

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 804**

51 Int. Cl.:

C08L 83/04 (2006.01)

B29C 67/00 (2007.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08L 83/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2015 PCT/US2015/050620**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16044547**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2015 E 15775042 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2024 EP 3194501**

54 Título: **Método de impresión 3D que utiliza una composición de silicona fotocurable**

30 Prioridad:

17.09.2014 US 201462051603 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2024

73 Titular/es:

**DOW SILICONES CORPORATION (100.0%)
2200 West Salzburg Road
Midland, MI 48686-0994, US**

72 Inventor/es:

**KENNEY, JAMES ANDREW y
ZHU, BIZHONG**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 985 804 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

Método de impresión 3D que utiliza una composición de silicona fotocurable

5 La presente invención se refiere en general a un método para formar un artículo y, más específicamente, a un método para formar un artículo tridimensional (3D) utilizando una composición de silicona fotocurable y a un artículo 3D formado de ese modo.

10 La impresión 3D o fabricación aditiva (AM) es un proceso de creación de objetos sólidos en 3D, normalmente a partir de un archivo digital. La creación de un objeto impreso en 3D se logra mediante procesos aditivos en lugar de procesos sustractivos. En un proceso aditivo, un objeto se crea colocando capas sucesivas de material hasta que se crea todo el objeto. Cada una de estas capas se puede ver como una sección transversal horizontal finamente cortada del objeto final.

15 Se han demostrado procesos aditivos con determinados tipos limitados de materiales, como termoplásticos orgánicos (por ejemplo, ácido poliláctico (PLA) o acrilonitrilo butadieno estireno (ABS)), yeso, arcilla, materiales de vulcanización a temperatura ambiente (RTV), papel o aleaciones metálicas. Estos materiales no son adecuados en determinadas aplicaciones finales en función de las limitaciones físicas o químicas, el coste, los tiempos de solidificación (o curado) lentos, la viscosidad inadecuada, etc. El documento WO2014108364A1 se refiere a un método para imprimir un elemento óptico (11) que comprende las etapas de expulsar al menos una gota (6) de material de impresión que comprende silicona hacia un sustrato (8) en una primera etapa y curar la gota depositada sobre el sustrato en una segunda etapa.

20 En vista de lo anterior, sigue existiendo la oportunidad de proporcionar métodos mejorados para formar artículos en 3D, así como la oportunidad de proporcionar materiales mejorados adecuados para la impresión en 3D.

25 **Breve resumen de la invención**

Se describe un método para formar un artículo tridimensional (3D) (“método”) como en la reivindicación 1 adjunta. El método comprende las etapas de:

- 30 I) imprimir una primera composición de silicona fotocurable con una impresora 3D para formar una capa;
- II) irradiar la capa con una fuente de energía para formar una capa al menos parcialmente curada;
- 35 III) imprimir una segunda composición de silicona fotocurable sobre la capa al menos parcialmente curada con la impresora 3D para formar una capa posterior; y
- IV) irradiar la capa posterior con la fuente de energía para formar una capa posterior al menos parcialmente curada; y
- 40 V) opcionalmente, repetir las etapas III) y IV) con composiciones de silicona fotocurables seleccionadas de manera independiente para cualquier capa o capas adicionales para formar el artículo 3D;

45 en donde la primera y la segunda composiciones de silicona fotocurables son iguales o diferentes entre sí; y

en donde la(s) composición/composiciones de silicona fotocurable(s) está(n) exenta(s) de funcionalidad acrilato o epoxídica; y en donde la composición de silicona fotocurable comprende:

50 A) (i) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio por molécula, en donde los restos etilénicamente insaturados de los grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio están separados por al menos cuatro átomos; o

55 A) (ii) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio y al menos un grupo fenilo unido a silicio por molécula, en donde un átomo de silicio que porta un grupo etilénicamente insaturado y un átomo de silicio que porta un grupo fenilo están separados sólo por un átomo de oxígeno;

B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos a silicio por molécula en una cantidad suficiente para curar la composición de silicona fotocurable; y

60 C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación fotoactivado; y

D) opcionalmente, una carga.

65 También se describe, pero no se reivindica, una composición de silicona fotocurable (“composición”), tal como se definió anteriormente. La composición comprende: A) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio por molécula, en donde los restos etilénicamente

insaturados de los grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio están separados por al menos cuatro átomos; B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos a silicio por molécula en una cantidad suficiente para curar la composición de silicona fotocurable; y C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación fotoactivado. Opcionalmente, la composición puede comprender además D) una carga; o la composición comprende: A) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio y al menos un grupo fenilo unido a silicio por molécula, en donde un átomo de silicio que porta un grupo etilénicamente insaturado y un átomo de silicio que porta un grupo fenilo están separados sólo por un átomo de oxígeno; B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos a silicio por molécula en una cantidad suficiente para curar la composición de silicona fotocurable; y C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación fotoactivado. Opcionalmente, la composición puede comprender además D) una carga.

También se describe y reivindica un producto de reacción de la composición de la invención, por ejemplo, un artículo 3D formado según el método de la invención. El producto de reacción comprende un producto de reacción de los componentes A), B) y C). Opcionalmente, el producto de reacción se forma en presencia del componente D).

Descripción detallada

El término “aproximadamente”, tal como se usa en la presente memoria, sirve para abarcar o describir de manera razonable variaciones menores en los valores numéricos medidos mediante análisis instrumental o como resultado de la manipulación de muestras. Tales variaciones menores pueden ser del orden de más o menos del 0 % al 10 %, más o menos del 0 % al 5 %, o más o menos del 0 % al 1 % de los valores numéricos.

El término “sustancialmente”, tal como se usa en la presente memoria, se refiere a una mayoría de, o principalmente, al menos aproximadamente el 50 %, el 60 %, el 70 %, el 80 %, el 90 %, el 95 %, el 96 %, el 97 %, el 98 %, el 99 %, el 99,5 %, el 99,9 %, el 99,99 % o al menos aproximadamente el 99,999 % o más.

El término “ramificado”, tal como se usa en la presente memoria, describe un polímero con más de dos grupos terminales.

El término “que comprende” se usa en la presente memoria en su sentido más amplio para significar y abarcar las nociones de “incluir” y “consistir en”.

El término “temperatura ambiental” o “temperatura ambiente” se refiere a una temperatura entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 30 °C. Normalmente, la temperatura ambiente oscila entre aproximadamente 20 °C y aproximadamente 25 °C.

El uso de “por ejemplo” o “tal como” para enumerar ejemplos ilustrativos no se limita sólo a los ejemplos enumerados. Por tanto, “por ejemplo” o “tal como” significa “por ejemplo, pero no se limita a” o “tal como, pero no se limita a” y abarca otros ejemplos similares o equivalentes.

El término “sustituido”, tal como se usa en relación con otro grupo, por ejemplo, un grupo hidrocarbonado, significa, a menos que se indique lo contrario, que uno o más átomos de hidrógeno del grupo hidrocarbonado han sido reemplazados por otro sustituyente. Los ejemplos de tales sustituyentes incluyen, por ejemplo, átomos de halógeno tales como cloro, flúor, bromo y yodo; grupos que contienen átomos halógenos tales como clorometilo, perfluorobutilo, trifluoroetilo y nonafluorohexilo; átomos de oxígeno; grupos que contienen átomos de oxígeno tales como (met)acrílico y carboxilo; átomos de nitrógeno; grupos que contienen átomos de nitrógeno tales como aminas, grupos aminofuncionales, grupos amidofuncionales y grupos cianofuncionales; átomos de azufre; y grupos que contienen átomos de azufre tales como grupos mercapto.

Todas las mediciones de viscosidad a las que se hace referencia en la presente memoria se midieron a 25 °C a menos que se indique lo contrario.

Un “organopolisiloxano” significa un polímero o resina que comprende múltiples grupos de organosiloxano o poliorganosiloxano por molécula. El organopolisiloxano pretende incluir polímeros que contienen sustancialmente sólo grupos organosiloxano o poliorganosiloxano en la cadena polimérica, y polímeros donde la estructura principal contiene tanto grupos organosiloxanos como/o poliorganosiloxanos y grupos poliméricos orgánicos en la cadena polimérica. Tales polímeros pueden ser homopolímeros o copolímeros, incluyendo, por ejemplo, copolímeros en bloque y copolímeros aleatorios. El organopolisiloxano también pretende incluir resinas que tienen una red reticulada tridimensional.

Se describe un método para formar un artículo tridimensional (3D) (“método”). El artículo 3D se forma a partir de composiciones de silicona fotocurables seleccionadas de manera independiente (“composición”), que también se describen a continuación, junto con diversos aspectos relacionados con los artículos 3D.

Método

El método comprende la etapa de I) imprimir una primera composición de silicona fotocurable con una impresora 3D para formar una capa. Se pueden usar varios tipos de impresoras 3D y/o metodologías de impresión 3D (es decir, “procesos de impresión 3D”) tal como se describe en detalle a continuación. Como también se describe a continuación, se pueden usar diversos tipos de composiciones de silicona fotocurables en el método de la invención.

La primera composición de silicona fotocurable se imprime generalmente sobre un sustrato de tal modo que la capa se forme sobre el sustrato. El sustrato no está limitado y puede ser cualquier sustrato. El sustrato normalmente puede soportar el artículo 3D durante su método de formación. Sin embargo, el propio sustrato puede estar soportado, por ejemplo, por una mesa o cama, de tal modo que el sustrato en sí no necesite tener rigidez. El sustrato puede ser rígido o flexible, y puede ser discontinuo o continuo en al menos uno de los niveles de grosor y composición. El sustrato puede incluir un recubrimiento u otra película de tal modo que el sustrato sea extraíble, por ejemplo, desprendible, del artículo 3D. Alternativamente, el artículo 3D puede unirse física y/o químicamente al sustrato de tal modo que el artículo 3D y el sustrato estén juntos. En un ejemplo, el sustrato puede comprender una silicona, por ejemplo, una silicona ya curada, de tal modo que el sustrato se vuelva integral con el artículo 3D. El sustrato puede ser un molde o cualquier otro objeto o artículo.

La capa formada mediante la impresión de la primera composición de silicona fotocurable puede tener cualquier forma y dimensión. Por ejemplo, la capa no necesita ser continua, como en una capa convencional. No es necesario que la capa tenga un grosor uniforme. Dependiendo de la forma deseada del artículo 3D formado por el método, la capa puede adoptar cualquier forma.

El método comprende además la etapa de II) irradiar la capa con una fuente de energía para formar una capa al menos parcialmente curada. Como se usa en la presente memoria, “al menos parcialmente curada” significa que se ha iniciado el curado de la composición de silicona, en este caso la primera composición de silicona fotocurable, por ejemplo, ha comenzado la reticulación de los componentes. La reticulación de la primera composición de silicona fotocurable generalmente comienza con la aplicación de radiación (por ejemplo, luz visible, luz UV, luz IR, rayos X, rayos gamma o haz de electrones), que es una condición de curado para la primera composición de silicona fotocurable. Como se entiende en la técnica, la velocidad y el mecanismo con los que se cura la primera composición de silicona fotocurable dependen de varios factores, incluidos los componentes de la misma, los grupos funcionales de los componentes, los parámetros de la condición de curado, etc. La expresión “curada al menos parcialmente” abarca cualquier cantidad de curado tras la aplicación de la condición de curado, desde la formación de una sola reticulación hasta un estado totalmente reticulado. Una vez irradiada, la capa generalmente comienza a curarse. El calor exotérmico y/o aplicado puede acelerar el curado de la capa.

La solidificación al menos parcial de la capa es generalmente indicativa de curado; sin embargo, el curado puede estar indicado de otras maneras. Por ejemplo, el curado puede indicarse mediante un aumento de la viscosidad, por ejemplo, la formación de cuerpo, de la capa, un aumento de la temperatura de la capa, un cambio de transparencia/opacidad de la capa, etc. Si bien el artículo 3D resultante generalmente puede ser sólido mientras está en un estado de curado final, el artículo 3D también puede estar en un estado inferior al sólido, tal como en un estado elastomérico o de gel mientras está en un estado de curado final. El curado generalmente es impulsado por la reticulación de los componentes reactivos en la composición de silicona fotocurable.

En determinadas realizaciones, la capa al menos parcialmente curada conserva sustancialmente su forma tras la exposición a las condiciones ambientales. Las condiciones ambientales se refieren al menos a la temperatura, presión, humedad relativa y cualquier otra condición que pueda afectar a la forma o dimensión de la capa al menos parcialmente curada. Por ejemplo, la temperatura ambiental es la temperatura ambiente.

Por “conserva sustancialmente su forma” se entiende que la mayor parte de la capa al menos parcialmente curada conserva su forma, por ejemplo, que la capa al menos parcialmente curada no fluye ni se deforma al exponerse a condiciones ambientales. Sustancialmente puede significar que al menos aproximadamente el 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 %, 95 %, 96 %, 97 %, 98 %, 99 %, 99,5 %, 99,9 %, 99,99 %, o al menos aproximadamente el 99,999 % o más del volumen de la capa al menos parcialmente curada se mantiene en la misma forma y dimensión durante un periodo de tiempo, por ejemplo, después de 1 minuto, 5 minutos, 10 minutos, 30 minutos, 1 hora, 4 horas, 8 horas, 12 horas, 1 día, 1 semana, 1 mes, etc. Dicho de otro modo, conservar sustancialmente la forma significa que la gravedad no afecta sustancialmente a la forma de la capa curada, al menos parcialmente, al exponerla a condiciones ambientales. La forma de la capa al menos parcialmente curada también puede influir en que la capa al menos parcialmente curada conserve sustancialmente su forma. Por ejemplo, cuando la capa al menos parcialmente curada es rectangular o tiene otra forma simplista, la capa al menos parcialmente curada puede ser más resistente a la deformación a niveles incluso menores de curado que las capas al menos parcialmente curadas que tienen formas más complejas.

Más específicamente, antes de la irradiación, la primera composición de silicona fotocurable es generalmente fluida y puede estar en forma de un líquido, suspensión o gel, alternativamente un líquido o suspensión, alternativamente un líquido. La viscosidad de la primera composición de silicona fotocurable se puede ajustar según el tipo de impresora 3D y sus técnicas de dispensación y otras consideraciones. El ajuste de la viscosidad puede conseguirse, por ejemplo, calentando o enfriando la primera composición de silicona fotocurable, ajustando el peso molecular de uno o más de

sus componentes, añadiendo o eliminando un disolvente, portador y/o diluyente, añadiendo un agente de relleno o tixotrópico, etc.

El método comprende además la etapa de (III) imprimir una segunda composición de silicona fotocurable sobre la capa al menos parcialmente curada con la impresora 3D para formar una capa posterior. La impresora 3D puede ser igual o diferente de la impresora 3D utilizada en la etapa I). Como se describe a continuación, la segunda composición de silicona fotocurable puede ser igual o diferente de la primera composición de silicona fotocurable. La capa (o capa primera, anterior o previa), la capa posterior (o capa segunda o última) y cualquier capa o capas adicionales, opcionalmente presentes como se describe a continuación, se denominan colectivamente en la presente memoria “las capas”. “Las capas”, tal como se usa en la presente memoria en forma plural, pueden referirse a las capas en cualquier etapa del método de la invención, por ejemplo, en un estado no curado, en un estado parcialmente curado, en un estado de curado final, etc. El término “capa” en forma singular designa la primera capa impresa con la primera composición de silicona fotocurable.

