



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102666073 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201080057939. 1

(22) 申请日 2010. 12. 16

(30) 优先权数据

61/287, 620 2009. 12. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/060722 2010. 12. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2011/084578 EN 2011. 07. 14

(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 徐际庚 肯·达克

(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 李剑

(51) Int. Cl.

B29C 67/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101067720 A, 2007. 11. 07, 说明书第 5 页

倒数第 2-3 段, 第 4 页第 1 段, 第 6 页倒数第 1 段, 第 8 页第 2 段, 第 10 页倒数第 1 段, 第 11 页第 3 段, 附图 1-8.

CN 1933961 A, 2007. 03. 21, 权利要求 1、55, 说明书第 18 页倒数第 1 段, 第 19 页第 1 段, 第 20 页第 3 段, 第 25 页倒数第 1 段, 第 26 页表格及第 1 段.

WO 2008/088640 A2, 2008. 07. 24, 说明书第 [0068]-[0070] 段.

WO 2006082103 A2, 2006. 08. 10, 全文.

CN 101384959 A, 2009. 03. 11, 全文.

CN 101558110 A, 2009. 10. 14, 全文.

审查员 邓生富

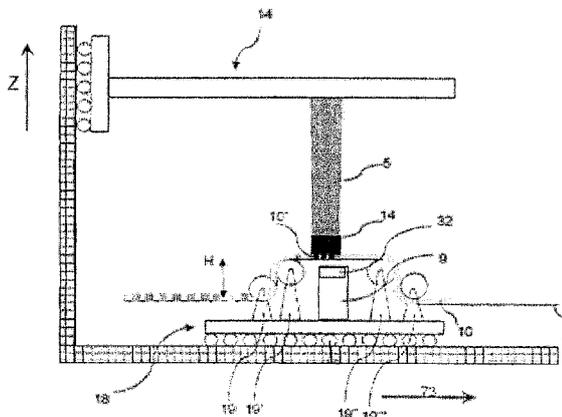
权利要求书2页 说明书30页 附图2页

(54) 发明名称

基于基材的加成法制造工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种通过加成法制造形成三维物体的基于基材的方法, 其包括: 将含有 30-80wt% 的至少一种可阳离子固化的化合物的液体可辐射固化树脂涂布到基材上; 使所述液体可辐射固化树脂与之前固化的层接触; 选择性所述液体可辐射固化树脂的层暴露于光化辐射, 从而形成固化层; 将所述固化层与所述基材分离; 并且重复这些步骤足够的次数, 以构建三维物体。



CN 102666073 B

1. 一种用于形成三维物体的方法,其包括:

1) 在基材上涂布液体可辐射固化树脂的层,所述树脂包含 30-80wt%的至少一种可阳离子固化的化合物;

2) 使所述液体可辐射固化树脂的层与之前固化的层相接触;

3) 使所述液体可辐射固化树脂的层选择性暴露于由光化辐射源提供的光化辐射,从而形成粘附在所述之前固化的层上的固化层;

4) 允许发生分离延迟时间,在所述分离延迟时间结束之后,将所述固化层与所述基材分离;并且

5) 重复步骤 1-4 足够的次数,以构建三维物体;

其中,所述分离延迟时间是从所述液体可辐射固化树脂的层开始暴露于光化辐射到如下时间之间的时间:当所述液体可辐射固化树脂用 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度和 1.0 秒的曝光时间来固化时,在实时动态力学分析仪上测量所述液体可辐射固化树脂的剪切储能模量 (G') 时,从曝光开始所测定的所述液体可辐射固化树脂的剪切储能模量 (G') 已实现大于约 $9.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 的 (G') 值时的时间。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述液体可辐射固化树脂的剪切储能模量在 $20-23^\circ\text{C}$ 的环境温度和 25-35%的相对湿度下测量。

3. 如权利要求 1 中所述的方法,其中,所述实时动态力学分析仪被设置具有 8mm 的平板和 0.10mm 的样品间隙。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述液体可辐射固化树脂的剪切储能模量在 10Hz 和 10 秒的平衡时间下测量。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述固化层不粘附在所述基材上,而是粘附在所述之前固化的层上。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在实时动态力学分析仪上测量,在曝光开始后 2.0 秒时,所述液体可辐射固化树脂能实现大于约 $7.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 的剪切储能模量。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度具有处于约 365nm 的峰的光谱输出。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度和所述光化辐射源具有相同的光谱输出。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述光化辐射源是一个或更多个 LED。

10. 如权利要求 9 所述的方法,其中,所述 LED 发出的光的波长为 300 - 450nm。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述分离延迟时间不超过 15.0 秒。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述液体可辐射固化树脂进一步包含:约 0.5 到约 10wt%的至少一种阳离子光引发剂;15-40wt%的至少一种可自由基聚合的组分;以及约 1 到约 10wt%的至少一种自由基光引发剂。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中,所述至少一种阳离子光引发剂包括三芳基铈盐。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其中,所述三芳基铈盐是三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中,所述三芳基铈四(五氟苯基)硼酸盐是三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐。

16. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述液体可辐射固化树脂包含多于一种自由基光引发剂。

17. 如权利要求 16 所述的方法,其中,自由基光引发剂是双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦,其以小于所述液体可辐射固化树脂的 0.5wt% 的量存在。

18. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述基材基本上是无弹性的。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其中,所述基材的厚度小于 250 微米。

20. 如权利要求 1 所述的方法,其中,所述可阳离子固化的化合物的量为约 40wt% 到约 60wt%。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其中,所述可阳离子固化的化合物组分是环氧化的聚丁二烯,其以约 5wt% 到约 20wt% 的量存在。

22. 如权利要求 21 所述的方法,其中,所述液体可辐射固化树脂的层的厚度为约 25 微米到约 250 微米。

23. 如权利要求 22 所述的方法,其中,所述光化辐射必须能穿过所述基材以到达所述液体可辐射固化树脂。

24. 一种三维物体,其由权利要求 1-23 中任意一项所述的方法制成。

25. 一种用于形成三维物体的方法,其包括:

1) 在基材上涂布液体可辐射固化树脂的层,所述树脂包含 35-70wt% 的至少一种可阳离子固化的化合物;

2) 使所述液体可辐射固化树脂的层与之前固化的层相接触;

3) 使所述液体可辐射固化树脂的层选择性暴露于由光化辐射源提供的光化辐射,从而形成粘附在所述之前固化的层上的固化层;

4) 将所述固化层与所述基材分离;并且

5) 重复步骤 1-4 足够的次数,以构建三维物体;

其中,当所述液体可辐射固化树脂用 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度和 1.0 秒的曝光时间来固化时,在实时动态力学分析仪上测量液体可辐射固化树脂的剪切储能模量 (G') 时,在曝光开始后 2.0 秒时,所述液体可辐射固化树脂的所测量的剪切储能模量 (G') 已实现大于 $9.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 的 (G') 值。

26. 一种三维物体,其由权利要求 25 所述的方法制成。

基于基材的加成法制造工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于基材的加成法制造工艺。

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平版印刷 (SL)。立体平版印刷是一种用于快速制造模型、原型、图案和某些应用中的生产部件的公知方法。SL 使用物体的 CAD 数据, 其中该数据被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, 从而在前一层的顶部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。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] 由液体可辐射固化树脂生产制件最常用的方法是立体平版印刷。立体平版印刷是一种基于桶的 (vat-based) 加成法制造工艺。基于桶的系统由其中发生成像的液体可辐射固化树脂的大储液器或桶组成。可垂直运动的升降台浸入桶中并在构建固态三维物体时用于支撑该物体。此外, 存在再涂覆机, 用于帮助形成液体可辐射固化树脂的下一个层。再涂覆机位于液体可辐射固化树脂的表面, 并且可沿着该表面运动, 从而帮助形成液体可辐射固化树脂的下一个层。

[0005] 通常, 基于桶的系统中的构建方法是由下列重复步骤组成的循环过程: 1) 通过用激光扫描三维物体的期望横截面而使液体可辐射固化树脂的表面暴露于适当的成像辐射下, 因而形成固体层; 2) 可垂直运动的升降机向下移动, 进一步低于液体可辐射固化树脂的表面; 3) 再涂覆机沿着液体可辐射固化树脂的表面移动, 从而有助于形成液体可辐射固化树脂的下一个层; 4) 升降机向上移动, 从而使液体可辐射固化树脂的表面与三维制品刚刚形成的固体层之间的距离等于期望形成的层厚。可选地, 在这些步骤重复之前可以存在程序化的停留时间, 从而允许液体可辐射固化树脂平衡, 确保均一的层厚。

[0006] 通常, 抑制加工速度的立体平版印刷法的两个因素是: 1) 激光束的扫描, 以及 2) 再涂过程和可选的停留时间。最近已开发出新的加成法制造系统, 目标是改善逐层加工速度。

[0007] 首先, 立体平版印刷法中激光束的扫描抑制构建速度。扫描步骤的速度高度依赖于横截面的面积和复杂性。与较小、相对简单的横截面相比, 较大、较复杂的横截面需要进行更多的扫描。

[0008] 业已开发出不使用激光束作为成像辐射光源的加成法制造系统, 从而是成像步骤不那么依赖于横截面的复杂性。最初, 新的成像源是来自 DMD (数字微镜元件) 或 LCD (液

晶显示器)投影仪的投射。DMD 基系统使用含有与图像的像素相对应的数千个显微镜面的专用芯片。在加成法制造工艺中使用这种系统时,可以实现与横截面复杂性无关的成像时间。例如请参见 U. S. Patents 7052263, 描述了使用这种成像源的系统。在一些情况下,第二照明有助于改善图像分辨率,例如请参见欧洲专利 EP1744871B1。

