

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 288 849**

51 Int. Cl.:

C08F 255/00	(2006.01)	C08L 51/04	(2006.01)
C08G 59/24	(2006.01)	C08L 51/06	(2006.01)
C08F 257/02	(2006.01)	C08L 71/02	(2006.01)
C08G 59/00	(2006.01)	G03F 7/00	(2006.01)
C08F 279/02	(2006.01)	G03F 7/027	(2006.01)
C08F 287/00	(2006.01)	G03F 7/038	(2006.01)
C08G 59/68	(2006.01)		
C08G 65/10	(2006.01)		
C08G 65/18	(2006.01)		
C08L 51/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.04.2000 PCT/NL2000/00256**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2000 WO00063272**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2000 E 00921184 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **05.07.2017 EP 1171502**

54 Título: **Composición de resina para fotofabricación de objetos tridimensionales**

30 Prioridad:

19.04.1999 JP 11144599

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:

17.11.2017

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (33.3%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL;
JSR CORPORATION (33.3%) y
JAPAN FINE COATINGS CO., LTD. (33.3%)**

72 Inventor/es:

**YAMAMURA, TETSUYA;
KATO, YUKITOSHI;
TANABE, TOYOKAZU y
UKACHI, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 288 849 T5

DESCRIPCIÓN

Composición de resina para fotofabricación de objetos tridimensionales

- 5 La presente invención se refiere a una composición de resina fotocurable para fotofabricación de objetos tridimensionales que pueden permitir la fabricación de un producto curado que exhibe fotocurabilidad superior y resistencia mecánica excelente. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición de resina fotocurable para fotofabricación de objetos tridimensionales que exhibe fotocurabilidad superior para diversas fuentes de luz tales como un láser y una lámpara UV y puede producir un objeto tridimensional curado que exhibe resistencia superior al plegado, y a un objeto fabricado producido por fotocurado de la composición.
- 10 En los últimos años, se ha propuesto la fotofabricación de objetos tridimensionales constituidos por capas de resina curadas estratificadas integralmente por repetición de un paso de irradiación selectiva de una composición de resina líquida fotocurable (véanse las Solicitudes de Patente Japonesas Expuestas al Público Núms. 247515/1985, 35966/1987, 101408/1987, y 24119/1993).
- 15 Un ejemplo típico de una fotofabricación de este tipo es como sigue. La superficie de una composición de resina fotocurable en un recipiente se irradia selectivamente con luz procedente de un láser ultravioleta y análogos para formar una capa de resina curada que tiene un patrón especificado. Se proporciona sobre esta capa de resina curada el equivalente de una sola capa de una composición de resina fotocurable y se irradia selectivamente la superficie líquida para formar una nueva capa de resina curada estratificada integralmente sobre la capa de resina curada. Este paso se repite cierto número de veces utilizando los mismos o diferentes patrones de irradiación para obtener
- 20 un objeto tridimensional constituido por capas de resina curada estratificadas integralmente. Esta fotofabricación ha atraído atención considerable debido a que puede formarse fácilmente un objeto tridimensional que tiene una forma complicada en un período de tiempo breve.
- Como la composición de resina fotocurable utilizada en la fotofabricación de objetos tridimensionales, se han dado a conocer en la técnica las composiciones de resina (a) a (c) siguientes:
- 25 (a) Una composición de resina que comprende un compuesto orgánico polimerizable por radicales tal como uretano-(met)acrilato, oligoéster-(met)acrilato, epoxi-(met)acrilato, y poliimida fotosensible (véanse las Solicitudes de Patente Japonesas Expuestas al Público Núms. 204915/1989, 208305/1990, y 160013/1991).
- (b) Una composición de resina que comprende un compuesto orgánico polimerizable catiónicamente tal como un compuesto epoxi, compuesto de éter cíclico, compuesto de lactona cíclica, compuesto de acetal cíclico, compuesto de tioéter cíclico, compuesto de espiro-ortoéster, y compuesto de vinil-éter (véase la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 213304/1989).
- 30 (c) Una composición de resina que comprende a la vez el compuesto orgánico polimerizable por radicales y el compuesto orgánico polimerizable catiónicamente (véanse las Solicitudes de Patente Japonesas Expuestas al Público Núms. 28261/1990, 75618/1990, y 228413/1994).
- 35 Teniendo presente la eficiencia de fotofabricación, las composiciones de resina fotocurables utilizadas para la fotofabricación poseen preferiblemente baja viscosidad para formar inmediatamente una superficie líquida lisa así como curabilidad superior para curarse inmediatamente por irradiación. Además, se requiere que las composiciones de resina fotocurables exhiban una pequeña cantidad de deformación tal como alabeo causada por contracción durante el fotocurado.
- 40 Los objetos tridimensionales producidos por la fotofabricación se utilizan para modelos de diseño, prototipos para partes mecánicas, y análogos. Por esta razón, tales objetos tridimensionales tienen que estar formados con fabricación sumamente exacta, específicamente, provistos de micro-fabricación exacta adaptada al plano, exhibir resistencia mecánica suficiente en las condiciones de utilización, y poseer características mecánicas estables que no cambien con el tiempo.
- 45 Los objetos tridimensionales formados a partir de la composición de resina fotocurable han sido utilizados extensamente en diversos campos satisfaciendo requerimientos diversos, por ejemplo, exactitud de fabricación, dureza, elasticidad suficiente, y un pequeño grado de alabeo causado por contracción durante el curado de la resina líquida. Se ha considerado que era difícil proporcionar tenacidad al objeto fabricado formado a partir de las resinas fotocurables debido a las características de las resinas fotocurables. Sin embargo, objetos tridimensionales que exhiban tenacidad, en particular resistencia al plegado, han sido demandados acompañando a la expansión del mercado. Se ha intentado una mezcla de partículas finas con la composición de resina a fin de mejorar las propiedades físicas del producto tridimensional. Dichos intentos están encaminados a aumentar la exactitud de fabricación (véase la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 114733/1991), ajustar la dispersión de la luz del producto fabricado (véase la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 103415/1991), mejorar la tenacidad del objeto
- 50 fabricado (Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 145616/1990), y análogos. Sin embargo, estas invenciones no están encaminadas a resolver el inconveniente del objeto tridimensional consistente en su deficiencia en deformación por plegado repetido y no han resuelto este problema.
- 55 La presente invención se ha completado basándose en la situación anterior.

Un objeto de la presente invención es proporcionar una nueva composición de resina fotocurable para la fotofabricación de objetos tridimensionales.

Un segundo objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina fotocurable para fotofabricación de objetos tridimensionales capaces de producir un objeto tridimensional que exhibe resistencia mecánica superior, alta exactitud de fabricación, una pequeña magnitud de alabeo, y resistencia excelente al plegado, y que se utiliza adecuadamente en prototipos para partes mecánicas y análogos.

Un tercer objeto de la presente invención es proporcionar un objeto tridimensional que exhibe resistencia superior al plegado y una pequeña variación en el módulo de elasticidad con el tiempo.

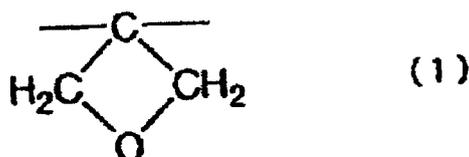
Otros objetos, características y ventajas de la invención resultarán más fácilmente evidentes a continuación por la descripción que sigue.

En primer lugar, de acuerdo con la presente invención, los objetos y ventajas anteriores pueden lograrse por una composición de resina fotocurable para fotofabricación de objetos tridimensionales como se define en la reivindicación 1.

De acuerdo con la presente invención, los objetos y ventajas anteriores pueden conseguirse por un objeto fabricado producido por fotocurado de la composición de resina fotocurable de la presente invención.

Compuesto de oxetano (A)

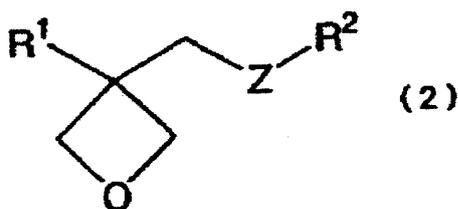
Un compuesto de oxetano (A) (en lo sucesivo puede denominarse "componente (A)") que constituye la composición de resina fotocurable para fotofabricación de objetos tridimensionales de la presente invención (en lo sucesivo puede denominarse "composición de resina") comprende al menos un anillo de oxetano representado por la fórmula (1) siguiente:



El compuesto de oxetano puede polimerizarse o reticularse por irradiación con luz en presencia de un fotoiniciador polimerizable catiónicamente.

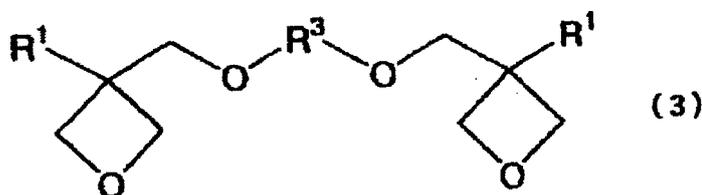
El compuesto de oxetano (A) comprende al menos un anillo de oxetano. Ejemplos de compuesto (A) se mencionan a continuación.

Ejemplos de compuesto (A) que tiene un anillo de oxetano en la molécula se representan por la fórmula (2) siguiente:

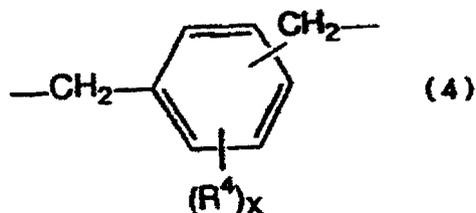


en donde Z representa un átomo de oxígeno o átomo de azufre; R¹ representa un átomo de hidrógeno, átomo de flúor, un grupo alquilo que tiene 1-6 átomos de carbono tal como un grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, y grupo butilo, un grupo fluoroalquilo que tiene 1-6 átomos de carbono tal como grupo trifluorometilo, grupo perfluoroetilo, y grupo perfluoropropilo, un grupo arilo que tiene 6-18 átomos de carbono tal como un grupo fenilo y grupo naftilo, un grupo furilo, o un grupo tienilo; y R² representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1-6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, y grupo butilo, un grupo alqueno que tiene 2-6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo 1-propenilo, grupo 2-propenilo, grupo 2-metil-1-propenilo, grupo 2-metil-2-propenilo, grupo 1-butenilo, grupo 2-butenilo y grupo 3-butenilo, un grupo arilo que tiene 6-18 átomos de carbono, por ejemplo grupo fenilo, grupo naftilo, grupo antranilo, y grupo fenantrilo, un grupo aralquilo sustituido o insustituido que tiene 7-18 átomos de carbono, por ejemplo un grupo bencilo, grupo fluorobencilo, grupo metoxibencilo, grupo fenetilo, grupo estirilo, grupo cinamilo, grupo etoxibencilo, un grupo que tiene otros anillos aromáticos, por ejemplo un grupo ariloxialquilo, por ejemplo un grupo fenoximetilo y grupo fenoxietilo, un grupo alquilcarbonilo que tiene 2-6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo etilcarbonilo, grupo propilcarbonilo, grupo butilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo que tiene 2-6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo etoxicarbonilo, grupo propoxicarbonilo, grupo butoxicarbonilo, un grupo N-alquilcarbamoilo que tiene 2-6 átomos de carbono tal como un grupo etilcarbamoilo, grupo propilcarbamoilo, grupo butilcarbamoilo, y grupo pentilcarbamoilo.

