

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 860**

51 Int. Cl.:

**C08G 69/36** (2006.01)

**C08L 77/02** (2006.01)

**C08J 3/12** (2006.01)

**B29C 67/00** (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2011 PCT/EP2011/071928**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2012 WO12076528**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2011 E 11794116 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 2649112**

54 Título: **Realización de artículo mediante la fusión selectiva de capas de polvo de polímero**

30 Prioridad:

**10.12.2010 FR 1060345**

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

**14.05.2018**

73 Titular/es:

**RHODIA OPERATIONS (100.0%)  
40, rue de la Haie Coq  
93306 Aubervilliers, FR**

72 Inventor/es:

**CORRIOL, CÉCILE y  
LAHARY, PIERRE-YVES**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 667 860 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

Realización de artículo mediante la fusión selectiva de capas de polvo de polímero

5 La presente invención concierne a un procedimiento de fabricación de artículos mediante la fusión selectiva de capas de polvo de polímeros, particularmente al prototipado rápido por sinterización en fase sólida con la ayuda de un láser, de un polvo a base de copoliámida de tipo 6 que presenta una baja entalpía de cristalización fría. La invención concierne también a los artículos obtenidos mediante dicho procedimiento.

10 Técnica anterior

El procedimiento de fabricación de artículos mediante la fusión selectiva de capas de polvo de polímeros es un procedimiento que permite la obtención de piezas con unas formas complejas sin herramientas y sin mecanización, a partir de una imagen en tres dimensiones del artículo que se va a realizar, sinterizando las capas superpuestas de polvos poliméricos, particularmente con la ayuda de un láser. Para llevar esto a cabo generalmente se utilizan polímeros termoplásticos. Las generalidades sobre el prototipado rápido mediante una sinterización con láser se mencionan en las patentes US6136948 y en las solicitudes WO96/06881, US20040138363. La tecnología de aglomeración de polvos de poliamida bajo una radiación electromagnética sirve para fabricar objetos en tres dimensiones para diversas aplicaciones, particularmente de prototipos y modelos.

20 El documento WO 2010/063691 divulga un procedimiento de sinterización con láser con la ayuda de un polvo a base de polímeros termoplásticos que presentan unas características de granulometría y de distribución particulares. Las poliamidas, y más particularmente la poliamida 6 y sus copolímeros, son particularmente preferidos como polímeros termoplásticos.

25 En un procedimiento de fabricación de artículos mediante la fusión selectiva de capas de polvo de poliamida, se deposita una capa de polvo de poliamida sobre una placa horizontal mantenida en un recipiente calentado a una temperatura situada entre la temperatura de cristalización  $T_c$  y la temperatura de fusión  $T_f$  del polvo de poliamida. Una radiación electromagnética, particularmente un láser, aglomera entonces las partículas de polvo de la capa de polvo con la ayuda de un ordenador que tiene en memoria la forma del objeto y que la restituye en forma de rebanadas. A continuación, se deposita una nueva capa de polvo y el láser aglomera las partículas de polvo según una geometría que se corresponde con esta nueva rebanada del objeto, y así sucesivamente. El procedimiento se repite hasta que se haya fabricado la totalidad del objeto.

35 Con el objeto de realizar artículos de poliamida mediante dichos procedimientos, se conoce la utilización de los polvos a base de poliamida 11 o 12 que presentan una baja granulometría  $d_{50}$ , particularmente comprendida entre 50 y 150  $\mu\text{m}$ . Estos polvos presentan unas partículas que tienen unos tamaños similares, y por lo tanto, una distribución de tamaño de partículas estrecha.

40 Se conoce la utilización de las poliamidas de tipo 11 y 12 que presentan un diferencial  $|T_f - T_c|$  lo más importante posible para favorecer una amplia ventana de trabajo. Esta ventana de trabajo está definida por su límite superior de temperatura y su límite inferior de temperatura. El límite superior de la ventana de trabajo se corresponde con la temperatura de fusión  $T_f$  a la cual se realiza la aglomeración o *caking*. El límite inferior de la ventana de trabajo se corresponde con la temperatura de cristalización  $T_c$  a la cual se forma una distorsión o deformación o « *curling* ». Esta ventana de trabajo del dispositivo es un parámetro importante para la fabricación de artículos a base de las poliamidas 11 y 12 que se pueden encontrar actualmente en el mercado.

50 Sin embargo, este parámetro que se debe controlar no es el único en lo que respecta a las poliamidas de tipo 6 para obtener unos artículos adecuados realizados mediante los procedimientos de fabricación mediante la fusión selectiva de capas de polvo. En efecto, una ventana de trabajo  $|T_f - T_c|$  elevada no impide la aparición de defectos en la superficie sobre el lecho de polvo durante cada aporte de una nueva capa de polvo en lo que respecta a las poliamidas de tipo 6, fenómeno poco o nada observado de forma clásica con las poliamidas de tipo 11 y 12. Además, actualmente no hay comercializado ningún polvo a base de poliamida de tipo 6 perfectamente adecuado para la fabricación de artículos mediante estos procedimientos de fabricación mediante la fusión selectiva de capas de polvo.

Invención

60 La solicitante acaba de descubrir que otro parámetro importante para la realización de los artículos mediante la fusión selectiva de capas de polvo de poliamidas de tipo 6 reside en el control de la entalpía de la cristalización fría de estas poliamidas, con el fin de evitar la presencia de fisuras y/o de terrones en la superficie del lecho de los polvos durante la fabricación de los artículos.

