

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 200**

51 Int. Cl.:

B29C 67/00 (2007.01)

B29K 101/12 (2006.01)

B33Y 70/00 (2015.01)

B29C 64/153 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2009 PCT/EP2009/066103**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10063691**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2009 E 09760890 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2352636**

54 Título: **Producción de artículo por fusión selectiva de capas de polvo de polímero**

30 Prioridad:

01.12.2008 FR 0806730

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

12.09.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LUCAS, PIERRE-EMMANUEL y
CORRIOL, CÉCILE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 681 200 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

Producción de artículo por fusión selectiva de capas de polvo de polímero

5 La presente invención se refiere a un método de fabricación de artículos por fusión selectiva de capas de polvo de polímeros, en particular mediante formación rápida de prototipos mediante sinterizado en fase sólida con la ayuda de un láser, de un polvo a base de polímeros termoplásticos, que presentan características de granulometría y de distribución particulares.

10 La sinterización es un método que permite obtener piezas de formas complejas sin herramientas y sin mecanizado, a partir de una imagen tridimensional del artículo a producir, sinterizando capas superpuestas de polvos poliméricos, en particular con la ayuda de un láser. Para este fin generalmente se usan polímeros termoplásticos. En el documento de patente US6136948 y en las solicitudes WO96/06881, US20040138363 se mencionan generalidades con respecto a la formación rápida de prototipos mediante sinterización por láser.

15 El documento FR 2 907 366 describe el método de fabricación por fusión de un polvo de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

20 Con el objeto de producir artículos de poliamida mediante sinterización, se conoce el uso de los polvos a base de poliamida 12 que presentan una granulometría d_{50} comprendida entre 50 y 150 μm . Estos polvos presentan partículas que tienen tamaños similares y por lo tanto la distribución de los tamaños de partícula estrecha. Parece que el uso de estas partículas conduce a la fabricación de artículos mediante un método de formación rápida de prototipos mediante sinterización en fase sólida, con la ayuda de un láser, que presentan una heterogeneidad de las propias mecánicas con respecto al conjunto del artículo y un aspecto de superficie insuficiente.

25 Por lo tanto existía una necesidad de solución a estos inconvenientes.

30 La solicitante ha descubierto de manera completamente sorprendente que el uso de polvos a base de polímeros termoplástico se presentan características particulares a nivel de la distribución granulométrica, de la esfericidad y de la porosidad intra-partícula permite la producción de artículos por fusión selectiva de capas de polvo de polímero, en particular mediante formación rápida de prototipos usando un láser, que tienen una densidad elevada y una gran uniformidad de las propiedades mecánicas. Además, estos artículos presentan un buen aspecto de superficie. El uso de estos polvos particulares permite incluso la producción de artículos por sinterización de material de poliamida no usado hasta la fecha, en particular de poliamida 6 o 66.

35 Por lo tanto la presente invención tiene como primer objeto un método de fabricación de artículo modelado por fusión selectiva de capas de un polvo a base de polímeros termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1. Por polvos se entiende un conjunto de partículas de polímero obtenido de acuerdo con el método que se ha indicado anteriormente.

40 La distribución granulométrica de los objetos se obtiene por medición de difracción láser en un granulómetro de Malvern, usando el módulo en vía húmeda. Las dimensiones usadas en el presente documento se refieren a la d_{10} , a la d_{50} y a la d_{90} . La malla d_{10} es la dimensión de modo que un 10 % de las partículas son más pequeñas que esta dimensión y un 90 % de las partículas son más grandes que esta dimensión. La malla d_{50} es la dimensión de modo que un 50 % de las partículas más pequeñas que esta dimensión y un 50 % de las partículas son más grandes que esta dimensión. La malla d_{90} es la dimensión de modo que un 90 % de las partículas más pequeñas que esta dimensión y un 10 % de las partículas son más grandes que esta dimensión. El coeficiente de variación que cuantifica la extensión de la distribución se definirá tal como:

$$50 \quad CV = \frac{(d_{90} - d_{10})}{d_{50}}$$

El análisis granulométrico por difracción láser se realiza de acuerdo con las indicaciones de la norma AFNOR ISO 13320-1.

55 El factor de esfericidad se mide de la manera siguiente: Para cuantificar la esfericidad de los objetos, se procede de la siguiente forma mediante análisis de imágenes. Sobre un mínimo de 100 objetos, se miden las longitudes características de los diámetros pequeños y grandes para cada objeto. Para cada objeto, el factor de esfericidad se define como la proporción del diámetro pequeño con respecto al diámetro grande. Para una esfera perfecta, la proporción es de 1. Para granos de morfología variable, esta proporción es inferior a 1 y tiende hacia 1 cuando se acerca a la esfericidad perfecta. Sobre 100 objetos extraídos, se calcula el factor de esfericidad de acuerdo con la proporción de los diámetros, y a continuación se realiza la media de los factores de esfericidad. Para hacer esto, de manera conocida por sí misma, la muestra de ensayo de las partículas se dispersa sobre una placa de vidrio colocada bajo un microscopio óptico y las longitudes características se recogen una tras otra.

