



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102725689 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 08

(21) 申请号 201180006922. 8

G03F 7/105 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 01. 21

B29C 67/00 (2006. 01)

A61C 13/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/297, 467 2010. 01. 22 US

61/392, 153 2010. 10. 12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/022010 2011. 01. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/091228 EN 2011. 07. 28

(73) 专利权人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司
司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 贝司·费塞克 约翰·索特维尔
布莱特·瑞志斯特

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

代理人 肖善强

(56) 对比文件

CN 1316067 A, 2001. 10. 03,

EP 0499486 A2, 1992. 08. 19,

JP 60168615 A, 1985. 09. 02,

US 6008269 A, 1999. 12. 28,

审查员 韩超

(51) Int. Cl.

G03F 7/00 (2006. 01)

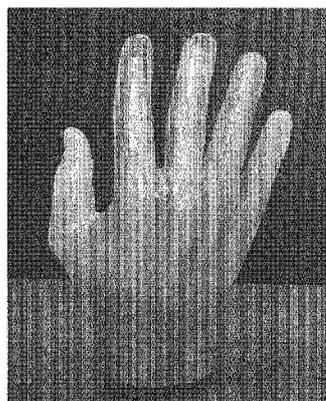
权利要求书2页 说明书36页 附图4页

(54) 发明名称

能固化成具有选择性视觉效果的分层的液体可
辐射固化树脂及其使用方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于形成能在辐射后固化成
固体、包含至少一种热敏感视觉效果引发剂的液
体可辐射固化树脂的方法。该液体可辐射固化树
脂能固化成具有选择性视觉效果的三维制品。所
得到的三维制品具有优异的颜色和 / 或透明稳定
性以及优异的机械性能。



1. 一种用于形成具有至少一个选择性着色和 / 或透明区域的三维制品的方法, 该方法包括: 使包含至少一种具有活化温度的热敏感视觉效果引发剂的液体可辐射固化树脂经历适当的成像辐射, 从而逐层形成三维制品, 同时选择性控制所述液体可辐射固化树脂的温度, 以便使至少部分所述液体可辐射固化树脂处于或高于所述热敏感视觉效果引发剂的活化温度, 从而形成至少一个选择性着色和 / 或透明的三维制品的区域, 其中所述液体可辐射固化树脂的所述温度通过用至少两种不同的光剂量选择性辐照所述液体可辐射固化树脂而选择性地控制, 并且其中使用单独的光源产生所述至少两种不同的光剂量。

2. 如权利要求 1 所述的方法, 其进一步包括下列步骤:

(a) 形成液体可辐射固化树脂的层;

(b) 选择性固化所述液体可辐射固化树脂的层, 同时选择性控制所述液体可辐射固化树脂的温度, 从而形成具有至少一个选择性着色和 / 或透明区域的固化的固体层;

(c) 重复步骤 (a) 和 (b) 足够次, 以便构建三维制品。

3. 如权利要求 2 所述的方法, 其中, 所述液体可辐射固化树脂包含可自由基聚合的组分和能引发自由基聚合的光引发体系。

4. 如权利要求 3 所述的方法, 其中, 所述液体可辐射固化树脂包含可阳离子聚合的组分和能引发阳离子聚合的光引发体系。

5. 如权利要求 4 所述的方法, 其中, 所述热敏感视觉效果引发剂以 0.005wt% 到 5wt% 的量存在。

6. 如权利要求 5 所述的方法, 其中, 所述至少一种热敏感视觉效果引发剂包括至少一种热致变色组分。

7. 如权利要求 6 所述的方法, 其中, 所述热致变色组分包括包含在微胶囊中的热敏感油墨。

8. 如权利要求 1-7 中任意一项所述的方法, 其中, 所述至少一种热敏感视觉效果引发剂包括至少一种热敏感透明改性剂。

9. 如权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述热敏感透明改性剂包括热可膨胀微球。

10. 如权利要求 8 所述的方法, 其中, 响应于所述液体可辐射固化树脂的聚合期间所产生的酸, 所述热敏感视觉效果引发剂并没有经历任何视觉上的颜色或透明性变化。

11. 如权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述至少一种热敏感视觉效果引发剂具有锁定温度, 并且选择性控制所述液体可辐射固化树脂的温度, 以便使至少部分所述液体可辐射固化树脂处于或高于所述热敏感视觉效果引发剂的锁定温度。

12. 如权利要求 11 所述的方法, 其中, 所述液体可辐射固化树脂包含至少两种热敏感视觉效果引发剂。

13. 如权利要求 12 所述的方法, 其中, 所述至少两种热敏感视觉效果引发剂具有不同的锁定温度。

14. 由权利要求 1-7 中任意一项所述的方法制成的三维制品。

15. 一种通过加成法制造工艺由液体可辐射固化树脂得到的具有选择性着色和 / 或透明的区域的三维制品, 其中, 所述液体可辐射固化树脂包含至少一种热敏感视觉效果引发剂。

16. 一种包含至少一种热敏感视觉效果引发剂的液体可辐射固化树脂, 其中, 所述液体

可辐射固化树脂用于通过加成法制造工艺形成具有选择性着色和 / 或透明区域的三维物体。

17. 如权利要求 4 所述的方法,其中,所述热敏感视觉效果引发剂以 0.005wt% 到 1wt% 的量存在。

能固化成具有选择性视觉效果的分层的液体可辐射固化树脂 及其使用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种适用于通过加成法制造工艺来形成三维制品的可辐射固化树脂。

背景技术

[0002] 用于制造三维制品的加成法制造工艺是本领域已知的。加成法制造利用物体的计算机辅助设计 (CAD) 数据逐层构建三维制件。这些三维制件可以由液体树脂、粉末或其他材料制成。

[0003] 加成法制造工艺的非限制性实例为立体光刻 (SL)。立体光刻是一种用于快速制造模型、原型、图案和某些应用中的生产件的公知方法。SL 使用物体的 CAD 数据, 其中将该数据转变为三维物体的薄的横截面。这些数据加载在计算机中, 计算机控制穿过容纳在桶中的液体可辐射固化树脂组合物来扫描横截面图案的激光束, 固化成与横截面相对应的树脂的薄层。用树脂再涂布固化层, 激光束扫描另一个横截面, 从而使在前一层的顶部上的另一个树脂层硬化。逐层地重复该过程直到完成三维物体。最初形成时, 该三维物体通常未完全固化, 因而可能要进行后固化 (如果需要的话)。美国专利 4, 575, 330 中描述了 SL 法的实例。

[0004] 立体光刻和其他加成法制造工艺中所用的用于形成三维物体的液体可辐射固化树脂可以通过光能固化。通常, 液体可辐射固化树脂通过紫外 (UV) 光固化。这种光通常由激光器 (例如在立体光刻中)、灯、或发光二极管 (LED) 产生。参见 2010 年 12 月 16 日递交的 PCT 专利申请 PCT/US10/60677, 其通过引用结合到本文中。立体光刻系统中激光能量的传递可以是连续波 (CW) 或调 Q 脉冲。CW 激光器提供连续的激光能量, 并且能用于高速扫描过程。

[0005] 使用已知的树脂, 最终的颜色和 / 或透明度通常在三维制品固化时在其中形成 (发展)。已知的树脂可能是透明的液体形式, 固化后形成不透明的三维制品。其他已知的树脂可能是无色的液体形式, 能固化成有色的三维制品。此外, 一些树脂在液体形式下看起来是第一颜色, 固化后变成第二颜色。

[0006] 在整篇专利申请中, 术语“颜色”如下定义: 颜色 (英文拼写 color, 或可替换的拼写 colour) 是与人类对所谓的红色、黄色、绿色等种类相应的视觉感知特性。黑色是所有颜色都不存在时的视觉感知, 而白色是所有颜色的视觉感知。颜色来自于光谱 (光能相对于波长的分布) 在眼内与光受体的光谱敏感性的相互作用。颜色的种类和颜色的物理规范 (physical specification) 也与物体、材料、光源等有关, 这基于它们的物理性能, 例如光吸收、反射、或发射光谱。通常, 仅包括能被人察觉的成分 (大约从 400nm 至 700nm 波长的光谱) 的特征, 因而客观上使颜色的心理现象与其物理规范有关。

[0007] 颜色和透明性具有截然不同的原理。例如, 有些东西可能从视觉上看起来是完全透明的, 但仍是具有颜色的。例如, 某些有色玻璃对于眼睛来说是完全透明的, 但具有颜色。类似地, 有些东西可能是无色的, 但也可能是透明或不透明的。“无色”被定义为缺少所有颜

色。例如,纯净的液体水是透明且无色的。一个从视觉上感知是完全透明且有色(例如蓝色)的制品是反射蓝色而允许所有其他波长的光通过的。当一个观察者感知到白色,该制品可能看起来不那么透明,因为对于观察者来说所有的颜色均被反射回去,因而不能通过制品。

[0008] 近年来,对于能产生具有优异的尺寸精度、形状稳定性、机械性能等性能的三维制品的液体可辐射固化树脂的需求日益增加。随着该发展,对于具有期望的颜色或透明性/不透明性同时具有上述优异性能的三维制品的需求也增大。这些有色的三维制品很有用,因为它们很美观,可以模仿商业材料的外形,并且可能具有遮光性能。随着该发展,对于其中在固化期间可以选择性控制颜色或不透明性的可辐射固化组合物的需求也增大。

[0009] 2000年10月17日提交并且转让给 Zeneca Limited 的美国专利 6,133,336 描述了应对制备选择性有色的三维制品的挑战。该专利描述了一种在单一波长下、以较低和较高的剂量使用光来固化并为三维制品添加颜色的方法。使用较低剂量的光来固化液体树脂以形成固体,而使用较高剂量的光为树脂添加颜色。要求保护的方法仅用于添加颜色,而不是消除颜色。该专利还要求保护一种可光固化和可光着色的树脂用的组合物。然而,所公开的组合物具有较差的机械性能和较差的颜色稳定性。例如,初始固化之后,制品中未着色的部分在环境光下随时间变得有色。这种问题对于光敏感的着色技术来说很常见。

[0010] 美国专利 5,677,107(转让给 Spectra Group Limited, Inc.) 公开了一种通过添加或消除颜色来制备和选择性使三维制品着色的方法。着色剂是感光的,所要求保护的方法依靠使用感光的着色剂。

[0011] 美国专利 5,942,554(转让给 Spectra Group Limited, Inc.) 公开了一种在热固化或光固化树脂的聚合体上实现颜色变化的方法。改变颜色的化合物对树脂聚合期间所产生的酸敏感。酸由通过光或温度活化的引发活性种产生。当着色剂暴露于酸时发生颜色变化。

[0012] 美国专利 6,664,024(转让给 American Dye Source, Inc.) 公开了一种利用光活化的着色化合物形成可以选择性着色的三维制品的光固化树脂组合物。

[0013] 美国专利 6,649,311(转让给 Vantico Limited) 公开了一种可以利用微胶囊中包含的光敏着色化合物来形成三维物体的树脂。类似地,公布的美国专利申请 No. 2004/0076909 公开了一种用于形成三维物体的液体树脂组合物,其包含分散在组合物中的颗粒,该颗粒是含有光敏变色组合物的微胶囊。

[0014] 公布的美国专利申请 No. 2004/0170923(转让给 3D Systems, Inc.) 公开了可用于形成三维物体的着色树脂;然而,该树脂不能通过暴露于不同剂量的光而选择性着色。

[0015] 美国专利 6,746,814(转让给本发明人) 公开了一种使制品选择性着色或遮蔽的方法,通过在固化期间使液体树脂过度曝光于辐射,然后用有效量的热加热整个模型从而引起制品的过度曝光部分的颜色变化。没有使用着色或透明改性剂。

[0016] 期望开发出一种能固化成三维制品的液体可辐射固化树脂,其中三维制品的颜色和/或透明性可以选择性控制,从而使得某些区域基本上是透明和/或无色的,而其他区域具有期望的颜色和/或透明性,同时具有优异的机械性能。此外,期望开发出一种液体可辐射固化树脂,其中选择性控制部分的颜色和/或透明性随时间保持基本不变的颜色或无色、和/或透明性。

[0017] 发明概述

[0018] 本发明的第一方面是一种用于形成具有至少一个选择性着色和 / 或透明区域的三维制品的方法,该方法包括:使包含至少一种具有活化温度的热敏感视觉效果引发剂的液体可辐射固化树脂经历适当的成像辐射,从而逐层形成三维制品,同时选择性控制液体可辐射固化树脂的温度,以便使至少部分液体可辐射固化树脂处于或高于热敏感视觉效果引发剂的活化温度,从而形成至少一个选择性着色和 / 或透明的三维制品的区域。

[0019] 本发明的第二方面是一种使用加成法制造工艺制成的具有至少一个选择性着色和 / 或透明区域的三维制品,其中用于创建制品的液体可辐射固化树脂包含约 0.005wt% 到约 5wt% 的至少一种热敏感视觉效果引发剂。

[0020] 本发明的第三方面是一种液体可辐射固化树脂,其中该液体可辐射固化树脂包含至少两种热敏感视觉效果引发剂。

[0021] 本发明的第四方面是一种由液体可辐射固化树脂形成具有选择性着色和 / 或透明的区域的三维制品的方法,该方法包括下列步骤:

[0022] 使用光来固化液体可辐射固化树脂的层,从而形成固化的固体聚合物层;

[0023] 用与步骤 (a) 所用的相比更高剂量的光来辐照步骤 (a) 中所得的固化的固体聚合物层、之前已固化的固体聚合物层、或液体可辐射固化树脂层的选定区域,从而消除被该更高剂量的光辐照的区域的颜色和 / 或改变其透明性;

[0024] 按需要,在之前已固化的固体聚合物层或液体可辐射固化树脂层上重复步骤 (a) 和 (b),直到形成具有选择性着色和 / 或透明区域的期望的三维制品;

[0025] 其中步骤 (a) 和 (b) 中光的波长均相同,而步骤 (b) 可以在步骤 (a) 之前、期间或之后进行。

[0026] 本发明的第五方面是一种由液体可辐射固化树脂形成具有选择性着色和 / 或透明的区域的三维制品的方法,其中选择性着色和 / 或透明区域的着色和透明性是通过选择性控制液体可辐射固化树脂的温度而产生。

[0027] 本发明的第六方面是一种通过加成法制造工艺制成的具有着色和未着色部分的三维制品,当其在环境温度下暴露于荧光灯 30 天时得到 ΔE^* ,在整个暴露于荧光灯期间,所测的 ΔE^* 保持在第一天暴露于荧光灯所测 ΔE^* 的 50% 内,优选地,在整个暴露于荧光灯期间,所测的 ΔE^* 保持在第一天暴露于荧光灯所测 ΔE^* 的 30% 内;更优选地,在整个暴露于荧光灯期间,所测的 ΔE^* 保持在第一天暴露于荧光灯所测 ΔE^* 的 15% 内;甚至更优选地,在整个暴露于荧光灯期间,所测的 ΔE^* 保持在第一天暴露于荧光灯所测 ΔE^* 的 10% 内。

[0028] 本发明的第七方面一种由液体可辐射固化树脂形成具有选择性着色和 / 或透明的区域的三维制品的方法,该方法包括下列步骤:

[0029] a. 用至少两种不同剂量的光来选择性固化液体可辐射固化树脂的层,从而形成具有选择性着色和 / 或透明区域的固化的固体层;

[0030] b. 将至少两个在步骤 (a) 形成的固化固体层并列放置,以形成三维制品。

[0031] 本发明的第八方面是一种能在辐射下固化成固体的液体可辐射固化树脂,其包含 0.005wt% -5wt% 的至少一种热敏感视觉效果引发剂,优选 0.005wt% -3wt. %,更优选 0.005wt% -2.5wt. %,甚至更优选 0.005wt% -1wt%,甚至更优选 0.005wt% -0.5wt% 的至少一种热敏感视觉效果引发剂。

附图说明

[0032] 图 1、图 2、图 3 和图 4 显示了本发明所描述的固化的三维制品。

[0033] 图 5 左边显示了本发明所描述的固化的三维制品，右边显示了与之对照的现有技术的实例，分别是初始固化之后（顶部）以及暴露于荧光灯 30 天之后（底部）。

[0034] 发明详述

[0035] 本专利申请要求于 2010 年 1 月 22 日递交的美国临时专利申请 61/297467 和 2010 年 10 月 12 日递交的美国临时专利申请 61/392153 的优先权，上述专利申请通过引用全部插入本文。

[0036] 在整篇专利申请中，“热敏感视觉效果引发剂”被定义为能掺入可用于形成三维物体且固化后能使由其制成的三维制品的颜色或透明性响应温度而变化的液体可辐射固化树脂中的组分。通常，热敏感视觉效果引发剂可以是下列两种类型中的一种或两种：1) 影响颜色的组分；以及 2) 影响透明性的组分。

[0037] 热敏感视觉效果引发剂的“活化温度”被定义为热敏感视觉效果引发剂组分开始显示出颜色和 / 或透明性变化的温度。热敏感视觉效果引发剂的“锁定温度”是热敏感视觉效果引发剂、或液体树脂或当热敏感视觉效果引发剂被掺入液体可辐射固化树脂时由其制成的三维制品的任何颜色和 / 或透明性变化变成永久或半永久时的温度。永久性的颜色变化是不可逆的颜色变化。半永久的颜色变化在某些情况下是可逆的，即，为了使颜色变化逆转，必须使热致变色组分显著冷却到低于室温。非永久性颜色变化是所出现的既非永久性也非半永久性的任何颜色变化。非永久性颜色变化是可逆的。

[0038] 在整篇专利申请中，“热致变色”被定义为物质因温度变化而改变颜色的能力。热致变色组分是能掺入液体可辐射固化树脂、具有因温度变化而改变颜色的能力的组分。热敏感透明改性剂是能掺入液体可辐射固化树脂、具有因温度变化而改变液体可辐射固化树脂或由其制成的三维制品的透明性的能力的组分。透明性通常是由于改变由液体可辐射固化树脂制成的三维制品的选择固化部分的光散射性而变化。热致变色组分也可以是热敏感透明改性剂，而热敏感透明改性剂也可以是热致变色组分。事实上，即使是基本上为热致变色的组分通常也将在某些小的方面影响三维制品的视觉透明性。热敏感视觉效果引发剂可以是热致变色组分、热敏感透明改性剂、或同时是这两者。

