

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 959**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

B29C 64/141 (2007.01)

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: **13.03.2018 PCT/EP2018/056251**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2018 WO18167067**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2018 E 18709045 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019 EP 3440132**

54 Título: **Uso de una composición de polvo polimérico termoendurecible**

30 Prioridad:

13.03.2017 EP 17160613

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

23.07.2020

73 Titular/es:

**TIGER COATINGS GMBH & CO. KG (100.0%)
Negrellistrasse 36
4600 Wels, AT**

72 Inventor/es:

**NGUYEN, LE-HUONG;
HERZHOFF, CARSTEN;
BRÜSTLE, BERNHARD y
BUCHINGER, GERHARD**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 774 959 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

Uso de una composición de polvo polimérico termoendurecible

- 5 La presente invención se refiere al campo de la creación rápida de prototipos (p. ej., impresión en 3D), y está particularmente dirigida al desarrollo de materiales poliméricos para la producción de partes funcionales, prototipos, modelos o herramientas mediante un proceso de impresión en 3D.
- 10 En casi cualquier campo de la ingeniería mecánica, existe una necesidad clara para la rápida producción de prototipos. La sinterización por láser, como ya se conoce en el estado de la técnica, es la tecnología extendida de creación rápida de prototipos que permite la fabricación directa de artículos tridimensionales de alta resolución y precisión dimensional a partir de una variedad de materiales en polvo, incluidos los polvos poliméricos convencionales. Los prototipos o incluso las piezas de fabricación pueden producirse de manera eficiente y económica mediante este proceso, que a menudo se denomina sinterización selectiva por láser (SLS®, DTM Corporation, Austin, Texas) (referido como SLS en el presente documento).
- 15 La SLS fue desarrollada a mediados de la década de 1980 por Carl Deckard y Joseph Beaman en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Texas. La SLS es un método de fabricación de modelos en 3D basado en polvo que utiliza un láser de alta potencia, p. ej., CO₂ o Nd:YAG, para sinterizar polvos poliméricos para generar un modelo en 3D. En el proceso de SLS, una primera capa de polvo se deposita de manera uniforme sobre un elemento mediante un rodillo, y luego se calienta a una temperatura justo por debajo del punto de fusión del polvo. Acto seguido, un haz de rayos láser es escaneado selectivamente sobre el polvo para elevar la temperatura local hasta el punto de fusión del polvo para fusionar las partículas de polvo individuales. Una vez completada de esta manera la primera capa, se añade una segunda capa de polvo, se nivela y se sinteriza nuevamente en las áreas deseadas. Estas etapas son repetidas para crear un modelo en 3D. Se utiliza habitualmente un gas inerte para evitar la oxidación durante la sinterización selectiva por láser.
- 20 Se puede hallar una descripción detallada de la tecnología SLS en los documentos US 4.863.538 A, US 5.017.753 A y US 4.944.817 A. Además, el documento US 5.296.062 A describe un método y un aparato para sinterizar selectivamente una capa de polvo para producir una parte que comprende una pluralidad de capas sinterizadas.
- 30 Mientras tanto, se han desarrollado varios polvos para su uso en esta tecnología. A este respecto, se hace referencia, por ejemplo, a los documentos DE 101 22 492 A1, EP 0 968 080 A1, WO 03/106146 A1, o DE 197 47 309 A1.
- 35 Los documentos US 6.136.948 A y WO 96/06881 A proporcionan una descripción detallada del proceso de sinterización por láser para producir moldeados a partir de polímeros en polvo. En esos documentos se desvela una amplia variedad de polímeros y copolímeros termoplásticos, p. ej., poliacetato, polipropileno, polietileno y poliamida.
- 40 El polvo de poliamida-12 (PA 12) ha demostrado ser particularmente exitoso en la industria de SLS para producir moldeados, en particular para producir componentes de ingeniería. Las partes fabricadas con polvo PA12 cumplen con los altos requisitos exigidos con respecto a la carga mecánica. El documento EP 0 911 142 A1 describe el uso de polvo de PA 12 para producir moldeados por SLS. El documento US 8.124.686 B describe el proceso para preparar el polvo de PA 12 adecuado para SLS.
- 45 El documento US 2007/0126159 A1 se refiere al uso de polvo de poliéster termoplástico en un proceso de conformación y moldeados producidos a partir de este polvo de poliéster.
- 50 Los documentos US 8.247.492 B2 y US 8.592.519 B2 proporcionan composiciones de polvo de poliéster termoplástico reforzadas con fibras que son útiles en la sinterización por láser. Los documentos también se refieren al método de fabricación de artículos a partir de tales composiciones de polvo.
- El documento US 2010/0160547 A1 desvela composiciones de polvo polimérico útiles en aplicaciones de sinterización tales como procesos de impresión en 3D.
- 55 El modelado por deposición fundida (FDM, por sus siglas en inglés) es otro proceso de impresión en 3D comúnmente utilizado para aplicaciones de modelado, creación de prototipos y producción. El proceso funciona de acuerdo con un principio "aditivo" al colocar material en capas; para esto, se desenrolla un filamento de plástico o un alambre metálico de una bobina y suministra material a una boquilla de extrusión que puede activar y desactivar el flujo. Por lo general, hay una transmisión de husillo que empuja el filamento hacia la boquilla a una velocidad controlada. El modelo o parte se produce al extruir material fundido a través de la boquilla para formar capas a medida que el material se endurece inmediatamente después de la extrusión. Durante la FDM, el polímero fundido en caliente se expone al aire, por lo que efectuar el proceso de impresión en una atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno o argón puede aumentar significativamente la adhesión de la capa y conduce a mejores propiedades mecánicas de los objetos impresos en 3D.
- 60 Otro proceso de impresión en 3D es la fusión selectiva de materiales en un lecho granular. La técnica fusiona partes de la capa y luego se mueve hacia arriba en el área de trabajo, añadiendo otra capa de gránulos y repitiendo el proceso

hasta que la pieza se haya acumulado. Este proceso utiliza los medios no fusionados para soportar voladizos y paredes delgadas en la parte que se está produciendo, lo que reduce la necesidad de soportes auxiliares temporales para la pieza.

5 La fusión selectiva por láser (SLM, por sus siglas en inglés) no utiliza la sinterización para la fusión de granúlos de polvo, pero fundirá completamente el polvo utilizando un haz de rayos láser de alta energía para crear materiales totalmente densos en un método de capas que tiene propiedades mecánicas similares a las de los materiales fabricados convencionales.

10 La sinterización selectiva por calor (SHS, por sus siglas en inglés) utiliza un cabezal de impresión térmica en lugar de un haz de rayos láser para producir objetos en 3D, el proceso está diseñado para utilizar un polvo termoplástico. En la impresora, un rodillo aplica una capa de polvo de plástico a través de una plataforma de construcción calentada. El cabezal de impresión térmica traza el área de la sección transversal del objeto sobre el polvo, aplicando solo el calor suficiente para sinterizar la capa superior de polvo. Una vez que se completa la capa, el proceso se repite con la siguiente capa hasta que se forma un objeto completo en 3D. El exceso de polvo que rodea el objeto ayuda a proporcionar formas un soporte para formas y voladizos complejos. El polvo no utilizado también es reutilizable para la próxima impresión en 3D. Puesto que los cabezales de impresión térmica son menos costosos, el coste total de la sinterización selectiva por calor es más asequible que la SLS.

20 Volviendo ahora a los materiales utilizados en los procesos de impresión en 3D mencionados anteriormente, una desventaja particular del uso de termoplásticos semicristalinos, p. ej., PA 12, es que conduce a problemas de contracción, por lo tanto, es complicado producir partes precisas. En otro aspecto, el uso de termoplásticos semicristalinos también proporciona partes densas, lo que puede no ser una ventaja para algunas aplicaciones en las que se prefiere una alta porosidad para partes livianas pero con una resistencia de parte restante. En tales aplicaciones, se prefieren termoplásticos amorfos a los termoplásticos semicristalinos como PA 12. Sin embargo, una desventaja de los termoplásticos amorfos es la alta viscosidad, que permite la coalescencia solo por encima del punto de fusión o por encima de la temperatura de transición vítrea de los termoplásticos utilizados.

30 Otra desventaja del uso de materiales de polvo termoplástico es que las piezas fabricadas a partir de él tienen solo una baja estabilidad dimensional en condiciones de trabajo a alta temperatura.

35 Por otra parte, los polímeros reticulados químicamente (curados), llamados termoendurecibles, tienen excelentes propiedades térmicas y químicas y son insustituibles en aplicaciones exigentes, tales como en partes estructurales que necesitan las industrias aeronáutica y automotriz.

Hasta ahora, los materiales termoendurecibles se han utilizado solo en forma líquida y también en estereolitografía por láser, un proceso que fabrica objetos en 3D en un baño de ftopolímero líquido. Este proceso, sin embargo, necesita estructuras de soporte complicadas para retener el material intermedio producido después de cada pasada del proceso de impresión en el baño líquido. Debido a la forma líquida del material termoendurecible requerido para esta técnica, la elección de la variedad de material es limitada.

45 El documento US 2007/0241482 A1 se refiere a la producción de objetos tridimensionales mediante el uso de radiación electromagnética. El sistema de material desvelado en este documento y utilizado para la impresión en 3D comprende un material granular que incluye un primer adhesivo particulado seleccionado entre el grupo que consiste en un material termoendurecible y un material termoplástico; y un absorbente (fluido) capaz de ser calentado tras la exposición a energía electromagnética lo suficiente como para unir el material granular. El proceso de absorción descrito en este documento proporciona una forma de suministrar calor a una capa impresa en una impresora 3D. En tal proceso, un material de construcción particulado seco es tratado con un depósito líquido en una sección transversal de un artículo a construir, en el que el líquido genera una solidificación en el material de construcción particulado por medio del absorbente utilizado.

55 El grupo de investigación de la Universidad de Harvard en Cambridge notificó acerca de "3D-Printing of Lightweight Cellular Composites" (Adv. Mater. 2014, V 26, edición 34, 5930-5935). La parte en 3D compuesta reforzada con fibra descrita en este documento estaba realizada de una tinta a base de epoxi y fabricada por la técnica de impresión por extrusión en 3D.

60 El documento US 2014/0121327 A1 describe un proceso de producción de un polvo reticulado utilizando la reacción de Diels-Alder. Una desventaja de este sistema de Diels-Alder es la limitación de la variedad del material debido a los requisitos químicos específicos del material para la reacción de Diels-Alder. Otra desventaja es que la reacción de Diels-Alder es termorreversible y puede no permitir aplicaciones que requieran una alta termoestabilidad.

65 En el proceso de SLS, láseres de alta potencia, p. ej., CO₂ y Nd:YAG, se utilizan para sinterizar polvos poliméricos con el fin de generar un modelo en 3D. Ya se utilizó con éxito un láser de CO₂ para curar completamente el polvo termoendurecible (Lala Abhinandan 26/SPIE Vo. 2374 & J. Laser Appl. 11, 248, 1999; Giuseppina Simane, Progress in Organic Coatings 68, 340-346, 2010). Los experimentos y resultados en estos documentos se refieren a aplicaciones en 2D, no a aplicaciones de impresión en 3D.

El documento WO 2008/057844 A1 D1 está dirigido a composiciones de polvo que incluyen al menos un polvo polimérico que es preferentemente sinterizable por láser, junto con partículas de refuerzo. De acuerdo con este documento, un haz de rayos láser irradia selectivamente la capa de polvo dentro de los límites definidos del diseño, lo que resulta en la fusión del polvo sobre el que cae el haz de rayos láser. El mecanismo de control opera el láser para sinterizar selectivamente capas de polvo secuenciales, produciendo finalmente un artículo completo que comprende una pluralidad de capas sinterizadas entre sí. La expresión "polvo polimérico sinterizable por láser", como se utiliza en este documento, se define para referirse a un polvo que es capaz de ser fundido por un haz de rayos láser de la máquina de LS (sinterización por láser).

El documento JP 2008 0107369 describe un polvo con material compuesto que puede utilizarse para la fabricación de un producto moldeado por sinterización selectiva por láser. El polvo compuesto comprende agregados esféricos y un polvo de resina, comprendiendo dichos agregados esféricos un material de curado esférico de resina termoendurecible y carbono esférico. Como ejemplo, se desvela el uso de material de resina fenólica y poliamida 12.

El documento US 2004/0081573 A1 desvela un material aglutinante polimérico que comprende polímeros termoplásticos y termoendurecibles junto con partículas metálicas e hidruro metálico para formar un artículo verde, después de retirar el material no fusionado del artículo verde, se coloca en un horno o se refacciona para descomponer y eliminar el aglutinante y sinterizar las partículas de sustrato metálico. Durante la impresión, el polvo se fusiona o se sinteriza, mediante la aplicación de la energía láser que se dirige a las porciones del polvo que corresponden a una sección transversal del artículo. Después de desactivar el polvo en cada capa, se distribuye acto seguido una capa adicional de polvo, y el proceso se repite, con porciones fusionadas de la capa posterior fusionándose con porciones fusionadas de las capas anteriores hasta que se completa el artículo.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar, para el proceso de creación rápida de prototipos en forma de impresión en 3D, en particular para los procesos de SLS, FDM y SHS, un material de polvo que es capaz de curar reacciones en el proceso de impresión para formar un objeto en 3D con buenas propiedades mecánicas, estabilidad adecuada, buen uso final de la temperatura y para aplicaciones ligeras. Aunque ya se han desarrollado varios polvos poliméricos para la tecnología de impresión en 3D, los materiales existentes generalmente sufrían uno o más inconvenientes tales como, p. ej., coste, facilidad de uso, problema de contracción, propiedades mecánicas o estabilidad en ambientes de temperatura elevada. Además, la impresión en 3D se ha desarrollado para materiales termoplásticos, pero no para una técnica de impresión en 3D para un sistema de polvo polimérico termoendurecible en el que el curado se produce durante la fusión (sinterización). El desafío para tal técnica de impresión es que un polvo polimérico termoendurecible ha de fundirse y curarse al menos parcialmente bajo la exposición muy corta de energía del proceso de impresión en 3D, dejando funcionalidades libres para el curado/reticulación con la siguiente capa impresa.

Por consiguiente, existe la necesidad de desarrollar una nueva clase de composiciones de polvo polimérico útiles en un proceso de impresión en 3D, cuyas composiciones comprenden material aglutinante polimérico curable, materiales compuestos producidos cuando se utilizan tales composiciones de polvo, especialmente materiales compuestos reforzados con fibra, y los procesos de impresión adecuados cuando se utilizan tales composiciones de polvo polimérico, lo que permite la producción de moldeados específicos cuando se requieren excelentes propiedades térmicas y químicas, así como estabilidad estructural dimensional.

