



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112074262 A

(43) 申请公布日 2020.12.11

(21) 申请号 201980030293.9

(22) 申请日 2019.05.03

(30) 优先权数据

62/667,354 2018.05.04 US

62/775,756 2018.12.05 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.11.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2019/030683 2019.05.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/213585 EN 2019.11.07

(71) 申请人 阿莱恩技术有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 R·利斯卡 C·格罗申

G·哈拉卡利 M·库里

J·斯坦普夫 P·多夫林格 陈妍

李春华 S·卡扎

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 吕锋锋 吴小瑛

(51) Int.Cl.

A61K 6/887 (2020.01)

A61C 7/00 (2006.01)

B33Y 80/00 (2015.01)

G08F 236/02 (2006.01)

G08G 18/75 (2006.01)

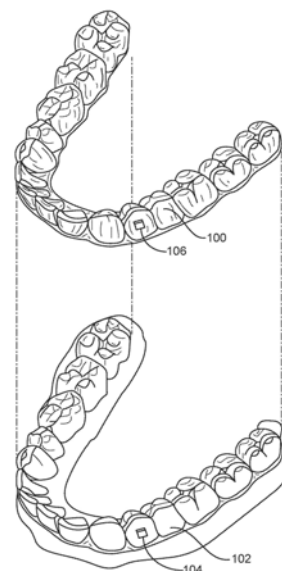
权利要求书11页 说明书80页 附图14页

(54) 发明名称

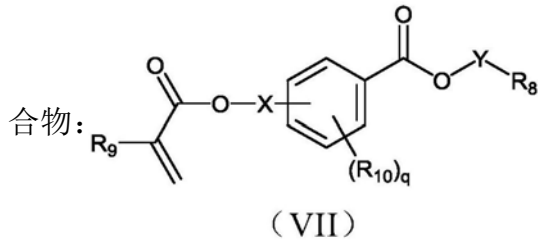
用于基于高温光刻的光致聚合工艺的可固化组合物和由其制备交联聚合物的方法

(57) 摘要

本文提供了用于基于高温光刻的光致聚合工艺中的可固化组合物、使用所述可固化组合物制备交联聚合物的方法、如此制备的交联聚合物以及包含该交联聚合物的正畸器械。



1. 一种用于光致聚合工艺的可固化组合物,所述组合物包含:
韧性改性剂,其中所述韧性改性剂是数均分子量大于5kDa的可聚合低聚物;以及
反应性稀释剂,其中所述反应性稀释剂是分子量为0.1至1.0kDa的可聚合化合物,且其中所述反应性稀释剂的含量使得所述组合物在110℃下的粘度为1至70Pa·s。
2. 一种用于光致聚合工艺的可固化组合物,所述组合物包含:
韧性改性剂,其中所述韧性改性剂是数均分子量大于5kDa的可聚合低聚物;以及
反应性稀释剂,其中所述反应性稀释剂是分子量为0.1至1.0kDa的可聚合化合物,且其中所述反应性稀释剂的含量使得所述组合物在90℃下的粘度为小于70Pa·s。
3. 如权利要求1至2中任一项所述的组合物,其中所述韧性改性剂的玻璃化转变温度(T_g)为低于0℃。
4. 如权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述韧性改性剂的含量使得当根据ISO 527-2 5B测量时,任选地在十字头速度为5mm/min时,由所述可固化组合物制备的交联聚合物的断裂伸长率为大于或等于5%。
5. 如权利要求1至4中任一项所述的组合物,基于组合物的总重量,其包含20至50wt%的韧性改性剂。
6. 如权利要求1至5中任一项所述的组合物,基于组合物的总重量,其包含5至50wt%的反应性稀释剂。
7. 如权利要求1至6中任一项所述的组合物,基于组合物的总重量,其进一步包含0.1至5wt%的光引发剂。
8. 如权利要求1至7中任一项所述的组合物,其进一步包含玻璃化转变温度(T_g)改性剂;所述玻璃化转变温度(T_g)改性剂具有高于所述韧性改性剂的玻璃化转变温度,并且是数均分子量为0.4至5kDa的可聚合低聚物。
9. 如权利要求8所述的组合物,基于组合物的总重量,其包含5至50wt%的玻璃化转变温度(T_g)改性剂。
10. 如权利要求1至9中任一项所述的组合物,其中所述韧性改性剂选自聚烯烃、聚酯或聚氨酯。
11. 如权利要求1至10中任一项所述的组合物,其中所述韧性改性剂包含氨基甲酸酯基团。
12. 如权利要求11所述的组合物,其中所述韧性改性剂进一步包含碳酸酯基团。
13. 如权利要求1至12中任一项所述的组合物,其中所述韧性改性剂包含至少一个甲基丙烯酸酯基团。
14. 如权利要求1至13中任一项所述的组合物,其中所述韧性改性剂是式(II)、(III)、(IV)或(V)的化合物。
15. 如权利要求1至14中任一项所述的组合物,其中所述反应性稀释剂是单官能的。
16. 如权利要求1至15中任一项所述的组合物,其中所述反应性稀释剂包含甲基丙烯酸酯。
17. 如权利要求1至14中任一项所述的组合物,其中所述反应性稀释剂选自聚二醇的二甲基丙烯酸酯、羟基苯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、及其混合物。
18. 如权利要求1至14中任一项所述的组合物,其中所述反应性稀释剂是2-、3-或4-((甲基)丙烯酰氧基)苯甲酸环烷基酯。
19. 如权利要求1至14中任一项所述的组合物,其中所述反应性稀释剂是式(VII)的化



其中:

R₈表示任选取代的C₃-C₁₀环烷基、任选取代的3-至10-元杂环烷基或任选取代的C₆-C₁₀芳基;

R₉表示H或C₁-C₆烷基;

每个R₁₀独立地表示卤素、C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、Si(R₁₁)₃、P(O)(OR₁₂)₂或N(R₁₃)₂;

每个R₁₁独立地表示C₁-C₆烷基或C₁-C₆烷氧基;

每个R₁₂独立地表示C₁-C₆烷基或C₆-C₁₀芳基;

每个R₁₃独立地表示H或C₁-C₆烷基;

X为不存在、C₁-C₃亚烷基、1-至3-元杂亚烷基或(CH₂CH₂O)_r;

Y为不存在或C₁-C₆亚烷基;

q为0至4的整数;且

r为1至4的整数。

20. 如权利要求19所述的组合物,其中R₈未被取代或者被一个或多个选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、C₃-C₇环烷基、C₆-C₁₀芳基、C₁-C₆-烷氧基-C₆-C₁₀-芳基、-O(CO)-(C₁-C₆)烷基、-COO-(C₁-C₆)烷基、=O、-F、-Cl和-Br的取代基取代。

21. 如权利要求1至20中任一项所述的组合物,其包含玻璃化转变温度(T_g)改性剂,所述玻璃化转变温度(T_g)改性剂具有高于所述韧性改性剂的玻璃化转变温度,并且是数均分子量为0.4至5kDa的可聚合低聚物,其中所述T_g改性剂包含氨基甲酸酯基团。

22. 如权利要求1至21中任一项所述的组合物,其包含玻璃化转变温度(T_g)改性剂,所述玻璃化转变温度(T_g)改性剂具有高于所述韧性改性剂的玻璃化转变温度,并且是数均分子量为0.4至5kDa的可聚合低聚物,其中所述T_g改性剂包含至少一个甲基丙烯酸酯基团。

23. 如权利要求1至22中任一项所述的组合物,其包含玻璃化转变温度(T_g)改性剂,所述玻璃化转变温度(T_g)改性剂具有高于所述韧性改性剂的玻璃化转变温度,并且是数均分子量为0.4至5kDa的可聚合低聚物,其中所述T_g改性剂是式(I)的化合物。

24. 如权利要求1至23中任一项所述的组合物,基于组合物的总重量,其进一步包含0.1至10wt%的添加剂。

25. 如权利要求24所述的组合物,其中所述添加剂选自树脂、消泡剂和表面活性剂、或其组合。

26. 如权利要求24或25所述的组合物,基于组合物的总重量,其包含0.3至3.5wt%的添加剂。

27. 如权利要求1至26中任一项所述的组合物,基于组合物的总重量,其进一步包含0.05至1wt%的光阻剂。

28. 一种交联聚合物,其是由权利要求1至27中任一项所述的组合物制备的。

29. 如权利要求28所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于以下中的一项

或多项：

应力松弛大于或等于初始载荷的5%；以及
玻璃化转变温度大于或等于90℃。

30. 如权利要求29所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的进一步特征在于以下中的一种或多种：

拉伸模量大于或等于100MPa；
屈服拉伸强度大于或等于5MPa；
屈服伸长率大于或等于4%；
断裂伸长率大于或等于5%；
储能模量大于或等于300MPa；以及
应力松弛大于或等于0.01MPa。

31. 如权利要求29或30所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于应力松弛为初始载荷的5%至45%。

32. 如权利要求31所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于应力松弛为初始载荷的20%至45%。

33. 如权利要求29至32中任一项所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于玻璃化转变温度为90℃至150℃。

34. 如权利要求29至33中任一项所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于拉伸模量为100MPa至2000MPa。

35. 如权利要求34所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于拉伸模量为800MPa至2000MPa。

36. 如权利要求29至35中任一项所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为5MPa至85MPa。

37. 如权利要求36所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为20MPa至55MPa。

38. 如权利要求37所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为25MPa至55MPa。

39. 如权利要求29至38中任一项所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于屈服伸长率为4%至10%。

40. 如权利要求39所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于屈服伸长率为5%至10%。

41. 如权利要求29至40中任一项所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于断裂伸长率为5%至250%。

42. 如权利要求41所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于断裂伸长率为20%至250%。

43. 如权利要求29至42中任一项所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于储能模量为300MPa至3000MPa。

44. 如权利要求43所述的交联聚合物，其中所述交联聚合物的特征在于储能模量为750MPa至3000MPa。

45. 如权利要求29至44中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于应力松弛为0.01MPa至15MPa。

46. 如权利要求45所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于应力松弛为2MPa至15MPa。

47. 如权利要求29至46中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于:
应力松弛大于或等于初始载荷的20%;
玻璃化转变温度大于或等于90°C;
拉伸模量为800MPa至2000MPa;以及
断裂伸长率大于或等于20%。

48. 一种生产交联聚合物的方法,包括:
提供权利要求1至27中任一项所述的组合物;以及
使所述组合物聚合;从而生产所述交联聚合物。

49. 如权利要求48所述的方法,其中所述使所述组合物聚合的步骤使用基于高温光刻的光致聚合工艺来进行。

50. 如权利要求48或49所述的方法,其中将包含所述组合物的固体或高粘度树脂制剂加热至预定的升高的工艺温度,随后用将被光引发剂吸收的合适波长的光辐照,从而使组合物聚合和交联,以获得所述交联聚合物。

51. 如权利要求50所述的方法,其中所述升高的工艺温度在50°C至120°C的范围内。

52. 如权利要求48至51中任一项所述的方法,其中所述光致聚合工艺是直接或增材制造工艺。

53. 如权利要求48至51中任一项所述的方法,其中所述光致聚合工艺是3D打印工艺。

54. 一种制备包含交联聚合物的正畸器械的方法,所述方法包括:
提供权利要求1至27中任一项所述的组合物;以及
通过直接或增材制造工艺制造所述交联聚合物。

55. 如权利要求54所述的方法,其中使所述组合物在所述直接或增材制造工艺中暴露于光。

56. 如权利要求54或55所述的方法,其还包括在制造所述交联聚合物之后的额外的固化步骤。

57. 一种用于正畸器械中的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于以下中的一项或多项:

应力松弛大于或等于初始载荷的5%;以及
玻璃化转变温度大于或等于90°C。

58. 如权利要求57所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的进一步特征在于以下中的一项或多项:

拉伸模量大于或等于100MPa;
屈服拉伸强度大于或等于5MPa;
屈服伸长率大于或等于4%;
断裂伸长率大于或等于5%;
储能模量大于或等于300MPa;以及

应力松弛大于或等于0.01MPa。

59. 如权利要求57或58所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于应力松弛为初始载荷的5%至45%。

60. 如权利要求59所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于应力松弛为初始载荷的20%至45%。

61. 如权利要求57至60中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于玻璃化转变温度为90°C至150°C。

62. 如权利要求57至61中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于拉伸模量为100MPa至2000MPa。

63. 如权利要求62所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于拉伸模量为800MPa至2000MPa。

64. 如权利要求57至63中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为5MPa至85MPa。

65. 如权利要求64所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为20MPa至55MPa。

66. 如权利要求65所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为25MPa至55MPa。

67. 如权利要求57至66中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于屈服伸长率为4%至10%。

68. 如权利要求67所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于屈服伸长率为5%至10%。

69. 如权利要求57至68中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于断裂伸长率为5%至250%。

70. 如权利要求69所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于断裂伸长率20%至250%。

71. 如权利要求57至70中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于储能模量为300MPa至3000MPa。

72. 如权利要求71所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于储能模量为750MPa至3000MPa。

73. 如权利要求57至72中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于应力松弛为0.01MPa至15MPa。

74. 如权利要求73所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于应力松弛为2MPa至15MPa。

75. 如权利要求57至74中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物的特征在于:
应力松弛大于或等于初始载荷的20%;
玻璃化转变温度大于或等于90°C;
拉伸模量为800MPa至2000MPa;以及
断裂伸长率大于或等于20%。

76. 如权利要求57至75中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物包含数均分

子量大于5kDa的第一重复单元,其中所述第一重复单元包含碳酸酯和氨基甲酸酯基团。

77.如权利要求76所述的交联聚合物,其中所述第一重复单元衍生自(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物。

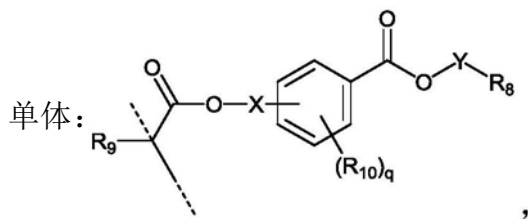
78.如权利要求77所述的交联聚合物,其中所述(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物的数均分子量为5kDa至20kDa。

79.如权利要求78所述的交联聚合物,其中所述(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物的数均分子量为10kDa至20kDa。

80.如权利要求57至79中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物包含数均分子量为0.4至5kDa的第二重复单元,其中所述第二重复单元包含氨基甲酸酯基团。

81.如权利要求80所述的交联聚合物,其中所述第二重复单元衍生自(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物。

82.如权利要求57至81中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物包含下式的



其中:

R₈表示任选取代的C₃-C₁₀环烷基、任选取代的3-至10-元杂环烷基或任选取代的C₆-C₁₀芳基;

R₉表示H或C₁-C₆烷基;

每个R₁₀独立地表示卤素、C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、Si (R₁₁)₃、P (O) (OR₁₂)₂或N (R₁₃)₂;

每个R₁₁独立地表示C₁-C₆烷基或C₁-C₆烷氧基;

每个R₁₂独立地表示C₁-C₆烷基或C₆-C₁₀芳基;

每个R₁₃独立地表示H或C₁-C₆烷基;

X为不存在、C₁-C₃亚烷基、1-至3-元杂亚烷基或(CH₂CH₂O)_r;

Y为不存在或C₁-C₆亚烷基;

q为0至4的整数;且

r为1至4的整数,

其中每条虚线表示与碳原子之间的键。

83.如权利要求82所述的交联聚合物,其中R₈未被取代或被一个或多个选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、C₃-C₇环烷基、C₆-C₁₀芳基、C₁-C₆-烷氧基-C₆-C₁₀-芳基、-O (CO) - (C₁-C₆) 烷基、-COO- (C₁-C₆) 烷基、=O、-F、-Cl和-Br的取代基取代。

84.如权利要求76至83中任一项所述的交联聚合物,其中基于所述交联聚合物的总重量,所述交联聚合物包含20至50wt%的第一重复单元。

85.如权利要求84所述的交联聚合物,其中基于所述交联聚合物的总重量,所述交联聚合物包含25%至50%的第一重复单元。

86.如权利要求80至85中任一项所述的交联聚合物,其中基于所述交联聚合物的总重量,所述交联聚合物包含1至50wt%的第二重复单元。

87. 如权利要求86所述的交联聚合物,其中基于所述交联聚合物的总重量,所述交联聚合物包含20至50wt%的第二重复单元。

88. 如权利要求82至87中任一项所述的交联聚合物,其中基于所述交联聚合物的总重量,所述交联聚合物包含1至80wt%的单体。

89. 如权利要求88所述的交联聚合物,其中基于所述交联聚合物的总重量,所述交联聚合物包含10至40wt%的单体。

90. 一种正畸器械,其包含权利要求57至89中任一项所述的交联聚合物。

91. 如权利要求90所述的正畸器械,其中所述正畸器械是校准器、扩张器或间隔物。

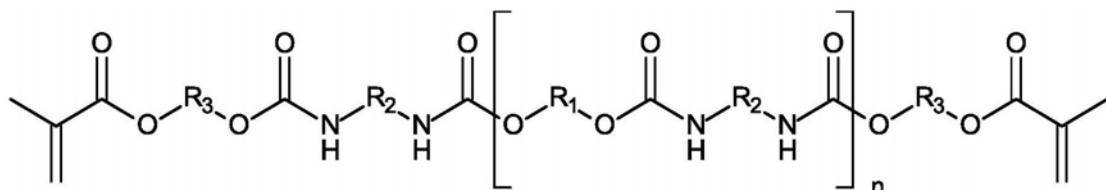
92. 如权利要求90或91所述的正畸器械,其中所述正畸器械包括多个牙齿容纳腔,该多个牙齿容纳腔被配置为将牙齿从第一配置向第二配置重新定位。

93. 如权利要求90或91所述的正畸器械,其中所述正畸器械是被配置为将牙齿从初始配置向目标配置重新定位的多个正畸器械中的一个。

94. 如权利要求90或91所述的正畸器械,其中所述正畸器械是被配置为根据治疗计划将牙齿从初始配置向目标配置重新定位的多个正畸器械中的一个。

95. 一种用于基于高温光刻的光致聚合工艺的可固化组合物,所述组合物包含以下可聚合组分A至C:

组分A为至少一种根据以下化学式(I)的低聚二甲基丙烯酸酯,其用作玻璃化转变温度改性剂:



(I)

其中:

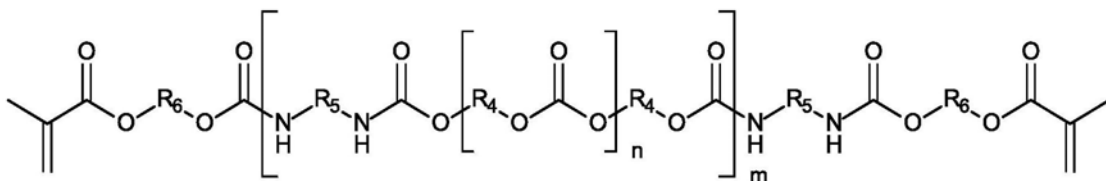
每个R₁和每个R₂独立地表示二价直链、支链或环状C₅-C₁₅脂族基团,条件是R₁和R₂中的至少一个是或包含C₅-C₆脂环族结构,

每个R₃独立地表示二价直链或支链C₂-C₄烷基,且

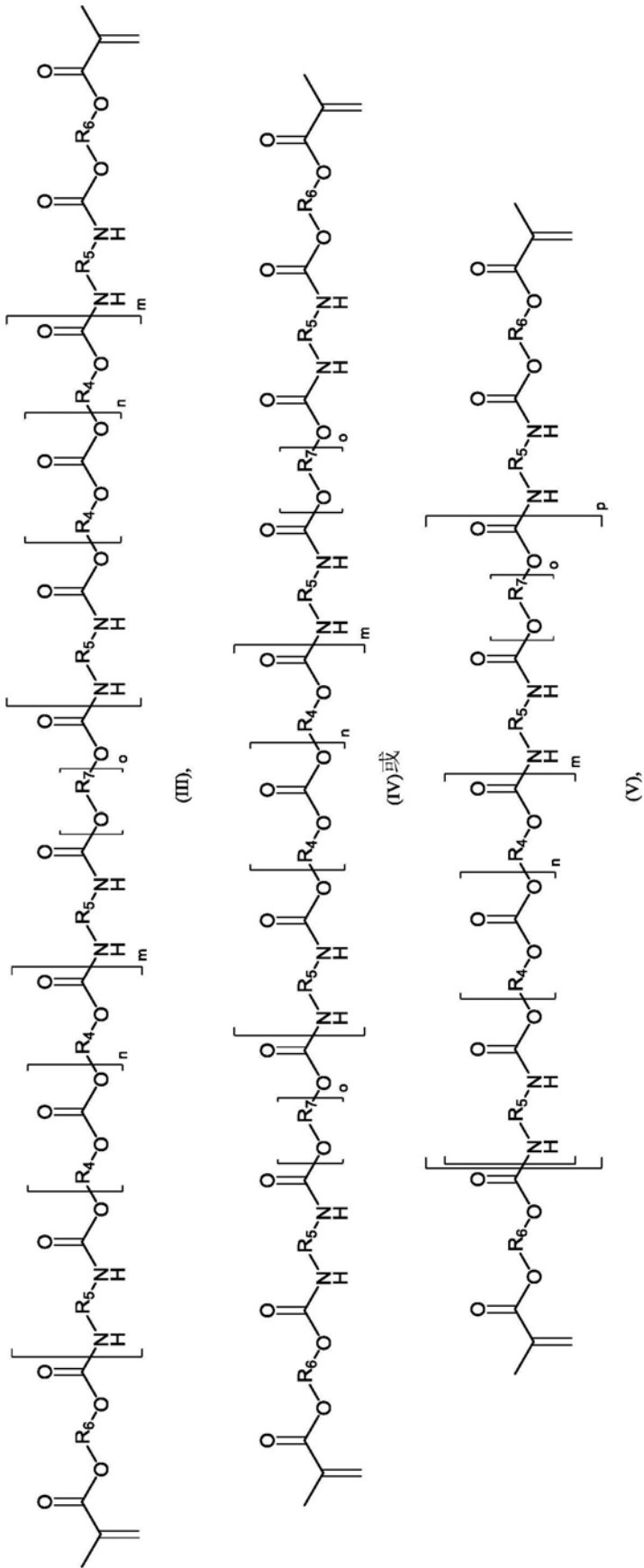
n是1至5的整数,

条件是选择R₁、R₂、R₃和n,使得低聚二甲基丙烯酸酯的数均分子量为0.4至5kDa;

组分B为至少一种根据以下化学式(II)、(III)、(IV)或(V)中任一个的任选地聚醚改性的(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯,其用作韧性改性剂:



(II)



其中：

每个R₄和每个R₅独立地表示二价直链、支链或环状C₅-C₁₅脂族基团，

每个R₆独立地表示二价直链或支链C₂-C₄烷基,

每个R₇独立地表示二价直链或支链C₂-C₆烷基,

每个n独立地为1至10的整数,

每个m独立地为1至20的整数,

每个o独立地为5至50的整数,且

p为1至40的整数,

条件是选择R₄、R₅、R₆、R₇、n、m、o和p,使得(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯的数均分子量为大于5kDa;且

组分C为至少一种基于单-或多官能甲基丙烯酸酯的反应性稀释剂。

96. 如权利要求95所述的组合物,其中基于所述可固化组合物的总重量,组分A的量为20至50wt%,组分B的量为25至50wt%,组分C的量为10至40wt%。

97. 如权利要求95或96所述的组合物,其中R₁是源自选自以下二醇的二价基团:1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、4,4'-异丙撑二环己醇(HBPA)、4,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷(HTCD)、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-双(羟甲基)金刚烷、1,4-、1,3-或1,2-二羟基环己烷、1,3-金刚烷二醇、4-羟基- α,α ,4-三甲环己烷甲醇、2,3-蒎烷二醇、1,6-己二醇、及其混合物。

98. 如权利要求97所述的组合物,其中R₁是源自1,4-环己烷二甲醇(CHDM)的二价基团。

99. 如权利要求95至98中任一项所述的组合物,其中R₂和R₅是源自独立地选自以下的二异氰酸酯的二价基团:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯(2,2,4-和2,4,4-混合物,TMDI)、二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯(HMDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷,及其混合物。

100. 如权利要求99所述的组合物,其中R₂是源自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的二价基团。

101. 如权利要求95至100中任一项所述的组合物,其中R₃和R₆是源自独立地选自以下二醇的二价基团:1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇,及其混合物。

102. 如权利要求101所述的组合物,其中R₃和R₆是源自1,2-乙二醇的二价基团。

103. 如权利要求95至102中任一项所述的组合物,其中R₄是源自选自2,2-二甲基-1,3-丙二醇(DMP)、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)及其混合物的二醇的二价基团。

104. 如权利要求95至102中任一项所述的组合物,其中R₄是聚碳酸酯的醇部分。

105. 如权利要求95至104中任一项所述的组合物,其中R₇是源自选自C₂-C₆烷烃二醇及其混合物的二醇的二价基团。

106. 如权利要求105所述的组合物,其中R₇是源自1,4-丁二醇的二价基团。

107. 如权利要求95至106中任一项所述的组合物,其中式(I)中的n为1或2。

108. 如权利要求95至107中任一项所述的组合物,其中式(II)至(V)中的n为5至8。

109. 如权利要求95至108中任一项所述的组合物,其中式(II)至(V)中的m为5至10。

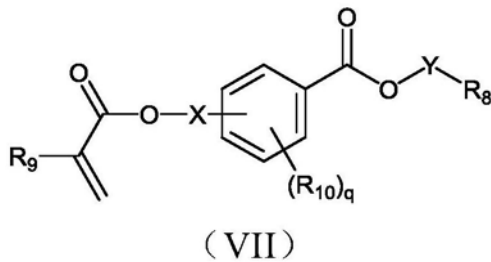
110. 如权利要求95至109中任一项所述的组合物,其中式(II)至(V)中的o为35至45。

111. 如权利要求95至110中任一项所述的组合物,其中式(II)至(V)中的p为2至5。

112. 如权利要求95至111中任一项所述的组合物,其中组分C的基于甲基丙烯酸酯的反应性稀释剂选自聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯、羟基苯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、及其混合物。

113. 如权利要求95至111中任一项所述的组合物,其中所述反应性稀释剂是2-、3-或4-((甲基)丙烯酰氧基)苯甲酸环烷基酯。

114. 如权利要求95至111中任一项所述的组合物,其中所述反应性稀释剂是式(VII)的化合物:



其中:

R₈表示任选取代的C₃-C₁₀环烷基、任选取代的3-至10-元杂环烷基或任选取代的C₆-C₁₀芳基;

R₉表示H或C₁-C₆烷基;

每个R₁₀独立地表示卤素、C₁-C₃烷基、C₁-C₃烷氧基、Si(R₁₁)₃、P(O)(OR₁₂)₂或N(R₁₃)₂;

每个R₁₁独立地表示C₁-C₆烷基或C₁-C₆烷氧基;

每个R₁₂独立地表示C₁-C₆烷基或C₆-C₁₀芳基;

每个R₁₃独立地表示H或C₁-C₆烷基;

X为不存在、C₁-C₃亚烷基、1-至3-元杂亚烷基或(CH₂CH₂O)_r;

Y为不存在或C₁-C₆亚烷基;

q为0至4的整数;且

r为1至4的整数。

115. 如权利要求114所述的组合物,其中R₈未被取代或被一个或多个选自C₁-C₆烷基、C₁-C₆烷氧基、C₃-C₇环烷基、C₆-C₁₀芳基、C₁-C₆烷氧基-C₆-C₁₀-芳基、-O(CO)-(C₁-C₆)烷基、-COO-(C₁-C₆)烷基、=O、-F、-Cl和-Br的取代基取代。

116. 如权利要求95至115中任一项所述的组合物,其中组分A的数均分子量为1至2kDa。

117. 如权利要求95至116中任一项所述的组合物,其中组分B的数均分子量为5至20kDa。

118. 如权利要求95至117中任一项所述的组合物,其另外包含与所述组分A、B和C混合的一种或多种选自聚合引发剂、阻聚剂、溶剂、填充剂、抗氧化剂、颜料、着色剂、表面改性剂、核-壳颗粒及其混合物的其他组分。

119. 如权利要求95至118中任一项所述的组合物,其另外包含一种或多种光引发剂。

120. 一种生产交联聚合物的方法,其包括:

提供包含权利要求95至119中任一项所述的组合物的可固化组合物;以及

使所述可固化组合物聚合;从而生产所述交联聚合物。

121. 如权利要求120所述的方法,其中所述使所述可固化组合物聚合的步骤是使用基于高温光刻的光致聚合工艺进行的。

122. 如权利要求120或121所述的方法,其中将包含所述可固化组合物和至少一种光引发剂的固体或高粘度树脂制剂加热至预定的升高的工艺温度,随后用将被光引发剂吸收的

合适波长的光辐照,从而使可固化组合物聚合并交联,以获得所述交联聚合物。

123. 如权利要求122所述的方法,其中所述升高的工艺温度在50°C至120°C的范围内。

124. 如权利要求122所述的方法,其中所述升高的工艺温度在90°C至120°C的范围内。

125. 如权利要求121至124中任一项所述的方法,其中所述光致聚合工艺是直接或增材制造工艺。

126. 如权利要求121至124中任一项所述的方法,其中所述光致聚合工艺是3D打印工艺。

127. 一种交联聚合物,其通过权利要求120至126中任一项所述的方法获得。

128. 如权利要求127所述的交联聚合物,其具有以下性质中的一项或多项或全部:拉伸模量大于或等于100MPa;断裂伸长率大于或等于5%;应力松弛大于或等于初始载荷的5%;以及玻璃化转变温度大于或等于90°C。

129. 如权利要求127所述的交联聚合物,其具有以下性质中的一项或多项或全部:拉伸模量大于或等于800MPa;断裂伸长率大于或等于20%;应力松弛大于或等于初始载荷的20%;以及玻璃化转变温度大于或等于90°C。

130. 如权利要求127至129中任一项所述的交联聚合物,其具有以下性质中的一项或多项或全部:拉伸模量大于或等于1,000MPa;断裂伸长率大于或等于30%;应力松弛大于或等于35%;以及玻璃化转变温度大于或等于100°C。

131. 如权利要求127至130中任一项所述的交联聚合物,其中所述交联聚合物是生物相容的。

132. 一种正畸器械,其包含权利要求127至131中任一项所述的交联聚合物。

133. 如权利要求132所述的正畸器械,其中所述正畸器械是校准器、扩张器或间隔物。

用于基于高温光刻的光致聚合工艺的可固化组合物和由其制备交联聚合物的方法

[0001] 交叉引用

[0002] 本申请要求2018年5月4日提交的美国临时申请No.62/667,354和2018年12月5日提交的美国临时申请No.62/775,756的权益,其均通过引用将其全部内容并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 增材制造(例如基于光刻(lithography)的增材制造(L-AM))技术包括多种技术,以从可光致聚合的材料制造物体,例如三维物体。由于成本、便利性和其他各种因素,增材制造技术长期以来一直被用于生产原型和功能性物品(例如通过“快速原型制作”)和批量生产物品。许多增材制造技术涉及相继添加可光致聚合的材料的层并通过受控的曝光来固化这些层。可光致聚合的材料通常包括用光固化的反应性组分。与增材制造相容的可光致聚合的材料的实例包括与例如自由基聚合相容的丙烯酸酯和与例如阳离子聚合相容的环氧化物。用于增材制造的现有材料的示例粘度包括20至40毫帕斯卡(mPas)的粘度(I.Gibson,D.W.Rosen,B.Stucker et al.,“Additive Manufacturing Technologies”, Vol.238, Springer Verlag (2010))。

[0005] 传统上已经证明,很难通过增材制造技术来形成许多医疗器械。一个问题是,用于增材制造的现有材料不具有生物相容性,更不适合在口内环境或人体其他部位中使用。另一个问题是,用于增材制造的现有材料通常粘度不足以形成许多器械所需的精确的和/或可定制的功能。此外,出于安全和成本方面的考虑,许多当前的增材制造技术具有相对低的固化或反应温度,对于许多医疗器械(包括牙科器械)而言,这损害了生产在处于和/或高于人体温度时稳定的产品的能力。

[0006] 另一个问题是,用于增材制造的现有材料不能提供校准器(aligner)、其他牙科器械、助听器和/或许多医疗器械所需的物理、化学和/或热机械性质(伸长率、时间应力松弛(time stress-relaxation)、模量、耐用性、韧性等)(参见例如T.Swetly,J.Stampf1,G.Kempf,and R.-M.Hucke,“Capabilities of Additive Manufacturing Technologies (AMT) in the validation of the automotive cockpit”, RTEjournal-Forum for Rapid Technology 2014(1))。用于增材制造的现有材料缺乏医疗器械中所需的许多性质,例如施加精确的且与治疗计划一致的力、扭矩、力矩和/或其他运动的能力。

[0007] 通过减少交联、增加链之间的物理相互作用、增加单体的平均重量等,增加材料的粘度可以为许多应用提供更好的热机械性质。结果是,通过向工艺中增加加热操作,有可能将具有所需热机械性质和/或粘度的材料增材制造成牙科和/或医疗器械。例如,WO 2015/075094、WO 2016/078838和WO 2018/032022均公开了立体光刻系统,其加热待固化的可光致聚合的材料的层以降低材料的粘度。这些技术使得有可能用粘度大于以其他方式可能的树脂来加工材料。这些技术中的许多也可以扩大用于增材制造的单体和/或低聚物的范围,并且可以允许使用更大范围的树脂制剂。这些技术还可通过固化其中引用的制剂而扩大所获得的产品范围。

[0008] 增材制造也是口内器械制造领域的强烈兴趣领域,因为它可以提供精确的口内器

械(包括校准器、腭扩张器和类似器械)的成本有效的生产。此外,增材制造的精确和可定制性质可允许增加的个性化治疗,其中通过增材制造快速且容易地创造独特的器械。然而,一些增材制造技术代表了在口内器械中使用的各种问题。首先,为了安全地用作口内器械,在设计增材制造技术和化学时应考虑无毒和生物相容性。其次,口内器械制造应当在尺寸上精确。因此,粘度在准确制造精确的口内器械尺寸的能力中起重要作用。第三,出于安全和成本方面的考虑,许多当前的增材制造技术具有相对较低的固化或反应温度。然而,对于口内器械,重要的是获得在处于或高于人体温度时稳定的产品。最后,最终产品应具有严密的物理、机械和化学性质,以对患者进行适当治疗。这些性质包括强度、伸长率或柔韧性、模量和其他用于口腔应用而言是重要的性质。

发明内容

[0009] 针对本文中提及的问题,本公开的目的在于提供用于基于高温光刻的光致聚合工艺的可固化组合物。这些可固化组合物可用于多种应用,包括用于形成医疗器械和/或在口内环境中使用的那些物品,例如口内器械,如校准器、扩张器或间隔物(spacer)。此外,本公开的目的在于提供一种使用所述可固化组合物生产交联聚合物的方法,以及如此生产的交联聚合物,以及包含该交联聚合物的正畸器械。因此,本公开的目的在于提供用于基于高温光刻的光致聚合的组合物、方法和系统,以及由所述基于高温光刻的光致聚合制成的器械。

[0010] 提供该概述以简化的形式引入一系列概念,这些概念将在下面的详细描述中进一步描述。该概述不旨在限定所要求保护的的主题的关键特征,也不旨在用于帮助确定所要求保护的的主题的范围。

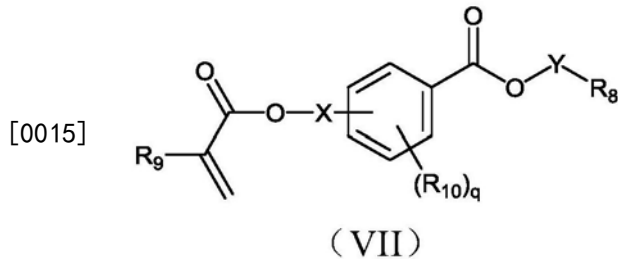
[0011] 在各个方面,本公开提供了用于光致聚合工艺的可固化组合物,所述组合物包含:韧性改性剂,其中所述韧性改性剂是数均分子量大于5kDa的可聚合低聚物;和反应性稀释剂,其中所述反应性稀释剂是分子量为0.1至1.0kDa的可聚合化合物,并且其中所述反应性稀释剂的含量使得组合物在110℃下的粘度为1至70Pa·s。在某些方面,韧性改性剂的玻璃化转变温度(T_g)低于0℃。在一些方面,韧性改性剂的含量使得当根据ISO 527-25B测量时(任选地十字头速度为5mm/min),由可固化组合物制备的交联聚合物的断裂伸长率为大于或等于5%。

[0012] 在一些方面,基于组合物的总重量,组合物包含20至50wt%的韧性改性剂。在某些方面,基于组合物的总重量,组合物包含5至50wt%的反应性稀释剂。在一些方面,基于组合物的总重量,组合物还包含0.1至5wt%的光引发剂。在某些方面,组合物还包含玻璃化转变温度(T_g)改性剂,其具有比韧性改性剂更高的玻璃化转变温度,并且是数均分子量为0.4至5kDa的可聚合低聚物。在某些方面,基于组合物的总重量,组合物包含5至50wt%的玻璃化转变温度(T_g)改性剂。

[0013] 在一些方面,韧性改性剂选自聚烯烃、聚酯或聚氨酯。在某些方面,韧性改性剂包含氨基甲酸酯基团。在一些方面,韧性改性剂还包含碳酸酯基团。在某些方面,韧性改性剂包含至少一个甲基丙烯酸酯基团。在一些方面,韧性改性剂是式(II)、(III)、(IV)或(V)的化合物。

[0014] 在某些方面,反应性稀释剂是单官能的。在一些方面,反应性稀释剂包含甲基丙烯酸酯。在某些方面,反应性稀释剂选自聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯、羟基苯甲酸酯(甲基)丙

烯酸酯、及其混合物。在一些方面，反应性稀释剂是2-、3-或4-((甲基)丙烯酰氧基)苯甲酸环烷基酯。在某些方面，反应性稀释剂是式(VII)的化合物：



[0016] 其中：

[0017] R_8 表示任选取代的 C_3 - C_{10} 环烷基、任选取代的3-至10-元杂环烷基或任选取代的 C_6 - C_{10} 芳基；

[0018] R_9 表示H或 C_1 - C_6 烷基；

[0019] 每个 R_{10} 独立地表示卤素、 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、 $Si(R_{11})_3$ 、 $P(O)(OR_{12})_2$ 或 $N(R_{13})_2$ ；

[0020] 每个 R_{11} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基；

[0021] 每个 R_{12} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基；

[0022] 每个 R_{13} 独立地表示H或 C_1 - C_6 烷基；

[0023] X为不存在、 C_1 - C_3 亚烷基、1-至3-元杂亚烷基或 $(CH_2CH_2O)_r$ ；

[0024] Y为不存在或 C_1 - C_6 亚烷基；

[0025] q为0至4的整数；且

[0026] r为1至4的整数。

[0027] 在一些方面， R_8 未被取代或被一个或多个选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_3 - C_7 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_6 -烷氧基- C_6 - C_{10} -芳基、 $-O(CO)-(C_1-C_6)$ 烷基、 $-COO-(C_1-C_6)$ 烷基、 $=O$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 和 $-Br$ 的取代基取代。

[0028] 在某些方面，组合物包含玻璃化转变温度(T_g)改性剂，其具有比韧性改性剂更高的玻璃化转变温度，并且是数均分子量为0.4至5kDa的可聚合低聚物，其中该 T_g 改性剂包含氨基甲酸酯基团。在某些方面，组合物包含玻璃化转变温度(T_g)改性剂，其具有比韧性改性剂更高的玻璃化转变温度，并且是数均分子量为0.4至5kDa的可聚合低聚物，其中该 T_g 改性剂包含至少一个甲基丙烯酸酯基团。在一些方面，组合物包含玻璃化转变温度(T_g)改性剂，其具有比韧性改性剂更高的玻璃化转变温度，并且是数均分子量为0.4至5kDa的可聚合低聚物，其中该 T_g 改性剂是式(I)的化合物。

[0029] 在一些方面，基于组合物的总重量，组合物还包含0.1至10wt%的添加剂。在一些方面，添加剂选自树脂、消泡剂和表面活性剂，或其组合。在一些方面，基于组合物的总重量，组合物包含0.3至3.5wt%的添加剂。在一些方面，基于组合物的总重量，组合物还包含0.05至1wt%的光阻剂。

[0030] 在各个方面，本公开提供了由以上公开的任何组合物制备的交联聚合物。在一些方面，交联聚合物的特征在于以下一项或多项：应力松弛大于或等于初始载荷的5%；且玻璃化转变温度大于或等于90℃。在某些方面，交联聚合物的特征还在于以下一项或多项：拉伸模量大于或等于100MPa；屈服拉伸强度大于或等于5MPa；屈服伸长率大于或等于4%；断裂伸长率大于或等于5%；储能模量大于或等于300MPa；且应力松弛大于或等于0.01MPa。

[0031] 在一些方面,交联聚合物的特征在于应力松弛为初始载荷的5%至45%。在某些方面,交联聚合物的特征在于应力松弛为初始载荷的20%至45%。在一些方面,交联聚合物的特征在于玻璃化转变温度为90℃至150℃。在某些方面,交联聚合物的特征在于拉伸模量为100MPa至2000MPa。在一些方面,交联聚合物的特征在于拉伸模量为800MPa至2000MPa。在某些方面,交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为5MPa至85MPa。在一些方面,交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为20MPa至55MPa。在某些方面,交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为25MPa至55MPa。

[0032] 在某些方面,交联聚合物的特征在于屈服伸长率为4%至10%。在一些方面,交联聚合物的特征在于屈服伸长率为5%至10%。在某些方面,交联聚合物的特征在于断裂伸长率为5%至250%。在一些方面,交联聚合物的特征在于断裂伸长率为20%至250%。在某些方面,交联聚合物的特征在于储能模量为300MPa至3000MPa。在一些方面,交联聚合物的特征在于储能模量为750MPa至3000MPa。

[0033] 在一些方面,交联聚合物的特征在于应力松弛为0.01MPa至15MPa。在某些方面,交联聚合物的特征在于应力松弛为2MPa至15MPa。

[0034] 在某些方面,所述交联聚合物的特征在于:应力松弛大于或等于初始载荷的20%;玻璃化转变温度大于或等于90℃;拉伸模量为800MPa至2000MPa;且断裂伸长率大于或等于20%。

[0035] 在各个方面,本公开提供了一种生产交联聚合物的方法,其包括:提供以上公开的组合物;以及使所述组合物聚合;从而生产所述交联聚合物。在一些方面,使所述组合物聚合的所述步骤是使用基于高温光刻的光致聚合工艺进行的。