[0039] 在整篇专利申请中，微胶囊是能包封其他组分的微小颗粒。树脂的聚合热是放热性的聚合反应所释放的热。强度定义为单位面积上的时均功率。剂量是每单位面积的总功率。

[0040] 本发明的第一方面是一种用于形成具有至少一个选择性着色和 / 或透明区域的三维制品的方法，该方法包括：使包含至少一种具有活化温度的热敏感视觉效果引发剂的液体可辐射固化树脂经历适当的成像辐射，从而逐层形成三维制品，同时选择性控制液体可辐射固化树脂的温度，以便使至少部分液体可辐射固化树脂处于或高于热敏感视觉效果引发剂的活化温度，从而形成至少一个选择性着色和 / 或透明的三维制品的区域。适当的成像辐射是足以逐层固化液体可辐射固化树脂以便形成三维制品的辐射。在一个实施方式中，热敏感视觉效果引发剂是热致变色组分。在另一个实施方式中，热敏感视觉效果引发剂是热敏感透明改性剂。在另一个实施方式中，热敏感视觉效果引发剂既是热致变色组分又

是热敏感透明改性剂。在另一个实施方式中,液体可辐射固化树脂组合物包含各种热敏感视觉效果引发剂的混合物。

[0041] 为了选择性控制含有热敏感视觉效果引发剂的液体可辐射固化树脂的颜色和/或透明性,树脂的温度必须达到热敏感视觉效果引发剂的活化温度,优选达到锁定温度。为了在选定区域达到活化温度和锁定温度,选定区域中树脂的局部温度必须选择性控制。可以使用任何活化温度或锁定温度的热敏感视觉效果引发剂,只要能在选定区域适当控制液体可辐射固化树脂的局部温度即可。

[0042] 树脂的局部温度取决于液体可辐射固化树脂的聚合热、要聚合的液体可辐射固化树脂的量、以及外部源(例如加成法制造机上的加热元件)提供的任何加热或冷却。选择性视觉效果可以通过这些方法中的任何一个或组合控制局部温度来产生。

[0043] 液体可辐射固化树脂的聚合热取决于树脂的组成。在 Brandrup 等, Polymer Handbook, 4th Edition, 2003 中可以找到多种化合物的聚合热。根据所用的加成法制造机的类型,可以通过改变桶(如果桶存在于具体的机器中)或局部加热元件(如果存在于具体的机器中)的温度、通过提供较大剂量的光、或者通过增大层的厚度稍微补偿较低的聚合热。

[0044] 可以使用差示扫描量热仪(DSC,例如具有型号为 S2000 的光热量计附件(PCA)的 TA Instruments Differential Scanning Calorimeter,型号为 Q2000)来测定液体可辐射固化树脂的聚合热。例如,可以将 10mg 样品放入 Tzero 铝锅中。样品应在 30°C 下保持等温 1 分钟来模拟液体可辐射固化树脂的典型固化温度。随后,可以用适当的光源(例如具有适当滤光器(例如 365nm 滤光器)的 200W 汞弧灯)在 500mW/cm² 下照射样品 6 秒。优选地,在 500mW/cm² 下产生大于约 145+/-20J/g 的液体可辐射固化树脂被用在本发明中。然而,产生较少热的液体可辐射固化树脂可以通过增大光的剂量、固化层的厚度、或调整可能影响温度的加成法制造机的多种参数(例如桶的温度或局部加热元件的输出功率)而用在本发明中。

[0045] 聚合的树脂量取决于递送到液体可辐射固化树脂的光的剂量以及固化层的厚度。传递到各区域的能量越高,在液体可辐射固化树脂组合物的该区域引发的聚合将越多。增大量的聚合将使得该区域的温度增大,从而使区域的局部温度被选择性控制。通常,聚合热较低的树脂要求固化层较厚,从而在每层引发更多的聚合,升高所产生的热量水平。类似地,通过本领域众所周知的工作曲线法测定具有较高的临界曝光量(Ec)和较低的穿透深度(Dp)的树脂可能需要较厚的层和/或较高的光剂量来构建,以便获得所需的局部温度来选择性控制三维制品的颜色和/或透明性。

[0046] 局部温度至少部分可以通过调整加成法制造机的各种参数来控制。在一个实施方式中,其中所用特定类型的加成法制造机具有桶(例如立体光刻机),通过调整桶的温度以及调整用于固化液体可辐射固化树脂的光的强度而至少部分地控制温度。在另一个实施方式中,仅通过局部加热元件来控制局部温度。如果不使用立体光刻机,可以调整用于调整树脂温度、光强度的装置、或局部加热元件的设置从而影响树脂的局部温度。在一些立体光刻机上,光强度可以通过增加或减小树脂选定区域的层填充过固化(hatch overcure)来控制。层填充过固化是进入层中的能量的量。被称为层填充过固化的机器设置对于不同的立体光刻机样式和模型可以指不同的设置。立体光刻机利用层填充过固化来计算形成适当层

的光源功率和速度。加成法制造机领域的技术人员知道如何调整加成法制造机,以便在某些区域控制液体可辐射固化树脂的温度和光强度。可以使用单独的光源或多个光源来固化和 / 或加热液体可辐射固化树脂。

[0047] 热敏感视觉效果引发剂的使用具有优于现有技术的多个优点。首先,热敏感视觉效果引发剂可以与混杂固化体系一起使用。混杂固化体系是由自由基光引发剂和阳离子光引发剂以及可自由基聚合组分和可阳离子聚合组分组成的固化体系。当非混杂体系经过辐射以便形成三维制品时,所形成的三维制品具有不期望的物理性能。混杂体系使得三维制品具有优异的机械性能。在用于加成法制造的能在加成法制造工艺中选择性着色的液体可辐射固化树脂的现有技术中(例如美国专利 No. 6, 133, 336),加酸显色的(halochromic)组分可用于实现选择性着色。加酸显色的组分基于 pH 改变颜色。这种组分用于混杂体系时无效,除非它们能被适当地包裹并屏蔽在阳离子聚合期间所存在的酸。如果没有适当地包裹加酸显色的组分(例如在酸不可渗透的微胶囊中),阳离子光引发体系所产生的酸将与加酸显色的组分反应,从而导致加酸显色的组分变色。热致变色的组分可以被制得比某些光敏着色剂或加热显色的着色剂更加酸稳定,因此能在混杂固化体系中起作用。在一个实施方式中,使用非混杂固化体系。在另一个实施方式中,使用混杂体系。在一个实施方式中,响应于液体可辐射固化树脂的聚合期间所产生的酸,热敏感视觉效果引发剂没有经历任何明显的视觉上的颜色或透明性变化。在一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂包含酸不可渗透的微胶囊。在另一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂包含基本上酸不可渗透的微胶囊。

[0048] 第二,与用现有技术的能选择性着色的着色组分相比,用热敏感视觉效果引发剂可以使选择性着色的三维制品中选择性着色的寿命更长。热敏感视觉效果引发剂可以是光敏性的或者可以不是光敏性的,或者与其他光敏着色剂相比光敏性可能较小。使用现有技术中能选择性着色的着色组分被选择性着色的制品通常好像经历渗色过程。此外,固化后随时间的发展,固化后颜色立即发生很大变化。这是因为下列原因而出现:当加酸显色或光敏感的着色剂被暴露于环境光时,着色剂、显影剂或使某些加酸显色着色体系的着色剂活化的光引发剂在环境光下被触发。这将使得随着时间的推移在未着色的部分形成不需要的颜色。使用通常不是光敏的热敏感视觉效果引发剂来选择性着色的制品经受较少的渗色。此外,固化后随时间的发展,该制品具有与刚固化后基本上相同的颜色。在一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂不是光敏的。在另一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂是略微光敏的。

[0049] 在一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂是含有热敏感组分的微胶囊。视觉效果起源可能是光吸收、光反射和 / 或光散射因温度变化而出现。热敏感视觉效果引发剂可以多种化合物的形式存在。有关聚合物的热致变色的介绍可以在 Thermochromic Phenomena in Polymers, © 2008 Arno Seeboth 和 Detlef Löttsch 中找到。关于热致变色化合物的其他信息可以在 Organic Photochromic and Thermochromic Compounds, Volume 2, © 1999 John C. Crano 和 Robert J. Guglielmetti. 中找到。热致变色组分的实例可以在美国专利 Nos. 7, 304, 008、6, 008, 269、和 4, 424, 990、以及 WO/2009/137709 中找到。其他热致变色化合物可以在例如日本专利公开 2005-220201、2007-332232、2003-313453、2001-242249、10-152638、03-076783、03-076786、以及 1522236 中找到。

[0050] 令人惊讶地,热敏感视觉效果引发剂可以掺入液体可辐射固化树脂中而不会使树脂的机械性能显著降低。在一个实施方式中,通过将热敏感视觉效果引发剂混入液体可辐射固化树脂中而将热敏感视觉效果引发剂掺入液体可辐射固化树脂中。在一个实施方式中,通过将液体可辐射固化树脂混入热敏感视觉效果引发剂中而将热敏感视觉效果引发剂掺入液体可辐射固化树脂中。在一个实施方式中,通过含有热敏感视觉效果引发剂的溶剂将热敏感视觉效果引发剂掺入液体可辐射固化树脂中;在另一个实施方式中,不使用溶剂。

[0051] 为了确定用在液体可辐射固化树脂组合物中的热敏感视觉效果引发剂的适当量,可以在固化后对部件进行外观检查。液体可辐射固化树脂中热敏感视觉效果引发剂的量很大程度上是视觉偏好的函数。然而,如果掺入液体可辐射固化树脂组合物中的热敏感视觉效果引发剂的量过大或过小,固化制品的选择性着色部分可能不会显著不同或者固化制品可能不是足够透明或不透明。热敏感视觉效果引发剂的颗粒尺寸降低时,可能需要加入更多的热敏感视觉效果引发剂,以得到具有显著不同的选择性着色/未着色和/或透明/不透明的固化制品的部分。在一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂以小于约5wt%的量存在。在另一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂的量小于约1wt%。在另一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂的量小于约0.5wt%。在另一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂的量小于约0.2wt%。在另一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂的量为约0.2wt%。在另一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂的量为约0.1wt%。在另一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂的量为约0.024wt%。

[0052] 在另一个实施方式中,所存在的热敏感视觉效果引发剂的量为约0.005wt%到约5wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感视觉效果引发剂的量为约0.005wt%到约3wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感视觉效果引发剂的量为约0.005wt%到约2wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感视觉效果引发剂的量为约0.005wt%到约1wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感视觉效果引发剂的量为约0.01wt%到约5wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感视觉效果引发剂的量为约0.05wt%到约5wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感视觉效果引发剂的量为约0.01wt%到约2wt%。

[0053] 在一个实施方式中,将热敏感视觉效果引发剂掺入 Somos® WaterClear® Ultra 10122 液体可辐射固化树脂中。在另一个实施方式中,将热敏感视觉效果引发剂掺入 Somos® WaterShed® XC 11122 液体可辐射固化树脂中。Somos® WaterClear® Ultra 10122 和 Somos® WaterShed® XC11122 是由 DSM Desotech, Inc 制造的液体可辐射固化树脂。完全固化之后, Somos® WaterClear® Ultra 10122 和 Somos® WaterShed® XC 11122 基本上都是无色且透明的。Somos® WaterClear® Ultra 10122 包含 45-70wt% 的环氧化物、10-25wt% 的丙烯酸酯、5-15wt% 的氧杂环丁烷、5-15wt% 的多元醇、5-15wt% 的光引发剂、以及 0-10wt% 的添加剂。Somos® WaterShed® XC 11122 包含 45-70wt% 的环氧化物、5-20wt% 的丙烯酸酯、10-25wt% 的氧杂环丁烷、5-15wt% 的光引发剂、以及 0-10wt% 的添加剂。

[0054] 在一个实施方式中,热敏感视觉效果引发剂是热致变色组分。热致变色组分通常对改变固化三维制品的视觉感知颜色起作用,但该组分可能对固化三维制品的透明性也有一定的影响。US 5500040(通过引用全部结合在本文中)公开了含有微胶囊的热致变色

组分在可通过 UV 光聚合的油墨组合物中的用途。然而,该专利没有提到热致变色组分在用于加成法制造的液体可辐射固化树脂或具有选择性视觉效果的三维制品的生产中的用途。R. A. M. Hikmet 和 R. Polesso 已证明,掺入液体可辐射固化树脂中的胆甾液晶凝胶的反射性能可以通过使液体可辐射固化树脂在不同温度下聚合而控制。通过暴露于某一温度,用所述聚合来锁定已排列的液晶取向,所以随后的温度变化不会明显地改变颜色。请参见 R. A. M. Hikmet 和 R. Polesso,“Patterned Multicolor Switchable Cholesteric Liquid Crystal Gels,”*Advanced Materials*,2002,14,No. 7, April 4,通过引用结合在本文中。没有讨论具有选择性着色区域的固化的三维物体的制备方法。

[0055] 在一个实施方式中,热致变色组分被包含在 Thermolock® 79s Pink to Clear(由 Matsui Shikiso Chemical Co.Ltd. 生产,<http://www.matsui-color.com/>)中。Thermolock® 79s Pink to Clear 是一种含有热致变色组分的油墨。热致变色组分是含有热敏感油墨的微胶囊。Thermolock® 79s Pink to Clear 包含掺入乙基环己烷和其他组分的热致变色组分。Thermolock® 79s Pink to Clear 利用含有隐色染料和其他组分的微胶囊。Thermolock® 79s Pink to Clear 包含约 50-53wt%的乙基环己烷、约 14wt%的热致变色组分、约 15wt%的乙酸-2-丁氧基乙酯、小于 0.1wt%的甲醛、以及其他成分。一旦 Thermolock® 79s Pink to Clear 被暴露于空气中,乙基环己烷将随时间蒸发。在本申请中提到 Thermolock® 79s Pink to Clear 的 wt%时,wt%指的是乙基环己烷的任何大量蒸发之前的 Thermolock® 79s Pink to Clear。在其他实施方式中,热致变色组分从其他颜色转变为透明。例如,所述颜色可以分别为 Thermolock® 79s Blue to Clear、Thermolock® 79s Red to Clear、以及 Thermolock® 79s Green to Clear 中所含的蓝色、红色或绿色。

[0056] 在一个实施方式中,热致变色组分以小于液体可辐射固化树脂的约 5wt%的量存在。在另一个实施方式中,热致变色组分的量小于约 1wt%。在另一个实施方式中,热致变色组分的量小于约 0.5wt%。在另一个实施方式中,热致变色组分的量小于约 0.2wt%。在另一个实施方式中,热致变色组分的量小于约 0.1wt%。在另一个实施方式中,热致变色组分的量为约 0.1wt%。在另一个实施方式中,热致变色组分的量为约 0.024wt%。

[0057] 在另一个实施方式中,所存在的热致变色组分的量为约 0.005wt%到约 5wt%。在另一个实施方式中,所存在的热致变色组分的量为约 0.005wt%到约 3wt%。在另一个实施方式中,所存在的热致变色组分的量为约 0.005wt%到约 2wt%。在另一个实施方式中,所存在的热致变色组分的量为约 0.005wt%到约 1wt%。在另一个实施方式中,所存在的热致变色组分的量为约 0.01wt%到约 5wt%。在另一个实施方式中,所存在的热致变色组分的量为约 0.05wt%到约 5wt%。在另一个实施方式中,所存在的热致变色组分的量为约 0.01wt%到约 2wt%。

[0058] 当温度经历一定的增大时,Thermolock® 79s Pink to Clear 从第一颜色变为无色。Thermolock® 79s Pink to Clear 的活化温度为约 65°C,锁定温度为约 79°C。一旦达到锁定温度,通过使温度降至约 -10°C 可以使颜色变化逆转。在一个实施方式中,使用不可逆地改变颜色的热致变色组分。在另一个实施方式中,掺入液体可辐射固化树脂的热致变色组分能够因为温度的一定增大而从第一颜色变为第二颜色。在另一个实施方式中,热致变色组分能够因为温度的一定增大而从无色变为第一颜色。

[0059] 在一个实施方式中,Thermolock® 79s Pink to Clear 与可商购的 Somos®

WaterClear® Ultra 10122 液体可辐射固化树脂组合。在另一个实施方式中, Thermolock® 79s Pink to Clear 与可商购的 Somos® WaterShed® XC 11122 液体可辐射固化树脂组合。在另一个实施方式中, Thermolock® 79s Pink to Clear 与填充的液体可辐射固化树脂组合。填充的树脂是包含大量填料的液体可辐射固化树脂并且固化之后通常是不透明的或基本上不透明。在一个实施方式中, Thermolock® 79s Pink to Clear 以小于液体可辐射固化树脂组合物的 5wt% 的量存在。在另一个实施方式中, Thermolock® 79s Pink to Clear 的量小于约 1wt%。在另一个实施方式中, Thermolock® 79s Pink to Clear 的量为约 0.3wt%。图 1 和 2 显示了由 99.7wt% Somos® WaterShed® XC 11122 和 0.3wt% Thermolock® 79s Pink to Clear 的液体可辐射固化树脂组合物制成的固化三维制品。

[0060] 在一个实施方式中, 热致变色组分被包含在 Thermolock® 80s 中, Thermolock® 80s 是一种可商购的含有热致变色组分、填料和其他颜料的油墨。Thermolock® 80s 购自 Matsui Shikiso Chemical Co.Ltd., 并且是 Thermolock® Marker 80 (也购自 Matsui Shikiso Chemical Co.Ltd.) 中所用的油墨。Thermolock® 80s 含有与 Thermolock® 79s Pink to Clear 相同的热致变色组分, 但还掺入其他颜料以完成从红色到黄色的可见的颜色变化。

[0061] 可以将 Thermolock® 80s 掺入液体可辐射固化树脂中。可以得到可商购的 Thermolock® Marker 80。可以通过使用例如刀片将记号笔拆开。然后可以取出记号笔的笔头, 并提取油墨。随后可以将油墨倒入液体可辐射固化树脂中。根据批量大小可能需要不止一个 Thermolock® Marker 80。液体可辐射固化树脂和 Thermolock® 80s 可以通过混合而组合。

