

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 797 536**

51 Int. Cl.:

B29C 67/00 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2013 PCT/EP2013/061718**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.12.2013 WO13186120**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2013 E 13727185 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 2858809**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento térmico de polvos**

30 Prioridad:

12.06.2012 FR 1255474

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

02.12.2020

73 Titular/es:

**POLYTECHNYL S.A.S. (100.0%)
Rue de Clichy, 25
75009 Paris, FR**

72 Inventor/es:

CORRIOL, CÉCILE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 797 536 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento térmico de polvos

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento que comprende una etapa de tratamiento térmico de un polvo a base de poliamida a fin de disminuir la diferencia entre la temperatura inicial de reordenación cristalina y la temperatura final de reordenación cristalina. La invención se refiere también a artículos obtenidos mediante la utilización de polvos que han sufrido este tratamiento, en particular por fusión selectiva de capas de polvo de polímeros, especialmente el prototipado rápido por sinterización en fase sólida con ayuda de un láser.
- 10 El procedimiento de fabricación de artículos por fusión selectiva de capas de polvo de polímeros es un procedimiento que permite obtener unas piezas de formas complejas sin herramientas y sin mecanización, a partir de una imagen en tres dimensiones del artículo a realizar, sinterizando unas capas superpuestas de polvos poliméricos, especialmente con ayuda de un láser. Se utilizan generalmente para ello unos polímeros termoplásticos. Las
- 15 generalidades sobre el prototipado rápido por sinterización láser se mencionan en las patentes US6136948 y las solicitudes WO96/06881, US20040138363. La tecnología de aglomeración de polvos de poliamida bajo una radiación electromagnética sirve para fabricar objetos en tres dimensiones para diversas aplicaciones, especialmente prototipos y modelos.
- 20 El documento WO 2012/047613 describe por su parte un procedimiento de tratamiento térmico de polvos de poliariétercetona o de poliétercetonacetona. Este procedimiento se efectúa sobre unos polímeros muy específicos que presentan varias formas cristalinas, y sobre todo varios puntos de fusión. La diferencia entre el punto de fusión más alto y el punto de fusión más bajo es grande y permite claramente distinguir estos dos puntos de fusión.
- 25 Gogolewski *et al.*, Colloid & Polymer Sci. 260, 1982, 859-863 divulga el tratamiento térmico de la poliamida 6 que tiene una temperatura de fusión $T_f=220^{\circ}\text{C}$ por calentamiento a 200°C durante al menos 10 minutos. Después del calentamiento, la muestra calentada se equilibra térmicamente con el aire. No se describe la fabricación de artículos por fusión selectiva de capas de polvo.
- 30 El documento WO 2012/076528 describe un procedimiento de fabricación de artículos por fusión selectiva de capas de polvo de polímeros, especialmente el prototipado rápido por sinterización en fase sólida con la ayuda de un láser de un polvo a base de copoliamida de tipo 6 que presenta una baja entalpía de cristalización fría.
- 35 Sin embargo, a pesar de los recientes avances, especialmente en el caso de la sinterización láser, no es menos deseable obtener unos polvos que presenten:
- unas características intrínsecas mejoradas, como un dimensionamiento más preciso, una fluidez mejorada, y/o
 - unas propiedades "extrínsecas", es decir que permiten obtener unos artículos que presentan unas propiedades mejoradas, por ejemplo en términos de resistencia mecánica, química y/o de envejecimiento, o de aspecto, o también que permiten la implementación de procedimientos de fabricación más simples y/o menos costosos en tiempo, en energía, en materia y/o menos onerosos.
- 40
- 45 Es particularmente deseable encontrar unos polvos que permitan la obtención de artículos que presenten también unas propiedades mejoradas, especialmente en términos mecánicos, de resistencia en el tiempo ("aging"), de resistencia térmica, a la luz y/o de resistencia química, muy particularmente que permitan temperaturas de uso elevadas, y que tienen unas propiedades mejoradas para la sinterización láser.
- 50 La solicitante acaba de descubrir que la disminución de la diferencia entre la temperatura final de la reordenación cristalina y la temperatura inicial de la reordenación cristalina, también denominada $T_{fr}-T_{ir}$, es un parámetro que influye en las propiedades de los polvos de poliamidas, en particular para su utilización durante la realización de artículos por fusión selectiva de capas de polvo de (co)poliamidas, especialmente de tipo 6 o 66. Una disminución de esta diferencia puede permitir mejorar las características del polvo, especialmente disminuir, incluso evitar, la presencia de fisuras y/o de grumos en la superficie del lecho de polvos durante la fabricación de artículos, mejorar su aptitud a la sinterización, y/o la fluidez del polvo, así como mejorar el artículo obtenido por sinterización láser, especialmente en
- 55 términos de calidad de superficie.
- 60 La solicitante acaba de desarrollar un procedimiento que permite disminuir la diferencia entre la temperatura final de reordenación cristalina y la temperatura inicial de reordenación cristalina, simbolizado por la expresión " $T_{fr}-T_{ir}$ " de un polvo de (co)poliamida. Dicho procedimiento puede permitir mejorar las propiedades de dicho polvo, especialmente cuando éste se utiliza para realizar unos artículos por fusión selectiva de capas de polvo.
- 65 El fenómeno de reordenación cristalina, también denominada "cristalización fría" por ejemplo en la solicitud de patente francesa FR 10 60345, publicada bajo el número FR2968664, corresponde a un proceso exotérmico procedente de la reordenación de las zonas amorfas del material en zonas cristalinas. Aparece a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero. Puede ponerse en evidencia mediante mediciones DSC (Calorimetría de barrido

