



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00198

(22) Data de depozit: 18/04/2022

(41) Data publicării cererii:
30/10/2023 BOPI nr. 10/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ 41A,
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• ȚUGUI CODRIN, STR. ION CREANGĂ,
NR. 30, AP. 20, LOCALITATEA VALEA
LUPULUI, IS, RO;
• ȘTEFAN ALIN, ALEEA VALEA SIRETULUI,
NR. 1, BL. P2, SC. 1, ET. 4, AP. 19, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• ȘERBULEA MANOLE-STELIAN,
STR. FABRICA DE GHEAȚĂ, NR. 17-18,
BL. 95, SC. A, AP. 55, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• CAZACU MARIA, STR. SĂRĂRIE NR. 6,
BL. 6, SC. B, ET. II, AP. 6, IAȘI, IS, RO

Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35 alin.
(2) din HG nr. 547/2008

(54) MATERIALE SILICONICE ȘI INSTALAȚIE
PENTRU IMPRIMARE 3D

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de imprimare 3D și la un material pe bază de amestec siliconic, adecvat pentru imprimare de repere tridimensionale personalizate, cu grad ridicat de complexitate, precizie și flexibilitate prin conturare aditivă digitală prin foto - reticulare (CAF). Procedeu conform invenției poate avea cinci etape succesive de imprimare a reperelor tridimensionale personalizate: calibrare, conturare, foto - reticulare, umplere și foto - reticulare, sau numai trei etape: calibrare, conturare - umplere și foto - reticulare. Materialul conform invenției este un amestec siliconic foto - reticulabil, format din doi copolimeri siliconici, respectiv α , ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan) și α , ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-co-metilpropilsiloxan) cu conținut diferit de grupe funcționale și diferite mase moleculare, și 2,2'-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA) în calitate de fotoinițiator, reperele imprimate 3D prezentând valori ale modulului Young

cuprinse între 0,19...1,12 MPa, valori ale alungirii la rupere cuprinse între 46...220% și valori ale tensiunii de străpungere cuprinse între 50...90 kV/mm.

Revendicări inițiale: 4
Revendicări amendate: 4
Figuri: 5

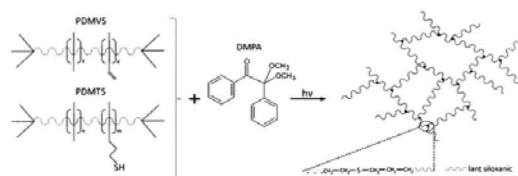


Fig. 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art. 32 din Legea nr. 64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art. 23 alin. (1) - (3).





Materiale siliconice și instalație pentru imprimare 3D

Invenția se referă la o instalație de imprimare 3D care permite fabricarea în proces continuu de obiecte tridimensionale și formularea de amestecuri siliconice vulcanizabile prin iradiere UV adecvate pentru o astfel de prelucrare.

Imprimarea 3D, numită și fabricare aditivă, este un proces de realizare a obiectelor solide cu geometrie tridimensională pe baza unui model 3D digital, care modifică modul de concepere și fabricare de obiecte și dispozitive, deschizând o nouă perspectivă pentru industria prelucrătoare. Fabricarea aditivă a unui obiect tridimensional se realizează prin depunerea unor straturi succesive de material până la realizarea întregului obiect unde, fiecare strat depus poate fi considerat ca o secțiune transversală a obiectului [Le Ferrand, H. (2020). *Toward Sustainable 3D Printing. Accounts of Materials Research. doi:10.1021/accountsmr.0c00062*].

Tehnologia de imprimare 3D prezintă o serie de avantaje față de tehnologiile clasice precum: proiectare ușoară a produsului final, posibilitatea fabricării unei game largi de repere personalizate utilizând un singur echipament, obținerea unei diversități mari de forme mai complexe în comparație cu procesele standard, ușurință în deservire permițând automatizarea procesului și reducând necesarul de forță de muncă, generarea de cantități reduse de deșeuri în comparație cu metodele clasice, economie de energie, costuri accesibile, etc. De asemenea, modelul 3D care urmează a fi imprimat poate fi analizat numeric înainte de prototipare și poate fi distribuit digital către multiple instalații de imprimare permițând modularitatea producției. În plus, digitalizarea și proiectarea asistată de computer permite transferul rapid de cunoștințe între locurile de fabricație reducând costurile de ambalare și transport [Le Ferrand, H. (2020). *Toward Sustainable 3D Printing. Accounts of Materials Research. doi:10.1021/accountsmr.0c00062*].


În general, procesele de imprimare 3D sunt limitate la utilizarea de materiale termoplastice cum ar fi acid polilactic (PLA), acrilonitril butadien stiren (ABS), polietilentereftalat glicol (PETG), diferite rășini, etc. Majoritatea materialelor utilizate pentru imprimarea 3D prezintă anumite limitări precum elasticitate și transparență scăzută, sau utilizare într-un domeniu restrâns de temperaturi. Ținând cont de aceste aspecte, identificarea de materiale cu proprietăți îmbunătățite și potrivite pentru imprimarea 3D rămâne o oportunitate deschisă.

Polimerii siliconici posedă o serie de caracteristici remarcabile care îi fac potriviți într-o gamă largă de domenii (energie, automobile, aerospațial, bunuri de consum, îngrijirea sănătății, electronică, agricultură, etc.). Proprietățile siliconilor sunt stabile pe un domeniu larg de temperatură, cuprins între -55 la +180 °C sau mai larg, în funcție de formularea chimică. Siliconii, prezintă elasticitate ridicată, rezistență la oxidare, ozon, expunere la UV, hidrofobicitate și rezistență la vapori de apă, ignifugitate, rezistență ridicată la rupere, compresiune și forfecare, biocompatibilitate, pot avea un domeniu larg de valori ale durității, în funcție de adaosuri pot fi conductori electrici sau izolatori, sunt disponibili în diferite culori și pot fi transparenți sau translucizi. Siliconii sunt fabricați sub diferite forme, de la fluide, emulsii, rășini, vaseline, unsori, până la elastomeri. Reperetele din silicon pot fi produse în mod tradițional prin injecție, turnare sau turnare prin compresie, procese bine dezvoltate pentru producția la scară largă. Totuși, pentru prototipuri, serii mici de produse personalizate sau bio-modele care trebuie adaptate permanent cerințelor în schimbare, costul dezvoltării matritelor face ca un astfel de proces să fie destul de costisitor [*S. J. Grunewald (2015), WACKER Announces New Silicone 3D Printing Technology*].

Deși folosirea tehnologiei de imprimare 3D ar limita aceste neajunsuri iar interesul pentru formulări adecvate este foarte mare, polimerii siliconici nu sunt adecvați pentru această metodă de prelucrare deoarece, spre deosebire de polimerii imprimabili 3D care sunt termoplastici, siliconii sunt termorezistenți neputând fi topiți prin încălzire și apoi imprimați, cum sunt metalele sau materialele plastice. În plus, proprietățile lor vâsco-elastice nu permit păstrarea formei, după depunere fiind necesară reticularea imediată. Chimia reticulării polimerilor siliconici implică în general folosirea de catalizatori organometalici, adesea toxici, ceea ce limitează utilizarea lor în aplicații biomedicale iar timpii și condițiile de reticulare (temperatură, presiune, umiditate, etc.) nu sunt cele mai adecvate pentru această tehnică. Pentru reticularea rapidă a siliconilor s-au abordat hidrosililarea, polimerizarea prin grupe acrilat [1], epoxi [2] și, mai recent, adiția tiol-enă [3,4]. Hidrosililarea necesită prezența unui catalizator foto-activ, de obicei platină, care rămâne în material și poate limita unele performanțe ale materialului.

De asemenea, hidrosililarea implică gruparea Si-H care este susceptibilă la hidroliză, astfel fiind necesare condiții controlate de păstrare a precursorilor. Epoxizii rigidizează structura siliconică în timp ce acrilajii reduc foto-stabilitatea și biocompatibilitatea materialelor rezultate [1,2]. Adiția tiol-enă constă în adiția activată termic sau fotochimic la legăturile duble din grupele organice atașate la atomii de siliciu din polimerul siloxanic de bază a grupelor tiol dintr-un compus organic sau tot siliconic mic-molecular sau polimeric. În afară de componentele menționate, de obicei, amestecurile mai conțin agenți reologici (de subțiere) și/sau alte adaosuri. Procedurile de imprimare 3D a materialelor siliconice raportate constau în imprimarea primului strat, iradierea acestuia cu o sursă de energie din spectrul electromagnetic (poate fi radiație UV, vizibilă, IR, etc.) pentru reticulare cel puțin parțială, după care procesul de imprimare se reia pentru următorul strat cu același material sau altul [5]. Amestecul fotoreticulabil constă dintr-un polimer cu grupe alchil nesaturate, un polimer cu grupe Si-H și inițiator de radicali liberi prin fotoactivare care, în cazul hidrosililării este un compus de tipul trimetil(metilciclopentadienil)platină(IV) [6]. Un procedeu similar de reticulare prin hidrosililare este aplicat dar prin încălzire.[7] Uneori se mai pot adăuga materiale de umplură și agenți reologici de subțiere [8]. Prezența adaosului întăritor poate înlocui reticularea [9]. În unele cazuri, pentru imprimarea 3D a materialelor moi cum sunt siliconii se folosește un templat în forma tridimensională dorită format dintr-un microgel organic și solvent nemiscibil cu siliconul în care se injectează amestecul siliconic, urmat de întărirea acestuia și îndepărtarea suportului organic prin procedee termice și/sau spălare [10,11]. Pentru imprimarea 3D mai sunt raportate formulări siliconice termoplastice care constau în general dintr-un amestec de polimer siliconic reticulabil prin hidrosililare și un polimer organic termoplastic [12]. Un alt amestec siliconic potrivit pentru imprimarea 3D prin iradiere UV constă dintr-un polisiloxan cu grupe vinil pe lanț și un poli-tiol molecular organic unde, forma de emulsie asigură proprietăți reologice adecvate pentru imprimarea 3D [3].

Așa după cum reiese din datele existente, procedeele de imprimare 3D a siliconilor raportate până în prezent, se bazează în principal pe reticularea prin hidrosililare activată termic sau fotochimic care necesită prezența catalizatorilor metalici în special pe bază de platină. De cele mai multe ori, se folosesc agenți reologici pentru optimizarea curgerii prin duze și adaosuri de întărire pentru stabilizarea structurii care rămân în material și pot afecta comportamentul în timp. Folosirea de alte grupe organice (de exemplu acrilice, epoxi, etc.) pentru reticulare, sau amestecuri termoplastice pe bază de amestecuri de siliconi cu polimeri organici termoplastici,



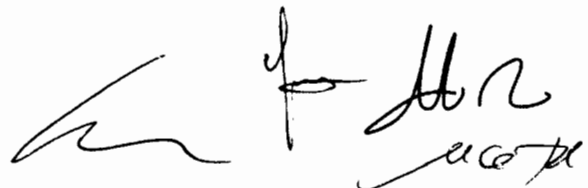
afectează sau diminuează proprietățile siliconilor, iar folosirea de suporturi pe bază de organogeluri implica operațiuni suplimentare de îndepărtare a acestora după imprimare.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este aceea că elimină dezavantajele prezentate anterior oferind o metodă de imprimare prin conturare aditivă prin foto-reticulare (CAF) care constă în 4 etape succesive (conturare, foto-reticulare, umplere, foto-reticulare) sau 3 etape (conturare, umplere, foto-reticulare) a unor formulări constând numai din două componente siliconice și fotoinițiatorul radicalic organic, fără alte adaosuri care să altereze proprietățile particulare ale acestora, cu excepția cazului când în materialul de imprimare se adaugă diferite materiale de umplură (de exemplu negru de fum, grafenă, diferiți oxizi metalici, etc.) care să inducă anumite proprietăți materialelor rezultate precum rezistență termică, conductivitate electrică sau termică și modul de elasticitate ridicate, etc.

Spre deosebire de metodele de reticulare prezentate în brevetele mai sus menționate, în contextul prezentei invenții, amestecul siliconic pentru imprimarea 3D este format din doi copolimeri siloxanici și anume, α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan) (PDMVS) și agentul de reticulare α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-cometiltiopropilsiloxan) (PDMTS) (**Figura 1**).

