

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 298**

51 Int. Cl.:

C08F 2/48 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

B33Y 30/00 (2015.01)

B33Y 70/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2017 PCT/EP2017/081368**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2018 WO18104225**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2017 E 17811532 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2022 EP 3548523**

54 Título: **Procedimiento y sistema para la fabricación de un artículo mediante construcción en capas en el procedimiento de estampado**

30 Prioridad:

05.12.2016 EP 16202231

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ACHTEN, DIRK;
BÜSGEN, THOMAS;
LUDEWIG, MICHAEL;
WAGNER, ROLAND;
TOMCZYK, CHRISTOPH;
TILLACK, JÖRG y
GUEDOU, ARNAUD**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 929 298 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 y sistema para la fabricación de un artículo mediante construcción en capas en el procedimiento de estampado

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un artículo en el que una capa de resina reticulable por radicales es selectivamente reticulada, al menos parcialmente. Esto se hace en función de una sección transversal seleccionada del artículo a formar. El material reticulado, al menos parcialmente, se añade en capas a un soporte o a capas anteriores adheridas al soporte. Un sistema adecuado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención comprende un sustrato, una unidad de control, una unidad de aplicación de la resina sobre el sustrato, una unidad de aplicación de un iniciador sobre la resina, una unidad de aplicación de energía y una unidad de contacto.

Los procedimientos de fabricación aditiva son aquellos en los que los artículos se construyen en capas. Por tanto, son muy diferentes de otros procedimientos de fabricación de artículos, como el fresado, el taladrado o el mecanizado. En estos últimos procedimientos, un artículo se mecaniza de forma que adquiere su geometría final mediante la eliminación de material.

Las resinas curables por radicales pueden utilizarse en procedimientos de fabricación aditiva. Ejemplos de estos procedimientos son los procedimientos de estereolitografía. El documento US 2015/072293 A1 desvela un procedimiento de fabricación aditiva que utiliza 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-butanediol, así como un éster de acrilato polifuncional, un fotoiniciador y un antioxidante. Los elastómeros de poliuretano termoplástico fotocurables pueden contener diacetilendios fotoreactivos como extensores de cadena.

El documento US 2009/304952 A1 desvela un aparato para fabricar artículos tridimensionales, que comprende una bandeja adaptada para sostener un artículo durante la fabricación; una superficie de deposición en la que se depositan materiales de acumulación; y un cabezal de impresión de chorro de tinta adaptado para depositar selectivamente materiales de acumulación en una capa de acuerdo con un patrón de capas en la superficie de deposición. Los materiales depositados se unen al artículo fabricado cuando la bandeja mueve el artículo de tal manera que entra en contacto con los materiales depositados.

El documento WO 2015/107066A1 describe un sistema de fabricación aditiva para producir un artículo tridimensional. Se proporciona un aplicador de resina para aplicar una capa de una resina curable a una primera cara de un sustrato de película. El sustrato de la película se apoya en una placa de soporte transparente y se proporciona una fuente de radiación para el curado por radiación de la capa de resina. Se proporciona una plataforma para sostener una disposición apilada de una o más capas de resina curada, que corresponde al menos parcialmente al artículo tridimensional, y se utiliza un sistema de posicionamiento para el posicionamiento relativo del sustrato de la película y la plataforma. Una máscara sustancialmente paralela a la capa de resina está presente y bloquea, al menos parcialmente, la radiación incidente en la capa de resina, según una sección transversal del artículo.

El documento ES 10 2005 044920 A1 se refiere a un procedimiento de fabricación de un artículo tridimensional que comprende las siguientes etapas: - aplicar una capa líquida o en pasta de una resina polimerizable a una superficie objetivo, - irradiar una parte seleccionada de la capa, según una sección transversal del artículo, con un chorro de un iniciador de polimerización para que la capa en la parte seleccionada se polimerice y cure, - repetir las etapas de aplicación y radiación para una pluralidad de capas, de modo que las partes unidas de las capas adyacentes se adhieran para formar el artículo, en el que se utiliza una resina polimerizable termoestable de curado en frío. En particular, puede utilizarse una resina de poliéster insaturado (UP), una resina epoxi (EP), una resina de éster de vinilo (VE) o una resina de uretano de éster de vinilo (VU) o una resina de poliuretano (PU).

El documento ES 10 143218 A1 desvela un sistema para imprimir modelos tridimensionales que comprende: un baño que contiene una resina fotopolimerizable; un cabezal de impresión conectado a un controlador, en el que el cabezal de impresión se activa para suministrar un fotoiniciador a un área predeterminada de la resina fotopolimerizable; una unidad de curado conectada al controlador, en el que la unidad de curado se activa para curar el área predeterminada de la resina a una capa de polímero curada; y una superficie de soporte conectada al controlador para soportar la capa curada. También se desvela un procedimiento para imprimir modelos tridimensionales que comprende las etapas de: (a) llenar un baño con una resina fotopolimerizable curable por radiación; (b) ajustar la altura de una superficie de apoyo situada dentro del baño de modo que la superficie de apoyo esté cubierta de resina hasta una profundidad igual al grosor de la siguiente capa del modelo a imprimir; (c) dispensar un fotoiniciador en una zona predeterminada del baño; (d) curar la zona predeterminada; y (e) repetir las etapas (b-d) hasta que el modelo esté terminado.

Los procedimientos descritos en el estado de la técnica, en los que se aplica selectivamente un fotoiniciador a una capa de resina que, por lo demás, no contiene ningún iniciador, tienen el inconveniente de que la altura del artículo es bastante baja debido a las dimensiones del baño de resina (procedimientos similares a la estereolitografía) y de que las resinas utilizadas no deben superar una determinada viscosidad para permitir que la resina fluya para construir una nueva capa de resina.

Es un objetivo de la presente invención superar, al menos en parte, al menos una desventaja del estado de la técnica. Además, la presente invención se propone proporcionar un procedimiento simplificado de fabricación aditiva en el que se puedan utilizar y reciclar en la medida de lo posible resinas altamente viscosas. Además, uno de los objetivos de la invención era proporcionar un procedimiento y un sistema con el que se puedan fabricar artículos de una manera tan eficiente en cuanto a recursos e individualizada como sea posible.

El objetivo se logra de acuerdo con la invención mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1. Un sistema para llevar a cabo el procedimiento se proporciona en la reivindicación 15. Otras realizaciones ventajosas se indican en las reivindicaciones dependientes. Estas pueden combinarse entre sí de cualquier manera, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Un procedimiento de fabricación de un artículo comprende las etapas de:

I) proporcionar una capa sobre un sustrato, en el que dicha capa contiene una resina reticulable por radicales que tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100000 mPas, y dicha capa tiene una composición tal que la resina en las condiciones de la etapa IV) no alcance un estado en el que, en un análisis dinámico-mecánico con un viscosímetro de oscilación placa/placa de acuerdo con la norma ISO 6721-10 a 20 °C y una frecuencia angular de 1/s, la magnitud del módulo de almacenamiento G' sea mayor o igual que la magnitud del módulo de pérdida G'' ;

II) aplicar una composición que comprende un iniciador para una reticulación por radicales de la resina según una primera sección transversal seleccionada del artículo sobre la capa o dentro de ella, de modo que se forme al menos un volumen reticulable que comprenda resina reticulable por radicales e iniciador para una reticulación por radicales de la resina según la primera sección transversal seleccionada del artículo;

III) poner en contacto el al menos un volumen reticulable formado en la etapa II) con un soporte;

IV) aplicar energía a la capa de manera que al menos un volumen reticulado según la primera sección transversal seleccionada del artículo se forme a partir del al menos un volumen reticulable y el al menos un volumen reticulado se adhiera al soporte;

V) retirar del sustrato el soporte, lo que incluye el al menos un volumen reticulado adherido al soporte;

VI) proporcionar otra capa sobre el sustrato, en el que la capa contiene una resina reticulable por radicales que tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100000 mPas, y la capa tiene una composición tal que la resina en las condiciones de la etapa IX) no alcance un estado en el que, en un análisis dinámico-mecánico con un viscosímetro de oscilación placa/placa de acuerdo con la norma ISO 6721-10 a 20 °C y una frecuencia angular de 1/s, la magnitud del módulo de almacenamiento G' sea mayor o igual que la magnitud del módulo de pérdida G'' ;

VII) aplicar una composición que comprenda un iniciador para una reticulación por radicales de resina según otra sección transversal seleccionada del artículo sobre o dentro de la capa para formar al menos un volumen reticulable que comprenda resina reticulable por radicales y un iniciador para una reticulación por radicales de resina según otra sección transversal seleccionada del artículo;

VIII) poner en contacto el al menos un volumen reticulable formado en la etapa VI) con el al menos un volumen reticulado previamente adherido al soporte (500);

IX) aplicar energía a la capa adicional para formar, a partir del al menos un volumen reticulable, al menos un volumen reticulado según la sección transversal adicional seleccionada del artículo y unir el al menos un volumen reticulado a al menos uno de los volúmenes reticulados previamente adheridos al soporte;

X) retirar el sustrato el soporte, lo que incluye los volúmenes reticulados adheridos al soporte,

XI) repetir las etapas VI) a X) hasta que se forme el artículo.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden procesar resinas reticulables por radicales, cuya viscosidad sería demasiado alta para los procedimientos convencionales de estereolitografía o DLP. Esto abre nuevas clases de materiales para el procedimiento de fabricación aditiva.

