



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 824**

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06732955 .7**

96 Fecha de presentación : **21.03.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1869133**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.12.2007**

54 Título: **Método para la impresión de un material fluido utilizando una técnica de impresión por chorros en continuo y composición curable para su utilización en dicho método.**

30 Prioridad: **22.03.2005 EP 05075678**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2010

73 Titular/es: **Nederlandse Organisatie voor
Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek
TNO
Schoemakerstraat 97
2628 VK Delft, NL**

72 Inventor/es: **Michels, Jasper, Joost y
Houben, René, Jos**

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

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

DESCRIPCIÓN

Método para la impresión de un material fluido utilizando una técnica de impresión por chorros en continuo y composición curable para su utilización en dicho método.

La presente invención se refiere a una composición curable, un método para la impresión de un material fluido utilizando una técnica de impresión por chorros continua y un artículo curado que comprende dicha composición curable.

La tecnología de curado por radiación ha sido utilizada en la industria de las artes gráficas durante más de 20 años. Un factor clave en la adopción de esta tecnología por razones medioambientales y de seguridad es la reducción de los compuestos orgánicos volátiles, resultado de la eliminación de disolventes. La tecnología de UV se ha limitado a métodos específicos de impresión por chorros de tinta, métodos que requieren bien elevadas temperaturas de impresión o bien muy baja viscosidad a la temperatura ambiente. Estos métodos se pueden utilizar para conformar artículos, tales como un producto RP, producto RM o producto LMT. Las tintas de UV utilizadas en los mismos emplean un disolvente portador. Estos disolventes se utilizan para controlar la viscosidad de la tinta y para promover la adhesión a un sustrato. Además, se ha observado que habitualmente las composiciones curables deben contener el mínimo disolvente posible, a efectos de obtener las propiedades físicas y químicas favorables de la composición curada. Además, las composiciones curables preferentemente no deben contener nada de sal o una cantidad mínima de la misma, ya que se considera que la sal es perjudicial para las propiedades físicas y químicas favorables de la composición curada.

Las impresoras por chorros de tinta pueden dividirse en sistemas “gota a demanda” (“Drop-on-demand”, DOD) y sistemas por chorros de tinta en continuo (“Continuous Inkjet”, CIJ). En los sistemas DOD, cada gota se genera a demanda tan pronto como la tobera se coloca encima del sustrato. Por otra parte, en los sistemas de CIJ se genera un flujo de gotas de tinta a presión elevada y constante. Las gotas de tinta están cargadas y pueden desviarse selectivamente a fin de obtener una distribución de gotas deseada a lo largo del sustrato. Posteriormente, las gotas desviadas pueden ser recicladas. Para estar cargadas, la tinta debe ser conductiva eléctricamente.

Como se ha indicado anteriormente, cuando se utiliza en una impresora de chorros de tinta de “gota a demanda” (DOD) o de chorros de tinta en continuo (CIJ), una composición (curable por UV) debe tener una viscosidad suficientemente baja. Para la mayoría de las composiciones de tinta, la viscosidad aplicada es aproximadamente 100 mPas a temperatura ambiente, a pesar de que más típicamente la viscosidad de aplicación a la temperatura de impresión es inferior a 70 mPas en el caso de la tecnología CIJ e inferior a 20 mPas en el caso de la tecnología DOD. Se entenderá que la viscosidad de una composición puede estar influenciada por la temperatura de impresión por chorros de tinta.

Las composiciones de formación de película más convencionales para otras aplicaciones, tales como recubrimientos, tienen, sin embargo, una viscosidad significativamente mayor, que las hace inadecuadas para procesos de impresión por chorros de tinta.

La inhibición de oxígeno es otro factor que afecta el rendimiento de los materiales curables por UV. Se requieren velocidades rápidas de curado para asegurar la buena calidad de impresión y la eficiencia de la producción. Como resultado, son necesarios materiales altamente funcionales. Sin embargo, estos materiales no deben mostrar contracción de película elevada, lo que afectaría negativamente a la tinta y a la adhesión de la tinta. Por lo tanto, estos materiales se aplican preferentemente a la temperatura de curado o cerca de la misma. En este sentido, la tecnología DOD es menos favorable, dado que esta tecnología necesita utilizar temperaturas de impresión desfavorablemente elevadas. Alternativamente, la tecnología DOD necesita utilizar formulaciones de muy baja viscosidad a la temperatura ambiente conduciendo a redes muy densas, dando como resultado materiales frágiles y, por lo tanto, son inadecuadas para el modelado 3D.

En las tintas UV convencionales normalmente se utiliza un epoxi, un uretano o un acrilato de poliéster modificado como el esqueleto de la composición de tinta. Sin embargo, la química específica de epoxi, se ve afectada por los elevados pesos moleculares y viscosidades, contracción de película elevada y capacidad limitada de pigmentación. Por lo tanto, las composiciones basadas en epoxi no son adecuadas para aplicaciones por chorros de tinta, dado que para estas aplicaciones tienen que contener grandes cantidades de disolventes. Además, para la polimerización típica de apertura de anillo catiónica (epóxidos y oxetanos), la contracción puede ser muy baja, mucho menor que para los acrilatos y, por lo tanto, puede ser muy interesante para 3D, RP y RM. Las desventajas de estos sistemas son, sin embargo, que la polimerización en estos últimos casos es relativamente lenta y está inhibida por aceptores de protones (tales como el agua).

La utilización de uretanos y acrilatos de poliéster convencionales comporta mejores propiedades físicas globales, pero sus viscosidades siguen siendo muy elevadas, lo que los hace no especialmente adecuados para aplicaciones por chorros de tinta.

Además, se observa que los monómeros y oligómeros reactivos convencionales que suelen utilizarse en sistemas de UV no son solubles en agua, a la vez que los fotoiniciadores tradicionales tienen poca compatibilidad con agua, dado que no se dispersan bien en agua debido, por ejemplo, a su naturaleza polar.

En un artículo de J. Klang y J. Balcerski de Sartomer, PA, USA (2004), se describen composiciones curables por UV, que contienen un monómero, un oligómero, fotoiniciadores, pigmentos y aditivos. Estas composiciones están preferentemente libres de disolvente para reducir o minimizar la cantidad de los compuestos orgánicos volátiles que se liberan al curar el artículo obtenido. Además, estas composiciones tienen una baja viscosidad para permitir su aplicación en sistemas por chorros de tinta. Las composiciones libres de disolvente pueden utilizarse en casos particulares para sistemas de DOD, aunque se requieren temperaturas de aplicación aún relativamente elevadas para disminuir la viscosidad de la composición.

Se observa, sin embargo, que estas composiciones libres de disolvente no pueden utilizarse en impresión por chorros de tinta en continuo, dado que estas composiciones no son suficientemente conductivas o no conductivas en absoluto.

Una desventaja adicional es que estas composiciones, cuando se utilizan en sistemas por chorros de tinta de gota a demanda, deben calentarse, aproximadamente, a 80°C a efectos de dar a estas composiciones la viscosidad necesaria. Sin embargo, una temperatura elevada es en general perjudicial para estas composiciones, debido no sólo a la estabilidad, sino que también a estas temperaturas la homogeneidad de estas composiciones se deteriora.

Además, el procesamiento de composiciones a mayor temperatura provoca que las composiciones se compriman térmicamente cuando se depositan, lo que es desfavorable y, por lo tanto, no deseable. Además, a efectos de calentar la composición se consume mucha energía, lo que es una desventaja adicional.

La patente de EE.UU. No. 4.990.360 da a conocer composiciones eléctricamente conductivas que contienen copolímeros de organosiloxano/oxialquileno con funcionalidades acrilato y una sal de litio solubilizada. Sin embargo, la utilización de estas composiciones se limita a la formación de geles después del curado. Por lo tanto, no es posible formar artículos sólidos con estas composiciones. Además, las composiciones mencionadas en este documento están en base disolvente, lo que no es deseable, por ejemplo, desde un punto de vista medioambiental. Otra desventaja es que estas composiciones tienen sólo un intervalo limitado de viscosidades. Además, los materiales descritos en esta patente son poliméricos y tendrían viscosidades que serían demasiado elevadas para la impresión por chorros de tinta libre de disolvente.

El objetivo de la presente invención es dar a conocer una composición curable para su utilización en un método de impresión por chorros de tinta en continuo, que tiene una mayor conductividad y una viscosidad relativamente elevada, cuya composición comprende sólo una cantidad limitada de disolvente y, preferentemente, una cantidad mínima o nada de disolvente en absoluto.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el objetivo anterior puede llevarse a cabo mediante la utilización de un material fluido que comprende un componente líquido con una elevada constante dieléctrica, una sal lipofílica y un componente líquido con una viscosidad particular.

Por consiguiente, un primer aspecto de la presente invención es dar a conocer un método para la impresión de un material fluido utilizando una técnica de impresión de chorros en continuo, en el que el material fluido se hace pasar a presión desde un depósito a través de un canal hasta, como mínimo, una apertura de salida del canal, después de lo cual el material fluido se hace pasar a través de la apertura de salida, en la que la presión en, como mínimo, una parte del canal aguas arriba de la apertura de salida se encuentra en el intervalo de 15-600 bar [$\approx 15 \cdot 10^5$ a $600 \cdot 10^5$ Pa], cuyo material fluido comprende una composición curable que comprende

En todas las composiciones curables que se van a utilizar según la presente invención, el % en peso dado se refiere al porcentaje en peso de los compuestos o componentes respectivos en base al peso total de la composición curable.

