

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 280**

21 Número de solicitud: 201700369

51 Int. Cl.:

C08G 59/02 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

C08F 283/10 (2006.01)

C08F 120/10 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

31.03.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

08.10.2018

71 Solicitantes:

**CENTRO TECNOLOGICO DE NANOMATERIALES
AVANZADOS, S.L. (100.0%)
Paseo de la Dirección 95, Escalera A, 4º Derecha
28039 Madrid ES**

72 Inventor/es:

MORA BARRIOS, Karla Daniela

74 Agente/Representante:

MENENDEZ-PIDAL EIRAS, Francisco De Borja

54 Título: **Composición de resina curable por radiación y procedimiento para su obtención**

57 Resumen:

Composición de resina curable por radiación y procedimiento para su obtención. Siendo el procedimiento para obtener los objetos tridimensionales mediante radiación por medio de la impresión en 3D, tipo láser, DLP o LCD, a través de sucesivas capas fotopolimerizadas. La composición de resina curable por radiación comprende una o más resinas epoxi-acrítica y polimetilmetacrilato, grafeno, nanotubos de halloysita y uno o más fotoiniciadores.

ES 2 685 280 A1

DESCRIPCIÓN

Composición de resina curable por radiación y procedimiento para su obtención.

5 Objeto de la invención

Uno de los objetos de la presente invención es una novedosa resina curable por radiación, cuya principal aplicación es la obtención de objetos tridimensionales mediante estereolitografía, que comprende al menos una resina epoxi-acrítica, polimetilmetacrilato, grafeno, nanotubos de halloysita y uno o más fotoiniciadores. Otro de los objetivos de la invención es un, también
10 novedoso, procedimiento para su obtención.

Antecedentes de la invención

15 La fabricación de objetos tridimensionales de forma compleja por medio de impresión en 3D o estereolitografía, se conoce desde hace tiempo, y las composiciones líquidas curables por radiación (curado por láser, DLP o LCD) utilizadas han de cumplir una serie de requisitos, como los expuestos en los siguientes documentos de patente.

20 Patente U.S.No.5.476.748. Se ha encontrado en dicha patente composiciones de sistemas híbridos, fotopolimerizables por radicales libres y catiónicamente. Se demostró, que dichos sistemas proporcionan el balance requerido de exactitud, velocidad y propiedades finales.

Las composiciones divulgadas comprenden al menos:

- 25
- De 40% a 80% en peso de una resina epoxi líquida difuncional o de mayor funcionalidad o de una mezcla líquida constituida por resinas epoxi difuncionales o de mayor funcionalidad.
- 30
- De 0,1% a 10% en peso de un fotoiniciador catiónico o de una mezcla de fotoiniciadores catiónicos.
 - De 0,1% a 10% en peso de un fotoiniciador de radicales libres o de una mezcla de fotoiniciadores de radicales libres.
- 35
- De 5% a 40% en peso de un compuesto hidroxilado determinado.
 - De 0% a 15% en peso de al menos un poli(met)acrilato líquido que tiene una funcionalidad de (met) acrilato mayor que 2.
- 40
- De 5% a 40% en peso de al menos un diacrilato líquido cicloalifático aromático, siendo el contenido de componente (E), no mayor que 50% en peso del contenido total de (met)acrilato.

45 En otra Patente U.S. No.5.972.563, se divulga una composición líquida curable por radiación, que comprende además de un componente líquido polimerizable por radicales libres, y que comprende al menos los siguientes componentes adicionales:

- 50
- De 40% a 80% en peso de una resina epoxi líquida difuncional o de mayor funcionalidad o de una mezcla líquida constituida por resinas epoxi difuncionales o de mayor funcionalidad.

- De 0,1% a 10% en peso de un fotoiniciador catiónico o de una mezcla de fotoiniciadores catiónicos.
- 5 • De 0,1% a 10% en peso de un fotoiniciador de radicales libres o de una mezcla de fotoiniciadores de radicales libres.
- De un 2% a 40% en peso de un compuesto hidroxilado.
- 10 • El componente polimerizable por radicales libres comprende al menos de 4% a 30% en peso de al menos un poli(met)acrilato líquido, que tiene una funcionalidad de (met)acrilato mayor que 2.
- Uno o más di(met)acrilatos, preferiblemente en una cantidad de 5% a 40% en peso.
- 15 En otra patente US-A-5.605.941, se divulga una metodología de producción de objetos tridimensionales. Cada una de las composiciones fotopolimerizables poseen una resistencia en crudo y propiedades termo-mecánicas finales equilibradas excelentes. Los Solicitantes de esta invención han encontrado ahora, sorprendentemente, que las composiciones híbridas seleccionadas son capaces de producir artículos curados en sistemas de proceso por
- 20 estereolitografía con propiedades mejoradas sin el uso de un fotoiniciador de radicales libres.

La composición comprende:

- 25 • (A) 40% a 80% en peso de un componente líquido polifuncional; que tiene al menos dos grupos capaces de reaccionar con un mecanismo de apertura de anillo para formar un retículo de polímero.
- (B) 0,1% a 10% en peso de un fotoiniciador catiónico o una mezcla de fotoiniciadores catiónicos.
- 30 • (C) 2% a 30% en peso de un compuesto que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo en su molécula.
- (D) 0% a 40% en peso de un compuesto hidroxilado que no tiene grupo insaturado alguno.
- 35 • (E) 0% a 30% en peso de al menos un poli(met)acrilato líquido que tiene una funcionalidad mayor que 2 y que carece de grupos hidroxilo.
- (F) 0% a 40% en peso de al menos un di(met)acrilato líquido cicloalifático o aromático que carece de grupos hidroxilo.
- 40 • (G) 0% a 10% en peso de un diluyente reactivo, en donde la suma de componentes (A), (B), (C), (D), (E), (F) y (G) es 100% en peso, y los componentes (C), (D), (E), (F) y (G) son diferentes y la composición no contiene cantidad alguna de iniciador de radicales
- 45 libres.

