



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114031707 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 15

(21) 申请号 202010699087.1

C08F 2/44 (2006.01)

(22) 申请日 2020.07.20

C08K 5/37 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G03F 7/004 (2006.01)

申请公布号 CN 114031707 A

B33Y 70/10 (2020.01)

(43) 申请公布日 2022.02.11

### (56) 对比文件

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

CN 110235032 A, 2019.09.13

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

CN 101541837 A, 2009.09.23

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京  
化工研究院

CN 107739439 A, 2018.02.27

CN 106062121 A, 2016.10.26

(72) 发明人 罗俊杰 黄铃 李凤英 蔡春飞

Cristina Lluch等. Rapid Approach to  
Biobased Telechelics through Two One-Pot  
Thiol-Ene Click Reactions.

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限  
公司 11283

《Biomacromolecules》. 2010, 第11卷第1646-  
1653页.

专利代理师 王崇 李婉婉

审查员 韩晶

(51) Int. Cl.

C08F 120/40 (2006.01)

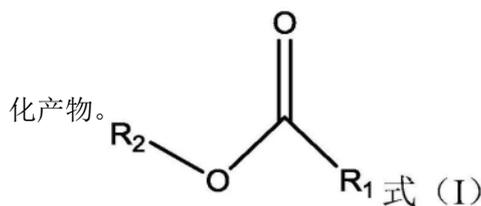
权利要求书4页 说明书11页

### (54) 发明名称

一种固化材料组合物及其应用和固化树脂  
及其制备方法和应用

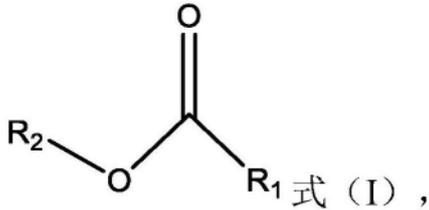
### (57) 摘要

本发明涉及固化材料领域,公开了一种固化  
材料组合物及其应用和固化树脂及其制备方  
法和应用,该组合物中含有组分A和组分B;  
所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-  
5:1;所述组分A选自具有式(I)所示结构的  
化合物中的至少一种,所述组分B选自含有  
至少三个酯基官能团的巯基取代脂肪酸多  
元酯中的至少一种;其中,在式(I)中, $R_1$   
和 $R_2$ 各自独立地选自末端含有双键的  
 $C_{2-15}$ 的烯基。本发明提供的固化材料组  
合物能够通过光固/热固制备固化树脂,无  
氧阻聚现象,可在空气开放环境中快速固  
化,且固化后体积收缩小,能够获得硬度较  
大、耐有机溶剂的固



1. 一种固化材料组合物,其特征在于,该组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-5:1;

所述组分A选自具有式(I)所示结构的化合物中的至少一种,所述组分B选自含有至少三个酯基官能团的巯基取代脂肪酸多元酯中的至少一种;



其中,在式(I)中, $R_1$ 选自末端含有双键的 $C_{5-15}$ 的烯基, $R_2$ 选自末端含有双键的 $C_{4-15}$ 的烯基。

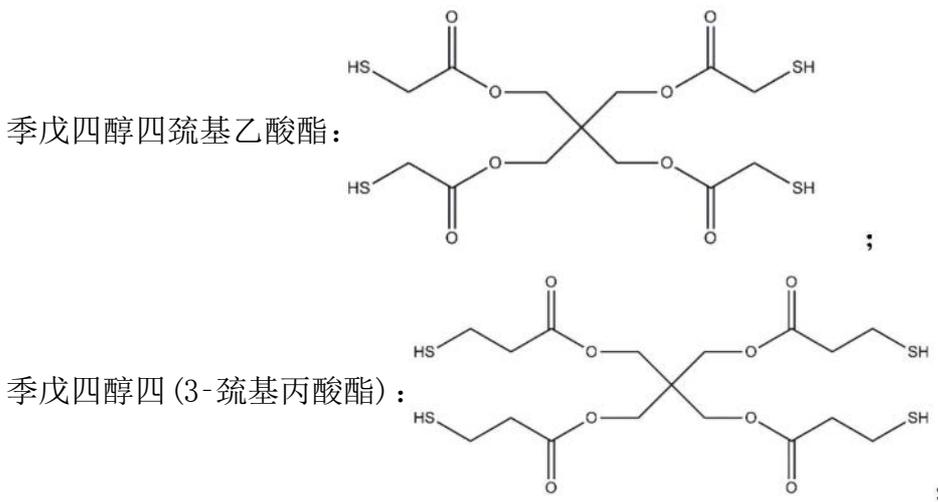
2. 根据权利要求1所述的固化材料组合物,其中,在式(I)中, $R_1$ 选自末端含有双键的 $C_{5-10}$ 的烯基; $R_2$ 选自末端含有双键的丁烯基、末端含有双键的戊烯基、末端含有双键的己烯基和末端含有双键的十一碳烯基。

3. 根据权利要求2所述的固化材料组合物,其中,所述组分A选自5-己烯酸-3-丁烯酯、5-己烯酸-5-己烯酯、5-己烯酸-10-十一烯酯、10-十一烯酸-3-丁烯酯、10-十一烯酸-5-己烯酯、10-十一烯酸-10-十一烯酯中的至少一种。

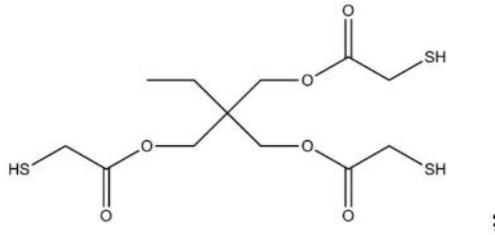
4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的固化材料组合物,其中,所述组分B的巯基取代脂肪酸部分各自独立地选自 $C_{2-5}$ 的巯基取代脂肪酸;所述组分B的多元醇部分选自含有至少三个式 $-(CH_2)_nOH$ 所示的醇羟基的支链烷烃及其脱水缩合物、含有至少三个式 $-(CH_2)_nOH$ 所示的醇羟基的环烷烃及其脱水缩合物、含有至少三个式 $-(CH_2)_nOH$ 所示的醇羟基的芳烃及其脱水缩合物、含有至少三个式 $-(CH_2)_nOH$ 所示的醇羟基的杂环类化合物及其脱水缩合物,其中, $n$ 为1-3的整数。

