

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 940 063**

51 Int. Cl.:

B33Y 70/00 (2010.01)

C08L 83/04 (2006.01)

B29C 64/106 (2007.01)

B29C 64/40 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2019 PCT/EP2019/086543**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2020 WO20127882**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2019 E 19824329 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2022 EP 3898241**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona**

30 Prioridad:

21.12.2018 EP 18306823

18.11.2019 EP 19306479

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2023

73 Titular/es:

ELKEM SILICONES FRANCE SAS (100.0%)
21 avenue Georges Pompidou
69003 Lyon, FR

72 Inventor/es:

SCHLICHTER, KARSTEN;
FRANCES, JEAN-MARC y
GUICHARD, GÉRALD

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 940 063 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona

5 Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona y un soporte utilizando una impresora 3D.

10

Antecedentes de la invención

15

Las técnicas de fabricación aditiva abarcan diferentes tecnologías cuya característica común es una acumulación aditiva automática de capas de las piezas moldeadas. Las composiciones de silicona reticulantes ya se han utilizado en procedimientos de fabricación aditiva para producir un artículo o pieza de silicona elastomérica tridimensional.

20

Para imprimir artículos de elastómero de silicona que tienen una forma compleja, tal como una altura de al menos 5 cm, estructuras sobresalientes o cavidades, a veces es necesario utilizar un soporte durante la impresión de la composición de silicona.

El documento US2015/0028523 divulga un procedimiento para imprimir una pieza 3D con un sistema de fabricación aditiva utilizando un material de soporte que comprende un polímero de poli(ácido glicólico). Sin embargo, es necesario calentar el material de soporte a una temperatura muy alta (superior a 150 °C) para imprimirlo.

25

El documento US20180036953 describe un proceso de fabricación aditiva de molduras 3D utilizando una composición de material de soporte que comprende A) al menos un poliéter, B) al menos un aditivo de reología particulado y C) opcionalmente otras sustancias adicionales. No obstante, este procedimiento requiere el uso de un disolvente orgánico (poliéter) y la composición no parece ser reutilizable.

30

El documento WO 2018/153467 A1 divulga un procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona y un soporte.

35

Como estos procedimientos presentan todavía algunas desventajas, existe la necesidad de proporcionar un procedimiento mejorado para imprimir en 3D artículos de elastómero de silicona que tengan una forma compleja.

En consecuencia, un objetivo esencial de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona que tenga una forma compleja.

40

Otro objetivo esencial de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona, en el que se puedan utilizar composiciones de silicona que tengan diferentes viscosidades.

45

Otro objetivo esencial de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona y un soporte.

Otro objetivo esencial de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona y un soporte, en el que el soporte se pueda eliminar fácilmente.

50

Otro objetivo esencial de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona y un soporte, en el que el procedimiento sea fácil de implementar.

Otro objetivo esencial de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona y un soporte, en el que el soporte se pueda reciclar.

55

Otro objetivo esencial de la presente invención es proporcionar un soporte que pueda utilizarse para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona.

Sumario

60

Estos objetivos, entre otros, se logran por medio de la presente invención, que se refiere en primer lugar a un procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona y un soporte utilizando una impresora 3D, seleccionada entre una impresora 3D de extrusión y una impresora de inyección 3D, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

65

- 1) imprimir al menos una parte del soporte con una composición de material de soporte V;

2) imprimir al menos una parte de un precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona;

5 las etapas 1) y 2) se realizan simultáneamente o sucesivamente, y cuando las etapas 1) y 2) se realicen sucesivamente, la etapa 1) se puede realizar antes de la etapa 2), o la etapa 2) se puede realizar antes de la etapa 1);

3) opcionalmente repetir la etapa 1) y/o la etapa 2); y

10 4) permitir que se reticule el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona, opcionalmente mediante calentamiento, para obtener un artículo de elastómero de silicona;

caracterizado por que dicha composición de material de soporte V comprende:

- 15 - entre el 3% en peso y el 30% en peso de al menos una nanoarcilla, y
- al menos el 50% en peso de agua, preferentemente agua desmineralizada o destilada.

20 El material de composición de soporte V que comprende una nanoarcilla y agua tiene buenas propiedades tixotrópicas y, por lo tanto, es útil en la impresión 3D. En particular, evita el colapso o la deformación de la composición de silicona impresa. Los artículos de elastómero de silicona con una forma compleja, tales como estructuras sobresalientes, pueden imprimirse utilizando este procedimiento.

25 Además, la composición de material de soporte V se puede eliminar fácilmente, por ejemplo, por disolución en un disolvente y/o mecánicamente. También es posible recuperar la composición de material de soporte V.

Otra ventaja del material de composición de soporte V es su transparencia. Por lo tanto, es posible visualizar la construcción del artículo de elastómero de silicona y el soporte transparente.

30 La presente invención también se refiere al uso de una composición de material de soporte V que comprende:

- entre el 3% en peso y el 30% en peso de al menos una nanoarcilla, y
- al menos el 50% en peso de agua

35 para la impresión 3D de un soporte, preferentemente por extrusión.

Descripción detallada

40 En la presente descripción, los símbolos "% en peso" se refieren a un porcentaje en peso.

Procedimiento de fabricación aditiva

45 La impresión 3D generalmente se asocia con un gran número de tecnologías relacionadas que se utilizan para fabricar objetos físicos a partir de fuentes de datos generados por ordenador, por ejemplo en diseño asistido por ordenador (CAD).

La presente divulgación generalmente incorpora la Designación F2792 - 12a de la norma ASTM, "Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies".

50 Una "impresora 3D" se define como "una máquina utilizada para la impresión 3D", e "impresión 3D" se define como "la fabricación de objetos mediante la deposición de un material utilizando un cabezal de impresión, una boquilla u otra tecnología de impresión".

55 La "fabricación aditiva (AM)" se define como "un proceso de unión de materiales para fabricar objetos a partir de datos de modelos 3D, generalmente capa sobre capa, a diferencia de las metodologías de fabricación sustractiva. Los sinónimos asociados a la impresión 3D y abarcados por la misma incluyen fabricación aditiva, procesos aditivos, técnicas aditivas, fabricación aditiva por capas, fabricación por capas y fabricación de forma libre". La fabricación aditiva (AM) también puede denominarse prototipado rápido (RP). Tal como se utilizan en el presente documento,
60 "impresión 3D" es generalmente intercambiable con "fabricación aditiva" y viceversa.

"Imprimir" se define como depositar un material, en el presente documento una composición de silicona reticulable o una composición de material de soporte, utilizando un cabezal de impresión, una boquilla u otra tecnología de impresión.

65 En la presente divulgación, "artículo, objeto o pieza 3D o tridimensional" significa un artículo, objeto o pieza obtenido

mediante fabricación aditiva o impresión 3D tal como se ha descrito anteriormente.

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

La fuente de datos o el programa generados por ordenador generalmente se convierten a un formato de archivo de lenguaje de teselación estándar (STL); sin embargo, también, o adicionalmente, se pueden usar otros formatos de archivo. El archivo generalmente se lee en un programa informático de impresión 3D, que toma el archivo y, opcionalmente, la entrada del usuario para separarlo en cientos, miles o incluso millones de "rebanadas". El programa informático de impresión 3D normalmente genera instrucciones de máquina, que pueden ser en forma de código G, que la impresora 3D lee para construir cada rebanada del soporte y del precursor del artículo de elastómero de silicona. Las instrucciones de máquina se transfieren a la impresora 3D, que a continuación construye los objetos (soporte y precursor del artículo de elastómero de silicona), capa por capa, basándose en esta información de rebanadas en forma de instrucciones de máquina. El espesor de estas rebanadas puede variar.

Normalmente, la impresora 3D utiliza un dispensador, por ejemplo una boquilla o cabezal de impresión, para imprimir la composición de precursor de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona y otro dispensador para imprimir el material de composición de soporte V. Opcionalmente, los dispensadores pueden calentarse antes, durante y después de dispensar el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona y/o el material de la composición de soporte V. Se puede utilizar más de un dispensador, teniendo cada dispensador propiedades seleccionadas independientemente.

Una impresora 3D de extrusión es una impresora 3D en la que el material se extruye a través de una boquilla, jeringa u orificio durante el proceso de fabricación aditiva. La impresora 3D puede tener una o más boquillas, jeringas u orificios. Preferentemente, la impresora 3D dispone de al menos 2 boquillas, jeringas u orificios para el proceso de fabricación aditiva.

La extrusión de material generalmente se realiza extruyendo material a través de una boquilla, jeringa u orificio para imprimir una sección transversal de un objeto, que puede repetirse para cada capa posterior. El material extruido se une a la capa ubicada debajo del mismo durante el curado del material. Ventajosamente, el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona se extruye a través de una boquilla y la composición de soporte V se extruye a través de otra boquilla. Las boquillas se pueden calentar para favorecer la dispensación del precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona o de la composición de material de soporte V.

El diámetro promedio de la boquilla define el espesor de la capa. En una forma de realización, el diámetro de la boquilla está comprendido entre 50 y 2000 μm , preferentemente entre 100 y 800 μm y de forma muy preferida entre 100 y 500 μm .

La distancia entre la boquilla y el sustrato es un parámetro importante para asegurar un buen moldeo. Preferentemente, está comprendido entre el 70 y el 200%, de forma más preferida entre el 80 y el 120% del diámetro promedio de la boquilla.

El precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona y la composición de material de soporte V que se van a dispensar a través de las boquillas se pueden suministrar desde sistemas de tipo cartucho. Los cartuchos pueden incluir una boquilla o boquillas con un depósito de fluido o depósitos de fluidos asociados. También es posible utilizar un sistema coaxial de dos cartuchos con mezclador estático y una sola boquilla. Esto es especialmente útil cuando el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona es una composición de varias partes.

La presión se adaptará al fluido que se va a dispensar, al diámetro promedio de la boquilla asociada y a la velocidad de impresión.

Debido a la alta velocidad de cizallamiento que se produce durante la extrusión de la boquilla, la viscosidad del precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona y de la composición de material de soporte V se reducen significativamente y permiten la impresión de capas finas.

La presión del cartucho podría variar de 1 a 28 bares, preferentemente de 2 a 25 bares y de forma muy preferida de 4 a 8 bares. Cuando se utilizan diámetros de boquilla inferiores a 100 μm , la presión del cartucho debe ser superior a 20 bares para obtener una buena extrusión del material. Se utilizará un equipo adaptado que utilice cartuchos de aluminio para resistir dicha presión.

La boquilla y/o la plataforma de construcción se mueven en el plano X-Y (plano horizontal) para completar la sección transversal del objeto, antes de moverse en el plano del eje Z (vertical) una vez completada una capa. La boquilla tiene una alta precisión de movimiento XYZ de aproximadamente 10 μm . Después de imprimir cada capa en el plano de trabajo X, Y, la boquilla se desplaza en la dirección Z solo lo suficiente para que la siguiente capa se pueda aplicar en el sitio de trabajo X, Y. De esta forma, los objetos que se convierten en el soporte o el precursor del artículo de elastómero de silicona se pueden construir, una capa a la vez, desde abajo hacia arriba.

Tal como se ha divulgado anteriormente, la distancia entre la boquilla y la capa anterior es un parámetro importante para asegurar un buen moldeo. Preferentemente, debería estar comprendido entre el 70 y el 200%, preferentemente entre el 80 y el 120% del diámetro medio de la boquilla.

Ventajosamente, la velocidad de impresión está comprendida entre 1 y 100 mm/s, preferentemente entre 3 y 50 mm/s para obtener el mejor compromiso entre buena precisión y velocidad de fabricación.

La "inyección de material" se define como "un proceso de fabricación aditiva en el que se depositan selectivamente gotas de material de construcción". El material se aplica utilizando un cabezal de impresión en forma de gotas individuales, de forma discontinua, en la ubicación deseada del plano de trabajo (inyección). El aparato 3D y un proceso para la producción por etapas de estructuras 3D con una disposición de cabezal de impresión que comprende al menos una, preferentemente de 2 a 200 boquillas de cabezal de impresión, permiten la aplicación selectiva del sitio cuando sea apropiado de una pluralidad de materiales. La aplicación de los materiales por medio de la impresión por inyección de tinta impone requisitos específicos sobre la viscosidad de los materiales.

En una impresora de inyección 3D, uno o una pluralidad de depósitos están sometidos a presión y se conectan a través de una línea dosificadora a una boquilla dosificadora. Corriente arriba o corriente abajo del depósito pueden existir dispositivos que permitan mezclar homogéneamente composiciones de silicona de varios componentes y/o evacuar los gases disueltos. Pueden estar presentes uno o una pluralidad de aparatos de inyección que funcionen independientemente entre sí, para construir el soporte y el precursor del artículo de elastómero de silicona, para construir el precursor del artículo de elastómero de silicona a partir de diferentes composiciones de silicona o, en el caso de estructuras más complejas, para permitir la fabricación de piezas compuestas de elastómeros de silicona y otros plásticos.