Procesul de imprimare 3D a formulărilor siliconice prezentate în acest brevet se bazează pe reacția de adiție a grupelor tiopropil din PDMTS la grupele vinil din PDMVS în prezența fotoinițiatorului 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă și a luminii UV (**Figura 2**). Compoziția siliconică foto-reticulabilă prezentată în invenția de față nu se limitează doar la utilizare copolimerilor siliconici sau a fotoinițiatorului prezentați în exemplul de mai jos. Formulările siliconice foto-reticulabile pot fi alcătuite în general din orice organosiloxan care conține grupe vinil sau tiol, în timp ce fotoinițiatorul poate fi orice compus care poate iniția reacția de adiție tiol-enă prin iradiere.

Procesul de imprimare 3D nu este restricționat de masa moleculară a polisiloxanilor sau conținutul de grupe funcționale astfel încât, prin modificarea masei moleculare a PDMVS/PDMTS sau a numărului de grupe funcționale, se pot obține materiale cu un domeniu extins de proprietăți (de exemplu mecanice, electrice, etc). Numărul de grupe funcționale se referă la conținutul în procente de grupe metil-vinil siloxan (notat cu **y** în **Figura 1**) în raport cu conținutul de grupe dimetil siloxan (notat cu **x** în **Figura 1**) din PDMVS și respectiv conținutul de grupe metil-tiopropil siloxan (notat cu **m** în Schema 1) în raport cu conținutul de grupe dimetil siloxan (notat cu **n** în **Figura 1**) din PDMTS.



În general, procesul de imprimare aditivă a materialelor siliconice este încetinit de timpul de staționare suplimentar, corespunzător iradierii fiecărui strat depus. Modelul de reticulare abordat în această invenție și anume, adiția tiol-enă, se deosebește de invențiile prezentate anterior prin aceea că, timpul de expunere la lumina UV este foarte scurt (de preferat sub 1 secundă, față de 8.5-60 s în [3]), ceea ce se traduce printr-o viteză de tipărire mai ridicată.

Un alt aspect important este acela că, procesul de imprimare 3D permite în general utilizarea de materiale cu un domeniu restrâns de vâscozități. În cazul prezentei invenții, procesul de imprimare 3D nu este strict limitat de vâscozitatea materialului, aceasta poate fi cuprinsă între aproximativ 500 și 2.000.000 mPa·s. Instalația de imprimare 3D poate fi configurată cu ușurință în funcție de vâscozitatea materialului prin ajustarea parametrilor software de imprimare. Totodată, sistemul de imprimare 3D dispune de două capuri de injecție, ceea ce face posibilă alternarea straturilor de material.

Pentru prepararea materialelor siliconice destinate imprimării 3D s-au folosit PDMVS cu mase moleculare numerice cuprinse între aproximativ 10.000 și 300.000 g/mol și conținut de grupe vinil cuprins între aproximativ 5 și 10 mol%, și PDMTS cu mase moleculare numerice cuprinse între aproximativ 4.000 și 35.000 g/mol și conținut de grupe tiol cuprins între aproximativ 5 și 20 mol%. Pe baza polisiloxanilor PDMVS și PDMTS s-au formulat amestecuri pentru imprimarea 3D, adăugându-se 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA) în calitate de fotoinițiator. Raportul masic optim de 10/1/0.05 dintre polimer, agent de reticulare și fotoinițiator s-a determinat experimental prin variații multiple astfel încât să se utilizeze o cantitate cât mai mică de agent de reticulare (PDMTS) și fotoinițiator (DMPA). Reticularea materialelor siliconice imprimabile 3D se produce prin iradiere UV cu lungimea de undă de 365 nm și putere cuprinsă între 8 și 9 W. În funcție de formularea chimică a materialului siliconic, timpul de iradiere UV poate varia de la 0,1 la 10 secunde. În unele cazuri, în funcție de numărul de grupe funcționale sau masa moleculară a polimerilor siliconici, este necesară o iradiere suplimentară pentru finalizarea procesului de reticulare.

Instalația de imprimare 3D a reperelor siliconice conform invenției menționate, este alcătuită dintr-un cadru realizat din profile de aluminiu pe care sunt dispuse mai multe blocuri funcționale **Y**, **X**, **Z1**, **Z2**, și cele 2 extrudere **E1** și **E2** montate pe un suport culisant **S**, toate comandate de unitatea de comandă **C** (**Figura 4**). Formularea și instalația de imprimare 3D a reperelor siliconice prezintă următoarele avantaje:



- Materialul este integral siliconic fără adaosuri organice care să afecteze proprietățile siliconilor și este reticulabil în modul *click* prin simpla iradiere UV.
- În stare reticulată materialul siliconic imprimat 3D prezintă palier elastic larg, rezistență la compresiune, întindere, forfecare și oboseală ridicată, alungire la rupere mare, etc.
- Între straturi nu există discontinuități provocate de bule de aer;
- Comanda digitală permite variația grosimii straturilor și alternarea acestora;
- Instalația este fiabilă, are o construcție simplă și robustă;
- Instalația nu necesită personal calificat;
- Extinderea producției se poate face ușor, prin simpla copiere a modelului dorit pe multiple stații de imprimare;
- Instalația permite programarea și automatizarea funcționării;
- Instalația se poate controla de la distanță.

În continuare se dau exemple de realizare a invenției cu referire la instalația și procedeul de imprimare 3D cât și la formulările de material siliconic pentru imprimare.

Exemplul 1. Instalația de imprimare 3D de tip conturare aditivă prin foto-reticulare (CAF) cu referire la Figurile 3 - 5, care reprezintă:

Figura 3 stânga reprezintă o vizualizare 2D a formei obiectului imprimat, iar în **Figura 3** dreapta este reprezentarea în perspectivă cu secționarea a două straturi de material distincte luat ca exemplu.

Figura 4. Schema în perspectivă a imprimantei 3D.

Figura 5. Vedere în perspectivă a unor elemente de interes aparținând instalației de imprimare 3D de materiale siliconice.

În continuare se dă un exemplu de realizare a dispozitivului de imprimare 3D cu referire la figurile 3 – 5.

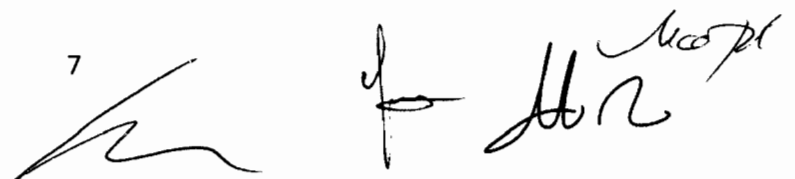
Extrudarea reprezintă procesul prin care materialul siliconic este împins prin vârful capului de imprimare **12(E1)**, **29(E2)** cu ajutorul pistoanelor **8(E1)**, **26(E2)**, acționate mecanic de motorul pas cu pas **10**.

Instalația modulară pentru obținerea reperelor siliconice tridimensionale este compusă dintr-un cadru realizat din profile de aluminiu pe care sunt dispuse mai multe blocuri funcționale Y,

X, Z1, Z2, și cele 2 extrudere **E1** și **E2** montate pe un suport culisant **S** (**Figura 4**). Reticularea materialului siliconic se va realiza în mai multe etape, în funcție de dificultatea formei imprimate. Pentru un obiect bicomponent ale cărui straturi vor fi depuse secvențial (conform **Figura 3**), se va executa comanda de calibrare (**ETAPA 1**) a poziției pe coordonata axei **Z**, prin atingerea capului de imprimare **12** de suprafața patului de imprimare **13** (**Figura 4**). Declanșarea senzorului **14** va fi transmisă unității de comandă **C**, stabilind astfel coordonata axei $Z=0$. Comanda de deplasare în plan orizontal va fi transmisă către motoarele pas cu pas **18,19** și **21**, iar poziționarea **E1** se va realiza prin deplasarea patinelor glisante **32** (axa **X**), **16**, **17** (axa **Y**) la coordonata stabilită de unitatea de comandă **C**. A doua etapă (**ETAPA 2**) a imprimării 3D va consta în realizarea perimetrului **P** al piesei (**Figura 3**) prin mișcări succesive în plan orizontal **XOY** a capului de extrudare **E1** (**Figura 5**). În a treia etapă (**ETAPA 3**) controlerul **C** va comanda aprinderea ledurilor de putere **23, 24** și **25** montate pe suportul **22** din Subasamblul **L** (**Figura 5**), iar acesta va fi translatat cu ajutorul motoarelor pas cu pas **19** și **21** până când subasamblul **L** va traversa întreaga suprafață imprimată de extruderul **E1** pe suprafața patului de imprimare **13** (**Figura 4**) realizând astfel o reticulare inițială a perimetrului **P**. A patra etapă (**ETAPA 4**) a imprimării 3D constă în întoarcerea extruderul **E1** în poziția de imprimare și continuarea imprimării prin mișcări ale capului de imprimare **12** în plan orizontal cu scopul de a umple zona **I** a stratului **S1** de imprimat (**Figura 3**). Ultima etapă a imprimării stratului **S1** (**ETAPA 5**) constă în aprinderea ledurilor de putere **23, 24** și **25** montate pe suportul **22** din subasamblul **L**, și translatarea subasamblului **L** deasupra umplerii **I** al primului strat cu scopul reticulării finale a primul strat format din **I** și **P**. **ETAPA 6** diferă în funcție de tipul reperului 3D imprimat, și anume: în cazul în care stratul **S2** va fi imprimat tot cu extruderul **E1**, se vor repeta doar **etapele 2, 3, 4** și **5**; în cazul în care se va folosi un alt polimer procesul de imprimare se va realiza cu ajutorul extruderului **E2** și se vor relua **etapele 1, 2, 3, 4** și **5**.

În funcție de vâscozitatea materialului de imprimare sau dimensiunea obiectului de imprimat, procesul de obținere a unui strat de material poate consta în doar patru etape. În prima etapă (**ETAPA 1**) se va executa comanda de calibrare a poziției pe coordonata axei **Z**, prin atingerea capului de imprimare **12** de suprafața patului de imprimare **13**. Declanșarea senzorului **14** va fi transmisă unității de comandă **C**, stabilind astfel coordonata axei $Z=0$. Comanda de deplasare în plan orizontal va fi transmisă către motoarele pas cu pas **18,19** și **21**, iar poziționarea **E1** se va realiza prin deplasarea patinelor glisante **32** (axa **X**), **16**, **17** (axa **Y**) la coordonata stabilită de unitatea de comandă **C**. A doua etapă (**ETAPA 2**) a imprimării 3D va consta în realizarea perimetrului **P** al piesei și umplerea zonei **I** a stratului **S1** de imprimare prin mișcări succesive

7



în plan orizontal XOY a extruderului **E1**. A treia etapă (**ETAPA 3**) constă în aprinderea ledurilor de putere **23**, **24** și **25** montate pe suportul **22** din subasamblul **L**, și translatarea subasamblului **L** deasupra umplerii **I** al primului strat cu scopul reticulării finale a stratului **S1** format din **P** și **I**. **ETAPA 4** diferă în funcție de reperul 3D imprimat, și anume: în cazul în care stratul **S2** va fi imprimat tot cu extruderul **E1**, se vor repeta doar **etapele 2 și 3**; în cazul în care se va folosi un alt polimer, procesul de imprimare se va realiza cu ajutorul extruderului **E2** și se vor relua **etapele 1, 2 și 3**.

