

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03C 9/08

G03F 7/027 G03F 7/038



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99804806.2

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1191498C

[22] 申请日 1999.3.19 [21] 申请号 99804806.2

[30] 优先权

[32] 1998.3.30 [33] US [31] 09/050,279

[86] 国际申请 PCT/EP1999/001844 1999.3.19

[87] 国际公布 WO1999/050711 英 1999.10.7

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.30

[71] 专利权人 范蒂科股份公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 A·P·梅利萨里斯 R·王

T·H·庞

审查员 裴少平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 25 页

[54] 发明名称 尤其适合用立体石印术生产柔韧固化制品用的液态可辐射固化组合物

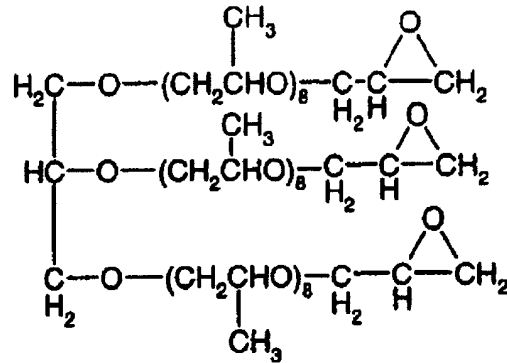
[57] 摘要

一种液态可辐射固化立体石印组合物，它包含：可光化辐射固化并可阳离子聚合的有机化合物，阳离子引发剂、自由基光引发剂以及至少 1 种每分子包含至少 2 个活性基团的阳离子改性剂或至少 1 种聚醚多元醇组分或其混合物。阳离子活性改性剂具有至少 1 个分子量至少约 100 但不大于约 2,000 的延长链段。聚醚多元醇组分的分子量大于或等于约 4,000。该阳离子活性改性剂以及聚醚多元醇改性剂的使用可大大提高固化制品的柔性和韧性，同时不损害组合物的曝光速度、精密度以及湿态再涂布性。本发明还涉及一种生产固化产品，特别是以光化辐射处理上述组合物制备的三维形状制品的方法。

ISSN 1008-4274

1. 一种制造三维形状制品用的液态可辐射固化组合物，它包含：

- 5 a) 20 ~ 90 wt%可光化辐射固化并可阳离子聚合的有机化合物；
 b) 0.05 ~ 12 wt%阳离子光引发剂；
 c) 0.5 ~ 30 wt%至少1种下式所示的阳离子活性改性剂



- d) 0 ~ 10 wt%自由基光引发剂；
 10 e) 0 ~ 40 wt%含至少1种单-或多丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的可自由基固化组分；
 f) 0.5 ~ 30 wt%多元醇；以及
 g) 0 ~ 10 wt%惯用添加剂。

2. 按照权利要求1的组合物，其中可光化辐射固化且可阳离子聚合的
 15 有机物质包含10 ~ 80 wt%至少1种固态或液态环脂族多环氧化物，它具有至少2个环氧基，其环氧当量介于70 ~ 350 g/eq，或其混合物。

3. 按照权利要求1的组合物，其中可光化辐射固化且可阳离子聚合的
 20 有机物质包含3 ~ 70 wt%至少1种下列化合物的固态或液态多缩水甘油基醚：脂族、脂环族或芳族醇或者多元酸、环氧甲酚线型酚醛、环氧苯酚线型酚醛、螺-原酸酯化合物、氧杂环丁烷化合物，这些化合物中每分子具有至少2个阳离子活性基团，或这些化合物的混合物。

4. 按照权利要求1的组合物，其中可光化辐射固化且可阳离子聚合的
 有机物质包含0.5 ~ 40 wt%至少1种具有至少2个乙烯基醚基团的固态或
 液态乙烯基醚或者至少1种羟基官能化的乙烯基醚。

25 5. 按照权利要求1的组合物，其中该组合物包含3 ~ 40 wt%含至少1种单-或多丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的可自由基固化组分。

6. 按照权利要求 1 的组合物, 其中可阳离子聚合的有机组分是一种混合物, 包含: 至少 1 种多缩水甘油基化合物或环脂族多环氧化物或含芳环-、环氧甲酚线型酚醛或环氧苯酚线型酚醛的多缩水甘油基化合物, 每分子平均具有至少 2 个环氧基团; 以及至少 1 种乙烯基醚系树脂。

5 7. 按照权利要求 1 的组合物, 其中组分 f) 为 液态或固态多羟基化合物。

8. 按照权利要求 7 的组合物, 其中所述多羟基化合物包含: 分子中具有芳族碳环的物质或具有至少 2 个羟基基团的酚类化合物, 或具有至少 2 个能与环氧乙烷、环氧丙烷起反应的羟基基团或具有环氧乙烷和环氧丙烷的酚类化合物, 或者具有至少 1 个羟基基团和至少 1 个环氧基团的羟基化合物。

9. 按照权利要求 7 的组合物, 其中所述多羟基化合物包含脂族、脂环族或取代的脂环族基团。

10. 按照权利要求 7 的组合物, 其中所述多羟基化合物是脂族或脂环族或芳族多元醇, 带有聚酯、聚醚、聚硅氧烷基团和/或聚烃类链节。

15 11. 按照权利要求 1 的组合物, 其中至少 1 种多官能丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯平均具有 2~7 个丙烯酸酯基团。

12. 一种生产三维形状制品的方法, 包括:

20 a) 将权利要求 1~11 中任何一项所述的可辐射固化的组合物进行光化辐射处理, 从而在对应于待成形三维制品所要求的断面面积的表面区域内所述组合物的表面上形成至少部分固化的层,

b) 在步骤 (a) 生成的至少部分固化层上覆盖新的一层所述可辐射固化组合物, 以及

c) 重复步骤 (a) 和 (b), 直至形成所需形状的制品。

13. 按照权利要求 12 的方法, 进一步包括如下步骤:

25 d) 将所得制品进行后固化。

尤其适合用立体石印术生产柔韧固化制品
用的液态可辐射固化组合物

5

本发明涉及尤其适合采用立体石印术生产三维形状制品用的液态可辐射固化组合物、一种用此种组合物生产固化产品，特别是用立体石印术生产三维形状制品的方法。

采用立体石印术生产复杂三维形状制品的技术已问世多时了。按照
10 此种技术，以一种液态可辐射固化组合物为原料通过两个步骤(a)和(b)
的交替顺序进行反复固化制成所需形状的制品；其中第1步(a)，该液态
可辐射固化组合物的一个层，其一个边界即为组合物的表面，借助适当
射线进行固化，该射线一般优选由电脑控制激光源产生，固化发生在对
应于待成形复杂形状制品所要求的断面面积的该层高度的表面区域内；
15 第2步(b)，在固化层上覆盖一层新的液态可辐射固化组合物，然后重复
步骤(a)和(b)的顺序，直至完成所要求的形状的所谓生模型。此种生模
型一般尚未完全固化，因此通常必须进行后固化。

生模型的机械强度(弹性模量、断裂强度)，亦称作生强度，构成生
模型的重要性能，主要取决于所用立体石印-树脂组合物的性质。立体石
20 印-树脂组合物的其他重要性能包括：对固化期间使用的辐射高度敏感，
极小翘曲系数，允许高分辨率生模型。另外，譬如预固化(或先固化)的
材料层应容易被液态立体石印树脂组合物润湿，还有当然，不仅生模型
而且最终固化的成形制品都应具有最佳机械性能。固化制品的另一项重
要性能就是具有较高柔性和韧性，反映在断裂伸长和伊佐德冲击强度
25 上。

符合上述要求中至少某些要求的立体石印术加工用液态可辐射固化
组合物，例如描述在美国专利 5,476,748 中，在此收入本文作为参考。
文章展示的所谓混杂体系组合物包含可自由基且可阳离子光聚合组分。
此种混杂组合物至少包含：

30 (A) 液态 2 官能或更高官能度环氧树脂或 2 官能或更高官能度环氧树
脂组成的液态混合物；

(B) 阳离子光引发剂或阳离子光引发剂的混合物；

(C) 自由基光引发剂或自由基光引发剂的混合物; 以及
(D) 至少 1 种(甲基)丙烯酸酯官能度大于 2 的液态多(甲基)丙烯酸酯;

- (E) 至少 1 种液态二丙烯酸酯; 以及
5 (F) 选自羟端基聚醚、聚酯和聚氨酯的多元醇组分。

此种混杂体系还可任选地包含乙烯基醚系树脂或者其他诸如氧杂环丁烷、螺-原酸酯之类的阳离子固化组分。

本领域技术人员已知, 大多数市售混杂立体石印组合物都存在断裂伸长和伊佐德冲击强度非常低的缺点。其平均值分别在约 4% 和 0.45
10 ft. lb/in(英尺·磅/英寸)的水平。由此种组合物制成的固化产品非常脆, 不能满足快速原型制备和作为验证模型应用的要求。

