

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 935 728**

51 Int. Cl.:

C09D 11/101 (2014.01)

C09D 11/38 (2014.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

B29C 64/112 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2018** **PCT/EP2018/085770**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2019** **WO19129560**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2018** **E 18829345 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2022** **EP 3732259**

54 Título: **Una composición para producir subestructuras de soporte por chorro de fotopolímero en 3D**

30 Prioridad:

29.12.2017 WO PCT/CN2017/119912

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

09.03.2023

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

CHEN, LI;
LIU, MINGJIE;
YIN, YONGAI y
ZHAO, ZIGUANG

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 935 728 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

Una composición para producir subestructuras de soporte por chorro de fotopolímero en 3D

Antecedentes

5 La presente invención se dirige a una composición curable por UV capaz de producir una subestructura de soporte impresa en 3D para chorro de fotopolímero, y a unos procesos de impresión en 3D que utilizan dicha composición de material de soporte, y a unos artículos obtenibles con dichos procesos de impresión en 3D.

10 El chorro de fotopolímero es una tecnología de impresión en 3D ampliamente utilizada, en la que gotas de un fotopolímero líquido como material de construcción se envían como un chorro sobre una plataforma de construcción a través de las boquillas de los cabezales de impresión de chorro de tinta, y luego se polimerizan inmediatamente y se curan con luz UV para formar una capa de patrón del material de construcción. Este proceso se repite capa a capa para construir un modelo 3D.

15 En el proceso de chorro de fotopolímero se utiliza un material de soporte curable por UV para facilitar la impresión exitosa de geometrías complicadas como estructuras finas, salientes y estructuras huecas. Las gotas del material de soporte y del material de construcción se envían como chorro sobre la plataforma de construcción para formar una capa de patrón del material de construcción y del material de soporte de tal manera que, cuando el proceso de impresión se repite capa por capa, los dos materiales forman una estructura compuesta con dos subestructuras. El material de construcción impreso y el material de soporte se curan inmediatamente con luz UV, formando una estructura compuesta con una subestructura de soporte impresa en 3D formada por el material de soporte y una subestructura de construcción impresa en 3D formada por el material de construcción, en donde la subestructura de soporte impresa en 3D soporta la subestructura de construcción impresa en 3D. Una vez finalizado el proceso, se retira la subestructura de soporte impresa en 3D, dejando como producto final el artículo impreso en 3D hecho con la subestructura de construcción impresa en 3D.

25 El retiro de la subestructura de soporte impresa en 3D se realiza normalmente mediante un proceso de lavado químico utilizando, por ejemplo, una solución acuosa de sosa cáustica, o mediante una estación de chorro de agua a alta presión, una vez finalizado el trabajo de impresión. Hay varias desventajas para este proceso de retiro: **1**) se requieren aparatos de limpieza y fontanería específicos; **2**) se trata de un proceso intensivo en mano de obra para múltiples piezas; **3**) puede ocurrir un retiro incompleto del material de soporte, especialmente dentro de las cavidades de la subestructura de construcción impresa en 3D; **4**) puede obtenerse una mala calidad de la superficie o una pérdida de detalles debido al lavado mecánico y/o químico. Para superar los problemas anteriores, es muy deseable disponer de un material de soporte curable por UV que sea completamente soluble en agua, de modo que pueda ser retirado mediante un proceso de retiro rápido, fácil y sin productos químicos.

35 El documento CN103476570A divulga el uso de materiales de soporte para la impresión en 3D. Un material de soporte de impresión en 3D dispersable en agua que incluye un componente de cera, que comprende un alcohol graso etoxilado y un modificador de la viscosidad se imprime en 3D en combinación con un material de construcción de impresión en 3D para formar una estructura compuesta impresa en 3D. El material de soporte es un líquido en el cabezal de la impresora a temperatura elevada y se congela hasta convertirse en un sólido una vez que se deposita en la superficie de la estructura que se está imprimiendo. El material de soporte solidificado se retira posteriormente con agua para obtener el producto acabado del material de construcción. La solidificación del material de soporte después de la impresión y el retiro del material de soporte sólido se basan en el punto de fusión y la dispersidad del agua. El documento no divulgaba cómo afinar el comportamiento de solidificación y disolución en agua del material de soporte.

45 El documento CN03189187A divulgó la producción de un artículo impreso en 3D a partir de un material de modelado y un material de soporte a través de la fotofabricación seguida de un lavado con agua para retirar el material de soporte. El material de modelado se selecciona en función de su valor medio ponderado de SP. El material de soporte comprende un monómero monofuncional etilénicamente insaturado soluble en agua, como un (met)acrilato, óxido de alquileno que contiene un grupo oxipropileno y un fotoiniciador. El material de modelado y el material de soporte se imprimen en 3D y se fotopolimerizan para formar una estructura compuesta. A continuación, se retira el material de soporte curado, mediante un lavado con agua. Como no existe un mecanismo de entrecruzamiento para el material de soporte, el material de soporte curado parece ser débil y necesita ser reforzado por un óxido de alquileno que contenga un grupo de oxipropileno. Sin embargo, será difícil equilibrar la resistencia y la facilidad de remoción del material de soporte, ya que sólo hay un parámetro con el que trabajar, especialmente cuando se necesita un material de soporte más resistente.

55 El documento CN1926470A usó un primer material de interfaz como material de construcción y un segundo material de interfaz como material de soporte en la impresión en 3D. El segundo material de interfaz puede ser un líquido no curable, o un líquido curable que da lugar a un sólido débil que puede hincharse y romperse cuando entra en contacto con el agua, de modo que el segundo material de interfaz puede retirarse fácilmente con un mínimo trabajo manual. El segundo material de interfaz puede ser una combinación de un componente no curable y un componente curable, ambos solubles en agua.

Aunque el concepto de material de soporte de impresión en 3D y subestructura de soporte impresa en 3D existe, el material de soporte de impresión en 3D disponible actualmente es difícil de retirar y/o no ofrece una calidad de superficie deseable para la subestructura de construcción impresa en 3D que queda después del retiro de la subestructura de soporte impresa en 3D. Además, es difícil ajustar las propiedades del material de soporte de impresión en 3D cambiando la composición que lo forma.

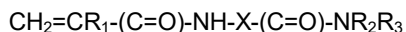
Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un material de soporte de impresión en 3D alternativo al chorro de fotopolímero, que ofrezca una subestructura de soporte impresa en 3D fuerte pero fácil de retirar y que facilite el ajuste de sus propiedades.

Divulgación de la invención

La presente invención utiliza una composición de material de soporte de impresión en 3D curable por UV para formar una subestructura de soporte impresa en 3D que es capaz de soportar estructuras voladizas durante el proceso de chorro de fotopolímero y que es soluble en agua a una temperatura de hasta 90 °C, preferentemente a aproximadamente 50 °C, de modo que el material de soporte puede retirarse fácilmente en agua caliente.

En una realización preferida de la presente invención, la composición de la invención comprende:

(a) al menos un monómero del tipo N-acrilóil glicinamida (NAGA en adelante) con un contenido del 5 %~30 % en peso, preferentemente del 10 %~25 % en peso, más preferentemente del 15 %~25 % en peso, dicho monómero es de la estructura



en donde X es $-(\text{CH}_2)_{x1}-$, $x1$ es un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 4, o $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x2}-$, $x2$ es un número entero de 1 a 5, preferentemente de 1 a 2; R_1 es H o CH_3 ; R_2 y R_3 son cada uno independientemente H o $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, m es un número entero de 1 a 4, R_2 y R_3 se seleccionan preferentemente de forma independiente del grupo que consiste en H, grupo metilo, grupo etilo y grupo propilo, y más preferentemente al menos uno de R_2 y R_3 es H;

(b) opcionalmente, al menos un comonómero monofuncional hidrofílico, preferentemente soluble en agua, más preferentemente miscible en agua, con un contenido del 1,5 %~13,5 % en peso, preferentemente del 5 %~10 % en peso, en su caso;

(c) al menos un medio de dispersión hidrofílico, preferentemente soluble en agua, más preferentemente miscible en agua;

(d) al menos un fotoiniciador con un contenido del 0,1 %~10 % en peso; preferentemente del 0,5 %~5 % en peso.

Todos los porcentajes en peso se basan en el peso total de la composición.

El componente (a), monómero de tipo NAGA, es un compuesto monomérico cuyo polímero puede formar un material de gel de doble enlace de hidrógeno (Haas, H.C. et al., J. Polym. Sci. Parte B, 2, 1095-1096 (1964) Dai, X. et al. Adv. Mater. 27, 3566-3671 (2015)). Las cadenas poliméricas formadas por el componente (a) se entrecruzan mediante enlaces de hidrógeno en lugar de enlaces de compromiso como en los materiales de gel convencionales. Cuando se calienta, el material de gel de NAGA puede sufrir una transición de gel a sol al estado líquido debido al debilitamiento del enlace de hidrógeno. El monómero de tipo NAGA puede prepararse, por ejemplo, mediante el procedimiento divulgado en la información de apoyo de Dai, X. et al. Adv. Mater. 27, 3566-3671 (2015).

El componente (b) puede ser cualquier comonómero que sea capaz de copolimerizar con el componente (a) bajo luz UV, preferentemente a través de un doble enlace $\text{C}=\text{C}$, bajo la acción de iniciación del componente (d). El componente (b) es hidrofílico, preferentemente soluble en agua, más preferentemente miscible en agua. El componente (b) es preferentemente monómeros (met)acrílicos. El término "monofuncional" en este contexto significa que sólo tiene un doble enlace copolimerizable en la fórmula química, preferentemente el doble enlace copolimerizable es $\text{C}=\text{C}$. Entre los ejemplos de (b) se encuentran la acrilóil-morfolina (ACMO); el acrilato de 4-hidroxibutilo (4-HBA), el ácido (met)acrílico, el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, el (met)acrilato de hidroxipropilo, el (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, la N-vinilformamida, la (met)acrilamida, la (met)acrilamida de N-hidroxietilo, el (met)acrilato de sodio. Estos monómeros están disponibles comercialmente en empresas químicas como Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE.UU.

El componente (c) es un medio de dispersión en la copolimerización de (a) y (b). Cuando la red está en contacto con agua caliente, el componente (c) también ayuda a romper la red en pequeños trozos para facilitar su disolución. Entre los ejemplos de (c) se encuentran el etilenglicol, el polietilenglicol, el propilenglicol, el polipropilenglicol y el glicerol, todos ellos ampliamente disponibles en el mercado y que pueden adquirirse en empresas químicas como Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE.UU. y agua

El componente **(d)** puede ser cualquier fotoiniciador que pueda iniciar la copolimerización de **(a)** y **(b)** (si es el caso) bajo luz UV. Tales iniciadores pueden ser, por ejemplo, Darocur BP, Darocur 1173, Darocur 4265, Irgacure 184, Irgacure 250, Irgacure 369, Irgacure 379, Irgacure 651, Irgacure 754, Irgacure 819, Irgacure 2022, Irgacure 2100, Irgacure 2959, Irgacure TPO, Irgacure TPO-L, todos ellos disponibles comercialmente en BASF SE, Ludwigshafen, Alemania. Sin embargo, debe notarse es posible utilizar otros tipos de iniciadores, siempre y cuando pueda iniciar la copolimerización de **(a)** y **(b)** (si es el caso) con éxito y no tenga un impacto negativo en las propiedades de la red polimérica producida.

La implementación exitosa de la presente invención se basa en el equilibrio adecuado de **i)** la tasa de copolimerización de la composición de material de soporte de impresión en 3D de la presente invención al inicio; **ii)** la resistencia mecánica de la subestructura de soporte impresa en 3D formada después de la polimerización de la composición de material de soporte de impresión en 3D; y **iii)** la solubilidad y la tasa de disolución de la subestructura de soporte impresa en 3D, en agua caliente. Esto puede lograrse mediante la optimización de la estructura de los componentes **(a)**, **(b)** (si los hay), **(c)** y **(d)**, y sus respectivas concentraciones en la fórmula que se utiliza para formar el material de soporte.

Los requisitos sobre **i)** la tasa de copolimerización de la composición del material de soporte de impresión en 3D, **ii)** la resistencia mecánica de la subestructura de soporte impresa en 3D y **iii)** la solubilidad y la tasa de disolución de la subestructura de soporte impresa en 3D, están aparentemente dictados por el proceso de impresión y el proceso de polimerización, y pueden ser determinados por los expertos en la técnica.

Una mayor tasa de copolimerización de la composición del material de soporte de impresión en 3D permite una mayor productividad. La tasa de copolimerización se establece de tal manera que la conversión completa del material líquido en la superficie de la plataforma de construcción en estado sólido se completa dentro de, por ejemplo, 0,1 a 2 segundos, preferentemente 1 segundo.

La resistencia mecánica adecuada de la subestructura de soporte impresa en 3D debe ser lo suficientemente buena para que la integridad estructural de la subestructura de soporte impresa en 3D se mantenga durante la impresión del material de construcción para impresión en 3D, pero lo suficientemente débil para que no haya dificultad en el posterior retiro de la subestructura de soporte impresa en 3D de la estructura compuesta impresa en 3D. La resistencia mecánica de la subestructura de soporte impresa en 3D puede medirse mediante el procedimiento de reología utilizando la subestructura de soporte impresa en 3D o el material de soporte para impresión en 3D polimerizado a granel. El valor típico del módulo de almacenamiento está entre 100 Pa y 10 kPa.

La solubilidad y la tasa de disolución de la subestructura de soporte impresa en 3D en agua caliente se miden por el período de tiempo utilizado para la disolución completa de la subestructura de soporte impresa en 3D, cuando se sumerge en agua con o sin aplicación de ultrasonido a una temperatura específica, preferentemente a aproximadamente 90 °C, más preferentemente a aproximadamente 50 °C. La temperatura del agua caliente en la que se disolverá la subestructura de soporte impresa en 3D es un factor importante a tener en cuenta. Es evidente que se prefiere una temperatura más baja.

El experimento puede llevarse a cabo a un pH de 6 a 8, preferentemente a un pH de 7.

Para simplificar la medición del tiempo, es posible utilizar una pieza de material de soporte de impresión en 3D polimerizado a granel en lugar de una subestructura de soporte impresa en 3D. Para ello, se prepara la composición de material de soporte de impresión en 3D de la presente invención y se polimeriza en ausencia de cualquier material de construcción de impresión en 3D, en las mismas condiciones para preparar la estructura compuesta impresa en 3D que comprende la subestructura de construcción impresa en 3D y la subestructura de soporte impresa en 3D. El material de soporte de impresión en 3D polimerizado a granel obtenido se introduce en agua caliente en las mismas condiciones para retirar la subestructura de soporte impresa en 3D de la estructura compuesta impresa en 3D, y se mide el tiempo que transcurre antes de la disolución completa del material de soporte de impresión en 3D polimerizado a granel. Los expertos en la técnica notarán que, aunque el período de tiempo utilizado para disolver completamente el material de soporte de impresión en 3D polimerizado a granel puede ser diferente del período de tiempo necesario para disolver completamente la subestructura de soporte impresa en 3D, los dos períodos de tiempo mencionados están estrechamente relacionados proporcionalmente.

Los presentes inventores han encontrado que, con la composición de la invención, se puede lograr simultáneamente el equilibrio de **i)** la tasa de copolimerización de la composición del material de soporte de impresión en 3D, **ii)** la resistencia mecánica de la subestructura de soporte impresa en 3D y **iii)** la solubilidad y la tasa de disolución de la subestructura de soporte impresa en 3D.

Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que la presente invención puede implementarse con éxito con una temperatura de agua caliente más baja, tal como aproximadamente 50 °C, cuando los contenidos de cada componente de la composición de material de soporte de impresión en 3D de la presente invención están dentro de un cierto intervalo, y la proporción del contenido de los componentes **(b)** a **(a)**, a saber **[b]/[a]**, es mayor que 0,05 y menor que 0,45, preferentemente menor que 0,4 en peso, más preferentemente menor que 0,25 en peso.

También es posible ajustar la tasa de copolimerización de la composición del material de soporte de impresión en 3D mediante la intensidad de la luz UV de la lámpara UV, con una mayor intensidad que conduce a una copolimerización más rápida.

5 Otra propiedad importante de la composición del material de soporte de impresión en 3D de la presente invención es su viscosidad, que está dominada por el requisito del cabezal de impresión establecido por su fabricante. La viscosidad de la composición del material de soporte de impresión en 3D puede determinarse utilizando un MCR302/Anton Paar con cono de medición CP50-1 a una velocidad de cizallamiento de 1.000/s a diferentes temperaturas. La viscosidad típica de la composición es <20 mPas a 70 °C.

10 Los expertos en la técnica notarán que la composición de la invención del material de soporte de impresión en 3D puede comprender un componente je) de un aditivo funcional o una combinación de los mismos. El componente opcional puede ser cualquier sustancia química conocida que sirva para su propósito designado, con la condición de que el rendimiento deseado de la composición de la invención no se reduzca significativamente.

15 El componente je) opcional puede ser un agente estabilizante, preferentemente un antioxidante, como el hidroxitolueno butilado (BHT). El contenido del agente estabilizante en la composición puede ser de 0,1 a 5 por ciento en peso, preferentemente de 0,5 a 4 por ciento en peso, y más preferentemente de 1 a 3 por ciento en peso. El agente estabilizante también puede ser un inhibidor de la polimerización para evitar la polimerización indeseable durante el almacenamiento de la composición. Entre los ejemplos de inhibidores de la polimerización se incluyen compuestos fenólicos como la hidroquinona, el monometiléter de hidroquinona, el 2,6-di-tert-butil-p-cresol, el 2,2-metilen-bis-(4-metil-6-tert-butilfenol) y el 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenilo) butano, compuestos de azufre como el tiodipropionato de dilaurilo, compuestos de fósforo como el fosfito de trifenilo y compuestos de amina como la fenotiazina. La cantidad del inhibidor de la polimerización puede ser menor que 5 %, preferentemente del 0,1 al 3 % en la composición.

20 El componente je) opcional puede ser un modificador de reología para garantizar que la viscosidad de la composición cumpla con los requisitos del cabezal de la impresora 3D establecidos por su fabricante. El modificador de reología puede comprender un alcohol graso etoxilado como $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{20}-\text{OH}$.

25 El componente je) opcional puede ser un relleno que ayuda a mantener la geometría del gel durante la polimerización y el curado y el enfriamiento del gel, como por ejemplo a reducir la expansión térmica, a aumentar la resistencia, a reducir la estabilidad térmica, a reducir el coste y/o asegurar una reología adecuada. El relleno puede ser una partícula inorgánica como el carbonato de calcio, la sílice y la arcilla. Las nanopartículas son rellenos especialmente útiles en aplicaciones de impresión por chorro de tinta, ya que se puede utilizar una mayor concentración sin aumentar significativamente la viscosidad de la tinta. También se prefieren las tintas que comprenden rellenos de nanopartículas, ya que usualmente son transparentes.

30 El componente je) opcional puede ser un pigmento ejemplificado por un dióxido de titanio tratado orgánicamente, un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico y un pigmento metálico. En una realización de la invención, el pigmento es un pigmento blanco. La concentración de pigmento puede ser menor que 35 %, preferentemente menor que 15 %. En una realización de la presente invención, el componente je) opcional puede incluir además un colorante que imparte color a la composición y a la subestructura de soporte impresa en 3D. Los expertos en la técnica notarán que es posible utilizar un colorante en la composición de la invención.

35 El componente je) opcional puede ser un dispersante como Disperbyk 110 que es un copolímero con grupos ácidos, y Disperbyk 163 que es un copolímero en bloque de alto peso molecular con grupos afines a los pigmentos, ambos comercializados por Byk Chemie, Wesel, Alemania.

El componente je) opcional puede ser un tensioactivo para reducir la tensión superficial de la formulación al valor requerido para el proceso de impresión o para el de chorro, que típicamente es de alrededor de 3×10^{-4} Newton/cm. Un ejemplo puede ser Byk 307, un aditivo superficial de silicona comercializado por Byk Chemie, Wesel, Alemania.

45 El componente je) opcional puede ser un agente de transferencia de cadena para regular el peso molecular del polímero formado tras la polimerización. Entre los ejemplos del agente de transferencia de cadena se encuentran los hidrocarburos, los hidrocarburos halogenados, los tioles, las cetonas, los aldehídos, los fenoles, las quinonas, las aminas y los disulfuros. La cantidad del agente de transferencia de cadena utilizado depende de la proporción del contenido de los componentes a) y d) y del peso molecular deseado del polímero, y es menor que 10 %, preferentemente del 0,05 al 5 % en la composición.

50 Los expertos en la técnica notarán que los componentes je) opcionales pueden ser una combinación de aditivos funcionales, siempre que no haya una interacción negativa significativa entre cada uno de los componentes je) y entre cada uno de los componentes a) a e). Los expertos en la técnica también notarán que el contenido de los componentes je) puede determinarse a partir de las enseñanzas de la técnica previa o mediante experimentación rutinaria.

Los expertos en la técnica también notarán que todos los componentes de la composición deberían seleccionarse de manera que no haya ningún efecto negativo aparente y conocido en la realización de la presente invención. Por

ejemplo, todos los componentes de la composición deberían seleccionarse de manera que el entrecruzamiento basado en enlaces covalentes esté sustancialmente ausente, preferentemente completamente ausente en la red polimérica formada. Dicha selección está dentro de las capacidades de los expertos en la técnica a partir de las enseñanzas de la técnica previa o mediante una experimentación limitada.

- 5 En particular, los componentes se seleccionan de forma que el número de moléculas capaces de formar enlaces covalentes en base al entrecruzamiento en la polimerización sea menor que 10 %, preferentemente que 5 %, más preferentemente que 0 % del número total de moléculas que participan en la polimerización.

- Más particularmente, el componente **(b)** opcional se selecciona de manera que sólo haya un doble enlace copolimerizable, preferentemente enlace doble C=C en cada molécula, de manera que el entrecruzamiento en base a enlaces covalentes esté sustancialmente ausente, preferentemente completamente ausente, en la red polimérica formada tras la copolimerización de **(a)** y **(b)**. En tal caso, la red polimérica formada es soluble en agua caliente a una temperatura especificada, como por ejemplo de 30 a 90 °C, preferentemente de 40 a 60 °C, más preferentemente a aproximadamente 50 °C, con o sin aplicación de ultrasonido, agitación, chorro y/o lavado. Por ejemplo, mientras que el ACOMO y el 4-HBA son los candidatos preferidos para el componente **(b)**, el poli(etilenglicol) diacrilato, Mn~250 (PEGDA) no puede utilizarse como componente **(b)** debido a la existencia de dos dobles enlaces acrílicos, que conducen a una red polimérica insoluble formada por el material de soporte de la impresión en 3D.

- La subestructura de soporte impresa en 3D con fotopolímero por chorro se fabrica mediante el chorro de gotas de dicha composición de material de soporte de impresión en 3D líquido sobre una plataforma de construcción a través de uno o más cabezales de impresora 3D de chorro de tinta, seguido de la irradiación inmediata de luz UV. La composición del material de soporte de impresión en 3D se utiliza preferentemente como tinta para el cabezal de impresora directamente. Este proceso se repite capa a capa para formar una subestructura de soporte impresa en 3D. La composición del material de construcción se aplica en chorro simultáneamente en la plataforma de construcción, formando una subestructura de construcción impresa en 3D, que forma una estructura compuesta impresa en 3D con la subestructura de soporte impresa en 3D que soporta la subestructura de construcción impresa en 3D.

- 25 El dispositivo utilizado es bien conocido por los expertos en la técnica, y puede ser ejemplificado por Eden 250, Eden 260V, Eden 500V, CONNEX 500 disponible en Stratasys, Eden Prairie, MN, EE.UU., o MJP 2500 Series disponible en 3D systems, Rock Hill, SC, EE.UU., o Agilista 3100 de Keyence, Osaka, Japón.

- La lámpara de UV utilizada para generar la luz UV utilizada para la iniciación es conocida por los expertos en la técnica, y puede ser ejemplificada por la lámpara FE300 UV LED que emite luz UV a 365, 385, 395, 405 nm de longitud de onda, disponible en Phoseon Technology Co., Hillsboro, OR, EE.UU..

- La composición del material de construcción que se aplica el chorro en la plataforma de construcción, junto con la composición del material de soporte de impresión en 3D (pero en gotas diferentes) es bien conocida por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la composición puede ser ejemplificada por RGD720, RGD525 etc. disponibles en Stratasys, Eden Prairie, MN, EE.UU.

- 35 Tras la finalización de la impresión del material de construcción a través de los cabezales de impresión de chorro de tinta, y la subsiguiente irradiación de luz UV, la subestructura de soporte impresa en 3D puede retirarse utilizando agua caliente. En particular, el retiro del material de soporte puede llevarse a cabo mediante la inmersión de la estructura de material compuesto impresa en 3D completa en agua caliente a una temperatura especificada, como por ejemplo de 30 a 90 °C, preferentemente de 40 a 60 °C, más preferentemente a aproximadamente 50 °C, con o sin aplicación de ultrasonido, agitación, chorro y/o frotamiento.

- La invención tiene las siguientes ventajas sobre el estado de la técnica conocido: **1)** El material de soporte de impresión en 3D es rápidamente curable por UV para formar un modelo de forma 3D; **2)** El material de soporte de impresión en 3D tiene buenas propiedades mecánicas como material de soporte; **3)** El material de soporte de impresión en 3D puede ser completamente soluble en agua caliente hasta 90 °C, preferentemente 50 °C. El artículo producido de la presente invención tiene una superficie muy suave.

- Los expertos en la técnica notarán que las descripciones y definiciones de diversas características pueden combinarse libremente, siempre que **no** haya un impacto negativo significativo en la implementación de la presente invención. Por ejemplo, en cuanto al contenido de los componentes **(a)**, **(b)** y **(d)**, el intervalo, el intervalo preferido y el intervalo más preferido de cada uno de los componentes puede combinarse para formar diversas realizaciones con diferentes intervalos de contenido.

Ejemplos

La puesta en práctica de la presente invención se demostrará mediante los ejemplos que figuran a continuación, aunque el alcance de la presente invención no se limita en modo alguno a estos ejemplos.

- 55 **Ejemplo 1** Los NAGA utilizados en los ejemplos son los compuestos con la estructura de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{-NH-CH}_2\text{-(C}=\text{O)-NH}_2$, y los NAGA-NCH₃ utilizados en los ejemplos son los compuestos con la estructura de $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}=\text{O})\text{-NH-CH}_2\text{-(C}=\text{O)-NHCH}_3$.

El NAGA y el NAGA-NCH₃ se sintetizan en la empresa utilizando el procedimiento descrito en la información de apoyo de Dai, X. et al. Adv. Mater. 27, 3566-3671 (2015). 4-HBA, EG, TPO, ACOMO, y PG se obtienen de Sigma Aldrich, St. Louis, MO, EE.UU., bajo el nombre comercial de acrilato de 4-hidroxibutilo, etilenglicol, óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, acrilol morfina, y propilenglicol, y se utilizan tal como se reciben.

- 5 La composición indicada en la Tabla 1 se fabricó mezclando los componentes **(a)**, **(b)**, **(c)** y **(d)** en un vaso de precipitados de 250 ml y se agitó a temperatura ambiente con el blindaje de la luz UV de una lámpara LED UV FE300 que emite luz UV a 365 nm de longitud de onda, y luego se curó exponiendo la mezcla a la luz UV de dicha lámpara LED UV durante 10 segundos.

Tabla 1:

Ejemplo	componente (a)		componente (b)		componente (c)		componente (d)	
E1	NAGA	20 g	4-HBA	5 g	EG	75 g	TPO	1 g
E2	NAGA	20 g	ACMO	5 g	EG	75 g	TPO	1 g
E3	NAGA	20 g			EG	80 g	TPO	1 g
CE1	acrilamida	20 g			EG	80 g	TPO	1 g
CE2	acrilamida	20 g	ACMO	5 g	EG	75 g	TPO	1 g

- 10 Durante los experimentos, las composiciones enumeradas como curables por UV en la Tabla 2 se convirtieron en materiales sólidos, gelatinosos. Se comprobó la solubilidad en agua caliente de los materiales producidos sumergiéndolos en agua caliente a la temperatura especificada bajo aplicación de ultrasonido. Los resultados analíticos se muestran en la Tabla 2. Otras composiciones enumeradas como no curables por UV en la Tabla 2
- 15 permanecen como líquido después de la exposición a la luz UV.

Tabla 2:

Ejemplo	Curabilidad por UV*	Soluble en agua caliente a 50 °C con aplicación de ultrasonido	Soluble en agua caliente a 90 °C
E1	Sí	Sí (soluble en 23 minutos)	--
E2	Sí	Sí (soluble en 15 minutos)	--
E3	Sí	No (insoluble después de 120 minutos)	Sí (soluble en 60 minutos)
CE1	No	--	--
CE2	No	--	--

* La curabilidad por UV se determina como "Sí" si la composición líquida se convierte en un material sólido y gelatinoso después de la curación por UV (los productos se someten a pruebas de solubilidad en agua caliente sumergiéndolos en agua caliente a la temperatura especificada bajo aplicación de ultrasonido), y como "No" en caso contrario.

- 20 La Tabla 2 muestra claramente que la formación exitosa del gel y la disolución del mismo en agua caliente a 50 °C o 90 °C puede lograrse con la combinación del monómero tipo NAGA como monómero **(a)** y un comonómero hidrofílico monofuncional como monómero **(b)** opcional. Sin embargo, se requiere agua caliente a 90 °C para disolver el gel cuando el comonómero **(b)** está ausente, mientras que sólo se requiere agua caliente a 50 °C cuando el comonómero **(b)** está presente. Además, sin el monómero de tipo NAGA como monómero **(a)**, no se forma un gel después de la polimerización.

Ejemplo 2 Se lleva a cabo una serie de experimentos utilizando el mismo procedimiento del Ejemplo 1 pero con diferentes cantidades/tipos de componentes **(a)** a **(d)**. Los resultados se listan en la Tabla 3.

Tabla 3:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Componente A									
NAGA (g)	25	20	20	20	20	40		20	20
NAGA-NCH3 (g)							30		
Componente B									
ACMO (g)		5		10					
4-HBA [g]			5		10	10	7,5	5	8
Componente C									
EG (g/g)	75	75	75	70	70	50	62,5		72
PG (g/g)								75	
Componente D									
TPO (g)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Propiedades del gel									
Curabilidad por UV*	Sí	Sí	Sí	No	No	No	Sí	Sí	Sí
Propiedad mecánica"	Buena	Buena	Buena	--	--	--	Buena	Buena	Buena
Solubilidad en agua caliente***	No	Sí	Sí	--	--	--	Sí	Sí	Sí
[b]/[a] en peso	0	0,25	0,25	0,5	0,5	0,25	0,25	0,25	0,4
* La curabilidad por UV se determina como "Sí" si la composición líquida se convierte en un material sólido, gelatinoso, después de la curación por UV, y como "No" si la composición líquida permanece en estado líquido. ** La propiedad mecánica se determina como "Buena" si el material sólido y gelatinoso formado tras el curado UV tiene un módulo de almacenamiento (G') mayor que 100 Pa a 30 °C, y como "Pobre" en caso contrario. *** La solubilidad en agua caliente se determina como "Sí" si el material sólido gelatinoso se disuelve en agua en 30 minutos a 50 °C bajo aplicación de ultrasonido, y como "No" en caso contrario.									

- 5 Se puede observar que se ha conseguido un resultado satisfactorio cuando el contenido de **(a)** es del 20-25 % en peso de la composición, el contenido de **(b)** es del 5-10 % en peso de la composición, y la proporción del contenido de **(b)** y **(a)**/**(b)**/**(a)** está entre 0,25 y 0,4. Hay que tener en cuenta que no es suficiente cumplir el requisito del contenido de **(a)** a d). Por ejemplo, el uso de 20 g de NAGA, 10 g de ACMO y 1 g de TPO no conduce a la formación de gel. Por otra parte, en un experimento similar, con 20 g de NAGA, 5 g de 4-HBA y 1 g de TPO, la presente invención puede llevarse a cabo con éxito.
- 10

La Tabla 3 también muestra que es posible utilizar un monómero de tipo NAGA distinto del propio NAGA, para poner en práctica la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable por UV, que comprende

(a) al menos un monómero que produce las unidades de repetición que forman enlaces de hidrógeno al polimerizar;

5 (b) opcionalmente, al menos un comonómero hidrofílico que tiene un doble enlace copolimerizable, preferentemente un enlace C=C doble en cada molécula;

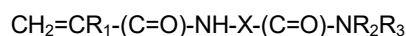
(c) al menos un medio de dispersión hidrofílico o agua;

(d) al menos un fotoiniciador; y

(e) opcionalmente, al menos un componente de un aditivo funcional o una combinación de ellos;

10 en donde los contenidos de (a), (b) y (d) son, en base al peso total de la composición, (a): 5 %~34 % en peso; (b): 1.5 %~15 % en peso, si está presente en la composición; y (d): 0.1 %~10 % en peso; respectivamente.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde el componente (a) es al menos un monómero del tipo N-acrilóil glicinamida de la fórmula



15 donde X es $-(\text{CH}_2)_{x1}-$, $x1$ es un número entero de 1 a 10, o X es $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x2}-$, $x2$ es un número entero de 1 a 5;

R_1 es H o CH_3 ;

R_2 y R_3 son cada uno independientemente H o $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, m es un número entero de 1 a 4;

20 3. La composición de la reivindicación 1 o 2, en donde (b) está presente en la composición y la proporción del contenido de (b) y (a) es de 0,05 a 0,45 en peso, preferentemente de 0,05 a 0,4 en peso; más preferentemente de 0,2 a 0,4 en peso.

4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde X es $-(\text{CH}_2)_{x1}-$, en donde $x1$ es de 1 a 6, más preferentemente de 1 a 4, o X es $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{x2}-$, en donde $x2$ es de 1 a 2.

25 5. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R_2 y R_3 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en H, grupo metilo, grupo etilo y grupo propilo; preferentemente, al menos uno de R_2 y R_3 es H.

6. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el monómero de tipo N-acrilóil glicinamida (a) es de la fórmula

30 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}_2$,

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})-\text{NHCH}_3$,

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})-\text{NHC}_2\text{H}_5$,

35 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}_2$,

$\text{CH}_2=\text{CCH}_3-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})-\text{NHCH}_3$,

40 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}_2$, o

$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-(\text{C}=\text{O})-\text{NHCH}_3$

7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde (b) está presente en la composición y es soluble en agua, preferentemente es miscible en agua.

8. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde (b) está presente en la composición y se selecciona del grupo que consiste en acrilóil morfina, acrilato de 4-hidroxibutilo, ácido (met)acrílico (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, N-vinilformamida, (met)acrilamida, (met)acrilamida de N-hidroxietilo y (met)acrilato de sodio.

9. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde (c) es soluble en agua, preferentemente es miscible en agua.
10. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde (c) no tiene ningún doble enlace copolimerizable.
- 5 11. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde (c) se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, polipropilenglicol y glicerol.
12. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el contenido de (a) es del 10 %~30 % en peso, preferentemente del 15 %~30 % en peso.
- 10 13. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde (b) está presente en la composición y el contenido de (b) es del 5 %~12 % en peso.
14. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el contenido de (a) es del 15 %~30 % en peso, (b) está presente en la composición y el contenido de (b) es del 5 %~12 % en peso, la proporción del contenido de (b) y (a) es de 0,2 a 0,4 en peso.
- 15 15. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde el contenido de (d) es del 0,5 %~5 % en peso.
16. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el contenido total de (a) a (e) es del 100 % en peso.
- 20 17. Un proceso de impresión en 3D por chorro de fotopolímeros, en donde gotas de fotopolímeros líquidos como material de construcción y la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 como material de soporte se aplican con chorro en una plataforma de construcción a través de cabezales de impresión de chorro de tinta por separado, para formar una capa de patrón y luego se curan con luz UV de tal manera que, con el proceso de impresión repetido capa por capa, los dos materiales forman una estructura compuesta con dos subestructuras, para formar un artículo impreso en 3D del material de construcción soportado por una subestructura de soporte impresa en 3D, seguido del retiro de la subestructura de soporte impresa en 3D, utilizando agua caliente.
- 25 18. El procedimiento de la reivindicación 17, en donde el agua caliente es agua neutra de 30 a 90 °C, preferentemente de 40 a 60 °C, más preferentemente de aproximadamente 50 °C.
19. El procedimiento de la reivindicación 17 o 18, en donde el retiro de la subestructura de soporte impresa en 3D se realiza bajo aplicación de ultrasonido, agitación, chorro y/o lavado.
20. Un artículo impreso en 3D formado en el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19.