

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246820 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **439323**

(22) Data zgłoszenia: **2021.10.27**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2023.05.02 BUP 18/2023**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.17 WUP 11/2025**

(51) MKP:

C04B 35/626 (2006.01)

C04B 35/634 (2006.01)

B28B 1/26 (2006.01)

B33Y 70/00 (2020.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ANNA WIĘCŁAW-MIDOR, Warszawa, PL

PAWEŁ FALKOWSKI, Marki, PL

PAULINA WIECIŃSKA, Warszawa, PL

MIKOŁAJ SZAFRAN, Piaseczno, PL

GABRIEL ROKICKI, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Oliwia Czarnocka, Warszawa, PL

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych na bazie monomerów oksetanowych sieciujących z wykorzystaniem mechanizmu fotopolimeryzacji kationowej

PL 246820 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych z wykorzystaniem monomerów oksetanowych, które sieciują według mechanizmu fotopolimeryzacji kationowej, czyli tzw. polimeryzacji „żyjącej”.

Fotoutwardzalne układy ceramiczne sieciujące według rodnikowego mechanizmu polimeryzacji są stosowane w technologii ceramiki m.in. w przyrostowych technikach formowania (ang. *additive manufacturing*), jak również w metodzie odlewania folii ceramicznych z wykorzystaniem reakcji fotopolimeryzacji (ang. *photo tape casting*) [J.W. Halloran, “Ceramic Stereolithography: Additive Manufacturing for Ceramics by Photopolymerization”, *Annual Review of Materials Research*, 46, 2016, 19–40]. Wykorzystują one fotopolimeryzację rodnikową jako mechanizm utwardzania, która zachodzi po zainicjowaniu układu światłem o odpowiedniej długości fali. W wyniku przeprowadzenia reakcji fotopolimeryzacji rodnikowej z monomeru lub monomerów organicznych utworzona zostaje makromolekularna struktura polimerowa utrzymująca cząstki proszku ceramicznego. Charakteryzuje się ona dużą szybkością reakcji, możliwością prowadzenia reakcji w temperaturze pokojowej oraz szerokim wyborem i łatwą dostępnością poszczególnych składników niezbędnych do przygotowania mas fotoutwardzalnych. Głównymi jej ograniczeniami jest wrażliwość na inhibicję tlenową oraz duża skurczliwość, co ma znaczny wpływ na jakość otrzymywanych wyrobów i czas ich wytworzenia [E. Andrzejewska, „Three-dimensional microfabrication using two-photon polymerization (Second edition)”, *Micro and Nano Technologies*, Chapter 2.1, 2020, 77–99].

W związku z negatywnym wpływem obecności tlenu na proces fotopolimeryzacji rodnikowej, niezbędne jest opracowanie skutecznego sposobu odgazowania fotoutwardzalnego układu, co jest czasochłonnym procesem i niekiedy kosztownym. Dzięki usunięciu pęcherzyków powietrza z masy możliwa jest poprawa parametrów wytrzymałościowych gotowego elementu. Dodatkowo, zmniejsza się możliwość powstawania porów z pęcherzyków powietrza obecnych w masie.

Jednym ze sposobów rozwiązywania problemu inhibicji tlenowej jest prowadzenie całego procesu produkcyjnego w atmosferze gazu obojętnego. Atmosfera powietrza może zostać zastąpiona innymi gazami, jak np. hel, dwutlenek węgla, azot lub próżnia [J. Ha, “Effect of atmosphere type on gelcasting behavior of Al_2O_3 and evaluation of green strength”, *Ceramic International*, 26, 2000, 251–254]. Innym sposobem odgazowywania fotoutwardzalnych układów jest stosowanie specjalnej aparatury do jednoczesnego mieszania i odpowietrzania [C.R. Tubio, F. Guitián, A. Gil, „Fabrication of ZnO periodic structures by 3D printing”, *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 14, 2016, 3409–3415]. Natomiast, nadmierna skurczliwość skutkuje powstawaniem licznych defektów i deformacji (zwijanie, rozwarstwianie) w otrzymywanych wyrobach, co znacznie wpływa na ich właściwości. Głębokości sieciowania fotoutwardzalnych dyspersji rodnikowych o wysokim udziale fazy stałej nie przekraczają zazwyczaj 1 mm.

