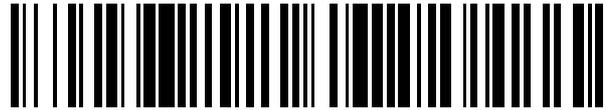


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 645**

51 Int. Cl.:

B29C 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2001 E 10181371 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2277686**

54 Título: **Composiciones y procedimiento para su utilización en impresión tridimensional de modelos**

30 Prioridad:

13.03.2000 US 188698 P
10.04.2000 US 195321 P
12.03.2001 US 803108

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.12.2013

73 Titular/es:

STRATASYS LTD. (100.0%)
2 Holzman Street, 3rd Floor Kiryat Weizmann
Science Park
76124 Rehovot, IL

72 Inventor/es:

NAPADENSKY, EDUARDO y
GOTHAIT, HANAN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 432 645 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 y procedimiento para su utilización en impresión tridimensional de modelos

5 **SECTOR DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere al modelado tridimensional (3D) de manera general, y a procedimientos y composiciones para utilizar, en particular, en la impresión 3D de estructuras complejas.

10 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

La impresión 3D, que funciona constituyendo piezas por capas, es un procedimiento utilizado para la construcción de modelos 3D. La impresión 3D es flexible y relativamente rápida, permitiendo la producción de piezas y herramientas prototipo directamente a partir, por ejemplo, de un modelo CAD.

15 La impresión 3D posibilita al fabricante obtener un modelo 3D completo de cualquier producto propuesto antes de preparar las herramientas, reduciendo por lo tanto, posiblemente de manera sustancial, el coste de las herramientas, y conduciendo ello a una mejor sincronización entre diseño y fabricación. También se puede obtener un producto de menor coste y mejor calidad.

20 Se han desarrollado varios sistemas para informatizar la impresión 3D. En la patente US Nº 6.259.962 de los propietarios de la presente solicitud, se describe un aparato y un procedimiento para impresión de modelos 3D. La patente US Nº 6.259.962 describe un aparato que incluye un cabezal de impresión que tiene una serie de toberas, un dispensador conectado al cabezal de impresión para dispensar selectivamente material de interfaz por capas y medios de curado para curar opcionalmente cada una de las capas depositadas. La profundidad de cada una de las capas depositadas es controlable al ajustar selectivamente la salida de cada una de la serie de toberas.

25 En la patente US Nº 6.658.314 de los propietarios de la presente invención, se describe un aparato y un procedimiento para la impresión 3D de modelos. Dicha patente US Nº 6.658.314 describe un sistema y un procedimiento para la impresión de modelos 3D complejos utilizando materiales de interfaz que tienen diferentes durezas o elasticidades y mezclando los materiales de interfaz de cada uno de los cabezales de impresión para controlar la dureza del material que forma el modelo 3D. Las capas de construcción del modelo se forman a partir de material de interfaz que tiene un diferente módulo de elasticidad (mayor dureza) que el material utilizado para formar las capas desprendibles (y de soporte), permitiendo de esta manera la formación de estructuras complejas.

35 Las tintas curables por radiación se dan a conocer en las patentes US Nº 4.303.924, 5.889.084, y 5.270.368. La patente US Nº 4.303.924 da a conocer composiciones curables por radiación para impresión por chorros de gotitas que contienen material insaturado etilénicamente, multifuncional, material insaturado etilénicamente monofuncional, un reactivo sinérgico, un tinte colorante y una sal soluble en aceite. La patente US Nº 5.889.084 da a conocer una composición de tinta curable por radiación para impresión por chorro de tinta, que comprende un monómero u oligómero catiónicamente fotoreactivo de epoxi o de vinil éter, un fotoiniciador catiónico y un agente de coloración. La patente US Nº 5.270.368 da a conocer una composición de tinta curable por UV para impresión por chorros de tinta, que comprende una formulación de resina que tiene, como mínimo, dos componentes de acrilato, un fotoiniciador y un soporte orgánico.

40 Las composiciones de tinta que se dan a conocer en estas referencias son formuladas para su utilización en la impresión por chorros de tinta. Las composiciones para impresión por chorros de tinta son formuladas de modo distinto para composiciones para la construcción de modelos 3D y, por lo tanto, tienen diferentes propiedades. Por ejemplo, la alta viscosidad a temperatura ambiente es una propiedad deseable para objetos 3D, y por lo tanto, las composiciones para la construcción de modelos 3D se diseñan para tener una elevada viscosidad a temperatura ambiente. Como contraste, composiciones para impresión por chorros de tinta son diseñadas de manera que tengan baja viscosidad a temperatura ambiente para funcionar satisfactoriamente en el proceso de impresión. Ninguna de las referencias mencionadas da a conocer composiciones especialmente formuladas para impresión en 3D.

45 Las composiciones de tinta que se dan a conocer en estas referencias son formuladas para su utilización en la impresión por chorros de tinta. Las composiciones para impresión por chorros de tinta son formuladas de modo distinto para composiciones para la construcción de modelos 3D y, por lo tanto, tienen diferentes propiedades. Por ejemplo, la alta viscosidad a temperatura ambiente es una propiedad deseable para objetos 3D, y por lo tanto, las composiciones para la construcción de modelos 3D se diseñan para tener una elevada viscosidad a temperatura ambiente. Como contraste, composiciones para impresión por chorros de tinta son diseñadas de manera que tengan baja viscosidad a temperatura ambiente para funcionar satisfactoriamente en el proceso de impresión. Ninguna de las referencias mencionadas da a conocer composiciones especialmente formuladas para impresión en 3D.

50 Se dan a conocer tintas curables por radiación para objetos 3D en la patente US Nº 5.705.316. La patente US Nº 5.705.316 da a conocer compuestos que tienen, como mínimo, un grupo vinil éter, que también contienen en la molécula, como mínimo, otro grupo funcional, tal como un grupo epoxi o un grupo acrilato; composiciones que comprenden estos compuestos y procedimientos para la producción de objetos en 3D utilizando estas composiciones. Los compuestos del documento US Nº 5.705.316 son moléculas complejas que no se encuentran fácilmente a disposición y, por lo tanto, requieren ser sintetizadas de manera especial, lo que produce costes y necesidad de tiempo adicionales.

