

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 794 673**

(51) Int. Cl.:

<b>C08F 6/12</b>	(2006.01) <b>B33Y 70/00</b>	(2010.01)
<b>B22F 1/00</b>	(2006.01) <b>B29K 23/00</b>	(2006.01)
<b>B29B 9/10</b>	(2006.01) <b>B29K 105/00</b>	(2006.01)
<b>B29B 13/00</b>	(2006.01) <b>C08K 3/34</b>	(2006.01)
<b>B22F 3/105</b>	(2006.01) <b>B29B 13/04</b>	(2006.01)
<b>B29B 13/02</b>	(2006.01) <b>B29B 13/06</b>	(2006.01)
<b>C08F 110/02</b>	(2006.01) <b>B29B 9/12</b>	(2006.01)
<b>C08F 110/06</b>	(2006.01) <b>C08J 3/14</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/22</b>	(2006.01) <b>C08L 23/12</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/36</b>	(2006.01)	

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.04.2016 PCT/CN2016/079396**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.04.2017 WO17063351**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2016 E 16854740 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3363849**

(54) Título: **Polvo de resina de poliolefina para sinterización selectiva por láser y método de preparación del mismo**

(30) Prioridad:

**13.10.2015 CN 201510665024  
06.11.2015 CN 201510750235**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.11.2020**

(73) Titular/es:

**CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)  
22A Chaoyangmenbei Street, Chaoyang District  
Beijing 100728, CN y  
BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY, CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION (50.0%)**

(72) Inventor/es:

**LIU, JIANYE;  
ZHANG, SHIJUN;  
CHU, LIQU;  
ZHANG, LIYING;  
ZOU, HAO;  
DONG, MU;  
GAO, DALI;  
CHOU, BAIGE;  
SHAO, JINGBO;  
LYU, YUN;  
YIN, HUA;  
YANG, QINGQUAN;  
LI, JIE;  
BAI, YIQING y  
XU, YIHUI**

(74) Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

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

Polvo de resina de poliolefina para sinterización selectiva por láser y método de preparación del mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo técnico de procesamiento de polímeros, en particular a un método para preparar un polvo de resina de poliolefina y a un polvo de resina de poliolefina obtenido de ese modo, y a su uso para sinterización selectiva por láser.

10

**Antecedentes de la técnica**

La tecnología de sinterización selectiva por láser (SLS, *selective laser sintering*) es una tecnología de moldeo rápido. Actualmente, es la más ampliamente aplicable y es la tecnología más prometedora en tecnología de fabricación de aditivos que muestra en los últimos años una tendencia de desarrollo rápido. La tecnología de SLS es un método en el que un ordenador escanea en primer lugar un artículo sólido tridimensional, y luego se usa luz láser de alta resistencia para irradiar polvos de material que se extienden previamente en un banco de trabajo o un componente, y se sinterizan por fusión selectivamente capa por capa, comprendiendo de ese modo una tecnología de moldeo capa por capa. La tecnología de SLS tiene un alto grado de flexibilidad de diseño, es capaz de producir modelos y prototipos precisos y es capaz de moldear componentes que tienen una estructura fiable y pueden usarse directamente. Además, acorta el ciclo de producción y simplifica el procedimiento, de modo que es particularmente adecuado para el desarrollo de nuevos productos.

25 Teóricamente, los tipos de materiales de moldeo que pueden usarse para la tecnología de SLS son relativamente extensos, tales como polímeros, parafinas, metales, cerámicas, y sus materiales compuestos. Sin embargo, los rendimientos y las propiedades de los materiales de moldeo son uno de los factores esenciales para la sinterización exitosa de la tecnología de SLS, ya que afectan directamente a la velocidad de moldeo, la precisión, las propiedades físicas y químicas y el rendimiento global de las piezas moldeadas. Actualmente, las materias primas en polvo poliméricas pueden aplicarse directamente a la tecnología de SLS para fabricar con éxito productos moldeados con pequeñas desviaciones dimensionales, buena regularidad de la superficie y baja porosidad que rara vez se ven en el mercado. Por tanto, es urgente desarrollar y mejorar los tipos de polímeros aplicables a la tecnología de SLS y sus correspondientes materias primas en polvo sólidas.

35 En la técnica anterior, un método de pulverización tal como un método de pulverización criogénica se usa generalmente para preparar materias primas en polvo adecuadas para la SLS. Por ejemplo, se divulgán polvos de polipropileno obtenidos mediante el método de pulverización criogénica en el documento CN104031319A. Sin embargo, por un lado, este método requiere un equipo específico. Por otro lado, la superficie de la partícula de materia prima en polvo preparada es rugosa, el tamaño de partícula no es lo suficientemente uniforme y la forma es irregular, lo que no conduce a la formación de un cuerpo moldeado sinterizado y afecta al rendimiento del cuerpo moldeado.

40

Además, puede usarse un método de precipitación para preparar materias primas en polvo poliméricas, tales como polvos de poliamida. En este método, la poliamida se disuelve habitualmente en un disolvente adecuado, se dispersa uniformemente en el disolvente mediante agitación y luego los polvos se precipitan tras el enfriamiento.

45 Por ejemplo, el documento CN103374223A divulga un polvo de polímero de precipitación basado en una poliamida de tipo AABB, que se obtiene reprecipitando una poliamida formada por policondensación de una diamina y un ácido dicarboxílico. En el método descrito en esta patente, se usan disolventes alcohólicos durante la reprecipitación.

50 **Sumario de la invención**

55 Un primer aspecto de la presente invención es proporcionar un polvo de resina de poliolefina y un método de preparación del mismo y su uso para sinterización selectiva por láser. El polvo de resina de poliolefina proporcionado según la presente invención tiene buena resistencia a la oxidación, buena fluidez de polvo, tamaño moderado, densidad aparente adecuada, forma de partícula bien proporcionada y distribución de tamaño de partícula uniforme, que es particularmente adecuado para sinterización selectiva por láser para preparar diversos artículos moldeados.

60 El método para preparar un polvo de resina de poliolefina según la presente invención incluye las siguientes etapas:

- 65 a) disolver con calor una resina de poliolefina en un disolvente orgánico que tiene un parámetro de solubilidad menor que o igual al parámetro de solubilidad de la resina de poliolefina para obtener una disolución de resina de poliolefina;
- b) enfriar la disolución de resina de poliolefina para precipitar un sólido, obteniendo de ese modo una mezcla sólido-líquido;
- c) opcionalmente añadir un adyuvante a la mezcla sólido-líquido y mezclar;

d) realizar separación sólido-líquido y secar para obtener un polvo de resina de poliolefina adecuado para sinterización selectiva por láser;

5 en el que la diferencia entre los parámetros de solubilidad del disolvente orgánico y de la resina de poliolefina está dentro del 0-20% del parámetro de solubilidad de la resina de poliolefina y el disolvente orgánico se usa en una cantidad de 600-1200 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina.

10 Un segundo aspecto de la presente invención se basa en un polvo de resina de poliolefina obtenido según el método de la presente invención.

