

Ontzi fotopolimerizazio bidezko inprimaketa eta honen aukera jasangarria

Vat photopolymerization and its sustainable opportunities

Xabier Lopez de Pariza*, Elena Gabirondo eta Haritz Sardon

POLYMAT eta Polimero eta Material Aurreratuak: Fisika, Kimika eta Teknologia Saila, Kimika Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea EHU, Donostia 20018, Espainia

LABURPENA: Fabrikazio gehigarria (AM), bereziki ontzi-fotopolimerizazioa (VP), 3D geometriaren askatasuna, erresoluzio handia eta molde-gabeko pertsonalizazioa uztartzen ditu; hala ere, material-eraginkortasuna eta bizi-zikloaren amaierako tratamendua oraindik erronka dira. Lan honek fabrikazio gehigarri teknologien ikuspegia aztertzen du, zehazki, ontzi-fotopolimerizazio teknikak. Lehengai berriztagarrietatik eratorritako monomero fotoaktiboek petroliomendekotasuna murrizten dute. Lotura kobalente dinamikoak txertatuta, sare dinamikoak sortzen dira; horiei esker pieza inprimatuak konpondu, birprozesatu edo kimikoki birzikla daitezkeelarik. Bestalde, lan honetan, fotopolimerizazioan oinarritutako inprimaketa metodoetan egin diren aurrerapenak azalduko dira jasangarritasunaren alorrean.

HITZ GAKOAK: Fabrikazio gehigarria, ontzi fotopolimerizazioa, jasangarritasuna, lotura dinamiko kobalenteak.

ABSTRACT: Additive manufacturing (AM), and particularly vat photopolymerization (VP), merges the freedom of 3-D geometry with high resolution and mold-free customization; yet material efficiency and end-of-life handling are still pressing challenges. This work surveys the landscape of additive-manufacturing technologies. Specifically, vat photopolymerization techniques. In addition, the study outlines recent sustainability-oriented advances achieved within photopolymerization-based printing methods. Photo-active monomers obtained from renewable feedstocks lessen dependence on petroleum resources. Incorporating dynamic covalent bonds yields reconfigurable networks, so printed parts can be repaired, reprocessed, or chemically recycled.

KEYWORDS: Additive manufacturing, vat photopolymerization, sustainability dynamic covalent bonds.

***Harremanetan jartzeko/ Corresponding author:** Xabier Lopez de Pariza Sanz, Fisika, Kimika eta Teknologia Saila, Kimika Fakultatea (EHU) (20018 Donostia-San Sebastian).  <https://orcid.org/0000-0002-0758-1712>, xabier.lopezdepariza@ehu.eus

Nola aipatu / How to cite: Lopez de Pariza, Xabier; Gabirondo, Elena; Sardon, Haritz.(2026). << Ontzi fotopolimerizazio bidezko inprimaketa eta honen aukera jasangarria >>, Ekaia, 50, xx-xx. (<https://doi.org/10.1387/ekaia.27548>)

Jasoa: maiatzak 15, 2025; Onartua: urriak 16, 2026

ISSN 0214-9001-eISSN 2444-3225 / © 2026 UPV/EHU



Obra Creative Commons Atribución 4.0 Internacional-en lizentziapean dago

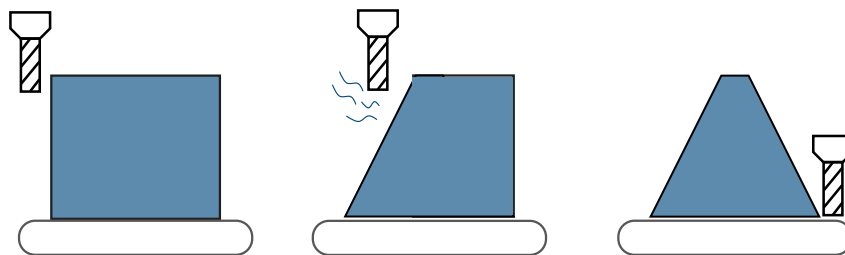
1. SARRERA

Fabrikazio gehigarria (Additive manufacturing, AM) edo 3D inprimaketa (3 dimensional printing, 3DP), materialen prozesatze ahalmena handitu du, geruzaka banatutako, eta ordenagailuz diseinatutako pieza konplexuak fabrikatzeko aukera eskainiz.^{1,2} Fabrikazio-teknika horrek eredu piezak modu azkarrean egiteko aukera emateaz gain, objektu funtzionalak prestatzeko aukera ematen duen plataforma baliagarri izatera bilakatu da azken hamarkadan. Ordenagailuz diseinatutako 3D ereduak 2D geruzatan “xerratzen” dira software espezifikoen bidez. Horiek, metalen, material zeramikoen edo material polimerikoen deposizio sekuentziala ahalbidetzen du, nahi den 3D objektua sortuz. Fabrikazio-prozesu tradizionaletan ez bezala, hau da, "moldaketa bidezko fabrikazioa", hala nola, injekzio bidezko moldaketa edo "kentze bidezko fabrikazioa", mekanizazioa adibidez, fabrikazio gehigarriak geruzaz-geruza materiala gehitzen duen prozesu bat erabiltzen du 3D ereduak eraikitzeko.¹

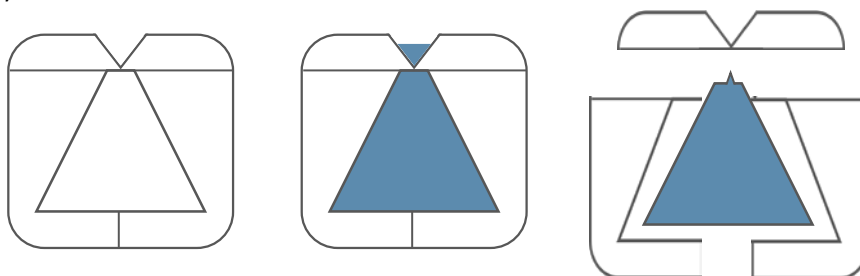
Kentze bidezko fabrikazioaren bitartez forma zehatz bat lortzeko, hasierako materiala higatu egiten da nahi den objektua eskuratu arte (**1. Irudia a**); moldaketa bidezko fabrikazio prozesuak, berriz, molde berrerabilgarri (zeina normalean kentze bidezko fabrikazio bidez ekoizten den) bat erabiltzean oinarritzen dira forma definitua sortzeko (**1. Irudia b**).³