[0062] 在一个实施方式中, Thermolock® 80s 与可商购的 Somos® WaterClear® Ultra 10122 液体可辐射固化树脂组合。在另一个实施方式中, Thermolock® 80s 与可商购的 Somos® WaterShed® XC 11122 液体可辐射固化树脂组合。Somos® WaterClear® Ultra 10122 液体可辐射固化树脂和 Somos® WaterShed® XC 11122 液体可辐射固化树脂在完全固化之后基本上是透明的。在另一个实施方式中, Thermolock® 80s 与填充的液体可辐射固化树脂组合。在一个实施方式中, Thermolock® 80s 以小于液体可辐射固化树脂组合物的 5wt% 的量存在。在另一个实施方式中, Thermolock® 80s 的量小于约 1wt%。在另一个实施方式中, Thermolock® 80s 的量为约 0.3wt%。

[0063] 在另一个实施方式中, 液体可辐射固化树脂包含至少一种热敏感透明改性剂 (其也可以是热致变色组分)。热敏感透明改性剂可以通过改变光如何通过三维制品而起作用。这种光散射效应使得物体在某些部分变得不透明或基本上不透明。如果三维制品在热敏感透明改性剂未活化的部分是透明且无色的, 那么制品在透明性已经改变的部分可能看起来是白色的。这是因为在观察者看来透明性的改变使光反射回来, 所以产生白色。根据掺入液体可辐射固化树脂的热敏感不透明改性剂的量、或液体可辐射固化树脂的局部温度可以控制透明性的降低。

[0064] 在一个实施方式中, 热敏感透明改性剂是热可膨胀微球, 以约 0.005wt% 到约 5wt% 的量存在。达到热可膨胀微球的活化温度时, 热可膨胀微球便膨胀。膨胀导致穿过三维制品的光发生散射, 在三维制品上产生越来越多的不透明外观。在液体可辐射固化树脂

固化期间通过控制其局部温度,可以选择性控制不透明外观。

[0065] 在一个实施方式中,热敏感透明改性剂是热可膨胀微球。在一个实施方式中,热可膨胀微球是由 AkzoNobel NV 生产的未膨胀微球产品。请参见 <http://www.akzonobel.com/expancel/>。各种可膨胀微球及其生产的详细描述可以在例如 U. S. Pat. Nos. 3, 615, 972, 3, 945, 956, 4, 287, 308, 5, 536, 756, 6, 235, 800, 6, 235, 394 and 6, 509, 384, EP 486080, EP 1054034, EP 1288272 和 EP1408097, WO 2004/072160, 以及日本专利申请公开 No. 1987-286534 中找到。在一个实施方式中,热可膨胀微球是干燥的未膨胀的微球。在一个实施方式中,热敏感透明改性剂是 Expancel® 031DU 40。在另一个实施方式中,热敏感透明改性剂是 Expancel® 820DU 40。对于 Expancel® 系列可膨胀微球来说,活化温度和锁定温度是相同的。Expancel® 031DU 40 和 Expancel® 820DU 40 的活化和锁定温度为约 75°C,最大活化和锁定温度为约 115°C。在另一个实施方式中,热敏感透明改性剂是 Expancel® 551DU 40。Expancel® 551DU 40 的活化和锁定温度为约 95-100°C,最大活化和锁定温度为约 139-147°C。

[0066] 之前热可膨胀微球已用在用于形成三维物体的液体可辐射固化树脂中。请参见日本专利申请公开 2-116537。热可膨胀微球已被用于控制三维物体形成时的翘曲或收缩。该日本专利申请讨论了热可膨胀微球在液体可辐射固化树脂中的用途,讨论了在固化期间向树脂添加热能以便引发适当量的膨胀。没有有关仅在某些区域引发热可膨胀微球的膨胀或在某些位置选择性控制微球的膨胀从而产生选择性透明制品的视觉效果讨论。同样,没有提到在聚合期间控制液体可辐射固化树脂的局部温度,从而仅在固化的三维物体的某些区域引发热膨胀。可折叠 (collapsible) 微球在液体可辐射固化树脂中的使用也是已知的,从而在熔模铸造应用中在三维物体上控制温度效应。请参见例如 US 5176188 和 US 5364889,二者均转让给 DSM IP Assets BV。

[0067] 掺入液体可辐射固化树脂的热敏感透明改性剂的量取决于微球的尺寸。微球较小时,需要包含较大量的热敏感透明改性剂以完成透明的选择性变化。在另一个实施方式中,热敏感透明改性剂以小于液体可辐射固化树脂的约 5wt% 的量存在。在另一个实施方式中,热敏感透明改性剂的量小于约 1wt%。在另一个实施方式中,热敏感透明改性剂的量为约 0.5wt%。在另一个实施方式中,热敏感透明改性剂的量小于约 0.5wt%。在另一个实施方式中,热敏感透明改性剂的量为约 0.1wt%。在另一个实施方式中,热敏感透明改性剂的量为约 0.005wt% 到约 0.25wt%。

[0068] 在另一个实施方式中,所存在的热敏感透明改性剂的量为约 0.005wt% 到约 5wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感透明改性剂的量为约 0.005wt% 到约 3wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感透明改性剂的量为约 0.005wt% 到约 2wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感透明改性剂的量为约 0.005wt% 到约 1wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感透明改性剂的量为约 0.01wt% 到约 5wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感透明改性剂的量为约 0.05wt% 到约 5wt%。在另一个实施方式中,所存在的热敏感透明改性剂的量为约 0.01wt% 到约 2wt%。

[0069] 在一个实施方式中,将热敏感透明改性剂掺入基本上透明的液体可辐射固化树脂中。在另一个实施方式中,将热敏感透明改性剂掺入基本上透明且无色的液体可辐射固化树脂中。图 3 和图 4 显示了两个示例性组合物,其中热敏感透明改性剂被掺入基本上透明且

无色的液体可辐射固化树脂中。在图 3 和图 4 中,用于固化所描绘的三维物体的液体可辐射固化树脂包含约 0.1wt% 的 Expancel 031DU 40 和约 99.9wt% 的 Somos® WaterClear® Ultra 10122。在图 3 中,牙齿的白色外形是通过在这些区域实现热敏感透明改性剂的活化温度而产生。类似地,在图 4 中,手上骨头的白色外形是通过在这些区域实现热敏感透明改性剂的活化温度而产生。

[0070] 在另一个实施方式中,多于一种热敏感视觉效果引发剂被掺入液体可辐射固化树脂中。在一个实施方式中,多于一种热敏感视觉效果引发剂中的每一种均具有相同的活性温度和 / 或锁定温度。在另一个实施方式中,多于一种热敏感视觉效果引发剂中的至少一种具有不同于其他热敏感视觉效果引发剂的活化温度和 / 或锁定温度。在该实施方式中,附加的颜色和 / 或透明性通过下列方法实现:控制树脂的温度,在一些仅有某些热敏感视觉效果引发剂的区域中活化颜色和 / 或透明性变化、添加颜色和 / 或不透明、或消除颜色和 / 或不透明,同时在其他具有所有的热敏感视觉效果引发剂或者没有任何热敏感视觉效果引发剂的区域中活化颜色和 / 或透明性变化、添加颜色和 / 或不透明、或消除颜色和 / 或不透明。固化之前液体可辐射固化树脂的颜色和 / 或透明性与固化的三维制品的任何部分的颜色和 / 或透明性可以相同或者可以不同。

[0071] 根据本发明的一个实施方式,液体可辐射固化树脂包含热敏感视觉效果引发剂、可自由基聚合的组分、以及能引发自由基聚合的光引发体系。在另一个实施方式中,液体可辐射固化树脂包含热敏感视觉效果引发剂、可阳离子聚合的组分、以及能引发阳离子聚合的光引发体系。在另一个实施方式中,液体可辐射固化树脂包含热敏感视觉效果引发剂、可自由基聚合的组分、能引发自由基聚合的光引发体系、可阳离子聚合的组分、以及能引发阳离子聚合的光引发体系。

[0072] 根据本发明的一个实施方式,本发明的液体可辐射固化树脂包含至少一种可自由基聚合的组分(即,通过自由基引发而进行聚合的组分)。可自由基聚合的组分是单体、低聚物、和 / 或聚合物;它们是单官能或多官能的材料,即,具有 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 或更多个可通过自由基引发而聚合的官能团,可以包含脂肪族、芳香族、脂环族、芳基脂肪族、杂环片段、或其任意组合。多官能材料的实例包括树枝状聚合物,例如树形大分子、线性树枝状聚合物、高支化聚合物、超支化聚合物、星形支化的聚合物、和超接枝的聚合物;参见 US 2009/0093564A1。树枝状聚合物可以包含一种类型可聚合官能团或不同类型的可聚合官能团,例如丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯官能团。

[0073] 可自由基聚合的组分包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸三环癸基酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸 4-丁基环己基酯、丙烯酸吗啉、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丁基酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异冰酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、丙烯酸己内酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲

基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八酯、异硬脂醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸丁氧乙基酯、(甲基)丙烯酸乙氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苜酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、 β -(甲基)丙烯酸羧乙酯、邻苯二甲酸(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸丁基氨基甲酰基乙酯、N-异丙基(甲基)丙烯酰基氟化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 7-氨基-3,7-二甲基辛基酯。

[0074] 多官能的可自由基聚合的组分的实例包括具有(甲基)丙烯酰基的那些,例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、二环戊烯二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙基)氧]乙基]-5-乙基-1,3-二噁烷-5-基]甲基丙烯酸酯、3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧螺[5.5]十一烷二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、磷酸单(甲基)丙烯酸酯和磷酸二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸酯 C₇-C₂₀ 烷基酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三环癸二基二甲基二(甲基)丙烯酸酯以及前面任何一种单体的烷氧基化的变体(例如乙氧基化和/或丙氧基化的),还有环氧乙烷或环氧丙烷与双酚 A 的加合物的二醇的二(甲基)丙烯酸酯,以及环氧乙烷或环氧丙烷与氢化双酚 A 的加合物的二醇的二(甲基)丙烯酸酯,环氧(甲基)丙烯酸酯(其为双酚 A 二缩水甘油基醚与(甲基)丙烯酸酯加合物),聚烷氧基化的双酚 A 的二丙烯酸酯,三乙二醇二乙基醚,羟乙基丙烯酸酯的加合物。

[0075] 根据一个实施方式,多官能组分的多官能(甲基)丙烯酸酯可以包含全甲基丙烯酰基、全丙烯酰基、或甲基丙烯酰基与丙烯酰基的任意组合。在一个实施方式中,可自由基聚合的组分选自自由下列组成的组:双酚 A 二缩水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化的双酚 A 或双酚 F 二(甲基)丙烯酸酯、二环戊二烯二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙基)氧]乙基]-5-乙基-1,3-二噁烷-5-基]甲基丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、和丙氧基化的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、及其任意组合。

[0076] 在另一个实施方式中,可自由基聚合的组分选自自由下列组成的组:双酚 A 二缩水甘油基醚二丙烯酸酯、二环戊二烯二甲醇二丙烯酸酯、[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙基)氧]乙基]-5-乙基-1,3-二噁烷-5-基]甲基丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、和丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、及其任意组合。

[0077] 在一些具体的实施方式中,本发明的液体可辐射固化树脂包含双酚 A 二缩水甘油

醚二(甲基)丙烯酸酯、二环戊二烯二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、和/或丙氧基化的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯中的一种或更多种,更具体地包含双酚 A 二缩水甘油醚二丙烯酸酯、二环戊二烯二甲醇二丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯、丙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、和/或丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯中的一种或更多种。

[0078] 液体可辐射固化树脂组合物可以包含任意适当量的可自由基聚合组分,例如,在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 95 重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 50 重量%;在其他实施方式中,占组合物重量的约 5 重量%到约 25 重量%。

[0079] 在所有实施方式中,本发明的液体可辐射固化树脂组合物包含光引发体系。光引发体系可以是自由基光引发剂或阳离子光引发剂或同一分子上既含有自由基引发功能又含有阳离子引发功能的光引发剂。光引发剂是因光的作用或光作用与增感染料的电子激发的协同作用而发生化学变化而产生自由基、酸或碱中的至少一种的化合物。

[0080] 通常,自由基光引发剂分成:通过裂解形成自由基的光引发剂,其被称为“Norrish I 型”;和通过夺氢形成自由基的光引发剂,其被称为“Norrish II 型”。Norrish II 型光引发剂需要氢供体,该氢供体起到自由基源的作用。由于引发是基于双分子反应,所以 Norrish II 型光引发剂通常比基于自由基的单分子形成的 Norrish I 型光引发剂慢。另一方面,Norrish II 型光引发剂在近紫外光谱区域具有更好的光吸收性能。芳族酮(例如二苯甲酮、噻吨酮类、苯偶酰和醌类)在氢供体(例如醇、胺或硫醇)的存在下光解,导致从羰基化合物中产生的自由基(羰游离基型自由基)的形成和另一个得自氢供体的自由基。乙烯基单体的光聚合通常是由氢供体产生的自由基来引发。由于空间位阻和未成对电子的离域作用,羰自由基通常不与乙烯基单体反应。

[0081] 为了成功地配制液体可辐射固化树脂组合物,需要检查组合物中存在的光引发剂的波长敏感性,从而确定它们是否能通过被选择来固化组合物的方法和辐射波长活化。

[0082] 根据实施方式,液体可辐射固化树脂组合物包含至少一种自由基光引发剂,例如选自自由下列组成的组中的那些:苯甲酰基氧化膦、芳基酮、二苯甲酮类、羟基化的酮、1-羟基苯基酮、缩酮(醛)、茂金属、及其任意组合。

[0083] 在一个实施方式中,液体可辐射固化树脂组合物包含至少一种选自自由下列组成的组中的自由基光引发剂:如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-吗啉代丙酮-1,2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮和 4,4'-双(N,N'-二甲氨基)二苯甲酮(米蚩酮)、二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、二甲氧基二苯甲酮、1-羟基环己基苯基甲酮、苯基(1-羟基异丙基)甲酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮、4-异丙基苯基(1-羟基异丙基)甲酮、低聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]、樟脑醌、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、4,4'-双(N,N'-二乙氨基)二苯甲酮、苯偶酰二甲基缩酮、双(η 5-2-4-环戊二烯-1-基)双[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]钛、及其任意组合。

[0084] 对于发射 300-475nm 波长范围的光源(具体为在 365nm、390nm 或 395nm 处发射

的那些),在该区域内吸收的适当的自由基光引发剂的实例包括:苯甲酰基氧化膦,诸如 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦(来自 BASF 的 Lucirin TPO)和 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基氧化膦(来自 BASF 的 Lucirin TPO-L)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(来自 Ciba 的 Irgacure 819 或 BAPO)、2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-吗啉丙酮-1(来自 Ciba 的 Irgacure 907)、2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮(来自 Ciba 的 Irgacure 369)、2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮(来自 Ciba 的 Irgacure 379)、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚(来自 Chitec 的 Chivacure BMS)、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(来自 Chitec 的 Chivacure EMK)和 4,4'-双(N,N'-二甲氨基)二苯甲酮(米蚩酮)。其混合物也是适合的。

[0085] 此外,光敏剂可与光引发剂结合使用,以采用在这个波长范围内发射的光源实现固化。适当光敏剂的实例包括:蒽醌类,诸如 2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌和 2-戊基蒽醌,噻吨酮类和咕吨酮类,诸如异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、和 1-氯-4-丙氧基噻吨酮,甲基苯甲酰基甲酸酯(来自 Ciba 的 Darocur MBF)、甲基-2-苯甲酰基苯甲酸酯(来自 Chitec 的 Chivacure OMB)、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚(来自 Chitec 的 Chivacure BMS)、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(来自 Chitec 的 Chivacure EMK)。

[0086] UV 光源可以被设计成能够发射较短波长的光。对于在约 100nm 至约 300nm 的波长处发射的光源来说,与光引发剂一起使用光敏剂是有利的。当配方中存在之前所列的那些光敏剂时,可以使用在较短波长处吸收的其他光引发剂。这种光引发剂的实例包括:二苯甲酮类,诸如二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮和二甲氧基二苯甲酮;和 1-羟基苯基甲酮类,诸如 1-羟基环己基苯基甲酮、苯基(1-羟基异丙基)甲酮、2-羟基-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-甲基-1-丙酮、和 4-异丙基苯基(1-羟基异丙基)甲酮、苯偶酰二甲基缩酮和低聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮](来自 Lamberti 的 Esacure KIP 150)。

[0087] 光源还可以设计成发射可见光。对于发射波长为约 475nm 至约 900nm 光的光源来说,适当的自由基光引发剂的实例包括:樟脑醌、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(来自 Chitec 的 Chivacure EMK)、4,4'-双(N,N'-二甲氨基)二苯甲酮(米蚩酮)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(来自 Ciba 的 Irgacure 819 或 BAPO);茂金属类,诸如双(η^5 -2-4-环戊二烯-1-基)双[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]钛(来自 Ciba 的 Irgacure784);和来自 Spectra Group Limited Inc. 的可见光光引发剂,诸如 H-Nu470、H-Nu-535、H-Nu-635、H-Nu-Blue-640、和 H-Nu-Blue-660。

[0088] 液体可辐射固化树脂组合物可以包含任意适当量的自由基光引发剂,例如,在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 15 重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 10 重量%;在其他实施方式中,占组合物重量的约 1 到约 5 重量%。在其他实施方式中,自由基光引发剂以占组合物总重的约 1 重量%到约 8 重量%的量存在,更优选占组合物总重的约 1 重量%到约 6 重量%。

[0089] 根据一个实施方式,本发明的液体可辐射固化树脂组合物包含至少一种可阳离子聚合的组分,即,通过阳离子引发或在生酸剂的存在下进行聚合的组分。可阳离子聚合的组

分可以是单体、低聚物和 / 或聚合物, 并且可以包含脂肪族、芳香族、脂环族、芳基脂肪族、杂环的片段、及其任意组合。合适的环醚化合物可以包含环醚基作为侧基或形成脂环族或杂环族环系的一部分的基团。

