



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2002133063/04, 10.12.2002

(24) Дата начала действия патента: 10.12.2002

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2004

(45) Опубликовано: 10.01.2005 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 6468711 A, 22.10.2002. RU 2127444 C1, 10.03.1999. US 6432607 A, 13.08.2002. US 6025114 A, 15.02.2000.

Адрес для переписки:

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., 5,
Московский гос.технический университет
им.Н.Э.Баумана (МГТУ им.Баумана)

(72) Автор(ы):

Любимов А.В. (RU),
Западинский Б.И. (RU),
Шиганов И.Н. (RU),
Малов И.Е. (RU),
Григорянц А.Г. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

Московский государственный технический
университет им. Н.Э. Баумана (RU)

(54) ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к фотополимеризующимся композициям на основе акриловых олигомеров и может быть использовано в лазерной стереолитографии. Описывается фотополимеризующаяся композиция для литографии с использованием света видимого диапазона, включающая акриловые олигомеры и иницирующую систему, причем в качестве акриловых олигомеров она содержит диакрилат гександиола или триакрилат триметилпропана и

этоксилированный диакрилат дифенилпропана, в качестве иницирующей системы – смесь Бенгальской розы с диметилэтаноломином в 1-винил-2-пирролидоне, и дополнительно – полиметилметакрилат. Предложенная композиция обладает достаточной фоточувствительностью для изготовления трехмерных изделий произвольной формы в условиях лазерной 3D-стереолитографии с использованием экономичных и малогабаритных лазеров с $\lambda=530$ нм. 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21), (22) Application: **2002133063/04, 10.12.2002**(24) Effective date for property rights: **10.12.2002**(43) Application published: **10.06.2004**(45) Date of publication: **10.01.2005 Бюл. № 1**

Mail address:

**105005, Moskva, 2-ja Baumanskaja ul., 5,
Moskovskij gos.tekhnicheskij universitet
im.N.Eh.Baumana (MGU im.Baumana)**

(72) Inventor(s):

**Ljubimov A.V. (RU),
Zapadinskij B.I. (RU),
Shiganov I.N. (RU),
Malov I.E. (RU),
Grigorjants A.G. (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Moskovskij gosudarstvennyj tekhnicheskij
universitet im. N.Eh. Baumana (RU)**

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION FOR VISIBLE-REGION LASER STEREO LITHOGRAPHY

(57) Abstract:

FIELD: polymer materials.

SUBSTANCE: invention provides photopolymerizable composition for lithography utilizing visible-region light comprising (i) acryl oligomers and (ii) initiating system, said acryl oligomers being hexanediol diacrylate or trimethylolpropane triacrylate and ethoxylated diphenylolpropane diacrylate and said initiating system being a mixture of Bengal rose with

dimethylethanolamine in 1-vinyl-2-pyrrolidone, and, additionally, (iii) polymethylmethacrylate. Composition possesses light sensitivity high enough to manufacture three-dimensional variably shaped articles under laser 3D-stereolithography conditions using inexpensive and small-size lasers with $\lambda=530$ nm.

EFFECT: expanded lithographic possibilities at lower cost.

2 tbl, 11 ex

RU 2 2 4 4 3 3 5 C 2

RU 2 2 4 4 3 3 5 C 2

Изобретение относится к фотополимеризующимся композициям на основе акриловых олигомеров и может быть использовано в лазерной стереолитографии.

В последние годы в высокотехнологических отраслях техники интенсивно развиваются методы формирования трехмерных объектов не путем удаления материала (точение, фрезерование, электроэрозионная обработка) или изменения формы заготовки (ковка, штамповка, прессовка), а путем послойного наращивания материала за счет изменения фазового состояния вещества в заданной области пространства. Фотохимические технологии основаны на эффекте локального изменения фазового состояния однородной среды (переход жидкость - твердое тело) в результате фотоинициированной в заданном объеме полимеризации.

Лазерная стереолитография включает создание компьютерного образа детали, его разбиение на тонкие слои, расчет траектории движения лазерного луча, заполняющего каждое сечение и последовательное воспроизведение соответствующих поперечных сечений на поверхности жидкой фотополимеризующейся композиции сфокусированным пучком инициирующего полимеризацию лазерного излучения.

