(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 676 061**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **92 05313**

(51) Int Cl[5] : C 08 F 16/18; C 08 G 65/02; G 03 C 9/08

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 29.04.92.

(30) **Priorité** : 01.05.91 US 693890; 26.03.92 US 855392.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 06.11.92 Bulletin 92/45.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *ALLIED-SIGNAL INC.* — US.

(72) **Inventeur(s) :** Lapin Stephen Craig, Snyder James Ronald, Sitzmann Eugene Valentine, Barnes Darryl Keith et Green George David.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** Novapat France.

(54) Stéréolithographie utilisant des polymères éthers vinyliques-époxydes.

(57) Des formules de précurseur de polymères convenant pour la stéréolithographie peuvent être préparées à partir de compositions contenant des composés dans lesquels on a introduit des fonctions éther vinylique et des composés dans lesquels on a introduit des fonctions époxy, plus une quantité efficace d'un photo-initiateur cationique.

FR 2 676 061 - A1

2676061

La présente invention concerne la technique de la stéréolithographie, qui est une technique pour façonner des formes solides à partir d'un précurseur de polymère liquide. Elle concerne plus particulièrement des améliorations à ces précurseurs de polymère.

La stéréolithographie est décrite dans l'US-A-4 575 330 délivré à Hull. Le procédé comprend l'édification d'une forme tridimensionnelle déterminée en constituant une série de couches de solides polymérisés. Une coupe transversale du solide est tracée sur la surface d'un bain de précurseurs de polymère sous la direction d'un système commandé par calculateur qui fait que le liquide est exposé à une forme de rayonnement tel qu'un laser ultraviolet. Après formation de chaque couche polymérisée, celle-ci est abaissée dans le bain de telle sorte qu'une nouvelle couche peut être formée par dessus. Hull ne discute pas en détail le type de précurseurs de polymère qui peuvent être utilisés; il limite sa discussion à l'appareillage utilisé dans le procédé stéréolithographique. Il déclare que le liquide durcissable (c'est-à-dire le précurseur du polymère) doit durcir suffisamment vite pour permettre des temps de formation de l'objet admissibles dans la pratique, qu'il doit être auto-adhérant, qu'il doit avoir une viscosité relativement faible, qu'il doit absorber les UV, qu'il doit être soluble lorsqu'il n'est pas polymérisé mais insoluble lorsqu'il est polymérisé et qu'il doit être non toxique. Hull suggère que des formules d'acrylate peuvent être utilisées, et des publications ultérieures montrent que des compositions d'acrylate ont été préparées jusqu'à présent.

Les acrylates ne sont pas entièrement satisfaisants pour l'utilisation en stéréolithographie. Ils ne sont pas aussi dépourvus de toxicité qu'on le souhaiterait et ils ne durcissent pas aussi rapidement et aussi complètement qu'on le désirerait. Un post-durcissement des solides formés par stéréolithographie est nécessaire, et il est difficile d'obtenir un

durcissement rapide et complet des acrylates par exposition à une lumière UV intense ou par exposition à des températures élevées.

Il est possible d'utiliser des précurseurs de polymère à base d'éthers vinyliques qui présentent des avantages importants sur les formules à base d'acrylate utilisées jusqu'à présent en stéréolithographie. Dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 07/661 766, on montre que des compositions d'oligomères d'éthers vinyliques et d'éthers vinyliques monomères convenaient pour la stéréolithographie.

On a cherché à améliorer encore les compositions utilisables en stéréolithographie, en particulier en ce qui concerne la précision des pièces terminées. La demanderesse a découvert des compositions améliorées comprenant des éthers vinyliques et des époxy qui apportent des avantages par rapport à ceux précédemment divulgués.

Des éthers vinyliques ont été associés à des époxy pour l'utilisation comme revêtements. Par exemple, Crivello a signalé (Journal of Radiation Curing, Janvier 1983, pages 6 à 13) le durcissement par les UV de mélanges éther vinylique-époxy en utilisant des photo-initiateurs cationiques. Le durcissement plus rapide des éthers vinyliques était avantageux bien que les époxy apportaient au film leurs propriétés intrinsèques.

D'une manière générale, l'invention comprend des compositions de précurseur de polymère convenant pour la stéréolithographie, ces compositions comprenant des composés dans lequel on introduit une fonction d'éther vinylique, plus des composés dans lesquels on introduit une fonction époxy, avec une quantité efficace d'un photo-initiateur cationique. Les éthers vinyliques et les époxydes sont tous deux durcissables par l'acide libéré par ce photo-initiateur et sont utilisés dans des proportions choisies pour fournir une structure polymère ayant une résistance appropriée à l'état "vert" lorsque

les éthers vinyliques sont polymérisés par une source de lumière appropriée telle que la lumière UV ou un laser visible en stéréolithographie. Les éthers vinyliques peuvent être obtenus plus particulièrement à partir d'uréthanes, de phénols, d'esters, d'éthers, de siloxanes, de carbonates et des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques. Les époxydes peuvent comprendre ceux obtenus à partir de phénols, en particulier du bisphénol A, de novolaques, de polyols linéaires et cycloaliphatiques, de polyéther polyols et de siloxanes. On préfère que les éthers vinyliques et les époxydes aient tous deux une fonctionnalité de 2 ou davantage.

Dans un mode de réalisation, les compositions de précurseur de polymère sont formulées avec des éthers vinyliques et des époxydes, la composition étant caractérisée par la formule :

$$M = \frac{F}{E}$$

dans laquelle M est le poids équivalent d'éther vinylique de la composition

F est le poids total de la composition, y compris les éthers vinyliques et les époxy

E est le nombre d'équivalents d'éther vinylique dans la composition.

Le poids équivalent d'éther vinylique de la composition (M) doit être compris entre 80 et 800 et de préférence entre 120 et 450. La viscosité de la composition doit généralement être faible, mais elle peut aller de 50 à 50 000 mPa.s, de préférence de 50 à 5000 mPa.s.

Le photo-initiateur cationique est de préférence utilisé dans une proportion d'environ 0,1 à 5 % en poids de la composition. Des photo-initiateurs typiques sont des sels onium d'éléments des Groupes V,

VI et VII, en particulier des sels d'iodonium ou de sulfonium.

Par un de ses aspects, l'invention concerne un procédé pour former des objets tridimensionnels en exposant un bain des compositions ci-dessus à une exposition répétée à une lumière actinique telle que la lumière ultraviolette ou visible d'un laser.

La présente invention sera bien comprise à la lecture de la description suivante faite en relation avec les dessins ci-joints, dans lesquels :

La figure 1 est une courbe de la profondeur de durcissement en fonction de l'exposition au laser pour une composition éther vinylique/époxy.

La figure 2 est une courbe de E_{crit} (gel/dose) en fonction du temps pour la composition de la figure 1.

Les compositions de l'invention comprennent des éthers vinyliques et des époxydes. En général, les composés fonctionnalisés par les éthers vinyliques présentant de l'intérêt comprennent ceux obtenus à partir d'uréthanes, de phénols, d'esters, d'éthers, de siloxanes, de carbonates et d'hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques. Les époxydes comprendront d'une manière générale les vastes classes des composés fonctionnalisés par les époxy disponibles tels que ceux obtenus à partir de phénols, en particulier du bisphénol A, de novolaques, de diols linéaires ou cycloaliphatiques, de polyéther diols et de siloxanes.

La demanderesse a trouvé qu'en associant des éthers vinyliques avec des époxydes, une insuffisance majeure des compositions antérieures destinées à l'utilisation en stéréolithographie pouvait être surmontée. En particulier, elle a trouvé que la déformation qui se produisait jusqu'ici dans les pièces tridimensionnelles fabriquées par stéréolithographie pouvait être substantiellement réduite. Ce problème sera discuté plus loin d'une manière plus détaillée mais pour l'instant la déformation peut être considérée comme se

produisant en particulier au cours de la formation initiale d'une structure durcie au laser ou "verte" dans l'appareillage stéréolithographique. Cependant, en associant des éthers vinyliques avec des époxydes, la demanderesse a trouvé qu'il était possible de durcir rapidement les éthers vinyliques tout en laissant l'époxyde en grande partie non durci. Ceci fournit une "pièce verte" ayant une résistance suffisante pour être manipulée mais ayant peu de déformation. Ensuite, la "pièce verte" peut être post-durcie thermiquement de manière à ce que l'époxyde durcisse sous l'influence des photo-acides formés au cours de l'exposition aux UV ou au laser visible. Le post-durcissement thermique est de préférence isotrope et tout retrait supplémentaire se produisant ne doit pas créer une déformation supplémentaire dans la pièce.

Les éthers vinyliques peuvent comprendre des oligomères d'éthers vinyliques et/ou des éthers vinyliques monomères multifonctionnels et/ou monofonctionnels.

OLIGOMERES D'ETHERS VINYLIQUES

Les oligomères d'éthers vinyliques peuvent d'une manière générale être décrits par la formule :

- $(R'CH=CR"-OZ)_n-A$

dans laquelle R' et R" sont H ou un groupe alkyle en C_1 à C_{10}.

A est une partie dérivant d'uréthanes, de phénols, de polyesters, de polyéthers, de polycarbonates, ou de polysiloxanes et il a une masse moléculaire d'environ 400 à 10 000

Z est une partie obtenue à partir d'un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique saturé

ou d'un polyalkylène éther et il a une masse moléculaire d'environ 28 à 250

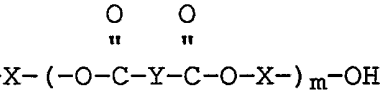
n est un entier de 2 à 6, de préférence de 2 ou davantage.

On décrit en détail ces oligomères ci-dessous.