Las etapas I) a V) del procedimiento de acuerdo con la invención se refieren a la construcción de la primera capa del artículo. En cambio, las etapas VI) a X) se refieren a la construcción de todas las capas posteriores. La diferencia es que primero se produce una conexión del soporte con los volúmenes reticulados formados y en todas las etapas posteriores los volúmenes reticulados recién formados se conectan con los volúmenes reticulados previamente formados adheridos al soporte.

En la etapa I) o VI) del procedimiento, se proporciona una capa sobre un sustrato. La capa contiene una resina reticulable por radicales y forma así el material de construcción del artículo a fabricar. De acuerdo con la invención, se

prevé que la resina tenga una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100000 mPas, en la que las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención son particularmente evidentes a viscosidades más altas, en particular de ≥ 5000 mPas o ≥ 10000 mPas.

De acuerdo con el concepto de la invención, la capa de resina aplicada en las etapas I) o VI) por sí sola no debe ser capaz de sufrir reticulación por radicales por la acción de la energía en las condiciones del procedimiento de acuerdo con la invención. Para ello, se prevé que la capa tenga una composición tal que, en las condiciones de la etapa IV) y de la etapa IX) respectivamente, la resina no alcance un estado en el que, en un análisis mecánico dinámico con un viscosímetro oscilante placa/placa de acuerdo con la norma ISO 6721-10 a 20 °C y una frecuencia angular de 1/s, la magnitud del módulo de almacenamiento G' sea mayor o igual que la magnitud del módulo de pérdida G'' .

Esto significa que en las condiciones a las que se somete la capa en su conjunto y, por tanto, también la resina en las etapas de aplicación de energía IV) y IX) -en particular, la duración e intensidad de la aplicación de energía- la resina no alcanza el punto de gel. El punto de gelificación es, de acuerdo con la definición habitual, el estado en el que, en un análisis mecánico dinámico (AMD) como el especificado anteriormente, la cantidad del módulo de almacenamiento G' es igual a la cantidad del módulo de pérdida G'' . Antes de alcanzar el punto de gel, la cantidad del módulo de almacenamiento G' es menor que la cantidad del módulo de pérdida G'' .

Esta condición puede lograrse, por ejemplo, mediante la ausencia de iniciadores para la reticulación por radicales en la capa, que puede contener sustancias auxiliares y aditivos además de la resina. Un límite superior hasta el que no se produce ninguna reticulación técnicamente significativa puede ser, por ejemplo, 1 ppm, en base al peso de la resina. Si se utilizan resinas comerciales a las que ya se ha añadido un iniciador y cuya eliminación sería demasiado costosa o imposible, la condición de acuerdo con la invención también puede cumplirse mediante la adición de inhibidores de radicales en una cantidad que exceda la cantidad de sustancia de los iniciadores y/o en una cantidad de adición de inhibidores de radicales tal que la eficacia de los iniciadores presentes se reduzca hasta tal punto que no se alcance el punto de gel cuando se aplique energía en las etapas IV) y/o IX). El concepto de acuerdo con la invención prevé que sólo a través de la adición espacialmente dirigida de un iniciador a la resina en la capa, las regiones modificadas de esta manera adquieren la posibilidad de reticular hasta o más allá del punto de gel bajo las condiciones de las etapas IV) o IX), respectivamente, y así formar un volumen dimensionalmente estable.

En las etapas II) y VII) tiene lugar esta adición espacialmente dirigida del iniciador. La selección de la sección transversal correspondiente se lleva a cabo de forma expeditiva mediante un programa CAD con el que se ha creado un modelo del artículo a fabricar. Esta operación también se denomina "corte" y sirve de base para controlar la aplicación. La aplicación se realiza preferentemente con un cabezal de impresión como el que se utiliza en los procedimientos de impresión por chorro de tinta. La composición aplicada que comprende el iniciador puede contener otros ingredientes como disolventes inertes o diluyentes reactivos. La composición puede aplicarse sobre o dentro de la capa que contiene la resina, en la que es preferente la aplicación sobre la superficie de la capa.

Después de la aplicación, la composición que comprende el iniciador se difunde en la capa que comprende la resina para formar los volúmenes reticulables con resina reticulable por radicales e iniciador para la reticulación por radicales. La viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de la composición que comprende el iniciador es preferentemente inferior a la viscosidad de la resina para facilitar la difusión.

En las etapas III) y VIII), los volúmenes reticulables se ponen en contacto con el soporte y con las capas anteriores del artículo adheridas al soporte, respectivamente. Este contacto se mantiene hasta que los volúmenes reticulables han sido reticulados. El contacto también crea las condiciones para el desprendimiento de los volúmenes reticulados formados posteriormente.

En las etapas IV) y IX), se aplica energía a la capa que contiene volúmenes reticulables y áreas residuales no reticulables. En los volúmenes reticulables tiene lugar una reacción de reticulación por radicales debido a la presencia del iniciador. Esta reacción no se produce en el resto de zonas.

En las etapas V) y X), los volúmenes reticulados recién formados se desprenden del soporte. En el caso más sencillo, el soporte se mueve verticalmente hacia arriba y hacia abajo. La superficie del soporte puede ser diferente de la superficie del sustrato, en la que la adhesión del volumen o volúmenes reticulados al sustrato es menor que al soporte. Los materiales adecuados para el sustrato incluyen materiales de baja energía superficial como el PTFE, así como superficies fluoradas o siliconadas de papeles, metales o polímeros. Un material adecuado para el soporte es, por ejemplo, acero, papel o una cinta adhesiva de doble cara con una capa adhesiva adecuada en la dirección del sustrato. En una realización preferente, esta capa adhesiva puede eliminarse posteriormente del producto mediante diversos procedimientos conocidos, como el lavado, la ablación o el desprendimiento; en otra realización preferente, permanece en el producto en los puntos de contacto.

Preferentemente, en la etapa I) y/o en la etapa VI), el espesor de la capa es de ≥ 1 μm a ≤ 1000 μm . Preferentemente, el espesor de la capa es de ≥ 10 μm a ≤ 500 μm , más preferentemente de ≥ 20 μm a ≤ 300 μm . La resolución en el plano de montaje (plano xy) es preferentemente ≤ 50 μm .

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en la atmósfera ambiental normal o también en una atmósfera controlada y climatizada.

La solubilidad del iniciador en la resina y el período de tiempo entre la aplicación de la composición que comprende el iniciador y la entrada de energía están convenientemente emparejados. En una realización preferente, la expansión x e y del volumen reticulable (cuando la dirección de acumulación se denomina expansión z) es mayor que el diámetro del volumen del iniciador aplicado.

- 5 En otra realización preferente, la expansión z del volumen reticulable es menor que la expansión x e y, en particular $\leq 95\%$, preferentemente $\leq 90\%$, particularmente preferentemente $\leq 80\%$ y más preferentemente $\leq 70\%$ del espesor de la capa de resina.

En otra realización preferente, la composición que comprende el iniciador se aplica gota a gota y las gotas se aplican de tal manera que una mayoría de las gotas ya fluyen en la superficie de la capa de resina con al menos otra gota.

- 10 En una realización preferente, la tensión superficial de la resina es mayor que la tensión superficial de la composición que comprende el iniciador. En una realización particularmente preferente, la tensión superficial de la resina es ≥ 30 mN/m y la de la composición que comprende el iniciador es ≤ 40 mN/m. En una realización particularmente preferente, la tensión superficial de la resina es ≥ 35 mN/m y la de la composición que comprende el iniciador es ≤ 30 mN/m. La tensión superficial puede determinarse mediante la medición del ángulo de contacto de acuerdo con la norma DIN 55660.

- 15 En una realización preferente, la composición que comprende el iniciador interactúa con el inhibidor de la resina y/o el inhibidor adicional aplicado de manera dirigida para producir un gradiente de reticulación que es particularmente ventajoso para la adhesión de la capa en la dirección z y es menos pronunciado en la dirección x, y en relación con la disolución que en la dirección z. Así, en la dirección z, son preferentes un gradiente de módulo de $\geq 1,5$, preferentemente ≥ 2 , particularmente preferentemente ≥ 3 dentro de un espesor de capa del volumen reticulado de ≤ 200 micrómetros, preferentemente ≤ 100 micrómetros particularmente preferentemente ≤ 50 micrómetros. En una realización particularmente preferente, la capa más baja del volumen reticulado con una fracción de masa de $\leq 30\%$, preferentemente $\leq 20\%$, particularmente preferentemente $\leq 15\%$ del volumen total del volumen reticulado tiene una viscosidad $< 10^4$ Pas y el módulo de almacenamiento G' es menor que el módulo de pérdida G'' .

- 25 En otra realización preferente, la resina reticulable por radicales tiene una

Viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 500 mPas a ≤ 70000 mPas. Es más preferente una viscosidad de ≥ 1000 mPas a ≤ 50000 mPas. También son preferentes las siguientes combinaciones de viscosidades (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) para la composición que comprende la resina y el iniciador:

Resina: ≥ 500 mPas a ≤ 70000 mPas y

- 30 Composición integral del iniciador: ≥ 2 mPas a ≤ 5000 mPas

Resina: ≥ 500 mPas a ≤ 70000 mPas y

Composición integral del iniciador: ≥ 5 mPas a ≤ 2000 mPas, en la que la viscosidad de la composición que comprende el iniciador es menor que la de la resina

Resina: ≥ 1000 mPas a ≤ 50000 mPas y

- 35 Composición integral del iniciador: ≥ 10 mPas a ≤ 1000 mPas

Resina: ≥ 1000 mPas a ≤ 40000 mPas y

Composición integral del iniciador: ≥ 10 mPas a ≤ 500 mPas, en la que la viscosidad de la composición que comprende el iniciador es menor que la de la resina

- 40 En otra realización preferente, en la etapa I) y/o en la etapa VI), la resina reticulable por radicales comprende grupos funcionales seleccionados entre: grupos vinilo, propenilo, alilo, éter de vinilo, maleimida, fumarilo, maleimida, dicitlopentadienilo, acrilamida y (met)acrilato o una combinación de al menos dos de ellos. Son preferentes los grupos de (met)acrilato.

