

發明專利說明書

中文說明書替換頁(101年9月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：094108631

※ 申請日期：94.3.21

※IPC 分類：C08F 7/00

一、發明名稱：(中文/英文)

可光硬化組合物

PHOTOCURABLE COMPOSITIONS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3D系統公司

3D SYSTEMS, INC.

代表人：(中文/英文)

小羅伯特 M. 葛雷斯

GRACE, ROBERT M. JR.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國南卡羅萊納州岩丘市3D系統圓環333號

333 THREE D SYSTEMS CIRCLE, ROCK HILL, SC 29730, U. S. A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 雷傑納 C 潘提爾

PATEL, RANJANA C.

2. 麥可 隆迪斯

RHODES, MICHAEL

3. 鄒永

ZHAO, YONG

國 籍：(中文/英文)

1.-2. 均英國 UNITED KINGDOM

3. 中國大陸 PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA



四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2004年03月22日；04251653.4

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種光學模塑之方法，其包括下列連續步驟：

- (a) 形成一種可光硬化組合物之薄層；和
- (b) 在薄層中以來自輻射源之輻射來照射所選區域的組合物，藉此在該選擇區域中將組合物硬化

然後在較早硬化的薄層上重複步驟a)和b)以形成三維結構，

其中用於步驟b)之輻射源為一種非連貫性輻射源，且其中可光硬化組合物含有至少兩種可硬化成分：

- (i) 第一種成分，其為組合物中總可硬化成分的45-95重量%(且較佳為至少50重量%，更佳為至少60重量%，例如至少70重量%)，其為光可硬化，且當光硬化引發劑存在時，藉由曝光於具能量為30毫焦耳/公分²之UV輻射而硬化，使得至少90%成分在50毫秒內硬化；和
- (ii) 第二種成分，其為組合物中總可硬化成分的5-55重量%(且較佳為10-40重量%，更佳為15至30重量%，例如約20重量%)，其使得組合物在硬化時於線性方向長度收縮小於3%，且較佳為其使得組合物在硬化後具有之 T_g 大於50°C，較佳為至少100°C，且更佳為至少120°C。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可光硬化之組合物，和一種使用快速試模技術製造三維物件之方法。由本發明之可光硬化組合物製造之三維物件表現出整體的高性能特性。

【先前技術】

從CAD使用逐層快速試模技術(例如立體微影術)所製造之三維物件已使用許多年了。此種物件的最終機械和其它(如表面修整等)性質均衍生自所用的材料和CAD分層系統。

例如，立體微影術系統，如美國專利第4575330號中所述，利用複合物光聚合物混合物，由UV雷射引出製造3D的物件。用於此機器之聚合物混合物已由最初的丙烯酸系系統[例如美國專利第6043323號]，適合概念製模，進展到環氧基-丙烯酸系之混成物[例如美國專利第5476748, 6136497, 6100007, 6413496, 6099787, 6350403, 5437964, 5510226, 5494618, 5705116號]，其得到較佳的性質[例如較低的收縮、較高的撓性模數、較佳的斷裂時伸長率、較高的抗拉性、和較高的抗衝擊性]，然而通常需要將各性質折衷。由環氧基-丙烯酸系混成物得到的改善性能仍無法調整某些性質。

現有另外的系統能產生分層的三維系統：使用熱塑性粉末之雷射燒結(Laser Sintering)系統，使用可擠壓的膏狀物之擠壓系統(Extrusion System)，直接或在粉末上印刷使用

流體之射出印刷系統(Jet Printing)等。所有這些材料-機械系統在各領域均受限制，其限制最終形成的三維物件之直接使用性。所有這些系統對加速形成三維物件亦有限制：特別對使用雷射掃描曝光方法者。

要達到較迄今為止更高速且直接有用的技術等級之三維物件，一直是有需要的。

得到此類物件的能力保證可以開拓市場，從服務處型式的零售商店到"家庭式"工程設計部門，且從快速試模縮短成中型數量的快速製造。

除了這些特質外，另外極需要的為硬化性質，其類似或優於用於傳統製造物件之熱塑性聚合物[例如使用聚丙烯、ABS、聚碳酸酯、PEEK等經由射出製模]。

此外，對製造經時安定的三維物件之快速試模材料及方法有增加的需求。在過去，經由快速試模製造的物體剛開始時太脆而使隨老化增加之脆裂性並未被注意到。通常從未遇到脆裂性的問題，因為物件僅為短期應用。

本發明係關於光可硬化之組合物，其可以一種較目前為止更快的時間架構且具優越和安定性質而用來製造三維物件。

目前藉由光可硬化組合物連續層的選擇區域之選擇性輻射之三維物件製造係使用一種雷射作為輻射源，因為其提供良好的硬化速度。其它輻射源會產生非連貫性輻射，無法達到像雷射一樣的硬化速度，且需要使用極快硬化組合物，以提供足夠的胚料強度，讓物件在建構時和在最後的

UV流動硬化然後由建構其之浴中去除之前為自撐性。然而，快速硬化的聚合物在硬化時實質上會變脆且收縮，因此降低模型的準確度並使部分的模型彎曲。

某些關於硫烯類組合物先前技藝為：

德國專利第4440819A1號之實例1敘述一種組合物含有76.1克降冰片烯丙烯酸酯和19.9克多硫醇，其係在氬/鎘雷射下硬化。硬化產物具有高收縮率：14.4%。由含大約等量之降冰片烯丙烯酸酯和多硫醇之組合物得到之硬化產物具有較低的收縮率。

美國專利第4230740號中敘述含多烯成分和硫醇之組合物，其典型地還有一種反應性稀釋劑和一種溶劑，將將此組合物塗佈於基材上，並曝光於輻射中，例如紫外線，直至交聯而在基材上提供不變黃塗層。這與藉光學製模建構三維物件有極大的不同。

歐洲專利第0492953 A1號中敘述了一種用來建構維物件之立體微影術法，其使用一種可硬化樹脂調配物，其中含有多個降冰片烯基之化合物、含多個硫醇基之化合物、和自由基引發劑。其一般使用類似比例之降冰片烯化合物和硫醇化合物(例如0.7:1至1.3:1)。其未建議以非雷射技術製造三維物件。降冰片烯化合物有異味，而其與有異味的硫醇化合物之組合是不推薦的。此外市場上可得的降冰片烯化合物少。

美國專利第4230740號中敘述硫醇烯組合物，其含有一般為類似重量比之烯丙基氰脲酸酯和硫醇成分。其敘述通

常以在450°F下加熱15分鐘來完成硬化反應。

某些非雷射系統的先前技藝為：

世界專利第00/21735敘述一種非雷射方法，但未揭示此一方法可產生許多較樹脂改善的機械性質。

美國專利第6500375號中敘述了一種三維製模的方法，其涉及空間光調節器，其可調節落於樹脂上的電磁照射。其未提到非雷射曝光方法可改善性質。

另一可能性敘述於歐洲專利第1250997A1號和歐洲專利第1253002A1號中。

另一可能性敘述於美國專利第20040036200A1號、美國專利第20040207123A1號、世界專利第03041875號、世界專利第03/099947 A1號和其中之參考資料，其使用UV可硬化流體之射出法，其後藉某些非雷射照射硬化。

另一可能性為使用直接印刷，例如美國專利第6259962號和相關的專利

此範圍的技藝一般揭示機器/設備方法，但未提到此系統由此機器可得之對最終性質之影響。

聚合物可廣義地分類為

熱塑性：在加熱後重新形成原來的狀態。一次又一次。

熱固性：在加熱後定型。只能定型一次。無法重新形成熱塑性

晶狀的：聚合物以規律的順序排列

無定形：聚合物隨意地(如線圈)排列

熱固性

低分子量單體，其交聯且聚合形成聚合物的網狀組織
彈性體

可為熱塑性或熱固性

熱固性彈性體：天然和合成橡膠

熱塑性彈性體：模擬橡膠之塑膠(EPDM, TPO, TPE)

