

五、發明說明(|)

本發明係關於一種製備三度空間物件的立體石印術方法。

使用立體石印術製備複雜形成的三度空間物件已知有一段不短的時間。所要的通常是於容器中累增而成，該容器包括輻射硬化液態調配物（本文中也稱之為“立體石印樹脂”），藉由重複交替連續的方法步驟（a）和（b）而進行，其中在步驟（a）中，一輻射硬化液態調配物層，其限制於調配物表面，係使用適當之輻射來硬化相當於在此層高度形成三度空間物件所要的截面積，通常較佳是使用電腦控制雷射光源，及其中在步驟（b）中，在該硬化層之上形成新的輻射硬化液態調配物層。

在某些情況下，使用含填料的輻射硬化液態調配物是有利的。

尤其是如同在美國專利（U S - A）4 9 4 2 0 6 6中所揭示者，例如可使用特定的填料來有利地控制雷射光束滲透入立體石印樹脂的深度，該雷射光束通常在上述立體石印術方法中用於硬化輻射硬化液態調配物。

填料如 Al_2O_3 或石墨可以減少硬化立體石印組成物期間的體積損失也是習知的，因此由立體石印術所製成的物件十分精準（T. Nakai and Y. Marutani; Reza Kenkyu, 1988年, 14-22頁）。

再者，日本專利申請案（J P - A - 2 4 7 5 1 5 / 1 9 8 5）敘述添加微細顆粒物質例如顏料，粉末陶瓷和

五、發明說明(2)

粉末金屬到立體石印樹脂中，以便使立體石印術製備物件產生裝飾效果，低磨損或導電性。

EP-A-0250121揭示添加填料顆粒到立體石印樹脂中，該填料顆粒對硬化用輻射係透明的，為了減少被硬化樹脂物質之所需要數量，造成硬化所需要輻射劑量減少，也就是增加立體石印樹脂的輻射敏感度。

然而，使用含填料的立體石印樹脂例如上述者經常會產生一些問題，因為經過一段時間之後，填料不是浮上立體石印樹脂浴表面，就是沈到立體石印樹脂浴，依填料密度以及液態剩餘立體石印樹脂的密度而定。就因為如此，浴中立體石印樹脂的填料含量變化很快，特別是當填料和剩餘樹脂之間的密度有很大差異時，又特別是在接近對立體石印術非常重要的立體石印樹脂浴表面。如果填料和剩餘樹脂的密度不同，在許多情況下是不可能得到具備充分均勻物質性質的物件，因為就一方面而言，立體石印樹脂的性質，例如輻射敏感度，就另一方面而言，依賴填料如其導電性或機械性質的硬化物質的那些性質會改變的無法被控制。

本發明對該問題提出一種廣泛有用且在技術上安全的解決之道，其可用於任何組成物的立體石印樹脂，該組成物可包含任何填料，包括顆粒尺寸相當大，且因此會很快沈降之填料，或者其密度實質上大於剩餘立體石印樹脂的習用密度，通常在只有1至1.3克/立方公分的範圍。

五、發明說明(3)

據上所述，本發明使熟習此技藝人士得以單獨根據所預見目的來選擇填料，而不會擔心技術問題或立體石印術所製得之物件的品質有無法控制的差異。

對此目的而言，本發明提供一種以立體石印術製備三度空間物件之方法，其中物件係於容器中累增而成，該容器包括含填料的輻射硬化液態組成物，其係藉由重覆交替連續的方法步驟(a)和(b)而進行，其中在步驟(a)中，一輻射硬化液態調配物層，其限制於調配物表面，係使用適當之輻射在一表面積內硬化，該表面積係相當於在此調配物層之高度欲被形成之三度空間物件所要的截面積，及其中在步驟(b)中，在該硬化層之上形成新的輻射硬化液態調配物層，該方法包括在該方法進行期間以連續方式或不連續方式均質化輻射硬化液態調配物，至一程度使得步驟(b)中用以塗覆該硬化層之輻射硬化液態調配物層的面積中，其填料含量沒有令人注意到的變化。

在本發明的方法中，含填料的輻射硬化液態調配物可以任何方式予以製備，只要在物件累增中小心的使層硬化方法不因此被打斷。本發明所建議的方法在對裝置予以些微改變之後，可以在實際上應用於所有的立體石印裝置中，包括那些目前已經商品化者。

例如在物件製備期間可能打斷上述製備物件之步驟(a)和(b)的連續性達一次或多次，及在此時均質化在三度空間物件於其中累增的容器內之輻射硬化液態調配物

五、發明說明(4)