65 En efecto, parece que es importante que las poliamidas adecuadas para la realización de los artículos mediante la fusión selectiva de capas de polvo presenten una baja entalpía de cristalización fría. El fenómeno de cristalización fría es, por otro lado, bien conocido en el ámbito de las poliamidas y se corresponde con un proceso exotérmico

procedente de la reordenación de las zonas amorfas del material en las zonas cristalinas. La cristalización fría aparece a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de polímero. Se pone de manifiesto mediante mediciones de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) en unas condiciones habituales o moduladas, y se corresponde con un pico exotérmico que aparece antes que el pico endotérmico de la fusión. En las condiciones habituales de medición de la DSC, la exotermia de la cristalización fría puede estar totalmente o parcialmente enmascarada por otros fenómenos, tales como la fusión, por ejemplo. La DSC modulada permite, por el contrario, separar los fenómenos reversibles de los fenómenos que no son reversibles mediante la aplicación de una señal sinusoidal en temperatura. La DSC modulada permite efectivamente separar el flujo total de calor en sus componentes termodinámicos y cinéticos. El fenómeno de la cristalización fría aparece entonces como un fenómeno no reversible (la componente cinética de la señal total) y por lo tanto está separado de la fusión.

La solicitante acaba de poner a punto una copoliámidas de tipo 6 semiaromática y/o semicicloalifática que presenta una baja entalpía y es perfectamente apta para los procedimientos de realización de artículos mediante la fusión selectiva de capas de polvo.

La presente invención tiene así, como primer objeto, la utilización de un polvo que comprende al menos una copoliámidas que presenta una entalpía de cristalización fría inferior a 80 J/g medida según el protocolo P, para la fabricación de un artículo moldeado mediante la fusión selectiva de capas;

La copoliámidas comprende al menos un 80 % molar de monómero de caprolactama o del aminoácido correspondiente, con respecto al número de moles de la mezcla total de monómeros y de comonómeros, y al menos un comonómero aromático o cicloalifático; y

el procedimiento P consiste en la medición de la entalpía de cristalización fría mediante un análisis calorimétrico diferencial modulado en el que:

- a) inicialmente se mantiene la copoliámidas a una temperatura de 25 °C durante 5 minutos,
- b) a continuación se procede a un aumento modulado en la temperatura a una velocidad de 3 °C/min hasta 250 °C con una amplitud sinusoidal de 0,48 °C y un periodo de 1 minuto, y se registra la señal.
- c) se mide el área del pico exotérmico  $\Delta H_{cf}$  correspondiente a la entalpía de cristalización fría de la copoliámidas, como se observa en la Figura 1, particularmente con la ayuda de un programa informático de tratamiento, caracterizado por que la copoliámidas comprende una mezcla de un comonómero aromático y de un comonómero cicloalifático.

Particularmente, se prefiere la utilización de una copoliámidas que presente una entalpía de cristalización fría inferior a 70 J/g medida según el protocolo P, más preferiblemente inferior a 60 J/g.

La presente invención concierne igualmente a un procedimiento de fabricación de un artículo moldeado mediante la fusión selectiva de capas, particularmente mediante un prototipado rápido que utiliza un láser, utilizando un polvo tal como se ha definido previamente. La invención concierne también a un artículo moldeado mediante la fusión selectiva de capas tal como se ha definido previamente.

Se entiende por copoliámidas en el sentido de la invención un compuesto obtenido mediante la polimerización de al menos un monómero constitutivo de poliámidas y al menos uno o varios comonómeros. Las copoliámidas de la presente invención son preferiblemente semicristalinas.

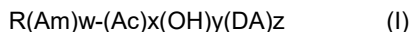
Se entiende por comonómero, denominado igualmente comonómero minoritario, un compuesto diferente del monómero constitutivo de la poliámidas y capaz de unirse de una forma covalente a los monómeros constitutivos de la poliámidas, particularmente a través de enlaces amidas, ésteres o imidas, para formar una copoliámidas.

Los comonómeros aromáticos y/o cicloalifáticos de la invención presentan preferiblemente al menos una función elegida entre el grupo constituido por:

- una función amina Am, particularmente capaz de formar un enlace amida con una función ácido carboxílico del monómero constitutivo de la poliámidas;
- una función ácido carboxílico Ac, particularmente capaz de formar un enlace amida con una función amina del monómero constitutivo de la poliámidas;
- una función alcohol OH, particularmente capaz de formar un enlace éster con una función ácido carboxílico del monómero constitutivo de la poliámidas; y
- una función diácido carboxílico DA, particularmente capaz de formar un enlace imida con una función amina del monómero constitutivo de la poliámidas. Esta función diácido carboxílico puede comprender las funciones ácido carboxílico geminales o en átomos de carbono vecinos.

La función amina Am es preferiblemente una función amina primaria o su sal. La función ácido carboxílico puede estar en una forma salina o no.

