



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 340 480**

(51) Int. Cl.:

C08F 283/10 (2006.01) **C08F 289/00** (2006.01)

C09D 151/08 (2006.01) **C08F 290/06** (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01) **B29C 41/00** (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03756756 .7**

(96) Fecha de presentación : **16.10.2003**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1551890**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2005**

(54) Título: **Composiciones curables y proceso de prototipado rápido que utiliza las mismas.**

(30) Prioridad: **18.10.2002 US 273357**

(73) Titular/es: **DSM IP Assets B.V.**
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.06.2010

(72) Inventor/es: **Xu, Jigeng**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.06.2010

(74) Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 340 480 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 curables y proceso de prototipado rápido que utiliza las mismas.

5 Sector de la invención

La presente invención se refiere a composiciones curables capaces de proporcionar artículos que combinan un buen alargamiento a la rotura y una buena resistencia a la temperatura alta. Además, la presente invención se refiere a aplicaciones para dichas composiciones, tales como su utilización en procesos de prototipado rápido.

10 Antecedentes

En el ámbito de las composiciones curables, por ejemplo en el campo de las composiciones de prototipado rápido, una buena resistencia a la temperatura alta, alargamiento a la rotura y velocidad de curado son parámetros importantes. Desafortunadamente, una composición que proporciona una resistencia a la temperatura alta elevada, a menudo muestra un alargamiento a la rotura bajo. Uno de los objetivos de la presente invención consiste en dar a conocer composiciones que proporcionen una elevada resistencia a la temperatura alta y un buen alargamiento a la rotura. Otro objetivo consiste en dar a conocer composiciones que, además, presenten una buena velocidad de curado.

Por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos 5.476.748; la Patente de Estados Unidos 5.707.780, que describe una composición de estereolitografía que comprende, como mínimo, dos resinas epoxi; la Patente de Estados Unidos 5.972.563; la Patente de Estados Unidos 5.981.616; la Patente de Estados Unidos 6.313.188; la Patente de Estados Unidos 6.368.769; solicitud de Patente europea 0360869; y solicitud de Patente japonesa 11199647, se describen ejemplos de composiciones curables anteriores; el documento WO97/42549 describe una composición de resina fotosensible para prototipado rápido que comprende, como mínimo, dos resinas epoxi, siendo una de dichas resinas sólida a temperatura ambiente y comprendiendo grupos aromáticos, y siendo una de dichas resinas un líquido; el documento EP0848294 da a conocer una composición de resina fotocurable que comprende un compuesto oxetano y un compuesto epoxi.

30 Características

La presente invención da a conocer composiciones que proporcionan una elevada resistencia a la temperatura alta y un buen alargamiento a la rotura. Además, la presente invención da a conocer composiciones que, además, presentan una buena velocidad de curado. Además, la presente invención da a conocer aplicaciones para dichas composiciones, tales como su utilización en un proceso de prototipado rápido.

En una realización, la presente invención da a conocer una composición curable que comprende:

- (i) como mínimo, el 50% en peso, relativo al peso total de la composición, de uno o más epoxis aromáticos; y
- (ii) uno o más epoxis alifáticos; y
- (iii) uno o más oxetanos

en la que dicha composición, tras el curado completo, presenta una temperatura de deformación térmica a una presión de 1,82 MPa, como mínimo, de 105°C, y un alargamiento a la rotura, como mínimo, del 1,5%.

En otra realización, la presente invención da a conocer una composición curable que presenta una velocidad de curado E10 menor de 80 mJ/cm² y, tras el curado completo, una temperatura de deformación térmica a una presión de 1,82 MPa, como mínimo, de 125°C, y un alargamiento a la rotura, como mínimo, del 2,5%.

Otros objetivos, ventajas y características de la presente invención se describen en la presente memoria, y en parte serán evidentes para los expertos en la materia a la vista de la siguiente descripción, o se pueden aprender practicando la presente invención. Las invenciones dadas a conocer en la presente solicitud no se limitan a ningún conjunto particular o combinación de objetivos, ventajas y características. Se contempla la posibilidad de que diversas combinaciones de los objetivos, ventajas y características expuestos den lugar a las invenciones dadas a conocer en la presente solicitud.

Descripción detallada**60 (A) Componente catiónicamente curable**

Las presentes composiciones comprenden, como mínimo, un componente catiónicamente curable, por ejemplo, como mínimo, un componente de éter cíclico, un componente de lactona cíclica, un componente de acetal cíclico, un componente de tioéter cíclico, un componente de espiro-ortoéster, un componente epoxi funcional y/o un componente oxetano funcional. Preferentemente, las presentes composiciones comprenden, como mínimo, un componente seleccionado entre el grupo que consiste en componentes epoxi funcionales y componentes oxetano funcionales. Preferentemente, en relación con el peso total de la composición, las composiciones comprenden, como mínimo, el 20%

en peso de componentes catiónicamente curables, por ejemplo, como mínimo, el 40% en peso, como mínimo, el 60% en peso, como mínimo, el 70% en peso, o como mínimo, el 80% en peso. Generalmente, en relación con el peso total de la composición, las composiciones comprenden menos del 99% en peso de componentes catiónicamente curables, por ejemplo menos del 95% en peso, menos del 90% en peso, o menos del 85% en peso.

(A1) Componentes epoxi funcionales

Preferentemente, las presentes composiciones comprenden, como mínimo, un componente epoxi funcional, por ejemplo un componente epoxi funcional aromático ("epoxi aromático") y/o un componente epoxi funcional alifático ("epoxi alifático"). Los componentes epoxi funcionales son componentes que comprenden uno o más grupos epoxi, es decir, una o más estructuras de anillo de tres miembros (oxiranos) según la fórmula (1):



(1).