[0036] 在某些方面,将包含所述组合物的固体或高粘度树脂制剂加热至预定的升高的工艺温度,随后用合适波长的光(其将被光引发剂吸收)辐照,从而使组合物聚合和交联,以获得所述交联聚合物。在一些方面,所述升高的工艺温度在50℃至120℃的范围内。

[0037] 在一些方面,所述光致聚合工艺是直接或增材制造工艺。在某些方面,所述光致聚合工艺是3D打印工艺。

[0038] 在各个方面,本公开提供了一种制备包含交联聚合物的正畸器械的方法,该方法包括:提供以上公开的组合物;以及通过直接或增材制造工艺制造交联聚合物。在一些方面,使组合物在所述直接或增材制造工艺中暴露于光。在某些方面,该方法还包括在制造交联聚合物之后的额外的固化步骤。

[0039] 在各个方面,本公开提供了一种用于正畸器械中的交联聚合物,其中该交联聚合物的特征在于以下中的一项或多项:应力松弛大于或等于初始载荷的5%;以及玻璃化转变温度大于或等于90℃。在某些方面,交联聚合物的特征还在于以下中的一项或多项:拉伸模量大于或等于100MPa;屈服拉伸强度大于或等于5MPa;屈服伸长率大于或等于4%;断裂伸长率大于或等于5%;储能模量大于或等于300MPa;以及应力松弛大于或等于0.01MPa。

[0040] 在一些方面,交联聚合物的特征在于应力松弛为初始载荷的5%至45%。在某些方面,交联聚合物的特征在于应力松弛为初始载荷的20%至45%。在一些方面,交联聚合物的特征在于玻璃化转变温度为90℃至150℃。在某些方面,交联聚合物的特征在于拉伸模量为100MPa至2000MPa。在一些方面,交联聚合物的特征在于拉伸模量为800MPa至2000MPa。

[0041] 在某些方面,交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为5MPa至85MPa。在一些方面,

交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为20MPa至55MPa。在某些方面,交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为25MPa至55MPa。

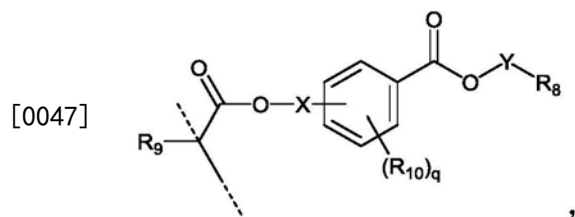
[0042] 在某些方面,交联聚合物的特征在于屈服伸长率为4%至10%。在一些方面,交联聚合物的特征在于屈服伸长率为5%至10%。在一些方面,交联聚合物的特征在于断裂伸长率为5%至250%。在某些方面,交联聚合物的特征在于断裂伸长率为20%至250%。

[0043] 在一些方面,交联聚合物的特征在于储能模量为300MPa至3000MPa。在某些方面,交联聚合物的特征在于储能模量为750MPa至3000MPa。在一些方面,交联聚合物的特征在于应力松弛为0.01MPa至15MPa。在某些方面,交联聚合物的特征在于应力松弛为2MPa至15MPa。

[0044] 在一些方面,交联聚合物的特征在于:应力松弛大于或等于初始载荷的20%;玻璃化转变温度大于或等于90℃;拉伸模量为800MPa至2000MPa;且断裂伸长率大于或等于20%。

[0045] 在一些方面,交联聚合物包含数均分子量大于5kDa的第一重复单元,其中第一重复单元包含碳酸酯和氨基甲酸酯基团。在某些方面,第一重复单元衍生自(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物。在一些方面,(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物的数均分子量为5kDa至20kDa。在一些方面,(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物的数均分子量为10kDa至20kDa。

[0046] 在一些方面,交联聚合物包含数均分子量为0.4至5kDa的第二重复单元,其中所述第二重复单元包含氨基甲酸酯基团。在某些方面,第二重复单元衍生自(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物。在一些方面,交联聚合物包含下式的单体:



[0048] 其中:

[0049] R_8 表示任选取代的 C_3 - C_{10} 环烷基、任选取代的3-至10-元杂环烷基或任选取代的 C_6 - C_{10} 芳基;

[0050] R_9 表示H或 C_1 - C_6 烷基;

[0051] 每个 R_{10} 独立地表示卤素、 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、 $Si(R_{11})_3$ 、 $P(O)(OR_{12})_2$ 或 $N(R_{13})_2$;

[0052] 每个 R_{11} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基;

[0053] 每个 R_{12} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基;

[0054] 每个 R_{13} 独立地表示H或 C_1 - C_6 烷基;

[0055] X为不存在、 C_1 - C_3 亚烷基、1-至3-元杂亚烷基或 $(CH_2CH_2O)_r$;

[0056] Y为不存在或 C_1 - C_6 亚烷基;

[0057] q为0至4的整数;且

[0058] r为1至4的整数,

[0059] 其中每条虚线表示与碳原子之间的键。

[0060] 在一些方面, R_8 未被取代或被一个或多个选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_3 - C_7 环烷

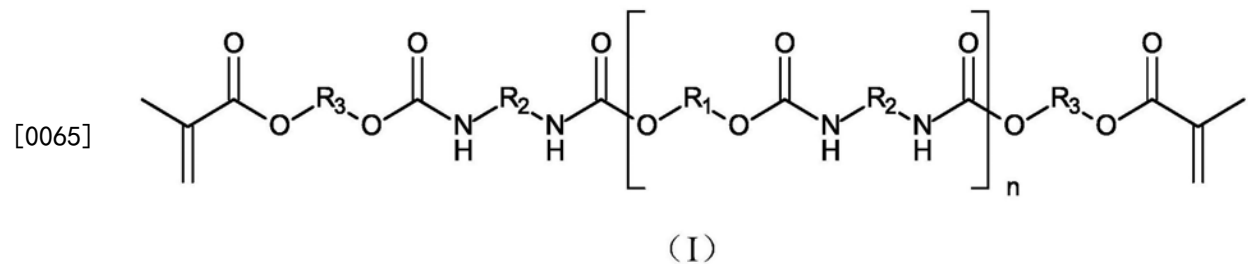
基、C₆-C₁₀芳基、C₁-C₆-烷氧基-C₆-C₁₀-芳基、-O(CO)-(C₁-C₆)烷基、-COO-(C₁-C₆)烷基、=O、-F、-Cl和-Br的取代基取代。

[0061] 在一些方面,基于交联聚合物的总重量,交联聚合物包含20至50wt%的第一重复单元。在某些方面,基于交联聚合物的总重量,交联聚合物包含25%至50%的第一重复单元。在一些方面,基于交联聚合物的总重量,交联聚合物包含1至50wt%的第二重复单元。在某些方面,基于交联聚合物的总重量,交联聚合物包含20至50wt%的第二重复单元。在一些方面,基于交联聚合物的总重量,交联聚合物包含1至80wt%的单体。在某些方面,基于交联聚合物的总重量,交联聚合物包含10至40wt%的单体。

[0062] 在各个方面,本公开提供了包含上述交联聚合物的正畸器械。在一些方面,正畸器械是校准器、扩张器或间隔物。在某些方面,正畸器械包括多个牙齿容纳腔,该多个牙齿容纳腔被配置为将牙齿从第一配置向第二配置重新定位。在一些方面,正畸器械是被配置为将牙齿从初始配置向目标配置重新定位的多个正畸器械中的一个。在某些方面,正畸器械是被配置为根据治疗计划将牙齿从初始配置向目标配置重新定位的多个正畸器械中的一个。

[0063] 在各个方面,本公开提供了一种用于基于高温光刻的光致聚合工艺的可固化组合物,所述组合物包含以下可聚合组分A至C:

[0064] 组分A为至少一种根据以下化学式(I)的低聚二甲基丙烯酸酯,其用作玻璃化转变温度改性剂:



[0066] 其中:

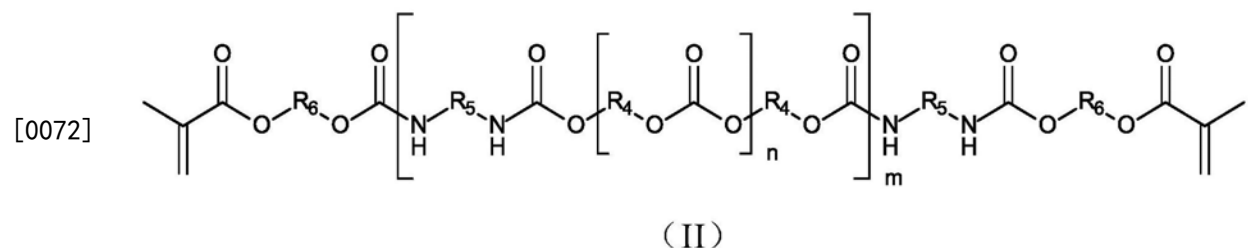
[0067] 每个R₁和每个R₂独立地表示二价直链、支链或环状C₅-C₁₅脂族基团,条件是R₁和R₂中的至少一个是或包含C₅-C₆脂环族结构,

[0068] 每个R₃独立地表示二价直链或支链C₂-C₄烷基,且

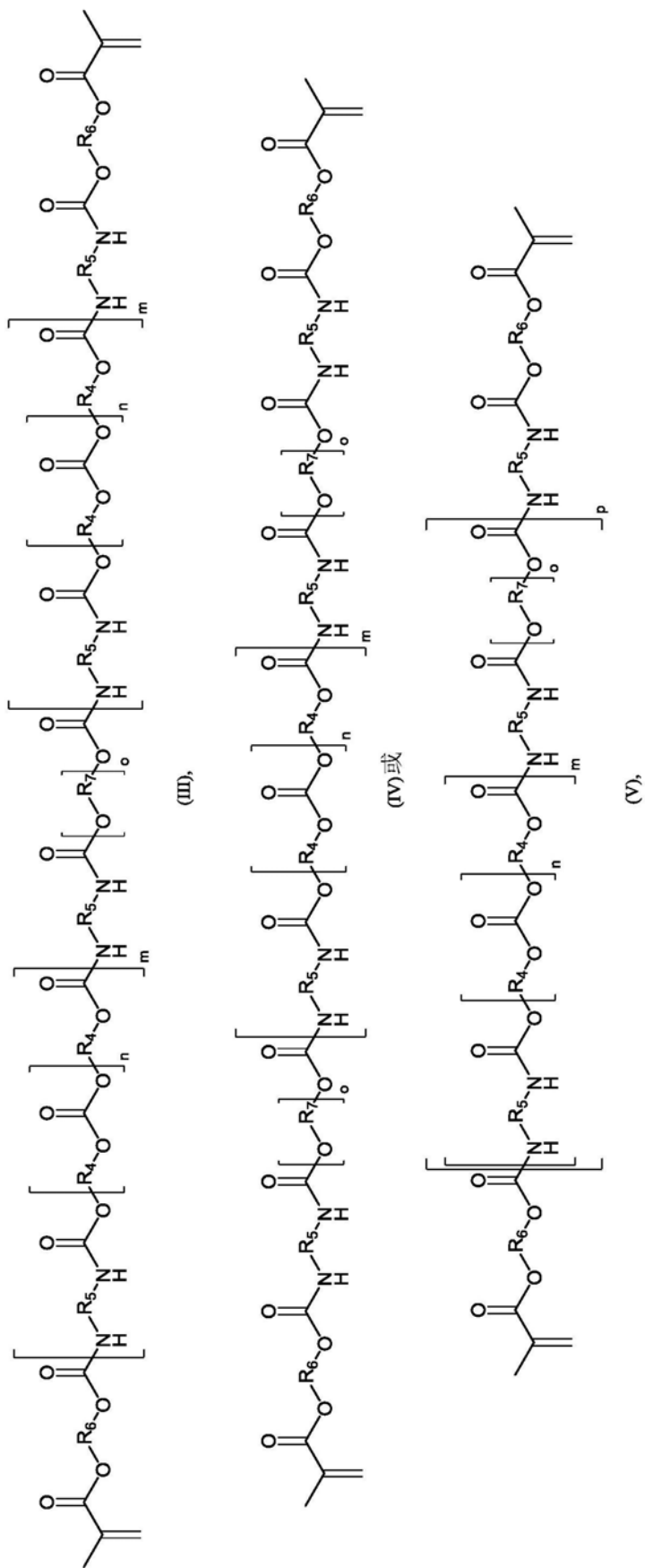
[0069] n是1至5的整数,

[0070] 条件是选择R₁、R₂、R₃和n,使得低聚二甲基丙烯酸酯的数均分子量为0.4至5kDa;

[0071] 组分B为至少一种根据以下化学式(II)、(III)、(IV)或(V)中任一个的任选地聚醚改性的(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯,其用作韧性改性剂:



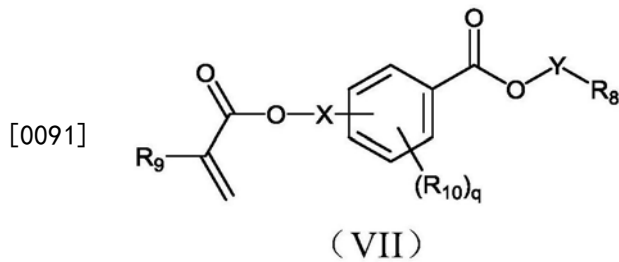
[0073]



[0074] 其中：

[0075] 每个R₄和每个R₅独立地表示二价直链、支链或环状C₅-C₁₅脂族基团，

- [0076] 每个R₆独立地表示二价直链或支链C₂-C₄烷基,
- [0077] 每个R₇独立地表示二价直链或支链C₂-C₆烷基,
- [0078] 每个n独立地为1至10的整数,
- [0079] 每个m独立地为1至20的整数,
- [0080] 每个o独立地为5至50的整数,且
- [0081] p为1至40的整数,
- [0082] 条件是选择R₄、R₅、R₆、R₇、n、m、o和p,使得(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯的数均分子量大于5kDa;且
- [0083] 组分C为至少一种基于单-或多官能甲基丙烯酸酯的反应性稀释剂。
- [0084] 在一些方面,基于可固化组合物的总重量,组分A的量为20至50wt%,组分B的量为25至50wt%,组分C的量为10至40wt%。在某些方面,R₁是源自选自以下二醇的二价基团:1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、4,4'-异丙撑二环己醇(HBPA)、4,8-双(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷(HTCD)、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-双(羟甲基)金刚烷、1,4-、1,3-或1,2-二羟基环己烷、1,3-金刚烷二醇、4-羟基- $\alpha,\alpha,4$ -三甲基环己烷甲醇、2,3-萘烷二醇、1,6-己二醇及其混合物。在一些方面,R₁是源自1,4-环己烷二甲醇(CHDM)的二价基团。
- [0085] 在某些方面,R₂和R₅是源自独立地选自以下二异氰酸酯的二价基团:异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯(2,2,4-和2,4,4-混合物,TMDI)、二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯(HMDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷,及其混合物。在一些方面,R₂是源自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的二价基团。
- [0086] 在一些方面,R₃和R₆是源自独立地选自以下二醇的二价基团:1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇,及其混合物。在某些方面,R₃和R₆是源自1,2-乙二醇的二价基团。
- [0087] 在某些方面,R₄是源自选自2,2-二甲基-1,3-丙二醇(DMP)、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)及其混合物的二醇的二价基团。在一些方面,R₄是聚碳酸酯的醇部分。
- [0088] 在一些方面,R₇是源自选自C₂-C₆烷烃二醇及其混合物的二醇的二价基团。在某些方面,R₇是源自1,4-丁二醇的二价基团。
- [0089] 在某些方面,式(I)中的n为1或2。在一些方面,式(II)至(V)中的n为5至8。在某些方面,式(II)至(V)中的m为5至10。在某些方面,式(II)至(V)中的o为35至45。在一些方面,式(II)至(V)中的p为2至5。
- [0090] 在一些方面,组分C的基于甲基丙烯酸酯的反应性稀释剂选自聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯、羟基苯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯及其混合物。在某些方面,反应性稀释剂是2-、3-或4-((甲基)丙烯酰氧基)苯甲酸环烷基酯。在一些方面,反应性稀释剂是式(VII)的化合物:



[0092] 其中：

[0093] R_8 表示任选取代的 C_3 - C_{10} 环烷基、任选取代的3-至10-元杂环烷基或任选取代的 C_6 - C_{10} 芳基；

[0094] R_9 表示H或 C_1 - C_6 烷基；

[0095] 每个 R_{10} 独立地表示卤素、 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、 $Si(R_{11})_3$ 、 $P(O)(OR_{12})_2$ 或 $N(R_{13})_2$ ；

[0096] 每个 R_{11} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基；

[0097] 每个 R_{12} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基；

[0098] 每个 R_{13} 独立地表示H或 C_1 - C_6 烷基；

[0099] X为不存在、 C_1 - C_3 亚烷基、1-至3-元杂亚烷基或 $(CH_2CH_2O)_r$ ；

[0100] Y为不存在或 C_1 - C_6 亚烷基；

[0101] q为0至4的整数；且

[0102] r为1至4的整数。

[0103] 在某些方面， R_8 未被取代或被一个或多个选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_3 - C_7 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_6 烷氧基- C_6 - C_{10} 芳基、-O(CO)-(C₁-C₆)烷基、-COO-(C₁-C₆)烷基、=O、-F、-Cl和-Br的取代基取代。

[0104] 在一些方面，组分A的数均分子量为1至2kDa。在某些方面，组分B的数均分子量为5至20kDa。

[0105] 在某些方面，组合物另外包含与所述组分A、B和C混合的一种或多种选自聚合引发剂、阻聚剂、溶剂、填充剂、抗氧化剂、颜料、着色剂、表面改性剂、核-壳颗粒及其混合物的其他组分。在一些方面，组合物另外包含一种或多种光引发剂。

[0106] 在各个方面，本公开提供了一种生产交联聚合物的方法，其包括：提供包含上述组合物的可固化组合物；以及使所述可固化组合物聚合；从而生产所述交联聚合物。在一些方面，所述使所述可固化组合物聚合的步骤是使用基于高温光刻的光致聚合工艺进行的。

[0107] 在某些方面，将包含所述可固化组合物和至少一种光引发剂的固体或高粘度树脂制剂加热至预定的升高的工艺温度，随后用合适波长的光（其将被光引发剂吸收）辐照，从而使可固化组合物聚合并交联，以获得所述交联聚合物。在某些方面，所述升高的工艺温度在 $50^{\circ}C$ 至 $120^{\circ}C$ 的范围内。在某些方面，所述升高的工艺温度在 $90^{\circ}C$ 至 $120^{\circ}C$ 的范围内。在某些方面，所述光致聚合工艺是直接或增材制造工艺。在某些方面，所述光致聚合工艺是3D打印工艺。

[0108] 在各个方面，本公开提供了通过上述方法获得的交联聚合物。在一些方面，交联聚合物具有以下性质中的一项或多项或全部：拉伸模量大于或等于100MPa；断裂伸长率大于或等于5%；应力松弛大于或等于初始载荷的5%；以及玻璃化转变温度大于或等于 $90^{\circ}C$ 。在某些方面，交联聚合物具有以下性质中的一项或多项或全部：拉伸模量大于或等于800MPa；

断裂伸长率大于或等于20%；应力松弛大于或等于初始载荷的20%；且玻璃化转变温度大于或等于90℃。在一些方面，交联聚合物具有以下性质中的一项或多项或全部：拉伸模量大于或等于1,000MPa；断裂伸长率大于或等于30%；应力松弛大于或等于35%；且玻璃化转变温度大于或等于100℃。在某些方面，交联聚合物是生物相容的。

[0109] 在各个方面，本公开提供了包含上述交联聚合物的正畸器械。在某些方面，正畸器械是校准器、扩张器或间隔物。

[0110] 通过引用并入

[0111] 本说明书中提到的所有出版物、专利和专利申请都通过引用并入本文，其程度就如同每个单独的出版物、专利或专利申请被明确地并单独地指出通过引用并入一样。

附图说明

[0112] 本发明的新颖特征在所附的权利要求书中具体阐述。通过参考下面的详细描述（其阐述了说明性实施方案，在这些实施方案中利用了本发明的原理）和附图，将获得对本公开的特征和优点的更好的理解，在附图中：

[0113] 图1A示出了根据一些实施方案的牙齿重新定位器械。

[0114] 图1B示出了根据一些实施方案的牙齿重新定位系统。

[0115] 图1C示出了根据一些实施方案的使用多个器械的正畸治疗方法。

[0116] 图2示出了根据一些实施方案的用于设计正畸器械的方法。

[0117] 图3示出了根据一些实施方案的用于数字化计划正畸治疗的方法。

[0118] 图4示出了用于通过3D打印工艺来固化本公开的可固化组合物的高温增材制造装置的示意性配置。

[0119] 图5a、图5b、图5c、图5d、图5e和图5f示出了通过在不同温度(℃)下测量可固化组合物(1)至(10)的粘度(Pa·s)而获得的结果。

[0120] 图6a、图6b、图6c、图6d、图6e和图6f示出了通过在不同温度(℃)下测量由可固化组合物(1)至(10)的光致聚合而得到的交联聚合物的储能模量(GPa)而获得的结果。

[0121] 图7a、图7b、图7c、图7d、图7e和图7f示出了通过在不同应变(%)下测量由可固化组合物(1)至(10)的光致聚合而得到的交联聚合物的拉伸强度(N/mm²)而获得的结果。

具体实施方式

[0122] 所有术语、化学名称、表达和称呼均具有其通常的含义，该含义对本领域技术人员而言是公知的。如本文所使用的，术语“包含”应被理解为非限制性的，即，可以包括除明确命名的那些组分之外的其他组分。数字范围应理解为包括性的，即，包括指出的下限和上限。

[0123] 如本文所使用的，术语“聚合物”是指由通过共价化学键连接的重复结构单元组成的分子，且其特征在于大量重复单元（例如等于或大于10个重复单元，并且经常等于或大于50个重复单元，且经常等于或大于100个重复单元）和高分子量（例如大于5,000Da、10,000Da或20,000Da）。聚合物通常是一种或多种单体前体的聚合产物。术语聚合物包括均聚物，或基本上由单一重复单体子单元组成的聚合物。术语聚合物还包括共聚物，其是当两种或更多种不同类型的单体连接在同一聚合物中时形成的。共聚物可以包含两种或更多种单

体子单元,并且包括无规、嵌段(block)、交替、分段(segmented)、接枝、递变(tapered)和其他共聚物。“交联聚合物”是指在至少两条聚合物链之间具有一个或多个连接的聚合物,其优选由在聚合时形成交联点的多价单体产生。

[0124] 在本文中,“低聚物”是指由通过共价化学键连接的重复结构单元组成的分子,且其特征在于比聚合物少的重复单元数目(例如等于或小于10个重复单元)和比聚合物低的分子量(例如小于5,000Da或2,000Da)。低聚物可以是一种或多种单体前体的聚合产物。在一个实施方案中,低聚物或单体本身不能被认为是聚合物。

[0125] “预聚物”是指其分子能够通过反应性基团进入进一步聚合的聚合物或低聚物。

[0126] 可以通过测量分子量和分子量分布来表征低聚物和聚合物混合物,并将其与低聚物和聚合物的其他混合物区分开。

[0127] 平均分子量(M)是重复单元的平均数 $n \times$ 重复单元的分子量或摩尔质量(M_i)。数均分子量(M_n)是算术平均值,表示存在的分子的总重量除以分子的总数。数均分子量通常通过凝胶渗透色谱法测量。

[0128] 在本公开中有用的光引发剂包括可以被光活化并引发制剂的可聚合组分的聚合的那些。

[0129] 当合适的制剂暴露于具有足够的功率且具有能够引发聚合反应的波长的光时,发生光致聚合。可用于引发聚合反应的光的波长和功率取决于所用的引发剂。本文所用的光包括能够引发聚合反应的任何波长和功率。光的优选波长包括紫外(UV)或可见光。UV光源包括UVA(波长约400nm至约320nm)、UVB(约320nm至约290nm)或UVC(约290nm至约100nm)。可以使用任何合适的源,包括激光源。该源可以是宽带或窄带,或其组合。光源可以在工艺过程中提供连续或脉冲光。系统暴露于UV光的时间长度和UV光的强度都可以变化,以确定理想的反应条件。

[0130] 增材制造包括多种技术,其通过增材工艺直接从数字模型制造三维物体。在一些方面,连续的材料层被沉积并“就地固化”。本领域中已知多种用于增材制造的技术,包括选择性激光烧结(SLS)、熔融沉积成型(FDM)和喷射或挤出。在许多实施方案中,选择性激光烧结包括使用激光束根据期望的横截面形状选择性地熔化和融合一层粉末材料,以便构建物体的几何形状。在许多实施方案中,熔融沉积成型包括以逐层方式熔融并选择性地沉积热塑性聚合物的细丝以形成物体。在又一个实例中,可以使用3D打印来制造本文中的器械。在许多实施方案中,3D打印涉及将一种或多种材料喷射或挤出到构建表面上,以形成物体几何形状连续层。

[0131] 可以通过“桶(vat)”工艺来制造光敏聚合物,其中使用光来选择性地固化光敏聚合物的桶或槽(reservoir)。可以在单次暴露中或通过在整个层上扫描光束而将光敏聚合物的每一层选择性地暴露于光。具体的技术包括立体光刻(SEA)、数字光处理(DLP)和双光子诱导的光致聚合(TPIP)。

[0132] 还已经报道了用于光敏聚合物的连续直接制造方法。例如,直接制造过程可以通过构建平台在辐照阶段期间的连续运动(例如沿着垂直方向或Z方向)来实现物体几何形状连续构建,从而使被辐照的光敏聚合物的硬化深度受运动速度控制。因此,可以实现材料在构建表面上的连续聚合。在美国专利号7,892,474中描述了这样的方法,其公开内容通过引用整体并入本文。在又一个实例中,连续直接制造方法利用“螺旋光刻”方法,其中在使构

建平台连续旋转和升高的同时,利用聚焦的辐射来固化液态光敏聚合物。因此,可以沿着螺旋构造路径连续地构造物体几何形状。在美国专利公开号2014/0265034中描述了这样的方法,其公开内容通过引用整体并入本文。还已经报道了3D物体的连续液体界面生产(J.Tumbleston et al., Science, 2015, 347 (6228), pp 1349-1352),其全部内容通过引用并入本文以用于描述该方法。连续直接制造方法的另一个实例可以包括挤出由围绕固体股的可固化液体材料组成的复合材料。可以沿着连续的三维路径挤出复合材料以形成物体。在美国专利公开号2014/0061974中描述了这样的方法,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0133] “生物相容性”是指这样的材料:当将其置于体内生物环境中时,其不引起免疫排斥或有害作用(在本文中称为不良免疫应答)。例如,在一些实施方案中,当人或动物暴露于生物相容性材料或与之接触时,指示免疫应答的生物学标记与基线值相比变化小于10%、或小于20%、或小于25%、或小于40%、或小于50%。或者,可以用组织学方法确定免疫应答,其中通过视觉评估在材料中和与材料相邻的标记物(包括免疫细胞或在免疫应答途径中涉及的标记物)来评估局部免疫应答。一方面,如用组织学方法确定的,生物相容性材料或装置不会显著地改变免疫应答。在一些实施方案中,本公开提供了被配置用于长期使用(例如数周至数月的量级)的生物相容性装置,而不引起不利的免疫应答。可以通过测量细胞毒性、致敏性、刺激性和皮内反应性、急性全身毒性、产热原性、亚急性/亚慢性毒性和/或植入来初步评估生物效应。用于补充评估的生物学测试包括慢性毒性测试。

[0134] “生物惰性”是指这样的材料,当将其置于体内生物环境中时,其不引起人或动物的免疫应答。例如,当人或动物暴露于生物惰性材料或与之接触时,指示免疫应答的生物标记物保持基本恒定(基线值的正负5%)。在一些实施方案中,本公开提供了生物惰性装置。

[0135] 在一些实施方案中,交联合聚合物的特征在于拉伸应力-应变曲线,该曲线显示屈服点,在该屈服点之后,试样继续伸长,然而载荷没有增加。这样的屈服点行为通常发生在玻璃化转变温度“附近”,此时材料介于玻璃态和橡胶态之间,并且可以被表征为具有粘弹性行为。在一些实施方案中,在20°C至40°C的温度范围内观察到粘弹性行为。在屈服点确定屈服应力。在一些实施方案中,屈服点在弹性区域之后,在弹性区域中,应力-应变曲线的斜率是恒定的或几乎恒定的。在一些实施方案中,从应力-应变曲线的初始斜率确定模量,或者将模量确定为在1%应变时(例如当应力-应变曲线没有线性部分时)的割线模量。由屈服点处的应变来确定屈服伸长率。当屈服点出现在应力中的最大值时,极限抗拉强度小于屈服强度。对于拉伸试样,应变由 $\ln(1/10)$ 定义,小应变(例如小于约10%)时,应变可以近似为 $(1-10)/10$,而伸长率为 $1/10$,其中1是发生一些变形后的标距,而10是初始标距。机械性质可能取决于测量它们的温度。测试温度可能低于牙科器械的预期使用温度,例如35°C至40°C。在一些实施方式中,测试温度为 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

[0136] 在一些实施方案中,可以通过监测由稳态应变产生的时变应力来测量应力松弛。应力松弛的程度还可以取决于温度、相对湿度和其他适用的条件(例如水的存在)。在一些实施方案中,用于应力松弛的测试条件是在100%相对湿度下,温度为 $37 \pm 2^\circ\text{C}$;或在水中,温度为 $37 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

[0137] 流体的动态粘度表明其对剪切流的抵抗力。动态粘度的SI单位是Poiseuille ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)。动态粘度通常以厘泊为单位给出,其中1厘泊(cP)等于 $1\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。运动粘度是流体

动态粘度与密度之比;SI单位为 m^2/s 。用于测量粘度的装置包括粘度计和流变仪。本文所述的组合物的粘度可以使用流变仪在 $110^{\circ}C$ 下测量。例如,可以使用来自Anton Paar的MCR 301流变仪以旋转模式(PP-25、50s-1、50- $115^{\circ}C$ 、 $3^{\circ}C/min$)进行流变学测量。

[0138] 在某些方面,本公开提供了一种用于光致聚合工艺的可固化组合物,该组合物包含:

[0139] 基于组合物的总重量为1至70wt%的韧性改性剂,其中该韧性改性剂是数均分子量大于5kDa的可聚合低聚物;

[0140] 基于组合物的总重量为5至80wt%的反应性稀释剂,其中该反应性稀释剂是分子量为0.1-1.0kDa的可聚合化合物;和

[0141] 基于组合物的总重量为0.1至5wt%的光引发剂;

[0142] 其中组合物在 $110^{\circ}C$ 下的粘度为1至70Pa·s。

[0143] 在一些实施方案中,该组合物包含:

[0144] 基于组合物的总重量为20至50wt%的韧性改性剂,其中该韧性改性剂是数均分子量大于10kDa的可聚合低聚物;

[0145] 基于组合物的总重量为5至80wt%的反应性稀释剂,其中该反应性稀释剂是分子量为0.1-0.5kDa的可聚合化合物;和

[0146] 基于组合物的总重量为0.1至5wt%的光引发剂;

[0147] 其中组合物在 $110^{\circ}C$ 下的粘度为1至70Pa·s。

[0148] 将韧性改性剂和反应性稀释剂组合以形成本公开的组合物,这导致在通常用于基于高温光刻的光致聚合工艺中使用的加工温度(即 $90^{\circ}C$ 至 $120^{\circ}C$ 的温度)下可良好加工的可固化组合物,因为尽管存在高分子量韧性改性剂,但它们在上述温度下的粘度足够低。此外,由于这样的可固化组合物通常包含多种二价可聚合组分,因此如下文所述,它们导致交联聚合物,更具体地讲,导致具有优异的热机械性质的交联聚合物。

[0149] 韧性改性剂和反应性稀释剂在本文所述的方法中通常是可混溶的且是相容的。当用于本发明的组合物中时,韧性改性剂可以通过增强作用而提供高的断裂伸长率和韧性,并且反应性稀释剂可以改善制剂(特别是那些包含大量韧性改性剂的制剂)的可加工性,同时保持高的强度和 T_g 值。

[0150] 本发明的组合物的韧性改性剂可以具有低的玻璃化转变温度(T_g),例如低于 $0^{\circ}C$ 的 T_g 。在一些实例中,韧性改性剂的 T_g 可以低于 $25^{\circ}C$,例如低于 $15^{\circ}C$ 、低于 $10^{\circ}C$ 、低于 $5^{\circ}C$ 、低于 $0^{\circ}C$ 、低于 $-5^{\circ}C$ 或低于 $-10^{\circ}C$ 。可以使用动态力学分析(DMA)来评估本文所述的聚合物或组合物的 T_g ,并在本文中将其以 $\tan\delta$ 峰的形式提供。

[0151] 韧性改性剂可以是具有低玻璃化转变温度(例如低于 $0^{\circ}C$)的组分,如果在其玻璃化转变温度以上使用,则可以增加韧性行为。韧性改性剂的分子量可以大于5kDa、6kDa、7kDa、8kDa、9kDa、10kDa、11kDa、12kDa、13kDa、14kDa、15kDa、16kDa、17kDa、18kDa、19kDa、20kDa、21kDa、22kDa、23kDa、24kDa或大于25kDa。在某些实施方案中,韧性改性剂可以具有大于5kDa的分子量,例如大于10kDa的分子量。基于组合物的总重量,可固化组合物可以包含10至70wt%、10至60wt%、10至50wt%、10至40wt%、10至30wt%、10至25wt%、20至60wt%、20至50wt%、20至40wt%、20至35wt%、20至30wt%、25至60wt%、25至50wt%、25至45wt%、25至40wt%或25至35wt%的韧性改进剂。在某些实施方案中,基于组合物的总重

量,可固化组合物可以包含25至35wt%的韧性改性剂。在某些实施方案中,基于组合物的总重量,可固化组合物可以包含20至40wt%的韧性改性剂。

[0152] 韧性改性剂可以包含聚烯烃、聚酯、聚氨酯、聚乙烯、聚酰胺、聚醚、聚丙烯酸、聚碳酸酯、聚砜、多芳基化合物、基于纤维素的树脂、聚氯乙烯树脂、聚偏二氟乙烯、聚偏二氯乙烯、基于环烯烃的树脂、聚丁二烯、甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸甲酯。例如,韧性改性剂可以包含氨基甲酸酯基团、碳酸酯基团、或氨基甲酸酯基团和碳酸酯基团两者。

[0153] 在一些实施方案中,韧性改性剂包含至少一个甲基丙烯酸酯基团,例如至少两个甲基丙烯酸酯基团。在一些实施方案中,韧性改性剂包含至少一种丙烯酸酯。韧性改性剂可以是丙烯酸酯,其选自环氧丙烯酸酯(例如双酚A环氧丙烯酸酯)、环氧甲基丙烯酸酯(例如双酚A环氧甲基丙烯酸酯)、酚醛清漆型环氧丙烯酸酯(例如甲酚酚醛清漆环氧丙烯酸酯或苯酚酚醛清漆环氧丙烯酸酯)、改性的环氧丙烯酸酯(例如苯基环氧丙烯酸酯、脂族烷基环氧丙烯酸酯、大豆油环氧丙烯酸酯、Photocryl® DP296、Photocryl® E207/25TP、

Photocryl® E207/25HD或Photocryl® E207/30PE)、氨基甲酸酯丙烯酸酯、脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯(例如脂族双官能丙烯酸酯、脂族三官能丙烯酸酯、脂族多官能丙烯酸酯)、芳族氨基甲酸酯丙烯酸酯(例如芳族双官能丙烯酸酯、芳族三官能丙烯酸酯、芳族多官能丙烯酸酯)、聚酯丙烯酸酯(例如三官能聚酯丙烯酸酯、四官能聚酯丙烯酸酯、双官能聚酯丙烯酸酯、六官能聚酯丙烯酸酯)、有机硅丙烯酸酯(例如有机硅氨基甲酸酯丙烯酸酯、有机硅聚酯丙烯酸酯)、三聚氰胺丙烯酸酯、树状丙烯酸酯、丙烯酸丙烯酸酯、己内酯单体丙烯酸酯(例如己内酯甲基丙烯酸酯、己内酯丙烯酸酯)、低聚胺丙烯酸酯(例如胺丙烯酸酯、胺化聚酯丙烯酸酯),其衍生物或其组合。脂族氨基甲酸酯丙烯酸酯的非限制性实例包括双官能脂族丙烯酸酯(例如Miramer PU210、Miramer PU2100、Miramer PU2560、Miramer SC2404、Miramer SC2565、Miramer UA5216、Miramer U307、Miramer U3195或Photocryl DP102)、三官能脂族丙烯酸酯(例如Miramer PU320、Miramer PU340、Miramer PU3450、Miramer U375或Photocryl DP225)、四官能脂族丙烯酸酯(例如Miramer U3304)、六官能脂族丙烯酸酯(例如Miramer MU9800)和多官能脂族丙烯酸酯(例如Miramer MU9800或Miramer SC2152)。

[0154] 在一些实施方案中,韧性改性剂包含丙烯酸单体,其选自丙烯酸正丁酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸正癸酯、丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸正十二烷基酯、丙烯酸2-乙基己基酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙基酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸2-苯基乙酯、丙烯酸正丙酯和丙烯酸四氢糠酯。在一些实施方案中,韧性改性剂是聚(醚砜)、聚(砜)、聚(醚酰亚胺)或其组合。在某些实施方案中,韧性改性剂是聚丙烯或聚丙烯衍生物。在一些实施方案中,韧性改性剂是橡胶或橡胶衍生物。在某些实施方案中,韧性改性剂是聚乙烯或其衍生物。在一些实施方案中,韧性改性剂包含氟化的丙烯酸单体,其可以选自丙烯酸1H,1H-七氟丁基酯、丙烯酸1H,1H,3H-六氟丁基酯、丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊基酯,或丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯

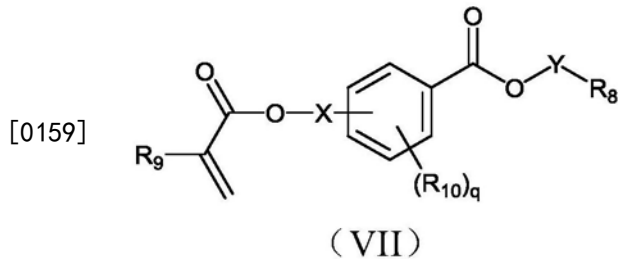
[0155] 在一些实施方案中,韧性改性剂是乙醛、烯丙基缩水甘油醚、反丁二烯、1-丁烯、丙烯酸丁酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸苄基酯、丁基缩水甘油醚、甲基丙烯酸丁酯、丁基乙烯基醚、 ϵ -己内酯、顺式-氯丁二烯、反式-氯丁二烯、丙烯酸2-氰基乙基酯、丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙基酯、丙烯酸异丁酯、异丁烯、异丁基乙烯基醚、顺式-异戊二烯、反式-

异戊二烯、等规立构丙烯酸异丙酯、丙烯酸2-甲氧基乙酯、丙烯酸甲酯、甲基缩水甘油醚、甲基苯基硅氧烷、甲基乙烯基醚、甲基丙烯酸十八烷基酯、1-辛烯、甲基丙烯酸辛酯、二甲基硅氧烷、丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、十二烷基乙烯基醚、表溴醇、表氯醇、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧癸烷、1,2-环氧辛烷、丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸乙酯、HDPE乙烯、己二酸乙二酯、乙烯-反式-1,4-环己基二羧酸酯、丙二酸乙二酯、环氧乙烷、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、2-乙基己基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、甲醛、丙烯酸己酯、甲基丙烯酸十六烷基酯、甲基丙烯酸己酯、无规立构丙烯、等规立构丙烯、间规立构(sydiotatic)丙烯、环氧丙烷、丙基乙烯基醚、四氢呋喃、己二酸四亚甲基酯、丙烯酸2,2,2-三氟乙基酯、三亚甲基环氧化物、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、丙酸乙烯酯,其衍生物、或其组合。

[0156] 在一些实施方案中,韧性改性剂(在本文中也称为增韧(toughening)改性剂)包含氯化聚乙烯、甲基丙烯酸酯、氯化聚乙烯与甲基丙烯酸酯的共聚物,其衍生物、或其组合。在一些实施方案中,增韧改性剂是橡胶粉。在一些实施方案中,增韧改性剂是含有环氧基的酸酐接枝的聚合物、酸酐聚合物、或其组合。在某些实施方案中,酸酐接枝的聚合物是接枝的酸酐改性的热塑性弹性体,并且可以包含基于苯乙烯的热塑性弹性体,该基于苯乙烯的热塑性弹性体包含苯乙烯单元和烯烃(例如乙烯、丙烯或丁烯)的单元,例如苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯(SEPS)共聚物。合适的酸酐包括不饱和羧酸酐,其中羧酸是丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -甲基丙烯酸、马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、四氢邻苯二甲酸、甲基-四氢邻苯二甲酸,或其组合。

[0157] 以下在本文中描述了适用于本发明的组合物的具体的韧性改性剂,包括式(II)、(III)、(IV)或(V)的化合物。在一些实施方案中,韧性改性剂选自UA5216(Miwon)、式(II)的化合物、式(III)的化合物、式(IV)的化合物、式(V)的化合物、TNM1、TNM2、TNM3、TNM4、TNM5和TNM6。

[0158] 本发明的组合物的反应性稀释剂通常具有低粘度。组合物中可以包含一种或多种反应性稀释剂以降低组合物的粘度,例如,降低至小于在不存在反应性稀释剂的情况下的组合物的粘度的粘度。反应性稀释剂可以使组合物的粘度降低至少10%,例如降低至少20%、至少30%、至少40%、至少50%、至少60%、至少70%、至少80%或至少90%。基于组合物的总重量,可固化组合物可以包含5至80wt%、5至70wt%、5至60wt%、5至50wt%、5至40wt%、5至30wt%、5至25wt%、5至20wt%、10至70wt%、10至60wt%、10至50wt%、10至40wt%、10至30wt%、10至25wt%、20至70wt%、20至60wt%、20至50wt%、20至40wt%、20至35wt%或20至30wt%的反应性稀释剂。在某些实施方案中,基于组合物的总重量,可固化组合物可以包含5至80wt%的反应性稀释剂。在某些实施方案中,基于组合物的总重量,可固化组合物可以包含5至50wt%的反应性稀释剂。可固化组合物的反应性稀释剂可以是单官能的。在一些实施方案中,反应性稀释剂包含甲基丙烯酸酯。在一些实施方案中,反应性稀释剂包含二甲基丙烯酸酯。反应性稀释剂可以选自聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯、羟苯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,及其混合物。任选地,反应性稀释剂是2-、3-或4-((甲基)丙烯酰氧基)苯甲酸环烷基酯。在一些实施方案中,反应性稀释剂是式(VII)的化合物:



[0160] 其中：

[0161] R_8 表示任选取代的 C_3 - C_{10} 环烷基、任选取代的3-至10-元杂环烷基或任选取代的 C_6 - C_{10} 芳基；

[0162] R_9 表示H或 C_1 - C_6 烷基；

[0163] 每个 R_{10} 独立地表示卤素、 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、Si(R_{11})₃、P(O)(OR_{12})₂或N(R_{13})₂；

[0164] 每个 R_{11} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基；

[0165] 每个 R_{12} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基；

[0166] 每个 R_{13} 独立地表示H或 C_1 - C_6 烷基；

[0167] X为不存在、 C_1 - C_3 亚烷基、1-至3-元杂亚烷基或 $(CH_2CH_2O)_r$ ；

[0168] Y为不存在或 C_1 - C_6 亚烷基；

[0169] q为0至4的整数；且

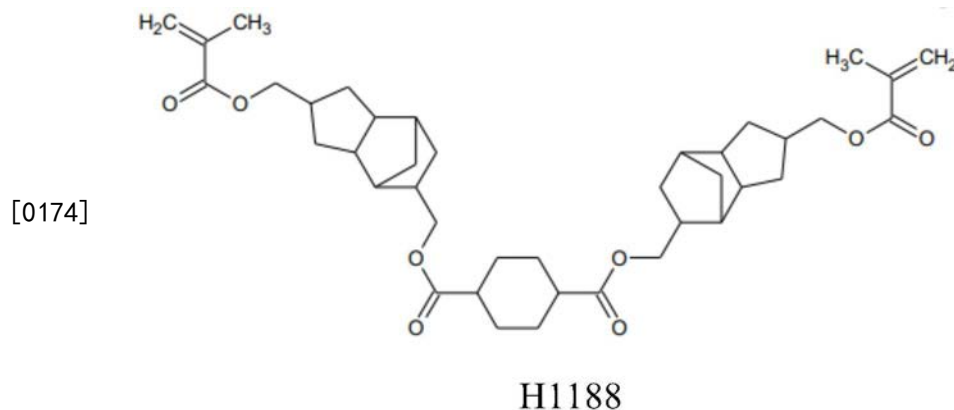
[0170] r为1至4的整数。

[0171] 在一些实施方案中，对于式(VII)的化合物， R_8 可以未被取代或被一个或多个选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_3 - C_7 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_6 -烷氧基- C_6 - C_{10} -芳基、-O(CO)-(C₁-C₆)烷基、-COO-(C₁-C₆)烷基、=O、-F、-Cl和-Br的取代基取代。适用于本发明的组合物的具体反应性稀释剂在下文中描述，包括式(VI)和(VII)的化合物。在一些实施方案中，反应性稀释剂选自TEGDMA(三乙二醇二甲基丙烯酸酯)(Aldrich)、D4MA(1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯)(Aldrich)、HSMA(2-(甲基丙烯酰氧基)苯甲酸3,3,5-三甲基环己基酯)(EAG)、BSMA(苄基水杨酸酯甲基丙烯酸酯)(EAG)、式(VI)的化合物和式(VII)的化合物。

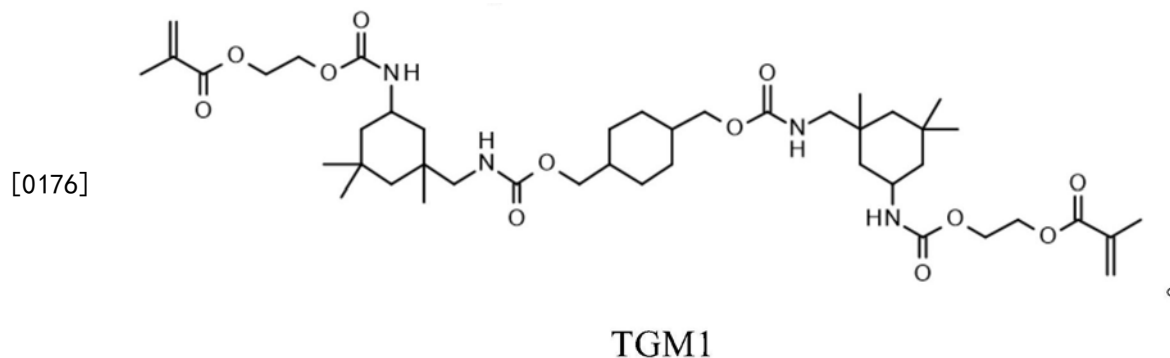
[0172] 基于组合物的总重量，本公开的可固化组合物还可以包含0至50wt%的玻璃化转变温度(T_g)改性剂(本文中也称为 T_g 改性剂、玻璃化转变改性剂以及交联剂)。 T_g 改性剂可以具有高的玻璃化转变温度，这导致高的热变形温度，这对于在高温下使用材料是必要的。在一些实施方案中，可固化组合物包含0至80wt%、0至75wt%、0至70wt%、0至65wt%、0至60wt%、0至55wt%、0至50wt%、1至50wt%、2至50wt%、3至50wt%、4至50wt%、5至50wt%、10至50wt%、15至50wt%、20至50wt%、25至50wt%、30至50wt%、35至50wt%、0至40wt%、1至40wt%、2至40wt%、3至40wt%、4至40wt%、5至40wt%、10至40wt%、15至40wt%或20至40wt%的 T_g 改性剂。在某些实施方案中，可固化组合物包含0至50wt%的玻璃化转变改性剂。 T_g 改性剂通常具有比韧性改性剂更高的 T_g 。任选地， T_g 改性剂的数均分子量为0.4至5kDa。在一些实施方案中， T_g 改性剂的数均分子量为0.1至5kDa、0.2至5kDa、0.3至5kDa、0.4至5kDa、0.5至5kDa、0.6至5kDa、0.7至5kDa、0.8至5kDa、0.9至5kDa、1.0至5kDa、0.1至4kDa、0.2至4kDa、0.3至4kDa、0.4至4kDa、0.5至4kDa、0.6至4kDa、0.7至4kDa、0.8至4kDa、0.9至4kDa、1至4kDa、0.1至3kDa、0.2至3kDa、0.3至3kDa、0.4至3kDa、0.5至3kDa、0.6至3kDa、0.7至3kDa、0.8至3kDa、0.9至3kDa或1至3kDa。韧性改性剂、反应性稀释剂和 T_g 改性剂在本文所

述的方法中通常是可溶解的且是相容的。当用于本发明的组合物中时， T_g 改性剂可以提供高的 T_g 和强度值，有时以断裂伸长率为代价。韧性改性剂可以通过增强作用提供高的断裂伸长率和韧性，并且反应性稀释剂可以改善制剂（特别是那些包含大量韧性改性剂的制剂）的可加工性，同时保持高的强度和 T_g 值。

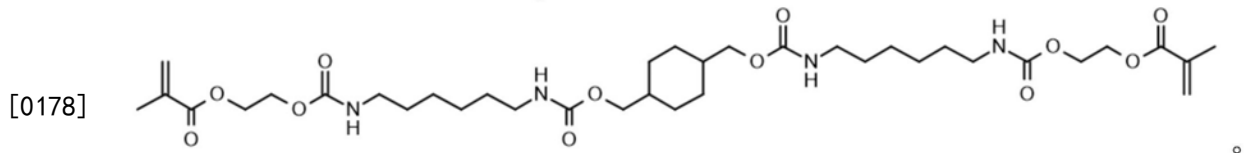
[0173] T_g 改性剂可以包含氨基甲酸酯基团。在一些实施方案中， T_g 改性剂包含至少一个甲基丙烯酸酯基团。基于组合物的总重量，可固化组合物可以包含10至20wt%的 T_g 改性剂。 T_g 改性剂可以包含氨基甲酸酯基团。在一些实施方案中， T_g 改性剂包含至少一个甲基丙烯酸酯基团。基于组合物的总重量，可固化组合物可以包含20至40wt%的 T_g 改性剂。 T_g 改性剂可以包含氨基甲酸酯基团。在一些实施方案中， T_g 改性剂包含至少一个甲基丙烯酸酯基团。基于组合物的总重量，可固化组合物可以包含10至50wt%的 T_g 改性剂。下面在本文中描述了适用于本发明的组合物的具体的 T_g 改性剂，包括式(I)的化合物。在一些实施方案中， T_g 改性剂选自H1188（双（（2-（（甲基丙烯酰氧基）甲基）八氢-1H-4,7-亚甲基茛-5-基）甲基）环己烷-1,4-二羧酸酯）、TGM1、TGM2、TGM3、TGM4和式(I)的化合物。在一些实施方案中， T_g 改性剂是H1188的衍生物（DMI）、TGM1、TGM2、TGM3、TGM4或式(I)的化合物的衍生物。在一些实施方案中， T_g 改性剂是包含H1188（DMI）、TGM1、TGM2、TGM3、TGM4或式(I)的化合物的改性剂的混合物。在一些实施方案中， T_g 改性剂是H1188：



[0175] 在一些实施方案中， T_g 改性剂是TGM1：

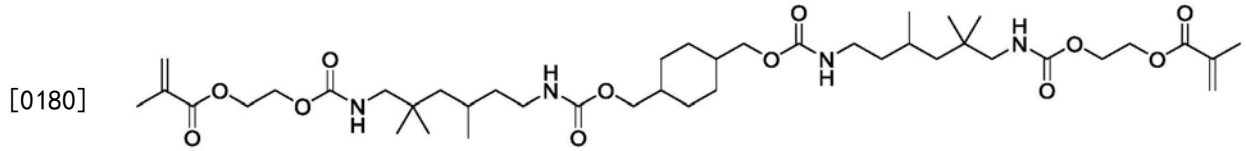


[0177] 在一些实施方案中， T_g 改性剂是TGM2：



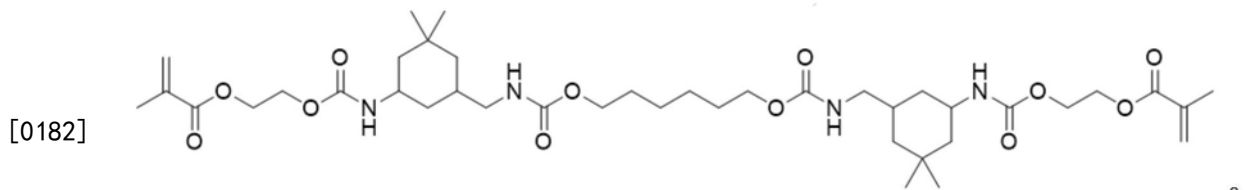
TGM2

[0179] 在一些实施方案中, T_g 改性剂是 TGM3:



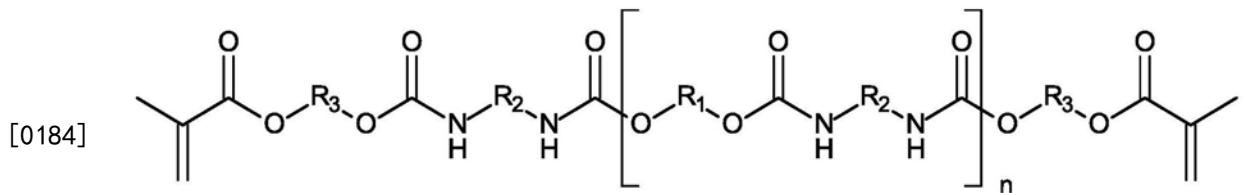
TGM3

[0181] 在一些实施方案中, T_g 改性剂是 TGM4:



TGM4

[0183] 在一些实施方案中, T_g 改性剂是式 (I) 的化合物:



(I)

[0185] 其中:

[0186] 每个 R_1 和每个 R_2 独立地表示二价的直链、支链或环状 C_5 - C_{15} 脂族基团, 条件是 R_1 和 R_2 中的至少一个是或包含 C_5 - C_6 脂环族结构;

[0187] 每个 R_3 独立地表示二价的直链或支链 C_2 - C_4 烷基, 且

[0188] n 是 1 至 5 的整数,

[0189] 条件是选择 R_1 、 R_2 、 R_3 和 n , 使得低聚二甲基丙烯酸酯的数均分子量为 0.4 至 5kDa。

[0190] 在一些实施方案中, T_g 改性剂包含多个脂族环。在某些实施方案中, T_g 改性剂包含多个脂族环。在一些实施方案中, 脂族环为烃环。在一些实施方案中, 脂族环是饱和的。在一些实施方案中, 多个脂族环包含环丁烷、环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、或其任何组合。在一些实施方案中, 多个脂族环包括桥环结构。在一些实施方案中, 多个脂族环包括稠环结构。在某些实施方案中, T_g 改性剂的中间部分包含环己烷-1,4-二羧酸、环己烷二甲醇、环己烷-1,4-二基双(亚甲基)二氨基甲酸酯或其组合。在某些实施方案中, T_g 改性剂结构的中心包含环己烷-1,4-二基双(亚甲基)二氨基甲酸酯(例如 TGM1、TGM2 和 TGM3)。

[0191] 在一些实施方案中, T_g 改性剂包括甲基丙烯酸酯。在一些实施方案中, T_g 改性剂包

含至少两个甲基丙烯酸酯。在某些实施方案中， T_g 改性剂具有包含甲基丙烯酸酯的末端部分。在一些实施方案中， T_g 改性剂具有在每个末端以甲基丙烯酸酯封端的结构。在一些实施方案中， T_g 改性剂是双(2-甲基丙烯酸酯) (例如TGM1、TGM2、TGM3、TGM4和H1188)。

[0192] 在一些实施方案中， T_g 改性剂包含选自以下组分的混合物：TGM1、TGM2、TGM3、TGM4、H1188、式(I)的化合物、D3MA(1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯)、D4MA(1,12-十二烷二醇二甲基丙烯酸酯)、RDI、LPU624,其衍生物、或其组合。

[0193] 基于组合物的总重量,本公开的可固化组合物可以进一步包含0.1至10wt%的添加剂。添加剂可以在直接或增材制造工艺中提高组合物的性能或可加工性。添加剂可以选自树脂、消泡剂和表面活性剂,或其组合。包括在组合物中作为添加剂的树脂可以是高官能的,这可以减少胶凝时间。可以将一种或多种消泡剂添加到组合物中以减少制剂中的泡沫,这可以导致由该组合物制备的聚合物中较少的缺陷(例如气穴)。可以添加表面活性剂以降低组合物的表面张力,这可以改善在增材制造工艺(例如3D打印)中的加工。在一些实施方案中,基于组合物的总重量,组合物包含0.01至20wt%、0.01至15wt%、0.01至10wt%、0.01至9wt%、0.01至8wt%、0.01至7wt%、0.01至6wt%、0.01至5wt%、0.1至10wt%、0.1至9wt%、0.1至8wt%、0.1至7wt%、0.1至6wt%、0.1至5wt%、0.5至10wt%、0.5至9wt%、0.5至8wt%、0.5至7wt%、0.5至6wt%、0.5至5wt%、1至10wt%、1至9wt%、1至8wt%、1至7wt%、1至6wt%或1至5wt%的添加剂。在一些实施方案中,基于组合物的总重量,组合物包含0.3至3.5wt%的添加剂。在一些实施方案中,消泡剂包含改性的脲(例如BYK®-7411 ES、BYK®-7420 ES和BUK®-7410 ET)、不含有机硅的破泡聚合物(例如BYK®-A 535)、具有短硅氧烷主链和长的有机改性的组合物(例如TEGO® RAD 21000)、基于二氧化硅的消泡剂、疏水性二氧化硅、蜡、脂肪醇、脂肪酸或润湿成分(例如不含有机硅的润湿化合物,例如TEGO® Wet 510)。在一些实施方案中,消泡剂选自BYK®-7411 ES、BYK®-7420 ES、BYK®-7410 ET、BYK®-A 535、TEGO® RAD2100和TEGO® WET510。在一些实施方案中,添加剂是表面活性剂,其选自两性表面活性剂、两性离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、或其任何组合。阳离子表面活性剂选自季盐、某些胺、及其组合。在一些实施方案中,添加剂选自SIU2400(Miwon)、BDT1006(Dymax)、BYK®-430和BYK®-A535。

[0194] 在一些实施方案中,基于组合物的总重量,组合物还包含0.05至1wt%、0.05至2wt%、0.05至3wt%、0.05至4wt%、0.05至5wt%、0.1至1wt%、0.1至2wt%、0.1至3wt%、0.1至4wt%、0.1至5wt%、0.1至6wt%、0.1至7wt%、0.1至8wt%、0.1至9wt%或0.1至10wt%的光阻剂。光阻剂可以吸收辐射并防止或降低聚合或降解的速率,并且将其添加到可固化组合物中可以提高可印刷材料的分辨率。在某些实施方案中,光阻剂包含氢醌、1,4-二羟基苯、属于HALS(受阻胺光稳定剂)家族的化合物、二苯甲酮、苯并三唑、其任何衍生物、或其任何组合。在一些实施方案中,光阻剂包含2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮。在某些实施方案中,所述光阻剂选自米Michler's酮、99%的4-烯丙氧基-2-羟基二苯甲酮、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯乙基)苯酚粉末、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-二叔戊基苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-十二烷基-4-甲基苯酚、2-[3-(2H-苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]乙基甲基丙烯酸酯、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-(2-丙烯基)苯酚、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、2-(4-苯甲酰基-3-羟基苯氧基)乙基丙烯

酸酯、3,9-双(2,4-二枯基苯氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、双(十八烷基)羟胺粉末、3,9-双(十八酰氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、2-叔丁基-6-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基苯酚、2-叔丁基-4-乙基苯酚、5-氯-2-羟基二苯甲酮、5-氯-2-羟基-4-甲基二苯甲酮、2,4-二叔丁基-6-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)苯酚、2,6-二叔丁基-4-(二甲基氨基甲基)苯酚、3',5'-二氯-2'-羟基乙酰苯、双十二烷基3,3'-硫代二丙酸酯、2,4-二羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2',4'-二羟基-3'-丙基乙酰苯、2,3-二甲基氢醌、2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧基]-苯酚、5-乙基-1-氮杂-3,7-二氧杂双环[3.3.0]辛烷、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸2-乙基己酯、反式-4-甲氧基肉桂酸2-乙基己酯、水杨酸2-乙基己酯、2-羟基-4-(辛氧基)二苯甲酮、邻氨基苯甲酸薄荷酯、2-甲氧基氢醌、甲基-对-苯醌、2,2'-亚甲基双[6-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚]、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、5,5'-亚甲基双(2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮)、甲基氢醌、4-硝基苯酚钠水合物、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯、季戊四醇四(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)、2-苯基-5-苯并咪唑磺酸、聚[[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]-s-三嗪-2,4-二基]-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]-六亚甲基-[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]、D-异抗坏血酸钠一水合物、四氯-1,4-苯醌、亚磷酸三异癸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)异氰尿酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苄基)酯、1,3,5-三(2-羟乙基)异氰尿酸酯和亚磷酸三(壬基苄基)酯

[0195] 在一些实施方案中,光阻剂的最大波长吸收为200至300nm、300至400nm、400至500nm、500至600nm、600至700nm、700至800nm、800至900nm、150至200nm、200至250nm、250至300nm、300至350nm、350至400nm、400至450nm、450至500nm、500至550nm、550至600nm、600至650nm、650至700nm或700至750nm。在一些实施方案中,光阻剂的最大波长吸收为300至500nm,例如300至400nm或350至480nm。

[0196] 在一些实施方案中,基于组合物的总重量,组合物还包含0.05至1wt%、0.05至2wt%、0.05至3wt%、0.05至4wt%、0.05至5wt%、0.1至1wt%、0.1至2wt%、0.1至3wt%、0.1至4wt%、0.1至5wt%、0.1至6wt%、0.1至7wt%、0.1至8wt%、0.1至9wt%或0.1至10wt%的光引发剂。在一些实施方案中,光引发剂是自由基光引发剂。在某些实施方案中,自由基光引发剂包含 α -羟基酮部分(例如2-羟基-2-甲基苯丙酮或1-羟基环己基苯基酮)、 α -氨基酮(例如2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉代丁酰苯或2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮)、4-甲基二苯甲酮、偶氮化合物(例如4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、1,1'-偶氮二(环己烷腈)、偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)或2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈))、无机过氧化物、有机过氧化物、或其任何组合。在一些实施方案中,组合物包含光引发剂,该光引发剂包含SpeedCure TPO-L(乙基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基次膦酸酯)。在一些实施方案中,组合物包含光引发剂,该光引发剂选自二苯甲酮、二苯甲酮与含有直接键合至至少一个芳族环的羰基的叔胺的混合物、以及Irgacure(例如Irgacure 907(2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-丙烷酮-1)或Irgacure 651(2,2-二甲氧基-1,2-二苄基乙-1-酮))。在一些实施方案中,光引发剂包含乙酰苯光引发剂(例如4'-羟基乙酰苯、4'0

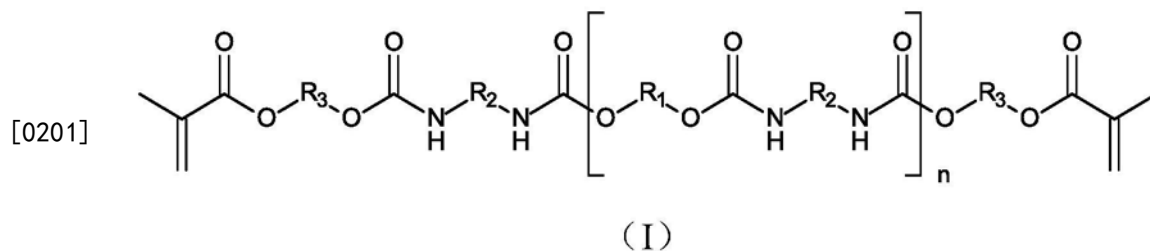
苯氧基乙酰苯、4'-乙氧基乙酰苯)、苯偶姻、苯偶姻衍生物、偶苯酰、偶苯酰衍生物、二苯甲酮(例如4-苯甲酰基联苯、3,4-(二甲基氨基)二苯甲酮、2-甲基二苯甲酮)、阳离子光引发剂(例如硝酸二苯基碘鎓、三氟甲磺酸(4-碘苯基)二苯基鎓、三氟甲磺酸三苯基鎓)、葱醌、醌(例如樟脑醌)、氧化膦、次磷酸酯、9,10-菲醌、噻吨酮,其任何组合、或其任何衍生物。

[0197] 在一些实施方案中,光引发剂的最大波长吸收为200至300nm、300至400nm、400至500nm、500至600nm、600至700nm、700至800nm、800至900nm、150至200nm、200至250nm、250至300nm、300至350nm、350至400nm、400至450nm、450至500nm、500至550nm、550至600nm、600至650nm、650至700nm或700至750nm。在一些实施方案中,光引发剂的最大波长吸收为300至500nm。

[0198] 在一些实施方案中,添加剂是支链树状低聚物。在一些实施方案中,添加剂具有一个或多个、两个或更多个、三个或更多个、四个或更多个、五个或更多个、六个或更多个、七个或更多个、八个或更多个、九个或更多个、十个或更多个或多于10个官能团。在一些实施方案中,添加剂具有一个或多个、两个或更多个、三个或更多个、四个或更多个、五个或更多个、六个或更多个、七个或更多个、八个或更多个、九个或更多个、十个或更多个或多于10个丙烯酸酯官能团。在某些实施方案中,支链树状低聚物添加剂是树状丙烯酸酯低聚物。在一些实施方案中,树状丙烯酸酯低聚物是Bomar™ BDT-1006、Bomar™ BDT-1018、Bomar™ BDT-4330等。在一些实施方案中,多官能添加剂包含有机硅氨基甲酸酯丙烯酸酯。作为一个非限制性实例,有机硅氨基甲酸酯丙烯酸酯可以具有1个官能团、2个官能团、3个官能团、4个官能团、5个官能团、6个官能团、7个官能团、8个官能团、9个官能团、10个官能团、11个官能团、12个官能团、13个官能团、14个官能团、15个官能团、16个官能团、17个官能团、18个官能团、19个官能团、20个官能团或多于20个官能团。在一些实施方案中,添加剂可以是有机硅氨基甲酸酯丙烯酸酯或包含有机硅氨基甲酸酯丙烯酸酯。作为一个非限制性实例,有机硅氨基甲酸酯丙烯酸酯可以具有1个丙烯酸酯基团、2个丙烯酸酯基团、3个丙烯酸酯基团、4个丙烯酸酯基团、5个丙烯酸酯基团、6个丙烯酸酯基团、7个丙烯酸酯基团、8个丙烯酸酯基团、9个丙烯酸酯基团、10个丙烯酸酯基团、11个丙烯酸酯基团、12个丙烯酸酯基团、13个丙烯酸酯基团、14个丙烯酸酯基团、15个丙烯酸酯基团、16个丙烯酸酯基团、17个丙烯酸酯基团、18个丙烯酸酯基团、19个丙烯酸酯基团、20个丙烯酸酯基团或多于20个丙烯酸酯基团。作为有机硅丙烯酸酯的非限制性实例,添加剂可以是Miramer SIU2400(官能度数目为10的有机硅氨基甲酸酯丙烯酸酯,用10%TPGDA稀释)或SIP910(官能度数目为2的有机硅聚酯丙烯酸酯)。

[0199] 在某些方面,本公开提供了用于基于高温光刻的光致聚合工艺的可固化组合物,所述组合物包含以下可聚合组分A至C,

[0200] 组分A为至少一种根据以下化学式(I)的低聚二甲基丙烯酸酯,用作玻璃化转变温度改性剂:



[0202] 其中：

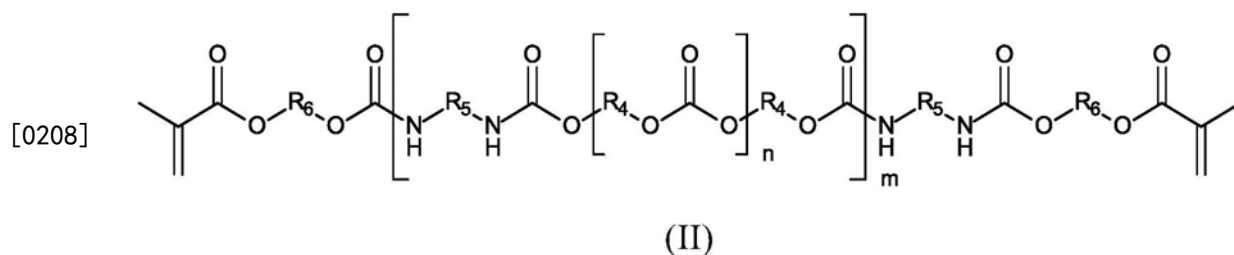
[0203] 每个R₁和每个R₂独立地表示二价直链、支链或环状C₅-C₁₅脂族基团，条件是R₁和R₂中的至少一个是或包含C₅-C₆环脂族结构，

[0204] 每个R₃独立地表示二价直链或支链C₂-C₄烷基，且

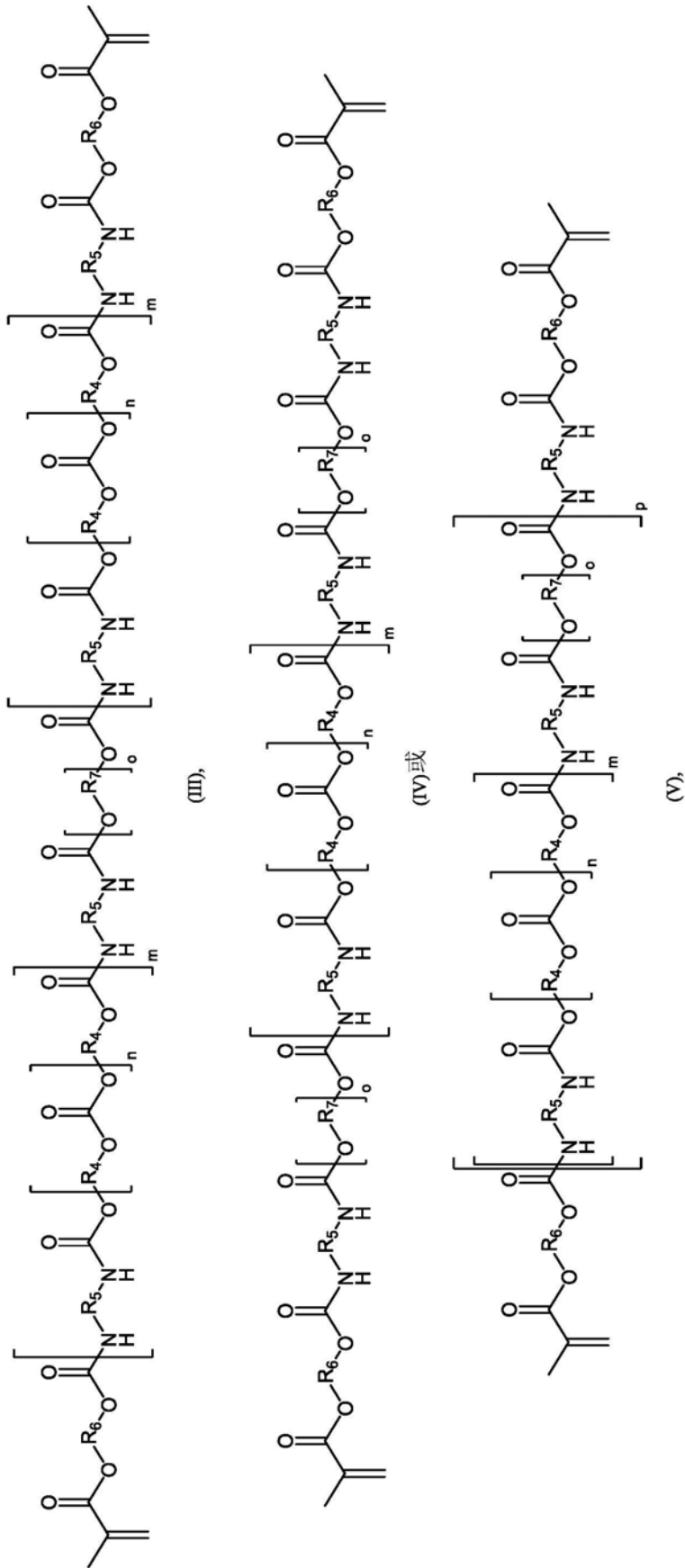
[0205] n是1至5的整数，

[0206] 条件是选择R₁、R₂、R₃和n，使得低聚二甲基丙烯酸酯的数均分子量为0.4至5kDa；

[0207] 组分B为至少一种根据以下化学式 (II)、(III)、(IV) 或 (V) 中任一项的任选地聚醚改性的 (聚) 碳酸酯-(聚) 氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯，用作韧性改性剂：



[0209]



[0210] 其中：

[0211] 每个R4和每个R5独立地表示二价直链、支链或环状C5-C15脂族基团，

- [0212] 每个R₆独立地表示二价直链或支链C₂-C₄烷基,
- [0213] 每个R₇独立地表示二价直链或支链C₂-C₆烷基,
- [0214] 每个n独立地为1至10的整数,
- [0215] 每个m独立地为1至20的整数,
- [0216] 每个o独立地为5至50的整数,且
- [0217] p为1至40的整数,
- [0218] 条件是选择R₄、R₅、R₆、R₇、n、m、o和p,使得(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯的数均分子量大于5kDa;且
- [0219] 组分C为至少一种基于单或多官能甲基丙烯酸酯的反应性稀释剂。
- [0220] 由于其相关的(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯基本结构,如上文所定义的用作玻璃化转变温度改性剂的这些具有0.4至5kDa的相对低分子量的低聚(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯以及用作韧性改性剂的具有大于5kDa的高分子量的聚合的(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯通常是可混溶的和相容的。
- [0221] 当与一种或多种反应性稀释剂混合时,它们导致在通常用于基于高温光刻的光致聚合工艺中使用的加工温度(即90℃至120℃的温度)下具有良好可加工性的可固化组合物,因为尽管存在高分子量组分B,但它们在上述温度下的粘度足够低。此外,由于这样的可固化组合物包含多种二价可聚合组分,因此它们导致交联聚合物,更具体地讲,具有如下文所述的热机械性质的交联聚合物。
- [0222] 基于可固化组合物的总重量,这三种组分的量的优选组成范围是20至50wt%的组分A、25至50wt%的组分B和10至40wt%的组分C。
- [0223] 在本公开的优选实施方案中,组分A的玻璃化转变温度改性剂的“碳酸酯基团”R₁是源自选自1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、4,4'-异丙撑二环己醇(HBPA)、4,8-双-(羟甲基)三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷(HTCD)、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,3-双(羟甲基)金刚烷、1,4-、1,3-或1,2-二羟基环己烷、1,3-金刚烷二醇、4-羟基- $\alpha,\alpha,4$ -三甲基-环己烷甲醇、2,3-萘烷二醇、1,6-己二醇及其混合物的二醇的二价基团,更优选源自1,4-环己烷二甲醇(CHDM)的二价基团,因为这种环状结构为低聚二甲基丙烯酸酯A的分子提供了相对高程度的刚性。这种刚性可能有助于聚合产物的相对高的玻璃化转变温度,即优选玻璃化转变温度>90℃,更优选>100℃。
- [0224] 组分A的玻璃化转变温度改性剂的“氨基甲酸酯基团”R₂优选是源自独立地选自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)、二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯(HMDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、及其混合物二异氰酸酯的二价基团,更优选源自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或六亚甲基二异氰酸酯(HDI)的二价基团。这种脂环族或短链直链脂族结构通常为组分A的玻璃化转变温度改性剂提供合适程度的刚性。
- [0225] 为了提供聚合产物的高韧性和其他机械性质并且还保持它们的玻璃化转变温度相对较高,组分B的韧性改性剂的“碳酸酯基团”R₄优选为源自选自2,2-二甲基-1,3-丙二醇(DMP)、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)及其混合物的二醇的二价基团,更优选地表示聚碳酸酯-二醇的醇部分。对于“氨基甲酸酯基团”R₅,与对于R₂的优选内容相同,这意味着R₅优选为源自独立地选自异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、三甲基

六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI)、二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯 (HMDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、及其混合物的二异氰酸酯的二价基团,更优选为源自异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 或六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 的二价基团。

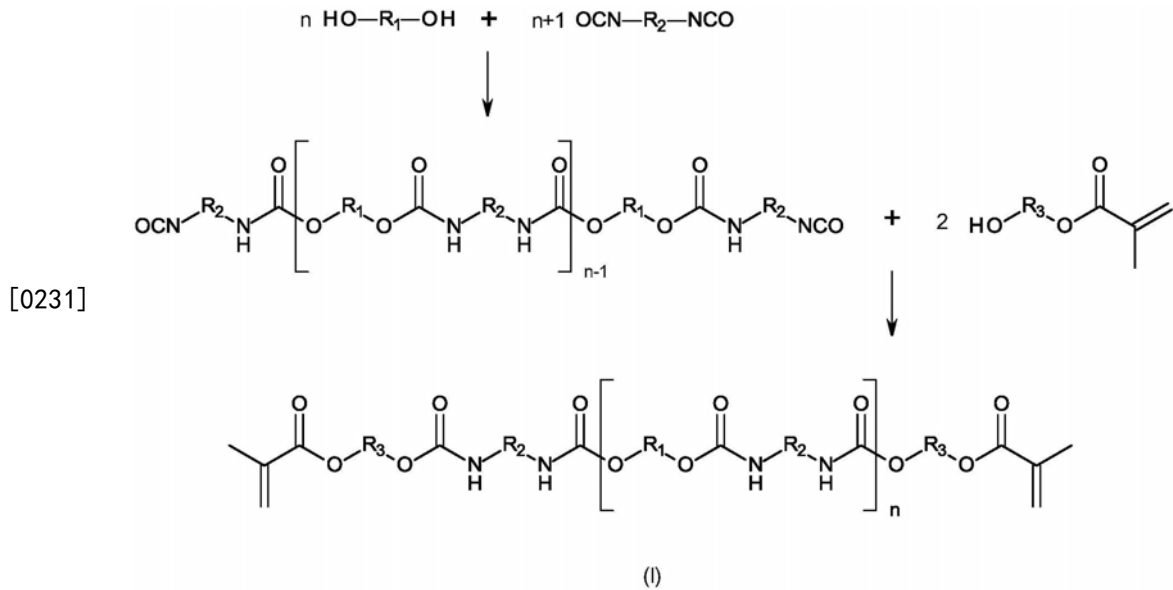
[0226] 在进一步优选的实施方案中,组分A和B的改性剂的末端“甲基丙烯酸酯基团” R_3 和 R_6 分别为源自独立地选自1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇及其混合物的短链二醇的二价基团,更优选为源自1,2-乙二醇的二价基团,相应的甲基丙烯酸酯是甲基丙烯酸羟乙酯HEMA,其是一种常用且经济的甲基丙烯酸酯单体。

[0227] 如上文已经提到的,组分B的韧性改性剂的任选的聚醚改性充当“软嵌段”,用于为由本公开的可固化组合物获得的聚合产物提供软化或塑化效果,并且其可以如式(III)所示地位于在式(II)所示的两个(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯嵌段之间(两个末端 R_6 -甲基丙烯酸酯部分之间),或者两个聚醚嵌段可以如式(IV)所示地位于一个(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯嵌段的两侧,或者聚醚嵌段和(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯嵌段可以交替以产生式(V)所示的聚合物,聚醚嵌段和(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯嵌段的这些组合中的每一种均可以被两个可聚合的 R_6 -甲基丙烯酸酯部分封端。在优选的实施方案中,聚醚改性的相应的“醚基团” R_7 是源自1,4-丁二醇的二价基团,这意味着用作改性的聚醚优选为聚四氢呋喃,其是可商购的,因此是经济的选择。

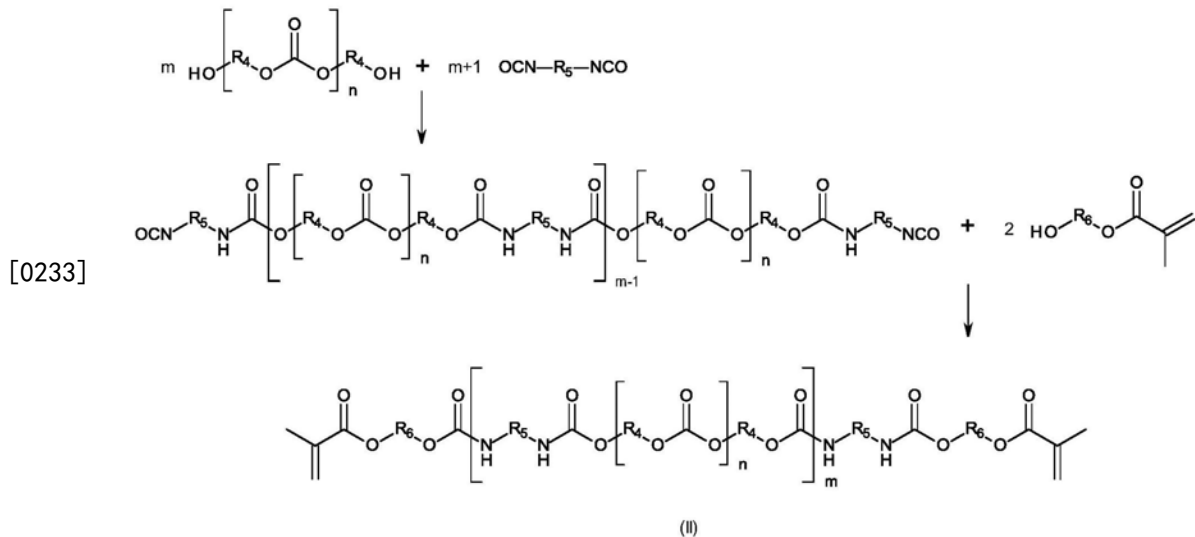
[0228] 通常,任何可商购的化合物都可以用作根据本公开的可固化组合物的组分A、B和C,前提是这样的化合物满足本文定义的要求。或者,组分A、B和C可以通过有机合成领域中已知的任何制备方法来合成;例如,如本文的合成实施例中所举例说明的。

[0229] 如上文所述,组分A和B,更具体地,组分A的玻璃化转变温度改性剂和由式(II)表示的组分B的未改性的韧性调节剂,优选以基本上类似的方式通过使分别包含“碳酸根基团” R_1 或 R_4 的二醇与摩尔过量的分别包含相应的“氨基甲酸酯基团” R_2 或 R_5 的二异氰酸酯反应而制备。为了制备低聚组分A,二异氰酸酯的摩尔过量优选相对高,例如,相对于每1当量的二醇,为1.8至2当量、优选1.9至2当量的二异氰酸酯,以产生所需的相对低的分子量。另一方面,为了制备组分B的相对高分子量的聚合的韧性改性剂,可以使用较小摩尔过量的二异氰酸酯,例如,相对于每1当量的二醇,为1.1至1.6当量、优选1.1至1.4当量的二异氰酸酯,以产生相应的异氰酸酯封端的(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯分子。1当量的每种包含 R_1 和 R_2 的低聚分子或包含 R_4 和 R_5 的聚合分子中最终分别与(至少)2当量的包含相应的“甲基丙烯酸酯基团” R_3 或 R_6 的 ω -羟基烷基甲基丙烯酸酯反应,分别得到组分A或B的最终低聚或聚合的二甲基丙烯酸酯。这些合成方式显示在下面的反应方案中。

[0230] 方案1



[0232] 方案2



[0234] 为了方便起见,还优选通过二醇和二异氰酸酯之间的(聚合)加成反应以非常相似的方式制备由式(III)至(V)表示的组分B的韧性改性剂的聚醚改性的实施方案。然而,在这些优选的合成实施方案中,除了包含“醇基团”R₄的(聚)碳酸酯-二醇以外,还有第二种二醇反应物,即包含“醚基团”R₇的聚醚-二醇,它也与二异氰酸酯反应。