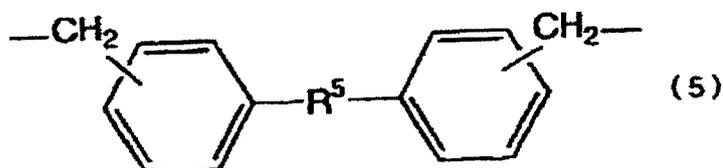
Como ejemplos de compuestos que tienen dos anillos oxetano en la molécula, pueden mencionarse compuestos representados por la fórmula (3) siguiente:



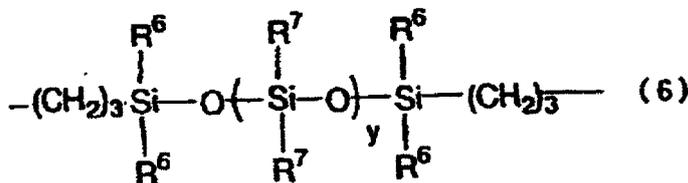
5 en donde R^1 es igual que se ha definido para la fórmula (2) anterior; R^3 representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene 1-20 átomos de carbono, por ejemplo un grupo etileno, grupo propileno, y grupo butileno, un grupo poli(alquilenooxi) lineal o ramificado que tiene 1-120 átomos de carbono, por ejemplo un grupo poli(etilenooxi) y grupo poli(propilenooxi), un grupo hidrocarbonado insaturado lineal o ramificado, por ejemplo un grupo propenileno, grupo metilpropenileno, y grupo butenileno, un grupo carbonilo, un grupo alquileo que contiene un grupo carbonilo, un grupo alquileo que contiene un grupo carboxilo en el centro de la cadena molecular, y un grupo alquileo que contiene un grupo carboamilo en el centro de la cadena molecular; y R^3 puede ser un grupo polivalente seleccionado de grupos representados por las fórmulas (4), (5) y (6) siguientes:



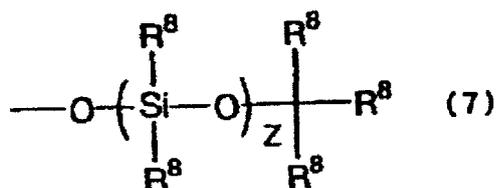
15 en donde R^4 representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene 1-4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, por ejemplo un átomo de cloro o átomo de bromo, un grupo nitro, grupo ciano, grupo mercapto, grupo carboxilo, o grupo carboamilo, y x es un número entero de 1-4;



en donde R^5 representa un átomo de oxígeno, átomo de azufre, grupo metileno, -NH-, -SO-, -SO2-, -C(CF3)2-, o -C(CH3)2-;

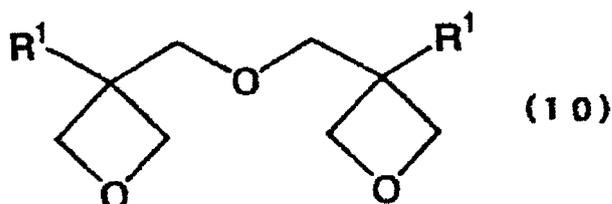
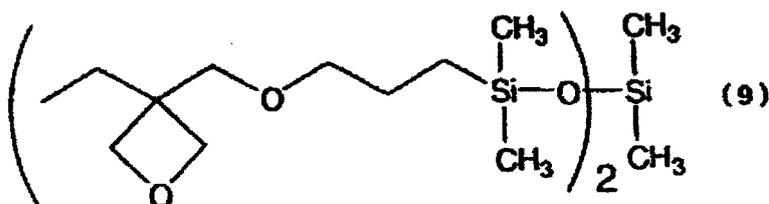
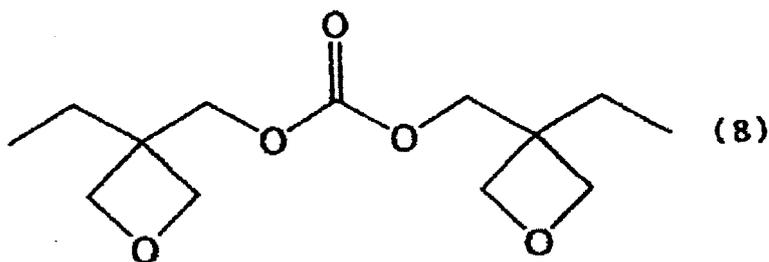


20 en donde R^6 representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6-18 átomos de carbono, por ejemplo un grupo fenilo o grupo naftilo, y es un número entero de 0-200, y R^7 representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6-18 átomos de carbono, por ejemplo un grupo fenilo o grupo naftilo, o un grupo representado por la fórmula (7) siguiente:



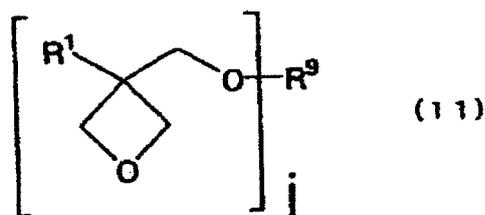
en donde R^8 representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6-18 átomos de carbono, por ejemplo un grupo fenilo o grupo naftilo, y z es un número entero de 0-100.

5 Como ejemplos específicos de los compuestos que tienen dos anillos oxetano en la molécula, pueden mencionarse los compuestos representados por las fórmulas (8), (9) y (10) siguientes:



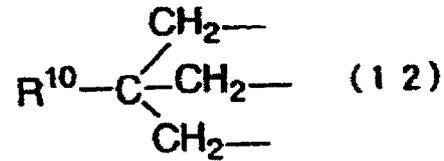
10 En la fórmula (10), R^1 es el mismo que se ha definido para la fórmula (2) anterior.

Como ejemplos de los compuestos que tiene tres o más anillos oxetano en la molécula, pueden mencionarse compuestos representados por la fórmula (11) siguiente:

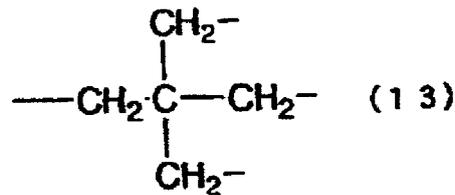


15 en donde R^1 es el mismo que se ha definido para la fórmula (2) anterior; R^9 representa un grupo orgánico con una valencia de 3-10, por ejemplo, un grupo alquileo ramificado o lineal que tiene 1-30 átomos de carbono, por ejemplo grupos representados por las fórmulas (12)-(14) siguientes, un grupo poli(alquilenooxi) ramificado, por ejemplo un

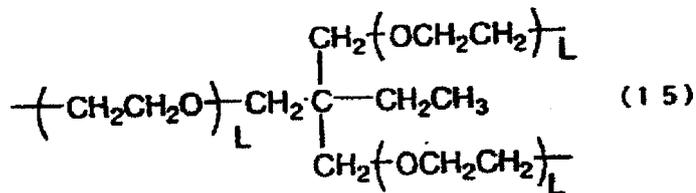
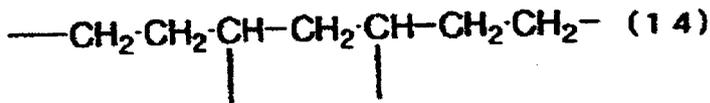
grupo representado por la fórmula (15) siguiente, o un grupo lineal o ramificado que contiene polisiloxano representado por la fórmula (16) o (17) siguiente; j es un número entero de 3-10 que es igual a la valencia de R⁹:



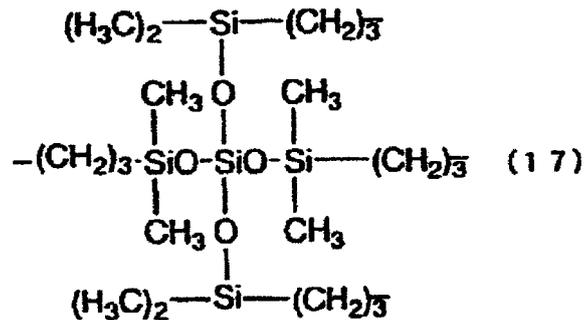
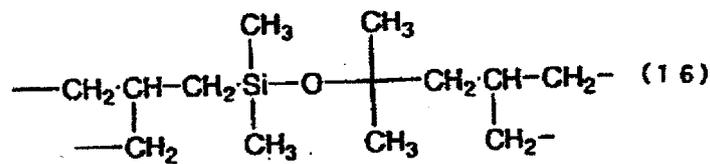
en donde R¹⁰ representa un grupo alquilo que tiene 1-6 átomos de carbono:



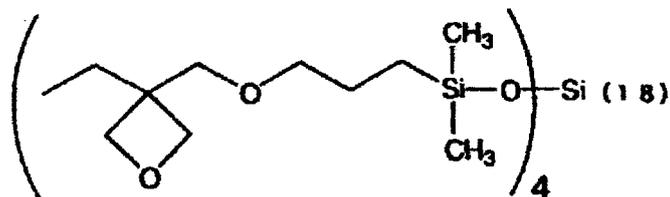
5



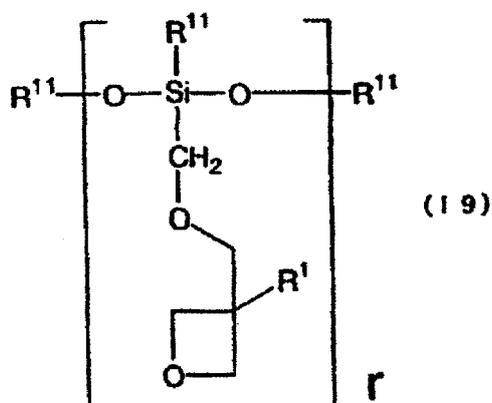
En donde cada L es individualmente un número entero de 1-10.



