

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 453**

51 Int. Cl.:

C08L 77/02 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

B29C 67/00 (2007.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2016 E 16203441 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3181641**

54 Título: **Polvo polimérico para procedimiento de fusión de lecho de polvo**

30 Prioridad:

14.12.2015 EP 15199918

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

17.02.2021

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**DIEKMANN, WOLFGANG y
GREBE, MAIK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 806 453 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

Polvo polimérico para procedimiento de fusión de lecho de polvo

La presente invención se refiere a un polvo polimérico para empleo en un procedimiento de fusión de lecho de polvo.

5 La rápida puesta a disposición de prototipos o series pequeñas es una tarea planteada recientemente con frecuencia. Los procedimientos que posibilitan la misma se llaman prototipado rápido, manufactura rápida, procedimientos de fabricación de aditivos o impresión 3D. Son especialmente apropiados procedimientos en los que, mediante fusión y/o solidificación selectiva de materiales pulverulentos, se obtienen las estructuras deseadas en capas. Los procedimientos que trabajan según este principio se reúnen bajo el concepto genérico fusión de
10 lecho de polvo.

Un ejemplo de un procedimiento de fusión de lecho de polvo es la sinterización por láser, que se describe detalladamente en las solicitudes de patente US 6136948 y WO 9606881. En las solicitudes de patente US6531086 y EP1740367 se describen otros ejemplos de procedimientos de fusión de lecho de polvo. En el documento DE 19747309 se da a conocer un polvo que es convenientemente apropiado para una aplicación en el
15 procedimiento de fusión de lecho de polvo.

La tecnología de fusión de lecho de polvo comprende, entre otras, la sinterización por láser de metal directa (DMLS), la fusión por haz de electrones (EBM), la sinterización por calor selectiva (SHS), la fusión por láser selectiva (SLM), la sinterización por láser selectiva (SLS), la sinterización por absorción selectiva (SAS) y la sinterización por inhibición selectiva (SIS). En todos los procedimientos se pretende que los componentes producidos por medio de los
20 procedimientos tengan la misma densidad que el material polimérico a partir del cual se ha producido el polvo. Son correspondientemente indeseables rechupes y/o inclusiones. Por consiguiente, es necesaria una buena confluencia de las partículas de polvo fundidas, o bien fusionadas. Para evitar defectos superficiales en componentes se requiere también una buena confluencia de las partículas fundidas, o bien fusionadas, de un polvo empleado varias veces en un procedimiento de fusión de lecho de polvo. Para mejorar la confluencia de partículas poliméricas no es favorable
25 una reducción simple de la viscosidad del material polimérico, ya que, a baja viscosidad, la estabilidad dimensional de la fusión se resiente. Este efecto conduce a componentes de dimensiones no exactas, y por lo tanto no es deseable.

Por lo tanto, es tarea de la presente invención poner a disposición un polvo constituido por un material polimérico, que permita una buena confluencia de las partículas de polvo fundidas, pero cuya fusión presente simultáneamente una estabilidad dimensional elevada, que permita la producción de componentes de dimensiones exactas.

30 Sorprendentemente, la tarea se solucionó mediante un polvo que está revestido con una sustancia hidrofóbica, que se selecciona a partir del grupo constituido por alcoholes grasos saturados o insaturados, grasas saturadas e insaturadas, ceras, lactamas, alquenos, alcanos y mezclas de los mismos, preferentemente alcanos y alquenos, siendo preferentes alcanos y mezclas con alcanos que contienen al menos 50 % en peso, preferentemente 70 % en peso y de modo preferente 90 % en peso de alcanos, referido al peso total de sustancias hidrofóbicas. Los alcoholes
35 grasos especialmente preferentes presentan doce a 30 átomos de carbono. Las grasas especialmente preferentes son triglicéridos con ácidos grasos saturados o insaturados de doce a 30 átomos de carbono. Son ejemplos de ceras ésteres de ácidos ceráceos con los alcoholes grasos citados anteriormente. Las lactamas especialmente preferentes presentan seis a 15 átomos de C. Los alquenos especialmente preferentes tienen doce a 40 átomos de C. Los alcanos especialmente preferentes presentan once a 40 átomos de C.

40 En este contexto, son una forma especialmente preferente de realización de la invención polvos poliméricos según la invención que son obtenibles mediante el revestimiento con las sustancias hidrofóbicas.