雷射輻射的產生需要昂貴的設備，因此需要尋找將光可硬化組合物硬化之替代方法。涉及非連貫性光化照射之方法需要新穎的光可硬化組合物。

【發明內容】

本發明提供一種方法和光可硬化組合物，其一起在使用涉及非雷射照射之CAD層技術形成的三維物件中產生效果廣泛的性質。較佳為所得的性質與得自傳統熱塑性聚合物者相吻合。

根據本發明的第一概念，提供一種光學製模的方法，其含有非連貫性輻射源之輻射源且其中

光可硬化組合物含有至少兩種可硬化成分：

- i) 第一種成分，其為組合物中總可硬化成分的45-95重量%(且較佳為至少50重量%，更佳為至少60重量%，例如至少70重量%)，其為光可硬化，且當光硬化引發劑存在下藉由對能量為30毫焦耳/公分²之UV輻射曝光而硬化時，使得至少90%之成分在50毫秒內硬化；和
- ii) 第二種成分，其為組合物中總可硬化成分的5-55重量%(且較佳為10-40重量%，更佳為15至30重量%，例

如約20重量%)，其使得組合物在硬化時在線性方向收縮小於3%，且較佳為其使得組合物在硬化後具有大於50℃，較佳為至少100℃，且更佳為至少120℃之 T_g 。

本發明亦提供一種逐層光學製模方法，其使用一種非連貫性輻射源，且其中光可硬化組合物含有至少兩種可硬化成分：

- iii) 第一種成分，其為組合物中總可硬化成分的至少70重量%，較佳為至少80重量%，更佳為至少85重量%，其為光可硬化，且當光硬化引發劑存在下藉由對能量為30毫焦耳/公分²之紫外線曝光時，使得至少90重量%之成分在50毫秒內硬化；和
- iv) 第二種成分，其為組合物中總可硬化成分的至少5重量%，較佳為最多30重量%，較佳為最多20重量%，較佳為最多15重量%為第二種成分，其使得組合物在硬化時在線性方向的長度收縮小於3%，且較佳為其使得組合物在硬化後具有大於50℃，較佳為至少100℃且更佳為至少120℃之 T_g 。

此組合物具有高速硬化速度，所以可結合非連貫性輻射源使用，其同時對物件提供良好物性。

較佳為當第一種成分係在光硬化引發劑存在下，藉由對能量為20毫焦耳/公分²(更佳為10毫焦耳/公分²)之紫外線輻射曝光而硬化時，至少90%之第一種成分在50毫秒內硬化。

較佳為總可硬化組合物的至少 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88 或 89 重量%係由第一種成分形成。較佳為總可硬化組合物之至少 90 重量%係由第一種成分形成。更佳為總可硬化組合物之至少 91, 92, 93, 94 或 95 重量%係由第一種成分形成。

較佳為組合物中總可硬化成分的至少 5, 6, 7, 8, 9 或 10 重量%係由第二種成分形成。較佳為第二種成分係以總可硬化組合物之最多 15 重量%之量存在，較佳為包括 5 至 15 重量%之間。

第一種成分視情況包含一種或多種選自包括下列所組成之群之材料：

- (a) 一種丙烯酸酯，例如單、雙和更多官能性丙烯酸酯，或其混合物，此丙烯酸酯較佳為含有至少一種具有 2 個或更多官能基之丙烯酸酯，
- (b) 一種胺鹼增殖(proliferation)系統，其含有一種胺光引發劑，鹼放大劑和一種陰離子可硬化材料，例如縮水甘油基環氧基，或官能基至少為 2 之丙烯酸酯或酸酐，或
- (c) 一種酸放大系統，其含有至少一種陽離子光可硬化材料，例如一種環氧基(例如環脂族環氧基或縮水甘油基環氧基)，一種陽離子光可硬化引發劑，例如三芳香基鎢 SbF_6 鹽類，和一種酸放大劑，例如甲苯磺酸化之化合物，和
- (d) 一種聚合物鏈，例如聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚丁二烯、聚胺基甲酸酯、聚烷、或聚矽氧烷，其含有 2 個或

更多個官能性光引發基，其在曝光於輻射時可形成與組合物中的可硬化成分反應之反應基，而將該聚合物鏈併入硬化組合物中，此聚合物鏈較佳為撓性和/或堅韌之鏈。

依賴光化學釋出鹼性物種之光聚合物系統通常為低光學靈敏度。鹼增殖系統能夠改善光靈敏度，因此及使用此鹼催化反應之光聚合物系統的硬化速度。

鹼放大劑為一種易因鹼催化而分解釋出鹼(通常為胺)之分子，其導致自動催化分解。此方法稱為鹼增殖系統。亦存在用於酸催化反應之酸放大系統。

第二種成分視情況含有一種或多種選自包括下列組成之群之材料：

- (a) 一種甲基丙烯酸酯，例如單、雙或更多官能基之甲基丙烯酸酯或其混合物，而較佳為含至少一種具有至少2個官能基之甲基丙烯酸酯，
- (b) 一種含有至少一個終端-SH，-NH或-OH基之化合物，例如一種寡聚的液態多硫化物、一種硫醇單體、或帶有至少一種胺、羥基或硫終端基之反應性烷類，和
- (c) 一種異氰酸酯，其視情況摻合潛在的多元醇例如衍生自環氧基，或多元胺例如衍生自封阻胺，例如一種衍生自胺甲酸酯之脂肪族胺，或含有異氰酸基和胺基甲酸酯基之混成物，或
- (d) 一種環氧基，例如一種環脂族環氧基或縮水甘油基環氧基，其視情況地含有酸放大基，和

(e) 一種環氧丙烷或呋喃。

較佳的第一種成分(快速硬化成分)含有一種或多種選自包括下列組成之群之材料：

- (i) 一種丙烯酸酯，例如單、雙和更多官能基之丙烯酸酯或其混合物，此丙烯酸酯較佳為含有至少一種具有2個或更多官能基之丙烯酸酯，或
- (ii) 一種胺鹼增殖系統，其含有一種光-胺引發劑和光-多鹼放大劑，及一種陰離子光可硬化材料，例如一種官能基至少為2個之酸酐，或
- (iii) 一種酸放大系統，其含有至少一種陽離子光可硬化材料，例如一種環氧基(例如環脂族環氧基)，一種陽離子光硬化引發劑，例如三芳香基鎢 SbF_6 鹽類，和一種酸放大劑，例如甲苯磺酸化之化合物，和
- (iv) 一種聚合物鏈，例如聚酯、聚醚、聚碳酸酯、聚丁二烯、聚胺基甲酸酯、聚烷、或聚矽氧烷，其含有2個或更多個官能性光引發基，其在曝光於輻射時可形成與組合物中可硬化成分反應之反應基，而將該聚合物鏈併入硬化組合物，此聚合物鏈較佳為撓性和/或堅韌之鏈。

較佳地第二種成分(慢反應成分)含有一種或多種選自包括下列組成之群之材料：

- (v) 一種甲基丙烯酸酯，例如單、雙或更多官能基之甲基丙烯酸酯或其混合物，且較佳為含有至少一種具有至少2個官能基之甲基丙烯酸酯，

(vi) 一種含有至少一個終端基 -SH, -NH 或 -OH 基之化合物，例如一種寡聚的液態多硫化物、一種硫醇單體、或含有至少一種胺、羥基或硫終端基之反應性烷類，和

(vii) i) 一種異氰酸酯，視情況摻合潛在的多元醇，例如衍生自環氧基，或多元胺，例如衍生自封阻胺，例如一種衍生自胺甲酸酯之脂肪族胺，或

ii) 含異氰酸基和胺基甲酸酯基之混成物，

(viii) 一種環氧基，例如一種環脂族環氧基或縮水甘油基環氧基，視情況含酸放大劑，和

(iv) 一種環氧丙烷或呋喃或正螺環化合物。

第二種成分可以含有一種多元硫醇，其每分子含有兩種或更多個硫醇基，例如由多元醇與 α 或 β -硫醇基羧酸(例如乙硫醇酸或 β -硫醇基丙酸)之酯化反應得到之多元硫醇，或異戊四醇四硫醇基醋酸酯或異戊四醇四- β -硫醇基丙酸酯(PETMP)。

較佳地，根據本發明之方法，光可硬化組合物亦含有一種或多種撓化劑或韌化劑(例如(i)一種含羥基化合物，(例如聚酯、聚醚、聚碳酸酯或聚胺基甲酸酯)，或(ii)一種羥基式之硫醇或胺基對應基)，或反應性橡膠/彈性化合物(例如含有環氧基、丙烯酸基、胺基、羥基、硫醇基、或胺基官能基之聚丁二烯，或含有環氧基、丙烯酸基、羥基、硫基、或胺基官能基之直鏈或環狀聚矽氧烷)。