为解决由立体石印组合物制备的固化制品发脆问题进行了全面探索。迄今, 这些努力一直集中在丙烯酸酯系组合物上, 它们采用丙烯酸酯氨酯低聚物或其较低分子量聚合物作为增韧剂。众所周知, 氨酯丙烯酸酯低聚物或聚合物为一种高度柔软和坚韧(高伊佐德冲击强度)的材料。因此, 此类分子结合到丙烯酸酯组合物中将制成柔软、坚韧(耐用)的固化制品。上述尝试采用特定稀释剂: 如氨酯丙烯酸酯, 可参见欧洲专利申请 562, 826, 授予 Loctite 公司; 单体或低聚脂族氨酯, 参见德国专利申请 DE 4, 138, 309, 授予 EOS 公司(电光系统); 单官能稀释剂单体,
15 参见日本专利申请 97-431498, 授予三菱人造丝公司; 以及不饱和氨酯, 参见日本专利申请 97-466285, 授予 Takemoto 油脂公司。由此种组合物制成的固化制品柔软并表现出较高冲击强度, 有时接近 1 ~ 1.3 ft. lb/in。

增韧丙烯酸酯氨酯组合物的主要缺点在于: 1) 聚合反应受到大气氧的阻碍, 因为其聚合反应属于自由基性的; 2) 固化收缩大得不可接受; 以及 3) 丙烯酸酯氨酯化合物刺激皮肤, 尤其是当其粘度低时(低粘度是立体石印使用高度优选的)。将丙烯酸酯氨酯增韧剂结合到混杂立体石印组合物中作为改善柔性和韧性的手段的努力迄未获得成功。此类方法往往使曝光速度降低到不可接受的程度。曝光速度的降低是由于, 导致环氧
25 环或者任何其他阳离子固化化合物发生聚合的阳离子光引发剂离解产生的酸, 与氨酯基团的氮起反应, 从而阻止阳离子光聚合反应的发生。

另一方面, 尽管阳离子或混杂的阳离子-自由基立体石印组合物能够

缓解上述丙烯酸酯化学问题，但固化制品非常脆并表现出非常低的韧性。

5 一项用来改善混杂立体石印组合物柔性的技术采用低到中等分子量二醇或三醇或多元醇，特别是聚醚多元醇。此种方法已采用多年，并且仍在使用。它依靠降低三维网络交联密度作为一种降低固化制品脆性的手段。譬如，一项最近授予 DSM 公司、日本合成橡胶公司和日本精细涂料公司的有关可光固化立体石印树脂组合物的国际专利申请，W097/38354 (1997-10-16) 公开了采用聚醚多元醇来提高三维制品伸长及韧性的技术。此种聚醚多元醇每分子平均具有约 3 个或更多个羟基基团。建议的聚醚多元醇的例子包括原封的或环氧乙烷增链的甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、山梨醇、蔗糖。聚醚多元醇的优选分子量介于约 100~2000，更优选约 160~1000。该专利还公开，“倘若采用分子量过大的聚醚多元醇，将导致由光加工处理获得的三维制品机械强度的降低”。

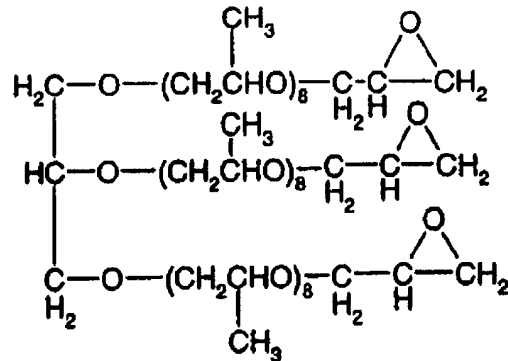
15 然而，该聚醚多元醇增韧方法的主要缺点却在于 1) 诸如热挠曲温度、玻璃化转变温度之类热性能的急剧降低，2) 固化制品的刚性降低以及 3) 固化制品耐水和潮湿能力的降低。尽管此前进行过所有这些努力，迄今依然需要一种能生产柔韧、耐用固化制品、其曝光速度和固化深度为商业可接受的立体石印组合物。

20 本发明第 1 方面涉及一种由可辐射固化组合物采用立体石印术生产三维制品的方法。该组合物是一种组成如下的混合物：至少 1 种可阳离子聚合化合物和至少 1 种可自由基聚合化合物、至少 1 种阳离子和自由基聚合用光引发剂以及 1 种定义如下的活性阳离子改性剂 (RCM)。该可辐射固化组合物中的固态或液态可阳离子聚合化合物，可至少是下列化合物的多缩水甘油基醚：脂族或脂环族或芳族醇或多元酸、环脂族环氧化物、甲酚环氧线型酚醛、苯酚环氧线型酚醛、乙烯基醚、内酯、螺-原酸酯、氧杂环丁烷、缩醛、环状硫醚、环状醚或硅氧烷衍生物。

30 更具体地说，本发明涉及一种液态可辐射固化立体石印组合物，包含 20~90 wt% 可光化辐射固化并可阳离子聚合有机化合物、0.05~12 wt% 阳离子引发剂、0.5~30 wt% 1 种定义如下的活性阳离子改性剂。本发明涉及一种制造三维形状制品用的液态可辐射固化组合物，它包含：

- a) 20~90 wt% 可光化辐射固化并可阳离子聚合的有机化合物；
- b) 0.05~12 wt% 阳离子光引发剂；

c) 0.5 ~ 30 wt% 1种下式所示的阳离子活性改性剂



d) 0 ~ 10 wt% 自由基光引发剂;

e) 0 ~ 40 wt% 含至少 1 种单-或多丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的可自由基固化组分;

f) 0.5 ~ 30 wt% 多元醇; 以及

g) 0 ~ 10 wt% 惯用添加剂。

可光化辐射固化并可阳离子聚合有机化合物优选包含 10 ~ 80 wt% 至少 1 种具有至少 2 个环氧基且环氧当量介于 70 ~ 350 g/eq (克/当量) 的固态或液态环脂族多环氧化物, 或其混合物。替代地, 该可光化辐射固化并可阳离子聚合有机化合物优选包含 3 ~ 70 wt% 至少 1 种下列化合物的固态或液态多缩水甘油基醚: 脂族或脂环族或芳族醇或多元酸、环氧甲酚线型酚醛、环氧苯酚线型酚醛、内酯、螺-原酸酯化合物、氧杂环丁烷化合物, 每分子至少具有 2 个阳离子活性基团; 或其混合物。

另一个方面是, 该可光化辐射固化并可阳离子聚合的有机化合物包含 0.5 ~ 40 wt% 至少 1 种有至少 2 个乙烯基醚基团的固态或液态乙烯基醚或者至少 1 种羟基或环氧官能化的乙烯基醚化合物。

可阳离子固化组分可以是一种混合物, 包含: 至少 1 种多缩水甘油基化合物或环脂族多环氧化物或含芳环-、环氧甲酚线型酚醛或环氧苯酚线型酚醛的多缩水甘油基化合物, 每分子平均含至少 2 个环氧基团; 以及至少 1 种乙烯基醚系树脂。

该可固化组合物任选地包含约 3 ~ 40 wt% 可自由基固化组分, 它包含至少 1 种单-或多(甲基)丙烯酸酯。该多官能(甲基)丙烯酸酯优选平均含 2 ~ 7 个丙烯酸酯基团。

多元醇或多羟基化合物(组分(f))可包含脂族、脂环族或取代的脂环族基团。多羟基化合物可替代地, 在分子中包含芳族碳环。

本发明还涉及一种制备固化产品的方法，其中对上面所描述的组合物进行光化辐射处理。更优选的是，本发明涉及一种制备三维形状制品的方法，包括对上面所描述的可辐射固化组合物进行光化辐射处理，从而在对应于待成形三维制品所要求的断面面积的表面区域内，所述组合物表面上形成至少部分固化的层。在步骤(a)中生成的至少部分固化层上，随后覆盖一层新的可辐射固化组合物。反复实施步骤(a)和(b)，直至形成具有所需形状的制品。任选地，对所获制品实施后固化。

本发明的上述以及其他方面可单独或组合起来实施。本发明的其他方面在本领域技术人员研读了本文公开内容之后将变得一目了然。

该可阳离子固化液态或固态化合物宜于是一种多缩水甘油基化合物或环脂族多环氧化物或者环氧甲酚线型酚醛或环氧苯酚线型酚醛化合物，而且其分子中平均有一个以上环氧基团(环氧乙烷环)。此种树脂可具有脂族、芳族、环脂族、芳脂族或杂环结构；它们包含环氧基团作为侧基，或者这些基团构成脂环或杂环体系的一部分。此种类型的环氧树脂一般是已知的并有市售供应。

