

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 924**

51 Int. Cl.:

C08G 77/12 (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
B33Y 70/00 (2010.01)
B29C 64/106 (2007.01)
B29C 64/112 (2007.01)
B29C 64/118 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2018 PCT/EP2018/062088**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2018 WO18206689**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2018 E 18721420 (0)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2024 EP 3635034**

54 Título: **Método para elaborar un artículo de elastómero silicónico usando una impresora en 3D**

30 Prioridad:

10.05.2017 WO PCT/IB2017/000735

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2024

73 Titular/es:

ELKEM SILICONES FRANCE S.A.S. (20.0%)
21 Avenue Georges Pompidou
69003 Lyon, FR;
UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1
(20.0%);
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE(CNRS) (20.0%);
INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUÉES DE LYON (20.0%) y
UNIVERSITÉ JEAN MONNET SAINT-ÉTIENNE
(20.0%)

72 Inventor/es:

FRANCES, JEAN-MARC;
MARIOT, DAVID;
MARQUETTE, CHRISTOPHE;
COURTIAL, EDWIN-JOFFREY;
FULCHIRON, RENÉ y
PERRINET, CLÉMENT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 984 924 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

Método para elaborar un artículo de elastómero silicónico usando una impresora en 3D

CAMPO TÉCNICO

5 La invención se refiere a un método de elaboración aditiva para producir un artículo silicónico elastómero tridimensional. El artículo silicónico elastómero se forma capa a capa imprimiendo una composición silicónica que se reticula por adición con una impresora en 3D.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Las técnicas de elaboración aditiva cubren diferentes tecnologías cuyas características comunes son una acumulación aditiva automática de capas de las partes conformadas. Ya se han usado composiciones silicónicas de reticulación por adición en métodos de fabricación aditivos para producir un artículo o pieza silicónico elastómero tridimensional.

15 El documento WO2015/107333 divulga una impresora en 3D que comprende un robot cartesiano x-y-z que incluye un sistema de aporte de material que comprende una cámara mezcladora, comprendiendo además la cámara mezcladora un cuerpo mezclador, una tobera mezcladora y un álabe mezclador. El sistema de aporte de material comprende además una pluralidad de bombas de jeringa conectables a la cámara mezcladora que aportan corrientes de los constituyentes de un material de impresión a la cámara mezcladora. El álabe mezclador está roscado a través del bloque de toma hacia la cámara mezcladora, y se hace girar por medio de un motor para mezclar el material de impresión antes de su extrusión desde la tobera mezcladora. Las composiciones silicónicas que se reticulan por adición comprenden polidimetilsiloxano, cadenas, carga, catalizador y reticulador. Al variar la cantidad de estos componentes, las propiedades mecánicas del elastómero se pueden adaptar, pero las propiedades deseadas también dependen del tiempo de fraguado y la viscosidad de las composiciones silicónicas y la velocidad a la que se imprima el material.

20 Existe una necesidad de proporcionar un método de fabricación aditivo para la producción eficaz de piezas de silicona conformadas de alta calidad. Uno de los principales problemas asociados a las técnicas de elaboración aditiva es que durante la producción capa a capa cada capa tiene que retener su conformación. A medida que se incrementa la altura del producto, las capas inferiores no mantendrían su conformación y fluirían y puede haber una distorsión o un colapso de la estructura. Como resultado, se obtienen piezas de silicona de conformación inapropiada.

25 Se han propuesto diferentes soluciones. El documento WO2016071241 divulga el uso de composiciones silicónicas con una viscosidad medida a 25°C y una velocidad de cizallamiento de $0,5 \text{ s}^{-1}$ de al menos 10 Pa.s y el uso de una fuente espacialmente controlable de radiación electromagnética para la reticulación o reticulación incipiente de la composición silicónica después de la aplicación de la composición silicónica para evitar el escurrimiento

30 El documento WO2016188930 divulga un método en el que, después de la deposición de cada capa, la preestructura formada se cura en un horno.

El documento WO2017040874 divulga un método en el que, después de la impresión, cada capa se cura al menos parcialmente al calentar antes de la deposición de la capa posterior.

35 El documento WO2017044735 divulga un método para formar un artículo tridimensional con composiciones silicónicas termoplásticas.

Los documentos WO2017081028 y WO2017121733 divulgan una composición silicónica curable por adición usada para la producción de cuerpos elastómeros moldeados por medio de métodos generativos balísticos.

40 Los documentos US4477626 y US6121368 divulgan composiciones silicónicas curables por adición que comprenden sílice y un copolímero de organopolisiloxano-polioxialquileño para preparar adhesivos o revestimientos.

Todas estas soluciones necesitan la aplicación de calentamiento o radiación electromagnética al mismo tiempo o entre las etapas de impresión de las capas. Las impresoras en 3D se complican y la velocidad de impresión se ve afectada.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para permitir una producción más rápida de una pieza de elastómero silicónico tridimensional.

45 También es un objetivo de la presente invención obtener piezas de elastómero en 3D con excelente precisión de elaboración.

También es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para la elaboración aditiva de objetos elastómeros silicónicos sin colapso o deformación de las capas a temperatura ambiente antes del curado.

50 También es un objetivo de la presente invención obtener piezas elastómeras en 3D con excelentes propiedades mecánicas y resistencia térmica.

INVENCION

La presente invención es un método para la elaboración aditiva de un artículo de elastómero silicónico que comprende las etapas de:

- 5 1) imprimir una primera composición silicónica sobre un sustrato con una impresora de extrusión en 3D para formar una primera capa,
- 2) imprimir una segunda composición silicónica sobre la capa primera o previa con dicha impresora de extrusión en 3D para formar una capa posterior y
- 3) opcionalmente repetir la etapa 2) con una composición silicónica seleccionada independientemente para cualquier capa adicional necesaria y
- 10 4) permitir que las capas primera y posteriores se reticulen, opcionalmente mediante calentamiento, para obtener un artículo de elastómero silicónico,

caracterizado por que dichas composiciones silicónicas son reticulables a través de reacciones de adición y comprenden:

- 15 (A) al menos un compuesto de organopolisiloxano **A** que comprende, por molécula, al menos dos radicales alqueno C₂-C₆ 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** que consiste en al menos un metal o compuesto, del grupo del platino,
- (D) al menos una carga de sílice de refuerzo **D**,
- 20 (E) al menos un copolímero de organopolisiloxano-polioxialqueno **E** y
- (F) al menos un inhibidor de la reticulación **F**.

25 Esta composiciones silicónicas, reticulables a través de reacciones de adición entre organopolisiloxanos que soportan al menos dos enlaces insaturados y organopolisiloxanos que soportan al menos dos unidades hidrogenosililo, tienen las propiedades reológicas adecuadas para ser usadas con impresoras en 3D. Es mérito de los inventores haber encontrado cuáles son las composiciones silicónicas que se reticulan con las propiedades reológicas adecuadas necesarias para evitar el colapso o la deformación de los objetos a temperatura ambiente antes del curado completo.

No es sólo el hecho del índice de viscosidad, que comúnmente se divulga como la relación entre la viscosidad a baja velocidad de cizallamiento y la viscosidad a alta velocidad de cizallamiento de un cuerpo no newtoniano. También se relaciona con el aumento de la velocidad de la viscosidad al disminuir la velocidad de cizallamiento.

30 También es importante la velocidad de curado, ya que también incrementa la viscosidad y las propiedades mecánicas y asegura que se retenga la conformación, incluso cuando se incrementan la altura y el peso del artículo de silicona. Para evitar el colapso de la estructura, también es importante manejar la velocidad de curado de la composición silicónica que se reticula por adición con el inhibidor de la reticulación.

35 En la primera etapa, la capa de la primera composición silicónica que se reticula por adición se imprime sobre un sustrato, de modo que la capa se forma sobre el sustrato. El sustrato no está limitado y puede ser cualquier sustrato. El sustrato puede soportar el artículo en 3D durante su método de fabricación, como por ejemplo la placa de sustrato de la impresora en 3D. El sustrato puede ser rígido o flexible y puede ser continuo o discontinuo. El propio sustrato puede estar soportado, por ejemplo, por una mesa o placa de sustrato, de modo que el sustrato no necesita tener rigidez. También puede ser retirable del artículo en 3D. Alternativamente, el sustrato puede estar unido físicamente o químicamente al artículo en 3D. En una realización, el sustrato puede ser de silicona.