Un tercer aspecto de la presente invención se basa en un método de sinterización selectiva por láser.

15 Un cuarto aspecto de la presente invención se basa en el uso de un polvo de resina de poliolefina obtenido según el método de la presente invención en un método de producción de un objeto tridimensional.

### **Descripción detallada de la invención**

20 En el método de preparación del polvo de resina de poliolefina según la presente invención, no hay limitación particular sobre una poliolefina adecuada siempre que pueda elaborarse en forma de un material en polvo.

25 Las poliolefinas adecuadas para su uso en el método de la presente invención pueden seleccionarse de polímeros que se obtienen mediante polimerización o copolimerización de olefinas lineales, ramificadas o cíclicas, por ejemplo olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente  $\alpha$ -olefinas, o mezclas de estos polímeros. Las olefinas adecuadas incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, y similares.

En una realización preferida, la poliolefina se selecciona de polipropileno (PP) y polietileno (PE), o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, la poliolefina es una de polipropileno o polietileno.

30 En otra realización preferida, el polipropileno es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en resina de homopolipropileno y resina de polipropileno atáctico. Preferiblemente, la resina de homopolipropileno tiene una isotacticidad de  $\geq 95\%$ , por ejemplo el 95-98%; y la resina de polipropileno atáctico tiene una isotacticidad de  $< 95\%$ , por ejemplo el 91-94,5%.

35 En una realización preferida de la presente invención, la resina de homopolipropileno y la resina de polipropileno atáctico tienen un índice de fusión, medido a 210°C y una carga de 2,16 kg, de 20-100 g/10 min, preferiblemente 30-80 g/10 min. En otra realización preferida de la presente invención, la resina de polietileno tiene una densidad de  $\geq 0,900$  g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente 0,910-0,990 g/cm<sup>3</sup>; un índice de fusión, medido a 190°C y una carga de 2,16 kg, de 20-100 g/10 min, preferiblemente 30-80 g/10 min. Dentro de estos intervalos, la resina de poliolefina presenta buena fluidez, que es ventajoso para el procedimiento de sinterización por láser.

40 Aunque la tecnología de precipitación con disolventes orgánicos se ha usado para la separación y purificación de sustancias bioquímicas, especialmente proteínas, o para precipitación para preparar cristales, actualmente hay pocos informes sobre la preparación de material de resina en polvo usando el método de precipitación con disolventes orgánicos, particularmente polvos de resina de poliolefina, que pueden usarse para sinterización selectiva por láser. En el método según la presente invención, es importante seleccionar el disolvente orgánico para disolver la resina de poliolefina, que debe ser un disolvente escaso para la resina de poliolefina mencionada anteriormente a una temperatura normal y una presión normal. Por tanto, el disolvente orgánico se selecciona para tener un parámetro de solubilidad menor que o igual al parámetro de solubilidad de la resina de poliolefina, y la diferencia está dentro del 0-20%, preferiblemente dentro del 0-15%, por ejemplo, dentro del 0-12% del parámetro de solubilidad de la resina de poliolefina.

45 Además, en otra realización ventajosa, el disolvente se selecciona adicionalmente para ser un disolvente de bajo punto de ebullición. En el contexto de la presente invención, el término "(disolvente) de bajo punto de ebullición" significa que el disolvente tiene un punto de ebullición de no más de 160°C, tal como no más de 150°C o 130°C, a presión normal.

55 En la etapa a), el disolvente orgánico se usa en una cantidad de 600-1200 partes en peso, preferiblemente 800-1000 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina. Cuando el disolvente orgánico se usa en una cantidad dentro de este intervalo, puede obtenerse un polvo de resina de poliolefina que tiene buena morfología y dispersibilidad.

60 En una realización ventajosa, el disolvente orgánico se selecciona de alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>, más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en n-pentano, isopentano, n-hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, ciclohexano, n-heptano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, 3-étilpentano, 2,2,3-

trimetilbutano, n-octano y n-nonano.

En una realización más preferida, el disolvente orgánico se selecciona de alkanos C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> tales como n-hexano, n-heptano y/o n-octano.

5 Los inventores de la presente invención han encontrado además a través de experimentos extensivos que cuando se usan los disolventes orgánicos anteriores, particularmente n-hexano y/o n-heptano, para disolver la resina de poliolefina y enfriar para precipitar, la resina de poliolefina puede precipitar en una forma esférica y/o esferoidea, con un tamaño de partícula de 25-150 µm. El polvo de resina de poliolefina obtenido tiene una superficie lisa, buena 10 dispersibilidad y una pequeña distribución de tamaño, y es particularmente adecuado para la tecnología de sinterización selectiva por láser.

15 En la etapa a) del método según la presente invención, la resina de poliolefina se calienta ventajosamente hasta una temperatura de 60-200°C, por ejemplo, 70-190°C u 80-160°C. En una realización específica, la resina de polipropileno se calienta hasta 90-180°C, preferiblemente 100-150°C, más preferiblemente 110-140°C. En otra realización específica, la resina de polietileno se calienta hasta 70-150°C, preferiblemente 80-130°C, más preferiblemente 90-110°C.

20 En una realización preferida, la disolución de resina de poliolefina puede mantenerse a dicha temperatura de calentamiento durante 30-90 minutos para una disolución suficiente. Además, también es preferible realizar el calentamiento bajo un gas inerte que es preferiblemente nitrógeno y cuya presión puede ser de 0,1-0,5 MPa, preferiblemente 0,2-0,3 MPa.

25 En el método según la presente invención, la disolución de la etapa a) y la reprecipitación de la etapa b) se llevan a cabo ventajosamente a presión. La presión puede establecerse mediante la presión de vapor de un disolvente en un sistema cerrado.

30 Además, puede añadirse opcionalmente un agente de nucleación en la etapa a). Dicho agente de nucleación es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en sílice, óxido de calcio, carbonato de calcio, sulfato de bario, hidrotalcita, talco, negro de carbono, caolín y mica. El agente de nucleación puede usarse en una cantidad de 0,01-2 partes en peso, preferiblemente 0,05-1 partes en peso y más preferiblemente 0,1-0,5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina.

35 Los inventores de la presente invención han encontrado en los experimentos que, cuando se añaden estos agentes de nucleación, puede aumentarse la velocidad de cristalización de la resina de poliolefina y pueden mejorarse la lisura de la superficie, la resistencia al calor y las propiedades mecánicas del polvo de poliolefina obtenido. Preferiblemente, se usa un agente de nucleación en el caso en el que se usa un polvo de resina de polipropileno como resina de poliolefina.

40 En la etapa b), preferiblemente, la velocidad de enfriamiento promedio es de 0,1°C/min a 1°C/min. Además, la disolución de resina de poliolefina se enfriá preferiblemente hasta una temperatura objetivo y se mantiene a la temperatura objetivo durante 30-90 minutos, en la que la temperatura objetivo es preferiblemente de 10-30°C, por ejemplo, temperatura ambiente (es decir, aproximadamente 25°C).