La patente JP 20 75,618, expone mezclas de una resina epoxi, un acrilato, un fotoiniciador catiónico y uno por radicales, así como un poliéster con grupos OH terminales. El componente acrilato utilizado contiene por lo menos un 50 % de un monómero acrílico provisto de más de 3

50 dobles enlaces.

La Patente EP-A-360 869, publica una mezcla de resinas para moldear con la luz que contiene un compuesto orgánico reticulable y polimerizable por cationes, así como un fotoiniciador catiónico, habida cuenta, de que pueden utilizarse también simultáneamente otros componentes polimerizables por radicales, p.ej. poliacrilatos.

5 En la patente ES2100513, hace la siguiente mención; se mezcló a 60°C 55 g de 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo con 18 g de una policaprolactona trifuncional con grupos OH terminales (TONER Polyol 0301 de la empresa Union Carbide) y 12 g de diacrilato del bisfenol A etoxilado (SRR 349 de la empresa Sartomer). A continuación, se añaden 1 g de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona (IrgacureR 184 de la empresa Ciba-Geigy) y 1 g del hexafluorantimonato de triarilsulfonio (Cyracure UVI 6974 de la empresa Union Carbide), posteriormente se agita hasta que se forme una mezcla transparente y homogénea. La formulación líquida tiene una viscosidad a 30°C de 138 mPa-s. Las piezas moldeadas se fabrican con un láser de He/Cd (energía de radiación: 320 mJ/cm²). Luego la reticulación con láser (piezas crudas), dichas piezas poseen las propiedades siguientes: módulo de elasticidad: 1320 N/mm² alargamiento a la rotura: 6,4 %. Para la reticulación completa, las piezas crudas se someten durante 30 minutos a una luz UV y se calienta a 130°C durante 30 minutos. Las piezas presentan estas propiedades:

20 Módulo de elasticidad: 1580 N/mm² alargamiento a la rotura: 4,3 % factor de alabeo (curl): CF 6: 0,01 CF 11: 0,02.

25 La patente 2345031, menciona que la resistencia mecánica del modelo crudo (módulo de elasticidad, resistencia a la fractura), a la que se hace referencia también como resistencia en crudo, constituye una propiedad importante del modelo crudo y está determinada esencialmente por la naturaleza de la composición de resina líquida para impresión en 3D o estereolitográfica empleada.

30 Por otra parte, el grafeno es uno de los materiales más duros conocidos, convirtiéndose en el candidato ideal para refuerzo en una resina líquida curable de alto rendimiento. Se ha encontrado que algunos materiales, pueden mejorar cualitativamente sus propiedades al añadirles grafeno y análogos del mismo, como en el caso de las resinas fotopolimerizables, donde queda demostrado sin ambigüedad que la transferencia de esfuerzo tiene lugar desde la matriz del polímero a la monocapa de grafeno, mostrando que el grafeno actúa como una fase de reforzamiento. Otra ventaja significativa, es que el efecto alabeo o contracción del nanocompuesto durante la fotopolimerización es casi imperceptible al añadirle dicho refuerzo.

40 El grafeno es el alótropo más estable del carbón, en condiciones estándar de presión y temperatura. Su estructura, está formada por una enorme pila de láminas superpuestas una a continuación de otra, dentro de las cuales, los átomos forman células hexagonales a través de enlaces covalentes de 1,42 Å.

45 El óxido de grafito (GO), es un compuesto obtenido por oxidación de grafito mediante un oxidante fuerte y en presencia de ácido nítrico, cuyas láminas consisten en un esqueleto carbonoso de dos dimensiones, formado por un gran número de carbonos sp³ y un pequeño número de carbonos sp². Durante la oxidación, la estructura grafitica se mantiene, aunque el carácter aromático se pierde parcialmente. La estructura contiene diferentes cantidades de grupos funcionales como hidroxilo, éter, grupos carboxílicos, grupos cetona, etc. Siendo la fórmula propuesta para este compuesto la C₇₀₄H₂. El GO forma dispersiones estables en agua, donde se puede detectar GO de una sola lámina. Algunos investigadores han observado que el espaciado interlaminar aumenta de 0,3 nm a 1,23 nm cuando el GO se dispersa en disolución 0,05 N de NaOH, se puede considerar totalmente exfoliado para disoluciones 0,01 N de NaOH. En consecuencia, el GO presenta una interesante química de intercalación (GICs), ofreciendo muchas posibilidades para obtener diferentes nanocompuestos.

5 En efecto, de forma similar a los sólidos laminados, como los silicatos naturales, el grafito se puede exfoliar. La exfoliación consiste en la separación de las láminas gráficas individuales y se consigue mediante un choque térmico a alta temperatura (~1000°C) o con microondas, eliminando por volatilización repentina el intercalado o los componentes oxidados de GO, consiguiéndose una extensión unidireccional de las láminas iniciales.

10 En este sentido, recientes publicaciones muestran mejoras sustanciales de algunas propiedades, como, por ejemplo, disminución del coeficiente de expansión térmica (CTE) y aumento del módulo de elasticidad. Cabe destacar que el refuerzo del nanocompuesto, mezclado con una cantidad apropiada de nanotubos de halloysita podría aumentar significativamente la resistencia al impacto, sin sacrificar el módulo de flexión, resistencia y estabilidad térmica.

15 En relación a los nanotubos de halloysita y en contraste con otros nanomateriales inorgánicos utilizados como rellenos en matrices poliméricas, estos se pueden obtener fácilmente y son mucho más económicos. Su estructura cristalina única, similar a la de los nanotubos de carbono (CNT), en cuanto a geometría se refiere, hace que estos materiales sean potenciales sustitutos.

