10. 如权利要求 1-9 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物，其中，所述阳离子光引发剂是芳族碘鎓盐基的阳离子光引发剂，选自自由下列组成的组：二苯基碘鎓六氟磷酸盐，二苯基碘鎓六氟铋酸盐，二苯基碘鎓四氟硼酸盐，二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐，双(十二烷基苯)碘鎓六氟磷酸盐，双(十二烷基苯)碘鎓六氟铋酸盐，双(十二烷基苯)碘鎓四氟硼酸盐，双(十二烷基苯)四(五氟苯基)硼酸盐，4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎓六氟磷酸盐，4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎓六氟

铈酸盐,4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎗四氟硼酸盐,4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎗四(五氟苯基)硼酸盐,及其任意组合。

11. 如权利要求 1-10 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,所述阳离子光引发剂选自自由下列组成的组:4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二苯基硫,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-羟基乙氧基苯基)硫,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氟苯基)硫,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氯苯基)硫,4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)硫,4-[4-(2-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)硫,(4-硫苯氧基苯基)二苯基硫,S,S',S'-四苯基硫双(4,1-亚苯基)二硫,三苯基硫,(氯苯基)二苯基硫,氯[S-(苯基)噻蒾鎗],S-(苯基)噻蒾鎗,二苯基-4-(4'-硫苯氧基)硫苯氧基苯基硫,苯基二(4-硫苯氧基苯基)硫,S-(4-硫苯氧基苯基)噻蒾鎗,以及(硫二-4,1-亚苯基)双[双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]硫],三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)硫,双(4-十二烷基苯)碘鎗,[4-[(2-羟基四癸基)氧]苯基]苯基碘鎗,(4-甲基苯基)[4-[[2-[[[3-(三氟甲基)苯基]氨基]羰基]氧]四癸基]氧]苯基]碘鎗,双(4-十二烷基苯)碘鎗,[4-(1-甲基乙基)苯基](4-甲基苯基)碘鎗的四(五氟苯基)硼酸盐或六氟铈酸盐,及其任意组合。

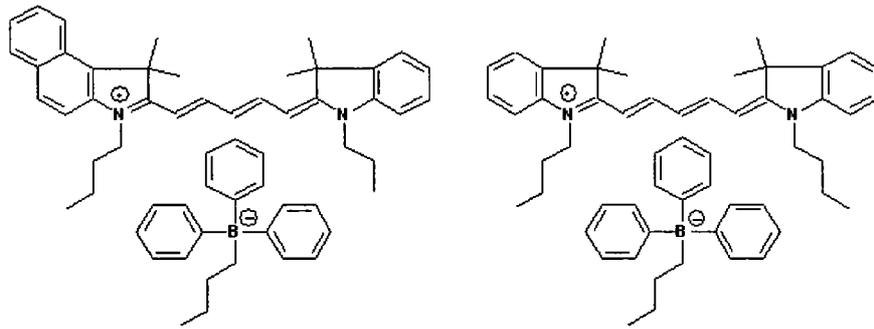
12. 如权利要求 1-11 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,所述阳离子光引发剂是铈硼酸盐,更优选地为三芳基铈硼酸盐,更优选为三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐,或 4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯硫基苯基二(4-氟苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐。

13. 如权利要求 1-12 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,所述可聚合组分既可通过自由基聚合又可通过阳离子聚合。

14. 如权利要求 1-13 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,所述可聚合组分是乙烯基氧基化合物,优选地选自自由下列组成的组: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。

15. 如权利要求 1-14 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其进一步包含光敏剂,优选地选自自由下列组成的组:甲酮类,咕吨酮类,茈甲醇,蒽,醌类,氧杂蒽酮类,噻吨酮类,苯甲酰基酯,二苯甲酮,及其任意组合;更优选地选自自由下列组成的组:[4-[(4-甲基苯基)硫]苯基]苯基甲酮,异丙基-9H-噻吨-9-酮,1-茈甲醇,9-(羟甲基)蒽,9,10-二乙氧基蒽,蒽,蒽醌类,2-甲基蒽醌,2-乙基蒽醌,2-叔丁基蒽醌,1-氯蒽醌,2-戊基蒽醌;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。

16. 如权利要求 15 所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,所述光敏剂是荧光酮类,优选地选自自由下列组成的组: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,



,及其任意组合。

17. 如权利要求 1-16 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其进一步包含链转移剂,优选为可阳离子聚合组分用的链转移剂,其优选为含有羟基的化合物,更优选地含有 2 个或多个 2 个羟基的化合物;优选地所述链转移剂选自由下列组成的组: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、树枝状多元醇或超支化多元醇;更优选为含有式为 $[(CH_2)_nO]_m$ 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,或更优选为聚四氢呋喃。

18. 如权利要求 1-17 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其进一步包含一种或更多种添加剂,其选自由下列组成的组: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。

19. 如权利要求 1-18 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,阳离子光引发剂与自由基光引发剂的重量比小于约 4.0,优选地为约 0.1 到约 4.0,优选地为约 0.1 到约 2.0,更优选地为约 0.1 到约 1.5,更优选地为约 0.2 到约 1.0。

20. 如权利要求 1-19 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,所述可光固化树脂组合物不含或基本上不含含铈的引发剂。

21. 如权利要求 1-20 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,可阳离子聚合组分与可自由基聚合组分的重量比小于约 7.0,优选地为约 0.5 到约 6.5,更优选地为约 1.0 到约 6.5,更优选地为约 0.5 到约 2.0,更优选地为约 1.0 到约 1.5。

22. 如权利要求 1-21 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其中,所述用于加成法制造的可光固化树脂中的成分的至少约 30 重量%、优选至少 40 重量%是生物基的,而不是石油基的。

23. 一种包含经固化的可光固化树脂的三维制品,其中经固化的可光固化树脂通过用发光二极管(LED)发出的、波长为约 100nm 到约 900nm、优选为约 200nm 到约 600nm、更优选为约 280nm 到约 500nm、更优选为约 300nm 到约 475nm、优选峰值为约 365nm 的光照射,使权利要求 1-21 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物固化而得到。

24. 一种用于制备三维制品的方法,其包括下列步骤:形成权利要求 1-22 中任意一项所述的用于加成法制造的可光固化树脂组合物的层,并通过用发光二极管(LED)发出的、波长为约 100nm 到约 900nm、优选为约 200nm 到约 600nm、更优选为约 280nm 到约 500nm、更优选为约 300nm 到约 475nm、优选峰值为约 365nm 的光辐射进行选择性的固化;多次重复形成可光固化树脂组合物的层的步骤和选择性的固化所述可光固化树脂组合物的层的步骤,以得到三维制品。

用于加成法制造的可 LED 固化的液体树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于加成法制造应用的可光固化的树脂组合物。

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部件的公知方法。SL 使用物体的 CAD 数据, 其中该数据被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描绘横截面图案的激光束, 固化与横截面相对应的树脂的薄层。用树脂再涂布固化层, 激光束描绘另一个横截面, 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, 使用激光器需要在树脂上逐点扫描, 这可能很费时。

[0005] 发光二极管 (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, 当施加电压时随着空穴与负电子结合而能够发光。发射光的波长由半导体有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 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, 典型的 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, 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 LED 灯是可得,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%的乙氧基化的 (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 固化的可光活化构建材料的详细信息。

[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快速固化体系,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设备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。上述申请指明,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,无论是可见光还是 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于辐射的辐射源。其指出,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,并且涉及含有通过 LED 固化得到的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,从而当用传统的(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)固化体系,其中固化体系被构造成为一个或更多个可 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,如下需要未获得满足:提供一种能够通过 LED 光辐射固化的用于加成法制造的可光固化树脂组合物。

发明内容

[0018] 本发明提供了一种用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其包含可通过自由基聚合、可通过阳离子聚合、或可既通过自由基聚合又通过阳离子聚合而聚合的可聚合组分,以及能引发自由基聚合、阳离子聚合、或既能引发自由基聚合又能引发阳离子聚合的光引发体系。本发明还提供了一种包含通过用于加成法制造的可光固化树脂组合物固化而得到的经固化的树脂组合物的三维制品,本发明还提供了使用于加成法制造的可光固化树脂组合物固化的方法。

[0019] 在一个实施方式中,阳离子光引发剂与自由基光引发剂的重量比小于约 4.0。

[0020] 在另一个实施方式中,可阳离子聚合组分与可自由基聚合组分的重量比小于约 7.0。

[0021] 在另一个实施方式中,用于加成法制造的可光固化树脂组合物中的成分的大于至少 30wt% 是生物基的,而不是石油基的。

[0022] 在一个方面,本发明提供了一种用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其包含可通过自由基聚合、可通过阳离子聚合、或可既通过自由基聚合又通过阳离子聚合而聚合的可聚合组分,以及能引发自由基聚合、阳离子聚合、或既能引发自由基聚合又能引发阳离子聚合的光引发体系,以及能引发自由基聚合、阳离子聚合、或既能引发自由基聚合又能引发阳离子聚合的光引发体系;其中用于加成法制造的可光固化树脂组合物在约 25°C 下是液体,其能在用发光二极管(LED)发出的光辐射时固化以提供固体,其中所述光的波长为约 100nm 到约 900nm;并且其中当组合物暴露于 LED 光下固化时,在用于加成法制造的树脂组合物的层上测量时,用于加成法制造的液体可光固化树脂组合物具有临界曝光量(E_c)和穿透深度(D_p),其中 E_c 小于约 6.0 秒, D_p 为层厚的 1/4 到 4 倍。

[0023] 另一方面,本发明提供了一种包含经固化的可光固化树脂的三维制品,其中经固化的可光固化树脂通过用发光二极管(LED)发出的、波长为约 100nm 到约 900nm 的光来辐射用于加成法制造的液体可光固化树脂组合物以使其固化来获得;所述用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含:可通过自由基聚合、可通过阳离子聚合、或可既通过自由基聚合又通过阳离子聚合而聚合的可聚合组分,以及能引发自由基聚合、阳离子聚合、或既能引发自由基聚合又能引发阳离子聚合的光引发体系;其中用于加成法制造的可光固化树脂组合物在约 25°C 下是液体,其能在用发光二极管(LED)发出的光辐射时固化以提供固体,其中所述光的波长为约 100nm 到约 900nm;并且其中当组合物固化时,在光固化树脂组合物的层上测量时,液体可光固化树脂组合具有临界曝光量(E_c)和穿透深度(D_p),其中 E_c 为约 0.01 秒到约 6.0 秒, D_p 为层厚的 1/4 到 4 倍。

