

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 237**

51 Int. Cl.:
B29C 67/00 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04752633 .0**
96 Fecha de presentación: **19.05.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1628823**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2006**

54 Título: **SISTEMA DE MATERIAL EN POLVO TERMOPLÁSTICO PARA MODELOS DE APARIENCIA A PARTIR DE SISTEMAS DE IMPRESIÓN EN 3D.**

30 Prioridad:
21.05.2003 US 472221 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.03.2012

73 Titular/es:
**Z CORPORATION
20 NORTH AVENUE
BURLINGTON, MA 01803, US**

72 Inventor/es:
**BREDT, James, F.;
CLARK, Sarah, L.;
WILLIAMS, Derek, X. y
DICOLOGERO, Matthew, J.**

74 Agente/Representante:
Arias Sanz, Juan

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).

ES 2 376 237 T3

DESCRIPCIÓN

Sistema de material en polvo termoplástico para modelos de apariencia a partir de sistemas de impresión en 3D.

Solicitudes relacionadas

- 5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de EE. UU. 60/472.221 presentada el 21 de mayo de 2003.

Campo de la invención

Esta invención se refiere generalmente a técnicas de desarrollo rápido de prototipos y, más concretamente, a un material de impresión tridimensional y un procedimiento que usa mezclas en forma de partículas termoplásticas.

Antecedentes

- 10 El campo del desarrollo rápido de prototipos implica la producción de artículos prototipo y pequeñas cantidades de piezas funcionales, así como cerámicas estructurales y moldes de envoltura cerámicos para fundición de metales, directamente a partir de datos de diseño generados por ordenador.

- 15 Dos procedimientos bien conocidos para desarrollo rápido de prototipos incluyen un procedimiento de sinterización por láser selectivo y un procedimiento de impresión tridimensional con aglutinante líquido. Estas técnicas son similares en la medida en que ambas usan técnicas de estratificación para construir artículos tridimensionales. Ambos procedimientos forman secciones transversales finas sucesivas del artículo deseado. Las secciones transversales individuales se forman aglutinando granos adyacentes de un material granular sobre una superficie generalmente plana de un lecho del material granular. Cada capa se une a una capa formada previamente para formar el artículo tridimensional deseado al mismo tiempo que los granos de molde de cada capa se unen juntos.
- 20 Las técnicas de sinterización con láser y aglutinante líquido son ventajosas, porque crean piezas directamente a partir de datos de diseño generados por ordenador y pueden producir piezas que tienen geometrías complejas. Además, la impresión tridimensional puede ser más rápida y menos cara que maquinar las piezas de prototipo o producir piezas fundidas o moldeadas mediante técnicas de fabricación "duras" y "blandas", que pueden llevar desde unas pocas semanas hasta varios meses, dependiendo de la complejidad del artículo.

- 25 La impresión tridimensional se ha usado para hacer moldes cerámicos para fusión a la cera perdida, para producir piezas de metal totalmente funcionales. Se contemplan usos adicionales para impresión tridimensional. Por ejemplo, la impresión tridimensional puede ser útil en campos relacionados con el diseño para visualización, demostración y desarrollo mecánico de prototipos. También puede ser útil para hacer patrones para procedimientos de moldeo. Las técnicas de impresión tridimensional pueden ser útiles además, por ejemplo, en los campos de la medicina y la odontología, donde los resultados previstos pueden moldearse antes de realizar los procedimientos. Otros negocios que pueden beneficiarse de la tecnología de desarrollo rápido prototipos incluyen estudios de arquitectura, así como otros en los que la visualización de un diseño es útil.

- 35 En la patente de EE. UU. N.º 4.863.568 se describe un procedimiento de sinterización por láser selectivo. El procedimiento de sinterización por láser selectivo ha sido comercializado por DTM Corporation. El procedimiento de sinterización con láser selectivo implica extender una capa fina de polvo sobre una superficie plana. El polvo se extiende usando una herramienta desarrollada para su uso con el procedimiento de sinterización por láser selectivo, conocido en la técnica como un mecanismo de contrarrodillo o contrarrodillo. El uso del contrarrodillo permite que las capas finas de material se extiendan de forma relativamente uniforme, sin alterar las capas anteriores. Una vez extendida la capa de polvo sobre la superficie, se usa un láser para dirigir la energía de láser hacia el polvo con un patrón bidimensional predeterminado. El láser sinteriza o fusiona el polvo en las zonas en las que incide la energía del haz láser. El polvo puede ser plástico, metal, polímero, cerámico o un compuesto. Se extienden capas sucesivas de polvo sobre capas anteriores usando el contrarrodillo, seguido de sinterización o fusionando con el láser. El procedimiento es esencialmente térmico, requiriendo el suministro por parte del láser de una cantidad de energía suficiente para sinterizar el polvo junto y a capas anteriores, para formar el artículo final.

- 45 Una técnica de impresión tridimensional anterior, descrita en la patente de EE. UU. N.º 5.204.055, describe el uso de un cabezal de impresión de tipo inyección de tinta para suministrar un material aglutinante líquido o coloidal a capas de material en polvo aplicadas secuencialmente. La técnica de impresión de inyección de tinta tridimensional o el procedimiento con aglutinante líquido implica aplicar una capa de un material en polvo a una superficie usando un contrarrodillo. Una vez aplicado el material en polvo a la superficie, el cabezal de impresión de inyección de tinta libera un aglutinante líquido con un patrón predeterminado a la capa de polvo. El aglutinante se infiltra en los huecos del material en polvo y se endurece para unir el material en polvo en una capa solidificada. El aglutinante endurecido también une cada capa a la capa anterior. Una vez formada la primera porción de sección transversal, se repiten las etapas anteriores, construyendo porciones de sección transversal sucesivas hasta que se forma el artículo final. Opcionalmente, puede suspenderse un adhesivo en un vehículo que se evapora, dejando el adhesivo endurecido. El material en polvo puede ser cerámico, metal, plástico o un material compuesto, y también puede incluir fibras. El material aglutinante líquido puede ser orgánico o inorgánico. Los materiales aglutinantes orgánicos típicos usados son resinas poliméricas o precursores cerámicos, tales como policarbosilazano. Los aglutinantes inorgánicos se

usan cuando el aglutinante se incorpora en los artículos finales; normalmente se usa sílice en una aplicación de ese tipo.

5 Una ventaja de usar un cabezal de impresión de inyección de tinta, en lugar de un láser, es que pueden colocarse una pluralidad de boquillas de pulverización usadas para suministrar el aglutinante al polvo simultáneamente en un sólo cabezal de impresión. En máquinas de sinterización por láser selectiva, normalmente se usa sólo un láser para suministrar energía al polvo. La combinación de varias boquillas de pulverización incrementa la velocidad de la impresión con aglutinante líquido en comparación con la sinterización por láser, permitiendo que se imprima una zona más grande en una vez. Además, la impresión con aglutinante líquido es mucho menos cara que los equipos de láser, debido al alto coste del láser y el alto coste de los controles y la óptica de deflexión del haz relacionado.

10 Los polvos, especialmente los polvos metálicos, usados actualmente tanto en sinterización por láser selectiva como en técnicas con aglutinante líquido, presenta problemas de seguridad que los hacen no deseables para su uso en un entorno de oficina. Estos problemas de seguridad pueden requerir ropa e instalaciones de procesamiento especiales para evitar, por ejemplo, el contacto con la piel o la inhalación de materiales tóxicos. Además, el cumplimiento de las normativas para deshacerse de los materiales tóxicos puede incurrir en un mayor gasto. Por estas razones, estas técnicas no se prestan a ser usadas en entornos de oficina típicos, tales como estudios de arquitectura y diseño o consultorios médicos.

15 Otra técnica de impresión tridimensional, descrita en las patentes de EE. UU. N.º 5.902.441 y 6.416.850 utiliza una mezcla en polvo que contiene una carga y un adhesivo activable junto con un fluido acuoso que activa el adhesivo para aglutinar la carga. El fluido se aplica mediante un cabezal de impresión de inyección de tinta. La carga y el adhesivo pueden incluir cada uno materiales no tóxicos tales como, por ejemplo, polímeros solubles en agua, carbohidratos, azúcares, alcoholes de azúcares, proteínas y algunos compuestos inorgánicos.

20 Existe la necesidad en la técnica de un sistema de materiales y un procedimiento que permitan la fabricación rápida, fiable, segura y barata de modelos de apariencia y lotes pequeños de piezas funcionales en un entorno de oficina. Tales modelos de apariencia y piezas deben tener superficies de buena calidad, estar definidos con precisión y ser fuertes sin ser frágiles. Además, algunas clases de modelos necesitan propiedades mecánicas específicas tales como flexibilidad para ajustes por presión o resistencia al impacto.

25 La presente invención se refiere a un sistema de materiales y un procedimiento que satisfacen la necesidad de un procedimiento rápido, fiable, seguro y barato para producir tanto modelos de apariencia como pequeñas cantidades de piezas funcionales en un entorno de oficina. El sistema de materiales incluye material en forma de partículas termoplástico, permitiendo la fabricación de modelos de apariencia y piezas funcionales que están definidos con precisión, son fuertes y duros sin ser frágiles y tienen acabados de superficie lisos, opcionalmente con paredes finas. El uso de materiales termoplásticos está muy extendido en ingeniería y productos de consumo. Estos materiales, por lo tanto, son particularmente atractivos para desarrollar prototipos, porque normalmente también se usan en el procedimiento de fabricación final.

35 En un aspecto, la invención presenta un polvo de acuerdo con la reivindicación 1, para impresión tridimensional.

40 El fluido puede ser acuoso, no acuoso y/o no halogenado. El material en forma de partículas adhesivo puede incluir el material en forma de partículas termoplástico, de modo que el material en forma de partículas termoplástico es al menos moderadamente soluble y adhesivo en el fluido activador y está adaptado para aglutinarse cuando el fluido activa al material en forma de partículas termoplástico disolviendo al menos parcialmente el material en forma de partículas termoplástico.

El fluido que activa al material en forma de partículas termoplástico puede estar adaptado para ser solidificable por exposición a al menos una de entre luz ultravioleta, luz visible, calor y haz de electrones. El material en forma de partículas termoplástico puede incluir partículas que tienen un diámetro de partícula medio de 10 micrómetros a 100 micrómetros.

45 El material en forma de partículas adhesivo puede incluir partículas que tienen un diámetro de partícula medio de 10 micrómetros a 100 micrómetros.

El polvo puede incluir un material de carga y el material de carga puede incluir partículas que tienen un diámetro de partícula medio de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros.

50 El material de carga puede incluir un material inorgánico, tal como óxido de aluminio, vidrio de cal sodada, vidrio de borosilicato, sílice, cerámica de aluminosilicato, caliza, yeso, bentonita, silicato de sodio precipitado, sílice precipitado amorfo, silicato de calcio precipitado amorfo, silicato de magnesio precipitado amorfo, silicato de litio precipitado amorfo, sal, cemento portland, cemento de fosfato de magnesio, cemento de oxocloruro de magnesio, cemento de oxisulfato de magnesio, cemento de fosfato de cinc, óxido de cinc - cemento eugenol, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, fosfato de calcio, arena, wollastonita, dolomita, silicatos precipitados amorfos que contienen al menos dos tipos de iones seleccionados del grupo de iones de sodio, iones de litio, iones de magnesio e iones de calcio y sus combinaciones.