Oligomères d'éther vinylique-uréthane

Lorsque A est obtenu à partir d'un uréthane, l'oligomère d'éther vinylique-uréthane peut être obtenu en faisant réagir

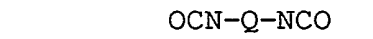
(l) un polyester à terminaison hydroxyle répondant à la formule =



dans laquelle X et Y sont des radicaux divalents ayant une masse moléculaire d'environ 28 à 500 et choisis parmi les radicaux alkylène, arylène, aralkylène et cycloalkylène

m a une valeur moyenne d'environ 1 à 100

et (ii) un diisocyanate répondant à la formule :



dans laquelle Q est un radical divalent choisi parmi les radicaux alkylène, arylène, aralkylène et cycloalkylène

ou un polyisocyanate ayant une fonctionnalité supérieure à 2

et (iii) un éther hydroxy monovinylique répondant à la formule :

$$R'CH = CR''O-Z-OH$$

dans laquelle R' et R" sont des radicaux monovalents, choisis parmi H et des groupes alkyle en C_1 à C_{10}

Z est un radical divalent avec une masse moléculaire d'environ 28 à 250 et est choisi parmi des radicaux alkylène, cycloalkylène ou polyalkylène éther.

Dans un autre mode de réalisation, l'oligomère éther vinylique-uréthane peut être un oligomère dans lequel le polyester de (i) est remplacé en tout ou partie par un polyéther à terminaison hydroxy répondant à la formule générale :

$$HO-X-(O-X)_m-OH$$

dans laquelle m et x sont tels que définis pour le polyester de (i).

Les parties X et Y peuvent être des groupes alkylène, en particulier ceux contenant jusqu'à environ 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkylène, un groupe arylène ou aralkylène. Des exemples des parties alkylène qui peuvent être utilisés comprennent les parties éthylène, propylène, butylène, pentylène, hexylène, heptylène, octylène, nonylène, décylène, undécylène, dodécylène, tridécylène, tétradécylène, pentadécylène, hexadécylène, heptadécylène, octadécylène, nonadécylène et eicosylène. Des exemples de groupes arylène comprennent les groupes phénylène, naphtylène, anthrylène, phénanthrylène, etc. Les groupes cycloalkylène comprennent les groupes cyclopentylène, cyclohexylène, cycloheptylène, cyclooctylène et les groupes cycloalkylène contenant 1 groupe alkyle ou davantage sur le noyau. De même, les groupes arylène qui peuvent être utilisés pour Y peuvent aussi contenir un ou plusieurs groupes alkyle sur le cycle aromatique, en

particulier lorsque ces groupes alkyle contiennent jusqu'à environ 6 atomes de carbone. Des exemples de groupes aralkylène comprennent les groupes benzylène, 1-phénéthylène, 2-phénéthylène, 3-phénylpropylène, 2-phénylpropylène, 1-phénylpropylène, etc. Des groupes Y particulièrement utiles sont des groupes $-(CH_2)_n-$ dans lesquels n est 2, 3 ou 4; des groupes 1,2, 1,3 ou 1,4-phénylène; et des groupes 1,4-cyclohexylène. Des groupes X particulièrement utiles sont les groupes $-CH_2CH_2-$; $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$; $-CH_2-(CH_3)CH-$; $-(CH_2)_n-$ dans lesquels n est 4 ou 6; $-CH_2-(CH_3)_2C-CH_2-$; 1,4-phénylène; et 1,4-bis(méthyl)phénylène.

m sera un entier de 1 à environ 100, de préférence de 1 à 10.

Des polyesters à terminaison hydroxyle particulièrement préférés comprennent le poly(propylène adipate), le poly(néopentyl adipate), le poly(1,4-butane adipate), le poly(1,6-hexane adipate), le poly(néopentyl isophtalate) et le poly(1,6-hexane isophtalate). Des polyesters provenant de polyols ou d'acides mixtes peuvent être utilisés. Des polyesters particulièrement importants sont ceux dans lesquels des triols tels que le triméthylol propane ou le glycérol sont incorporés au polyester pour produire un polyester ayant une fonctionnalité >2. Les masses moléculaires préférées pour les polyesters seront d'environ 500 à 5000.

Dans l'autre mode de réalisation dans lequel on utilise des polyéthers,X sera de préférence $-CH_2CH_2-$, $-CH_2-(CH_3)CH-$ et $-CH_2CH_2-CH_2CH_2-$. La masse moléculaire sera de préférence d'environ 250 à 5000. On peut également utiliser des polyéthers mixtes, par exemple ceux obtenus à partir d'un polyol tel qu'un triméthylol propane éthoxylé ou propoxylé.

On peut utiliser des diisocyanates très variés, tels que les toluène diisocyanates (TDI), les p- et m-phénylène diisocyanates, le 1,4-tétraméthylène diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 2,2,4-triméthylhexaméthylène diisocyanate, le 1,4-

cyclohexane diisocyanate, le 4,4'-di-cyclohexylméthane diisocyanate (Desmodur W), le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate (MDI), le 3,3'-diméthyl-4,4-diphénylméthane diisocyanate, le 1,5-tétrahydronaphtalène diisocyanate, le naphtalène-1,5'-diisocyanate, le bis(2-méthyl-3-isocyanatophényl)méthane, le 4,4'-diphénylpropane diisocyanate, le tétraméthylxylène diisocyanate (TMXDI), l'isophorone diisocyanate (PDI).

Les polyisocyanates ayant une fonctionnalité de 2 ou davantage sont tels que décrits et discutés dans l'US-A-4 433 067, on peut utiliser en particulier les polyisocyanates à base de méthylène diphényl diisocyanate, en particulier l'isomère 4,4' et le MDI modifié par l'urétonimine tel que décrit dans ce brevet. Le terme de polyisocyanate comprend aussi des quasi-prépolymères de polyisocyanates avec des matières contenant des atomes d'hydrogène actifs, dans lesquels le polyisocyanate est généralement mis à réagir avec d'environ 0,05 à environ 0,3 équivalent d'un polyol. Bien qu'un grand nombre de polyisocyanates conviennent, on peut préférer dans la pratique les polyisocyanates à base de MDI et de TDI pour des raisons d'économie et de disponibilité générale.

Parmi les isocyanates les plus intéressants, on peut citer le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le toluène diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le m-tétraméthylxylène diisocyanate, le 4,4'-dicyclohexylméthane diisocyanate (Desmodur W), et le 1,6-hexaméthylène diisocyanate.

Les alcools à terminaison éther vinylique qui sont utilisés pour préparer les esters oligomères ont une structure correspondant à celle du produit d'addition d'un alcyne et d'un diol. Dans un procédé, l'on peut faire réagir un diol avec l'acétylène. Cependant, ces alcools à terminaison éther vinylique peuvent aussi être préparés par d'autres manières, et leur procédé de préparation ne fait pas partie de l'invention. L'éther hydroxy monovynylique obtenu peut

être purifié, ou bien, dans de nombreux cas, le mélange réactionnel, qui contient de l'éther divinylique et du diol résiduel peut être utilisé directement. L'alcyne présente la formule générale R'C=CR", et le diol présente la formule générale HO-Z-OH. La formule générale des alcools à terminaison éther vinylique de l'invention est :

R'CH=CR"O-ZOH.

Les groupes R' et R" sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène et des parties alkyle inférieur en C_1 à C_{10} bien que l'on préfère celles ayant de 1 à environ 4 atomes de carbone. On préfère que R' et R" ne soient pas tous deux des parties alkyle, car, lorsqu'ils sont tous deux des groupes alkyle inférieur, ceci provoque une réduction indésirable de la vitesse de polymérisation des oligomères de l'invention. Lorsque R' est une partie alkyle, on préfère que R" soit un atome d'hydrogène, et inversement, lorsque R' est un atome d'hydrogène, R" doit alors être un groupe alkyle en C_1 à C_4. Dans un mode de réalisation préféré, R' ou R" est un groupe méthyle et R" et R' est l'hydrogène. Dans un mode de réalisation encore préféré, R' et R" sont tous deux l'hydrogène.

Z sera un radical divalent ayant une masse moléculaire de 28 à environ 250 et choisi parmi les radicaux alkylène, cycloalkylène ou éther de polyalkylène. Dans un mode de réalisation préféré, Z est un radical éthylène, butylène ou diméthylène cyclohexane.

Parmi les diols, une classe importante est constituée des alkylène glycols, $HO(C_nH_{2n})OH$, dans lesquels n est un entier de 2 à environ 10. Les alkylène glycols linéaires $HO(CH_2)_nOH$, (polyméthylènediols) dans lesquels n est un entier de 2 à environ 10, sont particulièrement utiles, en particulier lorsque n est compris entre 2 et environ 6. Des exemples de membres de ce groupes sont des diols tels que l'éthylène glycol, le 1,3-propylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,5-

pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,7-heptanediol, le 1,8-octanediol, le 1,9-nonanediol et le 1,10-décanediol (décaméthylène glycol).

On peut aussi utiliser les alkylène diols non linéaires ou ramifiés, dans lesquels ces glycols contiennent de 3 à environ 10 atomes de carbone. Comme exemple de ceux-ci, on citera le 1,2-propylène glycol, le 2,3-butanediol, le 2,3-diméthyl-2,3-butanediol, le 2,3-diméthyl-1,4-butanediol, le 2,2-diméthyl-1,3-propanediol(néopentylglycol).

Une autre classe utile de diols sont les polyalkylène glycols, en particulier les poly(éthylène)glycols, $HO[-CH_2CH_2O-]_mOH$ et le poly(propylène)glycol, $HO[-CH(CH_3)CH_2O-]_mOH$, dans lesquels m est un entier de 1 à environ 50, bien que m soit plus couramment un entier de 1 à environ 10, et mieux encore de 1 à environ 5. Des exemples de ces glycols comprennent le diéthylène glycol, le triéthylène glycol, le tétraéthylène glycol, le pentaéthylène glycol, l'hexaéthylène glycol, etc., en même temps que les analogues des propylène glycols.

