

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 473**

51 Int. Cl.:

C08L 53/00	(2006.01)
C08L 87/00	(2006.01)
C08J 3/12	(2006.01)
C08K 3/00	(2006.01)
B29C 67/04	(2006.01)
B29C 67/00	(2006.01)
C08L 77/02	(2006.01)
C08G 69/40	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2011 E 11705639 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2526151**

54 Título: **Composición de polvo termoplástico y objetos tridimensionales fabricados mediante sinterización de dicha composición**

30 Prioridad:

19.01.2010 FR 1050329

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.01.2014

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**FILOU, GRÉGORY;
MALET, FRÉDÉRIC;
LEMAITRE, ARNAUD y
MATHIEU, CYRILLE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 437 473 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

Composición de polvo termoplástico y objetos tridimensionales fabricados mediante sinterización de dicha composición.

- 5 La presente invención se refiere a una composición de polvo termoplástico y a su uso en los procedimientos de aglomeración de polvo, capa por capa, mediante fusión o sinterización para fabricar objetos tridimensionales flexibles.

Por « objetos flexibles » en el sentido de la invención se entiende los objetos que presentan un módulo elástico inferior a 1.000 MPA (medido de acuerdo con la norma ISO 527-2: 93-1BA).

- 10 La aglomeración de polvos por fusión (que se llama de aquí en adelante « sinterización ») está provocada por una radiación como, por ejemplo un haz láser (*laser sintering*), una radiación infrarroja, una radiación UV o cualquier otra fuente de radiación electromagnética que permita fundir el polvo capa por capa para fabricar unos objetos. La tecnología de fabricación de objetos capa por capa se describe en particular en la solicitud de patente WO 2009138692 (páginas 1 a 3). Esta tecnología también se utiliza para producir prototipos, modelos de piezas (« rapid prototyping ») o para producir unas piezas terminadas en pequeñas series (« rapid manufacturing »), por ejemplo en los sectores: automovilísticos, náutico, aeronáutico, aeroespacial, médico (prótesis, sistemas auditivos, tejidos celulares...), el textil, la vestimenta, la moda, la decoración, las cajas para electrónica, la telefonía, la domótica, la informática, la iluminación. La presente invención se interesa de manera más particular en el mercado del deporte, en el que los polímeros elastómeros termoplásticos (a continuación abreviados TPE) se seleccionan por lo general por su flexibilidad, sus propiedades dinámicas y su resistencia físico-química. Estos TPE son fáciles de utilizar mediante los procedimientos convencionales de inyección, extrusión, moldeo y/o montaje. Los procedimientos de sinterización capa por capa requieren una transformación previa de estos TPE en forma de polvo. Estos polvos deben adaptarse para aplicarse en los dispositivos de sinterización y permitir la fabricación de piezas flexibles con propiedades satisfactorias, en particular en términos de densidad. En efecto, algunos materiales elaborados mediante sinterización de polvos pueden contener una proporción residual de porosidad. La densidad real del material es por tanto inferior a su densidad teórica. La densidad superficial insuficiente del material también se traduce en un aspecto de superficie irregular y en unas aristas imprecisas del objeto. Numerosas propiedades (mecánicas, térmicas) del objeto final dependen de la proporción de porosidad del material. Es, por lo tanto, importante poder cuantificar estos parámetros midiendo la densidad real del material del objeto obtenido mediante sinterización.

En la presente invención, la densidad real de un objeto fabricado mediante sinterización de una composición de polvo se compara en porcentaje con la densidad teórica (que corresponde al 100 %) definida como la densidad de un objeto tridimensional con la misma forma fabricada mediante un procedimiento de inyección de la misma composición. La densidad se mide de acuerdo con la norma ISO 1183.

- 35 El documento US 6110411 describe unas composiciones de polvos termoplásticos que se pueden utilizar en los procedimientos de sinterización por láser. Las composiciones en polvo de este documento deben tener una temperatura de transición vidriosa (Tg) inferior a 50 °C, un ratio en peso entre los bloques rígidos y los bloques flexibles que va de 0,7 a 20 y un tamaño de partículas inferior a 200 µm. No obstante, las piezas que se obtienen mediante sinterización de estas composiciones tienen una resolución y una densidad insuficientes, como se expone en el documento WO 2005025839. En efecto, las piezas que se obtienen de acuerdo con el documento US6110411 presentan numerosos « vacíos » y su densidad está tradicionalmente comprendida en la gama que va de un 60 a un 80 % de la densidad teórica, lo que resulta insuficiente para las aplicaciones que considera la presente invención.

- 45 Para aumentar la densidad de las piezas mediante los procedimientos actuales de sinterización de polvos TPE, las piezas deben someterse a una etapa posterior de infiltración en los vacíos o huecos (porosidad residual) de la pieza, mediante un polímero en forma líquida, por ejemplo un oligómero poliuretano, seguido de una etapa de reticulación del polímero en la pieza. Estas etapas posteriores aumentan el tiempo y el coste de fabricación de las piezas. Para mejorar la densidad de los objetos tridimensionales obtenidos mediante sinterización de polvos TPE evitando al mismo tiempo estas etapas posteriores de infiltración, el documento WO 2005025839 propone una composición de polvo a base de TPE con una temperatura de fusión (Tf) superior a 180 °C. Sin embargo, en la actualidad, no existe otra alternativa que la infiltración para aumentar la densidad de los objetos flexibles formado por sinterización de polvos a base de TPE con una temperatura de fusión inferior a 180 °C.