45 El enfriamiento de la disolución de resina de poliolefina puede realizarse a una velocidad uniforme en una etapa, o puede realizarse de una manera por etapas. En una realización preferida de la etapa b), la disolución de resina de poliolefina se enfriá hasta una temperatura objetivo a través de una o más temperaturas intermedias y se mantiene a dichas temperaturas intermedias durante 30-90 minutos, estando dichas temperaturas intermedias en el intervalo de 40-100°C, por ejemplo, 50-90°C. Por ejemplo, para el polipropileno, la temperatura intermedia es preferiblemente de 60-100°C, más preferiblemente 70-90°C; para el polietileno, la temperatura intermedia es preferiblemente de 40-80°C, más preferiblemente 50-70°C. Esto producirá un mejor efecto de precipitación. Cuando se usan dos o más temperaturas intermedias, es ventajoso hacer que la diferencia entre dos temperaturas intermedias adyacentes esté por encima de 10°C.

55 Se entiende fácilmente que la temperatura intermedia se refiere a la temperatura entre la temperatura de calentamiento de la etapa a) y la temperatura objetivo de la etapa b). Por ejemplo, en una realización específica, una disolución de resina de homopoliolefina (por ejemplo, homopolipropileno) puede enfriarse desde una temperatura de calentamiento de 130°C hasta 90°C y mantenerse a 90°C durante 60 minutos, y luego enfriarse hasta temperatura ambiente; o directamente enfriarse desde una temperatura de calentamiento de 130°C hasta temperatura ambiente. En otra realización preferida, si se enfriá una disolución de resina de poliolefina atáctica (por ejemplo, polipropileno atáctico) desde una temperatura de calentamiento hasta 70-80°C y se mantiene a esta temperatura durante 30-90 minutos, puede obtenerse un mejor efecto de precipitación. En otra realización específica, puede enfriarse una disolución de resina de polietileno desde una temperatura de calentamiento de 110°C hasta 60-70°C y mantenerse a esta temperatura durante 30-90 minutos, y luego enfriarse hasta temperatura ambiente; o directamente enfriarse desde una temperatura de calentamiento de 110°C hasta temperatura ambiente.

Con los modos de calentamiento y enfriamiento de la presente invención, pueden obtenerse partículas de polvo que tienen una distribución de tamaño de partícula uniforme que, por tanto, son particularmente adecuadas para aplicaciones de sinterización selectiva por láser.

5 Además, en la etapa c) del método según la presente invención, pueden añadirse opcionalmente uno o más adyuvantes a la mezcla sólido-líquido. Estos adyuvantes se conocen en el procesamiento de resinas de poliolefina y, particularmente, incluyen agentes de liberación de polvo, antioxidantes, agentes antiestáticos, agentes antibacterianos y/o refuerzos de fibra de vidrio.

10 El antioxidante puede seleccionarse de antioxidante 1010 y/o antioxidante 168, preferiblemente una combinación de ambos. Más preferiblemente, el antioxidante se usa en una cantidad de 0,1-0,5 partes en peso, preferiblemente 0,2-0,4 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina.

15 Los inventores de la presente invención han encontrado en experimentos que la adición de un antioxidante no sólo puede evitar la transferencia en cadena de la reacción de oxidación, sino que también mejora la estabilidad de la resina de poliolefina, tal como polipropileno expuesto a la luz, ralentiza la oxidación de la resina de poliolefina y aumenta la estabilidad resistente al calor y la estabilidad de procesamiento del polvo de resina de polipropileno obtenido, logrando así el propósito de prolongar la vida útil.

20 El agente de liberación de polvo puede ser un jabón metálico, es decir, un metal alcalino o alcalinotérreo basado en ácidos diméricos o monocarboxílicos de alcano, preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de zinc, estearato de calcio y estearato de plomo. Además, el agente de liberación de polvo también puede ser un nano-óxido y/o una sal de nanometal, preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nanopartículas de sílice, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de zirconio, carbonato de calcio y de sulfato de bario.

25 En la presente invención, el agente de liberación de polvo se usa en una cantidad de 0,01-10 partes en peso, preferiblemente 0,1-5 partes en peso y preferiblemente 0,5-1 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina.

30 El agente de liberación de polvo puede usarse para evitar la adhesión entre las partículas de polvo de resina de poliolefina, lo que conduce de ese modo a la procesabilidad de las mismas. Por otro lado, también es posible evitar la adhesión de antioxidantes y hacer que se dispersen de manera más uniforme en la resina de poliolefina para ejercer su función antioxidante. Además, el agente de liberación de polvo también puede actuar sinéricamente con los 35 antioxidantes y, por tanto, en particular, puede obtenerse polvo de resina de poliolefina con buena dispersibilidad y fluidez, que es adecuado para sinterización selectiva por láser.

40 El agente antiestático es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en negro de carbono, grafito, grafeno, nanotubos de carbono y polvos/fibras metálicas conductoras y óxidos metálicos, y es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en negro de acetileno, negro de carbono superconductor, negro de carbono conductor especial, grafito natural, grafito expansible, nanotubos de carbono de pared simple, nanotubos de carbono de pared múltiple, oro, plata, cobre, hierro, aluminio, níquel o polvo/fibras de metal que contienen componentes de acero inoxidable, polvo/fibras de aleación, polvo/fibras de materiales compuestos, óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de estaño, óxido de indio y óxido de cadmio.

45 En la presente invención, el agente antiestático puede usarse en una cantidad de 0,05-15 partes en peso, preferiblemente 0,1-10 partes en peso y más preferiblemente 0,25-5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina.

50 El agente antiestático puede usarse para impartir un excelente rendimiento antiestático a los productos de poliolefina obtenidos mediante sinterización selectiva por láser y, mientras tanto, reducir la interacción electrostática entre las partículas de polvo de resina de poliolefina y entre las partículas de polvo de resina de poliolefina y el dispositivo, mejorando así la procesabilidad de los mismos. Además, el agente antiestático en polvo también puede servir como una barrera para mejorar la dispersibilidad y fluidez entre las partículas de polvo de resina de poliolefina.

55 El agente antibacteriano es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes antibacterianos inorgánicos tales como los de tipo soportado, nanometales y óxidos metálicos y/o agentes antibacterianos orgánicos tales como guanidinas orgánicas, sales de amonio cuaternario, éteres de fenol, piridinas, imidazoles, isotiazolinonas y organometales, preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en zeolitas, fosfato de zirconio, fosfato de calcio, hidroxiapatita, agentes antimicrobianos soportados tales como iones de plata, iones de zinc o iones de cobre soportados en carbono activado o vidrio, nanooro o nanoplata, óxido de zinc o dióxido de titanio y clorhidrato de polihexametilen guanidina o fosfato de polihexametilen guanidina.

