(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 363 510**

(51) Int. Cl.:
B29C 67/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **05107699 .0**
(96) Fecha de presentación : **12.02.2002**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1604808**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.2005**

(54) Título: **Impresión tridimensional estructurada.**

(30) Prioridad: **15.02.2001 GB 0103754**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI: **08.08.2011**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **08.08.2011**

(73) Titular/es: **HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS (Switzerland) GmbH**
Klybeckstrasse 200
4057 Basel, CH

(72) Inventor/es: **Patel, Ranjana C.;**
Peace, Richard J.;
Zhao, Yong;
Powell, Jeremy y
Rhodes, Michael

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 363 510 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Impresión tridimensional estructurada

La presente invención se refiere a la impresión tridimensional estructurada, más específicamente a un método para formar objetos en 3-D mediante técnicas de impresión por chorro utilizando modelos de ordenador.

El proceso implicado en la fabricación de artículos o piezas está viéndose sometido a una considerable racionalización de los flujos de trabajo, posibilitada por la llegada de una informática de escritorio de alta velocidad con una elevada capacidad de procesamiento, un software de CAD versátil, capaz de crear y representar objetos en 3-D y una transmisión de alta velocidad de archivos digitales creados para su distribución global. Dentro de este escenario de desarrollo, es de creciente importancia tener la capacidad de traducir los archivos digitales tridimensionales creados en objetos manejables que representan o “verifican” los archivos digitales. Este es particularmente el caso cuando los objetos creados tienen realmente la funcionalidad de los objetos que se han de fabricar en última instancia.

Hace varios años se diseñaron sistemas de “prototipado rápido” para proporcionar una capacidad de este tipo. En particular, la estereolitografía se ha revelado como una técnica capaz de crear objetos en 3-D de alta precisión utilizando el curado digital en capas de fotopolímeros. Esta técnica se ha desarrollado significativamente como una tecnología pionera para producir objetos tridimensionales utilizando lásers UV y mezclas de resinas fotopolimerizables y fotosensibles líquidas a partir de archivos CAD, pero el equipo es actualmente costoso y requiere de usuarios expertos.

Un ejemplo de esto se puede encontrar en el documento US-A-4.575.330. En este caso, se toma una representación digital de un objeto en 3-D y se convierte en una sucesión de láminas digitales. Sobre una plataforma se forma una capa delgada de un polímero líquido curable, fotosensible a UV, y ésta se cura en el dibujo deseado utilizando una fuente de láser UV dirigida a las posiciones apropiadas en la capa líquida de acuerdo con la representación digital de la lámina respectiva. Esto se repite luego. Un problema con ese sistema es que está restringido en los materiales disponibles y no permite fácilmente variaciones en la composición del objeto.

Otra técnica existente, que es en cierto modo similar, es la sinterización por láser de capas en polvo sucesivas, tal como se muestra en el documento US 4.863.538. Ejemplos de otro sistema pueden encontrarse en los documentos US-A-5.204.055 y US-A-5.340.656. Estos documentos describen la aplicación de un líquido a capas de polvos sucesivas con el fin de unir las capas de polvos en el dibujo requerido. En el documento US-A-5.807.437, el líquido se aplica eficazmente utilizando boquillas de chorro de tinta que permiten una desviación variable de las gotitas de líquido. Un inconveniente de esos sistemas es que el objeto producido puede ser delicado y propenso a ser dañado.

Un desarrollo más reciente es el sistema de fusión en caliente descrito en el documento US-A-5.855.836. En este caso, una formulación sólida se calienta hasta que se funde y se rocía formando un dibujo deseado sobre un sustrato. Después se enfría y solidifica, y la secuencia se repite para constituir un objeto en 3-D. La formulación incluye un componente reactivo que finalmente es activado para curar el objeto. En este caso, de nuevo una desventaja es que los materiales disponibles son extremadamente limitados.

El documento WO00/26036 describe un método para formar un objeto en 3-D al formar capas sucesivas de emplasto y aplicar un líquido acuoso a la capa de emplasto para provocar que fragüe. Cada uno de los documentos WO01/34371 y WO01/78969 describe un método para formar un objeto en 3-D al formar capas sucesivas de polvo y aplicar mediante chorro un líquido sobre cada una de las capas de polvo sucesivas, lo cual determina que el polvo se combine en la forma deseada del objeto.

El documento WO98/09798 describe un objeto en 3-D, obtenido mediante una mezcla de partículas y un aglutinante de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un objeto en 3-D que no adolezca de los inconvenientes de los sistemas de la técnica anterior. Más específicamente, la invención pretende proporcionar un objeto que sea

robusto y que pueda tener micro-propiedades y macro-propiedades variables. Es un objeto adicional proporcionar objetos exentos de huecos.
De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona un artículo tridimensional estructurado en capas en sección transversal secuenciales de acuerdo con la reivindicación 1.

El artículo se puede obtener mediante un procedimiento para formar un artículo tridimensional estructurado en capas en sección transversal secuenciales de acuerdo con un modelo del artículo, comprendiendo el procedimiento las etapas de: definir una capa de material en polvo; aplicar un reactivo líquido a la capa en polvo en un dibujo que corresponde a la capa en sección transversal respectiva del modelo; y repetir estas etapas para formar capas sucesivas; y en que el polvo incluye un primer componente reactivo seleccionado de polímeros, oligómeros o monómeros orgánicos u organometálicos, o una mezcla de componentes reactivos de este tipo, y el líquido incluye un diluyente reactivo que reduce la viscosidad y un segundo componente activo, comprendiendo el segundo componente activo una resina curable, siendo el segundo componente activo capaz de reaccionar con el primer componente reactivo para formar un nuevo compuesto químico.

