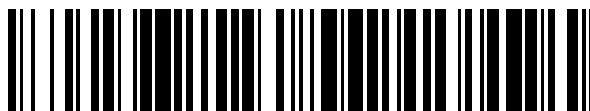


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 823**

51 Int. Cl.:
B29C 67/00 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05729543 .8**
96 Fecha de presentación: **21.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1727663**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

54 Título: **COMPOSICIONES FOTOCURABLES.**

30 Prioridad:
22.03.2004 EP 04251653

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2012

73 Titular/es:
**HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS
(SWITZERLAND) GMBH
KLYBECKSTRASSE 200
4057 BASEL, CH**

72 Inventor/es:
**PATEL, Ranjana C;
RHODES, Michael y
ZHAO, Yong**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 374 823 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

Composiciones fotocurables

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones fotocurables y a procedimientos para producir artículos tridimensionales usando técnicas de prototipado rápido. Los artículos tridimensionales producidos a partir de las composiciones fotocurables de la presente invención muestran propiedades de comportamiento elevado globales.

Antecedentes de la invención

10 Los artículos tridimensionales producidos a partir de CAD usando técnicas de prototipado rápido por capas (por ejemplo estereolitografía) han estado disponibles desde hace varios años. Las propiedades mecánicas últimas y otras propiedades [por ejemplo acabado de la superficie, etc.] de tales artículos derivan de los materiales y del sistema de estratificación de CAD que se esté usando.

15 Por ejemplo, los sistemas de estereolitografía, por ejemplo como se describen en el documento US 4575330, utilizan mezclas fotopolímeras complejas dirigidas por láseres de UV para producir los artículos tridimensionales. Las mezclas de polímeros usadas en tales máquinas han evolucionado desde los sistemas acrílicos iniciales [por ejemplo, documento US 6043323], adecuados para modelar conceptos, hasta híbridos epoxi-acrílicos [por ejemplo, documentos US 5476748, 6136497, 6136497, 6100007, 6413496, 6099787, 6350403, 5437964, 5510226, 5494618, 5705116], que han dado como resultado mejores propiedades [por ejemplo, menor contracción, mayor módulo de flexión, mejor alargamiento en la ruptura, mayores propiedades de tracción, y mayores propiedades de resistencia a impactos], requiriendo habitualmente sin embargo compromisos en una propiedad o en otra. El comportamiento mejorado de los híbridos epoxi-acrílicos ha sido útil no obstante para modelar ciertas propiedades técnicas.

20

25 Existen sistemas alternativos que producen sistemas tridimensionales estratificados: la sinterización por láser que usa polvos termoplásticos, los sistemas de extrusión, que usan pastas extruibles, la impresión por chorro, directamente o sobre polvos usando fluidos, etc. Todos estos sistemas de materiales-máquinas tienen limitaciones en un área u otra, que limitan la utilidad directa del artículo tridimensional formado finalmente. Todos estos sistemas también tienen limitaciones de velocidad de acceso a los artículos tridimensionales formados: especialmente de aquellos que usan procedimientos de exposición de barrido por láser.

Existe una necesidad continuada de lograr, a mayores velocidades que las que han sido posibles hasta ahora, artículos tridimensionales de grado técnico directamente útiles.

30 La disponibilidad de tales artículos promete abrir el mercado, desde las tiendas de tipo oficina de servicios hasta departamentos de diseño de ingeniería "propios en la empresa", y desde el prototipado rápido hasta la fabricación rápida de volumen corto a medio.

Además de estos atributos, también son muy deseadas las propiedades de curado, que son equivalentes o mejores que las de los polímeros termoplásticos, usados en artículos producidos convencionalmente [por ejemplo, vía moldes de inyección usando polipropileno, ABS, policarbonatos, PEEK, etc., por nombrar unos pocos].

35 Adicionalmente, existe una necesidad creciente de materiales y procedimientos de prototipado rápido que produzcan artículos tridimensionales, que sean estables con el tiempo. En el pasado, los artículos producidos mediante prototipado rápido eran inicialmente tan frágiles que el incremento de la fragilidad asociada con el envejecimiento pasaba desapercibido. A menudo, el problema de la fragilidad nunca se afrontó debido a que los artículos se usaron sólo en aplicaciones a corto plazo.

40 La presente invención se refiere a composiciones fotocurables que se pueden usar para producir artículos tridimensionales, en un marco de tiempo más amplio, y que tienen propiedades superiores y estables a las que hasta ahora han sido posibles.

45 Actualmente, la producción de artículos tridimensionales mediante irradiación selectiva de áreas selectas de capas sucesivas de una composición fotocurable usa un láser como la fuente de radiación, puesto que proporciona una buena velocidad de curado. Otras fuentes de radiación, que producen radiación no coherente, no pueden lograr las mismas velocidades de curado que la radiación con láser, y requieren el uso de composiciones que curan mucho más rápidamente para proporcionar una suficiente resistencia en verde para permitir que el artículo se automantenga mientras se construye y antes de un curado final de inundación con UV tras la retirada del baño en el que se construye. Sin embargo, los polímeros de curado rápido tienden a ser frágiles y a contraerse sustancialmente con el curado, degradando de ese modo la exactitud del modelo, y haciendo que partes del modelo se encrespen.

50

Algunas técnicas anteriores que se refieren a composiciones de tipo tioleno son:

El Ejemplo 1 del documento DE 4440819A1 describe una composición que contiene 76,1 g de acrilato de

norborneno y 19,9 g de politiol, que se cura bajo láseres de He/Cd. El producto curado tiene un nivel elevado de contracción: 14,4%. Los productos curados obtenidos de las composiciones que contienen cantidades aproximadamente equivalentes en peso de acrilato de norborneno y de politiol tienen una menor contracción.

5 El documento US 4230740 describe composiciones que contienen un componente poliénico y un tiol, típicamente junto con un diluyente reactivo y un disolvente, composiciones las cuales se aplican a un sustrato y se exponen a radiación, por ejemplo luz ultravioleta, hasta la reticulación, para proporcionar revestimientos que no amarillean sobre sustratos. Esto dista de construir artículos tridimensionales mediante el procedimiento de moldeo óptico.

10 El documento EP0492953 A1 describe un método de estereolitografía para construir un artículo tridimensional usando una formulación de resina curable que comprende compuestos que tienen una pluralidad de grupos norbornénicos, compuestos que comprenden una pluralidad de grupos tiólicos e iniciadores de radicales. Típicamente se usan relaciones similares [por ejemplo 0,7:1 a 13:1] del compuesto norbornílico y del compuesto tiólico. No se sugiere la producción de artículos tridimensionales mediante técnicas que no sean de láser. Los compuestos norbornénicos son olorosos, y recomienda su combinación con un compuesto tiólico oloroso. Además, los compuestos norbornénicos tienen una baja disponibilidad comercial.

15 El documento US4230740 describe composiciones tiolénicas que contienen cianurato de alilo y compuestos tiólicos, típicamente en relaciones en peso similares. Habitualmente, para acabar la reacción de curado, se describe el calentamiento durante 15 minutos a 450°F.

El documento EP-A-1275668 describe una composición para moldeo óptico, adaptada para producir artículos tridimensionales usando radiación de curado no coherente, y que comprende, en porcentaje en peso:

20 (a) al menos dos componentes curables:

el primer componente está presente en una cantidad al menos 80% en peso, basado en el peso total de los componentes curables en la composición, siendo el primer componente fotocurable; y

25 el segundo componente está presente en una cantidad de al menos 5% y no más de 15% en peso de los componentes curables totales en la composición, basado en el peso total de los componentes curables en la composición, siendo el segundo componente un compuesto que tiene al menos un grupo tiol (-SH) terminal.

(b) 0,01 a 10% de un iniciador de radicales.

Algunos sistemas no de láser de la técnica anterior son:

30 El documento WO 00/21735 describe un procedimiento sin láser, pero no describe que tal procedimiento debería producir propiedades mecánicas mucho mejores de la resina.

El documento US6500375 describe un procedimiento de moldeo tridimensional que implica moduladores de luz espaciales que regulan la irradiación electromagnética que cae sobre una resina. No hay ninguna mención a que el medio de exposición sin láser puede conducir a propiedades mejoradas.

Otra posibilidad es aquella descrita en los documentos EP1250997A1 y EP1253002A1.

35 Otra posibilidad es como se describe en los documentos US 20040036200 A1, US 20040207123 A1, WO 03041875, WO 03/099947 A1, y referencias allí, que usan la aplicación mediante chorro de fluidos curables mediante UV, que entonces se curan mediante alguna irradiación sin láser.

40 Otra posibilidad es el uso en la impresión directa, por ejemplo el documento US 6259962 y patentes relacionadas. Este abanico de técnica describe generalmente el método de la máquina/equipo, pero no se refiere al efecto del sistema sobre las propiedades finales obtenibles a partir de tales máquinas.

Los polímeros se pueden clasificar de forma general como

termoplásticos: vuelven a tomar la forma del estado original después de aplicar calor. Una vez y otra vez

termoendurecidos: se endurecen después de calor. Sólo se endurecen una vez. No pueden volver a tomar la forma.

