



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **696 710 A5**

(51) Int. Cl.: **G03F** 7/00 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/028 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Gesuchsnummer: 02111/04

(73) Inhaber:
3D Systems, Inc., 26081 Avenue Hall
Valencia/CA 91355 (US)

(22) Anmeldedatum: 08.01.2004

(72) Erfinder:
Alfred Steinmann, 1724 Praroman (CH)
Bettina Steinmann, 1724 Praroman (CH)
Manfred Hoffman, 1723 Marlyn (CH)

(30) Priorität: 27.02.2003 US 10/376,546

(74) Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG Patentanwälte,
Holbeinstrasse 36-38
4051 Basel (CH)

(24) Patent erteilt: 15.10.2007

(86) Internationale Anmeldung:
PCT/US 2004/000354

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.10.2007

(87) Internationale Veröffentlichung:
WO 2004/077157

(54) **Gefärbte stereolithographische Harze**

(57) Eine flüssige, gefärbte, strahlungshärtbare Zusammensetzung, die umfasst: (A) mindestens eine kationisch polymerisierende organische Substanz; (B) mindestens eine radikalisch polymerisierende organische Substanz; (C) mindestens einen kationischen Polymerisationsinitiator; (D) mindestens einen Initiator der radikalischen Polymerisation; und (E) eine wirksame farbverleihende Menge von mindestens einer löslichen Farbstoffverbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus den Diarylmethan- und Triarylmethanfarbstoffen, den Rhodaminfarbstoffen, den Azofarbstoffen, den Thiazolfarbstoffen, den Anthrachinonfarbstoffen und den Safraninfarbstoffen besteht; wobei die besagte flüssige, gefärbte, strahlungshärtbare Zusammensetzung im Wesentlichen die gleiche Lichtempfindlichkeit aufweist wie die Zusammensetzung ohne Farbstoffverbindung (E), und die flüssige Farbstoffverbindung während der Bestrahlung nicht ausbleicht.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ausgewählte flüssige, gefärbte, strahlungshärtbare Zusammensetzungen, die insbesondere für die Herstellung von gefärbten dreidimensionalen Gegenständen mittels Stereolithographie geeignet sind sowie ein Verfahren zur Herstellung von gefärbten, gehärteten Gegenständen und die ausgehärteten, dreidimensionalen, geformten, gefärbten Gegenstände selber. Insbesondere betrifft die Erfindung flüssige, strahlungshärtbare Harzzusammensetzungen, aus denen gehärtete, dreidimensionale, geformte Gegenstände mit ausgezeichneten Farbeigenschaften hergestellt werden können.

2. Kurzer Beschrieb des Standes der Technik

[0002] Die Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen von komplexer Form mittels Stereolithographie ist seit relativ langer Zeit bekannt. Bei diesem Verfahren wird der gewünschte geformte Gegenstand aus einer flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzung unter Zuhilfenahme einer sich wiederholenden, sich abwechselnden Sequenz von zwei Schritten (a) und (b) aufgebaut; im Schritt a) wird eine Lage der flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzung, deren eine Grenzfläche die Oberfläche der Zusammensetzung ist, unter Zuhilfenahme von geeigneter Strahlung, im Allgemeinen einer bevorzugt mittels einer computergesteuerten Laserquelle erzeugten Strahlung, innerhalb eines Oberflächengebiets, das der gewünschten Querschnittsfläche des herzustellenden geformten Gegenstandes entspricht, in der Höhe dieser Lage ausgehärtet, und im Schritt b) wird die ausgehärtete Lage mit einer neuen Lage der flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzung bedeckt, und die Sequenz der Schritte a) und b) wird wiederholt, bis ein sogenannter Grünling der gewünschten dreidimensionalen Form fertiggestellt ist. Dieser Grünling ist in der Regel noch nicht völlig gehärtet und muss daher im Normalfall einer Nachhärtung unterzogen werden.

[0003] Die mechanische Festigkeit des Grünlings (Elastizitätsmodul, Bruchfestigkeit), die auch als Grünfestigkeit bezeichnet wird, stellt eine wichtige Eigenschaft des Grünlings dar und ist im Wesentlichen durch die Art der verwendeten stereolithographischen (SL-) Harzzusammensetzung bestimmt. Andere wichtige Eigenschaften einer stereolithographischen Harzzusammensetzung schliessen eine hohe Empfindlichkeit für die im Verlauf der Härtung verwendete Strahlung und einen minimalen Verbiegungsfaktor auf, was eine hohe Formdefinition des Grünlings ermöglicht. Ausserdem sollten die vorgehärteten Materiallagen durch die flüssige stereolithographische Harzzusammensetzung leicht benetzt werden können, und selbstverständlich sollten nicht nur der Grünling, sondern auch der schlussendliche, ausgehärtete, geformte Gegenstand optimale mechanische Eigenschaften haben.

[0004] Um die gewünscht ausgewogenen Eigenschaften zu erzielen, wurden verschiedene stereolithographische Harzsysteme vorgeschlagen. Beispielsweise wurden radikalisch härtbare stereolithographische Harzsysteme vorgeschlagen. Diese Systeme bestehen in der Regel aus einem oder mehreren (Meth)acrylatverbindungen (oder aus anderen, über freie Radikale polymerisierbaren organischen Verbindungen), zusammen mit einem Radikal-Photoinitiator für die Erzeugung von Radikalen. Das amerikanische Patent Nr. 5 418 112 beschreibt ein solches radikalhärtpbares System.

[0005] Eine andere Art von Harzzusammensetzung, die für diesen Zweck geeignet ist, ist ein stereolithographisches Harzsystem der dualen Art, das (i) Epoxyharze oder andere Arten von kationisch polymerisierbaren Verbindungen; (ii) einen kationischen Polymerisationsinitiator; (iii) Acrylatharze oder andere Arten von radikalisch polymerisierbaren Verbindungen; und (iv) einen Radikal-Polymerisationsinitiator umfasst. Beispiele für solche dualen oder hybriden Systeme sind in den amerikanischen Patenten Nr. 5 434 196, 5 972 563, 6 100 007 und 6 287 748 beschrieben.

[0006] Daneben bestehen vier (4) allgemeine Wege, um ein gefärbtes stereolithographisches Harzprodukt zu erzielen. Der erste Weg bestand darin, Farbpigmente in der nicht gehärteten Harzformulierung zu dispergieren und dann die mit Pigment beladene Formulierung zu härten. Es sind mehrere Nachteile mit der Verwendung von Pigmentmaterialien bei der Herstellung von stereolithographischen Harzen verbunden. Für eine starke Färbung wird eine relative hohe Konzentration an Pigment in der nicht ausgehärteten Harzformulierung benötigt, und es sind spezielle Mischaustrüstungen und/oder Additive erforderlich, um einheitliche und stabile Pigmentdispersionen herzustellen. Es kann aufgrund der Pigmentpartikel während der SL-Laserbelichtung zu unerwünschter Absorption und Lichtstreuung kommen. Es kann im SL-Behälter auch vor oder während der Laserbelichtung zu einer unerwünschten Sedimentierung der Pigmentpartikel kommen, was zu Farbunterschieden in den Lagen des gehärteten Produkts führen kann. Entsprechend wurde aus diesen Gründen die Verwendung von gefärbten Pigmenten in stereolithographischen Harzen für weitverbreitete gewerbliche Anwendungen nicht bevorzugt.

[0007] Die zweite Methode des Standes der Technik, ein SL-Harz zu färben, war es, eine Farbstofflösung auf die Oberfläche des ausgehärteten SL-Harzes nach der Laserbelichtung aufzutragen. Siehe die europäische Patentanmeldung Nr. 0 250 121 A2 (z.B. Spalte 22, Zeilen 16–41) als Beispiel für diese Technik. Diese Färbetechnik erfordert einen zusätzlichen Verfahrensschritt und kann zu unerwünschtem Quellen des gehärteten Teils wegen der Absorption des flüssigen Färbemittels in den Teil führen. Die Farbe befindet sich auch nur auf der Oberfläche des gehärteten Teils. Abreiben oder Kratzen des gehärteten Teils kann die Farbe entfernen. Entsprechend ist auch diese Färbemethode gewerblich nicht annehmbar.

[0008] Die dritte Methode des Standes der Technik zum Färben eines SL-Harzproduktes beinhaltet die Oberflächenfärbung des ausgehärteten Teils mit einem gefärbten Lack. Wiederum erfordert diese Oberflächenbeschichtung mit einem Lack einen zusätzlichen Verfahrensschritt, der die Kosten jedes Teils erhöht, und die Farbe befindet sich nur auf der Oberfläche des gehärteten Teils. Ausserdem kann der Lack unerwünschterweise kleine oder feine Löcher oder Beschaffenheiten im Teil ausfüllen, wodurch sie unbrauchbar oder unattraktiv werden.

[0009] Die vierte Methode des Standes der Technik zum Färben von SL-Harzen ist es, der nicht gehärteten Harzformulierung ein Material hinzuzugeben, das bei der Bestrahlung die Farbe ändert. Ein solches Material ist SOMOS 7620, ein von DSM Desotech erhältliches, epoxybasiertes stereolithographisches Harz, das bei der Laserbestrahlung dunkelgrau wird. Solche Farbänderungsmaterialien sind für gewisse Anwendungen nicht annehmbar. Die Farbänderungsreaktion dieser Materialien hängt auch von der Bestrahlungsdosis ab und verbraucht Protonen, die normalerweise für die Polymerisierung der SL-Grundharze benötigt werden (diese Protonen werden bei der Bestrahlung von dem kationischen Photoinitiator gebildet). Das macht die Härtung viel langsamer, und die physikalischen Eigenschaften des gehärteten Harzes können ungünstig beeinflusst werden.

