



# (12) 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90102257.8

[51] Int.Cl<sup>5</sup>

G03F. 7 / 027

(43) 公开日 1990年10月31日

[22]申请日 90.4.21

[30]优先权

[32]89.4.21 [33]US [31]341,611

[71]申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 马里奥·格罗斯萨

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟 汪洋

G03F 7 / 20

说明书页数: 18 附图页数: 1

[54]发明名称 利用通过相分离自限厚度的可光硬化组合物来实现固体成像的方法

[57]摘要

一种含有可溶于液体但光硬化时能分离成独立相的潜在偏转物质的可光硬化液体组合物形成合成三维物体。

<37>

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种由连续各层可光硬化的液体组合物准确制作完整的三维物体的方法，包括以下步骤：

(a) 形成一层可光硬化液体；

(b) 通过对光化辐射曝光，使该层可光硬化液体的至少一部分光硬化；

(c) 把一层新的可光硬化液体引入前面对光化辐射曝光的那一层上；

(d) 通过对光化辐射曝光，使该新液层的至少一部分光硬化，要求是，该可光硬化组合物包含一种烯类不饱和单体，一种光引发剂，和一种潜在辐射偏转物质，该潜在辐射偏转物质以溶液形式存在于该组合物内，且在该组合物受到光化辐射而使之光硬化时分离成一个独立相，该独立相有第一折射率而该光硬化组合物其余部分有第二折射率，其中第一折射率和第二折射率之间的差的绝对值大于0.01。

2. 权利要求1的方法，其特征在于连续重复步骤(c)和(d)。

3. 权利要求2的方法，其特征在于光化辐射为射束形式。

4. 权利要求2的方法，其特征在于独立相是气体。

5. 权利要求2的方法，其特征在于独立相是液体。

6. 权利要求2的方法，其特征在于独立相是固体。

7. 权利要求6的方法，其特征在于射束是光束。

利用通过相分离自限厚度的可光硬化  
组合物来实现固体成像的方法

本发明涉及借助于光硬化 (photohardening) 的三维物体的生产, 更具体地说, 涉及一种以利用光硬化时的相分离自限辐射期间的光硬化厚度为特征的利用可光硬化材料的方法。

已经有人提出很多借助于光硬化生产三维模形的体系。Scitex 公司1987年6月6日提交的欧洲专利申请NO. 250, 121很好地总结了适用于本技术领域的文献, 其中包括应归功于Hull、Kodama和Herbert的各种方法。更多的背景情况详见1988年6月21日公布给Fudim的美国专利NO. 4, 752, 498。

这些方法涉及借助于对要固化的面积或体积的顺序照射, 分步形成三维物体的各固体部分。描述了各种蒙罩技术, 以及直接激光写入法的使用, 即: 用一个激光束按照预期图样照射可光硬化的聚合物, 一层一层地制备一个三维模型。

然而, 所有这些方法都没有确认与在刚性三维物体整体内每一层上保持恒定曝光并使有硬化部分达到基本恒定的最终厚度的方法相结合来利用矢量扫描优点的实际途径。此外, 它们也没有认识到在特定操作范围内有一些非常重要的相互关系制约着这种工艺过程和设备参数, 以使其切实可用。这样的范围是: 依赖于光硬化材料

的恒定曝光水平范围，依赖于光硬化分辨率和深度的该射束以最大加速度移动的最小距离范围，以及依赖于可光硬化组合物的感光速度的最大射束强度范围。

例如，Scitex专利建议使用光蒙罩或光栅扫描以达到均匀曝光，但没有提出在矢量扫描情况下保持曝光恒定的办法。光蒙罩的使用使得这样的技术过于费时和昂贵。同矢量扫描相比光栅扫描也是不理想的，这有许多理由，其中包括：