Así, los dos componentes reactivos reaccionan al contactar para formar una lámina sólida con el dibujo requerido, y esto se repite para formar un artículo sólido.

Preferiblemente, el modelo es un modelo digital. Preferiblemente, el segundo componente activo actúa como un catalizador para facilitar la reticulación del primer componente reactivo.

Preferiblemente, el polvo consiste esencialmente en el primer componente reactivo.

La reacción puede tener lugar en forma de una expansión y unión mediante pegado de las partículas de polvo y después una reacción química real con el fluido.

Se ha encontrado que el sistema puede permitir que el artículo formado sea relativamente robusto, ya que el polvo reactivo y el líquido reaccionan químicamente para formar un nuevo componente químico. También se pueden formar enlaces químicos entre capas y, de esta manera, puede no existir dependencia alguna sobre la unión mecánica basada en los sistemas de la técnica anterior. Los artículos producidos están exentos de huecos y exentos de vestigios de polvo dentro de la estructura. Efectivamente, el procedimiento da lugar a una disolución del polvo por parte del líquido, dando una resina viscosa que luego cura. Esto se ha de contrastar con sistemas en los que el líquido sirve meramente para unir las partículas de polvo entre sí sin ninguna interacción química.

El polvo sufre una rápida disolución al contacto con el líquido. Esto produce una resina viscosa y prácticamente inmóvil que conservará su forma hasta que se complete el curado. Esto se puede conseguir particularmente cuando el líquido es pulverizado en forma de chorro a temperaturas elevadas, según se menciona más abajo.

El efecto del diluyente es doble. Primeramente, la disminución de la viscosidad permite que el líquido sea pulverizado en forma de chorro desde boquillas de agujero más pequeño sin necesidad de elevar la temperatura, consiguiendo con ello una resolución superior. En segundo lugar, mejora la penetración del líquido en el cuerpo del polvo, consiguiendo con ello una distribución más homogénea de los reaccionantes, al tiempo que permitiendo también una rápida agregación del polvo que mejora la resolución y que permite adicionalmente que el líquido reactivo presente en el líquido en forma de chorro reaccione firmemente con la superficie y el interior del polvo.

Las capas de polvo pueden ser todas de la misma formulación, pero se pueden utilizar materiales diferentes para capas diferentes, o incluso en la misma capa. También se pueden utilizar líquidos diferentes, ya sea en lugares diferentes en la misma capa o en capas diferentes. De manera conveniente, el líquido se aplica utilizando una disposición ordenada lineal de boquillas que son hechas pasar sobre la capa de polvo. De esta forma, se pueden suministrar diferentes líquidos a diferentes boquillas y/o diferentes líquidos se pueden aplicar en pasos secuenciales respectivos, ya sea sobre la misma capa de polvo o sobre capas sucesivas.

La estructura a modo de capas del objeto tridimensional puede ser, así, tal que diferentes líquidos pueden ser pulverizados en forma de chorro/pulverizados a modo de imagen durante la construcción de cada una de las capas o en diferentes capas enteras o multicapas, proporcionando así diferentes propiedades de resistencia mecánica y flexibilidad.

El procedimiento puede incluir una etapa adicional de irradiar el artículo. El artículo puede ser irradiado píxel por píxel, línea por línea o capa por capa, y/o después de haber sido formadas varias capas y/o de haber sido formadas la totalidad de las capas. Preferiblemente, se emplea la radiación electromagnética. Fuentes adecuadas incluyen luz UV, radiación de microondas, luz visible, haces de láser y otras fuentes similares.

El sistema de boquillas empleado es preferiblemente equivalente o idéntico al utilizado en los sistemas de chorro de tinta, preferiblemente sistemas de chorro de tinta piezo. Preferiblemente, el tamaño de los orificios de la boquilla está en el intervalo de 10 a 100 µm y/o el tamaño de las gotitas aplicadas está en el intervalo de 5 a 100 µm, a pesar de que los orificios de las boquillas pueden ser menores que 1 µm, incluso tan pequeños como unos pocos nanómetros, permitiendo así aplicar gotitas de tamaño correspondiente. Preferiblemente, el procedimiento incluye la etapa de variar el número de gotas por píxel y/o variar el líquido aplicado por píxel, por línea aplicada y/o por capa, con el fin de conseguir propiedades variables en el artículo. Otro chorro o pulverización siguiente puede cubrir la misma zona previamente abordada.

Al combinar las composiciones con una tecnología de cabezal de impresión piezo programable, es posible variar las micro-propiedades del material del objeto formado para lograr una resistencia mecánica, textura y macro-propiedades variables, requeridas en los objetos en 3-D funcionales reales. Dado que el direccionamiento (nº de píxeles en los ejes X, Y en pantalla gráfica) de los píxeles con cabezales de impresión piezo puede ser tan elevado como puntos de 20 micras, la resolución resultante puede coincidir con la resolución alcanzable al utilizar sistemas de dirección por láser. Este direccionamiento será incluso mayor con el uso de la tecnología Nanojet que suministra volúmenes de líquido de picolitros o menores.