- diferencia - Differential Scanning Calorimetry) en condiciones estándares o moduladas. Corresponde a un pico exotérmico que aparece antes del pico endotérmico de la fusión. En las condiciones estándares de medición DSC, el exotermo de la reordenación cristalina puede ocultarse total o parcialmente por otros fenómenos, especialmente tales como la fusión. La DSC modulada, sin embargo, permite separar los fenómenos reversibles de los fenómenos no reversibles por aplicación de una señal sinusoidal en temperatura. La DSC modulada permite, efectivamente, separar el flujo total de calor en sus componentes termodinámicos y cinéticos. El fenómeno de reordenación cristalina aparece entonces como un fenómeno no reversible (componente cinético de la señal total) y se separa entonces de la fusión.
- Así, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un artículo formado por fusión selectiva de capas que utiliza un polvo obtenido por un procedimiento de tratamiento térmico de una composición de (co)poliamida, especialmente en forma de polvo, que comprende al menos las etapas siguientes:
- calentamiento, que permite llevar la composición a una temperatura inferior a la temperatura de fusión más baja, o T_{fmin} , y superior a la temperatura $T_{fmin}-30^{\circ}C$, durante al menos 10 minutos,
 - enfriamiento a temperatura ambiente, es decir $25^{\circ}C$,
 - recuperación de la composición, obtenida en forma de polvo,
- presentando dicha composición recuperada un valor $T_{fr}-T_{ir}$ disminuido con respecto al valor $T_{fr}-T_{ir}$ inicial, es decir antes del tratamiento,
- en particular dicha (co)poliamida es semicristalina,
- fabricación de dicho artículo por fusión selectiva de dicho polvo, como se define mediante la reivindicación 1.
- Las temperaturas T_{ir} y T_{fr} se miden mediante procedimiento P de DSC modulado que consiste en medir las T_{ir} y las T_{fr} por análisis calorimétrico diferencial modulado en el que:
- a) la composición, y en particular la o las (co)poliamidas, se mantienen a una temperatura de $25^{\circ}C$ durante 5 minutos,
 - b) un aumento modulado de temperatura se efectúa a una velocidad de $3^{\circ}C/min$ hasta $250^{\circ}C$ con una amplitud sinusoidal de $0,48^{\circ}C$ y un periodo de 1 minuto, y después un enfriamiento a una velocidad de $3^{\circ}C/min$ hasta $25^{\circ}C$ y se registra la señal.
- Más particularmente, el procedimiento P es tal como se describe a continuación, y comprende 4 etapas:
1. Puesta en funcionamiento del aparato
 - * Aparato utilizado: Q2000, TA instruments.
 - * Poner el aparato bajo tensión y dejar equilibrar durante al menos 30 minutos.
 - * Calibrar el aparato según las recomendaciones del fabricante del aparato.
 - * El nitrógeno utilizado es de calidad analítica. Se utilizarán para todas las mediciones, conforme a las recomendaciones del fabricante del aparato.
 2. Colocación de la muestra en el crisol y manipulación de los crisoles
 - * Pesarse dos crisoles con su tapa: un primer crisol en el que se depositará la muestra y un segundo crisol que servirá de referencia.
 - * Depositar entre 2 y 5 g de materia en el primer crisol. La precisión del pesaje debe ser de $\pm 0,1$ mg.
 - * Cerrar los dos crisoles con su tapa con la ayuda de una máquina de engatillar.
 - * Verificar que el exterior de los dos crisoles está limpio.
 - * Colocar los crisoles en las celdas del calorímetro con la ayuda de las pinzas.
 - * Cerrar la tapa del portamuestras y la tapa de la celda que contiene la referencia.
 3. Análisis calorimétrico diferencial modulado o DSC modulado
 - * Parametrizar la modulación del aumento y descenso de temperatura:

* Amplitud sinusoidal: 0,48°C

* Periodo: 1 minuto

5

* Proceder a una primera isoterma de 5 minutos a 25°C para estabilizar la modulación.