45 Termoplásticos

cristalinos: polímeros dispuestos en un orden regular

amorfos: polímeros dispuestos aleatoriamente, como una bobina.

Termoendurecidos

Monómeros de bajo peso molecular que se reticular y polimerizan en una red de polímeros

Elastómeros

Pueden ser termoplásticos o termoendurecidos

5 Elastómeros termoendurecidos: cauchos naturales y sintéticos

Elastómeros termoplásticos: plásticos que imitan al caucho (EPDM, TPO, TPE)

La producción de radiación de láser requiere un equipo costoso, y es deseable encontrar formas alternativas para curar composiciones fotocurables. Se necesitan nuevas composiciones fotocurables para procedimientos que implican irradiación actínica no coherente.

10 Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento y composiciones fotocurables que, juntos, producen propiedades de amplio espectro en artículos tridimensionales que se forman usando técnicas de capas de CAD que implican irradiación no de láser. Preferiblemente, las propiedades resultantes coinciden con las de los polímeros termoplásticos convencionales.

15 La presente invención proporciona un procedimiento de moldeo óptico por capas según la reivindicación 1. Usa una fuente no coherente de radiación, y en el que la composición fotocurable comprende al menos dos componentes curables:

20 iii) al menos 80%, preferiblemente al menos 85% en peso de los componentes curables totales en la composición es un primer componente que es fotocurable, y que es tal que, cuando se cura en presencia de un iniciador del fotocurado mediante exposición a radiación UV que tiene una energía de 30 mJ/cm^2 , al menos 90% en peso del componente se cura en 100 milisegundos; y

iv) al menos 5%, y como máximo 15%, en peso de los componentes curables totales en la composición es un segundo componente que es un compuesto que tiene al menos un grupo tiol (-SH) terminal.

25 La composición de la reivindicación 8 tiene una velocidad elevada de curado, y de este modo se puede usar en relación con fuentes de radiación no coherentes, lo que al mismo tiempo proporciona un artículo con buenas propiedades físicas.

Preferiblemente, el mencionado al menos 90% del primer componente se cura en 50 milisegundos, cuando el primer componente se cura en presencia de un iniciador del fotocurado mediante exposición a radiación UV que tiene energía de 20 mJ/cm^2 (más preferiblemente 10 mJ/cm^2).

30 Preferiblemente, al menos 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88 o 89% en peso de la composición curable total está formado por el primer componente. Preferiblemente, al menos 90% en peso de la composición curable total está formado por el primer componente. Más preferiblemente, al menos 91, 92, 93, 94 ó 95% en peso de la composición curable total está formado por el primer componente.

35 Preferiblemente, al menos 5, 6, 7, 8, 9 ó 10% en peso de los componentes curables totales en la composición está formado por el segundo componente.

El primer componente comprende opcionalmente uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en:

(a) un acrilato, por ejemplo acrilato monofuncional, bifuncional y de funcionalidad de orden superior, o una mezcla de los mismos, comprendiendo el acrilato preferiblemente al menos un acrilato que tiene una funcionalidad de 2 o más,

40 (b) un sistema de proliferación de bases de aminas que comprende un fotoiniciador de amina, un amplificador de bases y un material aniómicamente curable, por ejemplo un epoxi o un acrilato o un anhídrido de glicidilo que tiene una funcionalidad de al menos 2, o

45 (c) un sistema amplificado de ácido, que comprende al menos un material fotocurable catiónicamente, por ejemplo un epoxi (por ejemplo un epoxi cicloalifático o un epoxi glicidílico), un iniciador del fotocurado catiónico, por ejemplo sales de triarilsulfonio SbF_6 , y un amplificador de ácido, por ejemplo un compuesto tosilado, y

(d) una cadena de polímero, por ejemplo un poliéster, poliéter, policarbonato, polibutadieno, poliuretano, polialcano, o polisiloxano, que tiene 2 o más grupos de fotoiniciación funcionales que, al exponerlos a la

radiación, pueden formar grupos reactivos que reaccionan con componentes curables en la composición para incorporar la mencionada cadena de polímero en la composición curada, siendo preferiblemente la cadena de polímero una cadena flexible y/o endurecedora.

5 Los sistemas de fotopolímeros que se basan en la liberación fotoquímica de una especie básica son a menudo de baja fotosensibilidad. Los sistemas de proliferación de bases permiten mejorar la fotosensibilidad, y por tanto la velocidad de curado de los sistemas de fotopolímeros, usando reacciones catalizadas por bases.

Un amplificador de base es una molécula que se descompone fácilmente mediante catálisis básica para liberar una base, a menudo una amina, que conduce a la descomposición autocatalítica. El proceso se denomina proliferación de bases. También existen sistemas amplificados de ácidos, para las reacciones catalizadas por ácidos.

10 El segundo componente comprende opcionalmente uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en:

(a) un metacrilato, por ejemplo metacrilato monofuncional, bifuncional o con una funcionalidad de orden superior, o una mezcla de los mismos, y que comprende preferiblemente al menos un metacrilato con una funcionalidad de al menos 2,

15 (b) un compuesto que tiene al menos un grupo -SH, -NH u -OH terminal, por ejemplo un polisulfuro líquido oligomérico, un monómero de mercaptano, o un alcano reactivo que posee al menos un grupo terminal amina, hidroxilo o tío, y

(c) un isocianato, opcionalmente mezclado con un poliol latente, por ejemplo derivado de un epoxi, o una poliamina, por ejemplo derivada de una amina bloqueada, por ejemplo una amina alifática derivada de un carbamato, o un híbrido que posee un grupo isocianato y un grupo uretano, o

20 (d) un epoxi, por ejemplo un epoxi cicloalifático o un epoxi glicidílico, opcionalmente con un amplificador de ácidos, y

(e) un oxetano o un furano.

El primer componente (el componente de curado rápido) puede comprender uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en:

25 (ii) un sistema de proliferación de bases de aminas que comprende un iniciador fotoamínico y un amplificador de fotopolibases con un material aniónicamente fotocurable, por ejemplo un anhídrido que tiene una funcionalidad de al menos 2, o

30 (iii) un sistema amplificado de ácidos que comprende al menos un material catiónicamente fotocurable, por ejemplo un epoxi (por ejemplo un epoxi cicloalifático), un iniciador del fotocurado catiónico, por ejemplo sales de triarilfonio SbF_6 , y un amplificador de ácidos, por ejemplo un compuesto tosilado, y

35 (iv) una cadena de polímero, por ejemplo un poliéster, poliéter, policarbonato, polibutadieno, poliuretano, polialcano, o polisiloxano, que tiene 2 o más grupos de fotoiniciación funcionales que, al exponerlos a radiación, pueden formar grupos reactivos que reaccionan con componentes curables en la composición para incorporar la mencionada cadena de polímero en la composición curada, siendo preferiblemente la cadena de polímero una cadena flexible y/o endurecedora.

El segundo componente (componente que reacciona lentamente) puede comprender uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en:

40 (v) un metacrilato, por ejemplo un metacrilato monofuncional, bifuncional o con una funcionalidad de orden superior, o una mezcla de los mismos, y que comprende preferiblemente al menos un metacrilato con una funcionalidad de al menos 2,

(vi) un compuesto que tiene al menos un grupo -NH u -OH terminal, por ejemplo un polisulfuro líquido oligomérico, un monómero de mercaptano, o un alcano reactivo que posee al menos un grupo terminal amina, hidroxilo o tío, y

(vii)

45 (i) un isocianato, mezclado opcionalmente con un poliol latente, por ejemplo derivado de un epoxi, o una poliamina, por ejemplo derivada de una amina bloqueada, por ejemplo una amina alifática derivada de un carbamato, o

ii) un híbrido que posee un grupo isocianato y un grupo uretano,

iii) un epoxi, por ejemplo un epoxi cicloalifático o un epoxi glicidílico, opcionalmente con un

amplificador de ácidos, y

iv) un oxetano, un furano o un compuesto orto-espiro.

5 El segundo componente puede comprender un politiol que tiene dos o más grupos tioles por molécula, por ejemplo un politiol obtenido mediante esterificación de un poliol con un ácido alfa- o beta-mercaptocarboxílico (tal como ácido tioglicólico, o ácido β-mercaptopropiónico), o tetramercaptoacetato de pentaeritritol o tetraquis-β-mercaptopropionato de pentaeritritol (PETMP).

10 Preferiblemente, en el procedimiento según la invención, la composición fotocurable también contiene uno o más flexibilizantes o endurecedores, (por ejemplo, (i) compuestos que contienen hidroxilo, (por ejemplo un poliéster, poliéter, policarbonato o un poliuretano), o (ii) una contraparte tiólica o amínica de las versiones hidroxílicas), o un compuesto de caucho/elastomérico reactivo, (por ejemplo, un polibutadieno que tiene grupos funcionales epoxi, acrililo, amino, hidroxilo, tiol, o amino, o un polisiloxano lineal o cíclico que tiene grupos funcionales epoxi, acrililo, hidroxilo, tiol, o amino).

