

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 795 061**

51 Int. Cl.:

**B29C 67/00** (2007.01)

**B33Y 70/00** (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2017 PCT/EP2017/076380**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2018 WO18073189**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2017 E 17804445 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3529057**

54 Título: **Uso de alcohol polivinílico con un bajo contenido en acetato de sodio en un procedimiento de impresión 3D**

30 Prioridad:

**18.10.2016 EP 16194484**

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

**20.11.2020**

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)  
1621, Sakazu, Kurashiki-shi  
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**KUMAKI, YOUSUKE y  
BAIER, MORITZ**

74 Agente/Representante:

**CUETO PRIEDE, Sénida Remedios**

ES 2 795 061 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**

5 Uso de alcohol polivinílico con un bajo contenido en acetato de sodio en un procedimiento de impresión 3D

La invención se refiere al uso de PVOH con un contenido bajo de acetato de sodio como material soporte en un procedimiento de impresión 3D y al procedimiento del mismo.

10 **Antecedentes**

15 Los procedimientos de impresión 3D de termoplásticos están ganando cada vez más importancia en la producción de piezas de plástico. Debido al procedimiento de depósito de polímeros termoplásticos fundidos, ciertas estructuras como las secciones huecas no pueden construirse directamente a partir del polímero termoplástico. En tales casos, primero se imprime una estructura soporte sobre, o alrededor de, la estructura final a partir de la cual se construye el polímero termoplástico. La estructura soporte se prepara a partir de un polímero termoplástico que se puede eliminar mediante tratamiento térmico o disolventes que no afectan al polímero termoplástico proporcionando la estructura deseada.

20 Los polímeros termoplásticos que pueden usarse como estructura soporte son, por ejemplo, ceras, polietilenglicol, poliestireno de alto impacto (PSAI), ácido poliláctico, poli(2-etil-2-oxazolidona) o hidroxipropilmetilcelulosa tal como se divulga en WO2015/108768A1.

25 Además, se conoce el uso de alcohol polivinílico (PVOH) como material soporte en los procedimientos de impresión 3D, ya que el PVOH es un material termoplástico con un intervalo amplio de fusión que se puede eliminar fácilmente de la estructura impresa final disolviéndolo en agua o solución alcalina acuosa. A este respecto, el uso de PVOH amorfo como material soporte en un procedimiento de impresión 3D se describe en US8404171.

30 El procedimiento de impresión, es decir, depositar el polímero termoplástico fundido, se realiza generalmente a una temperatura alrededor de 200°C. En consecuencia, el PVOH empleado como material soporte no debe fundirse a estas condiciones de impresión y/o debe tener un punto de fusión lo más alto posible, de lo contrario la precisión de la estructura soporte se puede difundir. Además, el PVOH se debe poder retirar sin dejar residuos mediante un procedimiento de solución rápido y químicamente no destructivo.

35 Sorprendentemente, se descubrió que un menor contenido de cenizas de PVOH tiene una influencia positiva tanto en la estabilidad térmica del PVOH como estructura soporte en la impresión 3D como en el procedimiento de solución posterior.

40 El contenido de cenizas del PVOH se origina durante su procedimiento de producción, en el que el acetato de polivinilo se hidroliza (o saponifica) mediante bases fuertes como el hidróxido alcalino. Las sales alcalinas resultantes, como el acetato de sodio, en gran medida se eliminan del PVOH deseado, pero pueden quedar algunas trazas en el material. Para controlar la calidad del procedimiento de hidrolización, el PVOH se quema y el material no combustible restante se determina como "contenido de cenizas". Sin embargo, la ceniza obtenida por este procedimiento se origina como acetato alcalino durante el procedimiento de hidrolización y puede medirse fácilmente por la conductividad de una solución acuosa de PVOH.

45 Por lo tanto, el objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de un objeto tridimensional mediante:

- el depósito y solidificación de alcohol polivinílico fundido (PVOH) para formar un estructura soporte
- 50 - el depósito y solidificación de un polímero termoplástico fundido sobre la estructura soporte para formar una preforma tridimensional
- la disolución de la estructura soporte para formar el objeto tridimensional en el que el alcohol polivinílico (PVOH) tiene un contenido de acetato alcalino menor que el 0,5% en peso. Dichos procedimientos de impresión se denominan "impresión de doble material" y, en general,
- 55 son conocidos por el experto en la materia.

60 El término "acetato alcalino" se refiere a cualquier sal alcalina o alcalinotérrica obtenida en el procedimiento de hidrolización de acetato de polivinilo para producir alcohol polivinílico PVOH, como acetato de sodio, acetato de potasio o acetato de magnesio.