În continuare, sunt prezentate câteva exemple de formulări siliconice imprimate 3D:

Exemplul 2

Compoziția amestecului constă din: 1 parte α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metilvinilsiloxan) (PDMVS) cu masa moleculară numerică de $M_n=10.000$ g/mol și aproximativ 10 mol% grupe vinil, 10 pph α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) PDMTS cu $M_n=35000$ g/mol și aproximativ 20 mol% grupe SH utilizat drept agent de reticulare, 1/2 pph fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA) și 2pph cloroform utilizat pentru dizolvarea fotoinițiatorului. Pentru obținerea amestecului, mai întâi s-au omogenizat 1 parte PDMVS și 10 pph PDMTS utilizând un aparat Speed Mixer DAC 150. Mai departe, se dizolvă 1/2 pph fotoinițiator DMPA în 2 pph cloroform cu ajutorul unui reactor cu ultrasunete Hielscher UTR200 iar la final, soluția obținută se adaugă peste amestecul format din PDMVS și PDMTS și se agită la Speed Mixer DAC 150 rezultând un amestec cu o vâscozitate de aproximativ 500 mPa·s. Timpul necesar de expunere la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere iradiantă de $1,5$ w/cm² pentru a gelifia un cilindru de material cu diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm este de 0.1 s. Pentru a determina proprietățile materialului rezultat s-au prelucrat comparativ din același material filme cu grosimea de 200 μ m prin două metode distincte, și anume: turnare pe un substrat de teflon și imprimare pe un substrat de teflon cu ajutorul instalației de imprimare 3D. În ambele cazuri filmele polimerice au fost iradiate cu lumina UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere de 8 W timp de 10 s. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului obținut prin turnare sunt: alungire la rupere 67 %, modulul lui Young 0.26 MPa și tensiune de străpungere electrică 54 kV/mm. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului imprimat sunt: alungire la rupere 63 %, modulul lui Young 0.26 MPa și tensiune de străpungere electrică 51 kV/mm.



Exemplul 3

Compoziția amestecului constă din: 1 parte α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metilvinilsiloxan) (PDMVS) cu masa moleculară numerică de $M_n=55.000$ g/mol și aproximativ 10 mol% grupe vinil, 10 pph α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) PDMTS cu masa $M_n=4.000$ g/mol și 15 % grupe SH utilizat drept agent de reticulare, 1/2 pph fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA) și 2pph cloroform utilizat pentru dizolvarea fotoinițiatorului. Pentru obținerea amestecului, mai întâi s-au omogenizat 1 parte PDMVS și 10 pph PDMTS utilizând un aparat Speed Mixer DAC 150. Mai departe, se dizolvă 1/2 pph fotoinițiator DMPA în 2 pph cloroform cu ajutorul unui reactor cu ultrasunete Hielscher UTR200 iar la final, soluția obținută se adaugă peste amestecul format din PDMVS și PDMTS și se agită la Speed Mixer DAC 150 rezultând un amestec cu o vâscozitate de aproximativ 9.000 mPa·s. Timpul necesar de expunere la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere iradiantă de 1,5 w/cm² pentru a gelifia un cilindru de material cu diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm este de 0.3 s. Pentru a determina proprietățile materialului rezultat s-au prelucrat comparativ din același material filme cu grosimea de 200 μ m prin două metode distincte, și anume: turnare pe un substrat de teflon și imprimare pe un substrat de teflon cu ajutorul instalației de imprimare 3D. În ambele cazuri filmele polimerice au fost iradiate cu lumina UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere de 8 W timp de 10 s. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului obținut prin turnare sunt: alungire la rupere 65 %, modulul lui Young 0.67 MPa și tensiune de străpungere electrică 76 kV/mm. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului imprimat sunt: alungire la rupere 63 %, modulul lui Young 0.67 MPa și tensiune de străpungere electrică 78 kV/mm.

Exemplul 4

Compoziția amestecului constă din: 1 parte α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metilvinilsiloxan) (PDMVS) cu masa moleculară numerică de $M_n=55.000$ g/mol și aproximativ 10 mol% grupe vinil, 10 pph α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) PDMTS cu $M_n=7.000$ g/mol și 5 % grupe SH utilizat drept agent de reticulare, 1/2 pph fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) și 2pph cloroform utilizat pentru dizolvarea fotoinițiatorului. Pentru obținerea amestecului, mai întâi s-au omogenizat 1 parte PDMVS și 10 pph PDMTS utilizând un aparat Speed Mixer DAC 150. Mai departe, se dizolvă 1/2 pph fotoinițiator DMPA în 2 pph cloroform cu ajutorul unui reactor cu ultrasunete Hielscher UTR200 iar la final, soluția obținută se adaugă peste amestecul format din PDMVS și PDMTS și se agită la Speed Mixer DAC 150 rezultând un amestec cu o

vâscozitate de aproximativ 9.000 mPa·s. Timpul necesar de expunere la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere iradiantă de 1,5 w/cm² pentru a gelifia un cilindru de material cu diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm este de 0.4 s. Pentru a determina proprietățile materialului rezultat s-au prelucrat comparativ din același material filme cu grosimea de 200 μm prin două metode distincte, și anume: turnare pe un substrat de teflon și imprimare pe un substrat de teflon cu ajutorul instalației de imprimare 3D. În ambele cazuri filmele polimerice au fost iradiate cu lumina UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere de 8 W timp de 10 s. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului obținut prin turnare sunt: alungire la rupere 230 %, modulul lui Young 0.19 MPa și tensiune de străpungere electrică 60 kV/mm. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului imprimat sunt: alungire la rupere 220 %, modulul lui Young 0.19 MPa și tensiune de străpungere electrică 59 kV/mm.

Exemplul 5

Compoziția amestecului constă din: 1 parte α,ω-bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metilvinilsiloxan) (PDMVS) cu masa moleculară numerică de Mn=270.000 g/mol și aproximativ 10 mol% grupe vinil, 10 pph α,ω-bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) PDMTS cu Mn=4.000 g/mol și 15 % grupe SH utilizat drept agent de reticulare, 1/2 pph fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA) și 2pph cloroform utilizat pentru dizolvarea fotoinițiatorului. Pentru obținerea amestecului, mai întâi s-au omogenizat 1 parte PDMVS și 10 pph PDMTS utilizând un aparat Speed Mixer DAC 150. Mai departe, se dizolvă 1/2 pph fotoinițiator DMPA în 2 pph cloroform cu ajutorul unui reactor cu ultrasunete Hielscher UTR200 iar la final, soluția obținută se adaugă peste amestecul format din PDMVS și PDMTS și se agită la Speed Mixer DAC 150 rezultând un amestec cu o vâscozitate de aproximativ 600.000 mPa·s. Timpul necesar de expunere la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere iradiantă de 1,5 w/cm² pentru a gelifia un cilindru de material cu diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm este de 1 s. Pentru a determina proprietățile materialului rezultat s-au prelucrat comparativ din același material filme cu grosimea de 200 μm prin două metode distincte, și anume: turnare pe un substrat de teflon și imprimare pe un substrat de teflon cu ajutorul instalației de imprimare 3D. În ambele cazuri filmele polimerice au fost iradiate cu lumina UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere de 8 W timp de 10 s. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului obținut prin turnare sunt: alungire la rupere 50 %, modulul lui Young 1.12 MPa și tensiune de străpungere electrică 87 kV/mm. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului imprimat sunt: alungire la rupere 52 %, modulul lui Young 1.12 MPa și tensiune de străpungere electrică 90 kV/mm.

Exemplul 6

Compoziția amestecului constă din: 1 parte α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metilvinilsiloxan) (PDMVS) cu masa moleculară numerică de $M_n=55.000$ g/mol și aproximativ 10 mol% grupe vinil, 10 pph α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) PDMTS cu $M_n=7.000$ g/mol grupe SH utilizat drept agent de reticulare, 2 pph fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA) 4 pph cloroform utilizat pentru dizolvarea fotoinițiatorului și 1/4 părți negru de fum. Pentru obținerea amestecului, mai întâi s-au omogenizat 1 parte PDMVS, 10 pph PDMTS și 1/4 părți negru de fum utilizând un aparat Speed Mixer DAC 150. Mai departe, se dizolvă 2 pph fotoinițiator DMPA în 4 pph cloroform cu ajutorul unui reactor cu ultrasunete Hielscher UTR200 iar la final, soluția obținută se adaugă peste amestecul format din PDMVS și PDMTS și se agită la Speed Mixer DAC 150 rezultând un amestec cu o vâscozitate de aproximativ 100.000 mPa·s. Timpul necesar de expunere la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere iradiantă de $1,5$ w/cm² pentru a gelifia un cilindru de material cu diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm este de 25 s. Pentru a determina proprietățile materialului rezultat s-au prelucrat comparativ din același material filme cu grosimea de 200 μ m prin două metode distincte, și anume: turnare pe un substrat de teflon și imprimare pe un substrat de teflon cu ajutorul instalației de imprimare 3D. În ambele cazuri filmele polimerice au fost iradiate cu lumina UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere de 8 W timp de 60 s. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului obținut prin turnare sunt: alungire la rupere 140 %, modulul lui Young 0.72 MPa și conductivitate electrică 0.1 S/cm. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului imprimat sunt: alungire la rupere 143 %, modulul lui Young 0.72 MPa și conductivitate electrică 0.1 S/cm.



Revendicare

1. Procedeu de obținere a reperelor siliconice cu formă tridimensională prin imprimare aditivă în **4 etape (Etapele 2, 3, 4, 5)**: turnarea perimetrului **P** într-un strat cu o înălțime cuprinsă între 50 și 800 micrometri și o lățime cu o valoare cuprinsă între 400 și 3000 micrometri (**Etapa 2**). Foto-reticularea perimetrului **P** cu 3 leduri cu putere radiantă cumulată cuprinsă între 8 și 9 W și lungime de undă cuprinsă între 365 și 370 nm timp de 0,1-1,2 s (**Etapa 3**). **Etapa 4** constă în finalizarea aditivării primului strat prin realizarea umplerii **I** a perimetrului **P** în: a) formă de fagure pentru umpleri între 10% și 50%, și b) rectilinară pentru umpleri între 50% și 100% a suprafeței interioare totale ce formează zona de umplere **I**. Foto-reticularea umplerii **I** se va realiza cu 3 leduri cu putere radiantă cumulată cuprinsă între 8 și 9 W și lungime de undă cuprinsă între 365 și 370 nm timp de 0,1-10 s și reprezintă etapa finală (**Etapa 5**) pentru realizarea primului strat format, **S1**. Pentru realizarea următorului strat **S2**, procesul de imprimare poate diferi și anume: în cazul în care stratul **S2** va fi printat tot cu extruderul **E1** se vor repeta doar **etapele 2, 3, 4 și 5**; în cazul în care se va folosi un alt polimer procesul de imprimare se va realiza cu ajutorul extruderului **E2** și se vor relua etapele **1,2, 3, 4 și 5**.

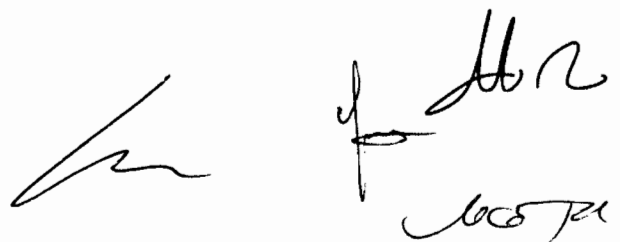
2. Procedeu de obținere a reperelor siliconice cu formă tridimensională prin imprimare aditivă în **3 etape (Etapele 2, 3, 4)**: turnarea perimetrului **P** într-un strat cu o înălțime cuprinsă între 50 și 800 micrometri și o lățime cu o valoare cuprinsă între 400 și 3000 micrometri și realizarea umplerii **I** a perimetrului **P** în: a) formă de fagure pentru umpleri între 10% și 50%, și b) rectilinară pentru umpleri între 50% și 100% a suprafeței interioare totale ce formează zona de umplere **I**. (**Etapa 2**). **Etapa 3** constă în foto-reticularea stratului cu 3 leduri cu putere radiantă cumulată cuprinsă între 8 și 9 W și lungime de undă cuprinsă între 365 și 370 nm timp de 0,1-10 s.

3. Procedeu de obținere a unui reper cu o formă tridimensională va avea în vedere rapoartele de **1P : 0-15 °**, **2P : 16-30 °**, **3P : 31-45 °**, unde valorile 1-3 reprezintă numărul de perimetre **P** ale stratului iar unghiul al cărei valoare este cuprinsă între 0-45 ° este unghiul cel mai mare dintre perimetrele în plan vertical și o dreaptă perpendiculară pe suprafața de imprimare.