多缩水甘油基酯和多(β -甲基缩水甘油基)酯是适用环氧树脂的一个例子。所述多缩水甘油基酯可通过使分子中具有至少2个羧基基团的化合物与表氯醇或甘油二氯醇或 β -甲基表氯醇起反应来制备。该反应宜于在碱存在下进行。分子中具有至少2个羧基基团的化合物，在这种情况下例如可以是脂族多羧酸，如戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸或者二聚或三聚的亚油酸。然而同样，也可使用环脂族多羧酸，例如四氢邻苯二甲酸、4-甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸或4-甲基六氢邻苯二甲酸。还可使用芳族多羧酸，例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、偏苯三酸、1,2,4,5-苯四酸，或者可使用羧端基加合物，例如偏苯三酸与多元醇如甘油或2,2-双(4-羟基环己基)丙烷的加合物。

多缩水甘油基醚或多(β -甲基缩水甘油基)醚同样也可使用。所述多缩水甘油基醚的制取方法包括，使具有至少2个游离醇羟基基团和/或酚羟基基团的化合物与适当取代的表氯醇在碱性条件下或者在酸催化剂存在下进行反应，随后进行碱处理。这类型的醚例如可由下列物质衍生而来：非环状醇，如乙二醇、二甘醇以及更高级的聚(氧乙烯)二醇、丙烷-1,2-二醇或聚(氧丙烯)二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、聚(氧四亚甲基)二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、己烷-2,4,6-三醇、甘油、1,1,1-

三羟甲基丙烷、二(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、山梨醇以及从聚表氯醇衍生而来。然而,合适的缩水甘油基醚可由下列原料制取:环脂族醇,如 1,3-或 1,4-二羟基环己烷、双(4-羟基环己基)甲烷、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷或 1,1-双(羟甲基)环己-3-烯,或者它们具有芳环,如 N,N-双(2-羟乙基)苯胺或对,对'-双(2-羟乙基氨基)二苯甲烷。

多缩水甘油基醚或多(β -甲基缩水甘油基)醚的尤其重要的典型例子

是基于酚类的那些；或者基于单环酚类的，如基于间苯二酚或氢醌或者基于多环酚类，如基于双(4-羟基苯基)甲烷(双酚 F)、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)或者基于缩合产物，可在酸性条件下由苯酚或甲酚与甲醛缩合获得，例如苯酚线型酚醛和甲酚线型酚醛树脂。这些化合物尤其
5 优选作为本发明的环氧树脂，尤其是基于双酚 A 和双酚 F 的二缩水甘油基醚及其混合物。

多(N-缩水甘油基)化合物也同样适合本发明的目的，例如可通过，表氯醇与含至少 2 个胺氢原子的胺的反应产物脱氯化氢来制取。这类胺例如是正丁胺、苯胺、甲苯胺、间-亚二甲苯基二胺、双(4-氨基苯基)甲
10 烷或双(4-甲氨基苯基)甲烷。然而，多(N-缩水甘油基)化合物的其他例子包括环亚烷基脲的 N,N'-二缩水甘油基衍生物，如亚乙基脲或 1,3-亚丙基脲以及乙内酰脲如 5,5-二甲基乙内酰脲的 N,N'-二缩水甘油基衍生物。

多(S-缩水甘油基)化合物也适合作为这里的阳离子固化树脂，例子
15 是二-S-缩水甘油基衍生物，由二硫醇，如乙烷-1,2-二硫醇或双(4-巯基甲基苯基)醚衍生而来。

其中环氧基团构成脂环族环或杂环的一部分的那些环氧化合物例子，包括双(2,3-环氧环戊基)醚、2,3-环氧环戊基缩水甘油基醚、1,2-
20 双(2,3-环氧环戊氧基)乙烷、双(4-羟基环己基)甲烷缩水甘油基醚、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷二缩水甘油基醚、3,4-环氧环己基-甲基 3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-6-甲基-环己基甲基 3,4-环氧-6-甲基环己烷羧酸酯、二(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、亚乙基(3,4-环氧环己烷-羧酸酯、乙二醇二(3,4-环氧环己基甲基)醚、乙烯基环己烯二氧化物、二环戊二烯二环氧化物或者
25 2-(3,4-环氧环己基-5,5-螺-3,4-环氧)环己烷-1,3-二噁烷。

然而，也可使用这样的环氧树脂，其中 1,2-环氧基团连接在不同杂原子或官能团上。这类化合物的例子包括 4-氨基酚的 N,N,O-三缩水甘油基衍生物、水杨酸的缩水甘油基醚/缩水甘油基酯、N-缩水甘油基-N'-(2-
30 缩水甘油氧基丙基)-5,5-二甲基乙内酰脲或 2-缩水甘油氧基-1,3-双(5,5-二甲基-1-缩水甘油基乙内酰脲-3-基)丙烷。

还可设想使用环氧树脂，如上面所提到的那些，与环氧树脂用硬化剂之间的液态预反应加合物。

当然，还可在该新型组合物中使用不同环氧树脂的液态混合物。

除环氧树脂化合物以外的可阳离子聚合有机物的例子包括氧杂环丁烷化合物，如氧化三亚甲基、3,3-二甲基氧杂环丁烷以及3,3-二氧甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-苯氧基甲基氧杂环丁烷以及双(3-乙基-3-甲氧基)丁烷；oxolane 化合物，如四氢呋喃和2,3-二甲基-四氢呋喃；环状缩醛化合物，如三噁烷(trioxane)、1,3-二氧戊环(dioxalane)以及1,3,6-三噁烷环辛烷；环状内酯化合物如 β -丙内酯及 ϵ -己内酯；硫杂丙环化合物如硫杂丙环、1,2-亚丙基硫醚以及硫代表氯醇；thiotane 化合物，如1,3-亚丙基硫醚和3,3-二甲基 thiotane。

可用于立体石印组合物中的乙烯基醚包括乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、十八烷基乙烯基醚、环己基乙烯基醚、丁二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚、二甘醇二乙烯基醚、三甘醇二乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、叔戊基乙烯基醚、乙基己基乙烯基醚、十二烷基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、乙二醇丁基乙烯基醚、己二醇二乙烯基醚、二甘醇单乙烯基醚、三甘醇甲基乙烯基醚、四甘醇二乙烯基醚、三羟甲基丙烷三乙烯基醚、氮丙基乙烯基醚、二乙氨基乙基乙烯基醚、乙二醇二乙烯基醚、聚亚烷基二醇二乙烯基醚、烷基乙烯基醚以及3,4-二氢吡喃-2-甲基 3,4-二氢吡喃-2-羧酸酯。市售增链的乙烯基醚包括 Pluriol-E200 二乙烯基醚 (PEG200-DVE)、聚-THF290 二乙烯基醚 (PTHF290-DVE) 以及聚乙二醇-520 甲基乙烯基醚 (MPEG500-VE)，全部由 BASF 公司供应。羟基官能化的乙烯基醚包括丁二醇单乙烯基醚、环己烷二甲醇单乙烯基醚、乙二醇单乙烯基醚、己二醇单乙烯基醚、聚乙二醇单乙烯基醚。

另一类特别重要的适用于立体石印术并可用于混杂柔性立体石印组合物的乙烯基醚，是所有包括在美国专利 5,506,087 中的那些，在此收入本文作为参考。更优选的是由联合信号公司按商品名 Vectomer 4010、Vectomer 5015、Vectomer 4020 供应的乙烯基醚。

其他阳离子固化化合物包括通过环氧化合物与内酯之间的反应制备的螺-原酸酯；烯键不饱和化合物，如乙烯基环己烷、N-乙烯基-2-吡咯烷酮及其各种各样的衍生物、异丁烯和聚丁二烯，乃至上述化合物的衍生物。

上述可阳离子聚合化合物可单独使用或者作为2种或更多种的混合

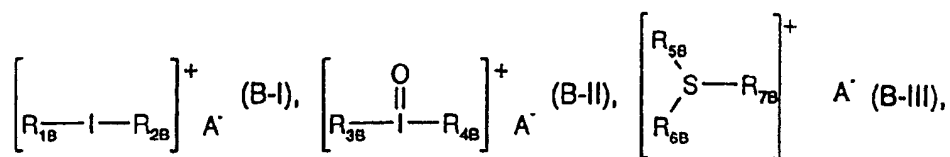
物使用，具体视所要求的性能而定。

可用于本发明的另一些可阳离子固化市售产品包括:Uvacure 1500、Uvacure 1501、Uvacure 1502、Uvacure 1530、Uvacure 1531、Uvacure 1532、Uvacure 1533、Uvacure 1534、Uvacure 1561、Uvacure 1562，
5 全部为 UCB Radcure 公司 (Smyrna, 佐治亚) 的市售产品; UVR-6105、UVR-6100、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216 (联合碳化物公司); Araldite GY 系列，即一种双酚 A 环氧液态树脂、Araldite CT 和 GT 系列，即一种双酚 A 环氧固态树脂，Araldite GY 和 PY 系列，即一种双酚 F 环氧液态树脂，环脂族环氧化物 Araldite CY 179 和 PY 284，Araldite DY
10 和 RD 活性稀释剂系列，环氧甲酚线型酚醛的 Araldite ECN 系列，环氧苯酚线型酚醛的 Araldite EPN 系列，全部为汽巴嘉基特种化学品公司的市售产品; 壳牌公司的 Heloxy 和 Epon 系列; DER 系列——柔性脂族与双酚 A 液态或固态环氧树脂，DEN 系列——环氧线型酚醛树脂，全部为道化学公司的市售产品; Celoxide 2021、Celoxide 2021P、Celoxide 2081、
15 Celoxide 2083、Celoxide 2085、Celoxide 2000、Celoxide 3000、Glycidole、AOEX-24、Cyclomer A200、Cyclomer M-100、Epolead GT-300、Epolead GT-302、Epolead GT-400、Epolead GT-401、Epolead GT-403 (Daicel 化学工业公司)、Epicoat 828、Epicoat 812、Epicoat 872、Epicoat CT 508 (Yuka 壳牌化学公司)，KRM-2100、KRM-2110、
20 KRM-2199、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2200、KRM-2720、KRM-2750 (Asahi Denka Kogyo 公司)。