Un cas particulièrement important est celui où Z est un radical divalent apparenté à un cycloalcane tel que le cyclopentane, le cyclohexane, le cycloheptane ou le cyclooctane, de préférence des dérivés bishydroxy alkylés. Les diols préférés sont les 1,3-bis(hydroxyalkyl)cyclopentanes et les 1,4-bis(hydroxyalkyl)cyclohexanes, -cycloheptanes et -cyclooctanes, en particulier les cyclohexanes. On peut utiliser dans la pratique de l'invention des diols substitués à des positions différentes de celles spécifiées ci-dessus, mais les résultats ne sont pas nécessairement équivalents. On préfère les bis(hydroxyméthyl)cyclohexanes car ils sont aisément accessibles par réduction des acides phtaliques correspondants, et on préfère parmi ceux-ci le 1,4-bis(hydroxyméthyl)cyclohexane.

Parmi les éthers hydroxy monovinyliques qui sont préparés par réaction de l'acétylène avec les diols décrits ci-dessus, on préfère particulièrement l'éther 4-hydroxybutyl vinylique, l'éther 4-hydroxyméthyl cyclohexylméthylique, l'éther 2-hydroxy éthyl vinylique, l'éther monovinylique du triéthylène glycol et l'éther monovinylique du diéthylène glycol. En plus de l'éther hydroxymonovinylique pur, on peut aussi utiliser des mélanges contenant l'éther divinylique correspondant R'HC=CR"-O-Z-O-R"C=CHR' et/ou le diol apparenté HO-Z-OH.

Une caractéristique importante des oligomères d'uréthane à terminaison éther vinylique est que dans tous les cas il y a peu de groupes hydroxyle provenant du polyester, du polyéther ou de l'éther hydroxy monovinylique dans le produit final. C'est-à-dire que moins d'environ 10 % des groupes hydroxyle initiaux n'ont pas réagi. On préfère que le produit à terminaison éther vinylique oligomère ne contienne pas de groupes hydroxyle libres détectables, c'est-à-dire qu'environ 1 % des groupes hydroxyle initiaux du mélange de réactif n'a pas réagi. Il est également important qu'il n'y ait pratiquement pas de groupes isocyanate libres restant dans le produit, c'est-à-dire moins d'environ 1 % des groupes isocyanates initiaux du mélange réactionnel. En général, on choisit les rapports du polyester (a), du diisocyanate (b) et de l'éther monovinylique (c) pour donner un nombre égal d'équivalents de groupes hydroxyle et isocyanate.

Les oligomères d'éther vinylique d'uréthane peuvent être formés en faisant réagir le polyester à terminaison hydroxyle (a) avec un isocyanate (b) ou en faisant réagir l'isocyanate (b) avec l'éther hydroxy vinylique (c), puis en faisant réagir le produit d'addition avec le constituant restant, ou bien, on peut faire réagir simultanément les trois constituants. Les rapports de (a), (b) et (c) seront choisis de telle sorte que le rapport du nombre total de groupes hydroxyle de (a) et (c) au nombre de groupes isocyanate

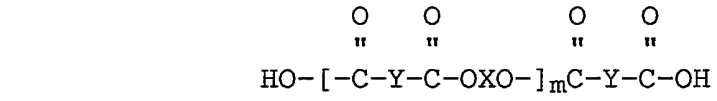
de (b) soit d'environ 1 : 1. Le rapport du nombre de groupes hydroxyle de (a) au nombre de groupes hydroxyle de (c) doit être dans l'intervalle d'environ 0,5 à 5. La réaction peut être effectuée à des températures dans l'intervalle de 0° à 150°C. On peut utiliser des solvants tels que l'éther diéthylique, le chlorure de méthylène, ou du toluène et les éliminer ensuite des oligomères, ou faire réagir les constituants en l'absence de solvants. Des éthers divinyliques monomères tels que l'éther 1,4-cyclohexane diméthanol divinylique ou l'éther triéthylène glycol divinylique peuvent être également utilisés comme solvants. Ces composés peuvent être obtenus sous forme de sous produits dans la préparation des éthers hydroxy monovinyliques. Comme il n'ont pas de groupes hydroxyles libres, ils ne réagissent pas avec les isocyanates, mais ils peuvent rester avec les oligomères et être incorporés aux formules utilisées pour la stéréolithographie.

La réaction peut être effectuée sans catalyseur, mais on peut utiliser un catalyseur contenant de l'étain tel que le dilaurate de dibutyl étain.

Oligomères d'éther vinylique polyester

Lorsque A dérive d'un polyester, ils peuvent être considérés comme le produit obtenu en faisant réagir :

(a) un acide dicarboxylique répondant à la formule :



dans laquelle X, Y et m sont définis ci-dessus à propos des oligomères d'éther vinylique uréthane.

(b) avec un éther hydroxy monovinylique répondant à la formule :



dans laquelle R', R" et Z sont définis ci-dessus à propos des oligomères d'éther vinylique uréthane.

Ethers vinyliques polysiloxanes

Lorsque A dérive d'un polysiloxane, ils comprendront typiquement ceux dans lesquels un polysiloxane ayant les groupes Si-H est mis à réagir par hydrosilation avec un éther vinylique contenant un second groupe C=C non directement lié à un atome d'oxygène. Les éthers vinyliques polysiloxanes peuvent être définis comme répondant à la formule :

$$(R'CH=Cr'-O-Z-)_n-A'$$

dans laquelle R',R" et Z sont tels que définis ci-dessus.

n est un entier de 2 à 8

A' est un polysiloxane ayant n groupes Si-H et une masse moléculaire de 140 à 5 000.

Le polysiloxane peut être linéaire, cyclique ou une combinaison des deux types et il peut être substitué par des parties aliphatiques ou aromatiques. Des substituants préférés sur les atomes de Si sont les groupes méthyle et phényle.

Ethers vinyliques phénoliques

Lorsque A dérive d'un phénol, ils peuvent être définis comme répondant à la formule :

$$(R'CH=CR"-O-Z-)_n-O-A"$$

A" est un radical aromatique polyvalent ayant une masse moléculaire d'environ 152 à 5000

R, R" et Z sont tels que définis ci-dessus

n est 2 à 6.

Dans un mode de réalisation préféré, Z est l'éthylène et A" dérive du 4',4'-isopropylidène diphénol (c'est-à-dire du bisphénol A).

Ethers vinyliques polyéthers

Lorsque A dérive d'un polyéther, ils peuvent être obtenus en faisant réagir des poly(éthylène oxy), poly(propylène oxy) ou poly(butylèneoxy)glycols, c'est-à-dire le $HO-[-CH_2CH_2O]_m-H$, le $HO-[-CH(CH_3)CH_2O]_m-H$ ou le $HO-[-(CH_2)_4O]_m-H$ respectivement, où m a une valeur moyenne de 2 à 50 avec l'acétylène ou un halogénure de vinyloxy alkyle, par exemple l'éther 2-chloréthyle vinylique.

Ethers vinyliques carbonates

Les carbonates à terminaison éther vinylique peuvent être décrits par la formule :

$$R'HC=R''C-O-Z-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-(-X-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-)_p-Z-O-CR''=CHR'$$

dans laquelle p est de 4 à 10
Z est un radical divalent tel que défini ci-dessus
X est un diester, un diol ou une partie polyol

ETHERS VINYLIQUES MONOMERES

La structure des éthers vinyliques monomères peut être semblable à celle des oligomères décrits ci-dessus mais les monomères auront des masses moléculaires plus faibles. Lorsque leur viscosité est faible, ils sont utilisables comme diluants réactifs dans les formules de stéréolithographie.

Les éthers vinyliques monomères peuvent être décrits d'une manière générale par la formule :

$$(R'CH=CR''-O-Z)_n-B$$

dans laquelle R' et R" sont tels que définis ci-dessus
Z est tel que défini ci-dessus
n est un entier de 1 à 4
B dérive d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, d'esters, d'éthers, de siloxanes, d'uréthanes et de carbonates, et a une masse

moléculaire d'environ 60 à 400.

Des monomères monofonctionnels sont ceux dans lesquels n est égal à 1, tandis que les monomères multifonctionnels sont ceux dans lesquels n est un nombre de 2 à 4.

Ethers vinyliques monomères à partir d'esters

Les esters monomères à terminaison éther vinylique peuvent être décrits par la formule :



dans laquelle n est 1 à 4,

M_1 est un radical mono, di, tri ou tétra fonctionnel ayant une masse moléculaire de 15 à 180 et choisi parmi les radicaux alkylène, arylène, aralkylène et cycloalkylène,

Z est un radical divalent ayant une masse moléculaire de 28 à 290 et choisi parmi les radicaux alkylène, cycloalkylène ou polyalkylène éther,

R' et R" sont des radicaux monovalents choisis parmi H et des groupes alkyle en C_1 à C_{10}.

Dans un mode de réalisation préféré, M_1 est un radical benzénique mono, di, tri ou tétra fonctionnel. Dans un autre mode de réalisation, M_1 est un groupe alkylène en C_2 à C_4 et Z est un diradical α,α' dérivant du 1,4-diméthylcyclohexane.

Ethers vinyliques monomères à partir d'éthers

Les éthers à terminaison éther vinylique monomères sont apparentés aux oligomères de polyéther décrits ci-dessus, mais leur masse moléculaire est beaucoup plus basse, c'est-à-dire que "m" n'est que d'environ 1 à 5.

Ethers vinyliques monomères à partir d'hydrocarbures aliphatiques

Les monomères aliphatiques à terminaison éther vinylique peuvent être décrits par la formule

$$M_2-(-OZ-OCR'=CHR')_n$$

dans laquelle n est 1 à 4,

M_2 est un radical aliphatique ou cycloaliphatique mono, di, tri ou tétra fonctionnel ayant une masse moléculaire d'environ 56 à 500

Z est un radical divalent tel que défini ci-dessus

R' et R" sont des radicaux monovalents tels que définis ci-dessus.