Preferentemente, según la presente invención, el material fluido en el momento que fluye fuera a través de la apertura de salida tiene una viscosidad que se encuentra en el intervalo de 150 a 400 mPas.

En la composición curable que se va a utilizar según la presente invención, se forman tras el curado estructuras reticuladas y/o de tipo polimérico. El componente líquido B, responsable de la formación de estructuras reticuladas y/o de tipo polimérico, puede comprender varias clases de compuestos que forman polímeros, tales como monómeros/oligómeros curables por radiación, monómeros/oligómeros curables por calor o incluso de forma más amplia y más simple, monómeros/oligómeros que forman finalmente estructuras reticuladas o de tipo polimérico, es decir, que se curan por ellos mismos.

Si se utiliza radiación para curar la composición curable, se puede utilizar convenientemente radiación ultravioleta, pero se prevé también la utilización de otras formas de radiación.

La composición curable que se va a utilizar según la presente invención comprende un componente A que tiene una constante dieléctrica particular, que permite además que las gotas que se van a utilizar obtengan la carga que se requiere en la impresión por chorros de tinta en continuo. La utilización del componente A es muy ventajosa, ya que permite una mejor distribución de las gotas en el sustrato. Sin embargo, las composiciones curables libres de disolvente aplicadas convencionalmente, tienen una conductividad eléctrica muy baja, que las hace inadecuadas para su utilización en la impresión por chorros de tinta en continuo.

ES 2 334 824 T3

El componente líquido A está presente en una cantidad del 1-15% en peso, preferentemente en una cantidad del 1-10% en peso, en base a la composición total. Preferentemente, se utiliza el componente A en una cantidad menor del 10% en peso, porque cantidades mayores pueden ser perjudiciales para las propiedades mecánicas específicas y, por lo tanto, debe evitarse, a menos que se deseen sistemas tipo gel. Según la presente invención, el componente A está presente lo más preferente en una cantidad en el intervalo del 3% en peso - 10% en peso, en base a la composición total. Si la cantidad del componente líquido A es demasiado baja, las gotas pueden estar insuficientemente cargadas, mientras que si la cantidad es demasiado elevada las propiedades físicas del artículo a conformar serán insatisfactorias.

Se cree, sin querer unirse a ninguna teoría en particular, que el componente A, entre otros factores, actúa como un medio de mejora de la conductividad eléctrica. Además, se cree que el compuesto de elevada constante dieléctrica contribuye a la solubilidad de la sal lipofílica.

En una realización preferente de la presente invención, el componente de líquido A tiene una constante dieléctrica en el intervalo de 15-89,7 (determinada a 0°C). Más preferentemente, la constante dieléctrica del componente líquido A está en el intervalo de 30-89,7, aún más preferente en el intervalo de 50-89,7. Cabe señalar, sin embargo, que también podrían utilizarse componentes líquidos A que tengan constantes dieléctricas que superen 89,7. Por lo general, los valores de constante dieléctrica pueden encontrarse en manuales, tales como el Manual CRC de Química y Física.

Si la constante dieléctrica del componente A es demasiado baja, el efecto de mejora en la conductividad eléctrica es bien demasiado bajo o bien es necesario utilizar una cantidad demasiado elevada de componente A, para obtener este efecto. En el extremo superior, parece no haber ninguna limitación en el valor de constante dieléctrica.

El componente líquido A con una constante dieléctrica elevada se selecciona del grupo que comprende acetamida, acetona, acetonitrilo, alcohol amílico, tricloruro de antimonio, 1-butanol, anhídrido citracónico, ácido cianoacético, óxido de deuterio, DMSO, etanol, etilén cianuro, ácido fórmico, formamida, furfural, glicerina, glicerol, glicol, hidracina, ácido cianhídrico, hidrógenocianuro, HFI, peróxido de hidrógeno, ácido hidrofluórico, hadrocina, yodo, lactonitrilo, nitrato de plomo, anhídrido maleico, anhídrido malónico, malonitrilo, MEK, metanol, metil pirrolidonas, metiltiocianato, nitrobenzaldoxima, N,N-dimetilformamida (DMF), nitrometano, nitrosodimetilamina, p-nitro-anilina, granos de plástico, 1-propanol, ácido sulfúrico, jarabe, cloruro de talio, dióxido de titanio, óxido de titanio, ácido trimetilsulfanílico y agua, y mezclas de los mismos. Preferentemente, el componente líquido A se selecciona del grupo que comprende acetona, acetonitrilo, 1-butanol, DMSO, etanol, formamida, ácido fórmico, metanol, MEK, N,N-dimetilformamida (DMF), metilpirrolidona, 1-propanol y agua, y mezclas de los mismos.

El agua es un compuesto que se utiliza preferentemente, más preferentemente se utiliza agua desionizada. Si se utiliza agua en la composición curable, ésta contribuirá a la conductividad. Cabe señalar que se añade agua debido a su elevada constante dieléctrica y su repercusión en la conductividad de la composición.

De este modo, la presente invención permite la utilización de un porcentaje relativamente pequeño del componente líquido A. En combinación con una sal lipofílica, es posible obtener ahora el nivel de conductividad que se requiere para la desviación de las gotas en un sistema por chorros de tinta en continuo.

Cabe señalar que el componente líquido A se elimina preferentemente antes del curado o durante el mismo, dado que es potencialmente perjudicial para propiedades físicas y químicas del artículo que se va a conformar.

Por otro lado, si es necesario un material conductivo, se puede utilizar también una tecnología que introduzca la conductividad después del curado. Por ejemplo, los láseres intensos pueden sinterizar (fundir) partículas de metal en bandas conductivas. Estas partículas se pueden mezclar previamente con la composición líquida curable.

La composición según la presente invención comprende además una sal lipofílica.

La sal lipofílica está presente en una cantidad en el intervalo del 1 al 15% en peso, en base a la composición total. La cantidad de sal depende de la aplicación deseada. Preferentemente, se utiliza una cantidad en el intervalo del 1 al 12% en peso, más preferentemente en el intervalo del 1 al 10% en peso, e incluso más preferentemente en el intervalo del 5 al 10% en peso, para el desarrollo de prototipos 3D. Si la cantidad de sal lipofílica es demasiado elevada, las propiedades mecánicas del producto final, tales como la dureza y la resistencia al impacto, pueden deteriorarse.

La sal lipofílica se selecciona del grupo que comprende sales de litio, sales de tetraalquil amonio, alquil sulfonatos, derivados de alquil sulfonatos, sulfatos de alquilo, derivados de sulfatos de alquilo, alquil bencil sulfonatos, derivados de alquil bencil sulfonatos, alquil bencil sulfatos, derivados de alquil bencil sulfatos, sales de tetrabencil amonio, derivados de sales de tetrabencil amonio, sales de trialquil monobencil amonio, derivados de sales de trialquil monobencil amonio, sales de dibencil dialquil amonio, derivados de sales de dialquil dibencil amonio, sales de monoalquil tribencil amonio, derivados de sales de monoalquil tribencil amonio, sales de ácido cólico, derivados de sales de ácido cólico, derivados de sales de ácido cólico, derivados de sales de derivados de ácido cólico, digitoninas, derivados de digitoninas, docusatos, derivados de docusatos, sarcosina, derivados de sarcosina, sales de benzalconio, derivados de sales de benzalconio, sales de tonzonio, derivados de sales de tonzonio, sales de ácidos grasos y derivados de sales de ácidos grasos. Sales lipofílicas preferentes son las sales de litio y sales de tetraalquil amonio y las más preferentes son las sales de litio.

ES 2 334 824 T3

Preferentemente, se seleccionan las sales de litio del grupo que comprende LiClO_4 , LiCF_3SO_3 (LiTf), LiI, LiPF_6 , LiBr y LiBF_4 , aún más preferentemente la sal es seleccionada de LiClO_4 y LiTf.

La composición curable que se va a utilizar según la presente invención tiene convenientemente una conductividad (20°C) de 50-5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, preferentemente de 100-1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y, más preferentemente, de 200-500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Por supuesto, se puede variar la conductividad de la composición curable mediante la adición de más o menos sal y/o agua. Alternativamente, se pueden seleccionar monómeros/oligómeros determinados, dado que la conductividad también depende de la viscosidad de la composición curable.

La conductividad se mide con una sonda Jandel de 4 puntos, equipada con un galvanostato de Ecolab, que proporciona una medición de 4 puntos.

La composición curable que se va a utilizar en el presente método podrá incluir además uno o más aditivos de recubrimiento de utilización general. Convenientemente, la cantidad utilizada es, como máximo, el 10% en peso, preferentemente en el intervalo del 1-5% en peso. La presente composición puede contener prácticamente nada de aditivo o ningún otro en absoluto, si la cantidad de sal por sí misma es lo suficientemente elevada para lograr la conductividad necesaria.