可以使用一大类已知并经过工业试用和考验的环氧树脂用阳离子光引发剂来实施本发明。这些光引发剂的例子是与弱亲核性阴离子形成的鎘盐。其例子是卤素鎘盐、碘鎘盐或铈盐、氧化铈盐或重氮盐，例如描述在 US-A-3,708,296 中。另一类阳离子光引发剂是金属茂盐。
25

有关进一步的常见鎘盐引发剂和/或金属茂盐的综述刊载在《紫外固化，科学与技术》(主编: S. P. Pappas, 技术转让公司, 642 Westover Road, 斯坦福, 康涅狄格, 美国)或《涂料、油墨及油漆用 UV 及 EB 制剂的化学及工艺》，卷 3 (主编: P. K. T. Oldring)，在此收入本文作为参考。
30

优选的组合物包含作为阳离子光引发剂的通式 (B-I)、(B-II) 或 (B-III) 的化合物



其中 $\text{R}_{1\text{B}}$ 、 $\text{R}_{2\text{B}}$ 、 $\text{R}_{3\text{B}}$ 、 $\text{R}_{4\text{B}}$ 、 $\text{R}_{5\text{B}}$ 、 $\text{R}_{6\text{B}}$ 以及 $\text{R}_{7\text{B}}$ ，彼此独立地是 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 芳基，可以是无取代或取代有适当基团的，以及

A^- 是 CF_3SO_3^- 或通式 $[\text{LQ}_{m\text{B}}]^-$ 的阴离子，其中

5 L 是硼、磷、砷或锑，

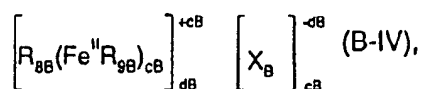
Q 是卤素原子，或者，阴离子 $\text{LQ}_{m\text{B}}^-$ 中的某些基团 Q 也可以是羟基基团，以及

$m\text{B}$ 是对应于 L 的化合价 + 1 的整数。

10 这种情况下， $\text{C}_6 \sim \text{C}_{18}$ 芳基的例子是苯基、萘基、蒽基和苯蒽基。适当基团中存在的这种取代基是烷基，优选 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基或者各种戊基或己基的异构体、烷氧基，优选 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷氧基，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基或己氧基，烷硫基，优选 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 烷硫基，如甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基或己硫基，卤素如氟、氯、溴或碘，氨基基团、氰基、硝基，或者芳硫基，如苯硫基。优选的卤素原子 Q 的例子是氯，特别是氟。优选的阴离子 $\text{LQ}_{m\text{B}}^-$ 是 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 以及 $\text{SbF}_5(\text{OH})^-$ 。

尤其优选的组合物是包含作为阳离子光引发剂的一种通式 (B-III) 的化合物的那些，其中 $\text{R}_{5\text{B}}$ 、 $\text{R}_{6\text{B}}$ 和 $\text{R}_{7\text{B}}$ 是芳基，而芳基中特别是苯基或联苯基或者这 2 种基团的混合物。

20 优选的组合物还有包含作为光引发剂的一种通式 (B-IV) 的化合物的那些



其中

$c\text{B}$ 是 1 或 2，

$d\text{B}$ 是 1、2、3、4 或 5，

25 X_{B} 是非亲核阴离子，特别是 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3^-$ 、 $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{SO}_3^-$ 、 $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3^-$ 和 $n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ ，

R_{8B} 是 π -芳烃, 以及

R_{9B} 是 π -芳烃的阴离子, 尤其是环戊二烯基阴离子。

作为 R_{8B} 的 π -芳基以及作为 R_{9B} 的 π -芳基阴离子的例子, 可见诸于 EP-A-0 094 915。作为 R_{8B} 的优选 π -芳基的例子是甲苯、二甲苯、乙苯、
5 枯烯、甲氧基苯、甲基萘、茈、茈、均二苯代乙烯、二苯并呋喃以及二苯并噻吩。枯烯、甲基萘或均二苯代乙烯是尤其优选的。非亲核阴离子 X^- 的例子是 FSO_3^- , 有机磺酸、羧酸等的阴离子, 或者阴离子 LQ_{mB}^- 。优选的阴离子由下列化合物衍生而来: 部分氟化、全氟化-脂族或部分氟化或全氟化-芳族羧酸, 如 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $n-C_3F_7SO_3^-$ 、 $n-C_4F_9SO_3^-$ 、 $n-C_6F_{13}SO_3^-$
10 和 $n-C_8F_{17}SO_3^-$, 或者, 尤其是部分氟化或全氟化脂族或部分氟化或全氟化芳族有机磺酸, 例如 $C_6F_5SO_3^-$, 或优选地是阴离子 LQ_{mB}^- , 如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 和 $SbF_3(OH)^-$ 。优选 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $n-C_3F_7SO_3^-$ 、 $n-C_4F_9SO_3^-$ 、 $n-C_6F_{13}SO_3^-$ 和 $n-C_8F_{17}SO_3^-$ 。

还可采用金属茂盐与氧化剂联用。此类组合描述在 EP-A-0 126 712
15 中。

为提高光收率, 根据引发剂类型, 还可采用敏化剂。它们的例子是多环芳烃或芳族酮化合物。优选的敏化剂的具体例子可参见 EP-A-0 153 904。

较优选的市售阳离子光引发剂是 UVI-6974、UVI-6970、UVI-6960、
20 UVI-6990 (联合碳化物公司制造), CD-1010、CD-1011、CD-1012 (Sartomer 公司制造), Adekaoptomer SP-150、SP-151、SP-170、SP-171 (Asahi Denka Kogyo 公司制造), Irgacure 261 (汽巴嘉基特种化学品公司), CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064 (Nippon Soda 公司), DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103 (Midori 化学
25 公司)。最优选的是 UVI-6974、CD-1010、UVI-6970、Adekaoptomer SP-170、SP-171、CD-1012 以及 MPI-103。上述阳离子光引发剂可单独使用或者 2 种或更多种组合起来使用。

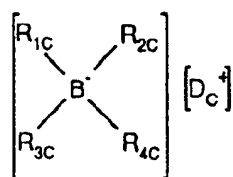
可以使用任何类型在受到适当辐射之后生成自由基的光引发剂。自由基光引发剂的典型例子是苯偶因类, 如苯偶因、苯偶因醚如苯偶因甲
30 基醚、苯偶因乙基醚和苯偶因异丙基醚、苯偶因苯基醚以及苯偶因乙酸酯, 乙酰苯类, 如乙酰苯、2,2-二甲氧基-乙酰苯以及 1,1-二氯乙酰苯、苯偶酰、苯偶酰缩酮类如苯偶酰二甲基缩酮以及苯偶酰二乙基缩酮、葱

醌类如 2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌以及 2-戊基蒽醌，还有三苯基膦、苯甲酰膦氧化物如 2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基膦氧化物 (Luzirin® TP0)，双-酰基膦氧化物，二苯酮类，如二苯酮以及 4,4'-双(N,N'-二甲基氨基)二苯酮，噻吨酮和占吨酮、吡啶衍生物、吩嗪衍生物、喹啉衍生物或 1-苯基-1,2-丙烷二酮 2-O-苯甲酰肼、1-氨基苯基酮或 1-羟基苯基酮，如 1-羟基环己基苯基酮、苯基 1-羟基异丙基酮以及 4-异丙基苯基 1-羟基异丙基酮，全部为已知化合物。

尤其合适的习惯与 He/Cd 激光光源配合使用的自由基光引发剂是乙酰苯类，如 2,2-二烷氧基二苯酮以及 1-羟基苯基酮类如 1-羟基环己基苯基酮或 2-羟基-异丙基苯基酮 (=2-羟基-2,2-二甲基乙酰苯)，但尤其是 1-羟基-环己基苯基酮。

当采用氩离子激光时通常使用的一类光引发剂包括苯偶酰缩酮，如苯偶酰二甲基缩酮。特别是，所用光引发剂是 α -羟基苯基酮、苯偶酰二甲基缩酮或 2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基膦氧化物。