Ethers vinyliques monomères à partir d'hydrocarbures aromatiques

Les monomères aromatiques à terminaison éther vinylique peuvent être décrits par la formule :

$$M_3-(-OZ-OCR"=CHR')_n$$

dans laquelle n est 1 à 4

M_3 est un radical aromatique mono, di, tri ou tétra fonctionnel ayant une masse moléculaire d'environ 77 à 500

Z est un radical divalent tel que défini ci-dessus

R' et R" sont des radicaux

monovalents tels que définis ci-dessus.

Ethers vinyliques siloxanes

Les siloxanes monomères à terminaison éther vinylique sont apparentés aux oligomères de polysiloxane décrits ci-dessus, mais leur masse moléculaire est plus faible, c'est-à-dire que A' a une masse moléculaire d'environ 140 à 500.

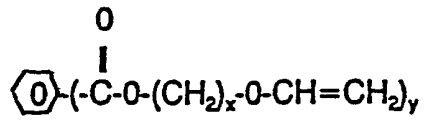
Ethers vinyliques carbonates

Les carbonates à terminaison vinylique monomères sont apparentés aux oligomères décrits ci-dessus, mais leur masse moléculaire est plus faible, c'est-à-dire que p n'est que de 0 à 3.

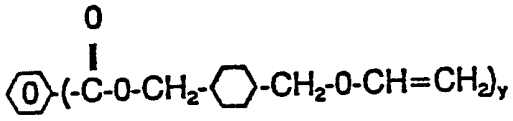
Les éthers vinyliques qui se sont révélés utilisables peuvent aussi être caractérisé par leurs propriétés physiques et auront généralement le plus grand nombre possible des propriétés suivantes.

- avoir un durcissement rapide sous l'exposition au laser UV de telle sorte que l'on puisse fabriquer une pièce "verte" rigide
- avoir une faible viscosité pour faciliter l'écoulement du prépolymère sur la surface de l'article formé
- avoir un module relativement élevé après la formation par le faisceau laser, c'est-à-dire sous la forme "verte"
- avoir une fonctionnalité d'au moins 2, c'est-à-dire avoir au moins deux parties éther vinylique dans chaque molécule
- avoir une absorption minima de lumière du faisceau laser.

Des éthers vinyliques préférés qui se sont révélés particulièrement utiles comprennent les dérivés du bisphénol A et d'autres éthers vinyliques aromatiques parmi lesquels :

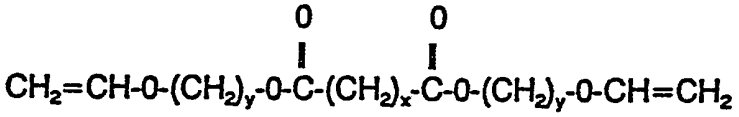


où x est 2 ou 4
y est 2 ou 3



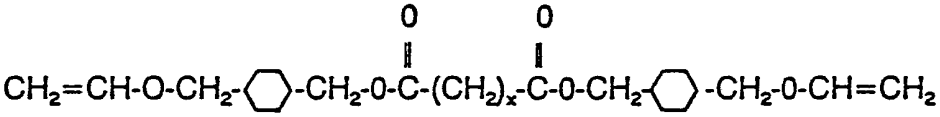
où y est 2

et des éthers vinyliques dérivant d'esters, parmi lesquels



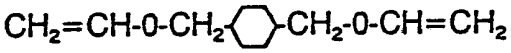
où x est 2, 3 ou 4
y est 2 ou 4

et

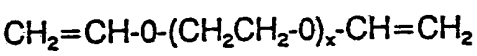


où x est 2, 3 ou 4

et des éthers vinyliques dérivant de diols cycloaliphatiques parmi lesquels

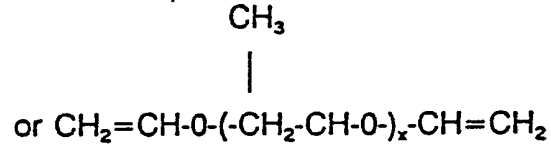


et des éthers divinyliques dérivant de polyéthers, parmi lesquels

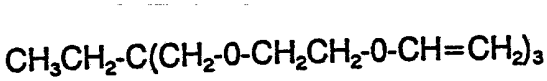


où x est 2, 3 ou 4

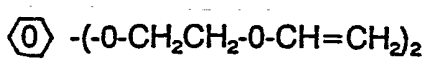
ou



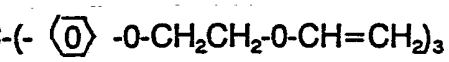
où x est 2, 3 ou 4



et des éthers vinyliques dérivant de phénols parmi lesquels



ou



où R est H ou CH_3.

Les oligomères d'éther vinylique peuvent comprendre des oligomères d'uréthane dérivant d'isocyanates tels que le MDI (4,4'-diphénylméthane diisocyanate), mis à réagir avec un polyester à terminaison hydroxyle tel que le poly(propylène adipate) et un mono éther vinylique tel que l'éther vinylique du cyclohexane diméthanol. Les oligomères de polyéther peuvent comprendre un polytétrahydrofurane mis à réagir avec l'acétylène pour former l'éther vinylique. Les oligomères de polyester comprennent le produit de la réaction du polytétrahydrofurane avec l'adipate de diméthyle, dont l'extrémité est coiffée par réaction avec l'isophtalate de bis(4-vinyloxybutyle).

Epoxydes

Les époxydes qui sont utilisables dans l'invention doivent avoir un nombre aussi élevé que possible des propriétés suivantes :

- avoir une fonctionnalité d'au moins deux, c'est-à-dire avoir au moins deux parties oxirane pour chaque molécule
- avoir une faible vitesse de durcissement par rapport aux éthers vinyliques utilisés dans la formule
- apporter une faible viscosité à la formule

- ne pas plastifier l'éther vinylique polymérisé par le laser
- être miscible avec les éthers vinyliques choisis
- avoir une adsorption minimale de la lumière du faisceau laser.

Des époxydes préférés comprennent ceux dérivant des phénols, en particulier du bisphénol A, de novolaques, de polyols aliphatiques linéaires et cycliques, de poly éther polyols et de siloxanes. En général, un grand nombre des époxydes existants peuvent trouver une application dans l'invention. Les éthers glycidyliques de phénols ont un intérêt particulier. On peut utiliser des époxydes cycloaliphatiques, mais les résultats ne sont pas nécessairement équivalents. Des exemples d'éthers glycidyliques sont les éthers diglycidyliques du bisphénol A (par exemple le DER 331, 332, Dow Chemical) et l'Epon 828, Shell Chemical). D'autres exemples sont les époxy novolaques (par exemple le Quatrex 240, DEN 431, Dow Chemical) et les époxy crésols (par exemple le Quatrex 3310, Dow Chemical). Des exemples d'époxydes cycloaliphatiques sont, par exemple, l'ERL 4221, l'ERL-4299, l'ERL-4234, Union Carbide.

Formulation des compositions de précurseur de polymère

Un aspect important du choix des éthers vinyliques et des époxydes pour l'utilisation en stéréolithographie est la viscosité de la formule. En général, des formules finales doivent avoir une viscosité dans l'intervalle de 50 à 50 000 MPas, de préférence de 50-5000 MPas. La viscosité de la formule doit être relativement basse pour faciliter le mouvement des prépolymères liquides sur la pièce solide formée par l'appareil de stéréolithographie. Les éthers vinyliques peuvent avoir une viscosité élevée alors que les époxydes ont une viscosité basse ou vice-versa. Tous deux peuvent aussi avoir une faible viscosité. Les viscosités élevées sont utilisables, mais ne sont pas préférées.

Les proportions des éthers vinyliques et des époxydes ne dépendent pas de la réaction de l'un avec l'autre, car ils forment principalement des homopolymères et le produit final peut être un réseau de polymère s'interpénétrant. Cependant, les proportions doivent être choisies de telle sorte que la structure "verte" ait une résistance acceptable et puisse maintenir les époxydes dans un état n'ayant pratiquement pas réagi, jusqu'à ce que le post-durcissement thermique puisse être effectué. On a trouvé que les proportions des éthers vinyliques et des époxydes pouvaient être dans les limites définies par la formule :

$$M = \frac{F}{E}$$

dans laquelle M est le poids équivalent d'éther vinylique de la composition

F est le poids total en grammes de la composition, y compris les éthers vinyliques et les époxy

E est le nombre d'équivalents d'éther vinylique dans la composition.

Le poids équivalent d'éther vinylique (M) doit être compris entre 80 et 800 et de préférence entre 120 et 450. L'équation de définition ne tient pas compte du nombre relatif d'équivalents de groupes époxyde, mais seulement des équivalents de groupes éther vinylique. Si le poids équivalent d'éther vinylique (M) est trop élevé, la résistance "verte" peut être trop faible. Si M est trop faible, la déformation par enroulement peut être trop élevée. Dans la pratique, la valeur choisie pour M dépendra du degré de déformation ou du retrait linéaire qui peut être toléré pour les parties que l'on doit fabriquer à partir de la formule.

Un autre facteur à considérer est la vitesse de réaction relative des éthers vinyliques. En général, les oligomères d'éther vinylique sont moins réactifs, en

particulier les oligomères d'uréthane. Comme ils ont également un poids plus élevé pour le nombre d'équivalents d'éther vinylique, la valeur de M sera plus élevée, de sorte qu'il est souhaitable d'incorporer des éthers vinyliques polyfonctionnels de masse moléculaire plus faible pour abaisser la valeur de M.

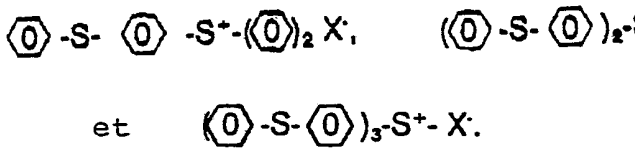
La valeur de E_{crit} est également un facteur qui doit être pris en considération lorsqu'on formule pour une application stéréolithographique. (Voir exemples 5 et 6 ci-dessous). Une valeur trop faible est peu souhaitable car la formule peut se polymériser prématurément ou la précision des pièces peut diminuer. Une valeur élevée de E_{crit} implique une vitesse de réaction plus faible et une production réduite de pièces. Cependant, une compensation est possible lors de la formulation de sorte que l'on obtient la valeur de E_{crit} désirée. Parmi les oligomères et monomères d'éther vinylique, la valeur de E_{crit} est affectée par la composition moléculaire et la structure des substituants.