Objetos muy precisos pueden fabricarse con un gran detalle. Fluidos/componentes diferentes pueden ser dispensados a modo de píxeles, a modo de líneas y a modo de capas y dentro de estos esquemas de dirección, siendo posible una diferenciación adicional a través de un agrupamiento en los píxeles, líneas y capas de una manera aleatoria o configurada, para proporcionar una incluso mayor variación de la propiedad material desde flexible, elástica y conformable a rígida y tenaz. Además de las propiedades materiales diferenciales (mecánica y textura), se puede disponer de una interpretación certera y precisa del color en el objeto formado al disponer de polvo reactivo coloreable o decoloreable o al incorporar colorantes en los líquidos de dispensación. Además, las capas pueden ser de espesores diferentes, y cada una de las capas puede por sí misma formarse con una topografía preestablecida al variar su espesor a lo largo de su extensión. La topografía entre capas y dentro de las capas puede estar diseñada, alcanzándose así efectos ópticos o mecánicos. Los diseños (ópticos, eléctricos o electro-ópticos integrales) pueden ser planos (es decir, dentro de una capa) o puede ser un circuito revelado tridimensionalmente dentro de la estructura laminar.

Típicamente, la capa formada puede ser de hasta 300 µm de espesor, a pesar de que, más habitualmente, puede ser de hasta 200 µm. Pueden conseguirse capas delgadas de hasta 80 µm o 50 µm y, posiblemente, incluso capas más delgadas de 30 µm o 1 µm.

Sin embargo, con el fin de conseguir estas capacidades con el uso de las disposiciones ordenadas de chorros de boquillas adyacentes, es deseable en primer término disponer de líquidos de baja viscosidad (menores que 40 cps, siendo preferidos 2-30 cps a temperaturas ambiente), que pueden ser pulverizados en forma de chorro a una frecuencia de disparo del chorro elevada, preferiblemente a una frecuencia de 5 a 20 KHz en línea y, preferiblemente, a una frecuencia individual de los chorros de 60-100 KHz).

Por lo tanto, se ha encontrado, sorprendentemente, que los diluyentes presentes en el líquido de pulverización en forma de chorro, que actúan para reducir la viscosidad de mezclas polimerizables normales de más de 40 cps a por debajo de 15 cps (un intervalo de viscosidades más útiles), sirven para cumplir el doble propósito de reducir la viscosidad para la pulverización en forma de chorro y permitir una reticulación inter e intra-polvos con la resina polimerizable pulverizada en forma de chorro también presente en el líquido. El diluyente propiamente dicho puede unir entre sí partículas de polvo adecuadas (es decir, polvos termoendurecibles o termoplásticos) proporcionando revestimientos u objetos en 3-D con las propiedades del polímero/material compuesto a granel que constituye el polvo. Este efecto de adherencia implica probablemente fenómenos de humectación, expansión y disolución parcial, de manera que las partículas de polvo se fusionan uniformemente sin la presencia de huecos formadores de fracturas.

Sin embargo, lo más sorprendentemente es que el diluyente permite también que los líquidos polimerizantes/reticulables presentes en el fluido líquido de dispensación se humedezcan y penetren en el polvo, probablemente a través de acciones de expansión/disolución parcial del polímero. Así, una polimerización/reticulación puede tener lugar en la superficie del polvo y dentro del mismo, así como dentro del líquido pulverizado en forma de chorro que reside entre las partículas de polvo.

Además, cuando se utilizan polvos que tienen una química complementaria a los componentes polimerizantes/reticulantes en el líquido pulverizado en forma de chorro, se puede efectuar una micro/nano-mezcladura efectiva y una reacción, proporcionando materiales compuestos de mayor resistencia mecánica, sin huecos que pueden ser fuentes iniciadores del fallo por fractura.

Se ha encontrado que ahora hay disponibles sistemas de suministro que permiten posibilidades de pulverización en forma de chorro a mayor temperatura. Utilizando esta capacidad, se pueden lograr determinadas ventajas reológicas. Se pueden utilizar temperaturas del líquido de pulverización en forma de chorro de hasta y superiores a 100ºC, por ejemplo temperaturas de 65ºC a 75ºC. A una temperatura de aproximadamente 70ºC, la pulverización en forma de chorro suministra el líquido a lo que es efectivamente un polvo aislante y, de esta manera, se puede conseguir un ingreso más rápido y una reacción más rápida.

El polvo puede contener una carga orgánica o inorgánica con grupos reactivos sobre su superficie, p. ej. cargas tratadas con epoxi-silano tal como sílice, un pigmento, nanopartículas, un colorante y/o un tensioactivo.

El polvo puede ser un polvo termoendurecible, p. ej., polvos epoxi procedentes de Vantico Ltd, tal como el disponible bajo la denominación PT8267, que es un polvo derivado de poli-epoxi PT 810 y poliéster. El polvo puede incluir una carga tratada adecuadamente con una reactividad sobre la superficie, p. ej. cargas tratadas con epoxi-silano tales como sílice. El polvo también puede comprender partículas orgánicas o inorgánicas acriladas, epoxidadas, aminadas, hidroxiladas, presentes como tales o en forma de material compuesto con un polímero.

Ejemplos de polvos adecuados son ácido poliacrílico, poli(acrilonitrilo-co-butadieno), poli(alilamina), resinas poliacrílicas con grupos acrilato funcionales, polibutadieno, butadieno funcionalizado con epoxi, poli((met)acrilato de glicidilo), poliTHF, dioles policaprolactona, HEMA, HEA, polímeros de anhídrido maleico, p. ej. estireno-anhídrido maleico, polivinilbutirales, poli(alcohol vinílico), poli(4-vinilfenol), copolímeros/mezclas de estos compuestos, y cualesquiera de estos compuestos rematados en el extremo con restos epoxi, vinil-éter, acrilato/metacrilato, hidroxi, amino o vinilo, según sea apropiado.