20 Por otro lado, presentando características químico-físicas similares a las arcillas laminares, presentan la ventaja, de que no necesitan ser exfoliados en el interior del polímero, mejorando potencialmente sus propiedades finales. Finalmente, el tamaño del diámetro interno de los nanotubos, hace de la halloysita un material con potenciales aplicaciones como encapsulante, (sistema anfitrión), de moléculas pequeñas como pueden ser distintos tipos de fármacos, pudiendo ser útiles para la liberación controlada de distintos tipos de sustancias.

25 La halloysita está constituida por nanotubos de aluminio - silicato. Es un nanomaterial totalmente natural, compuesto de una doble capa de aluminio, silicio, hidrogeno y oxígeno. Son geoméricamente partículas tubulares muy finas (figura 1 derecha), cuyas dimensiones son de unos 50 nm de diámetro interno y de 500 nm a 1.2 µm aproximadamente de largo. Entre las ventajas que presentan estos nanotubos cabe destacar, su biocompatibilidad, origen natural, baja toxicidad, tienen una gran área superficial, alta capacidad para intercambio de cationes y son económicos.

35 Teniendo en cuenta todas estas características, parece razonable pensar que los nanotubos de halloysita, son buenos candidatos para utilizarlos como rellenos de matrices poliméricas para mejorar, entre otras cosas, su tenacidad a fractura.

40 Existen estudios que demuestran dicha mejora en el caso de que las matrices sean polímeros termoestables en base epoxi. Sin embargo, ninguno de los trabajos de investigación que se han encontrado, están enfocados a aplicaciones dentales; lo cual lo convierte en una propuesta aún más atractiva en la producción de objetos tridimensionales a través de impresión 3D en aplicaciones dentales.

45 La gran área superficial de estos nanotubos, influye en la dispersión en las matrices poliméricas a lo largo de su procesado, favoreciendo la homogeneización del material compuesto final. En general, poseen gran tendencia a formar agregados e incluso aglomerados por interacciones de interpartículas favorables (posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo).

Descripción de la invención

La composición de resina curable por radiación, que es uno de los objetos de la presente invención comprende una o más resinas epoxi-acrítica y polimetilmetacrilato, grafeno, nanotubos de halloysita y uno o más fotoiniciadores.

5

Breve descripción de las figuras

Figura 1. Fuerza Flexural. "Nanocompuestos de alto impacto, de resina epoxi reforzada con nanotubos naturales" Polímero, 48: 6426 - 6433 (2007).

10

Figura 2. Estructura geométrica y dimensiones de nanotubos de halloysita. La halloysita está constituida por nanotubos de aluminio - silicato. Su composición comprende una doble capa de aluminio, silicio, hidrogeno y oxigeno (figura 1 izquierda). Son geoméricamente, partículas tubulares muy finas (figura 1 derecha), cuyas dimensiones son de unos 50 nm de diámetro interno y de 500 nm a 1.2 μm aproximadamente de largo.

15

Figura 3. Se aprecia la impresión de modelos impresos en DLP, con diferentes porcentajes de nanorrefuerzo. En donde observamos un modelo más transparente con una carga del 5% y un modelo color grisáceo con un porcentaje al 20% de contenido en peso.

20

Realización preferente

Una realización preferente de la composición de resina curable por radiación está compuesta por:

25

- (A) 40% al 60% en peso de por lo menos una resina epoxi líquida, difuncionales o de mayor funcionalidad epoxi igual o superior a 2.
- (B) 0% al 40% en peso de por lo menos un poli(met)acrilato líquido, de una funcionalidad (met)acrilato. (B) será como máximo del 50 % en peso del contenido total de (met)acrilato.
- (C) 0,1% al 10% en peso de por lo menos un fotoiniciador catiónico para el componente.
- (D) 0,1% al 10% en peso de por lo menos un fotoiniciador por radicales para los componentes.
- (E) 5% al 15% en peso de por lo menos un poliéter, poliéster o poliuretano provistos de grupos OH terminales.
- (F) 2% a 30% en peso de un compuesto que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo en su molécula.
- (G) 0% a 30% en peso de un compuesto hidroxilado que no tiene grupo insaturado alguno.
- (H) 0,1% al 5% de óxido de grafeno o grafeno funcionalizado con un componente adhesivo.
- (I) se han incluido otros materiales de refuerzo como son los nanotubos de halloysita, entre un 0,1% al 20% en peso.

30

35

40

45

50

El total de la sumatoria de los compuestos es igual al 100% en peso.

5 La utilización de grafeno o grafeno funcionalizado está relacionada con las estructuras polímero - grafeno - polímero y con estructuras multicapas complejas con repetidas capas de grafeno y sustrato de polímero. La inserción del grafeno o grafeno funcionalizado al nanocompuesto de resina líquida curable tiene propiedades ventajosas. No sufre expansión térmica.

10 Se han incluido otros materiales de refuerzo como son los nanotubos de halloysita, entre un 0,1% al 20% en peso, que pueden también incluirse a la estructura multicapa (polímero - grafeno - nanotubos de halloysita - polímero), según se requiera.

15 La invención de la resina líquida curable de matriz polimérica con base de resina epoxica/acrílica, preferentemente de uso dental, reforzada con grafeno o grafeno funcionalizado y nanotubos de halloysita, ha sido utilizada para mejorar las propiedades mecánicas de la matriz polimérica.

20 La superficie del sustrato sobre la cual se aplica el grafeno es sustancialmente plana. Sin embargo, los métodos de la presente invención son aplicables a superficies irregulares, como por ejemplo superficies que contengan picos, depresiones y/o ondulaciones.

25 En una realización preferente, el grosor del grafeno o grafeno funcionalizado y el componente adhesivo para adherir el grafeno o grafeno funcionalizado al sustrato puede ser tan pequeño como 100 nm.