55 Ninguna de las referencias anteriormente mencionadas facilita composiciones simples, curables, fácilmente obtenibles, que sean adecuadas para su utilización en impresión 3D. Además, las referencias antes mencionadas no dan a conocer composiciones para utilización en el soporte y/o liberación de un modelo 3D durante la construcción. Finalmente, las referencias anteriormente mencionadas no dan a conocer procedimientos para impresión 3D

utilizando materiales de interfaz que tienen diferentes dureza o elasticidad y mezclando el material de interfaz para controlar la dureza del material que forma el modelo 3D.

5 Se da a conocer en la patente US 5.855.836 un material termopolímero adaptado para su utilización es estereolitografía térmica. El termopolímero de la patente US 5.855.836 comprende una mezcla de una resina de polímero de baja retracción, un material de baja viscosidad, tal como cera de parafina, como mínimo, una cera microcristalina, un polímero de endurecimiento y un plastificante. Estos materiales tipo cera son sólidos a temperatura ambiente.

10 Por lo tanto, existe la necesidad de conseguir composiciones curables, simples, fácilmente conseguibles, formuladas especialmente para la construcción de modelos 3D. Existe además la necesidad de composiciones curables, simples, obtenibles fácilmente, que sean formuladas de manera específica para soporte de un 3D al formar capas de soporte y/o liberación alrededor de un objeto 3D durante la construcción. Finalmente, existe necesidad de procedimientos de construcción de 3D utilizando las composiciones anteriormente mencionadas.

15 RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones para utilizar en la fabricación de objetos 3D, de acuerdo con la reivindicación 1. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de un objeto 3D por impresión en 3D, de acuerdo con la reivindicación 8, y a un objeto 3D obtenido por dicho procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 11.

20 Se da a conocer, por lo tanto, de acuerdo con la reivindicación 1 de la presente invención, una primera composición de material de interfaz adecuado para la realización de objetos tridimensionales por un método de dispensación selectiva. La composición comprende:
25 una combinación de, como mínimo, un oligómero acrílico y un monómero acrílico;
como mínimo, un fotoiniciador;
como mínimo, un agente tensoactivo; y
30 como mínimo, un estabilizante.

La composición tiene una primera viscosidad a temperatura ambiente, y una segunda viscosidad compatible con impresoras por chorros de tinta a una segunda temperatura, de manera que dicha segunda temperatura es más elevada que la temperatura ambiente.

35 La composición es curada dando lugar a una forma sólida. De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición comprende además una molécula que tiene uno o varios sustituyentes epoxi, una molécula que tiene uno o varios sustituyentes vinil éter, vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o cualquier combinación de los mismos.

40 Además, de acuerdo con una realización de la presente invención, el fotoiniciador es un fotoiniciador de radicales libres, un fotoiniciador catiónico, o una combinación de los mismos.

45 Además, de acuerdo con una realización de la presente invención, la composición comprende además, como mínimo, un pigmento y, como mínimo, un dispersante. En una realización, la composición comprende además un colorante. Además, la primera viscosidad de la composición está comprendida entre 80 y 300 cps. En otra realización, la primera viscosidad es de unos 300 cps.

50 Además, la segunda viscosidad de la composición es menor de 20 cps a una segunda temperatura, que es superior a 60°C. Preferentemente, la segunda viscosidad está comprendida entre 8 y 15 cps en la segunda temperatura, que es superior a 60°C. En una realización, la segunda viscosidad puede ser aproximadamente de 11 cps a una temperatura de unos 85°C.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

55 La presente invención se comprenderá y se apreciará de manera más completa a partir de la descripción detallada siguiente, en relación con los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es una vista esquemática de una realización del sistema de impresión 3D descrito en la patente US N° 6.658.314, propiedad de los propietarios de la presente solicitud; y

60 La figura 2 es una vista en alzado del objeto 3D, construido de acuerdo con una realización de la presente invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

65 La presente invención se refiere a composiciones a utilizar en la fabricación de objetos 3D. La presente invención se refiere también un procedimiento para la preparación de un objeto 3D por impresión en 3D, utilizando las composiciones anteriormente mencionadas y a un objeto 3D obtenido por dicho procedimiento.

La composición a utilizar en la fabricación de los objetos 3D comprende, como mínimo, un componente reactivo, como mínimo un fotoiniciador, como mínimo, un agente tensoactivo y, como mínimo, un estabilizante. La composición es formulada de manera que sea compatible para su utilización con impresoras de chorros de tinta.

Las composiciones serán descritas en más detalle a continuación.

El objeto 3D de la presente invención puede ser construido utilizando un sistema de impresión 3D similar al descrito en la patente US 6.658.314 propiedad de los propietarios de la presente solicitud. El sistema de impresión 3D se muestra en la figura 1 a la que se hace referencia en este momento. La figura 1 es una ilustración de un sistema de impresora 3D, indicada de manera general con el numeral 10, que incluye uno o varios cabezales de impresión indicados con el numeral 12 y, como mínimo, dos dispensadores indicados de manera general con el numeral 14 y referenciados individualmente 14a y 14b, que contienen material de interfaz indicado de manera general con el numeral 16, individualmente referencias 16a y 16b, respectivamente.

El cabezal de impresión 12 tiene una serie de toberas de tipo chorros de tinta 18 a través de las que se proyectan materiales de interfaz 16a y 16b. En una realización, el primer dispensador 14a está conectado a un primer conjunto de toberas, referenciados 18a y un segundo dispensador 14b está conectado a un segundo conjunto de toberas referenciado 18b. De esta manera, el material de interfaz 16a es proyectado a través de las toberas 18a y un segundo material de interfaz 16b es proyectado a través de las toberas 18b. De manera alternativa, en otra realización (no mostrada) el sistema de impresión 3D puede comprender, como mínimo, dos cabezales de impresión. Como mínimo, el primer cabezal de impresión está conectado al primer dispensador 14a y es utilizado para proyectar el primer material de interfaz 16a y el segundo cabezal de impresión está conectado al segundo dispensador 14b siendo utilizado para proyectar el segundo material de interfaz 16b.

El sistema 10 de impresión 3D comprende además un controlador 20, un sistema 22 de diseño ayudado por ordenador (CAD), una unidad de curado 24 y opcionalmente un aparato de posicionamiento 26. El controlador 20 está acoplado al sistema CAD 22, unidad de curado 24, aparato de posicionamiento 26, cabezal de impresión 12 y cada uno de los dispensadores 14. El objeto 3D producido (28) es construido por capas, siendo controlable la profundidad de cada capa al ajustar selectivamente la salida de cada una de las toberas por chorros de tinta 18.

