

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 879 637**

51 Int. Cl.:

B29C 67/00 (2007.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

C08L 75/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2016** **PCT/US2016/019499**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016** **WO16153711**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2016** **E 16714079 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.06.2021** **EP 3274155**

54 Título: **Composiciones fotocurables para impresión tridimensional**

30 Prioridad:

23.03.2015 US 201562136687 P

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

22.11.2021

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

LETKO, CHRISTOPHER S.;
HEATH, WILLIAM H.;
WILMOT, NATHAN;
CLAESSENS, SVEN;
HEANER, WILLIAM L.;
COLSON, ADAM C.;
KING, STEPHEN W. y
PENDERGAST, JOHN G.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 879 637 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones fotocurables para impresión tridimensional

Campo

- 5 Las realizaciones se refieren a una composición a base de epoxi/acrilato de uretano fotocurable para su uso en aplicaciones de impresión tridimensional (también conocida como fabricación aditiva), a aplicaciones de impresión tridimensional que usan la composición de la misma y los procesos de impresión tridimensional que usan la composición de la misma.

Introducción

- 10 La impresión tridimensional (3-D) permite la producción de objetos directamente a partir un diseño asistido por computadora mediante el uso de materiales formulados para la impresión 3-D, que han sido diseñados para generar objetos que cumplen con los requisitos específicos de uso final. Por ejemplo, en los casos donde se busca una pieza flexible, se pueden buscar materiales que proporcionen dureza Shore A, resistencia a la tracción y alargamiento porcentual dentro de intervalos especificados. Como se discutió en el Documento de Patente de los EE-UU. de Número 6.569.373 la impresión 3-D permite la construcción de objetos usando capas bidimensionales. Por ejemplo,
- 15 un método conocido como estereolitografía opera sumergiendo primero una plataforma de construcción en una cuba de material formador de película denominado resina fotorreactiva. Luego, se polimeriza una sección transversal delgada de una parte impresa deseada mediante el trazado del área de la forma con una fuente de radiación actínica. A partir de entonces, se curan las capas de sección transversal subsiguientes sobre la(s) capa(s) anterior(es) para obtener un objeto impreso en 3-D.
- 20 El Documento de Patente de Número WO 2014/100238 A2 describe polímeros elastómeros producidos a partir de una composición que comprende un compuesto poliénico, una resina epoxi y opcionalmente un iniciador de radicales y un compuesto eno de bajo peso molecular.

Resumen

- 25 Las realizaciones se pueden realizar proporcionando una composición fotocurable de impresión tridimensional para un objeto a base de un material flexible, en el que la composición incluye del 20 % en peso al 70 % en peso de un componente de acrilato de uretano, del 20 % en peso al 60 % en peso de un componente epóxido multifuncional, del 1 % en peso al 15 % en peso de un componente monómero, y del 1 % en peso al 8 % en peso de un componente fotoiniciador, basado en el peso total de la composición. El componente de acrilato de uretano incluye el producto de reacción de protección de un acrilato y un prepolímero terminado en isocianato y el prepolímero terminado en isocianato es el producto de reacción de un poliisocianato y al menos un poliol con un peso molecular de al menos
- 30 3.000 g/mol. El componente epóxido multifuncional incluye uno o más epóxidos multifuncionales. El componente monómero incluye al menos uno de un monómero de acrilato multifuncional y un monómero de éter vinílico multifuncional. El componente fotoiniciador incluye uno o más fotoiniciadores de radicales libres y uno o más fotoiniciadores catiónicos.

35 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra un aparato de impresión tridimensional ejemplar para su uso con las composiciones según las realizaciones. En particular, la Figura 1 ilustra un tipo ejemplar de un aparato de impresión tridimensional basado en estereolitografía.

Descripción detallada

- 40 Las realizaciones se refieren a composiciones fotocurables para su uso en la impresión de objetos flexibles tridimensionales usando aparatos de impresión tridimensionales. Por objetos flexibles se entiende un objeto con flexibilidad que está formado por un material con una dureza Shore A medible igual o menor de 95 y opcionalmente igual o mayor de 40 (por ejemplo, según la norma ASTM D2240). Según las realizaciones, el material flexible como una película tiene tanto un alargamiento porcentual a la rotura relativamente alto (por ejemplo, al menos un 50 % y/o del 50 % al 300 %) como una resistencia a la tracción relativamente alta (por ejemplo, al menos 6,205 MPa (900 psi) y/o de 6,205 MPa (900 psi) a 24,131 MPa (3.500 psi)).

- Existe una variedad de dispositivos de impresión tridimensionales, dispositivos que pueden diferir por el método en el que se procesa un material de alimentación para producir el objeto impreso final. Por ejemplo, el aparato de impresión tridimensional puede usar un proceso de impresión basado en estereolitografía que incluye construir un objeto con una formulación imprimible tridimensional y curar el objeto. Los procesos de impresión basados en estereolitografía
- 50 ejemplares pueden usar uno de los siguientes métodos: (i) construir objetos mediante la dispensación de una formulación de resina a través de un cabezal de chorro de tinta y usar una fuente de luz ultravioleta, (ii) construir objetos (por ejemplo, de abajo hacia arriba) en un baño y usar un sistema láser, y (iii) construir objetos (por ejemplo, en la dirección opuesta) usando un baño y una fuente de luz ultravioleta. A modo de ejemplo, un dispositivo de impresión basado en estereolitografía funciona mediante el curado de capas sucesivas de una resina de fotopolímero
- 55

sobre una plataforma sustrato mediante el trazado de cada sección transversal con un láser. En otro ejemplo, se puede procesar una resina fotoactiva usando un cabezal de chorro de tinta, donde se deposita un patrón de sección transversal sobre una superficie y se cura al exponerlo a una lámpara UV que sigue al cabezal de chorro de tinta.