Como ejemplos específicos de compuestos que tienen tres o más anillos oxetano en la molécula, pueden mencionarse compuestos representados por la fórmula (18) siguiente:



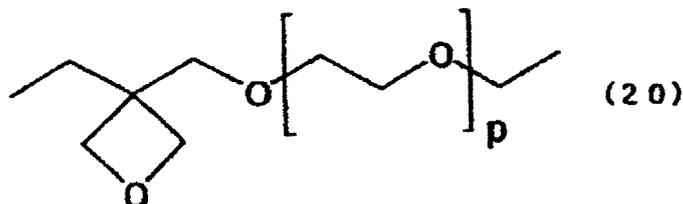
Los compuestos representados por la fórmula (19) siguiente pueden comprender 1-10 anillos de oxetano:



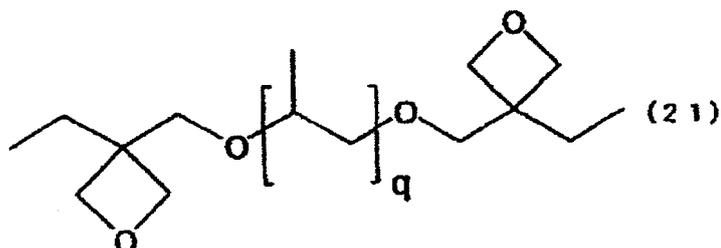
5

en donde R^1 es igual que se ha definido para la fórmula (2), R^8 es igual que se ha definido para la fórmula (7), R^{11} representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono o grupo trialquilsililo (en donde cada grupo alquilo es individualmente un grupo alquilo que tiene 1-12 átomos de carbono), por ejemplo un grupo trimetilsililo, grupo trietilsililo, grupo tripropilsililo, o grupo tributilsililo, y r es un número entero de 1-10.

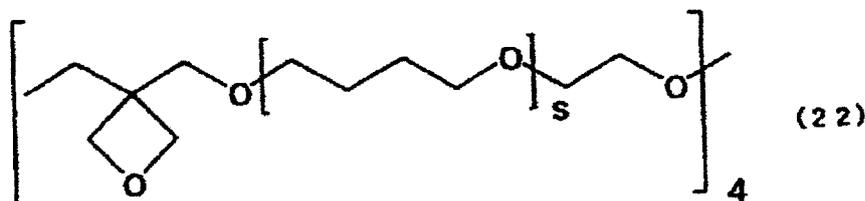
10 Adicionalmente, además de los compuestos arriba mencionados, pueden mencionarse como ejemplos del compuesto de oxetano (A) compuestos que tienen un peso molecular medio numérico reducido en poliestireno medido por cromatografía de permeación de gel de 1000-5.000. Como ejemplos de tales compuestos pueden mencionarse compuestos representados por las fórmulas (20), (21), y (22) siguientes:



en donde p es un número entero de 20-200:



en donde q es un número entero de 15-100:



en donde s es un número entero de 20-200.

Ejemplos específicos del compuesto de oxetano (A) arriba descrito se mencionan a continuación.

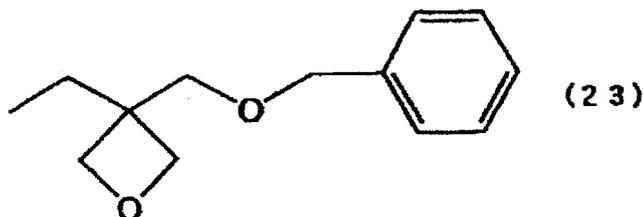
5 Compuestos que contienen un solo anillo de oxetano en la molécula:

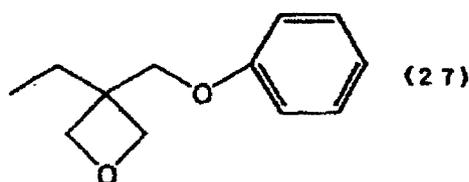
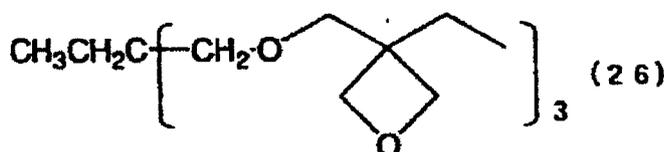
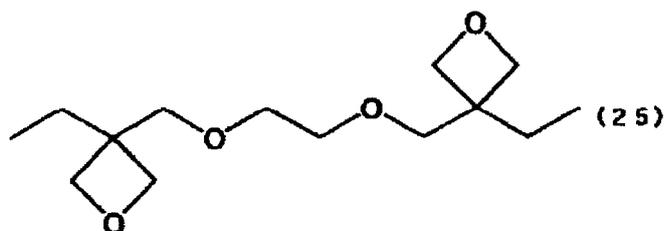
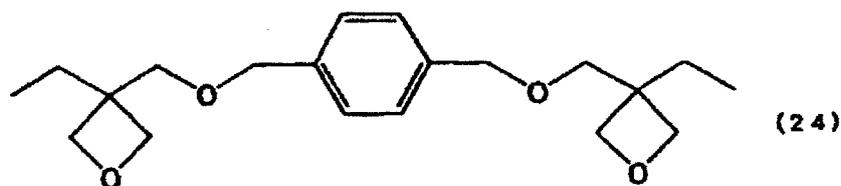
3-etil-3-hidroxiometiloxetano, 3-(met)aliloximetil-3-etil-oxetano, (3-etil-3-oxetanilmetoxi)metilbenceno, 4-fluoro-[1-(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]benceno, 4-metoxi-[1-(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil-1-benceno, [1-(3-etil-3-oxetanilmetoxi)etil]-fenil-éter, isobutoximetil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, isoborniloxietil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, isobornil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, 2-etilhexil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, etildietilenglicol-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, dicitropentadien-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, dicitropenteniloxi-etil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, dicitropentenil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, tetrahidrofurfuril-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, tetrabromofenil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, 2-tetrabromofenoxietil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, tribromofenil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, 2-tribromofenoxietil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, 2-hidroxi-etil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, 2-hidroxi-propil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, butoxietil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, pentaclorofenil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, pentabromofenil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, bornil-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter.

Compuestos que contienen dos o más anillos oxetano en la molécula:

3,7-bis(3-oxetanil)-5-oxa-nonano, 3,3'-(1,3-(2-metil-en-il)propanodilbis(oximetileno))bis(3-etiloxetano), 1,4-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]benceno, 1,2-bis-[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]etano, 1,3-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]propano, etilenglicol-bis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, dicitropentenil-bis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, trietilenglicol-bis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, tetraetilenglicol-bis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, triciclodecanodilidimetileno-(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, trimetilolpropano-tris(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, 1,4-bis(3-etil-3-oxetanilmetoxi)butano, 1,6-bis(3-etil-3-oxetanilmetoxi)hexano, pentaeritritol-tris(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, pentaeritritol-tetraquis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, polietilenglicolbis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, dipentaeritritolhexaquis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, dipentaeritritol-pentaquis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, dipentaeritritol-tetraquis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, dipentaeritritol-hexaquis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter modificado con caprolactona, dipentaeritritol-pentaquis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter modificado con caprolactona, ditrimetilolpropano-tetraquis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter, bisfenol A- bis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter modificado con EO, bisfenol-(A)-bis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter modificado con PO, bisfenol-(A) hidrogenado-bis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter modificado con EO; bisfenol-(A) hidrogenado-bis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter modificado con PO; bisfenol-(F)-bis(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter modificado con EO. Estos compuestos pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más.

De éstos, los compuestos de oxetano que tienen 1-10, preferiblemente 1-4, y de modo particularmente preferible dos anillos oxetano en la molécula son adecuados como el componente (A) de la composición de resina de la presente invención. Ejemplos muy preferidos de compuestos (A) son (3-etil-3-oxetanilmetoxi)metilbenceno representado por la fórmula (23) siguiente, 1,4-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]benceno representado por la fórmula (24) siguiente, 1,2-bis(3-etil-3-oxetanilmetoxi)etano representado por la fórmula (25) siguiente, trimetilolpropano-tris(3-etil-3-oxetanilmetil)-éter representado por la fórmula (26) siguiente, 3-etil-3-oxetanilmetoxibenceno representado por la fórmula (27) siguiente, y el compuesto representado por la fórmula (19) anterior, compuestos que pueden utilizarse individualmente en combinaciones de dos o más:





Estos compuestos de oxetano pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de dos o más.

- 5 El contenido del componente (A) en la composición de resina de la presente invención es de 10-60%. Si el contenido es demasiado bajo, la velocidad de polimerización catiónica (velocidad de curado) de la composición de resina resultante disminuye, con lo cual la fabricación puede requerir un largo período de tiempo, o la resolución puede disminuir. Si el contenido es demasiado alto, la tenacidad del producto curado puede reducirse o la velocidad de polimerización catiónica (velocidad de curado) tiende a disminuir.

Componente (B): Compuesto epoxi

- 10 La composición de resina fotocurable de la presente invención comprende un compuesto epoxi. El componente epoxi utilizado en la presente invención tiene una estructura de epoxietano de tres miembros y no incluye una estructura con cuatro grupos o más tal como un grupo oxetano. El compuesto epoxi utilizado en la presente invención contiene un grupo glicidilo o grupo epoxiciclohexilo en la molécula. El número de estructuras de epoxietano incluidas en el compuesto epoxi es uno o más, preferiblemente 2-15, y todavía más preferiblemente 2-8 por molécula.
- 15 En la presente invención, el uso combinado del compuesto epoxi junto con el compuesto de oxetano (A) aumenta la velocidad de fotocurado, y específicamente mejora la curabilidad.

- 20 Como el compuesto epoxi (B) utilizado en la presente invención, son preferibles compuestos que contienen un grupo epoxiciclohexilo y compuestos que contienen un grupo glicidilo. Los compuestos que contienen un grupo epoxiciclohexilo exhiben polimerizabilidad catiónica superior. Los compuestos que contienen grupo glicidilo proporcionan un polímero con flexibilidad y aumentan la movilidad del sistema de polimerización, mejorando con ello adicionalmente la curabilidad.

- 25 Ejemplos de los compuestos que contienen grupo epoxiciclohexilo incluyen 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato, 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-metadioxano, adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), 3,4-epoxi-6-metilciclohexil-3',4'-epoxi-6'-metilciclohexanocarboxilato, metilenobis-(3,4-epoxiciclohexano), di(3,4-epoxiciclohexilmetil)-éter de etilenglicol, etilenobis(3,4-epoxiciclohexano-carboxilato), 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato modificado

con ϵ -caprolactona, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato modificado con trimetilcaprolactona, y 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato modificado con β -metil- δ -valerolactona.

