

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 922**

51 Int. Cl.:

C08G 18/22	(2006.01)	C09D 11/106	(2014.01)
C08G 18/32	(2006.01)	C08F 220/18	(2006.01)
C08G 18/73	(2006.01)	C08F 290/06	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)	B29C 64/112	(2007.01)
C08G 18/80	(2006.01)	B29C 64/40	(2007.01)
C09D 11/30	(2014.01)	B33Y 40/20	(2010.01)
B33Y 70/00	(2010.01)	B29C 64/30	(2007.01)
B33Y 10/00	(2015.01)		
B33Y 80/00	(2015.01)		
C09D 11/101	(2014.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2022 PCT/EP2022/062680**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2022 WO22258286**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2022 E 22728250 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025 EP 4291590**

54 Título: **Composición de inyección de tinta de isocianato de doble curado**

30 Prioridad:

09.06.2021 EP 21178536

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

28.04.2025

73 Titular/es:

**ALTANA NEW TECHNOLOGIES GMBH (100.00%)
Abelstraße 43
46483 Wesel, DE**

72 Inventor/es:

**ASMACHER, ANNE;
REISER, RENÉ;
LANGHORST, SASCHA y
RÖTTGER, MAX**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 014 922 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

Composición de inyección de tinta de isocianato de doble curado

La presente invención se refiere a una composición de inyección de tinta, a su utilización, a un proceso para imprimir un objeto tridimensional y al objeto tridimensional.

5 La impresión tridimensional (3D) o fabricación aditiva es un proceso donde se fabrica un modelo digital 3D mediante la acreción de material de construcción. El objeto impreso en 3D se crea utilizando los datos de diseño asistido por ordenador (CAD, Computer-Aided Design) de un objeto a través de la construcción en secuencia de capas bidimensionales (2D) que corresponden a secciones transversales de objetos 3D. Estas capas se imprimieron unas sobre otras con la condición de que cada capa se curó rápidamente (p. ej., por curado UV) antes de que se imprimiera la capa siguiente de manera consiguiente.

10 Una forma de realizar dicha impresión 3D es la impresión por inyección de tinta: en la impresión por inyección de tinta se inyectan gotas diminutas de tinta (que tienen una viscosidad limitada) directamente en una superficie receptora sin contacto físico entre el dispositivo de impresión y el receptor de tinta. El dispositivo de impresión almacena los datos de impresión electrónicamente y controla un mecanismo para expulsar las gotas en forma de imagen. La impresión se consigue moviendo un cabezal de impresión a través del receptor de tinta o a la inversa, o ambas cosas.

15 La impresión tridimensional por inyección de tinta es un procedimiento de impresión relativamente rápido y flexible para la producción de partes de prototipo, mecanización y fabricación rápida de estructuras complejas tridimensionales directamente a partir de un archivo CAD. Se describen composiciones curables por radiación para su utilización en procedimientos de impresión tridimensionales de estructuras complejas, p. ej., en el documento WO 2004/096514. Sin embargo, generalmente existen muchas composiciones curables por radiación descritas en la técnica que podrían utilizarse en el campo de la impresión por inyección de tinta, como en los documentos WO 2020/109769, US 2015/064417, US 10005911 y US 2009/105363.

20 Los retos que se encuentran con dicha impresión 3D son propiedades mecánicas deficientes como baja temperatura de deflexión al calor, fragilidad y envejecimiento, lo que significa fragilidad con el tiempo y/o con cambios de temperatura y/o con humedad. Otro reto que se encuentra con dicha impresión 3D es el curado incompleto del objeto 3D impreso (inicialmente) (denominado "preforma") y también varios problemas de calidad (p. ej., aspectos mecánicos y/o envejecimiento del producto) que afectan al producto final. Si el objeto 3D se cura completamente durante el proceso de impresión 3D, la adhesión entre capas es demasiado débil y la impresión puede fallar.

Sin embargo, también es indeseable una resina no curada dentro del producto final:

25 En primer lugar, la resina líquida no curada que rezuma ("sangra") de los objetos 3D impresos puede causar problemas de salud a los usuarios finales, ya que la resina líquida puede contener sustancias químicas reactivas. En segundo lugar, los objetos 3D impresos no alcanzan un rendimiento mecánico óptimo ya que la resina líquida no curada puede ablandar el objeto. En tercer lugar, la resina no curada puede causar problemas en algunas aplicaciones industriales de los objetos donde se requiere una alta inercia química. Para curar completamente los objetos de "preforma" impresos (con el fin de evitar estos inconvenientes) es necesario un poscurado correspondiente de la "preforma" 3D.

30 Así, una tinta apropiada de impresión por inyección de tinta debe combinar (cumplir con) al mismo tiempo las siguientes condiciones: tener una viscosidad suficientemente baja (permite la impresión de gotas diminutas a través de una boquilla de inyección de tinta), proporcionar una alta estabilidad de la viscosidad (p. ej., no debe polimerizarse en el aparato de impresión antes de la impresión), ser suficientemente fácil de obtener (cada capa de tinta impresa ha de ser precurada antes de imprimir la capa siguiente) y ser apta para un poscurado eficiente (totalmente curable en una etapa posterior con el fin de proporcionar el objeto 3D con las propiedades de calidad requeridas).

Así, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de inyección de tinta que tiene 1,8-3,3 mol/kg de grupos acríloilo comprendiendo:

- i) compuesto reactivo de fotopolimerización (M) que contiene exactamente un grupo acríloilo,
- 45 ii) compuesto reactivo de fotopolimerización (N) que contiene al menos dos grupos acríloilo,
- iii) fotoiniciador de radicales (R),
- iv) compuesto de isocianato (D) que contiene al menos dos grupos isocianato y
- v) al menos un grupo hidroxilo que contiene un compuesto (H),

en donde

50 (M) es diferente de (D) con la condición de que el compuesto de isocianato que contiene exactamente un grupo acríloilo y que contiene además al menos dos grupos isocianato debe estar incluido en (D);

(N) es diferente de (D) con la condición de que el compuesto de isocianato que contiene al menos dos grupos acrilóilo y que contiene además al menos dos grupos isocianato debe estar incluido en (D);

(H) es diferente de (D), (M) y (N);

5 el 10-28 % en moles de los grupos acrilóilo contenidos son proporcionados por el compuesto reactivo (N) y la relación molar entre grupos acrilóilo contenidos y grupos isocianato contenidos de compuesto (D) es de 0,9 a 3,3.

El compuesto de isocianato (D) que contiene al menos dos grupos isocianato puede contener estos grupos isocianato en una forma bloqueada (que se prefiere).

10 Los grupos acrilóilo según la presente invención se definen como $H_2C=CH-C(=O)-$ (que pueden formar parte de un "grupo éster de acrílo" del tipo $H_2C=CH-C(=O)-O-$). Estos grupos son grupos de polimerización por radicales libres muy reactivos y eficientes (y mucho más reactivos como, p. ej., los grupos metacrilo).

Compuesto reactivo de fotopolimerización (M) "que contiene exactamente un grupo acrilóilo" significa que se contiene no más y no menos que un grupo acrilóilo.

15 (M) es diferente de (D) significa que el compuesto reactivo de fotopolimerización (especie relevante) que contiene exactamente un grupo acrilóilo y que contiene además al menos dos grupos cianato debe estar incluido en (D) (y no en (M)). Sin embargo, no se prefiere la utilización de tales componentes "híbridos" (podría evitarse).

Por consiguiente, (N) es diferente de (D) significa que ese compuesto reactivo de fotopolimerización (especie relevante) que contiene al menos dos grupos acrilóilo y que contiene además al menos dos grupos cianato debe estar incluido en (D) (y no en (N)). Sin embargo, no se prefiere la utilización de tales componentes "híbridos" (podría evitarse).

