



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104610511 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 13

- 
- (21) 申请号 201410635503. 6 *C08G 59/22*(2006. 01)
- (22) 申请日 2014. 11. 05 *C08G 59/24*(2006. 01)
- (30) 优先权数据 *C08K 3/36*(2006. 01)
- 61/900, 044 2013. 11. 05 US *C08J 3/28*(2006. 01)
- 62/074, 735 2014. 11. 04 US *C08J 3/24*(2006. 01)
- (71) 申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司  
地址 荷兰海尔伦
- (72) 发明人 何明波 贝斯·郎德特 任康太  
卡洛琳·刘 李泰渊
- (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
- (51) Int. Cl.  
*C08F 283/10*(2006. 01)  
*C08F 222/20*(2006. 01)  
*C08F 222/14*(2006. 01)

权利要求书5页 说明书36页 附图2页

---

(54) 发明名称

用于加成制造的稳定的基质填充的液体可辐射固化树脂组合物

(57) 摘要

本文描述并且要求保护用于加成制造的稳定的基质填充的液体可辐射固化树脂组合物。所述树脂包含为脂肪族环氧化物的阳离子可聚合组分、多官能(甲基)丙烯酸酯组分、阳离子型光引发剂、自由基型光引发剂、以及无机填料的基质,其中所述基质进一步包含规定比例的至少一种微米颗粒成分和至少一种纳米颗粒成分。本文还描述和要求保护一种用于使用用于加成制造的基质填充的液体可辐射固化树脂形成三维部件的方法,和由用于加成制造的所述液体可辐射固化树脂制成的所述三维部件。

1. 一种用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其包含:

- (a) 阳离子可聚合脂肪族环氧化物;
- (b) 多官能(甲基)丙烯酸酯组分;
- (c) 阳离子型光引发剂;
- (d) 自由基型光引发剂;以及
- (e) 填充基质,所述填充基质包含  
包含多个无机纳米颗粒的纳米颗粒成分,以及  
包含多个无机微米颗粒的微米颗粒成分;

其中所述微米颗粒成分与所述纳米颗粒成分的重量比是约 1 : 1 至约 12 : 1,更优选约 4 : 1 至约 8 : 1,以及

其中所述微米颗粒成分中的所述无机微米颗粒的平均粒度与所述纳米颗粒成分中的所述无机纳米颗粒的平均粒度的比是约 2.41 : 1 至约 200 : 1,更优选约 6.46 : 1 至约 100 : 1。

2. 如权利要求 1 所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其中所述组合物具有约 500cPs 与约 1500cPs 约之间、更优选约 600cPs 与约 1200cPs 之间的粘度,并且在用光化辐射和 60 分钟 UV 和热后固化的完全固化之后,具有以下特性:

- (a) 在 1.82MPa 下在约 80°C 与约 120°C 之间的热变形温度,以及
- (b) 约 8,000MPa 与约 12,000MPa 之间的弯曲模量。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其进一步包含不含环己烷基团的多官能缩水甘油醚。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其进一步包含第二脂肪族环氧化物,其中相对于所述组合物的总重量,所述脂肪族环氧化物的总含量是约 10 重量%至约 30 重量%。

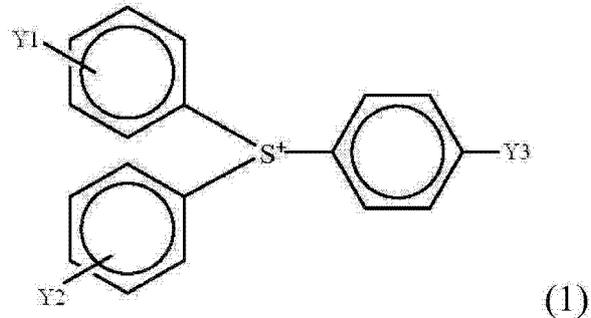
5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其中所述微米颗粒成分或所述纳米颗粒成分中的至少一种包含球形颗粒。

6. 如权利要求 1 至 5 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其中所述脂肪族环氧化物组分是选自由以下各项组成的组的脂环族环氧: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-1,4-二噁烷、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、乙烯基氧化环己烯、4-乙烯基环氧环己烷、二氧化乙烯基环己烯、双(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-3',4'-环氧-6'-甲基环己烷羧酸酯、ε-己内酯-修饰的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-修饰的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-修饰的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-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CBr<sub>2</sub>-、-C(CBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-或-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-键联的双(3,4-环氧环己基),二环氧二环戊二烯、乙二醇的二(3,4-环氧环己基甲基)醚、亚乙基双(3,4-环氧环己烷羧酸酯)和环氧六氢邻苯二甲酸二辛酯。

7. 如权利要求 1 至 6 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其中组分(b)以相对于所述组合物的所述总重量约 2 重量%至约 10 重量%的量存在。

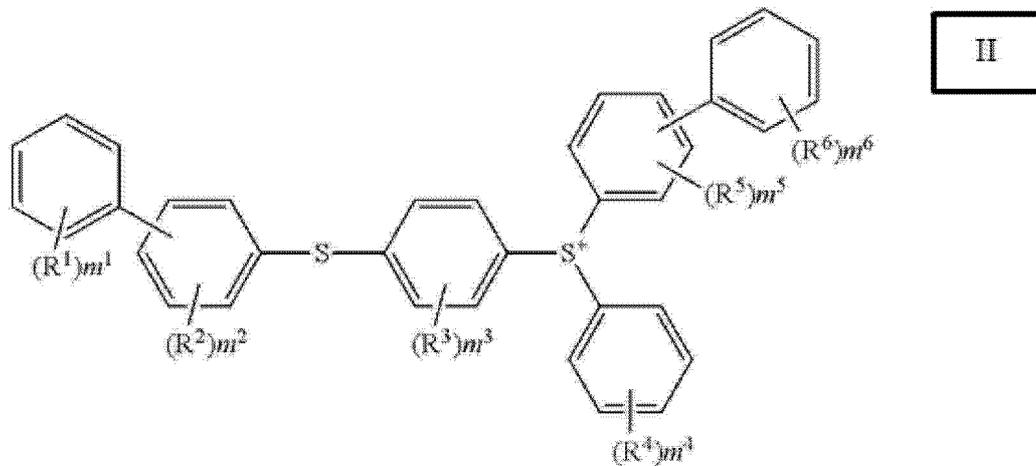
8. 如权利要求 1 至 7 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物, 其中组分 (c) 以相对于所述组合物的所述总重量约 1 重量%至约 10 重量%的量存在。

9. 如权利要求 8 所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物, 其中组分 (c) 是具有四(五氟苯基)硼酸盐阴离子和以下式 (1) 的阳离子的 R- 取代的芳香族硫醚三芳基磺或碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐阳离子型光引发剂:



其中 Y1、Y2 和 Y3 是相同的或不同的, 并且其中 Y1、Y2 或 Y3 是 R- 取代的芳香族硫醚, 其中 R 是乙酰基或卤素基团。

10. 如权利要求 8 所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物, 其中组分 (c) 具有由  $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Ga}^-$ 、三氟甲磺酸盐、九氟丁磺酸盐、甲磺酸盐、丁磺酸盐、苯磺酸盐或对甲苯磺酸盐表示的阴离子和由下式 (II) 的阳离子:



其中, 在式 (II) 中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  各自独立地表示烷基基团、羟基基团、烷氧基基团、烷基羰基基团、芳基羰基基团、烷氧基羰基基团、芳基氧羰基基团、芳基硫代羰基基团、酰基氧基团、芳基硫基团、烷基硫基团、芳基基团、杂环烃基团、芳基氧基团、烷基亚磺酰基团、芳基亚磺酰基团、烷基磺酰基团、芳基磺酰基团、羟基(聚)亚烷基氧基团、可选被取代的氨基基团、氰基基团、硝基基团或卤素原子,  $\text{R}^4$  代表烷基、羟基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰基氧基团、烷基硫基团、杂环烃基团、烷基亚磺酰基团、烷基磺酰基团、羟基(聚)亚烷基氧基团、可选被取代的氨基基团、氰基基团、硝基基团、或卤素原子,  $m^1$  至  $m^6$  各自表示  $\text{R}^1$  至  $\text{R}^6$  中的每一个出现的次数,  $m^1$ 、 $m^4$  和  $m^6$  各自表示 0 至 5 的整数,  $m^2$ 、 $m^3$  和  $m^5$  各自表示 0 至 4 的整数, 并且 X 表示一价多原子阴离子。

11. 如权利要求 1 至 10 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物, 其中所述球形颗粒包含选自由二氧化硅、玻璃和金属组成的组的材料。

12. 如权利要求 1 至 11 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其进一步包含氧杂环丁烷。

13. 如权利要求 1 至 12 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其中组分 (d) 以相对于所述组合物的所述总重量约 0.1 重量%至约 5 重量%的量存在。

14. 如权利要求 1 至 13 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其中所述纳米颗粒成分的所述无机纳米颗粒具有约 50 纳米至约 100 纳米的平均粒度,并且其中所述微米颗粒成分的所述无机微米颗粒具有约 2 微米至约 8 微米的平均粒度。

15. 如权利要求 1 至 14 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其中所述微米颗粒成分与所述纳米颗粒成分的体积比是约 1 : 1 至约 12 : 1,更优选约 4 : 1 至约 8 : 1。

16. 如权利要求 1 至 15 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其中所述纳米颗粒成分中的所述无机纳米颗粒与所述微米颗粒成分中的所述无机微米颗粒的数目比是约 50 : 1 至约 1,000,000 : 1,更优选约 5,000 : 1 至约 50,000 : 1。

17. 如权利要求 3 至 16 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其中所述非环己烷多官能缩水甘油醚是新戊二醇二缩水甘油醚。

18. 如权利要求 1 至 17 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化组合物,其中所述填充基质是以相对于所述整个组合物约 30 重量%至约 80 重量%、更优选约 50 重量%至约 70 重量%的量存在。

19. 一种形成三维物体的方法,包括以下步骤:形成并且使用光化辐射选择性地固化一层如权利要求 1 至 18 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物,并且重复形成且选择性地固化一层如权利要求 1 至 18 中任一项所述的用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物的步骤多次以获得三维物体。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中所述光化辐射源是发射 340nm 至 415nm 的波长、优选在 365nm 下具有峰值的一个或多个 LED。

21. 一种三维物体,其是由如权利要求 1 至 18 中任一项所述的液体可辐射固化树脂或通过如权利要求 19 至 20 中任一项所述的方法形成的。

22. 一种用于加成制造的液体可辐射固化组合物,所述组合物包含:

(a) 阳离子可聚合组分;

(b) (甲基)丙烯酸酯组分;

(c) 阳离子型光引发剂;

(d) 自由基型光引发剂;以及

(e) 填充基质,所述填充基质进一步包含

填充颗粒分散体,所述填充颗粒分散体包含:

由多个平均粒度为至少约 50 纳米的二氧化硅纳米颗粒制成的纳米颗粒成分,和溶剂;  
以及

由多个无机微米颗粒制成的微米颗粒成分;

其中所述微米颗粒成分与所述纳米颗粒成分的重量比是约 1 : 1 至约 12 : 1,并且其中所述填充颗粒分散体具有大于约 5.5 的颗粒分散体 pH。

23. 如权利要求 22 所述的液体可辐射固化组合物,其中,所述二氧化硅纳米颗粒具有

约 50 纳米至约 100 纳米的平均粒度,并且其中,所述填充颗粒分散体具有 5.5 至约 7.5 的颗粒分散体 pH。

24. 如权利要求 22 或 23 所述的液体可辐射固化组合物,其中,所述多个无机微米颗粒具有约 0.2 微米至约 20 微米的平均粒度。

25. 如权利要求 22-24 中任意一项所述的液体可辐射固化组合物,其中,所述多个无机微米颗粒具有约 2 微米至约 8 微米的平均粒度。

26. 如权利要求 22-25 中任意一项所述的液体可辐射固化组合物,其中,所述填充颗粒分散体的颗粒分散体 pH 为约 6.0 至约 7.5。

27. 如权利要求 22 至 26 中任一项所述的液体可辐射固化组合物,其中填充基质以相对于所述整个组合物约 50 重量%至约 70 重量%的量存在。

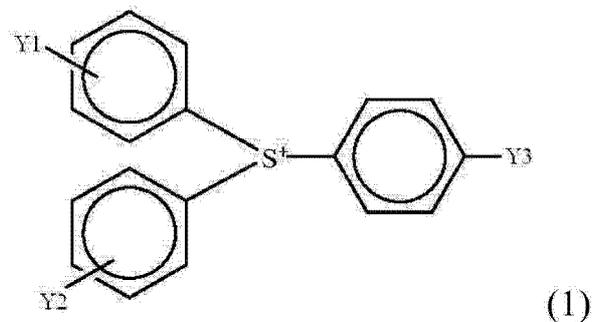
28. 如权利要求 22 至 27 中任一项所述的液体可辐射固化组合物,其中所述微米颗粒成分的所述无机微米颗粒的平均粒度与所述纳米颗粒成分的所述二氧化硅纳米颗粒的平均粒度的比值为约 6.46 : 1 至约 100 : 1。

29. 如权利要求 22 至 28 中任一项所述的液体可辐射固化组合物,其中所述微米颗粒成分与所述纳米颗粒成分的重量比是约 4 : 1 至约 8 : 1。

30. 如权利要求 22-29 中任一项所述的液体可辐射固化组合物,其中所述溶剂选自自由甲基乙基甲酮、异丙醇、环氧化物、氧杂环丁烷和丙烯酸酯组成的组中的一种或多种。

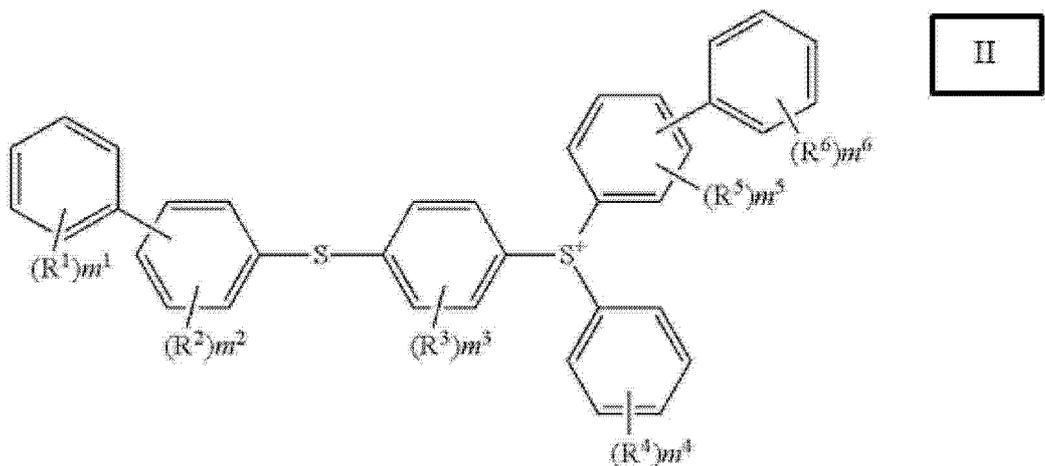
31. 如权利要求 22-30 中任一项所述的液体可辐射固化组合物,其中所述溶剂是 3,4-环氧环己基甲基 3',4'-环氧环己烷羧酸酯。

32. 如权利要求 22-31 中任一项所述的液体可辐射固化组合物,其中组分 (c) 是具有四(五氟苯基)硼酸盐阴离子和以下式 (1) 的阳离子的 R- 取代的芳香族硫醚三芳基铈或碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐阳离子型光引发剂:



其中 Y1、Y2 和 Y3 是相同的或不同的,并且其中 Y1、Y2 或 Y3 是 R- 取代的芳香族硫醚,其中 R 是乙酰基或卤素基团。

33. 如权利要求 22-31 中任一项所述的液体可辐射固化组合物,其中组分 (c) 是具有下式 (II) 的阳离子的氟烷基取代的氟磷酸盐:



其中,在式(II)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 各自独立地表示烷基基团、羟基基团、烷氧基基团、烷基羰基基团、芳基羰基基团、烷氧基羰基基团、芳基氧羰基基团、芳基硫代羰基基团、酰基氧基团、芳基硫基团、烷基硫基团、芳基基团、杂环烃基团、芳基氧基团、烷基亚磺酰基团、芳基亚磺酰基团、烷基磺酰基团、芳基磺酰基团、羟基(聚)亚烷基氧基团、可选被取代的氨基基团、氰基基团、硝基基团或卤素原子, $R^4$ 代表烷基、羟基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰基氧基团、烷基硫基团、杂环烃基团、烷基亚磺酰基团、烷基磺酰基团、羟基(聚)亚烷基氧基团、可选被取代的氨基基团、氰基基团、硝基基团、或卤素原子, $m^1$ 至 $m^6$ 各自表示 $R^1$ 至 $R^6$ 中的每一个出现的次数, $m^1$ 、 $m^4$ 和 $m^6$ 各自表示0至5的整数, $m^2$ 、 $m^3$ 和 $m^5$ 各自表示0至4的整数,并且 $X^-$ 表示一价多原子阴离子。

34. 三维固体物品,其由权利要求22-33中任意一项所述的液体可辐射固化组合物形成。

## 用于加成制造的稳定的基质填充的液体可辐射固化树脂组合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于加成制造工艺的基质填充的液体可辐射固化组合物。

### 背景技术

[0002] 用于生产三维物体的加成制造工艺是众所周知的。加成制造工艺 (Additive fabrication processes) 利用物体的计算机辅助设计 (CAD) 数据来构建三维部件。这些三维部件可以由液体树脂、粉末或其它材料制成。

