

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 395**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

B33Y 70/00 (2010.01)

B29C 64/141 (2007.01)

B29C 64/153 (2007.01)

C08G 59/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2018 PCT/EP2018/056249**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2018 WO18167065**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2018 E 18709612 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3504270**

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

30 Prioridad:

13.03.2017 EP 17160614

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

17.02.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 806 395 T3

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

DESCRIPCIÓN

Uso de una composición de polvo polimérico termoendurecible

5 La presente invención se refiere al campo de la creación rápida de prototipos (p. ej., impresión en seco en 3D) y está particularmente dirigida al desarrollo de materiales poliméricos para la producción de piezas funcionales, prototipos, modelos o herramientas mediante un proceso de impresión en seco en 3D.

10 En casi cualquier campo de la ingeniería mecánica, existe una necesidad clara para la rápida producción de prototipos. La sinterización por láser, como ya se conoce en el estado de la técnica, es la tecnología extendida de creación rápida de prototipos que permite la fabricación directa de artículos tridimensionales de alta resolución y precisión dimensional a partir de una variedad de materiales en polvo, incluidos los polvos poliméricos convencionales. Los prototipos o incluso las piezas de fabricación pueden producirse de manera eficiente y económica mediante este proceso, que a menudo se denomina sinterización selectiva por láser (SLS®, DTM Corporation, Austin, Texas) (referido como SLS en el presente documento).

15 La SLS fue desarrollada a mediados de la década de 1980 por Carl Deckard y Joseph Beaman en el Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Texas. La SLS es un método de fabricación de modelos en 3D basado en polvo que utiliza un láser de alta potencia, p. ej., CO₂ o Nd:YAG, para sinterizar polvos poliméricos para generar un modelo en 3D. En el proceso de SLS, una primera capa de polvo se deposita de manera uniforme sobre un elemento mediante un rodillo y, luego, se calienta a una temperatura justo por debajo del punto de fusión del polvo. Acto seguido, un haz de rayos láser es escaneado selectivamente sobre el polvo para elevar la temperatura local hasta el punto de fusión del polvo para fusionar las partículas de polvo individuales entre sí. Una vez completada de esta manera la primera capa, se añade una segunda capa de polvo, se nivela y se sinteriza nuevamente en las áreas deseadas. Estas etapas son repetidas para crear un modelo en 3D. Se utiliza habitualmente un gas inerte para evitar la oxidación durante la sinterización selectiva por láser.

20 Se puede hallar una descripción detallada de la tecnología SLS en los documentos US 4.863.538 A, US 5.017.753 A y US 4.944.817 A. Además, el documento US 5.296.062 A describe un método y un aparato para sinterizar selectivamente una capa de polvo para producir una pieza que comprende una pluralidad de capas sinterizadas.

Entretanto, se han desarrollado varios polvos para su uso en esta tecnología. A este respecto, se hace referencia, por ejemplo, a los documentos DE 101 22 492 A1, EP 0 968 080 A1, WO 03/106146 A1 o DE 197 47 309 A1.

35 Los documentos US 6.136.948 A y WO 96/06881 A proporcionan descripciones detalladas de los procesos de sinterización por láser para producir moldeados a partir de polímeros en polvo. En esos documentos, se desvela una amplia variedad de polímeros y copolímeros termoplásticos, p. ej., poliacetato, polipropileno, polietileno y poliamida.

40 El polvo de poliamida-12 (PA 12) ha demostrado ser particularmente exitoso en la industria de SLS para producir moldeados, en particular, para producir componentes de ingeniería. Las piezas fabricadas con polvo PA12 cumplen con los altos requisitos exigidos con respecto a la carga mecánica. El documento EP 0 911 142 A1 describe el uso de polvo de PA 12 para producir moldeados por SLS. El documento US 8.124.686 B describe el proceso para preparar el polvo de PA 12 adecuado para SLS.

45 El documento US 2007/0126159 A1 se refiere al uso de polvo de poliéster termoplástico en un proceso de conformación y moldeados producidos a partir de este polvo de poliéster.

50 Los documentos US 8.247.492 B2 y US 8.592.519 B2 proporcionan composiciones de polvo de poliéster termoplástico reforzadas con fibras que son útiles en la sinterización por láser. Los documentos también se refieren al método de fabricación de artículos a partir de tales composiciones de polvo.

55 El modelado por deposición fusionada (FDM, por sus siglas en inglés) es otro proceso de impresión en 3D comúnmente utilizado para aplicaciones de modelado, creación de prototipos y producción. El proceso funciona de acuerdo con un principio "aditivo" al colocar material en capas; para esto, se desenrolla un filamento de plástico o un alambre metálico de una bobina y suministra material a una boquilla de extrusión que puede activar y desactivar el flujo. Por lo general, hay una transmisión de husillo que empuja el filamento hacia la boquilla a una velocidad controlada. El modelo o la pieza se produce al extruir material fundido a través de la boquilla para formar capas a medida que el material se endurece inmediatamente después de la extrusión. Durante el FDM, el polímero fundido en caliente se expone al aire, por lo que la operación del proceso de impresión dentro de una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno o argón, puede aumentar significativamente la adhesión de capas y conduce a unas propiedades mecánicas mejoradas de los objetos impresos en 3D.

65 Otro proceso más de impresión en 3D es la fusión selectiva de materiales en un lecho granular. La técnica fusiona partes de la capa y, luego, se mueve hacia arriba en el área de trabajo, añadiendo otra capa de gránulos y repitiendo el proceso hasta que la pieza se haya acumulado. Este proceso utiliza los medios no fusionados para soportar voladizos y paredes delgadas en la pieza que se está produciendo, lo que reduce la necesidad de soportes

auxiliares temporales para la pieza.

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

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

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

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

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

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

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

El grupo de investigación de la Universidad de Harvard en Cambridge notificó acerca de "3D-Printing of Lightweight Cellular Composites" (Adv. Mater. 2014, V 26, edición 34, 5930-5935). El objeto de duroplástico en 3D compuesto reforzado con fibra descrito en este documento estaba realizado de una tinta a base de epoxi y fabricado por la técnica de impresión por extrusión en 3D.

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

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

El documento WO 2008/057844 A1 D1 está dirigido a composiciones de polvo que incluyen al menos un polvo

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

10 El documento XP-002754724 (JP 20080107369) describe un polvo con material compuesto que puede utilizarse para la fabricación de un producto moldeado por sinterización selectiva por láser. El polvo compuesto comprende agregados esféricos y un polvo de resina, comprendiendo dichos agregados esféricos un material de curado esférico de resina termoendurecible y carbono esférico. Como ejemplo, se desvela el uso de material de resina fenólica y poliamida 12.

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

25 El documento US 2005/101684 A1 desvela un proceso para la creación rápida de prototipos mediante el recubrimiento repetido de una capa de una composición sobre una superficie, la exposición de dicha capa en forma de imagen a la radiación actínica para formar un artículo tridimensional con una sección transversal con imagen y, opcionalmente, el curado posterior del artículo tridimensional. El curado posterior se realiza en un aparato de curado posterior ("PCA", por sus siglas en inglés, comercializado por 3-D Systems, unidad de 10 bombillas que utiliza bombillas Phillips TLK/05 de 40 W). En el PCA, la película se curó posteriormente durante 15 minutos de radiación UV a temperatura ambiente sobre cada lado. El curado posterior también se puede llevar a cabo mediante calor.

De acuerdo con el documento US 2004/0145088 A1, se aplica un reactivo líquido a una capa de material de partida en un patrón predeterminado. No se puede producir una purga térmica.

35 El documento WO 2016/176444 A1 utiliza tintas de biomateriales fotocurables y, por lo tanto, también está restringido a procesos de impresión actínica, en los que no se puede producir la purga térmica.

El documento US 2016/0369040 A1 utiliza composiciones de resina termoendurecible que se curan a temperatura ambiente para formar objetos en 3D.

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

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

60 Cuando en la presente descripción y las reivindicaciones adjuntas se utiliza la expresión "proceso de impresión en seco en 3D", se hace referencia a un proceso de impresión en 3D que no implica ningún líquido o fluido, pero se restringe al uso de una composición de polvo polimérico seco.

65 Para superar las desventajas del estado de la técnica, como se ha mencionado anteriormente, la presente invención

proporciona el uso de una composición de polvo polimérico termoendurecible en un proceso de impresión en seco en 3D que utiliza un sistema de curado puramente térmico para producir un objeto de duroplástico en 3D, comprendiendo la composición al menos un material aglutinante polimérico curable con grupos funcionales libres, en el que, en caso de que esté presente un absorbente, el absorbente se mezcla junto con la composición de polvo polimérico y en la que, durante el proceso de impresión en seco en 3D, el objeto formado tiene un grado de curado de por debajo del 90 %, preferentemente por debajo del 60 %, lo más preferentemente entre el 35 % y el 60 %, y el proceso de impresión va seguido de un tratamiento posterior que comprende una etapa de tratamiento térmico para curar completamente el objeto impreso hasta dar un objeto de duroplástico en 3D. En relación con este, si en este caso y en lo sucesivo se utiliza la expresión "completamente curado", se entiende que este se debe referir al grado de curado, que prácticamente no deja ningún grupo funcional sin reaccionar dentro del objeto de duroplástico en 3D tratado térmicamente, en particular, se refiere a un grado de curado del 90 % o por encima, preferentemente del 99 % o por encima, mientras que la expresión "parcialmente curado" se refiere a un grado de curado de por debajo del 90 %.

La presente invención también permite la producción de objetos en 3D con alta porosidad, pero con resistencia de pieza restante, peso ligero y durabilidad, así como estructuras tipo panal utilizadas en materiales compuestos. En el material aglutinante polimérico curable, como se utiliza de acuerdo con la presente invención, el calentamiento durante el proceso de impresión en seco en 3D da como resultado tanto la sinterización/fusión así como la reticulación química al menos parcial del material aglutinante polimérico curable. La composición, conforme se utiliza, está formulada en una manera en que las reacciones de curado se producirán bajo una exposición de energía muy corta (p. ej., láser), por lo tanto, la composición de polvo ya se cura (reticula) al menos parcialmente durante la sinterización/fusión. En el caso de los sistemas de curado UV puro también es necesaria la luz UV para el curado.

El objeto formado después del proceso de impresión en seco en 3D tiene un grado de curado de por debajo del 90 %, preferentemente por debajo del 60 %, lo más preferentemente entre el 35 % y el 60 %. Sorprendentemente, se ha descubierto que, con un grado de curado de por debajo del 30 %, el objeto impreso es muy quebradizo, difícil de procesar posteriormente y, asimismo, el nivel de propiedades mecánicas después del curado posterior de tales objetos fue significativamente inferior a las propiedades de los objetos de duroplástico en 3D impresos con un nivel de curado de por encima del 35 %, pero por debajo del 90 %. Los mejores resultados se lograron cuando los objetos se imprimieron con un nivel de curado de entre el 35 y el 60 % y, luego, se trataron térmicamente.

Para lograr objetos de duroplástico en 3D fabricados con la composición de polvo polimérico termoendurecible, uno o varios de los enfoques mencionados a continuación se pueden aplicar o controlar para obtener unas propiedades mecánicas buenas de los objetos impresos. Estos enfoques se pueden combinar con el tratamiento térmico de la presente invención:

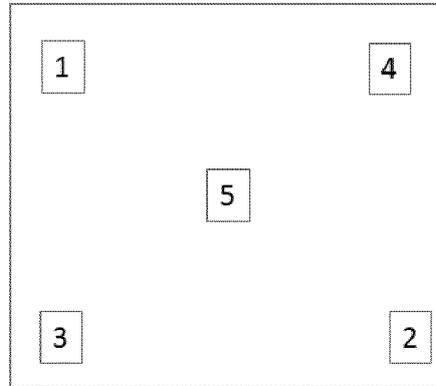
1. una combinación de curado UV dentro de la máquina de SLS mediante la formulación de iniciadores UV y/o iniciadores de radicales térmicos en las composiciones de polvo,
2. la variación de los parámetros del proceso de SLS, como las temperaturas del lecho de polvo, la densidad de energía del láser, la potencia del láser, el espesor de la capa de polvo, etc. y la utilización de un proceso que permite el grado de curado adecuado después de la etapa de SLS con una dirección de escaneo láser especial, incluyendo la gestión del calor para evitar que se produzca una purga térmica en el lecho de polvo durante el proceso de impresión,
3. la variación de las propiedades de la composición de polvo polimérico, como la variación del tamaño de partículas, la distribución de tamaño de partículas (multimodal) y la esfericidad de la composición del polvo y
4. la variación de las estructuras de polímero/aglutinante (p. ej., un mayor contenido alifático de poliéster para materiales más flexibles) y/o la composición de la composición de polvo con materiales de relleno, termoplásticos o refuerzos de fibra (p. ej., fibras de pelos de óxido metálico)

Como ya se señalado anteriormente, el proceso de impresión en seco en 3D de la presente invención es un proceso no actínico, que evita el inicio de reacciones fotoquímicas. Por lo tanto, el proceso utiliza un sistema de curado puramente térmico.

