



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119677630 A

(43) 申请公布日 2025. 03. 21

(21) 申请号 202480003621.7

马库斯·洛依特

(22) 申请日 2024.02.27

(74) 专利代理机构 深圳市百瑞专利商标事务所

(30) 优先权数据

(普通合伙) 44240

102023104907.0 2023.02.28 DE

专利代理师 金辉

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int. Cl.

2025.02.06

B29C 64/282 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

B29C 64/106 (2006.01)

PCT/EP2024/054991 2024.02.27

B29C 64/135 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

B29C 64/268 (2006.01)

W02024/180086 DE 2024.09.06

B33Y 10/00 (2006.01)

(71) 申请人 效洛有限公司

B33Y 30/00 (2006.01)

地址 德国柏林

B33Y 80/00 (2006.01)

(72) 发明人 迪尔克·拉德津斯基

伊夫斯·加姆斯豪森

马丁·赫尔德 尼克拉斯·科尼格

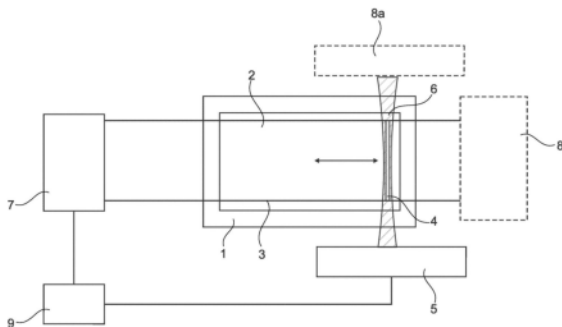
权利要求书5页 说明书27页 附图6页

(54) 发明名称

通过处理光学反应性材料生产光学元件的方法和光学元件

(57) 摘要

通过处理光学反应性材料产生的光学元件。根据本发明,提供了起始材料(3),其具有光学反应性,并填充工作体积(2);该起始材料通过照射具有第一波长的光和与第一波长不同的第二波长的光,在工作体积中进行加工,并且通过光学处理至少改变起始材料的一种材料特性。



1. 一种通过处理光学反应性材料生产光学元件的方法,其包括:
  - 提供起始材料(3),所述起始材料(3)具有光学反应性并且填充工作体积(2);
  - 通过照射第一波长的光和不同于第一波长的第二波长的光,对所述工作体积(2)中的所述起始材料(3)进行光学处理,其中所述起始材料的至少一种材料特性通过光学处理而改变,并且所述光学处理包括以下步骤:
    - 用所述第一波长的光照射填充有所述起始材料(3)的所述工作体积(2)的第一层局部体积;
    - 用所述第二波长的光照射所述工作体积(2)的所述第一层局部体积,其中所述第二波长的光在这种情况下被投影到所述工作体积(2)中;
    - 用所述第一波长的光照射填充有所述起始材料(3)的所述工作体积(2)的第二层局部体积,所述第二层局部体积不同于所述第一层局部体积;
    - 用所述第二波长的光照射所述工作体积(2)的所述第二层局部体积,其中所述第二波长的光在这种情况下被投影到所述工作体积(2)中;
    - 重复上述的步骤,对所述工作体积(2)中的所述起始材料(3)进行分层光学处理,直到待处理的所述起始材料(3)的体积经过光学处理完毕,所述待处理的起始材料(3)的体积全部或部分由所述工作体积(2)包围,在此过程中,由所述起始材料(3)形成生坯;以及
    - 进一步处理所述生坯,使所述光学元件至少部分由所述生坯形成,特别是全部由所述生坯形成。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中对所述生坯的进一步处理包括以下至少一个步骤:
  - 将所述生坯从所述起始材料中取出;
  - 用溶剂和/或单体处理所述生坯;
  - 干燥洗净的所述生坯;以及
  - 对所述生坯进行光化学后固化和/或热后固化。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述溶剂和/或单体包括热引发剂和/或附加光引发剂,所述热引发剂和/或附加光引发剂优选只在一种波长下发生反应。
4. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中对所述生坯的进一步处理包括以下至少一个步骤:
  - 回火所述生坯,
  - 磨削所述生坯,
  - 抛光所述生坯,以及
  - 涂覆所述生坯。
5. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中所述第一波长的光和所述第二波长的光至少在时间重叠期间,同时并一起照射到所述第一层局部体积或所述第二层局部体积中,其中优选地,所述第一波长的光沿着第一照射方向照射,所述第二波长的光沿着与第一照射方向垂直延伸的第二照射方向照射到所述工作体积(2)中的所述起始材料(3)上。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中通过光学处理在所述起始材料(3)中引发多色多光子聚合,从而导致所述起始材料(3)的至少一种材料特性发生变化。
7. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中所述起始材料包括透明有机聚合物和/或无机/有机聚合物复合材料,所述起始材料优选通过光学处理进行固化。

8. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中所述起始材料的粘度为 $10^2$  mPa s 至 $10^7$  mPa s, 和/或屈服强度至少为0.1 Pa。

9. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中所述光学元件的形成包括至少以下一种光学元件的形成: 光学透镜、成像质量透镜、眼内透镜、透镜阵列、漫射器、棱镜、光栅、衍射光学元件和光波导。

10. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中所述起始材料 (3) 包含至少一个功能元件, 而所述光学元件的至少一部分邻接于至少一个功能元件形成。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其中至少一个所述功能元件包括以下元件中的至少一个: 致动器元件、传感器元件、能量源元件、显示器、透镜支架和至少一个预制的额外的光学元件。

12. 根据权利要求10或11所述的方法, 其中至少一个所述功能元件的折射率与所述起始材料折射率的偏差不超过3%。

13. 根据权利要求10至12中至少一项所述的方法, 其中在光学处理过程中, 用所述第一波长的光和所述第二波长的光从至少两侧照射至少一个所述功能元件周围的所述起始材料。

14. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中第一波长的光和/或第二波长的光的照射采用多个光源 (5) 进行, 使得光照射到至少部分重叠的层局部体积中。

15. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中确定是所述第一层局部体积还是所述第二层局部体积受到所述第一波长的照射, 并且根据所述确定, 驱动投影装置 (7), 所述投影装置 (7) 用于将所述第二波长的光投影到所述工作体积中, 从而将所述第二波长的光投影到所述第一层局部体积或所述第二层局部体积中, 特别是以特定的强度分布进行投影。

16. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中所述第一波长的光和所述第二波长的光至少在时间重叠期内, 同时并一起照射到所述第一层局部体积或所述第二层局部体积中。

17. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中所述第一层局部体积和所述第二层局部体积在所述工作体积 (2) 中形成所述起始材料 (3) 的邻接层局部体积, 其中所述第一层局部体积和所述第二层局部体积选择按照以下局部体积的配置之一形成: 在边缘处重叠、在边缘处邻接、在边缘处彼此间隔。

18. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中所述第一波长的光通过多个光发生器照射从而产生光段, 所述多个光发生器从包含所述工作体积的工作容器的不同侧照射所述工作体积, 并且通过部分光束的叠加产生进行投影的所述光段。

19. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中所述第一波长的光通过四个光发生器照射从而产生光段, 所述四个光发生器特别是成对地相对设置, 从包含所述工作体积的工作容器的不同侧面照射所述工作体积, 并且通过部分光束的叠加产生进行投影的所述光段。

20. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中至少创建了两个不同方向的所述光段, 特别是在所述工作体积内重叠的至少两个不同方向的所述光段。

21. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中为了在所述工作体积中形成所述

光段,所述第一波长的光通过旋转运动照射到所述工作体积中。

22. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中借助光探测器(8a;8b)观察所述起始材料(3)的光学处理过程,所述光探测器(8a;8b)特别是照相机或光电探测器。

23. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中通过光学处理在所述起始材料(3)中引发多色多光子聚合,从而导致所述起始材料(3)的至少一种材料特性发生变化。

24. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中所述第一波长的光首先照射在所述第一层局部体积中,然后照射在所述第二层局部体积中,所述第一波长的光具有的分布在至少以下一个光参数方面基本均匀或非均匀:光强度和光颜色。

25. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中在所述工作体积(2)内形成所述光段,特别是形成所述第一波长的光的光段,在所述光段在所述工作体积(2)中移动的过程中连续进行聚焦校正,特别是对所述第二波长的光连续进行聚焦校正。

26. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中所述起始材料在照射前要经过至少一道去除杂质的工序,尤其是去除颗粒杂质的工序,所述工序尤其包括通过过滤装置对所述起始材料进行过滤。

27. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中对所述生坯的进一步处理,特别是对所述生坯的后固化,是在保护气体环境下进行的,特别是在氩气、二氧化碳或氮气环境下进行的,从而使所述光学元件至少部分地由所述生坯形成,特别是完全地由所述生坯形成。

28. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中对所述生坯的进一步处理包括通过至少一种附加光引发剂对所述生坯进行光化学后固化,其中附加光引发剂配置为在不同于第一波长和第二波长的波长下进行引发所述生坯的光化学后固化的光化学反应。

29. 根据权利要求28所述的方法,其中所述附加光引发剂是 $\alpha$ -二酮,特别是樟脑醌,或者包含至少一种 $\alpha$ -二酮,特别是包含樟脑醌。

30. 根据权利要求28或29所述的方法,其中以介于第一波长和第二波长之间波长照射所述附加光引发剂。

31. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中对所述生坯的进一步处理包括用所述溶剂和/或单体处理生坯,特别是用于清洗所述生坯,其中使用的所述溶剂和/或单体的摩尔质量大于或等于200g/mol。

32. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中对所述生坯的进一步处理包括用所述溶剂和/或单体处理所述生坯,特别是用于清洗所述生坯,其中使用高挥发性溶剂和/或高挥发性单体。

33. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中使用的所述起始材料不含无机和/或有机颗粒,特别是不含直径大于50 $\mu\text{m}$ 的无机和/或有机颗粒。

34. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中使用的所述起始材料只含有有机组分。

35. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中使用的所述起始材料不含有有机聚合物。

36. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法,其中待生产的所述光学元件具有主延伸平面,所述主延伸平面具有平面几何形状,其中所述光学元件的构造方向选择为与所述主延伸平面成一定角度,特别是成直角。

37. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中所述第一波长小于或等于400nm, 特别是小于或等于375nm, 和/或所述第二波长大于400nm, 优选大于500nm。

38. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中所述起始材料和/或所述光引发剂和/或共引发剂不含胺键, 或者所述起始材料和/或光引发剂和/或共引发剂中含有的一个或多个胺键不超过10重量%。

39. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中使用至少一个第一照射装置, 所述第一照射装置配置为将所述第一波长的光照射到所述工作体积(2)中, 从而在所述工作体积中产生至少一个第一光投影, 其中所述至少一个第一光投影包括多个光束, 所述多个光束在至少一个光平面上穿过所述工作体积(2); 以及

使用至少一个光调制装置, 所述光调制装置与至少一个所述第一照射装置相关联, 其中至少一个所述光调制装置配置为调制位于所述至少一个光平面中的多个光束中的两个或多个光束的体积延伸方向, 使所述两个或多个光束相对于彼此以不平行排列的方式延伸。

40. 根据权利要求39所述的方法, 其中至少一个所述光调制装置包括一个或多个光学元件, 其中每个所述光学元件配置为改变入射光束的原始体积延伸方向, 以产生具有不同于所述原始体积延伸方向的体积延伸方向的光束。

41. 根据权利要求40所述的方法, 其中所述光学元件配置为光学透镜或者包括光学透镜, 特别是微透镜, 和/或光学漫射元件, 特别是椭圆形漫射元件。

42. 根据前述权利要求中至少一项所述的方法, 其中执行至少一项措施用于改变所述生坯的光学特性, 其中

所述至少一项措施优选包括改变所述生坯的光学特性, 从而导致所述生坯在300nm到2000nm之间、特别是在350nm到900nm之间的波长范围内的至少一个波长的吸收特性降低, 和/或导致所述生坯在300nm到2000nm之间、特别是350nm到900nm之间、特别是400nm到800nm之间的波长范围内的至少一个波长的渗透特性增加。

43. 根据权利要求42所述的方法, 其中所述至少一项所述措施包括对所述生坯进行热处理和/或对所述生坯进行光学处理, 特别是使用电磁辐射照射所述生坯, 和/或对所述生坯进行化学处理。

44. 一种用于处理光学反应材料以生产光学元件的装置, 其包括:

- 工作体积(2), 其配置为用于接收起始材料(3), 所述起始材料(3)具有光学反应性, 并且部分或全部填充所述工作体积(2);

- 照明装置, 其配置为提供第一波长的光和第二波长的光, 用于照射到包含所述起始材料(3)的工作体积(2)上; 以及

其中照明装置配置为对所述工作体积(2)中的所述起始材料(3)进行如下光学处理:

- 用所述第一波长的光照射填充有所述起始材料(3)的所述工作体积(2)的第一层局部体积;

- 用所述第二波长的光照射所述工作体积(2)的第一层局部体积,

- 用所述第一波长的光照射所述工作体积(2)的第二层局部体积, 所述第二层局部体积不同于所述第一层局部体积;

- 用所述第二波长的光照射所述工作体积(2)的所述第二层局部体积; 以及

-重复上述的步骤,对所述工作体积(2)中的所述起始材料(3)进行分层光学处理体积,直到待处理的所述起始材料(3)的体积经过光学处理完毕,所述待处理的起始材料(3)的体积全部或部分由所述工作体积(2)包围。

45.根据权利要求44所述的装置,其中所述照明装置至少包括以下元件之一:Powell透镜或多边形镜或振镜,和/或其中照明装置包括:激光或LED或热光源。

46.根据权利要求44或45所述的装置,其中所述照明装置配置为允许在时间进程中提前处理离所述第二波长的光的光源较远的层。

47.一种根据前述权利要求中至少一项所述的方法生产的光学元件。

## 通过处理光学反应性材料生产光学元件的方法和光学元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过处理光学反应性材料生产光学元件的方法,以及通过该方法生产的光学元件、相应的装置和根据该方法生产的光学元件。

### 背景技术

[0002] 生产光学元件的减材方法,例如铣削、研磨和抛光工件,既费时又费钱。其他成型方法,如玻璃的精密坯料压制或聚合物材料的注塑成型,都会增加制造公差和模具生产的初始成本。相比之下,增材制造工艺在生产任何三维物体时都具有节省材料、时间和成本的优势。

[0003] 光学元件可以通过各种方法以增材方式制造,例如立体光刻或数字光处理。不过,由于工艺的原因,这两种方法都只能分层制造。此外,只能使用低粘度材料,因为低粘度材料具有良好的流动性。曲面在层厚度介于 $10\mu\text{m}$ 和 $100\mu\text{m}$ 之间的情况下,总是会产生几何精度的损失。此外,分层制造会导致密度不均匀,从而导致部件内部的光学和机械性能不均匀。此外,这些方法的分层制造总是与单个流程步骤的较长等待时间相关联,从而导致较长的流程时间。最后,在采用上述方法的情况下,悬挂结构件必须具有支撑结构。制造这些支撑结构不仅耗费时间且材料密集,从而增加了成本,而且这些支撑结构与部件之间的接触点还会进一步降低以这种方式生产的部件的表面质量。虽然可以通过抛光或涂层等后处理步骤进一步提高表面质量,但这也会导致几何精度的下降,而且作为进一步的处理步骤,既耗时又昂贵。

[0004] 在“Continuous Liquid Interphase Production”(CLIP,《自然材料》(Nature Materials),第5卷,第365-369页(2006年))中,从下往上通过透氧膜照射安装体积,从而形成化学抑制区,这样就可以连续制造出各向同性的物体。虽然这种方法比传统的立体光刻法快很多,但这种方法仍然依赖于光敏树脂的流动性,因此不能使用高粘度材料,而高粘度材料非常适合生产具有高机械强度的聚合物。此外,这种方法不可能省略支撑结构,而支撑结构具有上文所述缺点。此外,由于阳离子聚合树脂或硫醇烯树脂不具备氧气抑制功能,因此在树脂的化学性质方面也存在限制。最后,不能使用碱等添加剂,因为这些添加剂会抵消氧气的抑制作用。