15 El uso de una fuente no coherente de radiación para iniciar el curado en las diversas capas tiene la ventaja, con respecto al uso de un láser productor de radiación coherente, de que toda la capa de resina se puede curar simultáneamente en lugar de escanear la superficie de la capa, como ocurre con un láser. Un ejemplo de equipo que se puede usar para obtener artículos tridimensionales usando fuente de radiación no coherente se describe en el documento WO 00/21735. Además, el láser produce calentamiento local de la composición, lo que produce una reacción no uniforme de los fotoiniciadores, y también tiende a eliminar la superficie de resina. La exposición no coherente no incurre en tales problemas.

20 El primer componente tiene una velocidad elevada de curado, de manera que al menos 90% en peso del primer componente se cura en 100 milisegundos (preferiblemente en 50 milisegundos), cuando el primer componente se cura en presencia de un iniciador del fotocurado mediante exposición a una radiación UV que tiene una energía de 30 mJ/cm² (más preferiblemente 10 mJ/cm²).

25 Preferiblemente, la composición fotocurable también contiene 1 a 10% en peso de uno o más flexibilizantes o endurecedores, por ejemplo (por ejemplo (a)(d) compuestos que contienen hidroxilo, (por ejemplo un poliéster, poliéter, policarbonato o un poliuretano), o (b)(e) una contraparte tiólica o amínica de las versiones hidroxílicas), o un caucho/compuesto elastomérico reactivo, (por ejemplo un polibutadieno que tiene grupos funcionales epoxi, acrililo, amino, hidroxilo, tiol, o amino, o un polisiloxano lineal o cíclico que tiene grupos funcionales epoxi, acrililo, hidroxilo, tiol, o amino).

30 Preferiblemente, la composición fotocurable también contiene uno o más flexibilizantes o endurecedores (por ejemplo (f) compuestos que contienen hidroxilo, (por ejemplo un poliéster, poliéter, policarbonato o un poliuretano), o (g) una contraparte tiólica o amínica de las versiones hidroxílicas), o un caucho/compuesto elastomérico reactivo, (por ejemplo un polibutadieno que tiene grupos funcionales epoxi, acrililo, amino, hidroxilo, tiol, o amino, o un endurecedor de núcleo-corteza con una superficie reactiva o compatible, o un polisiloxano lineal o cíclico que tiene grupos funcionales epoxi, acrililo, hidroxilo, tiol, o amino).

35 Preferiblemente, el primer componente es un acrilato, y el segundo componente es un compuesto que contiene tiol. Cuando el primer componente incluye un doble enlace carbono-carbono, por ejemplo se prefiere un acrilato, y la relación de dobles enlaces a grupos tío en la composición está en el intervalo de 10:1 a 2:1, por ejemplo 9:1 a 4:1, por ejemplo 8:1 a 5:1.

40 En un aspecto, las composiciones curables preferidas son aquellas que curan o se polimerizan con elevada sensibilidad, especialmente usando irradiación no coherente, y tienen bajas propiedades de contracción después de curarlas en el sistema de CAD sin láser de menos de 3%, lo más preferible alrededor de 0%. Con estas calidades de baja contracción preferidas, adicionalmente las composiciones después de curarlas en sistemas de CAD sin láser tienen el siguiente espectro de propiedades:

Propiedad	Propiedades de Curado Preferidas
Tg, °C	Mayor que 50°C, preferiblemente 100°C, más preferiblemente 120°C
Resistencia a la tracción, MPa	Mayor que 40, preferiblemente 50, más preferiblemente 70
Módulo de tracción, MPa	Mayor que 2000, preferiblemente 2500 a 3000
Alargamiento en la ruptura, %	5 a 20
Esfuerzo en la flexión, MPa	Mayor que 50

Propiedad	Propiedades de Curado Preferidas
Módulo de flexión, MPa	Mayor que 1500, preferiblemente 2000, más preferiblemente 2500
Resistencia a la fractura, impacto de Izod, J/m	Mayor que 30, preferiblemente 50 a 100

Las composiciones pueden comprender monómeros individuales, u oligómeros, o polímeros reactivos, o mezclas de componentes reactivos adecuados, que, al curarlos, producen las propiedades deseadas, vía un sistema de CAD sin láser.

5 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición fotocurable que comprende (a) una primera mezcla de fotopolímeros, que con la polimerización induce un incremento inmediato en la viscosidad, y (b) una segunda mezcla de fotopolímeros que reacciona de forma más lenta que (a), y da como resultado propiedades de curado con menos contracción y mayor Tg en comparación con la primera mezcla.

10 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición fotocurable que comprende (a) una primera mezcla de fotopolímeros, que con la polimerización induce un incremento inmediato en la viscosidad, y (b) una segunda mezcla de fotopolímeros que reacciona de forma más lenta, y da como resultado propiedades de curado con menos contracción y una mayor Tg en comparación con la primera mezcla, de manera que el artículo compuesto final formado a partir de esta mezcla, particularmente vía técnicas de capas, tiene propiedades termoplásticas.

15 En aún otro aspecto, la presente invención proporciona una composición fotocurable que comprende (a) una primera mezcla de fotopolímeros, que con la polimerización induce un incremento inmediato de la viscosidad, y (b) una segunda mezcla de fotopolímeros que reacciona de manera más lenta, y que da como resultado propiedades de curado con menos contracción y mayor Tg en comparación con la primera mezcla, de manera que el artículo compuesto final formado a partir de esta mezcla, particularmente vía técnicas de capas, tiene propiedades termoplásticas que son estables con el tiempo [no hay cambio en las propiedades mecánicas, preferiblemente en las condiciones de uso, por ejemplo temperaturas por debajo de 120°C].

20 También se proporciona un procedimiento para producir un artículo tridimensional en capas de sección transversal secuenciales según un modelo del artículo formando, una primera capa de la composición fotocurable; exponiendo la primera capa a radiación actínica en un patrón que corresponde a una capa de sección transversal respectiva del modelo, suficiente para endurecer la primera capa en el área con imagen; formar una segunda capa de la composición fotocurable, encima de la primera capa endurecida; exponer la segunda capa a radiación actínica en un patrón que corresponde a una capa de sección transversal respectiva del modelo, suficiente para endurecer la segunda capa en el área con imagen; y repetir las dos etapas previas para formar capas sucesivas según se desee, para formar el artículo tridimensional, en el que el modelo se produce en un 50% menos de tiempo que a partir de otras máquinas actuales correspondientes, por ejemplo estereolitografía, sinterización por láser, sistema de extrusión. El modelo tiene preferiblemente las propiedades estables, similares a termoplásticas, descritas previamente.

Descripción detallada de la invención

35 “Artículo tridimensional” significa un artículo hecho de al menos dos capas de una composición de resina curada. Por lo tanto, la producción del artículo implica 2 componentes:

A: el sistema o proceso de formación de imágenes

B: el material o materiales usados conjuntamente con A.

Las propiedades finales, así como la velocidad de producción, de los artículos son totalmente una consecuencia de la interacción de A y B.

40 Esta invención describe la ruta óptima hasta las mayores propiedades deseadas en el artículo, producido además a mayores velocidades.

A: El sistema o procedimiento formador de imágenes

Este procedimiento implica algún medio de información [a base de CAD], que se proporciona al sistema de la máquina que dirige por láser el material, para formar finalmente el “artículo tridimensional” final.

45 Las 2 capas pueden ser iguales o diferentes, según la información de CAD proporcionada.

La información de CAD puede proceder de un paquete de diseño de gráficos, o un paquete de diseño de ingeniería, o cortes de imágenes mediante tomografía computerizada, o cortes profundos con ultrasonido, o a partir de microcortes de ultrasonidos usados para la microscopía electrónica de barrido, por nombrar unos pocos.

5 La información de CAD se usa para activar un sistema de "exposición" para dirigir una capa del material. En los sistemas comerciales actuales, el sistema de exposición usa un láser de UV de alta energía, por ejemplo como en estereolitografía [documento US 4575330], o un láser de infrarrojos de alta energía, por ejemplo en la sinterización por láser. Propuestas alternativas implican la exposición a UV a través de una máscara [Alan J Herbert, Solid Object Generation, Journal of Applied Photographic Engineering 8(4), agosto 1982, p. 185-188, 18 de mayo de 1982]. Más recientemente, en el documento WO 00/21735 se dan a conocer nuevos conceptos que usan exposición a UV digitalmente controlada de irradiación procedente de una fuente de UV convencional. Esto último se describe particularmente como prometedor para la producción de modelos a 10x la velocidad previamente posible, especialmente útil para la producción de modelos más grandes.

Otra posibilidad es la descrita en los documentos EP 1250997 A1 y EP 1253002 A1.

15 Otra posibilidad es como se describe en los documentos US 20040036200 A1, US 20040207123 A1, WO 03041875, WO 03/099947 A1, y referencias allí, que usan la aplicación por chorro de fluidos curables mediante UV, que se curan entonces mediante alguna irradiación no de láser.