De éstos, son preferibles 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato, adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato modificado con ϵ -caprolactona, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato modificado con trimetilcaprolactona, y 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato modificado con β -metil- δ -valerolactona. Son particularmente preferibles 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato y adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo).

Como productos comercialmente disponibles que se utilizan convenientemente como estos compuestos, pueden mencionarse UVR-6100, UVR-6105, UVR-6110, UVR-6128, UVR-6200, UVR-6216 (fabricados por Union Carbide Corp.), Celoxide 2021, Celoxide 2021P, Celoxide 2081, Celoxide 2083, Celoxide 2085, Epolead GT-300, Epolead GT-301, Epolead GT-302, Epolead GT-400, Epolead 401, Epolead 403 (fabricados por Daicel Chemical Industries, Ltd.), KRM-2100, KRM-2110, KRM-2199 (fabricados por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.), y análogos. Estos compuestos pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de dos o más.

Ejemplos de los compuestos epoxi que contienen grupo glicidilo utilizados convenientemente como el componente (B) incluyen bisfenol A-diglicidil-éter, bisfenol F-diglicidil-éter, bisfenol S-diglicidil-éter, bisfenol A bromado-diglicidil-éter, bisfenol F bromado-diglicidil-éter, bisfenol S bromado-diglicidil-éter, bisfenol A hidrogenado-diglicidil-éter, bisfenol F hidrogenado-diglicidil-éter, bisfenol S hidrogenado-diglicidil-éter, 1,4-butanodiol-diglicidil-éter, 1,6-hexanodiol-diglicidil-éter, glicerol-triglicidil-éter, trimetilolpropano-triglicidil-éter, polietilenglicol-diglicidil-éter, polipropilenglicol-diglicidil-éter; polidiglicidil-éteres de poliéter-poliolios obtenidos por la adición de uno o más óxidos de alquileo a alcoholes polivalentes alifáticos tales como etilenglicol, propilenglicol, y glicerol; diglicidil-ésteres de ácidos dibásicos alifáticos de cadena larga; monodiglicidil-éteres de alcoholes alifáticos superiores; monodiglicidil-éteres de fenol, cresol, butil-fenol, o poliéter-alcoholes obtenidos por la adición de óxido de alquileo a estos compuestos; y diglicidil-ésteres de ácidos grasos superiores.

De éstos, son preferibles bisfenol A-diglicidil-éter, bisfenol F-diglicidil-éter, bisfenol A hidrogenado-diglicidil-éter, bisfenol F hidrogenado-diglicidil-éter, 1,4-butanodiol-diglicidil-éter, 1,6-hexanodiol-diglicidil-éter, glicerol-triglicidil-éter, trimetilolpropano-triglicidil-éter, neopentil-glicol-diglicidil-éter, polietilenglicol-diglicidil-éter, y polipropilenglicol-diglicidil-éter.

Como productos disponibles en el comercio que se utilizan convenientemente como los compuestos que contienen grupo glicidilo, pueden mencionarse UVR-6216 (fabricado por Union Carbide Corp.), Glycidole, AOEX24, Cyclomer A200 (fabricados por Daicel Chemical Industries, Ltd.), Epicoat 828, Epicoat 812, Epicoat 1031, Epicoat 872, Epicoat CT508 (fabricados por Yuka-Shell K.K.), KRM-2400, KRM-2410, KRM-2408, KRM-2490, KRM-2720, KRM-2750 (fabricados por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.), y análogos. Estos compuestos se pueden utilizar individualmente o en combinaciones de dos o más como el componente (B).

El contenido del componente (B) utilizado en la composición de resina fotocurable de la presente invención es 20-70% p. Si el contenido es demasiado bajo, la curabilidad puede disminuir. Por el contrario, si el contenido es demasiado alto, la viscosidad de la composición de resina aumenta, con lo cual la fabricación requiere un largo periodo de tiempo.

(C) Generador de fotoácido

El generador de fotoácido (C) utilizado en la composición de resina fotocurable de la presente invención (en lo sucesivo puede denominarse "componente (C)") genera una sustancia que inicia la polimerización catiónica del componente (A) por exposición a rayos de energía tales como luz. El rayo de energía tal como luz utilizado en esta invención hace referencia a luz visible, luz ultravioleta, infrarroja, rayos X, rayos α , rayos β , rayos γ , y análogos.

Como ejemplos de los compuestos utilizados como componente (C), puede mencionarse una sal de onio que tiene una estructura representada por la fórmula (28) siguiente. La sal de onio libera un ácido de Lewis por exposición a la luz:



en donde el catión es un ion onio; W representa S, Se, Te, P, As, Sb, Bi, O, I, Br, Cl, o N \equiv N; R²¹, R²², R²³ y R²⁴ representan individualmente grupos orgánicos iguales o diferentes; a, b, c, y d representan independientemente un número entero de 0 a 3, y con la condición de que a+b+c+d es igual al número de valencia de W. M representa un metal o metaloide que constituye un átomo central de un complejo de haluro. Ejemplos típicos de M son B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ca, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, y Co. X representa un átomo de halógeno tal como un átomo de flúor, átomo de cloro, o átomo de bromo. m es una carga eléctrica sustancial del ion complejo de haluro y n es la valencia de M.

Como ejemplos típicos de las sales de onio representadas por la fórmula (28) se mencionarán difenilyodonio, 4-metoxidifenilyododidio, bis(4-metilfenil)yodonio, bis(4-terc-butilfenil)yodonio, bis(dodecilfenil)yodonio, trifenilsulfonio,

difenil-4-tiofenoxi-fenilsulfonio, bis[4-(difenilsulfonio)-fenil]-sulfuro, bis[4-(di(4-(2-hidroxi-etil)fenil)sulfonio)-fenil]sulfuro, y η^5 -2,4-(ciclopenta-dienil)-[(1,2,3,4,5,6- η)-(metiletil)-benceno]-hierro(1+).

Como ejemplos específicos del ion negativo (MX_{n+m}) en la fórmula (28) anterior se mencionan tetrafluoroborato (BF_4^-), hexafluorofosfato (PF_6^-), hexafluoroantimoniato (SbF_6^-), hexafluoroarseniato (AsF_6^-), y hexafluoroantimoniato ($SbCl_6^-$).

Pueden utilizarse sales de onio que tienen un anión representado por $[MX_n(OH)^-]$. Además, pueden utilizarse también sales de onio que tienen otros aniones tales como un ion de ácido perclórico (ClO_4^-), ion de ácido trifluorometanosulfónico ($CF_3SO_3^-$), ion de ácido fluorosulfónico (FSO_3^-), ion de ácido toluenosulfónico, anión de ácido trinitrotoluenosulfónico, y anión de ácido trinitrotoluenosulfónico.

De estas sales de onio, las sales de onio aromáticas son particularmente eficaces como el generador de fotoácido del componente (C). Por ejemplo, son preferibles las sales de halonio aromáticas descritas en las Solicitudes de Patente Japonesas Expuestas al Público Núms. 151996/1975 y 158680/1975, las sales de onio aromáticas del grupo VIA descritas en las Solicitudes de Patente Japonesas Expuestas al Público Núms. 151997/1975, 30899/1977, 55420/1981, y 125105/1980, las sales de onio aromáticas del grupo VA descritas en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 158698/1975, las sales de oxosulfonio descritas en las Solicitudes de Patente Japonesas Expuestas al Público Núms. 8428/1981, 149402/1981, y 192429/1982, las sales de diazonio aromáticas descritas en la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta al Público No. 17040/1974, las sales de tiopirilio descritas en la Patente U.S. No. 4.139.655, y análogas. Adicionalmente, pueden mencionarse también como ejemplos iniciadores de complejos hierro/aleno, iniciadores de complejos de aluminio/compuestos de fotólisis de silicio, y análogos.

Como ejemplos de productos disponibles en el comercio del generador de fotoácido utilizados convenientemente como el componente (A), pueden mencionarse UVI-6950, UVI-6970, UVI-6974, UVI-6990 (fabricados por Union Carbide Corp.), Adekaoptomer SP-150, SP-151, SP-170, SP-171, SP-172 (fabricados por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.), Irgacure 261 (fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co.), CI-2481, CI-2624, CI-2639, CI-2064 (fabricados por Nippon Soda Co., Ltd.), CD-1010, CD-1011, CD-1012 (fabricados por Sartomer Co., Ltd.), DTS-102, DTS-103, NAT-103, NDS-103, TPS-103, MDS-103, MPI-103, BBI-103 (fabricados por Midori Chemical Co., Ltd.), PCI-061T, PCI-062T, PCI-020T, PCI-022T (fabricados por Nippon Kayaku Co., Ltd.), y análogos. De éstos, son particularmente preferibles UVI-6970, UVI-6974, Adekaoptomer SP-170, SP-171, SP-172, CD-1012, y MPI-103, dado que puede proporcionarse una sensibilidad de fotocurado alta en la composición de resina resultante.

Estos generadores de fotoácido pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de dos o más como el componente (C).

El contenido del componente (C) utilizado en la composición de resina fotocurable de la presente invención es 0,2-6% p, y preferiblemente 0,3-4% p. Si el contenido del componente (C) es demasiado bajo, disminuye la fotocurabilidad de la composición de resina resultante, con lo cual no puede producirse un objeto tridimensional que exhiba suficiente resistencia mecánica. Por el contrario, si el contenido es demasiado alto, se hace difícil controlar la profundidad de curado de la composición de resina resultante cuando se utiliza para fotofabricación debido a fototransmisión insuficiente, con lo cual los objetos tridimensionales resultantes pueden exhibir una exactitud de fabricación insuficiente.

Partículas elastómeros núcleo-envoltura (D) con un diámetro medio de partícula de 10-700 nm

Las partículas elastómeras (D) de un diámetro medio de partícula de 10-700 nm utilizadas en la composición de resina fotocurable de la presente invención (en lo sucesivo pueden denominarse "componente (D)") son partículas elastómeras núcleo-envoltura como se define en la reivindicación 1 Las partículas elastómeras núcleo-envoltura pueden reticularse opcionalmente con la ayuda de ácidos reticulantes por un método convencional. Ejemplos de ácidos reticulantes utilizados en un método de este tipo son divinilbenceno, di(met)acrilato de etilenglicol, maleato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, ftalato de dialilo, triacrilato de trimetilolpropano y metacrilato de alilo.