[0024] 另一方面,本发明提供了用于制备三维制品的方法,其包括下列步骤:形成可光固化树脂组合物的层,并通过用发光二极管(LED)发出的、波长为约 100nm 到约 900nm 的光辐射,选择性固化可光固化树脂组合物的层,该可光固化树脂组合物包含:可通过自由基聚合、可通过阳离子聚合、或可既通过自由基聚合又通过阳离子聚合而聚合的可聚合组分,以及能引发自由基聚合、阳离子聚合、或既能引发自由基聚合又能引发阳离子聚合的光引发体系;其中可光固化树脂组合物在约 25°C 下是液体,其能在暴露于发光二极管(LED)发出的、波长为约 100nm 到约 900nm 的光时固化以提供固体;并且其中当组合物固化时,在可光固化树脂组合物的层上测量时,液体可光固化树脂组合物具有临界曝光量(E_c)和穿透深度(D_p),其中 E_c 为约 0.01 秒到约 6.0 秒, D_p 为层厚的 1/4 到 4 倍;多次重复形成并选择性固化可光固化树脂组合物的层的步骤以得到三维制品。

[0025] 发明详述

[0026] 本发明提供了一种用于加成法制造的可光固化树脂组合物,其包含可通过自由基引发聚合和阳离子引发聚合中的至少一种而聚合的可聚合组分,以及能引发可自由基聚合组分和/或可阳离子聚合组分的聚合的光引发体系。本发明的用于加成法制造的可光固化树脂组合物的特征在于一个或更多个优点,例如快速固化和所产生的固化树脂和三维制品的改善的机械性能。

[0027] 根据实施方式,可光固化树脂组合物在约 25℃下是液体,其能在用发光二极管(LED)发出的光辐射时固化以提供固体,其中光的波长为约 100nm 到约 900nm。

[0028] 光的波长可以在 UV 或可见光区或更高到红外区中。在 UV 范围内,可以是 UVA、UVB 和 UVC,它们的特征在于,波长分别为约 320 至约 400nm,约 280 至约 320nm,约 100 至约 280nm。

[0029] 用于加成法制造的可光固化树脂组合物是高光敏感的。例如,当组合物固化时在可光固化树脂组合物的层上测量时,其具有临界曝光量 (E_c) 和穿透深度 (D_p),其中 E_c 为约 0.01 秒到约 6.0 秒, D_p 为层厚的约 1/4 到约 4 倍。在一个实施方式中,LED 光的波长为 365nm。

[0030] 在实施方式中, E_c 为约 0.01 秒到约 1、2、3、4、5 或 6 秒。在实施方式中, D_p 为层厚的约 1/4 到约 2 倍。在一个实施方式中, E_c 为约 0.01 秒到约 2.0 秒。

[0031] 液体制剂的光敏性是通过使用类似于所谓的 WINDOWPANES™ 技术的测定,是立体平面印刷领域的技术人员已知的一种技术。在该技术中,使用不同量的曝光能量使液体制剂固化成固体,以产生单层测试样品,并且测量所得的固体树脂层厚。将所得层厚相对于所用辐射能的自然对数作图,以提供“工作曲线”。该曲线的斜率被称为 D_p (以 mm 或密耳给出)。该曲线穿过 x 轴处的能量值被称为 E_c (材料恰好发生凝胶化时的能量; P. Jacobs, Rapid Prototyping and Manufacturing, Soc. of Manufacturing Engineers, 1992, p. 270ff.)。或者,当辐射光的强度是常数时(如使用 LED 灯作为光固化源的情形),使用曝光时间(以秒计)而不是曝光能量 (mW/cm^2) 来计算 E_c 值。

[0032] 在一个具体的实施方式中, D_p 为约 1 密耳到约 8 密耳,更具体地为约 1 密耳到约 7 密耳;在一些实施方式中,为约 1 密耳到约 7 密耳,或约 2 密耳到约 5 密耳,甚至更具体地为约 2 密耳到约 4 密耳。

[0033] 本发明的实施方式包括在固化时显示出有利的机械性能(例如储能模量)的可光固化树脂组合物。例如,当在具有 8mm 平板和样品间距为 0.10mm 的 Real Time-Dynamic Mechanical Analyzer(实时动态力学分析仪,RT-DMA)上,在 44-50 mW/cm^2 的光强度下曝光 1.0 秒开始后的 3.9 秒测量时,该可光固化树脂组合物在固化时的剪切储能模量 (G') 值大于 1.0 $\times 10^5 Pa$,例如为约 5.0 $\times 10^5 Pa$ 到约 1.0 $\times 10^6 Pa$ 或到约 1.0 $\times 10^7 Pa$ 。在一些实施方式中, G' 值为约 6.0 $\times 10^5 Pa$ 到约 9.0 $\times 10^5 Pa$,在其他一些实施方式中, G' 值为约 7.0 $\times 10^5 Pa$ 到约 8.0 $\times 10^5 Pa$ 。

[0034] 根据实施方式,用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含至少一种可自由基聚合的组分以及至少一种可阳离子聚合的组分。

[0035] 根据本发明的一个实施方式,本发明的用于加成法制造的可光固化树脂组合物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。

[0036] 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)丙烯酸异丙酯、(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、(甲基)丙烯酸苯氧基乙基酯、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、(甲基)丙烯酸 β -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。

[0037] 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,三乙二醇二乙氧基醚,羟乙基丙烯酸酯的加合物。

[0038] 根据实施方式,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。

[0039] 在另一个实施方式中,可自由基聚合的组分选自自由下列组成的组: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。

[0040] 在一些具体的实施方式中,用于本发明的加成法制造的可光固化树脂组合物包含双酚 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。

[0041] 用于加成法制造的可光固化树脂组合物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 95 重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 50 重量%;在其他实施方式中,占组合物重量的约 5 重量%到约 25 重量%。

[0042] 根据实施方式,用于本发明的加成法制造的可光固化树脂组合物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。

[0043] 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。

[0044] 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- δ -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 $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CBr_2-$, $-C(CBr_3)_2-$, $-C(CF_3)_2-$, $-C(CCl_3)_2-$, 或 $-CH(C_6H_5)-$ 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,环氧辛基硬脂酸,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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] 用于加成法制造的可光固化树脂组合物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95重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的至多约50重量%。在其他实施方式中,可阳离子聚合组分的量占组合物重量的约5重量%到约70重量%。在其他实施方式中,占组合物重量的约5重量%到约25重量%。

[0049] 根据实施方式,用于加成法制造的可光固化树脂组合物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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 为了成功地配制用于加成法制造的可光固化树脂组合物,需要检查组合物中存在的光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。

[0053] 根据实施方式,用于加成法制造的可光固化树脂组合物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。

[0054] 在一个实施方式中,用于加成法制造的可光固化树脂组合物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-苯基)-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。

[0055] 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 BAPO)、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)-1-丁酮(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。

[0056] 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:蒽醌类,诸如 2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌和 2-戊基蒽醌,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)。

[0057] LED UV 光源可以被设计成能够发射较短波长的光。在实施方式中,当用在约 100nm 至约 300nm 的波长处发射的 LED 光源固化时,可以使用光敏剂。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、苄基(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-异丙基苄基(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)。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 用于加成法制造的可光固化树脂组合物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 15 重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 10 重量%;在其他实施方式中,占组合物重量的约 1 重量%到约 5 重量%。

[0061] 根据实施方式,用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含下列光引发体系:既有阳离子引发功能又有自由基引发功能的光引发剂。

[0062] 根据实施方式,用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含阳离子光引发剂。

阳离子光引发剂在光辐照下产生光酸 (photoacid)。它们在辐照下产生Brönsted酸或Lewis酸。可以使用任何合适的阳离子光引发剂,例如选自由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、钾盐、环庚三烯阳离子盐 (tropylium salt)、二烷基苯甲酰甲基铈盐、噻吡鎓盐 (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。

[0063] 用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含至少一种阳离子光引发剂,其中阳离子光引发剂选自由下列组成的组:芳族重氮盐、芳族铈盐、芳族碘鎓盐、茂金属基化合物、芳族磷盐和硅烷醇铝络合物、及其任意组合。在一个实施方式中,阳离子光引发剂选自由下列组成的组:芳族铈盐、芳族碘鎓盐、茂金属基化合物、及其任意组合。在另一个实施方式中,阳离子光引发剂选自由下列组成的组:三芳基铈盐、二芳基碘鎓盐、茂金属基化合物、及其任意组合。

[0064] 在一个具体的实施方式中,阳离子光引发剂具有选自由下列组成的组中的阴离子: BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , PF_6^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, 全氟代烷基磺酸根,全氟代烷基磷酸根,和碳硼烷阴离子。

[0065] 在一个实施方式中,阳离子光引发剂具有选自由下列组成的组中的阳离子:芳族铈盐、芳族碘鎓盐、茂金属基化合物,其具有选自由下列组成的组中的阴离子: SbF_6^- , PF_6^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, 全氟代烷基磺酸根,全氟代烷基磷酸根,和 $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6)^-$ 。

[0066] 在一个具体的实施方式中,阳离子光引发剂是基于芳族铈盐的阳离子光引发剂,选自由下列组成的组:4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二苯基铈六氟铈酸盐,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-羟基乙氧基苯基)铈六氟铈酸盐,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氯苯基)铈六氟铈酸盐,4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯硫基]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-甲基苯基)铈六氟铈酸盐,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-羟乙基苯基)铈六氟铈酸盐,4-[4-(4-羟基乙氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐,4-[4-(4-羟基乙氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铈六氟铈酸盐,4-[4-(4-羟基乙氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-羟基乙氧基苯基)铈六氟铈酸盐,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-甲氧基乙氧基苯基)铈六氟铈酸盐,4-[4-(3-甲氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铈六氟铈酸盐,4-[4-(3-甲氧基羰基)苯基硫]苯基二苯基铈六氟铈酸盐,4-[4-(2-羟甲基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铈六氟铈酸盐,4-[4-(4-甲基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐,4-[4-(4-苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐,4-[4-(4-氟苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐,4-[4-(2-甲氧基羰基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐,二[4-(二苯基铈)苯基]硫醚二(六氟磷酸盐),二[4-(二苯基铈)苯基]硫醚二(六氟磷酸盐),二[4-(二苯基铈)苯基]硫醚四(五氟苯基)硼酸盐,二苯基-4-(苯基硫)苯基铈六氟磷酸盐,二苯基-4-(苯基硫)苯基铈四氟硼酸盐,二苯基-4-(苯基硫)苯基铈四(五氟苯基)硼酸盐,三苯基铈六氟磷酸盐,三苯基铈六氟