5. 根据权利要求4所述的固化材料组合物,其中,所述组分B的巯基取代脂肪酸部分选自巯基乙酸和3-巯基丙酸中的至少一种;所述组分B的多元醇部分选自三羟甲基丙烷、季戊四醇、双季戊四醇、肌醇、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯。

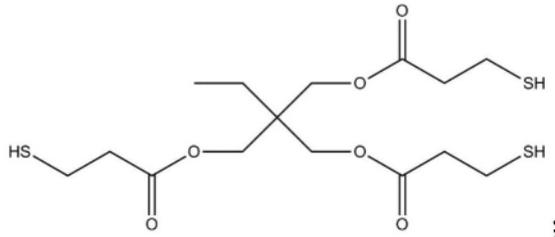
6. 根据权利要求5所述的固化材料组合物,其中,所述组分B选自具有下式所示结构的化合物中的至少一种:



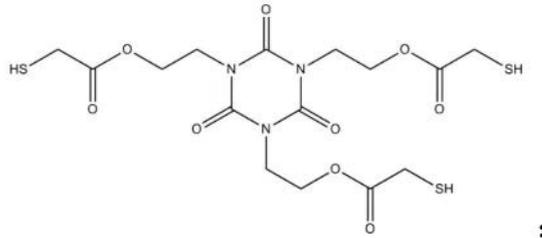
三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯)：



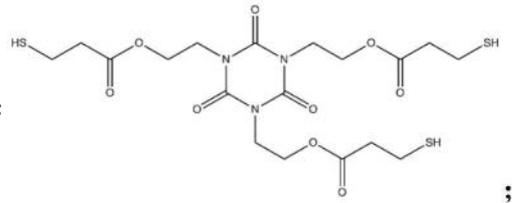
三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)：



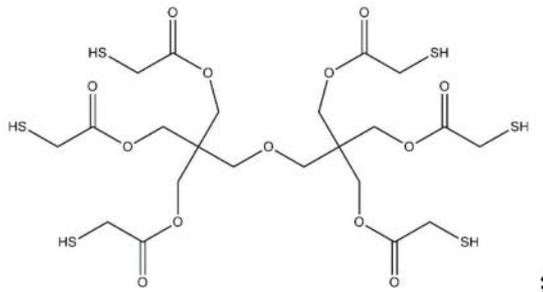
三[2-(巯基乙酸基)乙基]异氰尿酸酯：



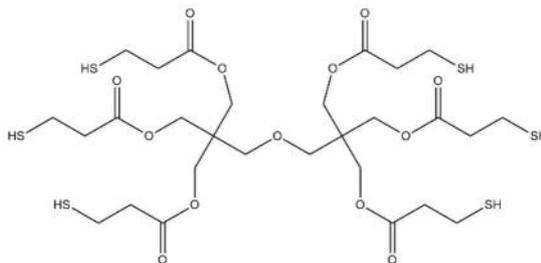
三[2-(3-巯基丙酸基)乙基]异氰尿酸酯：



六(巯基乙酸)二季戊四醇酯：



六(3-巯基丙酸)二季戊四醇酯：



7. 根据权利要求6所述的固化材料组合物,其中,所述组分B选自季戊四醇四巯基乙酸酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)和六(3-巯基丙酸)二季戊四醇酯中的至少一种。

8. 根据权利要求1-3中任意一项所述的固化材料组合物,其中,所述固化材料组合物选自以下组合物中的至少一种：

组合物1:所述固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-3:1;且所述组分A为5-己烯酸-3-丁烯酯,所述组分B为季戊四醇四巯基乙酸酯;

组合物2:所述固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-3:1;且所述组分A为5-己烯酸-5-己烯酯,所述组分B为季戊四醇四(3-巯基丙酸酯);

组合物3:所述固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-2:1;且所述组分A为5-己烯酸-10-十一烯酯,所述组分B为三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯);

组合物4:所述固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-2:1;且所述组分A为10-十一烯酸-3-丁烯酯,所述组分B为三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯);

组合物5:所述固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-5:1;且所述组分A为10-十一烯酸-3-丁烯酯,所述组分B为六(3-巯基丙酸)二季戊四醇酯;

组合物6:所述固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-5:1;且所述组分A为10-十一烯酸-5-己烯酯,所述组分B为六(3-巯基丙酸)二季戊四醇酯;

组合物7:所述固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-2:1;且所述组分A为10-十一烯酸-10-十一烯酯,所述组分B为三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯);

组合物8:所述固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-5:1;且所述组分A为10-十一烯酸-10-十一烯酯,所述组分B为六(3-巯基丙酸)二季戊四醇酯;

组合物9:所述固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-3:1;且所述组分A为5-己烯酸-10-十一烯酯,所述组分B为季戊四醇四(3-巯基丙酸酯);

组合物10:所述固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-3:1;且所述组分A为10-十一烯酸-3-丁烯酯,所述组分B为季戊四醇四巯基乙酸酯。

9. 权利要求1-8中任意一项所述的固化材料组合物在制备固化树脂中的应用。

10. 一种制备固化树脂的方法,其特征在于,该方法包括:在引发剂存在下,将权利要求1-8中任意一项所述的固化材料组合物中的各组分进行固化反应。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述引发剂为光引发剂;

和/或,所述固化反应的条件包括:在紫外光存在下进行。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述光引发剂选自二苯甲酮、安息香二甲醚、安息香乙醚、二苯基乙酮和 $\alpha, \alpha$ -二乙氧基苯乙酮中的至少一种;