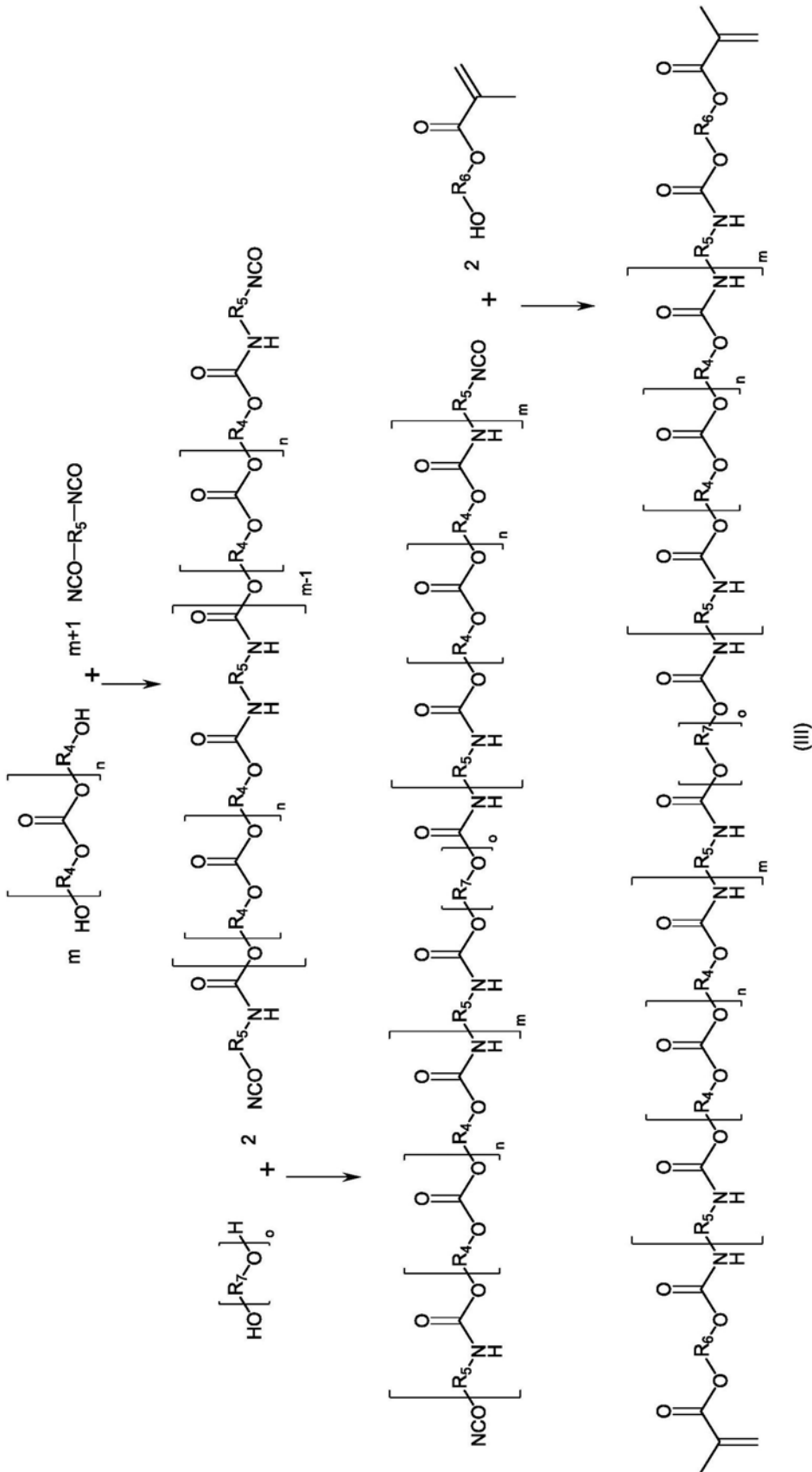
[0235] 取决于聚醚嵌段的预期位置,可以首先使这两种二醇物质中的一种与摩尔过量的二异氰酸酯反应,以产生异氰酸酯封端的低聚第一中间体,其随后与第二二醇物质反应。取决于所选的摩尔比,该聚合的第二中间体是二醇或异氰酸酯封端的。在后一种情况下,简单地使第二中间体与适当的 ω -羟基烷基甲基丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA))反应,以生成最终的聚醚改性组分B。在二醇封端的第二中间体的情况下,首先使 ω -羟基烷基甲基丙烯酸酯与等摩尔量的相应的二异氰酸酯反应,以产生异氰酸酯官能化的甲基丙烯酸酯反应物。

[0236] 以下反应方案显示了制备根据式(III)的聚醚改性的(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯的优选合成方法。首先,通过使(聚)碳酸酯-二醇与摩尔过量的二异氰酸酯反应,以制备与以上方案2中类似的二异氰酸酯封端的中间体,然后使2当量的该第一中

间体与1当量的聚醚-二醇反应以生成异氰酸酯封端的第二中间体,最终向其添加2当量的ω-羟基烷基甲基丙烯酸酯,从而产生由式(III)表示的聚醚改性的韧性改性剂。

[0237] 方案3

[0238]



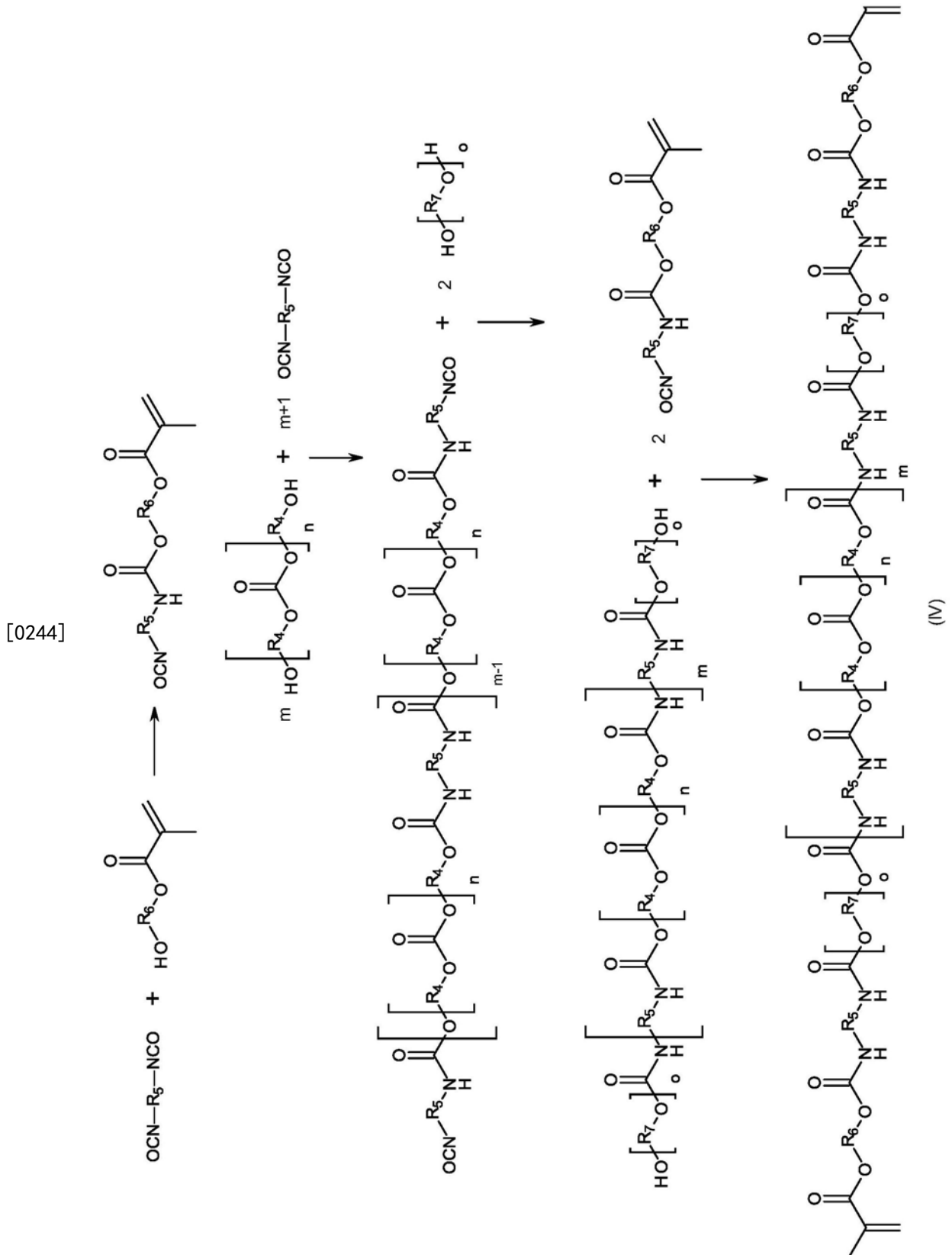
[0239] 然而,替代地,还可以通过以下来合成根据式(III)的韧性改性剂:使含R₇的聚醚嵌段与2当量的含R₅的二异氰酸酯反应,从而产生异氰酸酯封端的第一中间体,其随后与2当量的含R₄的(聚)碳酸酯-二醇反应,生成二醇封端的第二中间体。此外,使含R₆的 ω -羟基烷基甲基丙烯酸酯与等摩尔量的含R₅的二异氰酸酯反应,以产生异氰酸酯官能化的甲基丙烯酸酯反应物,然后将2当量的该反应物与二醇封端的第二中间体反应,得到根据式(III)的组分B。

[0240] 在合成实施例10中遵循该合成方式来合成韧性改性剂TNM6,其包括分别制备被命名为TNM6-A和TNM6-B的第一和第二中间体以及制备被命名为IUMEM(“异氰基异佛尔酮-氨基甲酸酯甲基丙烯酸乙酯”)的异氰酸酯官能化的甲基丙烯酸酯反应物。

[0241] 以类似的方式,可以合成根据式(IV)或(V)的韧性改性剂。为了制备式(IV)的那些,同样,通过使(聚)碳酸酯-二醇与2当量的二异氰酸酯反应来合成类似于方案2或方案3的异氰酸酯封端的第一中间体,然后使其与2当量的聚醚-二醇反应,生成二醇封端的第二中间体,其最终与2当量的异氰酸酯官能化的甲基丙烯酸酯反应物反应。该合成方式在下面的方案4中示出。

[0242] 由于式(IV)的韧性改性剂包含的聚醚改性的数目是根据式(III)的韧性改性剂的两倍,因此可优选通过选择相对短链或环状的基团R₄和/或R₅来提供更刚性的(聚)碳酸酯-氨基甲酸酯嵌段。另外地或替代地,可优选地选择短链的“醚基团”R₇,以便不影响组分B的增韧或稳定作用。

[0243] 方案4



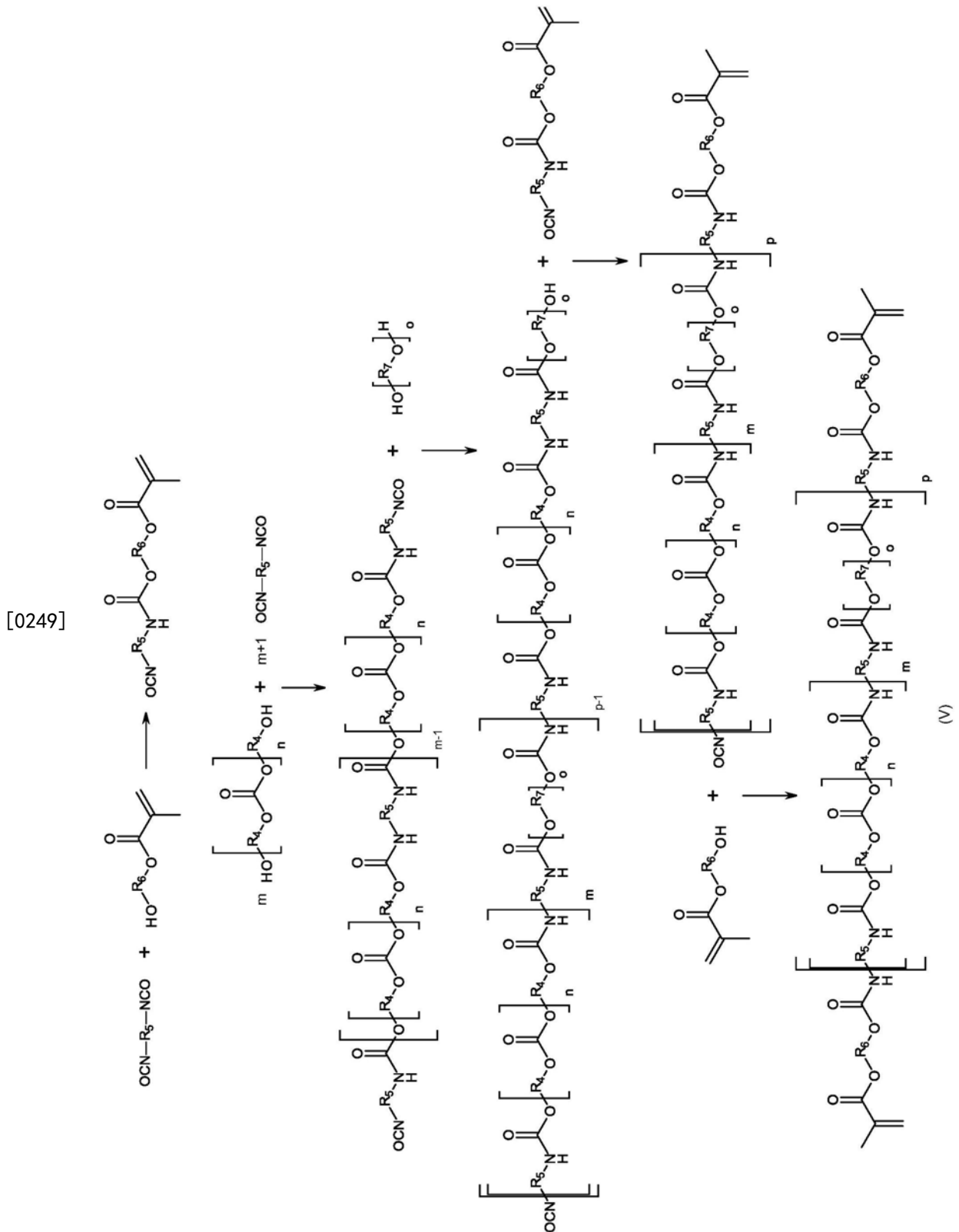
[0245] 为了合成根据式 (V) 的韧性改性剂, 同样, 通过使 (聚) 碳酸酯-二醇与 2 当量的二异氰酸酯反应来合成与方案 2 至 4 类似的异氰酸酯封端的第一中间体。然而, 在当前情况下, 该第一中间体与等摩尔量的聚醚-二醇反应, 这生成了包含交替的氨基甲酸酯-碳酸酯嵌段和聚醚嵌段以及异氰酸酯和羟基末端基团的相对长链的加聚产物。可以通过添加单异氰酸酯

或单羟基封端单体,优选 ω -羟基烷基甲基丙烯酸酯或其异氰酸酯官能化的衍生物(例如,如上面方案4的第一行所示),来淬灭该加聚反应。可以通过适当选择直至添加封端单体的反应时间来控制由此获得的第二中间体的分子量。

[0246] 该第二中间体的一端是甲基丙烯酸酯封端的,而另一端仍然是羟基或异氰酸酯封端的。为了引入第二甲基丙烯酸酯末端基团,使第二中间体与其他种类的封端单体(即, ω -羟基烷基甲基丙烯酸酯或其异氰酸酯官能化的衍生物)反应。如果使用 ω -羟基烷基甲基丙烯酸酯来淬灭加聚反应,则第二中间体最终与其异氰酸酯官能化的衍生物反应,或相反。在下面的方案5中,显示了相反的反应,即,通过添加异氰酸酯官能化的甲基丙烯酸酯来淬灭加聚,并且最终使由此获得的第二中间体与 ω -羟基烷基甲基丙烯酸酯反应以生成由式(V)表示的组分B的韧性改性剂。

[0247] 由于式(V)的韧性改性剂通常包含最高数目的聚醚改性,即,其中 $p \geq 3$,因此可以优选地选择相当短链的基团 R_4 、 R_5 和/或 R_7 和/或环状基团 R_4 或 R_5 。

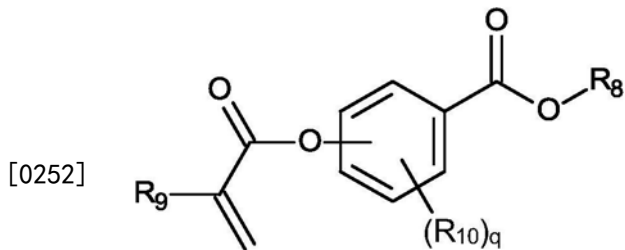
[0248] 方案5



[0250] 如上文所述,本领域技术人员将能够设计合成根据式(I)至(V)的玻璃化转变温度或韧性改性剂的替代方式。

[0251] 如上文已经提及的,根据本公开,对组分C的反应性稀释剂没有特别限制,因此可以使用任何常见的反应性稀释剂,只要其与组分A和B的改性剂相容即可。然而,优选的稀释剂是常见的成本有效的稀释剂TEGDMA(三乙二醇二甲基丙烯酸酯),特别是2-、3-或4-((甲

基)-丙烯酰氧基)苯甲酸酯,或者2-、3-或4-羟基苯甲酸酯(甲基)丙烯酸酯,例如取代的2-、3-或4-((甲基)丙烯酰氧基)苯甲酸环烷基酯,后者已产生了非常好的结果,如下面的实验部分所示。更优选地,反应性稀释剂是根据下式(VI)的任选取代的2-、3-或4-((甲基)-丙烯酰氧基)苯甲酸酯:



(VI)

[0253] 其中:

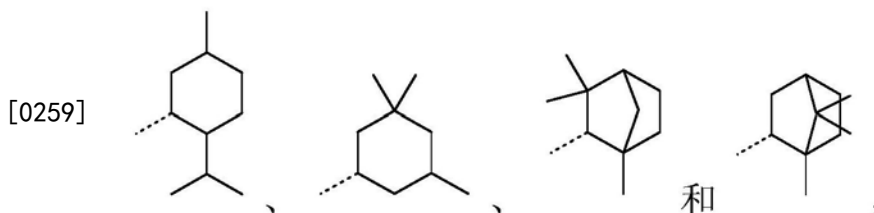
[0254] R_8 表示选自任选取代的 C_5 - C_7 环烷基的 C_5 - C_{20} 脂环族烃基;

[0255] R_9 表示H或 CH_3 ;

[0256] 每个 R_{10} 独立地表示 C_1 - C_3 烷基或 C_1 - C_3 烷氧基;且

[0257] q 为0至4的整数。

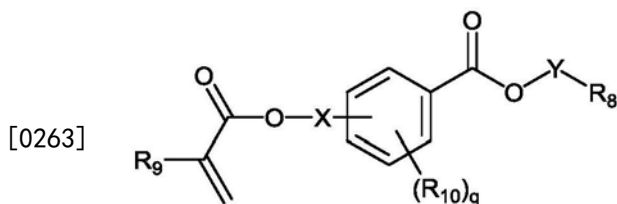
[0258] 在本发明的更优选的实施方案中,反应性稀释剂是根据式(VI)的2-、3-或4-((甲基)丙烯酰氧基)苯甲酸酯,其中 R_8 选自任选取代的总共具有5至15个、更优选5至12个、最优选5至10个碳原子的 C_5 - C_7 环烷基。在甚至更优选的实施方案中, R_8 选自被一个或多个直链或支链的 C_1 - C_6 烷基甚至更优选一个或多个 C_1 - C_3 烷基取代的环己基基团,其中所述 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_3 烷基中的两个可以与它们所连接的碳原子以及环己基环的一个或多个另外的中间碳原子一起连接形成环。这样的单体在室温下通常是液体或者具有适当的低熔点并显示出显著的粘度降低作用。最优选地, R_8 选自:



[0260] 其中虚线各自表示与酯氧原子的键。

[0261] 该组的示例性代表,水杨酸薄荷醇酯甲基丙烯酸酯,如合成实施例11中所述地制备,并在本公开的大多数实施例中用作反应性稀释剂1(RD1)。

[0262] 在一些实施方案中,反应性稀释剂是式(VII)的化合物:



(VII)

[0264] 其中:

[0265] R_8 表示任选取代的 C_3 - C_{10} 环烷基、任选取代的3-至10-元杂环烷基或任选取代的 C_6 - C_{10} 芳基；

[0266] R_9 表示H或 C_1 - C_6 烷基；

[0267] 每个 R_{10} 独立地表示卤素、 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、 $Si(R_{11})_3$ 、 $P(O)(OR_{12})_2$ 或 $N(R_{13})_2$ ；

[0268] 每个 R_{11} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基；

[0269] 每个 R_{12} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基；

[0270] 每个 R_{13} 独立地表示H或 C_1 - C_6 烷基；

[0271] X为存在、 C_1 - C_3 亚烷基、1-至3-元杂亚烷基或 $(CH_2CH_2O)_r$ ；

[0272] Y为不存在或 C_1 - C_6 亚烷基；

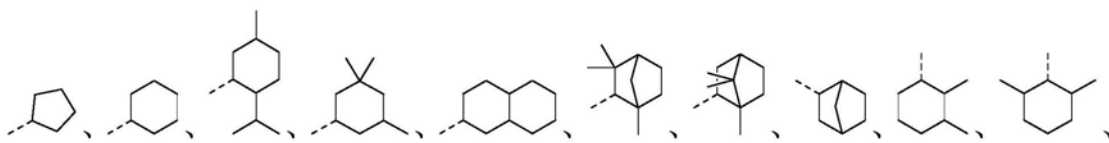
[0273] q为0至4的整数；且

[0274] r为1至4的整数。

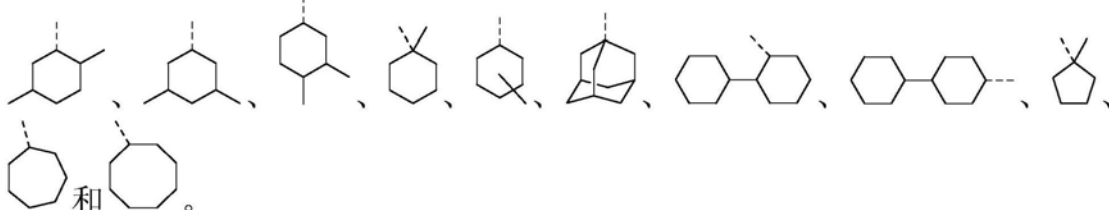
[0275] 在一些实施方案中,对于式(VII)的化合物, R_8 选自任选取代的 C_5 - C_{10} 环烷基和任选取代的 C_6 - C_{10} 芳基,例如任选取代的苯基。在一些实施方案中, R_8 为任选取代的 C_5 - C_7 环烷基。任选取代的 C_5 - C_7 环烷基可以具有总共5至15个碳原子,例如5至12或5至10个碳原子。对于式(VII)的化合物, R_8 可以是单环环烷基,例如环己基。在一些实施方案中, R_8 是双环环烷基,例如桥接的、稠合的或螺环的环烷基。这包括例如双环[2.2.1]庚基、双环[1.1.1]戊基、螺[4.4]壬基和十氢萘基,它们各自可以被任选取代。在一些实施方案中, R_8 是未取代的。在一些实施方案中, R_8 被至少一个取代基取代。

[0276] R_8 的示例性任选取代基包括 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_3 - C_7 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_6 -烷氧基- C_6 - C_{10} 芳基、-O(CO)-(C₁-C₆)烷基、-COO-(C₁-C₆)烷基、=O、-F、-Cl和-Br。在一些实施方案中, R_8 被至少一个-CH₃取代。例如,在一些实施方案中, R_8 被一个或多个-CH₃取代并且任选地进一步被一个或多个选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、-O(CO)-(C₁-C₆)烷基、-COO-(C₁-C₆)烷基、=O、-F、-Cl和-Br的取代基取代。在一些实施方案中, R_8 被一个或多个直链或支链的 C_1 - C_6 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基取代。 R_8 的两个取代基,例如两个 C_1 - C_6 烷基,可以连接以形成环。例如,环己基上的两个取代基可以形成桥,例如在双环[2.2.1]庚基中发现的亚甲基桥。在一些实施方案中, R_8 被一个或多个选自 C_1 - C_4 烷基和 C_1 - C_4 烷氧基的取代基取代。

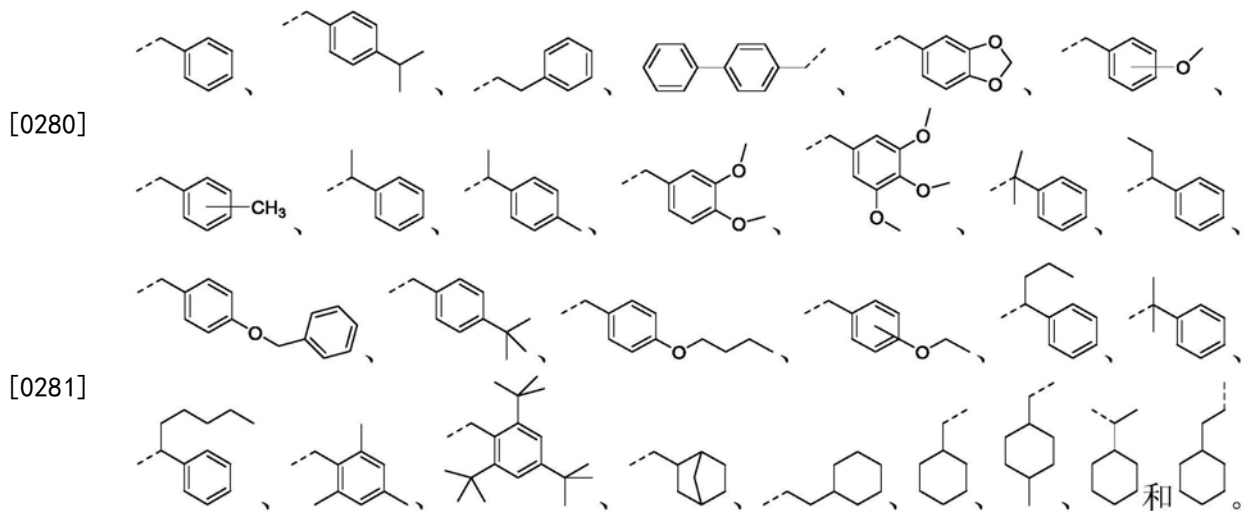
[0277] 示例性的 R_8 基团包括但不限于



[0278]



[0279] 本文使用虚线来表示与分子其余部分的键(例如与式(VII)的连接基Y的键)。其他示例性的-Y- R_8 基团包括但不限于



[0282] 在一些实施方案中, q 为 0 或 1, 例如 q 为 0。在一些实施方案中, R_9 为 H 或 CH_3 。在一些实施方案中, X 为 C_1 - C_3 亚烷基, 例如亚甲基。在一些实施方案中, X 为不存在。在一些实施方案中, Y 为 C_1 - C_3 亚烷基。

[0283] 在某些方面, 本公开提供了一种生产交联聚合物的方法, 其包括提供本文所述的可固化组合物; 使所述组合物聚合; 从而生产所述交联聚合物。可以使用基于高温光刻的光致聚合工艺来进行聚合。任选地, 将包含所述组合物的固体或高粘度树脂制剂加热至预定的升高的工艺温度, 随后用合适波长的光 (其将被光引发剂吸收) 辐照, 从而使组合物聚合和交联以获得所述交联聚合物。升高的工艺温度可以为 50°C 至 120°C 。在一些实施例中, 光致聚合工艺是直接或增材制造工艺, 例如 3D 打印工艺。

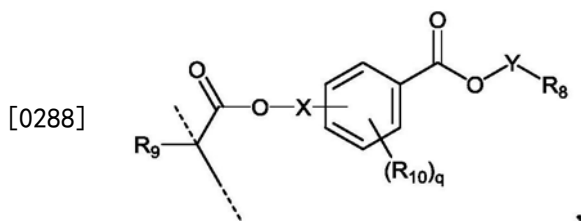
[0284] 在某些方面, 本公开提供了一种用于正畸器械的交联聚合物, 其中该交联聚合物的特征在于以下中的一项或多项: 应力松弛大于或等于初始载荷的 5%; 且玻璃化转变温度大于或等于 70°C , 例如玻璃化转变温度大于或等于 90°C 。交联聚合物的特征还可以在于以下中的一项或多项: 拉伸模量大于或等于 100MPa; 屈服拉伸强度大于或等于 5MPa; 屈服伸长率大于或等于 4%; 断裂伸长率大于或等于 5%; 储能模量大于或等于 300MPa; 且负载 2 小时后 2% 应变下的残余应力大于或等于 0.01MPa。

[0285] 在一些实施方案中, 交联聚合物的特征在于应力松弛为初始载荷的 5% 至 85%, 例如初始载荷的 5% 至 45%, 15% 至 85% 或 20% 至 45%。在一些实施方案中, 交联聚合物的特征在于玻璃化转变温度为 90°C 至 150°C 。在一些实施方案中, 交联聚合物的特征在于拉伸模量为 100MPa 至 2000MPa, 例如 800MPa 至 2000MPa。在一些实施方案中, 交联聚合物的特征在于屈服拉伸强度为 5MPa 至 85MPa, 例如 20MPa 至 55MPa。在一些实施方案中, 交联聚合物的特征在于拉伸强度为 25MPa 至 55MPa。在一些实施方案中, 交联聚合物的特征在于屈服伸长率为 4% 至 10%, 例如 5% 至 10%。在一些实施方案中, 交联聚合物的特征在于断裂伸长率为 5% 至 250%, 例如 20% 至 250%。在一些实施方案中, 交联聚合物的特征在于储能模量为 300MPa 至 3000MPa, 例如 750MPa 至 3000MPa。在一些实施方案中, 交联聚合物的特征在于应力松弛为 0.01MPa 至 15MPa, 例如 2MPa 至 15MPa。在一些实施方案中, 交联聚合物的特征在于应力松弛大于或等于初始载荷的 20%; 玻璃化转变温度大于或等于 90°C ; 拉伸模量为 800MPa 至 2000MPa; 且断裂伸长率大于或等于 20%。

[0286] 可以使用 TA Instruments 的 RSA-G2 仪器以 3 点弯曲 2% 应变方法评估应力松弛性

质。应力松弛通常在37°C和100%相对湿度下测量,并报告为2小时后的残余载荷(作为初始载荷的百分数(%)或以MPa为单位)。储能模量通常在37°C下测量,并以MPa报告。可以使用动态力学分析(DMA)来评估交联聚合物的 T_g ,并且在本文中提供为 $\tan\delta$ 峰。可以根据ISO 527-25B评估拉伸模量、拉伸强度、屈服伸长率和断裂伸长率。

[0287] 本文所述的交联聚合物可以包含数均分子量大于5kDa的第一重复单元,其中该第一重复单元包含碳酸酯和氨基甲酸酯基团。任选地,第一重复单元可以衍生自(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物。在一些实施方案中,(聚)碳酸酯-(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物的数均分子量为5kDa至20kDa,例如10kDa至20kDa。本文所述的交联聚合物可以包含数均分子量为0.4至5kDa的第二重复单元,其中该第二重复单元包含氨基甲酸酯基团。第二重复单元可以衍生自(聚)氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯低聚物。在一些实施方案中,交联的聚合物包含下式的单体:



[0289] 其中:

[0290] R_8 表示任选取代的 C_3 - C_{10} 环烷基、任选取代的3-至10-元杂环烷基或任选取代的 C_6 - C_{10} 芳基;

[0291] R_9 表示H或 C_1 - C_6 烷基;

[0292] 每个 R_{10} 独立地表示卤素、 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基、 $Si(R_{11})_3$ 、 $P(O)(OR_{12})_2$ 或 $N(R_{13})_2$;

[0293] 每个 R_{11} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_1 - C_6 烷氧基;

[0294] 每个 R_{12} 独立地表示 C_1 - C_6 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基;

[0295] 每个 R_{13} 独立地表示H或 C_1 - C_6 烷基;

[0296] X为不存在、 C_1 - C_3 亚烷基、1-至3-元杂亚烷基或 $(CH_2CH_2O)_r$;

[0297] Y为不存在或 C_1 - C_6 亚烷基;

[0298] q为0至4的整数;且

[0299] r为1至4的整数,

[0300] 其中每条虚线表示与碳原子的键。

[0301] 在一些实施方案中, R_8 是未取代的或被一个或多个选自 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 烷氧基、 C_3 - C_7 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_6 -烷氧基- C_6 - C_{10} -芳基、-O(CO)-(C₁-C₆)烷基、-COO-(C₁-C₆)烷基、=O、-F、-Cl和-Br以下的取代基取代。

[0302] 在一些实施方案中,基于交联聚合物的总重量,本文所述的交联聚合物包含20至50wt%的第一重复单元,例如基于交联聚合物的总重量包含25至50%的第一重复单元。基于交联聚合物的总重量,本文所述的交联聚合物可以包含1至50wt%的第二重复单元,例如基于交联聚合物的总重量包含20至50wt%的第二重复单元。在一些实施方案中,基于交联聚合物的总重量,本文所述的交联聚合物包含1至80wt%的单体,例如基于交联聚合物的总重量包含10至40wt%的单体。

[0303] 在某些方面,本公开提供了一种制备包含交联聚合物的正畸器械的方法,该方法

包括提供本文所述的可固化组合物；通过直接或增材制造工艺制造交联聚合物。组合物可以在所述直接或增材制造工艺中暴露于光。该方法可以在制造交联聚合物之后进一步包括另外的固化步骤。

[0304] 在某些方面，本公开提供了包含本文所述的交联聚合物的正畸器械。正畸器械可以是校准器、扩张器或间隔物。在一些实施方案中，正畸器械包括多个牙齿容纳腔，该多个牙齿容纳腔被配置成将牙齿从第一配置向第二配置重新定位。在一些实施方案中，正畸器械是被配置为任选地根据治疗计划将牙齿从初始配置向目标配置重新定位的多个正畸器械中的一个。

[0305] 如本文所用，术语“刚性(rigidity)”和“刚度(stiffness)”可互换使用，相应的术语“坚硬的(rigid)”和“硬的(stiff)”也可互换使用。

[0306] 如本文所用，“多个牙齿”涵盖两个或更多个牙齿。

[0307] 在许多实施方案中，一个或多个后齿包括一个或多个臼齿、前臼齿或犬齿，并且一个或多个前齿包括一个或多个中切齿、侧切齿、尖牙、第一双尖牙或第二双尖牙。

[0308] 根据本公开的可固化组合物和交联聚合物表现出有利的热机械性质，以用作正畸器械，例如用于移动一个或多个牙齿。

[0309] 本文公开的实施方案可用于使一个或多个牙齿的组彼此耦合。一个或多个牙齿的组可以包括一个或多个前齿的第一组和一个或多个后齿的第二组。第一组牙齿可通过本文公开的聚合物壳器械耦合到第二组牙齿。

[0310] 本文公开的实施方案非常适合于移动一个或多个牙齿的第一组中的一个或多个牙齿或移动一个或多个牙齿的第二组中的一个或多个及其组合。

[0311] 本文公开的实施方案非常适合与一种或多种可商购的牙齿移动部件例如附着器和聚合物壳器械(polymeric shell appliance)组合。在许多实施方案中，器械和一个或多个附着器被配置为沿着包括六个自由度的牙齿运动矢量(vector)移动一个或多个牙齿，其中三个自由度是旋转的并且三个自由度是平移。

[0312] 本公开提供了用于设计和提供改进的或更有效的牙齿移动系统的正畸系统和相关方法，用于引起期望的牙齿运动和/或将牙齿重新定位成期望的排列。

[0313] 尽管参考了包括聚合物壳器械的器械，然而本文公开的实施方案非常适合与许多容纳牙齿的器械(例如没有一种或多种聚合物或壳的器械)一起使用。器械可以用许多材料(例如金属、玻璃、补强纤维、碳纤维、复合材料、补强的复合材料、铝、生物材料及其组合)中的一种或多种来制造。在某些情况下，补强的复合材料可以包含例如用陶瓷或金属颗粒补强的聚合物基体。器械可以以多种方式成形，例如通过热成型或本文所述的直接制造。替代地或与之组合地，可以通过机械加工来制造器械，例如通过计算机数控机械加工由一块材料制成的器械。优选地，使用根据本公开的可固化组合物来制造器械。

[0314] 现在转向附图，在各个附图中，相同的附图标记表示相同的元件。图1A示出了示例性牙齿重新定位器械或校准器100，其可以由患者以实现在下颌中单个牙齿102的渐进的重新定位来佩戴。该器械可以包括壳(例如连续的聚合物壳或分段的壳)，其具有接收牙齿并使其弹性地重新定位的牙齿容纳腔。可以使用牙齿的物理模型间接地制造器械或其一部分。例如，可以使用牙齿的物理模型和聚合物材料的合适层的片来形成器械(例如聚合物器械)。在一些实施方案中，例如，使用快速原型制造技术，从器械的数字模型直接制造物理器

械。器械可以套在上颌或下颌中存在的所有牙齿或少于所有牙齿上。器械可以被专门设计成容纳患者的牙齿(例如,牙齿容纳腔的形貌与患者牙齿的形貌匹配),并且可以基于通过压制、扫描等产生的患者牙齿的正或负模型来制造器械。或者,器械可以是被配置为容纳牙齿的通用器械,但不必一定被成型为匹配患者牙齿的形貌。在某些情况下,仅被器械容纳的某些牙齿会被器械重新定位,而其他牙齿可以提供基部或锚定区域以将器械保持在适当的位置,因为它向要重新定位的牙齿施加作用力。在某些情况下,在治疗过程中的某些时候,一些、大多数或甚至所有的牙齿被重新定位。移动的牙齿还可以用作基部或锚定,以在患者佩戴器械时保持器械。通常,将不提供用于将器械保持在牙齿上的适当位置的线或其他手段。然而,在某些情况下,可能需要或有必要在牙齿102上提供单独的附着器或其他锚定元件104,并在器械100中具有相应的插座或孔106,以使器械可以对牙齿施加选定的力。在转让给Align Technology, Inc.的众多专利和专利申请(包括例如美国专利号6,450,807和5,975,893)中以及在该公司的网站(可以在万维网上访问它(参见例如网址“invisalign.com”))上,描述了示例性器械,包括Invisalign® System中使用的那些。在转让给Align Technology, Inc.的专利和专利申请(包括例如美国专利号6,309,215和6,830,450)中还描述了适于与正畸器械一起使用的牙齿安装附着器的实例。

[0315] 图1B示出了包括多个器械112、114、116的牙齿重新定位系统100。可以将本文所述的任何器械设计和/或提供为在牙齿重新定位系统中使用的一组多个器械的一部分。每个器械可以被配置为使得牙齿容纳腔具有与打算用于器械的中间或最终牙齿排列相对应的几何形状。通过将一系列渐变的位置调节装置放置在患者的牙齿上,可以将患者的牙齿从初始牙齿排列逐渐重新定位到目标牙齿排列。例如,牙齿重新定位系统110可以包括与初始牙齿排列相对应的第一器械112、与一个或多个中间排列相对应的一个或多个中间器械114以及与目标排列相对应的最终器械116。目标牙齿排列可以是在所有计划的正畸治疗结束时为患者的牙齿所选择的计划的最终牙齿排列。或者,目标排列可以是在正畸治疗过程中患者牙齿的一些中间排列之一,其可以包括各种不同的治疗方案,包括但不限于以下情况:建议进行手术、邻面去釉(IPR)是适当的、计划进行进度检查、锚定设置是最佳的、期望进行腭扩展、涉及牙修复学(例如嵌体、高嵌体、冠、桥、植入物、贴面等)、等等。这样,可以理解,目标牙齿排列可以是任何计划的患者牙齿遵循一个或多个渐进的重新定位阶段的结果排列。类似地,初始牙齿排列可以是患者牙齿的任何初始排列,随后是一个或多个渐进的重新定位阶段。

[0316] 图1C示出了根据一些实施方案的使用多个器械的正畸治疗的方法150。可以使用本文所述的任何器械或器械组来实践方法150。在步骤160中,向患者的牙齿施加第一正畸器械,以将牙齿从第一牙齿排列重新定位到第二牙齿排列。在步骤170中,向患者的牙齿施加第二正畸器械,以将牙齿从第二牙齿排列重新定位到第三牙齿排列。可以根据需要使用顺序的器械的任何适当数目和组合来重复方法150,以便将患者的牙齿从初始排列渐变地重新定位到目标排列。器械可以在同一阶段全部产生或者成组或分批地(例如,在治疗阶段的开始)产生,或者可以一次制造一个器械,并且患者可以佩戴每个器械,直到每个器械对牙齿的压力不再能被感受到或者直到对于该给定的阶段已经达到表达的牙齿移动的最大量。在患者佩戴多个器械中的任何一个之前,可以设计甚至制造多个不同的器械(例如,一套)。在佩戴器械经过适当的一段时间后,患者可以用该系列中的下一个器械替换当前器

械,直到不再有其他器械为止。器械通常不固定在牙齿上,并且患者可以在程序过程中的任何时候放置和替换器械(例如,患者可移动的器械)。最终器械或系列中的若干器械可以具有被选择用于过度矫正牙齿排列的一种或多种几何形状。例如,一个或多个器械可以具有这样的几何形状:其会(如果完全实现的话)将单个牙齿移动到已经被选择为“最终”的牙齿排列之外。这样的过度校正可能是期望的,以便抵消重新定位方法终止后的潜在复发(例如,允许单个牙齿向其校正前的位置移动)。过度校正也可能有利于加快校正速度(例如,具有超出期望的中间位置或最终位置而定位的几何形状的器械可以将单个牙齿以较大的速度移向该位置)。在这种情况下,可以在牙齿到达器械所确定的位置之前终止器械的使用。此外,可以故意施加过度校正,以便补偿器械的任何不准确性或局限性。

[0317] 本文提出的正畸器械的各种实施方案可以以多种方式制造。在一些实施方案中,本文的正畸器械(或其部分)可以使用直接制造(例如增材制造技术(在本文中也称为“3D打印”)或减材制造技术(例如,铣削))来生产。在一些实施方案中,直接制造涉及形成物体(例如,正畸器械或其部分),而不使用物理模板(例如,模具、掩模等)来定义物体几何形状。增材制造技术可归纳如下:(1)桶光致聚合(例如,立体光刻),其中,由一桶液态光致聚合物树脂逐层构造物体;(2)物料喷射,其中使用连续或按需滴落(DOD)方法将物料喷射到构建平台上;(3)粘合剂喷射,其中通过打印头沉积交替的建筑材料(例如,基于粉末的材料)和粘合材料(例如,液体粘合剂)的层;(4)熔融沉积成型(FDM),其中将材料通过喷嘴抽出、加热并逐层沉积;(5)粉末床融合,包括但不限于直接金属激光烧结(DMLS)、电子束熔化(EBM)、选择性热烧结(SHS)、选择性激光熔化(SLM)和选择性激光烧结(SLS);(6)片材层压,包括但不限于层压的物体制造(LOM)和超声增材制造(UAM);(7)定向能量沉积,包括但不限于激光工程网成形、定向光制造、直接金属沉积和3D激光熔覆。例如,立体光刻可以用于直接制造本文的一种或多种器械。在一些实施方案中,立体光刻涉及使用光(例如紫外光)根据期望的横截面形状选择性地聚合光敏树脂(例如光敏聚合物)。通过依次聚合多个物体横截面,可以以逐层的方式构建物体的几何形状。作为另一个实例,可以使用选择性激光烧结直接制造本文的器械。在一些实施方案中,选择性激光烧结涉及使用激光束根据期望的横截面形状选择性地熔化和融合一层粉末材料,以便构建物体的几何形状。作为又一个实例,可以通过熔融沉积成型直接制造本文的器械。在一些实施方案中,熔融沉积成型包括以逐层方式熔融并选择性地沉积热塑性聚合物的细丝,以形成物体。在又一个实例中,可以使用材料喷射直接制造本文的器械。在一些实施方案中,物料喷射涉及将一种或多种材料喷射或挤出到构建表面上,以形成物体几何形状连续层。

[0318] 替代地或组合地,本文的器械(或其部分)的一些实施方案可以使用间接制造技术(例如通过在阳模或阴模上热成型)来制造。正畸器械的间接制造可能涉及生产目标排列的患者齿系的阳模或阴模(例如通过快速原型制作、铣削等),并在模具上热成型一层或多层材料,以产生器械壳体。

[0319] 在一些实施方案中,本文提供的直接制造方法以逐层的方式构建物体的几何形状,其中在不连续的构建步骤中形成连续的层。替代地或组合地,可以使用允许连续构建物体几何结构的直接制造方法,在本文中被称作“连续直接制造”。可以使用各种类型的连续直接制造方法。作为实例,在一些实施方案中,使用“连续液体界面印刷”来制造本文的器械,其中通过在物体的构建表面与禁止聚合的“死区”之间形成部分固化的树脂的梯度,从

可光致聚合树脂的储库连续地构建物体。在一些实施方案中,使用半透膜来控制光致聚合抑制剂(例如,氧气)向死区的传输,以便形成聚合梯度。连续液体界面印刷可以实现比其他直接制造方法快约25倍至约100倍的制造速度,并且通过合并冷却系统可以实现快约1000倍的速度。在美国专利公开号2015/0097315、2015/0097316和2015/0102532中描述了连续液体界面印刷,其各自的公开内容通过引用整体并入本文。

[0320] 作为另一个实例,连续直接制造方法可以通过构建平台在辐照阶段期间的连续运动(例如,沿着垂直方向或Z方向)来实现物体几何形状的连续构建,从而使被辐照的光敏聚合物的硬化深度受运动速度控制。因此,可以实现材料在构建表面上的连续聚合。在美国专利号7,892,474中描述了这样的方法,该专利的公开内容通过引用整体并入本文。

[0321] 在另一个实例中,连续直接制造方法可以包括挤出由围绕固体股的可固化液体材料组成的复合材料。可以沿着连续的三维路径挤出复合材料以形成物体。在美国专利公开号2014/0061974中描述了这样的方法,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0322] 在又一个实例中,连续直接制造方法利用“螺旋光刻”方法,其中在使构建平台连续旋转和升高的同时,利用聚焦的辐射来固化液态光敏聚合物。因此,可以沿着螺旋构造路径连续地构造物体几何形状。在美国专利公开号2014/0265034中描述了这样的方法,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0323] 本文提供的直接制造方法与多种材料兼容,包括但不限于以下中的一种或多种:聚酯、共聚酯、聚碳酸酯、热塑性聚氨酯、聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯和聚乙烯共聚物、丙烯酸、环状嵌段共聚物、聚醚醚酮、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚对苯二甲酸三亚甲基酯、苯乙烯嵌段共聚物(SBC)、有机硅橡胶、弹性体合金、热塑性弹性体(TPE)、热塑性硫化橡胶(TPV)弹性体、聚氨酯弹性体、嵌段共聚物弹性体、聚烯烃共混弹性体、热塑性共聚酯弹性体、热塑性聚酰胺弹性体、热固性材料或其组合。用于直接制造的材料可以以未固化的形式(例如,以液体、树脂、粉末等形式)提供,并且可以固化(例如,通过光致聚合、光固化、气体固化、激光固化、交联等),以形成正畸器械或其部分。固化之前的材料性质可能与固化之后的材料性质不同。一旦固化,本文的材料能够表现出足够的强度、刚度、耐久性、生物相容性等以用于正畸器械。可以根据器械的相应部分的期望特性来选择所用材料的固化后性质。

[0324] 在一些实施方案中,可以使用以下材料中一种或多种通过直接制造来形成正畸器械的相对刚性的部分:聚酯、共聚酯、聚碳酸酯、热塑性聚氨酯、聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯和聚乙烯共聚物、丙烯酸、环状嵌段共聚物、聚醚醚酮、聚酰胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚醚酰亚胺、聚醚砜和/或聚对苯二甲酸三亚甲基酯。

[0325] 在一些实施方案中,可以使用以下材料中的一种或多种通过直接制造来形成正畸器械的相对弹性的部分:苯乙烯嵌段共聚物(SBC)、有机硅橡胶、弹性体合金、热塑性弹性体(TPE)、热塑性硫化橡胶(TPV)弹性体、聚氨酯弹性体、嵌段共聚物弹性体、聚烯烃共混弹性体、热塑性共聚酯弹性体和/或热塑性聚酰胺弹性体。

[0326] 机器参数可以包括固化参数。对于基于数字光处理(DLP)的固化系统,固化参数可以包括功率、固化时间和/或整个图像的灰度。对于基于激光的固化系统,固化参数可以包括功率、速度、光束尺寸、光束形状和/或光束的功率分布。对于印刷系统,固化参数可以包括材料滴的尺寸、粘度和/或固化功率。作为制造机器上的过程控制的一部分,可以监视并

定期调整这些机器参数(例如,每1-x层的某些参数以及每次构建后的某些参数)。可以通过在机器上包括传感器来实现过程控制,该传感器每层或每几秒钟测量功率和其他光束参数,并通过反馈回路对它们进行自动调整。对于DLP机器,取决于系统的稳定性,可以在每次构建之前、之中和/或结束时,和/或以预定的时间间隔(例如,每n次构建、每小时一次、每天一次、每周一次等)测量并校正灰度。此外,可以向制造机器提供材料性质和/或光特性,并且机器过程控制模块可以使用这些参数来调整机器参数(例如,功率、时间、灰度等)以补偿材料性质的可变性。通过对制造机器实施过程控制,可以实现降低器械精度的可变性和残余应力。

[0327] 任选地,本文所述的直接制造方法允许制造包括多种材料的器械,在本文中被称为“多材料直接制造”。在一些实施方案中,多材料直接制造方法包括在单个制造步骤中由多种材料同时形成物体。例如,多头(multi-tip)挤出设备可用于从不同的材料供应源选择性地分配多种类型的材料,以便由多种不同的材料制造物体。在美国专利号6,749,414中描述了这样的方法,该专利的公开内容通过引用整体并入本文。替代地或组合地,多材料直接制造方法可以包括在多个顺序的制造步骤中由多种材料形成物体。例如,物体的第一部分可以根据本文的任何直接制造方法由第一材料形成,然后物体的第二部分可以根据本文的方法由第二材料形成,依此类推,直到整个物体形成为止。

[0328] 与其他制造方法相比,直接制造可以提供各种优势。例如,与间接制造相反,直接制造允许在不使用任何用于使器械成型的模具或模板的情况下生产正畸器械,从而减少了所涉及的制造步骤的数目并提高了最终器械几何形状的分辨率和准确性。此外,直接制造允许精确控制器械的三维几何形状,例如器械厚度。复杂的结构和/或辅助部件可以在单个制造步骤中与器械壳体一体形成为一件,而不是在单独的制造步骤中添加到壳体中。在一些实施方案中,直接制造被用于生产使用替代制造技术难以产生的器械几何形状,例如具有非常小或精细的特征、复杂的几何形状、下部凹陷(undercut)、邻间结构、具有可变厚度的壳体和/或内部结构(例如,通过减少重量和材料使用来提高强度)的器械。例如,在一些实施方案中,本文的直接制造方法允许制造特征尺寸小于或等于约5 μm ,或在约5 μm 至约50 μm 的范围内,或在约20 μm 至约50 μm 的范围内的正畸器械。

[0329] 本文所述的直接制造技术可用于生产具有基本上各向同性的材料性质,例如沿所有方向基本上相同或相似的强度的器械。在一些实施方案中,本文的直接制造方法允许生产强度沿所有方向的变化不超过约25%、约20%、约15%、约10%、约5%、约1%或约0.5%的正畸器械。此外,与其他制造技术相比,本文的直接制造方法可用于以更快的速度生产正畸器械。在一些实施方案中,本文的直接制造方法允许以小于或等于约1小时、约30分钟、约25分钟、约20分钟、约15分钟、约10分钟、约5分钟、约4分钟、约3分钟、约2分钟、约1分钟或约30秒的时间间隔生产正畸器械。这样的制造速度允许例如在例行约定或检查期间快速“椅侧”生产定制器械。

[0330] 在一些实施方案中,本文所述的直接制造方法实施用于直接制造系统或设备的各种机器参数的过程控制,以确保以高精度制造最终的器械。这样的精度对于确保将期望的力系统准确地传递到牙齿以便有效地引起牙齿移动是有利的。可以实施过程控制来解决由多个来源(例如材料性质、机器参数、环境变量和/或后处理参数)引起的过程变化。

[0331] 材料性质可以根据原材料的性质、原材料的纯度和/或原材料混合期间的工艺变

量而变化。在许多实施方案中,应在严格的过程控制下制造用于直接制造的树脂或其他材料,以确保光特性、材料性质(例如粘度、表面张力)、物理性质(例如模量、强度、伸长率)和/或热性质(例如玻璃化转变温度、热变形温度)的小的可变性。可以通过对原材料进行物理性质的筛选和/或控制混合过程中的温度、湿度和/或其他工艺参数来实现对材料制造过程的过程控制。通过对材料制造过程实施过程控制,可以实现降低工艺参数的可变性,并使每批材料材料性质更加均匀。如本文中进一步讨论的,可以通过机器上的过程控制来补偿材料性质中的残余可变性。

[0332] 机器参数可以包括固化参数。对于基于数字光处理(DLP)的固化系统,固化参数可以包括功率、固化时间和/或整个图像的灰度。对于基于激光的固化系统,固化参数可以包括功率、速度、光束尺寸、光束形状和/或光束的功率分布。对于印刷系统,固化参数可以包括材料滴的尺寸、粘度和/或固化功率。作为制造机器上的过程控制的一部分,可以监视并定期调整这些机器参数(例如,每1-x层的某些参数以及每次构建后的某些参数)。可以通过在机器上包括传感器来实现过程控制,该传感器每层或每几秒钟测量功率和其他光束参数,并通过反馈回路对它们进行自动调整。对于DLP机器,取决于系统的稳定性,可以在每次构建结束时测量并校正灰度。此外,可以向制造机器提供材料性质和/或光特性,并且机器过程控制模块可以使用这些参数来调整机器参数(例如,功率、时间、灰度等)以补偿材料性质的可变性。通过对制造机器实施过程控制,可以在器械精度和残余应力方面实现降低的可变性。

[0333] 在许多实施方案中,将环境变量(例如,温度、湿度、阳光或暴露于其他能量/固化源)保持在狭窄的范围内,以减少器械厚度和/或其他性质中的变量。任选地,可以调整机器参数以补偿环境变量。

[0334] 在许多实施方案中,器械的后处理包括清洁、后固化和/或支撑物去除过程。相关的后处理参数可以包括清洁剂的纯度、清洁压力和/或温度、清洁时间、后固化能量和/或时间、和/或载体去除过程的一致性。这些参数可以作为过程控制方案的一部分进行测量和调整。此外,可以通过修改后处理参数来改变器械的物理性质。调整后处理机器参数可以提供另一种方式来补偿材料性质和/或机器性质的可变性。

[0335] 可以根据针对患者的治疗计划(例如,涉及连续施用多个器械以渐变地重新定位牙齿的治疗计划)来确定本文的正畸器械的配置。可以使用基于计算机的治疗计划和/或器械制造方法,以便促进器械的设计和制造。例如,可以借助于计算机控制的制造设备(例如计算机数控(CNC)铣削、计算机控制的快速原型制作(例如3D打印)等)来数字化地设计和制造本文所述的一个或多个器械部件。本文提出的基于计算机的方法可以提高器械制造的准确性、灵活性和便利性。

[0336] 图2示出了根据一些实施方案的用于设计将通过直接制造来生产的正畸器械的方法200。方法200可以应用于本文所述的正畸器械的任何实施方案。方法200的一些或全部步骤可以由任何适当的数据处理系统或设备(例如配置有适当指令的一个或多个处理器)来执行。

[0337] 在步骤210中,确定将一个或多个牙齿从初始排列移动到目标排列的移动路径。从模具或者患者牙齿或口腔组织的扫描,例如使用蜡咬、直接接触扫描、X射线成像、断层成像、超声检查成像以及用于获取有关的牙齿、颌骨、牙龈和其他正畸相关组织的位置和结构

的信息的其他技术,可以确定初始排列。从所获得的数据,可以导出表示患者的牙齿和其他组织的初始(例如,处理前)排列的数字数据集。任选地,处理初始数字数据集以将组织成分彼此分割。例如,可以产生数字化地表示单个牙冠的数据结构。有利地,可以产生整个牙齿的数字模型,包括测量的或外推的隐藏表面和牙根结构以及周围的骨骼和软组织。

[0338] 牙齿的目标排列(例如,正畸治疗的期望和预期的最终结果)可以以处方的形式从临床医生那里接收,可以从基本的正畸原理计算,和/或可以从临床处方计算外推。通过指示牙齿的期望最终位置和牙齿本身的数字表示,可以指示每个牙齿的最终位置和表面几何形状,以形成期望的治疗结束时的牙齿排列的完整模型。

[0339] 有了每个牙齿的初始位置和目标位置这两者,可以为每个牙齿的运动定义移动路径。在一些实施方案中,移动路径被配置成以最少的往返次数以最快的方式移动牙齿,以将牙齿从其初始位置带到其期望的目标位置。可以任选地对牙齿路径进行分段,并且可以对分段进行计算,以使分段内的每个牙齿的运动保持在线性和旋转平移的阈值限制内。这样,每个路径分段的端点可以构成临床上可行的重新定位,并且分段端点的集合可以构成临床上可行的牙齿位置序列,从而从该序列中的一个点移动到下一个点不会导致牙齿的碰撞。

[0340] 在步骤220中,确定产生一个或多个牙齿沿着移动路径移动的力系统。力系统可以包括一个或多个力和/或一个或多个扭矩。不同的力系统可能导致不同类型的牙齿移动,例如倾斜、平移、旋转、挤压、侵入、牙根移动等。包括正牙学中通常使用的知识和方法在内的生物力学原理、建模技术、力计算/测量技术等可用于确定要施加到牙齿上以完成牙齿移动的适当的力系统。在确定要施加的力系统时,可以考虑来源,包括文献、通过实验或虚拟建模确定的力系统、基于计算机的建模、临床经验、不必要的力的最小化等。

[0341] 力系统的确定可以包括对容许力的约束,例如容许方向和大小,以及要由施加的力引起的期望运动。例如,在制造腭扩张器时,对于不同的患者可能期望不同的移动策略。例如,分离腭所需的力的大小可以取决于患者的年龄,因为非常年轻的患者可能没有完全成形的骨缝。因此,在具有未完全闭合的腭骨缝的未成年患者和其他患者中,可以用较小的力来完成腭扩张。缓慢的腭移动也可以帮助骨骼生长,以填充膨胀的骨缝。对于其他患者,可能期望更快的扩张,这可以通过施加更大的力来实现。这些要求可以根据需要纳入,以选择器械的结构和材料;例如,通过选择能够施加较大力以使腭骨缝破裂和/或引起腭快速扩张的腭扩张器。随后的器械阶段可以被设计为施加不同大小的力,例如首先施加较大的力以使骨缝断裂,然后施加较小的力以保持骨缝分离或逐渐扩张腭和/或牙弓。

[0342] 力系统的确定还可以包括对患者的面部结构,例如下颌和腭的骨骼结构进行建模。例如,腭和牙弓的扫描数据(例如X射线数据或3D光学扫描数据)可用于确定患者口腔的骨骼和肌肉系统的参数,从而确定足以提供腭和/或牙弓的期望扩张的力。在一些实施方案中,腭中间骨缝的厚度和/或密度可以由治疗专业人员来测量或输入。在其他实施方案中,治疗专业人员可以基于患者的生理特征选择适当的治疗。例如,还可以根据诸如患者年龄等因素来评估腭的性质,例如,年轻的青少年患者通常将需要比年长的患者更低的力来扩张骨缝,因为骨缝尚未完全形成。

[0343] 在步骤230中,确定用于被设置为产生力系统的正畸器械的牙弓或腭扩张器设计。可以使用治疗或力施加模拟环境来确定牙弓或腭扩张器设计、器械几何形状、材料组成和/或性质。模拟环境可以包括例如计算机建模系统、生物力学系统或装置等。任选地,可以产

生器械和/或牙齿的数字模型,例如有限元模型。可以使用各个供应商提供的计算机程序应用软件来创建有限元模型。为了创建实体几何模型,可以使用计算机辅助工程(CAE)或计算机辅助设计(CAD)程序,例如可得自加利福尼亚州San Rafael的Autodesk, Inc.的AutoCAD®软件产品。为了创建有限元模型并对其进行分析,可以使用来自多个供应商的程序产品,包括来自宾夕法尼亚州Canonsburg的ANSYS, Inc.的有限元分析软件包以及来自马萨诸塞州Waltham的Dassault Systèmes的SIMULIA (Abaqus) 软件产品。。

[0344] 任选地,可以选择一种或多种牙弓或腭扩张器设计用于测试或力建模。如上文所述,可以识别期望的牙齿移动以及引起期望的牙齿移动所需或期望的力系统。使用模拟环境,可以分析候选的牙弓或腭扩张器设计或对其建模,以确定由使用候选器械产生的实际力系统。可以任选地对候选器械进行一个或多个修改,并且可以如所述地进一步分析力建模,例如,以便重复地确定产生期望的力系统的器械设计。

[0345] 在步骤240中,生成用于制造结合了牙弓或腭扩张器设计的正畸器械的指令。指令可以被配置为控制制造系统或设备,以生产具有指定的牙弓或腭扩张器设计的正畸器械。在一些实施方案中,指令被配置用于根据本文给出的各种方法使用直接制造(例如立体光刻、选择性激光烧结、熔融沉积成型、3D打印、连续直接制造、多材料直接制造等)来制造正畸器械。在替代实施方案中,指令可以被配置用于例如通过热成型来间接制造器械。

[0346] 方法200可以包括另外的步骤:1) 对患者的上牙弓和腭进行口内扫描以产生腭和上牙弓的三维数据;2) 确定器械的三维形状轮廓以提供如本文所述的间隙和齿接合结构。

[0347] 尽管以上步骤示出了根据一些实施方案设计正畸器械的方法200,然而本领域普通技术人员基于本文所述的教导将认识到一些变型。一些步骤可以包括子步骤。可以根据需要重复某些步骤。方法200的一个或多个步骤可以用任何合适的制造系统或装置来执行,例如本文所述的实施方案。一些步骤可以是任选的,并且步骤的顺序可以根据需要改变。

[0348] 图3示出了根据一些实施方案用于数字化计划正畸治疗和/或设计或制造器械的方法300。方法300可以应用于本文所述的任何治疗过程,并且可以由任何合适的数据处理系统来执行。

[0349] 在步骤310中,接收患者牙齿的数字表示。数字表示可以包括患者口腔内腔(包括牙齿、牙龈组织等)的表面形貌数据。可以使用合适的扫描设备(例如手持式扫描仪、台式扫描仪等)直接扫描口腔内腔、口腔内腔的物理模型(阳模或阴模)或口腔内腔的印模来生成表面形貌数据。

[0350] 在步骤320中,基于牙齿的数字表示来生成一个或多个治疗阶段。治疗阶段可以是设计为将患者的一个或多个牙齿从初始牙齿排列移动到目标排列的正畸治疗程序的渐变的重新定位阶段。例如,可以通过确定由数字表示所指示的初始牙齿排列、确定目标牙齿排列以及确定实现目标牙齿排列所必需的初始排列中的一个或多个牙齿的移动路径来生成治疗阶段。可以基于最小化移动的总距离、防止牙齿之间的碰撞、避免难以实现的牙齿移动或任何其他合适的标准来优化移动路径。

[0351] 在步骤330中,基于所产生的治疗阶段来制造至少一个正畸器械。例如,可以制造一组器械,每个器械根据由治疗阶段之一所指定的牙齿排列来成形,使得患者可以顺序地佩戴器械,以将牙齿渐变地从初始排列重新定位到目标排列。器械组可以包括本文所述的一个或多个正畸器械。器械的制造可以涉及创建器械的数字模型以用作计算机控制的制造

系统的输入。可以根据需要使用直接制造方法、间接制造方法或其组合来形成器械。

[0352] 在一些情况下,对于设备的设计和/或制造,各种排列或处理阶段的分阶段可能不是必需的。如图3中的虚线所示,正畸器械的设计和/或制造以及可能的特定正畸治疗可以包括使用患者牙齿的表示(例如,接收患者牙齿的数字表示310),随后基于患者牙齿的表示,以接收到的表示所表示的排列来进行正畸器械的设计和/或制造。

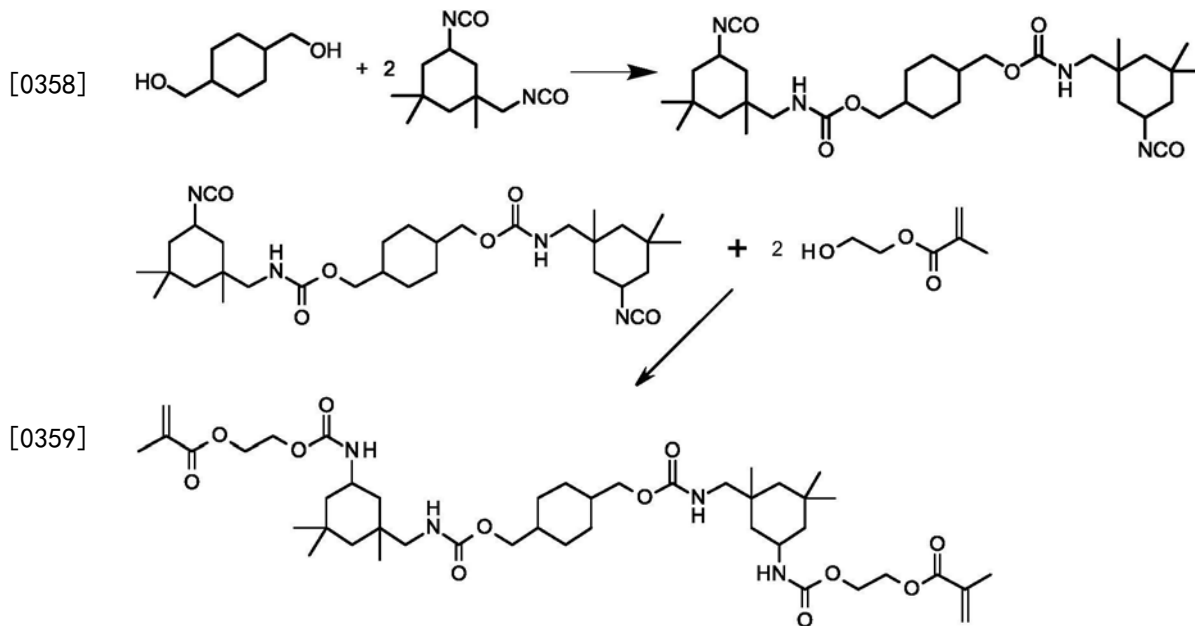
[0353] 实施例

[0354] 给出以下实施例是为了说明本发明的各种实施方案,并不意味着以任何方式限制本公开。本实施例以及本文所述的方法目前是优选实施方案的代表,是示例性的,并不意在限制本发明的范围。本领域技术人员将想到其中的变化以及其他用途,这些都包含在由权利要求的范围所限定的本发明的精神内。

[0355] 除非另有说明,否则所有化学药品均购自商业来源,且未经进一步纯化而使用。

[0356] 在BRUKER AC-E-200 FT-NMR光谱仪上记录¹H NMR光谱。化学位移以ppm报告(s:单峰,d:二重峰,t:三重峰,q:四重峰,m:多重峰)。使用的溶剂是氘代氯仿(CDCl₃,99.5%氘代)。在Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR光谱仪上记录红外光谱。

[0357] 合成实施例1:玻璃化转变改性剂TGM1的合成。



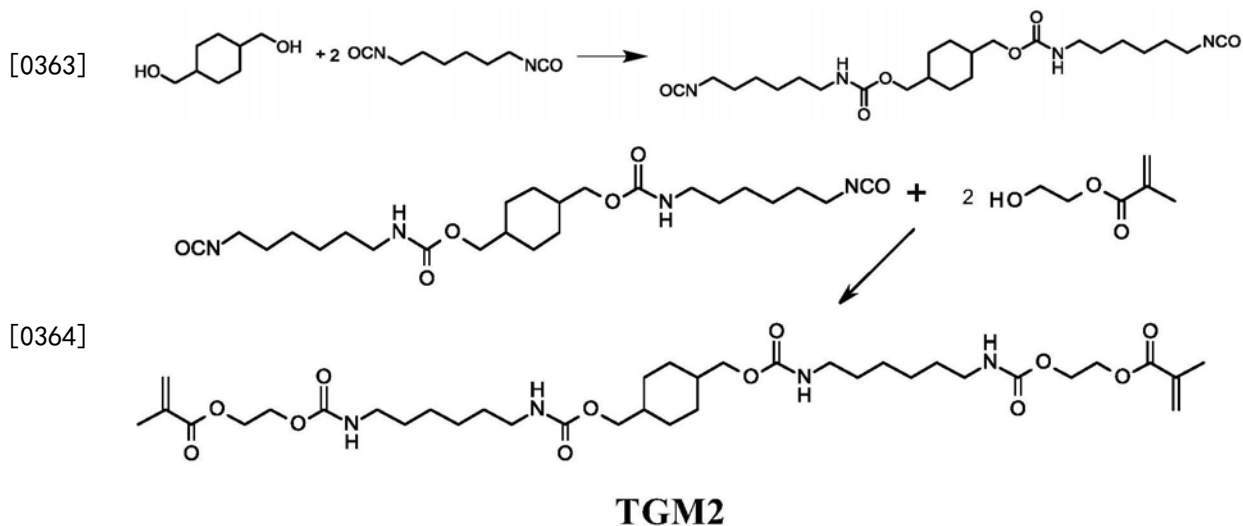
TGM1

[0360] 将20g的环己烷二甲醇(CHDM, $M=144.21\text{g/mol}$, 0.139mol)添加到200ml的二甲基甲酰胺中并搅拌直至在60°C下完全溶解。然后,将61.66g的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, $M=222.3\text{g/mol}$, 0.277mol)添加到混合物中。使用ATR-IR光谱监测反应,并且当IR光谱中的NCO基团吸收信号($2275\text{--}2250\text{cm}^{-1}$)的面积变为恒定(约3小时)时,反应结束。然后,将36.10g甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA, $M=130.14\text{g/mol}$, 0.277mol)与35mg作为抑制剂的3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT) (300ppm)和58mg作为催化剂的二月桂酸二丁基锡(DBTDL) (500ppm)一起添加到混合物中。使溶液反应直至IR光谱中NCO基团的信号完全消失。蒸出溶剂,并将得到的无色粘性液体TGM1不经进一步纯化而使用。

[0361] ¹H NMR (CDCl₃, 200MHz, δ , ppm): 6.14 (d, 2H, 2x>C=CH₂, 顺式), 5.61 (d, 2H, 2x>C=

CH₂, 反式), 4.95-4.47 (m, 4H, 4x C-NH-), 4.32 (m, 8H, 2x-O-CH₂-CH₂-O-), 4.1-3.8 (m, 6H, 2x>CH-NH, 2x>CH-CH₂-O), 3.2 (q, 1H, NH-CH₂-), 2.9 (m, 3H, NH-CH₂-), 1.95 (s, 6H, 2x CH₂=C-CH₃), 1.9-0.8 (m, 40H, >CH₂, >C-CH₃, >CH-). IR_纯 (cm⁻¹): 3325 (ν_{N-H}), 2950 (ν_{C-H}), 2923 (ν_{C-H}), 1703 (ν_{C=O}), 1637 (ν_{C=C}), 1527 (δ_{NH}), 1452 (δ_{CH₃}), 1300 (δ_{CH₂}), 1237 (ν_{C-O}), 1165 (ν_{C-N}), 1139 (ν_{C-O}), 1037 (δ_{>CH₂}), 891 (γ_{C=C}).

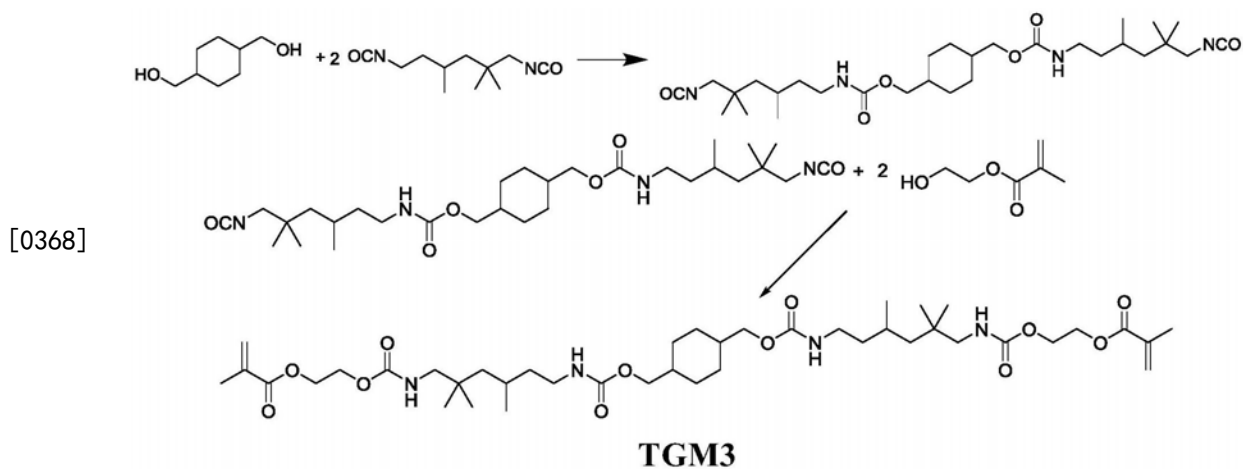
[0362] 合成实施例2:玻璃化转变改性剂TGM2的合成。



[0365] TGM2的制备与合成实施例1相似,不同之处在于在第一步中使用六亚甲基二异氰酸酯(HDI)作为反应性异氰酸酯化合物。将白色固体产物TGM2在去离子水中淬灭、过滤并干燥,然后使用。

[0366] ¹H NMR (CDCl₃, 200MHz, δ, ppm): 6.06 (d, 2H, 2x>C=CH₂, 顺式), 5.52 (d, 2H, 2x>C=CH₂, 反式), 4.72 (s, 4H, 4x-NH-), 4.25 (m, 8H, 2x-O-CH₂-CH₂-O-), 3.84 (d, 4H, 2x>CH-CH₂-O), 3.09 (m, 8H, 4x OCO-NH-CH₂-), 1.88 (s, 6H, 2x CH₂=C-CH₃), 1.8-0.8 (m, 26H, -CH₂-, >CH-). IR_纯 (cm⁻¹): 3325 (ν_{N-H}), 2940 (ν_{C-H}), 2854 (ν_{C-H}), 1715 (ν_{C=O}), 1685 (ν_{C=O}), 1638 (ν_{C=C}), 1532 (δ_{NH}), 1441 (δ_{CH₂}), 1342 (δ_{CH₂}), 1260 (ν_{C-O}), 1167 (ν_{C-N}), 1137 (ν_{C-O}), 1061 (δ_{>CH₂}), 944 (γ_{C=C}).

[0367] 合成实施例3:玻璃化转变改性剂TGM3的合成。

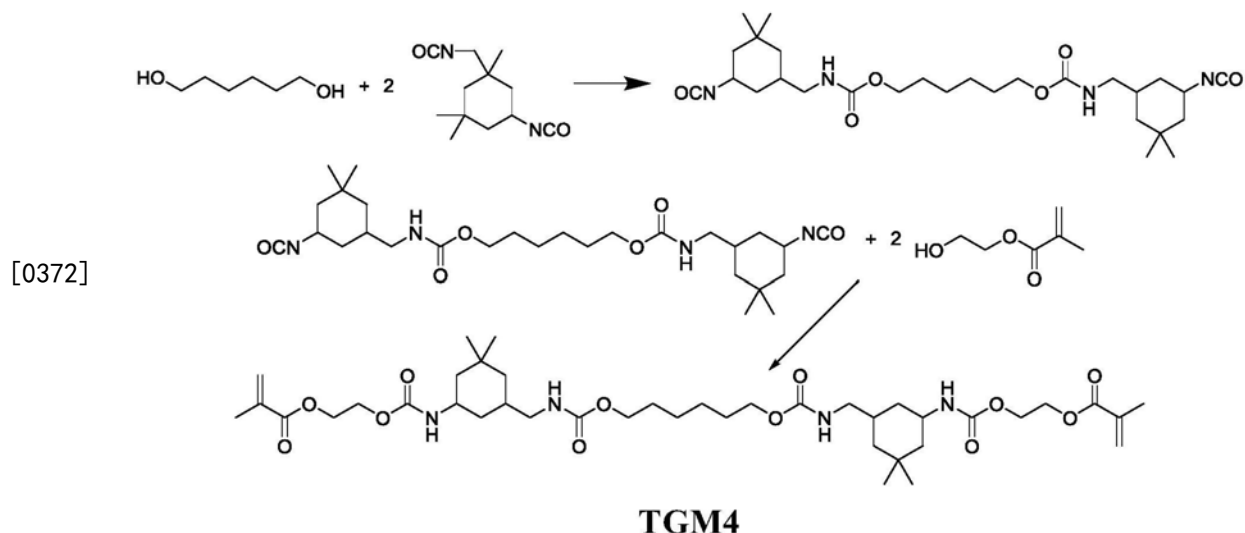


[0369] TGM3的制备与合成实施例1相似,不同之处在于在第一步中使用三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMDI)作为反应性异氰酸酯化合物。将白色固体产品TGM3在去离子水中淬灭、

过滤并干燥,然后使用。

[0370] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz, δ , ppm) : 6.07 (d, 2H, $2\times >\text{C}=\text{CH}_2$, 顺式), 5.52 (d, 2H, $2\times >\text{C}=\text{CH}_2$, 反式), 4.95-4.55 (m, 4H, $4\times \text{C}-\text{NH}-$), 4.26 (m, 8H, $2\times \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.95-3.75 (m, 4H, $2\times >\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.2-2.8 (m, 8H, $\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.88 (s, 6H, $2\times \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$), 1.8-0.7 (m, 38H, $>\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $\text{CH}-\text{CH}_3 >\text{CH}-$)。IR_纯 (cm^{-1}) : 3335 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2928 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2865 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1695 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1640 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1529 (δ_{NH}), 1450 (δ_{CH_2}), 1364 (δ_{CH_2}), 1240 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1163 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1139 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1033 ($\delta_{>\text{CH}_2}$), 946 ($\gamma_{\text{C=C}}$)。

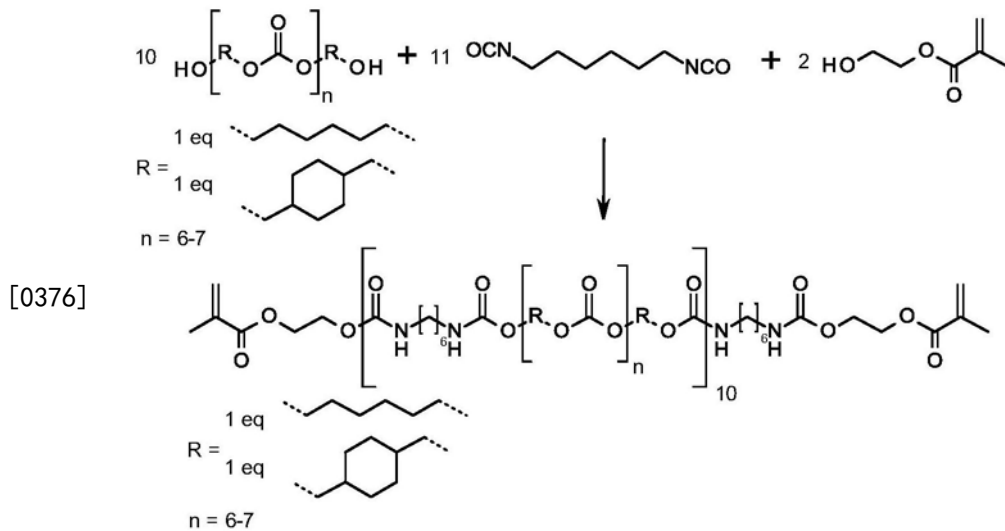
[0371] 合成实施例4:玻璃化转变改性剂TGM4的合成。



[0373] 制备与合成实施例1相似,不同之处在于在第一步中使用己二醇(HD)作为二醇化合物。将无色粘性产物TGM4在去离子水中淬灭、过滤并干燥,然后使用。

[0374] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz, δ , ppm) : 6.07 (d, 2H, $2\times >\text{C}=\text{CH}_2$, 顺式), 5.53 (d, 2H, $2\times >\text{C}=\text{CH}_2$, 反式), 4.72 (s, 4H, $4\times \text{C}-\text{NH}-$), 4.25 (m, 8H, $2\times \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 3.84 (d, 4H, $2\times >\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$), 3.09 (m, 8H, $4\times \text{OCO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.88 (s, 6H, $2\times \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$), 1.8-0.8 (m, 26H, $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$)。IR_纯 (cm^{-1}) : 3330 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2952 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2861 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1691 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1636 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1529 (δ_{NH}), 1454 (δ_{CH_2}), 1364 (δ_{CH_2}), 1301 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1238 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1171 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1041 ($\nu_{\text{C-O}}$), 946 ($\gamma_{\text{C=C}}$)。

[0375] 合成实施例5:韧性改性剂TNM1的合成。

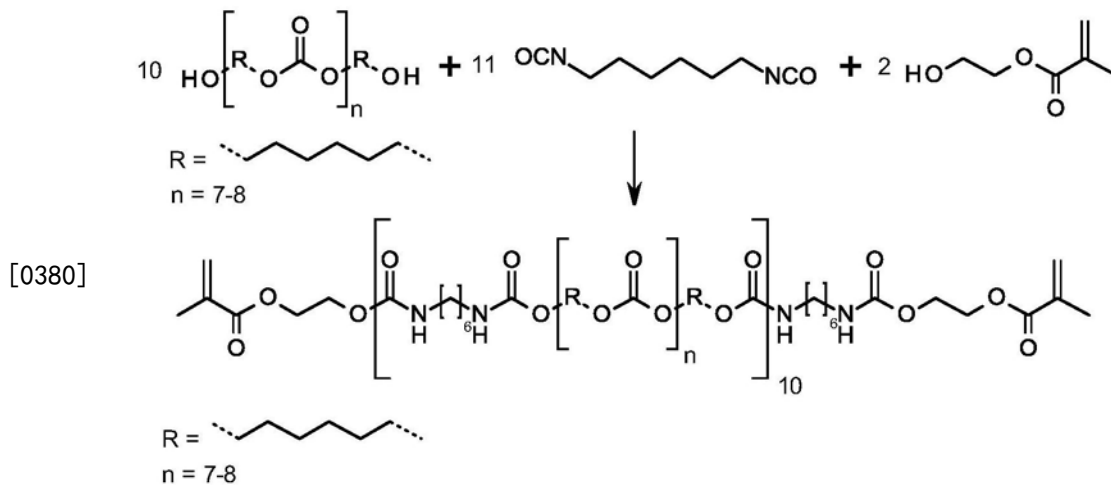


TNM1

[0377] 将40g的UBE Eternacoll UM-90 (1/1) 聚碳酸酯二醇 ($M_{\text{平均}}=900\text{g/mol}$, 0.044mol , 10当量) 添加到200ml的二甲基甲酰胺中并将溶液在 90°C 下搅拌。然后,将8.22g的HDI ($M=168.2\text{g/mol}$, 0.049mol , 11当量) 和25mg的二月桂酸二丁基锡 (500ppm) 添加到烧瓶中,并通过ATR-IR光谱法监测反应。大约3小时后,IR光谱中的异氰酸酯信号保持恒定。在反应的第二步中,添加1.15g的HEMA ($M=130.14\text{g/mol}$, 0.0089mol , 2当量) 和15mg的丁基羟基甲苯 (300ppm), 并继续反应直到IR光谱中的NCO基团的信号完全消失 (约1小时)。之后,添加水以沉淀出无色固体产物TNM1,将其用去离子水洗涤并真空干燥。

[0378] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz, δ , ppm): 6.10 (d, 2H, $2x >C=CH_2$, 顺式), 5.54 (d, 2H, $2x >C=CH_2$, 反式), 4.69 (s, 22H, $22x-NH$), 4.27 (m, 8H, $2x-O-CH_2-CH_2-O$), 4.15-3.77 (m, 264H, $O=C-O-CH_2$), 3.12 (q, 44H, $22x \text{ OCO-NH-CH}_2$), 1.81 (s, 6H, $2x \text{ CH}_2=C-\text{CH}_3$), 1.75-0.98 (m, 692H, $>CH_2$, $-\text{CH}_2-$, $>CH$)。IR_纯 (cm^{-1}): 3333 (ν_{N-H}), 2930 (ν_{C-H}), 2858 (ν_{C-H}), 1717 ($\nu_{C=O}$), 1684 ($\nu_{C=O}$), 1637 ($\nu_{C=C}$), 1530 (δ_{NH}), 1454 (δ_{CH_3}), 1318 (δ_{CH_2}), 1243 (ν_{C-O}), 1167 (ν_{C-N}), 1131 (ν_{C-O}), 1045 ($\delta_{>CH_2}$), 951 ($\gamma_{C=C}$)。GPC: $M_n=13,170\text{Da}$; PDI=2.27。

[0379] 合成实施例6: 韧性改性剂TNM2的合成。



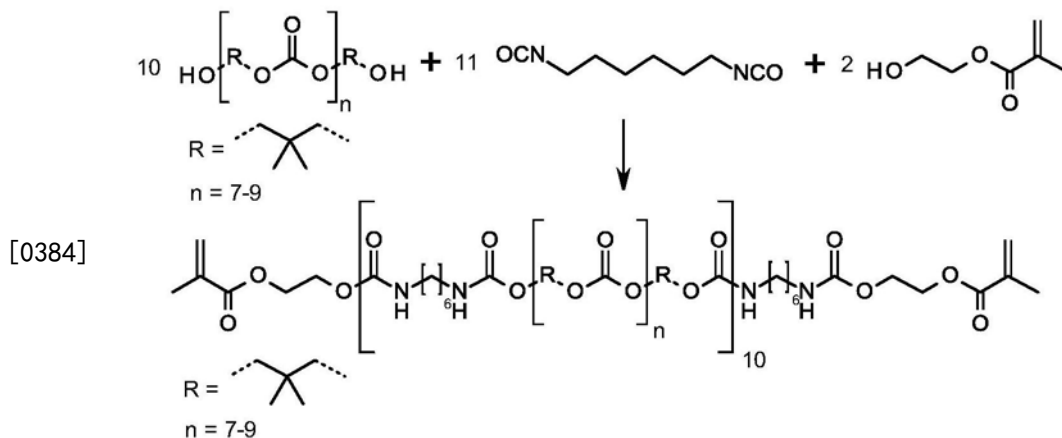
TNM2

[0381] 制备与合成实施例3相似,不同之处在于使用UBE Eternacoll UH-100聚碳酸酯二

醇 ($M_{\text{平均}}=1000\text{g/mol}$, 10当量) 作为反应物。将白色固体产物TNM2用乙醇沉淀并真空干燥。

[0382] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz, δ , ppm): 6.11 (d, 2H, $2x>\text{C}=\text{CH}_2$, 顺式), 5.56 (d, 2H, $2x>\text{C}=\text{CH}_2$, 反式), 4.69 (s, 22H, $22x-\text{NH}-$), 4.27 (m, 8H, $2x-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4.16-3.96 (m, 284H, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.12 (q, 44H, $22x \text{OCO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.92 (s, 6H, $2x \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$), 1.75-1.21 (m, 656H, $-\text{CH}_2-$)。IR_纯 (cm^{-1}): 3322 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2936 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2862 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1717 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1683 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1638 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1537 (δ_{NH}), 1455 (δ_{CH_3}), 1319 (δ_{CH_2}), 1245 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1167 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1139 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1044 ($\delta_{>\text{CH}_2}$), 954 ($\gamma_{\text{C=C}}$)。GPC: $M_n=14,899\text{Da}$; PDI=2.28。

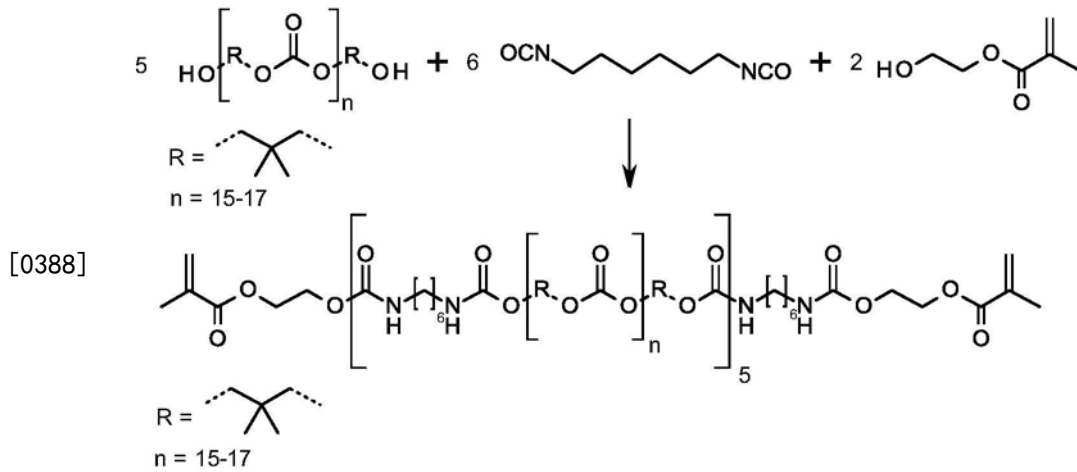
[0383] 合成实施例7: 韧性改性剂TNM3的合成。



[0385] 制备与合成实施例3相似, 不同之处在于使用来自Mitsubishi Chemical的BENEbIOL NL1050B ($M_{\text{平均}}=1000\text{g/mol}$, 10当量) 作为聚碳酸酯二醇。合成结束时, 将溶剂蒸出, 并将无色粘性液体TNM3不经进一步纯化而使用。

[0386] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz, δ , ppm): 6.07 (d, 2H, $2x>\text{C}=\text{CH}_2$, 顺式), 5.50 (d, 2H, $2x>\text{C}=\text{CH}_2$, 反式), 4.74 (s, 22H, $22x-\text{NH}-$), 4.26 (m, 8H, $2x-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4.14 (m, 184H, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.93 (m, 156H, $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.13 (m, 44H, $22x \text{OCO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 1.88 (s, 6H, $2x \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$), 1.75 (s, 260H, $-\text{CH}_2-$), 1.51-1.20 (m, 88H, $\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-\text{NH}$), 0.98 (m, 250H $>\text{C}-(\text{CH}_3)_2$)。IR_纯 (cm^{-1}): 3384 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2961 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2936 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2879 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1742 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1716 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1637 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1524 (δ_{NH}), 1455 (δ_{CH_3}), 1403 (δ_{CH_2}), 1319 (δ_{CH_2}), 1235 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1168 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1139 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1027 ($\delta_{>\text{CH}_2}$), 944 ($\gamma_{\text{C=C}}$)。GPC: $M_n=14,932\text{Da}$; PDI=2.13。

[0387] 合成实施例8: 韧性改性剂TNM4的合成。

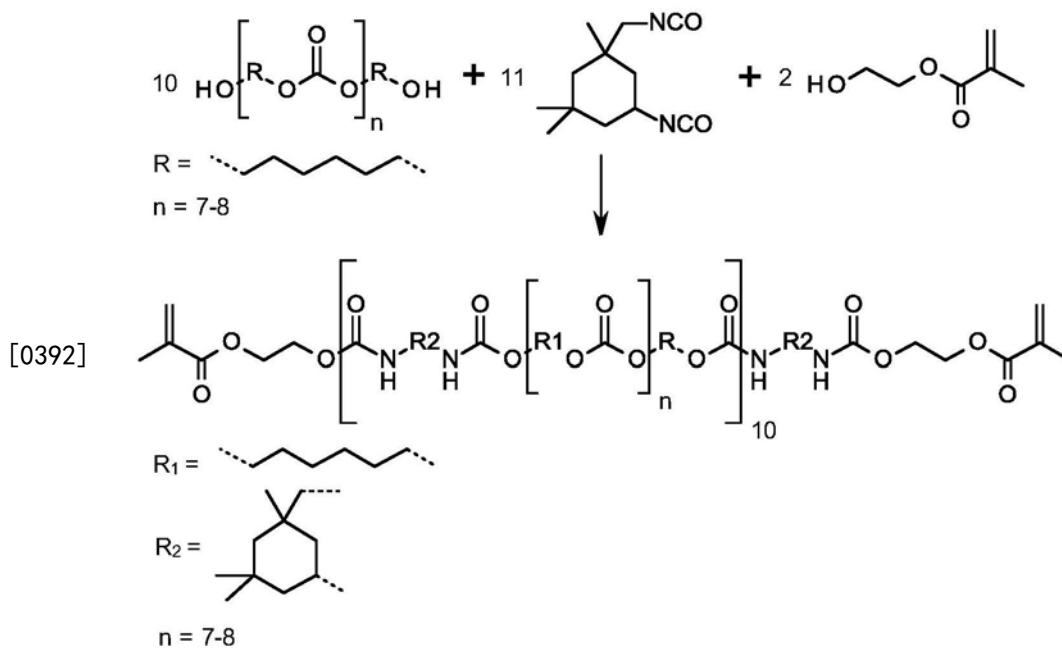


TNM4

[0389] 制备与合成实施例3相似,不同之处在于以5/6的比例使用来自Mitsubishi Chemical的BENEBiOL NL2050B ($M_{\text{平均}}=2000\text{g/mol}$,5当量)和HDI ($M=168.2\text{g/mol}$,6当量)获得约15,000g/mol的最终分子量。最后,蒸馏出溶剂,并将无色粘性液体TNM4不经进一步纯化而使用。

[0390] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz, δ , ppm): 6.09 (d, 2H, $2x >C=CH_2$, 顺式), 5.54 (d, 2H, $2x >C=CH_2$, 反式), 4.66 (s, 12H, $12x -NH-$), 4.25 (m, 8H, $2x -O-CH_2-CH_2-O-$), 4.09 (m, 192H, $0=C-O-CH_2-$), 3.89 (m, 164H, $0=C-O-CH_2-$), 3.10 (m, 24H, $12x -OCO-NH-CH_2-$), 1.88 (s, 6H, $2x -CH_2=C-CH_3$), 1.71 (s, 250H, $-(CH_2)-$), 1.51-1.20 (m, 48H, $NH-CH_2-(CH_2)_4-CH_2-NH$), 0.99 (m, 240H $>C-(CH_3)_2$)。IR_纯 (cm^{-1}): 3372 (ν_{N-H}), 2960 (ν_{C-H}), 2912 (ν_{C-H}), 2880 (ν_{C-H}), 1730 ($\nu_{C=O}$), 1716 ($\nu_{C=O}$), 1635 ($\nu_{C=C}$), 1520 (δ_{NH}), 1468 (δ_{CH_3}), 1399 (δ_{CH_2}), 1305 (δ_{CH_2}), 1242 (ν_{C-O}), 1173 (ν_{C-N}), 1148 (ν_{C-O}), 1025 ($\delta_{>CH_2}$), 952 ($\gamma_{C=C}$)。GPC: $M_n=12,940\text{Da}$; PDI=2.04。

[0391] 合成实施例9:韧性改性剂TNM5的合成。

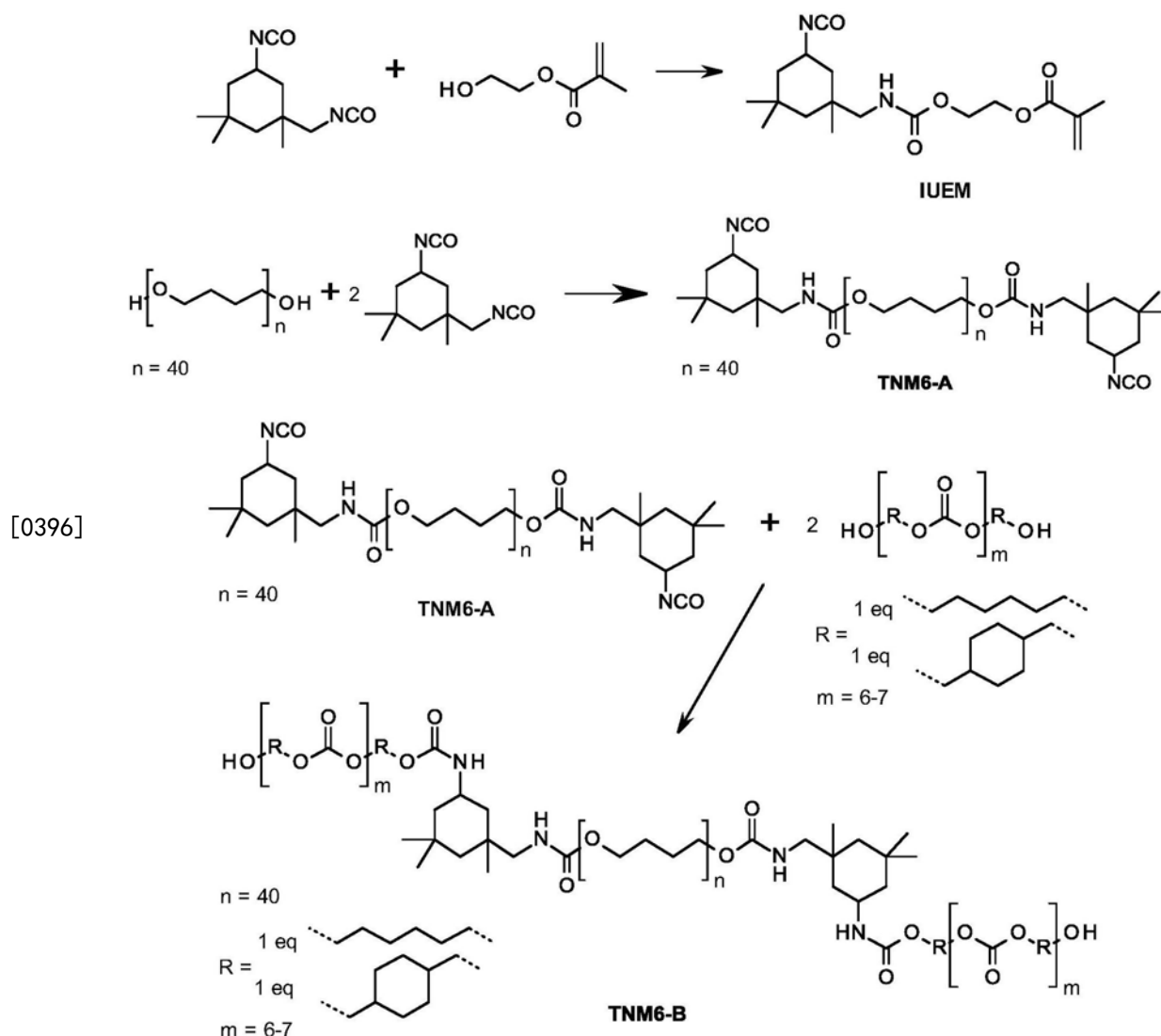


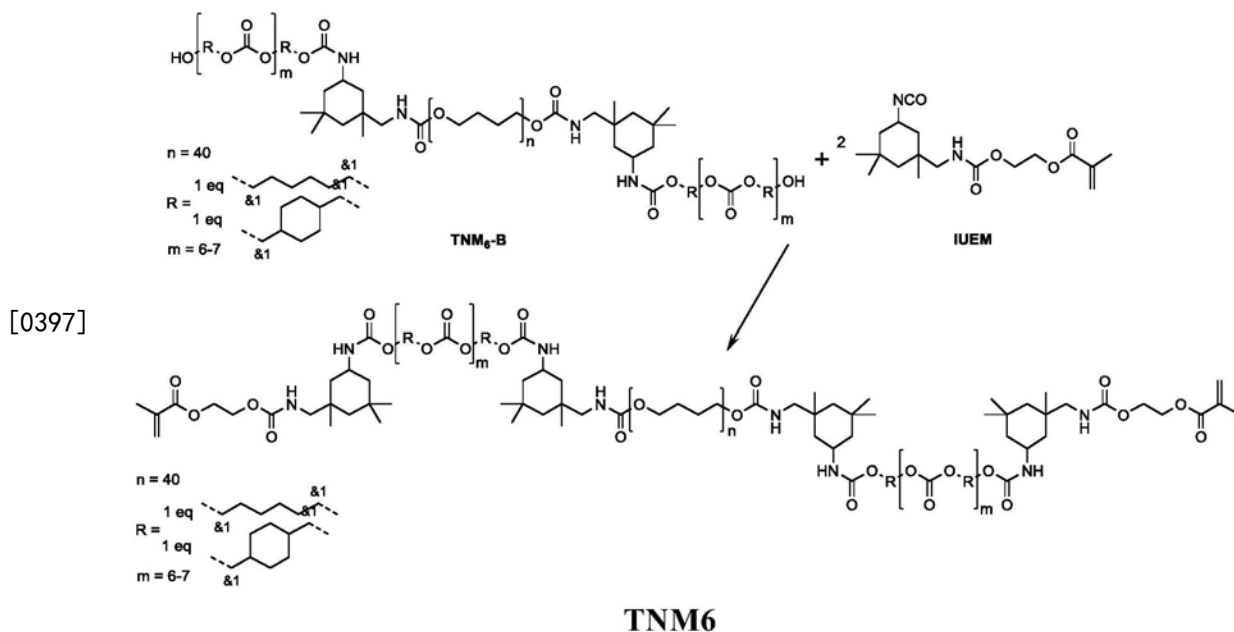
TNM5

[0393] 制备与合成实施例3相似,不同之处在于以10/11的比例使用作为聚碳酸酯二醇的来自Mitsubishi Chemical的BENEBiOL NL1050B ($M_{\text{平均}}=1000\text{g/mol}$,10当量)和异佛尔酮二异氰酸酯($M=222.3\text{g/mol}$,11当量)获得约15,000g/mol的最终分子量。使产物TNM5沉淀,并用去离子水洗涤并真空干燥。

[0394] $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 200MHz, δ , ppm): 6.15 (d, 2H, $2x>\text{C}=\text{CH}_2$, 顺式), 5.60 (d, 2H, $2x>\text{C}=\text{CH}_2$, 反式), 4.82 (s, 11H, $11x>\text{CH}-\text{NH}-$), 4.58 (s, 11H, $11x-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 4.32 (t, 8H, $2x-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 4.24-3.86 (m, 250H, $>\text{CH}-\text{NH}$, $-\text{CH}_2-\text{O}$), 3.28 (s, 6H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 2.95 (m, 16H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 1.97 (s, 6H, $2x \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$), 1.9-0.8 (t, 645H, $>\text{CH}_2$, $>\text{C}-\text{CH}_3$, $>\text{CH}-$)。IR $_{\text{纯}}$ (cm^{-1}): 3377 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2957 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2925 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2875 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1742 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1717 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1637 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1524 (δ_{NH}), 1455 (δ_{CH_3}), 1403 (δ_{CH_2}), 1319 (δ_{CH_2}), 1234 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1168 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1131 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1027 ($\delta_{>\text{CH}_2}$), 944 ($\gamma_{\text{C=C}}$)。GPC: $M_n=13,901\text{Da}$; PDI=2.15。

[0395] 合成实施例10: 韧性改性剂TNM6的合成。





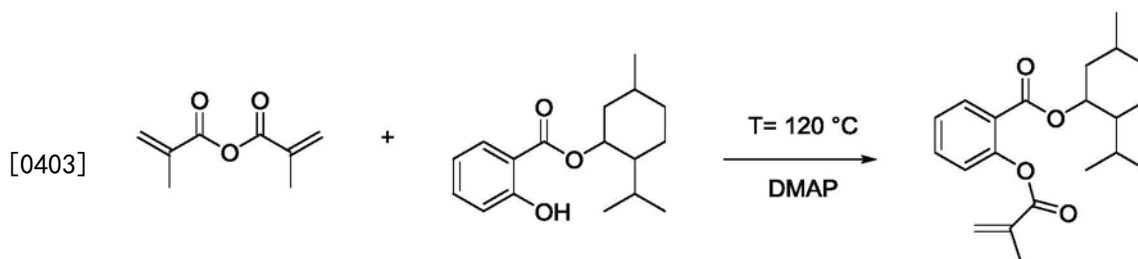
[0398] 对于该制备,使用了2900Da聚四氢呋喃、异佛尔酮二异氰酸酯、UBE Eternacoll UM-90 (1/1) 混合的环己烷碳酸酯-六亚甲基碳酸酯二醇和甲基丙烯酸2-羟乙酯。首先,通过将2.6g甲基丙烯酸2-羟乙酯 ($M=130.14\text{g/mol}$, 0.02mol) 和4.45g异佛尔酮二异氰酸酯 ($M=222.3\text{g/mol}$, 0.02mol) 在 40°C 下混合2小时来合成异氰基异佛尔酮-氨基甲酸酯甲基丙烯酸乙酯化合物IUEM。通过使用ATR-IR光谱和 ^1H NMR监测反应。

[0399] 通过使29g的聚四氢呋喃 ($M_{\text{平均}}=2900\text{g/mol}$, 0.01mol) 与4.45g的异佛尔酮二异氰酸酯 ($M=222.3\text{g/mol}$, 0.02mol) 在 90°C 在氩气氛下反应来合成TNM6-A前体。使用ATR-IR光谱监测反应,并在约3小时后完成。

[0400] 在形成TNM6-A后,在 25°C 下,将40g蒸馏的氯仿中的18g UBE Eternacoll UM-90 (1/1) 聚碳酸酯二醇 ($M_{\text{平均}}=900\text{g/mol}$, 0.02mol) 添加到混合物中,然后将混合物加热至 60°C ,并添加29mg二月桂酸二丁基锡 (500ppm) 作为催化剂。搅拌反应溶液,并通过ATR-IR光谱中异氰酸酯峰的消失 (约3小时后) 来评估TNM6-B的形成。当所有的异氰酸酯与聚碳酸酯二醇后,将7.05g IUEM (2当量) 添加到混合物中,并在 40°C 下反应。通过ATR-IR光谱确定反应完成。蒸发氯仿后,添加29mg BHT抑制剂 (500ppm),并将无色粘性液体产物TNM6真空干燥。

[0401] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz, δ , ppm): 6.09 (d, 2H, $2x >C=CH_2$, 顺式), 5.55 (d, 2H, $2x >C=CH_2$, 反式), 4.78 (s, 4H, $4x \text{CH-NH-}$), 4.52 (s, 4H, $4x \text{CH}_2\text{-NH-}$), 4.27 (m, 8H, $2x\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$), 4.08-3.73 (m, 54H, $0=\text{C-O-CH}_2\text{-}$), 3.36 (s, 156H, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$), 3.19 (s, 4H, $4x \text{OCO-NH-CH<}$), 2.86 (s, 8H, $4x \text{OCO-NH-CH}_2\text{-}$), 1.90 (s, 6H, $2x \text{CH}_2=\text{C-CH}_3$), 1.79-0.68 (m, 308H, $>\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2\text{-}$, $>\text{CH-}$, $>\text{CH-CH}_3$)。IR_纯 (cm^{-1}): 3329 ($\nu_{\text{N-H}}$), 2942 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2855 ($\nu_{\text{C-H}}$), 2796 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1743 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1639 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1529 (δ_{NH}), 1449 (δ_{CH_3}), 1366 (δ_{CH_2}), 1246 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1104 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1045 ($\delta_{>\text{CH}_2}$), 955 ($\gamma_{\text{C=C}}$)。GPC: M_n : 6,434Da; PDI = 2.79。

[0402] 合成实施例11:反应性稀释剂RD1的合成。

**RD1**

[0404] 将5.55g水杨酸薄荷醇酯 (20mmol) 与5.27g甲基丙烯酸酐 (34mmol) 和0.12g 4-二甲氨基吡啶 (1mmol, DMAP) 一起置于50mL圆底烧瓶中。将烧瓶用Ar吹扫, 加热至120°C (油浴温度) 并搅拌24h。借助于TLC监测转化率。在完成时, 在真空中蒸馏出残留的甲基丙烯酸酐和副产物。然后, 将粗产物通过柱色谱法 (PE:EE=6:1) 纯化, 得到5.67g (83%) RD1, 薄荷醇水杨酸酯甲基丙烯酸酯, 将其用250ppm 3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯 (BHT) 稳定化。

[0405] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz, δ , ppm): 8.01 (d, 1H; Ar-H), 7.52 (t, 1H; Ar-H), 7.29 (t, 1H; Ar-H), 7.29 (d, 1H; Ar-H), 6.39 (d, 1H; =CH₂), 5.78 (d, 1H; =CH₂), 4.87 (q, 1H; COO-CH), 2.08 (s, 3H; CH₂=CH₂-CH₃), 1.93-1.00 (m, 9H), 0.84 (d, 6H; (CH₂)₂-CH-(CH₃)₂), 0.75 (d, 3H; (CH₂)₂-CH-CH₃)。APT-NMR (CDCl_3 , 50.3MHz, δ , ppm): 165.7 (C4, CO), 164.2 (C4, CO), 150.6 (C4), 135.7 (C4), 133.4 (C1), 131.7 (C1), 128.9 (C4), 127.4 (C2), 125.9 (C1), 123.8 (C1), 74.9 (C1), 47.1 (C1), 40.8 (C2), 34.3 (C2), 31.4 (C1), 26.1 (C1), 23.3 (C2), 22.0 (C3), 20.8 (C3), 18.4 (C3), 16.1 (C3)。

[0406] 实施例1: 可固化组合物的制备。

[0407] 通过混合本发明的组分A至C, 任选地通过加热它们, 以及任选地通过混合选自另一种稀释剂和核-壳颗粒的其他组分, 来制备根据本公开的可固化组合物。后者用作另外的韧性改进剂, 即, 用于进一步提高由特定组合物获得的聚合产物的韧性。更具体地, 在组合物 (1) 至 (15) 中, 将以下组分在下表1中给出的范围内混合。

[0408] 表1: 可固化组合物 (1) 至 (15) 的组成

[0409]

组分	组成范围 (wt %)
组分A: (第一) 玻璃化转变温度改性剂, TGM	20-50
组分B: (第一) 韧性改性剂, TNM	25-50
组分C: (第一) 反应性稀释剂	10-40
组分A: 第二玻璃化转变温度改性剂, TGM	0-30
组分B: 第二韧性改性剂, TNM	0-50
组分C: 第二反应性稀释剂	0-15
额外组分: 核-壳颗粒	0-5

[0410] 将如此获得的组合物分别加热至90°C或110°C的加工温度, 并使用来自Anton Paar的模块化紧凑型流变仪MCR 300测定在这些温度下的剪切粘度。

[0411] 随后, 在3D打印过程中使用来自Cubicure (Vienna, Austria) 的热光刻设备原型固化每种组合物, 该原型基本上如图4中示意性示出的那些进行配置。为此, 将如以下实施例所定义的根据本公开的第一方面的可固化组合物填充到图4所示的设备的透明材料桶中, 该桶在90-110°C下加热。该构建平台也在90-110°C下加热, 并且被降低以与可固化组合物

的上表面建立全面接触。通过使用来自Soliton的二极管激光器(输出功率为70mW,且其被控制以跟踪预定的原型设计)以375nm的UV辐射对组合物进行辐照,并交替抬高构建平台,以通过根据本公开的第二方面的光致聚合方法将组合物逐层固化,得到根据本公开的第三方面的交联聚合物。

[0412] 实施例2:可固化组合物(1)至(3)的制备。

[0413] 将以下组分以表2至表4所示的比例混合,以得到可固化组合物(1)至(3):

[0414] 表2:(1)的组成

可固化组合物1	组成(wt%)	组分
组分A:玻璃化转变改性剂	42.5	TGM1
组分B:韧性改性剂	50	TNM1
组分C:反应性稀释剂	7.5	RD2*

[0416] *RD2:三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA),购自Sigma Aldrich

[0417] 表3:(2)的组成

可固化组合物2	组成(wt%)	组分
组分A:玻璃化转变改性剂	34	TGM1
组分B:韧性改性剂	30	TNM1
组分C:反应性稀释剂1	30	RD1
组分C:反应性稀释剂2	6	RD2

[0419] 表4:(3)的组成

可固化组合物3	组成(wt%)	组分
组分A:玻璃化转变改性剂	39	TGM1
组分B:韧性改性剂	38	TNM2
组分C:反应性稀释剂1	15	RD1
组分C:反应性稀释剂2	7	RD2

[0421] 下表5列出了可固化组合物(1)至(3)的粘度以及使用热光刻法由其获得的交联聚合物的最相关性性质以及每种性质的期望范围。

[0422] 使用以下方法测定相应的性质值:

[0423] 剪切粘度:来自Anton Paar的流变仪MCR 301,在旋转模式下的流变学测量(PP-25、50s⁻¹,50-115°C,3°C/min);

[0424] 拉伸性质:来自Zwick Roell的拉伸试验机RetroLine Z050;

[0425] 热机械性质:来自TA Instruments的DMA 2980,测试方法:3点弯曲(从-50°C到110°C,3°C/min,1Hz,振幅10μm,静力0.5N);

[0426] 应力松弛特性:来自TA Instruments的RSA-G2,测试方法:3点弯曲,2%应变);

[0427] 屈服拉伸强度:根据ISO 527-2 5B;

[0428] 屈服伸长率:根据ISO 527-2 5B;

[0429] 断裂伸长率:根据ISO 527-2 5B,任选地以5mm/min的十字头速度;

[0430] 拉伸模量:根据ISO 527-2 5B;

[0431] T_g(°C):tanδ峰;

- [0432] 37°C下的储能模量(MPa):同上;
- [0433] 37°C和100%RH下的应力松弛(%):2h后的剩余载荷;以及
- [0434] 37°C和100%RH下的应力松弛(MPa):2h后的剩余载荷。
- [0435] 表5:组合物(1)至(3)的结果

性质	期望范围	(1)	(2)	(3)
制剂的粘度	1<x<70 Pa·s, 90°C 下	182 Pa·s	16.0 Pa·s	45 Pa·s
	110°C 下	68 Pa·s	7.5 Pa·s	16 Pa·s
		聚合物 1	聚合物 2	聚合物 3
[0436] 屈服拉伸强度 (MPa)	> 25 MPa, 优选> 40 MPa	43.1	46.0	43.3
屈服伸长率 (%)	> 5%	6	6	7
断裂伸长率 (%)	> 20%, 优选> 30%	31.1	30	35.2
拉伸模量 (MPa)	> 800 MPa, 优选> 1000 MPa	867	1050	943
T _g (°C)	> 90°C,	>120*	147	134
	优选> 100°C			
[0437] 储能模量 (MPa)	> 750 MPa, 优选> 1000 MPa	830	1330	1350
应力松弛 (初始载荷的%)	> 20%, 优选> 35%	35.6	40.4	37.3
应力松弛 (MPa)	> 2 MPa, 优选≥ 3 MPa	3.9	10.5	7.6

[0438] *:近似的(样品在105°C以上的温度下断裂)

[0439] 表5表明,由可固化组合物(1)至(3)获得的3D打印的光敏聚合物表现出非常好的性质,几乎所有性质都落入期望的范围内,并且大多数甚至落入优选范围内。特别地,三种聚合物中的每一种均显示出高的拉伸强度>40MPa、高的T_g>120°C以及高的断裂伸长率>30%。韧性改性剂TNM1和TNM2提供了所有测试的韧性改性剂的最佳增强效果,在保持高拉伸强度和T_g值的同时,实现了高断裂伸长率。由于TNM1和TNM2的相当高的粘度(M_w>13kDa),因此将反应性稀释剂(<10wt%)添加到制剂中以获得可加工的制剂。通过比较(1)和(2),可以看出,更高量的反应性稀释剂产生更好的可加工的制剂(在90°C下的粘度<20Pa·s),同时保持所需的机械性质。

[0440] 实施例3:可固化组合物(4)至(6)的制备。

[0441] 将以下组分以表6至表8所示的比例混合,得到可固化组合物(4)至(6):

[0442] 表6: (4) 的组成

[0443]	可固化组合物4	组成 (wt%)	组分
	组分A: 玻璃化转变改性剂	24.5	TGM1
	组分B: 韧性改性剂	30	TNM1
	组分C: 反应性稀释剂1	40	RD1
	组分C: 反应性稀释剂2	4.5	RD2

[0444] 表7: (5) 的组成

[0445]	可固化组合物5	组成 (wt%)	组分
	组分A: 玻璃化转变改性剂	42.5	TGM1
	组分B: 韧性改性剂	50	TNM2
	组分C: 反应性稀释剂	7.5	RD2

[0446] 表8: (6) 的组成

[0447]	可固化组合物6	组成 (wt%)	组分
	组分A: 玻璃化转变改性剂	30.5	TGM1
	组分B: 韧性改性剂	50	TNM2
	组分C: 反应性稀释剂1	15	RD1
	组分C: 反应性稀释剂2	4.5	RD2

[0448] 下表9列出了可固化组合物 (4) 至 (6) 的粘度以及使用热光刻法由其获得的交联聚合物的最相关性质以及每种性质的期望范围。

[0449] 表9: 组合物 (4) 至 (6) 的结果

性质	期望范围	(4)	(5)	(6)
制剂的粘度	1<x<70 Pa·s, 在 90°C 下 在 110°C 下	13.4 Pa·s 4.3 Pa·s	78.6 Pa·s 28.4 Pa·s	55.6 Pa·s 21.4 Pa·s
		聚合物 4	聚合物 5	聚合物 6
屈服拉伸强度 (MPa)	> 25 MPa, 优选 > 40 MPa	26.4	35.5	36.3
屈服伸长率 (%)	> 5%	6	7	6
断裂伸长率 (%)	> 20%, 优选 > 30%	58.7	42.6	81.6
拉伸模量 (MPa)	> 800 MPa, 优选 > 1000 MPa	601	519	481

[0450]

[0451]	T_g (°C)	> 90°C, 优选> 100°C	131	122	127
	储能模量 (MPa)	> 750 MPa, 优选> 1000 MPa	1140	805	780
	应力松弛 (初始载荷的%)	> 20%, 优选> 35%	22.3	24.1	24.7
	应力松弛 (MPa)	> 2 MPa, 优选≥ 3 MPa	3.6	2.3	2.8

[0452] 表9显示,由可固化组合物(4)至(6)获得的光敏聚合物产生期望的拉伸强度、屈服伸长率、储能模量和应力松弛值,较低的拉伸模量值和非常好的断裂伸长率和 T_g 结果。当使用TNM2代替TNM1时,获得的聚合物表现出更高的断裂伸长率,这很可能是由于与TNM1中较刚性的脂环族部分相比,脂肪族结构更柔软(参见组合物(1)和(5))。此外,较高量的反应性稀释剂导致断裂伸长率增加,这可以从组合物(2)和(4)之间的比较看出。两种策略均导致较低的拉伸强度和模量。然而,可能由于其较高的粘度,大量的TNM2(组合物(5)和(6))使树脂的加工复杂化。

[0453] 实施例4:可固化组合物(7)和(8)的制备。

[0454] 将以下组分按照表10和11所示的比例混合,以得到可固化组合物(7)和(8):

[0455] 表10:(7)的组成

可固化组合物7	组成(wt%)	组分
组分A:玻璃化转变改性剂	30	TGM1
组分B:韧性改性剂	40	TNM2
组分C:反应性稀释剂	30	RD1

[0457] 表11:(8)的组成

可固化组合物8	组成(wt%)	组分
组分A:玻璃化转变改性剂	30	TGM1
组分B:韧性改性剂	40	TNM2
组分C:反应性稀释剂	30	RD1
另外的组分:核-壳颗粒	+5	Albidur EP XP*

[0459] *Albidur EP XP粉末(核-壳颗粒)可商购自TEGO®。

[0460] 下表12列出了可固化组合物(7)和(8)的粘度以及使用热光刻法由其获得的交联聚合物的最相关性性质以及每种性质的期望范围。

[0461] 表12:组合物(7)和(8)的结果

性质	期望范围	(7)	(8)
制剂的粘度	1<x<70 Pa·s, 在 90°C 下	5.4 Pa·s	7.8 Pa·s
	在 110°C 下	1.9 Pa·s	2.7 Pa·s
		聚合物 7	聚合物 8
屈服拉伸强度 (MPa)	> 25 MPa, 优选> 40 MPa	33.0	31.0
屈服伸长率 (%)	> 5%	7	7
断裂伸长率 (%)	> 20%, 优选> 30%	47.1	65.2
拉伸模量 (MPa)	> 800 MPa, 优选> 1000 MPa	608	567
T _g (°C)	> 90°C, 优选> 100°C	105	102
储能模量 (MPa)	> 750 MPa, 优选> 1000 MPa	1180	1070
应力松弛 (初始载荷的%)	> 20%, 优选> 35%	14.2	12.3
应力松弛 (MPa)	> 2 MPa,	1.8	1.0
[0463]	优选≥ 3 MPa		

[0464] 表12表明,相对高比例的反应性稀释剂RD1的存在以及Albidur XP粉末作为附加的韧性改进剂的添加产生了拉伸强度、屈服伸长率和断裂伸长率的期望的值。然而,储能模量和应力松弛结果是不太理想的。与没有核-壳颗粒(47%)的(7)相比,在(8)中添加Albidur EP XP粉末导致断裂伸长率的增加>65%,同时保持所有其他机械性质的相似值。

[0465] 实施例5:可固化组合物(9)和(10)的制备。

[0466] 将以下组分以表13和14所示的比例混合,以得到可固化组合物(9)和(10):

[0467] 表13: (9)的组成

可固化组合物9	组成(wt%)	组分
组分A:玻璃化转变改性剂	42.5	TGM1
组分B:韧性改性剂	35	TNM5
组分C:反应性稀释剂	22.5	RD2

[0469] 表14: (10)的组成

[0470]	可固化组合物10	组成 (wt%)	组分
	组分A:玻璃化转变改性剂	30	TGM1
	组分B:韧性改性剂	40	TNM5
	组分C:反应性稀释剂1	13	RD1
	组分C:反应性稀释剂2	17	RD2

[0471] 下表15列出了可固化组合物 (9) 和 (10) 的粘度以及使用热光刻法由其获得的交联聚合物的最相关性质以及每种性质的期望范围。

[0472] 表15:组合物 (9) 和 (10) 的结果

[0473]	性质	期望范围	(9)	(10)
	制剂的粘度	1<x<70 Pa·s, 在 90°C 下 在 110°C 下	6.3 Pa·s 1.9 Pa·s	8.5 Pa·s 2.6 Pa·s
			聚合物 9	聚合物 10
	屈服拉伸强度 (MPa)	> 25 MPa, 优选> 40 MPa	78.9	66.0
	屈服伸长率 (%)	> 5%	-*	7
	断裂伸长率 (%)	> 20%, 优选> 30%	7.6	14.6
[0474]	拉伸模量 (MPa)	> 800 MPa, 优选> 1000 MPa	1740	1530
	T _g (°C)	> 90°C, 优选> 100°C	125	113
	储能模量 (MPa)	> 750 MPa, 优选> 1000 MPa	2540	2600
	应力松弛 (初始载荷的%)	> 20%, 优选> 35%	9.2	3.6
	应力松弛 (MPa)	> 2 MPa, 优选≥ 3 MPa	7.5	3.0

[0475] *:样品在达到屈服点之前断裂

[0476] 表15显示,除断裂伸长率和应力松弛之外,由组合物 (9) 和 (10) 获得的聚合物对于所列的大多数性质均产生优异的结果。不希望被理论所束缚,发明人认为这是由于与TNM1和TNM2相比,TNM5的刚性脂环族结构(源自异佛尔酮二异氰酸酯)含量更高。

[0477] 实施例6:可固化组合物 (11) 和 (12) 的制备。

[0478] 将以下组分以表16和17所示的比例混合,以得到可固化组合物(11)和(12):

[0479] 表16:(11)的组成

[0480]	可固化组合物11	组成 (wt%)	组分
	组分A:玻璃化转变改性剂	23	TGM1
	组分B:韧性改性剂	47	TNM3
	组分C:反应性稀释剂	30	RD1

[0481] 表17:(12)的组成

[0482]	可固化组合物12	组成 (wt%)	组分
	组分A:玻璃化转变改性剂	23	TGM1
	组分B:韧性改性剂	47	TNM4
	组分C:反应性稀释剂	30	RD1

[0483] 下表18列出了可固化组合物(11)和(12)的粘度以及使用热光刻法由其获得的交联聚合物的最相关性质以及每种性质的期望范围。

[0484] 表18:组合物(11)和(12)的结果

性质	期望范围	(11)	(12)
制剂的粘度	1<x<70 Pa·s, 在 90°C 下 在 110°C 下	9.2 Pa·s 2.1 Pa·s	7.1 Pa·s 2.0 Pa·s
		聚合物 11	聚合物 12
屈服拉伸强度 (MPa)	> 25 MPa, 优选> 40 MPa	28.3	24.1
[0485] 屈服伸长率 (%)	> 5%	8	7
断裂伸长率 (%)	> 20%, 优选> 30%	77.9	80.5
拉伸模量 (MPa)	> 800 MPa, 优选> 1000 MPa	541	389
T _g (°C)	> 90°C, 优选> 100°C	107	111

[0486]	储能模量 (MPa)	> 750 MPa, 优选 > 1000 MPa	1110	1010
	应力松弛 (初始载荷的%)	> 20%, 优选 > 35%	9.7	12.8
	应力松弛 (MPa)	> 2 MPa, 优选 \geq 3 MPa	0.79	1.24

[0487] 表18显示, (11) 和 (12) 的组合物导致聚合物显示出拉伸强度、屈服伸长率和断裂伸长率、 T_g 和储能模量的期望值, 但拉伸模量和应力松弛的值不太理想。它进一步表明, 将 (11) 中使用的韧性改性剂TNM3换成 (12) 中的TNM4, 从而使基于2,2-二甲基-1,3-丙二醇的聚碳酸酯二醇的链长大约加倍, 但保持组分A至C的比例, 导致聚合物性质可与 (11) 相当。如所预期的, 断裂伸长率优于 (1) 至 (3)。不希望受理论的束缚, 发明人认为拉伸强度、拉伸模量和 T_g 的值未达到优选范围的原因是在TNM3和TNM4中不存在刚性脂环族结构。

[0488] 实施例7: 可固化组合物 (13) 的制备。

[0489] 将以下组分按照表19所示的比例混合, 以得到可固化组合物 (13):

[0490] 表19: (13) 的组成

[0491]	可固化组合物13	组成 (wt%)	组分
	组分A: 玻璃化转变改性剂	28	TGM1
	组分B: 韧性改性剂	67	TNM6
	组分C: 反应性稀释剂	5	RD1

[0492] 下表20列出了可固化组合物 (13) 的粘度和使用热光刻法由其获得的交联聚合物的最相关性质以及每种性质的期望范围。

[0493] 表20: 组合物 (13) 的结果

[0494]	性质	期望范围	(13)
--------	----	------	------

[0495]	制剂的粘度	1<x<70 Pa·s, 在 90°C 下 在 110°C 下	37.0 Pa·s 12.2 Pa·s
			聚合物 13
	屈服拉伸强度 (MPa)	> 25 MPa, 优选> 40 MPa	18.0
	屈服伸长率 (%)	> 5%	9
	断裂伸长率 (%)	> 20%, 优选> 30%	16.3
	拉伸模量 (MPa)	> 800 MPa, 优选> 1000 MPa	246
	T _g (°C)	> 90°C, 优选> 100°C	146
	储能模量 (MPa)	> 750 MPa, 优选> 1000 MPa	495
	应力松弛 (初始载荷的%)	> 20%, 优选> 35%	n.d.
	应力松弛 (MPa)	> 2 MPa, 优选≥ 3 MPa	n.d.

[0496] n.d.:未测定

[0497] 表20表明,由组合物(13)获得的光敏聚合物具有非常高的玻璃化转变温度T_g,并且在所有获得的聚合物中具有最高的屈服伸长率。然而,另一方面,测量值不太理想。不希望受到理论的束缚,发明人认为这是由于TNM6的<7kDa的相对低的分子量和其在可固化组合物中的不希望的高比例(67%)造成的。

[0498] 实施例8:对可固化组合物和由其得到的交联聚合物的评价。

[0499] 图5至图7示出了通过分别测试(1)至(10)的可固化组合物或由其得到的交联聚合物在不同温度(°C)下的粘度(Pa·s)和储能模量(GPa)以及在不同应变(%)下的拉伸强度(N/mm²)所获得的测量结果。这些图表明,所有十个实施例均产生了可固化组合物,这些组合物在90°C或110°C的加工温度下具有良好的加工性,并导致具有以下性质的交联聚合物:在37°C(即体温)下等于或高于0.8GPa即800MPa的优选储能模量,以及等于或高于25N/mm²即25MPa的优选拉伸强度。大部分样品甚至落入以下更优选的范围内:37°C下等于或高于1GPa即1000MPa的储能模量以及等于或高于40N/mm²即40MPa的屈服拉伸强度

[0500] 在以下页面上,将可固化组合物(1)至(13)的组分A至C的比例汇总在表21中,并在表22中汇总了通过将可固化组合物3D打印获得的所有聚合物的性质。

[0501] 表21:可固化组合物(1)至(13)的组成的汇总

[0502]

组分	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
A	42.5% TGM1	34% TGM1	39% TGM1	24.5% TGM1	42.5% TGM1	30.5% TGM1	30% TGM1	30% TGM1	42.5% TGM1	30% TGM1	23% TGM1	23% TGM1	28% TGM1
B	50% TNM1	30% TNM1	38% TNM1	30% TNM1	50% TNM2	50% TNM2	40% TNM2	40% TNM2	35% TNM5	40% TNM5	47% TNM3	47% TNM4	67% TNM6
C	7.5% RD2	30% RD1	15% RD1	40% RD1	7.5% RD2	15% RD1	30% RD1	30% RD1	22.5% RD2	13% RD1	30% RD1	30% RD1	5% RD1
CSP	-	-	-	-	-	-	-	+5%	-	-	-	-	-

[0503] CSP:核-壳颗粒

[0504] 所有百分数均以wt%给出,其基于组分A至C的100wt%。

[0505] 表22:由(1)至(13)获得的交联聚合物的性质的汇总

[0506]

性质	范围	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
T.S.Y. (MPa)	>25 >40	43.1	46	43.3	26.4	35.5	36.3	33	31	<u>78.9</u>	66	28.3	24.1	18
E.Y. (%)	>5 >6	6	6	7	6	7	6	7	7	n.d.	7	8	7	<u>9</u>
E.B. (%)	>20 >30	31.1	30	35.2	58.7	42.6	<u>81.6</u>	47.1	65.2	7.6	14.6	77.9	80.5	16.3
T.M. (MPa)	>800 >1000	867	1050	943	601	519	481	608	567	<u>1740</u>	1530	541	389	246
T _g (°C)	>90 >100	>120	<u>147</u>	134	131	122	127	105	102	125	113	107	111	146
S.M. (MPa)	>750 >1000	830	1330	1350	1140	805	780	1180	1070	2540	<u>2600</u>	1110	1010	495
S.R.1 (%)	>20 >35	35.6	<u>40.4</u>	37.3	22.3	24.1	24.7	14.2	12.3	9.2	3.6	9.7	12.8	n.d.
S.R.2 (MPa)	>2 ≥3	3.9	<u>10.5</u>	7.6	3.6	2.3	2.8	1.8	1	7.5	3	0.79	1.24	n.d.

[0507] T.S.Y.: 屈服拉伸强度 (MPa)

[0508] E.Y.: 屈服伸长率 (%)

[0509] E.B.: 断裂伸长率 (%)

[0510] T.M.: 拉伸模量 (MPa)

[0511] T_g: 玻璃化转变温度 (°C)

[0512] S.M.: 储能模量 (MPa)

[0513] S.R.1: 应力松弛 (初始载荷的%)

[0514] S.R.2: 应力松弛 (MPa)

[0515] 对于各性质, 所有实施例中的最高值用下划线标出。

[0516] 从表21和22的汇总中可以看出, (1) 到 (3) 给出了最好的结果, 因为所有性质都落

在期望范围内,并且几乎所有((1)和(3))或实际上所有((2))测量的值甚至落在优选范围内。此外,在所有实施例中,性能最好的聚合物(2)甚至在 T_g (147°C)和应力松弛(分别为初始载荷的40.4%和10.2MPa)方面也表现出最高值。

[0517] 考虑到如表21所示的(2)的可固化组合物中组分A至C的比例(即34wt%的组分A(TGM1)、30wt%的组分B(TNM1)和36wt%的组分C总量(其为30wt%的RD1和6wt%的RD2的总和))以及(3)的可固化组合物中组分A至C的比例(39wt%的组分A(TGM1)、38wt%的组分B(TNM1)和22wt%的组分C总量(其为15wt%的RD1和7wt%的RD2的总和)),本领域技术人员可以推断出,为了获得最佳结果,期望找到所有三种组分的平衡良好的比例,且组分A以断裂伸长率为代价提供高的 T_g 和强度值。组分B通过增强作用提供高的断裂伸长率和韧性,然而难以在可固化组合物中加工大量的该组分,并且组分C改善制剂(特别是那些包含大量的高分子量韧性改性剂的制剂)的可加工性,同时保持高的强度和 T_g 值。

[0518] 此外,比较(3)、(8)和(10)至(12)的结果,其中韧性改性剂TNM1至TNM5的使用量大致相当,可以得出结论:TNM1、TNM2和TNM5(其均在聚碳酸酯嵌段中包含线性 C_6 (六亚甲基)和/或环状 C_8 (环己烷二亚甲基)基团 R_4 ,其最长链包含6个碳原子)相对于TNM3和TNM4(它们各自包含相对短链的基团 R_4 (即2,2-二甲亚丙基,其最长链仅具有2个碳原子)是更优选的。而且,与相当刚性的TNM5(其对于韧性和断裂伸长率产生不太理想的结果)相比,优选TNM1和TNM2。由此,技术人员可以得出结论,刚性的脂环族部分优选地源自聚碳酸酯二醇,而不是源自二异氰酸酯,因为空间效应可能会干扰脲基团的预期的增强作用。

[0519] 此外,从(13)的结果可以推断,就聚合物的机械性质而言,聚醚改性的韧性改性剂例如TNM6,或者此类分子量相对较低的改性剂在可固化组合物中的至少过高比例,是不太优选的,尽管在(13)中获得的玻璃化转变温度达到了所生产的所有聚合物中的第二高值(146°C)。

[0520] 然而,根据本公开获得的每种交联聚合物产生至少两个(12)或至少四个((10)和(11))优选值,这表明根据本公开的可固化组合物非常适合用于基于高温光刻的光致聚合工艺中,以生产具有期望性质的交联聚合物。由此产生的本公开的聚合物,特别是当用作正畸器械时,在多个方面,特别是在它们的热机械性质和制造成本方面,能够胜过目前可用的材料。实施例9:可固化组合物(14)和(15)的制备。

[0521] 将以下组分以表23和24所示的比例混合,以得到可固化组合物(14)和(15):

[0522] 表23:(14)的组成

可固化组合物14	组成(wt%)	组分
组分A:玻璃化转变改性剂	30	TGM4
组分B:韧性改性剂	49	TNM2
组分C:反应性稀释剂1	21	RD1

[0524] 表24:(15)的组成

可固化组合物15	组成(wt%)	组分
组分A:玻璃化转变改性剂	30	TGM4
组分B:韧性改性剂	49	TNM1
组分C:反应性稀释剂	21	RD2

[0526] 下表25列出了可固化组合物(14)和(15)的粘度以及使用热光刻法由其获得的交

联聚合物的最相关性质以及每种性质的期望范围。

[0527] 表25:组合物14和15的结果

[0528]

性质	期望范围	(14)	(15)
制剂的粘度	1<x<70 Pa·s, 在 90°C 下 在 110°C 下	56.0 Pa·s 21.5 Pa·s	13.0 Pa·s 5.0 Pa·s
		Polymer 14	Polymer 15
屈服拉伸强度 (MPa)	> 25 MPa, 优选> 40 MPa	5.6	26.2
屈服伸长率 (%)	> 5%	6.3	8.3
断裂伸长率 (%)	> 20%, 优选> 30%	205	98
拉伸模量 (MPa)	> 800 MPa, preferably > 1000 MPa	154	552
T _g (°C)	> 90°C, preferably > 100°C	101	107
储能模量 (MPa)	> 750 MPa, 优选> 1000 MPa	334	886
应力松弛 (初始载荷的%)	> 20%, 优选> 35%	6.4	24.1
应力松弛 (MPa)	> 2 MPa, 优选≥ 3 MPa	0.07	2.68

[0529]

[0530] 表25表明,由(14)和(15)获得的光敏聚合物产生良好的屈服伸长率、断裂伸长率和T_g的值。当使用TGM4代替TGM1时,所得聚合物表现出较高的断裂伸长率(参见(1)至(13))。然而,含TNM2的实施例的拉伸强度、储能模量和应力松弛结果不太理想。不希望受到理论的束缚,发明人认为该性能的原因是体系较低的刚性。通过使用TNM1,制剂在屈服拉伸强度和应力松弛性质方面也产生了期望的结果。两个实施例均显示低的拉伸模量。

[0531] 实施例10:可固化组合物(16)至(22)的制备。

[0532] 将以下组分按照表26所示的比例混合,以得到可固化组合物(16)至(22):

[0533] 表26:组合物(16)至(22)

组合物号	玻璃化转变改性剂 ¹ (wt%)	韧性改性剂 ² (wt%)	反应性稀释剂 ³ (wt%)	反应性稀释剂 ⁴ (wt%)	添加剂 ⁵ (wt%)	添加剂 ⁶ (wt%)	光引发剂 ⁷ (wt%)
[0534] 16	15	31.5	40	13.5	1	-	0.4
17	15	31.5	40	13.5	1	-	1
18	15	31.5	40	13.5	0.5	0.5	0.4
19	15	31.5	40	13.5	0.5	0.5	1
20	15	31.5	40	13.5	-	-	1
21	15	31.4	40	13.5	-	1	1
22	15	31.5	40	13.5	-	3	1

[0535] ¹TGM1-RD1 (TGM1与30wt% TEGDMA); ²TNM2; ³HSMA; ⁴三乙二醇二甲基丙烯酸酯; ⁵

BYK®-430; ⁶**BYK®-A535**; ⁷TPO-L

[0536] **BYK®-430**是高分子量的脲改性的中等极性的聚酰胺的溶液。设想其他高分子量的脲改性的中等极性的聚酰胺以类似的方式工作。**BYK®-A535**是不含有机硅的溶液，其破坏泡沫聚合物。设想其他消泡剂以类似的方式工作。来自Lambson的Speedcure TPO-L ((2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸乙酯)是一种在380nm处吸收的光引发剂。设想其他光引发剂，以及在其他波长吸收的光引发剂。下表27提供了使用热光刻法由可固化组合物(16)至(22)获得的交联聚合物的相关性性质以及每种性质的期望范围。

[0537] 使用以下方法测定组合物16至62的各个性质值：

[0538] 屈服拉伸强度：根据ASTM D1708；

[0539] 断裂伸长率：根据ASTM D1708，任选地以1.7mm/min的十字头速度；

[0540] 拉伸强度：根据ASTM D1708；和

[0541] 杨氏模量：根据ASTM D1708。

[0542] 表27：组合物16至22的结果

性质	期望范围	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22
[0543] 屈服拉伸强度 (MPa)	>25 MPa, 优选>40 MPa	35	34	35	35	37	35	33
断裂伸长率 (%)	>20%, 优选>30%	47.1	34.6	44.7	38.4	35.2	34.7	20.9
拉伸强度 (MPa)	> 25 MPa, 优选> 40 MPa	40	36	40	40	42	40	35
杨氏模量 (MPa)	> 900 MPa, 优选> 1100 MPa	991	1110	988	1064	1195	1136	1088

[0544] 表27显示,组合物16至22中的每一个具有在期望范围内的屈服拉伸强度。类似地,组合物16至21的断裂伸长率值在优选范围内,尽管组合物22的断裂伸长率值在期望范围的下限。不希望受到理论的束缚,据推测添加过量的添加剂BYK®-A535可能会干扰完全粘结构的形成。相比之下,组合物21的BYK®-A535的量减少了三倍,并且具有在优选范围内的特性(断裂伸长率为34.7%)。具有最高屈服拉伸强度和最大拉伸强度的组合物为P20,其为不添加任何添加剂的组合物。然而,组合物P16至P19具有比P20而言改善的断裂伸长率值。P16和P17的光引发剂的量不同(分别为0.4wt%和1wt%),并且表27表明较小量的光引发剂可以改善断裂伸长率值。P18和P19的比较提供了类似的指示。

[0545] 实施例11:可固化组合物(23)至(33)的制备。

[0546] 将以下组分按照表28所示的比例混合,得到可固化组合物(23)至(29):

[0547] 表28:组合物(23)至(29)

组合物号	交联剂 ¹ (wt%)	交联剂 ² (wt%)	交联剂 ³ (wt%)	韧性改性剂 ⁴ (wt%)	反应性稀释剂 ⁵ (wt%)	添加剂 ⁶ (wt%)
23	-	-	45	45	10	-
24	-	-	25	45	30	-
25	-	-	15	45	40	-
26	-	-	14.2	43	38	4.8
27	-	-	12	45	38	5
28	15	-	-	45	40	-
29	-	20	10	45	25	-

[0550] ¹TGM1-D4MA (TGM1与15wt%D4MA); ²H1188; ³TGM1-RD1 (TGM1与30wt%TEGDMA); ⁴TNM2-RD1 (TNM2与30wt%RD1); ⁵HSMA; ⁶BDT1006

[0551] BDT1006指Bomar™BDT-1006,它是一种平均丙烯酸酯官能度为每分子6个基团的超支化的树状丙烯酸酯低聚物。可以设想其他丙烯酸酯低聚物作为添加剂。还设想了具有多个官能团的其他支链树状低聚物作为添加剂。向这些组合物中的每一种添加作为光引发剂的TPO-L (1wt%)。向P26和P27分别添加0.25和0.2wt%的2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮作为UV-阻滞剂。下表29提供了使用热光刻法由可固化组合物(23)至(29)获得的交联聚合物的相关性质。

[0552] 表29:组合物23至29的结果

性质	期望范围	P23	P24	P25	P26	P27	P28	P29
初始载荷的应力松弛 (%)	>20%, 优选>35%	11.07	11.15	23.33	16.75	20.00	15.92	20.24
断裂伸长率 (%)	>20%, 优选>30%	20.5	15.5	18.6	19.0	14.1	15.8	12.9
拉伸强度 (MPa)	> 25 MPa, 优选> 40 MPa	50	40	34	37	33	35	40
杨氏模量 (MPa)	> 900 MPa, 优选> 1100 MPa	1350	1248	995	1171	917	1035	1260

[0553] 这些结果表明,组合物P25、P27和P29具有期望的初始载荷的应力松弛。在P23至P27的组中,P25具有最高水平的反应性稀释剂。尽管P28的反应性稀释剂水平与P25相当,但交联剂从TGM1-RD1变为TGM1-D4MA导致初始载荷的应力松弛以及断裂伸长率降低。在这些组合物中,仅P23提供了期望的断裂伸长率值。通过改变玻璃化转变改性剂以及使用各种韧性改性剂,创建了其他组合物来分析初始载荷的应力松弛的变化。将以下组分按照表30所示的比例混合,以得到可固化组合物(30)至(33):

[0555] 表30:组合物(30)至(33)

组合物号	交联剂 ¹ (wt%)	交联剂 ² (wt%)	韧性改性剂 ³ (wt%)	反应性稀释剂 ⁴ (wt%)	反应性稀释剂 ⁵ (wt%)	添加剂 ⁶ (wt%)
30	10	20	45	25	-	-
31	14.3	-	43	-	38	4.8
32	27.9	-	34.6	-	33.5	4
33	17.9	-	39	38.1	-	5

[0557] ¹TGM1-D4MA (TGM1与15wt%D4MA); ²H1188; ³TNM2_D3MA; ⁴HSMA; ⁵BSMA; ⁶SIU2400

[0558] SIU2400是用10wt%TPGDA(三丙二醇二丙烯酸酯)稀释的具有10个官能团的官能化的有机硅氨基甲酸酯丙烯酸酯。在固化之前,向这些组合物中的每一个中添加作为光引发剂的TPO-L(1wt%)。下表31提供了使用热光刻法由可固化组合物(30)至(33)获得的交联聚合物的相关性质。

[0559] 表31:组合物30至33的结果

性质	期望范围	P30	P31	P32	P33
[0560] 初始载荷的应力松弛 (%)	>20%, 优选>35%	21.67	16.84	12.31	13.51
断裂伸长率 (%)	>20%, 优选>30%	21.0	21.4	15.2	25.8
拉伸强度 (MPa)	> 25 MPa, 优选> 40 MPa	40	45	40	39
杨氏模量 (MPa)	> 900 Mpa,	997	1003	1109	879
[0561]	优选> 1100 MPa				

[0562] 总的来说,这些结果表明,交联剂和韧性改性剂的各种组合可以提供期望的固化组合物,其应力松弛超过初始载荷的20%。在这些组合中,P30具有理想的初始载荷的应力松弛以及断裂伸长率两者。这些数据表明,添加多官能添加剂(组合物26-27和31-33)可以降低初始载荷的应力松弛值。

[0563] 实施例12:可固化组合物(34)至(35)的制备。

[0564] 如上所述制备组合物26和27。将以下组分按照表32所示的比例混合,以得到可固化组合物(34)至(35):

[0565] 表32:组合物(26-27)和(34-35)

组合物号	交联剂 ¹ (wt%)	韧性改性剂 ² (wt%)	反应性稀释剂 ³ (wt%)	反应性稀释剂 ⁴ (wt%)	添加剂 ⁵ (wt%)	添加剂 ⁶ (wt%)
[0566] 26	14.2	43	38	-	-	4.8
34	14.2	43	-	38	4.8	-
27	12	45	38	-	-	5
35	15	45	40	-	-	-

[0567] ¹TGM1-RD1 (TGM1与15wt%RD1); ²TNM2_RD1 (TNM2与30wt%RD1); ³HSMA; ⁴BSMA; ⁵SIU2400; ⁶BDT1006

[0568] 向这些组合物中的每一个中添加作为光引发剂的TP0-L(1wt%)。向P26、P27、P34和P35中分别添加0.25、0.2、0.25和0.3wt%的2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮作为UV-阻滞剂。下表33提供了使用热光刻法由可固化组合物(26-27)和(34-35)获得的交联聚合物的相关性质。

[0569] 表33:组合物26-27和34-35的结果

性质	P26	P27	P34	P35
[0570] 断裂伸长率 (%) (平均)	19.0	14.1	16.4	22.6
拉伸强度 (MPa) (平均)	37	33	35	35
[0571] 杨氏模量 (MPa)	1171	917	932	1056

[0572] 这些结果提供了没有添加剂的组合物(组合物P35)与添加有BDT1006的相似组合物(P26和P27)的比较。不含添加剂的P35具有更长的平均断裂伸长率,但具有相当的平均拉伸强度和杨氏模量。组合物P34使用不同的稀释剂和多官能添加剂(SIU2400),并且具有接近P26和P27的平均值。因此,添加多官能添加剂可以降低平均断裂伸长率。

[0573] 实施例13:可固化组合物(36)至(44)的制备。

[0574] 将以下组分按照表34所示的比例混合,以得到可固化组合物(36)至(44):

[0575] 表34:组合物(36)至(44)

组合物号	交联剂 ¹ (wt%)	韧性改进剂 ² (wt%)	韧性改进剂 ³ (wt%)	韧性改进剂 ⁴ (wt%)	反应性稀释剂 ⁵ (wt%)	添加剂 ⁶ (wt%)
36	15	-	-	45	40	-
37	25	-	-	35	40	-
38	35	-	-	35	30	-
[0576] 39	25	-	-	45	30	-
40	20	45	-	-	35	30
41	40	-	-	-	30	30
42	25	-	35	-	30	10
43	15	45	-	-	40	-
44	14.3	43	-	-	38	4.8

[0577] ¹TGM1-D3MA(TGM1与15wt%D3MA);²TNM2_RD1,16kDa;³TNM2_RD1,25kDa;⁴UA5216,分离的;⁵HSMA;⁶SIU2400

[0578] UA5216是指Miramer UA5216,其是一种脂族双官能丙烯酸酯。设想其他脂族双官能丙烯酸酯具有类似的作用。向这些组合物中的每一个中添加作为光引发剂的TPO-L(1wt%)。向P36和P37中分别添加0.2和0.19wt%的2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮作为UV-阻滞剂。下表35提供了使用热光刻法由可固化组合物(36)至(44)获得的交联聚合物的相关性质。

[0579] 表35:组合物36至44的结果

性质	P36	P37	P38	P39	P40	P41	P42	P43	P44
断裂伸长率(%) (平均)	92.5	29.0	24.6	55.7	29.5	5.1	18.6	32.4	45.3
拉伸强度(MPa) (平均)	25	39	45	33	36	44	44	34	33
杨氏模量(MPa)	370	734	737	474	544	-	-	-	-

[0581] 这些结果提供了允许进行各种比较的数据。许多组合物具有优选的断裂伸长率水平,其中P36具有非常高的值92.5%,并且P39、P43和P44均超过30%。P36和P37之间韧性改进剂的减少和交联剂的增加,显著降低了平均断裂伸长率,同时增加了平均抗拉强度和杨氏模量。在P39和P38之间在韧性改进剂的减少和交联剂的增加之间观察到了类似的效果。P42和P37的比较提供了与韧性改进剂可以发挥的重要性有关的信息,在P39(使用UA5216作为韧性改进剂)和P42(使用TNM2_RD2,25kDa作为韧性改进剂)之间在平均断裂伸长率、平均拉伸强度和平均杨氏模量方面有可观察到的差异。

[0582] 实施例14:可固化组合物(45)至(51)的制备。

[0583] 将以下组分按照表36所示的比例混合,以得到可固化组合物(45)至(51):

[0584] 表36:组合物(45)至(51)

组合物号	交联剂 ¹ (wt%)	韧性改性剂 ² (wt%)	反应性稀释剂 ³ (wt%)	反应性稀释剂 ⁴ (wt%)	添加剂 ⁵ (wt%)	添加剂 ⁶ (wt%)
[0585] 45	20	31.5	35	13.5	-	-
46	20	45	35	-	-	0.6
47	25	35	40	-	-	0.6
48	20	31.5	35	13.5	-	0.4
[0586] 49	20	31.5	35	13.5	-	1
50	25	24.5	40	10.5	-	1
51	14.3	30	38	12.9	4.8	-

[0587] ¹TGM1-RD1 (MUA+30); ²TNM2_RD1 (2098-5B); ³HSMA; ⁴三乙二醇二甲基丙烯酸酯; ⁵SIU2400; ⁶TPO-L

[0588] 在表36中其他列的比例的初始混合物之后添加光引发剂TPO-L。下表37提供了使用热光刻法由可固化组合物(45)至(51)获得的交联聚合物的相关性质。

[0589] 表37:组合物45至51的结果

性质	P45	P46	P47	P48	P49	P50	P51
断裂伸长率(%)	24.9	113.9	59.5	40.7	36.9	20.5	9.9
拉伸强度(MPa)(平均)	41	42	44	46	44	50	55
杨氏模量(MPa)	1214	572	1007	1059	1134	1540	1900
平均屈服强度(MPa)	41	23	35	40	39	51	60

[0591] 表37表明,组合物P47-P51均具有期望的屈服拉伸强度(超过25MPa),同时组合物P50和P51具有优选范围内的屈服拉伸强度(超过40MPa)。相反,P50和P51具有表中最低的平均断裂伸长率值,而P45-P49均具有期望范围内的断裂伸长率值(大于20%),且P46-P49也在优选范围内(大于30%)。在表中的组合物中,P46具有最高的断裂伸长率值和最低的平均屈服强度,而P51具有最高的平均屈服强度和最低的平均断裂伸长率。

[0592] 尽管P45不包含任何光引发剂,但P48使用0.4wt%,而P49使用1wt%。P45与P48和P49的比较表明,添加至少一些光引发剂增加平均断裂伸长率,增加拉伸强度并略微降低杨氏模量。

[0593] 实施例15:含有消泡剂的可固化组合物(52)至(56)的制备

[0594] 如前所述制备组合物23。将以下组分按照表38所示的比例混合,以得到含有各种消泡剂的可固化组合物(52)至(56):

[0595] 表38:组合物(52)至(56)

组合物号	交联剂 ¹ (wt%)	韧性改性剂 ² (wt%)	反应性稀释剂 ³ (wt%)	消泡剂
23	45	45	10	-
52	45	45	10	BYK®7420ET
53	45	45	10	BYK®7411ES
54	45	45	10	BYK®7410ET
55	45	45	10	TEGO® RAD2100
56	45	45	10	TEGO® WET510

[0597] ¹TGM1-RD1 (TGM1与30wt%TEGDMA); ²TNM2_RD1 (16kDa); ³HSMA

[0598] 在形成包含交联剂、韧性改性剂和反应性稀释剂的初始混合物之后,将1wt%的消泡剂添加到每个相应的样品52-56中。向这些组合物中的每一种中添加作为光引发剂的TPO-L (1wt%)。向P52-P56中添加0.1wt%的2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮作为UV-阻滞剂。向P23中添加0.2wt%的2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮作为UV-阻滞剂。下表39提供了使用热光刻法由可固化组合物(23)和(52)至(56)获得的交联聚合物的相关性质。

[0599] 表39:组合物23和52至56的结果

性质	P23	P52	P53	P54	P55	P56
断裂伸长率(%) (平均)	20.5	25.5	25.6	23.3	27.4	22.8
拉伸强度(MPa) (平均)	50	49	49	49	51	45
杨氏模量(MPa)	1350	1136	1136	1156	1128	1145

[0601] 表39表明,向组合物中添加发泡剂能够以不同程度提高平均断裂伸长率值。在大多数情况下,尽管消泡剂TEGO® WET510适度降低了组合物P56的拉伸强度,但拉伸强度值的变化是适中的。向组合物中添加消泡剂似乎会适度降低杨氏模量的值。

[0602] 实施例16:可固化组合物(57)至(59)的制备

[0603] 将以下组分按照表40所示的比例混合,以得到可固化组合物(57)至(59):

[0604] 表40:组合物(57)至(59)

组合物号	交联剂 ¹ (wt%)	交联剂 ² (wt%)	韧性改性剂 ³ (wt%)	反应性稀释剂 ⁴ (wt%)	反应性稀释剂 ⁵ (wt%)
57	-	30	45	25	-
58	-	30	45	-	25
59	30	-	45	-	25

[0606] ¹LPU624; ²TGM1-D3MA (TGM1与15wt%D3MA); ³TNM2_RD1 (16kDa); ⁴HSMA; ⁵BSMA

[0607] 在形成包含交联剂、韧性改性剂和反应性稀释剂的初始混合物后,向每个样品中添加TPO-L作为光引发剂(1wt%)。向P57-P58中添加0.15wt%的2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮作为UV-阻滞剂。向P59中添加0.225wt%的2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮作为UV-阻滞剂。下表41提供了使用热光刻法由可固化组合物(57)至(59)获得的交联聚合物的相关

性质。

[0608] 表41:组合物57至59的结果

性质	P57	P58	P59
断裂伸长率 (%) (平均)	33.4	13.7	24.8
拉伸强度 (MPa) (平均)	43	32	38
杨氏模量 (MPa)	1388	1289	1529

[0610] 这些结果提供了允许对组合物进行各种比较的数据。P57使用HSMA作为稀释剂,而P58使用BSMA作为稀释剂。从HSMA向BSMA的转变导致杨氏模量略有下降。然而,与P58相比,在P59中替换LPU624作为交联剂导致杨氏模量适度增加。

[0611] 实施例17:可固化组合物 (60) 至 (61) 的制备

[0612] 将以下组分按照表42所示的比例混合,以得到可固化组合物 (60) 至 (61) :

[0613] 表42:组合物 (60) 至 (61)

组合物号	韧性改性剂 ¹ (wt%)	反应性稀释剂 ² (wt%)	添加剂 ³ (wt%)
60	30	70	0.6
61	30	70	3

[0615] ¹TNM2_RD1 (TMX) ; ²HSMA ; ³TPO-L

[0616] 如表42所示,在形成包含韧性改性剂和反应性稀释剂的初始混合物后,向每个样品中添加TPO-L作为光引发剂。向P60-P61中添加0.15wt%的2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮作为UV-阻滞剂。下表43提供了使用热光刻法由可固化组合物 (60) 至 (61) 获得的交联聚合物的相关性质。

[0617] 表43:组合物60至61的结果

性质	P60	P61
断裂伸长率 (%) (平均)	50.6	19.9
拉伸强度 (MPa) (平均)	25	26
杨氏模量 (MPa)	815	1168
平均屈服强度 (MPa)	15	16

[0619] 这些结果提供了评估能够对组合物具有影响的光引发剂量的数据。P60和P61均使用等量的TNM2_RD1作为韧性改进剂以及HSMA作为反应性稀释剂而生成。然而,P61具有5倍的TPO-L光引发剂的量。结果,P61具有显著降低的断裂伸长率值,以及显著增加的杨氏模量。该结果提供了来自实施例10 (P16至P17和P18至P19的比较) 的进一步验证,即较高水平的光引发剂添加剂可以降低平均断裂伸长率。拉伸强度和平均屈服强度的变化是适度的。

[0620] 实施例18:使用上文公开的组合物进行打印

[0621] 使用如上文所述产生的组合物来打印结构。打印研究评估了用于固化组合物的激光功率百分比 (来自Soliton的二极管激光器的375nm UV辐射,输出功率为2x70 mW)、评估的扫描速度、堆叠的重复次数、固化温度、孵化 (hatching) 以及树脂高度。这些值在下表44中提供:

[0622] 表44:所选组合物的打印结果

组合物号	激光功率 (%)	扫描速度 (m/s)	重复 (#)	温度 (°C)	孵化	树脂高度 (mm)
23	60	2	1	100	xy	0.4
24	100	2	1	90	xy	-
25	100	2	1	90	xy	0.4
26	100	8	-	90	x	0.3
27	100	2	1	100	xy	0.4
28	50	2	1	90	xy	0.4
29	60	2	1	100	xy	0.4
30	60	2	1	100	xy	0.4
35	100	4	10	90	x	0.3
36	100	0.5	1	100	xy	-
45	100	8	10	70	x	-
47	100	8	10	90	x	-
57	100	0.5	1	100	xy	-
58	100	0.5	1	100	xy	-
59	100	0.5	1	100	xy	-
60	100	8	12	80	x	-
61	100	8	12	80	x	-

[0624] 这些数据表明,在可印刷格式中可以使用所公开的组合物的许多变体。化合物P25与P26的比较显示了添加多官能化试剂的益处。组合物P26与P25相似,但添加有BDT1006。结果,尽管树脂高度的确显示出略微下降,但组合物P26可以以更快的速度打印。表44表明,可以将本文所述的交联剂、韧性改性剂、反应性稀释剂和添加剂的各种共混物应用于3D可打印材料和结构。

[0625] 本文已采用的术语和表达用作描述性而不是限制性的术语,并且不意图在使用这样的术语和表达时排除所示出和描述的特征或其部分的任何等同形式,而是应当认识到,在所要求保护的本发明的范围内可以进行各种修改。因此,应当理解,尽管已经通过优选实施方案、示例性实施方案和任选的特征具体公开了本发明,但本领域技术人员可以想到本文公开的概念的修改和变型,并且认为这种修改和变型落入由所附权利要求书所限定的本发明的范围内。本文提供的具体实施方案是本发明的有用实施方案的示例,并且对于本领域技术人员将显而易见的是,可以使用本说明书中阐述的设备、设备部件、方法步骤的大量变型来实施本发明。对于本领域技术人员将显而易见的是,可用于本方法的方法和装置可以包括大量任选的组合物和处理元件和步骤。

[0626] 当本文公开一组取代基时,应当理解,该组和所有亚组的所有单个成员,包括该组

成员的任何异构体、对映异构体和非对映异构体,均被单独地公开。当在本文中使用时,马库什基团或其他分组时,该组的所有单个成员以及该组的所有可能的组合和亚组合旨在被单独地包括在本公开中。当本文中描述化合物时,例如在分子式或化学名称中未指定该化合物的特定异构体、对映异构体或非对映异构体时,该描述旨在包括所描述化合物的单独的或任意组合的异构体和对映异构体。此外,除非另外指明,否则本公开旨在涵盖本文公开的化合物的所有同位素变体。化合物的具体名称旨在是示例性的,因为公知的是,本领域普通技术人员可以不同地命名相同的化合物。

[0627] 必须注意的是,如本文和所附权利要求书中所使用的,单数形式“一(a、an)”和“该(the)”包括复数形式,除非上下文另外明确指出。因此,例如,提及“一个单元”包括本领域技术人员已知的多个这样的单元及其等同物,等等。同样,术语“一(a或an)”、“一个或多个”和“至少一个”在本文中可以互换使用。还应注意,术语“包含”、“包括”和“具有”可以互换使用。

[0628] 除非另有定义,否则本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的含义。尽管类似于或等同于本文所述的那些方法和材料的任何方法和材料都可以用于本发明的实践或测试中,然而现在描述优选的方法和材料。本文中的任何内容均不应被解释为承认本发明无权凭借在先发明而早于此类公开。

[0629] 除非另有说明,否则本文所述或例示的每种制剂或组分的组合均可用于实施本发明。

[0630] 每当在说明书中给出范围(例如温度范围、时间范围或者组成或浓度范围)时,所有中间范围和子范围,以及包括在给定范围内的所有单个值都旨在包括在本公开中。如本文所使用的,范围具体包括作为范围的端点值而提供的值。例如,从1到100的范围具体包括1和100的端点值。应当理解,本文的说明书中包括的范围或子范围内的任何子范围或单个值均可以从本文的权利要求中排除。

[0631] 如本文所使用的,“包含”与“包括”、“含有”或“特征在于”为同义词,并且是包括性的或开放性的,并且不排除另外的未叙述的要素或方法步骤。如本文所使用的,“由……组成”排除在要求保护的要素中未指明的任何要素、步骤或成分。如本文所使用的,“基本上由……组成”不排除不会实质性影响权利要求的基本和新颖特征的材料或步骤。在本文的每种情况下,术语“包含”、“基本上由……组成”和“由……组成”中的任何一个都可以用另外两个术语中的任一个代替。本文示例性描述的本发明可以在不存在本文未具体公开的任何一个或多个要素、一个或多个限制的情况下适当地实践。

[0632] 本领域普通技术人员将理解,除了具体例示的那些以外,其他起始材料、生物材料、试剂、合成方法、纯化方法、分析方法、测定方法和生物学方法可以在本发明的实践中采用,而无需进行过度实验。任何这样的材料和方法的所有本领域已知的功能等同物都旨在包括在本发明中。已经采用的术语和表达用作描述而不是限制的术语,并且在使用这样的术语和表达时,不意图排除所示出和描述的特征或其部分的任何等同形式,而是应当认识到,在所要求保护的本发明的范围内可以进行各种修改。因此,应当理解,尽管已经通过优选实施方案和任选的特征具体公开了本发明,但本领域技术人员可以对本文公开的概念进行修改和变型,并且这样的修改和变型应当被认为在由所附权利要求书限定的本发明的范围内。

[0633] 关于化学化合物和命名的声明

[0634] 如本文所使用的,术语“基团”可以指化合物的官能团。本发明化合物的基团是指作为化合物一部分的原子或原子的集合。本发明的基团可以通过一个或多个共价键连接到化合物的其他原子上。还可以根据其价态来表征基团。本发明包括被表征为一价、二价、三价等价态的基团。

[0635] 如本文所使用的,术语“取代的”是指其中氢被另一官能团代替的化合物。

[0636] 烷基包括直链、支链和环状烷基。烷基包括具有1至30个碳原子的那些。烷基包括具有1至3个碳原子的小烷基。烷基包括具有4至10个碳原子的中等长度烷基。烷基包括具有多于10个碳原子的长烷基,特别是具有10至30个碳原子的长烷基。术语环烷基具体是指具有环结构(例如包含3-30个碳原子,任选地3-20个碳原子和任选地3-10个碳原子的环结构)的烷基,包括具有一个或多个环的烷基。环烷基包括具有3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-或10-元碳环的那些,尤其是具有3-、4-、5-、6-7-或8-元环的那些。环烷基中的碳环也可以带有烷基。环烷基可以包括双环和三环烷基。烷基是任选取代的。取代的烷基尤其包括那些被芳基取代的烷基,所述芳基又可以是任选取代的。具体的烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、环丁基、正戊基、支链戊基、环戊基、正己基、支链己基和环己基,所有这些均是任选取代的。取代的烷基包括完全卤代或半卤代的烷基,例如其中一个或多个氢被一个或多个氟原子、氯原子、溴原子和/或碘原子代替的烷基。取代的烷基包括完全氟化或半氟化的烷基,例如其中一个或多个氢被一个或多个氟原子代替的烷基。烷氧基是已经通过与氧键合而改性的烷基,并且可以由式R-O表示并且也可以被称为烷基醚基团。烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基和庚氧基。烷氧基包括取代的烷氧基,其中基团的烷基部分如本文结合烷基的描述所提供的那样被取代。如本文所使用的,MeO-是指CH₃O-。

[0637] 烯基包括直链、支链和环状烯基。烯基包括具有1、2或更多个双键的那些以及其中两个或更多个双键为共轭双键的那些。烯基包括具有2至20个碳原子的那些。烯基包括具有2至3个碳原子的小烯基。烯基包括具有4至10个碳原子的中等长度烯基。烯基包括具有多于10个碳原子的长烯基,特别是具有10-20个碳原子的那些。环烯基包括其中双键在环中或在与环连接的烯基中的那些。术语环烯基具体是指具有环结构的烯基,包括具有3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-或10-元碳环的烯基,特别是具有3-、4-、5-、6-、7-或8-元环的那些。环烯基中的碳环也可以带有烷基。环烯基可包括双环和三环烯基。烯基是任选取代的。取代的烯基尤其包括被烷基或芳基取代的那些,这些基团又可以是任选取代的。具体的烯基包括乙烯基、丙-1-烯基、丙-2-烯基、环丙-1-烯基、丁-1-烯基、丁-2-烯基、环丁-1-烯基、环丁-2-烯基、戊-1-烯基、戊-2-烯基、支链戊烯基、环戊-1-烯基、己-1-烯基、支链己烯基、环己烯基,所有这些均是任选取代的。取代的烯基包括完全卤代或半卤代的烯基,例如其中一个或多个氢被一个或多个氟原子、氯原子、溴原子和/或碘原子代替的烯基。取代的烯基包括完全氟化或半氟化的烯基,例如其中一个或多个氢原子被一个或多个氟原子代替的烯基。

[0638] 芳基包括具有一个或多个5-、6-、7-或8-元芳族环(包括杂环芳族环)的基团。术语杂芳基具体是指具有至少一个5-、6-、7-或8-元杂环芳族环的芳基。芳基可以含有一个或多个稠合的芳族环,包括一个或多个稠合的杂芳族环,和/或一个或多个芳族环与一个或多个可通过共价键稠合或连接的非芳族环的组合。杂环芳族环在环中可以包括一个或多个N、O

或S原子。杂环芳族环可以包括具有一个、两个或三个N原子的那些,具有一个或两个O原子的那些,以及具有一个或两个S原子的那些,或者一个或两个或三个N、O或S原子的组合。芳基是任选取代的。取代的芳基尤其包括被烷基或烯基取代的那些,这些基团又可以是任选取代的。具体的芳基包括苯基、联苯基、吡咯烷基、咪唑啉基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、哒嗪基、吡嗪基、吡啶基、咪唑基、噁唑基、吡唑基、吡啶基、苯并噁二唑基、苯并噻二唑基和萘基,所有这些均是任选取代的。取代的芳基包括完全卤代或半卤代的芳基,例如其中一个或多个氢被一个或多个氟原子、氯原子、溴原子和/或碘原子代替的芳基。取代的芳基包括完全氟化或半氟化的芳基,例如其中一个或多个氢被一个或多个氟原子代替的芳基。芳基包括但不限于对应于以下任意一种的含芳族基团或含杂环芳族基团的基团:苯、萘、萘醌、二苯基甲烷、茛、葱、葱醌、菲、并四苯、并四苯二酮、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、咪唑、噁唑、噻唑、吡唑、吡嗪、噻啶、嘌呤、苯并咪唑、呋喃、苯并呋喃、二苯并呋喃、咪唑、吡啶、吡啶酮、菲啶、噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩、咕吨、咕吨酮、黄酮、香豆素、萹或葱环。如本文所使用的,对应于以上列出的基团的基团明确包括芳族或杂环芳族基团,包括在任何合适的连接点以本发明化合物中共价键合的构型提供的本文列出的芳族和杂环芳族基团的一价、二价和多价基团。在一些实施方案中,芳基含有5至30个碳原子。在一些实施方案中,芳基含有一个芳族或杂芳族六元环以及一个或多个另外的五或六元芳族或杂芳族环。在一些实施方案中,芳基在环中含有5至18个碳原子。芳基任选地具有带有一个或多个作为取代基提供的供电子基团、吸电子基团和/或靶向配体的一个或多个芳族环或杂环芳族环。

[0639] 芳烷基是被一个或多个芳基取代的烷基,其中烷基任选地带有另外的取代基并且芳基是任选取代的。具体的烷基芳基是苯基取代的烷基,例如苯甲基。可替代地,烷基芳基被描述为被一个或多个烷基取代的芳基,其中烷基任选地带有另外的取代基并且芳基是任选取代的。具体的烷基芳基是烷基取代的苯基,例如甲基苯基。取代的芳烷基包括完全卤代或半卤代的芳烷基,例如具有一个或多个烷基的芳烷基和/或其中一个或多个氢被一个或多个氟原子、氯原子、溴原子和/或碘原子代替的芳基。

[0640] 如本文所使用的,术语“亚烷基”和“亚烷基基团”是同义使用的,并且是指衍生自如本文所定义的烷基的二价基团。本发明包括具有一个或多个亚烷基的化合物。一些化合物中的亚烷基用作连接基团和/或间隔基团。本发明的化合物可以具有取代和/或未取代的C₁-C₂₀亚烷基、C₁-C₁₀亚烷基和C₁-C₅亚烷基。

[0641] 如本文所使用的,术语“环亚烷基”和“环亚烷基基团”同义使用,并且是指衍生自如本文所定义的环境烷基的二价基团。本发明包括具有一个或多个环亚烷基的化合物。在一些化合物中,环烷基用作连接基团和/或间隔基团。本发明的化合物可以具有取代和/或未取代的C₃-C₂₀环亚烷基、C₃-C₁₀环亚烷基和C₃-C₅环亚烷基。

[0642] 如本文所使用的,术语“亚芳基”和“亚芳基基团”同义使用,并且是指衍生自如本文所定义的芳基的二价基团。本发明包括具有一个或多个亚芳基的化合物。在一些实施方案中,亚芳基是通过从芳基的芳族环的两个环内碳原子上除去氢原子而衍生自芳基的二价基团。在一些化合物中,亚芳基用作连接基团和/或间隔基团。在一些化合物中,亚芳基用作生色团、荧光团、芳香触角(aromatic antenna)、染料和/或成像基团。本发明的化合物包括取代和/或未取代的C₃-C₃₀亚芳基、C₃-C₂₀亚芳基、C₃-C₁₀亚芳基和C₁-C₅亚芳基。