En una forma de realización preferente, la energía superficial libre de los polvos poliméricos asciende a menos de 35 mN/m. De modo especialmente preferente, el polvo posee una energía superficial libre de menos de 32 mN/m, de modo muy especialmente preferente de menos de 30 mN/m. La energía superficial libre se determina en este caso
45 por medio de una medición de ángulo de contacto según el método de altura de ascenso capilar bajo empleo de la ecuación de Washburn y el procedimiento de valoración según Owens, Wendt, Rabel y Kaelble. Las mediciones de ángulo de contacto se valoran en este caso con el procesador tensiómetro K12 de la firma Krüss en clima normalizado (23°C, 50 % de humedad del aire), y con el software instalado K121.2b. Como preparación de la medición de ángulo de contacto, el polvo se compacta previamente por medio de un volúmetro de apisonado (STAV 2003/firma J. Engelsmann) con 1000 elevaciones. La medición del ángulo de contacto se realiza respectivamente en los disolventes
50 diyodometano, etilenglicol y una mezcla 80/20 de agua y etanol.

Sorprendentemente se descubrió que, mediante el revestimiento de las partículas de polvo con sustancias hidrofóbicas, se puede mejorar la confluencia de las partículas de polvo fundidas y la fusión posee simultáneamente

una estabilidad dimensional suficientemente elevada. En este contexto, los polvos poliméricos preferentes de esta invención son polvos poliméricos revestidos con sustancias hidrofóbicas.

Las superficies con un ángulo de contacto de más de 90° frente a agua se denominan hidrofóbicas. Por regla general, las superficies hidrofóbicas están constituidas por sustancias hidrofóbicas o cubiertas por éstas. En este caso, el ángulo de contacto se debe medir con el DSA100S de la firma Krüss (medición automatizada según datos del fabricante). Las sustancias hidrofóbicas tienen preferentemente un ángulo de contacto de más de 120° frente a agua.

La temperatura de proceso en la elaboración del polímero según la invención se ajusta hasta aproximadamente 10°C por debajo del punto de fusión del polvo polimérico para minimizar la deformación de los objetos a producir. Además se debe evitar el efecto de rizo, que interfiere en el proceso de construcción. No obstante, las partículas poliméricas no se deben sinterizar aún o incluso fundir mediante la temperatura del proceso, ya que esto dificultaría la fijación de los objetos a producir a partir de la torta de polvo. También la aplicación de polvo se dificultaría por medio de partículas fundidas.

A los polvos que se emplean en el procedimiento de fusión de lecho de polvo se añaden habitualmente aditivos que son aún sólidos a la temperatura de proceso. Sorprendentemente se descubrió que es posible revestir las partículas poliméricas con sustancias hidrofóbicas cuyo punto de fusión se sitúa claramente por debajo de la temperatura de proceso. Es decir, las sustancias hidrofóbicas se presentan en forma líquida a las temperaturas de proceso habituales. Por lo tanto, el punto de fusión de las sustancias hidrofóbicas a presión normal (1013 hPa) se sitúa preferentemente por debajo de 160°C (DIN 53765, DSC 7 de Perkin Elmer, tasa de calefacción 20 K/min). El punto de fusión de las sustancias hidrofóbicas se sitúa preferentemente por debajo de 120°C, y de modo especialmente preferente por debajo de 90°C. No obstante, el punto de ebullición de las sustancias hidrofóbicas se situará claramente por encima de la temperatura de proceso. Las sustancias hidrofóbicas tienen preferentemente un punto de ebullición a presión normal de más de 190°C (DIN 53765, DSC 7 véase Perkin Elmer, tasa de calefacción 20 K/min). De modo muy especialmente preferente, las sustancias hidrofóbicas tienen un punto de ebullición a presión normal de más de 300°C.

La cantidad de sustancia hidrofóbica con la que se reviste el polvo polimérico se sitúa preferentemente entre 0,15 y 20 % en peso, referido al peso total de polvo polimérico y sustancia hidrofóbica. La proporción se sitúa preferentemente entre 3 y 15 % en peso, de modo especialmente preferente entre 5 y 12 % en peso. El revestimiento del polvo polimérico se efectúa preferentemente a temperaturas como máximo de 100°C, de modo preferente como máximo de 80°C (a presión normal).