Para superar las desventajas del estado de la técnica como se ha mencionado anteriormente, la presente invención proporciona el uso de una composición de polvo polimérico termoendurecible en un proceso de impresión en 3D para producir un duroplástico en 3D, en el que la composición comprende al menos un material aglutinante polimérico curable en una cantidad de hasta 95 % en peso, preferentemente hasta 98 % en peso, de la composición total y al menos un termoplástico que tiene una temperatura de transición vítrea (T_v) y/o un punto de fusión (P_f) por debajo de la temperatura proporcionada en una pasada del proceso de impresión en una cantidad de entre 1 y 30 % en peso de la composición total y en el que durante cada pasada del proceso de impresión, dicho material aglutinante polimérico está al menos parcialmente curado en la capa así formada y también al menos parcialmente reticulado con la capa anterior. Tal uso también permite la producción de moldeados con alta porosidad pero con resistencia de parte restante, peso ligero y durabilidad así como estructuras tipo panal utilizadas en materiales compuestos. En el material aglutinante polimérico curable, como se utiliza de acuerdo con la presente invención, el calentamiento durante el proceso de impresión en 3D da como resultado tanto la sinterización/fusión así como al menos la reticulación química parcial del material aglutinante polimérico curable. La composición, conforme se utiliza, está formulada en una manera en que las reacciones de curado se producirán después de una exposición de energía muy corta, por lo tanto, la composición de polvo ya se cura (reticula) al menos parcialmente durante la sinterización/fusión. En el caso de los sistemas de curado UV puro también es necesaria la luz UV para el curado. La composición de polvo, conforme se utiliza de acuerdo con la presente invención, comprende principalmente un material aglutinante polimérico curable amorfo que resulta en un impreso en 3D curado (reticulado) producido por ejemplo por el proceso de SLS con alta porosidad. Cuando esta estructura de alta porosidad es adicionalmente reforzada con fibras cortas, p. ej., "pelos de óxido metálico", los objetos ganan propiedades mecánicas y también muestran las propiedades únicas de peso ligero de los materiales compuestos de tipo panal convencionales. La presencia de un termoplástico con una T_v (p. ej., en el caso de un material amorfo o en regiones amorfas en materiales semicristalinos) y/o un P_f (en el caso de un material

semicristalino o cristalino) por debajo de la temperatura proporcionada en una pasada del proceso de impresión en la composición de polvo polimérico termoendurecible resultó en una sorprendente y considerable mejora en cuanto a la flexibilidad y elasticidad de los productos en 3D impresos en comparación con los productos en 3D impresos con la misma composición que carecen de tal material termoplástico. Se descubrió que tal termoplástico mostraba mejores capacidades de mezcla con el polímero termoendurecible, proporcionando una composición más uniforme y, por lo tanto, también mejores propiedades del producto en 3D impreso. La temperatura proporcionada en una pasada del proceso de impresión puede variar dependiendo de la composición de polvo utilizada y de los procesos de impresión específicos (FDM, SLM, SHS, SLS, etc.) y normalmente llega a estar por debajo de 250 °C, preferentemente por debajo de 175 °C y lo más preferentemente por debajo de 125 °C. En el caso del proceso de SLS, la temperatura proporcionada en una pasada del proceso de impresión es casi imposible de medir debido a que el haz de rayos láser proporciona la energía necesaria. Estimaciones basadas en la densidad de energía del láser y la capacidad térmica de la composición de polvo utilizada y bajo la suposición que la energía del láser se transforma completamente en calor, conduce a temperaturas de hasta aproximadamente 400 a 600 °C. En tal caso, el hecho de que el termoplástico presente en la composición de polvo se funda durante cada parte del proceso de impresión demuestra que la temperatura proporcionada en la pasada del proceso de impresión fue superior a la temperatura de transición vítrea (T_v) y/o al punto de fusión (P_f) del termoplástico.

Si en relación con la presente invención se utiliza el término T_v y/o P_f , en el caso de un termoplástico específico que no tiene una T_v ni un P_f definidos, este término se refiere a la temperatura a la cual durante el calentamiento se puede observar el primer cambio de las dimensiones de la partícula termoplástica. Además de las aplicaciones en SLS, la composición de polvo de acuerdo con la presente invención se puede utilizar para producir partes en 3D mediante el uso de otras técnicas, tales como modelado por deposición fundida (FDM) o sinterización por calor selectiva (SHS) o, en general, cualquier proceso de impresión en 3D en el que se proporcione suficiente energía para curar al menos parcialmente el material termoendurecible en la capa, reticular al menos parcialmente el material termoendurecible con la capa anterior y fusionar el termoplástico durante cada pasada de una etapa de impresión.

Asimismo, si la suma del material aglutinante polimérico curable y el termoplástico no suma hasta el 100 % en peso de la composición total, se entiende que el resto es/son seleccionado(s) entre agentes de reticulación (de curado), catalizadores, aceleradores, agentes de flujo, absorbentes, aditivos, materiales de relleno, plastificantes, pigmentos, tintes y mezclas de los mismos, como ya se conocen en el estado de la técnica.

Sorprendentemente, se descubrió que algunos objetos en 3D de duroplástico producidos de acuerdo con la presente invención mostraron efectos sorprendentes en la medida en que se volvieron más flexibles a una temperatura elevada, pero aun así permanecieron en su forma impresa. Este hecho se observó en varias formulaciones de recubrimiento con polvo termoendurecible, tales como los sistemas a base de epoxi, sistemas a base de peróxido y poliéster no saturado y especialmente sistemas híbridos, los cuales comprenden al menos una resina epoxi y al menos una resina de poliéster carboxilado.

También se descubrió que los objetos de duroplástico en 3D producidos de acuerdo con la presente invención podrían ser exitosamente recubiertos con materiales de recubrimiento, en particular con materiales de recubrimiento con polvo, además, en particular, con materiales de recubrimiento con polvo para aplicaciones exteriores (en particular para la protección de un objeto de duroplástico en 3D fabricado de material de polvo para aplicaciones interiores para uso en exteriores) y especialmente con recubrimientos de efecto que comprenden partículas de efecto tales como partículas de efecto metálico, partículas de efecto de interferencia y partículas de efecto biestable. Por una parte, el recubrimiento de objetos de duroplástico en 3D resulta en una ventaja de precio en comparación con los objetos de duroplástico en 3D fabricados completamente de polvos más caros, tales como los polvos de efecto, los cuales pueden ser formulados a partir de las composiciones de polvo de la invención por adición de, p. ej., pigmentos metálicos u otros aditivos y, por otra parte, una ventaja técnica potencial, ya que los pigmentos reflectantes de un recubrimiento de efecto podrían alterar el láser de SLS durante el proceso de impresión.

La composición de polvo, como se utiliza de acuerdo con la presente invención, puede basarse en formulaciones de recubrimiento con polvo termoendurecible ya conocidas en el estado de la técnica, que comprenden polvos aglutinantes poliméricos curables, agentes de reticulación (de curado), catalizadores, aceleradores, agentes de flujo, absorbentes, aditivos, materiales de relleno, plastificantes y pigmentos y se pueden modificar para cumplir con todos los requisitos de material para su uso en un proceso de impresión en 3D. Los objetos producidos con tales composiciones de polvo termoendurecible de acuerdo con la presente invención podrían tener aplicaciones en muchos campos, incluido la industria automotriz y aeronáutica (especialmente con respecto a componentes compuestos reforzados con fibra), en los que los materiales livianos son la clave para lograr normas agresivas de economía para combustible exigidas por el gobierno. Otras aplicaciones para objetos en 3D y partes impresos ligeros y de alta porosidad podrían ser, por ejemplo, la superficie, la base, la membrana y/o el revestimiento de esquís o, en general, cualquier herramienta deportiva en 3D que requiera alta porosidad y peso ligero. El uso de la composición de polvo polimérico termoendurecible de acuerdo con la presente invención en un proceso de impresión en 3D proporciona artículos en 3D que tienen estabilidad térmica, flexibilidad y elasticidad mejoradas, ya que comprenden duroplásticos curados y reticulados junto con al menos un termoplástico y, por lo tanto, no son fundibles como los artículos en 3D fabricados únicamente de termoplástico.

Durante la etapa de fusión/sinterización del proceso de impresión en 3D, parte de la energía proporcionada por el láser, o en general el cabezal de impresión y/o cualquier otro dispositivo de energía durante cada pasada del proceso de impresión, penetra a través de la capa superior y provoca reacciones de reticulación de las funcionalidades libres que quedan en la superficie de la capa previamente impresa con funcionalidades libres en la capa superior y finalmente también completando la interreticulación en la capa previamente impresa, mejorando así el grado de curado y también las propiedades físicas de la parte impresa. La densidad de energía no debe ser demasiado alta para evitar la degradación del polímero, aunque aún debe ser suficiente para proporcionar la reticulación entre las capas impresas, mejora del grado de curado de la capa previamente impresa y fusión del termoplástico. La sección escaneada de polvo de una capa puede permanecer parcialmente fundida (parcialmente reticulada) mientras la siguiente capa de polvo se extiende sobre la existente. Cuando el cabezal de impresión escanea la siguiente capa y la zona afectada por el calor alcanza su espesor total, el polvo fundido reacciona químicamente con el polvo fundido (Fig. 1).

También es posible proporcionar funcionalidades libres en cada capa impresa a través de la composición del polvo polimérico de acuerdo con la presente invención, , por ejemplo, proporcionando una cantidad única no estequiométrica de agente de curado en cada capa, o por medio de la cantidad de catalizador o actividad, se emplean catalizadores, por la distribución del tamaño de partículas (la absorción de calor para la fusión depende del tamaño de partículas, lo que significa que con partículas más grandes solo queda una pequeña cantidad de calor para curar en la misma pasada del láser, o en general del cabezal de impresión y/o cualquier otro dispositivo de energía durante el proceso de impresión) y también por el espesor individual de cada capa impresa.

La composición de polvo de cada capa impresa aún puede no estar completamente curada durante la entrada de energía de cada pasada del proceso de impresión.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, al menos uno de los termoplásticos presentes en la composición tiene grupos funcionales capaces de reaccionar con el material aglutinante polimérico curable.

Preferentemente, el al menos un termoplástico está/están presente(s) en una cantidad de entre 5 y 20 % en peso de la composición total, más preferentemente entre 5 y 15 % en peso. Sorprendentemente, se ha descubierto que añadir un termoplástico a la composición de polvo de la presente invención da como resultado una mejora de la flexibilidad del polvo termoendurecible curado.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la composición, como se utiliza, comprende además el al menos un material aglutinante polimérico curable y el al menos un termoplástico, también al menos un miembro del grupo que consiste en agente de curado, catalizador, iniciador y mezclas de los mismos, cuyo miembro es capaz de curar dicho material aglutinante polimérico. El uso de reticulación química en el proceso de acuerdo con la presente invención también permite la producción de moldeados de alta densidad, que están limitados cuando se utilizan sistemas termoplásticos amorfos de acuerdo con el estado de la técnica, por ejemplo, en la sinterización selectiva por láser. Sobre los requisitos de la aplicación, la formulación del material aglutinante polimérico curable, como se utiliza de acuerdo con la presente invención, puede hacerse a medida con los agentes de curado y materiales de relleno adecuados para lograr moldeados de alta densidad.

Por lo tanto, la composición de polvo utilizada de acuerdo con la presente invención puede comprender un material aglutinante polimérico curable (a) y al menos un agente de curado (b), en el que (a) y (b) son capaces de reaccionar entre sí para formar una red curada. Se puede añadir un catalizador y/o iniciador (para sistemas UV), ya sea en lugar de o junto con el agente de curado, para iniciar la reacción de curado o para acelerar la reacción una vez iniciada, dependiendo de la química específica de la reacción.

También se prefiere que el material aglutinante polimérico sea curable por poliadición y/o policondensación y/o polimerización por radicales. Tales mecanismos de curado también pueden incluir una polimerización más específica.

Además, otra realización preferida de la presente invención proporciona que el material aglutinante polimérico curable se seleccione del grupo que comprende compuestos con al menos dos grupos funcionales que comprenden dobles enlaces carbono-carbono, compuestos con al menos dos grupos con funcionales epoxi, compuestos con al menos dos grupos funcionales de ácido carboxílico, compuestos con al menos dos grupos funcionales hidroxilo, compuestos derivados de ácido acrílico o ácido metacrílico y/o mezclas de los mismos. El material aglutinante polimérico curable y el agente de curado se pueden seleccionar, por ejemplo, entre el grupo que consiste en epoxi con aminas, amidas, amino, polifenoles, anhídridos de ácido, ácidos multifuncionales; epoxi con resinas fenólicas, epoxi con poliéster carboxilado (a saber, sistemas híbridos); poliéster carboxilado con hidroxialquilamida (HAA), triglicidilisocianurato (TGIC), glicidiléster-epoxi-resinas (híbridos); poliéster terminado en hidroxilo con poliisocianatos (isocianato bloqueado o uretdiona); sistema de GMA y acrilato (resinas acrílicas con funcionalidad epoxi curadas con ácidos dicarboxílicos), carboxilacrilato (resina acrílica carboxilada curada con epoxi), hidroxilacrilato (resinas acrílicas con funcionalidad hidroxilo curadas con isocianatos bloqueados); poliésteres insaturados; poliuretano/urea; isocianato/alcohol; poliamidas funcionales reactivas, poliamida carboxilada con epoxi, iniciadores de radicales térmicos y/o UV, polímeros curables por IR o UV y mezclas de dos o más de dichos compuestos y/o sistemas.

En general, la composición de polvo polimérico termoendurecible utilizada de acuerdo con la presente invención

también puede basarse en una química de recubrimiento con polvo conocida con mecanismos de curado o combinaciones de los mismos. Algunas realizaciones a modo de ejemplo se describen a continuación. Sin embargo, resulta obvio para un experto en la materia componer composiciones adicionales.

- 5 - Sistemas epoxi (Fig. 2), tales como epoxi curada con aminas, epoxi curada con anhídridos de ácido, epoxi curada con poliisocianatos y epoxi curada con resinas fenólicas. En todos esos sistemas, el proceso de curado tiene lugar mediante una reacción de adición. En la Fig. 3, como se adjunta, la estructura química de la resina epoxi de bisfenol A, que a menudo se utiliza en la formulación de recubrimiento con polvo y que también se puede utilizar de acuerdo con la presente invención como material aglutinante polimérico curable en una composición de polvo para un
10 proceso de sinterización selectiva por láser. Las Figs. 3a y 3b muestran las reacciones de curado de epoxi con agentes de curado típicos, tales como amina y anhídrido de ácido.
- 15 - Sistemas de poliéster carboxilado (Fig. 4), tales como poliéster carboxilado curado con triglicidilisocianurato (TGIC) (Fig. 4a), hidroxialquilamida (HAA) (Fig. 4b), glicidiléster (Fig. 4c); resina epoxi curada con poliéster carboxilado, un sistema híbrido (Fig. 4d); poliéster terminado en hidroxilo curado con poliisocianatos (isocianato bloqueado o uretdiona) para formar una red de poliuretano (Fig.4e y Fig.4f).
- 20 - Sistemas acrílicos tales como metacrilato de glicidilo (GMA-acrílico, Fig. 5) curado con ácido policarboxílico (p. ej., ácido decanodioico o ácido acelaínico) (Fig. 5a).
- Sistemas de poliéster insaturado en los que la reticulación se produce mediante polimerización por radicales libres con el uso del catalizador de peróxido u otros iniciadores térmicos. También es posible el curado mediante radiación electromagnética como UV o haz de electrones solo o en combinación con iniciadores térmicos.
- 25 - Otros materiales reticulables tales como éteres vinílicos, bismaleimidias, poliuretano/urea; isocianato/alcohol; poliamidas funcionales reactivas, poliamida carboxilada con epoxi, polímeros reticulables por IR, etc.

Para formar una red polimérica curada tridimensional, la funcionalidad promedio del material aglutinante polimérico curable, como se utiliza de acuerdo con la presente invención, ha de ser superior a 2. Si la funcionalidad es inferior a
30 2, no se puede producir el curado.

La composición de polvo polimérico termoendurecible utilizada según la presente invención puede además ser diseñada de tal manera que se puedan lograr características funcionales como propiedades de autocuración, efectos con memoria de forma, excelente conductividad eléctrica (p. ej., por incorporación de grafeno), propiedades anticorrosivas y buenas propiedades mecánicas. Las características de autocuración pueden implementarse utilizando
35 componentes reactivos que tengan una unión reversible como enlaces de disulfuro (-S-S-), o eductos y/o productos de la reacción Diels-Alder, en las cadenas poliméricas y/o la composición de polvo. Sin embargo, resulta obvio para un experto en la materia que los componentes adicionales capaces de formación/escisión de unión reversible bajo tratamiento con calor o radiación pueden ser utilizados para introducir efectos autocurativos. Estos compuestos reactivos pueden estar presentes en las cadenas poliméricas de los aglutinantes poliméricos o de los agentes de reticulación. Además, los materiales con memoria de forma tales como la policaprolactona pueden ser añadidos para ayudar a la acción autocurativa o también pueden ser utilizados cuando las aplicaciones requieren un efecto con memoria de forma.