30 En otra realización preferente, la resina líquida curable comprende grafeno o grafeno funcionalizado y nanotubos de halloysita incorporado dentro del sustrato. Típicamente, en esta realización, no es necesario que dicha resina contenga un componente adhesivo. Sin embargo, idealmente para asegurar una buena adhesión y retención del grafeno es importante que la polaridad de la resina líquida curable sea compatible con el grafeno y los nanotubos de halloysita.

35 En otra realización, la resina líquida curable puede contener grafeno que no haya sido previamente modificado químicamente (grafeno virgen), o contener grafeno funcionalizado (grafeno que ha sido modificado químicamente, como el óxido de grafeno), siendo esta última una realización alternativa.

40 En el campo de la impresión en 3D (láser, DLP o LCD) o estereolitografía está sobre entendido la composición híbrida que se traduce en mezclas químicas de componentes curables por radicales libres y curables catiónicamente.

45 En esta invención, la apertura de anillos es activadas catiónicamente para los epóxidos, y para el (met)acrilato es activada por radicales libres. La característica esencial de la composición de esta invención es la presencia de una cantidad de un compuesto que tiene al menos un grupo insaturado terminal y/o colgante y al menos un grupo hidroxilo en su molécula junto con un componente convencional catiónicamente curable.

50 Los compuestos preferidos que tienen al menos un grupo insaturado terminal y/o colgante y al menos un grupo hidroxilo son mono- y poli-hidroxiacrilatos, mono- y poli- hidroximetacrilatos y mono y poli-hidroxiviniléteres. Existen algunos ejemplos de componentes curables catiónicamente convencionales que son compuestos que se polimerizan por una reacción de apertura de anillo, tales como epóxidos, oxetanos, y tetrahidropiranos. El líquido, constituido por un compuesto polifuncional que tiene al menos dos grupos capaces de reaccionar por o como resultado de un mecanismo de apertura de anillo para formar un retículo de polímero,

que se utiliza en las nuevas composiciones, son convenientemente resinas, que son líquidas a la temperatura ambiente y, que se activan catiónicamente.

5 Las resinas pueden tener una estructura alifática, aromática, cicloalifática, aralifática o heterocíclica; las mismas contienen los grupos cíclicos como grupos laterales, o el grupo epóxido, que puede formar parte de un sistema de anillos alicíclicos o heterocíclicos. Resinas de estos tipos se conocen en términos generales y están disponibles comercialmente, en dichas resinas preferiblemente, el componente (A) contiene anillos oxirano (epóxido) en la molécula. Los ésteres de poliglicidilo y poli(pmetilglicidilo) son algunas resinas epoxi.

10 Pueden utilizarse asimismo poli(glicidiléteres) o poli[(P-metilglicil)-éteres] que pueden obtenerse por reacción de un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo alcohólicos libres y/o grupos hidroxilo fenólicos con una epiclorhidrina convenientemente sustituida en condiciones alcalinas o en presencia de un catalizador ácido, seguido por tratamiento con álcali. Representantes particularmente importantes de poli(glicidil-éteres) o poli(p-metilglicidil-éteres) están basados en fenoles; bien sea en fenoles monocíclicos, o fenoles policíclicos, por ejemplo, en bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), 2,2-bis(4- hidroxifenil)propano (bisfenol A), o en productos de condensación, obtenidos en condiciones ácidas, de fenoles o cresoles con formaldehído.

20 La presente invención, se ha basado en bisfenol A y bisfenol F y mezclas de los mismos. Se ha obtenido por deshidrocloración de los productos de reacción de epiclorhidrina con aminas que contienen al menos dos átomos de hidrógeno amínicos. El compuesto de poli(S- glicidilo) es adecuado para el componente (A) de la nueva composición, algunos ejemplos de compuestos epoxídicos que forman parte de un sistema de anillos alicíclico o heterocíclico incluyen, 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-1, 3-dioxano, bis(2,3-epoxiciclopentil)-éter, 2, 3-epoxiciclopentil-glicidil-éter, 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentiloxi)etano, etilenobis(3,4-epoxiciclohexano)-carboxilato, etanodiol-di(3,4- epoxiciclohexilmetil)-éter, dióxido de vinilciclohexeno, diepóxido de dicitlopentadieno, bis(4- hidroxiciclohexil)metano-diglicidil-éter, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil-propano-diglicidiléter, 3, 4- epoxiciclohexil-metil-3, 4-poxiciclohexanocarboxilato,3, 4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetil-3, 4- epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato, di(3,4-epoxiciclohexilmetil)-hexanodioato, di(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)-hexanodioato.

35 El componente (A) contiene entre un 40% a un 60% en peso. El componente (B) contiene entre un 0% a un 40% en peso. En cuanto al componente (C), existe una gama de fotoiniciadores catiónicos conocidos industrialmente para resinas líquidas curables, como son sales de onio, con aniones de carácter débilmente nucleófilo. Se encuentran en diversas invenciones tales como EP-A-0044274, EP-A-0054509, EP-A-0153904, EP-A-0035969, EP- A-0164314 y US-A-3.708.296.

40 El fotoiniciador (C) y (D) se encuentra en cantidades del 0,1% al 10% en peso total. En la impresión en 3D o estereolitográfica, se emplean normalmente rayos láser, es esencial que la capacidad de absorción de la composición se ajuste de tal modo que la intensidad de curado para la tasa de láser normal sea de aproximadamente 0,1 a 2,5 mm de altura.

