





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G03F 7/028 (2018.08); G03F 7/033 (2018.08); C09K 11/66 (2018.08); C08K 5/57 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2017146492, 27.12.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
27.12.2017Дата регистрации:  
26.12.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.12.2017

(45) Опубликовано: 26.12.2018 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр.,  
49, Университет ИТМО, ОИС и НТИ

(72) Автор(ы):

Мионов Леонид Юрьевич (RU),  
Евстропьев Сергей Константинович (RU),  
Никонов Николай Валентинович (RU),  
Шурухина Анна Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

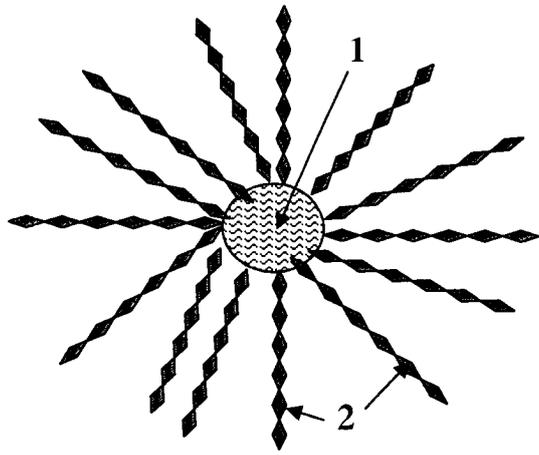
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Санкт-Петербургский  
национальный исследовательский  
университет информационных технологий,  
механики и оптики" (Университет ИТМО)  
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2032921 C1, 10.04.1995. US  
8927178 B2, 06.01.2015. RU 2610614 C2,  
14.02.2017. RU 2331095 C1, 10.08.2008. RU  
2190871 C2, 10.10.2002. US 9217071 B2,  
22.12.2015.

(54) Люминесцентная фотополимерная композиция для трехмерной печати и способ ее получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения оптических полимерных материалов и может быть использовано для формирования оптических элементов методом трехмерной (3D) печати. Люминесцентная фотополимерная композиция состоит из эпоксиакрилатной композиции (84,0-97,0 масс. %), фотоинициатора полимеризации (2,5-3,0 масс. %) и органо-неорганического модификатора (0,2-13,0 масс. %), состоящего из неорганического

люминесцентного компонента и окружающего его органического компонента. Способ ее получения включает растворение компонентов в органическом растворителе N,N-диметилформамиде, образование гомогенного раствора, нанесение на поверхность подложки и сушку материала. Техническим результатом является малая летучесть композиции и отсутствие у нее неприятного запаха. 2 н.п. ф-лы, 6 ил. 2 табл.



Фиг. 1

RU 2676202 C1

RU 2676202 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*G03F 7/028* (2006.01)  
*G03F 7/033* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*G03F 7/028* (2018.08); *G03F 7/033* (2018.08); *C09K 11/66* (2018.08); *C08K 5/57* (2018.08)(21)(22) Application: **2017146492, 27.12.2017**(24) Effective date for property rights:  
**27.12.2017**Registration date:  
**26.12.2018**

Priority:

(22) Date of filing: **27.12.2017**(45) Date of publication: **26.12.2018** Bull. № 36

Mail address:

**197101, Sankt-Peterburg, Kronverkskij pr., 49,  
Universitet ITMO, OIS i NTI**

(72) Inventor(s):

**Mironov Leonid Yurevich (RU),  
Evstropjev Sergej Konstantinovich (RU),  
Nikonorov Nikolaj Valentinovich (RU),  
Shurukhina Anna Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij natsionalnyj  
issledovatel'skij universitet informatsionnykh  
tekhnologij, mekhaniki i optiki" (Universitet  
ITMO) (RU)**(54) **LUMINESCENT PHOTOPOLYMER COMPOSITION FOR THREE-DIMENSIONAL PRINTING AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the technology of producing optical polymeric materials and can be used for the formation of optical elements by the method of three-dimensional (3D) printing. Luminescent photopolymer composition consists of epoxyacrylate composition (84.0–97.0 wt.%), photoinitiator of polymerization (2.5–3.0 wt.%) and organic-inorganic modifier (0.2–13.0 wt.%), consisting of an inorganic

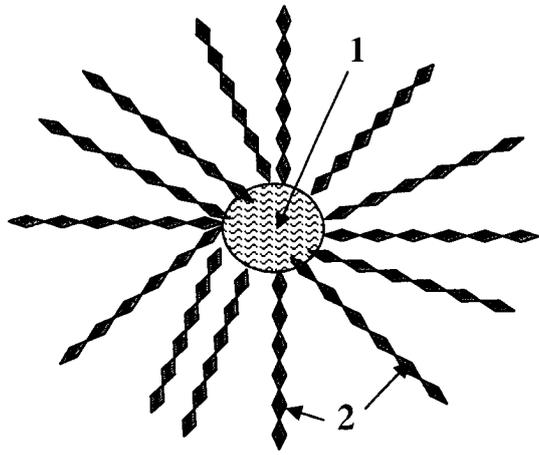
luminescent component and the surrounding organic component. Method of its preparation involves the dissolution of the components in an organic solvent of N,N-dimethylformamide, the formation of a homogeneous solution, the deposition on the surface of the substrate and the drying of the material.

EFFECT: technical result is the low volatility of the composition and the absence of its unpleasant odor.