La presente invención tiene, por lo tanto, como objetivo proporcionar una composición termoplástica en forma de polvo sinterizable con una Tf inferior a 180 °C, que permite obtener mediante sinterización unos objetos tridimensionales que presenta:

- 55 - una densidad superior a un 80 % de la densidad teórica (densidad medida de acuerdo con la norma ISO 1183) que no precisa, por lo tanto, ninguna infiltración;

- una buena flexibilidad, es decir un módulo elástico inferior a 1.000 MPa (medido de acuerdo con la norma ISO 527-2: 93-1BA); y
- una buena definición, esto es un aspecto regular, liso y homogéneo de la superficie, y unas aristas precisas.

5 La presente invención también tiene como objetivo proporcionar un procedimiento de fabricación de objetos flexibles, densos y con una buena resolución, directamente mediante sinterización.

La presente invención tiene, por lo tanto, por objeto una composición de polvo termoplástico con un D50 inferior a 100 µm, que comprende:

- al menos un copolímero de bloques con una temperatura de fusión inferior a 180 °C (a continuación abreviada Tf < 180 °C);
- 10 - entre un 15 y un 50 % en peso de al menos una carga en forma de polvo con una dureza Mohs inferior a 6 y con un D50 inferior a 20 µm; y
- entre un 0,1 y un 5 % de un agente de flujo en forma de polvo con un D50 inferior a 20 µm;

con respecto al peso total de la composición.

15 La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una composición de polvo de acuerdo con la invención, que comprende las siguientes etapas:

- a) mezcla mediante la combinación de dicho al menos un copolímero de bloques con una Tf < 180 °C con dicha al menos una carga;
- b) criotrituración de la mezcla obtenida en a) para obtener un polvo con un D50 inferior a 100 µm con un rendimiento superior a un 50 %; y a continuación
- 20 c) adición del agente de flujo al polvo obtenido en b).

25 La presente invención también tiene por objeto el uso de entre un 15 y un 50 % en peso de carga con una dureza Mohs inferior a 6 y con un D50 inferior a 20 µm en un polvo termoplástico con un D50 inferior a 100 µm que comprende al menos un copolímero de bloques, para fabricar mediante sinterización un objeto con una densidad superior al 80 % de la densidad teórica definida como la densidad de un objeto de la misma forma fabricado mediante la inyección de la misma composición.

30 El D50 corresponde al valor del tamaño de partícula que divide la población de partículas examinada exactamente en dos. Con otras palabras, en la composición de acuerdo con la invención, el 50 % de las partículas tienen un tamaño inferior a 100 µm. El D50 inferior a 100 µm de la composición de acuerdo con la invención es esencial para obtener un objeto con una definición precisa, con un aspecto liso y regular de la superficie. El D50 se mide de acuerdo con la norma ISO 9276, partes 1 a 6: « Representación de datos obtenidos por análisis granulométrico ». En la presente descripción se utiliza un granulómetro láser (Sympatec Helos) y un programa informático (Fraunhofer) para obtener la distribución granulométrica del polvo y deducir de esta el D50.

35 Por copolímero de bloques, de acuerdo con la invención, se entienden los polímeros termoplásticos elastómeros (TPE), que comprenden, de forma alterna, unos bloques o segmentos llamados duros o rígidos (con un comportamiento más bien termoplástico) y unos bloques o segmentos llamados blandos o flexibles (con un comportamiento más bien elastómero). Un bloque se llama « blando » si presenta una baja temperatura de transición vidriosa (Tg). Por baja temperatura de transición vidriosa, se entiende una temperatura de transición vidriosa Tg inferior a 15 °C, de preferencia inferior a 0° C, de manera ventajosa inferior a -15 °C, de manera aun más ventajosa a -30 °C, eventualmente inferior a -50 °C.

40 Por bloques flexibles o blandos que se pueden considerar en el copolímero de acuerdo con la invención, se entiende en particular aquellos seleccionados entre los bloques de poliéter, los bloques de poliéster, los bloques de polisiloxano, como los bloques de polidimetilsiloxano o PDMS, los bloques de poliolefina, los bloques de policarbonato, y sus mezclas. Los bloques flexibles que se pueden considerar se describen, por ejemplo, en la solicitud de patente francesa n°. 0950637, desde la página 32, línea 3, hasta la página 38, línea 23. A título de ejemplo, los bloques de poliéter se seleccionan entre el poli (etileno glicol) (PEG), el poli (1, 2- propileno glicol) (PPG), el poli (1, 3- propileno glicol) (PO3G), el poli (tetrametileno glicol) (PTMG), y sus copolímeros o mezclas. De preferencia, el peso molecular en número Mn de los bloques flexibles de acuerdo con la invención está comprendido en el intervalo que va de 250 a 5.000 g/mol, de preferencia de 250 a 3.000 g/mol, y de manera más preferente de

45

500 a 2.000 g/ mol.