Partículas inorgánicas u orgánicas pueden ser rodeadas/tratadas reactivamente mediante compuestos monómeros, oligómeros o polímeros que tienen una funcionalidad reactiva adicional, que pueden participar en reacciones con la resina reticulable pulverizada en forma de chorro. Preferiblemente, por lo tanto, el diluyente en el líquido tiene grupos reactivos capaces de expandir y/o disolver el polvo.

Los líquidos curables/polimerizantes/reticulables pueden implicar compuestos que pueden sufrir reacciones de condensación, disparadas mediante reacciones de termoendurecimiento tales como epoxi/amina o diisocianato/diol/amina, etc., o mediante sistemas catiónicos disparados electromagnéticamente tales como epoxi más fotoiniciadores catiónicos (sulfonio, iodonio o ferrocenio), sales o sistemas curados en los radicales tales como acrilatos, acrilatos de uretano, epoxi-acrilatos, más fotoiniciadores en los radicales, benzofenona, Irgacure 184, boratos de alquilo, sales de iodonio. En el primer caso, los reaccionantes pueden ser incluidos por separado en el líquido y el polvo (p. ej. epoxi en el líquido y amina en el polvo) o viceversa, de modo que tras la pulverización en forma de chorro, los dos componentes reaccionan para formar el producto de condensación. En este último caso, igualmente, los fotoiniciadores pueden estar presentes en el líquido pulverizado en forma de chorro, o en el polvo, por separado o junto con la composición de resina curable. Si se encuentran junto con la resina curable, entonces el diluyente puede permitir velocidades de reacción mucho más rápidas a obtener tras la aplicación del líquido pulverizado en forma de chorro que contiene el diluyente y la irradiación electromagnética de disparo de la reacción. La radiación electromagnética se puede administrar a modo de imagen en sincronización con la activación del chorro de líquido, píxel, línea o irradiación a modo de capa completa global.
Los líquidos pueden ser composiciones basadas en epoxi, acrílicas, isocianato, epoxi-acrilatos, amino, hidroxi. En el caso de reacciones de reticulación activadas electromagnéticamente, el líquido puede contener compuestos

sensibles electromagnéticos, de modo que tras la pulverización en forma de chorro, el líquido, el componente fotoiniciador fotomagnéticamente activo, libera al activador reticulante, p. ej. un radical o ácido o base.

Ejemplos de líquidos adecuados son uno o más de epoxi cicloalifáticos, opcionalmente con restos diol/triol/poliol, glicidil-epoxi, polibutadieno epoxidado, amina alifática/aromática, metacrilato, acrilato, estireno/estireno sustituido, acrilonitrilo, vinil-éter, alquenos, p. ej. isopreno, oxetano, ácidos o ésteres orgánicos, haluros de ácidos orgánicos, epóxidos de propenil-éter, siloxano-epoxi u oxetanos, alil-nopol-éter-epóxido y alcoholes epoxi cicloalifáticos. Todos estos pueden ser monofuncionales o multifuncionales.

Los líquidos pueden contener partículas coloidales o nanopartículas de materiales cerámicos, micropartículas orgánicas, metales y aleaciones. La viscosidad del líquido puede ser de 2 a más de 500 cps a la temperatura ambiente y puede tener luego una viscosidad mucho menor a temperaturas operativas superiores. Preferiblemente, la viscosidad de la composición de resina es baja, p. ej. de 2 a 20-30 cps, a la temperatura ambiente, con el fin de que sea compatible con los actuales sistemas de chorro piezo en disposición ordenada. Se ha encontrado que los diluyentes reactivos no sólo permiten lograr la baja viscosidad, sino que también, sorprendentemente, ayudan al curado íntimo entre el líquido reticulante y el polvo reactivo. Este efecto proporciona materiales compuestos mucho más tenaces.

El líquido curará en presencia del polvo, pero no se basará en el polvo a curar. Esto puede ser ventajoso en las zonas en las que el líquido no entre en contacto con el polvo o con una cantidad sustancial de polvo, p. ej. en los huecos entre partículas, particularmente si el rociado de polvo ha sido deficiente en los lugares. Así, cualquier irregularidad en el rociado del polvo se supera utilizando un líquido reactivo que cura por sí mismo para formar una masa, rellenando cualesquiera huecos. Un ejemplo sería un fluido epoxi o acrilato curable por UV que incorpora un iniciador.

El líquido pulverizado en forma de chorro puede ser pulverizado en forma de chorro o micro-rociado sobre el polvo. Dos o más líquidos pueden ser pulverizados en forma de chorro o rociados simultáneamente a partir de cabezales de impresión de pulverización en forma de chorro o de rociado adyacentes, de modo que los líquidos se reúnen en el aire o en/ en torno a la superficie del polvo reactivo. Este proceso es particularmente útil para pulverizar en forma de chorro/rociar mezclas de resinas adhesivas de dos componentes tradicionales que han de ser mantenidas por separado hasta su uso.

La composición de resina líquida puede contener pigmentos o colorantes para producir partes coloreadas o selectivamente coloreadas.

Preferiblemente, el diluyente está presente en el intervalo de 30 a 60% en volumen, más preferiblemente hasta 30 a 40. Preferiblemente, el componente reactivo representa el 30 a 80% del polvo, más preferiblemente el 50 a 70%. Preferiblemente, el espesor de las capas de polvo se encuentra en el intervalo de 200 a 0,1 μm, más preferiblemente de 150 a 0,5 μm. Se aprecia que estas son propiedades a escala variable, dependiendo del tamaño del polvo, número de sitios reactivos, p. ej. índice hidroxi o amino, y características de expansión del polvo tras la adición de la resina fluida diluyente/curable.