2 cl, 6 dwg, 2 tbl

**C 1**  
**2 6 7 6 2 0 2**  
**R U**

**R U**  
**2 6 7 6 2 0 2**  
**C 1**



Фиг. 1

RU 2676202 C1

RU 2676202 C1

Данное изобретение относится к технологии получения оптических полимерных материалов и может быть использовано для формирования оптических элементов методом трехмерной (3D) печати.

Для формирования оптических элементов методом 3D печати обычно используется жидкая фотополимерная композиция, превращающаяся в твердый полимерный оптический материал под действием УФ излучения (Gross B.C., Erkal J.L., Lockwood S.Y., Chen C, Spence D.M. Evaluation of 3D printing and its potential impact on biotechnology and the chemical sciences. - ACS Analytical Chemistry, dx.doi.org/10.1021/ac403397r).

Традиционный фотополимерный материал представляет собой жидкую мономерную композицию, содержащую фотоинициатор, в качестве которого часто используются пероксидные соединения (Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции.- Киев, «Наукова думка», 1985, 208 с). Описанные в вышеупомянутых работах традиционные фотополимеризующиеся композиции не обладают люминесцентными свойствами.

Для использования фотополимерных композиций при создании оптических элементов методом 3D печати в состав материала часто вводят различные технологические добавки (Патент США №20170022312 А1, МПК C08F 226/02, дата приоритета 22.07.2014, дата публикации 26.01.2017) (Liu H., He C.«Additive use for enhancing the performance of photopolymer resin for 3d printing»)) описывает фотополимерную композицию с улучшенными свойствами, включающую два различных фотоинициатора. Однако, композиция, описанная в патенте США №20170022312 А1, не обладает люминесцентными свойствами.

В патенте WO №2014078537 А1, МПК А61С 13/00, А61К 6/083, дата приоритета 14.11.2012, дата публикации 22.05.2014) (Sun B.J., Kennedy C.R., Sundar V., Lichkus A.M. «Three-dimensional fabricating material systems for producing dental products») предложена фотополимерная композиция, обладающая улучшенными свойствами, содержащая полимерную часть и до 60 вес. % неорганического наполнителя. В качестве неорганического наполнителя могут быть использованы оксиды железа, титана, кремния и другие неорганические материалы. Существенным недостатком этой полимерной композиции является то, что использованные в этом патенте неорганические наполнители (оксиды железа, титана, кремния и другие) обладают низкими люминесцентными свойствами.

По технической сущности наиболее близким к предлагаемому изобретению является лазерное вещество (Патент РФ №1565321, МПК H01S 3/16, дата приоритета 29.07.88, опубликовано 10.05.95). В этом патенте описана полимерная композиция, обладающая повышенной фотостойкостью и содержащая органический краситель родамин 6Ж или родамин С и сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой с соотношением компонентов 9:1 мас. % и добавку карбоната эрбия при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: родамин 6Ж или родамин С 0,010-0,015, карбонат эрбия 0,5-1,0 и сополимер метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) 98,985-99,490. В композиции эти органический и неорганический модификаторы представляют собой отдельные, не связанные между собой компоненты. Использование в композиции в качестве люминесцентного компонента неорганической соли - карбоната эрбия создает трудности его однородного растворения в органической полимерной матрице и получения высокооднородного оптического материала.

По технической сущности наиболее близким к предложенному способу получения люминесцентной фотополимерной композиции является способ получения сухой фотополимеризационноспособной композиции (Патент РФ №2331095 С1, МПК G03F

7/028, G03F 7/033, дата приоритета 08.12.2006, дата публикации 10.08.2008). Способ получения фотополимерного материала, описанный в этом патенте, включает приготовление растворов добавлением компонентов в растворитель и последующее перемешивание магнитной мешалкой до полного растворения. Раствор наносится на 5 стеклянную поверхность и сушится сначала при комнатной температуре, а затем при 70°C. В качестве растворителя в этом патенте используются дихлорметан или этилацетат. Существенным недостатком этих растворителей является их высокая летучесть и резкий запах.

Решается задача получения фотополимерной композиции с высокими люминесцентными свойствами в видимой и ближней ИК областях спектра.

Сущность заключается в том, что люминесцентная фотополимерная композиция, содержит эпоксиакрилатную композицию, фотоинициатор полимеризации и органо-неорганический модификатор, состоящий из неорганического люминесцентного компонента и окружающего его органического компонента при следующем 15 соотношении компонентов, масс. %:

Эпоксиакрилатная композиция 84,0-97,0;

Фотоинициатор полимеризации 2,5-3,0;

Органо-неорганический люминесцентный модификатор 0,2-13,0.

Люминесцентную фотополимерную композицию получают следующим способом.

Навеска органо-неорганического модификатора, состоящего из неорганического люминесцентного компонента и окружающего его органического компонента, растворяют в N,N-диметилформамиде при перемешивании до получения прозрачного и однородного раствора. К полученному раствору добавляют эпоксиакрилатный компонент, содержащий фотоинициатор полимеризации, тщательно перемешивают 20 при комнатной температуре до образования прозрачной однородной композиции и подвергают сушке.

