

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 107**

51 Int. Cl.:

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

B29C 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2003 E 03721169 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2013 EP 1502155**

54 Título: **Composición de resina curable por radiación y procedimiento para la formación rápida de prototipos utilizando la misma**

30 Prioridad:

03.05.2002 US 377239 P

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

30.05.2013

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
HET OVERLOON 1
6411 TE HEERLEN, NL**

72 Inventor/es:

**THIES, JENS CHRISTOPH;
DIAS, AYLIN JORGE ANGELO ATHANASIOS;
LAWTON, JOHN ALAN;
WINMILL, DAVID L. y
XU, JIGENG**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 405 107 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

Composición de resina curable por radiación y procedimiento para la formación rápida de prototipos utilizando la misma.

5

Sector de la invención

La presente invención se refiere a composiciones curables por radiación que son particularmente adecuadas para la producción de artículos conformados tridimensionalmente por medio de la estereolitografía, a la utilización de dicha composición en un procedimiento para la producción de un producto curado y, en particular, para la producción estereolitográfica de artículos conformados tridimensionalmente a partir de esta composición que tiene una resistencia excelente a la humedad.

10

Antecedentes de la invención

15

La producción de artículos tridimensionales de forma compleja por medio de la estereolitografía se conoce desde hace años. En esta técnica, el artículo con la forma deseada se construye a partir de una composición curable por radiación con la ayuda de una secuencia repetitiva y alternante de dos etapas (a) y (b). En la etapa (a), se cura una capa de la composición curable por radiación, un límite de la cual es la superficie de la composición, con la ayuda de radiación de formación de imágenes apropiada, preferentemente radiación de formación de imágenes desde un haz láser de escaneo controlado por ordenador, dentro de una región superficial que corresponde al área de sección transversal deseada del artículo a conformar, y en la etapa (b) la capa curada se cubre con una nueva capa de la composición curable por radiación, y la secuencia de las etapas (a) y (b) se repite hasta que un denominado modelo verde con la forma deseada está terminado. Este modelo verde, en general, no está completamente curado aún y, por lo tanto puede someterse a un post-curado, aunque este post-curado posterior no sea necesario.

20

25

Mediante un proceso equivalente, un fotopolímero puede ser proyectado mediante un proceso o múltiples procesos de impresión por chorros de tinta para la formación de imágenes. Mientras se proyecta el fotopolímero o después de que se haya aplicado el fotopolímero, se puede proporcionar exposición actínica para iniciar la polimerización. Se pueden proyectar o aplicar múltiples materiales (por ejemplo, ceras no reactivas, fotopolímeros débilmente reactivos, fotopolímeros con diferentes propiedades físicas, fotopolímeros con diferentes colores o formadores de color, etc.) para proporcionar soportes o propiedades de curado alternativas.

30

La resistencia mecánica del modelo verde (módulo de elasticidad, resistencia a la fractura), referida además como la resistencia en verde, constituye una característica importante del modelo verde y se determina esencialmente por la naturaleza de la composición de la resina estereolitográfica utilizada en combinación con el tipo de aparato de estereolitografía utilizado y el grado de exposición proporcionada durante la fabricación de la pieza. Entre otras propiedades importantes de una composición de resina de estereolitografía se incluyen una elevada sensibilidad hacia la radiación empleada en el curso de curado y una cantidad mínima de deformación por curvado o contracción, lo que permite una definición elevada de la forma del modelo verde. Además, por ejemplo, debería ser relativamente fácil recubrir una nueva capa de composición de resina de estereolitografía durante el proceso. Y, por supuesto, no sólo el modelo verde sino además el artículo curado final deben tener propiedades mecánicas óptimas.

35

40

Los avances en este campo de la tecnología se dirigen hacia composiciones que tienen mejores propiedades mecánicas con el fin de simular mejor las propiedades de materiales básicos, tales como el polipropileno y polímeros de tipo de ingeniería. Además, existe una necesidad de curado y velocidades de proceso más rápidos, así como una disminución del tiempo para construir una pieza. Esto se ha traducido en nuevas máquinas de estereolitografía con láseres de estado sólido que tienen un elevado rendimiento energético, escaneo láser muy rápido y procesos de reaplicación ("recoating") de recubrimientos más rápidos. Las nuevas máquinas suministran luz UV con una potencia de alrededor de 800 mW o superior, en comparación con los 200-300 mW de las máquinas convencionales antiguas. Además, el tiempo de escaneo se reduce de 3 a 4 veces. Estas potencias elevadas, velocidades de escaneo elevadas y tiempos de reaplicación más cortos dan como resultado temperaturas más elevadas, debido a la exotermia de la polimerización de las resinas y las piezas durante la fabricación. Las temperaturas típicas han subido a valores entre 50 y 90°C, lo que conduce a la distorsión parcial de las piezas y el desarrollo de color excesivo.

45

50

55

Los desarrollos han dado como resultado composiciones que tienen una cantidad sustancial de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, junto con otros componentes, tales como polioles, acrilatos y glicidiléteres. Ejemplos de estas composiciones se pueden encontrar en, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 5.476.748. Una desventaja de estas composiciones es que las piezas curadas muestran propiedades mecánicas insatisfactorias, cuando se someten a ambientes de elevada humedad o cuando se sumergen en agua durante largos periodos de tiempo.

60

El documento JP Hei 11-199647 muestra ejemplos de composiciones híbridas, que contienen oxetanos, 38-50% en peso de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato y más del 35% en peso de acrilatos. Estas

65

composiciones tienen la desventaja de que las piezas de modelo verdes muestran una distorsión inaceptablemente elevada, cuando se producen en un aparato de estereolitografía de estado sólido de elevada potencia, por lo que las piezas son además muy sensibles al agua o a la humedad elevada.

5 Objetivos de la presente invención

Es un objetivo de la presente invención dar a conocer composiciones de resina que después del curado completo muestran una resistencia mejorada a la humedad o al agua.

10 Es otro objetivo dar a conocer objetos fabricados con composiciones de resina que mantengan sustancialmente sus propiedades mecánicas cuando se someten al agua o a condiciones de elevada humedad durante largo tiempo.

Es además un objetivo de la presente invención dar a conocer composiciones de resinas que se pueden utilizar fácilmente en las máquinas de estereolitografía láser de estado sólido.

15 Es un objetivo adicional de la presente invención dar a conocer composiciones de resina que muestran excelentes propiedades mecánicas (tales como el módulo, Izod y flexibilidad) y un comportamiento de curvado bajo en el curado en una máquina de estereolitografía.

20 Características de la invención

La presente invención se refiere a una composición curable por radiación que comprende

25 A 0-29% en peso de un componente curable catiónicamente que tiene un grupo éster alifático de enlace
B 10-85% en peso de un componente que contiene grupos epoxi diferente de A
C 1-50% en peso de un componente que contiene grupos oxetano
D 1-25% en peso de un acrilato multifuncional
E un fotoiniciador de radicales libres
F un fotoiniciador catiónico

30 en la que la cantidad de componentes curables catiónicamente que tienen grupos éster alifáticos de enlace es menor de 50 meq. de enlaces ésteres / 100 g de composición.

35 Un componente curable catiónicamente que tiene un grupo éster alifático de enlace es un componente que tiene, como mínimo, dos grupos funcionales curables catiónicamente y un grupo éster, estando situado dicho grupo éster entre los dos grupos funcionales curables catiónicamente y estando enlazado en ambos lados a átomos de carbono alifáticos. Los, como mínimo, dos grupos funcionales curables catiónicamente pueden ser iguales o diferentes. Entre los ejemplos de grupos funcionales curables catiónicamente están los grupos epoxi, oxetano e hidroxilo.

40 Se da a conocer además una composición curable por radiación, según la realización anterior, que comprende con relación al total de la composición

45 A 0-25% en peso de un componente que tiene un grupo éster de enlace y dos grupos óxido de ciclohexeno
B 10-85% en peso de un componente que contiene grupos epoxis diferente de A
C 1-29% en peso de un componente que contiene un grupo oxetano
D 1-25% en peso de un acrilato multifuncional
E 0,1-10% en peso de un fotoiniciador de radicales libres
F 0,1-10% en peso de un fotoiniciador catiónico

50 en la que un artículo fotofabricado, obtenido mediante la repetición de las etapas de formar una capa de la composición e irradiar selectivamente de la capa de la composición con radiación actínica, seguido del post-curado posterior durante 60 minutos en un aparato de post-curado y acondicionamiento posterior del artículo durante 48 horas a una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 80% HR tiene, como mínimo, una de las siguientes propiedades

55 (i) un módulo de flexión en el intervalo de 500 a 10000 MPa;
(ii) un alargamiento en la rotura promedio de, como mínimo, 3%, y/o
(iii) una resistencia a la tracción de, como mínimo, 25 MPa

60 La presente invención da a conocer además procesos, por ejemplo, procesos de formación rápida de prototipos, para el curado de las composiciones de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Aunque no se desea estar limitado por ninguna teoría en particular, se cree que la presencia de elevadas cantidades de componentes que tienen grupos ésteres alifáticos de enlace en la molécula, que forman puentes químicos en el objeto después del curado de las composiciones, puede ser desfavorable para la resistencia a la humedad (es decir, al agua) de los objetos. Se cree que estos grupos éster alifáticos son inestables hidrolíticamente en presencia de ácidos y pueden provocar la pérdida de propiedades mecánicas después de someterse al agua o a condiciones de humedad elevada durante períodos más largos de tiempo y/o a temperaturas más elevadas. Por consiguiente, la presente invención se refiere a composiciones curables por radiación que comprenden una cantidad limitada de componentes curables catiónicamente que tienen estos grupos ésteres alifáticos de enlace.

(A) Componente polimerizable catiónicamente

La presente invención comprende, como mínimo, un compuesto que contiene grupos epoxi como componente polimerizable catiónicamente.

Los materiales que contienen epoxi, referidos además como materiales epoxídicos, son curables catiónicamente, lo que quiere decir que la polimerización y/o reticulación y otras reacciones del grupo epoxi se pueden iniciar por cationes. Estos materiales pueden ser monómeros, oligómeros o polímeros y se refieren a veces como "resinas". Estos materiales pueden tener una estructura alifática, aromática, cicloalifática, arilalifática o heterocíclica. Estos pueden comprender grupos epoxi como grupos laterales o grupos que forman parte de un sistema de anillo alicíclico o heterocíclico. Entre las resinas epoxídicas de estos tipos están las que se conocen generalmente y están disponibles comercialmente.