[0005] 文件W02014/108364A1公开了一种多喷射方法,其中一层小液滴的光敏树脂以精确定位的方式沉积在表面上,随后通过紫外线照射固化。由于对润湿性能进行了精心控制,因此可以利用各个顶表面的自然曲率,从而获得极高的表面质量,尽管此专利的制造也是分层的。然而,由于工艺的原因,在这种情况下也需使用低粘度材料,而且这种方法仍然只能自由地形成光学表面,并且进一步受到可打印角度和其他几何形状的限制。

[0006] 文件DE102020108375B3公开了一种生产眼内透镜的方法,其步骤如下:提供容器,该容器对电磁照射是透明的,并且在其中放置了可使用电磁照射固化的液体;用一组由电磁照射形成的图像照射液体,每个图像都显示眼内透镜,其中该组图像中的每个图像都以相对于延伸穿过液体的参考平面的不同照射角度照射到液体中,结果液体被固化,固化后

的液体形成眼内透镜。这种方法的局限性在于无法形成高度各向异性的结构或尖锐的边缘,因此结构自由度受到限制。

[0007] 在生产光学元件时,可以通过将一种或多种波长的光照射到起始材料上,对起始材料进行光学处理,从而改变起始材料的至少一种材料特性。因此,这种借助光学处理来固化起始材料本身是已知的。

[0008] 文件US4,041,476描述了一种方法和一种装置,通过这种方法和装置,可以从起始材料中生产出三维体,在此过程中,不同波长的光束照射到起始材料上,并在某些点上重叠。

[0009] 聚合是一种用于生产塑料材料的反应。聚合是对起始材料进行光学处理的一种形式,该反应是通过将光照射到可聚合的起始材料上而引发的。这种可聚合的起始物质或材料也被称为光聚合物。这些聚合物在光线照射下会改变其材料特性。光照射会带来结构变化,例如通过交联使材料光化学固化。例如,光聚合用于3D打印,从而在可聚合的起始材料中将固化材料制造为三维形状的物体。

[0010] 起始材料本身可以是透明的,因此对照射的光不敏感。光引发剂分子被混入其中,吸收光线并引发起始材料的固化。要在不变(自由)体积中处理起始材料,必须在三维体积中定位自由选择点。一种方法是使用特殊的光引发剂,也称为双色光引发剂(W02020/245456A1和W02021/089090A1)。这种双色光引发剂优选是或者完全是通过吸收两个不同波长或两个不同的非重叠波长范围的光子而激发的。双色光引发剂可以通过不同的方式产生。在一种变型中,分子在没有光照射的情况下处于基本/正常状态(A)。在这种状态下,分子在波长 $\lambda_1$ 时有一个吸收带,而在另一个波长 $\lambda_2$ 时则有最小的吸收。

[0011] 然后,分子会进入预激活或激发中间态(B)。预激活或激发中间态是由基本状态A吸收波长为 $\lambda_1$ 的光而产生的。在中间态B中,光引发剂分子具有波长为 $\lambda_2$ 的吸收带。波长 $\lambda_1$ 的吸收带消失。或者,保留波长 $\lambda_1$ 的吸收带。这会产生不期望的、竞争性的跃迁通道而进入状态C。在没有光的情况下,光引发剂分子会回到状态A。或者,光引发剂分子在第三波长 $\lambda_3$ 的光激发后恢复到状态A。这样就可以在状态B中对引发剂进行有针对性的抑制。

[0012] 分子的激发态C是由B通过吸收波长 $\lambda_2$ 产生的。状态C激发了分子周围环境的化学和/或物理变化。没有至B的反向反应,但这是可能的。

## 发明内容

[0013] 本发明所要解决的问题是确定一种通过处理光学反应性材料来生产光学元件的方法,通过这种方法,可以有效地对起始材料进行多维光学处理。

[0014] 作为解决方案,提供了一种通过处理光学反应性材料生产光学元件的方法,以及根据独立权利要求的光学元件。从属权利要求涉及实施例。

[0015] 根据一个方面,提供了一种通过处理光学反应性材料生产光学元件的方法,该方法包括以下步骤:提供起始材料,该起始材料具有光学反应性并且填充工作体积;通过照射第一波长的光和不同于第一波长的第二波长的光,在工作体积中对起始材料进行光学处理,其中起始材料的至少一种材料特性通过光学处理而改变。光学处理包括以下步骤:用第一波长的光照射填充有起始材料的工作体积的第一层局部体积;用第二波长的光照射工作体积的第一层局部体积,其中第二波长的光在这种情况下被投影到工作体积中;用第一波

长的光照射填充有起始材料的工作体积的第二层局部体积,第二层局部体积不同于第一层局部体积;用第二波长的光照射工作体积的第二层局部体积,其中第二波长的光在这种情况下投影到工作体积中;重复前面的步骤,对工作体积中的起始材料进行分层光学处理,直到待处理的所述起始材料的体积经过光学处理完毕,所述待处理的起始材料的体积全部或部分由所述工作体积包围,在此过程中,从起始材料中形成生坯;进一步处理生坯,使所述光学元件至少部分由所述生坯形成,特别是全部由所述生坯形成。

[0016] 该方法尤其包括以下步骤:提供起始材料,该起始材料具有光学反应性并且填充工作体积;通过照射第一波长的光和不同于第一波长的第二波长的光,对工作体积中的起始材料进行光学处理,其中第一波长的光和第二波长的光由照明装置提供,并且其中通过光学处理改变起始材料的至少一种材料特性。光学处理包括以下步骤:用第一波长的光照射填充有起始材料的工作体积的第一层局部体积;用第二波长的光照射工作体积的第一层局部体积,其中第二波长的光在这种情况下由投影装置全部或仅部分投影到工作体积中的第一层局部体积;用第一波长的光照射填充有包括起始材料的起始材料的工作体积的第二层局部体积,第二层局部体积不同于第一层局部体积;用第二波长的光照射工作体积的第二层局部体积,其中第二波长的光在这种情况下由投影装置全部或部分仅投影到工作体积中的第二层局部体积;重复前面的步骤,对工作体积中的起始材料进行分层光学处理,直到待处理的起始材料的体积经过光学处理完毕,待处理的起始材料的体积全部或部分由工作体积包围,在此过程中,从起始材料中形成生坯(坯料);进一步处理生坯,使光学元件至少部分由生坯形成,特别是全部由生坯形成。

[0017] 另一个方面是提供一种光学元件,该光学元件通过上述方法生产。

[0018] 这种方法可以高效地生产光学元件。在这种情况下,起始材料在第一波长和第二波长的光照射之前就已经进入并充满工作体积,可以在工作体积中以多维或体积方式对起始材料进行光学处理,从而通过第一波长和第二波长的光照射,可选地通过一个或多个其他波长的光照射,使得起始材料的至少一种材料特性发生改变,并通过进一步处理(后处理)获得光学元件。通过该方法,可以提供一种体积3D打印工艺,该体积3D打印工艺尤其可以连续运行,因此可以生产各向同性的物体。

[0019] 在这种情况下,本发明源自一个惊人的发现,即体积3D打印方法(包括用第一波长和第二波长的光照射相应层局部体积)非常适合用于生产光学元件。特别是,使用相应的体积3D打印方法,包括用第一波长和第二波长的光照射相应层局部体积,可以高效地生产出具有优异性能和高质量的光学元件。因此,本发明打破了迄今为止普遍存在的观点,即光学元件,特别是大型光学元件,无法使用体积3D打印方法生产,也无法获得所需的特性;特别是,根据研究,本发明已经能够证明,如基于CT的轴向光刻法(计算轴向光刻法,简称CAL法)并不适合生产光学元件,特别是因为这种方法仅在有限的范围内适用于生产微型光学元件,或者导致元件表面产生伪影,从而无法将打印的元件用作光学元件。换句话说,发明者们能够发现,仍然可以使用某些体积3D打印方法来生产光学元件、特别是包括用两种不同波长照射相应层局部体积的体积3D打印方法来生产光学元件、尤其是用聚合物材料或塑料材料生产光学元件。

[0020] 此外,还公开了一种用于处理光学反应性材料的装置,该装置可包括以下部件:工作体积,其配置为用于接收具有光学反应性的起始材料,该起始材料部分或全部填充工作

体积;照明装置,其配置为用于提供第一波长的光和第二波长的光,用于照射到包含起始材料的工作体积上。照明装置可配置为对工作体积中的起始材料进行如下光学处理:用第一波长的光照射部分或全部填充有起始材料的工作体积中第一层局部体积;用第二波长的光照射工作体积中的第一层局部体积,用第一波长的光照射工作体积中的第二层局部体积,第二层局部体积不同于第一层局部体积;用第二波长的光照射工作体积的第二层局部体积;重复前面的步骤,对工作体积中的起始材料进行分层光学处理,直到起始材料的体积经过光学处理完毕,起始材料的体积全部或部分由工作体积包围,从而特别是形成相应的生坯。

[0021] 该装置尤其可以包括以下部件:工作体积,其配置为用于接收起始材料,该起始材料具有光学反应性并且填充工作体积;照明装置,其配置为用于将第一波长的光和第二波长的光照射到包含起始材料的工作体积上;以及投影装置,其配置为用于通过照射将第二波长的光投影到填充了起始材料的工作体积上,投影到工作体积的层局部体积中,并且仅完全或部分地照射该层局部体积。照明装置和投影装置还可进一步配置为对工作体积中的起始材料进行如下光学处理:用第一波长的光照射填充有起始材料的工作体积的第一层局部体积;用第二波长的光照射工作体积的第一层局部体积,其中第二波长的光在这种情况下由投影装置以完全或部分仅照射到第一层局部体积的方式投影到工作体积中;用第一波长的光照射填充有包括起始材料的起始材料的工作体积的第二层局部体积,第二层局部体积不同于第一层局部体积;用第二波长的光照射工作体积的第二层局部体积,其中第二波长的光在这种情况下由投影装置以完全或部分仅照射到第二层局部体积的方式投影到工作体积中;重复上述步骤,对工作体积中的起始材料进行分层光学处理,直到待处理的起始材料的体积被光学处理完毕,待处理的起始材料的体积全部或部分光学处理由工作体积包围,在此过程中,从起始材料中形成生坯。通过进一步处理,可以(至少部分,特别是全部)从生坯形成光学元件。

[0022] 设备的照明装置(在此也称为照射装置)可以配置为在工作体积中创建光段,也可以包括用于在工作体积中创建光段的光段创建装置。

[0023] 照明装置可包括以下元件之一:Power透镜、圆柱透镜(尤其是平凸圆柱透镜)、多边形镜或振镜。替代地或附加地,照明装置还可以例如包括:激光、LED或热光源。

[0024] 替代地或附加地,照明装置还可以例如包括:镜子或光偏转装置,镜子或光偏转装置的作用是配置为通过反射将从工作体积射出的光反射回工作体积的相反方向。

[0025] 照明装置可配置为允许在时间进程中提前处理离第二波长的光的光源较远的层。

[0026] 用第一波长和第二波长依次照射工作体积的层局部体积,从而在起始材料中引发光引发反应。被依次进行光学处理的层局部体积包含在制造过程(光学处理)开始之前被引入并填充到工作体积中的起始材料的部分体积。与已知的方法不同的是,在光学处理的情况下,不需要分层施加起始材料,而是在层施加之后分别进行后续的(对刚施加的层的)分层光学处理。

[0027] 在此前已经填充了起始材料的工作体积内,根据第一波长照射的层局部体积的不同,第二波长的光的投影或者第二波长的光的照射将利用投影装置准确地投影到目前正在接受第一波长照射的层局部体积内。投影装置将第二波长的光成像到当前所需的层局部体积中。在这种情况下,投影装置可以将第二波长的光在投影平面或投影体积中相应地成像

为至少二维形状的图像,该投影平面或投影位于用第一波长的光照射的层局部体积中。例如,可以用这种方法在起始材料中逐层制作出三维体。

[0028] 对生坯的进一步处理尤其可以包括以下步骤中的至少一个:将生坯从起始材料中去除;用溶剂和/或(处理)单体处理(尤其是清洗)生坯;以及干燥(清洗后的)生坯。生坯可以以各向同性的方式形成。

[0029] 或者,进一步的处理步骤可以在起始材料中进行(不去除坯料)。

[0030] 溶剂和/或(处理)单体可以包括光引发剂和/或热引发剂,光引发剂和/或热引发剂优选只在一个波长(或一个波长范围)下发生反应。这样就能更有效地进行后期固化。在这种情况下,可将光引发剂和/或热引发剂配置为被接收在生坯的表面。尤其是,光引发剂和/或热引发剂可以溶解在溶剂和/或(处理)单体中。例如,可以通过提供气流(优选是气流或氮气流)和/或提供热量(优选温度至少为20°C)来进行干燥。例如,Fouassier/Lalevée, *Photoinitiators*, Wiley-VCH(2021)对光引发剂进行了描述。

[0031] 特别是对于高粘度的起始材料,清洗可以通过相应地选择溶剂或(处理)单体、时间、温度以及使生坯表面更光滑的移动来实现。

[0032] 附加地或替代地,生坯的进一步处理还可以包括以下至少一个步骤:生坯的光化学后固化、生坯的回火(通常相当于生坯的热后固化)、生坯的研磨、生坯的抛光和生坯的涂覆(例如抗反射涂层)。

[0033] 可以使用一种或多种化学和/或物理涂覆方法对生坯进行涂覆,尤其可以改善生坯的表面特性,从而改善光学元件的表面特性。特别是,通过施加上至少一层涂层,可以改善粗糙度、抗划伤性和/或反射特性。因此,在所有实施例中,所施加的涂层可以具有低于(实际)光学元件的折射率(例如,由于抗反射涂层),和/或光学元件的表面硬度可以增加(例如,通过防刮层)。

[0034] 相应的涂层方法可包括喷涂法、浸渍法、旋涂法、溶胶-凝胶法或气相沉积法等。任何涂覆完成后,都可以进行进一步固化,例如光化学固化或热固化。

[0035] 通过相应的涂覆方法涂覆的涂层材料可以是固体、膏状、液体或清漆,也可以是气体。因此,涂层材料可以以粉末、膏状、液体或清漆、气体或气相等形式涂覆至生坯。

[0036] 也可以使用未固化的起始材料本身或另一种有机聚合物或无机/有机混合材料进行涂覆,这通常需要进一步固化,固化过程可以是光化学固化,也可以是热固化。

[0037] 在施加涂层之前,可以对生坯或光学元件的表面进行化学和/或物理处理,尤其是进行活化处理,以便更好地附着涂层。相应的处理或活化可使用等离子体进行,等离子体特别是氧等离子体。替代地或附加地,也可以使用附着促进剂,使涂层更好地附着在生坯或光学元件上。

[0038] 光化学后固化可通过各向同性照射(从所有方向将光均匀照射)的方式进行。回火或热后固化可以通过在至少50°C的温度下,特别是至少15分钟的持续时间内提供热量,或者在至少50°C的温度下,特别是在至少15分钟的持续时间内对生坯进行相应的老化。

[0039] 借助与一个或多个光源或照射装置(用于提供第一波长和第二波长的光)相连的控制装置,以及投影装置(投射装置通常作为照射装置的组件),可以确定是照射(工作体积中起始材料的)第一层局部体积还是第二层局部体积,并且根据该确定,启动投影装置,将第二波长的光投影到第一和/或第二层局部体积中。在这种情况下,控制装置会提供数

据,该数据定义被第一波长的光照射的层局部体积的当前或目前位置。由此控制投影装置,使借助投影装置产生的投影形成在所述当前照射层局部体积的投影平面或者投影体积中。通过这种方式,起始材料的层局部体积被逐层依次处理。在这种情况下,投影装置的投影的外部形状可能会因不同的层局部体积而不同,特别是取决于借助光学处理在起始材料中制作的三维体而不同。