* Proceder a una rampa en temperaturas, a una velocidad de 3°C/min hasta 250°C.

10

* Proceder a un ciclo de enfriamiento, a una velocidad de 3°C/min hasta 25°C y registrar los resultados.

* Abrir el portamuestras. Sacar el crisol que contiene la muestra y verificar que no ha sufrido deformación y/o deterioro. Si este es el caso, rechazar la medición y proceder a una segunda medición.

15

4. Determinación de Tir y de Tfr

En el programa de tratamiento de datos "TA Universal Analysis 2000":

20

* Mostrar el pico que corresponde al primer aumento de temperatura y a los fenómenos no reversibles ("non-reversing heat flow"). El pico exotérmico que aparece corresponde a la reordenación cristalina del material.

* Construir la línea de base del pico que une los dos puntos a nivel de los cuales el pico "despega" de la línea de base.

25

* Medir:

* La temperatura inicial de la reordenación cristalina (Tir)

* La temperatura final de la reordenación cristalina (Tfr)

30

Además, este procedimiento puede permitir determinar la entalpía de cristalización fría ΔH_{cf} en julios/gramos que se da directamente por el programa de tratamiento de datos a partir del área A, así como se describe en la solicitud de patente francesa cuyo número de depósito es el 10 60345.

35

Durante el calentamiento, la composición se puede llevar a una temperatura que va de T_{fmin}-28°C a T_{fmin}-2°C, especialmente que va de T_{fmin}-25°C a T_{fmin}-5°C, en particular de T_{fmin}-22°C a T_{fmin}-10°C, incluso ser de aproximadamente T_{fmin}-20°C.

40

En particular, la composición, especialmente en forma de polvo, no se lleva a una temperatura superior o igual a su peso de reblandecimiento, especialmente la composición alcanza una temperatura máxima igual a la temperatura de reblandecimiento -2°C. Esta temperatura de reblandecimiento se puede medir por Análisis Mecánico Dinámico (DMA).

45

El procedimiento implica un calentamiento que permite llevar la composición a una temperatura inferior a la temperatura de fusión más baja, o T_{fmin}, y superior a la temperatura T_{fmin}-30°C, y en particular a una temperatura tal como se ha definido anteriormente, durante al menos 10 minutos. Más particularmente, la composición se lleva a tal temperatura durante un tiempo que va de 10 minutos a 120 minutos, especialmente de 10 a 60 minutos, incluso de 15 a 45 minutos. Por "la composición se lleva a una temperatura inferior a X y superior a Y", se entiende que toda la composición alcanza y permanece a una temperatura en el intervalo, en particular en el núcleo de la composición.

50

Ventajosamente, el enfriamiento es relativamente lento, en particular se obtiene por la simple parada del calentamiento.

55

Según la presente invención, el punto de fusión corresponde a la temperatura del vértice del pico endotérmico determinado por DSC. En particular, esta temperatura de fusión se mide según el procedimiento P en el que las etapas 1 a 3 son tales como se han descrito anteriormente, y la etapa 4' de determinación de la temperatura de fusión T_f es la siguiente:

En el programa de tratamiento de datos "TA Universal Analysis 2000":

60

* Mostrar el pico que corresponde al primer aumento de temperaturas y a los fenómenos reversibles ("reversing heat flow"). El pico endotérmico que aparece corresponde a la fusión del material.

* La temperatura que corresponde al vértice del pico es la temperatura de fusión del material.

65

Según una variante, la o las (co)poliamidas de la composición presentan un único punto de fusión.

En el caso de (co)poliamida(s) que presenta(n) varios puntos de fusión, la diferencia de temperatura entre el punto de fusión más alto y el punto de fusión más bajo puede ser inferior o igual a 15°C, en particular inferior o igual a 10°C, incluso inferior o igual a 5°C.

5 El polvo obtenido por el procedimiento puede presentar una Tfr-Tir disminuida en al menos un 15%, especialmente e al menos un 25%, incluso en al menos un 30%, con respecto al valor Tfr-Tir de la composición antes del tratamiento.

Dicha composición puede comprender un contenido de (co)poliamida que va del 50 al 100% en peso con respecto al peso total de la composición. Más particularmente, este contenido puede ir del 60 al 100% en peso, especialmente del 75 al 100% en peso, incluso del 90 al 100% en peso con respecto al peso total de la composición.