[0009] 其次,再涂过程和可选的停留时间阻碍立体平版印刷法的速度。因为桶中存在大量液体可辐射固化树脂,再涂过程和停留时间不可能通过现有的立体平面印刷法和液体可辐射固化树脂技术完全除去。再涂过程的速度和停留时间主要是液体可辐射固化树脂性能(主要是粘度)的函数。

[0010] 业已开发出这样的系统,其中使用基于桶的系统发生成像,该基于桶的系统被改进为使用薄片或膜来协助形成各层。这种技术在例如美国专利 5171490、7052263 和 7438846 中公开。

[0011] 业已开发出的其他加成法制造系统被称为无桶系统。无桶系统与传统的基于桶的系统相比不同之处在于,成像步骤不是发生在液体可辐射固化树脂的储液器中。更确切地,液体可辐射固化树脂的层被运送到成像区,每次运送一个层。无桶系统的实例在例如欧洲专利 EP1710625 和美国专利 6547552、7614866、7758799 以及 7731887 中公开。可商购的无桶系统的例子为来自 3D Systems, Inc. 的 V-FLASH® 系统。

[0012] 这些实例的一个共同的特征在于,它们需要将刚固化的固体层与分离层或载体(例如膜、薄片、玻璃或平板)分离的步骤。在本专利申请通篇中,这种分离层和载体将被统称为基材。此外,这些装置中的每一个均使用上下颠倒的构建平台,其中当构建制件时,其被垂直向上运送,而不是向在传统的立体平版印刷机中那样垂直向下运送。

[0013] 尽管加成法制造工艺中基材的使用提供了若干较之传统基于桶的系统的改进,基材的使用也存在一些挑战。例如,基于基材的工艺增加了用液体可辐射固化树脂精确涂布基材的复杂性。此外,增大的加工速度需要发展适当的生坯强度,从而有助于适当地从基材上剥离并结合到之前固化的层上。最后,必须处理液体可辐射固化树脂对基材的粘附。

[0014] 多个专利申请讨论了可用于基于基材的加成法制造工艺的树脂配方。转让给 3D Systems, Inc 的 W02010/027931 公开了一种仅包含可自由基聚合化合物的液体可辐射固化树脂。W02010/027931 的组合物包含(甲基)丙烯酸酯和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的共混物。转让给 3D Systems, Inc 的美国专利 7358283 公开了据说易于从基材上脱离的全丙烯酸酯液体可辐射固化树脂。这些组合物也需要(甲基)丙烯酸酯和聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的共混物。

[0015] 在液体可辐射固化树脂领域众所周知的是,混杂液体可辐射固化树脂能产生具有最期望的机械性能组合的固化三维制品。混杂液体可辐射固化树脂是包含可自由基和可阳离子聚合组分以及光引发剂的液体可辐射固化树脂。还已知的是,液体可辐射固化树脂中的可阳离子聚合组分是产生固化三维制品的期望的机械性能组合的主要原因,然而,液体可辐射固化树脂的可阳离子聚合组分与可自由基聚合组分相比,聚合速率低很多。因此,在混杂液体可辐射固化树脂开始固化之后,固化三维制品的机械性能随时间发展。已知的基于基材的加成法制造工艺的增加的复杂性也导致配制用于基于基材的加成法制造工艺的液体可辐射固化树脂很困难。

[0016] 因此,期望开发出这样的混杂液体可辐射固化树脂,其在基于基材的加成法制造

工艺固化中时,能形成具有优异的机械性能的固化三维制品。

发明内容

[0017] 本发明的第一方面是一种用于形成三维物体的方法,其包括:

[0018] 1) 在基材上涂布液体可辐射固化树脂的层,该树脂包含 30-80wt%,更优选 35-80wt%,更优选 35-75wt%,更优选 35-70wt%的至少一种可阳离子固化的化合物;

[0019] 2) 使液体可辐射固化树脂的层与之前固化的层相接触;

[0020] 3) 使液体可辐射固化树脂的层选择性暴露于由光化辐射源提供的光化辐射,从而形成粘附在之前固化的层上的固化层;

[0021] 4) 允许发生分离延迟时间,并且在分离延迟时间结束之后,将固化层与基材分离;并且

[0022] 5) 重复步骤 1-4 足够的次数,以构建三维物体;

[0023] 其中,分离延迟时间是从液体可辐射固化树脂的层开始暴露于光化辐射到如下时间之间的时间:当液体可辐射固化树脂用 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度和 1.0 秒的曝光时间来固化时,在实时动态力学分析仪上测量液体可辐射固化树脂的剪切储能模量 (G') 时,从曝光开始所测定的液体可辐射固化树脂的剪切储能模量 (G') 已实现大于约 $9.0 \times 10^5 \text{Pa}$,优选大于 $1.0 \times 10^6 \text{Pa}$,更优选大于 $2.0 \times 10^6 \text{Pa}$ 的 (G') 值时的时间。

[0024] 本发明的第二方面是用本发明第一方面的方法制成的三维物体。

[0025] 本发明的第三方面是一种用于形成三维物体的方法,其包括:

[0026] 1) 在基材上涂布液体可辐射固化树脂的层,该树脂包含 30-80wt%,更优选 35-80wt%,更优选 35-75wt%,更优选 35-70wt%的至少一种可阳离子固化的化合物;

[0027] 2) 使液体可辐射固化树脂的层与之前固化的层相接触;

[0028] 3) 使液体可辐射固化树脂的层选择性暴露于由光化辐射源提供的光化辐射下,从而形成粘附在之前固化层上的固化层;

[0029] 4) 将固化层与基材分离;并且

[0030] 5) 重复步骤 1-4 足够的次数,以构建三维物体;

[0031] 其中,当液体可辐射固化树脂用 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度和 1.0 秒的曝光时间来固化时,在实时动态力学分析仪上测量液体可辐射固化树脂的剪切储能模量 (G') 时,在曝光开始后 2.0 秒时,液体可辐射固化树脂的所测量的剪切储能模量 (G') 已实现大于约 $7.5 \times 10^5 \text{Pa}$,更优选大于 $8.5 \times 10^5 \text{Pa}$,更优选大于 $9.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 的 (G') 值。

[0032] 本发明的第四方面是用本发明第三方面的方法制成的三维物体。

[0033] 发明详述

[0034] 美国临时专利申请 61/287620 通过引用全部结合在本文中。

[0035] 本发明的第一方面是一种用于形成三维物体的方法,其包括:

[0036] 1) 在基材上涂布液体可辐射固化树脂的层,该树脂包含 30-80wt%,更优选 35-80wt%,更优选 35-75wt%,更优选 35-70wt%的至少一种可阳离子固化的化合物;

[0037] 2) 使液体可辐射固化树脂的层与之前固化的层相接触;

[0038] 3) 使液体可辐射固化树脂的层选择性暴露于由光化辐射源提供的光化辐射下,从而形成粘附在之前固化层上的固化层;

[0039] 4) 允许发生分离延迟时间,在分离延迟时间结束之后,将固化层与基材分离;并且

[0040] 5) 重复步骤 1-4 足够的次数,以构建三维物体;

[0041] 其中,分离延迟时间是从液体可辐射固化树脂的层开始暴露于光化辐射到如下时间之间的时间:当液体可辐射固化树脂用 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度和 1.0 秒的曝光时间来固化时,在实时动态力学分析仪上测量液体可辐射固化树脂的剪切储能模量 (G') 时,从曝光开始所测定的液体可辐射固化树脂的剪切储能模量 (G') 已实现大于约 $9.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 的 (G') 值,优选大于约 $1.0 \times 10^6 \text{Pa}$,更优选大于 $2.0 \times 10^6 \text{Pa}$ 时的时间。

[0042] 基材是能为液体可辐射固化树脂提供可以在其上被辐照然后分离的表面的任何材料。基材的非限制性实例为平板、塑料或柔性薄片。柔性薄片可以是弹性的,例如转让给 Envisiontec 的 US7438846 中优选的硅酮膜,或者基本是无弹性的,例如薄的 Mylar 或 TPX 膜。优选地,膜是无弹性的,从而降低固化期间运动产生的任何影响。

[0043] 优选地,基材的厚度为约 75-200 微米,优选为约 90 微米到约 160 微米。在一个实施方式中,用有助于新制的固化层从基材脱离的材料来涂布基材。在另一个实施方式中,基材由不同材料层形成。在一个实施方式中,基材为至少 2 层,优选 2 或 3 层。多层薄片能提供至少一个接触树脂的阻挡层和一个底层,或中间的、不与树脂接触的层。接触树脂的阻挡层提供良好的耐化学性和脱离性能,而底下的或中间的不与树脂接触的层提供热性能和机械性能、韧性、抗弯曲性、和 / 或抗疲劳性。在 3 层的实施方式中,底层和接触树脂的层相同。在另一个实施方式中,底层不同于接触树脂的阻挡层。接触树脂的阻挡层可以是涂料层。

[0044] 基材的选择对于加成法制造工艺的完整性来说很重要。优选地,基材基本上是辐射透明的,但是基材仍可能因重复的辐射(例如 UV 光)暴露而被损伤。在某些辐射(例如 UV 光)波长的存在下快速断裂的基材必须更换。在一些情况下,在每一个层固化之后,必须提供新的基材。

[0045] 本发明的第一方面的第一步是将液体可辐射固化树脂的层涂布到基材上。涂布可以通过在基材上使用例如凹版印刷辊(meyer 棒)、涂覆器或喷涂而完成。期望得到液体可辐射固化树脂的薄层。在一个实施方式中,液体可辐射固化树脂层的厚度为 1-1000 微米。优选地,液体可辐射固化树脂层的厚度为约 25 微米到约 250 微米,更优选为 25 微米到 125 微米,更优选为 25 微米到 75 微米,并且厚度基本均匀。