60 En la presente invención, el agente antibacteriano puede usarse en una cantidad de 0,05-1,5 partes en peso, preferiblemente 0,05-1,0 partes en peso, más preferiblemente 0,1-0,5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina. El agente antibacteriano puede usarse para impartir excelentes propiedades antibacterianas

a productos de poliolefina obtenidos mediante sinterización selectiva por láser y mejorar la seguridad higiénica de los productos de poliolefina. Además, cuando el agente antibacteriano es un polvo inorgánico, puede servir como barrera auxiliar para el polvo de resina de poliolefina para mejorar la dispersibilidad y fluidez.

- 5 El refuerzo de fibra de vidrio es una fibra de vidrio que tiene un diámetro de 5-20  $\mu\text{m}$  y una longitud de 100-500  $\mu\text{m}$ . Es preferiblemente una fibra de vidrio ultracorta libre de álcalis que tiene un diámetro de 5-15  $\mu\text{m}$  y una longitud de 100-250  $\mu\text{m}$ . En la presente invención, el refuerzo de fibra de vidrio puede usarse en una cantidad de 5-60 partes en peso, preferiblemente 5-50 partes en peso y más preferiblemente 10-50 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina.
- 10 La fibra de vidrio añadida puede mejorar de manera eficaz las propiedades físicas y mecánicas de los productos de poliolefina. Mientras tanto, debido a una mayor contracción térmica de la poliolefina, la fibra de vidrio añadida también contribuye a la estabilidad dimensional de los productos de poliolefina.
- 15 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a polvo de resina de poliolefina obtenidos según el método de la presente invención, siendo las partículas de polvo esféricas y/o esferoideas y teniendo una superficie lisa, buena dispersión y fluidez, una distribución de tamaño de partícula uniforme y densidad aparente adecuada. Preferiblemente, las partículas de polvo de resina de poliolefina tienen un tamaño de partícula de 25-150  $\mu\text{m}$  y una distribución de tamaño de partícula  $D_{10} = 41-69 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 61-103 \mu\text{m}$  y  $D_{90} = 85-138 \mu\text{m}$ . El polvo de resina de poliolefina proporcionado según la presente invención es particularmente adecuado para la tecnología de sinterización selectiva por láser con una elevada velocidad de éxito de sinterización, y el producto sinterizado obtenido se proporciona con una pequeña desviación dimensional de un producto predeterminado, menos agujeros en la sección transversal, una forma bien proporcionada y buenas propiedades mecánicas.
- 20
- 25 Además, un tercer aspecto de la presente invención es proporcionar un método de sinterización selectiva por láser, en el que se usa un polvo de resina de poliolefina preparado mediante el método descrito anteriormente como materia prima en polvo para sinterización. Según el método de sinterización selectiva por láser proporcionado por la presente invención, puede prepararse un producto moldeado de poliolefina que tiene una forma regular, una superficie bien proporcionada y lisa y buenas propiedades mecánicas.
- 30
- 35 Finalmente, un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso de los polvos de resina de poliolefina obtenidos según el método de la presente invención en un método de fabricación de un objeto tridimensional, en particular un método en el que se fabrica un objeto tridimensional usando sinterización selectiva por láser.

### 35 **Descripción de las figuras**

La figura 1 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un polvo de resina de polipropileno proporcionado según el ejemplo 1 de la presente invención.

40 La figura 2 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de un polvo de resina de polietileno proporcionado según el ejemplo 17 de la presente invención.

45 La figura 3 es una imagen de microscopio electrónico de barrido de un polvo de poliamida 12 disponible comercialmente para sinterización selectiva por láser que se prepara mediante reprecipitación, para comparación con la presente invención (figuras 1 y 2).

### **Modo de llevar a cabo la invención**

50 La presente invención se ilustrará adicionalmente mediante los siguientes ejemplos específicos, pero debe entenderse que el alcance de la presente invención no se limita a los mismos.

55 En los siguientes ejemplos, el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula de los polvos de resina de poliolefina obtenidos se caracterizaron usando un analizador láser de tamaño de partícula (Mastersizer 2000, Malvern, R.U.).

### Ejemplo 1

60 Se colocaron 100 partes en peso de resina de homopolipropileno (isotacticidad del 95%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 30 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,2 partes en peso de óxido de calcio. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 130°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 90°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1,0°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,5 partes en peso de estearato de

calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

5 Ejemplo 2

Se colocaron 100 partes en peso de resina de homopolipropileno (isotacticidad del 97%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 50 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 800 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,4 partes en peso de óxido de calcio. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,3 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 140°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 85°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta 20°C a una velocidad de 1,0°C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 1 parte en peso de estearato de zinc, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

20 Ejemplo 3

Se colocaron 100 partes en peso de resina de homopolipropileno (isotacticidad del 96%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 50 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,8 partes en peso de óxido de calcio. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,1 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,1°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,1 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,1 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,75 partes en peso de nanosilice, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 4

35 Se colocaron 100 partes en peso de resina de homopolipropileno (isotacticidad del 96%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 80 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,3 partes en peso de caolín. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,1 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 85°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,1°C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,3 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,3 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,9 partes en peso de nano-óxido de zinc, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 5

50 Se colocaron 100 partes en peso de resina de homopolipropileno (isotacticidad del 96%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 60 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,5 partes en peso de caolín. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,3 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 140°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 30°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,2 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,2 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,6 partes en peso de nano-carbonato de calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

60 Ejemplo 6

65 Se colocaron 100 partes en peso de resina de homopolipropileno (isotacticidad del 95%, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-heptano (parámetro de solubilidad de 15,2 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,9 partes en peso de caolín. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura

durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 80°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,2°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,15 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,15 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,8 partes en peso de estearato de sodio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 7

Se colocaron 100 partes en peso de resina de homopolipropileno (isotacticidad del 95%, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de ciclohexano (parámetro de solubilidad de 16,6 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,2 partes en peso de sílice. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 80°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,2°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,15 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,15 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,8 partes en peso de estearato de sodio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 8

Se colocaron 100 partes en peso de resina de homopolipropileno (isotacticidad del 95%, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de 2,2,3-trimetilbutano (parámetro de solubilidad de 15,7 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,3 partes en peso de caolín. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 80°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,2°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,15 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,15 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,8 partes en peso de estearato de sodio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 9

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polipropileno atáctico (isotacticidad del 93,9%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 35 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,2 partes en peso de sílice. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 80°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1,0°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,5 partes en peso de estearato de calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno atáctico adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 10

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polipropileno atáctico (isotacticidad del 94,1%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 55 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 800 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,4 partes en peso de sílice. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,3 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 130°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 75°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta 20°C a una velocidad de 1,0°C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 1 parte en peso de estearato de zinc, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno atáctico adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 11

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polipropileno atáctico (isotacticidad del 92,6%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 70 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,8 partes en peso de sílice. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,1 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,1°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,1 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,1 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,75 partes en peso de nanosílice, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno atáctico adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

#### Ejemplo 12

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polipropileno atáctico (isotacticidad del 93,2%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 60 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,3 partes en peso de caolín. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,1 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 75°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,1°C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,3 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,3 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,9 partes en peso de nano-óxido de zinc, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno atáctico adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