Hortaz, AMren berezko izaeraren ondorioz, fabrikazio-prozesu egokia da geometria konplexu eta modu azkarrean objektuak ekoizteko, eta, sarritan, objektu pertsonalizatuak fabrikatzeko eta hondakin gutxiago sortzeko aukera ematen du. Gainera, ordenagailuz lagundutako diseinu bidez (Computer-aided design, CAD), 3D objektuak diseinatzeko erraztasunari esker, pieza pertsonalizatuak sor daitezke, beste fabrikazio metodoekin alderatuta kostu txikiagoan.¹

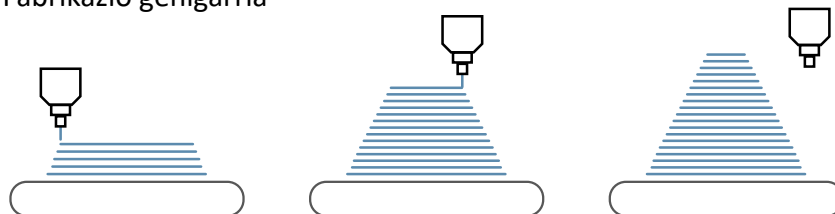
a) Kentze bidezko fabrikazioa



b) Moldaketa bidezko fabrikazioa

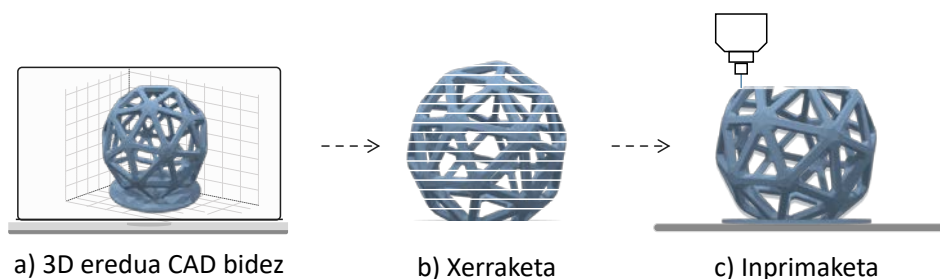


c) Fabrikazio gehigarria



1. Irudia Fabrikazio metodoen eskema a) Kentze bidezko fabrikazioa, b) Moldaketa bidezko fabrikazioa eta c) Fabrikazio gehigarria.

AMren ohiko lan-prozesua honako hau da: lehenik eta behin, CAD bidez, 3D objektu digital bat diseinatzeko mundu birtualean. Ondoren, pieza digitala "xerratu" egiten da. Prozesu horri "xerraketa" esaten zaio. Horretarako, 3D objektua zeharkako 2D geruzatan banatzen da, geruza bidezko prozesu batean objektu errealeak produzitu ahal izateko. Informazio hori 3D inprimagailura transferitzen da, eta nahi den objektua aurrez definitutako konfigurazio baten arabera ekoizten da (**2. Irudia**).⁴

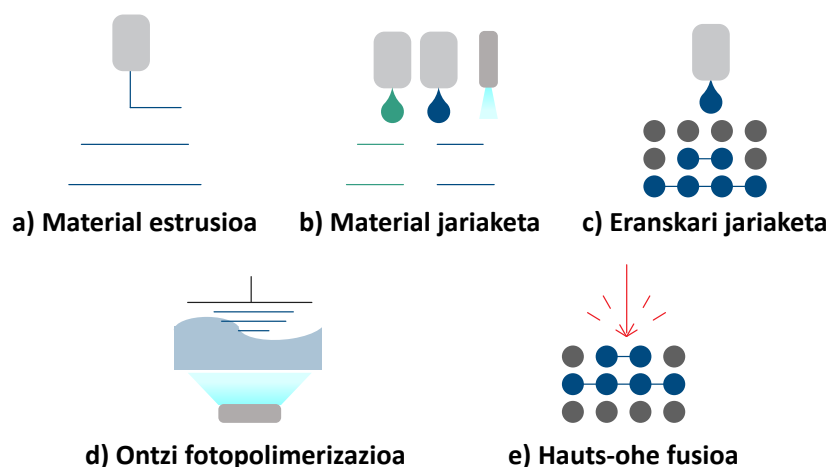


2. Irudia AM lan-prozesuaren eskema; a) CAD bidez diseinatutako 3D eredu digitala. b) 2D geruzatan xerraketa inprimatzeko jarraibideekin. c) 3D inprimaketa prozesua.

Inprimatu ondoren, AM metodo gehienek post-prozesaketa etapa bat behar dute, inprimatzeko baldintza egokiek ez baitituzte material inprimatuaren propietate mekanikoak maximizatzen, edo inprimatzeko prozesurako beharrezkoak diren euskarri-piezak kendu behar dira. Horri dagokionez, prozesatze-osteko etapan baldintza jakin batzuk aplika daitezke denbora luzeagoz, hala nola tenperatura edo argia, inprimatutako materialaren azken propietateak zehazten dituztenak.⁵

Fabrikazio gehigarri metodoak

Fabrikazio gehigarri metodoak ISO (International Organization for Standardization) eta ASTM (American Society for Testing and Materials) erakundeen arabera zazpi kategoriatan banatzen dira, eta atal honetan laburbiltzen dira (**3. Irudia**). Katetoria desberdin horien terminologia ez da homogenea literaturan, eta, beraz, lan honetan ISO erakundeak zehaztutako nomenklatura jarraituko da.⁴ Lan honen gaia dela eta, metodo horiei buruz eztabaida labur bat emango da, eta literatura berrikusteko artikulua eskaintzen dira, metodo desberdinei buruzko eztabaida sakonagoa eskaintzen dutenak. Azterlan honen testuinguruan, bereziki ontzi fotopolimerizazio metodoak azpimarratuko dira.



3. Irudia Aukeratutako fabrikazio gehigarri metodoen irudikapen eskematikoa: a) material estrusioa; b) materiala jariaketa; c) eranskari jariaketa; d) ontzi fotopolimerizazioa; e) hauts-ohe fusioa.