Las partículas de tipo núcleo-envoltura son partículas elastómeras en las cuales un núcleo parcialmente reticulado de polibutadieno, poliisopreno, copolímero estireno/butadieno, copolímero estireno/iso-preno, copolímero butadieno/(met)acrilato, copolímero de bloques estireno/butadieno, o copolímero de bloques estireno/isopreno, se recubre con un polímero de metacrilato de metilo, o copolímero metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo. La relación del radio del núcleo al grosor de la envoltura de las partículas de tipo núcleo-envoltura es usualmente de 1/2 a 1000/1, preferiblemente de 1/1 a 200/1 (por ejemplo, si el radio del núcleo es 350 nm y el grosor de la envoltura es 10 nm, la relación se expresa como 35/1).

Estas partículas elastómeras núcleo-envoltura pueden prepararse por un método convencional tal como polimerización en emulsión. La polimerización en emulsión puede realizarse mediante, por ejemplo, polimerización de la cantidad total de un componente monómero en una sola reacción, polimerización de parte de un componente monómero inicialmente seguido por adición continua o intermitente de la parte restante del componente monómero a polimerizar, o polimerización de un componente monómero mientras se añade continuamente el componente monómero durante la polimerización, o polimerización de un componente monómero con utilización de partículas de siembra.

El diámetro medio de partícula de las partículas elastómeras núcleo-envoltura así producidas es 10-700 nm, y preferiblemente 30-300 nm. Si se utilizan partículas elastómeras con un diámetro medio de partícula inferior a 10 nm, no sólo los objetos tridimensionales resultantes pueden exhibir una resistencia reducida al impacto, sino que también la productividad y exactitud de fabricación de los objetos tridimensionales pueden verse afectadas desfavorablemente debido a la viscosidad incrementada de la composición de resina. Por el contrario, si se utilizan partículas elastómeras con un diámetro medio de partícula mayor que 700 nm, la superficie del objeto tridimensional resultante puede llegar a ser irregular o la exactitud de fabricación puede disminuir.

Como ejemplos de productos disponibles comercialmente de estas partículas elastómeras de tipo núcleo-envoltura, pueden mencionarse Resinous Bond RKB (fabricado por Resinous Chemical Industries Co., Ltd.), Techno MBS-61, MBS-69 (fabricados por Techno Polymer Co., Ltd.), y análogos.

Estas partículas elastómeras núcleo-envoltura pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de dos o más como el componente (D).

El contenido del componente (D) utilizado en la composición de resina fotocurable de la presente invención es 1-35% p, preferiblemente 3-30% p, y de modo particularmente preferible 5-20% p. Si el contenido del componente (D) es demasiado bajo, el objeto tridimensional resultante puede exhibir una resistencia al impacto disminuida. Por el contrario, si el contenido es demasiado alto, el objeto tridimensional resultante puede exhibir una exactitud de fabricación disminuida.

Componente (E): Poliol

El poliol (E) utilizado en la composición de resina fotocurable de la presente invención como componente opcional (en lo sucesivo puede denominarse "componente (E)") es útil para proporcionar fotocurabilidad en la composición de resina así como estabilidad de forma (controlando la deformación con el tiempo) y estabilidad física (controlando el cambio en las características mecánicas con el tiempo) a los objetos tridimensionales fotofabricados. El poliol utilizado como el componente (E) contiene preferiblemente dos o más, y todavía más preferiblemente de 2 a 6 grupos hidroxilo en una molécula. Si se utiliza un poliol que contiene menos de dos grupos hidroxilo en una molécula, la fotocurabilidad de la composición de resina puede no mejorarse suficientemente, y las características mecánicas, en particular, el módulo de elasticidad de los objetos tridimensionales resultantes pueden disminuir. Si se utiliza un poliol que contiene más de 6 grupos hidroxilo en una molécula, los objetos tridimensionales resultantes pueden exhibir elongación insuficiente y resistencia reducida a la humedad.

Como ejemplos de tales polioles, pueden mencionarse poliéter-polioles, policaprolactona-polioles, poliéster-polioles producidos por modificación con poliésteres constituidos por ácidos dibásicos y dioles, y análogos.

De éstos, son preferibles los poliéter-polioles. Por ejemplo, pueden mencionarse como ejemplos poliéter-polioles formados por modificación de alcoholes polivalentes que contienen tres o más grupos hidroxilo tales como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, y sacarosa, quadrol con un compuesto de éter cíclico tal como óxido de etileno (en lo sucesivo puede denominarse "EO"), óxido de propileno (en lo sucesivo puede denominarse "PO"), óxido de butileno, y tetrahidrofurano. Ejemplos específicos incluyen trimetilolpropano modificado con EO, trimetilolpropano modificado con PO, trimetilolpropano modificado con tetrahidrofurano, glicerol modificado con EO, glicerol modificado con PO, glicerol modificado con tetrahidrofurano, pentaeritritol modificado con EO, pentaeritritol modificado con PO, pentaeritritol modificado con tetrahidrofurano, sorbitol modificado con EO, sorbitol modificado con PO, sacarosa modificada con EO, sacarosa modificada con PO, quadrol modificado con EO, polioxietilenodiol, polioxipropilenodiol, polioxitetrametilenodiol, polioxibutileno-diol, copolímero polioxibutileno-oxietileno-diol, y análogos. De éstos, son preferibles trimetilolpropano modificado con EO, trimetilolpropano modificado con PO, glicerol modificado con PO, y sorbitol modificado con PO.

Como ejemplos de productos disponibles comercialmente de los poliéter-polioles utilizados como el componente (E), pueden mencionarse Sunnix TP-400, GP-600, GP-1000, SP-750, GP-250, GP-400, GP-600 (fabricados por Sanyo Chemical Industries, Ltd.), TMP-3 Glycol, PNT-4 Glycol, EDA-P-4, EDA-P-8 (fabricados por Nippon Nyukazai Co., Ltd.), G-300, G-400, G-700, T-400, EDP-450, SP-600, SC-800 (fabricados por Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.), y análogos.

Como ejemplos específicos de los policaprolactona-polioles, pueden mencionarse trimetilolpropano modificado con caprolactona, glicerol modificado con caprolactona, pentaeritritol modificado con caprolactona, sorbitol modificado con caprolactona, y análogos.

Ejemplos de productos disponibles comercialmente del poliol de policaprolactona incluyen TONE 0301, TONE 0305, TONE 0310 (fabricados por Union Carbide Corp.), y análogos. Ejemplos de productos disponibles comercialmente del poliéster-poliol incluyen PLACCEL 303, PLACCEL 305, PLACCEL 308 (fabricados por Daicel Chemical Industries, Ltd.), y análogos.

Estos polioles pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de dos o más como el componente (E).

El peso molecular del poliol utilizado como el componente (E) es preferiblemente 100-50.000, y todavía más preferiblemente 160-20.000. Si el peso molecular del poliol utilizado como el componente (E) es demasiado pequeño, el objeto tridimensional que exhibe estabilidad de forma y estabilidad física no puede formarse dependiendo de la composición de resina resultante. Si el peso molecular del poliol es demasiado grande, la viscosidad de la composi-

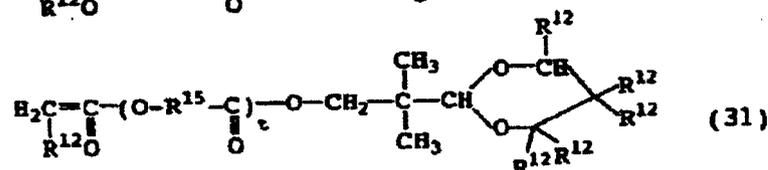
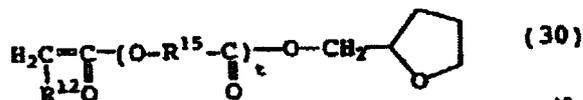
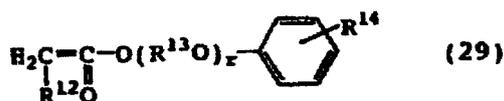
ción de resina puede aumentar, reduciendo con ello el módulo de elasticidad de los objetos tridimensionales fotofabricados.

El contenido del componente (E) utilizado en la composición de resina fotocurable de la presente invención es 0-25% p. Si el contenido del componente (E) es demasiado grande, la fotocurabilidad de la composición de resina puede disminuir, reduciendo con ello el módulo de elasticidad de los objetos tridimensionales resultantes.

Monómero etilénicamente insaturado (F)

El monómero etilénicamente insaturado (F) utilizado opcionalmente en la composición de resina fotocurable de la presente invención (en lo sucesivo puede denominarse "componente (F)") contiene un enlace etilénicamente insaturado (C=C) en la molécula. Como ejemplos del componente (F), pueden mencionarse monómeros monofuncionales que contienen un solo enlace etilénicamente insaturado en la molécula y monómeros polifuncionales que contienen dos o más, y preferiblemente tres o más enlaces etilénicamente insaturados en una molécula.

Ejemplos de los monómeros monofuncionales utilizados convenientemente como el componente (F) incluyen acrilamida, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de 7-amino-3,7-dimetiloctilo, isobutoximetil(met)acrilamida, (met)acrilato de isoborniloxietilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de etildietilenglicol, t-octil(met)acrilamida, diacetona-(met)acrilamida, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de dicitropentadieno, (met)acrilato de dicitropenteniloxietilo, (met)acrilato de dicitropentenilo, (met)acrilato de N,N-dimetil(met)acrilamida-tetraclorofenilo, (met)acrilato de 2-tetraclorofenoxi-etilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de tetrabromofenilo, (met)acrilato de 2-tetrabromofenoxi-etilo, (met)acrilato de 2-tricloro-fenoxi-etilo, (met)acrilato de tribromofenilo, (met)acrilato de 2-tribromofenoxi-etilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, vinilcaprolactama, N-vinilpirrolidona, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de butoxietilo, (met)acrilato de pentaclorofenilo, (met)acrilato de pentabromofenilo, mono(met)acrilato de polietilenglicol, mono(met)acrilato de polipropilenglicol, (met)acrilato de bornilo, (met)acrilato de metiltri-etilenglicol, y compuestos representados por las fórmulas (29)-(31) siguientes.



en donde $\text{R}_{12} = \text{H}, \text{Me}$

R_{13} y R_{15} son grupo alquileo que tienen 1-20 átomos C

$\text{R}_{14} = \text{H}$ o grupo alquileo que tiene 1-20 átomos C

r, t son números enteros de 0 a 100.

De estos monómeros monofuncionales, son particularmente preferibles (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de laurilo, y (met)acrilato de fenoxietilo.