Según un modo de realización particular, la composición comprende un contenido de (co)poliamida que va del 95 al 100% en peso con respecto al peso total de la composición.

15 La composición puede comprender una o varias (co)poliamidas. Cuando la composición comprende varias (co)poliamidas, el contenido de una de ellas puede ser superior al 80% en peso, especialmente el 90% en peso con respecto al peso total de la composición.

Según un modo de realización particular, la composición comprende dos, tres o cuatro (co)poliamidas.

20 En el caso en el que al menos dos, y en particular dos, (co)poliamidas están presentes en la composición, pueden no presentarse en forma de mezcla de poliamida regulada diácido y de poliamida regulada diamina y/o de copoliamida regulada diácido y de copoliamida regulada diamina, en particular tal como se define en el documento US20060071359.

25 Según otro modo de realización particular, la composición comprende una sola (co)poliamida.

La composición puede también estar únicamente constituida de (co)poliamida, y especialmente de 1, 2, 3 o 4 (co)poliamidas, en particular está constituida de una única (co)poliamida.

30 Las poliamidas se pueden seleccionar del grupo que comprende las poliamidas obtenidas por policondensación de al menos un diácido carboxílico alifático lineal con una diamina alifática o cíclica o entre al menos un diácido carboxílico aromático y una diamina alifática o aromática, las poliamidas obtenidas por policondensación de al menos un aminoácido o lactama sobre sí mismo, o sus mezclas y (co)poliamidas. Se prefieren particularmente las poliamidas semi-cristalinas. También se prefieren las poliamidas lineales.

35 La composición comprende un contenido total de PA11 y de PA12 inferior o igual al 10% en peso con respecto al peso total de (co)poliamida presente en la composición, y muy particularmente la composición está desprovista de PA11 y/o de PA12.

40 La composición comprende un contenido de copoliamida que va del 50 al 100% en peso, especialmente del 60 al 95% en peso con respecto al peso total de poliamida, incluso con respecto al peso total de polímero termoplástico, o incluso con respecto al peso total de la composición.

45 Según una variante, la composición comprende como poliamida, incluso como polímero termoplástico, únicamente una o varias copoliamida(s), en particular tal(es) como se describe(n) en la presente descripción.

50 Según la invención, la composición comprende al menos una copoliamida obtenida por polimerización de al menos un monómero constitutivo de la poliamida y al menos uno o varios comonómeros. Ventajosamente dicha(s) copoliamida(s) son semi-cristalinas.

Dicho monómero constitutivo puede ser un monómero tal como se define en los párrafos anteriores. Muy particularmente, se trata de caprolactama o del aminoácido correspondiente.

55 Según la invención, la copoliamida comprende un contenido de monómero constitutivo de al menos un 80% molar con respecto al número de moles de la mezcla total de monómeros y comonómeros de la copoliamida.

60 Se entiende por comonómero, también denominado comonómero minoritario, un compuesto diferente del monómero constitutivo de la poliamida y capaz de enlazarse de manera covalente a los monómeros constitutivos de la poliamida, especialmente por enlaces amidas, ésteres, o imidas, para formar una copoliamida.

Los comonómeros aromáticos y/o cicloalifáticos presentan preferiblemente al menos una función seleccionada del grupo constituido por:

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

ES 2 797 536 T3

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

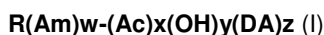
5 - una función alcohol OH, especialmente capaz de formar un enlace éster con una función ácido carboxílico del monómero constitutivo de la poliamida; y

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

10 Esta función diácido carboxílico puede comprender las funciones ácido carboxílico germinales o sobre unos átomos de carbono adyacentes.

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

De manera preferida, el comonómero se representa por la fórmula (I) siguiente:



20 en la que:

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

25 - w está comprendido entre 0 y 4;

- x está comprendido entre 0 y 4;

30 - y está comprendido entre 0 y 4;

- z está comprendido entre 0 y 4; y

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

Los monómeros se pueden seleccionar del grupo constituido por:

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

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

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

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

50 - los hidroxiaácidos o derivados, por ejemplo que comprenden preferiblemente de 3 a 18 átomos de carbono;

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

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

- los monómeros que comprenden dos funciones ácido carboxílico que permiten formar unas funciones imida, alifáticas o aromáticas o cicloalifáticas y que comprenden de 3 a 18 átomos de carbono;

60 - o sus mezclas.