Material estrusioa: Estrusio bidezko 3D inprimaketan, inprimaketa buru mugikor bat erabiltzen da materiala estruitu, eta geruzaz geruza inprimaketa oheko baten gainean jariatzeko, horrela nahi den objektua sortuz. Metodo horrek arrakasta handia izan du fabrikazio gehigarriaren arloan, bere sinpletasun eta kostu baxuagatik. Hala ere, materiala estruitzeko egungo metodoek hainbat erronkei egin behar diete aurre, aurrerago aztertuko diren fabrikazio gehigarri metodoak kalitate eta inprimatze erresoluzio maila altuagoa lortzeko gai baitira. Material estrusio bidez egindako AM tekniken artean, metodo garrantzitsuenetakoak zuzeneko-tinta idaztea (Direct ink writing, DIW) eta filamentu urtu bidezko fabrikazioa (Fused filament fabrication, FFF) dira. FFF da fabrikazio gehigarri metodorik ezagunena eta erabiliena. Polimero termoplastiko urtuak inprimaketa-buru berotu baten bidez jariatzean datza. Polimero termoplastiko horiek, hurrenez hurren, ohe inprimatuan uzten dira nahi diren 3D objektuak osatzeko. FFF inprimaketak industrian duen aplikazioa mugatua izan da, batez ere inprimatutako objektuen propietate mekaniko eta gainazal leuntasun baxuagatik.⁶ DIWk FFF bitartez ematen ez diren eta material estrusioaren bidez geratzen diren AM prozesu guztiak hartzen ditu.⁷ DIW metodoetan, materiala (tinta) xiringa batean kargatzen da eta inprimaketa-buru mugikor baten bidez jariatzen da. DIW bidez inprimagarriak diren materialek hainbat ezaugarri izan behar dituzte; hala nola, a) tintaren biskositate baxua, eta b) estrusioa ematen den bitartean biskositatea jaitea edo estrusioaren ondoren biskositatea azkar handitzea edo materiala gogortzea, estruitutako forma mantentzeko (portaera pseudoplastikoa).⁸

Material jariaketa: Materiala jariaketa sistemak 3D objektua osatzeko duen eremu espezifikoetan materiala uztean oinarritzen da. Prozesu horrekin batera, depositatutako materiala ondu ohi da, eta,

horretarako, fotopolimeroak eta argi-erradiazioa erabiltzen dira. Prozesu honek material ezberdineko piezen eraikuntza ahalbidetzen du, inprimaketa-buru ugari gehituta. Hala ere, material jariaketan oinarritutako inprimagailuak konplexuak izaten dira eta funtzionamendu-jarraibide zorrotzak behar izaten dituzte inprimaketan akatsak saihesteko. Gainera, erretxinaren bateragarritasuna mugatua da, biskositate txikiko erretxinak bakarrik erabilgarriak diren heinean.^{1,9,10}

Eranskari jariaketa: Teknika honen bidez, agente eranskari edo aglutinatzaile bat kanporatzen da hautsezko material baten gainean jarritako inprimaketa-buru baten bidez, 2D geruza definituak osatzeko. Geruza horiek 3D objektuetan pilatzen dira, “dentsifikazio” prozesu baten bitartez. AM metodo honen abantaila nagusietako bat teknika honen bidez prozesa daitezkeen materialen aldakortasuna da (polimeroak, metalak, zeramikak...). Dena den, inprimaketa metodo honek etapa ezberdinetan inprimaketak burutzea eskatzen du eta inprimatutako piezen propietateak hobetzeko beharra dago beste fabrikazio gehigarri teknikekin alderagarria izateko.^{11,12}

Hauts-ohe fusioa: AM teknika honetan energia-iturri infragorri baten erradiazio selektiboa erabiltzen da geruzaz geruza hauts-ohe baten eremuak urtu eta fusionatzeko, 3D piezak sortuz. Metodo honen lan-prozesua honako hau da: lehenik eta behin, hauts geruza bat selektiboki erradiatzen da, hauts partikulen fusioa sustatuz, eta horrek hoztu ondoren erradiatu den eremuaren forma mantentzen duen geruza bat sortzen du. Horrela aurreko pausuak errepikatuz, 3D objektuak eraikitzen dira.¹³⁻¹⁵

Xaflen ijezketa: Xaflen ijezketa edo laminazioan material-xaflak moztu, pilatu eta batzean oinarritzen da, hiru dimentsioko pieza bat osatzeko. Merkatuan eskuragarri zegoen lehen AM metodoetako bat izan zen arren, arreta komertzial gutxi jaso du. Metodo hau hainbat materialez (metala, papera, polimeroa edo zeramika) osatutako objektu handiak prestatzeko da erabilgarria nahiz eta erresoluzio altuko objektuak sortzeko balio ez duen.¹

Zuzeneko energia deposizioa: Zuzeneko energia deposizio metodoek ardaztutako energia-iturri batean oinarritzen da. Iturri hori material bat urtzeko erabiltzen da, material hori depositatzen den bitartean, oro har gas geldo baten aurrean. Sistema horrek arreta handia erakarri du metalak eta aleazio metalikoak egiteko duen gaitasunagatik.¹⁶

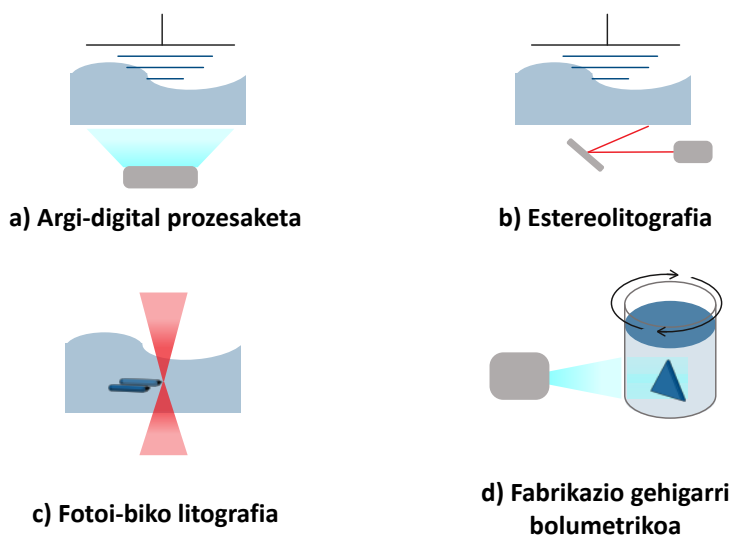
Ontzi fotopolimerizazioa: Ontzi fotopolimerizazio teknologiek (Vat photopolymerization, VP) erretxina fotosentikorrez edo tintaz betetako bainu edo "ontzi" batean 3D objektuak sortzeko argiaren erradiazioa erabiltzen duten AM hainbat teknika biltzen dituzte. Oro har, prozesua tinta fotosentikorreko geruza fin bat argitan jartzean datza, fotopolimerizazioa erradiatutako eremu espezifiko horren

gogortzea eragiten duelarik. Jarraian, gogortutako/elkargurutzatutako geruza (normalean plataforma bati lotua) mekanikoki mugitzen da gogortutako geruzaren eta argi-iturriaren artean tinta berria jarri ahal izateko, beste geruza berri bat osatuz. Prozesu hori geruzaz geruza errepikatzen da, 3D objektu osoa eratzen den arte.¹⁷⁻¹⁹ Hurrengo azpiatalean VP metodologiaren azterketa sakonagoa eskaintzen da.