[0046] 本发明的第一方面的第二步是使基材上的液体可辐射固化树脂与之前固化的层接触。这可以通过下列方法进行,例如移动基材,从而使液体可辐射固化树脂与之前固化的层接触;或者移动之前固化的层,使其与基材上的液体可辐射固化树脂接触。对于三维物体的第一层来说,液体可辐射固化树脂可以与固体构建平台(例如构建垫或固体板)接触。可能期望使用较慢的构建速度和较高的辐射剂量,从而确保初始层很好地粘附在构建平台上,因为制件的内聚强度不是问题。

[0047] 本发明的第一方面的第三步是使液体可辐射固化树脂的层选择性暴露于光化辐射下,从而形成粘附在之前固化的层上的固化层。光化辐射可以来自任何合适的源,例如激光、灯、LED、或激光二极管。任何发射波长与液体可辐射固化树脂中的光引发剂的吸收谱充分重叠的光都是适用的。优选地,光的波长为 300-475nm,优选为 340-400nm,更优选为 350-375nm,更优选为约 365nm。优选地,光源为 LED 或 LED 阵列。

[0048] 选择性暴露可以通过下列方法实现,例如沿着液体可辐射固化树脂移动光化辐射源,和/或根据期望的曝光轮廓(exposure profile),打开和关掉光化辐射源。在另一个实施方式中,光化辐射通过掩模曝光选择性施加。在另一个实施方式中,光化辐射通过来自DMD的投射来施加。在一个实施方式中,光化辐射必须首先穿过基材才能到达液体可辐射固化树脂。在一个实施方式中,整个层的曝光可以一步进行,例如通过使用一次投射,或者使用同时发生的多个投射。在另一个实施方式中,曝光是逐渐进行的。例如,曝光图案可以沿着液体可辐射固化树脂的表面移动。在该方法中,液体可辐射固化树脂的相同层的某些区域可能在显著不同的时刻暴露于光化辐射(例如相隔时间大于15秒或甚至大于30秒),这取决于要选择性曝光的液体可辐射固化树脂层的尺寸。在另一实施方式中,曝光分多个步骤进行。例如,液体可辐射固化树脂先进行第一次曝光,很短时间后进行第二次曝光。

[0049] 本发明的第一方面的第四步是在当从选择性曝光的时刻起算时超过了分离延迟时间的时刻将液体可辐射固化树脂从基材上移除。这一步可以通过移动固化的层、通过移动基材、或通过二者来进行。优选地,基材是柔性的。柔性基材允许“先入先出”的剥离,其中液体可辐射固化树脂中先辐射的区域通常先从基材上剥离。请参见转让给TNO的W02010/74566,其通过引用全部结合在本文中,其中描述了能“先入先出”剥离的装置。

[0050] 尽管分离延迟时间是固定的(通过本文中公开的剪切储能模量分析详细说明),层的不同区域曝光或从基材上分离的时间是变化的。分离时间是液体可辐射固化树脂选择性暴露于光化辐射时到固化层与基材分离时之间的时间。分离时间对于正被固化的各区域来说是特定的。在“先入先出”剥离工艺,或其中液体可辐射固化树脂的层逐步进行选择曝光的类似的工艺中,固化层的不同区域的分离时间可能是不同的。例如,在形成一个层时,液体可辐射固化树脂的相同层的某些区域可能在不同的时刻被涂布、曝光或剥离。在一些实施方式中,甚至在液体可辐射固化树脂的其他区域被涂布到基材之前,固化层的某些区域可能已被分离。“分离固化的层”表示暴露于光化辐射之后,在大于分离延迟时间的时刻,固化层的所有区域均被分离,但是不同区域可能在不同的时刻分离。由于分离时间对于正被固化的各区域来说是特定的,所以分离延迟时间是否已发生必须对于正被固化的液体可辐射固化树脂的各个区域进行确定。

[0051] 固化层的不同区域的曝光和分离之间的时间间隔可能与其他层的不同。例如,第一区域(Region A)的曝光时间为Time J,分离时间为K;第二区域(Region B)的曝光时间为Time L,分离时间为M,(Time K减去Time J)可以等于或小于(Time M减去Time L)。现在,如果该过程的分离延迟时间为确定为分离延迟时间X(通过本申请公开的剪切储能模量分析法来测定),那么(Time K减去Time J)和(Time M减去Time L)都必须超过分离延迟时间X。在其他实施方式中,Region A和Region B可以具有相同的曝光时间,不同的分离时间。

[0052] “区域”表示液体可辐射固化树脂的已暴露于足以导致液体可辐射固化树脂基本固化的辐射量的一部分。杂散辐射或不足以使液体可辐射固化树脂基本固化的辐射不能来定义区域。例如,液体可辐射固化树脂层的第一区域首先用足够的强度的光源照射,从而导致基本固化;而同一层的液体可辐射固化树脂的第二区域在稍后的时间被足够强度的相同或不同光源照射,从而导致基本固化,则产生了两个区域。各区域可以交叠。

[0053] 本发明第一方法的方法的其他组成部分是液体可辐射固化树脂。在基于基材的加

成法制造过程中,新固化的液体可辐射固化树脂层在层硬化期间,逐渐产生对之前固化的层的内聚强度以及对基材的粘附强度。配制用于基于基材的加成法制造过程的液体可辐射固化树脂时,重要的是,新固化的液体可辐射固化树脂层能完全从基材上剥离。新固化的液体可辐射固化树脂层从基材上剥离被称为粘接破坏。

[0054] 快速产生对之前固化的层的良好内聚强度对于所有加成法制造应用来说都很重要。由于通过将基材从新固化的液体可辐射固化树脂层上剥离所产生的附加力(附着力),内聚强度在基于基材的加成法制造过程中甚至更重要。新固化的液体可辐射固化树脂层对基材的强粘附性可能导致内聚破坏。当新固化的液体可辐射固化树脂层对基材的粘附性比对之前固化的层待粘附性更强时,可能发生内聚破坏,并且新固化的液体可辐射固化树脂层要么不能完全与基材分离,要么导致之前固化的层之间出现一些分离。这种内聚破坏对于以逐层方式构建的制品来说是灾难性的。总之,除非液体可辐射固化树脂的固化可以控制,使得粘接破坏在各个和每一个构建层内聚破坏之前发生,否则构建将失败。

[0055] 更为复杂的问题是,固化层自身必须产生足够的强度,从而使其能完全从基材上分离,而不会分裂或以其他方式断开。通常,该性能可以通过使用实时动态力学分析测定的液体可辐射固化树脂的剪切储能模量(G')来衡量。然而,即使固化的层产生足够的剪切储能模量,也仍可能已产生了对基材的过大的粘结强度,从而发生内聚破坏或不完全剥离。通常,期望液体可辐射固化树脂在剥离之前能快速产生剪切储能模量,并且对基材的粘接强度低。一旦发生剥离,期望在制品中快速建立内聚强度,从而构建随后的层时,不会发生内聚破坏。

[0056] 在不需要使用基材的加成法制造应用(例如立体平版印刷应用)中,优选的是混杂液体可辐射固化树脂配方。通常,对于快速成型应用来说,认为液体可辐射固化树脂中阳离子聚合太慢,除非将足量可自由基聚合的组分引入液体可辐射固化树脂中。光引发的自由基聚合速率非常快,远大于光引发的阳离子聚合速率。这种快速聚合对于快速成型应用所述的生坯强度和内聚强度的建立来说很重要。然而,可自由基聚合的组分具有下列问题:聚合收缩高、氧阻聚、以及固化后机械性能非常差。尽管可自由基聚合的组分具有这些缺点,但是不含可自由基聚合组分的液体可辐射固化树脂通常固化过慢,不适用于快速成型应用。

[0057] 此外,可自由基聚合组分与阳离子固化的组分相比,产生较小的对基材的粘接强度。因此,之前对于配制用于基于基材的加成法制造过程的液体可辐射固化树脂的尝试导致了完全基于自由基聚合的组合物。这种组合物通过包含各种(甲基)丙烯酸酯和/或聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的混合物。参见美国专利 7358283 和 W02010/027931(均转让给 3D Systems, Inc)。众所周知,聚氨酯(甲基)丙烯酸酯与阳离子固化体系最不相容。请参见 Vabrik 等, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 68, 111-119(1998); (2) US 4, 920, 156(“当然,本领域技术人员可以理解,当这种含氮化合物与光引发剂一起使用时,仅可以使用少量碱性的有机含氮化合物,而不影响聚合反应。”)

[0058] 由于混杂液体可辐射固化树脂的固化较慢,当可阳离子固化的组分的量增加时,更难以产生足够高的剪切储能模量。此外,混杂液体树脂体系与完全由可自由基固化组分组成的液体可辐射固化树脂相比,对基材的粘接强度增大。因此,基于基材的加成法制造过程中混杂液体可辐射固化树脂的固化的理想情形是,快速产生生坯强度、内聚强度或本体

强度,同时可阳离子固化组分的最初固化速度较慢,从而不产生过大的粘接强度。进行剥离之后,可阳离子固化的组分必须快速固化,从而使三维物体产生足够的生坯强度,使得随后的层中不发生内聚破坏。因而,剥离之后的时间长度对于加成法制造工艺的成功来说很关键,必须与液体可辐射固化树脂的固化和粘附性能相匹配。

[0059] 已知多种基于基材的加成法制造工艺。这些方法中的每一种都具有不同的复杂性,因而对于液体可辐射固化树脂的配方者来说,提出了不同的挑战。

[0060] US743884(转让给 Envisiontec)教导了高弹性基材(例如由硅酮或乳胶制成的基材)的优势,为了促进剪切和剥离效应结合,以有助于固化树脂与基材的分离(col. 3, 11. 16-22)。在该机理中,通过使保持制件的升降机在垂直方向运动,而使基材与固化的树脂层分离。该专利还讨论了力的水平分量的重要性,在分离过程中无角度变化(col. 3, 11. 42-54 以及图 3B 和 3C)。

[0061] US 7731887(转让给 3D Systems)公开了一种机理,其中通过剪切过程使固化的层与基材分离(col. 14, 1. 65 to col. 15, 1. 5)。该专利所公开的机理主要使用无弹性基材,例如 PTFE(col. 12 11. 33-48)。美国专利 7614866(转让给 3D Systems)公开了一种基于基材的加成法制造的类似方法。固化的树脂与基材的分离主要通过剪切作用,但是据称升降台可能有助于移除(col. 25 1. 31 到 col. 26 1. 21 以及图 62 和 63)。此外,据称升降机或基材可以被扭转从而有助于基材的移除。

[0062] WO 2010/74566(转让给 TNO)教导了一种加成法制造工艺,其中成像和剥离同时进行。换句话说,液体可辐射固化树脂层的一个位置进行成像,同时新固化的同一层的位置与基材分离。在整个构建过程中,剥离角是恒定的。

[0063] 根据本发明的第一方面,在具有 8mm 的平板和 0. 10mm 的样品间隙的实时动态力学分析仪上测量液体可辐射固化树脂的剪切储能模量(G')时,液体可辐射固化树脂能得到大于约 $9. 0 \times 10^5 \text{Pa}$ 、优选大于约 $1. 0 \times 10^6 \text{Pa}$ 、更优选大于约 $2. 0 \times 10^6 \text{Pa}$ 的(G')值,其中所述剪切储能模量(G')在用 $50 \text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度和 1. 0 秒的曝光时间固化液体可辐射固化树脂固化时进行测量。在一个实施方式中,剪切储能模量在 $20-23^\circ\text{C}$ 的环境温度和 25-35% 的相对湿度下测量。通过由分离延迟时间得到上述剪切储能模量,液体可辐射固化树脂能产生足够的初始强度,从而足以从基材上完整无损地分离。本发明人已发现,如果液体可辐射固化树脂不能通过分离延迟时间实现该剪切储能模量值,基于基材的方法所产生的三维制品将不如根据本发明的方法得到制品。由于可阳离子固化组分的固化性能较慢,对于包含大量(例如大于 30 重量%)的可阳离子固化组分的液体可辐射固化树脂来说,更难以在分离延迟时间下得到允许完全剥离的足够高的剪切储能模量。

[0064] 根据本发明所述的方法,新固化的层在分离延迟时间之后必须与基材分离。新固化的层不需要正好在分离延迟时间时剥离。相反,分离延迟时间必须发生于在发生分离之前的某一时刻。此外,本发明人已发现,如果固化层和基材在一定上限的时间内没有被分离,那么此次构建可能失败。在上限时间之后试图分离基材和固化层将导致之前固化的层中发生内聚破坏、新固化层与之前固化的层之间缺少内聚强度、和/或固化的层与基材部分分离。在一个实施方式中,该上限时间为 30. 0 秒,优选 25. 0 秒,更优选 20. 0 秒,更优选 18. 0 秒,更优选 15. 0 秒,更优选 10. 0 秒,最优选 6. 0 秒。

[0065] 本发明人已令人惊讶地发现,包含足量可阳离子固化组分的混杂液体可辐射固化

树脂允许形成具有优异机械性能的三维物体并且能以根据本发明第一方面的基于基材的加成法制造工艺成功构建三维物体。在实施方式中,液体可辐射固化树脂包含可阳离子聚合的组分、阳离子光引发剂、可自由基聚合的组分和自由基光引发剂。本领域技术人员能意识到,本专利申请中所公开的这四种组分的不同含量范围可以相互组合,当各组分在所述范围内组合时,这些单独列举的范围的任意组合不产生本文中未公开的新发明。

[0066] 本发明方法中所用的液体可辐射固化树脂包含至少 30wt%、优选 30-80wt%、更优选至少 35wt%、更优选 35-80wt%、更优选 35-75wt%、更优选 35-70wt% 的至少一种可阳离子固化的化合物。在另一个实施方式,液体可辐射固化树脂包含至少 40wt%、优选 40-80wt%、更优选 40-75wt%、更优选 40-70wt% 的至少一种可阳离子聚合的化合物。

[0067] 根据实施方式,本发明的液体可辐射固化树脂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。

[0068] 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。

[0069] 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-((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。

[0070] 在本发明的实施方式中,可阳离子聚合的组分是至少一种选自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。

[0071] 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'-环氧环己基羧酸酯(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。

[0072] 本发明人已令人惊讶地发现,通过向混杂液体可辐射固化树脂添加环氧化的聚丁二烯,可以显著改善新固化的树脂从支撑基材的剥离性能。根据环氧化的聚丁二烯材料的类型和等级以及组合物中任何丙烯酸酯的浓度,加入约5到约20wt%、优选约5到约10wt%的环氧化的聚丁二烯将使组合物具有良好的成膜性,并且快的生坯强度建立速度。这种组合物对各种支撑基材具有改善的剥离性能,所述基材为例如Mylar(即,聚酯)、TPX(即,PMP)、玻璃片、或玻璃板。用于本发明的环氧化的聚丁二烯的合适例子为Epolead® PB3600(来自Daicel Chemical),和Poly bd® 600E(来自Sartomer)。

[0073] 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。

[0074] 根据一个实施方式,液体可辐射固化树脂的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,例如选自由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。这种可聚合组分的其他实例包括在同一分子上含有丙烯酸酯基团和环氧基团、或同一分子上含有丙烯酸酯基团和氧杂环丁烷基团的那些。

[0075] 根据实施方式,本发明方法中所用的液体可辐射固化树脂还可以包含阳离子光引发剂。根据一个实施方式,液体可辐射固化树脂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(photo acid)。它们在辐照下产生Brönsted酸或Lewis酸。可以使用任何合适的阳离子光引发剂,例如选自由下列组成的组中的那些:鎓盐、卤鎓盐、氧碘盐(iodosyl salt)、硒盐、铊盐、氧化铊盐、重氮盐、茂金属盐、异喹啉盐、磷盐、钟盐、□环庚三烯阳离子盐(tropylium salt)、二烷基苯甲酰甲基铊盐、噻喃鎓盐(thiopyrilium salt)、二芳基碘鎓盐、三芳基铊盐、铊铋酸盐、二茂铁、二(环戊二烯基铁)芳烃盐化合物、吡啶鎓盐、及其任意组合。鎓盐(例如碘鎓盐、铊盐和二茂铁)的优点为,它们是热稳定的。因而,撤除辐照光之后,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。

[0076] 根据本发明的实施方式,液体可辐射固化树脂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、芳族铊盐、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:芳族铊盐、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:三芳基铊盐、二芳基碘鎓盐、茂金属基化合物、及其任意组合。

[0077] 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。

[0078] 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:芳族铊盐、芳族碘鎓盐、茂金属基化合物,其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 $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6)^-$ 。

[0079] 在一个具体的实施方式中,阳离子光引发剂是基于芳族铊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)苯基二苯基铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-羟基乙氧基苯基)铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-氯苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯硫基苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-甲基苯基)铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-羟乙基苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(4-羟基乙氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(4-羟基乙氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铊六氟铋酸盐、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)铊六氟铋酸盐、4-(4-苯甲酰基苯硫基)苯基二(4-甲氧基乙氧基苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(3-甲氧基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铊六氟铋酸盐、4-[4-(3-甲氧基羰基)苯基硫]苯基二苯基铊六氟铋酸盐、4-[4-(2-羟甲基苯甲酰基)苯基硫]苯基二苯基铊六氟铋酸盐、4-[4-(4-甲基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(4-苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(4-氟苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐、4-[4-(2-甲氧基羰基苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铊六氟铋酸盐,二[4-(二苯基铊)苯基]硫醚二(六氟磷酸盐),二[4-(二苯基铊)苯基]硫醚二(四氟硼酸盐),二[4-(二苯基铊)苯基]硫醚四(五氟苯基)硼酸盐,二苯基-4-(苯基硫)苯基铊六氟磷酸盐,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。

[0080] 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)苯基碘鎓六氟铈酸盐,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)苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐,及其任意组合。

[0081] 在某些实施方式中,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,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'-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)硼酸盐或六氟铈酸盐,及其任意组合。

[0082] 在一个示例性实施方式中,液体可辐射固化树脂包含选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 $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6)^-$)。

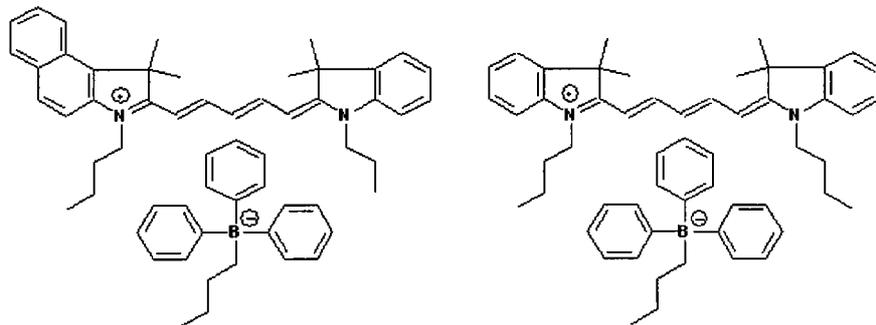
[0083] 可用于在 300-475nm(特别是 365nm)的 UV 光下固化而不用敏化剂的阳离子光引发剂的实例包括 4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈六氟铈酸盐,4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯基硫]苯基二(4-氟苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐,以及来自 Ciba 的三(4-(4-乙酰基苯基)硫苯基)铈四(五氟苯基)硼酸盐(GSID4480-1,也被称为 IRGACURE® PAG 290)。

[0084] 在一些实施方式中,理想的是,液体可辐射固化树脂包含光敏剂。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由下列组成的组中的那些:甲酮类,咕吨酮类(xanthone),茈甲醇,葱,茈,花,醌类,氧

杂蒽酮类 (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-苄甲醇, 9-(羟甲基) 蒽, 9,10-二乙氧基蒽, 9,10-二甲氧基蒽, 9,10-二丙氧基蒽, 9,10-二丁氧基蒽, 9-蒽甲醇乙酸酯, 2-乙基-9,10-二甲氧基蒽, 2-甲基-9,10-二甲氧基蒽, 2-叔丁基-9,10-二甲氧基蒽, 2-乙基-9,10-二乙氧基蒽和 2-甲基-9,10-二乙氧基蒽, 蒽; 蒽醌类, 2-甲基蒽醌, 2-乙基蒽醌, 2-叔丁基蒽醌, 1-氯蒽醌, 2-戊基蒽醌; 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。

[0085] 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 LED 光源的固化。适当的光引发剂的实例包括: 蒽醌类, 例如 2-甲基蒽醌, 2-乙基蒽醌, 2-叔丁基蒽醌, 1-氯蒽醌, 2-戊基蒽醌; 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)。

[0086] 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 [0087]



[0088] , 及其任意组合。

[0089] 液体可辐射固化树脂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%。

[0090] 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 LED 光源。

[0091] 发射可见光的 LED 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 LED 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 ChivacureEMK)、4,4'-双(N,N'-二甲基氨基)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 Irgacure 784);和来自 Spectra Group Limited Inc. 的可见光光引发剂,诸如 H-Nu 470、H-Nu-535、H-Nu-635、H-Nu-Blue-640、和 H-Nu-Blue-660。

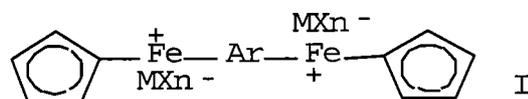
[0092] 光敏剂或共引发剂可用于改善阳离子光引发剂的活性。其用于增大光引发聚合的速度或使聚合发生的波长移动。与上述阳离子光引发剂组合使用的敏化剂并无特别限制。多种化合物可用作光敏剂,包括杂环和稠环芳香烃、有机染料、和芳香酮。敏化剂的实例包括在如下中公开的化合物:J. V. Crivello, *Advances in Polymer Science*, 62, 1(1984); 以及 J. V. Crivello & K. Dietliker, "Photoinitiators for Cationic Polymerization" in *Chemistry & technology of UV&EB formulation for coatings, inks & paints. Volume III, Photoinitiators for free radical and cationic polymerization*, by K. Dietliker; [Ed. by P. K. T. Oldring], 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)。

[0093] 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) 或铈盐, 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; 氧化铈盐, 诸如例如在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。

[0094] 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 (edited by P. K. T. Oldring) 中找到。

[0095] 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:

[0096]



[0097] 其中阴离子 MXn 选自 BF_4 , PF_6 , SbF_6 , AsF_6 , $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}$, ClO_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。

[0098] 其他示例性二茂铁型阳离子光引发剂包括, 例如, (η 6-咪唑)(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-丁基咪唑]六氟-磷酸盐 (C4-CFS PF_6) 和 [环戊二烯-Fe-N-辛基-咪唑]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 $[(\pi\text{-环戊二烯基})\text{铁}]$ 六氟磷酸盐 ($[\text{双}(\text{Cp-Fe})\text{-二苯基}](\text{PF}_6)_2$) 以及直线的环戊二烯-铁-二苯基六氟磷酸盐 ($[\text{Cp-Fe-二苯基}]+\text{PF}_6^-$); 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-咪唑六氟磷酸盐 ($[\text{Cp-Fe-咪唑}]+\text{PF}_6^-$), 环戊二烯基-Fe-N-乙基咪唑六氟磷酸盐 ($[\text{Cp-Fe-n-乙基咪唑}]+\text{PF}_6^-$) 和环戊二烯基-Fe-氨基萘六氟磷酸盐 ($[\text{Cp-Fe-氨基萘}]+\text{PF}_6^-$); 烷氧基取代的二茂铁盐, 例如, 如 *Chinese J. of Chem Engrng* (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 ($\eta^6\text{-}\alpha\text{-萘氧基苯}$) ($\eta^5\text{-环戊二烯基}$) 铁六氟磷酸盐 (NOFC-1) 和 ($\eta^6\text{-}\beta\text{-萘氧基苯}$) ($\eta^5\text{-环戊二烯基}$) 铁六氟磷酸盐 (NOFC-2); 如 *Progress in Organic Coatings* (2009), 65(2), 251-256 中公开的 ($\eta^6\text{-二苯基-甲烷}$) ($\eta^5\text{-环戊二烯基}$) 铁六氟磷酸盐和 ($\eta^6\text{-二苯甲酮}$) ($\eta^5\text{-环戊二烯基}$) 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。

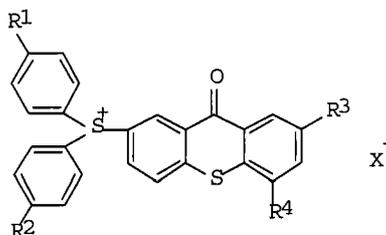
[0099] 合适的镱型阳离子光引发剂包括, 例如碘镱和铊盐, 如日本专利 JP2006151852 中所公开的。其他的示例性镱型阳离子光引发剂包括, 例如镱盐, 诸如二芳基碘镱盐、三芳基铊盐、芳基-重氮盐、二茂铁盐、二芳基氧化铊盐、二芳基碘氧镱盐、三芳基氧化铊盐、二烷基苯甲酰甲基-铊盐、二烷基羟基-苯基铊盐、苯甲酰甲基-三芳基镱盐、以及杂环的含氮化合物的苯甲酰甲基盐, 如美国专利 No. 5, 639, 413; 5, 705, 116; 5, 494, 618; 6, 593, 388 以及 *Chemistry of Materials* (2002), 14(11), 4858-4866 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根, $\text{PF}_n\text{Rf}(6-n)^-$; 如 *Eur Polymer J* (2002), 38(9), 1845-1850 中所公开的结构中含有二苯甲酮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。

[0100] 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

芳基碘鎓盐)；二芳基碘鎓盐,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-碘鎓六氟砷酸盐;含有络合金属卤化物阴离子的二芳基碘鎓盐,如 J Polymr Sci, Poly Sympos(1976),56,383-95 中公开的二苯基碘鎓氟代硼酸盐;及其任意组合。

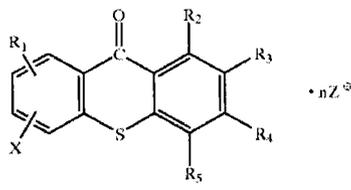
[0101] 示例性的铈型阳离子光引发剂包括,例如,如日本专利 JP2007126612 中公开的 UVI 6992(铈盐);如日本专利 JP10101718 中公开的下式的化合物:

[0102]



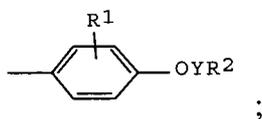
[0103] 其中 R1-2 = F;R3 = 异丙基;R4 = H;X = PF6;噻吨酮基铈盐,如美国专利 No. 6,054,501 中所公开的下式的化合物:

[0104]



[0105] 如美国专利 No. 5,159,088 中所公开的 R₃-xS+R₃x A⁻ 型的(酰氧基苯基)铈盐,其中 A⁻ 是非亲核阴离子(例如 AsF₆⁻),R₃ 可以是如下所示的苯基:

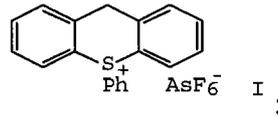
[0106]



[0107] 9,10-二硫苯氧基蒽烷基二芳基铈盐,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)铈六氟铈酸盐等;等等;如美国专利 No. 4,245,029 中所公开的三苯基铈六氟磷酸盐;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)铈盐;如 J Photochem&Photobiology, A:Chemistry(2003),159(2),161-171 中公开的与蒽结合的铈盐;如 J Photopolymer Science&Tech(2000),13(1),117-118 和 J Poly Science, Part A(2008),46(11),3820-29 中公开的三芳基铈盐;如 J Macromol Sci, Part A(2006),43(9),1339-1353 中公开的 S-芳基-S,S-环烷基铈盐;如 UV&EB Tech Expo&Conf, May 2-5,2004,55-69 和 ACS Symp Ser(2003),847,219-230 中公开的二烷基苯甲酰甲基铈盐;如 ACS 224th Natl Meeting, August 18-22,2002,POLY-726 中公开的二烷基(4-羟基苯基)铈盐,以及同分异构的二烷基(2-羟基苯基)铈盐;十二烷基(4-羟基-3,5-二甲基苯基)甲基铈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)噻吩铈六氟磷酸盐和四氢-1-(2-羟基-3,5-二甲基苯基)噻吩铈六氟磷酸盐;如 J Polymr Sci,Part A(2000),38(9),1433-1442 中

所公开的通式为 $\text{Ar}'\text{S}^+\text{CH}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{SbF}_6^-$ 的光引发剂,其中 Ar' 为苯甲酰甲基 (I)、2- 茚酮基 (II)、4- 甲氧基苯甲酰甲基 (III)、2- 萘甲酰基甲基 (IV)、1- 蒎甲酰基甲基 (V)、或 1- 茚甲酰基甲基 (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^-) 的三芳基硫盐 $\text{Ar}_3\text{S}^+\text{MX}_n^-$; 如 Macromolecules(1981), 14(5), 1141-1147 中公开的二烷基苯甲酰甲基硫盐和二烷基 (4- 羟基苯基) 硫盐;如 J. Polymr. Sci, Polymr Chem Edition(1979), 17(4), 977-99 中所公开的三芳基硫盐 $\text{R}_2\text{R}_1\text{S}^+\text{MF}_n^-$ ($\text{R}, \text{R}_1 = \text{Ph}$ 或取代的苯基; $\text{M} = \text{B}, \text{As}, \text{P}$; $n = 4$ or 6) 和式 (I) 的硫盐:

[0108]



[0109] 如 JP 2000239648 中公开的具有例如 PF_6^- 阴离子的芳香族硫盐,例如 UVI6970; 及其任意组合。

[0110] 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 ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$); 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。

[0111] 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 ($\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$) 或 N- 乙氧基 -2- 甲基-吡啶鎓六氟磷酸盐 ($\text{EMP}^+\text{PF}_6^-$)); 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 ($\text{PDA}^+\text{SbF}_6^-$); 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- 芳基噻唑鎓盐;及其任意组合。

[0112] 其他合适的阳离子光引发剂包括,例如三芳基硫盐 (例如改性用于吸收长波长 UV 的三芳基硫硼酸盐)。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) 硫四 (五氟苯基) 硼酸盐 (GSID4480-1 or 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。

[0113] 优选的阳离子光引发剂包括下列化合物的混合物:二 [4- 二苯基硫苯基] 硫醚二六氟锑酸盐;硫苯氧基苯基硫六氟锑酸盐 (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)铈六氟铈酸盐(作为SP-172和SP-300均得自Adeka)。

[0114] 液体可辐射固化树脂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,阳离子光引发剂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0.5重量%到约10重量%。在另一个实施方式中,占组合物重量的约1重量%到约5重量%。在一个实施方式,上述范围特别适用于环氧单体。

[0115] 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。

[0116] 可自由基聚合的组分的实例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)丙烯酸苄酯、(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、丙烯酰己内酯、(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)丙烯酸苄酯、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、(甲基)丙烯酸 β -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。

[0117] 多官能的可自由基聚合的组分包括具有(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,三乙二醇二乙烯基醚,羟乙基丙烯酸酯的加合物。

[0118] 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,可自由基聚合的组合选自自由下列组成的组: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。

[0119] 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。

[0120] 在一些具体的实施方式中,用于本发明的加成法制造的可光固化树脂组合物包含双酚 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。

[0121] 液体可辐射固化树脂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 60 重量%;在某些实施方式中,占组合物重量的至多约 50 重量%。在进一步的实施方式中,占组合物重量的约 15 重量%到约 50 重量%,在其他实施方式中,占组合物重量的约 15 重量%到约 40 重量%。

[0122] 液体可辐射固化树脂可以包含自由基光引发剂。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。

[0123] 为了成功地配制液体可辐射固化树脂,需要再检查组合中存在的引发剂的波长敏感性,从而确定它们是否将被选择用于提供固化光的 LED 光活化。

[0124] 根据一个实施方式,液体可辐射固化树脂包含至少一种自由基光引发剂,例如选自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、茂金属、及其任意组合。

[0125] 在一个实施方式中,液体可辐射固化树脂包含至少一种选自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-苄基)-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)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、4,4'-双(N,N'-二乙基氨基)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。

[0126] 对于发射 300-475nm 波长范围的 LED 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-苄基)-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。

[0127] 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 LED 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)。

[0128] LED 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 LED 光源来说,可以使用吸收较短波长的光引发剂。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)。

[0129] LED 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 LED 光源来说,适当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'-二甲基氨基)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 BAP0);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。对于发射波长为约 475nm 至约 900nm 光的 LED 光源来说,通常理想的是,光敏剂和光引发剂一起使用。

[0130] 在本发明的一个实施方式中,LED 发射的光是 UVA 辐射,即具有约 320 至约 400nm 波长的辐射。在本发明的一个实施方式中,LED 发射的光是 UVB 辐射,即具有约 280 至约 320nm 波长的辐射。在本发明的一个实施方式中,LED 发射的光是 UVC 辐射,即具有约 100 至约 280nm 波长的辐射。

[0131] 本发明的实施方式包含至多约 0.5wt% 的具有延迟树脂阳离子固化的性能的自由基光引发剂。本发明人已令人惊讶地发现,通过引入至多约 0.5wt% 的这种组分,便足以延迟液体可辐射固化树脂的阳离子固化,使其从基材的剥离改善。通常,因为期望快速的阳离子固化,所以延迟树脂阳离子固化的自由基光引发剂不会用于混杂液体可辐射固化树脂。这种自由基光引发剂的特别优选的例子为双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(来自 Ciba 的 Irgacure 819 或 BAP0)。在一个实施方式中,部分抑制阳离子固化的自由基光引发剂的用量为约 0.05wt% 到约 0.25wt%。

[0132] 液体可辐射固化树脂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 2 重量%到约 8 重量%。

[0133] 根据一个实施方式,液体可辐射固化树脂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。

[0134] 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,链转移剂选自由

下列组成的组：聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、具有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 $[(\text{CH}_2)_n\text{O}]_m$ 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。

[0135] 链转移剂的具体实例为聚四氢呋喃，例如 TERATHANE™。

[0136] 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，链转移剂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%；在某些实施方式中，占组合物重量的约 3 重量%到约 20 重量%；在其他实施方式中，占组合物重量的约 5 重量%到约 15 重量%。

[0137] 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，具有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。

[0138] 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（在实施方式中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。

[0139] 根据本发明的一个实施方式，液体可辐射固化树脂包含可聚合组分，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。组分的和引发剂的比例影响用于加成法制造的光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）。

[0140] 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）为约 0.1 到约 2.0，优选地为约 0.1 到约 1.0，更优选为约 0.2 到约 0.8。

[0141] 根据一个实施方式，液体可辐射固化树脂中可阳离子聚合组分与可自由基聚合组分的重量比（CPC/RPC）为约 0.8 到约 4.5，为约 1.0 到约 4.0，更优选为约 1.0 到约 3.5。

[0142] 本发明的第二方面是通过本发明的第一方面的方法制成的三维物体。

[0143] 本发明的第三方面是一种用于形成三维物体的方法，其包括：

[0144] 1) 在基材上涂布液体可辐射固化树脂的层，该树脂包含 30-80wt%，更优选 35-80wt%，更优选 35-75wt%，更优选 35-70wt% 的至少一种可阳离子固化的化合物；

[0145] 2) 使液体可辐射固化树脂的层与之前固化的层相接触；

[0146] 3) 使液体可辐射固化树脂的层选择性暴露于由光化辐射源提供的光化辐射下，从而形成粘附在之前固化的层上的固化层；

[0147] 4) 将固化层与基材分离;并且

[0148] 5) 重复步骤 1-4 足够的次数,以构建三维物体;

[0149] 其中,当液体可辐射固化树脂用 $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强度和 1.0 秒的曝光时间来固化时,在实时动态力学分析仪上测量液体可辐射固化树脂的剪切储能模量 (G') 时,在曝光开始后 2.0 秒时,液体可辐射固化树脂的所测量的剪切储能模量 (G') 已实现大于约 $7.5 \times 10^5 \text{Pa}$,更优选大于 $8.5 \times 10^5 \text{Pa}$,更优选大于 $9.5 \times 10^5 \text{Pa}$ 的 (G') 值。

[0150] 本发明的第四方面是用本发明第三方面的方法制成的三维物体。

[0151] 通过下列实施例对本发明进行进一步阐述,这些实施例不应被认为限制本发明的范围。

实施例

[0152] 实时动态力学分析 (RT-DMA)

[0153] 包括剪切储能模量 (G') 的实时动态力学分析 (RT-DMA) 在实验室环境条件 ($20-23^\circ\text{C}$ 和 $25-35\% \text{RH}$) 下利用 StressTech Rheometer (Reologica Instruments AB, Sweden) 对进行固化的组合物来进行, StressTech Rheometer (Reologica Instruments AB, Sweden) 具有 8mm 的平板,间隙为 0.1mm 或 0.05mm,并且被改进为包含汞灯光源 (得自 EXFO 的 OMNICURE Series2000),装有放置在光路中的 365nm 干涉滤光片 (也来自 EXFO) 和用于将光从光源输送到流变仪的液体填充的光导。365nm 干涉滤光片产生如图 1 所示的光谱输出。在下列参数下评估样品:平衡时间为 10s;频率为 10Hz;根据具有 XRL140B 检测器的 IL 1400 辐射计 (International Light, Newburyport, MA),光强度为 $50\text{mW}/\text{cm}^2$;曝光 1.0s,从采集数据开始后的 2.0 秒时开始;曲线采用 FFT 光滑;通过使用数据分析所用的相关软件在数据采集开始后的 2.5、2.7、3、4 和 6s 时得到 G' 。

[0154] 图 2 示出了 RT-DMA 装置的示意图。液体可辐射固化树脂 (1) 被置于平面 (2) 上。所用树脂的量约为图中所示的量。平面是与 StressTech Rheometer 一同出售的石英片。放置 8mm 的平板 (3),使得平板与平面之间的间隙 (4) 为 0.1mm。该间隙通过 StressTech Rheometer 所带的软件设定。所提供的光 (5) 穿过平面 (2)。更多有关 RT-DMA 的信息请参见可得自 <http://reologicainstruments.com/PDF%20files/BobJohnsonUVpaper.pdf> 的 Robert W. Johnson 的出版物“Dynamic Mechanical Analysis of UV-Curable Coatings While Curing”,其内容通过引用全部结合在本文中。

[0155] 分离时间测试设备

[0156] 图 3 所示的测试设备用于测量分离时间。该测试设备包括四个辊 (19, 19', 19'' 和 19''') 的可往复运动的托架 (18) 和 365nm LED 光 (32)。LED 光是来自 Nichia Co. 的 Model NCSU033A,投射在树脂表面的聚焦光斑尺寸为 1mm。由 100 微米厚的 TPX 制成的柔性辐射透明的薄片基材 (6) 被放置在设备上,其被拉出以为了展示。升降机 (14) 在 x 和 y 方向是不动的,可在 z 方向移动。该系统包括用于涂覆液体可辐射固化树脂层 (10) 的先导涂覆辊 (19''') 和收尾涂覆辊 (19)。涂覆辊是能在基材 (6) 上涂覆基本均匀的液体可辐射固化树脂层 (10) 的有沟槽的辊 (meyer 棒)。该系统还包括先导引导辊 (19'') 和收尾引导辊 (19')。引导辊驱使基材 (6) 进入和离开适当的位置,从而使新固化的层 (10') 与基材分离。

[0157] 当设备在第一方向 (73) 上移动时, 先导涂覆辊 (19'') 在基材 (6) 上涂覆基本均匀的液体可辐射固化树脂层 (10)。随后迫使基材上的液体可辐射固化树脂与之前固化的层 (14) 或升降机的构建表面接触。随后 LED (32) 在制件 (5) 下经过, 固化液体可辐射固化树脂 (10), 从而产生液体可辐射固化树脂的新固化的层 (10')。随后, 收尾引导辊 (19') 通过使得基材 (6) 移动离开已经粘附在之前固化的层 (14) 上的新固化的层 (10'), 用于使基材与液体可辐射固化树脂的新固化的层剥离。升降机随后向上移动一个层厚的距离, 通常为 50 微米。随后, 使托架方向反转 (沿着与方向 73 相反的反向), 并重复该过程。

[0158] 可往复运动的托架的速度是可调的。光源到收尾剥离辊的中心之间的直线距离为 5.5cm。引导辊 (19' and 19'') 的直径为 1cm。因此, 10mm/sec 的构建时间相当于 5.5 秒的分离时间。

[0159] 实施例 1-18 以及对比例 1 和 2

[0160] 根据本发明测试各种液体可辐射固化树脂。有关液体可辐射固化树脂的组分的信息可以在表 1 找到。各组成可以在表 2、表 3 和表 4 中找到。各组分的量表示为占组合物总重的重量百分比 (wt%)。实施例用 Ex 表示, 对比例 (不应认为是本发明的实施例) 用 Comp 表示。

[0161] 表 1

[0162]

商品名称	在配方中的功能	化学描述	供应商
CD 406	可自由基聚合的组分	二丙烯酸环己基酯	Sartomer
Celloxide 2021P	可阳离子聚合的组分	3,4-环氧环己基甲基-3',4'-环氧 环己基加速安置	Daicel Chemical
Chivacure BMS	光敏剂	4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚	Chitec
DG-0049	颜料	在单体中的紫色颜料	Desotech
DPHA	可自由基聚合的组分	二季戊四醇六丙烯酸酯	Sigma Aldrich
Ebecryl 3700	可阳离子聚合的组分	双酚 A 二缩水甘油醚二丙烯酸 酯	Cytec
Epolead PB3600	可阳离子聚合的组分	1,3-丁二烯, 均聚物, 环氧化的, 环化的	Daicel Chemical
Eponox 1510	可阳离子聚合的组分	氢化双酚 A 二缩水甘油醚	Hexion
Irgacure 184	自由基光引发剂	α -羟基环己基苯基酮	BASF
Irgacure 819	自由基光引发剂	双(2,4,6-三甲基苯甲酰基) 苯基 氧化膦	BASF
Irgacure PAG 290	阳离子光引发剂	三(4-(4-乙基苯基)硫苯基)硫 四(五氟苯基)硼酸盐	BASF
Longnox 10	抗氧化剂	新戊四醇 3,5-二叔丁基-4-羟基 氢化肉桂酸酯	Longchem C&S Int.
NK Ester A-DOG	可自由基聚合的组分	[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙 基)氧]乙基]-5-乙基-1,3-二氧杂 环丁烷-5-基]丙烯酸甲酯	Kowa
OXT-101	可阳离子聚合的组分	3-乙基-3-(羟甲基) 氧杂环丁烷	Toagosei
PVP	除酸剂	聚乙烯基吡咯烷酮	Sigma Aldrich
Rhodorsil PI 2074	自由基光引发剂	(4-异丙基苯基)(4-甲基苯基)碘 鎓 四(五氟苯基)硼酸盐	Rhodia
Rubidium Carbonate	除酸剂	碳酸铷	Sigma Aldrich
SR399J	可自由基聚合的组分	二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯	Sartomer
Terathane 1000	链转移剂	聚四氢呋喃多元醇	Invista

[0163] 表 2

[0164]

	Ex1	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5	Ex6	Ex7
Irgacure PAG 290							
Rhodorsil PI 2074	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
IR-184	3.00	3.00	4.30	3.80	3.80	3.80	3.80
Irgacure 819			0.10				
Chivacure BMS	2.00	2.00	1.50	2.00	2.00	2.00	2.00
碳酸铷	0.01						
CD 406	7.00	7.00					
SR399J				10.00	8.00	9.87	9.97
DPHA				19.28	19.94		
NK Ester A-DOG				8.10			
EB3700	25.00	25.00	35.00		7.58	20.63	21.98
Celloxide 2021P	36.00	40.07	40.37	37.27	38.54	45.46	42.06
Terathane1000	25.00	20.93	9.00	17.35	17.94	8.80	8.14
OXT-101			7.11			7.24	6.70
Longnox 10			0.10	0.20	0.20	0.20	0.20
PVP		0.01	0.02				
DG-0049			0.50				
Epon 1510							
Epolead PB3600							3.16
总计	100.01	100.00	100.00	100.00	100.0	100.0	100.0

[0165] 表 3

[0166]

	Ex8	Ex9	Ex10	Ex11	Ex12	Ex13	Ex14
Irgacure PAG 290				1.41	0.98	1.93	1.00
Rhodosil PI 2074	2.00	2.00	2.00				
IR-184	3.80	3.80	3.80	6.00	6.00	6.00	6.00
Irgacure 819							
Chivacure BMS	2.00	2.00	2.00				
碳酸铷							
CD 406							
SR399J							
DPHA	14.00	9.03	9.82	6.59	7.02	6.07	4.00
NK Ester A-DOG	20.06	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
EB3700							
Celloxide 2021P	45.00	45.00	45.00	45.84	45.84	45.84	45.84
Terathane1000	12.94	9.93	17.18	10.19	10.19	10.19	13.19
OXT-101	0.00	8.04		9.17	9.17	9.17	9.17
Longnox 10	0.20	0.20	0.20	0.50	0.50	0.50	0.50
PVP				0.01	0.01	0.01	0.01
DG-0049				0.30	0.30	0.30	0.30
Epon 1510							
Epolead PB3600	0.00	0.00					
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0167] 表 4

[0168]

	Ex15	Ex16	Ex17	Ex18	Comp 1	Comp 2
Irgacure PAG 290	0.75	0.55	1.00	1.50		
Rhodorsil PI 2074					2.00	2.00
IR-184	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	3.80
Irgacure 819						
Chivacure BMS					1.00	2.00
碳酸铷						
CD 406						
SR399J			6.24	5.74	4.94	10.00
DPHA	4.00	4.00				
NK Ester A-DOG	20.00	20.00	15.57	15.57	15.57	
EB3700						24.70
Celloxide 2021P	45.84	45.84				38.66
Terathane1000	13.44	13.64				7.49
OXT-101	9.17	9.17	15.70	15.70	15.70	6.16
Longnox 10	0.50	0.50	1.00	1.00	0.50	0.20
PVP	0.01	0.01				
DG-0049	0.30	0.30	0.20	0.20		
Epon 1510			54.30	54.30	54.30	
Epolead PB3600						5.00
总计	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0169] 上述测试设备的操作速度被调整为 5mm/s, 开始构建的速度为 10mm/s, 一直增大至到对于本发明的混杂固化树脂而言最快的允许成功形成测试制件的可能的分离延迟时间。该测试在 20-25℃ 的环境温度和 20-40% RH 的湿度下进行。LED 光 (NCSU033A, Nichia) 聚焦成尺寸为 1mm 的投射在树脂表面的光斑。通过程控电源 (型号 No. PSS-3203; GW Instek) 以 3.65V/100mA DC 输出来驱动 LED 光。TPX Opulent 薄片 (X-88BMT4; 单层膜; 两面均消光; 100 微米厚; Mitsui Chemicals America, Inc) 被用作基材。根据上述过程记录剪切储能模量 (G')。剪切储能模量值以 Pa 计。通过下列方法测定最快的可允许的分离延迟时间: 将从照射到剥离之间的距离 (55mm) 除以最大构建速度。结果分别示于表 5、表 6 和表 7 中。

[0170] 表 5

[0171]

实施例	Ex1	Ex2	Ex3	Ex4	Ex5	Ex6	Ex7
光照后 0.5 秒的 G' (Pa)	2923	39670	2103	15580	56050	1170	114
光照后 0.7 秒的 G' (Pa)	77770	322400	112400	250200	420500	19520	26230
光照后 1.0 秒的 G' (Pa)	440500	1057000	697900	1131000	1720000	336200	278300
光照后 2.0 秒的 G' 2.0 (Pa)	1118000	2423000	2109000	3500000	3394000	1378000	957200
光照后 4.0 秒的 G' 4.0 (Pa)	939500	3033000	3094000	4675000	5029000	2197000	1465000
最大构建速度 (mm/s)	15	20	20	20	20	10	10
最快的分离延迟时间 (sec)	3.7	2.8	2.8	2.8	2.8	5.5	5.5

[0172] 表 6

[0173]

