



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104345562 A

(43) 申请公布日 2015.02.11

(21) 申请号 201410386772.3

(22) 申请日 2014.08.07

(30) 优先权数据

61/864,302 2013.08.09 US

(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 贝斯·郎德特

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 肖善强

(51) Int. Cl.

G03F 7/027(2006.01)

G03F 7/038(2006.01)

权利要求书3页 说明书30页

(54) 发明名称

用于增材制造的低粘度液体辐射可固化的牙
对准器模具树脂组合物

(57) 摘要

本发明公开了用于增材制造的低粘度液体辐射可固化的牙对准器模具树脂组合物。具体地,本发明描述和要求保护用于增材制造的液体辐射可固化树脂组合物,其包含:约5至约30重量%的氧杂环丁烷;(甲基)丙烯酸酯组分;阳离子光引发剂;自由基光引发剂;以及约50至约80重量%的环氧,所述环氧进一步包含脂环族环氧组分和具有芳族缩水甘油醚基团的环氧组分,其中大部分所述环氧是脂环族环氧组分。本发明还描述和要求保护一种使用用于增材制造的液体辐射可固化的树脂制造牙对准器模具的方法,和由用于增材制造的液体辐射可固化的树脂制成的三维模具。

1. 一种液体辐射可固化树脂组合物,其相对于所述组合物的总重量包含:

(a) 约 50 至约 80 重量%的环氧,其进一步包含:

脂环族环氧组分,和

具有芳族缩水甘油醚基团的环氧组分;

(b) 约 5 至约 30 重量%的氧杂环丁烷;

(c) (甲基)丙烯酸酯组分;

(d) 阳离子光引发剂;和

(e) 自由基光引发剂;

其中至少 25 重量%的所述环氧是所述脂环族环氧组分;并且

其中所述树脂液体辐射可固化树脂组合物在 30°C 下具有约 75cps 与约 300cps 之间的粘度。

2. 如权利要求 1 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中至少大部分所述环氧是所述脂环族环氧组分。

3. 如权利要求 1 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述树脂组合物在 30°C 下具有约 75cps 与约 200cps 之间的粘度,

并且其中所述树脂组合物在固化、60min UV 后固化和在 100°C 下热处理 6 小时之后具有大于 90°C 的玻璃化转变温度 (Tg)。

4. 如权利要求 1 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述脂环族环氧组分与所述具有芳族缩水甘油醚基团的环氧组分的重量比为 3 : 2 至 5 : 2。

5. 如权利要求 4 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述脂环族环氧组分选自:3,4-环氧基环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷甲酸酯、2-(3,4-环氧基环己基-5,5-螺-3,4-环氧基)-环己烷-1,4-二氧化杂环己烷、双(3,4-环氧基环己基甲基)己二酸酯、乙烯基环己烯氧化物、4-乙烯基环氧基环己烷、乙烯基环己烯二氧化物、双(3,4-环氧基-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、3,4-环氧基-6-甲基环己基-3',4'-环氧基-6'-甲基环己烷甲酸酯、ε-己内酯改性的 3,4-环氧基环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷甲酸酯、三甲基己内酯改性的 3,4-环氧基环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷甲酸酯、β-甲基-δ-戊内酯改性的 3,4-环氧基环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷甲酸酯、亚甲基双(3,4-环氧基环己烷)、双环己基-3,3'-环氧化物、具有键-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、-CBr₂-、-C(CBr₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CCl₃)₂-或-CH(C₆H₅)-的双(3,4-环氧基环己基)、二环戊二烯二环氧化物、乙二醇的二(3,4-环氧基环己基甲基)醚、亚乙基双(3,4-环氧基环己烷甲酸酯)以及环氧基六氢二辛基邻苯二甲酸酯。

6. 如权利要求 5 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中组分 (a) 以约 60 至约 75 重量%的量存在。

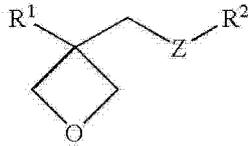
7. 如权利要求 1 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述阳离子光引发剂以约 2 至约 10 重量%的量存在。

8. 如权利要求 1 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述自由基光引发剂以约 2 至约 10 重量%的量存在。

9. 如权利要求 1 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述(甲基)丙烯酸酯组分以约 2 至约 25 重量%的量存在。

10. 如权利要求 1 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述具有芳族缩水甘油醚基团的环氧以约 5 至约 25 重量%的量存在于所述液体辐射可固化树脂组合物中。

11. 如权利要求 1 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述氧杂环丁烷选自:
由下式定义的氧杂环丁烷:



其中 R¹ 是 C₁ 至 C₄ 烷基, Z 是氧,且 R² 选自 :H、C₁ 至 C₈ 烷基或苯基;

3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基苯、(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)苯、2-乙基己基(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯、1,2-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]乙烷、1,3-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]丙烷、乙二醇双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚和双(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲基)醚。

12. 如权利要求 10 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中组分 (b) 氧杂环丁烷的量为约 15 至约 20 重量%。

13. 如权利要求 1 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述树脂组合物的至少 75 重量%是可阳离子固化的组分,且所述具有芳族缩水甘油醚基团的环氧组分为至少二官能的。

14. 如权利要求 13 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述(甲基)丙烯酸酯组分是含有多于四个官能团的多官能(甲基)丙烯酸酯。

15. 如权利要求 14 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述脂环族环氧组分与所述具有芳族缩水甘油醚基团的环氧组分与所述氧杂环丁烷的比率为 1.5 : 1 : 1 至 5 : 2 : 1。

16. 如权利要求 15 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述树脂组合物基本上不含多元醇。

17. 如权利要求 16 所述的液体辐射可固化树脂组合物,其中所述树脂组合物基本上不含稳定剂。

18. 一种制造牙对准器模具的方法,其包括:

(1) 放置液体辐射可固化树脂组合物的第一液体层,从而形成表面,其中所述液体辐射可固化树脂组合物如权利要求 3 中所定义;

(2) 使所述第一液体层以成像方式暴露于光化辐射以形成成像截面,其中所述辐射具有足够强度以使得所述暴露区域中的所述第一液体层基本上固化,从而形成第一固化层;

(3) 在与所述表面基本上正交并且远离所述表面的方向上降低所述第一固化层,从而使得无需再涂操作即可使一层新的液体辐射可固化树脂组合物在所述第一固化层上自由流动;

(4) 使来自步骤 (3) 的所述新层以成像方式暴露于光化辐射以形成另一成像截面,其中所述辐射具有足够强度以使得所述暴露区域中的所述新层基本上固化且使得其粘附于所述第一固化层;以及

(5) 重复步骤 (3) 和 (4) 足够的次数以构建牙对准器模具。

-
19. 如权利要求 18 所述的方法,其还包括:
- (6) 在所述牙对准器模具上真空形成热塑性片材以形成牙对准器。
20. 一种牙对准器模具,其由如权利要求 18 所述的方法制造。

用于增材制造的低粘度液体辐射可固化的牙对准器模具树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及用于增材制造工艺的液体辐射可固化树脂组合物。

背景技术

[0002] 用于生产三维物体的增材制造 (additive manufacturing) 工艺是被人熟知的。增材制造工艺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、粉末或其它材料来形成。

[0003] 增材制造工艺的一个非限制性实例为立体光刻 (stereolithography, SL)。立体光刻是一种用于快速生产某些应用中的模具、原型、图案和生产部件的公知方法。SL 使用物体的 CAD 数据, 其中数据被转变为三维物体的薄的横截面。这些数据加载到计算机中, 该计算机控制穿过容纳在桶中的液体辐射可固化树脂组合物来追踪横截面图案的激光, 从而固化成与横截面相对应的树脂薄层。用树脂再涂布固化层, 且激光追踪另一个横截面, 从而在前一层的顶部使另一层树脂硬化。逐层重复此方法直到完成三维物体。在最初形成时, 三维物体通常未完全固化, 且被称作“生坯模型 (green model)”。尽管不是必须的, 但生坯模型可以经历后固化来增强成品部件的机械特性。美国专利 No. 4575330 中描述了 SL 方法的一个实例。

[0004] 在立体光刻中使用几种类型的激光, 波长传统上在 193nm 到 355nm 的范围内, 不过也可存在其它波长变量。公知使用气体激光来固化液体辐射可固化树脂组合物。在立体光刻系统中传递激光能可以是连续波 (Continuous Wave, CW) 或 Q 转换脉冲。CW 激光提供连续的激光能, 而且可以用在高速扫描方法中。然而, 它们的输出功率受到限制, 这减少了在制造物体期间发生固化的量。因此, 成品物体将需要额外的后加工固化。另外, 在对树脂可能有有害的照射点可能产生多余热量。另外, 使用激光要求在树脂上逐点扫描, 这可能较为耗时。

[0005] 其它增材制造方法利用灯或发光二极管 (LED)。LED 是利用电致发光现象来产生光的半导体装置。目前, LED UV 光源普遍地发射波长在 300 与 475nm 之间的光线, 其中 365nm、390nm 和 395nm 是最常见的峰值光谱输出。参考由剑桥大学出版社出版的 E. Fred Schubert 的教科书“Light-Emitting Diodes”, 第 2 版, © E. Fred Schubert 2006。

[0006] 许多增材制造应用需要新近固化的部件, 也叫做“生坯模型”以具有高机械强度 (弹性模量、断裂强度)。此特性 (常称作“生坯强度”) 构成了生坯模型的一个重要特性, 而且基本上由与在部件制造期间所用的立体光刻设备类型和提供的暴露程度组合采用的液体辐射可固化树脂组合物的性质来决定。立体光刻树脂组合物的其它重要特性包括对在固化过程中所采用的辐射的高敏感性和最小量的卷曲或收缩变形, 从而允许生坯模型的高度形状清晰度。当然, 不仅生坯模型、而且最终固化物件也应该具有充分优化的机械特性。

[0007] 诸如立体光刻等的增材制造工艺已长期用于牙科应用。在一种常见的应用中, 液体辐射可固化树脂组合物通过增材制造工艺选择性地固化来生产多个三维模具, 每个连续

模具代表患者牙齿的不断改进的再对准位置。接着将模具后固化,进行热处理并冷却。最后,在模具上通过真空形成热塑性片材来制造对准器,将对准器插在患者口中用于牙齿矫正。如本文中所述的“对准器”或“牙对准器”在本技术领域中也称为“塑料牙齿矫正器具(plastic orthodontic appliance)”,且例如在以引用方式结合于此的转让给 Align Technology, Inc. 的美国专利 No. 8019465 中被描述。涉及应用相当大的力和热量来通过真空形成牙对准器的技术例如在转让给 Tru-Train, Inc. 且以引用方式结合于此的美国专利 No. 5242304 中被描述。由前文可知,为了制造能够承受牙对准器制造工艺应力的部件,用于制造模具的液体辐射可固化树脂组合物有必要具备优良的机械特性。这些机械特性可以通过测量玻璃化转变温度(glass transition temperature, Tg) 和杨氏模量来预测。

[0008] 成品的一系列的对准器具备视觉上察觉不到、但实际上不同的尺寸,从而确保逐渐再对准。另外,模具必须准确代表患者牙齿的尺寸以使与佩戴对准器相关的不适感最小化。因此,通过增材制造工艺形成的初始模具的尺寸精确度极为重要。

[0009] 此外,为了使产量最大化,工业用户要求必须通过增材制造工艺尽可能快地来制造三维部件。这尤其是在牙科应用中的一种要求,其中即使对于单一患者仍需要制造多种不同的三维模具来有效地产生一组完整的牙对准器。

[0010] 典型地,基于桶的增材制造系统中的构建方法是一种由下列重复步骤组成的循环过程:1) 使液体辐射可固化树脂组合物的表面暴露于与三维物体的所需横截面相对应的适当成像辐射,从而形成固体层;2) 将可垂直移动的升降台向下平移,进一步低于液体辐射可固化树脂组合物的表面;3) 将机械再涂布器装置横跨液体辐射可固化树脂组合物的表面平移,从而有助于在刚形成的固体层上形成下一层液体辐射可固化的树脂;和4) 将升降台向上平移,从而使得液体辐射可固化树脂的表面与三维物体刚形成的固体层之间的距离等于将要形成的层的期望厚度。