El curado posterior de acuerdo con la presente invención, es decir, la etapa de tratamiento térmico adicional del objeto en 3D acabado después de la impresión, es beneficioso si el uso final de los objetos en 3D impresos requiere un alto rendimiento, mientras que el objeto también se requiere que posea una alta resolución y precisión dimensional con estructuras detalladas complejas de las piezas impresas. Se descubrió que la durabilidad y la resistencia de los objetos en 3D impresos dependen, en gran medida, de la entrada de energía durante la etapa de impresión. Sin embargo, también se observó que cuando la energía o densidad de energía utilizada en cada pasada de impresión era suficiente para lograr un grado de curado del 90-100 % del objeto en 3D acabado, el objeto en 3D así impreso perdía su precisión dimensional y alta resolución o alta estructura detallada debido a un efecto de purga térmica: tan pronto como hay un gran número de piezas en el área de construcción, la entrada de energía (por ejemplo, por el láser) calienta las piezas y el polvo circundante hasta tal punto que el lecho de polvo comienza a aglomerarse. Adicionalmente, el calor de la reacción de curado exotérmico puede desempeñar una función. Para reducir la purga térmica, hay algunas opciones:

- reducir el número de piezas por capa
- reducir la energía de entrada
- reorganizar el orden de escaneo (pasada) del cabezal de impresión para evitar la purga térmica, por ejemplo, como se muestra a continuación:

5



Orden de escaneo (pasada) para evitar la purga térmica

10 Con respecto a la reducción del número de piezas por capa, aunque esta puede proporcionar una solución temporal, no se desea desde una perspectiva de productividad y puede simplemente retrasar los problemas. Otra opción podría ser reorganizar las piezas de tal manera que haya menos piezas por capa a sinterizar. Esto debe mejorar la estabilidad del proceso y dar menos problemas térmicos.

15 Generalmente, se observó que la resistencia mecánica de las piezas impresas depende del grado de curado de las piezas después del proceso de impresión en seco en 3D. En general, los grados de curado más altos de las piezas impresas conducen a mejores propiedades mecánicas. Además del tratamiento térmico del objeto impreso de acuerdo con la presente invención, con el fin de obtener un objeto de duroplástico en 3D, se puede gestionar un alto grado de curado del objeto impreso a través de 1) los parámetros del proceso de SLS, tales como la densidad del láser, la cantidad de escaneos para aumentar el tiempo de interacción entre el láser y las partículas de polvo, el espesor de la capa de polvo y la temperatura del lecho de polvo y, asimismo, a través de 2) la adición de absorbente IR o/y mediante el ajuste de la reactividad de las composiciones de polvo.

25 Además, las múltiples pasadas del cabezal de la impresora/la cantidad de escaneos mediante el haz de rayos láser conducen a la fusión de más material y probablemente potencian la coalescencia de las partículas de polvo. Basándose en este hecho, se elige de una hasta un máximo de cuatro pasadas/escaneos por capa, preferentemente una o dos pasadas/escaneos por capa, dependiendo de la energía/densidad de energía proporcionada. Preferentemente, después de la etapa de tratamiento térmico, el objeto de duroplástico en 3D tiene un grado de curado del 90 % o por encima, especialmente cuando se utilizan técnicas de impresión en 3D conocidas en combinación con al menos un material aglutinante polimérico curable. Aunque también es posible obtener un grado de curado del objeto en 3D impreso superior al 90 % después del proceso de impresión, tales objetos mostraron una alta resistencia mecánica, sin embargo, aunque una baja resolución y baja precisión dimensional y/o geométrica. Cuando se utiliza la etapa de tratamiento térmico adicional del producto en 3D impreso de acuerdo con la presente invención, más preferentemente sobre un objeto en 3D impreso con un grado de curado de entre el 35 y el 60 % después del proceso de impresión real, se puede obtener un producto en 3D impreso con alta resistencia, buen rendimiento e incluso alta resolución y buena precisión dimensional.

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

45 También se descubrió que los objetos de duroplástico en 3D producidos de acuerdo con la presente invención podrían ser exitosamente recubiertos con materiales de recubrimiento, en particular, con materiales de recubrimiento con polvo, además, en particular, con materiales de recubrimiento con polvo para aplicaciones exteriores (en particular, para la protección de un objeto de duroplástico en 3D fabricado de material de polvo para aplicaciones interiores para uso en exteriores) y, especialmente, con recubrimientos de efecto que comprenden partículas de efecto, tales como partículas de efecto metálico, partículas de efecto de interferencia y partículas de efecto biestable. Por una parte, el recubrimiento de objetos de duroplástico en 3D resulta en una ventaja de precio en comparación

con los objetos de duroplástico en 3D fabricados completamente de polvos más caros, tales como los polvos de efecto, que pueden ser formulados a partir de las composiciones de polvo utilizadas de acuerdo con la invención por adición de, p. ej., pigmentos metálicos u otros aditivos y, por otra parte, una ventaja técnica potencial, ya que los pigmentos reflectantes de un recubrimiento de efecto podrían alterar el láser de SLS durante el proceso de impresión.

La composición de polvo, como se utiliza de acuerdo con la presente invención, puede basarse en formulaciones de recubrimiento con polvo termoendurecible ya conocidas en el estado de la técnica, que comprenden aglutinantes poliméricos curables, agentes de reticulación (de curado), catalizadores, aceleradores, agentes de flujo, absorbentes, aditivos, materiales de relleno, plastificantes y pigmentos y se pueden modificar para cumplir con todos los requisitos de material para su uso en un proceso de impresión en 3D. Los objetos producidos con tales composiciones de polvo termoendurecible de acuerdo con la presente invención podrían tener aplicaciones en muchos campos, incluido la industria automotriz y aeronáutica (especialmente, con respecto a componentes compuestos reforzados con fibra), en los que los materiales livianos son la clave para lograr normas agresivas de economía para combustible exigidas por el gobierno. Otras aplicaciones para objetos en 3D y piezas impresos ligeros y de alta porosidad podrían ser, por ejemplo, la superficie, la base, la membrana y/o el revestimiento de esquís o, en general, cualquier herramienta deportiva en 3D que requiera alta porosidad y peso ligero.

Además, otra realización preferida de la presente invención proporciona que el material aglutinante polimérico curable se seleccione del grupo que comprende compuestos con al menos dos grupos funcionales que comprenden dobles enlaces carbono-carbono, compuestos con al menos dos grupos funcionales epoxi, compuestos con al menos dos grupos funcionales ácido carboxílico, compuestos con al menos dos grupos funcionales hidroxilo, compuestos derivados de ácido acrílico o ácido metacrílico y/o mezclas de los mismos y que, después del proceso de impresión en 3D, los grupos funcionales libres de las diferentes capas del objeto formado se hagan reaccionar entre sí para formar el objeto de duroplástico en 3D. Por lo tanto, el material aglutinante polimérico curable y el agente de curado se pueden seleccionar, por ejemplo, del grupo que consiste en epoxi con aminas, amidas, amino, polifenoles, anhídridos de ácido, ácidos multifuncionales; epoxi con resinas fenólicas, epoxi con poliéster carboxilado (a saber, sistemas híbridos); poliéster carboxilado con hidroxialquilamida (HAA), triglicidilisocianurato (TGIC), glicidiléster-resinas epoxi (híbridos); poliéster terminado en hidroxilo con poliisocianatos (isocianato bloqueado o uretdiona); sistema de GMA y acrilato (resinas acrílicas con funcionalidad epoxi curadas con ácidos dicarboxílicos), carboxil-acrilato (resina acrílica carboxilada curada con epoxi), hidroxil-acrilato (resinas acrílicas con funcionalidad hidroxilo curadas con isocianatos bloqueados); poliésteres insaturados; poliuretano/urea; isocianato/alcohol; poliamidas funcionales reactivas, poliamida carboxilada con epoxi, iniciadores de radicales térmicos y/o UV, polímeros curables por IR o UV y mezclas de dos o más de dichos compuestos y/o sistemas.

La presente invención proporciona artículos en 3D que tienen una estabilidad térmica mejorada con buena flexibilidad y elasticidad, dado que estos comprenden duroplásticos curados y reticulados completamente y, por lo tanto, no son fundibles como los artículos en 3D fabricados únicamente de termoplástico. Sorprendentemente, se descubrió que la flexibilidad es beneficiosa cuando se utiliza una composición de polvo polimérico termoendurecible en un proceso de impresión en 3D para producir un duroplástico en 3D, la composición debe comprender, además de al menos un material aglutinante polimérico curable, también al menos un termoplástico que tenga una T_v y/o un P_f por debajo de la temperatura proporcionada en una pasada de la etapa de impresión. La temperatura proporcionada en una pasada del proceso de impresión puede variar dependiendo de la composición de polvo utilizada y de los procesos de impresión específicos (FDM, SLM, SHS, SLS, etc.) y normalmente llega a estar por debajo de 250 °C, preferentemente por debajo de 175 °C y lo más preferentemente por debajo de 125 °C. En el caso del proceso de SLS, la temperatura proporcionada en una parte del proceso de impresión es casi imposible de medir debido a que el haz de rayos láser proporciona la energía necesaria. En tal caso, el hecho de que el termoplástico presente en la composición de polvo se funda durante cada parte del proceso de impresión demuestra que la temperatura proporcionada en la pasada del proceso de impresión fue superior a la temperatura de transición vítrea (T_v) y/o al punto de fusión (P_f) del termoplástico. Con o sin tal termoplástico, una realización preferida de la presente invención es que, durante cada pasada de la etapa de impresión, dicho material aglutinante polimérico se cura al menos parcialmente dentro de la capa así formada y también se reticula al menos parcialmente con la capa anterior.

En particular, uno de los termoplásticos presentes en la composición puede tener grupos funcionales con capacidad para hacerse reaccionar con el material aglutinante polimérico.

Una realización de la invención comprende termoplástico/s que está/están presente en una cantidad de hasta el 30 % en peso, preferentemente entre el 5 y el 20 % en peso de la composición total, más preferentemente entre el 5 y el 15 % en peso.

Durante la etapa de fusión/sinterización del proceso de impresión en 3D, parte de la energía proporcionada por el proceso en cada pasada de impresión penetra a través de la capa superior y provoca las reacciones de reticulación de las funcionalidades libres que quedan sobre la superficie de la capa previamente impresa con las funcionalidades libres en la capa superior y, finalmente, también completa la reticulación intermedia dentro de la capa previamente impresa, mejorando así el grado de curado y también las propiedades físicas de la pieza impresa. La densidad de energía no debe ser demasiado alta para evitar la degradación del polímero, aunque aún debe ser suficiente para

proporcionar la reticulación entre las capas impresas, mejora del grado de curado de la capa previamente impresa y la fusión/sinterización del termoplástico. La sección escaneada de polvo de una capa puede permanecer parcialmente fundida (parcialmente reticulada) mientras la siguiente capa de polvo se extiende sobre la existente. Cuando el láser/cabezal de impresión escanea la siguiente capa y la zona afectada por el calor alcanza su espesor completo, el polvo fundido reacciona químicamente con el polvo fundido (Fig. 1).

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

La composición de polvo de cada capa impresa no se cura completamente durante la entrada de energía de cada etapa de impresión. El grado de curado de un objeto en 3D impreso después de la etapa de impresión (por ejemplo, por SLS) solo puede estar entre el 35 y el 60 %, tal objeto en 3D impreso puede obtenerse con alta resolución, buenas estructuras complejas detalladas e incluso tener la fuerza suficiente para someterse a un siguiente procesamiento posterior. Sorprendentemente, se ha descubierto que el curado posterior de un objeto en 3D impreso que, intencionalmente, no se ha curado completamente durante el proceso de impresión es beneficioso en caso de que el uso final de los objetos en 3D impresos requiera altas propiedades mecánicas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la etapa de tratamiento térmico del objeto impreso comprende el uso de una rampa de temperatura de 50 a entre 110 y 160 °C con una velocidad de calentamiento no superior a 20 °C/h y, preferentemente, de 5 a 10 °C/h y, luego, el mantenimiento del objeto en 3D a una temperatura de entre 110 y 160 °C hasta que este tenga un grado de curado del 90 % o por encima, preferentemente del 99 % o por encima y/o durante mínimo 2 h. El curado posterior de acuerdo con la presente invención se puede realizar, por ejemplo, en un horno de cámara Thermoconcept KM 20/13 programable, pero también se pueden utilizar otras condiciones y/o aparatos de curado posterior. Además de las aplicaciones en SLS, se puede utilizar la etapa de curado posterior para producir objetos en 3D mejorados después de la impresión de los objetos en 3D con otras técnicas, tales como, por ejemplo, el modelado por deposición fusionada (FDM) o la sinterización selectiva por calor (SHS) o cualquier otro proceso de impresión en seco en 3D conocido en el que se pueda utilizar material aglutinante polimérico curable. El curado posterior de piezas más complejas generalmente no planteaba muchos problemas. Se debe tener cuidado con las características muy delgadas, ya que estas se pueden doblar con su propio peso. Para superar este problema, se pueden utilizar algunas piezas de soporte o materiales de soporte, como la arena o cerámica, durante el proceso de curado posterior.

La composición de polvo, como se utiliza de acuerdo con la presente invención, comprende, preferentemente, al menos un, más preferente y principalmente, material aglutinante polimérico curable amorfo, preferentemente en una cantidad del 60 al 100 % en peso del contenido total de aglutinante. Esto da como resultado objetos de duroplástico en 3D impresos curados (reticulados) con alta porosidad, producidos mediante, por ejemplo, el proceso de SLS. Cuando esta estructura de alta porosidad es adicionalmente reforzada con fibras cortas, p. ej., "pelos de óxido metálico", el objeto gana propiedades mecánicas y también muestran las propiedades únicas de peso ligero del material compuesto de tipo panal convencional.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la composición, como se utiliza, comprende, además del al menos un material aglutinante polimérico curable, también al menos un miembro del grupo que consiste en agente de curado, catalizador, iniciador y mezclas de los mismos, miembro que es capaz de curar dicho material aglutinante polimérico. El uso de reticulación química en el proceso de acuerdo con la presente invención también permite la producción de objetos en 3D de alta densidad, que están limitados cuando se utilizan sistemas termoplásticos amorfos de acuerdo con el estado de la técnica, por ejemplo, en la sinterización selectiva por láser. Sobre los requisitos de la aplicación, la formulación del material aglutinante polimérico curable, como se utiliza de acuerdo con la presente invención, puede hacerse a medida con los agentes de curado y materiales de relleno adecuados para lograr objetos en 3D de alta densidad.