45 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material aglutinante polimérico curable está contenido en la composición de polvo polimérico termoendurecible con de 10 a 70 % en peso, particularmente preferentemente con de 20 a 60 % de la composición total.

La composición de polvo polimérico termoendurecible utilizada según la presente invención puede utilizar
50 componentes reactivos de adición Michael. Los componentes reactivos pueden incluir un donante de Michael multifuncional (amina, tiol o acetoacetato) y un aceptor de Michael (acrilonitrilo, acrilamidas, maleimidias, ésteres de acrilato, acrilato, componentes con funcionalidad maleica o fumárica). Por ejemplo, los ésteres de acrilato pueden reaccionar con una amina a través de una reacción de adición de Michael. El aducto de amina secundaria-acrilato resultante puede entonces reaccionar con otro éster de acrilato o, preferentemente, con una resina epoxi, formando un polímero altamente reticulado. La química de adición de Michael puede ser utilizada más adelante en la
55 composición de polvo para polimerización radical fotoinducida. El catalizador para las adiciones de Michael puede ser una base de Lewis (p. ej., hidróxidos, aminas, alcoholes).

Otros catalizadores para las reacciones de adición de Michael pueden ser los compuestos de fosfina, tales como
60 tributilfosfina, trifenilfosfina y triciclohexanilfosfina. Otros catalizadores para las reacciones de adición de Michael pueden ser los ácidos de Lewis, en particular sales metálicas ácidas de Lewis o complejos organometálicos.

De acuerdo con una realización adicional, un poliéster curable, que contiene 1 a 100 % en peso de compuestos de glicol cicloalifático con respecto al peso total de los compuestos de glicol del poliéster curable, puede ser utilizado
65 como componente de la composición de polvo termoendurecible. Los componentes de glicol cicloalifático pueden comprender, en particular, 2,2,4,4-tetraalquilciclobutano-1,3-diol (TACD), en los que cada sustituyente alquílico puede

comprender hasta 10 átomos de carbono y en los que los sustituyentes alquílicos pueden ser lineales, ramificados o una mezcla de los mismos y en los que los dioles pueden ser bien cis- o trans-dioles. El poliéster curable puede comprender cualquier mezcla posible de isómeros de TACD.

- 5 De acuerdo con una realización, el compuesto cicloalifático consiste en o comprende 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanediol (TMCD).

De acuerdo con otra realización, se utiliza una mezcla que contiene 1 a 99 % en peso de isómeros de TMCD y 99 a 1 % en peso de isómeros cicloalifáticos de 1,4-ciclohexanedimetanol (CHDM) con respecto al peso total de los compuestos de glicol cicloalifático del poliéster curable.

De acuerdo con otra realización, los compuestos de poliol, aparte de los compuestos de glicol cicloalifático, que contienen al menos 1 grupo hidroxilo también se incorporan al poliéster curable que representa al menos 1 % en peso con respecto al peso total de todos los compuestos de poliol del poliéster curable. Estas resinas de poliéster termoendurecible son particularmente útiles para aplicaciones de exteriores que logran al menos una de las siguientes propiedades después de completarse el curado: buena resistencia química, buena estabilidad hidrolítica, buena estabilidad a la intemperie, alta resistencia al calor, alta resistencia a los arañazos, alta resistencia a los impactos, dureza, alta ductilidad, buena estabilidad fotooxidativa, transparencia y flexibilidad.

20 **[Termoplástico]** El material termoplástico que se utilizará de acuerdo con la presente invención puede ser, por ejemplo, partículas de resina termoplástica, partículas poliméricas de núcleo y corteza o partículas de elastómero de caucho. Entre estas, se prefieren partículas de resina termoplástica o partículas poliméricas de núcleo y corteza. Tales partículas poliméricas de núcleo y corteza (multicapa) comprenden uno o más (co)polímeros y uno o más tipos de partículas de núcleo y corteza o uno o más copolímeros que están compuestos al menos parcialmente de cauchos con bajas temperaturas de transición vítrea. Las partículas poliméricas de núcleo y corteza tienen un diámetro promedio de partículas de 0,01 a 15 μm , preferentemente de 0,01 a 10 μm y un tamaño aglomerado de entre 5-50 μm con una T_v de núcleo de aproximadamente $-40\text{ }^\circ\text{C}$ o inferior y una T_v de corteza de entre aproximadamente $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $120\text{ }^\circ\text{C}$. Los ejemplos de partículas poliméricas de núcleo y corteza incluyen productos STAPHYLOID®, que son polvos aglomerados de tipo núcleo/corteza, partículas finas producidas por polimerización en emulsión de butadieno, acrilatos, monómero de estireno tal como STAPHYLOID AC3832, STAPHYLOID AC4030 o STAPHYLOID AC3364. Otros ejemplos de partículas poliméricas de núcleo y corteza que pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención son los productos KUREHA, los modificadores de impacto PARALOIDTM y los productos Albidur®. También los diámetros de las partículas y los valores de T_v del núcleo y/o de la corteza pueden variar en un amplio intervalo siempre y cuando la T_v permita el uso en un polvo adecuado para el uso en el proceso de impresión en 3D, preferentemente con polvo seco como material base para la impresión en 3D.

En general, los materiales termoplásticos que se utilizarán de acuerdo con la presente invención, dependiendo de la temperatura provista en cada pasada de la etapa de impresión, tienen preferentemente una temperatura de fusión en el intervalo de entre $50\text{ }^\circ\text{C}$ y $200\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente entre $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $150\text{ }^\circ\text{C}$ y preferentemente una viscosidad de fusión de 10 a 500 Pas, más preferentemente de 50 a 250 Pas y lo más preferentemente de 90 a 150 Pas cuando se somete a ensayo de acuerdo con la norma ISO 1133 a $160\text{ }^\circ\text{C}$ con una carga de 2,16 kg. En el caso de un material termoplástico amorfo puro, la T_v del material amorfo es preferentemente inferior a $90\text{ }^\circ\text{C}$ y más preferentemente inferior a $70\text{ }^\circ\text{C}$. El material termoplástico utilizado de acuerdo con la presente invención tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso PM de 10.000 a 120.000, más preferentemente de 20.000 a 50.000. El material termoplástico utilizado puede ser poliuretanos, copoliésteres o copoliámidas. Por ejemplo, los polímeros y copolímeros adecuados están disponibles comercialmente con la marca comercial Griltex, de EMS-Griltex, Suiza, por ejemplo Griltex 11A, Griltex D1365E, Griltex 1513E, Griltex D2315E, Griltex 1582E pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención.

50 La composición de polvo utilizada de acuerdo con la presente invención puede reforzarse con fibras, p. ej., fibra de pelo de óxido metálico SiC, fibras de carbono, fibras de vidrio con un diámetro entre $0,5\text{ }\mu\text{m}$ y $10\text{ }\mu\text{m}$ y con una longitud entre 1 y $150\text{ }\mu\text{m}$, preferentemente de 10 a $50\text{ }\mu\text{m}$. Las fibras están fabricadas preferentemente de materiales cerámicos, por ejemplo, microfibras de carburo de silicio (Si-C) y fibras disponibles con la marca comercial Si-TUFF (SC-050, SC-110, SC-210, SC-300, SC-310 y S-320) con diferentes grupos funcionales y con diferentes diámetros y longitudes que varían de 10 a $50\text{ }\mu\text{m}$ pueden utilizarse para reforzar las propiedades mecánicas del duroplástico en 3D curado.

60 **[Catalizador]** El catalizador también se puede utilizar de acuerdo con la presente invención. En general, un catalizador es un compuesto que aumenta la velocidad de una reacción química sin ser consumido en la reacción. La adición de un catalizador adecuado disminuye el tiempo de gelificación y puede disminuir la temperatura de termoendurecimiento necesaria para lograr un curado aceptable de la composición de polvo utilizada de acuerdo con la presente invención. Los catalizadores son muy específicos para una reacción química. Algunos ejemplos a modo de ejemplo se enumeran a continuación: bases de Lewis (p. ej., imidazol), sales de amonio, amidinas cíclicas, ácidos de Lewis (p. ej., complejos metálicos de ácido de Lewis y sales), compuestos amino-fenólicos, óxido de cinc, compuestos de tipo amina, compuestos de onio, dimetilestearilaminas, octoato de estaño, dilaurato de dibutil estaño, óxido de dibutil estaño, peróxidos de ácido sulfónico /amina. Los catalizadores se incorporan normalmente a concentraciones relativamente

bajas de entre 0,1-2 % en peso, dependiendo de lo efectivo que sea el catalizador. Sin embargo, una mayor concentración también podría ser posible en caso de requerirse.

[Iniciador] También se pueden utilizar iniciadores de acuerdo con la presente invención. A diferencia de un catalizador, un iniciador es consumido en la reacción. La elección de un iniciador adecuado depende de la composición de polvo utilizada de acuerdo con la presente invención y está dentro del conocimiento de un experto en la materia.

En algunos casos y de nuevo dependiendo de la composición de polvo como se utiliza de acuerdo con la presente invención, se puede utilizar una mezcla de agente de curado, catalizador y/o iniciador.

[Absorbente] Se necesita una capacidad suficiente del material aglutinante polimérico curable para absorber energía en la longitud de onda láser actual (p. ej., para el láser de CO₂ a 10,6 μm) para su uso en el proceso de SLS. Esto es evidente para la mayoría de los polímeros, ya que consisten en compuestos alifáticos (C-H). Esos polímeros tienen, en la mayoría de los casos, algunas vibraciones grupales en la región infrarroja de "huella digital" suficientes para absorber porciones relevantes de radiación de 10,6 μm. En el caso de una capacidad de absorción deficiente, un aumento del poder energético del láser puede compensar el efecto. Sin embargo, la alta potencia del láser también podría provocar la descomposición del polímero, por lo tanto, con el fin de compensar este efecto, se pueden añadir absorbentes a la composición de polvo como se utiliza de acuerdo con la presente invención.

La composición de polvo también puede comprender un absorbente que produce una absorción deseada a una longitud de onda óptima para el curado con láser. El absorbente puede, por ejemplo, adaptarse para absorber a una longitud de onda de 10,6 μm específica para el láser de CO₂. El absorbente se puede combinar junto con la composición de polvo polimérico como se utiliza de acuerdo con la presente invención. Un ejemplo de un absorbente es el negro de carbón, específicamente para procesos de SLS que utilizan radiación electromagnética en el intervalo IR. Si bien el negro de carbón es un absorbente de IR preferido, también se pueden utilizar otros pigmentos tales como óxido de hierro o rilendicarboximidaz quinoides. Los absorbentes deben transformar la energía lumínica en calor de la composición de polvo polimérico termoendurecible si la composición de polvo termoendurecible no puede hacerlo en la medida deseada.

[Material de relleno] La composición de polvo de acuerdo con la presente invención también puede incluir materiales de relleno. El material de relleno particulado representa hasta 50 % en peso de la composición total, y preferentemente de 20 a 30 % en peso. Los materiales de relleno pueden incluir o consistir en materiales de relleno inerte o materiales de relleno activo y, por ejemplo, pueden seleccionarse entre el grupo de materiales de relleno mineral a base de carbonato, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de bario, dolomita, caolín, talco, micromica, hidrato de alúmina, wollastonita, montmorillonita, zeolita, perlita, nano materiales de relleno, pigmentos, tales como dióxido de titanio (p. ej., tipo anatasa y/o rutilo), óxidos de metales de transición, grafito, grafeno, negro de carbón, sílice, alúmina, fosfato, borato, silicato y materiales de relleno orgánico, tales como polvos poliméricos, como copolímeros, elastómeros y termoplásticos, utilizados solos o como una mezcla de dos o más de estos materiales. Asimismo, el polvo residual de la producción de recubrimientos con polvo (curado o no curado) y de los procesos de impresión en 3D en seco de acuerdo con la invención podrían utilizarse como materiales de relleno dependiendo de los requisitos del producto.

[Agente de flujo] Con el fin de mejorar la fusión y el flujo del polvo durante la producción de los objetos en 3D, se puede añadir un agente de flujo a la composición de polvo polimérico termoendurecible utilizada de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, este agente de flujo tiene una forma sustancialmente esférica. El agente de flujo puede ser, por ejemplo, una sustancia en polvo inorgánica que tiene un tamaño de partículas inferior a 20 micrómetros, preferentemente inferior a 10 micrómetros, seleccionada entre el grupo que consiste en sílices hidratadas, alúmina amorfa, sílices vítreas, fosfatos vítreos, boratos vítreos, óxidos vítreos, titanía, talco, mica, sílices pirógenas, caolín, atapulgita, silicatos de calcio, alúmina, silicatos de magnesio y/o mezclas de los mismos. El agente de flujo está presente solo en una cantidad suficiente para hacer que el polvo de resina fluya y se nivele durante el proceso de capa por capa empleado en el proceso de impresión en 3D en seco. Se prefiere que la composición de polvo polimérico termoendurecible utilizada de acuerdo con la presente invención comprenda menos del 5 % en peso, más preferentemente de 0,05 a 2 % en peso, particularmente preferentemente de 0,05 a 1 % en peso de la composición total. Los aditivos de flujo orgánico también pueden ser utilizados para las composiciones de la invención.

La composición de polvo polimérico termoendurecible utilizada de acuerdo con la presente invención comprende preferentemente al menos un aglutinante polimérico amorfo, y tal vez uno o más aglutinantes de polvo polimérico (semi)cristalino, preferentemente de 0 a 49 % en peso del contenido total de aglutinante, como opción, preferentemente junto con otros aditivos para ajustar la viscosidad de fusión del sistema. Los aglomerantes poliméricos amorfos pueden producir partes con muy buena precisión dimensional, resolución de características y acabado superficial, dependiendo del tamaño de grano del polvo.

[Tamaño del grano de partícula] afecta en gran medida a la precisión y a la densidad de cada objeto impreso en 3D. Un tamaño de partícula más pequeño es favorable para la impresión de objetos en 3D con una mayor precisión. Por otra parte, un tamaño de partículas demasiado pequeño de la composición de polvo polimérico dificultará la propagación del polvo ya que hace que el polvo se vuelva a unir. Considerando el costo de la molienda, la precisión y

la densidad de los objetos en 3D, y la dificultad de propagar el polvo, se elige un tamaño promedio de partículas de la composición de polvo polimérico termoendurecible de 1 a 250 μm , preferentemente de 20 a 100 μm , y más preferentemente de 40 a 80 μm . En relación con ello, también se prefiere si el material aglutinante polimérico curable tiene al menos dos máximos en la distribución del tamaño de partículas, que máximos se diferencian al menos por un factor de 1,5, preferentemente por un factor de 2. Los tamaños de partícula potencialmente útiles incluyen tamaños de $D_{10} = 12\text{-}15 \mu\text{m}$, $D_{50} = 30\text{-}40 \mu\text{m}$ y $D_{90} = 60\text{-}80 \mu\text{m}$.

[Forma de las partículas] La esfericidad de las partículas de polvo tiene un gran impacto en las propiedades de flujo del polvo. En general, una mayor esfericidad de las partículas de polvo da como resultado mejores propiedades de flujo del polvo, lo cual es importante para obtener un lecho de polvo liso, y simplifica aún más la aplicación precisa de una fina capa de polvo después de que el proceso de impresión/sinterización de una capa anterior haya sido completado. Además, la esfericidad de las partículas de polvo podría influir en la resolución y la densidad de los objetos de duroplástico en 3D y también la reutilización del polvo empleado.