Otra posibilidad es el uso en la impresión directa, por ejemplo documento US 6259962 y patentes relacionadas. Este intervalo de técnica describe generalmente el método de la máquina/equipo, pero no se refiere al efecto del sistema sobre las propiedades finales obtenibles de tales máquinas.

20 Se ha encontrado que el uso de irradiación convencional, en lugar de una irradiación de haz de láser [por ejemplo, procedente de una fuente de láser de UV, es decir, YAG de frecuencia triplicada, bombeado por diodos, a 355 nm], produce un mayor comportamiento en los artículos curados y formados.

25 La selección de ciertos tipos de materiales permite sorprendentemente subrayar la procesabilidad a alta velocidad reivindicada en los sistemas tales como el descrito en el documento WO 00/21735, que usa fuentes de irradiación convencionales, y aún también lograr las mayores propiedades requeridas por la industria.

B: MATERIALES

30 Los materiales son composiciones que interactúan con el sistema de exposición y, en cierta manera, se convierten de una forma original en una forma que es diferente del estado original, que permite que se produzca el hilvanamiento de las capas por capas a medida que se construye el objeto en capas según la información programada, y que después se separa fácilmente del estado inicial del material.

Para la estereolitografía, se usa un fotopolímero sensible a UV [como se explica previamente].

35 Sin estar atados por la teoría, o limitados de ninguna manera, se cree que los sistemas a base de láser producen una sobreproducción de especies iniciadoras que promueven la polimerización, dando como resultado redes de polimerización cortas, limitando finalmente las propiedades logrables vía un sistema de láser. Claramente, cualquier intento para alcanzar velocidades más rápidas de exposición [y de este modo lograr un acceso más rápido al artículo tridimensional formado], usando potencias de láser mayores, da como resultado, no sólo, una producción incluso mayor de especies para la iniciación de la polimerización más rápida deseada, sino una mayor tendencia a producir efectos de calentamiento/eliminación inducidos por láser: la delineación no lineal del comportamiento esperado conduce a compromisos en el comportamiento del sistema y los materiales.

40 Los sistemas de irradiación convencionales pueden proporcionar una cinética y una termodinámica de polimerización mucho mejores: sin embargo, la velocidad y eficiencia de los materiales para utilizar la energía iniciadora disponible son más limitadas. Esto es especialmente así en la técnica por capas para la producción de artículos tridimensionales.

45 Los sistemas de curado mediante radicales son, de lejos, los sistemas de polimerización más rápidos, por ejemplo acrílicos, en comparación con, por ejemplo, sistemas catiónicos [epoxídicos], y parecerían adecuados para uso con los sistemas de exposición como se describen en el documento WO 00/21735. Sin embargo, estos materiales tienden a contraerse enormemente [hasta 8%]. Tal contracción puede provocar distorsión de partes, esfuerzos internos y la pérdida consiguiente de propiedades deseadas.

50 Se describen ciertos tipos de composición que tienen la velocidad elevada para conformarse a los procesos de formación de imágenes y todavía producir artículos curados con baja contracción y con mayor comportamiento.

El tipo de composición general comprende al menos 2 sistemas de polimerización que son compatibles entre sí.

(a) un primer componente fotocurable que comprende cualquier material fotosensible que, con la exposición a

una energía de irradiación de como máximo 80 mJcm^{-2} , sufre un cambio de viscosidad de al menos 10x de la viscosidad de partida, y

(b) un segundo componente curable que reacciona de forma más lenta que la primera mezcla, y que da como resultado una red curada de baja contracción, compatible e integrada con la de (a).

- 5 Preferiblemente, la viscosidad de partida para (a) es alrededor de 1000 cps a 25°C, más preferiblemente 500 cps, y lo más preferible menor que 200 cps.

10 Preferiblemente, el segundo fotopolímero que reacciona de forma más lenta produce menor contracción [preferiblemente menor que 3%, más preferiblemente 0%, e idealmente incluso se expande ligeramente], y mayor Tg que la de (a). Para lograr una estabilización de impacto de fractura, es muy deseada cierta separación de fase integrada.

Preferiblemente, los componentes curables totales en la composición se forman a partir del primer componente y del segundo componente solo, es decir, no hay ningún otro componente curable o en una cantidad insignificante. Preferiblemente, la composición no contiene disolvente.

Estos materiales se ejemplifican mediante los siguientes tipos no exhaustivos:

- 15 1) Mezclas acrílicas-metacrílicas, que comprenden monofuncionalidades, bifuncionalidades y funcionalidades de orden superior, que comprenden interenlaces uretánicos, de poliéter, poliéster, poliaromático, perhidroaromático, etc.

La parte acrílica representa el componente (a), representando la metacrílica el tipo (b).

Algunos tipos adecuados están disponibles de CIBA, Sartomer y Rahn.

- 20 2) Mezclas acrílicas-tio, que contienen adicionalmente metacrílicos, como 1).

Por ejemplo: polisulfuros líquidos oligoméricos y/o monómeros mercaptánicos con acrilato y/o alquenos, por ejemplo disponibles en

<http://torayfinechemicals.com/english/pori.html> y

<http://www.thioplasts.com/>

- 25 3) Mezclas acrílicas-isocianato que contienen polioles latentes [por ejemplo, de epoxis], o poliaminas [por ejemplo de aminas bloqueadas, por ejemplo aminas alifáticas procedentes de carbamatos, J Mater. Chem, 2004,14(3), 336-343]

Acrilatos funcionalizados con isocianato híbridos (uretano) o isocianato como componente separado, por ejemplo Bayer Roskydals como se describe en

- 30 <http://www.bayer-ls.com/ls/lswbcms.nsf/id/001002> CHE

Reacción con humedad o uso de bases fotolatentes - Ciba como se describe en

<http://www.cibasc.com/view.asp?id=6822>

- 4) Epoxis cicloalifáticos, y epoxis glicidílicos, con amplificadores de ácidos, y oxetanos/furanos

- 5) Acrilato/epoxi híbridos

- 35 Ya sea como materiales separados distintos o, si es posible, funcionalidad dual en la misma molécula.

La siguiente sección da una descripción general de componentes útiles que van en los componentes primero y segundo.

Compuesto que contiene acrilato

- 40 “(Met)acrilato” se refiere a un acrilato, un metacrilato, o una mezcla de los mismos. Los acrilatos se pueden usar como el todo o parte del primer componente, mientras que los metacrilatos se pueden usar, debido a que tienen una menor velocidad de curado, como el segundo componente.

El compuesto que contiene acrilato puede incluir al menos un poli(met)acrilato, por ejemplo un (met)acrilato alifático, cicloalifático o aromático, di-, tri-, tetra- o pentafuncional, monomérico u oligomérico, con tal de que la composición fotocurable tenga menos de 0,10 equivalentes de grupos acrilato por 100 gramos de la composición. Se prefieren

(met)acrilatos difuncionales, y se prefieren particularmente (met)acrilatos difuncionales alifáticos o aromáticos.

Los ejemplos de di(met)acrilatos incluyen di(met)acrilatos de dioles cicloalifáticos o aromáticos tales como 1,4-dihidroximetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxi-ciclohexil)propano, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, hidroquinona, 4,4'-dihidroxibifenilo, Bisfenol A, Bisfenol F, Bisfenol S, Bisfenol A etoxilado o propoxilado, Bisfenol F etoxilado o propoxilado, y Bisfenol S etoxilado o propoxilado. Los di(met)acrilatos de este tipo son conocidos, y algunos están comercialmente disponibles, por ejemplo Ebecril 3700 (diacrilato epoxídico de Bisfenol-A) (suministrado por UCB Surface Specialties). Un di(met)acrilato particularmente preferido es un diacrilato epoxídico a base de Bisfenol A.

Como alternativa, el di(met)acrilato puede ser alifático acíclico, en lugar de cicloalifático o aromático. Los di(met)acrilatos de este tipo son conocidos. Los ejemplos incluyen compuestos de las fórmulas (F-I) a (F-IV) de la patente U.S. n° 6.413.697, incorporada aquí como referencia. Otros ejemplos de di(met)acrilatos posibles son compuestos de las fórmulas (F-V) a (F-VIII) de la patente U.S. n° 6.413.697. Su preparación también se describe en el documento EP-A-0.646.580, incorporado aquí como referencia. Algunos compuestos de las fórmulas (F-I) a (F-VIII) están comercialmente disponibles.

Un poli(met)acrilato adecuado para la presente invención puede incluir un tri(met)acrilato o superior, con la condición de que la composición fotocurable tenga menos de 0,10 equivalentes de grupos acrilato por 100 gramos de la composición. Los ejemplos son los tri(met)acrilatos de hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol etoxilado o propoxilado, y 1,1,1-trimetilolpropano etoxilado o propoxilado. Otros ejemplos son los tri(met)acrilatos que contienen hidroxilo, obtenidos haciendo reaccionar compuestos triepoxídicos (por ejemplo, los éteres triglicídlicos de los trioles enumerados anteriormente) con ácido (met)acrílico. Otros ejemplos son tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de bistrimetilolpropano, monohidroxitri(met)acrilato de pentaeritritol, o monohidroxipenta(met)acrilato de dipentaeritritol.