#### Ejemplo 13

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polipropileno atáctico (isotacticidad del 94%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 65 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,5 partes en peso de caolín. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,3 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 30°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,2 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,2 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,6 partes en peso de nano-carbonato de calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno atáctico adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

#### Ejemplo 14

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polipropileno atáctico (isotacticidad del 93,5%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-heptano (parámetro de solubilidad de 15,2 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,9 partes en peso de caolín. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 70°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,2°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,15 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,15 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,8 partes en peso de estearato de sodio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno atáctico adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

#### Ejemplo 15

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polipropileno atáctico (isotacticidad del 93,5%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-pentano (parámetro de solubilidad de 14,4 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,2 partes en peso de sílice. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 70°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,2°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,15 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,15 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,8 partes en peso de estearato de sodio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de

polipropileno atáctico adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 16

5 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polipropileno atáctico (isotacticidad del 93,5%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-octano (parámetro de solubilidad de 15,0 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,3 partes en peso de caolín. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 70°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,2°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,15 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,15 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,8 partes en peso de estearato de sodio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno atáctico adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 17

20 Se colocaron 100 partes en peso de resina de homopolipropileno (isotacticidad del 95%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 35 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,2 partes en peso de óxido de calcio. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 130°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 90°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1,0°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,5 partes en peso de estearato de calcio y 0,5 partes en peso de nanotubos de carbono de pared simple, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 18

35 Se colocaron 100 partes en peso de resina de homopolipropileno (isotacticidad del 96%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 45 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,3 partes en peso de caolín. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,1 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,1°C/min. 40 En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,1 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,1 partes en peso de antioxidante 168, 0,75 partes en peso de nanosilice y 0,5 partes en peso de agente antibacteriano de fosfato de plata-zirconio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

45 Ejemplo 19

50 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polipropileno atáctico (isotacticidad del 93,9%, índice de fusión (210°C, 2,16 kg) de 35 g/10 min, parámetro de solubilidad de 16,7 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave, y se añadieron y mezclaron 0,2 partes en peso de sílice. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 80°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1,0°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168, 0,5 partes en peso de estearato de calcio y 25 partes en peso de fibras de vidrio ultracortas con un diámetro de 10 µm y una longitud de 250 µm, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polipropileno atáctico adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polipropileno obtenido en la tabla 1.

60 Ejemplo 20

65 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,950 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 70°C

5 a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1,0°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,5 partes en peso de estearato de calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 21

- 10 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,960 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 60 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 800 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,3 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 65°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta 20°C a una velocidad de 1,0°C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 1 parte en peso de estearato de zinc, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 22

- 25 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,970 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 50 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,1 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,1°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,1 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,1 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,75 partes en peso de nanosilice, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 23

- 35 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,954 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 70 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,1 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 65°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,1°C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,3 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,3 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,9 partes en peso de nano-óxido de zinc, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 24

- 50 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,948 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 65 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,3 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 30°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,2 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,2 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,6 partes en peso de nano-carbonato de calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 25

- 60 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,962 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-heptano (parámetro de solubilidad de 15,2 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 60°C

a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,2°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,15 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,15 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,8 partes en peso de estearato de sodio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 26

- 10 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,950 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de ciclohexano (parámetro de solubilidad de 16,6 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 70°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1,0°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,5 partes en peso de estearato de calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 27

- 25 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,950 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de 2,2,3-trimetilbutano (parámetro de solubilidad de 15,7 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 70°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1,0°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,5 partes en peso de estearato de calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 28

- 35 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,930 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 30 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 60°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1,0°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,5 partes en peso de estearato de calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 29

- 50 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,927 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 70 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 800 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,3 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 55°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta 20°C a una velocidad de 1,0°C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 1 parte en peso de estearato de zinc, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 30

- 65 Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,920 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 50 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad

de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,1 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 90°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,1°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,1 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,1 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,75 partes en peso de nanosílice, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

#### Ejemplo 31

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,915 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,1 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 90°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 55°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,1°C/min y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,3 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,3 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,9 partes en peso de nano-óxido de zinc, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

#### Ejemplo 32

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,935 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 60 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,3 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 90°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 30°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,2 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,2 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,6 partes en peso de nano-carbonato de calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

#### Ejemplo 33

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,924 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 45 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-heptano (parámetro de solubilidad de 15,2 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 90°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 50°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,2°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,15 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,15 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,8 partes en peso de estearato de sodio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

#### Ejemplo 34

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,930 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 30 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-pentano (parámetro de solubilidad de 14,4 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 60°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1,0°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,5 partes en peso de estearato de calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

#### Ejemplo 35

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,930 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 30 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-octano (parámetro de solubilidad de 15,4 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave

hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 60°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1,0°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168 así como 0,5 partes en peso de estearato de calcio, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 36

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,950 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 35 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 110°C y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 70°C a una velocidad de 1,0°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 60 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 1,0°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,25 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,25 partes en peso de antioxidante 168, 0,5 partes en peso de estearato de calcio, 2,5 partes en peso de negro de carbono conductor así como 0,1 partes en peso de nanotubos de carbono, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 37

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,948 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 60 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1000 partes en peso de n-hexano (parámetro de solubilidad de 14,9 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,3 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 100°C y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 30°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,2 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,2 partes en peso de antioxidante 168, 0,6 partes en peso de nano-carbonato de calcio así como 0,05 partes en peso de piritiona de zinc, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

Ejemplo 38

Se colocaron 100 partes en peso de resina de polietileno (densidad de 0,924 g/cm<sup>3</sup>, índice de fusión (190°C, 2,16 kg) de 40 g/10 min, parámetro de solubilidad de 17,0 MPa<sup>1/2</sup>) y 1200 partes en peso de n-heptano (parámetro de solubilidad de 15,2 MPa<sup>1/2</sup>) en un autoclave. Se cargó gas nitrógeno de alta pureza hasta 0,2 MPa; luego se calentó el autoclave hasta 90°C y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; después de eso, se enfrió el autoclave hasta 50°C a una velocidad de 0,5°C/min con agua de enfriamiento y se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos; además, se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente a una velocidad de 0,2°C/min. En la mezcla sólido-líquido resultante, se añadieron 0,15 partes en peso de antioxidante 1010 y 0,15 partes en peso de antioxidante 168, 0,8 partes en peso de estearato de sodio así como 50 partes en peso de fibras de vidrio ultracortas con un diámetro de 5 µm y una longitud de 150 µm, y después de eso se sometió el material a separación centrífuga y secado a vacío para obtener un polvo de resina de polietileno adecuado para sinterización selectiva por láser. Se enumeraron el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula del polvo de resina de polietileno obtenido en la tabla 1.