即使所要生产的物体只是总体积中一个非常小的部分，也需要进行全域扫描，

在多数情况下，增加了所要贮存的数据量，

在总体上，对所贮存的数据的管理更加困难，和

需要把基于CAD（计算机辅助设计）的矢量数据转换成光栅数据。

另一方面，在矢量扫描的情况下，只有对应于刚性物体形状的区域才发布扫描，所要贮存的数据量较小，这种数据可以更容易管理，而且，“基于CAD的机器90%以上都产生和利用矢量数据”（Lasers & Optonics, 1989年1月，卷8，期1，页56）。激光矢量扫描之所以迄今尚未被广泛利用的主要原因在于如下事实：尽管它有优点，但它引进了一些有关目前最方便的光化辐射源（如激光器）的现有反射系统的光学部件（如反光镜）惯性的问题。由于这些系统本质上是机电的，因而任何射束速度的达到都涉及一定的加速度。这种不可避免的速度非均匀性导致不可接受的厚度变化。特别是在各层中那些尚未经历预先高强度曝光水平的部分的情况下，有必要使用高射束速度，因而要使用更长的加速时间，进一步导致厚度非

均匀性。使用低强度激光不是一种好的解决办法，因为它使固体物体的生产过于费时。此外，除非如同在本发明的详细说明部分论证的那样，至少观察到前述的深度和曝光水平关系，否则会进一步减少矢量扫描的可用性。

除了非常一般的论述外，固体成象领域中的有关技术迄今尚未对组合物本身给予特别的注意。

因此，通常使用的组合物有很多不同的问题，其中一个主要问题是光硬化深度过大，它通常伴随光硬化宽度不适。在该刚性物体中那些不是正好在基质上的悬臂部分或其它部分，这个问题变得特别严重。

因而，本发明的一个目的就是要利用光硬化时的相分离达到自限光硬化深度之目的，来解决以上提到的问题。

在其它技术领域，已在固化期间观察到相分离，但它尚未被利用来自控厚度。

美国专利3,701,748 (Kroekel)描述一种用于模塑的在加热和加压下可固化的组合物，它含有一种可溶于该组合物但产生一种光学上不均匀固化组合物的热塑性聚合物。

英国专利1,276,198描述了与美国专利3,701,748类似的组合物。

美国专利4,078,229, 4,288,861和4,446,080 (Swainson等人)描述了全息照相技术，它们利用两个或多个供多质子吸收的射束，在这些射束的交会面上产生物理不均一性或折射指数不均一性。

本发明涉及借助于光硬化产生三维物体，更具体地说，涉及一种以使用光硬化时的相分离自限光硬化深度为特征的、利用可光硬化材料的方法，它可以概述如下：

一种用于从相继各层可光硬化液体组合物堆积制造整体三维物体的方法，包括下列步骤：

(a) 形成一层可光硬化液体

(b) 借助于光化辐射曝光，使该层可光硬化液体的至少一部分光硬化；

(c) 在上述对光化辐射曝光的这一层上引进一层新的可光硬化液体；

(d) 借助于光化辐射曝光使这个新液层的至少一部分光硬化，要求是：所述可光硬化组合物含有一种烯类不饱和单体，一种光引发剂，和一种潜在辐射偏转物质，该潜在辐射偏转物质存在于该组合物内的溶液中，且当该组合物因受到光化辐射而发生光硬化时分离成一个独立相，该独立相有一个第一折射率，而该光硬化组合物其余部分有一个第二折射率，其中，第一折射率和第二折射率间的差的绝对值大于0.01。

读者参照以下的详细说明，结合对附图的研读，就能加强对本发明优选实施方案实际执行的理解，其中：

图1是用于实施本发明工艺优选方案的设备的框图。

本发明涉及使用光化辐射，最好以诸如由用于直接写入的激光器提供的射束形式，一层一层地直接生产三维光硬化固体物体的方法，本发明中所利用的组合物，通过相分离，提供有关光硬化深度的自限特征，如同以下详细讨论的那样。

如上所述，已经提出很多借助于光硬化生产三维模型的系统。Scitex公司于1987年6月6日提出的欧洲专利申请NO. 250,121对适用于本技术领域的文献做了很好的总结，其中包括归功于Hull, Kodama