Los bloques rígidos pueden ser a base de poliamida, de poliuretano, de poliéster o de una mezcla de estos polímeros. Estos bloques se describen en particular en la solicitud de patente francesa n°. 0856752. Los bloques rígidos son, de preferencia, a base de poliamida.

5 Los bloques de poliamida (abreviado PA) pueden comprender unas homopoliamidas o unas copoliamidas. Los bloques de poliamida que se pueden considerar en la composición de la invención se definen en particular en la solicitud FR0950637 desde la página 27, línea 18, hasta la página 31, línea 14. De preferencia, el peso molecular en número Mn de los bloques de poliamida está comprendido en el intervalo que va de 400 a 20.000 g/mol, de preferencia de 500 a 10.000 g/mol, y de manera más preferente de 600 a 3.000 g/mol. A título de ejemplos de bloques de poliamida, se pueden citar aquellos que comprenden al menos una de las siguientes moléculas: PA12, PA11, PA10.10, PA6.10, PA6, PA6/12, una copoliamida que comprende al menos uno de los siguientes monómeros: 11, 5.4, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.16, 5.18, 5.36, 6.4, 6.9, 6.10, 6.12, 6.13, 6.14, 6.16, 6.18, 6.36, 10.4, 10.9, 10.10, 10.12, 10.13, 10.14, 10.16, 10.18, 10.36, 10.T, 12.4, 12.9, 12.10, 12.12, 12.13, 12.14, 12.16, 12.18, 12.36, 12.T y sus mezclas o copolímeros. De manera ventajosa, dicho al menos un copolímero de bloques comprende al menos un bloque seleccionado entre: los bloques de poliéter, los bloques de poliéster, los bloques de poliamida, los bloques de poliuretano, y sus mezclas. A título de ejemplo de copolímero de bloques duros y de bloques flexibles, se pueden citar respectivamente (a) los copolímeros de bloques de poliéster y de bloques de poliéter (también llamados COPE o copolietésteres), (b) los copolímeros de bloques de poliuretano y bloques de poliéter (también llamados TPU, abreviatura en inglés de poliuretanos termoplásticos) y (c) los copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter (también llamados PEBA de acuerdo con la UPAC, o también poliéter- bloque- amida).

De preferencia, dicho al menos un copolímero comprende un copolímero de bloques de poliamida y bloques de poliéter (PEBA). De manera ventajosa, dicho PEBA comprende PA12-PEG, PA6-PEG, PA6/12-PEG, PA11-PEG, PA12-PTMG, PA6-PTMG, PA6/12-PTMG, PA11-PTMG, PA12-PEG/PPG, PA6-PEG/PPG, PA6/12-PEG/PPG, PA11-PEG/PPG, PA11/PO3G, PA6.10/PO3G y/o PA10.10/PO3G.

25 En la presente descripción, y por convección en el sector de la fabricación de objetos tridimensionales mediante la aglomeración de polvo por fusión, la temperatura de fusión (Tf) del polvo de polímero corresponde a la temperatura de fusión en un primer calentamiento (Tf1) del polvo. Esta se mide de acuerdo con la norma ISO 11357-3 Plásticos - Calorimetría diferencial de barrido (CDB), parte 3. El copolímero de bloques tiene una temperatura de fusión Tf (del primer calentamiento: Tf1) inferior a 180 °C. El uso de estos copolímeros con una Tf < 180 °C en la composición de la invención permite obtener, en particular mediante su sinterización, unos objetos tridimensionales con una flexibilidad mejorada (módulo inferior a 1.000 MPa) con respecto a las piezas que se obtienen mediante la sinterización de polvos de poliamida 12 u 11, por ejemplo.

35 De acuerdo con un modo de realización particular de la invención, el ratio en peso entre los bloques rígidos y los bloques flexibles del copolímero de acuerdo con la invención es inferior a 0,7. Esto permite la obtención de objetos tridimensionales con una flexibilidad aun mejor, por ejemplo con un modulo de elasticidad inferior a 100 MPa y con una alargamiento de rotura superior al 100 %, medido de acuerdo con la norma ISO 527-2: 93-1BA.

40 Las cargas en forma de polvo en la composición de acuerdo con la invención tienen una dureza Mohs inferior a 6. En efecto, unas cargas en forma de polvo con una dureza Mohs superior o igual a 6 serían difíciles de utilizar en la invención, en particular su triturado criogénico no sería posible y el dispositivo de triturado se dañaría. La escala de dureza Mohs se basa en diez minerales fácilmente disponibles. Es una escala ordinal, a partir de la cual se procede por comparación (capacidad de uno para rayar otro) con otros dos minerales de los que ya se conoce la dureza.

Además, las cargas en forma de polvo utilizadas en la presente invención tienen un D50 inferior a 20 µm. Se ha observado que las cargas con un D50 superior a 20 µm tienen un impacto negativo sobre la fluidez del polvo en las condiciones habituales de sinterización por láser.

45 Las cargas en forma de polvo de acuerdo con la invención pueden ser de origen mineral u orgánico, y se pueden utilizar sola(s) o mezclada(s). Las cargas utilizadas en las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden presentar formas de láminas, globulares, esféricas, de fibras o cualquier otra forma intermedia entre estas formas definidas. Las cargas pueden estar o no recubiertas superficialmente, y en particular se pueden tratar en la superficie con siliconas, ácidos aminados, derivados fluorados o cualquier otra sustancia que favorezca la dispersión y la compatibilidad de la carga en la composición.