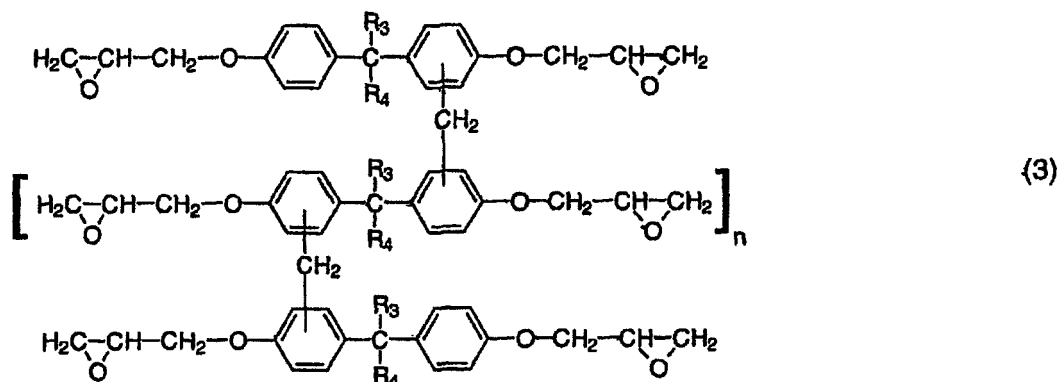
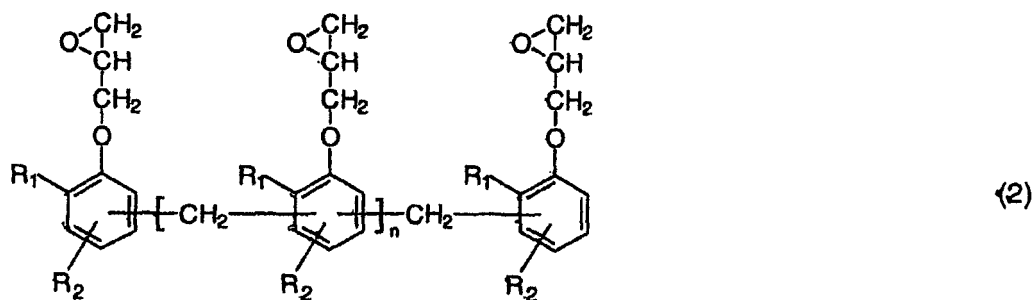
(A1-i) epoxis aromáticos

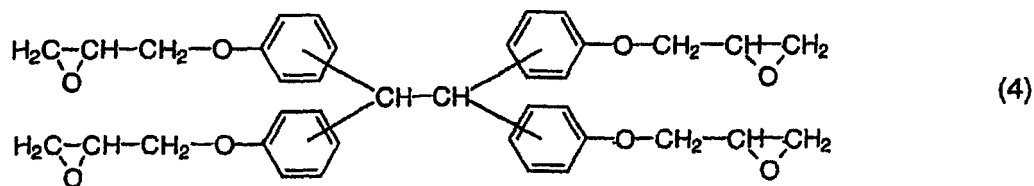
Los epoxis aromáticos son componentes que comprenden uno o más grupos epoxi y uno o más anillos aromáticos. Las composiciones pueden comprender uno o más epoxis aromáticos, por ejemplo, dos o más epoxis aromáticos, o tres o más epoxis aromáticos.

Los ejemplos de epoxis aromáticos incluyen epoxis aromáticos derivados de un polifenol, por ejemplo de bisfenoles, tales como bisfenol A (4,4'-isopropilidendifenol), bisfenol F (bis[4-hidroxifenil]metano), bisfenol S (4,4'-sulfonildifenol), 4,4'-ciclohexilidenedifenol, 4,4'-bifenol, o 4,4'-(9-fluoreniliden)difenol. Los bisfenoles pueden estar alcóxilados (por ejemplo, etoxilados y/o propoxilados) y/o halogenados (por ejemplo, bromados). Los ejemplos de epoxis de bisfenol incluyen los bisfenol diglicidil éteres.

Otros ejemplos de epoxis aromáticos incluyen trifenilolmetano triglicidil éter, 1,1,1-tris(p-hidroxifenil)etano triglicidil éter, y epoxis aromáticos derivados de un monofenol, por ejemplo, de resorcinol (por ejemplo, diglicidil resorcinol éter) o hidroquinona (por ejemplo, hidroquinona diglicidil éter). Otro ejemplo es el nonilfenil glicidil éter.

Además, ejemplos de epoxis aromáticos incluyen epoxi novolacs, por ejemplo, fenol epoxi novolacs y cresol epoxi novolacs. Ejemplos comerciales de cresol epoxi novolacs incluyen, por ejemplo, EPICLON N-660, N-665, N-667, N-670, N-673, N-680, N-690, y N-695, fabricados por Dainippon Ink and Chemicals, Inc. Ejemplos de fenol epoxi novolacs incluyen, por ejemplo, EPICLON N-740, N-770, N-775, y N-865, fabricados por Dainippon Ink and Chemicals Inc. Ejemplos de epoxi novolacs también incluyen los componentes representados por las siguientes fórmulas (2), (3), (4):





15 en las que

R_1 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo;

R_2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo metiletilo, isopropilo o t-butilo), un grupo fenilo, o un grupo aralquilo que presenta 7-10 átomos de carbono;

n representa un entero de 1-12 (por ejemplo, 2-12 ó 1-5);

R_3 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que presenta 1-3 átomos (por ejemplo, un grupo metilo, etilo o n-propilo); y

R_4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que presenta 1-3 átomos (por ejemplo, un grupo metilo, etilo o n-propilo).

También se indican ejemplos de epoxis aromáticos en la Patente de Estados Unidos 6.410.127, que se incorpora al presente documento en su totalidad como referencia.

Preferentemente, las presentes composiciones comprenden, en relación con el peso total de la composición, como mínimo, el 10% en peso de uno o más epoxis aromáticos, por ejemplo, como mínimo, el 25% en peso, como mínimo, el 40% en peso, como mínimo, el 45% en peso, como mínimo, el 50% en peso, o, como mínimo, el 55% en peso. Generalmente, las presentes composiciones comprenden, en relación con el peso de la composición, menos del 90% en peso de uno o más epoxis aromáticos, por ejemplo, menos del 80% en peso.

(A1-ii) epoxis alifáticos

Los epoxis alifáticos son componentes que comprenden uno o más grupos epoxi y no presentan ningún anillo aromático. Las composiciones pueden comprender uno o más epoxis alifáticos.

Los ejemplos de epoxis alifáticos incluyen glicidil éteres de alquilos C_2 - C_{30} ; 1,2 epoxis de alquilos C_3 - C_{30} ; mono y multi glicidil éteres de alcoholes y polioles alifáticos, tales como 1,4-butanodiol, neopentilglicol, ciclohexandimetanol, dibromo neopentil glicol, trimetilol propano, óxido de politetrametileno, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, glicerol, y alcoholes y polioles alifáticos alcoxilados.