Por lo tanto, de acuerdo con la invención las partículas se encuentran en forma esencialmente esférica.

La porosidad intra-partícula se mide de la siguiente manera: La textura porosa de los objetos se determina mediante porosimetría de mercurio con la ayuda de un aparato Autopore IV de la compañía Micromeritics. Se trata de un método basado en la inclusión de mercurio en el troquel porosa intergranular e intragranular. Esta inclusión se gestiona a través de un aumento de presión. El intervalo de presión (P) usado es de 0,003 MPa a 400 MPa. Con la ecuación de Washburn, se relaciona fácilmente el diámetro de los poros (2r) con la presión aplicada:

$$r = \left(-\right) \frac{2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \Theta}{P}$$

Los parámetros tenidos en cuenta para el mercurio son respectivamente: $485 \cdot 10^{-5}$ N/cm para la tensión superficial γ_{LV} y 130° para el valor del ángulo de humectación Θ . Los resultados se presentan en volumen de mercurio introducido por gramo de muestra de ensayo de la presión, por lo tanto del diámetro de los poros, aplicado. La porosidad intra-partícula corresponde a la inclusión de mercurio en poros de tamaño inferior a $0,1 \mu\text{m}$ de una partícula. La porosimetría de mercurio es una noción técnica que es bien conocida por el experto en la materia; para más detalles, se puede hacer referencia en particular al artículo: Gomez F., Denoyel R., Rouquerol J., Langmuir, 16, 3474 (2000).

La porosimetría de mercurio también permite acceder a los valores de superficie específica teniendo en cuenta que los poros son cilíndricos, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A = - \frac{PV}{\gamma \cos \Theta}$$

con A y V, la superficie y el volumen de los poros, respectivamente y P, la presión aplicada. En el artículo: Washburn E.W., Proc. Nat. Acad. Sci., 7, 115-6 (1921) se proporcionan más detalles. Se ha verificado matemáticamente (véase el documento técnico de Micromeritic) que la superficie específica calculada a partir del trabajo a proporcionar para sumergir una superficie en el mercurio es idéntica a aquella en la que el cálculo tiene en cuenta que los poros son cilíndricos. En el artículo: Rootare H.M., Prenzlow C.F., J. Phys. Chem., 71, 2733-6 (1967) se proporcionan más detalles sobre el cálculo del trabajo necesario para la inmersión de una superficie en el mercurio.

El polvo de acuerdo con la invención presenta una porosidad intra-partícula inferior a $0,05 \text{ ml/g}$, para tamaños de poros comprendidos entre $0,01 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$.

La fluidez de los polvos se mide por cizallamiento de una muestra de ensayo con celda anular (comercializada por D. Schulze, Alemania). El cizallamiento previo de los polvos se realiza sobre una celda de una superficie de 81 cm^2 con una tensión normal equivalente a una masa de $4,3 \text{ kg}$. Los puntos de cizallamiento para trazar lugar de vertido de la muestra de ensayo se obtienen para 4 pensiones inferiores a la tensión del cizallamiento previo, por lo general para tensiones equivalentes en masa a $0,4-0,7-1,7-2,5 \text{ kg}$. A partir de los círculos de Mohr, en un diagrama de tensión de cizallamiento en función de las tensiones normales, sobre el lugar del vertido se obtienen dos tensiones; una es el extremo del círculo grande de Mohr que pasa por el punto de cizallamiento y se denomina tensión normal en la dirección principal, la otra es el extremo del círculo pequeño de Mohr, círculo tangente al lugar del vertido y que pasa por el origen, que se denominará fuerza de cohesión. La proporción de tensión normal en la dirección principal con respecto a la fuerza de cohesión es un número adimensional, el índice de fluidez. De acuerdo con la escala de Jenike, es posible clasificar la fluidez de los polvos en función de los valores del índice:

$i < 2$	Producto muy cohesivo, no fluye
$2 < i < 4$	Producto cohesivo
$4 < i < 10$	Producto que fluye fácilmente
$i > 10$	Producto de flujo libre o "free-flowing"

La fluidez de los polvos es una noción técnica que también es bien conocida por el experto en la materia; para más detalles, se puede hacer referencia en particular a la obra: "Standard shear testing technique for particulate solids using the Jenike shear cell", publicada por "The institution of Chemical Engineers", 1989 (ISBN: 0 85295 232 5).

La densidad compactada se mide de la siguiente forma: el polvo se vierte en una probeta graduada de vidrio de 250 ml , previamente tarada. La altura de la probeta se enrasa. La probeta pesada se coloca sobre el voluménometro y el nivel del lecho de polvo se lee en la graduación de la probeta después de 2048 impactos. La densidad compactada se obtiene con la siguiente ecuación:

$$d = \frac{\text{masa (kg)}}{\text{volumen leído (m}^3\text{)}}$$

El ensayo está de acuerdo con lo que se informa en los textos de la farmacopea europea, 1997.