De una forma preferida, el comonomero está representado por la fórmula (I) siguiente:



5 en la que:

- R es un radical hidrocarbonado lineal, ramificado, alifático, aromático o cicloalifático que comprende eventualmente de 1 a 20 átomos de carbono y que comprende eventualmente heteroátomos tales como N, O o P;

- w está comprendido entre 0 y 4;

10 - x está comprendido entre 0 y 4;

- y está comprendido entre 0 y 4;

- z está comprendido entre 0 y 4; y

- w + x + y + z es superior o igual a 1, particularmente está comprendido entre 1 y 5.

15 Pudiéndose elegir los comonomeros entre el grupo constituido por:

- aminoácidos o ácidos aminocarboxílicos, por ejemplo, que comprenden de 3 a 18 átomos de carbono; lactamas, por ejemplo, que comprenden de 3 a 18 átomos de carbono;

20 - diaminas que pueden ser alifáticas o aromáticas o cicloalifáticas y que comprenden preferiblemente de 3 a 18 átomos de carbono;

- diácidos que pueden ser alifáticos o aromáticos o cicloalifáticos que comprenden preferiblemente de 3 a 18 átomos de carbono;

- compuestos monoácidos o monoaminas generalmente utilizados como agentes limitadores de las cadenas de poliamida;

25 - hidroxiácidos o derivados, por ejemplo, que comprenden preferiblemente de 3 a 18 átomos de carbono;

- lactonas, por ejemplo, que comprenden de 3 a 18 átomos de carbono,

- dioles que pueden ser alifáticos o cicloalifáticos y que comprenden preferiblemente de 3 a 18 átomos de carbono;

30 - monómeros que comprenden dos funciones ácido carboxílico que permiten la formación de las funciones imida, alifáticos o aromáticos o cicloalifáticos y que comprenden de 3 a 18 átomos de carbono;

- o sus mezclas.

Se pueden mencionar, como ejemplos de los comonomeros alifáticos, los elegidos entre el grupo constituido por:

35 ácido amino-11-undecanoico, ácido amino-12-dodecanoico, lauril-lactama, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, tetrametilén diamina, trimetilhexametilén diamina, ácido adipico, hexametilén diamina, ácido oxálico, ácido fumárico,

ácido maleico, ácido metil glutárico, ácido etil succínico, metaxililén diamina, paraxililén diamina, metil-1 pentametilén

diamina, ácidos grasos como ácido láurico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido benílico, ácido 1-naftilacético,

ácido 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propiónico, bencilamina, laurilamina, 1-naftalenmetilamina, octanol, 2-etil

40 hexanol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, etanolamina, propanolamina, ácido láctico,

ácido glicólico, caprolactona, butirólactona, propionolactona, ácido 3-hidroxi butírico, ácido 3-hidroxi valérico, 2,2,6,6-

tetra-(β-carboxietil) ciclohexanona, diaminopropano - N,N,N',N' ácido tetraacético, ácido málico, ácido tartárico, ácido

cítrico, ácido aspártico, ácido glutámico y dipentaeritritol.

La copoliamida en el sentido de la invención comprende así al menos un comonomero, en el que al menos uno es

45 un comonomero aromático o cicloalifático. La copoliamida comprende una mezcla de un comonomero aromático y un comonomero cicloalifático.

Se entiende por comonomero aromático un comonomero que comprende al menos un ciclo aromático y

50 eventualmente una o varias cadenas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas. La copoliamida según la invención puede comprender al menos un comonomero minoritario aromático, tal como, por ejemplo, los elegidos entre el

grupo constituido por: ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido benzoico, fenilén diamina, ácido 1 naftoico, ácido

antracén-9-carboxílico, anilina, naftilamina, ácido 1,8-naftalén dicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 5-

hidroxi isoftálico, ácido 5-sulfo isoftálico, 2,3-diaminonaftaleno, 1,5-diaminonaftaleno, ácido 4-amino benzoico, ácido

55 4-hidroxibenzoico, ácido 1-hidroxi 2-naftoico, ácido 3-hidroxi 2-naftoico, ácido 4,4'-diamino difenilmetano, 4-

aminofenil éter, ácido trimésico, ácido trimelítico, ácido pirromelítico, ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico, ácido

amino-5 isoftálico, ácido 3,5-diamino benzoico, hidroquinona, resorcinol, bisfenol A, 4,4'-oxidifenol y anhídrido

tetrahidroftálico.

Se entiende por comonomero cicloalifático un comonomero que comprende al menos un ciclo alifático y

60 eventualmente una o varias cadenas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas. La copoliamida según la invención puede comprender al menos un comonomero minoritario cicloalifático, tal como, por ejemplo, los elegidos entre el

grupo constituido por: isoforona diamina, bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil) metano, bis (3,5-dialquil-4-

aminociclohexil) etano, bis (3,5-dialquil-4-aminociclo-hexil) propano, bis (3,5-dialquil-4-aminociclo-hexil) butano, bis-

(3-metil-4-aminociclohexil) metano, p-bis (aminociclohexil) metano e isopropilidendiciclohexilamina, dicarboxi-1,4

65 ciclohexano, 4,4'-diamino-3,3' dimetildicicloheximetano, 1,4-diaminociclohexano, ácido hexahidrotereftálico, 4-amino-

2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD), piperazina, N-(2-aminoetil) piperazina, N,N'-bis (2-aminoetil) piperazina, 1,2-

diamino ciclohexano, N,N'-bis (2-aminoetil) imidazolidona, N-(2-hidroxi)etil piperazina, isosorbida, isomanida, 1,4 ciclohexanodiol, N,N'-bis (2-hidroxi)etil imidazolidona, ácido 4-amino 1-ciclohexano carboxílico y ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N',N',N'-tetraacético.