В настоящее время во всем мире используется лазерная стереолитография с использованием лазеров УФ-диапазона, энергия кванта которых достаточна для разрыва химической связи в фотоинициаторе. Образующиеся свободные радикалы ведут цепную полимеризацию фотополимеризующейся композиции с образованием твердого полимера. Эти процессы широко применяются в современной технике - только в США объем оборота достигает 2,5 млрд. долларов. Однако лазеры УФ-диапазона обладают существенными недостатками: высоким энергопотреблением, сравнимым с металлообрабатывающими центрами, большими габаритами и известным вредным влиянием ультрафиолетового излучения на окружающую среду [Hagiwara T. Recent Progress of Photo-Resin For Rapid Prototyping, "Resin For Stereolithography". Macromolecular Symposia. 2001. 175. PP.397-402].

В то же время известны экономичные и малогабаритные твердотельные лазеры на кристалле легированного неодимом алюмоиттриевого граната с диодной подкачкой, генерирующие излучение 1,06 мкм. Удвоение частоты (2-я гармоника) дает длину волны 532 нм. До настоящего времени не известно использование видимого света со столь большой длиной волны в установках для лазерной стереолитографии. Это связано с тем, что энергии фотонов с $\lambda = 530$ нм недостаточно для разрыва химической связи с образованием инициирующих радикалов. Для полимеризации, инициируемой длинноволновым видимым светом, используют довольно сложные инициирующие системы, состоящие как минимум из красителя-сенсбилизатора и донора протона [Lee J.H., Prud'homme R.K., Aksay I.A. Cure Depth In Photopolymerization: Experiments And Theory. Journal of Materials Research. 2001. 16. No.12. PP.3536-3544]. Подобное инициирование весьма неэффективно, из-за чего и не удается реализовать столь сложный технологический процесс на лазерах с $\lambda > 500$ нм.

Фотополимеризующиеся композиции для лазерной стереолитографии состоят из смесей олигомеров и мономеров акрилового типа (значительно менее распространены эпоксидные композиции). Например, в патенте США 6025114 (2000 г.) предлагается достаточно типичная композиция стереолитографического назначения, состоящая из (мет)акрилата с функциональностью ≥ 3 , уретан(мет)акрилата с функциональностью 2-4, (мет)акрилата на основе дифенилолпропана и инициирующей системы для УФ света. В Пат. США 6432607 (2002 г.) композиция дополнительно содержит ди(мет)акрилаты на основе бисмалеимидов, что позволяет повысить точность размеров "выращиваемых" изделий. Эти композиции являются аналогами предлагаемому изобретению, но они не могут служить прототипом, поскольку используются в установках с УФ лазерами, т.е. в резко отличных условиях.

Наиболее близкой к предлагаемой композиции (прототипом) является фоточувствительная композиция на основе акриловых олигомеров, полимеризующаяся под действием видимого света с длиной волны 380-490 нм, преимущественно 410 нм, в присутствии инициирующей системы на основе титаноценового и карбонильного соединений, которые дополнительно могут содержать производные бензоина,

аминобензофеноны, тиозамещенные кетоны, ацилфосфинсульфиды, тиоксантоны, цианиновые красители и др. (Пат. США 6468711, МКИ⁶ G 03 F 7/004, 22.10.2002 г.).

5 Подобные композиции широко используются для получения покрытий различного назначения, например литографическим методом, но не могут быть применены в лазерной 3D-стереолитографии даже при оптимальных длинах волн вблизи 410 нм ввиду низкой скорости полимеризации, например, покрытие толщиной 50-100 мкм формируется за 3-5 мин облучения (при $\lambda = 530$ нм образования твердого полимера не происходит).

10 Задачей настоящего изобретения является создание акриловой композиции, способной к образованию трехмерного изделия в условиях метода лазерной стереолитографии с использованием лазера, излучающего свет с $\lambda > 500$ нм. Как указывалось выше, подобные композиции и указанный метод до настоящего времени не созданы.

15 Решение поставленной задачи достигается предлагаемой фотополимеризующейся композицией для литографии с использованием света видимого диапазона, включающей акриловые олигомеры и иницирующую систему, которая, согласно изобретению, в качестве акриловых олигомеров содержит диакрилат гександиола или триакрилат триметилпропана и этоксилированный диакрилат дифенилпропана, в качестве иницирующей системы - смесь Бенгальской розы с диметилэтанолмином в 1-винил-2-пирролидоне, и дополнительно содержит полиметилметакрилат при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

20 Полиметилметакрилат 0,1-0,8
Бенгальская роза 0,20-0,22
Диметилэтанолмин 1,82-2,05
1-Винил-2-пирролидон 3,00-5,22
25 Этоксилированный диакрилат
дифенилпропана 47,1-79,21
Диакрилат гександиола или
триакрилат триметилпропана 13,96-47,40.

