

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 039**

51 Int. Cl.:

B29C 64/153 (2007.01)

B33Y 70/00 (2015.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2015 PCT/FR2015/053540**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097600**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2015 E 15822976 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3233428**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un objeto por fusión de un polvo de polímero en un dispositivo de sinterización de polvo**

30 Prioridad:

16.12.2014 FR 1462502

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

17.12.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRULE, BENOÎT y
DECRAEMER, NADINE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 694 039 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

Procedimiento de fabricación de un objeto por fusión de un polvo de polímero en un dispositivo de sinterización de polvo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un objeto por fusión de un polvo de polímero en un dispositivo de sinterización de polvo con un haz láser que utiliza un análisis reológico de los polímeros para garantizar las condiciones de fabricación del objeto por fusión de polvos de polímeros. No está limitada a polímeros particulares y se refiere por lo tanto a cualquier tipo de polímeros utilizables en la fabricación de un objeto por fusión de polvos de polímero en un dispositivo de sinterización de polvo con un haz láser.

10 La tecnología de sinterización de polvos con un haz láser sirve para fabricar objetos en tres dimensiones tales como prototipos, modelos, y también piezas funcionales, principalmente en los campos del automóvil, náutica, aeronáutica, aeroespacial, médico (prótesis, sistemas auditivos, tejidos celulares,...), textil, ropa, moda, decoración, aparatos electrónicos, telefonía, domótica, informática e iluminación.

15 Se deposita una capa fina de polvo del polímero considerado sobre una placa horizontal mantenida en un recinto calentado a cierta temperatura. El láser aporta la energía necesaria para fundir las partículas de polvo en diferentes puntos de la capa de polvo según una geometría que corresponde al objeto, por ejemplo por medio de un ordenador que tenga en la memoria la forma del objeto y restituyendo esta última en forma de rebanadas. A continuación, se baja la placa horizontal de un valor correspondiente al espesor de una capa de polvo (por ejemplo, entre 0,05 y 2 mm y generalmente del orden de 0,1 mm) y luego se deposita una nueva capa de polvo. Esta capa de polvo está a una temperatura denominada en adelante temperatura del lecho de polvo (o temperatura del lecho). El láser aporta la energía necesaria para fundir las partículas de polvo según una geometría que corresponde a esta nueva rebanada del objeto y así sucesivamente. El procedimiento se repite hasta que se haya fabricado todo el objeto. Además de la fusión de las partículas de polvo inducida por la energía aportada por el láser, es necesario utilizar condiciones que permitan la coalescencia de las partículas entre sí y una buena adhesión/coalescencia de las capas entre sí, de forma que se optimicen las propiedades mecánicas de los objetos fabricados. Un parámetro determinante en la obtención de piezas con propiedades óptimas es la temperatura del lecho de polvo. El documento WO-A-9607881 describe un procedimiento según el preámbulo de la reivindicación 1.

20 Hasta la fecha, la búsqueda de la temperatura óptima del lecho de polvo para un polímero dado utilizado en el sinterizado por láser pasa por ensayos de sinterizado y luego por un análisis de las piezas obtenidas (densidad, porosidad, propiedades mecánicas,...). El análisis de las piezas permite obtener los mejores parámetros experimentales y pistas para mejorar los futuros ensayos que tienen como objetivo determinar los parámetros óptimos. Por lo tanto, es necesario hacer varios ensayos en condición real de producción de un objeto (en particular, a diferentes temperaturas del lecho de polvo) con el fin de determinar las condiciones que permiten la fabricación de piezas con propiedades optimizadas. Esto toma tiempo y es costoso tanto en el plano de ocupación de la máquina, del operador, o incluso en el consumo de polvo de polímero.

35 La metodología utilizada en el procedimiento objeto de la presente invención permite comprender el comportamiento del material en las condiciones del procedimiento de fusión de los polvos de polímero y seleccionar, para un material dado, las condiciones de procedimiento (en particular la temperatura del lecho de polvo) para garantizar una coalescencia de las partículas entre sí y entre las sucesivas capas.