65 El acetato alcalino, por ejemplo, el contenido de acetato de sodio (NaOAc) en PVOH se determina midiendo la conductividad de una solución al 4-20% en peso de alcohol polivinílico en agua desionizada. Como el acetato de sodio (NaOAc) es el único compuesto iónico significativo en el PVOH, la conductividad de la solución es proporcional a la concentración de NaOAc. Por lo tanto, el contenido de NaOAc se puede calcular a partir de la conductividad medida por referencia a las mediciones de calibración.

## ES 2 795 061 T3

La impresión de doble material requiere que un cabezal de impresión esté activo depositando material fundido, mientras que el otro cabezal de impresión está en modo inactivo. El modo inactivo significa que no hay flujo de material en esta boquilla. Por lo general, la temperatura del cabezal de impresión inactivo debe reducirse para evitar la degradación térmica del material polimérico que todavía está presente en el cabezal de impresión. Sin embargo, esto ralentiza todo el procedimiento de impresión debido al frecuente recalentamiento de la boquilla. El PVOH con un bajo contenido de acetato alcalino permite un procedimiento de impresión más fiable, especialmente al reducir el riesgo de que la boquilla de impresión se bloquee debido al PVOH degradado térmicamente.

Mediante un PVOH con una estabilidad térmica mejorada, la temperatura de inactividad del cabezal de impresión puede ser mayor o incluso no ser necesaria una reducción de la temperatura para ciertos tiempos de inactividad. Además, los tiempos de inactividad del PVOH que se calienta en el cabezal de impresión sin flujo de material durante la impresión con el otro cabezal de impresión pueden ser más largos.

El contenido de acetato alcalino/cenizas de PVOH puede reducirse mediante lavado extensivo y repetitivo con, por ejemplo, metanol, acetato de metilo o mezclas de los mismos.

Preferentemente, la composición de alcohol polivinílico (PVOH) utilizada en el procedimiento de la invención tiene una o más de las siguientes propiedades:

- un contenido de acetato de vinilo de al menos 10% en moles, al menos 15% en moles o al menos 20% en moles, con un límite superior de 50% en moles para permitir la solubilidad en agua
- un grado de polimerización de 200-3000 o 250-2000 o 300-1500
- un grado de hidrólisis – DH- de 60-99 o 70-95% o 72-90%
- una viscosidad de una solución acuosa al 4% de 2-20 mPas o 3-10 mPas
- un contenido de acetato alcalino inferior al 0,5% en peso, inferior al 0,3% en peso o incluso inferior al 0,1% en peso.

La composición del alcohol polivinílico (PVOH) puede comprender uno o más grados de PVOH, que difieren en el contenido de acetato de vinilo y/o grado de polimerización y/o grado de hidrólisis y/o viscosidad. Además, el alcohol polivinílico (PVOH) puede contener como unidades repetitivas alcohol vinílico, acetato de vinilo y hasta un 20% en moles de monómeros olefínicos. Las unidades de repetición adecuadas son, por ejemplo, pero no se limitan a: etileno, 1-olefinas (por ejemplo, propileno, 1-buteno, isobutileno), 1-buteno-3,4-diacetato, 1-buteno-3,4-diol, vinil éteres (p. ej. metil vinil éter, etil vinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter), N-vinil amidas (p. ej. N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama), acetato de isopropanilo, isopropanol, acetato de alilo, alcohol alílico. La composición exacta se puede ajustar según sea necesario para el procedimiento de impresión siempre que el contenido total de acetato alcalino se encuentre en los intervalos descritos.

Debido al bajo contenido alcalino, el alcohol polivinílico fundido (PVOH) puede depositarse en el procedimiento de la invención a una temperatura de al menos 170°C, preferiblemente al menos 180°C o más preferiblemente al menos 190°C.

El polímero termoplástico se puede entonces depositar sobre la estructura soporte a una temperatura de al menos 140°C.

Opcionalmente, la composición de alcohol polivinílico (PVOH) puede comprender hasta un 20% en peso (basado en el peso total de la composición) de uno o más plastificantes. Cualquier compuesto que se conozca como plastificador de PVOH tal como el agua, glicerina, diglicerina, sorbitol, etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, pentaeritritol, dipentaeritritol, propilenglicol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, trietanolamina se puede usar para el propósito de la invención.

