

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 927 047**

51 Int. Cl.:

C08F 2/48 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01)

B33Y 70/00 (2010.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

B33Y 30/00 (2015.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2017** **PCT/EP2017/081365**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2018** **WO18104223**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2017** **E 17805235 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2022** **EP 3548522**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un objeto a partir de un precursor y uso de una resina radicalmente reticulable en un procedimiento de fabricación aditiva**

30 Prioridad:

05.12.2016 EP 16202219

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.11.2022

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

ACHTEN, DIRK;
BÜSGEN, THOMAS;
GOLLING, FLORIAN;
WAGNER, ROLAND;
TOMCZYK, CHRISTOPH;
TILLACK, JÖRG;
EGGERT, CHRISTOPH;
LAAS, HANS-JOSEF y
STEMPFLE, FLORIAN, JOHANNES

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 927 047 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

Procedimiento para la fabricación de un objeto a partir de un precursor y uso de una resina radicalmente reticulable en un procedimiento de fabricación aditiva

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un objeto a partir de un precursor, que comprende los pasos de:

10 I) la deposición de una resina radicalmente reticulada sobre un soporte, de manera que se obtiene una capa de un material de construcción unido al soporte, que corresponde a una primera sección transversal seleccionada del precursor;

II) la deposición de una resina radicalmente reticulada sobre una capa previamente aplicada del material de construcción, de manera que se obtiene otra capa del material de construcción que corresponde a otra sección transversal seleccionada del precursor y que está unida a la capa previamente aplicada;

III) la repetición del paso II) hasta que se haya formado el precursor;

15 y en el que la deposición de una resina radicalmente reticulada se efectúa al menos en el paso II) mediante la acción de energía sobre una zona seleccionada de una resina radicalmente reticulable de manera correspondiente a la respectiva sección transversal seleccionada del objeto, y en el cual la resina radicalmente reticulable tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100.000 mPas.

20 La invención se refiere además al uso de una resina radicalmente reticulable que tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100.000 mPas en un procedimiento de fabricación aditiva y a un polímero que se puede obtener a partir de la reticulación de dicha resina.

25 El bloqueo de poliisocianatos para la protección temporal de los grupos isocianato es un procedimiento de trabajo conocido desde hace mucho tiempo y se describe, por ejemplo, en Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie XIV/2", páginas 61 a 70. También se incluyen los poliisocianatos que contienen grupos uretodiona, en los que dos de los grupos isocianato están presentes en forma latente.

30 El documento US2015/072293A1 divulga un procedimiento de fabricación aditiva usando un fotopolímero en el que las composiciones de poliuretano fotocurables se consideran materiales especialmente adecuados. Dichas composiciones contienen un poliuretano a base de un diisocianato alifático, poli(hexametileno isoftalato glicol) y opcionalmente 1,4-butanodiol, así como un éster de acrilato polifuncional, un fotoiniciador y un antioxidante (documento US4,337,130). Los elastómeros de poliuretano termoplástico fotocurables pueden contener diacetilenodiolos fotoreactivos como extensores de cadena.

35 Los documentos US2016/136889A1 y US2016/137838A1 se refieren igualmente a procedimientos de fabricación aditiva usando un fotopolímero. Se pueden emplear líquidos polimerizables que se curan a través de un mecanismo de dos etapas y que contienen grupos funcionales bloqueados y grupos de bloqueo térmicamente escindibles. En algunas formas de realización, está presente un prepolímero reactivo bloqueado que se obtiene mediante la reacción de un diisocianato con un reactivo bloqueador de monómero de amino(met)acrilato, como el metacrilato e butilaminoetilo terc. (TBAEMA), el metacrilato de pentilaminoetil terc. (TPAEMA), el metacrilato de hexilaminoetilo terc. (THAEMA), el metacrilato de butilaminopropilo terc. (TBAPMA), análogos de acrilato de los mismos o sus mezclas (documento US2013/0202392A1). Se explica que durante el curado térmico, el agente de bloqueo se escinde y se obtiene de nuevo el prepolímero de diisocianato. Este reacciona rápidamente con extensores de cadena o con otros segmentos blandos formando un poliuretano termoplástico o duroplástico, una poliurea o un copolímero de los mismos. El poliuretano bloqueado con (me)acrilato de curado UV se denomina "ABPU" en estas publicaciones.

40 La desventaja de este tipo de agentes de bloqueo disociables es que pueden ser liberados como compuestos orgánicos volátiles (COV) o, como en el caso del ABPU, pueden polimerizarse en una red de polímeros, pero debido a esta condición marginal limitan la libertad de configuración en la elección del material para el procedimiento de fabricación aditiva.

55 Es un objetivo de la presente invención superar, al menos en parte, al menos una desventaja del estado de la técnica. Además, la invención se propone proporcionar un procedimiento de fabricación aditiva en el que los objetos fabricados puedan proporcionar simultáneamente una alta resolución y una alta resistencia sin liberar compuestos orgánicos volátiles. Por último, es un objetivo de la invención poder fabricar este tipo de objetos de la forma más rentable y/o individualizada y/o ahorradora de recursos posible.

60 Según la invención, el objetivo se consigue mediante un procedimiento según la reivindicación 1 y un uso según la reivindicación 13. Un polímero obtenible de este modo es objeto de la reivindicación 15. Variantes ventajosas se indican en las reivindicaciones subordinadas. Pueden combinarse de manera discrecional, mientras del contexto no resulte unívocamente lo contrario.

Un procedimiento según la invención para la fabricación de un objeto a partir de un precursor comprende los pasos:

I) la deposición de una resina radicalmente reticulada sobre un soporte, de manera que se obtiene una capa de un material de construcción unido al soporte, que corresponde a una primera sección transversal seleccionada del precursor;

II) la deposición de una resina radicalmente reticulada sobre una capa previamente aplicada del material de construcción, de manera que se obtiene otra capa del material de construcción, que corresponde a otra sección transversal seleccionada del precursor y que está unida a la capa previamente aplicada;

III) la repetición del paso II) hasta que esté formado el precursor;

y en el que la deposición de una resina radicalmente reticulada se efectúa al menos en el paso II) mediante la acción de energía sobre una zona seleccionada de una resina radicalmente reticulable, de manera correspondiente a la respectiva sección transversal seleccionada del objeto, y en el que la resina radicalmente reticulable tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100.000 mPas.

La resina radicalmente reticulable comprende un componente curable en el que están presentes grupos NCO bloqueados con un agente de bloqueo, compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff, así como dobles enlaces C=C olefínicos, siendo el agente de bloqueo un isocianato o estando seleccionado el agente de bloqueo de manera que tras el desbloqueo del grupo NCO no se produzca ninguna liberación del agente de bloqueo como molécula libre o como parte de otras moléculas o partes de moléculas.

En el procedimiento según la invención, después del paso III) se realiza además el paso IV):

IV) el tratamiento del precursor obtenido según el paso III) en condiciones suficientes para desbloquear, al menos parcialmente, los grupos NCO presentes en la resina radicalmente reticulada del precursor obtenido y hacer reaccionar los grupos funcionales obtenidos de esta manera con compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff, de manera que se obtiene el objeto.

En el procedimiento según la invención, el objeto se obtiene por tanto en dos etapas de fabricación. La primera etapa de fabricación puede considerarse como la etapa de construcción. Esta etapa de construcción puede realizarse mediante procedimientos de producción aditiva por radiación óptica, como la estereolitografía o el procedimiento DLP ("digital light processing" / procesamiento digital de luz), o también mediante procedimientos de impresión por chorro de tinta combinados con la reticulación por radiación, y es objeto de los pasos I), II) y III). La segunda etapa de fabricación puede considerarse como etapa de curado y es objeto del paso IV). En este caso, el precursor u objeto intermedio obtenido tras la etapa de construcción se transforma en un objeto mecánicamente más duradero sin seguir modificando su forma. En el marco de la presente invención, el material a partir del cual se obtiene el precursor en el procedimiento de fabricación aditiva se denomina generalmente "material de construcción".

En el paso I) del proceso, se realiza la deposición de una resina radicalmente reticulada sobre un soporte. Este suele ser el primer paso en los procesos de estereolitografía y DLP. De este modo, se obtiene una capa de un material de construcción unido al soporte, que corresponde a una primera sección transversal seleccionada del precursor.