40 La capa formada al imprimir la primera composición silicónica que se reticula por adición puede tener cualquier conformación y cualquier dimensión. La capa puede ser continua o discontinua.

45 En la segunda etapa, se forma una capa posterior al imprimir una segunda composición silicónica sobre la capa previa, formada en la primera etapa, con una impresora de extrusión en 3D o una impresora de inyección de material en 3D. La impresora de extrusión en 3D y la impresora de inyección de material en 3D pueden iguales o diferentes de la impresora de extrusión en 3D o una impresora de inyección de material en 3D utilizadas en la etapa 1).

La segunda composición silicónica que se reticula por adición puede ser igual o diferente que la primera composición silicónica que se reticula por adición.

La capa posterior formada al imprimir la segunda composición silicónica que se reticula por adición puede tener cualquier conformación y cualquier dimensión. La capa posterior puede ser continua o discontinua.

5 En la tercera etapa, se repite la segunda etapa para obtener tantas capas como sea necesario.

En la cuarta etapa, al permitir que las capas completen la reticulación, opcionalmente mediante calentamiento, se obtiene un artículo de elastómero silicónico. La reticulación se puede completar a temperatura ambiente. Habitualmente, temperatura ambiente se refiere a una temperatura entre 20 y 25°C.

10 El calentamiento se puede usar para acelerar la reticulación o el curado de las capas. Se puede realizar un curado térmico después de la impresión a una temperatura entre 50 y 200°C, preferiblemente entre 60 y 100°C, a fin de conseguir un curado o reticulación completos más rápidamente sin colapso de la estructura.

15 En este documento, el término "capa" se puede referir a las capas en cualquier fase del método, capa primera o previa o posterior. Cada una de las capas puede ser de diversas dimensiones, incluyendo grosor y anchura. El grosor de las capas puede ser uniforme o puede variar. El grosor promedio se relaciona con el grosor de la capa inmediatamente después de la impresión.

En una realización, las capas tienen independientemente un grosor de 50 a 2000 µm, preferiblemente de 100 a 800 micrómetros y más preferiblemente de 100 a 600 micrómetros

En una realización particular, no se aplica una fuente de energía o calor o radiación durante o entre las etapas 1) a 3) antes de la impresión de al menos 10, preferiblemente 20 capas.

20 **Divulgación de la impresión en 3D**

La impresión en 3D se asocia generalmente con multitud de tecnologías relacionadas usadas para fabricar objetos físicos a partir de fuentes de datos generadas por ordenador, p. ej. diseño asistido por ordenador (CAD).

Esta divulgación incorpora generalmente la denominación de ASTM F2792 - 12a, "Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies" bajo este estándar de ASTM,

25 "Impresora en 3D" se define como "una máquina usada para impresión en 3D" e "impresión en 3D" se define como "la fabricación de objetos a través de la deposición de un material usando un cabezal o tobera de impresión u otra tecnología de impresión".

30 "Elaboración aditiva (AM)" se define como "un procedimiento para ligar materiales para hacer objetos a partir de datos de modelos en 3D, habitualmente capa sobre capa, en oposición a metodologías de elaboración sustractiva. Sinónimos asociados con y abarcados por la impresión en 3D incluyen fabricación aditiva, procedimientos aditivos, técnicas aditivas, elaboración de capas aditiva, elaboración de capas y fabricación de formas libres". La elaboración aditiva (AM) también se puede denominar prototipado rápido (RP). Según se usa en el presente documento, "impresión en 3D" generalmente es intercambiable con "elaboración aditiva" y viceversa.

35 "Impresión" se define como la deposición de un material, aquí una composición silicónica, usando un cabezal o tobera de impresión u otra tecnología de impresión.

En esta divulgación, "artículo, objeto o pieza en 3D o tridimensional" significa un artículo, un objeto o una pieza obtenidos mediante elaboración aditiva o impresión en 3D según se divulga anteriormente.

40 En general, todos los procedimientos de impresión en 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 se pueden basar en un objeto real o virtual. Por ejemplo, un objeto real se puede escanear usando un escáner en 3D y los datos escaneados se pueden usar para formar la fuente de datos o el programa generados por ordenador. Alternativamente, la fuente de datos o el programa generados por ordenador se pueden diseñar desde cero.

45 La fuente de datos o el programa generados por ordenador típicamente se convierten en un formato de archivo de lenguaje de teselación estándar (STL); sin embargo, otros formatos de archivo se pueden usar además o adicionalmente. El archivo se lee generalmente en un *software* de impresión en 3D, que recoge el archivo y opcionalmente la aportación del usuario para separarlo en cientos, miles o incluso millones de "cortes". El *software* de impresión en 3D típicamente produce instrucciones para la máquina, que pueden estar en forma de código G, que es leído por la impresora en 3D para construir cada corte. Las instrucciones para la máquina se transfieren a la impresora en 3D, que a continuación construye el objeto, capa a capa, basándose en la información del corte en forma de
50 instrucciones para la máquina. El grosor de estos cortes puede variar.

- Una impresora de extrusión en 3D es una impresora en 3D en la que el material se extruye a través de una tobera, jeringa u orificio durante el procedimiento de elaboración aditiva. La extrusión de material funciona generalmente extruyendo material a través de una tobera, jeringa u orificio para imprimir una sección transversal de un objeto, lo que se puede repetir para cada capa posterior. El material extruido se une a la capa inferior a él durante el curado del material.
- El método para la elaboración aditiva de un artículo de elastómero silicónico tridimensional usa una impresora de extrusión en 3D. Las composiciones silicónicas se extruyen a través de una tobera. La tobera se puede calentar para ayudar a dosificar la composición silicónica que se reticula por adición.
- El diámetro promedio de la tobera define el grosor de la capa. En una realización, el diámetro de la capa está comprendido de 50 a 2000 μm , preferiblemente de 100 a 800 μm y lo más preferiblemente de 100 a 500 μm .
- La distancia entre la tobera y el sustrato es un parámetro importante para asegurar una buena conformación. Preferiblemente, esta comprendida de 70 a 130%, más preferiblemente de 80 a 120%, del diámetro promedio de la tobera.
- La composición silicónica que se reticula por adición que se va a dosificar a través de la tobera puede suministrarse a partir de un sistema de tipo cartucho. El cartucho puede incluir una tobera o toberas con un depósito de líquido o depósitos de líquidos asociados. También es posible usar un sistema de dos cartuchos coaxiales con un mezclador estático y solo una tobera. La presión se adaptará al líquido que se va a dosificar, el diámetro promedio de la tobera asociada y la velocidad de impresión.
- Debido a la alta velocidad de cizallamiento que se produce durante la extrusión en la tobera, la viscosidad de las composiciones silicónicas que se reticulan por adición se disminuye mucho y así permite la impresión de capas finas.
- La presión del cartucho podría variar de 1 a 20 bares, preferiblemente de 2 a 10 bares y lo más preferiblemente de 4 a 8 bares. Cuando se usan diámetros de tobera menores de 100 μm , la presión del cartucho debe ser superior a 20 bares para obtener una buena extrusión del material. Se usará un equipo adaptado que use cartuchos de aluminio para resistir esta presión.
- La tobera y/o la plataforma de construcción se mueve en el X-Y (plano horizontal) para completar la sección transversal del objeto, antes de moverse en el plano del eje Z (vertical) una vez que se completa una capa. La tobera tiene una alta precisión de movimiento XYZ de alrededor de 10 μm . Después de que se imprima cada capa en el plano de trabajo X, Y, la tobera se desplaza en la dirección Z solo lo suficiente para que se pueda aplicar la capa siguiente en la zona de trabajo X, Y. De este modo, el objeto que se convierte en el artículo en 3D se construye una capa cada vez del fondo hacia arriba.
- Según se divulga anteriormente, la distancia entre la tobera y la capa previa es un parámetro importante para asegurar una buena conformación. Preferiblemente, debe estar comprendida de 70 a 130%, preferiblemente de 80 a 120%, del diámetro promedio de la tobera.
- Ventajosamente, la velocidad de impresión está comprendida entre 1 y 50 mm/s, preferiblemente entre 5 y 30 mm/s, para obtener el mejor compromiso entre buena precisión y velocidad de elaboración.
- Al contrario que otros método de fabricación aditiva, el método no necesita llevarse a cabo en un ambiente irradiado o calentado para iniciar el curado después de que se imprima cada capa para evitar el colapso de la estructura.
- Típicamente, la impresora en 3D utiliza un dosificador, p. ej. una tobera o cabezal de impresión, para imprimir la composición silicónica curable particular. Opcionalmente, el dosificador puede calentarse antes, durante y después de dosificar la composición silicónica. Se puede utilizar más de un dosificador, teniendo cada dosificador propiedades seleccionadas independientemente.
- En una realización, este método puede usar material de soporte para construir el objeto. Si el objeto se imprime usando material de soporte o celosías, después de que se complete el procedimiento de impresión, típicamente se retiran dejando el objeto terminado.
- 45 Opciones de posprocesamiento**
- Opcionalmente, los artículos resultantes se pueden someter a diferentes regímenes de posprocesamiento. En una realización, el método comprende además la etapa de calentar el artículo tridimensional de silicona. El calentamiento se puede usar para acelerar el curado. En otra realización, el método comprende además la etapa de irradiar adicionalmente el artículo tridimensional de silicona. Se puede usar irradiación adicional para acelerar el curado. En otra realización, el método comprende además ambas etapas de calentamiento e irradiación del artículo tridimensional de silicona.
- Opcionalmente, las etapas de posprocesamiento pueden mejorar mucho la calidad superficial de los artículos impresos. El lijado es un modo común de reducir o retirar las capas visiblemente distintas del modelo. Puede usarse