[0011] 上述方法在基于桶的增材制造系统中的速度高度地受到液体辐射可固化的树脂粘度的影响。许多现有的液体辐射可固化的树脂具有高度粘性;也就是说,它们具有足够的抗流动性,从而使得它们在刚形成的固体层上不易于形成能确保通过光化辐射准确固化的光滑的液体可光固化树脂层。使用高度粘性树脂在先前固化的层顶上形成一层新的液体可光固化树脂成为一种耗时的方法。

[0012] 首先,树脂的粘度影响液体辐射可固化树脂用新鲜平整层覆盖刚形成的固体层部件的能力。因此,再涂布操作在传统上已用来在暴露于光化辐射之前在先前固化的层上同时放置并通过机械方式使新鲜的树脂层变得光滑。在一个非限制性的实例中,此再涂布操作在传统上通过“再涂布刀片”来进行。例如在转让给 DSM IP Assets, B. V. 的 Chapman 等人的美国专利 No. 5626919 中论述了一种再涂布刀片设计。

[0013] 第二,液体辐射可固化树脂的粘度影响液体辐射可固化树脂在再涂布步骤后达到光滑平整表面均衡所耗的时间。因此,传统上已经在再涂布操作结束和使下一层树脂开始暴露于适当成像辐射之间使用程序化的“停留时间”。再涂布操作和停留时间都显著增加了典型的基于桶的增材制造方法的加工时间。

[0014] 很少适合这类基于桶的增材制造方法的树脂具备足够低的粘度来提供均匀的覆盖和“自光滑”性质。这类树脂避免了需要耗时的再涂布操作和停留时间,相反使得可以通过称为“深浸”的方法在先前固化的层上放置一个新鲜层。深浸是一种仅仅通过使升降台

更深地降低到规定深度的液体辐射可固化树脂桶中来涂覆新鲜的液体辐射可固化树脂层的方法。因此,具有足够低粘度的树脂将允许液体在先前固化层上自由且均匀地流动,而不需要借助于再涂布刀片或均衡停留时间。

[0015] 第三,液体辐射可固化树脂的粘度也影响与制备用于后加工操作的最近固化部件相关联的时间和难度。在基于桶的增材制造方法中,在完成构建三维固体部件时,从液体未固化树脂除去固化部分。高粘性树脂更难与被固化部件分离,其中实质上具有低粘度的树脂不需要显著努力就可以去除。因此,低粘度树脂减少了清洁部件以将其制成用于后加工操作所需要的时间。

[0016] 尽管很少存在具备足够低的粘度以适合多种基于桶的增材制造应用的树脂,但更少具备随时间流逝维持低粘度所必需的稳定性。用于增材制造的液体辐射可固化树脂在暴露于环境条件时具有公知的随时间流逝粘度增加的趋势,尤其在升高的温度下储存时。这加剧了与高初始粘度相关的问题,导致久而久之愈加低效、更昂贵的增材制造方法。因此,非固化树脂的粘度稳定性也是用于增材制造的液体辐射可固化树脂的重要特性。

[0017] 在选择几个具有更高要求的增材制造应用中,用户不仅要求非固化树脂本身保持长期物理特性的稳定性,而且要求由液体辐射可固化树脂制造的部件保持长期物理特性的稳定性。具有最高要求的应用中的更少几个另外要求液体辐射固化部件经历数月甚至数年仍维持优越的物理特性。在牙对准器模具制造工业中的一种此类应用进一步要求通过增材制造所制造的液体辐射固化模具在剧烈的短期和长期压力后保持尺寸和物理稳定性。

[0018] 通过增材制造用液体辐射可固化树脂制造的用于牙对准器的模具在用于形成牙对准器之前经历了多次剧烈的短期后加工操作。在一种方法中,在固化后立即从可光固化树脂的液体桶除去部件,进行清洁、然后放置在 UV 后固化设备里,通常为几个小时。关于对通过增材制造技术制造的部件进行 UV 后固化的论述例如可见于以引用方式结合于此的转让给 Loctite Corporation 的美国专利 No. 5167882 中。另外,在制造牙对准器模具期间,然后在各种时间和温度下对后固化部件进行热处理。在一个实例中,部件在 100°C 下经历 6 小时热处理;在另一个实例中,部件在 140°C 下经历 6 小时热处理。模具接着经历冷却过程。最后,利用经过液体辐射固化、后固化、热处理并固化的模具真空形成牙对准器,它现在也经历真空形成方法的额外压力和热量。

[0019] 另外,牙对准器的制造者要求由液体辐射可固化树脂生产的模具在形成对准器中初次使用后可长期储存。这是由于在处理过程结束后,患者可能丢失、错放或损坏最初对准器的其中一个,从而必需替换。保留最初的模具避免了在通过重复的增材制造、后固化和热处理方法生产新模具中耗时且昂贵的要求。然而,长期保留只在最初模具维持尺寸稳定性的情况下可行,因为替代对准器只对模具准确可靠,所述替代对准器根据该磨具真空形成。

[0020] 由液体辐射可固化树脂产生的施加在最初模具上的环境压力随时间流逝变得显著。对于多个月或多年而言可能不需要替代对准器。另外,在努力使与气候控制仓库相关的能量成本最小化中,库存的部件常储存在高温、光和湿度的环境中。长时间暴露于这些条件具有引发模具尺寸改变的趋势。因此,选择在强烈后加工之后和长期环境暴露之后确保模具尺寸稳定性的液体辐射可固化树脂对于牙对准器行业具有独特首要的重要性。

[0021] 除了短期和长期尺寸稳定性以外,牙对准器工业要求由用于增材制造的液体辐射可固化树脂制造的模具具备优越的长期机械强度。首先,这确保了库存的模具可以承受在

常规处理和储存期间的物理损害。也重要的是，“老化的”模具可以承受由与形成替代对准器相关的真空形成方法所施加的热和力。用来测量在暴露于湿气后的长期机械强度的一种已知代表称为水解稳定性。例如参考转让给 DSM IP Assets, B.V. 的关于论述水解稳定立体光刻树脂的美国专利 No. 7183040。另外，在长期周期性测量后实现一致的杨氏模量值也倾向于证明液体辐射固化部件的优越长期物理耐久性。

[0022] 为了实现需要的特性平衡，已经建议了不同类型的树脂系统。例如，已建议可自由基固化的树脂系统。这些系统通常由一种或多种（甲基）丙烯酸酯化合物（或其它可自由基聚合的有机化合物）以及用于产生自由基的自由基光引发剂组成。尽管这些系统倾向于具有低粘度而且快速固化，但已知它们产生在固化后收缩而且具备较差短期和长期机械特性的脆性部件。因此，它们不适合多种立体光刻应用，包括用在制造用于牙对准器的模具中。

[0023] 潜在适合此目的的另一类树脂系统类型是所谓的“混杂”型系统，包含 (i) 环氧或其它类型的可阳离子聚合的化合物；(ii) 阳离子聚合引发剂；(iii) 丙烯酸酯树脂或其它类型的可自由基聚合的化合物；和 (iv) 自由基聚合引发剂。

[0024] 在液体辐射可固化树脂领域中熟知，混杂的液体辐射可固化树脂产生具有最有利的机械特性组合的固化三维物品。混杂的液体辐射可固化树脂是包含自由基与可阳离子聚合的组分以及光引发剂的液体辐射可固化树脂。还公知液体辐射可固化树脂的可阳离子聚合的组分主要对固化三维物品的有利机械特性组合做出贡献。然而，液体辐射可固化树脂的可阳离子聚合的组分以比可自由基聚合的组分慢得多的速率聚合。因此，固化三维物品的机械特性在混杂的液体辐射可固化树脂初始固化之后随时间长期发展。另外，许多可阳离子聚合的组分基本上增加它们所缔合的辐射可固化的树脂的初始粘度。几种可阳离子聚合的组分还对环境热、光线和湿度条件具有反应性，而且在不利的时间参与部分聚合，久而久之增加它们所缔合的液体辐射树脂的粘度。因此，与混杂固化系统相关的各种试剂的性质和浓度在制作适合特殊应用的树脂时极度重要。

[0025] 被建议用在立体光刻树脂和其它辐射可固化的树脂中的一类特殊的混杂固化系统包括含有一种或多种氧杂环丁烷组分的那些系统。几个参考文献已经提议使用氧杂环丁烷作为阳离子聚合有机物质或作为用于所述树脂的反应性改性剂组分，包括以下：

[0026] 美国专利 No. 5, 434, 196 和 5, 525, 645 (Ohkawa 等人) 涉及用于光学模制的树脂组合物，其包含 (A) 可光化辐射固化的和可阳离子聚合的有机物质以及 (B) 用于阳离子聚合的光化辐射敏感型引发剂。

[0027] 美国专利 No. 5, 674, 922 (Igarashi 等人) 论述了可活化能量束固化的树脂组合物，其包含 (A) 至少一种氧杂环丁烷化合物、(B) 至少一种环氧化物化合物和 (C) 至少一种阳离子引发剂。

[0028] 美国专利 No. 5, 981, 616 (Yamamura 等人) 论述了可光固化的树脂组合物，其含有 (A) 氧杂环丁烷化合物、(B) 一种或多种选定的环氧化物和 (C) 阳离子光引发剂。

[0029] 美国专利 No. 6, 368, 769 (Ohkawa 等人) 论述了一种立体光刻树脂组合物，其可包括下列各物的混合物：(A) 可以是环氧化物和氧杂环丁烷化合物的混合物的可阳离子聚合的有机物质（3-乙基-3-羟基甲基氧杂环丁烷被提到作为氧杂环丁烷化合物）；(B) 选定的阳离子光引发剂；(C) 可自由基聚合的有机物质，诸如聚丙烯酸酯；(D) 自由基光引发剂；

以及 (E) 每个分子中具有两个或多个羟基的任选有机化合物 (例如, 聚醚)。

[0030] 美国专利 No. 6, 413, 696 (Pang 等人) 论述了液体辐射可固化树脂组合物, 其含有 (A) 55-90 重量%的至少一种固体或液体可光化辐射固化的和可阳离子聚合的有机物质 (这些物质可包括氧杂环丁烷化合物, 参考第 6 栏, 第 42 到 54 行); (B) 0.05 至 10 重量%的用于阳离子聚合的光化辐射敏感型引发剂; (C) 5% 至 25 重量%的可光化辐射固化的和可自由基聚合的有机物质; (D) 0.02 至 10 重量%的用于自由基聚合的光化辐射敏感型引发剂; 以及 (E) 0.5 至约 40 重量%的至少一种固体或液体阳离子反应性改性剂-增韧剂, 其中反应性改性剂-增韧剂是反应性环氧改性剂、反应性乙烯基醚改性剂、反应性氧杂环丁烷改性剂、或其混合物, 且其中反应性改性剂-增韧剂含有至少一种分子量至少约 100 且不大于 2,000 的扩链区段, 其中组分 (A) 包含至少一种具有至少三个环氧当量在 90 和 800g/当量之间的环氧基的多元脂族、脂环族或芳族醇的缩水甘油醚和至少一种单体纯度为至少约 80 重量%的具有至少两个环氧基的环氧当量在 80 和 330 之间的固体或液体脂环族环氧化物, 或其混合物。

[0031] 欧洲专利 No. 0848294 B (DSM N.V.; Japan Synthetic Rubber Co., LTD. 和 Japan Fiber Coatings, Ltd.) 论述了一种通过选择性地固化包含 (A) 氧杂环丁烷化合物、(B) 环氧化物和 (C) 阳离子光引发剂的可光固化的树脂组合物来光制造三维物体的方法, 其中氧杂环丁烷化合物 (A) 是包含两个或多个氧杂环丁烷环的化合物或特别定义的氧杂环丁烷化合物。

[0032] 日本公开专利申请 (Kokai) No. 1-0158385 (Asahi Denka Kogyo KK) 论述了一种用于光学三维模制的含有可阳离子聚合的有机材料的树脂组合物, 该有机材料分子中含有氧杂环丁烷环。

