



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102952257 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 06

(21) 申请号 201210434978. X

C08G 59/20(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 05

C08F 283/10(2006. 01)

C08F 2/48(2006. 01)

(71) 申请人 南昌大学

地址 330000 江西省南昌市红谷滩新区学府大道 999 号

(72) 发明人 黄笔武 程桂亮 周宽 邓冲  
谌伟庆 孙鞞 邹怀华

(74) 专利代理机构 南昌洪达专利事务所 36111  
代理人 刘凌峰

(51) Int. Cl.

C08G 59/62(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

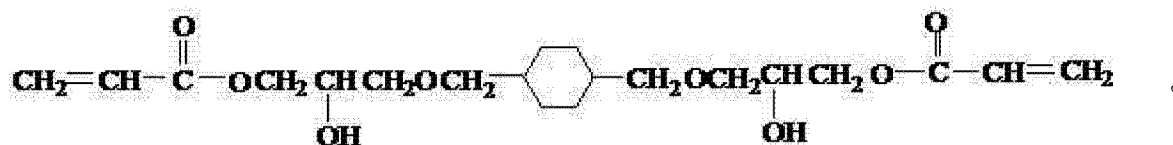
1, 4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为预聚物制备立体光刻快速成型光敏树脂的方法

(57) 摘要

本发明公开了 1, 4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯在制备立体光刻快速成型光敏树脂中作为丙烯酸酯类预聚物的应用方法。所制备的光敏树脂主要包括以下质量配比的原料组份: 1, 4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯 15 ~ 65 份; 环氧树脂 5 ~ 55 份; 氧杂环丁烷化合物 5 ~ 55 份; 阳离子型光聚合引发剂 1 ~ 12 份; 自由基型光聚合引发剂 1 ~ 10 份。所制备的光敏树脂光敏性好, 临界曝光量  $E_c$  小于  $16.0 \text{ mJ/cm}^2$ ; 光敏树脂通过立体光刻成型后, 成型零件的精度高, 成型零件的翘曲因子  $CF(6)$  在  $\pm 0.01$  范围内,  $CF(11)$  在  $\pm 0.03$  范围内。采用本发明制备的光敏树脂可以直接制造出任意复杂形状的、具有高精度的零件。鉴于 1, 4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯具有黏度适中、低气味和固化物柔韧性好的特点, 可把它作为丙烯酸酯类预聚物代替双酚 A 型环氧丙烯酸酯而应用于制备立体光刻快速成型光敏树脂中。

1. 一种 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为预聚物制备立体光刻快速成型光敏树脂的方法,其特征是立体光刻快速成型光敏树脂由以下重量份数的原料组成:15~65份1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯、5~55份环氧树脂、5~55份氧杂环丁烷化合物、1~12份阳离子型引发剂、1~10份自由基型光聚合引发剂,其制备方法是上述原料按所述的重量份数配比混合;然后,加热、搅拌,即在温度20~80℃,搅拌5~120分钟,使之成为透明的淡黄色均匀液体。

2. 如权利要求1所述1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为预聚物制备立体光刻快速成型光敏树脂的方法,其特征是所用1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯其化学结构式:



3. 如权利要求1所述1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为预聚物制备立体光刻快速成型光敏树脂的方法,其特征是所述环氧树脂包括双酚A型环氧树脂,酚醛型环氧树脂,脂环族环氧树脂,或者是它们几种的混合物。

4. 如权利要求1所述1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为预聚物制备立体光刻快速成型光敏树脂的方法,其特征是所述的氧杂环丁烷化合物是指含有氧杂环丁烷基团的一系列有机物,它包括含有一个氧杂环丁烷基团和二氧杂环丁烷基团的系列有机物。

5. 如权利要求1所述1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为预聚物制备立体光刻快速成型光敏树脂的方法,其特征是所述的阳离子型引发剂是指二芳基碘鎓六氟磷酸盐、二芳基碘鎓六氟砷酸盐、二芳基碘鎓六氟铋酸盐以及三芳基铈鎓六氟磷酸盐、三芳基铈鎓六氟砷酸盐、三芳基铈鎓六氟铋酸盐。