Debido a la alta velocidad de cizallamiento que se produce en la válvula dosificadora durante el procedimiento de dosificación por inyección, la viscosidad de dichas composiciones de silicona y composición de material de soporte se reduce significativamente y, por lo tanto, permite la dosificación por inyección de microgotas muy finas. Una vez depositada la microgota sobre el sustrato, se produce una reducción repentina de su velocidad de cizallamiento, por lo que su viscosidad vuelve a elevarse. Debido a esto, la gota depositada vuelve a tener rápidamente una alta viscosidad y permite la construcción de estructuras tridimensionales con forma precisa.

Las boquillas dosificadoras individuales se pueden ubicar con precisión en las direcciones x, y y z para permitir la deposición dirigida con precisión de las gotas de composición de silicona reticulable y las gotas de composición de material de soporte sobre el sustrato o, en el curso posterior de formación de piezas moldeadas, sobre el precursor del artículo de elastómero de silicona o sobre el soporte, que ya se ha colocado.

En una forma de realización preferida del procedimiento, el procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona tridimensional utiliza una impresora 3D de extrusión.

En una forma de realización del procedimiento, el procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona tridimensional utiliza una impresora 3D de extrusión que comprende (i) al menos un dispensador, por ejemplo una boquilla o un cabezal de impresión, para imprimir el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona, y (ii) al menos un dispensador para imprimir el material de composición de soporte V.

En una forma de realización del procedimiento, el procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona tridimensional utiliza una impresora 3D de extrusión que comprende (i) al menos una boquilla para imprimir el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona, y (ii) al menos una boquilla para imprimir el material de composición de soporte V, estando comprendido el diámetro de cada boquilla entre 50 y 2000 μm , preferentemente entre 100 y 800 μm y de forma muy preferida entre 100 y 500 μm .

En una forma de realización del procedimiento, el procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona tridimensional utiliza una impresora 3D de extrusión que comprende (i) al menos un cartucho que comprende la composición de material de soporte V que se va a dispensar a través de una boquilla, y (ii) al menos un cartucho que comprende el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona que se va a dispensar a través de una boquilla, estando comprendido el diámetro de cada boquilla entre 50 y 2000 μm , preferentemente entre 100 y 800 μm y de forma muy preferida entre 100 y 500 μm , y la presión del cartucho está comprendida preferentemente entre 1 y 28 bares.

A diferencia de otros procedimientos de fabricación aditiva, no es necesario llevar a cabo el procedimiento en un entorno irradiado o calentado para iniciar el curado después de imprimir cada capa para evitar el colapso de la estructura.

5 Las etapas de impresión 1) y 2) pueden realizarse simultáneamente o sucesivamente.

Cuando se realizan simultáneamente, parte(s) del soporte y parte(s) del precursor del artículo de elastómero de silicona se imprimen al mismo tiempo.

10 Cuando se realizan sucesivamente, la etapa 1) se puede realizar antes de la etapa 2), de manera que en primer lugar se imprima(n) parte(s) del soporte, y después se imprima(n) parte(s) del precursor del artículo de elastómero de silicona; o bien, la etapa 2) se puede realizar antes de la etapa 1), de manera que en primer lugar se imprima(n) parte(s) del precursor del artículo de elastómero de silicona y después se imprima(n) parte(s) del soporte.

15 Las etapas 1) y/o 2) se pueden repetir varias veces. Cada vez que se repiten estas etapas, estas se pueden realizar simultáneamente o sucesivamente.

20 Por ejemplo, en primer lugar se imprime(n) parte(s) del soporte, después se imprime(n) parte(s) del precursor del artículo de elastómero de silicona y finalmente se imprimen simultáneamente parte(s) del soporte y parte(s) del precursor del artículo de elastómero de silicona.

25 Las etapas de impresión 1) y 2) se pueden realizar a temperatura ambiente o con calentamiento. Por ejemplo, las etapas de impresión 1) y 2) se pueden realizar a una temperatura comprendida entre 25 y 90 °C, preferentemente a una temperatura comprendida entre 25 y 80 °C.

30 La etapa de reticulación 4) se puede realizar a temperatura ambiente o con calentamiento. Ventajosamente, la etapa de reticulación 4) se realiza a temperatura ambiente o con calentamiento a una temperatura inferior o igual a 40 °C, preferentemente durante un periodo de 10 min a 24 horas. Esta etapa de reticulación se puede realizar varias veces. En una forma de realización, la etapa 4) es una etapa de calentamiento del precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona. El calentamiento se puede utilizar para acelerar el curado. En otra forma de realización, la etapa 4) es una etapa de irradiación del precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona, pudiendo realizarse la irradiación con luz ultravioleta. Se puede utilizar más irradiación para acelerar el curado. En otra forma de realización, la etapa 4) comprende calentar e irradiar el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona.

35 El procedimiento puede comprender además una etapa de eliminación del soporte. El soporte se puede eliminar mecánicamente, por ejemplo cepillando el objeto impreso o soplando el objeto impreso con aire seco, preferentemente en un espacio con recuperación de polvo del soporte. El soporte también puede eliminarse por disolución en un disolvente, preferentemente en agua, y de forma más preferida por inmersión en baño de agua agitada (agua desmineralizada, o en condiciones ácidas, o utilizando un agente dispersante).

40 El soporte también se puede eliminar mecánicamente y por disolución en un disolvente, por ejemplo utilizando una combinación de disolvente y ultrasonidos.

45 La etapa de eliminación se puede realizar antes y/o después de la etapa de reticulación 4). Según una forma de realización del procedimiento, se realiza una primera etapa de reticulación 4), dejando que el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona se reticule a temperatura ambiente o con calentamiento del precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona a una temperatura inferior o igual a 40 °C, preferentemente durante un periodo de 10 min a 24 horas, después se elimina el soporte mecánicamente y/o por disolución en un disolvente, y después se realiza otra etapa de reticulación 4) calentando el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona a una temperatura de entre 25 °C y 250 °C, preferentemente de entre 30 °C y 200 °C, para completar la reticulación.

50 Es posible reciclar el material de composición de soporte V. Cuando el soporte se elimina mecánicamente, la nanoarcilla se puede recoger, liofilizar y utilizar de nuevo. Después de la disolución del soporte en un disolvente tal como agua o agua con aditivo dispersante, es posible recuperar una solución concentrada de nanoarcilla por evaporación del agua.

55 Opciones de posprocesamiento

60 Opcionalmente, las etapas de posprocesamiento pueden mejorar significativamente la calidad de la superficie de los artículos impresos. El lijado es una forma común de reducir o eliminar las capas visiblemente distintas del modelo. Se puede pulverizar o recubrir la superficie del artículo de elastómero de silicona con una composición de silicona reticulable RTV o LSR curable por calor o UV para obtener el aspecto superficial liso adecuado.

65 También se puede realizar un tratamiento de superficie con láser.

Para aplicaciones médicas, se puede realizar una esterilización del artículo elastomérico final, por ejemplo: mediante calentamiento en una atmósfera seca o en un autoclave con vapor, por ejemplo calentando el objeto a una temperatura superior a 100 °C, bajo rayos gamma, mediante esterilización con óxido de etileno, mediante esterilización con haz de electrones.

El artículo de elastómero de silicona obtenido puede ser cualquier artículo con geometría simple o compleja. Pueden ser por ejemplo modelos anatómicos (funcionales o no funcionales) tales como corazón, pulmón, riñón, próstata,..., modelos para cirujanos y el mundo educativo u órtesis o prótesis o incluso implantes de diferentes clases tales como implantes a largo plazo: audífonos, endoprótesis vasculares, implantes de laringe, etc.

El artículo de elastómero de silicona obtenido también puede ser un actuador para robótica, una junta, una pieza mecánica para automoción/aeronáutica, una pieza para dispositivos electrónicos, un paquete para la encapsulación de componentes, un aislador de vibraciones, un aislador de impactos o un aislador de ruido.

Composición de material de soporte V

La composición de material de soporte V comprende:

- entre el 3% en peso y el 30% en peso de al menos una nanoarcilla, y
- al menos el 50% en peso de agua, preferentemente agua desmineralizada o destilada.

Tal como se utiliza en el presente documento, el término "nanoarcilla" se refiere a nanopartículas de silicatos minerales estratificados. Las nanopartículas de silicatos minerales estratificados son partículas que tienen al menos una dimensión individual promedio inferior o igual a 1 micrómetro, preferentemente al menos una dimensión individual inferior o igual a 100 nm. Además, se sabe que las nanopartículas de silicatos minerales estratificados pueden formar agregados, que pueden tener un tamaño de varios micrómetros.

Según la composición química y la morfología de las nanopartículas, las nanoarcillas se organizan en varias clases. Ventajosamente, las nanoarcillas son filosilicatos que tienen una estructura estratificada compuesta por láminas tetraédricas (T) y láminas octaédricas (O). Pueden presentar las estructuras siguientes:

- una estructura TO (o 1:1) en la que cada capa está formada por una lámina tetraédrica (T) y una lámina octaédrica (O), tal como el grupo de caolines-serpentinatas,
- una estructura TOT (o 2:1) en la que cada capa está formada por una lámina octaédrica (O) integrada entre dos láminas tetraédricas (T), tal como los grupos de esmectitas y bentonitas, o
- una estructura TOT:O (o 2:1:1) en la que cada capa está formada por una lámina octaédrica (O) adyacente a una lámina octaédrica (O) integrada entre dos láminas tetraédricas (T), tal como el grupo de las cloritas.

Preferentemente, la nanoarcilla se selecciona de entre:

- caolines-serpentinatas, preferentemente seleccionadas del grupo que consiste en haloisita y caolinita;
- esmectitas, preferentemente seleccionadas del grupo que consiste en montmorillonita, hectorita y laponita;
- bentonitas; y
- mezclas de las mismas.

La nanoarcilla se puede seleccionar de entre caolines-serpentinatas, preferentemente del grupo que consiste en haloisita, caolinita y mezclas de las mismas. La nanoarcilla también se puede seleccionar del grupo que consiste en esmectitas, bentonitas y mezclas de las mismas.

Ventajosamente, la nanoarcilla se selecciona de entre esmectitas, preferentemente del grupo formado por saponita, hectorita, sauconita, estevensita, swinefordita, montmorillonita, beidellita, nontronita, volkonskoita, fluorohactita, laponita y mezclas de las mismas. La nanoarcilla también se puede seleccionar del grupo que consiste en montmorillonita, hectorita y mezclas de las mismas.

De forma más preferida, la nanoarcilla es laponita. La laponita es una sal de sodio, magnesio y litio del ácido silícico, que puede tener la fórmula empírica siguiente: $\text{Na}^{+0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0,7}$. La laponita es una hectorita sintética.

Según una forma de realización, la nanoarcilla se selecciona del grupo que consiste en hectorita, laponita y mezclas de las mismas. Ejemplos de hectorita incluyen las comercializadas con la denominación Hatorite.

Según una forma de realización, la composición de material de soporte V comprende:

- 5 - entre el 3% en peso y el 30% en peso de al menos una nanoarcilla, preferentemente entre el 3 y el 16% en peso, de forma más preferida entre el 3,5 y el 16% en peso,
- al menos el 50% en peso de agua, preferentemente agua desmineralizada o destilada, preferentemente entre el 50 y el 97% en peso, y
- 10 - entre el 0 y el 47% peso de al menos un aditivo, preferentemente entre el 0 y el 20% en peso.

El agua utilizada en la composición de material de soporte V está preferentemente desmineralizada o destilada.

- 15 Según una forma de realización, la composición de material de soporte V comprende entre el 3 y el 16% en peso de al menos una nanoarcilla, preferentemente entre el 3,5 y el 16% en peso, de forma más preferida entre el 4 y el 12% en peso y de forma incluso más preferida entre el 4 y el 10% en peso.

- 20 Según una forma de realización, la composición de material de soporte V comprende al menos el 60% en peso de agua, preferentemente al menos el 70% en peso, y de forma más preferida al menos el 80% en peso. La composición de material de soporte V puede comprender entre el 50 y el 97% en peso de agua, preferentemente entre el 70 y el 97% en peso, y de forma más preferida entre el 80 y el 96% en peso.

Según una forma de realización, la composición de material de soporte V comprende

- 25 - entre el 3 y el 16% en peso de al menos una nanoarcilla, preferentemente entre el 3,5 y el 16% en peso, de forma más preferida entre el 4 y el 12% en peso, y de forma incluso más preferida entre el 4 y 10% en peso, y
- entre el 50 y el 97% en peso de agua, preferentemente entre el 70 y el 97% en peso, y de forma más preferida entre el 80 y el 96% en peso
- 30

Según una forma de realización, la composición de material de soporte V consiste en

- entre el 3% en peso y el 30% en peso de al menos una nanoarcilla, y
- 35 - entre el 70 y el 97% en peso de agua.

Según otra forma de realización, la composición de material de soporte V consiste en

- 40 - entre el 3% en peso y el 16% en peso de al menos una nanoarcilla, y
- entre el 84 y el 97% en peso de agua.