- 5 El polvo de acuerdo con la invención se puede obtener de diversas maneras conocidas por el experto en la materia en función de los materiales usados. En particular se pueden mencionar por ejemplo los documentos EP1797141 y WO2007/115977.

Dicho polvo se puede fabricar en particular por:

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

20 La formación de la mezcla se obtienen en particular por fusión del polímero termoplástico y adición del compuesto A en forma sólida o en estado fundido y aplicación de una energía de mezcla para obtener la formación de las partículas discretas de polímero termoplástico dispersas en una fase de forma ventajosa continua formada por el compuesto A. Esta mezcla también se puede obtener por mezcla en estado sólido de partículas de dicho polímero termoplástico y de las partículas de dicho aditivo A, difusión de la mezcla de partículas con aplicación sobre la mezcla fundida de una energía de mezcla para obtener la formación de partículas discretas de polímero termoplástico dispersas en una fase de forma ventajosa continua formada por el compuesto A.

25 La concentración ponderal de aditivo A en la mezcla puede estar comprendida entre un 10 % y un 50 %, de forma ventajosa entre un 20 % y un 30 %.

- 30 Más generalmente, la mezcla se puede tener con cualquier dispositivo conveniente tal como las mezcladoras de tornillo sin fin o con agitadores compatibles con las condiciones de temperatura y depresión usadas para la preparación de los materiales termoplásticos.

35 De acuerdo con un modo de producción preferente de la invención, a la mezcla fundida se le da forma antes de la etapa de enfriamiento, por ejemplo en forma de filamentos o varillas. Este conformado se puede realizar de forma ventajosa con un método de extrusión a través de un troquel.

40 De acuerdo con un modo de producción preferente de la invención, en particular cuando se da forma a la mezcla fundida, esta mezcla fundida se produce preferentemente en una extrusora que alimenta el troquel de extrusión.

El enfriamiento de la mezcla fundida se puede realizar con cualquier medio apropiado. Entre estos, son preferentes el enfriamiento neumático o el remojo en un líquido.

45 La etapa de recuperación del polvo de polímero termoplástico consiste de forma ventajosa, en un tratamiento de separación de las partículas discretas de polímero termoplástico. Esta separación se puede obtener por aplicación de una fuerza de cizallamiento sobre la mezcla enfriada. La separación de las partículas de polímero termoplástico cambie se puede obtener por remojo de la mezcla fundida enfriada en un líquido, no disolvente del polímero termoplástico y de forma ventajosa disolvente del aditivo A.

50 Como polímeros termoplásticos se pueden mencionar, las poliolefinas, en particular polietileno y polipropileno, los policloruros de vinilo, los tereftalatos de polietileno, los poliestirenos, las poliamidas, los acrílicos. En particular son preferentes los polímeros termoplásticos semicristalinos.

55 La poliamida es particularmente preferente.

En el contexto de la invención se puede usar cualquier poliamida conocida por el experto en la materia. La poliamida es generalmente una poliamida del tipo de las obtenidas por policondensación a partir de diácidos carboxílicos y de diaminas, o el tipo de las obtenidas por policondensación de lactamas y/o aminoácidos. La poliamida de la invención puede ser una mezcla de poliamidas de diferentes tipos y/o del mismo tipo, y/o de los copolímeros obtenidos a partir de diferentes monómeros que corresponden al mismo tipo y/o a tipos diferentes de poliamida.

60 A modo de ejemplo de poliamida que puede convenir para la invención, se pueden mencionar poliamida 6, poliamida 6,6, poliamida 11, poliamida 12, las poliamidas 4,6; 6,10; 6,12; 12,12, 6,36; las poliamidas semiaromáticas, por

ejemplo las polifaltamidas obtenidas a partir de ácido tereftálico y/o isoftálico tales como poliamida comercializada con el nombre comercial AMODEL, sus copolímeros y aleaciones. De acuerdo con un modo de producción preferente de la invención, la poliamida se elige entre poliamida 6, poliamida 6,6, sus mezclas y copolímeros. La poliamida también puede ser un polímero que comprende tales cadenas macromoleculares de estrella, tales como las que se describen en los documentos FR2743077, FR2779730, US5959069, EP632703, EP682057 y EP832149.

Estos compuestos son conocidos por presentar una mejora de la fluidez con respecto a poliamidas lineales de la misma masa molecular.

El aditivo A es de forma ventajosa, un polímero de tipo bloque, secuenciado, de peine, hiperramificado o de estrella. Por lo tanto, la estructura compatible con la poliamida forma un bloque, una secuencia, el esqueleto o los dientes del peine, el núcleo por las ramas del polímero de estrella o del hiperramificado.

De acuerdo con un modo de producción preferente de la invención, la estructura compatible del aditivo A comprende grupos funcionales químicamente idénticos a los de la poliamida.