El material de carga puede incluir un material orgánico. El material orgánico puede incluir un carbohidrato, tal como almidón, almidón modificado, celulosa, maltodextrina, goma arábica, goma de algarrobo, almidón pregelatinizado, almidón modificado ácido, almidón hidrolizado, carboximetilcelulosa sódica, alginato sódico, hidroxipropil celulosa, metilcelulosa, quitosano, carragenano, pectina, agar, goma gellan, goma arábica, goma xantana, alginato de propilenglicol, goma guar y sus combinaciones. El material orgánico puede incluir una proteína, tal como gelatina, pegamento de piel de conejo, proteína de soja y sus combinaciones.

El polvo puede incluir un material de ayuda al procesado, tal como un líquido viscoso y/o un polímero con un punto de fusión bajo. El material de ayuda al procesado puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: polietilenglicol, polipropilenglicol, monolaurato de sorbitán, monooleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, polisorbato, silicona modificada con poli (óxido de etileno), silicona modificada con poli (óxido de propileno), alcoholes etoxilados secundarios, nonilfenoles etoxilados, octilfenoles etoxilados, alcoholes C₈ - C₁₀, ácidos C₈ - C₁₀, dioles acetilénicos modificados con óxido de polietileno, citrónelol, siliconas etoxiladas, octanoato de sorbitán de polioxietileno, etilenglicol, derivados etoxilados de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol, monooleato de sorbitán de polioxietileno, polietilenglicol, aceite de soja, aceite mineral, polímeros de fluoroalquilpolioxietileno, triacetato de glicerol, alcohol de oleilo, ácido oleico, escualeno, escualano, aceites esenciales, ésteres, terpenos, grasas o ceras, propilenglicol, etilenglicol, ésteres C₈ - C₁₀ de mono, di o triglicéridos, ácidos grasos, ácidos grasos etoxilados, lecitina, lecitinas modificadas, tributirato de glicerol, lactilato de estearilo de sodio, ésteres diacetiltartáricos de mono- y di-glicéridos, jarabe de maíz y sus combinaciones.

El polvo puede incluir una fibra de refuerzo. La fibra de refuerzo puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: polímeros naturales, polímeros naturales modificados, polímeros sintéticos, cerámica, fibra de celulosa, fibra de carburo de silicio, fibra de grafito, fibra de aluminosilicato, fibra de polipropileno, fibra de vidrio, borra de poliamida, celulosa, rayón, alcohol polivinílico y sus combinaciones.

El polvo puede incluir material de carga y material de ayuda al procesado.

El fluido puede incluir un primer disolvente con un primer punto de ebullición. El fluido está adaptado para activar un adhesivo del polvo que comprende una mezcla de un material en forma de partículas termoplástico y un material en forma de partículas adhesivo.

El primer disolvente puede incluir uno o más de los siguientes materiales: etanol, isopropanol, n-propanol, metanol, n-butanol, un glicol, un éster, un éter de glicol, una cetona, un aromático, un alifático, un disolvente polar aprótico, un terpeno, un acrilato, un metacrilato, un viniléter, un oxetano, un epoxi, un polímero de bajo peso molecular, carbonato, n-metilpirrolidona, acetona, metil etil cetona, ésteres dibásicos, acetato de etilo, dimetil sulfóxido, succinato de dimetilo y sus combinaciones.

El fluido puede incluir un segundo disolvente con un segundo punto de ebullición. El segundo punto de ebullición pueden ser mayor que el primer punto de ebullición y/o el segundo disolvente puede ser miscible con agua. El segundo disolvente puede incluir uno o más de los siguientes materiales: butirrolactona, carbonato de glicerilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, succinato de dimetilo, dimetil sulfóxido, n-metil pirrolidona, glicerol, 1,4-butanodiol, polietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, polipropilenglicol, éteres de polietilenglicol, éteres de polipropilenglicol, éteres de tetraetilenglicol, carbonato de butileno, pentanodiol, hexanodiol y sus combinaciones. El fluido puede incluir agua. El primer disolvente puede ser miscible con agua. El segundo disolvente puede ser miscible con agua. El segundo disolvente puede tener un segundo punto de ebullición que es mayor que el primer punto de ebullición. El fluido puede incluir un tensioactivo. El tensioactivo puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: dioles acetilénicos modificados con óxido de polietileno, alcoholes etoxilados secundarios, nonilfenoles etoxilados, siliconas etoxiladas, tensioactivos fluorados etoxilados, tetrametil decindiol etoxilado, tetrametil dodecindiol etoxilado, polisiloxanos polietermodificados, monolaurato de sorbitán etoxilado, fenoxipolieteroxi-polipropoxi-propanol octilo, ácidos grasos sulfonados, betaínas zwitteriónicas, sulfosuccinato de dioctilo sódico, sulfonato de dodecilamoniopropano de dimetilo, laurilsulfato de sodio, laurilbencenosulfonato de sodio, p-toluenosulfonato de sodio, benzoato de sodio, bencenosulfonato de sodio, sorbato de potasio, 2-etilhexilsulfonato de sodio y sus combinaciones.

El fluido puede incluir un modificador de reología. El modificador de reología puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: polivinilpirrolidona, poliácridamida, óxido de polietileno, etoxiuretanos modificados hidrófobos, alcohol polivinílico, ácido poliácrico, ácido polimetacrílico, sales alcalinas y de amonio de ácido poliácrico, sales alcalinas y de amonio de ácido polimetacrílico, polivinilpirrolidona-co-acetato de vinilo, polivinilpirrolidona butilada, polivinilalcohol-co-acetato de vinilo y ácido poliácrico-co-anhídrido maleico, poliestireno de sulfonato y sus combinaciones y copolímeros.

El fluido puede incluir una amina. La amina puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: monoisopropanol amina, trietilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, N,N-dietiletanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, trietanolamina, 2-aminoetanol, 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 2,2(aminoetilamino)etanol, tris(hidroximetil)aminometano, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol, hidróxido de amonio, monoetanolamina, aminometilpropanol, aminoetilanolamina,

triisopropanolamina, polioxipropilentríammina, polietilenimina y sus combinaciones.

El fluido puede incluir un disolvente. El fluido está adaptado para activar las propiedades adhesivas de al menos un material en forma de partículas termoplástico moderadamente soluble.

5 Pueden incluirse una o más de las características siguientes. El fluido puede ser no acuoso y puede ser no halogenado. El disolvente puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: un alcohol, un glicol, un éster, un éter glicólico, una cetona, un aromático, un alifático, disolvente polar aprótico, un terpeno, un acrilato, un metacrilato, un viniléter, un oxetano, un epoxi, un polímero de bajo peso molecular, un carbonato y sus combinaciones.

10 El alcohol puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol y sus combinaciones. El glicol puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, 1,4-butanodiol, pentanodiol, hexanodiol y sus combinaciones.

15 El éster puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: acetato de etilo, acetato de metiléter de propilenglicol, acetato de amilo, dimetilsuccinato, dimetilglutarato, dimetiladipato, acetato de monobutiléter de dietilenglicol, acetato de n-propilo, acetato de i-propilo, acetato de i-butilo, acetato de n-butilo, acetato de t-butilo, acetato de 2-etilhexilo, diacetato de etilenglicol, succinato de dietilo, lactato de metilo, lactato de etilo, tartrato de dimetilo, tartrato de dietilo y sus combinaciones. El éter glicólico puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: metiléter de dipropilenglicol, butiléter de dietilenglicol, monoetiléter de dietilenglicol, metiléter de propilenglicol, propiléter de etilenglicol y sus combinaciones.

20 La cetona puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona, metilisopropilcetona, metil n-propil cetona, metil isoamil cetona, metil n-amil cetona, diisobutil cetona y sus combinaciones. El aromático puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: tolueno, xileno, fenol, benceno, estireno, nafta aromática de alto punto de inflamación y sus combinaciones.

El alifático puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: hexano, heptano, ciclohexano y sus combinaciones. El disolvente polar aprótico puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: n-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, 2-pirrolidona, butirolactona y sus combinaciones. El terpeno puede incluir limoneno.

25 El acrilato puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: acrilato difuncional alcoxilado, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de 2(2-etoxietoxi)etilo, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, laurilacrilato, acrilato de isodecilo, acrilato de tridecilo, acrilato de isobornilo, diacrilato de tripropilenglicol, acrilato de estearilo, acrilato de alilo, isooctilacrilato, acrilato de caprolactona, acrilato de tetrahidrofurfurilo alcoxilado, diacrilato de butanodiol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de ciclohexano dimetanol alcoxilado, diacrilato de ciclohexano dimetanol, acrilato de dipropilenglicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato alifático alcoxilado, triacrilato de trimetilpropano, triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, triacrilato de trimetilpropano etoxilado, triacrilato de trimetilpropano propoxilado, triacrilato de glicerilo propoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de di-trimetilpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilato de nonilfenol alcoxilado y sus combinaciones.

40 El metacrilato puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, dimetacrilato de hexanodiol, metacrilato de laurilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de isobornilo, monometacrilato de propilenglicol, metacrilato de estearilo, metacrilato de alilo, metacrilato de isooctilo, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de ciclohexano dimetanol, dimetacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de neopentilglicol, trimetacrilato de trimetilpropano, metacrilato de metoxi polietilenglicol, metacrilato de nonilfenol etoxilado, metacrilato de hidroxietilo etoxilado, metacrilato de alilo, metacrilato de alilo propoxilado y sus combinaciones.

45 El viniléter puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: viniléter de hidroxibutilo, diviniléter de trietilenglicol, diviniléter de ciclohexano dimetanol, propeniléter de carbonato de propileno, viniléter de dodecilo, monoviniléter de ciclohexanometanol, viniléter de ciclohexilo, diviniléter de dietilenglicol, viniléter de 2-etilhexilo, diviniléter de dipropilenglicol, diviniléter de tripropilenglicol, diviniléter de hexanodiol, viniléter de octadecilo, diviniléter de butanodiol, bis[4-(viniloxi)butil]isofalato, bis[4-(viniloxi)butil]adipato y sus combinaciones.

50 El oxetano puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: 3-etil-3-hidroximetil-oxetano, 1,4-bis[(3-etil-3-oxetanil metoxi)metil]benceno y sus combinaciones. El epoxi puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato, bis-(3,4-epoxiciclohexil) adipato, monóxido de limoneno, 1,2-epoxihexadecano y sus combinaciones. El polímero de bajo peso molecular puede incluir polietilenimina. El carbonato puede incluir carbonato de etilo, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de glicerol y sus combinaciones.

El fluido puede incluir agua y el disolvente puede incluir un segundo disolvente con un segundo punto de ebullición. El segundo disolvente puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: butirolactona, carbonato de glicerilo,

carbonato de propileno, carbonato de etileno, succinato de dimetilo, dimetil sulfóxido, n-metil pirrolidona, glicerol, 1,4-butanodiol, polietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, polipropilenglicol, éteres de polietilenglicol, éteres de polipropilenglicol, éteres de tetraetilenglicol, carbonato de butileno, pentanodiol, hexanodiol y sus combinaciones.