使用非連貫性輻射源在各個層間引發硬化優於使用產生

連貫性輻射之雷射在於，整個樹脂層可以同時硬化，而不是掃描層的表面，如使用雷射所發生一般。一種可使用非連貫性輻射源製造三維物件的設備之實例敘述於世界專利第00/21735號中。此外，雷射產生組合物的局部加熱，其產生光引發劑之不均勻反應，同時亦有燒蝕樹脂表面之傾向。非連貫性的曝光不會遭遇此類問題。

根據本發明之第二觀念，提供一種光學製模組合物，其以重量%計算包括：

1. 至少兩種可硬化成分：

- (i) 第一種成分，以組合物中可硬化成分的總重計算為60-90重量%(且較佳為70-85重量%)之量，此第一種成分為光可硬化，且在光硬化引發劑存在下藉由曝光於能量為30毫焦耳/公分²之UV輻射而硬化時，使得至少90%成分在100毫秒內硬化，較佳為50毫秒；和
- (ii) 可硬化第二種成分，以組合物中總可硬化成分計為5至30重量%(且較佳為10-25重量%，更佳為10至20重量%)之量，此第二種成分為含至少一個終端硫醇基(-SH)之化合物，例如一種寡聚的液態多硫化物、一種硫醇單體、每分子含有兩個或多個硫醇基之多元硫醇，(例如由多元醇與 α 或 β -硫醇基羧酸，例如乙硫醇酸或 β -硫醇基丙酸，或異戊四醇四硫醇基醋酸酯或異戊四醇四- β -硫醇基丙酸酯(PETMP)之酯化反應所得到之多元硫醇)

2. 0至10%，較佳為1到10%之陽離子光引發劑，

3.0至10%，較佳為0.01到10，或較佳為1到10%之自由基光引發劑，

4.0至5%，較佳為0.001到5%之安定劑，其對抗在方法中使用前之早熟硬化，和

5.0至20%之輔助材料，例如填充劑，特別為次微米粒子，"奈米尺寸"填充劑，例如矽氧烷粒子、矽石粒子，奈米黏土，奈米金屬，奈米管。

較佳為根據本發明的光學製模組合物以重量%計包括：

(a) 至少兩種可硬化成分：

i) 第一種成分，以組合物中可硬化成分的總重計算其量為至少80重量%，較佳為至少85重量%，此第一種成分為光可硬化，且在光硬化引發劑存在下藉由曝光於能量為30毫焦耳/公分²之UV輻射而硬化時，使得至少90%成分在100毫秒內硬化，較佳為50毫秒；和

ii) 可硬化的第二種成分，其量為組合物中總可硬化成分之至少5重量%，此第二種成分為含至少一個終端硫醇基(-SH)，例如一種寡聚的液態多硫化物、一種硫醇單體、每分子含有兩個或多個硫醇基之多元硫(例如由多元醇與 α 或 β -硫醇基羧酸，例如乙硫醇酸或 β -硫醇基丙酸，或異戊四醇四硫醇基醋酸酯或異戊四醇四- β -硫醇基丙酸酯(PETMP)之酯化反應所得到之多元硫醇)，

(b) 0至10%較佳為1至10%之陽離子光引發劑，

(c) 0.01至10%之自由基光引發劑。

較佳地，第一種成分具有高有硬化速度，使得在光硬化引發劑存在下藉由曝光於能量為20毫焦耳/公分²(更佳為10毫焦耳/公分²)之UV輻射而使第一種成分硬化時，其至少90重量%在100毫秒內硬化(較佳為在50毫秒內)。

較佳地可光硬化組合物亦含有

1至10重量%之一種或多種撓化劑或韌化劑(例如(d)一種含羥基化合物，(例如聚酯、聚醚、聚碳酸酯或聚胺基甲酸酯)，或(e)一種羥基式之硫醇或胺基的對應基)，或反應性橡膠/彈性化合物(例如含有環氧基、丙烯酸基、胺基、羥基、硫醇基、或胺基官能基之聚丁二烯，或含有環氧基、丙烯酸基、羥基、硫醇基、或胺基官能基之直鏈或環狀聚矽氧烷)。

較佳地可光硬化組合物亦含有一種或多種撓化劑或韌化劑(例如(f)一種含羥基化合物，(例如聚酯、聚醚、聚碳酸酯或聚胺基甲酸酯)，或(g)一種羥基式之硫醇或胺基的對應基)，或反應性橡膠/彈性化合物(例如含有環氧基、丙烯酸基、胺基、羥基、硫醇基、或胺基官能基之聚丁二烯，或具反應性或相容性表面之核殼韌化劑、或含有環氧基、丙烯酸基、羥基、硫醇基、或胺基官能基之直鏈或環狀聚矽氧烷)。

較佳地第一種成分為一種丙烯酸酯而第二種成分為一種含硫醇化合物。當第一種成分包括碳碳雙鍵時較佳，例如一種丙烯酸酯，且在組合物中雙鍵對硫醇基之比例為10:1

至 2:1 之範圍，如 9:1 至 4:1，例如 8:1 至 5:1。

在一觀點上較佳可硬化組合物為以高靈敏性，特別為使用非連貫性輻射硬化或聚合者，且其在非雷射 CAD 系統中硬化後具有低收縮性質，較佳為低於 5%，更佳為低於 3%，最佳為約 0%。這些較佳的低收縮品質另外使組合物在非雷射 CAD 系統中硬化後具有下列性質：

性質	較佳的硬化性質
Tg, C	超過 50C 較佳為 100C，更佳為 120C
抗拉強度, Mpa	超過 40，較佳為 50，更佳為 70
拉力模數, MPa	超過 2000，較佳為 2500 至 3000
斷裂時之伸長率, %	5 至 20
撓性應力, MPa	超過 50
撓性模數, MPa	超過 1500，較佳為 2000，更佳為 2500
抗斷裂性， 懸臂樑式衝擊，焦耳/米	超過 30，較佳為 50 至 100

組合物可含有單一之單體，或寡聚體，或反應性聚合物，或適當的反應性成分之混合物，其在經由非雷射 CAD 系統硬化時產生所需之性質。

在另一觀點上，本發明提供一種光可硬化組合物，其含有 (a) 第一種光聚合物混合物，其在聚合反應時引起黏度立即升高和 (b) 第二種光聚合物混合物，其反應比 (a) 慢，且相較於第一種混合物造成較小的收縮率和較高的 Tg 硬化性質。

在另一觀點上，本發明提供一種光可硬化組合物，其含

有(a)第一種光聚合物混合物，其在聚合反應時引起黏度立即升高和(b)第二種光聚合物混合物，其反應較慢，且相較於第一種混合物造成較小的收縮率和較高的Tg硬化性質，使得由此混合物，特別為經由層技術，而形成之最終複合物件具有隨時間經過為安定的熱塑性質[機械性質不改變，較佳為在使用的條件下例如，例如，溫度低於120℃]。

其亦提供一種方法用來製造三維物件，其係根據物件的模型以連續橫切面層形成光可硬化組合物之第一層；將第一層以對應各個模型的橫切面層之圖形，對光化射線曝光，而在映像區域充分地將第一層硬化；在硬化的第一層上形成第二層光可硬化組合物，將第二層以對應各個模型的橫切面層之圖形，對光化射線曝光，而在映像區域充分地將第二層硬化；然後如所需重複先前的兩個步驟形成連續層之三維物件，其中模型製造的時間較目前的機器少50%，例如，立體微影術、雷射燒結、擠壓系統。較佳地模型具有如先前所述之安定、熱可塑性。

【實施方式】

"三維物件"意謂一種物件，其由至少兩層可硬化的樹脂組合物所製。物件的製造因此含有2成分：

A:映像系統或方法

B:與A共同使用之材料。

物件的最後性質和製造速度完全為A和B交互作用的結果。

本發明揭示物件所需較高性質的最佳方法，以及以較快的速度製造。

A：映像系統或方法

此方法涉及某些資訊方法[以CAD為主]，將其提供至逐層處理材料之機器系統，終於形成最終的"三維物件"。

根據提供的CAD資訊，此2層可為相同或不同。

CAD資訊可得自，例如圖形設計套件，或工程設計套件，或得自電腦斷層攝影影片，或超音波深層影片，或得自用於電子掃描顯微鏡之超音頻微影片等。

CAD資訊係用來活化"曝光"系統來處理材料層。在目前之商業系統中，曝光系統使用高功率紫外線雷射，例如在立體微影術[美國專利第4575330號]中，或高功率紅外線雷射，例如在雷射燒結中。替代性建議包括經由遮罩的紫外線曝光[1982年5月18日出版應用的攝影工程8(4) 1982年八月版，Alan J Herbert所著固態物體產生中第185-188頁]。更近的有報導在世界專利第00/21735號中之新觀念，其使用來自傳統的紫外線源之數位控制的紫外線輻射曝光。後者特別說明保證模型製造為先行之10倍，對較大的模型之製造特別有用。