Al igual que con la capa, la capa posterior formada mediante la impresión de la segunda composición de silicona fotocurable puede tener cualquier forma y dimensión. Por ejemplo, la capa posterior no necesita ser continua o tener un grosor uniforme. Además, la capa posterior puede diferir de la capa en términos de forma, dimensión, tamaño, etc. La capa posterior sólo puede entrar en contacto con una parte de una superficie expuesta de la capa al menos parcialmente curada. Por ejemplo, dependiendo de la forma deseada del artículo 3D, la capa posterior puede construirse sobre la capa de forma selectiva.

En determinadas realizaciones, la impresión de la capa posterior se produce antes de que la capa al menos parcialmente curada haya alcanzado un estado de curado final, es decir, mientras la capa al menos parcialmente curada todavía está “verde”. Tal como se usa en la presente memoria, “verde” abarca un curado parcial pero no un estado de curado final. La distinción entre un curado parcial y un estado de curado final es si la capa parcialmente curada puede someterse a un curado o reticulación adicional. Los grupos funcionales pueden estar presentes incluso en el estado final curado, pero pueden permanecer sin reaccionar debido a impedimentos estéricos u otros factores. En estas realizaciones, la impresión de las capas puede considerarse “húmeda sobre húmeda”, de modo que las capas adyacentes se adhieren entre sí al menos físicamente, y también pueden adherirse químicamente. Por ejemplo, es posible que los componentes de cada una de las capas se reticulen químicamente o se curen a lo largo de la línea de impresión. El hecho de que la red de reticulación se extienda a lo largo de la línea de impresión puede presentar ciertas ventajas en relación con la longevidad, la durabilidad y el aspecto del artículo 3D. Las capas también pueden estar formadas alrededor de una o más subestructuras que pueden proporcionar soporte u otra función del artículo 3D.

Las capas pueden cada una ser de diversas dimensiones, incluyendo el grosor y la anchura. Las tolerancias de grosor y/o anchura de las capas pueden depender del proceso de impresión en 3D usado, teniendo determinados procesos de impresión resoluciones altas y otras resoluciones bajas. Los grosores de las capas pueden ser uniformes o pueden variar, y los grosores medios de las capas pueden ser iguales o diferentes. El grosor medio se asocia generalmente al grosor de la capa inmediatamente después de la impresión. En diversas realizaciones, las capas tienen independientemente un grosor medio de aproximadamente 1 a 10.000, de aproximadamente 2 a aproximadamente 1.000, de aproximadamente 5 a aproximadamente 750, de aproximadamente 10 a aproximadamente 500, de aproximadamente 25 a aproximadamente 250, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 μm . También se contemplan grosores más finos y más gruesos. Esta descripción no se limita a ninguna dimensión particular de cualquiera de las capas.

El método comprende además la etapa de (IV) irradiar la capa posterior con la fuente de energía para formar una capa posterior curada al menos parcialmente. La etapa de (IV) irradiar la capa posterior puede ser igual o diferente de la etapa de (II) irradiar la capa en cuanto a la condición de curado y los parámetros asociados aplicados. Además, la etapa de (IV) irradiar la capa posterior puede ser igual o diferente de la etapa de (II) irradiar la capa en términos de la fuente de radiación utilizada.

La fuente de energía utilizada independientemente para la etapa (II) y/o la etapa (IV) puede emitir varias longitudes de onda a través del espectro electromagnético. En diversas realizaciones, la fuente de energía emite al menos una radiación ultravioleta (UV), radiación infrarroja (IR), luz visible, rayos X, rayos gamma o haces de electrones (haz de electrones). Se pueden utilizar una o más fuentes de energía.

En determinadas realizaciones, la fuente de energía emite al menos radiación UV. En física, la radiación UV se divide tradicionalmente en cuatro regiones: cercana (400-300 nm), media (300-200 nm), lejana (200-100 nm) y extrema (por debajo de 100 nm). En biología, se han observado tres divisiones convencionales para la radiación UV: cerca (400-315 nm); actínico (315-200 nm); y vacío (menos de 200 nm). En casos específicos, la fuente de energía emite radiación UV, alternativamente radiación actínica. Los términos UVA, UVB y UVC también son comunes en la industria para describir los diferentes intervalos de longitud de onda de la radiación UV.

En determinadas realizaciones, la radiación utilizada para curar la(s) capa(s) puede tener longitudes de onda fuera del intervalo de UV. Por ejemplo, se puede usar luz visible que tiene una longitud de onda de 400 nm a 800 nm. Como otro ejemplo, puede usarse radiación IR que tiene una longitud de onda superior a 800 nm.

En otras realizaciones, se puede utilizar un haz de electrones para curar la(s) capa(s). En estas realizaciones, la tensión de aceleración puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 keV, el vacío puede ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 10^{-3} Pa, la corriente de electrones puede ser de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 1 amperio, y la potencia puede variar de aproximadamente 0,1 vatios a aproximadamente 1 kilovatio. La dosis es normalmente de aproximadamente 100 microculombios/cm² a aproximadamente 100 culombios/cm², alternativamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 culombios/cm². Dependiendo de la tensión, el tiempo de exposición suele ser de aproximadamente 10 segundos a 1 hora; sin embargo, también se pueden utilizar tiempos de exposición más cortos o más largos.

Opcionalmente, las etapas III) y IV) se pueden repetir para cualquier capa o capas adicionales para formar el artículo 3D. Si se repiten las etapas III) y IV), se pueden utilizar composiciones de silicona fotocurables seleccionadas independientemente en relación con cada capa posterior, que pueden ser iguales o diferentes de las composiciones de silicona fotocurables primera y/o segunda, como se describe a continuación. El número total de capas necesarias dependerá, por ejemplo, del tamaño y la forma del artículo 3D, así como de las dimensiones de las capas individuales y colectivas. Un experto puede determinar fácilmente cuántas capas son necesarias o deseadas utilizando técnicas convencionales, como escaneado 3D, renderizado, modelado (p. ej., modelado paramétrico y/o basado en vectores), esculpido, diseño, corte, fabricación y/o software de impresión. En determinadas realizaciones, una vez que el artículo 3D está en un estado de curado final, las capas individuales generalmente no son identificables y el artículo 3D tiene una estética continua y deseable.

Cuando las capas se aplican húmedo sobre húmedo, y/o cuando las capas solo se curan parcialmente, la etapa de irradiación IV) puede afectar al curado de algo más que solo la capa impresa posteriormente. Como se ha indicado anteriormente, debido a que el curado puede extenderse más allá o a través de la línea de impresión, y debido a que un compuesto que incluye las diversas capas se somete típicamente a la condición de curado, cualquier otra capa parcialmente curada puede también curarse más, alternativamente completamente, en una etapa posterior de irradiación.

Si se desea, los insertos, que pueden tener diferentes formas y dimensiones, y estar compuestos de cualquier material adecuado, pueden disponerse o colocarse sobre o al menos parcialmente en cualquier capa durante el método inventivo. Por ejemplo, se puede utilizar un inserto entre las etapas de impresión subsiguientes, y el inserto puede integrarse en el artículo 3D tras su formación. Como alternativa, el inserto puede retirarse en cualquier etapa durante el método inventivo, por ejemplo, para dejar una cavidad o para otros fines funcionales o estéticos. El uso de este tipo de inserciones puede resultar más estético y económico que la mera impresión.

Además, si se desea, un compuesto que incluya todas o algunas de las capas puede someterse a una etapa final de curado. Por ejemplo, para garantizar que el artículo 3D esté en el estado de curado deseado, un compuesto formado mediante la impresión y el curado al menos parcial de las capas puede someterse a una etapa adicional de irradiación. La etapa de curado final, si se desea, puede ser igual o diferente de las etapas II) o IV) en términos de la condición de curado, los parámetros asociados y la fuente de radiación utilizada.

En diversas realizaciones, la impresora 3D se selecciona de una impresora de fabricación de filamento fundido, una impresora de sinterización selectiva por láser, una impresora de fusión selectiva por láser, una impresora de estereolitografía, una impresora de lecho de polvo (chorro de aglutinante), una impresora de chorro de material, una impresora de sinterización directa de metal por láser, una impresora de fusión por haz de electrones, una impresora de deposición de fabricación de objetos laminados, una impresora de deposición de energía dirigida, una impresora de formación de polvo por láser, una impresora de polinyección, una impresora de chorro de tinta, una impresora de chorro de material, y una impresora de extrusión por jeringa. La impresora 3D se puede seleccionar de manera independiente durante cada etapa de impresión asociada con el método de la invención. Dicho de otra manera, si se desea, cada etapa de impresión puede utilizar una impresora 3D diferente. Se pueden utilizar diferentes impresoras 3D para impartir diferentes características con respecto a las capas, y diferentes impresoras 3D pueden ser particularmente adecuadas para diferentes tipos de composiciones de silicona fotocurables.

En diversas realizaciones, la impresora 3D se selecciona del grupo de impresoras 3D de lecho de polvo, impresoras 3D de inyección de tinta, impresoras 3D de extrusión, impresoras 3D polimerizadas por luz o combinaciones de las mismas. Por ejemplo, la impresora 3D puede ser una impresora 3D de inyección de tinta y de lecho de polvo. En determinadas realizaciones, la impresora 3D comprende al menos una impresora 3D de lecho de polvo, una impresora 3D de extrusión o una impresora 3D polimerizada por luz. En realizaciones específicas, la impresora 3D es una impresora 3D de inyección de tinta y de lecho de polvo, o una impresora 3D de extrusión. Una impresora del primer tipo se asocia comúnmente con un proceso de inyección de aglutinante, mientras que una impresora del último tipo se asocia comúnmente con un proceso de extrusión de material. Las impresoras 3D polimerizadas por luz pueden combinar cualquiera de las tecnologías de impresión de materiales disponibles, algunas de las cuales se describen aquí, con una composición fotocurable. Pueden estar en cualquier otra forma de utilizar el comportamiento fotocurable de una composición para depositar capas de material, tales como SLA o estereolitografía.

Esta descripción hace referencia a la designación ASTM F2792 - 12a, "Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies". Según esta norma ASTM, "impresora 3D" se define como "una máquina utilizada para la impresión 3D" e

“impresión 3D” se define como “la fabricación de objetos mediante la deposición de un material utilizando un cabezal de impresión, una boquilla u otra tecnología de impresión”. La “fabricación aditiva (AM)” se define como “un proceso de unión de materiales para crear objetos a partir de datos de modelos 3D, normalmente capa tras capa, a diferencia de las metodologías de fabricación sustractiva. Entre los sinónimos asociados y englobados por la impresión 3D se incluyen fabricación aditiva, procesos aditivos, técnicas aditivas, fabricación aditiva por capas, fabricación por capas, y fabricación de forma libre. La AM también puede denominarse prototipado rápido (RP). Tal y como se utiliza en la presente memoria, “impresión 3D” es generalmente intercambiable con “fabricación aditiva” y viceversa.

En cuanto a los diversos procesos de impresión 3D descritos en la norma ASTM, la “inyección de aglutinante” se define como “un proceso de fabricación aditiva en el que se deposita selectivamente un agente adhesivo líquido para unir materiales en polvo”. La “extrusión de material” se define como “un proceso de fabricación aditiva en el que el material se dispensa selectivamente a través de una boquilla u orificio”. La “inyección de material” se define como “un proceso de fabricación aditiva en el que se depositan selectivamente gotas de material de construcción”. La “polimerización en cuba” se define como “un proceso de fabricación aditiva en el que el fotopolímero líquido en una cuba se cura selectivamente mediante polimerización activada por luz”. La “estereolitografía (SL)” se define como “un proceso de fotopolimerización en cuba que se utiliza para producir piezas a partir de materiales fotopoliméricos en estado líquido usando uno o más láseres para curar selectivamente hasta un grosor predeterminado y endurecer el material para darle forma capa tras capa”.

El método de esta descripción puede imitar cualquiera de los procesos de impresión 3D anteriormente mencionados, u otros procesos de impresión 3D entendidos en la técnica. Se describen ejemplos específicos de procesos de impresión 3D en las patentes de EE. UU. n.º 5.204.055 y 5.387.380.

La impresión 3D se asocia generalmente a una serie de tecnologías relacionadas que se utilizan para fabricar objetos físicos a partir de fuentes de datos generados por ordenador, por ejemplo, diseño asistido por ordenador (CAD). Entre ellas se encuentran la estereolitografía (SLA para aparatos de estereolitografía), la sinterización selectiva por láser (SLS), el modelado por deposición fundida (FDM), los sistemas basados en inyección de tinta y la impresión tridimensional (3DP). Además, algunos de estos procesos, y otros, se describen con más detalle a continuación.

En general, todos los procesos de impresión en 3D tienen un punto de partida común, que es una fuente de datos generada por ordenador o un programa que puede describir un objeto. La fuente de datos o el programa generados por ordenador pueden basarse en un objeto real o virtual. Por ejemplo, se puede escanear un objeto real con un escáner 3D y utilizar los datos escaneados para crear la fuente de datos o el programa generados por ordenador. Como alternativa, la fuente de datos o el programa generados por ordenador pueden diseñarse desde cero.

La fuente de datos o el programa generados por ordenador suelen convertirse a un formato de archivo de lenguaje de teselación estándar (STL); no obstante, también se pueden utilizar otros formatos de archivo. Por lo general, el archivo se lee en un software de impresión 3D, que toma el archivo y, opcionalmente, la información introducida por el usuario para separarlo en cientos, miles o incluso millones de “rodajas”. El software de impresión 3D suele generar instrucciones de máquina, que pueden estar en forma de código G, que la impresora 3D lee para construir cada corte. Las instrucciones de la máquina se transfieren a la impresora 3D, que a continuación construye el objeto, capa por capa, basándose en esta información de corte en forma de instrucciones de la máquina. Los grosores de estas secciones pueden variar.

Independientemente de la impresora 3D y del proceso de impresión 3D particulares utilizados en el método, las condiciones ambientales pueden manipularse o controlarse. Por ejemplo, si se desea, el sustrato puede calentarse, durante y/o después de las etapas de impresión para ayudar con el curado. Además, el sustrato podría moverse, por ejemplo, girarse, durante cualquier etapa de impresión. Normalmente, la impresora 3D utiliza un dispensador, por ejemplo, una boquilla o un cabezal de impresión, para imprimir la composición de silicona fotocurable particular. Opcionalmente, el dispensador puede calentarse antes, durante y después de dispensar la composición de silicona fotocurable particular. Se puede utilizar más de un dispensador con cada uno de ellos con propiedades seleccionadas independientemente. El método puede llevarse a cabo en un entorno irradiado de forma que el curado se inicie después de cada etapa de la impresión. Alternativa o adicionalmente, una fuente de radiación puede ser estacionaria o móvil con respecto a la impresora 3D.

Inyección de aglutinante

En diversas realizaciones, el método de esta descripción imita un proceso de inyección de aglutinante convencional. La inyección de aglutinante, también conocida como “impresión por inyección de tinta en polvo” o “polvo por gota”, generalmente consiste en rociar un aglutinante líquido sobre un lecho de polvo, solidificándolo en una sección transversal. En el método, y a diferencia de los procesos convencionales, el aglutinante líquido comprende la primera y/o la segunda composición o composiciones de silicona fotocurables de esta descripción.

La impresión normalmente comienza con el uso de un rodillo automático para extender una primera capa de polvo sobre una plataforma de construcción que está asociada con una cámara de construcción. El polvo generalmente se alimenta desde un pistón para garantizar que la capa de polvo esté densamente empaquetada mientras el exceso de

polvo se cepilla hacia los lados. Se pueden usar diversos tipos de polvos que incluyen, pero no se limitan a, polvo cerámico, polvo metálico, polvo plástico, etc. En realizaciones específicas, el polvo es polvo cerámico.