Generalmente la esfericidad (S) de una partícula se define como la relación de un área superficial (A_s) de una esfera del mismo volumen como la partícula sobre el área superficial de la partícula (A_p). Por ende $S = A_s/A_p$. Sin embargo, puesto que el área superficial de las partículas puede ser difícil de medir, en particular para una pluralidad de partículas, se han desarrollado métodos sofisticados que se implementan en aparatos disponibles comercialmente, como por ejemplo Sysmex FPIA-3000, disponible en Malvern Instruments GmbH, Alemania, www.malvern.com.

De acuerdo con una realización, la esfericidad promedio se define por el promedio de la circularidad de las partículas, en la que la circularidad de una partícula viene determinada por una circunferencia de un círculo que tiene un área que es igual a la mayor área delimitada por un perímetro de la partícula dividido por el perímetro.

De acuerdo con una realización, la esfericidad promedio se define de manera que incluye solo una porción de las partículas para el cálculo de la esfericidad promedio, en particular una porción de las partículas que incluye las partículas más grandes del material de recubrimiento hasta una cantidad del 80 % del material de recubrimiento total.

De acuerdo con una realización, la esfericidad de las partículas es de al menos 0,7, en particular de al menos 0,8 y más aún en particular de al menos 0,9.

De acuerdo con una realización adicional, la esfericidad media está comprendida entre 0,90 y 0,97, preferentemente entre 0,93 y 0,97.

El proceso de producción de la composición de polvo polimérico termoendurecible utilizado de acuerdo con la presente invención, principalmente el proceso de molienda, requiere componentes de resina (material aglutinante polimérico) con temperaturas de reblandecimiento bastante altas. Las temperaturas de transición vítrea y/o punto de fusión (si existe un punto de fusión) de los materiales aglutinantes poliméricos utilizados de acuerdo con la presente invención deberían ser preferentemente superiores a 40 $^{\circ}\text{C}$, de lo contrario los materiales se fusionarían durante el proceso de molienda o necesitarían molienda criogénica. La selección del material aglutinante polimérico para la composición de polvo objeto está preferentemente basada en este requisito en cuanto a la temperatura de transición vítrea y/o punto de fusión. Esta propiedad generalmente da como resultado un objeto en 3D impreso parcialmente curado relativamente duro (quebradizo), de modo que es necesario curar por completo el material aglutinante polimérico de manera efectiva, con el fin de equilibrar y proporcionar flexibilidad del objeto en 3D producido a niveles óptimos.

Hay que evitar aglomerar las partículas de la composición de polvo polimérico termoendurecible utilizada de acuerdo con la presente invención. Cuanto más pequeñas son las partículas, mayores son los efectos de la energía superficial. Si las partículas son muy pequeñas, es más probable que se formen aglomerados, los cuales ya no pueden ser fluidificados, lo que resulta en la formación de manchas y defectos de nivelación en las películas producidas.

El peso molecular promedio en número del material aglutinante polimérico (M_n) del material aglutinante polimérico utilizado de acuerdo con la presente invención está preferentemente en el intervalo de 1.000 a 15.000 Dalton, más preferentemente en el intervalo de 1.500 a 7.500 Dalton. Las propiedades mecánicas del material aglutinante polimérico curable, tales como la flexibilidad y la resistencia al impacto, dependen principalmente del peso molecular promedio en número (M_n), mientras que la viscosidad es una función del peso molecular promedio en peso (M_w). Para maximizar las propiedades físicas y retener una baja viscosidad de fusión, la polidispersidad (M_w/M_n) debe acercarse a la unidad. El peso molecular del material aglutinante polimérico curable utilizado de acuerdo con la presente invención influirá en la T_v y/o P_f (si existe un punto de fusión) del material aglutinante. Como ya se ha mencionado, la T_v y/o el P_f del material aglutinante polimérico utilizado de acuerdo con la presente invención deberían ser de al menos 40 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente superior. La T_v y/o el P_f deben ser lo suficientemente altos como para resistir la sinterización y la aglomeración durante el almacenamiento, quizás enfriado, y el envío del polvo, pero lo suficientemente bajo como para promover el flujo y la nivelación máximos.

La presente invención también comprende un proceso de impresión en 3D, preferentemente un proceso de SLS, en el que se utiliza la composición de polvo polimérico termoendurecible mencionada en esta descripción.

Preferentemente, con el fin de soportar la fluidización de la composición de polvo polimérico termoendurecible, la fluidización del polvo cuando se prepara el lecho de polvo y durante la fusión/reblandecimiento, utilizada de acuerdo con la presente invención, se añaden aditivos y/o, por ejemplo, las superficies de las partículas de la composición de polvo están cubiertas con nanopartículas. La composición utilizada para la impresión en 3D debería tener una baja viscosidad de fusión, por lo tanto, los ingredientes poliméricos de la composición de polvo utilizada de acuerdo con la presente invención se seleccionan preferentemente no solo para tener temperaturas de transición vítrea relativamente altas y/o puntos de fusión de más de 40 °C, sino también para tener masas moleculares promedio bajas. Se pueden añadir polímeros cristalinos a la composición para optimizar la viscosidad de fusión ya que tienen puntos de fusión relativamente agudos y bajas viscosidades de fusión.

Las composiciones de polvo utilizadas de acuerdo con la presente invención tienen solo poco tiempo después de fundirse para combinarse y fluir antes de que comience la reticulación. Por lo tanto, la viscosidad de fusión, la funcionalidad y la velocidad de reacción del material aglutinante polimérico han de controlarse cuidadosamente.

En el proceso de SLS, por ejemplo, el lecho de polvo se precalienta primero mediante el sistema de calentamiento a una temperatura referida como temperatura de lecho de partes (T_b). La distorsión de parte y la potencia del láser se pueden disminuir operando T_b a la temperatura más alta posible, pero no por encima de los puntos de temperatura de reblandecimiento (T_s) de los polímeros contenidos en la composición de polvo tal como se usa, de lo contrario los polvos poliméricos se pegarán y no podrán fluir libremente.

En esta invención, el término "fusión" o "fundir" o cualquier modificación del mismo se utiliza para reblandecer (en o por encima de la T_v) en el caso de materiales amorfos y/o la fusión física (en el P_f o en el intervalo del punto de fusión si no existe ningún P_f agudo) en el caso de materiales (semi)cristalinos. Los polímeros amorfos, cuando son preferentemente utilizados en la presente invención como material aglutinante polimérico curable, exhiben una temperatura de transición vítrea (T_v) por debajo de la cual son sólidos, pero ningún punto de fusión (P_f) agudo. Dependiendo de su tamaño de partículas y peso molecular, los polímeros amorfos son precalentados a una temperatura cerca de T_v y entonces se reblandecerán/ y en caso de que los materiales (semi)cristalinos se fundan si la temperatura se eleva más allá por encima de T_v o P_f durante el proceso de impresión en 3D. Por encima de T_v , los polímeros amorfos se convierten primero en correosos o gomosos y al aumentar la temperatura se vuelven líquidos. Por el contrario, los polímeros (semi)cristalinos presentan puntos de fusión bastante agudos, por lo que la T_v de los polímeros (semi)cristalinos es inferior al P_f en general, como puede determinarse con las mediciones por DSC. De acuerdo con una realización, la temperatura del lecho de polvo T_b debe mantenerse cerca de la T_v , pero no debe exceder más allá de T_v , de lo contrario las partículas de los polvos poliméricos amorfos se pegarán entre sí y la distribución del polvo llegará a ser difícil. De acuerdo con otra realización, la temperatura del lecho de polvo T_b también puede ser ligeramente superior a la T_v .

En el proceso de SLS, la radiación láser, en particular la luz láser de CO_2 con una longitud de onda de aproximadamente 10,6 μm , se utiliza para sinterizar/fundir selectivamente la composición de polvo polimérico termoendurecible, convirtiendo así la capa en un líquido. Bajo el calor producido por la absorción por láser, también se producen las reacciones de curado (reticulación) dentro del área seleccionada, proporcionando de este modo un curado/reticulación al menos parcial de esta capa. Además, se produce el curado/reticulación de esta misma capa con/a la capa previamente impresa, y dejando aún de este modo una cierta cantidad de funcionalidades sin reaccionar en la misma capa para permitir el curado/reticulación de esta capa con la siguiente capa impresa. Localmente, es necesaria la coalescencia completa de las partículas en la capa superior de polvo, así como la adhesión (mediante reacciones de curado/reticulación) con capas previamente impresas. Tal curado localizado puede optimizarse mediante condiciones de procesamiento cuidadosamente elegidas, termoconductividad de la muestra y la mezcla de reactivos. Preferentemente, se utiliza un sistema de escaneo junto con un control preferentemente automatizado de los parámetros del láser, que incluye el control de la potencia del láser, la frecuencia de repetición del pulso, frecuencia de escaneo, la velocidad de escaneo y el tamaño del haz de rayos láser. Con respecto al material de polvo termoendurecible utilizado de acuerdo con la presente invención, el grado de curado (reticulación) durante la formación de cada capa puede controlarse, por ejemplo, mediante la cantidad de agente de curado presente en el material, la relación de resina a endurecedor, la cantidad de catalizador, si lo hubiera, presente, la distribución de tamaño de partículas PSD, así como por el espesor de cada capa impresa. Proporcionando solo un curado (reticulación) parcial cuando se imprime una capa deja funcionalidades libres, permitiendo así el curado/reticulación de esta capa con la capa previamente impresa de manera inmediata así como con la siguiente capa impresa.

Durante cada etapa del proceso de impresión en 3D, la mezcla de la composición de polvo polimérico termoendurecible en polvo se aplica al área objetivo en un intervalo de espesor de preferentemente de 100 a 200 μm , más preferentemente de 100 μm . Una vez que la capa de polvo se nivela para formar una superficie lisa, dependiendo del proceso de impresión en 3D utilizado, se expone a un breve estallido de energía, por ejemplo, en el caso de un proceso de SLS expuesto a la radiación de normalmente un láser de CO_2 de 5 vatios (hasta 200 vatios) con una longitud de onda de preferentemente 10,6 μm . El diámetro del haz enfocado está preferentemente entre 400 y 700 μm para restringir el calentamiento de la muestra a una región razonablemente pequeña. Cuando la energía del láser se mantiene constante en p. ej., 50 vatios, la intensidad de la exposición puede controlarse variando la velocidad de escaneo, que puede ajustarse de 1 mm/s hasta 12.000 mm/s, y que preferentemente se establece entre 2.000 a 6.000 mm/s a intensidades de láser en el intervalo de 100 a 800 J/cm^3 .

Si el láser, o en general el cabezal de impresión y/o cualquier otro dispositivo de energía, es escaneado demasiado rápido sobre la muestra, es posible que no se pueda curar ya que ningún punto de exploración absorbe suficiente energía para iniciar el curado. El otro extremo es cuando la velocidad de escaneo es demasiado baja, entonces el punto de exploración se sobrecalentaría y la energía depositada se extendería hacia el exterior desde el área irradiada, curando de este modo una mayor área de la deseada. Está dentro del conocimiento de un experto en la materia elegir entre los parámetros mencionados anteriormente para proporcionar un grado adecuado de curado durante la formación de cada capa, así como para dejar funcionalidades libres dentro de la capa para el curado/reticulación con la capa anterior y/o siguiente.

En el caso de un proceso de impresión en 3D que implica el uso de un haz de rayos láser y cuando se trabaja con un material de polvo que no absorbe la energía del láser con tanta fuerza, la profundidad de absorción puede exceder la profundidad de enfoque del haz de rayos láser. Para este caso, es probable que la profundidad de enfoque sea el factor que más determina el confinamiento de la energía del láser en la dirección normal a la superficie de la muestra. Más allá de la profundidad de enfoque, la energía del láser disminuirá lo suficiente como para que ya no se induzca ese curado.

La separación del láser (separación de hendidura) suele ser inferior al diámetro del haz de rayos láser. La sección transversal del moldado puede que no se sinterice si la separación del láser está demasiado lejos, actualmente la separación del láser está normalmente en el intervalo comprendido entre 200 y 300 μm y se prefiere que sean 200 μm . Cada pasada de haz de rayos láser hace que la composición de polvo polimérico termoendurecible se fusione e inicie el curado. Con cada pasada sucesiva del haz de rayos láser, la película entonces formada también se fusiona primero, simultáneamente se inicia el curado en la película, y adicionalmente la película también se reticula con la película formada durante la pasada previa. Este proceso se repite capa por capa hasta completar el objeto en 3D deseado.

Además, los objetos de duroplástico en 3D producidos de acuerdo con la presente invención pueden ser fácilmente recubiertos con materiales de recubrimiento con polvo y materiales de recubrimiento con líquido. El recubrimiento con polvo puede ser aplicado en la superficie de objetos de duroplástico en 3D mediante un proceso de pulverización y luego puede ser curado en un horno, por ejemplo a aproximadamente 170-180 °C durante 10-20 min. El recubrimiento puede ser un recubrimiento funcional tal como un recubrimiento diseñado para la protección contra la intemperie, para uso en exteriores o para una alta resistencia química. Es más, se pueden aplicar materiales de recubrimiento útiles para proporcionar un diseño de superficie específico tal como recubrimientos de color, recubrimientos de mate, recubrimientos brillantes o recubrimientos de efecto metálico. Además, mediante el recubrimiento de objetos de duroplástico en 3D, se reducirá la rugosidad y la porosidad del acabado de la superficie.

Por supuesto, también es posible imprimir en la superficie de los objetos de duroplástico en 3D producidos de acuerdo con la presente invención mediante el uso de procesos de inyección de tinta o de un tóner, en particular un tóner con un material termoendurecible, más específicamente un material termoendurecible que puede reaccionar con grupos en la superficie de objetos de duroplástico en 3D, y además en particular un transferencia de material de tóner a través de un elemento de transferencia transportable (p. ej., lámina de transferencia) (= impresión indirecta). Con ello, en la superficie de los objetos de duroplástico en 3D impresos se pueden conseguir efectos ópticos y táctiles, en particular efectos hápticos.

El curado posterior, que es una etapa de tratamiento térmico adicional del objeto en 3D acabado, podría ser necesario si el uso final de las partes impresas requiere un alto rendimiento, mientras que el objeto también se requiere para poseer una alta resolución y precisión dimensional con estructuras detalladas complejas de las partes impresas. Se descubrió que mediante el proceso de acuerdo con la presente invención cuando se utilizan técnicas de impresión en 3D conocidas, es posible obtener un grado de curado del objeto en 3D acabado de más del 90 %, tales objetos muestran una alta resistencia mecánica, aunque, sin embargo, una baja resolución y baja precisión dimensional y/o geométrica. Cuando se utiliza el curado posterior, que es una etapa de tratamiento térmico adicional del objeto en 3D acabado, se pueden obtener partes impresas con alta resistencia, buen rendimiento y aún alta resolución y buena precisión dimensional.

El curado posterior se puede realizar, por ejemplo, en un horno de cámara programable Thermoconcept KM 20/13. Los mejores resultados sin deformación de parte se obtuvieron cuando se utiliza una rampa de temperatura de 50 a 140 °C con una velocidad de 5 a 10 °C/h, luego el tratamiento puede continuar a 140 °C durante un mínimo de 2 h (véase, a continuación, los ejemplos 7 a 9). También se pueden utilizar otras condiciones y/o aparatos de curado posterior.