la pulverización o el revestimiento de la superficie del artículo elastómero con una composición silicónica de RTV o LSR curable por calor o UV para dar el aspecto superficial liso correcto.

También se puede realizar un tratamiento superficial con un láser.

- 5 Para aplicaciones médicas se puede obtener una esterilización del artículo de elastómero final al calentar el objeto a >100°C o en un horno UV.

Composición silicónica que se reticula por adición

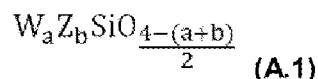
Las composiciones silicónicas que se reticulan por adición primera y segunda pueden ser iguales o diferentes entre sí, y, cuando se repite la etapa 3), se pueden utilizar composiciones silicónicas que se reticulan por adición seleccionadas independientemente.

- 10 Por brevedad, las composiciones silicónicas que se reticulan por adición primera y segunda, junto con cualquier otra composición silicónica que se reticula por adición opcionalmente utilizada cuando se repite la etapa 3), se denominan a continuación colectivamente simplemente "la composición silicónica que se reticula por adición" o "las composiciones silicónicas".

Organopolisiloxano A

- 15 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:

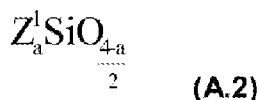
(i) al menos dos unidades siloxilo (**A.1**), que pueden ser idénticas o diferentes, que tienen la siguiente fórmula:



en la que:

- 20 - a= 1 o 2, b= 0, 1 o 2 y a+b= 1, 2 o 3;
- los símbolos W, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alqueno C₂-C₆ lineal o ramificado,
- y los símbolos Z, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarbonado monovalente que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente elegido 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 aún más preferentemente elegido del grupo formado por radicales metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo,
- 25

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



30 en la que:

- a= 0, 1, 2 o 3,
- los símbolos Z¹, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarbonado monovalente que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente elegido del grupo formado por grupos alquilo que contienen de 1 a 8 átomos de carbono inclusive y grupos arilo que contienen entre 6 y 12 átomos de

carbono, y aún más preferentemente elegido del grupo formado por radicales metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo.

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

En una realización preferible, 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** pueden tener una estructura lineal, ramificada o cíclica. Su grado de polimerización está preferiblemente entre 2 y 5000.

10 Cuando sean 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 como se describen anteriormente.

Como ejemplos de unidades M extremas, se puede hacer mención de grupos trimetilsiloxi, dimetilfenilsiloxi, dimetilvinilsiloxi o dimetilhexenilsiloxi.

15 Como ejemplos de unidades D, se puede hacer mención de grupos dimetilsiloxi, metilfenilsiloxi, metilvinilsiloxi, metilbutenilsiloxi, metilhexenilsiloxi, metildecenilsiloxi o metildecadienilsiloxi.

Dichos organopolisiloxanos **A** pueden ser aceites con una viscosidad dinámica de aproximadamente 10 a 1000000 mPa.s a 25°C, generalmente de aproximadamente 1000 a 120000 mPa.s a 25°C.

20 A menos que se indique lo contrario, las viscosidades consideradas en la presente descripción corresponden a una magnitud de viscosidad dinámica "newtoniana" a 25°C, es decir, la viscosidad dinámica que se mide, de un modo que se conoce de por sí, con un viscosímetro de Brookfield a un gradiente de velocidad de cizallamiento que es suficientemente bajo para que la viscosidad medida sea independiente del gradiente de velocidad.

25 Cuando son organopolisiloxanos cíclicos, están formados por unidades siloxilo D que tienen las siguientes fórmulas: W₂SiO_{2/2}, Z₂SiO_{2/2} o WZSiO_{2/2}, que pueden ser del tipo dialquilsiloxi, alquilarilsiloxi, alquilvinilsiloxi o alquilsiloxi. Ejemplos de estas unidades siloxilo ya se han mencionado anteriormente. Dichos organopolisiloxanos **A** cíclicos tienen una viscosidad de aproximadamente 10 a 5000 mPa.s a 25°C.

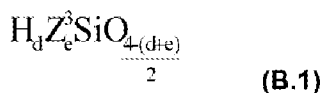
Preferiblemente, el compuesto de organopolisiloxano **A** tiene un contenido en masa de unidades Si-vinilo de entre 0,001 y 30%, preferiblemente entre 0,01 y 10%.

Organohidrogenopolisiloxano B

30 Según una 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 preferiblemente 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:

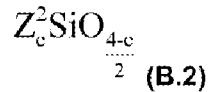
35 (i) al menos dos unidades siloxilo y preferiblemente al menos tres unidades siloxilo que tienen la siguiente fórmula:



en la que:

- d= 1 o 2, e = 0, 1 o 2 y d+e= 1, 2 o 3,
 - los símbolos Z³, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarbonado monovalente que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente elegido 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 aún más preferentemente elegido del grupo formado por radicales metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, tolilo y fenilo, y
- 40

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



en la que:

- c = 0, 1, 2 o 3,
- 5 - los símbolos Z^2 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarbonado monovalente que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente elegido 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 aún más preferentemente elegido del grupo formado por radicales metilo, etilo, propilo, 3,3,3-trifluoropropilo, xililo, toliilo y fenilo.

10 El compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B** puede estar formado solamente por 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 preferiblemente mayor que o igual a 2. Más generalmente, es menor que 5000.

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

15 Cuando son polímeros lineales, están formados esencialmente por:

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

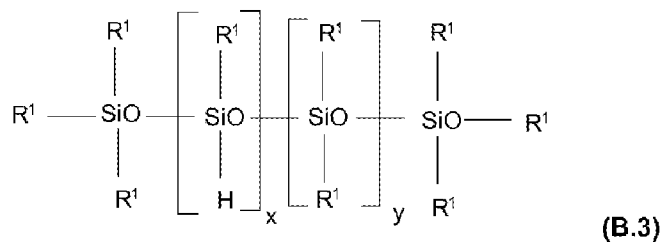
los símbolos Z^2 y Z^3 son como se describen anteriormente.

20 Estos organopolisiloxanos lineales pueden ser aceites con una viscosidad dinámica de aproximadamente 1 a 100000 mPa.s a 25°C, generalmente de aproximadamente 10 a 5000 mPa.s a 25°C, o gomas con una masa molecular de aproximadamente 1000000 mPa.s o más a 25°C.

Cuando son organopolisiloxanos cíclicos, están formados por unidades siloxilo D que tienen las siguientes fórmulas $Z^2_2\text{SiO}_{2/2}$ y $Z^3\text{HSiO}_{2/2}$, que pueden ser de tipo dialquilsiloxi o alquilarilsiloxi o solamente unidades $Z^3\text{HSiO}_{2/2}$, los símbolos Z^2 y Z^3 son como se describen anteriormente. Tienen una viscosidad de aproximadamente 1 a 5000 mPa.s.