En una realización, resulta preferente que los epoxis alifáticos comprendan una o más estructuras de anillo cicloalifático. Por ejemplo, los epoxis alifáticos pueden presentar una o más estructuras de óxido de ciclohexeno, por ejemplo, dos estructuras de óxido de ciclohexeno. Los ejemplos de epoxis alifáticos que comprenden una estructura de anillo incluyen bisfenol A diglicidil éteres hidrogenados, bisfenol F diglicidil éteres hidrogenados, bisfenol S diglicidil éteres hidrogenados, bis(4-hidroxiciclohexil)metano diglicidil éter, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano diglicidil éter, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato, 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato, di(3,4-epoxiciclohexilmetil)hexanodioato, di(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)hexanodioato, etilen-bis(3,4-epoxiciclohexanocarboxilato), etandiol-di(3,4-epoxiciclohexilmetil) éter y 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-1,3-dioxano.

También se indican ejemplos de epoxis alifáticos en la Patente de Estados Unidos 6.410.127, que se incorpora al presente documento en su totalidad como referencia.

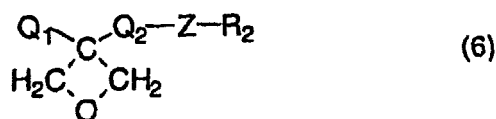
En una realización, las presentes composiciones comprenden, en relación con el peso total de la composición, como mínimo, el 5% en peso de uno o más epoxis alifáticos, por ejemplo, como mínimo, el 8% en peso, como mínimo, el 10% en peso, o, como mínimo, el 12% en peso. Generalmente, en relación con el peso total de la composición, las presentes composiciones comprenderán menos del 50% en peso de epoxis alifáticos, por ejemplo, menos del 40% en peso, menos del 30% en peso, menos del 25% en peso, o menos del 20% en peso.

(A2) Componentes oxetano funcionales

Las presentes composiciones comprenden uno o más componentes oxetano funcionales (“oxetanos”). Los oxetanos son componentes que comprenden uno o más grupos oxetano, es decir, una o más estructuras de anillo de cuatro miembros según la fórmula (5):



Ejemplos de oxetanos incluyen componentes representados por la siguiente fórmula (6):



en la que

Q_1 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que presenta de 1 a 6 átomos de carbono (tal como un grupo metilo, etilo, propilo o butilo), un grupo fluoroalquilo que presenta de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alilo, un grupo arilo, un grupo furilo o un grupo tienilo;

Q_2 representa un grupo alquileo que presenta de 1 a 6 átomos de carbono (tal como un grupo metileno, etileno, propileno o butileno), o un grupo alquileo que contiene un enlace éter, por ejemplo, un grupo oxialquileo, tal como un grupo oxietileno, oxipropileno u oxibutileno;

Z representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; y

R_2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que presenta 1-6 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo o un grupo butilo), un grupo alqueno que presenta 2-6 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo 1-propenilo, un grupo 2-propenilo, un grupo 2-metil-1-propenilo, un grupo 2-metil-2-propenilo, un grupo 1-butenilo, un grupo 2-butenilo, o un grupo 3-butenilo), un grupo arilo que presenta 6-18 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo antranilo, o un grupo fenantrilo), un grupo aralquilo sustituido o no sustituido que presenta 7-18 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo bencilo, un grupo fluorobencilo, un grupo metoxi bencilo, un grupo fenetilo, un grupo estirilo, un grupo cinamilo, un grupo etoxibencilo), un grupo ariloxialquilo (por ejemplo, un grupo fenoximetilo o un grupo fenoxietilo), un grupo alquilcarbonilo que presenta 2-6 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo etilcarbonilo, un grupo propilcarbonilo, o un grupo butilcarbonilo), un grupo alcoxicarbonilo que presenta 2-6 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo etoxicarbonilo, un grupo propoxicarbonilo, o un grupo butoxicarbonilo), un grupo N-alquilcarbamoilo que presenta 2-6 átomos de carbono (por ejemplo, un grupo etilcarbamoilo, un grupo propilcarbamoilo, un grupo butilcarbamoilo, o un grupo pentilcarbamoilo), o un grupo poliéter que presenta 2-1.000 átomos de carbono.

Los oxetanos preferentes incluyen aquellos en los que

Q_1 representa un grupo alquilo C_1-C_4 (por ejemplo, un grupo etilo),

Z representa un átomo de oxígeno,

Q_2 representa un grupo metileno, y/o

R_2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_8 , o un grupo fenilo.

Otros ejemplos de oxetanos incluyen los siguientes:

Oxetanos que contienen un anillo oxetano en la molécula incluyen, por ejemplo, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, 3-(met)aliloximetil-3-etil-oxetano, (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, dicitetrahidropentadieno (3-etil-3-oxetanilmetil) éter, dicitetrahidropenteniloxietil (3-etil-3-oxetanilmetil) éter, dicitetrahidropentenil (3-etil-3-oxetanilmetil) éter, tetrahidrofurfuril (3-etil-3-oxetanilmetil) éter, tetrabromofenil (3-etil-3-oxetanilmetil) éter, 2-tetra-

ES 2 340 480 T3

bromofenoxietil (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, 2-fenil-3,3-dimetil-oxetano y 2-(4-metoxifenil)-3,3-dimetil-oxetano.

Oxetanos que contienen dos o más anillos oxetano en la molécula incluyen, por ejemplo, 3,7-bis(3-oxetanil)-5-oxanano, 3,3'-(1,3-(2-metilenil)propanodiil-bis(oximetilen))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, triciclododecanodiil-dimetilen (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 hexakis(3-etil-3-oxetanilmetil) éter modificado con caprolactona, dipentaeritritol pentakis(3-etil-3-oxetanilmetil) éter modificado con caprolactona, ditrimetilolpropano tetrakis(3-etil-3-oxetanilmetil) éter, bisfenol A bis(3-etil-3-oxetanilmetil) éter etoxilado, bisfenol A bis(3-etil-3-oxetanilmetil) éter propoxilado, bisfenol A bis(3-etil-3-oxetanilmetil) éter etoxilado hidrogenado, bisfenol A bis(3-etil-3-oxetanilmetil) éter propoxilado hidrogenado, bisfenol F (3-etil-3-oxetanilmetil) éter etoxilado.

En una realización, las presentes composiciones comprenden, en relación con el peso total de la composición, como mínimo, el 5% en peso de uno o más oxetanos, por ejemplo, como mínimo, el 8% en peso, como mínimo, el 10% en peso, como mínimo, el 12% en peso, o, como mínimo, el 14% en peso. Generalmente, las presentes composiciones comprenden menos del 50% en peso de oxetanos, por ejemplo, menos del 40% en peso, menos del 35% en peso, menos del 30% en peso, o menos del 25% en peso.