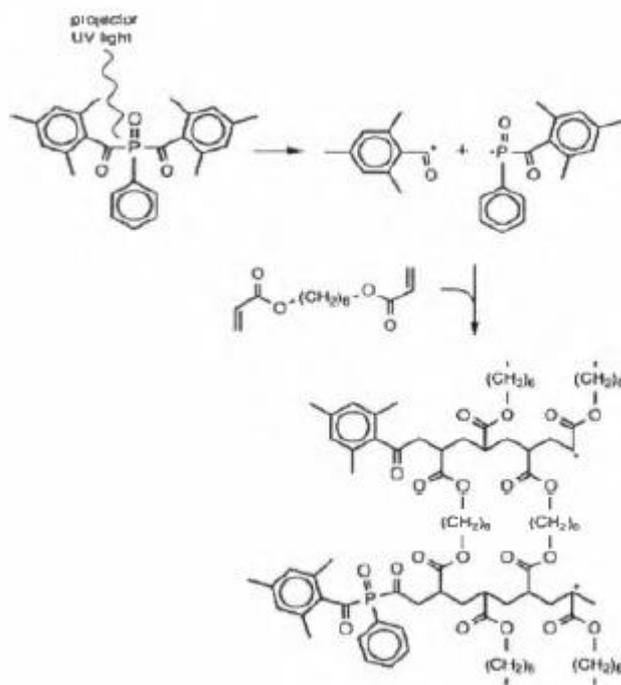
45 Se ha pretendido que la invención contenga diversos fotoiniciadores de diferente sensibilidad a la radiación lumínica en cuanto a longitud de onda. La finalidad, es que se produzca una absorción óptica óptima. Un aspecto interesante es que el nivel óptimo del fotoiniciador catiónico, se encuentre entre el 2% al 8% con relación al peso total de los fotoiniciadores.

50 El componente (E) está presente en una cantidad de al menos un 5% en peso basado en el peso total de la composición.

5 También se ha conseguido éxito en la resolución del reto de una nueva composición para impresión en 3D (láser o DLP) o de estereolitografía, cuyos objetos-modelos curados exhiben mayor resistencia a la tracción, resistencia al impacto, y elongación a la rotura. Ello se logró con el reforzamiento de nanopartículas de nanotubos de halloysita y grafeno o grafeno funcionalizado.

La cantidad de grafeno o grafeno funcionalizado añadido al nanocompuesto es del 0.1% al 5% del peso total.

10 En la presente invención, se proporciona un método de mejoramiento de las propiedades mecánicas de la resina líquida curable, dicho mejoramiento, incluye un incremento en el módulo, en la resistencia y dureza. Dicho aumento se incrementa en un 10%, pudiendo llegar incluso a un 100% o más, por consiguiente, el endurecimiento por deformación de la resina líquida curable involucra ciclos de impartición de tensión. Además, también se observan
 15 importantes mejoras en la densidad, cristalinidad, absorción de luz y luminiscencia como propiedades ópticas, capacidad de amortiguamiento y estabilidad a los cambios de PH.



20 Esquema de reacción para el iniciador dividido por ultravioleta de la resina líquida, al entrar en contacto con la luz UV, ocurriendo la fotopolimerización.

En la presente invención, se hace mención que otras propiedades importantes de esta
 25 invención, no presentes en las patentes antes mencionadas son una alta sensibilidad para la radiación empleada en el curso del curado y un factor de alabeo casi imperceptible, lo que permite una alta definición de la forma del modelo crudo. Además, por ejemplo, las capas de material precuradas son fácilmente humectables entre capa y capa por la composición de la resina líquida curable y por supuesto no sólo el modelo crudo sino también el artículo conformado final posee propiedades mecánicas superiores.

30 El procedimiento de preparación de la composición de resina curable por radiación se dividió en tres etapas:

I) mezcla del polímero

II) refuerzo con las nanopartículas

5 III) impresión en 3D para obtener el objeto tridimensional

I) Para realizar la mezcla se unen los componentes de la (A) a la (G), pesados previamente en un peso electrónico, se agitan con un mezclador magnético entre 200 rpm a 800 rpm, durante 3 días, para mejorar aún más la mezcla se añaden pastillas magnéticas. Posteriormente se lleva la mezcla a un recipiente estéril opaco.

15 II) En el contexto de la presente invención, una vez obtenida la mezcla inicial de la resina líquida curable, procedemos a pesar los materiales de refuerzo, en este caso el grafeno o grafeno funcionalizado y los nanotubos de Halloysita, estos son llevados a agitación ultrasónica para lograr la homogenización de la mezcla a los porcentajes ya descritos. El baño ultrasónico se realizó con una frecuencia nominal de entre los 25 a 45 kHz, a temperatura ambiente y durante un rango de 3 a 6 horas, tiempo en el cual se alcanza una temperatura media entre los 35°C a los 60°C, se presentó el efecto gel y se concluyó la etapa de prepolimerización.

20 La composición de resina líquida curable por radiación es una mezcla homogénea con diferentes proporciones de refuerzos, que pueda contener más porcentaje de grafeno o grafeno funcionalizado, con nanotubos de halloysita en mayor o menor escala. Así, que la invención también está relacionada con las estructuras como lo son el grafeno, los nanotubos de halloysita, y con estructuras complejas con repetidas capas de nanorefuerzos y matriz de polímero. Así, la estructura nos ofrece una resina líquida curable reforzada, con numerosas ventajas y con gran estabilidad, tanto térmica como dimensional.

30 III) La impresión en 3D se realiza por medio de una impresora en 3D, por lo que se utilizaron fotoiniciadores tipo catiónicos y/o radicales libres. Lo que ellos hacen es absorber los fotones de ultravioleta (UV), que el proyector de la impresora en 3D emite en una determinada longitud de onda. Los radicales libres al estar expuestos a la Luz comienzan a reaccionar con la resina líquida curable e inicia la polimerización. Para inducir la polimerización, es necesario que la luz del proyector este enfocada y alineada adecuadamente en relación a la piscina de polimerización.

35 El objeto en 3D, se crea a partir de la unión de diferentes capas unidas y fotopolimerizadas entre sí a medida que incide la luz. La resolución de los objetos creados es entre 0.02 a 0.05 μm .