4. Amestec de siliconi formulat pentru imprimarea 3D constând dintr-un amestec de α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan) cu masa moleculară numerică cuprinsă



între aproximativ 10.000 și 300.000 g/mol și conținut de grupe vinil cuprins între aproximativ 5 și 10 mol%, α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) cu masa moleculară numerică cuprinsă între aproximativ 4.000 și 35.000 g/mol și conținut de grupe tiol cuprins între aproximativ 5 și 20 mol%, și un adaos de fotoinițiator, luate în rapoarte masice de 10:1:0.05 care prin imprimare și reticulare activată UV conduce la materiale cu alungiri la rupere cuprinse între 46 și 220%, valori ale modulului lui Young între 0,19 și 1.12 MPa și tensiuni de străpungere electrică cuprinse între 50 și 90 kV/mm. Proprietățile materialelor imprimate pot fi reglate prin conținutul și raportul dintre grupele funcționale dar și prin masele moleculare ale polisiloxanilor.

The image shows two handwritten signatures. The one on the left is a stylized signature with a long horizontal stroke. The one on the right is a more complex signature with several loops and a vertical stroke, with the initials 'MR' written above it. Below the signature on the right, there is a date '10/05/2011' written in a cursive hand.

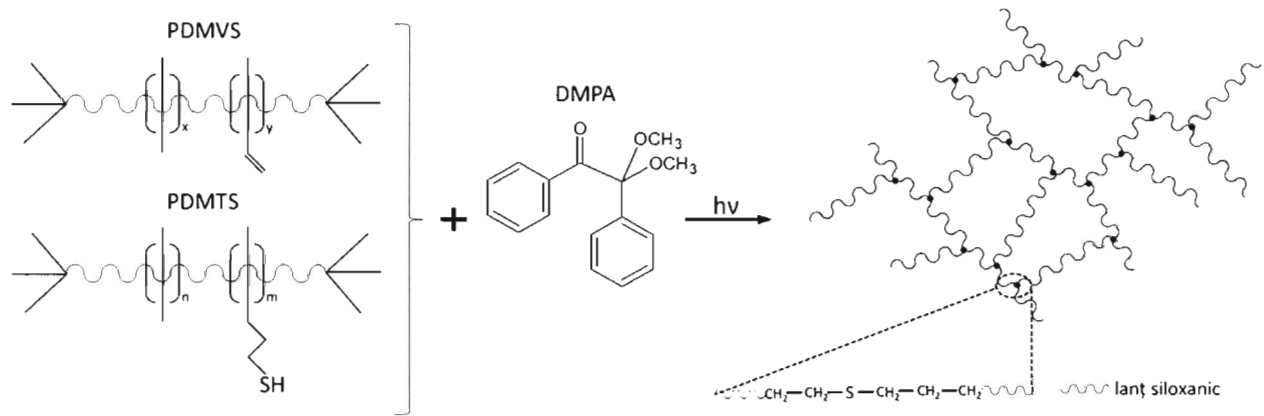


Figura 2. Reticularea tiol-enă foto-inițiată a formulării siliconice pentru imprimare 3D.

[Handwritten signature]

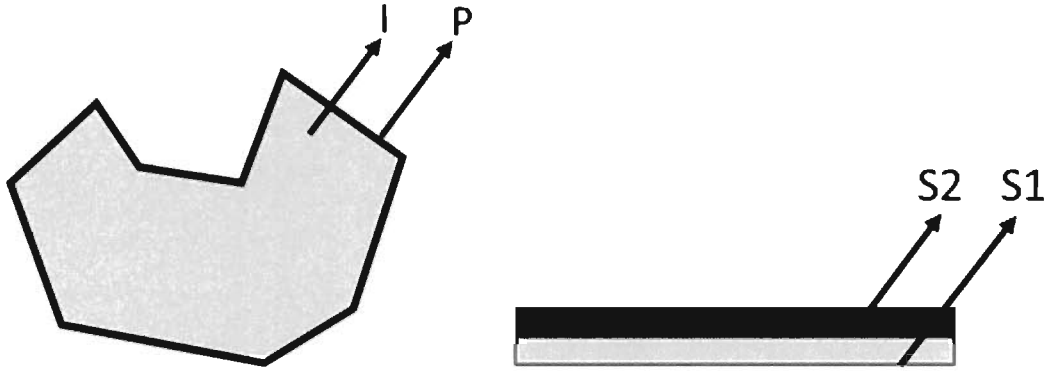


Figura 3, stânga reprezintă o vizualizare 2D a formei obiectului imprimat, dreapta reprezentarea în perspectivă cu secționarea straturilor obiectului imprimat, constând din două straturi **S1** și **S2** care pot fi identice sau diferite. Fiecare strat polimeric este alcătuit din perimetrul **P** și umplere (infil) **I**.

4

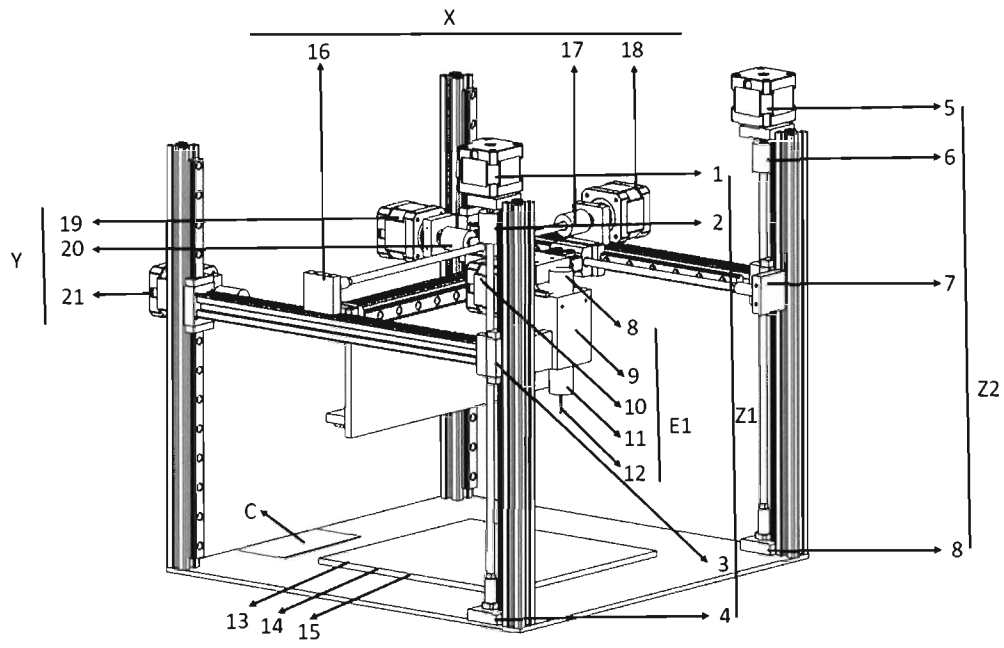


Figura 4. Schema în perspectivă a imprimantei 3D pentru materiale siliconice.

15

[Handwritten signature]

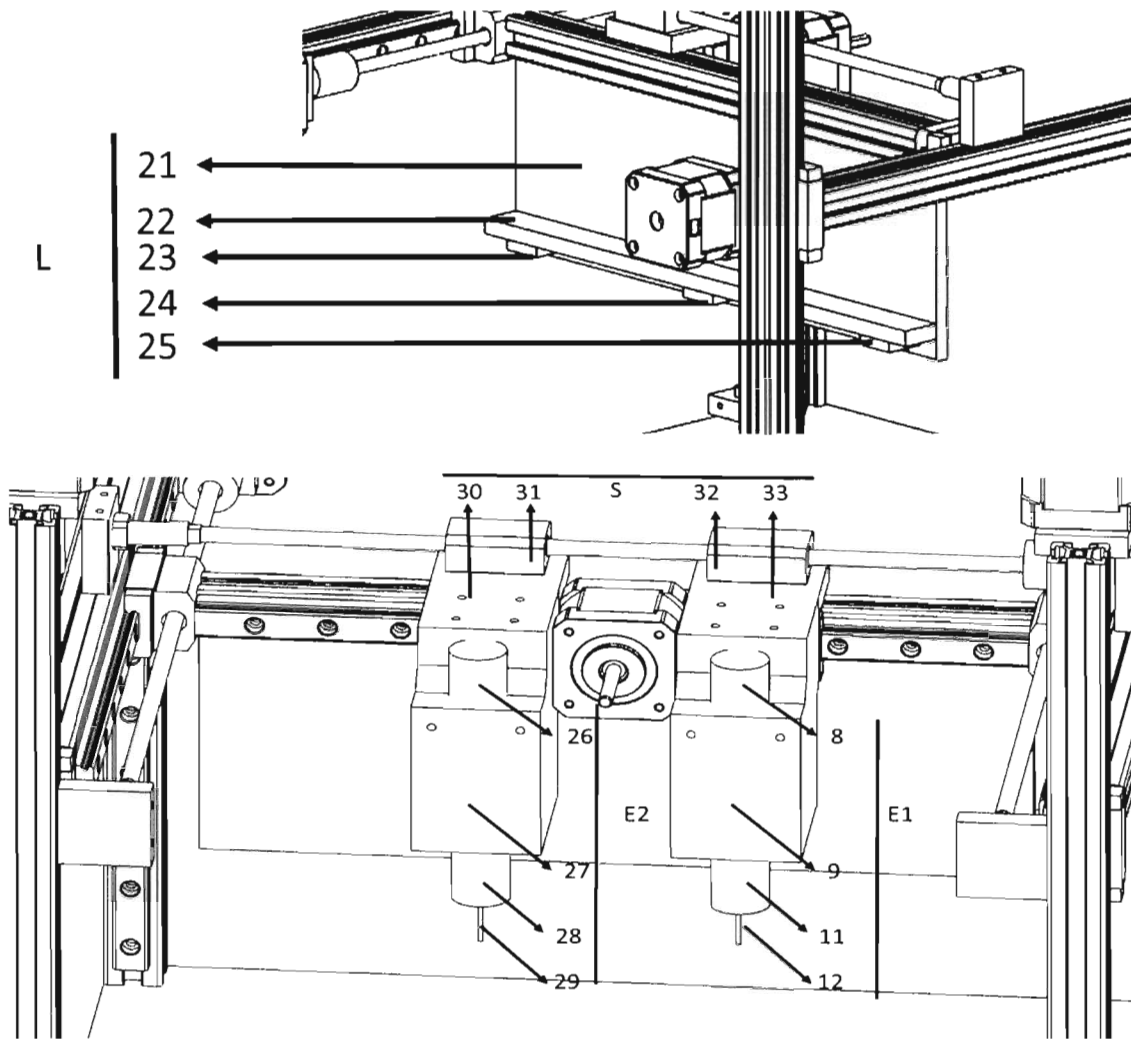


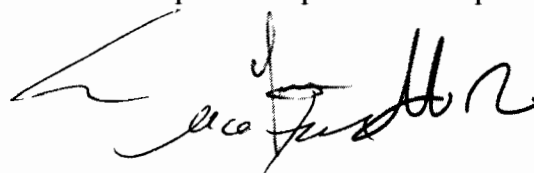
Figura 5. Vedere în perspectivă a unor elemente de interes aparținând instalației de imprimare 3D.

Procedeu de obținere a reperelor siliconice prin imprimare 3D

Invenția se referă la o instalație de imprimare 3D care permite fabricarea în proces continuu de obiecte tridimensionale și formularea de amestecuri siliconice vulcanizabile prin iradiere UV adecvate pentru o astfel de prelucrare.

Imprimarea 3D, numită și fabricare aditivă, este un proces de realizare a obiectelor solide cu geometrie tridimensională pe baza unui model 3D digital, care modifică modul de concepere și fabricare de obiecte și dispozitive, deschizând o nouă perspectivă pentru industria prelucrătoare. Fabricarea aditivă a unui obiect tridimensional se realizează prin depunerea unor straturi succesive de material până la realizarea întregului obiect unde, fiecare strat depus poate fi considerat ca o secțiune transversală a obiectului [*Le Ferrand, H. (2020). Toward Sustainable 3D Printing. Accounts of Materials Research. doi:10.1021/accountsmr.0c00062*]. Tehnologia de imprimare 3D prezintă o serie de avantaje față de tehnologiile clasice precum: proiectare ușoară a produsului final, posibilitatea fabricării unei game largi de repere personalizate utilizând un singur echipament, obținerea unei diversități mari de forme mai complexe în comparație cu procesele standard, ușurință în deservire, permițând automatizarea procesului și reducând necesarul de forță de muncă, cantități reduse de deșeuri în comparație cu metodele clasice, economie de energie, costuri accesibile, etc. De asemenea, modelul 3D care urmează a fi imprimat poate fi analizat numeric înainte de prototipare și poate fi distribuit digital către multiple instalații de imprimare permițând modularitatea producției. În plus, digitalizarea și proiectarea asistată de computer permite transferul rapid de cunoștințe între locurile de fabricație reducând costurile de ambalare și transport [*Le Ferrand, H. (2020). Toward Sustainable 3D Printing. Accounts of Materials Research. doi:10.1021/accountsmr.0c00062*].