[0090] 可阳离子聚合的组分选自由下列组成的组: 环醚化合物、环状缩醛化合物、环状硫醚化合物、螺环原酸酯化合物、环状内酯化合物、乙烯基醚化合物、及其任意组合。

[0091] 可阳离子聚合的组分的实例包括环醚化合物, 例如环氧化合物和氧杂环丁烷; 环状内酯化合物; 环状缩醛化合物; 环状硫醚化合物; 螺环原酸酯化合物; 乙烯基醚化合物。可阳离子聚合的组分的具体例子包括双酚 A 二缩水甘油醚, 双酚 F 二缩水甘油醚, 双酚 S 二缩水甘油醚, 溴化双酚 A 二缩水甘油醚, 溴化双酚 F 二缩水甘油醚, 溴化双酚 S 二缩水甘油醚, 环氧线性酚醛树脂, 氢化双酚 A 二缩水甘油醚, 氢化双酚 F 二缩水甘油醚, 氢化双酚 S 二缩水甘油醚, 3,4- 环氧环己基甲基 -3', 4'- 环氧环己烷羧酸酯, 2-(3,4- 环氧环己基 -5,5- 螺 -3,4- 环氧) 环己烷 -1,4- 二氧六环, 二 (3,4- 环氧环己基甲基) 己二酸酯, 乙烯基环己烯氧化物, 4- 乙烯基环氧环己烷, 二氧化乙烯基环己烯, 氧化苧烯, 二氧化苧烯, 二 (3,4- 环氧 -6- 甲基环己基甲基) 己二酸酯, 3,4- 环氧 -6- 甲基环己基甲基 -3', 4'- 环氧 -6'- 甲基环己烷羧酸酯, ϵ - 己内酯改性的 3,4- 环氧环己基甲基 -3', 4'- 环氧环己烷羧酸酯, 三甲基己内酯改性的 3,4- 环氧环己基甲基 -3', 4'- 环氧环己烷羧酸酯, β - 甲基 - δ - 戊内酯改性的 3,4- 环氧环己基甲基 -3', 4'- 环氧环己烷羧酸酯, 亚甲基双 (3,4- 环氧环己烷), 双环己基 -3,3'- 环氧化物, 具有连接键 -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -C(CH₃)₂-, -CBr₂-, -C(CBr₃)₂-, -C(CF₃)₂-, -C(CCl₃)₂-, 或 -CH(C₆H₅)- 的二 (3,4- 环氧环己基), 二环戊二烯二环氧化物, 乙二醇的二 (3,4- 环氧环己基甲基) 醚, 乙撑双 (3,4- 环氧环己烷羧酸酯), 环氧六氢邻苯二甲酸二辛酯, 环氧六氢 - 邻苯二甲酸二 -2- 乙基己基酯, 1,4- 丁二醇二缩水甘油醚, 1,6- 己二醇二缩水甘油醚, 新戊二醇二缩水甘油醚, 甘油三缩水甘油醚, 三羟甲基丙烷三缩水甘油醚, 聚乙二醇二缩水甘油醚, 聚丙二醇二缩水甘油醚, 通过一种或更多种氧化烯烃与脂肪族多元醇 (例如乙二醇、丙二醇和甘油) 加成得到的聚醚多元醇的多缩水甘油醚, 脂肪族长链二元酸的二缩水甘油酯, 脂肪族高级醇的单缩水甘油醚, 苯酚、甲酚、丁基苯酚或通过氧化烯烃与这些化合物加成得到的聚醚多元醇的单缩水甘油醚, 高级脂肪酸的缩水甘油酯, 环氧化大豆油, 环氧丁基硬脂酸酯, 环氧辛基硬脂酸酯, 环氧化亚麻籽油, 环氧化聚丁二烯, 1,4- 双 [(3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲氧基) 甲基] 苯, 3- 乙基 -3- 羟甲基氧杂环丁烷, 3- 乙基 -3- (3- 羟丙基) 氧甲基氧杂环丁烷, 3- 乙基 -3- (4- 羟丁基) 氧甲基氧杂环丁烷, 3- 乙基 -3- (5- 羟戊基) 氧甲基氧杂环丁烷, 3- 乙基 -3- 苯氧基甲基氧杂环丁烷, 二 (1- 乙基 (3- 氧杂环丁烷基) 甲基) 醚, 3- 乙基 -3- ((2- 乙基己氧基) 甲基) 氧杂环丁烷, 3- 乙基 -3- ((三乙氧基甲硅烷基) 丙氧基甲基) 氧杂环丁烷, 3- (甲基) 烯丙氧基甲基 -3- 乙基氧杂环丁烷, (3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲氧基) 甲基苯, 4- 氟 -[1-(3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲氧基) 甲基] 苯, 4- 甲氧基 -[1-(3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲氧基) 甲基] 苯, [1-(3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲氧基) 乙基] 苯基醚, 异丁氧甲基 (3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲基) 醚, 2- 乙基己基 (3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲基) 醚, 乙基二乙二醇 (3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲基) 醚, 二环戊二烯 (3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲基) 醚, 二环戊烯基氧乙基 (3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲基) 醚, 二环戊烯基 (3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲基) 醚, 四氢糠基 (3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷基甲基) 醚, 2- 羟乙基 (3- 乙基 -3- 氧杂环丁烷

基甲基)醚,2-羟丙基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚,及其任意组合。可阳离子聚合的多官能材料的实例包括树枝状聚合物,例如具有环氧或氧杂环丁烷官能团的树形大分子、线性树枝状聚合物、高支化聚合物、超支化聚合物、星形支化的聚合物、和超接枝的聚合物。树枝状聚合物可以包含一种类型可聚合官能团或不同类型的可聚合官能团,例如环氧官能团和氧杂环丁烷官能团。

[0092] 在本发明的一些实施方式中,可阳离子聚合的组分是至少一种选自自由脂环族环氧化物和氧杂环丁烷组成的组中的组分。在一个具体的实施方式中,可阳离子聚合的组分是氧杂环丁烷,例如含有2或更多于2个氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷。在另一个具体的实施方式中,可阳离子聚合的组分是脂环族环氧化物,例如具有2个或更多于2个环氧基的脂环族环氧化物。

[0093] 在一个具体的实施方式中,环氧化物是3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧环己烷羧酸酯(从Daicel Chemical可得的CELLOXIDE™2021P,或从Dow Chemical获得的CYRACURE™ UVR-6105),氢化的双酚A-表氯醇基环氧树脂(从Hexion可得的EPONOX™ 1510),1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚(从Hexion可得的HELOXY™ 107),二环己烷二环氧化物和纳米二氧化硅的混合物(可作为NANOPOX™得到)以及它们的任意组合。

[0094] 上述可阳离子聚合的化合物可以单独使用或两种或更多种组合使用。

[0095] 液体可辐射固化树脂组合物可以包含任意适当量的可阳离子聚合组分,例如,在某些实施方式中,占组合物重量的至多约95重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的至多约50重量%;在其他实施方式中,占组合物重量的约5到约25重量%。在其他实施方式中,可阳离子聚合组分的量占组合物总重的约10重量%到约80重量%。

[0096] 根据一个实施方式,液体可辐射固化树脂组合物可聚合组分既可通过自由基聚合又可通过阳离子聚合。这种可聚合组分的实例为乙烯基氧基化合物,例如选自下列组成的组的化合物:二(4-乙烯基氧基丁基)间苯二甲酸酯、三(4-乙烯基氧基丁基)偏苯三酸酯、及其组合。

[0097] 根据一个实施方式,液体可辐射固化树脂组合物包含光引发体系,所述光引发体系是既有阳离子引发功能又有自由基引发功能的光引发剂。根据一个实施方式,液体可辐射固化树脂组合物包含阳离子光引发剂。阳离子光引发剂在光辐照下产生光酸(photoacid)。它们在辐照下产生Brönsted酸或Lewis酸。

[0098] 阳离子光引发剂三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐得自Bayer/Ciba。三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐可被用作可光固化组合物中存在的唯一的阳离子光引发剂或者与其他阳离子光引发剂组合。在一个实施方式中,三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐与铈镨酸盐型光引发剂组合使用。

[0099] 在一个实施方式中,可以使用任何合适的阳离子光引发剂,例如选自下列组成的组中的那些:镨盐、卤镨盐、氧碘盐(iodosyl salt)、硒盐、铈盐、氧化铈盐、重氮盐、茂金属盐、异喹啉盐、磷盐、钽盐、环庚三烯阳离子盐(tropylium salt)、二烷基苯甲酰甲基铈盐、噻喃镨盐(thiopyrilium salt)、二芳基碘镨盐、三芳基铈盐、铈镨酸盐、二茂铁、二(环戊二烯基铁)芳烃盐化合物、环己烯氧化物化合物、吡啶镨盐、及其任意组合。镨盐(例如碘镨盐、铈盐和二茂铁)的优点为,它们是热稳定的。因而,撤除辐射光之后,任何残留的光引发剂都不会继续引起固化。阳离子光引发剂提供的优点为,它们对气氛中存在的氧气不

敏感。

[0100] 本发明的液体可辐射固化树脂组合物包含至少一种阳离子光引发剂,其中阳离子光引发剂选自由下列组成的组:芳族重氮盐、芳族铈盐、芳族碘鎓盐、茂金属基化合物、芳族磷盐和硅烷醇铝络合物、及其任意组合。在一个实施方式中,阳离子光引发剂选自由下列组成的组:芳族铈盐、芳族碘鎓盐、茂金属基化合物、及其任意组合。在另一个实施方式中,阳离子光引发剂选自由下列组成的组:三芳基铈盐、二芳基碘鎓盐、茂金属基化合物、及其任意组合。

[0101] 在一个具体的实施方式中,阳离子光引发剂具有选自由下列组成的组中的阴离子: BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、全氟代烷基磺酸根、全氟代烷基磷酸根、和碳硼烷阴离子。

[0102] 在一个实施方式中,阳离子光引发剂具有选自由下列组成的组中的阳离子:芳族铈盐、芳族碘鎓盐、茂金属基化合物,其至少具有选自由下列组成的组中的阴离子: SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、全氟代烷基磺酸根、全氟代烷基磷酸根、和 $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6)^-$ 。

[0103] 在一个具体的实施方式中,阳离子光引发剂是基于芳族铈盐的阳离子光引发剂,选自由下列组成的组:4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二苯基铈六氟铈酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-羟基乙氧基苯基)铈六氟铈酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氯苯基)铈六氟铈酸盐、4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯硫基苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-甲基苯基)铈六氟铈酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-羟乙基苯基)铈六氟铈酸盐、4-[4-(4-羟基乙氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐、4-[4-(4-羟基乙氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铈六氟铈酸盐、4-[4-(4-羟基乙氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-羟基乙氧基苯基)铈六氟铈酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-甲氧基乙氧基苯基)铈六氟铈酸盐、4-[4-(3-甲氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铈六氟铈酸盐、4-[4-(3-甲氧基羰基)苯基硫]苯基二苯基铈六氟铈酸盐、4-[4-(2-羟甲基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铈六氟铈酸盐、4-[4-(4-甲基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐、4-[4-(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐、4-[4-(4-氟苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐、4-[4-(2-甲氧基羰基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐、二[4-(二苯基铈)苯基]硫醚二(六氟磷酸盐)、二[4-(二苯基铈)苯基]硫醚二(四氟磷酸盐)、二[4-(二苯基铈)苯基]硫醚四(五氟苯基)硼酸盐、二苯基-4-(苯基硫)苯基铈六氟磷酸盐、二苯基-4-(苯基硫)苯基铈四氟硼酸盐、二苯基-4-(苯基硫)苯基铈四(五氟苯基)硼酸盐、三苯基铈六氟磷酸盐、三苯基铈六氟铈酸盐、三苯基铈四氟硼酸盐、三苯基铈四(五氟苯基)硼酸盐、二[4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铈)苯基]硫醚二(六氟磷酸盐)、二[4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铈)苯基]硫醚二(四氟硼酸盐)、以及二[4-(二(4-(2-羟基乙氧基))苯基铈)苯基]硫醚四(五氟苯基)硼酸盐、及其任意组合。

[0104] 在另一个实施方式中,阳离子光引发剂是基于芳族碘鎓的阳离子光引发剂,选自由下列组成的组:二苯基碘鎓六氟磷酸盐、二苯基碘鎓六氟铈酸盐、二苯基碘鎓四氟硼酸盐、二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐、双(十二烷基苯)碘鎓六氟磷酸盐、双(十二烷基苯)碘鎓六氟铈酸盐、双(十二烷基苯)碘鎓四氟硼酸盐、双(十二烷基苯)四(五氟苯

基)硼酸盐、4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎓六氟磷酸盐、4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎓六氟铯酸盐、4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎓四氟硼酸盐、4-甲基苯基-4-(1-甲基乙基)苯基碘鎓六氟磷酸盐四(五氟苯基)硼酸盐、及其任意组合。

[0105] 在某些实施方式中,阳离子光引发剂选自自由下列组成的组:4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二苯基铈、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-羟基乙氧基苯基)铈、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氟苯基)铈、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氯苯基)铈、4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈、4-[4-(2-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈、(4-硫苯氧基苯基)二苯基铈、S, S, S', S' -四苯基硫双(4,1-亚苯基)二铈、三苯基铈、(氯苯基)二苯基铈、氯[S-(苯基)噻蒽鎓]、S-(苯基)噻蒽鎓、二苯基-4-(4'-硫苯氧基)硫苯氧基苯基铈、苯基(4-硫苯氧基苯基)铈、S-(4-硫苯氧基苯基)噻蒽鎓、以及(硫二-4,1-亚苯基)双[双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]铈、三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈、双(4-十二烷基苯)碘鎓、[4-[(2-羟基四癸基)氧]苯基]苯基碘鎓、(4-甲基苯基)[4-[[2-[[[3-(三氟甲基)苯基]氨基]羰基]氧]四癸基]氧]苯基]碘鎓、双(4-十二烷基苯)碘鎓、[4-(1-甲基乙基)苯基](4-甲基苯基)碘鎓的四(五氟苯基)硼酸盐或六氟铯酸盐,及其任意组合。

[0106] 在一个示例性实施方式中,液体可辐射固化树脂组合物包含选自自由下列组成的组中的阳离子光引发剂:三芳基铈 SbF_6^- 、三芳基铈硼酸盐、三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐、二芳基碘鎓硼酸盐、碘鎓[4-(1-甲基乙基)苯基](4-甲基苯基)-四(五氟苯基)硼酸盐、及其任意组合。非亲核阴离子充当抗衡离子。这种阴离子的实例包括 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$,全氟代烷基磺酸根、全氟代烷基磷酸根、和碳硼烷阴离子(例如 $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6)^-$)。

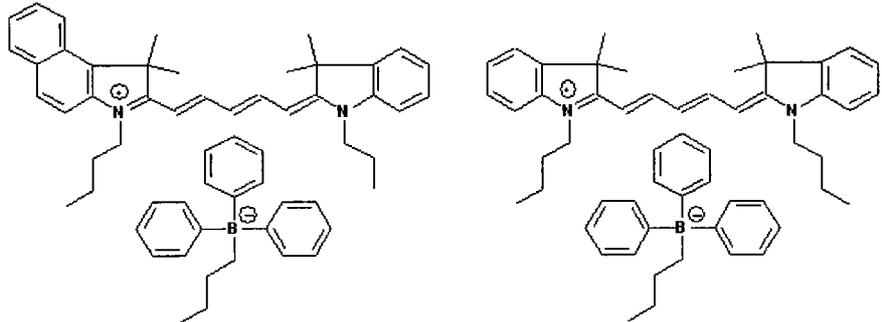
[0107] 可用于在 300-475nm(特别是 365nm)的 UV 光下固化而不用敏化剂的阳离子光引发剂的实例包括 4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铯酸盐、4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐、以及三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐。

[0108] 在一些实施方式中,理想的是,液体可辐射固化树脂组合物包含光敏剂。术语“光敏剂”用于表示任何能增大光引发聚合的速度或使聚合发生的波长移动的物质;参见 G. Odian 的教科书, Principles of Polymerization, 第 3 版, 1991, 第 222 页。光敏剂的实例包括选自自由下列组成的组中的那些:甲酮类、咕吨酮类(xanthone)、茈萘醇、葱、茈萘、醌类、氧杂葱酮类(xanthone)、噻吨酮类、苯甲酰基酯(benzoyl ester)、二苯甲酮、及其任意组合。特别合适的光敏剂包括选自自由下列组成的组中的那些:[4-[(4-甲基苯基)硫]苯基]苯甲酮、异丙基-9H-噻吨-9-酮、1-茈萘醇、9-(羟甲基)葱、9,10-二乙氧基葱、9,10-二甲氧基葱、9,10-二丙氧基葱、9,10-二丁氧基葱、9-葱甲醇乙酸酯、2-乙基-9,10-二甲氧基葱、2-甲基-9,10-二甲氧基葱、2-叔丁基-9,10-二甲氧基葱、2-乙基-9,10-二乙氧基葱和 2-甲基-9,10-二乙氧基葱、葱;葱醌类、2-甲基葱醌、2-乙基葱醌、2-叔丁基葱醌、1-氯葱醌、2-戊基葱醌;噻吨酮类和咕吨酮类,异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、1-氯-4-丙氧基噻吨酮;甲基苯甲酰基甲酸酯、甲基-2-苯甲酰基苯甲酸酯、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮,及其任意组合。

[0109] 此外,光敏剂可与光引发剂组合以实现用发射 300-475nm 波长范围的光源的固

化。适当的光引发剂的实例包括：葱醌类，例如 2- 甲基葱醌、2- 乙基葱醌、2- 叔丁基葱醌、1- 氯葱醌、2- 戊基葱醌；噻吨酮类和咕吨酮类，例如异丙基噻吨酮、2- 氯噻吨酮、2,4- 二乙基噻吨酮、1- 氯-4- 丙氧基噻吨酮；甲基苯甲酰基甲酸酯（来自 Ciba 的 Darocur MBF）、甲基-2- 苯甲酰基苯甲酸酯（来自 Chitec 的 Chivacure OMB）、4- 苯甲酰基-4'- 甲基二苯基硫醚（来自 Chitec 的 Chivacure BMS）、4,4'- 双（二乙基氨基）二苯甲酮（来自 Chitec 的 Chivacure EMK）。

[0110] 在一个实施方式中，光敏剂是荧光酮类，例如 5,7- 二碘代-3- 丁氧基-6- 荧光酮、5,7- 二碘代-3- 羟基-6- 荧光酮、9- 氰基-5,7- 二碘代-3- 羟基-6- 荧光酮、或光敏剂为 [0111]



[0112] 及其任意组合。

[0113] 液体可辐射固化树脂组合物可以包含任意适当量的光敏剂，例如，在某些实施方式中，光敏剂占组合物重量的至多约 10 重量%；在某些实施方式中，占组合物重量的至多约 5 重量%；在其他实施方式中，占组合物重量的约 0.05 重量%到约 2 重量%。

[0114] 当使用光敏剂时，可以使用在较短波长处吸收的其他光引发剂。这种光引发剂的实例包括：二苯甲酮类，诸如二苯甲酮、4- 甲基二苯甲酮、2,4,6- 三甲基二苯甲酮和二甲氧基二苯甲酮；和 1- 羟基苯基甲酮类，诸如 1- 羟基环己基苯基甲酮、苯基（1- 羟基异丙基）甲酮、2- 羟基-1-[4-(2- 羟基乙氧基) 苯基]-2- 甲基-1- 丙酮、和 4- 异丙基苯基（1- 羟基异丙基）甲酮、苯偶酰二甲基缩酮和低聚-[2- 羟基-2- 甲基-1-[4-(1- 甲基乙烯基) 苯基] 丙酮]（来自 Lamberti 的 Esacure KIP 150）。当这些光引发剂与光敏剂组合使用时，适用于发射约 100 到约 300nm 波长的光源。

[0115] 发射可见光的光源也是已知的。对于发射波长大于约 400nm（例如约 475nm 至约 900nm 光）的光源来说，适当的光引发剂的实例包括：樟脑醌、4,4'- 双（二乙基氨基）二苯甲酮（来自 Chitec 的 Chivacure EMK）、4,4'- 双（N,N'- 二甲基氨基）二苯甲酮（米氏酮）、双（2,4,6- 三甲基苯甲酰基）- 苯基氧化膦（来自 Ciba 的 Irgacure 819 或 BAPO）；茂金属类，诸如双（η⁵-2-4- 环戊二烯-1- 基）双[2,6- 二氟-3-(1H- 吡咯-1- 基) 苯基] 钛（来自 Ciba 的 Irgacure 784）；和来自 Spectra Group Limited Inc. 的可见光光引发剂，诸如 H-Nu470、H-Nu-535、H-Nu-635、H-Nu-Blue-640、和 H-Nu-Blue-660。

[0116] 光敏剂或共引发剂可用于改善阳离子光引发剂的活性。其用于增大光引发聚合的速度或使聚合发生的波长移动。与上述阳离子光引发剂组合使用的敏化剂并无特别限制。多种化合物可用作光敏剂，包括杂环和稠环芳香烃、有机染料、和芳香酮。敏化剂的实例包括在如下文献中公开的化合物：J. V. Crivello, *Advances in Polymer Science*, 62,1(1984)；以及 J. V. Crivello&K. Dietliker, "Photoinitiators for Cationic

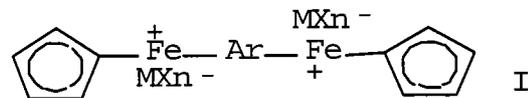
Polymerization” in Chemistry&technology of UV&EB formulation for coatings, inks&paints. Volume III, Photoinitiators for free radical and cationic polymerization, K. Dietliker; [由 P. K. T. Oldring 编辑], SITA Technology Ltd, London, 1991。具体的例子包括聚芳族烃及其衍生物, 例如蒽、芘、茈及其衍生物, 噻吨酮, α -羟基苯烷基酮, 4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚, 吡啶橙, 以及苯并黄素 (benzoflavin)。

[0117] 有种类众多的已知并技术上证明可用的合适的阳离子光引发剂。它们包括例如带有弱亲核性阴离子的鎓盐 (onium salt)。例子为卤鎓盐、氧碘盐 (iodosyl salt) 或铊盐, 例如在公开的欧洲专利申请 EP 153904 和 W098/28663 中有所描述的那些; 氧化铊盐, 诸如在例如公开的欧洲专利申请 EP 35969、44274、54509 和 164314 中所描述的那些; 或者重氮盐, 诸如在美国专利 No. 3, 708, 296 和 5, 002, 856 中描述的那些。所有这八个文献的全部内容均通过引用结合于此。其他的阳离子光引发剂有茂金属盐, 诸如在例如公开的欧洲申请 EP 94914 和 94915 中所描述的那些, 这两篇文献的全部内容也通过引用结合于此。

[0118] 其他现有的鎓盐引发剂和 / 或茂金属盐的综述可以在 “UV Curing, Science and Technology”, (Editor S. P. Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Stamford, Conn., U. S. A.) 或者 “Chemistry&Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks&Paints”, Vol. 3 (由 P. K. T. Oldring 编辑) 中找到, 这两本书的全部内容也通过引用结合于此。

[0119] 合适的二茂铁型阳离子光引发剂包括, 例如中国专利 No. CN101190931 中所公开的式 (I) 化合物的二 (环戊二烯基铁) 芳烃盐化合物:

[0120]



[0121] 其中阴离子 MXn 选自 BF_4 、 PF_6 、 SbF_6 、 AsF_6 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}$ 、 C_{10}F_4 、 CF_3SO_3 、 FSO_3 、 CH_3SO_3 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, 并且 Ar 为稠环或多环芳烃。

[0122] 其他示例性二茂铁型阳离子光引发剂包括, 例如, (η^6 -咔唑)(η^5 -环戊-二烯基)铁六氟磷酸盐, 具体为氮原子上分别带有 C4 和 C8 烷基链的 [环戊二烯-Fe-N-丁基咔唑]六氟-磷酸盐 (C4-CFS PF_6) 和 [环戊二烯-Fe-N-辛基-咔唑]六氟磷酸盐 (C8-CFS PF_6), (参见 Polymer Eng. & Science (2009), 49 (3), 613-618); 二茂铁双阳离子盐, 例如, 如 Chinese J. Chem. Engnrng (2008), 16 (5), 819-822 和 Polymer Bulltn (2005), 53 (5-6), 323-331 中所公开的二苯基双 [(π -环戊二烯基)铁]六氟磷酸盐 ([双 (Cp-Fe)-二苯基] (PF_6)₂) 以及直线的环戊二烯-铁-二苯基六氟磷酸盐 ([Cp-Fe-二苯基]+ PF_6^-); 如 J Photochem. & Photobiology, A : Chemistry (2007), 187 (2-3), 389-394 和 Polymer Intl (2005), 54 (9), 1251-1255 中所公开的环戊二烯基-Fe-咔唑六氟磷酸盐 ([Cp-Fe-咔唑]+ PF_6^-), 环戊二烯基-Fe-N-乙基咔唑六氟磷酸盐 ([Cp-Fe-n-乙基咔唑]+ PF_6^-) 和环戊二烯基-Fe-氨基萘六氟磷酸盐 ([Cp-Fe-氨基萘]+ PF_6^-); 烷氧基取代的二茂铁盐, 例如, 如 Chinese J. of Chem Engnrng (2006), 14 (6), 806-809 中公开的 [环戊二烯-Fe-茴香醚] PF_6 , [环戊二烯-Fe-茴香醚] BF_4 , [环戊二烯-Fe-二苯醚] PF_6 , [环戊二烯-Fe-二苯醚] BF_4 , 以及 [环戊二烯-Fe-二乙氧基苯] PF_6 ; 环戊二烯-铁-芳烃四

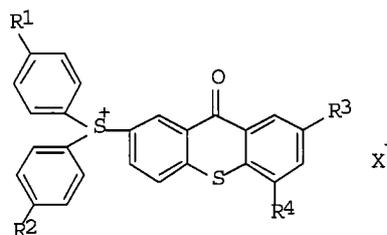
氟硼酸盐,例如,如 Imaging Science J(2003),51(4),247-253 中公开的环戊二烯-铁-萘四氟硼酸盐 ($[\text{Cp-Fe-Naph}]\text{BF}_4$);如 Ganguang Kexue Yu Guang Huaxue(2003),21(1),46-52 中所公开的二茂铁四氟硼酸盐 ($[\text{Cp-Fe-CP}]\text{BF}_4$);如 Ganguang Kexue Yu Guang Huaxue(2002),20(3),177-184 所公开的 $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-tol})]\text{BF}_4$;二茂铁盐,如 Int. J. of Photoenergy(2009), Article ID 981065 中公开的 (η^5 -环戊二烯基)铁六氟磷酸盐 (NOFC-1) 和 (η^6 - β -萘氧基苯)(η^5 -环戊二烯基)铁六氟磷酸盐 (NOFC-2);如 Progress in Organic Coatings(2009),65(2),251-256 中公开的 (η^6 -二苯基-甲烷)(η^5 -环戊二烯基)铁六氟磷酸盐和 (η^6 -二苯甲酮)(η^5 -环戊二烯基)铁六氟磷酸盐;如 Chem Comm(1999), (17),1631-1632 中公开的 $[\text{CpFe}(\eta^6\text{-异丙烯-苯})]\text{PF}_6$;及其任意组合。

[0123] 合适的镱型阳离子光引发剂包括,例如碘镱和铊盐,如日本专利 JP2006151852 中所公开的。其他的示例性镱型阳离子光引发剂包括,例如镱盐,诸如二芳基碘镱盐、三芳基铊盐、芳基-重氮盐、二茂铁盐、二芳基氧化铊盐、二芳基碘氧镱盐、三芳基氧化铊盐、二烷基苯甲酰甲基-铊盐、二烷基羟基-苯基铊盐、苯甲酰甲基-三芳基磷盐、以及杂环的含氮化合物的苯甲酰甲基盐,如美国专利 No. 5,639,413、5,705,116、5,494,618、6,593,388 以及 Chemistry of Materials(2002),14(11),4858-4866 中所公开的;如美国专利申请 No. 2008/0292993 中所公开的芳香族铊盐或碘镱盐;如 US2008260960 和 J. Poly Sci, Part A(2005),43(21),5217 中所公开的二芳基、三芳基、或二芳基苯甲酰甲基铊盐;如 Macromolecules(2008),41(10),3468-3471 中所公开的二苯基-碘镱六氟磷酸盐 ($\text{Ph}_2\text{I}+\text{PF}_6^-$);使用毒性较小的阴离子(例如 SbF_6^-)来代替的镱盐。所提到的阴离子为:如 Nettowaku Porima(2007),28(3),101-108 中所公开的 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 和全氟烷基氟代磷酸盐, $\text{PF}_n\text{Rf}(6-n)^-$;如 Eur Polymer J(2002),38(9),1845-1850 所公开的结构中含有二苯甲酰片段的光活性的烯丙基铵盐 (BPEA);如 Polymer(1997),38(7),1719-1723 中所公开的 1-(4-羟基-3-甲基苯基)四氢噻吩镱六氟铊酸盐;及其任意组合。

[0124] 示例性的碘镱型阳离子光引发剂包括,例如,具有抗衡离子(如六氟磷酸盐等)的二芳基碘镱盐,诸如如 US2006041032 中公开的 (4-n-十五烷氧基-苯基)苯基碘镱六氟铊酸盐;如 US4394403 和 Macromolecules(2008),41(2),295-297 中公开的二苯基碘镱六氟磷酸盐;如 Polymer(1993),34(2),426-8 中公开的二苯基碘镱离子;如 Yingyong Huaxue(1990),7(3),54-56 中公开的具有四氟化硼的二苯基碘镱盐 ($\text{Ph}_2\text{I}+\text{BF}_4^-$);如 Nuclear Inst. & Methods in Physics Res, B(2007),264(2),318-322 中公开的 SR-1012(二芳基碘镱盐);二芳基碘镱盐,如 J Polymr Sci, Polymr Chem Edition(1978),16(10),2441-2451 中公开的 4,4'-二叔丁基二苯基-碘镱六氟铊酸盐;含有络合金属卤化物阴离子的二芳基碘镱盐,如 J Polymr Sci, Poly Sympos(1976),56,383-95 中公开的二苯基碘镱氟代硼酸盐;及其任意组合。

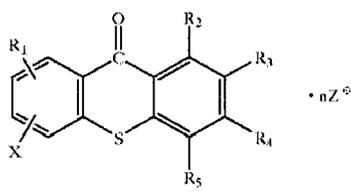
[0125] 示例性的铊型阳离子光引发剂包括,例如,如日本专利 JP2007126612 中公开的 UVI 6992(铊盐);如日本专利 JP10101718 中公开的下式的化合物:

[0126]



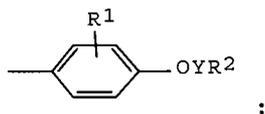
[0127] 其中 $R_{1-2} = F$; $R_3 =$ 异丙基; $R_4 = H$; $X = PF_6^-$; 噻吨酮基铯盐, 如美国专利 No. 6, 054, 501 中所公开的下式的化合物:

[0128]



[0129] 如美国专利 No. 5, 159, 088 中所公开的 $R_3-xS+R_3x A^-$ 型的 (酰氧基苯基) 铯盐, 其中 A^- 是非亲核阴离子 (例如 AsF_6^-), R_3 可以是如下所示的苯基:

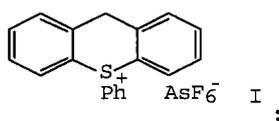
[0130]



[0131] 9,10-二硫苯氧基蒽烷基二芳基铯盐, 例如如美国专利 No. 4, 760, 013 中所公开的乙基苯基 (9-硫苯氧基-蒽基-10) 铯六氟铯酸盐等; 等等; 如美国专利 No. 4, 245, 029 中所公开的三苯基铯六氟磷酸盐; 如 J Poly Sci, Part A(2003), 41(16), 2570-2587 中公开的 S, S-二甲基-S-(3,5-二甲基-2-羟基苯基) 铯盐; 如 J Photochem&Photobiology, A:Chemistry(2003), 159(2), 161-171 中公开的与蒽结合的铯盐; 如 J Photopolymer Science&Tech(2000), 13(1), 117-118 和 J Poly Science, Part A(2008), 46(11), 3820-29 中公开的三芳基铯盐; 如 JMacromol Sci, Part A(2006), 43(9), 1339-1353 中公开的 S-芳基-S, S-环烷基铯盐; 如 UV&EB Tech Expo&Conf, May 2-5, 2004, 55-69 和 ACS SympSer(2003), 847, 219-230 中公开的二烷基苯甲酰甲基铯盐; 如 ACS 224th Natl Meeting, August 18-22, 2002, POLY-726 中公开的二烷基 (4-羟基苯基) 铯盐, 以及同分异构的二烷基 (2-羟基苯基) 铯盐; 十二烷基 (4-羟基-3,5-二甲基苯基) 甲基铯六氟磷酸盐及其类似的除了十二烷基之外的烷基类似物。如 ACS Polymer Preprints(2002), 43(2), 918-919 中公开的四氢-1-(4-羟基-3,5-二甲基苯基) 噻吩铯六氟磷酸盐和四氢-1-(2-羟基-3,5-二甲基苯基) 噻吩铯六氟磷酸盐; 如 J Polymr Sci, Part A(2000), 38(9), 1433-1442 中所公开的通式为 $Ar' S+CH_3(C_{12}H_{25})SbF_6^-$ 的光引发剂, 其中 Ar' 为苯甲酰甲基 (I)、2-茛酮基 (II)、4-甲氧基苯甲酰甲基 (III)、2-萘甲酰基甲基 (IV)、1-蒽甲酰基甲基 (V)、或 1-茛甲酰基甲基 (VI); 如 J Polymr Sci, Part A(1996), 34(16), 3231-3253 中所公开的具有配位的金属卤化物阴离子 (例如 BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , 和 SbF_6^-) 的三芳基铯盐 $Ar_3S+MX_n^-$; 如 Macromolecules(1981), 14(5), 1141-1147 中公开的二烷基苯甲酰甲基铯盐和二烷基 (4-羟基苯基) 铯盐; 如 J. Polymr. Sci, Polymr Chem Edition(1979), 17(4), 977-99 中所公开的三芳基铯盐 $R_2R_1S+MF_n^-$ ($R, R_1 = Ph$ 或取代的苯基; $M = B, As, P$; $n = 4$)

或 6) 和式 (I) 的铈盐:

[0132]



[0133] 如 JP 2000239648 中公开的具有例如 PF₆⁻ 阴离子的芳香族铈盐, 例如 UVI6970; 及其任意组合。

[0134] 合适的吡啶鎓型阳离子光引发剂包括, 例如, 如 Turkish J of Chemistry (1993), 17(1), 44-49 中公开的 N-乙氧基 2-甲基吡啶鎓六氟磷酸盐 (EMP+PF₆⁻); 如 Polymer (1994), 35(11), 2428-31 中公开的吡啶鎓盐与芳族电子供体 (六甲基-苯和 1,2,4-三甲氧基-苯) 的电荷转移络合物; 如 Macromolecular Rapid Comm (2008), 29(11), 892-896 中公开的 N, N' -二乙氧基 -4, 4' -偶氮双 (吡啶鎓) 六氟磷酸盐 (DEAP); 及其任意组合。

[0135] 其他合适的阳离子光引发剂包括, 例如, 在鎓盐存在下的酰基锍烷 (Acylgermane) 基光引发剂, 例如如 Macromolecules (2008), 41(18), 6714-6718 中公开的苯甲酰基三甲基锍烷 (BTG) 和鎓盐 (例如二苯基-碘鎓六氟磷酸盐 (Ph₂I+PF₆⁻) 或 N-乙氧基-2-甲基-吡啶鎓六氟磷酸盐 (EMP+PF₆⁻)); 如 Macromolecular Symposia (2006), 240, 186-193 中公开的 Di-Ph 二硒醚 (DPDS); 如 Macromol Rapid Comm (2002), 23(9), 567-570 中公开的 N-苯甲酰甲基-N, N-二甲基-苯胺离子六氟锑酸盐 (PDA+SbF₆⁻); 如 Designed Monomers and Polymers (2007), 10(4), 327-345 中公开的二芳基碘鎓六氟锑酸盐 (IA) 与甲苯基枯基-碘鎓四 (五氟苯基) 硼酸盐 (IB) 的协同增效共混物, 以及枯烯环戊二烯基铁 (II) 六氟磷酸盐与 IA 和 IB 的协同增效共混物; 重氮盐, 例如如 ACS Symp Series (2003), 847, 202-212 中公开的 4-(己氧基)-取代的重氮盐与配位阴离子; 如 J Poly Sci, Part A (2002), 40(20), 3465-3480 中公开的 5-芳基噻蒽鎓盐; 及其任意组合。

[0136] 其他合适的阳离子光引发剂包括, 例如三芳基铈盐 (例如改性用于吸收长波长 UV 的三芳基铈硼酸盐)。这种经改性的硼酸盐的示例性实施例包括, 例如来自 Denka 的 SP-300, 来自 Ciba/BASF 的四 (4-(4-乙酰基苯基) 硫苯基) 铈四 (五氟苯基) 硼酸盐 (GSID4480-1 或 Irgacure PAG-290), 以及 W01999028295、W02004029037、W02009057600、US6368769、W02009047105、W02009047151、W02009047152、US 20090208872 和 US 7611817 中公开的那些光引发剂。

[0137] 优选的阳离子光引发剂包括下列化合物的混合物: 二 [4-二苯基铈苯基] 硫醚二六氟锑酸盐; 硫苯氧基苯基铈六氟锑酸盐 (以商品名 Chivacure 1176 得自 Chitec); 三 (4-(4-乙酰基苯基) 硫苯基) 铈四 (五氟苯基) 硼酸盐 (来自 Ciba/BASF 的 GSID4480-1); 碘鎓 [4-(1-甲基乙基) 苯基] (4-甲基苯基) 四 (五氟苯基) 硼酸盐 (以商品名 Rhodorsil 2074 得自 Rhodia); 4-[4-(2-氯苯甲酰基) 苯基硫] 苯基二 (4-氟苯基) 铈六氟锑酸盐 (作为 SP-172 和 SP-300 均得自 Adeka)。

[0138] 液体可辐射固化树脂组合物可以包含任意适当量的阳离子光引发剂, 例如, 在某些实施方式中, 占组合物重量的至多约 50 重量%; 在某些实施方式中, 占组合物重量的至多约 20 重量%; 在其他实施方式中, 占组合物重量的约 1 重量% 到约 10 重量%。在另一个实

施方式中,阳离子光引发剂的量占组合物总重的约 0.25 重量%到约 8 重量%。在一个实施方式,上述范围特别适用于环氧单体。

[0139] 根据一个实施方式,液体可辐射固化树脂组合物可以进一步包含链转移剂,特别是阳离子单体用的链转移剂。链转移剂具有含活泼氢的官能团。含有活泼氢的官能团的实例包括氨基、酰胺基、羟基、磺基和硫羟基。在一个实施方式中,链转移剂终止一种聚合(即,阳离子聚合或自由基聚合)的增长,引发不同类型的聚合(即,自由基聚合或阳离子聚合)。根据一个实施方式,向不同单体的链转移是优选的机理。在一些实施方式中,链转移往往产生支化的分子或交联的分子。因而,链转移提供了用于控制经固化的树脂组合物的分子量分布、交联密度、热性能、和/或机械性能的途径。

[0140] 可以使用任何合适的链转移剂。例如,可阳离子聚合组分用的链转移剂为含有羟基的化合物,例如含有 2 个或多个 2 个羟基的化合物。在一个实施方式中,链转移剂选自自由下列组成的组:聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、乙氧基化或丙氧基化的具有羟基的脂族或芳香族化合物、树枝状多元醇、超支化多元醇。聚醚多元醇的实例是含有式为 $[(CH_2)_nO]_m$ 的烷氧基醚基的聚醚多元醇,其中 n 可以为 1-6, m 可以为 1-100。

[0141] 链转移剂的具体实例为聚四氢呋喃,例如 TERATHANE™。

[0142] 液体可辐射固化树脂可以包含任意适当量的链转移剂,例如,在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 50 重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 30 重量%;在一些其他实施方式中,占组合物重量的约 10 重量%到约 20 重量%。

[0143] 本发明的液体可辐射固化树脂可以进一步包含一种或更多种添加剂,选自自由下列组成的组:消泡剂,抗氧化剂,表面活性剂,除酸剂,颜料,染料,增稠剂,阻燃剂,硅烷偶联剂,紫外吸收剂,树脂颗粒,核-壳颗粒抗冲改性剂,可溶性聚合物和嵌段聚合物,颗粒尺寸为约 8nm 到约 50nm 的有机、无机、或有机-无机杂化填充剂。

[0144] 为了防止粘度的增大(例如在固体成像工艺中使用期间的粘度的增大),经常向组合物中加入稳定剂。在一个实施方式中,稳定剂包括美国专利 5,665,792 中描述的那些,其全部内容通过引用结合于此。这些稳定剂通常是 IA 族和 IIA 族金属的羟基羧酸盐。在其他实施方式中,这些盐是碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸铷。优选碳酸铷用于本发明的配方,推荐用量介于组合物重量的 0.0015-0.005% 之间。可选择的稳定剂还有聚乙烯基吡咯烷酮和聚丙烯腈。其他可能的添加剂包括染料、颜料、填料(例如,二氧化硅颗粒(优选为圆柱形或球形二氧化硅颗粒)、滑石、玻璃粉、氧化铝、水合氧化铝、氧化镁、氢氧化镁、硫酸钡、硫酸钙、碳酸钙、碳酸镁、硅酸盐矿、硅藻土、硅砂、石英粉、氧化钛、铝粉、青铜粉、锌粉、铜粉、铅粉、金粉、银灰(silver dust)、玻璃纤维、钛酸钾晶须、碳晶须、蓝宝石晶须、氧化铍晶须、碳化硼晶须、碳化硅晶须、氮化硅晶须、玻璃珠、空心玻璃珠、金属氧化物以及钛酸钾晶须)、抗氧化剂、湿润剂、用于自由基光引发剂的光敏剂、链转移剂、流平剂、消泡剂、表面活性剂等等。

[0145] 根据本发明的一个实施方式,液体可辐射固化树脂组合物包含可聚合组分,从而通过选择引发剂和/或可聚合组分的适当比例得到期望的光敏性。组分和引发剂的比例影响用于加成法制造的液体可辐射固化树脂组合物或固化制品的光敏性、固化速度、固化度、交联密度、热性能(例如 T_g)、和/或机械性能(例如,拉伸强度、储能模量、损耗模量)。

[0146] 因此,在一个实施方式中,阳离子光引发剂与自由基光引发剂的重量比(CPI/RPI)

小于约 4.0, 优选地为约 0.1 到约 2.0, 更优选为约 0.2 到约 1.0。

[0147] 根据一个实施方式, 液体可辐射固化树脂组合中可阳离子聚合组分与可自由基聚合组分的重量比 (CPC/RPC) 小于约 7.0, 小于约 5.0, 例如为约 0.5 到约 2.0, 更优选为约 1.0 到约 1.5。

[0148] 本发明的第二方面是一种使用加成法制造工艺制成的具有至少一个选择性着色和 / 或透明区域的三维制品, 其中用于创建制品的液体可辐射固化树脂包含约 0.005wt% 到约 5wt% 的至少一种热敏感视觉效果引发剂。

[0149] 本发明的第三方面是一种液体可辐射固化树脂, 其中该液体可辐射固化树脂包含至少两种热敏感视觉效果引发剂。

[0150] 通过将多于一种热敏感视觉效果引发剂掺入液体可辐射固化树脂中, 可以实现不同水平的着色和 / 或透明性。在一个实施方式中, 可以将多于一种热敏感视觉效果引发剂掺入液体可辐射固化树脂中, 其中所述多于一种热敏感视觉效果引发剂均具有相同的活化和锁定温度, 从而得到着色和 / 或透明性的唯一组合。

[0151] 通过将多于一种热敏感视觉效果引发剂掺入液体可辐射固化树脂中, 其中各种热敏感视觉效果引发剂对于活化具有不同的温度要求, 通过在固化期间改变局部温度可以使三维制品具有多种颜色或透明性。例如, 具有三种不同颜色、透明性、或一些组合的制品将具有两种热敏感视觉效果引发剂并且在固化期间暴露于三种不同的局部温度下, 例如通过用三种不同剂量的光来辐射。第一剂量将用于固化制品而不使任何一种组分活化。高于第一剂量的第二剂量将用于活化暴露于第二剂量光下的区域中的热敏感视觉效果引发剂中的一种。高于第一剂量和第二剂量的第三剂量将用于活化暴露于第三剂量光下的区域中的两种热敏感视觉效果引发剂, 从而产生在一些区域具有多个不同颜色和 / 或透明性水平而在其他区域可选为透明且基本上无色的制品。添加到液体可辐射固化树脂中的热敏感视觉效果引发剂的量以及用于辐照液体可辐射固化树脂的不同剂量的光的量没有限制, 只要树脂的温度能适当地控制即可。

[0152] 本发明的第四方面是一种由液体可辐射固化树脂形成具有选择性着色和 / 或透明性区域的三维制品的方法, 包括下列步骤:

[0153] 使用光来固化液体可辐射固化树脂的层, 从而形成固化的固体聚合物层;

[0154] 用与步骤 (a) 所用的相比更高剂量的光来辐照步骤 (a) 中所得的固化的固体聚合物层、之前已固化的固体聚合物层、或液体可辐射固化树脂层的选定区域, 从而消除被更高剂量的光辐照的区域的颜色和 / 或改变其透明性;

[0155] 按需要, 在之前已固化的固体聚合物层或液体可辐射固化树脂层上重复步骤 (a) 和 (b), 直到形成具有选择性着色和 / 或透明区域的期望的三维制品;

[0156] 其中步骤 (a) 和 (b) 中光的波长均相同, 而步骤 (b) 可以在步骤 (a) 之前、期间或之后进行。

[0157] 在该方法中, 进行步骤 (a) 之后, 树脂具有第一水平的颜色和 / 或透明性, 进行步骤 (b) 之后, 树脂具有不同水平的颜色和 / 或透明性。步骤 (a) 和 (b) 可以任一顺序进行或同时进行。根据步骤 (c), 步骤 (a) 和 (b) 可以重复的次数取决于聚合物层的厚度以及要创建的三维制品的尺寸。聚合物层不需要都具有相同的深度或厚度。

[0158] 进行步骤 (b) 时, 用光照射的区域的颜色和 / 或透明性改变, 从而形成选择性着色

和 / 或透明的制品。可以在某些层上省略步骤 (b), 从而不改变该层任何部分的颜色和 / 或透明性。也可以在某些层上省略步骤 (a), 从而仅在该层的任意部分改变颜色和 / 或透明性。

[0159] 步骤 (b) 中所用光剂量高于步骤 (a) 中所用光剂量。在一个实施方式中, 步骤 (b) 中所用光剂量至少是步骤 (a) 中所用光剂量的两倍。较高的光剂量可以通过例如增大光照射组合物层的时间长度而实现。较高的光剂量也可以通过增大用于照射组合物层的光的强度而实现。通过加成法制造来生产三维制品领域的技术人员知道如何调整机器, 以便改变光源的强度并且用较高的光剂量来辐照层。

[0160] 在一个实施方式中, 仅适用单一的光剂量来固化含有至少一种热敏感视觉效果引发剂的液体可辐射固化树脂, 从而改变所有液体可辐射固化树脂的颜色和 / 或透明性, 或者丝毫没有改变液体可辐射固化树脂的颜色和 / 或透明性。可以为本发明的第四方面添加附加的步骤, 从而可以使用更高剂量的光, 以便活化附加的热敏感视觉效果引发剂。

[0161] 优选地, 用于固化液体可辐射固化树脂的光的波长大于约 100nm 且小于约 900nm。更优选地, 光的波长介于约 200nm 和约 700nm 之间。更优选地, 光的波长介于约 250nm 和约 450nm 之间, 更优选介于 300 和 415nm 之间。

[0162] 在一个实施方式中, 本发明第四方面所用的液体可辐射固化树脂包含至少一种热敏感视觉效果引发剂。在另一个实施方式中, 本发明第四方面所用的液体可辐射固化树脂包含至少一种热致变色组分。在一个实施方式中, 本发明第四方面所用的液体可辐射固化树脂包含至少一种热敏感透明改性剂。

[0163] 在另一个实施方式中, 进行使步骤 (b) 或步骤 (c) 中所形成的固化的固体聚合物层过度曝光的附加步骤。使固化的固体聚合物层过度曝光导致层稍微被烧伤, 将使得固化的固体聚合物层的颜色或阴影进一步改变。加成法制造机操作领域的技术人员知道如何使固化的固体聚合物层过度曝光以便控制固化的固体聚合物层的阴影或颜色。

[0164] 在一些实施方式中, 用于固化液体可辐射固化树脂的光源是激光器, 例如 He-Cd 激光器或氩离子激光器。这些激光器在可商购的立体光刻机上很常见并且是本领域已知的。在其他实施方式中, 光源是发光二极管 (LED)。在其他实施方式中, 光源是灯。在其他实施方式中, 使用由 DMD (数字微镜装置) 芯片或 LCD 显示器产生的影像将光传送到液体可辐射固化树脂。通过单一的光源或通过多个光源可以产生至少两个强度。在一个实施方式中, 使用单一的光源。在其他实施方式中, 第二光源与第一光源组合使用, 以增大传送到可辐射固化树脂的某些区域的光强度。

[0165] 聚合之后固化的三维制品的一些区域上的颜色或透明性变化可能不足。这最有可能出现在制件的边缘 (在固化期间比较难以控制局部温度)。为了在液体可辐射固化树脂固化之后, 改变颜色和 / 或透明性, 可以在这些区域使固化的三维制品局部加热。所述局部加热可以通过任何能提供局部热量的热源实现, 例如热风枪或小喷灯。

[0166] 本发明的第五方面是一种形成由液体可辐射固化树脂制成的具有选择性着色和 / 或透明的区域的三维制品的方法, 其中选择性着色和 / 或透明区域的着色和透明性是通过选择性控制液体可辐射固化树脂的温度而产生。

[0167] 在一个实施方式中, 本发明第五方面所用的液体可辐射固化树脂包含至少一种热敏感视觉效果引发剂。在另一个实施方式中, 本发明第五方面所用的液体可辐射固化树脂

包含至少一种热致变色组分。在一个实施方式中,本发明第五方面所用的液体可辐射固化树脂包含至少一种热敏感透明改性剂。

[0168] 本发明的第六方面是一种通过加成法制造工艺制成的具有着色和未着色部分的三维制品,当其在环境温度下暴露于荧光灯 30 天时得到 ΔE^* ,在整个暴露于荧光灯期间,所测的 ΔE^* 保持在第一天暴露于荧光灯所测 ΔE^* 的 50% 内,优选地,在整个暴露于荧光灯期间,所测的 ΔE^* 保持在第一天暴露于荧光灯所测 ΔE^* 的 30% 内;更优选地,在整个暴露于荧光灯期间,所测的 ΔE^* 保持在第一天暴露于荧光灯所测 ΔE^* 的 15% 内;甚至更优选地,在整个暴露于荧光灯期间,所测的 ΔE^* 保持在第一天暴露于荧光灯所测 ΔE^* 的 10% 内。

[0169] 本发明的第七方面一种由液体可辐射固化树脂形成具有选择性着色和 / 或透明的区域的三维制品的方法,该方法包括下列步骤:

[0170] a) 用至少两种不同剂量的光来选择性固化液体可辐射固化树脂的层,从而形成具有选择性着色和 / 或透明区域的固化的固体层;

[0171] b) 将至少两个在步骤 (a) 形成的固化固体层并列放置,以形成三维制品。

[0172] 本发明的第八方面是一种能在辐射下固化成固体的液体可辐射固化树脂,其包含 0.005wt% -5wt% 的至少一种热敏感视觉效果引发剂,优选 0.005wt% -3wt. %,更优选 0.005wt% -2.5wt. %,甚至更优选 0.005wt% -1wt%,甚至更优选 0.005wt% -0.5wt% 的至少一种热敏感视觉效果引发剂。

[0173] 下面的实施例对本发明进行进一步说明,这些实施例不应被认为以任何方式限制本发明的范围。

实施例

[0174] 一些实施例组合物通过下列方法制成:将 0.3wt% 的 Thermolock® 79sPink to Clear 加入可商购的 SOMOS® WaterClear® Ultra 10122 液体可辐射固化树脂中,然后在混合器中混合约 15 分钟直到二者结合。附加的对比例组合物通过下列方法制成:使用可商购的 Renshape® SL Y-C 9300 液体可辐射固化树脂(得自 Huntsman Advanced Materials),不加入任何其他组分。对于这些测试来说,所有的三维制品都不用任何保护性透明涂层涂布。

[0175] 创建尺寸为 3.0inx0.25inx1.5in (7.62cmx0.635cmx3.81cm) 的长方形制件。选择该制件的一半 (1.5inx0.25inx1.5in 或 3.81cmx0.635cmx3.81cm) 来着色而选择另一半没有颜色。使用 Coherent AVIA 355-1800Solid State Laser 来构建这些制件。y-方向的光斑直径为 0.0277cm, x-方向的光斑直径为 0.0245cm。频率被设定为 80kHz,为制件提供的激光功率为 91mW。所用的立体光刻机是 DuPont 在 1990 开发的实验用 Solid State Imaging machine(固态成像机)。使用 Soliform 软件来设计并构建制件。通过下列方法构建制件:使用 0.007 英寸 (0.1778mm) 的切片层、3 密耳的接合、0.001 英寸的扫描间隔,改变线宽度(将改变扫描速度)以改变各制件所接受的曝光。使用 68 线宽度(相当于 725.6cm/sec 的扫描速度)来创建粉色制件。当线宽度为 144 线宽度(扫描速度为 437.2cm/sec) 或 184 线宽度(扫描速度为 343.2cm/sec) 时,产生没有颜色的制件。层之间使用 40 秒的浸渍等待时间以消除热量。该机器中树脂的温度可以通过外加热器控制。通过 32+/-4°C 的树脂桶温度来制造制件。用异丙醇来清洁制件。