В настоящем изобретении в качестве органо-неорганической композиционной добавки для фотополимерной композиции, обладающей высокими люминесцентными свойствами в ближней ИК области, предлагается использовать стабилизированные 30 квантовые точки сульфида свинца PbS. В работах (Sargent E.H. «Infrared quantum dots».- Advanced Materials, 2005, v. 17, №5, p. 515-522.; Bagrov I.V., Belousova I.M., Evstropiev S.K., Kislyakov I.M. "Some features of luminescent properties of PbS suspensions, stabilized by high-molecular polyvinylpyrrolidone".- Polymers for Advanced Technologies, 2015, v.26, №9, pp. 1097-1101.) было показано, что квантовые точки сульфида свинца обладают высокими 35 люминесцентными свойствами в этой области спектра. Однако, как было показано в работе [Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Bagrov I.V., Belousova I.M., Kiselev V.M. Time-evolving photo-induced changes of luminescent and spectral properties of PbS quantum dots sols.- Optics Communications, 2016, v.366, pp.282-284.], в жидких средах квантовые точки PbS могут, в зависимости от свойств своего ближайшего окружения, демонстрировать 40 нестабильность своих спектрально-люминесцентных характеристик. Авторами настоящего изобретения было экспериментально обнаружено, что при введении квантовых точек PbS, предварительно стабилизированных по-ливинилпирролидоном, в состав разработанной фотополимерной композиции спектрально-люминесцентные характеристики полученного материала являются стабильными и не изменяются при 45 хранении при комнатной температуре в течение 6 месяцев. Полученная композиция обладает малой летучестью и не имеет неприятного запаха.

Сущность поясняется рисунками где:

на фиг. 1 приведена схема структуры люминесцентной фотополимерной композиции.

1- Люминесцентный неорганический модификатор (квантовая точка сульфида свинца или ион европия); 2- органический лиганд; 3- эпоксиакри-латная композиция, содержащая фотоинициатор.

на фиг. 2 приведен спектр поглощения фотополимерной композиции, содержащей наночастицы сульфида свинца.

на фиг. 3 приведен спектр фотолюминесценции (длина волны возбуждения люминесценции  $\lambda=370$  нм) фотоотвержденного полимерного образца, содержащего квантовые точки сульфида свинца.

на фиг. 4 представлен спектр фотолюминесценции (длина волны возбуждения люминесценции  $\lambda=625$  нм) фотоотвержденного полимерного образца, содержащего квантовые точки сульфида свинца.

на фиг. 5 представлен спектр поглощения фотополимерной композиции, содержащей комплексы  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ .

на фиг. 6 приведены (1) - спектр возбуждения фотолюминесценции (длина волны контроля люминесценции  $\lambda=615$  нм) и (2) - спектр фотолюминесценции (длина волны возбуждения люминесценции  $\lambda=360$  нм) фотоотвержденного полимерного образца, содержащего комплексы  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ .

В качестве органо-неорганической композиционной люминесцирующей добавки, излучающей в видимой области, предлагается использовать комплексное соединение  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ , где Eu - трехвалентный европий, BTA -бензоилтрифторацетон, phen - 1,10-фенантролин. Комплексные соединения европия обладают интенсивным поглощением в ближней УФ области спектра и за счет внутримолекулярного переноса энергии от органических лигандов на ион европия конвертируют поглощаемое УФ излучение в люминесценцию в красной области спектра.

Содержание органо-неорганической композиционной люминесцирующей добавки составляет 0,5-13,0 мас. %. При содержании этой добавки менее 0,5 мас. % слабо проявляются люминесцентные свойства получаемой композиции. При содержании добавки свыше 13,0 мас. % наблюдается снижение химической устойчивости композиции к полярным растворителям (вода, алифатические спирты).

Эпоксиакрилатная композиция является основным структурообразующим компонентом и ее содержание в люминесцентной фотополимерной композиции составляет 84,0-97,0 мас. %. При содержании эпоксиакрилатной композиции менее 84,0 мас. % наблюдается снижение механических свойств материала и ухудшение его химической устойчивости к полярным растворителям. Увеличение содержания эпоксиакрилатной композиции свыше 97,0 мас. % приводит к ухудшению люминесцентных свойств материала.

Содержание фотоинициатора в люминесцентной фотополимерной композиции составляет 2,5-3,0 мас. %. При содержании фотоинициатора менее 2,5 мас. % происходит существенное замедление процесса фотополимеризации.

При содержании фотоинициатора более 3,0 мас. % процесс фотополимеризации протекает очень быстро и неконтролируемо, что приводит к формированию неоднородных полимерных материалов. В качестве фотоинициатора был использован изобутиловый эфир бензоина, входящий в состав фотополимерной композиции Desolite® 3471-3-14 (DSM, Netherland).

В качестве растворителя нами был использован N,N-диметилформамид не обладающий столь высокой летучестью и не имеющий неприятного запаха. Кроме того, этот растворитель отличается универсальной способностью к растворению

широкого класса материалов различной химической природы, что позволило использовать его для получения жидких однородных смесей на основе эпоксиакрилатной композиции и люминесцентных добавок на основе стабилизированных квантовых точек PbS и органических комплексов европия, не изменяя их высоких люминесцентных свойств.

Предлагаемый способ формирования люминесцентной фотополимерной композиции основан на использовании специально подобранного органического растворителя, позволяющего получить однородную жидкую композицию, в которой равномерно распределен люминесцентный модифицирующий компонент. В качестве органического растворителя предлагается использовать промышленно выпускаемый и недорогой растворитель - N,N-диметилформамид (ДМФ). Это вещество является полярным апротонным растворителем и обладает высокой растворяющей способностью для многих органических и неорганических соединений. ДМФ играет важную роль растворителя, обеспечивающего равномерное распределение люминесцентных добавок. После формирования однородной жидкой композиции ДМФ удаляется при сушке.

На первом этапе синтеза люминесцентная органо-неорганическая модифицирующая добавка растворяется при комнатной температуре в N,N-диметилформамиде при перемешивании с образованием однородного раствора без каких-либо включений и неоднородностей.