En otra realización preferente, en la etapa I) y/o en la etapa VI), la resina reticulable por radicales comprende un (met)acrilato de uretano.

- 45 En otra realización preferente, en la etapa I) y/o en la etapa VI), la resina reticulable por radicales comprende al menos un compuesto isocianato-funcional que comprende al menos un grupo de curado por radiación seleccionado entre: grupos vinilo, propenilo, alilo, éter de vinilo, maleimida, fumarilo, maleimida, dicitlopentadienilo, acrilamida y (met)acrilato o una combinación de al menos dos de ellos (componente A) y al menos un poliol (componente B). Preferentemente, esta resina reticulable por radicales comprende además un acrilato de uretano insaturado que no lleva grupos isocianato (componente C) y al menos un componente de (met)acrilato (componente D).

Los compuestos isocianato-funcionales que pueden utilizarse de acuerdo con la invención se construyen, por ejemplo, a partir de poliisocianatos, en los que una parte de los grupos NCO originalmente presentes ha reaccionado con compuestos hidroxifuncionales que tienen grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en vinilo, propenilo, alilo, éter de vinilo, maleimida, fumarilo, maleimida, dicitropentadienilo, acrilamida y grupos (met)acrilato o una combinación de al menos dos de ellos, de manera que el compuesto funcional de isocianato lleva grupos vinilo, propenilo, alilo, éter de vinilo, maleilo, fumarilo, maleimida, dicitropentadienilo, acrilamida y/o (met)acrilato así como grupos isocianato.

Los poliisocianatos típicamente utilizados son poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos con un peso molecular medio en número inferior a 800 g/mol.

Por ejemplo, los diisocianatos adecuados son de la serie del diisocianato de 2,4-/2,6-tolueno (TDI), diisocianato de metileno difenilo (MDI), triisocianatononano (TIN), diisocianato de naftilo (NDI), 4,4'-diisocianatodicitropentadienilmetano, isocianato de 3,3,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isoforona = IPDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (THDI), diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-diclohexilmetano, 4,4'-diisocianatodicitropentadienilpropano-(2,2), 3-isocianato-metil-1-isocianato-ciclohexano (MCI), 1,3-diisocianato-4-metil-ciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metil-ciclohexano y $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xileno diisocianato (TMXDI) así como mezclas formadas por estos compuestos. Los materiales de partida preferentes para la preparación de los compuestos funcionales de isocianato son el diisocianato de hexametileno (HDI), el diisocianato de isoforona (IPDI) y/o el 4,4'-diisocianatodicitropentadienilmetano.

También son adecuados como poliisocianatos los productos de reacción de los isocianatos antes mencionados con ellos mismos o entre sí para formar uretdionas, o isocianuratos. Algunos ejemplos son Desmodur® N3300, Desmodur® N3400 o Desmodur® N3600 (todos de Covestro AG, Leverkusen, DE). También son adecuados los derivados de los isocianatos, como los alofanatos o los biuret. Algunos ejemplos son Desmodur® N100, Desmodur® N75MPA/BA o Desmodur® VPLS2102 (todos de Covestro AG, Leverkusen, DE).

Ejemplos de compuestos que contienen grupos hidroxilos que tienen grupos de curado por radiación son el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, el mono(met)acrilato de óxido de polietileno (por ejemplo, PEA6 / PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), mono(met)acrilato de óxido de polipropileno (por ejemplo, PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), mono(met)acrilato de óxido de polialquileño (por ejemplo, PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., UK), mono(met)acrilatos de poli(8-caprolactona) como el Tone MI 00® (Dow, Schwalbach, DE), el acrilato de 2-hidroxipropilo, el acrilato de 4-hidroxibutilo, el vinil éter de hidroxibutilo, el acrilato de 3-hidrox-2,2-dimetilpropilo, los acrilatos mono-, di- o, en la medida de lo posible, superiores, como el di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de trimetilol propano, tri(met)acrilato de pentaeritritol o penta(met)acrilato de dipentaeritritol, accesibles por reacción de alcoholes polihídricos, opcionalmente alcoxilados, como el trimetilol propano, el glicerol, el pentaeritritol, el dipentaeritritol.

Además, los productos de reacción de los ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos epoxi que contienen opcionalmente dobles enlaces, como los productos de reacción del ácido (met)acrílico con el (met)acrilato de glicidilo o el éter diglicídico de bisfenol A, también pueden utilizarse en la uretanización como tales compuestos funcionales de OH que tienen grupos de curado por radiación.

Preferentemente, el compuesto isocianato-funcional que tiene al menos un grupo de curado por radiación seleccionado del grupo que consiste en grupos éter de vinilo, maleilo, fumarilo, maleimida, dicitropentadienilo, acrilamida, (met)acrilato, o una combinación de al menos dos de ellos, es un acrilato de uretano isocianato-funcional. Se entiende por acrilato de uretano aquellos compuestos que tienen al menos un grupo isocianato y al menos un grupo acrilato por molécula. Tales sistemas son conocidos per se y poseen la propiedad de polimerización radical tanto a través de una reacción NCO/OH con polioles o poliaminas como a través de la función de acrilato mediante luz UV o radiación de electrones. Dado que en estos compuestos intervienen dos mecanismos de polimerización diferentes, las composiciones que los contienen también se denominan sistemas de "doble curado".

Los acrilatos de uretano funcionales a los isocianatos que pueden utilizarse de acuerdo con la invención se construyen, por ejemplo, a partir de poliisocianatos, en los que algunos de los grupos NCO presentes originalmente han reaccionado con acrilatos o metacrilatos hidroxifuncionales, de modo que la molécula lleva grupos (met)acrilato terminales así como grupos isocianato.

Los triisocianatos monoméricos de diodo pueden utilizarse como compuestos de partida para los acrilatos de uretano funcionales al isocianato. Ejemplos de poliisocianatos monoméricos adecuados son el diisocianato de 1,5-naftileno, el diisocianato de 2,2'-, 2,4- y/o 4,4'-difetilmetano (MDI), el MDI hidrogenado (H12MDI), el diisocianato de xileno (XDI), el diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), diisocianato de 4,4'-difetil dimetilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencil, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de toluileno (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), dicitropentadienilmetano diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de etileno, diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano, diisocianato de ácido graso dímero, o uretdiona, biuret o isocianuratos

de diisocianatos. También se pueden utilizar trímeros de isocianato, como los descritos en el documento EP 1 002 818 B1.

En principio, todos los compuestos imaginables de este tipo se utilizan como acrilatos o metacrilatos hidroxifuncionales. Los compuestos contienen al menos un éster hidroxifuncional monovalente del ácido (met)acrílico. Se incluyen los ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico con un grupo hidroxilo libre y los alcoholes dihidricos, como el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, de 2 ó 3-hidroxipropilo o de 2, 3 ó 4-hidroxibutilo, así como cualquier mezcla de dichos compuestos. También son adecuados los alcoholes monohidroxílicos que contienen grupos (met)acrilato o los productos de reacción compuestos esencialmente por dichos alcoholes, que se obtienen por esterificación de alcoholes n-valentes con ácido (met)acrílico, en los que también es posible utilizar mezclas de diferentes alcoholes como alcoholes, de modo que n sea un número entero o un número fraccionado en medias estadísticas de más de 2 a 4, preferentemente 3, y en los que se utilice de (n-0,8) a (n-1,2), preferentemente (n-1), moles de ácido (met)acrílico por mol de dichos alcoholes. Estos compuestos o mezclas de productos incluyen, por ejemplo, los productos de reacción de glicerol, trimetilolpropano y/o pentaeritritol, de productos de alcoxilación de bajo peso molecular de dichos alcoholes, como el trimetilolpropano etoxilado o propoxilado, como, por ejemplo, el producto de adición de óxido de etileno a trimetilolpropano de número OH 550, o de cualquier mezcla de dichos alcoholes al menos trihidricos con alcoholes dihidricos como, por ejemplo, etilenglicol o propilenglicol con (ii) ácido (met)acrílico en la proporción molar mencionada.

Para la producción de acrilatos de uretano utilizables de acuerdo con la invención, también es posible partir de un compuesto polimérico seleccionado del grupo que consiste en (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de éster de poliéter, poliésteres insaturados con unidades estructurales de éter de alilo y (met)acrilatos de poliepóxido. Este compuesto polimérico forma la columna vertebral del polímero y se hace reaccionar con poliisocianatos para producir el acrilato de uretano. Los grupos isocianato de los acrilatos de uretano obtenidos pueden entonces, si se desea, reaccionar a su vez con compuestos monoméricos que tengan cada uno una función hidroxil y al menos un grupo (met)acrilato, generando así grupos acrilato terminales. Si sólo reaccionan algunos de los grupos isocianato, se obtienen acrilatos de uretano funcionales a los isocianatos. Si los grupos de isocianato reaccionan completamente, se produce un acrilato de uretano insaturado.

En una realización particular, el acrilato de uretano isocianato-funcional tiene una funcionalidad NCO de 0,8 a 6, preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1,2 a 3, más preferentemente de 1,5 a 2,5, y especialmente de 2.