[0010] Wiederum hat diese vierte Methode aufgrund dieser Schwierigkeiten, genauso wie die anderen drei, für die Herstellung von gehärteten gefärbten SL-Produkten keine weit verbreitete Akzeptanz gefunden.

[0011] Entsprechend besteht ein Bedarf an einem verbesserten, flüssigen, gefärbten, stereolithographischen Harz, das diese Probleme des Standes der Technik nicht aufweist. Die vorliegende Erfindung bietet eine Antwort auf diesen Bedarf.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0012] Daher ist ein Aspekt der vorliegenden Erfindung auf eine flüssige, gefärbte, strahlungshärtbare Zusammensetzung gerichtet, die für die Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels Stereolithographie nützlich ist, und die eine im Wesentlichen homogene Mischung von a) einem flüssigen radikalhärtbaren Harzsystem oder Harzsystem des dualen Typs und b) eine wirksame, farbverleihende Menge von mindestens einer löslichen Farbstoffverbindung umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus den Di- und Triarylmethanfarbstoffen, den Rhodaminfarbstoffen, den Azofarbstoffen, den Thiazolfarbstoffen, den Anthrachinonfarbstoffen und den Safraninfarbstoffen besteht, wobei die besagte gefärbte strahlungshärtbare Zusammensetzung im Wesentlichen die gleiche Lichtempfindlichkeit aufweist wie das nicht gefärbte Harzsystem und die flüssige Farbstoffverbindung während der Bestrahlung nicht ausbleicht.

[0013] Ein anderer Aspekt der Erfindung ist auf eine flüssige strahlungshärtbare Zusammensetzung gerichtet, die für die Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels Stereolithographie nützlich ist, und die eine im Wesentlichen homogene Mischung aus:

- (A) Mindestens einer kationisch polymerisierenden organischen Substanz;
- (B) mindestens einer radikalisch polymerisierenden organischen Substanz;
- (G) mindestens einen kationischen Polymerisationsinitiator;
- (D) mindestens einen Initiator der radikalischen Polymerisation; und
- (E) eine wirksame farbverleihende Menge von mindestens einer löslichen Farbstoffverbindung umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus den Di- und Triarylmethanfarbstoffen, den Rhodaminfarbstoffen, den Azofarbstoffen, den Thiazolfarbstoffen, den Anthrachinonfarbstoffen und den Safraninfarbstoffen besteht, wobei die besagte gefärbte strahlungshärtbare Zusammensetzung im Wesentlichen die gleiche Lichtempfindlichkeit aufweist wie das nicht gefärbte Harzsystem und die flüssige Farbstoffverbindung während der Bestrahlung nicht ausbleicht.

[0014] Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist auf ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes gerichtet, wobei dieses Verfahren die Schritte:

- I) Auftragen einer dünnen Lage einer strahlungshärtbaren Zusammensetzung, wie oben beschrieben, auf eine Oberfläche;
- II) Bildweises Exponieren der besagten dünnen Lage einer aktinischen Strahlung, wodurch ein bildlicher Querschnitt erzeugt wird, wobei die Strahlung von genügender Intensität ist, um im Wesentlichen die Härtung der dünnen Lage in den exponierten Flächen zu bewirken;
- III) Auftragen einer dünnen Lage der Zusammensetzung auf den vorgängig exponierten bildlichen Querschnitt;
- IV) Bildweises Exponieren der besagten dünnen Lage aus Schritt III) einer aktinischen Strahlung, wodurch ein weiterer bildlicher Querschnitt erzeugt wird, wobei die Strahlung von genügender Intensität ist, um im Wesentlichen die Härtung der dünnen Lage in den exponierten Flächen und die Adhäsion an den vorher exponierten bildlichen Querschnitt zu bewirken;
- V) Wiederholen der Schritte III) und IV) in einer genügenden Anzahl Wiederholungen, um den dreidimensionalen Gegenstand aufzubauen;

wobei die strahlungshärtbare Zusammensetzung diejenige ist, die oben beschrieben wurde.

[0015] Noch ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist auf dreidimensionale Gegenstände gerichtet, die über das obige Verfahren unter Verwendung der oben angegebenen strahlungshärtbaren Zusammensetzungen hergestellt wurden.

[0016] Die gefärbten stereolithographischen Harzzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung weisen gegenüber den bekannten Verfahren zur Erzielung stereolithographischer Harzprodukte mehrere Vorteile auf. Die gefärbten Teile können eine ausgezeichnete Lichtbeständigkeit aufweisen, die die gehärteten Harze besonders sichtbar macht. Dies ist insbesondere für stereolithographische Harzprodukte für die Schmuckindustrie wichtig, die einen guten Farbkontrast in dünnen Lagen erfordern, und bei den durchsichtigen Silikonformen, von denen das SL-Harz entlang einer Trennlinie entfernt werden muss, oder in der Elektronik- oder Uhrenindustrie, die mit sehr kleinen Teilen arbeiten, die starke Färbungen benötigen, um die vergrößerte Betrachtung der Teile zu verbessern.

[0017] Ein anderer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist es, dass der Einschluss dieser ausgewählten löslichen Farbstoffverbindungen keine unerwünschte Viskositätsänderung im nicht gehärteten Harz bewirkt. Des Weiteren erfahren die flüssigen, gefärbten strahlungshärtbaren Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung wegen des Einschlusses dieser spezifischen Farben keine Abnahme der Lichtempfindlichkeit. Da die Farbstoffe in den flüssigen SL-Harzen löslich sind, treten keine unerwünschte Lichtstreuung, Sedimentation oder durch ihren Einschluss bewirkte Linienverbreiterung auf. Diejenigen Farbstoffe mit Aminogruppen in ihren Molekülen können auch als Stabilisatoren wirken, um die Lagerstabilität der flüssigen SL-Harze der dualen Art mit kationisch und radikalisch polymerisierenden Substanzen zu verbessern. Farbstoffe, die primäre oder sekundäre Aminogruppen, Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen oder (Meth)acrylatgruppen im Molekül aufweisen, reagieren mit den funktionellen Gruppen der Harzzusammensetzung und werden bei der Bestrahlung an das sich ergebende Netzwerk kovalent gebunden. Diese ausgewählten Farbstoffe werden nach dem Härten von Lösungsmitteln nicht ausgewaschen und bleichen bei der Bestrahlung nicht aus. Sie sind auch bei relativ niedrigen Konzentrationen wirksam und benötigen keinen zweiten Färbeschritt nach dem Härten und weisen eine sehr gute Langzeitbeständigkeit in der Luft und unter UV-Licht-Exponierung auf.

Genauere Beschreibung der Erfindung

[0018] Der Begriff «(Meth)acrylat», wie in der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen verwendet wird, bezeichnet sowohl Acrylate als auch Methacrylate.

[0019] Der Begriff «flüssig», wie in der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen verwendet wird, soll mit «flüssig bei Raumtemperatur» gleichgesetzt werden, was im Allgemeinen ein Temperaturbereich zwischen 5°C und 30°C ist.

[0020] Die neuen hiesigen Zusammensetzungen enthalten im breitesten Sinn eine Mischung von mindestens einem flüssigen radikalisch härtbaren oder dualen stereolithographischen Harzsystem mit einer wirksamen Menge von einem oder mehreren der oben angegebenen löslichen Farbstoffen. Bevorzugt ist das Harzsystem, ein SL-System der dualen Art, das eine Mischung von mindestens einer kationisch polymerisierbaren organischen Verbindung; mindestens einer ausgewählten radikalisch polymerisierenden organischen Verbindung; mindestens einem kationischen Polymerisationsinitiator und mindestens einem Initiator der radikalischen Polymerisation; und mindestens einer hydroxyfunktionalen Verbindung ist. Diese SL-Zusammensetzungen können des Weiteren gewünschtenfalls andere Additive enthalten. Wenn das SL-Harzsystem ein Harzsystem der dualen Art ist, sind die bevorzugten Komponenten wie folgt:

(A) Kationisch polymerisierbare organische Substanzen

[0021] Die kationisch polymerisierbare Verbindung kann zunächst eine aliphatische, alicyclische oder aromatische Polyglycidylverbindung oder cycloaliphatische Polyepoxid- oder Epoxykresolnovolak- oder Epoxyphenolnovolakverbindung sein, die im Mittel mehr als eine Epoxygruppe (Oxiraning) im Molekül aufweist. Solche Harze können eine aliphatische, aromatische, cycloaliphatische, araliphatische oder heterocyclische Struktur haben; sie enthalten Epoxygruppen als Seitengruppen, oder diese Gruppen sind Teil eines alicyclischen oder heterocyclischen Ringsystems. Epoxyharze dieses Typs sind allgemein bekannt und einige davon sind im Handel erhältlich.

[0022] Beispiele für solche geeigneten Epoxyharze sind im amerikanischen Patent Nr. 6 100 007 offenbart.

[0023] Ebenfalls vorstellbar ist die Verwendung von flüssigen vorreagierten Addukten von Epoxyharzen, wie etwa den oben erwähnten, mit Härtern für Epoxyharze.

[0024] Es ist natürlich ebenfalls möglich, flüssige Mischungen von flüssigen oder festen Epoxyharzen in den neuen Zusammensetzungen zu verwenden.

