

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 578**

51 Int. Cl.:

C08F 218/08 (2006.01)

B29C 67/00 (2007.01)

C08F 226/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2015** **PCT/EP2015/053300**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015** **WO15124557**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2015** **E 15705972 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018** **EP 3107943**

54 Título: **Polímeros como material de soporte para uso en fabricación de filamentos fusionados**

30 Prioridad:

19.02.2014 EP 14155724

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.07.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

HERMANT, MARIE-CLAIRE;
NESTLE, NIKOLAUS y
HÜFFER, STEPHAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 676 578 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polímeros como material de soporte para uso en fabricación de filamentos fusionados

La presente invención se refiere al uso de un polímero como un material de soporte en un proceso de producción de fabricación de filamentos fusionados y con un proceso para producir objetos tridimensionales mediante un proceso de fabricación de filamentos fusionados.

Una tarea que se encuentra a menudo en tiempos muy recientes es la producción rápida de prototipos. Los procesos rápidos de prototipado o fabricación rápida son procesos de fabricación diseñados para transportar datos de diseño asistidos por ordenador (CAD) tridimensionales existentes, idealmente sin una desviación manual que forma directa y rápidamente piezas de trabajo.

Para el prototipado rápido se conocen diferentes procesos que pueden subdividirse en procesos y procesos basados en láser sin el uso de un láser.

La estereolitografía es un proceso basado en láser en el que una composición líquida curable se cura con un rayo láser capa a capa. Como composición líquida curable se utilizan, por ejemplo, monómeros o mezclas de monómeros. La polimerización de dichos monómeros se induce por medio de un láser UV.

Un proceso similar es el proceso de sinterización por láser selectivo (SLS). En este proceso, el láser fusiona selectivamente el material en polvo, por ejemplo, el polvo de polímero termoplástico, mediante el escaneo de las secciones transversales generadas a partir de una descripción digital tridimensional de la pieza (por ejemplo, de archivo CAD o datos de exploración) sobre la superficie de un lecho de polvo. Después de escanear la sección transversal, el polvo se reduce en un grosor de capa, la nueva capa del polvo se aplica en la parte superior y el proceso se repite hasta que se completa la pieza.

Los procesos basados en láser antes mencionados son costosos ya que está implicado el uso de láseres de alta potencia (por ejemplo, un láser de dióxido de carbono).

Más económico es el proceso de fabricación de filamentos fusionados (FFF) también conocido como modelado de deposición fundida (FDM). El proceso de fabricación de filamentos fusionados es una tecnología de fabricación aditiva. Se produce un objeto tridimensional extruyendo un material termoplástico a través de una boquilla para formar capas a medida que se endurece el material termoplástico después de la extrusión. Se desenrolla un filamento de plástico de una bobina a material termoplástico en la boquilla de extrusión que se puede encender o apagar para controlar el flujo. Normalmente hay un motor sin fin que empuja el filamento hacia la boquilla a una velocidad controlada. La boquilla se calienta para calentar el material termoplástico más allá de su temperatura de transición vítrea y de fusión y luego se deposita mediante el cabezal de extrusión sobre una base para formar un objeto tridimensional de forma de capas. El material termoplástico se selecciona normalmente y su temperatura se controla de tal manera que se solidifica sustancialmente inmediatamente después de la extrusión o suministro sobre la base, con la acumulación de múltiples capas para formar el objeto tridimensional deseado. El material termoplástico también se denomina material de modelado.

Con el fin de formar cada capa, se proporcionan motores de accionamiento para mover la base y/o la boquilla de extrusión (cabezal de suministro) uno respecto al otro en un patrón predeterminado a lo largo de los ejes X, Y y Z. El proceso de FFF se describió por primera vez en el documento US 5,121,329.

Para la producción de objetos tridimensionales que tienen formas complejas, por ejemplo, salientes o cavidades angostas, típicamente un material de soporte se debe utilizar debajo de partes sobresalientes o en cavidades del objeto tridimensional en construcción, que no están soportadas directamente por el propio material de modelado. El material de soporte se suministra normalmente mediante una boquilla de extrusión separada. El material de soporte se selecciona para que se adhiera al material de modelado. Después de terminar el proceso de FFF, el material de soporte se tiene que eliminar para obtener el objeto tridimensional fabricado a partir del material de modelado.

Idealmente el material de soporte debe tener una temperatura de transición vítrea alta similar la temperatura de transición vítrea del material de modelado y debe ser fácilmente removible del objeto tridimensional después de fabricación. Además, el material de soporte debe ser compatible con el material de modelado. El proceso de FFF normalmente se lleva a cabo en una cámara de construcción. Para determinados procesos FFF, la cámara de construcción utilizada puede tener incrementos de temperatura para mejorar la calidad del proceso de impresión. La temperatura en la cámara de construcción generalmente está en el rango de 20 a 80°C y normalmente estará en el rango de 60 a 80°C. El material de soporte debe tener preferiblemente una temperatura de transición vítrea (Tg) por encima de la temperatura en la cámara de construcción. El material de soporte no se debe deformar en la temperatura de la cámara de construcción.

El documento US 6,790,403 B1 describe un proceso de FFF para hacer un objeto tridimensional mediante el suministro de un material de modelado solidificable en un patrón predeterminado para definir el objeto tridimensional en coordinación con el suministro de un material de soporte solidificable para definir la estructura de soporte para el objeto tridimensional. De acuerdo con el documento US 6,790,403 B1 como material de modelado preferido, se

utiliza una composición de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS). El material de soporte es preferiblemente un polímero termoplástico que comprende un polímero base que contiene ácido carboxílico y un plastificante. El material de modelado es alcalino soluble y se puede eliminar colocando el objeto en un baño alcalino fuerte.

5 El documento WO 2010/045147 también describe un proceso de FFF, en el que se utiliza un material de soporte. El material de soporte es un copolímero que comprende grupos carboxilo y grupos fenilo, así como un modificador de impacto polimérico. El material de soporte se elimina del objeto tridimensional con una solución acuosa alcalina de fuerte.

10 El documento US 5,503,785 describe un proceso FFF en el que entre el material de modelado y el material de soporte se deposita una película delgada de un material de liberación para minimizar la resistencia de la unión interfacial entre el material de modelado y el material de soporte. En una realización como material de modelado y soporte, se utilizan los mismos polímeros. Como material de liberación se utilizan polímeros solubles en agua, por ejemplo, polímeros basados en óxido de polietileno y glicol; polímeros basados en polivinilpirrolidona; metil vinil éter y polímeros basados en ácido maleico; polímeros basados en polioxazolina; y poliquaterniums. Como material de modelado, se utiliza un polímero de poliamida termoplástico. El proceso de FFF según la patente de EE.UU. No. 15 5,503,785 es bastante complicado ya que deben usarse tres materiales diferentes, a saber, el material de modelado, el material de liberación y el material de soporte.