La composición puede contener una o más resinas epoxi. Preferentemente, la composición comprenderá, como mínimo, un componente líquido (a temperatura ambiente, 23°C), de modo que la combinación de materiales sea un líquido. De este modo, el material que contiene epoxi es preferentemente un único material epoxídico líquido, una combinación de materiales epoxídicos líquidos, o una combinación de material o materiales epoxídicos líquidos y material o materiales epoxídicos sólidos que son solubles en el líquido. Sin embargo, en algunas otras realizaciones preferentes, por ejemplo, en realizaciones en las que el material epoxídico es soluble en los demás componentes de la composición, el material epoxídico puede estar compuesto sólo por materiales que son sólidos a temperatura ambiente. Además, cuando se utilizan composiciones sólidas, las composiciones se pueden fundir antes de su utilización o durante la misma. Además, es posible utilizar composiciones que se diluyen bajo cizalladura, que muestran una viscosidad relativamente elevada en ausencia de cizalladura, pero muestran una viscosidad mucho más baja durante la cizalladura y (poco después) de la misma.

Preferentemente, la cantidad de componentes que contienen grupos epoxi que tienen grupos ésteres alifáticos de enlace es inferior al 25% en peso del peso total de la composición. Preferentemente, la cantidad de componentes que contienen grupos epoxi que tienen grupos ésteres alifáticos de enlace es inferior al 20% en peso, más preferentemente por debajo del 15% en peso de la composición total.

En una realización, la cantidad de compuestos curables catiónicamente que tienen grupos éster de enlace se pueden describir en términos de equivalentes o miliequivalentes de grupos éster por 100 gramos de composición total. El miliequivalente de éster de un componente se calcula con la fórmula:

$$\text{Miliequivalentes de éster de un componente } Z = (N * (\%p/p) * 1000) / PM$$

en la que (%p/p) = % en peso del componente Z relativo a la composición total, N = número de grupos éster de enlace del componente Z y PM es el peso molecular del componente Z.

Los miliequivalentes de éster de la composición total se calculan sumando los valores individuales de miliequivalentes de los componentes curables catiónicamente que tienen grupos ésteres de enlace.

Los miliequivalentes de grupos ésteres de enlace en la composición son inferiores a 50 meq/100 g composición. Preferentemente (en vista de la estabilidad hidrolítica), la cantidad de grupos éster de enlace es inferior a 25 meq/100 g de composición.

Para mejorar aún más la estabilidad hidrolítica de la pieza, es preferente que las composiciones no tengan compuestos curables catiónicamente que tienen grupos ésteres alifáticos de enlace.

Ejemplos de componentes que contienen grupos epoxi que tienen grupos ésteres alifáticos de enlace son componentes que tienen un grupo éster alifático de enlace y dos grupos óxido de ciclohexeno, tales como por ejemplo 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato, di(3,4-epoxiciclohexilmetil)hexanodioato, di(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)hexanodioato, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano carboxilato y etilenbis(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato).

Preferentemente, la composición de la presente invención contiene una cantidad sustancial de materiales epoxídicos (componente B) diferentes de los componentes que contienen grupos epoxi que tienen grupos ésteres alifáticos de enlace.

Entre los ejemplos de materiales epoxídicos adecuados (componente B) se incluyen poliglicidil y poli(metilglicidil)ésteres de ácidos policarboxílicos aromáticos, o poli(oxiranil)éteres de poliéteres. Ejemplos de ácidos policarboxílicos aromáticos son ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, o ácido piromelítico. El poliéter puede ser, por ejemplo, poli(óxido de tetrametileno).

Entre los materiales epoxídicos adecuados (componente B) se incluyen además poliglicidil o poli(metilglicidil)éteres que se pueden obtener mediante la reacción de un compuesto que tiene, como mínimo, un grupo hidroxilo alcohólico y/o un grupo hidroxilo fenólico libre y una epíclorhidrina sustituida adecuadamente. Los alcoholes pueden ser alcoholes acíclicos, tales como, por ejemplo, alcanoles C2-C30, alcoholes alcoxilados, polioles tales como por ejemplo 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, neopentilglicol, dibromo neopentilglicol, etilenglicol, dietilenglicol, y poli(oxietileno)glicoles superiores; cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, 1,3- ó 1,4-dihidroxiciclohexano, ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, o 1,1-bis(hidroximetil)ciclohex-3-eno, o pueden contener núcleos aromáticos, tales como N,N-bis(2-hidroxietil)anilina o p,p'-bis(2-hidroxietilamino) difenilmetano.

Entre otros compuestos epoxídicos adecuados (componente B) se incluyen los que se pueden derivar de fenoles mono nucleares, tales como, por ejemplo, resorcinol o hidroquinona, o pueden estar basados en fenoles polinucleares, tales como, por ejemplo, bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), bis(4-hidroxifenil)S (bisfenol S), 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), alcoxilados de bisfenol A, F o S, bisfenoles A, F o S ampliados a triol, y bisfenoles A, F o S bromados, éteres glicidílicos de fenoles y fenoles con grupos y cadenas colgantes, o basados en productos de condensación, que pueden obtenerse en condiciones ácidas, de fenoles o cresoles con formaldehído, tales como novolacas de fenol y novolacas de cresol, así como glicidiléteres de fenol con cadena principal de dicitropentadieno y epoxis basados en tris(hidroxifenil)metano.

Entre materiales epoxídicos adecuados (componente B) se incluyen además compuestos poli(N-glicidilo), los cuales, por ejemplo, se pueden obtener por deshidrocloración de los productos de reacción de la epíclorhidrina con aminas que comprenden, como mínimo, dos átomos de hidrógeno de amina, tales como, por ejemplo, n-butilamina, anilina, toluidina, m-xilileno-diamina, bis(4-aminofenil)metano o bis(4-metilaminofenil)metano. Entre los compuestos de poli(N-glicidilo) adecuados se incluyen además derivados de N,N'-diglicidilo de cicloalquilenureas, tales como etilenurea o 1,3-propilenurea, y derivados de N,N'-diglicidilo de hidantoínas, tales como de 5, 5-dimetilhidantoína.

Entre los ejemplos de materiales epoxídicos adecuados (componente B) se incluyen compuestos poli(S-glicidilo) que son derivados di-S-glicidilo que derivan de ditioles, tales como, por ejemplo, etano-1,2-ditiole o bis(4-mercaptometilfenil)éter.

Los epoxis componente B preferentes son glicidilepoxis de bisfenol A, F y S saturados e insaturados entre los que se incluyen bisfenoles A, F, y S alcoxilados, bisfenoles extendidos a triol, y bisfenoles bromados, glicidiléteres de alquilos C2-C30; 1,2-epoxis de alquilos C3-C30, tales como óxido de tetradecano; glicidiléteres de fenoles y fenoles con grupos y cadenas colgantes; mono y multi glicidiléteres de alcoholes y polioles tales como 1,4-butanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-dimetanol, dibromo neopentilglicol, trimetilol propano, poli-THF, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, glicerol, y alcoholes y polioles alcoxilados. Son preferentes además novolacas fenólicas, cresólicas, y basadas en bisfenol epoxidadas, así como glicidiléteres de fenol de cadena principal de dicitropentadieno y epoxi basados en tris(hidroxifenil)metano. Otros ejemplos de epoxis preferentes son ortoglicidil fenil glicidiléter, diglicidiléter de resorcinol, triglicidiléter de floroglucinol y floroglucinos sustituidos, 2,6-(2,3-epoxipropil)fenil glicidiléter, diglicidiléter de bisfenol-hexafluoroacetona, diglicidiléter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)nonadecano, 4,4-bis(2,3-epoxipropil)feniléter, diglicidiléter de tetraclorobisfenol A, diglicidiléter de tetrabromobisfenol A, triglicidiléter de trihidroxibifenilo, tetraglicidoxibifenilo, tetraglicidiléter de bisresorcinol F, tetraglicidiléter de resorcinol cetona, 3,9-bis[2-(2,3-epoxipropoxi)feniletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, triglicidoxi-1,1,3-trifenilpropano, tetraglicidoxitetrafeniletano, 1,3-bis[3-(2,3-epoxipropoxi)propil]tetrametildisiloxano, poliepiclorohidrina di(2,3-epoxipropil)éter, glicidiléter de polialilo, silanos cíclicos epoxidados tales como 2,4,6,8,10-pentakis[3-(2,3-epoxipropoxi)propil]-2,4,6,8,10-pentametilciclopentasiloxano, diglicidiléter de diol cloréndico, diglicidiléter de dioxanodiol, diglicidiléter de endometilenciclohexanodiol, 2,2-bis[4-2,3-epoxipropil]ciclohexil]propano, 1,1,1-tris(para-hidroxifenil)etano glicidiléter, y 2,2-(4-[3-cloro-2-(2,3-epoxipropoxi)propoxi]ciclohexil)propano.

Ejemplos preferentes de epoxis cicloalifáticos componente B son dióxido de vinilciclohexeno, óxido y dióxido de limoneno, 2,2-bis(3,4-epoxiciclohexil)propano, bis(2,3-epoxiciclopentil)éter, etanodiol di(3,4-epoxiciclohexilmetil)éter, dióxido de dicitropentadieno, 1,2-epoxi-6-(2,3-epoxipropoxi)hexahidro-4,7-metanoindano, para-(2,3-epoxi)ciclopentilfenil-2,3-epoxipropiléter, epoxidiciclopenteniifenilglicidiléter, ortoepoxiciclopenteniifenil glicidiléter, bisepoxidiciclopentiléter de etilenglicol, y 2-(3,4-epoxi)ciclohexil-5,5-espiro(3,4-epoxi)-ciclohexano-meta-dioxano.

Los materiales epoxídicos pueden tener pesos moleculares que varían en un amplio intervalo. En general, el peso equivalente de epoxi, es decir, el peso molecular promedio en número dividido por el número de grupos epoxi reactivos, está preferentemente en el intervalo de 60 a 1000.