[0025] Beispiele für kationisch polymerisierbare organische, von Epoxyharzverbindungen verschiedene Substanzen schliessen Oxetanverbindungen wie etwa Trimethylenoxid; 3,3-Dimethyloxetan und 3,3-Dichlormethyloxetan; 3-Ethyl-3-phenoxy-methyloxetan; Oxolanverbindungen wie etwa Tetrahydrofuran und 2,3-Dimethyltetrahydrofuran; cyclische Acetalverbindungen wie etwa Trioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3,6-Trioxan-cyclooctan; cyclische Lactonverbindungen wie etwa β -Propiolacton und ϵ -Caprolacton; cyclische Carbonate wie etwa Propylencarbonat und 1,3-Dioxolan-2-carbonat; Thioetanverbindungen wie etwa Ethylensulfid, 1,2-Propylensulfid und Thioepichlorhydrin; und Thioetanverbindungen wie etwa 1,3-Propylensulfid und 3,3-Dimethylthiothan ein.

[0026] Beispiele für solche kationisch polymerisierbaren Verbindungen sind auch im amerikanischen Patent Nr. 6 100 007 offenbart.

[0027] Vorzugsweise stellen die kationisch polymerisierbaren Verbindungen der vorliegenden Erfindung etwa 30 bis 80 Gewichtsprozent der strahlungshärtbaren Zusammensetzung dar.

[0028] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält zwei Typen von kationisch polymerisierenden organischen Substanzen. Ein Typ ist ein alicyclisches Epoxid, das mindestens eine bis zwei Epoxygruppen aufweist. Der andere Typ ist mindestens ein difunktionaler oder höherfunktionaler Glycidylether einer polyhydrierten Verbindung.

i) Alicyclische Epoxide mit mindestens zwei Epoxygruppen

[0029] Die kationisch polymerisierenden alicyclischen Epoxide mit mindestens zwei Epoxygruppen schliessen jede kationisch härtbare flüssige oder feste Verbindung ein, die eine alicyclische Polyglycidylverbindung oder ein cycloaliphatisches Polyeoxid, die im Mittel zwei oder mehr Epoxygruppen (Oxiranringe) im Molekül aufweisen, sein kann. Solche Harze können eine cycloaliphatische Ringstruktur haben, die die Epoxygruppen als Seitengruppen enthalten, oder die Epoxidgruppen bilden einen Teil der alicyclischen Ringstruktur. Solche Harze dieser Typen sind in allgemeiner Form bekannt und einige sind im Handel erhältlich.

[0030] Beispiele für solche Verbindungen, in denen die Epoxygruppen Teil eines alicyclischen Ringsystems sind, schliessen Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether; 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether; 1,2-Bis(2,3-epoxycyclopentyl)oxyethan; 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxycyclohexancarboxylat; 3,4-Epoxy-6-methyl-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methyl-cyclohexancarboxylat; Di(3,4-Epoxycyclohexylmethyl)hexandiolat; Di(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl)hexandiol; Ethylen-bis(3,4-epoxycyclohexancarboxylat); Ethandiol-di(3,4-epoxycyclohexylmethyl)ether; Vinylcyclohexendioxid; Dicyclopentadiendiepoxyd und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexan-1,3-dioxan ein.

[0031] Das bevorzugte alicyclische Epoxid ist 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3',4'-epoxy-cyclohexancarboxylat, das als Cyacure UVR 6110 erhältlich ist.

[0032] Für diese besonders bevorzugte Ausführungsform stellen diese alicyclischen Epoxide bevorzugt von etwa 50 bis etwa 90 Gewichtsprozent, eher bevorzugt von etwa 60 bis etwa 85 Gewichtsprozent aller kationisch polymerisierenden organischen Substanzen dar.

ii) Difunktionale oder höherfunktionale Glycidylether einer polyhydrierten Verbindung

[0033] Die kationisch polymerisierenden difunktionalen oder höherfunktionalen Glycidylether einer polyhydrierten Verbindung sind erhältlich, indem eine Verbindung, die mindestens zwei freie alkoholische Hydroxylgruppen aufweist, mit einem geeignet substituierten Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen oder in Gegenwart eines sauren Katalysators, gefolgt von Alkalibehandlung, umgesetzt werden. Ether dieses Typs können von primären oder sekundären Alkoholen abgeleitet werden, wie etwa von Ethylenglycol; Propan-1,2-diol oder Poly(oxypropylen)glycolen; Propan-1,3-diol; Butan-1,4-diol; Poly(oxytetramethylen)glycolen; Pentan-1,5-diol; Hexan-1,6-diol; Hexan-2,4,6-triol; Glycerin; 1,1,1-Trimethylolpropan; Bistrimethylolpropan; Pentaerythrit; Sorbit und Ähnlichem, wenn diese mit Polyepichlorhydrinen umgesetzt werden. Solche Harze dieser Typen sind allgemein bekannt und sind im Handel erhältlich.

[0034] Der am meisten bevorzugte difunktionale oder höherfunktionale Glycidylether ist Trimethylolpropan-Triglycidylether, der als Araldit DY-T erhältlich ist.

[0035] Für diese besonders bevorzugte Ausführungsform stellen diese difunktionalen oder höherfunktionalen Glycidylether bevorzugt von etwa 10 bis etwa 50 Gewichtsprozent, eher bevorzugt etwa 15 bis etwa 40 Gewichtsprozent aller kationisch polymerisierenden organischen Substanzen dar.

(B) Radikalisch polymerisierende organische Substanz

[0036] Die radikalisch härtbare Komponente umfasst bevorzugt mindestens ein festes oder flüssiges Poly(meth)acrylat, beispielsweise di-, tri-, tetra- oder pentafunktionale monomere oder oligomere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Acrylate oder Methacrylate. Die Verbindungen weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von 200 bis 500 auf.

[0037] Beispiele für geeignete aliphatische Poly(meth)acrylate mit mehr als zwei (Meth)acrylatgruppen in ihren Molekülen sind die Triacrylate und Trimethacrylate von Hexan-2,4,6-triol; Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan; ethoxyliertem oder propoxyliertem Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan; und die hydroxylhaltigen Tri(meth)acrylate, die erhalten werden, indem Triepoxidverbindungen, beispielsweise die Triglycidylether der besagten Triole, mit (Meth)acrylsäure umgesetzt werden. Es ist auch möglich, beispielsweise Pentaerythritoltetraacrylat, Bistrimethylolpropan-tetraacrylat, Pentaerythritolmonohydroxytriacrylat oder -methacrylat oder Dipentaerythritolmonohydroxypentaacrylat oder -methacrylat einzusetzen.

[0038] Es ist zusätzlich auch möglich, beispielsweise polyfunktionale Urethanacrylate oder Urethanmethacrylate einzusetzen. Diese Urethan(meth)acrylate sind dem Fachmann bekannt und können auf bekannte Weise, beispielsweise durch Umsetzen eines hydroxylterminierten Polyurethans mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder durch Reaktion eines isocyanatterminierten Präpolymers mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, hergestellt werden, wodurch das Urethan(meth)acrylat erhalten wird.

[0039] Bevorzugt stellen diese radikalisch polymerisierbaren Verbindungen etwa 1 bis etwa 20 Gewichtsprozent der strahlungshärtbaren Zusammensetzung dar.

[0040] Eine besonders bevorzugte Klasse von radikalisch polymerisierbaren Verbindungen sind aromatische Di(meth)acrylatverbindungen. Gewünschtenfalls enthält diese besonders bevorzugte Ausführungsform auch eine trifunktionale oder höherfunktionale (Meth)acrylatverbindung.

Aromatische Di(meth)acrylatverbindungen iv)

[0041] Die aromatischen Di(meth)acrylatverbindungen schliessen difunktionale aromatische Acrylate oder difunktionale aromatische Methacrylate ein. Geeignete Beispiele dieser Di(meth)acrylatverbindungen schliessen Di(meth)acrylate von aromatischen Diolen wie etwa Hydrochinon; 4,4'-Dihydroxybisphenyl; Bisphenol A; Bisphenol F; Bisphenol S; ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol A; ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol F oder ethoxyliertes oder propoxyliertes Bisphenol S ein. Di(meth)acrylate dieser Art sind bekannt und einige sind im Handel erhältlich.

[0042] Das am meisten bevorzugte aromatische difunktionale (Meth)acrylat ist Bisphenol A-Diglycidyletherdiacrylat, das als Ebecryl 3700 erhältlich ist.

[0043] Diese aromatischen difunktionalen (Meth)acrylate stellen bevorzugt von 0 bis etwa 20 Gewichtsprozent, eher bevorzugt von etwa 3 bis etwa 10 Gewichtsprozent der gesamten flüssigen strahlungshärtbaren Zusammensetzung dar.

Optionale trifunktionale oder höherfunktionale (Meth)acrylatverbindungen iii)

[0044] Die optionalen trifunktionalen oder höherfunktionalen Meth(acrylate) sind bevorzugt tri-, tetra- oder pentafunktionale monomere oder oligomere aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Acrylate oder Methacrylate. Solche Verbindungen weisen bevorzugt ein Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 500 auf.