[0040] 在一个实施例中,可以借助测量装置来检测被第一波长的光照射的层局部体积在工作体积中的当前或现有位置,然后测量装置向控制装置提供指示位置的测量信号。

[0041] 第一波长的光和第二波长的光至少在时间重叠期内,同时并一起照射到第一层局部体积或第二层局部体积中。在本实施例中,层局部体积和投影装置的投影所聚集的区域,至少在时间重叠区域内,同时受到第一波长的光和第二波长的光的照射。

[0042] 第一层局部体积和第二层局部体积可在工作体积中形成起始材料的邻接层局部体积。

[0043] 第一层局部体积和第二层局部体积可根据以下局部体积的配置之一形成:在边缘处重叠、在边缘处邻接、在边缘处彼此间隔。

[0044] 第一波长的光可沿第一照射方向照射,第二波长的光则沿垂直于第一照射方向延伸的第二照射方向照射到工作体积中的起始材料上。例如,在一个实施例中,第一照射方向和第二照射方向可以呈大约 $90^\circ$ 的夹角。在照射方向的光轴之间还可以提供大约 $30^\circ$ 到 $90^\circ$ 的其他角度。

[0045] 第一波长的光和/或第二波长的光可以作为脉冲光照射。第一波长和第二波长的光脉冲可同时或以预定的时间间隔相继照射到当前处理的层局部体积中。两种波长的光脉冲可以具有相同或不同的时间脉冲宽度。或者,第一波长的光或第二波长的光可以作为连续光照射。

[0046] 起始材料可以通过光学处理的方式进行处理,处理方式至少与以下一组处理方法中的一种相对应:固化、硬化、胶化和液化。在这些或其他实施例中,起始材料可以是固体、液体或膏状。

[0047] 在一个实施例中,可以提供起始材料因使用第一波长和第二波长的光进行光学处理而发光,特别是由于荧光或磷光的作用。

[0048] 在用第一波长的光照射第一层局部体积和第二层局部体积时,第一光源(提供第一波长的光)的层状照射区域可以相对于工作体积移动。在本实施例中,用于第一波长的光的层状照射区域在光学处理过程中相对于起始材料发生位移,从而使照射区域在工作体积上延伸或扫描。工作体积和照射区域之间的相对移动可以通过多种方式实现。可提供工作体积和/或第一光源的位移。替代地或附加地,在起始材料的整个处理过程中,工作体积和第一光源可以相对固定。借助光偏转装置,将第一光源发出的第一波长的光的照射区域移到包含起始材料的工作体积上。

[0049] 可以借助一个或多个光探测器,例如相机和/或光电探测器,来观察起始材料的光学处理过程。在这种情况下,可以研究处理(光学处理)中的过程,例如测量透射光,无论是光段的激发光和/或来自投影装置的光。光段发生器或可选的投影装置可以发射与激发波长不同的其他波长的光,其他波长的光仅用于观察起始材料材料特性的变化(例如正在发生的聚合反应)。

[0050] 通过光学处理,可在起始材料中引发多色多光子聚合(“xolography”),从而导致起始材料的至少一种材料特性发生变化。举例来说,在一个实施例中,起始材料可以包括透明的有机聚合物和/或无机/有机聚合物复合材料,优选通过光学处理使其固化。举例来说,在一个实施例中,起始材料可包括以下一种或多种组分:低聚物(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、乙烯基、烯丙基、有机聚硅氧烷、末端官能化聚硅氧烷)、官能化和非官能化纳米粒子、单体(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、环氧树脂、乙烯基、烯丙基)、交联剂(例如多功能单体、多功能硫醇)、双色光引发剂、共引发剂、抑制剂、敏化剂、消泡剂、后处理添加剂(例如附加光引发剂和/或热引发剂)、溶剂、添加剂、特别是用于流变控制的添加剂(流变改性剂)、尤其是针对起始材料的用于流变控制的添加剂、用于降低表面张力的添加剂、尤其是针对起始材料的用于降低表面张力的添加剂、用于影响光学特性的添加剂,例如用于调整或增加透明度或调整折射率的添加剂,尤其是针对起始材料或光学元件的用于影响光学特性的添加剂。

[0051] 双色光引发剂能够对两种不同波长的光产生反应,特别是引起局部聚合,从而优选产生选择性固化。在一个实施例中,可以用激光线从一侧照射装有单体和双色光引发剂的透明容器,从而产生光段。动态图像可以投影至光段。通过容器的移动,固化的物体可以自由浮动地形成。

[0052] 该方法可以(优选在动态图像投影过程中)包括执行像素移动,从而优选实现边缘的自动平滑。此外,还可以以均匀的打印速度通过软件将物体拆分为层厚 $\leq 1\mu\text{m}$ 的各个层,这优选可实现光学元件的高分辨率。

[0053] 起始材料的粘度可为 $10^2\text{mPas}$ 至 $10^7\text{mPas}$ ,优选为 $3 \cdot 10^3\text{mPas}$ 至 $10^6\text{mPas}$ ,特别优选为 $10^3\text{mPas}$ 至 $10^5\text{mPas}$ ,最优选为 $10^4\text{mPas}$ 至 $9 \cdot 10^4\text{mPas}$ 。

[0054] 起始材料可包括单体混合物和/或低聚物混合物,优选具有相应的粘度。单体混合物和/或低聚物混合物优选是透明的。单体混合物和/或低聚物混合物可以稳定生坯和/或固化的物体,因此尤其不需要支撑结构,实现完全的结构自由度。固化的物体可以在单体混合物和/或低聚物混合物中自由浮动地形成。

[0055] 特别是,如果单体混合物或低聚物混合物(一般为起始材料)具有足够高的粘度从而支撑固化的物体,则固化的物体(即生坯)可以在单体混合物和/或低聚物混合物(一般为起始材料)中以自由浮动的方式形成。替代地或附加地,如果单体混合物或低聚物混合物(一般为起始材料)具有非牛顿流体流动特性,即剪切稀化流动特性或剪切液化流动特性,和/或具有大于物体静态剪切负荷的屈服强度,则固化的物体可以在单体混合物和/或低聚物混合物(一般为起始材料)中以自由浮动的方式形成。起始材料的屈服强度可例如通过旋转流变仪(板对板流变仪)在“蠕变试验”或缓慢剪切应力斜坡的准静态加载下测定。

[0056] 起始材料的相应屈服强度大于物体的静态剪切负荷,通常大于或等于 $0.1\text{Pa}$ ,特别是 $0.2\text{Pa}$ ,更特别的是 $0.3\text{Pa}$ ,更特别的是 $0.4\text{Pa}$ ,更特别的是 $0.5\text{Pa}$ ,更特别的是 $0.6\text{Pa}$ ,更特别的是 $0.75\text{Pa}$ ,更特别的是 $1\text{Pa}$ 。因此,起始材料的相应屈服强度至少为每立方厘米工作体积 $0.1\text{Pa}$ 。因此,在工作体积为 $1\text{cm}^3$ 时,起始材料的屈服强度至少为 $0.1\text{Pa}$ 。因此,在工作体积为 $2\text{cm}^3$ 时,起始材料的屈服强度至少为 $0.2\text{Pa}$ 。

[0057] 物体的静态剪切负荷尤其取决于物体的几何形状和大小,根据物体的几何形状和大小,可以小于或大于 $0.5\text{Pa}$ 。为了使单体混合物或低聚物混合物(一般为起始材料)具有相

应的流变性能,在光学处理之前,即在打印之前,优选对单体混合物或低聚物混合物(一般为起始材料)进行搅拌,这是可取的。因此,特别是在将起始原料装入限定工作体积的容器后,可以将起始原料搅拌一定的时间,尤其是搅拌至少一小时,特别是搅拌至少六小时,更特别的是搅拌至少十二小时,更特别的是搅拌至少十八小时,更特别的是搅拌至少二十小时。

[0058] 替代地或附加地,也可以通过混入具有非牛顿流体特性的低聚物和聚合物和/或混入添加剂(流变改性剂)来设定起始材料的相应屈服强度。具有非牛顿流体特性的低聚物的例子(非穷尽列举):1)具有中等和/或高摩尔质量的线性聚合物,如PMMA、PS、PC、PIM;2)纤维素和纤维素酯;3)聚丙烯酸和聚丙烯酸/聚丙烯酸酯共聚物;4)聚丙烯酰胺;5)聚氧化乙烯;6)聚氨酯。流变改性剂的例子(非穷尽列举):1)无机(纳米)颗粒,例如气相硅酸、天然和合成粘土矿物、片状硅酸盐、玻璃;2)有机改性的无机(纳米)颗粒;3)有机分子、低聚物和聚合物(脲衍生物、多糖、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚酰胺、聚醚、聚氨酯、聚脲衍生物);以及4)脲改性聚丙烯酸酯、聚醚、聚酰胺和聚氨酯。可以使用的商业有机流变改性剂的例子(非穷尽列举):RHEOBYK 410、RHEOBYK 420、RHEOBYK 430、RHEOBYK 440、BYK-LP R21675、RHEOBYK 7410CA、RHEOBYK 7420CA、RHEOBYK 7420ET(均可从BYK-Chemie GmbH,46486Wesel (Germany)获得)、JL-106(可从Bomar Chem,51Greenwoods Rd,Torrington,CT 06790获得)。

[0059] 对于任何流变改性剂,在选择和/或使用,例如考虑到其化学和/或物理特性、浓度等,优选不会或几乎不会导致起始材料和/或光学处理后的固化材料出现浑浊。

[0060] 在这一点上,应该注意的是,一般来说,特别是波长范围在370nm到800nm之间,更特别的是400nm到800nm之间,更特别的是450nm到800nm之间,更特别的是在600nm,起始材料在第一波长的照射光区域和/或第二波长的照射光区域的透过率通常至少为10%,特别是至少为20%,更特别的是至少为30%,更特别的是至少为40%,更特别的是至少50%,更特别的是至少60%,更特别的是至少70%,更特别的是至少80%,更特别的是至少90%,更特别的是至少95%,更特别的是至少99%。在这种情况下,光学透过率与对应于比尔-朗伯定律下10mm的光学路径长度有关。

[0061] 在这一点上,应该注意的是,一般来说,特别是波长范围在370nm到800nm之间,更特别的是400nm到800nm之间,更特别的是450nm到800nm之间,更特别的是在600nm,光学元件在第一波长的照射光区域和/或第二波长的照射光区域的透过率通常至少为10%,特别是至少为20%,更特别的是至少为30%,更特别的是至少为40%,更特别的是至少50%,更特别的是至少60%,更特别的是至少70%,更特别的是至少80%,更特别的是至少90%,更特别的是至少95%,更特别的是至少99%。在这种情况下,光学透过率与对应于比尔-朗伯定律下10mm的光学路径长度有关。

[0062] 在本文中,术语“透明度”和“透过率”可以视为同义词。

[0063] 通常情况下,起始材料会表现出非牛顿流变特性。这种流变性能有助于在至少两种不同波长的光照下促进制作物体,在制作过程中,物体在工作体积内保持固定位置,或在工作体积内不移动或者最低程度的移动。这种最低程度的移动可能与物体在工作体积内形成过程中的位移有关,这种位移对于精确生产物体是可以接受的。当施加机械载荷时,这种流变特性还有助于将部分生产出来的物体从工作体积中分离出来。在机械载荷或剪切作用

下,非牛顿起始材料的粘度或表观粘度可降至比静态值(如零剪切粘度或屈服应力)更低的值(如恒定剪切粘度),从而使起始材料更容易流动(流走)并与物体分离。这种非牛顿流变行为的例子包括假塑性行为、宾汉行为、剪切增稠行为和剪切稀化行为。

[0064] 起始材料可具有非牛顿流变特性,例如,在光固化起始材料组分中可额外提供一种或多种反应性组分(例如聚氨酯丙烯酸酯低聚物、聚氨酯甲基丙烯酸酯低聚物、丙烯酸化或甲基丙烯酸化的聚氨酯、丙烯酸化或甲基丙烯酸化的聚氨酯脒、丙烯酸化或甲基丙烯酸化的聚酯、丙烯酸化或甲基丙烯酸化的聚酰胺、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯官能化嵌段共聚物、烯基或炔基官能化聚氨酯低聚物、烯基或炔基官能化聚氨酯、烯基或炔基官能化聚氨酯脒、烯基或炔基官能化聚酯、烯基或炔基官能化聚酰胺、烯基或炔基官能化嵌段共聚物、硫醇官能化聚氨酯低聚物、硫醇官能化聚氨酯、硫醇官能化聚氨酯脒、硫醇官能化聚酯、硫醇官能化聚酰胺、硫醇官能化嵌段共聚物),和/或进一步加入一种或多种非反应性添加剂(例如但不限于一种或多种触变剂和/或流变改性剂)。为了使起始材料具有非牛顿流变特性,原则上可以自由选择一种或多种反应性组分及其添加量,以获得起始材料的特定流变特性。

[0065] 例如,起始材料的粘度或恒定剪切粘度可以低于30,000mPas、低于20,000mPas、低于10,000mPas、低于5000mPas或低于1000mPas。恒定剪切粘度是指在单向恒定剪切情况下达到的粘度平稳值,例如触变网络断裂后的粘度值。优选的恒定剪切粘度小于30,000mPas,更优选小于10,000mPas,最优选小于1000mPas。恒定剪切情况下的粘度可在环境温度(如室温)、打印温度或不同温度(如升高或降低)下测量。在打印温度下进行测量有利于确定起始材料是否适合打印。

[0066] 恒定剪切粘度可在恒速的连续剪切下测量,例如剪切速度约为 $0.00001\text{s}^{-1}$ 至约 $1000\text{s}^{-1}$ 。

[0067] 如前所述,起始材料可以包含至少一种添加剂。如前所述,添加剂的例子包括填料、触变剂或流变改性剂、消泡剂、稳定剂、氧清除剂、非反应性溶剂或稀释剂以及染料。就每种添加剂而言,它可以是单一添加剂,也可以是多种添加剂的混合物。因此,触变剂可以包含单一触变剂或两种或两种以上触变剂的混合物。

[0068] 添加剂优选选择不会与起始原料中含有或可能含有的其他组分或添加剂发生不良反应的添加剂。

[0069] 如前所述,添加剂可以是填料或至少包括一种填料。填料的用量可大于0重量%至小于90重量%,其中用量通常由填料的用途和所生产物体的预期最终用途特性决定。有利的是,填料的选择可以保留起始材料的光学特性,特别是透明度或透过率,例如,填料的颗粒尺寸可以选择得远远小于激发波长,或者填料的折射率和作为基体的起始材料的折射率相互匹配,以防止或至少减少不必要的散射效应。填料的使用尤其可以改变起始材料或物体的一种或多种特性,例如刚度、强度、粘度、冲击强度、蠕变强度、疲劳强度、机械回弹、机械损耗角正切、玻璃化转变温度、热分解温度、热导率、耐热性、吸湿性、电导率、静电耗散、介电常数和损耗角正切、密度、折射率、光色散、对电离照射的不透明性以及电离照射的抗性。如前所述,填料还可用于改变起始材料或物体的特性,例如流变特性(如粘度和触变性)和光学特性(如折射率)。填料的例子包括但不限于二氧化硅、氧化铝、二氧化锆、硅酸盐玻璃(例如钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃、钠硅酸盐玻璃、铅玻璃、铝硅酸盐玻璃、钡玻璃、钽玻

璃、玻璃陶瓷、硫属化物玻璃、玻璃微球和微泡)；纳米粘土(例如合成锂皂石、蒙脱石、膨润土、高岭石、锂蒙脱石和埃洛石)；磷酸钙矿物(例如羟基磷灰石)，矿物填料(例如白垩、矿物粉尘、煤渣粉尘、粉煤灰、水硬性水泥、黄土、石灰石、高岭土、滑石和硅灰石)。颗粒尺寸范围的例子包括小于10 $\mu\text{m}$ 、小于1 $\mu\text{m}$ 、10nm至500nm、10nm至90nm、40nm至70nm。较小的颗粒尺寸，尤其是小于约100nm的颗粒尺寸，可能更有利于实现起始材料的高光学透明度或透过率，并且方便打印。控制颗粒尺寸的分布，例如单分散、双峰或三峰尺寸分布，对于控制流变特性、增加填料的重量分数或以所需的方式影响起始材料和/或物体的特性可能是有利的。