40 Es bien conocido por el experto en la técnica que el intervalo de transformación (intervalo de temperatura del lecho de polvo) está comprendido entre la temperatura de cristalización (T_c) y la temperatura de fusión (T_f) del polímero considerado en el caso de los polímeros semicristalinos. En el caso de los polímeros amorfos, el intervalo de transformación se sitúa por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g) medida por análisis térmico diferencial (DSC).

45 En el caso de los polímeros semicristalinos, si la temperatura del lecho de polvo es demasiado próxima a T_f , entonces hay aglomeración del polvo ("caking") fuera de la zona que constituye el objeto, por lo tanto, una pérdida de materia. Por otra parte, el polímero fundido corre el riesgo de ser demasiado fluido y puede fluir fuera de la primera capa en formación o más allá de los contornos.

Si la temperatura del lecho de polvo es demasiado próxima a T_c , entonces hay una deformación de la pieza ("curling"), debido a la cristalización demasiado rápida de las sucesivas capas del material.

50 En el caso de los polímeros amorfos, la temperatura del lecho de polvo debe ser superior a la T_g . En este caso, la ausencia de cristalización permite por una parte evitar la deformación de las piezas y, por otra parte, limitar el fenómeno de retracción de las piezas durante la fase de enfriamiento.

55 Si la temperatura del lecho de polvo está demasiado alejada por encima de la T_g , hay aglomeración del polvo ("caking"), fuera de la zona que constituye el objeto y, por lo tanto hay una pérdida de materia. Por otra parte, el polímero fundido corre el riesgo de ser demasiado fluido y puede fluir más allá de la primera capa de formación o fuera de los contornos.

Fuera de un intervalo de temperatura particular del lecho de polvo de polímero, la calidad de la pieza obtenida no es correcta.

5 Por lo tanto, los estudios por DSC permiten fijar un intervalo de temperatura (entre T_c y T_f para los semicristalinos y por encima de T_g para los amorfos) en el que es necesario elegir a continuación, mediante ensayos sucesivos en máquina y mediante un análisis de las piezas obtenidas, la temperatura apropiada del lecho de polvo. Además de no proporcionar más que un intervalo de temperatura, estos ensayos por DSC no tienen en consideración más que parcialmente las especificidades de los productos, por ejemplo, su masa molecular.

10 En este procedimiento de sinterizado por láser, la parte del lecho de polvo afectada por la capa que se está sinterizando, después de la fusión por el láser, vuelve rápidamente a la temperatura del lecho de polvo. Por lo tanto, es esta temperatura la que controla la viscosidad del material fundido, parámetro clave que condiciona la coalescencia de las partículas entre sí y entre las capas sucesivas. Además, esta viscosidad adaptada debe perdurar durante un cierto tiempo para obtener una coalescencia de las partículas entre sí y entre las sucesivas capas. Este tiempo se define como "tiempo abierto". En efecto, en el caso de los polímeros semicristalinos, el enfriamiento induce una cristalización que lleva a un aumento de la viscosidad y por encima de un cierto valor de viscosidad las sucesivas capas ya no tendrán coalescencia (ya que la viscosidad demasiado elevada se convertirá en un freno para la coalescencia).

15 La Solicitante ha constatado que las condiciones que permiten una buena adhesión y una buena coalescencia entre las partículas de polvo por una parte y entre las capas de polvo que se han unido por otra parte, se puede entender mediante un análisis reológico. Este análisis permite establecer con precisión la condición ideal del intervalo de temperatura del lecho de polvo que permite preparar objetos por fusión de polvos de polímero y en particular el sinterizado por láser de los polímeros. Por lo tanto, permite establecer el intervalo de temperatura a partir de la viscosidad de la capa fundida y del tiempo abierto que permite una buena coalescencia de las partículas entre sí y entre las capas sucesivas.