5 Un cabezal de impresión aplica el aglutinante líquido para la sección transversal del objeto. El aglutinante líquido se puede depositar selectivamente con el cabezal de impresión. El aglutinante líquido puede incluir uno o más aditivos, tales como pigmentos o tintes (para impresión en color) y/o aditivos para ajustar la viscosidad, la tensión superficial, etc. (para que coincidan con las especificaciones del cabezal de impresión). La fuente de energía, por ejemplo, una luz UV, puede pasar entonces sobre o adyacente a la capa formada mediante impresión para iniciar y/o curar
10 adicionalmente la capa para formar la capa al menos parcialmente curada. La fuente de energía se puede unir directamente al cabezal de impresión de tal modo que siga inmediatamente a la deposición, por ejemplo, para una irradiación casi o simultánea, o se puede separar del cabezal de impresión, por ejemplo, para una irradiación retardada.

15 Luego, el proceso se repite, seguido de la siguiente capa de polvo que se extiende sobre la plataforma de construcción. Repitiendo el proceso se construye el objeto capa a capa. Cada capa de polvo generalmente se adhiere a la última a través del aglutinante líquido mientras el aglutinante se cura. Este tipo de impresión 3D rara vez requiere soportes, ya que cada corte horizontal está soportado por el exceso de material en polvo que se encuentra debajo.

20 Una vez finalizada la impresión, el polvo suelto o suelto generalmente rodea y sostiene el objeto en la cámara de construcción. Después de retirar inicialmente el polvo del objeto acabado, cualquier exceso se puede eliminar con aire presurizado. Por lo general, esto se denomina “desempolvado” y el objeto normalmente permanece “verde” hasta que se complete el curado del aglutinante. El polvo sobrante puede reutilizarse para formar otro objeto.

25 Las diferentes combinaciones disponibles para combinar el material en polvo con el aglutinante permiten una amplia gama de propiedades del material. Además, la inyección de aglutinante generalmente tiene definiciones de capa menos perceptibles, lo que la convierte en una opción ideal para producir productos de uso final.

Extrusión de materiales

30 En diversas realizaciones, II) la impresión de la composición sobre un sustrato imita un proceso convencional de extrusión de material. La extrusión de material funciona generalmente extruyendo material a través de una boquilla para imprimir una sección transversal de un objeto, que puede repetirse para cada capa posterior. En el método, y a diferencia de los procesos convencionales, el material comprende la primera y/o la segunda composición de silicona fotocurable de esta descripción. La boquilla puede calentarse para ayudar a dispensar la composición de silicona fotocurable particular. Además, la fuente de energía, por ejemplo, una luz UV, puede pasar por encima o adyacente a
35 la capa formada mediante impresión para iniciar y/o curar aún más la capa para formar la capa al menos parcialmente curada. La fuente de energía se puede unir directamente a la boquilla de tal modo que siga inmediatamente a la extrusión, por ejemplo, para una irradiación casi o simultánea, o se puede separar de la boquilla, por ejemplo, para una irradiación retardada.

40 Con este proceso, el material, es decir, la primera y/o la segunda composición o composiciones de silicona fotocurables, normalmente está en forma de suspensión, gel o pasta durante la extrusión. El material extruido se adhiere a la capa inferior durante el curado del material. La repetición de este proceso se basa en un objeto capa a capa para, en última instancia, formar el artículo 3D. En determinadas realizaciones, la utilización de secciones transversales más delgadas proporciona ventajas estéticas y/o de rendimiento con respecto al artículo 3D.

45 La boquilla y/o la plataforma de construcción se mueven generalmente en el plano X-Y (horizontal) antes de moverse en el plano del eje Z (vertical) una vez completada cada capa. De este modo, el objeto que se convierte en el artículo 3D se construye capa a capa de abajo hacia arriba. Este proceso puede utilizar el material para dos fines distintos, construir el objeto y soportar voladizos para evitar la extrusión de material en el aire.

50 Si el objeto se imprimió con material de soporte o balsas, una vez finalizado el proceso de impresión, normalmente se retiran dejando el objeto acabado. Opcionalmente, las etapas de posprocesamiento pueden mejorar en gran medida la calidad de la superficie incluso de los objetos impresos a bajas resoluciones. El lijado es una forma habitual de reducir o eliminar las capas visiblemente diferenciadas del modelo.

55 Inyección de material

60 En diversas realizaciones, el método de esta descripción imita un proceso de inyección de material convencional. Las impresoras de chorro de material suelen parecerse a las impresoras de papel tradicionales, p. ej., las impresoras de chorro de tinta. En la inyección de material, un cabezal de impresión se mueve alrededor de un área de impresión inyectando la composición de silicona fotocurable concreta. Las fuentes de energía, como las luces UV, que rodean el cabezal de impresión pasan por encima o junto a la composición de silicona fotocurable una vez que se inyecta en la zona de construcción y la curan, solidificándola en su lugar. Repitiendo este proceso se construye el objeto capa a capa. En el método, y a diferencia de los procesos convencionales, el material fotocurable comprende la primera y/o
65 la segunda composición o composiciones de silicona fotocurables.

Estereolitografía

5 En diversas realizaciones, el método de esta descripción imita un proceso de estereolitografía convencional. En diversas realizaciones, una mesa móvil, o elevador, se coloca inicialmente en una posición justo debajo de la superficie de una cuba llena de resina fotopolimérica líquida. En el método, y a diferencia de los procesos convencionales, la resina fotopolimérica líquida comprende la primera y/o la segunda composición o composiciones de silicona fotocurables.

10 Un rayo láser se mueve sobre la superficie de la resina fotopolimérica líquida para trazar la geometría de la sección transversal del objeto. Esto hace que la resina se cure o endurezca en las áreas donde incide el láser. El rayo láser generalmente se mueve en el plano X-Y (horizontal) mediante un sistema de escáner. Por lo general, se trata de motores muy rápidos y altamente controlables que accionan espejos que “pintan” el rayo láser sobre la superficie. Los motores generalmente se guían por información de la fuente de datos generada por computadora o datos que describen la sección transversal del objeto que se está fabricando.

15 Una vez que la capa está completamente trazada y, en su mayor parte, curada sustancialmente por el rayo láser, la mesa se introduce en la cuba a una distancia igual al grosor de una capa. Sin embargo, la resina es normalmente bastante viscosa. Para acelerar este proceso de recubrimiento, los primeros sistemas de estereolitografía dibujaban el filo de un cuchillo sobre la superficie para alisarla. Los sistemas de recubrimiento accionados por bomba son más comunes hoy en día para un funcionamiento más rápido y confiable. Las etapas de trazado y recubrimiento se repiten hasta que el objeto esté completamente fabricado y quede sobre la mesa dentro de la cuba. Las estructuras de soporte se pueden agregar manualmente durante el proceso de diseño, pero normalmente el software del sistema las agrega automáticamente.

20 Una vez finalizado el proceso de fabricación, el objeto se saca de la cuba y se deja escurrir. El exceso de resina se puede limpiar. Opcionalmente, el objeto a menudo recibe un curado final bañándolo con luz intensa en una caja parecida a un horno llamada aparato de poscurado (PCA). Después del curado final, las estructuras de soporte generalmente se retiran y las superficies se lijan o se terminan de otro modo.

25 Un proceso relacionado con la estereolitografía es el procesamiento digital de la luz (DLP). El DLP se entiende en la técnica, y el método de esta descripción puede imitarla con el uso de la primera y/o la segunda composición o composiciones de silicona fotocurables en lugar de la resina convencional.

Opciones posteriores al proceso

35 Opcionalmente, los objetos resultantes pueden someterse a diferentes regímenes de postprocesado, como irradiación adicional, infiltración, horneado y/o cocción. Esto puede hacerse, por ejemplo, para acelerar el curado de cualquier aglutinante, para reforzar el artículo 3D, para eliminar cualquier aglutinante curado/curado (por ejemplo, por descomposición), para consolidar el material del núcleo (por ejemplo, por sinterización/fundición), y/o para formar un material compuesto que mezcle las propiedades del polvo y del aglutinante. Algunas de estas etapas son especialmente útiles para los procesos de inyección de aglutinante y las entienden los expertos en la técnica.

40 En diversas realizaciones, el método comprende además la etapa de calentar un compuesto que comprende las capas al menos parcialmente curadas. El calentamiento se puede utilizar para acelerar el curado. En diversas realizaciones, el método comprende además la etapa de irradiar adicionalmente un compuesto que comprende las capas al menos parcialmente curadas. Se puede usar una irradiación adicional para acelerar la curación. En diversas realizaciones, el método comprende además la etapa de cocer un compuesto que comprende polvo cerámico dispersado en el producto de reacción de la composición de silicona fotocurable. La cocción se puede realizar a diversas temperaturas y durante diversos periodos de tiempo comprendidos en la técnica.

Composición

50 La primera y la segunda composición de silicona fotocurable pueden ser iguales o diferentes entre sí, y cuando se repiten las etapas III) y IV), se pueden utilizar composiciones de silicona fotocurable seleccionadas de forma independiente. Por motivos de brevedad, la primera y la segunda composición de silicona fotocurable, junto con cualquier otra composición de silicona fotocurable que se utilice opcionalmente cuando se repiten las etapas III) y IV), se denominan a continuación colectivamente simplemente como “la composición de silicona fotocurable”, “cada una de las composiciones de silicona fotocurable”, “al menos una de las composiciones de silicona fotocurables” o simplemente como la “composición” o “composiciones”. La referencia a dichos términos o frases puede referirse a cualquiera de las composiciones de silicona fotocurables utilizadas en el método y, a pesar de denominarse colectivamente, cada una de las composiciones de silicona fotocurable puede seleccionarse de forma independiente.

60 A continuación se describen diversas composiciones de silicona fotocurables. La primera y la segunda composición de silicona fotocurable, junto con cualquier composición de silicona fotocurable seleccionada independientemente que se utilice para formar capas adicionales cuando se repiten opcionalmente las etapas III) y IV), pueden ser cualquier composición de silicona que se cure en presencia de la condición de curado, es decir, radiación. A continuación se describen ejemplos específicos de composiciones de silicona fotocurables adecuadas para el método de la invención.

En diversas realizaciones, cada una de las composiciones de silicona fotocurables se selecciona entre las que se describen a continuación.

En determinadas realizaciones, cada una de las composiciones de silicona fotocurables se selecciona independientemente entre composiciones de silicona curables por hidrosililación o curables por adición. Cuando en el método se utilizan composiciones de silicona fotocurables adicionales seleccionadas independientemente, tales composiciones de silicona fotocurables se seleccionan normalmente de forma independiente entre las expuestas anteriormente. En particular, la primera y la segunda composiciones de silicona fotocurables pueden tener el mismo mecanismo de curado tras la aplicación de la condición de curado, es decir, la radiación, pero pueden seleccionarse independientemente una de otra. Por ejemplo, las composiciones de silicona fotocurables pueden diferir entre sí, por ejemplo, por los componentes, las cantidades relativas de las mismas, etc.

En determinadas realizaciones, las composiciones de silicona fotocurables son iguales entre sí. En otras realizaciones, las composiciones de silicona fotocurables son diferentes entre sí.

En determinadas realizaciones, cada una de las composiciones de silicona fotocurables utilizadas en el método se cura mediante el mismo mecanismo de curado tras la aplicación de la condición de curado, es decir, radiación. Estas realizaciones permiten fácilmente el curado a través de la línea de impresión, si se desea, ya que los componentes de cada una de las composiciones de silicona fotocurables pueden reaccionar fácilmente entre sí en vista de tener el mismo mecanismo de curado tras la aplicación de la condición de curado, es decir, radiación. En estas realizaciones, cada una de las composiciones de silicona fotocurables puede todavía ser diferente de la otra en cuanto a los componentes reales utilizados y las cantidades relativas de los mismos, aunque el mecanismo de curado sea el mismo en cada una de las composiciones de silicona fotocurables.

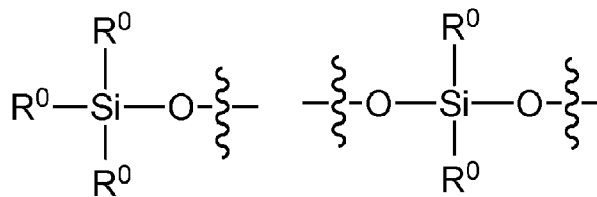
En determinadas realizaciones, los mecanismos de curado fotoactivados en cada capa son diferentes. Por ejemplo, la reacción de hidrosililación es el mecanismo de curado en una capa, mientras que la reacción de tiol-eno es el mecanismo de curado en otra capa.

La composición de silicona curable por hidrosililación comprende:

A) (i) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio por molécula, en donde los restos etilénicamente insaturados de los grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio están separados por al menos cuatro átomos; o

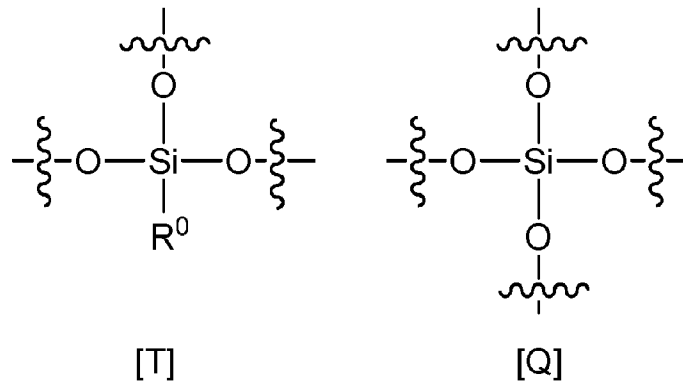
A) (ii) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio y al menos un grupo fenilo unido a silicio por molécula, en donde un átomo de silicio que porta un grupo etilénicamente insaturado y un átomo de silicio que porta un grupo fenilo están separados sólo por un átomo de oxígeno; (B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos a silicio o grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio por molécula, capaz de reaccionar con los grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio o los átomos de hidrógeno unidos a silicio en el organopolisiloxano (A); y (C) un catalizador de hidrosililación fotoactivado. Cuando el organopolisiloxano (A) incluye grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio, el compuesto de organosilicio (B) incluye al menos dos átomos de hidrógeno enlazados con silicio por molécula, y cuando el organopolisiloxano (A) incluye átomos de hidrógeno enlazados con silicio, el compuesto de organosilicio (B) incluye al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio por molécula. Normalmente, los grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio son grupos alqueno, por ejemplo, grupos vinilo. El compuesto de organosilicio (B) puede denominarse reticulante o agente reticulante.

El organopolisiloxano (A) y el compuesto de organosilicio (B) pueden ser independientemente lineales, ramificados, cíclicos o resinosos. En particular, el organopolisiloxano (A) y el compuesto de organosilicio (B) pueden comprender cualquier combinación de unidades M, D, T y Q. Los símbolos M, D, T y Q representan la funcionalidad de las unidades estructurales de los organopolisiloxanos. M representa la unidad monofuncional $R^0_3SiO_{1/2}$. D representa la unidad difuncional $R^0_2SiO_{2/2}$. T representa la unidad trifuncional $R^0SiO_{3/2}$. Q representa la unidad tetrafuncional $SiO_{4/2}$. A continuación se muestran las fórmulas estructurales genéricas de estas unidades:



[M]

[D]



En estas estructuras/fórmulas, cada R⁰ puede ser cualquier grupo hidrocarbonado, aromático, alifático, alquilo, alquenilo o alquínilo.