6. 如权利要求1所述1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为预聚物制备立体光刻快速成型光敏树脂的方法,其特征是所述的自由基型引发剂为二苯甲酮、安息香二甲醚、氯化二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-羟基环己基苯甲酮和2,4-二乙基硫杂蒽酮,或者它们中两者或两者以上的混合物。

## 1, 4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为预聚物 制备立体光刻快速成型光敏树脂的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备立体光刻快速成型光敏树脂的方法, 尤其涉及一种 1, 4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为预聚物制备立体光刻快速成型光敏树脂的方法及应用。

### 背景技术

[0002] 立体光刻快速成型是最早出现的一种快速成型技术。它基于实体分层制造原理, 以光敏树脂为原料, 通过 CNC 控制下的紫外激光沿分层截面逐点扫描, 使扫描区内的树脂薄层产生光聚合反应而固化, 从而形成制件的一个截面薄层, 配合工作台的垂直接动, 扫描下一层树脂, 新固化的一层牢固地粘接在前一层上, 如此依次逐层堆积, 形成物理原型。除去支撑, 进行后处理, 即获得所需的实体原型。由于立体光刻快速成型是以光敏树脂为原材料, 故光敏树脂的特性直接影响着制件的性能、成形速度和最终精度等。1995 年之前的立体光刻快速成型光敏树脂主要是以环氧丙烯酸酯和聚氨酯丙烯酸酯作为预聚物的自由基型光敏树脂。虽然这类自由基型光敏树脂具有价格低廉, 固化速率快等优势, 但由于固化收缩严重, 制件翘曲明显, 精度难于满足要求, 最终被淘汰。

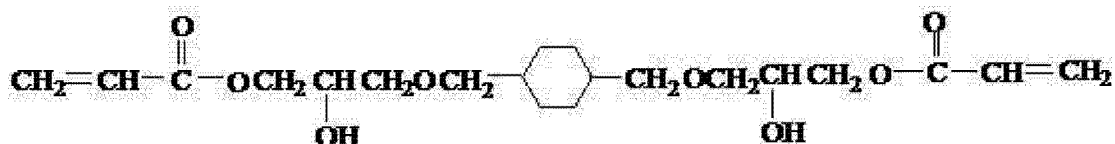
[0003] 现在, 国外应用于立体光刻快速成型的光敏树脂主要是自由基 - 阳离子型混杂型光敏树脂, 这种光敏树脂的特点是预聚物通常既含有双酚 A 型环氧丙烯酸酯又含有环氧树脂。这种光敏树脂集中了丙烯酸酯固化速度快和环氧树脂固化收缩小的优点, 使之这种光敏树脂既具有光敏性好, 又具有成型件精度高的特点。例如, 美国 Huntsman 公司的光敏树脂和 DSM SOMOS 公司的光敏树脂就属于自由基 - 阳离子型混杂型光敏树脂, 它们的自由基型丙烯酸酯类预聚物主要是双酚 A 型环氧丙烯酸酯, 见美国专利 US: 6365644, US: 5707780, US: 5525645, US: 5573889 和 US: 5665792, 而没有涉及到 1, 4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯的应用。

[0004] 在国内, 有许多大学和科研单位也在开展立体光刻快速成型光敏树脂的研究, 取得了一些成绩。例如, 阴金香、刘国文、孟怀东和洪啸吟在 1998 年《辐射研究与辐射工艺学报》的第 3 期发表了“用于立体光刻的自由基光敏树脂研究与应用”论文。段玉岗、王素琴、李涤尘、卢秉恒和王学让在 2001 年《西安交通大学学报》第 11 期发表了“一种用于激光固化快速成形的低翘曲光敏树脂的研究”论文。杨媛丽、王永祯和王爱玲在 2007 年《机械工程材料》第 2 期发表了“立体光造型成型材料的制备”论文。广州机械科学研究院刘海涛、钟汉荣和薛纪东提出了“一种立体光刻快速成形光敏树脂及其制备方法和应用”, 申请专利号为 CN200910040526. 1。浙江工业大学王海德、马国杰、孙兴平, 等提出了“一种快速成型注塑模具用紫外光固化光敏树脂”, 申请专利号为 CN200910095846. 7。但是, 在这些发表的论文和授权的专利中, 他们制备光敏树脂所用的丙烯酸酯类预聚物也主要为双酚 A 型环氧丙烯酸酯, 对于应用 1, 4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为立体光刻快速成型光敏树脂预聚物都还没有涉及到。