Resumen de la invención

25 La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un objeto por fusión de un polvo de polímero en un dispositivo de sinterizado de polvo con un haz láser que comprende las siguientes etapas:

- fabricar el objeto en un dispositivo de sinterizado de polvo con un haz láser a la temperatura inicial del lecho de polvo, siendo seleccionada dicha temperatura inicial del lecho de polvo de la siguiente forma:
- 30 - establecer los comportamientos de viscosidad del polvo de polímero en función del tiempo y de un gradiente descendiente de temperatura a partir de una temperatura de sobrefusión, correspondiente a la temperatura del lecho de polvo, que la capa fundida a $T > T_f$ mediante el láser alcanza rápidamente por enfriamiento, realizándose las medidas de viscosidad en un dispositivo reométrico plato-plato según una frecuencia de esfuerzo inferior a 5 rad/s,
- 35 - seleccionar la temperatura inicial correspondiente a la temperatura del lecho de polvo que permite una viscosidad del polímero en sobrefusión comprendida entre 800 y 20.000 Pa·s en un intervalo de tiempo superior a 5 minutos.

Descripción detallada

El procedimiento de la divulgación se aplica a cualquier polvo de polímero termoplástico destinado al procedimiento de sinterización por láser.

40 Dichos polvos se caracterizan generalmente por:

- Un Dv_{50} alrededor de 50 micrones, o más precisamente entre 40 y 60 micrones.
El denominado en la presente memoria Dv_{50} es el diámetro mediano en volumen que corresponde al valor del tamaño de partícula que divide a la población de partículas examinada exactamente en dos.
El Dv_{50} se mide según la norma ISO 9276- partes 1 a 6. En la presente descripción, se utiliza un granulómetro Malvern Mastersizer 2000 y la medida se hace en vía líquida por difracción láser sobre el polvo.
- 45 - Una colabilidad suficiente para permitir colocar en las capas en máquina, lo que se traduce en una cierta esfericidad de las partículas de polvo.

Cualquier tipo de polímero termoplástico está concernido por el procedimiento objeto de la divulgación.

50 Se puede tratar de poliolefinas (PE, PP), polivinílicos (PVC, PVDC), estirénicos (PS), poli(acrilonitrilo butadieno estireno) (ABS), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), policarbonato (PC), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA, EVM), copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), poliamidas o copoliamidas alifáticas o aromáticas (PA 6-6, PA 6, PA 11, PA 12, PA 4-6, PA 6-10, PA 6-12), poliéter bloque amidas (PEBA), poliamida-imida (PAI), poli(met)acrílicos (PMMA), poli (metacrilato de metilo butadieno estireno) (MBS),

poliacrilonitrilo (PAN), poliaryl éter cetonas (PEK, PEEK, PEKK, PEKEKK, ...), poliimidas (PI), polímeros fluorados (PTFE, PVDF), poliéteres aromáticos (PPO), poli(ácido láctico) (PLA), siliconas, elastómeros termoplásticos considerados solos o en mezclas. No se podrían excluir otros polímeros o copolímeros, sean aleatorios, de gradiente o de bloques.

- 5 A los polímeros se les pueden añadir estabilizantes (térmicos, UV), cargas conductoras (en particular fibras de carbono, nanotubos de carbono, negro de carbono), cargas reforzantes (fibras de carbono, fibras de vidrio, bolas o cualquier otra carga inorgánica), fibras trituradas de longitud inferior a 300 μm y preferentemente inferior a 100 μm .

Preferentemente, se trata de poliamidas o de poliaryl éter cetonas, más particularmente PA 11, PA 12, PEK, PEEK, PEKK.

- 10 El procedimiento de fabricación de un objeto por fusión-coalescencia de polvos de polímeros, y en particular el sinterizado por láser, necesita condiciones particulares de viscosidad de la capa sinterizada.

En efecto, para la fabricación de un objeto con un desempeño máximo, en particular para las propiedades mecánicas, la viscosidad no debe ser demasiado baja, ni demasiado grande. Además, esta viscosidad óptima debe perdurar el tiempo necesario para una buena coalescencia de los polvos.

- 15 En este procedimiento de sinterizado por láser, el polvo antes de sinterizado por láser está a la temperatura del lecho de polvo (denominado Tlecho). A continuación, el láser aporta la energía necesaria para la fusión del polvo que, por lo tanto, sube rápidamente a una temperatura superior a su T_f (caso de los polímeros semicristalinos, temperatura denominada T_{max}). Luego, el polvo sinterizado vuelve rápidamente a Tlecho y se somete después a un enfriamiento lento (enfriamiento comprendido entre 0.1°C/min y 1°C/min). Se ha elegido en adelante fijar la velocidad de enfriamiento en 0,5°C/min. En resumen, el ciclo térmico visto desde el lecho de polvo se puede resumir por lo tanto en función del tiempo mediante el esquema que se ve en la figura 1.