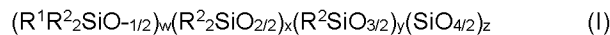
El organopolisiloxano (A) y el compuesto de organosilicio (B) concretos pueden seleccionarse en función de las propiedades deseadas del artículo 3D y de las capas durante el método inventivo. Por ejemplo, puede ser deseable que las capas tengan la forma de un elastómero, un gel, una resina, etc., y la selección de los componentes de la composición de silicona fotocurable permite a un experto en la técnica conseguir una serie de propiedades deseables.

Por ejemplo, en ciertas realizaciones, uno de los organopolisiloxanos (A) y el compuesto de organosilicio (B) comprende una resina de silicona, que típicamente comprende unidades T y/o Q en combinación con unidades M y/o D. Cuando el organopolisiloxano (A) y/o el compuesto de organosilicio (B) comprende una resina de silicona, la resina de silicona puede ser una resina DT, una resina MT, una resina MDT, una resina DTQ, una resina MTQ, una resina MDTQ, una resina DQ, una resina MQ, una resina DTQ, una resina MTQ o una resina MDQ. Generalmente, cuando la composición de silicona curable por hidrosililación comprende una resina, las capas y el artículo 3D resultante tienen una mayor rigidez.

Como alternativa, en otras realizaciones, el organopolisiloxano (A) y/o el compuesto de organosilicio (B) es un organopolisiloxano que comprende unidades D repetitivas. Dichos organopolisiloxanos son sustancialmente lineales pero pueden incluir alguna ramificación atribuible a las unidades T y/o Q. Como alternativa, dichos organopolisiloxanos son lineales. En estas realizaciones, la(s) capa(s) y el artículo 3D resultante son elastoméricos.

Los grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio y los átomos de hidrógeno unidos a silicio del organopolisiloxano (A) y del compuesto de organosilicio (B), respectivamente, pueden ser colgantes, terminales o estar en ambas posiciones.

En una realización específica, el organopolisiloxano (A) tiene la fórmula general:



en donde cada R¹ es un grupo hidrocarbilo seleccionado independientemente, que puede estar sustituido o sin sustituir, y cada R² se selecciona independientemente entre R¹ y un grupo etilénicamente insaturado, a condición de que al menos dos de R² son grupos etilénicamente insaturados, y w, x, y, y z son fracciones molares, de tal forma que w+x+y+z=1. Según se entiende en la técnica, para los organopolisiloxanos lineales, los subíndices y y z son generalmente 0, mientras que para las resinas, los subíndices y y/o z >0. A continuación se describen varias realizaciones alternativas con referencia a w, x, y y z. En estas realizaciones, el subíndice w puede tener un valor de 0 a 0,9999, como alternativa de 0 a 0,999, como alternativa de 0 a 0,99, como alternativa de 0 a 0,9, como alternativa de 0,9 a 0,999, como alternativa de 0,9 a 0,999, como alternativa de 0,8 a 0,99, como alternativa de 0,6 a 0,99. El subíndice x suele tener un valor de 0 a 0,9, como alternativa de 0 a 0,45, como alternativa de 0 a 0,25. El subíndice y suele tener un valor de 0 a 0,99, como alternativa de 0,25 a 0,8, como alternativa de 0,5 a 0,8. El subíndice z tiene típicamente un valor de 0 a 0,99, como alternativa de 0 a 0,85, como alternativa de 0,85 a 0,95, como alternativa de 0,6 a 0,85, como alternativa de 0,4 a 0,65, como alternativa de 0,2 a 0,5, como alternativa de 0,1 a 0,45, como alternativa de 0 a 0,25, como alternativa de 0 a 0,15.

En ciertas realizaciones, cada R¹ es un grupo hidrocarbilo C₁ a C₁₀, que puede estar sustituido o no sustituido, y que puede incluir heteroátomos dentro del grupo hidrocarbilo, como oxígeno, nitrógeno, azufre, etc. Los grupos hidrocarbilo acíclico e hidrocarbilo sustituido con halógeno que contengan al menos 3 átomos de carbono pueden tener una estructura ramificada o no ramificada. Algunos ejemplos de grupos hidrocarbilo representados por R¹ incluyen, pero sin limitación, grupos alquilo, tales como metilo, etilo, propilo, 1-metiletilo, butilo, 1-metilpropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetiletilo, pentilo, 1-metilbutilo, 1-etilpropilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo; grupos cicloalquilo, como ciclopentilo, ciclohexilo y metilciclohexilo; grupos arilo, tal como fenilo y naftilo; grupos alcarilo, tal como toliilo y xililo; y grupos aralquilo, tal como bencilo y fenetilo. Algunos ejemplos de grupos hidrocarbilo

sustituidos con halógeno representados por R¹ incluyen, pero sin limitación, 3,3,3-trifluoropropilo, 3-cloropropilo, clorofenilo, diclorofenilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoropropilo y 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentilo.

5 Los grupos etilénicamente insaturados representados por R², que pueden ser iguales o diferentes dentro del organopolisiloxano (A), tienen normalmente de 2 a 10 átomos de carbono, alternativamente de 2 a 6 átomos de carbono, y se ejemplifican, por ejemplo, con grupos alqueno como vinilo, alilo, butenilo, hexenilo y octenilo.

10 En estas realizaciones, el compuesto de organosilicio (B) puede definirse además como un organohidrogenosilano, un organopolisiloxano, un organohidrogenosiloxano o una combinación de los mismos. La estructura del compuesto de organosilicio (B) puede ser lineal, ramificada, cíclica o resinosa. En los polisilanos y polisiloxanos acíclicos, los átomos de hidrógeno unidos al silicio pueden estar situados en posiciones terminales, colgantes o tanto terminales como colgantes. Los ciclosilanos y ciclosiloxanos tienen típicamente de 3 a 12 átomos de silicio, como alternativa de 3 a 10 átomos de silicio, como alternativa de 3 a 4 átomos de silicio. El organohidrogenosilano puede ser un monosilano, disilano, trisilano o polisilano.

15 La composición de silicona fotocurable puede ser cualquier composición de silicona que sea curable tras la exposición a la irradiación. Como se ha indicado anteriormente con la fuente de energía, la irradiación puede ser cualquier tipo de radiación electromagnética, tal como radiación UV, rayos X, rayos gamma, haces de electrones, luz visible, radiación IR, etc. Como se entiende en la técnica, estos tipos de radiación electromagnética varían al menos en longitud de onda. En determinadas realizaciones, la composición es capaz de curarse tras la irradiación de una lámpara capaz de emitir irradiación a una dosis de al menos 0,001 mJ/cm², alternativamente una dosis de 0,01 a 2000 mJ/cm², de 0,1 a 1000 mJ/cm², de 1 a 1000 mJ/cm² o de 10 a 500 mJ/cm².

20 En una primera realización de la composición, la composición comprende un organosiloxano. El organosiloxano generalmente incluye un promedio de al menos dos grupos sensibles a la radiación unidos a silicio por molécula. Tal como se usa en la presente memoria, el término "grupo sensible a la radiación" significa que el grupo forma una especie reactiva, por ejemplo, un radical libre o un catión, tras la exposición a la irradiación, opcionalmente en presencia de un fotoiniciador. Los grupos sensibles a la radiación pueden ser iguales o diferentes entre sí en una sola molécula o entre diferentes moléculas del organosiloxano de la composición.

25 En la primera realización, la composición puede comprender además un compuesto reactivo con el organosiloxano, por ejemplo, un compuesto de organosilicio, que incluye otro organosiloxano que opcionalmente tiene una funcionalidad reactiva con los grupos sensibles a la radiación unidos al silicio. Alternativamente, los grupos sensibles a la radiación unidos a silicio pueden reaccionar por sí mismos. En estas realizaciones, los grupos sensibles a la radiación unidos a silicio de moléculas adyacentes pueden reaccionar y reticularse tras la exposición a la irradiación.

30 En la primera realización, la composición puede comprender además un fotoiniciador, que es conocido en la técnica para catalizar el curado mediante irradiación. El fotoiniciador puede ser, por ejemplo, un fotoiniciador catiónico o radical libre, dependiendo de los demás componentes de la composición.

35 En la primera realización, la composición puede comprender además un compuesto reactivo distinto del organosiloxano, por ejemplo, un compuesto de acrilato, tal como un acrilato polifuncional.

40 En la primera realización, la composición puede comprender un vehículo portador o un disolvente, o puede incluir un diluyente reactivo, por ejemplo, un componente reactivo de bajo peso molecular.

45 En la primera realización, la composición puede comprender un relleno, que puede ser orgánico o inorgánico, y puede tener una variedad de formas y tamaños. La carga también puede denominarse carga particulada orgánica o carga particulada inorgánica.

50 Los ejemplos específicos de grupos sensibles a la radiación incluyen, pero no se limitan a, grupos acrililoiloxialquilo, grupos acrililoiloxialquilo sustituidos, grupos éter alquénico, grupos alqueno, grupos funcionales acrilato, grupos funcionales epoxi, grupos alqueno, grupos orgánicos sustituidos con tiol, grupos hidruro de silicio y grupos orgánicos sustituidos con epoxi. En diversas realizaciones descritas más adelante, la composición está libre de grupos funcionales acrilato o grupos funcionales epoxídicos.

55 Los ejemplos de grupos acrililoiloxialquilo adecuados incluyen, pero no se limitan a, acrililoiloximetilo, 2-acrililoiloxietilo, 3-acrililoiloxipropilo y 4-acrililoiloxibutilo. Los ejemplos de grupos acrililoiloxialquilo sustituidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, metacrililoiloximetilo, 2-metacrililoiloxietilo y 3-metacrililoiloxipropilo.

60 Los ejemplos de grupos alqueno éter adecuados incluyen, pero no se limitan a, un grupo éter vinílico que tiene la fórmula y -O-R-O-CH=CH₂, en el que R es hidrocarbilo de C₁ a C₁₀ o hidrocarbilo sustituido con halógeno de C₁ a C₁₀.

65 Los grupos hidrocarbilo representados por R tienen normalmente de 1 a 10 átomos de carbono, alternativamente de 1 a 6 átomos de carbono, alternativamente de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen, pero no se limitan a, alquenos tales como metileno, etileno, propano-1,3-diilo, 2-metilpropano-1,3-diilo,

butano-1,4-diilo, butano-1,3-diilo, pentano-1,5, -diilo, pentano-1,4-diilo, hexano-1,6-diilo, octano-1,8-diilo y decano-1,10-diilo; cicloalquileo tal como ciclohexano-1,4-diilo; arileno tal como fenileno. Los ejemplos de grupos hidrocarbilenos sustituidos con halógeno incluyen, pero no se limitan a, grupos hidrocarbonados divalentes en donde uno o más átomos de hidrógeno se han reemplazado por halógeno, tal como flúor, cloro y bromo, tal como -CH₂CH₂CF₂CF₂CH₂CH₂-.

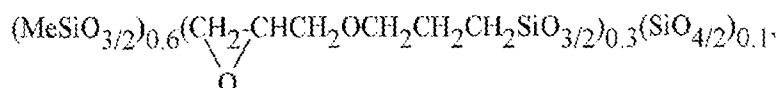
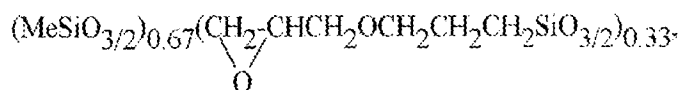
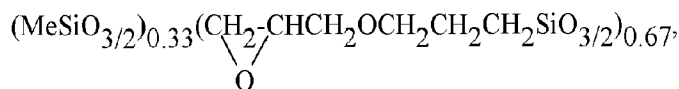
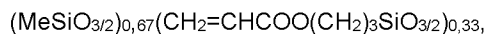
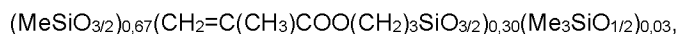
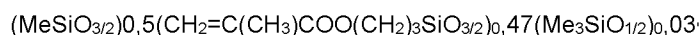
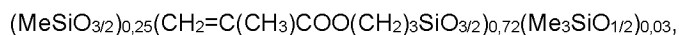
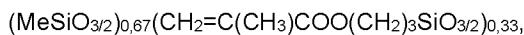
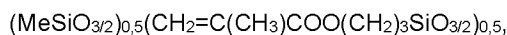
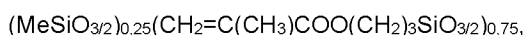
Los ejemplos específicos de grupos etilénicamente insaturados adecuados incluyen aquellos que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, alternativamente de 2 a 6 átomos de carbono. Estos grupos etilénicamente insaturados se ejemplifican mediante grupos alqueno tales como vinilo, alilo, butenilo, hexenilo y octenilo. En realizaciones específicas, los grupos alqueno son vinilo o alilo, alternativamente vinilo.

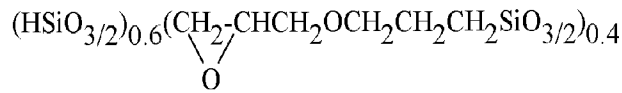
Los "grupos orgánicos sustituidos con tiol" son generalmente grupos orgánicos monovalentes con un grupo tiol como sitio reactivo. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, grupos tiolpropilo, tiolbutilo, tiociclobutilo y tiopentilo.

Los "grupos orgánicos sustituidos con epoxi" son generalmente grupos orgánicos monovalentes en donde un átomo de oxígeno, el sustituyente epoxi, está directamente unido a dos átomos de carbono adyacentes de una cadena de carbono o sistema de anillos. Algunos ejemplos de grupos orgánicos sustituidos con epoxi incluyen, pero sin limitación, 2,3-epoxipropilo, 3,4-epoxibutilo, 4,5-epoxipentilo, 2-glicidoxietilo, 3-glicidoxipropilo, 4-glicidoxibutilo, 2-(3,4-epoxi-ciclohexil)etilo, 3-(3,4-epoxi-ciclohexil)propil, 2-(3,4-epoxi-3-metilciclohexil)-2-metiletilo, 2-(2,3-epoxi-cilopentilo)etilo y 3-(2,3-epoxicilopentilo)propilo.

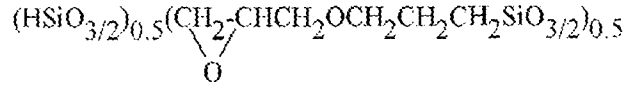
Como se ha indicado anteriormente, el organosiloxano suele contener una media de al menos dos grupos silicio-sensibles a la radiación por molécula. En general, al menos el 1 %, alternativamente al menos el 10, alternativamente al menos el 20 % en moles de los grupos unidos a silicio en el organosiloxano son grupos sensibles a la radiación. La expresión "% molar de los grupos unidos a silicio en el organosiloxano son grupos sensibles a la radiación" se define como la razón entre el número de moles de grupos sensibles a la radiación unidos a silicio en el organosiloxano y el número total de moles de los grupos unidos a silicio en el organosiloxano, multiplicado por 100.