- 5 El fluido puede incluir un tensioactivo. El tensioactivo puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: dioles acetilénicos modificados con óxido de polietileno, alcoholes etoxilados secundarios, nonilfenoles etoxilados, siliconas etoxiladas, tensioactivos fluorados etoxilados, tetrametil decindiol etoxilado, tetrametil dodecindiol etoxilado, tetrametildodecindiol etoxilado, polisiloxanos polietermodificados, monolaurato de sorbitán etoxilado, fenoxipolietoxi-polipropoxi-propanol de octilo, ácidos grasos sulfonados, betaínas zwitteriónicas, sulfosuccinato de dioctilo sódico, sulfonato de dodecilamoniopropano de dimetilo, laurilsulfato de sodio, laurilbencenosulfonato de sodio, p-toluenosulfonato de sodio, benzoato de sodio, bencenosulfonato de sodio, sorbato de potasio, 2-etilhexilsulfonato de sodio y sus combinaciones.

- 15 El fluido puede incluir un modificador de reología. El modificador de reología puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: polivinilpirrolidona, poli(acrilamida), óxido de polietileno, etoxiuretanos modificados hidrófobos, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, sales alcalinas y de amonio de ácido poliacrílico, sales alcalinas y de amonio de ácido polimetacrílico, polivinilpirrolidona-co-acetato de vinilo, polivinilpirrolidona butilada, polivinilalcohol-co-acetato de vinilo y ácido poliacrílico-co-anhídrido maleico, poliestireno sulfonado y sus combinaciones y copolímeros.

- 20 El fluido también puede incluir un primer disolvente con un primer punto de ebullición, el primer punto de ebullición es menor que el segundo punto de ebullición. El primer disolvente puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: etanol, isopropanol, n-propanol, metanol, n-butanol, un glicol, un éster, un éter de glicol, una cetona, un aromático, un alifático, un disolvente polar aprótico, un terpeno, un acrilato, un metacrilato, un viniléter, un oxetano, un epoxi, un polímero de bajo peso molecular, carbonato, acetona, acetato de etilo, succinato de dimetilo y sus combinaciones.

- 25 El fluido puede incluir una amina. La amina puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: monoisopropanol amina, trietilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, N,N-dietiletanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dietiletanolamina, trietanolamina, 2-aminoetanol, 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 2,2(aminoetilamino)etanol, tris(hidroximetil)aminometano, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, dietanolamina, 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol, hidróxido de amonio, monoetanolamina, aminometilpropanol, aminoetiletanolamina, triisopropanolamina, polioxipropilentriamina, polietilenimina y sus combinaciones. El fluido puede incluir agua y una amina, estando adaptado el fluido para activar las propiedades adhesivas de al menos un material en forma de partículas alcalino-reducible moderadamente soluble.

- 35 Pueden incluirse una o más de las características siguientes: La amina puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: monoisopropanol amina, trietilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, N,N-dietiletanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dietiletanolamina, trietanolamina, 2-aminoetanol, 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 2,2(aminoetilamino)etanol, tris(hidroximetil)aminometano, 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, dietanolamina, 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol, hidróxido de amonio, monoetanolamina, aminometilpropanol, aminoetiletanolamina, triisopropanolamina, polioxipropilentriamina, polietilenimina y sus combinaciones.

- 40 El fluido puede incluir un primer disolvente con un primer punto de ebullición. El primer disolvente puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: etanol, isopropanol, n-propanol, metanol, n-butanol, un glicol, un éster, un éter de glicol, una cetona, un aromático, un alifático, un disolvente polar aprótico, un terpeno, un acrilato, un metacrilato, un viniléter, un oxetano, un epoxi, un polímero de bajo peso molecular, carbonato, acetona, acetato de etilo, succinato de dimetilo y sus combinaciones.

- 45 El fluido puede incluir un segundo disolvente con un segundo punto de ebullición, siendo el segundo punto de ebullición mayor que el primer punto de ebullición. El segundo disolvente puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: butirrolactona, carbonato de glicerilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, succinato de dimetilo, dimetil sulfóxido, n-metil pirrolidona, glicerol, 1,4-butanodiol, polietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, polipropilenglicol, éteres de polietilenglicol, éteres de polipropilenglicol, éteres de tetraetilenglicol, carbonato de butileno, pentanodiol, hexanodiol y sus combinaciones.

- 55 El fluido puede incluir un tensioactivo. El tensioactivo puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: dioles acetilénicos modificados con óxido de polietileno, alcoholes etoxilados secundarios, nonilfenoles etoxilados, siliconas etoxiladas, tensioactivos fluorados etoxilados, tetrametil decindiol etoxilado, tetrametil decindiol etoxilado, tetrametildodecindiol etoxilado, polisiloxanos polietermodificados, fluorocarbonos etoxilados, monolaurato de sorbitán etoxilado, fenoxipolietoxi-polipropoxi-propanol octilo, ácidos grasos sulfonados, betaínas zwitteriónicas, sulfosuccinato de dioctilo sódico, sulfonato de dodecilamoniopropano de dimetilo, laurilsulfato de sodio, laurilbencenosulfonato de sodio, p-toluenosulfonato de sodio, benzoato de sodio, bencenosulfonato de sodio, sorbato de potasio, 2-etilhexilsulfonato de sodio y sus combinaciones.

El fluido puede incluir un modificador de reología. El modificador de reología puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: polivinilpirrolidona, poliacrilamida, óxido de polietileno, etoxiuretanos modificados hidrófobos, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, sales alcalinas y de amonio de ácido poliacrílico, sales alcalinas y de amonio de ácido polimetacrílico, polivinilpirrolidona-co-acetato de vinilo, polivinilpirrolidona butilada, polivinilalcohol-co-acetato de vinilo y ácido poliacrílico-co-anhídrido maleico, poliestireno de sulfonato y sus combinaciones y copolímeros.

En otro aspecto, la invención proporciona un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16 para formar un artículo mediante impresión tridimensional.

Puede incluirse la siguiente característica. El artículo puede calentarse para sinterizar al menos parcialmente el material en forma de partículas termoplástico.

En otro aspecto, la invención proporciona un artículo de acuerdo con la reivindicación 17.

El polvo de la invención puede incluir un material de carga y/o un material de ayuda al procesado.

Estas y otra características, aspectos y ventajas de la presente invención se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos no están necesariamente a escala, poniéndose en lugar de ello énfasis generalmente en la ilustración de los principios de la invención. Las ventajas y características anteriores y otras de la presente invención, así como la invención misma, se entenderán mejor a partir de la siguiente descripción de realizaciones ejemplares y preferidas, al leerlas junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es una vista esquemática de una primera capa de un material en forma de partículas de una realización de la invención depositada sobre una superficie móvil hacia abajo de un contenedor sobre la que se va a construir un artículo, antes de que ningún fluido se haya suministrado;

La Figura 2 es una vista esquemática de una boquilla de inyección de tinta que suministra un fluido a una porción de la capa de material en forma de partículas de la Figura 1 con un patrón determinado;

La Figura 3 es una vista esquemática de un artículo final de una realización de la invención incluido en el contenedor, estando el artículo hecho mediante una serie de etapas ilustradas en la Figura 2 y todavía inmerso en las partículas inactivadas sueltas; y

La Figura 4 es una vista esquemática del artículo final de la Figura 3.

Descripción detallada

La presente invención se refiere a un sistema de material de impresión tridimensional que incluye una mezcla de partículas de material de carga en forma de partículas termoplástico y un material en forma de partículas adhesivo y, opcionalmente, un material de carga adicional, una ayuda al procesado, una fibra de refuerzo y/o una fibra estabilizante; y un fluido adaptado para aglutinar el material de carga en forma de partículas termoplástico para formar un artículo esencialmente sólido cuando el fluido activa el material en forma de partículas adhesivo. El fluido puede ser acuoso o no acuoso. Como se usa en el presente documento, "fluido acuoso" significa un fluido que contiene preferentemente el 25 % o más de agua, más preferentemente el 40 % o más de agua y lo más preferentemente el 50 % o más de agua. Como se usa en el presente documento, "fluido no acuoso" significa un fluido que contiene menos del 25 % de agua en peso, más preferentemente menos del 10 % en peso y lo más preferentemente menos del 1 % de agua en peso. Si el fluido es no acuoso, puede incluir disolventes no halogenados. La presente invención también se refiere a un procedimiento de uso de un sistema de materiales de ese tipo y a un artículo fabricado mediante el procedimiento de la invención. El artículo de la invención puede formarse con una precisión excelente y un acabado de superficie excepcional.

Como se usa en el presente documento, "material en forma de partículas termoplástico" pretende definir un componente de carga que se aglutina cuando el material adhesivo es activado por un fluido, incluyendo el componente un material que puede ablandarse por calor y endurecerse por enfriamiento repetidamente. "Adhesivo" pretende definir un componente que forma un puente mecánico entre componentes de una red, tales como partículas, que estaban separados antes de la activación por un fluido, p. ej., el material en forma de partículas termoplástico. La formación del puente mecánico da como resultado la formación de una estructura sólida. El adhesivo puede ser una resina soluble en agua y el fluido puede activar el adhesivo disolviendo la resina. "Resina" pretende definir un material que es una cadena lineal o ramificada de subunidades químicas orgánicas con un peso molecular mínimo de 500 gramos por mol. En algunas realizaciones, el adhesivo incluye el material termoplástico mismo. "Carga" pretende definir un componente que está sólido antes de la aplicación del fluido activador, que es sustancialmente menos soluble en el fluido que el adhesivo y que da integridad estructural al artículo final. Además del material termoplástico pueden usarse cargas, tales como diversos materiales inorgánicos u orgánicos. "Aglutinar"

pretende definir la construcción de un puente mecánico entre partículas separadas para formar una red.

La mezcla en forma de partículas puede incluir una fibra de refuerzo o un componente fibroso de refuerzo, añadido para proporcionar refuerzo estructural al artículo final. Como se usa en el presente documento, "fibra" o "componente fibroso" pretende definir un componente que está sólido antes de la aplicación del fluido activador, que puede ser, de forma ventajosa, pero no necesariamente, insoluble en el fluido. La fibra o componente fibroso puede añadirse para incrementar la resistencia del artículo final. En algunas realizaciones, puede añadirse una fibra estabilizadora a la carga para proporcionar estabilidad dimensional al artículo final para controlar la migración de líquido a través de la masa de polvo y para incrementar ligeramente la resistencia del artículo.

Una fibra es un componente sólido cuyos granos primarios tienen una longitud media que es al menos 3-4 veces más larga que sus dimensiones de sección transversal medias. Dichos materiales son muy comunes en la industria. Para los fines de impresión tridimensional, las fibras generalmente son útiles en un intervalo de tamaños restringido, es decir, aproximadamente el grosor de capas de polvo extendidas y menores.

En algunas realizaciones, puede añadirse un compuesto de ayuda al procesado, tal como un líquido viscoso que sirve como ayuda a la impresión, a la mezcla en forma de partículas para evitar o minimizar las distorsiones en la impresión. La ayuda al procesado evita que partículas finas de la mezcla se transporten por el aire mientras se dispensa el líquido desde el cabezal de impresión, lo que podría distorsionar el artículo impreso respecto de la configuración deseada.

Con referencia a la Figura 1, de acuerdo con un procedimiento de impresión usando el sistema de materiales de la presente invención, se aplica una capa o película de material en forma de partículas 20 sobre una superficie 22 móvil linealmente de un contenedor 24. La capa o película de material en forma de partículas 20 puede formarse de cualquier forma adecuada, por ejemplo, usando un contrarrodillo. El material en forma de partículas 20 aplicado a la superficie incluye un material de carga en forma de partículas termoplástico y un material en forma de partículas adhesivo. El material en forma de partículas 20 también puede incluir un material de carga adicional, un material de ayuda al procesado y/o un material fibroso.

Con referencia a la Figura 2, una boquilla 28 de tipo inyección de tinta suministra un fluido activador 26 a al menos una porción 30 de la capa o película de la mezcla en forma de partículas 20 con un patrón bidimensional. De acuerdo con el procedimiento de impresión, el fluido 26 se suministra a la capa o película de material en forma de partículas 20 con cualquier patrón bidimensional predeterminado (circular en las figuras, con fines exclusivamente ilustrativos), usando cualquier mecanismo conveniente, tal como un cabezal de impresión por gota a la demanda (DOD) dirigido por un programa informático de acuerdo con los datos del modelo de artículo desde un sistema de diseño asistido por ordenador (CAD).

La primera porción 30 de la mezcla en forma de partículas es activada por el fluido 26, provocando que las partículas activadas se adhieran juntas para formar una capa esencialmente sólida, circular, que se convierte en una porción de sección transversal de un artículo final 38 (véanse, p. ej., las Figuras 3 y 4). Como se usa en el presente documento, "activa" pretende definir un cambio de estado de esencialmente inerte a adhesivo. Esta definición engloba la activación del material en forma de partículas adhesivo para aglutinar el material en forma de partículas termoplástico y/o disolver, al menos parcialmente, el material en forma de partículas termoplástico. Cuando el fluido se pone en contacto inicialmente con la mezcla en forma de partículas, inmediatamente fluye hacia fuera (en escala microscópica) desde el punto de impacto por acción capilar, disolviendo el adhesivo y/o el material en forma de partículas termoplástico en un periodo de tiempo relativamente corto, tal como los primeros pocos segundos. Una gota de fluido activador típica tiene un volumen de aproximadamente 100 picolitros (pl) y se extiende hasta un diámetro de aproximadamente 100 µm después de ponerse en contacto con la mezcla en forma de partículas. A medida que el disolvente disuelve el adhesivo, la viscosidad del fluido se incrementa espectacularmente, deteniendo la migración adicional del fluido desde el primer punto de impacto. En unos pocos minutos, el fluido con el adhesivo disuelto en él se infiltra en las partículas menos solubles y ligeramente porosas, formando enlaces adhesivos entre el material en forma de partículas termoplástico, así como entre la carga adicional y la fibra. El fluido activador es capaz de aglutinar una cantidad de la mezcla en forma de partículas que es varias veces la masa de una gota del fluido. A medida que se evaporan los componentes volátiles del fluido, los enlaces del adhesivo se endurecen, uniendo el material en forma de partículas termoplástico y, opcionalmente, la carga adicional y las partículas de fibra, en una estructura rígida, que se convierte en una porción de sección transversal del artículo acabado 38.

Cualquier mezcla en forma de partículas 32 inactivada que no se expusiera al fluido permanece suelta y fluye libre sobre la superficie móvil 22. La mezcla en forma de partículas inactivada se deja normalmente en el sitio hasta que la formación del artículo final 38 se ha completado. Dejar la mezcla en forma de partículas inactivada, suelta, en el sitio, garantiza que el artículo 38 tiene un apoyo completo durante el procesamiento, permitiendo que características tales como salientes, cortes al ras y cavidades se definan y formen sin necesidad de usar estructuras de apoyo suplementarias. En esta realización, tras la formación de la primera porción de sección transversal del artículo final 38, la superficie móvil 22 se desplaza hacia abajo y el procedimiento se repite.

Usando, por ejemplo, un mecanismo de contrarrodillo, se aplica después una segunda película o capa de la mezcla en forma de partículas sobre la primera capa, cubriendo tanto la primera sección transversal rígida como cualquier

mezcla en forma de partículas suelta próxima. Le sigue una segunda aplicación de fluido de la manera descrita anteriormente, disolviendo el adhesivo y formando enlaces adhesivos entre al menos una porción de la porción de sección transversal formada anterior, el material en forma de partículas termoplástico y, opcionalmente, carga adicional y fibra de la segunda capa y endureciendo para formar una segunda porción de sección transversal rígida añadida a la primera porción de sección transversal rígida del artículo final. La superficie móvil 22 se desplaza de nuevo hacia abajo.

La etapas anteriores de aplicar una capa de mezcla en forma de partículas, incluir el adhesivo, aplicar el fluido activador y desplazar la superficie móvil 22 hacia abajo se repiten hasta que se completa el artículo final 38. Con referencia a la Figura 3, el artículo final 38 puede tener cualquier forma, tal como cilíndrica. Al final del procedimiento, sólo una superficie superior 34 del artículo final 38 es visible en el contenedor 24. El artículo final 38 normalmente está completamente inmerso en un lecho circundante 36 de material en forma de partículas inactivado. De forma alternativa, un artículo podría formarse en capas hacia arriba desde una plataforma inmóvil, depositando, alisando e imprimiendo sucesivamente una serie de dichas capas.

Con referencia a la Figura 4, el material en forma de partículas inactivado puede retirarse del artículo cilíndrico final 38 mediante flujo de aire presurizado o vacío. Tras la retirada del material en forma de partículas inactivado del artículo final 38, puede realizarse un tratamiento post-procesamiento, tal como limpieza, infiltración con materiales estabilizantes, pintura, etc. Un estabilizante adecuado para estabilizar los materiales puede seleccionarse de entre, por ejemplo, sistemas epoxi-amina, sistemas de acrilato curable por UV con radicales libres, sistemas epoxi curables por UV catiónicos, sistemas de uretano de dos partes incluyendo isocianato-poliol e isocianato-amina, cianoacrilato y sus combinaciones. El post-procesamiento también puede incluir el artículo para sinterizar, al menos parcialmente, el material en forma de partículas termoplástico. Puede realizarse la sinterización, por ejemplo, a 110 °C durante aproximadamente 45 minutos, dependiendo de los constituyentes del artículo acabado 38.

El procedimiento de la presente invención es capaz de producir características con dimensiones del orden de aproximadamente 250 micrómetros (μm) o más. La precisión lograda mediante el procedimiento de la presente invención está en el intervalo de aproximadamente $\pm 250 \mu\text{m}$. La contracción del artículo final 38 es de aproximadamente el 1 %, que puede tenerse en cuenta fácilmente en la construcción para incrementar la precisión. El acabado de superficie es de gran calidad, con una porosidad del $\sim 50 \%$ y una rugosidad de superficie de $\sim 200 \mu\text{m}$. El artículo final 38 puede tener paredes finas con grosores de, por ejemplo, ~ 1 milímetro (mm).

Constituyentes del polvo

Material de carga en forma de partículas termoplástico

El material en forma de partículas termoplástico es un componente principal del sistema de materiales de la invención. Este material en forma de partículas puede incluir cualquier material termoplástico con un diámetro de partícula medio de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ a aproximadamente $100 \mu\text{m}$, aunque también se contemplan tamaños fuera de este intervalo.

Algunos ejemplos de material en polvo termoplástico adecuado son:

- 1) polioximetileno de acetal;
- 2) polilactida;
- 3) polietileno;
- 4) polipropileno;
- 5) vinilacetato de etileno;
- 6) éter de polifenileno;
- 7) copolímero de etileno y ácido acrílico;
- 8) amida en bloque de poliéter;
- 9) fluoruro de polivinilideno;
- 10) poliétercetona;
- 11) tereftalato de polibutileno;
- 12) tereftalato de polietileno;
- 13) tereftalato de policiclohexilenmetileno;
- 14) sulfuro de polifenileno;

- 15) politalamida;
- 16) polimetilmetacrilato;
- 17) polisulfonas;
- 18) poliétersulfonas;
- 5 19) polifenilsulfonas;
- 20) poliacrilonitrilo;
- 21) poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno);
- 22) poliamidas;
- 23) policondensados de urea-formaldehído;
- 10 24) poliestireno;
- 25) poliolefina;
- 26) polivinil butiral;
- 27) policarbonato;
- 28) cloruro de polivinilo;
- 15 29) tereftalato de polietileno;
- 30) celulosas incluyendo etil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, metil celulosa, acetato de celulosa, hidroxipropilmetil celulosa, hidroxibutylmetil celulosa, hidroxietilmetil celulosa, etilhidroxietil celulosa, xantato de celulosa; y

sus combinaciones y copolímeros.

20 **Adhesivo**

El material en forma de partículas adhesivo es un compuesto seleccionado por una o más de las características de alta solubilidad en el fluido activador, baja viscosidad de la solución, baja higroscopicidad y alta fuerza de enlace. Preferentemente, el adhesivo es altamente soluble en el fluido activador para garantizar que se incorpora rápidamente y sustancialmente al fluido. El adhesivo se muele muy fino antes de añadirlo a la mezcla con el material de carga en forma de partículas termoplástico y/o las partículas de carga con el fin de incrementar el área de superficie disponible, potenciar la disolución en el fluido, sin ser tan fino como para provocar "apelmazamiento", una característica del artículo indeseable en la que el polvo inactivado se adhiere en falso a la superficie externa de la pieza, dando como resultado una definición de superficie pobre. Los diámetros de partícula adhesiva típicos son de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 100 µm. La baja higroscopicidad del adhesivo evita la absorción de humedad excesiva del aire, que puede contribuir también al apelmazamiento indeseado.

En algunas realizaciones, el adhesivo de la presente invención es soluble en agua, es decir, el adhesivo se disuelve en un fluido acuoso. Los compuestos adecuados para su uso como el adhesivo de la presente invención pueden seleccionarse de entre la siguiente lista no limitante: polímeros solubles en agua, resina alcalino-reducible, carbohidratos, azúcares, alcoholes de azúcares, proteínas y algunos compuestos inorgánicos. Los polímeros solubles en agua con bajos pesos moleculares pueden preferirse en algunas realizaciones porque se disuelven más rápido debido a que las moléculas más pequeñas difunden más rápidamente en disolución. Las resinas solubles en agua adecuadas incluyen:

- 1) polímero de poliéster de sulfonato;
- 2) poliestireno de sulfonato;
- 40 3) copolímero de octilacrilamida/acrilato/metacrilato de butilaminoetilo;
- 4) copolímero de acrilatos/octilacrilamida;
- 5) ácido poliacrílico;
- 6) polivinilpirrolidona;
- 7) ácido poliacrílico estirenado;

- 8) óxido de polietileno;
- 9) poliacrilato de sodio;
- 10) copolímero de poliacrilato de sodio con ácido maleico;
- 11) copolímero de polivinilpirrolidona con acetato de vinilo;
- 5 12) polivinilpirrolidona butilada; y
- 13) alcohol polivinílico-co-acetato de vinilo,
- 14) almidón
- 15) almidón modificado,
- 16) almidón catiónico,
- 10 17) almidón pregelatinizado,
- 18) almidón modificado pregelatinizado,
- 19) almidón catiónico pregelatinizado,

así como sus combinaciones y copolímeros.

- El adhesivo puede incluir carbohidratos tales como almidón, celulosa, maltodextrina, goma arábica, goma de
- 15 algarrobo, almidón pregelatinizado, almidón modificado ácido, almidón hidrolizado, carboximetilcelulosa sódica, alginato sódico, hidroxipropil celulosa, quitosano, carragenano, pectina, agar, goma gellan, goma arábica, goma xantana, alginato de propilenglicol, goma guar y sus combinaciones. Los azúcares y alcoholes de azúcares adecuados incluyen sacarosa, dextrosa, fructosa, lactosa, polidextrosa, sorbitol, xilitol, ciclodextranos y sus combinaciones. También pueden usarse compuestos orgánicos que incluyen ácidos orgánicos, incluyendo ácido
 - 20 cítrico, ácido succínico, ácido poliacrílico, urea y sus combinaciones. Los compuestos orgánicos puede incluir también proteínas tales como gelatina, pegamento de piel de conejo, proteína de soja y sus combinaciones.

Adhesivo termoplástico

- Se puede imprimir sobre el material en forma de partículas termoplástico con un fluido en el que el en forma de partículas termoplástico es al menos moderadamente soluble. Los ejemplos de materiales en forma de partículas termoplásticos que pueden actuar como un adhesivo incluyen:

- 1) polioximetileno de acetal;
- 2) polilactida;
- 3) polietileno;
- 4) polipropileno;
- 30 5) vinilacetato de etileno;
- 6) éter de polifenileno;
- 7) copolímero de etileno y ácido acrílico;
- 8) amida en bloque de poliéter;
- 9) fluoruro de polivinilideno;
- 35 10) poliétercetona;
- 11) tereftalato de polibutileno;
- 12) tereftalato de polietileno;
- 13) tereftalato de policiclohexilenmetileno;
- 14) sulfuro de polifenileno;
- 40 15) politalamida;
- 16) polimetilmetacrilato;

- 17) polisulfonas;
- 18) poliétersulfonas;
- 19) polifenilsulfonas;
- 20) poliacrilonitrilo;
- 5 21) poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno);
- 22) poliamidas;
- 23) policondensados de urea-formaldehído;
- 24) poliestireno;
- 25) poliolefina;
- 10 26) polivinil butiral;
- 27) policarbonato;
- 28) cloruro de polivinilo;
- 29) tereftalato de polietileno; y
- 15 30) celulosas incluyendo etil celulosa, hidroxietil celulosa, hidroxipropil celulosa, metil celulosa, acetato de celulosa, hidroxipropilmetil celulosa, hidroxibutilmetil celulosa, hidroxietilmetil celulosa, etilhidroxietil celulosa, xantato de celulosa,

así como sus combinaciones y copolímeros.

Carga

- La carga adicional de la presente invención, distinta del material de carga en forma de partículas termoplástico, es un compuesto seleccionado por las características de insolubilidad o solubilidad extremadamente baja en el fluido activador, humidificación rápida, baja higroscopicidad y alta fuerza de enlace. La carga proporciona estructura mecánica a la composición endurecida. El material de carga moderadamente soluble generalmente es ventajoso, pero puede usarse material de carga insoluble. Las partículas de carga se aglutinan por adhesión cuando el adhesivo se seca/endurece después de que el fluido activador se ha aplicado. La carga normalmente incluye una distribución de tamaños de grano de partícula, que varía desde un diámetro máximo en la práctica de aproximadamente 100 µm hacia abajo a un mínimo en la práctica de aproximadamente 5 µm. Los tamaños de grano grandes parecen mejorar la calidad del artículo final formando grandes poros en el polvo a través de los cuales puede migrar el fluido rápidamente, permitiendo la producción de un material más homogéneo. Los tamaños de grano más pequeños sirven para reforzar la resistencia del artículo. En consecuencia, la distribución de tamaños de grano proporciona las ventajas de ambos.

- Los compuestos adecuados para su uso como la carga de la presente invención pueden seleccionarse de entre diversos grupos generales, con la condición de que se cumplan los criterios de solubilidad, higroscopicidad, fuerza de enlace y viscosidad de la solución descritos anteriormente. La carga puede ser inorgánica, p. ej., óxido de aluminio, vidrio de cal sodada, vidrio de borosilicato, sílice, cerámica de aluminosilicato, caliza, yeso, bentonita, silicato de sodio precipitado, sílice precipitado amorfo, silicato de calcio precipitado amorfo, silicato de magnesio precipitado amorfo, silicato de litio precipitado amorfo, silicatos precipitados amorfos que contienen una combinación de dos o más iones de sodios, iones de litio, iones de magnesio e iones de calcio, sal, cemento portland, cemento de fosfato de magnesio, cemento de oxiclورو de magnesio, cemento de oxisulfato de magnesio, cemento de fosfato de cinc, óxido de cinc - cemento eugenol, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, fosfato de calcio, arena, wollastonita, dolomita y sus combinaciones. De forma alternativa, la carga puede ser orgánica, p. ej., un carbohidrato como almidón, derivados de almidón, celulosa, maltodextrina y sus combinaciones. En general, la selección del disolvente determina qué carga debe usarse. La carga está sólida antes de la aplicación del fluido activador y se selecciona de forma que la solubilidad de la carga en el fluido sea sustancialmente menor que la solubilidad de adhesivo en el fluido.

- Ventajosamente, los constituyentes del polvo, incluyendo la carga, tienen una capacidad de absorción alta y, de este modo, son capaces de absorber y retener infiltrados.

Fibra

- En algunas realizaciones, la mezcla en forma de partículas puede incluir una fibra de refuerzo o un componente fibroso de refuerzo, añadido para proporcionar refuerzo estructural e integridad estructural al artículo final. El material en forma de partículas puede incluir una pluralidad de partículas de diámetro medio de aproximadamente 10-100

µm. La longitud de la fibra de refuerzo está restringida generalmente a una longitud aproximadamente igual al grosor de la capa de mezcla en forma de partículas. La longitud de la fibra de refuerzo es normalmente de aproximadamente 60 µm a aproximadamente 200 µm de longitud y está incluida en una cantidad no superior a aproximadamente el 50 % en peso de la mezcla total, preferentemente no superior al 30 % y más preferentemente no superior al 20 %.

Preferentemente, la fibra de refuerzo de la presente invención es insoluble o se disuelve sustancialmente más despacio que el adhesivo en el fluido que activa el adhesivo. La fibra de refuerzo puede ser un material relativamente rígido, escogido para incrementar el refuerzo mecánico y el control dimensional del artículo final, sin hacer demasiado difícil extender el polvo. Con el fin de promover la humidificación de las fibras de refuerzo, la fibra escogida puede tener, ventajosamente, una afinidad relativamente alta por el disolvente. En una realización, la longitud de una fibra es aproximadamente igual al grosor de la capa, lo que proporciona un grado sustancial de refuerzo mecánico. El uso de fibras largas tiende a afectar de forma adversa al acabado de la superficie, y el uso de demasiada fibra de cualquier longitud incrementa la dificultad para extender el polvo. El material fibroso adecuado para reforzar la presente invención incluye, pero no se limita a, celulosa, fibra polimérica, fibra cerámica, fibra de grafito, fibra de vidrio y sus combinaciones. La fibra polimérica puede ser celulosa y derivados de celulosa o monómeros de alquilo o alqueno sustituidos o no sustituidos, lineales o ramificados, que contienen hasta ocho átomos de carbono. Los materiales fibrosos específicos que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, polímeros naturales, polímeros naturales modificados, polímeros sintéticos, cerámica, fibra de celulosa, fibra de carburo de silicio, fibra de grafito, fibra de aluminosilicato, fibra de polipropileno, fibra de vidrio, borra de poliamida, celulosa, rayón, alcohol polivinílico y sus combinaciones.

En algunas realizaciones, puede añadirse una fibra estabilizante a la carga para proporcionar estabilidad dimensional al artículo final, así como para incrementar ligeramente la resistencia del artículo. Extender la mezcla en forma de partículas con el contrarrodillo se hace cada vez más difícil a medida que se incrementa la fricción provocada por un exceso de fibra estabilizadora en la mezcla, reduciendo la densidad de empaquetamiento. Por lo tanto, limitar tanto la cantidad como la longitud de la fibra estabilizadora incrementa la densidad de empaquetamiento de la mezcla, dando como resultado piezas acabadas de mayor resistencia. En general, la fibra estabilizadora está restringida a una longitud de menos de aproximadamente la mitad de la fibra de refuerzo, en una cantidad no superior al 50 por ciento en peso de la mezcla total, preferentemente no superior al 40 en peso y lo más preferentemente no superior a aproximadamente el 30 por ciento en peso. Los valores óptimos pueden determinarse con experimentación de rutina usando, por ejemplo, un contrarrodillo.

Tanto la fibra de refuerzo como la fibra de estabilización pueden ser celulosa. Algunas de las propiedades útiles de la celulosa que la hacen especialmente adecuada para su uso en relación con la invención son la baja toxicidad, la biodegradabilidad, el bajo coste y la disponibilidad en una amplia variedad de longitudes.

Las consideraciones adicionales para seleccionar el material en forma de partículas termoplástico, el adhesivo, la carga y la fibra dependen de las propiedades deseadas del artículo final. La fuerza final del artículo acabado depende no insustancialmente de la calidad de los contactos adhesivos entre las partículas de la mezcla y el tamaño de los poros vacíos que permanecen en el material después de haberse endurecido el adhesivo; ambos de estos factores varían con el tamaño de grano del material en forma de partículas. En general, preferentemente el tamaño medio de los granos de material en forma de partículas no es mayor que el grosor de la capa. Una distribución de tamaños de grano incrementa la densidad de empaquetamiento del material en forma de partículas, lo que a su vez incrementa tanto la resistencia como el control dimensional.

Ayuda al procesado

Una ayuda al procesado para una impresión tridimensional es normalmente un componente líquido viscoso del sistema de material en polvo. Puede ser un polímero líquido o un polímero con un punto de fusión bajo. Preferentemente, es no acuoso, no reaccionando de este modo con componentes del polvo solubles en agua. Uniéndolo débilmente al polvo, la ayuda al procesado evita que las capas se desplacen al extenderlas. La ayuda al procesado también puede actuar como agente humectante, atrayendo el fluido y permitiendo que el fluido se extienda rápidamente. Además, la ayuda al procesado puede reducir la formación de polvo. Los ejemplos de materiales que pueden usarse como ayudas al procesamiento incluyen polietilenglicol, polipropilenglicol (PPG), monolaurato de sorbitán, monooleato de sorbitán, trioleato de sorbitán, polisorbato, silicona modificada con poli (óxido de etileno), silicona modificada con poli (óxido de propileno), alcoholes etoxilados secundarios, nonilfenoles etoxilados, octilfenoles etoxilados, alcoholes C₈ - C₁₀, ácidos C₈ - C₁₀, dioles acetilénicos modificados con óxido de polietileno, citronelol, siliconas etoxiladas, octanoato de etilenglicol, decanoato de etilenglicol, derivados etoxilados de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, monooleato de sorbitán de polioxietileno, polietilenglicol, aceite de soja, aceite mineral, polímeros de fluoroalquilpolioxietileno, triacetato de glicerol, alcohol de oleilo, ácido oleico, escualeno, escualano, aceites esenciales, ésteres, terpenos, grasas, ceras, propilenglicol, etilenglicol, ésteres C₈ - C₁₀ de mono, di o triglicéridos, ácidos grasos, ácidos grasos etoxilados, lecitina, lecitinas modificadas, tributirato de glicerol, lactilato de estearilo de sodio, ésteres diacetiltartáricos de mono- y di-glicéridos, jarabe de maíz y sus combinaciones.

Fluido activador

El fluido de la presente invención se selecciona para que se corresponda con el grado de solubilidad requerido para los diversos componentes en forma de partículas de la mezcla, como se describen anteriormente. La viscosidad relativamente baja de la disolución garantiza que una vez que el adhesivo está disuelto en el fluido activador, el fluido migra rápidamente a sitios en el lecho de polvo para aglutinar por adhesión la carga termoplástica y los materiales de refuerzo. El fluido puede ser acuoso o no acuoso. Un fluido acuoso contiene preferentemente el 25 % o más de agua, más preferentemente el 40 % o más de agua y lo más preferentemente el 50 % o más de agua. Un fluido no acuoso contiene menos del 25 % de agua en peso, más preferentemente menos del 10 % en peso y lo más preferentemente menos del 1 % de agua en peso.

Primer disolvente

El fluido puede incluir un primer disolvente con un primer punto de ebullición en el que el adhesivo es activo, preferentemente soluble. El primer disolvente puede adaptarse para activar el adhesivo disolviendo el material en forma de partículas adhesivo y para ayudar en la disolución del fluido. El primer disolvente puede ser un material no acuoso, etanol, isopropanol, n-propanol, metanol, n-butanol, un glicol, un éster, un éter de glicol, una cetona, un aromático, un alifático, un disolvente polar aprótico, un terpeno, un acrilato, un metacrilato, un viniléter, un oxetano, un epoxi, un polímero de bajo peso molecular, carbonato, n-metilpirrolidona, acetona, metil etil cetona, ésteres dibásicos, acetato de etilo, dimetil sulfóxido, succinato de dimetilo y sus combinaciones. Los ejemplos de disolventes adecuados con puntos de ebullición altos adecuados para disolver algunos materiales termoplásticos, dando como resultado la adherencia de las partículas termoplásticas a medida que el disolvente disuelve, son:

1. N-metil pirrolidona, acetona, metil etil cetona, ésteres dibásicos y acetato de etilo pueden usarse para disolver polimetilmetacrilato;
2. Dimetilsulfóxido y n-metil pirrolidona y acetona pueden usarse para disolver polisulfona, poliétersulfona y polifenilsulfona; y
3. Dimetilsulfóxido y n-metil pirrolidona y acetona pueden usarse para disolver poliácridonitrilo.

Segundo disolvente (humectante)

Un segundo disolvente (humectante) con un segundo punto de ebullición que puede ser mayor que el primer punto de ebullición puede incluirse en el fluido para retrasar la evaporación del fluido del material impreso y para evitar el secado/obstrucción del sistema de suministro del cabezal de impresión. El segundo disolvente puede ser miscible con agua y puede incluir, por ejemplo, butirrolactona, carbonato de glicerilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, succinato de dimetilo, dimetil sulfóxido, n-metil pirrolidona, glicerol, 1,4-butanodiol, polietilenglicol, éter butílico de dietilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, polipropilenglicol, éteres de polietilenglicol, éteres de polipropilenglicol, éteres de tetraetilenglicol, carbonato de butileno, pentanodiol, hexanodiol y sus combinaciones.

Tensioactivo

Puede añadirse un tensioactivo al fluido para reducir su tensión superficial, ayudándolo de este modo a deslizarse a través de los inyectores del cabezal de impresión. El tensioactivo puede ser, por ejemplo, dioles acetilénicos modificados con óxido de polietileno, alcoholes etoxilados secundarios, nonilfenoles etoxilados, siliconas etoxiladas, tensioactivos fluorados etoxilados, tetrametil decindiol etoxilado, tetrametil decindiol etoxilado, tetrametildodecindiol etoxilado, polisiloxanos polietermodificados, fluorocarbonos etoxilados, monolaurato de sorbitán etoxilado, fenoxipoliétoxi-polipropoxi-propanol octilo, ácidos grasos sulfonados, betaínas zwitteriónicas, sulfosuccinato de dioctilo sódico, sulfonato de dodecilamonioopropano de dimetilo, laurilsulfato de sodio, laurilbencenosulfonato de sodio, p-toluenosulfonato de sodio, benzoato de sodio, bencenosulfonato de sodio, sorbato de potasio, 2-etilhexilsulfonato de sodio y sus combinaciones.

Modificador de reología

Puede añadirse un modificador de reología al fluido para incrementar la viscosidad, incrementando de este modo la eficacia del cabezal de impresión y ayudando a la impresión. Los ejemplos de posibles modificadores de reología incluyen polivinilpirrolidona, poliacrilamida, óxido de polietileno, etoxiuretanos modificados hidrófobos, alcohol polivinílico, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, sales alcalinas y de amonio de ácido poliacrílico, sales alcalinas y de amonio de ácido polimetacrílico, polivinilpirrolidona-co-acetato de vinilo, polivinilpirrolidona butilada, polivinilalcohol-co-acetato de vinilo y ácido poliacrílico-co-anhídrido maleico, poliestireno sulfonado y sus combinaciones y copolímeros.

Aminas

Pueden añadirse aminas al fluido para ayudar en la disolución de adhesivos miscibles con agua, tales como resinas solubles en agua. Los ejemplos de aminas adecuadas incluyen monoisopropanol amina, trietilamina, 2-amino-2-metil-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, N,N-dietiletanolamina, N-metildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina, trietanolamina, 2-aminoetanol, 1-[bis[3-(dimetilamino)propil]amino]-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 2-(2-aminoetilamino)etanol, tris(hidroximetil)aminometano, 2-amino-2-etil-1,3-

propanodiol, 2-amino-2-metil-1,3-propanodiol, dietanolamina, 1,3-bis(dimetilamino)-2-propanol, hidróxido de amonio, monoetanolamina, aminometilpropanol, aminoetiletanolamina, triisopropanolamina, polioxipropilentríamina, polietilenimina y sus combinaciones.

Fluido para activar material en forma de partículas termoplástico moderadamente soluble

- 5 Algunos fluidos activadores son adecuados para activar las propiedades adhesivas de al menos un material en forma de partículas termoplástico moderadamente soluble. Un fluido activador de ese tipo suaviza la superficie de las partículas sólidas, permitiendo de este modo que sean autoadhesivas. Estos fluidos son normalmente fluidos no acuosos, no halogenados, como alcoholes, glicoles, ésteres, éteres de glicol, cetonas, aromáticos, alifáticos, disolventes polares apróticos, terpenos, acrilatos, metacrilatos, viniléteres, oxetanos, epoxis, polímeros de bajo peso molecular, carbonatos y sus combinaciones. Algunos fluidos activadores que son disolventes para el material en forma de partículas termoplástico pueden, después de disolver el material termoplástico, solidificarse por exposición a luz ultravioleta, luz visible, calor o un haz de electrones y sus combinaciones.

- El alcohol puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol y sus combinaciones. El glicol puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, polietilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol y sus combinaciones.

- El éster puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: acetato de etilo, acetato de metiléter de propilenglicol, acetato de amilo, dimetilsuccinato dimetilglutarato, dimetiladipato, acetato de monobutiléter de dietilenglicol, acetato de n-propilo, acetato de i-propilo, acetato de i-butilo, acetato de n-butilo, acetato de t-butilo, acetato de 2-etilhexilo, diacetato de etilenglicol, succinato de dietilo, lactato de metilo, lactato de etilo, tartrato de dimetilo, tartrato de dietilo y sus combinaciones. El éter glicólico puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: metiléter de dipropilenglicol, butiléter de dietilenglicol, monoetiléter de dietilenglicol, metiléter de propilenglicol, propiléter de etilenglicol y sus combinaciones.

- La cetona puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: acetona, metiletilcetona, metilisobutylcetona, metilisopropilcetona, metil n-propil cetona, metil isoamil cetona, metil n-amil cetona, diisobutil cetona y sus combinaciones. El aromático puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: tolueno, xileno, fenol, benceno, estireno, nafta aromática de alto punto de inflamación y sus combinaciones.

El alifático puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: hexano, heptano, ciclohexano y sus combinaciones. El disolvente polar aprótico puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: n-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, 2-pirrolidona, butirolactona y sus combinaciones. El terpeno puede incluir limoneno.

- 30 El acrilato puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: acrilato difuncional alcoxilado, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de 2(2-etoxietoxi)etilo, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, laurilacrilato, acrilato de isodecilo, acrilato de tridecilo, acrilato de isobornilo, diacrilato de tripropilenglicol, acrilato de estearilo, acrilato de alilo, isooctilacrilato, acrilato de caprolactona, acrilato de tetrahidrofurfurilo alcoxilado, diacrilato de butanodiol, diacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de ciclohexano dimetanol alcoxilado, diacrilato de ciclohexano dimetanol, acrilato de dipropilenglicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato alifático alcoxilado, triacrilato de trimetilpropano, triacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato, triacrilato de trimetilpropano etoxilado, triacrilato de trimetilpropano propoxilado, triacrilato de glicerilo propoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de di-trimetilpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilato de nonilfenol alcoxilado y sus combinaciones.

- 45 El metacrilato puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de tetrahidrofurfurilo, dimetacrilato de hexanodiol, metacrilato de laurilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de isobornilo, monometacrilato de propilenglicol, metacrilato de estearilo, metacrilato de alilo, metacrilato de isooctilo, dimetacrilato de butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de ciclohexano dimetanol, dimetacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de neopentilglicol, trimetacrilato de trimetilpropano, metacrilato de metoxi polietilenglicol, metacrilato de nonilfenol etoxilado, metacrilato de hidroxietilo etoxilado, metacrilato de alilo, metacrilato de alilo propoxilado y sus combinaciones.

- 50 El viniléter puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: viniléter de hidroxibutilo, diviniléter de trietilenglicol, diviniléter de ciclohexano dimetanol, propeniléter de carbonato de propileno, viniléter de dodecilo, monoviniléter de ciclohexanometanol, viniléter de ciclohexilo, diviniléter de dietilenglicol, viniléter de 2-etilhexilo, diviniléter de dipropilenglicol, diviniléter de tripropilenglicol, diviniléter de hexanodiol, viniléter de octadecilo, diviniléter de butanodiol, bis[4-(viniloxi)butil]isofalato, bis[4-(viniloxi)butil]adipato y sus combinaciones.

- 55 El oxetano puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: 3-etil-3-hidroxi-metil-oxetano, 1,4-bis[(3-etil-3-oxetanil metoxi)metil]benceno y sus combinaciones. El epoxi puede incluir al menos uno de los siguientes materiales: 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato, bis-(3,4-epoxiciclohexil) adipato, monóxido de limoneno, 1,2-epoxihexadecano y sus combinaciones. El polímero de bajo peso molecular puede incluir

polietilenimina. El carbonato puede incluir carbonato de etilo, carbonato de propileno, carbonato de butileno, carbonato de glicerol y sus combinaciones.

Algunos de estos fluidos activadores son monómeros reactivos que actúan como disolventes para el material en forma de partículas termoplástico. En una primera etapa, los fluidos activadores pueden disolver el material termoplástico y penetrar en el material termoplástico. Este comportamiento se facilita seleccionando fluidos activadores que contienen monómeros con parámetros de solubilidad de Hansen que coincidan con los parámetros de solubilidad de Hansen de materiales en forma de partículas termoplásticos. Los parámetros de solubilidad de Hansen son valores cuantitativos que describen el comportamiento de solvencia de fluidos y las características de solubilidad de materiales termoplásticos. Los monómeros del fluido activador pueden solidificarse adicionalmente en una segunda etapa mediante un mecanismo iniciado por radicales libres, un mecanismo de iniciación catiónica o sus combinaciones. Fluidos como acrilatos, metacrilatos, viniléteres, oxetanos, epoxis y sus combinaciones son monómeros reactivos típicos que puede actuar también como disolventes. Los ejemplos de monómeros que actúan como disolventes adecuados para disolver algunos materiales termoplásticos y penetrar en la partícula termoplástica dando como resultado la adherencia de las partículas termoplásticas juntas a medida que el disolvente disuelve, son:

1. Diacrilato de hexanodiol - puede disolver policarbonato, poliestireno y polietilenteratalato.
2. Diviniléter de hexanodiol - puede disolver poliestireno.
3. Digliciléter de bisfenol A - puede disolver polisulfona o poliétersulfona.