Al combinar o mezclar materiales de cada uno de los dispensadores, de manera que cada dispensador contiene material de interfaz que tiene diferente dureza, es posible ajustar y controlar la dureza del material que forma el objeto 3D que se produce. De este modo, al combinar el material de interfaz producido de cada uno de los dispensadores, se pueden producir diferentes piezas del objeto 3D que tienen diferente módulo de elasticidad y diferente resistencia.

Tal como se utiliza en esta descripción, el término "resistencia" es utilizado como término relativo para indicar la diferencia en módulo de elasticidad entre materiales de interfaz. La resistencia de un material se puede describir haciendo referencia a su módulo de elasticidad, que se define del modo siguiente: "proporción del esfuerzo a su correspondiente deformación en condiciones determinadas de carga, para materiales que se deforman elásticamente, de acuerdo con la ley de Hooke".

El primer dispensador 14 contiene un primer material de interfaz 16a al que se hace referencia a continuación como "primer material de interfaz" y el segundo dispensador 14b contiene un segundo material de interfaz 16b al que se hace referencia a continuación como "segundo material de interfaz". El primer material de interfaz tiene diferente módulo de elasticidad (mayor dureza) y mayor resistencia que el segundo material de interfaz. Combinando el primer material de interfaz y el segundo material de interfaz se pueden producir diferentes capas del objeto 3D que tienen diferente módulo de elasticidad y diferente resistencia, tales como, por ejemplo, una capa de construcción, una capa de soporte y una capa de liberación, tal como se definen más adelante.

Por ejemplo, combinando el primer material de interfaz y el segundo material de interfaz se forma una multiplicidad de capas de construcción, que se definen como capas que constituyen el objeto 3D. El término multiplicidad, tal como se utiliza a continuación, se refiere a un número que tiene un valor uno o superior.

Además, combinando el primer material de interfaz y el segundo material de interfaz se forma una multiplicidad de capas de soporte, que se definen como capas que soportan el objeto 3D, y que no constituyen el objeto 3D.

Además, combinando el primer material de interfaz y el segundo material de interfaz se forma una multiplicidad de capas de liberación que se definen como capas (no constituyentes del objeto 3D) para separar la capa del objeto 3D con respecto a capas tales como capas de soporte. Las capas de liberación tienen un módulo de elasticidad más bajo y una menor resistencia que las capas de construcción y las capas de soporte.

En un caso, las capas de soporte están diseñadas exactamente como capas de construcción y, por lo tanto, tienen el mismo módulo de elasticidad y la misma resistencia que las capas de construcción. De esta manera, las capas de construcción forman un núcleo y las capas de soporte tienen el aspecto de la impresión en negativo del núcleo. Las

capas de liberación están dispuestas entre las capas de construcción y las capas de soporte y son utilizadas para separar las capas de construcción con respecto a las capas de soporte.

5 En otro caso, las capas de soporte tienen un módulo de elasticidad más bajo y menor resistencia que las capas de construcción. Las capas de soporte pueden estar separadas de las capas de construcción aprovechando la ventaja de sus características más débiles, tal como se explicará a continuación en detalle. De manera alternativa, las capas de soporte se pueden separar con respecto a las capas de construcción al posicionar capas de liberación entre las capas de construcción y las capas de soporte.

10 Para definir más claramente la presente invención, se hace referencia a continuación a la figura 2 que es un modelo 3D de una copa de vino indicada de modo general con el numeral 30. Este modelo 3D está impreso utilizando el sistema de impresora de tipo de chorros de tinta de la figura 1. Combinando el primer material de interfaz y el segundo material de interfaz se forma una multiplicidad de capas de construcción 32 que constituyen la copa de vino 30.

15 Las capas de construcción 32 de la copa de vino 30 deben ser soportadas exteriormente, tal como en el área referenciada con el numeral 34. Además, se debe realizar un hueco interno indicado con el numeral 36, durante la impresión. De esta manera, se imprime una multiplicidad de capas de soporte 38, formadas por la combinación del primer material de interfaz y del segundo material de interfaz.

20 Además, la combinación del primer material de interfaz y del segundo material de interfaz forma una multiplicidad de capas de liberación 40. En algunos casos, las capas de liberación 40 están dispuestas entre las capas de construcción 32 y las capas de soporte 38. De modo general, las capas de liberación 40 tienen un módulo de elasticidad diferente (más bajo) que las capas de soporte 38 y las capas de construcción 32. De este modo, las capas de liberación 40 pueden ser utilizadas para separar capas de soporte 38 con respecto a las capas de construcción 32.

25 La presente invención, que se describirá a continuación de manera detallada, da a conocer composiciones adecuadas para su utilización como primer material de interfaz.

30 El primer material de interfaz de la presente invención está especialmente diseñado y formulado para constituir un objeto 3D utilizando impresión en 3D. De acuerdo con ello, el primer material de interfaz está diseñado para tener una viscosidad incrementada a temperatura ambiente, que se define aproximadamente de 20-30°C. El primer material de interfaz tiene una viscosidad superior a 50 cps a temperatura ambiente, más preferentemente, entre 80 y 300 cps. En una realización preferente, el primer material de interfaz tienen una viscosidad de 300 cps a temperatura ambiente.

35 Además, el primer material de interfaz tiene una segunda viscosidad compatible con la impresión por chorros de tinta, a una segunda temperatura más elevada que la temperatura ambiente. Una composición compatible con impresión por chorros de tinta tiene una baja viscosidad por debajo de 20 cps a la temperatura de impresión, a efectos de funcionar de manera apropiada en un proceso de impresión. El primer material de interfaz, cuando se calienta, tiene una viscosidad por debajo de 20 cps, posibilitando la construcción del objeto 3D bajo la acción del calor. La temperatura utilizada típicamente para construir el modelo 3D de la presente invención es superior a 60°C, preferentemente unos 85°C. En una realización, el primer materiales de interfaz tiene una viscosidad de 8-15 cps a una temperatura superior a 60°C. En otra realización, el primer material de interfaz tienen una viscosidad de 11 cps a una temperatura de unos 85°C.