[0003] 加成制造工艺的非限制性实例是立体平版印刷 (SL)。立体平版印刷是众所周知的用于快速制造某些应用中的模型、原型、图案和生产部件的工艺。SL 使用物体的 CAD 数据, 其中所述数据被转换成三维物体的薄的横截面。所述数据加载到计算机中, 所述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的图案的激光器, 从而固化与所述横截面相对应的树脂的薄层。用树脂再涂覆固化层, 并且所述激光器扫描另一个横截面, 以便在前一层的顶部上使另一个树脂层硬化。逐层地重复该过程直到完成三维物体。在最初形成时, 所述三维物体通常未完全固化, 并且被称为“生坯模型 (green model)”。虽然不要求, 但所述生坯模型可以进行后固化以便增强成品部件的机械特性。SL 工艺的一个实例描述于美国专利号 4575330 中, 所述专利以引用的方式结合于此。

[0004] 存在几种类型的激光器用于立体平版印刷中, 传统上波长在 193nm 至 355nm 的范围, 但是存在其它波长变型。使用气体激光器来固化液体可辐射固化的树脂组合物是众所周知的。立体平版印刷系统中的激光能量递送可以是连续波 (CW) 或 Q 开关脉冲。CW 激光器提供连续激光能量并且可以用于高速扫描过程中。然而, 它们的输出功率是有限的, 这减少了在物体形成过程中所发生的固化的量。因此, 完成的物体将需要另外后处理固化。此外, 在辐射点处可能产生可能对树脂有害的过量热量。此外, 使用激光器要求在树脂上逐点扫描, 这可能是费时的。

[0005] 加成制造的其它方法利用灯或发光二极管 (LED)。LED 是利用电致发光的现象来产生光的半导体器件。目前, LED UV 光源当前发出在 300 与 475nm 之间波长的光, 其中 365nm、390nm、395nm、405nm 以及 415nm 是常见峰值光谱输出。关于 LED UV 光源的更深入讨论, 参见由 Cambridge University Press 出版的 E. Fred Schubert 的教科书 “Light-Emitting Diodes”, 第 2 版, © E. Fred Schubert 2006。

[0006] 许多加成制造应用需要新鲜固化的部件 (又称“生坯模型”) 以便拥有高机械强度 (弹性模量、断裂强度)。经常被称为“生坯强度”的这种特性构成生坯模型的重要特性并且实质上是由所采用的液体可辐射固化的树脂组合物与所使用的设备的类型和在部件制造过程中所提供的暴露程度的组合来确定的。立体平版印刷树脂组合物的其它重要特性包括对在固化过程中采用的辐射的高灵敏度和最小量的卷曲或收缩变形, 从而允许生坯模型的高形状定义。当然, 不仅生坯模型而且最终固化的物品都应具有充分优化的机械特性。

[0007] 对于选择航空航天工业或汽车工业中的加成制造应用来说, 例如, 三维固体部件

经受风洞的高力负载或靠近发热部件的位置的极端温度。在这类应用中,设计者和工程师需要通过加成制造形成的三维固体部件以便维持其结构完整性并且最小化偏差。因此,由可光聚合的组合物制成的三维部件必须具有陶瓷样材料特性,如高强度、刚度和耐热性。

[0008] “填充的”液体可辐射固化树脂已经长期用于所述领域中以试图满足这些专门化的应用设计标准。即,由于填料对由此产生的三维物体的强度和刚度的积极影响,所以高含量的无机填料,如二氧化硅( $\text{SiO}_2$ ),已被用于传统的“未填充的”液体可辐射固化树脂中。这类填充的液体可辐射固化组合物是加成制造领域中已知的,并且公开于,例如,美国专利号 5,972,563(1999年10月26日发布)、美国专利号 5,989,475(1999年11月23日发布)、美国专利号 6,287,745(2001年9月11日发布)、美国专利号 6,742,456(2004年6月1日发布)、美国专利公开号 20020045126、美国专利公开号 20040077745 以及美国专利公开号 20050101684 中,所述专利全部以引用的方式结合于此。虽然上述专利公开了基本填充的液体可辐射固化组合物,但没有讨论或教导充分且同时克服通常与其使用相关的若干缺点的组合物。

[0009] 因此,高填充的组合物对用于加成制造的液体可辐射固化树脂的配方设计者提出一些挑战。迄今为止不存在能够既产生具有优异机械特性的三维部件,而且同时又避免以下各项的用于加成制造的填充的液体可辐射固化组合物:(1) 高初始粘度,(2) 不良粘度稳定性,以及(3) 相分离的倾向,从而导致被称为“软包(soft pack)”或“硬包(hard pack)”的现象。

[0010] 用于加成制造的填充的液体可辐射固化树脂组合物的第一长期未解决的问题是,当填料的量增加时,树脂的粘度通常也会增加,从而导致降低的加工性和处理速度。高粘性树脂尤其延缓在基于桶的加成制造系统如立体平版印刷中的处理速度。现有树脂是具有足够流动阻力的,这样使得它们将不易于在刚形成的固体层上形成液体可光固化的树脂的平滑层,从而无法确保通过光化辐射精确固化。因此,再涂覆操作传统上被用于在用光化辐射暴露之前在先前固化的层上同时放置且机械地平滑一个新鲜树脂层。在一个非限制性实例中,这种再涂覆操作传统上一直通过“再涂覆叶片”来进行。再涂覆叶片设计在例如受让给 DSM IP Assets, B. V. 的 Chapman 等人的美国专利号 5626919 中进行了讨论。

[0011] 然而,即使使用再涂覆操作,低粘度仍然是所述树脂的一个重要特征。填充的液体可辐射固化树脂组合物的粘度影响在再涂覆步骤之后其被平衡为平滑的均匀表面所需的时间。因此,传统上使用的编程的“停留时间”介于再涂覆操作的结束与下一层树脂暴露于适当成像辐射的开始之间。再涂覆操作和停留时间两者均显著增加了典型的基于桶的加成制造工艺的处理时间。

[0012] 此外,液体可辐射固化树脂的粘度也影响与制备用于后处理操作的最近固化的部分相关的时间和困难。在基于桶的加成制造工艺中,在三维固体部件的构建完成后,从液体未固化的树脂取出固化的部分。高粘性树脂将更难以与固化的部件分离,其中大体上低粘度的树脂将无需大量工作而被去除。因此,低粘度树脂减少清洁部件以便将其准备用于后处理操作所需的时间。

[0013] 第二,虽然用于加成制造的填充的液体可辐射固化组合物具有足够低的初始粘度的重要性是显著的,但同样重要的是使用随时间推移具有足够粘度稳定性的树脂来进行加成制造工艺。与传统未填充的树脂相比,用于加成制造工艺的填充的液体可辐射固化树脂

具有众所周知的粘度随时间推移增加的扩大的趋势。这加剧了与填充的组合物的高初始粘度相关的上述问题,从而导致随时间推移加成制造过程的效率越来越低、成本越来越高。

[0014] 此外,高填充的组合物通常不像用于加成制造的非填充的液体可辐射固化树脂一样是热或光稳定的。光稳定性是液体可辐射固化树脂在暴露于环境光和加成制造机器中的不希望的光散射之后维持其粘度的能力。热稳定性是液体可辐射固化树脂在暴露于高温之后维持其粘度的能力,所述高温已知加速阳离子聚合反应。因为用于加成制造的液体可辐射固化树脂包括对因与结晶填充颗粒相接触而发生的不希望的环境光散射有反应的反应性物质,所以部分不受控制的聚合反应在液体可辐射固化树脂暴露于光之后在其中发生。如果树脂高温下被储存,那么这种少量的不受控制的聚合反应随时间推移而加速。这些因素使液体可辐射固化树脂的粘度随时间推移逐渐但显著地增加。因此实现足够粘度稳定性由于由填料所引起的另外光散射作用而在高填充的液体可辐射固化树脂中是特别具有挑战性的。

[0015] 传统上与用于加成制造的填充的液体可辐射固化组合物相关的第三个问题是在储存时或桶中随时间推移相分离的趋势。这种相分离(其中无机填料在周围的液体可辐射固化树脂中失去其均匀悬浮液状态)导致桶中的内容物由分成两部分的组合物组成:(1)低粘度、主要是未填充的顶部部分,和(2)过饱和的高粘度底部部分。在桶的顶部部分中的树脂不能产生具有足够强度和刚度的固化部件(由于缺乏存在于组合物中的填充组分),而底部部分缺乏用于制造的任何适用性(由于过量的填充颗粒)。尽管已经设计了用于防沉降的无机颗粒,但用于加成制造的现有填充液体可辐射固化组合物最终始终沉降成“软包”或“硬包”。在较良性的沉降现象软包中,沉降的填料在储存容器或桶的底部处形成蜡质部分。沉降的填料经常被部分聚合的树脂包围,从而导致蜡样一致性。虽然再融入至液体可辐射固化树脂中作为一个整体是可能的,但它要求频繁且经常的强力再循环。这是费时和耗能的维护过程,并且由于蔓延的部分聚合而仍然不能避免树脂的最终粘度增加。

[0016] 用于加成制造的仍然其它填充液体可辐射固化组合物沉降成不希望的“硬包”。发生硬包,由此无机填料沉降于储存容器或桶的底部,从而形成一个或多个混凝土样的碎片。这些碎片必须通过钻头或类似设备打破,并且通常不能被再融入至液体可辐射固化树脂中作为一个整体。这缩短这类树脂的保质期,或导致在由其制成的固化部件中的特性的改变的和不一致,这是由于不能再混溶至溶液中的填料组分的变化量。因此,尤其希望的是配制一种用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物,所述组合物除了上面提到的其它所需的性能特征之外还具有优异的抗沉降能力。

[0017] 各个其它专利或专利公布也描述了使用无机填充的组合物,所述组合物包含二氧化硅微米颗粒和/或纳米颗粒,所述专利之中:

[0018] 受让给 DSM IP Assets, B. V. 的美国专利号 6, 013, 714(Haruta 等人),描述了利用填充树脂来进行多个步骤的组合物加成制造工艺,所述步骤包括(1)在支撑载物台上涂敷薄层树脂;(2)选择性地辐射所述薄层树脂以固化所述树脂的选定部分;(3)涂敷另一薄层树脂;并且重复步骤(2)和(3)以获得多个固化层的三维形状,任选地与洗涤和后固化所述三维形状的步骤中的任一个组合以获得模具,其中所述树脂组合物是由包含至少一种光反应性单体、至少一种光引发剂、至少一种填料的成分配制的。

[0019] 受让给 3D Systems, Inc. 的美国专利公布号 20050040562(Steinmann 等人),描

述了一种用于通过立体平版印刷形成三维物品的工艺,所述工艺包括以下步骤:1) 将一薄层的液体可辐射固化组合物涂覆至所述组合物的表面上,所述组合物包含至少一种填料,所述填料包含悬浮于所述可辐射固化组合物中的二氧化硅型纳米颗粒;2) 使所述薄层成影像地暴露于光化辐射以形成成像的横截面,其中所述辐射具有足够强度以引起所述暴露区域中的所述薄层的实质性固化;3) 将一薄层的所述组合物涂覆至之前暴露的成像的横截面上;4) 使来自步骤(3)的所述薄层成影像地暴露于光化辐射以形成另一个成像的横截面,其中所述辐射具有足够强度以引起所述暴露的区域中的所述薄层的实质性固化并且引起粘附至之前暴露的成像的横截面;5) 重复步骤(3)和(4)足够次数以建立所述三维物品。

[0020] 受让给 DSM IP Assets B.V. 的美国专利公布号 20120251841 (Southwell 等人), 描述了用于加成制造的液体可辐射固化树脂,所述树脂包含 R- 取代的芳香族硫醚三芳基硫鎓四(五氟苯基)硼酸盐阳离子型光引发剂和二氧化硅纳米颗粒。还公开了一种使用用于加成制造的液体可辐射固化树脂的方法以及由用于加成制造的所述液体可辐射固化树脂制成的三维物品。

[0021] 根据前述内容,显然不存在以下用于加成制造的填充的液体可辐射固化组合物,所述组合物适用于生产具有适当应用性-特定耐热性和结构刚性的固化组分,同时克服了以下长期存在但尚未解决的行业需求:提供所需的低初始粘度、高粘度稳定性和高相分离阻力。

## 发明内容

[0022] 所要求保护的本发明的第一方面是一种用于加成制造的液体可辐射固化组合物,所述组合物包含:

[0023] (a) 阳离子可聚合脂肪族环氧化物;

[0024] (b) 多官能(甲基)丙烯酸酯组分;

[0025] (c) 阳离子型光引发剂;

[0026] (d) 自由基型光引发剂;以及

[0027] (e) 填充基质,所述填充基质包含

[0028] 包含多个无机纳米颗粒的纳米颗粒成分,以及

[0029] 包含多个无机微米颗粒的微米颗粒成分;

[0030] 其中所述微米颗粒成分与所述纳米颗粒成分的重量比是约 1 : 1 至约 12 : 1,更优选约 4 : 1 至约 8 : 1,并且

[0031] 其中所述微米颗粒成分中的所述无机微米颗粒的平均粒度与所述纳米颗粒成分中的所述无机纳米颗粒的平均粒度的比是约 2.41 : 1 至约 200 : 1,更优选约 6.46 : 1 至约 100 : 1。

[0032] 所要求保护的本发明的第二方面是一种形成三维物体的方法,所述方法包括以下步骤:如本文所描述形成并且使用光化辐射选择性地固化一层根据本发明的液体可辐射固化树脂组合物,并且重复形成且选择性地固化一层如本文所描述用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物的步骤多次以获得三维物体。

[0033] 所要求保护的本发明的第三方面是通过所要求保护的本发明的第二方面的方法

由本发明的第一方面的液体可辐射固化树脂形成的三维物体。

[0034] 所要求保护的本发明的第四方面是一种用于加成制造的液体可辐射固化组合物，所述组合物包含：

[0035] (a) 阳离子可聚合组分；

[0036] (b) (甲基)丙烯酸酯组分；

[0037] (c) 阳离子型光引发剂；

[0038] (d) 自由基型光引发剂；以及

[0039] (e) 填充基质，所述填充基质进一步包含

[0040] 填充颗粒分散体，所述填充颗粒分散体包含：

[0041] 由多个平均粒度为至少约 50 纳米的二氧化硅纳米颗粒制成的纳米颗粒成分，和溶剂；以及

[0042] 由多个无机微米颗粒制成的微米颗粒成分；

[0043] 其中所述微米颗粒成分与所述纳米颗粒成分的重量比是约 1 : 1 至约 12 : 1，并且

[0044] 其中所述填充颗粒分散体具有大于约 5.5 的颗粒分散体 pH。

#### 附图说明

[0045] 图 1 描绘了本发明的方形构型填充基质的一个实施方案的二维横截面视图。

[0046] 图 2 描绘了本发明的三角形构型填充基质的一个实施方案的二维横截面视图。

#### 具体实施方式

[0047] 所要求保护的本发明的一个实施方案是用于加成制造的液体可辐射固化组合物，所述组合物包含：

[0048] (a) 阳离子可聚合脂肪族环氧化物；

[0049] (b) 多官能 (甲基)丙烯酸酯组分；

[0050] (c) 阳离子型光引发剂；

[0051] (d) 自由基型光引发剂；以及

[0052] (e) 填充基质，所述填充基质包含

[0053] 包含多个无机纳米颗粒的纳米颗粒成分，以及

[0054] 包含多个无机微米颗粒的微米颗粒成分；

[0055] 其中所述微米颗粒成分与所述纳米颗粒成分的重量比是约 1 : 1 至约 12 : 1，更优选约 4 : 1 至约 8 : 1，并且

[0056] 其中所述微米颗粒成分中的所述无机微米颗粒的平均粒度与所述纳米颗粒成分中的所述无机纳米颗粒的平均粒度的比是约 2.41 : 1 至约 200 : 1，更优选约 6.46 : 1 至约 100 : 1。

[0057] 阳离子可聚合组分

[0058] 根据一个实施方案，本发明的用于加成制造的液体可辐射固化树脂包含至少一种阳离子可聚合组分；即经历通过阳离子引发的聚合或在酸产生剂存在下经历聚合的组分。阳离子可聚合组分可以是单体、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、一个或多个杂环部分和其任何组合。适合的环醚化合物可以包含环醚基团作为侧基或作为形成脂环族环或杂环系统的一部分的基团。

[0059] 阳离子可聚合组分选自自由以下各项组成的组：环醚化合物、环状缩醛化合物、环状硫醚化合物、螺-原酸酯化合物、环内酯化合物和乙烯醚化合物及其任何组合。

[0060] 适合的阳离子可聚合组分包括环醚化合物如环氧化合物和氧杂环丁烷、环内酯化合物、环状缩醛化合物、环状硫醚化合物、螺原酸酯化合物和乙烯醚化合物。阳离子可聚合组分的具体实例包括双酚 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、环氧酚醛清漆树脂、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-1,4-二噁烷、双(3,4-环氧环己基甲基)己二酸酯、乙烯基氧化环己烯、4-乙炔基环氧环己烷、二氧化乙炔基环己烯、氧化苧烯、二氧化苧烯、双(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-3',4'-环氧-6'-甲基环己烷羧酸酯、ε-己内酯-修饰的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-修饰的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-修饰的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-O-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CBr<sub>2</sub>-、-C(CBr<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-或-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)-键联的双(3,4-环氧环己基)、二环氧二环戊二烯、乙二醇的二(3,4-环氧环己基甲基)醚、亚乙基双(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-二-2-乙基己基邻苯二甲酸酯、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、丙三醇三缩水甘油醚、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、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、丁基苯酚或通过将亚烷基氧加成至这些化合物获得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、环氧辛基硬脂酸、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)氧基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(4-羟丁基)氧基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-(5-羟戊基)氧基甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-苯氧基甲基氧杂环丁烷、双((1-乙基(3-氧杂环丁烷基))甲基)醚、3-乙基-3-((2-乙基己基氧基)甲基)氧杂环丁烷、3-乙基-((三乙氧基硅烷基丙氧基甲基)氧杂环丁烷、3-(甲基)-烯丙氧基甲基-3-乙基氧杂环丁烷、3-羟甲基-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、异丁氧基甲基(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、乙基二甘醇(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)醚及其任何组合。

