[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1031115C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91100739.3

[51]Int.Cl[6]

B29C 39/42

[45]授权公告日 1996 年 2 月 28 日

[24]颁证日 95.10.29

[21]申请号 91100739.3

[22]申请日 90.12.29

[30]优先权

[32]89.12.29[33]US[31]460,433

[73]专利权人 帝人制机株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72]发明人 埃夫斯塔西奥斯·瓦西利乌

约翰·A·劳顿

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 黄家伟

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图页数 8 页

[54]发明名称 改进的固体成像方法与装置

[57]摘要

以成象方式由光致固化成分的相邻层制作完整的三维物体的装置和方法，附加有光致胶化部分或光致固化壁，或两者兼有，环绕在三维物体周围。

权　　利　　要　　求　　书

1. 一种由多层光致固化液体胶料部分制作一个完整的三维物体的方法，光致固化液体部分是使可光致胶化和可光致固化液体胶料受辐射曝光而形成，此方法包括如下步骤:

(a) 形成一个可光致固化液体胶料层;

(b) 对该层进行第一次曝光，以足以产生一软凝胶部分、该软凝胶部分环绕此物体的光致固化液体胶料部分;

(c) 向物体层的光致固化液体胶料部分提供成象的第二次曝光，足以成象地形成所述光致固化液体胶料的部分;

(d) 在经过步骤(b) 和(c) 处理的那层上引入新一层可光致固化液体胶料;

(e) 重复步骤(b) 到(d) 直到光致固化液体胶料部分形成三维物体和软凝胶的所有部分已在三维物体周围形成一软凝胶体，物体与软凝胶体通过界面分开; 和

(f) 除去软凝胶体，以再现三维物体。

2. 如权利要求 1 限定的方法，进一步包括对软凝胶部分的周边进行第三次曝光的步骤，在步骤(a) 之后和步骤(d) 之前，第三次曝光足以使周界壁的全部光致固化，形成该壁用以包含凝胶部分。

3. 如权利要求 1 限定的方法，其中步骤(b) 的第一次曝光是可重复的泛光(flood) 曝光。

4. 如权利要求 2 限定的方法，其中的第一次曝光是可重复的泛光(flood) 曝光。

5. 如权利要求 2 限定的方法，其中的第三次曝光是可重复的泛光(flood) 曝光。

6. 如权利要求 1或 2限定的方法，进一步包括在物体与凝胶部分的分界面上进行第四次曝光的步骤，该第四次曝光弱于第一次曝光。

7. 如权利要求 1或 2限定的方法，其中的各层是由帘流(curtain)涂布形成的。

8. 如权利要求 1或 2限定的方法，其中的各层是经挤压形成的。

9. 如权利要求 1或 2限定的方法，其中的各层通过喷涂形成。

10. 如权利要求 1或 2限定的方法，其中的各层是被刮平的。

11. 如权利要求 1或 2限定的方法，其中的可光致固化胶料包括增塑溶胶。

12. 如权利要求11限定的方法，进一步包括对三维物体热处理的步骤。

13. 从可光致胶化和可光致固化液体胶料的相邻层来精确制作一个完整的三维硬质物体的装置，它包括:

用于选择地对可光致胶化和可光致固化胶料的每一相邻层辐射曝光的成象装置，该成象装置至少包括两个曝光元件，第二曝光元件用于每一相邻层的曝光以形成制作三维物体的光致固化液体胶料的每一部分，第一曝光元件用于每一相邻层曝光，以形成包括所述光致固化液体胶料部分的软凝胶液体胶料的每一部分；和一个涂布工作台，包括:

用于收集可光致胶化和可光致固化的液体胶料的容器，

在容器内用于支撑硬物的基本上扁平的台，

在平台上方用于以分层的形式分撒可光致胶化和可光致固化胶料的分配器(dispenser)，

以及

用于使可光致胶化和可光致固化胶料从容器到分配器循环的装置。

14. 如权利要求13限定的装置，其中第二曝光元件包括激光光束。

15. 如权利要求14限定的装置，其中第一曝光元件包括第一图象投影器。

16. 如权利要求15限定的装置，进一步包括一个以第三图象投影器的形式构成的第三曝光元件。

17. 如权利要求13，14，15或16限定的装置，进一步包括一个计算机，用以控制曝光元件相对涂布工作台功能的功能。

说　明　书 CPCH 9061001

改进的固体成象方法与装置

本发明涉及了在成象方式中通过光致固化的光敏组合物的相邻层而制造的三维物体;特别是一种附加的光致胶化的部分或光致固化的间隔层，或是两者分布于三维物体的周围。

许多用光致固化来制造三维立体造型的系统已经被提出。在Sci－tex 有限公司于１９８７年6月6日提出的２５０，１２１号欧洲专利申请中公开了一种采用一可凝固液体的三维模型制造装置；并对这一技术的相关文件进行了很好的概述。１９８６年３月１１日公开的美国专利４，５７５，３３０（C.W.Hull）描述了一种形成三维物体的系统，它通过在一种物理状态可随着由直接照射、粒子轰击或化学反应构成的复合激励而改变的流体介质选出的表面处，建立所要形成物体的横截面图，依次相邻的薄层代表了相应的依次相邻的物体横断面，且这些相邻层被自动地形成并造在一起构成了所需物体的分级薄层构造，从而在此形成过程中从流体的平表面上得到并形成三维物体。１９８８年6月２１日公开的美国专利４，７５２，４９８（E. V. Fudim）描述了一种形成三维物体的改进的方法，包括让一有效量的感光聚合物固化所用的辐射，穿过一个与未处理感光聚合物接触的辐射透射材料照射未处理的感光聚合物。该透射材料是一种不影响已固化的感光聚合物以后的交联能力的材料。采用这种方法可以制作多层的物体。

在1981年11月的《科学仪器评论（Rev. Sci. Instrum)》52（11）的1770～1773页上，Hideo Kodama所公开的“用光致固化聚合物制造三维塑料模型的自动方法”描述了一种自动制造三维塑料模型的方法。该固体模型通过把液态的可光致固化的聚合物放在紫外线下照射，并把横截的固化的各层叠落起来而制得。1982年8月的《摄影工程应用杂志(Journal of Applied Photographic Engineering)》8（4）的185～188页上，Alan J. Herbert 所公开的“固态物体制作”描述了一种可制作固态或三维物体的复制品的装置，和照相复制机可以完成三维物体的复制几乎一样。该装置可以用感光聚合物根据存贮在计算机存储器中的信息产生简单的三维物体。

对不同方法的进一步评论还可由最近在《成象技术杂志（Journal of Imaging Techonolgy)》15的186～190页上（1989）由A.J.Herbert 公开的题为“三维固态物体形成的评述”给出。

这些方法的大多数是关于通过逐步顺序地照射想要被固化的面积或体积，而形成三维物体的固态区域。就象直接激光记录的使用一样来描述各种遮蔽技术，即：根据所需图案用激光束来曝光可光致固化的成份，并一层层地构成三维模型。另外还描述了各种曝光技术，产生薄液体层的几种方法，它们允许先涂一个平台，然后依次涂先曝光后固化的各层。

但是，至今所提出的涂覆方法都有缺陷，它们不能保证平的均匀的涂层厚度，不能快速地形成这样的涂层，或者说他们不能在逐次涂覆的过程中有效地防止对前面已经涂好的涂层的损害或变形。进一步地说，它们忽略了在涂覆过程中被认为是非常重量的因素，如在薄液

层形成过程中固体与液体同时存在的效果，流体流动的效果和液体的流变特性，在涂覆过程中由于流体流动容易使薄的光致固化层造成变形的危险，以及如氢键这样的弱作用力和较强的作用力，如机械接触和真空或压力不同的作用力施加在那些薄层和已成形的部分而产生的效果。

例如Hull的专利描述了一种浸渍的方法，其中在一个大容器中，平台被放低一个涂层的厚度或者下降一个涂层的距离，然后停止在可光致固化液体表面的一个涂层厚度的范围内。Hull进一步提出，低粘性液体是优选的，但是因为其他现实原因，光致固化液体通常是高粘性的液体。尽管理论上大多数的液体最终是要变平的，但是高粘性液体和低粘性的液体要化非常长的时间来变平到可以接受的程度，在大平面区域内成象和液体涂层厚度很薄的情况下尤为如此。由环绕液槽的固态薄壁组成的在先涂层的区域进一步影响了薄液体涂层涂覆的变平过程。另外，平台的运动和有悬臂或横梁的部分（该处在Z方向没有被在先的涂层支承），在液体中使涂层产生变曲，从而在已完成部分造成难以接受的偏差。

Munz的专利(ＵＳ．２，７７５，７５８，１９５６公开)和Scitex的申请描述了这样的方法，用泵或类似的装置把可光致固化的液体引入大容器中以使新的液体水平表面在前面已曝光的涂层上方形成一个涂层厚度。该方法除了液层的弯曲在涂覆过程中被减少了之外，具有Hull方法的全部问题。

Fudim的专利描述了透射材料的使用，它通常是硬而有涂层的或本身不太可能与固化的光致聚合物粘连的，将其固定在光致聚合物液体的表面上成为一所需形状，其基本上是平的。通过它所需厚度的光致

聚合物被固化。Fudim所述的方法没有指出在把同透射材料的表面紧密接触所形成的光致聚合物与这样光致聚合物相分离时所存在的固有的问题。尽管通过适合的涂层或本身适合的薄膜可以使化学键的影响大大地减小，但机械接触以及氢键等仍然存在，并且某些情况下足以在把光致聚合物从透射材料表面移走的过程中引起光致聚合物的损坏或变形。更进一步，可以认为反抗分离以至移走与适合的不粘连的透射材料紧密接触的已经被曝光的固化涂层的力，都能损坏固化的涂层，在被可光致固化液体环绕时尤为如此而在固化的涂层很薄时更是如此。在Fudim的专利中没有描述消除这些问题的方法。

浸渍法的主要问题是，装有可光致固化成分容器的尺寸限制了只能在该成分大表面的一部分上进行曝光。因此，为了获得有均匀厚度的一层的水平法花费了不必要的长时间。

前述方法的另一个主要缺点是，每一个光致固化涂层的每一单个部分至少要部分地由其上正在形成物体的基片或者另一涂层所支承。这大大限制了选择取向的自由度，要平行于已经制成的涂层，而且许多情况也限制了物体本身的设计。