[0033] 美国专利 No. 7183040 (Thies 等人) 论述了一种辐射可固化的树脂组合物, 其相对于树脂组合物的总重量包含 (A) 0 至 29 重量%的具有连接脂族酯基的可阳离子固化的组分、(B) 10 至 85 重量%的除 A 以外的含环氧基组分、(C) 1 至 50 重量%的含氧杂环丁烷基组分、(D) 1 至 25 重量%的多官能丙烯酸酯以及自由基光引发剂和阳离子光引发剂。

[0034] 尽管一个或多个前述参考文献论述了最优化为低粘度、理想机械特性或尺寸稳定性的树脂组合物, 但都未提供适合牙对准器制造行业特定要求的全部特性的树脂。

[0035] 另外, 几个参考文献论述了在辐射可固化的树脂组合物中使用多元醇或含羟基组分, 包括以下:

[0036] 美国专利 No. 6, 127, 085 (Yamamura 等人) 论述了一种可光固化的树脂组合物, 其包含 (A) 具有环己烷氧化物的特定环氧基化合物; (B) 阳离子光引发剂; (C) 特定烯键式不饱和单体; (D) 自由基光引发剂; 和 (E) 多元醇。

[0037] 美国专利 No. 6, 136, 497 (Melisaris 等人) 论述了一种用含有 (A) 20 至 90 重量%的阳离子聚合化合物; (B) 0.05 至 12 重量%的阳离子引发剂; 和 (C) 0.5 至 60 重量%的至少选定的阳离子反应性改性剂的辐射可固化的树脂组合物来生产三维成形物件的方法。

[0038] 美国专利 No. 6, 379, 866 (Lawton 等人) 论述了一种光敏性树脂组合物, 其包含 (A) 30 至 70 重量%的脂环族二环氧化物; (B) 5 至 35 重量%的选自芳族丙烯酸材料或其组合的丙烯酸材料; (C) 10 至 39 重量%的脂族聚碳酸酯二醇或聚四氢呋喃聚醚多元醇; (D) 至少一种阳离子光引发剂; 和 (E) 至少一种自由基光引发剂。

[0039] 美国专利 No. 7232850 (Fong 等人) 论述了一种可光固化的树脂组合物, 其包含可阳离子固化的化合物、含丙烯酸酯化合物; 含羟基化合物; 阳离子光引发剂; 以及自由基光引发剂, 其中所述树脂组合物在每 100 克所述树脂组合物中具有小于 0.54 当量的可阳离子固化的基团、小于 0.10 当量的丙烯酸酯基团和小于 0.10 当量的羟基基团。

[0040] 美国专利 No. 5476748 (Steinmann 等人) 论述了一种光敏性树脂组合物发明, 其包含: (A) 40 至 80 重量%的至少一种环氧官能度等于或大于 2 的液体环氧、(B) 0.1 至 10 重量%的至少一种用于组分 (A) 的阳离子光引发剂、(C) 5 至 40 重量%的至少一种液体脂环族或芳族二丙烯酸酯、(D) 0 至 15 重量%的至少一种具有大于 2 的 (甲基-) 丙烯酸酯官能度的液体聚 (甲基-) 丙烯酸酯, 组分 (D) 的比例最大占总 (甲基-) 丙烯酸酯含量的 50 重量%、(E) 0.1 至 10 重量%的至少一种用于组分 (C) 的自由基光引发剂, 和如果适当, (D) 和 (F) 5 至 40 重量%的至少一种 OH- 封端聚醚、聚酯或聚氨基甲酸酯, 这些物质例如尤其适合制造光聚合层, 尤其是三维物体的光聚合层。

[0041] 美国专利 No. 8501033 (Southwell 等人) 论述了一种通过照射能固化成固体的液体辐射可固化的树脂, 其包含: (A) 约 0 至约 12 重量%的具有连接酯基的脂环族环氧化物; (B) 约 30 至约 65 重量%的一种或多种除 A 以外的环氧基官能组分; (C) 约 10 至约 30 重量%的一种或多种氧杂环丁烷; (D) 约 1 至约 10 重量%的一种或多种多元醇; (E) 约 2 至约 20 重量%的一种或多种可自由基固化的 (甲基) 丙烯酸酯组分; (F) 约 2 至约 12 重量%的一种或多种冲击改性剂; (G) 约 0.1 至约 8 重量%的一种或多种自由基光引发剂; 和 (H) 约 0.1 至约 8 重量%的一种或多种阳离子光引发剂; 其中液体辐射可固化树脂在 30°C 下具有约 600cps 至约 1300cps 的粘度。

[0042] U. S. No. 2008/0103226 (Xu 等人) 论述了一种辐射可固化的树脂组合物, 其包含约 50 重量%至约 70 重量%的脂环族二环氧化物、约 5 重量%至约 15 重量%的多元醇、约 5 重量%至约 15 重量%的氧杂环丁烷、约 10 重量%至约 20 重量%的芳族二丙烯酸酯、自由基光引发剂和阳离子光引发剂。本发明另外涉及一种由本发明的树脂组合物制造三维物件的方法、三维物件本身和本发明的树脂组合物的用途。

[0043] US 2004/0137368 (Steinmann) 论述了一种液体辐射可固化树脂组合物, 其包含可阳离子聚合的物质、可自由基聚合的物质、羟基官能基组分和至少一种羟基官能基氧杂环丁烷化合物。

[0044] 前述参考文献要求使用多元醇组分降低了所公开的树脂组合物在牙对准器模具应用中的适用性。此外, 迄今为止不仅这些参考文献未能、而且也不存在任何其它已知的用于增材制造的液体辐射可固化树脂组合物能够提供对于最佳适合牙对准器模具制造应用而言所必需的玻璃化转变温度 (T_g)、尺寸精确度、粘度、稳定性和长期机械完整性之间的平衡。

[0045] 前文表明, 长期以来存在对提供一种具有足够高的强度、高精度、低粘度、高粘度稳定性、高尺寸稳定性和高的长期机械完整性的液体辐射可固化树脂组合物来理想地适合生产具有足以用于牙对准器应用的特性的三维模具的需求而该需求尚未得到满足。

[0046] 发明概述

[0047] 要求保护的本发明的第一方面是一种液体辐射可固化树脂组合物, 其相对于组合物的总重量包含:

- [0048] (a) 约 50 至约 80 重量%的环氧,其进一步包含:
- [0049] 脂环族环氧组分,和
- [0050] 具有芳族缩水甘油醚基团的环氧组分;
- [0051] (b) 约 5 至约 30 重量%的氧杂环丁烷;
- [0052] (c) (甲基)丙烯酸酯组分;
- [0053] (d) 阳离子光引发剂;和
- [0054] (e) 自由基光引发剂;
- [0055] 其中至少 25 重量%的环氧是脂环族环氧组分;且
- [0056] 其中树脂液体辐射可固化树脂组合物在 30°C 下具有约 75cps 与约 300cps 之间的粘度。
- [0057] 要求保护的本发明的第一方面的替代实施方式是一种液体辐射可固化树脂组合物,其相对于组合物的总重量包含:
- [0058] (a) 约 50 至约 80 重量%的环氧组分,进一步包含:
- [0059] 脂环族环氧,和
- [0060] 具有芳族缩水甘油醚基团的环氧;
- [0061] (b) 5 至 30 重量%的氧杂环丁烷;
- [0062] (c) (甲基)丙烯酸酯组分;
- [0063] (d) 阳离子光引发剂;和
- [0064] (e) 自由基光引发剂;
- [0065] 其中脂环族环氧组分与具有芳族缩水甘油醚基团的环氧组分与氧杂环丁烷的比率为 1.5 : 1 : 1 至 5 : 2 : 1;
- [0066] 其中液体辐射可固化树脂组合物基本上不含多元醇;
- [0067] 其中液体辐射可固化树脂组合物基本上不含稳定剂;且其中液体辐射可固化树脂组合物在 30°C 下具有 75 与 200cps 之间的粘度。
- [0068] 要求保护的本发明的第二方面是一种用于形成牙对准器模具的方法,其包括:
- [0069] (1) 放置液体辐射可固化树脂组合物的第一液体层,从而形成表面,其中液体辐射可固化树脂组合物如权利要求 3 中所定义;
- [0070] (2) 使第一液体层以成像方式暴露于光化辐射以形成成像截面,其中辐射具有足够强度以使得暴露区域中的第一液体层基本上固化,从而形成第一固化层;
- [0071] (3) 在与表面基本上正交且远离表面的方向上降低第一固化层,从而使得无需再涂操作即可使一层新的液体辐射可固化树脂组合物在第一固化层上自由流动;
- [0072] (4) 使来自步骤 (3) 的该新层以成像方式暴露于光化辐射以形成另一成像截面,其中辐射具有足够强度以使得暴露区域中的新层基本上固化且致使粘附于第一固化层;以及
- [0073] (5) 重复步骤 (3) 和 (4) 足够的次数以构建牙对准器模具。
- [0074] 要求保护的本发明的第二方面的替代实施方式是要求保护的本发明的第二方面的方法,其还包括以下步骤:
- [0075] (6) 在牙对准器模具上真空形成热塑性片材以形成牙对准器。
- [0076] 要求保护的本发明的第三方面是通过根据要求保护的本发明的第二方面的方法

制造的牙对准器模具。

发明内容

[0077] 要求保护的本发明的一个实施方式是一种液体辐射可固化树脂组合物，其相对于组合物的总重量包含：

[0078] (a) 约 50 至约 80 重量%的环氧，其进一步包含：

[0079] 脂环族环氧组分，和

[0080] 具有芳族缩水甘油醚基团的环氧组分；

[0081] (b) 约 5 至约 30 重量%的氧杂环丁烷；

[0082] (c) (甲基)丙烯酸酯组分；

[0083] (d) 阳离子光引发剂；和

[0084] (e) 自由基光引发剂；

[0085] 其中至少 25 重量%的环氧是脂环族环氧组分；和

[0086] 其中树脂液体辐射可固化树脂组合物在 30°C 下具有约 75cps 与约 300cps 之间的粘度。

[0087] 要求保护的本发明的另一实施方式是一种液体辐射可固化树脂组合物，其相对于组合物的总重量包含：

[0088] (a) 约 50 至约 80 重量%的环氧组分，进一步包含：

[0089] 脂环族环氧，和

[0090] 具有芳族缩水甘油醚基团的环氧；

[0091] (b) 5 至 30 重量%的氧杂环丁烷；

[0092] (c) (甲基)丙烯酸酯组分；

[0093] (d) 阳离子光引发剂；和

[0094] (e) 自由基光引发剂；

[0095] 其中脂环族环氧组分与具有芳族缩水甘油醚基团的环氧组分与氧杂环丁烷的比率为 1.5 : 1 : 1 至 5 : 2 : 1；

[0096] 其中液体辐射可固化树脂组合物基本上不含多元醇；

[0097] 其中液体辐射可固化树脂组合物基本上不含稳定剂；且其中液体辐射可固化树脂组合物在 30°C 下具有 75 与 200cps 之间的粘度。

[0098] 要求保护的本发明的又一实施方式是一种液体辐射可固化树脂组合物，其相对于树脂组合物的总重量计基本上由以下组成：

[0099] (a) 约 50 至约 80 重量%的环氧组分，进一步包含：

[0100] 脂环族环氧，和

[0101] 具有芳族缩水甘油醚基团的环氧；

[0102] (b) 约 5 至约 30 重量%的氧杂环丁烷；

[0103] (c) 具有至少 4 个官能团的可自由基聚合的组分；

[0104] (d) 阳离子光引发剂；和

[0105] (e) 自由基光引发剂；

[0106] 其中以重量计相对于总的树脂组合物而言，脂环族环氧组分与具有芳族缩水甘油

醚基团的环氧组分与氧杂环丁烷组分的比率为 1.5 : 1 : 1 至 5 : 2 : 1。

[0107] 可阳离子聚合的组分

[0108] 根据一个实施方式,用于本发明的增材制造的液体辐射可固化树脂包含至少一种可阳离子聚合的组分;即经历由阳离子引发的聚合或在酸产生剂存在下聚合的组分。可阳离子聚合的组分可以是单体、低聚物、和/或聚合物,而且可以含有脂族、芳族、脂环族、芳基脂族、杂环部分及其任意组合。合适的环状醚化合物可包含环状醚基团作为侧基或形成脂环族或杂环状环系统的部分的基团。