[0061] 阳离子可聚合组分还可以任选地包含多官能材料,包括具有环氧或氧杂环丁烷官

能团的树枝状聚合物 (dendritic polymer) 如树状物 (dendrimer)、线性树枝状聚合物、树枝状接枝 (dendrigraft) 聚合物、超支化聚合物、星形支化聚合物和超接枝 (hypergraft) 聚合物。树枝状聚合物可以包含一种类型的可聚合官能团或不同类型的可聚合官能团, 例如, 环氧基和氧杂环丁烷官能团。

[0062] 在一个实施方案中, 本发明的组合物还包含脂肪醇、脂肪族多元醇、聚酯多元醇或聚醚多元醇的一种或多种单或多缩水甘油醚。优选组分的实例包括 1,4- 丁二醇二缩水甘油醚, 分子量为约 200 至约 10,000 的聚氧亚乙基和聚氧亚丙基二醇以及三醇的缩水甘油醚; 聚四亚甲基二醇或聚(氧亚乙基-氧亚丙基) 无规或嵌段共聚物的缩水甘油醚。在一个具体实施方案中, 阳离子可聚合组分包含在分子中缺乏环己烷环的多官能缩水甘油醚。在另一个具体实施方案中, 阳离子可聚合组分包括新戊二醇二缩水甘油醚。在另一个具体实施方案中, 阳离子可聚合组分包括 1,4 环己烷二甲醇二缩水甘油醚。

[0063] 可商购的优选多官能缩水甘油醚的实例是 Erisys™ GE 22 (Erisys™ 产品可从 Emerald Performance Materials™ 获得)、Heloxy™ 48、Heloxy™ 67、Heloxy™ 68、Heloxy™ 107 (Heloxy™ 改性剂可从 Momentive Specialty Chemicals 获得) 以及 Grilonit® F713。可商购的优选单官能缩水甘油醚的实例是 Heloxy™ 71、Heloxy™ 505、Heloxy™ 7、Heloxy™ 8 以及 Heloxy™ 61。

[0064] 在一个实施方案中, 环氧化物是 3,4- 环氧环己基甲基 -3', 4- 环氧环己烷羧酸酯 (可从 Daicel Chemical 作为 CELLOXIDE™ 2021P 获得, 或可从 Dow Chemical 作为 CYRACURE™ UVR-6105 获得)、基于氢化双酚 A- 表氯醇的环氧树脂 (可从 Momentive 作为 EPON™ 1510 获得)、1,4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚 (可从 Momentive 作为 HELOXY™ 107 获得)、氢化双酚 A 二缩水甘油醚 (可从 Momentive 作为 EPON™ 825 获得)、二环己基二环氧化物与纳米二氧化硅的混合物 (可作为 NANOPOX™ 获得) 及其任何组合。

[0065] 上述阳离子可聚合化合物可以单独或以其两种或更多种的组合使用。在本发明的实施方案中, 阳离子可聚合组分进一步包含至少两种不同的环氧化物组分。在一个具体实施方案中, 阳离子可聚合组分包括脂环族环氧化物, 例如, 具有 2 个或更多于 2 个环氧基团的脂环族环氧化物。在另一个具体实施方案中, 阳离子可聚合组分包括具有芳香族或脂肪族缩水甘油醚基团的环氧化物, 其带有 2 个 (二官能) 或更多于 2 个 (多官能) 环氧基团。

[0066] 用于加成制造的液体可辐射固化树脂因此可包含适合量的阳离子可聚合组分, 例如, 在某些实施方案中以树脂组合物的约 10 重量% 至约 80 重量% 的量存在, 在其它实施方案中树脂组合物的约 20 重量% 至约 70 重量% 的量存在, 并且在其它实施方案中树脂组合物的约 25 重量% 至约 65 重量% 的量存在。

[0067] 在本发明的其它实施方案中, 阳离子可聚合组分还任选地包含氧杂环丁烷组分。在一个具体实施方案中, 阳离子可聚合组分包含氧杂环丁烷, 例如, 含有 1 个、2 个或更多于 2 个氧杂环丁烷基团的氧杂环丁烷。如果用于所述组合物中, 氧杂环丁烷组分是以树脂组合物的约 5 重量% 至约 30 重量% 的适合量存在。在另一个实施方案中, 氧杂环丁烷组分是以树脂组合物的约 10 重量% 至约 25 重量% 的量存在, 并且在又一个实施方案中, 氧杂环丁烷组分是以树脂组合物的约 20 重量% 至约 30 重量% 的量存在。

[0068] 根据一个实施方案, 用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物包含可通过自由基聚合和阳离子聚合两者聚合的组分。这种可聚合组分的一个实例是乙烯氧基化合物, 例

如选自自由双(4-乙烯氧基丁基)间苯二甲酸酯、三(4-乙烯氧基丁基)偏苯三酸酯及其组合组成的组的一种。这种可聚合组分的其它实例包括在同一分子上含有丙烯酸酯和环氧基团或含有丙烯酸酯和氧杂环丁烷基团的那些。

**[0069]** 自由基可聚合组分

**[0070]** 根据本发明的一个实施方案,本发明的用于加成制造的液体可辐射固化树脂包含至少一种自由基可聚合组分,即经历通过自由基引发的聚合反应的组分。所述自由基可聚合组分是单体、低聚物和/或聚合物;它们是单官能或多官能材料,即具有可通过自由基引发聚合的1、2、3、4、5、6、7、8、9、10...20...30...40...50...100或更多个官能团,可以包含脂肪族、芳香族、脂环族、芳基脂肪族、一个或多个杂环部分或其任何组合。多官能材料的实例包括树枝状聚合物(dendritic polymer)如树状物(dendrimer)、线性树枝状聚合物、树枝状接枝聚合物、超支化聚合物、星形支化聚合物和超接枝(hypergraft)聚合物;参见,例如US 2009/0093564 A1。树枝状聚合物可以包含一种类型的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。

**[0071]** 自由基可聚合组分的实例包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,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)丙烯酸苜基酯、(甲基)丙烯酸4-丁基环己基酯、丙烯酰吗啉、(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)丙烯酸异丙酯、(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、己内酯丙烯酸酯、(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)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸异十八烷基酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸乙氧基二甘醇酯、(甲基)丙烯酸苜基酯、(甲基)丙烯酸苜氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇单酯、(甲基)丙烯酸聚丙二醇单酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 $\beta$ -羧乙基酯、(甲基)丙烯酸邻苯二甲酸酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸丁基氨基甲酰基乙基酯、正-异丙基(甲基)丙烯酰胺氟化的(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸7-氨基-3,7-二甲基辛基酯。

**[0072]** 多官能自由基可聚合组分的实例包括具有(甲基)丙烯酰基团的那些,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二缩水甘油醚二(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-氧烯丙基)氧基]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)-2,4,8,10-四氧杂螺[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、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二(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、 $C_7$ - $C_{20}$  烷基二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯二(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、三环癸烷二基二甲基二(甲基)丙烯酸酯和任何前述单体的烷氧基化变型(例如,乙氧基化和/或丙氧基化),并且还有为环氧乙烷或环氧丙烷加合至双酚 A 的二醇的二(甲基)丙烯酸酯、为环氧乙烷或环氧丙烷加合至氢化双酚 A 的二醇的二(甲基)丙烯酸酯、为二(甲基)丙烯酸酯加合至缩水甘油基醚的双酚 A 的环氧(甲基)丙烯酸酯、聚氧烷基化双酚 A 的二丙烯酸酯和三乙二醇二乙基醚以及丙烯酸羟乙酯的加合物。

[0073] 根据一个实施方案,自由基可聚合组分是多官能(甲基)丙烯酸酯。所述多官能(甲基)丙烯酸酯可以包括所有甲基丙烯酰基、所有丙烯酰基或甲基丙烯酰基与丙烯酰基的任何组合。在一个实施方案中,自由基可聚合组分选自自由以下各项组成的组:双酚 A 二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化或丙氧基化双酚 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-氧烯丙基)氧基]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、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯以及其任何组合。

[0074] 在一个优选实施方案中,多官能(甲基)丙烯酸酯具有多于 2 个、更优选多于 3 个并且更优选大于 4 个官能团。

[0075] 在另一个优选实施方案中,自由基可聚合组分只由单一多官能(甲基)丙烯酸酯组分组成。在其它实施方案中,所述排他性自由基可聚合组分是四官能的,在其它实施方案中,所述排他性自由基可聚合组分是五官能的,并且在其它实施方案中,所述排他性自由基可聚合组分是六官能的。

[0076] 在另一个实施方案中,自由基可聚合组分选自自由以下各项组成的组: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、[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧烯丙基)氧基]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、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯以及其任何组合。

[0077] 在具体实施方案中,本发明的用于加成制造的液体可辐射固化树脂包含以下中的一个或多个: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、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和/或丙氧基化新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯,并且更具体地包含以下中的一个或多个: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、二季戊四醇五丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和/或丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯。

[0078] 上述自由基可聚合化合物可以单独或以其两种或更多种的组合使用。用于加成制造的液体可辐射固化树脂可包含任何适合量的自由基可聚合组分,例如,在某些实施方案中,以树脂组合物至多约 40 重量%的量存在,在某些实施方案中,以树脂组合物的约 2 重量%至约 40 重量%的量存在,在其它实施方案中,以约 5 重量%至约 30 重量%的量存在,并且在其它实施方案中,以树脂组合物的约 10 重量%至约 20 重量%的量存在。

[0079] 羟基功能性组分

[0080] 用于加成制造的许多已知液体可辐射固化树脂组合物使用羟基功能性化合物以便增强由所述树脂组合物制成的部件的特性。

[0081] 在本发明的某些实施方案中,所述树脂组合物可任选地包含羟基功能性组分。可用于本发明中的含羟基材料可以是具有至少为 1 的羟基官能度的任何适合的有机材料。如果存在,所述材料优选大体上不含干扰固化反应或为热或光解不稳定的任何基团。

[0082] 如果存在,任何羟基可以出于特定目的被采用。如果存在,含羟基材料优选地包含一个或多个伯或仲脂肪族羟基。所述羟基可以在分子内部或末端。可使用单体、低聚物或聚合物。羟基当量,即数均分子量除以羟基的数目,优选地在 31 至 5000 的范围内。

[0083] 具有 1 的羟基官能度的含羟基材料的代表性实例包括链烷醇、聚氧化亚烷基二醇的单烷基醚、亚烷基二醇的单烷基醚等以及其组合。

[0084] 单体多羟基有机材料的代表性实例包括亚烷基和芳基亚烷基二醇和多元醇,如 1,2,4- 丁三醇、1,2,6- 己三醇、1,2,3- 庚三醇、2,6- 二甲基 -1,2,6- 己三醇, (2R, 3R)-(-)-2- 苄氧基 -1,3,4- 丁三醇、1,2,3- 己三醇、1,2,3- 丁三醇、3- 甲基 -1,3,5- 戊三醇、1,2,3- 环己三醇、1,3,5- 环己三醇、3,7,11,15- 四甲基 -1,2,3- 植三醇、2- 羟基甲基四氢吡喃 -3,4,5- 三醇、2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁二醇、1,3- 环戊二醇、反式 -1,2- 环辛二醇、1,16- 十六烷二醇、3,6- 二硫杂 (dithia)-1,8- 辛二醇、2- 丁炔 -1,4- 二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,7- 庚二醇、1,8- 辛二醇、1,9- 壬二醇、1- 苯基 -1,2- 乙二醇、1,2- 环己二醇、1,5- 十氢萘二醇、2,5- 二甲基 -3- 己炔 -2,5- 二醇、2,7- 二甲基 -3,5- 辛二炔 -2-7 二醇、2,3- 丁二醇、1,4- 环己烷二甲醇以及其组合。

[0085] 低聚和聚合含羟基材料的代表性实例包括分子量为约 200 至约 10,000 的聚氧亚乙基和聚氧亚丙基二醇以及三醇;不同分子量的聚四亚乙基二醇;聚(氧亚乙基-氧亚丁基)无规或嵌段共聚物;含有通过乙酸乙烯酯共聚物的水解或部分水解形成的侧基羟基的共聚物、含有侧基羟基的聚乙烯醇缩醛树脂;羟基封端的聚酯和羟基封端的聚内酯;羟基官能化的聚二烯烃,如聚丁二烯;脂肪族聚碳酸酯多元醇,如脂肪族聚碳酸酯二醇;和羟基封端的聚醚以及其组合。

[0086] 如果存在,优选的含羟基单体包括 1,4- 环己烷二甲醇以及脂肪族和脂环族单羟基链烷醇。这类优选的含羟基低聚物和聚合物包括羟基和羟基/环氧基官能化的聚丁二烯、聚己内酯二醇和三醇、乙烯/丁烯多元醇和单羟基官能单体。聚醚多元醇的优选实例是不同分子量的聚丙二醇和甘油丙氧化物-B-乙氧化物三醇。如果存在,尤其优选的是可以各种分子量获得的线性和支链聚四氢呋喃聚醚多元醇,所述分子量如在 150 至 4000g/mol 的范围内,优选在 150 至 1500g/mol 的范围内,更优选在 150-750g/mol 的范围内。

[0087] 如果存在,所述树脂组合物优选包含相对于所述树脂组合物的总重量,至多 10wt% 的一种或多种非自由基可聚合羟基功能性化合物,更优选至多 5wt%, 并且最优选至多 2wt%。

[0088] 在实施方案中,本发明的用于加成制造的液体可辐射固化树脂包含光引发体系。所述光引发体系可包含自由基型光引发剂和/或阳离子型光引发剂。根据一个实施方案,所述液体可辐射固化树脂组合物包含光引发体系,所述体系包含至少一种具有阳离子引发功能的光引发剂和至少一种具有自由基引发功能的光引发剂。另外,所述光引发体系可以

包含在同一分子上包含自由基引发功能和阳离子引发功能两者的光引发剂。光引发剂是由于光的作用或光的作用与增感染料的电子激发（以产生自由基、酸和碱中的至少一个）之间的协同作用而化学上改变的化合物。

[0089] 阳离子型光引发剂

[0090] 根据一个实施方案,所述液体可辐射固化树脂组合物包含阳离子型光引发剂。所述阳离子型光引发剂在光辐射时引发阳离子型开环聚合。

[0091] 在一个实施方案中,可使用任何适合的阳离子型光引发剂,例如,具有选自以下各项组成的组的阳离子的那些光引发剂:镱盐、卤镱盐、氧碘盐、硒盐、铊盐、氧化铊盐、重氮盐、金属茂盐、异喹啉镱盐、磷盐、砷镱盐、卓镱盐、二烷基苯甲酰甲基铊盐、噻喃镱(thiopyrilium)盐、二芳基碘镱盐、三芳基铊盐、二茂铁、二(环戊二烯铁)芳烃盐化合物和吡啶镱盐以及其任何组合。

[0092] 在另一个实施方案中,阳离子型光引发剂的阳离子选自以下各项组成的组:芳香族重氮盐、芳香族铊盐、芳香族碘镱盐、基于金属茂的化合物、芳香族磷盐、及其任何组合中选择。在另一个实施方案中,所述阳离子是聚合铊盐,如 US5380923 或 US5047568 中;或其它芳香族含有杂原子的阳离子和萘基-铊盐,如 US7611817、US7230122、US2011/0039205、US2009/0182172、US7678528、EP2308865、W02010046240 或 EP2218715 中。在另一个实施方案中,所述阳离子型光引发剂选自以下各项组成的组:三芳基铊盐、二芳基碘镱盐和基于金属茂的化合物以及其任何组合。镱盐,例如碘镱盐和铊盐,以及二茂铁盐具有以下优点:它们通常是更热稳定的。

[0093] 在一个具体实施方案中,所述阳离子型光引发剂具有选自以下各项组成的组的阴离子: $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3-3,5(\text{CF}_3)_2]_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2)_4^-$ 、 $\text{B}[\text{C}_6\text{F}_4-4(\text{CF}_3)]_4^-$ 、 $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 、 $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-\text{NH}_2-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ 、四钛(3,5-二氟-4-烷基氧基苯基)硼酸盐阴离子、四(2,3,5,6-四氟-4-烷基氧基苯基)硼酸盐阴离子、全氟烷基磺酸盐阴离子、三[(全氟烷基)磺酰基]甲基化物阴离子、双[(全氟烷基)磺酰基]酰亚胺阴离子、全氟烷基磷酸盐阴离子、三(全氟烷基)三氟磷酸盐阴离子、双(全氟烷基)四氟磷酸盐阴离子、三(五氟乙基)三氟磷酸盐阴离子和  $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Br}_6)^-$ 、 $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6)^-$  以及其它卤化碳硼烷阴离子。

[0094] 其它镱盐引发剂和/或金属茂盐的综述可以在"UV Curing, Science and Technology", (编辑 S. P. Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Stamford, Conn., U. S. A.) 或"Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks&Paints", 第3卷(由 P. K. T. Oldring 编辑)中找到。

[0095] 在一个实施方案中,所述阳离子型光引发剂具有选自芳香族铊盐、芳香族碘镱盐和基于金属茂的化合物组成的组的阳离子与至少一个选自  $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ 、四(3,5-二氟-4-甲氧基苯基)硼酸盐阴离子、全氟烷基磺酸盐阴离子、全氟烷基磷酸盐阴离子、三[(全氟烷基)磺酰基]甲基化物阴离子以及  $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$  组成的组的阴离子。