65 A título de ejemplo, se pueden citar como comonómeros alifáticos, los seleccionados del grupo constituido por el aminoácido-11-undecanoico, el aminoácido-12-dodecanoico, la lauril lactama, el ácido sebácico, el ácido dodecanodioico, la tetrametilendiamina, la trimetilhexametilendiamina, el ácido adípico, las hexametilendiamina, el ácido oxálico, el ácido fumárico, el ácido maleico, el ácido metilglutárico, el ácido etilsuccínico, la metaxililendiamina, la paraxililendiamina, la metil-1-pentametilendiamina, los ácidos grasos como el ácido láurico, el ácido esteárico, el ácido palmítico, el ácido bencílico, el ácido 1-naftilacético, el ácido 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, la

bencilamina, la laurilamina, la 1-naftalenimetilamina, el octanol, el 2-etilhexanol, el etilenglicol, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, la etanolamina, la propanolamina, el ácido láctico, el ácido glicólico, la caprolactona, la butirolactona, la propionolactona, el ácido 3-hidroxi-butírico, el ácido 3-hidroxi-valérico, la 2,2,6,6-tetra-(β -carboxietil)ciclohexanona, el diaminopropano – N,N,N',N' ácido tetraacético, el ácido málico, el ácido tartárico, el ácido cítrico, el ácido aspártico, el ácido glutámico, y el dipentaeritritol.

La copoliámida en el sentido de la invención comprende así al menos un comonomero, de los cuales al menos uno es un comonomero aromático o cicloalifático. La copoliámida puede comprender una mezcla de un comonomero aromático y de un comonomero cicloalifático.

Se entiende por comonomero aromático un comonomero que comprende al menos un anillo aromático y eventualmente una o varias cadenas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas. La copoliámida según la invención puede comprender al menos un comonomero minoritario aromático, tal como por ejemplo, los seleccionados del grupo constituido por: el ácido tereftálico, el ácido isoftálico, el ácido benzoico, la fenilendiamina, el ácido 1-naftoico, el ácido antraceno-9-carboxílico, la anilina, la naftilamina, el ácido 1,8-naftalendicarboxílico, el ácido 2,6-naftalendicarboxílico, el ácido 5-hidroxiisofáltico, el ácido 5-sulfoisofáltico, el 2,3-diaminonaftaleno, el 1,5-diaminonaftaleno, el ácido 4-aminobenzoico, el ácido 4-hidroxibenzoico, el ácido 1-hidroxi-2-naftoico, el ácido 3-hidroxi-2-naftoico, el ácido 4,4'-diaminodifenilmetano, el 4-aminofeniléter, el ácido trimésico, el ácido trimelítico, el ácido pirromelítico, el ácido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico, el ácido amino-5-isofáltico, el ácido 3,5-diaminobenzoico, la hidroquinona, el resorcinol, el bisfenol A, el 4,4'-oxidifenol, y el anhídrido tetrahidroftálico.

Se entiende por comonomero cicloalifático un comonomero que comprende al menos un anillo alifático y eventualmente una o varias cadenas hidrocarbonadas, lineales o ramificadas. La copoliámida según la invención puede comprender al menos un comonomero minoritario cicloalifático, tal como por ejemplo los seleccionados del grupo constituido por: la isoforonadiamina, el bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil)metano, el bis(3,5-dialquil-4-aminociclohexil)etano, el bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil)propano, el bis (3,5-dialquil-4-aminociclohexil)butano, el bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-metano, el p-bis (aminociclohexil)metano y la isopropilidenedi(ciclohexilamina), el dicarboxi-1,4 ciclohexano, el 4,4'-diamino-3,3' dimetildicicloheximetano, el 1,4-diaminociclohexano, el ácido hexahidrotereftálico, la 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TAD), la piperazina, la N-(2-aminoetil)piperazina, la N,N'-bis(2-aminoetil) piperazina, el 1,2-diaminociclohexano, N,N'-bis (2-aminoetil)imidazolidona, la N-(2-hidroxi-etil)piperazina, la isosorbida, la isomannida, el 1,4 ciclohexanodiol, la N,N'-bis (2-hidroxi-etil)imidazolidona, el ácido 4-amino-1-ciclohexano carboxílico, y el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tétraacético.

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

Se prefieren, especialmente, las copoliámidas que comprenden, como comonomeros minoritarios, una mezcla de diamina cicloalifática y de diácido aromático.

A título de ejemplo de copoliámidas según la invención, se puede citar especialmente:

- una copoliámida de tipo 6 que comprende un 4,7% molar de una mezcla de ácido tereftálico de una diamina, especialmente la isoforonediámida;

- una copoliámida de tipo 6 que comprende un 0,37% molar de una mezcla de ácido isoftálico y de una diamina, especialmente la isoforonediámida;

- una copoliámida de tipo 6 que comprende un 2% molar de una mezcla de ácido tereftálico y de hexametilendiamina;

- una copoliámida de tipo 6 que comprende un 13% molar de una mezcla de ácido isoftálico y de hexametilendiamina;

- una copoliámida de tipo 6 que comprende un 5% molar de una mezcla de ácido adípico y de isoforonediámida; y

- una copoliámida de tipo 6 que comprende un 2% molar de una mezcla de ácido sebácico y de isoforonediámida.