Durante el ciclo térmico, las fases de coalescencia del polvo y de las capas entre sí intervienen en las fases de enfriamiento después de T_{max} (en primer lugar, la fase de muy corta duración de T_{max} a Tlecho y luego una fase más larga durante el enfriamiento lento a partir de Tlecho).

- 25 Como resultado de numerosos ensayos en condiciones reales en un dispositivo de sinterizado por láser, y reproduciendo estas condiciones en un reómetro plato-plato, la Solicitante ha constatado que esta viscosidad debía estar comprendida entre 800 y 20.000 Pa·s, y preferentemente entre 1.000 y 10.000 Pa·s Durante todo el tiempo necesario para la buena coalescencia de los polvos, esta viscosidad debe perdurar entre 800 y 20.000 Pa·s, preferentemente entre 1.000 y 10.000 Pa·s Este tiempo denominado "tiempo abierto" debe ser superior a 5 minutos, preferentemente superior a 10 minutos.

La presente solicitud describe también las composiciones que comprenden un polímero semicristalino que presenta una viscosidad comprendida entre 800 y 20.000 Pa·s, y preferentemente entre 1.000 y 10.000 Pa·s durante un tiempo superior a 5 minutos y preferentemente superior a 10 minutos, realizándose las medidas de viscosidad en un dispositivo reométrico plato-plato según una frecuencia de esfuerzo inferior a 5 rad/s, estando dicha composición en sobrefusión a una temperatura T inferior a la temperatura de fusión después de una exposición a una temperatura T_{max} por encima de su punto de fusión, y utilizable en un dispositivo de fabricación de objetos por fusión de polvos de polímero y en particular de sinterizado por láser de los polímeros.

- 40 Cualquier tipo de polímero termoplástico está concernido por las composiciones. Se puede tratar de poliolefinas (PE, PP), polivinílicos (PVC, PVDC), estirénicos (PS), poli(acrilonitrilo butadieno estireno) (ABS), tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), policarbonato (PC), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA, EVM), copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH), poliamidas o copoliamidas alifáticas o aromáticas (PA 6-6, PA 6, PA 11, PA 12, PA 4-6, PA 6-10, PA 6-12), poliéter bloque amidas (PEBA), poliamida-imida (PAI), poli(met)acrílicos (PMMA), poli (metacrilato de metilo butadieno estireno) (MBS), poliacrilonitrilo (PAN), poliaryl éter cetonas (PEK, PEEK, PEKK, PEKEKK,...), poliimidas (PI), polímeros fluorados (PTFE, PVDF), poliéteres aromáticos (PPO), poli(ácido láctico) (PLA), siliconas, elastómeros termoplásticos considerados solos o en mezclas. No se podrían excluir otros polímeros o copolímeros, sean aleatorios, de gradiente o de bloques.

A los polímeros se les podrán añadir estabilizantes (térmicos, UV), cargas conductoras (en particular fibras de carbono, nanotubos de carbono, negro de carbono), cargas reforzantes (fibras de carbono, fibras de vidrio, bolas o cualquier otra carga inorgánica), fibras trituradas de longitud inferior a 300 μm y preferentemente inferior a 100 μm .

- 50 Las composiciones preferidas son las poliamidas o las poliaryl éter cetonas, más particularmente PA 11, PA 12, PEK, PEEK o también el PEKK.

Los reómetros que se pueden utilizar son reómetros de tipo plato-plato o cono-plato, es decir reómetros que permiten medir viscosidades elevadas (normalmente de polímeros termoplásticos reticulados a bajas frecuencias, generalmente inferiores a 5 rad/s).