## 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为预聚物制备立体光刻快速成型光敏树脂的方法,把挥发性小、刺激性小和黏度适中的 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为一种预聚物来制备立体光刻快速成型光敏树脂,而无需加入黏度较大的双酚 A 型环氧丙烯酸酯,同时可避免加入挥发性较大和刺激性较大的稀释剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,三丙二醇二丙烯酸酯和 1,6-己二醇二丙烯酸酯等。

[0006] 本发明是通过以下技术方案来实现的。本发明所述的 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯其化学结构式:



本发明所述的立体光刻快速成型光敏树脂由以下重量份数的原料组成:

15 ~ 65 份 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯;

5 ~ 55 份环氧树脂;

5 ~ 55 份氧杂环丁烷化合物;

1 ~ 12 份阳离子型引发剂;

1 ~ 10 份的自由基型光聚合引发剂。

[0007] 本发明所述环氧树脂包括双酚 A 型环氧树脂,酚醛型环氧树脂,脂环族环氧树脂等,或者是它们几种的混合物。优选地,选择脂环族环氧树脂,例如,3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯。

[0008] 本发明所述的氧杂环丁烷化合物是指含有氧杂环丁烷基团的一系列有机物,它包括含有一个氧杂环丁烷基团和二氧杂环丁烷基团的系列有机物。优选地,选择含有二氧杂环丁烷基团的系列有机物,例如,3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷。

[0009] 本发明所述的阳离子型引发剂包括碘鎓盐和铈鎓盐,其中主要是指二芳基碘鎓六氟磷酸盐、二芳基碘鎓六氟砷酸盐、二芳基碘鎓六氟铋酸盐以及三芳基铈鎓六氟磷酸盐、三芳基铈鎓六氟砷酸盐、三芳基铈鎓六氟铋酸盐等。优选地,选择三芳基铈鎓六氟铋酸盐。

[0010] 本发明所述的自由基型引发剂包括能引发所有含有碳双键的不饱和单体进行聚合的自由基型引发剂。例如,二苯甲酮、安息香二甲醚、氯化二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、1-羟基环己基苯甲酮和 2,4-二乙基硫杂蒽酮,或者它们中两者或两者以上的混合物。优选地,选择安息香二甲醚和 1-羟基环己基苯甲酮。

[0011] 本发明的制备方法,是将所述原料组份按所述的重量份数配比混合;然后,加热、搅拌,即在温度 20 ~ 80°C,搅拌 5 ~ 120 分钟,使之成为透明的淡黄色均匀液体。

[0012] 本发明的基本原理如下:现在,国内外市场上流行的立体光刻快速成型光敏树脂为自由基-阳离子型混杂型光敏树脂,其中所含自由基部分的预聚物通常是双酚 A 型环氧丙烯酸酯,阳离子型部分的预聚物通常是环氧树脂和氧杂环丁烷。双酚 A 型环氧丙烯酸酯预聚物由于黏度较大,固化物脆性大,常常需要加入丙烯酸酯单体,如:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯和 1,6-己二醇二丙烯酸酯等,作为稀释剂来调节黏度和

固化物的性能。因此,选择黏度适中、低气味以及固化物柔韧性好的丙烯酸酯类预聚物显得非常重要,而 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯具有上述的特点,可考虑选择它作为光敏树脂的自由基型部分预聚物来制备立体光刻快速成型光敏树脂。

为了使制备的立体光刻快速成型光敏树脂固化时具有较小的收缩性,制品具有较高的精度,本发明对于光敏树脂的所含的阳离子型部分采用环氧树脂、氧杂环丁烷或者它们的混合物作为预聚物,因为环氧树脂、氧杂环丁烷的聚合是开环聚合,收缩小。

[0013] 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯聚合是碳双键断裂变成单键的聚合,收缩极大。然而,为了使制备的光敏树脂具有较好的光敏性,需要尽量多采用 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯预聚物作为原料,少用环氧树脂、氧杂环丁烷作为原料,因为 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯预聚物在紫外光照射下其固化速率快于环氧树脂和氧杂环丁烷的固化速率。为了使光敏树脂在制品时能保持高精度性而又兼顾光敏树脂的光敏性,配制光敏树脂时,对于环氧树脂、氧杂环丁烷和 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯的加入量要合理搭配。此外,本发明对紫外光引发剂也进行了选择。既选择了引发丙烯酸酯聚合的自由基型引发剂又选择了引发环氧树脂和氧杂环丁烷聚合的阳离子型引发剂。在选择引发剂时要注意考虑到引发剂对紫外激光器所发出的特定波长紫外光具有较好的响应性,即对 355nm 紫外光有较好的响应性。