[0070] 在一个实施例中，添加剂可以是一种调整液体或膏状组分对填料的折射率的物质。例如，聚乙二醇(PEG)或其衍生物，特别是聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)或其衍生物。用于调节折射率的物质还包括卤化物，尤其是碘化物。在使用此类物质时，可以使用具有非调整折射率的填料或颗粒尺寸超过50nm的填料，颗粒尺寸特别是超过100nm，尤其是超过500nm，尤其是超过1 $\mu\text{m}$ ，尤其是超过10 $\mu\text{m}$ 。

[0071] 添加剂的其他例子还有触变剂和流变改性剂。合适的触变剂或者流变改性剂例如：尿素衍生物；改性尿素化合物，如Rheobyk 410和Rheobyk-D 410(可从BYK-Chemie GmbH获得)；热解金属氧化物(也称为热解金属氧化物)，包括但不限于热解硅酸、热解粘土；二氧化锆；沉淀金属氧化物，包括但不限于沉淀硅酸、沉淀粘土；未改性和有机改性的片状硅酸盐粘土；二聚体和三聚体脂肪酸；聚醚磷酸盐；氧化聚烯烃；氧化聚烯烃与聚酰胺的混合物；碱溶性/可溶胀乳液；纤维素醚；疏水改性碱溶性乳液；基于环氧乙烷的疏水改性聚氨酯；蔗糖苯甲酸酯；酯基端基聚酰胺；叔酰胺端基聚酰胺；聚亚烷基氧端基聚酰胺；聚醚酰胺；丙烯酸酰胺甲基纤维素酯聚合物；聚乙烯亚胺；聚脲；有机粘土；氢化蓖麻油；粘土矿物(如蒙脱石)的有机碱盐和其他硅酸盐类物质；脂肪酸(如月桂酸和硬脂酸)的铝盐、钙盐和锌盐。

[0072] 热可逆胶凝剂，例如酯封端聚酰胺、叔酰胺封端聚酰胺、聚烷氧基封端聚酰胺和聚醚酰胺，以及它们的组合，都可以用作触变剂。此类触变剂的示例包括Crystasense LP1、Crystasense LP2、Crystasense LP3、Crystasense MP、Crystasense HP4、Crystasense HP5、Rheoptima X17、Rheoptima X24、Rheoptima X38、Rheoptima X58、Rheoptima X73和Rheoptima X84(可从Croda获得)。Crystasense HP-5是一种优选的触变剂。

[0073] 此外，金属氧化物(特别是经过表面处理以提供与起始材料兼容的特定分散性能的金属氧化物)也是触变剂示例。触变剂在起始材料中的含量可例如约为0.05重量%至约15重量%，特别是约0.5重量%至约15重量%，更特别是约0.5重量%至约10重量%，更特别是约1重量%至约10重量%。原则上，触变剂的用量优选能有效限制三维物体或者三维物体的一个或多个区域在生产过程中在起始材料中的移动。优选地，触变剂的含量应能够有效限制在工作体积内(未接触容器表面)悬浮的物体在成型过程中的移动。在这种情况下，物体在生产过程中在工作体积中的方向和/或位置保持(基本)不变。

[0074] 上文进一步提到的消泡剂可以是BYK 1798(一种硅基消泡剂)(可从BYK-Chemie GmbH获得)，其可用于消除处理和/或处理过程中产生的气泡。

[0075] 此外，一般情况下，起始材料可能含有水。因此，起始材料可以是水溶液。水的比例可以介于5重量%和99.9重量%之间，特别是介于30重量%和99.9重量%之间，更特别的是介于40重量%和99.9重量%之间，更特别的是介于50重量%和99.9重量%之间，更特别的是介于60重量%和99.9重量%之间，更特别的是介于70重量%和99.9重量%之间，更特别

的是介于80重量%和99.9重量%之间,更特别的是介于90重量%和99.9重量%之间。在这些实施例中,相应的添加剂,例如流变改性剂,如聚丙烯酸、明胶等,可溶于水或水/单体或水/低聚物混合物,或与水或水/单体或水/低聚物混合物混溶。尤其应确保添加剂在水中或具有水的添加剂在20至40°C的温度范围内具有相应的可溶性,尤其是25°C至37°C的温度范围内,或者20°C至30°C的温度范围内,或者35°C至40°C的温度范围内。

[0076] 相应的水性起始材料,特别是那些含有一种或多种可溶于水和/或与水混溶的添加剂的起始材料,特别在其组成上被选择为透明。。这尤其应理解为,波长范围尤其在370nm至800nm之间,特别是在400nm至800nm之间,更特别的是在450nm至800nm之间,在第一波长的照射光区域和/或第二波长的照射光区域,起始材料(也包括添加剂)的透过率至少为30%,特别是至少为50%,更特别的是至少为80%,更特别的是至少为90%。在这种情况下,透过率与对应于比尔-朗伯定律下10毫米的光学路径长度有关。尤其是在20°C至40°C,特别是25°C至37°C,或者20°C至30°C,或者35°C至40°C的温度范围内,应确保相应的透过率。

[0077] 相应的水性起始材料,特别是那些含有一种或多种可溶于水和/或与水混溶的添加剂的起始材料,特别在其组成上被选择为pH值在5至10范围内,尤其是在6至9之间,更具体地说是在7至8之间,尤其是7.4。这样就可以防止或至少减少添加剂的不良沉淀和/或不良乳化的形成。pH值可通过添加缓冲液(如磷酸盐缓冲盐溶液,简称PBS)来设置或稳定。特别是在20°C至40°C,尤其是25°C至37°C,或者20°C至30°C,或者35°C至40°C的温度范围内,应确保相应的pH值。

[0078] 一般来说,如果起始材料的pH值高于8,特别是高于8.5,更特别是高于9,则对打印工艺有利。相应的pH值提供了大的打印或处理窗口。此外,相应的pH值通常会对起始材料的流变特性和光学特性(尤其是透明度)产生积极影响。

[0079] 起始材料可以含有一种或多种下列胶凝剂,作为另一种可以想到的添加剂,胶凝剂也可以用作流变改性剂。胶凝剂可以是聚合物,特别是包含羧酸的聚合物,如聚丙烯酸或交联聚丙烯酸;或聚乙烯醇或其衍生物;或多糖或其衍生物;或肽或蛋白质或其衍生物,特别是 $\gamma$ -卡拉胶;或明胶或其衍生物。当起始材料含有低粘度单体或低聚物时,优选添加胶凝剂或一般流变改性剂。如果起始材料中含有聚乙二醇二丙烯酸酯衍生物(PEGDA),那么添加流变改性剂就特别有利,尤其是起始材料中聚乙二醇二丙烯酸酯衍生物(PEGDA)的含量至少为10重量%,特别是至少为20重量%,特别是至少30重量%,特别是至少40重量%,特别是至少50重量%,特别是至少60重量%,特别是至少70重量%,特别是至少80重量%,特别是至少90重量%。

[0080] 在一个实施例中,第一波长的光可以首先以基本均匀的分布照射到第一层部分体积中,然后以基本均匀的分布照射到第二层部分体积中,该基本均匀的分布至少涉及以下光参数之一:光强度和光颜色。这样,就可以实现各层局部体积基本均匀的照明。另外,还可以规定第一波长的光首先以基本均匀的分布照射第一层局部体积,然后以基本均匀的分布照射第二层局部体积,基本均匀的分布至少涉及以下光参数之一,其中第一层局部体积中的不均匀分布可以不同于第二层局部体积中的不均匀分布。例如,对于第一波长的光,可以在层局部体积的宽度和/或高度上形成光强度的梯度。

[0081] 第二波长的光可首先以基本不均匀的分布投影到第一层局部体积上,然后再以基本不均匀的分布投影到第二层局部体积上,在每种情况下,该基本不均匀的分布至少涉及

以下光参数之一:光强度和光颜色。虽然第一波长的光可以尽可能均匀地照射各层局部体积,但第二波长的光并不能均匀地击中到该层局部体积中的起始材料,而是以一种与投影到该层的光的非均匀光分布相对应的方式(使第二波长的光)击中到该层局部体积中的起始材料,以便相应地进行非均匀光分布(光参数)的光学处理。这样就可以形成或制作体积外轮廓。可选地,每个层部分体积可以被不同的非均匀光分布(不同的投射)照射。

[0082] 当用第一波长的光照射第一层局部体积和/或照射第二层局部体积时,可照射或击中层厚至多约为1mm的层局部体积。另外,也可以照射层厚至多约为500 $\mu\text{m}$ 的层局部体积。在另一个替代实施例中,可以照射层厚至多约为250 $\mu\text{m}$ 的层局部体积。所照射的层局部体积的最小层厚约为10 $\mu\text{m}$ 。

[0083] 多个光学元件也可以(至少部分)由起始材料(通过光学处理)形成。

[0084] 至少一个光学元件的形成可包括形成以下至少一个光学元件中的一个:光学透镜、成像质量透镜、眼内透镜、透镜阵列、漫射器、棱镜、光栅、衍射光学元件和光波导。眼内透镜尤其可以是一种容纳性眼内透镜。特别是可以形成(功能性)隐形眼镜。换句话说,根据该方法,尤其可以生产出光学透镜、成像质量透镜、眼内透镜(尤其是容纳性眼内透镜)、透镜阵列、漫射器、棱镜、光学光栅、衍射光学元件或光波导。

[0085] 在一个实施例中,光学元件可在300nm到2500nm,优选380nm到2000nm,更优选400nm到1800nm,最优选450nm到1600nm的范围内形成至少10%,特别是至少20%,更特别是至少30%,更特别是至少40%,更特别是至少50%,更特别是至少60%,更特别是至少70%,更特别是至少80%,更特别是至少90%的透过率。在另一个实施例中,光学元件可以形成具有的表面粗糙度(均方根值)至多为100nm,优选至多为50nm,更优选至多为30nm,更优选至多为10nm。透过率尤其与光学元件的厚度或壁厚有关,或与对应于光学元件在比尔-朗伯定律下1毫米或10毫米的光学路径长度有关。光学元件的最小单个结构尺寸可为0.1 $\mu\text{m}$ 至10 $\mu\text{m}$ 。

[0086] 在这一点上,一般应注意的是,本申请所指的光学元件是指在300nm到2500nm,优选380nm到2000nm,更优选400nm到1800nm,最优选450nm到1600nm的波长范围内,透过率至少达到10%,特别是至少达到20%,更特别是至少达到30%,更特别是至少达到40%,更特别是至少达到50%,更特别是至少达到60%,更特别是至少达到70%,更特别是至少达到80%,更特别是至少达到90%的任何元件。透过率通常与光学元件的厚度或壁厚有关,或与对应于光学元件在比尔-朗伯定律下1毫米的光学路径长度有关。

[0087] 光学元件可配置为成形光。特别是,光学元件可配置为折射、衍射、反射、散射、干涉和/或偏振光。光学元件可配置为以下至少一种光学元件中的一种:球面透镜、非球面透镜、自由曲面透镜、菲涅尔透镜、透镜阵列、漫射器、棱镜、光栅、衍射光学元件和光波。

[0088] 生坯的进一步处理可以不经过光化学后固化和/或回火和/或进一步的处理步骤(如研磨、抛光和/或镀膜,特别用于形成表面粗糙度较低的光学元件)。

[0089] 特别是在光学处理之前和/或处理过程中,可以在起始材料中加入至少一种功能元件。此外,光学元件可以至少部分地与至少一个功能元件毗邻形成。特别是,光学元件可以围绕至少一个功能元件形成,优选是形成的光学元件至少部分(特别是完全)围绕至少一个功能元件。

[0090] 至少一个功能元件可以至少部分地,特别是完全地布置在起始材料中和/或至少

部分地与起始材料邻接。可以通过布置装置将至少一种功能元件布置在起始材料中。

[0091] 至少一个功能元件包括以下元件中的至少一个：致动器元件、传感器元件、能源元件（用于提供电能，例如太阳能电池）、显示屏、透镜支架（透镜座）和预制的其他光学元件。附加地或替代地，至少一个功能元件还可以包括至少一个光学部件，特别是一个或多个孔径和滤光片中的至少一个。

[0092] 至少一个预制的其他光学元件可以是透镜、透镜阵列、光栅、衍射光学元件或光波导。光学元件尤其可以被形成并结合到玻璃纤维和/或光源上。

[0093] 至少一个功能元件可以包括光电部件，特别是光源（例如LED芯片或激光二极管）和光学传感器（例如CMOS或CCD芯片）中的至少一个。

[0094] 至少一个功能元件可包括至少一个电子部件，特别是电子电路、电阻传感器、电子芯片、电池、导线和电气端子中的至少一个。

[0095] 至少一个功能元件可以包括至少一个在表面装有端子的部件，这样优选可以控制该部件内部的另一个电子功能元件。至少一个功能元件可包括至少一个微型泵或机械致动器。

[0096] 至少一个功能元件可以具有与起始材料相同或相似的折射率，特别是使第一波长和/或第二波长的光在功能元件与起始材料的交界面上不发生折射。至少一个功能元件的（功能元件）折射率（和/或形成时的（功能元件）折射率）可以（相对）偏离起始材料折射率至多3%，优选至多1%，尤其优选至多0.3%，尤其优选至多0.1%。

[0097] 至少一个功能元件可以是非反射性的。

[0098] 该方法还包括对（至少部分）形成的光学元件进行最终处理。该方法可包括对光学元件进行激光处理和/或机械处理。采用激光处理和/或机械处理光学元件是最终完成（至少部分）成型光学元件的可行例子。

[0099] 在光学处理过程中，可以用第一波长的光和第二波长的光从至少两面，特别是两个不同的面，尤其是四个不同的面照射至少一个功能元件周围的起始材料。至少两面，特别是两面，尤其是四面的照射可以同时或依次进行。例如，功能元件的光学处理可以在第一方向和（同时或依次）不同于第一方向的第二方向上进行。特别是，功能元件可以在第一方向和第二方向的光学处理之间相对于光源/光源旋转。

[0100] 照射可以通过相对布置的光源（第一波长和/或第二波长）进行，特别是使起始材料位于相对布置的光源之间。

[0101] 可以使用多个光源照射第一波长的光 and/或第二波长的光，使得将光优选地照射到至少部分重叠的层局部体积中体积。至少一个功能元件可以以不妨碍或尽可能不妨碍第一波长和第二波长的光的光束路径的方式布置在起始体积中。特别是，可以使用多个光源来提供第一波长和/或第二波长的光，以便照射到功能元件周围的所有局部体积。

[0102] 或者，可以通过设置光反射元件，特别是镜子，将一个光源的光照射到起始体积中，以便照射到功能元件周围的所有局部体积体积。也可选择依次照射非相邻的层局部体积，尤其是先沿一个方向照射起始体积的一部分，然后再沿与之不同的方向（优选是相反的方向）照射起始体积的另一部分。如果不能对功能元件周围的所有局部体积进行照射，则可以选择使用上述方案来尽量减少无法达到的局部体积。

[0103] 特别是，第一波长的光可以通过镜环照射到起始材料中，其中起始材料布置在镜

环内和/或沿着镜环的旋转轴线。这样,就可以为第一波长的光形成圆形光段。第二波长的光可以正交于光段照射到起始材料中。

[0104] 在一个实施例中,第一波长的光段和第二波长的投影图像都可以通过(单个或集成的)投影装置产生,然后照射到/进入接收容器。在这种情况下,可以设置光反射元件,特别是镜子,以便使光段与投影装置的光束轴线分离,并使光段横向照射到接收容器的投影图像上。