El poli(met)acrilato puede incluir (met)acrilatos uretánicos polifuncionales. Los (met)acrilatos uretánicos se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un poliuretano terminado en hidroxilo con un ácido acrílico o un ácido metacrílico, o haciendo reaccionar un prepolímero terminado en isocianato con (met)acrilatos de hidroxialquilo para dar el (met)acrilato de uretano.

Los ejemplos de tri(met)acrilatos aromáticos adecuados son los productos de reacción de éteres triglicídlicos de fenoles trihidroxilados, y novolacas de fenol o de cresol que contienen tres grupos hidroxilo, con ácido (met)acrílico.

Para uso en el primer componente, el compuesto que contiene acrilato incluye un compuesto que tiene al menos un grupo insaturado terminal y/o al menos un grupo insaturado colgante (es decir, interno), y al menos un grupo hidroxilo terminal y/o al menos un grupo hidroxilo colgante. La presencia del grupo hidroxilo ayuda a lograr un cambio elevado de viscosidad. La composición fotocurable de la presente invención puede contener más de uno de tales compuestos. Los ejemplos de tales compuestos incluyen hidroxil mono(met)acrilatos, hidroxil poli(met)acrilatos, hidroxil monoviniléteres, e hidroxil poliviniléteres. Los ejemplos comercialmente disponibles incluyen pentaacrilato de dipentaeritritol (SR® 399; suministrado por SARTOMER Company), triacrilato de pentaeritritol (SR® 444; suministrado por SARTOMER Company), y diacrilato de bisfenol A diglicidil éter (Ebecryl 3700; suministrado por UCB Surface Specialties).

Los siguientes son ejemplos de poli(met)acrilatos comerciales: SR® 295 (tetraacrilato de pentaeritritol), SR® 350 (trimetacrilato de trimetilolpropano), SR® 351 (triacrilato de trimetilolpropano), SR® 367 (tetrametacrilato de tetrametilolmetano), SR® 368 (triacrilato de tris(2-acriloxietil)isocianurato), SR® 399 (pentaacrilato de dipentaeritritol), SR® 444 (triacrilato de pentaeritritol), SR® 454 (triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (3)), SR® 9041 (éster de pentaacrilato de dipentaeritritol), y CN® 120 (diacrilato de bisfenol A-epiclorohidrina) (todos los anteriores suministrados por SARTOMER Company).

Los ejemplos adicionales de acrilatos comercialmente disponibles incluyen KAYARAD R-526 (éster bis[2,2-dimetil-3-[(1-oxo-2-propenil)oxi]propílico] del ácido hexanodioico); Sartomer 238 (diacrilato de hexametilendiol), SR® 247 (diacrilato de neopentilglicol), SR® 306 (diacrilato de tripropilenglicol), Kayarad R-551 (diacrilato de bisfenol A polietilenglicol diéter), Kayarad R-712 (diacrilato de 2,2'-metilenbis[p-fenileno]poli(oxietileno)oxi]diétilo), Kayarad R-604 (éster [2-[1,1-dimetil-2-[(1-oxo-2-propenil)oxi]etil]-5-etil-1,3-dioxan-5-il]metílico del ácido 2-propenoico), Kayarad R-684 (diacrilato de dimetiloltridecaneano), Kayarad PET-30 (triacrilato de pentaeritritol), GPO-303 (dimetacrilato de polietilenglicol), Kayarad THE-330 (triacrilato de trimetilolpropano etoxilado), DPHA-2H, DPHA-2C y DPHA-21 (hexaacrilato de dipentaeritritol), Kayarad D-310 (DPHA), Kayarad D-330 (DPHA), DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, Kayarad T-1420 (tetraacrilato de ditrimetilolpropano), Kayarad T-2020 (tetraacrilato de ditrimetilolpropano), T-2040, TPA-320, TPA-330, Kayarad RP-1040 (tetraacrilato de etoxilato de pentaeritritol), R-011, R-300, R-205 (sal de cinc del ácido metacrílico, igual que SR® 634) (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 (Toagosei Chemical Industry Co, Ltd.), acrilato ligero BP-4EA, BP-4PA, BP-2EA, BP-2PA, DCP-A (Kyoisha Chemical Industry Co., Ltd.), New Frontier BPE-4, TEICA, BR-42M, GX-8345 (Daichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), ASF-400 (Nippon Steel Chemical Co.), Ripoxi SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060 (Showa Highpolymer Co., Ltd.), NK Ester A-

BPE-4 (Shin-Nakamura Chemical Industry Co., Ltd.), SA-1002 (Mitsubishi Chemical Co., Ltd.), Viscoat-195, Viscoat-230, Viscoat-260, Viscoat-310, Viscoat-214HP, Viscoat-295, Viscoat-300, Viscoat-360, Viscoat-GPT, Viscoat-400, Viscoat-700, Viscoat-540, Viscoat-3000, Viscoat-3700 (Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd.).

5 La composición fotocurable de la presente invención puede incluir mezclas de los compuestos que contienen acrilato descritos anteriormente, combinados con metacrílicos, siendo estos últimos el segundo componente que reacciona más lentamente.

Compuestos que contienen politiol que pueden formar el todo o parte del segundo componente

10 El componente politiólico de las composiciones de la invención puede ser cualquier compuesto que tenga dos o más grupos tiol por molécula. Los politioles adecuados se describen en la patente U.S. n° 3.661.744 en la Col. 8, línea 76-Col. 9, línea 46, en la patente U.S. n° 4.119.617, Col. 7, líneas 40-57, y en las patentes U.S. n°^{os} 3.445.419 y 4.289.867. Se prefieren especialmente politioles obtenidos mediante esterificación de un poliol con un ácido α - o β -mercaptocarboxílico, tal como ácido tioglicólico, o ácido β -mercaptopropiónico. Los politioles particularmente preferidos son tetramercaptoacetato de pentaeritritol y tetraquis- β -mercaptopropionato de pentaeritritol (PETMP).

15 La relación del polieno al componente de politiol puede variar ampliamente. Generalmente, se prefiere que la relación de los grupos énicos a tío sea de 10:1 a 2:1, por ejemplo 9:1 a 4:1, por ejemplo 8:1 a 5:1, pero las relaciones fuera de este intervalo se pueden emplear ocasionalmente de forma útil sin separarse de su invención.

20 Aunque una composición curable que usa los compuestos de la invención puede incluir tanto compuestos énicos difuncionales como compuestos tiólicos difuncionales, se entenderá que al menos una porción de al menos uno de estos componentes debería contener más de dos grupos funcionales por molécula, para producir un producto reticulado cuando se cure. Esto es, el total del número medio de grupos eno por molécula de polieno y el número medio de grupos tiol correactivos por molécula del politiol debería ser mayor que 4 cuando se desee un producto curado reticulado. Este total se denomina como la "funcionalidad reactiva total" de la composición.

Compuesto que contiene epoxi

25 Un compuesto que contiene epoxi es adecuado para la presente invención: algunos ejemplos de compuestos que contienen epoxi, adecuados para uso en esta invención, se describen en la patente U.S. n° 5.476.748, en la Publicación de Patente U.S. n° 2001/0046642 A1, y en la Publicación de Patente U.S. n° 2002/0160309, todos los cuales se incorporan aquí como referencia. En particular para uso como componente (a), compuestos epoxídicos que se pueden acelerar para la apertura del anillo mediante ácidos fotogenerados, por ejemplo a partir de sales de triarilsulfonio SbF_6 , en un procedimiento que se puede catalizar/amplificar adicionalmente mediante amplificadores lábiles a ácidos [tales como se ejemplifican en J Mat Chem, 2001, 11, 295-301].

35 Los compuestos que contienen epoxi preferidos, adecuados para la presente invención como componente (a), son epoxis no glicidílicos. Tales epoxis incluyen uno o más compuestos epoxídicos en los que los grupos epóxido forman parte de un sistema de anillo alicíclico o heterocíclico. Otros incluyen un compuesto que contiene epoxi con al menos un grupo epoxiciclohexílico, que está enlazado directa o indirectamente a un grupo que contiene al menos un átomo de silicio. Estos epoxis pueden ser de estructura lineal, ramificada, o cíclica. Los ejemplos se describen en la patente U.S. n° 5.639.413, y se incorpora aquí como referencia. Todavía otros incluyen epóxidos que contienen uno o más grupos óxido de ciclohexeno, y epóxidos que contienen uno o más grupos óxido de ciclopenteno. Los ejemplos se describen en la patente U.S. n° 3.117.099, que se incorpora aquí como referencia.