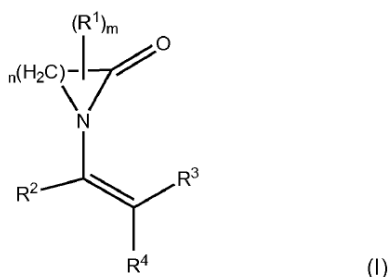
El documento WO 2012/143182 describe un material de soporte para un proceso de FFF basado en un copolímero que comprende anhídrido maleico y un monómero apropiado adicional como estireno o isobutileno. A continuación, el material de soporte se elimina del objeto tridimensional por medio de una solución acuosa alcalina.

20 El manejo de soluciones alcalinas no es trivial, y presenta un gran obstáculo para la implementación de dichos materiales de soporte en los procesos de FFF. Los materiales de soporte descritos en la técnica anterior no cumplen al mismo tiempo los requisitos indicados anteriormente de una alta temperatura de transición vítrea, buena compatibilidad con el material de modelado y fácil remoción.

25 El objeto que subyace en la presente invención es, por lo tanto, proporcionar materiales de soporte mejorados para un proceso de fabricación de filamentos fusionados (FFF), que no tiene los inconvenientes mencionados anteriormente de la técnica anterior o solo los tiene en una extensión significativamente reducida. Un segundo objeto subyacente a la presente invención es proporcionar un proceso de fabricación de filamentos fusionados (FFF), cuyo proceso debería llevarse a cabo de manera más simple, más segura y más económica que la descrita en el estado de la técnica.

30 El objeto se consigue mediante el uso de un polímero que comprende unidades polimerizadas (A) y (B):

(A) al menos un primer monómero de la fórmula (I):



en la que

n es 3 a 12;

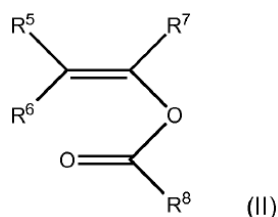
35 m es 0 a 3;

R¹ es alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilo o aralquilo;

R², R³ y R⁴ son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilo o aralquilo;

y

(B) al menos un segundo monómero de la fórmula (II)



en la que

R^5 , R^6 y R^7 son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , alqueno C_2-C_{10} , arilo o aralquilo;

R^8 es alquilo C_1-C_{20} , alqueno C_2-C_{10} , arilo o aralquilo;

- 5 como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados.

El material de soporte utilizado en un proceso de FFF de acuerdo con la presente invención cumple al mismo tiempo los requisitos de una temperatura de transición vítrea elevada similar a la del material de modelado, una buena compatibilidad con el material de modelado y una superior capacidad de eliminación posterior a la producción del objeto tridimensional hecho del material de modelado.

- 10 El término "material de modelado" de acuerdo con la presente invención describe el material a partir del cual se fabrica el objeto tridimensional en sí mismo mediante el proceso de FFF.

El término "material de soporte" de acuerdo con la presente invención describe el material que forma una estructura de soporte para salientes o cavidades estrechas y similares del objeto tridimensional hecho a partir del material de modelado durante el proceso de FFF.

- 15 El material de soporte se elimina posteriormente para obtener el objeto tridimensional terminado, hecho a partir del material de modelado. En otras palabras, el material de soporte se utiliza como material de sacrificio que se elimina después del proceso de FFF.

El material de soporte utilizado de acuerdo con la presente invención muestra una buena compatibilidad con el material de modelado y con el proceso de FFF. El material de soporte, además, es soluble en agua y no requiere una solución acuosa alcalina fuerte para la eliminación.

- 20 El procedimiento de FFF para la producción de objetos tridimensionales es bien conocido en el estado de la técnica y se explica detalladamente en los documentos citados anteriormente. El proceso de FFF también se denomina proceso de impresión 3D.

- 25 Un proceso FFF (proceso de fabricación de filamentos fusionados) para el propósito de la presente invención es un proceso en el que al menos un material de modelado y al menos un material de soporte están presentes inicialmente en estado sólido y luego se funden e imprimen para formar un objeto tridimensional que comprende el material de modelado, que está soportado por el material de soporte. Posteriormente, el material de soporte se elimina disolviendo para obtener el objeto tridimensional en sí.

- 30 Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, un proceso para producir un objeto tridimensional mediante un proceso de fabricación de filamentos fusionados que comprende las etapas:

i) depositar un material de soporte en una cámara de construcción utilizando una técnica aditiva basada en capas para formar una estructura de soporte.

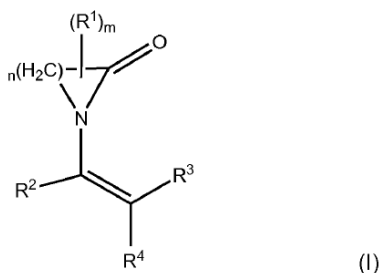
ii) depositar un material de modelado en la cámara de construcción utilizando la técnica de aditivo basada en capas para formar el objeto tridimensional, en el que el objeto tridimensional comprende al menos una región soportada por la estructura de soporte y

- 35

iii) retirar la estructura de soporte del objeto tridimensional con una solución acuosa,

en la que el material de soporte comprende un polímero que comprende unidades polimerizadas (A) y (B):

(A) al menos un primer monómero de la fórmula (I):



en la que

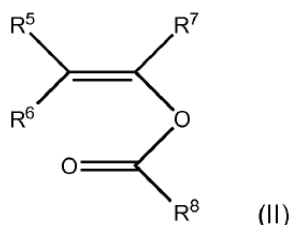
n es 3 a 12;

m es 0 a 3;

5 R^1 es alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , arilo o aralquilo;

R^2 , R^3 y R^4 son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , arilo o aralquilo; y

(B) al menos un segundo monómero de la fórmula (II)



10 en la que

R^5 , R^6 y R^7 son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{10} , alquenilo C_2-C_{10} , arilo o aralquilo;

R^8 es alquilo C_1-C_{20} , alquenilo C_2-C_{10} , arilo o aralquilo.