Los ejemplos específicos de organosiloxanos adecuados incluyen los que tienen las siguientes fórmulas:

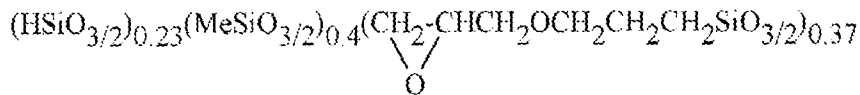




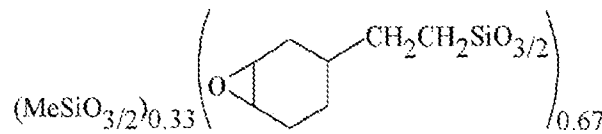
5



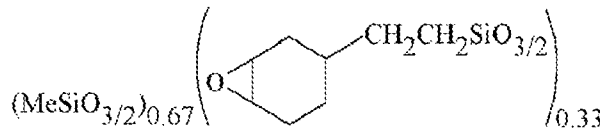
10



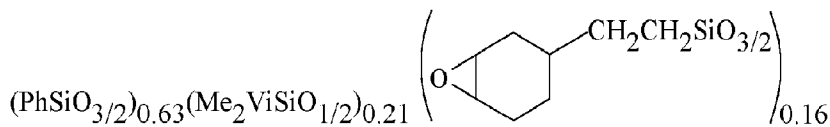
15



20



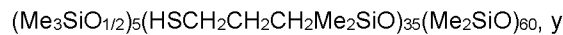
25



30



35



40

donde Me es metilo, Ph es fenilo, Vi es vinilo y los subíndices numéricos fuera del paréntesis indican fracciones molares o unidades siloxilo totales. Además, en las fórmulas anteriores, la secuencia de unidades en el organosiloxano particular no está especificada. En algunas realizaciones, los organosiloxanos que tienen grupos sensibles a la radiación unidos a silicona no contienen grupos acrilato o epoxi.

45

Los métodos para preparar organosiloxanos que tienen grupos sensibles a la radiación unidos a silicio se entienden en la técnica. Por ejemplo, los organosiloxanos que contienen grupos acrililoiloxialquilo o acrililoiloxialquilo sustituidos unidos a silicio se pueden preparar cohidrolizando un acrililoiloxialquilo o acrililoiloxialquilalcoxilano sustituido y un alcoxilano en presencia de un catalizador ácido o básico, como se ejemplifica en las patentes estadounidenses n.º 5.738.976 y 5.959.038. Alternativamente, dichos organosiloxanos se pueden producir cohidrolizando un acrililoiloxialquilclorosilano acrililoiloxialquilo sustituido y al menos un clorosilano, como se enseña en la patente estadounidense n.º 4.568.566.

50

Cualquiera de las composiciones puede, opcional e independientemente, comprender además ingredientes o componentes adicionales ("adicionales"), especialmente si el ingrediente o componente no impide el curado del organosiloxano de la composición. Ejemplos de ingredientes adicionales incluyen, pero sin limitación, promotores de adhesión; tintes; pigmentos; antioxidantes; vehículos de transporte; estabilizadores térmicos; retardantes de llama; agentes tixotrópicos; aditivos de control de flujo; inhibidores; cargas, incluidas las cargas de extensión y refuerzo; y agentes reticulantes. En diversas realizaciones, la composición comprende además polvo cerámico. La cantidad de polvo cerámico puede variar y depender del proceso de impresión 3D que se utilice.

55

60

Uno o más de los aditivos puede estar presente como cualquier % en peso adecuado de la composición, tal como de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso, de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso, o aproximadamente el 0,1 % en peso o menos, aproximadamente el 1 % en peso, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o aproximadamente 15 % en peso o más de la composición.

65

- Como se ha introducido anteriormente, la composición puede comprender además el fotoiniciador, que puede ser un fotoiniciador catiónico de radicales libres o un compuesto metálico quelado dependiendo de los grupos sensibles a la radiación del organosiloxano. Por ejemplo, cuando el organosiloxano incluye éter alquénico unido a silicio o grupos orgánicos sustituidos con epoxi, la composición puede comprender además al menos un fotoiniciador catiónico. El
- 5 fotoiniciador catiónico puede ser cualquier fotoiniciador catiónico capaz de iniciar el curado (reticulación) del organosiloxano tras la exposición a la irradiación. Los ejemplos de fotoiniciadores catiónicos incluyen, pero no se limitan a, sales de onio, sales de diariliodonio de ácidos sulfónicos, sales de triarilsulfonio de ácidos sulfónicos, sales de diariliodonio de ácidos borónicos y sales de triarilsulfonio de ácidos borónicos.
- 10 El fotoiniciador puede estar presente como cualquier % en peso adecuado de la composición de silicona particular, tal como de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso, de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso, o aproximadamente el 0,1 % en peso o menos, aproximadamente el 1 % en peso, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o aproximadamente 15 % en peso o más de la composición de silicona.
- 15 Las sales de onio adecuadas incluyen sales que tienen una fórmula seleccionada entre $R^*z_1MX_z^-$, $R^*z_3S^+MX_z^-$, $R^*z_3Se^+MX_z^-$, $R^*z_4P^+MX_z^-$ y $R^*z_4N^+MX_z^-$, en donde cada R^* es independientemente hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido que tiene de 1 a 30 átomos de carbono; M es un elemento seleccionado de metales de transición, metales de tierras raras, metales lantánidos, metaloides, fósforo y azufre; X es un halo (por ejemplo, cloro, bromo, yodo) y z tiene un valor tal que el número de oxidación del producto (z veces la carga en X) + es $M = -1$. Los ejemplos de sustituyentes
- 20 en el grupo hidrocarbilo incluyen, pero no se limitan a, alcoxilo C_1 a C_8 , alquilo C_1 a C_{16} , nitro, cloro, bromo, ciano, carboxilo, mercapto y grupos aromáticos heterocíclicos, tales como piridilo, tiofenilo y piranilo. Los ejemplos de metales representados por M incluyen, pero no se limitan a, metales de transición, tales como Fe, Ti, Zr, Sc, V, Cr y Mn; metales lantánidos, tales como Pr y Nd; otros metales, tales como Cs, Sb, Sn, Bi, Al, Ga e In; metaloides, tales como B y As; y P. La fórmula MX_z^- representa un anión no básico, no nucleófilo. Los ejemplos de aniones que tienen la fórmula Mx_z^-
- 25 incluyen, pero no se limitan a, BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $SbCl_6^-$, y $SnCl_6^-$.
- Los ejemplos de sales de onio incluyen, pero no se limitan a, sales de bis-diariliodonio, tales como hexafluoroarseniato de bis(dodecilfenil)yodonio, hexafluoroantimoniato de bis(dodecilfenil)yodonio y hexafluoroantimoniato de dialquilfeniliodonio.
- 30 Los ejemplos de sales de diariliodonio de ácidos sulfónicos incluyen, pero no se limitan a, sales de diariliodonio de ácidos perfluoroalquilsulfónicos, tales como sales de diariliodonio de ácido perfluorobutanosulfónico, sales de diariliodonio de ácido perfluoroetanosulfónico, sales de diariliodonio de ácido perfluorooctanosulfónico y sales de diariliodonio de ácido trifluorometanosulfónico; y sales de diariliodonio de ácidos arilsulfónicos, como sales de diariliodonio de ácido para-toluenosulfónico, sales de diariliodonio de ácido dodecilbencenosulfónico, sales de
- 35 diariliodonio de ácido bencenosulfónico y sales de diariliodonio de ácido 3-nitrobencenosulfónico.
- Los ejemplos de sales de triarilsulfonio de ácidos sulfónicos incluyen, pero no se limitan a, sales de triarilsulfonio de ácidos perfluoroalquilsulfónicos, tales como sales de triarilsulfonio de ácido perfluorobutanosulfónico, sales de triarilsulfonio de ácido perfluoroetanosulfónico, sales de triarilsulfonio de ácido perfluorooctanosulfónico y sales de
- 40 triarilsulfonio de ácido trifluorometanosulfónico; y sales de triarilsulfonio de ácidos arilsulfónicos, tales como sales de triarilsulfonio de ácido para-toluenosulfónico, sales de triarilsulfonio de ácido dodecilbencenosulfónico, sales de triarilsulfonio de ácido bencenosulfónico y sales de triarilsulfonio de ácido 3-nitrobencenosulfónico.
- Los ejemplos de sales de diariliodonio de ácidos borónicos incluyen, pero no se limitan a, sales de diariliodonio de ácidos perhaloarilborónicos. Los ejemplos de sales de triarilsulfonio de ácidos borónicos incluyen, pero no se limitan a, sales de triarilsulfonio de ácido perhaloarilborónico. Las sales de diariliodonio de ácidos borónicos y las sales de triarilsulfonio de ácidos borónicos se entienden en la técnica, como se ejemplifica en la patente europea patente n.º EP 0562922.
- 45 El fotoiniciador catiónico puede ser un único fotoiniciador catiónico o una mezcla que comprenda dos o más fotoiniciadores catiónicos diferentes, cada uno como se ha descrito anteriormente. La concentración del fotoiniciador catiónico es normalmente del 0,01 al 20 % (p/p), alternativamente del 0,1 al 20 % (p/p), alternativamente del 0,1 al 5 % (p/p), basado en el peso del organosiloxano de la composición.
- 50 Cuando el organosiloxano contiene acrioloxialquilo, acrioloxialquilo sustituido, grupos alquénico, grupos alquínico o grupos orgánicos sustituidos por tiol, la composición puede comprender además al menos un fotoiniciador de radicales libres. El fotoiniciador de radicales libres puede ser cualquier fotoiniciador de radicales libres capaz de iniciar el curado (reticulación) del organosiloxano tras la exposición a la irradiación.
- 55 Los ejemplos de fotoiniciadores de radicales libres incluyen, pero no se limitan a, benzofenona; 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona; benzofenonas halogenadas; acetofenona; α -hidroxiacetofenona; cloracetofenonas, tales como dicloroacetofenonas y tricloroacetofenonas; dialcoxiacetofenonas, tales como 2,2-dietoxiacetofenona; α -hidroxialquilfenonas, tales como 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona y 1-hidroxiciclohexilfenilcetona; α -aminoalquilfenonas, tales como 2-metil-4'-(metiltio)-2-morfolinopropiofenona; benzoína; éteres de benzoína, tales como metil éter de benzoína, etil éter de benzoína e isobutil éter de benzoína; cetales bencílicos, tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona; óxidos de acilfosfina, tales como óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina; derivados de xantona; derivados de tioxantona; derivados de fluorenona; metilfenil glioxilato; acetonaftona; derivados de
- 60 derivados de
- 65 derivados de

Si los grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio en el polisiloxano i) son grupos vinilo, s debe ser al menos 1 para cumplir la condición de al menos 4 átomos que separan los restos etilénicamente insaturados, por ejemplo, -Si-O-Si-O-Si- (separación de 5 átomos). Si s fuera 0, la condición no se cumpliría, por ejemplo, -Si-O-Si- (separación de 3 átomos). Alternativamente, si los grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio en el polisiloxano i) son grupos alilo, la condición de al menos 4 átomos que separan las fracciones etilénicamente insaturadas aún puede cumplirse incluso cuando s es 0, por ejemplo, -C-Si-O-Si-C- (separación de 5 átomos). En determinadas realizaciones, los al menos 4 átomos que separan las fracciones etilénicamente insaturadas se seleccionan entre átomos de silicio y átomos de oxígeno.

Si los grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio en el polisilano ii) son grupos vinilo, s debe ser al menos 2 para cumplir la condición de al menos 4 átomos que separan los restos etilénicamente insaturados, por ejemplo, -Si-Si-Si-Si- (separación de 4 átomos). Si s fuera 0 o 1, la condición no se cumpliría, por ejemplo, -Si-Si- (separación de 2 átomos) o -Si-Si-Si (separación de 3 átomos). Alternativamente, si los grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio en el polisilano ii) son grupos alilo, la condición de al menos 4 átomos que separan las fracciones etilénicamente insaturadas aún puede cumplirse incluso cuando s es 0, por ejemplo, -C-Si-Si-C- (separación de 4 átomos). Si bien las estructuras lineales se muestran arriba con i) y ii), debe apreciarse que la ramificación, por ejemplo, mediante unidades T y/o Q, también puede impartir una separación de átomos de las fracciones etilénicamente insaturadas.

Como se aprecia generalmente en la técnica, el curado por radiación de una composición polimérica convencional depende de la profundidad de penetración de la radiación. Cuando las cargas opacas a la radiación están presentes en la composición convencional, la profundidad de penetración está severamente limitada por las cargas, y el curado profundo se ve obstaculizado. Sorprendentemente, se descubrió que las composiciones de silicona rellenas curables por hidrosililación que cumplen las condiciones de curado rápido mencionadas anteriormente, así como las mencionadas más adelante en A1), permiten un curado instantáneo a una profundidad de al menos 20 mm al exponer la superficie a la radiación, como la UV.

El término “opaco”, tal como se usa en la presente memoria, generalmente significa que menos de aproximadamente el 60 % de la luz visible se transmite a través de la composición, o que menos de aproximadamente el 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 4, 3, 2, % o aproximadamente el 1 % o menos de la luz visible se transmite a través de la composición.

En determinadas realizaciones, el componente A) es un polisiloxano de fórmula media A1):



en donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es un grupo hidrocarbilo sustituido o no sustituido seleccionado independientemente, $0 \leq a \leq 0,80$, $0 \leq b \leq 1,00$, $0 \leq c \leq 0,85$ y $0 \leq d \leq 0,85$, siempre que a , b , c y d no sean simultáneamente 0 y $a + b + c + d = 1$. Los subíndices numéricos fuera del paréntesis indican fracciones molares. Además, en la fórmula anterior, la secuencia de unidades en el polisiloxano particular no está especificada.

Por “sustituido”, se entiende que uno o más átomos de hidrógeno del hidrocarburo pueden reemplazarse por átomos distintos del hidrógeno (por ejemplo, un átomo de halógeno), o un átomo de carbono dentro de la cadena puede reemplazarse por un átomo distinto del carbono, es decir, puede incluir uno o más heteroátomos dentro de la cadena, tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, etc. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo adecuados incluyen alquilo, arilo, alquenilo, alcarilo, y grupos aralquilo. Los grupos adecuados son los descritos y ejemplificados anteriormente para R en la primera realización de la composición.

En diversas realizaciones, R^1 es un grupo alquenilo, tal como un grupo vinilo o un grupo alilo, alternativamente un grupo vinilo. En diversas realizaciones, R^2 es un grupo alquilo, tal como un grupo metilo. En diversas realizaciones, R^4 es un grupo arilo, tal como un grupo fenilo.

En determinadas realizaciones, el compuesto de organosilicio tiene al menos un grupo fenilo unido a silicio por molécula. Además, un átomo de silicio que porta un grupo etilénicamente insaturado y un átomo de silicio que lleva un grupo fenilo están separados sólo por un átomo de oxígeno. Sorprendentemente, se descubrió que la velocidad de curado puede mejorarse si el componente A) incluye un átomo de silicio con un grupo fenilo separado de otro átomo de silicio con un grupo vinilo solo por un átomo de oxígeno. Normalmente, el grupo fenilo es parte de una unidad T. En determinadas realizaciones, el componente A) comprende $PhSi(OSiMe_2Vi)_3$.