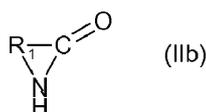
De acuerdo con el modo de producción preferente de la invención con el aditivo A se elige entre el grupo constituido por un polímero D que se define a continuación o un polímero hiperramificado E que comprende preferentemente al menos un bloque de polióxido de alquileo.

Dicho polímero D es un polímero de propiedades termoplásticas que comprende un bloque de polímero termoplástico y al menos un bloque de polióxido de alquileo tales como:

- el bloque de polímero termoplástico comprende en la cadena macromolecular de estrella o H que comprende al menos un núcleo multifuncional y al menos una rama o un segmento de polímero termoplástico unido al núcleo, el núcleo comprendiendo al menos tres grupos funcionales reactivos idénticos
- el o los bloques de polióxido de alquileo están unidos a al menos una parte de los extremos libres de la cadena macromolecular de estrella o H, elegida entre los extremos de rama o segmento de polímero termoplástico y los extremos del núcleo multifuncional.

Los polímeros termoplásticos de ese tipo y su método de obtención se describen en particular en el documento WO 03/002668. La cadena macromolecular de estrella del polímero D es de forma ventajosa una poliamida de estrella obtenida por copolimerización a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

- a) un compuesto multifuncional que comprende al menos tres grupos funcionales reactivos idénticos elegidos entre el grupo funcional amino y el grupo funcional ácido carboxílico
- b) monómeros de fórmulas generales (IIa) y/o (IIb) siguientes:



- c) si fuera el caso monómeros de fórmulas generales (III) siguientes:



en las que:

- Z representa un grupo funcional idéntico al de los grupos funcionales reactivos del compuesto multifuncional
- R₁, R₂ representan radicales de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, o arilalifáticos sustituidos o no, idénticos o diferentes, que comprenden de 2 a 20 átomos de carbono, y que pueden comprender heteroátomos,
- Y es un grupo funcional amino primario cuando X representa un grupo funcional ácido carboxílico, o
- Y es un grupo funcional ácido carboxílico cuando X representa un grupo funcional amino primario.

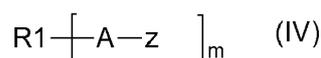
La cadena macromolecular H del bloque de polímero termoplástico del polímero D es de forma ventajosa una poliamida H obtenida por copolimerización a partir de una mezcla de monómeros que comprende:

- a) un compuesto multifuncional que comprende al menos tres grupos funcionales reactivos idénticos elegidos entre el grupo funcional amino y el grupo funcional ácido carboxílico
- b) lactamas y/o aminoácidos
- c) un compuesto difuncional elegido entre los ácidos dicarboxílicos o las diaminas,

d) un compuesto monofuncional en el que el grupo funcional es o bien un grupo funcional amino o bien un grupo funcional ácido carboxílico,

5 los grupos funcionales de c) y d) siendo amino cuando los grupos funcionales de a) son ácido, los grupos funcionales de c) y d) siendo ácido cuando los grupos funcionales de a) son amino, la proporción de equivalentes entre los grupos funcionales de a) y la suma de los grupos funcionales de c) y d) estando comprendida entre 1,5 y 0,66, la proporción de equivalentes entre los grupos funcionales de c) y los grupos funcionales de d) estando comprendida entre 0,17 y 1,5.

10 De forma ventajosa, el compuesto multifuncional de las cadenas macromoleculares de estrella o H se representa con la fórmula (IV)



15 en la que:

- R₁ es un radical hidrocarburo que comprende al menos dos átomos de carbono lineal o cíclico, aromático o alifático y que puede comprender heteroátomos,
- A es un enlace covalente o un radical hidrocarburo Alifático que comprende de 1 a 6 átomos de carbono,
- Z representa un radical amino primario o un radical ácido carboxílico
- m es un número entero comprendido entre 3 y 8.

20 De preferencia, el compuesto multifuncional se elige entre 2,2,6,6-tetra-(β-carboxietil)-ciclohexanona, ácido trimésico, 2,4,6-tri-(ácido aminocaproico)-1,3,5-triazina, 4-aminoetil-1,8-octanodiamina.

25 El bloque de polióxido de alquileo POA del polímero D es de preferencia lineal. Se puede elegir entre los bloques de polióxido de etileno, óxido de politrimetileno, óxido de politetrametileno. En el caso en el que el bloque sea una base de polióxido de etileno, puede comprender, en los extremos, el bloque de motivos de propilenglicol. El bloque de polióxido de alquileo del polímero D es de preferencia un bloque de polióxido de etileno.

30 De forma ventajosa todos los extremos libres de la cadena macromolecular del bloque de polímero termoplástico del polímero D están unidos a un bloque de polióxido de alquileo.