40 Los epoxis no glicidílicos particularmente adecuados incluyen los siguientes compuestos de epóxido no glicidílico difuncionales, en los que los grupos epóxido forman parte de un sistema de anillo alicíclico o heterocíclico: bis(2,3-epoxiciclopentil)éter, 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentiloxi)etano, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo, hexanodioato de di(3,4-epoxiciclohexilmetilo), hexanodioato de di(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo), etilenbis(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, etanodiol di(3,4-epoxiciclohexilmetil) éter, dióxido de vinilciclohexeno, diepóxido de dicitropentadieno o 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-1,3-dioxano, y 2,2'-bis-(3,4-epoxiciclohexil)-propano.

Los epoxis no glicidílicos difuncionales muy preferidos incluyen epoxis no glicidílicos difuncionales cicloalifáticos. Tales epoxis adecuados para la presente invención incluyen 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo y 2,2'-bis-(3,4-epoxi-ciclohexil)-propano.

50 El epoxi no glicidílico difuncional más preferido, adecuado para la presente invención, es 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo.

La composición fotocurable puede incluir preferiblemente como componente (b) uno o más compuestos que contienen epoxi que son éteres de poliglicidilo, éteres de poli(β -metilglicidilo), ésteres de poliglicidilo, ésteres de

poli(β -metilglicidilo), compuestos poli(N-glicidílicos), y compuestos poli(S-glicidílicos).

La síntesis y ejemplos de éteres poliglicidílicos, éteres poli(β -metilglicidílicos), ésteres poliglicidílicos y ésteres poli(β -metilglicidílicos) se describen en la patente U.S. nº 5.972.563, que se incorpora aquí como referencia.

5 Los representantes particularmente importantes de éteres poliglicidílicos y éteres poli(β -metilglicidílicos) se basan en fenoles, ya sea en fenoles monocíclicos, por ejemplo en resorcinol o hidroquinona, o en fenoles policíclicos, por ejemplo bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), o en productos de condensación, obtenidos en condiciones ácidas, de fenoles o cresoles con formaldehído, tales como novolacas fenólicas y novolacas cresólicas. Los ejemplos de éteres poliglicidílicos preferidos incluyen trimetilolpropano triglicidil éter, éter triglicidílico de glicerol polipropoxilado, y éter diglicidílico de 1,4-ciclohexanodimetanol. Los ejemplos de
10 éteres poliglicidílicos particularmente preferidos incluyen éteres diglicidílicos a base de bisfenol A y bisfenol F, y sus mezclas.

Los compuestos poli(N-glicidílicos) son obtenibles, por ejemplo, mediante deshidrocloración de los productos de reacción de epíclorohidrina con aminas que contienen al menos dos átomos de hidrógeno amínicos. Estas aminas pueden ser, por ejemplo, n-butilamina, anilina, toluidina, m-xililendiamina, bis(4-aminofenil)metano o bis(4-metilaminofenil)metano. Sin embargo, otros ejemplos de compuestos poli(N-glicidílicos) incluyen derivados N,N'-diglicidílicos de cicloalquilenureas, tales como etilenurea o 1,3-propilenurea, y derivados N,N'-diglicidílicos de hidantoínas, tales como 5,5-dimetilhidantoína.

Los ejemplos de compuestos poli(S-glicidílicos) son derivados di-S-glicidílicos derivados de ditioles, por ejemplo etano-1,2-ditioil o bis(4-mercaptometilfenil)éter.

20 También es posible emplear compuestos que contienen epoxi, en los que los grupos 1,2-epóxido están unidos a diferentes heteroátomos o grupos funcionales. Los ejemplos de estos compuestos incluyen el derivado N,N,O-triglicidílico de 4-aminofenol, el éter glicidílico/éster glicidílico de ácido salicílico, N-glicidil-N'-(2-glicidiloxipropil)-5,5-dimetilhidantoína o 2-glicidiloxi-1,3-bis(5,5-dimetil-1-glicidilhidantoin-3-il)propano.

Se pueden emplear otros derivados epoxídicos, tales como dióxido de vinilciclohexeno, monóxido de vinilciclohexeno, acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 9,10-epoxiestearato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo, 1,2-bis(2,3-epoxi-2-metilpropoxi)etano, y similares.

También se concibe el uso de aductos líquidos que se hicieron reaccionar previamente de compuestos que contienen epoxi, tales como los mencionados anteriormente, con endurecedores para resinas epoxídicas. Por supuesto, en las nuevas composiciones también es posible usar mezclas líquidas de resinas epoxídicas líquidas o
30 sólidas.

Los siguientes son ejemplos de productos epoxídicos comerciales, adecuados para uso en la presente invención: UVA 1500 (3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo; suministrado por UCB Chemicals Corp.), Heloxy 48 (trimetilolpropano triglicidil éter; suministrado por Resolution Performance Products LLC), Heloxy 107 (éter diglicidílico de ciclohexanodimetanol; suministrado por Resolution Performance Products LLC), Uvacure 1501 y 1502 son epóxidos cicloalifáticos patentados suministrados por UCB Surface Specialties de Smyrna, GA); también Uvacure 1531, Uvacure 1532, Uvacure 1533, Uvacure 1534 y Uvacure 1561 y Uvacure 1562; UVR-6105 (3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo), UVR-6100 (3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo), UVR-6110 (3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo), UVR-6128 adipato de (bis(3,4-epoxiciclohexilo)), UVR-6200, UVR-6216 (1,2-epoxihexadecano), suministrado por Union Carbide Corp. de Danbury, CT), los epóxidos cicloalifáticos incluyen Araldite CY 179 (3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo) y PY 284 y Celoxide 2021 (3,4-epoxiciclohexilcarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo), Celoxide 2021 P (3'-4'-epoxiciclohexil-carboxilato de 3'-4'-epoxiciclohexano)metilo), Celoxide 2081 (caprolactona modificada con 3'-4'-epoxiciclohexilcarboxilato de 3'-4'-epoxiciclohexano)metilo), Celoxide 2083, Celoxide 2085, Celoxide 2000, Celoxide 3000, Cyclomer A200 (acrilato de 3,4-epoxi-ciclohexilmetilo), Cyclomer M-100 (metacrilato de 3,4-epoxi-ciclohexilmetilo), Epolead GT-300, Epolead GT-302, Epolead GT-400; Epolead 401, y Epolead 403 (todos comercializados por Daicel Chemical Industries Co., Ltd.).

La composición fotocurable de la presente invención puede incluir mezclas de los compuestos que contienen epoxi descritos anteriormente.

Compuesto que contiene hidroxilo

50 La composición fotocurable de la presente invención puede contener uno o más compuestos que contienen hidroxilo, usados como flexibilizantes o endurecedores; también se pueden usar las contrapartes tiólicas y amínicas correspondientes. Preferiblemente, el compuesto que contiene hidroxilo es difuncional. Más preferiblemente, el compuesto que contiene hidroxilo difuncional es un polieterpoliol. Más preferiblemente, el polieterpoliol es un politetrametilenterglicol ("poli THF"). El poli THF preferiblemente tiene un peso molecular de alrededor de 250 a
55 alrededor de 2500. El poli THF se puede terminar con un grupo o grupos hidroxilo, epoxi o etilénicamente insaturado.

Los politetrametilenterglicoles están comercialmente disponibles en la línea Polymeg® (Penn Specialty Chemicals). Preferiblemente, la composición fotocurable de la presente invención incluye Polymer® 1000, que es un diol lineal con un peso molecular nominal de 1000 g.

Fotoiniciador de radicales libres

- 5 El fotoiniciador de radicales libres se puede escoger de aquellos usados habitualmente para iniciar la fotopolimerización mediante radicales. Los ejemplos de fotoiniciadores de radicales libres incluyen benzoínas, por ejemplo benzoína, éteres de benzoína, tales como éter metílico de benzoína, éter etílico de benzoína, éter isopropílico de benzoína, éter fenílico de benzoína, y acetato de benzoína; acetofenonas, por ejemplo acetofenona, 2,2-dimetoxiacetofenona, y 1,1-dicloroacetofenona; cetales bencílicos, por ejemplo bencildimetilcetal y bencildietilcetal; antraquinonas, por ejemplo 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-tercbutilantraquinona, 1-cloroantraquinona y 2-amilantraquinona; trifenilfosfina; óxidos de benzoilfosfina, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Luzirin® TPO); óxidos de bisacilfosfina; benzofenonas, por ejemplo benzofenona y 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)benzofenona; tioxantonas y xantonas; derivados de acridina; derivados de fenacina; derivados de quinoxalina; oxima 2-O-benzoílica de la 1-fenil-1,2-propanodiona; 4-(2-hidroxietoxi)fenil-(2-propil)cetona (Irgacure 2959; Ciba Specialty Chemicals); 1-aminofenil cetonas o 1-hidroxifenil cetonas, por ejemplo 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-hidroxiisopropil fenil cetona, fenil 1-hidroxipropil cetona, y 4-isopropilfenil 1-hidroxiisopropil cetona.

Preferiblemente, el fotoiniciador de radicales libres es una ciclohexil fenil cetona. Más preferiblemente, la ciclohexil fenil cetona es una 1-hidroxi fenil cetona. Lo más preferible, la 1-hidroxi fenil cetona es 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, por ejemplo Irgacure 184 (Ciba Specialty Chemicals).