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

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

Otra opción para mejorar la flexibilidad de los objetos de duroplástico en 3D termoendurecibles impresos es utilizar un sistema de aglutinante curable en el que el material aglutinante polimérico contenga un poliéster que se acumule

a partir de al menos el 2,5 % en peso, preferentemente el 5 % en peso y lo más preferentemente el 10 % en peso de monómeros alifáticos lineales, basándose el porcentaje en el contenido global de monómero.

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

- 5 -
- 10 - Sistemas epoxi (Fig. 2), tales como epoxi curada con aminas, epoxi curada con anhídridos de ácido, epoxi curada con poliisocianatos y epoxi curada con resinas fenólicas. En todos esos sistemas, el proceso de curado tiene lugar mediante una reacción de adición. En la Fig. 3, como se adjunta, se muestra la estructura química de la resina epoxi de bisfenol A, que a menudo se utiliza en las formulaciones de recubrimiento con polvo y que también se puede utilizar de acuerdo con la presente invención como material aglutinante polimérico curable en una composición de polvo para un proceso de sinterización selectiva por láser. Las Fig. 3a y 3b muestran las reacciones de curado de epoxi con agentes de curado típicos, tales como amina y anhídrido de ácido.
- 15 -
- 20 - Sistemas de poliéster carboxilado (Fig. 4), tales como poliéster carboxilado curado con triglicidilisocianurato (TGIC) (Fig. 4a), hidroxialquilamida (HAA) (Fig. 4b), glicidiléster (Fig. 4c); resina epoxi curada con poliéster carboxilado, un sistema híbrido (Fig. 4d); poliéster terminado en hidroxilo curado con poliisocianatos (isocianato bloqueado o uretdiona) para formar una red de poliuretano (Fig. 4e y Fig. 4f).
- 25 -
- 30 - Sistemas acrílicos, tales como metacrilato de glicidilo (GMA-acrílico, Fig. 5) curado con ácido policarboxílico (p. ej., ácido dodecanodioico o ácido acelaínico) (Fig. 5a).
- 35 -
- 40 - Sistemas de poliéster insaturado en los que la reticulación se produce mediante polimerización por radicales libres con el uso del catalizador de peróxido u otros iniciadores térmicos. También es posible el curado mediante radiación electromagnética como UV o haz de electrones solo o en combinación con iniciadores térmicos.
- 45 -
- 50 - Otros materiales reticulables, tales como éteres vinílicos, bismaleimidas, poliuretano/urea; isocianato/alcohol; poliamidas funcionales reactivas, poliamida carboxilada con epoxi, polímeros reticulables por IR.

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

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

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material aglutinante polimérico curable está presente en la composición de polvo polimérico termoendurecible preferentemente en el 99 % en peso o menos, más preferentemente del 10 al 70 % en peso, de manera particular, preferentemente, del 20 al 60 % en peso, de la composición total.

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

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

De acuerdo con una realización adicional, un poliéster curable, que contiene del 1 al 100 % en peso de compuestos de glicol cicloalifático con respecto al peso total de los compuestos de glicol del poliéster curable, puede ser utilizado como componente de la composición de polvo termoendurecible. Los componentes de glicol cicloalifático pueden comprender, en particular, 2,2,4,4-tetraalquilciclobutano-1,3-diol (TACD), en los que cada sustituyente alquílico puede comprender hasta 10 átomos de carbono y en los que los sustituyentes alquílicos pueden ser lineales, ramificados o una mezcla de los mismos y en los que los dioles pueden ser bien cis- o trans-dioles. El poliéster curable puede comprender cualquier mezcla posible de isómeros de TACD.

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

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

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

[Catalizador] Los catalizadores también se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención. Generalmente, un catalizador es un compuesto que aumenta la velocidad de una reacción química sin ser consumido en la reacción. La adición de un catalizador adecuado disminuye el tiempo de gelificación y puede disminuir la temperatura de termoendurecimiento necesaria para lograr un curado aceptable de la composición de polvo utilizada de acuerdo con la presente invención. Los catalizadores son muy específicos para una reacción química. Algunos ejemplos a modo de ejemplo se enumeran a continuación: bases de Lewis (p. ej., imidazol), sales de amonio, amidinas cíclicas, ácidos de Lewis (p. ej., complejos metálicos de ácido de Lewis y sales), compuestos amino-fenólicos, óxido de zinc, compuestos de tipo amina, compuestos de onio, dimetilestearilaminas, octoato de estaño, dilaurato de dibutil estaño, óxido de dibutil estaño, peróxidos de ácido sulfónico/amina. Los catalizadores se incorporan normalmente a concentraciones relativamente bajas de entre el 0,1-2 % en peso, dependiendo de lo efectivo que sea el catalizador. Sin embargo, una mayor concentración también podría ser posible en caso de requerirse.

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

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

[Absorbente] Se necesita una capacidad suficiente del material aglutinante polimérico curable para absorber energía a la longitud de onda láser actual (p. ej., para el láser de CO₂ a 10,6 μm) para su uso en el proceso de SLS. Esto es evidente para la mayoría de los polímeros, ya que consisten en compuestos alifáticos (C-H alifáticos). Esos polímeros tienen, en la mayoría de los casos, algunas vibraciones grupales en la región infrarroja de "huella digital" suficientes para absorber porciones relevantes de radiación de 10,6 μm. En el caso de una capacidad de absorción deficiente, un aumento del poder energético del láser puede compensar el efecto. Sin embargo, la alta potencia del láser también podría provocar la descomposición del polímero, por lo tanto, con el fin de compensar este efecto, se pueden añadir absorbentes a la composición de polvo, como se utiliza de acuerdo con la presente invención. Los absorbentes deben transformar la energía lumínica en calor de la composición de polvo polimérico termoendurecible si la composición de polvo termoendurecible no puede hacerlo en la medida deseada.

La composición de polvo también puede comprender un absorbente que produzca una absorción deseada a una longitud de onda óptima para el curado con láser. El absorbente puede, por ejemplo, adaptarse para absorber a una longitud de onda de 10,6 μm específica para el láser de CO₂. Si está presente el absorbente, este se mezcla junto con la composición de polvo polimérico, como se utiliza de acuerdo con la presente invención. Un ejemplo de un absorbente es el negro de carbón, específicamente para procesos de SLS que utilizan radiación electromagnética en el intervalo IR. Si bien el negro de carbón es un absorbente de IR preferido, también se pueden utilizar otros pigmentos, tales como óxido de hierro o rilendicarboximidias quinoides.

[Material de relleno] La composición de polvo de acuerdo con la presente invención también puede incluir materiales de relleno. El material de relleno particulado representa hasta el 50 % en peso de la composición total y, preferentemente, del 20 al 30 % en peso. Los materiales de relleno pueden incluir o consistir en materiales de relleno inerte o materiales de relleno activo y, por ejemplo, pueden seleccionarse del grupo de materiales de relleno

5 mineral a base de carbonato, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, sulfato de bario, dolomita, caolín, talco, micromica, hidrato de alúmina, wollastonita, montmorillonita, zeolita, perlita, nano materiales de relleno, pigmentos, tales como dióxido de titanio (p. ej., tipo anatasa y/o rutilo), óxidos de metales de transición, grafito, grafeno, negro de carbón, sílice, alúmina, fosfato, borato, silicato y materiales de relleno orgánico, tales como polvos poliméricos, como copolímeros, elastómeros y termoplásticos, utilizados solos o como una mezcla de dos o más de estos materiales. Asimismo, el polvo residual de la producción de recubrimientos con polvo (curado o no curado) y de los procesos de impresión en 3D en seco de acuerdo con la invención podrían utilizarse como materiales de relleno dependiendo de los requisitos del producto.

10 **[Agente de flujo]** Con el fin de mejorar la fusión y el flujo del polvo durante la producción de los objetos en 3D, se puede añadir un agente de flujo a la composición de polvo polimérico termoendurecible utilizada de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, este agente de flujo tiene una forma sustancialmente esférica. El agente de flujo puede ser, por ejemplo, una sustancia en polvo inorgánica que tiene un tamaño de partículas inferior a 20 micrómetros, preferentemente inferior a 10 micrómetros, seleccionado del grupo que consiste en sílices hidratadas, 15 alúmina amorfa, sílices vítreas, fosfatos vítreos, boratos vítreos, óxidos vítreos, titania, talco, mica, sílices pirógenas, caolín, atapulgita, silicatos de calcio, alúmina, silicatos de magnesio y/o mezclas de los mismos. El agente de flujo está presente solo en una cantidad suficiente para hacer que el polvo de resina fluya y se nivele durante el proceso de capa por capa empleado en el proceso de impresión en 3D en seco. Se prefiere que la composición de polvo polimérico termoendurecible utilizada de acuerdo con la presente invención comprenda menos del 5 % en peso, más preferentemente del 0,05 al 2 % en peso, de manera particular, preferentemente, del 0,05 al 1 % en peso de la composición total. Los aditivos de flujo orgánico también pueden ser utilizados para las composiciones de la invención.

25 La composición de polvo polimérico termoendurecible utilizada de acuerdo con la presente invención comprende, principalmente, aglutinante polimérico amorfo, pero, preferentemente, junto con al menos un aglutinante de polímero semicristalino o cristalino, preferentemente del 0 al 49 % en peso del contenido total de aglutinante, como opción, preferentemente, junto con otros aditivos, para ajustar la viscosidad de fusión del sistema. Los aglutinantes de polímeros (semi)cristalinos, cuando se añaden a la composición de polvo utilizada de acuerdo con la presente invención, pueden producir piezas con una mejora significativa en cuanto a la flexibilidad y elasticidad, al tiempo que 30 el aglutinante amorfo ofrece muy buena precisión dimensional, resolución de características y acabado superficial, dependiendo del tamaño de grano del polvo.

[Tamaño de grano de partículas] afecta en gran medida a la precisión y a la densidad de cada objeto impreso en 3D. Un tamaño de partículas más pequeño es favorable para la impresión de objetos en 3D con una mayor precisión. Por otra parte, un tamaño de partículas demasiado pequeño de la composición de polvo polimérico 35 dificultará la propagación del polvo ya que hace que el polvo se vuelva a unir. Considerando el coste de la molienda, la precisión y la densidad de los objetos en 3D y la dificultad de propagar el polvo, se elige un tamaño promedio de partículas de la composición de polvo polimérico termoendurecible de 1 a 250 µm, preferentemente de 20 a 100 µm y más preferentemente de 40 a 80 µm. En relación con ello, también se prefiere si el material aglutinante polimérico curable tiene al menos dos máximos en la distribución de tamaño de partículas, máximos que se diferencian al menos por un factor de 1,5, preferentemente por un factor de 2. Los tamaños de partículas potencialmente útiles incluyen tamaños de D10 = 12-15 µm, D50 = 30-40 µm y D90 = 60-80 µm.

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

50 Generalmente, la esfericidad (S) de una partícula se define como la relación de un área superficial (As) de una esfera del mismo volumen que la partícula sobre el área superficial de la partícula (Ap). Por ende, $S = A_s/A_p$. Sin embargo, puesto que el área superficial de las partículas puede ser difícil de medir, en particular, para una pluralidad de partículas, se han desarrollado métodos sofisticados que se implementan en aparatos disponibles 55 comercialmente, como, por ejemplo, Sysmex FPIA-3000, disponible en Malvern Instruments GmbH, Alemania, www.malvern.com.

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

De acuerdo con una realización adicional, la esfericidad promedio se define de manera que incluye solo una porción de las partículas para el cálculo de la esfericidad promedio, en particular, una porción de las partículas que incluye las partículas más grandes del material de recubrimiento hasta una cantidad del 80 % del material de recubrimiento 65 total.

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

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

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

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

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

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

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

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

60 En esta invención, el término "fusión" o "fundir" o cualquier modificación del mismo se utiliza para reblandecer (en o por encima de la T_v), en el caso de materiales amorfos, y/o la fusión física (en el P_f o en el intervalo del punto de fusión, si no existe ningún P_f agudo), en el caso de materiales (semi)cristalinos. Los polímeros amorfos, cuando son preferentemente utilizados en la presente invención como material aglutinante polimérico curable, exhiben una temperatura de transición vítrea (T_v) por debajo de la cual son sólidos, pero ningún punto de fusión (P_f) agudo. Dependiendo de su tamaño de partículas y peso molecular, los polímeros amorfos son precalentados a una temperatura cerca de la T_v y entonces se reblandecerán y, en el caso de los materiales (semi)cristalinos, se fundirán si la temperatura se eleva más allá por encima de la T_v o el P_f durante el proceso de impresión en 3D. Por encima de la T_v , los polímeros amorfos se convierten primero en correosos o gomosos y al aumentar la temperatura se vuelven líquidos. Por el contrario, los polímeros (semi)cristalinos presentan puntos de fusión bastante agudos, por lo que la

T_v de los polímeros (semi)cristalinos es inferior al P_f en general, como puede determinarse con las mediciones por DSC. De acuerdo con una realización, la temperatura del lecho de polvo T_b debe mantenerse cerca de la T_v , pero no debe exceder más allá de la T_v , de lo contrario las partículas de los polvos poliméricos amorfos se pegarán entre sí y la distribución del polvo llegará a ser difícil. De acuerdo con otra realización, la temperatura del lecho de polvo T_b también puede ser ligeramente superior a la T_v .