[0176] 使用可商购的 Renshape® SL Y-C 9300 材料 (得自 Huntsman Advanced Materials) 来创建类似尺寸的对比例件。这些制件在 SLA-5000 机上构建。没有向 Renshape® SL Y-C 9300 制件添加透明涂层。这些制件显示出大量下垂和卷曲。为了得到适合的形状,用 600grit 的砂纸对制件进行湿打磨,随后用 1000grit 的砂纸打磨,然后用 2000grit 的砂纸打磨。再用 Novis 1 抛光轮打磨。实施例的组成以 wt% 显示在表 1 中。CE 用于表示对比例,不应被理解为本发明的实施例。

[0177] 表 1

实施例	组分			线宽度
	Somos® WaterClear Ultra 10122	Thermolock® 79s Pink to Clear	Renshape® SL Y-C 9300	
1	99.7	0.3	0	184
2	99.7	0.3	0	184
3	99.7	0.3	0	184
4	99.7	0.3	0	144
5	99.7	0.3	0	144
6	99.7	0.3	0	144
CE1	0	0	100	
CE2	0	0	100	
CE3	0	0	100	

[0179] 透光率、浊度和透明度

[0180] 在多个样品上使用 BYK-Gardner haze-gard plus (雾度仪, 使用光源 C 的 0° 漫射几何体) 来进行透光率、浊度和透明度测试。透光率是透射光与入射光之比; 其受样品的吸收和反射性能的影响。浊度由 ASTM D 1003 定义, 是平均偏离入射光束大于 2.5 度穿过的光的百分比。透明度是小角度散射光。有关测试设备和方法的附加信息可以在 QC Solutions for Coatings and Plastics 2005-2006, © 2004 BYK-Gardner Instruments 中找到, 其通过引用结合在本文中。测试结果显示在表 2 中。每一个所报导的透光率、浊度和透明度的值都是从五个随机选取的样品区域获取的读数的平均值。透明部分的理想结果是低浊度值和高透明度值。着色部分的理想结果是高浊度值和低透明度值。

[0181] 表 2

		透明		粉色		
		平均	标准差	平均	标准差	
[0182]	实施例 1	透光率	82.4	0.06	48.1	0.26
		浊度	23.4	1.07	63.4	3.34
		透明度	92.6	1.23	73.2	3.62
	实施例 2	透光率	82.3	0.06	44.1	0.71
		浊度	25.4	0.9	93.4	1.5
		透明度	84.4	5.39	25.4	5.12
	实施例 3	透光率	82.6	0.1	49.2	0.17
		浊度	22.5	0.87	63.3	0.95
		透明度	93.5	1.77	79.3	6.29
	实施例 4	透光率	81.6	0	46.8	0
		浊度	35.8	0.79	69	0.66
		透明度	93.7	0.38	86.4	0.15
	实施例 5	透光率	80.4	0.67	46.2	0.53
		浊度	52.6	4.96	81.7	5.48
		透明度	86.3	0.7	53.2	8.98
	实施例 6	透光率	80.7	0.36	43.14	0.76
		浊度	47	1.2	95.0	0.87
		透明度	91.4	1.08	4.8	0.36
	对比例 1	透光率	88	0.21	16	0.19
		浊度	92.3	0.38	31.5	0.6
		透明度	5.46	0.43	78.6	1.79
	对比例 2	透光率	88.3	0.38	16.6	0.07
		浊度	95.5	0.49	27.9	0.57
		透明度	4.28	0.2	74.8	0.6
	对比例 3	透光率	88.4	0.07	16.3	0.32
		浊度	91.9	0.42	29.8	1.01
		透明度	7.64	0.44	67.4	5.05

[0183] 颜色稳定性

[0184] 用色度仪 (Chroma meter) 进行颜色测试。色度仪既可用于测试不透明的制品或树脂,又可用于测试透明或半透明的制品或树脂。当制品或树脂不透明时,可以利用制品或树脂的颜色通过用色度仪直接测量颜色。然而,如果制品或树脂是透明或半透明的,要对着白色硫酸钡瓷砖背景进行颜色测量。

[0185] 国际照明协会 (CIE) 出版了对颜色感知的认可标准。这些标准可以从 CIE 的网址 <http://www.cie.co.at/index.php/Publications/Standards> 中找到。CIE 还出版了照明光源 (例如光源 D65 和光源 C) 的认可标准。D65 用于模拟包含 UV 波长光的标准平均日光。光源 C 用于模拟不含 UV 波长光的日光。色度仪将测量 3 个值 ‘L’、‘a’ 和 ‘b’。L 是亮度。对于白色材料来说亮度 (L) 为 100,而对于全黑的材料来说亮度为 0。‘a’ 和 ‘b’ 值用于测量实际的颜色。所测的 ‘a’ 和 ‘b’ 值在 -60 到 +60 的范围内。‘-a’ 值代表绿色,‘+a’ 值代表红色,‘-b’ 值代表蓝色,‘+b’ 值代表黄色。‘a’ 和 ‘b’ 值在 -20 和 20 之间的制件将具有

有点偏灰的外观。‘a’或‘b’值在 -20 和 -60 之间或 20 和 60 之间的制件将更加色彩丰富。

[0186] 使用 Macbeth Model 7000 Color Eye Colorimeter (一种色度仪) 来测量颜色稳定性。用 Macbeth Model 7000 Color Eye Colorimeter 来测量颜色, 包含 CIE $L^*a^*b^*$ 颜色空间 (光源 D65-10°C Observer)。在一个月的时间内, 每 2-3 天测量颜色读数。通过计算透明那半和着色那半之间的颜色的总变化 ΔE^* , 来测量样品的着色和未着色部分对比度的变化。通过 $\sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$ 来计算 ΔE^* 。测试三种条件。在控制条件下, 样品被包裹在布中, 然后放置在黑暗的书桌抽屉内的黑袋子中。在荧光办公室灯光的条件下, 样品在标准 25 瓦荧光办公室灯光 (Trimline T8 F25T8 SP35) 下放置。在自然光的条件下, 样品被放置在朝东的窗台上。记录样品颜色以及对比度随时间的变化。表 3 表示控制条件, 表 4 表示荧光条件, 而表 5 表示自然光条件。

[0187] 图 5 显示了与现有技术的 Renshape® SL Y-C 9300 相比, 由如实施例 1、2、3 中所用的组成用 184 的线宽度在未着色区域和 68 的线宽度在着色区域 (184/68) 固化制成的三维制品。图 5 顶部的制品 (左边顶部和右边顶部) 显示出初始固化之后制品的颜色。图 5 底部的制品 (左边底部和右边底部) 显示了在标准 25 瓦荧光办公室灯光 (Trimline T8 F25T8 SP35) 下在环境温度下老化 30 天之后的制品。表明本发明的实施例显著改善了颜色稳定性。

[0188] 发现, 含有热致变色组分的实施例在 30 天的测试中具有更加恒定的 ΔE^* 。显示出, 对于控制条件的测试来说, 这些实施例在整个测试持续时间内所测的 ΔE^* 保持在第一天所测 ΔE^* 的 4% 内; 对于荧光条件的测试来说, 在整个测试持续时间内所测的 ΔE^* 保持在第一天所测 ΔE^* 的 7% 内; 对于自然光条件的测试来说, 在整个测试持续时间内所测的 ΔE^* 保持在第一天所测 ΔE^* 的 10% 内。变化百分比通过下列方法计算: 计算特定日期所测的 ΔE^* 与第一天所测的 ΔE^* 的差异, 然后使该结果除以第一天所测的 ΔE^* , 并乘以 100。

[0189]

表 3

日期	实施例 1						实施例 4						对比例 1												
	透明			粉色			透明			粉色			透明			粉色									
	L	a	B	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b	ΔE*			
0	84.5	2.0	6.9	60.0	37.4	-16.2	48.9	2.7	4.8	56.9	40.3	-16.8	50.6	-0.4	9.6	42.0	59.5	-5.4	87.6	-0.4	9.6	42.0	59.5	-5.4	76.7
2	83.1	2.7	4.6	57.1	40.0	-16.8	50.3	1.8	6.9	60.3	37.6	-16.1	48.8	-0.4	9.1	42.3	60.3	-8.4	87.7	-0.4	9.1	42.3	60.3	-8.4	77.7
4	84.2	1.9	6.9	59.9	37.4	-16.1	48.8	2.7	4.7	57.2	40.0	-16.7	50.2	-0.2	9.2	42.5	61.1	-7.8	88.9	-0.2	9.2	42.5	61.1	-7.8	78.7
7	83.1	2.7	4.8	57.1	39.9	-16.6	50.1	2.0	6.9	60.1	37.6	-16.0	48.6	-0.1	9.1	42.7	61.5	-8.4	88.2	-0.1	9.1	42.7	61.5	-8.4	78.5
9	84.1	1.9	6.9	60.3	37.4	-15.9	48.5	2.7	4.8	57.2	39.8	-16.6	50.2	-0.3	9.2	42.5	60.9	-8.1	88.4	-0.3	9.2	42.5	60.9	-8.1	78.5
11	84.1	2.0	7.0	60.1	37.4	-16.0	48.5	2.7	4.8	57.1	39.8	-16.7	50.2	-0.1	8.9	42.4	60.2	-8.3	87.1	-0.1	8.9	42.4	60.2	-8.3	77.0
14	83.7	2.2	6.7	60.1	37.7	-16.0	48.4	2.8	4.6	56.9	40.0	-16.7	50.1	0.1	9.0	42.9	61.5	-8.8	88.4	0.1	9.0	42.9	61.5	-8.8	78.5
16	83.9	2.0	6.8	60.1	37.5	-15.9	48.5	2.8	4.8	57.2	39.7	-16.6	49.9	0.0	8.9	42.6	60.5	-8.5	87.2	0.0	8.9	42.6	60.5	-8.5	77.1
18	83.8	2.1	6.8	60.0	37.7	-16.0	48.4	2.9	4.7	57.0	40.0	-16.7	50.2	0.2	8.8	42.8	60.8	-8.8	87.2	0.2	8.8	42.8	60.8	-8.8	77.2
21	84.0	2.0	6.8	59.9	37.5	-15.9	48.5	2.8	4.8	57.0	39.7	-16.6	50.0	0.1	9.0	42.8	61.4	-8.8	88.3	0.1	9.0	42.8	61.4	-8.8	78.4
23	83.8	2.1	6.7	60.0	37.7	-16.0	48.5	2.8	4.7	57.0	39.9	-16.7	50.2	0.2	8.9	43.0	61.6	-9.0	88.3	0.2	8.9	43.0	61.6	-9.0	78.3
25	83.9	2.3	6.6	59.9	37.6	-16.0	48.4	2.9	4.7	57.0	39.9	-16.6	50.0	0.2	8.7	42.8	60.8	-9.1	87.0	0.2	8.7	42.8	60.8	-9.1	77.1
28	83.9	2.1	6.6	60.0	37.7	-16.0	48.5	2.8	4.7	56.9	39.9	-16.7	50.2	0.1	8.8	42.8	60.7	-9.0	87.1	0.1	8.8	42.8	60.7	-9.0	77.2
30	83.9	2.2	6.6	59.9	37.6	-16.0	48.4	2.9	4.7	56.9	40.0	-16.7	50.1	0.2	8.7	42.8	60.8	-9.2	87.1	0.2	8.7	42.8	60.8	-9.2	77.2

[0190]

表 4

日期	实施例 2						实施例 5						对比例 2								
	透明			粉色			透明			粉色			透明			粉色					
	L	a	B	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
0	84.2	1.7	7.0	59.8	38.0	-16.3	49.5	82.7	2.8	4.8	56.5	39.9	-16.6	50.2	88.2	-0.5	9.9	43.0	60.9	-6.5	78.1
2	83.9	2.1	6.6	59.6	37.7	-16.0	48.6	82.7	2.9	4.6	56.7	39.8	-16.4	49.7	80.6	12.8	1.4	42.9	61.1	-8.8	62.1
4	83.7	2.2	6.5	59.7	37.6	-15.8	48.2	82.4	3.0	4.5	56.6	39.8	-16.5	49.6	72.9	30.7	-9.3	42.3	60.3	-7.7	42.7
7	83.6	2.6	6.3	59.6	37.8	-15.7	48.0	82.2	3.2	4.5	56.8	39.9	-16.3	49.3	65.1	45.2	-17.3	41.9	59.5	-6.4	29.4
9	83.6	2.5	6.3	59.6	37.6	-15.6	47.9	82.2	3.2	4.5	56.7	39.8	-16.2	49.2	61.4	52.2	-20.8	41.6	59.2	-6.0	25.7
11	83.6	2.4	6.4	59.6	37.4	-15.4	47.7	82.2	3.1	4.6	56.7	39.6	-16.0	49.0	59.7	55.1	-22.2	41.5	59.1	-6.1	24.6
14	83.2	2.8	6.2	59.6	37.6	-15.2	47.2	82.0	3.3	4.6	56.6	39.7	-15.8	48.9	56.7	58.3	-23.1	41.4	58.3	-5.4	23.4
16	83.4	2.7	6.3	59.5	37.4	-15.1	47.3	82.0	3.3	4.6	56.5	39.7	-15.8	48.8	55.5	60.7	-23.6	41.3	58.5	-4.8	23.7
18	83.4	2.6	6.3	59.4	37.5	-15.1	47.4	82.0	3.4	4.6	56.5	39.7	-15.7	48.8	55.2	62.4	-24.2	41.1	58.2	-4.4	24.7
21	83.5	2.6	6.5	59.8	37.2	-14.8	47.0	82.1	3.3	4.8	56.5	39.2	-15.4	48.5	52.9	61.9	-23.6	40.7	57.1	-3.9	23.6
23	83.4	2.7	6.4	59.6	37.4	-14.8	47.1	82.1	3.4	4.7	56.7	39.6	-15.5	48.6	52.5	63.9	-23.7	40.9	57.8	-3.8	23.8
25	83.2	2.7	6.3	59.6	37.6	-14.9	47.1	82.0	3.4	4.7	56.6	39.5	-15.3	48.5	50.7	63.7	-23.6	40.6	56.8	-3.3	23.7
28	83.3	2.7	6.4	59.7	37.4	-14.7	46.9	82.0	3.3	4.7	56.5	39.2	-15.2	48.3	49.8	63.5	-22.4	40.4	56.5	-2.7	22.9
30	83.2	2.9	6.4	59.6	37.4	-14.5	46.7	82.0	3.4	4.8	56.6	39.4	-15.1	48.3	49.9	65.8	-23.5	40.5	57.0	-3.0	24.2

[0191]

表5

日期	实施例3						实施例6						对比例3								
	透明			粉色			ΔE*	透明			粉色			ΔE*	透明			粉色			
	L	a	B	L	a	b		L	a	b	L	a	b		L	a	b	L	a	b	ΔE*
0	84.6	1.8	6.7	59.8	38.0	-16.3	49.5	82.2	3.0	4.5	56.0	40.2	-16.6	50.1	88.4	-0.5	9.7	42.9	60.5	-6.0	77.8
2	84.4	2.3	6.6	59.8	37.9	-15.8	48.7	82.2	3.2	4.9	56.4	39.7	-15.9	49.2	84.9	4.8	7.0	42.5	59.7	-6.2	70.6
4	84.2	2.5	6.5	59.6	37.8	-15.1	48.1	81.7	3.4	5.0	56.3	39.5	-15.2	48.5	75.8	21.7	-1.1	41.8	58.0	-3.0	49.8
7	83.9	2.7	6.7	59.4	37.7	-14.4	47.7	81.5	3.7	5.4	56.2	39.4	-14.4	48.0	68.1	36.7	-6.9	41.6	57.3	-0.3	34.2
9	81.4	3.7	5.5	56.0	39.3	-14.0	47.8	81.4	3.7	5.5	56.0	39.3	-14.0	47.8	62.4	46.6	-10.7	41.5	57.0	-0.3	25.5
11	83.7	2.9	7.0	59.2	37.5	-13.7	47.1	81.2	3.7	5.7	55.9	39.2	-13.6	47.7	58.3	52.9	-12.9	41.1	56.5	0.1	21.9
14	83.5	3.1	7.0	59.1	37.6	-13.4	46.9	81.0	4.0	5.7	55.9	39.3	-13.3	47.3	55.3	58.1	-17.2	40.8	56.0	1.0	23.3
16	83.3	3.2	7.2	59.0	37.6	-13.1	46.7	80.7	4.1	5.9	55.7	39.3	-13.0	47.2	53.1	59.2	-14.6	40.3	54.4	3.9	23.0
18	83.1	3.4	7.4	58.8	37.6	-12.5	46.4	80.6	4.2	6.1	55.6	39.3	-12.4	46.9	51.3	59.8	-12.9	40.2	54.4	3.9	20.8
21	82.9	3.4	7.9	58.6	37.2	-11.4	45.8	80.4	4.4	6.6	55.4	38.9	-11.4	46.3	49.2	59.8	-10.8	39.7	53.6	4.9	19.4
23	82.8	3.6	7.9	58.4	37.7	-11.2	46.1	80.2	4.6	6.6	55.3	39.2	-11.2	46.3	49.4	60.8	-12.1	39.8	53.6	4.7	20.6
25	82.6	3.7	7.9	58.2	37.7	-11.1	46.0	79.9	4.7	6.8	55.1	39.3	-11.0	46.2	47.0	60.3	-9.2	39.2	52.5	7.3	19.8
28	82.4	4.0	8.2	57.9	37.8	-10.5	45.7	79.7	5.1	6.9	54.5	39.4	-10.4	45.9	45.7	60.0	-8.1	39.2	52.1	7.1	18.3
30	82.2	3.9	8.2	57.9	37.8	-10.3	45.6	79.6	5.0	7.0	54.9	39.2	-10.2	45.6	45.7	60.5	-8.9	39.2	52.3	6.5	18.7

[0192] 附加的实施例组合物通过下列方法制成：将 0.5wt% 的可膨胀微球 (Expancel® 031DUX 40) 加入可商购的 SOMOS® WaterClear® Ultra10122 液体可辐射固化树脂中，然