40 Al tener esta viscosidad, el primer y segundo materiales de interfaz se distingue de formulaciones de la técnica anterior, diseñadas para impresión por chorro de tinta, que tienen baja viscosidad a temperatura ambiente, que es la temperatura a la que se lleva a cabo la impresión. La alta viscosidad a temperatura ambiente es una propiedad deseable para objetos 3D, una característica que no existe en las formulaciones de la técnica anterior.

PRIMER MATERIAL DE INTERFAZ

55 El primer material de interfaz está formulado para proporcionar, después del curado, un material sólido con propiedades mecánicas que permiten construcción y manipulación de modelos 3D. El primer material de interfaz, de acuerdo con la reivindicación 1 de la presente invención, comprende:
 como mínimo, un componente reactivo;
 como mínimo, un fotoiniciador;
 60 como mínimo, un agente tensoactivo; y
 como mínimo, un estabilizante.

El término "reactivo" se refiere a compuestos que pueden ser sometidos a proceso de curado, iniciado por radiación, cuyo proceso de curado funciona a través de un mecanismo de polimerización de radicales, catiónico o químico de otro tipo.

En una realización, el componente reactivo es, además de un componente acrílico, una molécula que tiene uno o varios sustituyentes epoxi, una molécula que tiene uno o varios sustituyentes de vinil éter, vinilpirrolidona, vinilcaprolactama o cualquier combinación de los mismos. El componente acrílico es un monómero acrílico y como mínimo, un oligómero acrílico, y puede contener un reticulador acrílico.

Un monómero acrílico es una molécula monofuncional acrilada que puede ser, por ejemplo, ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico. Un ejemplo de un monómero acrílico para la presente invención es fenoxietil acrilato, comercializado por Sartomer con la marca SR-339. Otro ejemplo de un monómero acrílico es el comercializado por Sartomer con la marca SR-9003.

Un oligómero acrílico es una molécula polifuncional acrilada que puede ser, por ejemplo, poliésteres de ácido acrílico y de ácido metacrílico y un alcohol polihídrico, tal como poliácridatos y polimetacrilatos de trimetilolpropano, pentaeritritol, etilenglicol, propilenglicol y similares. Son ejemplos de oligómeros acrílicos las clases de acrilatos de uretano y metacrilatos de uretano. Los acrilatos de uretano son fabricados a partir de diisocianatos o poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos y ésteres de ácido acrílico que contienen hidróxido. Un ejemplo es un oligómero de uretano-acrilato comercializado por Cognis con la marca Photomer-6010.

Un reticulador acrílico es una molécula que proporciona reticulación incrementada. Son ejemplos de dichas retinas 1,4-butanediol dimetacrilato, 1,6-hexametilenglicol diacrilato, neopentilglicol dimetacrilato, trimetilol propano trimetacrilato, pentaeritritol triacrilato, pentaeritritol trimetacrilato trietilenglicol triacrilato, trietilenglicol trimetacrilato y similares. Un ejemplo de un reticulador acrílico para la presente invención es trimetilol propano tiacrilato, comercializado por Sartomer con la marca DR-351. Otro ejemplo de reticulador es UVM-45, comercializado por CRODA.

El componente reactivo del primer material de interfaz puede ser también una molécula que tiene uno o varios sustituyentes de vinil éter. Son adecuados los monómeros convencionales de vinil éter y los oligómeros que tienen, como mínimo, un grupo vinil éter. Son ejemplos de vinil éteres etil vinil éter, propil vinil éter, isobutil vinil éter, ciclohexil vinil éter, 2-etilhexil vinil éter, butil vinil éter, etilenglicol monovinil éter, dietilenglicol divinil éter, butano diol divinil éter, hexan diol divinil éter, ciclohexano dimetanol monovinil éter y similares. Un ejemplo de un vinil éter para la presente invención es 1,4-ciclohexano dimetanol divinil éter, comercializado por ISP con la marca CHVE.

El componente reactivo del primer material de interfaz puede ser también una molécula que tiene uno o varios sustituyentes epoxi. Son preferentes los monómeros epoxi convencionales y oligómeros que tienen, como mínimo, una fracción oxirano. Se dan a conocer moléculas apropiadas que contienen epoxi en la siguiente tabla 1:

Tabla 1: Ejemplos de componentes epoxi que contienen reactivo

Marca	Tipo de material	Suministrador
ERL-4299 ó UVR-6128	Adipato Bis-(3,4 ciclohexilmetil)	Union Carbide
UVR-6105 y UVR-6110	3,4-epoxi ciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexil carboxilato	Union Carbide
D.E.R 732	Epoxi alifático, éter poliglicol diglicídilo	Dow chemicals
Vinilciclohexeno monóxido	1,2 epoxi-4-vinilciclohexano	Union Carbide
D.E.N. 31	Resina de epoxi novolac	Dow chemicals
UVR-6216	1,2-epoxi hexadecano	Union Carbide
UVI-6100	Diluyente epóxido cicloalifático	Union Carbide
Vikoflex 7170	Aceite de soja completamente epoxilado	Elf Atochem, INC.
ERL.-4221D	3,4-epoxi ciclohexilmetil 3,4-epoxi ciclohexano carboxilato	Union Carbide

El componente reactivo del primer material de interfaz puede comprender cualquier combinación de un componente acrílico, tal como se ha definido en lo anterior, una molécula que tenga uno o varios sustituyentes epoxi, tal como se ha definido en lo anterior, una molécula que tenga uno o varios sustituyentes vinil éter, tal como se ha definido en lo anterior, vinilcaprolactama y vinilpirrolidona.

En una realización, el componente reactivo del primer material de interfaz comprende un monómero acrílico, un oligómero acrílico, un reticulador acrílico y vinilcaprolactama. En otra realización, el componente reactivo comprende un componente acrílico, tal como se ha definido anteriormente y una molécula que tiene uno o varios sustituyentes epoxi, tal como se ha definido anteriormente. En otra realización, el componente reactivo del primer material de interfaz comprende un componente acrílico, tal como se ha definido anteriormente y una molécula que tiene uno o varios sustituyentes de vinil éter, tal como se ha definido anteriormente. En otro ejemplo, el componente reactivo del primer material de interfaz comprende una molécula que tiene uno o varios sustituyentes vinil éter, tal como se ha definido anteriormente y una molécula que tiene uno o varios sustituyentes epoxi, tal como se ha definido anteriormente.