另外之可能性為EP 1250997A1及EP 1253002A1號專利。

另外之可能性為美國專利第20040036200A1號、美國專利第20040207123A1號、世界專利第03041875號、世界專利第03/099947 A1號和其之參考資料，其使用紫外線可硬化流體之射出，隨後其由某些非雷射照射硬化。

另外的可能性為使用直接印刷，例如美國專利第6259962號和相關的專利。此範圍之技藝一般揭示機器/設備方法，但未提及由此種機器可得到的系統對最佳性質之效果。

吾人已發現使用傳統的照射，而不是雷射光照射[例如來自紫外線雷射源，即在355奈米之二極體雷射激發三倍頻鈮鋁石榴石(YAG)]，在硬化和形成的物件上產生較高的性能。

某些材料種類的選擇意外地能夠利用例如世界專利第00/21735號中所述系統(其使用傳統的照射源)中聲稱之高速處理能力，且亦達工業上所需之較高性質。

B：材料

材料為與曝光系統交互作用的組合物，且以某種方式由原來的形式轉換為一種不同於原來狀態之形式，其能夠在根據程式化資訊而分層建構物體時逐層地連續產生，且其易於由材料的初始狀態分離。

至於立體微影術，其使用一種對紫外線靈敏的光聚合物[如前所述]。

不受理論或其它任何方式所限制，咸信以雷射為主的系統產生一種引發物種之過度製造，其促進聚合反應，得到短聚合網狀結構，經由雷射系統最終限制了可得到的性質。無疑地，任何藉由使用較高雷射功率企圖達到更快曝光速度[並因此達到更快獲得形成之三維物件]不僅導致製造更大量用於所需更快聚合引發反應之物種，而且更大的

傾向為產生雷射誘導之加熱/燒蝕效應：按預期性能之非線性圖表導致系統和材料性能均受危及。

傳統的照射系統可以提供較佳的聚合動力學和熱動力學：然而引發能量可用之材料的速度和效率有所限制。用於製造三維物件之逐層技術特別是如此。

相較於例如陽離子[環氧基]系統，自由基硬化的系統目前為最最快的聚合反應系統，例如丙烯酸系且顯然適於用於世界專利第00/21735號中所述之曝光系統。然而，這些材料傾向於大幅收縮[高至8%]。此類收縮可引起部分歪斜、內部應力、及必然失去所需的性質。

我們揭示特定的組合物類型，其具有配合影像處理之高速度但仍產生低收縮，較高性能的硬化物件。一般的組合物類型含有至少2個聚合反應系統，其為彼此相容的：

(a) 第一種可光硬化成分，其包括在曝光於最高80毫焦耳公分⁻²之輻射能量時進行開始時至少10倍的黏度變化之任何光敏感性材料，和

(b) 第二種可硬化成分，其反應較第一種混合物慢，且其得到與得自(a)相容且整合之低收縮的硬化網狀結構。

較佳地(a)之起始黏度在25°C為約1000厘泊，更佳為500厘泊且最佳為低於200厘泊。

較佳地反應較慢的第二光聚合物產生較少的收縮[較佳為低於3%，更佳為0%而理想地甚至稍微膨脹]，及比(a)高的T_g。極需某些整合相分離以達到斷裂衝擊安定化。

較佳地，組合物中之全部可硬化成分僅由第一成分和第二成分形成，即，沒有其它可硬化成分或僅為可忽略量。較佳地組合物不含有溶劑。

這些材料由下列非詳盡的種類為例證：

- 1) 丙烯酸系-甲基丙烯酸系混合物，其含有單、雙和更多官能基，且含有胺基甲酸酯、聚醚、聚酯、多芳族、全氫化芳香族等互相鍵聯。

丙烯酸系部分代表成分(a)而甲基丙烯酸系代表(b)類型。某些適當的類型可得自CIBA, Sartomer和Rahn。

- 2) 丙烯酸系-硫基混合物，另外含有甲基丙烯酸系，如同1)。

例如，寡聚的液態多硫化物和/或硫醇單體與丙烯酸酯和/或烯類，例如在下列網址中可得者

<http://torayfinechemicals.com/english/pori.htm>和

<http://www.thioplasts.com/>

- 3) 丙烯酸系-異氰酸酯混合物，其含有潛在的多元醇類[例如得自環氧化物]，或多元胺類[例如得自封阻胺類，例如得自胺基甲酸酯之脂肪族胺類，2004年之材料化學期刊(J Mater. Chem)第14(3)卷，第336-343頁]。

混成的異氰酸酯官能化(胺基甲酸酯)丙烯酸酯或異氰酸酯作為分別的成分，例如Bayer Roskydals如下列網址所述

http://www.bayer-ls.com/ls/lswbcms.nsf/id/001002_CHE

與水份反應或使用潛光性鹼-Ciba如下列網址所述：

<http://www.cibasc.com/view.asp?id=6822>

4) 環脂族環氧化物，和縮水甘油基環氧化物，與酸放大劑，和環氧丙烷/呋喃

5) 混成的丙烯酸酯/環氧基

其為個別之分開原料或可能的話在同樣分子中做為雙官能基。下列的章節介紹作為第一和第二種成分之有用成分之一般說明。

含丙烯酸酯化合物

"(甲基)丙烯酸酯"表示為一種丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其混合物。丙烯酸酯可用為第一種成分之全部或部分，而甲基丙烯酸酯可以用為第二種成分，因為其具有較低的硬化速度。

含丙烯酸酯化合物可包括至少一種聚(甲基)丙烯酸酯，例如一種二、三、四或五官能基的單體或寡聚脂肪族、環脂族、或芳香族的(甲基)丙烯酸酯，其條件為光可硬化組合物在每100克組合物中具有低於0.10當量之丙烯酸基。雙官能基的(甲基)丙烯酸酯為較佳，且脂肪族或芳香族的雙官能基(甲基)丙烯酸酯為特別較佳。

雙(甲基)丙烯酸酯之實例包括環脂族或芳香族二元醇之二(甲基)丙烯酸酯，例如1,4-二羥基甲基環己烷、2,2-雙(4-羥基-環己基)丙烷、雙(4-羥基環己基)甲烷、對苯二酚、4,4'-二羥基雙苯基、聯酚A、聯酚F、聯酚S、乙氧化或丙氧化聯酚A、乙氧化或丙氧化聯酚F、和乙氧化或丙氧化聯酚S。此類的二(甲基)丙烯酸酯為已知且某些為市售的，例如Ebecryl 3700(聯酚A環氧基二丙烯酸酯(由UCB

Surface Specialties提供)。特別較佳的二(甲基)丙烯酸酯為以聯酚A為主之環氧基二丙烯酸酯。

或者，二(甲基)丙烯酸酯可為非環狀脂肪族，而非環狀脂肪族或芳香族。此類二(甲基)丙烯酸酯為已知。實例包括美國專利第6,413,697號中式(F-I)至(F-IV)之化合物，將其併於此供參考。可能的二(甲基)丙烯酸酯之更多實例為美國專利第6,413,697號中式(F-V)至(F-VIII)之化合物。其製備亦敘述於歐洲專利申請案第0 646 580號，將其併於此供參考。某些式(F-I)至(F-VIII)之化合物為市售的。

適合本發明之聚(甲基)丙烯酸酯可包括三(甲基)丙烯酸酯或更高者，其條件為可光硬化組合物在每100克組合物中具有低於0.10當量之丙烯酸基。實例為己烷-2,4,6-三醇、甘油、1,1,1-三羥甲基丙烷、乙氧化或丙氧化甘油、以及乙氧化或丙氧化1,1,1-三羥甲基丙烷之三(甲基)丙烯酸酯。其它實例為含羥基三(甲基)丙烯酸酯，其係由三環氧化合物(例如上面所列三元醇之三縮水甘油醚)與(甲基)丙烯酸反應而得。其它實例為異戊四醇四丙烯酸酯、雙三羥甲基丙烷四丙烯酸酯、異戊四醇單羥基三(甲基)丙烯酸酯、或二異戊四醇單羥基五(甲基)丙烯酸酯。