和/或,所述紫外光的光源为汞灯,所述紫外光的中心波长为 $365 \pm 5\text{nm}$ 。

13. 根据权利要求10所述的方法,其中,所述引发剂为热引发剂;

和/或,所述固化反应的条件包括:温度为 $60-140^\circ\text{C}$ 。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述热引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化月桂酰、过氧化二苯甲酰和过氧化苯甲酸叔丁酯中的至少一种。

15. 由权利要求10-14中任意一项所述的方法制备得到的固化树脂。

16. 权利要求15所述的固化树脂在光刻胶、3D打印、建筑、医疗、汽车和电子制造领域中的应用。

## 一种固化材料组合物及其应用和固化树脂及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及固化材料领域,具体涉及一种固化材料组合物、所述固化材料组合物在制备固化树脂中的应用、一种制备固化树脂的方法及由该方法制备得到的固化树脂,所述固化树脂在光刻胶、3D打印、建筑、医疗、汽车和电子制造领域中的应用。

### 背景技术

[0002] 光固化材料和热固化材料,可用作涂料、油墨、胶黏剂、粘接剂等,广泛应用于建筑、医疗、汽车、电子制造等领域。

[0003] 目前使用较多的光、热固化材料体系为丙烯酸类物质,以丙烯酸类预固化物配以引发剂、活性稀释剂等组分制得固化树脂。但是,这类固化材料存在一些缺陷,例如氧阻聚现象突出、固化后体积收缩率高、固化体系中存在较大量小分子稀释剂,对材料性能和环保与健康不利。

[0004] 目前,研究者发现,天然动植物脂肪酸中的不饱和脂肪酸,通常情况下难以发生交联反应,但可与巯基发生硫烯“点击”反应,在光、热条件下均可实现固化,且反应过程受氧、水影响较小。所以基于不饱和脂肪酸和含巯基官能团的物质构建的天然成分固化体系,具有组分简单、制备过程简便、环境相对友好等特点。

[0005] 但是,由于大多数不饱和脂肪酸如油酸、蓖麻油酸等,双键反应活性较低,加之不饱和脂肪酸的甘油三酯分子较大,自由基反应碰撞概率小,所以,由这类不饱和脂肪酸构成的固化体系虽然具有组分简单、制备过程简便、环境相对友好等特点,但是固化反应速率较低,限制了其进一步应用。

[0006] 此外,传统的固化配方多为双官能度可聚合单体,固化后高聚物为线性分子,可能出现硬度小、固化不完全等情况。

[0007] 同时,近年来兴起的3D打印技术,对固化材料的固化速度、固化后的固化产物的力学性能如硬度以及环境友好性等提出了更高的要求。

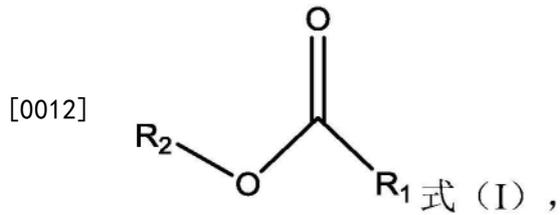
[0008] 因此,开发一种新的能够光/热引发聚合固化的固化材料体系,不仅能够克服现有丙烯酸酯类固化材料的缺点,同时满足固化材料的其它现实需求具有重要意义。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种无氧阻聚现象、固化后体积收缩小且能够制得硬度较大的固化产物的固化材料组合物。

[0010] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种固化材料组合物,该组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-5:1;

[0011] 所述组分A选自具有式(I)所示结构的化合物中的至少一种,所述组分B选自含有至少三个酯基官能团的巯基取代脂肪酸多元酯中的至少一种;



[0013] 其中,在式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地选自末端含有双键的 $C_{2-15}$ 的烯基。

[0014] 本发明第二方面提供前述第一方面所述的固化材料组合物在制备固化树脂中的应用。

[0015] 本发明第三方面提供一种制备固化树脂的方法,该方法包括:在引发剂存在下,将前述第一方面所述的固化材料组合物中的各组分进行固化反应。

[0016] 本发明第四方面提供由前述第三方面所述的方法制备得到的固化树脂。

[0017] 本发明第五方面提供前述第四方面所述的固化树脂在光刻胶、3D打印、建筑、医疗、汽车和电子制造领域中的应用。

[0018] 本发明提供的固化材料组合物能够通过光固/热固制备固化树脂,无氧阻聚现象,在空气开放环境即可固化;固化反应彻底、固化后体积收缩小;并且能够制备得到硬度较大、耐有机溶剂(如氯仿、四氢呋喃、环己烷)的固化产物,能够广泛应用于光刻胶、3D打印、建筑、医疗、汽车和电子制造领域等领域。

[0019] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细描述。

### 具体实施方式

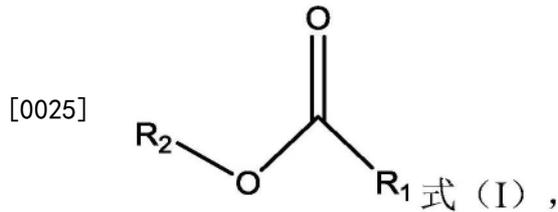
[0020] 在本文中披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0021] 本发明中,所述烯基是指烯烃失去一个氢原子后的残基,所述末端含有双键的 $C_{2-15}$ 的烯基是指双键位于碳链末端的碳原子数为2-15的烯基,可以是直链的也可以是含有支链的;所述 $C_{2-10}$ 的烯基和所述 $C_{2-11}$ 的烯基具有与前述 $C_{2-15}$ 的烯基相同的定义,仅是碳原子数的不同,在此不再一一赘述。

[0022] 本发明中,所述组分A和所述组分B的含量摩尔比是根据所述组分A中含有的末端不饱和双键和所述组分B中含有的巯基官能团的个数确定的,例如当所述组分B为季戊四醇四巯基乙酸酯时,所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-3:1;当所述组分B为三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯,所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-2:1,但是需要说明的是,由于存在称量等误差,在本发明所述范围进行 $\pm 10\%$ 的波动是允许的,本领域技术人员不应理解为对本发明的限制。