Ontzi fotopolimerizazioa

VP teknologiaren oinarriak Hideo Kodama doktoreak 1981-ean egindako lanean oinarritzen dira.²⁰ Proiektatutako irudietatik abiatuta 2D ereduak sortzeko aukera frogatu zuen, baita laser bidez eskaneatutako irudietatik geruza sareatuak sortzeko aukera ere, VP tekniken oinarriak ezarriz, hala nola argiaren prozesamendu digitala (Digital light processing, DLP) eta estereolitografia (Stereolithography apparatus, SLA), hurrenez hurren. Hala ere, 1984-ra arte ez zuen Charles Hullek amerikarrak "estereolitografia" terminoa sortu, "*Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*" patentean hain zuzen ere.²¹ Patente hori 1986an onartu zen, eta horri esker sortu zen AM inguruko lehen enpresa, 3D Systems.

Hasierako aurrerapen horietatik abiatuta, fabrikazio gehigarriko hainbat ontzi fotopolimerizazio metodo garatu dira gaur egun, lau aldaera nagusirekin: a) argi-digital prozesaketa (DLP), b) estereolitografia (SLA), c) fotoi-biko litografia (Two-photon lithography, TPL) eta d) fabrikazio gehigarri bolumetrikoa (Volumetric Additive Manufacturing, VAM) (**4. Irudia**).



4. Irudia Ontzi fotopolimerizazio metodoen irudikapen eskematikoak; a) argi-digital prozesaketa (DLP), b) estereolitografia (SLA), c) fotoi-biko litografia (TPL) eta d) fabrikazio gehigarri bolumetrikoa (VAM).

Estereolitografia (SLA)

Estereolitografia (SLA) garatutako lehen VP sistema da.²¹ SLA inprimagailuetan, sortzen diren piezen forma eta tamaina espazioan kontrolatutako laser baten mugimenduaren bidez zehazten dira. Laserrak nahi den forma erradiatzen du eskaneatze-abiadura jakin batean. Geruza ondua edo sareatua plataforma batean itsasten da, eta plataforma hori mugitu egiten da, argi-iturriaren eta sortzen ari den piezaren artean erretxina-geruza berri bat eratu ahal izateko aurretik gogortutako geruzaren forma betetz. Ondoren, prozesu hori errepikatuz, 3D objektuak geruzaz geruza sortzen dira. Inprimatu ondoren, objektuak eraikuntza-plataformatik kentzen dira, garbitu egiten dira polimerizatu gabeko tinta kentzeko eta post-prozesatu egiten dira azken materiala lortzeko (**4. Irudia a**).¹ Inprimatutako piezen erresoluzioa laserraren tamainak mugatzen du. Argi-iturriaren orientazioaren arabera, SLA eta DLP prozesuak beherantz-norabidean (Erretxina goiko aldetik erradiatzen da, eraikuntza-plataformak beheranzko mugitzen diren bitartean) edo gorantzko-norabidean (argi-iturria eraikuntza-plataformaren azpian dago eta erretxina beheko aldetik erradiatzen da, eraikuntza-plataformak gorantz mugitzen diren bitartean) eman daitezke.²² **4. Irudia a** eta **b** eskemak gorako-norabidean egindako VP ekipoen eskemak dira. Beherantz-norabidean garatutako aldaerak izan ziren lehenak, baina gaur egun gutxiago erabiltzen dira, prozesuaren berezko mugak direla eta. Oxigeno-inhibizioak arazo handiagoak sortzen ditu gorantz-norabidean baino, sareatutako geruza etengabe baitago giro-atmosferaren eraginpean, eta horrek fotohasarakle kantitate altuagoa eskatzen du. Gainera, eraikuntza-plataforma beherantz mugitzen da tintan sakonduz, eta horrek biskositate txikiko formulazioak eskatzen ditu. Bestalde, kasu horietan, ontzia erretxinaz erabat bete behar da eraikuntza-plataforma estaltzeko, eta hortaz tinta-kantitate handiak behar dira. Bestetik, gorantzko-norabidean burututako inprimagailuek “leiho” ez itsaskor eta gardenak behar dituzte argi-iturriaren eta eraikuntza-plataformaren artean, piezak modu eraginkorrean ondu eta leihotik erraz banatu ahal izateko. Hori lortzeko, oro har, fluorinatutako etileno-propileno (FEP) xafla malguak²³ edo itsaspen txikiko materialak (polidimetilsiloxanoa, adibidez)²⁴ erabiltzen dira. Azkenik, gorantzko-norabidean egindako inprimaketetan ere, biskositate txikiko tintak behar dira, erradiatu gabeko tintak ontziaren hondoa erabat estali behar baitu.

Argi-digital prozesaketa (DLP)

Argi-digital prozesaketa VP aldaera bat da, tinta fotosentikor baten nahi diren eremuak 2D patroiak erradiatuz gelifikatzean oinarritzen dena (**4. Irudia b**). Erradiazio-patroi horiek mikroispilu digitalak (Digital micromirror device, DMD) erabiliz lortzen dira, ispilu digitalen mugimendu indibidualaren bidez UM lanparak sortzen duen erradiazioaren forma kontrolatuz, edo diodo argi-igorle (LED) batek sortutako erradiazioa kristal likidozko pantailak (Liquid-crystal display, LCD) erabiliz estaliz, nahi den geruzaren forma duen erradiazioa lortzeko. Geruza bakoitza aldi berean sareatzen denez, geruzaren tamainak eta konplexutasunak ez diote eragiten inprimatze-denborari, SLA metodoan ez bezala, horrek inprimaketa-prozesua bizkortzen du. Hala ere, inprimatutako geruza bakoitza ontziaren hondoan kokatuta dagoen leihotik banatu behar da, eta tinta berriz estali behar da guztiz, honek inprimaketa-prozesua mantsotzen du.