25 Ejemplos de compuestos de organohidrogenopolisiloxano **B** lineales son: dimetilpolisiloxanos que soportan grupos extremos hidrogenodimetilsililo, dimetilhidrogenometilpolisiloxanos que soportan grupos extremos trimetilsililo, dimetilhidrogenometilpolisiloxanos que soportan grupos extremos hidrogenodimetilsililo, hidrogenometilpolisiloxanos que soportan grupos extremos trimetilsililo, y hidrogenometilpolisiloxanos cíclicos.

30 Los oligómeros y polímeros correspondientes a la fórmula general **(B.3)** se prefieren especialmente como compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B**:

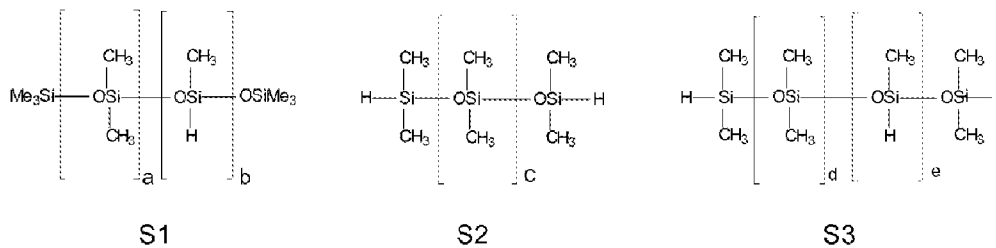


en el que:

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

- los símbolos R^1 , que pueden ser idénticos o diferentes, representan, independientemente unos de otros:
 - un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con al menos un halógeno, preferiblemente flúor, siendo preferiblemente los radicales alquilo metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,
- 5
- 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 soporta una parte alquílica que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arílica que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono.

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



con a, b, c, d y e definidos posteriormente:

- en el polímero de fórmula S1:
 - $0 \leq a \leq 150$, preferiblemente $0 \leq a \leq 100$, y más particularmente $0 \leq a \leq 20$, y
- 15
- $1 \leq b \leq 90$, preferiblemente $10 \leq b \leq 80$ y más particularmente $30 \leq b \leq 70$,
 - en el polímero de fórmula S2: $0 \leq c \leq 15$
 - en el polímero de fórmula S3: $5 \leq d \leq 200$, preferiblemente $20 \leq d \leq 100$, y $2 \leq e \leq 90$, preferiblemente $10 \leq e \leq 70$.

20 En particular, un compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B** que es adecuado para el uso en la invención es el compuesto de fórmula S1, en la que $a = 0$.

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

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

- 25 a) al menos dos unidades siloxilo diferentes seleccionadas de 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 indica un grupo hidrocarbonado monovalente con de 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y
- 30 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 realización preferible, el compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B** ramificado se puede seleccionar de los siguientes grupos:

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

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

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

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

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

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

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

donde R representa hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente representa hidrocarbilo alifático o aromático monovalente que tiene de 1 a 12, más preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono.

10 Como una realización adicional, se puede usar una mezcla de al menos un compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B** lineal y al menos un compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B** ramificado. En este caso el compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B** lineal y ramificado puede mezclarse en cualquier proporción en un amplio intervalo, y la proporción de mezclado se puede ajustar dependiendo de las propiedades deseadas del producto tales como dureza y la relación de Si-H a grupo alqueno.

15 En el contexto de la invención, las proporciones del organopolisiloxano **A** y del organohidrogenopolisiloxano **B** son tales que la relación molar de los átomos de hidrógeno unidos a silicio (Si-H) en el organohidrogenopolisiloxano **B** a los radicales alqueno unidos a silicio (Si-CH=CH₂) en el organopolisiloxano **A** esté entre 0,2 y 20, preferiblemente entre 0,5 y 15, más preferentemente entre 0,5 y 10 y aún más preferentemente entre 0,5 y 5.

Catalizador C

20 El catalizador **C** que consiste en al menos un metal, o compuesto, del grupo del platino son bien conocidos. Los metales del grupo del platino son los conocidos por el nombre de platinoides, combinando este término, además del platino, rutenio, rodio, paladio, osmio e iridio. Se usan preferiblemente compuestos de platino y rodio. Pueden usar 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: platino metálico en polvo, ácido cloroplatínico, un complejo de ácido cloroplatínico con β-dicetona, un complejo un ácido cloroplatínico con olefina, un complejo un ácido cloroplatínico con 1,3-diviniltetrametildisiloxano, un complejo de resina silicónica en polvo que contiene los susodichos catalizadores, 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.

30 El catalizador de platino debería usarse preferiblemente en una cantidad catalíticamente suficiente, para permitir una reticulación suficientemente rápida a temperatura normal. Típicamente, se usan de 1 a 200 ppm en peso del catalizador, basado en la cantidad de Pt metálico, con relación a la composición silicónica total, preferiblemente de 1 a 100 ppm en peso, más preferiblemente de 1 a 50 ppm en peso.

Carga de sílice de refuerzo D

35 Para permitir una resistencia mecánica suficientemente alta, las composiciones silicónicas que se reticulan por adición comprenden partículas finas de sílice como carga de refuerzo **D**. Se pueden usar sílices precipitadas y de pirólisis y sus mezclas. La superficie específica de estas cargas de refuerzo activo debería ser al menos 50 m²/g y preferiblemente en el intervalo de 100 a 400 m²/g según se determina mediante el método de BET. Las cargas de refuerzo activo de este tipo son materiales muy bien conocidos dentro del campo de los cauchos silicónicos. Las cargas de sílice indicadas pueden tener carácter hidrófilo o pueden haberse hidrofobizado mediante procedimientos conocidos.

40 En una realización preferida, la carga de refuerzo de sílice es sílice de pirólisis con una superficie específica de al menos 50 m²/g y preferiblemente en el intervalo de 100 a 400 m²/g según se determina mediante el método de BET. La sílice de pirólisis se puede usar como tal, en forma no tratada, pero preferiblemente se somete a tratamiento superficial hidrófobo. En esos casos, cuando se usa una sílice de pirólisis que ha sufrido tratamiento superficial hidrófobo, bien puede usarse una sílice de pirólisis que se ha sometido a un tratamiento hidrófobo preliminar, o bien puede añadirse un agente de tratamiento superficial durante la mezclado de la sílice de pirólisis con el organopolisiloxano **A**, de modo que la sílice de pirólisis se trate *in situ*.

50 El agente de tratamiento superficial se puede seleccionar de cualquiera de los agentes usados convencionalmente, tales como alquilalcoxilanos, alquilclorosilanos, alquilsilazanos, agentes de acoplamiento de silano, agentes de

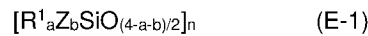
tratamiento a base de titanato, y ésteres de ácidos grasos, y pueden usar bien un solo agente de tratamiento o bien una combinación de dos o más agentes de tratamiento, que se pueden usar bien simultáneamente o bien en momentos diferentes.

- 5 La cantidad de la carga de refuerzo de sílice **D** en las composiciones silicónicas que se reticular por adición está en el intervalo de 5% a 40% en peso, preferiblemente de 10% a 35% en peso de la composición total. Si esta cantidad de combinación es menor de 5% en peso, entonces puede que no se obtenga la resistencia adecuada del elastómero, mientras que si la cantidad de combinación supera 40% en peso, el procedimiento de combinación real puede hacerse difícil.

Copolímero de organopolisiloxano-polioxilalquileno E

- 10 El copolímero de organopolisiloxano-polioxilalquileno **E**, también conocidos como copolímeros de polidiorganosiloxano-poliéster o poliorganosiloxanos modificados con poli(óxido de alquileno), son organopolisiloxanos que contienen unidades siloxilo que portan secuencias de cadenas de óxido de alquileno. Preferiblemente, el copolímero de organopolisiloxano-polioxilalquileno **E** son organopolisiloxanos que contienen unidades siloxilo que portan secuencias de cadenas de óxido de etileno y/o secuencias de cadenas de óxido de propileno.