En referencia a la Figura 1, un aparato ejemplar de impresión tridimensional basado en estereolitografía, incluye un láser 1 y un sistema de escáner 2, por el cual el láser 1 proporciona un primer rayo láser 3 al sistema de escáner 2. El sistema de escáner 2 proporciona un segundo rayo láser 4 a una cuba de estereolitografía 5. La cuba de estereolitografía 5 incluye una plataforma de construcción 6 y un material de resina fotorreactiva líquido 7 en el que está sumergida la plataforma de construcción 6. Al usar el segundo rayo láser 4 y el material de resina fotorreactiva líquido 7, se forman capas de película 8 (para formar un objeto impreso tridimensional) sobre la plataforma de construcción 6. Las capas de película 8 pueden ser capas de resina solidificada formadas por separado.

Las composiciones fotocurables (por ejemplo, composiciones fotocurables de impresión tridimensional) para objetos basados en materiales flexibles, según las realizaciones, incluyen del 20 % en peso al 70 % en peso (por ejemplo, del 25 % en peso al 65 % en peso, del 35 % en peso al 60 % en peso, del 35 % en peso al 55 % en peso, del 35 % en peso al 50 % en peso, del 45 % en peso al 50 % en peso, etc.) de un componente de acrilato de uretano, basado en el peso total de la composición fotocurable. El componente de acrilato de uretano incluye el producto de reacción protección de un acrilato y de un prepolímero terminado en isocianato, de los cuales el prepolímero terminado en isocianato es el producto de reacción de un poliisocianato y al menos un poliol derivado con un peso molecular de al menos 3.000 g/mol (por ejemplo, entre 3.000 g/mol y 12.000 g/mol, de 3.500 g/mol a 10.000 g/mol, de 3.800 g/mol a 8.200 g/mol, etc.). El componente de acrilato de uretano puede incluir uno o más acrilatos de uretano que son el producto de reacción protección de un acrilato y un prepolímero terminado en isocianato, de los cuales el prepolímero terminado en isocianato es el producto de reacción de un poliisocianato y al menos un poliol derivado con un peso molecular de al menos 3.000 g/mol.

La composición incluye además del 20 % en peso al 60 % en peso (por ejemplo, del 30 % en peso al 60 % en peso, del 30 % al 55 % en peso, del 35 % al 50 % en peso, del 35 % al 45 % en peso, etc.) de un componente epóxido multifuncional (multifuncional con respecto a la funcionalidad epóxido), basado en el peso total de la composición. El componente epóxido multifuncional puede incluir uno o más epóxidos multifuncionales, por ejemplo, uno o más epóxidos cicloalifáticos difuncionales y/o uno o más epóxidos aromáticos difuncionales. Por ejemplo, el componente epóxido multifuncional puede incluir uno o más epóxidos aromáticos difuncionales (tales como un diepóxido que incluye un grupo aromático, por ejemplo, dióxido de divinilbenceno), en una cantidad del 5 % en peso al 100 % en peso (por ejemplo, del 5 % en peso al 60 % en peso, del 5 % en peso al 40 % en peso, del 5 % en peso al 30 % en peso, del 5 % en peso al 20 % en peso, del 5 % en peso al 15 % en peso, del 5 % en peso al 10 % en peso, etc.), basado en el peso total del componente epóxido multifuncional.

Una relación del componente de acrilato de uretano al componente epóxido multifuncional puede ser de 0,5:1,5 a 1,5:0,5 y/o de 0,8:1,2 a 1:2,0,8. Por ejemplo, cuando la cantidad del componente de acrilato de uretano es significativamente mayor (por ejemplo, al menos tres veces mayor) que la cantidad del componente epóxido multifuncional, tanto el suficiente alargamiento porcentual a la rotura como la suficiente resistencia a la tracción para formar un objeto flexible usando la impresión tridimensional pueden no ser realizables. Cuando la cantidad del componente epóxido multifuncional es significativamente mayor (por ejemplo, al menos tres veces mayor) que la cantidad del componente de acrilato de uretano, tanto el suficiente alargamiento porcentual a la rotura como la suficiente resistencia a la tracción para formar un objeto flexible usando impresión tridimensional pueden no ser realizables.

La composición también incluye del 1 % en peso al 15 % en peso de un componente de monómero que incluye al menos uno de un monómero de acrilato multifuncional (con más de un grupo funcional de acrilato) y un monómero de éter vinílico multifuncional (con más de un grupo funcional vinilo), basado en el peso total de la composición. Dicho de otro modo, el componente monómero puede incluir uno o más monómeros de acrilato multifuncionales y/o uno o más monómeros de éter vinílico multifuncionales. Por ejemplo, el componente monómero puede incluir uno o más monómeros de diacrilato y/o uno o más monómeros de éter divinílico. El componente de monómero puede actuar al menos en parte como un diluyente reactivo.

Además, la composición incluye del 1 % en peso al 8 % en peso de un componente fotoiniciador, basado en el peso total de la composición. El componente fotoiniciador incluye un fotoiniciador de radicales libres y un fotoiniciador catiónico. Se incluyen tanto un fotoiniciador de radicales libres como un fotoiniciador catiónico.

Componente de acrilato de uretano

El componente de acrilato de uretano incluye al menos un acrilato de uretano derivado de un componente de poliol que incluye al menos un poliol, por ejemplo, que se sintetiza usando un catalizador de cianuro de doble metal (DMC, por sus siglas en inglés) o un catalizador a base de hidróxido de metal alcalino y/o metóxido de metal alcalino. El componente de acrilato de uretano incluye el producto de reacción de protección de un acrilato (uno o más acrilatos) y un componente de prepolímero terminado en isocianato, mientras que el componente de prepolímero terminado en isocianato es el producto de reacción de un poliisocianato (uno o más poliisocianatos) y el componente de poliol que incluye al menos un poliol con un peso molecular de al menos 3.000 g/mol. El poliol puede ser un poliol de poliéter. Por ejemplo, el componente de poliol puede incluir cualesquiera polioles de poliéter y excluir otros polioles tales como

polioles de poliéster.