本发明的一个目的是提供一种没有这些缺点并能快速地完成质量和复杂程度都提高很大的三维物体的制作方法。

根据本发明，优选的固化层应具有小于 0.762毫米的厚度并且平整程度在0.0254毫米范围之内。

本发明提出一种由多层的物体横断部分制作完整的三维物体的方法，该横断部分对应于可光致胶化和可光致固化液体胶料的相邻层的已光致固化部分，其步骤如下：

（ａ）、形成一个可光致固化的液体胶料层；

（b）、对该层施加第一次曝光，使其足以产生一个软的凝胶区域，该软凝胶区域环绕着各自的物体横断部分；

（c）、对物体横断部分施加成象的第二次曝光，使其足以成象地光致固化该部分；

（d）、在步骤（b）、（c）中已存在的那层上，引入一个新的可光致固化液体成分层；

（e）、重复（b）到（d）的步骤，直到三维物体的全部层都被光致固化并且所有软凝胶区域都在物体周围形成一个软的凝胶体，物体与凝胶体通过分界面分离开；和

（f）、除去软凝胶体以再现三维物体。最好，这一方法进一步包括在步骤（a）后和步骤（d）前对凝胶区域的边缘施加第三次曝光的步骤，第三次曝光应足以使壁的全部光致固化，建立该壁用来容纳凝胶区。

本发明的另一个实施例提供了一种由大量的物体横断部分制作完整的三维物体的方法，该横断部分对应于可光致固化液体成分的相邻层的已光致固化部分，步骤如下：

（a）、形成一个可光致固化的液体成分层；

（b）、通过对壁的全部进行曝光，形成一个围绕三维物体相应的横断部分的光致固化成分构成的壁的整个部分；

（c）、对物体的横断部分施加成象曝光，以便足以成象光致固化所述的横断部分；

（d）、在步骤（b）和（c）中处理的那层上引入新的一个可光致固化液体成分层；并且

（e）、重复步骤（b）到（d）直到三维物体的全部层和壁的

全部都已光致固化。

本发明还提供了一种用来精确地由可光致固化液体成分的相邻层制作完整的三维硬质物体的装置，其中包括：

用来有选择地进行曝光的成象部件，以曝光可光致固化成分的相邻层的每一层，该成象部件包括至少两个曝光元件，第二曝光元件是用来对与三维物体相对应的相邻层的横断部分进行曝光的，第一曝光元件是用来对包括所述横断部分的区域进行曝光的；和

一个涂覆工作台，包括：

一个收集液态可光致固化成分的容器，在容器内一个基本上是平的平台用以支承硬的物体，

一个位于平台上方的分配器以一层层的形式分撒可光致固化成分，并且

用以从容器到分配器循环运送可光致固化成分的部件。

读者对本发明最佳实施例的实际实施的认识将参考下面结合附图的研究的详细描述得到加强。其中：

图 1 是实际实施本发明最佳实施例装置的示意图。

图 2 是制作三维物体最佳形状的一个例子顶视图，它包括环绕物体的软凝胶体和在软凝胶体边缘的光致固化的壁。

图 3 是图 1 所示的涂覆工作台放大的示意图，其中包括第一、第二和第三曝光元件。

图 4 是在图 3 所示的最佳实施例的结构中，第一次曝光元件对某层的一个区域曝光的示意图。

图 5 是图 4 所示的最佳实施例的结构中，第二曝光元件曝光软凝胶部分的一个区域的示意图。

图 6 是图 5 所示的最佳实施例的结构中，第三曝光元件曝光软凝胶部分的周边一个区域的示意图。

图 7 是图 1 所示涂覆工作台放大的示意图，其中包括第二和第三曝光元件，但没有第一曝光元件，是本发明的另一个实施例。其中还表示出第二曝光元件可光致固化成分层的一部分的情况。

图 8 表示图 7 所示实施例的结构中，第三曝光元件曝光环绕在预先已由第二曝光元件进行曝光的区域周围的那一涂层的一个区域的示意图。

本发明提出一种由大量的物体横断部分制作一完整的三维物体的方法，横断部分对应于可光致固化和最好也光致胶化液体成分的相邻层的已光致固化部分。

在这一讨论的上下文中，可光致胶化成分被定义成这样一种成分，存在一种有能够把液体成分变成松散聚合的和／或交联的软凝胶的曝光强度和光化辐射的曝光波长，这里为了简单起见还可称之为凝胶。另一方面，可光致固化成分被定义成这样一种成分，存在一种能够把液体或软凝胶成分变成固态的充分聚合和／或交联结构的曝光强度和光化辐射曝光波长。注意到用不同的装置可以产生相同的效果这很重要。如：软凝胶既可以通过在一定波长范围内较少存在可聚合或可交联键来产生，而与所用波长下曝光强度是否超过一定限量无关；它也可以通过在一定的波长范围内在可聚合和／或交联键存在的情况下采用低曝光强度来产生。在前述的情况下，如果还想使该成分能光致固化，则可以配制该成分使它在不同波长范围内都含有足够量的可聚合或可交联键。实现这一点的方式的例子可以是选择键型，选择不同类型和数量的引发剂（initiator），甚至选择完全不同的聚合或交联机

制。在后种情况下，可以考虑采用既可光致固化又可光致胶化的成分，并且其使用取决于在预定波长范围内的曝光量。为这个目的还可以使用在不同波长下的曝光，对于不同的波长该成分具有不同的感光度。注意到不仅用减少时间和／或降低照射强度的办法，而且还通过以改变尺寸和彼此之间的距离点、线或其它图形的方式来使照射充满被曝光区域的办法来获得低曝光量是有价值的。例如，在激光扫描的情况下，可以通过扫描线的交叠使该成分产生很好的固化，整个曝光可以通过充分地增加线间距离来降低并使之变成适合于胶化。凝胶体不要求是均匀的，但它应是容易从固化的三维物体的托架上清除以便实现本发明目的。为了形成所需粘稠度的凝胶体，把扫描线分成尺过适合的点和改变相互距离同样是有效的。不规则尺寸的飞溅状的斑点式的图案也可以实现同样的目的，只要曝光区域形成凝胶状，就可很容易地从固化的三维物体上清除团块。用扫描来建立线、点或其它图案不是必要的。任何具有所需的线、点或其它图案形状的遮挡板与任何投射系统一起都可很好地实现本发明的目的。这只有在某种程度降低整个曝光以便产生凝胶或容易从三维物体托架上清除团块的情况下才是重要的。换句话说，凝胶的区域可以用间距很宽的扫描线或点来形成，其曝光量是以固化线或点，但由于线或点的横断面小，它们之间只有很弱的粘结强度，所以那些线尤如在粘稠液体中被分别相连的线丝或岛状物使那个区域简单地“胶化”了。

当凝胶形成机制是由降低曝光强度来实现时，这个降低的曝光强度最好采用线形图案来完成。在凝胶体内，对应于相邻层的线的中心轴也最好直接在彼此之上，以便可以形成竖向带状结构，这里，垂直方向线间的作用要比水平方向线间作用强。这可以通过扫描和投影的

程度设计很容易地安排出来。因为凝胶区域的定位不必精确，所以上述方案可以简化。

在凝胶与三维物之间的界面处让很薄一部分或阻挡层很少地或根本不曝光也是很可取的，这样以便从光致固化的三维物体上干净地清除凝胶并可产生更好的效果。

本发明优选实施例的装置在图1中给出。下面描述其元件和工作。

一个成像台或装置70包含一个辐射装置10，一个调制器14，一个计算机34，一个第一曝光元件15，一个第二曝光元件16和一个第三曝光元件17。还有一个涂覆工作台80。产生射线束12的辐射装置10最好是激光器。如果想要快速地生产固态物体，本发明的装置最好采用功率相对很大的辐射装置10，如大功率激光器，它具有位于可见光范围的基频带、红外或紫外区。大功率可认为是在测量射束12强度时功率大于20mw，100mw以上更好。这和目前的可光致固化成分的感光速度是相对应的。但当感光更快的成分能够使用的时候，对于射束强度来说20mw～100mw的值就要相应地变低，这是因为要想获得同样的结果，感光速度与射束强度之间有一个反比关系。激光器特定类型的选择在某种程度上应与可光致固化成分的选择相协调，以使可光致固化成分的感光性能与激光器发射的波长相当很好地相适合。其它类型辐射装置也可以采用，如电子束、力射线等等，只要它们的能量类型能与可光致固化成分的感光性相匹配就行，一种射束被采用并根据已有的方法已知控制它们的合适的条件，这在本领域是公知技术。尽管可以采用方法把射束的横断面的形状改变成任意所需的形状，但是普通的形状为圆形的且射束的强度分布是高斯型的，极大值在圆形的中心。

射束12穿过调制器14，该调制器最好是声－光调制器。调制后的射束12′接着通过第二曝光元件16，该元件包含两个反射镜20和22，每个反射镜有一个轴（未画），它们可以使射束沿X和Y方向反射向涂覆工作台80，X和Y方向是互相垂直的。反射镜20和22通过电动机24和26可以绕它们相应的轴转动，以便以矢量扫描方式分别控制射束的偏转，使其沿X和Y方向射向涂覆工作台80的预定位置，在该处可光致胶化和可光致固化的成分得到处理。适用的可光致固化成分的例子在下面的叙述中给出。

当一束射束被第2曝光元件16引导时，假定有一个从0到最大加速度的加速度和一个从0到最大恒定速度的速度。射束的速度和强度保持相互成正比，致使曝光量基本保持恒定。如下面所述，射束将成分的成象预先选出的部分曝光到一个基本恒定的深度。

总之，为实现本发明的目的，射束12″不仅可以是来自激光器的聚焦光束，也可以是用许多不同的方法改变的其他光源或光束。如：它可以是能够透过任何类型可变光密光掩模，象液晶显示器、卤化银薄膜、电镀掩模等，或能被任何可变光密装置象反射型液晶盒反射的光束。另一方面，曝光元件15和17也可包含或构成这样的装置，甚至可以采用光化辐射的射束的形式。