55 De manera ventajosa, dicha al menos una carga se selecciona entre: las cargas minerales carbonatadas, el carbonato de calcio, el carbonato de magnesio, la dolomita, la calcita, el sulfato de bario, el sulfato de calcio, la dolomía, el caolín, el talco, la micromica, el hidrato de alúmina, la wollastonita, la montmorillonita, la zeolita o la perlita; las nano-carga (cargas del orden del nanómetro), como las nano-arcillas o los nano-tubos de carbono; los pigmentos, como el dióxido de titanio, en particular rutilo o anatasa; los óxidos de metales de transición; el grafito, el

negro de carbono, la sílice, la alúmina, el fosfato, el borato, el silicato; las cargas orgánicas, como los polvos de polímero, en particular aquellos con un módulo superior a 1.000 MPa. Las cargas orgánicas en forma de polvo se seleccionan de preferencia entre los polvos de polímeros, copolímeros, elastómeros, termoplásticos o termoduros, utilizados solos o mezclados.

5 Se prefieren las cargas minerales ya que por lo general también desempeñan una función de refuerzo en la composición de acuerdo con la invención. Además, las cargas minerales permiten alcanzar mediante su criotrituración la granulometría deseada ($D_{50} < 100 \mu\text{m}$) para la composición, más fácilmente que con las cargas orgánicas. De manera ventajosa, dicha al menos una carga en forma de polvo comprende carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio. De referencia, la composición de acuerdo con la invención comprende la dolomía.

10 La (o las) carga(s) en forma de polvo representa(n) entre un 15 y un 50 % en peso de la composición de acuerdo con la invención. Un contenido en carga inferior a un 15 % no es suficiente para reducir el D_{50} del polvo durante la criotrituración. A la inversa, una cantidad de carga demasiado elevada, superior a un 50 % en la composición, hace que se pierdan las propiedades mecánicas elastoméricas del material final obtenido mediante la sinterización de la composición, en particular el alargamiento de rotura del material se vuelve inferior al 100 %. De preferencia, dicha al menos una carga en forma de polvo representa entre un 15 y un 35 % en peso, de preferencia entre un 20 y un 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición. Estas proporciones preferentes de carga optimizan a la vez el D_{50} de la composición de polvo de la invención, su aplicación mediante sinterización, así como la densidad y la definición del objeto final, como lo muestran los siguientes ejemplos.

20 La composición de la invención comprende, además, un agente de flujo en cantidad suficiente (que representa entre un 0,1 y un 5 % en peso de la composición) para que la composición se extienda y forme una capa plana, en particular durante un procedimiento de sinterización capa por capa. El agente de flujo se selecciona entre aquellos que se utilizan habitualmente en el campo de la sinterización de polvos polímeros. De preferencia, este agente de flujo tiene una forma sustancialmente esférica. Se selecciona, por ejemplo, entre: las sílices, las sílices precipitadas, las sílices hidratadas, las sílices vídriosas, las sílices ahumadas, las sílices pirogenadas, los fosfatos vídriosos, los boratos vídriosos, los óxidos vídriosos, la alúmina amorfa, el dióxido de titanio, el talco, la mica, el caolín, la atapulgita, los silicatos de calcio, la alúmina y los silicatos de magnesio. Se sobreentiende que las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender, además, cualquier tipo de aditivo adecuado para los polvos polímeros utilizados en la sinterización: en particular los aditivos que contribuyen a mejorar las propiedades del polvo para su uso en la tecnología de aglomeración y/o los aditivos que permiten mejorar las propiedades mecánicas (resistencia a la rotura y alargamiento de rotura) o estéticos (color) de los objetos que se obtienen mediante su fusión. La composición de la invención puede comprender en particular colorantes, pigmentos para la coloración, TiO_2 , pigmentos para la absorción infrarroja, negro de carbono, aditivos antifuego, fibras de vidrio, fibras de carbono, etc. Las composiciones de la invención pueden contener, además, al menos un aditivo seleccionado entre los estabilizantes anti-oxígeno, los estabilizantes a la luz, los agentes anti-impactos, los agentes antiestáticos, los agente ignífugos y sus mezclas. Estos aditivos se presentan en forma de polvo con un D_{50} inferior a $20 \mu\text{m}$. La introducción de estos aditivos a lo largo del procedimiento de fabricación de la composición de polvo de acuerdo con la invención permite mejorar su dispersión y su eficacia. Un procedimiento de sinterización que utiliza una composición de acuerdo con la invención permite obtener directamente unas piezas coloreadas sin una operación posterior de revestimiento o de pintura.

40 La presente invención también tiene por objeto el uso de una composición de polvo termoplástico como se ha definido con anterioridad, en un procedimiento de sinterización para fabricar un objeto con una densidad superior al 80 % de la densidad teórica definida como la densidad de un objeto de la misma forma fabricado mediante un procedimiento de inyección de dicha composición.

45 La presente invención tiene, en particular, por objeto un procedimiento de fabricación de un objeto tridimensional con una densidad superior al 80 % de la densidad teórica, que comprende la sinterización capa por capa de un polvo de composición de acuerdo con la invención, no comprendiendo dicho procedimiento ninguna etapa posterior de infiltración de material en dicho objeto fabricado mediante su sinterización.