En el proceso de SLS, la radiación láser, en particular, la luz láser de CO_2 con una longitud de onda de aproximadamente $10,6 \mu m$, se utiliza para sinterizar/fundir selectivamente la composición de polvo polimérico termoendurecible, convirtiendo así la capa en un líquido. Bajo el calor producido por la absorción por láser, también se producen las reacciones de curado (reticulación) dentro del área seleccionada, proporcionando de este modo un curado/reticulación al menos parcial de esta capa. Además, se produce el curado/reticulación de esta misma capa con/a la capa previamente impresa, dejando aún de este modo una cierta cantidad de funcionalidades sin reaccionar en la misma capa para permitir el curado/reticulación de esta capa con la siguiente capa impresa. Localmente, es necesaria la coalescencia completa de las partículas en la capa superior de polvo, así como la adhesión (mediante reacciones de curado/reticulación) con capas previamente impresas. Tal curado localizado puede optimizarse mediante la elección cuidadosa de las condiciones de procesamiento, la termoconductividad de la muestra y la mezcla de reactivos. Preferentemente, se utiliza un sistema de escaneo junto con un control preferentemente automatizado de los parámetros del láser, que incluye el control de la potencia del láser, la frecuencia de repetición del pulso, la frecuencia de escaneo, la velocidad de escaneo y el tamaño del haz de rayos láser. Con respecto al material de polvo termoendurecible utilizado de acuerdo con la presente invención, el grado de curado (reticulación) durante la formación de cada capa puede controlarse, por ejemplo, mediante la cantidad de agente de curado presente en el material, la relación de resina a endurecedor, la cantidad de catalizador, si lo hubiera, presente, la distribución de tamaño de partículas PSD, así como mediante el espesor de cada capa impresa. La provisión de solo un curado (reticulación) parcial cuando se imprime una capa deja funcionalidades libres, permitiendo así el curado/reticulación de esta capa con la capa previamente impresa de manera inmediata, así como con la siguiente capa impresa. El curado final del objeto en 3D impreso se proporciona mediante la etapa de tratamiento térmico después de la impresión, lo que da como resultado el objeto de duroplástico en 3D completamente curado deseado.

Durante cada etapa del proceso de impresión en seco en 3D, la composición de polvo polimérico termoendurecible se aplica al área objetivo en un intervalo de espesor de preferentemente de 100 a $200 \mu m$, más preferentemente de $100 \mu m$. Una vez que la capa de polvo se nivela para formar una superficie lisa, dependiendo del proceso de impresión en seco en 3D utilizado, por ejemplo, en el caso de un proceso de SLS, esta se expone a la radiación de normalmente un láser de CO_2 de 5 vatios (hasta 200 vatios) con una longitud de onda de preferentemente $10,6 \mu m$. El diámetro del haz enfocado está preferentemente entre 400 y $700 \mu m$ para restringir el calentamiento de la muestra a una región razonablemente pequeña. Cuando la energía del láser se mantiene constante en, p. ej., 50 vatios, la intensidad de la exposición puede controlarse variando la velocidad de escaneo, que puede ajustarse de 1 mm/s hasta 12.000 mm/s y que preferentemente se establece entre 2.000 a 6.000 mm/s a intensidades de láser en el intervalo de 100 a 800 J/cm³.

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

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

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

Generalmente, el uso de la composición de polvo polimérico termoendurecible descrita anteriormente en un proceso de impresión en seco en 3D de acuerdo con la presente invención va seguido de una etapa de tratamiento térmico adicional del objeto en 3D impreso. Por consiguiente, la divulgación mencionada anteriormente también se puede leer en cualquier proceso de impresión en 3D, preferentemente en un proceso de SLS, proceso en el que se utiliza la

composición de polvo polimérico termoendurecible desvelada y proceso que comprende la etapa de tratamiento térmico adicional mencionada anteriormente del objeto parcialmente curado impreso.

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

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

25 Es sorprendente que la composición de polvo polimérico termoendurecible, por naturaleza, sensible al calor, utilizada de acuerdo con la presente invención, puede ser reutilizada principalmente con y también sin mezclar con polvo reciente. El polvo sobrante de los contenedores de alimentación, de derrame, y el polvo sobrante del lecho de polvo después de un proceso de impresión completo puede ser principalmente reutilizado. La reutilización del polvo termoplástico se hace habitualmente, pero la reutilización del polvo termoendurecible es desafiante, ya que es mucho más sensible en cuanto a las temperaturas elevadas y el procesamiento. Con el fin de confirmar la posibilidad de reutilizar la composición de polvo polimérico termoendurecible, el polvo que queda en los contenedores de alimentación y de derrame después de aproximadamente 30 horas de trabajo de construcción (= proceso de impresión) fue reutilizado sin más modificaciones, también sin filtrado. Para completar la investigación, se sometieron a ensayo barretas de tracción producidas con diferentes parámetros. Adicionalmente, una pieza de referencia se produjo para comprobar la resolución de las piezas con el polvo reutilizado. El polvo se recogió de los contenedores de alimentación, situados a la izquierda y a la derecha del área de construcción, así como de los contenedores de derrame, situados en la mayoría de las esquinas a la izquierda y la derecha de la máquina de SLS DTM Sinterstation 2500. Los contenedores de derrame se llenaron con el polvo que quedaba después de la deposición de capas. Este polvo se origina en los contenedores de alimentación y, como no se ha modificado de forma diferente durante el trabajo de construcción, tiene un historial térmico similar. La composición del polvo después del proceso de impresión consistió en aproximadamente el 50 % de alimentación y el 50 % de polvo de derrame.

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

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

A continuación, la presente invención se explicará con referencia a los siguientes Ejemplos, a los que no esta no está restringida.

65 Métodos de ensayo:

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

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

Temperatura de transición vítrea y punto de fusión:

De acuerdo con la presente invención, el punto de fusión (P_f) de los polímeros se determinó por mediciones de DSC basadas en la norma ISO 11357-3. La medición se realizó utilizando una velocidad de calentamiento de 20 K/min. Los valores indicados, en la presente descripción, para los puntos de fusión se refieren a la temperatura de fusión máxima indicada en la norma.

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

Densidad: la densidad del objeto en 3D impreso se midió de acuerdo con el principio de Arquímedes. Se midió el peso de dos cubos, tanto secos como sumergidos en agua. La densidad se calculó basándose en la diferencia entre las dos mediciones. Los valores indicados son las medias aritméticas de los resultados de los dos cubos medidos individualmente.

35 Ejemplos

Ejemplo 1 de composición

La mezcla estaba compuesta por 600 partes de Uralac® P3490 (DSM), una resina de poliéster carboxilado saturado, 45 partes de Araldite® PT-910 (Huntsman), 320 partes de dióxido de titanio (Kronos® 2160, Kronos Titan GmbH), 15 partes de Resiflow PV 5 (Worlée-Chemie GmbH), 8 partes de acelerador DT-3126 (Huntsman) y 7 partes de benzoína. Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y, luego, se extruyeron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura de la zona posterior de 80 °C y una temperatura de la zona frontal de 90 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizó un gradiente de temperatura de 40 a 100 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. A continuación, el compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con un D50 de 30-40 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

50 Ejemplo 2 de composición

La mezcla estaba compuesta por 600 partes de Uralac® P3490, 45 partes de Araldite® PT-910 (Huntsman), 15 partes de Resiflow PV 5 (Worlée-Chemie GmbH), 8 partes de acelerador DT-3126 (Huntsman), 7 partes de benzoína y 10 partes de fibras cortas de carbono. Las fibras de carbono utilizadas tenían una longitud promedio de 60 µm y se pueden obtener con la designación de producto Tenax®-A HAT M100 (Toho Tenax Europe GmbH). Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y, luego, se extruyeron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura de la zona posterior de 90 °C y una temperatura de la zona frontal de 100 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizó un gradiente de temperatura de 40 a 100 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. A continuación, el compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con un D50 de 30-40 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

Ejemplo 3 de composición

La mezcla estaba compuesta por 500 partes de Uralac® P 1580 (DSM), una resina de poliéster-OH saturado, 215

partes de Vestagon® B 1530 (Evonik), 15 partes de Resiflow PV 5 (Worlée-Chemie GmbH) y 7 partes de benzoína. Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y, luego, se extruyeron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura de la zona posterior de 90 °C y una temperatura de la zona frontal de 100 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizó un gradiente de temperatura de 40 a 100 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. A continuación, el compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con un D50 de 30-40 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

10 Ejemplo 4 de composición

La mezcla estaba compuesta por 790 partes de Uralac® P 6401 (DSM), una resina de poliéster carboxilado saturado, 60 partes de TGIC (Huntsman), 15 partes de Resiflow PV 5 (Worlée-Chemie GmbH), 5 partes de benzoína y 350 partes de dióxido de titanio (Kronos® 2160, Kronos Titan GmbH). Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y, luego, se extruyeron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura de la zona posterior de 90 °C y una temperatura de la zona frontal de 100 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizó un gradiente de temperatura de 40 a 100 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. A continuación, el compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con un D50 de 30-40 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

Ejemplo 5 de composición

La mezcla estaba compuesta por 350 partes de Uralac® P 3450 (DSM), una resina de poliéster carboxilado saturado, 150 partes de Araldite® GT 7004 (Huntsman), 7 partes de Resiflow PV 5 (Worlée-Chemie GmbH), 4 partes de benzoína y 230 partes de dióxido de titanio (Kronos® 2160, Kronos Titan GmbH). Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y, luego, se extruyeron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura de la zona posterior de 90 °C y una temperatura de la zona frontal de 100 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizó un gradiente de temperatura de 40 a 100 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. A continuación, el compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con un D50 de 30-40 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

35 Ejemplo 6 de composición

La mezcla estaba compuesta por 350 partes de UVECOAT 2100 (Allnex), una resina de poliéster insaturado, 13 partes de fotoiniciadores, 6 partes de MODAFLOW® Powder 6000, 2 partes de benzoína. Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y, luego, se extruyeron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 400 rpm con una temperatura de la zona posterior de 90 °C y una temperatura de la zona frontal de 100 °C. En una configuración alternativa de la extrusora, se utilizaron temperaturas de zona de 40/60/80/100/90 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. A continuación, el compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con un D50 de 30-40 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

Ejemplo 7 de composición

La mezcla estaba compuesta por 440 partes de Crylcoat 1506-6 (Allnex), una resina de poliéster saturado, 290 partes de Araldite® GT7220 (Huntsman), 25 partes de Reafree C4705-10 (Arkema), 10 partes de Eutomer B31 (Eutec Chemical), 15 partes de Powderadd 9083 (Lubrizol), 2 partes de Tinuvin 144 (BASF), 230 partes de Titan Tiona RCL 696 (Cristal). Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y, luego, se extruyeron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 600 rpm con temperaturas de zona de 40/60/80/100/90 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. A continuación, el compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con un D50 de 30-40 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

60 Ejemplo 8 de composición

La mezcla estaba compuesta por 440 partes de Crylcoat 1506-6 (Allnex), una resina de poliéster saturado, 290 partes de Araldite® GT7220 (Huntsman), 25 partes de Reafree C4705-10 (Arkema), 10 partes de Eutomer B31 (Eutec Chemical), 15 partes de Powderadd 9083 (Lubrizol), 2 partes de Tinuvin 144 (BASF), 118 partes de Titan Tiona RCL 696 (Cristal) y 100 partes de termoplástico (Staphyloid 3832), que son partículas finas orgánicas multicapa de núcleo y corteza que tienen una T_v del núcleo de -40 °C y una T_v de la corteza de 100 °C. Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y, luego, se extruyeron en una

extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 600 rpm con temperaturas de zona de 40/60/80/100/90 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. A continuación, el compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo con un D50 de 30-40 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

5

Ejemplo 9 de composición

La mezcla estaba compuesta por 440 partes de Crylcoat 1506-6 (Allnex), una resina de poliéster saturado, 290 partes de Araldite® GT7220 (Huntsman), 25 partes de Reafree C4705-10 (Arkema), 10 partes de Eutomer B31 (Eutec Chemical), 15 partes de Powderadd 9083 (Lubrizol), 2 partes de Tinuvin 144 (BASF), 168 partes de Titan Tiona RCL 696 (Cristal) y 50 partes de fibras micrométricas de Si-C (Si-TUFF, SC 210). Todos los componentes se premezclaron en un mezclador de alta velocidad durante 1 min y, luego, se extruyeron en una extrusora ZSK-18 de doble husillo a una velocidad de husillo de 600 rpm con temperaturas de zona de 40/60/80/100/90 °C y un dispositivo de enfriamiento para el área de alimentación. A continuación, el compuesto obtenido se enfrió, se granuló y se molió finamente para obtener un polvo (reforzado con una fibra de óxido metálico de Si-C) con un D50 inferior a 100 µm. El polvo se puede utilizar en una impresora 3D, por ejemplo, en una máquina de impresión en 3D de sinterización por láser SLS.

10

15

Ejemplo 10: Producción de objetos de duroplástico en 3D termoendurecibles mediante la utilización del proceso de SLS

20

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

25

30

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

35

La Fig. 7 muestra los resultados de imprimir tres objetos en 3D idénticos utilizando la composición de polvo de acuerdo con la presente invención, teniendo los objetos en 3D una altura total construida de 5,76 mm y produciéndose con el SLS DTM Sinterstation 2000 mencionado anteriormente utilizando tres parámetros de proceso diferentes:

40

(a) el objeto en 3D fue producido con una densidad de energía de 25,2 kJ/m² (252 J/cm³), potencia del láser de 16 W, 2 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo de 5.000 mm/s,

(b) el objeto en 3D fue producido con una densidad de energía más alta de 31,5 kJ/m² (315 J/cm³), potencia del láser de 10 W, 2 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo de 2.500 mm/s y

45

(c) el objeto en 3D fue producido con una densidad de energía de también 31,5 kJ/m² (315 J/cm³), potencia del láser de 10 W, pero 4 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo de 5.000 mm/s.