(B) Componentes polimerizables por radicales libres

Además de uno o más componentes catiónicamente curables, la presente invención puede comprender uno o más componentes curables por radicales libres, por ejemplo, uno o más componentes polimerizables por radicales libres, que presentan uno o más grupos etilénicamente insaturados, tales como componentes (met)acrilato (es decir, acrilato y/o metacrilato) funcionales.

Ejemplos de componentes monofuncionales etilénicamente insaturados incluyen acrilamida, N,N-dimetilacrilamida, (met)acrilolmorfolina, (met)acrilato de 7-amino-3,7-dimetiloctilo, isobutoximetil-(met)acrilamida, (met)acrilato de isoborniloxietilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de etildietilenglicol, t-octil-(met)acrilamida, diacetona-(met)acrilamida, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de dicitropentadieno, (met)acrilato de dicitropenteniloxietilo, (met)acrilato de dicitropentenilo, (met)acrilato de N,N-dimetil(met)acrilamidatetraclorofenilo, (met)acrilato de 2-tetraclorofenoxietilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de tetrabromofenilo, (met)acrilato de 2-tetrabromofenoxietilo, (met)acrilato de 2-triclorofenoxietilo, (met)acrilato de tribromofenilo, (met)acrilato de 2-tribromofenoxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, vinilcaprolactama, N-vinilpirrolidona, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de butoxietilo, (met)acrilato de pentaclorofenilo, (met)acrilato de pentabromofenilo, (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de pentabromofenilo, mono(met)acrilato de polietilenglicol, mono(met)acrilato de polipropilenglicol, (met)acrilato de bornilo, y (met)acrilato de metiltrietilenglicol.

Ejemplos de componentes polifuncionales etilénicamente insaturados incluyen di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dicitropentenilo, diacrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato triciclododecanodiil-dimetileno, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado, tri(met)acrilato de trimetilolpropano propoxilado, di(met)acrilato de tripropilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, aducto de ácido (met)acrílico biterminal de bisfenol A diglicidil éter, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de polietilenglicol, derivados de pentaeritritol (met)acrilato funcionales (por ejemplo, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, o tetra(met)acrilato de dipentaeritritol), tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano, di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado, di(met)acrilato de bisfenol A propoxilado, di(met)acrilato de bisfenol A etoxilado hidrogenado, di(met)acrilato de bisfenol A propoxilado modificado hidrogenado, y di(met)acrilato de bisfenol F etoxilado.

En una realización, las presentes composiciones comprenden uno o más componentes que presentan, como mínimo, 3 grupos (met)acrilato, por ejemplo, 3-6 grupos (met)acrilato o 5-6 grupos (met)acrilato.

En caso de estar presentes, las composiciones pueden comprender, en relación con el peso total de la composición, como mínimo, el 3% en peso de uno o más componentes polimerizables por radicales libres, por ejemplo, como mínimo, el 5% en peso, o, como mínimo, el 9% en peso. Generalmente, en relación con el peso total de la composición, las composiciones comprenden menos del 50% en peso de componentes polimerizables por radicales libres, por ejemplo menos del 35% en peso, menos del 25% en peso, menos del 20% en peso, o menos del 15% en peso.

(C) Componentes hidroxí funcionales

Preliminarmente, por componentes hidroxí funcionales en esta sección (C) se entienden grupos curables ausentes (tales como, por ejemplo, grupos acrilato, epoxi u oxetano) y que no se seleccionan entre el grupo que consiste en

Las presentes composiciones pueden comprender uno o más componentes hidroxí funcionales. Los componentes hidroxí funcionales pueden ser útiles a la hora de ajustar adicionalmente las propiedades mecánicas de las presentes composiciones tras el curado. Los componentes hidroxí funcionales incluyen monoles (componentes hidroxí funcionales que comprenden un grupo hidroxilo) y polioles (componentes hidroxí funcionales que comprenden más de un grupo hidroxilo).

Ejemplos representativos de componentes hidroxí funcionales incluyen alcoholes, monoalquil éteres de polio-xialquilenglicoles, monoalquil éteres de alquilenglicoles, alquilen y arilalquilenglicoles, 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-ditia-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, polioxietileno y polioxipropilenglicoles y trioles de pesos moleculares comprendidos entre aproximadamente 200 y aproximadamente 10.000, politetrametilenglicoles de diversos pesos moleculares, copolímeros aleatorios o de bloque de poli(oxietileno-xibutileno), 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 hidroxí funcionales (por ejemplo, terminados en hidroxilo) y polilactonas hidroxí funcionales (por ejemplo, terminadas en hidroxilo), polioles de policarbonato alifáticos (por ejemplo, un diol de policarbonato alifático), poliésteres hidroxí funcionales (por ejemplo, terminados en hidroxilo) (por ejemplo, polioles de politetrahidrofurano que tienen un peso molecular promedio en número comprendido dentro del intervalo de 150-4.000 g/mol, 150-1.500g/mol, o 150-750 g/mol), y combinaciones de los mismos.

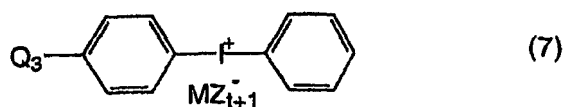
En una realización, las composiciones no presentan cantidades sustanciales de componentes hidroxí funcionales. La ausencia de cantidades sustanciales de componentes hidroxí funcionales puede hacer disminuir la higroscopicidad de las composiciones y/o los artículos obtenidos a partir de las mismas. Por ejemplo, en relación con el peso total de la composición, las composiciones pueden comprender menos del 15% en peso, menos del 10% en peso, menos del 6% peso, menos del 4% en peso, menos del 2% en peso, o aproximadamente el 0% en peso de componentes hidroxí funcionales.

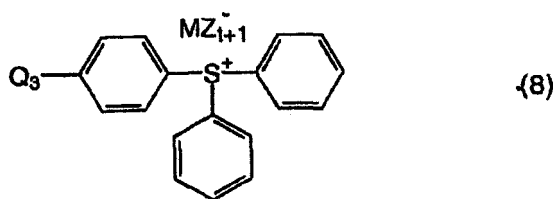
(D) Fotoiniciadores catiónicos

Las presentes composiciones comprenden preferentemente uno o más fotoiniciadores catiónicos, es decir, fotoiniciadores que, tras la exposición a radiación actínica, forman cationes que pueden iniciar las reacciones de los componentes catiónicamente polimerizables, tales como epoxis u oxetanos.