Como polímero termoplástico, se puede usar cualquier polímero seleccionado del grupo que consiste en ácido poliláctico (PLA), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamidas (PA), policarbonatos (PC), tereftalato de polietileno (PET), copolímeros de tereftalato de polietileno (PETG), polihidroxialcanoatos (PHA), composites rellenos de madera, composites rellenos de metal, composites rellenos de fibra de carbono, polivinilbutiral (PVB), elastómeros termoplásticos (TPE), poliuretanos termoplásticos (TPU), poliolefinas, polipropilenos (PP), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA), poliácridatos, polimetacrilatos, poliestireno (PS), polioximetileno (POM) y mezclas de los mismos.

Después del procedimiento de impresión, la estructura soporte, es decir, el alcohol polivinílico (PVOH) es disuelto en agua y solo queda el objeto tridimensional.

### Medición del contenido de acetato alcalino

El PVOH es disuelto en agua destilada para proporcionar soluciones que tienen una concentración de 4, 8 y 20 en peso y se ajusta a una temperatura de 20-25°C. La celda de conductividad (por ejemplo, tipo "cond 315I", comercializada por WTW) también es ajustada a una temperatura de 20-25°C y lavada con agua destilada. La celda se sumerge en la solución y tras 5-10 segundos, se lee la conductividad de la solución.

El contenido de acetato de sodio se calcula de la siguiente manera:

Porcentaje de contenido de NaOAc = conductividad (solución al 4%) x 0,002875

Porcentaje de contenido de NaOAc = conductividad (solución al 8%) x 0,001687

5 Porcentaje de contenido de NaOAc = conductividad (solución al 20%) x 0,001063.

Medida del grado de hidrolización:

10 El grado de hidrolización indica el porcentaje de unidad saponificada de acetato de vinilo por unidad de alcohol vinílico y se calcula mediante la siguiente ecuación. EV significa valor del éster, que es la cantidad de mg de KOH necesarios para neutralizar el ácido liberado del éster por saponificación en 1 g de sustancia y se mide de acuerdo con EN ISO 3681.

15 Grado de hidrolización =  $100 \times (100 - 0,1535 \times EV) / (100 - 0,0749 \times EV)$

Medición del contenido de acetato de vinilo

El contenido de acetato de vinilo se calcula a partir del grado de hidrolización (DH) siguiendo la ecuación:

20 Contenido de acetato de vinilo = 100 - DH

Medida del grado de polimerización

25 El grado de polimerización se mide de acuerdo con JIS K6727. Particularmente, se puede calcular mediante la siguiente ecuación a partir de la viscosidad limitante  $[\eta]$  (unidad: L g) medida en agua a 30°C después de la resaponificación y purificación del PVOH.

Grado de polimerización =  $([\eta] \times 10000/8,29)^{(1/0,62)}$

Viscosidad:

30

Para las mediciones se prepararon soluciones en agua destilada de 4% en peso. Las mediciones se realizaron en un viscosímetro de caída de bola según DIN 53 015.

Preparación de composiciones de PVOH para impresión en 3D

35

Las composiciones de PVOH se prepararon combinando en un extrusor de doble tornillo como se describe en el documento WO 03/020823 A1. Opcionalmente, para pruebas de impresión 3D mediante tecnología de fabricación de filamentos fundidos (FFF), se extrusieron filamentos con un diámetro de 1,75 mm o 2,85 mm, respectivamente, con una extrusora de tornillo simple de 30 mm mediante un procedimiento comúnmente conocido para un experto en la técnica.

40

Medición de degradación térmica en impresión 3D

45 El amarillamiento es un fuerte indicador de la degradación de PVOH. Durante la degradación de PVOH, el material típicamente se vuelve más y más amarillo. A partir de cierto punto, también la viscosidad de la masa fundida comienza a aumentar debido a la reticulación. Ambos procedimientos ocurren en paralelo. Para determinar la estabilidad térmica del PVOH en un procedimiento de impresión 3D, se usó una impresora 3D con doble extrusor (p. Ej. Ultimaker 3, Felix Pro 2, MakerBot Replicator 2X, Flashforge Creator Pro, ...). La boquilla 1 se usó para imprimir con un material de impresión 3D habitual tal como PLA y la boquilla 2 se usó para imprimir con PVOH. Durante la impresión, el material se deposita repetidamente mediante impresión en 3D cada boquilla capa por capa. Durante la impresión con la boquilla 1, el material en la boquilla 2 se mantiene a una cierta temperatura inactiva sin flujo de material y viceversa. Se imprimió un bloque sólido con un área de base de 15 x 15 mm<sup>2</sup> y una altura de 20 mm con la boquilla 1 para generar un retraso de tiempo constante entre la impresión de cada capa con la boquilla 2. Al mismo tiempo, se imprimió con la boquilla 2 un triángulo isósceles en posición vertical con un área de base de 10 x 2 mm<sup>2</sup> y una altura de 20 mm.