Por ejemplo, el acrilato de uretano es el producto de reacción de un prepolímero a base de poliuretano, por ejemplo, derivado de un poliisocianato y al menos un poliol que se sintetiza usando solo catalizadores a base de DMC para formar un prepolímero terminado en isocianato, que ha sufrido una protección del acrilato. Además del poliol derivado de DMC, la mezcla de reacción para formar el prepolímero a base de poliuretano puede incluir al menos otro poliol (por ejemplo, el poliol derivado de DMC puede constituir una mayoría de más del 75 % en peso de la cantidad total del poliol o de los polioles usados siendo el resto opcional otro poliol de poliéter, poliol de poliéster y/o una poliamina). El prepolímero a base de poliuretano es el producto de reacción del poliol usado para formar el acrilato de uretano y un poliisocianato (tal como los diisocianatos que son conocidos en la técnica del poliuretano, que incluye las formas puras, poliméricas y modificadas del diisocianato de tolueno -TDI y del diisocianato de difenilmetileno -MDI). Según una realización ejemplar, el poliisocianato es TDI o MDI monomérico (por ejemplo, una mezcla de los isómeros 2,2 y 2,6 del TDI o de los isómeros 2,2 y 2,4 del MDI) que tiene una funcionalidad isocianato nominal de al menos 2.

El prepolímero a base de poliuretano se puede formar en presencia de un catalizador, tal como un catalizador a base de estaño y/o de un catalizador a base de amina que se conoce en la técnica. El prepolímero a base de poliuretano se puede formar para que tenga un contenido de NCO libre (es decir, resto de isocianato libre) de desde el 1 % en peso al 7 % en peso (por ejemplo, del 1 % en peso al 5 % en peso), basado en el peso total del prepolímero a base del poliuretano resultante.

El componente de poliol usado para formar el acrilato de uretano (por la manera de formar el prepolímero a base del poliuretano) incluye al menos un poliol que tiene un peso molecular elevado mayor de 3.000 g/mol (por ejemplo, que se deriva de un catalizador DMC). Por ejemplo, el componente de poliol incluye al menos un 75 % en peso de poliol o polioles con un peso molecular mayor de 3.000 g/mol, basado en el peso total del componente de poliol. Por ejemplo, el o los polioles (derivados de un catalizador DMC o de un catalizador no DMC) pueden tener un peso molecular mayor de 3.000 g/mol y menor de 12.000 g/mol.

El poliol o los polioles, tal como el al menos un poliol que tiene un peso molecular mayor de 3.000 gramos/mol, puede tener un bajo nivel de insaturación, de modo que el poliol tenga un grado de insaturación que sea menor de 0,100 meq/g de polímero. El nivel de insaturación para el poliol o los polioles puede ser menor de 0,050 meq/g de polímero, menor de 0,020 meq/g de polímero y/o menor de 0,015 meq/g de polímero. El poliol o los polioles pueden tener un bajo contenido de monol, por ejemplo, de menos del 3,0 % en peso hasta una cantidad inmensurablemente baja, basada en el peso total del componente de poliol usado para formar el acrilato de uretano. Además, el poliol o los polioles pueden tener tanto un alto peso molecular como una baja polidispersidad (M_w/M_n). Por ejemplo, la polidispersidad puede ser de 1,0 a 1,2.

En realizaciones ejemplares, al menos un poliol usado para formar el acrilato de uretano no se deriva de un catalizador a base de hidróxido de metal alcalino y/o de metóxido de metal alcalino. En particular, al menos un poliol se puede derivar únicamente de un catalizador a base de DMC (y no se puede derivar de un catalizador a base de KOH u otros hidróxidos de metales alcalinos y/o catalizadores a base de metóxido de metales alcalinos). El polioxipropileno, incluidos los polioles producidos con un catalizador a base de KOH, puede conducir a la conversión de los grupos terminales hidroxilo a grupos vinilo que no son reactivos a las reacciones de acoplamiento convencionales. Por ejemplo, durante la oxipropilación catalizada por una base convencional, una transposición competitiva del óxido de propileno en alcohol alílico genera continuamente un monol insaturado oxialquilable durante el curso de la reacción. La polioxialquilación de esta especie monomérica puede producir monoles de amplio intervalo peso molecular, que aumentan la polidispersidad y disminuyen la funcionalidad global del producto resultante. Además, los polioles de alto peso molecular producidos con un catalizador a base de KOH pueden tener un alto nivel de insaturación, por ejemplo, de más de 0,15 meq/g de polímero. Por el contrario, los polioles de alto peso molecular producidos con un catalizador a base de DMC pueden tener un nivel más bajo de insaturación, por ejemplo, de menos de 0,01 meq/g de polímero. Esto podría equivaler al 28 % frente al 2 % de grupos terminales no reactivos en los polioles derivados del catalizador a base de KOH frente a los polioles derivados del catalizador a base de DMC, respectivamente.

El prepolímero a base de poliuretano está protegido con acrilato(s) para formar el acrilato de uretano, según las realizaciones. La reacción de protección del acrilato se puede realizar en presencia de un catalizador, tal como un catalizador a base de estaño y/o un catalizador a base de amina que se conoce en la técnica. La protección del acrilato se puede realizar con un monoacrilato. Por ejemplo, la protección del acrilato se puede realizar usando acrilato o acrilatos que sean diferentes de cualquiera de los acrilatos multifuncionales incluidos en el componente de monómero. El acrilato de uretano puede contener grupos uretano (y opcionalmente grupos urea en los que la inclusión de tales grupos es conocida en la técnica) derivados del prepolímero a base de poliuretano (es decir, tiene grupos terminados en isocianato), al menos el 90 % de los cuales están protegidos con un compuesto de acrilato. Se puede entender que los compuestos de acrilato incluyen un ion acrilato con la siguiente fórmula molecular:



La protección del acrilato del prepolímero a base de poliuretano se puede realizar después de que se haya formado el prepolímero a base de poliuretano. Acrilatos ejemplares incluyen acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxipropilo.