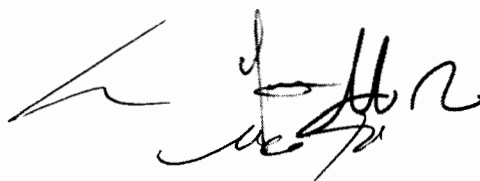
În general, procesele de imprimare 3D sunt limitate la utilizarea de materiale termoplastice cum ar fi acid polilactic (PLA), acrilonitril-butadien-stiren (ABS), polietilentereftalat-glicol (PETG), diferite rășini, etc. Majoritatea materialelor utilizate pentru imprimarea 3D prezintă



anumite limitări precum elasticitate și transparență scăzute, sau utilizare într-un domeniu restrâns de temperaturi. Ținând cont de aceste aspecte, identificarea de materiale cu proprietăți îmbunătățite și potrivite pentru imprimarea 3D rămâne o oportunitate deschisă.

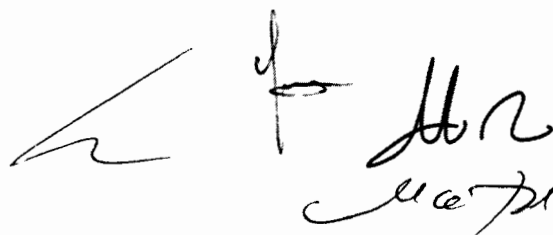
Polimerii siliconici posedă o serie de caracteristici remarcabile care îi fac potriviți într-o gamă largă de domenii (energie, automobile, aerospațial, bunuri de consum, îngrijirea sănătății, electronică, agricultură, etc.). Proprietățile siliconilor sunt stabile pe un domeniu larg de temperatură, cuprins între -55 la +180 °C sau mai larg, în funcție de formularea chimică. Siliconii, prezintă elasticitate ridicată, rezistență la oxidare, ozon, expunere la UV, hidrofobicitate și rezistență la vapori de apă, ignifugitate, rezistență ridicată la rupere, compresiune și forfecare, biocompatibilitate, pot avea un domeniu larg de valori ale durtății, în funcție de adaosuri, pot fi conductori electrici sau izolatori, sunt disponibili în diferite culori și pot fi transparenți sau translucizi. Siliconii sunt fabricați sub diferite forme, de la fluide, emulsii, rășini, vaseline, unsori, până la elastomeri. Reperetele din silicon pot fi produse în mod tradițional prin injecție, turnare sau turnare prin compresie, procese bine dezvoltate pentru producția la scară largă. Totuși, pentru prototipuri, serii mici de produse personalizate sau bio-modele, care trebuie adaptate permanent cerințelor în schimbare, costul dezvoltării matritelor face ca un astfel de proces să fie destul de costisitor [S. J. Grunewald (2015), *WACKER Announces New Silicone 3D Printing Technology*].

Deși folosirea tehnologiei de imprimare 3D ar limita aceste neajunsuri iar interesul pentru formulări adecvate este foarte mare, polimerii siliconici nu sunt adecvați pentru această metodă de prelucrare deoarece, spre deosebire de polimerii imprimabili 3D care sunt termoplastici, siliconii sunt termorezistenți neputând fi topiți prin încălzire și apoi imprimați, cum sunt metalele sau materialele plastice. În plus, proprietățile lor vâsco-elastice nu permit păstrarea formei, după depunere fiind necesară reticularea imediată. Chimia reticulării polimerilor siliconici implică în general folosirea de catalizatori organometalici, adesea toxici, ceea ce limitează utilizarea lor în aplicații biomedicale iar timpii și condițiile de reticulare (temperatură, presiune, umiditate, etc.) nu sunt cele mai adecvate pentru această tehnică. Pentru reticularea rapidă a siliconilor s-au abordat hidrosililarea, polimerizarea prin grupe acrilat [1], epoxi [2] și, mai recent, adiția tiol-enă [3,4]. Hidrosililarea necesită prezența unui catalizator foto-activ, de obicei platină, care rămâne în material și poate limita unele performanțe ale materialului. De asemenea, hidrosililarea implică gruparea Si-H care este susceptibilă la hidroliză, astfel fiind necesare condiții controlate de păstrare a precursorilor. Epoxizii rigidizează structura siliconică, în timp ce acrilații reduc foto-stabilitatea și biocompatibilitatea materialelor



rezultate [1,2]. Adiția tiol-enă constă în adiția activată termic sau fotochimic la legăturile duble din grupele organice atașate la atomii de siliciu din polimerul siloxanic de bază a grupelor tiol dintr-un compus organic sau tot siliconic mic-molecular sau polimeric. În afară de componentele menționate, de obicei, amestecurile mai conțin agenți reologici (de subțiere) și/sau alte adaosuri. Procedurile de imprimare 3D a materialelor siliconice raportate constau în imprimarea primului strat, iradierea acestuia cu o sursă de energie din spectrul electromagnetic (poate fi radiație UV, vizibilă, IR, etc.) pentru reticulare cel puțin parțială, după care procesul de imprimare se reia pentru următorul strat cu același material sau altul [5]. Amestecul fotoreticulabil constă dintr-un polimer cu grupe alchil nesaturate, un polimer cu grupe Si-H și inițiator de radicali liberi prin fotoactivare care, în cazul hidrosililării este un compus de tipul trimetil(metilciclopentadienil)platină(IV) [6]. Un procedeu similar de reticulare prin hidrosililare este aplicat dar prin încălzire [7]. Uneori se mai pot adăuga materiale de umplură și agenți reologici de subțiere [8]. Prezența adaosului întăritor poate înlocui reticularea [9]. În unele cazuri, pentru imprimarea 3D a materialelor moi cum sunt siliconii se folosește un templat în forma tridimensională dorită, format dintr-un microgel organic și solvent nemiscibil cu siliconul, în care se injectează amestecul siliconic, urmat de întărirea acestuia și îndepărtarea suportului organic prin procedee termice și/sau spălare [10,11]. Pentru imprimarea 3D mai sunt raportate formulări siliconice termoplastice care constau în general dintr-un amestec de polimer siliconic reticulabil prin hidrosililare și un polimer organic termoplastic [12]. Un alt amestec siliconic potrivit pentru imprimarea 3D prin iradiere UV constă dintr-un polisiloxan cu grupe vinil pe lanț și un poli-tiol molecular organic unde, forma de emulsie asigură proprietăți reologice adecvate pentru imprimarea 3D [3].

După cum reiese din datele existente, procedeele de imprimare 3D a siliconilor raportate până în prezent, se bazează în principal pe reticularea prin hidrosililare activată termic sau fotochimic care necesită prezența catalizatorilor metalici în special pe bază de platină. De cele mai multe ori, se folosesc agenți reologici pentru optimizarea curgerii prin duze și adaosuri de întărire pentru stabilizarea structurii, care rămân în material și pot afecta comportamentul în timp al acestuia. Folosirea de alte grupe organice (de exemplu acrilice, epoxi, etc.) pentru reticulare, sau amestecuri termoplastice pe bază de amestecuri de siliconi cu polimeri organici termoplastici, afectează sau diminuează proprietățile siliconilor, iar folosirea de suporturi pe bază de organogeluri implică operațiuni suplimentare de îndepărtare a acestora după imprimare.

The page contains two handwritten signatures. The first is a simple, stylized signature on the left. The second is a more complex signature on the right, with the initials 'HR' clearly visible. Below the second signature, there are some illegible handwritten characters.

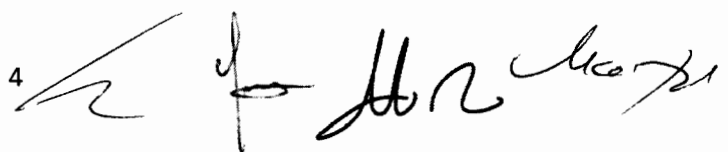
Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este aceea că elimină dezavantajele prezentate anterior oferind o metodă de imprimare prin conturare aditivă prin foto-reticulare (CAF) care constă în 5 etape succesive (calibrare, conturare, foto-reticulare, umplere, foto-reticulare) sau 3 etape (calibrare, conturare-umplere, foto-reticulare) a unor formulări constând numai din două componente siliconice și fotoinițiatorul radicalic organic, fără alte adaosuri care să altereze proprietățile particulare ale acestora, cu excepția cazului când în materialul de imprimare se adaugă diferite materiale de umplură (de exemplu negru de fum, grafenă, diferiți oxizi metalici, etc.) care să inducă anumite proprietăți materialelor rezultate precum rezistență termică, conductivitate electrică sau termică și modul de elasticitate ridicate, etc.

Spre deosebire de metodele de reticulare prezentate în brevetele mai sus menționate, în contextul prezentei invenții, amestecul siliconic pentru imprimarea 3D este format din doi copolimeri siloxanici și anume, α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan) (PDMVS) și agentul de reticulare α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-cometiltiopilsiloxan) (PDMTS) (Figura 1).

Procesul de imprimare 3D a formulărilor siliconice prezentate în această invenție se bazează pe reacția de adiție a grupelor tiopropil din PDMTS la grupele vinil din PDMVS în prezența fotoinițiatorului 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă și a luminii UV (Figura 2). Compoziția siliconică foto-reticulabilă prezentată în invenția de față nu se limitează doar la utilizare copolimerilor siliconici sau a fotoinițiatorului prezentați în exemplul de mai jos. Formulările siliconice foto-reticulabile pot fi alcătuite în general din orice organosiloxani care conțin grupe vinil și tiol, în timp ce fotoinițiatorul poate fi orice compus capabil să inițieze reacția de adiție tiol-enă prin iradiere.

Procesul de imprimare 3D nu este restricționat de masa moleculară a polisiloxanilor sau conținutul de grupe funcționale astfel încât, prin modificarea masei moleculare a polimerilor (PDMVS sau/și PDMTS) sau a numărului de grupe funcționale, se pot obține materiale cu un domeniu extins de proprietăți (de exemplu mecanice, electrice, etc.). Numărul de grupe funcționale se referă la conținutul în procente de grupe metil-vinil siloxan (notat cu y în Figura 1) în raport cu conținutul de grupe dimetil siloxan (notat cu x în Figura 1) din PDMVS și respectiv conținutul de grupe metil-tiopropil siloxan (notat cu m în Figura 1) în raport cu conținutul de grupe dimetil siloxan (notat cu n în Figura 1) din PDMTS.

În general, procesul de imprimare aditivă a materialelor siliconice este încetinit de timpul de staționare suplimentar, corespunzător iradierii fiecărui strat depus. Modelul de reticulare

4 

propus în această invenție și anume, adăția tiol-enă, se deosebește de invențiile prezentate anterior prin aceea că, timpul de expunere la lumina UV este foarte scurt (de preferat sub 1 secundă, față de 8.5-60 s în [3]), ceea ce se traduce printr-o viteză de imprimare mai ridicată.

Un alt aspect important este acela că, procesul de imprimare 3D permite în general utilizarea de materiale cu un domeniu restrâns de vâscozități. În cazul prezentei invenții, procesul de imprimare 3D nu este strict limitat de vâscozitatea materialului, aceasta putând fi cuprinsă între aproximativ 500 și 2.000.000 mPa·s. Instalația de imprimare 3D poate fi configurată cu ușurință în funcție de vâscozitatea materialului prin ajustarea parametrilor software de imprimare. Totodată, sistemul de imprimare 3D dispune de două capuri de injecție, ceea ce face posibilă alternarea straturilor de material.