40 Durante la exposición del objeto a crear a la luz hay que tomar a considerar la reacción exotérmica, y eso implica lo que es la propia naturaleza de la reacción. Las secciones transversales grandes tienden a crear un efecto de alabeo, ya que debido al aumento de la temperatura se provoca una reacción en la polimerización que ocasiona que el objeto se expanda. Para evitar dicho efecto de alabeo, se deben aplicar parámetros de dinámica de curado y bajar el tiempo de exposición en el software del programa de impresión, para así evitar la sobreexposición y obtener el modelo final.

50 La construcción o impresión de objetos tridimensionales (3D) basados en modelos diseñados por ordenador, utilizan una fuente de energía, tipo láser, tipo DLP o LCD, para trazar un corte transversal.

El área de impresión se realiza a lo largo de los ejes X e Y, creando capa a capa de pixel por pixel, cada capa finalizada se mueve a lo largo del eje Z, que define la altura, creando las siguientes capas con la misma secuencia. La impresión en 3D o estereolitografía de proyección

(DLP, láser o LCD) utiliza un proyector de datos, para crear cada capa simultáneamente y se va adhiriendo a la capa ya curada anteriormente. El grosor de cada capa se encuentra entre 0.2 a 0.5 mieras.

5 Al finalizar el objeto tridimensional, se continúa retirando la muestra de la placa de aluminio donde se crea y se lleva a un postcurado final, en una cámara de curado, a una potencia de unos 100 vatios.

10 Existen muchas aplicaciones para esta técnica de microescala, incluyendo microbiorreactores, o para apoyar el crecimiento de tejidos, micromatrices para fármacos y circuitos integrados bioquímicos que podrían eventualmente simular sistemas biológicos.

15 Los objetos tridimensionales obtenidos de la impresión en 3D, con la composición objeto de la presente invención poseen funciones de gran utilidad en diversas disciplinas, que comprende el sector dental y biomédico, incluyendo desde férulas quirúrgicas, modelos, alineadores (transparentes y colores tipo Vita), coronas y/o fundas provisionales y/o definitivas.

20 Así mismo, se proporciona un método de mejoramiento de las propiedades mecánicas de las resinas usadas actualmente, ya que ninguna dispone de nanorrefuerzo, que junto con la metodología empleada proporciona una perfecta homogeneización y adhesión a la resina líquida curable.

25 El mejoramiento de las propiedades mecánicas de la composición incluye un incremento en el módulo de Young, resistencia y dureza. Dicho incremento es entre un 10% a un 300% dependiendo del porcentaje de refuerzo que se le añade, además mejora el módulo y la resistencia como se esperaría de un relleno de alta relación de aspecto. Sólo el 5% en peso mejoró la resistencia al cizallamiento interlaminar (ILSS) en un 25% y la dureza se mejoró significativamente al mismo tiempo.

30 Otra ventaja interesante es la estabilidad dimensional que proporciona la invención, ya que la deformación por contracción del objeto obtenido por impresión 3D, es nula, a diferencia de las existentes actualmente que manejan márgenes de error debido a dicha contracción.

35 Además, la composición posee propiedades antibacterianas y antimicótica y tiene la particularidad de mejorar significativamente las propiedades ópticas, tales como, opalescencia, luminiscencia y opacidad y otras propiedades intrínsecas como densidad y cristalinidad.

40 Por lo tanto, la composición posee excelentes aplicaciones estructurales en el ámbito odontológico como férulas de descarga, férulas de mordida, férulas de carga inmediata para implantes, provisionales, coronas y fundas definitivas, así como aplicaciones en otros campos y ámbitos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de resina curable por radiación caracterizada porque comprende una o más resinas epoxi-acrítica y polimetilmetacrilato, grafeno, nanotubos de halloysita y uno o más fotoiniciadores.
2. Composición de resina curable por radiación, según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende del:
- 10 • 40% al 60% en peso de por lo menos una resina epoxi líquida, donde las resinas epoxi líquidas tienen al menos dos grupos capaces de reaccionar por un mecanismo de apertura de anillos para formar un retículo de polímero.
- 15 • 0% al 40% en peso de por lo menos un poli(met)acrilato líquido, de una funcionalidad (met)acrilato, donde el mencionado poli(met)acrilato líquido será como máximo del 50 % en peso del contenido total de (met)acrilato.
- 0,1% al 10% en peso de por lo menos un fotoiniciador catiónico.
- 20 • 0,1% al 10% en peso de por lo menos un fotoiniciador por radicales libres.
- 5% al 15% en peso de por lo menos un poliéter provisto de grupos OH terminales.
- 25 • 2% a 30% en peso de un compuesto que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo en su molécula.
- 0% a 30% en peso de un compuesto hidroxilado que no tiene ningún grupo insaturado.
- 30 • 0,1 % al 5% de grafeno.
- 0,1% al 20% en peso de nanotubos de halloysita.
3. Composición de resina curable por radiación, según la reivindicación 2, caracterizada porque al menos una resina epoxi líquida es difuncional.
- 35 4. Composición de resina curable por radiación, según la reivindicación 2 o 3, caracterizada porque al menos una resina epoxi líquida tiene una funcionalidad epoxi de al menos 2.
- 40 5. Composición de resina curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende al menos un poliéster provisto de grupos OH terminales.
6. Composición de resina curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende 5% al 15% en peso del al menos un poliéster provisto de grupos OH terminales.
- 45 7. Composición de resina curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende al menos un poliuretano provisto de grupos OH terminales.
- 50 8. Composición de resina curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende 5% al 15% en peso del al menos un poliuretano provisto de grupos OH terminales.