Par exemple, en ajoutant des éthers vinyliques de faible masse moléculaire, on abaissera en général la valeur de E_{crit}, tandis que l'augmentation de la quantité d'oligomères d'éther vinylique augmentera en général cette valeur.

L'humidité ambiante affectera la vitesse de polymérisation. En conséquence, il peut être nécessaire d'ajuster la valeur de E_{crit} en recommençant la formulation, généralement d'abaisser E_{crit} pour compenser l'effet de l'augmentation de l'humidité.

Un autre facteur à considérer est l'effet de la chaleur libérée au cours de la polymérisation. Lorsque la réaction de polymérisation est trop rapide, il peut en résulter un endommagement du polymère. On choisira des éthers vinyliques moins réactifs pour éviter un tel résultat, ou bien on pourra augmenter la valeur de M.

Une quantité efficace d'un photo-initiateur cationique est utilisée pour faire réagir les éthers vinyliques et obtenir le polymère désiré. Les classes reconnues de photo-initiateurs cationiques comprennent divers composés qui réagissent à l'irradiation en produisant des espèces chimiques acides capables de catalyser la polymérisation cationique. Voir Crivello, Advances in Polymer Science, 62, pages 1 à 48 (1984). Les sels onium des éléments des Groupes V, VI et VII passent pour être les plus efficaces et les plus souples d'emploi des photo-initiateurs cationiques. Ils produisent des acides de Lewis forts qui peuvent favoriser la polymérisation cationique. Le durcissement des compositions d'éther vinylique de l'invention n'est pas limité à une classe particulière de ces photo-initiateurs, bien qu'on préfère certains types parmi lesquels des sels onium à base d'halogènes et de soufre. Plus précisément, les photo-initiateurs de sel onium décrits dans l'US-A-4 058 400 de Crivello et en particulier les sels d'iodonium et de sulfonium de BF_4^-, PF_6^-, SbF_6^- et $SO_3CF_3^-$.Des photo-initiateurs préférés sont des sels de triaryl-sulfonium et des sels de diaryliodonium. Des anions préférés sont l'hexafluorophosphate et l'hexafluoroantimoniate.Ils sont habituellement utilisés dans des proportions d'environ 0,1 à 5 % en poids dans la formule mélangée d'éthers vinyliques et d'époxydes. Les initiateurs préférés comprennent :



où X est SbF_6 ou PF_6.

Des initiateurs du commerce comprennent l'UVI-6974 (un sel de SbF_6^-) et l'UVI-6990 (un sel de PF_6^-) fournis par la société Union Carbide. D'autres

photo-initiateurs cationiques sont définis par les formules :



dans lesquelles y est 1 à 18.

En plus des ingrédients principaux discutés ci-dessus, les formules peuvent aussi contenir des colorants, des stabilisants, des charges, des pigments et des anti-oxydants tels que des phénols stériquement encombrés, des agents mouillants, tels que des agents tensio-actifs fluorés, par exemple le FC-430 de la société 3-M, des photosensibilisants, tels que la benzophénone, la thioxanthone, le pérylène et d'autres constituants familiers aux spécialistes.

Stéréolithographie

Les formules éther vinylique-époxy de l'invention peuvent être polymérisées par exposition à des sources d'énergie connues telles que des faisceaux électroniques, la lumière ultraviolette, des températures élevées etc. Dans les applications stéréolithographiques, la formule de polymère forme un bain liquide dans lequel les précurseurs sont polymérisés en couches successives, généralement par une exposition répétée à une lumière actinique, en particulier à un faisceau laser UV ou visible tel que la lumière ultraviolette d'un laser hélium/cadmium ou d'un laser à ion argon ou la lumière visible d'un laser à ion argon. Après que la forme tridimensionnelle a été constituée, on la retire du bain, on la lave si nécessaire à l'isopropanol ou avec un autre solvant approprié, puis on la durcit par des moyens thermiques qui peuvent être complétés, le cas échéant, par une lumière ultraviolette ou visible.

Les formules éther vinylique-époxyde de l'invention présentent plusieurs avantages par rapport aux formules à base d'acrylate de la technique. En particulier, les éthers vinyliques et les époxydes peuvent être post-durcis par chauffage et n'exigent généralement pas l'utilisation d'une lumière UV pour le post-durcissement, bien qu'elle puisse être avantageuse lorsque des parties de la formule ont été laissées intentionnellement dans la structure "verte". Cependant, le post-durcissement par irradiation est nécessaire pour les formules d'acrylate, car elles ne peuvent pas être post-durcies thermiquement sans utilisation d'un initiateur thermique, qui réduit d'une manière indésirable la durée de vie en pot de la formule d'acrylate.

L'addition d'époxydes aux éthers vinyliques apporte des améliorations importantes qui ne sont pas nécessairement évidentes. La déformation de l'objet produit par stéréolithographie est un problème majeur avec les formules polymérisables actuellement utilisées. (Voir l'article de Hull, Recent Advances in Stereolithography, 1990). C'est-à-dire que l'objet produit ne correspond pas d'une manière précise à la forme désirée, même si la forme est exactement tracée par le faisceau laser UV. Cette déformation peut être très importante et limite certainement l'utilité de la stéréolithographie dans la fabrication. On pense que les difficultés résultent de plusieurs facteurs. Une source d'imprécision est la contrainte apparaissant lorsqu'une couche de photopolymère est durcie au laser et rétrécit au-dessus d'une couche précédemment durcie. Le résultat est une tendance des couches au gauchissement. Ce phénomène a reçu le nom de "déformation par enroulement". Une autre source d'imprécision apparaît au cours du post-durcissement. La forme "verte" (c'est-à-dire partiellement durcie) peut ne pas recevoir des quantités uniformes de la lumière UV ou visible, ce qui peut provoquer une flexion ou une déformation de la

pièce. Ce phénomène a reçu le nom de "déformation lors du post-durcissement".

On a trouvé à présent qu'en incorporant des époxydes dans les formules d'éther vinylique, la déformation des pièces fabriquées par stéréolithographie est fortement réduite. On pense que ceci résulte de la différence de vitesse de polymérisation. Les éthers vinyliques se polymérisent rapidement et sont par conséquent capables de produire une forme "verte" dans laquelle une quantité faible ou nulle des époxydes est polymérisée. A ce moment, il ne se produit que peu de déformation. Comme les époxydes sont principalement durcis dans un stade de post-durcissement, leur effet sur la forme lorsqu'ils se polymérisent est réduit au minimum. Ce post-durcissement exige aussi les photo-acides produits par l'action du laser sur le photo-initiateur, mais ceux-ci ont une longue vie et restent dans les polymères au cours du post-durcissement. En général, le post-durcissement est effectué thermiquement par exposition à une température d'environ 50°C à 200°C pendant 0,2 à 10 heures. On peut aussi compléter le post-durcissement ou même l'effectuer entièrement en utilisant une lumière UV ou visible, mais cette technique peut conduire à une déformation supplémentaire car il est difficile d'obtenir une exposition uniforme de formes solides complexes.

Exemple 1

Une formule éther vinylique/époxy ayant une valeur M de 500 grammes de formule pour chaque équivalent d'éther vinylique constituée d'un éther 1,4-cyclohexane diméthanol divinylique (19,6 %), de DER 331 (80,4 %) et d'UVI-6974 (2,5 parties pour cent) est placée dans une cuvette sur une plate-forme entraînée par un moteur sous l'émission d'UV (351, 360 nm) d'un laser à ion argon (environ 13 milliwatts). On déplace la cuvette à travers le faisceau à la vitesse de 61 mm/min. Une "corde" de polymère solide est créée sur le trajet du laser dans la cuvette. La corde a une épaisseur

moyenne de 0,94 mm et une largeur de 0,23 mm. La corde est très molle et élastomère. Après un post-durcissement thermique (20 min. à 100°C) la corde est plus résistante et plus rigide, ce qui indique qu'une transformation supplémentaire de groupes polymérisables s'effectue dans ces conditions.

Exemple 2

On prépare un mélange de 19,6 % en poids d'éther 1,4-cyclohexane diméthanol divinylique et de 80,4 % en poids de DER 331 et on ajoute 0,4 partie pour cent d'UVI-6974. On applique le mélange sur une fenêtre infrarouge de chlorure de sodium puis on le durcit par exposition à une lumière UV (500 mj/cm^2) en utilisant une lampe à arc de mercure sous moyenne pression. On durcit encore le revêtement durci par UV à 100°C pendant 60 minutes. On mesure le spectre IR avant durcissement et après durcissement par les UV et thermique. La disparition de la bande à 1635 cm^{-1} indique que 87 % de l'éther vinylique a réagi tandis que la disparition de la bande à 916 cm^{-1} montre que seuls 29 % de l'époxy ont réagi après l'exposition à la lumière UV. Cependant, après le post-durcissement thermique, au moins 95 % des groupes époxy ont réagi, ce qui montre que l'époxy durcit plus tard que l'éther vinylique qui a été polymérisé principalement au cours de l'exposition aux UV.