En determinadas realizaciones, $0,10 \leq a \leq 0,80$, alternativamente $0,20 \leq a \leq 0,70$, alternativamente $0,25 \leq a \leq 0,50$, alternativamente $0,35 \leq a \leq 0,70$. En realizaciones específicas, $a = 0,75$ o $0,67$. En determinadas realizaciones, $0 \leq b \leq 1,00$, alternativamente $0 \leq b \leq 0,80$, alternativamente $0,25 \leq b \leq 0,75$, alternativamente $0,30 \leq b \leq 0,60$. En realizaciones específicas, $b = 0$ o $0,33$. En determinadas realizaciones, $0 < c \leq 0,75$, alternativamente $0 < c \leq 0,50$, alternativamente $0,25 < c \leq 0,75$, alternativamente $0,25 < c \leq 0,50$. En realizaciones específicas, $c = 0,25$ o 0 . En determinadas realizaciones, $0 \leq d \leq 0,50$, alternativamente $0 \leq d \leq 0,40$, alternativamente $0 \leq d \leq 0,30$, alternativamente $0 \leq d \leq 0,20$. En una realización específica, $d = 0$.

El componente A) puede ser un único compuesto de organosilicio o una mezcla que comprenda dos o más compuestos de organosilicio diferentes, cada uno de ellos como se ha descrito anteriormente. En la técnica se entienden los métodos para preparar compuestos de organosilicio que contienen átomos etilénicamente insaturados unidos a silicio. Por ejemplo, los polisiloxanos de fórmula A1) se pueden preparar mediante polimerización por apertura de anillo de un polisiloxano cíclico, por ejemplo, D4, D6, etc. En la técnica se entienden otros métodos adecuados.

El componente A) puede ser de diversas viscosidades. En determinadas realizaciones, el componente A) tiene una viscosidad inferior a 1.000.000 centistokes a 25 °C, alternativamente una viscosidad de 1 a 100.000 centistokes a 25 °C, alternativamente de 1 a 10.000 centistokes a 25 °C, alternativamente de 1 a 100 centistokes a 25 °C.

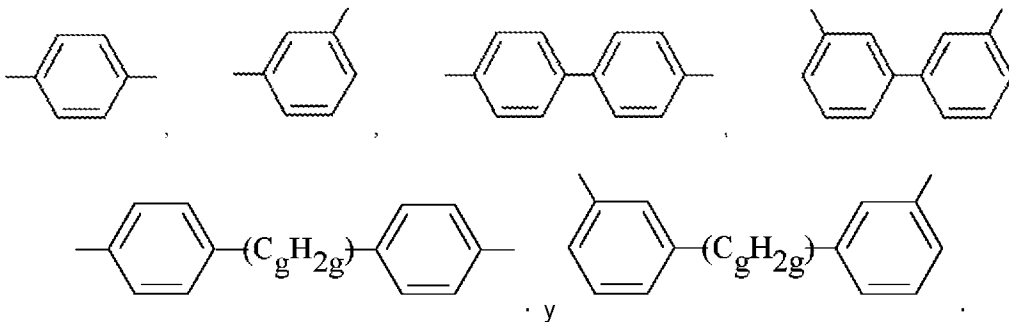
Componente B)

El compuesto de organosilicio tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos a silicio por molécula, alternativamente al menos tres átomos de hidrógeno unidos a silicio por molécula. En general, se entiende que la reticulación se produce cuando la suma del número promedio de grupos etilénicamente insaturados por molécula en el componente A) y el número promedio de átomos de hidrógeno unidos a silicio por molécula en el componente B) es mayor de cuatro. En diversas realizaciones, el componente B) se selecciona del grupo de organohidrogenosiloxanos, organohidrogenosilanos o combinaciones de los mismos.

El organohidrogenosilano puede ser un monosilano, disilano, trisilano o polisilano. Del mismo modo, el organohidrogenosiloxano puede ser un disiloxano, un trisiloxano o un polisiloxano. La estructura del compuesto de organosilicio puede ser lineal, ramificada, cíclica o resinosa. Los ciclosilanos y ciclosiloxanos tienen típicamente de 3 a 12 átomos de silicio, como alternativa de 3 a 10 átomos de silicio, como alternativa de 3 a 4 átomos de silicio. En los polisilanos y polisiloxanos acíclicos, los átomos de hidrógeno unidos al silicio pueden estar situados en posiciones terminales, colgantes o tanto terminales como colgantes.

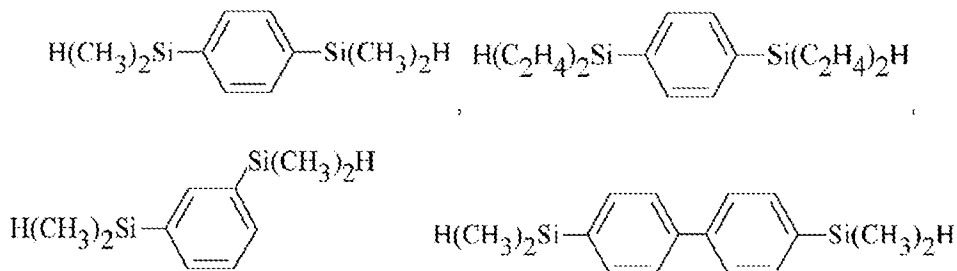
Los ejemplos de organohidrogenosilanos incluyen, pero no se limitan a, difenilsilano, 2-cloroetilsilano, bis[(p-dimetilsililil)fenil]éter, 1,4-dimetildisiletano, 1,3,5-tris(dimetilsililil)benceno, 1,3,5-trimetil-1,3,5-trisilano, poli(metilsilileno)fenileno y poli(metilsilileno)metileno.

El organohidrogenosilano también puede tener la fórmula $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$, en donde R^1 es un hidrocarbilo de C_1 a C_{10} o un hidrocarbilo sustituido por halógeno de C_1 a C_{10} , ambos libres de insaturación alifática, y R^3 es un grupo hidrocarbilenno libre de insaturación alifática con una fórmula seleccionada entre:

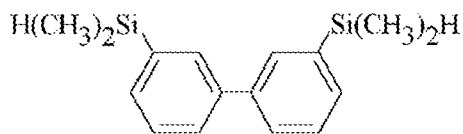


en donde n es de 1 a 6. Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituidos con halógeno representados por R^1 son los descritos y ejemplificados anteriormente para R en la primera realización de la composición.

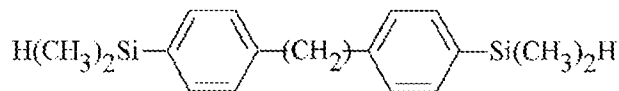
Los ejemplos de organohidrogenosilanos que tienen la fórmula $HR^1_2Si-R^3-SiR^1_2H$, en donde R^1 y R^3 son como se han descrito y ejemplificado anteriormente incluyen, pero no se limitan a, silanos que tienen las siguientes fórmulas:



5

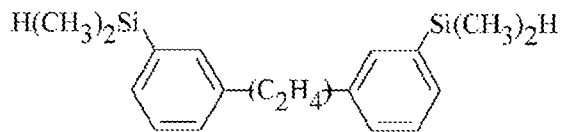


10



y

15



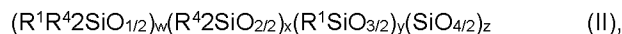
20

25

Los ejemplos de organohidrogensiloxanos incluyen, pero no se limitan a, 1,1,3,3-tetrametildisiloxano, 1,1,3,3-tetrafenyldisiloxano, feniltris(dimetilsiloxi)silano, 1,3,5-trimetilciclotrisiloxano, un poli(metilhidrogenosiloxano) terminado en trimetilsiloxano, un poli(dimetilsiloxano) terminado en trimetilsiloxano/metilhidrogensiloxano, un poli(metilhidrogenosiloxano) terminado en dimetilhidrogensiloxano y un siloxano que consiste esencialmente en unidades de $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$, unidades de $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ y unidades de $\text{SiO}_{4/2}$.

30

El organohidrogensiloxano también puede ser una resina de organohidrógeno-polisiloxano que tiene la fórmula (II):



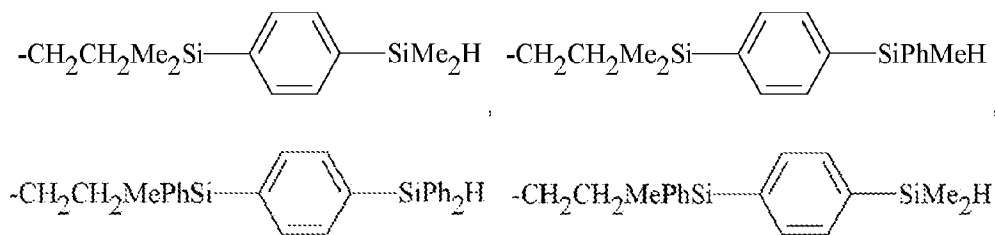
35

en donde R^1 es hidrocarbilo C_1 a C_{10} o hidrocarbilo sustituido con halógeno C_1 a C_{10} , ambos exentos de insaturación alifática, R^4 es R^1 o un grupo organosililalquilo que tiene al menos un átomo de hidrógeno unido a silicio, w es de 0 a 0,8, x es de 0 a 0,6, y es de 0 a 0,99, z es de 0 a 0,35, $w+x+y+z=1$, $y+z/(w+x+y+z)$ es de 0,2 a 0,99, y $w/x/(w+x+y+z)$ es de 0,01 a 0,8, siempre que al menos el 50 % en moles de los grupos R^4 sean organosililalquilo.

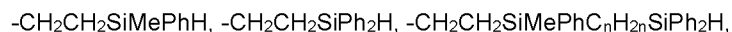
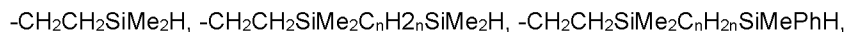
40

Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituidos con halógeno representados por R^1 son los descritos y ejemplificados anteriormente para R en la primera realización de la composición. Los ejemplos de grupos organosililalquilo representados por R^4 incluyen, pero no se limitan a, grupos que tienen las siguientes fórmulas:

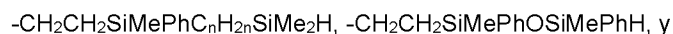
45



50



55



60

donde el subíndice n tiene un valor de 2 a 10.

65

En la fórmula (II) de la resina de organohidrógeno-polisiloxano, los subíndices w , x , y y z son fracciones molares. El subíndice w suele tener un valor de 0 a 0,8, alternatively de 0,02 a 0,75, alternatively de 0,05 a 0,3; el subíndice x suele tener un valor de 0 a 0,6, como alternativa de 0 a 0,45, como alternativa de 0 a 0,25; el subíndice y suele tener un valor de 0 a 0,99, como alternativa de 0,25 a 0,8, como alternativa de 0,5 a 0,8; el subíndice z suele tener un valor de 0 a 0,35, como alternativa de 0 a 0,25, como alternativa de 0 a 0,15. Además, la razón $y+z/(w+x+y+z)$

ES 2 985 804 T3

es normalmente de 0,2 a 0,99, alternativamente de 0,5 a 0,95, de forma alternativa de 0,65 a 0,9. Además, la razón $w+x/(w+x+y+z)$ es normalmente de 0,01 a 0,80, alternativamente de 0,05 a 0,5, alternativamente de 0,1 a 0,35.

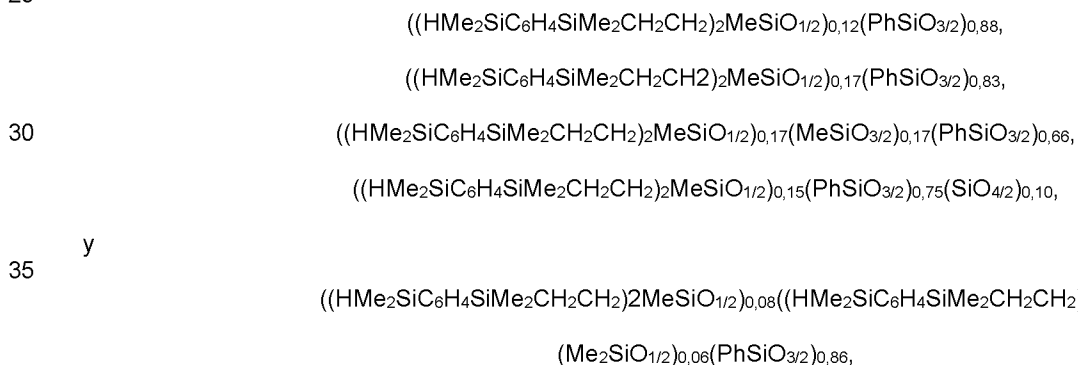
5 Normalmente, al menos el 20 % en moles, alternativamente al menos el 35 % en moles, alternativamente al menos el 50 % en moles de los grupos R^4 en la resina de organohidrógeno-polisiloxano son grupos organosililalquilo que tienen al menos un átomo de hidrógeno unido a silicio.

10 La resina de organohidrogenopolisiloxano normalmente tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 50.000, alternativamente de 500 a 10.000, alternativamente de 1.000 a 3.000, donde el peso molecular se determina mediante cromatografía de permeación en gel empleando un detector de dispersión de luz láser de ángulo bajo, o un detector de índice de refracción y estándares de resina de silicona (MQ).

15 La resina de polisiloxano organohidrogenado contiene normalmente menos del 10 % (p/p), alternativamente menos del 5 % (p/p), alternativamente menos del 2 % (p/p), de grupos hidroxilo unidos a silicio, según se determina mediante RMN de ^{29}Si .

20 La resina de organohidrógeno-polisiloxano contiene unidades $R^1\text{SiO}_{3/2}$ (es decir, unidades T) y/o unidades $\text{SiO}_{4/2}$ (es decir, unidades Q) en combinación con unidades $R^1R^4_2\text{SiO}_{1/2}$ (es decir, unidades M) y/o unidades $R^4_2\text{SiO}_{2/2}$ (es decir, unidades D), donde R^1 y R^4 son los descritos y ejemplificados anteriormente. Por ejemplo, la resina organohidrogenopolisiloxano puede ser una resina DT, una resina MT, una resina MDT, una resina DTQ, y una resina MTQ, y una resina MDTQ, una resina DQ, una resina MQ, una resina DTQ, una resina MTQ, o una resina MDQ.

25 Los ejemplos de resinas organohidrogenopolisiloxánicas incluyen, pero no se limitan a, las resinas con las siguientes fórmulas:



40 donde C_6H_4 indica un grupo parafenileno y los subíndices numéricos fuera del paréntesis indican fracciones molares. Además, en las fórmulas anteriores, la secuencia de unidades no está especificada.

45 El componente B) puede ser un único compuesto de organosilicio o una mezcla que comprenda dos o más compuestos de organosilicio diferentes, cada uno de ellos como se ha descrito anteriormente. Por ejemplo, el componente B) puede ser un único organohidrogensilano, una mezcla de dos organohidrogensilanos diferentes, un único organohidrogensiloxano, una mezcla de dos organohidrogensiloxanos diferentes o una mezcla de un organohidrogensilano y un organohidrogensiloxano. En particular, el componente B) puede ser una mezcla que comprende al menos el 0,5 % (p/p), alternativamente al menos el 25 % (p/p), alternativamente al menos el 50 % (p/p), basado en el peso total del componente B), de la resina de organohidrogenopolisiloxano que tiene la fórmula (II), y un organohidrogensilano y/u organohidrogensiloxano, este último diferente de la resina de organohidrogenopolisiloxano.

50

55 La concentración del componente B) es suficiente para curar (reticular) el componente A). La cantidad exacta de componente B) depende del grado de curado deseado, que generalmente aumenta a medida que aumenta la relación entre el número de moles de átomos de hidrógeno enlazados con silicio en el componente B) y el número de moles de grupos etilénicamente insaturados en el componente A). La concentración del componente B) es normalmente suficiente para proporcionar de 0,4 a 2 moles de átomos de hidrógeno unidos a silicio, alternativamente de 0,8 a 1,5 moles de átomos de hidrógeno unidos a silicio, alternativamente de 0,9 a 1,1 moles de átomos de hidrógeno unidos a silicio, por mol de grupos etilénicamente insaturados en el componente A).