Las copoliámidas se pueden fabricar de manera convencional por polimerización, especialmente continua o discontinua.

Muy particularmente, la composición está en forma de polvo. Se entiende por polvo un ensamblaje de partículas de poliamida obtenido según diversos procedimientos posibles. El polvo según la invención se puede obtener de diversas maneras conocidas por el experto en la materia en función de los materiales utilizados, tal como por trituración, criotrituración, por vía de polimerización, o por vía de precipitación. Se pueden citar, especialmente, por ejemplo, los documentos EP1797141 y WO2007/115977 y WO2010/063691.

Dicho polvo se puede fabricar en particular por:

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

b) enfriar dicha mezcla a una temperatura inferior a la temperatura de reblandecimiento de la copoliamida; y

c) tratar dicha mezcla enfriada para provocar la disgregación de las partículas de (co)poliamida.

La formación de la mezcla se obtiene especialmente por fusión de la (co)poliamida y adición del compuesto A en forma sólida o fundida y aplicación de una energía de mezcla para obtener la formación de las partículas discretas de copoliamida dispersas en una fase ventajosamente continua formada por el compuesto A. Esta mezcla se puede obtener también por mezcla en estado sólido de partículas de dicha (co)poliamida y de las partículas de dicho aditivo A, y fusión de la mezcla de partículas con aplicación sobre la mezcla fundida de una energía de mezcla para obtener la formación de partículas discretas de (co)poliamidas dispersas en una fase ventajosamente continua formada por el compuesto A.

La mezcla puede comprender un contenido ponderal de (co)poliamida comprendido entre el 50 y el 90%, en particular entre el 70 y el 80%.

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

Según un modo de realización, dicho polvo está constituido de (co)poliamida y de aditivo A, así como, opcionalmente:

- de al menos un, en particular uno, compuesto B tal como se define a continuación, y/o

- uno o varios aditivos o compuestos tales como se definen a continuación.

Más generalmente, la mezcla se puede obtener mediante cualquier dispositivo conveniente tal como los mezcladores de tornillo sin fin o con agitadores compatibles con las condiciones de temperatura y presión utilizadas para la realización de las copoliamidas. Según un modo de realización preferido de la invención, la mezcla fundida se conforma antes de la etapa de enfriamiento, por ejemplo en forma de filamentos o varillas. Esta conformación puede realizarse ventajosamente mediante un procedimiento de extrusión a través de una terraja. Según un modo de realización preferido de la invención, especialmente cuando la mezcla fundida se forma, esta mezcla fundida se realiza preferiblemente en una extrusora que alimenta la terraja de extrusión.

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

La etapa de recuperación del polvo de (co)poliamida consiste ventajosamente en un tratamiento de disgregación de las partículas discretas de (co)poliamida. Esta disgregación se puede obtener por aplicación de una fuerza de cizallamiento sobre la mezcla enfriada. La disgregación de las partículas de (co)poliamida puede obtenerse así también por inmersión de la mezcla fundida enfriada en un líquido, no disolvente, del polímero termoplástico y, ventajosamente, disolvente del aditivo A.

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

La composición, además de la (co)poliamida y el aditivo A, puede comprender otros compuestos.

El aditivo A se puede utilizar en combinación con un compuesto B que es insoluble y no compatible con la (co)poliamida. Ventajosamente, este compuesto B presenta una estructura química compatible con al menos una parte de la estructura del compuesto A, especialmente la parte de estructura no compatible con la (co)poliamida. Como ejemplo de compuestos B convenientes para la invención, se pueden citar los compuestos que pertenecen a las familias de los polisacáridos, polioialquilenglicole y poliolefinas. El compuesto B se puede añadir de manera separada del compuesto A o en forma de mezcla con al menos una parte del compuesto A. Puede también mezclarse previamente con el polímero termoplástico.

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

5 El polvo puede presentar especialmente una o varias de las características siguientes:

- una distribución granulométrica de las partículas d50 comprendida entre 20 y 100 μm , preferiblemente entre 30 y 70 μm , y que responde igualmente a la relación siguiente: $(d-90-d10)/d50$ comprendida entre 0,85-1,3, preferiblemente 0,9-1,2;

10 - un factor de esfericidad comprendido entre 0,8 y 1, preferiblemente entre 0,85 y 1;

- una porosidad intra-particular inferior a 0,05 ml/g, preferiblemente inferior a 0,02 ml/g, especialmente para unos tamaños de poros superiores o iguales a 0,01 μm .