5 La copoliámida puede ser igualmente un polímero que comprende una de las cadenas macromoleculares en estrella tales como las descritas en los documentos FR2743077, FR2779730, US5959069, EP632703, EP682057 y EP832149. Estos compuestos son conocidos por presentar una fluidez mejorada con respecto a las poliamidas lineales con la misma masa molecular.

10 Particularmente se prefieren las copoliámidas que comprenden como comonómeros minoritarios una mezcla de diamina cicloalifática y de diácido aromático.

Como ejemplo de las copoliámidas según la invención se pueden citar particularmente:

- 15 - una copoliámida de tipo 6 que comprende un 4,7 % molar de una mezcla de ácido tereftálico y de una diamina, particularmente la isoforonadiamina;
- una copoliámida de tipo 6 que comprende un 0,37 % molar de una mezcla de ácido isoftálico y de una diamina, particularmente la isoforonadiamina;
- 20 - una copoliámida de tipo 6 que comprende un 2 % molar de una mezcla de ácido tereftálico y de hexametilén diamina;
- una copoliámida de tipo 6 que comprende un 13 % molar de una mezcla de ácido isoftálico y de hexametilén diamina;
- una copoliámida de tipo 6 que comprende un 5 % molar de una mezcla de ácido adípico y de isoforonadiamina; y
- 25 - una copoliámida de tipo 6 que comprende un 2 % molar de una mezcla de ácido sebácico y de isoforonadiamina.

Las copoliámidas pueden ser fabricadas de unas formas convencionales mediante una polimerización, particularmente continua o discontinua.

30 El protocolo P puede ser utilizado con un aparato clásico de DSC (*Diferencial Scanning Calorimetry*). Dicha caracterización mediante DSC es puesta en práctica de una forma simple y reproducible, y permite efectuar un análisis calorimétrico de las copoliámidas que proporciona unas informaciones cualitativas y cuantitativas sobre las transformaciones físicas y químicas que implican intercambios de calor endotérmicos o exotérmicos, o variaciones en la capacidad calorífica.

35 Es perfectamente posible poner de manifiesto las copoliámidas de tipo 6 de la presente invención que presentan una entalpía de cristalización fría inferior a 80 J/g medida según el protocolo P mediante la utilización de los diferentes comonómeros aromáticos y/o cicloalifáticos, y efectuando a continuación un estudio calorimétrico de dichas copoliámidas, particularmente a base de una serie de ensayos clásicos y rutinarios para llevar a cabo el protocolo P.

El protocolo P es preferiblemente el que se describe a continuación, que comprende 4 etapas:

#### 1. Puesta en funcionamiento del aparato

- 45
- aparato utilizado: Q2000, TA instruments.
  - conectar el aparato y dejar equilibrar durante al menos 30 min.
  - calibrar el aparato siguiendo las recomendaciones del fabricante del aparato.
  - el nitrógeno utilizado es de calidad analítica. Será utilizado para todas las mediciones, según las
- 50 recomendaciones del fabricante del aparato.

#### 2. Colocación de la muestra en el crisol y manipulación de los crisoles

- 55
- pesar dos crisoles con su tapa: un primer crisol en el que se depositará la muestra y un segundo crisol que servirá de referencia.
  - depositar entre 2 y 5 g de sustancia en el primer crisol. La precisión de la pesada debe ser de  $\pm 0,1$  mg.
  - cerrar los dos crisoles con su tapa con la ayuda de una engastadora.
  - verificar que el exterior de los dos crisoles está limpio.
  - colocar los crisoles en las celdas del calorímetro con la ayuda de unas pinzas.
  - cerrar la tapa del portamuestras y la tapa de la celda que contiene la referencia.
- 60

#### 3. Medición de la entalpía de cristalización fría mediante un análisis calorimétrico diferencial modulado

- 65
- parametrizar la modulación del ascenso y del descenso en la temperatura:
    - amplitud sinusoidal: 0,48 °C

- periodo: 1 min
- proceder a una primera isoterma de 5 minutos a 25 °C para estabilizar la modulación
- proceder a una rampa de temperatura, a una velocidad de 3 °C/min hasta 250 °C.
- proceder a un ciclo de enfriamiento, a una velocidad de 3 °C/min hasta 25 °C y registrar los resultados.
- abrir el portamuestras. Sacar el crisol que contiene la muestra y verificar que no ha experimentado ninguna deformación y/o deterioro. Si tal fuera el caso, rechazar la medición y proceder a una segunda medición.

4. Determinación de la entalpía y de la longitud del pico de cristalización fría

Con el programa de tratamiento de los datos "TA Universal Analysis 2000":

- fijar el pico correspondiente al primer ascenso en la temperatura y a los fenómenos no reversibles ("*non-reversing heat flow*"). El pico exotérmico que aparece se corresponde con la cristalización fría del material.
- Construir la línea de base del pico que une los dos puntos a nivel de los cuales el pico "sobresale" de la línea de base (véase la FIGURA 1).
- Medir:
  - la temperatura inicial de la cristalización fría (Ticf)
  - la temperatura final de la cristalización fría (Tfcb)

- el área de la zona comprendida entre la cima del pico y la línea de base, tal como la construida según se describe más arriba:

- la longitud del pico de cristalización fría está dada por: Tfcb - Ticf (en °C).