DLP teknologien errendimendua handitzeko asmoz, DeSimone eta lankideek fasearte likido jarraituko inprimaketa (Continuous liquid interface production, CLIP) aurkeztu zuten.²⁵ CLIP metodoak oxigenoarekiko iragazkorra den geruza bat (leioa) erabiltzen du erretxina-ontziaren hondoan. Horrela, leioa eta sortzen ari den piezaren arteko faseartean fotopolimerizazioaren inhibitzea gertatzen da, errektiboak ez diren peroxi erradikalak eratzen direlako, eta, beraz, inprimatze-prozesu jarraitua ahalbidetzen du, sareatutako materiala ez baita leihora itsasten.²⁶ Prozesu horren bidez, 25-100 bider artean handitzen da Z ardatzeko inprimatze-abiadura, SLA edo DLP sistema ohikoekin alderatuta, eta, gainera, geruzaz geruza prozesuek sortutako materialaren akatsak mugatzen ditu. Berriki proposatutako antzeko VP prozesu jarrai bat, area-handiko inprimaketa azkarra (High-area rapid printing, HARP) da. Mirkin eta lankideek deskribatu zuten inprimaketa-ontziaren hondoan fluoratutako olio geruza bat gehituz ohiko VP metodoari.²⁷ Horri esker, eraikuntza eremuen fasearteko atxikipena murrizten da, baita fotopolimerizazio erreakzio exotermikoak sortutako beroa xahutu ere, abiadura handian azalera handiak modu jarraian inprimatzea ahalbidetuz.

Fotoi-biko litografia (TPL)

Fotoi-biko litografia (TPL) bi fotoien aldibereko absortzioak eragindako polimerizazioan oinarritzen da, fotoi-biko absortzioa (Two-photon Absortion, TPA) deritzon prozesuaren bidez.^{28,29} Hori ez dator bat fotoi baten xurgapenaren fotopolimerizazio-prozesu orokorrarekin. Izan ere, fotoien xurgapena ez da lineala, eta TPA bakarrik gertatuko litzateke argi erasotzailearen intentsitatea prozesu hori ahalbidetzeko intentsitate nahikoa duen puntuetan (argiaren-fokuan), eta ez jatorriak erradiatutako bolumen osoaren bidean.³⁰ TPL erabiltzen denean, polimerizazioa argiaren plano fokalean bakarrik gertatzen da, "voxel" edo pixel bolumenezkoa deritzona.³⁰ Horrek bolumen polimerizatuaren kontrol

handia, eta zehaztasun handiko egiturak sortzea ahalbidetzen du, 100 nm-ko erresoluzio muga izanez **(4. Irudia c)**.³¹ Normalean TPL burutzeko argi-erradiazio infragorri hurbila (NIR) erabiltzen da. Polimerizazioa argiaren espazio fokalean bakarrik gertatzen denez, laserraren intentsitatea maximoa den tokian, forma askeak presta daitezke euskarri-egituren beharrik gabe, beste VP sistema batzuekin gertatzen ez den bezala.

Fabrikazio gehigarri bolumetrikoa (VAM)

Fabrikazio gehigarri bolumetrikoa (VAM) VP metodo bat da, berriki garatua, non objektu tridimentsionalak hainbat angelutatik erradiatutako 2D formen bitartez tinta fotosentikor bat sareatuz sortzen diren.³² Angelu ezberdinetatik erabilitako argi erradiazioaren gainjartzeak energia kolektibo nahikoak eragiten ditu espazio tridimentsional jakin batzuetan eta horrek espazio horien elkargurutzaketa dakar. Prozesuaren izaera dela-eta, hau ez da geruzaz geruza (edo puntuz puntu) burutzen beste AM metodoak bezala. Ondorioz, VAM metodoak beste VP prozesu batzuk baino azkarragoa izan daiteke; izan ere, modu askean lor daitezke egiturak, euskarri-egituren beharrik gabe **(4. Irudia d)**. Gainera, erretxina oso likatsuak eta material oso bigunak metodo honen bidez prozesatu daitezke, inprimaketa prozesuan zehar materialari baldintza mekaniko eskasak eskatzen baitzaizkio. Hala ere, barneratze-sakonerak mugatzen du lor daitezkeen egituren bolumena eta normalean gardenak diren erretxinak erabili behar dira, erabili daitezkeen erretxinen izaera mugatuz.

Ontzi fotopolimerizazio aukera jasangarriak

AM bezalako fabrikazio teknologia berrien garapena, propietate aurreratuko gailuen ekoizpenaren eskutik doa. Ildo horretan, VPan egindako aurrerapenei esker, egitura konplexuko objektu pertsonalizatuak fabrikatu ahal izan dira, hainbat material erabilita, non zelula biziak dituzten erretxinen 3D “bioinprimaketa” ere garatu den ehun artifizialak lortuz.²² Hala ere, fabrikazio metodo berrien garapenak ingurumenarekiko kezka berriak sor ditzake.