[0096] 用于在无增感剂的情况下在 300-475nm 下、特别是在 365nm UV 光下固化的阳离子型光引发剂的实例包括 4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基双(4-氟苯基)铊六氟铈酸盐、4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基双(4-氟苯基)铊四(五氟苯基)硼酸盐、

4[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基双(4-氟苯基)铈四(3,5-二氟-4-甲基氧基苯基)硼酸盐、4[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基双(4-氟苯基)铈四(2,3,5,6-四氟-4-甲基氧基苯基)硼酸盐、三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)铈四(五氟苯基)硼酸盐(来自BASF的Irgacure® PAG290)、三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)铈三[(三氟甲基)磺酰基]甲基化物(来自BASF的Irgacure® GSID26-1)、三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)铈六氟磷酸盐(来自BASF的Irgacure® 270)以及可从San-Apro Ltd获得的HS-1。

[0097] 优选的阳离子型光引发剂包括,如下单独或混合物形式:双[4-二苯基铈苯基]硫醚双六氟铈酸盐;硫代苯氧基苯基铈六氟铈酸盐(可从Chitec作为Chivacure 1176获得)、三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)铈四(五氟苯基)硼酸盐(来自BASF的Irgacure® PAG 290)、三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)铈三[(三氟甲基)磺酰基]甲基化物(来自BASF的Irgacure® GSID 26-1)和三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)铈六氟磷酸盐(来自BASF的Irgacure® 270)、[4-(1-甲基乙基)苯基](4-甲基苯基)碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐(可从Rhodia作为Rhodorsil 2074获得)、4[4-(2-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基双(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐(如来自Adeka的SP-172)、来自Adeka的SP-300以及具有 $(PF_{6-m}(C_nF_{2n+1})_m)^-$ 的阴离子的芳香族铈盐,其中m是1至5的整数,并且n是1至4的整数(可作为CPI-200K或CPI-200S获得,其是来自San-Apro Ltd.的单价铈盐;可从San-Apro Ltd.获得的TK-1或可从San-Apro Ltd.获得的HS-1)。

[0098] 在多种实施方案中,用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物可通过在UV或可见光谱中的任何波长下操作的激光或LED光进行辐射。在具体实施方案中,辐射是来自发射340nm至415nm的波长的激光器或LED。在具体实施方案中,激光器或LED源发射约340nm、355nm、365nm、375nm、385nm、395nm、405nm或415nm的峰值波长。

[0099] 在本发明的一个实施方案中,用于加成制造的液体可辐射固化树脂包含芳香族三芳基铈盐阳离子型光引发剂。

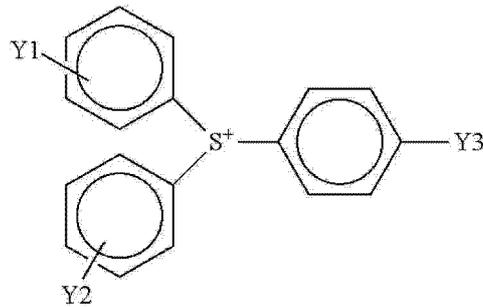
[0100] 在加成制造应用中使用芳香族三芳基铈盐是已知的。请参见DSM IP Assets, B. V.的US 20120251841(其整体结合于此)、Asahi Denki Kogyo的美国专利号6,368,769,其论述了具有四芳基硼酸盐阴离子的芳香族三芳基铈盐(包括四(五氟苯基)硼酸盐)和所述化合物在立体平版印刷应用中的使用。三芳基铈盐公开于,例如,J Photopolymer Science & Tech(2000),13(1),117-118和J Poly Science, Part A(2008),46(11),3820-29中。具有络合金属卤化物阴离子如 $BF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $PF_6^-$ 和 $SbF_6^-$ 的三芳基铈盐公开于J Polymr Sci, Part A(1996),34(16),3231-3253中。

[0101] 使用芳香族三芳基铈盐阳离子型光引发剂作为液体可辐射固化树脂中的阳离子型光引发剂对于加成制造工艺来说是可取的,因为所得树脂达到快速感光速度、良好热-稳定以及良好光稳定性。

[0102] 在一个优选实施方案中,所述阳离子型光引发剂是芳香族三芳基铈盐,更具体为R-取代的芳香族硫醚三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐阳离子型光引发剂,其具有四(五氟苯基)硼酸盐阴离子和以下式(I)的阳离子:

[0103]

(1)



[0104] 其中 Y1、Y2 和 Y3 是相同的或不同的，并且其中 Y1、Y2 或 Y3 是 R- 取代的芳香族硫醚，其中 R 是乙酰基或卤素基团。

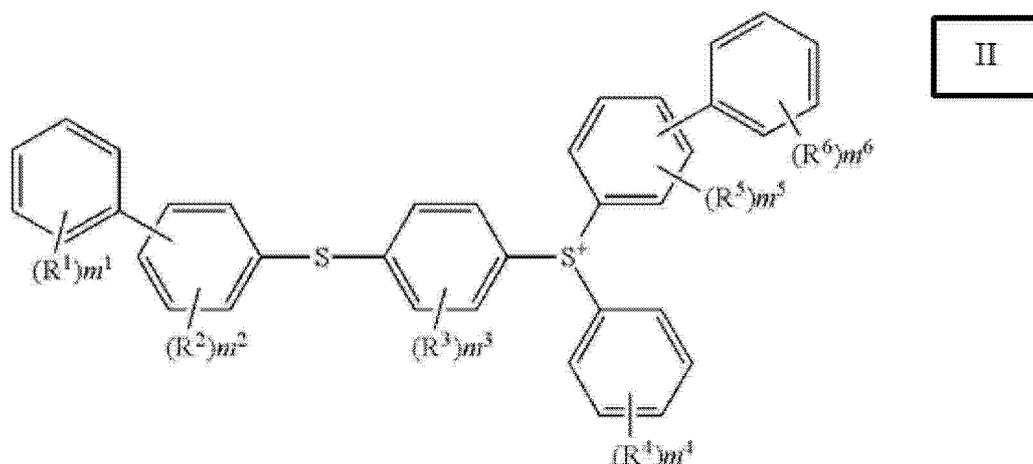
[0105] 在一个实施方案中，Y1、Y2 和 Y3 是相同的。在另一个实施方案中，Y1 和 Y2 是相同的，但 Y3 是不同的。在另一个实施方案中，Y1、Y2 或 Y3 是 R- 取代的芳香族硫醚，其中 R 是乙酰基或卤素基团。优选地 Y1、Y2 或 Y3 是对 -R- 取代的芳香族硫醚，其中 R 是乙酰基或卤素基团。

[0106] 特别优选的 R- 取代的芳香族硫醚三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐阳离子型光引发剂是三（4-（4-乙酰基苯基）苯硫基）硫四（五氟苯基）硼酸盐。三（4-（4-乙酰基苯基）苯硫基）硫四（五氟苯基）硼酸盐是商业上作为 IRGACURE® PAG-290（之前以研发代码 GSID4480-1 已知）已知的并且可从 Ciba/BASF 获得。

[0107] R- 取代的芳香族硫醚三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐阳离子型光引发剂（例如，三（4-（4-乙酰基苯基）苯硫基）硫四（五氟苯基）硼酸盐）还是比其它一些阳离子型光引发剂更热稳定的。改进的热稳定性允许用于加成制造的液体可辐射固化树脂并入三芳基硫四（五氟苯基）硼酸盐阳离子型光引发剂来代替其它常规阳离子型光引发剂，以在高温下保持其粘度持续一段较长时间。

[0108] 在另一个实施方式中，阳离子型光引发剂是具有由  $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{Ga}^-$ 、三氟甲磺酸盐、九氟丁磺酸盐、甲磺酸盐、丁磺酸盐、苯磺酸盐或对甲苯磺酸盐表示的阴离子和由下式 (II) 的阳离子的芳香族三芳基盐：

[0109]



[0110] 其中，在式 (II) 中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$  和  $\text{R}^6$  各自独立地表示烷基基团、羟基基团、烷氧基基团、烷基羰基基团、芳基羰基基团、烷氧基羰基基团、芳基氧羰基基团、芳基硫代羰基基团

团、酰基氧基团、芳基硫基团、烷基硫基团、芳基基团、杂环烃基团、芳基氧基团、烷基亚磺酰基团 (alkylsulfinyl)、芳基亚磺酰基团 (arylsulfinyl)、烷基磺酰基团 (alkylsulfonyl)、芳基磺酰基团 (arylsulfonyl)、羟基(聚)亚烷基氧基团、可选被取代的氨基基团、氰基基团、硝基基团或卤素原子,  $R^4$  代表烷基、羟基、烷氧基、烷基羰基、烷氧基羰基、酰基氧基团、烷基硫基团、杂环烃基团、烷基亚磺酰基团 (alkylsulfinyl)、烷基磺酰基团 (alkylsulfonyl)、羟基(聚)亚烷基氧基团、可选被取代的氨基基团、氰基基团、硝基基团、或卤素原子,  $m^1$  至  $m^6$  各自表示  $R^1$  至  $R^6$  中的每一个出现的次数,  $m^1$ 、 $m^4$  和  $m^6$  各自表示 0 至 5 的整数,  $m^2$ 、 $m^3$  和  $m^5$  各自表示 0 至 4 的整数, 并且  $X^-$  表示一价多原子阴离子。这种光引发剂描述于例如美国专利号 8,617,787 中。

[0111] 特别优选的芳香族三芳基鎓阳离子型光引发剂具有阴离子, 氟烷基取代的氟磷酸盐。具有氟烷基取代的氟磷酸盐阴离子的芳香族三芳基鎓阳离子型光引发剂的商业实例是来自 San-Apro Limited 的 CPI-200 系列 (例如 **CPI-200K®** 或 **CPI-200S®**)。

[0112] 根据本发明的实施方案, 用于加成制造的液体可辐射固化树脂除 R- 取代的芳香族硫醚三芳基鎓四(五氟苯基)硼酸盐阳离子型光引发剂或氟烷基取代的氟磷酸盐阳离子型光引发剂之外还包含阳离子可聚合组分。在其它实施方案中, 用于加成制造的液体可辐射固化树脂包含阳离子可聚合组分、自由基型光引发剂和自由基可聚合组分。在一些实施方案中, 用于加成制造的液体可辐射固化树脂包含 R- 取代的芳香族硫醚三芳基鎓四(五氟苯基)硼酸盐阳离子型光引发剂和另外的阳离子型光引发剂和 / 或光敏剂, 连同阳离子可聚合组分和任选地自由基可聚合组分和自由基型光引发剂。

[0113] 所述液体可辐射固化树脂组合物可包含任何适合量的阳离子型光引发剂, 例如, 在某些实施方案中, 以高达所述树脂组合物的约 15 重量%的量; 在某些实施方案中, 高达所述树脂组合物的约 5 重量%; 并且在进一步的实施方案中所述树脂组合物的约 2 重量%至约 10 重量%; 并且在其它实施方案中, 所述树脂组合物的约 0.1 重量%至约 5 重量%。在一个进一步的实施方案中, 阳离子型光引发剂的量是总树脂组合物的约 0.2 重量%至约 4 重量%, 并且在其它实施方案中约 0.5 重量%至约 3 重量%。

[0114] 在一些实施方案中, 取决于用于固化所述液体可辐射固化树脂的光的波长, 令人希望的是所述液体可辐射固化树脂组合物包含光敏剂。术语“光敏剂”指增加光引发的聚合反应的速率或使发生聚合反应的波长移动的任何物质; 参见 G. Odian 的教科书, Principles of Polymerization, 第 3 版, 1991, 第 222 页。多种化合物可用作光敏剂, 包括杂环和稠合环芳烃、有机染料和芳族酮。光敏剂的实例包括选自以下各项组成的组的那些: 甲酮、咕吨酮、茈荂醇、葱、茈、茈、醌、氧杂葱酮、噻吨酮、苯甲酰基酯、二苯甲酮以及其任何组合。光敏剂的具体实例包括选自以下各项组成的组的那些: [4-[(4-甲基苯基)硫]苯基]苯基甲酮、异丙基-9H-噻吨-9-酮, 1-茈荂醇、9-(羟基甲基)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-葱荂醇乙酸酯、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、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、噻吨酮和氧杂葱酮、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 BASF 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）以及其任何组合。

[0115] 新颖的混合物还可以包含对具有不同波长的发射线的辐射具有不同灵敏度的各种光引发剂，以获得更好的 UV 光源利用。使用对发射线的辐射具有不同灵敏度的已知光引发剂是加成制造领域中众所周知的，并且可以根据例如，351nm、355nm、365nm、385nm 和 405nm 的辐射源进行选择。在这种情况下有利的是，选择各种光引发剂并且以一定浓度采用以使得所使用的发射线产生相等光吸收。

[0116] 用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物可包含任何适合量的光敏剂，例如，在某些实施方案中，以高达所述树脂组合物的约 10 重量%的量；在某些实施方案中，高达所述树脂组合物的约 5 重量%；并且在其它实施方案中所述树脂组合物的约 0.05 重量%至约 2 重量%。

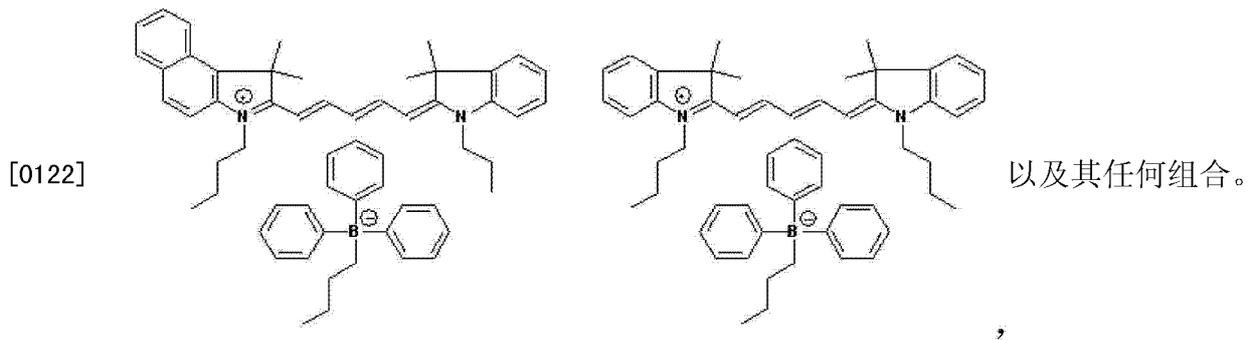
[0117] 其它阳离子型光引发剂和光敏剂

[0118] 根据一个实施方案，用于加成制造的液体可辐射固化树脂除了或代替 R- 取代的芳香族硫醚三芳基铈四（五氟苯基）硼酸盐阳离子型光引发剂外还包含阳离子型光引发剂。可使用任何适合的阳离子型光引发剂，例如，选自由以下各项组成的组的那些：鎊盐、卤鎊盐、氧碘盐、硒盐、铈盐、氧化铈盐、重氮盐、金属茂盐、异喹啉鎊盐、磷盐、砷鎊盐、卓鎊盐、二烷基苯甲酰甲基铈盐（dialkylphenacylsulfonium salts）、噻喃鎊盐、二芳基碘鎊盐、三芳基铈盐、铈酸铈盐、二茂铁、二（环戊二烯铁）芳烃盐化合物和吡啶鎊盐以及其任何组合。鎊盐，例如碘鎊盐、铈盐和二茂铁具有以下优点：它们是热稳定的。

[0119] 阳离子型光引发剂的优选混合物包括以下各项的混合物：双 [4- 二苯基铈苯基] 硫醚双六氟铈酸盐；硫代苯氧基苯基铈六氟铈酸盐（可从 Chitec 作为 Chivacure 1176 获得）；三（4-（4- 乙酰基苯基）苯基）铈四（五氟苯基）硼酸盐（来自 Ciba/BASF 的 Irgacure PAG-290 或 GSID4480-1）、碘鎊、[4-（1- 甲基乙基）苯基]（4- 甲基苯基）-、四（五氟苯基）硼酸盐（可从 Rhodia 作为 Rhodorsil 2074 获得）、4-[4-（2- 氯苯甲酰基）苯基硫] 苯基双（4- 氟苯基）铈六氟铈酸盐（如 SP-172）和 SP-300（两者均可从 Adeka 获得）。

[0120] 另外，光敏剂适用于与光引发剂组合以便使用在 300-475nm 波长范围内发射的 LED 光源实现固化。适合的光敏剂的实例包括：蒽醌，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；噻吨酮和氧杂蒽酮，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）。

[0121] 在一个实施方案中，光敏剂是荧光酮，例如，5,7- 二碘-3- 丁氧基-6- 荧光酮、5, 7- 二碘-3- 羟基-6- 荧光酮、9- 氰基-5,7- 二碘-3- 羟基-6- 荧光酮；或光敏剂是



[0123] 用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物可包含任何适合量的光敏剂,例如,在某些实施方案中,以高达所述树脂组合物的约 10 重量%的量;在某些实施方案中,高达所述树脂组合物的约 5 重量%;并且在其它实施方案中所述树脂组合物的约 0.05 重量%至约 2 重量%。

[0124] 当采用光敏剂时,可使用在更短波长下吸收的其它光引发剂。这类光引发剂的实例包括:二苯甲酮类,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,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 Lambert 的 Esacure KIP 150)。