20 (H) es diferente de (D), (M) y (N) significa que los componentes "híbridos" relevantes (que contienen al menos un grupo hidroxilo y los grupos específicos relevantes de (D), (M) o (N)) no están incluidos en (H) sino en (M), (N) o (D), por consiguiente. En otras palabras: (H) es diferente de (D), (M) y (N) con la condición de que el compuesto (por un lado) que contiene al menos un grupo hidroxilo y (por otro lado) cumple las condiciones para ser (D), (M) o (N) no debe estar incluido en (H).

25 Según la presente invención, la composición de inyección de tinta comprende con (M) y (N) un compuesto fotocurable (basado en "fotoinicio") y con (D) también un compuesto termocurable.

El compuesto fotocurable es capaz de polimerización y/o de reticulación en una primera etapa por una (foto) polimerización por radicales libres y el compuesto termocurable reacciona en una etapa de poscurado térmico posterior (mediante una poliadición).

30 La composición de inyección de tinta según la presente invención cumple los requisitos de calidad relevantes:

La composición proporciona la base para una viscosidad suficientemente baja que permite la generación de diminutas gotas de tinta (tinta inyectable). Además, la composición proporciona la base en relación con una estabilidad de la viscosidad suficiente que es un requisito básico para mantener un proceso de impresión en funcionamiento (p. ej., la gelificación de la tinta bloquearía e incluso destruiría la impresora).

35 Además, la composición de inyección de tinta según la presente invención permite la generación de un preproducto con propiedades mecánicas suficientes, especialmente de un preproducto con una "resistencia de la preforma" suficiente: la resistencia de la preforma describe la estabilidad del objeto después del fotocurado y antes del curado térmico. La resistencia de la preforma es una medida sobre la estabilidad y la reticulación del objeto fotocurado. Sin embargo, no se desea proporcionar una resistencia de la preforma que sea demasiado alta: durante el postratamiento
40 (curado térmico), el sistema UV garantiza la consistencia de forma, lo que significa que mantiene el sistema térmico en su lugar antes de y durante su curado / inmovilización. Sin embargo, una vez que el sistema térmico inicia el curado, y dependiendo de sus propiedades, podrían generarse tensiones internas (especialmente si la reticulación en la primera etapa de fotopolimerización fue demasiado intensa) que pueden destruir la estructura curada por UV (grietas). La rugosidad inherente y típica de la tecnología de las superficies relevantes conduce a una formación de grietas aún
45 más fácil debido a la generación de tensiones internas. La utilización de una composición de inyección de tinta según la presente invención proporciona una forma de "compromiso" que tiene en cuenta todas estas distintas cuestiones de interés; especialmente, la reticulación debe ser suficientemente rígida para proporcionar resistencia de la preforma y mantener el sistema de curado térmico en su lugar, por un lado, pero, por otro lado, no debe ser demasiado frágil para sobrevivir al curado térmico.

50 La "estrategia de reticulación" especial que justifica las ventajas según la presente invención se refleja en las "leyes" subyacentes de la composición de inyección de tinta, que se justifica decisivamente a través del cumplimiento de los siguientes parámetros (clave I), II) y III):

I) composición de inyección de tinta que tiene 1,8-3,3 mol/kg de grupos acrilóilo;

II) el 10-28% en moles de los grupos acrilóilo contenidos son proporcionados por el compuesto reactivo (N);

III) la relación molar entre grupos acrilóilo contenidos y grupos isocianato contenidos de compuesto (D) es de 0,9 a 3,3.

Parámetro (clave) I):

- 5 Si el valor es demasiado alto, se genera una tensión más intensa en la preforma -se favorece más adelante la formación de grietas-; si el valor es demasiado bajo, la resistencia de la preforma sufre: finalmente, entre otras cosas, un compromiso adecuado entre proporcionar resistencia y elasticidad.

Parámetro (clave) II):

- 10 Este parámetro proporciona también una práctica solución de compromiso entre resistencia (de la preforma) y elasticidad. Los poliacrílatos en particular son decisivos para la formación de la red y, así, para una suficiente resistencia de la preforma.

Los monoacrílatos contribuyen en particular a un equilibrio entre tenacidad-compatibilidad de la red de matriz de la IPN con respecto a la compensación de tensión durante el poscurado térmico y al control de las fases duras y blandas, así como a los dominios de fase.

- 15 El equilibrio correcto entre resistencia de la preforma y eficiencia del poscurado se garantiza mediante la adherencia al parámetro II): un valor demasiado bajo provoca una resistencia de la preforma insuficiente y, con ello, un valor demasiado alto interfiere comúnmente con el poscurado térmico: un valor (demasiado) alto de la densidad de la red del sistema de acrilato reduce la movilidad (reactividad del sistema de poscurado reducida), lo que normalmente podría promover la aparición de grietas.
- 20 El cumplimiento del parámetro II también contrarresta la separación de fases no deseada (por segregación) durante la aplicación de la impresión.

Parámetro (clave) III):

- 25 En el sentido más amplio, este parámetro garantiza una relación equilibrada de estabilización por medio de endurecimiento previo y poscurado, lo que se refiere, entre otras cosas, a un compromiso entre resistencia de la preforma y resistencia del cuerpo final.

- 30 Con grado creciente de curado de la primera red (precurado), se genera un esfuerzo más intenso en la preforma durante la formación de la segunda red térmica (poscurado), lo que favorece la formación de grietas (se asociaría desventajosamente con un valor demasiado alto), pero también asegura la compatibilidad de la formación de red interpenetrada. Sin embargo, es esencial una resistencia de la preforma suficiente (un valor que fuera demasiado bajo sería en última instancia desventajoso a este respecto).

El parámetro III) como relación relativa siempre debe verse en combinación con el parámetro I), que determina en última instancia la densidad de la formación de red de las dos redes.

- 35 Un efecto proporcionado adicional con respecto a la utilización de una composición de inyección de tinta según la presente invención es que se evita el "sangrado" de los objetos impresos antes del curado manual y durante el curado térmico (especialmente durante la eliminación de la estructura de soporte con un líquido acuoso y durante el curado térmico): el material líquido que rezuma de los objetos 3D impresos puede causar problemas de salud a los usuarios finales ya que la resina líquida puede contener sustancias químicas reactivas.

- 40 Según una realización especial de la invención, la composición de inyección de tinta puede proporcionarse en forma de kit: la composición de inyección de tinta del kit en partes correspondiente puede comprender una combinación de al menos un compuesto fotocurable y al menos un compuesto termocurable y un fotoiniciador separado. La composición de inyección de tinta del kit en partes puede comprender una combinación de al menos un compuesto fotocurable, al menos un compuesto termocurable y un fotoiniciador y un catalizador de curado separado. Sin embargo, en la mayoría de los casos no es necesario y no resulta ventajoso proporcionar dicho kit (el kit podría evitarse).

- 45 Según una realización preferida, la composición de inyección de tinta según la presente invención tiene 2,0-3,0 mol/kg de grupos acrilóilo. Normalmente, en la composición de inyección de tinta el 10-25 % en moles de los grupos acrilóilo contenidos es proporcionado por el compuesto reactivo (N). La combinación (cuantitativa) apropiada de las dos características mencionadas "mol/kg de los grupos acrilóilo contenidos" y "% en moles de los grupos acrilóilo contenidos proporcionados por el compuesto reactivo (N)" también es importante en lo relativo a la provisión de un preproducto (y también del producto final) que, por un lado, no sea demasiado frágil (tendencia a agrietarse) pero, por otro lado, tampoco demasiado blando.
- 50

Según una realización preferida en la composición de inyección de tinta se proporciona el 90-100% en moles, preferiblemente el 95-100% en moles, del compuesto reactivo (N) por especies que contienen no más de tres grupos acrilóilo. Sin embargo, es importante contemplar esta regularidad en combinación con las otras características

mencionadas "mol/kg de los grupos acrilóilo contenidos" y "% en moles de los grupos acrilóilo contenidos proporcionados por el compuesto reactivo (N)" dado que se ha identificado que la combinación (cuantitativa correcta) de estas características es un requisito básico en lo relativo, por un lado, a la provisión de un proceso en funcionamiento y, por otro lado, a la generación de un producto de alta calidad.