Como ejemplos de productos disponibles comercialmente de estos monómeros monofuncionales, pueden mencionarse ARONIX M-101, M-102, M-111, M-113, M-117, M-152, TO-1210 (fabricados por Toagosei Co., Ltd.), KAYARAD TC-110S, R-564, R-128H (fabricados por Nippon Kayaku Co., Ltd.), Viscoat 192, 220, 2311HP, 2000, 2100, 2150, 8F, 17F (fabricados por Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd.), y análogos.

Ejemplos de los monómeros polifuncionales utilizados convenientemente como el componente (F) incluyen di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dicitropentenilo, diacrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de triclododecanodil-dimetileno, tris(2-hidroxietil)isocianurato-di(met)acrilato, tris(2-hidroxietil)isocianurato-tri(met)acrilato, tris(2-hidroxietil)isocianurato-tri(met)acrilato modificado con caprolactona, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con óxido de etileno (en lo sucesivo puede denominarse como "EO"), y tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con óxido de propileno (en lo sucesivo puede denominarse como "PO"), di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, aducto ambi-terminal de ácido (met)acrílico con bisfenol A-diglicidil-éter, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato-poliéster, di(met)acrilato de polietilenglicol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol,

tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactona, penta(met)acrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactona, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, di(met)acrilato de bisfenol A modificado con EO, di(met)acrilato de bisfenol A modificado con PO, di(met)acrilato de bisfenol A hidrogenado modificado con EO, di(met)acrilato de bisfenol A hidrogenado modificado con PO, di(met)acrilato de bisfenol F modificado con EO, (met)acrilato de fenol-novolaca-poliglicidil-éter, y análogos.

Como ejemplos de productos disponibles comercialmente de estos monómeros polifuncionales, pueden mencionarse SA 1002 (fabricado por Mitsubishi Chemical Corp.), Viscoat 195, 230, 260, 215, 310, 214HP, 295, 300, 360, GPT, 400, 700, 540, 3000, 3700 (fabricados por Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd.), KAYARAD R-526, HDDA, NPGDA, TPGDA, MANDA, R-551, R-712, R-604, R-684, PET-30, GPO-303, TMPTA, THE-330, DPHA, DPHA-2H, DPHA-2C, DPHA-2I, D-310, D-330, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, T-1420, T-2020, T-2040, TPA-320, TPA-330, RP-1040, RP-2040, R-011, R-300, R-205 (fabricado por Nippon Kayaku Co., Ltd.), ARONIX M-210, M-220, M-233, M-240, M-215, M-305, M-309, M-310, M-315, M-325, M-400, M-6200, M-6400 (fabricado por Toagosei Co., Ltd.), Lite Acrylate BP-4EA, BP-4PA, BP-2EA, BP-2PA, DCP-A (fabricado por Kyoisha Chemical Co., Ltd.), New Frontier BPE-4, TEICA, BR-42M, GX-8345 (fabricado por Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), ASF-400 (fabricado por Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), Lipoxy SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060 (fabricado por Showa Highpolymer Co., Ltd.), NK

Ester A-BPE-4 (fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.), y análogos.

Cada uno de los monómeros monofuncionales y polifuncionales anteriores puede utilizarse individualmente o en combinaciones de dos o más, o en combinaciones de al menos un monómero monofuncional y al menos un monómero polifuncional como el componente (F). Es preferible que 60% p o más del componente (F) esté constituido por los monómeros polifuncionales que tienen tres o más enlaces etilénicamente insaturados en una molécula. El porcentaje de los monómeros polifuncionales del componente (F) que tienen tres o más enlaces etilénicamente insaturados es más preferiblemente 70% o más, aún más preferiblemente 80% o más, y de modo particularmente preferible 100% p. Si el contenido de estos monómeros polifuncionales es menor que 60% p, la fotocurabilidad de la composición de resina puede disminuir y los objetos tridimensionales resultantes tienden a exhibir deformación con el tiempo.

Estos monómeros polifuncionales que tienen tres o más enlaces etilénicamente insaturados pueden seleccionarse del grupo constituido por los compuestos de tri(met)acrilato, compuestos de tetra(met)acrilato, compuestos de penta(met)acrilato, y compuestos de hexa(met)acrilato arriba mencionados. De éstos, son particularmente preferibles tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con EO, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, y tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano.

El contenido del componente (F) utilizado en la composición de resina fotocurable de la presente invención es 3-35% p, y preferiblemente 5-10% p. Si el contenido del componente (F) es demasiado bajo, la composición de resina resultante puede exhibir fotocurabilidad disminuida, con lo cual no puede formarse el objeto tridimensional que exhibe resistencia mecánica suficiente. Si el contenido es demasiado alto, la composición de resina resultante puede exhibir contracción durante el fotocurado y los objetos tridimensionales resultantes pueden exhibir resistencia térmica insuficiente y resistencia disminuida a la humedad.

Iniciador de la fotopolimerización de radicales (G)

El iniciador de fotopolimerización de radicales (G) de la composición de resina fotocurable de la presente invención (denominado también en lo sucesivo "componente (G)") se descompone por exposición a rayos de energía tales como luz para iniciar la polimerización radical del componente (G) con radicales. El rayo de energía tal como luz utilizado en esta memoria hace referencia a luz visible, luz ultravioleta, luz infrarroja, rayos X, rayos α , rayos β , rayos γ , y análogos.

Ejemplos específicos de los iniciadores de fotopolimerización por radicales utilizados como el componente (G) incluyen acetofenona,

acetofenona-bencil-cetal, antraquinona, 1-(4-isopropil-fenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona, carbazol, xantona, 4-clorobenzofenona, 4,4'-diaminobenzofenona, 1,1-di-metoxidesoxibenzoína, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona, compuestos de tioxantona, 2-metil-1-(4-(metiltilio)fenil)-2-morfolino-propan-2-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona, trifenil-amina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, bencil-metil-cetal, 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, fluorenona, fluoreno, benzaldehído, benzoin-etil-éter, benzoin-propil-éter, benzofenona, cetona de Michler, 3-metilacetofenona, 3,3',4,4'-tetra(t-butilperoxicarbonil)benzofenona (BTTB), combinaciones de BTTB y activadores de tintes tales como xanteno, tioxanteno, cumarina, y cetocumarina, y análogos. De éstos, son particularmente preferibles bencil-dimetil-cetal, 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butan-1-ona, y análogos.

Estos iniciadores de la fotopolimerización por radicales pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más como el componente (G).

El contenido del componente (G) utilizado en la composición de resina fotocurable de la presente invención es 0,1-8% p. Si el contenido es demasiado bajo, la velocidad de polimerización por radicales (velocidad de curado) de la

composición de resina resultante puede disminuir, con lo cual la fabricación puede requerir un largo período de tiempo o la resolución puede reducirse. Si el contenido es demasiado alto, una cantidad excesiva del iniciador de polimerización puede reducir las características de curado de la composición de resina o afectar desfavorablemente a la resistencia a la humedad o la resistencia al calor de los objetos tridimensionales resultantes.

5 Otros componentes

Fotoactivadores (aceleradores de la polimerización), diluyentes reactivos, y análogos pueden añadirse a la composición de resina fotocurable de la presente invención como componentes opcionales distintos de los componentes (A)-(G), en la medida en que los efectos de la composición de resina no se deterioren.

10 Como ejemplos de los fotoactivadores, pueden mencionarse compuestos amínicos tales como trietanolamina, metil-dietanolamina, trietilamina, y dietilamina, tioxantona, derivados de tioxantona, antraquinona, derivados de antraquinona, antraceno, derivados de antraceno, perileno, derivados de perileno, benzofenona, benzoin-isopropil-éter, y análogos. En cuanto a los diluyentes reactivos, son preferibles sustancias catiónicamente polimerizables que pueden copolimerizarse con los componentes (A) y (B) y pueden reducir la viscosidad de la solución de la composición.

15 Además, pueden añadirse diversos aditivos a la composición de resina fotocurable de la presente invención como otros componentes opcionales en la medida en que no se deterioren los objetos y efectos de la presente invención. Ejemplo de tales aditivos incluyen polímeros u oligómeros tales como una resina epoxi, poliamida, poliamidaimida, poliuretano, polibutadieno, policloropreno, poliéter, poliéster, copolímero de bloques estireno-butadieno, resina de petróleo, resina de xileno, resina de cetona, resina de celulosa, oligómero fluorado, oligómero que contiene silicona, y oligómero de polisulfuro, inhibidores de polimerización tales como fenotiazina y 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, adyuvante de iniciación de la polimerización, agentes de nivelación, mejoradores de humectabilidad, agentes tensioactivos, plastificantes, absorbedores UV, agentes de acoplamiento de silanos, cargas inorgánicas, pigmentos, colorantes, y análogos.

La composición de resina fotocurable de la presente invención puede producirse por mezcla homogénea de los componentes (A)-(G) anteriores junto con los componentes opcionales en caso requerido.

25 La viscosidad de la composición de resina líquida fotocurable a 25°C es preferiblemente 50-2000 cps (mPa.s), y todavía más preferiblemente 70-1500 cps (mPa.s).

La composición de resina fotocurable de la presente invención así producida se utiliza convenientemente como el material de resina líquida fotocurable para la fotofabricación de objetos tridimensionales. En la fotofabricación, se proporciona a la composición de resina fotocurable de la presente invención la energía requerida para el curado por irradiación selectiva con luz tal como luz visible, luz ultravioleta, o luz infrarroja a fin de formar un objeto tridimensional con una forma deseada.

35 Como el medio para irradiar selectivamente la composición de resina fotocurable, pueden emplearse diversos medios sin limitaciones específicas. Por ejemplo, pueden emplearse un medio de irradiación de la composición mientras se escanea con haces láser o rayos enfocados que se hacen converger mediante lentes, espejos, y análogos, un medio de irradiación de la composición con rayos no enfocados mediante una máscara que tiene un área de fototransmisión con un patrón especificado, un medio de irradiación de la composición por medio de fibras ópticas correspondientes a un patrón especificado de un material fotoconductor que comprende fibras ópticas múltiples en forma de haces, y análogos. Puede utilizarse una máscara que forma por medios electroópticos una imagen de la máscara constituida por un área de fototransmisión y un área que no es de fototransmisión de acuerdo con un patrón especificado por el mismo principio que el de una pantalla de cristal líquido. Si se requieren partes minúsculas o exactitud dimensional elevada en el objeto tridimensional que constituye el objetivo, se emplea preferiblemente un medio de escaneo con haces láser que tienen un diámetro de traza pequeño.

45 La superficie de la composición de resina en un recipiente a irradiar (por ejemplo, plano de escaneo de rayos enfocados) puede ser la superficie líquida de la composición de resina o la interfaz entre la composición de resina y la pared del recipiente. En el último caso, la composición puede irradiarse directa o indirectamente a través de la pared del recipiente.