60 Los métodos para preparar compuestos de organosilicio que contienen átomos de hidrógeno unidos a silicio se entienden en la técnica. Por ejemplo, los organohidrogensilanos se pueden preparar por reacción de reactivos de Grignard con haluros de alquilo o arilo. En particular, los organohidrogensilanos que tienen la fórmula $\text{HR}^1_2\text{Si}-\text{R}^3-\text{SiR}^1_2\text{H}$ pueden prepararse tratando un dihaluro de arilo que tiene la fórmula R^3X_2 con magnesio en éter para producir el correspondiente reactivo de Grignard y luego tratar el reactivo de Grignard con un clorosilano que tiene la fórmula HR^1_2SiCl , donde R^1 y R^3 son tal como se describieron y ejemplificaron anteriormente. Los métodos para preparar

65

organohidrogensiloxanos, tales como la hidrólisis y la condensación de organohalosilanos, también se entienden en la técnica.

Componente C)

En determinadas realizaciones, el componente C) es un catalizador de hidrosililación fotoactivado (por ejemplo, para la reacción de hidrosililación). El catalizador de hidrosililación fotoactivado puede ser cualquier catalizador de hidrosililación capaz de catalizar la hidrosililación del componente A) con el componente B) tras la exposición a la irradiación. El catalizador de hidrosililación fotoactivado puede ser cualquiera de los catalizadores de hidrosililación bien conocidos que comprenden un metal del grupo del platino o un compuesto que contiene un metal del grupo del platino. Los metales del grupo del platino incluyen platino, rodio, rutenio, paladio, osmio e iridio. Normalmente, el metal del grupo del platino es el platino, debido a su alta actividad en las reacciones de hidrosililación. La idoneidad de un catalizador de hidrosililación fotoactivado particular para su uso en la composición se puede determinar fácilmente mediante experimentación rutinaria usando los métodos de la sección de ejemplos que figura a continuación.

Los ejemplos de catalizadores de hidrosililación fotoactivados incluyen, pero no se limitan a, complejos de β -dicetonato de platino(II), tales como bis(2,4-pentanodioato) de platino(II), bis(2,4-hexanodioato) de platino(II), bis(2,4-heptanodioato) de platino(II), bis(1-fenil-1,3-butanodioato) de platino(II), bis(1,3-difenil-1,3-propanodioato) de platino(II), bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodioato) de platino(II); complejos de (η -ciclopentadienil)trialquilplatino, tales como (Cp)trimetilplatino, (Me-Cp)trimetilplatino, (Cp)etilidimetilplatino, (Cp)trietilplatino, (cloro-Cp)trimetilplatino y (trimetilsilil-Cp)trimetilplatino, donde Cp representa ciclopentadienilo; complejos de óxido de triazeno-metal de transición, tal como Pt[C₆H₅NNNOCH₃]₄, Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄, Pt[p-H₃COC₆H₄NNNOC₆H₁₁]₄, Pt[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOCH₃]₄, 1,5-ciclooctadieno.Pt[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁]₂, 1,5-ciclooctadieno.Pt[p-CH₃O-C₆H₄NNNOCH₃]₂, [(C₆H₅)₃P]₃Rh[p-CN-C₆H₄NNNOC₆H₁₁], y Pd[p-CH₃(CH₂)_x-C₆H₄NNNOCH₃]₂, donde x es 1, 3, 5, 11 o 17; complejos de (η -diolefina)(σ -aril)platino, tales como (η 4-1,5-ciclooctadienil)difenilplatino, η 4-1,3,5,7-ciclooctatetraenil)difenilplatino, (η 4-2,5-norboranodienil)difenilplatino, (η 4-1,5-ciclooctadienil)bis-(4-dimetilaminofenil)platino, (η 4-1,5-ciclooctadienil)bis-(4-acetilfenil)platino, y (η 4-1,5-ciclooctadienil)bis-(4-trifluorometilfenil)platino. En determinadas realizaciones, el catalizador de hidrosililación fotoactivado es un complejo de Pt(II) β -diketonato y en otras realizaciones el catalizador de hidrosililación fotoactivado es bis(2,4-pentanodioato) de platino(II).

El componente C) puede ser un único catalizador de hidrosililación fotoactivado o una mezcla que comprenda dos o más catalizadores de hidrosililación fotoactivados diferentes.

La concentración del componente C) es suficiente para catalizar la reacción de adición del componente A) con B) tras la exposición a la radiación como se describe en el método anterior. La concentración del componente C) es suficiente para proporcionar normalmente de 0,1 a 1000 ppm de metal del grupo del platino, alternativamente de 0,5 a 200 ppm de metal del grupo del platino, alternativamente de 0,5 a 100 ppm de metal del grupo del platino, alternativamente de 1 a 25 ppm de metal del grupo del platino, alternativamente de 1 a 20 ppm de metal del grupo del platino, en base al peso combinado de los componentes A) y B).

Los métodos para preparar catalizadores de hidrosililación fotoactivados se entienden en la técnica. Por ejemplo, los métodos para preparar β -dicetonatos de platino (II) son descritos por Guo y col. (Chemistry of Materials, 1998, 10, 531-536). Los métodos para preparar complejos de (η -ciclopentadienil)-trialquilplatino se describen en la patente estadounidense n.º 4.510.094. Los métodos para preparar complejos de metales de transición de óxido de triazeno se describen en la patente estadounidense n.º 5.496.961. Los métodos de preparación de complejos de (η -diolefina)(σ -aril)platino se enseñan en la patente estadounidense n.º 4.530.879.

En otras realizaciones, el componente C) es un iniciador de radicales libres fotoactivado (por ejemplo, para la reacción de tiol-eno). Los iniciadores adecuados y las cantidades de los mismos son los descritos anteriormente.

Componente D)

La composición puede comprender además opcionalmente D) la carga. La carga puede ser, por ejemplo, una carga orgánica, una carga inorgánica, un polvo cerámico o combinaciones de los mismos. La carga orgánica puede ser un polímero, tal como, pero sin limitarse a, poliestireno, polietileno, polipropileno, polisulfona, poliamida, poliimida, polieteretercetona, etc. La carga orgánica también puede ser una molécula más pequeña de naturaleza amorfa o cristalina, y puede tener varias formas y tamaños. La carga inorgánica o el polvo cerámico pueden ser cualquier compuesto inorgánico que sea compatible con la química de curado. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de circonio, titanato de bario, titanato de estroncio, etc. También es adecuada una mezcla de más de una carga inorgánica u orgánica con cargas inorgánicas.

En las realizaciones que incluyen la carga, la carga puede estar presente en cualquier % en peso adecuado de la composición, tal como de aproximadamente el 0,01 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso, de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso, de aproximadamente el 5 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso, de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso, de aproximadamente el 15 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso, de aproximadamente el 25 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso, de aproximadamente el 30 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso, de

aproximadamente el 40 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso, de aproximadamente el 50 % en peso a aproximadamente el 75 % en peso, de aproximadamente el 55 % en peso a aproximadamente el 75 % en peso, de aproximadamente el 60 % en peso a aproximadamente el 70 % en peso, alternativamente de aproximadamente el 0,1 % en peso, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, o aproximadamente 70 % en peso o más. Debe apreciarse que, en determinadas realizaciones, la carga se puede utilizar en una cantidad igual o superior a 100 partes en peso de los componentes A), B) y C) combinados. Por ejemplo, la carga puede estar presente en una cantidad superior a aproximadamente 100, superior a aproximadamente 200, superior a aproximadamente 300 o superior a aproximadamente 400 partes en peso basándose en 100 partes en peso de los componentes A), B) y C) combinados. Sorprendentemente, se descubrió que era posible una alta carga de carga con la composición de la invención en relación con las composiciones convencionales.

La carga puede tener cualquier tamaño de partícula adecuado, por ejemplo, la dimensión más larga de la partícula, tal como la dimensión más larga promedio. Por ejemplo, la carga puede tener un tamaño de partícula primaria de aproximadamente 5 a aproximadamente 100, de aproximadamente 10 a aproximadamente 90, de aproximadamente 20 a aproximadamente 80, de aproximadamente 30 a aproximadamente 70, de aproximadamente 40 a aproximadamente 60, o aproximadamente 50 micras, alternativamente 5 micrómetros o menos, alternativamente 100 micrómetros o más. Tal como se usa en la presente memoria, el tamaño de partícula "primario" se refiere a las partículas reales en su estado no conglomerado, que opcionalmente pueden conglomerarse para formar partículas "secundarias" más grandes.

Cualquiera de las composiciones puede, opcional e independientemente, comprender además ingredientes o componentes adicionales ("adicionales"), especialmente si el ingrediente o componente no impide el curado del organosiloxano de la composición. Ejemplos de ingredientes adicionales incluyen, pero sin limitación, promotores de adhesión; tintes; pigmentos; antioxidantes; vehículos de transporte; estabilizadores térmicos; retardantes de llama; agentes tixotrópicos; aditivos de control de flujo; inhibidores; Cargas (diferentes del componente D), incluidos las cargas de extensión y refuerzo; y agentes reticulantes. En diversas realizaciones, la composición comprende además polvo cerámico. La cantidad de polvo cerámico puede variar y depender del proceso de impresión 3D que se utilice.

Uno o más de los aditivos puede estar presente como cualquier % en peso adecuado de la composición, tal como de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 15 % en peso, de aproximadamente el 0,5 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso, o aproximadamente el 0,1 % en peso o menos, aproximadamente el 1 % en peso, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o aproximadamente 15 % en peso o más de la composición.

En determinadas realizaciones, la composición está libre de funcionalidad de acrilato o epoxi. En estas realizaciones, cada uno de los componentes A) y B) carece de un grupo funcional acrilato o un grupo funcional epoxídico como grupo sensible a la radiación. Además, generalmente no hay otros componentes que tengan dichos grupos funcionales presentes en la composición. Estas realizaciones son típicas con al menos la segunda realización de la composición, donde los grupos sensibles a la radiación son generalmente grupos etilénicamente insaturados, más generalmente grupos alqueno.

La composición que incluye al menos los componentes A), B) y C) puede tener diversas viscosidades. En determinadas realizaciones, la composición tiene una viscosidad inferior a 500, menos de 250, o menos de 100, centistokes a 25 °C, alternativamente una viscosidad de 1 a 1.000.000 centistokes a 25 °C, alternativamente de 1 a 100.000 centistokes a 25 °C, alternativamente de 1 a 10.000 centistokes a 25 °C. La viscosidad de la composición puede modificarse alterando las cantidades y/o el peso molecular de uno o más componentes. Específicamente, la viscosidad se puede ajustar para que coincida con los componentes de la impresora 3D, particularmente con cualquier boquilla o mecanismo de dispensación, para controlar el calor o la velocidad u otros parámetros asociados con la impresión 3D. Como se entiende fácilmente en el arte, la viscosidad cinemática se puede medir según ASTM D-445 (2011), titulado "Método de prueba estándar para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (y cálculo de la viscosidad dinámica)".

Composición de múltiples partes

La composición puede ser una composición de una sola parte que comprende los componentes A), B) y C) en una sola parte o, alternativamente, una composición de varias partes que comprende estos componentes en dos o más partes, siempre que los componentes A), B) y C) no estén presentes en la misma parte. Por ejemplo, una composición de múltiples partes puede comprender una primera parte que contiene una parte del componente A) y todo el componente C), y una segunda parte que contiene la parte restante del componente A) y todo el componente B). En determinadas realizaciones, el componente A) está en una primera parte, el componente B) está en una segunda parte separada de la primera parte, y el componente C) está en la primera parte, en la segunda parte y/o en una tercera parte separada de las partes primera y segunda. Si se utiliza, el componente D) puede estar presente en una parte (o partes) respectiva junto con al menos uno de los componentes A), B) o C), y/o puede estar en una parte (o partes) separada. Además, debe apreciarse que la carga puede estar ya presente en determinadas impresoras y no es necesario que forme parte de la composición en sí misma. Por ejemplo, la carga puede estar en la base de una impresora con base en polvo.

La composición de una sola parte se prepara normalmente combinando los componentes principales y cualquier ingrediente opcional en las proporciones indicadas a temperatura ambiente, con o sin la ayuda de un disolvente. En diversas realizaciones, la composición está libre de disolvente. Aunque el orden de adición de los diversos componentes no es crítico si la composición se va a usar inmediatamente, el catalizador de hidrosililación se añade normalmente en último lugar a una temperatura inferior a aproximadamente 30 °C para evitar el curado prematuro de la composición. Además, la composición de múltiples partes se puede preparar combinando los componentes de cada parte.

El mezclado se puede realizar mediante cualquiera de las técnicas entendidas en la técnica, tales como moler, mezclar y agitar, ya sea en un proceso continuo o discontinuo. El dispositivo particular está determinado por la viscosidad de los componentes y la viscosidad de la composición final.

En determinadas realizaciones, cuando las composiciones de silicona fotocurables son composiciones de silicona fotocurables de múltiples partes, las partes separadas de la composición de silicona fotocurable de múltiples partes se pueden mezclar en una boquilla de impresión de dispensación, por ejemplo, una boquilla de impresión de doble dispensación, antes y/o durante la impresión. Alternativamente, las partes separadas pueden combinarse inmediatamente antes de la impresión. Alternativamente, las partes separadas pueden combinarse después de salir de la boquilla de impresión dispensadora, por ejemplo cruzando las corrientes de impresión o mezclando las partes separadas a medida que se forman las capas.

Condiciones de curado

La composición se puede curar exponiendo la composición a la irradiación, por ejemplo, a una radiación que tiene una longitud de onda de 150 a 800 nm, alternativamente de 200 a 400 nm, a una dosis suficiente para curar (reticular) la composición. La fuente de luz es normalmente una lámpara de arco de mercurio de presión media. La dosis de radiación es normalmente de 10 a 20.000 mJ/cm², alternativamente de 100 a 2.000 mJ/cm². Además, la composición puede calentarse externamente durante o después de la exposición a la radiación para mejorar la velocidad y/o el grado de curado.

Artículo 3D

Se puede formar un artículo 3D según el método. Específicamente, el artículo 3D se puede formar imprimiendo la primera y la segunda composición de silicona fotocurable tal como se describió anteriormente con el método. El artículo 3D comprende el producto de reacción de la composición, es decir, el producto de reacción de los componentes A), B) y C). En diversas realizaciones, el producto de reacción se forma en presencia del componente D). En determinadas realizaciones, el artículo 3D comprende polvo cerámico disperso en el producto de reacción de la composición. El artículo 3D puede ser de diversos tamaños y formas. Esta descripción no se limita a un tipo particular de artículo 3D.

Aplicabilidad industrial y ventajas

Sin limitar esta descripción, la composición de esta descripción cumple con los estrictos requisitos para la impresión 3D, especialmente para la impresión de materiales con alto contenido de relleno. Algunos de estos requisitos dependen del tipo de proceso de impresión 3D, pero pueden incluir una baja viscosidad; baja tensión superficial; curado rápido, por ejemplo, dentro de los 10 segundos siguientes a la exposición a la luz UV; estar libre de disolvente; capacidad de curado oscuro que permite curar secciones profundas no sólo con materiales sin relleno, sino también con materiales muy rellenos; muy alto rendimiento de carbonización y buena integridad mecánica de la carbonización; y buena resistencia de las piezas verdes y cocidas.