- 5 Los monoacrilatos (especialmente, el compuesto (M)) contribuyen a menudo en lo relativo a una viscosidad moderada de la composición de inyección de tinta (especialmente, especies que tienen un peso molecular moderado). Una cantidad superior de monoacrilatos reduce el grado de reticulación.

Pueden utilizarse los siguientes monoacrilatos:

- 10 Acrilato de etilo, acrilato de estearilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de laurilo, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de isodecilo, acrilato de isooctilo, acrilato de tridecilo, acrilato de caprolactona, acrilato de nonilfenol etoxilado, acrilato de isobornilo, acrilato de hexadecilo, monoacrilato de monometoxitripropilenglicol, monoacrilato de propoxilato de monometoxineopentilglicol, acrilato de B-carboxietilo y/o acrilato de fenol oxietilado.

- 15 Según una realización preferida el monoacrilato puede seleccionarse entre acrilato de dihidrodipentadienilo (CAS: 12542-30-2), acrilato de trimetilolpropanoformal cíclico (CAS: 66492-51-1), acrilato de triclododecanometanol (CAS: 93962-84-6), acrilato de 2-feniletilo (CAS: 3530-36-7), acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo (CAS: 16969-10-1), acrilato de 2-[(butilcarbamoil)oxi]etilo (63225-53-6) y/o acrilato de 4-hidroxibutilo (2478-10-6).

Sin embargo, las especies de monoacrilato más preferidas son acrilato de isobornilo, acrilato de morfolina, acrilato de 2-[(butilcarbamoil)oxi]etilo o mezclas de los mismos.

- 20 Pueden utilizarse los siguientes diacrilatos: diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de neopentilglicol etoxilado, diacrilato de tripropilenglicol etoxilado y/o diacrilato de etoxilato de monometoxitrimetilolpropano.

- 25 Pueden utilizarse los siguientes triacrilatos: triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de tris-(2-hidroxi)isocianurato, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de glicerol propoxilado, triacrilato de ditrimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol y/o triacrilato de trimetilolpropano propoxilado.

- 30 Sin embargo, los poliácridatos preferidos (especialmente como compuesto reactivo de fotopolimerización (N) que contiene al menos dos grupos acrilóilo) son triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de triclododecanodimetanol (CAS: 42594-17-2), diacrilato de polietilenglicol (CAS: 25322-68-3), diacrilato de polipropilenglicol (CAS: 52496-08-9), dimetacrilato de polipropilenglicol (CAS: 25852-47-5), diacrilato de dipropilenglicol (CAS: 57472-68-1), trimetacrilato de trimetilolpropano (3290-92-4), diacrilato bisfenol A glicerolato (CAS: 4687-94-9), triacrilato de tris-isocianurato (CAS: 40220-08-4), diacrilato de bisfenol A epoxi (CAS: 55818-57-0) y/o tetracrilato de trimetilolpropano (CAS: 94108-97-1).

- 35 El compuesto o compuestos fotocurables están comprendidos en la composición de inyección de tinta en cantidades molares según se especifica anteriormente, que podrían ser cantidades de, por ejemplo, el 20 al 50 % en peso, basado en el peso total de la composición de inyección de tinta.

El compuesto reactivo de fotopolimerización (especies de (M) y (N)) y el fotoiniciador de radicales (R) pueden estar comprendidos en la composición de inyección de tinta en una relación en peso de 95: 5 a 99,5: 0,5, preferiblemente de 97: 3 a 99: 1. El fotoiniciador (R) genera especies reactivas (radicales libres) cuando se expone a radiación (p. ej., UV o luz visible).

- 40 El fotoiniciador puede estar comprendido en la composición de inyección de tinta en una cantidad del 0,2 al 4 % en peso, basado en el peso total de la composición de inyección de tinta. Según una realización, las especies del fotoiniciador de radicales (R) son proporcionadas por fotoiniciadores basados en óxido de fosfina, preferiblemente por óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina y/u óxido de fenil-bis(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfina.

- 45 El compuesto termocurable contenido es un compuesto que es capaz de polimerizarse por adición (poliadición) y/o de reticularse cuando se expone al calor. Preferiblemente, el compuesto termocurable no debe polimerizarse y/o reticularse a temperaturas inferiores a 100 °C. Según la presente invención, el compuesto de isocianato (D) que contiene al menos dos grupos isocianato se proporciona como un compuesto termocurable.

- 50 En relación con la calidad alcanzada (especialmente las propiedades mecánicas) es importante que exista una relación apropiada en la composición de inyección en lo que respecta a grupos fotorreactivos (antes del endurecimiento según la primera etapa), por un lado, y grupos termorreactivos (activos después del endurecimiento), por otro lado. En relación con lo anterior, se prefiere que en la composición de inyección de tinta la relación molar entre los grupos acrilóilo contenidos y los grupos isocianato contenidos de compuesto (D) sea de 1,0 a 3,0.

El compuesto de isocianato (D) que contiene al menos dos grupos isocianato está comprendido en la composición de inyección de tinta en una cantidad como se definió anteriormente (definido indirectamente: por medio de la relación

molar entre grupos acrilóilo contenidos y grupos isocianato contenidos del compuesto (D)) que podría ser, por ejemplo, del 25 al 50 % en peso, basado en el peso total de la composición de inyección de tinta.

5 Dicho compuesto de isocianato (D) que contiene al menos dos grupos isocianato es bien conocido por los expertos en la materia. Las especies relevantes se conocen como poliisocianatos, que pueden ser poliisocianatos alifáticos o aromáticos, preferiblemente diisocianatos y/o dichos poliisocianatos alifáticos o aromáticos bloqueados.

10 Con fines de claridad, los poliisocianatos alifáticos o aromáticos pueden utilizarse en forma libre o bloqueada. Sin embargo, según una realización preferida, al menos el 90 % en moles, preferiblemente al menos 99 % en moles de las especies de (D), son proporcionados en una forma completamente bloqueada (todos los grupos isocianato bloqueados, donde preferiblemente se utiliza ϵ -caprolactama como grupo de bloqueo. Según una realización preferida especial, al menos el 90 % en moles de las especies de (D), preferiblemente al menos el 99 % en moles de las especies de (D), son proporcionadas por diisocianatos completamente bloqueados (los dos grupos isocianato bloqueados), donde preferiblemente se utiliza ϵ -caprolactama como agente de bloqueo.

15 El poliisocianato alifático o aromático puede comprender preferiblemente diisocianato de toluileno, tal como 2,4-diisocianato de toluileno o 4,4-diisocianato de toluileno, diisocianatos de difenilmetano, tales como 4,4-diisocianato de difenilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de dicitlohexilmetano, tal como 4,4-diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de hexametileno, tal como 1,6-diisocianato de hexametileno, o diisocianato de ciclohexilo, tal como 1,4-diisocianato de ciclohexilo. Se prefieren poliisocianatos aromáticos, como diisocianato de toluileno, tal como 2,4-diisocianato de toluileno o 4,4-diisocianato de toluileno, diisocianatos de difenilmetano, tales como 4,4-diisocianato de difenilmetano o cualquier mezcla de los mismos.

20 Según el mecanismo preferido de reacción térmica (poscurado), el grupo isocianato (bloqueado térmicamente) reacciona con un grupo hidroxilo generando un grupo uretano. Los grupos hidroxilo relevantes pueden proporcionarse en parte por hidroxiacrilatos (p. ej., compuestos híbridos de (N) y/o (M) que contienen grupos acrilóilo e hidroxilo) pero en general no se prefiere proporcionar dichos grupos hidroxilo utilizando tales compuestos híbridos. En general, también pueden usarse compuestos híbridos que contienen grupos isocianato (bloqueados) y grupos hidroxilo (parcialmente). Sin embargo, tales compuestos en general no se prefieren.