- 5 Preferentemente, las composiciones de la presente invención tienen una relación en peso de glicidiléteres a componentes que contienen grupo epoxi que tienen grupos ésteres alifáticos de enlace mayor que 1, preferentemente mayor que 1,5, más preferentemente mayor que 2.

10 Las composiciones de la presente invención contienen, preferentemente, el 10-85% en peso de compuestos glicidiléter, más preferentemente entre el 20 y el 80% en peso, lo más preferente entre el 30 y el 75% en peso, con relación al total de la composición.

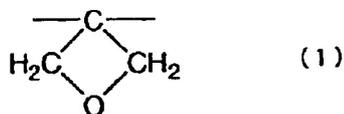
(C) Componente que contiene grupos oxetano

15 Las composiciones de la presente invención contienen oxetanos. La presencia de oxetanos en combinación con glicidiléteres mejora la velocidad de curado de las composiciones en relación con las composiciones que tienen sólo glicidiléteres pero no oxetanos. Por lo tanto, las composiciones de resina de la presente invención pueden utilizarse de forma ventajosa en máquinas de estereolitografía de energía elevada que tienen láseres de estado sólido. Además, la presencia de oxetanos mejora la flexibilidad de los objetos fabricados a partir de la composición.

20 Además, se ha descubierto que, sorprendentemente, la presencia de oxetanos da una mayor precisión a la formación del objeto, menor curvado y deformación durante la construcción de la pieza. Además, se ha descubierto inesperadamente que la resistencia en verde de las piezas aumenta significativamente cuando los oxetanos están presentes en la composición en un intervalo entre el 1 y el 29% en peso.

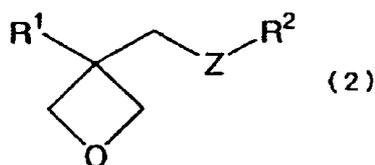
25 Sorprendentemente, se ha descubierto que una relación molar de oxetano a glicidiléter es preferente, desde el punto de vista de la reactividad, si la relación molar de oxetano a glicidiléter está entre 0,1 y 1,5, más preferentemente entre 0,2 y 1,0. Dentro de estos intervalos, se observa una reactividad inesperadamente elevada de la composición frente a la radiación actínica.

30 Un compuesto de oxetano comprende, como mínimo, un anillo de oxetano tal como el que se muestra en la siguiente fórmula (1).



35 El compuesto de oxetano puede polimerizarse o reticularse por irradiación con luz en presencia de un fotoiniciador polimerizable catiónicamente. El oxetano, o compuesto de oxetano, puede comprender uno o más anillos de oxetano.

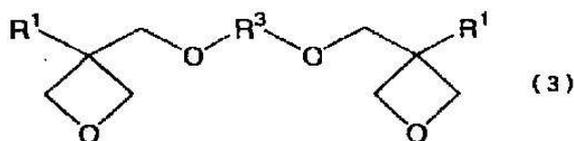
Ejemplos de oxetanos que tienen un anillo de oxetano en la molécula, se muestran por la siguiente fórmula (2):



40 en la que Z representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, R1 representa un átomo de hidrógeno, átomo de flúor, un grupo alquilo que tiene 1-6 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo y un grupo butilo, un grupo fluoroalquilo que tiene 1-6 átomos de carbono, tal como un grupo trifluorometilo, grupo perfluoroetilo, y grupo perfluoropropilo, un grupo arilo que tiene 6-18 átomos de carbono, tal como un grupo fenilo y un grupo naftilo, un grupo furilo, o un grupo tienilo, y R2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1-6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo y un grupo butilo, un grupo alquenoilo que tiene 2-6 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo 1-propenilo, grupo 2-propenilo, grupo 2-metil-1-propenilo, grupo 2-metil-2-propenilo, grupo 1-butenilo, grupo 2-butenilo, y un grupo 3-butenilo, un grupo arilo que tiene 6-18 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo fenilo, grupo naftilo, grupo antrnilo, y un grupo fenantrilo, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido que tiene 7-18 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo bencilo, grupo fluorobencilo, grupo metoxibencilo, grupo fenetilo, grupo estirilo, grupo cinamilo, grupo etoxibencilo, un grupo que tiene otros anillos aromáticos, por ejemplo, un ariloxialquilo, por ejemplo un grupo fenoximetilo y grupo fenoxietilo, un grupo alquilcarbonilo que tiene 2-6 átomos de carbono, por ejemplo un grupo etilcarbonilo, grupo propilcarbonilo, grupo butilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo que tiene 2-6 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo etoxicarbonilo, grupo propoxicarbonilo, grupo butoxicarbonilo, un grupo N-alquilcarbamoilo que tiene 2-6 átomos de

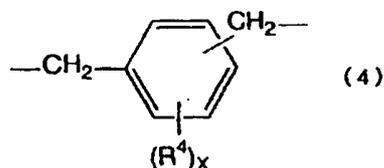
carbono, tal como un grupo etilcarbamoilo, grupo propilcarbamoilo, grupo butilcarbamoilo, grupo pentilcarbamoilo, o un grupo poliéter que tiene 2-1000 átomos de carbono.

5 Los ejemplos de compuestos de oxetano que tienen dos anillos oxetano en la molécula son compuestos indicados por la siguiente fórmula (3):

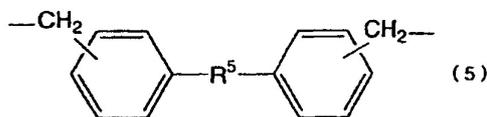


10 en la que R1 es tal como se ha definido para la fórmula anterior (2); R3 representa un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene 1-20 átomos de carbono, por ejemplo un grupo etileno, grupo propileno, y grupo butileno, un grupo poli(alquilenoxi)lineal o ramificado de que tiene de 1 a 120 átomos de carbono, por ejemplo un grupo poli(etilenoxi) y un grupo poli(propilenoxi), un grupo hidrocarburo insaturado, lineal o ramificado, por ejemplo un grupo propenileno, grupo metilpropenileno, y grupo butenileno; y R3 puede ser un grupo polivalente seleccionado de grupos que se muestran por las siguientes fórmulas (4), (5) y (6):

15

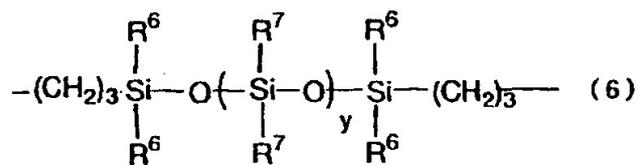


20 en la que R4 representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene 1-4 átomos de carbono, un átomo de halógeno, por ejemplo un átomo de cloro o un átomo de bromo, un grupo nitro, un grupo ciano, grupo mercapto, grupo carboxilo, o grupo carbamoilo, y x es un número entero de 0-4;



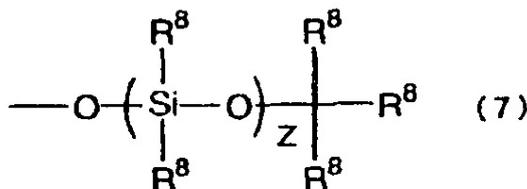
25 en la que R5 representa un átomo de oxígeno, átomo de azufre, grupo metileno, -NH-, -SO-, -SO2-, -C(CF3)2-, o -C(CH3)2-;

30



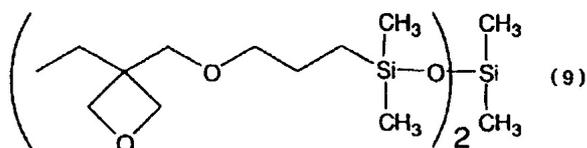
30 en la que R6 representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6-18 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo fenilo o un grupo naftilo, y es un número entero de 0-200, y R7 representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6-18 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo fenilo o un grupo naftilo, o un grupo representado por la siguiente fórmula (7):

35

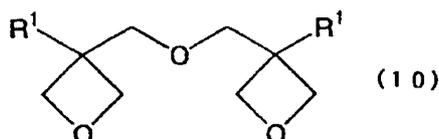


35 en la que R8 representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6-18 átomos de carbono, por ejemplo, un grupo fenilo o un grupo naftilo, y z es un número entero de 0-100.

Como ejemplos específicos de compuestos que tienen dos anillos oxetano en la molécula, se pueden dar los compuestos mostrados por las siguientes fórmulas (9) y (10).



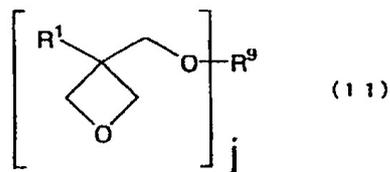
5



En la fórmula (10), R1 es tal como se ha definido para la fórmula anterior (2).

10

Los ejemplos de compuestos que tienen tres o más anillos de oxetano en la molécula son los compuestos representados por la fórmula (11):

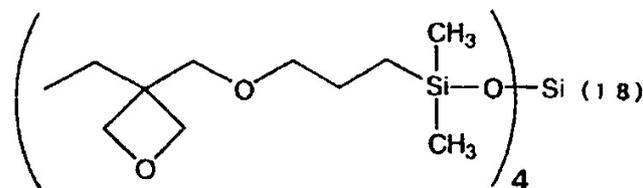


15

en la que R1 es tal como se ha definido para la fórmula (2) anterior; R9 representa un grupo orgánico con una valencia de 3-10.

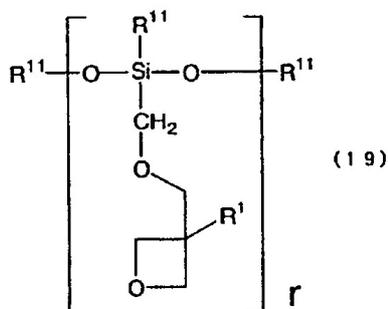
Ejemplos específicos de compuestos que tienen tres o más anillos de oxetano en la molécula son compuestos mostrados por la siguiente fórmula (18):

20



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

25

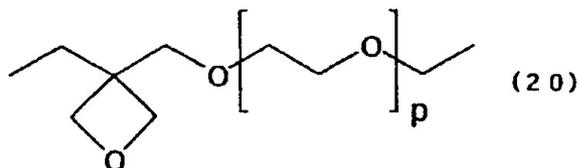


en la que R1 es tal como se ha definido para la fórmula (2), R8 es tal como se ha definido para la fórmula (7), R11 representa un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono o grupo trialquilsililo (en el que cada grupo alquilo es individualmente un grupo alquilo que tiene 1-12 átomos de carbono), por ejemplo un grupo trimetilsililo, grupo trietilsililo, grupo tripropilsililo, o grupo tributilsililo, y r es un número entero de 1-10.