[0643] 如本文所使用的,术语“杂亚芳基”和“杂亚芳基基团”同义使用,并且是指衍生自如本文所定义的杂芳基的二价基团。本发明包括具有一个或多个杂亚芳基的化合物。在一些实施方案中,杂亚芳基是通过从杂芳基的杂芳族或芳族环的两个环内碳原子或环内氮原子除去氢原子而衍生自杂芳基的二价基团。在一些化合物中,杂亚芳基用作连接基团和/或间隔基团。在一些化合物中,杂亚芳基用作生色团、芳香触角、荧光团、染料和/或成像基团。本发明的化合物包括取代和/或未取代的C₃-C₃₀杂亚芳基、C₃-C₂₀杂亚芳基、C₁-C₁₀杂亚芳基和C₃-C₅杂亚芳基。

[0644] 如本文所使用的,术语“亚烯基”和“亚烯基基团”同义使用,并且是指衍生自如本文所定义的烯基的二价基团。本发明包括具有一个或多个亚烯基的化合物。在一些化合物中,亚烯基用作连接基团和/或间隔基团。本发明的化合物包括取代和/或未取代的C₂-C₂₀亚烯基、C₂-C₁₀亚烯基和C₂-C₅亚烯基。

[0645] 如本文所使用的,术语“环亚烯基”和“环亚烯基基团”同义使用,并且是指衍生自如本文所定义环烯基的二价基团。本发明包括具有一个或多个环亚烯基的化合物。在一些化合物中,环亚烯基用作连接基团和/或间隔基团。本发明的化合物包括取代和/或未取代的C₃-C₂₀环亚烯基、C₃-C₁₀环亚烯基和C₃-C₅环亚烯基。

[0646] 如本文所使用的,术语“亚炔基”和“亚炔基基团”同义使用,并且是指衍生自如本文所定义的炔基的二价基团。本发明包括具有一个或多个亚炔基的化合物。在一些化合物中,亚炔基用作连接基团和/或间隔基团。本发明的化合物包括取代和/或未取代的C₂-C₂₀亚炔基、C₂-C₁₀亚炔基和C₂-C₅亚炔基。

[0647] 如本文所使用的,术语“卤代”是指卤素基团,例如氟(-F)、氯(-Cl)、溴(-Br)或碘(-I)。

[0648] 术语“杂环”是指在环中除了碳之外还含有至少一个其他种类的原子的环结构。这种杂原子的实例包括氮、氧和硫。杂环包括杂环脂环族环和杂环芳族环。杂环的实例包括但不限于吡咯烷基、哌啶基、咪唑烷基、四氢呋喃基、四氢噻吩基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、哒嗪基、吡嗪基、吡啶基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、吡唑基、吡啶基、苯并噁二唑基、苯并噻二唑基、三唑基和四唑基。杂环的原子可以与例如作为取代基提供的多种其他原子和官能团键合。

[0649] 术语“碳环”是指在环中仅包含碳原子的环结构。碳环的碳原子可以与例如作为取代基提供的多种其他原子和官能团键合。

[0650] 术语“脂环族环”是指不是芳族环的环或多个稠合环。脂环包括碳环和杂环。

[0651] 术语“芳族环”是指包括至少一个芳族环基团的环或多个稠合环。术语芳族环包括包含碳、氢和杂原子的芳族环。芳族环包括碳环和杂环芳族环。芳族环是芳基的组成部分。

[0652] 术语“稠合环”或“稠合环结构”是指以稠合环配置提供的多个脂环和族/或芳族环,例如共享至少两个环内碳原子和/或杂原子的稠合环。

[0653] 如本文所使用的,术语“烷氧基烷基”是指式烷基-O-烷基的取代基。

[0654] 如本文所使用的,术语“多羟基烷基”是指具有2至12个碳原子和2至5个羟基的取代基,例如2,3-二羟基丙基,2,3,4-三羟基丁基或2,3,4,5-四羟基戊基基团。

[0655] 如本文所使用的,术语“多烷氧基烷基”是指式烷基-(烷氧基)_n-烷氧基的取代基,其中n是1至10的整数,优选1至4的整数,并且对于一些实施方案更优选为1至3的整数。

[0656] 关于本文描述的含有一个或多个取代基的任何基团,应当理解,此类基团不含有在空间上不现实的和/或在合成上不可行的任何取代或取代模式。此外,本发明的化合物包括由这些化合物的取代产生的所有立体化学异构体。烷基的任选取代包括被一个或多个烯基、芳基或两者取代,其中烯基或芳基是任选取代的。烯基的任选取代包括被一个或多个烷基、芳基或两者取代,其中烷基或芳基是任选取代的。芳基的任选取代包括芳基环被一个或多个烷基、烯基或两者取代,其中烷基或烯基是任选取代的。

[0657] 任何烷基、烯基和芳基的任选取代基包括被以下一个或多个取代基取代:

[0658] 卤素,包括氟、氯、溴或碘;

[0659] 类卤化物,包括-CN、-OCN(氰酸酯)、-NCO(异氰酸酯)、-SCN(硫氰酸酯)和-NCS(异硫氰酸酯);

[0660] -COOR,其中R为氢或烷基或芳基,更具体地,其中R为甲基、乙基、丙基、丁基或苯基,所有这些均是任选取代的;

[0661] -COR,其中R为氢或烷基或芳基,更具体地,其中R为甲基、乙基、丙基、丁基或苯基,所有这些均是任选取代的;

[0662] -CON(R)₂,其中每个R彼此独立地为氢或烷基或芳基,更具体地,其中R为甲基、乙基、丙基、丁基或苯基,所有这些均是任选取代的;并且其中R和R可以形成可以含有一个或多个双键并且可以含有一个或多个其他碳原子的环;

[0663] -OCON(R)₂,其中每个R彼此独立地为氢或烷基或芳基,更具体地,其中R为甲基、乙基、丙基、丁基或苯基,所有这些均是任选取代的;并且其中R和R可以形成可以含有一个或多个双键并且可以含有一个或多个其他碳原子的环;

[0664] -N(R)₂,其中每个R彼此独立地为氢或烷基或酰基或芳基,更具体地,其中R为甲基、乙基、丙基、丁基、苯基或乙酰基,所有这些均是任选取代的;并且其中R和R可以形成可以含有一个或多个双键并且可以含有一个或多个其他碳原子的环;

[0665] -SR,其中R为氢或烷基或芳基,更具体地,其中R为氢、甲基、乙基、丙基、丁基或苯基,所有这些均是任选取代的;

[0666] -SO₂R或-SOR,其中R为烷基或芳基,更具体地,其中R为甲基、乙基、丙基、丁基或苯基,所有这些均是任选取代的;

[0667] -OCOR,其中R是烷基或芳基;;

[0668] -SO₂N(R)₂,其中每个R彼此独立地为氢或烷基或芳基,所有这些均是任选取代的,并且其中R和R可以形成可以含有一个或多个双键并且可以含有一个或多个其他碳原子的环;和

[0669] -OR,其中R为H、烷基、芳基或酰基,所有这些均是任选取代的。在一个特定的实例中,R可以是产生-OCOR”的酰基,其中R”是氢或烷基或芳基,更具体地,其中R”是甲基、乙基、丙基、丁基或苯基,所有这些均是任选取代的。

[0670] 具体的取代的烷基包括卤代烷基,特别是三卤代甲基,特别是三氟甲基。具体的取代的芳基包括单、二、三、四和五卤素取代的苯基;单-、二-、三-、四-、五-、六-和七-卤素-取代的萘基;3-或4-卤素-取代的苯基、3-或4-烷基-取代的苯基、3-或4-烷氧基取代的苯基、3-或4-RCO取代的苯基、5-或6-卤素-取代的萘基。更具体地,取代的芳基包括乙酰苯基,特别是4-乙酰苯基;氟苯基,特别是3-氟苯基和4-氟苯基;氯苯基,特别是3-氯苯基和4-氯苯

基;甲基苯基,特别是4-甲基苯基;和甲氧基苯基,特别是4-甲氧基苯基。

[0671] 关于含有一个或多个取代基的任何上述基团,应当理解,此类基团不含有任何在空间上不现实和/或在合成上不可行的取代或取代模式。此外,本发明的化合物包括由这些化合物的取代产生的所有立体化学异构体。

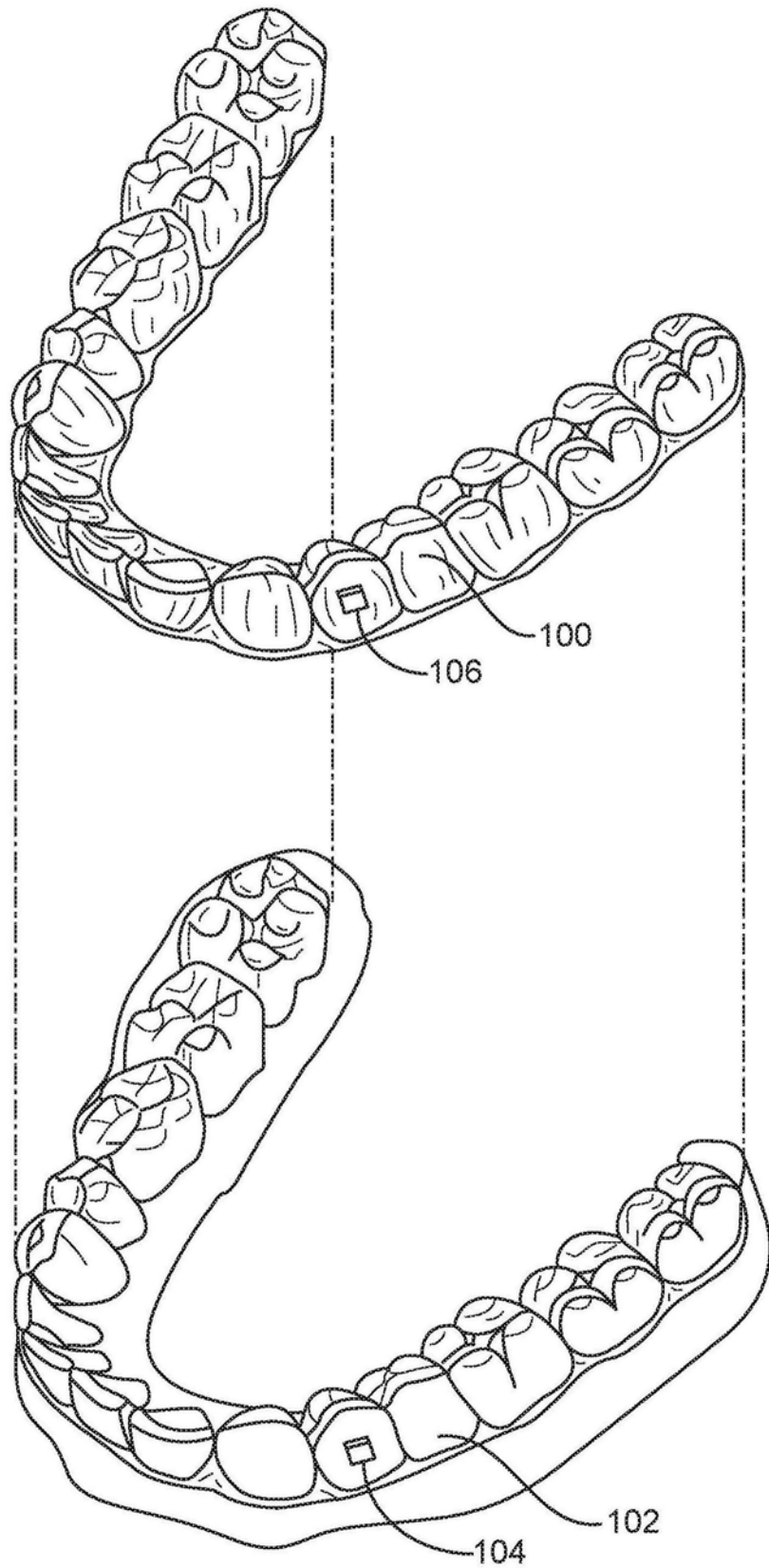


图1A

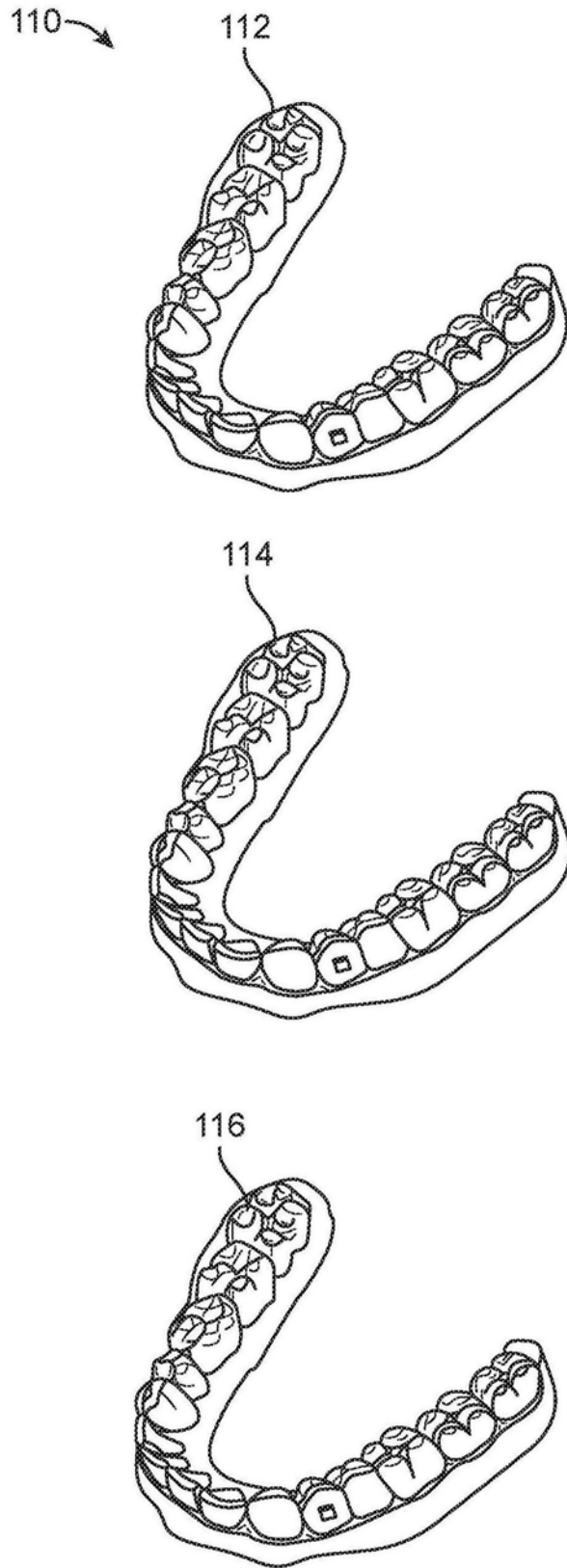


图1B

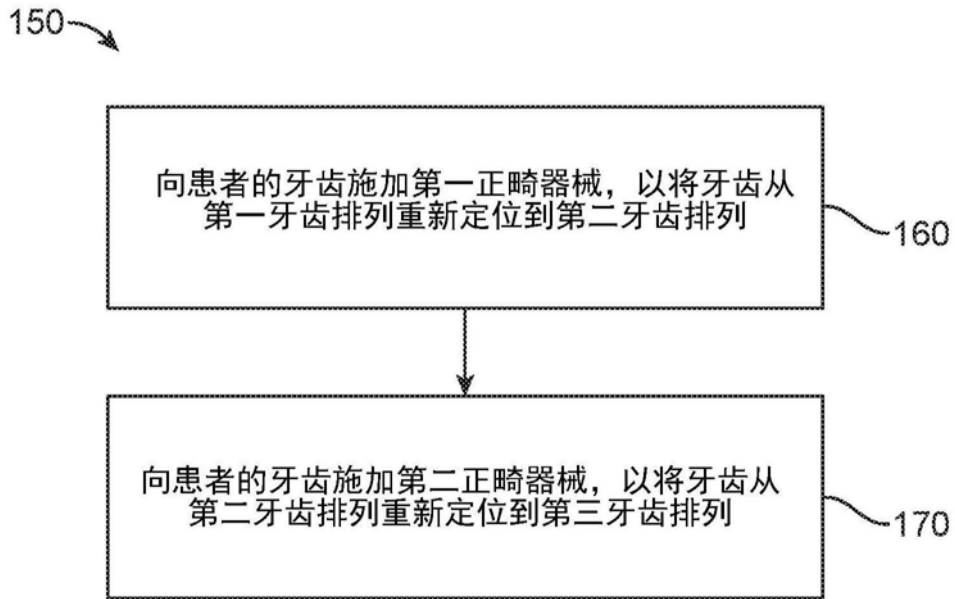


图1C

200 →

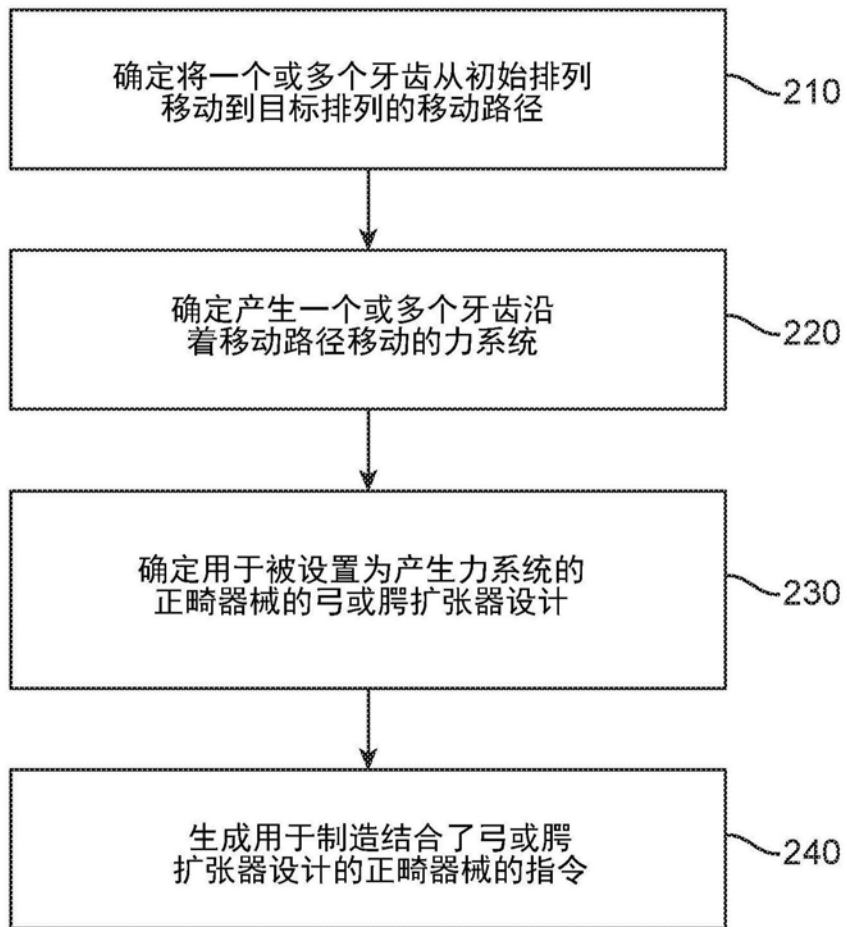


图2

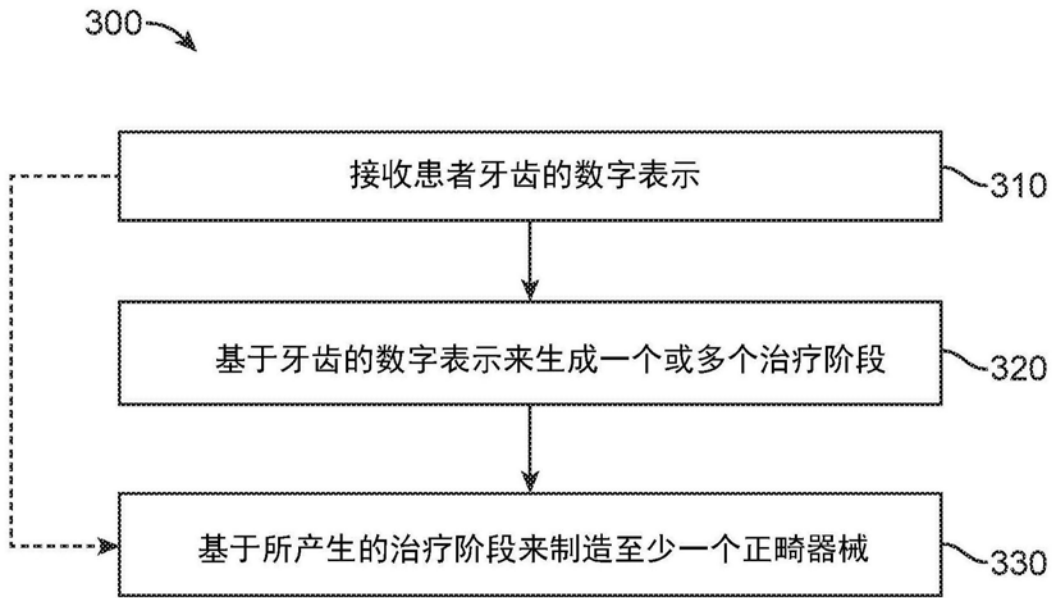


图3

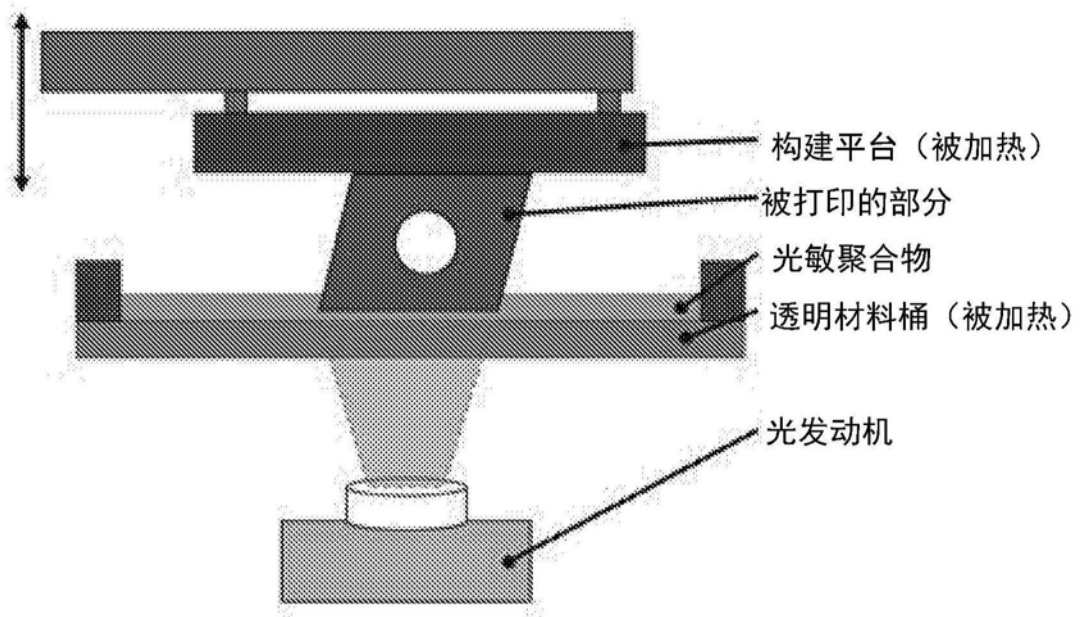


图4

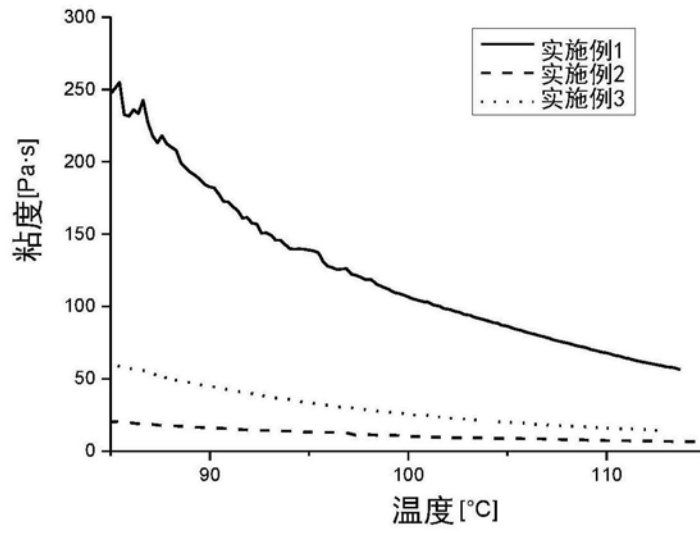


图5a

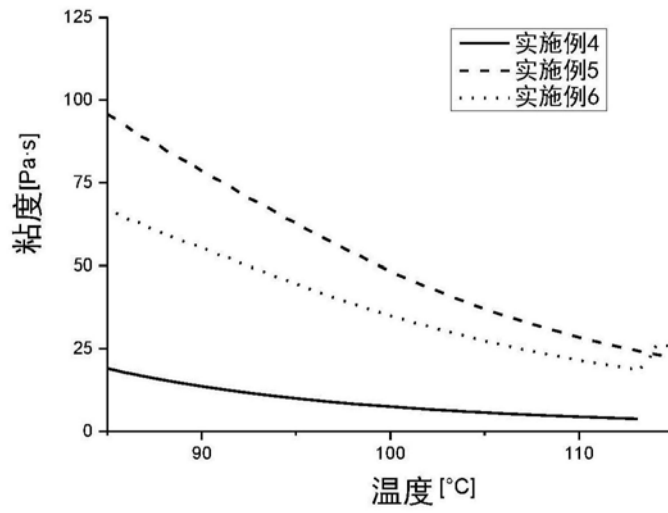


图5b

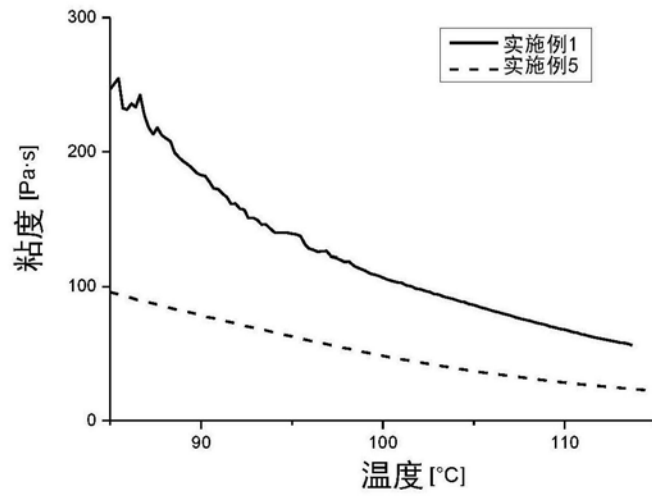


图5c

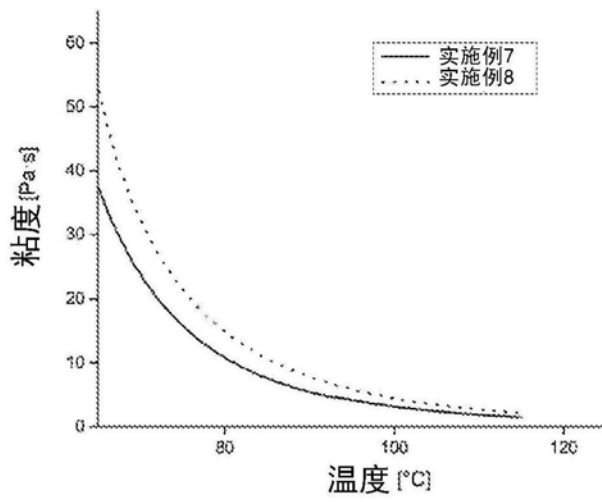


图5d

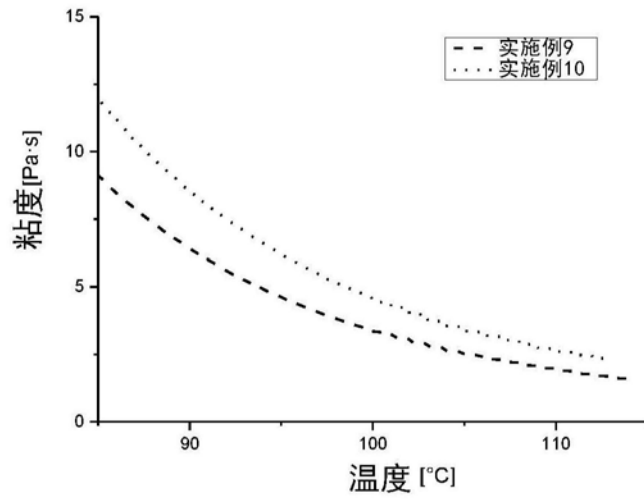


图5e

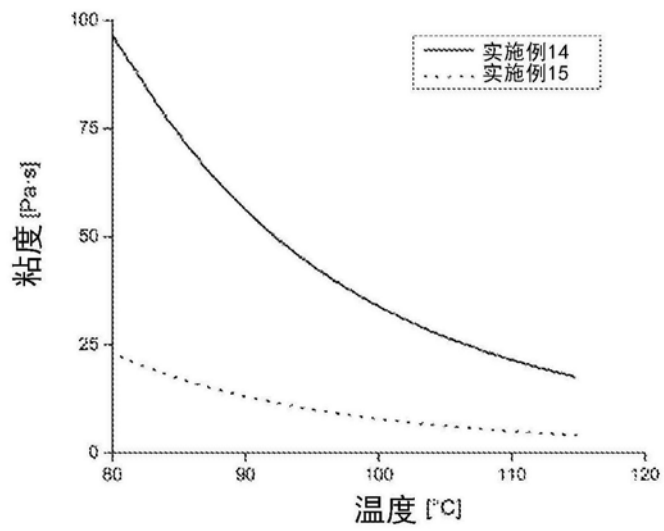


图5f

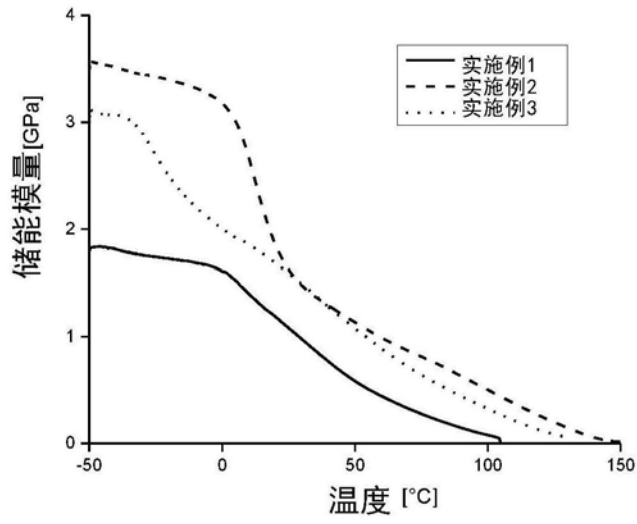


图6a

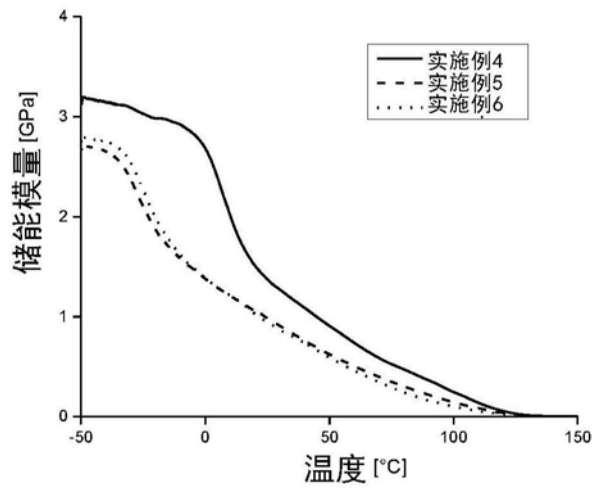


图6b

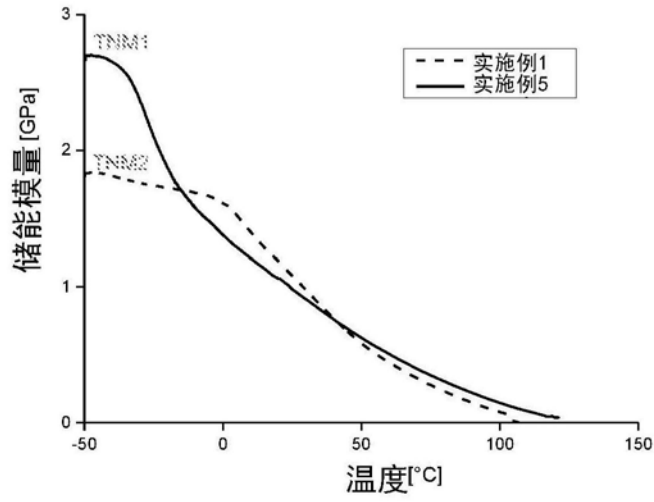


图6c

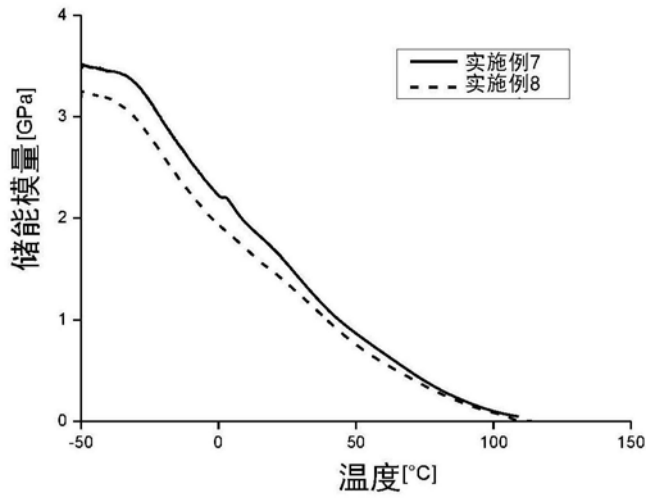


图6d

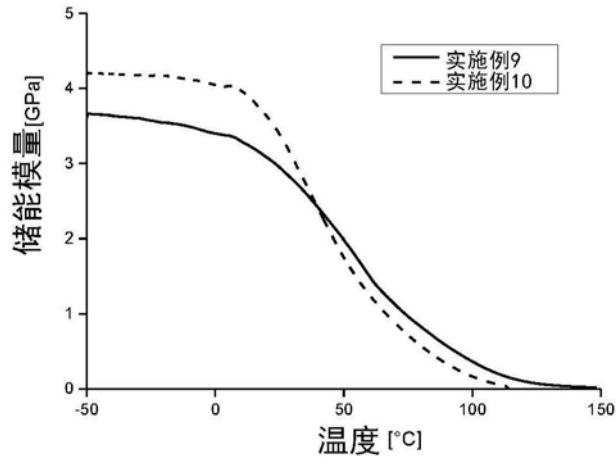


图6e

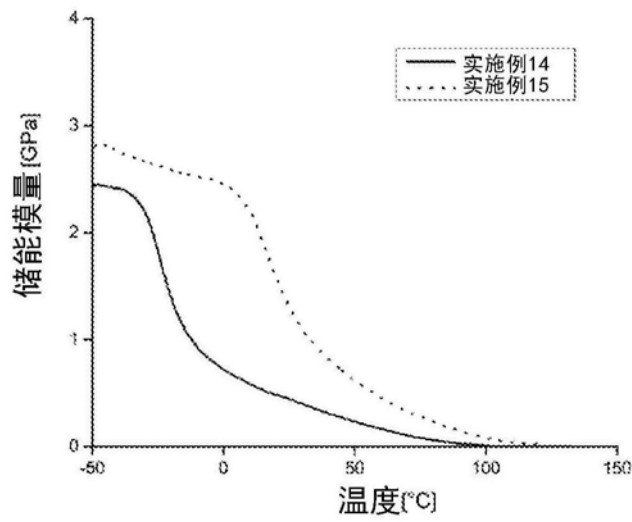


图6f

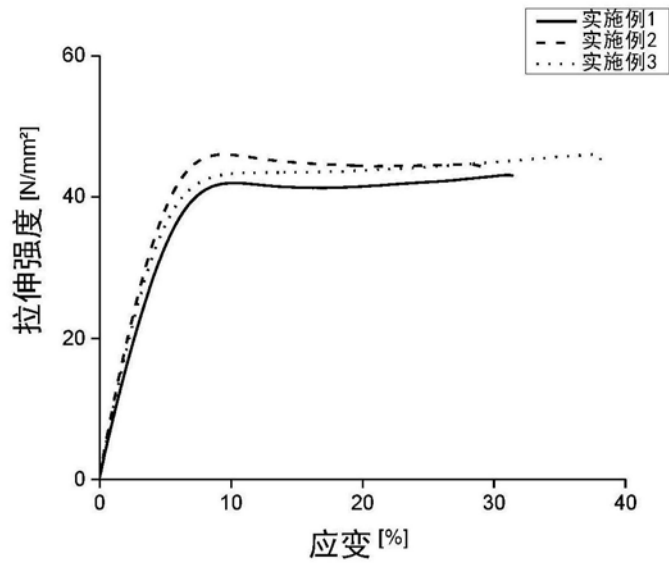


图7a

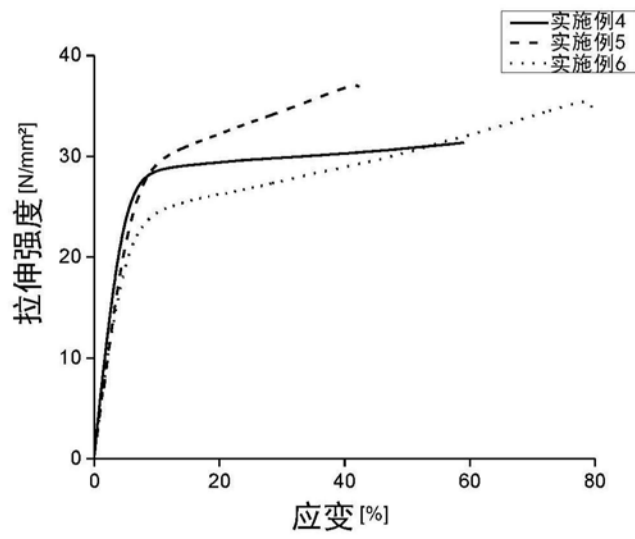


图7b

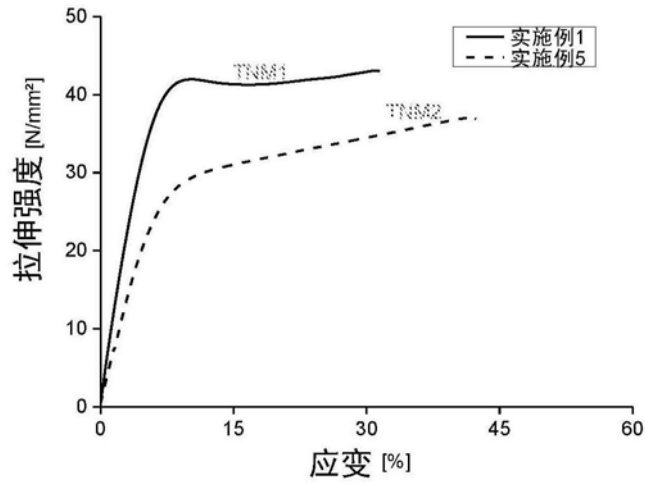


图7c

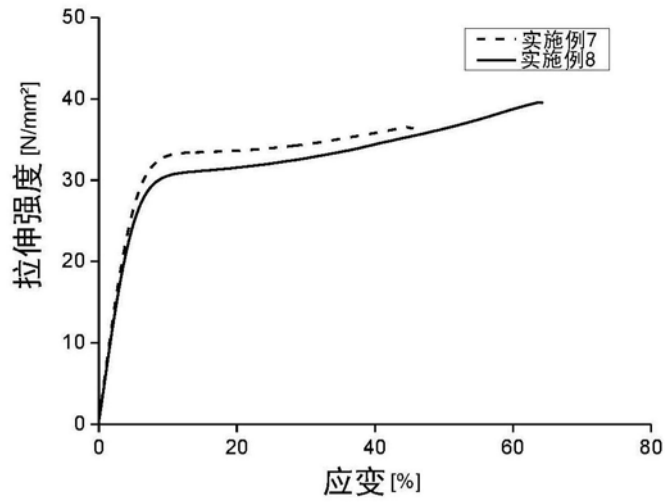


图7d

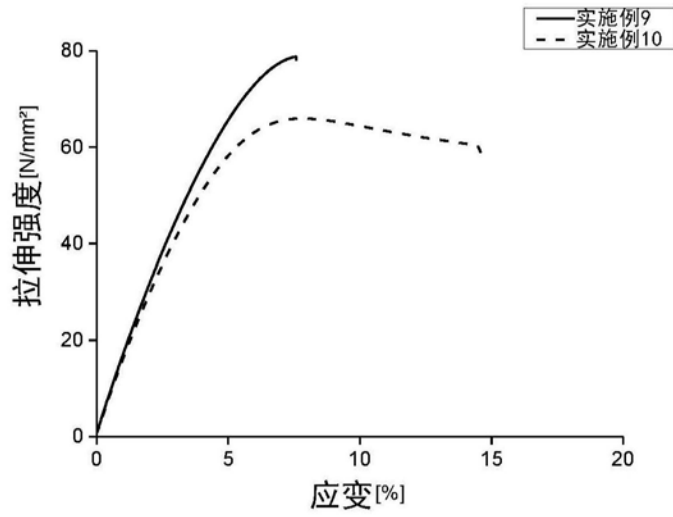


图7e

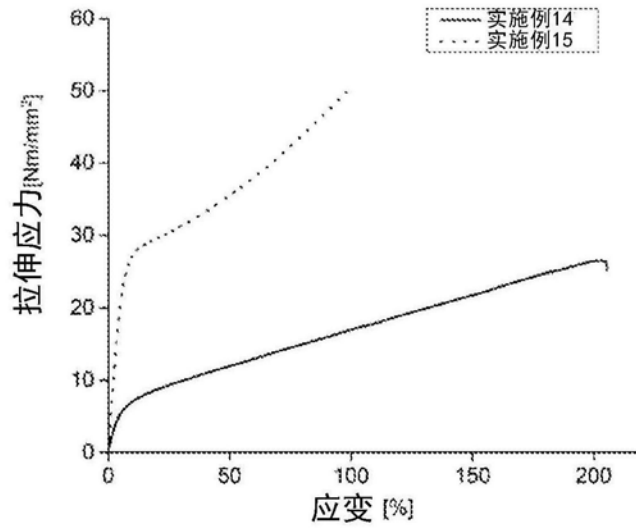


图7f