25 Según una realización preferida, la relación molar entre grupos hidroxilo contenidos de compuesto (H) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D) es de 0,8 a 2,0, preferiblemente de 1,0 a 1,5 (en referencia a dicha relación: las posibles especies que contienen al menos dos grupos isocianato y además al menos un grupo hidroxilo se incluyen en (D)). A menudo, se prefiere utilizar una relación equimolar correspondiente (aproximadamente 1: 1) o utilizar solo un pequeño excedente de grupos hidroxilo de compuesto (H).

30 Normalmente, al menos el 60% en moles, preferiblemente al menos el 90 % en moles, de los grupos hidroxilo contenidos son proporcionados por especies de (H) que tienen exactamente (no más y no menos de) dos grupos hidroxilo (que son dioles). Sin embargo, también pueden utilizarse polioles con más de dos grupos hidroxilo. Las especies que pueden utilizarse son, por ejemplo, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, hidroquinona, trimetilolpropano, glicerina, 2-fenilalcohol y/o polipropilenglicoles. Sin embargo, también pueden utilizarse monoalcoholes (en general, solo parcialmente) (que contienen exactamente un solo grupo hidroxal), que pueden ser, por ejemplo, del tipo polietilenglicol.

35 En el caso de que se utilicen especies de isocianato bloqueado (el caso típico), la especie relevante debe desbloquearse (térmicamente) antes de poder reaccionar con los dioles. Durante la fotopolimerización (primera etapa), estas especies bloqueadas son inertes y deben desbloquearse para reaccionar (preferiblemente a mayores temperaturas) en la etapa de poscurado.

40 El bloqueo del compuesto termocurable, preferiblemente poliisocianatos alifáticos o aromáticos, produce un grupo funcional reactivo latente que puede ser liberado después de desbloquear el agente de bloqueo para continuar la reacción con grupos funcionales reactivos adicionales. Con ello, se hace reaccionar un agente de bloqueo con el compuesto termocurable, preferiblemente poliisocianatos alifáticos o aromáticos, para unir de forma covalente el agente de bloqueo a los grupos reactivos del compuesto termocurable (los grupos isocianato de los poliisocianatos alifáticos o aromáticos). El desbloqueo del compuesto termocurable podría conseguirse preferiblemente por calentamiento.

45 Preferiblemente, el agente de bloqueo puede seleccionarse del grupo que consiste en caprolactama, preferiblemente ϵ -caprolactama, metilcetona oxima, imidazol, 3,5-dimetilpirazol o diisopropilamina. El agente de bloqueo puede seleccionarse preferiblemente entre ϵ -caprolactama, metilcetona oxima, imidazol o 3,5-dimetilpirazol, más preferiblemente todavía entre ϵ -caprolactama. Una ventaja es que la ϵ -caprolactama no es volátil y así se mantiene en el objeto también durante la etapa de curado térmico. Un grupo protector volátil normalmente puede causar problemas en esta conexión (p. ej., por generación de burbujas no deseada).

50 El agente de bloqueo está presente generalmente en una cantidad tal que los grupos reactivos del compuesto termocurable están bloqueados en una magnitud de al menos aproximadamente el 90 %, preferiblemente al menos aproximadamente el 99 %, lo más preferible el 100 % de los isocianatos.

En la práctica, en relación con los isocianatos bloqueados, la solubilidad en el sistema UV y la compatibilidad global pueden constituir un reto. Por este motivo, el sistema UV para los materiales de poliuretano relevantes también se designa de manera (como se describe anteriormente) que no se produzca una separación de fases.

5 En el caso en que se proporcionen grupos de bloqueo no es necesario utilizar catalizador de curado, ya que la reacción de curado térmico a altas "temperaturas de desbloqueo" relevantes (generación de uretano) funciona bien sin ningún catalizador. Sin embargo, la temperatura de curado no debe ser demasiado alta, ya que el sistema UV podría no sobrevivir a una temperatura superior a 220 °C durante un tiempo prolongado.

Según una realización preferida, el 90-100% en peso, preferiblemente el 97-100 % en peso, de los ingredientes contenidos (en la composición de inyección de tinta) es proporcionado por especies de (M), (N), (R), (D) y (H).

10 Es posible la adición de otros ingredientes, pero en muchos casos no resulta ventajosa (p. ej., si no existe ninguna contribución en relación con un efecto de curado o si se provoca una reacción térmica no deseada por debajo de 100 °C). En general, no se prefiere utilizar (cantidades superiores de) disolventes inertes (no capaces de fotopolimerizarse en la primera etapa o de experimentar poscurado en la segunda etapa). Preferiblemente, la composición de inyección de tinta contiene menos del 8 % en peso, más preferiblemente menos del 2 % en peso, de disolventes inertes. Además,
15 no se prefiere utilizar (cantidades superiores de) monómeros polimerizables por radicales que no contienen grupos acrilóilo (como metacrilatos). Preferiblemente, la composición de inyección de tinta contiene menos del 6 % en peso, más preferiblemente menos del 2 % en peso, de monómeros polimerizables por radicales que no contienen grupos acrilóilo. Por ejemplo, los metacrilatos no son suficientemente reactivos en relación con la fotopolimerización por radicales (cortos). Preferiblemente, la composición de inyección de tinta contiene menos del 6 % en peso, más
20 preferiblemente menos del 2 % en peso, de metacrilatos (que no contienen grupos acrilóilo).

Con el fin de evitar las reacciones laterales no deseadas (que normalmente aumentan la viscosidad), se prefiere que la composición de inyección de tinta no contenga iniciador de (foto)polimerización catiónico y/o aniónico. En cualquier caso se prefiere evitar compuestos (especialmente altas cantidades de ellos) que a temperaturas inferiores a 100 °C reaccionen en la composición por medio de uno de los tipos de reacción por etapas: poliadición, policondensación.
25 Tales compuestos (especialmente en cantidades más altas) pueden causar problemas en relación con la estabilidad de viscosidad deseada. Es esencial limitar la viscosidad de la composición de inyección de tinta con el fin de facilitar su inyección a través de una boquilla fina.

Sin embargo, la composición de inyección de tinta según la presente invención puede contener además estabilizadores, agentes de humectación, inhibidor de polimerización por radicales antiespumantes y/o pigmentos.
30 Normalmente, el oxígeno disuelto actúa como inhibidor de polimerización por radicales, pero además pueden utilizarse inhibidores sintéticos.

Normalmente, la composición de inyección de tinta tiene una viscosidad de 10-150 mPa.s a 45 °C, donde la viscosidad se mide en un reómetro rotacional controlado térmicamente en geometría de placa cónica (Anton Paar Physica MCR 300, diámetro de cono: 60 mm, distancia de separación cero: 0,061 mm, ángulo de cono: 0,5°, velocidad de
35 cizallamiento 600s-1).

La presente invención también se refiere a un proceso para imprimir un objeto tridimensional comprendiendo las etapas de:

- (a) inyección de la composición de inyección de tinta como se describió anteriormente por medio de una máquina de impresión para formar una capa en un motivo configurado correspondiente a la forma del objeto,
- 40 (b) irradiación de la capa formada para formar una capa fotocurada,
- (c) repetición en secuencia de las etapas (a) y (b) para formar una pluralidad de capas fotocuradas con el fin de preparar una preforma del objeto tridimensional y
- (d) calentamiento de dicha preforma para el poscurado del objeto tridimensional.

Normalmente, además se imprime y se cura una tinta de soporte para estabilizar la preforma, donde la tinta de soporte curada es soluble en agua y se elimina después de la etapa c) y antes de la realización de la etapa (d) por tratamiento con un líquido de lavado acuoso.

Normalmente, la etapa (d) se realiza de manera que las temperaturas entre 140 y 190 °C se mantienen al menos durante 1 hora.

Normalmente, en la etapa de calentamiento (d) el aumento relevante de la temperatura se limita a 2 K/min.

50 Preferiblemente, en la etapa (b) la irradiación se realiza por medio de una lámpara UV y el tiempo de exposición de cada tinta capa es de 0,1-2 s.

Un procedimiento típico podría ser el siguiente:

La composición de inyección de tinta puede filtrarse antes de utilizarla como una composición de inyección de tinta. Preferiblemente, la composición de inyección de tinta se filtra de manera que no comprende partículas que tienen un tamaño de partícula de más de 1 μm . A continuación, se carga la tinta en la impresora. Se hace recircular el sistema durante al menos 2 horas, mejor más para garantizar la homogeneidad y la temperatura constante. Durante la impresión, la tinta de soporte (p. ej., basada en acrilamida) se inyecta y se trata por curado UV para crear un molde para la tinta del objeto que es inyecta y posteriormente se realiza un curado UV (húmedo en impresión en seco). Para controlar el espesor de capa, se nivelan todas las tintas en su estado líquido una vez en la bandeja de construcción que tiene lugar después de la inyección durante el proceso de humectación dinámico en el sustrato y antes del curado UV. De esta manera se genera el objeto 3D. La tinta de soporte se imprime capa por capa (junto con las capas de la preforma) de manera que, después del proceso de impresión, el objeto (preforma) está rodeado por material de soporte (p. ej., poliacrilamida). Para eliminar el material de soporte, se coloca toda la estructura en un baño de agua y se calienta a 35-40 °C en presencia de ultrasonidos. Dependiendo del material de soporte y de la geometría del objeto, el proceso de lavado dura de 0,5 h a 24 h, a veces más. Una vez eliminada la estructura de soporte, se saca el objeto del baño de agua y se seca a temperatura ambiente al aire. Después de unas 5 h de secado, se coloca el objeto en una cámara de calentamiento (una especie de horno) donde dependiendo de la química, la geometría y la aplicación se elige un programa de temperatura bien adaptado para el curado por calor del sistema de curado térmico presente en el objeto impreso y ahora lavado.

La presente invención también se refiere a un objeto tridimensional fabricado según el procedimiento como se describió anteriormente.

El objeto tridimensional puede tener una resistencia a la tracción de 0,5-25 MPa, preferiblemente de 2-20 MPa y una alargamiento a la rotura del 15-100 %, preferiblemente de más del 100 % y un módulo E de 1 a 1.000 MPa, preferiblemente de 10-200 MPa.

Además, la presente invención se dirige a la utilización de una composición de inyección de tinta como se describió anteriormente para fabricar un objeto tridimensional.

Procedimientos generales de medida

La viscosidad se mide en un reómetro rotacional controlado térmicamente en geometría de placa cónica (Anton Paar Physica MCR 300, diámetro de cono: 60 mm, distancia de separación cero: 0,061 mm, ángulo de cono: 0,5°, velocidad de cizallamiento 600 s^{-1}) a temperaturas de 40 a 60 °C con una rampa de calentamiento de 2 K/min según la norma DIN EN ISO 3219. Como comparación, en los siguientes ejemplos se muestra la viscosidad a 50 °C. La estabilidad en almacenamiento de las tintas se determinó con el mismo experimento que el descrito anteriormente después de almacenamiento en frascos de muestra cerrados durante 7 días a 60 u 80 °C.

La dureza Shore A y D se midió según la norma DIN EN ISO 7619 mediante un dispositivo de medida OS-2 de Hildebrand Prüf- und Messtechnik GmbH con muestras cilíndricas de diámetro de 40 mm y espesor de 7 mm. Los resultados se retiraron de la escala transcurridos 3 segundos desde la colocación de la aguja sobre la muestra. La medida se repitió 5 veces.

Las pruebas de tracción se realizaron en un dispositivo de ensayo de tracción Zwick-Roell 1445 según la norma DIN EN ISO 527-1 con una muestra 5A. El módulo E se determinó a partir de la pendiente de la curva de tensión-deformación a deformaciones del 0,05-0,25 % a 1 mm/min. La resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura se determinaron tirando de la muestra a 25 mm/min para muestras elásticas.

A continuación, se describe adicionalmente la presente invención por medio de ejemplos.

Términos generales y definiciones

Reactantes según se utilizan en los ejemplos

- Acrilato de isobornilo (IBOA) - CAS N° 5888-33-5 de SARTOMER
- Acriloil morfolina (ACMO) - CAS N° 5117-12-4 de RAHN
- Triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) - CAS N° 15625-89-5 de SARTOMER
- Diacrilato de polietilenglicol 600 (PEG600DA, Miramer M286) - CAS N° 26570-48-9 de MIWON
- Acrilato de 2-[[[butilamino)carbonil]oxi]etilo (Genomer 1122tf) - CAS N° 63225-53-6 de RAHN
- Diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA, Miramer M222) - CAS N° 57472-68-1 de MIWON
- Omnirad 819 - fotoiniciador con CAS N° 162881-26-7 de IGM Resins
- Genorad 16 - inhibidor de polimerización que es una combinación de propoxilato de glicerol (1PO/OH) y 4-metoxifenol de RAHN

ES 3 014 922 T3

- BYK 333 - aditivo de polidimetilsiloxano modificado con poliéter de BYK
- K-KAT® XK-651 - catalizador de carboxilato de bismuto de King Industries
- DESMODUR N3400 - diisocianato de hexametileno con CAS N° 28182-81-2 de COVESTRO
- ε-caprolactama - CAS N° 105-60-2 de SIGMA ALDRICH
- 5 - Diisocianato de isoforona (IPDI) - CAS N° 4098-71-9 de SIGMA ALDRICH
- DESMODUR BL3272 - poliisocianato alifático bloqueado con ε-caprolactama basado en HDI (CAS N° 26776-30-7) en 28% de 1-metoxipropilacetato-2 (MPA CAS N° 108-65-6) de COVESTRO
- DESMODUR BL3175 - poliisocianato alifático bloqueado con butanonoxima basado en HDI (CAS N° 85940-94-9) en 25% de disolvente nafta 100 (SN CAS N° 64742-95-6) de COVESTRO
- 10 - DESMODUR BL3575-1 - poliisocianato alifático bloqueado con 3,5-dimetilpirazol basado en HDI (CAS N° 163206-31-3) en 25% de 1-metoxipropilacetato-2/disolvente nafta 100 8:17 de COVESTRO
- DESMODUR BL3475 - poliisocianato alifático bloqueado con malonato de dietilo basado en HDI/IPDI (DEM CAS N° 105-53-3) en 25% de n-butilacetato/disolvente nafta 100 1:1 (CAS N° 123-86-4) de COVESTRO
- 1,3-propanodiol - CAS N° 504-63-2 de SIGMA ALDRICH
- 15 - 1,6-hexanodiol - CAS N° 629-11-8 de SIGMA ALDRICH
- Politetrahidrofurano 250 (pTHF250) - CAS N° 25190-06-1 de SIGMA ALDRICH
- Polipropilenglicol 400 (PPG400) - CAS N° 25322-69-4 de SIGMA ALDRICH
- Polietilenglicol 600 (PEG600) - CAS N° 25322-68-3 de SIGMA ALDRICH

Ejemplo 1:

20 Síntesis de isocianato bloqueado BI 1

Se mezcló diisocianato de hexametileno (DESMODUR N3400; 304,99 g; 2,92 mol; 1 eq.) con K-KAT® XK-651 (KING INDUSTRIES, base de carboxilato de bismuto; 4,4 g; 0,94 % en peso) en un reactor de 4 bocas (2.500 mL) y se agitó durante 30 min a 50 °C. A continuación, se añadió ε-caprolactama (165,18 g; 1,46 mol; 2 eq.) a 50 °C y se agitó adicionalmente durante 3,5 h a 60 °C.