Pentru prepararea materialelor siliconice destinate imprimării 3D s-au folosit PDMVS cu mase moleculare numerice cuprinse între aproximativ 10.000 și 300.000 Da și conținut de grupe vinil cuprins între aproximativ 5 și 10 mol%, și PDMTS cu mase moleculare numerice cuprinse între aproximativ 4.000 și 35.000 Da și conținut de grupe tiol cuprins între aproximativ 5 și 20 mol%. Pe baza polisiloxanilor PDMVS și PDMTS s-au formulat amestecuri pentru imprimarea 3D, adăugându-se 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA) în calitate de fotoinițiator. Raportul masic optim de 10:1:0.05 dintre polimer, agent de reticulare și fotoinițiator s-a determinat experimental prin variații multiple astfel încât să se utilizeze o cantitate cât mai mică de agent de reticulare (PDMTS) și fotoinițiator (DMPA). Reticularea materialelor siliconice imprimabile 3D se produce prin iradiere UV cu lungimea de undă de 365 nm și putere cuprinsă între 8 și 9 W. În funcție de formularea chimică a materialului silionic, timpul de iradiere UV poate varia de la 0,1 la 10 secunde. În unele cazuri, în funcție de numărul de grupe funcționale sau masa moleculară a polimerilor siliconici, este necesară o iradiere suplimentară pentru finalizarea procesului de reticulare.

Instalația de imprimare 3D a reperelor siliconice conform invenției este alcătuită dintr-un cadru realizat din profile de aluminiu pe care sunt dispuse mai multe blocuri funcționale **Y**, **X**, **Z1**, **Z2**, și cele 2 extrudere **E1** și **E2** montate pe un suport culisant **L**, toate comandate de unitatea de comandă **C** (Figura 4). Formularea și instalația de imprimare 3D a reperelor siliconice prezintă următoarele avantaje:

-Materialul este integral silionic, fără adaosuri organice care să afecteze proprietățile siliconilor, și este reticulabil în modul *click* prin simpla iradiere UV.



-În stare reticulată materialul siliconic imprimat 3D prezintă palier elastic larg, rezistență la compresiune, întindere, forfecare și oboseală ridicată, alungire la rupere mare, etc.

-Între straturi nu există discontinuități provocate de bule de aer;

-Comanda digitală permite variația grosimii straturilor și alternarea acestora;

-Instalația este fiabilă, are o construcție simplă și robustă;

-Instalația nu necesită personal calificat;

- Extinderea producției se poate face ușor, prin simpla copiere a modelului dorit pe multiple stații de imprimare;

-Instalația permite programarea și automatizarea funcționării;

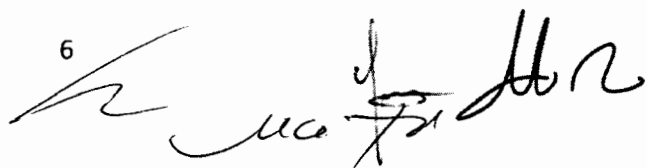
-Instalația se poate controla de la distanță.

În continuare se dau exemple de realizare a invenției cu referire la procedeul de imprimare aditivă prin foto-reticulare cu referire la Figurile 3, 4 și 5.

Exemplul 1

Instalația modulară pentru obținerea reperelor siliconice tridimensionale este compusă dintr-un cadru realizat din profile de aluminiu pe care sunt dispuse mai multe blocuri funcționale **Y**, **X**, **Z1**, **Z2**, și cele 2 extrudere **E1** și **E2** montate pe un suport culisant **S** (Figura 4). Extruderea reprezintă procesul prin care materialul siliconic este împins prin vârful capului de imprimare **12-E1**, **29-E2** cu ajutorul pistoanelor **8-E1**, **26-E2**, acționate mecanic de motorul pas cu pas **10**. Reticularea materialului siliconic se va realiza în mai multe etape, în funcție de dificultatea formei imprimate. Pentru un obiect bicomponent ale cărui straturi vor fi depuse secvențial (Figura 3), se va executa comanda de calibrare (etapa 1) a poziției pe coordonata axei **Z**, prin atingerea capului de imprimare **12** de suprafața patului de imprimare **13** (Figura 4). Declanșarea sensorului **14** va fi transmisă unității de comandă **C**, stabilind astfel coordonata axei $Z=0$. Comanda de deplasare în plan orizontal va fi transmisă către motoarele pas cu pas **18**, **19** și **21**, iar poziționarea **E1** se va realiza prin deplasarea patinelor glisante **32** (axa **X**), **16**, **17** (axa **Y**) la coordonata stabilită de unitatea de comandă **C**. A doua etapă (etapa 2) a imprimării 3D va consta în realizarea perimetrului **P** al piesei (Figura 3) prin mișcări succesive în plan orizontal **XOY** ale capului de extrudare **E1** (Figura 5). În a treia etapă (etapa 3), controlerul **C** va comanda aprinderea ledurilor de putere **23**, **24** și **25** montate pe suportul **22** din subasamblul **L** (Figura 5), iar acesta va fi translatat cu ajutorul motoarelor pas cu pas **19** și **21** până când subasamblul **L** va traversa întreaga suprafață imprimată de extruderul **E1** pe suprafața patului

6



de imprimare **13** (Figura 4) realizând astfel reticularea perimetrului **P**. A patra etapă (etapa 4) a imprimării 3D constă în întoarcerea extruderul **E1** în poziția de imprimare și continuarea imprimării prin mișcări ale capului de imprimare **12** în plan orizontal cu scopul de a umple zona **I** a primului strat **S1** de imprimat (Figura 3). Etapa corespunzătoare finalizării imprimării stratului **S1** (etapa 5) constă în aprinderea ledurilor de putere **23**, **24** și **25** montate pe suportul **22** din subasamblul **L**, și translatarea subasamblului **L** deasupra umplerii **I** al primului strat cu scopul reticulării stratului **S1** format din **I** și **P**. În funcție de tipul reperului imprimat 3D, pentru realizarea următorului strat (**S2**), procesul de imprimare poate diferi și anume: în cazul în care stratul **S2** va fi imprimat tot cu extruderul **E1**, se vor repeta doar etapele 2, 3, 4 și 5; în cazul în care se va folosi un alt polimer procesul de imprimare se va realiza cu ajutorul extruderului **E2** și se vor relua etapele 1, 2, 3, 4 și 5.

Exemplul 2

În funcție de vâscozitatea materialului de imprimare sau dimensiunea obiectului de imprimat, procesul de obținere a unui strat de material poate consta în doar trei etape. În prima etapă (etapa 1) se va executa comanda de calibrare a poziției pe coordonata axei **Z**, prin atingerea capului de imprimare **12** de suprafața patului de imprimare **13**. Declanșarea senzorului **14** va fi transmisă unității de comandă **C**, stabilind astfel coordonata axei $Z=0$. Comanda de deplasare în plan orizontal va fi transmisă către motoarele pas cu pas **18**, **19** și **21**, iar poziționarea **E1** se va realiza prin deplasarea patinelor glisante **32** (axa **X**), **16**, **17** (axa **Y**) la coordonata stabilită de unitatea de comandă **C**. A doua etapă (etapa 2) a imprimării 3D va consta în realizarea perimetrului **P** al piesei și umplerea zonei **I** a stratului **S1** de imprimare prin mișcări succesive în plan orizontal **XOY** ale extruderului **E1**. A treia etapă (etapa 3) constă în aprinderea ledurilor de putere **23**, **24** și **25** montate pe suportul **22** din subasamblul **L**, și translatarea subasamblului **L** deasupra umplerii **I** al primului strat cu scopul reticulării stratului **S1** format din **P** și **I**. Pentru realizarea următorului strat (**S2**), procesul de imprimare poate diferi, și anume: în cazul în care stratul **S2** va fi imprimat tot cu extruderul **E1**, se vor repeta doar etapele 2 și 3; în cazul în care se va folosi un alt polimer, procesul de imprimare se va realiza cu ajutorul extruderului **E2** și se vor relua etapele 1, 2 și 3.

În continuare se dau exemple de realizare a invenției cu referire la materialul siliconic formulat pentru procedeul de imprimare aditivă prin foto-reticulare cu referire la Figurile 1 și 2.

Exemplul 3

The image shows two handwritten signatures. The first is a stylized signature on the left. The second is a more complex signature on the right, with the initials 'MR' clearly visible above the main signature.

Compoziția amestecului constă din: 1 parte α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metilvinilsiloxan) (PDMVS) cu masa moleculară numerică de $M_n=10.000$ Da și aproximativ 10 mol% grupe vinil, 10 pph α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) PDMTS cu $M_n=35000$ Da și aproximativ 20 mol% grupe SH utilizat drept agent de reticulare, 1/2 pph fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA) și 2 pph cloroform utilizat pentru dizolvarea fotoinițiatorului. Pentru obținerea amestecului, mai întâi s-au omogenizat 1 parte PDMVS și 10 pph PDMTS utilizând un aparat Speed Mixer DAC 150. Separat, se dizolvă 1/2 pph fotoinițiator DMPA în 2 pph cloroform cu ajutorul unui reactor cu ultrasunete Hielscher UTR200 iar la final, soluția obținută se adaugă peste amestecul format din PDMVS și PDMTS și se agită la Speed Mixer DAC 150 rezultând un amestec cu o vâscozitate de aproximativ 500 mPa·s. Timpul necesar de expunere la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere iradiantă de 1,5 W/cm² pentru a gelifia un cilindru de material cu diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm este de 0.1 s. Pentru a determina proprietățile materialului rezultat, s-au prelucrat comparativ din același material filme cu grosimea de 200 μ m prin două metode distincte, și anume: turnare pe un substrat de teflon și imprimare pe un substrat de teflon cu ajutorul instalației de imprimare 3D propusă prin prezenta invenție. În ambele cazuri filmele polimerice au fost iradiate cu lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere de 8 W timp de 10 s. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului obținut prin turnare sunt: alungire la rupere 67 %, modulul lui Young 0.26 MPa și tensiune de străpungere electrică 54 kV/mm. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului imprimat sunt: alungire la rupere 63 %, modulul lui Young 0.26 MPa și tensiune de străpungere electrică 51 kV/mm.

Exemplul 4

Compoziția amestecului constă din: 1 parte α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metilvinilsiloxan) (PDMVS) cu masa moleculară numerică de $M_n=55.000$ Da și aproximativ 10 mol% grupe vinil, 10 pph α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) PDMTS cu masa $M_n=4.000$ Da și 15 % grupe SH utilizat drept agent de reticulare, 1/2 pph fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA) și 2pph cloroform utilizat pentru dizolvarea fotoinițiatorului. Pentru obținerea amestecului, mai întâi s-au omogenizat 1 parte PDMVS și 10 pph PDMTS utilizând un aparat Speed Mixer DAC 150. Separat, se dizolvă 1/2 pph fotoinițiator DMPA în 2 pph cloroform cu ajutorul unui reactor cu ultrasunete Hielscher UTR200 iar la final, soluția obținută se adaugă peste amestecul format din PDMVS și PDMTS și se agită la Speed Mixer DAC 150 rezultând un amestec cu o

vâscozitate de aproximativ 9.000 mPa·s. Timpul necesar de expunere la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere iradiantă de 1,5 W/cm², pentru a gelifia un cilindru de material cu diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm, este de 0.3 s. Pentru a determina proprietățile materialului rezultat s-au prelucrat comparativ din același material filme cu grosimea de 200 μm prin două metode distincte, și anume: turnare pe un substrat de teflon și imprimare pe un substrat de teflon cu ajutorul instalației de imprimare 3D propusă prin prezenta invenție. În ambele cazuri filmele polimerice au fost iradiate cu lumina UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere de 8 W, timp de 10 s. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului obținut prin turnare sunt: alungire la rupere 65 %, modulul lui Young 0.67 MPa și tensiune de străpungere electrică 76 kV/mm. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului imprimat sunt: alungire la rupere 63 %, modulul lui Young 0.67 MPa și tensiune de străpungere electrică 78 kV/mm.