。

本發明方法的較佳體實施例包括在作為支撐板之托架上累增三度空間物件，該托架係以可垂直移動方式設置於含有光硬化液態組成物的容器內，在硬化物件的每一層之後將載體降低，使得在輻射硬化液態調配物表面和物件上一硬化層的表面之間形成輻射硬化液態調配物的新層，且藉由托架的移動進行輻射硬化液態調配物之均質化。

因為在許多使用可以在立體石印樹脂浴中的垂直方向移動的托架的立體石印裝置中，托架在目前已經可以在物件一部份層的硬化之後藉電腦控制而降低，所以可能藉著改變這些裝置使托架在硬化一特定數目的部份層之後，藉由電腦控制往上或往下移動，該移動的作用在於使會沿著立體石印浴的垂直軸方向而變化的填料含量達到均衡。

本發明新穎方法的另一具體實施例中，均質化係完全或部份使用與目前可能使用用於物件的托架不同的攪拌設備，該設備係設置於累增造物件的容器中。

立體石印樹脂的均質化可以在累增物件的容器之外進行，結果一樣好。最終，可能例如在硬化每一層或許多層的物件之後，較佳從三度空間物件於其中累增的容器的底部移走立體石印樹脂，將該樹脂轉移到第二容器中，在第二容器中攪拌裝置均質化容器中的立體石印樹脂。接著，剛均質化的立體石印樹脂從第二容器被轉移回到累增物件的容器中。添加此樹脂到該容器特佳係在均勻分佈於容器

五、發明說明(5)

表面上而進行物件之累增。然後可藉由硬化另一層而繼續。此方法改良方式的優點是也可以簡單方式使樹脂均質化持續。

所需要立體石印樹脂的均質化強度依其配方，特別是所用填料之數量，密度以及顆粒尺寸以及剩餘立體石印樹脂的密度和黏度而定。希望使用此新穎方法的熟習此技藝人士必能藉由例行試驗，例如測定填料的沈澱速率，而決定何時使立體石印樹脂均質化，以及均質化所需要的時間。

本發明新穎方法的另一較佳具體實施例中，輻射硬化液態調配物的均質化強度以直接在容器（物件於其中累增）內輻射硬化液態調配物表面下的層內填料含量的函數來控制，此層內的填料含量例如藉由測定濁度而加以檢定。

均質化特佳係以輻射硬化液態調配物表面和物件最後一層硬化層表面之間的一層填料含量的函數加以控制。此控制方式，例如可以有用地以所測定雷射光束或照射光硬化液態調配物表面的雷射光束的反射數量為基準而達成，典型係使光二極體電路。在時間過程中，填料的浮動因增加散射而提高反射數量，而填料的沈降會減少反射數量。

實例 1

為表 1 中所述調配物配方 1 至配方 3 的個別成份秤重，於配備機械攪拌器的燒瓶中在 40℃ 混合 1 小時。然後

五、發明說明(6)

使用 Brookfield 黏度計 DV II 型 (含小樣品接頭的 34 號轉針尺寸) 測定在組成物在 30℃ 的黏度。

表 1

成份	配方 1	配方 2	配方 3
乙氧基化的雙酚 A 二丙烯酸酯 ¹	43 克	38 克	33 克
雙酚 A 二甲基丙烯酸酯 ²	43 克	38 克	33 克
1-羥基環己基苯基酮 ³	4 克	4 克	4 克
Ballotini 微玻璃珠 S-3000, S3 ⁴	10 克	20 克	30 克
黏度 (30℃)	865mPas	1060mPas	1330mPas

¹ Sartomer SR 349, 由 Sartomer(usa) 供應；

² Sartomer SR 348, 由 Sartomer(usa) 供應；

³ Irgacure 184, 由 Ciba-Geigy AG, (Switzerland) 供應；

⁴ Potters-Ballotini (西德) 的產品。

組調配物配方 1 至配方 3 的沈降速度係由下述方式所

五、發明說明(7)

測定：高18公分，外徑18毫米和內徑15毫米的試管被填入表1中剛混合的組成物到15公分高的高度。將試管貯存於不受光照不通風的地方，每24小時測定一次每根試管中微玻璃珠之上的澄清溶液高度，數值列於表2。

表 2

天數	配方1	配方2	配方3
0	0毫米	0毫米	0毫米
1	11毫米	5.5毫米	3毫米
2	24毫米	10毫米	5毫米
3	44毫米	18毫米	9毫米
6	86毫米	34毫米	17毫米
回歸線之梯度	14.7毫米 /天	5.7毫米 /天	2.8毫米 /天
玻璃珠沈降0.1毫米的時間	9.8分鐘	25分鐘	50.3分鐘

五、發明說明 (8)