[0105] 在一个实施例中,接收容器可以移动,以便光段穿过工作体积。投影图像可以通过可变焦距光学元件在光段内清晰成像。在一个实施例中,可以在该方法中改变运动方向,从而使工作体积的不同部分沿不同方向固化。在另一个实施例中,接收容器保持不动,而光段移动,例如通过将投影装置的显示元件(例如LC显示器或DM显示器)分为中央区域(产生投影图像)和横向安装的两个区域(产生光段)。为此,通过控制显示元件的光学透射或反射,来驱动显示元件的像素,以实现光段的横向移动。在这种情况下,可以用第一波长照射显示元件的中心区域,可以用第二波长照射显示元件的外部区域。

[0106] 可以将(至少)第三波长的光照射到待处理材料上,其中第三波长不同于第一波长和第二波长。在这种情况下,例如,第三波长的光可以照射到当前正在处理的层局部体积上,与第二/第一波长的光的照射同时进行,或者与第二/第一波长的光的照射在时间上错开。为此,可以使用投影装置或进一步的投影装置,以选择性地限制照射到当前层局部体积上的光。因此,例如在使用多色多光子聚合时,可以(额外)影响在待处理材料的工作体积中启动或发生的材料处理化学/物理过程。

[0107] 下面将以举例的方式解释该方法的具体实施:

[0108] 在一个实施例中,起始材料可以,特别是在被填充入定义工作体积的容器后,进行一定时间的搅拌,体积尤其是搅拌至少一小时,特别是搅拌至少六小时,更特别的是搅拌至少十二小时,更特别的是搅拌至少十八小时,更特别的是搅拌至少二十小时。如上所述,对起始材料进行相应的搅拌可以使起始材料达到所需的流变特性,特别是达到所需的屈服强度。

[0109] 在一个实施例中,起始材料在照射之前,尤其是在装入限定工作体积的容器之前,可以经过至少一道去除杂质(尤其是颗粒杂质)的工序,其中该工序尤其包括通过过滤装置对起始材料进行过滤。这样就可以去除对即将生产的光学元件的光学特性有负面影响的任何杂质,从而对即将生产的光学元件的质量产生相应的积极影响。

[0110] 在进一步的实施例中,生坯的进一步处理,特别是对生坯的后固化,是在保护气体环境下进行的,特别是在氩气、二氧化碳或氮气环境下进行的,从而使光学元件至少部分地由生坯形成,特别是完全地由生坯形成。令人惊奇的是,在相应的保护气体环境下对生坯进行进一步处理,特别是对生坯进行后固化,尤其是对生坯进行光化学和/或热后固化,可以获得更好的部件表面。具体来说,这种方法可以避免或至少减少不希望出现的粘性部件表面。

[0111] 在进一步的实施例中,其中对生坯的进一步处理可以包括通过至少一种附加光引发剂对生坯进行光化学后固化,其中附加光引发剂配置为在不同于第一波长和第二波长的波长下进行光化学反应,从而实现生坯的光化学后固化。因此,使用附加光引发剂对生坯进行光化学后固化是非常有利的,附加光引发剂对第一波长和第二波长没有吸收或吸收最

少,这样可以确保在第一波长和第二波长的光照射起始材料时,附加光引发剂不会或几乎不会发生反应。

[0112] 相应的附加光引发剂的一个例子是 $\alpha$ -二酮,特别是樟脑醌,或者相应的附加光引发剂可以包含至少一种 $\alpha$ -二酮,特别是樟脑醌。实践证明,如果第一波长小于400nm,特别是375nm,而第二波长为500nm或大于500nm,那么相应的附加光引发剂就会特别有效。

[0113] 一般来说,还可以使用另一种光引发剂,其在第一和第二波长之间的波长范围内具有吸收最大值。相应附加光引发剂的一个例子是 $\alpha$ -二酮,特别是樟脑醌,其吸收最大值约为470nm。在该方法的一个实施例中,第一波长低于420nm,第二波长高于500nm,因此樟脑醌的吸收最大值介于两者之间。

[0114] 一般来说,还可以使用附加光引发剂,其吸收波长范围在400nm到600nm之间。如上所述,附加光引发剂的吸收最大值可以在第一波长和第二波长之间。

[0115] 一般来说,可以使用附加光引发剂,其在受到第一波长和第二波长之间的光照射时,这种引发剂会改变其光学特性,尤其是褪色。

[0116] 一般来说,可以使用附加光引发剂,其在第一波长和/或第二波长处的消光系数小于10,000l/mol/cm,特别是小于5000l/mol/cm,更特别的是小于1000l/mol/cm,更特别的是小于500l/mol/cm,更特别的是小于300l/mol/cm,更特别的是小于100l/mol/cm,更特别的是小于50l/mol/cm,更特别的是小于10l/mol/cm,更特别的是小于1l/mol/cm。

[0117] 附加光引发剂可以是: $\alpha$ -二酮,如二乙酰基、3,4-己二酮。

[0118] 替代地或者附加地,附加光引发剂可以是:芳香族 $\alpha$ -二酮,如苯偶酰或苯偶酰衍生物,或茚醌。

[0119] 替代地或者附加地,附加光引发剂可以是:环状 $\alpha$ -二酮,如樟脑醌或1,2-环己二酮。

[0120] 替代地或者附加地,附加光引发剂还可以是:脂肪族 $\alpha$ -二酮,如樟脑醌、二乙酰基或3,4-己二酮。

[0121] 一般来说,附加光引发剂的具体浓度为0.0001至10重量%,特别是0.01至2重量%,更特别是0.1至2重量%,更特别是0.1至1重量%。

[0122] 另外,使用一种可以用可见光,特别是波长范围在400nm到600nm之间,优选是420nm到500nm之间的可见光照射的光引发剂也是非常有利的。由于如上所述的附加光引发剂可以在第一波长和第二波长之间被激发,并且在第一波长和第二波长处几乎不表现出任何吸收,因此附加光引发剂不会或几乎不会影响起始材料在第一波长和第二波长处的吸收,从而在形成物体或生坯时第一波长和第二波长具有较大的穿透深度,从而产生尽可能大的安装体积,并防止或至少减少与第一波长或第二波长发生不希望发生的二次反应。此外,即使在工作体积内也能实现物体的均匀后固化。这样就可以防止或至少减少物体表面出现裂纹等情况;如果用波长低于第一波长的光照射附加光引发剂,则不会出现这种情况。

[0123] 在一个实施例中,对物体进行后处理,特别是后固化,尤其是在使用相应附加光引发剂的情况下,可以包括用波长介于第一波长和第二波长之间的光照射物体。如上所述,这样就可以防止或至少减少物体表面出现裂纹等情况;如果用波长低于第一波长的光照射附加光引发剂,则不会出现这种情况。这可以构成本发明的一个独立方面。

[0124] 在一个实施例中,可以用波长介于第一波长和第二波长之间的光照射生坯,其中

至少在第一波长和第二波长之间的一个波长处吸收减少。这样,在照射过程中,用于后处理的光的穿透深度可以增加,从而特别是可以有效地对生坯内部进行后处理,从而得到均匀固化的光学元件。这可以选择性地构成本发明的一个独立方面。

[0125] 在一个实施例中,可以用波长介于第一波长和第二波长之间的光照射生坯,其中在第一波长和第二波长之间的一个波长范围内吸收减少。这样,在照射过程中,用于后处理的光的穿透深度可以增加,从而特别是可以有效地对生坯内部进行后处理,从而得到均匀固化的光学元件。这可以选择性地构成本发明的一个独立方面。

[0126] 在一个实施例中,可以用波长介于第一波长和第二波长之间的光照射生坯,其中在第一波长和第二波长之间的照射波长处吸收减少。这样,在照射过程中,用于后处理的光的穿透深度可以增加,从而特别是可以有效地对生坯内部进行后处理,从而得到均匀固化的光学元件。这可以选择性地构成本发明的一个独立方面。

[0127] 对生坯的进一步处理可以包括用溶剂和/或单体处理生坯,特别是用于清洗生坯,其中使用的溶剂和/或单体的摩尔质量大于或等于200g/mol。使用摩尔质量相应较高的溶剂或单体可以防止溶剂或单体渗入生坯,从而避免生坯的性能受到影响。

[0128] 相应溶剂或单体的具体例子是具有相应摩尔质量的三丙二醇单甲醚。

[0129] 在另一个实施例中,对生坯的进一步处理可以包括用溶剂和/或单体处理生坯,特别是用于清洗生坯,其中使用高挥发性溶剂和/或高挥发性单体。使用高挥发性溶剂或单体可以加速生坯的干燥过程,从而使该方法更加高效。

[0130] 相应的低分子溶剂或单体的具体例子是醇类,如乙醇或异丙醇。

[0131] 在另一个实施例中,可以使用不含无机和/或有机颗粒的起始材料。特别是可以使用不含直径大于50 $\mu\text{m}$ 的无机和/或有机颗粒的起始材料。这也会对根据该方法生产的光学元件的质量产生积极影响,特别是因为无机和/或有机颗粒或纳米颗粒不可能对光学元件造成损害。然而,例如为了设定所需的折射率,起始材料也可以包含无机和/或有机纳米颗粒,尤其是直径小于50nm的颗粒。相应的纳米颗粒的浓度可以在0.1重量%至5重量%之间,特别是0.3重量%至2重量%之间,尤其是0.5重量%至1.5重量%之间。相应的纳米颗粒可以是SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>等纳米颗粒。

[0132] 在另一个实施例中,可以使用仅含有有机组分的起始材料。这也会对根据该方法生产的光学元件的质量产生积极影响,特别是因为不可能由于无机组分而对光学元件造成损害。

[0133] 在另一个实施例中,可以使用不含有机聚合物的起始材料。这也会对根据该方法生产的光学元件的质量产生积极影响,特别是因为不会受到有机聚合物的影响,而有机聚合物可能会导致与聚合相关的不希望出现的相分离。

[0134] 在另一个实施例中,待生产的光学元件可以具有主延伸平面,主延伸平面为平面几何形状。这适用于光学透镜等。在这种情况下,光学元件的构造或打印方向优选选择与主延伸平面成一定角度,特别是成直角。这样就可以防止或至少减缓生坯在起始材料中的沉降,这种沉降可能会对待生产的光学元件的质量产生负面影响。

[0135] 原则上,所有实施例都可以选择从上到下的制造或打印方向,反之亦然。因此,制造或打印方向可以沿垂直轴线定向。

[0136] 在另一个实施例中,第一波长可以小于或等于400nm,特别是小于或等于375nm。替

代地或附加地,第二波长可以是405nm。

[0137] 在另一个实施例中,起始材料和/或光引发剂和/或共引发剂可以不含胺键,或起始材料和/或光引发剂和/或共引发剂包含的一个或多个胺键的含量少于10重量%,特别是少于5重量%,更特别是少于4重量%,特别是少于3重量%,特别是少于2重量%,特别是少于1重量%,特别是少于0.5重量%,特别是少于0.25重量%,特别是少于0.1重量%。这也会对根据该方法生产的光学元件的质量产生积极影响,特别是因为可以防止相应的胺键与起始材料发生不希望发生的相互作用,这种相互作用可能会对生产的光学元件的组件质量产生负面影响。特别是,通过这种方法可以防止或至少减少待生产的光学元件出现不希望出现的着色或变色,尤其是不希望出现的黄变。

[0138] 在另一个实施例中,可以使用至少一个第一照射装置,其配置为将第一波长的光照射到工作体积中,以便在工作体积中产生至少一个第一光投影,其中至少一个第一光投影包括多个光束,多个光束在至少一个光平面上穿过工作体积。此外,可以使用至少一个光调制装置,所述光调制装置与至少一个第一照射装置相关联,其中至少一个光调制装置配置为在至少一个光平面内,调制多个光束中的两个或多个光束的体积延伸方向,使两个或多个光束相对于彼此以不平行排列的方式延伸。

[0139] 至少一个光调制装置配置为在至少一个光平面内,调制多个光束中的两个或多个光束的体积延伸方向,使两个或多个光束相对于彼此以不平行排列的方式延伸。至少一个光调制装置可以配置为主动和/或被动地改变多个光束中的两个或多个光束在至少一个光平面中的体积延伸方向和/或方位,使多个光束中的至少两个光束以彼此不平行的方式延伸。至少两个光束在至少一个光平面内的非平行排列通常会导致至少两个光束在至少一个光平面内的至少一个交叉点相交。特别是,在至少一个光平面的不同位置会产生多个交叉点,在这些交叉点上,至少有两束光束相交。传统的体积式3D打印设备的光平面具有(基本)平行排列的(准直)光束,而没有相交的光束,与此相反,本文所述设备的至少一个光调制装置允许有目的地改变至少两个光束在至少一个光平面内的体积延伸方向和/或方位,从而使至少两个光束以非平行排列的方式延伸,本文所述设备的至少一个光调制装置可以有目的地改变至少一个光平面内至少两束光的体积延伸方向和/或方位,从而使至少两束光在至少一个光平面内以相对于彼此的非平行排列方式延伸,这导致在至少一个光平面内产生一个或多个交叉点,在这些交叉点上两束或多束光相交。

[0140] 特别是,至少一个光调制装置可被配置为影响至少一个光平面内光束的光学相干性,尤其是至少部分地降低相干性,有目的地改变至少两束光束的体积延伸方向和/或方位,使至少两束光束以彼此不平行的排列方式延伸,从而导致两束或多束光束在至少一个光平面内的一个或多个交叉点相交。改变至少两束光束的体积延伸方向和/或方位,使得至少两束光束在至少一个光平面内的延伸方向不平行,也会导致至少一个光平面包括体积延伸方向成角度的光束,而这些光束在工作体积内交叉、穿过或传播。特别是,至少有两束光可以以不同于 $0^\circ$ 的角度在工作体积内交叉、穿过或传播。在至少一个光平面内的一个或多个交叉点上的至少两束光束的交叉点,还可以表现为至少两束光束能够在在一个或多个交叉点上重叠。

[0141] 因此,至少一个光调制装置可配置为在至少一个光平面内偏转两束或多束光束,例如通过衍射和/或折射和/或散射,使至少一个光平面包括非平行和/或非相干光束。光束

转向可包括改变一束或多束光束的体积延伸方向,特别是相对于原始体积延伸方向,从而使至少一个光平面包括非平行和/或非相干光束。这与传统片光发生器的工作原理恰恰相反,传统片光发生器的工作原理是利用不相交的准直光束(即具有平行体积延伸方向且不相交的光束)产生片光。因此,与基本形状为矩形(由最上方和最下方光束的平行排列在垂直方向上确定)的传统片光或光段相比,由至少一个光调制装置改变的至少一个光段在工作体积内可以具有非矩形的基本形状,例如梯形,该基本形状由非平行光束在垂直方向上确定。

[0142] 特别是,至少一个光调制装置可以配置成产生与高斯光束特性不同的改良光束。因此,可以对至少一个光调制装置进行配置,使其产生例如具有非高斯光束轮廓的改良光束。例如,可以对至少一个光调制装置进行配置,使其能够产生改良光束,具体来说,例如艾里光束或贝塞尔光束,或者具有例如类似于艾里光束或贝塞尔光束的特性的光束。

[0143] 令人惊讶的是,实验地表明,在两个或两个以上的光束在至少一个光平面上相交处,有目的地制造出相应的交叉点,就可以使得相应的不期望的伪影以及不期望的特性显著减少,例如显著减少(准)规则或不规则的条纹伪影或滑动伪影,从而使生产出的生坯在光学外观上看起来就像层层叠加的一样,例如,在根据立体光刻原理和/或数字光处理原理和/或体积打印方法(例如计算轴向光刻(CAL))进行的传统增材制造中就是这种情况。因此,至少一个光调制装置会对使用该装置制作的三维物体的特性产生积极影响。

[0144] 至少一个光调制装置可以包括一个或多个光学元件,其中每个光学元件配置为改变入射光束的原始体积延伸方向,以产生具有不同于原始体积延伸方向的体积延伸方向的光束。光学元件可以配置为光学透镜或者包括光学透镜,特别是微透镜,和/或光学漫射元件,特别是椭圆形漫射元件。