15 La "técnica aditiva basada en capas" para el propósito de la presente invención es una técnica, en la que una primera capa de material se deposita sobre una base en una cámara de construcción para formar una primera capa de material, seguido de la deposición de una segunda capa de material en la primera capa de material, seguido de la deposición de una tercera capa de material, etc. El número de capas depositadas por la técnica de aditivo capa-base depende del tamaño del objeto tridimensional y la estructura de soporte, respectivamente. Además, el número de capas depende del grosor de las capas depositadas.

Material de modelado

20 Como material de modelado generalmente se utilizan materiales termoplásticos que comprenden un polímero termoplástico. De acuerdo con lo anterior, se puede usar cualquier material termoplástico capaz de ser extruido.

25 Los materiales de modelado adecuados son bien conocidos y detallados se explican en los documentos citados anteriormente. Los materiales de modelado adecuados de acuerdo con la invención tienen generalmente temperaturas de transición vítrea en el intervalo de 20 a 350°C, preferiblemente en el intervalo de 30 a 250°C, más preferiblemente en el intervalo de 40 a 200°C y particularmente en el rango de 50 a 200°C.

Las temperaturas de transición vítrea para el propósito de la invención se miden mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) según DIN 53765.

30 Los materiales de modelado adecuados son, por ejemplo, polímeros termoplásticos seleccionados del grupo que consiste en poliolefinas como polietileno o polipropileno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonatos, poliamidas, ácidos polilácticos y mezclas de los polímeros anteriormente mencionados.

Material de soporte

De acuerdo con la invención, se utiliza un material de soporte que comprende un polímero que comprende unidades polimerizadas (A) y (B).

35 En el contexto de la presente invención, definiciones tales como alquilo C_1-C_{10} , como se define por ejemplo anteriormente para los radicales R^1 , R^2 y R^3 en la fórmula (I) y R^5 , R^6 , R^7 y R^8 en la fórmula (II), significa que este

sustituyente (radical) es un radical alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 10. El radical alquilo puede ser lineal o ramificado y también opcionalmente cíclico. Los radicales alquilo que tienen un componente cíclico y también un componente lineal también caen bajo esta definición.

5 En el contexto de la presente invención, definiciones tales como alquilo C₁-C₂₀, como se define por ejemplo anteriormente para el radical R⁸ en la fórmula (II), significa que este sustituyente (radical) es un radical alquilo con un átomo de carbono número del 1 al 20. El radical alquilo puede ser lineal o ramificado y también opcionalmente cíclico. Los radicales alquilo que tienen un componente cíclico y también un componente lineal también caen bajo esta definición.

10 Los radicales alquilo pueden estar opcionalmente también mono- o polisustituídos con grupos funcionales tales como amino, amido, éter, vinil éter, isoprenilo, hidroxilo, mercapto, carboxilo, halógeno, arilo o heteroarilo. A menos que se indique lo contrario, los radicales alquilo preferiblemente no tienen grupos funcionales como sustituyentes. Ejemplos de radicales alquilo son metilo, etilo, n-propilo, sec-propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, butilo terciario (ter-bu/t-Bu), pentilo, hexilo, heptilo, ciclohexilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo o eicosanilo.

15 En el contexto de la presente invención, definiciones tales como alqueno C₂-C₁₀, como se define por ejemplo anteriormente para los radicales R¹, R² y R³ en la fórmula (I) y R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ en la fórmula (II), significa que este sustituyente (radical) es un radical alqueno con un número de átomos de carbono de 2 a 10. Este radical de carbono es preferiblemente monoinsaturado, pero opcionalmente también puede ser di o poliinsaturado. Con respecto a la linealidad, las ramificaciones, las fracciones cíclicas y los sustituyentes opcionalmente presentes, son aplicables los detalles análogos definidos anteriormente con referencia a los radicales alquilo C₁-C₁₀. Preferiblemente, dentro del contexto de la presente invención, alqueno C₂-C₁₀ es vinilo, 1-alilo, 3-alilo, 2-alilo, cis-o trans-2-butenilo o ω-butenilo.

25 En el contexto de la presente invención, el término "arilo", como se define por ejemplo anteriormente para los radicales R¹, R² y R³ en la fórmula (I) y R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ en la fórmula (II), significa que el sustituyente (radical) es un aromático. El aromático puede ser un aromático monocíclico, bicíclico u opcionalmente policíclico. En el caso de aromáticos policíclicos, los ciclos individuales pueden estar opcionalmente saturados total o parcialmente. Los ejemplos preferidos de arilo son fenilo, naftilo o antracilo, en particular fenilo. El radical arilo también puede estar opcionalmente mono- o polisustituído con grupos funcionales, como se definió anteriormente para alquilo C₁-C₁₀.

30 En el contexto de la presente invención, el término aralquilo, como se define por ejemplo anteriormente para los radicales R¹, R² y R³ en la fórmula (I) y R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ en la fórmula (II), significa que un radical alquilo (alqueno) a su vez está sustituido con un radical arilo. El radical alquilo puede ser, por ejemplo, un radical alquilo C₁-C₁₀ según las definiciones anteriores.

35 En la fórmula (I) anterior, el radical R¹ puede estar presente una vez (m=1) o múltiples veces (m=2 o 3). El radical R¹ aquí puede reemplazar uno o más átomos de hidrógeno en cualquier átomo de carbono deseado de la lactama cíclica, correspondiente a su frecuencia. Si están presentes dos o más radicales R¹, estos pueden estar unidos al mismo átomo de carbono o a diferentes átomos de carbono. Para m=0, la lactama cíclica correspondiente no está sustituida.

El material de soporte se presenta con más detalle a continuación.

40 En una realización preferida, el material de soporte comprende al menos 90 % en peso, más preferiblemente al menos 95 % en peso y particularmente al menos 99 % en peso de un polímero que comprende unidades polimerizadas (A), (B) y opcionalmente (C). En una realización particularmente preferida, el material de soporte consiste en un polímero que comprende unidades polimerizadas (A), (B) y opcionalmente (C).

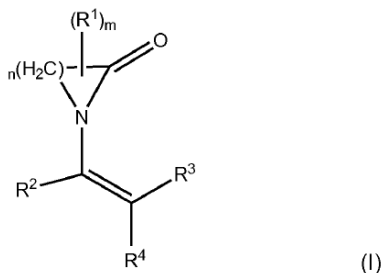
45 En otra realización preferida, el material de soporte comprende una mezcla de un polímero que comprende unidades polimerizadas (A), (B) y opcionalmente (C) y de al menos un homopolímero. El material de soporte comprende entonces al menos 50 % en peso, preferiblemente al menos 60 % en peso y particularmente preferiblemente al menos 70 % en peso de un polímero que comprende unidades polimerizadas (A), (B) y opcionalmente (C) y como máximo 50 % en peso, preferiblemente como máximo 40 % en peso y particularmente como máximo 30 % en peso de al menos un homopolímero.