Nową ideą jest zastosowanie fotopolimeryzacji kationowej jako mechanizmu utwardzania w otrzymywaniu wyrobów ceramicznych. Polimeryzacja kationowa nie jest wrażliwa na działanie tlenu, możliwe jest prowadzenie procesu w temperaturze pokojowej, reakcja charakteryzuje się małą skurczliwością. Ponadto, polimeryzacja kationowa nazywana jest także polimeryzacją „żyjącą”, gdyż zainicjowana reakcja biegnie nawet po zaprzestaniu naświetlania promieniowaniem UV. W porównaniu z układami rodnikowymi, cecha ta może pozytywnie wpływać na uzyskanie lepszej adhezji pomiędzy poszczególnymi warstwami. Dodatkowo, brak jest konieczności stosowania doświetlania uformowanego wyrobu (ang. *post curing*), co wymaga czasu i jest niekorzystne z ekonomicznego punktu widzenia. Fotopolimeryzacja kationowa charakteryzuje się, ponadto, takimi zaletami jak: duża szybkość reakcji, duża różnorodność powstających struktur polimerowych, wysoka wydajność sieciowania (praktycznie brak etapów terminacji), dobre właściwości mechaniczne jak i adhezyjne usieciowanych materiałów do różnych podłoży, tanie i bezrozpuszczalnikowe układy [M. Sangermano, I. Roppolo, A. Chiappone, New horizons in cationic photopolymerization, *Polymers*, 10, 2018, 136–155].

Ograniczeniem w stosowaniu fotopolimeryzacji kationowej jest stosunkowo mały wybór i dostępność monomerów i fotoinicjatorów kationowych. Jedną z obiecujących grup monomerów utwardzanych z wykorzystaniem fotopolimeryzacji kationowej stanowią oksetany. Są to organiczne związki heterocykliczne zbudowane czteroatomowego pierścienia zawierającego trzy atomy węgla i jeden atom tlenu, który jest w pierścieniu heteroatomem. Monomery te charakteryzują się niską toksycznością, wysoką sztywnością pierścienia, a także tym, że tlen w pierścieniu oksetanowym jest bardziej zasadowy niż tlen oksiranowy w epoksydach [J. V. Crivello, B. Falk, M. R. Zonca Jr., Photoinduced cationic ring-opening

frontal polymerizations of oxetanes and oxiranes, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 42, 2004, 1630–1646].

Ze względu, jednak, na szereg zalet, które wymienione zostały powyżej, fotopolimeryzacja kationowa zyskuje coraz większą uwagę na rynkach światowych i jest uważana za łatwą, energooszczędną i nieszkodliwą dla środowiska technikę otrzymywania usieciowanych polimerów.

Fotopolimeryzacja kationowa indukowana światłem UV jest wykorzystywana głównie w produkcji cienkich folii polimerowych czy powłok na różnych podłożach, w tym papierze, tworzywie sztucznym, metalu czy drewnie. Jednym z pierwszych znaczących zastosowań było utwardzanie powłok w przemyśle wykończeniowym mebli, czy przemyśle motoryzacyjnym. Ponadto, przedstawiono również wykorzystanie tego mechanizmu w bardziej zaawansowanych technologicznie zastosowaniach, takich jak powlekanie światłowodów, wytwarzanie atramentów drukarskich, klejów, grafik dla przemysłu opakowaniowego żywności, czy płytek obwodów drukowanych. Brak jest, natomiast, doniesień literaturowych opisujących zastosowanie fotopolimeryzacji kationowej w wytwarzaniu elementów ceramicznych, w tym w technikach druku 3D.