聚(甲基)丙烯酸酯可以包括多官能基的(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯。胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯可以藉由例如反應經羥基封端聚胺基甲酸酯與丙烯酸或甲基丙烯酸、或藉由反應經異氰酸基封端預聚合物與(甲基)丙烯酸羥烷酯而得到胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯。

適當的芳香族三(甲基)丙烯酸酯之實例為三元酚之三縮水甘油醚類和含三個羥基之酚或甲酚酚醛清漆與(甲基)丙烯酸酯之反應產物。

為了用於第一種成分，含丙烯酸酯之化合物包括一種含有至少一個終端基和/或至少一個側接(即內部)不飽和基，和至少一個終端基和/或至少一個側接羥基。羥基的存在助於獲得高黏度變化。本發明光可硬化組合物可以含有超過一個此類化合物。此類化合物之實例包括羥基單(甲基)丙烯酸酯、羥基聚(甲基)丙烯酸酯、羥基單乙烷基醚類、和羥基聚乙烷基醚類。市場上可得的實例包括二異戊四醇五丙烯酸酯(SR® 339;由SARTOMER公司所供應)、異戊四醇三丙烯酸酯(SR® 444;由SARTOMER公司所供應)、和聯酚A二縮水甘油基醚二丙烯酸酯(Ebecryl 3700;由UCB Surface Specialties供應)。

下列為市場上聚(甲基)丙烯酸酯之實例：SR® 295(異戊四醇四丙烯酸酯)、SR® 350(三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯)、SR® 351(三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)、SR® 367(四羥甲基甲烷四甲基丙烯酸酯)、SR® 368(三(2-丙烯醯氧基乙基)異氰脲酸酯三丙烯酸酯)、SR® 399(二異戊四醇五丙烯酸酯)、SR® 444(異戊四醇三丙烯酸酯)、SR® 454(乙氧化(3)三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)、SR® 9041(二異戊四醇五丙烯酸酯)、和CN® 120(聯酚A-表氯醇二丙烯酸酯)(所有前述均由SARTOMER公司供應)。

市售丙烯酸酯之其他實例包括KAYARAD R-526(己二

酸、雙[2,2-二甲基-3-[(1-氧基-2-丙烯基)氧基]丙基]酯)；
 Sartomer 238(二丙烯酸己二醇酯)、SR® 247(二丙烯酸新戊二醇酯)、SR® 306(二丙烯酸三丙二醇酯)、Kayarad R-551(聯酚A聚乙二醇二醚二丙烯酸酯)、Kayarad R-712(2,2'-亞甲基雙[對-伸苯基聚(氧伸乙基)氧基]二乙基二丙烯酸酯)、Kayarad R-604(2-丙烯酸、[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧基-2-丙烯基)氧基]乙基]-5-乙基-1,3-二噁烷-5-基]甲酯)、Kayarad R-684(二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯)、Kayarad PET-30(異戊四醇三丙烯酸酯)、GPO-303(聚乙二醇二甲基丙烯酸酯)、Kayarad THE-330(乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯)、DPHA-2H, DPHA-2C和DPHA-21(二異戊四醇六丙烯酸酯)、Kayarad D-310(DPHA)、Kayarad D-330(DPHA)、DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, Kayarad T-1420(二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯)、Kayarad T-2020(二-三羥甲基丙烷四丙烯酸酯)、T-2040, TPA-320, TPA-330, Karayad RP-1040(異戊四醇乙氧化四丙烯酸酯)、R-011, R-300, R-205(甲基丙烯酸、鋅鹽、與SR® 634相同)(日本化藥株式會社(Nippon Kayaku Co., Ltd.))、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(東亞合成株式會社(Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.))、Light Acrylate BP-4EA, BP-4PA, BP-2EA, BP-2PA, DCP-A(共榮社化學株式會社(Kyoeisha Chemical Industry Co., Ltd.))、New Frontier BPE-4, TEICA, BR-42M, GX-

8345(第一工業製藥株式會社(Daichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.))、ASF-400(新日鐵化學株式會社(Nippon Steel Chemical Co.))、Ripoxy SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060(昭和高分子株式會社(Showa Highpolymer Co., Ltd.))、NK Ester A-BPE-4(新中村化學工業株式會社(Shin-Nakamura Chemical Industry Co., Ltd.))、SA-1002(三菱化學株式會社(Mitsubishi Chemical Co., Ltd.))、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(大阪有機化學工業株式會社(Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd.))。

本發明之光可硬化組合物可以包括如上所述含有丙烯酸酯化合物與甲基丙烯酸組合之混合物，後者為反應較慢之第二成分。

可形成第二種成分的全部或部分之含多元硫醇化合物

本發明的多元硫醇成分可為任何每分子含有兩個或更多個硫醇基之化合物。適當的多元硫醇敘述於美國專利第3,661,744號在第8欄76行至第9欄46行；美國專利第4,119,617號第7欄40-57行；美國專利第3,445,419號；和4,289,867號。特別較佳為由多元醇與 α 或 β -硫醇基羧酸例如乙硫醇酸，或 β -硫醇基羧酸的酯化反應所得到之多元硫醇。特別較佳多元硫醇為異戊四醇四硫醇基醋酸酯和異戊四醇四- β -硫醇基丙酸酯(PETMP)。

多烯對多元硫醇成分之比例可廣泛地變化。一般而言，

其較佳為烯對硫基之比例為從10:1至2:1，例如9:1至4:1，例如8:1至5:1，但是比例超出此範圍有時候可能也很有用，而沒有離開本發明之範圍。

雖然使用本發明化合物之可硬化組合物可包括雙官能基的烯化合物和雙官能基的硫醇化合物，須知這些化合物的至少一種之至少一部分每分子應含有超過兩個官能基，以在硬化時製造交聯產物。即當需要交聯的硬化產物時，每分子聚烯的烯基平均數和每分子多元硫醇之共反應性硫基平均數之總合應該超過4。此總數稱為組合物的"總反應性官能基數"。

含環氧基化合物

任何含環氧基化合物均適於本發明：適合用於本發明的含環氧基化合物之某些實例揭示於美國專利第5,476,748號、美國專利第2001/0046642 A1號、和美國專利第2002/0160309號，將其全部併於此供參考。特別作為成分(a)使用者為，環氧基化合物，其可藉由光產生酸，例如得自三芳香基鎢 SbF_6 鹽類，在其可進一步由一種酸不穩定放大劑催化/放大[例如在材料化學期刊2001年11卷295-301頁之例證]之方法中加速開環。

適於本發明作為成分(a)之較佳含環氧基化合物為非縮水甘油基環氧化合物。此類環氧化合物包括一種或多種環氧化合物，其中環氧基形成脂環族或雜環的圓環系統之一部分。其它包括具有至少一個直接或間接鍵結至含至少一個矽原子之基的環氧基環己基之含環氧基化合物。這些環氧

化物可為直鏈、支鏈或環狀結構。實例揭示於美國專利第5,639,413號中，將其併於此供參考。還有其它包括含一個或多個環氧己烷基之環氧化物和含有一個或多個環氧戊烷基之環氧化物。實例揭示於美國專利第3,117,099號中，將其併於此供參考。

特別適當的非縮水甘油基環氧化物包括下列雙官能基非縮水甘油基環氧化物化合物，其中環氧基形成脂環族或雜環的圓環系統之一部分：雙(2,3-環氧基環戊基)醚、1,2-雙(2,3-環氧基環戊基氧基)乙烷、3,4-環氧基環己基-甲基3,4-環氧基環己羧酸酯、3,4-環氧基-6-甲基-環己基甲基3,4-環氧基-6-甲基環己羧酸酯、二(3,4-環氧基環己基甲基)己二酸酯、二(3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基)己二酸酯、伸乙基雙(3,4-環氧基環己羧酸酯)、乙二醇二(3,4-環氧基環己基甲基)醚、乙烯基環二氧己烷、二環戊二烯二環氧化物或2-(3,4-環氧基環己基-5,5-螺-3,4-環氧基)環己烷-1,3-二噁烷，和2,2'-雙-(3,4-環氧基-環己基)-丙烷。

極佳的雙官能基非縮水甘油基環氧化物包括環脂族雙官能基非縮水甘油基環氧化物。適於本發明之此類環氧化物包括3,4-環氧基環己基-甲基3,4-環氧基環己羧酸酯和2,2'-雙-(3,4-環氧基-環己基)-丙烷。

適於本發明的最佳雙官能基非縮水甘油基環氧基為3,4-環氧基環己基甲基3,4-環氧基環己酸酯。

光可硬化組合物較佳地可包括一種或多種含環氧基化合物作為成分(b)，其為聚縮水甘油基醚、聚(β -甲基縮水甘

油基)醚、聚縮水甘油酯、聚(β -甲基縮水甘油基)酯、聚(N-縮水甘油基)化合物、和聚(S-縮水甘油基)化合物。

聚縮水甘油基醚、聚(β -甲基縮水甘油基)醚、聚縮水甘油基酯和聚(β -甲基縮水甘油基)酯之實例和合成揭示於美國專利第5,972,563號中，將其併於此供參考。

聚縮水甘油基醚或聚(β -甲基縮水甘油基)醚之特別重要代表是以酚類為主，無論是單環的酚類，例如間苯二酚或對苯二酚，或多環的酚類，例如雙(4-羥苯基)甲烷(聯酚F)、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷(聯酚A)，或是以在酸性條件下由酚類或甲酚類與甲醛所得到的縮合產物為主，例如酚酚醛清漆和甲酚酚醛清漆。較佳的聚縮水甘油基醚之實例包括三羥甲基丙烷三縮水甘油基醚、聚丙氧基化甘油之三縮水甘油基醚、和1,4-環己烷二甲醇的二縮水甘油基醚。特別較佳的聚縮水甘油基醚之實例包括以聯酚A和聯酚F和其混合物為主之二縮水甘油基醚類。

聚(N-縮水甘油基)化合物可得自，例如表氯醇與含有至少兩個胺基氮原子的胺類之反應產物的去氫氯化反應。這些胺類可為例如正丁胺、苯胺、甲苯胺、間二甲苯二胺、雙(4-胺基苯基)甲烷或雙(4-甲基胺基苯基)甲烷。然而，聚(N-縮水甘油基)化合物之其它實例包括環烯脲之N,N'-二縮水甘油基衍生物，例如伸乙脲或1,3-伸丙脲、和乙內醯脲的N,N'-二縮水甘油基衍生物，例如5,5-二甲基乙內醯脲。

聚(S-縮水甘油基)化合物之實例為衍生自二硫酚之二-S-縮水甘油基衍生物，例如乙烷-1,2-二硫酚或雙(4-硫醇基

甲基苯基)醚。

其亦可能使用其中1,2-環氧化物基團為連接於不同的雜原子或官能基上之含環氧基化合物。這些化合物的實例包括4-胺基酚的N,N,O-三縮水甘油基衍生物、柳酸的縮水甘油基醚/縮水甘油基酯、N-縮水甘油基-N'-(2-縮水甘油基氧基丙基)-5,5-二甲基乙內醯脲或2-縮水甘油基氧基-1,3-雙(5,5-二甲基-1-縮水甘油基乙內醯脲-3-基)丙烷。

其它可使用的環氧化物衍生物為例如乙烯基環二氧己烷、乙烯基環單氧己烷、3,4-環氧基環己基甲基丙烯酸酯、3,4-環氧基-6-甲基環己基甲基-9,10-環氧基硬脂酸酯、1,2-雙(2,3-環氧基-2-甲基丙氧基)乙烷、和其相似物。

還有能想到的為使用例如上面所提之含環氧基化合物與環氧樹脂硬化劑之液態預反應加成物。其當然亦可能在新穎的組合物中使用液體或固體的環氧樹脂之液態混合物。

下列為適合用於本發明的市售環氧產品之實例：UVA 1500 (3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己酸酯；由UCB Chemicals Corp.所供應)、Heloxy 48(三羥甲基丙烷三縮水甘油基醚；由Resolution Performance Products LLC所供應)、Heloxy 107(環己烷二甲醇之二縮水甘油基醚；由Resolution Performance Products LLC所供應)、Uvacure 1501和1502為專利註冊的環脂族環氧化物由喬治亞州Smyrna之UCB Surface Specialties所供應；還有Uvacure 1531, Uvacure 1532, Uvacure 1533, Uvacure 1534和

Uvacure 1561和Uvacure 1562；UVR-6105(3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己羧酸酯)、UVR-6100(3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己羧酸酯)、UVR-6110(3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己羧酸酯)、UVR-6128(雙(3,4-環氧基環己基)己二酸酯)、UVR-6200, UVR-6216(1,2-環氧基十六烷,由康乃狄克州Danbury之Union Carbide Corp.所供應),環脂族環氧化物包括Araldite CY 179(3,4-環氧基環己基甲基-3,4-環氧基環己羧酸酯)和PY 284和Celoxide 2021(3,4-環氧基環己基)甲基-3,4-環氧基環己基羧酸酯)、Celoxide 2021 P(3',4'-環氧基環己烷)甲基3',4'-環氧基環己基羧酸酯)、Celoxide 2081(經己內酯改質的3',4'-環氧基環己烷)甲基3',4'-環氧基環己基羧酸酯)、Celoxide 2083, Celoxide 2085, Celoxide 2000, Celoxide 3000、Cyclomer A200(3,4-環氧基-環己基甲基-丙烯酸酯)、Cyclomer M-100(3,4-環氧基-環己基甲基-甲基丙烯酸酯)、Epolead GT-300, Epolead GT-302, Epolead GT-400, Epolead 401和Epolead 403(所有均為Daicel Chemical Industries Co., Ltd.所行銷)。

本發明光可硬化組合物可以包括如上所述含環氧基化合物之混合物。

含羥基化合物

本發明的光可硬化組合物可以含有一種或多種含羥基化合物,用來做為撓性劑或變韌化劑;相關的硫醇和胺基之對應基亦可使用。較佳地含羥基化合物為雙官能基的。更

佳地，含雙官能基羥基之化合物為聚醚多元醇。最佳地，聚醚多元醇為聚四亞甲基醚二醇("聚THF")。聚THF較佳為具有從約250至約2500之分子量。聚THF可由羥基、環氧基、或乙烯系不飽和基終結。聚四亞甲基醚二醇在市場上可得的為Polymeg®系列(Penn Specialty Chemicals)。較佳地，本發明之光可硬化組合物包括Polymeg® 1000，其為直鏈的二元醇具有名義上之分子量為1000克。

自由基光引發劑

自由基光引發劑可選自一般用來引發自由基光聚合反應者。自由基光引發劑之實例包括安息香類例如，例如，安息香，安息香醚類，如安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、安息香苯基醚、和安息香醋酸酯；乙醯苯類例如，例如，乙醯苯、2,2-二甲氧基乙醯苯和1,1-二氯乙醯苯；二苯乙二酮縮酮，例如，安息香二甲基縮酮和安息香二乙基縮酮；蒽醌類例如，例如，2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、1-氯蒽醌和2-戊基蒽醌；三苯基磷；苯甲醯磷氧化物類例如，例如，2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基磷氧化物(Luzirin® TPO)；雙醯基磷氧化物；二苯甲酮類例如，例如，二苯甲酮和4,4'-雙(N,N'-二甲胺基)二苯甲酮；噻吨酮和黃圈酮；吡啶衍生物；吩嗪衍生物；喹啉衍生物；1-苯基-1,2-丙二酮2-O-苯甲醯肟；4-(2-羥基乙氧基)苯基-(2-丙基)酮(Irgacure 2959; Ciba Specialty Chemicals)；1-胺基苯基酮類或1-羥基苯基酮類例如，1-羥基環己基苯基酮、2-羥基異丙基苯基酮、苯基

1-羥異丙基酮、和4-異丙基苯基1-羥異丙基酮。

較佳地，自由基光引發劑為環己基苯基酮。更佳地，環己基苯基酮為1-羥基苯基酮。最佳地1-羥基苯基酮為1-羥基環己基苯基酮，例如 Irgacure 184 (Ciba Specialty Chemicals)。

至於使用雷射之立體微影術，較佳地為選擇陽離子和自由基光引發劑，且較佳地為調整其濃度以達到使得硬化深度在一般雷射速率為從約0.1至約2.5毫米之吸收力。"立體微影術"為一種從電腦輔助設計(CAD)的數據製造固態的物件之方法。首先產生物件的CAD數據然後分割於薄的橫切面。電腦控制雷射光束以藉由液體塑膠描繪出橫切面的圖樣，將對應此橫切面之塑膠薄層固化。將此固化層以液態塑膠再塗佈，而雷射光束描繪另一橫切面，以於先前的塑膠層上面再將另一層塑膠硬化。此方法係逐層持續而完成此零件。所需的零件可能需建構數小時。此方法敘述於美國專利第5,476,748號、美國專利公告第2001/0046642號、以及Paul F. Jacobs所著快速試模和製造(1992年)中第69-110頁，將這些文件和全部內容併於此供參考。