[0014] 本发明具有如下有益效果:相对于以往的商品化光敏树脂,本发明制备的光敏树脂其主要特点在于:(1)由于是加入 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为丙烯酸酯类预聚物,所以无需再加入双酚 A 型环氧丙烯酸酯、酚醛型环氧丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯等预聚物和丙烯酸酯稀释剂,这样使得制备的光敏树脂刺激性小和挥发物少,同时,使制备光敏树脂的步骤变得更为简便。(2)用 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯作为丙烯酸酯类预聚物制备的光敏树脂的光敏性好,其临界曝光量  $E_c$  小于  $16.0\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。(3)成型零件的精度高,成型零件的翘曲因子 CF(6) 在  $\pm 0.01$  范围内,CF(11) 在  $\pm 0.03$  范围内。(4)成型零件的力学性能较好。

[0015] 采用本发明制备的光敏树脂可以直接制造出任意复杂形状的、具有高精度的零件,并且该光敏树脂的制备成本价为每公斤大约 260 元,远低于 Huntsman 公司和 DSM SOMOS 公司的光敏树脂的销售价格(每公斤约 1500 元人民币)。

## 具体实施方式

[0016] 下面结合实施例,对本发明做进一步地详细说明,但本发明的实现方式并不局限于此。

### [0017] 实施例 1

1. 在装有搅拌器和冷凝管的特制 5000 毫升的玻璃三口瓶中,加入 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯 1000 克,3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷 500 克,双酚 A 型环氧树脂(E-51)500 克,1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯 730 克,安息香二甲醚 100 克,三芳基铈六氟锑酸盐 170 克。

2. 加热至  $50^\circ\text{C}$ ,搅拌 30 分钟,使之成为透明的淡黄色均匀液体,这种液体即为配制的一种光敏树脂。测得它的临界曝光量  $E_c$  为  $15.1\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0018] 临界曝光量  $E_c$  测试方法是采用“赵毅. 激光快速成形中光敏树脂特性的实验研究

[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (1):184-186”所报道的方法。

[0019] 3. 利用 3D Systems 公司制造的 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备制作了一些测试件, 然后, 在功率为 500 毫瓦紫外箱里, 后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的翘曲因子  $CF(6)=0.01$ ,  $CF(11)=0.02$ 。

[0020] 对于紫外激光固化快速成型光敏树脂制作件的精度评价标准现流行的是翘曲因子评价方法, 其方法采用的是 1991 年召开的第二届国际快速成形会议上所制定的方法。

[0021] 4. 利用 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备, 根据 ASTM D638 和 ASTM D256 标准制作了一些测试件, 然后, 在功率为 500 毫瓦紫外箱里, 后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的拉伸强度  $30.7MP_a$ , 杨氏模量  $1209.5MP_a$ , 断裂伸长率  $15.3\%$  和抗冲击强度  $29.8J/m$ 。

#### [0022] 实施例 2

1. 在装有搅拌器和冷凝管的特制 5000 毫升的玻璃三口瓶中, 加入 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯 900 克, 双酚 A 型环氧树脂(E-51) 600 克, 3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷 400 克, 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯 800 克, 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 110 克, 三芳基铊六氟锑酸盐 190 克。

2. 加热至  $40^{\circ}C$ , 搅拌 30 分钟, 使之成为透明的淡黄色均匀液体, 这种液体即为配制的一种光敏树脂。测得它的临界曝光量  $E_c$  为  $14.9 mJ/cm^2$ 。

[0023] 3. 利用 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备制作了一些测试件, 然后, 在功率为 500 毫瓦紫外箱里, 后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的翘曲因子  $CF(6)=-0.01$ ,  $CF(11)=-0.02$ 。