Además de la buena confluencia de las partículas y la estabilidad dimensional de la fusión es ventajosa la homogeneidad de la fusión para el procedimiento de fusión de lecho de polvo. La homogeneidad de la fusión depende de la forma de la carga de polvo de partículas a fundir. Se puede influir positivamente sobre la forma de la carga de polvo mediante la selección de la forma de partícula. Mediante partículas con una esfericidad de al menos 0,5 se puede obtener una carga de polímero óptima para procedimientos de fusión de lecho de polvo. Preferentemente, la esfericidad de las partículas asciende al menos a 0,7. De modo especialmente preferente, la esfericidad de las partículas asciende al menos a 0,9. La esfericidad según Wadell se mide según la norma ISO 13322-1:2014 con análisis de imagen de alto rendimiento QICPIC/R de la firma Sympatec con 500 imágenes/s con 2336x1728 píxeles cuadrados 1 ns de tiempo de exposición y 1 millón de partículas valoradas; se dispersan 50 g de polvo en seco por medio del dispersador en seco RODOS/L y del alimentador vibratorio de precisión VIBRI /L.

En principio, todos los polvos poliméricos conocidos son apropiados para el empleo en procedimientos de fusión de lecho de polvo. Si los componentes producidos de este modo deben tener en lo posible la misma densidad que el material polimérico, no obstante, son ventajosos polímeros parcialmente cristalinos, siendo especialmente ventajoso que el polvo polimérico comprenda al menos una poliamida (PA) o una copoliamida. Los polímeros se seleccionan preferentemente a partir de poliamidas y copoliamidas. Son especialmente apropiadas PA11, PA12, PA613 y PA106. Es muy especialmente apropiada PA12.

Los polvos poliméricos preferentes presentan un valor etarel de 1,55 a 2. El valor etarel se mide según la norma ISO 307 (Schott AVS Pro, disolvente m-cresol ácido, procedimiento volumétrico, determinación doble, temperatura de disolución 100°C, tiempo de disolución 2 h, concentración de polímero 5 g/l, temperatura de medición 25°C).

Además es preferente que el polvo polimérico presente un tamaño de grano d_{50} de 40 μm a 95 μm , de modo especialmente preferente 40 μm a 70 μm . El tamaño de grano d_{50} , así como los valores d_{10} y d_{90} indicados en los ejemplos, se determinan mediante difracción láser (Malvern Mastersizer 2000, medición en seco, se dosifican 20-40 g de polvo por medio del aparato de dispersión en seco Scirocco, tasa de alimentación de canal vibratorio 70 %, presión de aire de dispersión 3 bar; el tiempo de medición de la muestra es 5 segundos (5000 mediciones individuales), índice de refracción y valor de luz azul se determina con 1,52; valoración a través de teoría de Mie).

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de un polvo polimérico según la invención. A tal efecto, el polvo polimérico se reviste con una sustancia hidrofóbica. Los polvos poliméricos se pueden revestir con las

5 sustancias hidrofóbicas disolviéndose las sustancias hidrofóbicas en un disolvente apropiado, como alcoholes con al menos cuatro átomos de C (como 1-butanol o 1-hexanol), bencina de ensayo según la norma DIN 51632-1 o 51632-2 o aceite de terpentina (CAS 8006-64-2), y mezclar después con el polvo a revestir. Después se puede extraer el disolvente y las sustancias hidrofóbicas permanecen distribuidas uniformemente sobre las partículas de polvo. De manera alternativa, la sustancia hidrofóbica se puede pulverizar sobre el polvo polimérico. Además, el polvo polimérico revestido se puede obtener por medio de mezclado en caliente. A tal efecto, el polvo y la sustancia hidrofóbica se mezclan entre sí y se calientan hasta por encima del punto de fusión de la sustancia hidrofóbica. En otra alternativa, la aplicación de la sustancia hidrofóbica sobre las partículas de polvo se puede efectuar por medio de una o varias toberas.

10 Si la producción de polvo se efectúa según el procedimiento descrito en el documento DE 29 06 647, las sustancias hidrofóbicas se pueden añadir antes de la precipitación en la disolución, o preferentemente tras la fase de precipitación de la suspensión.

15 Otro objeto de la invención es un procedimiento de fusión de lecho de polvo, en el que se emplea un polvo polimérico según la invención. Un procedimiento de fusión de lecho de polvo preferente se selecciona a partir de la sinterización por láser selectiva, la sinterización por absorción selectiva y la sinterización por inhibición selectiva.

Son otro objeto de la invención cuerpos moldeados que se obtienen a partir del procedimiento de fusión de lecho de polvo.

Ejemplos

Ejemplo 1: polvo de poliamida 12 PA2200 (no según la invención)

20 En el caso de PA2200 se trata de un polvo de la firma EOS GmbH para el empleo en la sinterización por láser selectiva. El valor etarel asciende a 1,60.

Ejemplo 2: poliamida 11 Duraform EX (no según la invención)

En el caso de Duraform EX se trata de un polvo de la firma 3D-systems para el empleo en la sinterización por láser selectiva, el valor etarel es 1,85.