Por ejemplo, el prepolímero a base de poliuretano es el producto de reacción de un poliisocianato y el polioli derivado de un catalizador a base de DMC. El acrilato de uretano puede ser el producto de reacción del prepolímero a base de poliuretano y al menos un acrilato. Por ejemplo, el acrilato de uretano se puede preparar como el producto de reacción de un oligómero de poliuretano que contiene isocianato insaturado terminalmente y un alcohol polihidroxiado alcoxilado, por ejemplo, como se discute en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.578.693. El oligómero de poliuretano que contiene isocianato insaturado terminalmente se puede preparar haciendo reaccionar al menos un poliisocianato con al menos un polioli para formar un prepolímero terminado en isocianato, haciendo reaccionar una porción de los grupos isocianato terminales sin reaccionar con al menos un acrilato hidroxilo-funcional o con un éter vinílico hidroxilo funcional para formar un oligómero de uretano que contiene isocianato insaturado terminalmente, y hacer reaccionar los grupos isocianato terminales restantes con al menos un alcohol polihidroxiado alcoxilado, como se discute en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 5.578.693.

La composición de impresión tridimensional puede excluir otros acrilatos de uretano, e incluir solo acrilatos de uretano que sea un producto de la reacción de protección de un acrilato y de un prepolímero terminado en isocianato, siendo el prepolímero terminado en isocianato el producto de reacción de un poliisocianato y al menos un derivado polioli con un peso molecular de al menos 3.000 g/mol. Por ejemplo, la composición puede excluir un oligómero de uretano (met)acrilado directamente funcionalizado derivado de polietilenglicol y un oligómero de polioli (met)acrilado.

El componente de acrilato de uretano puede ser un componente preformado que se forma antes de formar la composición (por ejemplo, antes de la mezcla) con el componente epóxido multifuncional, el componente de monómero y el componente fotoiniciador. Dicho de otro modo, el componente de acrilato de uretano se puede formar antes de formar la composición fotocurable.

Componente epóxido multifuncional

Las realizaciones incluyen un componente epóxido multifuncional, por ejemplo, que incluye uno o más epóxidos cicloalifáticos difuncionales (es decir, incluye dos grupos funcionales epoxi) y/o uno o más epóxidos aromáticos difuncionales. Los epóxidos cicloalifáticos incluyen uno o más anillos cicloalifáticos en la molécula a la que un grupo funcional epoxi (por ejemplo, C_2H_2O) se fusiona con el anillo cicloalifático. En realizaciones ejemplares, los epóxidos cicloalifáticos difuncionales pueden incluir dos anillos cicloalifáticos que tienen cada uno un grupo funcional epoxi unido a ellos, de manera que los grupos funcionales epoxi solo están unidos a anillos cicloalifáticos. Los dos anillos cicloalifáticos diferentes pueden estar conectados mediante un grupo carboxilato. Los dos anillos cicloalifáticos pueden incluir cada uno de 5 a 6 átomos de carbono. Un epóxido cicloalifático difuncional ejemplar es carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano.

En realizaciones ejemplares, la composición fotocurable puede excluir otros epóxidos, excepto epóxidos cicloalifáticos difuncionales y/o epóxidos aromáticos difuncionales. Por ejemplo, la composición puede excluir cualquier resina epoxi alifática de tipo glicidilo, resinas epoxi a base de bisfenol A, resinas epoxi a base de bisfenol F, resinas epoxi Novolac y resinas epoxi de glicidilamina que no sean epóxidos cicloalifáticos difuncionales y/o epóxidos aromáticos difuncionales.

Componente de monómero

El componente de monómero que incluye al menos uno de un monómero de acrilato multifuncional (es decir, un monómero que incluye dos o más grupos funcionales de acrilato) y un monómero de éter vinílico multifuncional (es decir, un monómero que incluye dos o más grupos vinilo). Por ejemplo, el componente de monómero puede incluir un monómero de diacrilato y/o un monómero de éter divinílico. El componente de monómero puede actuar al menos en parte como un diluyente reactivo.

El componente de monómero puede incluir del 90 % en peso al 100 % en peso de uno o más monómeros de diacrilato, basado en el peso total del componente de monómero, del 90 % en peso al 100 % en peso de uno o más monómeros de éter divinílico, basado en el total peso del componente de monómero, o del 90 % en peso al 100 % en peso de uno o más monómeros de diacrilato y uno o más monómeros de éter divinílico, basado en el peso total del componente de monómero.

Monómeros de acrilatos multifuncionales ejemplares incluyen dimetacrilato de uretano, dimetacrilato de 1,3-glicerol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol y dimetacrilato de trietilenglicol. Monómeros de éter vinílico multifuncionales ejemplares incluyen éter divinílico de dietilenglicol, éter divinílico de trietilenglicol, éter divinílico de 1,4-ciclohexano dimetilol, éter divinílico de dipropilenglicol, éter divinílico de tripropilenglicol, éter divinílico de 1,6-hexanodiol y éter divinílico de 1,4-butanodiol.

Componente fotoiniciador

El componente fotoiniciador incluye uno o más fotoiniciadores de radicales libres y uno o más fotoiniciadores catiónicos. Por ejemplo, se pueden usar fotoiniciadores conocidos en la técnica para su uso en composiciones para impresión tridimensional, por ejemplo, se pueden usar fotoiniciadores que se conocen en la técnica con procesos basados en estereolitografía.