De preferencia, dicho procedimiento utiliza la sinterización por láser (*laser sintering*).

50 La presente invención se refiere a un objeto tridimensional que se puede fabricar de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, presentando dicho objeto una densidad superior al 80 % del valor teórico. De manera ventajosa, dicho objeto no comprende ningún material infiltrado en los eventuales huecos o porosidades del objeto. De manera ventajosa, el objeto de acuerdo con la invención presenta un módulo elástico inferior a 1.000 MPa medido de acuerdo con la norma ISO 527-2: 93-1BA. De manera ventajosa dicho objeto tridimensional es un componente de un equipamiento deportivo, de calzado, de calzado deportivo, de suela de calzado, de decoración, de equipaje, de gafas, de mobiliario, de equipo audiovisual, informático, de equipamiento automóvil o aeronáutico y/o un componente de equipo médico.

Ejemplos:

ES 2 437 473 T3

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitar su alcance. En los ejemplos, salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes y partes se expresan en peso.

Copolímeros (Pebax® de Arkema) utilizados en las composiciones de los siguientes ensayos (ejemplos y ensayos comparativos):

5 Pebax 1: Peba a base de bloques de PA11 con un Mn = 600 g/mol y de bloques de PTMG con un Mn = 1.000 g/mol; el ratio bloque duro / bloque blando: 0,6.

 Pebax 2: Peba a base de bloques de PA11 con un Mn = 1.000 g/mol y de bloques de PTMG con un Mn = 1.000 g/mol; el ratio bloque duro / bloque blando: 1.

10 Pebax 3: Peba a base de bloques de PA12 con un Mn = 1.000 g/mol y de bloques de PTMG con un Mn = 1.000 g/mol; el ratio bloque duro / bloque blando: 1.

Aunque los ensayos se refieren a una composición de PEBA (Pebax®), se sobreentiende que las composiciones de acuerdo con la presente invención no se limitan a este modo de realización, sino que pueden comprender cualquier tipo de copolímero de bloques, solo o mezclado.

15 La carga en forma de polvo utilizada es la dolomía (proveedor Imerys): Carbonato doble de calcio y de magnesio, de composición química CaMg (CO₃)₂. Su dureza Mohs es 3. Su D50 es inferior a 10 µm.

La cantidad de carga utilizada (% en peso) varía de acuerdo con las composiciones de los ejemplos y ensayos comparativos (entre un 0 y un 30 %, véase la tabla 2).

El agente de flujo utilizado en todos los ensayos siguientes es la sílice ahumada CabOSil TS610 (proveedor Cabot Corporation), representa un 0,2 % en peso en cada composición. Su D50 es inferior a 20 µm.

20 **Ejemplos 1 a 4 y ensayos comparativos 1 a 3**

Fabricación de las composiciones de los ensayos de la tabla 2:

Combinación:

25 En los ensayos de la tabla 2 que comprenden la carga en forma de polvo (ensayo comparativo 3, ejemplos 1, 2, 3, 4), unos granulados de Pebax 1, 2 o 3 se combinan mediante su extrusión (equipo Werner 40) con una cantidad de carga (respectivamente un 10, un 20, un 30 % y un 22 % de dolomía).

Criotrituración:

30 El Pebax 1 (ensayo comparativo 1 o 2) o el Pebax 2 (ensayo comparativo 4), o el compuesto obtenido anteriormente (ensayo comparativo 3 y ejemplos 1 a 4) se criotritura para conseguir la fabricación de un polvo con un D50 < 100 µm (criotrituradora Mikropul D2H, mezcladora de impacto, características: velocidad de motor: 2.930 v/min; diámetro de polea del triturador: 115 mm; diámetro de polea del motor: 270 mm; velocidad del triturador: 6.870 v/min en vacío; velocidad del motor de los dobles tornillos: 1.360 v/min; relación de reducción de los tornillos dobles: 1/10; diámetro de los dobles tornillos: 78 mm; paso de los dobles tornillos : 50 mm).

Tras la criotrituración, los polvos se pueden eventualmente secar en una estufa (Heraeus, Jouanin) con cilindro giratorio (temperatura de 60 °C, presión de 20-25 mbares) durante 8 horas.

35 Tamizado:

Tras la criotrituración, los polvos se tamizan con el fin de retirar las partículas gruesas y reducir el tamaño medio y el D50 de las partículas (tamizador Perflux, tela metálica de acero inoxidable cuyas mallas son de 200 µm en todos los ensayos, de 145 µm para el tamizado adicional del ensayo comparativo 2 únicamente, y de 110 µm para el ejemplo 4).

40 Medición del rendimiento de tamizado:

El rendimiento representa el ratio (en porcentaje) entre la cantidad (en peso) de polvo criotriturado pasado a través de las mallas del tamiz con respecto a la cantidad de polvo considerada.

El polvo obtenido tras la criotrituración y el tamizado se aditiva a continuación con un 0,2 % en peso de sílice

ES 2 437 473 T3

ahumada (Cab-O-Sil TS610).