另一类合适的光引发剂是离子染料-相反离子的化合物，它们能吸收光化辐射并产生能够引发丙烯酸酯聚合的自由基。这样，包含离子染料-相反离子化合物的该新型组合物便能够以 400 ~ 700 nm 可调波长范围的可见光在一定范围内可控地实施固化。离子染料-相反离子化合物及其作用方式是已知的，例如可参见美国专利 4,751,102、4,772,530 和 4,772,541。适当离子染料-相反离子化合物的例子是阴离子染料碘鎓离子配合物、阴离子染料-苊鎓离子配合物，尤其是下列通式的阳离子染料-硼酸根阴离子化合物：



其中 D_c^+ 是阳离子染料，而 R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{3c} 和 R_{4c} 彼此独立地是烷基、芳基、烷芳基、烯丙基、芳烷基、链烯基、炔基以及脂环族或饱和或不饱和的杂环基团。基团 $R_{1c} \sim R_{4c}$ 的优选定义，例如可参见 EP-A-0 223 587。

该新型组合物优选包括 1-羟基苯基酮，尤其是 1-羟基环己基苯基酮作为光引发剂。

该自由基和阳离子光引发剂应以有效数量加入，即，以组合物总量为基准，0.1~12，尤其是0.5~9 wt%的用量。如果新型组合物用于通常采用激光束的立体石印方法中，重要的是，组合物的吸光能力应通过光引发剂的类型和含量的选择得到匹配，以便达到在正常激光速率条件下
5 固化深度介于约0.1~2.5 mm。

该新型混合物还包含各种对不同波长辐射或射线有不同感光度的光引发剂，以期获得对放出不同波长射线的紫外/可见光源的更好利用。就此而论，有利的是，选择各种不同光引发剂以及各自相应的用量，使对所使用的各种射线都产生相同程度的光吸收。

10 该任选的可自由基固化组分优选包含至少1种固态或液态多(甲基)丙烯酸酯，如二-、三-、四-或五官能单体或低聚脂族、环脂族或芳族丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。该化合物优选的分子量介于200~500。

合适的脂族多(甲基)丙烯酸酯是下列化合物的三丙烯酸酯或三甲基丙烯酸酯：己烷-2,4,6-三醇、甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷、乙氧基化或
15 丙氧基化的甘油或1,1,1-三羟甲基丙烷；以及通过三环氧化合物，如所述三醇的三缩水甘油基醚与(甲基)丙烯酸起反应获得的含羟基的三(甲基)丙烯酸酯。还可使用，例如季戊四醇的四丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷的四丙烯酸酯、季戊四醇的一羟基三丙烯酸酯或-甲基丙烯酸酯，或者二季戊四醇的一羟基五丙烯酸酯或-甲基丙烯酸酯。

20 另外还可使用，例如，多官能氨酯丙烯酸酯或氨酯甲基丙烯酸酯。这类氨酯(甲基)丙烯酸酯乃是本领域技术人员已知的，并可按照已知的方式制备，例如用羟端基聚氨酯与丙烯酸或甲基丙烯酸起反应，或者异氰酸酯端基预聚物与(甲基)丙烯酸羟烷基酯起反应，生成相应氨酯(甲基)丙烯酸酯。

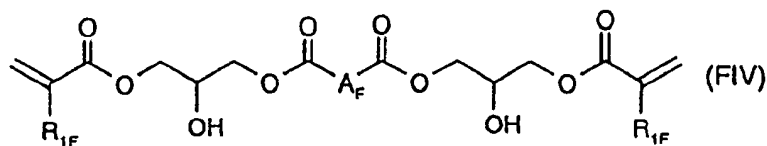
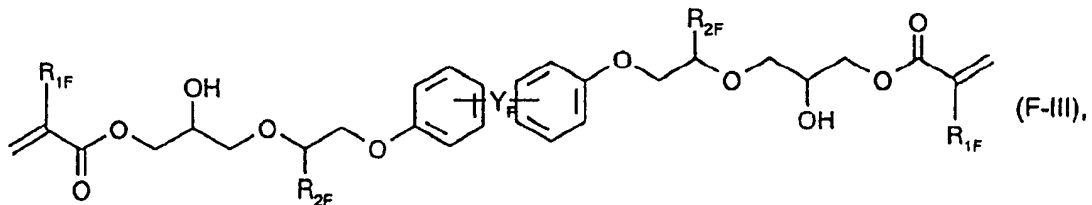
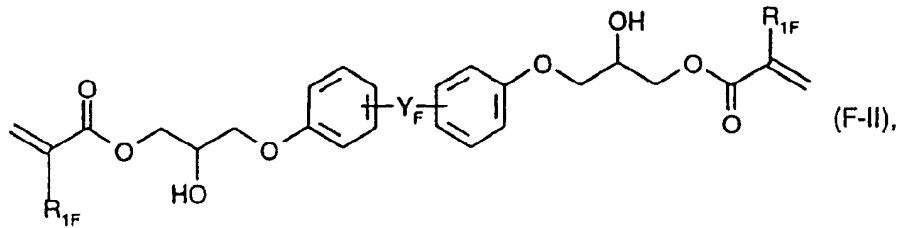
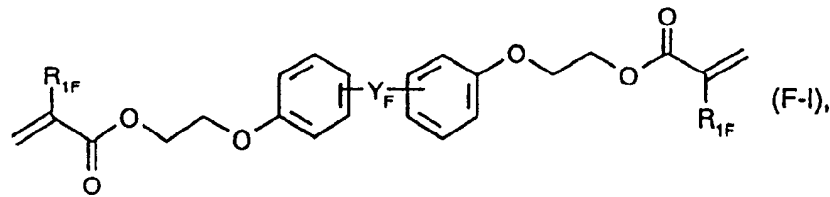
25 合适的芳族三(甲基)丙烯酸酯的例子是，三元酚以及含3个烃基基团的苯酚或甲酚线型酚醛的三缩水甘油基醚与(甲基)丙烯酸的反应产物。

这里使用的“(甲基)丙烯酸酯”是已知化合物，而且某些有市售供应，例如从SARTOMER公司按商品名如SR[®]295、SR[®]350、SR[®]351、SR[®]367、
30 SR[®]399、SR[®]444、SR[®]454、SR[®]9041获得。

优选的组合物是那些所含可自由基固化组分包含三(甲基)丙烯酸酯或五(甲基)丙烯酸酯的。

二(甲基)丙烯酸酯的合适例子是下列化合物的二(甲基)丙烯酸酯:
 环脂族或芳族二醇如 1,4-二羟基甲基环己烷、2,2-双(4-羟基-环己基)
 丙烷、双(4-羟基环己基)甲烷、氢醌、4,4'-二羟基联苯、双酚 A、双酚 F、
 双酚 S、乙氧基化或丙氧基化的双酚 A 或乙氧基化或丙氧基化的双酚 F 或
 5 者乙氧基化或丙氧基化的双酚 S。这类二(甲基)丙烯酸酯是已知的,某些
 有市售供应。

其他可使用的二(甲基)丙烯酸酯是通式(F-I)、(F-II)、(F-III)或
 (F-IV)的化合物



其中

10

R_{1F} 是氢原子或甲基,

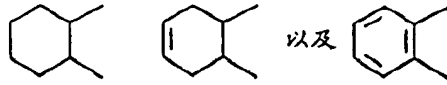
Y_F 是直接键、 $C_1 \sim C_6$ 亚烷基、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 或 $-CO-$,

R_{2F} 是 $C_1 \sim C_8$ 烷基基团、苯基基团, 后者可以是未取代或者取代了 1
 个或多个 $C_1 \sim C_4$ 烷基基团、羟基基团或卤素原子的, 或者是通式 $-CH_2-OR_{3F}$
 的基团, 其中

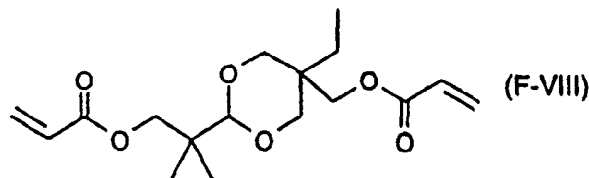
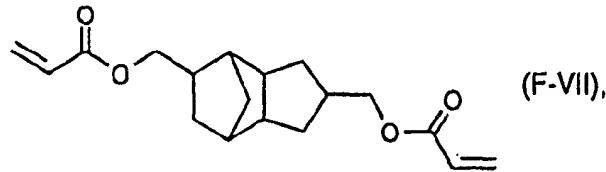
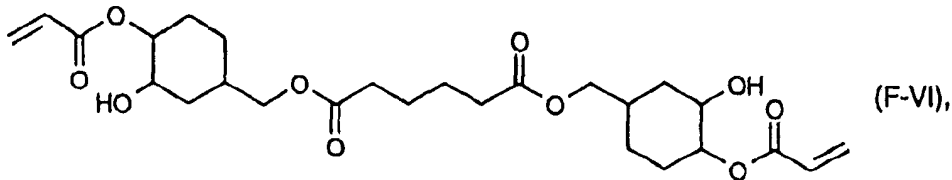
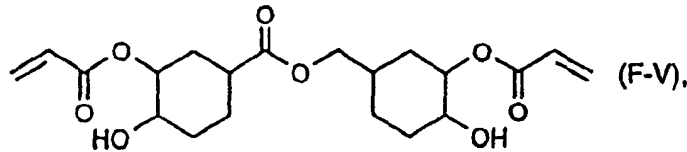
15