- 15 En una realización preferida, el copolímero de organopolisiloxano-polioxilalquileno **E** es un organopolisiloxano que contiene unidades que comprenden siloxilo de la fórmula (E-1):



en la que

- 20 cada R¹ se selecciona independientemente de un grupo hidrocarbonado que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente elegido 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(OC_rH_{2r})_s-OR³,

donde

- 25 n es un número entero mayor de 2;

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

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

R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo como el definido para R¹;

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

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

y donde cada molécula del copolímero de organopolisiloxano-polioxilalquileno **E** contiene al menos un grupo Z.

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

n es un número entero mayor de 2;

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

- 35 R¹ es un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, y lo más preferiblemente R¹ es un grupo metilo,

R² es un grupo hidrocarbonado 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, lo más preferiblemente entre 5 y 30,

s está comprendido entre 1 y 40, lo más preferiblemente entre 5 y 30,

y R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, y lo más preferiblemente R³ es un átomo de hidrógeno.

- 5 En una realización de las más preferidas, el copolímero de organopolisiloxano-polioxilquileno **E** es un organopolisiloxano que contiene un número total de unidades siloxilo (E-1) comprendido 1 y 200, preferiblemente entre 50 y 150 y un número total de grupos Z comprendido entre 2 y 25, preferiblemente entre 3 y 15.

Un ejemplo de copolímero de organopolisiloxano-polioxilquileno **E** que se puede usar en el método de la invención corresponde a la fórmula (E-2)



donde

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

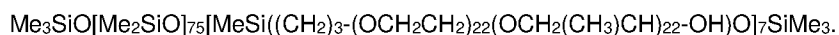
- 15 cada R^b es un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 2 a 6 átomos de carbono o un enlace directo, y preferiblemente R^b es un grupo propilo,

x e y son independientemente números enteros comprendidos de 1 a 40, preferiblemente de 5 a 30, y lo más preferiblemente de 10 a 30,

t está comprendido de 1 a 200, preferiblemente de 25 a 150, y

r está comprendido de 2 a 25, preferiblemente de 3 a 15.

- 20 Ventajosamente, en una realización, el copolímero de organopolisiloxano-polioxilquileno **E** es:



- 25 En otra realización, el copolímero de organopolisiloxano-polioxilquileno **E** es un copolímero de organopolisiloxano-polioxilquileno ramificado que comprende al menos una unidad siloxi T y/o una Q, correspondiendo Q a la unidad siloxi SiO_{2/2} y correspondiendo T a la unidad siloxi R¹SiO_{3/2} donde R¹ se selecciona independientemente de un grupo hidrocarbonado que contiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente elegido 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

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

- 35 Métodos para preparar copolímeros de polidiorganosiloxano-polioxilquileno son bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, un copolímero de polidiorganosiloxano-polioxilquileno se puede preparar usando una reacción de hidrosililación al hacer reaccionar, por ejemplo, un polidiorganosiloxano que contiene átomos de hidrógeno unidos a silicio con un polioxilquileno que contiene grupos que tienen insaturación alifática en presencia de un catalizador del grupo del platino.

En una realización, la cantidad de copolímero de organopolisiloxano-polioxilquileno **E** en las composiciones silicónicas que se reticulan por adición es al menos 0,3% en peso, preferiblemente al menos 0,4% en peso, lo más preferiblemente en el intervalo de 0,6% a 4% en peso, e incluso lo más preferiblemente de 0,6% a 3% en peso con respecto al peso total de la composición silicónica.

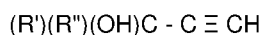
- 40 En otra realización, la cantidad de copolímero de organopolisiloxano-polioxilquileno **E** en las composiciones silicónicas que se reticulan por adición es al menos 0,2% en peso, preferiblemente al menos 0,25% en peso, lo más preferiblemente en el intervalo de 0,25% a 3% en peso, e incluso lo más preferiblemente de 0,25% a 2% en peso con respecto al peso total de la composición silicónica

Inhibidor de la reticulación F

Los inhibidores de la reticulación se usan comúnmente en composiciones silicónicas de reticulación por adición para frenar el curado de la composición a temperatura ambiente. El inhibidor de la reticulación F se puede elegir de los siguientes compuestos:

- alcoholes acetilénicos.
- 5 - organopolisiloxanos sustituidos con al menos un alqueno que opcionalmente puede estar en forma cíclica, prefiriéndose particularmente el tetrametilviniltetrasiloxano,
- piridina,
- fosfinas y fosfitos orgánicos,
- amidas insaturadas, y
- 10 - maleatos de alquilo.

Estos alcoholes acetilénicos (cfr. FR-B-1 528 464 y FR-A-2 372 874), que están entre los bloqueadores térmicos de reacciones de hidrosililación preferidos, tienen la fórmula:



- 15 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; formando posiblemente un anillo los radicales R' y R'' y el átomo de carbono α al triple enlace.

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

- 1-etinil-1-ciclohexanol;
- 20 - 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;
- 25 - 3-metil-1-pentadecin-3-ol; y
- maleato de dialilo o derivados de maleato de dialilo.

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

- 30 Para obtener un tiempo de trabajo o "vida útil" más prolongados, la cantidad de inhibidor se ajusta para alcanzar la "vida útil" deseada. La concentración del inhibidor de catalizador en la presente composición silicónica es suficiente para frenar el curado de la composición a temperatura ambiente. Esta concentración variará ampliamente dependiendo del inhibidor particular usado, la naturaleza y la concentración del catalizador de hidrosililación y la naturaleza del organohidrogenopolisiloxano. Concentraciones de inhibidor tan bajas como un mol de inhibidor por mol de metal del grupo del platino darán en algunos casos una estabilidad al almacenamiento y una velocidad de curado satisfactorias.
- 35 En otros casos, se pueden requerir 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 silicónica dada pueden determinarse fácilmente mediante experimentación habitual.

Ventajosamente, la cantidad del inhibidor de la reticulación F en las composiciones silicónicas que se reticulan por adición está en el intervalo de 0,01% a 0,2% en peso, preferiblemente de 0,03% a 0,15% en peso con respecto al peso total de la composición silicónica.

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

Otros componentes:

5 Las composiciones silicónicas según la invención también pueden comprender otras cargas como una carga de empaquetamiento o semirrefuerzo estándar, resinas silicónicas con funcionalidad hidroxilo, pigmentos o promotores de la adherencia.

Minerales no silíceos que se pueden incluir como cargas minerales de semirrefuerzo o empaquetamiento pueden elegirse del grupo constituido por: negro de carbono, dióxido de titanio, óxido de aluminio, alúmina hidratada, carbonato cálcico, cuarzo triturado, tierra de diatomeas, óxido de cinc, mica, talco, óxido de hierro, sulfato de bario y cal apagada.

10 Resina silicónica indica un organopolisiloxano que comprende al menos una unidad siloxi T y/o una Q con Q: $\text{SiO}_{2/2}$ y T: $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$. La resina silicónica con funcionalidad hidroxilo son muy conocidas y se pueden elegir de resinas MQ(OH), MDT(OH), o DT(OH) con M: $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$, D: $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$, Q(OH): $(\text{OH})\text{SiO}_{3/2}$, y T(OH): $(\text{OH})\text{R}^1\text{SiO}_{2/2}$, eligiéndose independientemente unos de otros los grupos R^1 , R^2 y R^3 de:

- 15
- grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, opcionalmente sustituidos con uno o más átomos de halógeno; y
 - grupos arilo o grupos alquilarilo que contienen de 6 a 14 átomos de carbono inclusive.

Preferiblemente, la resina silicónica con funcionalidad hidroxilo es una resina de MQ(OH).

En una realización preferible, la composición silicónica de la invención comprende, pr 100% en peso de la composición silicónica:

- 20
- de 55 a 80% en peso de al menos un compuesto de organopolisiloxano **A**,
 - de 0,1 a 4% en peso de al menos un compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B**,
 - de 5 a 40% en peso de al menos de una carga de sílice de refuerzo **D**,
 - de 0,3 a 4% en peso de al menos un copolímero de organopolisiloxano-polioxilalquileno **E**,
 - de 0,002 a 0,01% en peso de platino y
- 25
- de 0,01 a 0,2% en peso de al menos un inhibidor de la reticulación **F**.