為了測定沈降速率，由最小平方誤差方法測定回歸線 (regression line) 此線的梯度指示微玻璃珠每天會沈降多少毫米。因為立體石印物件的累增時間典型為數小時到數天，如果這些填料的密度與樹脂母質的差異很大，很明顯地幾乎不可能在不使用這些測定方式而穩定填料在立體石印混合物中的填料而來製備均勻的立體石印物件。

調配物配方 2 的光敏度係由 Paul F. Jacobs 在 "Rapid Prototyping & Manufacturing, Fundamentals of sterolithography", Verlag SME, Dearborn, Michigan USA., pages 23 to 277, 所述的 Window Pane 技術由 3D 系統公司 (Valencia, USA) 供應的配備氮 / 鐳雷射 (325 奈米有 15 毫瓦功率) 裝置 SLA 250/40 進行。樹脂調配物配方 2 的重要能量 E_c 為 $6.97 \text{ mJ} / \text{cm}$ ，滲透深度為 $6.99 \text{ 密}(171 \text{ 微米})$ 。

實例 2

(A) 600 克的液體填充樹脂調配物配方 2 被加至直徑 8 公分的 500 毫升的玻璃燒杯中，樹脂浴的高度為 13 公分。使用上述立體石印裝置，製備長 25 毫米，寬 12 毫米，高 100 毫米的長方體，此係依照裝置手冊的說明而進行的。首先，製備的截面積為 0.25 毫米 的長方體

五、發明說明(9)

，然後將此輻射硬化層在樹脂浴中降低4毫米，係從硬化層表面到樹脂浴表面計算起，然後再度從樹脂浴中升起，升到輻射硬化層表面和樹脂浴表面之距離為0.25毫米。在使樹脂層沈降30秒鐘之後，樹脂層也被雷射光束硬化。持續此程序，直到製成輻射硬化長方體生胚模型為止。

(B) 另一物件係如上述(A)所製備。然而，為了使填料在組成物中的分佈更加穩定，在硬化每一層之後，光硬化物件並不如3D系統手冊所建議下降4毫米，而是下降70毫米到10毫米，每一種情況的下降速度為50毫米/秒。在最低點停止一秒之後，物件在樹脂浴中以相同速度上升到光硬化層表面和液體浴表面之間的距離為0.25毫米的程度。

在後硬化烘箱商品中(3D系統公司提供)進行1小時的後硬化之後，指示(A)和(B)所得到的兩個長方體以鑽石鋸鋸成1公分的板子。依照指示(A)所得到的物件的板子在沒有特殊均質化之下從底到上端看來愈來愈透明。為了更進一步使此效應量化，用鑽石鋸從每個長方體的上端鋸下1公分板子。以化學均衡為這些板子秤重，然後在1000℃的蒙煇爐(muffle furnace)進行灰化，樹脂母質在此被完全燒掉。以化學均衡法為殘留的填料秤重。

表3比較兩個立方體內不同高度層的填料含量。從該

五、發明說明 (10)

表可看出來在製造高度為5公分處，依照指示(A)所製成的試驗樣品，也就是未對填料進行均質化，只含微量的填料。因此，在此程序中，該等依填料含量的立體石印物件的那些性質，例如機械性質，變化極大，而且是以不受控制方式變化。填料的分佈在使用本發明簡單均質化之下實質上提升。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(II)

製備方法	(A)未均質化	依照本發明的(B)
取出該層的製造高度(公分)	填料含量(重量%)	填料含量(重量%)
1	12.3	17.1
2	10.3	14.8
3	8.3	13.2
4	4.0	12.7
5	0.1	12.4
6	0.0	11.5
7	0.0	10.7
8	0.0	9.8
9	0.0	8.6

五、發明說明(12)

10	0.0	7.9
----	-----	-----

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：_____）

以立體石印術製備三度空間物件之方法

一種以立體石印術製備三度空間物件之方法，其中物件係於容器中累增而成，該容器包括含有填料的輻射硬化液態調配物，其係藉由重複交替連續的方法步驟（a）和（b）而進行，其中在步驟（a）中，一輻射硬化液態調配物層，其限制於調配物表面，係使用適當之輻射在一表面積內硬化，該表面積係相當於在此調配物層之高度欲被形成之三度空間物件所要的截面積，及其中在步驟（b）中，在該硬化層之上形成新的輻射硬化液態調配物層，該方法包括在該方法進行期間以連續方式或不連續方式均質

英文發明摘要（發明之名稱：_____）

Process for the stereolithographic preparation of three-dimensional objects

A process for the stereolithographic preparation of a three-dimensional object, wherein the object is built in a container which contains a radiation-curable liquid formulation with fillers by a repeated alternating succession of process steps (a) and (b), wherein in step (a) a layer of the radiation-curable liquid formulation, one limitation of which is the surface of the formulation, is cured using suitable radiation within an surface area which corresponds to the desired cross-section of the three-dimensional object to be formed at the level of this layer, and wherein in step (b) a new layer of the radiation-curable liquid formulation is formed on said cured layer, which process comprises homogenising the radiation-curable liquid formulation during said process continuously or discontinuously to such an extent that there is no noticeable change in the filler content of the radiation-curable liquid formulation