R_{3F} 是 $C_1 \sim C_8$ 烷基基团或苯基基团, 以及

A_F是选自如下通式基团的基团



二(甲基)丙烯酸酯的另一一些可能的例子是通式(F-V)、(F-VI)、(F-VII)或(F-VIII)的化合物



5

通式(F-I) ~ (F-VIII)的这些化合物是已知的,某些是市售的。它们的制备还可参见EP-A-0 646 580。

10 这些多官能单体的市售产品例子是 KAYARAD R-526, HDDA, NPGDA, TPGDA, MANDA, R-551, R-712, R-604, R-684, PET-30, GPO-303, TMPTA, THE-330, DPHA-2H, DPHA-2C, DPHA-21, D-310, D-330, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, T-1420, T-2020, T-2040, TPA-320, TPA-330, RP-1040, R-011, R-300, R-205 (Nippon Kayaku 公司), Aronix M-210, M-220, M-233, M-240, M-215, M-305, M-309, M-310, M-

315, M-325, M-400, M-6200, M-6400 (Toagosei 化学工业公司), Light acrylate BP-4EA, BP-4PA, BP-2EA, BP-2PA, DCP-A (Kyoeisha 化学工业公司), New Frontier BPE-4, TEICA, BR-42M, GX-8345 (Daichi Kogyo Seiyaku 公司), ASF-400 (日本钢铁化学公司), Ripoxy SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060 (Showa 高聚物公司), NK Ester A-BPE-4 (Shin-Nakamura 化学工业公司), SA-1002 (三菱化学公司), Viscoat-195, Viscoat-230, Viscoat-260, Viscoat-310, Viscoat-214HP, Viscoat-295, Viscoat-300, Viscoat-360, Viscoat-GPT, Viscoat-400, Viscoat-700, Viscoat-540, Viscoat-3000, Viscoat-3700 (Osaka 有机化学工业公司)。

10 按照本发明优选的是, 可辐射固化并可阳离子聚合的有机组分(a)可任选地包含至少1种组分(a1), 它是多官能脂族、脂环族或芳族缩水甘油基醚, 每分子具有至少3个环氧基团。组分(a1)可改善固化制品的侧壁表面质量以及该液态组合物的湿态再涂布性。更优选的组合物包含的组分(a1)是多官能脂族、脂环族或芳族缩水甘油基醚, 每分子具有至少3个环氧基团, 其环氧当量(EEW)介于100~2000。更优选的是, 它们的EEW介于15 100~800。作为例子, 壳牌公司的Heloxy 48这种三羟甲基丙烷三缩水甘油基醚的EEW介于约140~160, 乃是最优选的多缩水甘油基醚化合物之一。分子中有至少3个环氧基团的多官能缩水甘油基醚可占到组合物中整个阳离子组分的约2~90 wt%, 更优选介于约5~约60 wt%, 最优选介于20 约7~40 wt%。

按照本发明优选的是, 可辐射固化并可阳离子聚合的有机组分(a)包含至少1种组分(a2), 它是每分子有至少2个环氧基团的环脂族/脂环族多环氧化物。更优选的组合物包含单体纯度大于80%的组分(a2)。作为例子, 可通过各种商业来源购得各种不同纯度的3,4-环氧环己基甲基3',4'-25 环氧环己烷羧酸酯(ECEC)。优选Araldite CY179(汽巴嘉基特种化学品公司), 它是一种包含约10%或更低一定百分含量的二聚体或低聚物的ECEC。更优选UVR6105, 联合碳化物公司制造, 它是一种低聚物百分含量低于Araldite CY 179的ECEC。随着组分(a2)纯度的提高, 粘度下降。本申请人发现, 较高纯度和较低粘度范围的组分(a2)可导致整个液态组合物曝光速度的改善。30 优选的组合物包含10~80 wt%的组分(a2)。更优选的组合物包含20~75 wt%的组分(a2)。最优选的组合物包含25~70 wt%的组分(a2)。

按照本发明优选的是，可辐射固化并可阳离子聚合的有机组分(a)可
任选地包含至少1种组分(a3)，它是每分子有至少2个环氧基团的固态或
液态环氧苯酚线型酚醛或环氧甲酚线型酚醛。组分(a3)的环氧当量介于
100~400 g/当量。组分(a3)的优选用量介于3~80 wt%。更优选的用量介
5 于6~75 wt%。最优选的用量介于10~40 wt%。

优选的乙烯基醚是那些分子中具有脂族、芳族或脂环族部分者。也优
选羟基官能化的乙烯基醚。乙烯基醚组分的优选用量介于1~40 wt%。更
优选用量介于3~30 wt%。最优选用量介于4~20 wt%。

按照本发明优选的是，组合物中包含可辐射固化并可自由基聚合的
10 有机组分(e)，其含量介于0.5~40 wt%。更优选的组合物包含7~30 wt%
组分(e)。最优选的是，组合物包含介于8~20 wt%组分(e)。最优选的组
合物包含4~10 wt%至少1种(甲基)丙烯酸酯官能度大于2的液态或固态
多(甲基)丙烯酸酯，以及4~10 wt%1种或多种二(甲基)丙烯酸酯。

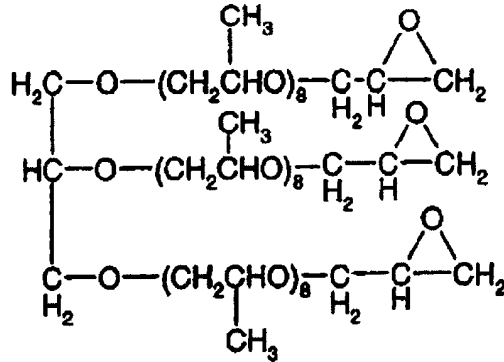
按照本发明优选的是，可辐射固化组合物任选地包含0.5~30 wt%
15 至少1种固态或液态多元醇组分(f)。更优选的组合物包含的组分(f)包含
带有聚酯、己内酯、聚醚、聚亚烷基、聚硅氧烷基团和/或聚烃类链节或
其混合物的脂族或脂环族多元醇。最优选的组合物包含的多元醇组分(f)
包含：在其分子中具有芳族碳环的物质，特别是具有至少2个羟基基团的
酚类化合物、具有至少2个能与环氧乙烷或环氧丙烷起反应的羟基基团或
20 者具有环氧乙烷或环氧丙烷的酚类化合物，具有不大于80个碳原子的脂
族羟基化合物、具有至少1个羟基基团和至少1个环氧基团的化合物，或
其混合物。更优选的多元醇组分(f)的含量介于3~30 wt%，最优选的含量
介于5~25 wt%。

优选的组合物包含的组分(b)是阳离子光引发剂或多种阳离子光引发
25 剂的混合物，用量介于0.1~12 wt%。更优选的组合物包含0.2~9 wt%组
分(b)。最优选的组合物包含0.25~8 wt%组分(b)。优选组分(d)是自由
基光引发剂或多种自由基光引发剂的混合物，含量介于0.1~10 wt%。更
优选的组合物包含0.3~5 wt%组分(d)。最优选的组合物包含0.4~4 wt%组
分(d)。

30 优选的、更优选的以及最优选的组合物可包含0~10 wt%添加剂或活
性稀释剂。

本发明新型组合物还包含三缩水甘油基醚阳离子活性改性剂(组分

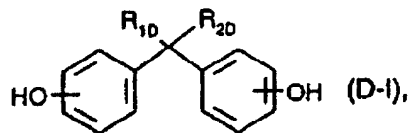
c)。阳离子活性改性剂组分为固化制品提供柔性和耐冲击性，同时不损害液态组合物的曝光速度或固化制品的防水性。具有下列结构的聚丙氧基化甘油的三缩水甘油基醚是壳牌公司(休斯顿，得克萨斯)按商品名 Heloxy[®]84 市售供应的：



5

改性剂优选占整个组合物的约 0.5 ~ 约 30 wt%，更优选约 1% ~ 约 30 wt%，最优选约 2% ~ 30 wt%。

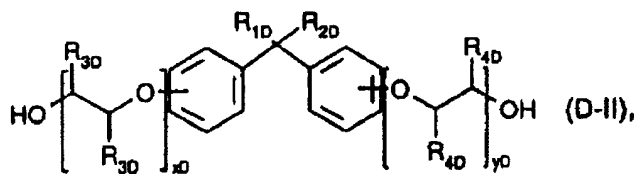
该新型组合物可包含作为组分 f) 的至少 1 种选自下列的化合物：二羟基苯、三羟基苯以及通式 (D-I) 的化合物：