Los ejemplos de fotoiniciadores catiónicos incluyen, por ejemplo, sales de onio con aniones con una nucleofilia débil. Los ejemplos incluyen sales de halonio, sales de yodosilo o sales de sulfonio, tal como se describen en la solicitud de Patente europea publicada EP 153904 y WO 98/28663, sales de sulfoxonio, tal como se describen, por ejemplo, en las solicitudes de Patente europea publicadas EP 35969, 44274, 54509 y 164314, o sales de diazonio, tal como se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos 3.708.296 y 5.002.856. Estas ocho memorias se incorporan en el presente documento en su totalidad como referencia. Otros ejemplos de fotoiniciadores catiónicos incluyen sales de compuestos metalocenos, tales como se describen, por ejemplo, en las solicitudes europeas publicadas REP 94914 y 94915, cuyas memorias se incorporan en el presente documento en su totalidad como referencia.

En una realización, las presentes composiciones comprenden uno o más fotoiniciadores representados por las siguientes fórmulas (7) u (8):





en las que

Q_3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que presenta de 1 a 18 átomos de carbono, o un grupo alcoxilo que presenta de 1 a 18 átomos de carbono;

M representa un átomo metálico, por ejemplo antimonio;

Z representa un átomo de halógeno, por ejemplo flúor; y

t es la valencia del metal, por ejemplo 5 en el caso del antimonio.

En una realización, las presentes composiciones comprenden, en relación con el peso total de la composición, el 0,1-15% en peso de uno o más fotoiniciadores catiónicos, por ejemplo, el 1-10% en peso.

(E) Fotoiniciadores de radicales libres

Las composiciones pueden utilizar uno o más fotoiniciadores de radicales libres. Ejemplos de fotoiniciadores de radicales libres incluyen benzofenonas (por ejemplo benzofenona, benzofenona alquil sustituida, o benzofenona alcoxi sustituida); benzoínas, por ejemplo benzoína, éteres de benzoína, tales como éter metílico de benzoína, éter etílico de benzoína, y éter isopropílico de benzoína, éter fenílico de benzoína, y acetato de benzoína; acetofenonas, tal como acetofenona, 2,2-dimetoxiacetofenona, 4-(feniltio)acetofenona y 1,1-dicloroacetofenona; bencilo, bencil cetales, tales como bencil dimetilo cetal, y bencil dietilo cetal; antraquinonas, tales como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-tert-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona y 2-amilantraquinona; trifenilfosfina; óxidos de benzoilfosfina, tales como, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina; tioxantonas y xantonas, derivados de acridina, derivados de fenazeno, derivados de quinoxalina o 1-fenil-1,2-propanodiona-2-0-benzoiloxima, 1-aminofenil cetonas o 1-hidroxifenil cetonas, tal como 1-hidroxiciclohexilfenil cetona, fenil(1-hidroxiisopropil) cetona y 4-isopropilfenil(1-hidroxiisopropil) cetona, o compuestos de triazina, por ejemplo, 4'''-metiltiofenil-1-di(triclorometil)-3;5-S-triazina, S-triazin-2-(estilbeno)-4,6-bis-triclorometilo, y parametoxi estilril triazina.

Otros fotoiniciadores de radicales libres adecuados incluyen los compuestos de colorante iónico-contraión, capaces de absorber radiación actínica y producir radicales libres, que pueden iniciar la polimerización de los acrilatos. Véase, por ejemplo, la solicitud de Patente europea publicada 223587 y las Patentes de Estados Unidos 4.751.102, 4.772.530 y 4.772.541, que se incorporan en el presente documento en su totalidad como referencia.

En una realización, las presentes composiciones comprenden, en relación con el peso total de la composición, el 0,1-15% en peso de uno o más fotoiniciadores de radicales libres, por ejemplo, el 1-10% en peso.

(F) Aditivos

En la composición según la presente invención, también pueden estar presentes aditivos. A veces, se añaden estabilizantes a las composiciones a efectos de impedir un aumento de la viscosidad, por ejemplo un aumento de la viscosidad durante la utilización en un proceso de captación de imagen en estado sólido. Los estabilizantes preferentes incluyen los descritos en la Patente de Estados Unidos 5.665.792, cuya memoria se incorpora en su totalidad en el presente documento como referencia. Habitualmente, dichos estabilizantes son sales de ácidos carboxílicos hidrocarburos de metales del grupo IA y IIA. Los ejemplos más preferentes de dichas sales son el bicarbonato de sodio, el bicarbonato de potasio y el carbonato de rubidio. Son estabilizantes alternativos las polivinilpirrolidonas y los poliácridonitrilos. Otros posibles aditivos son los colorantes, incluyendo colorantes que cambian de color tras el curado. Ejemplos de colorantes que cambian de color incluyen COPIKEM 20 (3,3-bis(1-butil-2-metil-H-indol-3-il)-1-(3H)-isobenzofuranona), COPIKEM 5 (2'-di(fenilmetil)amino-6'-(dietilamino)espiro(isobenzofuran-1(3H),9'-(9H)xanten)-3-ona), COPIKEM 14 (un ftaluro sustituido), COPIKEM 7 (3-{(4-dimetilamino)-fenil}-3-(1-butil-2-metilindol-3-il)-6-dimetilamino)-1(3H)-isobenzofuranona), y COPIKEM 37 (2-(2-octoxifenil)-4-(4-dimetilaminofenil)-6-(fenil)piridina). En caso de estar presentes, la cantidad de colorantes que cambian de color en las composiciones en relación con el peso total de la composición es preferentemente, como mínimo, del 0,0001% en peso, por ejemplo, como mínimo, del 0,0005% en peso. En una realización, la cantidad de colorantes en relación con el peso total de la composición es menor del 1% en peso, por ejemplo, menor del 0,1% en peso. Otros ejemplos de aditivos incluyen antioxidantes, agentes humectantes, agentes antiespumantes, agentes espesantes, fotosensibilizadores (por ejemplo, n-etilo carbazol, benzoperileno, 1,8-difenil-1,3,5,7-octatetraeno, o 1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno), y cargas metálicas, orgánicas, inorgá-

ES 2 340 480 T3

nicas o híbridas orgánicas-inorgánicas (por ejemplo, partículas de sílice, perlas de vidrio o talco). El tamaño de las cargas puede variar y, por ejemplo, puede ser del orden de nanómetros o del orden de micrómetros. En una realización, en relación con el peso total de la composición, las presentes composiciones comprenden menos del 20% en peso de cargas, por ejemplo menos del 10% en peso, menos del 5% en peso, o aproximadamente el 0% en peso. En otra realización, en relación con el peso total de la composición, las presentes composiciones comprenden hasta el 90% en peso de cargas, por ejemplo, el 20-90% en peso, el 40-90% en peso, o el 60-90% en peso.