- 45 Ventajosamente, la composición de material de soporte tiene propiedades tixotrópicas. La composición de material de soporte V puede tener las características reológicas siguientes: baja viscosidad a alta velocidad de cizallamiento y alta viscosidad a baja velocidad de cizallamiento. La velocidad de cizallamiento es la velocidad a la que se cizalla un fluido durante el flujo. Las viscosidades de la composición de material de soporte V se miden a 25 °C, utilizando un reómetro Haake MARS (cono-placa de 2° y diámetro de 20 mm a 25 °C, GAP = 100 µm). Preferentemente, la composición de material de soporte V tiene una viscosidad inferior o igual a 500 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹, y una viscosidad superior o igual a 500 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 0,01 s⁻¹.
- 50

La composición de material de soporte V puede tener una viscosidad inferior o igual a 250 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹. Preferentemente, la viscosidad de la composición de material de soporte V está comprendida entre 3 Pa.s y 500 Pa.s, preferentemente entre 9 y 250 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹.

- 55 La composición de material de soporte V puede tener una viscosidad superior o igual a 1.000 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 0,01 s⁻¹. Preferentemente, la viscosidad de la composición de material de soporte V está comprendida entre 500 Pa.s y 200.000 Pa.s, preferentemente entre 1.000 Pa.s y 100.000 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 0,01 s⁻¹.

- 60 Una viscosidad inferior o igual a 500 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 10 s⁻¹ indica que, bajo esfuerzo de cizallamiento, la composición de material de soporte V se comporta como un fluido, por lo que es posible imprimirlo. Una viscosidad superior o igual a 500 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 0,01 s⁻¹ indica que, bajo esfuerzo de cizallamiento bajo o nulo, la composición de material de soporte V se comporta como un gel, por lo que se puede utilizar como soporte para el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona.
- 65 En consecuencia, la composición de material de soporte V tiene buenas propiedades tixotrópicas que son compatibles con la impresión 3D.

Además, después de detener el esfuerzo de cizallamiento, la viscosidad de la composición de material de soporte V aumenta rápidamente de nuevo a un valor alto, lo que posibilita imprimir rápidamente otra capa de la composición de material de soporte V o del precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona encima de la anterior. La viscosidad de la composición de material de soporte V puede ser superior o igual a 500 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de $0,01 \text{ s}^{-1}$, 90 segundos después de detener un esfuerzo de cizallamiento de 20 s^{-1} .

La composición de material de soporte V puede comprender además al menos un aditivo seleccionado de entre:

- aditivo de reología,
- agentes colorantes;
- ajustadores de pH;
- agentes antimicrobianos;
- agentes dispersantes,
- y mezclas de los mismos.

Los aditivos de reología se pueden utilizar para modificar las propiedades reológicas de la composición de material de soporte V. Los aditivos de reología que actúan como modificadores de la viscosidad son especialmente útiles en la presente invención. Los ejemplos de aditivos de reología que actúan como modificadores de la viscosidad incluyen:

- polímeros hidrosolubles o hidrodispersables, que pueden seleccionarse de entre polisacáridos tales como celulosa, goma xantana, goma guar y alginatos; éteres de celulosa tales como carboximetilcelulosa; polímeros basados en ácido acrílico (carbómero); poloxámeros; óxido de polietileno; y mezclas de los mismos, y
- proteína o péptidos, que pueden seleccionarse de entre colágeno, fibrina, gelatina y mezclas de los mismos.

En una forma de realización específica, la composición de material de soporte V comprende además un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, preferentemente un polímero gelificante. El polímero gelificante puede ser un polímero termosensible que puede formar hidrogeles.

El polímero hidrosoluble o hidrodispersable se selecciona preferentemente de entre polisacáridos tales como celulosa, goma xantana, goma guar y alginatos; éteres de celulosa tales como carboximetilcelulosa; polímeros basados en ácido acrílico (carbómero); poloxámeros; óxido de polietileno; y mezclas de los mismos.

Ventajosamente, la composición de material de soporte V comprende además un poloxámero. Los ejemplos de poloxámero incluyen los comercializados con la denominación Pluronic®, tales como Pluronic 127.

En una forma de realización específica, la composición de material de soporte V comprende además más del 0,1% en peso de un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, preferentemente entre el 0,1 y el 25% en peso, de forma más preferida entre el 1 y el 20% en peso, y de forma incluso más preferida entre el 5 y el 15% en peso

Se pueden utilizar agentes colorantes para colorear la composición de material de soporte V, que generalmente es transparente si no se utilizan colorantes. Los ejemplos de agentes colorantes incluyen pigmentos y tintes orgánicos o inorgánicos.

Se utilizan ajustadores de pH para modificar o estabilizar el pH de la composición de material de soporte V. El ajustador de pH puede ser una solución tampón, una base o un ácido.

Los ejemplos de solución tampón incluyen tampones de carbonato, tales como tampones de ácido cítrico o ácido láctico, tampones de borato, tampones de fosfato y tampones de sulfato.

Los ejemplos de bases que pueden usarse en la presente invención incluyen hidróxido de sodio, metasilicato de sodio, soluciones de amonio, aminas primarias, tales como 2-amino-2-metil-1-propanol, aminas secundarias o aminas terciarias, tales como dimetiletanolamina o trietanolamina.

Los agentes antimicrobianos incluyen agentes antibacterianos y antifúngicos.

Los agentes dispersantes facilitan la dispersión de la arcilla, se pueden utilizar para obtener una solución concentrada de nanoarcilla. Los ejemplos de agentes dispersantes incluyen fosfatos condensados tales como pirofosfatos tetrasódicos, glicoles, agentes dispersantes basados en silicona, por ejemplo, agentes dispersantes basados en

silicona comercializados con la denominación Silcolapse® y algunos tensioactivos no iónicos.

Según una forma de realización específica, la composición de material de soporte V comprende también un agente dispersante con un contenido inferior al 2% en peso, preferentemente inferior al 1% en peso, y de forma más preferida entre el 0,001 y el 0,1% en peso.

Según una forma de realización, la composición de material de soporte V también comprende:

- entre el 1 y el 20% de un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, normalmente un poloxámero, y
- opcionalmente entre el 0,001 y el 0,1% en peso de un agente dispersante, normalmente un agente dispersante basado en silicona.

Según una forma de realización específica, la composición de material de soporte V comprende

- entre el 3% en peso y el 30% en peso de al menos una nanoarcilla, preferentemente entre el 3 y el 16% en peso, de forma más preferida entre el 3,5 y el 16% en peso,
- al menos el 50% en peso de agua, preferentemente agua desmineralizada o destilada, preferentemente entre el 50 y el 97% en peso,
- entre el 1 y el 20% de un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, normalmente un poloxámero, y
- opcionalmente entre el 0,001 y el 0,1% en peso de un agente dispersante, normalmente un agente dispersante basado en silicona.

Uso de la composición de material de soporte V

La presente invención también se refiere al uso de una composición de material de soporte V que comprende:

- entre el 3% en peso y el 30% en peso de al menos una nanoarcilla, y
- al menos el 50% en peso de agua,

para la impresión 3D de un soporte, preferentemente por extrusión.

La composición de material de soporte V es la que se describe en el presente documento. Preferentemente, la composición de material de soporte V comprende

- entre el 3 y el 16% en peso, preferentemente entre el 3,5 y el 16% en peso, de forma más preferida entre el 4 y el 12% en peso, y de forma incluso más preferida entre el 4 y el 10% en peso de al menos una nanoarcilla, y
- entre el 50 y el 97% en peso de agua, preferentemente entre el 70 y el 97% en peso, y de forma más preferida entre el 80 y el 96% en peso.

La impresión 3D del soporte se realiza preferentemente mediante una impresora 3D de extrusión que comprende (i) al menos un dispensador para imprimir el material de composición del soporte V. En una forma de realización, la impresora 3D de extrusión comprende (i) al menos una boquilla para imprimir el material de composición de soporte V, estando comprendido el diámetro de cada boquilla entre 50 y 2000 µm, preferentemente entre 100 y 800 µm y de forma muy preferida entre 100 y 500 µm.

La presente invención también se refiere al uso de una composición de material de soporte V que comprende:

- entre el 3% en peso y el 30% en peso de al menos una nanoarcilla, y
- al menos el 50% en peso de agua,

para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona y un soporte utilizando una impresora 3D, preferentemente una impresora 3D de extrusión.

La composición de material de soporte V es la que se describe en el presente documento. Preferentemente, la composición de material de soporte V comprende

- entre el 3 y el 16% en peso, preferentemente entre el 3,5 y el 16% en peso, de forma más preferida entre el 4 y el 12% en peso, y de forma incluso más preferida entre el 4 y el 10% en peso de al menos una nanoarcilla, y

- entre el 50 y el 97% en peso de agua, preferentemente entre el 70 y el 97% en peso, y de forma más preferida entre el 80 y el 96% en peso

La composición de material de soporte V puede comprender también:

- entre el 1 y el 20% de un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, normalmente un poloxámero, y
- opcionalmente entre el 0,001 y el 0,1% en peso de un agente dispersante, normalmente un agente dispersante basado en silicona.

En una forma de realización, la impresora 3D es una impresora 3D de extrusión que comprende (i) al menos un dispensador, por ejemplo una boquilla o cabezal de impresión, para imprimir el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona, y (ii) al menos un dispensador para imprimir el material de composición de soporte V.

En una forma de realización, la impresora 3D de extrusión comprende (i) al menos una boquilla para imprimir el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona, y (ii) al menos una boquilla para imprimir el material de composición de soporte V, estando comprendido el diámetro de cada boquilla entre 50 y 2000 μm , preferentemente entre 100 y 800 μm y de forma muy preferida entre 100 y 500 μm .

En una forma de realización del procedimiento, el procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona tridimensional utiliza una impresora 3D de extrusión que comprende (i) al menos un cartucho que comprende la composición de material de soporte V para dispensarla a través de una boquilla, y (ii) al menos un cartucho que comprende el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona para dispersarlo a través de una boquilla, estando comprendido el diámetro de cada boquilla entre 50 y 2000 μm , preferentemente entre 100 y 800 μm y de forma muy preferida entre 100 y 500 μm , y la presión del cartucho está comprendida preferentemente entre 1 a 28 bares.

Composición de silicona reticulable X

El precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona puede ser una composición de silicona reticulable mediante una reacción de poliadición o mediante una reacción de policondensación.

En el proceso según la invención, el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona es una composición de silicona reticulable que tiene preferentemente una viscosidad comprendida entre 1.000 mPa.s y 10.000.000 mPa.s. El proceso según la invención está especialmente adaptado para imprimir un precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona que tiene una viscosidad inferior a 50.000 mPa.s, preferentemente inferior a 10.000 mPa.s, por ejemplo comprendida entre 1.000 y 5.000 mPa.s. El uso de la composición de material de soporte V tal como se describe en el presente documento permite la impresión de composiciones de silicona que tienen diferentes viscosidades, por ejemplo, composiciones de silicona que tienen viscosidades bajas.

Las viscosidades de las composiciones de silicona y sus constituyentes individuales descritos en el presente documento corresponden a una magnitud de viscosidad dinámica "newtoniana" a 25 °C, es decir, la viscosidad dinámica que se mide, de una forma conocida de por sí, con un viscosímetro Brookfield a un gradiente de velocidad de cizallamiento lo suficientemente bajo como para que la viscosidad medida sea independiente del gradiente de velocidad.

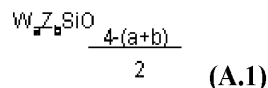
En una forma de realización, el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona es una composición de silicona reticulable mediante poliadición. En esta forma de realización, la composición X comprende:

- (A) al menos un compuesto de organopolisiloxano A que comprende, por molécula, al menos dos radicales alqueno $\text{C}_2\text{-C}_6$ unidos a átomos de silicio,
- (B) al menos un compuesto de organohidrogenopolisiloxano B que comprende, por molécula, al menos dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de silicio idéntico o diferente,
- (C) al menos un catalizador C constituido por al menos un metal o compuesto del grupo del platino,
- (D) opcionalmente al menos una carga D,
- (E) opcionalmente al menos un agente tixotrópico E, y
- (F) opcionalmente al menos un inhibidor de reticulación F.

Organopolisiloxano A

Según un modo particularmente ventajoso, el organopolisiloxano A que comprende, por molécula, al menos dos radicales alqueno C₂-C₆ unidos a átomos de silicio, comprende:

(i) al menos dos unidades siloxilo (A.1), que pueden ser iguales o diferentes, que tienen la fórmula siguiente:



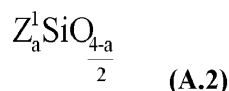
en la que:

- a = 1 o 2, b = 0, 1 o 2 y a+b = 1, 2 o 3;

- los símbolos W, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo alqueno C₂-C₆ lineal o ramificado,

- y los símbolos Z, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo basado en hidrocarburo monovalente que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, elegido preferentemente del grupo formado por grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono y grupos arilo que contienen entre 6 y 12 átomos de carbono, y de forma incluso más preferida elegidos del grupo formado por los radicales metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, toliilo y fenilo,

(ii) y opcionalmente al menos una unidad siloxilo que tiene la fórmula siguiente:



en la que:

- a = 0, 1, 2 o 3,

- los símbolos Z¹, que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo basado en hidrocarburo monovalente que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, elegido preferentemente del grupo formado por grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, ambos inclusive, y grupos arilo que contienen entre 6 y 12 átomos de carbono, y de forma incluso más preferida elegidos del grupo formado por radicales metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, toliilo y fenilo.

Ventajosamente, Z y Z¹ se eligen del grupo formado por radicales metilo y fenilo, y W se elige de la lista siguiente: vinilo, propenilo, 3-butenilo, 5-hexenilo, 9-decenilo, 10-undecenilo, 5,9-decadienilo y 6-11-dodecadienilo, y preferentemente, W es un vinilo.

En una forma de realización preferida, en la fórmula (A.1) a = 1 y a+b = 2 o 3 y en la fórmula (A.2) a = 2 o 3.

Estos organopolisiloxanos A puede tener una estructura lineal, ramificada o cíclica. Su grado de polimerización se encuentra preferentemente entre 2 y 5.000.

Cuando son polímeros lineales, están formados esencialmente por unidades siloxilo D elegidas del grupo formado por las unidades siloxilo W₂SiO_{2/2}, WZSiO_{2/2} y Z¹₂SiO_{2/2}, y por unidades siloxilo M elegidas del grupo formado por las unidades siloxilo W₃SiO_{1/2}, WZ₂SiO_{1/2}, W₂ZSiO_{1/2} y Z¹₃SiO_{1/2}. Los símbolos W, Z y Z¹ son tal como se han descrito anteriormente.

Como ejemplos de unidades terminales M, se pueden mencionar los grupos trimetilsiloxi, dimetilfenilsiloxi, dimetilvinilsiloxi o dimetilhexenilsiloxi.

Como ejemplos de unidades D, se pueden mencionar los grupos dimetilsiloxi, metilfenilsiloxi, metilvinilsiloxi, metilbutenilsiloxi, metilhexenilsiloxi, metildecenilsiloxi o metildecadienilsiloxi.

Dichos organopolisiloxanos A pueden ser aceites o gomas con una viscosidad dinámica de aproximadamente 10 a 10.000.000 mPa.s a 25 °C, generalmente de aproximadamente 1.000 a 120.000 mPa.s a 25 °C.

Cuando son organopolisiloxanos cíclicos, se forman a partir de unidades siloxilo D que tienen las fórmulas siguientes: W₂SiO_{2/2}, Z₂SiO_{2/2} o WZSiO_{2/2}, que pueden ser del tipo dialquilsiloxi, alquilarilsiloxi, alquilvinilsiloxi o alquilsiloxi. Ya se han mencionado anteriormente ejemplos de dichas unidades siloxilo. Dichos organopolisiloxanos cíclicos A tienen una

viscosidad de aproximadamente 10 a 5.000 mPa.s a 25 °C.

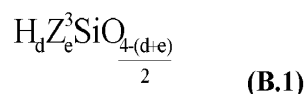
Preferentemente, el compuesto de organopolisiloxano A tiene un contenido en masa de unidades de Si-vinilo de entre el 0,001 y el 30%, preferentemente de entre el 0,01 y el 10%.

Organohidrogenopolisiloxano B

Según una forma de realización preferida, el compuesto de organohidrogenopolisiloxano B es un organopolisiloxano que contiene al menos dos átomos de hidrógeno por molécula, unidos a un átomo de silicio idéntico o diferente, y que contiene preferentemente al menos tres átomos de hidrógeno por molécula directamente unidos a un átomo de silicio idéntico o diferente.

Ventajosamente, el compuesto de organohidrogenopolisiloxano B es un organopolisiloxano que comprende:

(i) al menos dos unidades siloxilo y preferentemente al menos tres unidades siloxilo que tienen la fórmula siguiente:

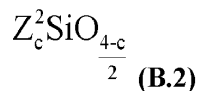


en la que:

- d = 1 o 2, e = 0, 1 o 2 y d+e = 1, 2 o 3,

- los símbolos Z^3 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo basado en hidrocarburo monovalente que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, elegido preferentemente del grupo formado por grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono y grupos arilo que contienen entre 6 y 12 átomos de carbono, y de forma incluso más preferida elegido del grupo formado por radicales metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo, y

(ii) opcionalmente al menos una unidad siloxilo que tiene la fórmula siguiente:



en la que:

- c = 0, 1, 2 o 3,

- los símbolos Z^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo basado en hidrocarburo monovalente que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, elegido preferentemente del grupo formado por grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono y grupos arilo que contienen entre 6 y 12 átomos de carbono, y de forma incluso más preferida elegido del grupo formado por radicales metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo.

El compuesto organohidrogenopolisiloxano B puede formarse únicamente a partir de unidades siloxilo de fórmula (B.1) o también puede comprender unidades de fórmula (B.2). Puede tener una estructura lineal, ramificada o cíclica. El grado de polimerización es preferentemente superior o igual a 2. Más generalmente, es inferior a 5.000.

Ejemplos de unidades siloxilo de fórmula (B.1) son especialmente las unidades siguientes: $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$, $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$ y $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$.

Cuando son polímeros lineales, están formados esencialmente por:

- unidades siloxilo D elegidas entre las unidades que tienen las fórmulas siguientes: $\text{Z}^2_2\text{SiO}_{2/2}$ o $\text{Z}^3\text{HSiO}_{2/2}$, y

- unidades siloxilo M elegidas entre las unidades que tienen las fórmulas siguientes: $\text{Z}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ o $\text{Z}^3_2\text{HSiO}_{1/2}$,

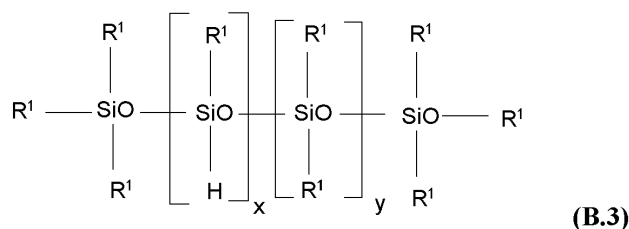
los símbolos Z^2 y Z^3 son tal como se han descrito anteriormente.

Estos organopolisiloxanos lineales pueden ser aceites con una viscosidad dinámica de aproximadamente 1 a 100.000 mPa.s a 25 °C, generalmente de aproximadamente 10 a 5.000 mPa.s a 25 °C, o gomas con una viscosidad dinámica de aproximadamente 1.000.000 mPa.s o más a 25 °C.

Cuando son organopolisiloxanos cíclicos, se forman a partir de unidades siloxilo D que tienen las fórmulas siguientes $Z^2SiO_{2/2}$ y $Z^3HSiO_{2/2}$, que pueden ser del tipo dialquilsiloxi o alquilarilsiloxi o unidades $Z^3HSiO_{2/2}$ únicamente, los símbolos Z^2 y Z^3 son tal como se han descrito anteriormente. Tienen una viscosidad de aproximadamente 1 a 5.000 mPa.s.

Los ejemplos de compuestos de organohidrogenopolisiloxano lineales B son: dimetilpolisiloxanos que tienen grupos terminales hidrogenodimetilsililo, dimetilo, hidrogenometilpolisiloxanos que portan grupos terminales trimetilsililo, dimetilo, hidrogenometilpolisiloxanos que portan grupos terminales hidrogenodimetilsililo, hidrogenometilpolisiloxanos que portan grupos terminales trimetilsililo e hidrogenometilpolisiloxanos cíclicos.

Los oligómeros y polímeros correspondientes a la fórmula general (B.3) son especialmente preferidos como compuesto de organohidrogenopolisiloxano B:



en la que:

- x e y son un número entero entre 0 y 200,

- los símbolos R^1 , que pueden ser iguales o diferentes, representan, independientemente entre sí:

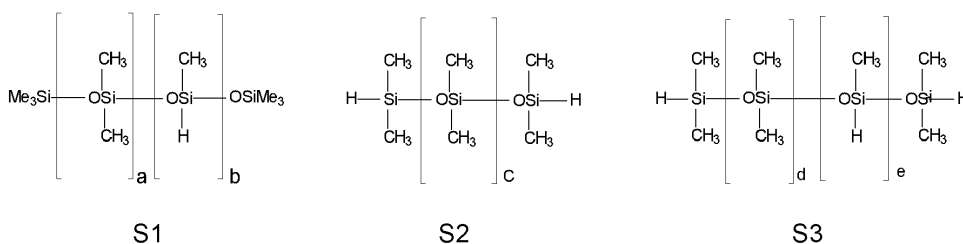
- un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con al menos un halógeno, preferentemente flúor, siendo los radicales alquilo preferentemente metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,

- un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos,

- un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, o

- un radical aralquilo que porta una parte de alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte de arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono.

Los compuestos siguientes son particularmente adecuados para la invención como compuesto de organohidrogenopolisiloxano B:



con a, b, c, d y e tal como se definen a continuación:

- en el polímero de fórmula S1:

- $0 \leq a \leq 150$, preferentemente $0 \leq a \leq 100$, y más particularmente $0 \leq a \leq 20$, y

- $1 \leq b \leq 90$, preferentemente $10 \leq b \leq 80$ y más particularmente $30 \leq b \leq 70$,

- en el polímero de fórmula S2: $0 \leq c \leq 100$, preferentemente $0 \leq c \leq 15$

- en el polímero de fórmula S3: $5 \leq d \leq 200$, preferentemente $20 \leq d \leq 100$, y

$2 \leq e \leq 90$, preferentemente $10 \leq e \leq 70$.

En particular, un compuesto de organohidrogenopolisiloxano B que es adecuado para su uso en la invención es el

compuesto de fórmula S1 en la que $a = 0$.

Preferentemente, el compuesto de organohidrogenopolisiloxano B tiene un contenido en masa de unidades SiH de entre el 0,2 y el 91%, preferentemente de entre el 0,2 y el 50%.

En una forma de realización, el compuesto de organohidrogenopolisiloxano B es un polímero ramificado. Dicho compuesto de organohidrogenopolisiloxano ramificado B comprende

a) al menos dos unidades siloxilo diferentes seleccionadas de entre la unidad siloxilo M de fórmula $R_3SiO_{1/2}$, la unidad siloxilo D de fórmula $R_2SiO_{2/2}$, la unidad siloxilo T de fórmula $RSiO_{3/2}$ y la unidad siloxilo Q de fórmula $SiO_{4/2}$, en las que R denota un grupo hidrocarburo monovalente con 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y

b) siempre que al menos una de estas unidades siloxilo sea la unidad siloxilo T o Q y al menos una de las unidades siloxilo M, D o T contenga un grupo Si-H.

Así, según una forma de realización preferida, el compuesto de organohidrogenopolisiloxano ramificado B se puede seleccionar de entre los grupos siguientes:

- resina de organopolisiloxano de fórmula M'Q, que está formada esencialmente por:

(a) unidad siloxilo monovalente M' de fórmula $R_2HSiO_{1/2}$; y

(b) unidad siloxilo tetravalente Q de fórmula $SiO_{4/2}$; y

- resina de organopolisiloxano de fórmula MD'Q, que básicamente consiste en las unidades siguientes:

(a) unidad siloxilo divalente D' de fórmula $RHSiO_{2/2}$;

(b) unidad siloxilo monovalente M de fórmula $R_3SiO_{1/2}$; y

(c) unidad siloxilo tetravalente Q de fórmula $SiO_{4/2}$;

en las que R representa hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente representa hidrocarbilo alifático o aromático monovalente que tiene de 1 a 12, de forma más preferida de 1 a 8 átomos de carbono.

Como una forma de realización adicional, puede usarse una mezcla de al menos un compuesto de organohidrogenopolisiloxano lineal B y al menos un compuesto de organohidrogenopolisiloxano ramificado B. En este caso, el compuesto de organohidrogenopolisiloxano lineal y ramificado B se puede mezclar en cualquier proporción en un amplio intervalo, y la proporción de mezcla se puede ajustar según las propiedades deseadas del producto, tales como la dureza y la proporción de Si-H con respecto al grupo alqueno.

En el contexto de la invención, las proporciones del organopolisiloxano A y del organohidrogenopolisiloxano B son tales que la proporción molar de los átomos de hidrógeno unidos al silicio (Si-H) en el organohidrogenopolisiloxano B con respecto a los radicales alqueno unidos al silicio (Si-CH=CH₂) en el organopolisiloxano A se encuentra entre 0,2 y 20, preferentemente entre 0,5 y 15, de forma más preferida entre 0,5 y 10 y de forma incluso más preferida entre 0,5 y 5.

Catalizador C

Los catalizadores C que consisten en al menos un metal o compuesto del grupo del platino son bien conocidos. Los metales del grupo del platino son los conocidos con el nombre de platinoides, término que combina, además del platino, el rutenio, el rodio, el paladio, el osmio y el iridio. Preferentemente se utilizan compuestos de platino y rodio. Se pueden utilizar en particular complejos de platino y de un producto orgánico descritos en las patentes US A 3 159 601, US A 3 159 602, US A 3 220 972 y las patentes europeas EP A 0 057 459, EP A 0 188 978 y EP A 0 190 530, y complejos de platino y de vinilorganosiloxanos descritos en las patentes US A 3 419 593, US A 3 715 334, US A 3 377 432 y US A 3 814 730. Ejemplos específicos son: polvo de platino metálico, ácido cloroplatinico, un complejo de ácido cloroplatinico con β -dicetona, un complejo de ácido cloroplatinico con olefina, un complejo de ácido cloroplatinico con 1,3-diviniltetrametildisiloxano, un complejo de polvo de resina de silicona que contiene catalizadores mencionados anteriormente, un compuesto de rodio, tal como los expresados por las fórmulas: $RhCl(Ph_3P)_3$, $RhCl_3[S(C_4H_9)_2]_3$, etc.; tetraquis(trifenil)paladio, una mezcla de negro de paladio y trifenilfosfina, etc.

El catalizador de platino deberá usarse preferentemente en una cantidad catalíticamente suficiente como para permitir una reticulación suficientemente rápida a temperatura ambiente. Normalmente, se utilizan de 1 a 200 ppm en peso del catalizador, basados en la cantidad de metal Pt, con respecto a la composición de silicona total, preferentemente de 1 a 100 ppm en peso, de forma más preferida de 1 a 50 ppm en peso.

Carga D

Para permitir una resistencia mecánica suficientemente alta, las composiciones de silicona de reticulación por adición pueden comprender cargas, tales como, por ejemplo, partículas finas de sílice, tales como cargas de refuerzo D. Se pueden usar sílices precipitadas y pirógenas y mezclas de las mismas. El área superficial específica de estas cargas de refuerzo activo deberá ser de al menos 50 m²/g y preferentemente se encuentra en el intervalo de 100 a 400 m²/g determinada por el procedimiento BET. Las cargas de refuerzo activo de este tipo son materiales muy conocidos en el sector de los cauchos de silicona. Las cargas de sílice indicadas pueden tener un carácter hidrófilo o pueden haberse hidrofobizado mediante procesos conocidos.

En una forma de realización preferida, la carga de refuerzo de sílice es sílice pirogénica con un área superficial específica de al menos 50 m²/g y preferentemente en el intervalo de 100 a 400 m²/g determinada por el procedimiento BET. La sílice pirógena se puede usar tal cual, en una forma no tratada, pero preferentemente se somete a un tratamiento de superficie hidrófobo. En esos casos, cuando se utilice sílice pirógena que se haya sometido a un tratamiento de superficie hidrófobo, se puede utilizar una sílice pirógena que se haya sometido a un tratamiento de superficie hidrófobo preliminar o se puede añadir un agente de tratamiento de superficie durante el mezclado de la sílice pirógena con el organopolisiloxano A, de modo que la sílice pirógena se trate *in situ*.

El agente de tratamiento de superficie puede seleccionarse de entre cualquiera de los agentes utilizados convencionalmente, tales como alquilalcoxisilanos, alquilclorosilanos, alquilsilazanos, agentes de acoplamiento de silano, agentes de tratamiento basados en titanato y ésteres de ácidos grasos, y puede utilizarse un solo agente de tratamiento o una combinación de dos o más agentes de tratamiento, que pueden utilizarse simultáneamente o en momentos distintos.

La cantidad de carga de refuerzo de sílice D en las composiciones de silicona de reticulación por adición se encuentra en el intervalo del 5% al 40% en peso, preferentemente del 10% al 35% en peso de la composición total. Si esta cantidad de mezcla es inferior al 5% en peso, es posible que no se pueda obtener la resistencia adecuada del elastómero, mientras que si la cantidad de mezcla supera el 40% en peso, el presente proceso de mezclado puede resultar complicado.

Las composiciones de silicona según la invención también pueden comprender otras cargas tales como una carga estándar semirreforzante o de relleno, resinas de silicona con funcionalidad hidroxilo, pigmentos o promotores de la adhesión.

Los minerales no silíceos que pueden incluirse como cargas minerales semirreforzantes o de relleno pueden elegirse del grupo constituido por: negro de humo, dióxido de titanio, óxido de aluminio, alúmina hidratada, carbonato de calcio, cuarzo molido, tierra de diatomeas, óxido de zinc, mica, talco, óxido de hierro, sulfato de bario y cal apagada.

Resina de silicona denota un organopolisiloxano que comprende al menos una unidad siloxi T y/o una unidad siloxi Q con Q: SiO_{2/2} y T: R₁SiO_{3/2}. Las resinas de silicona con funcionalidad hidroxilo son bien conocidas y se pueden elegir de entre resinas MQ(OH), MDT(OH) o DT(OH) con M: R₁R₂R₃SiO_{1/2}, D: R₁R₂SiO_{2/2}, Q(OH): (OH)SiO_{3/2}, y T(OH): (OH)R₁SiO_{2/2}; los grupos R₁, R₂ y R₃ se eligen independientemente entre sí de entre:

- grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono, ambos inclusive, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de halógeno; y
- grupos arilo o alquilarilo que contienen de 6 a 14 átomos de carbono, ambos inclusive.

Preferentemente, la resina de silicona con funcionalidad hidroxilo es una resina MQ(OH).

La composición de silicona reticulable X puede comprender ventajosamente un agente tixotrópico.

Agente tixotrópico E

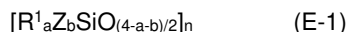
La composición X también puede comprender un agente tixotrópico E, que es un agente reológico que sirve para ajustar las características de adelgazamiento por cizallamiento y tixotrópicas.

En una forma de realización, el agente tixotrópico E contiene grupos polares. Preferentemente el constituyente del agente tixotrópico E puede seleccionarse del grupo que consiste en: un compuesto orgánico u organosilícico que tiene al menos un grupo epoxi, un compuesto orgánico u organopolisiloxano que tiene al menos un grupo (poli)éter, un compuesto orgánico que tiene al menos un grupo (poli)éster, un organopolisiloxano que tiene al menos un grupo arilo y cualquier combinación de los mismos.

Según una forma de realización, el agente tixotrópico E es un copolímero de organopolisiloxano-polioxilalquileo E', también conocidos como copolímeros de polidiorganosiloxano-poliéter o poliorganosiloxanos modificados con óxido

de polialquileo, son organopolisiloxanos que contienen unidades siloxilo que portan secuencias de cadena de óxido de alquileo. Preferentemente, los copolímeros de organopolisiloxano-polioxialquileo E' son organopolisiloxanos que contienen unidades siloxilo que portan secuencias de cadena de óxido de etileno y/o secuencias de cadena de óxido de propileno.

En una forma de realización preferida, el copolímero de organopolisiloxano-polioxialquileo E' es un organopolisiloxano que contiene siloxilo que comprende unidades de fórmula (E-1):



en la que

cada R¹ se selecciona independientemente del grupo basado en hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, escogido preferentemente del grupo formado por grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, grupos alqueno que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y grupos arilo que contienen entre 6 y 12 átomos de carbono;

cada Z es un grupo -R²-(OC_pH_{2p})_q(OCH(CH₃)-CH₂)_s-OR³,

en el que

n es un número entero superior a 2;

a y b son independientemente 0, 1, 2 o 3 y a+b = 0, 1, 2 o 3,

R² es un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 20 átomos de carbono o un enlace directo;

R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo tal como se define para R¹;

p y r son independientemente un número entero de 1 a 6;

q y s son independientemente 0 o un número entero tal que 1 < q + s < 400;

y en el que cada molécula del copolímero de organopolisiloxano-polioxialquileo E' contiene al menos un grupo Z.

En una forma de realización preferida, en la fórmula (E-1) anterior:

n es un número entero superior a 2;

a y b son independientemente 0, 1, 2 o 3 y a+b = 0, 1, 2 o 3,

R¹ es un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, ambos inclusive, y de forma muy preferida R¹ es un grupo metilo,

R² es un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono o un enlace directo;

p = 2 y r = 3,

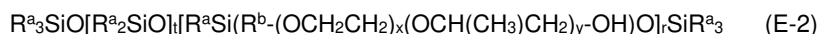
q está comprendido entre 1 y 40, de forma muy preferida entre 5 y 30,

s está comprendido entre 1 y 40, de la forma muy preferida entre 5 y 30,

y R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, ambos inclusive, y de forma muy preferida R³ es un átomo de hidrógeno.

En una forma de realización muy preferida, el copolímero de organopolisiloxano-polioxialquileo E' es un organopolisiloxano que contiene un número total de unidades siloxilo (E-1) comprendido entre 1 y 200, preferentemente entre 50 y 150 y un número total de grupos Z comprendido entre 2 y 25, preferentemente entre 3 y 15.

Un ejemplo de copolímero de organopolisiloxano-polioxialquileo E' que se puede utilizar en el procedimiento de la invención corresponde a la fórmula (E-2)



en la que

cada R^a se selecciona independientemente de entre grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono y preferentemente R^a es un grupo metilo,

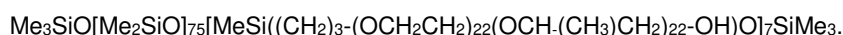
5 cada R^b es un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono o un enlace directo, y preferentemente R^b es un grupo propilo,

x e y son independientemente números enteros comprendidos entre 1 y 40, preferentemente entre 5 y 30, y de forma muy preferida entre 10 y 30,

10 t está comprendido entre 1 y 200, preferentemente entre 25 y 150, y

r está comprendido entre 2 y 25, preferentemente entre 3 y 15.

15 Ventajosamente, en una forma de realización el copolímero de organopolisiloxano-polioxialquileo E' es:



20 En otra forma de realización, el copolímero de organopolisiloxano-polioxialquileo E' es un copolímero ramificado de organopolisiloxano-polioxialquileo que comprende al menos una unidad siloxi T y/o una unidad siloxi Q, correspondiendo Q a la unidad siloxi SiO_{2/2} y correspondiendo T a la unidad siloxi R¹SiO_{3/2} en las que R¹ se selecciona independientemente del grupo basado en hidrocarburo que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, escogido preferentemente del grupo formado por grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono, grupos alqueno que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y grupos arilo que contienen entre 6 y 12 átomos de carbono.

25 En otra forma de realización, el copolímero de organopolisiloxano-polioxialquileo E' puede comprender además otros grupos funcionales elegidos del grupo que consiste en: grupos alqueno que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, grupos hidróxido, hidrógeno, (met)acrilato, grupos amino y grupos hidrolizables tales como grupos alcoxi, enoxi, acetoxi u oxima.

30 Los procedimientos para preparar copolímeros de polidiorganosiloxano-polioxialquileo son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede preparar un copolímero de polidiorganosiloxano-polioxialquileo usando una reacción de hidrosilación haciendo reaccionar, por ejemplo, un polidiorganosiloxano que contiene átomos de hidrógeno unidos a silicio con un polioxialquileo que contiene grupos que tienen insaturación alifática en presencia de un catalizador del grupo del platino.

35 En una forma de realización, la cantidad del agente tixotrópico E en las composiciones de silicona de reticulación por adición es de al menos el 0,3% en peso, preferentemente de al menos el 0,4% en peso, encontrándose de forma muy preferida en el intervalo del 0,6% al 4% en peso, y de forma incluso más preferida en el intervalo del 0,6% al 3% en peso con respecto al total peso de la composición de silicona.

40 En otra forma de realización, la cantidad del agente tixotrópico E en las composiciones de silicona de reticulación por adición es de al menos el 0,2% en peso, preferentemente de al menos el 0,25% en peso, encontrándose de forma muy preferida en el intervalo del 0,25% al 3% en peso, y de forma incluso más preferida en el intervalo del 0,25% al 2% en peso con respecto al total peso de la composición de silicona.

Inhibidor de reticulación F

50 Los inhibidores de reticulación se usan comúnmente adicionalmente a las composiciones de silicona reticuladas para retardar el curado de la composición a temperatura ambiente. El inhibidor de reticulación F puede elegirse de entre los compuestos siguientes:

- alcoholes acetilénicos.

55 - organopolisiloxanos sustituidos con al menos un alqueno que puede estar opcionalmente en forma cíclica, siendo particularmente preferido el tetrametilviniltetrasiloxano,

- piridina,

60 - fosfinas orgánicas y fosfitos,

- amidas insaturadas y

- maleatos de alquilo y alilo.

65 Estos alcoholes acetilénicos (véanse los documentos FR-B-1 528 464 y FR-A-2 372 874), que se encuentran entre los

bloqueadores térmicos de reacción de hidrosililación preferidos, tienen la fórmula:



en la que:

- R' es un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo; y
- R'' es H o un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical fenilo; los radicales R' y R'' y el átomo de carbono α al triple enlace forman posiblemente un anillo.

El número total de átomos de carbono contenidos en R' y R'' es al menos 5 y preferentemente de 9 a 20. Para dichos alcoholes acetilénicos, los ejemplos que se pueden mencionar incluyen:

- 1-etinil-1-ciclohexanol;
- 3-metil-1-dodecin-3-ol;
- 3,7,11-trimetil-1-dodecin-3-ol;
- 1,1-difenil-2-propin-1-ol;
- 3-etil-6-etil-1-nonin-3-ol;
- 2-metil-3-butin-2-ol;
- 3-metil-1-pentadecin-3-ol; y
- maleato de dialilo o derivados de maleato de dialilo.

En una forma de realización preferida, el inhibidor de reticulación es 1-etinil-1-ciclohexanol.

Para obtener un mayor tiempo de trabajo o "vida útil", se ajusta la cantidad de inhibidor para alcanzar la "vida útil" deseada. La concentración del inhibidor de catalizador en la presente composición de silicona es suficiente para retardar el curado de la composición a temperatura ambiente. Esta concentración variará ampliamente dependiendo del inhibidor particular utilizado, la naturaleza y la concentración del catalizador de hidrosililación y la naturaleza del organohidrogenopolisiloxano. Unas concentraciones de inhibidor tan bajas como un mol de inhibidor por mol de metal del grupo del platino producirán en algunos casos una estabilidad de almacenamiento y una velocidad de curado satisfactorias. En otros casos, pueden ser necesarias concentraciones de inhibidor de hasta 500 o más moles de inhibidor por mol de metal del grupo del platino. La concentración óptima para un inhibidor en una composición de silicona dada se puede determinar fácilmente mediante experimentación de rutina.

Ventajosamente, la cantidad del inhibidor de reticulación F en las composiciones de silicona reticulables por adición se encuentra en el intervalo del 0,01% al 0,2% en peso, preferentemente del 0,03% al 0,15% en peso con respecto al peso total de la composición de silicona.

El uso del inhibidor es eficaz para evitar el curado prematuro de la composición de silicona en la punta de la boquilla y la posterior desfiguración de la capa impresa.

En una forma de realización preferida, la composición de silicona reticulable X de la invención comprenden, por el 100% en peso de la composición de silicona:

- del 45 al 80% en peso de al menos un compuesto de organopolisiloxano A,
- del 0,1 al 10% en peso de al menos un compuesto de organohidrogenopolisiloxano B,
- del 5 al 40% en peso de al menos una carga de sílice de refuerzo D,
- opcionalmente del 0,3 al 4% en peso de al menos un agente tixotrópico E,
- del 0,001 al 0,01% en peso de platino y
- del 0,01 al 0,2% en peso de al menos un inhibidor de reticulación F.

Composición de varias partes

La composición de silicona reticulable X puede ser una composición de una sola parte que comprende componentes A a E en una sola parte o, alternativamente, una composición de varias partes que comprende estos componentes en dos o más partes, siempre que los componentes B, y C no están presentes en la misma parte. Por ejemplo, una composición de varias partes puede comprender una primera parte que contiene una parte del componente A y todo el componente C, y una segunda parte que contiene la parte restante del componente A y todo el componente B. En determinadas formas de realización, el componente A se encuentra en una primera parte, el componente B se encuentra en una segunda parte separada de la primera parte, y el componente C se encuentra en la primera parte, en la segunda parte y/o en una tercera parte separada de la primera y la segunda parte. Los componentes D, E y F pueden estar presentes en una parte (o partes) respectiva(s) junto con al menos uno de los componentes B o C, y/o pueden estar en una parte (o partes) separada(s).

La composición de una sola parte normalmente se prepara combinando los componentes principales y cualquier ingrediente opcional en las proporciones indicadas a temperatura ambiente. Aunque el orden de adición de los diversos componentes no es crítico si la composición se va a usar de inmediato, el catalizador de hidrosililación se añade normalmente al final a una temperatura inferior a aproximadamente 30 °C para evitar el curado prematuro de la composición.

Además, la composición de varias partes se puede preparar combinando los componentes en cada parte. La combinación se puede realizar mediante cualquiera de las técnicas conocidas en la técnica, tales como mezclado o agitación, ya sea en un proceso por lotes o continuo en un dispositivo particular. El dispositivo particular está determinado por la viscosidad de los componentes y la viscosidad de la composición final.

En determinadas formas de realización, cuando las composiciones de silicona reticulable X son composiciones de silicona de varias partes, las partes separadas de la composición de silicona reticulable de varias partes se pueden mezclar en una boquilla de impresión dispensadora, por ejemplo una boquilla de impresión dispensadora dual, antes y/o durante la impresión. Alternativamente, las partes separadas pueden combinarse inmediatamente antes de la impresión.

En otra forma de realización, el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona es una composición de silicona reticulable por medio de una reacción de policondensación que es bien conocida por los expertos. En esta forma de realización, la composición X comprende:

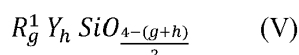
- al menos un organopolisiloxano G que comprende al menos dos grupos elegidos del grupo que consiste en grupos OH y grupos hidrolizables,
- un catalizador de policondensación,
- opcionalmente al menos un agente de reticulación H y
- opcionalmente una carga D tal como se ha divulgado anteriormente.

Organopolisiloxano G

Preferentemente, el organopolisiloxano G comprende al menos dos grupos elegidos del grupo formado por los grupos hidroxilo, alcoxi, alcoxi-alquilen-oxi, amino, amido, acilamino, aminoxi, iminoxio, cetiminioxi, aciloxi y enoxi.

Ventajosamente, el poliorganosiloxano G comprende:

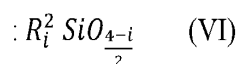
- (i) al menos dos unidades siloxilo de fórmula (V):



en la que:

- R¹, idénticos o diferentes, representan radicales hidrocarburo monovalentes que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono;
- Y, iguales o diferentes, representan cada uno un grupo hidrolizable y condensable o un grupo hidroxilo, y se eligen preferentemente del grupo que consiste en hidroxilo, alcoxi, alcoxi-alquilen-oxi, amino, amido, acilamino, aminoxi, iminoxio, cetiminioxi, aciloxi, grupo iminoxio, cetiminioxi y enoxi,
- g es 0, 1 o 2, h es 1, 2 o 3, la suma g + h es 1, 2 o 3, y

- (ii) opcionalmente una o más unidades siloxilo de fórmula (VI)



en la que:

- R^2 , iguales o diferentes, representan radicales hidrocarburo monovalentes que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de halógeno o con grupos amino, éter, éster, epoxi, mercapto o ciano, e i es 0, 1, 2 o 3.

Como ejemplo de grupo Y hidrolizable y condensable de tipo alcoxi se pueden mencionar grupos que tienen de 1 a 8 átomos de carbono tales como metoxi, etoxi, n-propoxi, iso-propoxi, n-butoxi, iso-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, 2-metoxietoxi, hexiloxi u octiloxi.

Como ejemplo de grupo Y hidrolizable y condensable de tipo alcoxi-alquilen-oxi, se puede mencionar metoxi-etilen-oxi.

Como ejemplo de grupo Y hidrolizable y condensable de tipo amino, se pueden mencionar metilamino, dimetilamino, etilamino, dietilamino, n-butilamino, sec-butilamino o ciclohexilamino.

Como ejemplo de grupo Y hidrolizable y condensable de tipo amido, se puede mencionar N-metil-cetamido.

Como ejemplo de grupo Y hidrolizable y condensable de tipo acilamino, se puede mencionar benzoil-amino.

Como ejemplo de grupo Y hidrolizable y condensable de tipo aminoxi, se pueden mencionar dimetilaminoxi, dietilaminoxi, dioctilaminoxi o difenilaminoxi.

Como ejemplo de grupo Y hidrolizable y condensable de tipo iminoxi y en particular de tipo cetiminoxi, se pueden mencionar grupos derivados de las oximas siguientes: acetofenona-oxima, acetona-oxima, benzofenona-oxima, metil-etil-cetoxima, di-isopropilcetoxima o metilisobutil-cetoxima.

Como ejemplo de grupo Y hidrolizable y condensable de tipo aciloxi, se puede mencionar acetoxi.

Como ejemplo de grupo Y hidrolizable y condensable de tipo enoxi, se puede mencionar 2-propenoxi.

La viscosidad del organopolisiloxano G está generalmente comprendida entre 50 mPa.s y 1.000.000 mPa.s a 25 °C.

Preferentemente G es de fórmula (VII):



en la que:

- Y, iguales o diferentes, representan cada uno un grupo hidrolizable y condensable o un grupo hidroxilo, y se eligen preferentemente del grupo que consiste en hidroxilo, alcoxi, alcoxi-alquilen-oxi, amino, amido, acilamino, aminoxi, iminoxi, cetiminoxi, aciloxi y enoxi,

- R^3 , iguales o diferentes, representan un radical hidrocarburo monovalente que comprende de 1 a 30 átomos de carbono y está opcionalmente sustituido con uno o más átomos de halógeno o grupos amino, éter, éster, epoxi, mercapto o ciano,

- j es 1, 2 o 3, siendo preferentemente 2 o 3, y cuando Y es un grupo hidroxilo entonces $j = 1$,

- p es un número entero igual o superior a 1, preferentemente p es un número entero comprendido entre 1 y 2000.

En las fórmulas (V), (VI) y (VII), R^1 , R^2 y R^3 son preferentemente:

- radicales alquilo que comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos arilo o cicloalquilo, con uno o más átomos de halógeno o con grupos amino, éter, éster, epoxi, mercapto, ciano o (poli)glicol. Por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, pentilo, hexilo, etil-2 hexilo, octilo, decilo, trifluoro-3,3,3 propilo, trifluoro-4,4,4 butilo, pentafluoro-4,4,4,3,3 butilo;

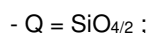
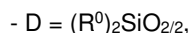
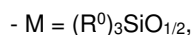
- grupos cicloalquilo y halogenocicloalquilo que comprenden de 5 a 13 átomos de carbono tales como ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, propilciclohexilo, difluoro-2,3 ciclobutilo, difluoro-3,4 metil-5 cicloheptilo;

- arilo y halogenoarilo mononucleares que comprenden de 6 a 13 átomos de carbono tales como: fenilo, tolilo, xililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo; o

- radicales alcenilo que comprenden de 2 a 8 átomos de carbono tales como: vinilo, alilo y buten-2-ilo.

En la forma de realización particular cuando G es de fórmula (VII) con Y de tipo hidroxilo, entonces d es preferentemente 1. En este caso, se prefiere utilizar un poli(dimetilsiloxano) que tenga grupos silanol terminales (también llamada posición «alfa-omega»).

El organopolisiloxano G también puede elegirse del grupo que consiste en resinas organopolisiloxánicas que portan al menos un grupo hidroxilo o alcoxi, grupos que son condensables o hidrolizables, que comprenden al menos dos unidades siloxilo diferentes elegidas de entre los grupos de fórmula M, D, T y Q con:



fórmulas en las que R^0 representa un grupo hidrocarburo monovalente que comprende de 1 a 40 átomos de carbono, y preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo $-OR''$ con $R'' = H$ o un radical alquilo que comprende de 1 a 40 átomos de carbono, y preferentemente de 1 a 20 átomos de carbono; con la condición de que las resinas comprendan al menos una unidad T o Q de motivo.

Dicha resina tiene preferentemente un contenido en peso de sustituyentes hidroxilo o alcoxi comprendido entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto al peso de la resina, y preferentemente un contenido en peso de sustituyentes hidroxilo o alcoxi comprendido entre el 0,2 y el 5% en peso con respecto al peso de la resina.

Las resinas de organopolisiloxano tienen generalmente de aproximadamente 0,001 a 1,5 grupos OH y/o alcoxilo por átomo de silicio. Estas resinas de organopolisiloxano se preparan generalmente por cohidrólisis y co-condensación de clorosilanos tales como los de fórmula $(R^{19})_3SiCl$, $(R^{19})_2Si(Cl)_2$, $R^{19}Si(Cl)_3$ o $Si(Cl)_4$, en los que los radicales R^{19} son idénticos o diferentes y se encuentran en el grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado en C_1 a C_6 , fenilo y trifluoro-3,3,3 propilo.

Por ejemplo R^{19} es metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo y n-hexilo.

Ejemplos de resinas son las resinas silícicas de tipo $T^{(OH)}$, $DT^{(OH)}$, $DQ^{(OH)}$, $DT^{(OH)}$, $MQ^{(OH)}$, $MDT^{(OH)}$, $MDQ^{(OH)}$ o una mezcla.

Agente de reticulación H

En esta segunda forma de realización, la composición de silicona reticulable por medio de la reacción de policondensación puede comprender además dicho agente de reticulación H. Se trata preferentemente de un compuesto organosilícico que porta por molécula más de 2 grupos hidrolizables y condensables unidos a los átomos de silicio. Dichos agentes son bien conocidos por los expertos y están disponibles comercialmente.

El agente de reticulación H es preferentemente un compuesto de silicio cuya molécula comprende al menos 3 grupos Y hidrolizables y condensables, teniendo dicho agente H la fórmula (VIII):



en la que:

- radicales R^4 , idénticos o diferentes, representan radicales hidrocarburo monovalentes en C_1 a C_{30} ,

- Y, iguales o diferentes, se eligen del grupo que consiste en los grupos alcoxi, alcoxi-alquilen-oxi, amino, amido, acilamino, aminoxi, iminoxi, cetiminoxi, aciloxi o enoxi, y preferentemente Y es un grupo alcoxi, aciloxi, enoxi, cetiminoxi o oxima,

- $k = 2, 3$ o 4 , preferentemente $k = 3$ o 4 .

Los ejemplos de grupos Y son los mismos que los citados para G anterior cuando Y es un grupo hidrolizable y condensable. Otros ejemplos de agente de reticulación H, son alcoxisilanos y productos de hidrólisis parcial de silano de fórmula (IX):



en la que:

- R⁶, idénticos o diferentes, representan radicales alquilo que comprenden de 1 a 8 átomos de carbono tales como grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, etil-2, hexilo, octilo y decilo, oxialquilenos en C₃-C₆,

- R⁵, idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarburo alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado, un grupo carbociclo, monociclo o policiclo saturado o insaturado y/o aromático, y 1 es 0, 1 o 2.

Entre el agente de reticulación H se prefieren alcoxisilanos, cetiminoxilanos, silicatos de alquilo y polisilicatos de alquilo, en los que los radicales orgánicos son radicales alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente, los agentes de reticulación H siguientes se utilizan solos o en mezcla:

- polisilicato de etilo y polisilicato de n-propilo;

- alcoxisilanos tales como dialcoxisilanos, por ejemplo dialquildialcoxisilanos, trialcoxisilanos, por ejemplo alquiltrialcoxisilanos, y tetraalcoxisilanos, preferentemente propiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, etiltriethoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltriethoxisilano, propiltriethoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, 1,2 bis(trimetoxisilil)etano, 1,2-bis(triethoxisilil)etano, tetra-isopropoxisilano, feniltriethoxisilano, feniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano y los de las fórmulas siguientes: CH₂=CHSi(OCH₂CH₂OCH₃)₃, [CH₃][OCH(CH₃)CH₂OCH₃]Si[OCH₃]₂, Si(OC₂H₄OCH₃)₄ y CH₃Si(OC₂H₄OCH₃)₃,

- aciloxisilanos tales como los siguientes acetoxisilanos: tetraacetoxisilano, metiltriacetoxisilano, etiltriacetoxisilano, viniltriacetoxisilano, propiltriacetoxisilano, butiltriacetoxisilano, feniltriacetoxisilano, octiltriacetoxisilano, dimetildiacetoxisilano, fenilmetildiacetoxisilano, vinilmetildiacetoxisilano, difenildiacetoxisilano y tetraacetoxisilano,

- silanos que comprenden grupos alcoxi y acetoxi tales como: metil-diacetoximetoxisilano, metilacetoxi-dimetoxisilano, vinildiacetoxi-metoxisilano, vinilacetoxi-dimetoxisilano, metildiacetoxietoxisilano y metilacetoxidietoxisilano,

- metiltris(metiletil-cetoximo)silano, 3-cianopropiltrimetoxisilano, 3-cianopropil-triethoxisilano, 3-(glicidiloxi)propiltriethoxisilano, vinil-tris(metiletilcetoximo)silano, tetraquis(metiletilcetoximo)silano.

Generalmente se utilizan de 0,1 a 60 partes en peso de agente de reticulación H por 100 partes en peso de poliorganosiloxano G. Preferentemente se utilizan de 0,5 a 15 partes en peso de agente de reticulación H por 100 partes en peso de poliorganosiloxano G.

Catalizador de policondensación

El catalizador de policondensación puede ser un derivado de estaño, zinc, hierro, zirconio, bismuto o titanio o un compuesto orgánico tal como amina o guanidina tal como se divulgan, por ejemplo, en los documentos EP2268743 y EP2222688. Se pueden utilizar, como catalizadores de condensación derivados del estaño, monocarboxilatos y dicarboxilatos de estaño, tales como 2-etilhexanoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño o diacetato de dibutilestaño (véase el trabajo de Noll, "Chemistry and Technology of Silicone", página 337, Academic Press, 1968, 2ª edición, o las patentes EP 147 323 o EP 235 049). Otros posibles derivados de metales incluyen quelatos, por ejemplo, acetoacetato de dibutilestaño, sulfonatos, alcoholatos, etc.

Otros aditivos

El precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona, reticulable por policondensación o por poliadición, puede comprender además aditivos funcionales habituales en la composición de silicona. Se pueden mencionar las familias funcionales de aditivos siguientes:

- promotor de la adhesión;

- resinas de silicona;

- agentes tixotrópicos,

- agente colorante y

- aditivos para aumentar la resistencia térmica, la resistencia al aceite y la resistencia al fuego, por ejemplo, óxidos metálicos.

Los promotores de la adhesión se utilizan ampliamente en la composición de silicona. Ventajosamente, en el

procedimiento según la invención es posible utilizar uno o promotores de la adhesión elegidos del grupo que consiste en:

- organosilanos alcoxilados que comprenden, por molécula, al menos un grupo alqueno C_2-C_6 ,
- compuestos de organosilicato que comprenden al menos un radical epoxi
- quelatos de metal M y/o alcóxidos metálicos de fórmula:



en la que

M se elige del grupo que consiste en: Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al y Mg o mezclas de los mismos,

n = valencia de M y J = alquilo lineal o ramificado en C_1-C_8 ,

Preferentemente M se elige del grupo que consiste en: Ti, Zr, Ge, Li o Mn, y de forma más preferida M es titanio. Se puede asociar por ejemplo un radical alcoxi de tipo butoxi.

Las resinas de silicona son organopolisiloxanos ramificados bien conocidos y disponibles comercialmente. Presentan, en su estructura, al menos dos unidades diferentes elegidas de entre las de fórmula $R_3SiO_{1/2}$ (unidad M), $R_2SiO_{2/2}$ (unidad D), $RSiO_{3/2}$ (unidad T) y $SiO_{4/2}$ (unidad Q), siendo al menos una de estas unidades una unidad T o Q.

Los radicales R son iguales o diferentes y se eligen del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado en C_1-C_6 , hidroxilo, fenilo, trifluoro-3,3,3 propilo. Los radicales alquilo son, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo y n-hexilo.

Como ejemplos de oligómeros ramificados o polímeros de organopolisiloxanos, se pueden mencionar resinas MQ, resinas MDQ, resinas TD y resinas MDT, pudiendo portarse las funciones hidroxilo por las unidades M, D y/o T. Como ejemplos de resinas particularmente adecuadas, se puede mencionar la resina MDQ hidroxilada que tiene del 0,2 al 10% en peso de grupo hidroxilo.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar y no limitar la invención.

Ejemplos

Los precursores de composiciones de silicona de los artículos de elastómero de silicona y las composiciones de material de soporte se preparan y se imprimen utilizando una impresora 3D de extrusión Delta Tower según la divulgación.

Materias primas

Composición LSR 1

Una mezcladora se carga con:

- 29 partes de aceite de dimetilpolisiloxano bloqueado en ambos extremos por unidades $Me_2ViSiO_{1/2}$, que tiene una viscosidad de 60.000 mPa.s
- 29 partes de un dimetilpolisiloxano bloqueado en ambos extremos por unidades $Me_2ViSiO_{1/2}$, que tiene una viscosidad de 100.000 mPa.s
- 26 partes de sílice pirogénica con un área superficial específica medida por el procedimiento BET de 300 m²/g y 7 partes de hexametildisilazano.

Todo junto se calienta a 70 °C con agitación durante 1 hora y después se desvolatiliza, se enfría y se almacena como base 1 de la composición 1.

A continuación, se añaden 45 partes de esta base 1 en una mezcladora de varias velocidades:

- Platino metálico que se introduce en forma de complejo organometálico al 10% en peso de platino metálico, conocido como catalizador de Karstedt diluido en un aceite vinílico.
- 3 partes: aceite de dimetilpolisiloxano con grupos vinilo en la cadena y en los extremos de la cadena y que tiene una viscosidad de 1.000 mPa.s

- 2 partes de un aceite de dimetilpolisiloxano que tiene grupos vinilo en la cadena y en los extremos de la cadena y que tiene una viscosidad de 400 mPa.s

- 5 La composición denominada composición LSR 1 parte A se mezcla durante un minuto a 1.000 revoluciones por minuto en la mezcladora de varias velocidades. El contenido de Pt es de 5 ppm.

A continuación, se añaden 45 partes de esta base 1 en una mezcladora de varias velocidades:

- 10 - 1,3 partes de una resina de organohidrogenopolisiloxano M'Q que comprende grupos Si-H
- 0,5 partes de un organohidrogenopolisiloxano lineal que comprende grupos Si-H en la cadena y en los extremos de la cadena y que contiene aproximadamente el 20% en peso de grupos Si-H
- 15 - 1,5 partes de un aceite de dimetilpolisiloxano que tiene grupos vinilo en la cadena y en los extremos de la cadena y que tiene una viscosidad de 400 mPa.s
- 1,6 partes: aceite de dimetilpolisiloxano que tiene grupos vinilo en la cadena y en los extremos de la cadena y que tiene una viscosidad de 1000 mPa.s
- 20 - 0,08 partes de etinil-1-ciclohexanol-1 como inhibidor de reticulación.

La composición denominada composición LSR 1 parte B se mezcla durante un minuto a 1.000 revoluciones por minuto en la mezcladora de varias velocidades.

- 25 La composición RTV2 2 de se prepara mezclando cada componente durante un minuto a 1.000 revoluciones por minuto en la mezcladora de varias velocidades.

	Parte A	Parte B
Aceite de dimetilpolisiloxano bloqueado en ambos extremos por unidades $\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$, que tiene una viscosidad de 800 mPa.s	52,8	50,5
Sílice pirógena tratada con hexametildisilazano	27,2	26,57
Aceite de dimetilpolisiloxano bloqueado en ambos extremos por unidades $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$, que tiene una viscosidad de 50 mPa.s	20	11,7
Organohidrogenopolisiloxano lineal que comprende grupos Si-H en la cadena y en los extremos de la cadena y que contiene aproximadamente el 6% en peso de grupos Si-H	---	10,3
Base de pigmento azul	---	0,3
Complejo organometálico al 10% en peso de platino metálico (catalizador de Karstedt) diluido en un aceite vinílico	0,025	---
Etinil-1-ciclohexanol-1 como inhibidor de reticulación	---	0,6

30 Ejemplo 1

Composición de material de soporte para impresión 3D

- 35 Se prepara de la forma siguiente una composición de material de soporte que comprende el 6,2% en peso de nanoarcilla en agua: se añaden 15 g de laponita XLG mediante adiciones sucesivas de 2 g a un vaso de precipitados de plástico que contiene 225,43 g de agua desmineralizada. La laponita se mezcla con una espátula entre cada adición para limitar la formación de agregados. Después de haber añadido toda la laponita, la mezcla resultante se mezcla 3 veces utilizando una mezcladora de varias velocidades a temperatura ambiente, teniendo cada ciclo los siguientes parámetros: 10 s a 500 rpm; 10 s a 1000 rpm; 10 s a 1500 rpm; 10 s a 2000 rpm; 10 s a 2500 rpm y finalmente 12 segundos a 2750 rpm.

La composición de material de soporte transparente resultante se dispone después en un cartucho y se utiliza para la impresión 3D.

45 Propiedades de las composiciones de material de soporte

- Se prepararon diferentes composiciones de material de soporte con diferentes pesos (porcentajes) de laponita (2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 y 12% en peso) utilizando el procedimiento mencionado anteriormente. Las viscosidades de las composiciones obtenidas se determinaron a diferentes velocidades de cizallamiento a 25 °C, utilizando un reómetro Haake MARS III (cono-placa de 2° y diámetro de 20 mm a 25 °C, GAP = 100 µm). Los resultados se presentan en la

tabla 1.

Tabla 1: Viscosidad (en Pa.s) de las diferentes composiciones de material de soporte en función de la velocidad de cizallamiento aplicada

Velocidad de cizallamiento (s^{-1})	2% en peso	3% en peso	4% en peso	5% en peso	6% en peso	8% en peso	10% en peso	12% en peso
0,01 s^{-1}	3,3	508	1214	3842	23274	68735	79646	135581
0,1 s^{-1}	2,6	96	235	629	2728	7066	9251	15353
1 s^{-1}	2,0	18	46	103	320	726	1074	1739
10 s^{-1}	1,4	3	9	17	37	75	125	197
20 s^{-1}	1,2	2	5	10	20	38	65	102

A partir del 3% en peso de laponita en la composición, cuando se aplica una velocidad de cizallamiento baja o nula, las composiciones tienen una viscosidad alta (superior a 500 Pa.s), las composiciones están por lo tanto en estado de gel. Además, cuando se aplica una alta velocidad de cizallamiento, las viscosidades de las composiciones se reducen significativamente y caen por debajo de 500 Pa.s. Las composiciones se encuentran entonces en estado líquido y por lo tanto pueden utilizarse para la impresión del soporte.

Las viscosidades de las diferentes composiciones de materiales de soporte también se midieron a muy baja velocidad de cizallamiento (0,05 y 0,01 s^{-1}) después de haber cizallado las composiciones durante 90 s a 20 s^{-1} . Los resultados se presentan en la tabla 2.

Tabla 2: Viscosidades (en Pa.s) de las diferentes composiciones de material de soporte después de haber cizallado las composiciones durante 90 s a 20 s^{-1} .

Velocidad de cizallamiento (s^{-1})	2% en peso	3% en peso	4% en peso	5% en peso	6% en peso	8% en peso	10% en peso	12% en peso
0,05 s^{-1}	7	246	1117	1943	5202	14015	17686	29578
0,01 s^{-1}	7	246	1117	1943	23274	68735	79646	135581

Estos resultados muestran que las viscosidades de las diferentes composiciones de material de soporte aumentan rápidamente después de detener el esfuerzo de cizallamiento. A partir del 3% en peso de nanoarcilla, las composiciones de material de soporte tienen propiedades adecuadas para la impresión 3D de un artículo de elastómero de silicona.

Impresión 3D

La impresión 3D se ha realizado mediante una impresora 3D Delta Tower compuesta por un sistema de dosificación Viscotec de 1 componente para el soporte y un sistema de dosificación Viscotec de 2 componentes equipado con una mezcladora estática para la composición de silicona 2K.

Composición LSR 1

El cartucho que comprende la composición de material de soporte que tiene el 6,2% en peso de laponita se instala en el sistema de dosificación Viscotec de 1 componente con una presión estática de 1 bar y una boquilla de 500 μm .

La parte A y la parte B de la composición LSR 1 se disponen cada una en un cartucho adaptado al sistema de dosificación Viscotec de 2 componentes y se someten a 3 bares de presión. La mezcla de la parte A y la parte B de la composición LSR 1 en una proporción 50/50 se realiza mediante una mezcladora estática de 16 etapas acoplada a una boquilla de 500 μm .

A continuación se imprime un hemisferio soportado con una velocidad de 10 mm/s. Los cabezales de impresión imprimieron sucesivamente cada capa de material de composición de soporte y cada capa de composición de silicona.

El precursor de composición de silicona reticulable del artículo de elastómero de silicona se reticula a 70 $^{\circ}C$ durante una hora y después a 150 $^{\circ}C$ durante 10 minutos en un horno. El material de soporte no se adhirió al artículo de elastómero de silicona y se eliminó mecánicamente mediante cepillado de forma sencilla. La nanoarcilla recuperada se puede liofilizar y utilizar de nuevo.

Composición RTV2 2

Se imprimió un actuador usando las partes A y B de la composición RTV2 2 y una composición de material de soporte que tenía el 10% en peso de laponita. El actuador se ha impreso utilizando el protocolo mencionado anteriormente para la composición LSR 1.

El material de soporte se eliminó por inmersión en agua (10 partes de agua por 1 parte de la composición de material de soporte).

El actuador de silicona impreso tiene las mismas propiedades mecánicas que un actuador de silicona inyectado. El actuador de silicona impreso tiene una dureza Shore A de 22,5 medido sobre pernos de 6 mm de espesor a 23 °C y el 50% de humedad relativa preparado por fabricación aditiva con soporte (superior e inferior) de 6 mm de espesor.

Ejemplo 2

Composición de material de soporte para impresión 3D

Se prepara una composición de material de soporte que comprende el 10% en peso de nanoarcilla y el 15% en peso de poloxámero en agua de la forma siguiente: se añaden 200 g de Pluronic 127 a lo largo de un periodo de 15 minutos a 1000 g de agua desmineralizada en un reactor de 3 l que tiene medios de agitación centrales. Después de 30 minutos de agitación a 800 rpm, se añaden 0,4 g de Silcolapse RG11 como agente dispersante. A continuación se añaden 135 g de laponita al reactor a lo largo de un periodo de 15 minutos, seguidos de 3 gotas de colorante azul para alimentos. La mezcla resultante se mezcla 3 veces utilizando una mezcladora de varias velocidades a temperatura ambiente, teniendo cada ciclo los parámetros siguientes: 10 s a 1000 rpm, 10 s a 2000 rpm; y finalmente 30 segundos a 2.750 rpm.

La composición de material de soporte resultante se dispone después en un cartucho y se utiliza para la impresión 3D.

Propiedades de las composiciones de material de soporte

La viscosidad de la composición obtenida se determinó a diferentes velocidades de cizallamiento a 25 °C y 80 °C, utilizando un reómetro Haake MARS III (cono-placa de 2° y diámetro de 20 mm a 25 °C, GAP = 100 µm). Los resultados se presentan en la tabla 3 y se comparan con los obtenidos con la composición de material de soporte del ejemplo 1 que tiene el 10% de laponita.

Tabla 3: Viscosidades (en Pa.s) de las composiciones de material de soporte en función de la velocidad de cizallamiento aplicada

Velocidad de cizallamiento (s^{-1})	10% en peso de laponita a 25 °C (ejemplo 1)	10% en peso de laponita y 15% de Pluronic 127 a 25 °C	10% en peso de laponita y 15% de Pluronic 127 a 80 °C
0,01 s^{-1}	79646	33030	248800
0,1 s^{-1}	9251	12050	2768
1 s^{-1}	1074	2091	320
10 s^{-1}	125	200	59
20 s^{-1}	65	87	40

Cuando se aplica una velocidad de cizallamiento nula o baja, las composiciones tienen una viscosidad elevada (más de 500 Pa.s), por lo que las composiciones se encuentran en estado de gel. Además, cuando se aplica una alta velocidad de cizallamiento, las viscosidades de las composiciones se reducen significativamente y caen por debajo de 500 Pa.s. Las composiciones se encuentran entonces en estado líquido y por lo tanto pueden utilizarse para la impresión del soporte. Estos resultados también muestran que es posible utilizar la composición de material soporte según la invención para imprimir a alta temperatura, por ejemplo a una temperatura comprendida entre 25 y 90 °C.

La viscosidad de la composición de material de soporte también se midió a una velocidad de cizallamiento muy baja (0,05, 0,01 y 0,001 s^{-1}) a 25 °C y 80 °C, después de haber cizallado la composición durante 90 s a 20 s^{-1} . Los resultados se presentan en la tabla 4 y se comparan con los obtenidos con la composición de material de soporte del ejemplo 1 que tiene el 10% de laponita.

Tabla 4: Viscosidades (en Pa.s) de las composiciones de material soporte después de haber cizallado las composiciones durante 90 s a 20 s⁻¹.

Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	10% en peso de laponita a 25 °C (ejemplo 1)	10% en peso de laponita y 15% de Pluronic 127 a 25 °C	10% en peso de laponita y 15% de Pluronic 127 a 80 °C
0,05 s ⁻¹	17686	15300	43530
0,01 s ⁻¹	79646	75160	124300
0,001 s ⁻¹	784100	121700	157800

- 5 Estos resultados muestran que las viscosidades de las diferentes composiciones de material de soporte aumentan rápidamente después de detener el esfuerzo de cizallamiento. Por lo tanto, las composiciones de material de soporte tienen propiedades adecuadas para la impresión 3D de un artículo de elastómero de silicona.

Impresión 3D

- 10 La impresión 3D se ha realizado mediante una impresora 3D Delta Tower que comprende un sistema de dosificación Viscotec de 1 componente para el soporte y un sistema de dosificación Viscotec de 2 componentes equipado con una mezcladora estática para la composición de silicona 2K.

15 Composición LSR 1

El cartucho que comprende la composición de material de soporte que tiene el 10% en peso de nanoarcilla y 15% en peso de poloxámero se instala en el sistema de dosificación Viscotec de 1 componente con una presión estática de 1 bar y una boquilla de 500 µm.

- 20 La parte A y la parte B de la composición LSR 1 se disponen cada una en un cartucho adaptado al sistema de dosificación Viscotec de 2 componentes y se someten a 3 bares de presión. La mezcla de la parte A y la parte B de la composición LSR 1 en una proporción 50/50 se realiza mediante una mezcladora estática de 16 etapas acoplada a una boquilla de 500 µm.

- 25 A continuación se imprime una letra H soportada con una velocidad de 10 mm/s. Los cabezales de impresión imprimieron sucesivamente cada capa de material de composición de soporte y cada capa de composición de silicona. El precursor de composición de silicona reticulable del artículo de elastómero de silicona se reticula a 80 °C durante 2 horas en un horno de humedad controlada. El material de soporte no se adhirió al artículo de elastómero de silicona y se eliminó fácilmente mediante lavado.

Ejemplo 3

- 35 Se prepara una composición de material de soporte que comprende el 10% en peso de Hatorite en agua según el ejemplo 1, utilizando 20 g de Hatorite y 180 g de agua desmineralizada.

Propiedades de las composiciones de material de soporte

- 40 La viscosidad de la composición obtenida se determinó a diferentes velocidades de cizallamiento a 25 °C y 80 °C, utilizando un reómetro Haake MARS III (cono-placa de 2° y diámetro de 20 mm a 25 °C, GAP = 100 µm). Los resultados se presentan en la tabla 5 y se comparan con los obtenidos con la composición de material de soporte del ejemplo 1 que tiene el 10% de laponita.

Tabla 5: Viscosidades (en Pa.s) de las composiciones de material de soporte en función de la velocidad de cizallamiento aplicada

Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	10% en peso de laponita a 25 °C (ejemplo 1)	10% en peso de Hatorite a 25 °C
0,01 s ⁻¹	79646	58156
0,1 s ⁻¹	9251	7701
1 s ⁻¹	1074	1020
10 s ⁻¹	125	135
20 s ⁻¹	65	73

Los resultados obtenidos son comparables. Cuando se aplica una velocidad de cizallamiento nula o baja, las composiciones tienen una viscosidad elevada (más de 500 Pa.s), por lo que las composiciones se encuentran en

estado de gel. Además, cuando se aplica una alta velocidad de cizallamiento, las viscosidades de las composiciones se reducen significativamente y caen por debajo de 500 Pa.s. Las composiciones se encuentran entonces en estado líquido y por lo tanto pueden utilizarse para la impresión del soporte.

- 5 La viscosidad de la composición de material de soporte también se midió a diferentes velocidades de cizallamiento (20, 10, 1, 0,1 y 0,01 s⁻¹) a 25 °C, después de haber cizallado la composición durante 90 s a 20 s⁻¹. Los resultados se presentan en la tabla 6 y se comparan con los obtenidos con la composición de material de soporte del ejemplo 1 que tiene el 10% de laponita.

- 10 Tabla 6: Viscosidades (en Pa.s) de las composiciones de material soporte después de haber cizallado las composiciones durante 90 s a 20 s⁻¹.

Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	10% en peso de laponita a 25 °C (ejemplo 1)	10% en peso de Hatorite a 25 °C
0,01 s ⁻¹	118400	116826
0,1 s ⁻¹	12330	11845
1 s ⁻¹	1114	1201
10 s ⁻¹	112	121
20 s ⁻¹	70	61

- 15 Estos resultados muestran que las viscosidades de las diferentes composiciones de material de soporte aumentan rápidamente después de detener el esfuerzo de cizallamiento. Por lo tanto, las composiciones de material de soporte tienen propiedades adecuadas para la impresión 3D de un artículo de elastómero de silicona.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona y un soporte utilizando una impresora 3D, seleccionada entre una impresora 3D de extrusión y una impresora de inyección 3D, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

1) imprimir al menos una parte del soporte con una composición de material de soporte V;

2) imprimir al menos una parte de un precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona;

en el que las etapas 1) y 2) se realizan simultáneamente o sucesivamente, y cuando las etapas 1) y 2) se realicen sucesivamente, la etapa 1) se puede realizar antes de la etapa 2), o la etapa 2) se puede realizar antes de la etapa 1);

3) opcionalmente repetir la etapa 1) y/o la etapa 2); y

4) permitir que se reticule el precursor de composición de silicona reticulable X del artículo de elastómero de silicona, opcionalmente mediante calentamiento, para obtener un artículo de elastómero de silicona;

caracterizado por que dicha composición de material de soporte V comprende:

- entre el 3% en peso y el 30% en peso de al menos una nanoarcilla, y

- al menos el 50% en peso de agua, preferentemente agua desmineralizada o destilada.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la composición de material de soporte V tiene una viscosidad inferior o igual a 500 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de 10 s^{-1} , y una viscosidad superior o igual a 500 Pa.s a una velocidad de cizallamiento de $0,01 \text{ s}^{-1}$.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la composición de material de soporte V comprende entre el 3 y 16% en peso de al menos una nanoarcilla, preferentemente entre el 3,5 y el 16% en peso, de forma más preferida entre el 4 y el 12% en peso y de forma incluso más preferida entre el 4 y el 10% en peso.

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la nanoarcilla se selecciona de entre:

- caolines-serpentinatas, preferentemente seleccionadas del grupo que consiste en haloisita y caolinita;

- esmectitas, preferentemente seleccionadas del grupo que consiste en montmorillonita, hectorita y laponita;

- bentonitas; y

- mezclas de las mismas.

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la nanoarcilla se selecciona de entre esmectitas, preferentemente del grupo que consiste en saponita, hectorita, sauconita, estevensita, swinefordita, montmorillonita, beidellita, nontronita, volkonskoíta, fluorohactita, laponita y mezclas de las mismas.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de material de soporte comprende además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en:

- aditivo de reología,

- agentes colorantes;

- ajustadores del pH;

- agentes antimicrobianos;

- agentes dispersantes,

- y mezclas de los mismos.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha composición de material de soporte V también comprende:

- entre el 1 y el 20% de un polímero hidrosoluble o hidrodispersable, normalmente un poloxámero, y
- opcionalmente entre el 0,001 y el 0,1% en peso de un agente dispersante, normalmente un agente dispersante basado en silicona.

5 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la impresora 3D es una impresora 3D de extrusión.

10 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de silicona reticulable X puede reticularse mediante una reacción de poliadición o mediante una reacción de policondensación.

15 10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento también comprende una etapa de eliminación del soporte, mecánicamente o por disolución en un disolvente, preferentemente por disolución en agua.

11. Uso de una composición de material de soporte V que comprende:

- entre el 3% en peso y el 30% en peso de al menos una nanoarcilla, y
- 20 - al menos el 50% en peso de agua

para la impresión 3D de un soporte.

25 12. Uso de una composición de material de soporte V que comprende:

- entre el 3% en peso y el 30% en peso de al menos una nanoarcilla, y
- al menos el 50% en peso de agua

30 para la fabricación aditiva de un artículo de elastómero de silicona y un soporte utilizando una impresora 3D, preferentemente una impresora 3D de extrusión.