如前所述，在最佳实施例中，还有第一曝光元件15和第三曝光元件17。第一曝光元件15的作用在于以成象的方式曝光可光致固化的成分，由此，在某种程度上软凝胶被形成在由通过使用激光束12″光致固经可光致固化成分的相邻层所构成的物体或颗粒周围。在某种程度上第三曝光元件17作用在于在软凝胶区域的周边进行照射成象，以在软凝胶区域的周围建起一个壁。这个壁的作用中包括防

止脆性的凝胶的小碎片落到所围的成分上。第二曝光元件16本身可以完成全部功能。但是如果只使用最好为扫描器的第二曝光元件16，形成三维物体的速度会显著地下降。因此在许多情况下共同使用曝光元件15、16和17是有优越性的，尤其是因为元件15和17可以一层接一层地重复成象。在某些场合，元件15和16或元件16和17，甚至仅是元件16就足以实现本发明的目的。这些元件组合的功能在装置工作部分的描述中将变得更为清楚。

图3更详细地描述了本发明最佳实施例的涂覆工作台80。

涂覆工作台80包括，一个有为收集成分40的余料的倾斜底部的容器44；和一个循环泵47。循环泵47可用任何能使成分40循环的装置代替。循环泵47使可光致固化和可光致胶化的成分40被装入分配器(dispenser）43。分配器43来回前后运动而且在有些情况下还横向来回运动，以使液体撒在基本上是平的平台41上。分配器43的功能是提供成分的涂层。分配器可以包括这样一些常规的器具：帘流涂布机（curtain coater）、挤压机、喷涂机。当然可使用其他的能形成层状物的器具。根据本发明，由于只有与三维物体尺寸相当的区域才被涂覆这一事实，会比其它工艺更快速地完成平而均匀的每一层，且在大多数情况下，不严格要求分配器本身就高度均匀地涂出每一层，这取决于成分的粘度。平台41可以选用定位装置42支承，以使它可以上下移动或横向平移。但是，这对于本发明的工作并不是必要的。分配器43在平台41涂一层成分40的涂层48。可以任选一个刮片（为了简单起见未画出）来更好地控制涂层厚度和均匀度。如图4所示，第一曝光元件15，以一个成象图案对涂层48的部分区域45进行泛光（flood）曝光。这个成象图案可以

包括三维物体一个横断部分透视部分或被限定在围绕它的范围内。无论哪种情况，都可把它视为是环绕着横断部分。这样，形成界面99且由图5和图6更好地表示出来。元件15给出的曝光具有能产生软凝胶45这样的能量。射束12″把软凝胶区域45包围的区域11光致固化了。

环绕物体的凝胶块实际上不必一直形成到物体的边缘。最好是在凝胶区与三维物体的边界99处，通过对所述的薄区域施加与第一次曝光相比只相当于没曝光或更低的曝光量的第四次曝光而形成一个阻挡层或薄区域。这个薄区域应具有足以在软凝胶区域内支承物体的这样的厚度和坚实度，这取决于成分的特性，诸如：粘稠性、粘弹特性、粘合性、表面能，感光速度等等。这个疏松的阻挡层的结构更好地保证了物体边缘与凝胶的分离和在以后的工序中容易把凝胶与物体相分离。

尽管包括同时动作在内的，由元件15、16和17进行的各种曝光顺序都可以用，但最好是在软凝胶区域45形成以后对相应于三维物体各自的横断部分11区域进行光致固化。这是因为在相邻的各层中，也可以由射束12″以隔离的方式开始只对软凝胶块进行光致固化，甚至不与任何一层的任何其它光致固化区相接触。由于这给与更为复杂的结构设计相对应的三维物体的设计提供了更大的自由度，所以这是很重要的。另外，软凝胶提供了比在新的液体层下面的普通液体更好的基底，用来承接新的一层液体成分。如图6和2所示，第三曝光元件17提供了足以光致固化区域46的辐射，以便区域46位于软凝胶区域45的边缘。由光致固化区域46形成的壁是被用来包围软凝胶区45的，以便软凝胶的碎片不脱落和减少成分40再循

环的功能。在两个光致固化步骤和软凝胶步骤完成之后，分配器43把新的一层涂到前面形成的结构的上部。重复同样的形成软凝胶光致固化和涂层沉积步骤直到物体完全形成。然后通过例如从物体上脱出壁和断开轻微构筑在壁与物体之间的软凝胶等方法来把壁分离出来。然后软凝胶的剩余部分，可用包括喷涂一种不使光致固化部分膨胀的溶剂的机械手段或用震动或相似手段很好清除掉。由于在最佳实施例中，可光致固化的成分40含有一种可热聚结的材料，特别是一种增塑溶胶，因此需随后的热处理步骤以使物体具有设想的最终的强度。

值得一提的是，每当完成一层之后，定位装置42都要把平台41向下移动一层的厚度。平台也可以向下移动多于一层厚度的距离，以加快液体在已曝过光的区域或平台上的流动，然后向上移回到一层厚度的位置。但是，代替平台41的移动，可以相应地下移整个涂覆工作台80、或分别下移第二曝光元件16和第一及第三曝光元件15和17的组件，或调整这些曝光元件的焦距。为了获得更均匀的涂层，分配器43的高度也可以调整。

只有一个投影式的或其它类型的掩模（mask）可用于第一曝光元件15。也可以把单个掩模用于第三曝光元件17。这样，在建立三维物体期间，凝胶区也与壁部分一样对于每一层和每一部分都能很好的重复。尽管这是为了简单化的目的所希望的，但却不是必要的，而且有时是希望改变软凝胶和壁的形状。例如，为了缩短每一层变平的时间，可以希望缩小软凝胶区域和壁内的区域。

如图1所示，通讯线52、50、54、60、55和56还提供给计算机34以便用本领域公知的方法分别控制辐射源10、调制器14、第二曝光元件16、定位装置42、第一曝光元件15、和

第三曝光元件１７。前述的刮片（未画出）也可用计算机３４进行控制。与在生产中的固态物体的形状相对应图象数据也可以存入计算机。存入计算机的图象数据被处理之后，使电动机２４和２６转动，并为了把射线束引向薄层４８预定位置而相应地移动反射镜２０和２２。

尽管这种方法关于层的厚度没有什么限制，但最好生产0.762毫米或更小的涂层。

在图８〞中所示的本发明另一实施例中，分配器１４３把成分１４０的一层１４８涂在平台１４１上。不采用第一曝光元件。第二曝光元件１１６使对应于三维物体横断部分１１１的涂层的区域光致固化。如图８所示，第三曝光元件１１７提供足够的辐射以使区域１４６光致固化，以使区域１４６围绕三维物体各个横断部分１１１周围。在两个光致固化步骤完成以后，分配器１４３在前面形成的构件的上面涂上新的一层，并可选用前述的刮片（未画出）进一步使液层平滑。重复同样的光致固化和涂层淀积步骤一直到物体制作完成。想要用由光致固化区１４６构成的壁自动地构成一个大小比容器144小的多的容器，以使每一个单独施加层的变平过程明显缩短。每当完成一层后，定位元件１４２可以把平台１４１向下移一层的厚度，或者可以采用在前述最佳实施例中所描述的类似的机构来实现。

在本发明另一个实施例中没有采用第三曝光元件，第１和第２曝光元件继续起着他们前述的作用，从而在软凝胶体内产生一个光致固化的三维物体。

在本发明的又一个实施例中，第一曝光元件１５可以采用一种与元件１６或元件１７相比关于成分４０的聚合和／或交联有不同或更小作用的波长的辐射。

在本发明的又一个实施例中，只有曝光元件16来产生凝胶、壁、部分的横断区域，如果需要还包括三维物体与凝胶块的交界处的薄区域或阻挡层。元件16对各种区域不同的曝光量可以由射束12″的调制装置14和／或被第二曝光元件16自己控制的扫描线的扫描间距来实现，第二曝光元件最好是扫描器。扫描器16和调制装置均依次由计算机34控制。参见图1，要被胶化的区域45接收到足以形成软凝胶的第一次曝光。三维物体的每个横断部分11和壁46，最好用大约等于光致固化所需曝光量的光曝光。位于界面99处的阻挡层接收到第四次曝光，第四次曝光量是包括根本不曝光的情况的所有情况中最低的。第一次曝光可通过增加扫描线间距离来完成，这样以使光致固化的线基本上是一种单独的线，这些单独的线本身基本不具有钢性，但是光致固化线多少要通过彼此的近距相对运动和周围液体的粘性本质，或通过产生相互疏松连接的颗粒，或通过滤光片、棱镜或反射镜涂层改变射束12，12′和12″的波长受到约束，这样以使建立聚合诱发基（inducing radical）的所述波长的吸收是很少的，因此，对于每个给定的体积，较少发生聚合。当在三维物体与软凝胶区域的交界处采用第四次曝光时，这个实施例是最佳的。

正如已经说明的那样，曝光元件15、16和17可以采用投影器、扫描器、或其组合的形式，或者甚至将它们组合成一个单一元件。当然，不同的方案相互比较时，各有优缺点。尽管如此，最好用第一曝光元件15和第三曝光元件17分别构成第一投影器和第三投影器，以成象的方式提供可重复的泛光（flood）曝光，相反，第二曝光元件为一点挨一点曝光的扫描器。如前所述，根据上面的描述，带状的线的图案是在软凝胶区降低曝光量的较好方法。

尽管图 1 和图 3 到图 8 表示了一个可光致固化成分的再循环模式，容器 4 4 内成分 4 0 的水平面还可以是这样的其用一层的厚度覆盖最新的三维物体光致固化的横断部分，以及各自的凝胶部分和壁部分。于是，应希望平台 4 1 适合于竖向运动以定位于适合成象曝光的位置。