Existen varias formas en las que se pueden constituir las capas de polvo. Por ejemplo, se puede suministrar material en polvo a un recinto y el artículo se forma sobre una plataforma dentro del recinto. A medida que se forma cada una de las capas sucesivas, la plataforma se hace descender al recinto y, de esta forma, un suministro reciente de polvo se dispone sobre la capa previa. Luego, el polvo se puede igualar hasta el espesor requerido, p. ej. mediante una cuchilla. De esta manera, el artículo es sustentado por el polvo mientras que está siendo formado.

Después de la construcción tridimensional, se retira el polvo en exceso y, preferiblemente, la pieza se post-cura adicionalmente, ya sea térmicamente o utilizando irradiación electromagnética (p. ej. UV, visible, infrarrojo, microondas, etc.).

El procedimiento por sí mismo se presta muy convenientemente para la producción de artículos a partir de una representación digital mantenida por un ordenador, y es particularmente adecuado para uso con sistemas CAD (siglas inglesas de diseño asistido por ordenador). Así, se puede diseñar un artículo utilizando un software CAD, la

información digital se puede convertir en una serie de láminas en forma digital y la representación digital de las láminas se puede utilizar para controlar el suministro del líquido secuencialmente sobre capas sucesivas del polvo, con el fin de reproducir el artículo en 3 dimensiones. Las técnicas se pueden utilizar para un prototipado rápido e incluso para una fabricación rápida a pequeña escala.

El objeto producido se puede utilizar como una pieza técnicamente funcional, real, o se puede utilizar para proporcionar una prueba de los expedientes CAD antes de la producción real. La técnica es también adecuada para el uso de producción en línea en forma de encapsulantes estratificados en el campo electrónico y para la formación de ópticas micro-impresas. La técnica también puede ser útil para formar películas estructuradas multicapas con efectos ópticos polarizantes o guía-ondas.

Se apreciará que, al utilizar las técnicas descritas, es posible constituir artículos tridimensionales en forma de bloques o artículos estratificados con formas complejas. Al variar las características a través de las capas, incluidos el espesor de la capa, a medida que se forman, opcionalmente a micro-escala, es posible infundir al menos una funcionalidad en el artículo acabado. Esta funcionalidad puede adoptar muchas formas, ejemplos de las cuales incluyen circuitos electrónicos y componentes ópticos. En el caso de circuitos electrónicos, las técnicas de la invención ofrecen un método para producir circuitos complicados de tamaño microscópico. Circuitos preconformados se pueden embutir en las capas. En el caso de componentes ópticos, la invención permite variar las propiedades ópticas de un componente capa por capa y a través de cada capa, y cada una de las capas puede ser de un espesor variable, permitiendo con ello la producción de películas multicapas ópticas complejas.

También es posible constituir el componente sobre un sustrato que luego se conserva como parte del artículo acabado final. Un sustrato de este tipo puede ser una lámina de vidrio o de plástico que podría, por ejemplo, formar parte de un componente óptico.

La invención se puede llevar a cabo en la práctica en diversos modos y ahora se describirán algunas realizaciones a modo de ilustración en los siguientes Ejemplos.

EJEMPLO 1

Pulverización en forma de chorro de disolvente sobre polvo termoplástico (polivinilbutiral). Se eligió Butvar de calidad B-76, obtenido de Solutia Inc., debido a su conocida capacidad de reticularse con o reaccionar a través de los grupos hidroxi y acetal presentes en el polímero.

Una capa (200 µm de espesor) de polivinilbutiral B-76 (tamizada hasta partículas de un tamaño de 100 µm), obtenida de Solutia, se roció sobre un portaobjetos de microscopio. El portaobjetos se colocó sobre una mesa X, Y, alojada en un equipo Jetlab de MicroFab Technologies Ltd, Texas, EE.UU. Acetona se pulverizó en forma de chorro sobre el polvo utilizando un solo cabezal de impresión piezo de pulverización en forma de chorro de 50 micras procedente de MicroFab. Por cada punto se dispersaron 1000 gotas. Después de eliminar por sacudimiento el polvo no tratado, permanecía fijado al portaobjetos un agregado de 650 µm de diámetro.

Se escribió una línea de los 1000 puntos en una línea a través de toda la longitud del portaobjetos. Otras 4 líneas fueron escritas de modo similar, separadas 500 µm.

Después de eliminar por sacudimiento el polvo, se obtuvo un panel de partículas Butvar agregadas, de aproximadamente 5 mm de anchura. El agregado se calentó a 70ºC durante 15 min para una proporcionar un panel translúcido de polímero, con una Tg de 56ºC.

El calentamiento adicional a 100ºC durante una hora proporcionó un panel de polímero con una Tg de 73ºC, indicando que había tenido lugar un cierto grado de reticulación.

EJEMPLO 2

Pulverización en forma de chorro de una resina XD4719 curable por UV (Vantico Ltd) diluida hasta el 50% en MEC sobre polvo de polivinilbutiral

XD4719 no diluida, que tenía una viscosidad a la temperatura ambiente de 230 mPa.s, no se pulverizaba en forma de chorro a la temperatura ambiente y se pulverizaba en forma de chorro de modo inestable a 50ºC, temperatura a la cual la viscosidad es 55 mPa.s. Sin embargo, se obtuvo una pulverización en forma de chorro repetible con una

dilución al 50% con metil-etil-cetona (MEC).