На втором этапе процесса к полученному раствору при перемешивании добавляется фотополимерная эпоксиакрилатная композиция. В результате смешения этих компонентов получают вязкую жидкую фотополимерную композицию. Вязкость полученной композиции может быть скорректирована до требуемых значений: понижена при добавлении дополнительных количеств N,N-диметилформамида или увеличена путем испарения растворителя при нагреве композиции на воздухе до 50-80°C и соответствующей выдержке при этой температуре.

Полученная жидкая композиция полимеризуется при облучении УФ светом.

Предложенное техническое решение иллюстрируется примерами. ПРИМЕР 1

На первом этапе были синтезированы стабилизированные высокомолекулярным поливинилпирролидоном квантовые точки сульфида свинца. В качестве исходных компонентов при синтезе использовались водные растворы нитрата свинца и сульфида натрия, а также раствор высокомолекулярного поливинилпирролидона ( $M_s=1300000$ ; Sigma Aldrich) в пропанол-2. В результате химической реакции между нитратом свинца и сульфидом натрия происходило образование сульфида свинца. Присутствие в растворе стабилизатора (поливинилпирролидона) обеспечивало формирование маленьких (несколько нанометров) наночастиц PbS. Полученный раствор был однородным и прозрачным с желтоватым оттенком. Содержание сульфида свинца в полученном растворе составляло  $5,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л. На фиг. 1 представлена схема структуры люминесцентной органо-неорганической частицы на основе PbS.

Полученный золь подвергался сушке при комнатной температуре для удаления растворителей. В результате сушке был получен однородный и прозрачный полимерный композит, содержащий наночастицы PbS и имеющий слабую желтоватую окраску. Твердый высушенный композит содержал: ПВП 99,2 мас. %; PbS 0,9 мас. %.

На втором этапе процесса навески полученного полимерного ПВП/PbS композита были растворены при перемешивании в заданном объеме диметилформамида. В результате были получены однородные и прозрачные растворы.

К заданному объему полученного раствора при интенсивном перемешивании добавлялось определенное количество жидкой эпоксиакрилатной

фотополимеризующейся композиция Desolite® 3471-3-14 (DSM, Netherland). В состав этой композиции изначально введено 3 мас. % фотоинициатора - изобу-тилового эфира бензоина. Химический состав сформированных таким образом жидких фотополимеризующихся композиций приведен в Таблице 1.

5

Таблица 1 Химический состав и характеристики жидких люминесцентных фотополимерных композиций, содержащих квантовые точки PbS

10

15

20

25

30

№ п.п.	Химический состав композиций, масс.%			Внешний вид и характеристики композиции
	Эпоксидно-акрилатная композиция	Фотоинициатор	Люминесцентная добавка PbS/ЛВП	
1	83,0	3,0	14,0	Прозрачная однородная композиция. Фотоотвержденный материал обладает низкой однородностью и механической прочностью.
2	85,1	2,6	12,3	Прозрачная однородная композиция. Фотоотвержденный материал обладает высокими люминесцентными свойствами, однородностью и механической прочностью.

35

40

45

3	97,1	2,6	0,3	Вязкая неоднородная композиция. Фотоотвержденный материал неоднороден и обладает низкими люминесцентными свойствами.
4	96,4	3,1	0,5	Вязкая однородную жидкую смесь, которая быстро полимеризуется под действием УФ излучения. Фотоотвержденный материал, изготовленный из этой композиции, неоднороден.
5	84	2,4	13,6	Прозрачная однородная композиция, характеризующаяся увеличенной продолжительностью фотополимеризации. Фотоотвержденный материал имеет высокую деформируемость и низкую твердость.
6	90,0	2,7	7,3	Прозрачная однородная композиция. Фотоотвержденный материал обладает высокими люминесцентными свойствами, однородностью и механической прочностью.
7	84,3	2,6	13,1	Прозрачная однородная композиция. Фотоотвержденный материал обладает низкой однородностью и механической прочностью.
8	96,9	3,0	0,1	Вязкая однородная композиция. Фотоотвержденный материал обладает низкими люминесцентными свойствами.

9	86,4	2,6	11,0	Прозрачная однородная композиция. Фотоотвержденный материал обладает высокими люминесцентными свойствами, однородностью и механической прочностью.
---	------	-----	------	--

Фотополимеризация полученных композиций осуществлялась при их облучении УФ ртутной лампой EFOS Novacure. Перед фотополимеризацией композиции были нанесены на стеклянную подложку и нагреты до 80°C для удаления диметилформаида.

Исследование спектров люминесценции в ближней ИК области спектра осуществлялось с помощью спектрометра SDH-IV (SOLAR Laser Systems, Республика Беларусь). Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью светодиода HPR40E-50UV (максимум полосы генерации 370 нм; полуширина полосы 18 нм) или светодиода HPR40E-43KR (максимум полосы излучения 625 нм, полуширина полосы 18 нм).

Измерение спектров поглощения осуществлялось на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 900.

Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 1 (Табл. 1), включающая квантовые точки PbS и содержащая 83,9 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 3,0 мас. % фотоинициатора, и 13,1 мас. % люминесцентной добавки PbS/ПВП, представляет собой прозрачную однородную вязкую жидкость. Однако фотоотвержденный полимерный материал, полученный из этой композиции, обладает низкой однородностью и механической прочностью.