四、中文發明摘要（發明之名稱：

)

化輻射硬化液態調配物至一程度使得步驟（b）中用以塗覆該硬化層之輻射硬化液態調配物層的面積中，其填料含量沒有令人注意到的變化。此方法使熟習此技人士在無需害怕技術問題或者與立體石印術製得之物件因製備物件期間發生填料沈澱所產生之相關聯的問題下，僅依預見目的而選擇其填料。

英文發明摘要（發明之名稱：

)

in the area of that layer with which the cured layer is coated in step (b). This process enables the skilled person, inter alia, to choose his fillers solely according to the purpose envisaged therefor without having to fear technical problems or problems relating to the quality of the stereolithographically produced object resulting from the sedimentation of the fillers during the preparation of the object.

六、申請專利範圍

係部份至少使用設置於三度空間物件在其中累增的容器內的攪拌設備而進行的。

5. 如申請專利範圍第1項的方法，其包括在硬化每一層或許多層的物件之後，從三度空間物件在其中累增的容器的底部移走立體石印樹脂，將該樹脂轉移到第二容器中，於第二容器的攪拌裝置均質化存在於此容器中的石印樹脂，接著，剛均質化的立體石印樹脂從第二容器被轉移回到物件在其中累增的容器中，然後硬化另一層而繼續累增物件。

6. 如申請專利範圍第5項的方法，其中攪拌設備係持續作用的。

7. 如申請專利範圍第1項的方法，其中包括輻射硬化液態調配物的均質化強度係以直接在物件於其中累增的容器內輻射硬化液態調配物表面下的層內填料含量的函數來控制。

8. 如申請專利範圍第7項的方法，其中該控制係以輻射硬化液態調配物被照射表面所反射光束或雷射光束數量為基準而進行的。



90.11.20

修正頁

申請日期	85.12.10
案 號	85115244
類 別	B05D ³ / ₀₆ , G03C ⁹ / ₀₀

A4
C4

520303

(以上各欄由本局填註)

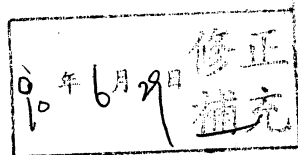
發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以立體石印術製備三度空間物件之方法
	英 文	<u>Process for the stereolithographic preparation of three-dimensional objects</u>
二、發明 創作人	姓 名	1. 亞得里安·舒泰斯 2. 貝汀那·史坦曼 3. 曼富列·霍夫曼
	國 籍	瑞 士
三、申請人	住、居所	1. 瑞士1734坦特林根, 烏芬貝格區22號 2. 瑞士1724普拉洛曼, 普西爾區 3. 瑞士1723瑪利, 貝艾路38號
	姓 名 (名稱)	凡堤寇公司
三、申請人	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士, 4057 巴賽爾城, 克律貝街 200 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	1. 威納·豪雀斯特 2. 馬利歐·葛瑞茲

裝

訂

線



A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

1. 一種以立體石印術製備三度空間物件之方法，其中物件係於容器中累增而成，該容器包括含填料的輻射硬化液態調配物，其係藉由重複交替連續的方法步驟（a）和（b）而進行，其中在步驟（a）中，一輻射硬化液態調配物層，其限制於調配物表面，係使用雷射輻射在一表面積內硬化，該表面積係相當於在此調配物層之高度欲被形成之三度空間物件所要的截面積，及其中在步驟（b）中，在該硬化層之上形成新的輻射硬化液態調配物層，該方法包括在該方法進行期間以連續方式或不連續方式均質化輻射硬化液態調配物至一程度使得步驟（b）中用以塗覆該硬化層之輻射硬化液態調配物層的面積中，其填料含量沒有令人注意到的變化。

2. 如申請專利範圍第1項的方法，其包括打斷上述製備物件之步驟（a）和（b）的連續性達一次或多次，及在此次使製造三度空間物體的容器內的輻射硬化液態調配物均質化。

3. 如申請專利範圍第2項的方法，其包括在作為支撐板之托架上累增三度空間物，該托架係以可垂直移動方式設置於含有輻射硬化液態調配物的容器內，在硬化物件的每一層之後將載體降低，使得在輻射硬化液態調配物表面和物件上一硬化層表面之間形成輻射硬化液態調配物的新層，藉由托架的移動使輻射硬化液態調配物均質化。

4. 如申請專利範圍第2或3項的方法，其中均質化