50 Tabla 1

Ejemplo	Tamaño de partícula (µm)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )
Ejemplo 1	35~120	53	86	105	0,45
Ejemplo 2	40~130	55	94	118	0,41
Ejemplo 3	30~107	47	65	88	0,49
Ejemplo 4	35~130	52	78	108	0,45
Ejemplo 5	30~110	45	71	98	0,52
Ejemplo 6	43~137	55	85	113	0,42
Ejemplo 7	45~132	55	90	108	0,46
Ejemplo 8	45~130	52	81	104	0,44

Ejemplo 9	35~125	52	84	102	0,48
Ejemplo 10	40~120	58	81	97	0,45
Ejemplo 11	25~130	41	61	107	0,55
Ejemplo 12	40~135	55	86	109	0,44
Ejemplo 13	30~150	48	103	138	0,38
Ejemplo 14	45~120	58	80	95	0,42
Ejemplo 15	42~130	58	80	115	0,42
Ejemplo 16	45~127	64	85	115	0,44
Ejemplo 17	45~135	49	84	122	0,43
Ejemplo 18	42~125	56	82	105	0,44
Ejemplo 19	40~130	50	84	108	0,42
Ejemplo 20	45~135	59	90	112	0,44
Ejemplo 21	40~130	55	94	115	0,45
Ejemplo 22	30~127	48	75	101	0,57
Ejemplo 23	35~130	50	89	110	0,50
Ejemplo 24	35~120	49	71	95	0,52
Ejemplo 25	40~130	56	85	106	0,47
Ejemplo 26	42~130	58	80	115	0,44
Ejemplo 27	45~127	64	85	115	0,45
Ejemplo 28	35~115	45	71	92	0,56
Ejemplo 29	50~130	61	91	115	0,40
Ejemplo 30	30~100	46	66	85	0,54
Ejemplo 31	35~120	52	79	100	0,50
Ejemplo 32	50~150	69	97	120	0,37
Ejemplo 33	45~130	67	96	114	0,43
Ejemplo 34	45~132	55	90	108	0,43
Ejemplo 35	45~130	52	81	104	0,46
Ejemplo 36	30~110	46	74	90	0,52
Ejemplo 37	50~130	65	88	115	0,48
Ejemplo 38	45~120	58	85	110	0,41

Ejemplo 39

Se repitió el ejemplo 1 excepto que no se usó el agente de nucleación óxido de calcio. Dado que no hubo agente de nucleación en este ejemplo, el polipropileno fundido tenía menos puntos de nucleación durante la cristalización y, por tanto, el tamaño de la esferulita fue mayor. Las partículas de polvo de polipropileno finalmente obtenidas para sinterización por láser tenían un mayor tamaño de partícula, que oscilaba desde 70 hasta 150  $\mu\text{m}$ , con  $D10 = 92 \mu\text{m}$ ,  $D50 = 113 \mu\text{m}$  y  $D90 = 132 \mu\text{m}$ . Aunque el polvo de resina de polipropileno obtenido podía satisfacer los requisitos básicos del procedimiento de sinterización por láser, tenía una mayor fracción de partículas con un tamaño mayor que el del ejemplo 1.

Ejemplo 40

Se repitió el ejemplo 1 excepto que no se usó ningún antioxidante. Dado que no hubo antioxidante en este ejemplo, el polvo de polipropileno obtenido tendía a degradarse y amarillarse al calentarse cuando se usaba para sinterización por láser. Aunque el polvo de resina de polipropileno obtenido podía satisfacer los requisitos básicos del procedimiento de sinterización por láser, las propiedades mecánicas del producto terminado fueron inadecuadas en comparación con el ejemplo 1.

Ejemplo 41

5 Se repitió el ejemplo 1 excepto que no se usó ningún agente de liberación. Dado que no hubo agente de liberación en este ejemplo, el polvo de polipropileno obtenido tenía a aglomerarse en una pequeña cantidad y tenía una fluidez ligeramente peor en comparación con el ejemplo 1. Aunque el polvo de resina de polipropileno obtenido podía satisfacer los requisitos básicos del procedimiento de sinterización por láser, el producto impreso terminado tenía una lisura superficial ligeramente peor.

Ejemplo 42

10 Se repitió el ejemplo 20 excepto que no se usó ningún antioxidante. Dado que no hubo antioxidante en esta realización, el polvo de polietileno obtenido tenía a reticularse al calentarse cuando se usaba para sinterización por láser en comparación con el ejemplo 20. Aunque el polvo de resina de polietileno obtenido podía satisfacer los requisitos básicos del procedimiento de sinterización por láser, el producto impreso terminado era propenso a contraerse.

Ejemplo 43

15 Se repitió el ejemplo 20 excepto que no se usó ningún agente de liberación. Dado que no hubo agente de liberación en este ejemplo, el polvo de polietileno obtenido tenía a aglomerarse en una pequeña cantidad y tenía una fluidez ligeramente peor en comparación con el ejemplo 20. Aunque el polvo de resina de polietileno obtenido podía satisfacer los requisitos básicos del procedimiento de sinterización por láser, el producto impreso terminado tenía una lisura superficial ligeramente peor.

Ejemplo 44

20 Se repitió el ejemplo 20 excepto que no se usaron ni el agente de liberación ni el antioxidante. Dado que no hubo ni agente de liberación ni antioxidante en este ejemplo, el polvo de polietileno obtenido tenía a reticularse al calentarse cuando se usaba para sinterización por láser, y tenía a aglomerarse en una pequeña cantidad y tenía una fluidez ligeramente peor en comparación con el ejemplo 20. Aunque el polvo de resina de polietileno obtenido podía satisfacer los requisitos básicos del procedimiento de sinterización por láser, el producto impreso terminado era propenso a contraerse y tenía una lisura superficial ligeramente peor.

Ejemplo comparativo 1

25 Se repitió el ejemplo 1 excepto que se usó el disolvente xileno (parámetro de solubilidad de 18,2 MPa<sup>1/2</sup>) en lugar del disolvente n-hexano. Dado que el disolvente xileno usado en este ejemplo comparativo era un buen disolvente para el polipropileno, el polipropileno, después de disolverse, tenía una velocidad de cristalización muy lenta al enfriarse. En el mismo momento experimental que aquel en el ejemplo 1, el tamaño de partícula de las partículas de polvo de polipropileno obtenidas para sinterización por láser era demasiado pequeño y la distribución de tamaño de partícula era peor (el tamaño de partícula oscilaba desde 10 hasta 55 µm, D10 = 15 µm, D50 = 24 µm, D90 = 49 µm). El polvo de resina de polipropileno obtenido no pudo cumplir de manera satisfactoria los requisitos del procedimiento de sinterización por láser.

Ejemplo comparativo 2

35 Se repitió el ejemplo 1 excepto que se usó el disolvente tolueno (parámetro de solubilidad de 18,4 MPa<sup>1/2</sup>) en lugar del disolvente n-hexano. Dado que el disolvente tolueno usado en este ejemplo comparativo era un buen disolvente para el polipropileno, el polipropileno, después de disolverse, tenía una velocidad de cristalización muy lenta al enfriarse. En el mismo momento experimental que aquel en el ejemplo 1, el tamaño de partícula de las partículas de polvo de polipropileno obtenidas para sinterización por láser era demasiado pequeño y la distribución de tamaño de partícula era peor (el tamaño de partícula oscilaba desde 16 hasta 52 µm, D10 = 25 µm, D50 = 34 µm, D90 = 40 µm). El polvo de resina de polipropileno obtenido no pudo cumplir de manera satisfactoria los requisitos del procedimiento de sinterización por láser.