Parámetros físicos

Tras el curado completo, las presentes composiciones presentan preferentemente una temperatura de deformación térmica ("HDT") a una presión de 1,82 MPa (264 psi), como mínimo, de 105°C, por ejemplo, como mínimo, de 110°C, como mínimo, de 115°C, como mínimo, de 120°C, o, como mínimo, de 125°C. Generalmente, la HDT (1,82 MPa) es menor de 300°C.

Tras el curado completo, las presentes composiciones presentan preferentemente un alargamiento a la rotura, como mínimo, del 1,5%, por ejemplo, como mínimo, del 2,0%, como mínimo, del 2,5%, como mínimo, del 3%, o, como mínimo, del 3,5%. Generalmente, el alargamiento a la rotura es menor del 50%.

Preferentemente, las presentes composiciones presentan una velocidad de curado E10 menor de 85 mJ/cm², por ejemplo menor de 80 mJ/cm², menor de 70 mJ/cm², menor de 60 mJ/cm², menor de 55 mJ/cm², menor de 50 mJ/cm², o menor de 45 mJ/cm².

La condición física de las presentes composiciones puede variar y, por ejemplo, pueden ser un líquido, un gel, una pasta o un sólido. En caso de que la composición sea un líquido, el mismo presenta preferentemente una viscosidad a 30°C menor de 1.000 mPa·s, por ejemplo menor de 750 mPa·s, menor de 650 mPa·s, menor de 550 mPa·s, menor de 450 mPa·s, o menor de 350 mPa·s.

Tras el curado completo, las presentes composiciones presentan preferentemente una resistencia a la tracción, como mínimo, de 35 MPa, por ejemplo, como mínimo, de 40 MPa, como mínimo, de 50 MPa, como mínimo, de 60 MPa, o, como mínimo, de 70 MPa.

Tras el curado completo, las presentes composiciones presentan preferentemente un módulo de Young, como mínimo, de 1.500 MPa, por ejemplo, como mínimo, de 2.000 MPa, como mínimo, de 2.500 MPa, como mínimo, de 2.750 MPa, o, como mínimo, de 3.000 MPa.

Tras el curado completo, las presentes composiciones presentan preferentemente una temperatura de transición vítrea (T_g), como mínimo, de 105°C, por ejemplo, como mínimo, de 110°C, como mínimo, de 120°C, como mínimo, de 130°C, como mínimo, de 140°C, o, como mínimo, de 150°C. Generalmente, la T_g es menor de 300°C.

Aplicaciones

Las presentes composiciones se pueden utilizar, por ejemplo, como composiciones de recubrimiento, o como composiciones para preparar un objeto tridimensional mediante prototipado rápido. Las composiciones se pueden curar mediante calor o mediante cualquier forma adecuada de radiación, por ejemplo, radiación por chorro de electrones o radiación actínica, o mezclas de las mismas. Por ejemplo, la composición se puede curar primeramente hasta cierto grado por radiación y, a continuación, someterse a post-curado mediante calor.

El prototipado rápido, a veces designado también "captación de imagen en estado sólido" o "estereolitografía", se refiere al curado a modo de imagen de sucesivas capas finas de una composición curable a efectos de formar un objeto tridimensional. Véanse, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos 4.987.044, 5.014.207, 5.474.719; 5.476.748, y 5.707.780; que se incorporan en el presente documento en su totalidad como referencia. Un proceso de prototipado rápido se puede describir, por ejemplo, del siguiente modo:

(1) recubrir una superficie con una capa de una composición;

(2) exponer dicha capa a modo de imagen a una radiación actínica a efectos de formar una sección transversal representada;

(3) recubrir con una capa adicional de la composición dicha sección transversal representada;

(4) exponer dicha capa adicional a modo de imagen a una radiación actínica a efectos de formar una sección transversal representada adicional;

(5) repetir las etapas (3) y (4) un número de veces suficiente para formar un artículo tridimensional;

(6) opcionalmente, someter a post-curado dicho artículo tridimensional.

ES 2 340 480 T3

Los siguientes ejemplos se indican a modo de realizaciones particulares de la presente invención y a efectos de demostrar la práctica y las ventajas de la misma. Debe entenderse que los ejemplos se indican a modo de ilustración y no pretenden limitar la especificación o las reivindicaciones que la siguen en ningún sentido.

Ejemplos

TABLA 1

Glosario

Nombre comercial (suministrador)	Descripción
EPON 825 (Resolution Performance Products)	bisfenol A diglicidil éter (epoxi aromático)
EPICLON N-740 (Dainippon Ink & Chemical)	fenol epoxi novolac (epoxi aromático)
HELOXY 64 (Resolution Performance Products)	nonilfenil glicidil éter (epoxi aromático)
UVACURE 1500 (UCB Radcure)	carboxilato de 3,4-epoxi ciclohexil metil-3,4-epoxi ciclohexilo (epoxi alifático)
UVR 6000 (Dow Chemical)	3-etil-3-hidroximetil-oxetano (oxetano)
SR-399 (Sartomer)	pentaacrilato de monohidroxí-dipentaeritritol
IRGACURE 184 (Ciba Geigy)	1-hidroxíciclohexil fenil cetona
DAROCURE 1173 (Ciba Geigy)	2-hidroxí-2-metil-1-fenil-1-propanona
CPI-6976 (Aceto)	mezcla de sales de hexafluoroantimonato de triarilsulfonio
SILWET L-7600 (OSI Specialities)	tensoactivo
BYK-A-501 (BYK-Chemie)	desespumante
PVP (Aldrich)	estabilizante (polivinilpirrolidona, PM aprox. 10.000)

Las composiciones se prepararon mezclando los componentes indicados en la tabla 2 (ejemplos 1-8) y la tabla 3 (ejemplos comparativos A-B), indicándose las cantidades de los componentes en partes en peso. A continuación, las composiciones preparadas de este modo se analizaron de acuerdo con los métodos de ensayo descritos a continuación. Los resultados de dichos ensayos también se indican en las tablas 2 y 3.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 340 480 T3