Los objetos en 3D así contruidos eran lo suficientemente fuertes como para ser limpiados con chorro de arena, lo que permitió una fácil extracción del exceso de polvo. Las características más delicadas sobrevivieron a este tratamiento. Las piezas (b) y (c) muestran mejores resultados con hendiduras y orificios abiertos, que es un indicador clave para una buena resolución de la pieza. Se observó un crecimiento lateral creciente en la dirección Z. La superficie del objeto en 3D sinterizado a 2 recuentos de escaneo x 10 W a una velocidad de escaneo baja de 2.500 mm/s (b) fue más lisa y mostró menos errores que el objeto en 3D sinterizado a 4 recuentos de escaneo x 10 W a una velocidad de escaneo alta de 5.000 mm/s (c). Los bordes de las piezas eran bastante redondos en lugar de afilados. Con una mayor densidad de energía obtenida de las condiciones de proceso de (b) y (c), el grado de curado de las piezas producidas después del proceso de SLS alcanzó aproximadamente el 47 %, mientras que (a) solo alcanzó aproximadamente el 21 % del grado de curado calculado a partir de los experimentos de DSC.

50

55

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

60

Ejemplo 11: Producción de SLS de los objetos de duroplástico en 3D termoendurecibles fabricados de polvos descritos en los Ejemplos 7, 8 y 9 de composición con una etapa de tratamiento térmico adicional y sus propiedades mecánicas.

65

La configuración de construcción de SLS y los parámetros para los Ejemplos 7, 8 y 9 se muestran en la Tabla 1. Los objetos de duroplástico en 3D se construyeron en una máquina de sinterización por láser comercial DTM Sinterstation 2000. Esta construcción contenía una pieza multifuncional para la evaluación de resolución, estructuras detalladas, precisión dimensional y suavidad de los objetos en 3D impresos y las barretas de tracción de la norma ISO 527-1 para propiedades mecánicas. Se sinterizaron con parámetros del proceso utilizando dos configuraciones diferentes, a saber, el conjunto 1 y el conjunto 2, como se enumera en la Tabla 1. Las propiedades de tracción se midieron de acuerdo con la norma ISO 527-1 después de un proceso de curado posterior, como se ha descrito anteriormente.

Para equilibrar la aglomeración del lecho de polvo con el curado, el perfil de temperatura se eligió de tal manera que la temperatura del lecho de pieza del objeto en 3D a imprimir fuera de 70 °C durante la sinterización de las primeras capas de los objetos. La temperatura luego se redujo gradualmente a 67 °C.

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

Conjunto n.º [-]	Potencia del láser [W]	Velocidad de escaneo [mm/s]	Separación de escaneo [mm]	Recuento de escaneo [-]	Espesor de capa [mm]	Densidad energética [J/cm³]	Temp. de lecho de pieza [°C]
1	20	5.000	0,3	2	0,1	267	70
2	20	5.000	0,2	1	0,1	200	70

Después de la impresión, los objetos se sometieron a una etapa de tratamiento térmico adicional para el curado posterior en un horno de cámara Thermoconcept KM 20/13 programable utilizando una rampa de temperatura de 50 a 140 °C con una velocidad de 5 a 10 °C/h y, luego, manteniéndose a 140 °C durante mínimo 2 h. Posteriormente, estos se enfriaron a temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min.

Las piezas así impresas utilizando la composición de los Ejemplos 7, 8 y 9 utilizando los parámetros de los conjuntos 1 y 2 y tratadas para el curado posterior se muestran en la Fig. 8. Tales piezas son estables y se pueden limpiar con chorro de arena a baja presión, las superficies son lisas. Los contornos de las piezas son nítidos y la resolución es buena.

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

Para producir las mejores piezas de las series que utilizan los conjuntos 1 y 2, se mide un módulo E de aproximadamente 1.800 MPa, así como una resistencia a la tracción de casi 39 MPa. Los valores típicos para PA12 publicados en TDS de DuraForm® PA Plastic son 1.586 MPa y 43 MPa, respectivamente, y 14 % de alargamiento a la rotura. Los valores publicados en el documento US 9 233 505 B2 son 1.550 MPa y 46 MPa, respectivamente, y 12 % para el alargamiento a la rotura. En términos de resistencia y rigidez, las piezas curadas posteriormente impresas a partir de la composición del Ejemplo 7 son similares, o incluso mejores que las piezas de PA12. Sin embargo, con solo un pequeño porcentaje de deformación, el alargamiento a la rotura de las piezas impresas de la composición del Ejemplo 7 es relativamente bajo, lo cual es una característica típica del sistema termoendurecible curado de acuerdo con la presente invención.

Por lo tanto, se utilizaron modificadores termoplásticos y fibras de Si-C al imprimir piezas utilizando la composición del Ejemplo 8 y el Ejemplo 9, respectivamente, con el fin de mejorar la flexibilidad.

Los valores promedio de las propiedades de tracción y sus desviaciones típicas asociadas de las piezas curadas posteriormente impresas a partir de la composición modificada de los Ejemplos 8 y 9 y el Ejemplo comparativo 7 se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de tracción de las piezas impresas a partir de la composición de los Ejemplos 7, 8 y 9

Designación de la muestra	Módulo E [MPa]	Resistencia máxima a la tracción [MPa]	Deformación a la rotura [%]
Ejemplo 7 conjunto 1	1.824 ± 148	38,8 ± 0,3	3,3 ± 0,01
Ejemplo 7 conjunto 2	1.771 ± 134	34,7 ± 3,1	3,06 ± 0,3
Ejemplo 8 conjunto 1	1.335 ± 20	31,6 ± 0,6	13,2 ± 1,9
Ejemplo 8 conjunto 2	1.225 ± 53	28,0 ± 1,6	8,7 ± 1,2
Ejemplo 9 conjunto 1	2.154 ± 25	43,6 ± 0,7	8,32 ± 0,6
Ejemplo 9 conjunto 2	2.100 ± 33	40,7 ± 0,7	8,9 ± 1,29
DuraForm® PA	1.586	43	14

5 Las diferencias en las propiedades mecánicas resultantes como efecto de los parámetros del curado posterior y el proceso elegidos son algo mayores para las piezas impresas de la composición del Ejemplo 8 que las que utilizan la composición del Ejemplo 7, especialmente cuando se trata de la deformación a la rotura. Se puede concebir que tanto una mayor densidad de energía como un mayor tiempo a mayor temperatura como resultado del escaneo doble den como resultado una mejor dispersión y adhesión del modificador termoplástico.

10 La adición de las fibras de Si-C tiene un efecto positivo general sobre la rigidez, resistencia y flexibilidad del material en comparación con las piezas impresas a partir de la composición del Ejemplo 7. El alargamiento a la rotura muestra el aumento más drástico. Tanto el módulo E como la resistencia máxima a la tracción aumentaron aproximadamente un 15 %, para el material reforzado, aunque el alargamiento a la rotura aumentó de forma impresionante del 3,3 %, para el material puro, al 8,4 %, para el material modificado con Si-C.

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

20 **Ejemplo 12: Efectos de los parámetros del proceso de SLS sobre el grado de curado en correlación con las propiedades mecánicas**

25 Para variar la entrada de energía (o densidad de energía, que se utiliza más típicamente en el proceso de SLS), se eligió utilizar una cantidad diferente de escaneos por capa. En contraste con el aumento de la potencia del láser o la reducción de la separación y la velocidad de escaneo, el aumento de la cantidad de escaneos conduce a una entrada de energía más gradual, lo que minimiza el riesgo de descomposición térmica del material. La Tabla 3 muestra la correlación entre la entrada de densidad de energía y el grado de curado alcanzado de la pieza preparada de la composición del Ejemplo 7:

Tabla 3

N.º de serie [-]	Potencia del láser [W]	Velocidad de escaneo [mm/s]	Distancia de hendidura [mm]	Recuentos de escaneo [-]	Espesor de capa [mm]	Densidad de energía [J/cm ³]	Temperatura de lecho de pieza [°C]	Grado de curado [%]	Densidad [g/cm ³]
1	10	5.000	0,2	1	0,08	125	65	16,3	1,24
2	20	5.000	0,3	1	0,08	167	65	26,34	1,33
3	20	5.000	0,3	2	0,1	267	65	40,97	1,48
4	20	5.000	0,2	1	0,1	200	65	36,88	1,42
5	15	5.000	0,25	2	0,09	267	65	40,26	1,44

La construcción se configuró de tal manera que el tiempo de escaneo a lo largo de la construcción se podía mantener más o menos constante. Antes de la sinterización real, cada construcción fue precedida por una fase de calentamiento que consistió en depositar 1 mm de polvo en total, en 10 a 13 capas (dependiendo del espesor de capa) en intervalos de 30 segundos a temperatura operativa. Después de completar la construcción, se depositó un total de 0,5 mm de polvo en la construcción finalizada. La altura total de construcción ascendió a 11,5 mm. Con espesores de capa de 0,08, 0,09 y 0,1 mm, esta altura de construcción corresponde a 144, 128 y 115 capas, respectivamente.

Las piezas se escanearon tanto en dirección horizontal como vertical, de manera alterna entre las capas. Las piezas que se escanearon dos veces por capa se escanearon tanto en dirección horizontal como vertical. Antes de cada capa, un algoritmo de máquina eligió pseudoaleatoriamente el orden de las piezas a escanear. Esto garantizó una distribución equitativa del tiempo de capa en todas las piezas.

La densidad de las piezas producidas se evaluó mediante la medición de los dos cubos de 1 cm³ de acuerdo con el principio de Arquímedes. Las densidades medidas se enumeran en la Tabla 3 que muestra la correlación entre la densidad de las piezas y la densidad de energía con la que estas se produjeron. Se puede distinguir una tendencia clara. Con el aumento de la densidad de energía, la densidad de las piezas también aumenta.

Una explicación probable de este comportamiento es que, con densidades de energía más bajas, no resulta posible fundir completamente el material. Como alternativa, una densidad de energía más alta conduce a temperaturas más altas y una viscosidad más baja, de tal manera que el material puede fluir y fusionarse mejor.

Las piezas se construyeron con una alta precisión. Se pudieron fabricar características tanto pequeñas como grandes. Las piezas producidas mediante la serie 1 en la Tabla 3 con la entrada de densidad de energía más baja y el grado de curado más bajo resultante son bastante frágiles y quebradizas, pero se pueden limpiar con chorro de arena a una presión baja. Las superficies son lisas sobre la parte superior, ligeramente más rugosas sobre la parte inferior. Los contornos son nítidos y la resolución es excelente.

Antes de las mediciones mecánicas, el proceso de curado posterior se realizó para evitar la deformación, ya que las piezas no se curaron completamente después de la etapa de SLS. La rampa de temperatura se eligió de 50 a 140 °C con una velocidad de 5-10 °C/h, a continuación, se mantuvo a 140 °C durante 1 h. El módulo E, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de las muestras curadas posteriormente se muestran en la Tabla 4 en correlación con el grado de curado y la densidad de las piezas después de la etapa de impresión.

Tabla 4

Designación de la muestra	Módulo E [MPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Alargamiento a la rotura [%]	Grado de curado* [%]	Densidad [g/cm ³]
Serie 1	862 ± 163	15,05 ± 2,81	2,28 ± 0,39	16,3	1,24
Serie 2	1.389 ± 45	26,65 ± 0,74	2,29 ± 0,03	26,34	1,33
Serie 3	1.824 ± 148	38,82 ± 0,3	3,3 ± 0,01	40,97	1,48
Serie 4	1.771 ± 134	34,67 ± 3,09	3,06 ± 0,25	36,88	1,42
Serie 5	1.537 ± 135	33,26 ± 2,2	2,97 ± 0,45	40,26	1,43

*grado de curado de las piezas impresas después de la etapa de SLS

Se observó que las propiedades mecánicas de las barretas de tracción impresas (Tabla 4) que tenían aproximadamente el 40 % de grado de curado después de la etapa de impresión mejoraron mucho después del curado posterior. La serie 3 muestra los mejores resultados de las propiedades mecánicas y la pieza sigue teniendo estructuras muy precisas y una resolución muy buena.

Mediante la comparación de las muestras preparadas de la serie 3 y la serie 4, utilizando los mismos parámetros de SLS, excepto solo la diferencia en la cantidad de escaneos, se observó que tanto una mayor densidad de energía como un mayor tiempo a mayor temperatura como resultado del escaneo doble (serie 3) proporcionaron una mejor dispersión y adhesión de la pieza impresa. Como resultado, la densidad de la pieza es mayor, lo que conduce a mejores propiedades mecánicas, como se muestra en la Tabla 4.

Sin embargo, el grado de curado de la pieza impresa no es el único problema que afecta a las propiedades mecánicas finales. Si se comparan la serie 3 y la serie 5 con la misma entrada de densidad de energía (267 J/cm³) y la misma cantidad de escaneos (2), la única diferencia es la energía del láser (20 y 15 W, respectivamente), los resultados mecánicos obtenidos de la serie 3 (mostrados en la Tabla 4) son más altos, aunque ambas dieron como resultado casi el mismo grado de curado de las piezas individuales. Se supone que la durabilidad y la resistencia de las piezas también dependían de la entrada de energía del láser para lograr una mejor fusión y una mejor coalescencia de las partículas de polvo. La energía del láser debe ser suficiente para fundir el polvo, pero no demasiado alta para descomponer el polvo. Se descubrió que, en el caso del polvo del Ejemplo 7, una entrada de densidad de energía de 267 J/cm³ logró los mejores resultados, que fueron un buen equilibrio de buenas

propiedades mecánicas y una buena resolución con alta precisión dimensional. La densidad de energía máxima en este caso fue de 320 J/cm³, pero durante el escaneo de SLS se observó una mayor formación de humo.