Exemple 3

On mélange un groupe d'éthers vinyliques monomères avec un époxy du commerce (DER 331, de la société Dow Chemical) qui est un éther diglycidylique du bisphénol A. Chacune des formules a une valeur M de 500 grammes de formule pour chaque équivalent d'éther vinylique. On ajoute comme initiateur un sel de triaryl sulfonium à raison de 0,5 partie pour cent (UVI-6974 de Union Carbide). On applique les mélanges sur une plaque de verre et on les durcit par irradiation par les UV à 500 mj/cm^2 en utilisant une lampe à arc de mercure sous moyenne pression. On retire ensuite les films durcis des

plaques de verre et on mesure leur retrait et leur résistance à la traction. Les films sont ensuite post-durcis thermiquement pendant 60 minutes à 100°C et mesurés à nouveau. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau A

Echantillon	Ether vinylique monomère	Ether vinylique % en poids	Epoxy % en poids
A	Ether 1,4-cyclohexane diméthanol divinylique (CHVE)	19,6	80,4
B	Isophtalate de bis (4-vinyloxy butyle) (1)	34,8	65,2
C	Glutarate de bis (4-vinyloxy méthyl cyclo-hexyl méthyle) (2)	43,6	56,4
D	Succinate de bis (4-vinyl oxybutyle)	31,0	69,0
E	Ether bisphénol-A diéthoxy vinylique	36,8	63,2

(1) Vectomer™ 4010, Allied-Signal

(2) Vectomer™ 4020, Allied-Signal

Tableau A (Suite)

	Retrait (%)		Module, MPa		Résistance à la traction, MPa (Ksi)		Allongement, %	
	UV	Post-durcissement	UV	Post-durcissement	UV	Post-durcissement	UV	Post-durcissement
A	4,1	4,8	1172	2158	25,5	77,9	14,8	7,9
B	4,4	5,3	814	1923	20	55,2	58	7,2
C	3,2	4,6	621	1723	17,2	50,3	49	7,0
D	3,7	5,4	1034	1675	24,9	44,1	6,8	4,5
E	3,5	4,1	752	2206	28,3	69,6	24,7	6,8

2676061

L'augmentation du module et la résistance à la traction indique qu'un post-durcissement thermique se produit dans toutes ces formules.

Exemple 4

On mélange 46 parties en poids d'éther bisphénol-A-diéthoxy vinylique (BPEVE) et 54 parties en poids d'un éther diglycidylique du bisphénol-A (DER 331, Dow Chemical) avec 0,44 partie pour cent de sel de triarylsulfonium comme photo-initiateur (UVI-6974, Union Carbide). Cette composition de précurseur de polymère (M = 400) est un liquide limpide présentant une viscosité de 1 724 cps à 30°C.

Exemple 5

On place la composition de l'exemple 4 dans une cuvette peu profonde dans un appareil de stéréolithographie modèle SLA-190 de la Société 3D Systems à 30°C. On balaye le laser (He-Cd, émission 325 nm) à travers la résine à diverses vitesses pour produire une série de couches rectangulaires de profondeur variant avec le temps d'exposition. La série de rectangles durcis obtenus (ressemblant à une voie ferrée, les couches rectangulaires étant les traverses) est retirée du bain 18,5 minutes après l'exposition et l'épaisseur des couches est mesurée avec un micromètre. Un graphe de l'épaisseur des couches en fonction de l'exposition est reproduit dans la figure 1. On voit qu'il en résulte une réaction linéaire entre la profondeur de durcissement et l'exposition. E_{crit} est l'exposition minimale qui a provoqué la polymérisation.

Exemple 6

On répète l'expérience de l'Exemple 5, excepté qu'au lieu de 18,5 minutes, on retire les pièces d'essai à divers temps après l'irradiation par le laser. L'exposition minimale nécessaire, E_{crit}, s'est révélée diminuer avec le temps comme le montre la figure 2. On voit que la valeur minimale de E_{crit} a été obtenue au bout de 30 minutes environ et que la réduction à

l'exposition n'a pratiquement aucun effet même après des durées beaucoup plus longues.

Exemple 7

On répète l'expérience de l'exemple 6, excepté qu'on mesure la largeur (plutôt que la profondeur) des pièces. Le tableau suivant donne les résultats obtenus.

Tableau B

Temps dans la cuvette après irradiation (min)	Largeur (mm) en fonction de la dose laser (J/cm^2)				
	5,6	2,8	1,4	0,7	0,35
<0,1	1,63	1,58	1,54	1,50	1,44
0,5	1,60	1,58	1,55	1,50	1,50
4,25	1,63	1,60	1,50	1,50	1,45
9,0	1,63	1,58	1,56	1,55	1,46
18,5	1,63	1,58	1,50	1,48	1,40
33,5	1,63	1,58	1,55	1,50	1,45
41,0	1,63	1,58	1,52	1,51	1,45
64,6	1,63	1,58	1,55	1,54	1,45

On voit qu'il ne se produit pratiquement aucune polymérisation, excepté lorsque le laser est venu en contact du liquide précurseur du polymère, c'est-à-dire que la largeur de la couche n'augmente pas sous l'effet de la polymérisation amorcée par laser.

Exemple 8

On utilise la composition de l'exemple 4 dans le même appareil pour préparer un échantillon d'essai de traction. La pièce d'essai est retirée moins d'une minute après l'irradiation. Les mesures de traction sont effectuées dans les 30 minutes suivantes. Cette pièce d'essai est comparée avec des pièces équivalentes qui ont ensuite été durcies dans une étuve à 80°C pendant 60 minutes. Les résultats d'essai de traction sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau C

Durcissement	Résistance à la traction MPa	Module MPa	Allongement %
Laser seulement	7,6	76	53
Laser + thermique	49	1500	7,8

Ces résultats montrent l'augmentation significative de résistance obtenue par post-durcissement thermique de la composition éther vinylique/époxy de l'invention.

Exemple 9

On a utilisé la composition de l'exemple 4 dans le même appareillage stéréolithographique pour fabriquer des pièces d'essai tridimensionnelles en utilisant une technique d'étirage par laser de l'"armure" mise au point par la société 3D Systems. La pièce fabriquée a 42 mm de long et 3 mm de large avec une profondeur de 6 mm pour des distances de 14 mm à partir de chaque extrémité et de 8 mm pour 14 mm au milieu de la pièce. On lui fait subir un post-durcissement à 80°C pendant 60 minutes. On détermine que le facteur de déformation par enroulement CF_6 est de 4,9 % en appliquant la formule (voir article de C. W. Hull précité) :

$$CF_6 = \frac{H_O - H_6}{6} \ (100)$$

dans laquelle H_O = hauteur définie par le modèle CAO

H_6 = hauteur de la pièce d'essai mesurée à 6 mm de la base à 8 mm de profondeur.

Exemple 10

On répète l'expérience de l'exemple 6 en utilisant une résine acrylate/méthacrylate du commerce (Ciba Geigy, XB-5139). On soumet la pièce d'essai à un post-durcissement par la lumière ultraviolette dans un appareil de post-durcissement modèle PCA-1 de la société 3D Systems (la résine de Ciba Geigy ne se prête pas au post-durcissement thermique). On mesure un facteur de

déformation par durcissement de 17,7 %, qui montre l'avantage des compositions éther vinylique/époxy de l'invention.

Exemple 11

On utilise la composition de l'exemple 4 pour fabriquer un modèle d'aube de turbine et son logement. On durcit thermiquement la pièce à 80°C pendant 60 minutes. Elle constitue une représentation précise du modèle CAO.

Exemple 12

Une norme pour la stabilité d'une résine stéréolithographique est qu'il doit y avoir une modification de 100 % de la viscosité pendant 6 mois à 30°C ou pendant 3 jours à 80°C.

On prépare une formule éther vinylique/époxy comprenant 46 % d'éther bisphénol-A-diéthoxy vinylique (BPEVE) et 54 % d'un éther diglycidylique du bisphénol-A (DER-331, Dow Chemical) en même temps que 0,44 partie pour cent d'un sel de triarylsulfonium comme photo-initiateur (UVI-6974, Union Carbide). On mesure la viscosité du mélange à 30°C au moyen d'un viscosimètre Brookfield, d'un adaptateur pour petits échantillons et d'un axe 28 à 100 tours/minute. Ce mélange est un liquide limpide ayant une viscosité de 1 724 MPa.s (cps) à 30°C. On utilise alors le mélange pour la fabrication de plusieurs pièces stéréolithographiques. On place ensuite le mélange dans une étuve à 85°C pendant trois jours. Le liquide limpide après chauffage a une viscosité de 1 771 MPa.s (cps) à 30°C. Au bout de trois jours à 85°C, le mélange présente une augmentation de la viscosité de 2,7 % seulement qui dépasse l'exigence de stabilité pour une résine stéréolithographique.

Exemple 13 (Comparatif)

On a effectué une comparaison de la stabilité thermique du mélange éther vinylique/époxy décrit dans l'exemple 12 avec une résine pour stéréolithographie acrylate/méthacrylate du commerce (Ciba Geigy, XB-5139). La résine XB-5139 fraîche a une

viscosité de 844 mPa.s (cps) (mesurée à 30°C), qui augmente à 1 047 cps (à 30°C) après chauffage à 85°C pendant 60 heures. Par conséquent, la résine XB-5139 du commerce présente une augmentation significative de 24 % de sa viscosité, et par conséquent une plus faible stabilité thermique que la formule éther vinylique/époxy de l'exemple 12.

Exemple 14

On prépare une formule diester aromatique/époxy à terminaison éther vinylique comprenant 60 % d'éther bis(4-vinyloxybutyl)isophtalate vinylique (Vectomer 4010, Allied-Signal), et 40 % d'éther diglycidylique du bisphénol-A (DER-331, Dow Chemical) en même temps que 0,453 partie pour cent d'un sel de triarylsulfonium comme photo-initiateur (UVI-6974, Union Carbide). Ce mélange (M=300) est un liquide limpide présentant une viscosité de 150 cps à 30°C.

On place la formule dans une cuvette peu profonde dans un appareil de stéréolithographie SLA-190 de la société 3D Systems à 30°C. On balaye le laser (He-Cd, émission à 325 nm) à travers la résine à diverses vitesses produisant effectivement une série de couches durcies en forme de petits rectangles lorsqu'elle est exposée à diverses doses de lumière laser UV. On retire la pièce d'essai de la cuvette après exposition et on mesure l'épaisseur des traverses avec un micromètre. Un graphe de l'épaisseur (profondeur de durcissement) en fonction de l'exposition donne une ligne droite, à partir de l'ordonnée à l'origine E_{crit} = 40 mJ/cm^2.