[0145] 光调制装置可以安装成可移动的,尤其是相对于工作体积,具有至少一个平移和/或旋转运动自由度。特别是,光调制装置可以安装成在至少一个体积方向上可以匀速或摆动移动。为此,可以配备与光调制装置相连的相应驱动装置,特别是相关联的控制器之外的驱动装置。

[0146] 原则上,反射性和/或衍射性光学元件是可行的。可以设想,至少一个光调制装置的至少一个光学元件包括以下至少两种的组合:一个或多个分别为光学可渗透表面、一个或多个分别为光学反射表面和/或一个或多个分别为光学衍射表面,光学可渗透表面、光学反射表面和/或光学衍射表面中至少两种的组合。例如,相应的光学可渗透表面和/或光学反射表面和/或光学衍射表面可以由一个或多个光学渗透涂层和/或反射涂层和/或光学衍射涂层形成或包含一个或多个光学渗透涂层和/或反射涂层和/或光学衍射涂层。

[0147] 在另一个实施例中,可以采取至少一项措施来改变生坯的光学特性。这样,就能确保生坯具有所需的光学特性,特别是所需的透过率。

[0148] 至少一项措施可以优选包括改变生坯或光学元件的光学特性,从而导致生坯或光学元件在300nm到2000nm之间、特别是在350nm到900nm之间的波长范围内的至少一个波长的吸收特性降低,和/或导致生坯或光学元件在300nm到2000nm之间、特别是350nm到900nm之间、特别是400nm到800nm之间的波长范围内的至少一个波长的光渗透特性增加。

[0149] 实施至少一项用于改变生坯的光学特性的措施可以包括改变生坯的光学特性,从而使300nm到2000nm之间,特别是350nm到900nm之间,特别是400nm到800nm之间的透过率的

平均值或者透过率的积分,尤其是与生坯在采取至少一项措施之前的状态相比,降低至少1%,特别是至少2%,特别是至少3%,特别是至少4%,特别是至少5%,特别是至少7%,特别是至少10%,特别是至少15%,特别是至少20%,特别是至少25%,特别是至少30%,特别是至少35%,特别是至少40%,特别是至少45%,特别是至少50%。替代地或附加地,实施至少一项用于改变生坯的光学特性的措施可以包括改变生坯的光学特性,从而使300nm到2000nm之间,特别是350nm到900nm之间,特别是400nm到800nm之间的吸收率的平均值或者吸收率的积分,尤其是与生坯在采取至少一项措施之前的状态相比,降低至少1%,特别是至少2%,特别是至少3%,特别是至少4%,特别是至少5%,特别是至少7%,特别是至少10%,特别是至少15%,特别是至少20%,特别是至少25%,特别是至少30%,特别是至少35%,特别是至少40%,特别是至少45%,特别是至少50%。

[0150] 因此,光学元件一般可以理解为在300nm到2000nm之间,特别是400nm到900nm之间,更特别是500nm到850nm之间,更特别是600nm到800nm之间,更特别是650nm到750nm之间的波长范围内,元件的每毫米厚度的平均或积分吸收率小于0.5,特别是小于0.3,特别是小于0.2,特别是小于0.1。

[0151] 至少一项措施可以包括改变生坯的光学特性,从而在300nm到2000nm,特别是350nm到900nm,更特别是400nm到800nm的波长范围内,使绿体的每毫米厚度的平均或积分吸收率小于0.5,特别是小于0.3,更特别是小于0.2,更特别是小于0.1。特别是,对于波长范围在300nm到2000nm,特别是350nm到900nm,尤其是400nm到800nm之间的每个波长,生坯的每毫米厚度的平均或积分吸收率可以小于0.5,尤其是小于0.3,特别是小于0.2,尤其是小于0.1。

[0152] 特别是,对于波长范围在300nm到2000nm,特别是350nm到900nm,尤其是400nm到800nm之间的每个波长,光学元件的每毫米厚度的平均或综合吸收率可以小于0.5,尤其是小于0.3,特别是小于0.2,尤其是小于0.1。

[0153] 至少一项措施包括对生坯进行热处理和/或对生坯进行光学处理,特别是使用电磁辐射照射生坯,和/或对生坯进行化学处理。

[0154] 热处理可包括在50°C至150°C、特别是75°C至125°C的温度下对生坯进行老化处理,尤其是持续1至24小时,特别是持续1至20小时,特别是持续1至16小时,特别是持续1至12小时,特别持续1至8小时,特别是持续1至4小时,特别是持续1至30分钟。

[0155] 光学处理可包括用波长在350nm到1000nm之间,特别是400nm到800nm之间,更特别是350nm到500nm之间或420nm到800nm之间的电磁辐射照射生坯,持续时间特别是0.5分钟到180分钟之间,特别是5分钟到60分钟之间。

[0156] 生坯的光学处理可以在工作体积内进行,也可以在将生坯从工作体积移出后进行。

[0157] 三维物体在光学处理后可以进行回火处理,其中温度控制尤其包括将生坯加热到50°C至150°C的温度,持续时间在1分钟至60分钟之间,特别是5分钟至30分钟之间。

[0158] 化学处理可包括使用至少一种化学改性剂,如氧化剂或还原剂,对生坯的生色团分子,特别是剩余的光引发剂分子进行化学变化,尤其是氧化和/或还原,其中生色团分子在380nm到750nm之间的可见波长光谱中具有(可见)颜色。

[0159] 具体来说,至少一种化学改性剂可以是或者包括氯基物质,特别是氯、次氯酸盐、

二氧化氯,或氧基物质,特别是臭氧、氧气、过氧化物、过硼酸盐、过碳酸盐、过乙酸,或氯或氯化物。

[0160] 至少一种化学改性剂可以在生坯形成后添加到光聚合材料中,具体方法是将三维物体放入溶液(尤其是有机溶液)中一段时间,该溶液中含有至少一种化学改性剂,其中至少一种化学改性剂从溶液中迁移到三维物体中,可能剩余的共引发剂和/或光引发剂从三维物体中迁移到溶液中。

[0161] 至少一种化学改性剂可以配置为改变原始生色团分子的生色团的特性,特别是剩余光引发剂分子的生色团的特性、可光聚合材料(起始材料)的生色团的特性和/或光聚合工艺产生的生坯的生色团的特性,或者至少一种化学改性剂的配置为产生一种反应剂,该反应剂配置为在电磁能,特别是热能和/或照射能的影响下改变生坯的生色团分子,特别是改变剩余光引发剂分子的生色团特性。

[0162] 在所有的实施例中,起始材料的光学处理也可以使用至少一个组合光段。相应的组合光段可按如下方式创建:创建第一光段,该光段沿延伸轴线穿过起始材料;创建第二光段,其中从起始材料中出现的第一光段被至少一个反射元件反射,由此创建的反射光段(基本上)沿第一光段的延伸轴线再次穿过起始材料。原则上,本文所述的每个光段都可以是相应的组合光段。同样,也可以使用多个组合的光段,从至少两侧,特别是至少三侧,尤其是至少四侧穿过工作体积。各个组合的光段的延伸轴线可以以任何所需的角度相对于彼此定向,例如以大约90°的角度相对于彼此定向。

[0163] 相应的反射元件可以是或包括:至少一个平面镜、至少一个曲面镜(可以是单曲率或多曲率的曲面镜,例如双凹镜)、至少一个平面凸圆柱透镜、至少一个平面凹圆柱透镜等。可以设想至少两个相同或不同的上述反射元件的组合。

## 附图说明

[0164] 下面将参照附图对更多的实施例进行详细说明:

[0165] 图1是用于处理光学反应性材料的装置的俯视示意图;

[0166] 图2是图1的装置的侧面示意图;

[0167] 图3a至图3c是在接收容器中对起始材料进行光学处理的布置的示意图;

[0168] 图4是在接收容器中对起始材料进行光学处理的进一步的布置的示意图;

[0169] 图5是使用投影装置对接收容器中的起始材料进行光学处理的另一种布置的示意图;

[0170] 图6是在接收容器中对起始材料进行光学处理的进一步的布置的示意图;

[0171] 图7是图6所示布置的局部示意图;

[0172] 图8a是使用镜环对接收容器中的起始材料进行光学处理的进一步的布置的示意图;

[0173] 图8b是进一步的布置的侧视示意图。

## 具体实施方式

[0174] 图1和图2是用于对光学反应性材料进行光学处理的装置的俯视图和侧视图。接收容器1中设有工作体积2,工作体积2至少部分由起始材料3填充。起始材料3可以包括由一种

或多种物质,这些物质可以是固体、液体或膏状。在处理过程中,用第一波长的光和第二波长的光在工作体积2中以重叠的方式照射起始材料3,以触发层局部体积4中的光激活反应。

[0175] 第一波长的光由第一光源5提供,在所示的实施例中,第一光源5配置为光段发生器。在处理起始材料3的过程中,用于第一波长的光(光段)的照射区域6(在图中的实施例中为渐缩形状)在工作体积2上逐块移动,从而对起始材料3进行分层处理。这样,先前填充了起始材料3的工作体积2的层局部体积(工作体积2的层状局部体积)就会被依次照射,尤其是不重叠的层局部体积会被依次照射。

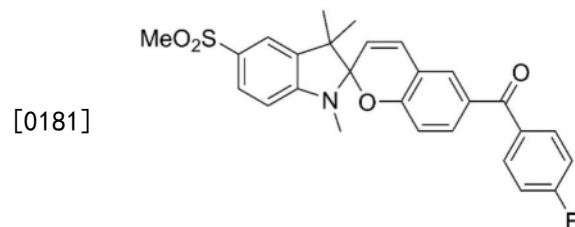
[0176] 根据照射区域6(光段)的当前位置,借助投影仪7(投影仪或投影图像)将第二波长的光投影到当前用第一波长的光照射的层局部体积中。这意味着,投影仪7的投影平面或投影体积位于当前正在接受第一波长的光照射的同一层局部体积内。这样,第一波长的光(光段)和第二波长的光(光投影)在体积上或在投影仪7的投影面上以平面方式重叠在当前被光段照射的起始材料3的宏观层部分体积(作为工作体积2的部分体积)中。

[0177] 这样,在当前照射的层状局部体积中,起始材料3的至少一种材料特性发生了变化,例如,最初的起始材料被固化。在这种情况下,由于两种波长的光相重叠,可以触发起始材料3中的聚合反应。例如,这样就可以在工作体积2中逐层生产出三维形状的物体。在这种情况下,借助投影仪7在各层体积中的投影,可以影响和确定物体的三维形状。

[0178] 该方法可根据不同体积的起始材料3进行调整。此外,该方法还可以在分辨率和处理速度之间进行优化。

[0179] 下面给出了生产光学元件的非限制性实施例:将聚氨酯二甲基丙烯酸酯(Genomer 4247, 350克)、二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯(Miramer M410, 49克)、己二醇二丙烯酸酯(Miramer M200, 4克)、N-甲基二乙醇胺(4克)和双色光引发剂1(50毫克)混合均匀。用Cary 50紫外可见分光光度计(Varian公司)在10mm的光路长度上测定树脂的透光率,在 $\lambda_1 = 375\text{nm}$ 时为69%,在 $\lambda_2 = 450-800\text{nm}$ 时>99%。将这样制得的树脂转移到比色皿中,然后按照上述方法对其进行光学处理。将固化的物体从多余的起始材料中取出,用异丙醇或其他醇类多次清洗。物体可以进行后固化,即把物体放在乙醇中的异丙基硫酮(ITX)溶液中。将物体从溶液中取出,在空气中干燥,然后用紫外线照射(365nm)固化。厚度为1mm的光学元件在450-1600nm的波长范围内的透光率大于90%,表面粗糙度小于 $0.04\mu\text{m}$ ( $R_a$ 值根据ISO 4288:199测量)。

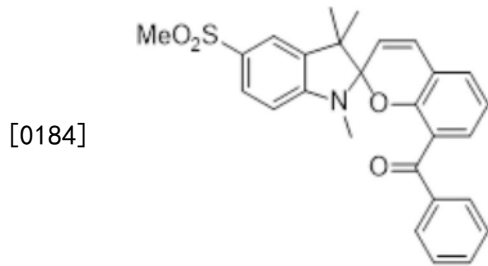
[0180] 双色光引发剂1具有如下结构:



[0182] 下面再举一个生产光学元件的非限制性实施例:聚氨酯二甲基丙烯酸酯(Genomer 4247, 120克)、三环[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]癸烷甲醇二丙烯酸酯(Sartomer SR833S, 22.5克)、N-甲基二乙醇胺(7.5g)、RHEOBYK-7420CA(BYK-Chemie GmbH, 5.2g)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT, 0.15g)、樟脑醌(0.15g)和双色光引发剂2(60mg)混合均匀。用Cary 50紫外可见分光光度计(Varian公司)在10mm的光路长度上测定树脂的透光率,在 $\lambda_1 = 375\text{nm}$ 时为69%,在

$\lambda_2 = 450-800\text{nm}$ 时 $>99\%$ 。这样得到的树脂具有非牛顿流体特性。以此方法制得的树脂在搅拌24小时后,通过旋转流变仪(Netzsch Kinexus Prime lab+旋转流变仪,20mm板对板几何尺寸,剪切应力斜率: $d\sigma/dt = 0.05\text{Pa}/\text{min}$ , $25^\circ\text{C}$ )测定的屈服强度为 $\sigma = 0.8\text{Pa}$ 。这样得到的树脂被转移到比色皿形式的容器中,并按照上述方法进行光学处理。将固化的物体从多余的起始材料中取出,用三丙二醇单甲醚和异丙醇多次洗涤。然后将物体从相应的清洗溶液中取出,在空气中干燥,并且通过蓝光(450nm)照射进行后处理,特别是为了固化物体。厚度为1mm的光学元件在400-1600nm的波长范围内的透光率大于90%,表面粗糙度小于 $0.04\mu\text{m}$ ( $R_a$ 值根据ISO 4288:199测量)。

[0183] 双色光引发剂2具有如下结构:



[0185] 在起始材料3中使用理想的双色光引发剂时,只有在吸收两个波长 $\lambda_1$ 和 $\lambda_2$ (第一波长和第二波长)的情况下,双色光引发剂才会激发激发态C。对于非理想光引发剂,也可通过吸收波长 $\lambda_1$ ,从中间态B跃迁到激发态C。因此,光引发剂不仅在两个波长的交叉点跃迁到状态C,而且沿着波长 $\lambda_1$ 的整个光束跃迁到状态C。由于光引发剂没有从激发态C返回基态A的路径,因此在处理多个所需的目标点时,大量处于激发态C中的引发剂会积聚在不期望的位置。该装置可在光束重叠区域内,使处于激发态C的引发剂达到足够使起始材料聚合的浓度,同时将沿第一波长 $\lambda_1$ 的光束产生的处于激发态C中的引发剂分子浓度降至最低。此外,该装置还能减少由于多个连续目标点的光重叠而导致的处于激发态C的光引发剂在体积中不希望出现的区域的积累。

[0186] 如果基态A显示在第二波长 $\lambda_2$ 处具有吸收带,则光引发剂可通过波长 $\lambda_2$ 的光跃迁到中间态B,然后跃迁到激发态C。因此,光引发剂不仅在两个波长的重叠区域跃迁到状态C,而且还沿着波长 $\lambda_2$ 的整个光束跃迁。由于光引发剂没有从激发态C返回基态A的路径,因此在处理多个所需的目标点时,大量处于激发态C中的引发剂会积聚在不期望的位置。该装置可在光束重叠区域内,使处于激发态C的引发剂达到足够使起始材料3产生期望变化的浓度,同时将沿波长 $\lambda_2$ 的光束产生的处于激发态C中的引发剂分子浓度降至最低。此外,该装置还能减少由于多个连续目标点的光重叠而导致的处于激发态C的光引发剂在体积中不希望出现的区域的积累。