Эксперименты показали, что жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 2 (Табл. 1), включающая квантовые точки PbS и содержащая 85,1 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,6 мас. % фотоинициатора, и 12,3 мас. % люминесцентной добавки PbS/ПВП, представляет собой прозрачную однородную вязкую жидкость. Фотоотвержденный полимерный материал, изготовленный из этой композиции, обладает высокими люминесцентными свойствами, однородностью и механической прочностью.

Фиг. 2 демонстрирует высокую прозрачность фотоотвержденного полимерного композита в спектральном диапазоне 400-800 нм. Прозрачность полимера в видимом спектральном диапазоне определяется как относительно невысокой концентрацией квантовых точек сульфида свинца, поглощающих свет в этом диапазоне, так и высокой однородностью композиционного материала, что обеспечивает низкий уровень рассеяния света.

Спектр фотолюминесценции в ближней ИК области спектра при возбуждении УФ излучением (длина волны 370 нм) представлен на фиг. 3. Видно, что сформированный композит демонстрирует интенсивную люминесценцию в области  $\lambda=1000-1400$  нм, обусловленную наличием в составе материала квантовых точек PbS, стабилизированных ПВП (Багров И.В., Данилов В.В., Евстропьев С.К., Киселев В.М., Кисляков И.М., Панфутова А.С., Хребтов А.И. Фотоиндуцированное изменение люминесцентных свойств суспензий наночастиц PbS, стабилизированных поливинилпирролидоном, Письма в ЖТФ, 2015, т. 41, вып. 2, с. 25-33). В этой же спектральной области наблюдается интенсивная фотолюминесценция при облучении композита излучением видимого спектрального диапазона (длина волны 625 нм) (фиг. 4).

Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 3 (Табл. 1), включающая

квантовые точки PbS и содержащая 97,1 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,6 мас. % фотоинициатора и 0,3 мас. % люминесцентной добавки PbS/ПВП, представляет собой вязкую однородную жидкую смесь. Фотоотвержденный материал, изготовленный из этой композиции, неоднороден.

5 Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 4 (Табл. 1), включающая квантовые точки PbS и содержащая 96,4 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 3,1 мас. % фотоинициатора и 0,5 мас. % люминесцентной добавки PbS/ПВП, представляет собой вязкую однородную жидкую смесь, которая быстро полимеризуется под действием УФ излучения. Фотоотвержденный материал, изготовленный из этой композиции,  
10 неоднороден.

Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 5 (Табл. 1), включающая квантовые точки PbS и содержащая 84,0 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,4 мас. % фотоинициатора и 13,6 мас. % люминесцентной добавки PbS/ПВП, представляет собой вязкую жидкую смесь, демонстрирующую низкую способность к  
15 фотополимеризации.

Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 6 (Табл. 1), включающая квантовые точки PbS и содержащая 90,0 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,7 мас. % фотоинициатора, 20,0 мас. % N,N-диметилформамида и 7,3 мас. % люминесцентной добавки PbS/ПВП, представляет собой вязкую однородную жидкую смесь.  
20 Фотоотвержденный материал, изготовленный из этой композиции, обладает высокими люминесцентными свойствами, однородностью и механической прочностью.

Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 7 (Табл. 1), включающая квантовые точки PbS и содержащая 84,3 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,6 мас. % фотоинициатора и 13,1 мас. % люминесцентной добавки PbS/ПВП, представляет собой прозрачную вязкую однородную жидкую смесь. Фотоотвержденный материал  
25 обладает низкой однородностью и механической прочностью

Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 8 (Табл. 1), включающая квантовые точки PbS и содержащая 96,9 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 3,0 мас. % фотоинициатора и 0,1 мас. % люминесцентной добавки PbS/ПВП, представляет собой  
30 вязкую однородную жидкую смесь. Фотоотвержденный материал обладает низкими люминесцентными свойствами.

Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 9 (Табл. 1), включающая квантовые точки PbS и содержащая 86,4 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,6 мас. % фотоинициатора и 1 мас. % люминесцентной добавки PbS/ПВП, представляет собой  
35 вязкую однородную жидкую смесь. Фотоотвержденный материал, изготовленный из этой композиции, обладает высокими люминесцентными свойствами, однородностью и механической прочностью.

## ПРИМЕР 2

Для создания полимерного композита, люминесцирующего в видимой области  
40 спектра, на первом этапе был проведен синтез комплексов  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ . Синтез данного соединения проводился следующим образом: к горячему спиртовому раствору, содержащему бензоилтрифторацетон (BTA), при перемешивании был добавлен 1,10-фенантролин и 30% раствор метилата натрия, затем спиртовой раствор гексагидрата нитрата европия (III). Реакционная смесь перемешивалась 10 минут при комнатной  
45 температуре, выпавший мелкодисперсный осадок отфильтровывался, промывался спиртом и высушивался в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

На втором этапе навески комплекса  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  были растворены в заданном

количестве диметилформамида при нагревании до 80°C. К полученному раствору при интенсивном перемешивании добавлялось заданное количество жидкой эпокси-акрилатной фотополимеризующейся композиция Des-olite® 3471-3-14 (DSM, Netherland). Химический состав люминесцентных фотополимерных композиций, содержащих комплекс  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  приведен в табл. 2.