[0109] 可阳离子聚合的组分选自:环状醚化合物、环状缩醛化合物、环状硫醚化合物、螺环原酸酯化合物、环状内酯化合物和乙烯基醚化合物,及其任意组合。

[0110] 合适的可阳离子聚合的组分包括环状醚化合物,诸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、螺环原酸酯化合物和乙烯基醚化合物。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-环氧基环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷甲酸酯、2-(3,4-环氧基环己基-5,5-螺-3,4-环氧基)-环己烷-1,4-二氧杂环己烷、双(3,4-环氧基环己基甲基)己二酸酯、乙烯基环己烯氧化物、4-乙烯基环氧基环己烷、乙烯基环己烯二氧化物、氧化苧烯、二氧化苧烯、双(3,4-环氧基-6-甲基环己基甲基)己二酸酯、3,4-环氧基-6-甲基环己基-3',4'-环氧基-6'-甲基环己烷甲酸酯、 ϵ -己内酯改性的 3,4-环氧基环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷甲酸酯、三甲基己内酯改性的 3,4-环氧基环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷甲酸酯、 β -甲基- δ -戊内酯改性的 3,4-环氧基环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷甲酸酯、亚甲基双(3,4-环氧基环己烷)、双环己基-3,3'-环氧化物、具有键-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-C(CH₃)₂-、-CBr₂-、-C(CBr₃)₂-、-C(CF₃)₂-、-C(CCl₃)₂-或-CH(C₆H₅)-的双(3,4-环氧基环己基)、二环戊二烯二环氧化物、乙二醇的二(3,4-环氧基环己基)醚、亚乙基双(3,4-环氧基环己烷甲酸酯)、环氧基六氢二辛基邻苯二甲酸酯、环氧基六氢邻苯二甲酸二-2-乙基己酯、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、脂族长链二元酸的二缩水甘油酯、脂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、环氧基丁基硬脂酸、环氧基辛基硬脂酸、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-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、二环戊烯基氧基乙基(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。

[0111] 可阳离子聚合的组分可任选地还含有多官能材料,包括树枝状聚合物,诸如具有环氧基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。树枝状聚合物可以含有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。

[0112] 在一个实施方式中,环氧化物是3,4-环氧基环己基甲基-3',4-环氧基环己烷甲酸酯(从Daicel Chemical可得的CELLOXIDE™ 2021P,或从Dow Chemical可得的CYRACURE™UVR-6105)、氢化双酚A-表氯醇基环氧树脂(从Momentive可得的EPON™1510)、1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚(从Momentive可得的HELOXY™107)、氢化双酚A二缩水甘油醚(从Momentive可得的EPON™825)、二环己基二环氧化物和纳米二氧化硅的混合物(以NANOPOX™可得)及其任意组合。

[0113] 上述可阳离子聚合的化合物可以单独使用或以两种或更多种组合使用。

[0114] 本发明人已惊讶地发现,使用以某种量和比率存在的大量某些可阳离子聚合的组分可以实现有利的粘度、粘度稳定性和尺寸稳定性。用于增材制造的液体辐射可固化树脂因此可包括合适量的可阳离子聚合的组分,例如在某些实施方式中,其量为树脂组合物的约40至约90重量%,在其它实施方式中,其量为树脂组合物的约50至约85重量%,在另外的其它实施方式中,其量为树脂组合物的约50至约80重量%,在另外的其它实施方式中,其量为树脂组合物的约60至约85重量%,且在另外的其它实施方式中,其量为树脂组合物的约65至约80重量%。

[0115] 在本发明的实施方式中,可阳离子聚合的组分进一步包含至少两种不同的环氧组分。在一个特定的实施方式中,可阳离子聚合的组分包括脂环族环氧,例如具有2个或2个以上环氧基的脂环族环氧。在另一个特定的实施方式中,可阳离子聚合的组分包括具有2个(二官能)或2个以上(多官能)环氧基的芳族缩水甘油醚基团的环氧。

[0116] 在又一个特定的实施方式中,可阳离子聚合的组分包括脂环族环氧组分和具有二官能或多官能芳族缩水甘油醚基团的环氧组分。本发明人已发现,对于牙对准器模具应用尤其重要的几种性能特征,诸如低粘度和杨氏模量,尤其在脂环族环氧占据树脂组合中存在的总环氧化物的大部分时得到增强。即,脂环族环氧组分相对于树脂组合中存在的环氧化物总量计以大于50重量%的量存在。出乎意料地,在对准器模具热固化之后发生这种情况,而玻璃化转变温度(Tg)并不受损。在一个尤其优选的实施方式中,脂环族环氧组分与具有芳族缩水甘油醚基团的环氧组分的比率在1:1至1.5:1之间。在另一个优选的实施方式中,脂环族环氧组分与具有芳族缩水甘油醚基团的环氧组分的比率至少为1.5:1。在另一个优选的实施方式中,此比率在1.5:1至2:1之间。在另一个优选的实施方式中,此比率为2.5:1至2:1。在另一个优选的实施方式中,此比率大于2.5:1。

[0117] 在本发明的其它实施方式中,可阳离子聚合的组分还包含氧杂环丁烷组分。在一个特定的实施方式中,可阳离子聚合的组分包括氧杂环丁烷,例如含有1个、2个或2个以上

氧杂环丁烷基团的氧杂环丁烷。本发明人已发现,氧杂环丁烷,尤其单官能团的氧杂环丁烷在浓度增加时倾向于减小配方的粘度。然而,它们也产生在对牙对准器模具进行热后加工之后显著减小杨氏模量和 Tg 的更具线性的网状物。因此,在一个实施方式中,氧杂环丁烷组分以占树脂组合物约 5 至约 30 重量%的合适量存在。在另一个实施方式中,氧杂环丁烷组分以占树脂组合物约 10 至约 25 重量%的量存在,且在又一个实施方式中,氧杂环丁烷组分以占树脂组合物 20 至约 30 重量%的量存在。

[0118] 在研发本文公开的树脂组合物期间,注意到只略微改变组分浓度和浓度比率即可实现通过液体固体成像方法实质上改变玻璃化转变温度 (Tg)、尺寸精确度、粘度、粘度稳定性、尺寸稳定性和长期机械强度中的一种或多种。具体来说,本发明人已惊讶地发现,当存在某种比率的前述可阳离子聚合的组分时,树脂组合物在湿气暴露后在粘度、粘度稳定性、固化后玻璃化转变温度 (Tg)、尺寸稳定性和长期机械强度方面展现出优越的性能。这些特性在立体光刻应用中尤其重要,其中使用由液体辐射可固化树脂制成的成品部件来制造例如牙对准器。当脂环族环氧与含有芳族缩水甘油醚基团的环氧与氧杂环丁烷的比率为 1.5 : 1 : 1 至 5 : 2 : 1 时,树脂在这些应用中的优越性能尤为显著。考虑到含有高含量具有键合酯基的脂环族环氧和氧杂环丁烷的树脂组合物一般倾向于对水分极为敏感这一本领域公知的现象,这些结果的取得尤其令人惊讶。

[0119] 根据一个实施方式,用于增材制造的液体辐射可固化树脂组合物含有既可由自由基聚合又可阳离子聚合的组分。这种可聚合组分的一种例子是乙烯氧基化合物,例如选自间苯二甲酸双(4-乙烯氧基丁基)酯、偏苯三酸三(4-乙烯氧基丁基)酯和其组合中的一种。这种可聚合组分的其它例子包括在同一分子上含有丙烯酸酯基和环氧基、或丙烯酸酯基和氧杂环丁烷基团的那些组分。

[0120] 可自由基聚合的组分

[0121] 根据本发明的一个实施方式,用于本发明的增材制造的液体辐射可固化树脂包含至少一种可自由基聚合的组分,即经历通过自由基引发进行聚合的组分。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、或更多个可以通过自由基引发来聚合的官能团,可以含有脂族、芳族、脂环族、芳基脂族、杂环部分、或其任意组合。多官能材料的例子包括树枝状聚合物,诸如树形大分子、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;参见例如 US 2009/0093564 A1。树枝状聚合物可以含有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。

[0122] 可自由基聚合的组分的例子包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,诸如(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 4-丁基环己酯、丙烯酰基吗啉、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丁酯、(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、丙烯酸己内酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(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)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸硬脂酰基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酰基酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、单(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、单(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(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、二丙酮(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)丙烯酸丁基氨甲酰基乙酯、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-3,7-二甲基辛酯。

[0123] 多官能可自由基聚合的组分的例子包括具有(甲基)丙烯酰基的那些组分,诸如三羟甲基丙烷三(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、丙烯酸[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙基)氧基]乙基]-5-乙基-1,3-二氧杂环己烷-5-基]甲基酯;3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺环[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、二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸聚丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯、三(甲基)丙烯酸甘油酯、磷酸单-和二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸 C_7 至 C_{20} 烷基酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯二(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)丙烯酸二甲酯和任何前述单体的烷氧基化变体(例如,乙氧基化和/或丙氧基化),以及作为乙烯氧化物或丙烯氧化物与双酚A的加合物的二醇的二(甲基)丙烯酸酯、作为乙烯氧化物或丙烯氧化物与氢化双酚A的加合物的二醇的二(甲基)丙烯酸酯、作为与双酚A二缩水甘油醚、聚烷氧基化双酚A的二丙烯酸酯、和三乙二醇二乙烯基醚的(甲基)丙烯酸酯加合物的环氧基(甲基)丙烯酸酯、以及丙烯酸羟乙酯的加合物。

[0124] 根据一个实施方式,可自由基聚合的组分是多官能(甲基)丙烯酸酯。多官能(甲基)丙烯酸酯可包括所有甲基丙烯酰基、所有丙烯酰基或甲基丙烯酰基和丙烯酰基的任意组合。在一个实施方式中,可自由基聚合的组分选自由下列各项组成的群组: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、丙烯酸[2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙基)氧基]乙基]-5-乙基-1,3-二氧杂环己烷-5-基]甲基酯、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,及其任意组合。

[0125] 在一个优选的实施方式中,多官能(甲基)丙烯酸酯具有2个以上、更优选3个以上且更优选大于4个官能团。

[0126] 在另一个优选的实施方式中,可自由基聚合的组分独有地由单一的多官能(甲基)丙烯酸酯组分组成。在其它实施方式中,独有的可自由基聚合的组分是四官能基的,在

其它实施方式中,独有的可自由基聚合的组分是五官能基的,且在其它实施方式中,独有的可自由基聚合的组分是六官能基的。本发明人已惊讶地发现,使用具有 3 个以上官能团的单独多官能(甲基)丙烯酸酯在与本文描述的某些其它组分组合使用时能够在不显著损害相关液体辐射可固化树脂组合物的粘度和粘度稳定性的情况下实现良好的生坯强度。

[0127] 在另一个实施方式中,可自由基聚合的组分选自: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、丙烯酸 [2-[1,1-二甲基-2-[(1-氧代烯丙基)氧基]乙基]-5-乙基-1,3-二氧杂环己烷-5-基]甲基酯、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,及其任意组合。

[0128] 在具体的实施方式中,用于本发明的增材制造的液体辐射可固化的树脂包括下列中的一种或多种: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,且更具体的是下列中的一种或多种: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。

[0129] 用于增材制造的液体辐射可固化树脂可包括任何合适量的可自由基聚合的组分,例如在某些实施方式中,其量高达树脂组合物的约 40 重量%,在某些实施方式中,其量为树脂组合物的约 2 至约 40 重量%,在其它实施方式中,其量为约 10 至约 40 重量%,且在其它实施方式中,其量为树脂组合物的约 10 至约 25 重量%。此外,在某些实施方式中,以重量计相对于总的树脂组合物而言,可自由基聚合的组分与可阳离子聚合的组分的比率为约 1 : 3 至约 1 : 5,在其它实施方式中为约 1 : 5 至约 1 : 7,且在其它实施方式中为 1 : 7 至约 1 : 10。