[0125] 光敏剂或共引发剂可用于改进阳离子型光引发剂的活性。它是用于增加光引发的聚合反应的速率或使发生聚合反应的波长移动。未具体地限制与上述的阳离子型光引发剂组合使用的增感剂。多种化合物可用作光敏剂,包括杂环和稠合环芳烃、有机染料和芳族甲酮。增感剂的实例包括由以下公开的化合物:J. V. Crivello 在 *Advances in Polymer Science*, 62, 1 (1984) 中和 J. V. Crivello & K. Dietliker, "Photoinitiators for Cationic Polymerization" 在 *Chemistry & technology of UV & EB formulation for coatings, inks & paints*. 第 III 卷, K. Dietliker 的 *Photoinitiators for free radical and cationic polymerization*. [由 P. K. T. Oldring 编辑], SITA Technology Ltd, London, 1991. 具体实例包括多环芳烃及其衍生物,如蒽、芘、茈及其衍生物,噻吨酮,  $\alpha$ -羟基烷基苯基酮, 4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚,吡啶橙,以及苯并黄素 (benzoflavin)。

[0126] 用于加成制造的液体可辐射固化树脂可包含任何适合量的其它阳离子型光引发剂或光敏剂,例如,在某些实施方案中,以所述树脂组合物的 0.1 重量%至 10 重量%的量;在某些实施方案中,以所述树脂组合物的约 1 重量%至约 8 重量%;并且在其它实施方案中,以所述树脂组合物的约 2 重量%至约 6 重量%。在一个实施方案中,上述范围特别适用于与环氧单体一起使用。

[0127] 根据一个实施方案中,用于加成制造的液体可辐射固化树脂包含光引发体系,所述光引发体系是具有阳离子引发功能和自由基引发功能的光引发剂。

[0128] 自由基型光引发剂

[0129] 通常,自由基型光引发剂被分成通过裂解形成自由基的那些(被称为“诺里什(Norrish) I 型”)和通过夺氢形成自由基的那些(被称为“诺里什 II 型”)。诺里什 II 型光引发剂需要氢供体,所述氢供体充当自由基源。因为引发是基于双分子反应,所以诺里什 II 型光引发剂通常比基于自由基的单分子形成的诺里什 I 型光引发剂更慢。另一方面,诺

里什 II 型光引发剂在近 UV 光谱区域中具有更好的光吸收特性。芳族酮（如二苯甲酮、噻吨酮、苯偶酰和醌）在氢供体（如醇、胺或硫醇）存在下的光解导致从羰基化合物产生的自由基（羰游基型自由基 ketyl-type radical）和源自氢供体的另一种自由基的形成。乙烯基单体的光聚合反应通常由从氢供体产生的自由基引发。羰游基自由基通常由于空间位阻和未配对电子的离域而不对乙烯基单体具有反应性。

[0130] 为了成功地配制用于加成制造的液体可辐射固化树脂，有必要检查存在于所述树脂组合物中的一种或多种光引发剂的波长灵敏度，以确定它们是否将被所选择的以提供固化光的辐射源激活。

[0131] 根据一个实施方案，用于加成制造的液体可辐射固化树脂包含至少一种自由基型光引发剂，例如，选自以下各项组成的组的那些：苯甲酰基膦氧化物、芳基酮、二苯甲酮、羟基化酮、1-羟基苯基酮、缩酮、金属茂以及其任何组合。

[0132] 在一个实施方案中，用于加成制造的液体可辐射固化树脂包含至少一种选自以下各项组成的组的自由基型光引发剂：2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物和 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基乙氧基膦氧化物、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物、2-甲基-1-[4-(甲硫基)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)-1-丁酮、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'-二甲基氨基)二苯甲酮(米氏酮)、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(二乙基氨基)二苯甲酮、苯偶酰二甲基缩酮、双( $\eta^5$ -2-4 环戊二烯-1-基)双[2,6-二氟-3(1H-吡咯-1-基)苯基]钛以及其任何组合。

[0133] 对于在 300-475nm 波长范围内发射的光源、尤其是在 365nm、390nm 或 395nm 下发射的那些光源来说，在这种区域中吸收的适合自由基型光引发剂的实例包括：苯甲酰基膦氧化物，例如像，2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物（来自 BASF 的 Lucirin TPO）和 2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基，乙氧基膦氧化物（来自 BASF 的 Lucirin TPO-L）、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物（来自 Ciba 的 Irgacure 819 或 BAP0）、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙酮-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)-1-丁酮（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）以及 4,4'-双(N,N'-二甲基氨基)二苯甲酮（米氏酮）。其混合物也是适合的。

[0134] 另外，光敏剂适用于与光引发剂结合以便实现使用在这种波长范围内发射的 LED 光源固化。适合的光敏剂的实例包括：蒽醌，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；噻吨酮和氧杂蒽酮，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）。

[0135] 有可能使 UV 辐射源被设计为在较短波长下发射光。对于在约 100nm 与约 300nm 之间的波长下发射的光源来说，有可能采用光敏剂与光引发剂。当光敏剂（如前面所列出的那些）存在于制剂中时，可使用在较短波长下吸收的其它光引发剂。这类光引发剂的实例包括：二苯甲酮，如二苯甲酮、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；和 1-羟基苯基甲酮，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）。

[0136] 辐射源也可被设计成在更高波长下发射。对于在约 475nm 至约 900nm 的波长下发射光的辐射源来说，适合的自由基型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）-苯基膦氧化物（“BAPO”或来自 Ciba 的 IRGACURE 819）、金属茂如双（ $\eta^5$ -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 Irgacure 784），以及来自 Spectra Group Limited, Inc. 的可见光光引发剂，如 H-Nu 470、H-Nu-535、H-Nu-635、H-Nu-蓝-640 和 H-Nu-蓝-660。

[0137] 在本要求保护的发明的一个实施方案中，由辐射源发射的光是 UVA 辐射，其是具有在约 320nm 与约 400nm 之间的波长的辐射。在本要求保护的发明的一个实施方案中，由辐射源发射的光是 UVB 辐射，其是具有在约 280nm 与约 320nm 之间的波长的辐射。在本要求保护的发明的一个实施方案中，由辐射源发射的光是 UVC 辐射，其是具有在约 100nm 与约 280nm 之间的波长的辐射。

[0138] 用于加成制造的液体可辐射固化树脂可包含任何适合量的自由基型光引发剂作为组分 (d)，例如，在某些实施方案中，以高达所述树脂组合物的 10 重量%的量；在某些实施方案中，以所述树脂组合物的约 0.1 重量%至约 10 重量%；并且在其它实施方案中，以所述树脂组合物的约 1 重量%至约 6 重量%。

[0139] 填料

[0140] 根据本发明的用于加成制造的液体可辐射固化组合物还包含至少一种填料。无机物质作为填料是尤其优选的，因为其倾向于赋予由其制成的固体三维部件耐水性、耐热性和稳健的机械特性。

[0141] 在一个实施方式中，使用其颗粒为球形的填料（本文中定义为具有 0.80 或更大的球度），因为其赋予由本发明的所制备的树脂组合物制成的三维物体中的改进的成型特性和准确性。

[0142] 球度（还被称为“圆形度”）是衡量球形物体与成为完美球体的偏差的比值，并且由式 (1) 定义。当投影图像的形状是精确球形时，球度被定义为 III。球度可通过以下式 (III) 进行计算：

[0143]

$$\text{球度} = \frac{\sqrt{4\pi S_p}}{C} = \frac{d_{pa}}{d_{pc}}$$

## (III)

[0144] 其中  $S_p$  是投影面积,  $C$  是投影图像的周长,  $d_{pa}$  是具有与投影面积的面积相同面积的圆的直径, 并且  $d_{pc}$  是具有与颗粒的投影图像相同周长的圆的直径。

[0145] 这种球度可使用图像分析仪进行测量, 所述图像分析仪可分析通过扫描电子显微镜 (SEM) 取得的显微照片。平均球度可通过计算从出现在显微图像中的众多颗粒中任意选择的 100 个颗粒的平均球度来进行测量。

[0146] 在本发明的一个实施方案中, 所述填料是无机的并且包含陶瓷, 诸如二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 纳米颗粒, 即具有 1 纳米 (nm) 至 999nm 之间的平均粒度的那些颗粒; 或微米颗粒, 即具有 1 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 至 999  $\mu\text{m}$  之间的平均粒度的那些颗粒。平均粒度可根据 ISO13320 : 2009 使用激光衍射粒度分析来进行测量。用于测量纳米颗粒的平均粒径的适合装置是可从 Horiba Instruments, Inc 获得的 LB-550 机器, 所述机器通过动态光散射测量粒径。

[0147] 所述纳米颗粒或微米颗粒可大体上为基于二氧化硅的粉末, 例如, 大于 85 重量%、更优选 90 重量%、更优选 95 重量%的二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ )。可商购的二氧化硅粉末产品的某些非限制性实例包括 Crystalline 3K-S、Crystalline NX-7、Crystalline MCC-4、Crystalline CMC-12、Crystalline A-1、Crystalline AA、Crystalline C、Crystalline D、Crystalline CMC-1、Crystalline C-66、Crystalline 5X、Crystalline 2A-2、Crystalline VX-S2、Crystalline VX-SR、Crystalline VX-X、Crystalline VX-S、HUSELEX RD-8、HUSELEX RD-120、HUSELEX MCF-4、HUSELEX GP-200T、HUSELEX ZA-30、HUSELEX RD-8、HUSELEX Y-40、HUSELEX E-2、HUSELEX Y-60、HUSELEX E-1、HUSELEX E-2、HUSELEX FF、HUSELEX X、HUSELEX ZA-20、IMSIL A-25、IMSIL A-15、MSIL A-10 和 IMSIL A-8 (Ryushin Co., Ltd.) ; ORGANOSILICASOL™ MEK-EC-2102、ORGANOSILICASOL™ MEK-EC-2104、ORGANOSILICASOL™ MEK-AC-2202、ORGANOSILICASOL™ MEK-AC-4101、ORGANOSILICASOL™ MEK-AC-5101、ORGANOSILICASOL™ MIBK-SD、ORGANOSILICASOL™ MIBK-SD-L、ORGANOSILICASOL™ DMAC-ST、ORGANOSILICASOL™ EG-ST、ORGANOSILICASOL™ IPA-ST、ORGANOSILICASOL™ IPA-ST-L、ORGANOSILICASOL™ IPA-ST-L-UP、ORGANOSILICASOL™ IPA-ST-ZL、ORGANOSILICASOL™ MA-ST-M、ORGANOSILICASOL™ MEK-ST、ORGANOSILICASOL™ MEK-ST-L、ORGANOSILICASOL™ MEK-ST-UP、ORGANOSILICASOL™ MIBK-ST、ORGANOSILICASOL™ MT-ST、ORGANOSILICASOL™ NPC-ST-30、ORGANOSILICASOL™ PMA-ST、SUNSPHERE H-31、SUNSPHERE H-32、SUNSPHERE H-51、SUNSPHERE H-52、SUNSPHERE H-121、SUNSPHERE H-122、SUNSPHERE L-31、SUNSPHERE L-51、SUNSPHERE L-121、SUNSPHERE NP-30、SUNSPHERE NP-100 和 SUNSPHERE NP-200 (Asahi Glass Co., Ltd.) ; Silstar MK-08 和 MK-15 (Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.) ; FB-48 (Denki Kagaku Kogyo K. K.) ; Nipsil SS-10、Nipsil :L SS-15、Nipsil SS-10A、Nipsil SS-20、Nipsil SS-30P、Nipsil SS-30S、Nipsil SS-40、Nipsil SS-50、Nipsil SS-50A、Nipsil SS-70、Nipsil SS-100、Nipsil SS-10F、Nipsil SS-50F、Nipsil SS-50B、Nipsil SS-50C、Nipsil SS-72F、Nipsil SS-170X、Nipsil SS-178B、Nipsil E150K、Nipsil E-150J、Nipsil E-1030、Nipsil ST-4、Nipsil E-170、Nipsil E-200、Nipsil E-220、Nipsil E-200A、Nipsil E-1009、Nipsil E-220A、Nipsil E-1011、Nipsil E-K300、Nipsil HD、Nipsil

HD-2、Nipsil N-300A、Nipsil L-250、Nipsil G-300、Nipsil E-75、Nipsil E-743和Nipsil E-74P(Nippon Silica Industry, Ltd.)。关于二氧化硅颗粒的其它实例,请参见美国专利6013714。

[0148] 在本发明的其它实施方案中,可使用替代无机填料物质,如含有玻璃或金属颗粒的那些。这类物质的某些非限制性实例包括:玻璃粉末、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、硅酸盐矿物、硅藻土、硅砂、硅粉、氧化钛、铝粉末、青铜、锌粉、铜粉、铅粉、金粉、银粉、玻璃纤维、钛酸钾晶须、碳晶须、蓝宝石晶须、校准培养晶须(verification rear whisker)、碳化硼晶须、碳化硅晶须和氮化硅晶须。

[0149] 这类其它可商购的无机填料产品的某些非限制性实例包括:玻璃珠 GB210、GB210A、GB210B、GB210C、GB045Z、GB045ZA、GB045ZB、GB045ZC、GB731、GB731A、GB731B、GB731C、GB731M、GB301S、EGB210、EGB210A、EGB210B、EGB210C、EGB045Z、EGB045ZA、EGB045ZB、EGB045ZC、MB-10、MB-20、EMB-10、EMB-20、HSC070Q、HSC-024X、HSC-080S、HSC-070G、HSC-075L、HSC-110、HSC-110A、HSC-110B和HSC-110C(Toshiba Balotini Co., Ltd.);钠沸石#100、钠沸石Fine Flow B、钠沸石Fine Flow A、钠沸石Sparkle Flow、钠沸石Special Flow、钠沸石#300、钠沸石#200、钠沸石Clear Flow、钠沸石#500、钠沸石#600、钠沸石#2000、钠沸石#700、钠沸石#500S、钠沸石#800、钠沸石#900、钠沸石#800S、钠沸石#3000、钠沸石Ace、钠沸石Superace、钠沸石High Ace、钠沸石PC-1、钠沸石Delux P-5、钠沸石Delux W50、钠沸石Microfine、钠沸石F、钠沸石SPF、钠沸石GC、Topco#31、Topco#34、Topco#36、Topco#38和Topco#54(Showa Chemical Industry Co., Ltd.);Higilite H-X、Higilite H-21、Higilite H-31、Higilite H-32、Higilite H-42、Higilite H-42M、Higilite H-43、Higilite H-32ST、Higilite H-42STV、Higilite H-42T、Higilite H-34、Higilite H-34HL、Higilite H-32I、Higilite H-42I、Higilite H-42 S、Higilite H-210、Higilite H-310、Higilite H-320、Higilite H-141、Higilite H-241、Higilite H-341、Higilite H-3201、Higilite H-320ST、Higilite HS-310、Higilite HS-320、Higilite HS-341、氧化铝A-426、氧化铝A-42-1、氧化铝A-42-2、氧化铝A-42-3、氧化铝A-420、氧化铝A-43M、氧化铝A-43-L、氧化铝A-50-K、氧化铝A-50-N、氧化铝A-50-F、氧化铝AL-45-H、氧化铝AL-45-2、氧化铝AL-45-1、氧化铝AL-43-M、氧化铝AL-43-L、氧化铝AL-43PC、氧化铝AL-150SG、氧化铝AL-170、氧化铝A-172、氧化铝A-173、氧化铝AS10、氧化铝AS-20、氧化铝AS-30、氧化铝AS-40和氧化铝AS-50(Showa Denko K. K.);Starmague U、Starmague M、Starmague L、Starmague P、Starmague C、Starmague CX、高纯镁砂HP-10、高纯镁砂HP-10N、高纯镁砂HP-30、Star brand-200、Star brand-10、Star brand-10A、Star brand 碳酸镁Venus、Star brand 碳酸镁两颗星(two stars)、Star brand 碳酸镁一颗星(one star)、Star brand 碳酸镁S、Starbrand 碳酸镁Fodder、Star brand 重质碳酸镁、高纯碳酸镁GP-10、高纯碳酸镁30、Star brand 轻质碳酸钙通用、Star brand 轻质碳酸钙EC和Star brand 轻质碳酸钙KFW-200(Konoshima Chemical Industry Co., Ltd.);MKC 二氧化硅GS50Z和MKC 二氧化硅SS-15(Mitsubishi Chemical Corp.);Admafine SOE-E3、Admafine SO-C3、Admafine AO-800、Admafine AO-809、Admafine AO-500和Admafine AO-509(Adomatex Co., Ltd.);M. S. GEL D-560A、M. S. GEL D-5120A、M. S. GEL D-5300A、M. S. GEL D-2060A、M. S. GEL D-20120A、M. S. GEL D-20-300A、SILDE-X H-31、SELDEX H-32、SILDEX H-51、

SILDEX H-52、SILDEX H-121、SILDEX H-122、SILDEX L-31、SILDEX L-51、SILDEX L-121、SILDEX F-51 和 SILDEX F-121 (Asahi Glass) ;SYLYSIA 250、SYLYSIA 250N、SYLYSIA 256、SYLYSIA 256N、SYLYSIEA310、SYLYSIA 320、SYLYSIA 350、SYLYSIA 358、SYLYSIA 430、SYLYSIA431、SYLYSIA 440、SYLYSIA 450、SYLYSIA 470、SYLYSIA 435、SYLYSIA445、SYLYSIA 436、SYLYSIA 446、SYLYSIA 456、SYLYSIA 530、SYLYSIA540、SYLYSIA 550、SYLYSIA 730、SYLYSIA 740、SYLYSIA 770、SYLOPHOBIC 100 和 SYLOPHOBIC 200 (Fuji Silysia Chemical Co., Ltd.) ;以及 Tismo-D、Tismo-L、Tofica Y、Tofica YN、Tofica YB、Dendol WK-200、Dendol WK-200B、Dendol WK-300、Dendol BK-200、Dendol BK-300、Swanite 和 Barihigh B Super Dendol (Otsuka Chemical Co., Ltd.) 。

[0150] 所述无机填料还可以用硅烷偶联剂进行表面处理。可用于此目的的硅烷偶联剂包括乙烯基三氯硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、γ-(甲基丙烯酰基氧基丙基)三甲氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ-甘氨酸氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-甘氨酸氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷和 γ-氯丙基三甲氧基硅烷。