- 55 **Ejemplo 1**

Las curvas de la figura 2 proporcionan los ciclos térmicos observados para los polvos de PEEK y de PA12 durante el ciclo de enfriamiento, por lo tanto durante el ciclo que debe permitir la coalescencia de los polvos y de las capas entre sí, así como la viscosidad de los dos polímeros.

Caso del PEEK HP3 (PEEK disponible en la sociedad EOS).

- 5 El ciclo es el siguiente: $T_{max} = 400^{\circ}\text{C}$ y luego Tlecho de 362°C tal como se aplica en un dispositivo de sinterización.

Caso del PA12 PA 2200 (PA12 disponible en la sociedad EOS).

El ciclo es el siguiente: $T_{max} = 230^{\circ}\text{C}$ y luego Tlecho de 174°C tal como se aplica en un dispositivo de sinterización.

Las medidas se efectúan en un reómetro ARES (de Rheometric Scientific), a una frecuencia de esfuerzo de 1 rad/s entre placas paralelas (diámetro 25 mm) y con una velocidad de enfriamiento de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

- 10 La curva de viscosidad muestra que en las condiciones experimentales (Tlecho) de sinterización de estos 2 materiales, estos 2 materiales presentan una viscosidad del mismo orden de magnitud e inferior a $10.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ durante 10 minutos. Este intervalo de viscosidad y el tiempo abierto (al menos 10 minutos en este caso) permite la coalescencia del polvo y de las capas entre sí. Para dichas temperaturas de lecho, las propiedades mecánicas de las piezas son óptimas.

Ejemplo 2

- 15 Las curvas de la figura 3 proporcionan los ciclos térmicos a tres temperaturas de lecho diferentes observadas para el polvo de PEKK durante el ciclo de enfriamiento, por lo tanto durante los ciclos que deben permitir la coalescencia de los polvos y de las capas entre sí, así como las viscosidades de los polímeros.

Un polvo de PEKK, Kepstan® 6003 de la sociedad Arkema cuyo tamaño de partícula presenta un Dv_{50} de $50 \mu\text{m}$ más o menos $5 \mu\text{m}$ (denominado Kepstan 6003 PL) se somete a un ensayo reológico según 3 ciclos de temperatura (3 temperaturas de lecho diferentes).

- 20
- Ciclo 1: $T_{max} = 340^{\circ}\text{C}$ y luego Tlecho de 285°C (cuadrado vacío para la temperatura, cuadrado relleno para la viscosidad).
 - Ciclo 2: $T_{max} = 340^{\circ}\text{C}$ y luego Tlecho de 265°C (círculo vacío para la temperatura, círculo relleno para la viscosidad).
 - 25 - Ciclo 3: $T_{max} = 340^{\circ}\text{C}$ y luego Tlecho de 245°C (triángulo vacío para la temperatura, triángulo relleno para la viscosidad).

Las medidas se efectúan en un reómetro ARES a una frecuencia de esfuerzo de 1 rad/s entre placas paralelas (diámetro 25 mm) y con una velocidad de enfriamiento de $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

- 30 Se observa que la viscosidad y el tiempo abierto están muy influidos por la temperatura del lecho de polvo. Para este grado, la temperatura de lecho óptima para garantizar la coalescencia del polvo y de las capas entre sí está comprendida entre 265°C y 285°C (entre el ciclo 1 y el ciclo 2) para tener una viscosidad inferior a $10.000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ durante un tiempo abierto superior a 10 minutos.

Un ensayo en máquina a una temperatura de lecho de 240°C ha mostrado que las sucesivas capas no se habían unido debido a que sus viscosidades eran demasiado elevadas.

- 35 Por el contrario, un ensayo en máquina a una temperatura de lecho de 300°C ha mostrado que la capa fundida se hundía a través del lecho de polvo.

Ejemplo 3

- 40 Las curvas en la figura 4 proporcionan el ciclo térmico observado para dos polvos de PEKK de masas moleculares diferentes durante el ciclo de enfriamiento, por lo tanto durante el ciclo que debe permitir la coalescencia del polvo y de las capas entre sí, así como la viscosidad de los dos polímeros.