En otra realización preferible, la composición silicónica de la invención comprenden, por 100% en peso de la composición silicónica:

- de 55 a 80% en peso de al menos un compuesto de organopolisiloxano **A**,
 - de 0,1 a 4% en peso de al menos un compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B**,
- 30
- de 5 a 40% en peso de al menos una carga de sílice de refuerzo **D**,
 - de 0,6 a 3% en peso de al menos un copolímero de organopolisiloxano-polioxilalquileno **E**,
 - de 0,0002 a 0,01% en peso de platino y
 - de 0,01 a 0,2% en peso de al menos un inhibidor de la reticulación **F**.

35 En otra realización preferible, la composición silicónica de la invención comprenden, por 100% en peso de la composición silicónica:

- de 55 a 80% en peso de al menos un compuesto de organopolisiloxano **A**,
- de 0,1 a 4% en peso de al menos un compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B**,

- de 5 a 40% en peso de al menos una carga de sílice de refuerzo **D**,
- de 0,25 a 3% en peso de al menos un copolímero de organopolisiloxano-polioxilalquileno **E**,
- de 0,0002 a 0,01% en peso de platino y
- de 0,01 a 0,2% en peso de al menos un inhibidor de la reticulación **F**.

5 En otra realización preferible, la composición silicónica de la invención comprenden, por 100% en peso de la composición silicónica:

- de 55 a 80% en peso de al menos un compuesto de organopolisiloxano **A**,
- de 0,1 a 4% en peso de al menos un compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B**,
- de 5 a 40% en peso de al menos una carga de sílice de refuerzo **D**,

- 10
- de 0,25 a 2% en peso de al menos un copolímero de organopolisiloxano-polioxilalquileno **E**,
 - de 0,0002 a 0,01% en peso de platino y
 - de 0,01 a 0,2% en peso de al menos un inhibidor de la reticulación **F**

Propiedades de las composiciones

15 En este método, las composiciones silicónicas reticulables a través de reacciones de adición muestran las propiedades reológicas adecuadas necesarias para evitar el colapso o la deformación de los objetos a temperatura normal antes de completar el curado.

Preferiblemente, las composiciones silicónicas con una "relación de viscosidades", definida como la relación de la viscosidad dinámica a velocidad de cizallamiento baja ($0,5 \text{ s}^{-1}$) y alta (25 s^{-1}), superior a 30 y preferiblemente superior a 35 se usan para fabricar un artículo mediante elaboración aditiva con alta calidad.

20 En una realización preferida, las composiciones silicónicas reticulables a través de reacciones de adición tienen una viscosidad dinámica a velocidad de cizallamiento baja ($0,5 \text{ s}^{-1}$) de al menos 40 Pa y preferiblemente de al menos 50 Pa.s .

25 La reticulación de la composición silicónica comienza, aunque sea lentamente, tan pronto como se imprime la capa. Para evitar el colapso o la deformación de los objetos a temperatura normal antes del curado completo, las propiedades reológicas y la velocidad de curado se manejan conjuntamente.

Composición de múltiples partes

30 La composición puede ser una composición de una parte que comprende los componentes **A** a **E** en una sola parte o, alternativamente, una composición de múltiples partes que comprende estos componentes en dos o más partes, siempre que los componentes **B** y **C** no estén presentes en la misma parte. Por ejemplo, una composición de múltiples partes puede comprender una primera parte que contiene una porción de componente **A** y todo el componente **C** y una segunda parte que contiene la porción restante de componente **A** y todo el componente **B**. En ciertas realizaciones, el componente **A** está en una primera parte, el componente **B** está en una segunda parte separada de la primera parte y el componente **C** está en la primera parte, en la segunda parte y/o en una tercera parte separada de las parte primera y segunda. Los componentes **D**, **E** y **F** pueden estar presentes en una parte (o partes) respectiva
35 junto con al menos uno de los componentes **B** o **C** y/o pueden estar en una parte (o partes) separada.

40 La composición de una parte se prepara típicamente combinando los componentes principales y cualesquiera ingredientes opcionales en las proporciones indicada a temperatura ambiente. Aunque el orden de adición de los diversos componentes no es crítico si la composición se va a usar inmediatamente, el catalizador de hidrosililación se añade típicamente al final a una temperatura por debajo de aproximadamente 30°C para prevenir el curado prematuro de la composición.

Además, la composición de múltiples partes se puede preparar combinando los componentes en cada parte. La combinación se puede efectuar mediante cualquiera de las técnicas conocidas en la técnica tales como combinación o agitación, en un procedimiento bien continuo o bien discontinuo en un dispositivo particular. El dispositivo particular está determinado por la viscosidad de los componentes y la viscosidad de la composición final.

5 En ciertas realizaciones, cuando las composiciones silicónicas son composiciones silicónicas de múltiples partes, las partes separadas de la composición silicónica de múltiples partes se pueden mezclar en una tobera de impresión dosificadora, p. ej. una tobera de impresión dosificadora doble, antes de y/o durante la impresión. Alternativamente, las partes separadas se pueden combinar inmediatamente antes de la impresión. Otro aspecto de la presente invención es un artículo de elastómero silicónico producido mediante el método descrito según la presente invención.

Otro aspecto de la presente en la invención es el uso de composiciones silicónicas como las descritas anteriormente con una impresora de extrusión en 3D.

10 Otro aspecto de la presente en la invención es el uso de composiciones silicónicas reticulables a través de reacciones de adición como las descritas anteriormente con una impresora de extrusión en 3D para elaborar un artículo de elastómero silicónico.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar y no limitar la invención.

EJEMPLOS

Composiciones silicónicas que se reticulan por adición se preparan e imprimen usando una impresora de extrusión en 3D según la divulgación.

15 **Materias primas**

Composición de LSR 1

Un mezclador se carga con:

- 29 partes de aceite de dimetilpolisiloxano bloqueado en ambos extremos por unidades $\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$, que tienen una viscosidad de 60000 mPa.s
- 20 - 29 partes de un dimetilpolisiloxano bloqueado en ambos extremos por unidades $\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}$, que tienen una viscosidad de 100000 mPa.s
- 26 partes de sílice de pirólisis con una superficie específica medida mediante el método de BET de 300 m^2/g y 7 partes de hexametildisilazano.

25 El total se calienta a 70°C bajo agitación durante 1 hora y a continuación se desvolatiliza, se enfría y se almacena como Base 1 de la composición 1

A 45 partes de esta Base 1 se añaden a continuación en un mezclador de velocidad:

- Platino metálico que se introduce en forma de un complejo organometálico al 10% en peso de platino metálico, conocido como catalizador de Karstedt, diluido en un aceite vinílico.
- 3 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
- 30 - 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

La composición llamada Composición de LSR 1 parte A se mezcla durante un minuto a 1000 revoluciones por minuto en el mezclador de velocidad. El contenido de Pt es 5 ppm

35 A 45 partes de esta Base 1 se añaden a continuación en un mezclador de velocidad:

- 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 20% en peso de grupos Si- H
- 1,5 partes de un aceite de dimetilpolisiloxano que tiene grupos vinilo en la cadena y en los extremos de la
- 40 - 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

ES 2 984 924 T3

- 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
- 0,08 partes de etinil-1-ciclohexanol-1 como inhibidor de la reticulación.

5 La composición llamada Composición de LSR 1 parte B se mezcla durante un minuto a 1000 revoluciones/minuto en el mezclador de velocidad.

Las composiciones que se reticulan por adición usadas en los ejemplos se preparan mezclando la Composición de LSR 1 partes A y B en una relación 1:1 que ya comprende sílice como agente tixotrópico con diferentes componentes enumerados posteriormente que mejoran el efecto liminar.

PEG 400 es monolaurato de poli(etilenglicol), Número CAS 9004-81-3 adquirido de Sigma Aldrich.

10 Bluesil SP 3300[®] obtenido Bluestar Silicones, Número CAS 68937-55-3 corresponde a $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{Me}_2\text{SiO}]_{75}[\text{MeSi}((\text{CH}_2)_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{22}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_{22}-\text{OH})\text{O}]_7\text{SiMe}_3$.

Silsurf[®] Q20308 adquirido de Siltech Corporation, resina de poliéter MQ en la que algunos de los grupos metilo se reemplazan por cadenas de poli(óxido de alquileo), viscosidad a 25°C 800 mPa.s.

15 Silsurf[®] Q25315-O adquirido de Siltech Corporation, resina de poliéter MQ en la que algunos de los grupos metilo se reemplazan por cadenas de poli(óxido de alquileo), viscosidad a 25°C 500 mPa.s.

La Composición de LSR 1 parte A con diferentes cantidades de los componentes anteriores se han evaluado en pruebas reológicas

Tabla 1 : Composiciones probadas (% en peso)

Muestra	LSR Parte A-Composición 1	PEG 400	SP 3300	Q20308	Q25315
Parte A - Composición 1	100	0	0	0	0
PEG-05	99,5	0,5	0	0	0
PEG-1	99	1	0	0	0
PEG-2	98	2	0	0	0
SP-05	99,5	0	0,5	0	0
SP-1	99	0	1	0	0
SP-2	98	0	2	0	0
Q20-05	99,5	0	0	0,5	0
Q20-1	99	0	0	1	0
Q20-2	98	0	0	2	0
Q25-05	99,5	0	0	0	0,5
Q25-1	99	0	0	0	1
Q25-15	98,5	0	0	0	1,5

Descripciones de pruebas reológicas

Relación de viscosidades y relación de tan(delta)

5 Se usó un reómetro rotacional (DHR-2 - TA INSTRUMENTS) para definir el comportamiento reológico de las muestras. Se realizó una prueba equivalente de dilución por cizallamiento usando cono-placa (25 mm, 2°, hueco = 51 μm) para definir una "relación de viscosidades" que permita a los usuarios evaluar el rendimiento del material en la impresión en 3D. La "relación" se computa con la viscosidad dinámica a baja y alta velocidad de cizallamiento: 0,5 y 25 s⁻¹ respectivamente. El tiempo requerido para obtener la medición es 60 s a diferente velocidad de cizalladura. Un alto valor de la "relación de viscosidades" significa que el material es capaz de producir objetos en 3D con alta calidad (Tabla 2).

10 El comportamiento tixotrópico también se determina por la relación de tan(delta) correspondiente a G''/G', (donde G'' y G' son los módulos de pérdida y almacenamiento, respectivamente) para cada muestra en varios momentos estructurales (10, 100 y 1000 s) (Tabla 3).

Tabla 2 – Relación de viscosidades

Muestra	η (Pa.s) a [0,5 s ⁻¹]	η (Pa.s) a [25 s ⁻¹]	Relación
Parte A – Composición 1	1302	48	27
PEG-05	3752	117	32
PEG-1	3953	119	33
PEG-2	3826	93	41
SP-05	4223	108	39
SP-1	6592	143	46
SP-2	7443	117	63

15 Los resultados de la Tabla 2 muestran la capacidad de dilución por cizallamiento de las muestras a través del valor de la viscosidad. Se observa que las mezclas de SP-1 y SP-2 tienen una relación de viscosidades superior (> 45) en comparación con otras mezclas (< 45). Esto permite que los usuarios impriman mezclas de alta viscosidad a pesar del incremento de la parte elástica.

Tabla 3: Comportamiento tixotrópico -Tan(delta) a 10, 100 y 1000 s (1 radian / s)

	Tan(delta) de G''/G' a 10 s	Tan(delta) de G''/G' a 100 s	Tan(delta) de G''/G' a 1000 s
Parte A Composición 1	1,96	1,44	0,75
PEG-05	0,88	0,45	0,25
PEG-1	0,86	0,42	0,23
PEG-2	0,86	0,43	0,24
SP-05	0,86	0,48	0,27
SP-1	0,74	0,37	0,21
SP-2	0,67	0,32	0,19

Se observa que las formulaciones SP-1 y SP-2 son extraordinariamente elásticas (baja tan(delta)) en comparación con formulaciones de PEG-05, PEG-1 y PEG-2. La muestra SP-05 presenta el mismo comportamiento reológico que las formulaciones con PEG (PEG-05, PEG-1 y PEG-2). Estas observaciones son especialmente ciertas para 10 y 100 s. Esto permite a los usuarios una impresión a alta velocidad con un buen soporte del objeto en 3D.

Tensión de fluencia, tiempo de reestructuración y G' en reposo.

Tensión de fluencia: La tensión de fluencia en la impresión en 3D caracterizará la capacidad del material para mantener una conformación constante bajo la presión de la capa de material sucesiva. En un reómetro ARES G2 de TA con una geometría superior cónica (25 mm, 0,1002 rad, acero inoxidable) y una geometría inferior plana (25 mm, acero inoxidable), se aplica un procedimiento de crecimiento de la tensión de modo transitorio. Se aplica una velocidad de cizalladura constante de 0,1 s⁻¹ durante 60 segundos, la tensión crecerá constantemente con el tiempo. Para evitar interacciones histológicas, tiene lugar un tiempo de inmersión de 300 s. La velocidad de muestreo es 50 puntos/s. El valor de la tensión de fluencia finalmente asociado con una formulación es el valor máximo de tensión medido.

Tiempo de reestructuración: Durante la extrusión a través de la jeringa durante la impresión, el material se desestructura (la tensión de fluencia se sobrepasa). El material se vuelve fluido y, después de un tiempo característico en reposo (sobre la placa), el material recupera su estado previo. Eso es el efecto tixotrópico. Este tiempo característico se denomina el tiempo de reestructuración. En un reómetro ARES G2 de TA con una geometría superior cónica (25 mm, 0,1002 rad, acero inoxidable) y una geometría inferior plana (25 mm, acero inoxidable). En primer lugar, la muestra se somete a precizamiento en modo de "acondicionamiento de muestra" con una velocidad de cizalladura constante de 3 s⁻¹ durante 10 s. En segundo lugar, en modo dinámico, se efectúa una medición del tiempo de oscilación del módulo de almacenamiento (G') durante 700 s a una deformación de 0,1% (valor adquirido con una medición de un intervalo lineal) a una frecuencia de 1 rad/s. El valor asociado con la formulación es el tiempo del punto de cruce de la tangente desde la línea de los primeros puntos (5 primeros segundos) y la tangente desde la línea de los últimos puntos (100 últimos segundos) en la curva de G'.

G' en reposo: Este valor caracteriza el estado del material en reposo y su capacidad de procesamiento. Con los mismos métodos que en el tiempo de reestructuración", se toma el valor en reposo de G' a 700 s.

Tabla 4 Resultados

Muestra	Tensión de fluencia (Pa)	Tiempo de reestructuración (s)	G' en reposo (kPa)
Parte A - Composición 1	525	210	18
PEG-05	1627	50	180
PEG-1	1697	48	182
PEG-2	1482	45	152
SP-05	2596	61	300
SP-1	3112	59	352
SP-2	2836	58	370
Q20-05	948	80	52
Q20-1	2110	72	255
Q20-2	3207	62	282
Q25-05	1910	61	232
Q25-1	2156	57	306
Q25-15	2090	57	306

Pruebas de impresión en 3D

5 Se usó una impresora en 3D doméstica, construcción de tipo FDM (modelado por deposición fundida), para producir objetos en 3D usando materiales líquidos (de viscosidad newtoniana baja a alta). La impresora en 3D tiene una alta precisión de movimiento XYZ (10 µm). La impresora en 3D se controló mediante un ordenador usando el *software* abierto "Repetier" y "slic3r". Se usó un dosificador neumático (ULTIMUS V - NORDSON EFD) para controlar la deposición de la composición silicónica que se reticula por adición.

10 La deposición de líquido se realiza con un cartucho simple (o cartuchos coaxiales) conectado a una tobera (y un mezclador estático para cartuchos coaxiales) (NORDSON EFD).

El diámetro promedio de la tobera usado, igual al grosor de la capa, es 400 µm.

La presión usada es 5,5 bares para la composición de base, 6 bares para las composiciones de PEG-05, PEG-1, PEG-2 y SP-05 y 6,5 bares para las composiciones de for SP-1 y SP-2.

15 Una capa individual tiene las siguientes dimensiones (50 mm; 400 µm; 400 µm). La distancia entre la tobera y la placa de construcción o la capa previa está comprendido de 350 a 450 µm. La velocidad de impresión se ajusta a 10 mm/s. Se realiza una parada de 10 s entre cada impresión de capa.

No se aplica calor o radiación.

20 Los presentes inventores han medido el número máximo de capas que se puede imprimir sin distorsión o colapso de la estructura usando la Composición de LSR 1 preparada mezclando la Composición de LSR 1 partes A y B en una relación 1:1, donde se han añadido diferentes cantidades de PEG 400 o copolímeros de organopolisiloxano-polioxilalquileno (SP3300 o Q20308).

Tabla 5: Observación de la impresión en 3D – Capas máximas impresas con 400 µm cada capa

Muestra	Capas con parada de 10 s
Composición de LSR 1	15
Composición de LSR 1 con 0,25% en peso PEG400	20
Composición de LSR 1 con 0,5% en peso PEG400	19
Composición de LSR 1 con 1% en peso PEG400	22
Composición de LSR 1 con 0,25% SP3300	25
Composición de LSR 1 con 0,5% en peso SP3300	28
Composición de LSR 1 con 1% en peso SP3300	34
Composición de LSR 1 con 0,5% en peso Q20308	26

5 Cuando se añade 0,5% en peso de SP 3300 o Q20308 a la Composición de LSR, se pueden imprimir 28 o 26 capas sin distorsión o colapso de la estructura en comparación con 15 cuando se usa la Composición de LSR. El PEG 400 es menos eficaz, solo se pueden imprimir 19 capas.

Curado de una probeta impresa con conformación de pesa

La probeta en forma de pesa se ha impreso con las mismas impresora y operaciones que se divulgan anteriormente y se ha dejado una reticulación durante 72 horas a temperatura ambiente.

Caracterización mecánica: Descripción de la prueba de tracción en una probeta con forma de pesa

10 Se usó una máquina para pruebas de tracción (AGS-X SHIMADZU) con celda de 10 kN, mordazas planas neumáticas (5 bares) y extensómetro mecánico para definir las propiedades mecánicas de las muestras. Se realizaron pruebas según la prueba de ASTM (D412) sobre una probeta impresa con conformación de pesa (grosor ≈ 2 mm) para cada formulación para determinar el módulo de Young E, la elongación en la rotura y la tensión en la rotura. Los resultados se presentan en la tabla 6.

15 **Tabla 6: Comportamiento mecánico – Descripción general**

Muestra	E (MPa)	Elongación en la rotura (%)	Tensión en la rotura (MPa)
Composición de LSR 1	2,0	697	42,3
Composición de LSR 1 con PEG-0,25% en peso	2,3	771	57,2
Composición de LSR 1 con PEG-0,5% en peso	2,2	759	49,2
Composición de LSR 1 con PEG-1% en peso	1,9	814	51,1
Composición de LSR 1 con SP-0,25%	2,3	645	37,4
Composición de LSR 1 con SP-0,5% en peso	2,8	644	45,7
Composición de LSR 1 con SP-1% en peso	2,2	681	36,8

Los resultados de la tabla 6 muestran las propiedades mecánicas para cada composición. El módulo de Young, la elongación en la ruptura y la tensión en la ruptura no son diferentes en comparación con la base silicónica. Estos muy buenos resultados permiten a los usuarios imprimir objetos en 3D que tendrán las mismas propiedades mecánicas que objetos productos por moldeo.

REIVINDICACIONES

1. Método para la elaboración aditiva de un artículo de elastómero silicónico que comprende las etapas de:

1) imprimir una primera composición silicónica sobre un sustrato con una impresora de extrusión en 3D para formar una primera capa,

5 2) imprimir una segunda composición silicónica sobre la capa primera o previa con dicha impresora en 3D para formar una capa posterior y

3) opcionalmente repetir la etapa 2) con una composición silicónica seleccionada independientemente para cualquier capa adicional necesaria y

10 4) dejar que las capas primera y posteriores se reticulen, opcionalmente mediante calentamiento, para obtener un artículo de elastómero silicónico,

caracterizado por que dichas composiciones silicónicas son reticulables a través de reacciones de adición y comprenden:

(A) al menos un compuesto de organopolisiloxano **A** que comprende, por molécula, al menos dos radicales alqueno C₂-C₆ unidos a átomos de silicio,

15 (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** que consiste en al menos un metal o compuesto, del grupo del platino,

(D) al menos un carga de sílice de refuerzo **D**,

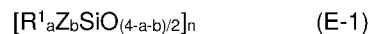
(E) al menos un copolímero de organopolisiloxano-polioxilquileno **E**, y

20 (F) al menos un inhibidor de la reticulación **F**.

2. Método según la reivindicación 1, donde las composiciones silicónicas comprenden al menos 0,3% en peso de al menos un copolímero de organopolisiloxano-polioxilquileno **E** con respecto al peso total de la composición silicónica.

3. Método según la reivindicación 1, donde las composiciones silicónicas comprenden de 0,6% a 4% en peso de al menos un copolímero de organopolisiloxano-polioxilquileno **E** con respecto al peso total de la composición silicónica.

25 4. Método según la reivindicación 1, donde el copolímero de organopolisiloxano-polioxilquileno **E** es un organopolisiloxano que contiene unidades que comprenden siloxilo de la fórmula (E-1):



en la que

30 R¹ es un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, y lo más preferiblemente R¹ es un grupo metilo;

cada Z es un grupo -R²-(OC_pH_{2p})_q(OC_rH_{2r})_s-OR³,

donde

n es un número entero mayor de 2;

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

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

p=2 y r=3,

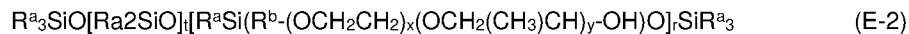
q está comprendido entre 1 y 40, lo más preferiblemente entre 5 y 30,

s está comprendido entre 1 y 40, lo más preferiblemente entre 5 y 30,

R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono inclusive, y lo más preferiblemente R³ es un átomo de hidrógeno;

5 y donde cada molécula del copolímero de organopolisiloxano-polioxialquileno **E** contiene al menos un grupo Z.

5. Método según la reivindicación 1, donde el copolímero de organopolisiloxano-polioxialquileno E corresponde a la fórmula (E-2)



donde

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

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

15 x e y son independientemente números enteros comprendidos de 1 a 40, preferiblemente de 5 y 30, y lo más preferiblemente de 10 a 30,

t está comprendido de 1 a 200, preferiblemente de 25 a 150, y

r está comprendido de 2 a 25, preferiblemente de 3 a 15.

6. Método según la reivindicación 1, donde las composiciones silicónicas comprenden además resinas silicónicas con funcionalidad hidroxilo.

20 7. Método según la reivindicación 1, donde la composición silicónica comprende, por 100% en peso de la composición silicónica:

- de 55 a 80% en peso de al menos un compuesto de organopolisiloxano **A**,

- de 0,1 a 4% en peso de al menos un compuesto de organohidrogenopolisiloxano **B**,

- de 5 a 40% en peso de al menos un carga de sílice de refuerzo **D**,

25 - de 0,3 a 4% en peso de al menos un copolímero de organopolisiloxano-polioxialquileno **E**,

- de 0,0002 a 0,01% en peso de platino y

- de 0,01 a 0,2% en peso de al menos un inhibidor de la reticulación **F**.

30 8. Método según la reivindicación 1, donde en la impresora de extrusión en 3D las composiciones silicónicas se extruyen a través de una tobera con un diámetro promedio comprenden de 50 a 2000 μm, preferiblemente de 100 a 800 μm y lo más preferiblemente de 100 a 500 μm.

9. Método según la reivindicación 8, donde, cuando se imprime, la distancia entre la tobera y el sustrato o la capa previa está comprendida de 70 a 130%, preferiblemente de 80 a 120%, del diámetro promedio de la tobera.

10. Método según la reivindicación 1, donde no se aplica una fuente de energía como calor o radiación durante o entre las etapas 1) a 3) antes de la impresión de al menos 10, preferiblemente 20 capas.

35 11. Un artículo de elastómero silicónico producido mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5.

12. Uso de una composición silicónica reticulable a través de reacciones de adición según se indica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 con una impresora de extrusión en 3D.