[0151] 所使用的填料颗粒的表面状况和来自制造工艺的填料中所含的杂质可影响树脂组合物的固化反应。在这类情况下,优选洗涤填料颗粒或用适当的底剂涂覆颗粒作为改进固化特性的方法。本发明人还注意到,某些填料倾向于造成粘度稳定性的特别显著的降低。并不希望受缚于任何特定的理论,这种现象的推测原因是这类填料的颗粒中残余酸的存在,所述残余酸是不需要的、但又经常是用于形成填料的制造过程所不可避免的副产物。这些残余酸将与周围树脂中的阳离子可聚合组分反应,从而导致部分聚合和粘度随时间推移的增加。

[0152] 用于加成制造的液体可辐射固化树脂可包括任何适合量的无机填料或填料的组合作为组分(e),例如,以高达所述树脂组合物的约80重量%的量;在某些实施方案中,以所述树脂组合物的约30重量%至约80重量%;并且在其它实施方案中,以所述树脂组合物的约50重量%至约70重量%。如果组分(e)的量过少,那么由所制备的树脂组合物制成的模具的耐水和耐热特性、耐久性和结构刚性不会充分增加。另一方面,如果组分(e)的量过大,所制备的树脂组合物的流动性变得过低,从而使其在加成制造工艺中难以、甚至不可操作。组分(e)的过量还可影响辐射固化树脂组合物所需的时间,从而导致处理时间大幅增加。

[0153] 填充的基质

[0154] 上述无机填料可单独使用或以两种或更多种组合使用。如本领域技术人员通常已知的,通过组合使用具有不同特性的无机填料,有可能赋予所制备的树脂组合物源自所述填料的某些特性。此外,如果所使用的无机填料的平均晶粒大小或纤维长度、或晶粒大小或纤维长度分布不同,那么所制备的树脂组合物可具有不同粘度,虽然物质和量是相同的。因此,通过适当地确定不仅平均粒度或纤维长度、而且粒度或纤维长度分布,或通过组合使用具有不同平均粒径或纤维长度的相同物质的无机填料,所述填料的必要量和所制备的树脂的流动性和其它特性可根据需要进行控制。

[0155] 目前,发明人现已出人意料地发现,某些填充的“基质”能够促进足够稳健的三维固体部件的形成,而且稳定化用于加成制造的液体可辐射固化组合物以便赋予对以下各项的改进的抗性:(1)不想要的颗粒沉降成软包或硬包,和(2)粘度随时间推移增加。这类组合物自此被称为“最佳稳定化的”。出于本文的目的,“基质(matrices)”被定义为在用于加成制造的液体可辐射固化组合物中形成悬浮的固体晶格或主链的具有不同大小、物质和/或大小分布的无机填料成分的排列。本发明的基质包含至少两种成分:(1)微米颗粒成分,其包含在很大程度上限定所述基质的结构的多个无机颗粒;和(2)纳米颗粒成分,其包含填充连续微米颗粒之间的间隙以便形成更充分填充的基质的多个无机颗粒。

[0156] 所述微米颗粒成分包含具有约1至约999微米( $\mu\text{m}$ )、更优选约1至约50 $\mu\text{m}$ 、更优选约1至约10 $\mu\text{m}$ 的平均粒度或纤维长度的无机微米颗粒,如根据ISO13320:2009所测量。在本发明的一个实施方案中,所述微米颗粒成分是球形二氧化硅粉末,例如熔融或晶体二氧化硅的球形二氧化硅粉末。在本发明的一个实施方案中,所述微米颗粒组分的微米颗粒具有约2至约8 $\mu\text{m}$ 的平均粒度或纤维长度。

[0157] 所述纳米颗粒成分包含具有约1至约999纳米(nm)、更优选约20至约200nm、更优选约50至约100nm的平均粒度或纤维长度的无机纳米颗粒,如根据ISO13320:2009所测量。在本发明的一个实施方案中,所述纳米颗粒成分是球形二氧化硅粉末(如熔融或晶体二氧化硅)并且具有约50至约100nm的平均粒度或纤维长度。

[0158] 本发明的微米颗粒成分或纳米颗粒成分可具有任何粒度分布。因此,成分可被认为落入如本文所描述的范围,即使特定粒度分布的“尾部”落在所陈述的范围之外,但只要平均粒度落入其范围之内即可。

[0159] 这类粒度虽然如此,但本发明人已经发现,最佳稳定化的组合物可通过相对于彼此选择适当大小的微米颗粒成分和纳米颗粒成分来实现。在图1和图2中描绘了,本发明的一个实施方案中,所述微米颗粒成分中的微米颗粒与所述纳米颗粒成分中的纳米颗粒的平均粒度比值的下界的推导。因为图1和图2代表特定基质构型,所以它们仅是实例并且不意图限制本发明的范围。图1描绘方形构型填充的基质1的二维横截面。方形构型填充的基质1包括微米颗粒成分3和纳米颗粒成分4。微米颗粒成分3进一步包含单独球形微米颗粒7、8、9和10,而纳米颗粒成分4包含球形纳米颗粒11、12和13。假想方形2包含微米颗粒7、8、9和10的中心点,以便更清楚地展示填充基质的方形构型。为了确保紧凑填装的、稳定化的基质的可能性,纳米颗粒半径6仅能足够大以形成与四个周围的相接触的微米颗粒相切的纳米颗粒。因此,在这种构型中微米颗粒半径5与纳米颗粒半径6的最小比例可使用勾股定理 $a^2+b^2=c^2$ 来推导,其中a和b等于微米颗粒半径5,并且c等于微米颗粒半径5和纳米颗粒半径6的组合值。简化所述表示产生 $c=\sqrt{2}$ ,或进一步纳米颗粒半径6等于微米颗粒半径5的值的 $(\sqrt{2}-1)$ 倍。因此,在这种构型中,微米颗粒成分的平均粒度与纳米颗粒成分的平均粒度的最小比值是 $\frac{1}{\sqrt{2}-1}$ ,或大约2.41:1。

[0160] 作为替代,更紧凑填装的实施方案于图2中说明。图2涉及三角形构型填充的基质14的二维横截面。三角形构型填充的基质14包括微米颗粒成分16和纳米颗粒成分17。微米颗粒成分16进一步包含球形微米颗粒18、19和20,而纳米颗粒成分17包含球形纳米颗粒21、22、23和24。假想等边三角形15包含微米颗粒18、19和20的中心点,以便更清楚

地展示填充基质的三角形构型。为了确保紧凑填装的、稳定化的基质的可能性,纳米颗粒半径 26 仅能足够大足以形成与三个周围的相接触的微米颗粒相切的纳米颗粒。因此,这种构型中的微米颗粒半径 25 与纳米颗粒半径 26 的最小比例可使用三角法来推导,其中纳米颗粒半径 26 等于表达式  $\frac{r}{\cos 30^\circ} - 1$ , 其中 r 等于微粒半径 25。因此,在这种构型中,所述微米颗粒成分中的微米颗粒的平均粒度与所述纳米颗粒成分中的纳米颗粒的平均粒度的最小比例是  $\frac{1}{\frac{r}{\cos 30^\circ} - 1}$ , 或大约 6.46 : 1。

[0161] 因此,在根据本发明一个实施方案中,所述微米颗粒成分中的微米颗粒与所述纳米颗粒成分中的纳米颗粒的平均粒度的比例是约 2.41 : 1 至约 2,000 : 1,更优选约 2.41 至约 200 : 1,更优选约 6.46 : 1 至约 200 : 1,甚至更优选为约 6.46 : 1 至约 100 : 1。其中所述微米颗粒成分中的微米颗粒与所述纳米颗粒成分中的纳米颗粒的平均粒度的大小超过这些数字的比例往往产生使它们所缔合的整体组合物的粘度升高的难处理的基质,或由于过度的平均微米颗粒大小,它们不能实现由此固化的固体部件的足够分辨率。它们还可造成不稳定填充的基质,所述基质容易崩解成软包。

[0162] 本发明人还出人意料地发现,当微米颗粒成分与纳米颗粒成分的重量比大于约 1 : 1 至约 12 : 1、更优选约 4 : 1 至约 8 : 1 时,用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物可变得最稳定。具有较低重量比的组合物倾向于不形成在固化后赋予固体部件足够机械刚性和强度的基质。相反,微米颗粒成分占总填充基质的重量百分比过大的那些组合物倾向于形成不稳定的基质,所述基质迅速分解,从而导致无机填料沉降成不想要的硬包或软包。

[0163] 此外,发明人已发现填充基质的各成分的密度也可促进最佳稳定化组合物的配制。因此,本发明人还发现,当微米颗粒成分与纳米颗粒成分的体积比大于约 1 : 1 至约 12 : 1、更优选约 4 : 1 至约 8 : 1 时,用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物也可变得最稳定。具有较低体积比的组合物倾向于不形成在固化后赋予模具足够机械强度的基质。相反,微米颗粒成分占总填充基质的体积百分比过大的那些组合物倾向于形成不稳定的基质,所述基质迅速分解,从而导致无机填料沉降成不想要的硬包或软包。

[0164] 此外,发明人已发现填充基质中各成分的颗粒的对应数目也可促进最佳稳定化组合物的配制。虽然本发明的基质可具有按重量计比纳米颗粒成分更大量的微米颗粒成分,但由于每个纳米颗粒的显著更小的重量,所以所述基质经常具有比微米颗粒更多数目的单个纳米颗粒。因此,发明人还发现,当纳米颗粒成分中的纳米颗粒的总量与所存在的微米颗粒成分中的微米颗粒的总量的数目比是约 50 : 1 至约 1,000,000 : 1、更优选约 5,000 : 1 至约 50,000 : 1 时,用于加成制造的填充的液体可辐射固化组合物也可变得最稳定。组合物具有太少或太多的纳米颗粒与微米颗粒的相对数目倾向于形成可分解的不稳定基质,从而导致无机填料沉降成硬包或软包。

[0165] 应了解,颗粒的数目和基质成分的总体积可取决于基质成分的粒度分布而变化。尽管如此,本文仍然假定出于计算“体积比”或“数目比”的目的,针对给定成分存在的所有颗粒具有针对所述成分的平均粒度,如通过 ISO13320 : 2009 所测定。

[0166] 上述填料、大小、组合以及填充成分的比例形成最佳稳定化的组合物,因为它们规定填充基质随时间推移维持其原始结构并且抵抗辅助聚合。虽然不希望受任何理论束缚,

据推测这种填充基质实现这种技术效果,因为它们是在机械上和化学上稳定的。即,基质中的填充无机成分的某些比例防止基质崩解,因为单个颗粒由于连锁微米颗粒和纳米颗粒的适当排列而在物理上被防止免于显著移动或沉降。此外,这种沉降被进一步防止,因为本发明的填充基质的成分排列成以便优化连续构成颗粒之间以及构成颗粒和周围液体之间形成的化学键。化学键的这种平衡赋予总填充基质额外稳定性和刚性。本发明人已发现,这种最佳稳定化树脂表现出与用于加成制造的所有其它先前已知的适用于某些加成制造应用的填充液体可辐射固化组合物相比,对沉降和粘度增加的改进的抗性。

[0167] 除了上述因素,发明人还揭示了下述令人惊讶的显著效果:颗粒分散体 pH 还对用于加成制造的所得可光固化组合物(该颗粒分散体最终掺入其中)具有聚合效力和粘度稳定性。“颗粒分散体 pH”在本文中被定义为填充颗粒分散体的 pH,即包含如下两个要素的溶液的 pH,所述要素为填充成分(例如纳米颗粒成分或微米颗粒成分)和所述固体填充成分掺入的其中的溶剂。常用的上述溶剂的非限制性实例包括惰性试剂,诸如甲基乙基甲酮或异丙醇,或可聚合的试剂,诸如环氧化物、氧杂环丁烷或(甲基)丙烯酸酯。上述溶剂可以单独使用或者两种或更多种组合使用。在将填充颗粒分散体掺入到用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物中以前整体测量颗粒分散体 pH。

[0168] 发明人已经揭示了,如果颗粒分散体 pH 落入某一范围,特别可以大幅改善用于加成制造的液体可辐射固化组合物的热稳定性。这是因为,填充颗粒分散体的碱性或酸性(看情况而定)性质使其与全部周围树脂的 pH 相互作用,从而影响了加成制造工艺期间阳离子型聚合反应的效力和速度。如果颗粒分散体 pH 过低,那么所得树脂可能变得酸性过强,从而甚至在没有暴露于辐射的情况下就会引发周围树脂中的可阳离子固化组分(例如环氧化物和氧杂环丁烷)之间的聚合反应。这个在加成聚合应用中不希望的效果在高温下特别增强,并且大幅导致所得树脂的粘度随时间的推移增加。

[0169] 与此相反,如果颗粒分散体 pH 过高,所得树脂变得碱性过强,从而完全抑制了光聚合反应。在这个情况下,由阳离子光引发剂组分产生的 **Brønsted** 酸物种在所述 **Brønsted** 酸物种可以引发任何光聚合反应之前被填充颗粒分散体的碱性性质所中和。因为这种产生 **Brønsted** 酸的物种的存在对于引发和增长开环反应(该反应反映为阳离子聚合)是必须的,所以颗粒分散体 pH 维持在足够低很重要。

[0170] 在一个实施方式中,颗粒分散体 pH 为 4.0 至 8.0。在另一个实施方式中,颗粒分散体 pH 为 5.5 至 7.5。在另一个实施方式中,颗粒分散体 pH 为 6.0 至 7.5。在另一个实施方式中,颗粒分散体 pH 大于 5.5。在另一个实施方式中,颗粒分散体 pH 是中性的,或约 7.0。

[0171] 值得注意的是,在规定本发明的填充基质方面,本发明人已达到用于加成制造的液体可辐射固化组合物还具有比先前为实际应用所考虑的那些组合物更低的初始粘度。具体地说,迄今没有组合物已被描述为成功地组合了降低的初始粘度与改进的抗沉降特征,因为这些特征在涉及用于加成制造的液体可辐射固化组合物时长期被认为是不可兼得的。之前组合物可能是针对低初始粘度或防沉降但非二者进行配制的。因此,迄今一直认为配制低粘度组合物是与形成最小化或消除的填料沉降行为截然相反的,因为一直认为当位于显著更低密度的周围液体介质中时相对高密度的无机颗粒会迅速相分离。

[0172] 在所有条件相等的情况下,用于加成制造的液体可辐射固化组合物的粘度与浸渍在其中的填充颗粒的平均粒度成反比。认识到这种原理,本发明人已通过以根据本发明的

方式规定纳米颗粒成分与微米颗粒成分的粒度和比例以便形成低密度但最佳稳定的基质反驳了以下长期存在的观念：填料的沉降在浸渍了填料的所制备的树脂的粘度变得太低时发生。因此，发明人已能够配制可出人意料地实现低初始粘度、在由其产生的固化部件中赋予足够机械特性、同时展示出改进的抗沉降和粘度稳定性的用于加成制造的基质填充的液体可辐射固化树脂。

[0173] 稳定剂和其它组分

[0174] 稳定剂经常被添加至树脂组合物中以便进一步防止粘度增加 (viscosity build-up)，例如在固体成像工艺的使用过程中的粘度增加。有用的稳定剂包括描述于美国专利号 5,665,792 中的那些，所述专利的全部公开内容以引用的方式结合于此。在本要求保护的发明中，稳定剂的存在是任选的。在一个具体实施方案中，用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物包含 0.1 重量%至 3 重量%的稳定剂。

[0175] 如果存在，这类稳定剂通常是 IA 族和 IIA 族金属的羧酸盐。这些盐的最优选的实例是碳酸氢钠、碳酸氢钾和碳酸铷。固体稳定剂在填充的树脂组合物中通常是不优选的。如果存在，15%至 23%碳酸钠溶液对于本发明的制剂来说是优选的，其中推荐量在树脂组合物的 0.05 重量%至 3.0 重量%之间变化，更优选树脂组合物的 0.05 重量%至 1.0 重量%，更优选树脂组合物的 0.1 重量%至 0.5 重量%。替代稳定剂包括聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯腈。

[0176] 其它可能的添加剂包括染料、颜料、抗氧化剂、润湿剂、用于自由基型光引发剂的光敏剂、链转移剂、均化剂、消泡剂、表面活性剂等。

[0177] 本发明的用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物可进一步包含一种或多种选自以下各项组成的组的添加剂：气泡破碎剂、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、紫外线吸收剂、树脂颗粒、核-壳颗粒冲击改性剂、水溶性聚合物和嵌段聚合物。

[0178] 所要求保护的本发明的第二方面是一种形成三维物体的方法，所述方法包括以下步骤：如本文所描述形成并且使用光化辐射选择性地固化一层根据本发明的液体可辐射固化树脂组合物，并且重复形成且选择性地固化一层如本文所描述用于加成制造的液体可辐射固化树脂组合物的步骤多次以获得三维物体。

[0179] 如本文之前所述，优选的是用于加成制造的填充的液体可辐射固化组合物具有以便最大化可加工性并且最小化处理时间的低初始粘度。因此，优选的是根据本发明的用于加成制造的液体可辐射固化组合物当在 30°C 下测量时具有 200 厘泊 (cPs) 与 2000cPs 之间、更优选 500cPs 与 1500cPs 之间、甚至更优选 600cPs 与 1200cPs 之间的粘度。

[0180] 此外，填充组合物必须能够赋予在固化后它们所形成的三维固体物体足够的强度和刚度。因此，优选的是根据本发明的用于加成制造的液体可辐射固化组合物在根据加成制造和立体平版印刷 (ASTM D648-98c) 领域中众所周知的方法使用光化辐射和 60 分钟 UV 以及热后固化完全固化之后具有至少 6,000MPa、更优选至少约 8,000MPa、并且甚至更优选至少约 10,000MPa 的弯曲模量。在本发明的一个实施方案中，实现的弯曲模量在约 8,000MPa 与约 12,000MPa 之间。

[0181] 此外，填充组合物必须能够赋予在固化后它们所形成的三维固体物体足够的韧性和完整性，即使在暴露于高热量条件之后也如此。因此，优选的是根据本发明的用于加成制

造的液体可辐射固化组合物在根据加成制造和立体平版印刷 (ASTM D648-98c) 领域中众所周知的方法使用光化辐射和 60 分钟 UV 以及热后固化完全固化之后在 1.82MPa 下具有至少约 80°C、更优选至少约 100°C、并且更优选至少约 110°C 的热变形温度。在本发明的一个实施方案中,在 1.82MPa 下热变形温度在约 80°C 与约 120°C 之间。

[0182] 所要求保护的本发明的第三方面是通过所要求保护的本发明的第二方面的方法由本发明的第一方面中的任一项的液体可辐射固化树脂形成的三维物体。

[0183] 所要求保护的本发明的第四方面是一种用于加成制造的液体可辐射固化组合物,所述组合物包含:

[0184] (f) 阳离子可聚合组分;

[0185] (g) (甲基)丙烯酸酯组分;

[0186] (h) 阳离子型光引发剂;

[0187] (i) 自由基型光引发剂;以及

[0188] (j) 填充基质,所述填充基质进一步包含

[0189] 填充颗粒分散体,所述填充颗粒分散体包含:

[0190] 由多个平均粒度为至少约 50 纳米的二氧化硅纳米颗粒制成的纳米颗粒成分,和溶剂;以及

[0191] 由多个无机微米颗粒制成的微米颗粒成分;

[0192] 其中所述微米颗粒成分与所述纳米颗粒成分的重量比是约 1 : 1 至约 12 : 1,并且

[0193] 其中所述填充颗粒分散体具有大于约 5.5 的颗粒分散体 pH。

[0194] 以下实施例进一步说明本发明,但是当然不应该被解释为以任何方式限制其范围。

[0195] 实施例

[0196] 这些实施例说明本发明的用于加成制造的液体可辐射固化树脂的实施方案。表 1 描述用在本发明实施例中的用于加成制造的液体可辐射固化树脂的各种组分。

[0197] 表 1

[0198]

组分	在配方中的功能	化学描述符	供应商/制造商
4-甲氧基苯酚	抗氧化剂	4-甲氧基苯酚	Sigma-Aldrich
DG-0071	稳定剂	饱和的碳酸钠水溶液	DSM Desotech
Aerosil 200	沉降添加剂	亲水型气相二氧化硅	Evonik Industries
Chivacure 1176	阳离子型光引发剂	以下各项的混合物：双[4-二苯基铈苯基]硫醚双六氟锑酸盐；硫代苯氧基苯基铈六氟锑酸盐和碳酸丙二酯。	Chitec
Irgacure 184	自由基型光引发剂	1-羟基-1-环己基苯基甲酮	BASF
DPHA	自由基可聚合化合物	双季戊四醇六丙烯酸酯	Sigma-Aldrich

[0199]

Heloxy 68	阳离子可聚合化合物	新戊二醇二缩水甘油醚	Momentive
Erisys GE 22	阳离子可聚合化合物	1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚	Emerald Performance Materials
Celloxide 2021P	阳离子可聚合化合物	3,4-环氧环己基甲基 3',4'-环氧环己烷羧酸酯	Daicel Corporation
HQMME	合成中间体, uv 抑制剂	氢醌单甲醚	Nova International
SR 351	自由基可聚合化合物	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	Sartomer
ORGANO-SILI CASOL MEK-AC-2101	包含纳米颗粒成分的填充颗粒分散体	在 70%甲基乙基甲酮溶剂中的 30%溶胶二氧化硅纳米颗粒, 10-15 nm 粒度分布	Nissan Chemical
ORGANO-SILI CASOL MEK-AC-4101	包含纳米颗粒成分的填充颗粒分散体	在 70%甲基乙基甲酮溶剂中的 30%溶胶二氧化硅纳米颗粒, 40-50 nm 粒度分布	Nissan Chemical
ORGANO-SILI CASOL MEK-AC-5101	包含纳米颗粒成分的填充颗粒分散体	在 70%甲基乙基甲酮溶剂中的 30%溶胶二氧化硅纳米颗粒, 70-100 nm 粒度分布; 80 nm 平均粒度	Nissan Chemical
ORGANO-SILI CASOL IPA-ST-ZL	包含纳米颗粒成分的填充颗粒分散体	在异丙醇溶剂中的 30%溶胶二氧化硅纳米颗粒, 70-100 nm 粒度分布;	Nissan Chemical
DZ-0077	包含纳米颗粒成分的填充颗粒分散体	40%溶胶二氧化硅纳米颗粒于 60% 3,4-环氧环己基甲基 3',4'-环氧环己烷羧酸酯中; 80 nm 平均粒度	纳米颗粒来自 Nissan Chemical; 环氧来自 Daicel
Nanopox A 610	包含纳米颗粒成分的填充颗粒分散体	40%球形二氧化硅纳米颗粒于 60% 3,4-环氧环己基甲基 3',4'-环氧环己烷羧酸酯中; 20 nm 平均粒度	Evonik Industries
Sunspacer 04.X	包含微米颗粒成分的填充颗粒分散体	SiO <sub>2</sub> 颗粒 (4 μm 平均粒度)	Suncolor
NP-30S	包含微米颗粒成分的填充颗粒分散体	球形 SiO <sub>2</sub> 微米颗粒; 4 μm 平均粒度	AGC Chemicals

[0200] 实施例 1 至 12

[0201] 根据本领域中熟知的方法,采用混杂固化光引发包、阳离子可聚合包、自由基可聚合包和选择添加剂来制备用于加成制造的各种填充的液体可辐射固化树脂。MEK-AC-5101 纳米颗粒被供应在甲基乙基甲酮溶剂中,使用标准技术将所述溶剂更换为脂环族环氧化

物,从而得到 40% 纳米颗粒 /60% 环氧化物溶液。然后通过改变微米颗粒成分和纳米颗粒成分的类型和 / 或数量来制备利用不同填充的基质的其它树脂组合物。

[0202] 根据用于粘度、沉降行为、保质期热稳定性和物理特性测试的方法对这些样品进行测试,详见下文。最后,通过计算微米颗粒成分与纳米颗粒成分的重量比、大小比和体积比以及纳米颗粒成分与微米颗粒成分的颗粒数目比来确定填充基质特征。结果呈现在表 2 中。

[0203] 粘度

[0204] 使用具有 25mm 直径的 Z3/Q1 量筒 (S/N 10571) 用 Anton Paar Rheoplus 流变仪 (S/N 80325376) 取得每个样品的粘度。将温度设定在 30°C 下,剪切速率为  $50\text{s}^{-1}$ 。将旋转速度设定在  $38.5\text{min}^{-1}$ 。测量容器是 H-Z3/SM 杯 (直径 27.110mm),其填充有 21.4 克样品 (对于主轴来说足够)。测量值以毫帕·秒 (mPa·s) 记录,但在本文转换并且报告为厘泊 (cPs)。

[0205] 填充材料的沉降行为

[0206] 量取四十克每种样品于玻璃皮氏培养皿中,并且将其放置在  $50^\circ\text{C} (\text{C}) \pm 2^\circ\text{C}$  烘箱中。在适当的时间间隔将每个样品从烘箱中取出,并且定性地检查沉降行为。所观察到的行为是无沉降、软包或硬包。然后将样品放回至烘箱中以恢复进行所规定的分配时间的持续时间 (通常为 28 天) 的测试。然后记录在其中观察到软包或硬包沉降行为的第一指示的持续时间。

[0207] 粘度稳定性 - 保质期热稳定性测试

[0208] 量取四十克每种样品并且将其放置在  $50^\circ\text{C} (\text{C}) \pm 2^\circ\text{C}$  烘箱中。在适当的时间间隔将每个样品从烘箱中取出,然后放置在离心机中在 2500rpm 下持续 1 分钟 (以便再混合可能发生的任何分离) 并且根据粘度方法取得粘度。然后将样品放回至烘箱中以恢复进行所规定的分配时间的持续时间 (通常为 28 天) 的测试。测量值以毫帕·秒 (mPa·s) 记录,但在本文转换并且报告为厘泊 (cPs)。用星号 (\*) 标记的部分表明,因为发生了样品的局部胶凝,所以不能获得精确读数。

[0209] 物理特性测试

[0210] 通过 viper SLA 机器 (S/N 03FB0244 or S/N 02FB0160) 将样品构建成标准 I 型狗骨形状以用于拉伸测试,其中总长度是 6.5 英寸,总宽度是 0.75 英寸并且厚度是 0.125 英寸,以及构建成标准棒形状用于弯曲测试,其中长度是 5 英寸,总宽度是 0.5 英寸并且厚度是 0.125 英寸。使样品在  $23^\circ\text{C}$  下在 50% 相对湿度下适应 7 天。根据 ASTM D638-10 测试方法对拉伸特性进行测试。根据 ASTM D0790 测试方法对弯曲强度和模量特性进行测试。两个测试均在 5G Sintech 拉伸试验机 (S/N 34359) 上进行。

[0211] 大小比、重量比、体积比和数目比

[0212] 通过将给定组合物中的微米颗粒成分的平均粒度除以所述组合物中的纳米颗粒成分的平均 (mean) 粒度来得到大小比。从 ISO13329 : 2009 确定平均粒度。所表示的值不具有单位。

[0213] 通过将给定组合物中的微米颗粒成分按重量计的总量除以所述组合物中的纳米颗粒成分按重量计的总量来得到重量比。所表示的值不具有单位。

[0214] 通过将给定组合物中的微米颗粒成分的总体积除以存在于所述组合物中的纳米

颗粒成分的总体积来得到体积比。成分的体积通过将所述成分的重量除以其密度来确定。其中,如在以下实施例中,微米颗粒成分和纳米颗粒成分两者均具有相同密度,但是应注意,体积比与重量比没有区别。所表示的值不具有单位。

[0215] 通过将存在于纳米颗粒成分中的纳米颗粒的总数目除以存在于微米颗粒成分中的微米颗粒的总数目来得到数目比。其中,如以下实施例中,使用球形颗粒,为了计算,假定每种基质组分是完全由在大约平均粒度周围具有对称粒度分布的球形颗粒组成的。因此,计算是通过首先确定每个球形颗粒的体积来进行,所述体积可通过式 $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ 推导,其中 $r$ 是球形颗粒的半径。接着,通过将每个颗粒的体积乘以其密度来确定每个球形颗粒的重量。其中,如以下实施例中,微米颗粒成分和纳米颗粒成分两者均具有相同密度,密度的相对值对于比例计算来说是无关紧要的。最后,将整个组合物中包含所述颗粒的成分的总重量除以每个颗粒的重量值以得到存在于所述组合物中的颗粒的总数目。对其它基质组分类似地进行计算以确定颗粒的数目比。所表示的值不具有单位。

[0216] 表 2

[0217] 以重量份列出的数值

[0218]

组分配方	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
Aerosil 200	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
Chivacure 1176	3.80	3.80	3.80	3.80	3.80	3.80
DPHA	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07
Heloxy 68	7.500	7.500	7.500	7.500	7.500	7.500
HQMME	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
IRGACURE 184	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
SR 351	3.350	3.350	3.350	3.350	3.350	3.350
DZ-0077	0	34.610	27.000	19.500	10.000	10.000
Nanopox A 610	34.610	0	0	0	0	0
Celloxide 2021P	0	0	4.61	9.11	14.85	18.61
NP-30	47.890	47.890	50.89	53.89	57.65	53.89
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
大小比(微米颗粒/纳米颗粒)	200:1	50:1	50:1	50:1	50:1	50:1
重量比(微米颗粒/纳米颗粒)	3.46:1	3.46:1	4.71:1	6.91:1	14.41:1	13.47:1
体积比(微米颗粒/纳米颗粒)	3.46:1	3.46:1	4.71:1	6.91:1	14.41:1	13.47:1
#比(纳米颗粒/微米颗粒)	2,312,633:1	36,135:1	26,528:1	18,092:1	8,673:1	9,278:1
初始粘度	2712	1171	1132	1225	1556	1315
粘度, 1 周	3698	1646	1630	1767	2307	1926
粘度, 2 周	4333	1733	1755	1721	*	*
粘度, 3 周	5072	*	*	1921	*	*
粘度, 4 周	6203	*	*	*	*	*

[0219]

沉降行为, 类型	软包	软包	软包	软包	硬包	硬包
沉降行为, 计时(天数)	3	15	15	11	11	11

[0220] 表 2, 续

[0221] 以重量份列出的数值

[0222]

组分\配方	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
Aerosil 200	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
Chivacure 1176	3.80	3.80	3.80	3.80	3.80	3.80
DPHA	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07	2.07
Heloxy 68	7.500	7.500	7.500	7.500	7.500	7.500
HQMME	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
Irgacure 184	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400	0.400
SR 351	3.350	3.350	3.350	3.350	3.350	3.350
DZ-0077	10.000	10.000	27.000	19.500	0	0
Nanopox A 610	0	0	0	0	0	0
Celloxide 2021P	21.61	24.61	7.61	15.11	24.85	34.61
NP-30	50.89	47.89	47.89	47.89	57.65	47.890
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
大小比(微米颗粒/纳米颗粒)	200:1	50:1	50:1	50:1	不明确	不明确
重量比(微米颗粒/纳米颗粒)	12.72:1	11.97:1	4.43:1	6.14:1	不明确	不明确
体积比(微米颗粒/纳米颗粒)	12.72:1	11.97:1	4.43:1	6.14:1	不明确	不明确
#比(纳米颗粒/微米颗粒)	9,825:1	10,441:1	28,190:1	20,359:1	0	0
初始粘度	1133	918.3	1036	936	2182	1098
粘度, 1 周	1619	1307	1408	1286	3370	1590
粘度, 2 周	*	*	1428	*	*	*
粘度, 3 周	*	*	*	*	*	*
粘度, 4 周	*	*	*	*	*	*
沉降行为, 类型	硬包	硬包	软包	软包	硬包	硬包
沉降行为, 计时	11	11	15	15	11	11

[0223] 实施例 13-20

[0224] 根据本领域中熟知的方法, 通过组合光引发包、阳离子可聚合包、自由基可聚合包和选择添加剂来制备用于加成制造的各种基础填充的树脂组合物。然后通过改变微米颗粒成分和纳米颗粒成分的类型和 / 或数量来制备利用不同填充的基质的其它树脂组合物。另外, 改变阳离子可聚合组分。将这些样品根据本文规定用于粘度和沉降行为的方法进行测试。最后, 通过计算微米颗粒成分与纳米颗粒成分的重量比和体积比以及纳米颗粒成分与微米颗粒成分的颗粒数目比来确定填充基质特征。结果呈现在表 3 中。

[0225] 表 3

[0226] 以重量份列出的数值

[0227]

组分	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20
Aerosil 200	0.370	0.370	0.370	0.370	0.370	0.370	0.370	0.370
DPHA	2.070	2.070	2.070	2.070	2.070	2.070	2.070	2.070
Heloxy 68	7.500		7.500	7.500		7.500		
Nanopox A 610	34.610	34.610	10.000				10.000	
NP-30	47.890	47.890	57.570	47.890	47.890	57.570	57.570	57.570
SR 351	3.350	3.350	3.350	3.350	3.350	3.350	3.350	3.350
Celloxide 2021P			14.810			14.810	14.810	14.810
DZ-0077				34.610	34.610	10.000		10.000
Erisys GE 22		7.500			7.500		7.500	7.500
Chivacure 1176 + Irigacure 184	4.210	4.210	4.330	4.210	4.210	4.330	4.330	4.330
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
大小比(微米颗粒/纳米颗粒)	200:1	200:1	200:1	50:1	50:1	50:1	200:1	50:1
重量比(微米颗粒/纳米颗粒)	3.46:1	3.46:1	14.39:1	3.46:1	3.46:1	14.39:1	14.39:1	14.39:1
体积比(微米颗粒/纳米颗粒)	3.46:1	3.46:1	14.39:1	3.46:1	3.46:1	14.39:1	14.39:1	14.39:1
#比(纳米颗粒/微米颗粒)	2,312,633:1	2,312,633:1	555,845:1	36,135:1	36,135:1	8,685:1	555,845:1	8,685:1
沉降行为, 类型	软包	软包	硬包	软包	软包	硬包	硬包	硬包

[0228]

沉降行为, 计时	11	11	18	28	18	7	11	2
----------	----	----	----	----	----	---	----	---

[0229] 实施例 21-24

[0230] 评估各种填充颗粒分散体以确定原料(纳米颗粒成分加上溶剂)的颗粒分散体 pH。在 20°C 下获取各个填充颗粒分散体的度数。在使用前,将 Beckman Coulter Φ 250 pH

仪的电极探针浸泡在 pH4 缓冲液中过夜。在进行测试之前,采用三种标准 pH 缓冲溶液 (pH 4.0、7.0 和 10.01) 校正该 pH 仪。根据 pH 仪的操作说明 (Beckman  $\Phi$  200 Series Operation Manual, pp. 19-21) 进行校正方法和 pH 度数。校正之后,用蒸馏水清洗该探针,然后对其进行缓缓拍打以去除任何水残留。为了避免刮伤和去水合不要剧烈擦拭该玻璃。

[0231] 为了精确地测量原料的颗粒分散体 pH,首先要将填充颗粒分散体溶解在测试载体 (本身由 3 : 2 比例的蒸馏水和甲醇组成) 中。由此,将 8.33g 的每种填充颗粒分散体溶解在 43.75g 的测试载体中。

[0232] 然后,将 Beckman  $\Phi$  250pH 仪的电极探针插入上述溶液 (填充颗粒分散体加上测试载体) 中以确定第一颗粒分散体 pH 度数。具有上述记录的度数,先后用 50% 丙酮和 50% 异丙醇 (IPA) 的溶液以及蒸馏水清洗电极探针。对每个样品取五次独立度数的每一个之间重复该清洗过程。对于四个样品的每一个而言,重复上述过程。以下表 4 中汇总了对于四个样品中的每一个而言五个度数的平均值。

[0233] 表 4

[0234]

	填充颗粒分散体	溶剂	SiO <sub>2</sub> %	粒度分布 (nm)	颗粒分散体 pH
<b>Ex. 21</b>	MEK-AC-2101	MEK	30	10-15	6.71
<b>Ex. 22</b>	MEK-AC-4101	MEK	30	40-50	4.59
<b>Ex. 23</b>	IPA-ST-ZL	IPA	30	70-100	4.03
<b>Ex. 24</b>	MEK-AC-5101	MEK	30	70-100	7.34

[0235] 实施例 25-29

[0236] 然后,通过用 3,4-环氧环己基甲基 3',4'-环氧环己烷羧酸酯溶剂交换实施例 21-24 中所使用的同样四种可商购填充颗粒分散体中的原始溶剂来制备新样品。这个溶剂交换根据标准技术来完成,得到了 40% 二氧化硅纳米颗粒 /60% 环氧化物溶液。然后根据上述实施例 21-24 的讨论中所阐述的技术记录这些所得填充颗粒分散体的每个样品的 pH,不同之处在于,替代形成 8.33 : 43.75 的填充颗粒分散体与测试载体溶液,将 6.25g 的所得填充颗粒分散体溶解于 43.75g 的测试载体中。

[0237] 然后,对样品进行热老化测试。为了完成这个测试,根据以上实施例 1-12 的讨论中所概述的粘度测试过程首先测试初始粘度。在 55°C 烘箱中老化 7 天后,将样品冷却至室温,如果观察到纳米颗粒的话再次进行混合。然后,根据以上实施例 1-12 的讨论中所概述的粘度测试过程再次测试粘度。

[0238] 表 5

[0239]

组分	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29
Celloxide 2021P	0	60	60	60	60
Nanopox A610	100	0	0	0	0
MEK-AC-2101 (仅纳米颗粒成分)	0	40	0	0	0
MEK-AC-4101 (仅纳米颗粒成分)	0	0	40	0	0
IPA-ST-ZL (仅纳米颗粒成分)	0	0	0	40	0
MEK-AC-5101 (仅纳米颗粒成分)	0	0	0	0	40
所得颗粒分散体 pH (后溶剂交换)	6.63	6.71	5.36	4.79	7.19
初始粘度	2750	1553	溶剂交换期间凝胶		505
粘度, 7 天	5325	31000			526
粘度交换 (%)	94%	1922%			4%

[0240] 实施例 30-31

[0241] 根据本领域已知的方法来制备用于加成制造的两组填充液体可辐射固化树脂, 其中使用相同的混杂固化光引发剂、阳离子可聚合包、自由基可聚合包和选择添加剂。两个样品之间唯一的差异在于, 纳米颗粒成分的特性 (identity)。根据以下概述的工作曲线测量过程测量  $E_c$ 、 $D_p$  和  $E_{10}$  值。此外, 对样品进行以上实施例 25-29 的描述中所概述的热老化测试。在测试开始时进行粘度测量 (根据以上实施例 1-12 的讨论中所概述的过程), 然后在 55°C 下 7 天和 14 天时再次测量, 结果记录在以下表 6 中。

[0242] 工作曲线测量

[0243] 根据以下方法采用在 354.7nm 的波长下操作的固态激光器准备工作曲线数据 ( $E_c$ 、 $D_p$  和  $E_{10}$ )。

[0244] 工作曲线是特定材料的光速 (photospeed) 的量度。它表示所产生的液态可辐射固化树脂层的厚度与特定曝光量之间的函数关系。对于所有配方而言, 使用本领域公知的方法测定配方的曝光 - 工作曲线。

[0245] 利用 21.7g 的配制样品于保持在 30°C 和 30% RH 中的 100mm 直径培替氏培养皿中测量每个配方的曝光响应。配制品的表面暴露于指定光源。在半英寸见方 (曝光区域) 进行曝光, 该区域通过如下扫描: 在 72mW 下在培替氏培养皿中的液体表面上拖拉连续平行线约 25.4 微米间隔。将不同的曝光区域暴露于不同水平的已知入射能量下以获得不同的固化厚度。液体表面上的斑点直径为约 0.0277cm, 以直径计。等待至少 15 分钟后使曝光的面盘硬化之后, 从培替氏培养皿中取下面盘, 并用 Kimwipe EX-L (Kimberly Clark) 涂抹以去除过量的未固化树脂。用 Mitutoyo Model ID-C 112CE 指示测微计测量膜厚度。膜厚是曝光能量的自然对数的线性函数; 回归斜率是  $D_p$  (微米或密尔单位),  $E_c$  是回归拟合的 x-轴截距 ( $mJ/cm^2$  单位)。 $E_{10}$  是为了固化 10 密尔 (254 微米) 层所需要的能量。

[0246] TABLE 6

[0247]

组分	实施例 30	实施例 31
Nanopox A 610	34.61	
Dispersion of Example 29		34.61
Erysis GE-20	7.5	7.5
SR-351	3.36	3.36
DPHA	2.07	2.07
Irgacure 184	0.4	0.4
Chivacure 1176	3.8	3.8
4-甲氧基苯酚	0.02	0.02
Aerosil 200	0.22	0.22
Sunspacer 04.X	47.87	47.87
DG-0071	0.15	0.15

[0248]

总计	100.00	100.00
总填充剂	61.71	61.71
Ec (mJ/cm <sup>2</sup> )	12.22	10.86
Dp (mils)	5.15	4.75
E <sub>10</sub> (mJ/cm <sup>2</sup> )	85	89.1
初始粘度 (30°C, cps)	2282	1306
粘度 (30°C, cps) (55°C, 7 天)	3899	1835
粘度 (30°C, cps) (55°C, 14 天)	5405	2034

[0249] 结果讨论

[0250] 实施例 1 至 31 是显示增加的加成制造的适合性的基质填充的液体可辐射固化树脂组合物。从表 2 和表 3 中显而易见的是,微米颗粒成分与纳米颗粒成分的比例(按重量和/或体积计)对于形成可抵抗硬包沉降现象的填充基质来说是关键的。具体地说,应注意微米颗粒成分与纳米颗粒成分的重量比或体积比低于约 12 : 1,填充基质显示出出人意料地改进的承受崩解成硬包的倾向。硬包现象在实施例 11 和 12 中类似地明显,其中纳米颗粒成分从填充基质中完全去除。因此,在本发明的一个实施方案中,纳米颗粒成分和微米颗粒成分两者的存在是必要的,以防止不想要的硬包相分离。

[0251] 此外,实施例 1 至 20 证明了,当存在于所述纳米颗粒成分中的纳米颗粒与存在于所述微米颗粒成分中的微米颗粒的数目比变得过大时,填充基质可具有不期望的高粘度并快速分解成软包。具体地说,根据来自表 2 和表 3 中的实施例,推测当存在于所述纳米颗粒成分中的纳米颗粒与存在于所述微米颗粒成分中的微米颗粒的数目的比超过约 1,000,000 : 1 时,填充基质变得难处理并且分解成软包。

[0252] 另外,实施例 21-31 证明了,填充颗粒分散体的颗粒分散体 pH 和粒度对所得液体可辐射固化组合物的热稳定性具有影响。由表 4-5 中数据的外推推测,颗粒分散体 pH 低于约 5.5 时,酸性填充颗粒分散体赋予其所掺入的用于加成制造的可光固化组合物不良的热稳定性,从而甚至常规的溶剂交换都不可行。此外,表 6 表明了,组合物具有包含平均粒度大于 50nm 的纳米颗粒的纳米颗粒成分与包含平均粒度小于 50nm 的纳米颗粒的那些相比显示改进的热稳定性,甚至在颗粒分散体 pH 在其它可接受范围内亦如此。

[0253] 本文所引用的所有参考文献（包括出版物、专利申请和专利）按照相同的程度以引用方式结合于此，如同每个参考文献都单独地和具体地指示为以引用的方式结合并且在本文对其全部内容进行阐述。

[0254] 在描述本发明的上下文中（尤其是在以下权利要求的上下文中），术语“一个（a, an）”和“所述”以及类似指代物的使用意图解释为涵盖单数和复数两者，除非在本文另外地指示或明显地与上下文矛盾。术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”意图解释为开放式术语（即，意味着“包括但不限于”），除非另外地注解。除非本文另外指明，否则本文中数值范围的列举仅仅意图用作个别地表示属于所述范围的各单独值的速记方法，就像本文分别描述过地那样将各单独值结合到说明书中。可按任何适合的顺序来执行本文所述的全部方法，除非本文另外指明或上下文明显矛盾。本文所提供的任何以及全部实施例或示例性语言（例如，“如”）的使用仅旨在更好地说明本发明并且除非另外要求，否则不会对本发明的范围施加限制。说明书中的语言不应解释为表明任何未要求保护的要素对实施本发明必不可少。

[0255] 本文中描述了本发明的优选实施方案，包括为发明者所已知用于进行本发明的最佳模式。阅读上述说明后各种那些优选的实施方案对于本领域的普通技术人员可以变得显而易见。本发明人预期本领域的熟练技术人员会适时采用此类变化，并且本发明人意图涵盖能以除了本文具体描述的方式之外的方式来实施的本发明。因此，本发明包括在随附的适用法律允许的权利要求中叙述的主题的所有修改和等效物。此外，除非本文另有指示或或与上下文明显矛盾，否则在其所有可能变化形式的上述元素的任何组合都涵盖在本发明内。

[0256] 虽然已详细并且参考本发明的具体实施方案对其进行了描述，但对本领域的技术人员显而易见的是，在不脱离所要求保护的本发明的精神和范围的情况下可在本文中进行各种改变和修改。

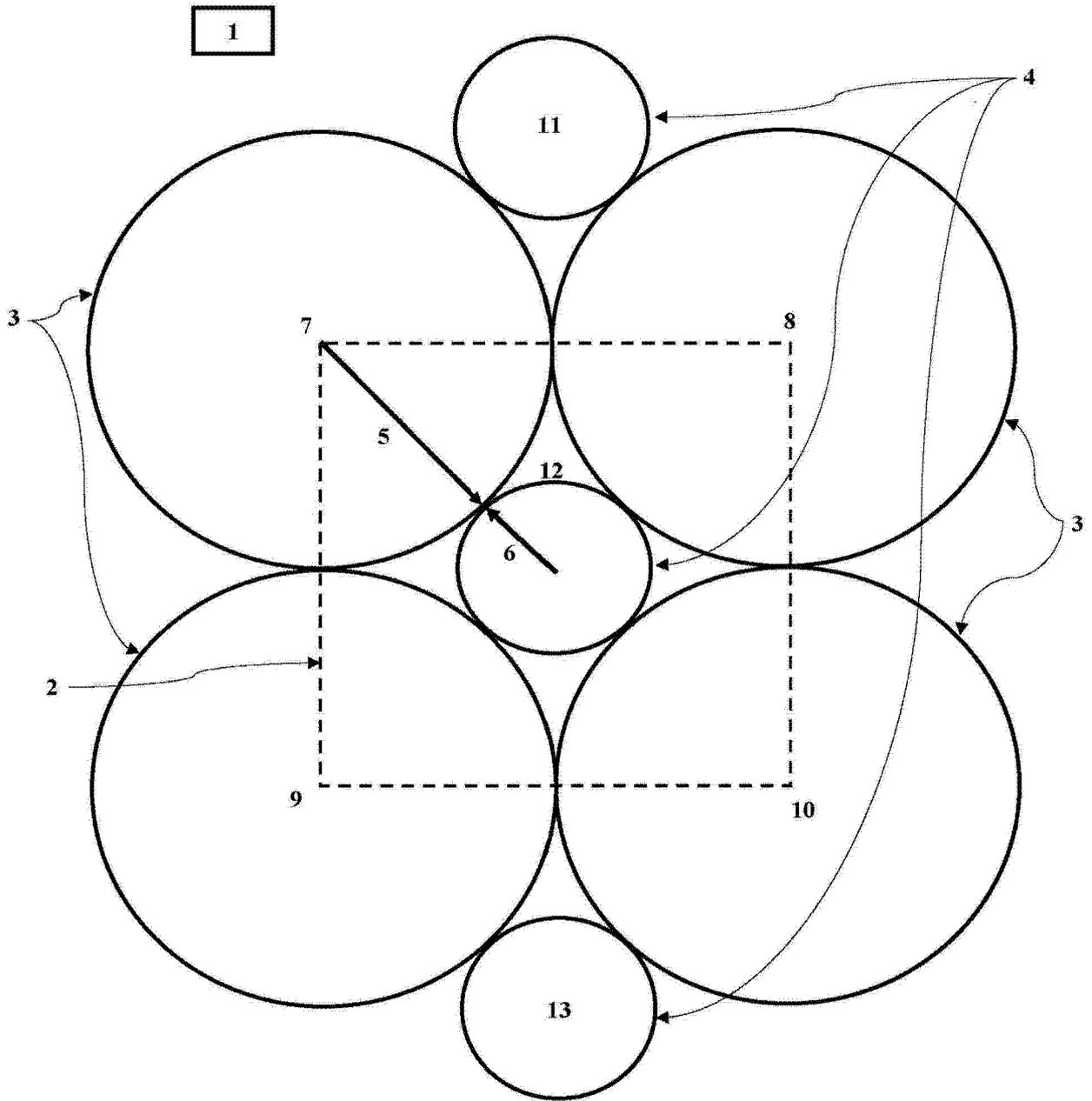


图 1

14

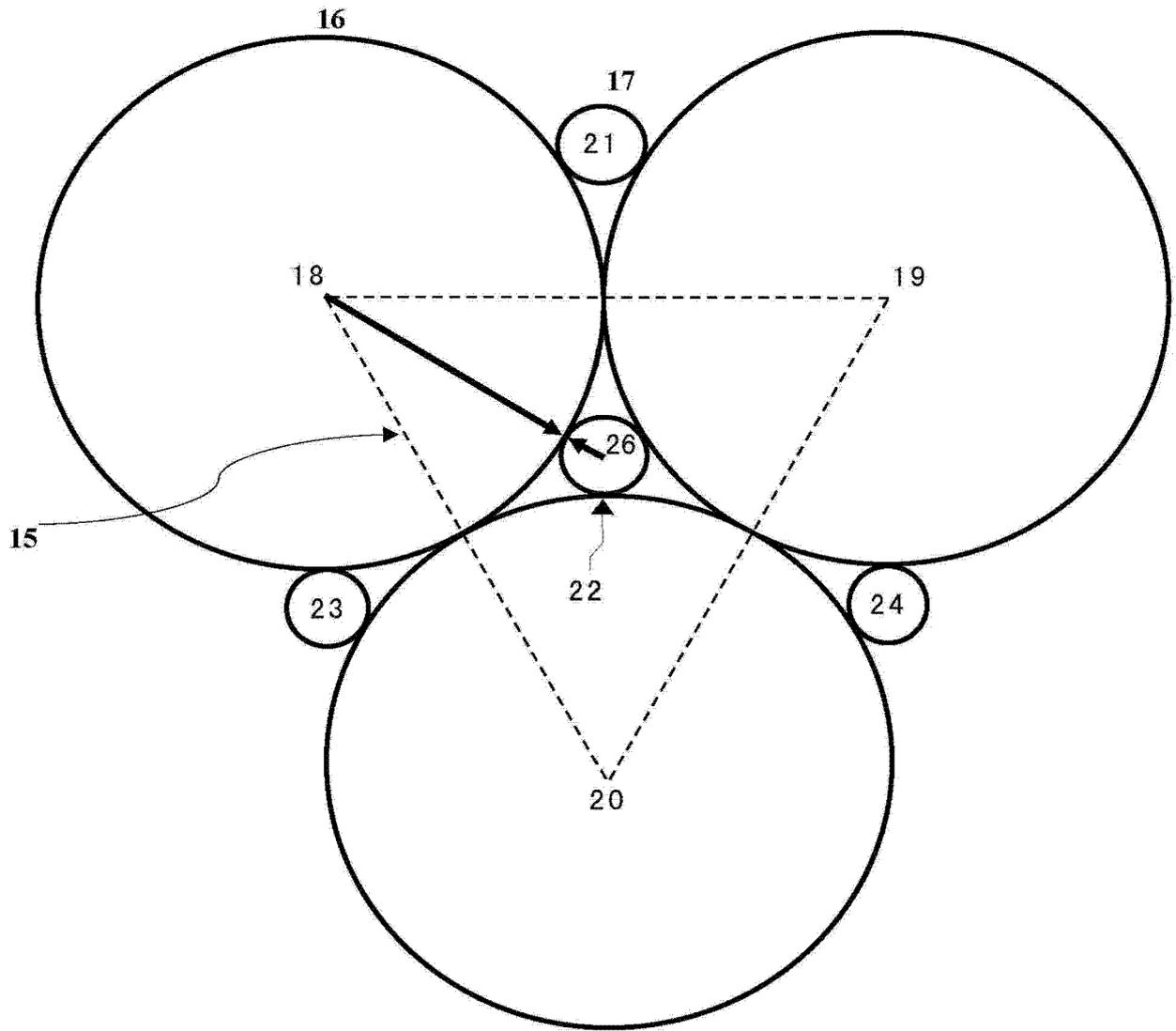


图 2