45 Los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores ilustran que el polvo de resina de poliolefina obtenido según el método de la presente invención tiene buena resistencia a la oxidación, buena fluidez de polvo, tamaño moderado, densidad aparente adecuada, forma de partícula bien proporcionada y distribución de tamaño de partícula uniforme, lo que es adecuado para sinterización selectiva por láser para preparar diversos productos moldeados. Con el método de sinterización selectiva por láser proporcionado por la presente invención, pueden prepararse productos moldeados de poliolefina que tienen forma regular, superficie lisa y buenas propiedades mecánicas.

## REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un polvo de resina de poliolefina, que contiene las siguientes etapas:
  - 5 a) disolver con calor una resina de poliolefina en un disolvente orgánico que tiene un parámetro de solubilidad menor que o igual al parámetro de solubilidad de la resina de poliolefina para obtener una disolución de resina de poliolefina;
  - 10 b) enfriar la disolución de resina de poliolefina para precipitar un sólido, obteniendo de ese modo una mezcla sólido-líquido;
  - 15 c) opcionalmente añadir un adyuvante a la mezcla sólido-líquido y mezclar;
  - 20 d) realizar separación sólido-líquido y secar para obtener un polvo de resina de poliolefina adecuado para sinterización selectiva por láser;
 

en el que la diferencia entre los parámetros de solubilidad del disolvente orgánico y de la resina de poliolefina está dentro del 0-20% del parámetro de solubilidad de la resina de poliolefina, y
2. Método según la reivindicación 1, que se caracteriza porque, en la etapa a), la resina de poliolefina es al menos una seleccionada del grupo que consiste en resinas de polipropileno y polietileno, preferiblemente al menos una seleccionada del grupo que consiste en resina de homopolipropileno y resina de polipropileno atáctico.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, que se caracteriza porque la resina de homopolipropileno y la resina de polipropileno atáctico tienen un índice de fusión, medido a 210°C y una carga de 2,16 kg, de 20-100 g/10 min, preferiblemente 30-80 g/10 min; la resina de polietileno tiene un índice de fusión, medido a 190°C y una carga de 2,16 kg, de 20-100 g/10 min, preferiblemente 30-80 g/10 min.
4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza porque el disolvente orgánico se usa en una cantidad de 600-1200 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza porque el disolvente orgánico se selecciona de alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>, más preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en n-pentano, isopentano, n-hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, ciclohexano, n-heptano, 2-metilhexano, 3-metilhexano, 2,2-dimetilpentano, 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano, 3,3-dimetilpentano, 3-etylpentano, 2,2,3-trimetilbutano, n-octano y n-nonano, y lo más preferiblemente n-hexano, n-heptano y/o n-octano.
6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza porque, en la etapa a), la resina de poliolefina se calienta hasta una temperatura de 60-200°C, por ejemplo, 70-190°C u 80-160°C; y preferiblemente la disolución de resina de poliolefina se mantiene a la temperatura de calentamiento durante 30-90 minutos.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza porque, en la etapa b), la disolución de resina de poliolefina se enfriá hasta una temperatura objetivo a una velocidad de enfriamiento promedio de 0,1°C/min a 1°C/min, y se mantiene durante 30-90 minutos a la temperatura objetivo que es de 10-30°C.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que se caracteriza porque, en la etapa b), la disolución de resina de poliolefina se enfriá hasta una temperatura objetivo a través de una o más temperaturas intermedias y se mantiene durante 30-90 minutos a dichas temperaturas intermedias que están en el intervalo de 40-100°C o 50-90°C.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza porque se añade un agente de nucleación en la etapa a), que es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en sílice, óxido de calcio, carbonato de calcio, sulfato de bario, hidrotalcita, hidrotalcita, negro de carbono, caolín y mica.
10. Método según la reivindicación 9, que se caracteriza porque el agente de nucleación se usa en una cantidad de 0,01-2 partes en peso, preferiblemente 0,05-1 partes en peso y más preferiblemente 0,1-0,5 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina.

11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que se caracteriza porque el adyuvante en la etapa c) se selecciona de antioxidantes, agentes de liberación de polvo, agentes antiestáticos, agentes antibacterianos y/o refuerzos de fibra de vidrio, preferiblemente antioxidantes y/o agentes de liberación de polvo.
- 5 12. Método según la reivindicación 11, que se caracteriza porque el antioxidante se selecciona de antioxidante 1010 y/o antioxidante 168 que se usa preferiblemente en una cantidad de 0,1-0,5 partes en peso, más preferiblemente 0,2-0,4 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina.
- 10 13. Método según la reivindicación 11, que se caracteriza porque el agente de liberación de polvo es al menos uno seleccionado de un metal alcalino o alcalinotéreo basado en ácidos diméricos o monocarboxílicos de alcano, un nano-óxido y una sal de nanometal, preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de zinc, estearato de calcio, estearato de plomo, sílice, dióxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de zirconio, carbonato de calcio y sulfato de bario; y el agente de liberación de polvo se usa en una cantidad de 0,01-10 partes en peso, preferiblemente 0,1-5 partes en peso y más preferiblemente 0,5-1 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la resina de poliolefina.
- 15 14. Polvo de resina de poliolefina preparado mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que se caracteriza porque las partículas de polvo son esféricas y/o esferoideas, y tienen un tamaño de partícula de 25-150  $\mu\text{m}$ , y una distribución de tamaño de partícula  $D_{10} = 43-69 \mu\text{m}$ ,  $D_{50} = 61-103 \mu\text{m}$  y  $D_{90} = 85-138 \mu\text{m}$ .
- 20 15. Método de sinterización selectiva por láser, en el que un polvo de resina de poliolefina preparado mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, se usa como materia prima en polvo para sinterización.
- 25 16. Uso de un polvo de resina de poliolefina preparado mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en un método de fabricación de un objeto tridimensional, en particular un método en el que un objeto tridimensional se fabrica usando sinterización selectiva por láser.
- 30