Una capa (200 µm) de polivinilbutiral B-76 se roció sobre el portaobjetos del microscopio.

El portaobjetos se colocó y registró en una mesa X, Y de un equipo Jetlab, producido por MicroFab. XD4719, diluida al 50% con MEC (viscosidad 15 cp aprox. a la temperatura ambiente) se pulverizó en forma de chorro sobre el polvo como sigue:

Una rejilla de celdillas de 2,5 mm por 2,5 mm, que cubre una zona de 25 mm por 25 mm, se escribió sobre el polvo utilizando 50 gotas de un tamaño de gotita de 50 µm por punto, con una separación entre puntos de 100 µm. La muestra se irradió mediante UV con UV de alta intensidad.

Tras tratamiento con iso-propanol, las zonas no tratadas eran transparentes y se expandían con el disolvente, mientras que las zonas pulverizadas en forma de chorro eran opacas y no se expandían, demostrando que la resina pulverizada en forma de chorro se había polimerizado alrededor del polvo, protegiéndolo de los efectos del disolvente.

Las mediciones de la viscosidad se realizaron en mPa.s utilizando un aparato Brookfield HBTDCP, CP40, a 50 rpm.

EJEMPLO 3
Pulverización en forma de chorro secuencial sobre tres capas de polvo

Se repitió tres veces el proceso del Ejemplo 2, rociando cada vez una capa de polvo reciente de 200 micras sobre la capa previamente pulverizada en forma de chorro e irradiada por UV.

Así:
Etapa 1: una capa de 200 µm de Butvar B-76 se pulverizó en forma de chorro con la XD4719 diluida al 50% en MEC, en una rejilla de 5 mm por 25 mm, con un tamaño de celdilla de la rejilla de 2,5 mm por 2,5 mm. Esto se curó por UV.

Etapa 2: al igual que para la Etapa 1, pero con una nueva capa rociada sobre la primera capa representada en imágenes. Ésta se curó por UV.

Etapa 3: al igual que para la Etapa 2, pero con una nueva capa rociada sobre la segunda capa representada en imágenes. Ésta se curó por UV.

Así, se trataron un total de 3 capas. El polvo no tratado en exceso en las tres capas se eliminó mediante sacudimiento para revelar una rejilla tridimensional formada, de 670 µm de altura. Tras calentamiento a 80ºC durante 5 minutos, se obtuvo una rejilla tridimensional tenaz.

EJEMPLO 4
Se repitió el proceso del Ejemplo 3, utilizando de nuevo polvo Butvar B-76, pero esta vez con un fluido de chorro constituido por la resina Oxetane UVR 6000 curable catiónica, sensibilizada con un fotoiniciador de sulfonio UVI 6974, ambos de Union Carbide, pulverizados en forma de chorro utilizando un sistema de cabezal de impresión piezo Siemens de 9 boquillas. Esta mezcla de oxetano tenía una baja viscosidad (22 mPa.s/temperatura ambiente) y, por lo tanto, se puede pulverizar en forma de chorro directamente a la temperatura ambiente.

Se piensa que los grupos hidroxi en el polvo Butvar B-76 reaccionan con el anillo de oxetano tras catálisis ácida, especialmente al ser calentados adicionalmente. En un plato plano se constituyó una capa de polvo B-76 (200 micras). Un fluido constituido por 95% en peso de UVR 6000 y 5% en peso de UVI 6974 se pulverizó en forma de chorro sobre el polvo utilizando un cabezal de impresión de 9 boquillas Siemens.

El polvo tratado se asoció rápidamente tras ser pulverizado en forma de chorro con el fluido. Inmediatamente después, la capa se irradió hasta anegación con UV y se calentó. El polvo en exceso se eliminó mediante sacudimiento, revelando un panel curado de material compuesto de polvo/oxetane, resistente a la rotura cuando se

estiraba manualmente.

EJEMPLO 5
Proceso de ensayo general para establecer el incremento en la resistencia mecánica cuando la resina XD4719 curable por UV se mezcla con polvos.

Un molde en forma de hueso de perro de 6 cm x 1 cm y 3 mm de profundidad se llenó introduciendo el polvo candidato. Se pesó la cantidad de polvo y se mezcló con una cantidad en peso equivalente de composiciones fotomonómeras XD4719, de VANTICO LTD.

La suspensión de polvo y fotomonómeros se volvió a colocar en el molde y se curó en 3 pasos dispuesto en una banda continua en movimiento, velocidad de marcha 10 m/min, bajo una fuente de luz UV (Fusion Systems F450, 120 W/cm).

El hueso de perro curado se analizó en cuanto a la resistencia a la flexión y alargamiento a la rotura. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Como se observa claramente, el material compuesto de la resina XD con el polvo Butvar reactivo tiene una resistencia mecánica incrementada, al tiempo que conserva un alargamiento a la rotura muy bueno.

EJEMPLO 6
Proceso de ensayo general para establecer el incremento en la resistencia mecánica conseguida cuando un fluido constituido por un fluido reactivo (p. ej. resina XD 4719 curable por UV) se mezcla con un diluyente que ayuda a la humectación y a la reacción entre el polvo y el fluido curable.

El Ejemplo 6 es el mismo que el Ejemplo 5, pero con 20% en peso de XD4719 reemplazado por metil-etil-cetona (MEC).

Como se observa claramente en la Tabla 1, existe un mayor incremento en la resistencia mecánica después del curado por UV y calor del material compuesto de Butvar-XD4719 cuando se prepara utilizando el diluyente.