可用于实施本发明的可光致固化成分，是在足够的辐射的曝光下进行固化的成分。在低辐射强度下，由于不完全的聚合和／或交联，形成软凝胶，该凝胶很容易用机械手段弄碎。于是对不同的区域采用不同的辐射量，形成了对应于被软凝胶体围绕的构成三维物体的一部分的各层的硬化区域。这样的成分通常但不是必须包括一种光敏材料和光致引发剂。相似效果可以由单体或低聚物的混合来产生，由于所使用的相对含量，或由于对不同波长感光性的不同，或由于类型的不同（如：阴离子／自由－基）等等，以及上述原因的组合，可产生不同程度的聚合和／或交联。“光”这个词在此不仅代表光，而且也代表任何其它类型的光化辐射，这些辐射通过辐射曝光使液体成份变成一种光致固化和固化的成份。阳离子或阴离子的聚合，以及缩合作用和自由基聚合和上述的组合，都是这种特性的例子。根据本发明的教导，为了产生所需的结果，只有在成分中的低聚物或单体光致引发剂和其它成份的类型和含量与曝光元件 1 5 、 1 6 和 1 7 的协调一致才是重要的。本领域普通工艺的任何光致聚合物配方都可用来配制这样的成分而不用经过实验。

以含有热凝聚材料的可光致固化的成分为好。一种液态热凝聚的可光致固化成分是在光化辐射曝光下光致固化并固化的成分，不用必须达到其最终的物理性质，尤其是关于其粘附特性和内聚特性。但是，处理要进行的足够完整，直到进行下一步的处理。当成分由一种离散

形式的颗粒物质构成的时候，其被视为是热凝聚的，这种颗粒物质在一定的系列条件下如象提高温度那样进行热凝聚处理。热凝聚是把离散相转变成粘结的连续固态相。

可光致固化的成分最好包括可热凝聚的聚合粘结材料，可光致固化单体，和光致引发剂的成分。可光致固化材料最好包括烯烃不饱合（ethylenically unsaturated）单体。在光化辐射的曝光下，即使可光致固化成分的曝光区域在除去未曝光区域后也必需保持热凝聚。这对于改善整个多层三维物体的层与层的接合表面的粘合性和每层内粘结性是很重要的。实际上，粘合键是通过使：最后的三维物体结构具有优良性能的热凝聚材料形成在接合表面的。

尽管在可光致固化成分不以热凝固材料为基础的情况下，在曝光以后并不总需要后续的处理，但是在热凝固材料是配方的情况中的必要成分，就需要对物体进行进一步的热处理，以获得最后的强度。于是在这样的情况下，当用上述方法已经形成了三维物体的所有的层后，成分的未曝光的和软凝胶区域可以用任何一种常规方法清除，如振动物体，向物体吹气和类似的方法等等。进一步的清除可以通过，用低质的非凝固的溶剂冲洗和喷洗物体来完成。水、酒精、和一般的极性溶剂对于非极性成分来说是劣溶剂，反之亦然。只要考虑的溶剂不使光致固化的区域分离出过量的物质，或在冲洗过程中不过度膨胀所冲洗的物体，就可以认为它是不凝固的劣溶剂。接着为了提高粘结和粘合强度，对物体要进行热凝固处理。这一步骤可以在一个诸如热对流、红外、微波或类似的烘箱里完成。优选的温度和时间取决于各个成分。典型的温度范围是１００℃～２５０℃时间范围是５～３０分钟。但也可以采用在此范围外的温度和时间。

热凝固材料很重要的一组是增塑溶胶。增塑溶胶是流体混合物，粘度范围从易流动液体到稠糊，可通过在不挥发的液态的热增塑剂中来分散微小颗粒的可聚合树脂，即是可与聚合物或树脂相溶并能提高其可加工性和弹性的材料，但它在通常的贮存条件下（如室温条件）对树脂或聚合物来说基本上没有溶解活度。当增塑溶胶通过如模注或涂覆的方法已经形成所需的形状时，就可以加热以凝聚聚合树脂颗粒和不挥发的液态组分，由此形成均匀的固体块。挥发性稀释剂可以加在增塑溶胶分散体中以改变其粘度并获得在涂覆或其它形成工序中所希望的加工性能。含有不超过１０％的挥发性稀释剂的分散体被看作是增塑溶胶。由于在增塑溶胶用作增塑剂的情况下，仅在比贮存温度高的温度下才用增塑剂使聚合物成溶剂化物，故它也可称作热增塑剂。应用最广泛的增塑溶胶是在增塑剂中以聚氯乙烯均聚物为基础的增塑溶胶。一般使用离散体树脂（颗粒尺寸在０．１到２微米范围内）。它们的特征在于聚合物的类型（具有包含有羧基官能团的乙烯基乙酸酯或聚氯乙烯的均聚物或共聚物）分子量和尺寸，颗粒的形状和分布。给定分子量的树脂通常要根据制成产品的物理需要来选择。高分子量树脂提供较高的物理强度。当需要较低的熔点时就采用共聚物。颗粒的尺寸、形状和分布在增塑溶胶的流变学特征方面有显著的作用。混合树脂（颗粒尺寸在１０～１５０微米内）可以和离散体树脂混合。它们常常有低的油吸收，因而降低了增塑溶胶在所给定的增塑剂平面上的粘度。

聚氯乙烯作为用于形成增塑溶胶的主要聚合物在文献中已经表述过。聚氯乙烯增塑溶剂曾在３，７９５，６４９号美国专利上描述过，其中的聚氯乙烯是与其它单体共聚在一起的，包括丙烯酸单体，它构

成了聚合物成分的少数部分（３５％）。在２，６１８，６２１号美国专利上公开了聚氯乙烯增塑溶胶，其中的增塑剂含量的部分是用丙烯酸单体代替的,然后按照常规,它在聚氯乙烯树脂凝聚的步骤中所遇到的温度下被热聚合了。

聚氯乙烯增塑溶胶分散体可以由其中包括光敏单体和光致引发剂而使其是光敏的，如美国专利４，６３４，５６２所述，或由聚氯乙烯聚合物的可光致聚合或光致交联的原子团主链相连来实现，这样以使在光化辐射曝光下，所改变的聚氯乙烯聚合物变成聚合或交联的。可以使用这样的成份最好作为整个凝聚材料的一部分，或作为不饱合单体的一部分或全部。光致引发剂也可以如４，２５１，６１８和４，２７６，３６６号美国专利的例子所述的那样构成聚合物的一部分并被本发明所采用，最好作为整个可凝聚材料的一部分。

一般地，聚卤乙烯，聚偏卤乙烯（polyvinylidene halide），聚卤乙烯醋酸酯、聚卤乙二烯醋酸酯、聚苯撑氧、聚乙烯醇缩醛以及其混合物，均可作为热凝聚聚合物有效地使用。卤化物最好是氯和／或氟。聚卤乙烯成份通常包括本领域公知的热稳定剂。稳定剂具有接受作为受热降解的结果从聚合物中释放出的卤化氢的能力。它们还可防止褪色。一般用作稳定剂的材料是钡－镉－锌型的。它们常可通过添加环氧油类和磷酸酯（螯合物）而得到改善。

如４，１７６，０２８号美国专利所述的那样的，还可以采用聚合电解质材料，以及４，４２１，６１９；４３０９，３３１；４，４６５，５７２；４，１２５，７００号美国专利和865，180号比利时专利所述的那样的丙烯酸和甲基丙烯酸增塑溶胶。其它热凝聚成分如４，５２３，９８３；４，５６８，４０５；和４，６２３，558

号美国专利所述的那样，也是可以在实施本发明中所采用的成分的例子。

用于增塑溶胶的增塑剂通常是根据功能或结构分类的。在结构方面，可分为单体的或聚合的，在功能方面，可分为初级的或次级的。具有较好持久性，混溶性和增塑效率的增塑剂被视为是初级的；较少混溶的是次级的。对于聚氯乙烯树脂，典型的不可聚合的增塑剂包括但不限于：酞酸二异癸酯，酞酸二异壬酯，酞酸二异辛酯，酞酸双－2－乙基己基酯，壬二酸双-2-乙基己基酯（di-2-ethylhexyl azelate），己二酸二异癸酯，己二酸n－辛基－n－癸基酯、己二酸二异壬酯、己二酸双－2－乙基己基酯、C_7和C_9己二酸酯、酞酸n－C_6－C_8－C_{10}酯、酞酸n－辛基－n－癸基酯、酞酸双十三烷基酯、偏苯三酸三－2－乙基己基酯、偏苯三酸三异壬酯、偏苯三酸－n－辛基－n－癸基酯、聚酯Rohm & Haas公司的；（聚酯树脂G－54 Emery工业公司的增塑溶胶（plostolein）9750）、酞酸丁基苯甲基酯、酞酸二己基酯、酞酸丁基辛基酯、磷酸三羟甲苯基酯、磷酸羟甲苯基二苯基酯、磷酸2－乙基己基二苯基酯、磷酸癸基二苯基酯、邻二苯二甲基二辛脂、双－2－乙基己基间苯二酸酯、增塑剂中环氧化物包括如环氧化豆油、辛基环氧树脂酸酯、和异辛基环氧树脂酸酯：烃类、氯化烃类和其它。

可聚合的增塑剂可以与不可聚合的增塑剂一同使用。它们包括但不限于：1，3－丁二醇二异丁烯酸酯，三甲醇丙烷双－（异丁烯酸酯）、三甲醇丙烷三异丁烯酸酯。

增塑剂在增塑溶胶的各方面都有深刻的影响，包括粘性、流变特性、贮存能力、熔点、使用方法和主要物理性能（如：抗拉强度，%

延伸率、阻燃性、持久性这些在热凝聚步骤处理后的性能）。在增塑溶胶情况中的增塑剂的重要性是很大的，因为它们在高温下使热凝聚材料成为溶剂化物，且它们变成最终结构的总体部分。劣质增塑剂以后可从结构中渗出。所以，对于上述特定的聚合物分散体树脂必须仔细考虑。增塑剂的选择除环氧化物增塑剂外一般还采用两种或两种以上的增塑剂，这是因为环氧化物对聚氯乙烯分散体树脂来说，可以进一步改进热稳定性。以及钡－镉－锌稳定剂。通过合理地组合聚合物分散体树脂和增塑剂、稳定剂、填料、粘度调节剂等等，根据热凝聚可以得到大范围的性能。如：在采用高分子量聚合物树脂、少量增塑剂，和足够的处理时间以及完全熔化的温度时得到最终的抗拉防裂强度。为了获得提高的延伸率，可被采用增加增塑剂和共聚物树脂（即：7％乙烯基乙酸酯与氯乙烯的共聚物）含量的方法，在可光致固化配方中具有的所希望和重要性能的增塑溶胶，在光致固化和熔化（热凝聚）步骤中基本没有收缩。