- la entalpía de la cristalización fría  $\Delta H_{cf}$  en julios/gramo está dada directamente por el programa informático de tratamiento de los datos a partir del área A calculada como en la FIGURA 1.

Se entiende por polvo una congregación de partículas de poliamida obtenida según los diversos procedimientos posibles. El polvo según la invención puede ser obtenido de las diversas maneras conocidas por el experto en la materia en función de los materiales utilizados, tal como mediante una trituración, una criotrituración, a través de una polimerización o de una precipitación. Particularmente se pueden mencionar, por ejemplo, los documentos EP1797141 y W02007/115977 y WO2010/063691.

Dicho polvo se ha fabricado particularmente mediante:

- a) la mezcla en fundido de una copoliamida con un compuesto A constituido por un material polimérico que comprende al menos una parte de su estructura compatible con dicha copoliamida y al menos una parte de su estructura no compatible e insoluble en dicha copoliamida, para obtener una dispersión de partículas discretas de copoliamida;
- b) el enfriamiento de dicha mezcla a una temperatura inferior a la temperatura de reblandecimiento de la copoliamida; y
- c) el tratamiento de dicha mezcla enfriada para provocar el desmoronamiento de las partículas de copoliamida.

La formación de la mezcla se obtiene particularmente mediante la fusión de la copoliamida y la adición del compuesto A en forma sólida o fundida, y la aplicación de una energía de mezcla para obtener la formación de las partículas discretas de copoliamida dispersadas en una fase ventajosamente continua formada por el compuesto A. Esta mezcla puede obtenerse igualmente mediante la mezcla en estado sólido de las partículas de dicha copoliamida y de las partículas de dicho aditivo A, y la fusión de la mezcla de partículas con la aplicación sobre la mezcla fundida de una energía de mezcla para obtener la formación de partículas discretas de copoliamidas dispersada en una fase ventajosamente continua formada por el compuesto A.

El polvo puede comprender un contenido ponderal en copoliamida comprendido entre el 50 y el 90 %, en particular entre el 70 y el 80 %.

La concentración ponderal en aditivo A en la mezcla puede estar comprendida entre el 10 % y el 50 %, ventajosamente entre el 20 % y el 30 %. Recordamos que los extremos están incluidos en los intervalos presentados.

Según un modo de realización, dicho polvo está constituido por la copoliamida y el aditivo A, así como opcionalmente por:

- al menos uno, en particular un, compuesto B tal como se define a continuación, y/o
- uno o varios aditivos o compuestos tal como se define a continuación.

De forma más general, la mezcla puede obtenerse mediante cualquier dispositivo adecuado, tal como los mezcladores de tornillo sin fin o los agitadores compatibles con las condiciones de temperatura y de presión usadas

para la utilización de las copoliamidas. Según un modo de realización preferido de la invención, a la mezcla fundida se le da la forma antes de la etapa de enfriamiento, por ejemplo, en forma de filamentos o de varas. Este formado puede llevarse a cabo ventajosamente mediante un procedimiento de extrusión a través de una hiladora. Según un modo de realización preferido de la invención, particularmente cuando se le da forma a la mezcla fundida, esta mezcla fundida se realiza preferiblemente en una extrusora que alimenta la hiladora de extrusión.

El enfriamiento de la mezcla fundida puede realizarse mediante cualquier medio apropiado. Entre estos se prefieren el enfriamiento neumático o el remojo en un líquido.

La etapa de recuperación del polvo de copoliamida consiste ventajosamente en un tratamiento de desmoronamiento de las partículas discretas de copoliamida. Este desmoronamiento puede obtenerse mediante la aplicación de una fuerza de cizallamiento sobre la mezcla enfriada. El desmoronamiento de las partículas de copoliamida puede obtenerse también mediante el remojo de la mezcla fundida enfriada en un líquido que no sea disolvente del polímero termoplástico y ventajosamente sea disolvente del aditivo A.

El aditivo A es ventajosamente, un polímero de tipo en bloque, secuenciado, en peine, hiperramificado o en estrella. Así, la estructura compatible con la poliamida forma un bloque, una secuencia, el esqueleto o los dientes de un peine, el núcleo o las ramificaciones de un polímero en estrella, o está hiperramificado. Según un modo de realización preferido de la invención, la estructura compatible del aditivo A comprende unas funciones químicamente idénticas a las de la copoliamida. Como aditivo A se utilizan preferiblemente los compuestos elegidos entre el grupo que comprende: los copolímeros en bloque de óxido de etileno y de óxido de propileno (Pluronic® y Synperonic®), y las polialquilén aminas (Jeffamina®).

La composición, además de la copoliamida y el aditivo A, puede comprender otros compuestos.

El aditivo A puede ser utilizado en combinación con un compuesto B que es insoluble y no compatible con la copoliamida. Ventajosamente, este compuesto B presenta una estructura química compatible con al menos una parte de la estructura del compuesto A, particularmente la parte de la estructura no compatible con la copoliamida. Como ejemplo de compuestos B adecuados para la invención, se pueden mencionar los compuestos que pertenecen a las familias de los polisacáridos, de los polioxilalquilenglicoles, de las poliolefinas. El compuesto B puede ser añadido por separado con respecto al compuesto A o en forma de una mezcla con al menos una parte del compuesto A.