25 Síntesis de la composición de inyección de tinta

Se mezcló acrilato de isobornilo (34,5% en peso), polietilenglicol 600 diacrilato (PEG 600 DA) (12,0 % en peso), acrilato de 2-[[[butilamino]carbonil]oxi]etilo (Genomer 1122tf) (12,0% en peso), Omnirad 819 (1,2 % en peso), Genorad 16 (0,15 % en peso), BYK 333 (0,18 % en peso), 1,6-hexanodiol (10,9 % en peso) y el compuesto anterior de isocianato bloqueado sintetizado BI 1 (29,0 % en peso) y se filtró sobre 1 µm. Se imprimió la tinta por inyección de tinta UV y se sometió a poscurado a 130 °C durante 10 h.

30

Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 7 MPa

Alargamiento a la rotura: 100 %

Módulo E: 20 MPa

35 La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 1 se mide del modo siguiente:

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 1	0	29
	7	32

ES 3 014 922 T3

Ejemplo 1	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
Compuesto				
IBOA	34,5	1,66	63%	25%
PEG 600 DA	12,0	0,40	15%	6%
Genomer 1122tf	12,0	0,56	21%	9%
1,6-hexanodiol	10,9	1,84		28%
BI 1	29,0	2,06		32%

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

- I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,61
- 5 II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 15,3
- III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 1,27

Ejemplo 2-14:

Para determinar las propiedades de la tinta y el material de las posibles formulaciones de inyección de tinta, las muestras moldeadas se someten a curado durante 30 s desde cada lado en moldes de silicio translúcidos desde la parte inferior a una distancia de 15 cm por luz UV (LED 395 nm, 16 W/cm²). A continuación, se lleva a cabo un poscurado térmico. Los resultados de las pruebas de estas muestras en volumen fotopolimerizadas y curadas en horno resaltan entonces con una buena proximidad el rendimiento final del material de las formulaciones de material con inyección de tinta y poscurado, aun cuando el proceso de preparación en la primera etapa de curado del sistema de interpenetración difiere. Los Ejemplos 2-14 ilustran una relación de formulación variable de diferentes compuestos de acrilato, isocianato bloqueado y poliol para subrayar la correlación de la aplicación de impresión y las características del material.

Ejemplo 2:

Se mezcló acrilato de isobornilo (18,0 % en peso), acrilóil morfolina (18,5 % en peso), (12,0 % en peso), triacrilato de trimetilpropano (5,3 % en peso), Omnirad 819 (0,13% en peso), Genorad 16 (0,09 % en peso), 1,6-hexanodiol (15,9 % en peso) y el compuesto anterior de isocianato bloqueado sintetizado BI 1 (42,1 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 180 °C durante 1 h.

Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 17 MPa

Alargamiento a la rotura: 15 %

25 Módulo E: 600 MPa

Dureza (después de poscurado térmico): A86

La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 2 se mide del modo siguiente:

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 2	0	44
	7	98

ES 3 014 922 T3

Ejemplo 2	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
Compuesto				
IBOA	18,0	0,86	32%	4%
ACMO	18,5	1,31	48%	17%
TMPTA	5,3	0,54	20%	6%
1,6-hexanodiol	15,9	2,69		34%
BI 1	42,1	3,00		38%

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

- I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,71
- 5 II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 19,8
- III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 0,91

Ejemplo 3:

- Se mezcló acrilato de isobornilo (36,5 % en peso), acrilóilo morfolina (6,3 % en peso), diacrilato de glicol 600 (6,3 % en peso), diacrilato de dipropilenglicol (0,5 % en peso), Omnirad 819 (0,15 % en peso), Genorad 16 (0,13 % en peso), 1,6-hexanodiol (13,8 % en peso) y el compuesto anterior de isocianato bloqueado sintetizado BI 1 (36,3 % en peso).
 10 Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 180 °C durante 1 h.

Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 14 MPa

Alargamiento a la rotura: 61%

- 15 Módulo E: 300 MPa

Dureza (después de poscurado térmico): A90

La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 3 se mide del modo siguiente:

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 3	0	42
	7	61

Ejemplo 3	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
Compuesto				
IBOA	36,5	1,75	72 %	24 %
ACMO	6,3	0,44	18 %	9 %
PEG600DA	6,3	0,21	9 %	3 %
DPGDA	0,5	0,04	2 %	1 %
1,6-hexanodiol	13,8	2,33		32 %
BI 1	36,3	2,58		35 %

ES 3 014 922 T3

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,44

II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 10,2

III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 0,95

5 Ejemplo 4

Se mezcló acrilato de isobornilo (38,5 % en peso), diacrilato de glicol 600 (12,7 % en peso), diacrilato de dipropilenglicol (0,5 % en peso), Omnirad 819 (0,16 % en peso), Genorad 16 (0,1 % en peso), 1,6-hexanodiol (13,2 % en peso) y el compuesto anterior de isocianato bloqueado sintetizado BI 1 (34,9 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 180 °C durante 1 h.

10 Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 12 MPa

Alargamiento a la rotura: 87 %

Módulo E: 50 MPa

Dureza (después de poscurado térmico): A86

15 La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 4 se mide del modo siguiente:

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 4	0	38
	7	54

Ejemplo 4	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
Compuesto				
IBOA	38,5	1,85	80 %	26 %
PEG600DA	12,7	0,42	18 %	6 %
DPGDA	0,5	0,04	2 %	1 %
1,6-hexanodiol	13,2	2,22		32 %
BI 1	34,8	2,48		35 %

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,31

20 II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 20,2

III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 0,93

Ejemplo 5:

25 Se mezcló acrilato de isobornilo (30,2 % en peso), diacrilato de glicol 600 (10,4 % en peso), acrilato de 2-[[[butilamino]carbonil]oxi]etilo (Genomer 1122tf) (10,4% en peso), Omnirad 819 (0,16 % en peso), Genorad 16 (0,1 % en peso), 1,6-hexanodiol (13,2 % en peso) y el compuesto anterior de isocianato bloqueado sintetizado BI 1 (34,9 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 180 °C durante 1 h.

Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 5 MPa

Alargamiento a la rotura: 110 %

ES 3 014 922 T3

Módulo E: 1 MPa

Dureza (después de poscurado térmico): A80

Ejemplo 5	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
Compuesto				
IBOA	30,2	1,44	64%	21%
PEG600DA	10,4	0,35	15%	5%
Genomer 1122Tf	10,4	0,48	21%	7%
1,6-hexanodiol	13,5	2,23		32%
BI 1	34,9	2,48		35%

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

5 I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,28

II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 15,2

III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 0,92

Ejemplo 6:

10 Se mezcló acrilato de isobornilo (34,5 % en peso), diacrilato de glicol 600 (12,0 % en peso), acrilato de 2-[[[butilamino)carbonil]oxi]etilo (Genomer 1122tf) (12,0 % en peso), Omnirad 819 (0,18 % en peso), Genorad 16 (0,12 % en peso), 1,3-propanodiol (7,8 % en peso) y el compuesto anterior de isocianato bloqueado sintetizado BI 1 (32,2 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 180 °C durante 1 h.

Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 4 MPa

15 Alargamiento a la rotura: 96%

Módulo E: 1 MPa

Dureza (después de curado UV): A41

Dureza (después de poscurado térmico): A67

La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 6 se mide del modo siguiente:

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 6	0	34
	7	49

20

Ejemplo 6	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
Compuesto				
IBOA	34,5	1,66	63%	24 %
PEG600DA	12,0	0,40	15%	6 %
Genomer 1122Tf	12,0	0,56	21%	8 %
1,3-propanodiol	7,8	2,06		30 %
BI 1	32,2	2,29		33 %

ES 3 014 922 T3

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,61

II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 15,3

III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 1,14

5 Ejemplo 7:

Se mezcló acrilato de isobornilo (34,5 % en peso), diacrilato de glicol 600 (12,0 % en peso), acrilato de 2-[[[(butilamino)carbonil]oxi]etilo (Genomer 1122tf) (12,0 % en peso), Omnirad 819 (0,18 % en peso), Genorad 16 (0,12 % en peso), politetrahidrofurano 250 (17,8 % en peso) y el compuesto anterior de isocianato bloqueado sintetizado BI 1 (22,2 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 180 °C durante 1 h.

Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 2 MPa

Alargamiento a la rotura: 78 %

Módulo E: 1 MPa

15 Dureza (después de curado UV): A31

Dureza (después de poscurado térmico): A50

La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 7 se mide del modo siguiente:

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 7	0	27
	7	33

Ejemplo 7	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
Compuesto				
IBOA	34,5	1,66	63%	29 %
PEG600DA	12,0	0,40	15%	7 %
Genomer 1122Tf	12,0	0,56	21%	10 %
pTHF250	17,8	1,42		25 %
BI 1	22,2	1,58		28 %

20 Dicha composición de inyección de tinta comprende:

I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,61

II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 15,3

III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 1,65

Ejemplo 8:

25 Se mezcló acrilato de isobornilo (34,5 % en peso), diacrilato de glicol 600 (12,0 % en peso), acrilato de 2-[[[(butilamino)carbonil]oxi]etilo (Genomer 1122tf) (12,0 % en peso), Omnirad 819 (0,18 % en peso), Genorad 16 (0,12 % en peso), polipropilenglicol 400 (22,5 % en peso) y el compuesto anterior de isocianato bloqueado sintetizado BI 1 (17,5 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 180 °C durante 1 h.

ES 3 014 922 T3

Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 1 MPa

Alargamiento a la rotura: 71 %

Módulo E: 2 MPa

5 Dureza (después de curado UV): A17

Dureza (después de poscurado térmico): A40

La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 8 se mide del modo siguiente:

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 8	0	20
	7	21

Ejemplo 8	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
Compuesto				
IBOA	34,5	1,66	63%	33 %
PEG600DA	12,0	0,40	15%	8 %
Genomer 1122Tf	12,0	0,56	21%	11 %
PPG400	22,5	1,12		23 %
BI 1	17,5	1,25		25 %

10 Dicha composición de inyección de tinta comprende:

I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,61

II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 15,3

III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 2,09

Ejemplo 9:

15 Se mezcló acrilato de isobornilo (34,5% en peso), diacrilato de glicol 600 (12,0 % en peso), acrilato de 2-[[[butilamino]carbonil]oxi]etilo (Genomer 1122tf) (12,0 % en peso), Omnirad 819 (0,18 % en peso), Genorad 16 (0,12 % en peso), polietilenglicol 600 (26,3% en peso) y el compuesto anterior de isocianato bloqueado sintetizado BI 1 (13,7 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 180 °C durante 1 h.

20 Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 2 MPa

Alargamiento a la rotura: 92 %

Módulo E: 1 MPa

Dureza (después de curado UV): A53

25 Dureza (después de poscurado térmico): A61

La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 9 se mide del modo siguiente:

ES 3 014 922 T3

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 9	0	22
	7	28

Ejemplo 9	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
IBOA	34,5	1,66	63%	37 %
PEG600DA	12,0	0,40	15%	9 %
Genomer 1122Tf	12,0	0,56	21%	12 %
PEG600	26,3	0,88		20 %
BI 1	13,7	0,98		22 %

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

- 5 I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,61
 II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 15,3
 III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 2,68

Ejemplo 10:

Síntesis de isocianato bloqueado BI 2

- 10 Se mezcló diisocianato de isoforona (56,34 g; 253,3 mmol; 2 eq.) con K-KAT® XK-651 (KING INDUSTRIES, base de carboxilato de bismuto; 1,0 g; 1,0% en peso) en un reactor de 4 bocas (2.500 mL) y se agitó durante 5 min a 50° C. Se fundió 1,6-hexanodiol (14,99 g, 126,8 mmol, 1 eq.) detenidamente y a continuación se añadió gota a gota en un periodo de tiempo de 5 min de manera que la temperatura de reacción no superara 75 °C y se agitó adicionalmente la mezcla de reacción durante 3,5 h a 50 °C. A continuación, se añadió ε-caprolactama (27,73 g; 425,1 mmol; 2 eq.) a
 15 70 °C y se agitó adicionalmente durante 3 h a 70 °C.

Síntesis de la composición de inyección de tinta

- 20 Se mezcló acrilato de isobornilo (36,9 % en peso), diacrilato de glicol 600 (12,3 % en peso), diacrilato de dipropilenglicol (0,5% en peso), Omnirad 819 (0,15 % en peso), Genorad 16 (0,1% en peso), BYK333 (0,13 % en peso), polietilenglicol 600 (22,8 % en peso) y el compuesto anterior de isocianato bloqueado sintetizado BI 2 (27,2 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 180 °C durante 1 h.

Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 2 MPa

Alargamiento a la rotura: 31%

Módulo E: 13 MPa

- 25 La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 10 se mide del modo siguiente:

Formulación	Tiempo [días] a 80 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 10	0	74
	7	132

ES 3 014 922 T3

Ejemplo 10	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
Compuesto				
IBOA	36,9	1,77	80%	48%
PEG600DA	12,3	0,41	18%	11%
DPGDA	0,5	0,04	2%	1%
PEG600	22,8	0,76		21%
BI 2	27,2	0,69		19%

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,22

II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 20,3

5 III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 3,21

Ejemplo 11:

Se mezcló acrilato de isobornilo (36,9 % en peso), diacrilato de glicol 600 (12,3 % en peso), diacrilato de dipropilenglicol (0,5 % en peso), Omnirad 819 (0,15 % en peso), Genorad 16 (0,1 % en peso), politetrahidrofurano (10,7 % en peso) y Desmodur BL3272 (39,3 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 180 °C durante 1 h.

10

Resistencia máxima a la tracción: 7 MPa

Alargamiento a la rotura: 79 %

Módulo E: 60 MPa

15 Dureza (después de curado UV): A24

Dureza (después de poscurado térmico): A64

La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 11 se mide del modo siguiente:

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 11	0	30
	7	31

Ejemplo 11	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
Compuesto				
IBOA	36,9	1,77	80 %	43 %
PEG600DA	12,3	0,41	18 %	10 %
DPGDA	0,5	0,04	2%	1 %
pTHF250	10,7	0,86		21 %
Desmodur BL3272 MPA	28,3 11,0	1,00		25 %

ES 3 014 922 T3

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,22

II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 20,3

III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 2,20

5 Ejemplo 12:

Se mezcló acrilato de isobornilo (36,9 % en peso), diacrilato de glicol 600 (12,3 % en peso), diacrilato de dipropilenglicol (0,5 % en peso), Omnirad 819 (0,15 % en peso), Genorad 16 (0,1 % en peso), politetrahidrofurano (11,5 % en peso) y Desmodur BL3175 (38,5 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 170 °C durante 1 h.

10 Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 2 MPa

Alargamiento a la rotura: 110%

Módulo E: 1 MPa

Dureza (después de poscurado térmico): A22

15 La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 12 se mide del modo siguiente:

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 12	0	33
	7	34

Ejemplo 12	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
IBOA	36,9	1,77	80 %	41 %
PEG600DA	12,3	0,41	18 %	10 %
DPGDA	0,5	0,04	2 %	1 %
pTHF250	11,5	0,92		21 %
Desmodur BL3175	28,9	1,13		27 %
SN				

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,22

20 II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 20,3

III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 1,96

Ejemplo 13:

Se mezcló acrilato de isobornilo (36,9 % en peso), diacrilato de glicol 600 (12,3 % en peso), diacrilato de dipropilenglicol (0,5 % en peso), Omnirad 819 (0,15 % en peso), Genorad 16 (0,1 % en peso), politetrahidrofurano (11,0 % en peso) y Desmodur BL3575-1 (39,0 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 150 °C durante 1 h.