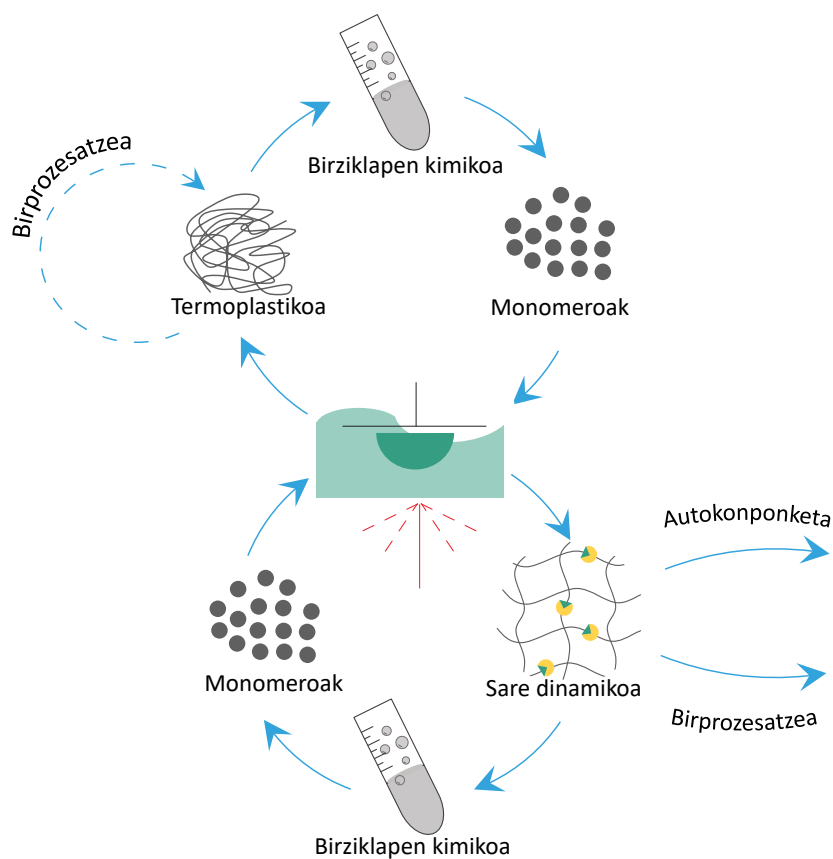
Horren harira, VP bidez fabrikatutako egiturak hondakin gutxiago sortzeko aukera ematen du ohiko fabrikazio metodoekin alderatuta. Gainera, diseinu jasangarrian egindako aurrerapenei esker, ohiko fabrikazio-metodoekin lortu ezin ziren egitura funtzionalak lortu dira material erabilera murriztuz, esaterako sareta-hesi edo “lattice”-n garapenaren bidez. Hala ere, VP teknologien ingurumen-inpaktu osoa ez da oraindik ezagutzen, eta ikerketa zabalagoa egin beharko da horien benetako eragina neurtzeko.³³ Alderdi teknikoez gain, VP bidez inprimagarriak diren materialen izaerak garrantzi nabarmena du prozesuaren jasangarritasunean. VP material inprimagarriak izaera termoeogonkorra izan

ohi dute, material hauek propietate termomekaniko altuak izanik, baina fotopolimero horien izaera elkargurutzatuak objektu inprimatuen konponketa, degradazio eta birziklapena oztopatu du.¹⁸ Gainera, material fotopolimerizatuen sare nagusia osatzen duten C-C lotura ez degradagarriak, mugatu egiten ditu objektuaren erabilera ostean aurkezten dituen aukerak. Horrela, material hauek erabili ondoren (edo apurtzen direnean) zabortegetan biltzen dira.

VP metodoetan erabiltzen diren erretxinen jasangarritasuna hobetu nahian, lehengai berriztagarrietan/biologikoetan oinarritutako formulazioak ezarri dira landare-olio, almidoi edo behi-serum albumina modifikatuen bidez, besteak beste. Aurrerapen horiek, nabarmen murrizten du lehengai ez-berriztagarriekiko mendekotasuna.³⁴⁻³⁷ Hala ere, material horien guztien izaera elkargurutzatua, lehengai ez-berriztagarrien bidez lortutako materialen aldera, ez du murrizten VP bidez sortutako hondakin kopurua.

Arazo horri aurre egiteko, lotura kobalente dinamikoak (Dynamic covalent bonds, DCB) erabiltzen hasi dira erretxina fotoinprimagarrietan.^{38,39} Ildo horretan, lotura dinamikoak dituzten material sareatuak estimulu jakin baten aurrean aktibatzeke aukera ematen dute.⁴⁰ Sare horiek termoplastiko zein termoegonkorren arteko elkargunean jardun dezakete.⁴¹ Erabilera-baldintzetan, DCBak dituzten sareek, material elkargurutzatu tradizionalen propietateak dituzte, nahiz eta lotura kobalente dinamikoak aktibatzen direnean, materialaren izaera elkargurutzatua murriztu egiten den, mekanismo asoziatibo zein disoziatibo bidez. Horrek aukera ematen du material horiek konpondu, birprozesatu edo birziklatzeko.⁴²

VP erretxinen esparruan, DCBak poliakrilato edo tiol-eno formulazioetan erabili dira gehienbat lotura kobalente dinamiko horiek dituzten egitura monomeriko eta/edo oligomerikoak erabiliz. DCBak gehituta, frogatu da VP bidez inprimatutako objektuak aktibatu daitezkeela estimulu espezifikoan, agertoki jasangarriagoa eskainiz, izan ere, material horiek konpondu, birprozesatu edo birziklatzeko aukera ematen dutelako.^{38,39} Estrategia hori erabiliz, besteak beste, termikoki itzulgarria den Diels-Alder erreakzio, trans(tio)esterifikazio edo disulfuro-metatesian oinarritutako sistemak ikertu dira.⁴³⁻⁴⁶ Hala ere, VP aplikazioetan erabilgarriak diren erretxinek gelifikazio azkarra eta biskositate txikia erakutsi behar dute hau DCB loturen gehikuntzarekin erabat bateragarria ez izanik. Izan ere, eskeleto ez-dinamikoak sortzen dituzten tiol-eno edota (met)akrilato formulazioak erabili dira DCBak fotopolimeroetan txertatzeko. Zentzu horretan, inprimatutako materialen birziklatze/birprozesatzea erronka bat da oraindik.³⁸



5. Irudia VP prozesuan aukera jasagarriak. Goian, termoplastikoen inprimaketa ikuspegia, birprozesatze eta birziklatze kimikoa ahalbidetzen duena. Behean, lotura kobalente dinamikoak dituen termoeogonkorren inprimaketa, konponketa, birprozesatzea eta birziklatze kimikoa ahalbidetzen dituena.