一种或一种以上的单体可以用在该成分中。单体可以是单一、双官能团的、三官能团或多官能团的丙烯酸酯，异丁烯酸酯、乙烯基、烯丙基等。如果它们能提供可光致固化的单体或通过它们自身或是除丙烯酸酯和异丁烯酸酯之外它们可以包括其它官能团和／或光敏原子团，如环氧化合物、乙烯基、异氰酸酯、尿烷等。

可以单独使用或与其它单体共同使用的合适的乙烯未饱合的单体例子包括但并不局限于t－丁基丙烯酸酯和异丁烯酸酯，1，5－戊二醇二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯、N，N－二乙氨基乙基丙烯酸酯和异丁烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯、1，4－丁二醇二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯、

己二醇二丙烯酸脂和二异丁烯酸酯、1，3－丙二醇二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯、癸二醇二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯、1，4－环己二醇二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯、2，2－二甲醇丙烷二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯、丙三醇二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯，丙三醇三丙烯酸酯和三异丁烯酸酯，三甲醇丙烷三丙烯酸酯和三异丁烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯和三异丁烯酸酯、聚氧乙基化三甲醇丙烷三丙烯酸酯和三异丁烯酸酯和相似的混合物如3，380，831号美国专利所述的;2，2－双（P－羟苯基）－丙烷二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和四异丁烯酸酯，2，2－双－（P－羟苯基）－丙烷二异丁烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、聚氧乙烯基－2，2－双（P－羟苯基）丙烷二异丁烯酸酯、双酚-A的双－（3－异丁烯酰氧基-2-羟丙基）醚[di-(3-methacry－loxy-2-hydroxypropye)ether of bisphenol-A]、双酚-A的双-(2-异丁烯酰氧乙基)醚、双酚-A的双-(3-丙烯酰氧基-2- 羟丙基)醚,双酚-A的双-(2-丙烯酰氧乙基)醚、1,4-丁二醇的双-(3-异丁烯酰氧基－2－羟丙基)醚、三乙二醇二异丁烯酸酯，聚丙氧基三甲醇丙烷三丙烯酸酯、丁二醇二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯、1，2，4－丁三醇三丙烯酸酯和三异丁烯酸酯，2，2，4－三甲基－1，3－戊二醇二丙烯酸酯和二异丁烯酸酯，1～苯基乙烯基－1，2－二异丁烯酸酯、二烯丙基丁烯二酸酯、苯乙烯、1，4－苯二醇二异丁烯酸酯、1，4－二异丙烯基苯、和1，3，5－三异丙烯基苯。可用的还有其分子量至少为300，乙烯的不饱合混合物，如：烯化或聚烯化二元醇二丙烯酸酯，是由2至5个碳的烯化二元醇或1－10个醚键的聚烯化醚二元醇制备的，以及2，927，022号美国专利所述的

那些，如它们端键存在时特别有许多附加的可聚合的烯键。还包括全部异丁烯酸酯、四氢化糠基异丁烯酸酯、环已基异丁烯酸酯、二烯丙基丁烯二酸酯；n－苯甲基丙烯酸酯、Carbowax® 5 5 0丙烯酸酯、甲基Cellosolve® 丙烯酸酯、双环戊烯基丙烯酸酯、异癸基丙烯酸酯、2（2－乙氧基乙氧基）乙基丙烯酸酯、丁二烯二丙烯酸酯、三（2－羟乙基）异氰尿酸酯三丙烯酸酯、环氧二丙烯酸酯四溴双酚A＝丙烯酸酯。有乙烯基的单体象乙烯鹿蹄草基、N－乙烯基吡咯烷酮和乙烯基醚都可采用。还有，有单或多官能团的低聚物如带可去的碱基的碳原子团的，和带有丙烯酸酯和异氰酸酯端原子团的低聚物也可用。特别好的单体是聚氧乙基化的三甲醇丙烷三丙烯酸酯、乙基化的季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯和1，10－癸二醇二异丁烯酸酯。其它的是己内酯丙烯酸酯和异丁烯酸酯、丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯和异丁烯酸酯。

双酚A的双－（3－丙烯酰氧基-2- 羟丙基)醚和双酚A低聚物的双-(3-异丁烯酰氧基-2- 羟丙基) 醚，通常被作为不饱合双酚A低聚物具有特殊意义，因为它们可以提供较高的感光速度，还有带有脂族或芳香族主键的尿烷二丙烯酸酯和异丁烯酸酯作为不饱合尿烷低聚物也具有特殊意义，因为它可以提供较高的感光速度和较好的弹性。

扩展聚合的单体可以在具有标准单体的部分中使用，以获得在曝光下不收缩或不弯曲的成分。这些单体是基于多环开链结构的。螺旋正碳酸酯、螺旋正酯和双环正酯已知是属于这类的。典型的单体是降冰片烯螺旋正碳酸酯、和双亚甲基螺旋正碳酸酯。经阴离子聚合的单体也可用于本发明。单体有代表性的种类是环醚环缩甲醛类和缩醛类、内酯类、乙烯单体类、 含硫的单体、有机硅酮单体、单官能团环

氧化物、双官能团环氧化物、环氧预聚物和较大低聚物和环氧封端硅酮。它们都可在公开的文献中找到。在由技术售出公司（Technology Marketing Corporation)1978 年出版，由S．P. Pappas编辑的《紫外处理：科学与技术（UVcuring: Science and Technology)》上所刊登的James V. Crivello 的“光引发的阳离子聚合反应”是一个参考。其它开环单体可以在K. J. Ivin 和 T. Saegusa 编辑的“开环聚合反应”（1984 年，领先应用科学出版社（Elsevier Applied Science Publishers）出版，伦敦和纽约）中找到。

单独或组合起来在本发明中使用的光致引发剂的例子在2,760,863号美国专利中已描述且包括邻位缩酮醇（vicinal ketaldonyl alcohol）诸如苯偶姻、新戊偶姻、偶姻醚，例如：苯偶姻甲醚和乙醚、三甲基缩酮苯偶酰；α－烃－取代芳香偶姻，包括：α－甲基苯偶姻，α－烯丙基苯偶姻和α－苯基苯偶姻，其它的是1－羟基环苯甲基苯酚酮、二乙氧基苯酚苯乙酮、2－甲基－1－[4－（甲基硫代）苯基]，2-吗啉代- 丙烷-1、二苯酮、米蚩酮、取代的三苯基咪唑基二聚物并带有链传递助剂 樟脑 醌等。光致还原染料和还原助剂被表述在2，850，445；2，875，047；3，097，096；3，074，974；3，097，097和3，145，104号的美国专利中，还有在3，427，161；3，479，185和3，549，367号美国专利中描述的吩嗪、噁嗪、醌类、米蚩酮、二苯酮、丙烯酰氧基二苯酮带有氢给体2,4,5-三苯基咪唑基二聚物的染料，包括白色染料，以及它们的混合物可以用作引发剂。还可和光致引发剂和光致阻聚剂一起使用的是4,162,162号美国专利公开的敏化剂。光致引发剂或光致引发剂系统有相对整个光致固化成分的

重量的0．05～10wt%的重量。热惰性的，但在185℃或以下的光化光线的曝光下产生自由 基 的其它适合的光致引发系统包括，取代的或未取代的多核醌，它是在共轭碳环链系统上有两个内环碳原子的混合物，如：9，10－蒽醌，2－甲基蒽醌、2－乙基蒽醌、2－叔－丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1，4－萘醌、9，10－ 菲 醌、苯并蒽－7，12－二酮、2，3－并四苯－5，12－二酮、2－甲基－1，4－萘醌、1，4－二甲基－蒽醌、2，3－二甲基蒽醌、2－苯基蒽醌，2，3－二苯基蒽醌、惹烯醌、7，8，9，10－四氢并四苯－5，12－二酮，和1，2，3，4－四氢苯并蒽－7，12－二酮。还有α氨基芳香酮、卤代的化合物象三氯甲基取代环己二酮和三吖嗪染料或氯代苯乙酮衍生物，现在的噻吨酮，或叔胺，和二茂钛。

对于阳离子聚合反应的引发剂的典型种类是芳基重氮盐，二芳基碘盐，包括：不亲核的抗衡离子如SbF_6^-、BF_4^- PF_6^-、ClO_4^-、$CF_3SO_3^-$、AsF_6^-、三酰基锍盐、三芳基硒盐、或铁芳烃配合物。这些类型的例子包括但不限于：2，5－二乙氧基－4－（P－甲苯基巯基）苯重氮PF_6^-、4－二甲基胺－萘重氮PF_6^-、二苯基碘六氟砷酸盐、双－t－丁基二苯基碘六氟磷酸盐FX－512锍盐（3M公司），三乙基锍碘（G24－61（cibaGeigy））。一本较好的参考书是《阳离子聚合反应光致引发的回顾（Photoinitiation of Cationic Polymerization mentioned earlier)》

和这些光致引发剂同时使用于自由基聚合反应的敏化剂包括但不限于：亚甲 兰 和3，554，753；3，563，750；3，563，751；3，647，467；3，652，275；4，162，162；4，268，667；4，351，893；

4，454，218；4，535，052；和4，565，769号美国专利公开的那些。较适宜的敏化剂组包括双（P－二烷基氨基亚苄基）酮（Baum et al，3，652，275号美国专利）和亚芳基芳基酮（Dueber，4，162，162；4，268，667；4,351,893号美国专利）。有用的敏化剂还有Duber，4,162,162号美国专利第6栏1～65行所列的。特别好的敏化剂包括：DBC，如环戊酮；2，5－双－[4－（二乙基氨基）－2－甲基苯基]亚甲基]-；DEAW，如环戊酮，2，5－双[4－（二乙基氨基）苯基]亚甲基]－；二甲氧基－JDI，如1H－茚－1－酮，2，3－二氢－5，6－二甲氧基－2－[2，3，6，7－四氢－1H，5H－苯并[i，j]喹嗪－9－基）亚甲基]－，和JAW如环戊酮，2，5－双[（2，3，6，7－四氢－1H，5H－苯并[i，j]喹嗪－1－基）亚甲基]－。有用的还有环戊酮2，5－双[2－（1，3－二氢－1，3，3－三甲基－2H－吲哚－2－亚基）亚乙基]，CAS27713－85－5；和环戊酮，2，5－双－[2- 乙基萘并[1，2－d]噻唑－2（1H）－亚基）亚乙基]，CAS27714－25－6。

用于阳离子聚合反应的敏光剂包括但不限于，3[illegible]、吖啶橙、吖啶黄、磷杂环戊二烯R、苯并黄素和SetoflavinT，在光致聚合物成分中作为链传递助剂的氢给体化合物包括：2－巯基苯并噁唑，2－巯基－苯并噻唑，4－甲基－4H－1，2，4，三唑－3－硫醇等，还有各种类型的化合物，如：（a）醚，（b）酯，（c）醇，（d）包含烯丙基或苯甲基氢异丙基苯的化合物，（e）乙缩醛，（f）醛，和(g)氨化物，见Maclachlan 的 3,390,996 号美国专利第12栏18

～５８行。

可光致固化的成分还可以包含其它成份，如染料、颜料、补充剂、有机或无机填料，有机或无机加强纤维，聚合反应阻聚剂、热稳定剂、粘度调节剂、内层和普通内表面粘合助聚剂如有机硅烷偶联剂，涂覆助剂等等，只要保持光致固化成分前述的主要特征即可。

尽管申请人在此说明了本发明具体的最佳的实施例，但本发明总的范围只由权利要求书和它们的等同物来限定。

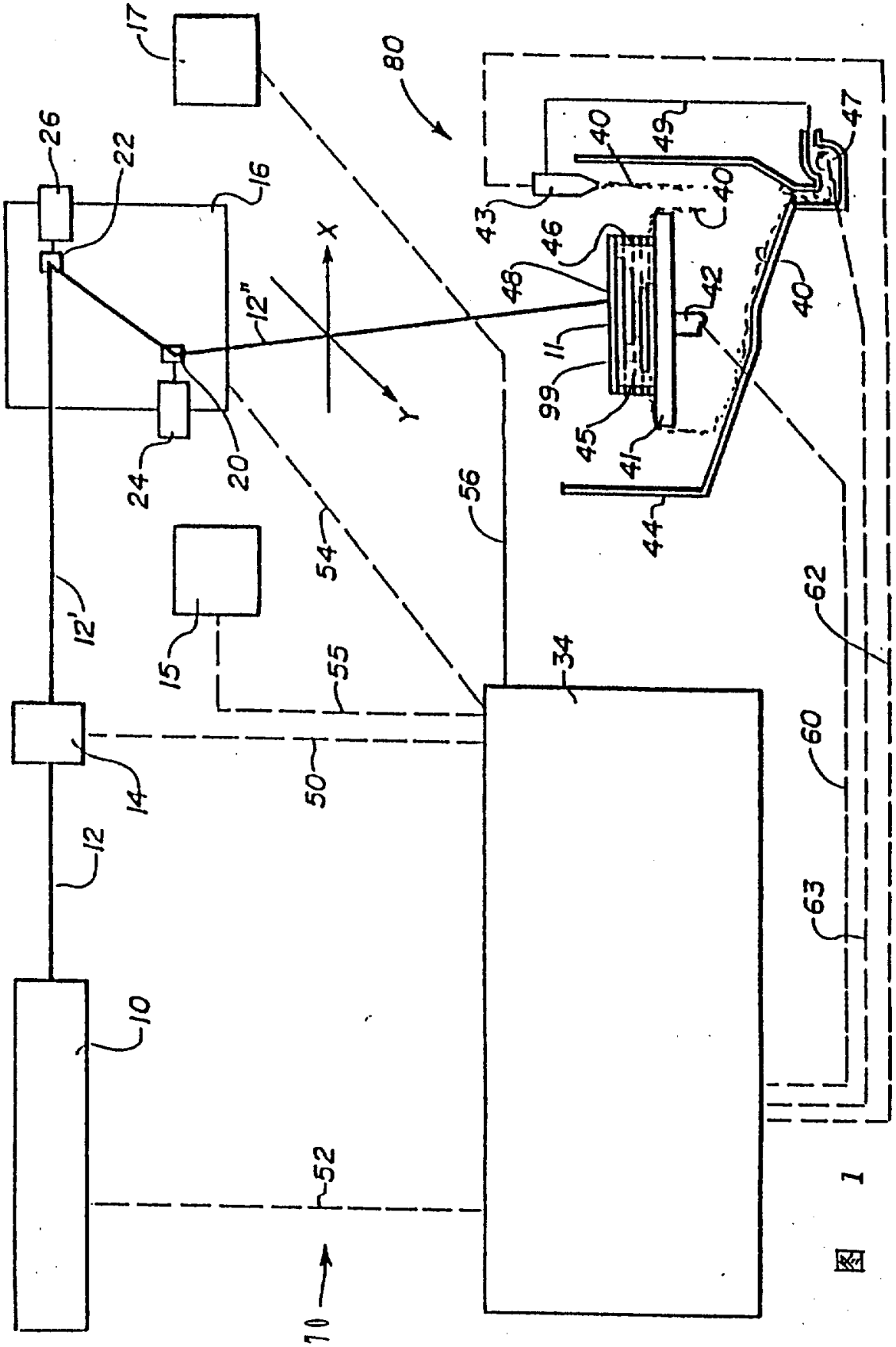

17
80
26
22
16
X
12"
Y
24
20
40
49
47
43
46
48
42
11
99
45
41
44
56
54
62
12'
15
55
34
60
14
50
12
63
10
52
10

图 1

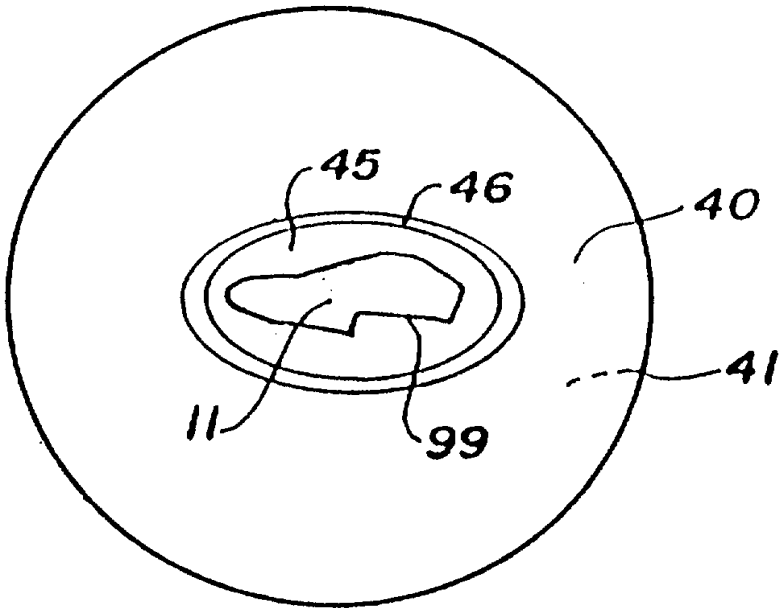
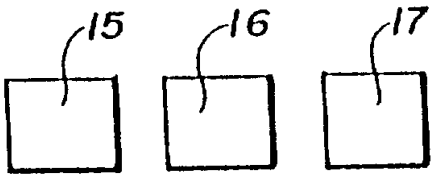