En cuanto a la funcionalidad de doble enlace del acrilato de uretano con función de isocianato, ésta puede variar en amplios intervalos. Preferentemente, la funcionalidad de doble enlace es de 0,5 a 6, preferentemente de 1 a 4, más preferentemente de 1,5 a 3. La funcionalidad del doble enlace se define como el número medio estadístico de dobles enlaces por molécula del acrilato de uretano funcional al isocianato.

De manera preferente, el acrilato de uretano isocianato-funcional tiene un peso molecular medio de 150 a 5000, en particular de 300 a 2500 g/mol.

Además, esta composición de resina contiene al menos un poliol (componente B). Cualquier poliol conocido en el estado de la técnica, por ejemplo para la producción de polímeros de poliuretano, puede ser utilizado para este propósito. Los polioles de poliéter, los polioles de poliéster, los polioles de poliéter de poliéster, los polioles de policarbonato, los polioles de carbonato de poliéster o los polioles de carbonato de poliéter son especialmente adecuados para este fin. Otros ejemplos son los alcoholes alifáticos y los polioles con 1-6 grupos OH por molécula y de 2 a unos 30 átomos de C. Los polioles alifáticos adecuados son, por ejemplo, el etilenglicol, el propanodiol-1,2 o -1,3, el butanodiol-1,4, el butanodiol-1,3, el butanodiol-2,3, el butenodiol-1,4, el pentanodiol-1,5, los pentenedioles, el hexanodiol-1,6, el octanodiol-1,8, el dodecanodiol y los homólogos superiores, los isómeros y las mezclas de dichos compuestos. También son adecuados los alcoholes de mayor funcionalidad, como el glicerol, el trimetilolpropano, el pentaeritritol o los alcoholes de azúcar, como el sorbitol o la glucosa, así como los éteres oligoméricos o los productos de reacción con el óxido de etileno o de propileno. Además, pueden utilizarse los productos de reacción de los alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con los óxidos de alquileo, los llamados poliéteres. Los óxidos de alquileo tienen preferentemente de dos a unos cuatro átomos de carbono. Son adecuados, por ejemplo, los productos de reacción del etilenglicol, el propilenglicol, el glicerol, el trimetiletano o el trimetilolpropano, el pentaeritritol con el óxido de etileno, el óxido de propileno o el óxido de butileno o sus mezclas. Los alcoholes mencionados también pueden ser "doblemente funcionales", es decir, que también tienen dobles enlaces insaturados y grupos hidroxilos, en los que el doble enlace puede obtenerse, por ejemplo, mediante una esterificación parcial con ácido acrílico o una reacción con di o poliisocianatos y una reacción posterior -como se ha descrito anteriormente- con portadores de dobles enlaces hidroxifuncionales. El peso molecular de los polioles puede variar en un amplio intervalo. Preferentemente, el peso molecular (Mn) de los polioles es de aproximadamente 50 a 5000 g/mol (peso molecular medio en número, Mn, determinado por GPC), en particular de 150 a 2500 g/mol. Tales polioles son conocidos por el experto y están disponibles en el mercado.

Preferentemente, también se utilizan otros compuestos reactivos de isocianato como alternativa o además de los alcoholes como componente B), opcionalmente en presencia de catalizadores adecuados. El curado de otros compuestos reactivos al isocianato tiene lugar preferentemente durante o, preferentemente, después de al menos uno

de las etapas I) a X) y se activa opcionalmente de forma térmica. Ejemplos de otros compuestos reactivos a los isocianatos son las aminas, los tioles, los epóxidos y los anhídridos ácidos.

Más preferentemente, dichos compuestos reactivos a los isocianatos se hacen reaccionar con isocianatos bloqueados conocidos en presencia de catalizadores adecuados y/o se activan térmicamente. En particular, debe mencionarse la reacción de las aminas con derivados de isocianato libres de clivaje bloqueados, como se describe en el documento US 9676963 B2.

En particular, el poliol se caracteriza por una funcionalidad OH de 1 a 6, preferentemente de 1,5 a 5, más preferentemente de 1,7 a 4, particularmente preferentemente de 1,8 a 3,5 y más preferentemente de 2.

El acrilato de uretano insaturado (componente C) difiere del acrilato de uretano funcional con isocianato en que no lleva grupos NCO libres. Los acrilatos de uretano insaturados utilizados de acuerdo con la invención están, al igual que los acrilatos de uretano funcionales a los isocianatos, compuestos por un isocianato polifuncional, en los que en el caso de los acrilatos de uretano insaturados todos los grupos de isocianato reaccionan con un acrilato o metacrilato hidroxifuncional. También puede utilizarse la alternativa descrita anteriormente para los acrilatos de uretano funcionales a los isocianatos con una columna vertebral polimérica de (met)acrilatos de poliéster, (met)acrilatos de poliéter, (met)acrilatos de éster de poliéter, poliésteres insaturados con unidades estructurales de éter de alilo y (met)acrilatos de poliepóxido.

En cuanto a los isocianatos polifuncionales que pueden utilizarse para los acrilatos de uretano insaturados, los mismos compuestos son básicamente adecuados para este fin que los indicados anteriormente para los acrilatos de uretano funcionales a los isocianatos. Preferentemente, los isocianatos polifuncionales para los acrilatos de uretano insaturados se seleccionan entre los isocianatos polifuncionales alifáticos. En otras palabras, es preferente un acrilato de uretano alifático insaturado como componente C). Estos compuestos son particularmente preferentes porque mejoran la flexibilidad de la composición utilizada de acuerdo con la invención después del curado.

En otra realización de la invención, el acrilato de uretano insaturado tiene una proporción de grupos OH. La funcionalidad OH suele ser baja y puede ser, por ejemplo, de 0,01 a 1, preferentemente de 0,05 a 0,8, más preferentemente de 0,08 a 0,6, más preferentemente de 0,09 a 0,5 y especialmente de 0,1. Estos grupos OH también están disponibles para una reacción con grupos NCO.

De manera preferente, el acrilato de uretano insaturado tiene un peso molecular medio de 200 a 3000, en particular de 300 a 2000.

La funcionalidad del doble enlace del acrilato de uretano insaturado puede variar en amplios intervalos. Preferentemente, la funcionalidad del doble enlace es de 1 a 6, preferentemente de 2 a 5, más preferentemente de 2,5 a 4. La funcionalidad del doble enlace se define como el número medio estadístico de dobles enlaces por molécula del acrilato de uretano insaturado.

El componente de (met)acrilato (componente D) puede seleccionarse entre los metacrilatos alifáticos y/o aromáticos. Los (met)acrilatos de alquilo aplicables son, por ejemplo, (met)acrilatos insaturados monofuncionales lineales o ramificados de alcoholes alquílicos no terciarios cuyos grupos alquílicos tienen de 4 a 14 y, en particular, de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de estos acrilatos de alquilo inferior son el n-butilo, el n-pentilo, el n-hexilo, el ciclohexilo, el isoheptilo, el n-nonilo, el n-decilo, el isohexilo, el isobornilo, el 2-etiloctílico y el isooctilo, 2-etilhexilo, tetrahidrofurfurilo, etoxietilo, fenoxietilo, ciclo-trimetilpropano, 3,3,5-trimetilciclohexilo, t-butilciclohexilo, t-butilacrilatos y metacrilatos. Los acrilatos de alquilo preferentes son el acrilato de isooctilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de 2-etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de tetrahidrofurfurilo, el acrilato de isobornilo, el acrilato de etoxietilo, el acrilato de fenoxietilo, el acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo así como el acrilato de ciclohexilo.

De acuerdo con otra realización preferente, el componente E se selecciona del grupo que comprende los iniciadores UV, los iniciadores térmicamente activables y los iniciadores redox. Por ejemplo, los éteres de benzoína pueden utilizarse como iniciadores fotoactivables, como el éter metílico de benzoína, el éter isopropílico de benzoína, los éteres de benzoína sustituidos como el éter metílico de anisoína, las acetofenonas como la 2,2-dietoxiacetofenona, las acetofenonas sustituidas como la 2,2-dietoxiacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y 1-fenil-2-hidroxi-2-metil-1-propanona, alfa-cetoles sustituidos como la 2-metil-2-hidroxi-2-propilacetofenona, cloruros de sulfonilo aromáticos y oximas fotoactivas como la 1-fenil-1,1-propanediona-2-(O-etoxicarbonilo) oxima.

Los iniciadores térmicamente activables adecuados son los peróxidos orgánicos, como el peróxido de butilo diterciario, el peróxido de benzoilo y el peróxido de laurilo, así como el 2,2'-azobis(isobutironitrilo). Las cantidades de los citados iniciadores utilizados son básicamente conocidas por el experto y son, por ejemplo, de aproximadamente 0,01 a 8 % en peso, en particular de 0,5 a 5 % en peso, preferentemente 1 a 3 % en peso.

Además, la composición puede contener también aditivos convencionales. Por ejemplo, pueden utilizarse cargas, estabilizadores, especialmente estabilizadores UV, fungicidas, colorantes, pigmentos, catalizadores de polimerización, plastificantes y disolventes conocidos por el experto. Por ejemplo, pueden utilizarse como catalizadores de polimerización catalizadores de adición de isocianato conocidos per se, como la trietilamina, el 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, el dioctoato de estaño, el dilaurato de dibutilestaño o el octoato de bismuto.