[0045] Beispiele für geeignete aliphatische tri-, tetra- und pentafunktionale (Meth)acrylate sind die Triacrylate und Trimethacrylate von Hexan-2,4,6-triol; Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan; ethoxyliertem oder propoxyliertem Glycerin oder 1,1,1-Trimethylolpropan; und die hydroxylhaltigen Tri(meth)acrylate, die erhalten werden, indem Triepoxidverbindungen, beispielsweise die Triglycidylether der besagten Triole, mit (Meth)acrylsäure umgesetzt werden. Es ist auch möglich, beispielsweise Pentaerythritoltetraacrylat, Bistrimethylolpropanetetraacrylat, Pentaerythritolmonohydroxytriacylat oder -methacrylat oder Dipentaerythritolmonohydroxypentaacrylat oder -methacrylat einzusetzen.

[0046] Beispiele von geeigneten aromatischen Tri(meth)acrylaten sind die Reaktionsprodukte von Triglycidylethern von Trihydroxybenzol und Phenol- oder Kresolnovolaken, die drei Hydroxygruppen enthalten, mit (Meth)acrylsäure.

[0047] Diese höherfunktionalen (Meth)acrylate sind bekannt und einige sind im Handel erhältlich, so etwa von der SARTOMER Company unter Produktbezeichnungen wie etwa SR295, SR350, SR351, SR367, SR399, SR444, SR454 oder SR9041.

[0048] Die am meisten bevorzugte höherfunktionale (Meth)acrylatverbindung ist SARTOMER SR399, die Dipentaerythritolmonohydroxypentaacrylat ist.

[0049] Diese optionalen höherfunktionalen (Meth)acrylate stellen, wenn sie verwendet werden, bevorzugt etwa 1 bis etwa 20 Gewichtsprozent, eher bevorzugt von etwa 5 bis etwa 15 Gewichtsprozent der gesamten flüssigen strahlungshärtbaren Zusammensetzung dar.

(C) Kationische Polymerisationsinitiatoren

[0050] In den erfindungsgemässen Zusammensetzungen kann jeder Typ von Photoinitiator, der unter Exponierung von aktinischer Strahlung Kationen bildet, die die Polymerisation der Epoxymaterialien initiieren, verwendet werden. Es gibt eine grosse Anzahl von bekannten und technisch erprobten Photoinitiatoren für Epoxyharze, die geeignet sind. Sie schliessen zum Beispiel Oniumsalze mit Anionen von schwacher Nukleophilie ein. Beispiele sind Haloniumsalze, Iodosylsalze oder Sulfoniumsalze, wie etwa in der veröffentlichten europäischen Patentanmeldung EP 153 904 beschrieben, Sulfoxoniumsalze, wie etwa in den veröffentlichten europäischen Patentanmeldungen EP 35 969, 44 274, 54 509 und 164 314 beschrieben, oder Diazoniumsalze, wie etwa in den amerikanischen Patenten Nrn. 3 708 296 und 5 002 856 beschrieben. Andere kationische Photoinitiatoren sind Metallocensalze, wie etwa in den veröffentlichten europäischen Anmeldungen EP 94 914 und 94 915 beschrieben. Andere bevorzugte kationische Photoinitiatoren sind in den amerikanischen Patenten Nr. 5 972 563 (Steinmann et al.); 6 100 007 (Pang et al.) und 6 136 497 (Melisaris et al.) erwähnt.

[0051] Eher bevorzugte im Handel erhältliche kationische Photoinitiatoren sind UVI-6974, UVI-6976, UVI-6990 (im Handel erhältlich von Union Carbide Corp.), CD-1010, CD-1011, CD-1012 (im Handel erhältlich von SARTOMER Corp.), Adekaoptomer SP-150, SP-151, SP-170, SP-171 (im Handel erhältlich von Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.), Irgacure 261 (im Handel erhältlich von Ciba Specialty Chemicals Corp.), CI-2481, CI-2624, CI-2639, CI-2064 (im Handel erhältlich von Nippon Soda Co., Ltd.) und DTS-102, DTS-103, NAT-103, NDS-103, TPS-103, MDS-103, MPI-103, BBI-103 (im Handel erhältlich von Midori Chemical Co., Ltd.). Am meisten bevorzugt sind UVI-6974, UVI-6976, CD-1010, UVI-6970, Adekaoptomer SP-170, SP-171, CD-1012 und MPI-103. Die oben erwähnten kationischen Photoinitiatoren können entweder individuell oder in Kombination von zwei oder mehreren eingesetzt werden.

[0052] Der am meisten bevorzugte kationische Photoinitiator ist ein Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat wie etwa UVI-6974 (von Union Carbide).

[0053] Die kationischen Photoinitiatoren können von etwa 0,01 bis etwa 10 Gewichtsprozent, eher bevorzugt von etwa 0,02 bis etwa 5 Gewichtsprozent der gesamten strahlungshärtbaren Zusammensetzung darstellen.

(D) Radikalische Polymerisationsinitiatoren

[0054] In den erfindungsgemässen Zusammensetzungen kann jeder Typ von Photoinitiator, der unter der geeigneten Bestrahlung freie Radikale bildet, eingesetzt werden. Typische Verbindungen von bekannten Photoinitiatoren sind Benzoin, wie etwa Benzoin, Benzoinether wie etwa Benzoinmethylether, Benzoinethylether und Benzoinisopropylether, Benzoinphenylether und Benzoinacetat, Acetophenone wie etwa Acetophenon, 2,2-Dimethoxyacetophenon, 4-(Phenylthio)acetophenon und 1,1-Dichloroacetophenon, Benzil, Benzilketale wie etwa Benzildimethylketal und Benzildiethylketal, Anthrachinone wie etwa 2-Methylantrachinon, 2-Ethylantrachinon, 2-Tert-butylantrachinon, 1-Chloroanthrachinon und 2-Amylantrachinon, auch Triphenylphosphin, Benzoylphosphinoxide wie etwa beispielsweise 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid (Lucirin® TPO), Benzophenone wie etwa Benzophenon und 4,4'-Bis(N,N'-dimethylamino)benzophenon, Thioxanthone und Xanthone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Chinoxalinderivate oder 1-Phenyl-1,2-propanedion-2-O-benzoyloxim, 1-Aminophenylketone oder 1-Hydroxyphenylketone wie etwa 1-Hydroxycyclohexylphenylketone, Phenyl(1-hydroxyisopropyl)keton und 4-Isopropylphenyl(1-hydroxyisopropyl)keton, oder Triazinverbindungen, beispielsweise 1-(4'-Methylthiophenyl)-3,5-di(trichloromethyl)-S-triazin, 2-(Stilben)-4,6-bis-trichloromethyl-S-triazin und Paramethoxystyryltriazin, die alle bekannte Verbindungen sind.

[0055] Besonders geeignete radikalische Photoinitiatoren, die normalerweise in Kombination mit einem He/Cd-Laser, der beispielsweise bei 325 nm arbeitet, einem Argonionen-Laser, der beispielsweise bei 351 nm oder bei 351 und 364 nm oder bei 333, 351 und 364 nm arbeitet, oder einem frequenz-verdreifachten Nd-basierten Festkörperlaser, der 355 nm ausgibt, als die Strahlungsquelle eingesetzt werden, sind Acetophenone, wie etwa 2,2-Dialkoxybenzophenone und 1-Hydroxyphenylketone, beispielsweise 1-Hydroxycyclohexylphenylketone, 2-Hydroxy-1-{4-(2-hydroxyethoxy)phenyl}-2-methyl-1-propan oder 2-Hydroxyisopropylphenylketon (auch 2-Hydroxy-2,2-dimethylacetophenon genannt), aber insbesondere 1-Hydroxycyclohexylphenylketon. Eine andere Klasse von radikalischen Photoinitiatoren umfasst die Benzilketale wie etwa beispielsweise Benzildimethylketal. Insbesondere wird ein α -Hydroxyphenylketon, Benzildimethylketal oder 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid als Photoinitiator verwendet.

[0056] Eine andere Klasse von geeigneten radikalischen Photoinitiatoren umfasst die ionischen Farbstoff-Gegenionverbindungen, die zur Absorption aktinischer Strahlung und zur Bildung freier Radikale, die die Polymerisation der Acrylate initiieren, befähigt sind. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen, die ionische Farbstoff-Gegenionverbindungen enthalten, können daher auf variable Art ausgehärtet werden, unter Verwendung sichtbaren Lichts in einem einstellbaren Wellenlängenbereich von 400 bis 700 Nanometern. Ionische Farbstoff-Gegenionverbindungen und ihre Wirkungsweise sind bekannt, zum Beispiel aus der veröffentlichten europäischen Patentanmeldung EP 223 587 und den amerikanischen Patenten Nr. 4 751 102; 4 772 530 und 4 772 541.

[0057] Insbesondere ist der radikalische Photoinitiator 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, der im Handel als Irgacure 184 erhältlich ist, bevorzugt.

[0058] Die radikalischen Initiatoren stellen von etwa 0,01 bis etwa 6 Gewichtsprozent, am meisten bevorzugt von etwa 0,01 bis etwa 3 Gewichtsprozent der gesamten strahlungshärtbaren Zusammensetzung dar.

(E) Optionale Additive

[0059] Falls nötig, kann die erfindungsgemässe Harzzusammensetzung für stereolithographische Anwendungen andere Materialien in geeigneten Mengen enthalten, solange die Wirkung der vorliegenden Anmeldung nicht ungünstig beeinflusst wird. Beispiele solcher Materialien schliessen radikalisch polymerisierbare organische Substanzen, die von den oben erwähnten kationisch polymerisierbaren organischen Substanzen verschieden sind, hitzeempfindliche Polymerisationsinitiatoren, schaumhemmende Agentien, Egalisierungsmittel, Verdickungsmittel, Flammhemmer und Antioxidantien ein. Gewünschtenfalls können SL-Harzen des dualen Typs hydroxyfunktionale Verbindungen zugegeben werden.