铈酸盐,三苯基铈四氟硼酸盐,三苯基铈四(五氟苯基)硼酸盐,二[4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铈)苯基]硫醚二(六氟磷酸盐),二[4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铈)苯基]硫醚二(四氟硼酸盐),以及二[4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铈)苯基]硫醚四(五氟苯基)硼酸盐,及其任意组合。

[0067] 在另一个实施方式中,阳离子光引发剂是基于芳族碘鎓的阳离子光引发剂,选自由下列组成的组:二苯基碘鎓六氟磷酸盐,二苯基碘鎓六氟铈酸盐,二苯基碘鎓四氟硼酸盐,二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐,双(十二烷基苯)碘鎓六氟磷酸盐,双(十二烷基苯)碘鎓六氟铈酸盐,双(十二烷基苯)碘鎓四氟硼酸盐,双(十二烷基苯)四(五氟苯基)硼酸盐,4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎓六氟磷酸盐,4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎓六氟铈酸盐,4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎓四氟硼酸盐,4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐,及其任意组合。

[0068] 在某些实施方式中,阳离子光引发剂选自由下列组成的组:4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二苯基铈,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-羟基乙氧基苯基)铈,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氟苯基)铈,4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氯苯基)铈,4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈,4-[4-(2-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈,(4-硫苯氧基苯基)二苯基铈,S,S',S'-四苯基硫双(4,1-亚苯基)二铈,三苯基铈,(氯苯基)二苯基铈,氯[S-(苯基)噻蒽鎓],S-(苯基)噻蒽鎓,二苯基-4-(4'-硫苯氧基)硫苯氧基苯基铈,苯基二(4-硫苯氧基苯基)铈,S-(4-硫苯氧基苯基)噻蒽鎓,以及(硫二-4,1-亚苯基)双[双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]铈],三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈,双(4-十二烷基苯)碘鎓,[4-[(2-羟基四癸基)氧]苯基]苯基碘鎓,(4-甲基苯基)[4-[[2-[[[3-(三氟甲基)苯基]氨基]羰基]氧]四癸基]氧]苯基]碘鎓,双(4-十二烷基苯)碘鎓,[4-(1-甲基乙基)苯基](4-甲基苯基)碘鎓的四(五氟苯基)硼酸盐或六氟铈酸盐,及其任意组合。

[0069] 在一个示例性实施方式中,用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含选自由下列组成的组中的阳离子光引发剂:三芳基铈 SbF_6^- ,三芳基铈硼酸盐,三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐,二芳基碘鎓硼酸盐,碘鎓[4-(1-甲基乙基)苯基](4-甲基苯基)-四(五氟苯基)硼酸盐,及其任意组合。非亲核阴离子充当抗衡离子。这种阴离子的实例包括 BF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , PF_6^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$,全氟代烷基磺酸根,全氟代烷基磷酸根,和碳硼烷阴离子(例如 $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6)^-$)。

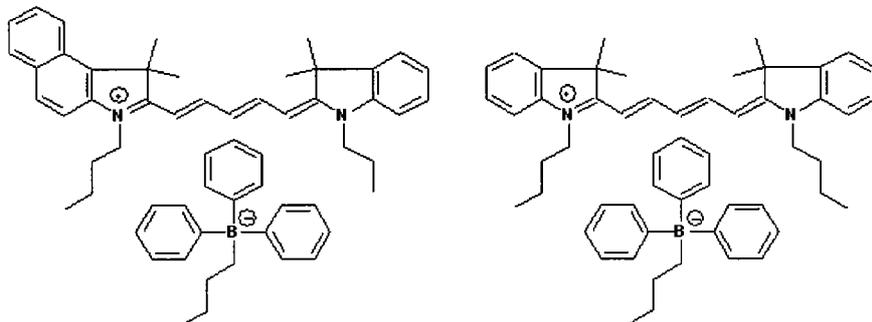
[0070] 一些实施例组合物中所用的可用于在300-475nm(特别是365nm)的UV光下固化而不用敏化剂的阳离子光引发剂的实例包括4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐,4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐,以及来自Ciba的三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐(GSID4480-1,也被称为IRGACURE® PAG290)。

[0071] 在一些实施方式中,理想的是,用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含光敏剂。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由下列组成的组中的那些:甲酮类,咕吨酮类(xanthone),茈甲醇,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由下列组成的组中的那些:[4-[(4-甲基苯基) 硫] 苯基] 苯基甲酮,异丙基-9H-噻吨-9-酮,1-苊甲醇,9-(羟甲基)蒽,9,10-二乙氧基蒽,9,10-二甲氧基蒽,9,10-二丙氧基蒽,9,10-二丁氧基蒽,9-蒽甲醇乙酸酯,2-乙基-9,10-二甲氧基蒽,2-甲基-9,10-二甲氧基蒽,2-叔丁基-9,10-二甲氧基蒽,2-乙基-9,10-二乙氧基蒽和2-甲基-9,10-二乙氧基蒽,蒽;蒽醌类,2-甲基蒽醌,2-乙基蒽醌,2-叔丁基蒽醌,1-氯蒽醌,2-戊基蒽醌;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。

[0072] 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:蒽醌类,例如2-甲基蒽醌,2-乙基蒽醌,2-叔丁基蒽醌,1-氯蒽醌,2-戊基蒽醌;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)。

[0073] 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 [0074]



[0075] ,及其任意组合。

[0076] 用于加成法制造的可光固化树脂组合物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%。

[0077] 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)。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。

[0078] 发射可见光的 LED 光源也是已知的。对于发射波长大于约 400nm(例如约 475nm 至约 900nm 光)的 LED 光源来说,适当的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-Nu 470、H-Nu-535、H-Nu-635、H-Nu-Blue-640、和 H-Nu-Blue-660。

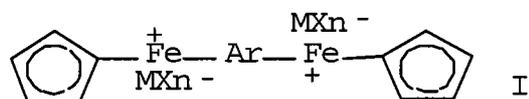
[0079] 光敏剂或共引发剂可用于改善阳离子光引发剂的活性。其用于增大光引发聚合的速度或使聚合发生的波长移动。与上述阳离子光引发剂组合使用的敏化剂并无特别限制。多种化合物可用作光敏剂,包括杂环和稠环芳香烃、有机染料、和芳香酮。敏化剂的实例包括在如下中公开的化合物:J. V. Crivello, *Advances in Polymer Science*, 62, 1(1984); 以及 J. V. Crivello & K. Dietliker, "Photoinitiators for Cationic Polymerization" in *Chemistry & technology of 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'-甲基二苯硫醚,吡啶橙,以及苯并黄素(benzoflavin)。

[0080] 有种类众多的已知并技术上证明可用的合适的阳离子光引发剂。它们包括例如带有弱亲核性阴离子的鎓盐(onium salt)。例子为卤鎓盐、氧碘盐(iodosyl salt)或铈盐,例如在公开的欧洲专利申请 EP 153904 和 W098/28663 中有所描述的那些;氧化铈盐,诸如例如在公开的欧洲专利申请 EP 35969、44274、54509 和 164314 中所描述的那些;或者重氮盐,诸如在美国专利 No. 3, 708, 296 和 5, 002, 856 中描述的那些。所有这八个文献的全部内容均通过引用结合于此。其他的阳离子光引发剂有茂金属盐,诸如在例如公开的欧洲申请 EP 94914 和 94915 中所描述的那些,这两篇文献的全部内容也通过引用结合于此。

[0081] 其他现有的鎓盐引发剂和/或茂金属盐的综述可以在"UV Curing, Science and Technology", (Editor S. P. Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Stamford, Conn., U. S. A.) 或者"Chemistry & Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", Vol. 3 (edited by P. K. T. Oldring) 中找到。

[0082] 合适的二茂铁型阳离子光引发剂包括,例如中国专利 No. CN101190931 中所公开的式(I)化合物的二(环戊二烯基铁)芳烃盐化合物:

[0083]



[0084] 其中阴离子 MXn 选自 BF_4 , PF_6 , SbF_6 , AsF_6 , $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}$, ClO_4 , CF_3SO_3 , FSO_3 , CH_3SO_3 , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, 并且 Ar 为稠环或多环芳烃。

[0085] 其他示例性二茂铁型阳离子光引发剂包括,例如, (η^6 -咪唑)(η^5 -环戊二烯基)铁六氟磷酸盐,具体为氮原子上分别带有 C4 和 C8 烷基链的[环戊二烯-Fe-N-丁基咪唑]六氟磷酸盐(C4-CFS PF_6)和[环戊二烯-Fe-N-辛基咪唑]六氟磷酸盐(C8-CFS PF_6) (参见 *Polymer Eng. & Science* (2009), 49(3), 613-618); 二茂铁双阳离子盐,例如,如 *Chinese J. Chem. Engng* (2008), 16(5), 819-822 和 *Polymer Bulltn* (2005), 53(5-6),

323-331 中所公开的二苯基双[(π -环戊二烯基)铁]六氟磷酸盐([双(Cp-Fe)-二苯基](PF₆)₂)以及直线的环戊二烯-铁-二苯基六氟磷酸盐([Cp-Fe-二苯基]+PF₆⁻);如 J Photochem. & Photobiology, A:Chemistry(2007),187(2-3),389-394 和 Polymer Intnl(2005),54(9),1251-1255 中所公开的环戊二烯基-Fe-咪唑六氟磷酸盐([Cp-Fe-咪唑]+PF₆⁻),环戊二烯基-Fe-N-乙基咪唑六氟磷酸盐([Cp-Fe-n-乙基咪唑]+PF₆⁻)和环戊二烯基-Fe-氨基萘六氟磷酸盐([Cp-Fe-氨基萘]+PF₆⁻);烷氧基取代的二茂铁盐,例如,如 Chinese J. of Chem Engrng(2006),14(6),806-809 中公开的[环戊二烯-Fe-茴香醚]PF₆, [环戊二烯-Fe-茴香醚]BF₄, [环戊二烯-Fe-二苯醚]PF₆, [环戊二烯-Fe-二苯醚]BF₄, 以及 [环戊二烯-Fe-二乙氧基苯]PF₆;环戊二烯-铁-芳烃四氟硼酸盐,例如,如 Imaging Science J(2003),51(4),247-253 中公开的环戊二烯-铁-萘四氟硼酸盐([Cp-Fe-Naph]BF₄);如 Ganguang Kexue Yu Guang Huaxue(2003),21(1),46-52 中所公开的二茂铁四氟硼酸盐([Cp-Fe-CP]BF₄);如 Ganguang Kexue Yu Guang Huaxue(2002),20(3),177-184 所公开的 [CpFe(η 6-tol)]BF₄;二茂铁盐,如 Int. J of Photoenergy(2009), Article ID 981065 中公开的(η 6- α -萘氧基苯)(η 5-环戊二烯基)铁六氟磷酸盐(NOFC-1)和(η 6- β -萘氧基苯)(η 5-环戊二烯基)铁六氟磷酸盐(NOFC-2);如 Progress in Organic Coatings(2009),65(2),251-256 中公开的(η 6-二苯基-甲烷)(η 5-环戊二烯基)铁六氟磷酸盐和(η 6-二苯甲酮)(η 5-环戊二烯基)铁六氟磷酸盐;如 Chem Comm(1999), (17),1631-1632 中公开的 [CpFe(η 6-异丙烯-苯)]PF₆;及其任意组合。