VP material termoeogonkorrek nagusi diren arren, oso berriki material termoplastikoen ontzi inprimaketa aztertzen dituzten sistemak garatu dira. Hauek erabilera osteko aukera zabalagoak eskaintzen dituzte, berriz prozesatzeko aukera ematen baitute. Lan gutxi batzuk, material termoplastikoen VPa ikertu dute. Xie eta lankideek bereziki hautatutako akrilato (4-akriloilmorfolina) batean oinarritutako erretxina bat ikertu zuten. Erretxina hori, argi erradiazioaren ostean solidotu egiten da azkar polimero amorfo bat osatuz.⁴⁷ Antzeko lan batean, Zhao eta lankideek isobornilo akrilatoaren ontzi inprimaketaren berri eman zuten kate-bidezko polimerizazio bitartez, polimero amorfo bat sortuz. Polimero lineal hori hasierako monomero puruan disolbagarria zela frogatu zen, horrela birinprimaketa ahalbidetuz, nahiz eta ziklo bakoitzean birziklatutako materialaren % 9 bakarrik erabili zitekeen.⁴⁸ Bowman eta lankideek tiol-eno etapa-bidezko polimerizazio erradikalarioan oinarritutako sistema aurkeztu dute berriki, polimero termoplastiko erdikristalinoak lortzeko.⁴⁹ Metodo horren bidez, inprimatutako materialaren birprozesatzea ahalbidetzen da hau urtuz, nahiz eta material urtuen eta

inprimatuen propietateak nabarmen ezberdinak diren objektu inprimatuen geruzen arteko atxikidura eskasagatik. Esparru horretan, VP aplikaziorako material termoplastikoen garapena alternatiba interesgarri gisa agertzen da, material multzo honek berezkoa duen birprozesatzea dela eta. Hala ere, ontzi fotopolimerizaziorako material termoeگونkorren kasuan bezala, egunera arte ikertutako adibideek polimerizazio-prozesuan degradatu ezin diren kate polimerikoak sortzen dituzte. Beraz, ikuspegi horiek ezin dira erabat zirkularrak izan, tratatutako materialaren zati bat ezin baita hasierako izaera monomerikora bueltatu.

2. ONDORIOAK

Laburbilduz, fabrikazio gehigarria, bereziki ontzi-fotopolimerizazioa, abiapuntu paregabea da diseinu-askatasuna eta baliabide-eraginkortasuna uztartzeko; hala ere, hurrengo urteetan erronka nagusia jasagarritasun osoa lortzea izango da. Horretarako, lehenik, erretxina “zirkularren” aldeko apustua funtsezkoa da: lotura kobalente dinamikoaen erabilerak (trans-(tio)esterifikazioak, Diels–Alder erreakzioak, disulfuro-metatesiak, besteak beste) aukera ematen du 3Dz inprimatutako piezak konpontzeko, birprozesatzeko eta, azken urratsean, birziklatzeko eta birinprimatzeko, sortutako hondakin kopurua nabarmen murriztuz. Bigarrenik, lehengai berriztagarrietatik eratorritako monomero eta oligomeroen erabilerak, (landare-olioak, lignina-deribatuak, almidoi-edo proteina-oinarritutakoak) petrolio-iturrietatik eratorritako konposatuen menpekotasuna gutxitu beharko luke, produktuen bizi-ziklo osoan karbono-arrastoa gutxitzeko. Beraz, gure iritziz etorkizuneko helburua argia da: erretxina bio-eratorri eta birziklagarrietan oinarritutako VP plataformak garatzea, ziklo itxiko ekonomiara hurbiltzen gaituztenak eta, aldi berean, aplikazio industrial zorrotzen mekanika- eta zehaztasun-eskakizunak betetzen dituztenak, hori dela eta, hurrengo urteetan teknologia eta prozesu hauen garapen handia espero dugu.

ESKER ONAK

X.L.P.-k Espainiako Unibertsitate Ministerioaren laguntza (FPU18/04904) eskertzen du, bai eta EHUn ikertzaile doktoreak kontratatzeke 2025eko deialdiaren dirulaguntza ere (POSTUPV25/34). Bestalde, autoreek Donostiako EHUko Kimika Fakultateko Erreologia Taldeko zein Polimeroen Prozesatze Taldeko ikerketa-langile guztiei eskarrak eman nahi dizkie eskainitako laguntzagatik.

3. BIBLIOGRAFIA

1. Gibson, I., Rosen, D. & Stucker, B. *Additive Manufacturing Technologies*. *Additive Manufacturing Technologies* (Springer New York, NY, 2015).
2. Tan, L. J., Zhu, W. & Zhou, K. Recent Progress on Polymer Materials for Additive Manufacturing. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2003062 (2020).
3. Calignano, F. *et al.* Overview on Additive Manufacturing Technologies. *Proc. IEEE* **105**, 593–612 (2017).
4. ISO/ASTM 52900:2021(en), Additive manufacturing — General principles — Fundamentals and vocabulary. <https://www.iso.org/obp/ui/en/#iso:std:iso-astm:52900:ed-2:v1:en>.
5. Dizon, J. R. C., Gache, C. C. L., Cascolan, H. M. S., Cancino, L. T. & Advincula, R. C. Post-Processing of 3D-Printed Polymers. *Technologies* **9**, 61 (2021).
6. Singh, S., Singh, G., Prakash, C. & Ramakrishna, S. Current status and future directions of fused filament fabrication. *J. Manuf. Process.* **55**, 288–306 (2020).
7. Saadi, M. a. S. R. *et al.* Direct Ink Writing: A 3D Printing Technology for Diverse Materials. *Adv. Mater.* **34**, 2108855 (2022).
8. Fellin, C. R. & Nelson, A. Direct-Ink Write 3D Printing Multistimuli-Responsive Hydrogels and Post-Functionalization Via Disulfide Exchange. *ACS Appl. Polym. Mater.* (2021) doi:10.1021/acsapm.1c01538.
9. Gülcan, O., Günaydın, K. & Tamer, A. The State of the Art of Material Jetting—A Critical Review. *Polymers* **13**, 2829 (2021).
10. Elkaseer, A. *et al.* Material jetting for advanced applications: A state-of-the-art review, gaps and future directions. *Addit. Manuf.* **60**, 103270 (2022).
11. Ziaee, M. & Crane, N. B. Binder jetting: A review of process, materials, and methods. *Addit. Manuf.* **28**, 781–801 (2019).
12. Mostafaei, A. *et al.* Binder jet 3D printing—Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges. *Prog. Mater. Sci.* **119**, 100707 (2021).
13. Chatham, C. A., Long, T. E. & Williams, C. B. A review of the process physics and material screening methods for polymer powder bed fusion additive manufacturing. *Prog. Polym. Sci.* **93**, 68–95 (2019).
14. Wegner, A. Introduction to powder bed fusion of polymers. in *Additive Manufacturing* 33–75 (Elsevier, 2021). doi:10.1016/B978-0-12-818411-0.00011-2.
15. Chowdhury, S. *et al.* Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modelling. *J. Mater. Res. Technol.* **20**, 2109–2172 (2022).

- 16.Ahn, D.-G. Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Technol.* **8**, 703–742 (2021).
- 17.Zhang, F. *et al.* The recent development of vat photopolymerization: A review. *Addit. Manuf.* **48**, 102423 (2021).
- 18.Zhang, J. & Xiao, P. 3D printing of photopolymers. *Polym. Chem.* **9**, 1530–1540 (2018).
- 19.Appuhamillage, G. A. *et al.* 110th Anniversary: Vat Photopolymerization-Based Additive Manufacturing: Current Trends and Future Directions in Materials Design. *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 15109–15118 (2019).
- 20.Kodama, H. Automatic method for fabricating a three-dimensional plastic model with photo-hardening polymer. *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 1770–1773 (1981).
- 21.Hull, C. W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. (1986).
- 22.Chaudhary, R. *et al.* Additive manufacturing by digital light processing: a review. *Prog. Addit. Manuf.* **8**, 331–351 (2023).
- 23.Wu, X., Xu, C. & Zhang, Z. Flexible film separation analysis of LCD based mask stereolithography. *J. Mater. Process. Technol.* **288**, 116916 (2021).
- 24.Wu, L. *et al.* Bioinspired Ultra-Low Adhesive Energy Interface for Continuous 3D Printing: Reducing Curing Induced Adhesion. *Research* **2018**, (2018).
- 25.Tumbleston, J. R. *et al.* Continuous liquid interface production of 3D objects. *Science* **347**, 1349–1352 (2015).
- 26.O'Brien, A. K. & Bowman, C. N. Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure. *Macromolecules* **39**, 2501–2506 (2006).
- 27.Walker, D. A., Hedrick, J. L. & Mirkin, C. A. Rapid, large-volume, thermally controlled 3D printing using a mobile liquid interface. *Science* **366**, 360–364 (2019).
- 28.Jiang, L. J. *et al.* Femtosecond laser direct writing in transparent materials based on nonlinear absorption. *MRS Bull.* **41**, 975–983 (2016).
- 29.Ye, C., Zhou, L., Wang, X. & Liang, Z. Photon upconversion: from two-photon absorption (TPA) to triplet–triplet annihilation (TTA). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 10818–10835 (2016).
- 30.Fourkas, J. T. Fundamentals of two-photon fabrication. in *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-Photon Polymerization* 57–76 (Elsevier, 2020). doi:10.1016/B978-0-12-817827-0.00051-5.
- 31.Harinarayana, V. & Shin, Y. C. Two-photon lithography for three-dimensional fabrication in micro/nanoscale regime: A comprehensive review. *Opt. Laser Technol.* **142**, 107180 (2021).
- 32.Kelly, B. E. *et al.* Volumetric additive manufacturing via tomographic reconstruction. *Science* **363**, 1075–1079 (2019).

- 33.Gopal, M., Lemu, H. G. & Gutema, E. M. Sustainable Additive Manufacturing and Environmental Implications: Literature Review. *Sustainability* **15**, 504 (2023).
- 34.Smith, P. T. *et al.* Additive Manufacturing of Bovine Serum Albumin-Based Hydrogels and Bioplastics. *Biomacromolecules* **21**, 484–492 (2020).
- 35.Voet, V. S. D. *et al.* Biobased Acrylate Photocurable Resin Formulation for Stereolithography 3D Printing. *ACS Omega* **3**, 1403–1408 (2018).
- 36.Voet, V. S. D., Guit, J. & Loos, K. Sustainable Photopolymers in 3D Printing: A Review on Biobased, Biodegradable, and Recyclable Alternatives. *Macromol. Rapid Commun.* **42**, 1–11 (2021).
- 37.Vazquez-Martel, C., Becker, L., Liebig, W. V., Elsner, P. & Blasco, E. Vegetable Oils as Sustainable Inks for Additive Manufacturing: A Comparative Study. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **9**, 16840–16848 (2021).
- 38.Zhu, G. *et al.* Introducing Dynamic Bonds in Light-based 3D Printing. *Adv. Funct. Mater.* 2300456 (2023) doi:10.1002/adfm.202300456.
- 39.Voet, V. S. D. Closed-Loop Additive Manufacturing: Dynamic Covalent Networks in Vat Photopolymerization. *ACS Mater. Au* **3**, 18–23 (2023).
- 40.Chakma, P. & Konkolewicz, D. Dynamic Covalent Bonds Dynamic Covalent Bonds in Polymeric Materials. doi:10.1002/ange.201813525.
- 41.Denissen, W., Winne, J. M. & Prez, F. E. D. Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chem. Sci.* **7**, 30–38 (2015).
- 42.Zheng, N., Xu, Y., Zhao, Q. & Xie, T. Dynamic Covalent Polymer Networks: A Molecular Platform for Designing Functions beyond Chemical Recycling and Self-Healing. (2021) doi:10.1021/acs.chemrev.0c00938.
- 43.Li, X. *et al.* Four-dimensional printing of shape memory polyurethanes with high strength and recyclability based on Diels-Alder chemistry. *Polymer* **200**, 122532 (2020).
- 44.Li, X. *et al.* Self-Healing Polyurethane Elastomers Based on a Disulfide Bond by Digital Light Processing 3D Printing. *ACS Macro Lett.* **8**, 1511–1516 (2019).
- 45.Zhang, B., Kowsari, K., Serjouei, A., Dunn, M. L. & Ge, Q. Reprocessable thermosets for sustainable three-dimensional printing. *Nat. Commun.* **9**, (2018).
- 46.Podgórski, M., Huang, S. & Bowman, C. N. Additive Manufacture of Dynamic Thiol–ene Networks Incorporating Anhydride-Derived Reversible Thioester Links. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 12789–12796 (2021).
- 47.Deng, S., Wu, J., Dickey, M. D., Zhao, Q. & Xie, T. Rapid Open-Air Digital Light 3D Printing of Thermoplastic Polymer. *Adv. Mater.* **31**, 1903970 (2019).

48. Zhu, G., Hou, Y., Xu, J. & Zhao, N. Reprintable Polymers for Digital Light Processing 3D Printing. *Adv. Funct. Mater.* **31**, (2021).
49. Alim, M. D. *et al.* A photopolymerizable thermoplastic with tunable mechanical performance. *Mater. Horiz.* **7**, 835–842 (2020).