On utilise la formule pour construire des pièces d'essai diagnostic tridimensionnelles multi-couches comme dans l'exemple 9 en utilisant le SLA-190 avec un schéma de dessin laser "armure". On obtient un facteur de déformation par enroulement (CF_6) de 1,5 % en comparant les dimensions de la pièce d'essai au modèle CAO initial.

Exemple 15

On utilise la formule de l'exemple 14 pour construire une pièce tridimensionnelle multicouche. La pièce provient d'un modèle CAO d'une aube de turbine et de son logement. Après fabrication avec la SLA-190, on obtient une pièce plastique rigide. La pièce paraît être une représentation exacte du modèle CAO initial.

Exemple 16

On prépare une formule diester aromatique/époxy-novolaque à terminaison éther vinylique comprenant 60 % d'éther bis(4-vinyloxybutyl)isophtalate vinylique (Vectomer 4010, Allied-Signal), et 40 % d'une résine novolaque phénol époxy (Quatrex-2410, Dow Chemical) en même temps que 0,457 partie pour cent d'un sel de triarylsulfonium comme photo-initiateur (UVI-6974, Union Carbide). Ce mélange (M=300) est un liquide limpide (d'une couleur légèrement jaune) présentant une viscosité de 2,191 cps à 30°C.

On place la formule dans une cuvette peu profonde dans un appareil de stéréolithographie SLA-190 de la société 3D Systems à 30°C. On balaye à travers la résine le laser (He-Cd, émission à 325 nm) à diverses vitesses, provoquant effectivement une série de couches durcies en forme de petits rectangles que l'on expose à diverses doses de lumière laser UV. On retire la pièce d'essai de la cuvette après exposition et on mesure l'épaisseur des traverses avec un micromètre. Un graphe de l'épaisseur (profondeur de durcissement) en fonction de l'exposition donne une ligne droite, à partir de l'ordonnée à l'origine E_{crit} = 25 mJ/cm^2.

On utilise la formule pour construire des pièces d'essai diagnostic tridimensionnelles multi-couches comme dans l'exemple 9 en utilisant la SLA-190 avec un schéma de dessin laser "armure". On obtient un facteur de déformation par enroulement (CF_6) de 9 % en comparant les dimensions de la pièce d'essai au modèle CAO initial.

Exemple 17

On utilise la formule de l'exemple 16 pour construire une pièce tridimensionnelle multicouche. La pièce provient d'un modèle CAO d'une aube de turbine et de son logement. Après fabrication avec la SLA-190, on obtient une pièce plastique rigide. La pièce paraît être une représentation exacte du modèle CAO initial.

Exemple 18

On utilise la formule de l'exemple 16 pour construire une pièce tridimensionnelle multicouche. La pièce provient d'un modèle CAO d'une tête de distributeur et de son logement. Après fabrication avec la SLA-190, on obtient une pièce plastique rigide. La pièce paraît être une représentation exacte du modèle CAO initial.

Exemple 19

On prépare une formule diester aromatique/époxy-novolaque/éther diglycidylique aromatique à terminaison éther vinylique comprenant 60,5 % d'éther bis(4-vinyloxybutyl)isophtalate vinylique (Vectomer 4010, Allied-Signal), 25,5 % d'une résine novolaque phénol-époxy (Quatrex-2410, Dow Chemical), et 14 % d'éther diglycidylique du bisphénol-A (DER-332, Dow Chemical) en même temps que 0,48 partie pour cent d'un sel de triarylsulfonium comme photo-initiateur (UVI-6974, Union Carbide). Ce mélange (M=300) est un liquide limpide (de couleur légèrement jaune) ayant une viscosité de 497 cps à 30°C.

On place la formule dans une cuvette peu profonde dans un appareil de stéréolithographie SLA-190 de la société 3D Systems à 30°C. On balaye le laser (He-Cd, émission à 325 nm) à travers la résine à diverses vitesses, ce qui produit effectivement une série de couches durcies en forme de petits rectangles que l'on expose à diverses doses de lumière laser UV. On retire la pièce d'essai de la cuvette après exposition et on mesure l'épaisseur des traverses avec un micromètre. Un graphe de l'épaisseur (profondeur de durcissement) en

fonction de l'exposition donne une ligne droite, à partir de l'ordonnée à l'origine E_{crit} = 25 mJ/cm^2.

On utilise la formule pour construire des pièces d'essai diagnostic tridimensionnelles multi-couches comme dans l'exemple 9 en utilisant la SLA-190 avec un schéma de dessin laser "armure". On obtient un facteur de déformation par enroulement (CF_6) de 15 % en comparant les dimensions de la pièce d'essai au modèle CAO initial.

Exemple 20

On prépare une formule en combinant 13 % en poids d'un oligomère de polyuréthane (Vectomer™ 2010, Allied-Signal) qui est le produit de la réaction du MDI et du poly(propylène adipate) et d'un éther cyclohexane diméthanol vinylique (CHMVE) avec 15 % en poids d'éther triméthylol propane trivinylique (TMPTVE), 38 % en poids de CHVE, 34 % en poids d'éther diglycidylique du bisphénol A (DER-331, Dow Chemical) et 0,50 partie pour cent d'hexafluoroantimoniate de triarylsulfonium (UVI-6974, Union Carbide) comme photo-initiateur cationique. Ce mélange a une valeur M de 169.

On place la formule dans une cuvette peu profonde dans un appareil de stéréolithographie SLA-190 de la société 3D Systems à 30°C. On balaye le laser (He-Cd, émission à 325 nm) à travers la résine à diverses vitesses, comme il est décrit dans l'exemple 5, et l'on détermine une valeur de E_{crit} de 64,8 mJ/cm^2.

On mesure l'effet du post-durcissement par les essais de dureté au crayon sur des films durcis par les UV et sur des films qui ont été durcis par les UV puis post-durcis. On durcit des films de 0,15 mm sous 420 mJ/cm^2 à 25°C et à 29 % d'humidité relative et on les soumet à un effet du dureté au crayon au bout de 5 minutes. On post-durcit d'autres films à 100°C pendant 30 minutes, puis on les essaye. La dureté est exprimée par la dureté au crayon qui ne déchire pas les films. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau D

Durcissement	Dureté au crayon
UV seulement	2B
UV & thermique	>6H

On voit que le post-durcissement thermique entraîne une augmentation significative de la résistance du film.

Exemple 21

On prépare une formule en combinant 54 % en poids d'un oligomère de polyéther qui est le produit de la réaction du polytétrahydrofurane (masse moléculaire 250, BASF) et de l'acétylène, avec 46 % en poids de DER-331 et 0,5 partie pour cent d'UVI-6974. Ce mélange a une valeur M de 323.

On place la formule dans une cuvette peu profonde dans un appareil SLA-190 de la société 3D Systems et on l'essaye comme il a été décrit dans l'exemple 5. On détermine une valeur de E_{crit} de 14,5 mJ/cm^2.

On effectue des essais de dureté au crayon comme il a été décrit dans l'exemple 20, avec les résultats suivants.

Tableau E

Durcissement	Dureté au crayon
UV seulement	3B
UV & thermique	>6H

Exemple 22

On prépare une formule en combinant 19 % en poids d'un oligomère de polyester coiffé aux extrémités par un éther vinylique qui est le produit de la réaction du polytétrahydrofurane (masse moléculaire 250, BASF), de l'adipate de diméthyle et du bis(4-vinyloxybutyl) isophtalate (Vectomer™ 4010, Allied-Signal) avec 29 % en poids de DER-331, 15 % en poids de TMPTVE et 0,44 partie pour cent d'UVI-6974. Ce mélange a une valeur M de 172.

On place la formule dans une cuvette peu profonde dans un appareil SLA-190 de la société 3D

Systems et on l'essaye comme il a été décrit dans l'exemple 5. On détermine une valeur de E_{crit} de 26,2 mJ/cm^2.

Des essais de dureté au crayon ont été effectués comme il a été décrit dans l'exemple 20, avec les résultats suivants.

Tableau F

Durcissement	Dureté au crayon
UV seulement	>6H (souple)
UV & thermique	>6H (cassant)

Exemple 23

On prépare une formule en combinant 30 % en poids de l'oligomère de polyester de l'exemple 22 avec 24 % en poids de TMPTVE et 46 % en poids du produit dit Cyracure 6110 (époxy cycloaliphatique de la société Union Carbide) et 0,6 partie pour cent du produit UVI-6974. Le mélange présente une valeur M de 303.

On place la formule dans une cuvette peu profonde dans l'appareil SLA-190 de la société 3D Systems et on l'essaye comme il a été décrit dans l'exemple 5. On détermine une valeur de E_{crit} de 29,8 mJ/cm^2.

On effectue des essais de dureté au crayon comme il a été décrit dans l'exemple 20, avec les résultats suivants.

Tableau G

Durcissement	Dureté au crayon
UV seulement	6B
UV & thermique	>6H

Exemple 24

On prépare une formule en combinant 56 % en poids de bis(4-vinyloxybutyl)isophtalate (produit Vectomer™ 5010, Allied Signal), 44 % en poids du produit DER 331 et 0,475 partie pour cent du produit UVI-6974. Ce mélange a une valeur M de 328.

On place la formule dans une cuvette peu profonde dans l'appareil SLA-190 de la société 3D Systems et on l'essaye comme il a été décrit dans

l'exemple 5. On détermine une valeur de E_{crit} de 21,1 mJ/cm^2.

On effectue des essais de dureté au crayon comme il a été décrit dans l'exemple 20, avec les résultats suivants.

Tableau H

Durcissement	Dureté au crayon
UV seulement	>5H
UV & thermique	>6H

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

1 - Composition de précurseur de polymère pour la stéréolithographie, essentiellement constituée :

(a) de composés dans lesquels on a introduit une fonction éther vinylique;

(b) de composés dans lesquels on a introduit une fonction époxy;

(c) d'une quantité efficace d'un photo-initiateur cationique;

ces éthers vinyliques et ces époxy étant tous deux durcissables par les acides libérés par ces photo-initiateurs et ayant des proportions choisies pour donner une structure polymère présentant une résistance à l'état "vert" appropriée avec une déformation minimale lorsque cette composition est polymérisée par une source lumineuse choisie parmi les lasers à lumière UV et visible.