Exemplul 5

Compoziția amestecului constă din: 1 parte α,ω-bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metilvinilsiloxan) (PDMVS) cu masa moleculară numerică de Mn=55.000 Da și aproximativ 10 mol% grupe vinil, 10 pph α,ω-bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) PDMTS cu Mn=7.000 Da și 5 % grupe SH utilizat drept agent de reticulare, 1/2 pph fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) și 2pph cloroform utilizat pentru dizolvarea fotoinițiatorului. Pentru obținerea amestecului, mai întâi s-au omogenizat 1 parte PDMVS și 10 pph PDMTS utilizând un aparat Speed Mixer DAC 150 Separat, se dizolvă 1/2 pph fotoinițiator DMPA în 2 pph cloroform cu ajutorul unui reactor cu ultrasunete Hielscher UTR200 iar la final, soluția obținută se adaugă peste amestecul format din PDMVS și PDMTS și se agită la Speed Mixer DAC 150 rezultând un amestec cu o vâscozitate de aproximativ 9.000 mPa·s. Timpul necesar de expunere la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere iradiantă de 1,5 W/cm² pentru a gelifia un cilindru de material cu diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm este de 0.4 s. Pentru a determina proprietățile materialului rezultat s-au prelucrat comparativ din același material filme cu grosimea de 200 μm prin două metode distincte, și anume: turnare pe un substrat de teflon și imprimare pe un substrat de teflon cu ajutorul instalației de imprimare 3D propusă prin prezenta invenție. În ambele cazuri, filmele polimerice au fost iradiate cu lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere de 8 W timp de 10 s. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului obținut prin turnare sunt: alungire la rupere 230 %, modulul lui Young 0.19 MPa și tensiune de străpungere electrică 60 kV/mm. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului



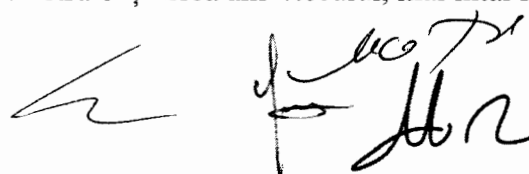
imprimat sunt: alungire la rupere 220 %, modulul lui Young 0.19 MPa și tensiune de străpungere electrică 59 kV/mm.

Exemplul 6

Compoziția amestecului constă din: 1 parte α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metilvinilsiloxan) (PDMVS) cu masa moleculară numerică de $M_n=270.000$ Da și aproximativ 10 mol% grupe vinil, 10 pph α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) PDMTS cu $M_n=4.000$ Da și 15 % grupe SH utilizat drept agent de reticulare, 1/2 pph fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA) și 2pph cloroform utilizat pentru dizolvarea fotoinițiatorului. Pentru obținerea amestecului, mai întâi s-au omogenizat 1 parte PDMVS și 10 pph PDMTS utilizând un aparat Speed Mixer DAC 150. Separat, se dizolvă 1/2 pph fotoinițiator DMPA în 2 pph cloroform cu ajutorul unui reactor cu ultrasunete Hielscher UTR200 iar la final, soluția obținută se adaugă peste amestecul format din PDMVS și PDMTS și se agită la Speed Mixer DAC 150 rezultând un amestec cu o vâscozitate de aproximativ 600.000 mPa·s. Timpul necesar de expunere la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere iradiantă de 1,5 W/cm² pentru a gelifia un cilindru de material cu diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm este de 1 s. Pentru a determina proprietățile materialului rezultat s-au prelucrat comparativ din același material filme cu grosimea de 200 μ m prin două metode distincte, și anume: turnare pe un substrat de teflon și imprimare pe un substrat de teflon cu ajutorul instalației de imprimare 3D propusă prin prezenta invenție. În ambele cazuri filmele polimerice au fost iradiate cu lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere de 8 W timp de 10 s. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului obținut prin turnare sunt: alungire la rupere 50 %, modulul lui Young 1.12 MPa și tensiune de străpungere electrică 87 kV/mm. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului imprimat sunt: alungire la rupere 52 %, modulul lui Young 1.12 MPa și tensiune de străpungere electrică 90 kV/mm.

Exemplul 7

Compoziția amestecului constă din: 1 parte α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metilvinilsiloxan) (PDMVS) cu masa moleculară numerică de $M_n=55.000$ Da și aproximativ 10 mol% grupe vinil, 10 pph α,ω -bis(trimetilsilil)-poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) PDMTS cu $M_n=7.000$ Da grupe SH utilizat drept agent de reticulare, 2 pph fotoinițiator 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenonă (DMPA) 4 pph cloroform utilizat pentru dizolvarea fotoinițiatorului și 1/4 părți negru de fum. Pentru obținerea amestecului, mai întâi s-



au omogenizat 1 parte PDMVS, 10 pph PDMTS și 1/4 părți negru de fum utilizând un aparat Speed Mixer DAC 150. Separat, se dizolvă 2 pph fotoinițiator DMPA în 4 pph cloroform cu ajutorul unui reactor cu ultrasunete Hielscher UTR200 iar la final, soluția obținută se adaugă peste amestecul format din PDMVS și PDMTS și se agită la Speed Mixer DAC 150 rezultând un amestec cu o vâscozitate de aproximativ 100.000 mPa·s. Timpul necesar de expunere la lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere iradiantă de 1,5 w/cm² pentru a gelifia un cilindru de material cu diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm este de 25 s. Pentru a determina proprietățile materialului rezultat s-au prelucrat comparativ din același material filme cu grosimea de 200 μm prin două metode distincte, și anume: turnare pe un substrat de teflon și imprimare pe un substrat de teflon cu ajutorul instalației de imprimare 3D propusă prin prezenta invenție. În ambele cazuri filmele polimerice au fost iradiate cu lumină UV cu lungimea de undă de 365 nm și o putere de 8 W timp de 60 s. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului obținut prin turnare sunt: alungire la rupere 140 %, modulul lui Young 0.72 MPa și conductivitate electrică 0.1 S/cm. Caracteristicile mecanice și electrice ale filmului imprimat sunt: alungire la rupere 143 %, modulul lui Young 0.72 MPa și conductivitate electrică 0.1 S/cm.

Handwritten signature and initials in black ink, appearing to be 'M. J. A.' with a stylized flourish.

Bibliografie

1. Lub, J. Nikmet, R. A. M., Silicone mixture containing acrylates for inkjet and dispenser 3D printing, WO2016134972, US 2020/0216692 A1
2. Jia, L., Yue, Y., Wang, D., Frances, J.M., Curable silicone composition, US 2021/0277237A1
3. Studart, A.R., Schaffner, M., Meier, L., STUDART, Andre R., SCHAFFNER, Manuel; MEIER, Lucas., Silicone 3D printing ink, WO2019053258, US 2020/0216692 A1
4. Wallin, T. J. F., Simonsen, L.-E., 3D Printed silicone double networks, US2021/0317312A1
5. Kenney, J.A., Mi, E.J., Zhu, B., 3D Printing method utilizing a photocurable silicone composition, US 2019/0106593 A1, US 10,155,884 B2, WO2016/044547A1
6. Selbertinger, E., Achenbach, F., Pachaly, B., Method for producing silicone elastomer parts, US 10,471,653 B2
7. Backer M.W., Milroy Z., Schaubroeck S., Wolf Hans P., 3D Printing method utilizing heat-curable silicone composition, US 11,192,354 B2, US 20180186076-A1
8. Achenbach, F., Brennenstuhl, W., Dormeier, S, Selbertinger, E., Silicone compositions for producing elastomeric molded parts by means of ballistic methods, US 10,400,071 B2, US 2018/0066115 A1
9. Durban, M., Duoss, E., Lenhardt, J., Wilson, T.S., Silicone formulations for 3D printing, US 20190100626A1, US 10,689,491 B2/2020
10. Angelini, T.E., Sumerlin, B.S., O'Bryan, C.S., Sawyer, W.G., Bhattacharjee, T., Organic microgel system for 3D printing of silicone structures, US 11,24,644 B2/2021
11. Marquette, C., Courtial, E.-J., Frances, J.M. Method for manufacturing a silicone elastomer article using a 3D printer, US 2021/0238418 A1, WO2019215190A1
12. Milroy, Z., Schaubroeck, S., Szhu, B., 3D Printing method utilizing thermoplastic silicone composition, US 2018/0281276 A1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a reperelor siliconice cu formă tridimensională prin imprimare aditivă prin foto-reticulare, **caracterizat prin aceea că** respectivul procedeu constă în depunerea unor straturi succesive de material până la realizarea întregului obiect, și conține cinci etape:

- etapa 1: calibrarea poziției pe coordonata axei (Z), prin atingerea capului de imprimare (12) de suprafața patului de imprimare (13); declanșarea senzorului (14) va fi transmisă unității de comandă (C), stabilind astfel coordonata axei $Z=0$; comanda de deplasare în plan orizontal va fi transmisă către motoarele pas cu pas (18, 19 și 21), iar poziționarea extruderului (E1) se va realiza prin deplasarea patinelor glisante (32 - axa X), (16, 17 - axa Y) la coordonata stabilită de unitatea de comandă (C);

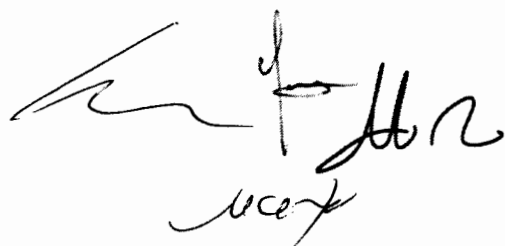
- etapa 2: realizarea perimetrului (P) al piesei într-un strat cu o înălțime cuprinsă între 50 și 800 micrometri și o lățime cu o valoare cuprinsă între 400 și 3000 micrometri prin mișcări succesive în plan orizontal XOY ale capului de extrudare (E1);

- etapa 3: foto-reticularea perimetrului (P) prin aprinderea ledurilor (23, 24 și 25), montate pe suportul (22) din subasamblul (L), cu putere radiantă cumulată cuprinsă între 8 și 9 W și lungime de undă cuprinsă între 365 și 370 nm timp de 0,1-1,2 s, comandate de controlerul (C) și translatarea subasamblului (L) deasupra umplerii (I) cu ajutorul motoarelor pas cu pas (19 și 21) realizând astfel reticularea perimetrului (P);

- etapa 4: întoarcerea extruderului (E1) în poziția de imprimare și continuarea imprimării prin mișcări ale capului de imprimare (12) în plan orizontal pentru finalizarea aditivării primului strat (S1) prin realizarea umplerii (I) a perimetrului (P) în: a) formă de fagure pentru umpleri între 10% și 50%, și b) rectilineară pentru umpleri între 50% și 100% ale suprafeței interioare totale care formează zona de umplere (I);

- etapa 5: realizarea primului strat (S1) prin aprinderea ledurilor (23, 24 și 25) montate pe suportul (22) din subasamblul (L), și translatarea subansamblului (L) deasupra umplerii (I) cu scopul reticulării primului strat format din (I) și (P);

Pentru realizarea următorului strat (S2), procesul de imprimare poate diferi și anume: în cazul în care stratul (S2) va fi imprimat cu extruderul (E1), se vor repeta doar etapele 2, 3, 4 și 5; în cazul în care se va folosi un alt material, procesul de imprimare se va realiza cu extruderul (E2) și se vor relua etapele 1, 2, 3, 4 și 5.



2. Procedeu de obținere a reperelor siliconice cu formă tridimensională prin imprimare aditivă prin foto-reticulare, **caracterizat prin aceea că** respectivul procedeu constă în depunerea unor straturi succesive de material până la realizarea întregului obiect, și conține trei etape:

- etapa 1: calibrarea poziției pe coordonata axei (Z), prin atingerea capului de imprimare (12) de suprafața patului de imprimare (13); declanșarea senzorului (14) va fi transmisă unității de comandă (C), stabilind astfel coordonata axei $Z=0$; comanda de deplasare în plan orizontal va fi transmisă către motoarele pas cu pas (18, 19 și 21), iar poziționarea extruderului (E1) se va realiza prin deplasarea patinelor glisante (32 - axa X), (16, 17 - axa Y) la coordonata stabilită de unitatea de comandă (C);

- etapa 2: realizarea perimetrului (P) al piesei într-un strat cu o înălțime cuprinsă între 50 și 800 micrometri și o lățime cu o valoare cuprinsă între 400 și 3000 micrometri și umplerea zonei (I) a primului strat (S1) în: a) formă de fagure pentru umpleri între 10% și 50%, și b) rectilineară pentru umpleri între 50% și 100% ale suprafeței interioare totale care formează zona de umplere (I) prin mișcări succesive în plan orizontal XOY ale capului de extrudare (E1);

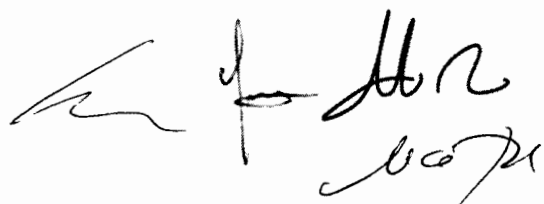
- etapa 3: foto-reticularea primului strat (S1) prin aprinderea ledurilor (23, 24 și 25) montate pe suportul (22) din subansamblul (L), cu putere radiantă cumulată cuprinsă între 8 și 9 W și lungime de undă cuprinsă între 365 și 370 nm timp de 0,1-1,2 s comandate de controlerul (C) și translatarea subansamblului (L) deasupra umplerii (I) cu scopul reticulării primului strat format din (I) și (P);

Pentru realizarea următorului strat (S2), procesul de imprimare poate diferi și anume: în cazul în care stratul (S2) va fi imprimat cu extruderul (E1) se vor repeta doar etapele 2 și 3; în cazul în care se va folosi un alt material, procesul de imprimare se va realiza cu extruderul (E2) și se vor relua etapele 1, 2 și 3.