15

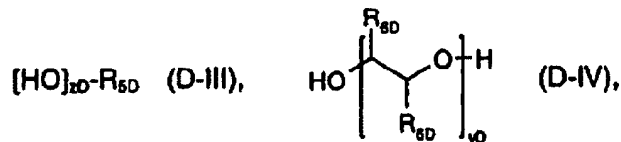
其中 R_{1D} 和 R_{2D} 是氢原子或甲基基团；

通式 (D-II) 的化合物：

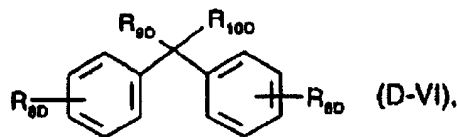


20 其中 R_{1D} 和 R_{2D} 各自是氢原子或甲基基团；

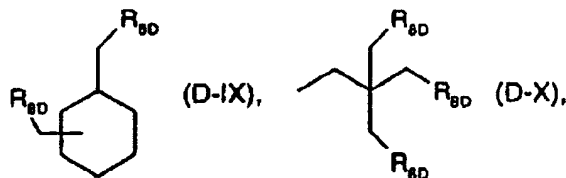
R_{3D} 和 R_{4D} 全都彼此独立地是氢原子或甲基基团, 以及
 xD 和 yD 彼此独立地是 1~15 的整数;
 三羟甲基丙烷、甘油、蓖麻油和通式 (D-III) 及 (D-IV) 的化合物:



5 其中 R_{5D} 是非支链或支链 (zD)-价 $C_2 \sim C_{20}$ 链烷残基, 优选 (zD)-价 $C_2 \sim C_6$ 链烷残基,
 所有 R_{6D} 基团, 彼此独立地是氢原子或甲基基团,
 zD 是 2~4 的整数,
 vD 是 2~20 的整数; 以及还有
 10 通式 (D-VI)、(D-VIII)、(D-IX) 以及 (D-X) 的化合物:

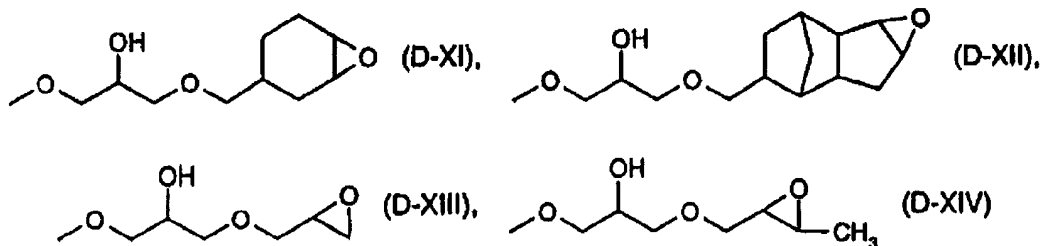


R_{8D} -(C_3 - C_{20} 亚烷基)- R_{8D} (D-VIII),



其中 R_{7D} 、 R_{9D} 和 R_{10D} 各自是氢原子或甲基基团, 以及
 每个 R_{8D} 是选自通式 (D-XI)、(D-XII)、(D-XIII) 以及 (D-XIV) 的基团的基团:

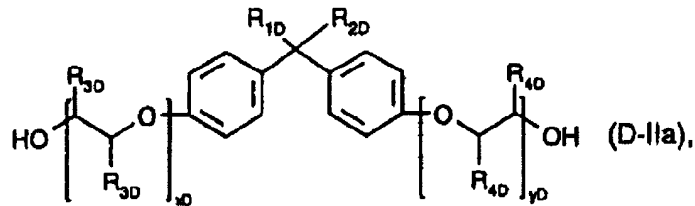
15



以上通式 (D-I)、(D-II)、(D-V)、(D-VI) 以及 (D-IX) 的化合物优选

是相应的 1,4-衍生物或双-1,4-衍生物。通式 (D-I) ~ (D-X) 的化合物及其制备方法乃是本领域技术人员已知的。

任选的多元醇组分可由 (D2) 的酚类化合物组成, 它们具有至少 2 个能与环氧乙烷、环氧丙烷起反应的羟基基团, 或者带有环氧乙烷和环氧丙烷, 尤其是通式 (D-IIa) 的化合物:



其中 R_{1D} 和 R_{2D} 均为氢离子或者均为甲基基团;

R_{3D} 和 R_{4D} 均彼此独立地是氢原子或甲基基团, 以及
10 x_D 和 y_D 各自是 1 ~ 15 的整数。

多元醇组分 f) 还可包含: 通过至少 1 种脂族多元醇与至少 1 种一元酸、多元酸或酚进行酯化而制取的含羟基的聚酯化合物, 以及通过至少 1 种内酯化合物与至少 1 种一元酸、多元酸或酚之间的酯化反应而制取的含羟基的聚酯。作为所述脂族多元醇, 例如可使用 1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、
15 1,6-己二醇、二甘醇、三甘醇、新戊二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇以及二季戊四醇。作为所述一元酸, 例如可使用甲酸、乙酸、丁基羧酸以及苯甲酸。作为所述多元酸, 例如可使用己二酸、对苯二甲酸、邻苯二甲酸酐以及偏苯三酸。作为所述酚, 例如可使用苯酚、对壬基酚、双酚 A 和双酚 F。作为所述内酯, 例如可使用 β -丙内酯和 ϵ -己
20 内酯。其他合适的化合物包括己内酯系低聚-以及聚酯, 如三羟甲基丙烷与己内酯的三酯——Tone 0301 和 Tone 0310 或 Tone 02xx 系列, 联合碳化物公司出品。

作为所述聚酯多元醇, 还可使用拜耳公司的 Desmophen 系列、King 工业公司的 K-Flex 系列、Ruco 聚合物公司的 Rucoflex 系列、Witco 公司
25 的 Fomrez 系列以及 Solvay 公司的 Capa 系列。含羟基基团聚酯可单独使用或者 2 或更多种组合起来使用, 根据所要求的性能决定。任选的多元醇组分还可包含羟基官能聚醚醇, 如烷氧基化三羟甲基丙烷、烷氧基化双酚 A、烷氧基化双酚 F、被称作聚丁二醇的聚四亚甲基醚 (分子量介于 250 ~

9000), 特别是丙氧基化、异丙氧基化以及乙氧基化的化合物, 聚乙二醇-200 或-600 等。聚醚醇还包括拜耳公司的 Desmophen U & L 以及 Mutranol 系列、道化学公司的 Voranol 系列以及 Arco 公司的 Arcol 系列 (LHT28、LHT42、E786)。该多元醇的优选分子量应为约 100~2000, 更优选约 160~5 1000。多元醇含量可介于 0.5~30 wt%。

迄今普遍认为, 含羟基基团的化合物是立体石印术使用的环氧混杂组合物中不可缺少的组分。人们相信, 除非组成中包含一定百分率二醇、三醇或多元醇, 环氧配制物将不会固化和后固化到很高程度。二醇或多元醇的存在据信是获得有极佳机械和热机械性能的紫外固化制品的主要因素。羟基基团与环氧基团在环氧环开环期间起反应, 从而对三维网络的形成做出贡献。最近的申请 WO 97/38354 (1997-10-16), 授予 DSM 公司、日本合成橡胶公司、日本精细涂料公司, 报导, 二醇或三醇或多元醇组分必须 10 以高于某一临界含量的浓度存在于混杂液态组合物中。该专利还宣称, “如果多元醇组分的比例过低, 则要形成光固化性能的目的便达不到, 情况将会是, 不能由此种树脂组合物生产出形状和性能足够稳定的三维物品”。

需要的话, 本发明的立体石印术用树脂组合物还可包含适当数量的其他材料, 只要本发明的效果不受到损害。此类材料的例子包括除上述可阳离子聚合有机物质之外的可自由基聚合有机物质; 热敏聚合引发剂; 各种 20 各样树脂用添加剂, 如着色剂, 如颜料和染料, 消泡剂、流平剂、增稠剂、阻燃剂以及抗氧化剂; 填料, 如二氧化硅、氧化铝、玻璃粉、陶瓷粉、金属粉以及改性剂树脂。可自由基聚合有机物质的具体例子包括但不限于, 可热聚合的化合物, 而热敏聚合引发剂的例子则包括公开在日本专利公开 49613/1982 以及 37004/1983 中的脂族鎗盐。