TABLA 2

Ejemplos 1-8

Ingredientes	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8
EPON 825	42	39	50	42,1	40,5	34,0	42,4	38,4
EPICLON N-740	8	16		13	12,5	13,4	12,3	17,5
HELOXY 64					3,8			
UVACURE 1500	12,5	12,5	12,5	12,5	12,0	20,2	12,5	13
UVR 6000	20	15	20	15,5	15,5	15,5	16	16,6
SR399	12	12	12	11	10,6	11,0	11	9,2
CPI 6976	4	4	4	2,8	2,7	4	4	4
IRGACURE 184	1,5	1,5	1,5	2,8	2,7	1,6		1,6
DAROCURE 1173							1,6	
SILWET L-7600	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
BYK A501	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
PVP	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005		0,005	0,005
Resultados del ensayo								
E _g [mJ/cm ²]	10,3	8,4	6,8	8,7	9,9	5,2	9,6	7,8
D _f [μm]	130	117	137	140	152	112	130	122
E10 [mJ/cm ²]	73,4	73,6	44,3	53,5	51,8	49,9	68,9	61,8
T _g [°C]	129,8	151	118	132	127	135	131	127
HDT (1,82 MPa) [°C]	110,7	1,29,3	109	125,5	119,6			
Módulo de Young [MPa]	3.013	3.131	3.000	2.951	3.048	3.083	3.138	3.000
Alargamiento a la rotura [%]	3,7	2,6	3,5	3,3	3,7	2,3	2,0	1,7
Resistencia a la tracción [MPa]	71,4	60,8	71,4	68,7	75,2	55,7	49,7	46,0
Viscosidad, 30°C [mPa·s]	334	675	275	575	520	420	490	

ES 2 340 480 T3

TABLA 3

Ejemplos comparativos A y B

Ingredientes	Ej. Comp. A	Ej. Comp. B
EPON 825	49,6	52,8
EPICLON N-740	16	16
UVR 6000	16	16,6
SR399	12	10,5
CPI 6976	3,6	4
IRGACURE 184	2,6	1,8
DAROCURE 1173	0,2	0,2
SILWET L-7600	0,02	0,02
BYK A501	0,005	0,005
Resultados del ensayo		
E. [mJ/cm ²]	14,4	20,8
D _t [μm]	140	140
E10 [mJ/cm ²]	88,2	126,9
T _g [°C]	123	91
Módulo de Young [MPa]	2.979	3.028
Alargamiento a la rotura [%]	2,5	3,5
Resistencia a la tracción posterior [MPa]	59,6	71,6
Viscosidad, 30°C [mPa·s]	850	

Métodos de ensayo

(a) Resistencia a la tracción, módulo de Young y alargamiento a la rotura

Los datos de tracción se obtuvieron sometiendo a ensayo barras de tracción (“huesos de perro”) obtenidas, en primer lugar, disponiendo consecutivamente capas de 150 μm de grosor de la composición a analizar en una máquina de prototipado rápido. Cada capa de sección transversal de la barra de tracción se sometió a una exposición suficiente para polimerizar la composición a una profundidad de 250 μm, proporcionando aproximadamente 100 μm de sobrecurado o curado de aseguramiento para garantizar la adhesión a la capa previamente recubierta y sometida a exposición. Las capas se sometieron a exposición con un láser que emitía en la región ultravioleta (UV) a 354,7 nm. Las barras de tracción/huesos de perro resultantes tenían aproximadamente 150 mm de longitud y una sección transversal en la parte más estrecha de aproximadamente 1 cm x 1 cm. Tras la preparación de la barra de tracción en la máquina de prototipado rápido, dicha barra se extrajo de la máquina, se lavó con éter metílico de tri(propilenglicol) (“TPM”) e isopropanol, y se colocó en un dispositivo de post-curado (“PCA”, comercializado por 3-D Systems, unidad de 10 bombillas que utiliza bombillas Phillips TLK/05 40 W). En el PCA, la barra de tracción se sometió a post-curado someténdola en primer lugar a 60 minutos de radiación UV a temperatura ambiente. Tras estos 60 minutos, la radiación UV se detuvo y la barra de tracción se mantuvo a 160°C durante dos horas. Se entiende que el procedimiento de prototipado rápido de una composición y post-curado de la misma del modo descrito anteriormente da lugar a muestras completamente curadas. Los ensayos de tracción para determinar la resistencia a la tracción, el módulo de Young y el alargamiento a la rotura se llevaron a cabo un día después de la preparación de la barra de tracción, y de acuerdo con la norma ASTM D638, que se incorpora al presente documento en su totalidad como referencia, excepto que no se llevó a cabo ninguna disposición para controlar la temperatura ambiente y la humedad, y las barras no se equilibraron durante 2 días. Los datos indicados son el promedio de tres mediciones.

ES 2 340 480 T3

(b) Viscosidad

La composición se introdujo en una botella de tapón roscado de 250 ml y se calentó hasta 30°C colocándola en un baño a 30°C, como mínimo, durante una hora. A continuación, se determinó la viscosidad de la composición con un viscosímetro Brookfield DV-II+ con un husillo #3.

(c) Temperatura de transición vítrea (T_g)

Se preparó una muestra completamente curada del modo descrito anteriormente para la preparación de una barra de tracción. Se colocó parte de dicha muestra en un TA Instruments TMA 2940 a temperatura ambiente. A continuación, la muestra se calentó a una velocidad de 3°C/min desde temperatura ambiente hasta 250°C bajo un flujo de nitrógeno de 60 ml/min. Se generó un gráfico de cambio de dimensiones en función de la temperatura y se analizó utilizando un software TA Instrument Universal Analysis V2.6D, que calculó la temperatura de transición vítrea a partir de un cambio brusco de la pendiente de la curva de expansión térmica.

(d) Temperatura de deformación térmica (HDT)

Se prepararon muestras completamente curadas para determinar la HDT del mismo modo que las anteriores barras de tracción, excepto que las dimensiones de dichas muestras para las mediciones de HDT eran de 5 pulgadas (12,7 cm) de longitud y 0,5 x 0,5 pulgadas (12,7 mm x 12,7 mm) de sección transversal. A continuación, se determinó la HDT (a una presión de 1,82 MPa) de las muestras según la norma ASTM D648-00a método B, que se incorpora al presente documento en su totalidad como referencia, utilizando un instrumento automático ATLAS HDV2.