Dos polvos de Kepstan® 6003 y de Kepstan® 6002 de la sociedad Arkema cuyo tamaño de partícula presenta un Dv_{50} de $50 \mu\text{m}$ más o menos $5 \mu\text{m}$ (denominados 6003 PL y 6002 PL) se someten a un ensayo reológico según el siguiente ciclo.

- 45 Ciclo: $T_{max} = 340^{\circ}\text{C}$ y luego Tlecho de 265°C (viscosidad: triángulo relleno par el 6003 PL y cuadrado relleno para el 6002PL).

El Kepstan® 6003 PL y el 6002 PL son productos comerciales de la sociedad Arkema. Corresponden a un PEKK de la misma estructura química pero con 2 masas moleculares diferentes (el 6003 PL tiene una masa molecular menor que el 6002PL).

ES 2 694 039 T3

Kepstan® 6003 PL: MVI (menos de 1 kg a 380°C) entre 8 y 16 cm³/10 min.

Kepstan® 6002 PL: MVI (menos de 5 kg a 380°C) entre 24 y 50 cm³/10 min.

Las medidas se efectúan en un reómetro ARES a una frecuencia de esfuerzo de 1 rad/s entre placas paralelas (diámetro 25 mm) y con una velocidad de enfriamiento de 0,5°C/min.

- 5 Esta curva muestra que la masa molecular tiene una influencia significativa sobre la viscosidad del material a la temperatura del lecho y también sobre el tiempo abierto.

Por lo tanto, esta metodología permite demostrar que la temperatura ideal del lecho de polvo no dependerá únicamente de la estructura química del polímero sino también de su masa molecular.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un objeto por fusión de un polvo de polímero en un dispositivo de sinterización de polvo con un haz láser que comprende las siguientes etapas:
- 5 - fabricar el objeto en un dispositivo de sinterización de polvo con un haz láser a la temperatura inicial del lecho de polvo, caracterizado por que dicha temperatura inicial del lecho se selecciona de la siguiente forma:
- establecer los comportamientos de viscosidad del polvo de polímero en función del tiempo y de un gradiente descendiente de temperatura a partir de una temperatura de sobrefusión, correspondiente a la temperatura del lecho de polvo, que la capa fundida a una temperatura superior a la temperatura de fusión ($T > T_f$) mediante el láser alcanza rápidamente por enfriamiento, realizándose las medidas de viscosidad en un
- 10 dispositivo reométrico plato-plato según una frecuencia de esfuerzo inferior a 5 rad/s,
- seleccionar la temperatura inicial correspondiente a la temperatura del lecho de polvo que permite una viscosidad del polímero en sobrefusión comprendida entre 800 y 20.000 Pa·s en un intervalo de tiempo superior a 5 minutos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el polímero es semicristalino.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el polímero es una poliaril éter cetona.
4. Procedimiento según la reivindicación 3 en el que la poliaril éter cetona se elige entre el PEK, PEEK, PEKK y PEKEKK.
5. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el polímero es una poliamida.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5 en el que la poliamida es una poliamida o copoliamida alifática o aromática elegida entre PA 6-6, PA 6, PA 4-6, PA 6-10, PA 6-12, PA 11 o PA 12.

Figura 1:

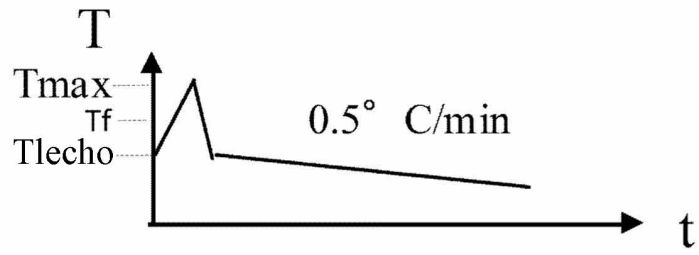


Figura 2:

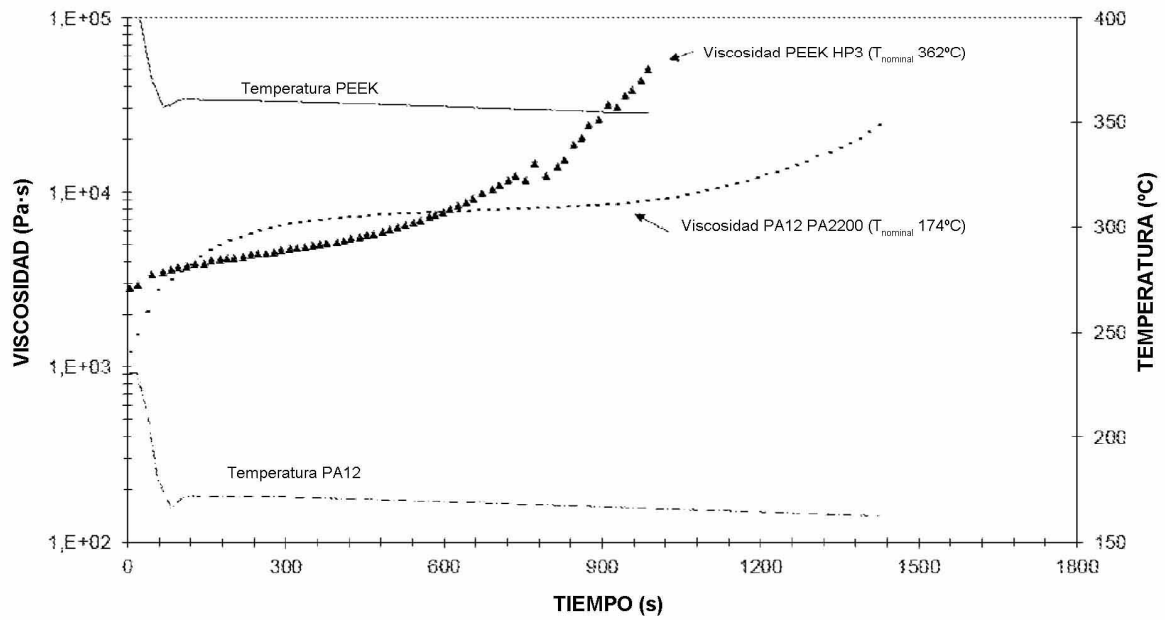


Figura 3:

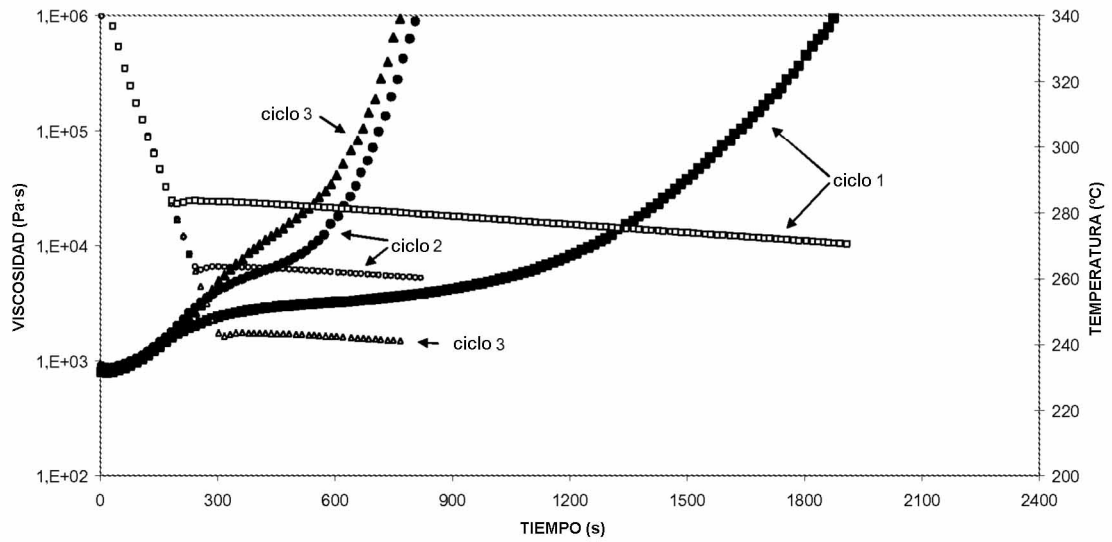


Figura 4:

