

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 408**

51 Int. Cl.:

C09D 11/023 (2014.01)
C09D 11/101 (2014.01)
C09D 11/10 (2014.01)
C09D 11/102 (2014.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C08L 83/08 (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)
C08G 77/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.09.2018** **PCT/EP2018/075067**
87 Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2019** **WO19053258**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2018** **E 18769372 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024** **EP 3681960**

54 Título: **Tinta de impresión en 3D de silicona**

30 Prioridad:

15.09.2017 EP 17191485

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2024

73 Titular/es:

ETH ZURICH (100.0%)
Raemistrasse 101/ETH Transfer
8092 Zurich, CH

72 Inventor/es:

STUDART, ANDRÉ R.;
SCHAFFNER, MANUEL y
PIANEGONDA, LUCAS RAPHAEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 984 408 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

Tinta de impresión en 3D de silicona

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de tinta de fabricación aditiva basadas en polisiloxanos y su uso en la fabricación aditiva.

10 Estado de la técnica

La fabricación aditiva, también conocida como impresión 3D, prototipado rápido y formado libre, hace referencia a los procesos usados para crear un objeto tridimensional en el que se forman capas de material, es decir, se añaden, bajo control informático para fabricar un objeto capa a capa o de forma continua.

15 En la actualidad se dispone de un gran número de materiales para la fabricación aditiva, desde metales hasta resinas sintéticas, entre otros. En un tipo de fabricación aditiva, se deposita una capa de un material reticulable líquido de acuerdo con un patrón predeterminado usando un aparato equipado con una boquilla. Los ejemplos de este tipo de fabricación aditiva son la impresión en 3D de elastómeros e hidrogeles, que necesitan reticulación. Después de depositar una capa de material reticulable, el material reticulable se reticula al exponerlo, por ejemplo, a radiación, a un cambio de temperatura o al ponerlo en contacto con un agente reticulante químico para obtener una estructura autoportante sobre la que posteriormente se pueden depositar y reticular otras capas. Alternativamente, un objeto se puede formar integralmente a partir del material reticulable en un primer paso y reticulación integral en un paso subsecuente.

25 En el contexto de la fabricación aditiva, tal material reticulable accesible por fabricación aditiva se denomina comúnmente "tinta".

Los polisiloxanos, también conocidos como siliconas, no se han usado mucho hasta ahora en el campo de la fabricación aditiva debido a varios problemas inherentes a esta clase de compuestos químicos. Por un lado, los polisiloxanos presentan viscosidades elevadas que dificultan la dosificación exacta de los polisiloxanos y, por otro, los polisiloxanos presentan propiedades viscoelásticas bastante pobres que dificultan la obtención de tintas que conserven la forma después de la deposición (por ejemplo, que no fluyan ni sangren). Los problemas anteriores se ven agravados por el hecho de que la mayoría de los productos químicos de reticulación que se pueden usar para reticular polisiloxanos emplean catalizadores (tóxicos) (organo)metálicos (por lo que limitan su uso en aplicaciones biomédicas) y/o requieren tiempos de reticulación poco prácticos (lo que reduce el atractivo contra el moldeo) y/o requieren altas temperaturas (lo que exige dispositivos de calentamiento adicionales).

Es así deseable proporcionar un tipo alternativo de tintas a base de silicona que se puedan usar más convenientemente en el contexto de la fabricación aditiva por un tiempo de curado reducido y cuyos productos reticulados estén libres de residuos (tóxicos) de catalizador.

EP 0 437 247 A2 divulga composiciones de resina de silicona-mercaptano orgánico curables por UV, en las que un polisiloxano funcionalizado con al menos dos radicales alifáticos insaturados que pueden reaccionar con un mercaptano que tiene dos o más grupos mercapto, así como un fotoiniciador de radicales libres y un inhibidor de radicales libres. La composición se forma al mezclar los componentes de la composición hasta obtener una mezcla transparente compatible y posteriormente se moldea sobre diferentes sustratos para formar un recubrimiento.

JP20100185991 A divulga composiciones reticulables para la fabricación de microlentes que comprenden un polisiloxano que tiene un grupo de unión insaturado, un polisiloxano diferente del polisiloxano mencionado, un compuesto mercapto, un fotoiniciador y un disolvente orgánico para la disolución de los compuestos mencionados. La composición se aplica como recubrimiento de película a un sustrato y se reticula usando radiación y calor.

US 5,302,627 B divulga una composición reticulable a los rayos UV útil como recubrimiento protector en la industria electrónica. La composición comprende un polimetilsiloxano que contiene alquenoilo, un compuesto que contiene mercaptoalquilo tal como dimercaptoacetato de glicol, un fotoiniciador tal como benzofenona, así como un tinte que indica el grado de reticulación mediante un cambio de color.

JP2015193820 A divulga una composición de resina curable que contiene un compuesto de silicona modificado que tiene dos o más grupos alquenoilo, un compuesto de politiol, que tiene dos o más grupos tiol, así como un fotoiniciador de radicales libres para el recubrimiento de pantallas táctiles con una capa protectora.

WO 2013/160252 A2 divulga composiciones para formar geles secos de silicona que pueden actuar como sellantes, dichas composiciones comprenden una mezcla de polidimetilsiloxano con terminación vinílica, un reticulador/extensor de cadena que tiene 2 o más grupos tiol, un iniciador de radicales libres y un agente endurecedor tal como sílice pirógena. Las composiciones se pueden reticular con radiación UV o calor.

Ultrafast diffusion-controlled thiol-ene based crosslinking of silicone elastomers with tailored mechanical properties for biomedical applications. Khai D. Q. Nguyen, William V. Megone, Dexu Kongab and Julien E. Gautrot *Polym. Chem.*, 2016,7, 5281-5293 divulga una composición en la que un vinil-polisiloxano y un tiol-polisiloxano se pueden reticular mediante radiación UV. Los recubrimientos de dicha composición se moldearon sobre cubreobjetos para permitir una mayor caracterización de los recubrimientos.

JP2010-185991A divulga composiciones de baja viscosidad para películas finas curables por UV para usar en el campo de la fibra óptica, composiciones que incluyen una resina de polisiloxano funcionalizada con grupos alifáticos insaturados y un mercaptano orgánico como reticulador.

WO2016/044547A1 divulga una composición de silicona fotocurable para usar en impresión en 3D. La composición incluye una mezcla de al menos una resina de polisiloxano funcionalizada con grupos alifáticos insaturados y una resina de polisiloxano funcionalizada con grupos tiol como agente reticulante.