Ejemplo 13: Efecto/impacto del curado posterior sobre las propiedades mecánicas de la pieza impresa.

5 Se realizaron ensayos de tracción en piezas curadas posteriormente, así como en piezas que vinieron directamente de la máquina de SLS. La Tabla 5 muestra las propiedades mecánicas de las muestras producidas a partir del conjunto 1 de condiciones enumerado en la Tabla 1 antes del curado posterior y después del curado posterior mediante el control por rampa de 50 a 140 °C con una velocidad de 5-10 °C/h, a continuación, mantenidas a 140 °C durante 2 h.

Tabla 5

Ejemplo 7 producido con las condiciones de serie del conjunto 1			Sin curado posterior	Con curado posterior
Resistencia a la tracción (dirección x)	MPa	ISO-527	15,59	44
Módulo E por tracción (dirección x)	MPa	ISO-527	2.708	2.547
Alargamiento a la rotura por tracción (dirección x)	%	ISO-527	0,54	3,8

15 Como las piezas producidas del conjunto 1 tenían un grado de curado de aproximadamente el 40 %, todavía quedaban grupos funcionales libres en el interior de la pieza impresa (lo que es una clara indicación de que, cuando se utilizaba una composición de polvo polimérico termoendurecible de acuerdo con la presente invención, las diferentes capas proporcionadas en cada pasada durante el proceso de impresión estaban reaccionando entre sí debido a la presencia de grupos funcionales libres en cada capa) y entre las capas de la pieza, por lo tanto, se produjo una reacción adicional durante el proceso de curado posterior. El 100 % de curado se logró después del curado posterior confirmado mediante la medición de DSC. Como resultado, las propiedades mecánicas de los objetos impresos y curados se mejoraron significativamente en cuanto a la resistencia a la tracción, como se muestra en la Tabla 5, y el alargamiento también se mejoró como resultado de la mejor adhesión entre capas.

25 A partir de los experimentos, se descubrió que cuando se obtenía un grado de curado superior al 60 %, especialmente, cuando era superior al 90 %, la resolución y la precisión de la pieza impresa se reducían.

Ejemplo 14: Estrategia de escaneo de SLS para reducir el efecto de purga térmica y aglomeración

30 Este ejemplo se incluye con el fin de mostrar la manera de reducir el efecto de purga térmica y la aglomeración, que es un problema cuando se trabaja con polvo curable termoendurecible en condiciones de SLS. Las piezas preparadas utilizando la composición del Ejemplo 7 se construyeron en una máquina de sinterización por láser comercial DTM Sinterstation 2500 utilizando las condiciones de serie del conjunto 1, como se enumera en la Tabla 1. Cabe destacar que diferentes sistemas de polvo reactivo requerirán diferentes condiciones de escaneo. El conjunto 1 comprende las mejores condiciones optimizadas para que la composición del Ejemplo 7 obtenga buenas propiedades mecánicas y siga teniendo una alta resolución y precisión de dimensión. La construcción contenía 25 barretas de tracción, divididas en conjuntos de cinco (véase la Fig. 9a, que es una vista en planta de la configuración de construcción, y la Fig. 9b, que es una vista lateral de la configuración de construcción).

40 Las piezas se posicionaron de tal manera que, en cualquier momento durante la construcción, solo 5 barretas de tracción se construyeron simultáneamente. El conjunto posterior de 5 barretas de tracción se construyó con una separación vertical de aproximadamente 2,5 mm (25 capas). Además, los conjuntos se construyeron con un desplazamiento con respecto a los demás, con el fin de minimizar las influencias térmicas de otras piezas construidas previamente.

45 La construcción fue precedida por una fase de calentamiento que consistió en la aplicación de 20 capas a la temperatura del proceso (70 °C). La construcción se completó con una fase de enfriamiento que consistió en la aplicación de 10 capas a la temperatura del proceso.

50 En un intento de minimizar la aglomeración de polvo, el perfil de temperatura del lecho de pieza se ajustó de acuerdo con el conjunto 1 de condiciones óptimas enumerado en la Tabla 1. Estos ajustes implican ajustar la temperatura del lecho de pieza a 70 °C tan pronto como se construyan las primeras capas de las piezas y, a continuación, reducirla a 67 °C para las capas restantes de las piezas. Este procedimiento se repite en cada uno de los conjuntos de las barretas de tracción construidas.

55 Resultó posible construir 25 barretas de tracción en una sola construcción sin problemas de procesamiento relacionados con el láser. Como ya se descubrió durante eso, la temperatura del lecho de pieza es crítica para, por un lado, prevenir la ondulación y, por otro lado, prevenir la aglomeración de polvo.

Ejemplo 15: Composición que comprende polímero (semi)cristalino y termoplástico

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

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

Las barretas fabricadas con el Ejemplo 15 de composición fueron producidas por el proceso de impresión de SLS con parámetros del conjunto 1 en la Tabla 6. Después de la impresión, se curaron posteriormente calentándolas a 10 °C/h de 20 °C a 140 °C, y, luego, se mantuvieron a 140 °C durante 5 h. Más tarde, las muestras se enfriaron 10 °C/min a temperatura ambiente. Las muestras eran muy duras (dureza aprox. 70 shore A), rígidas a temperatura ambiente y no flexibles.

Cuatro barretas impresas de una composición de polvo, como la del Ejemplo 15, después del curado posterior con las mismas condiciones descritas anteriormente, se colocaron en 4 hornos mantenidos a diferentes temperaturas a 50 °C, 80 °C, 170 °C y 200 °C durante 2 h, respectivamente. Luego, se sacó cada barreta del horno y se sometió a ensayo instantáneamente su flexibilidad doblándola manualmente cuando la muestra estaba todavía caliente (Fig. 10).

Se observó que, a 50 °C y 80 °C, los especímenes eran flexibles con fuerza. Esto también se confirmó con un ensayo de temperatura de deflexión térmica (HDT, por sus siglas en inglés) a 1,8 MPa con resultados obtenidos a 50-52 °C. El espécimen tenía diferentes grados de flexibilidad en función de la temperatura. A temperaturas más altas, tales como 170 °C y 200 °C, las barretas se comportaron de forma muy flexible, como la goma. De manera interesante, a una temperatura alta de aproximadamente 200 °C, los especímenes impresos utilizando la composición en polvo dada en el Ejemplo 15 seguían permaneciendo en su forma impresa y se volvían muy flexibles, mientras que un espécimen de PA12 comenzaba a fundirse y perdía su forma impresa original a 200 °C, como se esperaba (T_f de PA12 de aproximadamente 181-185 °C). Se puede doblar con fuerza, como en la imagen, y cuando se enfría a temperatura ambiente, puede volver a la forma original o a la nueva forma con la fuerza aplicada. El proceso de reticulación elimina el riesgo de que el producto se vuelva a fundir cuando se aplica calor, lo que hace que los termoendurecibles sean ideales para aplicaciones de calor elevado, como la electrónica y los electrodomésticos.

Sin quedar ligado a teoría alguna, el efecto descrito podría explicarse por el hecho de la densidad de reticulación baja en el sistema termoendurecible curado/reticulado. Un bajo grado de reticulación da como resultado materiales flexibles. En el caso de la composición del Ejemplo 15, el objeto de duroplástico en 3D curado se volvió muy flexible a alta temperatura, probablemente debido a la presencia del polímero (semi)cristalino y el termoplástico de núcleo y corteza utilizados en la composición. Sin embargo, cabe destacar que la resistencia a temperatura alta de los objetos de duroplástico en 3D también se puede lograr mediante el ajuste de diferentes parámetros, tales como la densidad de reticulación y la composición del material de polvo.

- Dureza:

El espécimen se imprimió con el polvo descrito en el Ejemplo 15 en un DTM Sinterstation 2500 con una densidad de láser de 267 J/cm³ (potencia del láser de 20 W, velocidad de escaneo de 5.000 mm/s, 2 recuentos de escaneo, espesor de la capa de 0,1 mm) y, luego, se curó posteriormente a 140 °C durante 5 h. La dureza del espécimen medida de acuerdo con la norma ISO 868 fue de 69,2 shore D.

- Absorción de agua:

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

- Expansión térmica (Norma ISO-11359):

ES 2 806 395 T3

5 Se midió la expansión térmica de un espécimen impreso con la composición de acuerdo con el Ejemplo 15 de acuerdo con la norma ISO-11359 después del curado posterior. El valor obtenido es un cambio de valor medio de $1,22 \text{ E-4}$ en longitud/ $^{\circ}\text{C}$, para el 1^{er} calentamiento, y un cambio de valor medio de $1,64\text{E-4}$ en longitud/ $^{\circ}\text{C}$, para el segundo calentamiento, con una velocidad de calentamiento de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo nitrógeno en un intervalo de temperatura de entre 25 y $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

• Propiedades mecánicas:

10 Propiedades de tracción y flexión después del curado posterior

Propiedades mecánicas	Módulo E [MPa]	Resistencia máxima [MPa]	Deformación a la rotura [%]
Tracción ISO 527-1, $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$	1.850	32	5,03
Flexión ISO 178, $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$	2.324	65	4,96

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición de polvo polimérico termoendurecible en un proceso de impresión en seco en 3D que utiliza un sistema de curado puramente térmico para producir un objeto de duroplástico en 3D, comprendiendo la composición al menos un material aglutinante polimérico curable con grupos funcionales libres, en el que, en caso de que esté presente un absorbente, el absorbente se mezcla junto con la composición de polvo polimérico y en el que, durante el proceso de impresión en seco en 3D, el objeto formado se cura solo parcialmente hasta un grado de curado de por debajo del 90 %, preferentemente por debajo del 60 %, lo más preferentemente entre el 35 % y el 60 %, y el proceso de impresión va seguido de un tratamiento posterior que comprende una etapa de tratamiento térmico para curar completamente el objeto impreso hasta dar un objeto de duroplástico en 3D.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que**, después de la etapa de tratamiento térmico, el objeto de duroplástico en 3D tiene un grado de curado del 90 % o por encima.
3. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material aglutinante polimérico curable se selecciona del grupo que comprende compuestos con al menos dos grupos funcionales que comprenden enlaces dobles carbono-carbono, compuestos con al menos dos grupos funcionales epoxi, compuestos con al menos dos grupos funcionales ácido carboxílico, compuestos con al menos dos grupos funcionales hidroxilo, compuestos derivados del ácido acrílico o ácido metacrílico y/o mezclas de los mismos y que, después del proceso de impresión en seco en 3D, los grupos funcionales libres de las diferentes capas del objeto formado reaccionan entre sí para formar el objeto de duroplástico en 3D.
4. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**, durante cada pasada del proceso de impresión, el material aglutinante polimérico se cura al menos parcialmente dentro de la capa así formada y también se reticula al menos parcialmente con la capa anterior.
5. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la etapa de tratamiento térmico del objeto impreso comprende utilizar una rampa de temperatura de 50 a entre 110 y 160 °C con una velocidad de calentamiento no superior a 20 °C/h y, preferentemente, de 5 a 10 °C/h y, a continuación, mantener el objeto en 3D a una temperatura de entre 110 y 160 °C hasta que este tenga un grado de curado del 90 % o por encima, preferentemente del 99 % o por encima y/o durante mínimo 2 h.
6. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición de polvo comprende al menos un material aglutinante polimérico curable amorfo, preferentemente en una cantidad del 60 al 100 % en peso del contenido total de aglutinante.
7. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición comprende al menos un material aglutinante polimérico curable junto con al menos un miembro del grupo que consiste en agente de curado, catalizador, iniciador y mezclas de los mismos, miembro que es capaz de curar dicho material aglutinante polimérico.
8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material aglutinante polimérico es curable por poliadición y/o policondensación y/o polimerización por radicales.
9. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material aglutinante polimérico contiene un poliéster que se acumula a partir de al menos el 2,5 % en peso, preferentemente el 5 % en peso y lo más preferentemente el 10 % en peso de monómeros alifáticos lineales, basándose el porcentaje en el contenido global de monómero.
10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material aglutinante polimérico curable está presente en la composición de polvo polimérico termoendurecible en el 99 % en peso o menos, más preferentemente del 10 al 70 % en peso, de manera particular, preferentemente, del 20 al 60 % en peso, de la composición total.
11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición de polvo polimérico termoendurecible comprende al menos un aglutinante de polímero semicristalino o cristalino, preferentemente del 0 al 49 % en peso del contenido total de aglutinante.
12. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las temperaturas de transición vítrea y/o punto de fusión de los materiales aglutinantes poliméricos son por encima de 40 °C.
13. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la composición de polvo polimérico termoendurecible comprende, además, un agente de flujo, preferentemente una sustancia en polvo inorgánica que tiene un tamaño de partículas inferior a 20 micrómetros, preferentemente inferior a 10 micrómetros, seleccionado del grupo que consiste en sílices hidratadas, sílices vítreas, fosfatos vítreos, boratos vítreos, óxidos vítreos, sílices pirógenas y/o mezclas de los mismos.