50 "Al menos un homopolímero" en el contexto de la presente invención significa precisamente un homopolímero y también una mezcla de dos o más homopolímeros.

55 Cualquier al menos un homopolímero que pueda extraerse y mezclarse con el polímero que comprende unidades polimerizadas (A), (B) y opcionalmente (C) es adecuado. Preferiblemente, el al menos un homopolímero se selecciona del grupo que consiste en un homopolímero del componente (A), el primer monómero y un homopolímero del componente (B), el segundo monómero. Para el componente (A) y el componente (B), las realizaciones y preferencias descritas a continuación son ciertas.

Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de un polímero que comprende unidades polimerizadas (A) y (B):

(A) al menos un primer monómero de la fórmula (I):



en la que

n es 3 a 12;

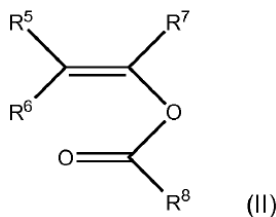
5 m es 0 a 3;

R¹ es alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilo o aralquilo;

R², R³ y R⁴ son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilo o aralquilo;

y

(B) al menos un segundo monómero de la fórmula (II)



10

en la que

R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilo o aralquilo;

R⁸ es alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilo o aralquilo; y

al menos un homopolímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados.

15 Componente (A)/Primer monómero

Los términos “primer monómero” y “componente (A)” para el propósito de la presente invención son sinónimos y se utilizan indistintamente en toda la presente invención.

En una realización preferida, el componente (A) es al menos un monómero de fórmula (I) en la que n es 3 a 5.

En otra realización preferida, el componente (A) es al menos un monómero de fórmula (I) en la que m es 0.

20 En otra realización preferida, el componente (A) es al menos un monómero de fórmula (I) en la que R², R³ y R⁴ son cada uno hidrógeno.

En una realización más preferida, el componente (A) es al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en N-vinilpirrolidona (N-vinil-2-pirrolidona), N-vinilpiperidona (N-vinil-2-piperidona) y N-vinilcaprolactama.

25 Otro objeto de la presente invención es por lo tanto el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que la unidad polimerizada (A) comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona y N-vinilcaprolactama.

En una realización preferida particular, el componente (A) es al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

30 En otra realización preferida, el componente (A) comprende al menos 80 % en peso, preferiblemente al menos 90 % en peso, de N-vinilpirrolidona y 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso, de al menos un monómero de la fórmula (I) que es diferente de la N-vinilpirrolidona, basada en el peso total del componente (A).

Otro objeto de la presente invención es por lo tanto el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que la unidad polimerizada (A) comprende al menos 80 % en peso de

N-vinilpirrolidona y 0 a 20 % en peso de al menos un monómero de fórmula (I) que es diferente de N-vinilpirrolidona, basado en el peso total del componente (A).

5 En una realización particular, el componente (A) comprende al menos 80 % en peso, preferiblemente al menos 90 % en peso, de N-vinilpirrolidona y 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso, de N-vinilcaprolactama, basado en el peso total del componente (A).

Otro objeto de la presente invención es por lo tanto el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que la unidad polimerizada (A) comprende al menos 80 % en peso de N-vinilpirrolidona y 0 a 20 % en peso de N-vinilcaprolactama, basado en el peso total del componente (A).

10 Los intervalos de peso adecuados para el al menos un monómero de fórmula (I) que es diferente de N-vinilpirrolidona son de 1 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, basado en el peso total del componente (A).

Los intervalos de peso adecuados para N-vinilcaprolactama son de 1 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, basado en el peso total del componente (A).

En una realización preferida, el componente (A) consiste en N-vinilpirrolidona.

15 Componente (B)/Segundo monómero

Los términos “segundo monómero” y “componente (B)” para el propósito de la presente invención son sinónimos y se utilizan indistintamente en toda la presente invención.

En una realización preferida, el componente (B) es al menos un monómero de fórmula (II) en la que R^5 , R^6 y R^7 son cada uno hidrógeno.

20 En otra realización preferida, el componente (B) es al menos un monómero de fórmula (II) en la que R^8 es alquilo C_1 - C_{20} .

En otra realización preferida, el componente (B) es al menos un monómero de fórmula (II) en la que R^5 , R^6 y R^7 son cada uno hidrógeno y R^8 es alquilo C_1 - C_{20} .

25 En otra realización preferida, el componente (B) comprende al menos 80 % en peso, preferiblemente al menos 90 % en peso de acetato de vinilo y 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso, de al menos un monómero de la fórmula (II) que es diferente del N-acetato de vinilo, basado en el peso total del componente (B).

30 Otro objeto de la presente invención es por lo tanto el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que la unidad polimerizada (B) comprende al menos 80 % en peso de acetato de vinilo y 0 a 20 % en peso de al menos un monómero de la fórmula (II) que es diferente del N-acetato de vinilo, basado en el peso total del componente (B).

En una realización particular, el componente (B) comprende al menos 80 % en peso, preferiblemente al menos 90 % en peso de acetato de vinilo y 0 a 20 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso, de al menos un éster monovinílico de un ácido monocarboxílico C_4 a C_{20} , basado en el peso total del componente (B).

35 Otro objeto de la presente invención es por lo tanto el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que la unidad polimerizada (B) comprende al menos 80 % en peso de acetato de vinilo y 0 a 20 % en peso de al menos un éster monovinílico de un ácido monocarboxílico C_4 a C_{20} , basado en el peso total del componente (B).

Los intervalos de peso adecuados para el al menos un monómero de fórmula (II) que es diferente del acetato de vinilo son de 1 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, basado en el peso total del componente (B).

40 Los intervalos de peso adecuados para al menos un éster monovinílico de un ácido monocarboxílico C_4 a C_{20} son de 1 a 20 % en peso, preferiblemente de 1 a 10 % en peso, basado en el peso total del componente (B). Se prefieren ésteres monovinílicos de C_5 a C_{15} , más preferiblemente C_8 a C_{12} y en particular ácidos monocarboxílicos C_9 a C_{10} .

En una realización preferida, el componente (B) consiste en acetato de vinilo.

45 El polímero que se utiliza como material de soporte preferiblemente comprende al menos 20 % en peso de la unidad polimerizada (A), basado en el peso total del polímero (que se utiliza como material de soporte).

Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es el uso de un polímero que comprende unidades polimerizadas (A) y (B) como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que el polímero comprende al menos 20 % en peso de la unidad polimerizada (A), basado en el peso total del polímero.

Otro objeto de la presente invención es por lo tanto el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que el polímero comprende al menos 20 % en peso de la unidad polimerizada (A), basado en el peso total del polímero.

5 En otra realización preferida, el polímero que se utiliza como material de soporte comprende preferiblemente de 20 a 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) y de 80 a 20 % en peso de la unidad polimerizada (B), basado en el peso total del polímero (que se utiliza como material de soporte).

10 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es el uso de un polímero que comprende unidades polimerizadas (A) y (B) como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que el polímero comprende 20 a 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) y 80 a 20 % en peso de la unidad polimerizada (B), basado en el peso total del polímero.

Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que el polímero comprende de 20 a 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) y de 80 a 20 % en peso de la unidad polimerizada (B), basada en el peso total del polímero.

El polímero que se utiliza como material de soporte puede contener opcionalmente una unidad polimerizada (C).

15 En una realización preferida, el polímero que se utiliza como material de soporte comprende preferiblemente 20 a 80 % en peso de N-vinilpirrolidona polimerizada (unidad (A)) y 80 a 20 % en peso de acetato de vinilo polimerizado (unidad (B)) y 0 a 40 % en peso, preferiblemente 0 a 20 % en peso, más preferiblemente 0 a 10 % en peso de una unidad polimerizada (C), basado en el peso total del polímero (que se utiliza como material de soporte).

20 En caso de que esté presente una unidad polimerizada (C), el límite inferior es al menos 0,1 % en peso, preferiblemente al menos 1 % en peso y más preferiblemente al menos 5 % en peso, basado en el peso total del polímero (que se utiliza como material de soporte).

El peso total de las unidades polimerizadas (A), (B) y opcionalmente (C) generalmente asciende al 100 % en peso.

25 La unidad polimerizada (C) es preferiblemente al menos un tercer monómero seleccionado del grupo que consiste en ácidos acrílicos, y ácidos acrílicos sustituidos, y sales, ésteres y amidas de los mismos, en el que los sustituyentes en los átomos de carbono están en la posición dos o tres del ácido acrílico, e independientemente uno de otro, se eligen del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, -CN, COOH, particularmente preferiblemente ácido metacrílico, ácido etacrílico, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y N,N-dimetilmetacrilamida. Otros monómeros adecuados son amidas del ácido acrílico y sus derivados, tales como etacrilamida, N-metilacrilamida, N-etilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-butilacrilamida, N-t-butilacrilamida, N-octilacrilamida, N-t-octilacrilamida, N-octadecilacrilamida, N-fenilacrilamida, N-metilmethacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N-dodecilmetacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]metacrilamida, N-[3-(dimetilamino)propil]acrilamida, N-[3-(dimetilamino)butil]metacrilamida, N-[8-(dimetilamino)octil]metacrilamida, N-[12-(dimetilamino)dodecil]metacrilamida, N-[3-(dietilamino)propil] metacrilamida, N-[3-(dietilamino)propilo]acrilamida, ácidos sulfónicos insaturados, tales como, por ejemplo, ácido acrilamidopropansulfónico; ácido 3-cianoacrílico. Ésteres de ácido acrílico y sus derivados, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, n metacrilato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de decilo, estearil (met) acrilato, acrilato de 2,3-dihidroxiopropilo, metacrilato de 2,3-dihidroxiopropilo, acrilato de 2-hidroxi etilo, acrilatos de hidroxipropilo, 2-metacrilato de hidroxietilo, 2-hidroxi etilmetacrilato, 2-metoxietil acrilato, 2-metoxietil metacrilato, 2-metoxietil etacrilato, 2-etoxietil metacrilato, 2-etoxietil etacrilato, hidroxipropil metacrilatos, gliceril monoacrilato, gliceril monometacrilato, polialquilenglicol (met) acrilatos, N,N-dimetilaminometil (met) acrilato, N,N-dietilaminometil (met) acrilato, N,N-dimetilaminoetil (met) acrilato, N,N-dietilaminoetil (met) acrilato, N,N-dimetilaminobutil (met) acrilato, N,N-dietilaminobutil (met) acrilato, N,N-dimetilaminohexil (met) acrilato, N,N-dimetilaminooctil (met) acrilato, N,N-dimetilaminododecil (met) acrilato.

45 Otros monómeros adecuados para la unidad polimerizada (C) son compuestos heterocíclicos, preferiblemente vinilpiridina, viniloxazolina y N-vinilimidazoles. Los compuestos heterocíclicos preferidos son 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, cloruro de 3-metil-1-vinilimidazolio y metilsulfato de 3-metil-1-vinilimidazolio.

50 El polímero que comprende unidades polimerizadas (A), (B) y opcionalmente (C) que se utiliza como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados se puede obtener por polimerización de radicales libres de monómeros (A), (B) y opcionalmente (C) descrito anteriormente. Las condiciones de reacción adecuadas se divulgan en los documentos US 6,803,405 y EP 0 688 799 que se incorporan en la presente invención por referencia.

55 Los polímeros adecuados que se utilizan como materiales de soporte de acuerdo con la presente invención tienen generalmente temperaturas de transición vítrea en el intervalo de 40 a 200°C, preferiblemente en el intervalo de 50 a 180°C, más preferiblemente en el intervalo de 60 a 160°C y particularmente en el rango de 80 a 150°C.

Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que el polímero tiene una temperatura de transición vítrea en el intervalo de 40 a 200°C.

5 En consecuencia, los polímeros que se utilizan como materiales de soporte tienen temperaturas de transición vítrea similares a las de los materiales de modelado generalmente utilizados en procesos de FFF.

Las temperaturas de transición vítrea para el propósito de la invención se miden mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) según DIN 53765. Las temperaturas de transición del vidrio se determinaron utilizando un TA Instruments Q2000. Se usó una velocidad de rampa de temperatura de 20 K/min.

10 Normalmente, la temperatura de transición vítrea del polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la invención tiene una temperatura de transición vítrea no superior a 25°C inferior a la del material de modelado. El polímero que se utiliza como material de soporte no es higroscópico y muestra una captación de agua mínima.

El polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la invención generalmente como una masa molecular promedio en masa (Mw) en el rango de 30 a 1000 kg/mol, preferiblemente en el rango de 40 a 900 kg/mol y más preferiblemente en el rango de 60 a 800 kg/mol.

15 Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que el polímero tiene una masa molecular promedio (Mw) en el rango de 30 a 1000 kg/mol.

20 La masa molecular promedio en peso (Mw) según la invención se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC) con hexafluoro-2-propanol como eluyente. Los pesos moleculares promedio en peso (Mw) según la invención se determinan por cromatografía de permeación en gel utilizando estándares de polimetacrilato de metilo (PSS Polymer standards services GmbH). Las mediciones se realizaron a una temperatura del horno de 40°C con hexafluoroisopropanol (HFIP, con 0,05 % en peso de sal de sodio del ácido trifluoroacético). Una columna de protección HFIP-LG en combinación con dos columnas HFIPgel (i. D. de 7,5 mm y una longitud de 30 cm) (Polymer Laboratories Ltd.), junto con un detector de IR.

25 El polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la invención muestra una buena solubilidad en agua y, por lo tanto, puede eliminarse fácilmente del objeto tridimensional.

El polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la invención muestra tiempos de solubilización significativamente más cortos en comparación con los materiales de soporte descritos en el estado de la técnica.

30 El tiempo para la solubilización del polímero que se utiliza como material de soporte según la invención en agua destilada a una temperatura de 20°C está en el intervalo de 0,2 a 20 minutos, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 18 minutos, más preferiblemente en el rango de 0,5 a 15 minutos y particularmente en el rango de 0,5 a 10 minutos.

35 El tiempo para la solubilización del polímero que se utiliza como material de soporte según la invención en una solución acuosa que consiste en agua destilada y NaOH 0,1 M a una temperatura de 20°C está en el intervalo de 0,1 a 19 minutos, preferiblemente en el rango de 0,1 a 17 minutos, más preferiblemente en el rango de 0,1 a 15 minutos y particularmente en el rango de 0,5 a 10 minutos.

40 El tiempo para la solubilización del polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la presente invención se mide en agua destilada o en una solución acuosa que consiste en agua destilada y NaOH 0,1 M a una temperatura de 20°C. Por lo tanto, 0,25 g del polímero se coloca en 50 ml de agua destilada o una solución acuosa que consiste en agua destilada y 0,1 M de NaOH, respectivamente. Se mide el tiempo requerido hasta que no queda ningún resto de polímero no disuelto y se toma como tiempo de solubilización. En algunos casos, la solución se vuelve turbia.

45 El polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la invención muestra excelentes viscosidades para procesos de fabricación de filamentos fusionados. La viscosidad del polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la invención está en el rango de 1 a 10.000 Pa*s, preferiblemente en el rango de 2 a 7.000 Pa*s y más preferiblemente en el rango de 2 a 5.000 Pa*s, medidos a una temperatura de 240°C a una velocidad de cizallamiento de 10 rad/s.

50 Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que la viscosidad del polímero está en el intervalo de 1 a 10.000 Pa*s, medido a 240°C a una velocidad de cizallamiento de 10 rad/s.

La viscosidad se mide por medio de mediciones de reología de rotación utilizando una configuración de placa y placa en un reómetro rotacional DHR-1 TA Instruments. Se realizó un barrido de frecuencia entre 0,06 y 400 rad/s) a una temperatura de 240°C.

En una realización preferida, el polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la invención comprende

20 al 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona y

80 al 20 % en peso de la unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo,

5 basado en el peso total del polímero.

Otro objeto de la presente invención es por lo tanto el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que el polímero comprende de 20 a 80 % en peso de unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona y 80 a 20 % en peso de la unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo, basado en el peso total del polímero.

10 En otra realización preferida, el polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la invención comprende

20 al 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona,

80 al 20 % en peso de la unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo y

1 al 10 % en peso de la unidad polimerizada (C) que consiste en N-vinilcaprolactama

15 basado en el peso total del polímero.

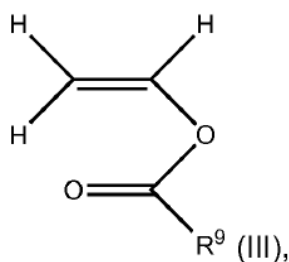
Otro objeto de la presente invención es por lo tanto el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que el polímero comprende de 20 a 80 % en peso de unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona, 80 a 20 % en peso de la unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo y 1 a 10 % en peso de una unidad polimerizada (C) que consiste en N-vinilcaprolactama, basado en el peso total del polímero.

20 En otra realización preferida, el polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la invención comprende

20 al 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona,

80 al 20 % en peso de la unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo y

25 1 a 10 % en peso de unidad polimerizada (C) que consiste en al menos un éster monovinílico de fórmula (III)



en la que R^9 es alquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, preferiblemente alquilo $\text{C}_4\text{-C}_{15}$ y particularmente alquilo $\text{C}_8\text{-C}_{12}$,

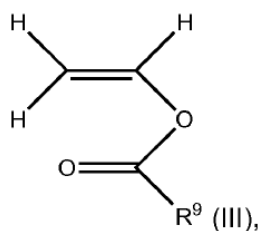
basado en el peso total del polímero.

30 Otro objeto de la presente invención es, por lo tanto, el uso de un polímero como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados, en el que el polímero comprende

20 al 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona,

80 al 20 % en peso de la unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo

y 1 a 10 % en peso de una unidad polimerizada (C) que consiste en al menos un éster de monovinilo de fórmula (III)



en la que R^9 es alquilo C_3 - C_{20} ,

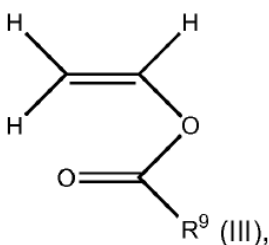
basado en el peso total del polímero.

5 En otra realización preferida, el polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la invención comprende

20 al 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona,

80 al 20 % en peso de la unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo y

1 al 10 % en peso de la unidad polimerizada (C) que consiste en un éster monovinílico de la fórmula (III)



10 en la que R^9 es alquilo C_3 - C_{20} , preferiblemente alquilo C_4 - C_{15} y particularmente alquilo C_8 - C_{12} ,
basado en el peso total del polímero.

En una realización preferida, el polímero que se utiliza como material de soporte de acuerdo con la invención consiste en

20 al 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona y

15 80 al 20 % en peso de la unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo,
basado en el peso total del polímero.

En otra realización preferida, el polímero que se utiliza como material de soporte según la invención consiste en

20 al 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona,

80 al 20 % en peso de la unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo y

20 1 al 10 % en peso de la unidad polimerizada (C) que consiste en N-vinilcaprolactama
en base al peso total del polímero.

En otra realización preferida, el polímero que se utiliza como material de soporte según la invención consiste en

20 al 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona,

80 al 20 % en peso de la unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo y

25 1 a 10 % en peso de unidad polimerizada (C) que consiste en al menos un éster monovinílico de fórmula (III)

C=C(O)C(=O)R9 (III)

soporte se elimina en la etapa iii) disolviéndolo en una solución acuosa para obtener el objeto tridimensional en sí mismo.

En otras palabras, en las etapas i) y ii) del proceso de la invención, el material de modelado y el material de soporte están inicialmente presentes en estado sólido en forma de un filamento, un granulado o un polvo y luego se funden e imprimen para formar un objeto tridimensional que comprende el material de modelado, que está soportado por el material de soporte. Posteriormente, el material de soporte se elimina en la etapa iii) disolviéndolo en una solución acuosa para obtener el objeto tridimensional en sí mismo.

En la etapa iii) el objeto tridimensional que comprende el material de modelado y el material de soporte se pone en contacto con la solución acuosa. Por lo tanto, el objeto tridimensional que comprende el material de modelado y el material de soporte se puede colocar simplemente en un baño que comprende la solución acuosa.

La solución acuosa normalmente tiene un valor de pH en el intervalo de 6 a 9, preferiblemente de 6 a 8.

La temperatura de la solución acuosa en la etapa iii) está normalmente en el intervalo de 10 a 100°C, preferiblemente en el intervalo de 15 a 90°C y más preferiblemente en el intervalo de 20 a 80°C.

Sorprendentemente, el material de soporte tiene una tasa de disolución suficiente y puede eliminarse fácilmente del objeto tridimensional.

Como solución acuosa en una realización preferida, se utiliza agua corriente o agua destilada.

La presente invención se ilustra a continuación con referencia a ejemplos, sin limitación a los mismos.

Los siguientes polímeros fueron probados:

Ejemplo comparativo 1 (C1): copolímero acrílico; nombre comercial P400 SR obtenido de Stratasys.

Ejemplo comparativo (C2): homopolímero de N-vinilpirrolidona K30

Ejemplo comparativo (C3): homopolímero de N-vinilpirrolidona K90

Ejemplo de la invención (E4): Copolímero que comprende unidades polimerizadas de N-vinilpirrolidona y acetato de vinilo

Ejemplo de la invención (E5): Copolímero que comprende unidades polimerizadas de N-vinilpirrolidona, acetato de vinilo y un éster monovinílico de un ácido monocarboxílico C₄ a C₂₀.

Los pesos moleculares medios ponderados (Mw) se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel utilizando patrones de polimetacrilato de metilo (PSS Polymer standards services GmbH). Las mediciones se realizaron a una temperatura del horno de 40°C con hexafluoroisopropanol (HFIP, con 0,05 % en peso de sal de sodio del ácido trifluoroacético). Una columna de protección HFIP-LG en combinación con dos columnas HFIPgel (i. D. de 7,5 mm y una longitud de 30 cm) (Polymer Laboratories Ltd.), junto con un detector de IR.

La viscosidad de los polímeros se midió a una temperatura de 240°C a una velocidad de cizallamiento de 10 rad/s mediante mediciones de reología de rotación utilizando una configuración de placa y placa en un reómetro rotacional DHR-1 TA Instruments. Se realizó un barrido de frecuencia entre 0,06 y 400 rad/s a una temperatura de 240°C.

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se midieron mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) según DIN 53765 utilizando un TA Instruments Q2000 y una velocidad de rampa de temperatura de 20 K/min.

El tiempo de solubilización se midió en agua destilada o en una solución acuosa que consiste en agua destilada y NaOH 0,1 M a una temperatura de 20°C. Por lo tanto, se colocaron 0,25 g del polímero en 50 ml de agua destilada o una solución acuosa que constaba de agua destilada y 0,1 M de NaOH, respectivamente. Se midió el tiempo requerido hasta que no quedaban restos de polímero no disueltos y se tomó como tiempo de solubilización.

Los resultados se muestran a continuación en la tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	Mw[kg/mol]	Viscosidad en 10 rad/s[Pa*s]	Tg[°C]	Tiempo para solubilización [min]	
				agua	0,1M NaOH
C1	140	835	94,5	insoluble	30
C2	50	9000	168	4	0,5
C3	1400	10000	176	4	3
E4	40	13	107	2.5	0,5
E5	190	1650	112	17	16

Los polímeros de acuerdo con la invención (ejemplos E4 y E5) muestran temperaturas de transición vítrea (T_g) similares a las de los materiales de modelado utilizados convencionalmente. Las viscosidades de los polímeros de acuerdo con la invención hacen que estos polímeros sean ideales para el uso en un proceso de fabricación de filamentos fusionados. Además, el tiempo de solubilización se acorta significativamente en comparación con los materiales de soporte descritos en el estado de la técnica.

El polímero de acuerdo con el ejemplo comparativo C1 muestra una viscosidad adecuada para ser utilizada en un proceso de fabricación de filamentos fusionados; sin embargo, en el agua es insoluble, por lo que la eliminación de este material de soporte es difícil. Los polímeros de acuerdo con los ejemplos comparativos C2 y C3 muestran buenos tiempos de solubilización; sin embargo, las altas viscosidades los hacen difíciles de procesar. Además, estos polímeros son altamente higroscópicos y, por lo tanto, difíciles de almacenar.

Como se muestra anteriormente, los polímeros de acuerdo con la invención cumplen al mismo tiempo los requisitos de alta temperatura de transición vítrea, buena compatibilidad con el material de modelado, viscosidad adecuada y fácil removibilidad.

La Tabla 2 proporciona resultados para mezclas del material de soporte usado en el ejemplo comparativo (C3) y el material de soporte usado en el ejemplo inventivo E4, concretamente una mezcla de un homopolímero de N-vinilpirrolidona K90 (C3) y un copolímero que comprende unidades polimerizadas de N-vinilpirrolidona y acetato de vinilo (E4).

Prueba de flexión de tres puntos

Se inyectaron barras charpy sin entallar con dimensiones (10 × 4 × 8 mm) después de procesar el polímero tamponado en un mini extrusor DSM. El polímero se extruyó dos veces durante 2 minutos cada vez utilizando una velocidad de tornillo de 80 rpm. Estas fueron barras utilizadas como muestras de prueba para determinar el módulo de flexión, así como el estrés y el alargamiento a la rotura en la tensión de flexión utilizando una prueba ISO 178:2010. La velocidad de flexión se estableció en 2 mm/min. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente (23°C).

Tabla 2

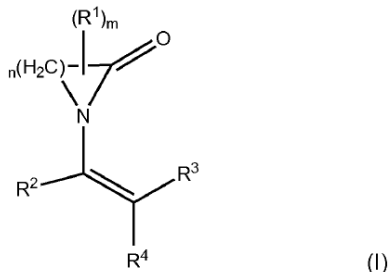
Ejemplo	Contenido C3 [% en peso]	Contenido E4 [% en peso]	Mw[kg/mol]	Viscosidad en 10 rad/s[Pa.s]	T_g [°C]	Propiedades mecánicas de flexión [min]	
						Módulo de flexión	Alargamiento hasta ruptura [%]
E6	10	90	126	300	105	3642	0,7
E7	20	80	176	366	105	3660	1,07
E8	30	70	246	575	106	3712	0,96

Los ejemplos de la invención E6, E7 y E8 muestran las buenas propiedades mecánicas de las mezclas. Muestran una alta rigidez junto con una temperatura de transición vítrea (T_g) y una viscosidad que son ideales para el uso en un proceso de fabricación de filamentos fusionados.

REIVINDICACIONES

El uso de un polímero que comprende unidades polimerizadas (A) y (B):

(A) al menos un primer monómero de la fórmula (I):



5 en la que

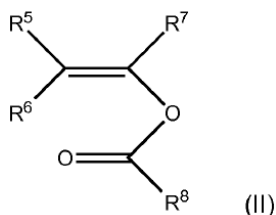
n es 3 a 12;

m es 0 a 3;

R¹ es alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilo o aralquilo;

10 R², R³ y R⁴ son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilo o aralquilo; y

(B) al menos un segundo monómero de la fórmula (II)



en la que

R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilo o aralquilo;

15 R⁸ es alquilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₁₀, arilo o aralquilo;

como material de soporte en un proceso de fabricación de filamentos fusionados.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero comprende por lo menos 20 % en peso de la unidad polimerizada (A), basado en el peso total del polímero.

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero comprende

20 20 a 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) y

80 al 20 % en peso de la unidad polimerizada (B),

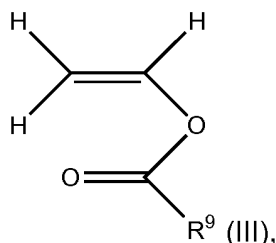
basado en el peso total del polímero.

25 4. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la unidad polimerizada (A) comprende por lo menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en N-vinilpirrolidona, N-vinilpiperidona y N-vinilcaprolactama.

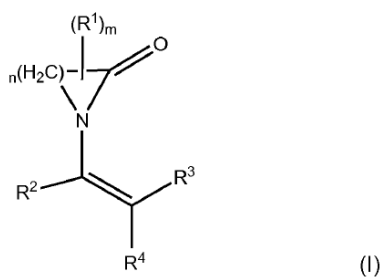
5. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la unidad polimerizada (A) comprende por lo menos 80 % en peso de N-vinilpirrolidona y 0 a 20 % en peso de por lo menos un monómero de la fórmula (I) que es diferente de N-vinilpirrolidona, basado en el peso total del componente (A).

30 6. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la unidad polimerizada (A) comprende por lo menos 80 % en peso de N-vinilpirrolidona y 0 a 20 % en peso de N-vinilcaprolactama, basado en el peso total del componente (A).

7. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la unidad polimerizada (B) comprende por lo menos 80 % en peso de acetato de vinilo y 0 a 20 % en peso de por lo menos un monómero de la fórmula (II) que es diferente de acetato de N-vinilacetato, basado en el peso total del componente (B).
- 5 8. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la unidad polimerizada (B) comprende por lo menos 80 % en peso de acetato de vinilo y 0 a 20 % en peso de por lo menos un éster de monovinilo de un ácido monocarboxílico C_4 a C_{20} , basado en el peso total del componente (B).
9. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el polímero tiene una masa molecular promedio de masa (M_w) en el rango de 30 a 1.000 kg/mol.
- 10 10. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el polímero tiene una temperatura de transición vítrea en el rango de 40 a 200 °C.
11. El uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la viscosidad del polímero está en el rango de 1 a 10.000 Pa*s, medido a 240 °C en una velocidad de cizallamiento de 10 rad/s.
12. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el polímero comprende
- 20 a 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) que consiste N-vinilpirrolidona y
- 15 80 a 20 % en peso de una unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo, basado en el peso total del polímero.
13. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el polímero comprende 20 a 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona, 80 a 20 % en peso de unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo y 1 a 10 % en peso de una unidad polimerizada (C) que consiste en N-vinilcaprolactama, basado en el peso total del polímero.
- 20 14. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el polímero comprende 20 a 80 % en peso de la unidad polimerizada (A) que consiste en N-vinilpirrolidona, 80 a 20 % en peso de unidad polimerizada (B) que consiste en acetato de vinilo y 1 a 10 % en peso de una unidad polimerizada (C) que consiste en por lo menos un éster monovinilo de la fórmula (III)



- 25 en la que R^9 es alquilo C_3 - C_{20} , basado en el peso total del polímero.
15. Un proceso de producción de un objeto tridimensional mediante un proceso de fabricación de filamento fusionado que comprende las etapas:
- 30 i) depositar un material de soporte en una cámara de construcción utilizando una técnica aditiva basada en capas para formar una estructura de soporte.
- ii) depositar un material de modelado en la cámara de construcción utilizando la técnica de aditivo basada en capas para formar el objeto tridimensional, en el que el objeto tridimensional comprende al menos una región soportada por la estructura de soporte y
- 35 iii) retirar la estructura de soporte del objeto tridimensional con una solución acuosa, en el que el material de soporte comprende un polímero que comprende unidades polimerizadas (A) y (B): (A) al menos un primer monómero de la fórmula (I):



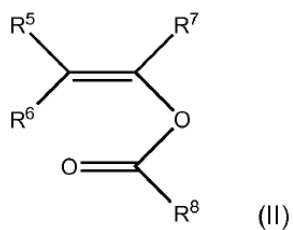
en la que n es 3 a 12;

m es 0 a 3;

R¹ es alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, arilo o aralquilo;

- 5 R², R³ y R⁴ son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, arilo o aralquilo;
y

(B) al menos un segundo monómero de la fórmula (II)



en la que

- 10 R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₀, alqueno C₂-C₁₀, arilo o aralquilo;
R⁸ es alquilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₁₀, arilo o aralquilo.