陽離子光引發劑

陽離子光引發劑可選自一般用來引發陽離子光聚合反應者。實例包括具弱親核性陰離子之鎢鹽，例如鹵素陽離子鹽類、氧碘醯基鹽類、銻鹽類、碲鎢鹽類、或重氮鎢鹽類。金屬茂鹽類亦適合做為光引發劑。鎢鹽和金屬茂鹽光引發劑敘述於美國專利第3,708,296號；"紫外線硬化，科

學與技術”，(S.P. Pappas編輯，Technology Marketing Corp.出版)和K.K. Dietliker所著之塗料、油墨和油漆用調配物的紫外線和電子束之化學與技術，卷3 (P.K. Oldring 1991)，其各併於此供參考。

市售陽離子光引發劑之實例包括 UVI-6974, UVI-6976, UVI-6970, UVI-6960, UVI-6990(DOW Corp.), CD1010, CD-1011, CD-1012(Sartomer Corp.), Adekaoptomer SP150, SP-151, SP-170, SP-171(旭電化工業株式會社(Asahi Denka Kogyo Co., Ltd)), Irgacure 261(Ciba Specialty Chemicals Corp.), CI-2481, CI-2624, CI-2639, CI2064(日本曹達株式會社(Nippon Soda Co., Ltd.)), 和 DTS-102, DTS-103, NAT-103, NDS-103, TPS-103, MDS-103, MPI-103, BBI-103(Midori Chemical Co., Ltd.)。最佳的為 UVI-6974, CD-1010, UVI-6976, Adekaoptomer SP-170, SP-171, CD-1012 和 MPI-103。特別較佳的為 S,S,S,S'-四苯基硫雙(4,1-伸苯基)二銻二-六氟銻酸鹽和二苯基(4-苯基硫苯基)銻六氟銻酸鹽之混合物。陽離子光引發劑可以單獨或結合兩個或以上組合使用。

其它成分

本發明可光硬化組合物可含有各種其它成分。此類成分的實例包括例如調節劑、韌化劑、安定劑、消泡劑、均化劑、增稠劑、阻燃劑、抗氧化劑、顏料、染料、填充劑和其組合。

較佳地組合物是實質上不含有溶劑，其可能對精確建構

3D物件不利。

本發明可光硬化組合物可含有反應性填充劑，如世界專利第03/089991號中所述。

本發明可光硬化組合物亦可含有一種或多種安定劑。較佳的安定劑為丁基化羥基甲苯("BHT")、2,6-二第三丁基-4-羥基甲苯、和位阻胺類，例如苄基二甲基胺("BDMA")、N,N-二甲基苄基胺。

在本發明之一具體實例中，可光硬化組合物含有作為第一種成分(a)之含丙烯酸系化合物，和作為第二種成分(b)之含硫化合物，和一種自由基光引發劑。

本發明可光硬化組合物係調配為，當以傳統(非連貫性)紫外線而非以雷射紫外線照射時，能製造具有較佳性能之三維物件。本發明可光硬化組合物用於紫外線非連貫性照射比用於雷射紫外線更適合。

曝光系統：

本發明進一步的觀點包括一種根據物件的模型以連續橫切面層來製造三維物件之方法，其係藉由形成第一層之可光硬化組合物；將第一層以對應各個模型的橫切面層之圖形曝光於光化射線，以在映像區域充分地將第一層硬化；在硬化的第一層上形成第二層光可硬化組合物；將第二層以對應各個模型的橫切面層之圖形曝光於光化射線，以在映像區域充分地將第二層硬化；然後重複先前的兩個步驟如所需形成連續層而形成三維物件，其中較佳地曝光系統使用得自非連貫性光源之輻射，例如氬融合燈、或發光二

極管。

另一方法包括將可硬化流體直接射在基材上或是在粉末上，使得射出的材料由電磁輻射硬化。在此申請專利之組合物，其結合了高速反應性材料與能防止收縮之反應性材料，對此種方法亦是有用。

熟悉此技藝者可了解，上述各具體實施例及下列的實例部分是要做為例證，而且本發明可非如在此特定地描述而實行，其仍在本發明申請專利範圍及其等致物之範圍內。

使用雷射曝光方法之比較實例

一般以立體微影術設備，例如SLA7000，來製備三維物件之步驟敘述於世界專利第03/089991號中。

對於實例2，SLA之曝光條件為：

$D_p=5.5$; $E_c=3.5$

比較實例亦對含於模型中之樹脂樣品使用流體曝光法進行。

發明實例是使用丹麥Lystrup的DICON A/S授權的世界專利第00/21735號之方法製造

實例：

1) 丙烯酸系組合物

將立體微影術樹脂SL5131，一種丙烯酸系調配物，得自Huntsman Advanced Materials，於SL 7000機器中及亦根據世界專利第00/21735號之方法映像。結果表示如下，其清楚地顯示出抗拉強度值之改善：

系統	世界專利第00/21735號	SLA7000
抗拉強度(MPa)	62	40
斷裂時之伸長率(%)	3.3	2-3
拉力模數(MPa)	2210	得不到

2) 丙烯酸系 - 多元硫組合物 1

將下列的化合物在棕色瓶子內於室溫在黃光下混合 2 小時。

量(克)	成分	CAS
30.0	Sartomer 833s	42594-17-2
6.0	Sartomer 368	40220-08-4
34.8	Sartomer 349	64401-02-8
17.0	Ebecryl 8402	
9.0	乙氧化三羥甲基丙烷-三-3-硫醇基丙酸酯	得不到
2.0	Irgacure 651	024650-42-8
1.2	Lucirin TPO	75980-60-8
0.08	BHT	128-37-0

Ebecryl 8402 為一種胺基甲酸酯二丙烯酸酯成分，根據美國專利第 20040181007 號其分子量為 1000。

此組合物亦根據世界專利第 00/21735 號之方法，並在 SL7000 機器中映像。總而言之，相較於雷射為主的立體微影術系統，經由傳統的紫外線硬化曝光通過逐層 CAD 系統具有明顯改良的性能。

性質	SL7000 方法	在模型中之樹脂上 以流體紫外線曝光	世界專利第 00/21735 號方法
抗拉強度, MPa	42	42	46
拉力模數, MPa	2298	2137	2122
斷裂時之伸長率, %	2.6	2.6	7
撓性應力, MPa	48	得不到	56
撓性模數, MPa	1609	得不到	1570

使用非雷射輻射之CAD系統產生最佳性質的組合。分層亦較簡單硬化的樹脂模型產生更佳的结果。

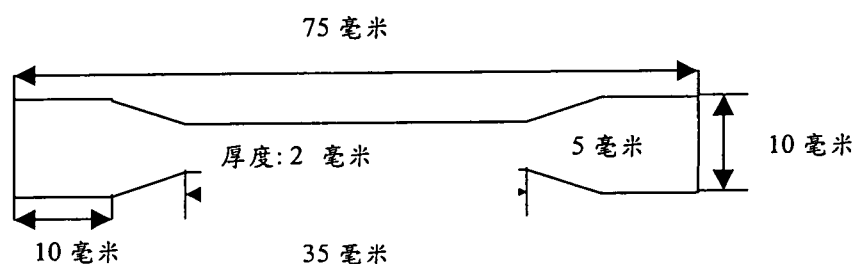
3) 組合物 1 與 Stereocol 9300 之比較

Stereocol 9300 為含有丙烯酸系和胺基甲酸酯丙烯酸酯之全丙烯酸系組合物。

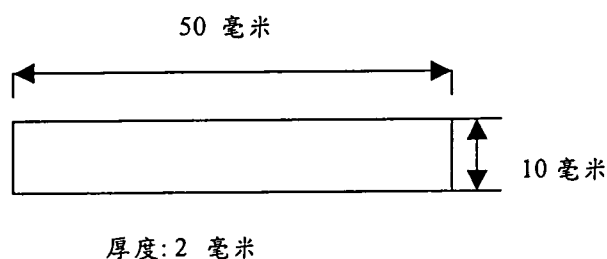
因此此類樹脂表示一種不含有第二種成分之比較樹脂，其減少丙烯酸系收縮的問題

丹麥 Lystrup 的 DICON A/S 授權的世界專利第 00/21735 號所述之系統中，根據下列的設計製造 Stereocol 9300 和丙烯酸系-硫烯組合物 1 之試驗條。