Таблица 2 Химический состав и характеристики жидких люминесцентных фотополимерных композиций, содержащих органические комплексы европия

№ п.п.	Химический состав композиций, масс.%			Внешний вид и характеристики жидкой композиции
	Эпокси-акрилатная композиция	Фотоинициатор	$\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$	

5	10	95,7	2,9	1,4	Прозрачная однородная композиция. Фотоотвержденный материал обладает высокими люминесцентными свойствами, однородностью и механической прочностью.
10	11	84,1	2,8	13,1	Прозрачная однородная композиция. Фотоотвержденный полимерный материал обладает низкой однородностью и механической прочностью
15	12	96,9	3,0	0,1	Вязкая композиция. Фотоотвержденный материал обладает низкими люминесцентными свойствами.
20	13	84,0	2,4	13,6	Прозрачная однородная композиция. Низкая способность к полимеризации под действием УФ излучения.
25	14	96,6	3,1	0,3	Вязкая прозрачная композиция. Высокая скорость процесса отверждения. Отвержденный полимерный материал неоднороден.
30	15	90,8	2,8	6,4	Прозрачная однородная композиция. Фотоотвержденный полимерный материал обладает высокими люминесцентными свойствами, однородностью и меха-
35					
40					
45					

				нической прочностью.	
5	16	97,1	2,7	0,2	Вязкая неоднородная композиция
10	17	83,9	2,5	13,6	Прозрачная однородная композиция, характеризующаяся увеличенной продолжительностью фотополимеризации. Фотоотвержденный полимерный материал имеет высокую деформируемость и низкую твердость.
15	18	94,9	2,8	2,3	Прозрачная однородная композиция. Фотоотвержденный полимерный материал обладает высокими люминесцентными свойствами, однородностью и механической прочностью.
20					
25					

Фотополимеризация полученных композиций осуществлялась при их облучении УФ ртутной лампой EFOS Novacure. Перед фотополимеризацией композиции были нанесены на стеклянную подложку и нагреты до 80°C для удаления диметилформамида.

Измерение спектров люминесценции в видимой области проводилось на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS-50B при возбуждении на 360 нм. Измерение спектров поглощения осуществлялось на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 900.

Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 10 (Табл. 2), включающая комплекс  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  и содержащая 95,7 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,9 мас. % фотоинициатора и 1,4 мас. % люминесцентной добавки  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ ,

представляет собой вязкую однородную жидкую смесь. Фотоотвержденный материал, изготовленный из этой композиции, обладает высокими люминесцентными свойствами, однородностью и механической прочностью.

На Фиг. 5 приведен спектр поглощения фотополимерной композиции, содержащей комплексы  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ . Видно, что фотоотвержденный полимерный композит

демонстрирует высокую прозрачность в спектральном диапазоне 400-800 нм.

Прозрачность полимерного композита в видимом спектральном диапазоне определяется отсутствием полос поглощения полимерной матрицы и комплексов  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  в этом диапазоне и высокой однородностью композиционного материала, что обеспечивает низкий уровень рассеяния света.

На фиг. 6 приведены спектр возбуждения фотолюминесценции (кривая 1) (длина волны контроля люминесценции  $\lambda=615$  нм) и спектр фотолюминесценции (кривая 2) (длина волны возбуждения люминесценции  $\lambda=360$  нм) фотоотвержденного полимерного образца, содержащего комплексы  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ . Видно, что композиционный материал

демонстрирует интенсивную узкую полосу люминесценции с максимумом около 630 нм.

5 Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 11 (Табл. 2), включающая комплекс  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  и содержащая 84,1 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,8 мас. % фотоинициатора и 13,1 мас. % люминесцентной добавки  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ , представляет собой вязкую однородную жидкую смесь. Фотоотвержденный материал обладает низкой однородностью и механической прочностью.

10 Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 12 (Табл. 2), включающая комплекс  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  и содержащая 96,9 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 3,0 мас. % фотоинициатора и 0,1 мас. % люминесцентной добавки  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ , представляет собой вязкую однородную жидкую смесь. Фотоотвержденный материал обладает низкими люминесцентными свойствами.

15 Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 13 (Табл. 2), включающая комплекс  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  и содержащая 84,0 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,4 мас. % фотоинициатора и 13,6 мас. % люминесцентной добавки  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ , представляет собой вязкую однородную жидкую смесь, которая обладает низкой способностью к полимеризации под действием УФ излучения.

20 Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 14 (Табл.2), включающая комплекс  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  и содержащая 96,6 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 3,1 мас. %) фотоинициатора и 0,3 мас. % люминесцентной добавки  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ , представляет собой вязкую однородную жидкую смесь, которая обладает высокой скоростью процесса отверждения. Отвержденный материал неоднороден.

25 Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 15 (Табл. 2), включающая комплекс  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  и содержащая 90,8 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,8 мас. % фотоинициатора и 6,4 мас. % люминесцентной добавки  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ , представляет собой вязкую однородную жидкую смесь. Фотоотвержденный материал, изготовленный из этой композиции, обладает высокими люминесцентными свойствами, 30 однородностью и механической прочностью.

Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 16 (Табл. 2), включающая комплекс  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  и содержащая 97,1 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,7 мас. % фотоинициатора и 0,2 мас. % люминесцентной добавки  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ , 35 представляет собой вязкую неоднородную смесь.

Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 17 (Табл. 2), включающая комплекс  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  и содержащая 83,9 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,5 мас. % фотоинициатора и 13,6 мас. % люминесцентной добавки  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ , 40 представляет собой вязкую однородную жидкую смесь, которая характеризуется увеличенной продолжительностью фотополимеризации. Фотоотвержденный полимерный материал имеет высокую деформируемость и низкую твердость.

Жидкая люминесцентная фотополимерная композиция 18 (Табл. 2), включающая комплекс  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$  и содержащая 94,9 мас. % эпоксиакрилатной композиции, 2,8 мас. % фотоинициатора и 2,3 мас. % люминесцентной добавки  $\text{Eu}(\text{BTA})_3\text{phen}$ , 45 представляет собой вязкую однородную жидкую смесь. Фотоотвержденный полимерный материал обладает высокими люминесцентными свойствами, однородностью и механической прочностью.