Es sorprendente que la composición de polvo polimérico termoendurecible, por naturaleza sensible al calor, utilizada de acuerdo con la presente invención puede ser reutilizada principalmente con y también sin mezclar con polvo reciente. El polvo sobrante de los contenedores de alimentación, de derrame y el polvo sobrante del lecho de polvo después de un proceso de impresión completo puede ser principalmente reutilizado. La reutilización del polvo termoplástico se hace habitualmente pero la reutilización del polvo termoendurecible es desafiante, ya que es mucho más sensible en cuanto a las temperaturas elevadas y el procesamiento. Con el fin de confirmar la posibilidad de

reutilizar la composición de polvo polimérico termoendurecible, el polvo que queda en los contenedores de alimentación y de derrame después de aproximadamente 30 horas de trabajo de construcción (= proceso de impresión) fue reutilizado sin más modificaciones, también sin filtrado. Para completar la investigación, se sometieron a ensayo 5 barretas de tracción producidas con diferentes parámetros. Adicionalmente, una parte de referencia se produjo para comprobar la resolución de las partes con el polvo reutilizado. El polvo se recogió de los contenedores de alimentación, situados a la izquierda y a la derecha del área de construcción, así como de los contenedores de derrame, situados en las esquinas de la máquina SLS DTM Sinterstation 2500. Los contenedores de derrame se llenaron con el polvo que quedaba después de la capa deposición. Este polvo se origina en los contenedores de alimentación y como no se ha modificado de forma diferente durante el trabajo de construcción, tiene un historial térmico similar. La 10 composición del polvo después del proceso de impresión consistió en aproximadamente 50 % de alimentación y 50 % de polvo de derrame.

Las partes (parte de referencia y barretas de tracción) se construyeron en una máquina de sinterización por láser comercial DTM Sinterstation 2500 y luego curaron posteriormente en un horno de cámara Thermoconcept KM 20/13 15 calentándolos de la temperatura ambiente hasta 140 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/h. Acto seguido, las partes permanecen en el horno durante otras 5 horas a 140 °C, después las partes se enfriaron a temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min.

Fue posible imprimir (construir) partes con una calidad de superficie decente y una buena resolución y unas características de procesamiento estable que reutilizan la composición de polvo polimérico termoendurecible utilizada de acuerdo con la presente invención que fue utilizada previamente para otro proceso de impresión y almacenada durante un período más largo. La fluidez del polvo era similar al polvo reciente, y a pesar de algunos pequeños defectos en los bordes del lecho del polvo, fue suave durante todo el trabajo de construcción. Para asegurarse de que no queden aglomerados en el polvo reutilizado, se recomienda tamizar el polvo utilizado una vez antes de su 20 procesamiento en el próximo trabajo de construcción. El módulo de tracción y la resistencia de las partes curadas posteriormente construidas con polvo reutilizado se reducen en un 25 % en comparación con las partes de polvo reciente. Esto es una indicación de que el polvo envejece con el tiempo y con la temperatura. Es evidente que un cierto porcentaje del polvo utilizado (polvo en contenedores de alimentación, contenedores de derrame y polvo no sinterizado en la cámara de lecho de polvo) puede ser tamizado y mezclado con polvo reciente (de 20 a 80 % de peso) y utilizado 30 en la máquina para el siguiente trabajo de construcción, como es común para la poliamida 12.

Métodos de prueba:

Las propiedades de tracción (resistencia a la tracción, módulo de tracción y alargamiento de ruptura) se midieron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527 en una máquina de prueba universal Zwick/Roell Z100 equipada con una celda 35 de carga de 5 kN. La velocidad de cruceta fue de 1 mm/min para la determinación del módulo E, que se obtuvo por regresión lineal en el intervalo de deformación entre 0,1 y 0,25 %. Después de alcanzar una deformación del 0,25 %, la velocidad de cruceta se incrementó a 50 mm/min durante el resto de la prueba.

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) de las partes se realizaron con un DSC de Mettler-Toledo 30 con pesos de muestra entre 7 y 10 mg. Las muestras se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno de 25 a 300 °C con 20 °C/min para la evaluación del grado de curado. El grado de curado puede ser evaluado a través de los dos medios más comunes: 1) cuantificar el curado residual en el material recibido (en nuestro caso la parte impresa directamente de la máquina de SLS) y 2) medir el cambio en la temperatura de transición vítrea. 45 Conociendo el calor de reacción del 100 % del material sin reacción, se puede calcular el grado de curado de la muestra. El curado completo puede medirse mediante la formación de calor exotérmico de DSC o por el cambio en la transición vítrea T_v (cambio inferior al 5 %) sobre el temporizador a una determinada temperatura.

Métodos de medición del punto de fusión (P_f):

De acuerdo con la presente invención, el punto de fusión (P_f) de los polímeros se determinó por mediciones de DSC 50 basadas en la norma ISO 11357-3. La medición se realizó utilizando una velocidad de calentamiento de 20 K/min. El valor indicado en esta invención para punto de fusión se refiere a la temperatura de fusión máxima indicada en la norma.

Métodos de medición de la temperatura de transición vítrea (T_v):

De acuerdo con la presente invención, De acuerdo con la presente invención, la temperatura de transición vítrea (T_v) de los polímeros fue determinada por mediciones de DSC con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 20 K/min. Las mediciones se basan en la norma ISO 11357-2 con algunos cambios menores. Los polímeros se calentaron primero de 25 °C a 80 °C, la temperatura se mantuvo durante 1 minuto, se enfriaron a -20 °C y la temperatura se 60 mantuvo durante 1 minuto de nuevo. En una segunda etapa, los polímeros se calentaron a 130 °C, lo que se utilizó para la determinación de la T_v . La T_v se determina evaluando el punto de inflexión de la etapa endotérmica.

Métodos de medición del peso molecular promedio en número:

65 • Poliésteres semicristalinos

El peso molecular promedio en número de los materiales aglutinantes poliméricos semicristalinos se determina por la cromatografía de permeación en gel. Como eluyente, se utilizó cloroformo a un caudal de 1 ml/min. La calibración de las columnas de separación (tres columnas de 8 mm x 300 mm cada una, PSS SDV, 5 µm, 100, 1000 y 100000 Å) se realizó por medio de niveles de poliestireno distribuido muy poco, y la detección a través de un detector de índice de refracción.

- Poliésteres amorfos

El peso molecular promedio en número de los materiales aglutinantes poliméricos amorfos se determina por la cromatografía de permeación en gel. Como eluyente, se utilizó tetrahidrofurano a un caudal de 1 ml/min. La calibración de las columnas de separación (dos columnas de 8 mm x 300 mm cada una, PSS SDV, 5 µm, 1000 y 100000 Å) se realizó por medio de niveles de poliestireno distribuidos muy poco, y la detección a través de un detector de índice de refracción.

La distribución del tamaño de las partículas del polvo se midió con la técnica de difracción por láser utilizando Mastersizer 2000 (Scirocco 2000).

Ejemplos

20 Ejemplo comparativo 1:

La mezcla estaba compuesta por 600 partes de Uralac® P3490 (DSM) que tiene una T_v de 69 °C, una resina de poliéster carboxilado saturado, 45 partes de Araldite® PT-910 (Huntsman) que tiene un punto de fusión (DSC, ISO 11357-1) 90-102 °C, 320 partes de dióxido de titanio (Kronos® 2160, Kronos Titan GmbH), 15 partes de Resiflow PV 5 (Worlée-Chemie GmbH), 8 partes de acelerador DT-3126 (Huntsman) que tiene un punto de reblandecimiento de 100-110 °C y 7 partes de benzoína que tiene un P_f de 134 °C. Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y luego se extruyeron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura de la zona posterior de 80 °C y una temperatura de la zona frontal de 90 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizó un gradiente de temperatura de 40 a 100 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. El compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con una D50 inferior a 80 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

35 Ejemplo comparativo 2:

La mezcla estaba compuesta por 600 partes de Uralac® P3490 que tiene una T_v de 69 °C, 45 partes de Araldite® PT-910 (Huntsman) que tiene un punto de fusión (DSC, ISO 11357-1) 90-102 °C, 15 partes de Resiflow PV 5 (Worlée-Chemie GmbH), 8 partes de acelerador DT-3126 (Huntsman), 7 partes de benzoína y 10 partes de fibras cortas de carbono. Las fibras de carbono utilizadas tenían una longitud promedio de 60 µm y se pueden obtener con la designación de producto Tenax®-A HAT M100 (Toho Tenax Europe GmbH). Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y luego se extrusaron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura de la zona posterior de 90 °C y una temperatura de la zona frontal de 100 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizó un gradiente de temperatura de 40 a 100 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. El compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con una D50 inferior a 100 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión 3D de sinterización por láser SLS.

Ejemplo comparativo 3:

La mezcla estaba compuesta por 500 partes de Uralac® 1580 (DSM) que tiene una T_v de aproximadamente 51 °C, una resina de OH y poliéster saturado, 215 partes de Vestagon® B 1530 (Evonik) que tiene una T_v de aproximadamente 48 °C, 15 partes de Resiflow PV 5 (Worlée-Chemie GmbH) y 7 partes de benzoína. Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y luego se extrusaron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura de la zona posterior de 90 °C y una temperatura de la zona frontal de 100 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizó un gradiente de temperatura de 40 a 100 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. El compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con una D50 inferior a 100 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

60 Ejemplo comparativo 4:

La mezcla estaba compuesta por 790 partes de Uralac® P 6401 (DSM) que tiene una T_v de 55 °C, una resina de poliéster carboxilado saturado, 60 partes de TGIC PT 810 (Huntsman) que tiene un P_f de 88-98 °C, 15 partes de Resiflow PV 5 (Worlée-Chemie GmbH), 5 partes de benzoína y 350 partes de dióxido de titanio (Kronos® 2160, Kronos Titan GmbH). Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y luego se extrusaron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura

de la zona posterior de 90 °C y una temperatura de la zona frontal de 100 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizó un gradiente de temperatura de 40 a 100 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. El compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con una D50 inferior a 100 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

Ejemplo comparativo 5:

La mezcla estaba compuesta por 350 partes de Uralac® P 3450 (DSM), una resina de poliéster carboxilado saturado, 150 partes de Araldite® GT 7004 (Huntsman) que tiene un punto de reblandecimiento de 95-101 °C, 7 partes de Resiflow PV 5 (Worlée-Chemie GmbH), 4 partes de benzoína y 230 partes de dióxido de titanio (Kronos® 2160, Kronos Titan GmbH). Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y luego se extrusoraron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura de la zona posterior de 90 °C y una temperatura de la zona frontal de 100 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizó un gradiente de temperatura de 40 a 100 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. El compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con una D50 inferior a 100 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

Ejemplo comparativo 6:

La mezcla estaba compuesta por 350 partes de UVECOAT 2100 (Allnex) que tiene una T_v de 57 °C, una resina de poliéster insaturado, 13 partes de fotoiniciadores, 6 partes de MODAFLOW® Powder 6000, 2 partes de benzoína. Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y luego se extrusoraron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura de la zona posterior de 90 °C y una temperatura de la zona frontal de 100 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizaron temperaturas de zona de 40/60/80/100/90 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. El compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con una D50 inferior a 80 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

Ejemplo comparativo 7:

La mezcla estaba compuesta por 440 partes de Crylcoat 1506-6 (Allnex) que tiene una T_v de 62 °C, una resina de poliéster saturado, 290 partes de Araldite® GT7220 (Huntsman) que tiene un punto de reblandecimiento de 95 °C, 25 partes de Reafree C4705-10 (Arkema) que tiene una T_v de 68 °C, 10 partes de Eutomer B31 (Eutec Chemical), 15 partes de Powderadd 9083 (Lubrizol), 2 partes de Tinuvin 144 (BASF), 230 partes de Titan Tiona RCL 696 (Cristal). Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y luego se extrusoraron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 600 rpm con temperaturas de zona de 40/60/80/100/90 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. El compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con una D50 inferior a 100 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

Ejemplo 8: composición que comprende termoplástico

La mezcla estaba compuesta por 440 partes de Crylcoat 1506-6 (Allnex) que tiene una T_v de 62 °C, una resina de poliéster saturado, 290 partes de Araldite® GT7220 (Huntsman) que tiene un punto de reblandecimiento de 95 °C, 25 partes de Reafree C4705-10 (Arkema) que tiene una T_v de 68 °C, 10 partes de Eutomer B31 (Eutec Chemical), 15 partes de Powderadd 9083 (Lubrizol), 2 partes de Tinuvin 144 (BASF), 118 partes de Titan Tiona RCL 696 (Cristal) y 100 partes de termoplástico (Staphyloid 3832), que son partículas finas orgánicas multicapa de núcleo y corteza que tiene una T_v de núcleo de -40 °C y una T_v de corteza de 100 °C. Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y luego se extrusoraron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 600 rpm con temperaturas de zona de 40/60/80/100/90 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. El compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con una D50 inferior a 100 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

Ejemplo comparativo 9: la composición comprende fibras de pelos de óxido metálico

La mezcla estaba compuesta por 440 partes de Crylcoat 1506-6 (Allnex) que tiene una T_v de 62 °C, una resina de poliéster saturado, 290 partes de Araldite® GT7220 (Huntsman) que tiene un punto de reblandecimiento de 95 °C, 25 partes de Reafree C4705-10 (Arkema) que tiene una T_v de 68 °C, 10 partes de Eutomer B31 (Eutec Chemical), 15 partes de Powderadd 9083 (Lubrizol), 2 partes de Tinuvin 144 (BASF), 165 partes de Titan Tiona RCL 696 (Cristal) y 50 partes de fibras micrométricas de Si-C (Si-TUFF, SC 210). Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y luego se extrusoraron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 600 rpm con temperaturas de zona de 40/60/80/100/90 °C y un dispositivo de enfriamiento

para el área de alimentación. El compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo (reforzado con una fibra de pelo de óxido metálico Si-C) con una D50 inferior a 100 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

5 Ejemplo 10: Producción de partes en 3D termoendurecibles utilizando el proceso de SLS

Los polvos de los ejemplos 1-7 se utilizaron para producir artículos en 3D (Fig. 6) utilizando un proceso de SLS de la siguiente manera: cada uno de los polvos de los ejemplos 1-7 se aplicó a la fase de superficie de construcción en un DTM Sinterstation 2000 (DTM Corporation, Austin, TX, EE. UU.). Durante cada etapa del proceso de SLS, el polvo de los ejemplos 1-7 se aplicó al área objetivo en un intervalo de espesor de 100 µm. Una vez que la capa de polvo se ha nivelado para formar una superficie lisa, se expuso a la radiación de un láser de CO₂ de 10-30 W con una longitud de onda de 10,6 µm a una velocidad de escaneo de aproximadamente 2.500 a 5.000 mm/s, 2 a 4 recuentos de escaneo y con un espacio de escaneo de entre 0,2 y 0,3 mm. El polvo tenía una fluidez suficiente a buena, dando como resultado un lecho de polvo liso y nivelado, en el que la temperatura del lecho de parte estaba en el intervalo de 50 °C a 80 °C; no se produjo ondulación alguna en este intervalo.

La entrada de energía requerida para la producción de partes fue entre 10 y 40 W. Las partes sinterizadas en la entrada de energía más alta indican propiedades satisfactorias después del procesamiento de SLS. Como ya se ha mencionado, al variar la entrada de energía se puede variar el grado de curado.

La figura 7 muestra los resultados de imprimir tres partes en 3D idénticas utilizando la composición de polvo de acuerdo con la presente invención, las partes tienen una altura total construida de 5,76 mm y se producen con el SLS DTM Sinterstation 2000 mencionado anteriormente utilizando tres parámetros de proceso diferentes:

- (a) la parte fue producida con una densidad de energía de 25,2 kJ/m² (252 J/cm³), potencia de láser 16 W, 2 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo 5.000 mm/s,
- (b) la parte fue producida con una densidad de energía más alta de 31,5 kJ/m² (315 J/cm³), potencia del láser de 10 W, 2 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo de 2.500 mm/s y
- (c) la parte fue producida con una densidad de energía de también 31,5 kJ/m² (315 J/cm³), potencia del láser de 10 W, pero 4 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo de 5.000 mm/s.