30 В основу решения данной задачи положено проявление известного для акриловых олигомеров "гель-эффекта" - резкого ускорения скорости полимеризации после достижения точки гелеобразования. Для обычных дифункциональных акриловых олигомеров гель-точка достигается при 4-5% превращения двойных связей, для систем, содержащих, как в приведенных выше аналогах, полифункциональные (>2) (мет)акрилаты, - 3-4% превращения. Естественно, что любой фактор, ускоряющий достижение точки геля, и, следовательно, стадию резкого повышения скорости образования твердого полимера, 35 позволяет увеличить фоточувствительность композиции, т.е. снизить удельный расход энергии на образование 1 г твердого полимера. Это особенно существенно при использовании низкоэнергетических лазеров.

40 Неожиданно оказалось, что микродобавки высокомолекулярного полимера - полиметилметакрилата (ПММА) к композициям на основе акриловых олигомеров резко увеличивают скорость фотополимеризации без значительного изменения макровязкости композиции. Эффект наиболее отчетливо проявляется при использовании 0,2-0,8 мас.% ПММА. Ниже этого предела увеличение скорости недостаточно для реализации метода лазерной стереолитографии, а при более высоком содержании полимера сильно повышается вязкость композиции, что препятствует натеканию жидкости на подложку и 45 снижает производительность процесса.

Многие высокополимеры, в том числе и ПММА, довольно часто добавляют в олигомерные композиции в количестве 5-90% для повышения механической прочности, особенно ударопрочности, пленок и покрытий. Например, в Пат. США 6486234 (2002 г.) для повышения ударопрочности покрытий в композицию на основе акриловых олигомеров 50 вводят 1-20 мас.% ПММА или другого полимера, а в Пат. США 6462129 (2002 г.) для этой цели используют 40-99 м.ч. ПММА или другого полимера на 61-120 м.ч. других компонентов. Очевидно, что подобный подход не имеет ничего общего с предлагаемым техническим решением.

В приведенных ниже примерах раскрываются экспериментальные условия получения предлагаемых композиций и контрольных образцов, а в таблицах 1 и 2 представлены данные по скорости фотополимеризации (V_p) изученных композиций, в том числе и в условиях, моделирующих метод лазерной стереолитографии.

5 Композиции готовили следующим образом: для приготовления иницирующей системы навеску фотосенсибилизатора - Бенгальской розы (БР) и N,N-диметилэтанолamina (ДМЭА) растворяли в реакционном разбавителе - 1-винил-2-пирролидоне (ВП). Вязкий дифункциональный олигомер смешивали с реакционным разбавителем (монофункциональным реагентом) и вносили раствор фотоинициатора, тщательно
10 перемешивали. В указанных в примерах случаях к смеси моно- и дифункциональных олигомеров добавляли полифункциональный олигомер, например триакрилат триметилпропана. ПММА предварительно растворяли в наименее вязком олигомере и добавляли к композиции. Полученные композиции помещали в эксикатор и вакуумировали в течение 2-3 часов, затем выдерживали под вакуумом 10-12 часов для удаления
15 пузырьков воздуха. Композицию хранили в холодильнике в таре коричневого стекла или экранированной черной бумагой.

Предварительные испытания фотополимеризации проводили облучением капли композиции на предметном стекле под галогеновой лампой 100 Вт с фильтром, пропускающим свет с $\lambda > 530$ нм, на расстоянии 10 см в течение 1 мин.

20 Скорость полимеризации композиций определяли методом ИК-спектроскопии. Композицию помещали между стеклами NaCl и снимали ИК-спектр в области 1700-1400 см^{-1} для определения оптической плотности полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1613 \text{ см}^{-1}$ и оптической плотности внутреннего стандарта, $\nu_{\text{C}-\text{CH}_3} = 1443 \text{ см}^{-1}$. Затем композицию облучали видимым светом с $\lambda_{\text{возбуждения}} = 480-540$ нм и интенсивностью 100 $\text{Вт}/\text{м}^2$ и снимали
25 ИК-спектр. Конверсию двойных связей рассчитывали по формуле:

$$K = 100\% - \frac{D_{1613}^t D_{1443}^0}{D_{1613}^0 D_{1443}^t} \cdot 100\%$$

где D_{1613}^0 - оптическая плотность поглощения двойных связей до облучения ($t=0$);

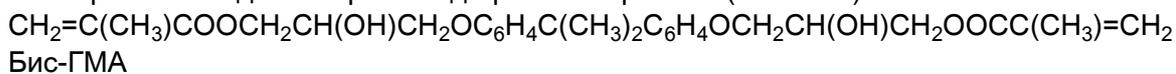
30 D_{1443}^0 - оптическая плотность поглощения групп C-CH₃ до облучения ($t=0$);

D_{1613}^t - оптическая плотность поглощения двойных связей после облучения, $t=\tau$;

D_{1443}^t - оптическая плотность поглощения групп C-CH₃ после облучения, $t=\tau$.

Примеры

35 Пример 1. 0,22 г фотосенсибилизатора Бенгальской розы (БР) растворяли в 4,65 г 1-винил-2-пирролидона (ВП) и в 2,05 г N,N-диметилэтанолamina (ДМЭА). 0,4 г ПММА (М.М. 60000-70000) растворяли в 13,96 г диакрилата гександиола (ДАГД) и смешивали 78,72 г этоксилированного диметакрилата дифенилолпропана (Бис ГМА).



40 Затем олигомеры смешивали с приготовленным раствором иницирующей системы, тщательно перемешивали, помещали в эксикатор и вакуумировали в течение 2-3 часов, затем композицию оставляли под вакуумом на 10-12 часов для удаления пузырьков воздуха из композиции.

Содержание компонентов в полученной композиции составляет, мас. ч.:

45 Полиметилметакрилат (ПММА) 0,4

Бенгальская роза (БР) 0,22

Диметилэтанолamin (ДМЭА) 2,05

1-Винил-2-пирролидон (ВП) 4,65

50 Этоксилированный диакрилат

дифенилолпропана (бис-ГМА) 78,72

Диакрилат гександиола (ДАГД) 13,96.

Полученную композицию на предметном стекле или в условиях, моделирующих метод лазерной стереолитографии, облучали светом $\lambda = 530$ нм и получали твердый полимер.

Результаты испытаний приведены в таблицах 1 и 2.

Пример 2. Композицию готовили, как в примере 1, но без добавления ПММА, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

ПММА 0

5 БР 0,2

ДМЭА 2,0

ВП 4,34

Бис-ГМА 79,5

ДАГД 13,96.

10 Пример 3. Композицию готовили, как в примере 1, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

ПММА 0,1

БР 0,21

ДМЭА 1,86

15 ВП 4,66

Бис-ГМА 79,21

ДАГД 13,96.

Пример 4. Композицию готовили, как в примере 1, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

20 ПММА 1,0

БР 0,23

ДМЭА 1,82

ВП 4,69

Бис-ГМА 77,8

25 ДАГД 13,96.

Пример 5. Композицию готовили, как в примере 1, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

ПММА 0,8

БР 0,2

30 ДМЭА 2,0

ВП 5,22

Бис-ГМА 77,82

ДАГД 13,96.

Пример 6. Композицию готовили, как в примере 1, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

35 ПММА 0,3

БР 0,2

ДМЭА 2,0

ВП 3,0

40 Бис-ГМА 47,1

Триакрилат триметилпропана

(ТАТМП) 47,4.

Пример 7. Композицию готовили, как в примере 1, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

45 ПММА 0,5

БР 0,2

ДМЭА 2,0

ВП 3,0

Бис-ГМА 69,5

50 ТАТМП 24,8.

Пример 8. Композицию готовили, как в примере 1, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

ПММА 0,4

БР 0,2
 ДМЭА 2,0
 ВП 3,0
 Бис-ГМА 62,6
 5 ДАГД 31,8.

Пример 9. Композицию готовили, как в примере 1, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

ПММА 0,5
 БР 0,05
 10 ДМЭА 2,0
 ВП 3,0

Олигоэфиракрилат МДФ-2 93,45.

Пример 10. Композицию готовили, как в примере 9, но без добавления ПММА, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

15 ПММА 0
 БР 0,05
 ДМЭА 2,0
 ВП 3,0

Олигоэфиракрилат МДФ-2 93,95

20 Пример 11. Композиция состоит из 98,00 мас.ч. олигоэфиракрилата МДФ-2 и 2,00 мас.ч. УФ-фотоинициатора "Дуракур-4265".

№ примера	Иницирующая система, мас.ч.			Добавка ПММА, мас.ч.	V _p моль/л с	Предварительные испытания
	ВП	ДМЭА	БР			
1	4,65	2,05	0,22	0,4	8,8	Нормальная плотная эластичная пленка
2	4,34	2,0	0,2	0	3,6	Очень мягкая пленка
3	4,66	1,86	0,21	0,1	4,55	Эластичная пленка
4	4,69	1,82	0,23	1,0	7,62	Толстая неровная пленка
5	5,22	2,0	0,2	0,8	-	Нормальная плотная пленка
6	3,0	2,0	0,2	0,3	5,67	-
7	3,0	2,0	0,2	0,5	7,19	Эластичная пленка
8	3,0	2,0	0,2	0,4	6,88	Нормальная плотная пленка
9	3,0	2,0	0,05	0,5	3,2	Очень мягкая пленка
10	3,0	2,0	0,05	0	1,46	Некачественная пленка
11	УФ-инициатор "Дуракур 4265"			0	10,2	Нормальная плотная пленка

Пример	Критическая экспозиция, мДж см ⁻²	Эффективная глубина проникновения, мм	Минимальная толщина слоя, мкм
1	23,9	0,094	16
2	не полимеризуется		
4	227,9	0,713	2800
6	29,9	0,023	13
8	74,2	0,1	48

45 Как следует из приведенных в таблицах данных, введение небольших добавок ПММА позволяет достичь скорости фотополимеризации, сопоставимые с известными для типичных композиций при УФ-иницировании, например олигоэфиракрилат МДФ-2 при УФ-облучении (пример 11) и предлагаемая композиция по примеру 1 при облучении с $\lambda = 530$ нм полимеризуются с примерно равной скоростью, при этом МДФ-2 успешно перерабатывается на установках УФ-лазерной стереолитографии. Использование в предлагаемой композиции в качестве акриловых олигомеров диакрилата гександиола или триакрилата триметилпропана в заявленных количествах (от 13,96 до 47,40 мас.ч.)

приводит к достижению одного и того же технического результата. В отсутствие ПММА даже наиболее фотоактивная композиция по примеру 1 полимеризуется в ~4 раза медленнее, что исключает ее использование в лазерной стереолитографии. Насколько различные требования к фотоактивности композиции предъявляются при инициировании видимым и УФ-светом иллюстрируют примеры 10 и 11, различие в скоростях фотополимеризации достигает 8-10 раз.

Приведенный выше анализ подтверждается данными по получению образцов в условиях, моделирующих метод лазерной стереолитографии (таблица 2). Композиции по примерам 1, 6 и 8 показывают вполне приемлемые для данного метода энергетические характеристики, в то время как в отсутствие ПММА даже лучшая композиция не дает твердого полимера, а при высоком содержании ПММА неприемлемо медленно образуется толстый слой полимера.

Таким образом, предложенная композиция обладает достаточной фоточувствительностью для изготовления трехмерных изделий произвольной формы в условиях лазерной 3D-стереолитографии с использованием экономичных и малогабаритных лазеров с $\lambda = 530$ нм.

Формула изобретения

Фотополимеризующаяся композиция для литографии с использованием света видимого диапазона, включающая акриловые олигомеры и иницирующую систему, отличающаяся тем, что в качестве акриловых олигомеров она содержит диакрилат гександиола или триакрилат триметилпропана и этоксилированный диакрилат дифенилпропана, в качестве иницирующей системы – смесь Бенгальской розы с диметилэтанол амином в 1-винил-2-пирролидоне, дополнительно композиция содержит полиметилметакрилат при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

Полиметилметакрилат	0,1-0,8
Бенгальская роза	0,20-0,22
Диметилэтанол амин	1,82-2,05
1-Винил-2-пирролидон	3,00-5,22
Этоксилированный диакрилат	
дифенилпропана	47,1-79,21
Диакрилат гександиола или	
триакрилат триметилпропана	13,96-47,4