2 - Composition de précurseur de polymère selon la revendication 1, dans laquelle les proportions de ces éthers vinyliques et des ces époxydes sont définies par la formule $M = \frac{F}{E}$

dans laquelle M est le poids équivalents d'éther vinylique de la composition

F est le poids total en grammes de la composition

E est le nombre d'équivalents d'éther vinylique dans la composition.

3 - Composition de précurseur de polymère selon la revendication 2, dans laquelle M est compris entre 80 et 800.

4 - Composition de précurseur de polymère selon la revendication 1, dans laquelle cet éther vinylique dérive d'au moins un membre des groupes constitués des uréthanes, des phénols, des esters, des éthers, des siloxanes, des carbonates, et des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques.

5 - Composition de précurseur de polymère selon la revendication 1, dans laquelle ces époxy dérivent d'au moins un membre du groupe constitué des phénols, des novolaques, des polyols aliphatiques ou cycloaliphatiques et des polyéther polyols, et des siloxanes.

6 - Composition de précurseur de polymère selon la revendication 1, dans laquelle ce photo-initiateur cationique est un sel onium des éléments des Groupes V, VI et VII.

7 - Composition de précurseur de polymère selon la revendication 4, dans laquelle les éthers vinyliques comprennent des oligomères répondant à la formule :

$$(R'CH=CR"-OZ)_n-A$$

dans laquelle R' et R" sont H ou un groupe alkyle en C_1 à C_{10}.

A est une partie dérivant d'au moins une classe du groupe constitué des uréthanes, des phénols, des polyesters, des polyéthers, des polysiloxanes, et des polycarbonates, et présente une masse moléculaire d'environ 400 à 10 000

Z est une partie dérivant d'un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique saturé ou d'un polyalkylène éther et présente une masse moléculaire d'environ 28 à 250

n est un entier de 2 à 6.

8 - Composition de précurseur de polymère selon la revendication 4, dans laquelle les éthers vinyliques comprennent des monomères répondant à la formule :

$$(R'CH=CR"-OZ)_n-B$$

dans laquelle R' et R" sont H ou un groupe alkyle en C_1 à C_{10}.

Z est une partie dérivant d'un hydrocarbure aliphatique ou cycloaliphatique saturé ou d'un polyalkylène éther et possède une masse moléculaire d'environ 28 à 250

n est un entier de 1 à 4

B dérive d'au moins une classe du groupe constitué des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, des esters, des éthers, des siloxanes, des uréthanes et des carbonates, et possède une masse moléculaire d'environ 60 à 400.

9 - Procédé de formation d'un objet tridimensionnel à partir d'un précurseur de polymère liquide comprenant le fait d'exposer plusieurs fois la surface d'un bain de ce précurseur à un faisceau de lumière actinique pour solidifier des couches successives de ce précurseur, caractérisé en ce qu'il comporte l'utilisation comme précurseur de polymère fluide la composition de la revendication 1.

FIG. 1

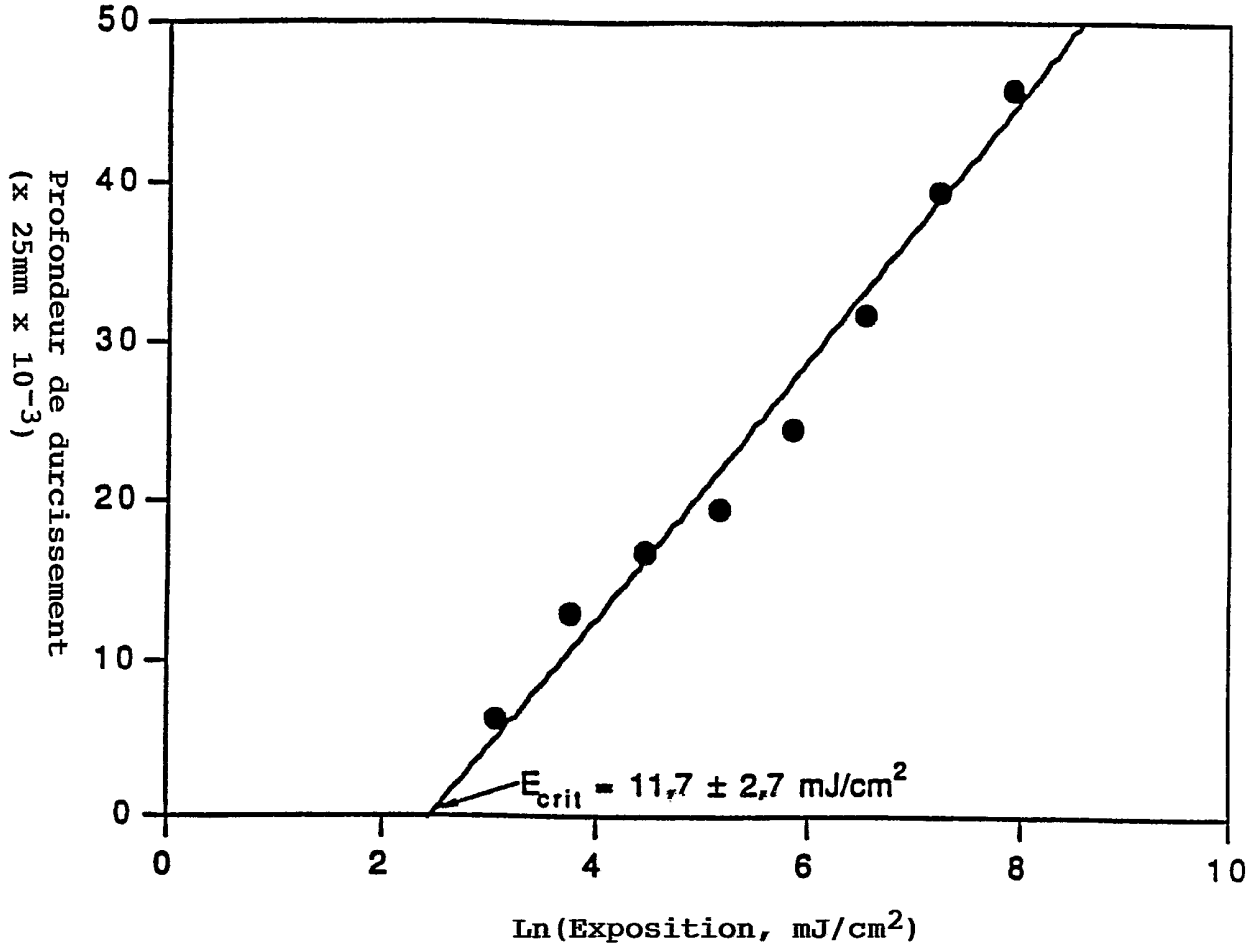
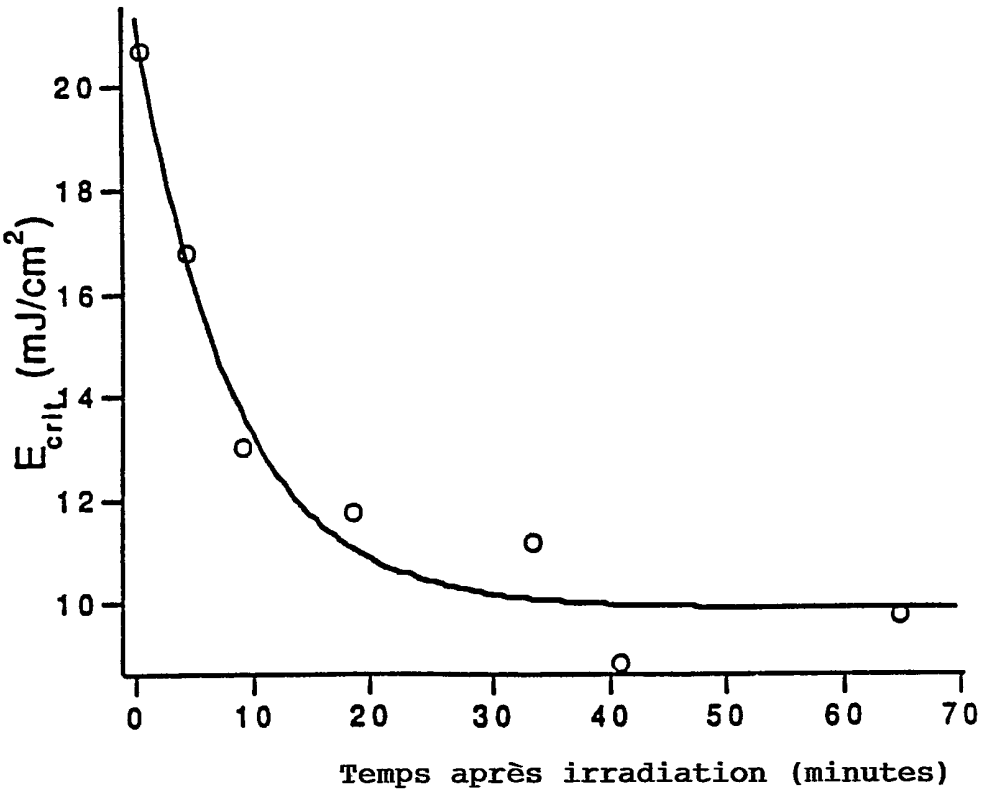

50
40
30
20
10
0
0
2
4
6
8
10
Profondeur de durcissement
(x 25mm x 10⁻³)
E_crit = 11,7 ± 2,7 mJ/cm²
Ln(Exposition, mJ/cm²)

FIG. 2


20
18
16
14
12
10
E_{crit} (mJ/cm^2)
0
10
20
30
40
50
60
70
Temps après irradiation (minutes)