[0130] 羟基官能团组分

[0131] 用于增材制造的大部分已知液体辐射可固化树脂组合物使用羟基官能团化合物来增强由树脂组合物制成的部件的特性。先前在美国专利 No. 7183040 中已声称在液体辐射可固化树脂组合物中不需要不具有其它可阳离子聚合的官能团(如环氧基、氧杂环丁烷基或丙烯酸酯基)的羟基官能团化合物来通过立体光刻获得具有优良机械特性的部件。

[0132] 现在本发明人已惊讶地发现,在与上述量和比率的可阳离子固化的组分结合时,基本上不存在羟基官能团化合物(包括多元醇)实际上显著地改进了在立体光刻应用中所期望的特性,其中由液体辐射可固化树脂制成的成品部件最佳适合用作制造牙对准器的模具。如前文提到,与化学技术领域不可预测的性质一致,比率和/或组成量的微妙变化即可导致固化组分特性的剧烈差异。本发明人已惊讶地发现,当脂环族环氧与含有芳族缩水甘油醚基团的环氧与氧杂环丁烷的比率为 1.5 : 1 : 1 至 5 : 2 : 1 时,基本上不含羟基官能团化合物的液体辐射可固化树脂组合物呈现尤其适合所述应用的性能特征。在配制所述树脂组合物中,本发明人已满足了长期存在但尚未解决的需要,即使用液体辐射可固化树脂组合物通过立体光刻来生产具有足够低粘度和高粘度稳定性从而避免需要再涂布操作的牙对准器模具,同时为成品部件提供理想地适合牙对准器模具制造应用的机械特性基础。特别令人惊讶的是,基本上不含多元醇的本发明的液体辐射可固化树脂组合物相对于具有所述多元醇的可相比的已知现有技术树脂呈现出改进的尺寸稳定性和热稳定性。已发现,在本发明的液体辐射可固化树脂组合物中包括多元醇倾向于使液体辐射可固化树脂

组合物以及由树脂形成的固化部件的有利特性变差,这些特性包括但并非必然局限于:硬度、Tg 和水解稳定性。因此,在一个优选的实施方式中,树脂组合物包含小于 5% 的多元醇、更优选小于 4% 的多元醇、甚至更优选小于 3% 的多元醇、甚至更优选小于 2% 的多元醇、甚至更优选小于 1% 的多元醇、甚至更优选小于 0.5% 的多元醇和最优选小于 0.2% 的多元醇(本文中被认为是“基本上不含”多元醇)。

[0133] 尽管如此,在本发明的其它方面,树脂组合物可以含有羟基官能团组分。可用在本发明中的含羟基材料可以是羟基官能度至少为 1 的任何合适的有机材料。如果存在,材料优选地基本上不含干扰固化反应或热不稳定或光解不稳定的任何基团。

[0134] 如果存在,任何羟基都可以用于特定目的。如果存在,含羟基材料优选地含有一种或多种一级或二级脂族羟基。羟基可位于分子内部或末端。可以使用单体、低聚物或聚合物。羟基当量,即数均分子量除以羟基数,优选地在 31 至 5000 的范围内。

[0135] 羟基官能度为 1 的含羟基材料的代表性例子包括烷醇、聚氧亚烷基二醇的单烷基醚、烷二醇的单烷基醚等及其组合。

[0136] 单体多羟基有机材料的代表性例子包括烷二醇和芳基烷二醇和多元醇,诸如 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-1,2,3-十六烷三醇、2-羟甲基四氢吡喃-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-1,2-环辛二醇、1,16-十六烷二醇、3,6-二硫杂-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,及其组合。

[0137] 低聚和聚合含羟基材料的代表性例子包括分子量为约 200 至约 10,000 的聚氧乙二醇和聚氧丙二醇及三醇;不同分子量的聚四亚甲基二醇;聚(氧乙烯-氧丁烯)随机或嵌段共聚物;由乙酸乙烯酯共聚物、含有侧接羟基的聚乙烯基缩醛树脂水解或部分水解形成的含有侧接羟基的共聚物;羟基封端的聚酯和羟基封端的聚内酯;羟基官能化的聚烷二烯,诸如聚丁二烯;脂族聚碳酸酯多元醇,诸如脂族聚碳酸酯二醇;和羟基封端的聚醚,及其组合。

[0138] 如果存在,优选的含羟基单体包括 1,4-环己烷二甲醇和脂族与脂环族单羟基烷醇。所述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团单体。聚醚多元醇的优选例子是具有各种分子量的聚丙二醇和甘油丙氧基化物-B-乙氧基化物三醇。如果存在,尤其优选的是以各种分子量可用的直链或支链聚四氢吡喃聚醚多元醇,分子量诸如在 150 至 4000g/mol 范围内、优选地在 150 至 1500g/mol 范围内、更优选地在 150 至 750g/mol 范围内。

[0139] 如果存在,树脂组合物相对于树脂组合物的总重量计优选地包含至多 10 重量%的一种或多种非可自由基聚合的羟基官能团化合物,更优选至多 5 重量%,且最优选至多 2 重量%。

[0140] 在实施方式中,用于本发明的增材制造的液体辐射可固化树脂包括光引发系统。光引发系统可包括自由基光引发剂或阳离子光引发剂。根据一个实施方式,液体辐射可固

化树脂组合物包括含有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的光引发系统。另外,光引发系统可包括在同一分子中含有自由基引发功能和阳离子引发功能的光引发剂。光引发剂是一种由于光的作用或光的作用与致敏染料的电子激发之间的协同作用发生化学变化而产生自由基、酸和碱中的至少一种的化合物。

[0141] 阳离子光引发剂

[0142] 根据一个实施方式,液体辐射可固化树脂组合物包括阳离子光引发剂。阳离子光引发剂发通过光照射来引发阳离子开环聚合。

[0143] 在一个实施方式中,可以使用任何合适的阳离子光引发剂,例如具有选自以下的阳离子的那些阳离子光引发剂:鎊盐、卤鎊盐、氧碘盐 (iodosyl salt)、硒盐、铊盐、氧化铊盐、重氮盐、茂金属盐、异喹啉氮鎊盐、磷盐、砷盐、卓鎊盐 (tropylium salt)、二烷基苯甲酰甲基铊盐、噻喃铁盐 (thiopyrilium salt)、二芳基碘鎊盐、三芳基铊盐、二茂铁、二(环戊二烯基铁)芳烃盐化合物和吡啶鎊盐,及其任意组合。

[0144] 在另一个实施方式中,阳离子光引发剂的阳离子选自:芳族重氮盐、芳族铊盐、芳族碘鎊盐、基于茂金属的化合物、芳族磷盐,及其任意组合。在另一个实施方式中,阳离子是聚合铊盐,诸如在 US5380923 或 US5047568 中,或其它含芳族杂原子的阳离子和萘基-铊盐,诸如在 US7611817、US7230122、US2011/0039205、US2009/0182172、US7678528、EP2308865、W02010046240 或 EP2218715 中公开的。在另一个实施方式中,阳离子光引发剂选自三芳基铊盐、二芳基碘鎊盐和基于茂金属的化合物,及其任意组合。鎊盐(例如碘鎊盐和铊盐)和二茂铁盐具有通常更热稳定的优势。

[0145] 在一个特定的实施方式中,阳离子光引发剂具有选自以下的阴离子: BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 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(3,5-二氟-4-烷氧基苯基)硼酸盐、四(2,3,5,6-四氟-4-烷氧基苯基)硼酸盐、全氟烷基磺酸盐、三[(全氟烷基)磺酰基]甲基化物、双[(全氟烷基)磺酰基]酰亚胺、全氟烷基磷酸盐、三(全氟烷基)三氟磷酸盐、双(全氟烷基)四氟磷酸盐、三(五氟乙基)三氟磷酸盐以及 $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Br}_6)^-$ 、 $(\text{CH}_6\text{B}_{11}\text{Cl}_6)^-$ 和其它卤化碳硼烷阴离子。

[0146] 关于其它鎊盐引发剂和/或茂金属盐的概述可见于“UV Curing, Science and Technology”,(编者, 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。

[0147] 在一个实施方式中,阳离子光引发剂具有选自芳族铊盐、芳族碘鎊盐和基于茂金属的化合物的阳离子和至少一个选自 SbF_6^- 、 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、全氟烷基磺酸盐、全氟烷基磷酸盐、三[(全氟烷基)磺酰基]甲基化物和 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]^-$ 的阴离子。

[0148] 适合在无敏化剂的情况下在 300-475nm 下、特别是在 365nm UV 光下固化的阳离子光引发剂的例子包括 4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯硫基]苯基双(4-氟苯基)六氟铊酸铊、4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯硫基]苯基双(4-氟苯基)四(五氟苯基)硼酸铊、4-[4-(3-氯苯甲酰基)苯硫基]苯基双(4-氟苯基)四(3,5-二氟-4-甲氧基苯基)硼酸铊、4-[4-(3-氯

苯甲酰基)苯硫基]苯基双(4-氟苯基)四(2,3,5,6-四氟-4-甲氧基苯基)硼酸铈、三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)四(五氟苯基)硼酸铈(来自BASF的Irgacure® PAG 290)、三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)三[(三氟甲基)磺酰基]甲基化铈(来自BASF的Irgacure® GSID 26-1)、三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)六氟磷酸铈(来自BASF的Irgacure® 270)和从San-Apro Ltd. 可得的HS-1。

[0149] 优选的阳离子光引发剂包括单独或混合物形式的:双[4-二苯基铈苯基]硫醚双六氟锑酸盐;硫代苯氧基苯基六氟锑酸铈(从Chitec可得的Chivacure 1176)、三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)四(五氟苯基)硼酸铈(从BASF可得的Irgacure® PAG 290)、三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)三[(三氟甲基)磺酰基]甲基化铈(从BASF可得的Irgacure® GSID 26-1)和三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)六氟磷酸铈(从BASF可得的Irgacure® 270)、[4-(1-甲基乙基)苯基](4-甲基苯基)四(五氟苯基)硼酸碘鎓(从Rhodia可得的Rhodorsil 2074)、4-[4-(2-氯苯甲酰基)苯硫基]苯基双(4-氟苯基)六氟锑酸铈(从Adeka可得的SP-172)、来自Adeka的SP-300和具有阴离子 $(PF_{6-m}(C_nF_{2n+1})_m)^-$ (其中m是1至5的整数且n是1至4的整数)的芳族铈盐(从San-Apro Ltd. 可得的CPI-200K或CPI-200S,它们是单价铈盐,从San-Apro Ltd. 可得的TK-1或从San-Apro Ltd. 可得的HS-1)。

[0150] 液体辐射可固化树脂组合物可包括任何合适量的阳离子光引发剂,例如在某些实施方式中,其量最高达树脂组合物的约10重量%,在某些实施方式中,最高达树脂组合物的约5重量%,且在其它实施方式中为树脂组合物的约2%至约10重量%,且在其它实施方式中为树脂组合物的约0.1%至约5重量%。在另一个实施方式中,阳离子光引发剂的量为总树脂组合物的约0.2重量%至约4重量%,且在其它实施方式中为约0.5重量%至约3重量%。在一个实施方式中,以上范围特别适合用于环氧单体。

[0151] 在一些实施方式中,视用于固化液体辐射可固化树脂的光的波长而定,有利的是液体辐射可固化树脂组合物包括光敏剂。术语“光敏剂”用来指的是增加光引发的聚合的速率或改变发生聚合时的波长的任何物质;参考G. Odian的教科书,Principles of Polymerization,第3版,1991年,第222页。多种化合物都可以用作光敏剂,包括杂环和稠环芳族烃、有机染料、和芳族酮。光敏剂的例子包括选自下列的那些光敏剂:甲酮、氧杂蒽酮、茛甲醇、蒽、茛、茛、醌、氧杂蒽酮、噻吨酮、苯甲酰基酯、二苯甲酮,及其任意组合。光敏剂的具体例子包括选自下列的那些光敏剂:[4-[(4-甲基苯基)硫基]苯基]苯基-甲酮、异丙基-9H-噻吨-9-酮、1-茛甲醇、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、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、噻吨酮和氧杂蒽酮、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、苯甲酰基甲酸甲酯(来自BASF的Darocur MBF)、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯(来自Chitec的Chivacure OMB)、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫(来自Chitec的Chivacure BMS)、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮(来自Chitec的Chivacure EMK),及其任意组合。