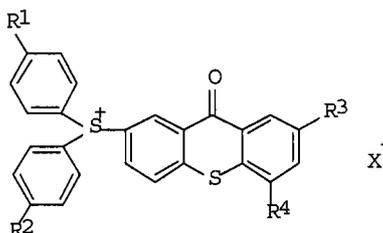
[0086] 合适的鎇型阳离子光引发剂包括,例如碘鎇和铊盐,如日本专利 JP2006151852 中所公开的。其他的示例性鎇型阳离子光引发剂包括,例如鎇盐,诸如二芳基碘鎇盐、三芳基铊盐、芳基-重氮盐、二茂铁盐、二芳基氧化铊盐、二芳基碘氧鎇盐、三芳基氧化铊盐、二烷基苯甲酰甲基-铊盐、二烷基羟基-苯基铊盐、苯甲酰甲基-三芳基鎇盐、以及杂环的含氮化合物的苯甲酰甲基盐,如美国专利 No. 5,639,413;5,705,116;5,494,618;6,593,388 以及 Chemistry of Materials(2002),14(11),4858-4866 中所公开的;如美国专利申请 No. 2008/0292993 中所公开的芳香族铊盐或碘鎇盐;如 US2008260960 和 J. Poly Sci, Part A(2005),43(21),5217 中所公开的二芳基、三芳基、或二芳基苯甲酰甲基铊盐;如 Macromolecules(2008),41(10),3468-3471 中所公开的二苯基-碘鎇六氟磷酸盐(Ph₂I+PF₆⁻);使用毒性较小的阴离子(例如 SbF₆⁻)来代替的鎇盐。所提到的阴离子为:如 Nettowaku Porima(2007),28(3),101-108 中所公开的 B(C₆F₅)₄⁻, Ga(C₆F₅)₄⁻ 和全氟烷基氟代磷酸根, PF_nRf(6-n)⁻;如 Eur Polymer J(2002),38(9),1845-1850 中所公开的结构中含有二苯甲酮片段的光活性的烯丙基铵盐(BPEA);如 Polymer(1997),38(7),1719-1723 中所公开的 1-(4-羟基-3-甲基苯基)四氢噻吩鎇六氟铊酸盐;及其任意组合。

[0087] 示例性的碘鎇型阳离子光引发剂包括,例如,具有抗衡离子(如六氟磷酸盐等)的二芳基碘鎇盐,诸如如 US2006041032 中公开的(4-n-十五烷氧基-苯基)苯基碘鎇六氟铊酸盐;如 US4394403 和 Macromolecules(2008),41(2),295-297 中公开的二苯基碘鎇六氟磷酸盐;如 Polymer(1993),34(2),426-8 中公开的二苯基碘鎇离子;如 Yingyong Huaxue(1990),7(3),54-56 中公开的具有四氟化硼的二苯基碘鎇盐(Ph₂I+BF₄⁻);如 Nuclear Inst. & Methods in Physics Res, B(2007),264(2),318-322 中公开的 SR-1012(二

芳基碘鎓盐)；二芳基碘鎓盐,如 J Polymr Sci, Polymr Chem Edition(1978),16(10), 2441-2451 中公开的 4,4'-二叔丁基二苯基-碘鎓六氟砷酸盐;含有络合金属卤化物阴离子的二芳基碘鎓盐,如 J Polymr Sci, Poly Sympos(1976),56,383-95 中公开的二苯基碘鎓氟代硼酸盐;及其任意组合。

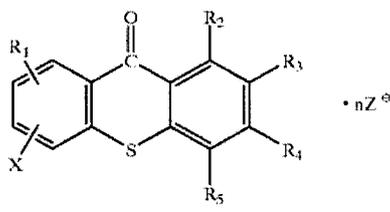
[0088] 示例性的铈型阳离子光引发剂包括,例如,如日本专利 JP2007126612 中公开的 UVI 6992(铈盐);如日本专利 JP10101718 中公开的下式的化合物:

[0089]



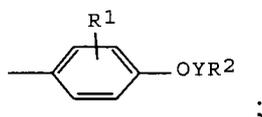
[0090] 其中 R1-2 = F;R3 = 异丙基;R4 = H;X = PF₆⁻;噻吨酮基铈盐,如美国专利 No. 6,054,501 中所公开的下式的化合物:

[0091]



[0092] 如美国专利 No. 5,159,088 中所公开的 R_{3-x}S+R_{3x} A⁻ 型的(酰氧基苯基)铈盐,其中 A⁻ 是非亲核阴离子(例如 AsF₆⁻),R₃ 可以是如下所示的苯基:

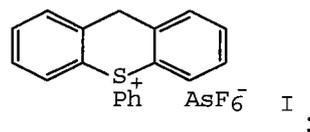
[0093]



[0094] 9,10-二硫苯氧基蒽烷基二芳基铈盐,例如如美国专利 No. 4,760,013 中所公开的乙基苯基(9-硫苯氧基-蒽基-10)铈六氟铈酸盐等;等等;如美国专利 No. 4,245,029 中所公开的三苯基铈六氟磷酸盐;如 J Poly Sci, Part A(2003),41(16),2570-2587 中公开的 S, S'-二甲基-S-(3,5-二甲基-2-羟基苯基)铈盐;如 J Photochem&Photobiology, A:Chemistry(2003),159(2),161-171 中公开的与蒽结合的铈盐;如 J Photopolymer Science&Tech(2000),13(1),117-118 和 J Poly Science, Part A(2008),46(11),3820-29 中公开的三芳基铈盐;如 JMacromol Sci, Part A(2006),43(9),1339-1353 中公开的 S-芳基-S, S'-环烷基铈盐;如 UV&EB Tech Expo&Conf, May 2-5,2004,55-69 和 ACS SympSer(2003),847,219-230 中公开的二烷基苯甲酰甲基铈盐;如 ACS 224th Natnl Meeting, August 18-22,2002, POLY-726 中公开的二烷基(4-羟基苯基)铈盐,以及其同分异构的二烷基(2-羟基苯基)铈盐;十二烷基(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲基铈六氟磷酸盐及其类似的除了十二烷基之外的烷基类似物;如 ACS Polymer Preprints(2002),43(2),918-919 中公开的四氢-1-(4-羟基-3,5-二甲基苯基)噻吩鎓六氟磷酸盐和四氢-1-(2-羟基-3,5-二甲基苯基)噻吩鎓六氟磷酸盐;如 J Polymr Sci, Part A(2000),38(9),

1433-1442 中所公开的通式为 $Ar' S+CH_3(C_{12}H_{25})SbF_6^-$ 的光引发剂,其中 Ar' 为苯甲酰甲基 (I)、2- 茛酮基 (II)、4- 甲氧基苯甲酰甲基 (III)、2- 萘甲酰基甲基 (IV)、1- 蒽甲酰基甲基 (V)、或 1- 茈甲酰基甲基 (VI);如 J Polymr Sci,Part A(1996),34(16),3231-3253 中所公开的具有配位的金属卤化物阴离子 (例如 BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , 和 SbF_6^-) 的三芳基鎓盐 $Ar_3S+MX_n^-$;如 Macromolecules(1981),14(5),1141-1147 中公开的二烷基苯甲酰甲基鎓盐和二烷基 (4- 羟基苯基) 鎓盐;如 J. Polymr. Sci, Polymr Chem Edition(1979),17(4),977-99 中所公开的三芳基鎓盐 $R_2R_1S+MF_n^-$ ($R, R_1 = Ph$ 或取代的苯基 ; $M = B, As, P$; $n = 4$ or 6) 和式 (I) 的鎓盐 :

[0095]



[0096] 如 JP 2000239648 中公开的具有例如 PF_6^- 阴离子的芳香族鎓盐,例如 UVI6970 ;及其任意组合。

[0097] 合适的吡啶鎓型阳离子光引发剂包括,例如,如 Turkish J of Chemistry(1993),17(1),44-49 中公开的 N- 乙氧基 2- 甲基吡啶鎓六氟磷酸盐 ($EMP+PF_6^-$);如 Polymer(1994),35(11),2428-31 中公开的吡啶鎓盐与芳族电子供体 (六甲基 - 苯和 1,2,4- 三甲氧基 - 苯) 的电荷转移络合物;如 Macromolecular Rapid Comm(2008),29(11),892-896 中公开的 N, N' - 二乙氧基 -4,4' - 偶氮双 (吡啶鎓) 六氟磷酸盐 (DEAP);及其任意组合。

[0098] 其他合适的阳离子光引发剂包括,例如,在鎓盐存在下的酰基锍烷 (Acylgermane) 基光引发剂,例如如 Macromolecules(2008),41(18),6714-6718 中公开的苯甲酰基三甲基锍烷 (BTG) 和鎓盐 (例如二苯基 - 碘鎓六氟磷酸盐 ($Ph_2I+PF_6^-$) 或 N- 乙氧基 -2- 甲基 - 吡啶鎓六氟磷酸盐 ($EMP+PF_6^-$));如 Macromolecular Symposia(2006),240,186-193 中公开的 Di-Ph 二硒醚 (DPDS);如 Macromol Rapid Comm(2002),23(9),567-570 中公开的 N- 苯甲酰甲基 -N, N- 二甲基 - 苯胺离子六氟砷酸盐 ($PDA+SbF_6^-$);如 Designed Monomers and Polymers(2007),10(4),327-345 中公开的二芳基碘鎓六氟砷酸盐 (IA) 与甲苯基枯基 - 碘鎓四 (五氟苯基) 硼酸盐 (IB) 的协同增效共混物,以及枯烯环戊二烯基铁 (II) 六氟磷酸盐与 IA 和 IB 的协同增效共混物;重氮盐,例如如 ACS Symp Series(2003),847,202-212 中公开的 4- (己氧基) - 取代的重氮盐与配位阴离子;如 J Poly Sci,Part A(2002),40(20),3465-3480 中公开的 5- 芳基噻蒽鎓盐;及其任意组合。

[0099] 其他合适的阳离子光引发剂包括,例如三芳基鎓盐 (例如改性用于吸收长波长 UV 的三芳基鎓硼酸盐)。这种经改性的硼酸盐的示例性实施例包括,例如来自 Denka 的 SP-300,来自 Ciba/BASF 的四 (4- (4- 乙酰基苯基) 硫苯基) 鎓四 (五氟苯基) 硼酸盐 (GSID4480-1 or Irgacure PAG-290),以及 W01999028295、W02004029037、W02009057600、US6368769、W02009047105、W02009047151、W02009047152、US 20090208872 和 US 7611817 中公开的那些光引发剂。

[0100] 优选的阳离子光引发剂包括下列化合物的混合物:二 [4- 二苯基鎓苯基] 硫醚二 (六氟砷酸盐);硫苯氧基苯基鎓六氟砷酸盐 (以商品名 Chivacure1176 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)。

[0101] 用于加成法制造的可光固化树脂组合物可以包含任意适当量的阳离子光引发剂, 例如, 在某些实施方式中, 阳离子光引发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20重量%; 在其他实施方式中, 占组合物重量的约1重量%到约10重量%。在另一个实施方式中, 占组合物重量的约0.4重量%到约6.5重量%。在一个实施方式, 上述范围特别适用于环氧单体。

[0102] 根据一个实施方式, 用于加成法制造的可光固化树脂组合物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。

[0103] 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。

[0104] 链转移剂的具体实例为聚四氢呋喃, 例如TERATHANE™。

[0105] 用于加成法制造的可光固化树脂组合物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%。

[0106] 用于加成法制造的可光固化树脂组合物可以包含一种或更多种添加剂, 其选自由下列组成的组: 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。

[0107] 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。优选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施例是碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸铷。优选碳酸铷用于本发明的配方, 推荐用量介于组合物重量的0.0015-0.005%之间。可选择的稳定剂还有聚乙烯基吡咯烷酮和聚丙烯腈。其他可能的添加剂包括染料、颜料、填料(例如, 二氧化硅颗粒(在实施方式中为圆柱形或球形二氧化硅颗粒)、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、链转移剂、流平剂、脱泡剂、表面活性剂等等。

[0108] 根据本发明的一个实施方式,用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含可聚合组分,从而通过选择引发剂和 / 或可聚合组分的适当比例得到期望的光敏性。组分的和引发剂的比例影响用于加成法制造的可光固化树脂组合物或固化制品的光敏性、固化速度、固化度、交联密度、热性能(例如 Tg)、和 / 或机械性能(例如,拉伸强度、储能模量、损耗模量)。

[0109] 因此,在一个实施方式中,阳离子光引发剂与自由基光引发剂的重量比(CPI/RPI)小于约 4.0,优选地从 0.1 到约 2.0,更优选为约 0.2 到约 1.0。

[0110] 根据一个实施方式,用于加成法制造的可光固化树脂组合物中可阳离子聚合组分与可自由基聚合组分的重量比(CPC/RPC)小于约 7.0,或小于约 5.0,例如为约 0.5 到约 2.0,更优选为约 1.0 到约 1.5。

[0111] 根据一个实施方式,用于加成法制造的可光固化树脂组合物不含或基本上不含含镍的引发剂(小于 1.5 重量%)。

[0112] 本发明还提供了一种包含经固化的用于加成法制造的可光固化树脂组合物的三维制品,其中经固化的用于加成法制造的可光固化树脂组合物是通过用发光二极管(LED)发出的、波长为约 100nm 到约 900nm 的光辐射用于加成法制造的可光固化树脂组合物使其固化而得到。

[0113] 本发明还提供了一种用于制备三维制品的方法,其包括下列步骤:形成用于加成法制造的可光固化树脂的层,并通过发光二极管(LED)发出的、波长为约 100nm 到约 900nm 的光进行辐射来选择性固化用于加成法制造的可光固化树脂的层;多次重复形成可光固化树脂的层和选择性固化可光固化树脂的层的步骤,以得到三维制品。

[0114] 本文使用的术语“可再生资源原料”被定义为不是源自石油的原料,而被定义为来自植物(包括植物的果实、果仁和 / 或种子)的原料。这些植物来源的原料是环境友好的生物基原料。因此,这些原料通常也被称为“生物基”材料或“天然油”材料。

[0115] 除了对“生物基”的所理解的定义之外,根据 FRISA(Farm Security and Rural Investment Act),“生物基产品”是由美国农业部确定为“商业或工业货物”(不同于食品或饲料)的产品,其全部或主要部分由生物产品、林产原料或可再生的驯养农业原料(包括植物、动物或海产原料)构成。

[0116] 生物基含量可以通过根据 ASTM Method D6866-10, STANDARD TEST METHODS FOR DETERMINING THE BIOBASED CONTENT OF SOLID, LIQUID, AND GASEOUS SAMPLES USING RADIOCARBON ANALYSIS 的测试来确定。这个方法类似于放射性碳测定年法(radiocarbon dating),其将保留在样品中的衰减碳同位素的量与假设完全由最近生长的材料制成的同样样品中保留衰减碳同位素的量进行比较。该百分率比被称为产品的生物基含量。

[0117] 用于加成法制造的可光固化树脂组合物领域的普通技术人员知道如何选择成分,并且理解该成分是生物基的还是石油基的。现在不同的是有非常丰富的适用于用于加成法制造的可光固化树脂组合物的生物基原料。例如,可以在多元醇和其他成分中找到生物基原料。

[0118] 在本发明的实施方式中,用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含至少 30wt%

的生物基成分,而不是石油基成分。在其他实施方式中,用于加成法制造的可光固化树脂组合物包含至少 40wt%的生物基成分,而不是石油基成分。

[0119] 采用多个实施例对本发明进行进一步阐述,这些实施例不应被认为限制本发明的范围。

[0120] 实施例 1-56

[0121] 这些实施方式描述了用于加成法制造的可光固化树脂组合物。表 1A-1D 描述了表 2-7 中所示的用于加成法制造的可光固化树脂组合物的各种组分。

[0122]

表 1A

商品名	CAS RN	在配方中的功能	化学描述	供应商
1-苧甲醇	24463-15-8	光敏剂	1-苧甲醇	Sigma Aldrich
9-蒽甲醇	1468-95-7	光敏剂	9-(羟甲基)蒽	Sigma Aldrich
NK Ester A-DOG	87320-05-6	可自由基聚合的单体或低聚物	[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙基)氧]乙基]-5-乙基-1,3-二氧杂环己烷-5-基]甲基丙烯酸酯	Kowa
蒽	120-12-7	光敏剂	蒽	Sigma Aldrich
Anthracure UVS 1101	68818-86-0	光敏剂	9,10-二乙氧基-蒽	Kawaski Kasei
BYK A 501	专利混合物	消泡剂	石脑油/甲氧基丙醇乙酸酯	BYK-Chemie
CD 406	67905-41-3	可自由基聚合的单体或低聚物	1,4-环己烷二甲醇二丙烯酸酯	Sartomer
CD 536	87320-05-6	可自由基聚合的单体或低聚物	2-丙烯酸-[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代-2-丙基)氧]乙基]-5-乙基-1,3-二氧杂环己烷-5-基]甲酯	Sartomer
Celloxide 2021P	25085-98-7; 2386-87-0	可阳离子聚合的单体或低聚物	(3',4'-环氧环己基甲基) 3,4-环氧环己烷羧酸酯	Daicel Chemical
Chivacure 1176	159120-95-3 (混合物)	光生酸剂	双[4-二苯基硫苯基]硫酸双六氟锑酸盐; 硫苯氧基苯基硫六氟锑酸盐和碳酸丙二醇酯的混合物	Chitec
CHDM	105-08-8	阳离子单体用的链转移剂	1,4-环己烷二甲醇	Eastman Chemical
Chivacure BMS	83846-85-9	光敏剂	[4-[(4-甲基苯基)硫代]苯基]苯甲酮	Chitec
Chivacure ITX	75081-21-9	光敏剂	异丙基-9H-噻吨-9-酮	Chitec

[0123]

表 1B

商品名	CAS RN	在配方中的功能	化学描述	供应商
COPIKEM 14 ORANGE	67697-75-0	改变颜色的染料	3-[N,N-二(4-辛基苯基)氨基]-3-(4-二甲氨基苯基)苯酚	Hilton Davis
Darocur 1173	7473-98-5	自由基生成剂	1-羟基-1-甲基乙基苯基酮	Ciba
EBECRYL 3700	4687-94-9	可自由基聚合的单体或低聚物	双酚 A 二缩水甘油醚二丙烯酸酯	Cytec
EPONOX 1510	30583-72-3/13410-58-7	可阳离子聚合的单体或低聚物	氯化双酚 A-表氯醇基环氧树脂	Hexion
GRILONIT F713	26951-52-0	可阳离子聚合的单体或低聚物	聚(氧-1,4-丁二基), a-(氧杂环丙烷基甲基)-w-(氧杂环丙烷基甲氧基)-	EMS
Irgacure PAG 290 (GSID 4480-1)	未知	光生酸剂	三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)硫四(五氟苯基)硼酸盐	Ciba/BASF
Heloxy 107	14228-73-0	可阳离子聚合的单体或低聚物	1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚	Hexion
Intermediate DG-0049	专利混合物	具有色彩效应的颜料分散体	具有色彩效应的颜料分散体	Desotech
Irgacure 184	947-19-3	自由基生成剂	1-羟基-1-环己基苯基酮	Ciba
IRGANOX 1035	41484-35-9	抗氧化剂	苯丙酸, 3,5-二(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-硫代二-2,1-乙二基酯	Ciba
Kayarad R 684	42594-17-2	可自由基聚合的单体或低聚物	二环戊二烯二甲醇二丙烯酸酯	Nippon Kayaku

[0124]

表 1C

商品名	CAS RN	在配方中的功能	化学描述	供应商
Longnox 10	6683-19-8	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.
橙色颜料	专有混合物	具有色彩效应的颜料分散体		Desotech
OXT-101	3047-32-3	可阳离子聚合的单体或低聚物	3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇	Toagosei
OXT-121	142627-97-2	可阳离子聚合的单体或低聚物	1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯	Toagosei
OXT-221	18934-00-4	可阳离子聚合的单体或低聚物	3,3'-[氧基二(亚甲基)]二[3-乙基-氧杂环丁烷]	Toagosei
聚乙炔基吡咯烷酮 红色颜料	9003-39-8 专有混合物	除酸剂 具有色彩效应的颜料分散体	聚[N-乙炔基吡咯烷酮]; PVP	Sigma Aldrich Desotech
Rhodorsil 2074	178233-72-2	光生酸剂	碘鎓, [4-(1-甲基乙基)苯基](4-甲基苯基)-, 四(五氟苯基)硼酸盐	Rhodia
碳酸铷	584-09-8	除酸剂	碳酸二铷; Rb ₂ CO ₃	Sigma Aldrich
Silwet L 7600	混合物	流平剂	聚氧化烯炔改性的聚二甲基硅氧烷	Momentive
SR 399	60506-81-2	可自由基聚合的单体或低聚物	二季戊四醇单羟基五丙丙烯酸酯	Sartomer
SR 492	53879-54-2	可自由基聚合的单体或低聚物	丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	Sartomer

[0125]

表 1D

商品名	CAS RN	在配方中的功能	化学描述	供应商
SR 9003	84170-74-1	可自由基聚合的单体或低聚物	丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯	Sartomer
TERATHANE 1000	25190-06-1	可阳离子聚合的单体或低聚物	聚(四亚甲基醚)二醇	Invista
VEctomer® VE 4010	130066-57-8	可阳离子聚合的单体或低聚物	双(4-乙烯基氧基丁基)间苯二甲酸酯	Vertellus
VEctomer® VE 5015	196109-17-8	可阳离子聚合的单体或低聚物	三[4-(乙烯基氧基)丁基]偏苯三酸酯	Vertellus

[0126]

表 2

组成名称	实施例 1 份	实施例 2 份	实施例 3 份	实施例 4 份	实施例 5 份	实施例 6 份	实施例 7 份	实施例 8 份	实施例 9 份
EBECRYL-3700	25.000	19.659	19.659	19.659	19.659	25.000	25.000	25.000	24.611
CD 406	7.000					7.000	7.000	7.000	
Kayrad R 684									6.891
Kowa A-DOG									
SR492									
VEctomer® VE 5015									
VEctomer® VE 4010									
Celoxide 2021P	36.000	54.040	54.04	54.04	54.04	43.910	41.620	39.215	42.034
OXT-101		8.603	8.603	8.603	8.603				
OXT-221									
OXT-121									
TERATHANE-1000	25.000	10.463	10.463	10.463	10.463	17.085	19.375	21.780	19.568
Chivacure 1176									
GSID4480-1 CPI	4.000								
Rhodorsil 2074		0.750	1	1.5	2	2.000	2.000	2.000	1.969
Irgacure 184	3.000	4.259	4.005	3.5025	3	3.000	3.000	3.000	2.953
Darocur 1173									
Chivacure BMS		2.000	2	2	2	2.000	2.000	2.000	1.969
Chivacure ITX									
1-苧甲醇									
9-苧甲醇									
Anthracure UVS 1101									
Longnox 10		0.001	0.005	0.0075	0.01				
PVP		0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
碳酸铷									
Silwet L 7600		0.200	0.2	0.2	0.2				
BYK A 501		0.020	0.02	0.02	0.02				
总计	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

[0127]

表 3

组成名称	实施例 10 份	实施例 11 份	实施例 12 份	实施例 13 份	实施例 14 份	实施例 15 份	实施例 16 份	实施例 17 份	实施例 18 份
EBECRYL-3700	25.000	25.000	25.000				32.000		
CD 406	7.000	7.000	7.000						
Kayrad R 684				32.000	16.000			32.000	16.000
Kowa A-DOG					16.000	32.000		0.000	16.000
SR492									
VEctomer® VE 5015									
VEctomer® VE 4010									
Celoxide 202IP	42.698	46.920	49.570	46.920	46.920	41.055	41.055	41.055	41.055
OXT-101						6.212	6.212	6.212	6.212
OXT-221									
OXT-121									
TERATHANE-1000	19.877	14.075	11.425	14.075	14.075	10.948	10.948	10.948	10.948
Chivacure 1176									
GSID4480-1 CPI									
Rhodorsil 2074	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	1.553	1.553	1.553	1.553
Irgacure 184	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	6.213	6.213	6.213	6.213
Darocur 1173									
Chivacure BMS		2.000	2.000	2.000	2.000	1.553	1.553	1.553	1.553
Chivacure ITX	0.420								
1-萘甲醇									
9-蒎甲醇									
Anthracure UVS 1101									
Longnox 10						0.116	0.116	0.116	0.116
PVP	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.008	0.008	0.008	0.008
碳酸钼									
Silwet L 7600						0.311	0.311	0.311	0.311
BYK A 501						0.031	0.031	0.031	0.031
总计	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

[0128]

表 4

组成名称	实施例 19 份	实施例 20 份	实施例 21 份	实施例 22 份	实施例 23 份	实施例 24 份	实施例 25 份	实施例 26 份	实施例 27 份
EBECRYL-3700									
CD 406									
Kayrad R 684	29.009		29.009	48.102					
Kowa A-DOG		28.510							
SR492									38.000
VEctomer® VE 5015									
VEctomer® VE 4010			35.726	24.208				52.780	
Celoxide 2021P	33.018	33.018	25.045	16.970	89.280	48.780	40.000	37.000	28.330
OXT-101	3.995	3.995	3.995	3.995	3.995	3.995	3.995	3.995	3.995
OXT-221	27.752	27.752				41.000			24.200
OXT-121							50.530		
TERATHANE-1000									
Chivacure 1176									
GSID4480-1 CPI									
Rhodorsil 2074	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Irgacure 184	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
Darocur 1173				4.000					4.000
Chivacure BMS	1.000	1.500	1.000	1.500	1.500	1.000		1.000	
Chivacure ITX							0.250		0.250
1-苧甲醇									
9-蒽甲醇									
Anthracure UVS 1101									
Longnox 10	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
PVP									
碳酸铷									
Silwet L 7600	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200	0.200
BYK A 501	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
总计	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

[0129]

表 5

组成名称	实施例 28 份	实施例 29 份	实施例 30 份	实施例 31 份	实施例 32 份	实施例 33 份	实施例 34 份	实施例 35 份	实施例 36 份
EBECRYL-3700				17.343	24.936	24.924	17.536	17.237	24.449
CD 406					6.982	6.979			6.846
Kayarad R 684	32.796	56.22							
Kowa A-DOG			32.796						
SR492	23.424		23.424						
VEctomer® VE 5015									
VEctomer® VE 4010									
Celoxide 2021P	26.432	26.432	26.432	53.283	35.01	34.993	53.878	52.959	34.326
OXT-101	3.999	3.999	3.999	8.483			8.577	8.431	
OXT-221									
OXT-121									
TERATHANE-1000	7.049	7.049	7.049	10.317	24.936	24.924	10.432	10.254	24.449
Chivacure 1176				4.023	3.391	3.39	4.068	3.998	3.325
GSID4480-1 CPI								2	2.2
Rhodorsil 2074	1	1	1						
Irgacure 184	4	4	4	4.93	4.489	4.486	4.985	4.9	4.401
Chivacure BMS	1	1	1						
1-苊甲醇				1.4					
9-蒎甲醇					0.25				
Anthracure UVS 1101						0.3	0.3		
Longnox 10	0.075	0.075	0.075						
PVP	0.005	0.005	0.005	0.005			0.005	0.005	
碳酸铷					0.005	0.005			0.005
Silwet L 7600	0.2	0.2	0.2	0.197			0.199	0.196	
BYK A 501	0.02	0.02	0.02	0.02			0.02	0.02	
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0130]

表 6

组成 组分	实施例 37 份	实施例 38 份	实施例 39 份	实施例 40 份	实施例 41 份	实施例 42 份	实施例 43 份	实施例 44 份	实施例 45 份	实施例 46 份
Ebecryl 3700	25.000				16.000					
SR 399						6.353	7.000	6.353	8.198	8.216
Sartomer 9003									4.099	4.108
CD 406	7.000									
Kayrad R 684		16.000	32.000			25.647		25.647		
Kowa A-DOG		16.000		32.000	16.000		25.000			
Epon 1510	43.990	43.990	43.990	43.990	43.990	43.990	43.990		63.003	63.142
Heloxy 107								43.990		
OXT-101	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.000	16.957	16.994
Chivacure 1176										
Rhodorsil PI 2074	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.004
1-苊甲醇										
9-蒽甲醇										
Anthracure UVS 1101										
葱										
Ingaure 184	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	2.799	2.806
Darocur 1173										
Chivacure BMS	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.004
Longnox 10	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.500	0.501
聚乙烯基吡咯烷酮									0.005	0.005
Silwet L7600									0.200	0.200
BYK A501									0.020	0.020
Intermediate DG-0049									0.220	
总计	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

[0131]

表 7

组成	实施例 47	实施例 48	实施例 49	实施例 50	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56
组分	份	份	份	份	份	份	份	份	份	份
Ebecryl 3700										
SR 399	8.292	8.292	8.292	8.292	8.292	7.822	7.905	7.909	7.909	8.014
Sartomer 9003	4.147	4.147	4.147	4.147	4.147	3.911	3.953	3.955	3.955	4.007
CD 406										
Kayarad R 684										
Kowa A-DOG										
Epon 1510	64.051	64.051	64.051	64.051	64.051	60.420	61.064	61.094	61.094	62.266
Heloxy 107										
OXT-101	17.191	17.191	17.191	17.191	17.191	16.217	16.389	16.398	16.398	16.555
Chivacure 1176						4.831	4.883	4.885	4.885	1.547
Rhodorsil PI 2074	1.545	2.045	2.045	1.045	1.045					0.516
1-萘甲醇						1.400				
9-蒎甲醇							0.350			0.350
Anthracure UVS 1101								0.300		
葱									0.300	
Irgacure 184	1.75	0.5	2	1.5	3	3.747	3.787	3.789	3.789	1.200
Darocur 1173										4.000
Chivacure BMS	1.273	2.023	0.523	2.023	0.523					
Longnox 10	1.307	1.307	1.307	1.307	1.307	1.233	1.246	1.246	1.246	1.255
聚乙烯基吡咯烷酮	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Silwet L7600	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.197	0.199	0.199	0.199	0.201
BYK A501	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
Intermediate DG-0049	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.197	0.199	0.199	0.199	0.063
总计	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

[0132] 实施例 57

[0133] 本实施例描述了实施例 1-56 中所列的用于加成法制造的可光固化树脂组合物的一些性能。表 8-26 列举了 Dp、Ec、和 E3-E5 值，表 27 列举了 CPI/RPI 和 CPC/RPC 值。

[0134] 通过测量暴露于固化光之后的临界曝光量 (E_c) 值、穿透深度 (D_p) 值和剪切储能模量 (G') 来评估组合物的光敏性。使用 LED 光 (365nm) 的光固化速度测试来测量 E_c 和 D_p 值。通过 Reologica Instruments AB, Sweden 制造的 StressTech Rheometer 来测量 G' 值。下面归纳了各种方法。

[0135] 使用 LED 光 (365nm) 的光固化速度测试被用于测量 E_c 和 D_p 的值。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; GW Instek) 以 3.30V/0.050ADC 输出来驱动 LED 光。

[0136] 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, 或者对于固化慢的树脂制剂来说, 暴露时间为至多 12、16 或 20 秒。

[0137] 暴露于 LED 光之后, 使样品在 30°C 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-C112CE, Mitutoyo Corporation, Japan) 在曝光区域中心进行厚度测量。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)。

[0138] 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) 时, 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。

[0139] 对合适的膜使用通用测试仪 (装有适当的个人计算机和 Instron 软件的 Instron Model 4201) 来测量用于加成法制造的可光固化树脂组合物的固化样品的拉伸性能 (拉伸强度、断裂伸长率和模量), 以得到拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量的值。在 50% 的相对湿度和室温下, 在十字头速度为 1.00 inch/min 和十字头夹具距离为 2.00 英寸的 Instron 上进行拉伸测试。用于测试的样品通过下列方法制备: 以 5 密耳的方形涂条将液体树脂组合物涂覆到 Mylar (0.01 规格) 上并固化, 在氮气下用 $300mJ/cm^2$ 的曝光能在未过滤的 Fusion D 灯 (600W) 下固化。在 1 小时内固化的固化膜样品被切为 0.5x4” 的条, 在进行拉伸测试之前在 50% 的相对湿度和室温下调节 24 小时。实施例 1-5, 13-27, 31-36 和 45-56 没有进行拉伸测试。

[0140] 实时动态力学分析 (RT-DMA)

[0141] 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°C 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 或 0.05mm (如表 15-23 所说明), 并且被改进为包含汞灯光源 (得自 EXFO 的 OMNICURE Series 2000), 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) 的光

强度为 44-50mW/cm² (如表 15-23 中所示); 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'。

[0142] 图 2 显示了 RT-DMA 装置的示意图。可光固化的树脂组合物 (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://reologicastruments.com/PDF% 20files/BobJohnsonUVpaper.pdf](http://reologicastruments.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。实施例 45-46 没有测量 G' 数据。

[0143]

表 8

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
Dp (密耳)	3.53	2.72	2.73	2.62	2.78	2.79	2.95	2.91	2.78
Ec (s)	1.13	1.27	0.94	0.81	0.97	0.77	0.70	0.71	1.00
E3 (s)	2.64	3.81	2.83	2.53	2.85	2.27	1.93	2.00	2.95
E4 (s)	3.50	5.50	4.08	3.71	4.09	3.25	2.71	2.82	4.24
E5 (s)	4.65	7.95	5.88	5.43	5.85	4.65	3.80	3.98	6.07

表 9

	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
Dp (密耳)	1.85	2.60	2.66	3.37	3.40	3.99	3.39	3.75	3.50
Ec (s)	0.36	0.75	0.80	0.84	0.77	0.82	0.72	0.75	0.68
E3 (s)	1.79	2.38	2.48	2.04	1.87	1.74	1.75	1.67	1.60
E4 (s)	3.08	3.50	3.61	2.75	2.51	2.23	2.34	2.18	2.13
E5 (s)	5.28	5.15	5.26	3.70	3.36	2.87	3.15	2.85	2.83

[0144]

表 10

	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27
Dp (密耳)	5.79	4.59	7.12	4.96	3.32	6.70	4.19	5.90	4.40
Ec (s)	0.92	0.69	0.80	0.82	1.33	0.91	0.69	1.18	1.23
E3 (s)	1.55	1.34	1.22	1.50	3.27	1.43	1.41	1.97	2.44
E4 (s)	1.84	1.66	1.40	1.84	4.42	1.66	1.79	2.33	3.07
E5 (s)	2.18	2.06	1.61	2.25	5.98	1.93	2.27	2.76	3.85

表 11

	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36
Dp (密耳)	5.98	6.84	6.47	1.95	1.63	2.23	2.33	5.69	5.42
Ec (s)	1.06	1.36	1.30	0.63	1.69	0.98	1.04	1.15	1.22
E3 (s)	1.75	2.10	2.06	2.92	10.66	3.78	3.77	1.96	2.13
E4 (s)	2.07	2.43	2.41	4.88	19.71	5.92	5.79	2.33	2.56
E5 (s)	2.45	2.82	2.81	8.14	36.43	9.27	8.89	2.78	3.08

表 12

	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42
Dp (密耳)	2.44	3.64	3.38	3.87	2.88	3.60
Ec (s)	0.62	0.77	0.73	0.74	0.76	0.75
E3 (s)	2.11	1.76	1.78	1.61	2.16	1.72
E4 (s)	3.17	2.31	2.39	2.09	3.05	2.28
E5 (s)	4.78	3.04	3.22	2.70	4.32	3.01

[0145]

表 13

	实施例 43	实施例 44	实施例 45	实施例 46	实施例 47	实施例 48	实施例 49	实施例 50
Dp (密耳)	4.05	3.38	2.83	2.89	4.15	3.01	9.04	2.80
Ec (s)	0.77	0.59	0.88	0.91	1.39	1.19	2.00	1.19
E3 (s)	1.62	1.44	2.53	2.57	2.86	3.24	2.79	3.47
E4 (s)	2.08	1.94	3.59	3.63	3.63	4.52	3.12	4.96
E5 (s)	2.66	2.61	5.12	5.13	4.62	6.30	3.48	7.08

表 14

	实施例 51	实施例 52	实施例 53	实施例 54	实施例 55	实施例 56
Dp (密耳)	7.62	3.09	2.38	2.47	3.32	2.86
Ec (s)	1.69	2.36	4.34	1.81	5.31	5.57
E3 (s)	2.51	6.22	15.31	6.09	13.12	15.92
E4 (s)	2.86	8.59	23.31	9.12	17.74	22.59
E5 (s)	3.26	11.87	35.48	13.67	23.97	32.04

表 15

时间 (秒)	储能模量 (G'; Pa) 50 mW/cm ² /1 sec 曝光; 0.10 mm 间隙				
光照后的时间	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
0.4	1.27E+03	1.43E+03	1.58E+03	7.70E+02	1.23E+03
0.6	5.51E+03	1.23E+03	4.40E+03	1.33E+03	2.87E+03
0.9	1.19E+05	1.79E+04	6.75E+04	3.81E+04	5.74E+04
1.9	6.27E+05	1.21E+05	2.25E+05	2.25E+05	2.26E+05
3.9	1.03E+06	1.74E+05	3.46E+05	3.74E+05	3.91E+05

[0146]

表 16

时间 (秒)	剪切储能模量(G'; Pa) 44 mW/cm ² /1 sec 曝光; 0.05 mm 间隙									
光照后的时间(秒)	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
0.4	3.10E+02	3.10E+02	1.99E+05	3.10E+02	2.45E+04	3.10E+02	3.10E+02	3.10E+02	3.10E+02	3.10E+02
0.6	1.98E+04	1.61E+04	5.43E+05	1.61E+04	2.14E+05	1.98E+04	1.61E+04	1.61E+04	1.61E+04	1.61E+04
0.9	2.23E+05	2.23E+05	1.34E+06	2.23E+05	8.33E+05	2.23E+05	2.23E+05	2.23E+05	2.23E+05	2.23E+05
1.9	9.38E+05	9.38E+05	2.41E+06	9.38E+05	1.65E+06	9.38E+05	9.38E+05	9.38E+05	9.38E+05	9.38E+05
3.9	1.47E+06	1.46E+06	4.16E+06	1.46E+06	2.74E+06	1.46E+06	1.46E+06	1.46E+06	1.46E+06	1.46E+06

表 17

时间 (秒)	剪切储能模量 (G'; Pa) 44 mW/cm ² /1 sec 曝光; 0.10 mm 间隙									
光照后的时间(秒)	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
0.4	7.67E+02	8.70E+02	2.74E+03	7.87E+02	7.67E+02	7.67E+02	7.67E+02	7.67E+02	7.67E+02	7.67E+02
0.6	5.27E+02	1.02E+03	7.15E+03	5.83E+03	5.27E+02	5.27E+02	5.27E+02	5.27E+02	5.27E+02	5.27E+02
0.9	3.08E+04	2.66E+04	8.01E+04	1.34E+05	3.08E+04	3.08E+04	3.08E+04	3.08E+04	3.08E+04	3.08E+04
1.9	2.48E+05	2.18E+05	3.86E+05	7.53E+05	2.48E+05	2.48E+05	2.48E+05	2.48E+05	2.48E+05	2.48E+05
3.9	3.57E+05	3.05E+05	6.58E+05	1.41E+06	3.57E+05	3.57E+05	3.57E+05	3.57E+05	3.57E+05	3.57E+05

[0147]

表 18

时间(秒)	剪切储能模量(G'; Pa) 44 mW/cm ² /1 sec 曝光; 0.10 mm 间隙		
光照后的时间(秒)	实施例 15	实施例 16	实施例 17
0.4	1.82E+03	1.03E+03	2.87E+03
0.6	7.70E+04	2.13E+04	3.17E+04
0.9	5.61E+05	2.48E+05	2.57E+05
1.9	2.40E+06	7.92E+05	1.02E+06
3.9	3.90E+06	1.17E+06	1.59E+06
			2.04E+06

表 19

剪切储能模量(G'; Pa) 47 mW/cm ² /1 sec 曝光; 0.10 mm 间隙		
实施例 19	实施例 20	实施例 21
2.53E+03	1.59E+04	8.35E+04
2.14E+04	1.03E+04	4.30E+05
1.87E+05	8.46E+04	1.10E+06
6.75E+05	2.71E+05	2.55E+06
1.05E+06	4.23E+05	2.96E+06
		5.41E+06
		1.66E+03

[0148]

表 20

时间(秒)	剪切储能模量(G'; Pa) 47 mW/cm ² /1 sec 曝光; 0.10 mm 间隙					
	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29
0.4	1.47E+03	1.75E+03	1.14E+03	1.82E+03	2.11E+04	7.20E+04
0.6	1.65E+03	1.36E+03	1.14E+03	1.82E+03	4.09E+05	6.20E+05
0.9	1.22E+03	1.27E+03	1.14E+03	1.82E+03	2.48E+06	2.96E+06
1.9	1.78E+03	1.27E+03	1.14E+03	1.82E+03	5.58E+06	9.45E+06
3.9	5.61E+04	1.80E+04	1.14E+03	1.82E+03	1.08E+07	1.27E+07

表 21

时间(秒)	剪切储能模量(G'; Pa) 50 mW/cm ² /1 sec 曝光; 0.10 mm 间隙					
	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36
0.4	1.52E+03	1.31E+03	1.17E+03	1.22E+03	1.15E+03	3.06E+03
0.6	9.97E+02	1.14E+03	1.26E+03	1.24E+03	1.07E+04	7.69E+04
0.9	1.21E+03	9.07E+02	4.95E+03	1.78E+03	9.93E+04	4.56E+05
1.9	1.75E+03	1.49E+03	7.42E+04	2.42E+04	2.77E+05	1.58E+06
3.9	3.82E+03	1.75E+03	1.09E+05	3.29E+04	4.59E+05	2.54E+06

[0149]

表 22

时间(秒)	剪切储能模量 (G'; Pa) 44 mW/cm ² /1 sec 曝光; 0.05 mm 间隙							
	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44
0.4	8.67E+03	1.89E+05	7.71E+04	1.00E+05	4.46E+04	3.12E+05	8.28E+05	6.64E+05
0.6	1.12E+05	5.94E+05	4.52E+05	5.02E+05	2.50E+05	8.90E+05	1.11E+06	2.29E+06
0.9	4.62E+05	1.40E+06	1.46E+06	1.56E+06	9.16E+05	1.71E+06	1.97E+06	3.56E+06
1.9	1.10E+06	2.94E+06	2.73E+06	2.86E+06	1.64E+06	2.66E+06	3.30E+06	5.30E+06
3.9	1.63E+06	4.36E+06	4.56E+06	4.37E+06	2.66E+06	4.90E+06	4.86E+06	5.15E+06

表 23

时间(秒)	剪切储能模量 (G'; Pa) 44 mW/cm ² /1 sec 曝光; 0.10 mm 间隙							
	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44
0.4	1.14E+03	5.17E+03	1.14E+03	6.31E+03	9.45E+02	2.57E+04	6.07E+03	2.75E+04
0.6	1.16E+03	2.77E+04	1.16E+03	2.32E+04	2.85E+03	1.25E+05	5.31E+04	3.05E+05
0.9	1.82E+04	2.22E+05	1.82E+04	2.44E+05	6.57E+04	6.39E+05	5.11E+05	1.19E+06
1.9	1.87E+05	8.47E+05	1.87E+05	1.12E+06	3.89E+05	2.20E+06	2.11E+06	3.17E+06
3.9	2.74E+05	1.26E+06	2.76E+05	1.79E+06	6.83E+05	3.19E+06	3.00E+06	4.21E+06

[0150]

表 24

薄固化条上的拉伸测试(固化后 24 h)

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
弹性模量 (MPa)	1403	1023	666	537	1030	2262	1892
断裂伸长率 (%)	5.8	10.9	19.5	14.6	7.9	2.9	2.2
拉伸强度 (MPa)	44.2	32.4	26.5	17.8	35.7	51.9	35.8

表 25

薄固化条上的拉伸测试(固化后 24 h)

	实施例 28	实施例 29	实施例 30
弹性模量 (MPa)	1674	1968	1590
断裂伸长率 (%)	4.9	3.3	2.1
拉伸强度 (MPa)	50.6	49.9	29.6

表 26

薄固化条上的拉伸测试(固化后 24 小时)

	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44
弹性模量 (MPa)	1811	1685	1844	1692	1769	1681	1786	394
断裂伸长率 (%)	2.5	1.5	1.9	1.1	2.5	1.6	0.9	14.4
拉伸强度 (MPa)	39.1	22.1	28.7	18.1	38.4	24.5	14.2	19.0

[0151] 表 27

[0152]

实施例编号	CPI/RPI	CPC/RPC
1	1.33	1.13
2	0.18	3.19
3	0.25	3.19
4	0.43	3.19
5	0.67	3.19
6	0.67	1.37
7	0.67	1.30
8	0.67	1.23
9	0.67	1.33
10	0.67	1.33
11	0.67	1.47
12	0.67	1.55
13	0.67	1.47
14	0.67	1.47
15	0.25	1.48
16	0.25	1.48
17	0.25	1.48
18	0.25	1.48
19	0.25	2.23
20	0.25	2.27
21	0.25	2.23
22	0.25	0.94
23	0.25	N/A

24	0.25	N/A
25	0.25	N/A
26	0.25	N/A
27	0.25	N/A
28	0.25	0.54
29	0.25	0.54
30	0.25	0.54

[0153] 表 27(续表)

[0154]

实施例编号	CPI/RPI	CPC/RPC
31	0.82	3.56
32	0.76	1.10
33	0.76	1.10
34	0.82	3.56
35	1.22	3.56
36	1.26	1.10
37	0.50	1.87
38	0.50	1.87
39	0.50	1.87
40	0.50	1.87
41	0.50	1.87
42	0.50	1.87
43	0.50	1.87
44	0.50	1.87

45	0.71	6.50
46	0.71	6.50
47	0.88	6.53
48	4.09	6.53
49	1.02	6.53
50	0.70	6.53
51	0.35	6.53
52	1.29	6.53
53	1.29	6.53
54	1.29	6.53
55	1.29	6.53
56	0.40	6.56

[0155] 对比例 1

[0156] 该对比例描述了用 LED 灯使典型的可激光固化树脂固化时得到的结果。使用在 354.7nm 处发射的固态激光器,扫描间隔为 1 密耳,功率为 65mW/cm²,频率为 58kHz,以通过使用 WINDOWPANES™ 技术从“工作曲线”得到 Ec 和 Dp 值。该 LED 是单个的 UV LED“裸灯泡”(型号 No. NCSU033A ;Nichia Corporation, Japan),具有 365nm 峰波长,并被用作光固化设备中的 LED 光源,其中单个 LED 光的底部安装在 30℃ 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。用程控电源(型号 No. PSS-3203 ;GW Instek)以 3.30V/0.050A DC 输出来驱动 LED 光。

[0157] 对比例 1 的组成如表 28 所示。用激光和 LED 光固化时的、使用之前所述的方法测定 Ec 和 Dp 数据被示于表 29 中。

[0158] 表 28

对比例 1	
组分	wt%
Ebecryl 3700	20
Celloxy 2021P	70.78
Chivacure 1176	5
Irgacure 184	4
Silwet 7600	0.2
BYK A501	0.02
总计	100

[0159]

[0160] TABLE 29

	激光	LED 光
[0161] Ec	6.89 mJ/cm ²	0.45 秒
Dp	4.10 密耳	19.05 密耳

[0162] 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。

[0163] 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。

[0164] 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。

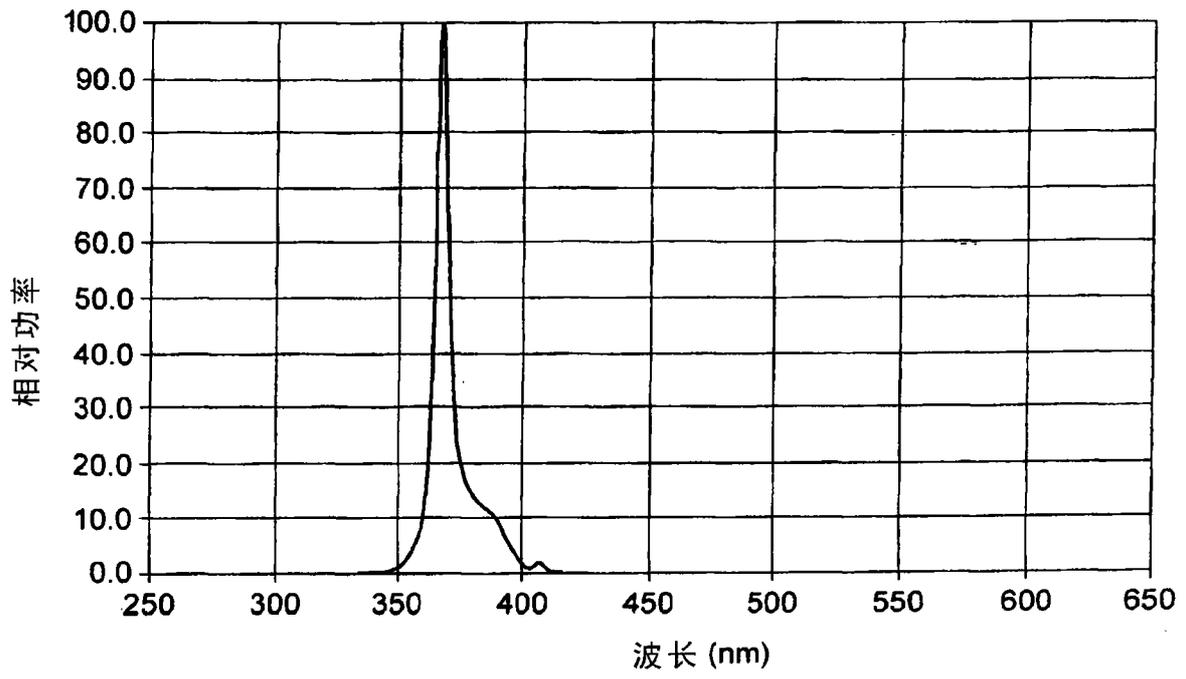


图 1

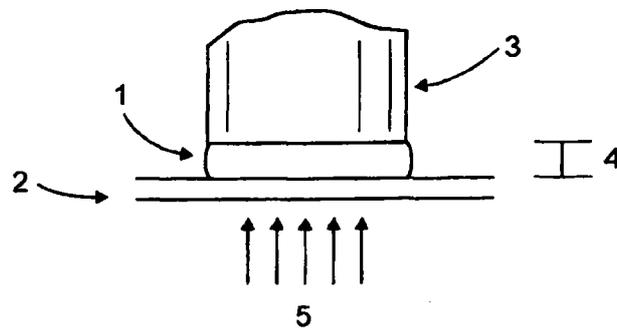


图 2