25

ES 3 014 922 T3

Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 4 MPa

Alargamiento a la rotura: 140%

Módulo E: 1 MPa

5 Dureza (después de poscurado térmico): A28

La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 13 se mide del modo siguiente:

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 13	0	28
	7	30

Ejemplo 13	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
IBOA	36,9	1,77	80 %	42 %
PEG600DA	12,3	0,41	18 %	10 %
DPGDA	0,5	0,04	2 %	1 %
pTHF250	11,0	0,88		21 %
Desmodur	29,3	1,11		26 %
BL375-1	9,8			
SN/MPA				

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

10 I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,22

II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 20,3

III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 2,00

Ejemplo 14:

15 Se mezcló acrilato de isobornilo (36,9 % en peso), diacrilato de glicol 600 (12,3 % en peso), diacrilato de dipropilenglicol (0,5 % en peso), Omnirad 819 (0,15 % en peso), Genorad 16 (0,1 % en peso), politetrahidrofurano (9,0 % en peso) y Desmodur BL3475 (41,0 % en peso). Se moldeó la tinta como se describió anteriormente y se sometió a poscurado a 140 °C durante 1 h.

Las propiedades finales del objeto final fueron:

Resistencia máxima a la tracción: 2 MPa

20 Alargamiento a la rotura: 110 %

Módulo E: 1 MPa

Dureza (después de poscurado térmico): A25

La estabilidad de la viscosidad del Ejemplo 14 se mide del modo siguiente:

ES 3 014 922 T3

Formulación	Tiempo [días] a 60 °C	Viscosidad a 50 °C [mPa.s]
Ejemplo 14	0	23
	7	269

Se mide que la estabilidad de esta tinta de inyección de tinta con el agente de bloqueo malonato de dietilo a 60 °C es demasiado baja para continuar con el proceso de la tinta.

Ejemplo 14	% en peso en formulación	Mol de funcionalidad (para 1 kg de formulación final)	% de todas las funcionalidades de curado UV	% de todas las funcionalidades de curado
IBOA	36,9	1,77	80 %	37 %
PEG600DA	12,3	0,41	18 %	8 %
DPGDA	0,5	0,04	2 %	1 %
pTHF250	9,0	0,72		15 %
Desmodur	30,8			
BL3475	10,3	1,88		39 %
SN/BN				

5

Dicha composición de inyección de tinta comprende:

I) mol/kg de grupos acrilóilo de (M) y (N): 2,22

II) % en moles de grupos acrilóilo proporcionados por el compuesto reactivo (N): 20,3

III) relación molar entre grupos acrilóilo contenidos (M) y (N) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D): 1,18

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de inyección de tinta que tiene 1,8-3,3 mol/kg de grupos acrilóilo comprendiendo:
- i) compuesto reactivo de fotopolimerización (M) que contiene exactamente un grupo acrilóilo,
 - ii) compuesto reactivo de fotopolimerización (N) que contiene al menos dos grupos acrilóilo,
 - 5 iii) fotoiniciador de radicales (R),
 - iv) compuesto de isocianato (D) que contiene al menos dos grupos isocianato y
 - v) al menos un grupo hidroxilo que contiene un compuesto (H),
- en donde
- (M) es diferente de (D) con la condición de que el compuesto de isocianato que contiene exactamente un grupo acrilóilo y que contiene además al menos dos grupos isocianato debe estar incluido en (D);
- 10 (N) es diferente de (D) con la condición de que el compuesto de isocianato que contiene al menos dos grupos acrilóilo y que contiene además al menos dos grupos isocianato debe estar incluido en (D);
- (H) es diferente de (D), (M) y (N);
- 15 el 10-28% en moles de los grupos acrilóilo contenidos son proporcionados por el compuesto reactivo (N) y la relación molar entre grupos acrilóilo contenidos y grupos isocianato contenidos de compuesto (D) es de 0,9 a 3,3.
2. Una composición de inyección de tinta según la reivindicación 1 que tiene 2,0-3,0 mol/kg de grupos acrilóilo.
3. Una composición de inyección de tinta según la reivindicación 1 o 2 donde el 10-25 % en moles de los grupos acrilóilo contenidos son proporcionados por el compuesto reactivo (N).
- 20 4. Una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el 90-100 % en moles, preferiblemente el 95-100 % en moles, del compuesto reactivo (N) son proporcionados por especies que contienen no más de tres grupos acrilóilo.
5. Una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde la relación molar entre grupos acrilóilo contenidos y grupos isocianato contenidos de compuesto (D) es de 1,0 a 3,0.
- 25 6. Una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde las especies del fotoiniciador de radicales (R) son proporcionadas por fotoiniciadores a base de óxido de fosfina, preferiblemente por óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina y/u óxido de fenil-bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina.
7. Una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde al menos el 90 % en moles de las especies de (D), preferiblemente al menos el 99 % en moles de las especies de (D), son proporcionados en una forma completamente bloqueada, en donde todos los grupos isocianato están bloqueados, donde como grupo de bloqueo se utiliza preferiblemente ϵ -caprolactama.
- 30 8. Una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde la relación molar entre grupos hidroxilo contenidos de compuesto (H) y grupos isocianato contenidos de compuesto (D) es de 0,8 a 2,0, preferiblemente de 1,0 a 1,5.
- 35 9. Una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 8, donde al menos el 60 % en moles, preferiblemente al menos el 90 % en moles, de los grupos hidroxilo contenidos son proporcionados por especies de (H) que tienen exactamente dos grupos hidroxilo.
10. Una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 9 donde el 90-100 % en peso, preferiblemente el 97-100 % en peso, de los ingredientes contenidos son proporcionados por especies de (M), (N), (R), (D) y (H).
- 40 11. Una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 10 teniendo una viscosidad de 10-150 mPa.s a 45 °C, donde la viscosidad se mide en un reómetro rotacional controlado térmicamente en geometría de placa cónica, diámetro de cono: 60 mm, distancia de separación cero: 0,061 mm, ángulo de cono: 0,5°, velocidad de cizallamiento de 600 s⁻¹, a temperaturas de 40 a 60 °C con una rampa de calentamiento de 2 K/min según la norma DIN EN ISO 3219.
- 45 12. Una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 11, que no contiene iniciador de (foto)polimerización catiónico y/o aniónico.

13. Una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 12, conteniendo menos del 6 % en peso, más preferiblemente menos del 2% en peso, de monómeros polimerizables por radicales que no contienen grupos acrilóilo.
- 5 14. Una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 13, conteniendo además estabilizadores, agentes de humectación, inhibidor de polimerización por radicales, antiespumantes y/o pigmentos.
15. Un proceso para imprimir un objeto tridimensional comprendiendo las etapas de:
- (a) inyección de la composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 14 por medio de una máquina de impresión para formar una capa en un motivo configurado correspondiente a la forma del objeto,
- (b) irradiación de la capa formada para formar una capa fotocurada,
- 10 (c) repetición en secuencia de las etapas (a) y (b) para formar una pluralidad de capas fotocuradas con el fin de preparar una preforma del objeto tridimensional y
- (d) calentamiento de dicha preforma para el poscurado del objeto tridimensional.
- 15 16. Un proceso según la reivindicación 15, donde además se imprime y se somete a curado una tinta de soporte con el fin de estabilizar la preforma, donde la tinta de soporte curada es soluble en agua y se elimina después de la etapa c) y antes de la realización de la etapa (d) por tratamiento con un líquido de lavado acuoso.
17. Un proceso según una de las reivindicaciones 15 o 16 donde la etapa (d) se realiza de manera que se mantienen temperaturas entre 140 y 190 °C al menos durante 1 hora.
18. Un proceso según una de las reivindicaciones 15 a 17 donde en la etapa (b) la irradiación se realiza por medio de una lámpara UV y el tiempo de exposición de cada capa de tinta es de 0,1-2 s.
- 20 19. Un objeto tridimensional fabricado según el procedimiento según una de las reivindicaciones 15 a 18.
20. Utilización de una composición de inyección de tinta según una de las reivindicaciones 1 a 14 para fabricar un objeto tridimensional.