Tabla 1: Resultados de los Ejemplos 5 y 6

Polvo	Ejemplo 5 XD 4719		Ejemplo 6 XD 4719+ MEC al 20%	
	Resistencia a la tracción MPa	Alargamiento a la rotura %	Resistencia a la tracción MPa	Alargamiento a la rotura %
1) Mezcla curada por UV				
Ninguno (sólo XD 4719)	1,53	57,7		
Butvar B-76*	1,62	65,8	0,74	74,5
PT8267*	2,12	44,9		
Mowital B30T*	3,91	88,9	0,55	44,8
2) Curado por UV y calentado				
Ninguno (sólo XD 4719)	3,17	92,4		
Butvar B-76**	6,73	63,8	9,70	48,3
PT8267**	11,8	3,1		
Mowital B30T**	5,63	3,4	6,89	21,0

* Invención que muestra una resistencia mecánica incrementada al añadir polvo a la resina XD 4719 y curado por UV

** Invención que muestra una resistencia mecánica mucho mayor al curado por UV y por calor

Resistencia mecánica significativamente mucho mayor con el Ejemplo 6 que tiene el diluyente MEC en XD 4719

Butvar B-76 de Solutia Inc.

Mowital B30T de Clariant AG
PT8267 de Resin Group, Vantico AG

EJEMPLOS 7 a 20

En estos Ejemplos, las formulaciones en polvo A a H y las formulaciones líquidas A a G se recogen como sigue a continuación.

Formulaciones en polvo
Expresadas como porcentaje en masa

	A	B	C	D	E	F	G	H
Mowital B30H					50			
Mowital B30HH					50	100		
Mowital B60T		100						
Mowital B60H				100				
Mowital B70H	100		50					
Spheriglass			50				100	
Poliamida Duraform								100

Formulaciones líquidas
Expresadas como porcentaje en masa

	A	B	C	D	E	F
Uvacure 1500	50	30	20			
TMPO	45	45				
UV16974	5	5	2			
SR399		20				
SR454			30	47	20	55
SR306			30	30	25	
SR238			14		30	27
Ir184			4			
DVE-3				10		
Ebecryl 1039				8		14
Ebecryl 8402					20	
Ir1800				5	4	4

Los materiales adicionales utilizados son como se recogen a continuación.

Material	Suministrador	Descripción
SR399	Cray Valley	Acrilato pentafuncional
SR454	Cray Valley	Triacrilato de trimetilolpropano etoxilado
SR306	Cray Valley	Diacrilato de tripropilenglicol
SR238	Cray Valley	Diacrilato de 1,6-hexanodiol
DVE-3	BASF	Trietilenglicol-divinil-éter
Ebecryl 8402	UCB	Resina de acrilato de uretano alifática
Top 90	Perstorp	Oxetano etoxilado
Mowital B30H	Clariant	Polivinilbutiral
Mowital B30HH	Clariant	Polivinilbutiral
Mowital B45H	Clariant	Polivinilbutiral
Mowital B60T	Clariant	Polivinilbutiral
Mowital B70H	Clariant	Polivinilbutiral
Spheriglass 2503 CP03	Potters-Ballotini	Esferas de vidrio revestidas con aminosilano
Poliamida Duraform	DTM	Poliamida

En estos Ejemplos, se construyeron probetas de ensayo mecánicas utilizando el siguiente proceso.

Etapa 1. Una capa del polvo apropiado (500 µm) se roció sobre una placa metálica que se colocó sobre una plataforma X-Y, alojada en un equipo Jetlab de MicroFab Technologies Ltd, Texas, EE.UU.

Etapa 2. La resina apropiada se pulverizó en forma de chorro sobre el polvo utilizando un cabezal de chorro único de 50 µm de MicroFab calentado hasta 70ºC, en un diseño que consistía en líneas separadas lateralmente 250 µm, a una densidad de la gotita dada más abajo. Después, el diseño se curó mediante exposición a luz UV (4 W, 2 min).

Etapa 3. Una capa adicional de polvo (300 µm) se roció sobre la capa previa y se repitió la Etapa 2.

Etapa 4. Se repitió 3 veces la Etapa 3. El artículo se retiró del polvo libre y se post-curó de acuerdo con el programa especificado en la Tabla 2 que figura a continuación.

Tabla 2 – Ejemplos 7 a 20

Ejemplo	Polvo	Líquido	Densidad de impre-sión (gotas por mm)	Resistencia a la tracción (MPa)	Módulo de elasticidad a la tracción (MPa)	Módulo de alargamiento (%)	Tg (ºC)	Notas
7[b]	A	A	250	13,5	395	5,0	68,9†	Opaco/ pulverulento
8[b]	A	A	300	30,0	751	7,2	78,2†	Vítreo/ oscuro
9	F	A	300	Inadecuado para el ensayo				Capas continuas no formadas
10[b]	B	A	300	38,8	861	7,7		Transparente
11[a]	B	A	300	47,5	1194	7,6	50‡	Transparente
12[a]	B	B	300	23,3	606	5,7		Transparente
13[a]	C	A	300	28,5	1168	3,7		Transparente
14[a]	D	C	300	28,7	672	6,0		Transparente
15[a]	E	D	300	27,3	1600	3,6		Transparente
16[a]	E	E	300	12,2	300	21,9		Transparente

17[a]	F	F	300	26,3	670	7,4	55‡	Transparente

Ejemplos Comparativos

18[a]	G	A	300	6,9	2574	0,25		Opaco
19	H	A	300	Demasiado débil para el ensayo				Opaco

[a] 2 h de curado UV creciente
[b] 2 h de curado UV creciente, 120º C durante 2 h
† medido mediante DSC
‡ medido mediante DMA (G")