20 Fotoiniciador catiónico

- El fotoiniciador catiónico se puede escoger de aquellos usados habitualmente para iniciar la fotopolimerización catiónica. Los ejemplos incluyen sales de onio con aniones de nucleofilia débil, por ejemplo sales de halonio, sales de yodosilo, sales de sulfonio, sales de sulfoxonio, o sales de diazonio. También son adecuadas como fotoiniciadores las sales metalocénicas. Los fotoiniciadores de sales de onio y sales metalocénicas se describen en la patente U.S. nº 3.708.296; "UV-Curing, Science and Technology", (S. P. Pappas ed., Technology Marketing Corp.) y K. K. Dietliker, Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings. Inks & Paints. Vol. 3 (P. K Oldring 1991).

- Los ejemplos de fotoiniciadores catiónicos comerciales incluyen UVI-6974, UVI-6976, UVI-6970, UVI-6960, UVI-6990 (DOW Corp.), CD1010, CD-1011, CD-1012 (Sartomer Corp.), Adekaoptomer SP150, SP-151, SP-170, SP-171 (Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.), Irgacure 261 (Ciba Specialty Chemicals Corp.), CI-2481, CI-2624, CI-2639, CI2064 (Nippon Soda Co, Ltd.), y DTS-102, DTS-103, NAT-103, NDS-103, TPS-103, MDS-103, New-103, BBI-103 (Midori Chemical Co, Ltd.). Son más preferidos UVI-6974, CD-1010, UVI-6976, Adekaoptomer SP-170, SP-171, CD-1012, y MPI-103. Es especialmente preferida una mezcla de dihexafluoroantimoniato de S,S,S,S'-tetrafeniltiobis(4,1-fenilen)disulfonio y hexafluoroantimoniato de difenil(4-feniltiofenil)sulfonio. Los fotoiniciadores catiónicos se pueden usar individualmente o en combinación de dos o más.

Otros componentes

- La composición fotocurable de la presente invención puede contener una variedad de otros componentes. Los ejemplos de tales componentes incluyen, por ejemplo, modificadores, endurecedores, estabilizantes, agentes antiespumantes, agentes niveladores, agentes espesantes, pirorretardantes, antioxidantes, pigmentos, colorantes, cargas, y sus combinaciones.

Preferiblemente, la composición está sustancialmente libre de disolvente, y puede ser perjudicial para una construcción exacta de un artículo tridimensional.

La composición fotocurable puede contener cargas reactivas, como se describe en el documento WO 03/089991.

- La composición fotocurable de la presente invención también puede contener uno o más estabilizantes. Los estabilizantes preferidos son hidroxitolueno butilado ("BHT"), 2,6-di-terc-butil-4-hidroxitolueno, y aminas impedidas, por ejemplo bencildimetilamina ("BDMA"), N,N-dimetilbencilamina.

En una realización de la presente invención, la composición fotocurable comprende, como el primer componente (a), compuestos que contienen acrílicos, y, como el segundo componente (b), un compuesto que contiene tío, y un fotoiniciador de radicales libres.

- 50 Las composiciones fotocurables de la presente invención se formulan para permitir la producción de artículos tridimensionales que tienen un mejor comportamiento cuando se irradian con UV (no coherente) convencional en vez de con láser de UV. Las composiciones fotocurables de la presente invención son más apropiadas para la irradiación no coherente de UV que para el láser de UV.

SISTEMA DE EXPOSICIÓN:

Un aspecto adicional de la presente invención incluye un procedimiento para producir un artículo tridimensional en capas de sección transversal secuenciales según un modelo del artículo formando una primera capa de la composición fotocurable; exponiendo la primera capa a radiación actínica en un patrón que corresponde a una capa de sección transversal respectiva del modelo, suficiente para endurecer la primera capa en el área con imagen; formar una segunda capa de la composición fotocurable encima de la primera capa endurecida; exponer la segunda capa a radiación actínica en un patrón que corresponde a una capa de sección transversal respectiva del modelo, suficiente para endurecer la segunda capa en el área con imagen; y repetir las dos etapas previas para formar capas sucesivas según se desee para formar el artículo tridimensional, en el que el sistema de exposición usa irradiación procedente de fuentes de luz no coherentes, por ejemplo una lámpara de fusión de xenón, o barras diódicas que emiten luz.

Otro método implica aplicar chorros de fluidos curables ya sea directamente sobre un sustrato o sobre polvos, de manera que el material lanzado en chorro se cura mediante irradiación electromagnética. Las composiciones reivindicadas aquí, que combinan materiales reactivos de alta velocidad con materiales reactivos que contrarrestan la contracción, también son útiles para tales métodos.

Los expertos en la técnica apreciarán que las diversas realizaciones descritas anteriormente y en la sección experimental siguiente quieren ser ejemplares, y que la invención se puede practicar de otro modo distinto de como se describe específicamente aquí, aunque todavía dentro del alcance de las reivindicaciones y equivalentes a ellas.

Ejemplos de comparación que usan el método de exposición por láser

El procedimiento general usado para preparar artículos tridimensionales con equipo de estereolitografía, por ejemplo SLA7000, es como se describe en el documento WO 03/089991.

Para el Ejemplo 2, las condiciones de exposición de SLA fueron:

$$D_p = 5,5; E_c = 3,5$$

También se obtuvieron ejemplos de comparación usando un método de exposición por inundación en la muestra de resina contenida en un molde.

Se obtuvieron ejemplos de la invención usando el método del documento WO 00/21135, cortesía de DICON A/S, Lystrup, Dinamarca.

EJEMPLOS:

1) Composición acrílica

Resina de estereolitografía SL5131, una formulación acrílica, de Huntsman Advanced Materials, se formó en imagen en una máquina SL7000 y también según el método del documento WO 00/21735. Los resultados se presentan más abajo, que muestran claramente una mejora en los valores del esfuerzo de tracción:

Sistema	WO 00/21735	SLA7000
Esfuerzo de tracción (MPa)	62	40
Alargamiento en la ruptura (%)	3,3	2-3
Módulo de tracción (MPa)	2210	N/A

2) Composición 1 acrílica-politioI

Los siguientes compuestos se mezclaron a temperatura ambiente durante 2 horas, bajo luz amarilla, en una botella marrón.

Cantidad [g]	Componente	CAS
30,0	Sartomer 833s	42594-17-2
6,0	Sartomer368	40220-08-4
34,8	Sartomer 349	64401-02-8

ES 2 374 823 T3

Cantidad [g]	Componente	CAS
17,0	Ebecryl 8402	
9,0	Tris-3-mercaptopropionato de trimetilolpropano etoxilado	NA
2,0	Irgacure 651	024650-42-8
1,2	Lucirin TPO	75980-60-8
0,08	BHT	128-37-0

Ebecryl 8402 es un componente de diacrilato de uretano que tiene, según el documento US 20040181007, un Mw de 1000.

- 5 La composición se formó en una imagen en una máquina SL7000 y también según el método del documento WO 00/21735. En conjunto, hay un comportamiento mejorado significativo vía la exposición de curado mediante UV convencional a través de un sistema de CAD por capas, en comparación con el sistema de estereolitografía a base de láser.

Propiedad	Método SL7000	Exposición de inundación de UV sobre resina en un molde	Método según el documento WO 00/21735
Resistencia a la tracción, MPa	42	42	46
Módulo a la tracción, MPa	2298	2137	2122
Alargamiento en la ruptura, %	2,6	2,6	7
Esfuerzo de flexión, MPa	48	N/a	56
Módulo de flexión, MPa	1609	N/a	1570

- 10 El sistema de CAD que usa irradiación sin láser produce mejor combinación de propiedades. El estratificado también produce mejores resultados que simplemente curar la resina en el molde.

3) Comparación de la composición 1 con Stereocol 9300

Stereocol 9300 es una composición acrílica total que comprende acrílicos y acrilato de uretano.

Por lo tanto, este tipo de resina representa una resina de comparación que no tiene un segundo componente que mitiga los aspectos de contracción acrílica.

- 15 Se obtuvieron barras de ensayo para Stereocol 9300 y para la composición 1 acrílica-tiolénica según los siguientes diseños, en el sistema descrito en el documento WO 00/21735, cortesía de Dicon, Lystrup, Dinamarca.

Los resultados de estas barras de ensayo se presentan más abajo:

	Stereocol 9300 (formulación toda acrílica)	Composición 1 acrílica-tiolénica
Esfuerzo de tracción (MPa)	45,96	46
Alargamiento en la ruptura (%)	432	6
Módulo de tracción (MPa)	1683,1	2122
Esfuerzo de flexión (MPa)	50,96	56

ES 2 374 823 T3

	Stereocol 9300 (formulación toda acrílica)	Composición 1 acrílica-tiolénica
Módulo de flexión (MPa)	15103	1570
Impacto de Charpy (KJ/m ²)	14,175	21
Contracción % en longitud de barra de tracción	Contracción no lineal en la longitud de la barra de ensayo: 1 mm en los primeros 0,5 mm, reduciendo hasta 0,01 mm en 3 mm	Vértices y bordes afilados a lo largo de la longitud de la barra: < 0,01 mm

Ejemplos 4 a 8:

Las siguientes formulaciones se obtuvieron mezclando de forma giratoria los componentes [% en peso] en un tarro marrón, que tiene una tapa de cierre hermético: temperatura ambiente durante 6 horas.