[0024] 4. 利用 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备, 根据 ASTM D638 和 ASTM D256 标准制作了一些测试件, 然后, 在功率为 500 毫瓦紫外箱里, 后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的拉伸强度  $29.1 MP_a$ , 杨氏模量  $1155.6MP_a$ , 断裂伸长率  $19.1\%$  和抗冲击强度  $31.4J/m$ 。

#### [0025] 实施例 3

1. 在装有搅拌器和冷凝管的特制 5000 毫升的玻璃三口瓶中, 加入 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯 500 克, 双酚 A 型环氧树脂(E-51) 900 克, 3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷 400 克, 1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯 900 克, 安息香二甲醚 100 克, 三芳基铊六氟锑酸盐 200 克。

2. 加热至  $50^{\circ}C$ , 搅拌 20 分钟, 使之成为透明的淡黄色均匀液体, 这种液体即为配制的一种光敏树脂。测得它的临界曝光量  $E_c$  为  $15.3mJ/cm^2$ 。

[0026] 3. 利用 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备制作了一些测试件, 然后, 在功率为 500 毫瓦紫外箱里, 后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的翘曲因子  $CF(6)=-0.01$ ,  $CF(11)=-0.03$ 。

[0027] 4. 利用 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备, 根据 ASTM D638 和 ASTM D256 标准制作了一些测试件, 然后, 在功率为 500 毫瓦紫外箱里, 后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的拉伸强度  $24.9MP_a$ , 杨氏模量  $1103.8MP_a$ , 断裂伸长率  $22.7\%$  和抗冲击强度  $36.3J/m$ 。

#### [0028] 实施例 4

1. 在装有搅拌器和冷凝管的特制 5000 毫升的玻璃三口瓶中, 加入 3,4-环氧环己基甲

酸-3',4'-环氧环己基甲酯 1500 克,双酚 A 型环氧树脂(E-51) 300 克,3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷 330 克,1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯 600 克,1-羟基环己基苯甲酮 90 克,三芳基铊六氟锑酸盐 180 克。

2. 加热至 35℃,搅拌 60 分钟,使之成为透明的淡黄色均匀液体,这种液体即为配制的一种光敏树脂。测得它的临界曝光量  $E_c$  为 14.1 mJ/cm<sup>2</sup>。

[0029] 3. 利用 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备制作了一些测试件,然后,在功率为 500 毫瓦紫外箱里,后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的翘曲因子  $CF(6)=-0.01$ ,  $CF(11)=0.01$ 。

[0030] 4. 利用 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备,根据 ASTM D638 和 ASTM D256 标准制作了一些测试件,然后,在功率为 500 毫瓦紫外箱里,后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的拉伸强度 34.2MP<sub>a</sub>,杨氏模量 1356.7MP<sub>a</sub>,断裂伸长率 12.2% 和抗冲击强度 26.4J/m。

[0031] 实施例 5

1. 在装有搅拌器和冷凝管的特制 5000 毫升的玻璃三口瓶中,加入 3,4-环氧环己基甲酸-3',4'-环氧环己基甲酯 1700 克,双酚 A 型环氧树脂(E-51) 400 克,3,3-[氧基双亚甲基]-双[3-乙基]氧杂环丁烷 450 克,1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚二丙烯酸酯 200 克,1-羟基环己基苯甲酮 100 克,三芳基铊六氟锑酸盐 150 克。

[0032] 2. 加热至 65℃,搅拌 10 分钟,成为透明的淡黄色均匀液体,这种液体即为配制的一种光敏树脂。测得它的临界曝光量  $E_c$  为 15.7 mJ/cm<sup>2</sup>。

[0033] 3. 利用 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备制作了一些测试件,然后,在功率为 500 毫瓦紫外箱里,后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的翘曲因子  $CF(6)=0.01$ ,  $CF(11)=0.02$ 。

[0034] 4. 利用 SLA-3500 型紫外激光固化快速成型设备,根据 ASTM D638 和 ASTM D256 标准制作了一些测试件,然后,在功率为 500 毫瓦紫外箱里,后固化这些测试件 90 分钟。测得它们的拉伸强度 35.9MP<sub>a</sub>,杨氏模量 1472.2MP<sub>a</sub>,断裂伸长率 9.5% 和抗冲击强度 23.2J/m。

[0035] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其它的任何未背离本发明的精神实质与远离下所做的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。