(e) E_{10} , D_p , y E_c

Las fotopropiedades E_c (mJ/cm²), D_p (μm), y E_{10} (mJ/cm²) representan la fotorespuesta (en este caso, el grosor de la capa formada) de una formulación particular a la exposición a una longitud de onda individual o a un intervalo de longitudes de onda. En los ejemplos y ejemplos comparativos, se colocaron, como mínimo, 20 gramos de composición en una placa de Petri de 100 mm de diámetro y se dejaron equilibrar hasta aproximadamente 30°C y el 30% de HR. A continuación, las muestras se sometieron a barrido de un modo línea a línea utilizando un chorro láser enfocado de aproximadamente 100-140 mW. El láser, un láser YAG de triple frecuencia, tenía una longitud de onda de salida de 354,7 nm y se ajustó a un pulso de 80 KHz. Las exposiciones se llevaron a cabo en un patrón cuadrado de aproximadamente 20 mm por 20 mm. Se llevaron a cabo seis exposiciones individuales para una potencia de láser prácticamente constante, pero a diferentes velocidades de barrido. Las líneas de barrido paralelas que reseguían cada exposición se trazaron separadas por aproximadamente 50 μm. Sobre la base del conocimiento del diámetro del chorro enfocado en la superficie líquida, la velocidad de barrido, la potencia del láser y la separación de barrido, se calculó la suma de exposiciones en mJ/cm². Cada cuadrado se dejó flotar sobre la superficie de la placa de Petri durante aproximadamente 15 minutos. A continuación, los cuadrados se unieron y se llevó a cabo una medición del grosor utilizando calibres Absolute Digimatic provistos de muelle Mitutoyo NTO25-8°C. Cuando se representa el logaritmo natural de las exposiciones en función del grosor medido, se puede trazar una línea de regresión de mínimos cuadrados. La D_p (μm) es la pendiente de la línea de regresión de mínimos cuadrados. E_c (mJ/cm²) es el punto de intersección con el eje X ($Y = 0$) de la línea. Y E_{10} es la energía necesaria para producir una capa de aproximadamente 10 mils (254 μm) de grosor. En general, cuanto menor es el número E_{10} , mayor es la fotovelocidad de la composición.

ES 2 340 480 T3

REIVINDICACIONES

1. Composición curable de prototipado rápido que comprende:

(i) como mínimo, el 50% en peso, relativo al peso total de la composición, de uno o más epoxis aromáticos;

(ii) uno o más epoxis alifáticos; y

(iii) uno o más oxetanos,

en la que dicha composición, tras el curado completo, presenta una temperatura de deformación térmica (1,82 MPa), como mínimo, de 105°C y un alargamiento a la rotura, como mínimo, del 1,5%.

2. Composición, según la reivindicación 1, en la que dicha composición comprende dos o más epoxis aromáticos.

3. Composición, según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que dicha composición comprende el 5-40% en peso, relativo al peso total de la composición, de dichos uno o más oxetanos.

4. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que dichos uno o más epoxis alifáticos consisten esencialmente en epoxis que comprenden una estructura de anillo cicloalifático.

5. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que dichos uno o más epoxis alifáticos incluyen un epoxi que comprende dos estructuras de óxido de ciclohexeno.

6. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que dicha composición comprende el 5-30% en peso de dichos uno o más epoxis alifáticos.

7. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que dicha composición comprende un epoxi que presenta no más de un grupo epoxi.

8. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que dicha composición comprende además uno o más componentes polimerizables por radicales libres.

9. Composición, según la reivindicación 8, en la que dichos uno o más componentes polimerizables por radicales libres incluyen un componente que presenta 5 ó 6 grupos (met)acrilato.

10. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 8-9, en la que dicha composición comprende el 5-25% en peso, relativo al peso total de la composición, de dichos uno o más componentes polimerizables por radicales libres.

11. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que dichos uno o más epoxis aromáticos incluyen un fenol epoxi novolac y/o un cresol epoxi novolac.

12. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en la que dichos uno o más epoxis aromáticos incluyen un bisfenol diglicidil éter.

13. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en la que dicha composición comprende un derivado de pentaeritritol (met)acrilato funcional.

14. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que dicha composición comprende además un fotoiniciador catiónico y un fotoiniciador de radicales libres.

15. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en la que dicha composición comprende aproximadamente el 0-4% en peso de componentes hidroxí funcionales que no presentan ningún grupo curable y no se seleccionan entre el grupo que consiste en fotoiniciadores.

16. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en la que dicha temperatura de deformación térmica es, como mínimo, de 115°C.

17. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-15, en la que dicha temperatura de deformación térmica es, como mínimo, de 125°C.

18. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en la que dicho alargamiento a la rotura es, como mínimo, del 2%.

19. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-17, en la que dicho alargamiento a la rotura es, como mínimo, del 3%.

ES 2 340 480 T3

20. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-19, en la que dicha composición presenta una velocidad de curado E10 menor de 80 mJ/cm².

21. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-20, en la que dicha composición presenta una viscosidad menor de 750 mPa·s a 30°C.

22. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-21, en la que dicha composición, tras el curado completo, presenta una resistencia a la tracción, como mínimo, de 35 MPa.

23. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-22, en la que dicha composición, tras el curado completo, presenta un módulo, como mínimo, de 2.000 MPa.

24. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-23, en la que dicha composición comprende un colorante modificador del color.

25. Composición curable, según cualquiera de las reivindicaciones 1-24, que presenta una velocidad de curado E10 menor de 80 mJ/cm² y, tras el curado mediante radiación y calor, presenta una temperatura de deformación térmica (1,82 MPa), como mínimo, de 125°C y un alargamiento a la rotura, como mínimo, del 2,5%.

26. Composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-25, en la que dicha composición comprende, en relación con el peso total de la composición, el 0% en peso de carga.

27. Procedimiento rápido de prototipado, que comprende:

(1) recubrir con una capa de una composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-26, una superficie;

(2) exponer dicha capa a modo de imagen a una radiación actínica a efectos de formar una sección transversal representada;

(3) recubrir con una capa de dicha composición, según cualquiera de las reivindicaciones 1-26, la sección transversal representada expuesta anteriormente;

(4) exponer dicha capa de la etapa (3) a modo de imagen a una radiación actínica a efectos de formar una sección transversal representada adicional;

(5) repetir las etapas (3) y (4) un número de veces suficiente para formar un artículo tridimensional.

28. Artículo, que se puede obtener mediante el procedimiento según la reivindicación 27.

29. Utilización de una composición curable de prototipado rápido, según cualquiera de las reivindicaciones 1-28, para preparar un artículo tridimensional, en la que dicho artículo presenta una temperatura de deformación térmica (a 1,82 MPa), como mínimo, de 105°C y un alargamiento a la rotura, como mínimo, del 1,5%.

30. Utilización, según la reivindicación 29, en la que la temperatura de deformación térmica (1,82 MPa) es, como mínimo, de 125°C.

31. Utilización, según las reivindicaciones 29 ó 30, en la que el artículo presenta un alargamiento a la rotura, como mínimo, del 2,5%.