实施例	Ex8	Ex9	Ex10	Ex11	Ex12	Ex13	Ex14
光照后 0.5 秒的 G' (Pa)	11230	1616	2958	7612	18810	14320	9884
光照后 0.7 秒的 G' (Pa)	194400	140200	83283	248100	195100	203300	123000
光照后 1.0 秒的 G' (Pa)	912800	696400	501267	1068000	742500	819600	555100
光照后 2.0 秒的 G' (Pa)	2809000	2241000	1690333	2781000	1726000	2012000	1400000
光照后 4.0 秒的 G' n (Pa)	3980000	3610000	2208000	3940000	2305000	2802000	1968000
最大构建速度 (mm/s)	15	15	20	20	25	20	30
最快的分离延迟时间 (sec)	3.7	3.7	2.8	2.8	2.2	2.8	1.8

[0174] 表 7

实施例	Ex15	Ex16	Ex17	Ex18	Comp 1	Comp 2
光照后 0.5 秒的 G' (Pa)	4732	880	809	2140	449	709
光照后 0.7 秒的 G' (Pa)	124600	131200	44920	33620	21440	3454
光照后 1.0 秒的 G' (Pa)	490700	653500	360000	270900	219400	117600
[0175] 光照后 2.0 秒的 G' (Pa)	1146000	1780000	1099000	866900	697800	685700
光照后 4.0 秒的 G' n (Pa)	1533000	2331000	1565000	1261000	1014000	1178000
最大构建速度 (mm/s)	30	20	20	25	20 失败	10 失败
最快的分离延迟时间 (sec)	1.8	2.8	2.8	2.2	N/A	N/A

[0176] 结果的讨论

[0177] 实施例 1-18 中的每一个通过所测的最快分离延迟时间都能实现大于 9.0×10^5 的 G' 值。需要一些数据的内插以测定最快分离延迟时间的 G'，因为仅在指定时间间隔下记录 G' 值。对比例 1 表明，该树脂不能以 20mm/s 的速度构建。在分离时间测试设备中，20mm/sec 的构建时间相当于 3 秒的最小分离延长时间。对比例 1 通过 2.75 秒不能实现大于 9.0×10^5 的 G' 值并且在 20mm/s 的构建速度下失败。对比例 1 未在小于 20mm/s 的构建速度下测试。对比例 2 未能实现 10mm/s 的构建速度。固化层不能充分地 from 基材上分离并粘附到之前的层上。对比例在照射后 2.0 秒时不能实现大于 7.5×10^5 的 G' 值，与之相比，本发明的实施例都能实现该值。

[0178] 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。

[0179] 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。

[0180] 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。

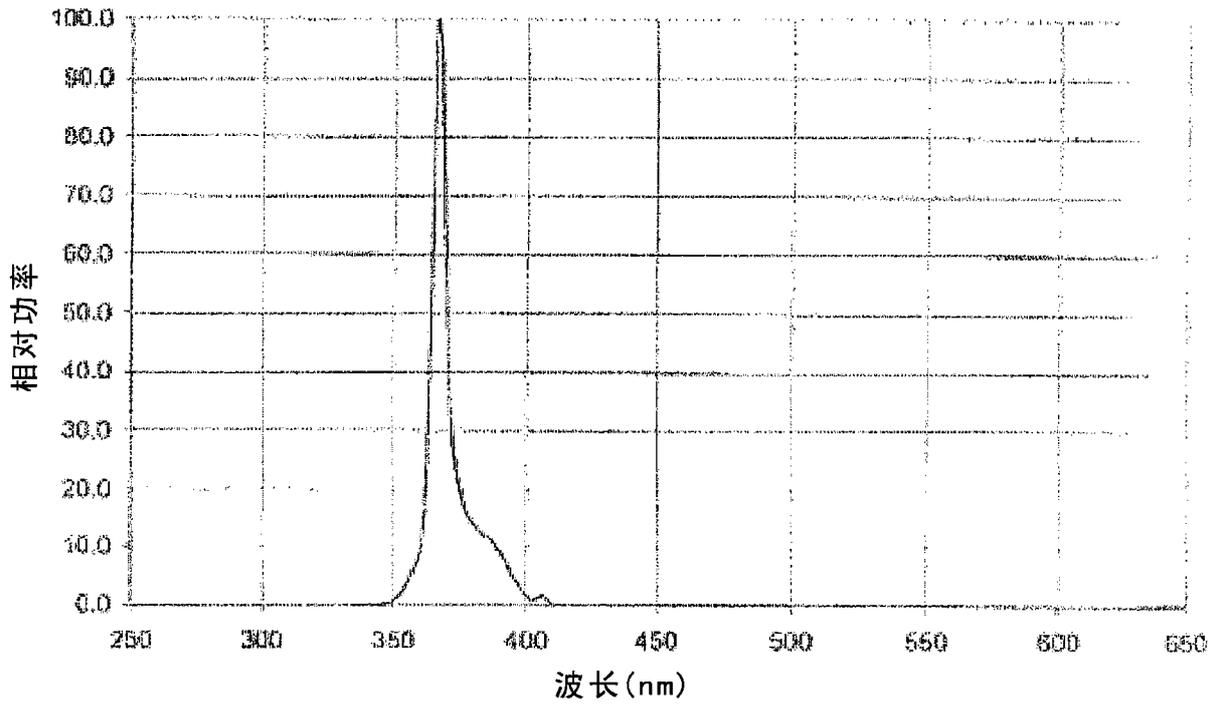


图 1

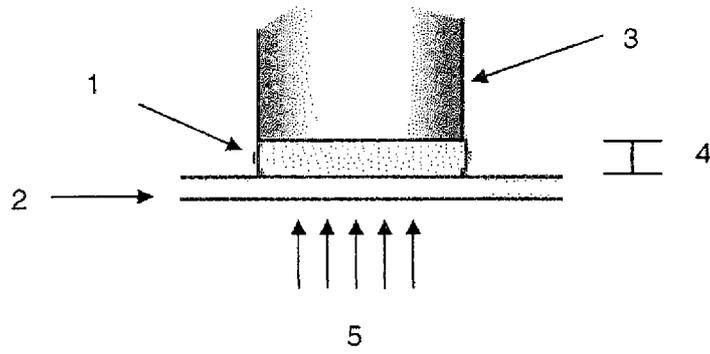


图 2

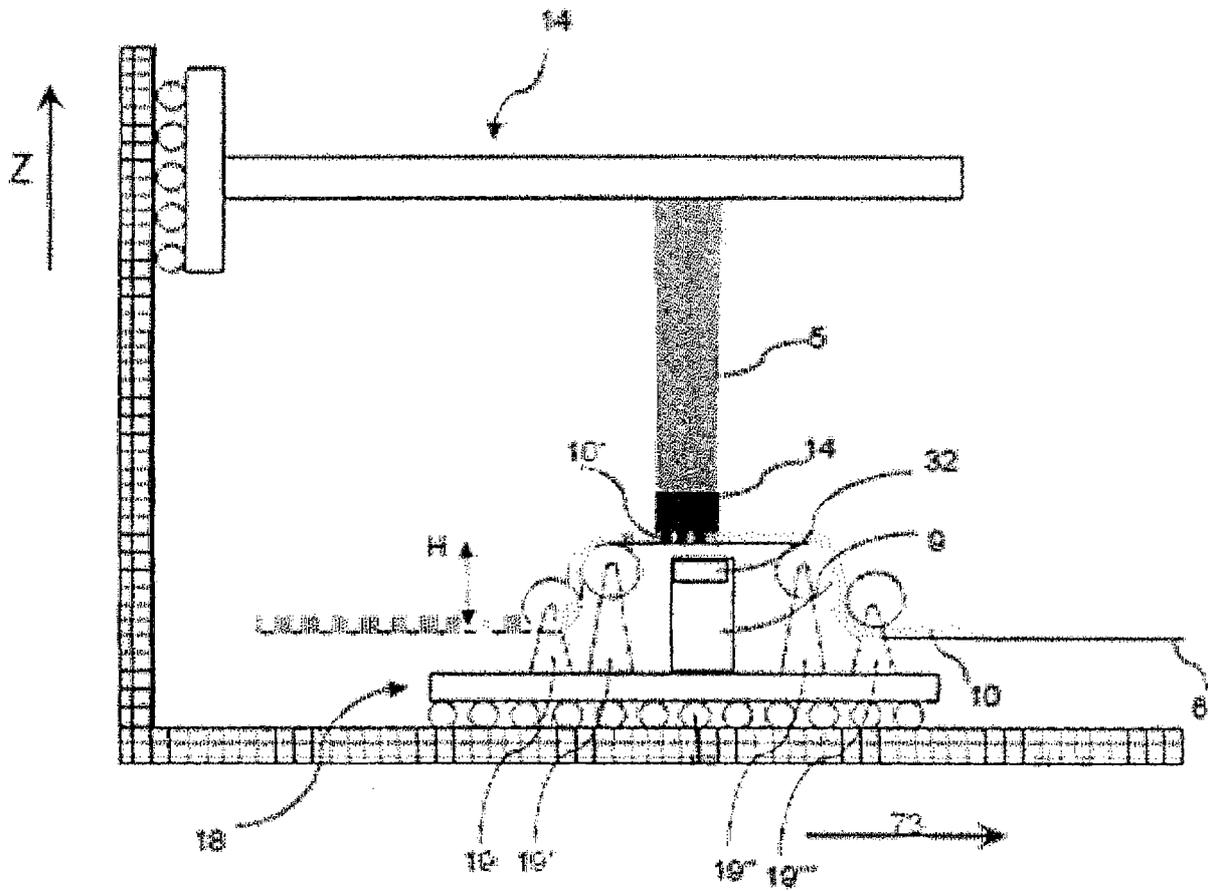


图 3