图 2



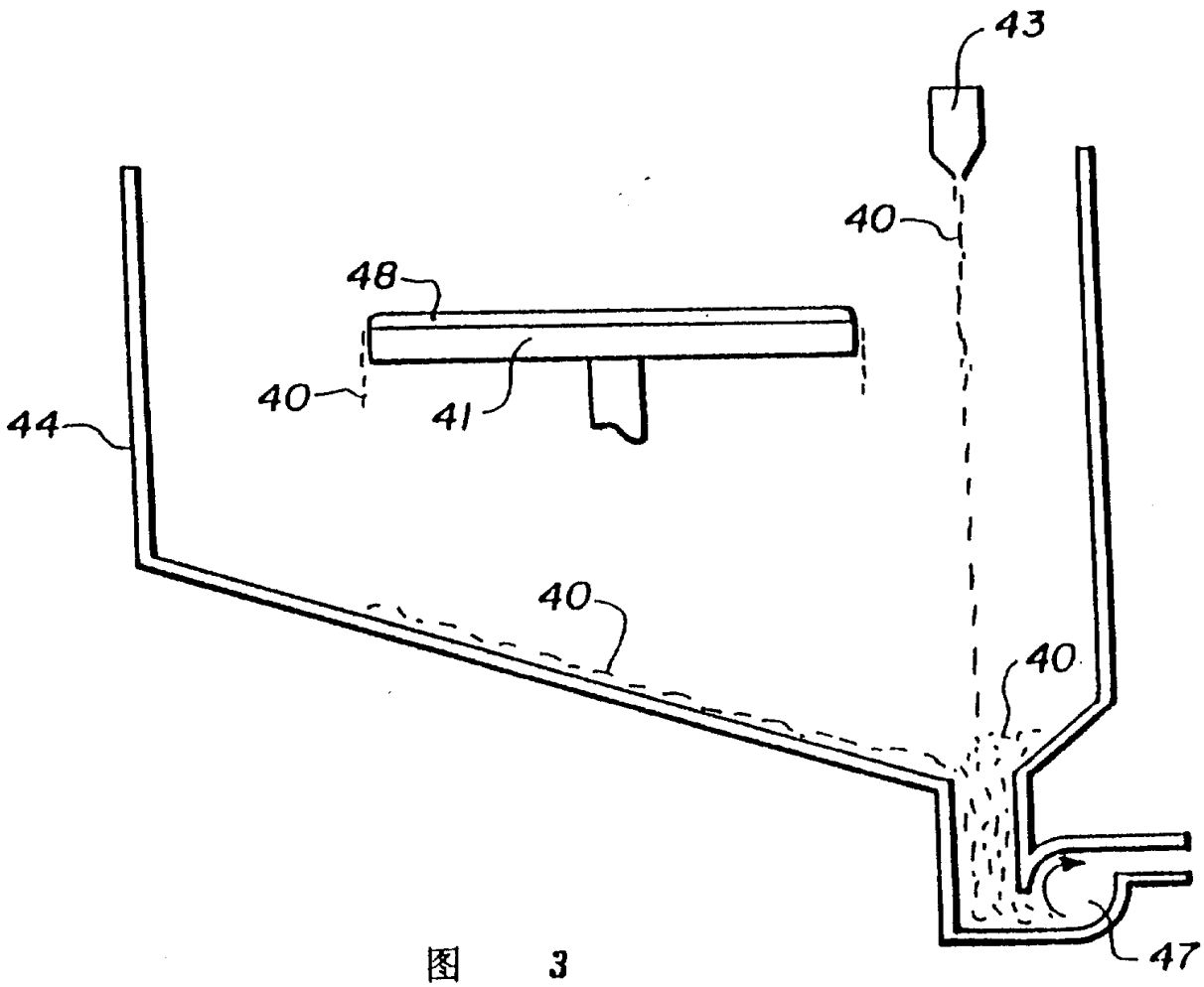


图 3

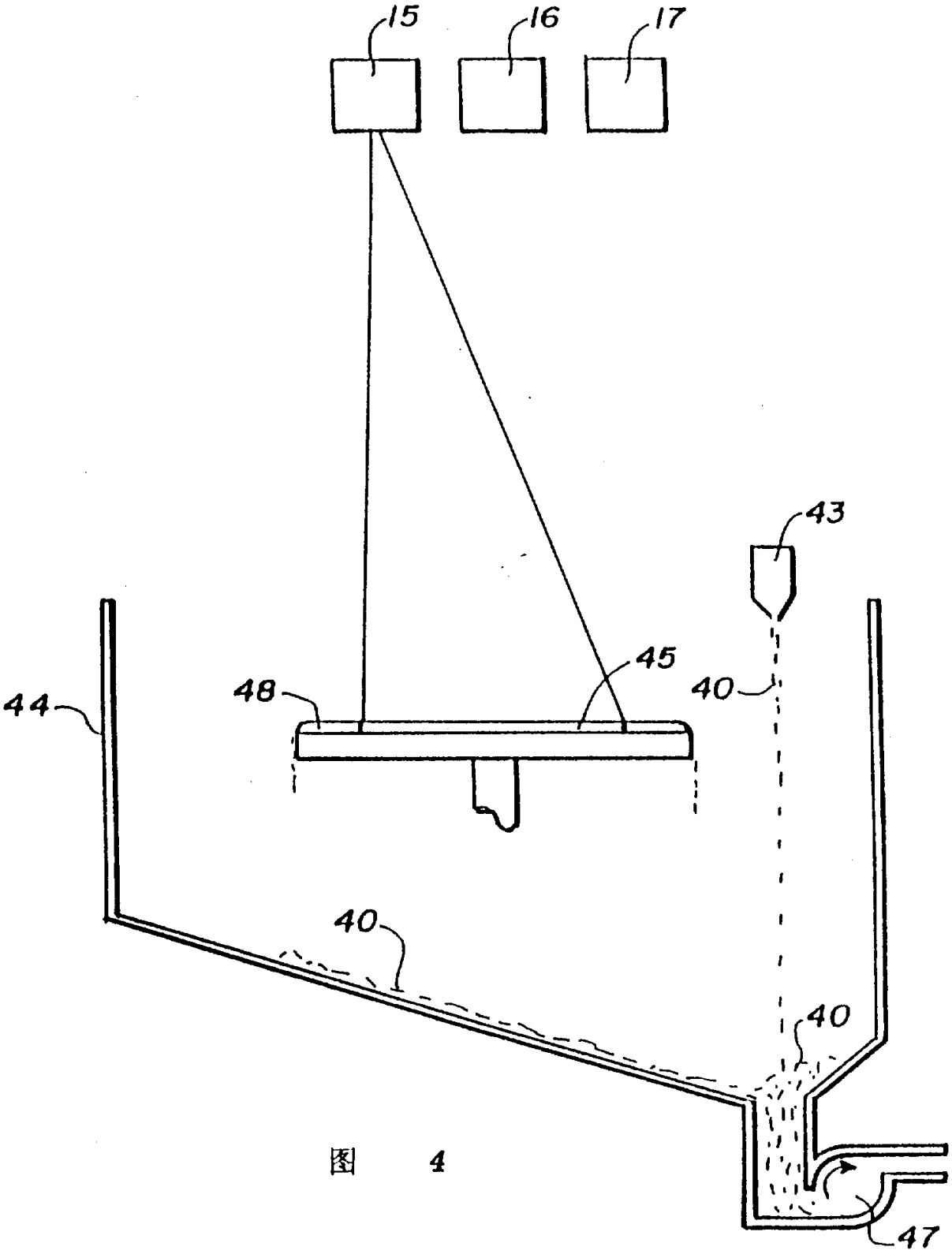


图 4

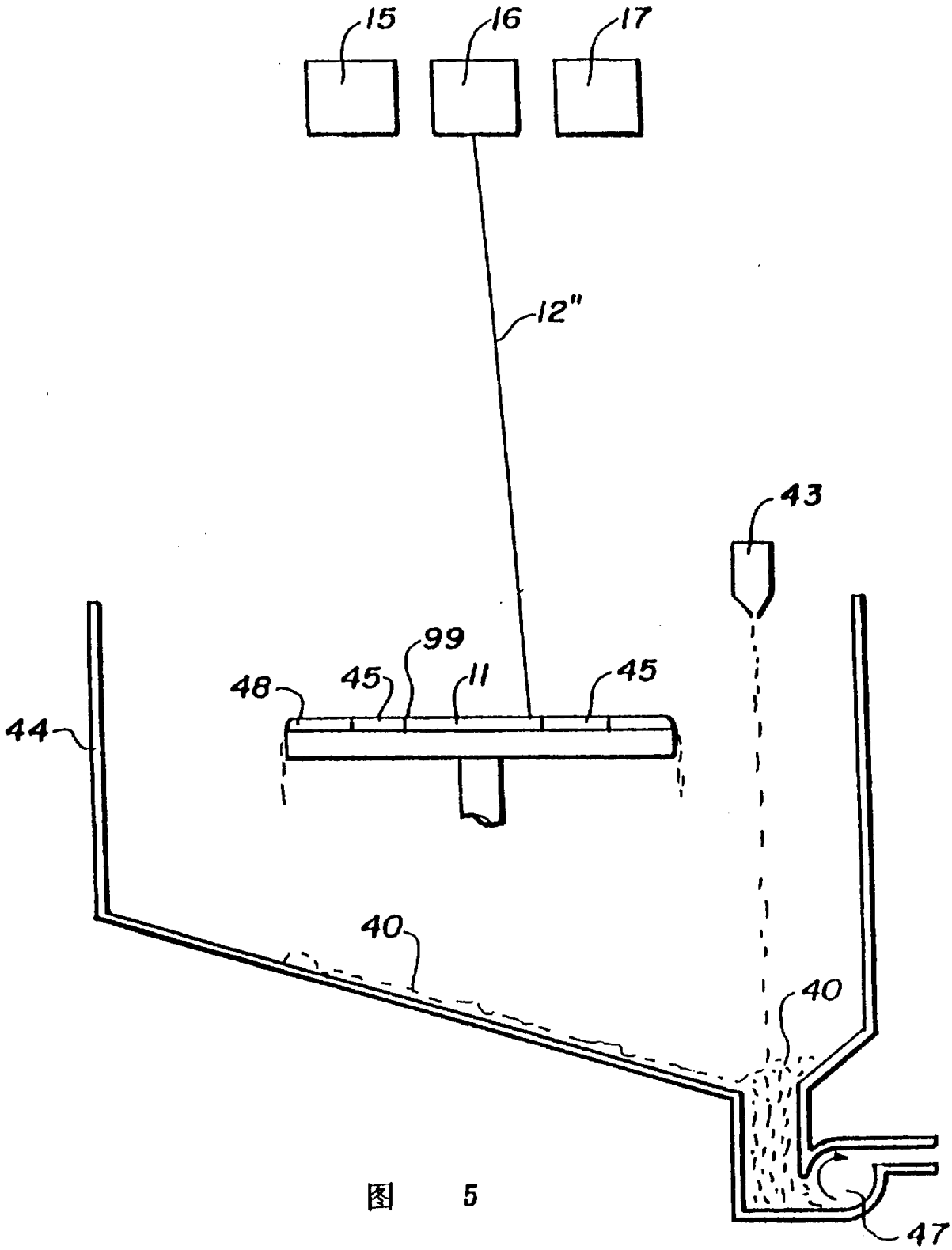