Por tanto, las partes construidas eran lo suficientemente fuertes como para ser limpiadas con chorro de arena, lo que permitió una fácil extracción del polvo. Las características más delicadas sobrevivieron a este tratamiento. Las partes (b) y (c) muestran mejores resultados con hendiduras y orificios abiertos, que es un indicador clave para una buena resolución de la parte. Se observó un crecimiento lateral creciente en la dirección Z. La superficie de la parte sinterizada a 2 recuentos de escaneo x 10 W a una velocidad de escaneo baja de 2.500 mm/s (b) fue más lisa y mostró menos errores que la parte sinterizada a 4 recuentos de escaneo x 10 W a una velocidad de escaneo alta de 5.000 mm/s (c). Los bordes de las partes eran bastante redondos en lugar de afilados. Con una mayor densidad de energía obtenida de las condiciones de proceso de (b) y (c), el grado de curado de las partes producidas después del proceso de SLS alcanzó aproximadamente el 47 %, mientras que (a) solo alcanzó aproximadamente el 21 % del grado de curado calculado a partir de los experimentos de DSC.

Se puede ver que al controlar el grado de curado (reticulación) durante la formación de cada capa, solo se puede proporcionar un curado (reticulación) parcial cuando se imprime una capa, lo que deja funcionalidades libres. Tales funcionalidades libres permiten entonces un curado/reticulación de esta capa con la capa previamente impresa anteriormente y, una vez que se imprime la siguiente capa, con esta capa impresa siguiente.

Ejemplo 11: producción de SLS de las partes en 3D termoendurecibles fabricadas de polvos descritos en el Ejemplo 8, el Ejemplo comparativo 9 y el Ejemplo comparativo 7 y sus propiedades mecánicas.

La configuración de construcción de SLS y los parámetros para los ejemplos 7, 8 y 9 se muestran en la Tabla 1.

Las partes fueron construidas en una máquina de sinterización láser comercial DTM Sinterstation 2000. Esta construcción contenía una parte multifuncional para la evaluación de resolución, estructuras detalladas, precisión dimensional y suavidad de la parte impresa y barretas de tracción de la norma ISO 527-1 para propiedades mecánicas. Se sinterizaron con parámetros del proceso utilizando dos configuraciones diferentes, a saber, el conjunto 1 y el conjunto 2, como se enumera en la Tabla 1. Las propiedades de tracción se midieron de acuerdo con la norma ISO 527-1 después de un proceso de curado posterior como se ha descrito anteriormente.

Para equilibrar la aglomeración del lecho de polvo con la ondulación, se eligió el perfil de temperatura de modo que la temperatura del lecho de la parte fue de 70 °C durante la sinterización de las primeras capas de las partes. La temperatura luego se redujo gradualmente a 67 °C.

Tabla 1. Parámetros de escaneo para partes en series con los conjuntos 1 y 2

Conjunto n.º [-]	Potencia del láser	Velocidad de escaneo	Separación de escaneo [mm/s]	Recuento de escaneo [-]	Espesor de capa [mm]	Densidad energética	Temp. del lecho de
------------------	--------------------	----------------------	------------------------------	-------------------------	----------------------	---------------------	--------------------

	[W]	[mm/s]			[J/cm ³]	parte [°C]	
1	20	5000	0,3	2	0,1	267	70
2	20	5000	0,2	1	0,1	200	70

Las partes impresas utilizando la composición de los ejemplos 7, 8 y 9 utilizando los parámetros del conjunto 1 y 2 se muestran en la Fig. 8. Tales partes son estables y se pueden limpiarse con chorro de arena a baja presión, las superficies son lisas. Los contornos de las partes son nítidos y la resolución es buena.

5 Curiosamente, se ha descubierto que existen diferencias claras entre las superficies de las partes sinterizadas cuando se utiliza la composición del ejemplo 8 con los conjuntos de parámetros 1 y 2. Durante la limpieza con chorro de arena, se eliminaron algunas partes delgadas de la capa superior de la parte construida con el conjunto de parámetros 2 (escaneo único) (Fig. 9). Asimismo, quedaban menos paredes verticales en pie. Ambas observaciones indican que la
10 adhesión entre capas para estas partes es mucho peor en comparación con las partes en comparación con el conjunto de parámetros 1 (escaneos dobles).

A pesar de algunas imperfecciones superficiales leves de las partes del conjunto 2 de parámetros (realizadas utilizando las composiciones de los ejemplos 8 y 9), todas las partes exhibieron contornos nítidos y una buena resolución. Las desviaciones dimensionales medidas fueron inferiores al 5 %. No obstante, el conjunto de parámetros 1 parece proporcionar para ambos casos de los ejemplos 8 y 9 una mezcla óptima entre la precisión de la parte y las propiedades mecánicas de precurado.

20 Para producir las mejores partes de las series que utilizan los conjuntos 1 y 2, se mide un módulo E de aproximadamente 1800 MPa, así como una resistencia a la tracción de casi 39 MPa. Los valores típicos para PA12 publicados en TDS de DuraForm® PA Plastic son 1586 MPa y 43 MPa respectivamente y 14 % de alargamiento a la ruptura. Los valores publicados en los documentos US 9 233 505 B2 son 1550 MPa y 46 MPa, respectivamente, y 12 % para el alargamiento a la ruptura. En términos de resistencia y rigidez, las partes curadas posteriormente impresas a partir de la composición del ejemplo 7 son similares, o incluso mejores que las partes de PA12. Sin
25 embargo, con solo un pequeño porcentaje de deformación, el alargamiento a la ruptura de las partes impresas de la composición del ejemplo 7, es relativamente bajo, lo cual es una característica típica del sistema termoendurecible curado de acuerdo con la presente invención.

30 Por lo tanto, se utilizaron modificadores termoplásticos y fibras de Si-C al imprimir partes utilizando la composición del ejemplo 8 y el ejemplo 9, respectivamente, con el fin de mejorar la flexibilidad. Los valores promedio de las propiedades de tracción y sus desviaciones típicas asociadas para las partes impresas de la composición de los ejemplos 8 y el ejemplo comparativo 9 y el ejemplo comparativo 7 se muestran en la Tabla 2.

35 Tabla 2. Propiedades de tracción de las partes impresas a partir de la composición de los ejemplos 8, 9 y el ejemplo comparativo 7

Designación de la muestra	Módulo E [MPa]	Resistencia máxima a la tracción [MPa]	Alargamiento de rotura [%]
Ejemplo 7 conjunto 1	1824 ± 148	38,8 ± 0,3	3,3 ± 0,01
Ejemplo 7 conjunto 2	1771 ± 134	34,7 ± 3,1	3,06 ± 0,3
Ejemplo 8 conjunto 1	1335 ± 20	31,6 ± 0,6	13,2 ± 1,9
Ejemplo 8 conjunto 2	1225 ± 53	28,0 ± 1,6	8,7 ± 1,2
Ejemplo 9 conjunto 1	2154 ± 25	43,6 ± 0,7	8,32 ± 0,6
Ejemplo 9 conjunto 2	2100 ± 33	40,7 ± 0,7	8,9 ± 1,29
DuraForm® PA	1586	43	14

40 La adición del modificador termoplástico tiene un claro efecto sobre la rigidez y resistencia del material. Se observó una diferencia muy clara entre las propiedades mecánicas de las partes impresas a partir de la composición del ejemplo 7 y las partes impresas a partir de la composición del ejemplo modificado termoplástico 8. Tanto el módulo E como la resistencia máxima a la tracción se reducen para el material modificado, mientras que el alargamiento a la ruptura aumenta de forma impresionante del 3,3 % para el material puro (ejemplo 7), al 13,2 %, una mejora de 4 veces para el material modificado (ejemplo 8). Esta es una fuerte indicación del efecto activo de añadir el polvo polimérico termoplástico de acuerdo con la presente invención.

45 La diferencia en las propiedades mecánicas resultantes como efecto de los parámetros del proceso elegidos es algo mayor para las partes impresas de la composición del ejemplo 8 que para usar la composición del ejemplo comparativo 7, especialmente cuando se trata del alargamiento de rotura.

50 La adición de las fibras de SiC tiene un efecto positivo general sobre la rigidez, resistencia y flexibilidad del material en comparación con las partes impresas a partir de la composición del ejemplo comparativo 7. El alargamiento a la ruptura muestra el aumento más drástico. Tanto el módulo E como la resistencia máxima a la tracción final aumentaron

aproximadamente un 15 % para el material reforzado, aunque el alargamiento a la ruptura aumentó de forma impresionante del 3,3 % para el material puro, al 8,4 % para el material modificado con SiC.

5 En resumen, En resumen, los parámetros de escaneo y temperatura elegidos para imprimir la composición del ejemplo comparativo 7 también resultaron adecuados para imprimir las composiciones del ejemplo 8 y el ejemplo 9. Se descubrió que el mejor conjunto de parámetros era el que tenía la densidad de energía más alta (267 J/cm^3), también el escaneo doble resultó ser favorable en el caso de las composiciones de los ejemplos 7 a 9. Para estas partes, se obtuvieron las mejores propiedades mecánicas y de superficie.

10 Un proceso de impresión de 12 horas utilizando el polvo de acuerdo con el Ejemplo 8, modificado por la adición de un compuesto termoplástico (Staphyloid 3832) se completó en la DTM Sinterstation 2500. Un total de 11 partes de demostración pudieron ser producidas a la vez en la misma cámara de lecho de polvo del proceso de impresión. La estabilidad del proceso era excelente; el aspecto y el tacto de las partes era excepcional. No se produjo ninguna aglomeración.

15

Ejemplo 12: Composición que comprende polímero (semi)cristalino y termoplástico

20 La mezcla estaba compuesta por 278 partes de "poliéster 1", 295 partes de D.E.R 642U, 100 partes de Sirales PE 5900 (con un P_f de $110 \text{ }^\circ\text{C}$, intervalo de fusión de $105\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$), 12 partes de Eutomer B31 (Eutec Chemical), 41 partes de Aradur 835, 10 partes de Modaflow P6000, 8 partes de Lanco TF 1778, y 130 partes de Ti-select, 50 partes de termoplástico (Staphyloid 3832), que son partículas finas orgánicas multicapa de núcleo y corteza (que tienen una T_v del núcleo de $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ y una T_v de la corteza de $100 \text{ }^\circ\text{C}$) y 50 partes de wollastonita (Tremin VP 939-600 EST) y 31,4 partes de Omycarb 1-SV. Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y luego se extrusieron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 600 rpm con temperaturas de zona de $40/60/80/100/90 \text{ }^\circ\text{C}$ y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. El compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con un tamaño de grano $D_{10} = 12\text{-}15 \text{ } \mu\text{m}$, $D_{50} = 30\text{-}40 \text{ } \mu\text{m}$ y $D_{90} = 80 \text{ } \mu\text{m}$. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

30 "**Poliéster 1**" es un poliéster carboxílico con un índice de acidez de 68-76 mg KOH/g y una viscosidad de 2,0 a 3,5 Pa*s (medida a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ con un Brookfield CAP 2000+ de acuerdo con el método de medición Cone y Plate), que consiste en ácido tereftálico, ácido adípico, neopentilglicol, monoetilenglicol y anhídrido trimelítico de los componentes esenciales y por polimerización por fusión a una temperatura de hasta $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

35 Las barretas fabricadas con la composición de la invención del Ejemplo 12 fueron producidas por el proceso de impresión de SLS con parámetros del conjunto 1 en la Tabla 6. Después de la impresión, se curaron posteriormente calentándolas a $10 \text{ }^\circ\text{C/h}$ de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $140 \text{ }^\circ\text{C}$, y luego se mantuvieron a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h. Más tarde, las muestras se enfriaron $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ a temperatura ambiente. Las muestras eran muy duras (dureza aprox. 70 shore A), rígidas a temperatura ambiente y no flexibles.

40

Cuatro barretas impresas de una composición de polvo como la del Ejemplo 12 después del curado posterior con las mismas condiciones descritas anteriormente se colocaron en 4 hornos mantenidos a diferentes temperaturas a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $170 \text{ }^\circ\text{C}$ y $200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h, respectivamente. Luego se sacó cada barreta del horno y se probó instantáneamente su flexibilidad doblándola manualmente cuando la muestra estaba todavía caliente (Fig. 10).

45

Se observó que a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ y $80 \text{ }^\circ\text{C}$, los especímenes eran flexibles con fuerza. Esto también se confirmó con una prueba de temperatura de deflexión térmica (HDT, por sus siglas en inglés) a $1,8 \text{ MPa}$ con resultados obtenidos a $50\text{-}52 \text{ }^\circ\text{C}$. El espécimen tenía diferentes grados de flexibilidad en función de la temperatura. A temperaturas más altas, tales como $170 \text{ }^\circ\text{C}$ y $200 \text{ }^\circ\text{C}$, las barretas se comportaron de forma muy flexible como la goma. Lo interesante que se observa al compararlo con el espécimen de PA12 a alta temperatura de aproximadamente $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_m de PA12 aproximadamente de $181\text{-}185 \text{ }^\circ\text{C}$), es que PA12 comenzó a fundirse y perdió su forma original impresa mientras que los especímenes impresos del Ejemplo 12 de la composición aún conservaba su forma tal como salió del proceso de SLS, y se volvió muy flexible a $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Se puede doblar con fuerza como en la imagen y cuando se ha enfriado a temperatura ambiente puede volver a su estado original o a la nueva forma con la fuerza aplicada. El proceso de reticulación elimina el riesgo de que el producto se vuelva a fundir cuando se aplica calor, lo que hace que los termoendurecibles sean ideales para aplicaciones de calor elevado como la electrónica y los electrodomésticos.

50

55 Sin quedar ligado a teoría alguna, el efecto descrito podría explicarse por el hecho de la densidad de reticulación baja en el sistema termoendurecible curado/reticulado. Un bajo grado de reticulación da como resultado materiales flexibles. En el caso del Ejemplo 12 de la composición, el objeto de duroplástico en 3D curado se volvió muy flexible a alta temperatura probablemente debido a la presencia del polímero (semi)cristalino y el termoplástico de núcleo y corteza utilizados en la composición.

60

• Dureza:

65

El espécimen se imprimió con la composición de polvo descrita en el Ejemplo 12 en un DTM Sinterstation 2500 con

ES 2 774 959 T3

una densidad de láser de 267 J/cm³ (potencia del láser 20 W, velocidad de escaneo 5000 mm/s, recuento de escaneo 2, espesor de la capa de 0,1 mm) y luego se cura posteriormente a 140 °C durante 5 h. La dureza del espécimen medida de acuerdo con la norma ISO 868 fue de 69,2 shore D.

5 • Absorción de agua:

La absorción de agua del espécimen impreso se midió de acuerdo con la norma ASTM D570 (24 h) después del curado posterior y ascendió al 0,25 % en peso.

10 • Expansión térmica (Norma ISO-11359):

Se midió la expansión térmica de un espécimen impreso con la composición de acuerdo con el Ejemplo 12 de acuerdo con la norma ISO-11359 después del curado posterior. El valor obtenido es un cambio de valor medio de 1,22 E-4 en longitud/°C para el 1^{er} calentamiento y un cambio de valor medio de 1,64E-4 en longitud/°C para el segundo calentamiento con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min bajo nitrógeno en un intervalo de temperatura de entre 25 y 100 °C.