El fotoiniciador del primer material de interfaz y el segundo material de interfaz puede ser el mismo o diferentes. El fotoiniciador del segundo material de interfaz es un fotoiniciador de radical. El fotoiniciador del primer material de interfaz puede ser un fotoiniciador de radicales libres, un fotoiniciador catiónico o una combinación de los mismos.

5 El fotoiniciador de radicales libres puede ser cualquier compuesto que produce un radical libre en su exposición a la radiación, tal como radiación ultravioleta o radiación visible y de este modo inicia una reacción de polimerización. Se incluyen entre los ejemplos de fotoiniciadores adecuados las benzofenonas (cetonas aromáticas) tal como benzofenona, metilbenzofenona, cetona de Michler y xantonas; fotoiniciadores de tipo óxido de acilfosfina, tales como óxido de 2,4,6-trimetilbenzolidifenil fosfina (TMPO), óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxifenil fosfina (TEPO), y
10 óxidos de bisacilfosfina (BAPO); benzoínas y alquil éteres de benzoína tales como benzoína, benzoína metil éter y benzoína isopropil éter y similares. Son ejemplos de fotoiniciadores la alfa-amino cetona comercializada por Ciba Specialties Chemicals Inc. (Ciba) con la marca Irgacure 907 y óxido de bisacilfosfina (BAPO), comercializado por Ciba con la marca I-819.

15 El fotoiniciador de radicales libres puede ser utilizado solo o en combinación con un co-iniciador. Los co-iniciadores son utilizados con iniciadores que necesitan una sola molécula para producir un radical que es activo en los sistemas UV. La benzofenona es un ejemplo de fotoiniciador que requiere una segunda molécula, tal como una amina, para producir un radical reactivo. Después de absorber la radiación, la benzofenona reacciona con una amina ternaria por abstracción de hidrógeno para generar un alfa-amino radical que inicia la polimerización de acrilatos. Un
20 ejemplo de una clase de co-iniciadores son las alcanolaminas tal como trietilamina, metildietanolamina y trietanolamina.

Se incluyen entre los fotoiniciadores catiónicos adecuados para la presente invención compuestos que forman ácidos apróticos o ácidos de Bronstead en la exposición a radiación ultravioleta y/o luz visible suficiente para iniciar la polimerización. El fotoiniciador utilizado puede ser un compuesto único, como una mezcla de dos o más compuestos activos o una combinación de dos o más compuestos diferentes, es decir, co-iniciadores. Son ejemplos de fotoiniciadores catiónicos adecuados las sales de arildiazonio, sales de diarilodonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenonio, y similares. Un fotoiniciador catiónico preferente para la presente invención es una mezcla de sales de hexafluoroantimonato de triarilsulfonio o sulfonio comercializado por Union Carbide por la marca UVI-6974.
25

30 Otros componentes del primer material de interfaz y del segundo material de interfaz de la presente invención son agentes tensoactivos e inhibidores (estabilizadores térmicos). Se utiliza un agente tensoactivo para reducir la tensión superficial de la formulación al valor requerido para la proyección que típicamente es de 30 dinas/cm. Un ejemplo de un agente tensoactivo para la presente invención es un aditivo superficial de silicona, comercializado por Byk Chemie con la marca Byk 307. Se utilizan inhibidores en las formulaciones del primer material de interfaz y del segundo material de interfaz para permitir la utilización de la formulación a elevada temperatura, preferentemente unos 85°C sin provocar polimerización térmica.
35

40 En una realización de la presente invención, el primer material de interfaz comprende además, como mínimo, un pigmento y como mínimo un dispersante. El pigmento es un pigmento blanco, un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico, un pigmento metálico, o una combinación de los mismos. Un ejemplo de pigmento blanco de la presente invención es dióxido de titanio tratado orgánico, comercializado por Kemira Pigments con la marca UV TITAN M160 VEG. Un ejemplo de un pigmento orgánico para la presente invención es un pigmento orgánico comercializado por Elementis Specialties con la marca Tint Aid PC 9703. Ejemplos de dispersantes para la presente invención son dispersantes que comprenden un copolímero con grupos ácidos, comercializados por Byk Chemie con la marca Disperbyk 110, y un dispersante que comprende un copolímero bloque de alto peso molecular con grupos de pigmentos afínicos, comercializados por Byk Chemie con la marca Disperbyk 163. Además, en una realización de la presente invención, se pueden utilizar combinaciones de pigmentos blancos y colorantes para preparar las resinas con color. En estas combinaciones, los pigmentos blancos tienen una doble función: 1) impartir opacidad y 2) proteger el colorante contra la radiación UV para impedir el blanqueo de la resina. De este modo, de acuerdo con una realización de la presente invención, el primer material de interfaz puede comprender además un colorante. El colorante es escogido de manera que no interfiera con la eficiencia del curado de la formulación del primer material de interfaz. El colorante puede ser cualquiera entre una amplia clase de colorantes solubles en disolvente. Algunos ejemplos son colorantes azo tales como, amarillo, naranja, marrón y rojo; colorantes de antraquinona y triarilmetano, que son verdes y azules; y colorante de azina, que es negro. Un ejemplo de un colorante para la presente invención es el Solvent Red 127, comercializado por Spectra Colors Corp. con la marca Spectrasol RED BL.G.
45
50
55

Las proporciones relativas de los diferentes componentes del primer material de interfaz pueden variar. En una realización, el primer material de interfaz comprende los siguientes componentes: 50% de oligómeros acrílicos, 30% de monómeros acrílicos, 15% de reticulador acrílico, 2% de fotoiniciador, agente tensoactivo, pigmentos, dispersantes y estabilizantes. Se facilitan ejemplos de formulaciones preferentes del primer material de interfaz a continuación en las tablas 2-4, a los que se hace referencia en este punto. Las tablas 2 y 3 muestran ejemplos de posibles formulaciones del primer material de interfaz. La tabla 4 muestra ejemplos de formulaciones de color que comprenden pigmentos dispersantes y colorantes, tal como se ha definido anteriormente. A cualquiera de los ejemplos de las tablas 2 y 3 se puede añadir la combinación de colores de la tabla 4.
60
65