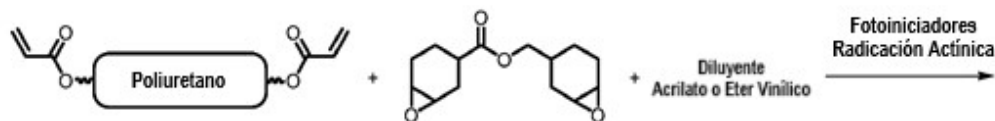
Fotoiniciadores de radicales libres ejemplares incluyen un compuesto que produce un radical libre al exponerse a

radiación tal como radiación ultravioleta y/o visible, en una cantidad suficiente para iniciar una reacción de polimerización. El fotoiniciador de radicales libres puede ser un único compuesto, una mezcla de dos o más compuestos activos o una combinación de dos o más compuestos diferentes (tales como co-iniciadores). Fotoiniciadores catiónicos ejemplares incluyen compuestos que forman ácidos apróticos o ácidos de Bronsted tras exposición a radiación tal como radiación ultravioleta y/o visible, en una cantidad suficiente para iniciar la polimerización. El fotoiniciador catiónico usado puede ser un único compuesto, una mezcla de dos o más compuestos activos o una combinación de dos o más compuestos diferentes (tales como co-iniciadores). El fotoiniciador catiónico se puede usar junto con un fotosensibilizador, por ejemplo 9,10-dietoxiantraceno, para permitir que el fotoiniciador catiónico se active en un intervalo más amplio de longitudes de onda.

Composición fotocurable

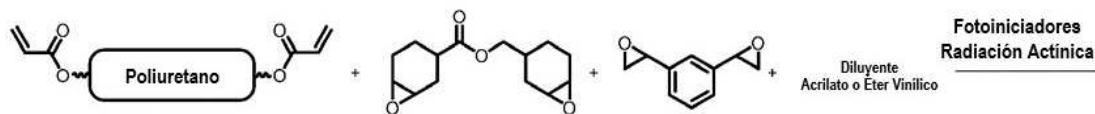
La composición se puede usar para preparar materiales para usar con tecnología de impresión tridimensional, por ejemplo, con procesos de impresión tridimensional basados en estereolitografía, que tienen una dureza Shore A deseada (por ejemplo, de 40 a 95), buenos valores de alargamiento porcentual (por ejemplo, al menos 50 %) y una buena resistencia a la tracción (por ejemplo, al menos 6,205 MPa (900 psi)). La combinación de un buen alargamiento porcentual y una buena resistencia a la tracción es muy deseada en objetos flexibles formados usando procesos de impresión tridimensional. Por ejemplo, dado que la resistencia a la tracción y el alargamiento porcentual se consideran típicamente como inversamente proporcionales, el aumento de una de las propiedades generalmente da como resultado una disminución de la otra propiedad. Por lo tanto, se buscan materiales que proporcionen un buen equilibrio de alargamiento porcentual y resistencia a la tracción, con la dureza Shore A deseada.

En realizaciones ejemplares, la composición puede combinar un acrilato de uretano, un epóxido difuncional tal como carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexano y un monómero/diluyente tal como un diacrilato o éter divinílico en presencia de fotoiniciadores y radiación actínica para preparar un material para formar un objeto impreso tridimensional flexible, como se muestra a continuación en el Esquema 1. Por ejemplo, el proceso en el Esquema 1, puede usar un proceso de impresión tridimensional basado en estereolitografía.



Esquema 1

En realizaciones ejemplares, la composición puede combinar el acrilato de uretano, los epóxidos difuncionales carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexano y dióxido de divinilbenceno, y monómeros de diacrilato o éter divinílico en presencia de fotoiniciadores y radiación actínica para preparar un material para formar un objeto impreso tridimensional flexible, como se muestra a continuación en el Esquema 2. Por ejemplo, el proceso en el Esquema 2, puede usar un proceso de impresión tridimensional basado en estereolitografía.



Esquema 2

El producto de reacción resultante de la composición puede incluir al menos dos fases diferentes: (1) una fase de poliol relativamente blanda y (2) una fase epoxi/acrilato/uretano relativamente más dura. Dichos materiales pueden exhibir al menos dos picos diferentes de temperatura de transición vítrea cuando se refieren a los datos procedentes del DMA (análisis mecánico dinámico), por ejemplo, pueden exhibir una morfología de fases separadas en la que se aprecia un estado combinado vítreo-gomoso en un intervalo de temperaturas. Con la presencia de distintas temperaturas de transición vítrea, a cualquier temperatura entre los dos picos de temperatura de transición vítrea, coexisten una fase gomosa que ya ha evolucionado desde una fase vítrea quebradiza a un estado de goma y una fase vítrea quebradiza que aún no ha evolucionado a un estado gomoso. Esto puede permitir un comportamiento mecánico más uniforme entre las dos temperaturas de transición vítrea de las respectivas fases y puede proporcionar propiedades mejoradas cuando se usan como composiciones fotocurables para la impresión tridimensional de objetos flexibles. Por ejemplo, la presencia de una fase gomosa permite a un material que sea deformable y la presencia de una fase vítrea rígida proporciona un mecanismo de refuerzo que proporciona suficiente dureza Shore A, aumenta la resistencia a la tracción y/o aumenta la integridad mecánica (tal como el módulo de almacenamiento) del material. Por el contrario, los materiales que exhiben sólo una temperatura de transición vítrea son completamente un vidrio por debajo de la temperatura de transición vítrea y, por lo tanto, frágiles y pueden ser incapaces de proporcionar un suficiente alargamiento porcentual a la rotura y resistencia a la tracción para composiciones fotocurables para impresión tridimensional de objetos flexibles. Un material de una única transición vítrea será completamente una goma por encima de la temperatura de transición vítrea, por lo que el material no tendrá suficiente resistencia mecánica para objetos flexibles impresos en tres dimensiones.

Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario. Todos los valores de los pesos moleculares se basan en el peso molecular promedio en número, a menos que se indique lo contrario. Todas las referencias a la funcionalidad se basan en la funcionalidad nominal (como se entendería un experto en la técnica), a menos que se indique lo contrario.

5 Ejemplos

Los ejemplos se preparan como se comenta a continuación. En particular, primero se sintetiza el acrilato de uretano. Luego, se preparan y analizan composiciones ejemplares y comparativas. La siguiente descripción es aproximada, por ejemplo, con respecto a las propiedades del material y a las especificaciones del proceso.

Síntesis del acrilato de uretano

- 10 Los acrilatos de uretano se preparan con polioles mediante el proceso que se describe a continuación, en el que, en primer lugar, se sintetiza un prepolímero y, en segundo lugar, se realiza un procedimiento de protección de acrilato sobre el prepolímero resultante.

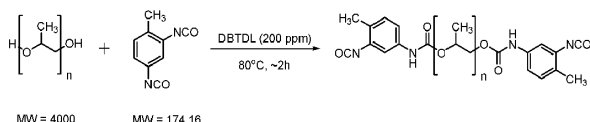
En la síntesis del acrilato de uretano, los materiales usados principalmente son los siguientes:

Isocianato	Una mezcla de diisocianato de tolueno monomérico, es decir, TDI, con aproximadamente un 80 % en peso del isómero 2,4 del TDI y aproximadamente un 20 % en peso del isómero 2,6 del TDI (disponible de The Dow Chemical Company como VORANATE™ T-80).
Poliol 1	Un diol a base de polipropileno catalizado por DMC (es decir, funcionalidad hidroxilo nominal de 2), con un peso molecular de aproximadamente 4.000 g/mol y un grado de insaturación de aproximadamente 0,007 miliequivalencia/gramo (disponible de The Dow Chemical Company como VORANOL™ LM 4000).
Poliol 2	Un diol a base de polipropileno catalizado por DMC, con un peso molecular de aproximadamente 8.000 g/mol (disponible de The Dow Chemical Company como VORANOL™ LM 8000).
Acrilato	Una disolución a base de monómero de éster hidroxialquílico de acrilato de hidroxietilo (HEA) que incluye al menos aproximadamente un 95 % en peso de HEA (disponible de The Dow Chemical Company como ROCRYL™ 420).

- 15 La Etapa 1 incluye la síntesis del prepolímero usando el polioli. En particular, en la Etapa 1, se cargan isocianato (aproximadamente 75 gramos) y Polioli 1 (aproximadamente 827 gramos) en un matraz seco de fondo redondo de 4 bocas de 2 litros equipado con agitación superior, sonda de control de temperatura, embudo de adición y entrada de nitrógeno. El reactor se calienta a 80°C y se añade una gota de dilaurato de dibutilestano. La reacción se agita durante aproximadamente 2 horas. El contenido final de NCO del Prepolímero (es decir, el contenido de la fracción de isocianato) es aproximadamente el 2 %, según se determina mediante valoración.

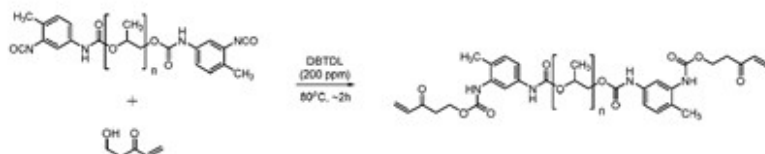
- 20 La Etapa 2 incluye la protección de acrilato del Prepolímero resultante de la Etapa 1. En particular, en la Etapa 2, el acrilato (aproximadamente 54,3 gramos) se añade al Prepolímero resultante (aproximadamente 881 gramos) desde arriba, y la reacción se agita a 45°C durante 2 horas. El isocianato residual se observa mediante FT-IR (~2.250 cm⁻¹). Se añade una gota adicional de dilaurato de dibutilestano y se continúa agitando durante 2 horas adicionales, después de lo cual no hubo estiramiento de la señal del NCO tal como se observó mediante el análisis de FT-IR (es decir, no hay modo de excitación observable para ese grupo funcional de isocianato en el análisis de FT-IR de modo que el estiramiento de la señal del NCO sea igual a la absorbancia cuando se usa el análisis de FT-IR). El material resultante se referencia como Acrilato de Uretano 1, que se usa en la Formulación de Impresión 3D y se analiza a continuación.

A continuación se ilustra un esquema ejemplar de la síntesis de Acrilato de Uretano:



30

Etapa 1: Síntesis del prepolímero de NCO



Etapa 2: Protección de acrilato de Uretano

5 En base a lo anterior, se muestra que el Acrilato de Uretano 1 incluye uretanos aromáticos protegidos con acrilato derivados de un prepolímero terminado en isocianato.

El Acrilato de Uretano 2 se prepara usando el mismo método que el descrito anteriormente con respecto al Acrilato de Uretano 1, excepto que se usa un poliol de mayor peso molecular (es decir, Poliol 2 con un peso molecular de 8.000 g/mol).