Sposób wg. wynalazku wykorzystuje grupę monomerów oksetanowych w otrzymywaniu kształtek ceramicznych metodą utwardzania dyspersji według kationowego mechanizmu polimeryzacji. Monomery oksetanowe nie były dotychczas stosowane w technologii otrzymywania materiałów ceramicznych. Monomery te posiadają w swojej strukturze pierścień lub pierścienie oksetanowe, które podczas reakcji polimeryzacji ulegają otwarciu i możliwe jest powstanie trójwymiarowej struktury polimerowej. Monomery te, po dodaniu odpowiedniego fotoinicjatora, sieciują wg. mechanizmu fotopolimeryzacji kationowej. Ten typ polimeryzacji charakteryzuje się przede wszystkim brakiem wrażliwości na inhibicję tlenową, małym skurczem polimeryzacyjnym oraz ma tzw. „żyjący” charakter. Wszystkie te cechy odróżniają fotopolimeryzację kationową od powszechnie znanej i często stosowanej fotopolimeryzacji rodnikowej. Ponadto, monomery oksetanowe charakteryzują się niską lepkością (nie przekraczającą 30 mPa·s), co sprzyja otrzymywaniu zawiesin ceramicznych o wysokim udziale fazy stałej.

Sposób wytwarzania fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych z wykorzystaniem monomerów oksetanowych według wynalazku polega na wymieszaniu monomeru oksetanowego w ilości ok. 35 cz. wagowych z fotoinicjatorem w ilości 0,1 cz. wagowych. Następnie, do mieszaniny dodawany jest proszek ceramiczny w ilości ok. 65 cz. wagowych. Kolejno dyspersja ceramiczna zostaje poddana dokładnemu wymieszaniu w planetarnym młynie kulowym z szybkością obrotową od 300 obr/min do 400 obr/min w czasie od 20 do 60 minut. Otrzymaną dyspersję naświetla się warstwa po warstwie promieniowaniem UV przez 60–120 s. Naświetlanie prowadzi się w formie polimerowej lub w urządzeniu do drukowania przestrzennego.

Korzystnie jako monomer oksetanowy stosuje się 3-etylo-3-oksetanometanol lub 3,3'-(oksybis-(metyleno))bis-(3-etyloksetan).

Korzystnie jako fotoinicjator stosuje się heksafluoroantymonian triarylosulfoniowy.

Korzystnie jako proszek ceramiczny stosuje się wyprażony SiO₂ lub Al₂O₃/SiO₂.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania.

Przykład 1

Przygotowano fotoutwardzalną dyspersję ceramiczną, w której zastosowanym monomerem był 3-etylo-3-oksetanometanol w ilości 10 g. Rolę fotoinicjatora pełnił heksafluoroantymonian triarylosulfoniowy w ilości 0,3 g. Proszkiem ceramicznym był wyprażony SiO₂ o symbolu KE-P50 (Nippon Shokubai Co., Japonia) o gęstości 1,90 g/cm³ w ilości 19 g (co stanowiło 50%_{obj.} fazy stałej, równe 64,85 cz. wag.). Monomer oksetanowy i fotoinicjator poddano homogenizacji z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego z szybkością obrotów 150 obr/min. Następnie, po dodaniu proszku ceramicznego, fotoutwardzalną dyspersję ceramiczną poddano mieszanemu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM 100 przez 30 min z szybkością 300 obr/min i 15 min z szybkością 350 obr/min.

Fotoutwardzalna dyspersja charakteryzowała się małą lepkością wynoszącą ok. 0,74 Pa·s przy szybkości ścinania 10 s⁻¹, pozwalającą na dokładne wypełnienie formy silikonowej o wymiarach 1 cm x 4 cm x 2 cm. Dyspersję naświetlano przez 60 s lampą metalohalogenkową UVA1 firmy Lasertex. Otrzymano kształtki czterowarstwowe. Głębokość sieciowania pojedynczej warstwy z otrzymanej dyspersji wynosiła 3,02 mm.