Tabla 2: Ejemplos de formulación característica de componentes de primer material de interfaz

#	Nombre comercial	Tipo químico	Función en la formulación	Proveedor
A	Photomer-6010	Oligómero de acrilato de uretano	Oligómero	Cognis
B	SR-339	Fenoxi etil acrilato	Monómero	Sartomer
C	SR-351	Trimetilol propano triacrilato	Reticulador	Sartomer
D	Irgacure 907	Alfa-Amino cetona	Fotoiniciador radical libre	Ciba Specialties Chemical Inc.
E	BP	Benzofenona	Fotoiniciador radical libre	Sartomer
F	Trietanol Amina	Amina ternaria	Co-iniciador radical libre	Sigma
G	Byk 307	Aditivo tensoactivo de silicona	Agente tensoactivo	Byk Chemie
H	MEHQ	4-Metoxi fenol	Inhibidor	Sigma
I	Cyracure UVR-6110	3,4 Epoxiclohexilmetil-3,4-epoxiclohexilcarboxilato	Oligómero epoxi	Union Carbide
J	UVI-6974	Sales mezcladas de triarilsulfonio hexafluoroantimonato	Fotoiniciador catiónico	Union Carbide
K	CHVE	1,4-cidohexano dimetanol divinil éter	Monómero vinil éter	ISP
L	UV TITAN M160 VEG	Dióxido de titanio tratado orgánicamente	Pigmento blanco	KEMIRA PIGMENT S
M	Disperbyk 110	Copolímero con grupos ácidos	Dispersante de pigmento	Byk Chemie
N	Spectrasol RED BLG	Rojo disolvente 127	Tinte	Spectra Colors Corp.
O	Tint Aid PC 9703	Pigmento orgánico	Pigmento orgánico	Elementis Specialties
P	Disperbyk 163	Copolímero bloque de alto peso molecular con grupos afines a pigmentos	Dispersante de pigmento	Byk Chemie
Q	V-Cap	Vinilcaprolactama	Monómero	ISP
R	V-Pyrol	Vinilpirrolidona	Monómero	ISP

Tabla 3: Ejemplos de formulación posibles de componentes de primer material de interfaz

Ejemplo	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	Q	R
1	X	X	X	X			X	X					
2	X	X		X			X	X					
3	X		X	X			X	X					
4		X	X	X			X	X					
5	X	X	X		X	X	X	X					
6	X	X			X	X	X	X					
7	X		X		X	X	X	X					
8		X	X		X	X	X	X					
9	X		X	X			X	X			X		
10	X		X		X	X	X	X			X		
11							X	X	X	X	X		
12		X	X	X			X	X	X	X			
13	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
14	X	X	X	X			X	X				X	
15	X	X	X	X				X	X				X

5

Tabla 4: Ejemplos de formulaciones con color de primer material de interfaz

Ejemplo	L	M	N	O	P
16	X	X			
17	X	X	X		
18	X	X		X	X
19				X	X
20			X	X	X

Una formulación especialmente preferente del primer material de interfaz se presenta en la posición N° 14 de la tabla N° 3. De acuerdo con esta realización de la presente invención, especialmente preferente, el primer material de interfaz comprende

- 5 un oligómero acrílico, que puede ser un oligómero acrílico tal como se ha definido anteriormente, y que es preferentemente un oligómero de acrilato de uretano,
- un monómero acrílico, que puede ser un monómero acrílico, tal como se ha definido anteriormente, y que es preferentemente fenoxietilacrilato;
- 10 un reticulador acrílico, que puede ser cualquier reticulador acrílico, tal como se ha definido anteriormente, y que es preferentemente trimetilolpropano triacrilato;
- un fotoiniciador radical, que puede ser cualquier fotoiniciador radical, tal como se ha definido anteriormente, y que es preferentemente alfa-aminocetona;
- un agente tensoactivo, que es preferentemente un tensoactivo de silicona:
- un inhibidor, que es preferentemente 4-metoxifenol; y
- 15 vinilcaprolactama.

El primer material de interfaz es adecuado para su utilización en un procedimiento de impresión 3D que se describe en la patente US 6.658.314 propiedad de la misma propietaria de la presente solicitud.

De forma breve, el procedimiento comprende:

- 20 un primer material de interfaz desde un cabezal de impresión;
- dispensación de un segundo material de interfaz desde dicho cabezal de impresión; y
- combinar el primer material de interfaz y el segundo material de interfaz en proporciones predeterminadas para producir una multiplicidad de capas de construcción para formar el modelo tridimensional.

- 25 De acuerdo con una realización de la presente invención, el procedimiento comprende además la etapa de curado del primer material de interfaz. Además, cuando el segundo material de interfaz comprende componente reactivo, el procedimiento puede comprender además la etapa de curado del segundo material de interfaz. El curado puede ser llevado a cabo tal como se describe en la patente US 6.058.314. Por ejemplo, el procedimiento de curado es por radiación, tal como radiación ultravioleta UV y/o visible (Vis) y/o infrarrojos (IR) y/o radiación UV-Vis.
- 30 Preferentemente, el procedimiento de curado es radiación UV-Vis.

- 35 En funcionamiento, a efectos de obtener capas de diferente módulo de elasticidad y diferente resistencia, el primer material de interfaz y el segundo material de interfaz se combinan en proporciones predeterminadas. Por ejemplo, a efectos de obtener capas que tienen un módulo de elasticidad más elevado y mayor resistencia, tal como las capas de construcción, se utiliza una combinación adecuada que contiene principalmente el primer material de interfaz. Además, a efectos de obtener capas que tienen un módulo de elasticidad más reducido y menor resistencia, tal como las capas de liberación, se utiliza una combinación adecuada que comprende, principalmente el segundo material de interfaz.

- 40 A título de ejemplo, para producir las capas de construcción y/o las capas de soporte, se utiliza una combinación que incluye 90-100% del primer material de interfaz y 0-10% del segundo material de interfaz. Además, a efectos de producir las capas de liberación, se utiliza una combinación que incluye 0-10% del primer material de interfaz y 90-100% del segundo material de interfaz. En otra realización, a efectos de producir capas de soporte que tienen un módulo más reducido de elasticidad y menor resistencia que las capas de construcción, se utiliza una combinación
- 45 que incluye 30-70% del primer material de interfaz y 70-30% del segundo material de interfaz.