9. Composición de resina curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 8, caracterizada porque el porcentaje total en peso de poliéter, poliéster o poliuretano es entre el 5% y el 15%.
- 5 10. Composición de resina curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque comprende un adhesivo para adherir el grafeno al sustrato.
11. Composición de resina curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones 2-10, caracterizada porque el grafeno es óxido de grafeno.
- 10 12. Composición de resina curable por radiación, según cualquiera de las reivindicaciones 2-10, caracterizada porque el grafeno es grafeno funcionalizado.
13. Procedimiento de obtención de la composición de resina curable por radiación definida en cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 15 a) Mezclado de los siguientes componentes: resinas epoxi líquidas, poli(met)acrilato líquido, fotoiniciador catiónico, fotoiniciador por radicales libres, un compuesto que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo en su molécula, un compuesto hidroxilado que no tiene grupo insaturado alguno y al menos uno de los siguientes componentes poliéter, poliéster o poliuretano; la mezcla se lleva a cabo mediante un mezclador magnético y la introducción en la mezcla de pastillas magnéticas.
- 20 b) Se vierte la mezcla de obtenida en la etapa a) en un recipiente estéril y opaco.
- 25 c) Adición del grafeno y de los nanotubos de halloysita a la mezcla contenida en el recipiente estéril y opaco.
- 30 d) Cerrado del recipiente con una tapa estéril y opaca.
- 35 e) Agitado de la mezcla en un baño mediante ultrasonidos para la prepolimerización de la mezcla obtenida en la etapa c), obteniendo la composición de resina curable por radiación.
14. Procedimiento de obtención de la composición de resina curable por radiación, según la reivindicación 13, caracterizado porque el mezclado con un mezclador magnético se realiza entre 200 rpm y 800 rpm durante 3 días.
- 40 15. Procedimiento de obtención de la composición de resina curable por radiación, según la reivindicación 13 o 14, caracterizado porque la frecuencia nominal de los ultrasonidos está comprendida entre los 25 a 45 kHz, el baño está a temperatura ambiente y el proceso de mezclado dura de 3 a 6 horas, tiempo en el cual se alcanza una temperatura media entre los
- 45 35°C a los 60°C.