En la fotofabricación de objetos tridimensionales, después del curado de un área predeterminada de la composición de resina, el área curada se estratifica moviendo continua o gradualmente la traza de irradiación (superficie de irradiación) desde el área curada al área no curada a fin de formar un objeto tridimensional objetivo. La traza de irradiación puede moverse mediante, por ejemplo, desplazamiento de una cualquiera de una fuente de luz, el recipiente de la composición de resina, o el área curada de la composición de resina, o proporcionando composición de resina adicional al recipiente.

55 Un ejemplo típico de la fotofabricación es como sigue. La composición de resina se provee sobre una platina de soporte capaz de moverse hacia arriba y hacia abajo, colocada en el interior del recipiente y se hace descender mínimamente (sumergida) para formar una capa delgada (1) de la composición de resina. Esta capa delgada (1) se irradia selectivamente para formar una capa de resina sólida curada (1). La composición de resina líquida se provee sobre esta capa de resina curada (1) para formar una capa delgada (2). Esta capa delgada (2) se irradia selectivamente para formar una capa de resina curada (2) estratificada integralmente sobre la capa de resina curada (1). Se

repite este paso cierto número de veces mientras se utilizan el mismo o diferentes patrones de irradiación a fin de formar un objeto tridimensional constituido por capas de resina curada estratificadas integralmente (n).

El objeto tridimensional resultante se retira luego del recipiente. Después de retirar la composición de resina residual que no ha reaccionado que queda en la superficie, el objeto tridimensional se lava opcionalmente. Como agentes de lavado, pueden mencionarse disolventes orgánicos de tipo alcohol tales como alcohol isopropílico y alcohol etílico, disolventes orgánicos de tipo cetona tales como acetona, acetato de etilo, y metil-etil-cetona, disolventes orgánicos alifáticos representados por terpenos, y resinas de baja viscosidad termocurables o fotocurables.

Cuando se fabrica un objeto tridimensional que tiene lisura superficial, es preferible lavar la superficie del objeto tridimensional utilizando una resina termocurable o fotocurable. En este caso, se requiere post-curado por irradiación con calor o luz de acuerdo con el tipo de resina curable utilizada para el lavado. Aunque no sólo las resinas en la superficie del objeto sino también la composición de resina sin curar que queda en el interior de los objetos tridimensionales puede curarse por el post-curado, es también preferible realizar el post-curado después del lavado con disolventes orgánicos.

Adicionalmente, es preferible recubrir la superficie del objeto tridimensional con recubrimientos duros termocurables o fotocurables a fin de mejorar la dureza superficial y la resistencia al calor de los objetos tridimensionales después del lavado del objeto. Como tales materiales de recubrimiento duros, pueden utilizarse recubrimientos orgánicos tales como una resina acrílica, resina epoxi, y resina de silicona o recubrimientos duros inorgánicos. Estos recubrimientos duros pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de dos o más.

El objeto tridimensional formado por fotocurado de la composición de resina fotocurable para fotofabricación de objetos tridimensionales de la presente invención, exhibe exactitud de fabricación superior, un gran módulo de elasticidad, y resistencia al plegado excelente con poca variación a lo largo del tiempo. Por esta razón, el objeto tridimensional puede utilizarse convenientemente como partes mecánicas, cárteres de máquinas, y prototipos para tales productos.

Ejemplos

La presente invención se describirá en detalle mediante ejemplos, que no deben interpretarse como limitantes de la presente invención.

Ejemplo 1

Se cargó un agitador con 50 partes en peso de 1,4-bis(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metilbenceno (Componente (A)), 2 partes en peso de hexafluoroantimoniato de tri-álilsulfonio (UVI-6974: fabricado por Union Carbide Corp.) (Componente (C)), 8 partes en peso de partículas elastómeras con un diámetro medio de partícula de 200 nm producido por polimerización en emulsión (núcleo: copolímero estireno/butadieno parcialmente reticulado, envoltura: metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo) (Componente (D)), 30 partes en peso de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato (UVR-6110: fabricado por Union Carbide Corp.) (Componente (B1)), 10 partes en peso de 1,6-hexanodiol-diglicidil-éter (Epolite 1600: fabricado por Kyoishia Chemical Co., Ltd.) (Componente (B)). La mezcla se agitó a 60°C durante 3 horas para preparar la composición de resina líquida fotocurable.

Ejemplo 2-8 y Ejemplo Comparativo 1-4

Se prepararon composiciones de resina fotocurables de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que los componentes (A)-(G) se agitaron y mezclaron de acuerdo con las formulaciones que se muestran en la Tabla 1. Los valores para cada componente en la Tabla 1 se mencionan en "parte(s) en peso". La viscosidad de todas las composiciones de resina de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos era adecuada para la fotofabricación de objetos tridimensionales.

Componente	Ejemplo										Ejemplo comparativo			
	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*	8	1	2	3	4		
A	50	40	30	50	30	30	40	30	90	50	-	15		
B	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-		
	30	30	30	30	30	30	30	30	8	38	60	14		
	-	10	15	10	15	10	5	-	-	-	15	-		
	10	10	15	-	-	-	10	-	-	10	15	-		
	-	-	-	-	15	10	-	15	-	-	-	-		
C	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
D	8	8	8	8	-	8	6	8	-	-	8	8		
E	-	-	-	-	8	-	-	-	-	-	-	-		
F	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-		
G	-	-	-	-	-	-	-	14	-	-	-	60		
	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	1		
Propiedad														
Curabilidad	Excelente	Exce-lente	Exce-lente	Exce-lente	Excelente	Excelente	Exce-lente	Exce-lente	Mala	Exce-lente	Mala	Exce-lente		
Módulo de elasticidad (después de 1 día)	160	150	155	170	157	150	153	150	110	172	182	195		
Módulo de elasticidad (después de 30 días)	155	146	150	165	152	146	148	154	120	165	170	210		
Resistencia al plegado	O	O	O	O	O	O	⊙	O	O	X	X	X		
Magnitud de alabeo del objeto fabricado	Buena	Exce-lente	Exce-lente	Buena	Exce-lente	Exce-lente	Excelente	Excelente	No se formó	Buena	No se formó	Mala		
Exactitud de fabricación	O	⊙	⊙	O	⊙	⊙	⊙	⊙	No se formó	O	No se formó	X		
* Ejemplo comparativo														

Los detalles de *1 a *8 en la Tabla 1 son como sigue.

- *1: 1,4-Bis(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metilbenceno
- *2: 3-Etil[3-(fenoxi)metil]oxetano
- *3: Hexafluoroantimoniato de triililsulfonio (UVI-6974: fabricado por Union Carbide Corp.)
- 5 *4: Partículas elastómeras con un diámetro medio de partícula de 200 nm producidas por polimerización en emulsión (núcleo: copolímero estireno/butadieno parcialmente reticulado, envoltura: metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo)
- *5: Partículas elastómeras con un diámetro medio de partícula de 50 nm producidas por polimerización en emulsión (núcleo: copolímero estireno/butadieno parcialmente reticulado, envoltura: metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo)
- 10 *6: 3,4-Epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexanocarbo-xilato (UVR-6110: fabricado por Union Carbide Corp.)
- *7: Adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo)
- *8: Glicerol modificado con óxido de propileno (Sunnix GP-400: fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.)

15 Cada composición de resina fotocurable preparada en los Ejemplos 1-8 y Ejemplos Comparativos 1-4 se evaluó de acuerdo con el método siguiente.

Curabilidad

20 La composición de resina fotocurable se irradió selectivamente utilizando un aparato de fotofabricación "Solid Creator JSC-2000" (fabricado por SONY Corp.) equipado con un láser iónico de Ar como fuente de luz (longitud de onda: 351 nm, 365 nm) con un diámetro de traza láser de 200 μm y una potencia de láser de 100 mW en la superficie de irradiación (superficie del líquido) mientras se cambiaba la velocidad de escaneo desde 100 a 1000 mm/segundo para medir un valor mínimo de energía para el cual se cura la composición de resina. Los criterios de evaluación eran como sigue. Cuando el valor mínimo de energía era menor que 20 mJ/cm^2 , la curabilidad se determinó como "excelente"; cuando aquél era desde 20 a menor que 30 mJ/cm^2 , la curabilidad se determinó como "buena"; y cuando aquél era 30 mJ/cm^2 o mayor o cuando no se produjeron productos curados, la curabilidad se determinó como "mala".

25

MÓDULO DE ELASTICIDAD

(1) Preparación de la muestra de ensayo:

30 La composición se aplicó a una placa de vidrio utilizando un aplacador para formar una película con un grosor de 200 μm . La superficie de la película se irradió con luz UV a una dosis de 0,5 J/cm^2 utilizando un aparato de curado con transportador equipado con una lámpara de haluro metálico para preparar una película de resina semicurada. La película de resina semicurada se desprendió de la placa de vidrio y se colocó sobre un papel de desprendimiento. El lado de la película de resina semicurada opuesto al lado previamente irradiado se irradió luego con luz UV a una dosis de 0,5 J/cm^2 para formar una película de resina curada.

35 La película de resina curada así preparada se dejó en reposo en las condiciones siguientes para preparar muestras de ensayo ① y ②.

Muestra de ensayo ①: Se dejó en reposo en un termo-higrostató a una temperatura de 23°C y una humedad relativa de 50% durante 24 horas.

Muestra de ensayo ②: Se dejó en reposo en un termo-higrostató a una temperatura de 23°C y una humedad relativa de 50% durante 30 días.

(2) Medida:

40 Se midió el módulo de elasticidad de cada una de la muestra de ensayo ① (para medida del valor inicial) y la muestra de ensayo ② (para medida del cambio con el tiempo) a una velocidad de tracción de 1 mm/min y con una distancia de marca de banco de 25 mm en un termo-higrostató a una temperatura de 23°C y humedad relativa de 50%.

Resistencia al plegado

45 Se utilizó como muestra de ensayo una película de resina curada preparada en las mismas condiciones que la muestra de ensayo ① para la medida del módulo de elasticidad. El ensayo de resistencia al plegado se llevó a cabo plegando repetidamente la muestra de ensayo con una frecuencia de 60 veces/s mientras se aplicaba una carga de 1 kgf utilizando un aparato de ensayos de resistencia al plegado MIT para medir el número de plegados hasta que se rompió la muestra de ensayo. Una muestra de ensayo que se rompía en la parte plegada después de 30 o más plegados se evaluó como "O", una muestra de ensayo que se rompía después de 40 o más plegados se evaluó como "⊙", una muestra de ensayo que se rompía después de menos de 25 plegados se evaluó como "X", y una muestra de ensayo que se rompía después de 26-29 plegados se evaluó como "Δ".