15 La distribución granulométrica de las partículas d50, el factor de esfericidad, y la porosidad intra-particular, se definen especialmente en la solicitud de patente WO2010/063691.

20 Las composiciones utilizadas según la invención, los polvos y/o los artículos obtenidos, pueden contener uno o varios aditivos o compuestos seleccionados del grupo que comprende los matificantes, los estabilizantes térmicos, los estabilizantes lumínicos, los pigmentos, los colorantes, las cargas de refuerzo, tales como fibras de vidrio o fibras minerales, las perlas de vidrio y fibras de carbono, los nucleantes y los agentes de refuerzo del choque tales como unos elastómeros, los diversos metales y los agentes anti-aglomerantes, tales como la sílice.

25 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un artículo formado por fusión selectiva de capas, especialmente por prototipado rápido utilizando un láser, utilizando un polvo susceptible de obtenerse u obtenido por el procedimiento según la invención.

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

35 Se considera muy particularmente, la sinterización por aditivación de capas, particularmente el prototipado rápido por sinterización con la ayuda de un láser.

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

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

50 A título de ejemplo, el polvo se esparce, en primer lugar, en una capa uniforme sobre toda la cámara, el láser traza entonces la sección 2D sobre la superficie del polvo, sinterizándola de esa manera. Se pueden utilizar también unas pantallas. El pistón de fabricación desciende del grosor de un estrato mientras que se eleva uno de los pistones de aprovisionamiento de polvo. Una nueva capa de polvo se esparce sobre toda la superficie y el proceso se repite hasta que la pieza esté terminada. La pieza debe después retirarse cuidadosamente de la máquina y limpiarse del polvo no sinterizado que la rodea. Existen otras máquinas en las que el polvo no llega por abajo por medio de unos pistones, sino por arriba. Este método permite ganar tiempo ya que no se es necesario entonces detener la fabricación de las piezas para reaprovisionar la máquina de polvo.

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

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

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

5 Parte experimental

Las materias utilizadas son las siguientes:

10 - Homopoliamida K122, comercializada por DSM, de viscosidad relativa 124 cm³/g según las normas ISO 307, 1157, 1628. Esta homopoliamida 6 presenta una entalpía de cristalización fría según el procedimiento P de 98 J/g. El polvo obtenido presenta una distribución D50 de 44,8 μm y una dispersión granulométrica ((D90-D10)/D50) de 1,25.

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

20 Estos polvos se mezclaron de manera homogénea con un 0,2% en peso de sílice precipitada antes del paso en la máquina de prototipado rápido. Se añade un estabilizador térmico a las varillas lavadas del procedimiento de fabricación.

Así, el polvo A es una mezcla de polvo de homopoliamida K122 con un 0,2% en peso de sílice precipitada, y el polvo B es una mezcla de polvo de copoliamida de tipo 6 tal como se ha descrito anteriormente, con un 0,2% en peso de sílice precipitada.

25 **Protocolo de sinterización**

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

35 Una vez sinterizada la primera capa, la superficie de trabajo se disminuye y el rodillo deposita después una segunda capa de polvo sobre la superficie de trabajo y así sucesivamente hasta obtener el artículo final.

Ejemplo 1: Polvo A

40 En un matraz de 100 l, se introduce polvo de homopoliamida K122 (5 kg), y después este se fija sobre un evaporador rotativo. A fin de eliminar el aire residual, se introduce una corriente de nitrógeno, y después el matraz se aumenta de temperatura hasta 200°C mediante un baño de aceite. La temperatura se mantiene a 200°C durante 30 minutos, y después el baño de aceite se deja volver a los 30°C. Finalmente, el polvo se recupera.

45 Tabla 1

	Tir (°C)	Tfr (°C)	Tfr-Tir (°C)
Polvo A sin tratamiento térmico	155	231	76
Polvo A con tratamiento térmico	185	229	44

Tir es la temperatura inicial de recristalización y Tfr es la temperatura final de recristalización
Las temperaturas Tir y Tfr se miden mediante el procedimiento P de DSC modulada.

50 La disminución de Tfr-Tir es por lo tanto de un 42%. Por otro lado, los ensayos de sinterización con el polvo A tratado y el polvo A no tratado muestran especialmente una mejora de la fluidez en caliente con el polvo A que ha sufrido el tratamiento térmico.

Ejemplo 2: Polvo B

El protocolo de tratamiento térmico es idéntico al descrito en el ejemplo 1, excepto que se utiliza el polvo B (5 kg).