35 Por polímero hiperramificado E de acuerdo con la invención, se hace referencia a una estructura polimérica ramificada obtenida por polimerización en presencia de compuestos que tienen un grupo funcional superior a 2, y en el que la estructura no está perfectamente controlada. A menudo se trata de copolímeros estadísticos. Los polímeros hiperramificados se pueden obtener por ejemplo por reacción entre, en particular, monómeros plurifuncionales, por ejemplo trifuncionales y bifuncionales, cada uno de los monómeros siendo portador de al menos dos grupos funcionales reactivos diferentes de polimerización.

40 De forma ventajosa le polímero hiperramificado E de la invención se elige entre poliésteres, poliesteramidas y poliamidas hiperramificadas.

45 El polímero hiperramificado E de la invención es de preferencia una copoliamida hiperramificada del tipo de las que se obtienen por reacción entre:

- al menos un monómero de la fórmula (I) siguiente:



50 en la que A es un grupo funcional reactivo de polimerización de un primer tipo, B es un grupo funcional reactivo de polimerización de un segundo tipo y capaz de reaccionar con A, R es una entidad de hidrocarburo, y f es el número total de grupos funcionales reactivos B por monómero: $f \geq 2$, de preferencia $2 \leq f \leq 10$;

- al menos un monómero de la fórmula (II) siguiente:



55 en la que A', B', R' tienen la misma definición que la que se ha dado que anteriormente para A, B, R respectivamente en la fórmula (I)

60 - opcionalmente al menos un monómero « núcleo » de la fórmula (III) siguiente y/o al menos un monómero « limitadores de cadena » de la fórmula (IV) siguiente:



en la que:

- R₁ es un radical de hidrocarburo sustituido o no, del género silicona, alquilo lineal o ramificado, aromático, arilalquilo, arilalquilo o cicloalifático que puede comprender insaturaciones y/o heteroátomos;
- B" es un grupo funcional reactivo de la misma naturaleza que B o B';
- n ≥ 1, de preferencia 1 ≤ n ≤ 100



en la que:

- R₂ es un radical de hidrocarburo sustituido o no, del género silicona, alquilo lineal o ramificado, aromático, arilalquilo, alquilarilo, o cicloalifático que puede comprender una o varias insaturaciones y/o uno o varios heteroátomos;
- y A" es un grupo funcional reactivo de la misma naturaleza que A o A'.

le proporción molar I/II se define como sigue a continuación:

$$0,05 < I/II$$

y de preferencia

$$0,125 \leq I/II \leq 2 ;$$

al menos una de las entidades R o R' de al menos uno de los monómeros (I) o (II) siendo alifática, cicloalifática o arilalifática
R₁ y/o R₂ siendo radicales de polioxialquilenos.

Las copoliamida es desértico se describen en el documento WO0068298, en particular en la página 11 líneas 3 a 6.

Los grupos funcionales reactivos de polimerización A, B, A', B' se eligen de forma ventajosa entre el grupo que comprende los grupos funcionales carboxílicos y aminos.

El monómero de fórmula (I) de la copoliamida hiperramificada es de forma ventajosa un compuesto en el que A representa el grupo funcional amino, B el grupo funcional carboxílico, R un radical aromático y f = 2.

R₁ y/o R₂ son de forma ventajosa radicales de polioxialquilenos aminados de tipo Jeffamine®.

Como aditivo A se usan preferentemente los compuestos elegidos entre el grupo que comprende: los copolímeros de bloque de óxido de etileno y de óxido de propileno (Pluronic® y Synperonic®), y los polialquilen aminos (Jeffamine®). La composición, además del polímero termoplástico y el aditivo A, puede comprender otros compuestos.

En un modo de producción de la invención, el aditivo A se usa en combinación con un compuesto B que es insoluble y no compatible con el polímero termoplástico. De forma ventajosa este compuesto B presenta una estructura química compatible con al menos una parte de la estructura del compuesto A, en particular la parte de estructura no compatible con el polímero termoplástico. Como ejemplo de compuestos B convenientes para la invención, se pueden mencionar los compuestos que pertenecen a las familias de los polisacáridos, polioxialquiloenglicoles, poliolefinas. El compuesto B se puede añadir de manera separada del compuesto A o en forma de mezcla con al menos una parte del compuesto A.

También se puede mezclar previamente con el polímero termoplástico.

Cualquier método conocido por el experto en la materia para preparar una mezcla se pueden usar para preparar la mezcla de acuerdo con la invención. Por ejemplo se puede preparar una mezcla minuciosa de los gránulos de polímero termoplástico y el aditivo A, o una mezcla de los gránulos de polímero termoplástico y de los gránulos del aditivo A. El polímero termoplástico también se puede presentar en forma de gránulos, que son revestidos por el aditivo. El aditivo A se puede introducir en el polímero termoplástico durante el método de polimerización, de forma ventajosa al final de la polimerización. También es posible introducir el aditivo A en el polímero en estado fundido.

La etapa a) consiste en preparar la mezcla en estado fundido, con agitación.

Esta etapa se realiza de forma ventajosa en cualquier dispositivo de mezcla compatible con las condiciones de presión y temperatura de realización de los materiales termoplásticos. La etapa a) se realiza de preferencia en una extrusora, incluso más preferentemente en una extrusora de doble tornillo o de múltiples tornillos.