Formulación imprimible tridimensional

En la elaboración de la Composición de Impresión 3D, los materiales principalmente usados son los siguientes:

Acrilato de Uretano 1	Un prepolímero de acrilato de uretano con funcionalidad diacrilato, sintetizado como se discutió anteriormente.
Acrilato de Uretano 2	Un prepolímero de acrilato de uretano con funcionalidad diacrilato, sintetizado como se discutió anteriormente.
Epóxido 1	Carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano, es decir, un monómero diepóxido cicloalifático, con un peso molecular de 252 g/mol (disponible de Sigma-Aldrich® o Synasia).
Epóxido 2	Dióxido de divinilbenceno, un epóxido difuncional, que se puede preparar haciendo reaccionar un divinilbenceno y peróxido de hidrógeno.
Acrilato	Diacrilato de 1,6-hexanodiol, es decir, un monómero de diacrilato, (disponible como SR238 de ARKEMA).
Éter vílico	Éter divinílico de trietilenglicol, es decir, un monómero de éter divinílico, que también se conoce como 3,6,9,12-Tetraoxatetradeca-1,13-dieno, con un peso molecular de 202 g/mol (disponible de BASF).
Fotoiniciador 1	1-Hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, que es un iniciador de radicales libres con un peso molecular de 204 g/mol (disponible como IRGACURE® 184 de Ciba®), como una disolución al 50 % en peso en carbonato de propileno.
Fotoiniciador 2	Salas de hexafluorofosfato de triarilsulfonio, mezcladas en un 50 % en peso de carbonato de propileno, que es un fotoiniciador catiónico (disponible de Sigma-Aldrich®).

10

Los Ejemplos de Trabajo 1 a 7 se preparan según las formulaciones aproximadas que se muestran en la Tabla 1, dada a continuación.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Formulación Imprimible Tridimensional							
Acrilato de Uretano 1 (% en peso)	47,6	47,6	47,6	47,6	47,6	45,3	--
Acrilato de Uretano 2 (% en peso)	--	--	--	--	--	--	47,6
Epóxido 1 (% en peso)	42,8	35,7	42,8	36,2	33,3	29,5	33,3
Epóxido 2 (% en peso)	--	--	--	--	9,5	9,2	9,5
Acrilato (% en peso)	4,8	11,9	--	5,7	4,8	11,3	4,8
Éter de vinilo (% en peso)	--	--	4,8	5,7	--	--	--
Fotoiniciador 1 (% en peso)	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Formulación Imprimible Tridimensional							
Fotoiniciador 2 (% en peso)	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Propiedades de la Película Imprimible Tridimensional							
Alargamiento % a la rotura	179	95	219	176	69	52	67
Resistencia a la tracción MPa (psi)	11,183 (1.622)	9,949 (1.443)	8,349 (1.211)	6,681 (969)	17,34 (2.515)	17,112 (2.482)	15,713 (2.279)
Dureza Shore A	70	80	60	60	80	80	90
Módulo de almacenamiento a 50°C (MPa)	17,0	12,9	13,0	5,2	149	273	117

El alargamiento % a la rotura y la resistencia a la tracción se calculan según la norma ASTM D1708. La dureza Shore A se mide según una versión modificada de la norma ASTM D2240, usando muestras de película plegada. El módulo de almacenamiento a 50°C se extrae a partir de los datos del análisis mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés). Se cortaron barras de muestra de DMA de dimensiones 47,5 mm x 7 mm a partir de películas usando una prensa de matriz y posteriormente se analizaron usando un reómetro Ares II de TA Instruments en modo de torsión. La respuesta viscoelástica lineal (4 % de deformación con ajuste automático de la deformación) se midió en modo oscilatorio (1 Hz) con una rampa de temperatura de 3°C/min de -90°C a 200°C.

Los Ejemplos Comparativos A D se preparan según las formulaciones aproximadas que se muestran en la Tabla 2, dada a continuación. Los Ejemplos Comparativos A y B, no contienen un componente epóxido. El Ejemplo Comparativo C incluye más del 70 % en peso del Acrilato de Uretano 1, basado en el peso total de la Formulación Imprimible Tridimensional. El Ejemplo Comparativo D incluye más del 60 % en peso del Epóxido 1.

Tabla 2

	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C	Ejemplo D
Formulación Imprimible Tridimensional				
Acrilato de Uretano 1 (% en peso)	85,7	93,0	71,4	19,0
Epóxido 1 (% en peso)	--	--	19,0	71,4
Acrilato (% en peso)	12,3	5,0	4,8	4,8
Vinilo 1 (% en peso)	--	--	--	--
Vinilo 2 (% en peso)	--	--	--	--
Fotoiniciador 1 (% en peso)	2,0	2,0	1,9	1,9
Fotoiniciador 2 (% en peso)	--	--	2,8	2,8
Propiedades de la Película Imprimible Tridimensional				
Alargamiento % a la rotura	86	70	116	14
Resistencia a la tracción MPa (psi)	4,178 (606)	1,737 (252)	2,826 (410)	35,549 (5.156)

-- = no disponible

Con referencia a los Ejemplos Comparativos A D, se ve que no se realiza la combinación de un alargamiento % a la rotura relativamente alto y una resistencia a la tracción.

Además, las propiedades de los materiales comerciales se obtuvieron a partir de las fichas de datos técnicos disponibles en línea de Stratasys® y 3D® Systems. Con respecto a la Tabla 3, dada a continuación, tales materiales comerciales exhiben un bajo alargamiento % a la rotura o una baja resistencia a la tracción. En contraste, con referencia a la Tabla 1 anterior, los Ejemplos de Trabajo 1-7 exhiben la combinación de un relativamente alto alargamiento % a la rotura y una relativamente alta resistencia a la tracción.

Tabla 3

	Ejemplo E	Ejemplo F	Ejemplo G	Ejemplo H	Ejemplo I
Alargamiento % a la rotura	170-220 (ASTM D-412)	45-55 (ASTM D-412)	45-55 (ASTM D-412)	16 (ASTM D-638)	151 (ASTM D-638)
Resistencia a la tracción (psi)	(115-220) (ASTM D-412)	(115-350) (ASTM D-412)	(435-725) (ASTM D-412)	(5.511) (ASTM D-638)	(335) (ASTM D-638)
Dureza Shore A	26-28 (ASTM D-2240)	60-62 (ASTM D-2240)	73-77 (ASTM D-2240)	--	55-80 (ASTM D-2240)
Dureza Shore D	--	--	--	80	--