后在混合器中混合约 30 分钟直到二者结合。

[0193] 创建尺寸为 3.0inx0.25inx1.5in(7.62cmx0.635cmx3.81cm) 的长方形制件。选择该制件的一半 (1.5inx0.25inx1.5in 或 3.81cmx0.635cmx3.81cm) 来着色而选择另一半为透明且无色。通过由 3D Systems 制造的具有三重 (tripled)Nd:YAG 固态激光器的 SLA 250 立体光刻系统来构建制件。激光器的波长为 355nm, 脉冲持续时间为 40ps, 脉冲重复率为 100MHz, 给出的平均功率为 400mW。束直径为 1mm, 发散度为 0.5mrad。使用 0.006 (0.1524mm) 英寸的切片层来构建制件, 改变填充空间 (hatch spacing)、填充过固化和边缘过固化以改变各制件接收的曝光。使用 0.004 英寸的填充空间、-0.002 填充过固化、具有两个额外边缘的 0.002 边缘过固化来创建制件的透明区域。该机器中树脂的温度可以通过外加热器控制。通过 32+/-4°C 的树脂桶温度来制造制件。用异丙醇来清洁制件, 在空气中干燥, 每一面经历 30 分钟的后固化过程。

[0194] 实施例组合物的配方如表 6 所示。

[0195] 表 6

[0196]

实施例	组分	
	Somos® WaterClear Ultra 10122	Expancel® 031 DUX 40
7	99.95	0.05
8	99.95	0.05
9	99.95	0.05

[0197] 根据上面所讨论的颜色稳定性所用的方法, 使用 Macbeth Model 7000Color Eye Colorimeter 来测量颜色稳定性。记录样品颜色以及对比度随时间的变化。表 7 表示控制条件, 表 8 表示荧光条件, 而表 9 表示自然光条件。N/M 的 ΔE^* 表示那天没有测颜色读数, 因此无法计算那天的 ΔE^* 。与对比例 1、2 和 3 中的现有技术组合物的较差的 ΔE^* 稳定性来说, 实施例组合物实现优异的 ΔE^* 稳定性。对于三种光条件来说, 整个测试期间所测的 ΔE^* 保持在测试第一天所测 ΔE^* 的 20% 内。

[0198] 表 7

[0199]

实施例 7							
日期	透明			白色			ΔE^*
	L	a	b	L	a	b	
0	73.1	-1.3	1.3	62.2	-2.9	12.4	15.6
2	73.2	-1.3	1.4	62.2	-2.7	12.7	15.8
4	73.1	-1.3	1.5	61.5	-2.6	13.0	16.5
7	73.0	-1.4	1.5	61.4	-2.5	13.6	16.7
9	73.1	-1.4	1.6	61.1	-2.5	13.6	17.0
11	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
14	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
15	72.9	-1.4	1.7	61.4	-2.3	14.4	17.1
16	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
18	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
21	73.1	-1.4	1.8	61.7	-2.3	14.7	17.2
23	73.1	-1.4	1.8	61.8	-2.3	14.9	17.3
25	73.0	-1.4	1.8	61.1	-2.3	14.5	17.5
28	73.1	-1.4	1.8	61.2	-2.2	14.7	17.5
30	73.3	-1.4	1.9	61.2	-2.2	14.6	17.6

[0200] 表 8

实施例 8							
日期	透明			白色			ΔE^*
	L	a	b	L	a	b	
0	73.8	-1.3	1.6	61.7	-2.9	11.8	16.0
2	73.8	-1.1	1.2	62.0	-2.6	10.8	15.3
4	73.5	-1.0	1.3	62.6	-2.2	10.1	14.1
7	73.6	-1.0	1.4	61.4	-1.9	10.0	15.0
9	73.4	-0.9	1.5	61.4	-1.8	10.2	14.8
11	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
14	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
15	73.3	-0.8	1.8	61.2	-1.4	9.9	14.6
16	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
18	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
21	72.9	-0.7	2.0	62.6	-1.0	9.5	12.8
23	72.9	-0.7	2.1	61.7	-0.9	9.6	13.5
25	72.8	-0.7	2.2	61.2	-0.8	9.7	13.9
28	72.9	-0.6	2.3	60.9	-0.7	9.7	14.1
30	72.5	-0.6	2.3	60.9	-0.6	9.6	13.7

[0202] 表 9

实施例 9							
透明				白色			
日期	L	a	b	L	a	B	ΔE^*
0	72.5	-1.3	1.5	62.6	-2.9	13.3	15.5
2	72.4	-1.2	2.1	62.0	-1.6	12.2	14.4
4	71.9	-1.1	2.5	61.9	-0.5	11.9	13.7
7	71.7	-1.0	3.2	61.1	0.8	11.6	13.6
9	71.2	-0.9	3.5	60.9	1.1	11.7	13.3
11	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
14	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
15	70.9	-0.4	4.1	59.7	2.8	11.3	13.6
16	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
18	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M	N/M
21	70.4	0.1	5.1	60.2	4.1	11.8	12.9
23	70.0	0.4	5.2	59.0	4.5	11.8	13.5
25	70.0	0.6	5.5	58.7	4.8	11.7	13.6
28	69.5	1.2	5.8	58.6	5.6	11.8	13.3
30	69.3	1.3	6.1	57.4	5.8	11.9	14.0

[0203]

[0204] 本发明中提到的所有参考文献（包括出版物、专利申请和专利）通过引用插入本文，就像每篇参考文献单独地并具体地通过引用插入本文以及以整体方式并入本文一样。

[0205] 除非本文另有指明，或与上下文明显矛盾，描述本发明的上下文中（尤其在权利要求书的上下文中）使用的术语“一个”、“一种”和“所述”以及类似提法应当被理解为既包括单数又包括复数。除非另有声明，术语“包括”、“具有”、“包含”和“含有”被理解为开放术语（即意指“包括，但不限于”）。除非本文另有指明，本文中数值范围的叙述仅仅用作该范围内每个单独的值的速记方法，并且每个单独的值被包括进说明书，就像它们被单独列在说明书中一样。本文所述的所有方法都可以以任何合适的顺序来进行，除非本文另有指明，或与上下文明显矛盾。除非另有指明，本文提供的任何及所有例子，或者示例性的语言（例如，“诸如”）仅用来更好地阐述本发明，而非对发明范围加以限制。说明书中任何语句都不应被解释为：表示对本发明的实施来说必要的、不要求保护的要素。

[0206] 本文中描述了本发明的优选实施方式，其包括发明人已知用来实施本发明的最佳方式。当然，在阅读前述说明书的基础上，对这些优选实施方式中的改动对于本领域普通技术人员来说将是明显的。本发明的发明人预见本领域技术人员合适地采用此类改动，并且发明人预期本发明可以以除了本文具体描述的方式之外的方式被实现。因此，只要适用法律允许，本发明包括对所附权利要求中提到的主题进行的所有改动和等同物。此外，所有可能的变化中，上面提到的要素的任何组合都被包括进本发明，除非本文另有指明，或与上下文明显矛盾。

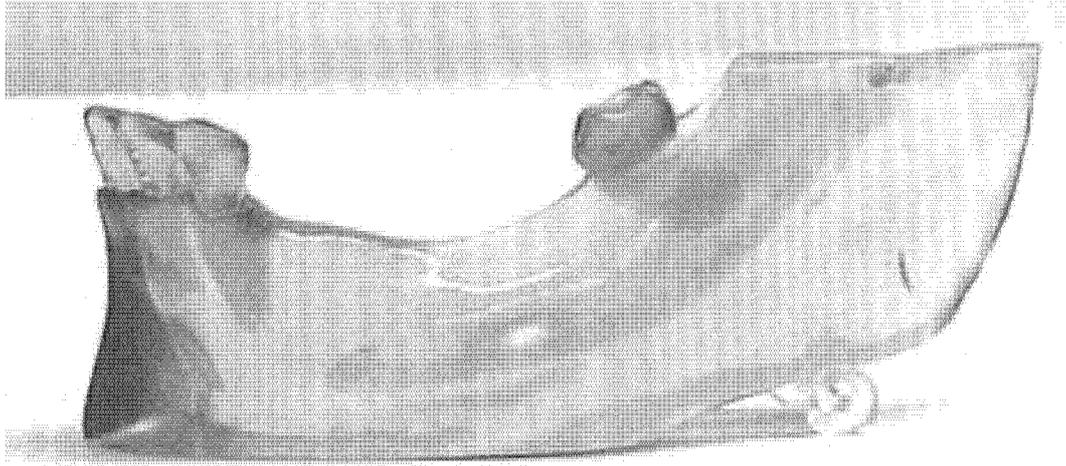


图 1

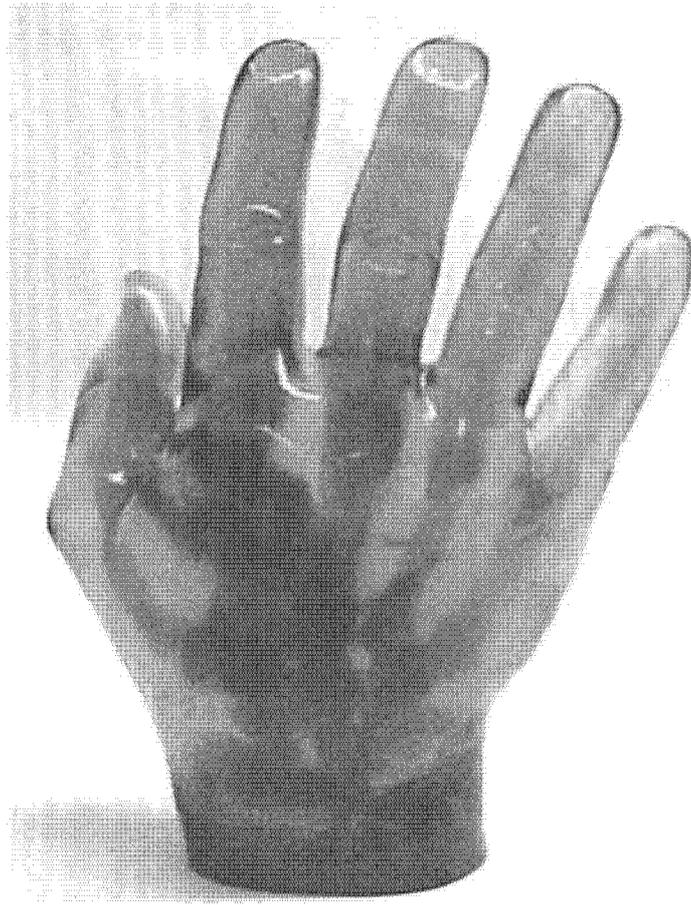


图 2

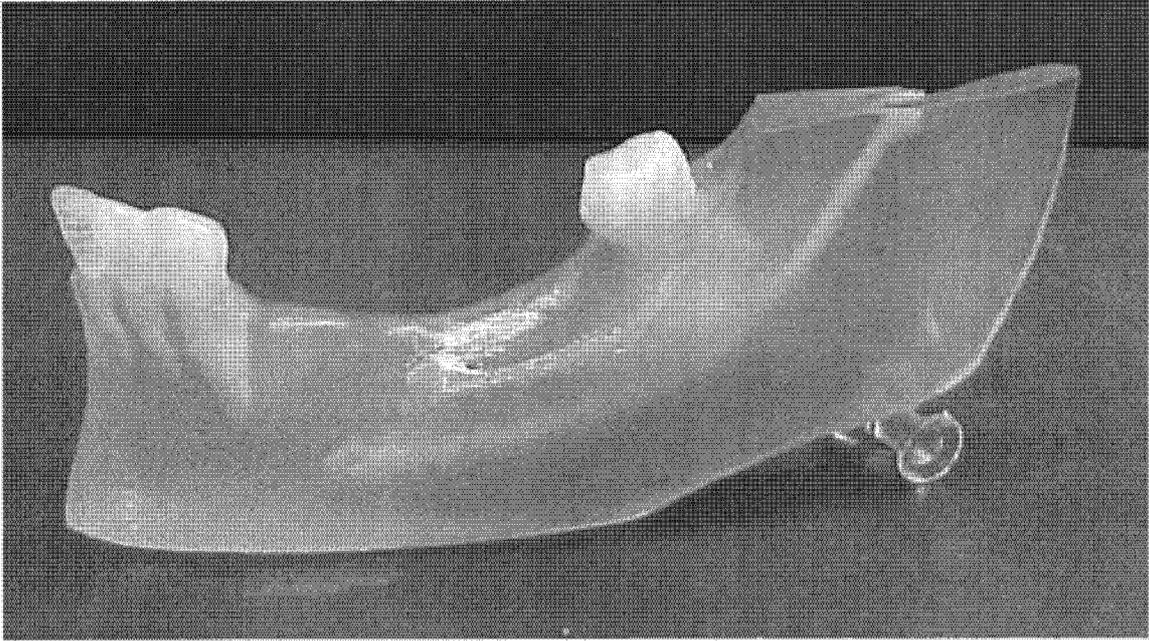


图 3

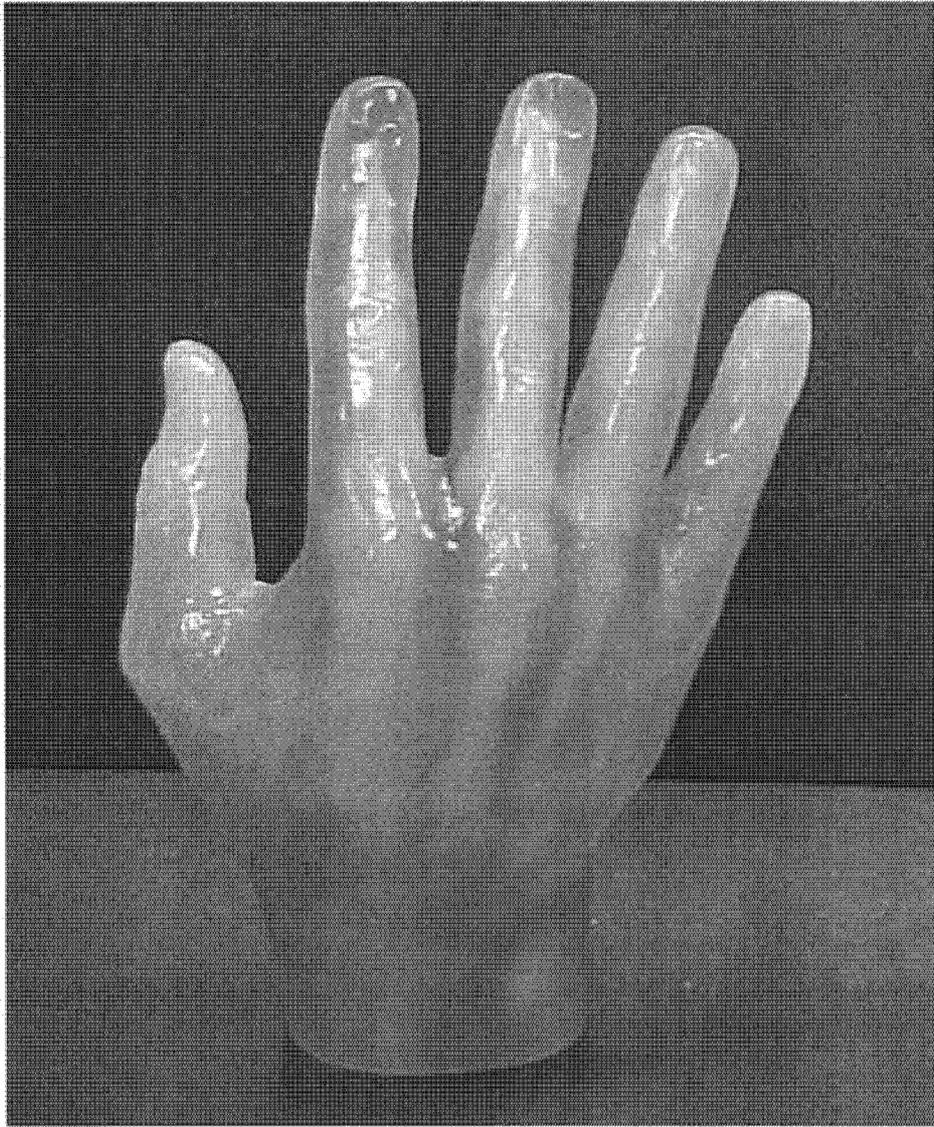


图 4

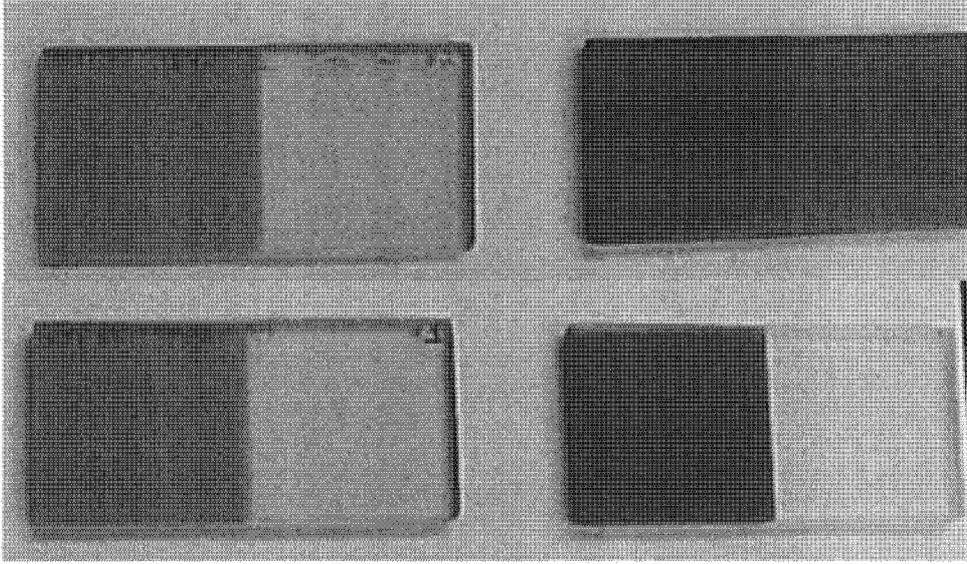


图 5