- 5 14. Proceso de impresión en seco en 3D que utiliza un sistema de curado puramente térmico para producir un objeto de duroplástico en 3D con una etapa de tratamiento térmico adicional del objeto en 3D impreso para curar completamente el objeto impreso hasta dar un objeto de duroplástico en 3D, en el que, durante el proceso de impresión en seco en 3D, el objeto formado se cura solo parcialmente hasta un grado de curado de por debajo del 90 %, preferentemente por debajo del 60 %, lo más preferentemente entre el 35 % y el 60 %, **caracterizado por que** se utiliza una composición de polvo polimérico termoendurecible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.
- 10 15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** el proceso de impresión en seco en 3D es un proceso de SLS.

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

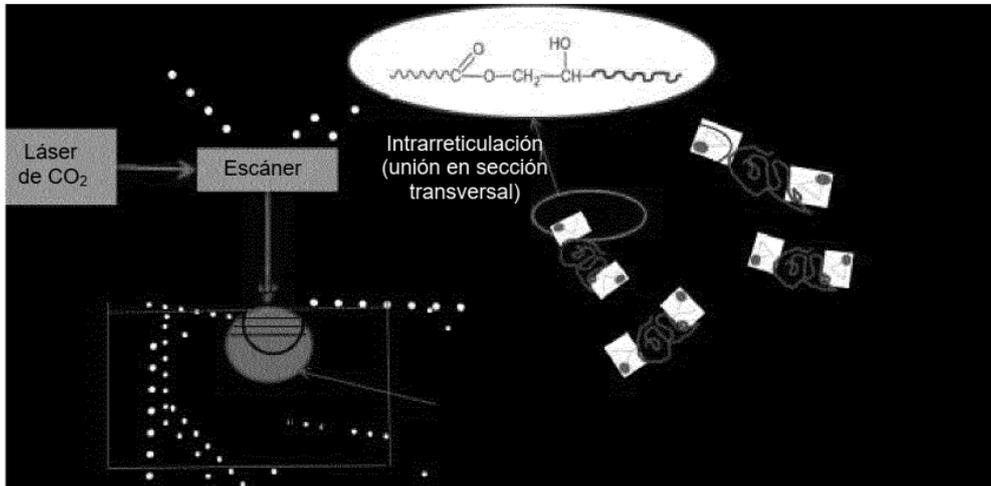


Fig. 2 Un ejemplo de la red de reticulación causada por la reacción entre la resina epoxi con amina

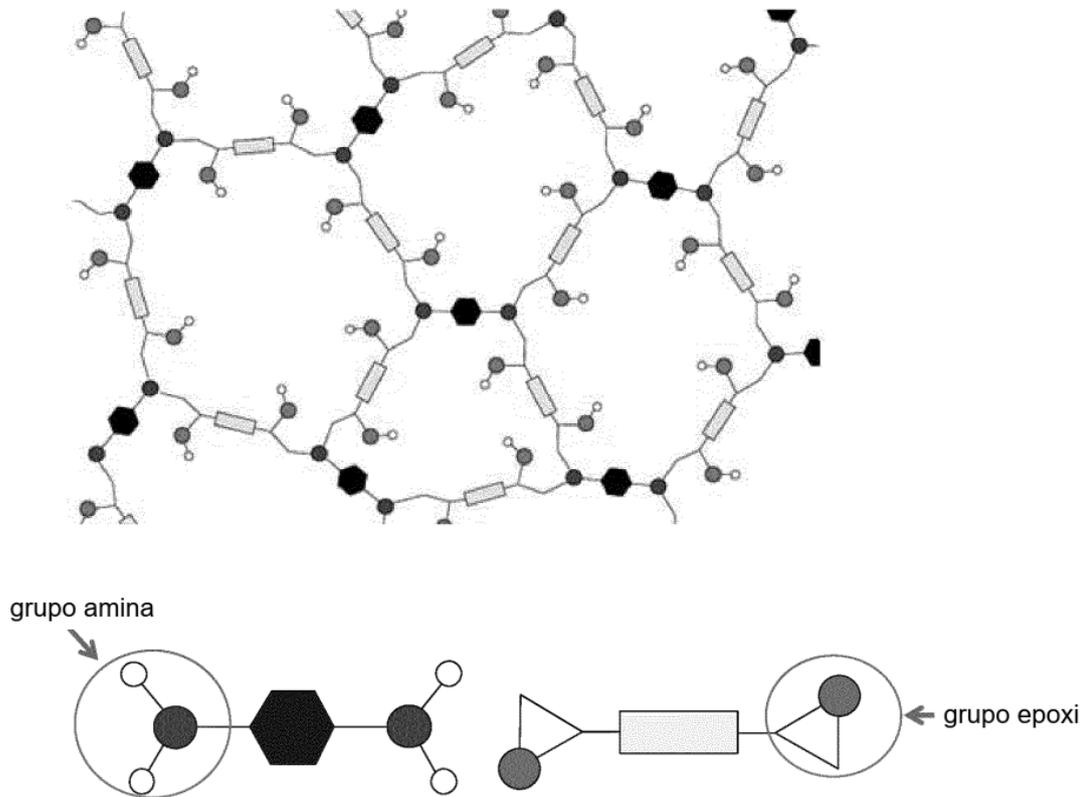


Fig. 3 Estructura química de resina epoxi de bisfenol A

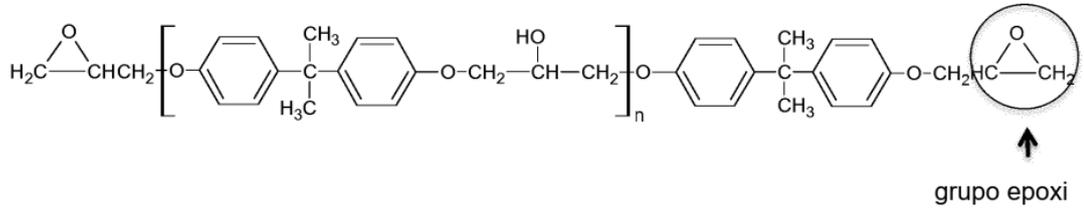


Fig. 3a Resina epoxi curada con amina

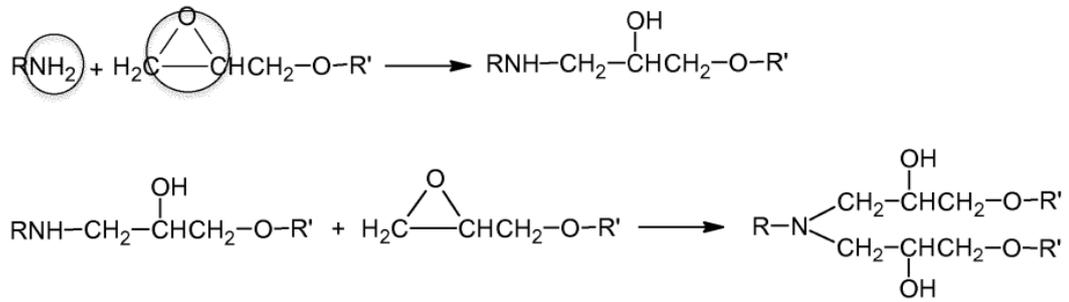


Fig. 3b Resina epoxi curada con anhídrido de ácido

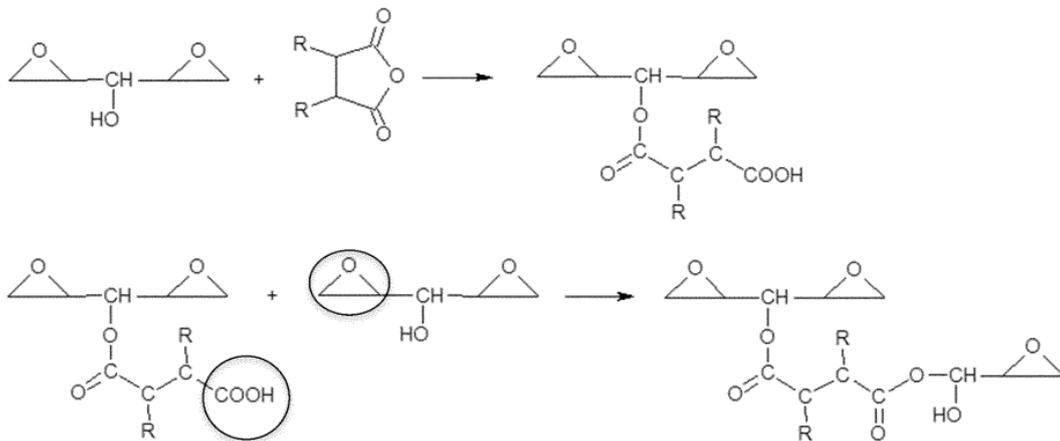
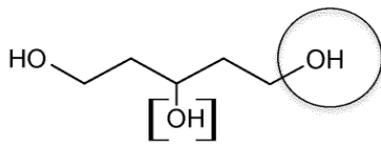
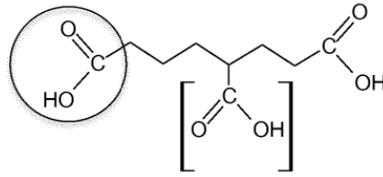


Fig. 4 Resinas de poliéster funcional



Poliéster hidroxilado
(Poliéster-OH)



Poliéster carboxilado
(Poliéster-COOH)

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

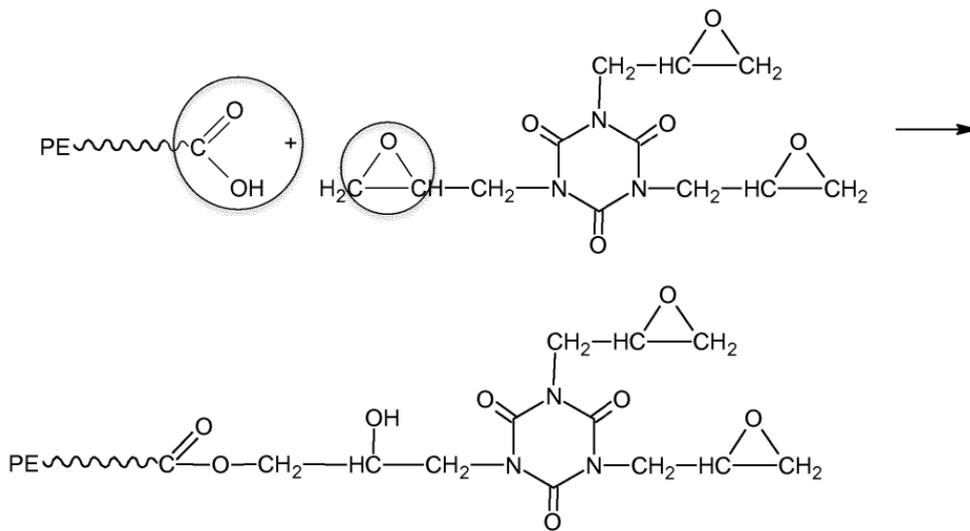


Fig. 4d Poliéster carboxilado reticulado con resina epoxi (sistema híbrido)

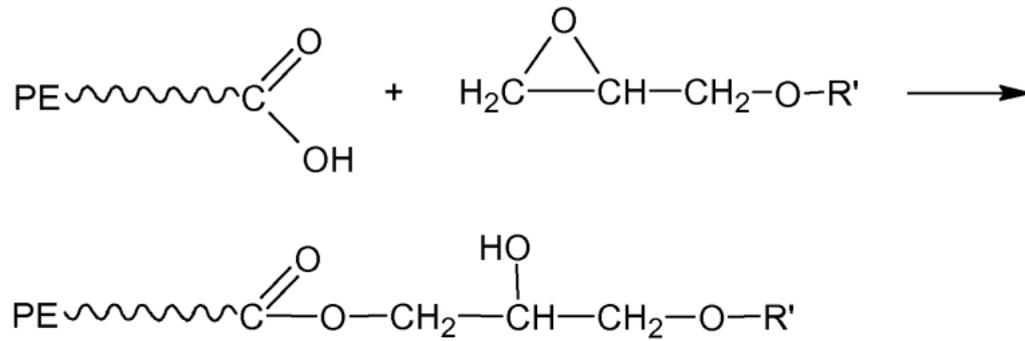


Fig. 4e Poliéster hidroxilado curado con aducto de isocianato

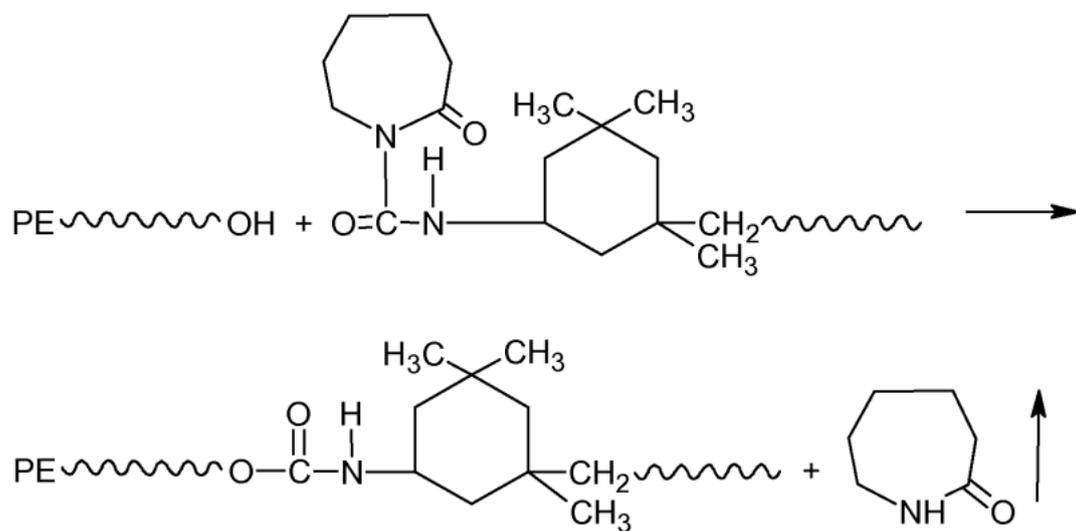


Fig. 4f Poliéster hidroxilado curado con poliisocianato (poliurettdiona)