[0152] 新颖的混合物还可以含有多种光引发剂来更好地利用UV光源,这些光引发剂对

具有不同波长的发射线辐射具有不同敏感性。在立体光刻技术领域熟知使用对发射线辐射具有不同敏感性的已知光引发剂,而且可以根据例如 351nm、355nm、365nm、385nm 和 405nm 的辐射源来选择。在此上下文中,有利的是这样来选择各种光引发剂,而且以一定浓度来使用以使得由所用的发射线产生相同的光学吸收。

[0153] 液体辐射可固化树脂组合物可包括任何合适的光敏剂,例如在某些实施方式中,其量最高达树脂组合物的约 10 重量%,在某些实施方式中,最高达树脂组合物的约 5 重量%,且在其它实施方式中为树脂组合物的约 0.05% 至约 2 重量%。

[0154] 其它阳离子光引发剂和光敏剂

[0155] 根据一个实施方式,用于增材制造的液体辐射可固化树脂除了 R 取代的芳族硫醚三芳基四(五氟苯基)硼酸铯阳离子光引发剂以外还包括阳离子光引发剂。可以使用任何合适的阳离子光引发剂,例如选自下列的那些阳离子光引发剂:鎇盐、卤鎇盐、氧碘盐、硒盐、铈盐、氧化铈盐、重氮盐、茂金属盐、异喹啉氮鎇盐、磷盐、砷盐、卓鎇盐、二烷基苯甲酰甲基铈盐、噻喃铁盐、二芳基碘鎇盐、三芳基铈盐、铈酸铈盐、二茂铁、二(环戊二烯基铁)芳烃盐化合物和吡啶鎇盐,及其任意组合。鎇盐(例如碘鎇盐、铈盐和二茂铁)具有热稳定的优势。因此,在撤除照射光之后,任何残留的光引发剂都不继续固化。阳离子光引发剂提供的优势是对环境中存在的氧气不敏感。

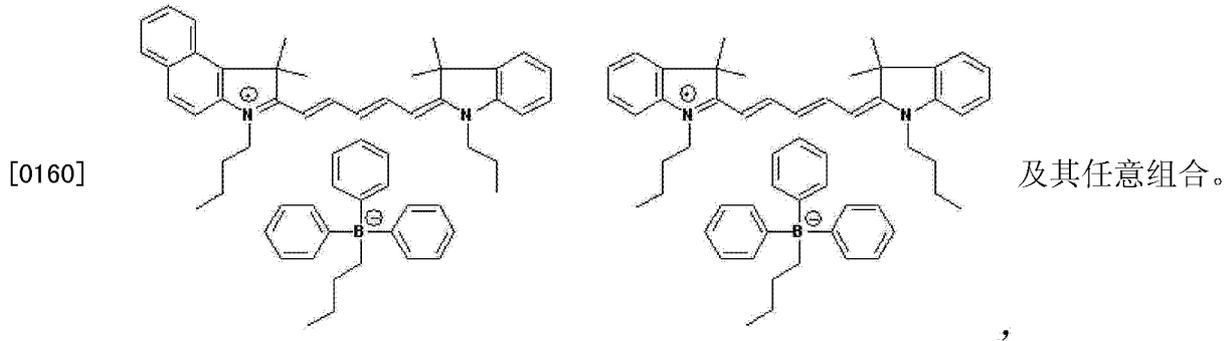
[0156] 阳离子光引发剂的优选混合物包括下列各项的混合物:双[4-二苯基铈苯基]硫醚双六氟铈酸盐;硫代苯氧基苯基六氟铈酸铈(从 Chitec 可得的 Chivacure1176);三(4-(4-乙酰基苯基)苯硫基)四(五氟苯基)硼酸铈(从 Ciba/BASF 可得的 Irgacure PAG-290 或 GSID4480-1)、[4-(1-甲基乙基)苯基](4-甲基苯基)-四(五氟苯基)硼酸碘鎇(从 Rhodia 可得的 Rhodorsil2074)、4-[4-(2-氯苯甲酰基)苯硫基]苯基双(4-氟苯基)六氟铈酸铈(以 SP-172 可得)和 SP-300(两种都来自 Adeka)。

[0157] 在一些实施方式中,有利的是用于增材制造的液体辐射可固化树脂包括光敏剂。术语“光敏剂”用来指的是增加光引发的聚合的速率或改变发生聚合时的波长的任何物质;参考 G. Odian 的教科书,Principles of Polymerization,第 3 版,1991 年,第 222 页。光敏剂的例子包括选自下列的那些光敏剂:甲酮、氧杂蒽酮、茺甲醇、蒽、茺、茺、醌、氧杂蒽酮、噻吨酮、苯甲酰基酯、二苯甲酮,及其任意组合。光敏剂的具体例子包括选自下列的那些光敏剂:[4-[(4-甲基苯基)硫基]苯基]苯基-甲酮、异丙基-9H-噻吨-9-酮、1-茺甲醇、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、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、噻吨酮和氧杂蒽酮、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、苯甲酰基甲酸甲酯、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮,及其任意组合。

[0158] 另外,光敏剂与光引发剂组合适用于影响以 300 至 475nm 波长范围内发射的 LED 光源进行固化。合适光敏剂的例子包括:蒽醌,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,噻吨酮和氧杂蒽酮,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,苯甲酰基甲酸甲酯(来自 Ciba 的 Darocur MBF)、

2- 苯甲酰基苯甲酸甲酯 (来自 Chitec 的 Chivacure OMB)、4- 苯甲酰基 -4' - 甲基二苯硫 (来自 Chitec 的 Chivacure BMS)、4,4' - 双 (二乙氨基) 二苯甲酮 (来自 Chitec 的 Chivacure EMK)。

[0159] 在一个实施方式中,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,或者光敏剂是



[0161] 用于增材制造的液体辐射可固化树脂可包括任何合适量的光敏剂,例如在某些实施方式中,其量最高达树脂组合物的约 10 重量%,在某些实施方式中,最高达树脂组合物的约 5 重量%,且在其它实施方式中为树脂组合物的约 0.05% 至约 2 重量%。

[0162] 在采用光敏剂时,可以使用在较短波长下吸收的其它光引发剂。这些光引发剂的例子包括:二苯甲酮,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,以及 1- 羟基苯基酮,诸如 1- 羟基环己基苯基酮、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- 丙酮和 4- 异丙基苯基 (1- 羟基异丙基) 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)。这些光引发剂在和光敏剂组合使用时适合用于在约 100nm 至约 300nm 的波长下发光的 LED 光源。

[0163] 可以使用光敏剂或共引发剂来改进阳离子光引发剂的活性。这是为了增加光引发的聚合的速率或改变发生聚合时的波长。与上述阳离子光引发剂组合使用的敏化剂不受特别限制。可以使用多种化合物作为光敏剂,包括杂环和稠环芳族烃、有机染料和芳族酮。敏化剂的例子包括由 J. V. Crivello 在 *Advances in Polymer Science*, 62, 1 (1984) 中和由 J. V. Crivello 与 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*; [P. K. T. Oldring 编], SITA Technology Ltd, London, 1991 中公开的化合物。具体例子包括聚芳族烃和其衍生物,诸如蒽、芘、茈和其衍生物、噻吨酮、 α - 羟烷基苯酮、4- 苯甲酰基 -4' - 甲基二苯硫醚、吖啶橙 (acridine orange) 和苯并黄素 (benzoflavin)。

[0164] 用于增材制造的液体辐射可固化树脂可包括任何合适量的其它阳离子光引发剂或光敏剂,例如在某些实施方式中,其量为树脂组合物的 0.1 至 10 重量%,在某些实施方式中为树脂组合物的约 1 至约 8 重量%,且在其它实施方式中为树脂组合物的约 2 至约 6 重量%。在一个实施方式中,上述范围特别适合用于环氧单体。

[0165] 根据一个实施方式,用于增材制造的液体辐射可固化树脂包括一种光引发系统,它是具有阳离子引发功能和自由基引发功能的光引发剂。

[0166] 自由基光引发剂

[0167] 自由基光引发剂典型地分成通过裂解形成自由基的光引发剂（称为“Norrish I 型”）和通过氢抽取形成自由基的光引发剂（称为“Norrish II 型”）。Norrish II 型光引发剂需要氢供体充当自由基来源。因为引发是基于双分子反应，所以 Norrish II 型光引发剂通常比基于单分子形成自由基的 Norrish I 型光引发剂慢。另一方面，Norrish II 型光引发剂在近 UV 光谱区中具有更好的光学吸收特性。在如醇、胺或硫醇等的氢供体存在下光解芳族酮（诸如二苯甲酮、噻吨酮、苯偶酰和醌类）导致形成由羰基化合物的自由基（羰基型自由基）和衍生自氢供体的另一个自由基。通常由氢供体产生的自由基引发乙烯基单体的光聚合。羰基自由基通常由于空间位阻和非成对电子离域而对乙烯基单体不具有反应性。

[0168] 为了成功地配制用于增材制造的液体辐射可固化树脂，有必要检查树脂组合物中存在的光引发剂的波长敏感性来确定它们是否由为提供固化光所选择的 LED 光活化。

[0169] 根据一个实施方式，用于增材制造的液体辐射可固化树脂包括至少一种自由基光引发剂，例如选自下列的那些自由基光引发剂：苯甲酰基氧化膦、芳基酮、二苯甲酮、羟基化酮、1-羟基苯基酮、缩酮、茂金属，及其任意组合。

[0170] 在一个实施方式中，用于增材制造的液体辐射可固化树脂包括至少一种选自下列的自由基光引发剂：2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦和 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-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙酮-1,2-苯甲基-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-苯甲基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮和 4,4'-双(N,N'-二甲基氨基)二苯甲酮(米氏酮, Michler's ketone)、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)酮、低聚-[2-羟基-2-甲基-1-[4-(1-甲基乙烯基)苯基]丙酮]、樟脑醌、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、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。

[0171] 对于在 300-475nm 波长范围内发射的 LED 光源来说，尤其是在 365nm、390nm 或 395nm 发射的那些 LED 光源来说，在此区域内吸收的合适自由基光引发剂的例子包括：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-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙酮-1（来自 Ciba 的 Irgacure 907）、2-苯甲基-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-苯甲基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮（来自 Ciba 的 Irgacure 379）、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫（来自 Chitec 的 Chivacure BMS）、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮（来自 Chitec 的 Chivacure EMK）和 4,4'-双(N,N'-二甲基氨基)二苯甲酮（米氏酮）。它们的混合物也合适。

[0172] 另外，光敏剂适合结合光引发剂来实现用在此波长范围内发射的 LED 光源进行固化。合适光敏剂的例子包括：葱醌，诸如 2-甲基葱醌、2-乙基葱醌、2-叔丁基葱醌、1-氯葱

醌和 2-戊基蒽醌,噻吨酮和氧杂蒽酮,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、苯甲酰基甲酸甲酯(来自 Ciba 的 Darocur MBF)、2-苯甲酰基苯甲酸甲酯(来自 Chitec 的 Chivacure OMB)、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫(来自 Chitec 的 Chivacure BMS)、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮(来自 Chitec 的 Chivacure EMK)。

[0173] LED UV 光源可能设计成发射更短波长的光。对于在约 100 至约 300nm 波长下发射的 LED 光源来说,有利的是采用光敏剂和光引发剂。当配方中存在如前文列出的那些光敏剂时,可以使用在较短波长下吸收的其它光引发剂。所述光引发剂的例子包括:二苯甲酮,诸如二苯甲酮、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-羟基苯基酮,诸如 1-羟基环己基苯基酮、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-丙酮和 4-异丙基苯基(1-羟基异丙基)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)。

[0174] LED 光源也可以设计成发射可见光。对于发射波长在约 475nm 与约 900nm 之间的光的 LED 光源来说,合适的自由基光引发剂的例子包括:樟脑醌、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮(来自 Chitec 的 Chivacure EMK)、4,4'-双(N,N'-二甲基氨基)二苯甲酮(米氏酮)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦(“BAPO”或来自 Ciba 的 Irgacure 819)、茂金属,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-Nu470、H-Nu-535、H-Nu-635、H-Nu-Blue-640 和 H-Nu-Blue-660。