La mezcla se puede preparar de acuerdo con un modo que se ha descrito anteriormente, a continuación se introduce en el dispositivo de extrusión que se usa durante la etapa a). La mezcla se puede introducir en forma sólida o líquida, por ejemplo en estado fundido.

5 La mezcla también se puede preparar *in situ* en el mismo dispositivo de extrusión que el que se ha usado durante la etapa a).

10 La agitación durante la etapa a) permite un cizallamiento de la composición y una mezcla eficaz del polímero termoplástico y del aditivo A. La energía de cizallamiento aplicada se determina en función de la naturaleza de los productos a mezclar y de tamaño deseado de las partículas de polímero termoplástico.

La mezcla, antes de ser enfriada de acuerdo con la etapa b), se puede extruir a través de un troquel para darle forma de varilla, de hilo, de película de una manera clásica y conocida por el experto en la materia.

15 La etapa b) consiste en enfriar la mezcla para solidificar al menos el polímero termoplástico. Este enfriamiento se puede realizar de manera clásica con la ayuda de aire o de agua.

20 La etapa de separación de las partículas de polímero termoplástico a partir de la mezcla enfriada se puede realizar de acuerdo con diferentes métodos.

Por lo tanto, un premier método consiste en la aplicación de la fuerza mecánica, tal como un rozamiento, un cizallamiento, una torsión, necesaria para provocar esta separación.

25 En otro modo de producción, la separación interviene de forma instantánea cuando la mezcla enfriada se introduce en un líquido tal como agua, por ejemplo.

30 Incluso en otro modo de producción, el líquido es de forma ventajosa un disolvente del aditivo A. Por lo tanto, es posible recuperar, en gran parte, el aditivo A para poder, por ejemplo que utilizarlo. Además, el polvo de polímero termoplástico comprenderá una cantidad menor de impurezas o de aditivo A.

En otro caso, puede ser interesante no eliminar el aditivo A que permanecerá presente en la superficie de las partículas de polímero termoplástico, modificando de este modo las propiedades de superficie de éstas partir.

35 De forma ventajosa las etapas b) y c) se realizan de forma simultánea. Por ejemplo la mezcla se puede introducir después de extrusión a través de un troquel directamente en un reactor que comprende un disolvente del aditivo A y un no disolvente del polímero termoplástico.

40 Las partículas de polímero termoplástico se aíslan opcionalmente la solución de disolvente/aditivo A. El aislamiento se puede realizar con cualquier medio que permita separar de una fase líquida, una fase sólida en suspensión. El aislamiento puede consistir por ejemplo en una filtración, una decantación, una centrifugación, una atomización.

45 Si se trata por ejemplo de una dispersión acuosa, el aislamiento se puede realizar por ejemplo por atomización para recuperar un polvo que comprende las partículas elementales de tamaño equivalente al de las presentes en la dispersión y/o agregados de partículas. Estos agregados generalmente se pueden redispersar fácilmente en un medio tal como agua o se pueden romper por aplicación de diluciones sobre el polvo. Se pueden usar otros medios de eliminación de agua o recuperación del polvo tales como filtración o centrifugación y a continuación secado de la torta de filtración.

50 Las partículas de polímero termoplástico obtenidas de ese modo se pueden lavar y secar.

El método de la invención permite la obtención de partículas de geometría controlada, en particular ajustando la Agitación durante la etapa a), la naturaleza de los compuestos A y/o B, la temperatura y la concentración de los diferentes compuestos de la mezcla.

55 El polvo presenta una porosidad intra-partícula inferior a 0,05 ml/g, preferentemente inferior a 0,02 ml/g, en particular para tamaños de poros superiores o iguales a 0,01 μm .

60 El polvo de acuerdo con la invención presenta un factor de esfericidad comprendido entre 0,8 y 1, preferentemente entre 0,85 y 1, más preferentemente entre 0,9 y 1.

El polvo de acuerdo con la invención presenta de forma ventajosa una fluidez comprendida entre 30 y 60. La fluidez del polvo se puede modificar en particular por mediante la adición de diversos aditivos, tal como por ejemplo sílice.

65 El polvo de acuerdo con la invención también puede presentar una densidad aparente comprendida entre 500 y 700 g/l y una densidad compactada comprendida entre 550 y 800 g/l.

Las composiciones usadas de acuerdo con la invención, así como los artículos obtenidos, pueden contener uno o varios aditivos o compuestos elegidos entre el grupo que comprende agentes matizadores, estabilizantes frente al calor, estabilizantes frente a la luz, pigmentos, colorantes, cargas de refuerzo, en particular cargas abrasivas, agentes nucleantes y agentes de refuerzo del choque. A modo de ejemplo, en particular se pueden mencionar óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de cerio, sílice o sulfuro de cinc usados como agente matizador y/o abrasivo.

La fabricación por fusión selectiva de capas es un método de fabricación de artículos que consiste en depositar capas de materiales en forma de polvo, para fundir de manera selectiva una parte o una región de una capa, y que viene a depositar una nueva capa de polvo y fundir una parte de esta capa y así sucesivamente con el fin de obtener el objeto deseado. La selectividad de la parte de la capa a fundir se obtiene, por ejemplo, en virtud del uso de absorbentes, inhibidores, máscaras o mediante el suministro de energía concentrada, como por ejemplo un rayo láser o haz electromagnético.

En particular es preferente la sinterización por adición de capas, en particular la formación rápida de prototipos por sinterización con la ayuda de un láser.

La formación rápida de prototipos es un método que permitió obtener piezas de formas complejas sin herramientas y sin mecanizado, a partir de una imagen tridimensional del artículo que se va a producir, sinterizando capas superpuestas de polvos con la ayuda de un láser. En los documentos de patente US6136948 y en las solicitudes WO96/06881, US20040138363 se mencionan generalidades sobre la formación rápida de prototipos por sinterización con láser.

Las máquinas que permiten la producción de estos métodos están compuestas por una cámara de construcción sobre un pistón de fabricación, rodeado a la izquierda y a la derecha por dos pistones que suministran el polvo, un láser y un medio para extender el polvo, tal como un rodillo. La cámara generalmente se mantiene a una temperatura constante para evitar deformaciones.

A modo de ejemplo, el polvo en primer lugar se extiende en una capa uniforme sobre toda la cámara, entonces el láser traza la sección 2D sobre la superficie del polvo, sinterizándola de ese modo. También se pueden usar carcasas. El pistón de fabricación desciende por el espesor de un estrato mientras que uno de los pistones de suministro sube. Se extiende una nueva capa de polvo sobre toda la superficie y el proceso se repite hasta que la pieza está terminada. A continuación la pieza se debe retirar con precaución de la máquina y se debe limpiar del polvo no sinterizado que la rodea. Existen otras máquinas en las que el polvo no llega por la parte baja debido a pistones, sino por la parte alta. Este método permite ganar tiempo ya que entonces no se tiene la obligación de detener la fabricación de las piezas para reponer la máquina de polvo.

También son apropiados otros métodos de fabricación por adición de capas tales como los que se describen en los documentos de patente WO 01/38061 y EP1015214. Estos dos métodos usan un calentamiento con infrarrojos para fundir el polvo. La selectividad de las partes fundidas se obtiene en el caso del primer método debido al uso de inhibidores, en el caso del segundo método debido al uso de una máscara. En la solicitud DE10311438 se describe otro método. En este método, la energía para fundir el polímero es proporcionada por un generador de microondas y las recibidas se obtiene mediante el uso de un "susceptor".

Otros detalles o ventajas de la invención aparecerán de forma más clara a la vista de los ejemplos que se proporcionan a continuación únicamente a modo indicativo.

PARTE EXPERIMENTAL

Ejemplo 1: fabricación de polvo

Los materiales usados son los siguientes:

- Polímero P: PA 6 TechnylStar® comercializado por Rhodia de viscosidad relativa 2,14 en ácido sulfúrico.
- Aditivo A: Pluronic F108 comercializado por BASF
- Compuesto B: Mezcla maestra del polímero P con un 0,5 % en masa de TiO₂ comercializado por BASF (calidad PC1 N).

En una extrusora de doble tornillo 24D de tipo Prism, comercializada por la Compañía Thermo Electron Corporation, se introduce el compuesto B con la ayuda de una alimentación volumétrica y del aditivo A en forma de pastillas con la ayuda de una alimentación ponderal. Los caudales de los dos dosificadores se regulan con el fin de tener una concentración de aditivo A de un 30 % en peso. La mezcla se extruye a un caudal fijado a 8 kg/h. Las temperaturas de las diferentes pistas de la extrusora están comprendidas entre 219 y 245 °C. La velocidad se fija a 390 rpm.

Las varillas obtenidas se dispersan en agua mediante una potente agitación mecánica: la solución se pone en dispersión en un tanque agitado (uso de un molino coloidal comercializado por Fryma). La solución acuosa se

decanta después con bombeo de la espuma y del sobrenadante y se filtra a continuación en un filtro de vacío para eliminar el aditivo A y las impurezas sólidas. Se añade un estabilizador térmico a las varillas lavadas.

5 La suspensión se seca a continuación por pulverización. Los atomizadores usados son el Niro Major para el ejemplo 1 y el APV anhydro para el ejemplo 2, comercializados por la compañía Niro y APV, respectivamente. Se añade un 0,1 % en peso de sílice T365, de la compañía Rhodia, para favorecer la fluidez. Se realiza un tamizado con un tamiz de 100 micrómetros. La distribución granulométrica de las partículas se mide con la ayuda de un aparato denominado MasterSizer 2000 comercializado por la compañía Malvern instruments. Esta distribución, expresada en volumen, obtenida después de la aplicación de ultrasonidos, es unimodal y se centra en un diámetro de partícula de 50 micrómetros.