50

MAGNITUD DE ALABEO DEL OBJETO TRIDIMENSIONAL

(1) Preparación de la Muestra de Ensayo:

La composición de resina fotocurable se irradió selectivamente con un haz láser que tenía una potencia de láser de 100 mW en la superficie de irradiación (superficie del líquido) y una velocidad de escaneo a la cual la profundidad de curado de cada composición es 0,3 mm utilizando el aparato de fotofabricación arriba indicado (JSC-2000) para formar una capa de resina curada (grosor: 0,20 mm). Este paso se repitió para formar un modelo de medida (denominado en lo sucesivo "modelo de alabeo") que se muestra en Fig. 1 (1). El modelo de alabeo se retiró luego del aparato de fotofabricación. La composición de resina que se adhería a la superficie del modelo de alabeo se eliminó por frotamiento y una composición de resina en exceso se retiró del modelo por lavado con un disolvente terpénico.

(2) Medida:

Una pata 11 de un modelo de alabeo 10 se fijó a un soporte horizontal 20 como se muestra en Fig. 1 (2). La distancia entre el soporte horizontal 20 y el extremo inferior de la pata 12 (magnitud de levantamiento) se evaluó como la magnitud de alabeo (valor inicial). Las composiciones se evaluaron como "excelente", "buena" o "mala" según el orden de magnitud del alabeo.

Exactitud de fabricación

La exactitud de fabricación de los objetos tridimensionales se evaluó tomando las dimensiones de los objetos tridimensionales formados a partir de cada resina líquida.

(1) Formación del objeto tridimensional:

Se formó una muestra de ensayo en forma de "H" en las mismas condiciones que en el apartado anterior "Magnitud de alabeo del objeto tridimensional". Los objetos tridimensionales se acondicionaron dejándolos en reposo en un termo-higrostat a una temperatura de 23°C y una humedad relativa de 50% durante 24 horas.

(2) Medida de la exactitud dimensional del objeto tridimensional:

Las dimensiones A, B, y C que se muestran en Fig. 2 de los objetos tridimensionales se tomaron utilizando un calibre graduado en 0,01 mm. Las diferencias de dimensiones entre A y B y entre C y B se determinaron de acuerdo con las fórmulas (I) y (II) siguientes:

Diferencia de dimensiones entre A y B = (A-B) (I)

Diferencia de dimensiones entre C y B = (C-B) (II)

La exactitud dimensional del objeto tridimensional se evaluó como sigue:

- Ambos valores absolutos de las diferencias de dimensiones entre A y B y entre C y B eran menores que 0,1 mm: "⊙"
- Uno de los valores absolutos de las diferencias de dimensiones entre A y B y entre C y B era menor que 0,1 mm y el otro era 0,1 mm o mayor, pero menor que 0,2 mm: "○"
- Ambos valores absolutos de las diferencias de dimensiones entre A y B y entre C y B eran 0,1 mm o mayores pero menores que 0,2 mm: "Δ"
- Uno de los valores absolutos de las diferencias de dimensiones entre A y B y entre C y B era 0,2 mm o mayor, o no se formaba ningún objeto tridimensional: "X"

Como se deduce claramente de la Tabla 1, los productos curados de las composiciones de acuerdo con los Ejemplos 1-8 eran excelentes en curabilidad y exactitud de fabricación y exhibían un gran módulo de elasticidad, una pequeña magnitud de alabeo, y, en particular, una resistencia al plegado excelente.

Por el contrario, la composición del Ejemplo Comparativo 1 en la cual no se utilizó el compuesto epoxi (B) exhibía curabilidad deficiente. Aunque la composición no se curaba en las mismas condiciones de curado de los ejemplos, la composición se curó exigiendo tiempo para medir el módulo de elasticidad y la resistencia al plegado. En cuanto a la magnitud de alabeo y exactitud de fabricación del objeto tridimensional, se hizo referencia a la composición como "no se formó" dado que la composición no se curó en las mismas condiciones que en el Ejemplo. Un producto curado de la composición del Ejemplo Comparativo 2 en la cual las partículas elastómeras (D) no se utilizaron exhibía una resistencia al plegado inferior. La composición del Ejemplo Comparativo 3 en el cual el compuesto de oxetano (A) no se utilizó exhibía una curabilidad deficiente. Aunque la composición no se curaba en las mismas condiciones de curado que los ejemplos, la composición se curó requiriendo tiempo para medir el módulo de elasticidad y la resistencia al plegado. En cuanto a la magnitud de alabeo y exactitud de fabricación del objeto tridimensional, se hizo referencia a la composición como "no se formó" dado que la composición no se curó en las mismas condiciones que en el Ejemplo. La composición del Ejemplo Comparativo 4 en la cual se utilizó una cantidad en exceso del monómero etilénicamente insaturado (F) exhibía curabilidad superior, pero el objeto tridimensional exhibía una magnitud elevada de alabeo y exactitud de fabricación inferior.

La composición de resina fotocurable de la presente invención comprende partículas elastómeras y exhibe fotocurabilidad excelente. El producto curado de la composición exhibía un alto módulo de elasticidad, cuya disminución al cabo de 30 días se encontraba en un nivel aceptable, y exactitud de fabricación superior, y el objeto tridimensional

del producto curado exhibía una pequeña magnitud de alabeo. En particular, el producto curado de la composición de resina fotocurable de la presente invención exhibía una resistencia al plegado notablemente superior en comparación con las resinas fotocurables convencionales. Por consiguiente, la composición de resina fotocurable puede utilizarse adecuadamente para fabricación de objetos tridimensionales tales como prototipos para partes de máquinas.

5

La Fig. 1 es un diagrama que ilustra un modelo y un método para medir una magnitud de alabeo de productos curados formados a partir de composiciones fotocurables de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

Fig. 2 es una vista esquemática de un modelo para medir la exactitud de fabricación (exactitud tridimensional) de productos curados formados a partir de composiciones fotocurables de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

10

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina fotocurable para fotofabricación de objetos tridimensionales, que comprende
 - un compuesto oxetánico (A), en la que el contenido del componente (A) en la composición de resina es 10-60% en peso,
 - 5 un compuesto epoxídico (B), en la que el contenido del componente (B) en la composición de resina es 20-70% en peso,
 - un generador de fotoácido (C), en la que el contenido del componente (A) en la composición de resina es 0,2-6% en peso,
 - 10 partículas elastoméricas (D), en la que el contenido del componente (D) en la composición de resina es 1-35% en peso,
 - un compuesto poliólico (E), en la que el contenido del componente (E) en la composición de resina es 0-25% en peso,
 - un monómero etilénicamente insaturado (F), en la que el contenido del componente (F) en la composición de resina es 3-35% en peso, y
 - 15 un iniciador de la fotopolimerización radicalica (G), en la que el contenido del componente (G) en la composición de resina es 0,1-8% en peso,

en la que las partículas elastoméricas (D) son partículas de núcleo-corteza que tienen un diámetro promedio de partículas de 10-700 nm, y en las que el núcleo está revestido con un polímero de metacrilato de metilo o un copolímero de metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo, y en la que las partículas (D) son partículas elastoméricas que

 - 20 tienen un núcleo de polibutadieno, poliisopreno, copolímero de estireno/butadieno, copolímero de estireno/isopreno, copolímero de butadieno/(met)acrilato, copolímero de bloques de estireno/butadieno, o copolímero de bloques de estireno/isopreno, parcialmente reticulado.
2. Composición de resina fotocurable según la reivindicación 1, en la que el compuesto oxetánico (A) contiene dos anillos de oxetano.
 - 25 3. Composición de resina fotocurable según la reivindicación 1, en la que el compuesto epoxídico (B) contiene un grupo epoxiciclohexilo o un grupo glicidilo.
 4. Composición de resina fotocurable según la reivindicación 1, en la que el generador de fotoácido es una sal de onio aromática.
 5. Composición de resina fotocurable según la reivindicación 1, en la que el poliol (E) contiene de 2 a 6 grupos hidroxilo.
 - 30 6. Uso de la composición de resina fotocurable como se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la fotofabricación de objetos tridimensionales.
 7. Un objeto tridimensional obtenible mediante fotofabricación de la composición de resina fotocurable como se define en las reivindicaciones 1-5.
 - 35 8. Uso del objeto tridimensional como se define en la reivindicación 7, para prototipos para partes mecánicas.

Explicación de los Símbolos:

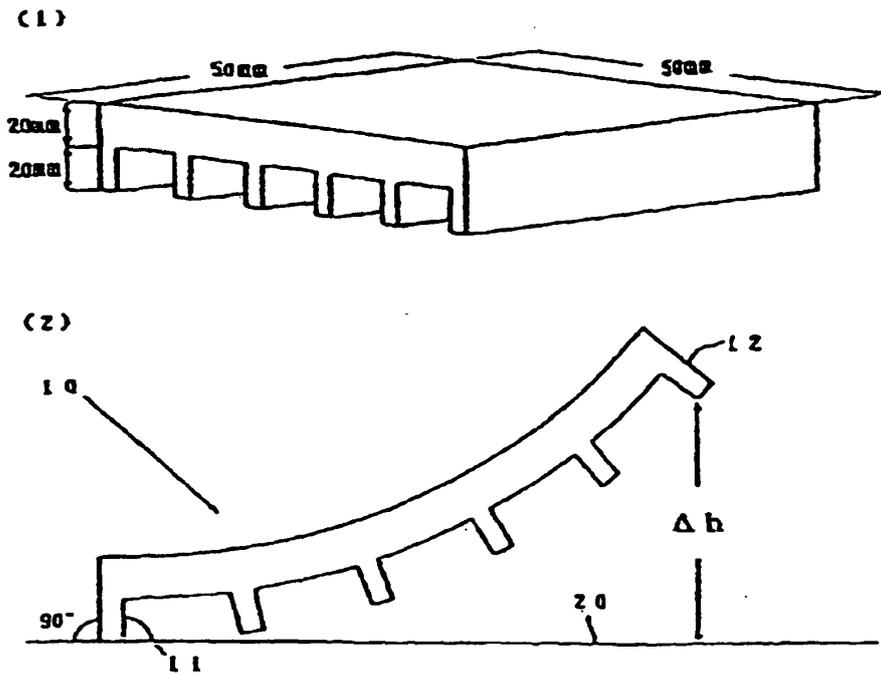
10: Modelo de alabeo

11, 12: Pata

20: Soporte horizontal

Dibujo

[Fig. 1]



[Fig 2]