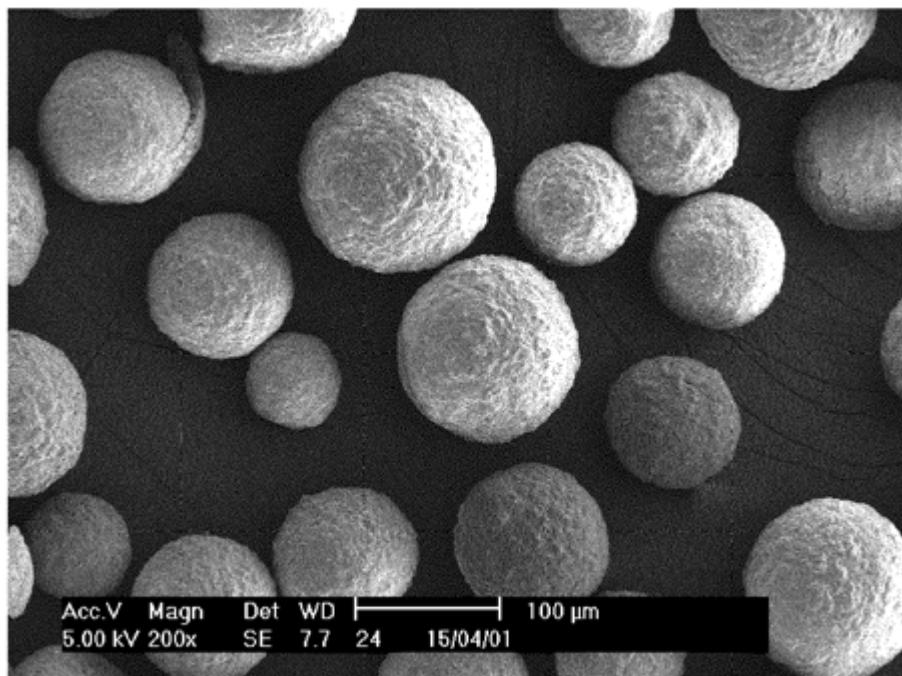


Figura 1

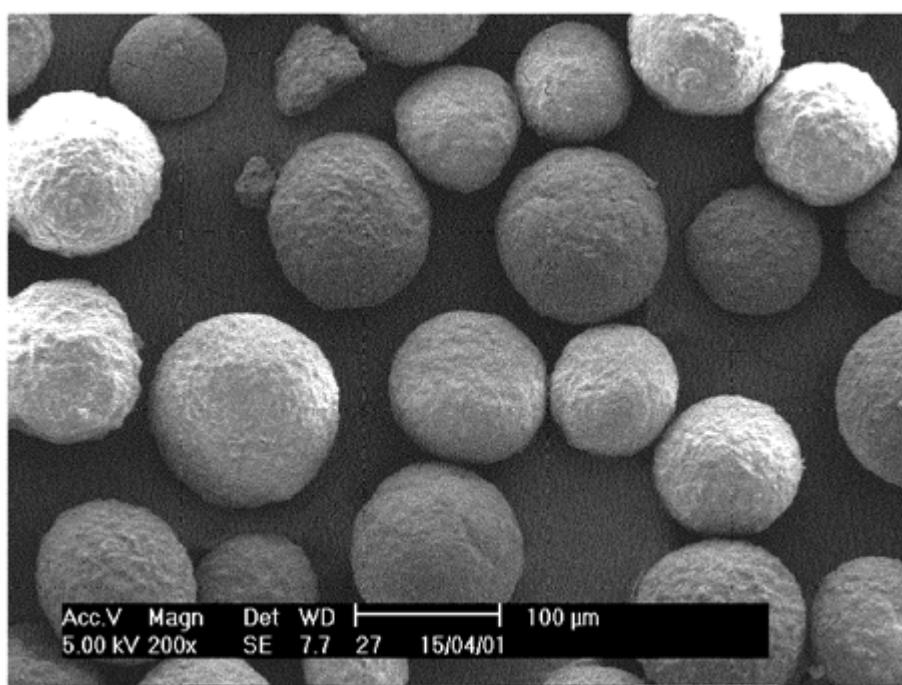


Figura 2

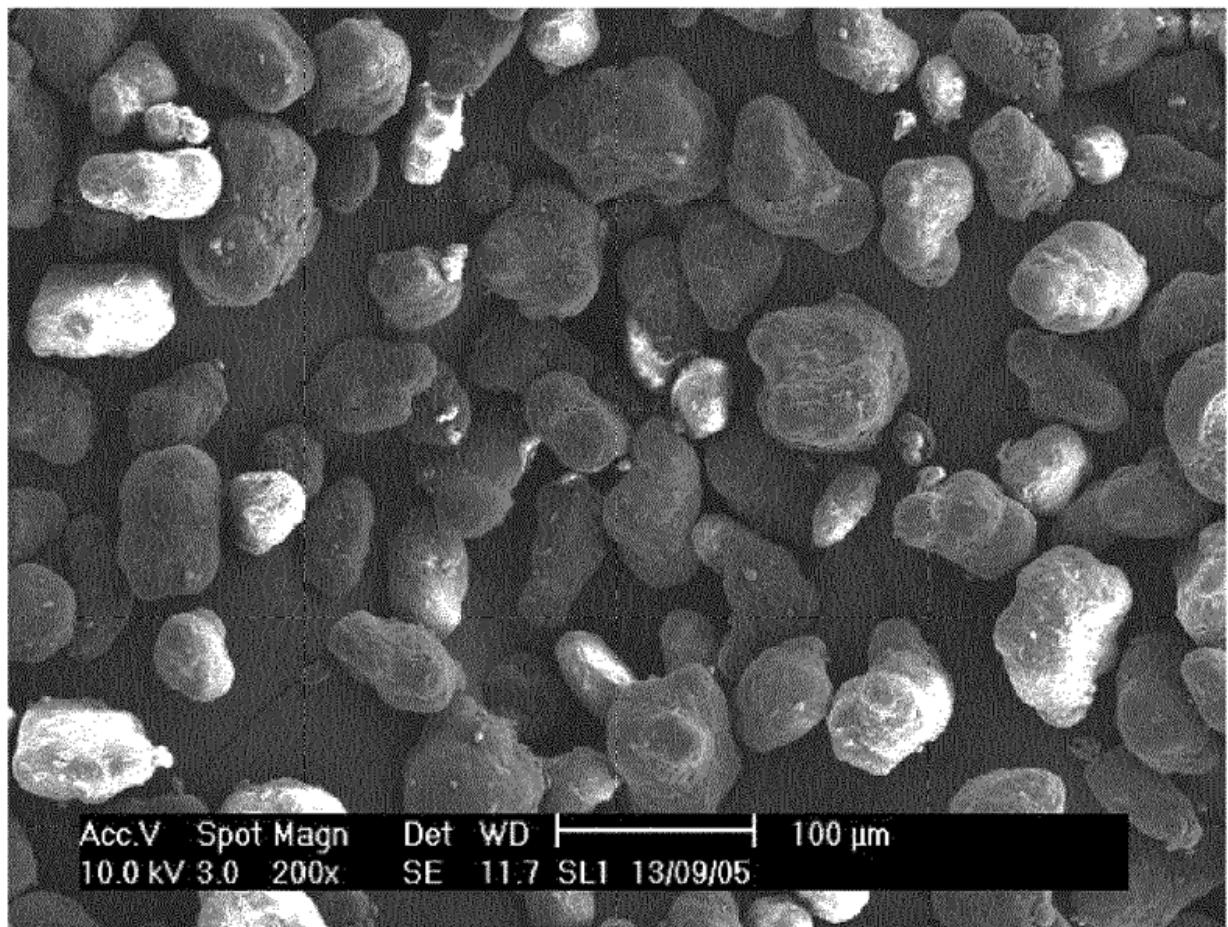


Figura 3