Por lo tanto, se produce un objeto 3D formado por un núcleo que consiste en una multiplicidad de capas de construcción. Las capas de construcción están formadas combinando proporciones predeterminadas del primer material de interfaz y el segundo material de interfaz.

- 50 El objeto 3D puede comprender además una multiplicidad de capas de soporte para soportar el núcleo. Las capas de soporte son preparadas combinando proporciones predeterminadas del primer material de interfaz y el segundo material de interfaz. Las capas de soporte pueden ser diseñadas exactamente igual que las capas de construcción, pueden ser diseñadas para que sean más débiles (módulo de elasticidad más bajo) que las capas de construcción.

- 55 El objeto 3D puede comprender además una multiplicidad de capas de liberación para liberar las capas de soporte con respecto a las capas de construcción. Preferentemente, las capas de liberación están dispuestas entre las capas de soporte y las capas de construcción. Las capas de liberación son preparadas combinando proporciones predeterminadas del primer material de interfaz y del segundo material de interfaz.

- 60 Se observará por los técnicos en la materia, que la presente invención no está limitada por lo que se ha mostrado y descrito específicamente en lo anterior, y que existen numerosas modificaciones que caen dentro del alcance de la presente invención. El alcance de la invención está definido por las reivindicaciones siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:
 una combinación de, como mínimo, un oligómero acrílico y, como mínimo, un monómero acrílico;
 5 como mínimo, un fotoiniciador;
 como mínimo, un agente tensoactivo; y
 como mínimo, un estabilizante;
 en la que dicha composición tiene una primera viscosidad entre 80 y 300 mPa·s (cps) a temperatura ambiente y una
 10 segunda viscosidad inferior a 20 mPa·s (cps) a una segunda temperatura superior a 60°C, después de radiación, la
 composición tiene como resultado un material sólido y la composición está destinada a su utilización en la
 fabricación de objetos tridimensionales por un procedimiento de dispensación selectiva.
2. Composición, según la reivindicación 1, en la que la combinación es un material de modelado para impresión
 15 tridimensional por chorros de tinta.
3. Composición, según la reivindicación 1 ó 2, que comprende además una molécula que tiene uno o varios
 sustituyentes epoxi, una molécula que tiene uno o varios sustituyentes vinil éter, vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o
 cualquier combinación de los mismos..
- 20 4. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un reticulador acrílico.
5. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho fotoiniciador es un fotoiniciador
 de radicales libres, un fotoiniciador catiónico, o una combinación de los mismos.
- 25 6. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además, como mínimo, un
 pigmento y, como mínimo, un dispersante.
7. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha viscosidad es de 11 mPa·s
 (cps) y en la que dicha segunda temperatura es de unos 85°C.
- 30 8. Procedimiento para la preparación de un objeto tridimensional por impresión tridimensional, cuyo procedimiento
 comprende:
 dispensar, desde un cabezal de impresión, una composición que comprende una combinación de, como mínimo, un
 oligómero acrílico y, como mínimo, un monómero acrílico, como mínimo, un fotoiniciador, como mínimo, un agente
 35 tensoactivo y, como mínimo, un estabilizante, de manera que la composición tiene una primera viscosidad entre 80 y
 300 mPa·s (cps) a temperatura ambiente y una segunda viscosidad inferior a 20 mPa·s (cps) a una temperatura
 superior a 60°C, para producir capas de construcción del objeto tridimensional, de manera que, después de
 radiación, la composición tiene como resultado un material sólido; y efectuando el curado de la composición.
- 40 9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la composición comprende además, como mínimo, una
 molécula que tiene uno o varios sustituyentes epoxi, una molécula que tiene uno o varios sustituyentes vinil éter,
 vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o cualquier combinación de los mismos.
- 45 10. Procedimiento, según la reivindicación 8 ó 9, en el que la composición comprende, como mínimo, un pigmento y,
 como mínimo, un dispersante.
11. Objeto tridimensional que comprende:
 múltiples capas de construcción formadas por una composición que comprende una combinación de, como mínimo,
 un oligómero acrílico y, como mínimo, un monómero acrílico, como mínimo, un fotoiniciador, como mínimo, un
 50 agente tensoactivo y, como mínimo, un estabilizante, de manera que la composición tiene una primera viscosidad
 entre 80 y 300 mPa·s (cps) a temperatura ambiente y una segunda viscosidad inferior a 20 mPa·s (cps) a una
 temperatura superior a 60°C, para producir capas de construcción del objeto tridimensional, de manera que, después
 de radiación, la composición tiene como resultado un material sólido.
- 55 12. Objeto tridimensional, según la reivindicación 11, en el que la composición comprende además, como mínimo,
 una molécula que tiene uno o varios sustituyentes epoxi, una molécula que tiene uno o varios sustituyentes vinil éter,
 vinilcaprolactama, vinilpirrolidona o cualquier combinación de los mismos.
- 60 13. Objeto tridimensional, según la reivindicación 11 ó 12, en el que la composición comprende, como mínimo, un
 pigmento y, como mínimo, un dispersante.
14. Composición sólida formada por curado de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 65 15. Capa formada por la composición sólida de la reivindicación 14.