[0023] 如前所述,本发明的第一方面提供了一种固化材料组合物,该组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-5:1;

[0024] 所述组分A选自具有式(I)所示结构的化合物中的至少一种,所述组分B选自含有至少三个酯基官能团的巯基取代脂肪酸多元酯中的至少一种;



[0026] 其中,在式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地选自末端含有双键的 $C_{2-15}$ 的烯基。

[0027] 本发明中,所述多元酯是指含有至少三个酯基官能团的化合物。

[0028] 本发明中,所述巯基取代脂肪酸多元酯是指形成酯基官能团的脂肪酸部分均为被一个巯基取代的巯基取代脂肪酸,本领域技术人员应该理解的是,由于所述组分B为含有至少三个酯基官能团的多元酯,因此所述组分B为含有至少三个巯基的多元酯类化合物。

[0029] 本发明提供的固化材料组合物能够通过光固和/或热固制备固化树脂,固化过程中无氧阻聚现象,在空气开放环境中即可快速固化。

[0030] 特别地,本发明提供的固化材料组合物能够制备得到硬度较大的固化产物,能够广泛应用于光刻胶、3D打印、建筑、医疗、汽车和电子制造领域等领域。

[0031] 并且,本发明提供的固化材料组合物在不需要例如对苯二酚等阻聚剂和例如丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等稀释剂的条件下仍然能够通过光固和/或热固制备得到固化树脂。

[0032] 根据本发明一种优选的具体实施方式,式(I)中, $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地选自末端含有双键的 $C_{2-11}$ 的烯基。

[0033] 优选地,在式(I)中, $R_1$ 选自末端含有双键的 $C_{2-10}$ 的烯基; $R_2$ 选自末端含有双键的丙烯基、末端含有双键的丁烯基、末端含有双键的戊烯基、末端含有双键的己烯基和末端含有双键的十一碳烯基。

[0034] 为了获得固化反应速度更快的固化材料组合物,更优选地,所述组分A选自5-己烯酸-3-丁烯酯、5-己烯酸-5-己烯酯、5-己烯酸-10-十一烯酯、10-十一烯酸-3-丁烯酯、10-十一烯酸-5-己烯酯、10-十一烯酸-10-十一烯酯、甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯中的至少一种。

[0035] 本发明中,对所述组分A的获得方法没有特别限制,可以根据所述组分A的结构式,采用本领域常规的方法进行制备得到,例如在溶液中(如甲苯),在催化剂(如硫酸、对甲苯磺酸)存在下,将末端含有双键的直链的或含有支链的不饱和脂肪酸(如10-十一烯酸、9-癸烯酸、8-壬烯酸、7-辛烯酸、6-庚烯酸、5-己烯酸、4-戊烯酸、3-丁烯酸、甲基丙烯酸和丙烯酸)和末端含有双键的直链的或含有支链的不饱和脂肪醇(如2-丙烯-1-醇、3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1-醇、10-十一烯-1-醇)进行酯化反应得到,同时在所述组分A的制备操作过程中还包括碱洗、去除溶剂等本领域技术人员公知的后处理操作,本发明在此处不再一一详述,并且本发明在后文中列举了一种具体的制备过程,本领域技术人员不应理解为对本发明的限制。

[0036] 根据本发明又一种优选的具体实施方式,在所述组分B中,所述组分B的巯基取代脂肪酸部分各自独立地选自 $C_{2-5}$ 的巯基取代脂肪酸;所述组分B的多元醇部分选自含有至少三个式 $-(CH_2)_nOH$ 所示的醇羟基的支链烷烃及其脱水缩合物、含有至少三个式 $-(CH_2)_nOH$ 所示的醇羟基的环烷烃及其脱水缩合物、含有至少三个式 $-(CH_2)_nOH$ 所示的醇羟基的芳烃及其

脱水缩合物、含有至少三个式  $-(CH_2)_nOH$  所示的醇羟基的杂环类化合物及其脱水缩合物,其中,  $n$  为 1-3 的整数。

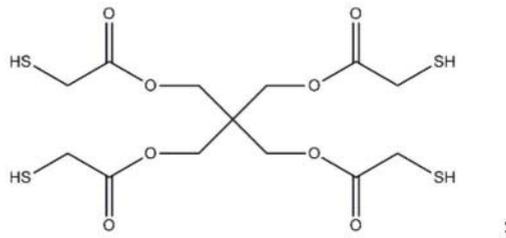
[0037] 本发明中,所述  $C_{2-5}$  的巯基取代脂肪酸是指碳原子数为 2-5 的脂肪酸中的一个氢原子被巯基取代形成的化合物,本发明中,所述组分 B 的巯基取代脂肪酸部分可以相同,也可以不同,本领域技术人员不应理解为对本发明的限制。

[0038] 本发明中,需要说明的是,所述脂肪酸部分选自  $C_{2-5}$  的巯基取代脂肪酸是表示所述脂肪酸部分选自  $C_{2-5}$  的巯基取代脂肪酸形成的相应结构,所述多元醇部分同理,本领域技术人员不应理解为对本发明的限制。

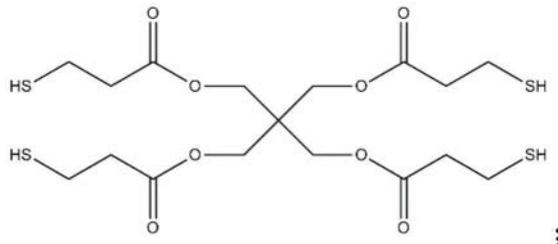
[0039] 优选地,所述组分 B 的巯基取代脂肪酸部分选自巯基乙酸和 3-巯基丙酸中的至少一种;所述组分 B 的多元醇部分选自三羟甲基丙烷(或称为 2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇)、季戊四醇、双季戊四醇、肌醇(或称六羟基环己烷、六羟基环己烷)、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯(或称 1,3,5-三(2-羟乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮)。