55 Tabla 2

	Tir (°C)	Tfr (°C)	Tfr-Tir (°C)
Polvo B sin tratamiento térmico	155	223	68
Polvo B con tratamiento térmico	185	225	40

La disminución de Tfr-Tir es por lo tanto del 41%. Además, como en el ejemplo 1, los ensayos de sinterización con el polvo B tratado y con el polvo B no tratado muestran también una mejora de la fluidez en caliente con el polvo B que ha sufrido el tratamiento térmico.

- 5 Los ejemplos 1 y 2 demuestran por lo tanto que el tratamiento térmico permite disminuir la diferencia entre Tfr y Tir, pero también mejorar el comportamiento de los polvos, especialmente en términos de fluidez en caliente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de un artículo formado por fusión selectiva de capas que utiliza un polvo de (co)poliamida que comprende un procedimiento de tratamiento térmico de una composición de (co)poliamida, especialmente en forma de polvo, que comprende al menos las etapas siguientes:
- 10 - un calentamiento que permite llevar la composición a una temperatura inferior a la temperatura de fusión más baja, o T_{fmin} , y superior a la temperatura $T_{fmin}-30^{\circ}C$, durante al menos 10 minutos, en particular durante un tiempo que va de 10 a 120 minutos,
- enfriamiento hasta temperatura ambiente,
- recuperación de la composición obtenida en forma de polvo,
- 15 presentando dicha composición recuperada un valor $T_{fr}-T_{ir}$ disminuido con respecto al valor $T_{fr}-T_{ir}$ inicial, es decir antes del tratamiento, siendo T_{fr} la temperatura final de reordenación cristalina y siendo T_{ir} la temperatura inicial de reordenación cristalina,
- 20 siendo dicha (co)poliamida una poliamida PA 6 o una copoliamida obtenida por polimerización de al menos un monómero constitutivo de la poliamida de tipo 6, a saber una caprolactama o aminoácido correspondiente, y al menos un comonómero representado por la fórmula (I) siguiente:
- $$R(Am)_w-(Ac)_x(OH)_y(DA)_z \quad (I)$$
- 25 en la que:
- R es un radical hidrocarbonado lineal, ramificado, alifático, aromático o cicloalifático que comprende eventualmente de 1 a 20 átomos de carbono y que comprende eventualmente unos heteroátomos tales como N, O P;
- 30 - w está comprendido entre 0 y 4;
- x está comprendido entre 0 y 4;
- y está comprendido entre 0 y 4;
- 35 - z está comprendido entre 0 y 4; y
- $w+x+y+z$ es superior o igual a 1, especialmente comprendido entre 1 y 5.
- 40 comprendiendo dicha copoliamida un contenido de monómero constitutivo de la poliamida de tipo 6 de al menos un 80% molar, con respecto al número de moles de la mezcla total de monómeros y comonómeros del copolímero;
- Am es una función amina; Ac es una función ácido carboxílico; y DA es una función diácido carboxílico;
- 45 - fabricación de dicho artículo por fusión selectiva de capas de dicho polvo.
- 50 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que durante la etapa de calentamiento, la composición se lleva a una temperatura que va de $T_{fmin}-28^{\circ}C$ a $T_{fmin}-2^{\circ}C$, especialmente que va de $T_{fmin}-25^{\circ}C$ a $T_{fmin}-5^{\circ}C$, en particular de $T_{fmin}-22^{\circ}C$ a $T_{fmin}-10^{\circ}C$, incluso ser de aproximadamente $T_{fmin}-20^{\circ}C$
- 55 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la composición, en particular en forma de polvo, no se lleva a una temperatura superior o igual a su punto de reblandecimiento, especialmente la composición alcanza una temperatura máxima igual a la temperatura de reblandecimiento $-2^{\circ}C$.
- 60 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las (co)poliamida(s) presentan varios puntos de fusión con una diferencia de temperatura entre el punto de fusión más alto y el punto de fusión más bajo inferior o igual a $15^{\circ}C$, en particular inferior o igual a $10^{\circ}C$, incluso inferior o igual a $5^{\circ}C$.
- 65 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la composición obtenida presenta una $T_{fr}-T_{ir}$ disminuida en al menos un 15%, especialmente de al menos un 25%, incluso de al menos un 30%, con respecto al valor $T_{fr}-T_{ir}$ de la composición antes del tratamiento.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la composición comprende un contenido de (co)poliamida que va del 50 al 100% en peso con respecto al peso total de la composición, más particularmente del 60 al 100% en peso, especialmente del 75 al 100% en peso, incluso del 90 al 100% en peso con respecto al peso total de la composición.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la composición comprende como poliamida, incluso como polímero termoplástico, únicamente una o varias copoliamida(s).