10

Las características de las partículas obtenidas son las siguientes:

	Polvo 1	Polvo 2
Factor de esfericidad	0,92	0,93
Porosidad intrapartícula (para tamaños de poros > 0,01 µm a 1 µm)	< 0,02 ml/g	< 0,02 ml/g
Superficie específica (para tamaños de poros > 0,01 µm)	1,7 m ² /g	2,4 m ² /g
Distribución granulométrica D50	55 µm	50 µm
Distribución granulométrica (D90-D10) / D50	0,94	1,06
Densidad aparente	640 g/l	605 g/l
Densidad compactada	714 g/l	694 g/l
Fluidez	46	58

15 Ejemplo 2: fabricación de un artículo por sinterización con láser

20 Las partículas del ejemplo 1 a continuación se sinterizan sobre una máquina de tipo de formación de prototipos con láser comercializada por la compañía EOS, modelo 360. Las partículas se colocan en dos compartimentos adyacentes a la superficie de trabajo y se calientan a una temperatura de 160 °C. Las partículas se llevan a la superficie de trabajo con un rodillo en capa de 100-150 micrómetros. La superficie de trabajo se calienta a una temperatura de entre 195 y 200 °C. Un láser de una potencia de 25 W aporta la energía complementaria necesaria para la sinterización de las partículas.

25 Una vez que la primera capa se ha sinterizado, la superficie de trabajo se baja y el rodillo coloca una segunda capa de polvo sobre la superficie de trabajo, y así sucesivamente hasta que se obtiene el artículo final. Las probetas se prepararon sin dificultad de acuerdo con este método de fabricación.

La densidad medida está comprendida entre 1,129 y 1,137. La densidad teórica es igual a 1,143.

30 Por lo tanto se observa la fabricación de artículos por sinterización con láser que presentan una densidad y propiedades mecánicas casi equivalentes a las de los mismos artículos fabricados por inyección.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de fabricación de artículo modelado por fusión selectiva de capas de un polvo a base de polímeros termoplásticos que presenta las siguientes características:
- una distribución granulométrica de las partículas d50 comprendida entre 20 y 100 μm , y que también responde a la siguiente relación: $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ comprendida entre 0,85-1,2;
- caracterizado por que el polvo presenta:
- un factor de esfericidad comprendido entre 0,8 y 1; y
 - una porosidad intra-partícula inferior a 0,05 ml/g para tamaños de poros comprendidos entre 0,01 μm y 1 μm , dicha porosidad intra-partícula siendo determinada por porosimetría de mercurio con la ayuda de un aparato Autopore IV de la compañía Micromeritics, usando un intervalo de presión de 0,003 MPa a 400 MPa.
- 10 2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el polvo se fabrica por:
- a) mezcla en estado fundido de un polímero termoplástico con un compuesto A constituido por un material polimérico que comprende al menos una parte de su estructura compatible con dicho polímero termoplástico y al menos una parte de su estructura no compatible e insoluble en dicho polímero termoplástico, para obtener una dispersión de partículas discretas de polímero termoplástico;
 - b) enfriamiento de dicha mezcla a una temperatura inferior a la temperatura de reblandecimiento del polímero termoplástico,
 - c) tratamiento de dicha mezcla enfriada para provocar la separación de las partículas de polímero termoplástico.
- 15 3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el polímero termoplástico se elige entre el grupo que comprende las poliolefinas, en particular polietileno y polipropileno, los policloruros de vinilo, los tereftalatos de polietileno, los poliestirenos, las poliamidas y los acrílicos.
- 20 4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el polímero termoplástico se elige entre poliamida 6, poliamida 6,6, sus mezclas y copolímeros.
5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo presenta un factor de esfericidad comprendido entre 0,9 y 1.
- 25 6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo presenta una distribución granulométrica de las partículas d50 comprendida entre 30 y 70 μm .
7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo presenta una distribución granulométrica $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ comprendida entre 0,9 y 1,2.
- 30 8. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo presenta una porosidad intra-partícula inferior a 0,02 ml/g.
9. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo presenta una fluidez comprendida entre 30 y 60, dicha fluidez siendo medida por cizallamiento de una muestra de ensayo por celda anular.
- 35 10. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo presenta una densidad aparente comprendida entre 500 y 700 g/l y una densidad compactada comprendida entre 550 y 800 g/l.
- 40 11. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el artículo comprende uno o varios aditivos o compuestos elegidos entre el grupo que comprende agentes matizadores, estabilizantes frente al calor, estabilizantes frente a la luz, pigmentos, colorantes, cargas de refuerzo, en particular cargas abrasivas, agentes nucleantes y agentes de refuerzo del choque.
- 45 12. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho método de fabricación de artículo modelado por fusión selectiva de capas es un método de formación rápida de prototipos por sinterización con la ayuda de un láser.
- 50 55 60