De acuerdo con una realización particularmente preferente, la resina reticulable por vía libre contiene los componentes en las siguientes cantidades, en la que las cantidades en % en peso suman el 100 % en peso:

Componente A) 10 a 79,9% en peso, en particular 15 a 75% en peso,

Componente B) 20 a 89,9% en peso, en particular 25 a 85% en peso,

5 Componente C) 0 a 50 % en peso, en particular 15 a 30 % en peso,

Componente D) 0 a 35 % en peso, en particular 10 a 25 % en peso

10 En otra realización preferente, en la etapa II) y/o en la etapa VII), el iniciador para la reticulación por radicales de la resina se selecciona entre: Iniciadores activables por UV, iniciadores activables térmicamente, iniciadores redox y una combinación de al menos dos de ellos. Por ejemplo, los éteres de benzoína pueden utilizarse como iniciadores fotoactivables, como el éter metílico de benzoína, el éter isopropílico de benzoína, los éteres de benzoína sustituidos como el éter metílico de anisoína, las acetofenonas como la 2,2-dietoxiacetofenona, las acetofenonas sustituidas como la 2,2-dietoxiacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y 1-fenil-2-hidroxi-2-metil-1-propanona, alfa-cetoles sustituidos como la 2-metil-2-hidroxipropiofenona, cloruros de sulfonilo aromáticos y oximas fotoactivas como la 1-fenil-1,1-propanediona-2-(O-etoxicarbonilo) oxima.

15 Los iniciadores térmicamente activables adecuados incluyen peróxidos orgánicos como el peróxido de butilo ditiérico, el peróxido de benzoilo y el peróxido de laurilo, así como el 2,2'-azobis(isobutironitrilo).

20 En otra realización preferente, en la etapa IV) y/o en la etapa IX), la aplicación de energía se realiza mediante radiación con luz UV. La luz UV con una longitud de onda de ≥ 250 nm y ≤ 420 nm es particularmente adecuada, especialmente ≥ 300 nm y ≤ 400 nm. En otra realización preferente, el sustrato es al menos parcialmente transparente con respecto a la energía aplicada en la etapa IV) y/o en la etapa IX).

En otra realización preferente, se aplica un absorbente para la energía aplicada en la etapa IV) y/o la etapa IX) y/o un inhibidor para la reticulación por radicales de la resina adyacente a la reticulación. Esto puede aumentar la nitidez de los bordes de los volúmenes formados.

25 En otra realización preferente, el contacto en la etapa III) y/o en la etapa VIII) se lleva a cabo de tal manera que se realiza un movimiento relativo del soporte con respecto al sustrato, se controla la distancia entre el soporte y el sustrato y/o entre el soporte y la superficie de la capa y se interrumpe el movimiento relativo cuando la distancia cae por debajo de una distancia predeterminada. El control de la distancia puede realizarse, por ejemplo, mediante la medición de la distancia por ultrasonidos o mediante transductores de desplazamiento calibrados para el movimiento del soporte. Un mayor recorte de la distancia entre el sello y el sustrato o la superficie de la capa de resina provocaría la compresión de los volúmenes previamente formados, lo que podría destruir las estructuras finas.

30 En otra realización preferente, el contacto en la etapa III) y/o en la etapa VIII) se lleva a cabo de tal manera que se realiza un movimiento relativo del soporte con respecto al sustrato, se controla la presión de contacto entre el soporte y el sustrato y/o entre el soporte y la superficie de la capa y se interrumpe el movimiento relativo si se supera una presión de contacto predeterminada. El control de la presión de contacto puede realizarse, por ejemplo, mediante la medición de la presión en el soporte. Si se excede la presión de contacto entre el soporte y el sustrato o la superficie de la capa de resina, se produciría una compresión de los volúmenes previamente formados, lo que podría destruir las estructuras finas. La presión media alcanzada en toda la zona de contacto puede ser normalmente de entre 0,001 bar y 0,01 bar.

40 En otra realización preferente, las etapas IV) y/o IX) se llevan a cabo de tal manera que el al menos un volumen reticulado obtenido no entra en contacto con el sustrato. Esto se hace preferentemente aplicando la composición que comprende el iniciador en las etapas de aplicación II) y/o VII) de manera que los volúmenes reticulables formados no entren en contacto con el sustrato. Si todavía hay resina no reticulada entre el volumen o los volúmenes reticulados y el sustrato, la adhesión entre el volumen o los volúmenes y el sustrato es prácticamente inexistente. Esto simplifica considerablemente el desprendimiento del sustrato.

45 En otra realización preferente, el sustrato está formado como una cinta transportadora móvil con un lado que lleva la capa. Esto permite un funcionamiento continuo o casi continuo del procedimiento de acuerdo con la invención.

En otra realización preferente, se utiliza una pluralidad de resinas reticulables por radicales mutuamente diferentes en las etapas individuales VII). Esto puede hacerse, por ejemplo, presentando las diferentes resinas una al lado de la otra en una cinta transportadora y cambiando de una a otra zona de resina durante el procedimiento.

50 En otra realización preferente, en la etapa I) y/o en la etapa VI), la capa se proporciona en el sustrato de tal manera que la capa proporcionada más los bordes extendidos corresponde a la sección transversal seleccionada del artículo. Por lo tanto, no se puede recubrir todo el sustrato con resina en toda su superficie, sino sólo áreas seleccionadas que, en una realización preferente adicional, corresponden a las áreas deseadas en la etapa de contacto posterior.

Preferentemente, una vez completadas las etapas I) a X), el artículo se cura posteriormente mediante un aporte adicional de energía, por ejemplo, mediante radiación o térmicamente. Esto es particularmente ventajoso para completar el curado radical y así minimizar la proporción de posibles compuestos monoméricos. Además, en el caso de la formulación de doble curado descrita anteriormente, el curado de los grupos de isocianato con alcoholes puede completarse más rápidamente.

Además de los sistemas de doble curado a base de isocianatos, también se utilizan preferentemente cualesquiera otros sistemas de doble curado que reaccionen con la secuencia de reacción descrita anteriormente de una primera reticulación por radicales libres para formar redes interpenetrantes conectadas en al menos un sitio.

La presente invención se refiere además a un sistema para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, que comprende:

- una unidad de control;
- un sustrato;
- una primera unidad de aplicación para proporcionar una capa sobre un sustrato, en la que la capa contiene una resina reticulable por radicales que tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100000 mPas, y en el que la capa tiene dicha composición en el sentido de que, en las condiciones de la etapa IV) y/o VIII) del procedimiento de acuerdo con la invención, la resina no alcanza un estado en el que, en un análisis dinámico-mecánico con un viscosímetro oscilante placa/placa de acuerdo con la norma ISO 6721-10 a 20 °C y una frecuencia angular de 1/s, la magnitud del módulo de almacenamiento G' sea mayor o igual que la magnitud del módulo de pérdida G'' ;
- una segunda unidad de aplicación para aplicar una composición que comprende un iniciador para la reticulación por radicales de la resina, según una sección transversal seleccionada del artículo, sobre o dentro de la capa;
- una unidad de aplicación de energía para aplicar energía al menos a la parte de la capa que contiene el iniciador para la reticulación por radicales de la resina;
- una unidad de contacto para poner en contacto los volúmenes reticulados por radicales por la unidad de aplicación de energía y para retirar estos volúmenes del sustrato;

en el que la segunda unidad de aplicación realiza la aplicación por instrucción de la unidad de control y la unidad de contacto realiza el contacto por instrucción de la unidad de control.

En una realización preferente, el sustrato está formado como una cinta transportadora móvil que tiene un lado que lleva una capa con la resina reticulable por radicales y este lado tiene una dirección de movimiento, la unidad de aplicación de energía está formada como una unidad de radiación, la segunda unidad de aplicación está dispuesta delante de la unidad de aplicación de energía vista en la dirección de movimiento del sustrato, y la unidad de aplicación de energía está dispuesta frente a la unidad de contacto con respecto al sustrato.

Esta configuración puede utilizarse en funcionamiento continuo o casi continuo. En una operación casi continua, la cinta transportadora puede detenerse para las etapas de radiación y contacto y seguir moviéndose una vez finalizadas estas etapas. El funcionamiento continuo puede lograrse moviendo las unidades de radiación y contacto, que se mueven a la misma velocidad y en la misma dirección que la cinta transportadora durante las etapas de radiación y contacto.

En una realización preferente de la invención descrita, $> 60\%$, preferentemente $> 70\%$, preferentemente $> 80\%$, particularmente preferentemente $> 90\%$ de la resina utilizada puede ser reutilizada, ya que está expuesta a un estrés térmico y/o radiación significativamente menor y de más corta duración que en los procedimientos clásicos de procesamiento digital de luz (DLP) y estereolitografía (SLA) y no contiene un iniciador para la reticulación por radicales.

En una realización preferente, el procedimiento puede llevarse a cabo en el aire ambiente, ya que los procedimientos oxidativos son relevantes en mucha menor medida debido a la menor exposición térmica, por lo que la decoloración y otros cambios indeseables del material se producen en mucha menor medida.

La presente invención se explicará con más detalle con referencia a las siguientes figuras, pero sin limitarse a ellas. Se muestra:

FIG. 1-10 etapas del procedimiento de acuerdo con la invención

FIG. 11 un sistema de acuerdo con la invención

La FIG. 1 muestra esquemáticamente el estado después de la etapa II) del procedimiento de acuerdo con la invención, en el que se inicia la acumulación de la primera capa del artículo a producir. Se aplica una capa con una resina reticulable por radicales 200 a un sustrato 100 de acuerdo con la etapa I). Esto puede hacerse adulterando la resina.

La resina tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100000 mPas y se selecciona, como se ha descrito anteriormente, de forma que no alcance o supere el punto de gel en las condiciones de la etapa IV).

Posteriormente, de acuerdo con la etapa II), como se muestra en la FIG. 1, se aplica a la capa de resina 100 una composición que comprende el iniciador, según una primera sección transversal seleccionada del artículo. Esta composición se difunde en la capa de resina 200 para formar los volúmenes reticulables 250 y 251. La composición que comprende el iniciador se aplica de manera que los volúmenes reticulables 250 y 251 formados no entren en contacto con el sustrato 100.

La FIG. 2 muestra el contacto de los volúmenes reticulables 250 y 251 con el soporte 500 (etapa III)) mediante el movimiento del soporte hacia el sustrato 100 desde arriba. El soporte también entra en contacto con la superficie restante de la capa de resina 200. Sin embargo, esto es inofensivo, ya que en estos puntos no puede producirse una reticulación por radicales de la resina y, por tanto, una adhesión al sustrato 500.

En el siguiente etapa IV) del procedimiento, la capa de resina 200 que incluye los volúmenes reticulables 250 y 250 de la capa de resina mostrada en la FIG. 3 expuestos a la energía representada como rayos de luz ultravioleta 300. La fuente de luz para los haces de luz 300, que no se muestra, está situada en el lado del sustrato 100 que se aleja de la capa de resina 200. Para que los rayos de luz 300 alcancen los volúmenes reticulables 250 y 251, el sustrato 100 es suficientemente transparente.

La exposición a los rayos UV formó los volúmenes reticulados 400 y 401 a partir de los volúmenes reticulados 250 y 251. Cuando no se aplicó ningún iniciador a la capa de resina en las etapas anteriores, no se produjo ninguna reticulación en la capa de resina 200. Los volúmenes reticulados 400 y 401 se adhieren al soporte 500. Esto se describe en la FIG. con 4 ilustraciones.

En la etapa V) del procedimiento/FIG. 5, el soporte 500, incluidos los volúmenes reticulados adheridos a él, se retira del sustrato 500. En el caso descrito en la FIG. 5 caso mostrado, el soporte 500 se aleja hacia arriba. Como los volúmenes reticulables 250 y 251 no entraron en contacto con el sustrato en las etapas anteriores, los volúmenes reticulados 400 y 401 no se adhieren al sustrato 100. A continuación, el soporte 500 que incluye los volúmenes reticulados 400 y 401 puede alejarse del sustrato sin dificultad.

Después de que la primera capa transversal del artículo a formar haya sido fijada al soporte 500, se pueden añadir capas adicionales entre sí hasta completar el artículo a formar. Estos etapas se describen en la FIG. 6 a 10.

De acuerdo con la FIG. 6/Etapa VI), se proporciona primero una nueva capa completa de resina 201 sobre el sustrato 100, por ejemplo, de nuevo mediante el raspado. La resina tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100000 mPas y se selecciona, como se ha descrito anteriormente, de forma que no alcance o supere el punto de gel en las condiciones de la etapa IX). A continuación, de acuerdo con la etapa VII), se aplica de nuevo a la capa de resina 100 una composición que comprende el iniciador, según otra sección transversal seleccionada del artículo. Esta composición se difunde en la capa de resina 201 para formar los volúmenes reticulables 252 y 253. La composición que comprende el iniciador se aplica de manera que los volúmenes reticulables 252 y 253 formados no entren en contacto con el sustrato 100.

En la FIG. 7/Etapa VIII), el soporte 500 se baja de nuevo hacia el sustrato 100 hasta que los volúmenes reticulados 400 y 401 ya formados entren en contacto con los nuevos volúmenes reticulados 252 y 253.

La reticulación de los volúmenes 252 y 253 por exposición a la luz UV 301 de acuerdo con la etapa IX) se muestra en la FIG. 8 mostrados. Los volúmenes reticulados recién formados 402 y 403 (FIG. 9) están adheridos a los volúmenes 400 y 401 formados previamente debido al contacto previo a su reticulación.

En la etapa X) del procedimiento/FIG. 10, el soporte 500, incluidos los volúmenes reticulados adheridos a él, se retira del sustrato 100. Como los volúmenes reticulables 252 y 253 no entraron en contacto con el sustrato en las etapas anteriores, los volúmenes reticulados 402 y 403 no se adhieren al sustrato 100. A continuación, el soporte 500 que incluye la estructura con volúmenes reticulados 400, 401, 402 y 403 puede alejarse del sustrato sin dificultad.

La FIG. 11 muestra un sistema de acuerdo con la invención. En el sistema, el sustrato 100 está formado por una cinta transportadora en movimiento y en circulación. En la figura, la dirección del movimiento de la cara ascendente del sustrato 100 es de izquierda a derecha.

La primera unidad de aplicación 700 también sirve como contenedor de almacenamiento para la resina reticulable por radicales. La resina pasa a través de un hueco 710 sobre el sustrato móvil 100 para formar la capa de resina 200. La altura de la capa de resina puede ser controlada a través de la altura del hueco 710.

La segunda unidad de aplicación 705, siguiendo instrucciones de la unidad de control 600, aplica a la capa de resina 200 una composición que comprende un iniciador para la reticulación por radicales de la resina. De este modo, tras la difusión del iniciador en la resina, se forman los volúmenes reticulables 252 y 253.

5 El movimiento del sustrato 100 transporta además estos volúmenes reticulables hasta que llegan entre la unidad de exposición de energía 800, configurada como unidad de exposición UV, y la unidad de contacto 900. El flujo bidireccional de comandos y datos de control se muestra mediante la línea discontinua entre la unidad de control 600 y la unidad de radiación 800 así como la unidad de contacto 900. Además de la electrónica de control y los accionamientos para un movimiento, la unidad de contacto también contiene una unidad de contacto mostrada en la FIG. 1 a 10 con el signo de referencia 500. Para una mejor visión de conjunto, esto se muestra en la FIG. 11, no se muestra por separado.

10 La unidad de contacto 900, que tiene la forma de un émbolo, puede moverse hacia arriba y hacia abajo en respuesta a los comandos de la unidad de control 600 para ponerse en contacto con los volúmenes conectables por debajo de ella. Cuando los volúmenes reticulables han llegado por debajo de la unidad de contacto 900, la unidad de contacto 900 se desplaza hacia abajo al menos con las partes destinadas a entrar en contacto, como un soporte.

15 Después de poner en contacto los volúmenes reticulables con los volúmenes 400 previamente formados, como se muestra aquí, la resina es irradiada por la unidad de radiación 800. Los volúmenes reticulados 400 recién formados se adhieren a los volúmenes previamente formados y pueden ser retirados del sustrato al moverse hacia arriba la unidad de contacto 900.

Las porciones de la capa de resina 200 que no están provistas de un iniciador pueden ser transportadas a un contenedor de recogida por el movimiento del sustrato 100, posiblemente en combinación con una escobilla de goma que no se muestra. A continuación, la resina puede reciclarse, si es necesario, tras un procedimiento de filtración que separe las porciones aglomeradas, en particular transfiriéndola a la unidad de aplicación 700.

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de un artículo que comprende las etapas de:

I) proporcionar una capa (200) sobre un sustrato (100), en el que la capa (200) contiene una resina reticulable por radicales con una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100000 mPas y la capa tiene una composición tal que la resina en las condiciones de la etapa IV) no alcance un estado en el que, en un análisis dinámico-mecánico con un viscosímetro de oscilación placa/placa de acuerdo con la norma ISO 6721-10 a 20 °C y una frecuencia angular de 1/s, la magnitud del módulo de almacenamiento G' sea mayor o igual que la magnitud del módulo de pérdida G'' ;

II) aplicar una composición que comprende un iniciador para la reticulación por radicales de la resina sobre o dentro de la capa (200) de acuerdo con una primera sección transversal seleccionada del artículo de modo que se forme al menos un volumen reticulable (250, 251) que comprende resina reticulable por radicales e iniciador para una reticulación por radicales de la resina según la primera sección transversal seleccionada del artículo;

III) poner en contacto el al menos un volumen reticulable (250, 251) formado en la etapa II) con un soporte (500);

IV) aplicar energía a la capa (200) de manera que se forme al menos un volumen reticulado (400, 401) según la primera sección transversal seleccionada del artículo a partir del al menos un volumen reticulable (250, 251) y el al menos un volumen reticulado (400, 401) se adhiera al soporte (500);

V) retirar del sustrato (100) el soporte (500) incluyendo el al menos un volumen reticulado (400, 401) adherido al soporte (500);

VI) proporcionar otra capa (201) sobre el sustrato (100), en el que la capa (201) contiene una resina reticulable por radicales que tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100000 mPas y en el que la capa tiene una composición tal que la resina, en las condiciones de la etapa IX), no alcance un estado en el que, en un análisis dinámico-mecánico con un viscosímetro de oscilación placa/placa de acuerdo con la norma ISO 6721-10 a 20 °C y una frecuencia angular de 1/s, la magnitud del módulo de almacenamiento G' sea mayor o igual que la magnitud del módulo de pérdida G'' ;

VII) aplicar una composición que comprenda un iniciador para una reticulación por radicales de la resina sobre o dentro de la capa (201) según otra sección transversal seleccionada del artículo de manera que se forme al menos un volumen reticulable (252, 253) que comprenda resina reticulable por radicales e iniciador para una reticulación por radicales de la resina según otra sección transversal seleccionada del artículo;

VIII) poner en contacto el al menos un volumen reticulable (252, 253) formado en la etapa VI) con el al menos un volumen reticulado (400, 401) previamente adherido al soporte (500);

IX) aplicar energía a la capa adicional (201) de manera que se forme al menos un volumen reticulado (402, 403) según la sección transversal adicional seleccionada del artículo a partir del al menos un volumen reticulable (252, 253) y el al menos un volumen reticulado (402, 403) se adhiera a al menos uno de los volúmenes reticulados (400, 401) previamente adheridos al soporte (500);

X) retirar del sustrato (100) el soporte (500) incluyendo los volúmenes reticulados (400, 401, 402, 403) adheridos al soporte (500);

XI) repetir las etapas VI) a X) hasta que se forme el artículo.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la resina reticulable por radicales tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 500 mPas a ≤ 70000 mPas.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en la etapa I) y/o en la etapa VI) la resina reticulable por radicales comprende grupos funcionales seleccionados entre grupos vinilo, propenilo, alilo, éter de vinilo, maleilo, fumarilo, maleimida, dicitlopentadienilo, acrilamida y (met)acrilato o una combinación de al menos dos de ellos.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** en la etapa I) y/o en la etapa VI) la resina reticulable por radicales comprende un (met)acrilato de uretano.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, **caracterizado porque** en la etapa I) y/o en la etapa VI) la resina reticulable por radicales comprende al menos un compuesto isocianato-funcional seleccionado entre al menos un grupo de curable por radiación: grupos vinilo, propenilo, alilo, éter de vinilo, maleimida, fumarilo, maleimida, dicitlopentadienilo, acrilamida y (met)acrilato o una combinación de al menos dos de ellos (componente A) y al menos un poliol (componente B).

6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** en la etapa II) y/o en la etapa VII) el iniciador para la reticulación por radicales de la resina se selecciona entre: iniciadores

activables por UV, iniciadores activables térmicamente, iniciadores redox y una combinación de al menos dos de ellos.

7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en la etapa IV) y/o en la etapa IX) la aplicación de energía se efectúa por radiación con luz UV.
- 5 8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el sustrato (100) es al menos parcialmente transparente con respecto a la energía aplicada en la etapa IV) y/o en la etapa IX).
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** un absorbente de la energía que actúa en la etapa IV) y/o en la etapa IX) y/o un inhibidor de la reticulación por radicales de la resina se aplica junto a los volúmenes reticulables (250, 251, 252, 253).
- 10 10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el contacto en la etapa III) y/o en la etapa VIII) se lleva a cabo de tal manera que se realiza un movimiento relativo del soporte (500) con respecto al sustrato (100), se controla la distancia entre el soporte (500) y el sustrato (100) y/o entre el soporte (500) y la superficie de la capa (200, 201) y se interrumpe el movimiento relativo cuando la distancia cae por debajo de una distancia predeterminada.
- 15 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el contacto en la etapa III) y/o en la etapa VIII) se realiza de tal manera que se lleva a cabo un movimiento relativo del soporte (500) al sustrato (100), se controla la presión de contacto entre el soporte (500) y el sustrato (100) y/o entre el soporte (500) y la superficie de la capa (200, 201) y se interrumpe el movimiento relativo cuando se supera una presión de contacto predeterminada.
- 20 12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** las etapas IV) y/o IX) se realizan de manera que el al menos un volumen reticulado (400, 401, 402, 403) obtenido no entre en contacto con el sustrato (100).
- 25 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el sustrato (100) está formado como una cinta transportadora móvil con un lado que lleva la capa (200, 201).
14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** en las etapas individuales VII) se utiliza una pluralidad de resinas reticulables por radicales diferentes entre sí.
15. El sistema para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende:
 - 30 - una unidad de control (600);
 - un sustrato (100);
 - una primera unidad de aplicación (700) para proporcionar una capa (200, 201) sobre un sustrato (100), en el que la capa (200, 201) contiene una resina reticulable por radicales que tiene una viscosidad (23 °C, DIN EN ISO 2884-1) de ≥ 5 mPas a ≤ 100000 mPas, y en el que la capa tiene una composición tal que, en las condiciones de la etapa IV) y/o IX) del procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, la resina no alcanza un estado en el que, en un análisis mecánico dinámico con un viscosímetro oscilante de placa/placa de acuerdo con la norma ISO 6721-10 a 20 °C y una frecuencia angular de 1/s, la magnitud del módulo de almacenamiento G' es mayor o igual que la magnitud del módulo de pérdida G'';
 - 35 - una segunda unidad de aplicación (750) para aplicar una composición que comprende un iniciador para la reticulación por radicales de la resina, según una sección transversal seleccionada del artículo, sobre o dentro de la capa (200, 201);
 - una unidad de aplicación de energía (800) para aplicar energía al menos a la parte de la capa (200, 201) que contiene el iniciador para la reticulación por radicales de la resina;
 - 40 - una unidad de contacto (900) para poner en contacto volúmenes (400, 401) reticulados por radicales por la unidad de aplicación de energía y para retirar estos volúmenes (400, 401) del sustrato (100);
 - 45 en la que la segunda unidad de aplicación realiza la aplicación por instrucción de la unidad de control (700) y la unidad de contacto (900) realiza el contacto por instrucción de la unidad de control (700).

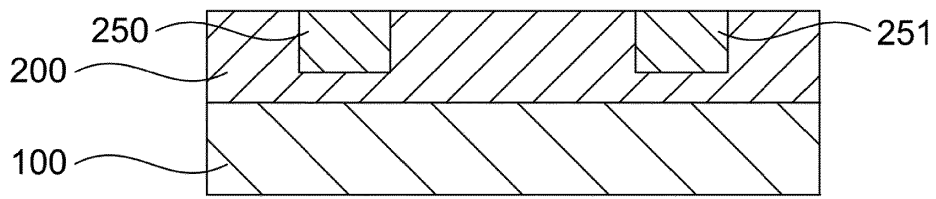


FIG. 1

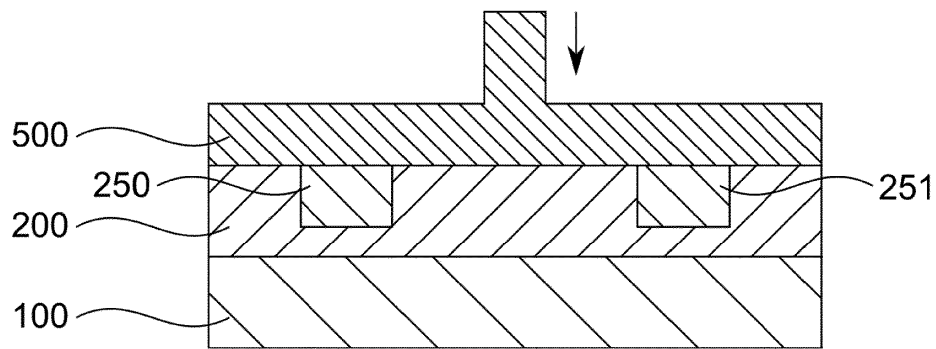


FIG. 2

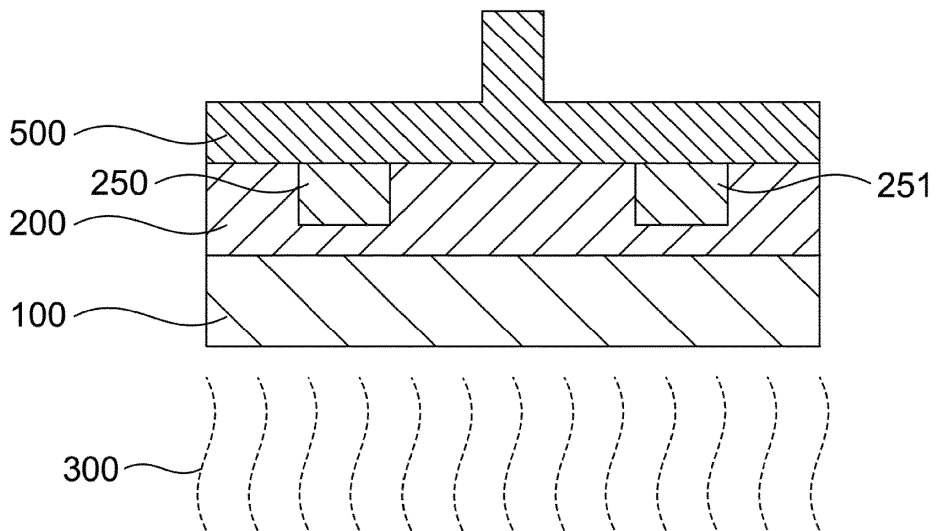


FIG. 3

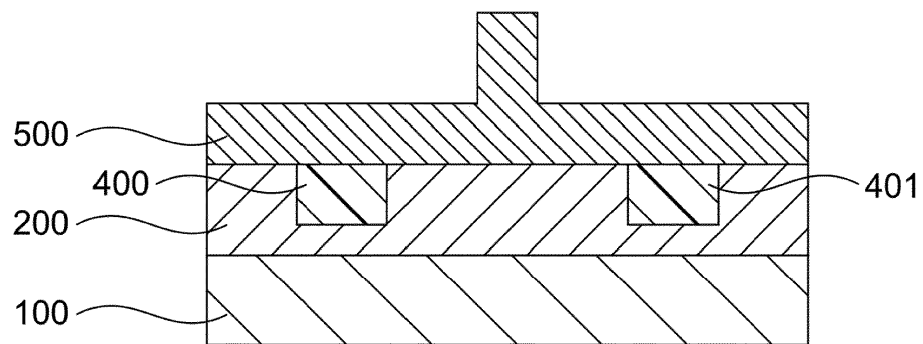


FIG. 4

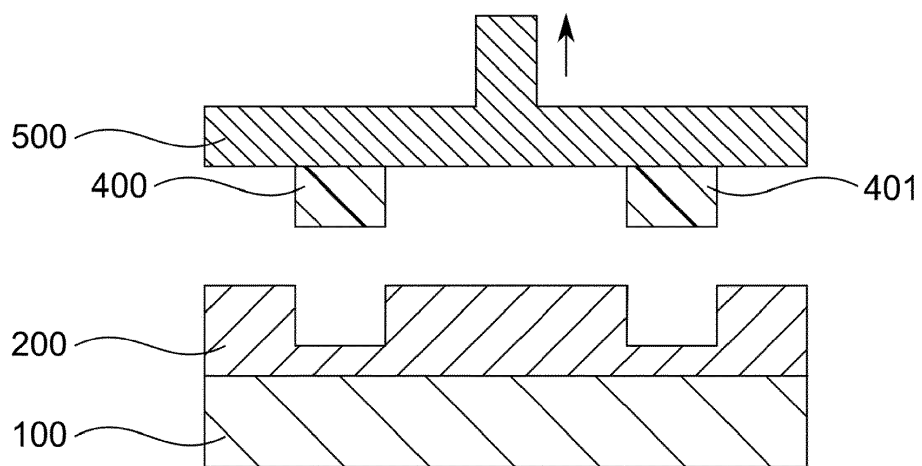


FIG. 5

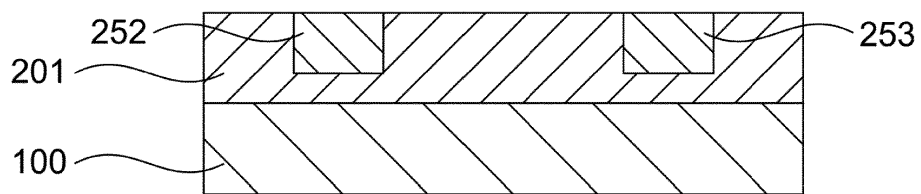


FIG. 6

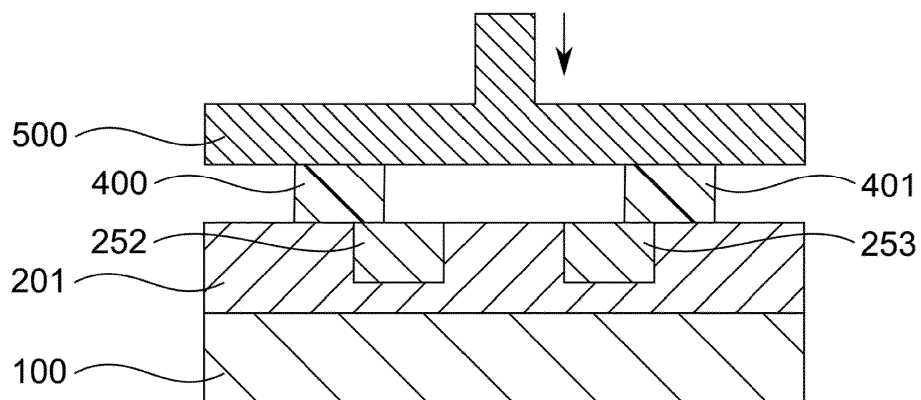


FIG. 7

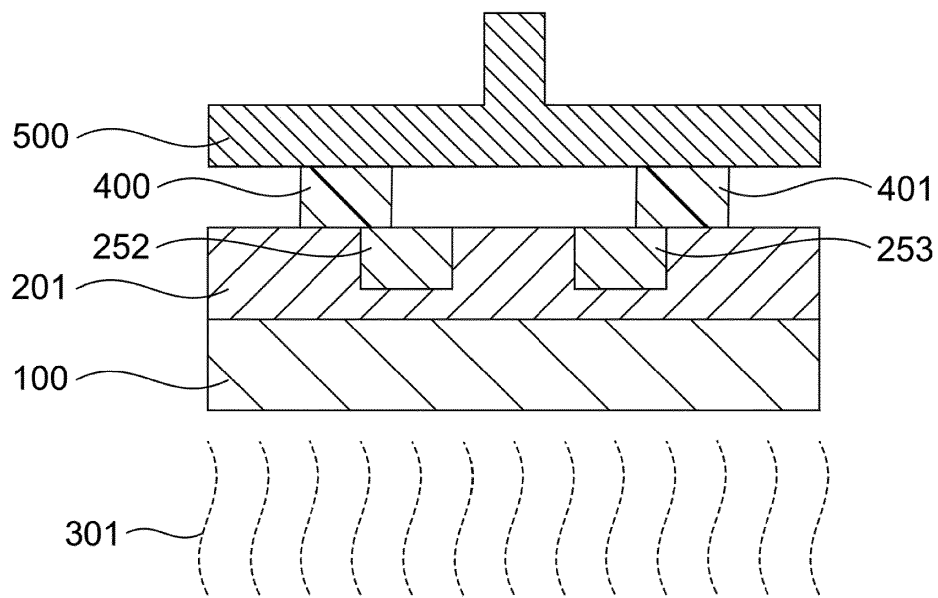


FIG. 8

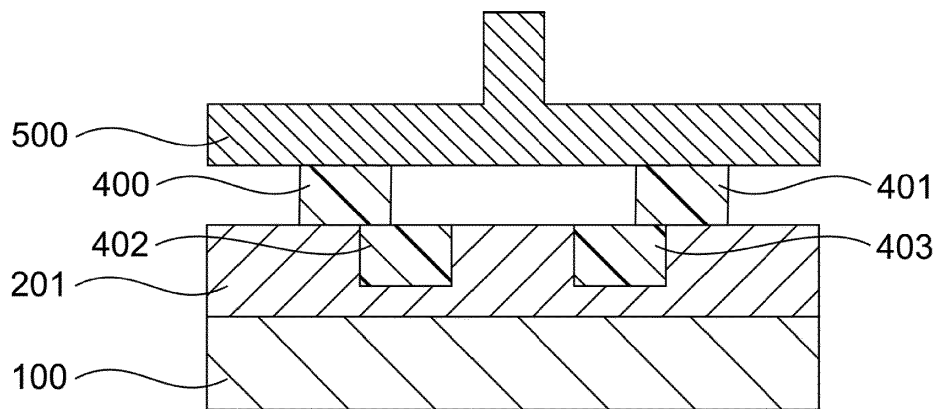


FIG. 9

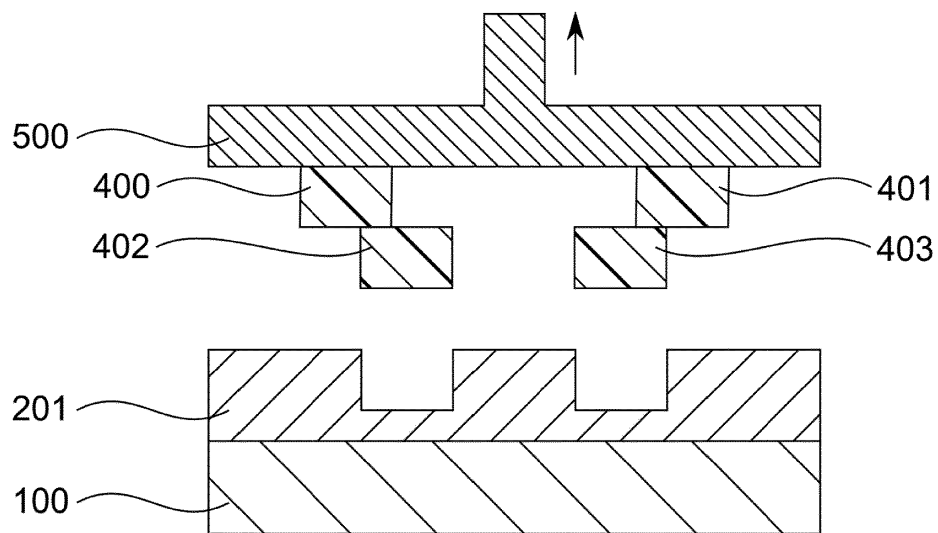


FIG. 10

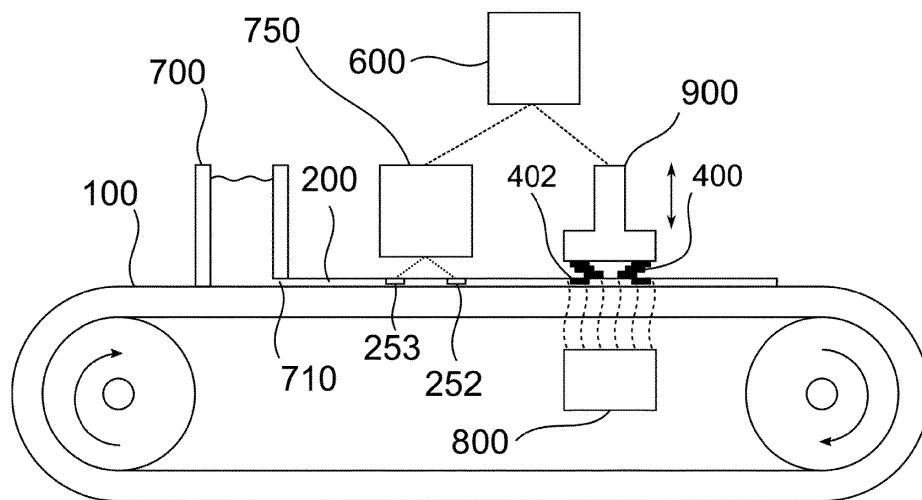


FIG. 11