Uzyskano kompozytowe kształtki polimerowo-ceramiczne, które w stanie surowym charakteryzowały się gładką powierzchnią bez defektów, brakiem rozwarstwień, a ich gęstość względna wynosiła 94,4%.

Przykład 2

Przygotowano fotoutwardzalną dyspersję ceramiczną, w której zastosowanym monomerem był 3,3'-(oksybis-((metyleno))bis-(3-etyloksetan) w ilości 10 g. Rolę fotoinicjatora pełnił heksafluoroantymonian triarylosulfoniowy w ilości 0,3 g. Proszkiem ceramicznym był wyprażony SiO₂ o symbolu KE-P50 (Nippon Shokubai Co., Japonia) o gęstości 1,90 g/cm³ w ilości 19 g (co stanowiło 50%_{obj.} fazy stałej, równe 65,52 cz. wag.). Monomer oksetanowy i fotoinicjator poddano homogenizacji z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego z szybkością obrotów 150 obr/min. Następnie, po dodaniu proszku ceramicznego, fotoutwardzalną dyspersję ceramiczną poddano mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM 100 przez 30 min z szybkością 300 obr/min i 15 min z szybkością 350 obr/min.

Fotoutwardzalną dyspersja charakteryzowała się małą lepkością wynoszącą ok. 0,12 Pa·s przy szybkości ścinania 10 s⁻¹, pozwalającą na dokładne wypełnienie formy silikonowej o wymiarach 1 cm x 4 cm x 2 cm. Dyspersję naświetlano przez 60 s lampą metalohalogenkową UVA1 firmy Lasertex. Otrzymano kształtki czterowarstwowe. Głębokość sieciowania pojedynczej warstwy z otrzymanej dyspersji wynosiła 3,20 mm.

Uzyskano kompozytowe kształtki polimerowo-ceramiczne, które w stanie surowym charakteryzowały się gładką powierzchnią bez defektów, brakiem rozwarstwień, a ich gęstość względna wynosiła 93,2%.

Przykład 3

Przygotowano fotoutwardzalną dyspersję ceramiczną, w której zastosowanym monomerem był 3,3'-(oksybis-((metyleno))bis-(3-etyloksetan) w ilości 10 g. Rolę fotoinicjatora pełnił heksafluoroantymonian triarylosulfoniowy w ilości 0,3 g. Proszkiem ceramicznym był wyprażony SiO₂ o symbolu KE-P50 (Nippon Shokubai Co., Japonia) o gęstości 1,90 g/cm³ w ilości 23,2 g (co stanowiło 55%_{obj.} fazy stałej, równe 69,25 cz. wag.). Monomer oksetanowy i fotoinicjator poddano homogenizacji z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego z szybkością obrotów 150 obr/min. Następnie, po dodaniu proszku ceramicznego, fotoutwardzalną dyspersję ceramiczną poddano mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM 100 przez 30 min z szybkością 300 obr/min i 15 min z szybkością 350 obr/min.

Fotoutwardzalną dyspersja charakteryzowała się małą lepkością wynoszącą ok. 0,17 Pa·s przy szybkości ścinania 10 s⁻¹, pozwalającą na dokładne wypełnienie formy silikonowej o wymiarach 1 cm x 4 cm x 2 cm. Dyspersję naświetlano przez 60 s lampą metalohalogenkową UVA1 firmy Lasertex. Otrzymano kształtki czterowarstwowe. Głębokość sieciowania pojedynczej warstwy z otrzymanej dyspersji wynosiła 3,15 mm.

Uzyskano kompozytowe kształtki polimerowo-ceramiczne, które w stanie surowym charakteryzowały się gładką powierzchnią bez defektów, brakiem rozwarstwień, a ich gęstość względna wynosiła 94,7.