3. Procedeu de obținere a reperelor siliconice cu formă tridimensională prin imprimare aditivă prin foto-reticulare conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** va avea în vedere rapoartele de 1P : 0-15 °, 2P : 16-30 °, 3P : 31-45 °, unde valorile 1-3 reprezintă numărul de perimetre (**P**) ale stratului iar unghiul al cărei valoare este cuprinsă între 0-45 ° este unghiul cel mai mare dintre perimetrele în plan vertical și o dreaptă perpendiculară pe suprafața de imprimare.

4. Material pe bază de amestec de siliconi formulat pentru imprimare aditivă prin foto-reticulare conform revendicărilor 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că** acesta constă dintr-un amestec de α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-metilvinilsiloxan) cu masa moleculară numerică cuprinsă între aproximativ 10.000 și 300.000 Da și conținut de grupe vinil cuprins între aproximativ 5 și 10 mol%, α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxan-co-metiltiopropilsiloxan) cu masa moleculară numerică cuprinsă între aproximativ 4.000 și 35.000 Da și conținut de grupe tiol cuprins între aproximativ 5 și 20 mol%, și un adaos de fotoinițiator, luate în rapoarte masice de 10:1:0.05 care prin imprimare și reticulare activată UV prezintă valori ale alungirii la rupere cuprinse între 46 și 220%, ale modulului lui Young între 0,19 și 1.12 MPa și ale tensiunii de străpungere electrică între 50 și 90 kV/mm.

Handwritten signature and date. The signature is written in black ink and appears to be 'M. R. ...'. Below the signature, the date '2021' is written.

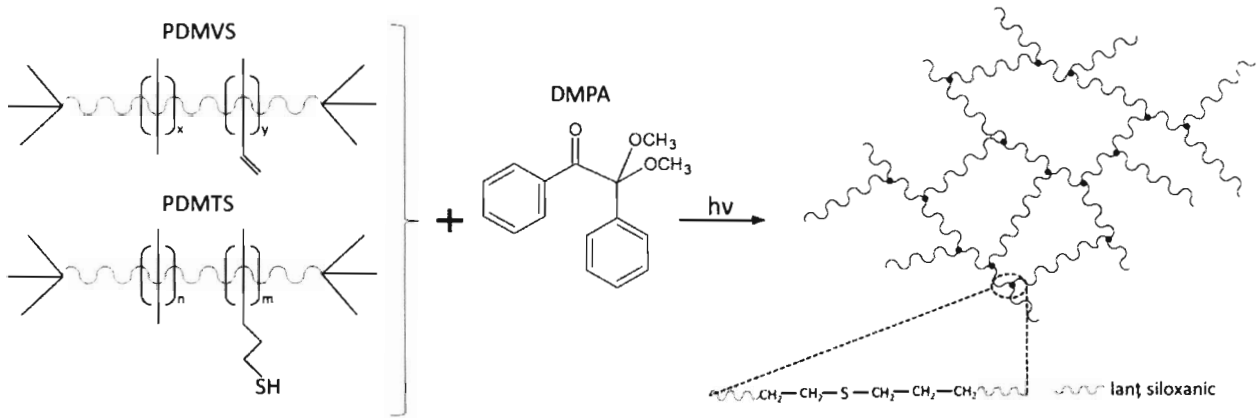


Figura 2. Reticularea tiol-enă foto-inițiată a formulării siliconice pentru imprimare 3D.

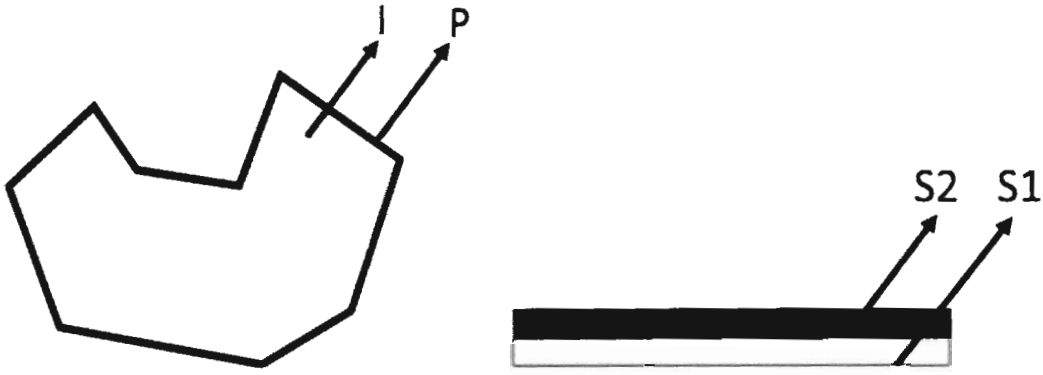


Figura 3. Vizualizare 2D a formei obiectului imprimat (stânga); reprezentarea în perspectivă cu secționarea straturilor obiectului imprimat, constând din două straturi **S1** și **S2** care pot fi identice sau diferite. Fiecare strat polimeric este alcătuit din perimetrul **P** și umplere (infill) **I** (dreapta).

A handwritten signature in black ink is written over a rectangular stamp. The signature is stylized and appears to be 'H. R. Pop'. The stamp is mostly illegible but contains some faint markings.

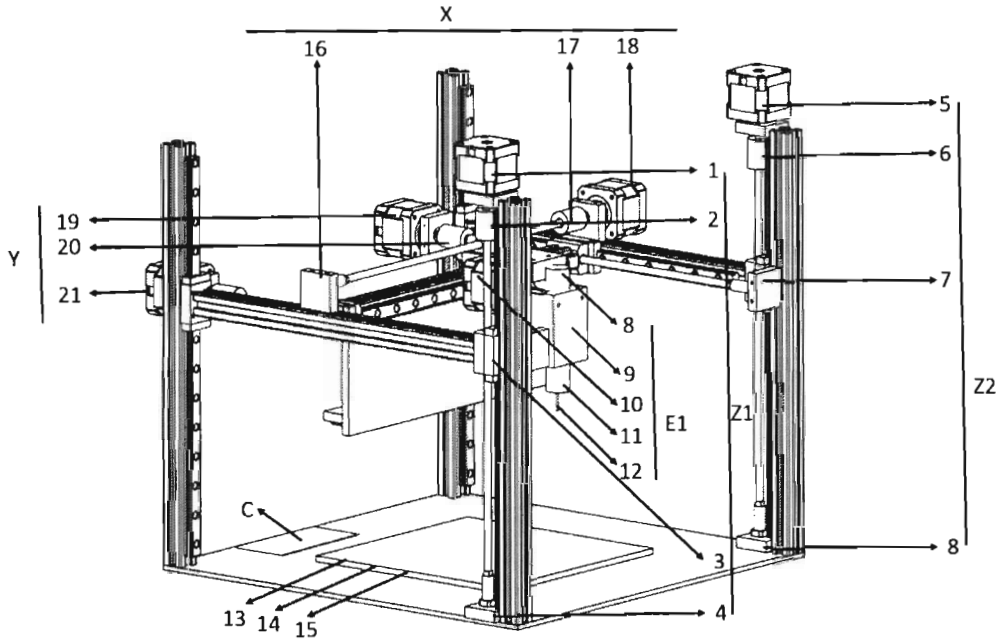


Figura 4. Vedere în perspectivă a imprimantei 3D pentru materiale siliconice.

Handwritten signature and name: *Mr. M. M. M.*

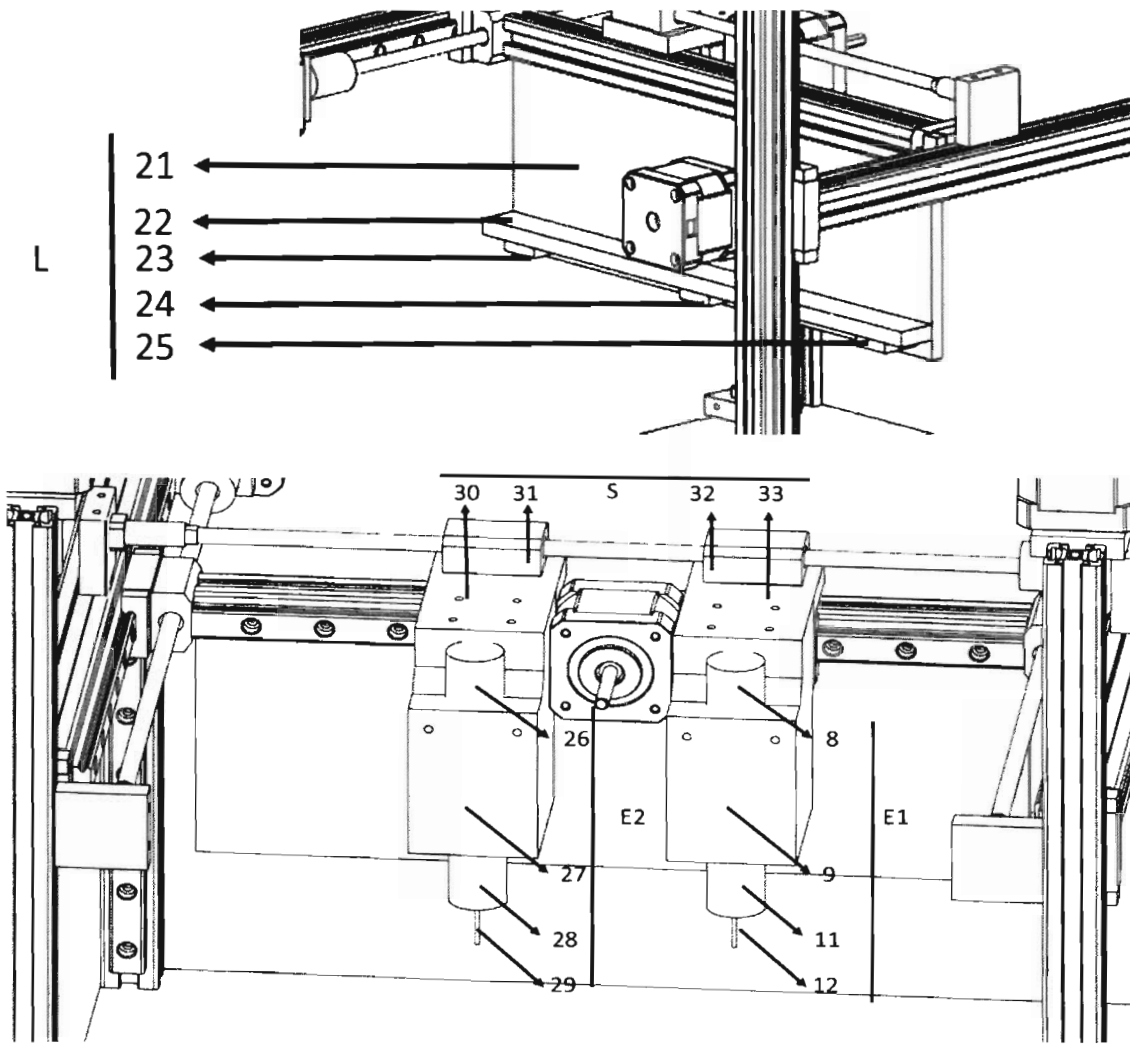


Figura 5. Vedere în perspectivă a unor elemente de interes aparținând instalației de imprimare 3D.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Mr. [unclear]'. The signature is written in a cursive style.