15

• Propiedades mecánicas:

20 Propiedades de tracción y flexión después del curado posterior

Propiedades mecánicas	Módulo E [MPa]	Resistencia máxima [MPa]	Alargamiento de rotura [%]
Tracción ISO 527-1, 23 °C	1850	32	5,03
Flexión ISO 178, 23 °C	2324	65	4,96

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de polvo polimérico termoendurecible en un proceso de impresión en 3D para producir un duroplástico en 3D, en el que la composición comprende al menos un material aglutinante polimérico curable en una cantidad de hasta 95 % en peso, preferentemente hasta 98 % en peso, de la composición total y al menos un termoplástico que tiene una T_v (determinada por las mediciones de DSC como se indica en la descripción) y/o un punto de fusión P_f (determinado por las mediciones de DSC como se indica en la descripción) por debajo de la temperatura proporcionada en una pasada del proceso de impresión en una cantidad de entre 1 y 30 % en peso de la composición total y en el que durante cada pasada del proceso de impresión, dicho material aglutinante polimérico está al menos parcialmente curado en la capa así formada y también al menos parcialmente reticulado con la capa anterior.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** al menos uno de los termoplásticos presentes en la composición tiene grupos funcionales capaces de reaccionar con el material aglutinante polimérico.
3. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el al menos un termoplástico está/están presente(s) en una cantidad de entre 5 y 20 % en peso de la composición total, más preferentemente entre 5 y 15 % en peso.
4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la composición comprende al menos un material aglutinante polimérico curable, al menos un termoplástico y al menos un miembro del grupo que consiste en un agente de curado, un catalizador, un iniciador y mezclas de los mismos, cuyo miembro es capaz de curar dicho material aglutinante polimérico.
5. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el material aglutinante polimérico es curable por poliadición y/o policondensación y/o polimerización por radicales.
6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el material aglutinante polimérico curable se selecciona entre el grupo que comprende compuestos con al menos dos grupos funcionales epoxi, compuestos con al menos dos grupos funcionales de ácido carboxílico, compuestos con al menos dos grupos funcionales hidroxilo, compuestos derivados de ácido acrílico o ácido metacrílico y/o mezclas de los mismos.
7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el material aglutinante polimérico curable está presente en la composición de polvo polimérico termoendurecible a partir de 10 a 70 % en peso, de manera particular preferentemente a partir de 20 a 60 % en peso, de la composición total.
8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** al menos uno de los termoplásticos presentes en la composición tiene una temperatura de fusión (determinada por las mediciones de DSC como se indica en la descripción) de entre 50 °C y 200 °C, preferentemente entre 100 y 150 °C.
9. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** al menos uno de los termoplásticos presentes en la composición tiene una viscosidad de fusión de 10 a 500 Pas, más preferentemente de 50 a 250 Pas y lo más preferentemente de 90 a 150 Pas cuando se somete a ensayo de acuerdo con la norma ISO 1133 a 160 °C con una carga de 2,16 kg.
10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el al menos un termoplástico presente en la composición es un material termoplástico amorfo puro con una T_v (determinada por las mediciones de DSC como se indica en la descripción) preferentemente inferior a 90 °C, más preferentemente inferior a 70 °C.
11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** el material aglutinante polimérico curable comprende al menos un aglutinante polimérico amorfo.
12. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** la composición de polvo polimérico termoendurecible tiene un tamaño de partículas medido con una técnica de difracción por láser como se indica en la descripción de 1 a 250 μm , preferentemente de 20 a 100 μm , y de manera particular preferentemente de 40 a 80 μm .
13. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** la temperatura de transición vítrea T_v (determinada por las mediciones de DSC como se indica en la descripción) del material aglutinante polimérico es de al menos 40 °C, preferentemente superior.
14. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** el peso molecular promedio en número (determinado por cromatografía de permeación en gel como se indica en la descripción) del material aglutinante polimérico con el termoplástico encontrado en el intervalo de 1.000 a 15.000 D, más preferentemente en el intervalo de 1.500 a 7.500 Dalton.
15. Proceso de impresión en 3D, **caracterizado por que** se utiliza una composición de polvo polimérico

termoendurecible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14.

Fig. 1 Un ejemplo para reticulación entre capas del polvo durante SLS

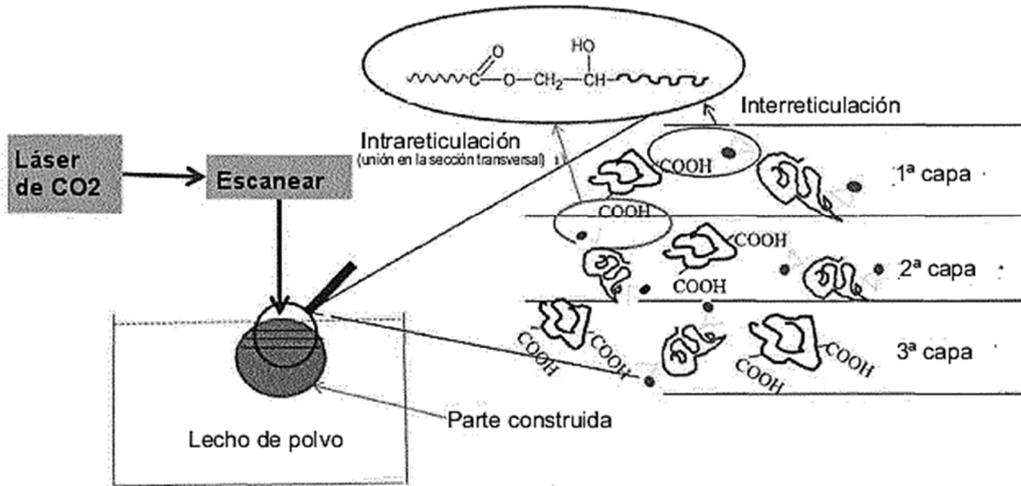


Fig. 2 Un ejemplo de red de reticulación provocada por la reacción entre una resina epoxi con amina

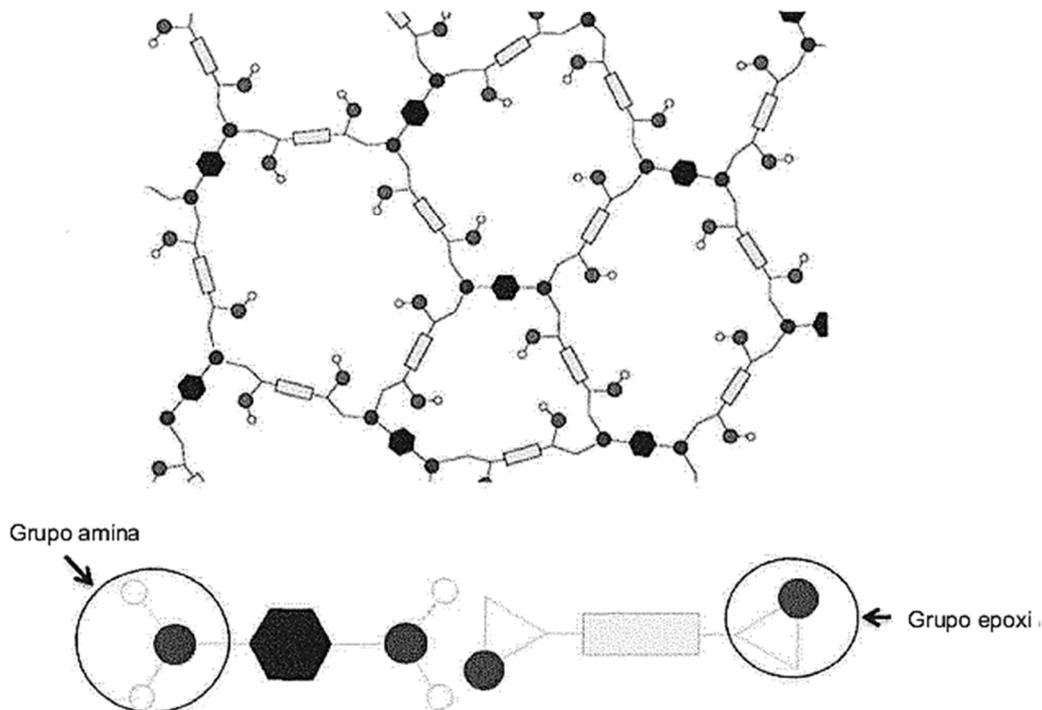


Fig. 3 Estructura química de resina epoxi a base de bisfenol A

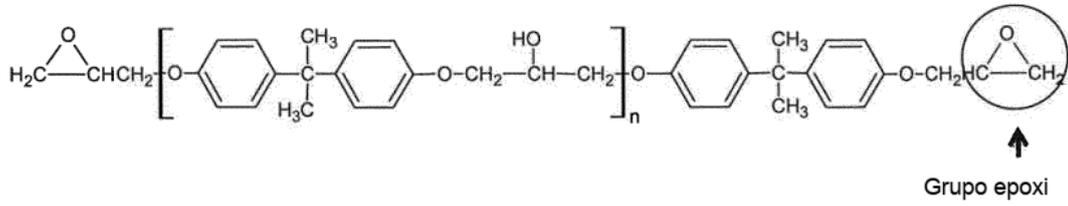


Fig. 3a Resina epoxi curada con amina

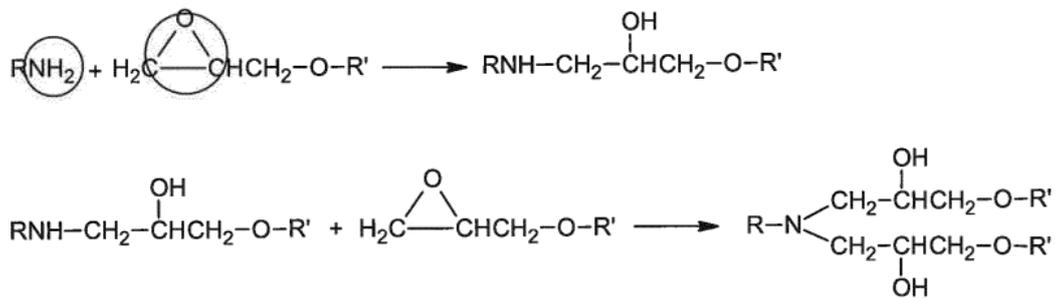


Fig. 3b Resina epoxi curada con anhídrido de ácido

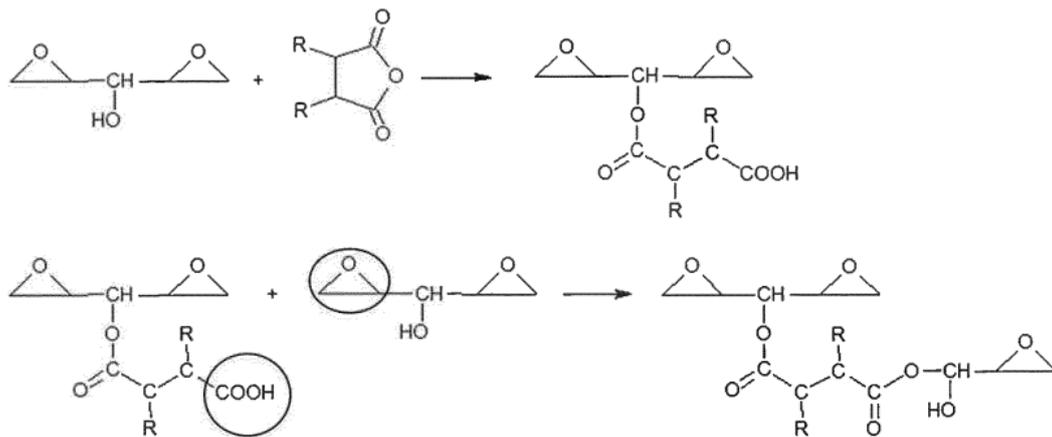
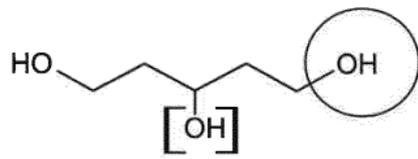
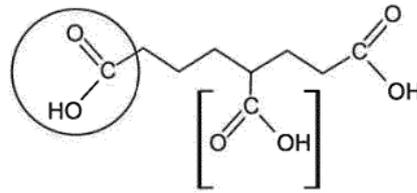


Fig. 4 Resinas de poliéster funcionales



Poliéster hidroxilado
(Poliéster-OH)



Poliéster carbonilado
(Poliéster-COOH)

Fig. 4a Poliéster carboxilado (PE) curado con TGIC

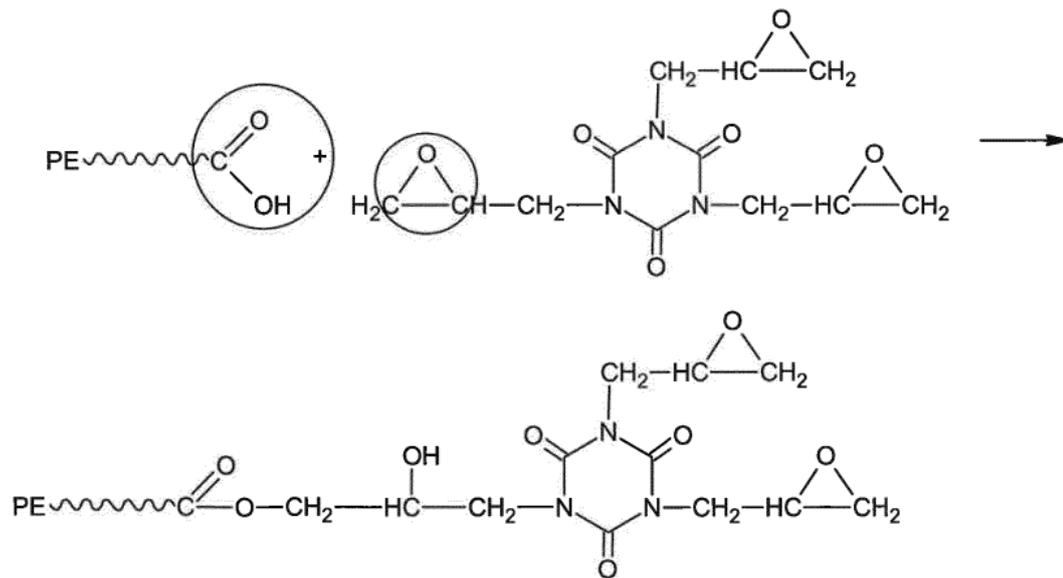


Fig. 4b Poliéster carboxilado curado con hidroxialquilamida

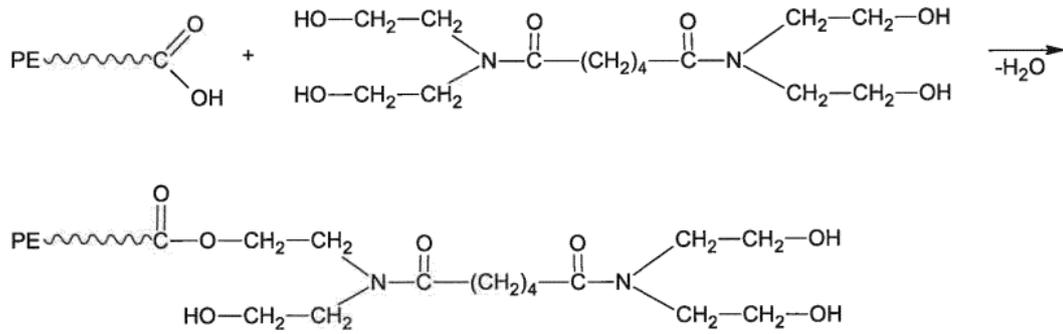


Fig. 4c Poliéster carboxilado curado con glicidiléster

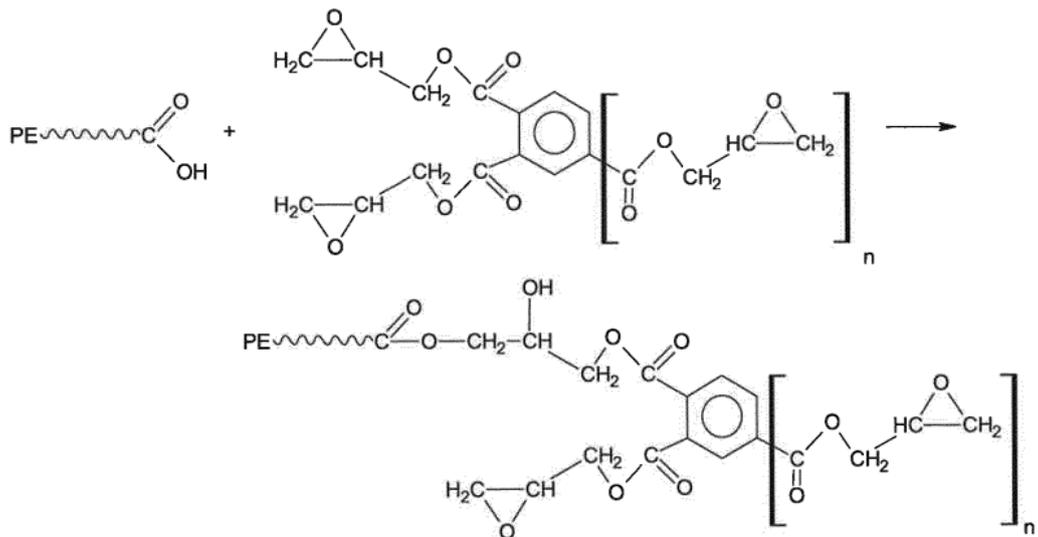


Fig. 4d Poliéster carboxilado reticulado con resina epoxi (sistema híbrido)