Przykład porównawczy 1

Przygotowano fotoutwardzalną dyspersję ceramiczną, w której zastosowanym monomerem był 3,3'-(oksybis-((metyleno))bis-(3-etyloksetan) w ilości 10 g. Rolę fotoinicjatora pełnił heksafluoroantymonian triarylosulfoniowy w ilości 0,3 g. Proszkiem ceramicznym był nieprażony SiO₂ o symbolu KE-P50 (Nippon Shokubai Co., Japonia) o gęstości 2,26 g/cm³ w ilości 22,6 g (co stanowiło 50%_{obj.} fazy stałej, równe 68,69 cz. wag.). Monomer oksetanowy i fotoinicjator poddano homogenizacji z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego z szybkością obrotów 150 obr/min. Następnie, po dodaniu proszku ceramicznego, fotoutwardzalną dyspersję ceramiczną poddano mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM 100 przez 30 min z szybkością 300 obr/min i 15 min z szybkością 350 obr/min.

Fotoutwardzalna dyspersja charakteryzowała się małą lepkością wynoszącą ok. 0,36 Pa·s przy szybkości ścinania 10 s⁻¹, pozwalającą na dokładne wypełnienie formy silikonowej. Po naświetlaniu lampą metalohalogenkową UVA1 firmy Lasertex nie uzyskano utwardzonej warstwy. Wynikało to z obecności wilgoci oraz zanieczyszczeń na powierzchni SiO₂, które hamowały proces fotopolimeryzacji kationowej.

Przykład porównawczy 2

Przygotowano fotoutwardzalną dyspersję ceramiczną, w której zastosowanym monomerem był 3,3'-(oksybis-((metyleno))bis-(3-etyloksetan) w ilości 10 g. Rolę fotoinicjatora pełnił heksafluorofosforan triarylosulfoniowy w ilości 0,3 g. Proszkiem ceramicznym był wyprażony SiO₂ o symbolu KE-P50 (Nippon Shokubai Co., Japonia) o gęstości 1,9 g/cm³ w ilości 19 g (co stanowiło 50%_{obj.} fazy stałej, równe 65,52 cz. wag.). Monomer oksetanowy i fotoinicjator poddano homogenizacji z wykorzystaniem

mieszadła magnetycznego z szybkością obrotów 150 obr/min. Następnie, po dodaniu proszku ceramicznego, fotoutwardzalną dyspersję ceramiczną poddano mieszaniu w planetarnym młynie kulowym Retsch PM 100 przez 30 min z szybkością 300 obr/min i 15 min z szybkością 350 obr/min.

Fotoutwardzalna dyspersja charakteryzowała się małą lepkością wynoszącą ok. 0,92 Pa·s przy szybkości ścinania 10 s^{-1} , pozwalającą na dokładne wypełnienie formy silikonowej. Zastosowany fotoinicjator kationowy nie zainicjował reakcji fotopolimeryzacji kationowej. W związku z czym po naświetlaniu nie uzyskano utwardzonej warstwy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytworzenia fotoutwardzalnych dyspersji ceramicznych, **znamienny tym**, że proszek ceramiczny w ilości 60–70 cz. wag. miesza się z monomerem oksetanowym w ilości 30–40 cz. wag. z dodatkiem fotoinicjatora w ilości 0,1–0,5 cz. wag., a następnie jednorodną, fotoutwardzalną dyspersję ceramiczną wylewa się do form polimerowych lub przenosi do drukarki przestrzennej i naświetla promieniowaniem UV, przy czym jako monomer stosuje się 3-etylo-3-oksetanometanol lub 3,3'-(oksybis-((metyleno))bis-(3-etyloksetan)).
2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako fotoinicjatory stosuje się wybrane sole oniowe, korzystnie heksafluoroantymonian triarylosulfoniowy.
3. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że jako proszek ceramiczny stosuje się prażony SiO_2 lub $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.
4. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że homogenizację dyspersji prowadzi się w młynie planetarnym z szybkością obrotową od 300 do 400 obr/min w czasie od 30 do 60 minut.
5. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że utwardzanie fotoutwardzalnej dyspersji ceramicznej efektywnie zachodzi po naświetlaniu promieniowaniem UV przez 60–120 s.