Después de que el monómero se disuelve y penetra en el material en forma de partículas termoplástico, puede solidificarse mediante una iniciación por radicales libres (en el caso de monómeros pertenecientes a las familias de acrilato, metacrilato o vinilo) o mediante iniciación catiónica (en el caso de monómeros pertenecientes a las familias de epóxido y oxetano). La familia de monómeros de viniléter puede solidificarse mediante iniciación por radicales libres o catiónica. La solidificación de los monómeros que han penetrado en el material en forma de partículas termoplástico crea una red de polímero interpenetrante (IPN). Una IPN se define como redes poliméricas de dos o más constituyentes que se polimerizan y/o reticulan en presencia inmediata una de otra. Preferentemente, un sistema polimérico de ese tipo incluye dos o más polímeros de red que se interpenetran uno al otro en cierta medida y que no están químicamente unidos pero están concatenados de forma que no pueden separarse a menos que se rompan enlaces químicos. La formación de una IPN entre el material en forma de partículas termoplástico y el monómero polimerizado permite una mejor adhesión y proporciona una dureza incrementada del artículo final.

En la Tabla 1 se da un resumen de un grupo de materiales preferidos para una mezcla en forma de partículas que contiene tanto material termoplástico como un adhesivo y para el fluido activador. Los resúmenes de dos ejemplos de materiales preferidos para un material termoplástico que está adaptado para aglutinarse cuando entra en contacto con un fluido activador y para el fluido activador se dan en la Tabla 2

TABLA 1

Ingrediente	Composición preferida	Intervalo de composición aceptable (% en peso)	Composición preferida (% en peso)	Intervalo de tamaño de partícula (µm)
<u>Mezcla en forma de partículas</u>				
Termoplástico	polimetilmetacrilato	50-100%	74,4	10-100
Adhesivo	copolímero de octilacrilamida/acrilato/metacrilato de butilaminoetilo	0 - 30%	15	10-100
Carga	Óxido de aluminio	0-20%	10	5-100
Ayuda al procesado	Parafina de trioleato de sorbitán	0-2%	0,07 0,03	
Fibra -de refuerzo -estabilizante	borra de poliamida	0 - 5%	0,5	50-180

ES 2 376 237 T3

Tabla 1 (continuación)

<u>Fluido</u>				
Agua	agua	50-80%	77,9	
Primer disolvente	etanol	0-25%	16	
Segundo disolvente	dimetilsulfóxido	0-25%	1	
Tensioactivo	etoxilato de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol	0-2%	0,1	
Modificador de reología	<u>polivinilpirrolidona</u>	0-5%	0,5%	
Amina	monoisopropanolamina	0-15%	5%	

TABLA 2

Ingrediente	Composición preferida	Intervalo de composición aceptable (% en peso)	Composición preferida (% en peso)	Intervalo de tamaño de partícula (µm)
<u>EJEMPLO 1</u> <u>Mezcla en forma de partículas</u>				
Termoplástico	polimetilmetacrilato	50-100%	88.9	10-100
Carga	Óxido de aluminio	0-20%	10	5-100
Ayuda al procesado	Parafina de trioleato de sorbitán	0-2%	0.07 0.03	
Fibra -de refuerzo -estabilizante	borra de poliamida	0-5%	1.0	50-180
<u>Fluido</u>				
Primer disolvente	succinato de dimetilo	100%	100%	

<u>EJEMPLO 2</u> <u>Mezcla en forma de partículas</u>				
Termoplástico	polivinil butiral	50-100%	98.9	10-100
Ayuda al procesado	Parafina de trioleato de sorbitán	0-2%	0.07 0.03	
Fibra -de refuerzo - estabilizante	borra de poliamida	0-5%	1.0	50-180
<u>Fluido</u>				
Primer disolvente	metanol	100%	100%	

Tabla 2 (continuación)

EJEMPLO 3 Mezcla en forma de partículas				
Termoplástico	poliamida 12	20-50%	30%	10-100
Adhesivo inorgánico	yeso	50-80%	65%	5-100
Adhesivo orgánico	maltodextrina	0-10%	5%	10-100
Fluido				
Primer disolvente	agua	80-100%	94.9%	
Segundo disolvente	glicerol	0-10%	5%	
Tensioactivo	etoxilato de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol	0-1%	0.1%	

Potenciador de caudal

El fluido puede incluir una ayuda al procesado tal como un potenciador de caudal. El potenciador de caudal puede tener algunas propiedades humectantes, pero sirve principalmente para alterar las propiedades hidrodinámicas o características humectantes del fluido para maximizar el volumen de fluido suministrado por el cabezal de impresión. Se cree que la potenciación del caudal es un fenómeno viscoelástico que incrementa la velocidad de flujo del fluido, permitiendo que se impriman capas más gruesas, permitiendo así que el artículo final se construya más rápidamente. Los compuestos preferidos que incrementan el caudal de fluido, bien reduciendo la fricción entre el fluido y las paredes del inyector o bien reduciendo la viscosidad del fluido, incluyen diacetato de etilenglicol, sorbato de potasio y aluminosulfato de potasio. Otros compuestos adecuados para su uso como potenciador de caudal pueden seleccionarse de entre la siguiente lista no limitante: alcohol isopropílico, monobutiléter de etilenglicol, monobutiléter de dietilenglicol, dimetilamoniopropano sulfonato de dodecilo, triacetato de glicerol, acetoacetato de etilo y polímeros solubles en agua, incluyendo polivinilpirrolidona con un peso molecular de aproximadamente 30.000 unidades, polietilenglicol, ácido poliacrílico y poliacrilato de sodio. Para los polímeros iónicos, tales como poliacrilato de sodio, el incremento en la velocidad de flujo varía con el pH.

Colorantes y pigmentos

El fluido de la presente invención preferentemente incluye un colorante o pigmento para proporcionar una ayuda visual al operario mientras construye el artículo. El colorante o pigmento proporciona contraste entre polvo activado e inactivado, lo que permite al operario controlar las capas impresas mientras construye el artículo. El colorante o pigmento puede seleccionarse de entre el grupo que incluye, pero sin limitarse a, negro azul de naftol, rojo directo y dispersiones de pigmentos orgánicos con modificaciones de superficie aniónicas como ftalocianina de cobre y negro de carbono. Los expertos en la técnica conocerán numerosos colorantes y pigmentos distintos compatibles con el fluido.

Los materiales y el procedimiento de la presente invención presentan numerosas ventajas sobre los procedimientos de impresión tridimensionales anteriores. Los materiales usados en la presente invención no son caros y permiten la producción de artículos fuertes de paredes finas con acabados de superficie excepcionales. Además, el fluido activador puede contener un componente con un punto de ebullición que evita que los inyectores del cabezal de impresión se sequen prematuramente.

El equipamiento usado en el procedimiento de la presente invención es fiable, barato y fácil de mantener, lo que lo hace ideal para su uso en un entorno de oficina. Los materiales usados en la presente invención son muy compatibles con la tecnología de inyección de tinta. Así, se requiere menos mantenimiento de los equipos y la fiabilidad del equipo se incrementa. Por lo tanto, el procedimiento de la presente invención implica tiempos de construcción menores y menos trabajo que los procedimientos de la técnica anterior.

Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que todos los parámetros enumerados en el presente documento pretenden ser ejemplares y que los parámetros reales dependen de la aplicación específica para la que se usan los procedimientos y materiales de la presente invención. Por lo tanto, debe entenderse que las realizaciones anteriores se presentan exclusivamente a modo de ejemplo y que, dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes, la invención puede ponerse en práctica de forma distinta a la descrita específicamente.

REIVINDICACIONES

1. Un polvo adaptado para impresión tridimensional, comprendiendo el polvo:

una mezcla en forma de partículas suelta de flujo libre que comprende: al menos un 50 % en peso de un material en forma de partículas termoplástico seleccionado de entre el grupo que consiste en polioximetileno de acetal, polilactida, vinilacetato de etileno, éter de polifenileno, copolímero de etileno-ácido acrílico, amida en bloque de poliéter, fluoruro de polivinilideno, poliétercetona, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de policiclohexilenmetileno, sulfuro de polifenileno, politalamida, polimetilmetacrilato, polisulfonas, poliétersulfonas, polifenilsulfonas, poliacrilonitrilo, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliamidas, poliestireno, poliolefina, polivinil butiral, policarbonato, cloruros de polivinilo, etilcelulosa, acetato de celulosa, xantato de celulosa y sus combinaciones y copolímeros; y no más del 30 % en peso de

un material en forma de partículas adhesivo que, o bien comprende una resina soluble en agua que incluye al menos uno de entre polímero de poliéster sulfonado, poliestireno sulfonado, óxido de polietileno, polivinilpirrolidona butilada, polivinil alcohol-co-acetato de vinilo, almidón catiónico, almidón catiónico pregelatinizado o sus combinaciones o copolímeros, o bien se selecciona de entre el grupo que consiste en (i) un adhesivo inorgánico que incluye al menos uno de entre cemento de fosfato de magnesio, cemento de oxidloruro de magnesio, cemento de oxisulfato de magnesio, cemento de fosfato de cinc, óxido de cinc - cemento eugenol o sus combinaciones y (ii) una resina alcalino-reducible que incluye al menos uno de entre copolímero de octilacrilamida/acrilato/metacrilato de butilaminoetilo, copolímero de acrilatos/octilacrilamida, ácido poliacrílico estirenado o sus combinaciones o copolímeros,

en el que el material en forma de partículas adhesivo está adaptado para aglutinar el material en forma de partículas termoplástico cuando un fluido activa el material en forma de partículas adhesivo disolviendo el material en forma de partículas adhesivo, siendo el material en forma de partículas termoplástico sustancialmente inerte dentro del fluido, y en el que las partículas de la mezcla en forma de partículas tienen un diámetro medio de 10 µm a 100 µm.

2. El polvo de la reivindicación 1, en el que el fluido es acuoso.

3. El polvo de la reivindicación 1, en el que el fluido está adaptado para ser solidificable por exposición a al menos uno de entre luz ultravioleta, luz visible o haz de electrones y sus combinaciones.

4. El polvo de la reivindicación 1, en el que el fluido es no acuoso y no halogenado.

5. El polvo de la reivindicación 1, en el que el material en forma de partículas termoplástico comprende partículas que tienen un diámetro de partícula medio de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros.

6. El polvo de la reivindicación 1, en el que el material en forma de partículas adhesivo comprende partículas que tienen un diámetro de partícula medio de aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros.

7. El polvo de la reivindicación 1, que comprende además:

un material de carga.

8. El polvo de la reivindicación 7, en el que el material de carga comprende un material inorgánico.

9. El polvo de la reivindicación 8, en el que el material inorgánico se selecciona de entre el grupo que consiste en óxido de aluminio, vidrio de cal sodada, vidrio de borosilicato, sílice, cerámica de aluminosilicato, caliza, yeso, bentonita, silicato de sodio precipitado, sílice precipitado amorfo, silicato de calcio precipitado amorfo, silicato de magnesio precipitado amorfo, silicato de litio precipitado amorfo, sal, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, fosfato de calcio, arena, wollastonita, dolomita, silicatos precipitados amorfos que comprenden al menos dos iones seleccionados de entre el grupo que consiste en iones de sodio, iones de litio, iones de magnesio e iones de calcio y sus combinaciones.

10. El polvo de la reivindicación 7, en el que el material de carga comprende un material orgánico.

11. El polvo de la reivindicación 10, en el que el material de carga comprende un carbohidrato.

12. El polvo de la reivindicación 11, en el que el carbohidrato se selecciona de entre el grupo que consiste en un almidón modificado, celulosa, goma arábiga, goma de algarrobo, almidón pregelatinizado, almidón modificado ácido, almidón hidrolizado, carboximetilcelulosa sódica, alginato sódico, hidroxipropil celulosa, metilcelulosa, quitosano, carragenano, pectina, agar, goma gellan, goma arábiga, goma xantana, alginato de propilenglicol, goma guar y sus combinaciones.

13. El polvo de la reivindicación 1, que comprende además:

un material de ayuda al procesado.

14. El polvo de la reivindicación 1, que comprende además:

una fibra de refuerzo.

15. El polvo de la reivindicación 1, que comprende además:

5 un material de carga; y

un material de ayuda al procesado.

16. Un procedimiento para formar un artículo mediante impresión tridimensional, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

10 proporcionar una pluralidad de partículas adyacentes con un diámetro medio de 10 micrómetros a 100 micrómetros, comprendiendo las partículas una mezcla de un material en forma de partículas termoplástico y un material en forma de partículas adhesivo y

15 aplicar a la pluralidad de partículas un fluido, dentro del cual el material en forma de partículas adhesivo es al menos parcialmente soluble y el material termoplástico es sustancialmente inerte, disolviendo el fluido el material en forma de partículas adhesivo, en una cantidad suficiente para aglutinar la pluralidad de partículas para definir un solo artículo, sustancialmente sólido,

20 en el que el material en forma de partículas termoplástico se selecciona de entre el grupo que consiste en polioximetileno de acetal, polilactida, vinilacetato de etileno, éter de polifenileno, copolímero de etileno-ácido acrílico, amida en bloque de poliéter, fluoruro de polivinilideno, poliétercetona, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de policiclohexileno, sulfuro de polifenileno, politalamida, polimetilmetacrilato, polisulfonas, poliétersulfonas, polifenilsulfonas, poliacrilonitrilo, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliamidas, poliestireno, poliolefina, polivinil butiral, policarbonato, cloruros de polivinilo, etilcelulosa, acetato de celulosa, xantato de celulosa y sus combinaciones y copolímeros,

25 y el material en forma de partículas adhesivo que, o bien comprende una resina soluble en agua que incluye al menos uno de entre polímero de poliéster sulfonado, poliestireno sulfonado, óxido de polietileno, polivinilpirrolidona butilada, polivinil alcohol-co-acetato de vinilo, almidón catiónico, almidón catiónico pregelatinizado o sus combinaciones o copolímeros, o bien se selecciona de entre el grupo que consiste en (i) un adhesivo inorgánico que incluye al menos uno de entre cemento de fosfato de magnesio, cemento de oxiclóruo de magnesio, cemento de oxisulfato de magnesio, cemento de fosfato de cinc, óxido de cinc - cemento eugenol o sus combinaciones y (ii) una resina alcalino-reducible que incluye al menos uno de entre copolímero de octilacrilamida/acrilato/metacrilato de butilaminoetilo, copolímero de acrilatos/octilacrilamida, ácido poliacrílico estirenado o sus combinaciones o copolímeros.

17. Un artículo que comprende:

un producto de:

un polvo que comprende una mezcla en forma de partículas suelta de flujo libre que comprende:

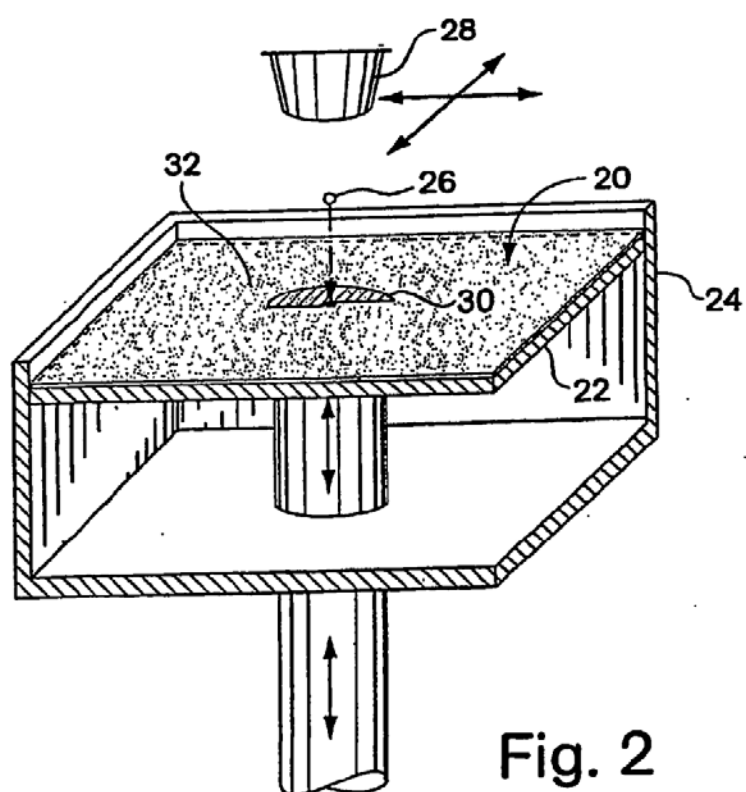
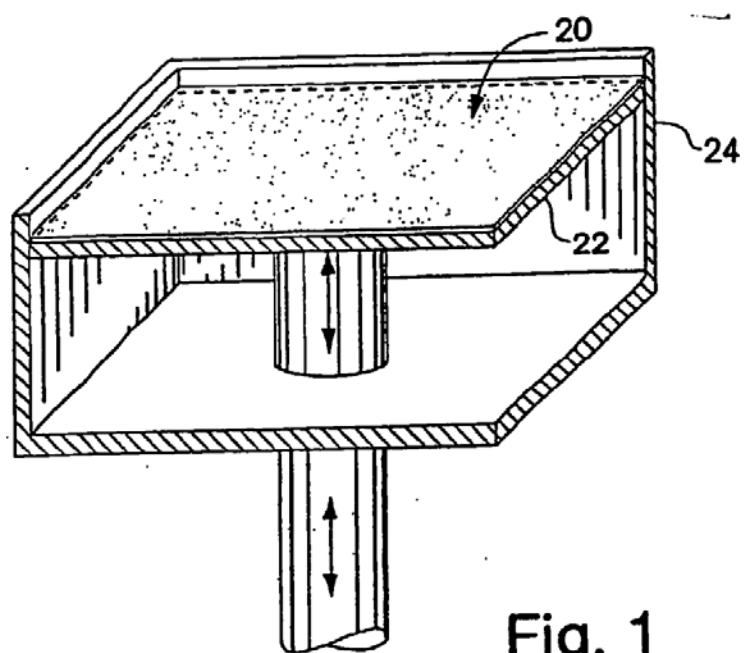
35 (i) un material en forma de partículas termoplástico se selecciona de entre el grupo que consiste en polioximetileno de acetal, polilactida, vinilacetato de etileno, éter de polifenileno, copolímero de etileno-ácido acrílico, amida en bloque de poliéter, fluoruro de polivinilideno, poliétercetona, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, tereftalato de policiclohexileno, sulfuro de polifenileno, politalamida, polimetilmetacrilato, polisulfonas, poliétersulfonas, polifenilsulfonas, poliacrilonitrilo, poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno), poliamidas, poliestireno, poliolefina, polivinil butiral, policarbonato, cloruros de polivinilo, etilcelulosa, acetato de celulosa, xantato de celulosa y sus combinaciones y copolímeros, y

40 (ii) un material en forma de partículas adhesivo que, o bien comprende una resina soluble en agua que incluye al menos uno de entre polímero de poliéster sulfonado, poliestireno sulfonado, óxido de polietileno, polivinilpirrolidona butilada, polivinil alcohol-co-acetato de vinilo, almidón catiónico, almidón catiónico pregelatinizado o sus combinaciones o copolímeros, o bien se selecciona de entre el grupo que consiste en (i) un adhesivo inorgánico que incluye al menos uno de entre cemento de fosfato de magnesio, cemento de oxiclóruo de magnesio, cemento de oxisulfato de magnesio, cemento de fosfato de cinc, óxido de cinc - cemento eugenol o sus combinaciones y (ii) una resina alcalino-reducible que incluye al menos uno de entre copolímero de octilacrilamida/acrilato/metacrilato de butilaminoetilo, copolímero de acrilatos/octilacrilamida, ácido poliacrílico estirenado o sus combinaciones o copolímeros, en el que las partículas de la mezcla en forma de partículas tienen un diámetro medio de 1,0 µm a 100 µm; y

un fluido que activa el material en forma de partículas adhesivo para formar un artículo sustancialmente sólido compuesto por el polvo, siendo el material en forma de partículas adhesivo sustancialmente soluble en el

fluido y siendo el material en forma de partículas termoplástico sustancialmente inerte en el fluido,

en el que el artículo incluye una pluralidad de capas adyacentes formadas por el producto, teniendo cada capa un contorno que define un borde y estando definida una forma final del artículo por los respectivos bordes de las capas.



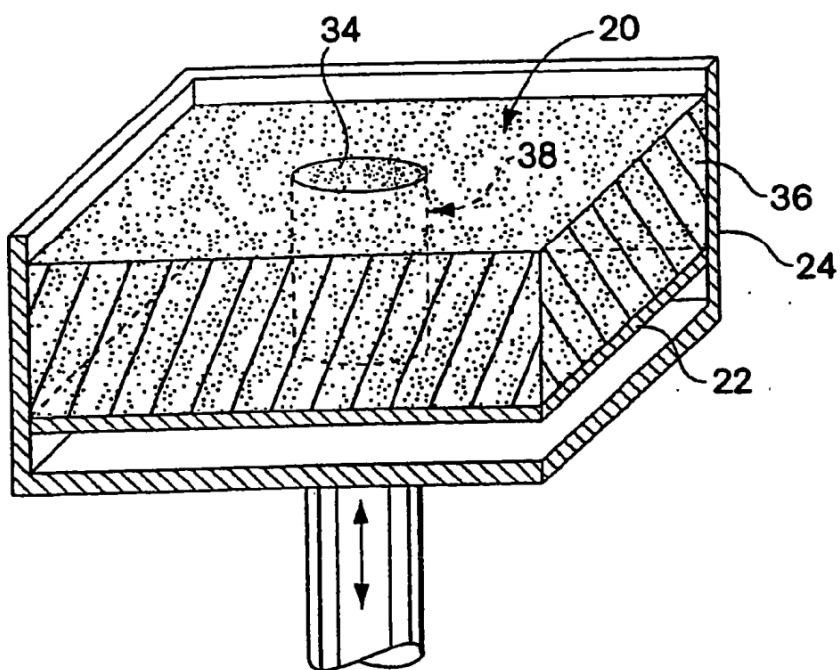


Fig. 3

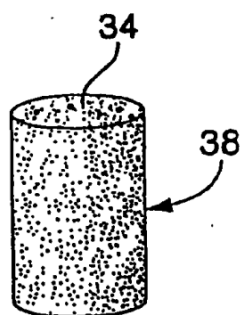


Fig. 4