和Herbert的各种方法。进一步的背景情况详见1988年6月21日公布给Fudim的美国专利NO. 4,752,498。

在图1中，以框图形式说明了以一种较好的方案实施本发明的设备。这种设备及其操作描述如下。

图1中所示的光化辐射装置10，最好是一个高功率激光器，用它提供具有一定强度的光化射束12。射束12通过调制器14，在此可以调制光束强度。调制的射束12'再通过偏转装置16，例如一个由两个反光镜20和22组配形式的**矢量扫描器**，每个反光镜分别由不同的马达24和26单独驱动。通过让马达24所驱动的反光镜20转动，使射束在X方向上偏转，而通过让反光镜22转动，使射束在Y方向上偏转，X方向垂直于Y方向。这样就把光化射束12''可控地偏转到盛放在容器44中并有一个表面46的可光硬化组合物的预选定部分。它使最靠近可光硬化组合物40的表面46的一个薄层48光硬化到等于层48最大厚度的一个光硬化深度。射束的合成运动最好是一种**矢量型运动**，这样，就说这个射束以**矢量方式运动或扫描**。由于机电偏转装置16的惯性，射束12''在薄层48上的速度也受到这种惯性和偏转装置16的机电本质限制。

两个反光镜20和22分别通过24和26的偏转是受到第二计算机控制装置34控制的，而对应于要生产的固体物品形状的图形数据则贮存在第一计算机控制装置30中。

第二计算机控制装置34分别通过/反馈线50、54和58与调制装置14、偏转装置16和第一计算机控制装置30耦联起来。把贮存在计算机控制装置30中的图形数据馈给计算机控制装置34，经处理后使马达24和26旋转并使反光镜20和24运动，这通常是为了使该射束偏

转到薄层48上的预定位置。关于反光镜20和22的相对运动的电反馈是由偏转装置通过线54提供给第二计算机控制装置34的。

引进相继各层可光硬化液体并对诸如激光这样的光化辐射曝光的方法，一般有两种方法。第一种方法是，将一池液体放在一容器中，且不一定再引入额外的可光硬化液体。在这种情况下，一个可移动的台或板支撑着这种液体。起初，提升这个台或板，使得在该台或板上有一部分可光硬化液体，而且有一部分液体存在于该容器中处于该台或板的边沿周围和/或在它下面。（说明，存在一个台子让液体在它被使用时能流到该台下面。）在该台上液层的一部分曝光和光硬化之后，降低该台，使另一层可光硬化液体能流到前一层顶上，然后，使新加液层上的预定区域曝光。如果由于该最终三维物品的形状而需要时，可以使不止一个液层的厚度光硬化。这个使台或板降低与曝光的步骤一直继续下去，直到形成所需的三维物体为止。

第二种方法是，不需要使用可移动的台或板，而是在一次曝光步骤之后把一定数量新的可光硬化液体引进一个容器中，在同时含有光硬化材料和可光硬化液体的前一曝光层上形成一个新液层。关键不在于液体的引入方式，而在于使相继各液层光硬化的能力。

在图1中，可移动台41最初定位于可光硬化组合物40之内，距表面46有段短的预定距离，在表面46和台41之间提供一个薄层48。该台的定位是由定位装置42提供的，后者又受第一计算机控制装置30按照贮存于其中的数据加以控制。对应于该刚性物体形状第一层的图形数据从计算机控制装置30馈到计算机控制装置34，在此把它们连同从偏转装置16获得的反馈数据一起处理，再馈给调制器14进

行同样的控制，这样，当射束以矢量方式在薄层48的预定部分上移动时，曝光就保持恒定。

当该刚性物品的第一层完成时，可移动台41由定位装置42通过来自第一计算机控制装置30的一个命令降低一小段预定距离。在来自计算机装置的一个类似命令之后，成层装置如医用手术刀43刮过表面46，以达到整平目的。然后用同样的步骤产生第二层、第三层及以后各层，直到该刚性物品制成。

在上文和下文的讨论中，光化辐射（最好以射束的形式），常常指光而言，或者给它以其它内涵。鉴于正在说明的具体实例，这样做是为了使讨论更加清楚。因此，不应当用它来限制本发明的范围。不过，较好的光化辐射是光，包括紫外光(UV)，可见光和红外光(IR)。从这三种波段的光来看，紫外波段是更优选的。