[0060] Die hydroxyfunktionalen Verbindungen können ein organisches Material mit einer Hydroxyfunktionalität von mindestens 1 und bevorzugt mindestens 2 sein. Das Material kann eine Flüssigkeit oder ein Feststoff sein, die in den restlichen Komponenten löslich oder dispergierbar sind. Das Material sollte im Wesentlichen frei von jeglichen Gruppen sein, die die Härtingsreaktionen inhibieren oder die thermisch oder photolytisch instabil sind.

[0061] Bevorzugt sind die hydroxyfunktionalen Verbindungen entweder aliphatische hydroxyfunktionale Verbindungen oder aromatische hydroxyfunktionale Verbindungen.

[0062] Die aliphatischen hydroxyfunktionalen Verbindungen, die für die vorliegende Erfindung nützlich sein können, schliessen jede Verbindung des aliphatischen Typs ein, die eine oder mehr reaktive Hydroxylgruppen enthält. Bevorzugt sind diese aliphatischen hydroxyfunktionalen Verbindungen multifunktionale Verbindungen (bevorzugt mit 2–5 hydroxyfunktionalen Gruppen) wie etwa multifunktionale Alkohole, Polyetheralkohole und Polyester.

[0063] Bevorzugt enthält das organische Material zwei oder mehr primäre oder sekundäre aliphatische Hydroxylgruppen. Die Hydroxylgruppe kann intern im Molekül oder terminal sein. Es können Monomere, Oligomere oder Polymere verwendet werden. Das Hydroxyl-Äquivalentgewicht, d.h. das Zahlenmittel des Molekulargewichts geteilt durch die Zahl der Hydroxylgruppen, liegt bevorzugt im Bereich von ungefähr 31 bis 5000.

[0064] Repräsentative Beispiele von geeigneten organischen Materialien mit einer Hydroxyfunktionalität von 1 schliessen Alkanole, Monoalkylether von Polyoxyalkylenglycolen, Monoalkylether von Alkylenglycolen und andere ein.

[0065] Repräsentative Beispiele von nützlichen monomeren polyhydroxylischen organischen Materialien schliessen Alkylenglycole und -polyole wie etwa 1,2,4-Butantriol; 1,2,6-Hexantriol; 1,2,3-Heptantriol; 2,6-Dimethyl-1,2,6-hexantriol; 1,2,3-Hexantriol; 1,2,3-Butantriol; 3-Methyl-1,3,5-pentantriol; 3,7,11,15-Tetramethyl-1,2,3-hexadecantriol; 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutantriol; 1,3-Cyclopentantriol; Trans-1,2-cyclooctantriol; 1,16-Hexadecantriol; 1,3-Propandiol; 1,4-Butandiol; 1,5-Pentantriol; 1,6-Hexandiol; 1,7-Heptandiol; 1,8-Octandiol; 1,9-Nonandiol; Trimethylolpropan und Pentaerythritol ein.

[0066] Repräsentative Beispiele von nützlichen oligomeren und polymeren hydroxylhaltigen organischen Materialien schliessen Polyoxyethylen- und Polyoxypropylenglycole und -triole mit Molekulargewichten von etwa 200 bis etwa 10000; Polytetramethylenglycole von variablem Molekulargewicht, Copolymere mit hängenden Hydroxylgruppen, die mittels Hydrolyse oder partieller Hydrolyse von Vinylacetat-Homo- oder Copolymeren gebildet sind, Polyvinylacetalharze, die hängende Hydroxylgruppen enthalten; hydroxylterminierte Polyester und hydroxylterminierte Polylactone; hydroxyfunktionalisierte Polyalkadiene wie etwa Polybutadien und hydroxylterminierte Polyether ein.

[0067] Andere hydroxylhaltige Monomere sind 1,4-Cyclohexandimethanol und aliphatische und cycloaliphatische Monohydroxyalkanole.

[0068] Andere hydroxylhaltige Oligomere und Polymere schliessen hydroxy- und hydroxy/epoxyfunktionalisiertes Polybutadien, Polycaprolactondiole und -triole, Ethylen-/Butylenpolyole und Kombinationen davon ein. Beispiele von Polyetherpolyolen sind auch Polypropylenglycole von verschiedenen Molekulargewichten und Glycerinpropoxylat-Blockethoxylattriol sowie lineare und verzweigte Polytetrahydrofuran-polyetherpolyole, die in verschiedenen Molekulargewichten verfügbar sind, wo beispielsweise mit MG von 250, 650, 1000, 2000 und 2900.

[0069] Bevorzugte hydroxyfunktionale Verbindungen sind zum Beispiel einfache multifunktionale Alkohole, Polyetheralkohole und/oder Polyester. Geeignete Beispiele von multifunktionalen Alkoholen sind Trimethylolpropan; Trimethylethanol; Pentaerythrit; Diepentaerythrit; Glycerin; 1,4-Hexandiol; 1,4-Hexandimethanol und Ähnliches.

[0070] Geeignete hydroxyfunktionale Polyetheralkohole sind beispielsweise alkoxyliertes Trimethylolpropan, insbesondere die ethoxylierten oder propoxylierten Verbindungen; Polyethylenglycol-200 oder -600 und Ähnliches.

[0071] Geeignete Polyester schliessen hydroxyfunktionale Polyester von Disäuren und Diolen, gewünschtenfalls mit kleinen Mengen höherfunktionaler Säuren oder Alkoholen, ein. Geeignete Dirole sind diejenigen, die oben beschrieben wurden. Geeignete Disäuren sind beispielsweise Adipinsäure, Dimersäure, Hexahydrophthalsäure; 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und Ähnliches. Andere geeignete Esterverbindungen schliessen caprolactonbasierte Oligo- und Polyester wie etwa der Trimethylolpropantriester mit Caprolacton, Tone[®]301 und Tone[®]310 ein, die beide von Union Carbide Chemical und Plastics Co. (UCCPC) erhältlich sind, ein. Die esterbasierten Polyole weisen bevorzugt eine Hydroxylzahl von höher als 50, insbesondere von höher als 100 auf. Die Säurezahl ist bevorzugt niedriger als etwa 10, insbesondere niedriger als etwa 5. Die am meisten bevorzugte aliphatische hydroxyfunktionale Verbindung ist Trimethylolpropan, das im Handel erhältlich ist.

[0072] Die aromatischen hydroxyfunktionalen Verbindungen, die für die vorliegenden Zusammensetzungen nützlich sein können, schliessen aromatische Verbindungen ein, die eine oder mehrere reaktive Hydroxylgruppen aufweisen. Bevorzugt schliessen diese aromatischen hydroxyfunktionalen Verbindungen phenolische Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen sowie phenolische Verbindungen mit mindestens 2 Hydroxylgruppen, die mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder einer Kombination von Ethylenoxid und Propylenoxid umgesetzt sind, ein.

[0073] Die am meisten bevorzugten aromatischen hydroxyfunktionalen Verbindungen schliessen Bisphenol A, Bisphenol S, ethoxyliertes Bisphenol A und ethoxyliertes Bisphenol S ein.

[0074] Diese hydroxyfunktionalen Verbindungen sind bevorzugt in von etwa 3 bis etwa 20 Gewichtsprozenten, eher bevorzugt von etwa 5 bis etwa 16 Gewichtsprozenten der gesamten flüssigen strahlungshärtbaren Zusammensetzung vorhanden.

[0075] Zwei andere bevorzugte optionale Additive sind Pyren und Benzyltrimethylamin. Das erstere wirkt als Sensitizer und das letztere wirkt als Stabilisator für die kationische Polymerisation. Wenn optionale Additive wie diese verwendet werden, so stellen sie bevorzugt von etwa 0,001 bis etwa 5 Gewichtsprozenten der gesamten flüssigen strahlungshärtbaren Zusammensetzungen dar.

[0076] Beispiele von bevorzugten flüssigen SL-Harzen des dualen Typs schliessen AccuGen 100 ND, Accura si 10 ND und RPCure 400 ND, alle im Handel erhältlich von 3D Systems, Inc. von Valencia, CA, ein.

[0077] Ein Beispiel eines flüssigen radikal-härtbaren SL-Harzes ist RPCure 550 ND, das auch von 3D Systems, Inc. erhältlich ist.

Lösliche Farbstoffverbindungen

[0078] Die ausgewählten löslichen Farbstoffverbindungen, die in den erfindungsgemässen strahlungshärtbaren Zusammensetzungen verwendet werden, sind Mitglieder der Klassen der Diarylmethan- und Triarylmethanfarbstoffe, der Rhodaminfarbstoffe, der Azofarbstoffe, der Thiazolfarbstoffe, der Anthrachinonfarbstoffe und der Safraninfarbstoffe, die die Lichtempfindlichkeitseigenschaften der verwendeten SL-Harzsysteme nicht wesentlich herabsetzen und die während der Belichtung (d.h. während der Laserbelichtung) nicht ausbleichen. Nicht alle Mitglieder dieser fünf (5) Klassen von flüssigen Farbstoffen weisen diese zusätzlichen Eigenschaften auf (siehe Vergleichsbeispiele unten). Diese Farbstoffe werden in wirksamen farbgebenden Mengen, bevorzugt in Mengen von etwa 0,001 bis etwa 0,1 Gewichtsprozenten der gesamten strahlungshärtbaren Zusammensetzung zugegeben, um der ausgehärteten Zusammensetzung eine genügende Menge Farbe zu verleihen. Bevorzugt sind Farbstoffe, die Amino-, Hydroxyl-, Carboxyl- oder (Meth)acrylatgruppen enthalten, die vor der Bestrahlung oder während der Bestrahlung kovalent an das Netzwerk gebunden werden. Die bevorzugten Farbstoffe sind Crystal Violet, Rhodamin B, Coomassie Brilliant Blue R, Basic Red 9, Disperse Orange 11, Disperse Red 19, Thioflavin T, Auramin O und Safranin O. Diese Farbstoffe beeinflussen die Lichtempfindlichkeit der SL-Zusammensetzung nicht, da sowohl vor der Farbstoffzugabe als auch nachher nahezu identische Arbeitskurven erhalten werden. Mit Farbstoffen, die Aminogruppen enthalten, wird bei dualen Härtungssystemen eine viskositäts-stabilisierende Wirkung beobachtet. Eine wirksame farbverleihende Wirkung wird erhalten, wenn gute Farbkontraste oder genügende Farbsättigung vorhanden sind, um die vergrösserte Betrachtung von Teilen zu verbessern oder um den gewünschten visuellen oder ästhetischen Effekt zu erzielen.

Formulierungszubereitung

[0079] Die neuen Zusammensetzungen können auf bekannte Weise hergestellt werden, beispielsweise, indem in Abwesenheit von Licht und gewünschtenfalls bei leicht erhöhter Temperatur die individuellen Komponenten vorgängig gemischt werden und dann diese Vormischungen gemischt werden, oder alle Komponenten unter Verwendung von üblichen Geräten, wie etwa gerührten Behältern, gemischt werden.

[0080] Ein bevorzugtes Mischverfahren ist es, die Inhaltsstoffe (A), (B), (C), (D) und gewünschtenfalls (E) unter Bildung einer regulären stereolithographischen Harzzusammensetzung des dualen Typs vorzumischen. Die vorgängig hergestellte Mischung von Inhaltsstoffen (A), (B), (C), (D) und gewünschtenfalls (E) werden dann mit dem flüssigen Farbstoff oder den flüssigen Farbstoffen vereinigt. Diese Inhaltsstoffe werden in einem geeigneten Mischer oder in Mischern während einer genügenden Zeit gemischt.

Verfahren zur Herstellung von gehärteten dreidimensionalen Gegenständen

[0081] Die oben erwähnten neuen Zusammensetzungen können mittels Bestrahlung mit aktinischem Licht, beispielsweise mit Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen, UV- oder VIS-Licht, bevorzugt mit Strahlung im Wellenlängenbereich von etwa 280 bis etwa 650 nm, polymerisiert werden. Besonders geeignet sind Laserstrahlen von HeCd, Argon oder Stickstoff, Halbleiter- und auch Metaldampf- und NdYAG- oder andere Nd-basierte Festkörperlaser mit Frequenzmultiplikation. Diese Erfindung erstreckt sich auf die verschiedenen Laserarten, die existieren oder in Entwicklung sind und die für das stereolithographische Verfahren einzusetzen sind, so etwa die Festkörper-, Argonion-, Heliumcadmiumlaser und Ähnliches. Es ist dem Fachmann bewusst, dass es nötig ist, für jede gewählte Lichtquelle den geeigneten Photoinitiator auswählen und, gegebenenfalls, die Sensibilisierung auszuführen. Es wurde erkannt, dass die Eindringtiefe der Strahlung in die zu polymerisierende Zusammensetzung und auch die Arbeitsgeschwindigkeit umgekehrt proportional sind zum Absorptionskoeffizienten und zur Konzentration des Photoinitiators. Bei der Stereolithographie ist es bevorzugt, solche Photoinitiatoren einzusetzen, die die höchste Zahl von freien Radikalen oder kationischen Teilchen bilden und die bei der Wellenlänge, mit der gearbeitet wird, einen hohen Absorptionskoeffizienten aufweisen.

[0082] Die Erfindung bezieht sich ausserdem auf ein Verfahren zur Herstellung eines gehärteten Erzeugnisses, bei dem Zusammensetzungen wie oben beschrieben mit aktinischer Strahlung gehärtet werden. Es ist in diesem Kontext beispielsweise möglich, die neuen Zusammensetzungen als Klebstoffe, als Beschichtungszusammensetzungen, als Photoresists, beispielsweise als Lötweiterstände, oder für das «Rapid Prototyping», aber insbesondere für die Stereolithographie zu verwenden. Wenn die neuen Zusammensetzungen als Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden, sind die sich ergebenden Beschichtungen auf Holz, Papier, Metall, Keramik oder anderen Oberflächen klar und hart. Die Beschichtungsdicke kann stark variieren und kann beispielsweise von 0,01 bis etwa 1 mm betragen. Unter Verwendung der neuen Mischungen ist es möglich, Reliefbilder für gedruckte Schaltungen oder Druckplatten zu erzeugen, indem die Mischungen direkt bestrahlt werden, beispielsweise mittels eines computergesteuerten Laserstrahls von geeigneter Wellenlänge oder unter Verwendung einer Fotomaske und einer geeigneten Lichtquelle.

[0083] Eine spezifische Ausführungsform des oben erwähnten Verfahrens ist ein Verfahren zur stereolithographischen Herstellung eines dreidimensional geformten Gegenstandes, bei dem der Gegenstand aus einer neuen Zusammensetzung mit Hilfe von einer sich wiederholenden, abwechselnden Sequenz von Schritten (a) und (b) aufgebaut wird; im Schritt (a) wird eine Lage der Zusammensetzung, deren eine Grenzfläche die Oberfläche der Zusammensetzung ist, mit Hilfe einer geeigneten Strahlung innerhalb eines Oberflächengebiets, das dem gewünschten Querschnittsgebiet des zu bildenden dreidimensionalen Gegenstandes entspricht, in der Höhe dieser Lage gehärtet, und im Schritt (b) wird die frisch gehärtete Lage mit einer neuen Lage der flüssigen, strahlungshärtbaren Zusammensetzung bedeckt, wobei diese Sequenz von

Schritten (a) und (b) wiederholt wird, bis ein Gegenstand mit der gewünschten Form gebildet ist. In diesem Verfahren ist die verwendete Strahlungsquelle bevorzugt ein Laserstrahl, der insbesondere bevorzugt computergesteuert ist.

[0084] Im Allgemeinen ist die oben beschriebene anfängliche Strahlungshärtung, bei der die sogenannten Grünlinge erhalten werden, die noch nicht eine ausreichende Festigkeit aufweisen, anschliessend gefolgt von einer schlussendlichen Härtung der geformten Gegenstände mittels Erhitzen und/oder weiterer Bestrahlung.

[0085] Die vorliegende Erfindung wird weiter in Einzelheiten mittels der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele veranschaulicht. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Teile und Prozentzahlen auf das Gewicht bezogen und alle Temperaturen sind in Celsiusgraden.

Beispiele

[0086] Die Handelsnamen der in den unten aufgeführten Beispielen angegebenen Komponenten entsprechen den chemischen Verbindungen in der folgenden Tabelle 1:

Tabelle 1

[0087]

Handelsname	Chemische Bezeichnung
AccuGen 100 ND	Stereolithographisches Harz des dualen Typs, im Handel von 3D Systems, Inc. erhältlich
Accura si 10 ND	Stereolithographisches Harz des dualen Typs, im Handel von 3D Systems, Inc. erhältlich
RPCure 400 ND	Stereolithographisches Harz des dualen Typs, im Handel von 3D Systems, Inc. erhältlich
RPCure 550 ND	Acrylatbasiertes oder radikalisch härtbares stereolithographisches Harz, von 3D Systems, Inc. erhältlich
Crystal Violet	Löslicher blaugefärbter Triarylmethanfarbstoff
Rhodamin B	Löslicher rosagefärbter Rhodaminfarbstoff
Coomassie Brilliant Blue	Löslicher blaugefärbter Triarylmethanfarbstoff
Basic Red 9	Löslicher rotgefärbter Triarylmethanfarbstoff
Disperse Orange 11	Orange gefärbter Anthrachinonfarbstoff
Disperse Red 19	Löslicher rotgefärbter Triarylmethanfarbstoff
Thioflavin T	Löslicher gelbgefärbter Thiazolfarbstoff
Safranin O	Löslicher rotgefärbter Safraninfarbstoff
Auramin O	Löslicher gelbgefärbter Diarylmethanfarbstoff
Erioglaucin	Löslicher grünblaugefärbter Triarylmethanfarbstoff

Testprotokoll

[0088] Die Lichtempfindlichkeit der flüssigen Formulierungen wurde auf sogenannten Fensterplatten bestimmt. Bei dieser Bestimmung wurden einlagige Testobjekte unter Verwendung verschiedener Laserenergien hergestellt, und die erhaltenen Lagendicken wurden gemessen. Das Auftragen der erhaltenen Lagendicke auf einem Graphen gegen den Logarithmus der eingesetzten Strahlungsenergie ergab eine «Arbeitskurve». Die Steigung dieser Kurve wird Dp genannt (in mm oder mils ausgedrückt). Der Energiewert, bei dem die Kurve durch die X-Achse hindurchtritt, wird Ec genannt (und ist die Energie, bei der Gelierung des Materials trotzdem gerade noch stattfindet; cf. P. Jacobs, «Rapid Prototyping and Manufacturing», Soc. of Manufacturing Engineers, 1991, Seiten 270 ff.).

Farbstabilität für Exponierung nach der Aushärtung

[0089] Die gefärbten Harzformulierungen, die unten angegeben sind, wurden auf Farbstabilität getestet, indem ihre hauptsächliche Absorptionsbande im sichtbaren Spektrum (Bereich von 400–750 nm) nach einer kurzen Exponierung (2 Min. unter einer 125 W Hg-Lampe) und nach einer Stunde in der Mitte einer PCA-Einheit von 3D Systems, Inc. mit 10 fluores-

zierenden UV-Röhren (oder weiteren 15 Minuten unter der 125 W Hg-Lampe, wie in jedem Beispiel erwähnt) bestimmt wurde. Die Spektroskopieproben wurden als dünne Filme von 0,25 mm, die mittels geeigneter Abstandshalter zwischen 2 Mikroskopträgern eingebettet wurden, hergestellt. Die Absorptionsmaxima wurden vor und nach der UV-Härtung verglichen, und die Farbstabilität wurde als genügend angesehen, wenn die Abnahme der Absorption weniger als 30% betrug.

Formulierungsbeispiel 1

[0090] 100 g AccuGen™ 100 ND-Harz und 0,01 g Crystal Violet [CAS Nr. 548-62-9] (Farbstoffklasse: Triarylmethan) wurden unter Rühren während 2 Stunden auf 60° erhitzt. Es wurde eine homogene, dunkelblaue Lösung erhalten. Die Lichtempfindlichkeitsmessungen (Fensterplatten) ergeben $D_p=3,88$ und $E_c=7,67$. Die Änderung in der Absorption vor und nach der Härtung (Ausbleichen) betrug weniger als ungefähr 30%.

Formulierungsbeispiel 2

[0091] 100 g AccuGen™ 100 ND-Harz und 0,025 g Rhodamin B [CAS Nr. 81-88-9] (Farbstoffklasse: Rhodamin) wurden unter Rühren während 2 Stunden unter Rühren auf 60° erhitzt. Es wurde eine homogene, rosafarbene, fluoreszierende Lösung erhalten. Die Lichtempfindlichkeitsmessungen (Fensterplatten) ergeben $D_p=4,1$ und $E_c=12,1$. Nach UV-Härtung der Zusammensetzung wurde keine Farbänderung beobachtet.

Formulierungsbeispiel 3

[0092] 100 g Accura® si 10 ND-Harz und 0,015 g Coomassie Brilliant Blue R 250 [CAS Nr. 6104-59-2] (Farbstoffklasse: Triarylmethan) wurden unter Rühren während 2 Stunden auf 60° erhitzt. Es wurde eine homogene, dunkelblaue Lösung erhalten. Die Lichtempfindlichkeitsmessungen (Fensterplatten) ergeben $D_p=5,4$ und $E_c=17,7$. Stabilität: Pike bei 593 nm vor Exponierung in der 3D Systems PCA-Einheit 0,252 Absorptionseinheiten (AU,) nach 1 Stunde Exponierung in der 3D Systems PCA-Einheit 0,238 AU (-8%).

Formulierungsbeispiel 4

[0093] 99,4 g Accura® si 10 ND-Harz, 0,6 Pyren und 0,005 g Crystal Violet [CAS Nr. 548-62-9] (Farbstoffklasse: Triarylmethan) wurden unter Rühren während 2 Stunden auf 60° erhitzt. Es wurde eine homogene, dunkelblaue Lösung erhalten. Die Lichtempfindlichkeitsmessungen (Fensterplatten) ergeben $D_p=2,3$ und $E_c=14,2$. Stabilität: Pike bei 597 nm vor Exponierung unter der Hg-Lampe/25 cm: 0,177 AU, nach 15' Exponierung unter der Hg-Lampe/25 cm: 0,123 AU (-30%).

Formulierungsbeispiel 5

[0094] 99,8 g RPCure 400 ND-Harz, 0,2 g Pyren und 0,015 g Basic Red 9 [CAS Nr. 569-61-9] (Farbstoffklasse: Triarylmethan) wurden unter Rühren während 2 Stunden auf 60° und dann über Nacht auf 40° C erhitzt. Es wurde eine homogene, dunkel purpurne Lösung erhalten. Die Lichtempfindlichkeitsmessungen (Fensterplatten) ergeben $D_p=3,3$ und $E_c=15,5$. Die Änderung in der Absorption nach der Härtung betrug weniger als etwa 20%.

Formulierungsbeispiel 6

[0095] 99,4 g Accura® si 10 ND-Harz, 0,6 Pyren und 0,015 g Basic Red 9 [CAS Nr. 569-61-9] (Farbstoffklasse: Triarylmethan) wurden unter Rühren während 2 Stunden auf 60° und dann über Nacht auf 40°C erhitzt. Es wurde eine homogene, dunkel purpurne Lösung erhalten. Die Lichtempfindlichkeitsmessungen (Fensterplatten) ergeben $D_p=2,76$ und $E_c=16,34$. Stabilität: Pike bei 560 nm vor Exponierung 0,823 AU, nach 1 Stunde Exponierung unter der Hg-Lampe 0,664 AU (-19%) (nach höherer Wellenlänge verschoben).

Formulierungsbeispiel 7

[0096] 100 g RPCure 400 ND-Harz, 0,2 g Pyren und 0,01 g Crystal Violet [CAS Nr. 548-62-9] wurden unter Rühren während 2 Stunden auf 60° erhitzt. Es wurde eine homogene, dunkelblaue Lösung erhalten. Die Lichtempfindlichkeitsmessungen (Fensterplatten) ergeben $D_p=3$ und $E_c=11,5$. Die Änderung in der Absorption (Ausbleichen) nach der Härtung betrug weniger als etwa 30%.

Formulierungsbeispiel 8

[0097] 100 g RPCure 550 ND-Harz (ein acrylatbasiertes SL-Harz) und 0,015 g Crystal Violet [CAS Nr. 548-62-9] wurden unter Rühren während 2 Stunden auf 60° erhitzt. Es wurde eine homogene, dunkelblaue Lösung erhalten. Die Lichtempfindlichkeitsmessungen (Fensterplatten) ergeben $D_p=4,4$ und $E_c=8,8$. Die Änderung in der Absorption (Ausbleichen) nach der Härtung betrug weniger als etwa 30%.

Formulierungsbeispiel 9

[0098] 400 g Accura® si 10-Harz ohne Aminstabilisator und 0,06 g Basic Red 9 [CAS Nr. 569-61-9] (Farbstoffklasse: Triarylmethan, enthaltend Aminogruppen) wurden unter Rühren während 1 Stunde auf 60° erhitzt. Es wurde eine dunkel

purpurne Lösung erhalten. Das hochstabile gefärbte Harz gelierte nicht, wenn es während über 21 Stunden bei 110°C gehalten wurde.

Formulierungsbeispiel 10

[0099] 200 g AccuGen™ 100 ND-Harz und 0,04 g Disperse Red 19 [CAS Nr. 2734-52-3] (Farbstoffklasse: Azo) wurden unter Rühren während 1 Stunde auf 60° erhitzt. Es wurde eine rote Lösung erhalten. Die Lichtempfindlichkeitsmessungen ergeben $D_p=4,3$ und $E_c=12,7$. Die Änderung in der Absorption (Ausbleichen) nach der Härtung betrug weniger als etwa 20%.

Formulierungsbeispiel 11

[0100] 200 g Accura® si 10-Harz und 0,03 g Thioflavin T [CAS Nr. 2390-54-7] (Farbstoffklasse: Thiazol) wurden unter Rühren während 1 Stunde auf 60° erhitzt. Es wurde eine klare und brilliant gelbe Lösung erhalten. Die Lichtempfindlichkeit wurde bestimmt, wobei $D_p=5,2$ und $E_c=12,5$ erhalten wurden. Nach der UV-Härtung wurde keine Farbänderung beobachtet.

Formulierungsbeispiel 12

[0101] 200 g Accura® si 10-Harz und 0,02 g Safranin O [CAS Nr. 477-73-6] (Farbstoffklasse: Safranin) wurden unter Rühren während 1 Stunde auf 60° erhitzt. Es wurde eine hellorange Lösung erhalten. Die Änderung in der Absorption nach der Härtung betrug weniger als 20%.

Anwendungsbeispiel 13

[0102] Mit dem Harz von Beispiel 4 wurde auf einem Viper si2™ SLA®-System ein Teil gebaut, unter Verwendung der «high resolution mode» mit 0,05 mm Lagendicke. Es wurde ein blaues Teil mit einer Absorptionsspitze bei 597 nm erhalten. Nach der Nachhärtung in einer PCA-Einheit während 1 Stunde trat eine geringe Abnahme in der Farbintensität auf.

Anwendungsbeispiel 14

[0103] Mit dem Harz von Beispiel 6 wurde auf einem Viper si2™ SLA®-System ein Teil unter Verwendung der «high resolution mode» mit 0,05 mm Lagendicke gebaut. Es wurde ein dunkel purpurnes Teil mit einer Absorptionsspitze bei 560 nm erhalten. Nach der Nachhärtung in einer PCA-Einheit während 1 Stunde trat eine sehr geringe Farbverschiebung nach Rot auf. Das gefärbte Teil wurde in Aceton eingetaucht und es wurde während 6 Stunden gerührt. Es wurde keine Färbung der Acetonlösung und keine Entfärbung der Aussenhülle des Teils beobachtet.

Anwendungsbeispiel 15

[0104] Eine rechteckige Platte von 10 × 20 × 1,5 mm wurde mit dem Harz von Beispiel 4 auf einem Viper si2™ SLA®-System unter Verwendung der «high resolution mode» mit 0,05 mm Lagendicke gebaut. Es wurde ein blaues Teil mit einer Absorptionsspitze von 0,91 A.U. bei 597 nm erhalten. Nach der Nachhärtung vor einer 125 W Quecksilberlampe während 1 Stunde in einem Abstand von 25 cm änderte sich die Absorption auf 0,83 A.U.

Vergleichsbeispiel 1

[0105] 200 g Accura® si 10 ND-Harz und 0,03 g Meldola's Blue [CAS Nr. 7057-57-0] (Farbstoffklasse: Oxazin) wurden unter Rühren während 1 Stunde auf 60° erhitzt. Es wurde eine blaue Lösung erhalten. Diese Lösung bleichte nach mehreren Stunden vollständig aus und wurde farblos. Die Verfestigung dieser ungefärbten Lösung mittels UV-Exponierung ergibt farblose Teile.

Vergleichsbeispiele 2–5

[0106] Unter Verwendung derselben Verfahren, wie in den obigen Beispielen 1 bis 11 beschrieben, wurden gefärbte Lösungen mit den folgenden Farbstoffen erhalten:

Eosin Scarlet [CAS Nr. 548-24-3] (Farbstoffklasse: Fluoron)
 Eriochrome Cyanine [CAS Nr. 3564-18-9] (Farbstoffklasse: Triarylmethan)
 Basic Blue 41 [CAS Nr. 12270-13-2] (Farbstoffklasse: Thiazol)
 Acid Alizarin Violet [CAS Nr. 2092-55-9] (Farbstoffklasse: Azo)

[0107] Während der Exponierung dieser Lösungen unter UV-Licht verschwanden die Farben vollständig und es konnten nur farblose Teile erhalten werden. Diese flüssigen Farbstoffverbindungen sind für die vorliegende Erfindung nicht nützlich.

[0108] Während die Erfindung oben unter Verweis auf ihre spezifischen Ausführungsformen beschrieben worden ist, ist es offensichtlich, dass viele Änderungen, Modifikationen und Variationen vorgenommen werden können, ohne von dem hier offenbarten erfinderischen Konzept abzuweichen. Entsprechend ist es beabsichtigt, alle solchen Änderungen, Modifikationen und Variationen, die in den Geist und den breiten Schutzzumfang der angehängten Ansprüche fallen, zu umfassen.

Alle Patentanmeldungen, Patente und anderen Veröffentlichungen, die hier zitiert werden, sind in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme eingeschlossen.

Patentansprüche

1. Flüssige, gefärbte, strahlungshärtbare Zusammensetzung, die in der Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels Stereolithographie nützlich ist, umfassend eine im Wesentlichen homogene Mischung von a) einem flüssigen, ungefärbten, stereolithographischen, radikalisch härtbaren Harzsystem oder Harzsystem des dualen Typs und b) eine wirksame, farbverleihende Menge von mindestens einer löslichen Farbstoffverbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus den Diarylmethan- und Triarylmethanfarbstoffen, den Rhodaminfarbstoffen, den Azofarbstoffen, den Thiazolfarbstoffen, den Anthrachinonfarbstoffen und den Safraninfarbstoffen besteht, wobei die besagte flüssige, gefärbte, strahlungshärtbare Zusammensetzung im Wesentlichen die gleiche Lichtempfindlichkeit aufweist wie das nicht gefärbte Harzsystem und die Absorption der Farbe, die durch die flüssige Farbstoffverbindung verlieht wird, während der Bestrahlung um weniger als 30% abnimmt.
2. Flüssige, gefärbte, strahlungshärtbare Zusammensetzung, die in der Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels Stereolithographie nützlich ist, umfassend
 - (A) mindestens eine kationisch polymerisierende organische Substanz;
 - (B) mindestens eine radikalisch polymerisierende organische Substanz;
 - (C) mindestens einen kationischen Polymerisationsinitiator;
 - (D) mindestens einen Initiator der radikalischen Polymerisation; und
 - (E) eine wirksame farbverleihende Menge von mindestens einer löslichen Farbstoffverbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus den Diarylmethan- und Triarylmethanfarbstoffen, den Rhodaminfarbstoffen, den Azofarbstoffen, den Thiazolfarbstoffen, den Anthrachinonfarbstoffen und den Safraninfarbstoffen besteht, wobei die besagte flüssige, gefärbte, strahlungshärtbare Zusammensetzung im Wesentlichen die gleiche Lichtempfindlichkeit aufweist wie die Zusammensetzung ohne Farbstoffverbindung (E), und die Absorption der Farbe, die durch die flüssige Farbstoffverbindung verlieht wird, während der Bestrahlung um weniger als 30% abnimmt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (A) mindestens eine aliphatische, alicyclische oder aromatische Polyglycidylverbindung oder Cyclopolyepoxidverbindung oder eine Epoxykresolnovolak- oder Epoxyphenolnovolakverbindung ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (A) eine Mischung von i) mindestens einem alicyclischen Epoxid mit mindestens zwei Epoxygruppen und ii) mindestens einen difunktionalen oder höherfunktionalen Glycidylether einer polyhydrierten Verbindung umfasst.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei die Komponente (A) i) 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3', 4'-epoxycyclohexancarboxylat ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (A) ii) Trimethylolpropan-triglycidylether ist.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (A) 30 bis 80 Gewichtsprozent der gesamten strahlungshärtbaren Zusammensetzung darstellt.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (B) mindestens ein festes oder flüssiges Poly(meth)acrylat ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (B) eine Mischung aus iii) mindestens einer trifunktionalen oder höherfunktionalen (Meth)acrylatverbindung und iv) gewünschtenfalls mindestens einer aromatischen Di(meth)acrylatverbindung umfasst.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei die Komponente (B) iii) ein tri-, tetra- oder pentafunktionales monomeres oder oligomeres aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches (Meth)acrylat ist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die Komponente (B) iii) Dipentaerythritolmonohydroxypentaacrylat ist.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 9, wobei die Komponente (B) iv) vorhanden ist und ein Di(meth)acrylat eines aromatischen Diols ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, wobei das Di(meth)acrylat eines aromatischen Diols Bisphenol A-Diglycidyletherdiacrylat ist.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (B) von 1 bis 20 Gewichtsprozent der gesamten flüssigen strahlungshärtbaren Zusammensetzung darstellt.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (C) Triarylsulfoniumhexafluoroantimonat ist.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (C) von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent der gesamten flüssigen strahlungshärtbaren Zusammensetzung darstellt.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (D) 1-Hydroxycyclohexylphenylketon ist.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (D) von 0,01 bis 6 Gewichtsprozenten der gesamten flüssigen strahlungshärtbaren Zusammensetzung darstellt.
19. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (E) ein Farbstoff ist, der aus den in Anspruch 2 beschriebenen Gruppen ausgewählt ist und Amino-, Hydroxyl-, Carboxyl- oder (Meth)acrylatgruppen enthält.
20. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (E) ein Diarylmethan- oder Triarylmethanfarbstoff ist.
21. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (E) ein Rhodaminfarbstoff ist.
22. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (E) Brilliant Blue R, Rhodamin B, Basic Red 9 oder Auramin O ist.
23. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die Komponente (E) von 0,001 bis 0,1 Gewichtsprozenten der gesamten flüssigen strahlungshärtbaren Zusammensetzung darstellt.
24. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das strahlungshärtbare Additiv eine hydroxyfunktionale Verbindung enthält.
25. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei die strahlungshärtbare Zusammensetzung zusätzlich Pyren enthält.
26. Flüssige, strahlungshärtbare Zusammensetzung, die für die Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen mittels Stereolithographie nützlich ist, umfassend
 - (A) mindestens eine kationisch polymerisierende organische Substanz;
 - (B) mindestens eine radikalisch polymerisierende organische Substanz;
 - (C) mindestens einen kationischen Polymerisationsinitiator;
 - (D) mindestens einen Initiator der radikalischen Polymerisation; und
 - (E) eine wirksame farbverleihende Menge von mindestens einer löslichen Farbstoffverbindung, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Brilliant Blue R, Rhodamin B und Basic Red 9 besteht.
27. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes, wobei dieses Verfahren die Schritte:
 - I) Auftragen einer dünnen Lage einer Zusammensetzung auf eine Oberfläche;
 - II) Bildweises Exponieren der besagten dünnen Lage einer aktinischen Strahlung, wodurch ein bildlicher Querschnitt erzeugt wird, wobei die Strahlung von genügender Intensität ist, um im Wesentlichen die Aushärtung der dünnen Lage in den ausgesetzten Flächen zu bewirken;
 - III) Auftragen einer dünnen Lage der Zusammensetzung auf den vorgängig exponierten bildlichen Querschnitt;
 - IV) Bildweises Exponieren der besagten dünnen Lage aus Schritt III) einer aktinischen Strahlung, wodurch ein weiterer bildlicher Querschnitt erzeugt wird, wobei die Strahlung von genügender Intensität ist, um im Wesentlichen die Aushärtung der dünnen Lage in den ausgesetzten Flächen und die Adhäsion an den vorher exponierten bildlichen Querschnitt zu bewirken;
 - V) Wiederholen der Schritte III und IV) in einer genügenden Anzahl Wiederholungen, um den dreidimensionalen Gegenstand aufzubauen;umfasst; wobei die Zusammensetzung diejenige ist, die in Anspruch 2 beschrieben wurde.