Igualmente puede ser mezclado previamente con el polímero termoplástico.

Este procedimiento permite la obtención de partículas con una geometría controlada, particularmente ajustando la agitación durante la etapa a), la naturaleza de los compuestos A y/o B, la temperatura y la concentración de los diferentes componentes de la mezcla.

El polvo según la invención puede presentar particularmente una o varias de las siguientes características:

- una distribución granulométrica de las partículas d50 comprendida entre 20 y 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 30 y 70  $\mu\text{m}$ , y que responde igualmente a la relación siguiente:  $(d_{90}-d_{10}) / d_{50}$  comprendida entre 0,85-1,3, preferiblemente entre 0,9-1,2;
- un factor de esfericidad comprendido entre 0,8 y 1, preferiblemente entre 0,85 y 1;
- una porosidad intraparticular inferior a 0,05 ml/g, preferiblemente inferior a 0,02 ml/g, particularmente para unos tamaños de poro superiores o iguales a 0,01  $\mu\text{m}$ .

La distribución granulométrica de las partículas d50, el factor de esfericidad y la porosidad intraparticular se definen particularmente en la solicitud de patente WO2010/063691.

Las composiciones utilizadas según la invención, los polvos y/o los artículos obtenidos, pueden contener uno o varios aditivos o compuestos elegidos entre el grupo que comprende matificantes, estabilizantes térmicos, fotoestabilizantes, pigmentos, colorantes, cargas de refuerzo tales como fibras de vidrio o fibras minerales, bolas de vidrio y fibras de carbono, nucleantes y agentes de refuerzo de choque, tales como elastómeros, diversos metales y agentes antiapelmazantes tales como la sílice.

La fabricación mediante la fusión selectiva de capas es un procedimiento de fabricación de artículos que consiste en depositar las capas de los materiales en forma de polvo, fundir de forma selectiva una parte o una región de una capa, y proceder a depositar una nueva capa de polvo y a fundir de nuevo una parte de esta capa, y así sucesivamente, de forma que se obtenga el objeto deseado. La selectividad de la parte de la capa que se va a fundir se obtiene, por ejemplo, gracias a la utilización de absorbentes, de inhibidores, de máscaras o a través del aporte de una energía focalizada, como por ejemplo una radiación electromagnética tal como un rayo láser.

Particularmente, se prefiere la sinterización por aditivación de capas, particularmente el prototipado rápido mediante una sinterización con la ayuda de un láser.

El prototipado rápido es un procedimiento que permite la obtención de piezas con unas formas complejas sin herramientas y sin mecanización, a partir de una imagen en tres dimensiones del artículo que se va a realizar, sinterizando las capas superpuestas de polvos con la ayuda de un láser. Las generalidades sobre el prototipado rápido mediante una sinterización con láser se mencionan en las patentes US6136948 y en las solicitudes WO96/06881, US20040138363.

Las máquinas que permiten la realización de estos procedimientos están formadas por una cámara de construcción sobre un pistón de fabricación, rodeada a izquierda y a derecha por dos pistones que proporcionan el polvo, por un láser y por un medio para extender el polvo, tal como un rodillo. La cámara se mantiene generalmente a una temperatura constante para evitar las deformaciones.

Como ejemplo, el polvo es extendido inicialmente en una capa uniforme por la cámara, después el láser traza la sección 2D sobre la superficie del polvo, sinterizándola así. Igualmente pueden utilizarse unas tapas. El pistón de fabricación desciende el espesor de un estrato, mientras que uno de los pistones de aprovisionamiento de polvo asciende. Se extiende una nueva capa de polvo por toda la superficie y el proceso se repite hasta que la pieza esté terminada. La pieza debe ser retirada a continuación con precaución de la máquina y limpiada del polvo no sinterizado que la rodea. Existen otras máquinas en las que el polvo no llega por debajo gracias a los pistones, sino por arriba. Este método permite ganar tiempo ya que entonces no es obligatorio detener la fabricación de las piezas para reaprovisionar la máquina de polvo.

También son apropiados otros procedimientos de fabricación por adición de capas tales como los descritos en las patentes WO 01/38061 y EP1015214. Estos dos procedimientos utilizan una calefacción infrarroja para fundir el polvo. La selectividad de las partes fundidas se obtiene, en el caso del primer procedimiento, gracias a la utilización de inhibidores, en el caso del segundo procedimiento, gracias a la utilización de una máscara. Se describe otro procedimiento en la solicitud DE10311438. En este procedimiento, la energía para fundir el polímero es aportada por un generador de microondas, y la selectividad se obtiene mediante la utilización de un "susceptor".

En la descripción se utiliza un lenguaje específico de forma que se facilite la comprensión del principio de la invención. No obstante, debe comprenderse que no se contempla ninguna limitación del ámbito de la invención por la utilización de este lenguaje específico. Una persona al tanto del ámbito de la técnica puede contemplar modificaciones, mejoras y perfeccionamientos referenciándose en la base de sus propios conocimientos generales.

El término y/o incluye los significados y, o, así como todas las demás combinaciones posibles de elementos relacionados con este término.

Otros detalles o ventajas de la invención aparecerán más claramente a la vista de los ejemplos proporcionados a continuación únicamente a título indicativo.