50

55

De esta manera, el volumen de material impreso con la boquilla 2 disminuirá de capa a capa, dando como resultado un aumento gradual de tiempo de residencia de PVOH en la boquilla calentada. El gradiente de amarilleamiento desde la base grande del triángulo hasta la punta pequeña proporciona información sobre la estabilidad térmica de la resina PVOH.

60

Ejemplo comparativo 1

Un filamento de una formulación de PVOH basado en PVOH de una calidad con un grado de polimerización de 500, un grado de hidrolización de 73,2% y un contenido de NaOAc de 0,82% en peso se sometió a la prueba de degradación térmica por impresión en 3D, mencionada anteriormente. La temperatura de impresión se ajustó a 215 ° C y la temperatura de inactividad a 190 ° C. La velocidad de impresión se estableció de manera que la impresión completa tardó 90 minutos en realizarse.

65

## ES 2 795 061 T3

El filamento de PVOH ya era ligeramente amarillento debido a la degradación térmica durante la preparación de la muestra. La parte inferior del triángulo impreso exhibió aproximadamente el mismo color ligeramente amarillo que el filamento empleado, pero la mitad superior del triángulo mostró un fuerte aumento del amarillamiento, lo que indica una degradación térmica significativa de la resina PVOH.

5

### Ejemplo 1

Se sometió al mismo ensayo descrito en el ejemplo 1 un filamento con la misma formulación de resina de PVOH que en el ejemplo comparativo 1, pero basado en un PVOH de una calidad con un grado de polimerización de 500, un grado de hidrolización del 73,3% y un contenido de NaOAc del 0,16% en peso. El filamento de PVOH era prácticamente incoloro. El triángulo impreso era prácticamente incoloro desde la base hasta la punta.

10

### Ejemplo comparativo 2

El mismo filamento que en el ejemplo comparativo 1 se sometió al mismo ensayo de degradación térmica que se describe en el ejemplo comparativo 1, pero con una temperatura de impresión y de inactividad de 215°C. Todo el triángulo impreso mostró un color amarillento pronunciado, que aumentaba desde la base hasta la punta.

15

### Ejemplo 2

El mismo filamento que en el ejemplo 1 se sometió al mismo ensayo que se describe en el ejemplo comparativo 2. El triángulo impreso exhibía un color muy ligeramente amarillento, que no cambiaba significativamente de la base a la punta.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de un objeto tridimensional mediante:
- el depósito y solidificación de alcohol polivinílico fundido (PVOH) para formar una estructura soporte
  - el depósito y solidificación de un polímero termoplástico fundido sobre la estructura soporte para formar una preforma tridimensional
  - la disolución de la estructura soporte para formar el objeto tridimensional
- caracterizado porque** el alcohol polivinílico (PVOH) tiene un contenido de acetato alcalino menor que el 0,5% en peso.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el alcohol polivinílico (PVOH) tiene un contenido de acetato de vinilo de al menos 10% en moles.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el alcohol polivinílico (PVOH) tiene un grado de polimerización de al menos 200-3000.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el alcohol polivinílico (PVOH) tiene un grado de hidrolización DH de 60 - 99%.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la estructura soporte es disuelta en agua.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el alcohol polivinílico fundido (PVOH) se deposita a una temperatura de al menos 170°C.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el polímero termoplástico se deposita sobre la estructura soporte a una temperatura de al menos 140°C.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el polímero termoplástico se selecciona del grupo que consiste en ácido poliláctico (PLA), copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliamidas (PA), policarbonatos (PC), tereftalato de polietileno (PET), copolímeros de tereftalato de polietileno (PETG), polihidroxialcanoatos (PHA), composites rellenos de madera, composites rellenos de metal, composites rellenos de fibra de carbono, polivinilbutiral (PVB), elastómeros termoplásticos (TPE), poliuretanos termoplásticos (TPU), poliolefinas, polipropilenos (PP), acrilonitrilo estireno acrilato (ASA), poliacrilatos, polimetacrilatos, poliestireno (PS), polioximetileno (POM) y mezclas de los mismos.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el alcohol polivinílico (PVOH) contiene como unidades repetitivas alcohol vinílico, acetato de vinilo y hasta un 20% en moles de monómeros olefinicos adicionales.