En diversas realizaciones, la composición de esta descripción permite el procesamiento de cerámica con baja contracción utilizando un proceso de impresión 3D, por ejemplo, la inyección de aglutinante. Una ventaja proporcionada por la composición es el menor cambio dimensional durante la impresión, así como el procesamiento posterior; sin embargo, también son posibles otras ventajas, como: un tiempo de secado/curado más corto; solidificación más rápida y, por tanto, disminución o eliminación de la característica "mancha"; mayor calidad de superficie; y mejores propiedades mecánicas a temperaturas de cocción relativamente bajas.

La composición de esta descripción puede combinarse con polvos cerámicos y curarse mediante exposición a la luz UV, aunque el polvo cerámico sea opaco y, por lo tanto, no sea transparente a la luz UV. Se cree que el calor generado por el curado rápido y exotérmico por hidrosililación de la composición iniciado por UV mantiene el curado en todo el material, incluso en regiones impenetrables a la luz UV. Como resultado, la composición de esta descripción es especialmente adecuada para la fabricación de piezas rellenas o cerámicas mediante impresión 3D. Por lo general, estas piezas deben resistir la temperatura de cocción sin distorsión y es posible que sea necesario grabarlas, por ejemplo, mediante grabado químico. La composición proporciona estas propiedades, a la vez que tiene una pureza excelente.

La composición de esta descripción ofrece flexibilidad de formulación para lograr las propiedades finales deseadas del artículo 3D, el rendimiento de impresión 3D, etc. Esto se puede lograr, por ejemplo, eligiendo: una combinación adecuada de los tipos de grupos etilénicamente insaturados de SiH, SH y Si (por ejemplo, grupos Si-alqueno), la estructura principal molecular y los pesos moleculares de los componentes A) y B), el catalizador adecuado y la

ES 2 985 804 T3

concentración del componente C), la densidad de reticulación y la distribución de la densidad de reticulación y/o la liberación de calor de la reacción de hidrosililación por unidad masa de la composición.

5 Los siguientes ejemplos, que ilustran composiciones y sus productos de reacción, pretenden ilustrar y no limitar la invención.

Las composiciones se preparan usando técnicas de laboratorio convencionales y se fotoactivan con luz UV. Los componentes A a Q, usados para preparar las diversas composiciones, se ilustran en la tabla 1 a continuación.

10 Tabla 1

Componente	Descripción
A	Resina de silicona de fórmula promedio: $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_{35}(\text{ViSiO}_{3/2})_{65}$
B	Tetrametiltetrasiloxano: $(\text{ViMeSiO})_4$
C	Resina de silicona de fórmula promedio: $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_{35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{65}$
D	Polidimetilsiloxano terminado en vinilo (PDMS): $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{4,5}\text{SiMe}_2\text{Vi}$
E	1,5 divinilhexametiltrisiloxano: $\text{ViMe}_2\text{SiOMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi}$
F	Resina de silicona de fórmula promedio: $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_{12,5}(\text{Ph}_2\text{SiO})_{11,5}(\text{PhSiO}_{3/2})_{76}$
G	Polimetilhidrogenosiloxano: $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{HMeSiO})_{65}\text{SiMe}_3$
H	Feniltris(dimetilsiloxi)silano: $\text{PhSi}(\text{OSiMe}_2\text{H})_3$
I	Disolución de 0,202 gramos de $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$ en 11,4 gramos de tolueno
J	PDMS terminado en vinilo; $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{10,8}\text{SiMe}_2\text{Vi}$
K	
L	Fotoiniciador 1
M	
N	Fotoiniciador 2
O	
P	Disolución de 0,0409 gramos de metilpentadienil trimetilplatino en 4,959 gramos de tolueno
Q	Partícula de sílice

45 En la tabla 1 anterior, “Vi” significa un grupo vinilo, “Me” significa un grupo metilo y “Ph” significa un grupo fenilo. Los componentes A a F, J y O comprenden cada uno A) un compuesto organosilícico que tiene un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio, específicamente grupos alqueno, por molécula. Cada uno de los componentes G y H comprende B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos a silicio por molécula. El componente I comprende C) un catalizador de hidrosililación fotoactivado, específicamente acetilacetato de platino (II). Cada uno de los componentes K y M comprende B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos a azufre por molécula. El componente L es DAROCURE® 1173, que comprende 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona. El subíndice n confiere al componente M una viscosidad de ~100 cSt. El componente N es una disolución al 10 % en peso de IRGACURE® 819, que comprende óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina, en tolueno. El componente Q tiene un diámetro promedio de 50 micras.

55 Después de preparar las composiciones mezclando los diversos componentes, el tiempo de curado se determina para cada composición de la siguiente manera. Se utiliza una cámara de curado UV de Dymax con una bombilla UV con el número de pieza 38560, que emite luz desde 380 nm hasta la longitud de onda visible y mide 350 mJ/cm² de intensidad en la superficie sobre la que se va a colocar una muestra de composición. Se colocan 2 gramos de muestra líquida en un plato de aluminio o PE que tiene un diámetro de 5 cm. Cada muestra se expone a los rayos UV durante 2 segundos cada vez para determinar el tiempo de exposición necesario para que el líquido se solidifique. El tiempo de solidificación se toma como tiempo de curado. Se preparan y prueban 23 ejemplos diferentes de la siguiente manera.

65 Ejemplo 1: Se mezclan 4 gramos (g) de H y 3,083 g de A, y luego se mezclan 0,016 g de I para llegar a una formulación con 20 ppm de Pt. La muestra permanece líquida después de 10 minutos de exposición a la luz ultravioleta, es decir, no se cura.

ES 2 985 804 T3

Ejemplo 2: Se mezclan 4 g de H y 3,127 g de B, y luego se mezclan 0,016 g de I para llegar a una formulación con 20 ppm de Pt. La muestra permanece líquida después de 10 minutos de exposición a la luz ultravioleta, es decir, no se cura.

5 Ejemplo 3: Se mezclan 2 g de H y 1,564 g de B, y luego se mezclan 0,076 g de I para llegar a una formulación con 200 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 290 segundos.

Ejemplo 4: Se mezclan 1 g de H y 3,2 g de F, y luego se mezclan 0,129 g de I para llegar a una formulación con 200 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 7 segundos.

10 Ejemplo 5: Se mezclan 0,5 g de H y 2,32 g de D, y luego se mezclan 0,032 g de I para llegar a una formulación con 100 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 10 segundos.

15 Ejemplo 6: Se mezclan 0,8 g de H y 2,83 g de D, y luego se mezclan 0,099 g de I para llegar a una formulación con 200 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 10 segundos.

Ejemplo 7: Se mezclan 3,2 g de H y 3,44 g de E, y luego se mezclan 0,151 g de I para llegar a una formulación con 200 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 5 segundos.

20 Ejemplo 8: Se mezclan 4 g de G y 5,504 g de B, y luego se mezclan 0,22 g de I para llegar a una formulación con 200 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 120 segundos.

Ejemplo 9: Se mezclan 4 g de G y 5,504 g de B, y luego se mezclan 0,22 g de I para llegar a una formulación con 200 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 120 segundos.

25 Ejemplo 10: Se mezclan 1 g de G y 2,07 g de D, y luego se mezclan 0,007 g de I para llegar a una formulación con 20 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 87 segundos.

30 Ejemplo 11: Se mezclan 1 g de G y 2,07 g de D, y luego se mezclan 0,07 g de I para llegar a una formulación con 200 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 37 segundos.

Ejemplo 12: Se mezclan 0,4 g de G y 2,25 g de D, y luego se mezclan 0,084 g de I para llegar a una formulación con 200 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 10 segundos.

35 Ejemplo 13: Se mezclan 3,2 g de G y 3,3 g de E, y luego se mezclan 0,149 g de I para llegar a una formulación con 200 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 4 segundos.

Ejemplo 14: Se mezclan 2,3 g de G y 4,35 g de E, y luego se mezclan 0,152 g de I para llegar a una formulación con 200 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 6 segundos.

40 Ejemplo 15: Se mezclan 2,3 g de G y 4,35 g de E, y luego se mezclan 0,152 g de I para llegar a una formulación con 200 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 6 segundos.

45 Ejemplo 16: Se mezclan 1,6 g de G y 3,03 g de E, y luego se mezclan 0,028 g de P para llegar a una formulación con 30 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 8 segundos.

Ejemplo 17: Se mezclan 16 g de G y 30,3 g de E, y luego se mezclan 0,093 g de P para llegar a una formulación con 10 ppm de Pt. El tiempo de curado es de 9 segundos.

50 Ejemplo 18: Se mezclan 3 g de la mezcla no curada del Ejemplo 17 con 7 g de Q y se moldean en un molde rectangular hecho con barras de teflón. El tamaño (o dimensiones) del molde es tal que el molde tiene una profundidad de aproximadamente 2 cm. La pieza moldeada se expone a la misma fuente de rayos UV durante 9 segundos y se deja sobre una mesa de laboratorio durante 10 segundos y, a continuación, se retira del molde para comprobar el estado de curado tanto en la parte superior como en la inferior. La barra colada resultante está bien solidificada en todo el espesor.

55 Ejemplo 19: La mezcla no curada del ejemplo 15 se mezcla con 15,9 g de Q. La mezcla se cuele de manera similar (como en el ejemplo 18 anterior) en un molde de teflón para formar un molde de aproximadamente 2 cm de profundidad. La pieza moldeada se expone a la misma fuente de rayos UV durante 9 segundos y se deja sobre una mesa de laboratorio durante 10 segundos y, a continuación, se retira del molde para comprobar el estado de curado tanto en la parte superior como en la inferior. La barra colada resultante está bien solidificada en todo el espesor.

60 Ejemplo 20: Se mezclan 2,0 g de J y 2,5 g de K, y luego se mezclan 0,045 g de L para llegar a una formulación que contiene un 1 % en peso de fotoiniciador L. El tiempo de curado es inferior a 1 segundo.

65

Ejemplo 21: Se mezclan 3,0 g de K y 0,64 g de E, y luego se mezclan 0,036 g de N para obtener una formulación que contiene un 0,1 % en peso de fotoiniciador N. El tiempo de curado es de 10 segundos en una lámpara LED para uñas Belle DR-618 con una matriz LED de 410 nm.

5 Ejemplo 22: Se mezclan 2,0 g de K, 0,36 g de M y 0,773 g de E, y luego se mezclan 0,031 g de N para llegar a una formulación que contiene un 0,1 % en peso de fotoiniciador N. El tiempo de curado es de 15 segundos en una lámpara LED para uñas Belle DR-618 con una matriz LED de 410 nm.

10 Ejemplo 23: Se mezclan 10,0 g de K y 2,12 g de E, y luego se mezclan 0,606 g de N para llegar a una formulación que contiene un 0,5 % en peso de fotoiniciador N. El tiempo de curado es inferior a 1 segundo en una lámpara de uñas LED Belle DR-618 con una matriz LED de 410 nm.

15 Debido a la falta de curación o al tiempo de exposición a los rayos UV muy prolongado necesario para curar, los ejemplos 1, 2, 3, 8 y 9 generalmente se consideran ejemplos comparativos. Los ejemplos 4 a 7 y 10 a 23 se consideran generalmente ejemplos de invención.

20 Los ejemplos de la invención se pueden usar en una variedad de procesos de impresión 3D para formar artículos 3D. Los procesos de impresión 3D adecuados se describen en la sección Descripción detallada anterior, que incluyen la inyección de aglutinante y la extrusión de material. Los ejemplos que tienen tiempos de curado de 10 segundos o menos se consideran especialmente adecuados para la impresión 3D con curado UV.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar un artículo tridimensional (3D), comprendiendo dicho método las etapas de:
 - I) imprimir una primera composición de silicona fotocurable con una impresora 3D para formar una capa;
 - II) irradiar la capa con una fuente de energía para formar una capa al menos parcialmente curada;
 - III) imprimir una segunda composición de silicona fotocurable sobre la capa al menos parcialmente curada con la impresora 3D para formar una capa posterior; y
 - IV) irradiar la capa posterior con la fuente de energía para formar una capa posterior al menos parcialmente curada; y
 - V) opcionalmente, repetir las etapas III) y IV) con composiciones de silicona fotocurables seleccionadas de manera independiente para cualquier capa o capas adicionales para formar el artículo 3D;
 en donde la primera y la segunda composiciones de silicona fotocurables son iguales o diferentes entre sí; y
 en donde la(s) composición/composiciones de silicona fotocurable(s) está(n) exenta(s) de funcionalidad acrilato o epoxídica; y en donde la composición de silicona fotocurable comprende:
 - A) (i) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio por molécula, en donde los restos etilénicamente insaturados de los grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio están separados por al menos cuatro átomos; o
 - A) (ii) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos grupos etilénicamente insaturados unidos a silicio y al menos un grupo fenilo unido a silicio por molécula, en donde un átomo de silicio que porta un grupo etilénicamente insaturado y un átomo de silicio que porta un grupo fenilo están separados sólo por un átomo de oxígeno;
 - B) un compuesto de organosilicio que tiene un promedio de al menos dos átomos de hidrógeno unidos a silicio por molécula en una cantidad suficiente para curar la composición de silicona fotocurable; y
 - C) una cantidad catalítica de un catalizador de hidrosililación fotoactivado; y
 - D) opcionalmente, una carga.
2. El método expuesto en la reivindicación 1, en donde la impresora 3D se selecciona del grupo de impresoras 3D de lecho de polvo, impresoras 3D de inyección de tinta, impresoras 3D de extrusión, impresoras 3D polimerizadas por luz, o combinaciones de las mismas.
3. El método expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fuente de energía emite al menos una radiación ultravioleta (UV), radiación infrarroja (IR), luz visible, rayos X, rayos gamma, o haces de electrones, alternativamente al menos radiación UV.
4. El método expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el componente D) está presente en una cantidad de al menos aproximadamente 5, alternativamente al menos aproximadamente 25, alternativamente al menos aproximadamente 50, alternativamente al menos aproximadamente 75, partes en peso basado en 100 partes en peso de la composición de silicona fotocurable.
5. El método expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la primera y la segunda composición de silicona fotocurable son las mismas.
6. El método expuesto en la reivindicación 1, en donde la primera composición de silicona fotocurable se imprime sobre un sustrato de tal modo que la capa se forma sobre un sustrato que puede ser rígido o flexible y puede ser discontinuo o continuo en al menos uno de los tamaños de grosor y composición.
7. El método expuesto en la reivindicación 6, en donde el sustrato que incluye un recubrimiento u otra película se puede retirar del artículo 3D.
8. El método expuesto en la reivindicación 6, en donde el sustrato puede calentarse antes, durante y/o después de las etapas de impresión para ayudar al curado.
9. El método expuesto en la reivindicación 6, en donde el sustrato se mueve durante cualquier etapa de impresión.
10. El método expuesto en la reivindicación 1, en donde la impresora 3D utiliza un dispensador para imprimir una composición de silicona fotocurable particular, cuyo dispensador puede calentarse antes, durante y después de dispensar la composición de silicona fotocurable particular.

11. El método expuesto en la reivindicación 1, en donde antes de la irradiación, la primera composición de silicona fotocurable puede fluir en forma de líquido, suspensión, o gel.
12. El método expuesto en la reivindicación 1, en donde los insertos, que pueden tener diferentes formas y dimensiones y estar compuestos de cualquier material adecuado, pueden disponerse o colocarse sobre o al menos parcialmente en cualquier capa.
13. Un artículo 3D formado según el método expuesto en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

5

10