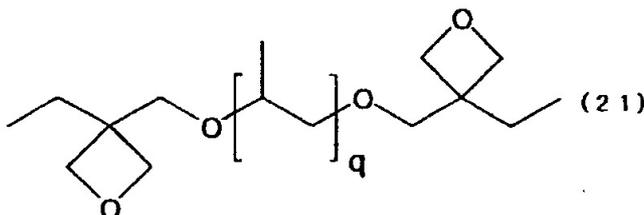
30

Además, aparte de los compuestos mencionados anteriormente, se pueden dar como ejemplos del compuesto de oxetano (A) los compuestos que tienen un peso molecular promedio en número reducido por poliestireno, medido por cromatografía de permeación de gel, de 1.000-5.000. Como ejemplos de estos compuestos, se pueden dar los compuestos mostrados por las siguientes fórmulas (20), (21) y (22):

5

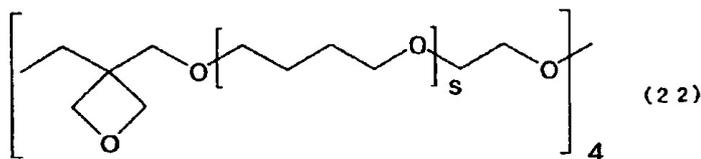


en la que p es un número entero de 20-200:



10

en la que q es un número entero de 15-100:



15

en la que s es un número entero desde 20-200.

Se dan a continuación ejemplos específicos de compuestos de oxetano descritos anteriormente.

20 Compuestos que contienen un anillo oxetano en la molécula:

3-etil-3-hidroxiometiloxetano, 3-(met)aliloximetil-3-etiloxetano, (3-etil-3-oxetanilmetoxi)metilbenceno, (3-etil-3-oxetanilmetoxi)benceno, 4-fluoro-[1-(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]benceno, 4-metoxi-[1-(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]benceno, [1-(3-etil-3-oxetanilmetoxi)etil] feniléter, isobutoximetil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, isoborniloxietil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, isobornil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, 2-etilhexil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, etildietilenglicol (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, dicitropentadieno (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, dicitropenteniloxietil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, dicitropentenil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, tetrahidrofurfuril (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, tetrabromofenil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, 2-tetrabromofenoxietil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, tribromofenil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, 2-tribromofenoxietil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, 2-hidroxietil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, 2-hidroxipropil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, butoxietil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, pentaclorofenil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, pentabromofenil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, bornil (3-etil-3-oxetanilmetil)éter.

Los compuestos que contienen dos o más anillos oxetano en la molécula:

3,7-bis(3-oxetanil)-5-oxa-nonano, 3,3'-(1,3-(2-metilenil)propanodil-bis(oximetileno))bis-(3-etiloxetano), 1,4-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]benceno, 1,2-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]etano, 1,3-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]propano, etilenglicol bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, dicitropentenil bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, trietilenglicol bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, tetraetilenglicol bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, triciclododecanediildimetileno (3-etil-3-oxetanilmetil)éter, trimetilolpropano tris(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, 1,4-bis(3-etil-3-oxetanilmetoxi)butano, 1,6-bis(3-etil-3-oxetanilmetoxi)hexano, pentaeritritol tris(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, pentaeritritol tetrakis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, polietilenglicol bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, dipentaeritritol hexakis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, dipentaeritritol pentakis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, dipentaeritritol tetrakis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, dipentaeritritol modificado con caprolactona hexakis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, dipentaeritritol modificado con caprolactona pentakis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, ditrimetilolpropano tetrakis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, bisfenol A modificado con EO bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, bisfenol A modificado con PO bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, bisfenol A hidrogenado modificado con EO bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, bisfenol A hidrogenado modificado con PO bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, bisfenol F modificado con EO (3-etil-3-oxetanilmetil)éter. Estos compuestos se pueden utilizar bien individualmente o bien en combinación de dos o más.

45

Los oxetanos preferentes se seleccionan del grupo que comprende los componentes definidos por la fórmula 2, en la que R^1 es un grupo alquilo C1-C4, Z = oxígeno y $R^2 = H$, un grupo alquilo C1-C8 o un grupo fenilo; 3-etil-3-hidroxi-3-oxetanilmetiléter, (3-etil-3-oxetanilmetoxi)metilbenceno, (3-etil-3-oxetanilmetoxi)benceno, 2-etilhexil(3-etil-3-oxetanilmetil)éter, 1,4-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]benceno, 1,2-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]etano, 1,3-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]propano, etilenglicol bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter y bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter.

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

El contenido del compuesto de oxetano en la composición de resina de la presente invención es del 1-50% en peso, preferentemente del 3-29% en peso y, más preferentemente, del 10-25% en peso, respecto a la composición total.

Entre otros componentes polimerizables catiónicamente que se pueden utilizar en la composición de la presente invención se incluyen, por ejemplo, compuestos de éteres cíclicos, compuestos de lactona cíclicos, compuestos de acetal cíclicos, compuestos de tioéter cíclicos, compuestos espiro ortoéster, y compuestos viniléter.

Por supuesto, es posible utilizar mezclas de componentes polimerizables catiónicamente en las composiciones según la presente invención.

Preferentemente, la composición de la presente invención comprende, con respecto al peso total de la composición, como mínimo, el 20% en peso, más preferentemente, como mínimo, el 40% en peso y, más preferentemente, como mínimo, el 60% en peso de componentes curables catiónicamente.

Preferentemente, la composición de la presente invención comprende, con respecto al peso total de la composición, menos del 95% en peso, más preferentemente, menos del 90% en peso de componentes curables catiónicamente.

(D) Compuesto de acrilato multifuncional

La composición de la presente invención comprende además un compuesto de acrilato multifuncional.

Entre los ejemplos de los compuestos de acrilato polifuncionales polimerizables por radicales se incluyen di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dicitropentenilo, diacrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de triciclododecanodiol-dimetileno, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con óxido de etileno (en adelante se puede abreviar como "EO"), tri(met)acrilato de trimetilolpropano modificado con óxido de propileno (en adelante se puede abreviar como "PO") di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, aducto del ácido acrílico con los dos extremos terminales de bisfenol A diglicidiléter, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de polietilenglicol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de dipentaeritritol, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, di(met)acrilato de bisfenol A modificado con EO, di(met)acrilato de bisfenol A modificado con PO, di(met)acrilato bisfenol A hidrogenado modificado con EO, di(met)acrilato de bisfenol A hidrogenado modificado con PO, di(met)acrilato de bisfenol F modificado con EO y (met)acrilato de novolaca fenólica de poliglicidiléter.

Los compuestos polimerizables por radicales preferentes se seleccionan del grupo que comprende diacrilato de bisfenol A diglicidiléter, hexacrilato y pentacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano y diacrilato de neopentilglicol propoxilado.

Cada uno de los compuestos polimerizables por radicales mencionados se puede utilizar ya sea individualmente o bien en combinaciones de dos o más.

El contenido de compuestos de acrilato multifuncionales en la composición de resina es del 1-25% en peso, en relación al total de la composición. Preferentemente, se utilizan en las composiciones de la presente invención acrilatos polifuncionales, que tienen funcionalidades de entre 2 y 6 en cantidades entre el 1 y el 20, más preferentemente entre el 3 y el 15% en peso, respecto a la composición total.

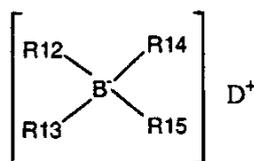
(E) Fotoiniciador de radicales

Las composiciones de la presente invención utilizan uno o más fotoiniciadores de radicales libres. Entre los ejemplos de fotoiniciadores se incluyen benzoínas, tales como benzoína, éteres de benzoína, tales como benzoína metiléter, benzoína etiléter, y benzoína isopropiléter, benzoína feniléter, y acetato de benzoína, acetofenonas, tales como acetofenona, 2,2-dimetoxiacetofenona, 4-(feniltio)acetofenona, y 1,1-dicloroacetofenona, bencilo, bencil acetales, tales como bencil dimetilacetal, y bencil dietilacetal, antraquinonas, tales como 2-metil-antraquinona, 2-etil-antraquinona, 2-tertbutil-antraquinona, 1-cloro-antraquinona, y 2-amil-antraquinona, además trifenilfosfina, óxidos de benzoilfosfina, tales como, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (Lucirin TPO), benzofenonas, tales como benzofenona, dimetoxibenzofenona, difenoxibenzofenona, y 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)-benzofenona,

5 tioxantonas y xantonas, derivados de acridina, derivados de fenaceno, derivados de quinoxalina o 1-fenil-1,2-propanodiona-2-O-benzoíloxima, cetonas 1-aminofenilcetonas o 1-hidroxifenilcetonas, tales como 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, fenil(1-hidroxiisopropil)cetona y 4-isopropilfenil(1-hidroxiisopropil)cetona, o compuestos de triacina, por ejemplo, 4"-metiltiofenil-1-di(triclorometil)-3,5-S-triacina, S-triacina-2-(estilbeno)-4,6-bis(triclorometil), y parametoxiestiril triacina, los cuales son todos compuestos conocidos.

10 Fotoiniciadores de radicales libres especialmente adecuados, que se utilizan normalmente en combinación con un láser de He/Cd, que funciona, por ejemplo, a 325 nm, un láser de iones de argón, que funciona, por ejemplo, a 351 nm o 351 y 364 nm, o 333, 351, y 364 nm, o con un láser YAG de estado sólido de frecuencia triple, que tiene una salida de 351 o 355 nm, como la fuente de radiación, son acetofenonas, tales como 2,2-dialcoxibenzofenonas y 1-hidroxifenilcetonas, por ejemplo 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-hidroxi-1-{4-(2-hidroxietoxi)fenil-2-metil-1-propanona, benzofenona, o 2-hidroxiisopropilfenilcetona (denominada además 2-hidroxi-2,2-dimetilacetofenona), pero especialmente 1-hidroxiciclohexilfenilcetona. Otra clase de fotoiniciadores de radicales libres comprende los bencil acetales, tales como, por ejemplo, bencil dimetilacetil. Especialmente, se pueden utilizar como fotoiniciador 15 una alfa-hidroxi-fenilcetona, bencil dimetilacetil, u óxido de 2,4,6-trimetilbenzoíldifenilfosfina.

20 Otra clase de fotoiniciadores de radicales libres adecuados comprende los compuestos contraíón de colorantes iónicos, que son capaces de absorber rayos actínicos y producir radicales libres, que pueden iniciar la polimerización de los acrilatos. De este modo, las composiciones según la presente invención que comprenden compuestos contraíón de colorantes iónicos se pueden curar de manera más variable utilizando luz visible en un intervalo de longitudes de onda ajustable de 400 a 700 nanómetros. Los compuestos contraíón de colorantes iónicos y su modo de acción son conocidos, por ejemplo a partir de la solicitud de patente europea publicada EP 223587 y patentes de EE.UU. Nos. 4.751.102, 4.772.530 y 4.772.541. Se pueden citar como ejemplos de compuestos contraíón de colorantes iónicos adecuados los complejos colorante aniónico-ión yodonio, los complejos de colorante aniónico-ión 25 pirilio y, especialmente, los compuestos de colorante catiónico-anión borato de la fórmula siguiente (10)



(10)

30 en la que D⁺ es un colorante catiónico y cada uno de R₁₂, R₁₃, R₁₄, y R₁₅ es independientemente de los otros alquilo, arilo, alcarilo, alilo, aralquilo, alquenilo, alquinilo, un grupo heterocíclico alicíclico o saturado o insaturado. Las definiciones preferentes para los radicales R₁₂ a R₁₅ se pueden encontrar, por ejemplo, en la solicitud de patente europea publicada EP 223587.

35 Entre los fotoiniciadores de radicales libres preferentes se incluyen 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2,2-dimetoxiacetofenona, benzofenona, y el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoíldifenilfosfina. Estos fotoiniciadores solos o en combinación entre sí tienden a generar comparativamente menos amarilleo.

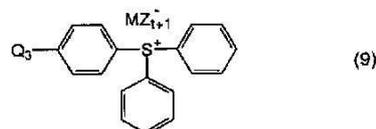
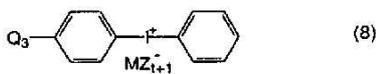
40 Preferentemente, la presente composición comprende, con respecto al peso total de la composición, el 0,1-15% en peso de uno o más fotoiniciadores de radicales libres, más preferentemente el 1-10% en peso.

40 (F) fotoiniciador catiónico

45 En las composiciones de acuerdo con la presente invención, se puede utilizar cualquier tipo adecuado de fotoiniciador que, tras la exposición a radiación actínica, forma cationes que inician las reacciones de los compuestos polimerizables catiónicamente, tales como el material o los materiales epoxídicos. Existe un gran número de fotoiniciadores catiónicos conocidos y que se han demostrado técnicamente adecuados. Entre estos se incluyen, por ejemplo, sales de onio con aniones de nucleofilicidad débil. Son ejemplos las sales de halonio, sales de yodosilo o sales de sulfonio, tales como las que se describen en la solicitud de patente europea publicada EP 153904 y en el documento WO 98/28663, sales de sulfoxonio, tales como las descritas, por ejemplo, en las solicitudes publicadas de patentes europeas EP 35969, 44274, 54509 y 164314, o sales de diazonio, tal como las 50 que se describen, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. Nos. 3.708.296 y 5.002.856. Otros fotoiniciadores catiónicos son sales de metaloceno, tal como las que se describen, por ejemplo, en las solicitudes europeas publicadas EP 94914 y 94915.

55 Se puede encontrar un estudio de otros iniciadores de sales de onio actuales y/o sales de metaloceno en "Ciencia y la Tecnología del curado UV", (Editor S. P. Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Stamford, Connecticut, EE.UU.) o "Química y Tecnología de formulaciones de recubrimientos, tintas y pinturas de curado por UV y EB", vol. 3 (editado por P. K. T. Oldring).

Entre los iniciadores preferentes se incluyen sales de diaril yodonio, sales de triaril sulfonio, o similares. Los iniciadores de fotopolimerización típicos están representados por las siguientes fórmulas (8) y (9):



5 en las que Q₃ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono;
 M representa un átomo de metal, preferentemente de antimonio;
 Z representa un átomo de halógeno, preferentemente flúor, y
 10 t es el número de valencia del metal, por ejemplo 6 en el caso del antimonio.

Entre los fotoiniciadores catiónicos preferentes se incluyen fotoiniciadores de yodonio, por ejemplo tetrakis(pentafluorofenil)borato de yodonio, ya que tienden a generar menos amarilleo, especialmente cuando se utiliza en combinación con fotosensibilizadores, tales como, por ejemplo, N-etil carbazol.

15 Es posible además, dependiendo del tipo de iniciador, utilizar sensibilizadores a efectos de aumentar la eficiencia frente a la luz, o sensibilizar el fotoiniciador catiónico a longitudes de onda específicas, tales como por ejemplo longitudes de onda láser específicas o una serie específica de longitudes de onda láser. Son ejemplos los hidrocarburos aromáticos policíclicos o los compuestos cetoaromáticos. Ejemplos específicos de sensibilizadores preferentes se mencionan en la solicitud publicada de patente europea EP 153904. Otros sensibilizadores preferentes son benzoperileno, 1,8-difenil-1,3,5,7-octatetraeno, y 1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno, tal como se describe en la patente de EE.UU. 5.667.937. Resultará evidente que un factor adicional en la elección del sensibilizador es la naturaleza y longitud de onda primaria de la fuente de radiación actínica.

25 Preferentemente, la presente composición comprende, con respecto al peso total de la composición, el 0,1-15% en peso de uno o más fotoiniciadores catiónicos, más preferentemente el 1-10% en peso.

(G) Componentes con funcionalidad hidroxilo

30 La mayoría de las composiciones conocidas utilizar compuestos con funcionalidad hidroxilo para mejorar las propiedades de las piezas fabricadas a partir de las composiciones. Se ha descubierto que, sorprendentemente, la presencia de compuestos con funcionalidad hidroxilo que no tienen ningún otro grupo funcional polimerizable catiónicamente, tal como un epoxi, oxetano o un grupo acrilato, no es necesaria en las composiciones de la presente invención para obtener piezas que tienen excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, las composiciones de la presente invención pueden comprender compuestos con funcionalidad hidroxilo no polimerizables por radicales libres adecuados.

40 El material que contiene hidroxilo que puede utilizarse en la presente invención puede ser cualquier material orgánico adecuado que tiene una funcionalidad hidroxilo de, como mínimo, 1. Preferentemente, el material está sustancialmente libre de cualquier grupo que interfiera con las reacciones de curado o que sea térmica o fotolíticamente inestable.

45 Se puede utilizar cualquier grupo hidroxilo para el propósito particular. Preferentemente, el material que contiene hidroxilo contiene uno o más hidroxilos alifáticos primarios o secundarios. El grupo hidroxilo puede estar interno en la molécula o ser terminal. Se pueden utilizar monómeros, oligómeros o polímeros. El peso equivalente de hidroxilo, es decir, el peso molecular promedio en número dividido por el número de grupos hidroxilo, está preferentemente en el intervalo de 31 a 5000.

50 Entre los ejemplos representativos de materiales que contienen hidroxilo que tienen una funcionalidad de hidroxilo de 1 se incluyen alcoholes, monoalquil-éteres de polioxialquilenglicoles, monoalquil-éteres de alquilenglicoles, y otros, y combinaciones de los mismos.

55 Entre los ejemplos representativos de materiales orgánicos polihidroxilados monoméricos útiles se incluyen glicoles y polioles de alquileo y arilalquileo, tales como 1,2, 4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,3-heptanotriol, 2,6-dimetil-1,2,6-hexanotriol, (2R,3R)-(-)-2-benciloxi-1,3,4-butanotriol, 1,2,3-hexanotriol, 1,2,3-butanotriol, 3-metil-1,3,5-pentanotriol, 1,2,3-ciclohexanotriol, 1,3,5-ciclohexanotriol, 3,7,11,15-tetrametil-1,2,3-hexadecanotriol, 2-hidroximetiltetrahidropiran-3,4,5-triol, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, 1,3-ciclopentanodiol, trans-1,2-

ciclooctanodiol, 1,16-hexadecanodiol, 3,6-ditio-1,8-octanodiol, 2-butino-1,4-diol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1-fenil-1,2-etanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,5-decalindiol, 2,5-dimetil-3-hexino-2,5-diol, 2,7-dimetil-3,5-octadiino-2-7-diol, 2,3-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, y combinaciones de los mismos.

5 Entre los ejemplos representativos de materiales oligoméricos y poliméricos útiles que contienen hidroxilo se incluyen glicoles y trioles de polioxietileno y polioxipropileno de pesos moleculares de, aproximadamente, 200 a, aproximadamente, 10.000; politetrametilenglicoles de peso molecular variable; copolímeros de poli(oxietileno-oxibutileno) aleatorios o al azar; copolímeros que contienen grupos hidroxilo colgantes formados por hidrólisis o hidrólisis parcial de copolímeros de acetato de vinilo, resinas de polivinilacetato que contienen grupos hidroxilo colgantes; poliésteres de extremos hidroxilo y polilactonas de extremos hidroxilo, polialcadienos funcionalizados con hidroxilo, tales como polibutadieno; policarbonatos de polioles alifáticos, tales como un policarbonato de diol alifático; y poliéteres de extremos hidroxilo y combinaciones de los mismos.

15 Entre los monómeros que contienen hidroxilo preferentes se incluyen 1,4-ciclohexanodimetanol y monohidroxialcanoles alifáticos y cicloalifáticos. Entre los oligómeros y polímeros que contienen hidroxilo preferentes se incluyen polibutadieno funcionalizado con hidroxilo e hidroxilo/epoxi, dioles y trioles de policaprolactona, polioles de etileno/butileno, y monómeros de funcionalidad monohidroxilo. Ejemplos preferentes de poliéter polioles son polipropilenglicoles de varios pesos moleculares y propoxilato de glicerol triol-B-etoxilato. Son especialmente preferentes los poliéter polioles de politetrahidrofurano lineales y ramificados disponibles en varios pesos moleculares, tales como en el intervalo de 150-4000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 150-1500 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 150-750 g/mol.

25 Si están presentes, la composición comprende preferentemente, con respecto al peso total de la composición, como mínimo, 1% en peso de uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo no polimerizables por radicales libres, más preferentemente, como mínimo, el 5% en peso y, más preferentemente, como mínimo, el 10% en peso. Además, la composición comprende preferentemente, con respecto al peso total de la composición, como máximo, el 60% en peso de uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo no polimerizables por radicales libres, más preferentemente, como máximo, el 40% en peso y, más preferentemente, como máximo, el 25% en peso.

30 (H) Aditivos

Además, pueden estar presentes aditivos en la composición de la presente invención. A menudo se añaden estabilizadores a las composiciones con el fin de evitar un aumento de la viscosidad, por ejemplo, un aumento de la viscosidad durante su utilización en un proceso de formación de imágenes sólidas. Entre los estabilizadores preferentes se incluyen los descritos en la Patente de EE.UU. No. 5.665.792. Estos estabilizadores suelen ser sales de metales del grupo IA y IIA de ácidos carboxílicos de hidrocarburos. Los ejemplos más preferentes de estas sales son bicarbonato sódico, bicarbonato potásico, y carbonato de rubidio. El carbonato de rubidio es preferente para las formulaciones de la presente invención con cantidades recomendadas que varían entre 0,0015 y 0,005% en peso de la composición. Estabilizantes alternativos son polivinilpirrolidonas y poliacrilonitrilos. Entre otros posibles aditivos se incluyen colorantes, pigmentos, cargas (por ejemplo, partículas de sílice, preferentemente partículas de sílice cilíndricas o esféricas, talco, polvo de vidrio, alúmina, hidrato de alúmina, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, sulfato de bario, sulfato cálcico, carbonato cálcico, carbonato de magnesio, mineral de silicato, tierra de diatomeas, arena de sílice, polvo de sílice, óxido de titanio, polvo de aluminio, polvo de bronce, polvo de cinc, polvo de cobre, polvo de plomo, polvo de oro, polvo de plata, fibra de vidrio, filamentos de ácido titánico de potasio, filamentos de carbono, filamentos de zafiro, filamentos de óxido de berilio, filamentos de carburo de boro, filamentos de carburo de silicio, filamentos de nitruro de silicio, perlas de vidrio, perlas de vidrio huecas, filamentos de óxidos metálicos y de titanato de potasio), antioxidantes, agentes humectantes, agentes fotosensibilizadores para el fotoiniciador de radicales libres, agentes de transferencia de cadena, agentes de nivelación, agentes antiespumantes, agentes surfactantes y similares.

50 Aplicaciones

Las presentes composiciones son adecuadas para una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, las composiciones pueden utilizarse para preparar un objeto tridimensional mediante formación rápida de prototipos. La formación rápida de prototipos, a veces referida además como "formación de imágenes sólidas" o "estereolitografía", es un proceso en el que una composición fotoconformable se deposita sobre una superficie como una capa delgada y se expone en forma de imagen a radiación actínica de modo que la composición se solidifica en forma de la imagen. Este recubrimiento se realiza más convenientemente si la composición es un líquido a temperatura ambiente, pero una composición sólida se puede fundir además para formar una capa, o una composición sólida o en pasta puede actuar como recubrimiento si muestra un comportamiento tixotrópico. Posteriormente, las nuevas capas delgadas de composición fotoconformable se depositan sobre las capas anteriores de composición expuesta y no expuesta. A continuación, la nueva capa se expone en forma de imagen a efectos de solidificar partes en forma de imagen y con el fin de inducir la adhesión entre las partes de la nueva región endurecida y las partes de la región previamente endurecida. Cada exposición en forma de imagen es de una forma que se refiere a una sección

transversal pertinente de un objeto fotocurado de modo que, cuando todas las capas se han depositado y todas las exposiciones hayan sido completadas, se puede retirar un objeto fotocurado integral de la composición circundante.

Por consiguiente, se puede describir por ejemplo un proceso de formación rápida de prototipos como:

- (1) depositar una capa delgada de una composición de la presente invención sobre una superficie;
- (2) exponer dicha capa delgada a radiación actínica para formar una imagen, para formar una sección transversal formada como imagen, en la que la radiación es de intensidad y tiempo suficientes para provocar el curado sustancial de la capa delgada en las zonas expuestas;
- (3) depositar una capa delgada de la composición sobre la sección transversal en forma de imagen expuesta anteriormente;
- (4) exponer dicha capa delgada de la etapa (3) a radiación actínica para formar una imagen, para formar una sección transversal adicional en forma de imagen, en la que la radiación es de suficiente intensidad y duración para provocar el curado sustancial de la capa delgada en las zonas expuestas y para provocar la adhesión a la sección transversal en forma de imagen expuesta anteriormente;
- (5) repetir las etapas (3) y (4) un número suficiente de veces con el fin de construir el artículo tridimensional.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Se determinó el efecto de la presencia de un componente curable catiónicamente con grupos ésteres alifáticos de enlace en la estabilidad hidrolítica de una pieza con análisis por IR (infrarrojos), mientras que se evaluó el impacto en las propiedades mecánicas por TMA (análisis termomecánico).

Mezclas de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexilcarboxilato (UVI 1500) (Epoxi con ésteres de enlace), y bisfenol A diglicidiléter hidrogenado (Eponex 1510) (Epoxi 1), se mezclaron con el 5% de 3-etil-3-(hidroximetil)oxetano (UVR6000) (Oxetano 1), y el 0,6% de (tiodi-4,1-fenileno)bis[difenil-bis[(OC-6-11)hexafluoroantimoniato(1-)] sulfonio, CPI-6976 (iniciador catiónico 1).

Las proporciones de Epoxi con ésteres de enlace a Epoxi 1 variaron desde el 100% de Epoxi con ésteres de enlace al 100% de Epoxi 1 en incrementos del 20%.

Para el estudio de IR, se cargaron alícuotas de un gramo de cada mezcla con 0,02 g de dodecano perdeuterado. El dodecano D26, disponible de Aldrich, fue elegido como un patrón interno, ya que absorbe en una región distinta en el IR y debe ser químicamente inerte. Para el estudio por IR se colocaron unas cuantas gotas de cada formulación deuterada entre placas de polimetilpenteno y se curado en un PCA de 10 bulbos (Aparato de post-curado 3 D Systems) durante 60 minutos. Los bulbos fueron Philips TLK 40W/05 que se habían utilizado durante aproximadamente 1500 horas. Las películas de 20-30 micras de espesor generaron espectros de IR bien resueltos. Estas películas delgadas se colocaron entre las piezas de las placas gruesas curadas. Las muestras se calentaron a 35°C durante 28 horas en un recipiente cerrado de plástico con un recipiente de agua en la parte inferior (las películas no estaban en contacto con el agua líquida). A continuación, se registraron espectros de IR para las películas, y el procedimiento se repitió después de una exposición adicional a la humedad de 21 horas. Como referencia, las películas de algunas de las formulaciones se calentaron a 35°C en un desecador; se registraron además espectros de IR para estas películas.

El grado de la hidrólisis se indica por el cambio en el área de la absorbancia bajo tracción ("*stretching*") de OH ($3100-3600\text{ cm}^{-1}$): la hidrólisis de los grupos éster en el Epoxi con ésteres de enlace genera alcohol y grupos ácido carboxílico (ambos absorberán en la región -OH). En las películas de 25 micras de espesor, la hidrólisis alcanza un valor de equilibrio en no más de 28 horas. La presencia de la resina Epoxi 1 no parece afectar el grado de la hidrólisis del Epoxi con ésteres de enlace.

Se observó que las películas delgadas al 80 y 100% de Epoxi con ésteres de enlace se adherían a las placas gruesas tras el acondicionamiento en húmedo y eran notablemente más frágiles.

El cambio más evidente en los espectros de IR después del acondicionamiento con humedad fue un incremento de la absorbancia en la región OH. Tanto la intensidad como la amplitud de la absorbancia aumentaron, con un desplazamiento en la intensidad hacia una energía más baja. Las áreas de los picos se normalizaron frente a las áreas de la absorbancia bajo tracción CD (carbono-deuterio) y en frente la absorbancia bajo tracción -CH (carbono-hidrógeno). Debido al gran error relativo en la determinación del área de pico de la absorbancia -CD, se eligió la absorbancia-CH como referencia interna. Se encontró que el aumento de la absorbancia -OH a 28 h en comparación con el valor inicial era proporcional a la cantidad de Epoxi con ésteres de enlace en la formulación, tal como se muestra en la Tabla 1:

Tabla 1

% de Epoxi con ésteres de enlace	aumento de absorbanza -OH después de 28 horas
100%	8,5
80%	9,2
60%	5,2
40%	5,2
20%	3,4
0%	3,1

5 Este experimento indica que la hidrólisis de películas preparadas a partir de mezclas de Epoxi con ésteres de enlace y Epoxi 1 procede rápidamente a 35°C y elevada humedad.

10 Esta hidrólisis está acompañada de una pérdida de propiedades mecánicas. Las mezclas de Epoxi con ésteres de enlace/Epoxi 1 descritas anteriormente (sin el dodecano deuterado) se utilizaron para medir el efecto de la exposición a la humedad sobre el módulo de flexión. Se vertieron aproximadamente 18 gramos de cada formulación no deuterada en placas de Petri de polimetilpenteno (disponible de Nalge Nunc International, número de parte 5500-0010 que tienen un tamaño nominal de 100 mm de diámetro y 15 mm de altura) y se curaron con PCA durante una hora. Se cortaron muestras de 10 mm de longitud x 3 mm de anchura a partir de las películas curadas. Las muestras se analizaron con un TMA 2940 de TA Associates utilizando una sonda de flexión. El esfuerzo en la muestra está dado por la ecuación

$$15 \quad S = 3LF / (2bd^2)$$

en la que

20 S = Esfuerzo (MPa)
 L = Longitud de la muestra (mm)
 F = Fuerza ejercida por la sonda TMA (N)
 b = Anchura de muestra (mm)
 d = Espesor de la muestra (mm)

25 La tensión de la muestra está dada por la ecuación

$$r = 6dD/L^2$$

30 en la que D es la deflexión de la superficie de la muestra en el centro de la amplitud.

El módulo de flexión es el esfuerzo dividido por la tensión

$$35 \quad E = (F / D) (L^3/4bd^3)$$

De modo que para una geometría dada de la muestra, el módulo es directamente proporcional a la pendiente de la gráfica de la fuerza aplicada frente a la deflexión.

40 El análisis se realizó a 30°C con la fuerza ejercida cíclicamente sobre las piezas dos veces de 0,01 a 0,5 N y al revés; el módulo se calculó a partir de la fuerza aplicada de 0,05 a 0,1 N. Se utilizaron para el análisis los valores promedio de los dos ciclos de fuerza decreciente. Entre los análisis, las muestras se mantuvieron en un horno a 35°C. La mitad de las muestras se mantuvieron en un desecador mientras que la otra mitad se mantuvo a humedad elevada. Se midió el módulo de una muestra, se mantuvo en condiciones de elevada humedad (28 horas, 35°C y 100% de humedad relativa (HR); estado húmedo) y se comparó con el módulo de una muestra mantenida en estado seco (35°C con menos del 10 % de humedad relativa). La proporción de módulo (seco/húmedo) es la proporción entre el valor del módulo de la muestra, que se mantuvo en estado húmedo y el valor del módulo de la muestra mantenida en estado seco.

Tabla 2

% Epoxi con ésteres de enlace	Proporción de módulo (seco/húmedo)
100	0,47
80	0,55
60	0,71
40	0,66
20	ND
0	0,85

5 Resultados de TMA: El módulo de flexión de muestras mantenidas a elevada humedad es más bajo que el de las mantenidas secas a 35°C. Tal como se muestra en la Tabla 2, las muestras con contenido elevado de epoxi con ésteres de enlace han mantenido menos el módulo que las muestras de contenido menor de ésteres de enlace.

Ejemplo 2: Efecto de la humedad en composiciones híbridas de estereolitografía

10 Se prepara como la Resina A, una composición de la presente invención que contiene el 59,4% en peso de resina en base epoxi de bisfenol A hidrogenado-epiclorohidrina (Epoxi 1), el 20% en peso de 3-etil-3-(hidroximetil)oxetano (oxetano 1), 13% en peso de pentacrilato de dipentaeritritol (acrilato 1) y el 1,75% en peso de una 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, y el 5,85% en peso de (tiodi-4,1-fenileno) bis[difenil-bis[(OC-6-11) hexafluoroantimoniato(1-)] sulfonio.

15 Se prepara como la Resina B una composición comparativa que contiene el 55% en peso de 3,4 epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexil carboxilato (UVI 1500), el 18% en peso de un polímero de politetrahidrofurano, el 15% en peso de pentacrilato de dipentaeritritol, el 5% en peso de diacrilato de neopentilglicol propoxilado, el 5% en peso de (tiodi-4,1-fenileno) bis[difenil-bis[(OC-6-11)hexafluoroantimoniato(1-)] sulfonio y el 20
20 1,6% en peso de una 1-hidroxiciclohexilfenilcetona.

Se determina la resistencia a la humedad de una composición de la presente invención (Resina A) frente a la de Resina B, que contiene una cantidad sustancial (55% en peso) de epoxi con ésteres de enlace. En este experimento, se fabricaron barras de flexión de la norma ASTM D790 por medios de estereolitografía utilizando las
25 siguientes condiciones:

Tamaño de la barra de flexión fabricada, aproximadamente 5,5 mm de espesor, 12,5 mm de anchura, y 150 mm de longitud. El espesor de la capa de revestimiento fue de 150 micras. La exposición dada a cada capa fue de 51 mJ/cm² para la resina A y 47 mJ/cm² para la resina B. Después de la fabricación por estereolitografía, las barras de flexión se lavaron en isopropanol, y a continuación se secaron al aire.
30

Todas las muestras se post-curaron por exposición al bulbo PCA 10 ((Aparato de post-curado 3 D Systems) durante 60 minutos.

35 Después del post-curado, dos de las barras de flexión de cada composición se colocaron en recipientes de vacío que contenían soluciones acuosas salinas saturadas o sólo agua para lograr el nivel deseado de humedad para su almacenamiento. El 100% de humedad relativa se logró con agua en la base del recipiente de vacío; 80% de HR se logró con una solución de sal de hidrogenosulfato potásico fundido; el 54% de HR se logró con bisulfato sódico monohidrato, y el 20% de HR se logró con solución acuosa saturada de acetato potásico. Las muestras se almacenaron en los recipientes de vacío a temperatura ambiente (es decir, aproximadamente, 22°C) durante un mes.
40

Después de un mes, las muestras se retiraron de los recipientes de vacío y se evaluaron inmediatamente de acuerdo con la norma ASTM D790 (a aproximadamente 22,6°C y 25% HR). Los resultados de la comparación son los siguientes:
45

Prueba de almacenamiento con humedad 1 mes @% RH Temperatura de la habitación	Resina A Módulo de flexión MPa	Resina B Módulo de flexión MPa
100% HR	1666	97
80% HR	1731	140
54% HR	2110	741
20% HR	2255	1508

Una barra de flexión preparada a partir de la resina A, de acuerdo con la presente invención, retiene aproximadamente el 74% de su módulo de flexión comparando los resultados al 20% y al 100% de humedad

relativa. La barra de flexión preparada a partir de la Resina B sólo conserva el 6,4% de su módulo de flexión comparando los resultados al 20% y al 100% de humedad relativa.

Ejemplos 3-20 y experimento comparativo 1

La Tabla 3 muestra más ejemplos de la presente invención, que en ningún caso constituyen limitación.

Las composiciones se han preparado con los componentes indicados. Después del curado con radiación actínica y posterior post-curado con UV durante 60 min, se realizó el análisis mecánico de las piezas.

Componente	Nombre Químico	Componente
Epoxi con ésteres de enlace	3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexil carboxilato	UVR-1500
Epoxi 1	Resina epoxi en base Bisfenol A hidrogenado-epiclorhidrina	Eponex 1510
Epoxi 2	Resina epoxi en base Bisfenol A -epiclorhidrina	Epon 825
Epoxi 3	Óxido de tetradecano	Vikolox 14
Oxetano 1	3-etil-3-(hidroximetil)oxetano	UVR-6000
Acrilato 1	pentacrilato de dipentaeritritol	SR-399
Acrilato 2	Diacrilato de (2) neopentilglicol propoxilado	SR-9003
Iniciador de radicales libres	1-hidroxiciclohexilfenilcetona	Ir-184
Iniciador catiónico 1	(Tiodi-4,1-fenileno)-bis[difenil-bis[(OC-6-11)hexafluoroantimoniato-(1-)] sulfonio	CPI 6976
Iniciador catiónico 2	(Tiodi-4,1-fenileno)-bis[difenil-bis[hexafluorofosfato-(1-)] sulfonio	UVI-6990

Opcionalmente, las composiciones contienen pequeñas cantidades de estabilizador, antioxidante, agente surfactante y agente antiespumante.

El módulo de 1 día de curado se calcula de datos obtenidos del módulo de tracción o de Young a partir de barras de tracción realizadas en una máquina de estereolitografía. Las barras se hicieron en capas de 150 µm de grosor. A cada capa de sección transversal de la barra de tracción se le dio una exposición suficiente para polimerizar la composición a una profundidad de 250 µm (exposición E10), proporcionando aproximadamente 100 µm de sobrecurado o curado de seguridad para asegurar la adhesión a la capa recubierta y expuesta previamente. El ejemplo comparativo 1, los ejemplos 3-14 y 18-20 se expusieron a un láser que emite en UV a 355 nm. Los ejemplos 15-17 se expusieron a un láser que emite en UV a 325 nm. Las barras de tracción fueron de aproximadamente 150 mm de longitud y tuvieron una sección transversal en la parte más estrecha de, aproximadamente, 1 cm cuadrado. Los ensayos de tracción se realizaron según la norma ASTM D638, excepto que no se tomaron medidas para controlar la temperatura ambiente y la humedad, y las barras no se equilibraron durante 2 días. Aunque en los datos se describe como 1 día, algunos de los datos se obtuvieron a partir de barras con 3-4 días de edad en función de los fines de semana y días festivos. Los datos de % de alargamiento en la rotura promedio se obtienen de las mismas barras de tracción. En general, se utilizaron 3 a 6 barras para obtener los datos para cada ejemplo. El factor de tenacidad es una multiplicación del módulo por el % de alargamiento en la rotura promedio y puede ser interpretado como una medida de la tenacidad de la composición de ejemplo polimerizada.

La temperatura máxima de polimerización en grados C y la temperatura de la superficie recubierta en grados C se obtuvo utilizando termómetro infrarrojo Linear Laboratories C-600 E apuntando hacia aproximadamente el centro de una pieza en fabricación. La pieza tenía 50 mm cuadrados y aproximadamente 1,2 cm de espesor. La pieza fue fabricada en capas gruesas 150 de µm y cada capa se expuso para producir aproximadamente 250 µm de profundidad de curado (exposición E10) para la composición de ejemplo. La velocidad de escaneo se mantuvo constante a 1130 cm/s con un escaneo superpuesto espaciado a 75 µm en una sola dirección. La potencia del láser se controla para asegurar la profundidad adecuada de curado para la composición. La temperatura máxima de polimerización es la temperatura más elevada alcanzada durante toda la fabricación de la pieza de la formulación de ejemplo. La temperatura de la superficie recubierta es la temperatura más elevada medida en la superficie de la pieza justo después de que se ha depositado una nueva capa de composición sobre la capa anterior. La Delta de temperatura en grados C es la diferencia entre la temperatura máxima de polimerización y la temperatura de la superficie recubierta. Las velocidades de escaneo y la potencia láser utilizados representan escaneos de velocidad elevada y de elevada potencia láser.

Componente	Ej. Comp 1	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Epoxi con ésteres de enlace									
Epoxi 1	79,645	74,645	69,095	64,995	59,395	54,895	49,895	44,905	39,905
Epoxi 2									
Epoxi 3									
Oxetano 1		5	10	15	20	25	30	35	40
Acrilato 1	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Acrilato 2									
Iniciador de radicales libres	1,65	1,65	1,8	1,6	1,75	1,8	1,8	1,94	1,94
Iniciador catiónico 1	5,7	5,7	6,1	5,4	5,85	5,3	5,3	5,15	5,15
Iniciador catiónico 2									
Composición total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Prop. oxetano/epoxi	0,00	0,10	0,22	0,35	0,52	0,70	0,92	1,19	1,53
Módulo 1 día de curado MPa	1737	2275	2572	2792	2696	2661	2613	2558	1751
Elong @rotura prom. %	10	7,5	3,1	4,8	6	5,9	9,8	8	26,2
Factor de tenacidad MPa X%	17375	17065	7972	13403	16175	15702	25609	20464	45884
Ec mJ/cm ²	7,56	12,61	9,49	13,63	11,36	10,53	11,4	10,14	10,09
Dp mm	0,123	0,164	0,134	0,175	0,151	0,153	0,162	0,153	0,155
E10 mJ/cm ²	59,78	59,31	62,99	58,2	61,15	55,45	54,85	53,04	52,18
Temp. de polimerización máx. °C	74	64	70	76	78	81	74	73	67
Temp. superficie recubierta °C	54	50	50	52	52	54	52	51	51
Temp. Delta °C	20	14	20	24	26	27	22	22	16

Componente	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20
Epoxi con ésteres de enlace										
Epoxi 1		10								
Epoxi 2	62,495	46,695	43,615	62,525	59,9275	48,7474	54,7505	61,025	57,1238	59,9925
Epoxi 3										
Oxetano 1	20	32	30	16,50	23,5	23,5	23,5	16,00	18,73	19,5
Acrilato 1	12	10	12	8	8	8	9	8	10	8
Acrilato 2				4	4	4	4	4	4	4
Iniciador de radicales libres	1,5	1,52	1,45	3,2	3	3,14	3,18	4	2,97	2,92
Iniciador Catiónico 1	4	2,75	2,9	4,3	0,35	0,39	0,347	5,5	5,7012	0,365
Iniciador catiónico 2										
Composición total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Prop. oxetano/epoxi	0,49	1,06	1,06	0,40	0,60	0,69	0,62	0,40	0,50	0,47
Módulo 1 día de curado MPa	3344	3344	3447	2592	2806	2634	2461	2372	2392	2448
Elong @ rotura prom. %	3,4	3,1	3,2	12,4	8,4	3,7	14,3	10,3	10,3	12,8
Factor de tenacidad MPa X%	11370	10366	11032	32146	23572	9745	35198	24430	24643	31330
Ec mJ/cm ²	9,36	15,24	10,19	12,89	10,47	11,15	11,58	11,84	10,19	13,53
Dp mm	0,109	0,212	0,191	0,167	0,139	0,133	0,144	0,142	0,139	0,153
E10 mJ/cm ²	95,1	50,59	38,51	58,97	65,33	75,45	67,39	70,62	63,26	70,79
Temp. de polimerización máx. °C				72						
Temp. superficie recubierta °C				52						
Temp. Delta °C				20						

REIVINDICACIONES

1. Composición curable por radiación que comprende, con relación al peso total de la composición

- 5 A 0-29% en peso de un componente curable catiónicamente que tiene un grupo éster alifático de enlace
 B 10-85% en peso de un componente que contiene grupos epoxi diferente de A
 C 1-50% en peso de un componente que contiene grupos oxetano
 D 1-25% en peso de un acrilato multifuncional
 E un fotoiniciador de radicales libres
 10 F un fotoiniciador catiónico

en la que la cantidad de componentes curables catiónicamente que tienen grupos éster alifáticos de enlace es menor de 50 meq. de enlace ésteres / 100 g de composición.

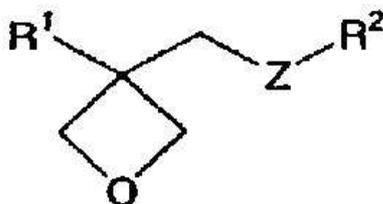
15 2. Composición curable por radiación, según la reivindicación 1, en la que el componente A comprende dos grupos de óxido de ciclohexeno.

3. Composición curable por radiación, según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el componente A es un componente que contiene grupos epoxi que tiene ésteres alifáticos de enlace, y en la que la cantidad de componente es menor del 25% en peso del peso total de la composición, preferentemente menor del 20%, más preferentemente menor del 15%.

4. Composición curable por radiación, según la reivindicación 1 ó 2, en la que el componente B comprende un grupo glicidiléter, y en la que la proporción molar de oxetano a glicidiléter está comprendida preferentemente entre 0,1 y 1,5.

5. Composición curable por radiación, según la reivindicación 1 ó 2, en el que la composición comprende con relación al peso total de la composición, 30-75% en peso de componente B que tiene un grupo glicidiléter, 10-25% en peso de componente C y 2-15% en peso del compuesto D acrilato multifuncional y en la que la proporción molar de oxetano a glicidiléter está comprendida preferentemente entre 0,1 y 1,5.

6. El componente curable por radiación, cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el oxetano se elige del grupo que comprende los componentes definidos por la fórmula:



en la que R¹ es un grupo alquilo C1-C4, Z = oxígeno y R² = H, un grupo alquilo C1-C8 o un grupo fenilo; 3-etil-3-hidroxiometiloxetano, (3-etil-3-oxetanilmetoxi)metilbenceno, (3-etil-3-oxetanilmetoxi)benceno, 2-etilhexil (3-etil-3-metiloxetanil)éter, 1,4-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]benceno, 1,2-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]etano, 1,3-bis[(3-etil-3-oxetanilmetoxi)metil]propano, etilenglicol bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter y bis(3-etil-3-oxetanilmetil)éter.

7. Composición curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones 4-6, en la que la composición contiene un glicidiléter de bisfenol A hidrogenado.

8. Composición curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la composición después del curado completo con radiación actínica y 60 min de post-curado con UV tiene, como mínimo, una de las siguientes propiedades

- (i) un módulo de flexión en el intervalo de 1000 a 100000 MPa;
 (ii) un alargamiento a la rotura promedio de, como mínimo, el 4% y
 (iii) una resistencia a la tracción de, como mínimo, 25 MPa.

9. Composición curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que una artículo fotofabricado, obtenido mediante la repetición de las etapas de formar una capa de la composición e irradiar selectivamente de la capa de la composición con radiación actínica, seguido de post-curado durante 60 minutos en un aparato de post-curado y acondicionamiento posterior del artículo durante 48 horas a una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 80% HR, tiene, como mínimo, una de las siguientes propiedades

- (i) un módulo de flexión en el intervalo de 500 a 10000 MPa;
- (ii) un alargamiento a la rotura promedio de, como mínimo, el 3% y/o
- (iii) una resistencia a la tracción de, como mínimo, 25 MPa.

5 10. Composición curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que la cantidad de componentes que tienen grupos éster alifáticos de enlace es menor de 25 meq. de ésteres de enlace / 100 g de composición.

10 11. Composición curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones 4-7, en la que la relación en peso de glicidiléteres a componentes que contienen grupos epoxi que tienen grupos éster alifáticos de enlace es mayor que 1,5.

15 12. Composición curable por radiación, según la reivindicación 1, que comprende con relación al peso total de la composición

- A 0-25% en peso de un componente A curable catiónicamente, que es un componente que tiene un grupo éster alifático de enlace y dos grupos óxido de ciclohexeno
- B 10-85% en peso de un componente que contiene grupos epoxi diferente de A
- C 1-29% en peso de un componente que contiene grupos oxetano
- 20 D 1-25% en peso de un acrilato multifuncional
- E 0,1-10% de un fotoiniciador de radicales libres
- F 0,1-10% de un fotoiniciador catiónico

25 en la que una artículo fotofabricado, obtenido mediante la repetición de las etapas de formar una capa de la composición e irradiar selectivamente la capa de la composición con radiación actínica, seguido de post-curado durante 60 minutos en un aparato de post-curado y acondicionamiento posterior del artículo durante 48 horas a una temperatura de 20°C y una humedad relativa del 80% HR, tiene, como mínimo, una de las siguientes propiedades

- 30 (i) un módulo de flexión en el intervalo de 500 a 10000 MPa;
- (ii) un alargamiento a la rotura promedio de, como mínimo, el 3% y
- (iii) una resistencia a la tracción de, como mínimo, 25 MPa.

35 en la que la composición curable por radiación preferente comprende el 30-75% en peso de componente B que tiene un grupo glicidiléter, el 10-25% en peso de componente C y el 2-15% en peso del compuesto D de acrilato multifuncional.

40 13. Composición curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que la composición contiene un material de carga.

40 14. Utilización de una composición curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la preparación de un objeto tridimensional mediante estereolitografía.

15. Proceso para conformar un artículo tridimensional, que comprende:

- 45 (1) depositar una capa de composición sobre una superficie, en la que la composición se utiliza tal como se define según las reivindicaciones 1-14;
- (2) exponer la capa a radiación actínica para formar una imagen, para formar una sección transversal con la forma de la imagen, en la que la radiación es de intensidad suficiente para provocar el curado sustancial de la capa en las áreas expuestas;
- 50 (3) depositar una capa de la composición sobre la sección transversal en forma de imagen expuesta previamente;
- (4) exponer dicha capa delgada de la etapa (3) a radiación actínica para formar una imagen, para formar una sección transversal en forma de imagen adicional, en la que la radiación es de intensidad suficiente para provocar el curado sustancial de la capa delgada en las áreas expuestas y provocar la adhesión a la sección transversal en forma de imagen expuesta previamente.
- 55 (5) repetir las etapas (3) y (4) un número suficiente de veces a efectos de construir el artículo tridimensional,

en la que la radiación actínica está preferentemente en el intervalo de 280-650 nm.

60 16. Proceso, según la reivindicación 15, en el que la energía de exposición se encuentra en el intervalo de 10-150 mJ/cm.