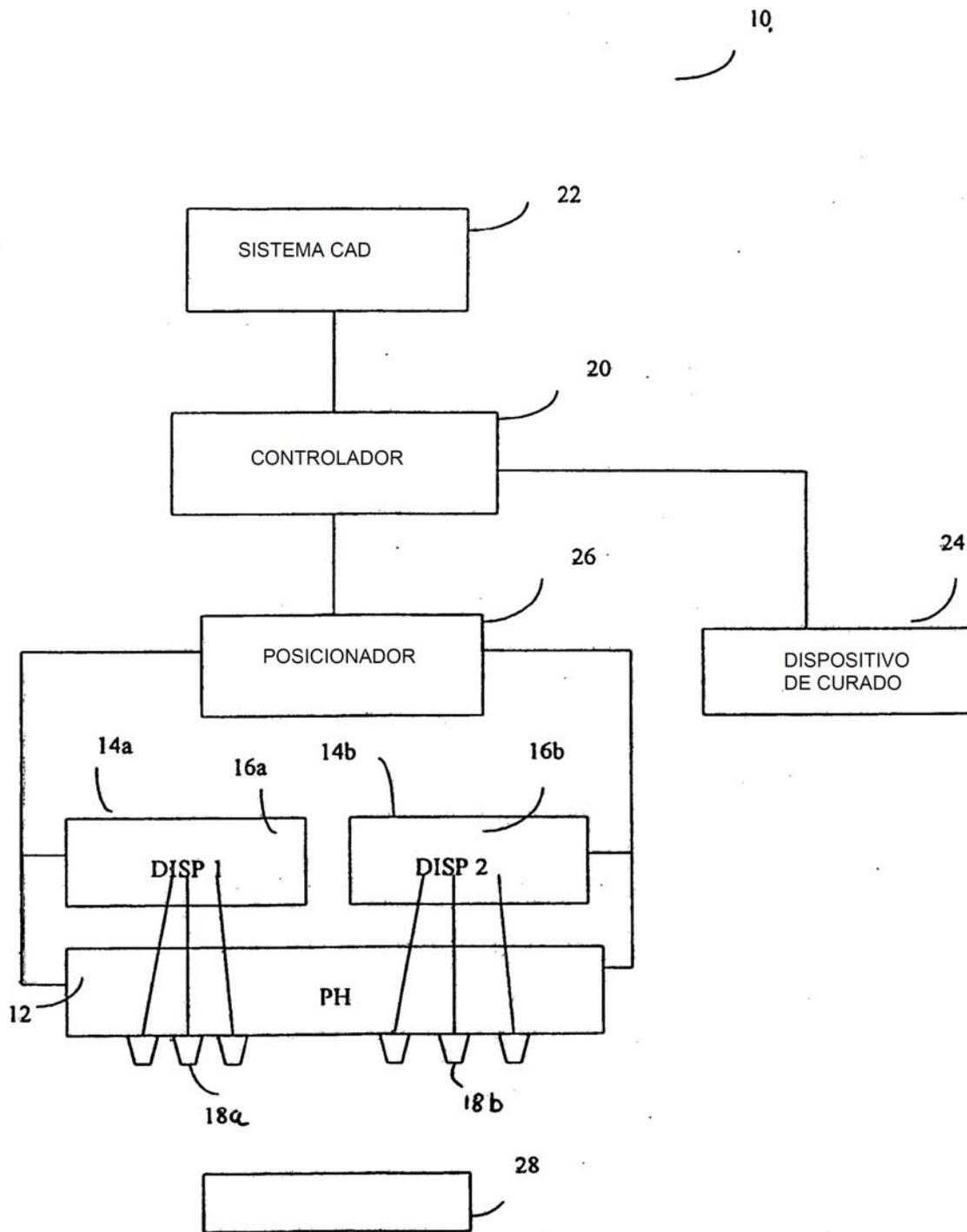


Fig 1

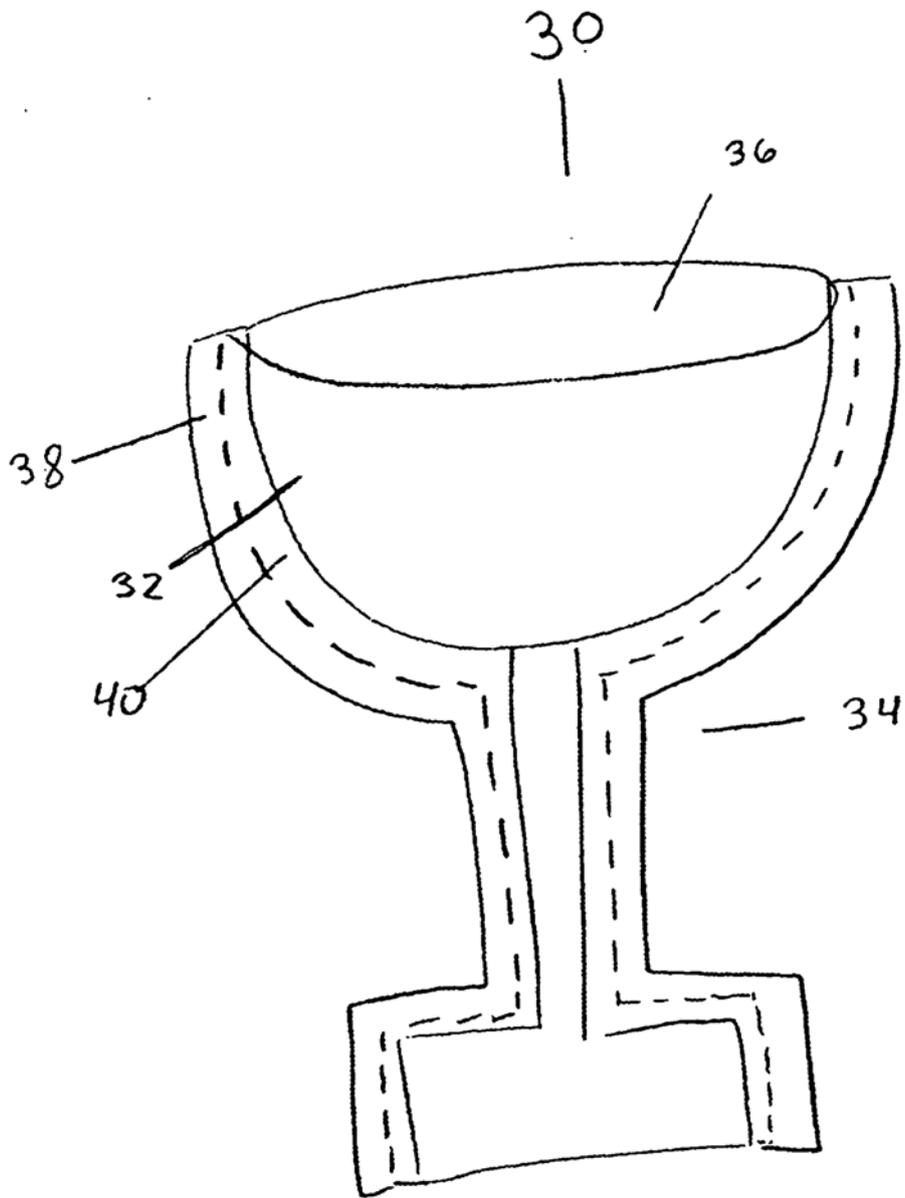


Fig 2