La comparación entre los Ejemplos 8 y 13 y el Ejemplo Comparativo 18 demuestra la importancia del mecanismo de ingreso. En el Ejemplo Comparativo 18, el polvo consiste únicamente en vidrio – no se puede producir ingreso ni disolución alguna del polvo, dando como resultado probetas muy débiles con bajas resistencias a la tracción y alargamiento a la rotura. Los Ejemplos 8 y 13 utilizan el mismo líquido, pero la presencia del Mowital B60T en el polvo, que disolverá parcialmente el líquido, en el que ingresará y con el que reaccionará, proporciona resistencias a la tracción mucho mayores. El Ejemplo Comparativo 19, en el que el polvo consiste en una poliamida, que es insoluble en el líquido, proporciona partes muy débiles debido a la carencia de solubilidad/ingreso, y también debido al hecho de que la radiación UV es absorbida por la naturaleza opaca de las muestras.

Para que este mecanismo demuestre ser eficaz, se requiere líquido suficiente. Los Ejemplos 7 y 8 difieren únicamente en la cantidad de líquido proporcionado por elemento en volumen de polvo. Un incremento moderado en el volumen de líquido proporcionado (incremento del 20% del Ejemplo 7 al Ejemplo 8) da como resultado un gran incremento en la resistencia a la tracción.

Resultan probetas deficientes con ausencia de resolución si la disolución del polvo por parte del líquido es demasiado grande. El Ejemplo 9 difiere del Ejemplo 8 en el peso molecular y la funcionalidad del polvo de polivinilbutiral. Una disolución mayor del polvo de bajo peso molecular en el Ejemplo 9 resulta en que el líquido que disuelve el polvo produce bolas sobre la superficie del lecho de polvo en lugar de una capa de impresión continua. Así, se requiere un sistema en el que un cierto ingreso y disolución del polvo se produzca únicamente en la medida en que la mezcla resultante es relativamente inmóvil.

Resistencias a la tracción y módulos de elasticidad a la tracción tienden a ser mayores para aquellos fluidos que contienen componentes (epoxi, oxetano, vinil-éter) que reaccionarán con los grupos funcionales en los polvos.

EJEMPLO 20

En este Ejemplo, se aplicaron múltiples fluidos en forma de chorro a un polvo común para dar un único artículo con regiones distintas de diferentes propiedades mecánicas. Se adoptó el siguiente proceso.

Formulación fluida (expresada como % en masa)

	A	G
Uvacure 1500	50	25
TMPO	45	45
TOP 90		25
UVI16974	5	5

Etapa 1 Una capa de Mowital B60T (500 µm) se roció sobre una placa metálica, la cual se dispuso sobre una plataforma X-Y, alojada en un equipo Jetlab de MicroFab Technologies Ltd, Texas, EE.UU.

Etapa 2. La resina A se pulverizó en forma de chorro sobre el polvo utilizando un cabezal de chorro único de 50 µm MicroFab calentado a 70ºC, en un diseño que consistía en líneas separadas lateralmente en 250 µm, a una densidad de la gotita de 300 gotas/mm. El diseño, que consistía en dos cuadrados (de lados 20 mm, separados 10 mm) se curó después mediante exposición a la luz UV (4 W, 2 min).

Etapa 3. Una capa adicional de polvo (300 µm) se roció sobre la capa previa, y se repitió la Etapa 2.

Etapa 4. Una capa adicional de polvo (300 µm) se roció sobre la capa previa, y se repitió la Etapa 2 sin el curado por UV.

Etapa 5. La resina G se pulverizó en forma de chorro sobre el polvo utilizando el mismo cabezal de impresión, se calentó hasta 70ºC, en un diseño que consistía en líneas separadas lateralmente en 250 µm, a una densidad de la gotita de 300 gotas/mm. El diseño, que consistía en dos rectángulos (anchura 5 mm, longitud 18 mm, que puentean los dos cuadrados previamente impresos) se curó después mediante exposición a la luz UV (4 W, 2 min).

Etapa 6. Una capa adicional de polvo (300 µm) se roció sobre la capa previa, y se repitió la Etapa 5.

Etapa 7. Se repitió la Etapa 6.

Etapa 8. La pieza se retiró del polvo suelto.

Las zonas producidas a partir del fluido A eran rígidas, mientras que las zonas producidas a partir de fluido G eran muy flexibles, produciendo una articulación eficaz. La aplicación de múltiples fluidos a una sola capa de polvo (como ocurre en la capa 4) proporciona una buena unión entre zonas hechas a partir de diferentes fluidos.

REIVINDICACIONES

1.- Un artículo tridimensional estructurado en capas en sección transversal secuenciales de acuerdo con un modelo del artículo, obtenido mediante un procedimiento que comprende las etapas de: definir una capa de material en polvo; aplicar un reactivo líquido a la capa de polvo en un diseño que corresponde a la capa en sección transversal respectiva del modelo, y repetir estas etapas para formar capas sucesivas, caracterizado porque el polvo incluye un primer componente reactivo seleccionado de polímeros, oligómeros o monómeros orgánicos u organometálicos, o una mezcla de componentes reactivos de este tipo, y el líquido incluye un segundo componente activo, comprendiendo el segundo componente activo una resina curable y siendo capaz de reaccionar con el primer componente reactivo, artículo que exhibe una resistencia a la tracción entre 12,2 MPa y 47,5 MPa y está exento de huecos, habiendo curado el reactivo líquido también en los huecos entre las partículas de polvo.