图 5

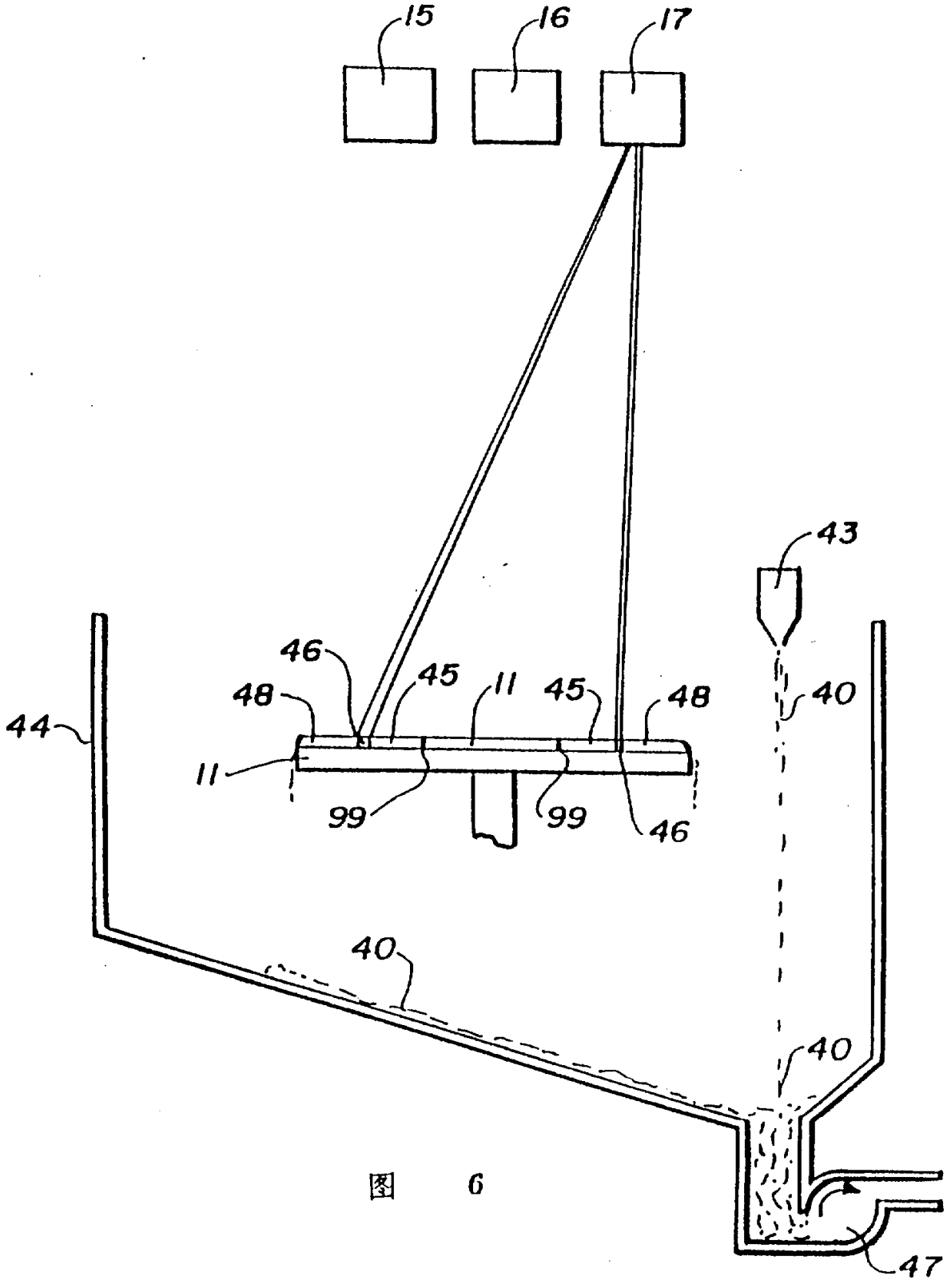


图 6

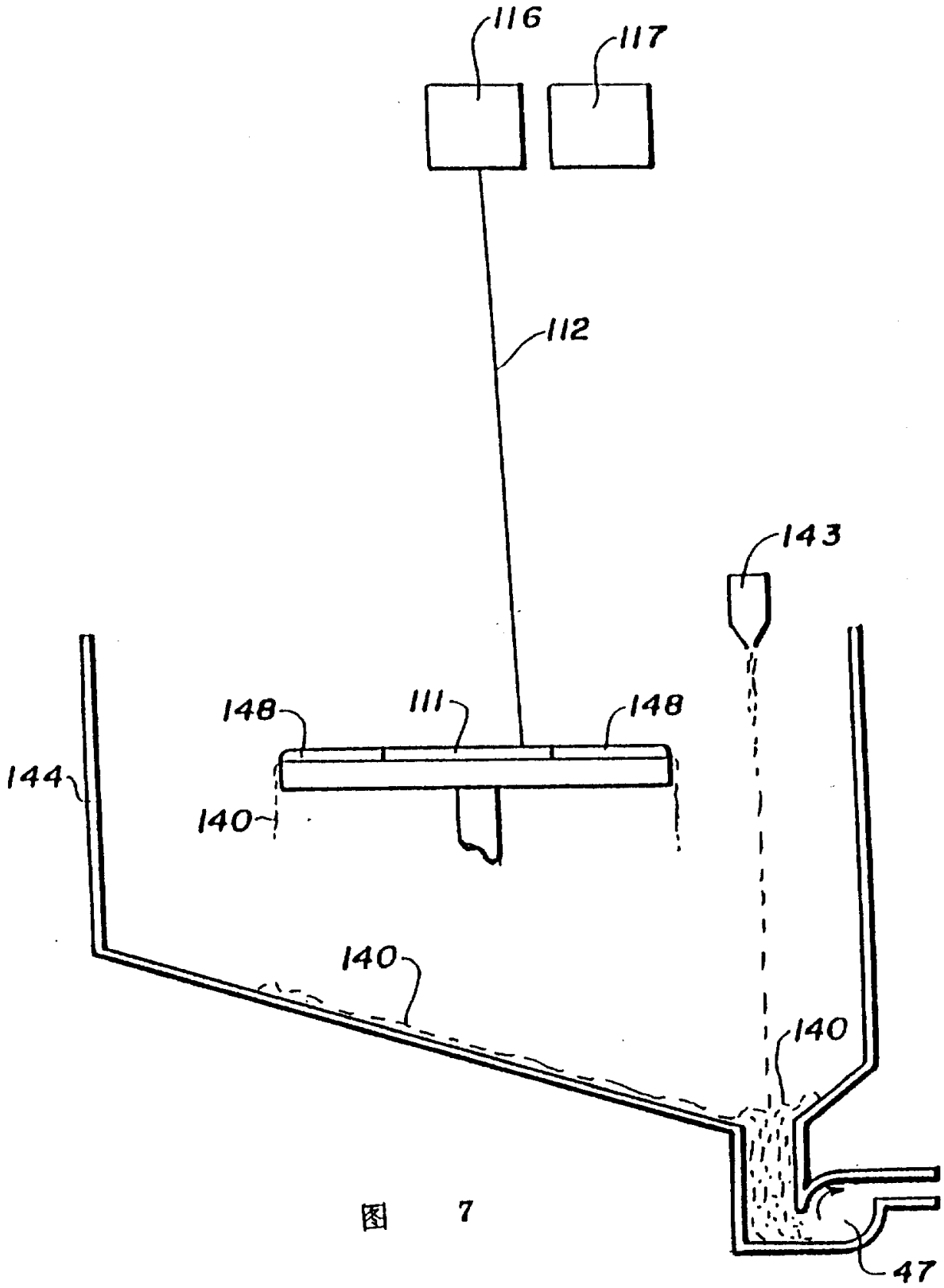


图 7

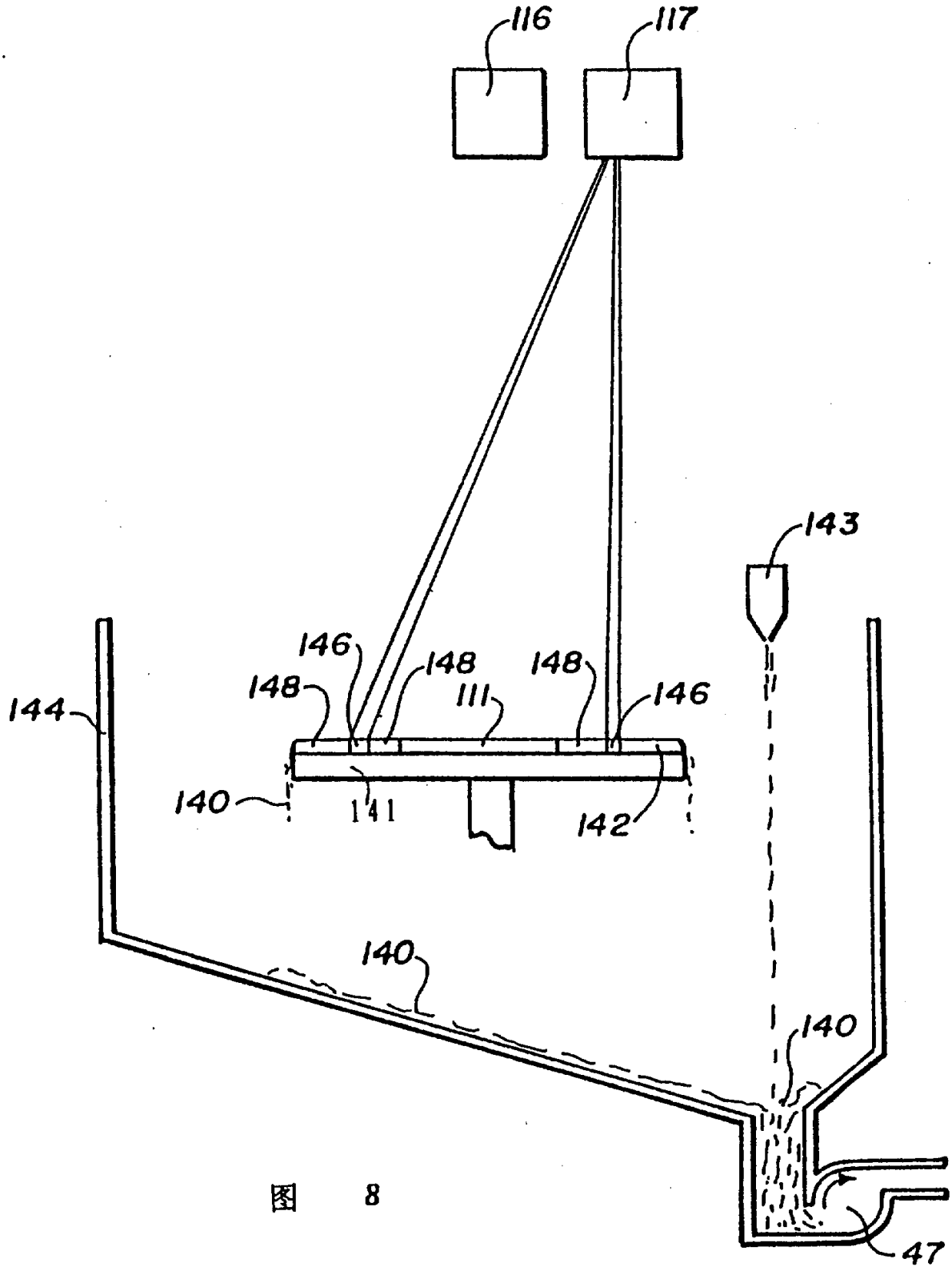


图 8