## (57) Формула изобретения

1. Люминесцентная фотополимерная композиция для трехмерной печати, включающая эпоксиакрилатную композицию и фотоинициатор полимеризации, отличающаяся тем, что дополнительно содержит органо-неорганический модификатор, состоящий из неорганического люминесцентного компонента и окружающего его органического компонента при следующем соотношении компонентов, масс. %:

Эпоксиакрилатная композиция - 84,0-97,0;

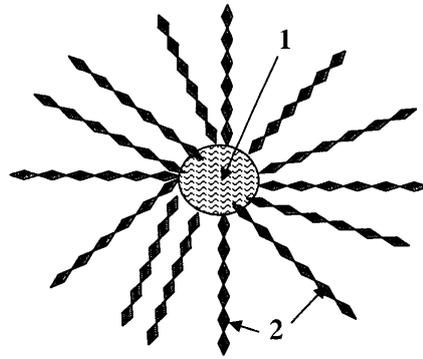
Фотоинициатор полимеризации - 2,5-3,0;

Органо-неорганический люминесцентный модификатор - 0,2-13,0.

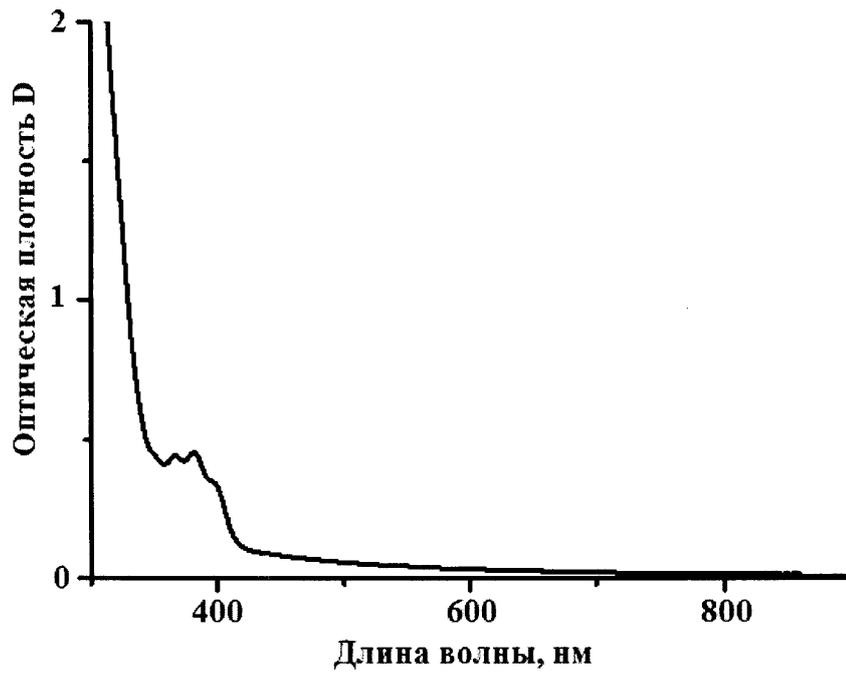
2. Способ получения люминесцентной фотополимерной композиции, включающий растворение компонентов в органическом растворителе, образование гомогенного раствора, нанесение на поверхность подложки и сушку материала, отличающийся тем, что в качестве органического растворителя используют N,N-диметилформамид.

1

Люминесцентная фотополимерная композиция  
для трехмерной печати и способ ее получения