[0175] 在要求保护的本发明的一个实施方式中,LED 发射的光是 UVA 辐射,这是波长在约 320 与约 400nm 之间的辐射。在要求保护的本发明的一个实施方式中,LED 发射的光是 UVB 辐射,这是波长在约 280 与约 320nm 之间的辐射。在要求保护的本发明的一个实施方式中,LED 发射的光是 UVC 辐射,这是波长在约 100 与约 280nm 之间的辐射。

[0176] 用于增材制造的液体辐射可固化树脂可包括任何合适量的自由基光引发剂,例如在某些实施方式中,其量最高达树脂组合物的约 10 重量%,在某些实施方式中为树脂组合物的约 0.1 至约 10 重量%,且在其它实施方式中为树脂组合物的约 1 至约 6 重量%。

[0177] 稳定剂

[0178] 经常向树脂组合物中添加稳定剂来防止粘度增长,例如在固体成像过程中使用期间的粘度增长。适用的稳定剂包括美国专利 No. 5,665,792 中所述的那些稳定剂,整个内容以引用的方式结合于此。本发明人已惊讶地发现,在以根据本发明的实施方式列出的规定浓度和比率使用特定试剂时,不需要存在另外的稳定剂来防止长期的粘度增长。因此,在一个优选的实施方式中,树脂组合物包含小于 3% 的稳定剂、更优选小于 2% 的稳定剂、甚至更优选小于 1% 的稳定剂、甚至更优选小于 0.5% 的稳定剂、甚至更优选小于 0.1% 的稳定剂、甚至更优选小于 0.5% 的稳定剂,且最优选小于 0.03% 的稳定剂(本文中被称为“基本上不含”稳定剂)。

[0179] 尽管如此,在本发明的其它方面,树脂组合物可以含有稳定剂。如果存在,所述稳定剂通常是 IA 族和 IIA 族金属的羧酸盐。这些盐的最优选例子是碳酸氢钠、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并非优选。如果存在,对于本发明的配方来说,优选的是占树脂组合物的 15 ~ 23% 的碳酸钠溶液,推荐量是相对于树脂组合物 0.05

至 3.0 重量%、更优选 0.05 至 1.0 重量%、更优选 0.1 至 0.5 重量%。替代的稳定剂包括聚乙烯吡咯烷酮和聚丙烯腈。

[0180] 其它组分

[0181] 其它可能的添加剂包括染料、颜料、滑石粉、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、硅酸盐矿物质、硅藻土、硅砂、硅粉、氧化钛、铝粉、青铜粉、锌粉、铜粉、铅粉、金粉、银尘、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、中空玻璃珠、金属氧化物和钛酸钾晶须)、抗氧化剂、湿润剂、用于自由基光引发剂的光敏剂、链转移剂、均化剂、消泡剂、表面活性剂等等。

[0182] 其它可能的添加剂包括无机填充剂。无机填充剂优选地包含二氧化硅 (SiO₂) 纳米粒子或微米粒子,或基本上以二氧化硅为基础(例如大于 80 重量%、更优选 90 重量%、更优选 95 重量%的二氧化硅)的纳米粒子或微米粒子。优选的二氧化硅纳米粒子是来自 Nanoresins 的 Nanopox 产品,诸如 Nanopox A610。这些二氧化硅微米粒子的合适例子是来自 AGC Chemicals 的 NP-30 和 NP-100、来自 Suncolor Corporation 的 SUNSPACER™04.X 和 0.4X ST-3。这些二氧化硅纳米粒子的例子是 SUNSPHERES™200nm,诸如 0.2 和 0.2-STP-10。关于二氧化硅粒子的进一步的例子请参考美国专利 6013714。然而,视二氧化硅纳米粒子或微米粒子的大小或其它特性而定,当向液体辐射可固化的树脂中加入某些二氧化硅纳米粒子或微米粒子时,液体辐射可固化的树脂的热稳定性可因二氧化硅的酸度而减小。

[0183] 用于本发明的增材制造的液体辐射可固化树脂组合物可另外包括一种或多种选自下列的添加剂:气泡破裂剂、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、树脂粒子、核-壳粒子冲击改性剂、可溶性聚合物和嵌段聚合物、有机填充剂、无机填充剂或有机-无机混合填充剂,其大小在约 8 纳米至约 50 微米范围内。如果存在,本发明优选地包含有限量的这些填充剂,因为它们可以增加相关的液体辐射可固化树脂组合物的粘度。

[0184] 要求保护的发明的第二方面是一种用于形成牙对准器模具的方法,其包括:

[0185] (1) 放置液体辐射可固化树脂组合物的第一液体层,从而形成表面,其中液体辐射可固化树脂组合物如权利要求 3 中所定义;

[0186] (2) 使第一液体层以成像方式暴露于光化辐射以形成成像截面,其中辐射具有足够强度以使得暴露区域中的第一液体层基本上固化,从而形成第一固化层;

[0187] (3) 在与表面基本上正交且远离表面的方向上降低第一固化层,从而使得无需再涂操作即可使一层新的液体辐射可固化树脂组合物在第一固化层上自由流动;

[0188] (4) 使来自步骤 (3) 的该新层以成像方式暴露于光化辐射以形成另一成像截面,其中辐射具有足够强度以使得暴露区域中的新层基本上固化且使得其粘附于第一固化层;以及

[0189] (5) 重复步骤 (3) 和 (4) 足够的次数以构建牙对准器模具。

[0190] 上文中,“暴露”指的是受光化辐射照射。

[0191] 要求保护的发明的第二方面的方法可另外包含一个步骤:

[0192] (6) 在三维牙对准器模具上真空形成热塑性片材以形成牙对准器。

[0193] 本发明的第二方面的方法可以如本文所述通过利用用于增材制造的液体辐射

可固化树脂组合物来进行。优选的是树脂在 30℃ 下测量时具有低于 300cps、更优选低于 250cps、甚至更优选低于 200cps 且最优选低于 150cps 的粘度。在另一个优选的实施方式中,树脂在 30℃ 下可具有低至 75cps 的粘度。用于固化液体层横截面的辐射可以是激光或 LED 光,在如前文所述的波长下和通过如前文所述的光源获得。另外,本发明的第二方面的方法中所用的低粘度树脂允许通过深浸来涂覆新层。即,在层固化以后,通过在与光化辐射源基本上正交且远离光化辐射源的方向上降低构建表面,从而使构建部件浸渍在未固化的液体树脂桶中来涂覆一层新的液体。浸渍后很短时间,液体树脂即可以由构建表面的正交向下距离决定的规定深度在之前固化的层上自由流动。本发明的树脂因此快速均衡,以便光化辐射可在深浸过程后立刻涂覆至新鲜层,而不需要再涂布刀片通过机械方式使液体光滑。另外,本发明的树脂避免了在再涂布步骤之后、但在暴露于光化辐射之前需要预程序化的“停留时间”或在导致额外树脂均衡的部件构建期间所包括的延迟。

[0194] 要求保护的本发明的第三方面是通过根据要求保护的本发明第二方面的方法制造的牙对准器模具。

[0195] 下列实施例进一步说明本发明,当然不应解释为以任何方式限制其范围。

实施例

[0196] 这些实施例说明用于本发明的增材制造的液体辐射可固化树脂的实施方式。表 1 描述用于本发明的实施例中所用的增材制造的液体辐射可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	供应商
Chivacure 1176	阳离子光引发剂	下列各项的混合物：双[4-二苯基硫苯基]硫醚双六氟锑酸盐；硫代苯氧基苯基六氟锑酸硫和碳酸丙二酯。	Chitec
EPON 825	可阳离子聚合的化合物	双酚 A 二缩水甘油醚	Momentive
Irgacure 184	自由基光引发剂	1-羟基-1-环己基苯基酮	BASF
Irganox 1035	稳定剂	硫代二亚乙基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)	BASF
Longnox 10	稳定剂	新戊烷四基 3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯	BASF
OXT-101	可阳离子聚合的化合物	3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇	Toagosei
PVP	稳定剂	聚乙烯吡咯烷酮	很多
SR-399LV, J	可自由基聚合的化合物	二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯	Sartomer
TERATHANE 1000	用于阳离子单体的链转移剂	聚(四亚甲基醚)二醇	Invista
Celoxide 2021P	可阳离子聚合的化合物	3,4-环氧基环己基甲基 3',4'-环氧基环己烷甲酸酯	Dicel
水	溶剂	一氧化二氢	很多

[0199] 实施例 1 至 6 和对比例 1 至 5

[0200] 根据本技术领域中的方法，通过采用不同量的脂环族环氧、二缩水甘油醚、单官能氧杂环丁烷、可自由基聚合的组分和光引发剂来制备用于增材制造的各种液体辐射可固化树脂。然后用减少量的脂环族环氧组分制备类似的树脂组合物。如下文详述，按照关于粘度、杨氏模量、T_g 和热处理后的 T_g、尺寸稳定性、水解稳定性和粘度稳定性的方法来测试这些样品。结果列在表 2 中。

[0201] 粘度

[0202] 由使用直径为 25mm 的 Z3/Q1 测量圆筒 (S/N 10571) 的 Anton Paar Rheoplus Rheometer (S/N 80325376) 来获取每种样品的粘度。温度设定为 30°C，剪切速率为 50s⁻¹。

旋转速度设定为 38.5min^{-1} 。测量容器是填充有 14.7 克样品（足够到主轴）的 H-Z3/SM 杯（直径为 27.110mm）。以毫帕·秒 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) 记录测量值,但在本文中被转换并报道为厘泊 (cps)。

[0203] 测量杨氏模量和断裂伸长率

[0204] 除了如本文中所述改变以外,根据 ASTM D638-10 测试样品。由 3D Systems, Inc. 制造的 Viper SLA 机器 (S/N 03FB0244 或 S/N 02FB0160) 将样品构建成总长度为 6.5 英寸、总宽度为 3/4 英寸 (0.75 英寸) 且总厚度为 1/8 英寸 (0.125 英寸) 的标准的在本技术领域中公认为 I 型“狗骨”形状。使样品在 23°C 下在 50% 相对湿度下适应 7 天。适应期超过在 ASTM 618-13 标准中所述的最小值以确保在混杂系统的阳离子固化中最大化地稳定。测量样品,然后使用具有 50% 伸长计 SN# 的 6500N 称重传感器 S/N# 放置在 Sintech 拉伸测试的 S/N 中。测试速度设定为 $5.1\text{mm}/\text{min}$,测试开始时的标称应变速率为 $0.1\text{mm}/\text{min}$ 。通过使用负荷伸长曲线的初始线性部分延伸并用对应于此直线上任何部分区段的应力差除以对应的应变差值来计算杨氏模量或弹性模量。在计算中使用样本的标距长度区段中的平均初始横截面面积用计算机来计算所有的弹性模量值。通过读取样本断裂点的伸长并用这个伸长除以初始的标距长度,再乘以 100 来计算断裂伸长率%。根据已知统计学方法计算标准偏差。

[0205] 测量玻璃化转变温度 (T_g) 和热固化后的玻璃化转变温度 (T_g , 固化)

[0206] 除非本文中注明为例外,则根据 ASTM E1640-04 通过动态机械分析 (Dynamic Mechanical Analysis) 来确定玻璃化转变温度 (T_g)。通过 3D Systems, Inc. 制造的 Viper SLA 机器 (S/N 03FB0244 或 S/N 02FB0160),使用单层曝光制造尺寸为长度 2.5 英寸、宽度 0.5 英寸且厚度 0.015 英寸的样品。然后把样品放置在后固化设备 (PCA) 中 30 分钟 (每侧 15 分钟)。然后把样品放置在型号 RSA G2、序列号 4020-0041 的动态机械分析仪 (DMA) 上。以 0.05% 的应变幅度机械振荡样品。以 $2.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率和 $6.2832\text{rad}/\text{s}$ 的角频率从 0°C 到 160°C 进行测试。沿由动态机械分析产生的曲线,储存模量存在两次快速降低 (且损耗模量存在两次快速增加)。第一次代表样品在立体光刻固化后的玻璃化转变温度 (由 $\tan \delta$ 曲线的峰值来计算)。用于 DMA 渐变的热量改变了材料的特性,导致储存模量第二次快速降低 (和损耗模量第二次快速增加)。这代表材料在进一步后热处理 (诸如在 100°C 或 140°C 下进行 6 小时热烘烤) 之后的玻璃化转变温度。由第二次 $\tan \delta$ 峰值来计算第二次玻璃转变。