Paso de las composiciones obtenidas a la máquina para sinterización:

Se utiliza una máquina Laser Sintering Formiga P100 (EOS).

5 Las condiciones de paso a la máquina láser, que son fijas y comunes para todas las composiciones, son: velocidad del contorno = 1.500 mm/s, velocidad del trazado = 2.500 mm/s, trazado 'desplazamiento del rayo' = 0,15 mm.

Las condiciones que varían de acuerdo con los ensayos de la tabla 2 se indican en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

	Temperatura cámara de exposición (°C)	Temperatura cámara de extracción (°C)	Potencia láser del contorno (vatios)	Potencia láser del trazado (vatios)
Ensayo comparativo 1	105	80	13	19
Ensayo comparativo 2	105	80	13	19
Ensayo comparativo 3	98	80	13	19
Ejemplo 1	98	80	13	19
Ejemplo 2	98	80	13	19
Ensayo comparativo 4	127	105	12	18
Ejemplo 3	120	99	12	18
Ejemplo 4	120	99	12	18

10 Las piezas fabricadas mediante la sinterización de las diferentes composiciones son, en todos los ensayos, unas probetas de tracción que son unas pesas con una dimensión 150*25*3 mm.

Aspecto de la superficie de los objetos 3D obtenidos:

15 En la columna « Aspecto de la superficie » de la tabla 2, « OK » corresponde a un aspecto regular, liso y homogéneo de la superficie, con unas aristas precisas. « KO » corresponden al aspecto contrario: en particular un aspecto degradado de la superficie.

Medición de la densidad de los objetos tridimensionales (probetas) obtenidas:

20 La densidad real de cada probeta formada mediante sinterización por láser se mide de acuerdo con la norma ISO 1183, y se compara con la densidad teórica de la probeta correspondiente con la misma forma, de la misma composición pero fabricada mediante inyección. La relación entre densidad real/densidad teórica en la tabla 2 indica si la pieza obtenida mediante sinterización por láser tiene una densidad inferior o superior al 80 % de la densidad teórica.

Medición del módulo de elasticidad (Módulo de tracción) de las pesas obtenidas mediante sinterización:

El módulo de tracción se mide de acuerdo con la norma ISO 527-2: 93-1B.

Se obtiene para todos los ensayos un módulo inferior a 1.000 MPa.

25 El rendimiento de tamizado, la granulometría del polvo utilizado mediante sinterización, el aspecto de la superficie, el ratio densidad real/densidad teórica y el módulo de los objetos 3D obtenidos se resumen en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

	Copolímero en bloque	% de carga (dolomía)	Rendimiento del tamizado (< 200 µm) tras la criotrituración	Granulometría (D50)	Aspecto de la superficie	Densidad real/ densidad teórica	Módulo de tracción (MPa)
Ensayo comparativo 1	Pebax 1	0 %	> 50 %	105 µm	KO	< 80 %	< 1.000
Ensayo comparativo 2		0 %	< 50 % tras el tamizado adicional (< 145 µm)	80 µm	OK	> 80 %	< 100
Ensayo comparativo 3		10 %	> 50 %	104 µm	KO	< 80 %	< 100
Ejemplo 1		20 %	> 50 %	84 µm	OK	> 80 %	< 100
Ejemplo 2		30 %	> 50 %	69 µm	OK	> 80 %	< 100
Ensayo comparativo 4	Pebax 2	0 %	> 50 %	114 µm	KO	< 80 %	< 1.000
Ejemplo 3		22 %	> 50 %	61 µm	OK	> 80 %	< 1.000
Ejemplo 4	Pebax 3	22 %	> 50 %	70 µm	OK	90 %	> 100 y < 1.000

Ensayo comparativo 1

5 Se criotrituran unos granulados de polímero Pebax 1 (con un ratio de bloques rígidos/bloques blandos: 0,6 y con una temperatura de fusión del primer calentamiento Tf1: 146 °C) y se tamizan a 200 µm. El polvo obtenido se aditiva a continuación con un 0,2 % en peso de agente de flujo (sílice ahumada Cab-O-Sil TS610). La composición de polvo, con un D50 igual a 105 µm, se aplica mediante sinterización por láser (máquina láser Formiga P100) para construir unas piezas tridimensionales (probetas de tracción). Las piezas que se obtienen tienen una densidad inferior al 80 % de la densidad teórica, un aspecto irregular de la superficie y una definición imprecisa de las aristas.

10 Ensayo comparativo 2

15 Se criotrituran unos granulados de polímero Pebax 1 (con un ratio de bloques rígidos/bloques blandos: 0,6 y con una temperatura de fusión del primer calentamiento Tf1: 146 °C) y se tamizan a 200 µm y a continuación a 145 µm. El polvo obtenido se aditiva a continuación con un 0,2 % en peso de agente de flujo (sílice ahumada Cab-O-Sil TS610). La composición, con un D50 igual a 80 µm, se utiliza mediante sinterización por láser (máquina láser Formiga P100) para construir unas piezas tridimensionales (probetas de tracción). Las piezas que se obtienen tienen una densidad inferior al 80 % de la densidad teórica, un aspecto regular, liso y homogéneo de la superficie, y unas aristas precisas. Pero el rendimiento de la criotrituración (inferior al 50 %) en polvo con un D50 inferior a 100 µm no es viable a nivel industrial. La composición de polvo del ensayo comparativo 2 criotriturado de este modo precisa dos etapas de tamizado, que conllevan una pérdida de más del 50 % (« rechazo de tamiz » superior al 50 %) del polvo resultante de la criotrituración.