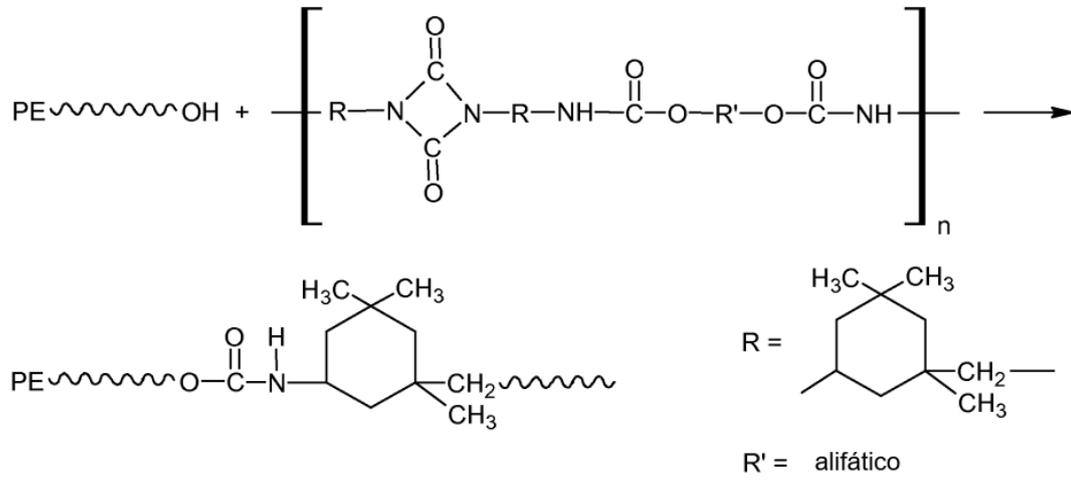


Fig. 5 Resina de acrilato-GMA

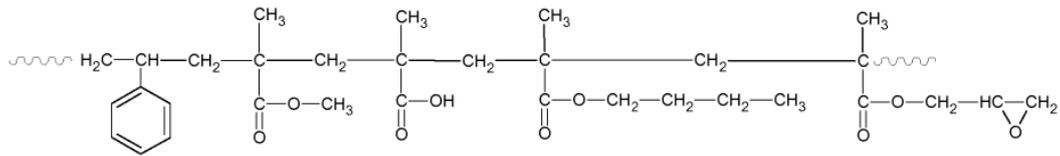


Fig. 5a Resina de acrilato-GMA curada con ácido dicarboxílico

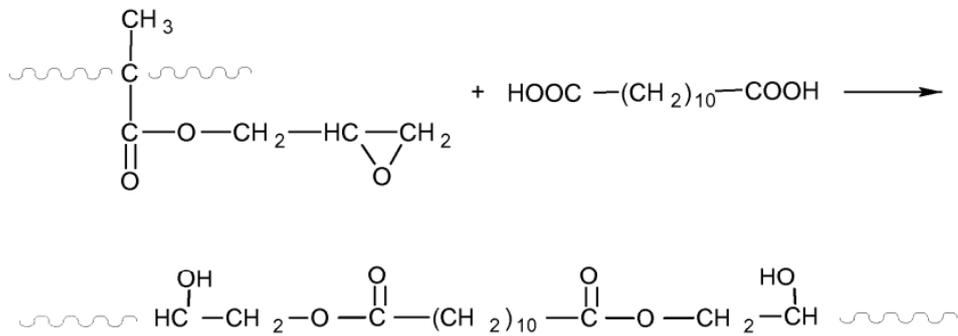


Fig. 6 Pieza en 3D producida a partir de polvo termoendurecible

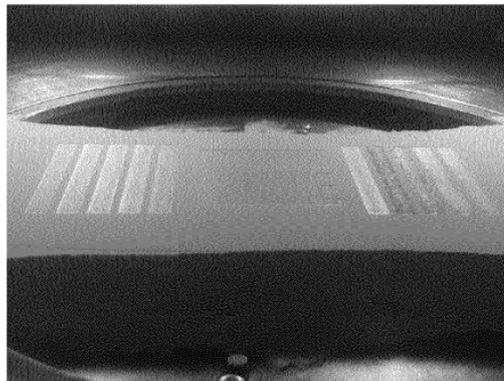


Fig. 7: piezas en 3D producidas con 3 condiciones diferentes

(a) pieza producida con una densidad de energía de $25,2 \text{ kJ/m}^2$: potencia del láser de 16 W, 2 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo de 5.000 mm/s

(b) pieza producida con una mayor densidad de energía de $31,5 \text{ kJ/m}^2$: potencia del láser de 10 W, 2 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo de 2.500 mm/s

(c) pieza producida con una densidad de energía de $31,5 \text{ kJ/m}^2$: potencia del láser de 10 W, 4 recuentos de escaneo, velocidad de escaneo de 5.000 mm/s

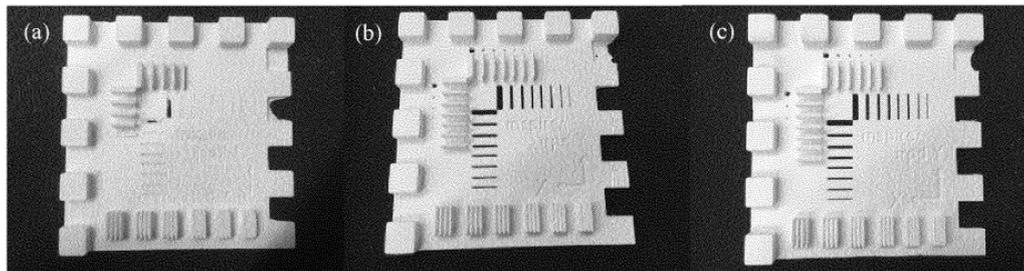
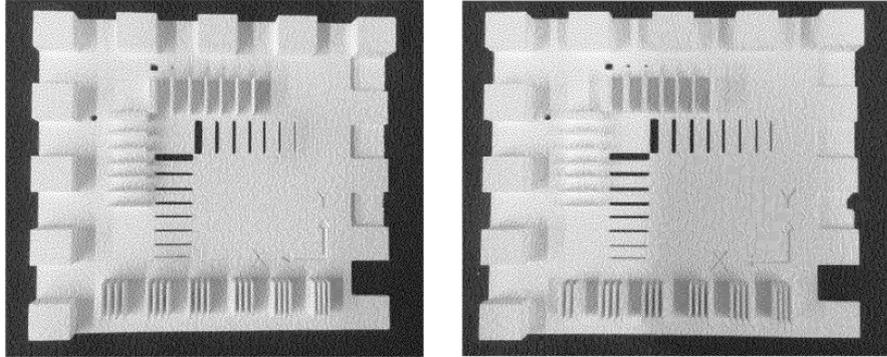
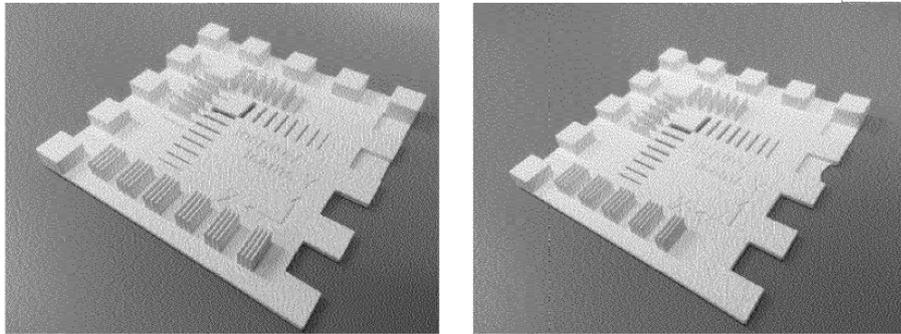


Fig. 8 Piezas en 3D con el uso del polvo de los Ejemplos 7, 8 y 9 en el Ejemplo 10

a) Piezas fabricadas con el polvo del Ejemplo 7 (izquierda: conjunto 1, derecha: conjunto 2)



b) Piezas fabricadas con el polvo del Ejemplo 8 (izquierda: conjunto 1, derecha: conjunto 2)



c) Piezas fabricadas con el polvo del Ejemplo 9 (izquierda: conjunto 1, derecha: conjunto 2)

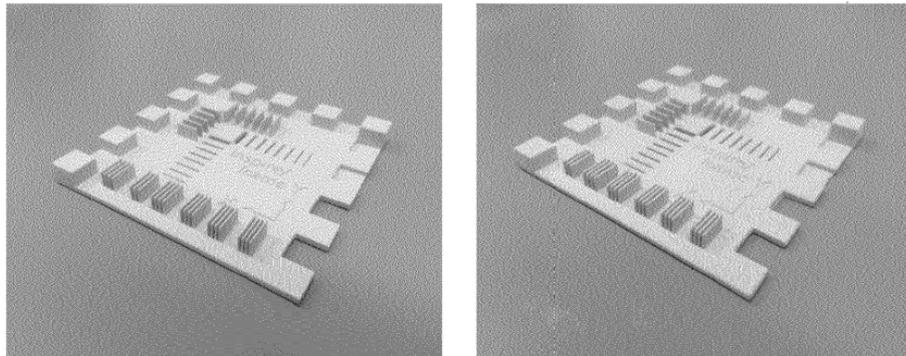


Fig. 9.a) vista en planta de la configuración de la construcción; b) vista lateral de la configuración de la construcción

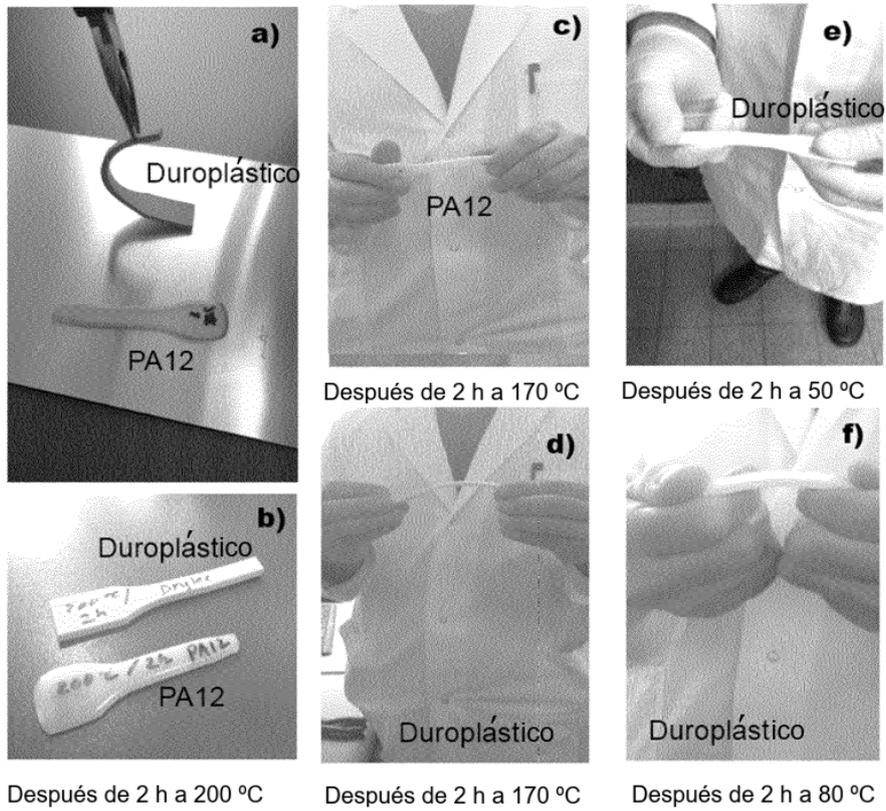
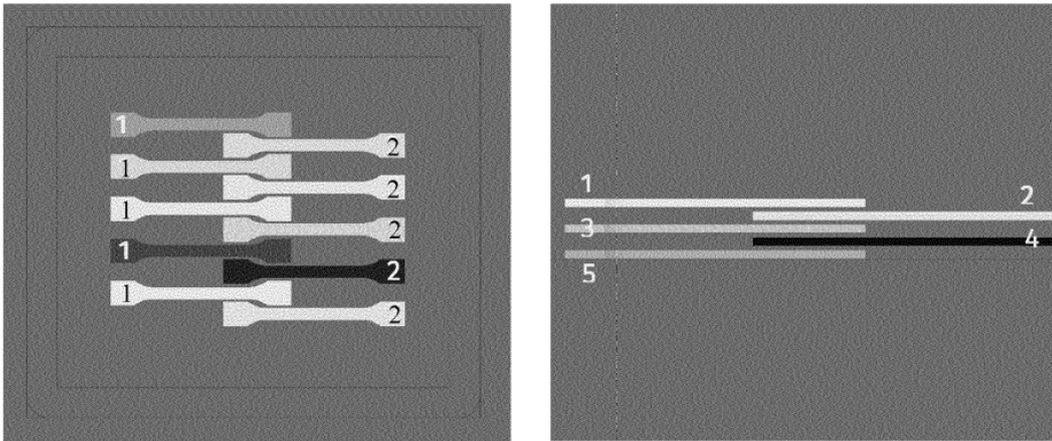


Fig. 10