Фиг. 1

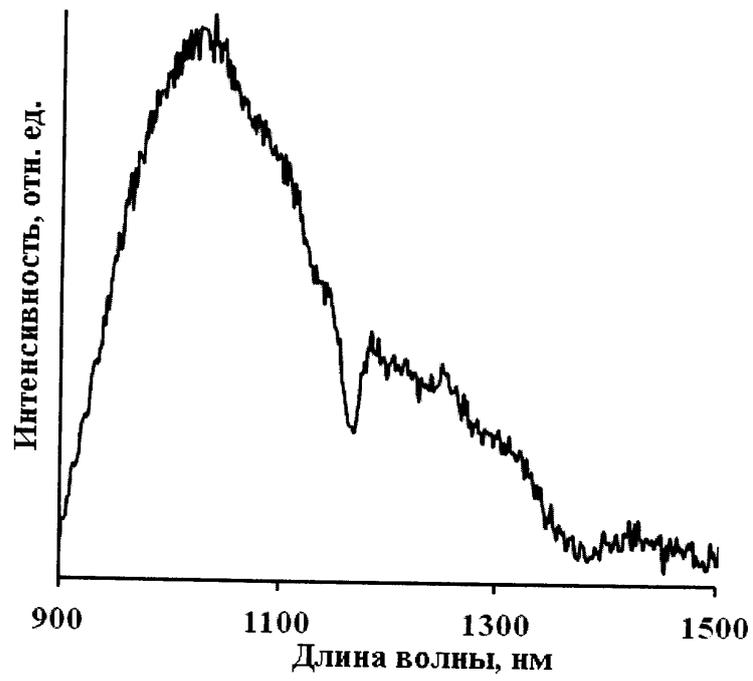


Фиг. 2

1

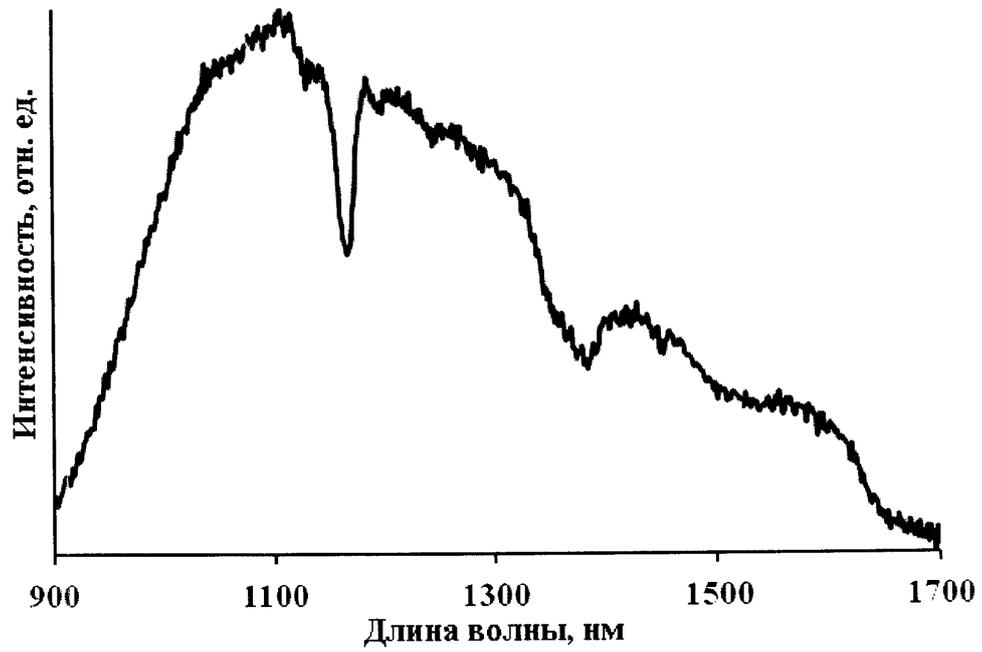
2

Люминесцентная фотополимерная композиция  
для трехмерной печати и способ ее получения



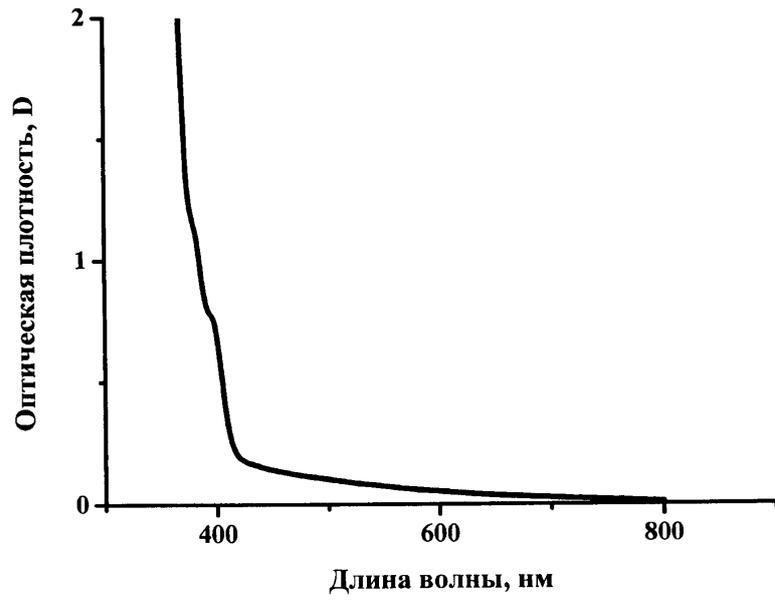
Фиг. 3

Люминесцентная фотополимерная композиция  
для трехмерной печати и способ ее получения



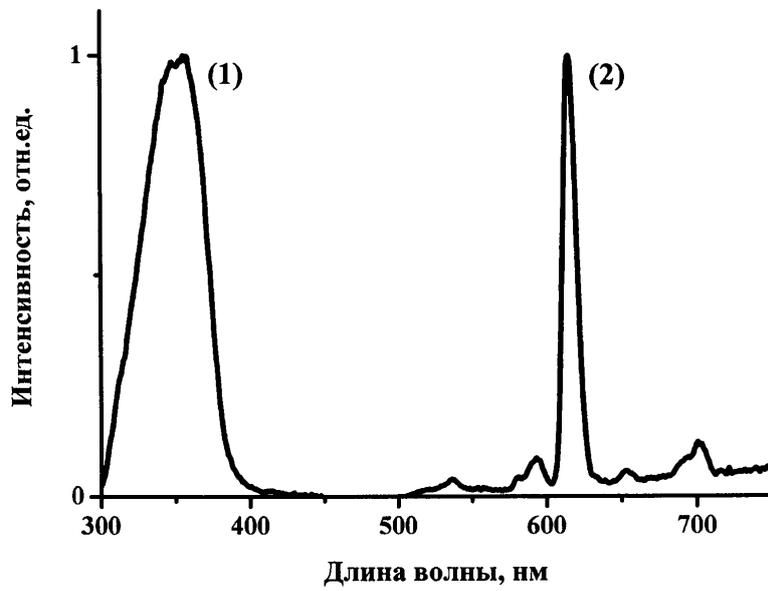
Фиг. 4

Люминесцентная фотополимерная композиция  
для трехмерной печати и способ ее получения



Фиг. 5

Люминесцентная фотополимерная композиция  
для трехмерной печати и способ ее получения



Фиг. 6