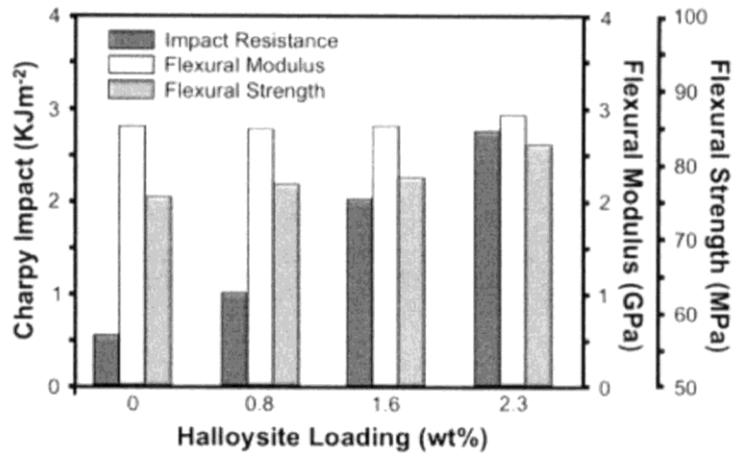


Figura 1

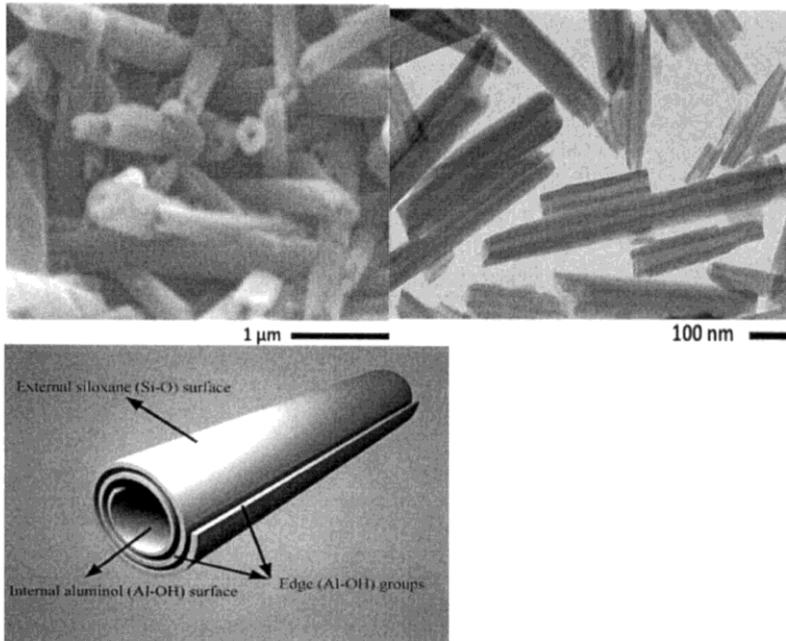


Figura 2

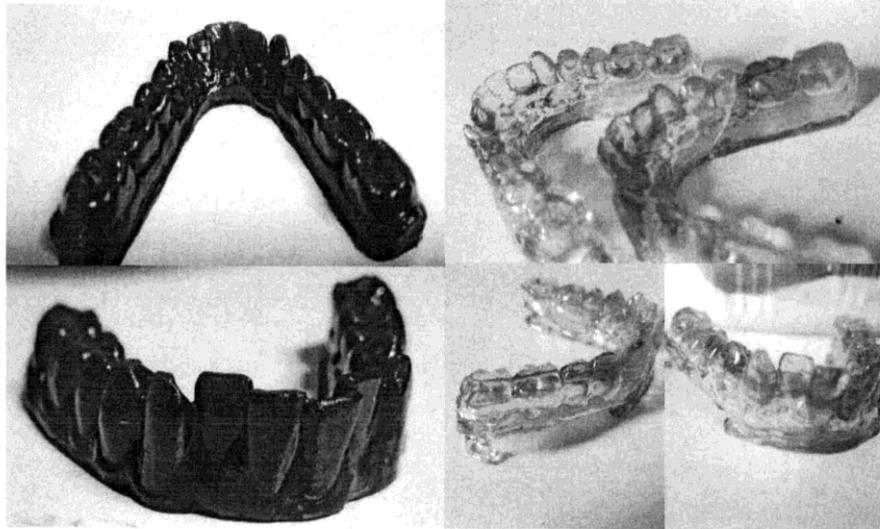


Figura 3



- ②1 N.º solicitud: 201700369
②2 Fecha de presentación de la solicitud: 31.03.2017
③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 5476748 A (STEINMANN BETTINA et al.) 19/12/1995, Columna 1, línea 63-columna 2, línea 38; columna 10, líneas 17-57; tabla I.	1-15
Y	RASHEED ATIF et al. Fractography analysis of 0.5% multilayer graphene/nanoclay reinforced epoxy nanocomposites. AIMS Materials Science, 07/09/2016, Vol. 3, Nº 3, páginas 1266-1280 [en línea][recuperado el 14/11/2017]. Recuperado de Internet <URL: http://www.aimspress.com/article/10.3934/materci.2016.3.1266/pdf >, apartado 2.2. Obtención de muestras.	1-15
A	CN 103819656 A (UNIV QINGDAO SCIENCE & TECH) 28/05/2014, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 8/11/2017]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW 201449, Número de acceso 2014-N74408.	1-15
A	EP 1385055 A1 (3D SYSTEMS INC) 28/01/2004, Párrafos [0009], [0064]-[0068].	1-15
A	WO 2011146154 A2 (UNIV DREXEL et al.) 24/11/2011, Página 3, líneas 10-12; página 11.	1-15
A	US 5476748 A (STEINMANN BETTINA et al.) 19/12/1995, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 5/11/2017]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW 201617, Número de acceso 2015-810441.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.11.2017

Examinador
M. Bautista

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08G59/02 (2006.01)

C08G59/18 (2006.01)

C08F283/10 (2006.01)

C08F120/10 (2006.01)

C08K3/34 (2006.01)

C08K3/04 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08L, C08G, C08F, C08K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, Bases de datos de texto completo

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.11.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-15	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 5476748 A (STEINMANN BETTINA et al)	19.12.1995
D02	RASHEED ATIF et al. Fractography analysis of 0.5% multilayer graphene/nanoclay reinforced epoxy nanocomposites. AIMS Materials Science, Vol. 3, Nº 3, Páginas 1266-1280, [en línea][recuperado el 14/11/2017]. Recuperado de Internet: <URL: http://www.aimspress.com/article/10.3934/matersci.2016.3.1266/pdf >	07.09.2016

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El documento D01 divulga una composición de resina curable por radiación que comprende una resina epoxi líquida de funcionalidad mayor o igual a 2 comprendida entre 40 y 80%, preferentemente entre 50 y 75%, un poli(meta)acrilato líquido, entre 0 y 15%, preferentemente entre 0 y 20%, un fotoiniciador catiónico entre 0,1 y 10%, preferentemente entre 0,2 y 0,5%, un fotoiniciador radicalico entre 0,1 y 10%, preferentemente entre 0,2 y 0,5%, un compuesto del tipo poliéter, poliéster o poliuretano con grupos hidroxilos terminales y comprendido entre 5 y 40%, preferentemente 10 y 40%, y un compuesto que tiene al menos un grupo insaturado y al menos un grupo hidroxilo entre el 5 y el 40%, preferentemente entre 5 y 20% (columna 1, línea 63-columna 2, línea 38; tabla I). Además de estos componentes, la composición puede incorporar otros aditivos y cargas (columna 10, líneas 17-22). La preparación de la composición se lleva a cabo mediante el mezclado de todos sus componentes con la ayuda de un mezclador y posterior irradiación (columna 10, líneas 23-57).

La diferencia entre lo divulgado en el documento D01 y la reivindicación 1 es que el documento D01 no contempla la introducción de grafeno y haloisita en las composiciones de resina epoxi-(met)acrilatos curadas por radiación. Si bien este documento recoge la posible incorporación de cargas como componentes de la composición.

Sin embargo, ya es conocido del estado de la técnica la incorporación de grafeno y nanotubos de haloisita en composiciones de resinas epoxi con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas. Ver, por ejemplo, el documento D02 donde se divulga una composición de resina epoxi a la que se incorpora grafeno y nanotubos de haloisita y su procedimiento de preparación mediante el mezclado de sus componentes con la ayuda de ultrasonidos (ver apartado 2.2. Obtención de muestras).

A la luz de lo divulgado en D02, un experto en la materia añadiría grafeno y haloisita a las composiciones recogidas en el documento D01 para la mejora de sus propiedades mecánicas, dando como resultado la composición de la reivindicación 1 de la solicitud.

En consecuencia, las reivindicaciones independientes 1 y 13 no cumplen con el requisito de actividad inventiva (art. 8.1. Ley 11/1986 de patentes).

En relación a las reivindicaciones 2-12 y 14-15 dependientes de las reivindicaciones 1 y 13, respectivamente, no tienen características técnicas que en combinación con las reivindicaciones de las que dependen cumplan con el requisito de actividad inventiva, bien por tratarse de alternativas ya divulgadas en los documentos citados como estado de la técnica o bien por ser parte de la actividad rutinaria que un experto en la materia realizaría para obtener composiciones de resinas tipo epoxi-acrítica reforzadas con nanocompuestos (art. 8.1. Ley 11/1986 de patentes).

Por lo tanto, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 15 no cumple con los requisitos de patentabilidad que recoge el artículo 4.1. de la Ley 11/1986 de Patentes).