El Ejemplo E es TangoBlackPlus FLX980 (disponible de Stratasys®), que es una formulación de base acrílica para impresión tridimensional. El ejemplo F es TangoBlack FLX973 (disponible de Stratasys®), que es una formulación de base acrílica para impresión tridimensional. El ejemplo G es TangoGray FLX950 (disponible de Stratasys®), que es una formulación de base acrílica para impresión tridimensional. El ejemplo H es Visijet® SL Flex (disponible en 3D® Systems), que es un material de impresión tridimensional a base de resina epoxi. El ejemplo I es DuraForm® Flex con Flexseal (disponible de 3D® Systems), que es un material elastómero termoplástico para uso en sinterización selectiva por láser (SLS, por sus siglas en inglés), que es diferente de un proceso basado en estereolitografía (SLA, por sus siglas en inglés). Como se muestra, con respecto a los Ejemplos de Trabajo 1 a 7, la composición según las realizaciones proporciona un buen alargamiento a la rotura, buena resistencia a la tracción y buena dureza Shore A.

REIVINDICACIONES

1. Una composición fotocurable de impresión tridimensional para un objeto a base de material flexible, comprendiendo la composición:
 - 5 del 20 % en peso al 70 % en peso de un componente de acrilato de uretano, basado en el peso total de la composición, incluyendo el componente de acrilato de uretano el producto de reacción de protección de un acrilato y un prepolímero terminado en isocianato, siendo el prepolímero terminado en isocianato el producto de reacción de un poliisocianato y al menos un poliol con un peso molecular de al menos 3.000 g/mol;
 - del 20 % en peso al 60 % en peso de un componente epóxido multifuncional que incluye uno o más epóxidos multifuncionales, basado en el peso total de la composición;
 - 10 del 1 % en peso al 15 % en peso de un componente de monómero que incluye al menos uno de un monómero de acrilato multifuncional y un monómero de éter vinílico multifuncional, basado en el peso total de la composición; y
 - del 1 % en peso al 8 % en peso de un componente fotoiniciador, basado en el peso total de la composición, incluyendo dicho componente fotoiniciador uno o más fotoiniciadores de radicales libres y uno o más fotoiniciadores catiónicos.
2. La composición según se reivindica en la reivindicación 1, en donde el componente epóxido multifuncional incluye uno o más epóxidos cicloalifáticos difuncionales y uno o más epóxidos aromáticos difuncionales.
3. La composición según se reivindica en la reivindicación 2, en donde una cantidad del uno o más epóxidos aromáticos difuncionales es del 5 % en peso al 60 % en peso basado en el peso total del componente epóxido multifuncional.
4. La composición según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el componente epóxido multifuncional incluye dióxido de divinilbenceno en una cantidad del 5 % en peso al 60 % en peso, basado en el peso total de la composición.
5. La composición según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente de monómero incluye uno de:
 - 25 (a) del 90 % en peso al 100 % en peso de uno o más monómeros de diacrilato, basado en el peso total del componente de monómero,
 - (b) del 90 % en peso al 100 % en peso de uno o más monómeros de éter divinílico, basado en el peso total del componente de monómero, o
 - (c) del 90 % en peso al 100 % en peso de uno o más monómeros de diacrilato y uno o más monómeros de éter divinílico, basado en el peso total del componente de monómero.
6. La composición según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente de acrilato de uretano es un componente preformado que se forma antes de formar la composición con el componente epóxido multifuncional, el componente de monómero y el componente fotoiniciador.
7. Un artículo flexible tridimensional impreso que incluye la composición según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, estando la composición fotocurada.
8. Un artículo flexible tridimensional impreso formado usando la composición según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y un dispositivo de impresión tridimensional, incluyendo el dispositivo un mecanismo dispensador para dispensación de la composición y un mecanismo de fotocurado para el fotocurado de la composición.
9. Un proceso de impresión tridimensional basado en estereolitografía, que comprende la etapa de dispensar la composición según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para formar un artículo flexible.

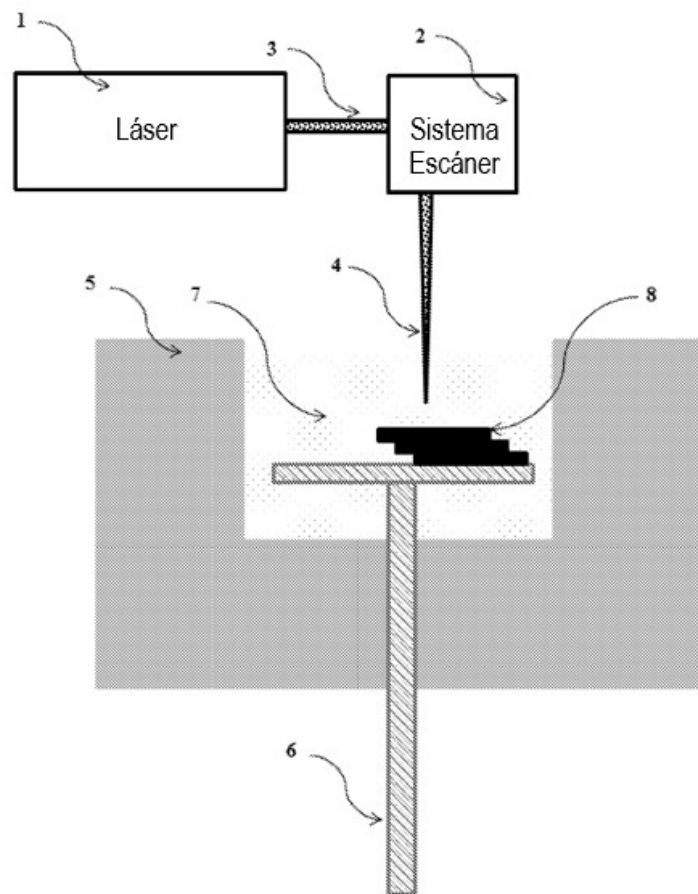


Figura 1