Ensayo comparativo 3

25 Se combinan unos granulados de polímero Pebax 1 (con un ratio de bloques rígidos/bloques blandos: 0,6 y con una temperatura de fusión del primer calentamiento Tf1: 146 °C) con un 10 % en peso de carga mineral (dolomía). El compuesto obtenido se criotritura y se tamiza a 200 µm. El polvo obtenido se aditiva a continuación con un 0,2 % en peso de agente de flujo (sílice ahumada Cab-O-Sil TS610). La composición de polvo, con un D50 igual a 104 µm, se aplica mediante sinterización por láser (máquina láser Formiga P100) para construir unas piezas tridimensionales (probetas de tracción). Las piezas que se obtienen tienen una densidad inferior al 80 % de la densidad teórica, un aspecto irregular de la superficie y una definición imprecisa de las aristas.

Ejemplo 1

30 Se combinan unos granulados de polímero Pebax 1 (con un ratio de bloques rígidos/bloques blandos: 0,6 y con una temperatura de fusión del primer calentamiento Tf1: 146 °C) con un 20 % en peso de una carga mineral (dolomía). El compuesto obtenido se criotritura y se tamiza a 200 µm. El polvo obtenido se aditiva a continuación con un 0,2 % en peso de agente de flujo (sílice ahumada Cab-O-Sil TS610). La composición de polvo, con un D50 igual a 84 µm, se aplica mediante sinterización por láser (máquina láser Formiga P100) para construir unas piezas tridimensionales (probetas de tracción). Las piezas que se obtienen tienen una densidad superior al 80 % de la densidad teórica, un

aspecto regular, liso y homogéneo de la superficie y unas aristas precisas.

Ejemplo 2

5 Se combinan unos granulados de polímero Pebax 1 (con un ratio de bloques rígidos/bloques blandos: 0,6 y con una temperatura de fusión del primer calentamiento Tf1: 146 °C) con un 30 % en peso de una carga mineral (dolomía). El compuesto obtenido se criotritura y se tamiza a 200 µm. El polvo obtenido se aditiva a continuación con un 0,2 % en peso de agente de flujo (sílice ahumada Cab-O-Sil TS610). La composición de polvo, con un D50 igual a 69 µm, se aplica mediante sinterización por láser (máquina láser Formiga P100) para construir unas piezas tridimensionales (probetas de tracción). Las piezas que se obtienen tienen una densidad superior al 80 % de la densidad teórica, un aspecto regular, liso y homogéneo de la superficie y unas aristas precisas.

10 **Ensayo comparativo 4**

15 Se criotrituran unos granulados de polímero Pebax 2 (con un ratio de bloques rígidos/bloques blandos: 1 y con una temperatura de fusión del primer calentamiento Tf1: 148 °C) y se tamizan a 200 µm. El polvo obtenido se aditiva a continuación con un 0,2 % en peso de agente de flujo (sílice ahumada Cab-O-Sil TS610). La composición de polvo, con un D50 igual a 114 µm, se aplica mediante sinterización por láser (máquina láser Formiga P100) para construir unas piezas tridimensionales (probetas de tracción). Las piezas que se obtienen tienen una densidad inferior al 80 % de la densidad teórica, un aspecto irregular de la superficie y una definición imprecisa de las aristas.

Ejemplo 3

20 Se combinan unos granulados de polímero Pebax 2 (con un ratio de bloques rígidos/bloques blandos: 1 y con una temperatura de fusión del primer calentamiento Tf1: 148 °C) con un 22 % en peso de carga mineral (dolomía). El compuesto obtenido se criotritura y se tamiza a 200 µm. El polvo obtenido se aditiva a continuación con un 0,2 % en peso de agente de flujo (sílice ahumada Cab-O-Sil TS610). La composición de polvo, con un D50 igual a 61 µm, se aplica mediante sinterización por láser (máquina láser Formiga P100) para construir unas piezas tridimensionales (probetas de tracción). Las piezas que se obtienen tienen una densidad superior al 80 % de la densidad teórica, un aspecto regular, liso y homogéneo de la superficie y unas aristas precisas.

25 **Ejemplo 4**

30 Se combinan unos granulados de polímero Pebax 3 (con un ratio de bloques rígidos/bloques blandos: 1 y con una temperatura de fusión del primer calentamiento Tf1: 147 °C) con un 22 % en peso de una carga mineral (dolomía). El compuesto obtenido se criotritura y se tamiza (tamiz de 110 µm). El polvo obtenido se aditiva a continuación con un 0,2 % en peso de agente de flujo (sílice ahumada Cab-O-Sil TS610). Se añade también un pigmento mineral (un 0,3 % de Negro Monarch 120). La composición de polvo, con un D50 igual a 70 µm, se aplica mediante sinterización por láser (máquina láser Formiga P100) para construir unas piezas tridimensionales (probetas de tracción). Las piezas que se obtienen tienen una densidad del 90 % de la densidad teórica, un aspecto regular, liso y homogéneo de la superficie y unas aristas precisas.