- 5 La viscosidad de los fluidos se midió usando un viscosímetro Brookfield HBTD (husillo del cono 0,8°) a 25°C para ambos.

Muestras curadas en molde: las formulaciones se vertieron en un molde de silicona y se curaron con UV (lámpara de Fusion Systems F450, 120W/cm², 7,5 s). Las partes se retiraron del molde, se voltearon, y se curaron nuevamente en UV (lámpara de Fusion Systems F450, 120W/cm², 7,5 s). Las propiedades de tracción se midieron usando el analizador de textura Stable Micro Systems TA-HDi, velocidad de ensayo 0,08 mm/s, distancia de agarre 55 mm.

10

Componente	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Epoxi UVACURE 1500	30	0	60	30	30
Oxetano Cyracure UVR 6000	17	0	34	10	17
Sartomer 349 acrílico	47	94	0	40	30
Sartomer 495 acrílico	0	0	0	15	0
Sartomer 348 acrílico	0	0	0	0	17
Cyracure UVI 6976	3	0	6	2	3
Irgacure 184	3	6	0	3	3
N,N-dimetilbencilamina	0,05	no disponible	na	na	na
Esfuerzo de tracción MPa	72	52	67	46	75
Alargamiento en la ruptura %	5,0	3	3,4	3,4	4,1
Módulo	2175	2141	2214	1627	2213

El Ejemplo 4 muestra una mejora sinérgica en propiedades combinando los componentes acrílicos [ejemplo 5] y catiónicos [ejemplo 6]. El ejemplo 4 está en la frontera de exponerse usando el método del documento WO 00/21735. Sin embargo, estas formulaciones pueden tener una mejor utilidad en sistemas que aplican en chorros selectivamente el fluido curable, que entonces se cura mediante, por ejemplo, irradiación UV.

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de moldeo óptico por capas que usa una fuente no coherente de radiación y en el que la composición fotocurable comprende al menos dos componentes curables:
- 5 (i) al menos 80% en peso de los componentes curables totales en la composición es un primer componente de acrilato que es fotocurable y de manera que, cuando se cura en presencia de un iniciador del fotocurado mediante exposición a radiación UV que tiene una energía de 30 mJ/cm^2 , al menos 90% en peso del componente se cura en 100 milisegundos; y
- (ii) al menos 5%, como máximo 15% en peso de los componentes curables totales en la composición es un segundo componente que es un compuesto que tiene al menos un grupo tiol (-SH) terminal;
- 10 y 0,01 a 10% en peso de un fotoiniciador de radicales.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer componente comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en:
- (a) un acrilato o una mezcla del mismo, comprendiendo el acrilato al menos un acrilato que tiene una funcionalidad de 2 o más, o
- 15 (b) un sistema de proliferación de base de aminas, que comprende
- un fotoiniciador de amina,
 - un amplificador de base, y
 - un material aniónicamente curable, o
- (c) un sistema amplificado por ácido, que comprende
- 20 • al menos un material catiónicamente fotocurable,
- un iniciador del fotocurado catiónico, y
 - un amplificador de ácido, y
- (d) una cadena de polímero, que tiene 2 o más grupos de fotoiniciación funcionales que, con la exposición a la radiación, pueden formar grupos reactivos que reaccionan con componentes curables en la composición para incorporar la mencionada cadena de polímero en la composición curada.
- 25 3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el segundo componente comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en:
- (a) un metacrilato o una mezcla de los mismos, que comprende al menos un metacrilato con una funcionalidad de al menos 2,
- 30 (b) un compuesto que tiene al menos un grupo -SH, -NH u -OH terminal, y
- (c)
- (i) un isocianato,
 - (ii) un híbrido que posee un grupo isocianato y un grupo uretano,
 - (iii) un epoxi, o
- 35 (iv) un oxetano, un furano o un compuesto orto-espiro.
4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que el segundo componente comprende un politiol que tiene dos o más grupos tiol por molécula.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición fotocurable también contiene uno o más flexibilizantes o endurecedores seleccionados del grupo que consiste en:
- 40 (a) compuestos que contienen hidroxilo, o
- (b) una contraparte tiólica o amínica de las versiones hidroxílicas, o

(c) un caucho/compuesto elastomérico reactivo, o un endurecedor de núcleo-corteza con superficie reactiva o compatible, o un polisiloxano lineal o cíclico que tiene grupos funcionales epoxi, acrílico, hidroxilo, tiol, o amino.

5 6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, para producir un artículo tridimensional en capas de sección transversal secuenciales según un modelo del artículo formando una primera capa de la composición fotocurable; exponer la primera capa a radiación actínica en un patrón que corresponde a una capa de sección transversal respectiva del modelo, suficiente para endurecer la primera capa en el área con imagen; formar una segunda capa de la composición fotocurable encima de la primera capa endurecida, exponer la segunda capa a radiación actínica en un patrón que corresponde a una capa de sección transversal respectiva del modelo, suficiente para endurecer la segunda capa en el área con imagen; y repetir las dos etapas previas para formar capas sucesivas según se desee para formar el artículo tridimensional, en el que la radiación actínica es no coherente.

10 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, para producir un artículo tridimensional en capas de sección transversal secuenciales según un modelo del artículo, que comprende aplicar mediante chorro la composición fotocurable en forma de un líquido directamente sobre un sustrato o sobre un polvo, de manera que el material aplicado en chorro se cura mediante irradiación electromagnética no coherente.

15 8. Una composición de moldeo óptico adaptada para producir artículos tridimensionales usando radiación de curado no coherente, y que comprende, en porcentaje en peso:

(a) al menos dos componentes curables:

20 el primer componente de acrilato está presente en una cantidad de al menos 80% en peso, basado en el peso total de los componentes curables en la composición, siendo el fotocurable el primer componente, y de manera que, cuando se cura en presencia de un iniciador del fotocurado mediante exposición a radiación UV que tiene una energía de 30 mJ/cm², al menos 80% en peso del componente se cura en 100 milisegundos; y

25 el segundo componente está presente en una cantidad de al menos 5% y no más de 16% en peso de los componentes curables totales en la composición, siendo el segundo componente un compuesto que tiene al menos un grupo tiol (-SH) terminal,

(b) 0,01 a 10% de un fotoiniciador de radicales.

9. Una composición según la reivindicación 8, en la que el primer componente comprende uno o más materiales seleccionados del grupo que consiste en:

30 (a) un acrilato, o una mezcla de los mismos, comprendiendo el acrilato al menos un acrilato que tiene una funcionalidad de 2 o más,

(b) un sistema de proliferación de base de amina, que comprende un fotoiniciador de amina y un amplificador de fotopolibase, y un material aniómicamente fotocurable, o

35 (c) un sistema amplificado por ácido, que comprende al menos un material catiónicamente fotocurable, un iniciador del fotocurado catiónico, y un amplificador de ácido.

10. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, en la que la composición fotocurable también contiene

1 a 10% en peso de uno o más flexibilizantes o endurecedores seleccionados del grupo que consiste en:

(a) compuestos que contienen hidroxilo, o

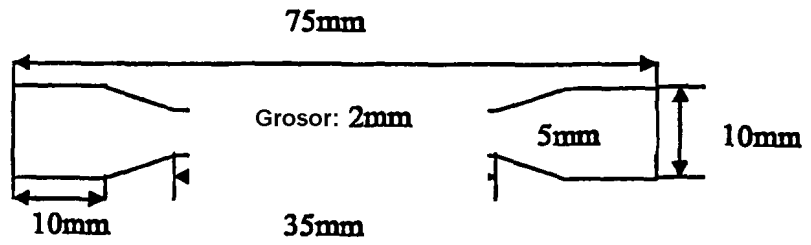
40 (b) una contraparte tiólica o amínica de las versiones hidroxílicas, o

(c) un caucho/compuesto elastomérico reactivo, o un polisiloxano lineal o cíclico que tiene grupos funcionales epoxi, acrílico, hidroxilo, tiol, o amino.

11. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en la que el primer componente es un acrilato.

45 12. Una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en la que el primer componente incluye un doble enlace carbono-carbono, y la relación de dobles enlaces a grupos tío en la composición es 10:1 a 2:1.

Barra de ensayo de tracción



Barra de ensayo de Charpy

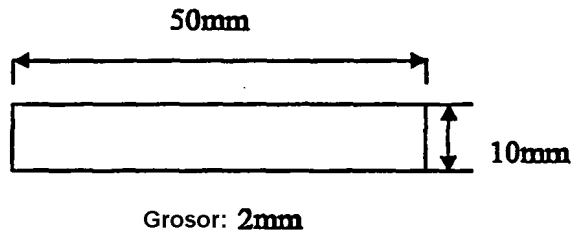


Fig. 1