Según la instrucción del paso III), el paso II) se repite hasta que se haya formado el precursor deseado. En el paso II), una resina radicalmente reticulada se deposita sobre una capa previamente aplicada del material de construcción, de manera que se obtiene otra capa del material de construcción, que corresponde a otra sección transversal seleccionada del precursor y que está unida a la capa previamente aplicada. La capa del material de construcción aplicada previamente puede ser la primera capa del paso I) o una capa de una pasada anterior del paso II).

Según la invención, está previsto que la deposición de una resina radicalmente reticulada se realiza al menos en el paso II) (preferiblemente también en el paso I) mediante la exposición y/o la irradiación de una zona seleccionada de una resina radicalmente reticulable, de manera correspondiente a la respectiva sección transversal seleccionada del objeto. En el contexto de la presente invención, se utilizan los términos "resina radicalmente reticulable" y "resina radicalmente reticulada". A este respecto, la resina radicalmente reticulable se convierte en la resina radicalmente reticulada mediante la exposición y/o irradiación que desencadena reacciones de reticulación radical. Por "exposición" en este contexto se entiende la acción de luz en el rango entre la luz IR cercana y la luz UV cercana (1.400 nm a 315 nm de longitud de onda). Los demás rangos de longitudes de onda más cortas están cubiertas por el término "irradiación", por ejemplo, la luz ultravioleta lejana, los rayos X, la radiación gamma y también la radiación de electrones.

La selección de la respectiva sección transversal se realiza convenientemente mediante un programa CAD con el

que se generó un modelo del objeto que ha de ser fabricado. Esta operación también se denomina "slicing" (corte) y sirve de base para controlar la exposición y/o irradiación de la resina radicalmente reticulable.

La resina radicalmente reticulable tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100.000 mPas. Por lo tanto, al menos a efectos de la fabricación aditiva, debe considerarse como resina líquida. Preferiblemente la viscosidad es de ≥ 50 mPas a ≤ 20.000 mPas, más preferiblemente de ≥ 200 mPas a ≤ 5.000 mPas.

Además, en el procedimiento, la resina radicalmente reticulable comprende un componente curable en el que están presentes grupos NCO bloqueados con un agente de bloqueo, compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff y dobles enlaces C=C olefínicos, siendo el agente de bloqueo un isocianato o estando seleccionado el agente de bloqueo de tal manera que después del desbloqueo del grupo NCO no se produzca ninguna liberación del agente de bloqueo como molécula libre o como parte de otras moléculas o partes de moléculas.

Además del componente curable, la resina radicalmente reticulable puede comprender también un componente no curable en el que están reunidos, por ejemplo, estabilizadores, cargas y similares. En el componente curable, los grupos NCO bloqueados y los dobles enlaces C=C olefínicos pueden estar presentes en moléculas separadas y/o en una molécula común. Cuando los grupos NCO bloqueados y los dobles enlaces C=C olefínicos están presentes en moléculas separadas, el cuerpo obtenido según el paso IV) del procedimiento según la invención puede presentar una red polimérica interpenetrante.

En el procedimiento, después del paso III) se realiza además el paso IV). En este paso se efectúa el tratamiento del precursor obtenido según el paso III), en condiciones suficientes para desbloquear, al menos parcialmente, los grupos NCO presentes en la resina radicalmente reticulada del precursor obtenido y para hacer reaccionar los grupos funcionales, obtenidos de esta manera, con compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff, de modo que se obtenga el objeto. A este respecto, el desbloqueo de los grupos NCO en el sentido de la presente invención no significa necesariamente que se obtenga de nuevo un grupo NCO. Más bien, esto puede significar también que tras el desbloqueo se puede obtener un grupo funcional como, por ejemplo, un grupo catión acilo que reacciona con otros grupos funcionales que presenten átomos de H activos de Zerewitinoff, formando un enlace covalente.

Preferiblemente, la reacción se realiza hasta que aún esté presente hasta $\leq 50\%$, preferiblemente $\leq 30\%$ y más preferiblemente $\leq 20\%$ de los grupos isocianato bloqueados originalmente presentes en el componente curable. Esto puede determinarse por medio de espectroscopia IR de superficie. Además, resulta preferible que en el paso IV) $\geq 50\%$, $\geq 60\%$, $\geq 70\%$ o $\geq 80\%$, de los grupos NCO desbloqueados en el componente curable reaccionan con el compuesto con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff.

Resulta preferible que el paso IV) no se realice hasta que el material de construcción completo del precursor haya alcanzado su punto de gel. Se considera que el punto de gel se ha alcanzado cuando en un análisis mecánico dinámico (AMD) con un viscosímetro oscilante de placa / placa según la norma ISO 6721-10 a 20 °C se cruzan las gráficas del módulo de almacenamiento G' y del módulo de pérdida G". Dado el caso, el precursor se somete a una exposición y/o irradiación adicional para completar la reticulación radical. La resina radicalmente reticulada puede presentar un módulo de almacenamiento G' (DMA, viscosímetro oscilante de placa / placa según ISO 6721-10 a 20 °C y una velocidad de cizallamiento de 1/s) $\geq 10^6$ Pa.

La resina radicalmente reticulable puede contener además aditivos tales como cargas, estabilizadores UV, inhibidores de radicales, antioxidantes, agentes de desmoldeo, eliminadores de agua, aditivos de deslizamiento, antiespumantes, agentes de flujo, aditivos reológicos, retardantes de llama y/o pigmentos. Estos coadyuvantes y aditivos, a excepción de las cargas y los retardantes de llama, habitualmente están presentes en una cantidad inferior a 10% en peso, preferiblemente inferior a 5% en peso, de forma particularmente preferible hasta 3% en peso, con respecto a la resina radicalmente reticulable. Los retardantes de llama habitualmente están presentes en cantidades de como máximo 70% en peso, preferiblemente como máximo 50% en peso, de forma particularmente preferiblemente como máximo 30% en peso, calculado como cantidad total de retardantes de llama empleados con respecto al peso total de la resina radicalmente reticulable.

Las cargas adecuadas son, por ejemplo, hollín, sílice, AlOH_3 , CaCO_3 , pigmentos metálicos como el TiO_2 y otras cargas comunes conocidas. Estas cargas se utilizan preferiblemente en cantidades de como máximo 70% en peso, preferiblemente como máximo 50% en peso, de forma particularmente preferible como máximo 30% en peso, calculado como cantidad total de cargas empleadas con respecto al peso total de la resina radicalmente reticulable.

Los estabilizadores UV adecuados pueden seleccionarse preferiblemente del grupo formado por los derivados de la piperidina, como por ejemplo 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-1-4-piperidinil)-sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-suberato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-dodecanedioato; los derivados de la benzofenona, como por ejemplo, 2,4-dihidroxi-, 2-hidroxi-4-metoxi-, 2-hidroxi-4-octoxi-, 2-hidroxi-4-dodeciloxi- o 2,2'-dihidroxi-4-dodeciloxi-benzofenona; derivados del benzotriazol, como por ejemplo 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-terc-pentilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(5-cloro-2H-

benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-(1-metil-1-feniletil)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, isooctil-3-(3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenilpropionato), 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol; las oxalanilidas, como por ejemplo, 2-etil-2'-etoxi- o 4-metil-4'-metoxialanilida; ésteres del ácido salicílico, como por ejemplo el éster fenílico del ácido salicílico, el éster 4-terc-butilfenílico del ácido salicílico, el éster 4-terc-octilfenílico del ácido salicílico; los derivados del éster del ácido cinámico, como por ejemplo éster metílico del ácido α -ciano- β -metilo-4-metoxicinámico, éster butílico del ácido α -ciano- β -metilo-4-metoxicinámico, éster etílico del ácido α -ciano- β -fenilcinámico, éster isooctílico del ácido α -ciano- β -fenilcinámico; y derivados del éster malónico, como por ejemplo éster dimetílico del ácido 4-metoxibencilideno malónico, éster dietílico del ácido 4-metoxibencilideno ácido 4-metoxibencilidenomalónico, éster dimetílico del ácido 4-butoxibencilideno malónico. Estos estabilizadores de luz preferibles pueden emplearse individualmente o en cualquier combinación entre sí.

Los estabilizadores UV particularmente preferibles son aquellos que absorben en gran medida la radiación de una longitud de onda < 400 nm. Entre estos figuran, por ejemplo, los mencionados derivados del benzotriazol. Los estabilizadores UV particularmente preferibles son 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y/o 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol.

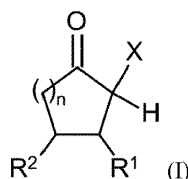
Dado el caso, uno o varios de los estabilizadores UV mencionados a modo de ejemplo se añaden a la resina radicalmente reticulable, preferiblemente en cantidades de 0,001 a 3,0% en peso, más preferiblemente de 0,005 a 2% en peso, calculado como la cantidad total de estabilizadores UV utilizados con respecto al peso total de la resina radicalmente reticulable.

Los antioxidantes adecuados son preferiblemente fenoles estéricamente obstaculizados que pueden seleccionarse preferiblemente del grupo formado por 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (ionol), tetraquis de pentaeritritol(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato), octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol, 2,2'-tio-bis(4-metil-6-terc-butilfenol) y 2,2'-tiodietil-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato]. En caso necesario, pueden utilizarse individualmente o en cualquier combinación entre sí.

Estos antioxidantes se utilizan preferiblemente en cantidades de 0,01 a 3,0% en peso, más preferiblemente de 0,02 a 2,0% en peso, calculado como la cantidad total de antioxidantes utilizados con respecto al peso total de la resina radicalmente reticulable.

A continuación se explican formas de realización y otros aspectos de la presente invención. Pueden combinarse entre sí a discreción, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

En una forma de realización preferible, el agente de bloqueo está seleccionado del grupo formado por isocianatos orgánicos, lactamas, carbonato de glicerina, un compuesto según la fórmula general (I):



en la que X representa un grupo atractor de electrones, R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, los restos H, (ciclo)alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{24}$, éster o amida (ciclo)alquílico $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{24}$, restos mixtos alifáticos/aromáticos de 1 a 24 átomos de carbono que también pueden ser parte de un anillo de 4 a 8 segmentos, y n es un número entero de 0 a 5, o una combinación de al menos dos de ellos.

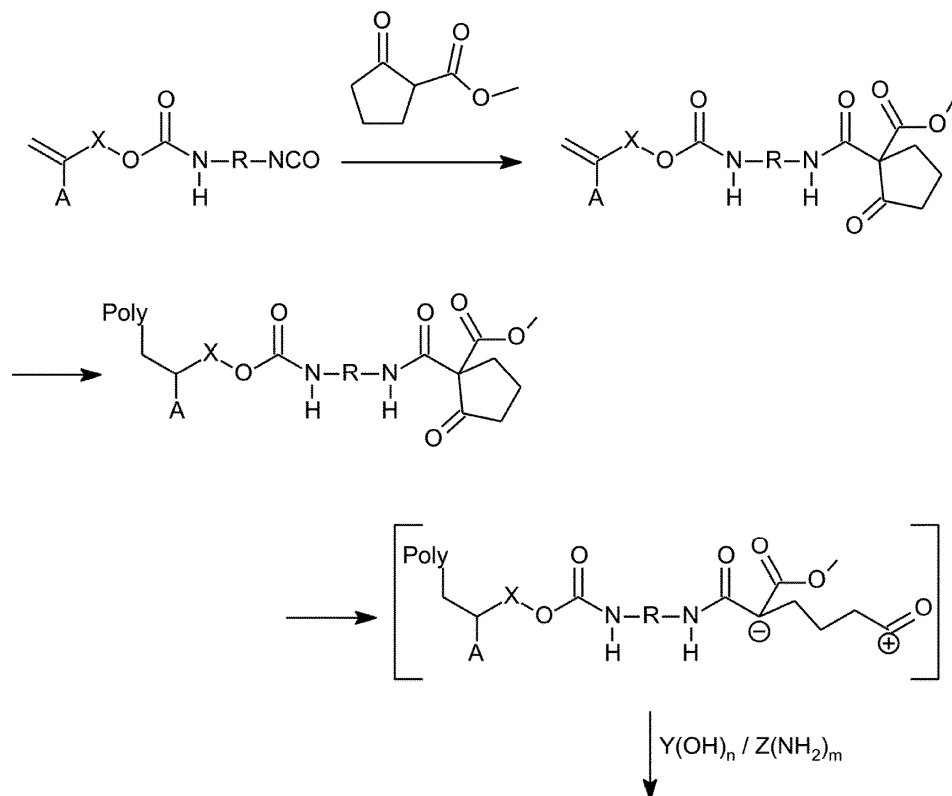
El grupo X atractor de electrones puede ser cualquier sustituyente que conduzca a la acidez CH del hidrógeno en posición α . Pueden ser, por ejemplo, grupos éster, grupos amida, grupos sulfóxido, grupos sulfona, grupos nitro, grupos fosfonato, grupos nitrilo, grupos isonitrilo, grupos polihaloalquilo, halógenos como el flúor, el cloro o grupos carbonilo. Resultan preferibles los grupos nitrilo y éster, resultan particularmente preferibles los grupos éster metílico del ácido carboxílico y éster etílico del ácido carboxílico. También resultan adecuados los compuestos de la fórmula general (I), cuyo anillo contenga opcionalmente heteroátomos, como por ejemplo átomos de oxígeno, de azufre o de nitrógeno. Preferiblemente, la cetona cíclica activada de fórmula (I) tiene un tamaño de anillo de 5 ($n = 1$) y 6 ($n = 2$).

Los compuestos preferibles de la fórmula general (I) son el éster de ciclopentanona-2-carboximetilo y -carboxietilo, el nitrilo del ácido ciclopentanona-2-carboxílico, el éster de ciclohexanona-2-carboximetilo y -carboxietilo o el ciclopentanona-2-carbonilmetilo. Resultan particularmente preferibles el éster de ciclopentanona-2-carboximetilo y -carboxietilo así como el éster de ciclohexanona-2-carboximetilo y -carboxietilo. Los sistemas de ciclopentanona son técnicamente fáciles de obtener mediante una condensación de Dieckmann de adipato de dimetilo o adipato de dietilo. El éster de ciclohexanona-2-carboximetilo puede elaborarse mediante la hidrogenación de éster metílico del

ácido salicílico.

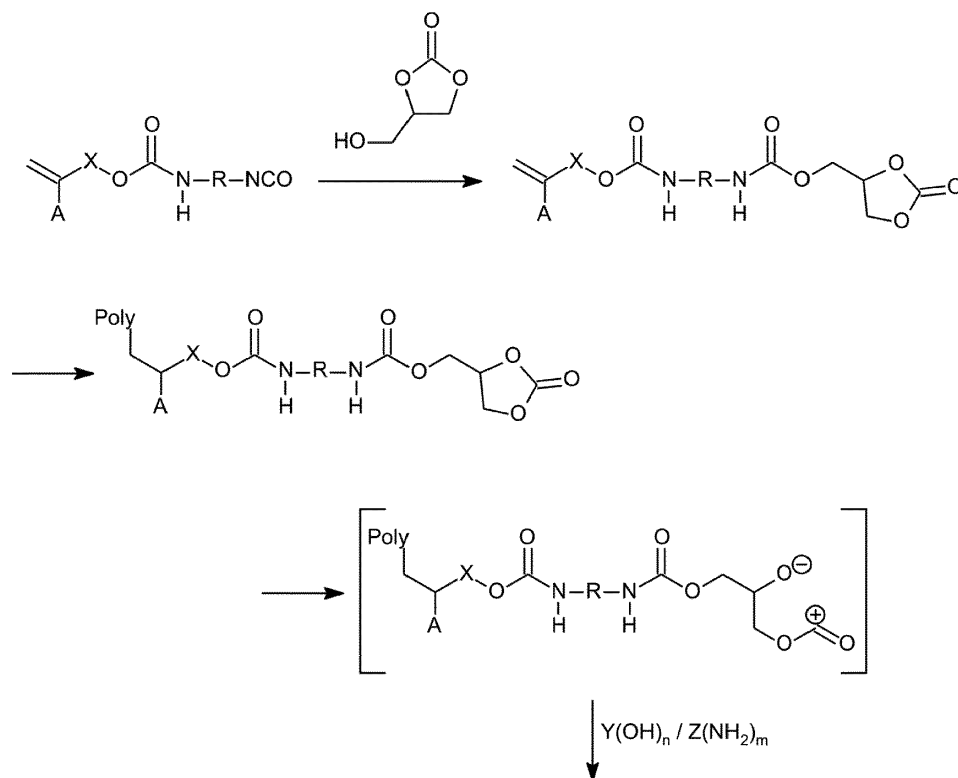
[Para los compuestos del tipo (I), el bloqueo de los grupos NCO, el desbloqueo y la reacción con polioles o poliaminas se producen según el siguiente esquema ejemplar

5



Aquí, A representa cualquier radical, preferiblemente hidrógeno o alquilo. El grupo X conecta la parte de alqueno de la molécula con el resto de la molécula y es, en particular, un grupo carbonilo. El grupo R representa otro resto discrecional. Por ejemplo, la molécula de partida para el esquema anterior puede entenderse como el producto de adición de una molécula de (me)acrilato de hidroxialquilo, como el metacrilato de 2-hidroxialquilo (HEMA), a un diisocianato o a un prepolímero difuncional con terminación NCO, formando un grupo uretano. La β -diquetona de la fórmula general (I), en la que R¹ y R² representan H y representa C(O)OCH₃, añadido a su átomo de C-H-ácido al grupo NCO libre, formando un grupo uretano adicional. De este modo, se obtiene una molécula radicalmente polimerizable con un grupo NCO bloqueado. La polimerización radical de los dobles enlaces C=C conduce a la formación de un polímero, cuya cadena se ha designado esquemáticamente por "Poly" en el esquema que antecede. A continuación, se puede volver a desbloquear el grupo NCO. Para ello, se abre el anillo de ciclopentanona, formando formalmente un carbanión y un catión acilo. Esto se simboliza con la etapa intermedia representada entre corchetes. Un poliol Y(OH)_n o una poliamina Z(NH₂)_m (evidentemente, también son posibles las aminas secundarias) con n ≥ 2 y m ≥ 2 se añaden formalmente al catión acilo con su grupo OH o su grupo amino, con lo que un átomo de H sigue migrando al átomo de C de carbanión. Como puede verse fácilmente, el agente de bloqueo permanece ligado covalentemente en la molécula de polímero.

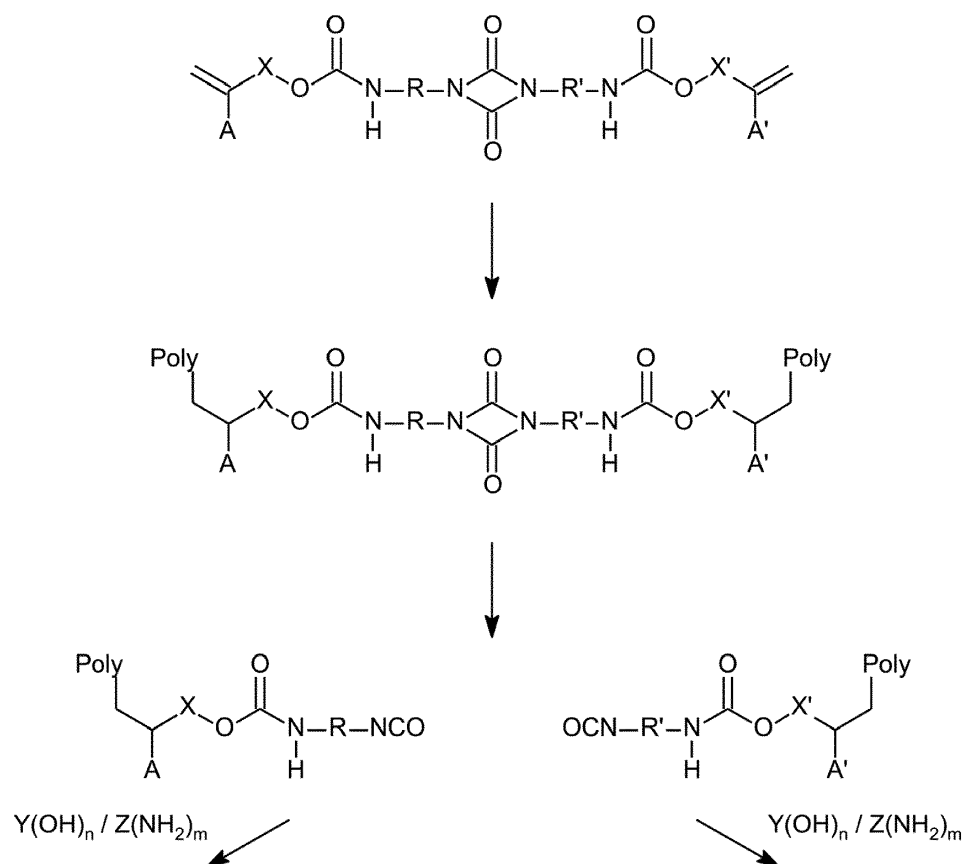
El bloqueo de los grupos NCO, su desbloqueo y la reacción de los grupos funcionales obtenidos tras el desbloqueo con polioles o poliaminas a partir de carbonato de glicerol se muestra a modo de ejemplo en el siguiente esquema:



También aquí, A representa un resto discrecional, preferiblemente hidrógeno o alquilo. El grupo X conecta la parte de alqueno de la molécula con el resto de la molécula y es, en particular, un grupo carbonilo. El grupo R representa otro resto discrecional. Por ejemplo, la molécula de partida para el esquema que antecede puede entenderse como el producto de adición de una molécula de (me)acrilato de hidroxialquilo, como el metacrilato de 2-hidroxialquilo (HEMA), a un diisocianato o a un prepolímero difuncional con terminación NCO, formando un grupo uretano. El carbonato de glicerol se añade con su grupo OH libre al grupo NCO libre, formando un grupo uretano adicional. De este modo, se obtiene una molécula radicalmente polimerizable con un grupo NCO bloqueado. La polimerización radical de los dobles enlaces C=C conduce a la formación de un polímero cuya cadena se designó esquemáticamente por "Poly" en el esquema que antecede. A continuación, se puede volver a desbloquear el grupo NCO. Para ello, se abre el anillo cíclico de carbonato, formando formalmente un ion alcóxido y un catión acilo. Esto se simboliza mediante la etapa intermedia representada entre corchetes. Un alcohol Y(OH)_n o una amina Z(NH₂)_m (evidentemente, también son posibles las aminas secundarias) con $n \geq 2$ y $m \geq 2$ se añaden formalmente al catión acilo con su grupo OH o su grupo amino, con lo que un protón sigue migrando al átomo de C de carbanión. Como puede verse fácilmente, el agente de bloqueo permanece ligado covalentemente en la molécula de polímero.

En el caso de las lactamas, resulta preferible la ϵ -caprolactama. El bloqueo y el desbloqueo son análogos a los dos esquemas mostrados anteriormente. Bajo la formación de un grupo urea, el grupo N-H de la lactama se añade al grupo NCO libre. Tras la polimerización de los dobles enlaces C=C puede abrirse el anillo de lactama. Durante ello, a su vez se produce formalmente un catión acilo y un átomo de N cargado negativamente. Los alcoholes o las aminas pueden añadirse al catión acilo y transferir el exceso de protones al átomo de N cargado negativamente. También en este caso, el agente de bloqueo permanece ligado covalentemente en la molécula de polímero.

Resulta preferible el caso en que el agente de bloqueo es un isocianato orgánico. Entonces, el grupo NCO que ha de ser bloqueado puede reaccionar con el grupo NCO del agente de bloqueo formando uretodiona. La reacción inversa durante el paso IV) del procedimiento conduce a su vez a la formación de los grupos NCO que reaccionan con los extensores de cadena disponibles. Resulta particularmente preferible si el agente de bloqueo y el compuesto con el grupo NCO que ha de ser bloqueado son idénticos. Entonces, el bloqueo incluye una dimerización del compuesto en cuestión. Esto y la reacción con el poliál y la poliamina se muestra a modo de ejemplo en el siguiente esquema.



Aquí A y A' representan un resto discrecional, preferiblemente hidrógeno o alquilo. Los grupos X y X' conectan la parte de alqueno de las moléculas con el resto de la molécula y son, en particular, grupos carbonilos. Los grupos R y R' representan otros residuos discrecionales. Por ejemplo, las moléculas monoméricas de partida para el esquema anterior pueden entenderse como productos de adición de una molécula de (me)acrilato de hidroxialquilo, como el metacrilato de 2-hidroxialquilo (HEMA), a un diisocianato o a un prepolímero difuncional terminado en NCO, formando un grupo uretano. A diferencia de los agentes de bloqueo descritos con más detalle anteriormente, el bloqueo de los grupos NCO se produce por otros grupos NCO bajo dimerización, es decir, bajo formación de un anillo de uretodiona de cuatro segmentos. Tras la polimerización radical de los dobles enlaces C=C, el dímero con los grupos NCO bloqueados recíprocamente se integra en la misma o en dos cadenas poliméricas "Poly" diferentes. El desbloqueo conduce a la apertura del anillo de uretodiona con la regresión de dos grupos NCO. A continuación, estos pueden reaccionar entonces con alcoholes o aminas. Los alcoholes Y(OH)_n o las aminas $\text{Z(NH}_2)_m$ (evidentemente, también son posibles las aminas secundarias) con $n \geq 2$ y $m \geq 2$ se añaden a los grupos NCO formando grupos uretano o urea.

En otra forma de realización preferible, en el componente curable, los compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff se seleccionan del grupo formado por poliaminas, polioles o una combinación de los mismos. Pueden ser, por ejemplo, dioles de bajo peso molecular (por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,3- o 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol), trioles (por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano) y tetraoles (por ejemplo, pentaeritrita), poliaminas de cadena corta, pero también compuestos polihidroxí de mayor peso molecular, como por ejemplo polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato, polioles de polisiloxano, poliaminas y poliéterpoliaminas, así como polioles de polibutadieno.

En otra forma de realización preferible, el componente curable comprende un compuesto curable que presenta grupos NCO bloqueados con el agente de bloqueo y dobles enlaces C=C olefínicos.

En otra forma de realización preferible, los dobles enlaces olefínicos están presentes en el compuesto curable al menos parcialmente en forma de grupos (me)acrilato.

El compuesto curable es preferiblemente un compuesto que se puede obtener a partir de la dimerización de un diisocianato formando una uretodiona terminada en NCO, seguida de la reacción de los grupos NCO con un (me)acrilato de hidroxialquilo.

Los diisocianatos adecuados para la elaboración de las uretodionas terminadas en NCO son, por ejemplo, los que tienen un peso molecular en el rango de 140 a 400 g/mol, con grupos isocianato enlazados alifáticamente, cicloalifáticamente, aralifáticamente y/o aromáticamente, como por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano (BDI), 1,5-diisocianatopentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodiecilohexilmetano (H_{12} MDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianometil)ciclohexano, bis-(isocianometil)-norbornano (NBDI), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiecilohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianato-adamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianato-adamantano, 1,3- y 1,4-bis(isocianometil)benceno (diisocianato de xilileno; XDI), 1,3 y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno (TMXDI) y carbonato de bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenilo), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno y cualquier mezcla de dichos diisocianatos.

Además, según la invención también se pueden emplear como eductos de la formación de uretodiona los prepolímeros que llevan grupos terminales isocianato alifáticos y/o aromáticos, como por ejemplo los prepolímeros de poliéter, poliéster, poliacrilato, poliepóxido o policarbonato que llevan grupos terminales isocianato alifáticos o aromáticos.

Los hidroxialquil(me)acrilatos adecuados son, entre otros, los alcoxialquil(me)acrilatos con 2 a 12 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo. Resultan preferibles el 2-hidroxietilacrilato, la mezcla de isómeros originada en caso de la adición de óxido de propileno a ácido acrílico, o el 4-hidroxibutilacrilato.

La reacción entre el hidroxialquil(met)acrilato y la uretodiona terminada en NCO puede ser catalizada por los catalizadores de uretanización habituales, como el DBTL. El compuesto curable obtenido puede tener un peso molecular M_n medio ≥ 200 g/mol a ≤ 5.000 g/mol. Preferiblemente, este peso molecular es de ≥ 300 g/mol a ≤ 4.000 g/mol, más preferiblemente de ≥ 400 g/mol a ≤ 3.000 g/mol.

Resulta particularmente preferible un compuesto curable obtenido a partir de la reacción de una uretodiona terminada en NCO con hidroxietil(met)acrilato, donde la uretodiona terminada en NCO se obtuvo a partir de la dimerización de diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,5-pentametileno o IPDI. Este compuesto curable tiene un peso molecular M_n medio ≥ 400 g/mol a ≤ 3.000 g/mol.

En otra forma de realización preferible, la resina radicalmente reticulable comprende además un iniciador radical, dado el caso, también un catalizador y/o un inhibidor. Para evitar un aumento no deseado de la viscosidad de la resina radicalmente reticulable, el iniciador radical puede añadirse a la resina solo inmediatamente antes del inicio del procedimiento según la invención.

Como iniciadores radicales entran en consideración los iniciadores radicales térmicos y/o fotoquímicos (fotoiniciadores). También es posible que se empleen al mismo tiempo iniciadores radicales térmicos y fotoquímicos. Los iniciadores radicales térmicos adecuados son, por ejemplo, el azobisisobutironitrilo (AIBN), el peróxido de dibenzoilo (DBPO), el peróxido de di-terc-butilo y/o peróxidos inorgánicos como los peroxodisulfatos.

Los fotoiniciadores se dividen básicamente en dos tipos, el tipo unimolecular (I) y el tipo bimolecular (II). Los sistemas adecuados del tipo (I) son los compuestos cetónicos aromáticos, como por ejemplo las benzofenonas en combinación con aminas terciarias, las alquilbenzofenonas, la 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), la antrona y las benzofenonas halogenadas o las mezclas de los tipos mencionados. Además, resultan adecuados los iniciadores de tipo (II) como la benzoína y sus derivados, los cetales de bencilo, los óxidos de fosfina de acilo, el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, los óxidos de bisacilfosfina, los ésteres del ácido fenilglioílico, la alcanforquinona, las α -aminoalquilfenonas, las α,α -dialcoxiacetofenonas y las α -hidroxialquilfenonas. Ejemplos especiales son Irgacur®500 (una mezcla de benzofenona y (1-hidroxiciclohexil)fenilcetona, empresa Ciba, Lampertheim, DE), Irgacur®819 DW (óxido de fenilbis-(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, empresa Ciba, Lampertheim, DE) o Esacure® KIP EM (oligo-[2-hidroxi-2-metil-1-[4-(1-metilvinil)-fenil]-propanona], empresa Lamberti, Aldizzate, Italia) y bis-(4-metoxibenzoil)dieltilgermanio. También pueden emplearse mezclas de estos compuestos.

En otra forma de realización preferible, el iniciador radical está seleccionado del grupo: α -hidroxifenilcetona, bencildimetilcetal, bis-(4-metoxibenzoil)dieltilgermanio y/u óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

En otra forma de realización preferible, en la resina la relación molar de grupos NCO libres con respecto a los átomos de H activos de Zerewitinoff es $\leq 0,05$ (preferiblemente $\leq 0,01$, más preferiblemente $\leq 0,005$). La relación molar entre los grupos NCO y los átomos de H activos de Zerewitinoff también se denomina índice NCO o cifra característica. Como portadores de átomos de H activos de Zerewitinoff entran en consideración especialmente compuestos con enlaces O-H, N-H o S-H. Alternativa o adicionalmente, esta circunstancia puede expresarse por el hecho de que la resina contiene compuestos con grupos NCO libres en una cantidad $\leq 20\%$ en peso

(preferiblemente $\leq 10\%$ en peso, más preferiblemente $\leq 5\%$ en peso) referido a la masa de la resina.

En otra forma de realización preferible, el componente curable tiene un peso molecular M_n medio ≥ 200 g/mol a ≤ 5.000 g/mol. Preferiblemente, este peso molecular es de ≥ 300 g/mol a ≤ 4.000 g/mol, más preferiblemente de ≥ 400 g/mol a ≤ 3.000 g/mol.

En otra forma de realización preferible, en el paso IV), el tratamiento del precursor obtenido según el paso III) en condiciones suficientes para desbloquear al menos parcialmente los grupos NCO presentes en la resina radicalmente reticulada del precursor obtenido y hacer reaccionar los grupos funcionales obtenidos de esta manera con compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff, comprende un calentamiento del cuerpo a una temperatura $\geq 60^\circ\text{C}$. Preferiblemente, esta temperatura es de $\geq 80^\circ\text{C}$ a $\leq 250^\circ\text{C}$, más preferiblemente de $\geq 90^\circ\text{C}$ a $\leq 190^\circ\text{C}$. La temperatura seleccionada o el rango de temperaturas seleccionado en el paso IV) puede mantenerse durante, por ejemplo, ≥ 5 minutos a ≤ 48 horas, preferiblemente ≥ 15 minutos a ≤ 24 horas y más preferiblemente ≥ 1 hora a ≤ 12 horas.

En otra forma de realización preferible, la superficie del precursor obtenido según el paso III) y/o del objeto obtenido según el paso IV) se pone en contacto con un compuesto que presenta átomos de H activos de Zerewitinoff, estando excluida como humedad natural del aire el agua presente en la atmósfera que rodea al precursor y/o al objeto. Cuando los grupos NCO bloqueados o desbloqueados aún disponibles reaccionan con estos compuestos, se puede conseguir una funcionalización de las superficies. El compuesto que presenta átomos de H activos de Zerewitinoff puede ponerse en contacto con la superficie del precursor, por ejemplo, por inmersión, pulverización o untado. Otra posibilidad es la puesta en contacto a través de la fase gaseosa, por ejemplo mediante amoníaco o vapor de agua. Opcionalmente, un catalizador puede acelerar la reacción.

Ejemplos de compuestos adecuados como reactivos de funcionalización son alcoholes, aminas, ácidos y sus derivados, epóxidos y, en particular, polioles, como por ejemplo azúcares, polioles de poliácido, polioles de poliéster, polioles de poliéter, alcoholes de polivinilo, polioles de policarbonato, los polioles de poliétercarbonato y polioles de poliéstercarbonato. Otros ejemplos son el ácido poliacrílico, poliamidas, polisiloxanos, poliácridamidas, polivinilpirrolidonas, butirato de polivinilo, policetonas, poliétercetones, poliacetales y poliaminas. También para la formación selectiva de ureas pueden emplearse aminas.

Preferiblemente, se utiliza un alcohol alquílico de cadena larga, una amina alquílica (secundaria) de cadena larga, un ácido graso, un éster de ácido graso epoxidado, un alcohol de cadena larga (per)fluorado o mezclas de los mismos. Por "cadena larga" se entiende aquí a partir de 6 átomos de C, preferiblemente a partir de 8 átomos de C, más preferiblemente a partir de 10 átomos de C en la cadena más larga del compuesto. La elaboración de poliisocianatos modificados es conocida en principio y se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A020659 y EP-A0540 985. Se realiza preferiblemente a temperaturas de 40 a 180°C .

En otra forma de realización preferible, el procedimiento tiene las características adicionales:

- el soporte está dispuesto dentro de un contenedor y puede descenderse verticalmente en la dirección de la fuerza de gravedad,
- el recipiente contiene la resina radicalmente reticulable,
- antes de cada paso II), se desciende el soporte con un recorrido predeterminado, formándose una capa de la resina radicalmente reticulable encima de la capa superior del material de construcción, visto en la dirección vertical, y
- en el paso II) un rayo de energía expone y/o irradia la zona seleccionada de la capa de la resina radicalmente reticulable, de manera correspondiente a la respectiva sección transversal seleccionada del objeto.

Por lo tanto, según esta forma de realización se cubre el procedimiento de fabricación aditiva de estereolitografía (SLA). Por ejemplo, el portador puede descenderse respectivamente con un recorrido predeterminado de $\geq 1\text{ }\mu\text{m}$ a $\leq 500\text{ }\mu\text{m}$.

En otra forma de realización preferible, el procedimiento presenta las características adicionales:

- el soporte está dispuesto dentro de un recipiente y puede elevarse verticalmente en contra de la dirección de la fuerza de gravedad,
- el recipiente pone a disposición la resina radicalmente reticulable,
- antes de cada paso II), el soporte se eleva con un recorrido predeterminado, de manera que debajo de la capa más baja del material de construcción, visto en la dirección vertical, se forma una capa de la resina radicalmente reticulable y
- en el paso II), una pluralidad de rayos de energía exponen y/o irradian simultáneamente la zona seleccionada de la capa de la resina radicalmente reticulable, de manera correspondiente a la respectiva sección transversal seleccionada del objeto.

Por lo tanto, según esta forma realización, el procedimiento de fabricación aditiva de la tecnología DLP se cubre cuando la pluralidad de rayos de energía genera a través de un grupo de microespejos controlables individualmente la imagen que ha de ser puesta a disposición por exposición y/o irradiación. Por ejemplo, el portador puede elevarse, por ejemplo, con un recorrido predeterminado de $\geq 1 \mu\text{m}$ a $\leq 500 \mu\text{m}$.

En otra forma de realización preferible, en el paso I) la resina radicalmente reticulable se aplica sobre un sustrato de forma correspondiente a la primera sección transversal seleccionada del objeto, y en el paso II) la resina radicalmente reticulable correspondiente se aplica, de manera correspondiente a la otra sección transversal seleccionada del objeto, sobre una capa previamente aplicada del material de construcción. A continuación, actúa energía al menos sobre la resina radicalmente reticulable.

Por lo tanto, según esta forma de realización, el procedimiento de fabricación aditiva del procedimiento de inyección de tinta está cubierto: la resina reticulable se aplica (dado el caso, de forma separada de catalizadores) de manera selectiva por uno o varios cabezales de impresión y el curado posterior por irradiación y/o exposición puede ser no selectivo, por ejemplo, por una lámpara UV. El o los cabezales de impresión para aplicar el material de construcción reticulable puede ser un cabezal de impresión (modificado) para procesos de impresión por chorro de tinta. El soporte puede estar realizado de tal forma que puede alejarse del cabezal de impresión o el cabezal de impresión puede estar realizado de tal forma que pueda moverse alejándose del soporte. Los incrementos de los movimientos de distancia entre el soporte y el cabezal de impresión pueden, por ejemplo, estar en un rango de $\geq 1 \mu\text{m}$ a $\leq 2.000 \mu\text{m}$.

La invención también se refiere al uso de una resina radicalmente reticulable que tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de $\geq 5 \text{ mPas}$ a $\leq 100.000 \text{ mPas}$ en un procedimiento de fabricación aditiva, en el que la resina radicalmente reticulable comprende un componente curable en el que están presentes grupos NCO bloqueados con un agente de bloqueo, compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff, y dobles enlaces C=C olefínicos, siendo el agente de bloqueo un isocianato o estando seleccionado el agente de bloqueo de manera que tras el desbloqueo del grupo NCO no se produzca ninguna liberación del agente de bloqueo como molécula libre o como parte de otras moléculas o partes de moléculas.

En una forma de realización preferible del uso, la resina comprende además un iniciador radical y/o un catalizador de trimerización de isocianato. Preferiblemente, el iniciador radical está seleccionado del grupo: α -hidroxifenilcetona, bencildimetilcetal y/u óxido de 2,4,6-trimetilbenzoilfosfina y/o el catalizador de trimerización de isocianurato está seleccionado de entre: Acetato de potasio, acetato de potasio en combinación con un éter de corona, acetato de potasio en combinación con un polietilenglicol, acetato de potasio en combinación con un polipropilenglicol, octoato de estaño, fosfina de trioctilo y/u óxido de tributilestaño.

En cuanto al compuesto en cuanto al uso según la invención son válidas las mismas consideraciones y formas de realización que anteriormente con respecto al procedimiento según la invención. Para evitar repeticiones innecesarias, no se vuelven a repetir. Tan solo cabe mencionar que en otra forma de realización preferible, los dobles enlaces olefínicos están presentes en el compuesto curable al menos parcialmente en forma de grupos (me)acrilato y que, en otra forma de realización preferible, el compuesto curable puede obtenerse a partir de la reacción de un poliisocianato con terminación NCO, preferiblemente poliisocianurato, con un déficit molar de un (me)acrilato hidroxialquilo, referido a los grupos NCO libres.

En otra forma de realización preferible de uso, el procedimiento de fabricación aditiva comprende la exposición y/o irradiación de una zona previamente seleccionada o zona aplicada de la resina radicalmente reticulable. El procedimiento de fabricación aditiva puede ser, por ejemplo, un procedimiento de estereolitografía o de DLP ("digital light processing" / procesamiento digital de la luz). También puede ser un procedimiento de inyección de tinta. Por "exposición" en este contexto se entiende la acción de luz en el rango entre luz IR cercana y la luz UV cercana (1.400 nm a 315 nm de longitud de onda). Los demás rangos de longitud de onda más cortos están cubiertos por el término "irradiación", por ejemplo, la luz ultravioleta lejana, los rayos X, la radiación gamma y también la radiación de electrones.

Otro objeto de la invención es un polímero obtenible mediante la reticulación de una resina radicalmente reticulable que tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de $\geq 5 \text{ mPas}$ a $\leq 100.000 \text{ mPas}$, comprendiendo la resina radicalmente reticulable un componente curable en el que están presentes grupos NCO bloqueados con un agente de bloqueo, compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff, así como dobles enlaces C=C olefínicos, y siendo el agente de bloqueo un isocianato o estando seleccionado el agente de bloqueo de manera que tras el desbloqueo del grupo NCO no se produzca ninguna liberación del agente de bloqueo como molécula libre o como parte de otras moléculas o partes de moléculas. Para evitar repeticiones innecesarias, se remite a las explicaciones anteriores con respecto a los detalles de la resina radicalmente reticulable, el componente curable, los agentes de bloqueo, los poliisocianatos y los compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff.

Ejemplos:**Ejemplo 1: Elaboración de un prepolímero con isocianatos bloqueados y funciones de acilato.**

En un matraz de vidrio se introdujeron a temperatura ambiente 130,0 g del poliol de éter de polipropileno lineal Desmophen® 1111BD adquirido a Covestro Deutschland AG, Alemania. En primer lugar, se añadieron al poliol 0,043 g de laurato de dibutilestano adquirido a Sigma-Aldrich, Alemania, y a continuación se añadieron 101,9 g de la uretodiona basada en diisocianato de hexametileno Desmodur® XP 2730 adquirida a Covestro Deutschland AG, Alemania, durante un periodo de tiempo de aprox. 30 minutos. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 80 °C por medio de un baño de aceite termostático, hasta alcanzar el contenido teórico de NCO residual de 4,71 %. Para ello, se tomaron muestras del recipiente de reacción a intervalos regulares y se determinaron por titulación según la norma DIN EN ISO 11909.

Después de alcanzar el contenido residual teórico de NCO, se añadieron 0,20 g del inhibidor butilhidroxitolueno adquirido a Sigma-Aldrich, Alemania, y se homogeneizó la mezcla durante 15 minutos. Después de enfriar a 50°C, se añadieron goteando 33,8 g de metacrilato de hidroxietilo adquirido a Sigma-Aldrich, Alemania, y se siguió agitando la mezcla hasta alcanzar un contenido residual de NCO del 0 %. A continuación, se añadieron 143,2 g de acrilato de isobornilo (IBOA), adquirido a Sigma-Aldrich, Alemania, y se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente. Hasta su posterior uso, el prepolímero se llenó en botes metálicos y se almacenó a temperatura ambiente.

El prepolímero según el ejemplo 1 se utilizó como ejemplo comparativo sin la adición de amina como agente de reticulación.

En combinación con aminas como se explica en los siguientes ejemplos como base para resinas según la invención.

Ejemplo 2: Elaboración de una resina radicalmente reticulable con 20 % de reticulante IPDA

En un vaso de materia sintética con tapa se introdujeron 100,0 g del prepolímero del ejemplo 1 y 3,00 g del fotoiniciador Omnirad® 1173 de IGM Resins. Estas materias primas se mezclaron en un mezclador centrífugo planetario Thinky ARE250 a temperatura ambiente durante unos 2 minutos a una velocidad de 2.000 rpm. A continuación, se añadieron 2,17 g del reticulante difuncional isoforesina diamina (IPDA) adquirido a Covestro Deutschland AG, Alemania, y se mezclaron a mano con una espátula. Estequiométricamente, la mezcla contenía grupos amina y grupos uretodiona en una proporción de 1:5.

Ejemplo 3: Elaboración de una resina radicalmente reticulable con 20 % de reticulante Jeffamine T403

En un vaso de materia sintética con tapa se introdujeron y mezclaron 100,0 g del prepolímero del ejemplo 1 y 3,00 g del fotoiniciador Omnirad® 1173 como en el ejemplo 2. A continuación, se añadieron 3,72 g del reticulante trifuncional Jeffamine® T403, adquirido a Sigma-Aldrich, Alemania, y se mezclaron a mano con una espátula. Estequiométricamente, con estas cantidades, la mezcla contenía grupos amina y grupos uretodiona en una proporción de 1:5.

Ejemplo 4: Elaboración de una resina radicalmente reticulable con 30% de reticulante Jeffamine T403

En un vaso de materia sintética con tapa se introdujeron y mezclaron 100,0 g del prepolímero del ejemplo 1 y 3,00 g del fotoiniciador Omnirad® 1173 como en el ejemplo 2. A continuación, se añadieron 5,59 g del reticulante trifuncional Jeffamine® T403 y se mezclaron a mano con una espátula. Estequiométricamente, con estas cantidades, la mezcla contenía grupos amina y grupos uretodiona en una proporción de 3:10.

Ejemplo 5: Curado de una resina radicalmente reticulable

Las resinas radicalmente curables de los ejemplos 1 a 4 se aplicaron en una placa de vidrio con una rasqueta con un intersticio de 400 µm. La placa de vidrio se trató previamente con una solución de lecitina de soja al 1% de lecitina de soja en acetato de etilo y se secó. La lecitina de soja actuaba como agente separador para poder volver a soltar posteriormente del sustrato las películas curadas.

Los sustratos de vidrio revestidos se curaron a continuación en una instalación de curado UV Superficie con fuentes de radiación de mercurio y galio a una velocidad de cinta de 5 m/min. La potencia de la lámpara y la velocidad de la cinta dieron como resultado una intensidad de radiación de 1.300 mJ/cm² que actuó sobre los sustratos recubiertos.

A continuación, las películas curadas por UV se postcuraron sobre los sustratos de vidrio durante 60 minutos en un horno de secado a 120 °C bajo una atmósfera de aire. Para algunas películas, el curado se realizó a 150 °C en lugar de 120 °C para analizar la influencia de la temperatura.

Después del enfriamiento a temperatura ambiente, las películas curadas se retiraron cuidadosamente de los sustratos de vidrio para preparar muestras de ensayo para su caracterización mecánica y térmica.

Ejemplo 6: Caracterización de una resina reticulada

Las películas curadas sin soporte del Ejemplo 5 se prepararon para la caracterización mecánica con un punzón formando probetas de ensayo de tracción del tipo S2 según la norma DIN EN ISO 527. Se examinaron respectivamente 5 probetas de cada película según la norma DIN EN ISO 527. Los resultados promediados del alargamiento a la rotura, la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad se resumen en la tabla 1.

Para la caracterización térmica, se examinó una pequeña muestra de aproximadamente 10 mg de las películas curadas mediante un análisis térmico diferencial dinámico (DSC) según la norma DIN EN ISO 11357-1. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) determinadas a partir del DSC también se resumen en la tabla 1 para todas las películas de los ejemplos. Nota: Para las películas se determinaron dos temperaturas de transición vítrea mediante DSC.

Tabla 1: Propiedades mecánicas y térmicas de las resinas radicalmente curadas, número de ejemplo	Proporción de amina: Uretodiona	Temperatura de postcurado [°C]	Alargamiento a la rotura [%]	Resistencia a la tracción [MPa]	Módulo E [MPa]	T_g [°C]
1 (ejemplo comparativo)	0	Temperatura ambiente	94	9,6	26	-20/+8
2	1:5	120	80	17,0	143	-14/+23
2	1:5	150	78	16,8	141	-6,5/+ 31,5
3	1:5	120	85	13,5	81,4	-8 / +26
3	1:5	150	72	11,0	98,4	-13/+20
4	3:10	120	65	12,0	110	-6,5/+30
4	3:10	150	72	12,6	95,6	-20/+8

Los ejemplos 2 a 4 según la invención muestran un aumento significativo de la resistencia a la tracción y del módulo en comparación con el ejemplo 1 no conforme a la invención, mientras que el alargamiento a la rotura se mantiene en un nivel comparable.

Ejemplo 7: Examen de la apertura de uretodiona mediante espectroscopia IR

Para examinar la apertura del anillo de uretodiona y la reacción de los grupos isocianato desbloqueados con los grupos amina durante el curado en horno, se examinó una película según el ejemplo 2 mediante espectroscopia IR antes y después del curado en horno. Para la medición se utilizó un espectrómetro FT-IR (Tensor II) de la empresa Bruker. La película de la muestra se puso en contacto con la unidad ATR Platinum. El área de contacto de la muestra era de 2 × 2 mm. Durante la medición, la radiación IR penetró en la muestra entre 3 y 4 μm , según el número de onda. A continuación se creó un espectro de absorción de la muestra. Para compensar el contacto desigual de las muestras de diferente dureza, se realizó una corrección de la línea de base en todos los espectros y una normalización en el rango de números de onda 2.600 a 3.200 (CH_2 , CH_3). La interpolación del grupo uretodiona se realizó en el rango de números de onda de 1.786 a 1750 cm^{-1} (oscilación C=O). Las áreas integradas bajo las señales de grupos de uretodiona se resumen en la tabla 2:

Tabla 2:

	Área de señal uretodiona
Antes del curado en horno	26,797
Después del curado en horno	15,105

Sobre la base de la disminución de las áreas de señal pertenecientes a la uretodiona, puede concluirse un desbloqueo de los grupos isocianato por apertura de anillo con reacción de reticulación de los grupos isocianato desbloqueados con amina.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un objeto a partir de un precursor, que comprende los pasos:

- I) la deposición de una resina radicalmente reticulada sobre un soporte, de manera que se obtiene una capa de un material de construcción unido al soporte, que corresponde a una primera sección transversal seleccionada del precursor;
 II) la deposición de una resina radicalmente reticulada sobre una capa previamente aplicada del material de construcción, de manera que se obtiene otra capa del material de construcción, que corresponde a otra sección transversal seleccionada del precursor y que está unida a la capa previamente aplicada;
 III) la repetición del paso II) hasta que esté formado el precursor;

y en el que la deposición de una resina radicalmente reticulada se efectúa al menos en el paso II) mediante la acción de energía sobre una zona seleccionada de una resina radicalmente reticulable, de manera correspondiente a la respectiva sección transversal seleccionada del objeto, y en el que la resina radicalmente reticulable tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100.000 mPas.

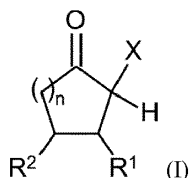
caracterizado porque

la resina radicalmente reticulable comprende un componente curable en el que están presentes grupos NCO bloqueados con un agente de bloqueo, compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff, así como dobles enlaces C=C olefínicos, siendo el agente de bloqueo un isocianato o estando seleccionado el agente de bloqueo de manera que tras el desbloqueo del grupo NCO no se produzca ninguna liberación del agente de bloqueo como molécula libre o como parte de otras moléculas o partes de moléculas.

y porque después del paso III) se realiza además el paso IV):

IV) el tratamiento del precursor obtenido según el paso III) en condiciones suficientes para desbloquear, al menos parcialmente, los grupos NCO presentes en la resina radicalmente reticulada del precursor obtenido y hacer reaccionar los grupos funcionales obtenidos de esta manera con compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff, de manera que se obtiene el objeto.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el agente de bloqueo está seleccionado del grupo formado por isocianatos orgánicos, lactamas, carbonato de glicerol, un compuesto según la fórmula general (I):



en la que X representa un grupo atractor de electrones, R¹ y R² representan, independientemente entre sí, los restos H, (ciclo)alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₄, éster o amida (ciclo)alquílico C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₄, restos mixtos alifáticos / aromáticos de 1 a 24 átomos de carbono que también pueden ser parte de un anillo de 4 a 8 segmentos, y n es un número entero de 0 a 5, o una combinación de al menos dos de los mismos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que en el componente curable, los compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff están seleccionados del grupo formado por poliaminas, polioles o una combinación de los mismos.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el componente curable comprende un compuesto curable que presenta grupos NCO bloqueados con el agente de bloqueo y dobles enlaces C=C olefínicos.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la resina radicalmente reticulable comprende además un iniciador radical.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el iniciador radical está seleccionado del grupo: α -hidroxifenilcetona, bencildimetilcetal, bis-(4-metoxibenzoil)dielgermanio y/u óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, en la resina, la relación molar de grupos NCO libres con respecto a los átomos de H activos de Zerewitinoff es $\leq 0,05$

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en el paso IV), el tratamiento del precursor obtenido según el paso III) en condiciones suficientes para desbloquear al menos parcialmente los grupos NCO presentes en la resina radicalmente reticulada del precursor obtenido y hacer reaccionar los grupos funcionales obtenidos de esta manera con compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff, comprende un calentamiento del cuerpo a una temperatura $\geq 60^{\circ}\text{C}$.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la superficie del precursor obtenido según el paso III) y/o del objeto obtenido según el paso IV) se pone en contacto con un compuesto que presenta átomos de H activos de Zerewitinoff, estando excluida como humedad natural del aire el agua presente en la atmósfera que rodea al precursor y/o al objeto.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que:

- el soporte está dispuesto dentro de un contenedor y puede descenderse verticalmente en la dirección de la fuerza de gravedad,
- el recipiente contiene la resina radicalmente reticulable,
- antes de cada paso II), se desciende el soporte con un recorrido predeterminado, formándose una capa de la resina radicalmente reticulable encima de la capa superior del material de construcción, visto en la dirección vertical, y
- en el paso II) un rayo de energía expone y/o irradia la zona seleccionada de la capa de la resina radicalmente reticulable, de manera correspondiente a la respectiva sección transversal seleccionada del objeto.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que

- el soporte está dispuesto dentro de un recipiente y puede elevarse verticalmente en contra de la dirección de la fuerza de gravedad,
- el recipiente pone a disposición la resina radicalmente reticulable,
- antes de cada paso II), el soporte se eleva con un recorrido predeterminado, de manera que debajo de la capa más baja del material de construcción, visto en la dirección vertical, se forma una capa de la resina radicalmente reticulable y
- en el paso II), una pluralidad de rayos de energía exponen y/o irradian simultáneamente la zona seleccionada de la capa de la resina radicalmente reticulable, de manera correspondiente a la respectiva sección transversal seleccionada del objeto.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en el paso I) la resina radicalmente reticulable se aplica sobre un sustrato de forma correspondiente a la primera sección transversal seleccionada del objeto, y en el paso II) la resina radicalmente reticulable correspondiente se aplica, de manera correspondiente a la otra sección transversal seleccionada del objeto, sobre una capa previamente aplicada del material de construcción y, a continuación, actúa energía al menos sobre la resina radicalmente reticulable.

13. Uso de una resina radicalmente reticulable que tiene una viscosidad (23°C , DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100.000 mPas en un procedimiento de fabricación aditiva,

caracterizado porque

la resina radicalmente reticulable comprende un componente curable en el que están presentes grupos NCO bloqueados con un agente de bloqueo, compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff, así como dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ olefínicos, siendo el agente de bloqueo un isocianato o estando seleccionado el agente de bloqueo de manera que tras el desbloqueo del grupo NCO no se produzca ninguna liberación del agente de bloqueo como molécula libre o como parte de otras moléculas o partes de moléculas.

14. Uso según la reivindicación 13, en el que el procedimiento de fabricación aditiva comprende la exposición y/o irradiación de una zona previamente seleccionada o zona aplicada de la resina radicalmente reticulable.

15. Polímero obtenible mediante la reticulación de una resina radicalmente reticulable que tiene una viscosidad (23°C , DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100.000 mPas,

caracterizado porque

la resina radicalmente reticulable comprende un componente curable en el que están presentes grupos NCO bloqueados con un agente de bloqueo, compuestos con al menos dos átomos de H activos de Zerewitinoff, así como dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ olefínicos, siendo el agente de bloqueo un isocianato o estando seleccionado el agente de bloqueo de manera que tras el desbloqueo del grupo NCO no se produzca ninguna liberación del agente de bloqueo como molécula libre o como parte de otras moléculas o partes de moléculas.