#### Parte experimental

Los materiales utilizados son los siguientes:

- copoliámida de tipo 6 que comprende un 4,7 % molar de una mezcla de un 50 % en peso de ácido tereftálico y un 50 % en peso de isofofonadiamina; con una viscosidad relativa de 130 mg/l en ácido fórmico. Esta poliámida presenta una entalpía de cristalización fría según el protocolo P de 58 J/g. El polvo obtenido presenta una distribución D50 de 48,5 µm y una dispersión granulométrica ((D90-D10) / D50) de 1,2.

- homopoliámida K122, comercializada por DSM, con una viscosidad relativa de 124 cm<sup>3</sup>/g según las normas ISO 307, 1157, 1628. Esta homopoliámida 6 presenta una entalpía de cristalización fría según el protocolo P de 98 J/g. El polvo obtenido presenta una distribución D50 de 44,8 µm y una dispersión granulométrica ((D90-D10) / D50) de 1,25.

Estos polvos se han mezclado de una forma homogénea con un 0,2 % en peso de sílice precipitada, antes de su paso por la máquina de prototipado rápido. Se añade un estabilizador térmico a las varas lavadas durante el procedimiento de fabricación.

#### Ejemplo 1: fabricación de un artículo mediante una sinterización con láser

Los polvos son sinterizados con una máquina de tipo prototipado con láser comercializada por 3DSystems. Las partículas se disponen en dos cubetas adyacentes a la superficie de trabajo y se calientan a una temperatura de 150 °C. Las partículas se llevan hasta la superficie de trabajo con la ayuda de un rodillo en una capa de 100-150 micrómetros. La superficie de trabajo se calienta a una temperatura comprendida entre 195 y 210 °C. Un láser con una potencia de entre 39 y 46 W aporta la energía complementaria necesaria para la sinterización de las partículas.

Una vez sinterizada la primera capa, la superficie de trabajo se baja y el rodillo deposita a continuación una segunda capa de polvo sobre la superficie de trabajo, y así sucesivamente hasta la obtención del artículo final.



5 Entonces se observa la superficie del lecho de polvos y presenta fisuras, terrones y costras que impiden cualquier fabricación de los artículos obtenidos con la homopoliamida 6, que presenta una entalpía de cristalización fría según el protocolo P de 98 J/g (véase la FIGURA 2). Esto está igualmente representado en la FIGURA 4 con un aumento más importante. Por el contrario, no se observa ningún defecto en el aspecto de la superficie del lecho de polvos según la presente invención, que presenta una entalpía de cristalización fría según el protocolo P de 58 J/g (véase la FIGURA 3).

## REIVINDICACIONES

1. Utilización de un polvo que comprende al menos una copoliámida que presenta una entalpía de cristalización fría inferior a 80 J/g medida según el protocolo P, para la fabricación de un artículo moldeado mediante la fusión selectiva de capas;

la copoliámida comprende al menos un 80 % molar de monómero de caprolactama o del aminoácido correspondiente, con respecto al número de moles de la mezcla total de monómeros y de comonómeros, y al menos un comonómero aromático o cicloalifático; y

el procedimiento P consiste en la medición de la entalpía de cristalización fría mediante un análisis calorimétrico diferencial modulado, en el que:

a) inicialmente se mantiene la copoliámida a una temperatura de 25 °C durante 5 minutos,

b) a continuación se procede a un aumento modulado en la temperatura a una velocidad de 3 °C/min hasta 250 °C con una amplitud sinusoidal de 0,48 °C y un periodo de 1 minuto, y se registra la señal.

c) se mide el área del pico exotérmico  $\Delta H_{cf}$  correspondiente a la entalpía de cristalización fría de la copoliámida;

caracterizada por que la copoliámida comprende una mezcla de un comonómero aromático y un comonómero cicloalifático.

2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que el comonómero aromático o cicloalifático de la copoliámida presenta al menos una función elegida entre el grupo constituido por:

- una función amina Am, particularmente capaz de formar un enlace amida con una función ácido carboxílico del monómero constitutivo de la poliamida;

- una función ácido carboxílico Ac, particularmente capaz de formar un enlace amida con una función amina del monómero constitutivo de la poliamida;

- una función alcohol OH, particularmente capaz de formar un enlace éster con una función ácido carboxílico del monómero constitutivo de la poliamida; y

- una función diácido carboxílico DA, particularmente capaz de formar un enlace imida con una función amina del monómero constitutivo de la poliamida.

3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el comonómero aromático se elige entre el grupo constituido por: ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido benzoico, fenilén diamina, ácido 1 naftoico, ácido antracén-9-carboxílico, anilina, naftilamina, ácido 1,8-naftalén dicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 5-hidroxi isoftálico, ácido 5-sulfo isoftálico, 2,3-diaminonaftaleno, 1,5-diaminonaftaleno, ácido 4-amino benzoico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 1-hidroxi 2-naftoico, ácido 3-hidroxi 2-naftoico, ácido 4,4'-diamino difenilmetano, 4-aminofenil éter, ácido trimésico, ácido trimelítico, ácido pirromelítico, ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico, ácido amino-5 isoftálico, ácido 3,5-diamino benzoico, hidroquinona, resorcinol, bisfenol A, 4,4'-oxidifenol y anhídrido tetrahidroftálico.