[0040] 为了采用所述固化材料组合物制备固化树脂的固化反应速度更快,更优选地,所述组分 B 选自具有下式所示结构的化合物中的至少一种:

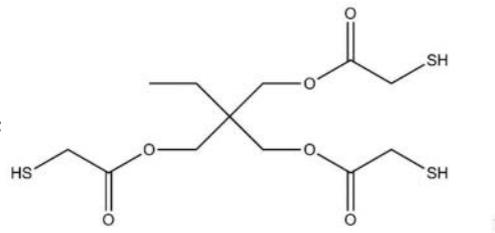
[0041] 季戊四醇四巯基乙酸酯:



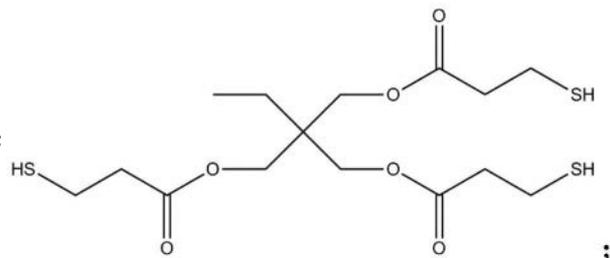
[0042] 季戊四醇四(3-巯基丙酸酯):



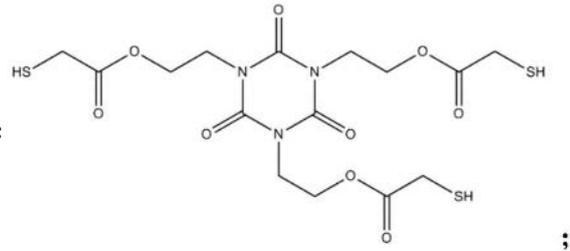
[0043] 三羟甲基丙烷三(2-巯基乙酸酯):



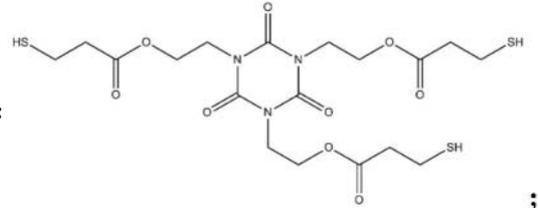
[0044] 三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯):



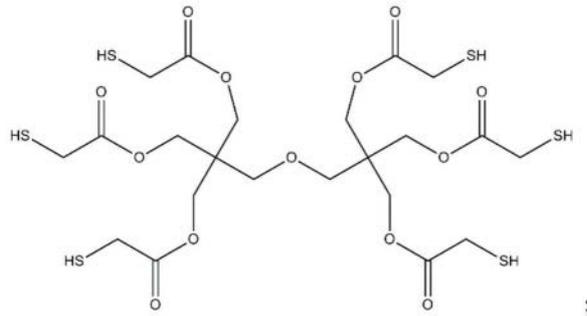
[0045] 三[2-(巯基乙酸基)乙基]异氰尿酸酯:



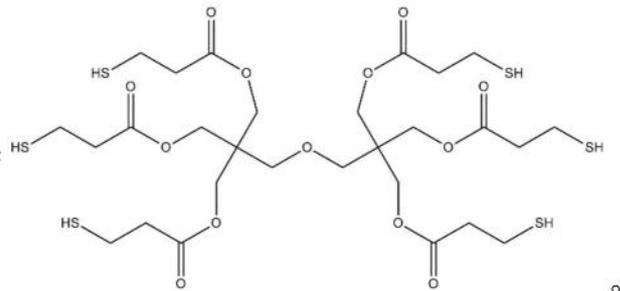
[0046] 三[2-(3-巯基丙酸基)乙基]异氰尿酸酯:



[0047] 六(巯基乙酸)二季戊四醇酯:



[0048] 六(3-巯基丙酸)二季戊四醇酯:



[0049] 更进一步优选地,所述组分B选自季戊四醇四巯基乙酸酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)和六(3-巯基丙酸)二季戊四醇酯中的至少一种。

[0050] 本发明中对所述组分B的获得方式没有特别限制,可以通过商购获得,也可以根据结构式的特点,采用本领域现有的方法制备得到,例如将含有至少三个羟基的多元醇与含有巯基的脂肪酸进行酯化反应得到,又如将脂肪酸多元醇酯经巯基取代反应得到,也可以根据组分B的结构式通过其他有机合成路线制备得到。

[0051] 以下提供本发明的所述固化材料组合物的几种优选的具体实施方式:

[0052] 具体实施方式1:

[0053] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-3:1;所述组分A为5-己烯酸-3-丁烯酯;所述组分B为季戊四醇四巯基乙酸酯。

[0054] 具体实施方式2:

[0055] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-3:1;且所述组分A为5-己烯酸-5-己烯酯,所述组分B为季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。

[0056] 具体实施方式3:

[0057] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为

1-2:1;且所述组分A为5-己烯酸-10-十一烯酯,所述组分B为三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)。

[0058] 具体实施方式4:

[0059] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-2:1;且所述组分A为10-十一烯酸-3-丁烯酯,所述组分B为三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)。

[0060] 具体实施方式5:

[0061] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-5:1;且所述组分A为10-十一烯酸-3-丁烯酯,所述组分B为六(3-巯基丙酸)二季戊四醇酯。

[0062] 具体实施方式6:

[0063] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-5:1;且所述组分A为10-十一烯酸-5-己烯酯,所述组分B为六(3-巯基丙酸)二季戊四醇酯。

[0064] 具体实施方式7:

[0065] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-2:1;且所述组分A为10-十一烯酸-10-十一烯酯,所述组分B为三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)。

[0066] 具体实施方式8:

[0067] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-5:1;且所述组分A为10-十一烯酸-10-十一烯酯,所述组分B为六(3-巯基丙酸)二季戊四醇酯。

[0068] 具体实施方式9:

[0069] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-3:1;且所述组分A为5-己烯酸-10-十一烯酯,所述组分B为季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。

[0070] 具体实施方式10:

[0071] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-3:1;且所述组分A为10-十一烯酸-3-丁烯酯,所述组分B为季戊四醇四巯基乙酸酯。

[0072] 具体实施方式11:

[0073] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-3:1;且所述组分A为甲基丙烯酸烯丙酯,所述组分B为季戊四醇四巯基乙酸酯。

[0074] 具体实施方式12:

[0075] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-3:1;且所述组分A为丙烯酸烯丙酯,所述组分B为季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)。

[0076] 具体实施方式13:

[0077] 该固化材料组合物中含有组分A和组分B;所述组分A和所述组分B的含量摩尔比为1-2:1;且所述组分A为丙烯酸烯丙酯,所述组分B为三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)。

[0078] 本发明中,对所述固化材料组合物的制备方法没有特别限制,可以采用本领域常规的方法进行制备,例如可以为将所述组分A和所述组分B进行混合制备得到所述固化材料

组合物；也可以将形成所述组合物中的各组分独立保存，待应用时进行混合或者其它相应处理即可。

[0079] 本发明提供的固化材料组合物能够通过光固/热固制备固化树脂，固化过程中无氧阻聚现象，在空气开放环境中即可快速固化；并且固化反应彻底、固化后体积收缩小；能够制备得到硬度较大的固化产物，作为涂料、油墨、胶黏剂和粘接剂等，广泛应用于光刻胶、3D打印、建筑、医疗、汽车和电子制造领域等领域。

[0080] 并且，本发明提供的固化材料组合物在不需例如对苯二酚等阻聚剂和例如丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等稀释剂的条件下仍然能够通过光固和/或热固制备得到固化树脂。

[0081] 如前所述，本发明的第二方面提供了前述第一方面所述的固化材料组合物在制备固化树脂中的应用。

[0082] 如前所述，本发明的第三方面提供了一种制备固化树脂的方法，该方法包括：在引发剂存在下，将前述第一方面所述的固化材料组合物中的各组分进行固化反应。

[0083] 优选地，所述固化反应为光固化和/或热固化反应。

[0084] 在本发明第三方面所述的方法中，本领域技术人员可以根据所述固化组合物中的各组分的性质合理选择采用光固化和/或热固化反应制备固化树脂，例如当所述固化组合物中的组分A为丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯时，采用光固化反应制备固化树脂。

[0085] 根据本发明一种优选的具体实施方式中，所述引发剂为光引发剂，所述固化反应为光固化反应。

[0086] 优选地，所述光引发剂选自二苯甲酮、安息香二甲醚、安息香乙醚、二苯基乙酮和 $\alpha, \alpha$ -二乙氧基苯乙酮中的至少一种。

[0087] 优选地，所述光固化反应的条件包括：在紫外光存在下进行，所述光固化反应的时间例如为90-180s。

[0088] 优选地，所述紫外光的光源为高压汞灯，所述紫外光的中心波长为 $365 \pm 5\text{nm}$ 。

[0089] 根据本发明另一种优选的具体实施方式中，所述引发剂为热引发剂，所述固化反应为热固化反应。

[0090] 优选地，所述热引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化月桂酰、过氧化二苯甲酰和过氧化苯甲酸叔丁酯中的至少一种。

[0091] 优选地，所述热固化反应的条件包括：温度为 $60-140^\circ\text{C}$ ，更优选为 $80-140^\circ\text{C}$ ，本领域技术人员可以根据所述固化组合物中各组分的性质合理选择固化温度，所述热固化反应的时间例如为120-240s。

[0092] 本发明对所述固化反应的时间没有特别限制，只要能够使得所述固化材料组合物固化完全即可。

[0093] 如前所述，本发明的第四方面提供了由前述第三方面所述的方法制备得到的固化树脂。

[0094] 如前所述，本发明的第五方面提供了前述第四方面所述的固化树脂在光刻胶、3D打印、建筑、医疗、汽车和电子制造领域中的应用。

[0095] 以下将通过实例对本发明进行详细描述。

[0096] 以下实例中，在没有特别说明的情况下，所用原料均为市售品。

[0097] 组分A:甲基丙烯酸烯丙酯(AMA)、丙烯酸烯丙酯(AA)购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;组分A的制备原料:5-己烯酸、10-十一烯酸、3-丁烯-1-醇、5-己烯-1-醇、10-十一烯-1-醇购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

[0098] 组分B:季戊四醇四巯基乙酸酯(PA-4)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)(PP-4)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)(TP-3)、六(3-巯基丙酸)二季戊四醇酯(HP-6)购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;

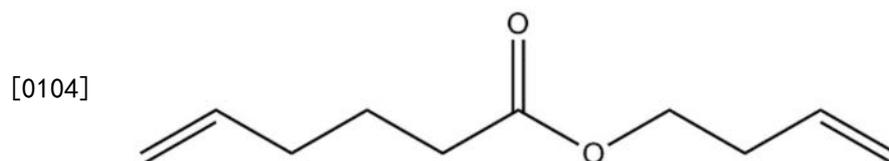
[0099] 热引发剂:偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化月桂酰(LPO)购于百灵威科技有限公司;

[0100] 光引发剂:二苯甲酮(BP)购于百灵威科技有限公司;安息香二甲醚(DMPA)购于阿拉丁公司。

[0101] 制备例1

[0102] 该制备例1用于说明本发明中组合物中组分A(5-己烯酸-3-丁烯酯)的制备

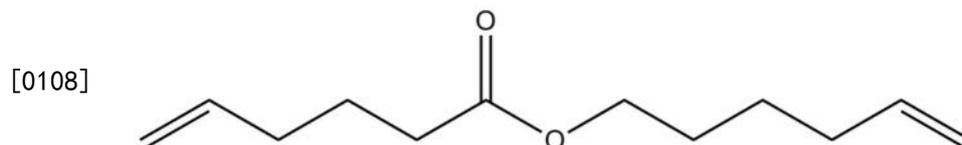
[0103] 在单口烧瓶中加入5-己烯酸68.5mmol、3-丁烯-1-醇72.1mmol和甲苯100mL,加入约0.05g对甲苯磺酸,加热至沸腾回流2h后,当分水器中收集的反应中生成的水到约1.1mL时,停止反应;用旋转蒸发器蒸发去除反应液中甲苯,将残余液溶于正己烷中,加入适量碱性氧化铝以用于吸附酸性组分,充分搅拌后过滤。滤液用10重量%的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液反复洗涤3次,分液收集油相,用旋转蒸发器蒸发去除正己烷,得到5-己烯酸-3-丁烯酯(HA-4),结构式如下:



[0105] 制备例2

[0106] 该制备例2用于说明本发明的固化组合物中组分A(5-己烯酸-5-己烯酯)的制备。

[0107] 在单口烧瓶中加入5-己烯酸66.4mmol、5-己烯-1-醇70.2mmol和甲苯100mL,加入2滴98重量%的浓硫酸,加热至沸腾回流,2h后,当分水器中收集的反应中生成的水到约1.0mL时,停止反应。用旋转蒸发器蒸发去除反应液中甲苯,将残余液溶于正己烷中,加入适量用于吸附酸性组分的碱性氧化铝,充分搅拌后过滤。滤液用10重量%的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液反复洗涤3次,分液收集油相,用旋转蒸发器蒸发去除正己烷,得到5-己烯酸-5-己烯酯(HA-6),结构式如下:

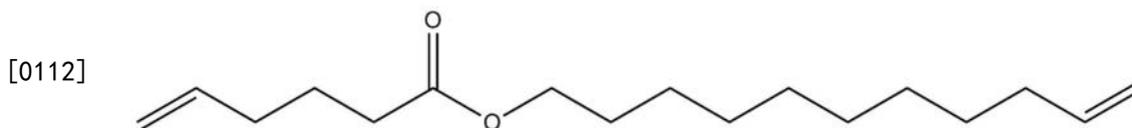


[0109] 制备例3

[0110] 该制备例3用于说明本发明的固化组合物中组分A(5-己烯酸-10-十一烯酯)的制备。

[0111] 在单口烧瓶中加入5-己烯酸67.1mmol、10-十一烯-1-醇73.7mmol和甲苯100mL,加入0.07g对甲苯磺酸,加热至沸腾回流,3.5h后,当分水器中收集的反应中生成的水到约1.1mL时,停止反应。用旋转蒸发器蒸发去除反应液中甲苯,将残余液溶于正己烷中,加入适量用于吸附酸性组分的碱性氧化铝,充分搅拌后过滤。滤液用10重量%的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液反复洗

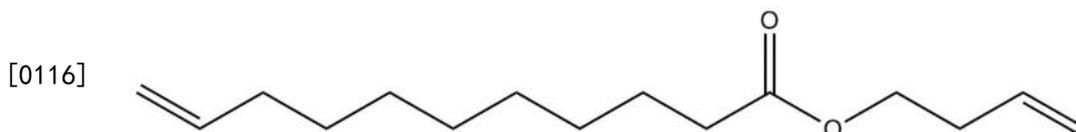
涤3次,分液收集油相,用旋转蒸发器蒸发去除正己烷,得到5-己烯酸-10-十一烯酯(HA-11),结构式如下:



[0113] 制备例4

[0114] 该制备例4用于说明本发明的组合物中组分A(10-十一烯酸-3-丁烯酯)的制备

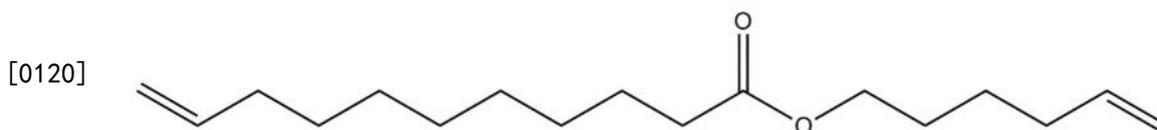
[0115] 在单口烧瓶中加入10-十一烯酸72.3mmol、3-丁烯-1-醇69.3mmol和甲苯100mL,滴加2滴98重量%的浓硫酸,加热至沸腾回流,2.5h后,当分水器中收集的反应中生成的水到约1.2mL时,停止反应。用旋转蒸发器蒸发去除反应液中甲苯,将残余液溶于正己烷中,加入适量用于吸附酸性组分的碱性氧化铝,充分搅拌后过滤。滤液用10重量%的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液反复洗涤3次,分液收集油相,用旋转蒸发器蒸发去除正己烷,得到10-十一烯酸-3-丁烯酯(UDA-4),结构式如下:



[0117] 制备例5

[0118] 该制备例5用于说明本发明的固化组合物中组分A(10-十一烯酸-5-己烯酯)的制备。

[0119] 在单口烧瓶中加入10-十一烯酸77.6mmol、5-己烯-1-醇73.1mmol和甲苯120mL,滴加2滴98重量%的浓硫酸,加热至沸腾回流,4h后,当分水器中收集的反应中生成的水到约1.2mL时,停止反应。用旋转蒸发器蒸发去除反应液中甲苯,将残余液溶于正己烷中,加入适量用于吸附酸性组分的碱性氧化铝,充分搅拌后过滤。滤液用10重量%的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液反复洗涤3次,分液收集油相,用旋转蒸发器蒸发去除正己烷,得到10-十一烯酸-5-己烯酯(UDA-6),结构式如下:

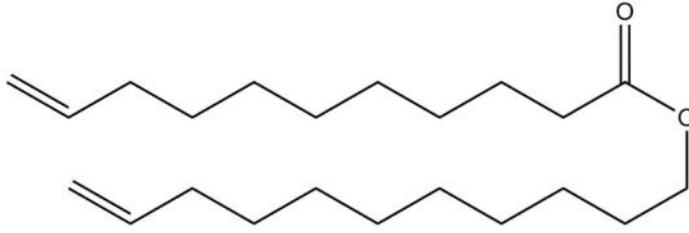


[0121] 制备例6

[0122] 该制备例6用于说明本发明的组合物中组分A(10-十一烯酸-10-十一烯酯)的制备

[0123] 在单口烧瓶中加入10-十一烯酸75.1mmol、10-十一烯-1-醇72.7mmol和甲苯120mL,加入约0.05g的对甲苯磺酸,加热至沸腾回流,5h后,当分水器中收集的反应中生成的水到约1.2mL时,停止反应。用旋转蒸发器蒸发去除反应液中甲苯,将残余液溶于正己烷中,加入适量用于吸附酸性组分的碱性氧化铝,充分搅拌后过滤。滤液用10重量%的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液反复洗涤3次,分液收集油相,用旋转蒸发器蒸发去除正己烷,得到10-十一烯酸-10-十一烯酯(UDA-11),结构式如下:

[0124]



[0125] 实施例1

[0126] 该实施例1用于说明采用本发明的固化材料组合物制备固化树脂

[0127] 采用的固化材料组合物的配方、引发剂的种类和固化反应的条件见表1,具体地:将组合A(HA-4)和组分B(PA-4)按照摩尔比为1:1的比例混合,加入50mL透明玻璃烧杯中,保证混合液体深度为3mm以上,加入热引发剂偶氮二异丁腈(AIBN),在加热条件下进行固化反应,固化反应条件包括:温度为80℃,时间为120s。

[0128] 在没有特别说明的情况下,其余实施例采用与实施例1相似的方法制备固化树脂,不同的是:采用的固化材料组合物的配方、引发剂的种类和固化反应条件与实施例1不同,具体的组合物配方、引发剂的种类和固化反应条件见表1。

[0129] 对比例1

[0130] 采用与实施例1相似的方法制备固化树脂,不同的是:采用的固化材料组合物的配方与实施例1不同,具体地,组分A为三油酸甘油酯代替实施例1中的HA-4,其余均与实施例1相同,制备得到固化树脂,具体的组合物配方见表1。

[0131] 表1

[0132]

实例	组分 A	组分 B	摩尔比例(A:B)	引发剂	固化反应条件	产物特性描述(颜色/状态等)
实施例 1	HA-4	PA-4	1:1	AIBN	加热 80℃, 120s	白色坚硬固体,无收缩,耐有机溶剂
实施例 2	HA-4	PA-4	3:1	AIBN	加热 80℃, 120s	白色坚硬固体,无收缩,耐有机溶剂
实施例 3	HA-6	PP-4	3:1	AIBN	加热 90℃, 120s	白色坚硬固体,无收缩,耐有机溶剂
实施例 4	HA-11	TP-3	2:1	AIBN	加热 90℃, 120s	白色坚硬固体,无收缩,耐有机溶剂
实施例 5	UDA-4	TP-3	1.5:1	LPO	加热 80℃, 120s	白色坚硬固体,无收缩,耐有机溶剂
实施例 6	UDA-4	HP-6	2:1	LPO	加热 80℃, 120s	白色坚硬固体,无收缩,耐有机溶剂
实施例 7	UDA-6	HP-6	1:1	LPO	加热 80℃, 200s	白色坚硬固体,无收缩,耐有机溶剂
实施例 8	UDA-11	TP-3	1.5:1	LPO	加热 80℃, 180s	白色坚硬固体,无收缩,耐有机溶剂
实施例 9	UDA-11	HP-6	5:1	LPO	加热 140℃, 240s	白色坚硬固体,无收缩,耐有机溶剂
实施例 10	HA-4	PA-4	2:1	DMPA	紫外光照, 波长 365nm, 120s	白色坚硬固体,无收缩,耐有机溶剂
实施例 11	HA-6	PP-4	1:1	DMPA	紫外光照, 波长 365nm, 120s	白色坚硬固体,无收缩,耐有机溶剂
实施例 12	HA-11	PP-4	2:1	DMPA	紫外光照, 波长	白色坚硬固体,无收缩,

[0133]

					365nm, 150s	耐有机溶剂
实施例 13	UDA-4	PA-4	1:1	BP	紫外光照, 波长 365nm, 90s	白色坚硬固体, 无收缩, 耐有机溶剂
实施例 14	UDA-4	TP-3	1:1	DMPA	紫外光照, 波长 365nm, 120s	白色坚硬固体, 无收缩, 耐有机溶剂
实施例 15	UDA-11	HP-6	3:1	BP	紫外光照, 波长 365nm, 180s	白色坚硬固体, 无收缩, 耐有机溶剂
实施例 16	AMA	PA-4	2:1	DMPA	紫外光照, 波长 365nm, 90s	白色坚硬固体, 无收缩, 耐有机溶剂
实施例 17	AA	PP-4	2:1	DMPA	紫外光照, 波长 365nm, 90s	白色坚硬固体, 无收缩, 耐有机溶剂
实施例 18	AA	TP-3	2:1	DMPA	紫外光照, 波长 365nm, 120s	白色坚硬固体, 无收缩, 耐有机溶剂
对比例 1	三油酸 甘油酯	PA-4	1:1	AIBN	加热 80°C, 120s	油膏状固体

[0134] 注:表1中无收缩是指液体反应原料在烧杯中固化后,固化产物四周仍紧贴烧杯壁,固化产物体积无减小,无收缩产生的缝隙、裂痕;耐有机溶剂是指固化产物不溶于如氯仿、四氢呋喃、环己烷三种不同极性的有机溶剂。

[0135] 本发明提供的固化材料组合物单体制备简便,组成简单,能够通过光固/热固制备固化树脂,无氧阻聚现象,在空气开放环境即可固化,固化反应彻底,固化后体积收缩小。

[0136] 并且,采用本发明提供的固化材料组合物能够制备得到硬度较大且耐有机溶剂(如氯仿、四氢呋喃、环己烷)的固化产物。

[0137] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。