35 La aplicación de una composición de polvo de acuerdo con la invención en los ejemplos 1 a 4, mediante un procedimiento de sinterización por láser permite obtener directamente unas piezas flexibles, con una buena definición y una densidad superior al 80 % del valor teórico, sin ninguna operación posterior (tipo infiltración).

REIVINDICACIONES

1. Composición de polvo termoplástico con un D50 inferior a 100 µm, que comprende:

- al menos un copolímero de bloques con una temperatura de fusión inferior a 180 °C;

5 - entre un 15 y un 50 % en peso de al menos una carga en forma de polvo con una dureza Mohs inferior a 6 y con un D50 inferior a 20 µm; y

- entre un 0,1 y un 5 % de un agente de flujo en forma de polvo con un D50 inferior a 20 µm;

con respecto al peso total de la composición.

10 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la cual al menos un copolímero de bloques comprende al menos un bloque seleccionado entre: los bloques de poliéter, los bloques de poliéster, los bloques de poliamida, los bloques de poliuretano y sus mezclas.

3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la cual dicho al menos un copolímero comprende un copolímero de bloques de poliamida y bloques de poliéter.

15 4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual el agente de flujo se selecciona entre: las sílices, las sílices hidratadas, la alúmina amorfa, las sílices vidriosas, los fosfatos vidriosos, los boratos vidriosos, los óxidos vidriosos, el dióxido de titanio, el talco, la mica, las sílices ahumadas, las sílices pirogenadas, el caolín, la atapulgita, los silicatos de calcio, la alúmina y los silicatos de magnesio.

20 5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la cual dicha al menos una carga en forma de polvo se selecciona entre: las cargas minerales carbonatadas, el carbonato de calcio, el carbonato de magnesio, la dolomita, la calcita, el sulfato de bario, el sulfato de calcio, la dolomía, el caolín, el talco, la micromica, el hidrato de alúmina, la wollastonita, la montmorillonita, la zeolita, la perlita, las nano-cargas, las nano-arcillas, los nano-tubos de carbono, los pigmentos, como el dióxido de titanio, en particular de rutilo o de anatasa; los óxidos de metales de transición; el grafito, el negro de carbono, la sílice, la alúmina, el fosfato, el borato, el silicato, las cargas orgánicas, los polvos de polímero, los polvos de polímero con un módulo superior a 1.000 MPa.

25 6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la cual dicha al menos una carga en forma de polvo es una carga mineral con un D50 inferior a 10 µm.

7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la cual dicha al menos una carga en forma de polvo comprende carbonato de calcio y/o carbonato de magnesio.

30 8. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la cual dicha al menos una carga representa entre un 15 y un 35 % en peso, de preferencia entre un 20 y un 30 % en peso, con respecto al peso total de la composición.

9. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la cual dicho al menos un copolímero de bloques comprende unos bloques flexibles y unos bloques rígidos, siendo el ratio en peso entre los bloques rígidos y los bloques flexibles inferior a 0,7.

35 10. Procedimiento de fabricación de una composición de polvo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las siguientes etapas:

a) mezcla mediante la combinación de dicho al menos un copolímero de bloques con dicha al menos una carga;

40 b) criotrituración de la mezcla obtenida en a) para obtener un polvo con un D50 inferior a 100 µm con un rendimiento superior a un 50 %; y a continuación

c) adición del agente de flujo al polvo obtenido en b).

45 11. Uso de una composición de polvo termoplástico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en un procedimiento de sinterización para fabricar un objeto tridimensional con una densidad superior al 80 % de la densidad teórica definida como la densidad de un objeto de la misma forma fabricado mediante un procedimiento de inyección de dicha composición.

- 5 12. Uso de entre un 15 y un 50 % en peso de carga con una dureza Mohs inferior a 6 y con un D50 inferior a 20 μm en un polvo termoplástico con un D50 inferior a 100 μm que comprende al menos un copolímero de bloques, para fabricar, mediante la sinterización de la composición de polvo obtenida de este modo, un objeto tridimensional con una densidad superior al 80 % de la densidad teórica definida como la densidad de un objeto de la misma forma fabricado mediante la inyección de la misma composición.
- 10 13. Procedimiento de fabricación de un objeto tridimensional con una densidad superior al 80 % de la densidad teórica, que comprende la sinterización capa por capa de un polvo con una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, no comprendiendo dicho procedimiento ninguna etapa posterior de infiltración de material en dicho objeto fabricado mediante sinterización.
- 15 14. Objeto tridimensional flexible que se puede fabricar de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 13, presentando dicho objeto una densidad superior al 80 % de la densidad teórica.
- 20 15. Objeto de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** no comprende ningún material infiltrado en los eventuales huecos del objeto.
16. Objeto de acuerdo con la reivindicación 14 o 15, que presenta un módulo elástico inferior a 1.000 MPa medido de acuerdo con la norma ISO 527-2: 93-1BA.
17. Objeto de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 a 16, siendo dicho objeto un componente de equipamiento deportivo, de calzado, de calzado deportivo, de suela de calzado, de decoración, de equipaje, de gafas, de mobiliario, de equipo audiovisual, informático, de equipamiento automóvil o aeronáutico y/o un componente de equipo médico.