[0187] 该装置和方法还可与其他限制因引发剂在活性态C中积累而导致的不期望固化的其他技术相结合。在一个实施例中,可以设置起始材料中的氧气浓度,以改变材料固化的阈值。在另一个实施例中,可以向起始材料中添加抑制剂,以改变材料固化的阈值。

[0188] 对起始材料3进行光学处理的装置的其他方面将在下文进行说明。

[0189] 起始材料3可以装在透明容器(接收容器1)中,透明容器至少有两个光学平整的入口窗口,用于接收添加了双色光引发剂分子或其他光学活性分子以及可选的添加了进一步

的添加剂(如共引发剂)的起始材料3,。配置为具有成像光学的光发生器的光源5产生波长 $\lambda_1$ 的光段,通过接收容器1的窗口照射到工作体积2中。包括波长 $\lambda_2$ 的光源的投影仪7生成图像,该图像通过光段内的物镜在接收容器1中清晰成像。

[0190] 相对于没有接收容器1的光学成像而言,第二波长的照射光在空气和接收容器1之间以及接收容器1和起始材料3之间的转换处发生折射,这使得投影的图像(第二波长的光)的焦平面发生位移。如果接收容器1的工作体积较大,聚焦投影仪图像的景深可能不够。在这种情况下,就可以在光段在工作体积2移动的过程中持续进行聚焦校正。

[0191] 对于3D打印领域的应用,起始材料3的折射率可以与接收容器1的材料的折射率相似。在这种情况下,只有折射率为 $n_1$ 的空气和折射率为 $n_2$ 的接收容器1之间的转换才会导致焦平面的位移,位移量 $\Delta s$ 由以下公式给出:

$$[0192] \quad \Delta s = d \cdot \left( \frac{n_2}{n_1} - 1 \right)$$

[0193] 随着光段(第一波长的光)距离接收容器1的入口窗口(投影仪图像进入该入口窗口)的距离 $d$ 的增加,根据上述公式,聚焦位移也会增加。该公式涉及近轴向光束路径或投影仪7和接收容器1之间的更大的距离。取决于实施例,位移补偿可以通过固定安装的投影仪7的机动聚焦调节或者通过整个投影仪7相对于光段位置的机动定位来实现。在后一项实施例中,在接收容器1通过光段(层局部体积)进行匀速运动以处理整个工作体积2的过程中,投影仪7相对于固定光段会发生匀速线性相对运动。

[0194] 作为图1所示结构的替代,投影图像也可以通过接收容器1的基部或盖进入工作体积2,而光段可以通过一个或多个侧窗与投影图像垂直耦合。

[0195] 或者,光段发生器5可以产生波长 $\lambda_2$ ,而投影仪7产生波长 $\lambda_1$ 。

[0196] 如果从中间态B到基态A的跃迁是用波长为 $\lambda_3$ 的光进行的,投影仪7会产生波长 $\lambda_1$ 和 $\lambda_3$ ,或者波长 $\lambda_2$ 和 $\lambda_3$ ,在每种情况下所产生的波长都与光段发生器的波长互补。

[0197] 可以使用一个或多个光探测器8a、8b(照相机或简单的光电探测器;参见图1和图2)来研究处理过程,即测量光段发射的激发光,以及可选地测量投影仪7发射的激发光。在这种情况下,光段发生器5以及可选的投影仪7可以发射与激发波长不同的其他波长的光,其他波长的光仅用于观察起始材料3材料特性的变化(例如聚合反应)。

[0198] 此外,还可以测量起始材料3中激发的光引发剂发出的荧光。例如,可以通过单个光电探测器测量整个透射光或发射光的强度,和/或使用摄像头记录体积分辨强度。探测器可以通过前面的滤光片或分光镜,选择性地只测量投影仪7、光段发生器5或发光激发的光引发剂的某些光波长。

[0199] 对整个或体积分辨率强度的进行评估可以调节控制回路,该控制回路影响光段发生器的强度、投影仪的强度和图像输出、照射序列的时间控制以及光段在接收容器1内的位移。如图1所示,提供了控制装置9,该控制装置9与光源5和投影仪7相连。

[0200] 光源5可以使用激光光源,例如波长为375nm、连续波工作时的输出功率最大为70mW、激光光束直径为1.3mm(@1/e<sup>2</sup>)的可脉冲单模二极管激光器(制造商:IBEAM SMART, Toptica Photonics AG, DE)。非球面POWELL透镜(扇形角300,N-BK7,Edmund Optics GmbH, DE)用于将激光束重塑为发散激光线。在一个实施例中,具有长焦距的平凸圆柱透镜( $f = 300.00\text{mm}$ ,N-BK7,Thorlabs GmbH,DE)布置在其后侧并且垂直于扇形平面,在装有起始材料

的容器的位置(与透镜的间距为30厘米),产生直径约为 $d=100\mu\text{m}$ 的光束腰。平凸柱面透镜( $f=150.00\text{mm}$ ,N-BK7,Thorlabs GmbH,DE)与POWELL透镜在一个单焦距的间距处使发散的激光线准直,确保光束沿光轴方向大致平行,准直后的光段高度约为8.5厘米。另一个圆柱透镜( $f=100.00\text{mm}$ ,N-BK7)灵活地安装在容器前方,该圆柱透镜将光束路径转换为渐变光段,从而在容器内根据比尔-朗伯吸收定律减少强度衰减。由于聚焦作用,容器区域内光段的可用高度约为2厘米。

[0201] 为了将激光束重塑为发散激光线,除了使用POWELL透镜外,还可以使用适当布置的旋转多边形镜或振镜。原则上,也可以使用基于LED(发光二极管)或热光源的光源来代替激光。

[0202] 基于DMD(德州仪器公司的数字微镜设备)的投影仪(制造商:optoma UHD35)的分辨率为3840x 2160像素,流明为3600Ansi,可用作图像投影仪或投影仪7。投影光学元件换成了90毫米焦距的投影物镜(Braun Ultralite 2.4/90,Braun Photo Technik GmbH,Germany),该物镜可在容器内生成清晰的图像。前侧的滤光玻璃(GG475,Schott AG,Germany)用于选择波长。投影仪7的驱动通过HDMI接口实现。

[0203] 例如,可以使用由光学玻璃制成的大比色皿(内部尺寸为30mm x 30mm x 30mm,Hellma GmbH&Co.KG,Germany)作为接收容器1,该大比色皿具有透明、平整的入口窗口。

[0204] 图3a至图3c显示了包括接收容器1的布置的示意图,在接收容器1中,装有起始材料3的工作体积2用于光学处理。提供光源30的布置。光源30(用于产生光段31的光发生器)用于照射第一波长的光(光段),光源30与接收容器1相邻布置,特别是布置在接收容器1相对侧。在图3c的实施例中,光源30围绕具有工作体积2的接收容器1旋转布置,箭头32示意性地说明了这一点。

[0205] 可以使用两个或两个以上的光源30,它们从接收容器1的不同侧面(特别是相对或非相对的侧面)照射到工作体积2中,并且通过部分光束的叠加产生光段31,即照射到随后进行投影33的各个层局部体积。

[0206] 在每种情况下,刚照射到的层局部体积的光段31是光源30以不同照射角度发出的单个照射的总和。为了通过两个或两个以上光源的光线叠加实现光段31的均匀强度分布,单个照射可以具有高斯分布或调整后的非均匀强度分布,而不是均匀强度分布。

[0207] 在图4的另一个实施例中,产生两个或多个光段40(层局部体积),光段40以一定角度入射到接收容器1中。一个或多个来自投影仪的投影41(为简洁起见,图4中未显示)在单个光段40的斜焦平面内形成清晰的图像。因此,可以同时处理多个层局部体积。

[0208] 在图3a至图3c、图4所示的实施例中,接收容器1可以移动通过光段31、40,或者当接收容器1处于固定位置时,光段31、40可以移动,以便连续并最终完全处理工作体积2,其中层局部体积依次进行光学处理。

[0209] 图5显示了包括接收容器1的另一种布置的示意图。第一波长的光段50和第二波长的投影图像51均由投影装置52产生,然后照射到接收容器1上。光反射元件53(特别是镜子)的排列确保光段50与投影装置52的光束轴线分离,并确保光段50垂直于投影图像51照射到接收容器1中。

[0210] 在一个实施例中,接收容器1可以移动,以便光束穿过工作体积2。投影图像51通过可变焦距光学元件在光段50内清晰成像。在另一个实施例中,接收容器1保持不动,光段50

移动,投影装置52的显示元件(例如LCD显示器或DMD显示器)被分为中央区域54(产生投影图像51)和横向安装的两个区域55(产生光段50)。为此,通过控制显示元件的光学透射或反射,驱动显示元件的像素,从而实现光段50的横向移动。在这种情况下,用第一波长照射显示元件的中心区域,用第二波长照射显示元件的外部区域。

[0211] 图6是在接收容器1中对起始材料3进行光学处理的进一步布置的示意图。图7是图6所示布置的局部示意图。

[0212] 通过激光束62在水平面61中产生光段60,激光束62从上方进入对激光束62光学透明的浸入管63,并通过机动旋转镜64偏转到装有起始材料3的接收容器1中。旋转产生第一波长的光段60。第二波长的投影光66照射通过接收容器1的基部65,以便在光段60的水平面61中清晰地形成投影图像67。

[0213] 浸入管63的底部是封闭的。机动旋转镜64和激光光束路径62与接收容器1中的起始材料3分离。在处理起始材料3时,浸入管63会向上或向下移动,因此光段60的水平面会向上或向下移动。

[0214] 图8是用于在接收容器1中对起始材料3进行光学处理的进一步布置的平面示意图(图8a)和侧视图(图8b)。从激光器80射出的激光束通过振镜扫描器81、经由镜环83上的透镜82偏转,形成第一波长的圆形光段。第二波长的光由投影装置84提供,并且利用镜85将其正交于光段偏转到接收容器1中。

[0215] 对起始材料3进行光学处理的方法的其他方面将在下文进行说明。

[0216] 起始材料3的局部聚合是通过光引发剂的光激发来进行的,局部聚合采用顺序法,在接收容器1内的自由体积中逐层进行。为此,首先需要将期望的三维物体分解成具有定义网格元素间距的单个层图像(切片)。通过叠加来自光源5的光段和投影仪7的各个层断面图像,双色光引发剂被激发,从基态A转变为激发态C,从而启动了起始材料3的局部聚合。当前层(层局部体积)的照明序列完成后,通过接收容器1和/或光段和投影仪7一起移动,以规定的方式移动光激励,并对相邻层或任何其他层(其他层局部体积)进行照射。例如,可以通过合适的步进电机实现投影装置或接收容器1的平移,平移幅度可以低于光段的腰直径,以提高移动方向上的分辨率。

[0217] 根据所使用的起始材料和双色光引发剂的特性,针对每个层局部体积的照射序列的时间过程有多种选项可供选择:

[0218] 变型(1):同时激活两个光源( $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$ 和可选的 $\lambda_3$ ),以定义的强度(可选的不同强度),在预定的照射时间内进行照射。同时激活后,系统的平移进入下一层开始。

[0219] 变型(2):第一光源5(光段发生器)和投影仪7以时间脉冲方式运行。脉冲的数量、持续时间和强度,以及两个脉冲的起始侧边之间的时间偏移,均可在每个层局部体积的定义的曝光时间内自由设定。当使用多个脉冲处理一个层局部体积时,每个脉冲可与投影仪7的不同图像相关联。曝光时间结束后,平移到下一层局部体积。

[0220] 变型(3):第一光源5(光段发生器)保持持续激活,而投影仪图像则在定义的曝光时间后切换,同时装置的平移到下一阶段。

[0221] 变型(4):变型(1)、(2)和(3)的物理可能组合。

[0222] 本文提及的体积法通过将起始材料3在工作体积2内分层聚合,生成期望的三维物体,但起始材料3的基本结构保持不变。与只能在相互分离的层中加工起始材料的方法相

比,这是一种优势。原则上讲,分层光照法比逐点聚合起始材料的方法更快。

[0223] 由于扩大了光段,可以同时处理工作体积2的更大区域,因此速度更快,但这意味着分辨率的降低。

[0224] 通过光源5创建光段需要最小腰径和光束发散之间的耦合,这导致体积边缘的光束变宽。因此,要么沿光段产生均匀的平均分辨率,或者在腰部区域生成更高的分辨率,而该腰部区域在边缘区域则有更大的分辨率衰减。

[0225] 由于在时间过程中可以提前处理离投影仪7较远的层,因此避免了已经固化的层对传播投影仪图像的光(第二波长的光)造成影响。

[0226] 由于光段的移动,每个层的局部体积只被处理一次,从而获得定义的能量剂量。在使用非理想双色光引发剂的情况下,这能有效防止不希望的区域发生聚合。

[0227] 如果已充分了解由光照射所引发的光引发剂分子和起始材料3的的动力学,那么有目的地控制光脉冲的相对时间,并且适当选择两种波长的强度,就能更好地区分在工作体积2中期望的聚合反应和不期望的聚合反应。因此,可以减少非理想双色光引发剂产生的伪像和分辨率下降。

[0228] 上述说明书、权利要求书和附图中公开的用于实施各种实施例的特征既可以单独使用,也可以任意组合使用。

[0229] 本发明的各个特征在以下方面通过举例的方式再次说明:

[0230] 1.一种通过加工光学反应性材料生产光学元件的方法,其包括:

[0231] 提供起始材料(3),该起始材料(3)具有光学反应性并且填充工作体积(2);

[0232] 通过照射第一波长的光和不同于第一波长的第二波长的光,对所述工作体积(2)中的所述起始材料(3)进行光学处理,其中第一波长的光和第二波长的光由照射装置提供,其中所述起始材料的至少一种材料特性通过光学处理而改变,并且所述光学处理包括以下步骤:

[0233] 用所述第一波长的光照射填充有起始材料(3)的所述工作体积(2)的第一层局部体积;

[0234] 用所述第二波长的光照射所述工作体积(2)的所述第一层局部体积,其中所述第二波长的光在这种情况下以仅完全或部分照射第一层局部体积的方式,通过投影装置投影到所述工作体积(2)中;

[0235] 用所述第一波长的光照射填充有起始材料(3)的所述工作体积(2)的第二层局部体积,所述第二层局部体积不同于所述第一层局部体积;

[0236] 用第二波长的光照射工作体积(2)的第二层局部体积,在这种情况下,第二波长的光以仅全部或部分照射第二层部分体积的方式,通过投影装置(7)投影到工作体积(2)中;重复前面的步骤,对工作体积(2)中的起始材料(3)进行分层光学处理,直到待处理起始材料(3)的体积被光学处理完毕,待处理起始材料(3)的体积全部或部分由工作体积(2)包围在此过程中,由起始材料(3)形成生坯;进一步处理生坯,以便至少部分地由生坯形成光学元件。

[0237] 2.根据方面1所述的方法,其中对生坯的进一步处理包括以下至少一个步骤:从起始材料中取出生坯,用溶剂和/或单体处理生坯;干燥洗净的生坯;以及对生坯进行光化学和/或热后固化。

[0238] 3. 根据方面2所述的方法,其中溶剂和/或单体包括热引发剂和/或附加光引发剂附加光引发剂,所述热引发剂和/或附加光引发剂附加光引发剂优选只在一种波长下发生反应。

[0239] 4. 根据前述方面中至少一项所述的方法,其中对生坯的进一步处理包括以下至少一个步骤:

[0240] -对生坯进行光化学后固化、对生坯进行回火、磨削生坯、对生坯进行抛光和涂覆生坯。

[0241] 5. 根据前述方面中至少一项所述的方法,其中第一波长的光和第二波长的光至少在时间重叠期间,同时并一起照射到第一层局部体积或第二层局部体积中其中优选地,第一波长的光沿着第一照射方向照射,第二波长的光沿着与第一照射方向垂直延伸的第二照射方向照射到工作体积(2)中的起始材料(3)上。