抗拉試驗條



Charpy 試驗條



這些試驗條的結果如下所示：

	Stereocol 9300(均為 丙烯酸系調配物)	丙烯酸系-硫烯組 合物1
抗拉強度, MPa	45.96	46
斷裂時之伸長率, %	4.32	6
拉力模數, MPa	1683.1	2122
撓性應力, MPa	50.96	56
撓性模數, MPa	1510.3	1570
Charpy 衝擊(仟焦耳/ 米 ²)	14.175	21
收縮率% 以抗拉條之長度	抗拉條長度之非直 線收縮: 起初0.5毫米為1毫 米, 至3毫米減少至 0.01毫米	整個試驗條長度有 尖的角落和邊緣: <0.01毫米

實例 4 至 8：

下列的調配物係在具有緊密的封蓋之棕色瓶子中滾動混
合成分[重量%]而製造：在室溫下6小時。

兩者均在25°C下使用Brookfield HBTD黏度計(0.8度錐形
軸)測量流體的黏度。

模型硬化樣品：將調配物倒入矽酮模型中並在紫外線
(融合系統F450燈，120瓦/公分²，7.5秒)下硬化。將此部
分由模型中移去，翻轉並在紫外線(融合系統F450燈，120
瓦/公分²，7.5秒)下再次硬化。使用安定微系統TA-HDi結
構分析儀(Stable Micro System TA-HDi Texture Analyser)測
量抗拉性，試驗速度0.08毫米/秒，夾距55毫米。

成分	實例4	實例5	實例6	實例7	實例8
環氧基UVACURE 1500	30	0	60	30	30
環氧丙烷Cyracure UVR 6000	17	0	34	10	17
丙烯酸系Sartomer 349	47	94	0	40	30
丙烯酸系Sartomer 495	0	0	0	15	0
丙烯酸系Sartomer 348	0	0	0	0	17
Cyracure UVI 6976	3	0	6	2	3
Irgacure 184	3	6	0	3	3
N,N-二甲基苯甲基胺	0.05	得不到	得不到	得不到	得不到
抗拉強度MPa	72	52	67	46	75
斷裂時之伸長率%	5.0	3	3.4	3.4	4.1
模數	2175	2141	2214	1627	2213

實例4顯示藉由結合丙烯酸系[實例5]和陽離子[實例6]成分之性質增效改善。實例4係使用世界專利第00/21735號方法在邊緣上曝光。然而這些調配物在將可硬化流體選擇性地射出，然後以如紫外線輻射硬化之系統中可以更為有用。

十、申請專利範圍：

1. 一種逐層光學模塑方法，其使用一種非連貫性的輻射源，且其中組合物含有
 - (a)至少兩種可硬化成分：
 - i) 第一種成分，其為組合物中總可硬化成分的至少80重量%，第一種成分包含丙烯酸酯及酸放大系統，該酸放大系統含有至少一種陽離子光可硬化之材料、一種陽離子光可硬化引發劑和一種酸放大劑，第一種成分為光可硬化，且當光硬化引發劑存在時，其藉由含能量為30毫焦耳/公分²之紫外線曝光使得至少90重量%之第一種成分在50毫秒內硬化；和
 - ii) 可硬化的第二種成分，其為組合物中總可硬化成分的至少5重量%且最多15重量%，第二種成分為含至少一個終端硫醇基之化合物；
 - (b) 0.01到10重量%之自由基光引發劑，
 - (c) 0.001到5重量%之安定劑，和
 - (d) 0至20重量%之助劑材料。
2. 根據請求項1之方法，其中當陽離子光可硬化引發劑存在時，第一種成分係藉由具有能量為20毫焦耳/公分²之紫外線輻射曝光而被硬化，其中至少90重量%之第一種成分在50毫秒內硬化。
3. 根據請求項1之方法，其中第二種成分為一種寡聚的液態多硫化物、一種硫醇單體或每分子含有兩個或更多個硫醇基之多元硫醇。

4. 根據請求項3之方法，其中該第二種成分為由多元醇與 α 或 β -硫醇基羧酸或異戊四醇四硫醇基醋酸酯或異戊四醇四- β -硫醇基丙酸酯(PETMP)之酯化反應所得到之多元硫醇。
5. 根據請求項4之方法，其中 α 或 β -硫醇基羧酸為硫乙醇酸或 β -硫醇基丙酸。
6. 根據請求項1至5中任一項之方法，其中該組合物亦含有一種或多種撓化劑或韌化劑。
7. 根據請求項6之方法，其中撓性劑或韌化劑為一種含羥基化合物或一種羥基式之硫醇或胺基的對應基。
8. 根據請求項7之方法，其中含羥基化合物為聚酯、聚醚、聚碳酸酯或聚胺基甲酸酯。
9. 一種光學製模組合物，以重量%計算包括：
 - (a) 至少兩種可硬化成分
 - i) 第一種成分，以組合物中可硬化成分的總重計算，其數量為至少80重量%，第一種成分包含丙烯酸酯及酸放大系統，該酸放大系統含有至少一種陽離子光可硬化之材料、一種陽離子光可硬化引發劑和一種酸放大劑，第一種成分為光可硬化，且當光硬化引發劑存在時，藉由曝光於具能量為30毫焦耳/公分²之UV輻射而硬化，使得至少90%第一種成分在50毫秒內硬化；和
 - ii) 可硬化的第二種成分，以組合物中可硬化成分的總重計算為至少5重量%且最多15重量%，第二種

成分為含至少一個終端硫醇基之化合物，

(b) 0.01到10重量%之自由基光引發劑，

(c) 0.001到5重量%之安定劑，和

(d) 0至20重量%之助劑材料。

10. 根據請求項9之組合物，其中當陽離子光可硬化引發劑存在時，第一種成分係藉由具有能量為20毫焦耳/公分²之紫外線輻射曝光而被硬化，其中至少90重量%之第一種成分在50毫秒內硬化。
11. 根據請求項9或10之組合物，其亦含有1至10重量%之一種或多種撓性劑或韌化劑。
12. 根據請求項9或10之組合物，其中第一種成分包括碳-碳雙鍵，且雙鍵對組合物中硫醇基之比例為10:1至2:1。
13. 根據請求項9或10之組合物，其中第一種成分，以組合物中可硬化成分的總重計算，其數量為至少85重量%。
14. 根據請求項9或10之組合物，其中第二種成分為一種寡聚的液態多硫化物、一種硫醇單體或每分子含有兩個或多個硫醇基之多元硫醇。
15. 根據請求項9或10之組合物，其中第二種成分為由多元醇與 α 或 β -硫醇基羧酸或異戊四醇四硫醇基醋酸酯或異戊四醇四- β -硫醇基丙酸酯(PETMP)之酯化反應所得到之多元硫醇。
16. 根據請求項15之組合物，其中 α 或 β -硫醇基羧酸為硫乙醇酸或 β -硫醇基丙酸。
17. 根據請求項9或10之組合物，其中助劑材料為填充劑。

18. 根據請求項17之組合物，其中填充劑為次微米粒子或"奈米尺寸"填充劑。
19. 根據請求項18之組合物，其中次微米粒子或"奈米尺寸"填充劑為矽氧烷粒子、矽石粒子，奈米黏土或奈米金屬。
20. 根據請求項9或10之組合物，其中陽離子光可硬化之材料為環氧基。
21. 根據請求項9或10之組合物，其中陽離子光可硬化之材料為環脂族環氧基。
22. 根據請求項9或10之組合物，其中陽離子光可硬化引發劑為三芳香基鎢 SbF_6 鹽類。
23. 根據請求項9或10之組合物，其中酸放大劑為甲苯磺酸化之化合物。
24. 根據請求項11之組合物，其中撓性劑或韌化劑為一種含羥基化合物、一種羥基式之硫醇或胺基的對應基。
25. 根據請求項24之組合物，其中含羥基化合物為聚酯、聚醚、聚碳酸酯或聚胺基甲酸酯。
26. 根據請求項9或10之組合物，其中第一種成分包括碳-碳雙鍵，且雙鍵對組合物中硫醇基之比例為9:1至4:1。
27. 根據請求項9或10之組合物，其中第一種成分包括碳-碳雙鍵，且雙鍵對組合物中硫醇基之比例為8:1至5:1。