为了收到理想效果与特征，用以达到固体成象目的的可光硬化组合物的配方是非常重要的，不管扫描是用矢量型、光栅型还是任何其它型，而且下文的讨论是指采用任何一种扫描类型，除非另有所指。然而，从各种不同的扫描类型来看，矢量型是较好的扫描类型。

用于固体成象的可光硬化组合物应当含有至少一种可光硬化单体或低聚物，和至少一种光引发剂。对本发明目的而言，单体和低聚物这两个词有基本上相同的含义，它们可以互换使用。

可以单独使用或同其它单体结合使用的适用单体的实例包括：丙烯酸和甲基丙烯酸的叔丁酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的1, 5-戊二醇酯，丙烯酸和甲基丙烯酸的N, N-二乙基氨基乙酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的乙二醇酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的1, 4-

丁二醇酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的二甘醇酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的1, 6-己二醇酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的1, 3-丙二醇酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的1, 10-癸二醇酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的1, 4-环己二醇酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的2, 2-二(羟甲基)丙烷酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的甘油酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的三丙二醇酯，三丙烯酸和三甲基丙烯酸的甘油酯，三丙烯酸和三甲基丙烯酸的三(羟甲基)丙烷酯，三丙烯酸和三甲基丙烯酸的季戊四醇酯，三丙烯酸和三甲基丙烯酸的聚氧乙烯化的三(羟甲基)丙烷酯，及美国专利NO. 3, 380, 831中公开的类似化合物，二丙烯酸2, 2-二(对羟基苯基)丙烷酯，四丙烯酸和四甲基丙烯酸的季戊四醇酯，二甲基丙烯酸2, 2-二(对羟基苯基)丙烷酯，二丙烯酸三甘醇酯，二甲基丙烯酸聚氧乙基-2, 2-二(对羟基苯基)丙烷酯，双酚A的二(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)醚，双酚A的二(2-甲基丙烯酰氧基乙基)醚，双酚A的二(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基)醚，双酚A的二(2-丙烯酰氧基乙基)醚，1, 4-丁二醇的二(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙基)醚，二甲基丙烯酸三甘醇酯，三丙烯酸聚氧丙基三(羟甲基)丙烷酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的1, 4-丁二醇酯，三丙烯酸和三甲基丙烯酸的1, 2, 4-丁三醇酯，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇酯，亚乙基-1, 2-二甲基丙烯酸1-苯酯，富马酸二烯丙酯，苯乙烯，二甲基丙烯酸1, 4-苯二酚酯，1, 4-二异丙烯基苯，和1, 3, 5-三异丙烯基苯。也可使用具有分子量至少300的烯类不饱和化合物，如，由2至15碳的亚链烷基二醇或1至10个醚键聚亚链烷基醚二醇制备的二丙烯酸亚

链烷基二醇酯或聚亚链烷基二醇酯，以及美国专利NO. 2,927,022中公开的化合物，如具有许多可加成聚合的烯键、尤其当以末端键存在时的那些化合物。特别好的单体有三丙烯酸乙氧基化的三(羟甲基)丙烷酯，三丙烯酸乙基化的季戊甲醇酯，一羟基五丙烯酸二季戊四醇酯，二甲基丙烯酸1,10-癸二醇酯，双酚A低聚物的二(3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基)醚，双酚A低聚物的二(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基烷基)醚，二丙烯酸和二甲基丙烯酸的尿烷酯以及它们的低聚物，丙烯酸和甲基丙烯酸的己内酯，二丙烯酸和甲基丙烯酸的丙氧基化新戊二醇酯，以及它们的混合物。

可在本发明中单独使用或结合使用的光引发剂实例详见美国专利NO. 2,760,863，而且包括连位酮醇，如苯偶姻，新戊偶姻，偶姻醚(如苯偶姻甲基醚和乙基醚)，苯偶酰二甲基酮缩醇； $\alpha$ -烷基取代的芳族偶姻，包括 $\alpha$ -甲基苯偶姻， $\alpha$ -烯丙基苯偶姻， $\alpha$ -苯基苯偶姻，1-羟基环己基苯酚酮，二乙氧基苯酚苯甲酮，2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙酮-1。在美国专利NO. 2,850,445, 2,875,047, 3,097,096, 3,074,974, 3,097,097和3,145,104中公开的可光还原染料和还原剂，以及在美国专利NO. 3,427,161, 3,479,185和3,549,367中描述的吩嗪、恶嗪与醌类染料，米茛酮、二苯酮、丙烯酰氧基二苯酮、2,4,5-三苯基咪唑基二聚体(含授氢体)，包括无色染料及其混合物，都可以用作引发剂。也可同光引发剂一起使用的有美国专利NO. 4,162,162中公开的增敏剂。光引发剂或光引发剂体系，以可光硬化组合物总重量为基准，存在量为0.05~10%(重量)。不能热活化但在或低于185℃用光化光线照射时能产生自由基的其它适用光引发体系包括取代的或未

取代的多核醌类，这是在共轭碳环的环体系中有两个环内碳原子的化合物，如9,10-蒽醌，2-甲基蒽醌，2-乙基蒽醌，2-叔丁基蒽醌，八甲基蒽醌，1,4-萘醌，9,10-菲醌，苯并(a)蒽-7,12-二酮，2,3-并四苯-5,12-二酮，2-甲基-1,4-萘醌，1,4-二甲基蒽醌，2,3-二甲基蒽醌，2-苯基蒽醌，2,3-二苯基蒽醌，蒽烯醌，7,8,9,10-四氢并四苯-5,12-二酮，1,2,3,4-四氢苯并(a)蒽-7,12-二酮。还有， $\alpha$ -氨基芳族酮，卤代化合物，像三氯甲基取代的环己二烯酮和三嗪或氯代乙酰苯衍生物，叔胺存在下的噻吨酮，和二茂钛。

虽然较好的光硬化机理是自由基聚合，但其它光硬化机理也适用于本发明的范围。这样的其它机理包括但不限于阳离子型聚合，阴离子型聚合，缩合聚合，加成聚合等。

在可光硬化组合物中也可以存在其它成分，如颜料、染料、补充剂，热抑制剂，层间及一般界面粘合促进剂，例如有机硅偶合剂，分散剂，表面活性剂，增塑剂，涂层助剂如聚氧乙烯等，只要该可光硬化组合物能保持其基本性质即可。

在本讨论中，可光硬化组合物和光硬化组合物之间应当加以清楚地区别，前者系指尚未遭受辐射者，而后者则指因受辐射而已光硬化者。

当该组合物对射束透明时，光硬化深度比光硬化宽度大得多，主要是因为所利用的射束，如激光射束等，是准直的和聚焦的。添加在组合物环境中对辐射透明的惰性颗粒物质具有某些从所周知的优点，例如，一般会减少聚合或光硬化时的收缩率，而且由于减少每单位体积中发生收缩的活性组合物的数量而往往增加光化速度。

大的光硬化深度在由基质支撑的区域中并不是很大的问题，因为深度主要决定于基质顶上的液层厚度。然而，在悬臂的无支撑区域中液体的厚度是很大的，它变成一个严重的缺点，因为光硬化深度再也不受基质控制或限制。这实际上是普通二维成象和固体或三维成象之间的差别表现得最为显著的区域。因此，甚至在无支撑区表面上形成第一层之后，问题也仍然存在，因为光硬化层在多数情况下对射束至少仍是半透明的，第一层下面的进一步硬化可能继续发生。据信这种情况之所以发生是由于邻近于且在第一个无支撑光硬化层下面的部分通常仍在曝光诱导区范围内，它们只需非常少量的能量就能开始光硬化。这种能量是由射束通过若干硬化的但在多数情况下仍然至少半透明的层的连续扫描提供的。当存在着可能导致厚度变化的、不可控制的曝光变化和不良分辨率时，这尤其重要。因此，需要一种控制厚度的方法。

除了聚合深度失控之外，还有一个必须考虑分辨率的问题。除在非常有限的情况下外，对于部件的分辨率或公差来说，高度理想的是在新有方向上都是可比拟的。在一个方向上分辨率高而在另一方向上分辨率很差就没有多大意义，因为除了在如上所述的罕见情况下最终分辨率一定会被认为是不良的。在透明的组合物中，深度与宽度之比是高的，因而在宽度方向上的分辨率通常比深度方向上的分辨率高。就事实而言，分辨率反比于维的单元数，因而如果深度与宽度之比（例如）是5，那么，当其它因素不起有效作用时，宽度分辨率将比深度分辨率优5倍。这样，组合物的高透明度一般就变得不理想。深度与宽度之比的较好范围是7:1~1:1，更好的是3:1~1:1。

降低该可光硬化组合物透明度的任务，或者换言之，增加其光学密度的任务，听起来更为直捷了当。而且如果不考虑感光速度及其它重要参数，那么，它就是如此。例如，在组合物中添加辐射吸收剂将减小光硬化深度而不显著影响宽度。典型的吸收剂是染料。或光引发剂本身。组合物中的单体或低聚物也可以在不同程度上起吸收剂的作用。然而，如果使用一种染料或其它吸收剂，被它吸收的那一部分辐射就不能用于直接促进光硬化。它将大部分变成热，这也可以间接促进光硬化动力学过程，但它的影响将不太明显。因此，感光速度的损失一定会发生，除非在有限的情况下，例如此时射束本身是热射束，而且光硬化机理在本质上也是热的。

分散的颗粒状固体物质、乳化的液体物质、或甚至气体形式的物质，它们的相分离可以利用来控制深度/宽度关系，在某些条件下，它们涉及光的折射或反射或散射，或其任何一种组合，为了本讨论之目的，将其标记为辐射偏转。适当的条件构成（例如）辐射偏转物质和该可光硬化组合物其余部分之间折射率的重大差别。如果其它所有事情都保持不变，随着辐射偏转物质相分离程度的增加，以牺牲深度为代价，宽度就相应增加。由于辐射不是被偏转物质吸收而只是被偏转，因而辐射没有显著损失，所以感光速度也就没有重大损失。

本发明利用含有潜在辐射偏转物质的组合物。潜在偏转物质是这样一种物质：它可溶于该可光硬化组合物，但当光硬化时它由于不相容性而分离成独立的相，或者它以其它方式产生一个独立相，这种独立相以单独的区域结构（畴）形式存在。这些畴大多数应当小于光硬化深度，且大于光硬化期间所利用的辐射波长的一半。较

好是，这些畴的至少90%具有小于光硬化深度一半的直径，甚至更好的是，至少90%的畴的直径小于光硬化深度的十分之一。此外，独立相必须有第一折射率，而光硬化组合物必须有第二折射率，这样，第一折射率和第二折射率之差的绝对值就会大于0.01。较好的是，这个差大于0.02，甚至更好的是大于0.04。

随着光硬化步骤发生，形成越来越多的独立相，导致不透明度越来越高，越来越大地阻碍光化辐射的穿透，从而自我限制光硬化深度。这种方法优于在组合物中使用适当分散粒子的方法，因为它就地提供辐射偏转物质，即在需要这种物质的地方提供它。

这种独立相可以是气体、液体、固体及它们的混合物。

二叠氮化物，如由ROHNERAG（瑞士）供给的3,5-二（萘醌二叠氮磺酰基）苯甲酸，例如，可用来作为潜在辐射偏转物质，产生氮气泡个体畴形式的独立相，导致不透明度高和光硬化深度的自我限制，更好的说明见实例1。

也可以使用（例如）液体潜在偏转物质如购自 Goodrich 的HYCAR 1312×5（丁二烯/丙烯腈（33%）共聚物，50℃的粘度为10000厘泊），它最初可溶于该可光硬化组合物中，然后在光硬化组合物中逐渐不溶或不相容，导致不透明性和光硬化深度的自我限制，如实例3中所说明的。

也可以使用例如，像聚苯乙烯这样的固体潜在偏转物质，详见实例5, 7和8。

反之，不含有潜在辐射偏转物质的同样组合物对光硬化深度不具有自我限制特征，如实例2、4、6和9所说明的。

以下给出的可光硬化组合物实例只用于说明目的，不应被解释

为对本发明范围的限制。

### 实例 1

将下列组分混合：

Plex 6696	98.5 克
苯偶酰二甲基酮缩醇	0.5 克
二叠氮化物	1 克

Plex 6696 是 Roehm GmbH (西德达姆施塔特) 销售的一种低聚物。它用下式表示：



式中 TMPTA 代表三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，S 代表硫。这种低聚物的折射率  $n = 1.489$ 。

二叠氮化物是 3, 5-二(萘醌二叠氮磺酰基)苯甲酸，由瑞士的 ROHNER AG 供应。

这种溶液含某种不溶物质(部分二叠氮化物)，但一般来说它是透明的。

用荧光灯 (UV 360 nm, 300 mJ/cm) 曝光，产生一种固体部件，一般地，有强烈光散射和光偏转，这是由于有很多氮气泡之故。这使得对光硬化深度有良好的限制特性。

在这种情况下新形成的相是气体(氮气)。

### 实例 2

将下列组分混合：

Plex 6696	9.5 克
-----------	-------

苯偶酰二甲基酮缩醇 0.5克

用荧光灯 (UV 360nm, 300mJ/cm<sup>2</sup>) 曝光, 产生一种固体部件, 一般地, 它是透明的。这使得对光硬化深度有不良限制特性。

### 实例 3

将下列组分混合:

Celrad 3700 (双酚A缩水甘油醚 50克

二丙烯酸酯)

乙氧基化TMPTA 20

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-COCH=CH}_2)_3$

增塑剂SC 30

(酯的混合物)\*

Triton X100 0.4

(辛基酚聚醚醇)

苯偶酰二甲基酮缩醇 1.6

HYCAR 1312 X5 Goodrich 30

(丁二烯/丙烯腈(33%)共聚物,

50℃时粘度10000厘泊)

增塑剂SC是三甘醇二己酸酯(C6)和二辛酸酯(C8)的混合物。

这样制做的可光硬化组合物是透明的。当受到如实例 1 中所述的曝光, 液体固化成一块不透明物质。这使得对光硬化深度具有良好的自我限制特性。

### 实例 4

将下列组分混合:

Celrad 3700 (双酚A衍生的 50克

二丙烯酸酯 )	
乙氧基化TMPTA	20
增塑剂SC	30
(酯类混合物)	
Triton X100	0.4
苯偶酰二甲基酮缩醇	1.6

这样制做的可光硬化组合物是透明的。当受到如实例 1 中所述的曝光，液体固化成一块仅略微不透明的物质。这使得当与实例 3 的样品比较时对光硬化深度具有较低的限制特性。

#### 实例 5

将下列组分混合：

丙烯酸异癸酯	80 克
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	
苯偶酰二甲基酮缩醇	1
聚苯乙烯 (分子量 250,000)	20

这样制做的可光硬化组合物是透明的。当受到如实例 1 中所述的曝光，液体固化成一块不透明的物质。这使得对光硬化深度具有良好的自我限制特性。

#### 实例 6

将下列组分混合：

丙烯酸异癸酯	99 克
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OCOCH}=\text{CH}_2$	
苯偶酰二甲基酮缩醇	1

这样制做的可光硬化组合物是透明的。当受到如实例 1 中所述的

的曝光，液体固化成一块也是透明的物质。这使得对光硬化深度有不良的自我限制特性。

#### 实例 7

将下列组分混合：

异丁烯酸甲酯	70 克
CIBA GEIGY CG 250369	4.17
聚苯乙烯（分子量250,000）	30

CIBA GEIGY 250369是带有一个吗啉代取代基的乙酰苯衍生物。

这样制做的可光硬化组合物是透明的。当受到如实例 1 中所述的曝光，液体固化成一块不透明的物质。这使得对光硬化深度具有良好的自我限制特性。

#### 实例 8

将下列组分混合：

异丁烯酸甲酯	80 克
CIBA GEIGY CG 250369	4.17
聚苯乙烯（分子量250,000）	20

这样制做的可光硬化组合物是透明的。当受到如实例 1 中所述的曝光，液体固化成一块不透明的物质。这使得对光硬化深度具有良好的自我限制特性。

#### 实例 9

将下列组分混合：

异丁烯酸甲酯	96 克
CIBA GEIGY CG 250369	4.17

这样制做的可光硬化组合物是透明的。当受到如实例 1 中所述

的曝光，液体固化成一块也是透明的物质。这使得对光硬化液更具有不良的自我限制特性。

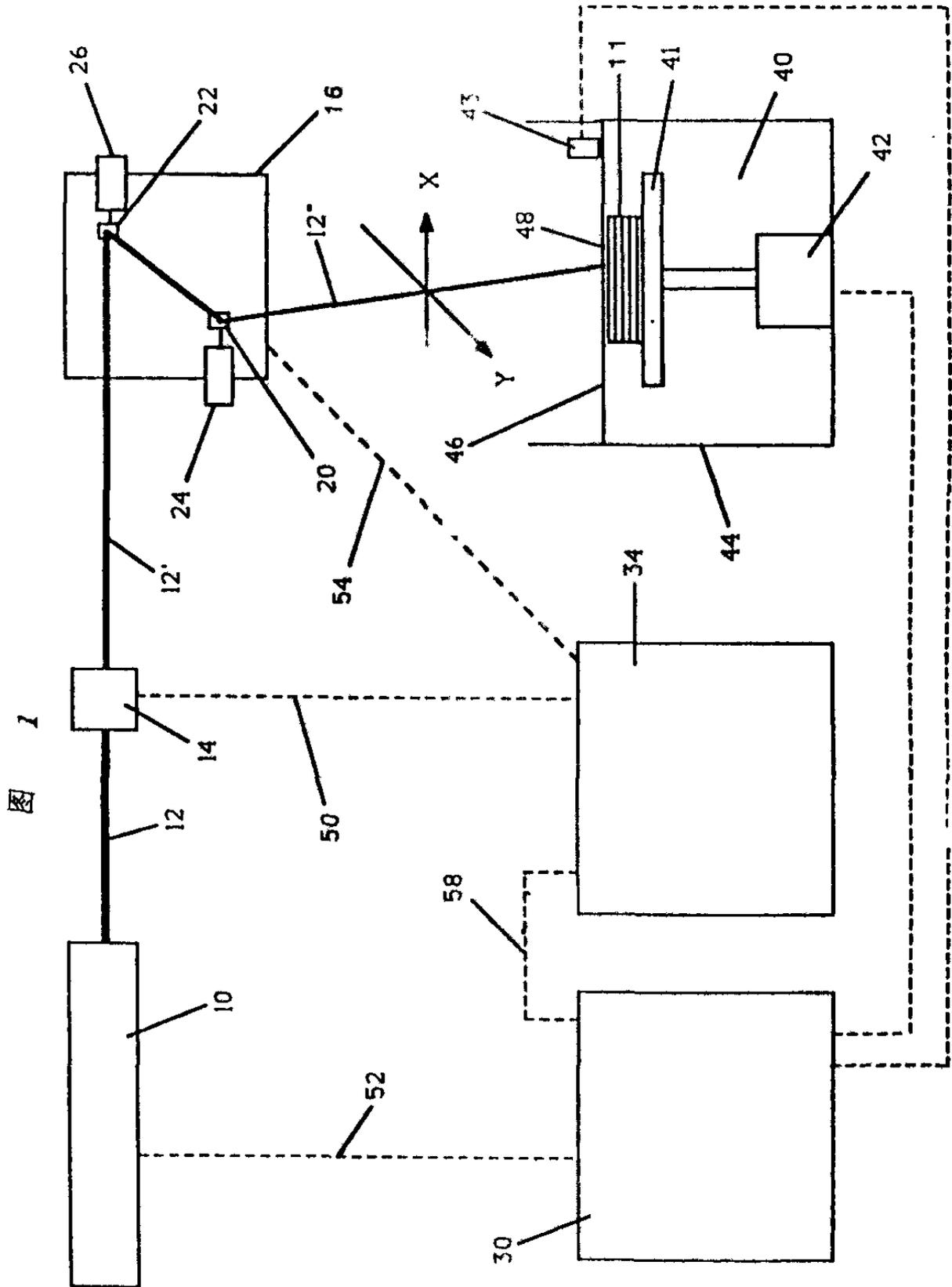


图 1