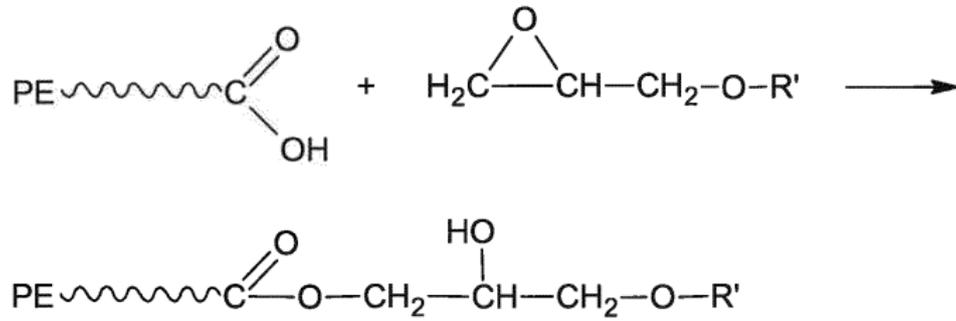


Fig. 4e Poliéster hidroxilado curado con aducto de isocianato

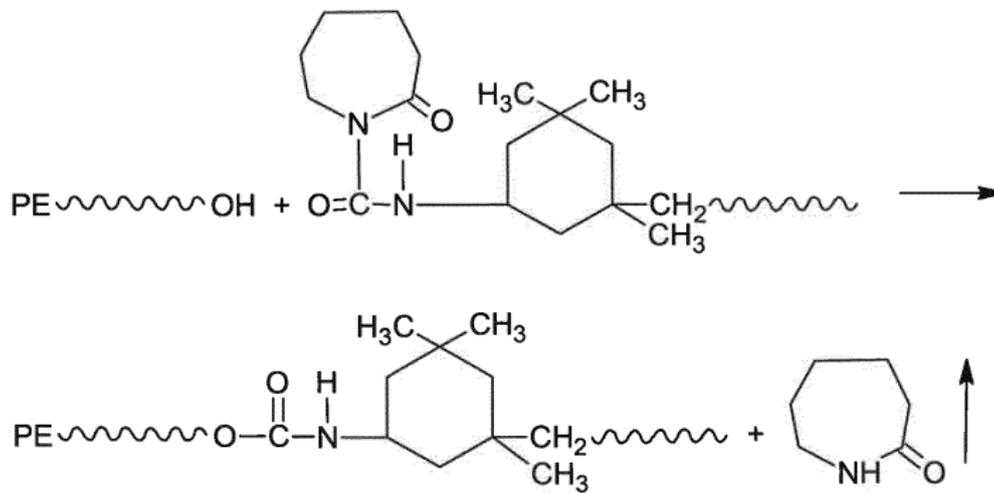


Fig. 4f Poliéster hidroxilado curado con poliisocianato (Poliuretdiona)

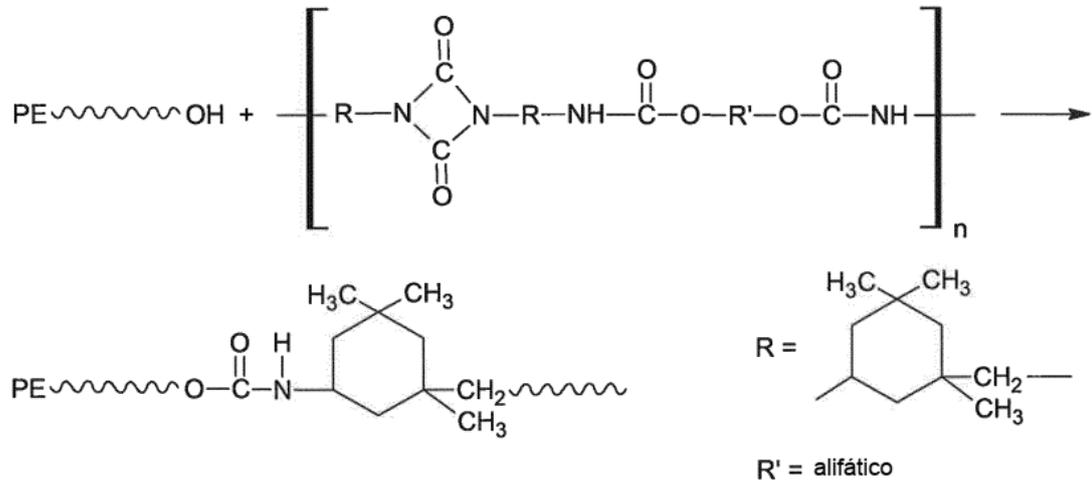


Fig. 7: Partes en 3D producidas con 3 condiciones diferentes

(a) Parte producida con densidad energética de $25,2 \text{ kJ/m}^2$, potencia del láser 16 W, 2 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo 5000 mm/s

(b) Parte producida con mayor densidad energética de $31,5 \text{ kJ/m}^2$, potencia del láser 10 W, 2 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo 2500 mm/s

(c) Parte producida con densidad energética de $31,5 \text{ kJ/m}^2$, potencia del láser 10 W, 4 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo 5000 mm/s

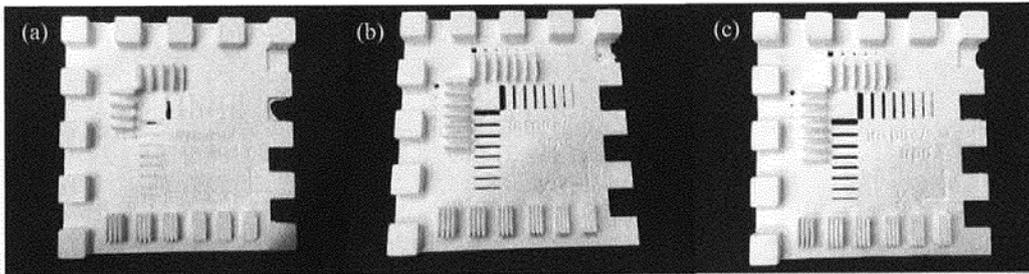
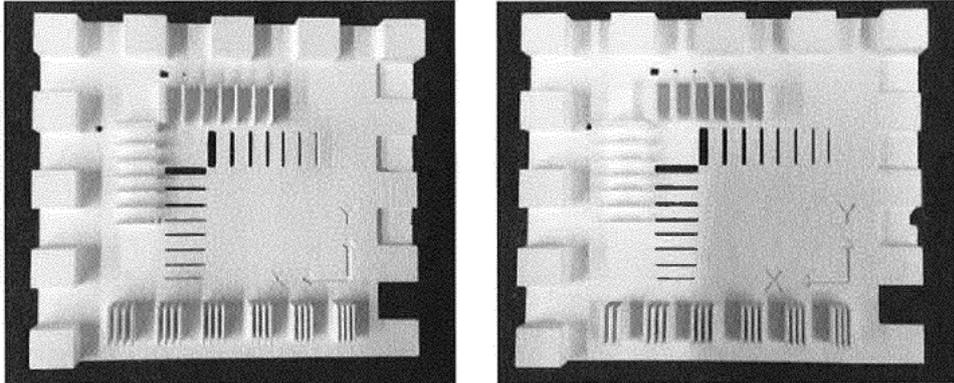
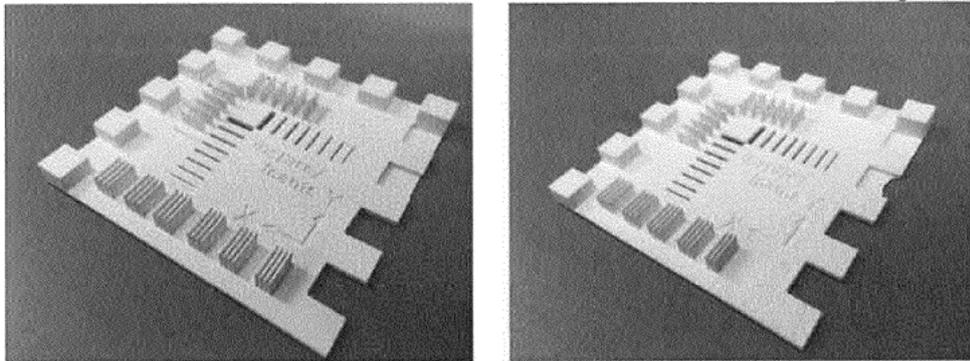


Fig. 8 Partes en 3D usando el polvo de los Ejemplos 7, 8 y 9 en el Ejemplo 10

a) Partes fabricadas de polvo del Ejemplo 7 (izquierda: conjunto 1, derecha: conjunto 2)



b) Partes fabricadas de polvo del Ejemplo 8 (izquierda: conjunto 1, derecha: conjunto 2)



c) Partes fabricadas de polvo del Ejemplo 9 (izquierda: conjunto 1, derecha: conjunto 2)

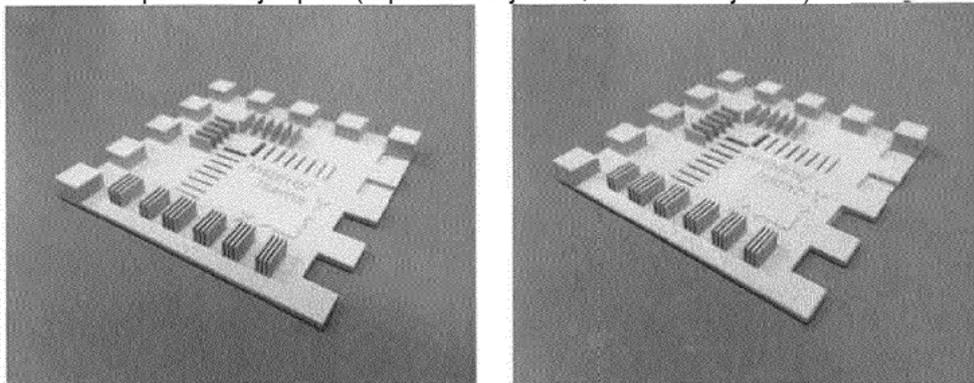
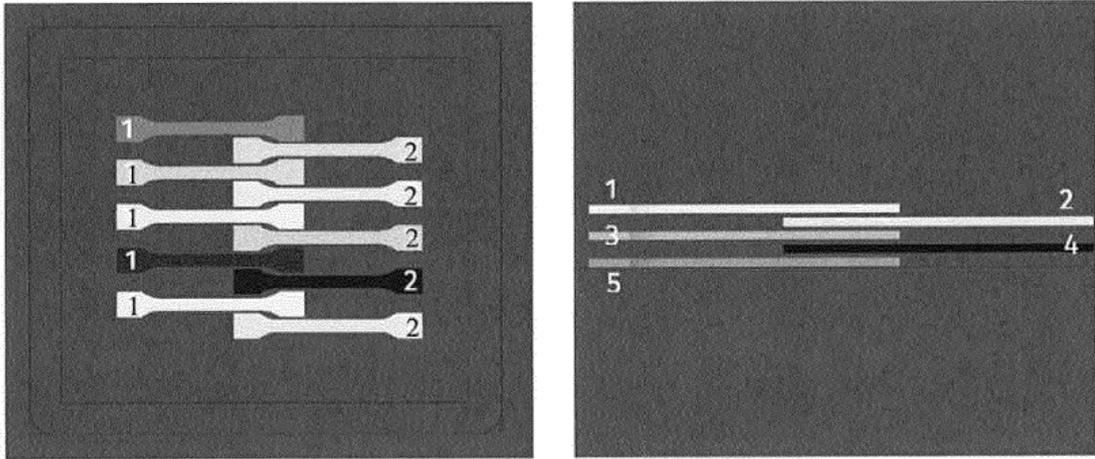


Fig. 9. a) Vista superior de la configuración construida; b) Vista lateral de la configuración construida



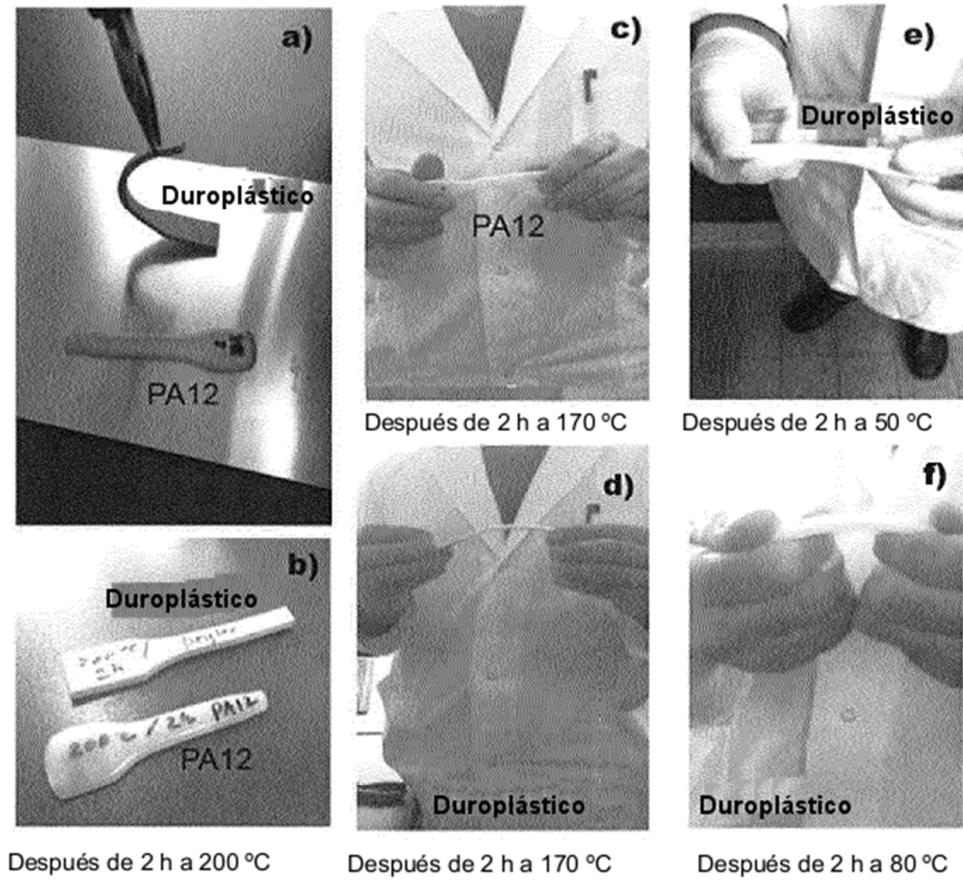


Fig. 10