Los aditivos de recubrimiento pueden seleccionarse del grupo de pigmentos, tintes, colorantes, promotores de flujo, antioxidantes, filtros, cargas, estabilizantes, partículas de metal, compatibilizantes, desactivantes metálicos, óxidos metálicos, agentes de soplado, ceras, auxiliares de proceso, agentes humectantes, y promotores de adhesión.

Cualquier compuesto conocido en el ámbito del grupo de pigmentos, tintes, colorantes, promotores de flujo, antioxidantes, filtros, cargas, estabilizantes, partículas de metal, compatibilizantes, metales desactivantes, óxidos metálicos, agentes de soplado, ceras, auxiliares de proceso, agentes humectantes, y promotores de adhesión, que se pueden añadir en general a una composición curable en una cantidad suficiente para obtener el efecto deseado o para cumplir la función deseada para este compuesto.

Ejemplos típicos de cargas son sílice, TiO_2 , CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Mg_2O , negro de carbón, etc.

Además, pueden estar presente agentes de soplado en las composiciones curables que se van a utilizar en el presente método. La presencia de estos agentes de soplado permite la formación de una espuma de polímero, cuando la composición se extruye. Ejemplos de tales agentes espumantes son hidrocarburos volátiles, hidro fluorocarbonos y los clorofluorocarbonos.

Podría ser beneficioso o deseable añadir compuestos tales como colorantes y promotores de adhesión (por ejemplo, si se quiere mejorar la adherencia capa a capa en un artículo RP o RM impreso por chorros en 3D).

La composición curable que se va a utilizar en el presente método comprende un componente líquido B. La viscosidad del componente líquido B utilizado en impresión por chorros de tinta temperatura debe ser suficientemente baja, es decir, en el intervalo de 50 a 2000 mPas. La viscosidad se mide utilizando un Reómetro de Rotación Physica UDS200, ya sea utilizando una geometría cono-plato (diámetro de cono: 5 cm, ángulo de cono = 1°) o una de recipiente-husillo. Alternativamente, la viscosidad se midió utilizando un Microviscosímetro AMVn de Anton-Paar, en base al método de caída de bola. En el contexto de la presente invención, la temperatura de impresión por chorros de tinta se asemeja a la temperatura de chorros de tinta convencional, que está normalmente en el intervalo de 20°C a 80°C.

El componente líquido B tiene una viscosidad a la temperatura de impresión por chorros de tinta en el intervalo de 50-2000 mPas. Preferentemente, la viscosidad a la temperatura de impresión por chorros de tinta está en el intervalo de 50 a 1000 mPas, más preferentemente en el intervalo de 50 a 500 mPas, aún más preferentemente en el intervalo de 50 a 200 mPas.

La composición líquida B que se utiliza tiene una “viscosidad de baja cizalladura” (22°C) en el intervalo de 50-1500 mPas, preferentemente de 50-1000 mPas, más preferentemente de 50-500 mPas y lo más preferente de 50-100 mPas. La viscosidad de baja cizalladura se mide mediante un Reómetro de Rotación Physica UDS200, ya sea utilizando una geometría cono-plato (diámetro de cono: 5 cm, ángulo de cono = 1°) o una de recipiente-husillo. Alternativamente, la viscosidad se midió utilizando un Microviscosímetro AMVn de Anton-Paar, en base al método de caída de bola.

Si un líquido muestra comportamiento newtoniano, la viscosidad de baja cizalladura es la misma que la viscosidad, dado que la viscosidad no es dependiente de la velocidad de cizalladura.

Convenientemente, el componente líquido B está presente en una cantidad en el intervalo del 30 al 90% en peso, preferentemente del 70 al 90% en peso, en base a la composición total.

Dado que la mayor parte de la composición curable comprende generalmente el componente líquido B, la composición curable tiene convenientemente una viscosidad a la temperatura de impresión por chorros de tinta en el intervalo de 50-2000 mPas. Preferentemente, la viscosidad a la temperatura de impresión por chorros de tinta está en el intervalo

ES 2 334 824 T3

de 50 a 1000 mPas, más preferentemente en el intervalo de 50 a 500 mPas, aún más preferentemente en el intervalo de 50 a 200 mPas.

5 La composición curable que se va a utilizar según la presente invención tiene una “viscosidad de baja cizalladura” (22°C) en el intervalo de 50-1500 mPas, preferentemente de 50-1000 mPas, más preferentemente de 50-500 mPas y lo más preferente de 50-100 mPas.

10 El componente líquido B podrá incluir convenientemente uno o más tipos de monómeros curables que proporcionen una baja viscosidad, aumenten la velocidad de curado y mejoren la adherencia. Se cree que el monómero curable o la mezcla de monómeros curables actúa como un diluyente reactivo, como un agente reticulador y/o formador de polímero, así como un mejorador de las propiedades de rendimiento. Normalmente, los monómeros curables tendrán un peso molecular que es menor que el de los oligómeros curables. La funcionalidad de los monómeros curables puede variar. Convenientemente, se utilizan monómeros mono, di y trifuncionales, pero se pueden aplicar también monómeros con funcionalidades superiores.

15 Convenientemente, el monómero curable, o una mezcla que comprende los monómeros curables, está presente en una cantidad en el intervalo del 0 al 100% en peso; preferentemente del 30 al 90% en peso, más preferentemente del 70 al 90% en peso, en base a la cantidad total de componente líquido B.

20 Se puede utilizar una gran variedad de monómeros curables según la presente invención, permitiendo de este modo que los formuladores logren las propiedades de rendimiento adecuadas para la aplicación deseada, entre estas propiedades de rendimiento se incluyen, por ejemplo, la densidad y la cantidad de reticulación y o la formación de polímero en el curado, lo que resulta en más o menos dureza, etc.

25 Convenientemente, las viscosidades de los monómeros individuales curables pueden oscilar entre 4-250000 mPas a la temperatura de impresión por chorros de tinta, preferentemente oscilan entre 50-100000 mPas, más preferentemente oscilan entre 100-10000 mPas. En los casos en los que se utiliza un monómero con una viscosidad muy elevada, por ejemplo 200000 mPas, se disminuye la viscosidad del componente líquido B añadiendo, como mínimo, un monómero con una baja viscosidad, a efectos de formar una mezcla que tenga una viscosidad adecuada a la temperatura de impresión.

30 El monómero curable se selecciona del grupo que comprende metacrilatos, acrilatos, epoxis, oxetanos, combinaciones epoxi/ácido (por ejemplo, las que se curan con radiación IR), combinaciones epoxi/amina (por ejemplo, las que se curan con radiación IR), derivados de vinilo, maleimidas y derivados de alilo. Los monómeros curables preferentes son acrilatos y/o metacrilatos.

35 Preferentemente, el monómero de metacrilato y/o acrilato curable se selecciona del grupo que comprende BisG-MA, HEMA, TEGDMA, SR344 (Cray Valley), acrilatos de base etilén glicol, en los que las cadenas de base etilén glicol tienen distintas longitudes, DPGDA, TPGDA, TIEGDA, PONPGDA, TCDDMDA, acrilatos de oligo(éter), acrilatos de poli(éter), uretano acrilatos, epoxi acrilatos, amino acrilatos y acrilatos de poli(éter) con cualquier grado de funcionalidad. El componente activo en el SR344 es un diacrilato de oligo(etilén glicol) funcionalizado.

40 El oligómero curable del componente líquido B se utiliza generalmente en cantidades más pequeñas que los monómeros para proporcionar las propiedades deseadas de formación de película y suficiente dispersión de pigmento. Por el contrario, algunos oligómeros, tales como los acrilatos de poliéster, ya tienen una baja viscosidad. En este último caso es necesario sólo un poco monómero o nada del mismo para la reducción de la viscosidad. Se destaca además que las propiedades de formación de película dependen de la interacción entre la tinta y el sustrato, entre las que se incluyen las propiedades humectantes. Se destaca además que los oligómeros tienen propiedades de formación de película similares a los monómeros. Lo mismo se sostiene para las dispersiones de pigmentos. Por ejemplo, la utilización de oligómeros específicos puede disminuir la densidad de red para obtener materiales más duros (menos frágiles). La utilización de oligómeros específicos puede reducir aún más la contracción de polimerización. Se cree que la reducción de la contracción de polimerización es una consecuencia natural de una estructura de red más abierta (menos reticulaciones por unidad de volumen).

55 Convenientemente, el oligómero curable está presente en una cantidad en el intervalo del 0 al 100% en peso, preferentemente del 30 al 90% en peso, más preferentemente del 70 al 90% en peso, en base a la cantidad total de componente líquido B.

60 Convenientemente, los oligómeros curables utilizados tienen un peso molecular (Mw) en el intervalo de 400-30000. Se cree que esto determina las propiedades físicas predominantes del artículo terminado, tales como la densidad y dureza. Como se ha mencionado anteriormente, los oligómeros, en comparación con los monómeros, reducen la densidad de reticulación de la red, que generalmente conduce a una reducción en la dureza y un aumento de la resistencia. Se puede utilizar una gran variedad de oligómeros curables según la presente invención, permitiendo de este modo a los formuladores obtener las propiedades de rendimiento para la aplicación deseada. Estas propiedades incluyen la densidad y la cantidad de reticulación tras el curado. Los oligómeros curables se seleccionan a partir de uretanos acrilados, epoxis, epóxidos, epoxi acrilatos, oxetanos, fenólicos, carbonatos, éteres, poliéster y/o acrílicos, con cualquier grado de funcionalidad. El componente líquido B podrá incluir uno o más tipos de oligómeros curables.

ES 2 334 824 T3

El componente líquido B podrá comprender uno o más tipos de los denominados monómeros y oligómeros de curado dual. Estos monómeros y oligómeros de curado dual, por ejemplo, combinan en una molécula funcionalidades acrilato y epóxido u oxetano.

Debe entenderse que el o los monómeros curables y/o el o los oligómeros curables, que forman un polímero, deben estar presentes en una cantidad para lograr la suficiente reticulación y/o formación de polímero tras el curado. La cantidad de reticulación y/o formación de polímero puede variar de una aplicación a otra aplicación. El monómero curable y/o el oligómero curable se pueden intercambiar de forma relativamente fácil, por ejemplo, con respecto a la capacidad de formar reticulación, la viscosidad y las cantidades.

La composición curable que se va a utilizar en el presente método tiene las ventajas de que puede utilizarse a temperatura relativamente baja, tal como temperatura ambiente, y que tiene una mejor conductividad. Otra ventaja es que las composiciones curables según la presente invención son muy respetuosas con el medio ambiente, dado que la cantidad de disolvente utilizada puede ser muy baja o prácticamente cero. Además, una composición de este tipo se puede curar más fácilmente.

Otra ventaja de la composición curable que se va a utilizar es que comprende un amplio espectro de monómeros curables y oligómeros disponibles, que pueden ser utilizados, por ejemplo, en impresoras por chorros de tinta a una temperatura inferior, tal como temperatura ambiente.

Además, la composición curable que se va a utilizar puede ser curada, ya sea mientras se deposita y/o después de depositar una composición de este tipo, o en ambos casos.

La composición curable que se va a utilizar en el presente método puede depositarse gota a gota, preferentemente por tecnología de impresión por chorros de tinta formando un artículo 2D y/o 3D. Un artículo de este tipo puede comprender más de una composición curable curada, permitiendo de este modo la incorporación de varias propiedades químicas y físicas deseables en el artículo. Por lo tanto, es posible que parte de un artículo de este tipo según la presente invención pueda ser conductivo, no conductivo y semiconductor.

Cuando se desea que se forme una red abierta en el artículo, se utiliza preferentemente una gran cantidad de oligómero u oligómeros, mientras que cuando se requiere una red más cerrada, se utiliza preferentemente una mayor cantidad de monómero o monómeros. En este último caso el o los monómeros pueden tener una elevada funcionalidad.

También se prevé un sistema en el que fracciones independientes forman la composición curable que se utiliza en el presente método durante el proceso de impresión por chorros de tinta. Las fracciones pueden estar presentes en distintos contenedores, fracciones que pueden ser depositadas o impresas, por ejemplo, mediante un dispositivo de toberas múltiples (por ejemplo, una composición de epoxi-amina). Preferentemente, sin embargo, la composición es homogénea antes del curado. Por lo tanto, la composición se mezcla preferentemente antes de la impresión.

La composición curable que se va a utilizar en el presente método podrá incluir además un compatibilizante. Con el término "compatibilizante" se entiende un compuesto que compatibiliza un componente de la composición curable con otro componente, tal como la sal lipofílica presente en la composición y el monómero y/o oligómero del componente B.

Cabe señalar que en algunos casos, los componentes serán compatibles por su naturaleza y/o uno de los componentes puede actuar también como un compatibilizante, por ejemplo, SR 344.

Convenientemente, un compatibilizante de este tipo está presente una cantidad del 0,2-10% en peso, preferentemente en una cantidad del 1-5% en peso, en base a la composición total.

Un compatibilizante puede ser necesario además a efectos de acomodar el componente A, por ejemplo, el agua. La elección de un compatibilizante dependerá de los otros componentes presentes, componentes que pueden tener inherentemente por su naturaleza un efecto compatibilizante con el componente A o por el contrario, un efecto incompatibilizante. Se observa además que cuando se añade agua, en algunos casos, un compatibilizante, tal como HEMA, puede ser necesario, mientras que en otros casos con la presencia de cantidades razonables (más de un 20%) de (otros) compuestos solubles en agua, tales como acrilatos, tales como acrilatos de éter de base oligo o poli(óxido de etileno), tales como, por ejemplo, SR344, no será necesario compatibilizante. La persona experta en la técnica sabrá cómo seleccionar este compatibilizante, cuando sea necesario y en qué cantidad.

En otra realización, la composición curable que se va a utilizar en el presente método puede comprender además un activador, preferentemente en una cantidad en el intervalo del 0 al 10% en peso, en base a la composición total. Dependiendo del tipo de monómeros o oligómeros utilizados, puede ser necesario que esté presente un activador para curar el sistema, activador que puede ser un fotoiniciador.

Para curado por UV y haz de electrones ("E-beam"), debe estar presente un activador (o iniciador). Este activador está presente preferentemente en una cantidad en el intervalo del 0,01 al 5%, en base a la composición total.

ES 2 334 824 T3

Además, en los casos en los que las mezclas de acrilato se curan con energía térmica, debe estar presente un iniciador térmico.

5 No es necesario iniciador para el curado de mezclas de acrilato mediante rayos γ . Además, no es necesario iniciador para curar sistemas de epoxi/ácido o epoxi/amina.

Entre los iniciadores adecuados para, por ejemplo, sistemas acrílicos, se incluyen benzofenona, dimetil bencil acetal y 2-hidroxi(2)metil-1-fenil-1-propanona, así como fotoiniciadores comerciales suministrados por Ciba Geigy, tales como Irgacure® 184, 819, 500, 784 y 2959.

10 Entre los iniciadores adecuados para sistemas catiónicos (epóxidos y oxetanos) se incluyen sales de SbF_6^- , PF_6^- y BF_4^- de cationes de arilsulfonio y arilyodonio. Son ejemplos disponibles comercialmente vendidos por Dow Cyracure® UVI 6974 y UVI 6990.

15 La presente invención se refiere además a un método para preparar un artículo 2D o 3D, en el que el artículo se prepara mediante la deposición de gotas del material fluido sobre un sustrato y en el que las gotas se dejan curar cuando se depositan en el sustrato.

20 Otro aspecto de la presente invención se refiere a la composición curable que se va a utilizar en el método según la presente invención. Por lo tanto, la presente invención proporciona además cualquiera de las composiciones curables tal como se han definido anteriormente.

25 Convenientemente, el artículo 2D preparado de este modo es un artículo con una dimensión pequeña, tal como una línea, mientras que con artículo 3D se entiende cualquier artículo que está diseñado con una longitud, grosor y altura específicos. Los artículos 2D y 3D pueden ser artículos que comprenden una o más partes distinguibles, partes que por sí mismas son también artículos 2D o 3D, tales como bandas conductoras individuales.

Preferentemente, el artículo comprende un producto RP, un producto RM, un producto LMT, un recubrimiento, un medio polimérico iónico, una etiqueta, una batería o un código.

30 También se prevén los artículos tales como impresiones en superficies, circuitos electrónicos, fotografías, baterías, códigos de barras, codificación de botellas, latas, cajas, etc.

35 La presente invención se refiere además a un artículo que comprende la composición curable tal como se han definido anteriormente. Preferentemente, este artículo se cura.

40 Otra clase de artículos atractivos que puede realizarse mediante el método según la presente invención son implantes óseos biocompatibles. Estos implantes pueden ser fabricados ventajosamente a temperatura ambiente en lugar de a temperaturas elevadas, lo que es crucial para bioaplicaciones, dado que las proteínas son destruidas a temperaturas elevadas.

La presente invención también se refiere a la utilización de un artículo según la presente invención.

45 Normalmente, el artículo según la presente invención se coloca en un sustrato. Por lo tanto, la presente invención da a conocer un artículo que se coloca en un sustrato. El artículo puede tener una parte que se ha seleccionado del grupo de subpartes conductoras, partes no conductoras y subpartes semiconductoras.

50 En un artículo de este tipo se puede ajustar la conductividad de una parte específica tal como se desee y formar subpartes con varias conductividades, tal como se desee. Algunas partes pueden ser, por ejemplo, conductoras, mientras que otras partes pueden ser no conductoras, aislantes o semiconductoras. Convenientemente, la resistividad de una pieza conductora es inferior a $10^{-5} \Omega/\text{m}$, mientras que para una parte no conductora es convenientemente mayor que $1 \Omega/\text{m}$ y para una parte semiconductor está convenientemente en el intervalo de 10^{-5} - $1 \Omega/\text{m}$. Por lo tanto, el técnico en la materia puede formar (micro)estructuras relativamente complicadas, tales como hilos conductores que conectan componentes eléctricos, soportes, tales como para teléfonos móviles, estructuras disipadoras de calor, etc.

55 Preferentemente, en el método según la presente invención se utiliza un aparato que comprende un depósito para almacenar el material fluido, un canal conectado con el depósito, que se dota de, como mínimo, una apertura de salida desde la que, durante la utilización, fluye un chorro de material líquido que se disgrega en gotas y un mecanismo de regulación de presión para hacer variar la presión del material fluido aguas arriba de la apertura de salida a fin de obtener el chorro que se disgrega en gotas, estando el aparato dotado además de medios de generación de presión para hacer pasar el material fluido a una presión predeterminada a través del canal en la dirección de la apertura de salida, por la cual los medios de generación de presión se colocan para aplicar la presión predeterminada al material fluido en el canal de forma hidráulica y/o neumática.

65 Se entiende que hidráulicamente significa: mediante un líquido; y se entiende que neumáticamente significa: con un gas. Mediante la capacidad de aplicar la presión definida al material fluido en el canal utilizando un gas o un líquido, se puede hacer pasar un material fluido a través del canal en la dirección de la apertura de salida de una manera estable a una presión muy elevada, mucho mayor de 8 bares.

La uniformidad de las gotas en la disgregación del chorro en gotas, también a presiones de trabajo elevadas, depende sólo del mecanismo regulador de la presión en lugar de depender tanto de la variación en la presión de trabajo y la variación resultante del mecanismo de regulación de presión.

5 Este aparato permite nuevas aplicaciones tales como desarrollo rápido de prototipos.

Preferentemente, en un aparato de este tipo los medios de generación de presión comprenden una fuente de gas acoplada al depósito y/o canal a través de una conexión de gas. Con la fuente de gas, el fluido viscoso en el canal puede ajustarse tanto a una presión elevada y al mismo tiempo constante de, por ejemplo 200 bares [$\approx 200 \cdot 10^5$ Pa]. Es importante que la presión sea lo más constante posible, dado que en caso de fluctuaciones de presión irregulares, el fluido viscoso no se puede hacer pasar a través del canal y a través de la apertura de salida de una manera suficientemente gradual. Estas fluctuaciones de presión irregulares tienen como consecuencia que la calidad del resultado impreso es insuficiente.

15 En virtud de la presión elevada, es posible imprimir los materiales fluidos descritos anteriormente cuando se están procesando. Una realización de dicho aparato se caracteriza porque que la fuente de gas comprende una botella de gas.

En una realización preferente, el aparato se dota además con una bomba de émbolo conectada con la botella de gas a través de una conexión de gas con una llave de paso, para presurizar la botella de gas y la botella de gas está conectada a través de una llave de paso con el depósito y el canal. La botella de gas funciona aquí como un almacenamiento intermedio. La botella de gas sirve para generar la presión mencionada en el canal, mientras que el caudal de la corriente de gas que fluye de la botella de gas puede ser relativamente bajo. Esto significa, entre otras cosas, que la botella de gas puede hacerse de un diseño relativamente pequeño. Después de que la presión en la botella de gas haya caído durante la utilización, la botella de gas puede ajustarse de nuevo a una presión deseada con la ayuda de la bomba de émbolo. Para ello, se abre la llave de paso en la conexión entre la bomba de émbolo y la botella de gas, mientras se puede cerrar la conexión entre la bombona de gas y el canal/depósito. Dado que la botella de gas puede ser relativamente pequeña, es posible llevar a cabo una realización compacta práctica del aparato.

En una realización preferente el aparato se caracteriza porque la fuente de gas comprende una segunda botella de gas acoplada al depósito y/o el canal a través de una conexión de gas con una llave de paso. La segunda botella de gas puede acoplarse a la bomba de émbolo o a una segunda bomba de émbolo. Según esta realización, una de las botellas de gas puede utilizarse para ajustar el canal a una presión necesaria y mantener el canal a la misma, mientras que la otra botella de gas, ajustada a una presión deseada, se prepara para hacerse cargo de esta tarea. De este modo, el aparato puede funcionar sin interrupción. Opcionalmente, las llaves de pasos pueden ser controladas por un sistema de control automático.

En particular, la presión predeterminada es una presión entre 15 y 600 bar.

En una realización particularmente atractiva el aparato se caracteriza porque el mecanismo de regulación de la presión comprende una aguja de control móvil, aguja de control que se puede mover en una dirección longitudinal hacia/desde la apertura de salida, para que un extremo de la aguja de control puede colocarse a una distancia predeterminada, por ejemplo en el intervalo de distancia de 15-500 μm , desde la apertura de salida, para variar la presión adyacente a la apertura de salida. En funcionamiento, la aguja de control vibra con la frecuencia de gota deseada para variar la presión adyacente a la apertura de salida. La aguja de control se encuentra, por ejemplo, en el canal, estando dirigida la dirección longitudinal preferentemente de forma sustancialmente perpendicular al plano de la apertura de la salida. Debido a que las distancias en el intervalo de distancias son relativamente pequeñas, se lleva a cabo un intervalo de regulación de presión relativamente grande. De este modo, a una presión en el canal relativamente elevada, se puede conseguir también un intervalo de regulación de presión suficientemente grande (aproximadamente el 10% de la presión en el canal). El control de la aguja de control en el intervalo de distancia se lleva a cabo preferentemente con un mecanismo de regulación de presión relativamente preciso, en vista de las distancias relativamente pequeñas. El intervalo de distancia exacto en la que la aguja de control está regulada operativamente depende de la viscosidad del material líquido.

En la impresión de materiales fluidos, que tienen una viscosidad particularmente elevada, el trabajo se realiza a una presión promedio en el canal relativamente elevada y, por lo tanto, se requiere un intervalo de regulación relativamente grande. Para lograr esto, la distancia desde el extremo a la apertura de salida debe ser relativamente pequeña para conseguir el intervalo de regulación de la presión relativamente grande mencionado anteriormente. En sistemas conocidos que funcionan con presiones hasta 5 bar [$\approx 5 \cdot 10^5$ Pa], esta distancia está, por ejemplo, en el orden de 1,5 mm. Por lo tanto, para el mecanismo de regulación de la presión según la presente invención, preferentemente, esta distancia es considerablemente menor.

El mecanismo de regulación de presión puede comprender elemento piezoeléctrico para conducir la aguja de control móvil. Con el elemento piezoeléctrico, se puede lograr un control preciso. Preferentemente, el elemento piezoeléctrico está aislado con un apantallamiento térmico (aro aislante) de fluido opcionalmente calentado, para garantizar un funcionamiento preciso del mecanismo de regulación de presión (véase también la descripción de los dibujos). Dado que el extremo de la aguja de control tiene una superficie relativamente pequeña, por ejemplo, de 10 mm^2 , es posible, con una fuerza motriz relativamente pequeña, por ejemplo, de 100 N en la aguja de control, efectuar una variación de presión relativamente grande, por ejemplo, de 30 bar [$\approx 30 \cdot 10^5$ Pa] y de este modo llevar a cabo un intervalo de presión

ES 2 334 824 T3

regulado suficientemente grande. Por lo tanto, el mecanismo de regulación de presión es particularmente adecuado para su utilización en dicho aparato.

Una realización avanzada del aparato que se puede utilizar convenientemente en el método según la presente invención se caracteriza porque el diámetro de la apertura de salida se encuentra en el intervalo de 20-100 μm . Preferentemente, la dirección longitudinal de la aguja de control está dirigida transversalmente a la apertura de salida.

Según una realización preferente dicho aparato está dotado de un elemento de calefacción regulable para el calentamiento (intervalo de temperatura de 15-700°C) del fluido viscoso en el canal. Mediante la regulación de la temperatura del fluido, el líquido puede adquirir una viscosidad particular para el propósito del procesamiento (impresión). Esto hace posible imprimir fluidos viscosos como distintos tipos de plástico y también metales (como soldadura).

El aparato que se puede utilizar convenientemente en el método según la presente invención va ser descrito ahora además con referencia al dibujo, en el que:

la figura 1 es una visión esquemática de un aparato según la presente invención;

la figura 2 es una sección transversal esquemática de un cabezal de impresión de un aparato según la figura 1;

la figura 3 es que una representación expandida esquemática del cabezal de impresión según la figura 2.

La figura 1 muestra esquemáticamente un aparato (2) para impresión de un material fluido (4) en un material (6) en forma de hoja o placa por medio de una técnica de impresión de chorros en continuo. El aparato comprende un depósito (8) para almacenar el material fluido (4) y un canal (10) conectado con el depósito (8). El canal (10) conecta el depósito (8) con el cabezal de impresión (12). El canal en el cabezal de impresión (12) se dota de, como mínimo, una apertura de salida (14) a través de la cual el material fluido (4) sale a presión en forma de un chorro que se disgrega en gotas, a efectos de que estas gotas, después de ser desviadas o dirigidas selectivamente, se impriman en el material (6). Una dimensión transversal de la apertura de salida (14) puede estar en el intervalo de 30-100 μm .

En este ejemplo, el canal (10) comprende una parte aguas abajo de la apertura de salida (14) que se dota de una llave de paso (15). Abriendo la llave de paso (15), el cabezal de impresión (12) se puede limpiar con material de lavado/tinta de lavado que esté presente en el canal.

El aparato (2) es una impresora de tipo de chorros en continuo, mediante la cual se forma un flujo continuo de gotas para imprimirse, en contraste con una impresora del tipo gota a demanda en la que se producen gotas a través de la apertura de salida sólo si se ha activado el cabezal de impresión a tal efecto. Con el propósito formar un chorro que se disgrega en gotas, el aparato (2) está provisto de un mecanismo de regulación de presión para la variación de la presión del material fluido (4) aguas arriba de la apertura de salida.

En este ejemplo, el aparato (2) se dota de un sistema de dirección (16.1), (16.2) que permite que las gotas se desvíen en dos direcciones para determinar la ubicación de impresión de las gotas en el material (6). Con ese fin, el sistema de dirección (16.1), (16.2) se dota, por ejemplo, de un electrodo cargado por medio del que las gotas pueden estar provistas de una carga eléctrica. Además, el sistema de dirección (16.1), (16.2) podrá estar provisto, por ejemplo, de un condensador por medio del que las gotas eléctricamente cargadas pueden desviarse en su camino. Además, el aparato (2) podrá estar provisto de un canal de recolección (18) mediante el que determinadas gotas pueden ser capturadas, para que estas gotas no se impriman en el material (6).

El aparato (2) está provisto de medios de generación de presión para hacer pasar el material fluido (4) a una presión predeterminada a través del canal en la dirección de la apertura de salida (14). Los medios de generación de presión están dispuestos para aplicar la presión predeterminada al material fluido (4) hidráulica y/o neumáticamente. En este ejemplo, los medios de generación de presión comprenden una fuente de gas que, en este ejemplo, comprende dos botellas de gas (20.1), (20.2) que se llenan, por ejemplo, de nitrógeno. Las botellas de gas (20.1), (20.2) están conectadas a través de una conexión (de gas) (22) con el depósito (8). Opcionalmente, en la conexión (de gas) entre las botellas de gas y el depósito (8), se incluye (no se muestra) una válvula de regulación de presión para mantener la presión constante. En funcionamiento, la presión en las botellas de gas será más elevada que la presión deseada que está regulada por medio de una válvula de regulación de presión. Cuando la presión en una de las botellas cae por debajo de la presión deseada, puede hacerse un cambio a la otra botella. En una variante práctica, la conexión (22) termina en la parte superior del depósito (8), de modo que se puede aplicar una presión de gas a una superficie del fluido viscoso en el depósito (8). El canal (10) para el transporte del material fluido viscoso (4) se puede conectar al depósito (8) en la parte inferior del mismo.

En la conexión (22), se incluyen llaves de paso (24.1), (24.2), por medio de las cuales puede determinarse que botella o botellas de gas están en comunicación abierta con el depósito (8). Las llaves de pasos pueden también estar diseñadas como una válvula de regulación de presión o con la misma. En este caso, no hay en ningún caso una comunicación abierta. Una botella de gas que está en comunicación abierta con el depósito (8) puede dotar de presión al depósito (8). Bajo esta presión, el fluido viscoso (4) alojado en el depósito se fuerza a través del canal (10) a la apertura de salida (14) en el cabezal de impresión (12). A continuación, el material fluido viscoso (4) es forzado a través de la apertura de salida (14) al material (6).

El aparato (2), según la figura 1 está provisto además de una bomba de émbolo (26) que, a través de una conexión (28) que incluye las llaves de paso (30.1), (30.2), está en comunicación con las botellas de gas (20.1), (20.2). Con la bomba de émbolo (26), las botellas de gas (si se abren las llaves de paso -30- respectivas) pueden ajustarse a una presión deseada. Esta presión puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 20-300 bares [$\approx 20 \cdot 10^5$ a $300 \cdot 10^5$ Pa].

5 Mientras el aparato (cabezal de impresión -12-) está en funcionamiento, las botellas de gas (20.1), (20.2) pueden estar alternativamente en comunicación con el depósito (8). Esto significa, por ejemplo, que en una primera fase la botella de gas (20.1), a través de una conexión (22) con una llave de paso (24.1) abierta, está en comunicación abierta con el depósito (8). La llave de paso (24.2) y la llave de paso (30.1) están cerradas. A continuación, la llave de paso (30.2) puede abrirse temporalmente, de modo que la bomba de émbolo (26) puede ajustar la botella de gas (20.2) a la presión

10 necesaria a través de la conexión (28), sin provocar alteraciones de presión irregulares, por ejemplo, en el canal (10). Tan pronto como la presión en la botella de gas (20.1) se vuelve demasiado baja para un buen funcionamiento del aparato (2), esta botella de gas se puede cerrar fuera del canal (10) cerrando la llave de paso (24.1). La botella de gas (20.2) puede hacerse cargo de la función de la botella de gas (20.1), para lo cual se abre la llave de paso (24.2). De este modo, las botellas de gas pueden utilizarse de manera que el aparato (2) pueda funcionar continuamente. En el

15 ejemplo de la figura 1, el aparato está provisto de un sistema de control automático (32) para operar las llaves de paso (24.1), (24.2), (30.1), (30.2), las botellas de gas (20.1), (20.2) y la bomba de émbolo (26). Por lo tanto, se obtiene una cooperación automática y satisfactoria de las diferentes partes. Las botellas de gas sirven, en funcionamiento, para dotar al canal de una presión determinada, mientras que el caudal de gas que fluye desde las botellas de gas puede ser relativamente bajo. Por esa entre otras razones es posible, sin ninguna objeción, que las botellas de gas (20.1), (20.2)

20 sean relativamente pequeñas (o, en el caso en el que el aparato está diseñado con sólo una botella de gas, la botella de gas puede ser relativamente pequeña), de modo que el aparato (2) puede hacerse de diseño relativamente compacto.

Preferentemente, se dota al aparato (2) de un elemento de calefacción (34) para ajustar el fluido viscoso a una temperatura deseada. Por ajustar la temperatura del fluido viscoso, la viscosidad del líquido puede (hasta cierto punto)

25 ser regulada (además). El elemento de calefacción puede incluirse en el cabezal de impresión (12) o cerca del canal (10).

La figura 2 muestra una sección transversal de un cabezal de impresión (12) que se puede utilizar en el aparato (2), según la presente invención. El cabezal de impresión (12) comprende un mecanismo de regulación de presión para la

30 variación de la presión del fluido viscoso que sale a través de la apertura de salida (14) de una forma predeterminada, regular. En este ejemplo, el mecanismo de regulación de presión comprende un elemento de piezoeléctrico (36.1) y una aguja de control móvil (36.2). El elemento de piezoeléctrico (36.1) es un elemento regulador por medio del cual puede ser controlada la aguja de control (36.2), permitiendo que la aguja de control (36.2) se mueva en la dirección

35 longitudinal de la aguja de control (36.2) hacia/desde la apertura de salida (14), para variar la presión adyacente a la apertura de salida (14). La aguja de control (36.2) es móvil, de modo que un extremo (37) de la aguja de control (36.2) es desplazable en relación a la apertura de salida (14) en la placa de tobera (38) mediante una distancia regulable que está en un intervalo de distancia de 15-500 μm (se puede hacer referencia a la figura 3). Para aplicaciones particulares en las que se imprime un fluido viscoso con una viscosidad particularmente elevada, por ejemplo, de 300 mPas, puede utilizarse un intervalo de distancia de 15-30 μm .

40

Debido a que el extremo (37) tiene un área superficial relativamente pequeña, por ejemplo, 1-5 mm^2 , es posible, mediante fuerzas motrices relativamente pequeñas generadas por el elemento (36.1), a través del extremo (37) de la aguja de control (36.2), realizar variaciones de presión relativamente grandes adyacentes a la apertura de salida (14). La fuerza motriz equivale entonces, por ejemplo, a 250 N. Mediante la creación de variaciones de presión de manera

45 regular mediante la fuerza motriz, se obtiene una distribución uniforme de gotas de fluido viscoso que salen a través de la apertura de salida. Como una indicación de la magnitud del intervalo de regulación de presión, puede servir como un ejemplo que a una presión promedio en el orden de magnitud de 200 bar [$\approx 200 \cdot 10^5$ Pa] en el canal (10), el intervalo de regulación de la presión deseado está en el orden de magnitud de aproximadamente 40 bar [$\approx 40 \cdot 10^5$ Pa].

La apertura de salida (14) se incluye en una placa de tobera (38) relativamente delgada (se puede hacer referencia a la figura 3). La placa de tobera (38) puede ser una placa fabricada a partir de una lámina de metal, de 0,3 mm de espesor. En este ejemplo, la apertura de salida (14) en la placa (38) tiene un diámetro de 50 μm .

El cabezal de impresión (12) se dota además de una placa soporte (42) que es compatible con la placa de tobera (38), para que ésta no se contraiga a la elevada presión en el canal (10) (véase las figuras 2, 3). La placa soporte está provista de una apertura (44) que está situada frente a la apertura de salida (14). El diámetro de la apertura (44) puede ser un orden de magnitud mayor que el diámetro de la apertura de salida (14). La placa soporte (42) se puede conectar con tornillos (46) a una primera parte anular (48) (figura 2). En esta primera parte cilíndrica (48) se sitúa,

55 como mínimo en parte, el canal (10). Además, la parte cilíndrica (48) está provista de una cavidad central a través de la cual se puede hacer pasar la aguja de control (36.2).

60

Se puede conectar la primera parte cilíndrica (48) mediante tornillos (50) a una segunda parte cilíndrica (52) y una tercera parte cilíndrica (56). La segunda parte cilíndrica (52) se dota de juntas toroidales de sellado flexibles (54) (figura 2) que se sujetan, entre otras cosas, contra la aguja de control (36.2). Preferentemente, las juntas toroidales de sellado (54) pueden seguir los movimientos de la aguja de control (36.2) mediante deformación mecánica sin que las superficies de contacto de las juntas toroidales de sellado (54) con la aguja de control (36.2) se muevan relativamente a la aguja de control (36.2). Con las juntas toroidales de sellado (54), se obtiene un sellado libre de fugas, de modo que, como mínimo, casi nada del material fluido viscoso pueda filtrarse del canal (10).

65

Situado entre la segunda parte cilíndrica (52) y la tercera parte -cilíndrica- (56) está una junta toroidal de apantallamiento o aislamiento térmico (58). Esta junta toroidal aislante (58) puede estar diseñada como una placa de óxido de circonio. La baja conducción de calor del óxido de circonio genera un apantallamiento térmico muy favorable del elemento piezoeléctrico del fluido viscoso calentado opcionalmente. Este apantallamiento térmico del elemento piezoeléctrico es específicamente relevante a temperaturas relativamente elevadas del fluido viscoso. Cuando el fluido viscoso (4) a imprimirse se ha calentado mediante el elemento de calefacción (34) para dar al fluido una viscosidad determinada, la junta toroidal aislante (58) puede prevenir la perturbación del funcionamiento del mecanismo de regulación de presión debido a que el funcionamiento del elemento piezoeléctrico (36.1) esté siendo afectado negativamente. El elemento de calefacción puede situarse en la primera parte cilíndrica (48). El elemento de piezoeléctrico (36.1) opcionalmente puede dotarse con una refrigeración activa, tal como una refrigeración por agua.

La tercera parte cilíndrica (56) puede estar conectada a un cuerpo (60) en forma de armazón en el que entre otras cosas se puede acomodar el elemento piezoeléctrico (36.1) (ver figura 2). El elemento piezoeléctrico, se encuentra entonces entre una placa de cubierta (64) acolada al cuerpo en forma de armazón (60) con un tornillo (62) y la aguja de control (36.2). La aguja de control (36.2) se hace pasar a través de las aperturas centrales, respectivamente, de la primera parte cilíndrica (48), la segunda parte cilíndrica 52, la junta toroidal aislante (58) y la tercera parte cilíndrica (56).

Resultará evidente de lo mencionado anteriormente que la presión predeterminada que se aplica hidráulica y/o neumáticamente al material fluido (4) en el canal, con una viscosidad de 150 mPas al salir y a la temperatura de impresión, puede estar entre 15 y 600 bar. También es posible, sin embargo, que la presión predeterminada esté entre 100 y 600 bar. En ese caso, cuando se utiliza una tobera de tamaño promedio, un material fluido con una viscosidad de 150 mPas al salir y a la temperatura impresión puede imprimirse de forma continua con un aparato según la presente invención. Es posible además que la presión predeterminada esté entre 200 y 600 bar. En ese caso, cuando se utiliza una tobera de tamaño promedio, un material fluido con una viscosidad de 300-400 mPas al salir y a la temperatura impresión puede imprimirse de forma continua con dicho aparato. Además, es posible que la presión predeterminada esté entre 300 y 600 bar. Esto permite, utilizando una tobera de tamaño promedio, la impresión continua de un material con una viscosidad de 500-600 mPas al salir y a la temperatura de impresión. Además, la presión predeterminada puede estar entre 400 y 600 bar para impresión en continuo, utilizando una tobera de tamaño promedio, por ejemplo, de un material con una viscosidad de 700-800 mPas al salir y a la temperatura de impresión.

Las composiciones curables según la presente invención se describen a continuación mediante los siguientes ejemplos que no constituyen limitación.

35 Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó la siguiente composición curable (PRUV-7):

Se mezclaron TEGDMA (73,6 g), HEMA (31,8 g) y BisGMA (71,8 g) hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Se calentó BisGMA utilizando una pistola de aire caliente, dado que era demasiado viscoso para manipularse a temperatura ambiente. La viscosidad de la mezcla de acrilato fue lo suficientemente baja para agitación eficiente a temperatura ambiente. Se añadió gota a gota una solución de perclorato de litio (5,2 g) en agua (17,6 g) a la mezcla de TEGDMA/BisGMA agitada vigorosamente de forma mecánica. Se obtuvo una formulación clara y homogénea. Por último, se agregó con agitación el fotoiniciador Irgacure 819 (2 g). La formulación se dejó con agitación en la oscuridad hasta que se disolvió completamente el fotoiniciador. El producto curable obtenido tuvo la siguiente composición:

50	TEGDMA	36,4% en peso
	BisGMA	35,5% en peso
	Metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA)	15,7% en peso
55	Agua	8,7% en peso
	LiClO ₄	2,6% en peso
60	Irgacure 819	1,0% en peso

La composición obtenida tuvo la siguiente conductividad y valores de viscosidad de baja cizalladura:

- Conductividad: σ (23°C) = 252 μ S/cm.
- σ (31°C) = 370 μ S/cm.
- Viscosidad de baja cizalladura: η (22°C) = 65 mPas

ES 2 334 824 T3

Ejemplo 2

Se preparó la siguiente composición (PRUV-8):

- 5 Se mezclaron Cray Valley SR344 (148 g) y BisGMA (27 g) hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Se calentó BisGMA utilizando una pistola de aire caliente, dado que era demasiado viscoso para manipularse a temperatura ambiente. La viscosidad de la mezcla de acrilato fue lo suficientemente baja para agitación eficiente a temperatura ambiente. Se añadió gota a gota una solución de perclorato de litio (5,6 g) en agua (19,4 g) a la mezcla de SR344/BisGMA agitada vigorosamente. Se obtuvo una formulación clara y homogénea. Por último, se agregó con agitación el fotoiniciador Irgacure 819 (2 g). La formulación se dejó con agitación en la oscuridad hasta que se disolvió completamente el fotoiniciador.

El producto curable obtenido tuvo la siguiente composición:

15

SR344	73,3% en peso
BisGMA	13,4% en peso
Agua	9,6% en peso
LiClO ₄	2,8% en peso
Irgacure 819	1,0% en peso

20

25

La composición obtenida tuvo la siguiente conductividad y valores de viscosidad de cizalladura:

- Conductividad: σ (23°C) = 230 μ S/cm.
- σ (31°C) = 380 μ S/cm.
- Viscosidad de baja cizalladura: η (22°C) = 100 mPas

30

35 Ejemplo 3

Se preparó la siguiente composición (PRUV-11):

- 40 Se mezclaron TEGDMA (108,2 g), BisGMA (63,2 g) y SR344 (6,8 g) hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Se calentó el BisGMA utilizando una pistola de aire caliente, ya que era demasiado viscoso para manipularse a temperatura ambiente. La viscosidad de la mezcla de acrilato fue lo suficientemente baja para agitación eficiente a temperatura ambiente. Se añadió gota a gota una solución de trifluorometanosulfonato de litio (= triflato de litio) (9,8 g) en agua (12 g) a la mezcla de TEGDMA/BisGMA/SR344 agitada vigorosamente de forma mecánica. Se obtuvo una formulación clara y homogénea. Por último, se agregó con agitación el fotoiniciador Irgacure 819 (2 g). La formulación se dejó con agitación en la oscuridad hasta que se disolvió completamente el fotoiniciador.

45

El producto curable obtenido tuvo la siguiente composición:

50

TEGDMA	53,6% en peso
BisGMA	31,3% en peso
SR344	3,4% en peso
Agua	5,9% en peso
LiCF ₃ SO ₃	4,9% en peso
Irgacure 819	1,0% en peso

55

60

La composición obtenida tuvo la siguiente conductividad y valores de viscosidad de baja cizalladura:

- Conductividad: σ (21°C) = 135 μ S/cm.
- σ (34°C) = 258 μ S/cm.
- Viscosidad de baja cizalladura: η (22°C) = 70 mPas

65

ES 2 334 824 T3

Ejemplo 4

Se preparó la siguiente composición (PRUV-15):

- 5 Se mezclaron TEGDMA (5,6 g), HEMA (85,2 g) y BisGMA (85,2 g) hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. BisGMA se calentó mediante una pistola de aire caliente, ya que era demasiado viscoso manipularse a temperatura ambiente. La viscosidad de la mezcla de acrilato fue lo suficientemente baja para agitación eficiente a temperatura ambiente. Se añadió gota a gota una solución de trifluorometanosulfonato de litio (8,8 g) en agua (15,2 g) a la mezcla de TEGDMA/BisGMA agitada vigorosamente de forma mecánica. Se obtuvo una formulación clara y homogénea.
- 10 Por último, se agregó con agitación el fotoiniciador Irgacure 819 (2 g). La formulación se dejó con agitación en la oscuridad hasta que se disolvió completamente el fotoiniciador.

El producto curable obtenido tuvo la siguiente composición:

15	TEGDMA	2,8% en peso
	BisGMA	42,6% en peso
	HEMA	42,6% en peso
20	Agua	7,5% en peso
	LiCF ₃ SO ₃	4,4% en peso
	Irgacure 819	1,0% en peso

- 25 La composición obtenida tuvo la siguiente conductividad y valores de viscosidad de baja cizalladura:

• Conductividad: σ (22°C) = 269 μ S/cm.

• Viscosidad de baja cizalladura:

- 30 La viscosidad de baja cizalladura del producto obtenido se midió en función de la temperatura en Anton Paar (Austria) utilizando un viscosímetro de caída de bola. Los valores medidos a diferentes temperaturas fueron los siguientes:

η (20°C) = 119 mPas;

35 η (30°C) = 61 mPas;

η (40°C) = 35 mPas;

40 η (50°C) = 22 mPas.

Ejemplo 5

- 45 Se preparó la siguiente composición:

- Se mezclaron TEGDMA (5,6 g), HEMA (85,2 g) y BisGMA (85,2 g) hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Se calentó habitualmente BisGMA mediante una pistola de aire caliente, ya que fue demasiado viscoso manipularse a temperatura ambiente. La viscosidad de la mezcla de acrilato fue lo suficientemente baja para agitación eficiente a temperatura ambiente. Se añadió gota a gota una solución de trifluorometanosulfonato de litio (8,8 g) en agua (15,2 g) a la mezcla de TEGDMA/BisGMA agitada vigorosamente de forma mecánica. Se obtuvo una formulación clara y homogénea. Se agregó con agitación el fotoiniciador Irgacure 819 (2 g). La formulación se dejó con agitación en la oscuridad hasta que se disolvió completamente el fotoiniciador. Finalmente, se añadieron con agitación suave 0,2 g de humectante UV3510 de BYK (0,1% en peso del total de los componentes mencionados anteriormente). La solución se dejó agitando hasta que se obtuvo una mezcla homogénea.
- 55

El producto curable obtenido tuvo la siguiente composición:

60	TEGDMA	2,8% en peso
	BisGMA	42,1% en peso
	HEMA	42,1% en peso
	Agua	7,5% en peso
65	LiCF ₃ SO ₃	4,4% en peso
	Irgacure 819	1,0% en peso
	BYK UV3510	0,1% en peso

REIVINDICACIONES

1. Composición curable que tiene una viscosidad de baja cizalladura a 22°C en el intervalo de 50-1500 mPas, composición curable que comprende

(a) un componente A en una cantidad en el intervalo del 1-15% en peso, componente A que tiene una constante dieléctrica mayor que 15 (a 0°C) y se selecciona del grupo que comprende acetamida, acetona, acetonitrilo, alcohol amílico, tricloruro de antimonio, 1-butanol, anhídrido citracónico, ácido cianoacético, óxido de deuterio, DMSO, etanol, cianuro de etileno, ácido fórmico, formamida, furfuraldehído, glicerina, glicerol, glicol, hidracina, ácido cianhídrico, cianuro de hidrógeno, HFI, peróxido de hidrógeno, ácido fluorhídrico, hadrocina, yodo, lactonitrilo, nitrato de plomo, anhídrido maleico, anhídrido malónico, malonitrilo, MEK, metanol, metil pirrolidonas, metiltiocianato, nitrobenzaldoxima, N,N-dimetilformamida (DMF), nitrometano, nitrosodimetilamina, p-nitro-anilina, granos de plástico, ácido sulfúrico, 1-propanol, jarabe, cloruro de talio, dióxido de titanio, óxido de titanio, ácido trimetilsulfanílico, agua, y mezclas de los mismos,

(b) una sal lipofílica disuelta iónicamente en una cantidad en el intervalo del 1-15% en peso, en la que dicha sal lipofílica se selecciona del grupo formado por sales de litio, sales de tetraalquil amonio, alquil sulfonatos, derivados de alquil sulfonatos, sulfatos de alquilo, derivados de sulfatos de alquilo, alquil bencil sulfonatos, derivados de alquil bencil sulfonatos, alquil bencil sulfatos, derivados de alquil bencil sulfatos, sales de tetrabencil amonio, derivados de sales de tetrabencil amonio, sales de trialquil monobencil amonio, derivados de sales de trialquil monobencil amonio, sales de dibencil dialquil amonio, derivados de sales de dialquil dibencil amonio, sales de monoalquil tribencil amonio, derivados de sales de monoalquil tribencil amonio, sales de ácido cólico, derivados de sales de ácido cólico, derivados de sales de ácido cólico, derivados de sales de derivados de ácido cólico, digitoninas, derivados de digitoninas, docusatos, derivados de docusatos, sarcosina, derivados de sarcosina, sales de benzalconio, derivados de sales de benzalconio, sales de tonzonio, derivados de sales de tonzonio, sales de ácidos grasos y derivados de sales de ácidos grasos,

(c) opcionalmente, uno o más aditivos de recubrimiento en una cantidad de, como máximo, 10% en peso, y

(d) la parte restante un componente líquido B, que comprende un monómero curable y/o un oligómero curable, componente líquido B que tiene una viscosidad de baja cizalladura (a 22°C) en el intervalo de 50-1500 mPas, en el que dicho monómero curable se selecciona del grupo que comprende metacrilatos, acrilatos, epoxis, oxetanos, combinaciones de epoxi/ácido, combinaciones de epoxi/amina, derivados vinílicos, maleimidados y derivados de alilo y mezclas de los mismos, y en el que dicho oligómero curable se selecciona del grupo formado por uretanos acrilados, epoxis, epóxidos, acrilatos de epoxi, oxetanos, fenoles, carbonatos, éteres, poliésteres y acrílicos, con cualquier grado de funcionalidad,

en la que los componentes líquidos A y B son compatibles entre sí, y todas las cantidades son en base a la composición total.

2. Composición curable, según la reivindicación 1, en la que el componente líquido B tiene una viscosidad de baja cizalladura (a 22°C) en el intervalo de 50-1000 mPas, preferentemente en el intervalo de 50-500 mPas.

3. Composición curable, según la reivindicación 1 ó 2, en la que la composición curable tiene una viscosidad de baja cizalladura (a 22°C) en el intervalo de 50-500 mPas.

4. Composición curable, según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el monómero curable se selecciona del grupo que comprende BisGMA, HEMA, TEGDMA, acrilatos en base etilén glicol, DPGDA, TPGDA, TIEGDA, PONPGDA, TCDDMDA, acrilatos de oligo(éter), acrilatos de poli(éter), acrilatos de uretano, acrilatos de epoxi, amino-acrilatos, acrilatos de poliéster y mezclas de los mismos.

5. Composición curable, según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que la sal de litio se selecciona del grupo formado por LiClO₄, LiCF₃SO₃ (LiTf), LiI, LiBr, LiPF₆, LiBF₄ y mezclas de las mismas.

6. Composición curable, según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que la composición curable comprende además un compatibilizante.

7. Composición curable, según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que la constante dieléctrica del componente A está en el intervalo de 15-89,7 (a 0°C).

8. Composición curable, según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el componente A se selecciona del grupo formado por agua, metanol, etanol, DMSO, 1-propanol, 1-butanol, formamida, acetona, MEK, acetonitrilo, N,N-dimetilformamida (DMF), metil pirrolidonas, ácido fórmico y mezclas de los mismos.

9. Composición curable, según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la composición curable comprende además un activador, en una cantidad de hasta el 10% en peso, en base a la composición total.

ES 2 334 824 T3

10. Método para la impresión de un material fluido utilizando una técnica de impresión por chorros en continuo, en la que el material se hace pasar a presión desde un depósito a través de un canal, como mínimo, hasta una apertura de salida del canal, después de lo cual el material se hace pasar a través de la apertura de salida, en el que la presión en, como mínimo, una parte del canal aguas arriba de la apertura de salida está en el intervalo de 16-600 bar [$\equiv 15 \cdot 10^{15}$ - 600 · 10⁵ Pa], y en el que el material fluido comprende una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

11. Método, según la reivindicación 10, en el que el componente líquido B en el material fluido está presente en una cantidad del 30 al 90% en peso.

12. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 10 ó 11, para preparar un artículo 2D o 3D, en el que el artículo se prepara mediante el depósito de gotas de material líquido sobre un sustrato, en el que se permite que las gotas se curen cuando se depositan sobre el sustrato.

13. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 10-12, en el que se utiliza un aparato que comprende un depósito de almacenamiento de material de líquido, un canal conectado con el depósito, que se dota de, como mínimo, un apertura de salida desde la cual, en funcionamiento, fluye un chorro del material fluido que se disgrega en gotas y un mecanismo de regulación de presión para la variación de la presión del material fluido aguas arriba de la apertura de salida, con el fin de obtener el chorro que se disgrega en gotas, estando dotado el aparato además con medios de generación de presión para hacer pasar el material fluido a una presión predeterminada a través del canal en la dirección de la apertura de salida, en el que los medios de generación de presión se colocan para aplicar la presión predeterminada el material fluido en el canal hidráulica y/o neumáticamente.

14. Artículo que comprende una composición curable, según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el artículo se cura.

15. Artículo, según la reivindicación 14, en la que el artículo comprende un producto RP, un producto RM, un producto LMT, un recubrimiento, un medio iónico polimérico, una etiqueta, una batería o un código.