[0242] 6. 根据前述方面中任一项所述的方法,其中通过光学处理在起始材料(3)中引发多色多光子聚合,从而导致起始材料(3)的至少一种材料特性发生变化。

[0243] 7. 根据前述方面中至少一项所述的方法,其中起始材料包括透明有机聚合物和/或无机/有机聚合物复合材料,所述起始材料优选通过光学处理进行固化。

[0244] 8. 根据前述方面中至少一项所述的方法,其中起始材料的粘度为 $10^2$  mPa s至 $10^7$  mPa s。

[0245] 9. 根据前述方面中至少一项所述的方法,其中光学元件的形成包括至少以下一种光学元件的形成:光学透镜、成像质量透镜、眼内透镜、透镜阵列、漫射器、棱镜、光栅、衍射光学元件和光波。

[0246] 10. 根据前述方面中至少一项所述的方法,其中起始材料(3)包含至少一个功能元件,而光学元件的至少有一部分邻接于至少一个功能元件形成。

[0247] 11. 根据方面10所述的方法,其中至少一个功能元件包括以下元件中的至少一个:致动器元件、传感器元件、能量源元件、显示器、透镜支架和至少一个预制的额外的光学元件。

[0248] 12. 根据方面10或11所述的方法,其中至少一个功能元件的折射率与起始材料折射率的偏差不超过3%。

[0249] 13. 根据方面10至12中至少一项所述的方法,其中在光学处理过程中,用第一波长的光和第二波长的光从至少两侧照射至少一个功能元件周围的起始材料。

[0250] 14. 根据前述方面中至少一项所述的方法,其中第一波长的光和/或第二波长的光的照射采用多个光源(5)进行,使得光照射到至少部分重叠的层局部体积中。

[0251] 15. 一种根据前述方面中至少一项所述的方法生产的光学元件。

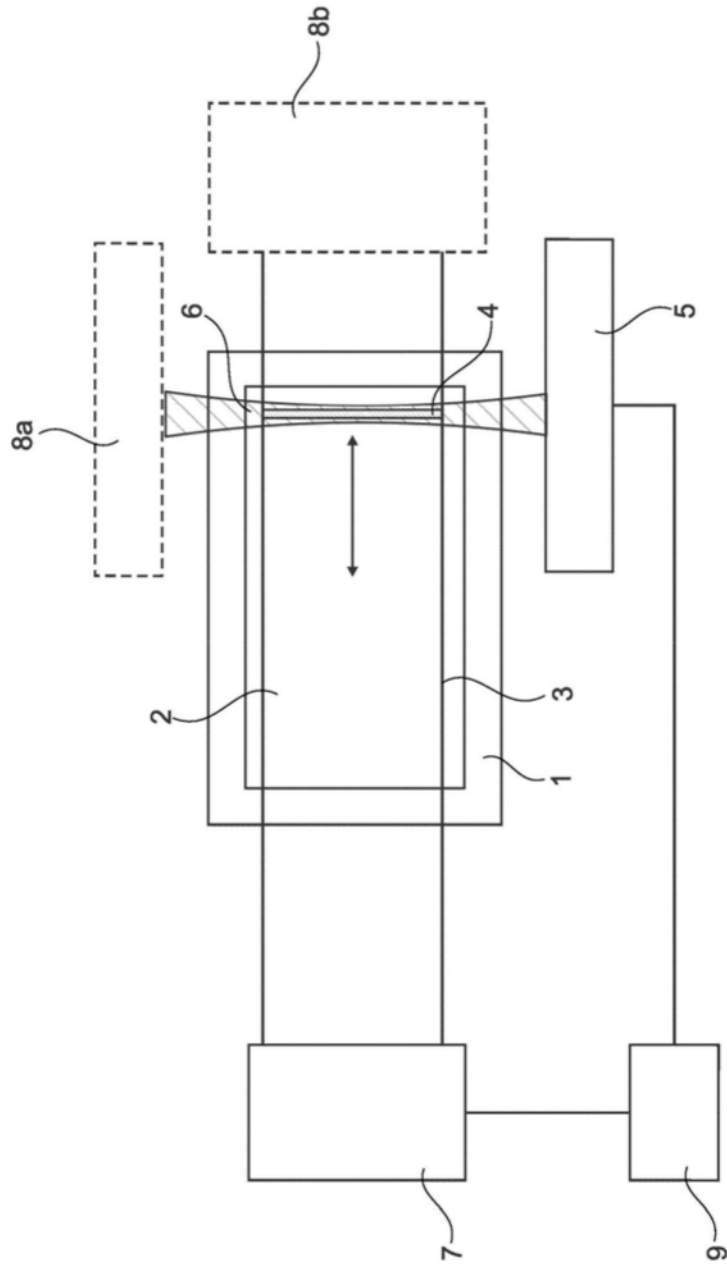


图1

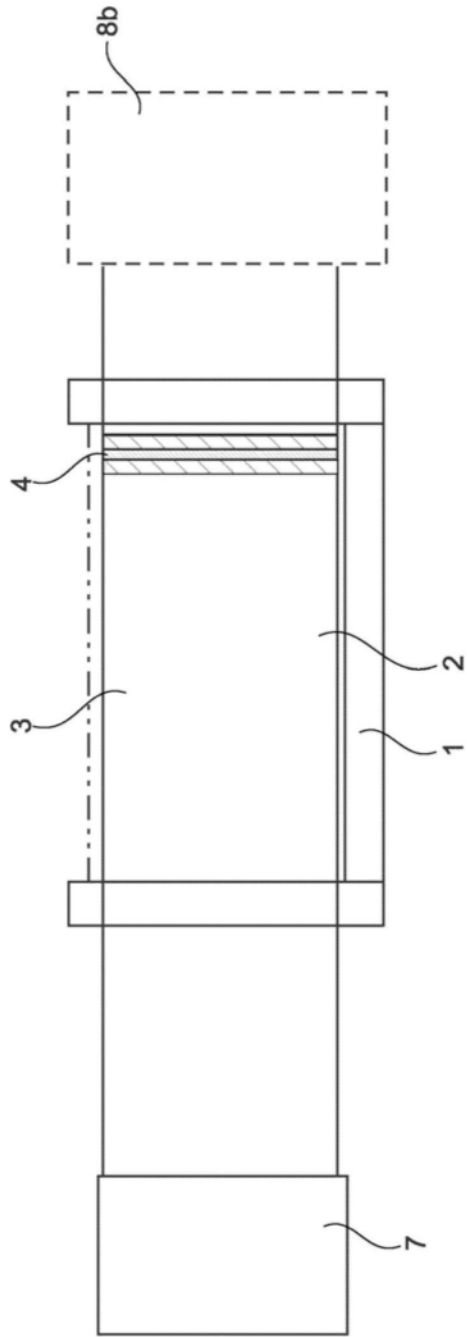


图2

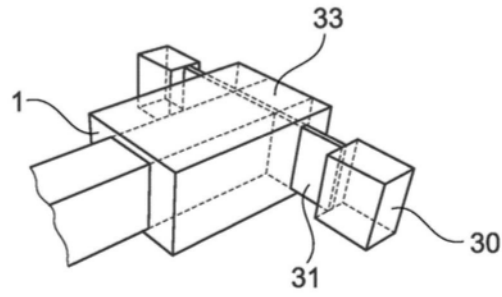


图3a

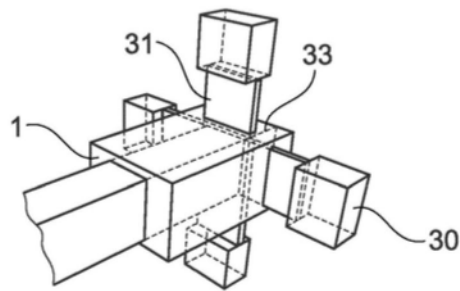


图3b

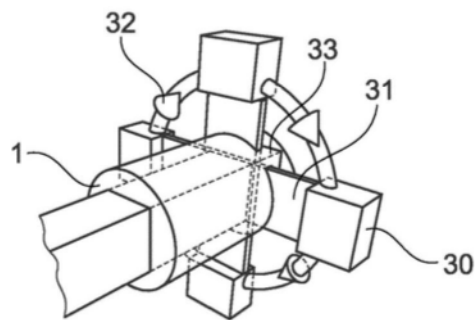


图3c

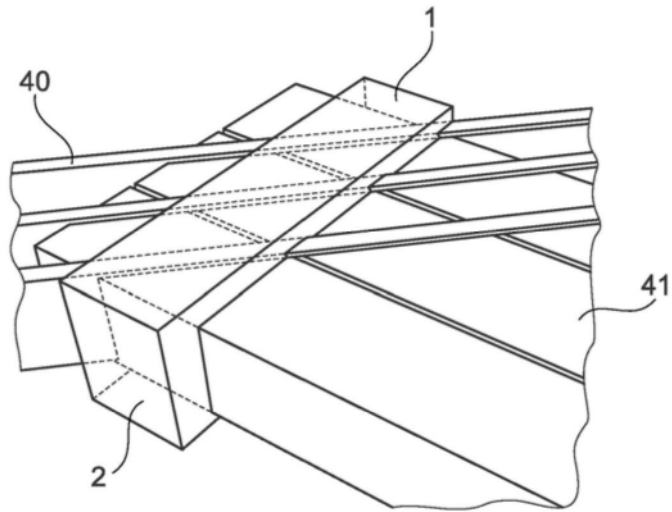


图4

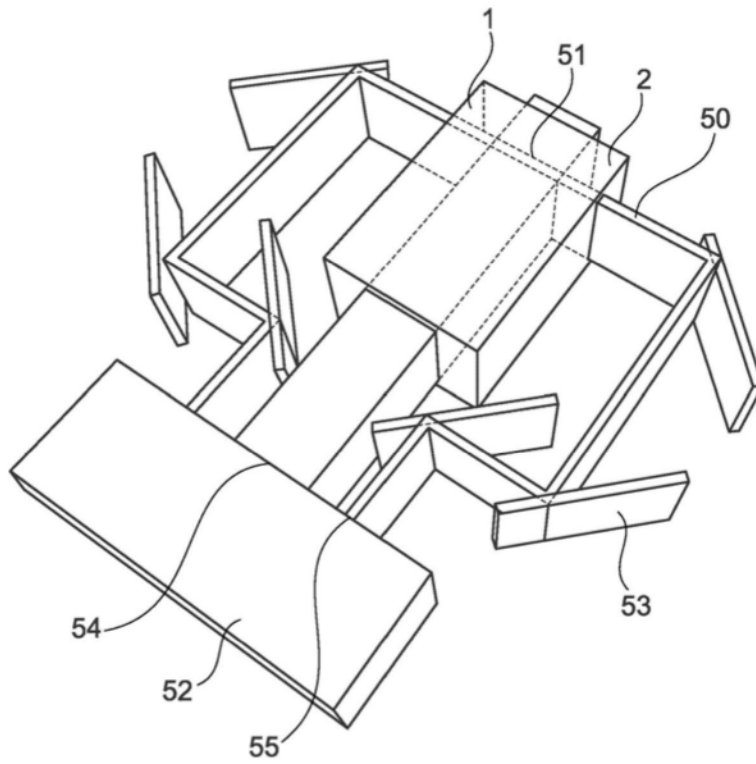


图5

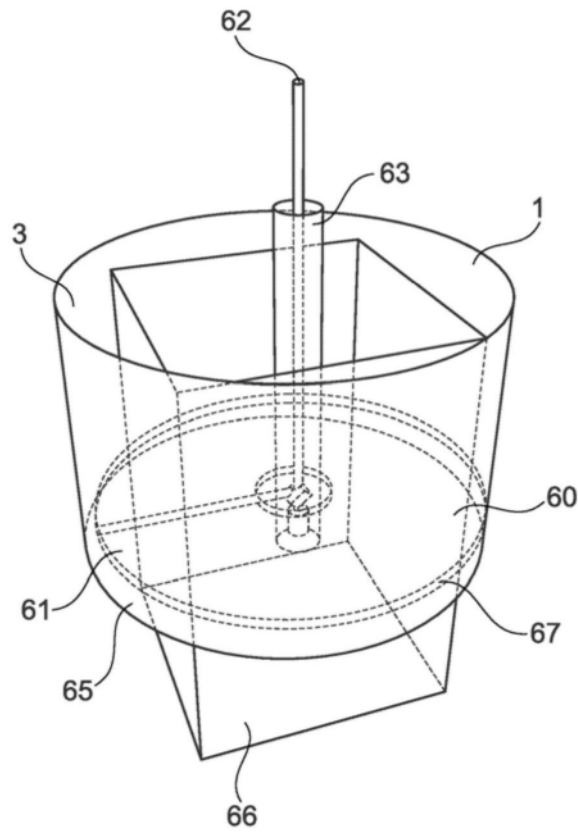


图6

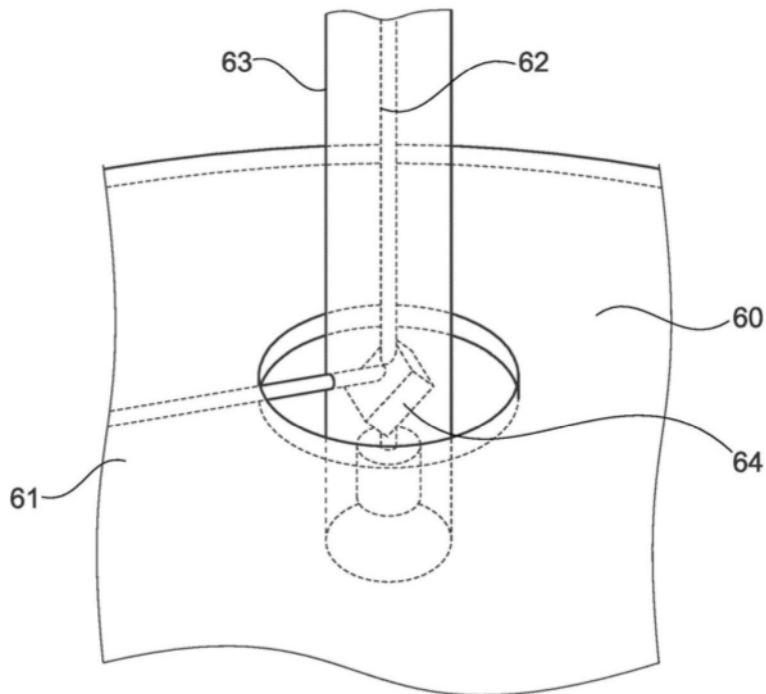


图7

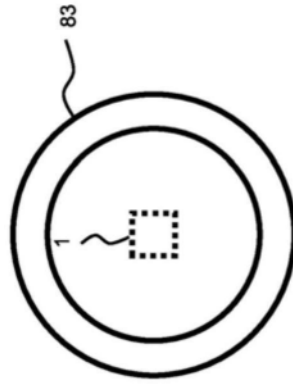


图8a

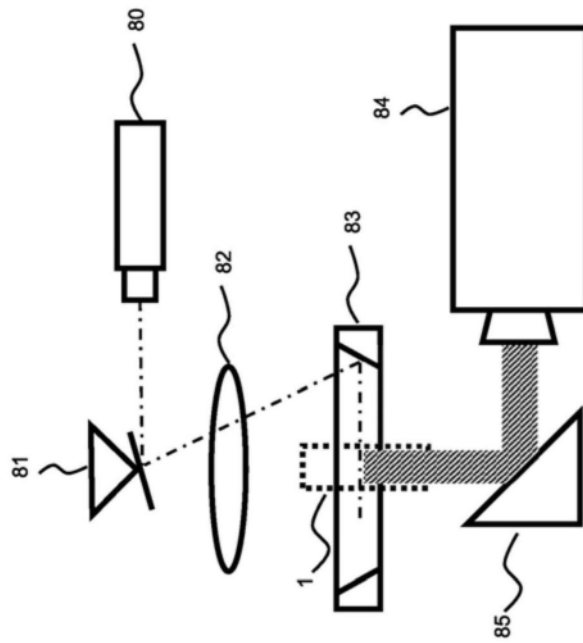


图8b