Breve descripción de la invención

La presente invención resuelve los problemas anteriores al proporcionar una composición de tinta de fabricación aditiva, que está libre de cualquier disolvente, está libre de compuestos metálicos (tóxicos) tales como catalizadores de estaño o platino y que se puede usar tal cual en aparatos convencionales de fabricación aditiva debido a sus excelentes propiedades reológicas, tanto en reposo como bajo esfuerzo de corte. Las propiedades reológicas se consiguen al formar una emulsión en la que el agente reticulante de baja viscosidad se dispersa en una fase de polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alqueno, emulsión que además se puede estabilizar y adaptar en términos de viscosidad usando estabilizadores de emulsión. Los ejemplos de estabilizadores de emulsión son los tensioactivos, la sílice pirógena y las nanoarcillas. Usar una emulsión en la fabricación aditiva tiene la ventaja de conferir propiedades de adelgazamiento por esfuerzo de corte a la tinta, lo que lleva a una caída de la viscosidad bajo esfuerzo de corte y facilita así la extrusión.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de tinta de fabricación aditiva que comprende (A) un polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alqueno y (B) un agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol, caracterizado porque el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alqueno y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol son inmiscibles y forman una emulsión, y en donde la composición de tinta de fabricación aditiva está libre de cualquier disolvente.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un proceso para producir una composición de tinta de fabricación aditiva como se ha descrito anteriormente, en donde el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alqueno y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol se forman en una emulsión.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un uso de la composición de tinta de fabricación aditiva como se ha descrito anteriormente para la fabricación aditiva de un objeto compuesto de múltiples materiales.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un contenedor de tinta, tal como un cartucho, configurado para su uso en un aparato de fabricación aditiva, dicho contenedor que contiene un volumen de composición de tinta de fabricación aditiva como se ha descrito anteriormente.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un proceso de fabricación aditiva de un objeto a partir de una composición de tinta de fabricación aditiva como se ha descrito anteriormente, en donde dicho objeto se fabrica al dispensar o formar una capa de composición de tinta de fabricación aditiva para formar una capa verde y subsecuentemente al reticular dicha capa verde a través de la exposición a radiación UV/Vis, en particular a través de la exposición a radiación que tiene una longitud de onda de 365 nm a 420 nm, antes de dispensar o formar otra capa de composición de tinta de fabricación aditiva. La exposición a la radiación UV/Vis puede estar en el rango de 8,5 s a 60 s.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un proceso de fabricación aditiva de un objeto a partir de una composición de tinta de fabricación aditiva como se ha descrito anteriormente, en donde dicho objeto se fabrica al dispensar o formar primero múltiples capas de composición de tinta de fabricación aditiva hasta que se forma un objeto verde o una parte del mismo y al reticular subsecuentemente las múltiples capas del objeto verde o una parte del mismo a través de la exposición a radiación UV/Vis, en particular a través de la exposición a radiación que tiene una longitud de onda de 365 nm a 420 nm. La exposición a la radiación UV/Vis puede estar en el rango de 8,5 s a 60 s.

En las reivindicaciones dependientes se describen otras realizaciones de la invención.

Breve descripción de las figuras

Las realizaciones preferidas de la invención se describen a continuación con referencia a los dibujos, que tienen el fin de ilustrar las presentes realizaciones preferidas de la invención y no con el fin de limitar las mismas. En las figuras,

La Figura 1A muestra la dependencia del módulo de almacenamiento G' (relleno) y del módulo de pérdida G'' (vacío) de las tintas blanda (triángulos), intermedia (cuadrados) y rígida (círculos) en función de la amplitud de tensión aplicada en

una medición de barrido oscilatorio. La Figura 1B muestra la dependencia de la viscosidad de las tintas blanda (triángulos), intermedia (cuadrados) y rígida (círculos) en función de la amplitud de tensión aplicada en una medición de barrido oscilatorio. La Figura 1C muestra la curva de tensión-deformación de las tintas reticuladas blandas (triángulos), intermedias (cuadrados) y rígidas (óvalos) cuando se moldean respectivamente (llenas) y en paralelo a la dirección de impresión cuando se imprimen (vacías), mientras que la Figura 1D muestra la curva de tensión-deformación de las tintas reticuladas blandas (triángulos), intermedias (cuadrados) y rígidas (óvalos) en el caso de que los filamentos impresos se reticulen directamente en el momento de la deposición (vacío) y en el caso de que los filamentos impresos se depositen de forma continua en una única pasada y se reticulen en su totalidad después de la impresión (lleno).

La Figura 2 muestra una micrografía SEM (por sus siglas en inglés) de la emulsión de la composición de tinta de fabricación aditiva, en la que el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo está representado por la fase continua y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol está representado por la fase dispersa.

Las Figuras 3 y 4 muestran imágenes de microscopio óptico de una emulsión que forma la composición de tinta de fabricación aditiva, en la que el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo está representado por la fase continua y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol está representado por la fase dispersa.

Descripción de realizaciones preferidas

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de tinta de fabricación aditiva que comprende (A) un polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo y (B) un agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol, caracterizado porque el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol forman una emulsión, que puede ser una emulsión estabilizada, y en donde la composición de tinta de fabricación aditiva está libre de cualquier disolvente.

La emulsión se puede estabilizar con estabilizadores de emulsión tales como tensioactivos y dispersantes o se puede estabilizar con modificadores reológicos tales como sílice pirógena o nanoarcillas. La composición de tinta de fabricación aditiva se puede usar en impresoras en 3D típicas en las que un cartucho que contiene la composición de tinta de fabricación aditiva está conectado de forma fluida a una boquilla a través de la cual la composición de tinta de fabricación aditiva se aplica posteriormente sobre un sustrato. Se entiende que la composición de tinta de fabricación aditiva puede comprender un polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo o una mezcla de polisiloxanos que porta una pluralidad de grupos alquénilo. Se entiende además que la composición de tinta de fabricación aditiva puede comprender un agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol o una mezcla de agentes reticulantes que porta una pluralidad de grupos tiol. En el contexto de la presente invención, el término "fabricación aditiva" se refiere no solamente a métodos de escritura directa de tinta (DIW, por sus siglas en inglés) en los que la tinta se deposita progresivamente para formar un objeto 3D, sino que se refiere adicionalmente a otros métodos de fabricación tales como estereolitografía (SLA, por sus siglas en inglés), sinterización selectiva por láser (SLS, por sus siglas en inglés), fusión multichorro, imagenología por transferencia de película, etc. Sin embargo, las composiciones de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuadas para métodos de extrusión o estereolitografía tal como, por ejemplo, DIW.

Los polisiloxanos que portan una pluralidad de grupos alquénilo útiles en la presente invención son, por ejemplo, poliorganosiloxanos que portan una pluralidad de grupos alquénilo. Los ejemplos de poliorganosiloxanos son los polialquilsiloxanos o los polialquilsiloxanos. En los poliorganosiloxanos, el resto orgánico puede ser el mismo (por ejemplo, como en el PDMS, por sus siglas en inglés) o puede variar dentro de una misma molécula (por ejemplo, la difenildimeticona).

Los polisiloxanos que portan una pluralidad de grupos alquénilo útiles en la presente invención pueden tener una viscosidad entre 10^{-10^4} Pa·s, preferiblemente 10^2 - 10^3 Pa·s cuando se mide a un esfuerzo de corte de 1/s de acuerdo con el análisis mecánico dinámico.

En una realización preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, la composición de tinta de fabricación aditiva comprende un componente de polisiloxano que comprende un polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo y una resina de polisiloxano y un agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol, caracterizado porque el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol forman una emulsión estable.

En una realización preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, la composición de tinta de fabricación aditiva puede comprender así opcionalmente una resina de polisiloxano, que es diferente del polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo, y que puede ser en particular una resina de polisiloxano Q modificada con silanol-trimetilsililo o una resina de polisiloxano MQ (por sus siglas en inglés, respectivamente). Si está presente, la resina de polisiloxano de refuerzo puede estar presente en una cantidad de hasta 50 % en peso y preferiblemente hasta 100 % en peso con respecto a la cantidad total de polisiloxano en la composición de tinta de fabricación aditiva. Dicho de otro modo, la relación en peso entre la resina de polisiloxano de refuerzo, si está presente, y el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo puede ser de 0 a 1, o de 0,1 a 1. La resina de polisiloxano de refuerzo se puede incluir preferiblemente en la composición de tinta de fabricación aditiva en el caso de que la composición de tinta de fabricación aditiva reticulada deba presentar propiedades mecánicas "intermedias" o

“rígidas”, tales como un alargamiento a la rotura medio o bajo, es decir, menor a 500 % y a 250 %, respectivamente. En el caso de que la composición reticulada de tinta de fabricación aditiva deba presentar propiedades mecánicas “blandas”, tales como un elevado alargamiento a la rotura, es decir, mayor a 500 %, preferiblemente se omite la resina de polisiloxano de refuerzo. La resina de polisiloxano de refuerzo se puede incluir preferiblemente en la composición de tinta de fabricación aditiva en el caso de que la composición de tinta de fabricación aditiva reticulada deba presentar propiedades mecánicas “intermedias” o “rígidas”, tales como rigidez media o alta, es decir, mayor a 1 MPa y 3 MPa, respectivamente. En el caso de que la composición de tinta reticulada de fabricación aditiva deba presentar propiedades mecánicas “blandas”, tales como una rigidez baja, es decir, menor a 1 MPa, se omite preferiblemente la resina de polisiloxano de refuerzo.

En una realización preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, el agente reticulante es un agente capaz de activarse al ser expuesto a la radiación, en particular al ser expuesto a la radiación UV/Vis. La radiación UV/Vis que tiene una longitud de onda de 365 nm a 420 nm se puede generar fácilmente usando lámparas de vapor de mercurio o lámparas LED (por sus siglas en inglés) de bajo consumo energético y tiene la ventaja de poder penetrar profundamente en la masa de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención tal como para permitir la reticulación efectiva de capas más gruesas de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención. Se ha descubierto que, sorprendentemente, la profundidad de penetración de tal radiación UV/Vis que tiene una longitud de onda de 365 nm a 420 nm en la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención es muy alta, es decir, es de hasta 10 mm, en particular para tiempos de radiación entre 8,5 s y 60 s. Esto permite usar las lámparas LED a una intensidad relativamente baja, es decir, 20 mW/cm². Alternativamente, el agente reticulante puede ser capaz de activarse al ser expuesto a un cambio de temperatura tal como un aumento de temperatura o una disminución de temperatura.

En una realización preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, la composición de tinta de fabricación aditiva comprende además un compuesto potenciador de la reticulación. El agente reticulante se puede elegir de los N-alquenilcarbazoles, tal como, por ejemplo, el N-vinilcarbazol. Sin querer limitarnos a una teoría particular, se cree que el N-alquenilcarbazol actúa como potenciador de la polimerización de radicales libres que permite una reticulación más completa de los componentes de la emulsión.

En una realización preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, en la composición de tinta de fabricación aditiva el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquenilo forma la fase continua de la emulsión y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol forma la fase discontinua. Dentro de dicha emulsión, la fase discontinua, que se presenta principalmente en forma de gotas con un diámetro no mayor a 100 micrómetros, preferiblemente menor a 10 micrómetros, lo que permite que la emulsión permanezca termodinámicamente estable y presente una buena vida útil.

En una realización preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, la composición de tinta de fabricación aditiva comprende además estabilizadores de emulsión tales como partículas sólidas como estabilizadores de emulsión, tales como sílice pirogénica, titanía, talco, creta, laponita o arcilla. La cantidad de partículas sólidas comprendidas en la composición de tinta de fabricación aditiva se elige preferiblemente tal que la viscosidad de la composición sea mayor a 10 Pa·s, o entre 10 Pa·s y 10.000 Pa·s. Por ejemplo, cuando se usa sílice pirogénica como partículas sólidas, la cantidad de sílice pirogénica puede estar entre 0,1 y 15 % en peso, preferiblemente entre 3 y 13 % en peso, basado en el peso total de la composición de tinta de fabricación aditiva. Asimismo, la composición de tinta de fabricación aditiva puede comprender partículas sólidas adecuadas como estabilizadores de emulsión en general en una cantidad entre 0,1 y 15 % en peso, preferiblemente entre 3 y 13 % en peso, basado en el peso total de la composición de tinta de fabricación aditiva. Las partículas sólidas adecuadas que se pueden usar como estabilizadores de emulsiones son las que tienen un diámetro menor a 200 nm o, preferiblemente, menor a 100 nm, y en las que los aglomerados de partículas, si los hay, no superan los 100 µm de diámetro. Un ejemplo de tales partículas sólidas es la sílice pirogénica, disponible comercialmente en Wacker Chemie AG (DE), bajo las denominaciones HDK H18 (sílice pirogénica hidrofóbica) y V15 (sílice pirogénica hidrofílica).

En una realización preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquenilo es un polisiloxano terminado en α,ω-alquenilo que porta dos grupos alquenilo, y es preferiblemente un poliorganosiloxano terminado en α,ω-vinilo tal como, por ejemplo, polidimetilsiloxano terminado en α,ω-vinilo. Los polisiloxanos adecuados que portan una pluralidad de grupos alquenilo que se pueden usar en la composición de tinta de fabricación aditiva pueden ser polisiloxanos con una viscosidad de 1.500 a 30.000 mPa·s [cP]. Los polisiloxanos ejemplares son EcoFlex 00-30 A y DragonSkin 30 A de Smooth-On (EE.UU.) y Sylgard 184 de Dow Corning (EE.UU.).

En una realización preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol es un agente reticulante que porta al menos tres grupos tiol, en particular es un derivado del pentaeritritol que porta dos o más, por ejemplo, tres o cuatro, grupos tiol. Los agentes reticulantes ejemplares que portan una pluralidad de grupos tiol adecuados para la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención son tritiglicolato de trimetilolpropano, 1,2,6-tritiglicolato de hexanetriol, tri-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tritiglicolato de trimetiloletano, dimercaptoacetatos de polietilenglicol, dimercaptoacetato de glicol y hexa-(3-mercaptopropionato) de dipentaeritritol, tetraquis(3-mercaptopropionato) de

5 pentaeritritol y tris(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol. En una realización más preferida de la composición de tinta de
 fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol está
 presente entre 2 % en peso y 35 % en peso basado en el peso total de la composición de tinta de fabricación aditiva. Las
 propiedades mecánicas de la composición de tinta reticulada de fabricación aditiva se pueden ajustar al variar la cantidad
 y la funcionalidad tiol del agente reticulante, el peso molecular (longitud), la cantidad de funcionalización alquénil y la
 viscosidad del polisiloxano o la cantidad de partículas sólidas. Por ejemplo, el agente reticulante que porta una pluralidad
 de grupos tiol se puede incluir preferiblemente en la tinta de fabricación aditiva en 15 % en peso a 35 % en peso, basado
 en el peso total de la composición de tinta de fabricación aditiva, en el caso de que la composición de tinta de fabricación
 aditiva reticulada deba presentar propiedades mecánicas "intermedias" o "rígidas", tales como un alargamiento a la rotura
 medio o bajo, es decir, menor a 500 % y a 250 %, respectivamente. En el caso de que la composición de tinta de
 fabricación aditiva reticulada deba presentar propiedades mecánicas "blandas" tales como un elevado alargamiento a la
 rotura, es decir, mayor a 500 %, el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol se incluye en la tinta de
 fabricación aditiva en 2 % en peso a 15 % en peso, basado en el peso total de la composición de tinta de fabricación
 aditiva.

15 En una realización preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, el
 agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol tiene un peso molecular menor a 1000 g/mol y más
 preferiblemente menor a 750 g/mol.

20 En una realización preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, la
 composición de tinta de fabricación aditiva comprende además un fotoiniciador de radicales libres, que es preferiblemente
 capaz de activarse tras la exposición a radiación, en particular tras la exposición a radiación UV/Vis que tiene una longitud
 de onda de 365 nm a 420 nm. Los fotoiniciadores de radicales libres ejemplares adecuados para la composición de tinta
 de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención son acetofenona, anisoína, antraquinona, bencilo, benzoína,
 éter etílico de benzoína, éter isobutílico de benzoína, éter metílico de benzoína, benzofenona, 1-
 hidroxiciclohexilfenilcetona, 3,3',4,4'-benzofenonetetracarboxílico dianhídrido, benzoilbifenilo, 2-bencil-2-(dimetilamino)-
 4'-morfolinobutirofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, alcanforquinona, 2-
 clorotioxanteno-9-ona, dibenzosuberona, 2,2-dietoxiacetofenona, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 2,2-dimetoxi-2-
 fenilacetofenona, 4-(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-dimetilbencilo, 2,5-dimetilbenzofenona, 3,4-dimetilbenzofenona,
 óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina/2-hidroxi-2-metilpropiofenona, 4'-etoxiacetofenona, 2-etilanttraquinona, 3,3'-
 hidroxiacetofenona, 4,4'-hidroxiacetofenona, 3-hidroxibenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona,
 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, 2-metilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, metibenzoilformato, 2-metil-4'-(metiltio)-2-
 morfolinopropiofenona, fenantrenoquinona, 4'-fenoxiacetofenona y tiofanten-9-ona, y mezclas de los mismos. En una
 realización muy preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención, la
 composición de tinta de fabricación aditiva comprende 1-hidroxiciclohexilfenilcetona como fotoiniciador de radicales libres.

En una realización muy preferida de la composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención,
 la composición de tinta de fabricación aditiva comprende un material eléctricamente conductor en una cantidad suficiente
 para conferir conductividad eléctrica a la composición de tinta de fabricación aditiva y/o una fibra de refuerzo capaz de
 orientarse, por ejemplo, a lo largo del flujo de la composición de tinta de fabricación aditiva o a lo largo de cualquier
 dirección impartida a las fibras después de la de composición de tinta de fabricación aditiva. El material conductor de la
 electricidad puede ser un metal o una aleación del mismo y puede ser además un polímero conductor tal como la polianilina
 o el poli-3,4-etilendioxitiofeno. Alternativamente, puede estar en forma de un material ferromagnético tal como partículas
 metálicas ferromagnéticas o fibras tales como para ser orientadas por un campo magnético. En el caso de que se incorpore
 un material conductor de la electricidad a la composición de tinta de fabricación aditiva, el material conductor de la
 electricidad puede estar en forma de partículas sólidas o en forma de fibras continuas o discontinuas, en cuyo caso las
 fibras pueden tener además la función de fibras de refuerzo. La fibra de refuerzo capaz de orientarse a lo largo del flujo
 de la composición de tinta de fabricación aditiva o a lo largo de cualquier dirección impartida a la fibra después de la de
 composición de tinta de fabricación aditiva puede ser fibras sintéticas o fibras naturales. Las fibras sintéticas ejemplares
 son las fibras de carbono, las fibras de vidrio, las fibras de nailon, las fibras de poliéster, las fibras de polietileno de peso
 molecular ultraalto o las fibras de aramida. Las fibras naturales son, por ejemplo, fibras de celulosa, seda, cáñamo, linaza,
 lino, yute, sisal o algodón. La orientación de las fibras a lo largo del flujo de la composición de tinta de fabricación aditiva
 o a lo largo de cualquier dirección impartida a las fibras después de la de la composición de tinta de fabricación aditiva
 resulta en un efecto de refuerzo anisotrópico en la dirección respectiva. En general, las fibras de refuerzo son
 particularmente fibras de refuerzo cortas con longitudes en el rango de 200 a 600 µm, preferiblemente de 250 a 400 µm,
 pero también pueden ser fibras continuas. Cuando las fibras se orientan a lo largo de cualquier dirección después de la
 deposición de la composición de tinta de fabricación aditiva o la formación de una capa de la misma, la orientación puede
 ser impartida por un campo magnético en el caso en que las fibras comprenden o consisten en un material ferromagnético
 o por un campo eléctrico cuando las fibras comprenden un material polarizado o cargado eléctricamente.

La composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención está libre de disolventes orgánicos
 tales como, por ejemplo, toluol, DCM, THF (por sus siglas en inglés, respectivamente), y alcanos, y está asimismo libre
 de aceite de silicona. En este contexto, el término "libre de" se refiere a menor a 1 % en peso, preferiblemente menor a
 0,5 % en peso y más preferiblemente menor a 0,1 % en peso, basado en el peso total de la composición de tinta de
 fabricación aditiva.

- Las composiciones de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la presente invención se pueden adaptar así para mostrar ciertas propiedades mecánicas. En particular, las composiciones de tinta de fabricación aditiva se pueden ajustar para que presenten propiedades mecánicas "blandas", "intermedias" y "rígidas" variando la cantidad de agente reticulante y/o el número de tioles por molécula de agente reticulante, el peso molecular y la composición del polisiloxano y/o las partículas sólidas. Por ejemplo, una composición de tinta de fabricación aditiva "blanda" se caracterizará porque comprende preferiblemente entre 2 % en peso y 15 % en peso del agente reticulante basado en el peso total de la composición de tinta de fabricación aditiva y/o está esencialmente libre de resina de polisiloxano de refuerzo, y/o el polisiloxano tiene una viscosidad de hasta 5.000 mPa·s [cP] o entre 1.500 y 3.500 mPa·s [cP].
- Por otra parte, una composición de tinta de fabricación aditiva "intermedia" se caracterizará porque comprende entre 15 % en peso y 20 % en peso del agente reticulante basado en el peso total de la composición de tinta de fabricación aditiva y/o comprende opcionalmente una cantidad de hasta 50 % en peso de una resina de polisiloxano de refuerzo con respecto a la cantidad total de polisiloxano en la composición de tinta de fabricación aditiva, y/o el polisiloxano tiene una viscosidad de hasta 30.000 mPa·s [cP] o preferiblemente entre 5.000 y 30.000 mPa·s [cP].
- La composición de tinta de fabricación aditiva "rígida" se caracterizará porque comprende entre 20 % en peso y 35 % en peso del agente reticulante en base al peso total de la composición de tinta de fabricación aditiva y/o comprende opcionalmente una cantidad de hasta 50 % en peso de una resina de polisiloxano de refuerzo con respecto a la cantidad total de polisiloxano en la composición de tinta de fabricación aditiva, y/o el polisiloxano tiene una viscosidad de hasta 30.000 mPa·s [cP] o preferiblemente entre 5.000 y 30.000 mPa·s [cP], y/o puede comprender opcionalmente además fibras de refuerzo.
- También es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para producir una composición de tinta de fabricación aditiva como se ha descrito anteriormente, en donde el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol se forman en una emulsión, al dispersar preferiblemente el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol en una fase continua de polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo. Para formar una emulsión, el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol se someten a un mezclado efectivo, por ejemplo, en un mezclador planetario a 2.000 rpm por 5 minutos. En el caso de que la composición de tinta de fabricación aditiva comprenda un fotoiniciador y/o un potenciador, el fotoiniciador y/o el potenciador se combinan con el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol para formar una emulsión.
- Las partículas sólidas incluidas en la composición de tinta de fabricación aditiva se pueden incluir antes de la formación de la emulsión o se pueden añadir a la emulsión ya formada. En una realización preferida, las partículas sólidas comprendidas en la composición de tinta de fabricación aditiva se añaden al polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo y al agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol y posteriormente se forman en una emulsión.
- También es un objeto de la presente invención proporcionar un uso de una composición de tinta de fabricación aditiva como la descrita anteriormente para la fabricación aditiva de un objeto. La composición de tinta de fabricación aditiva, tal como se ha descrito anteriormente, presenta excelentes propiedades viscoelásticas que permiten un uso más conveniente de las mismas en un aparato de fabricación aditiva. La composición de la tinta de fabricación aditiva forma una red viscoelástica, que es una propiedad crucial para la retención de la forma después de la deposición de la tinta y antes de la reticulación. Al mismo tiempo, la tinta muestra un comportamiento de adelgazamiento por esfuerzo de corte. El adelgazamiento por esfuerzo de corte significa que la viscosidad disminuye bajo un esfuerzo de corte, facilitando así la extrusión. El adelgazamiento por esfuerzo de corte es una propiedad crucial que permite un flujo constante bajo un esfuerzo de corte, tal como, por ejemplo, a través de una boquilla de extrusión de un aparato de fabricación aditiva que usa un método de escritura directa de tinta o el esfuerzo de corte ejercido por la plataforma de impresión que usa un aparato de estereolitografía (SLA).
- Es también un objeto de la presente invención proporcionar un cartucho de tinta configurado para su uso en un aparato de fabricación aditiva, dicho cartucho que contiene un volumen de composición de tinta de fabricación aditiva como se ha descrito anteriormente. El cartucho de tinta puede proporcionar un cuerpo que tenga una cavidad en la que se pueda mantener el volumen de composición de tinta de fabricación aditiva, así como un orificio conectado por un lado a la cavidad y que tenga un conector configurado para conectarse a un aparato de fabricación aditiva. Tanto la cavidad como el orificio pueden ser de geometría variable, tal como para empujar la composición de tinta de fabricación aditiva fuera de la cavidad. Por ejemplo, el cartucho puede ser una jeringa equipada con un pistón, un mecanismo de extrusión volumétrico y/o gravimétrico y un orificio, en donde el pistón se puede accionar para empujar la composición de tinta de fabricación aditiva fuera de la jeringa a través del orificio, que se puede conectar al aparato de fabricación aditiva. Por ejemplo, tal orificio puede ser un conector tipo Luer-lock.
- Es también un objeto de la presente invención proporcionar un proceso de fabricación aditiva de un objeto a partir de una composición de tinta de fabricación aditiva como se ha descrito anteriormente, en donde dicho objeto se fabrica al dispensar o formar una capa de composición de tinta de fabricación aditiva y subsecuentemente al reticular dicha capa a través de la exposición a radiación UV/Vis, en particular a través de la exposición a radiación con una longitud de onda

de 365 nm a 420 nm, antes de dispensar o formar otra capa de composición de tinta de fabricación aditiva, y en donde dicha capa se forma preferiblemente a partir de una pluralidad de dominios de capa que comprenden tintas de fabricación aditiva de diferente composición, por ejemplo, en peso o naturaleza química con respecto al agente reticulante, polisiloxano o partículas sólidas. La composición de tinta de fabricación aditiva descrita anteriormente presenta excelentes propiedades reológicas que permiten un uso más conveniente de las mismas en un aparato de fabricación aditiva, y que permiten usar una presión de impresión de 500-4.000 kPa y/o una velocidad de impresión de 4 a 10 mm/s cuando se usa una boquilla que tiene un diámetro interno de 0,58 mm. Por ejemplo, la formación de una pluralidad de dominios de capa que comprenden tintas de fabricación aditiva de diferentes composiciones, por ejemplo, en peso o naturaleza química con respecto al agente reticulante, polisiloxano o partículas sólidas, se puede lograr usando un aparato de fabricación aditiva, que está configurado para contener una pluralidad de cartuchos de composición de tinta de fabricación aditiva, que difieren en la cantidad de agente reticulante, polisiloxano o partículas sólidas y que está configurado para dispensar o formar selectivamente la composición de tinta de fabricación aditiva requerida en el respectivo dominio de capa.

Es también un objeto de la presente invención proporcionar un proceso de fabricación aditiva de un objeto a partir de una composición de tinta de fabricación aditiva como se ha descrito anteriormente, en donde dicho objeto se fabrica al dispensar o formar primero múltiples capas de composición de tinta de fabricación aditiva desde una boquilla hasta que se forma un objeto verde o una parte del mismo y al reticular subsecuentemente las múltiples capas del objeto verde o una parte del mismo mediante exposición a radiación UV/Vis, en particular a través de la exposición a radiación que tiene una longitud de onda de 365 nm a 420 nm, y en donde dicha capa se forma preferiblemente a partir de una pluralidad de dominios de capa que comprenden tintas de fabricación aditiva de diferente composición, por ejemplo, en peso o naturaleza química con respecto al agente reticulante, polisiloxano o partículas sólidas. La composición de tinta de fabricación aditiva descrita anteriormente presenta excelentes propiedades reológicas que permiten un uso más conveniente de las mismas en un aparato de fabricación aditiva, y que permiten usar una presión de impresión de 500-4.000 kPa y/o una velocidad de impresión de 4 a 10 mm/s cuando se usa una boquilla que tiene un diámetro interno de 0,58 mm. La reticulación de las múltiples capas del objeto verde se puede llevar a cabo al exponer el objeto verde a radiación UV/Vis por cierto tiempo, por ejemplo, 30 segundos.

Es así también un objeto de la presente invención proporcionar un objeto obtenido por cualquiera de los procesos anteriores de fabricación aditiva de un objeto, caracterizado porque comprende una pluralidad de dominios que comprenden tintas reticuladas de fabricación aditiva que exhiben propiedades mecánicas variables tales como, por ejemplo, resistencia, rigidez, elasticidad, flexibilidad, durabilidad, ductilidad, tenacidad, dureza, resiliencia, fatiga, alargamiento a la rotura, módulo de Young, límite elástico, etc., en donde particularmente el objeto es un actuador neumático de robótica blanda. Así, las propiedades mecánicas globales de un objeto multimaterial de este tipo vienen determinadas por la pluralidad de dominios que comprenden tintas de fabricación aditiva reticuladas y que, por consiguiente, presentan propiedades mecánicas variables, es decir, por tener, por ejemplo, una pluralidad de dominios que comprenden al menos dos de las tintas de fabricación aditiva reticuladas "blandas", "intermedias" o "rígidas" o variaciones de las mismas.

Ejemplos

Para obtener composiciones de tinta de fabricación aditiva que se puedan imprimir en un aparato de fabricación aditiva, se combinaron siliconas con terminación vinílica de diferentes pesos moleculares con cantidades variables de un agente reticulante multivalente tiol de bajo peso molecular y sílice para obtener diferentes propiedades mecánicas. La cantidad de fotoiniciador y potenciador se mantuvo constante.

La tinta de fabricación aditiva blanda, la tinta de fabricación aditiva intermedia y la tinta de fabricación aditiva rígida se compusieron como se muestra en la Tabla 1.

La tinta blanda se basó en una silicona con terminación vinílica "EcoFlex 00-30 A", a la que se añadió 4 % en peso de tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, denominado en la presente "4SH" (por sus siglas en inglés), y 5 % en peso de sílice pirógena hidrofóbica.

La tinta intermedia se basó en una mezcla de una resina de silicona Q y una silicona terminada en vinilo "DragonSkin 30 A" en una relación de masa de 1:1, a la que se añadió 18,5 % en peso de 4SH y 5 % en peso de sílice pirógena hidrofóbica.

La tinta rígida se basó en una mezcla de resina de silicona Q y una silicona con terminación vinílica "Sylgard 184" en una relación de masa 1:1 a la que se añadió 33 % en peso de 4SH y un % en peso de sílice pirógena hidrofóbica. Para un refuerzo adicional, también se añadieron a la tinta rígida un 15 % en peso de fibras cortas de linaza funcionalizadas (280 µm).

La silicona, el 4SH, la HHPK (por sus siglas en inglés) y el potenciador se mezclaron con un mezclador planetario (ARE-250, Thinky, EE.UU.) por 5 min a 2.000 rpm, seguido de la adición del sílice pirógena hidrofóbica. La tinta se mezcló posteriormente y se desgasificó a fondo por 5 min a 2.000 rpm y 5 min a 2.200 rpm, respectivamente.

En las tintas de fabricación aditiva así obtenidas, la silicona forma la fase continua de la emulsión resultante, mientras que el agente reticulante tiol permanece como fase dispersa homogéneamente distribuida mediante la adición de

estabilizadores de emulsión en forma de sílice pirógena. El proceso es libre de disolventes y no requiere la modificación química de los componentes.

Tabla 1: Formulaciones para la tinta de fabricación aditiva blanda, intermedia y rígida.

Componentes	Tinta blanda	Tinta intermedia	Tinta rígida
Silicona	1 g de EcoFlex 00-30 A	0,5 g de DragonSkin 30 A	0,5 g de Sylgard 184
Dispersión de resina Q de vinilo VQM-135	-	0,5 g	0,5 g
Tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (4SH)	0,03 mL	0,23 mL	0,5 mL
Hidroxiciclohexilfenilcetona (HHPK)	0,03 g	0,03 g	0,03 g
9-Vinilcarbazol (potenciador)	0,005 g	0,005 g	0,005 g
Sílice pirógena Wacker HDK H18	0,05 g	0,05 g	0,1 g
Fibras de linaza	-	-	0,15 g

Para caracterizar la reología de las tintas así obtenidas antes de la impresión 3D, se usó un reómetro MCR501 con geometría de placa cónica (CP 25, Anton Paar, Austria). Los experimentos se realizaron a 20 °C. Se realizaron barridos de amplitud oscilatoria a 1 s^{-1} con valores de tensión en el rango de 0,01 a 100 %, mientras que las curvas de flujo en estado estacionario se obtuvieron a esfuerzos de corte que variaban entre 100 y $0,01 \text{ s}^{-1}$. Los resultados se representan en la Figura 1A, en donde se muestran el módulo de almacenamiento, G' , y el módulo de pérdida, G'' , de las tintas blanda, intermedia y rígida en función de la amplitud de tensión aplicada en una medición de barrido oscilatorio. En cada caso, una reticulación a altas tensiones indica la presencia de una red predominantemente elástica en reposo, que es crucial para la retención de la forma después de la extrusión a través de la boquilla de una impresora 3D. En la Figura 1B, es visible que todas las tintas muestran un comportamiento de adelgazamiento por el esfuerzo de corte, que se evidencia por la disminución de la viscosidad a tasas de esfuerzo de corte más altas en condiciones estacionarias. En combinación con la formación de una red viscoelástica, el adelgazamiento por esfuerzo de corte garantiza un flujo constante a través de la boquilla y permite una alta exactitud de impresión con una resolución espacial tan baja como 300 μm .

Para caracterizar las propiedades mecánicas de las tintas así obtenidas después de la reticulación, se moldearon las tintas entre dos portaobjetos de vidrio con un grosor de 1 mm o se imprimieron en 3D usando una plataforma 3D Discovery (regenHU Ltd, Suiza). Antes de la impresión, las tintas se llenaron en cartuchos y se centrifugaron a 3.000 rpm por 30 s. Se usaron agujas cilíndricas con un diámetro interno de 0,58 mm (H. Sigrist & Partner AG, Suiza) y se eligió una velocidad de impresión entre 4 y 10 mm/s. Se aplicaron presiones de impresión en el rango de 500-4000 kPa y se ajustaron individualmente para cada una de las tintas de silicona. La interfase se probó por la impresión y subsecuente polimerización de probetas con un grosor de capa único. Después de la polimerización, se imprimió una segunda capa adyacente junto a la capa ya curada a la misma altura. El curado por 60 s se realizó usando un equipo OmniCure Series 1000 (Excelitas, EE.UU.) en atmósfera enriquecida con nitrógeno. Después de la polimerización de la capa adyacente, se perforaron muestras de tracción perpendiculares a la dirección de impresión. Las pruebas mecánicas se realizaron a una velocidad de 20 mm/min a una fuerza previa de 0,05 N usando una máquina de pruebas mecánicas Autograph ASG-X (Shimazu, Japón). El módulo elástico se determinó entre 0,5 y 5 % de tensión. Los valores indicados de resistencia a la tracción, módulo elástico y alargamiento de rotura se obtuvieron al promediar al menos cinco muestras. En la Figura 1C, cada una de las tintas se probó en paralelo a la dirección de impresión y se comparó con las muestras moldeadas. La impresión no afectó negativamente a la resistencia a la rotura de ninguna de las tintas después de la reticulación. En la Figura 1D, se evalúa la influencia del protocolo de polimerización en la fuerza de unión entre los filamentos impresos. Para cada una de las tintas, se compara una película continua que fue reticulada después de la impresión en 3D con una película en la que la reticulación se llevó a cabo a mitad de la impresión. La fuerza de unión entre filamentos reticulados directamente después de la deposición no se ve afectada en comparación con una película depositada de forma continua en una pasada y reticulada después de la impresión. Todas las muestras se probaron perpendiculares a la dirección de impresión.

Materiales

EcoFlex 00-30 A y DragonSkin 30 A se compraron a Smooth-On (EE.UU.), mientras que Sylgard 184 se adquirió de Dow Corning (EE.UU.). El tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (abreviado como 4SH) y el 9-vinilcarbazol (abreviado como potenciador) se adquirieron en Sigma-Aldrich (Suiza). La 1-hidroxiciclohexilfenilcetona (abreviada como HHPK) fue suministrada por TCI (Japón) y la resina Q modificada con silanol-trimetilsililo (abreviada como resina Q) fue adquirida a Gelest Inc (EE.UU.). La sílice pirógena hidrofóbica HDK H18 y la sílice pirógena hidrofílica V15 fueron suministradas por Wacker (Alemania) y las fibras cortas de linaza fueron suministradas por Ruthmann (Alemania). Para la hidrofobización de las fibras se usó clorotris(trimetilsiloxi)silano (abreviado como CTS, por sus siglas en inglés) de ABCR (Alemania) combinado con p5 % de piridina de Sigma-Aldrich (Suiza).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tinta de fabricación aditiva, que comprende (A) un polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo y (B) un agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol, caracterizada porque el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol forman una emulsión, y en donde la composición de tinta de fabricación aditiva está libre de disolventes.
2. La composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente reticulante es capaz de activarse al ser expuesto a radiación o a un cambio de temperatura, en particular al ser expuesto a radiación UV/Vis o a un aumento de temperatura.
3. La composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la composición de tinta de fabricación aditiva comprende además un compuesto potenciador de la reticulación.
4. La composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo forma la fase continua de la emulsión y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol forma la fase discontinua.
5. La composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de tinta de fabricación aditiva comprende además partículas sólidas tales como sílice o titanía, preferiblemente en una cantidad tal que la viscosidad de la composición es mayor a 10 Pa·s.
6. La composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el compuesto potenciador de la reticulación es un compuesto de carbazol, preferiblemente un compuesto de carbazol que porta al menos un grupo N-alquénilo tal como un grupo N-vinilo.
7. La composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo es un polisiloxano terminado en α,ω -alquénilo que porta una pluralidad de grupos alquénilo.
8. La composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol es un agente reticulante que porta al menos tres grupos tiol.
9. La composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la composición de tinta de fabricación aditiva comprende además un fotoiniciador de radicales libres preferiblemente capaz de activarse al ser expuesto a la radiación, en particular al ser expuesto a la radiación UV/Vis.
10. La composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol es un derivado del pentaeritritol que porta tres o cuatro grupos tiol.
11. Un proceso para producir una composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol se forman en una emulsión, en la que el polisiloxano que porta una pluralidad de grupos alquénilo forma preferiblemente la fase continua de la emulsión y el agente reticulante que porta una pluralidad de grupos tiol forma preferiblemente la fase discontinua.
12. Uso de una composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en la fabricación aditiva de un objeto tal como un actuador neumático de robótica blanda, un implante médico, un dispositivo de suministro de fármacos, un dispositivo de almacenamiento de energía, un dispositivo de sellado, un dispositivo cosmético o un dispositivo electrónico flexible.
13. Un contenedor de tinta tal como un cartucho, configurado para su uso en un aparato de fabricación aditiva, en particular un aparato de escritura directa con tinta, dicho cartucho conteniendo un volumen de composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,
14. Un proceso de fabricación aditiva de un objeto a partir de una composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicho objeto se fabrica al dispensar o formar una capa de composición de tinta de fabricación aditiva y subsecuentemente al reticular dicha capa a través de la exposición a radiación UV/Vis, en particular a través de la exposición a radiación que tiene una longitud de onda de 365 nm a 420 nm, o un cambio de temperatura antes de dispensar o formar otra capa de composición de tinta de fabricación aditiva, y en donde dicha capa se forma a partir de una pluralidad de dominios de capa que comprenden tintas de fabricación aditiva de diferente composición en peso o naturaleza química con respecto al agente reticulante, el polisiloxano o las partículas sólidas.
15. Un proceso de fabricación aditiva de un objeto a partir de una composición de tinta de fabricación aditiva de acuerdo

- 5 con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicho objeto se fabrica al dispensar o formar primero múltiples capas de composición de tinta de fabricación aditiva desde una boquilla hasta que se forma un objeto verde o una parte del mismo y subsecuentemente, y preferiblemente simultáneamente, al reticular las múltiples capas del objeto verde o una parte del mismo a través de la exposición a radiación UV/Vis, en particular a través de la exposición a radiación que tiene una longitud de onda de 365 nm a 420 nm o un cambio de temperatura, y en donde dichas múltiples capas se forman cada una a partir de una pluralidad de dominios de capas que comprenden tintas de fabricación aditiva de diferente composición en peso o naturaleza química con respecto al agente reticulante, polisiloxano o partículas sólidas.

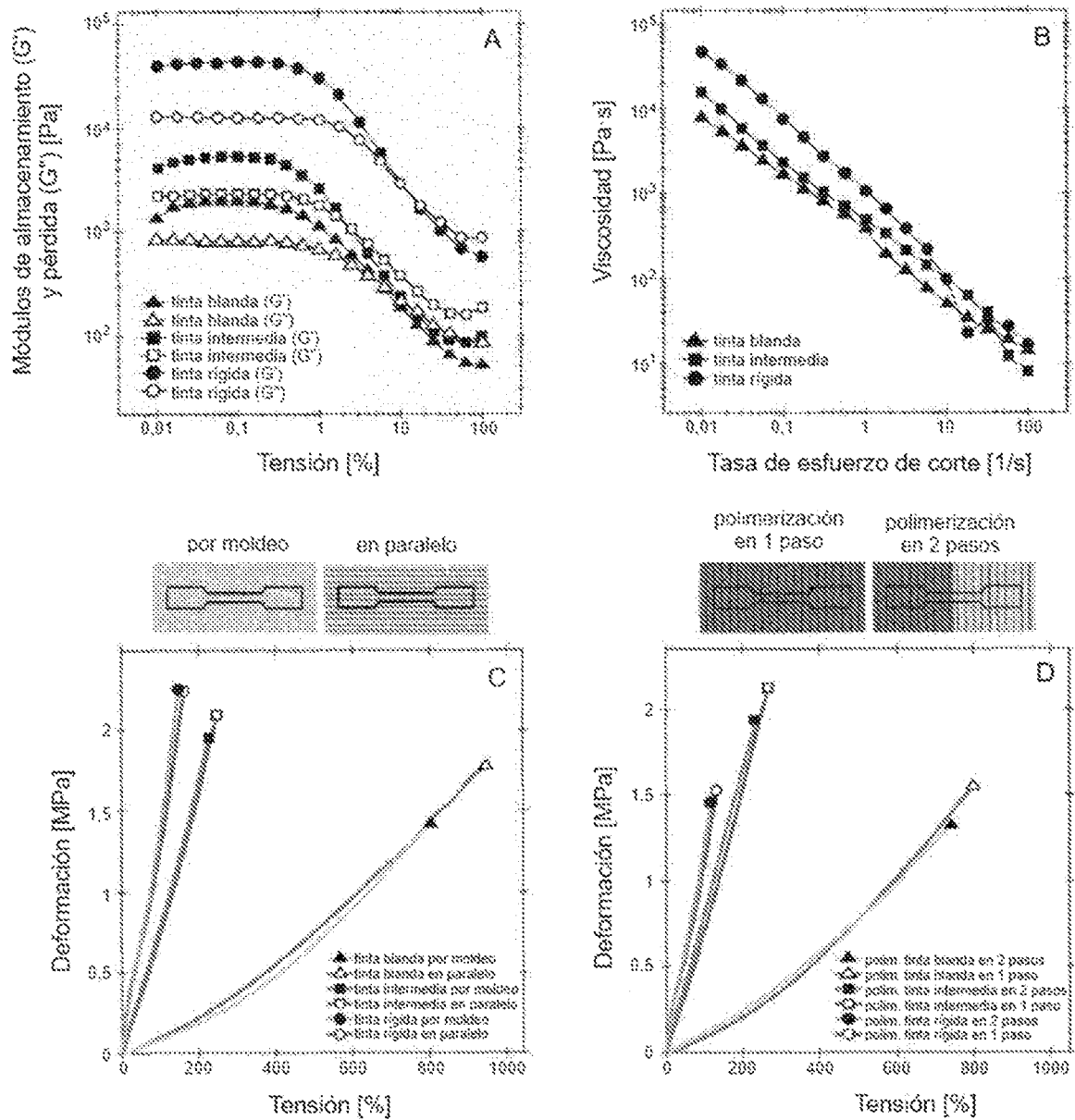


Figura 1

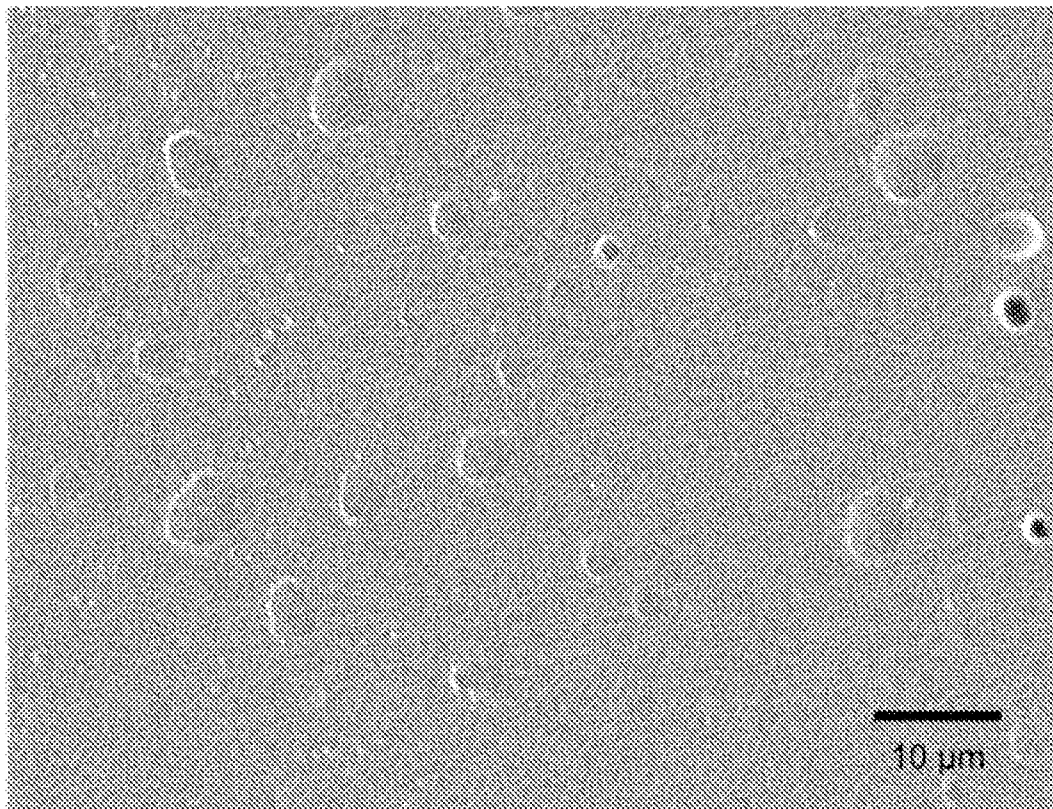


Figura 2

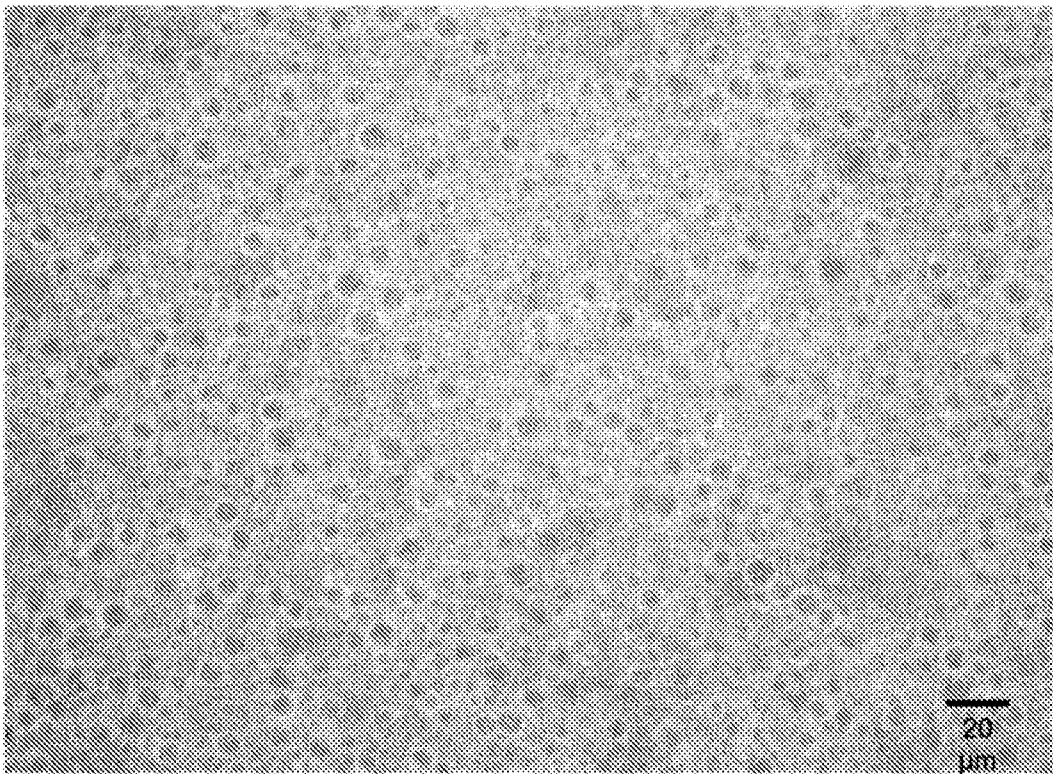


Figura 3

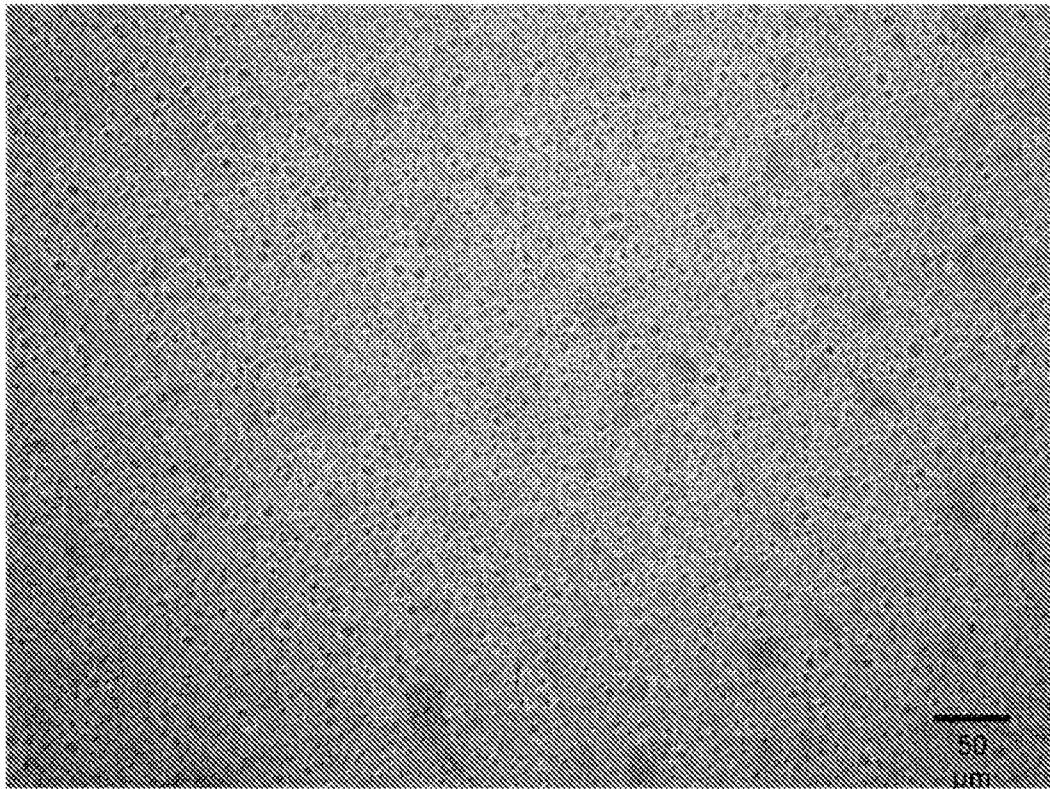


Figura 4