4. Utilización según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el comonómero cicloalifático se elige entre el grupo constituido por: isoforona diamina, bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil) metano, bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil) etano, bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil) propano, bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil) butano, bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano, p-bis (aminociclohexil) metano e isopropilidendiciclohexilamina, dicarboxi-1,4 ciclohexano, 4,4'-diamino-3,3' dimetildicicloheximetano, 1,4-diaminociclohexano, ácido hexahidrotereftálico, 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD), piperazina, N-(2-aminoetil) piperazina, N,N'-bis (2-aminoetil) piperazina, 1,2-diamino ciclohexano, N,N'-bis (2-aminoetil) imidazolidona, N-(2-hidroxi)etil piperazina, isosorbida, isomanida, 1,4 ciclohexanodiol, N,N'-bis (2-hidroxi)etil imidazolidona, ácido 4-amino 1-ciclohexano carboxílico y ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N',N',N'-tetraacético.

5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizada por que el polvo es fabricado mediante

a) la mezcla en fundido de una copoliámida con un compuesto A constituido por un material polimérico que comprende al menos una parte de su estructura compatible con dicha copoliámida y al menos una parte de su estructura no compatible e insoluble en dicha copoliámida, para obtener una dispersión de partículas discretas de copoliámida;

b) el enfriamiento de dicha mezcla a una temperatura inferior a la temperatura de reblandecimiento de la copoliámida; y

c) el tratamiento de dicha mezcla enfriada para provocar el desmoronamiento de las partículas de copoliámida.

6. Utilización según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que el polvo presenta una o varias de las características siguientes:

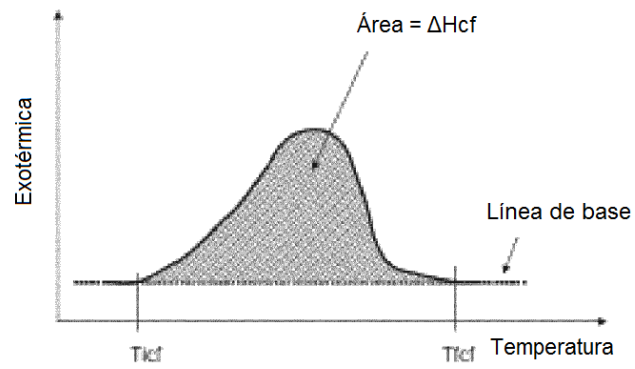
- 5
- una distribución granulométrica de las partículas d50 comprendida entre 20 y 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 30 y 70  $\mu\text{m}$ , y que responde igualmente a la relación siguiente:  $(d_{90}-d_{10}) / d_{50}$  comprendida entre 0,85-1,3, preferiblemente entre 0,9-1,2;
  - un factor de esfericidad comprendido entre 0,8 y 1, preferiblemente entre 0,85 y 1; y
  - una porosidad intraparticular inferior a 0,05 ml/g, preferiblemente inferior a 0,02 ml/g, para unos tamaños de poro superiores o iguales a 0,01  $\mu\text{m}$ .

10

7. Procedimiento de fabricación de un artículo moldeado mediante la fusión selectiva de capas que utiliza un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

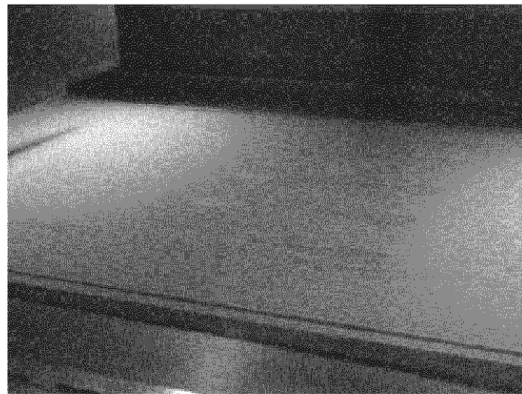
15

8. Artículo moldeado mediante la fusión selectiva de capas obtenido a partir de un polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.



**Figura 1:** determinación de la entalpía ( $\Delta H_{cf}$ ) y de las temperaturas de cristalización fría (T<sub>ccf</sub>, T<sub>fcf</sub>)

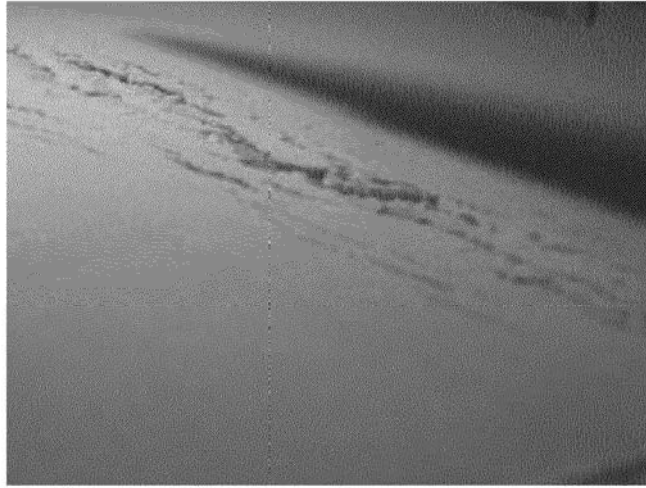
**FIGURA 1**



**FIGURA 2**



**FIGURA 3**



**FIGURA 4**