[0207] 模具尺寸稳定性 - 在牙对准器制造方法的各个步骤中

[0208] 在尺寸稳定性的一次测试中,通过 3D Systems, Inc. 制造的 viper SLA 机器 (S/N 03FB0244 或 S/N 02FB0160) 将样品制造成如 ASTM D638-10 中所述的总长度为 6.5 英寸、总宽度为 3/4 英寸 (0.75 英寸) 且总厚度为 1/8 英寸 (0.125 英寸) 的标准的在本技术领域中公认为 I 型“狗骨”形状。如 ASTM 方法 D618-13 中所述,使样品在 23°C 和 50% RH 下适应至少 40 小时。使用卡尺测量样品的总长度、狭窄部分的宽度和厚度至最接近的 0.01mm 。然后对样品进行后处理,记录成每个单独结果,并在处理后再次测量。此尺寸稳定性测量值 (称为 $\Delta D_{\text{形成}}$) 代表已通过立体光刻方法固化、但在热处理之前的部件。

[0209] 为了模拟样品在真空形成方法 (其中针对模具做出对准器模具的形状) 后的尺寸稳定性,由 Viper SLA 机器将样品制成 3 英寸 (长度) \times 1 英寸 (宽度) \times 1/8 英寸 (厚

度)。如 ASTM 方法 D618-13 中所述,使样品在 23°C 和 50% RH 下适应至少 40 小时。使用卡尺测量样品的长度、宽度和厚度至最接近的 0.01mm。然后将样品放置在真空样板 (former) 中。将 0.8mm 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PETG) 热塑性片材加热到它的软化温度 121°C 以上 (理想的是约 150°C)。将 PETG 片材下降到样品上并真空形成 10 秒钟。然后从 PETG 片材除去样品,并在除去后立即测量它的尺寸。使样品冷却 2 小时,然后再次测量。此次测量值由符号 $\Delta D_{\text{真空}}$ 来表示。

[0210] 水解稳定性

[0211] 根据 ASTM D570-98,通过水浸测试模拟对固化部件长时间承受高湿度环境的能力的测量。由 Viper SLA 机器 (S/N 03FB0244 或 S/N 02FB0160) 将样品制成 3 英寸 (长度) × 1 英寸 (宽度) × 1/8 英寸 (厚度) 的尺寸。使样品在 50°C 烤炉中适应 24 小时,然后在干燥器中冷却,并称重到最接近的 0.001 克。然后将样品浸入蒸馏水中并在 23°C 下保持 24 小时。从水中除去样品并用干布擦掉,并立即再次称重至最接近的 0.001 克。由以下等式计算水增加%。

[0212]

$$\text{重量增加}\% = \frac{\text{湿重} - \text{适应后重量}}{\text{适应后重量}} \times 100$$

[0213] 粘度稳定性

[0214] 测量四十克的每种样品并放置在 50°C ± 2°C 烤炉中。以适当的间隔从烤炉中取出每种样品,然后在 2500rpm 的离心机中放置 1 分钟 (为了使可能发生的任何分离再混合)。在从离心机取下后,根据上文列出的粘度方法获取粘度测量值。然后再将样品放回烤炉中继续测试。以毫帕·秒 (mPa·s) 记录测量值,但在本文中被转换并报道为厘泊 (cps)。

[0215] 表 2

[0216] 以重量份列出各值

[0217]

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
CHIVACURE 1176	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
EPON 825	21	21	11	11	21	11
IRGACURE 184	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
OXT-101	7.75	10.95	24.2	7.75	9.75	13.25
SR 399	5.5	5.5	5.5	5.5	7.95	11
TERATHANE 1000						
CELLOXIDE 2021P	12.7	9.5	6.25	22.7	8.25	11.7
初始粘度	276.2	202.7	59.05	164.4	252.2	145
杨氏模量	2436	2444	1249.832	2554	2574	1966
标准偏差	182	199	800	310	219	260
断裂伸长率	0.025	0.037	0.033	0.032	0.026	0.027
标准偏差	0.012	0.008	0.013	0.007	0.002	0.017
Tg, ° C	55	58	49	55	43	45
Tg, 固化, ° C	107	90	55	110	110	90
ΔD <small>真空</small>	无数据	无数据	无数据	0.31	无数据	无数据
标准偏差	无数据	无数据	无数据	±.05%	无数据	无数据
水解稳定性	无数据	无数据	无数据	0.378	无数据	无数据
标准偏差	无数据	无数据	无数据	±.005%	无数据	无数据
粘度; 第 1 天	无数据	无数据	无数据	179	无数据	无数据
粘度; 第 6 天	无数据	无数据	无数据	160.1	无数据	无数据
粘度; 第 11 天	无数据	无数据	无数据	164.5	无数据	无数据
是否适合牙模具?	潜在地 适合	潜在地 适合	潜在地 适合	潜在地 适合	潜在地 适合	潜在地适 合

[0218] 表 2, 续

[0219] 以重量份列出各值

[0220]

组分 \ 配方	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
CHIVACURE 1176	1.65	1.65	1.65	1.90	2.01
EPON 825	21	21	21	24.01	
IRGACURE 184	1.4	1.4	1.4	1.61	2.90
OXT-101	14.2	7.7	11	8.93	5.31
SR 399	5.5	12	8.75	6.34	
TERATHANE 1000					6.45
CELLOXIDE 2021P	6.25	6.25	6.25	7.20	33.33

初始粘度	161.1	408.7	240.4	550	350
杨氏模量	1980	2275	2523	1895	1901
标准偏差	225	105.809	332	248	74.9
断裂伸长率	0.030	0.021	0.027	0.034	无数据
标准偏差	0.008	0.010	0.006	0.007	无数据
Tg, °C	55	55	55	55	58
Tg, 固化, °C	80	100	90	110	87
$\Delta D_{\text{真空}}$	无数据	无数据	无数据	无数据	0.40
标准偏差	无数据	无数据	无数据	无数据	±.02%
水解稳定性	无数据	无数据	无数据	无数据	0.831
标准偏差	无数据	无数据	无数据	无数据	±.033%
粘度 ;第 1 天	无数据	无数据	无数据	无数据	362
粘度 ;第 6 天	无数据	无数据	无数据	无数据	447.3
粘度 ;第 11 天	无数据	无数据	无数据	无数据	1482
是否适合牙模具?	不合适	不合适	不合适	不合适	不合适

[0221] 实施例 7-14

[0222] 根据本技术领域中的方法,通过采用不同量的已知粘度稳定剂来制备用于增材制造的各种液体辐射可固化树脂。只有实施例 7 不包括稳定剂组分。如上详述,在第 1 天、第 6 天和第 11 天之后,按照用于粘度稳定性的方法来测试这些样品。结果列在表 4 中。

[0223] 表 3

[0224] 以重量份列出各值

[0225]

组分	化学品	实 施 例 7	实 施 例 8	实 施 例 9	实 施 例 10
Chivacure 1176	在碳酸丙二酯中 50%的芳基 六氟锑酸铯阳离子引发剂	264	264	264	264
EPON 825	双酚 A 二缩水甘油醚	1762.1	1762.1	1762.1	1762.1
IRGACURE 184	a-羟基环己基苯基酮	224	224	224	224
OXT-101	3-羟甲基-3-乙基氧杂环丁烷	1252.8	1252.8	1252.8	1252.8
SR 399	二季戊四醇五丙烯酸酯	880	880	880	880
Celloxide 2021P	3,4-环氧基环己基甲基 3',4'- 环氧基环己烷甲酸酯	3622	3622	3622	3622
PVP	聚乙烯吡咯烷酮		0.0050	0.0050	0.0050
longnox 10	新戊烷四基 3,5-二-叔丁基- 4-羟基氢化肉桂酸酯			0.996	0.51
Irganox 1035	硫代二亚乙基双(3,5-二-叔 丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)				
水					

[0226] 表 3, 续

[0227] 以重量份列出各值

[0228]

组分	化学	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
Chivacure 1176	在碳酸丙二酯中 50% 的芳基六氟锑酸铊阳离子引发剂	264	264	264	264
EPON 825	双酚 A 二缩水甘油醚	1762.1	1762.1	1762.1	1762.1
IRGACURE 184	α -羟基环己基苯基酮	224	224	224	224
OXT-101	3-羟甲基-3-乙基氧杂环丁烷	1252.8	1252.8	1252.8	1252.8
SR 399	二季戊四醇五丙烯酸酯	880	880	880	880
CELLOXIDE 2021P	3,4-环氧基环己基甲基 3',4'-环氧基环己烷甲酸酯	3622	3622	3622	3622
PVP	聚乙烯吡咯烷酮	0.0050	0.0050	0.0050	0.0050
Longnox 10	新戊烷四基 3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯	0.03			
Irganox 1035	硫代二亚乙基双(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)		0.021	0.021	0.022
水	一氧化二氢			1.009	0.503

[0229] 表 4

[0230]

粘度稳定性 (cps)	对比例 5	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14
第 1 天	362	179	164	173	166	163	162	134	146
第 6 天	447.3	160.1	161.6	179	168.3	164.6	160.4	140.2	149.1
第 11 天	1482	164.5	167.6	180.1	167.2	162.9	162.7	144	152.5

[0231] 结果讨论

[0232] 实施例 1 至 6 表明对用作牙模具的适用性增加,因为它们呈现出了更有利的低初始粘度、杨氏模量、和 / 或热处理后的 T_g 的组合,而且真空形成具备可接受的稳定性特性的对准器。

[0233] 对比例 1 至 5 包含相对于脂环族环氧组分来说较大量的二缩水甘油醚,这通常导致对用于制造牙对准器模具的总体适用性减小。对比例 5 包括多元醇组分,而在初始粘度、尺寸稳定性、水解稳定性以及在暴露于高温后抵抗粘度随时间增加的能力方面显著不如不含多元醇的实施例 4。

[0234] 实施例 7 至 14 呈现高水平粘度稳定性,证实即使在 11 天以后在高温下的粘度增加仍极小。稳定性与对比例 5 的配方中的明显增加形成显著对比。存在的稳定剂的性质和量与不含稳定剂组分的本发明的实施例 7 相比对稳定量具有可以忽略的作用。因此,在本发明的实施方式中,对于促进在用作牙对准器制造行业中的模具的液体辐射树脂中需要的高水平粘度稳定性来说,不一定需要存在稳定剂组分。

[0235] 本文中提到的所有参考文献(包括出版物、专利申请和专利)都通过引用的方式结合于此,就像每篇参考文献单独并具体地通过引用的方式结合于此以及以整体方式在本文中陈述一样。

[0236] 除非本文另有指明,或与上下文明显矛盾,否则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成既包括单数又包括复数。除非另有声明,否则术语“包含”、“具有”、“包括”和“含有”应当被理解成开放性术语(即,意思是“包括,但不限于”)。除非本文另有指明,否则本文中数值范围的叙述仅仅用作此范围内每个单独数值的速记方法,而且每个单独数值都被并入说明书中,就像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。说明书中的任何语句都不应该被解释成表示对本发明的实施来说必要的任何未声明的要素。

[0237] 本文中描述了本发明的优选实施方式,包括发明人已知用来进行本发明的最佳方式。在阅读前述说明书的基础上,对那些优选实施方式的改动对于本领域普通技术人员来说将是明显的。本发明人期望本领域技术人员合适地采用这些改动,而且发明人预期本发明可以以除了本文中具体描述的方式以外的方式来实施。因此,只要适用法律允许,本发明包括对所附权利要求书中提到的主题进行的所有修改和等同物。此外,在所有可能的改动中,上文描述的要素的任何组合都涵盖在本发明中,除非本文另有指明,或与上下文明显矛盾。

[0238] 尽管前面参照具体实施方式详细描述了本发明,但本领域普通技术人员了解,对这些具体实施方式进行各种改动和修饰而不偏离本发明的精神和范围将是明显的。