25 可用于本发明的填料是活性或非活性、无机或有机、粉末状、纤维状或片状材料。有机填料的例子是聚合化合物、热塑性塑料、芯-壳、芳族聚酰胺、凯夫拉尔、尼龙、交联聚苯乙烯、交联聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚苯乙烯或聚丙烯、交联聚乙烯粉末、交联酚醛树脂粉末、交联脲醛树脂粉末、交联密胺树脂粉末、交联聚酯树脂粉末以及交联环氧树脂粉末。无机 30 填料的例子是玻璃及二氧化硅珠、碳酸钙、硫酸钡、滑石粉、云母、玻璃或二氧化硅等球泡、硅酸锆、氧化铁、玻璃纤维、石棉、硅藻土、白云石、金属粉末、二氧化钛、浆粕粉末、高岭土、改性高岭土、水合高岭土金属

等填料、陶瓷及复合材料。有机和/或无机填料的混合物也可使用。

5 优选填料的另一些例子是微晶二氧化硅、结晶二氧化硅、无定形二氧化硅、碱金属硅铝酸盐、长石、硅灰石、氧化铝、氢氧化铝、玻璃粉、三水合氧化铝、表面处理的三水合氧化铝、硅铝酸盐。每一种上述优选的填料均有市售供应。最优选的填料是无机填料，如伊姆硅石、Novasite、云母、无定形二氧化硅、长石以及三水合氧化铝。云母作为填料非常具有吸引力，因为它表现出的从可光固化组合物中沉淀出来的倾向很低。它对紫外光透明，折射或反射入射光倾向低并且它提供优良尺寸稳定性和耐热。

10 用于本发明立体石印树脂组合物的填料必须满足以下要求：它既不妨碍阳离子聚合，也不妨碍自由基聚合，而且充填的SL(立体石印)组合物具有适合立体石印方法的较低粘度。这些填料可单独使用或者以2种或更多种的混合物使用，取决于要求的性能。用于本发明的填料可以是中性、酸性或碱性的。填料粒度根据用途以及所要求的树脂特性可有所不同。它可
15 介于50 nm~50 μm。

填料可任选地用各种偶联剂化合物进行表面处理。例子包括甲基丙烯酸基丙基三甲氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷以及甲基三乙氧基硅烷。最优选的偶联剂可由Osi化学公司以及其他化学供应商获得。

填料的用量优选介于约 0.5~约 90%，更优选约 5~约 75%，最优选约 5~约 60 wt%，以充填树脂组合物总重量为基准。

该新型组合物可按照已知方法制备，例如将各个组分预混合，然后将预混合物混合，或者采用传统设备如搅拌釜在避光以及要求的话，略
5 微提高温度的条件下将全部组分混合。

该新型组合物可利用光化性光线辐射以达到聚合，例如借助电子束、X-射线、紫外或可见光，优选波长介于 280~650 nm 的辐射。尤其合适的是激光束，包括 HeCd、氩气或氮气，还有金属蒸汽以及 NdYAG 等激光。本发明涵盖所有现有或正在研发、可用于立体石印方法的各种
10 类型激光器，例如固态、氩离子、氩镭激光等。本领域技术人员懂得，针对所选择的每种光源，必须选择合适的光引发剂以及，适当的话，进行敏化处理。已发现，射线在待聚合组合物中的穿透深度，以及操作速率正比于光引发剂的吸收系数和浓度。在立体石印术中，优选使用那些能产生最大数量的生成自由基或阳离子粒子并且使射线在待聚合组合物
15 中穿透最深的光引发剂。

本发明还涉及一种生产固化制品的方法，其中对如上所述组合物实施光化辐射处理。例如，在这种情况下可用该新型组合物作为粘合剂，作为涂料组合物、作为光刻胶，例如作为阻焊剂或者用于快速原型制备，然而尤其是用于立体石印术成形。当该新型混合物用作涂料组合物时，
20 在木材、纸张、金属、陶瓷或其他表面上形成的涂层透明而坚硬。涂层厚度可在宽范围内变化，例如可从 0.01 mm 到约 1 mm。采用该新型混合物，通过对混合物的直接辐射能生产印刷电路或印刷版用浮雕图象，例如借助电脑控制、适当的波长激光束，或者借助光掩膜以及适当光源。

上述方法的一个具体实施方案是立体石印制备三维形状制品的方法，其中以该新型组合物为原料借助反复实施两个步骤(a)和(b)的交替
25 顺序制成该制品；第1步(a)，组合物的一层，其一个边界即为组合物的表面，借助适当射线在对应于待成形复杂形状制品所要求的断面面积的表面区域内进行辐射从而在该层高度处发生固化；第2步(b)，在固化层上覆盖一层新的液态可辐射固化组合物，然后重复步骤(a)和(b)的顺序，直至形成具有所需形状的制品。在此种方法中，使用的辐射源优选
30 是激光束，激光束尤其优选由电脑控制。

一般，上述初期辐射固化，即这期间获得一种尚未表现出足够强度

的所谓生模型，完成之后，要通过加热和/或进一步辐射实现最终固化。

本申请中使用的术语“液态”，在没有任何与此矛盾的叙述的情况下等价于“室温下液态”，室温一般应理解为介于 $5^{\circ}\sim 45^{\circ}\text{C}$ ，优选 $15^{\circ}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的温度。

5 实施例：

下面将作为例子给出本发明典型实施方案，不过本发明决不局限于这些。在下面的实例1中，所有的份数均指重量而言。

基础树脂 SL 5210，由汽巴嘉基特种化学品公司，洛杉矶，加利福尼亚，供应，是一种混合物，由多官能环氧树脂、乙烯基醚系树脂以及聚
10 丙烯酸酯混合物等组分组成。阳离子活性改性剂是 Heloxy 84，它是一种甘油的三缩水甘油基醚，具有8个异丙氧基链节的延长链段。Heloxy 84是壳牌公司(休斯顿，得克萨斯)的市售产品。聚芳醚多元醇活性改性剂 PEPO 是一种双酚 A 与表氯醇的共聚物或均聚物。它是商品名为 Paphen
PKHM-85X 的市售产品，由 Phenoxy 特种化学品公司，NC，提供。根据制
15 造商提供的信息，据信，它是一种混合物，由固态聚醚多元醇 Paphen 与液态市售多元醇组成。

实施例中给出的配制物的制备包括：诸组分根据不同组分的粘度在 $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之间进行搅拌混合，直至获得均匀组合物。大多数组合物是在约 $25\sim 30^{\circ}\text{C}$ 的室温混合的。有关配制物的物理数据是按如下获得的：

20 配制物的机械性能是从借助 He/Cd 激光制备的三维样品上测得的。具体地说，在 3D Systems SL 250/30 立体石印术机器上，采用发射 325 nm 激光的氦镉激光器，制备窗口板(用于测定曝光速度)、犬骨(亚玲形)以及伊佐德冲击等样品。为测定断裂伸长，制备4个12 cm长犬骨样品。耐冲击条，厚度0.15英寸，并在自动切口机上进行切口。犬骨和伊佐德
25 冲击试样条经过在传统紫外后处理设备以紫外能量进行90分钟后固化。

配制物的感光度是采用所谓窗口板测定的。在此种测定中，采用不同激光能量形成单层试样，然后测定所获层的厚度。在图上将形成的层厚对所用辐射能量的对数进行标绘，获得一条“工作曲线”。该曲线的
30 斜率称作 D_p (以毫米或密耳为单位)。曲线越过 x-轴线那一点的能量值称作 E_c (材料刚好仍能胶凝那一点的能量；参见，P. Jacobs,《快速原型制备》，制造工程师协会，1992, p. 270 起)。

实例 1

液态组合物 1 包含 100%基础树脂。液态组合物 2 和 3 的制备包括，17%Heloxy 84 或 Paphen 85X，分别与 83%基础树脂进行机械混合，然后将混合物在 45℃搅拌 3 小时。随后，全部 3 种液态组合物在立体石印术
5 机器 SL 250/30 上采用氦镭激光进行评估。试验数据载于表 1 中。

表 1

树脂 序号		Dp, 密耳	Ec (mJ/cm ²)	断裂伸长, %	伊佐德冲击强度, ft.lb/in
1	基础树脂	5.43	7.80	1.20	0.35
2	RCM	6.14	6.53	8.5	0.65
3	PEPO	5.88	5.56	18	0.84

从表 1 可见，树脂 2，由于包含阳离子活性改性剂，显示出相对于所选基础树脂 1 的 7 倍以上的改善。而且，伊佐德冲击强度也比基础树脂
10 改善了 85%。类似地，树脂 3，包含 PEPO，表现出相对于基础树脂的 15 倍断裂伸长的改善，以及 140%伊佐德冲击强度方面的改善。采用了上述活性改性剂，在伸长或耐冲击方面改善的获得并不以曝光速度的降低为代价，然而，加入传统增韧剂通常却会导致此种降低。相反，曝光速度也有所增加。表 1 显示，树脂 2 和 3，分别包含阳离子活性改性剂和含
15 PEPO 的化合物，它们的 Dp 值高于基础树脂 1 的对应数值，且其 Ec 值较低。这些数字证明，含阳离子活性改性剂或者含 PEPO 的增韧改性树脂均表现出高于基础树脂的曝光速度。