25 Ejemplo 3: polvo de precipitación de poliamida 613 (PA 613) (no según la invención)

Se precipita en etanol un granulado de poliamida 613, con un valor etarel de 1,65, por medio de un procedimiento de precipitación como se describe en el documento DE 10 2004 020 453, y a continuación se filtra en tamiz protector a 200 µm. En la Tabla 1 se indican las propiedades de polvo resultantes.

Ejemplo 4: polvo de precipitación de poliamida 106 (PA 106) (no según la invención)

30 Se precipita en etanol un granulado de poliamida 106, con un valor etarel de 1,81, por medio de un procedimiento de precipitación como se describe por ejemplo en el documento DE 29 06 647, y a continuación se filtra en tamiz protector a 200 µm. En la Tabla 1 se indican las propiedades de polvo resultantes.

Ejemplo 5: polvo de poliamida 12 (según la invención)

35 Se revisten 10 kg de polvo del Ejemplo 1 con un alcano. A tal efecto se disuelven 500 g de tetracosano en 1500 g de 1-butanol y se mezclan con el polvo en un mezclador Mixaco CM50 D un minuto a 150 rpm. Después se extrae el 1-butanol mediante secado y se filtra en tamiz protector a 200 µm el polvo remanente. En la Tabla 1 se indican las propiedades de polvo resultantes.

Ejemplo 6: polvo de poliamida 11 (según la invención)

40 Se revisten 10 kg de polvo del Ejemplo 2 con una mezcla de alcanos (H&R WAX 58/60 DAB). A tal efecto se disuelven 100 g de mezcla de alcanos en 750 g de 1-hexanol y se mezclan con el polvo en un mezclador Mixaco CM50 D un minuto a 150 rpm. Después se extrae el 1-hexanol mediante secado y se filtra en tamiz protector a 200 µm el polvo remanente. En la Tabla 1 se indican las propiedades de polvo resultantes.

Ejemplo 7: polvo de poliamida 613 (según la invención)

5 El granulado 613 del Ejemplo 3 se precipita en etanol por medio de un procedimiento de precipitación como se describe en el documento DE 10 2004 020 453, y a continuación se añaden a la suspensión 10 partes de tetracosano (disolución al 25 % en 1-butanol), referido a la masa de polvo. Se seca la suspensión y a continuación se filtra en tamiz protector a 200 µm. En la Tabla 1 se indican las propiedades de polvo resultantes.

Ejemplo 8: polvo de poliamida 106 (según la invención)

10 El granulado 106 del Ejemplo 4 se precipita en etanol por medio de un procedimiento de precipitación como se describe en el documento DE 29 06 647, y a continuación se añaden a la suspensión 14 partes de hexatriacontano (disolución al 25 % en 1-butanol), referido a la masa de polvo. Se seca la suspensión y a continuación se filtra en tamiz protector a 200 µm. En la Tabla 1 se indican las propiedades de polvo resultantes.

Ejemplo 9: polvo de poliamida 12 (según la invención)

15 Se revisten 10 kg de polvo del Ejemplo 1 con un alcohol graso. A tal efecto se disuelven 600 g de 1-hexadecanol en 1500 g de 1-butanol y se mezclan con el polvo en un mezclador Mixaco CM50 D un minuto a 150 rpm. Después se extrae el 1-butanol mediante secado y se filtra en tamiz protector a 200 µm el polvo remanente. En la Tabla 1 se indican las propiedades de polvo resultantes.

Ejemplo 10: polvo de poliamida 12 (según la invención)

20 Se revisten 10 kg de polvo del Ejemplo 1 con una grasa. A tal efecto se disuelven 200 g de trioleína en 1500 g de 1-butanol y se mezclan con el polvo en un mezclador Mixaco CM50 D un minuto a 150 rpm. Después se extrae el 1-butanol mediante secado y se filtra en tamiz protector a 200 µm el polvo remanente. En la Tabla 1 se indican las propiedades de polvo resultantes.

En la Tabla 1 se indican los valores característicos de los polvos de los ejemplos. Se puede identificar que la energía superficial se podría reducir mediante la adición de sustancias hidrofóbicas. La distribución de grano no se ha modificado prácticamente mediante la adición de alcanos.

Tabla 1: Tamaños de grano y energías superficiales de los polvos poliméricos

	Poliamida	Energía superficial	Tamaño de grano d ₉₀	Tamaño de grano d ₅₀	Tamaño de grano d ₁₀
		[mN/m]	[µm]	[µm]	[µm]
Ej.1*	12	38	82	58	39
Ej.2*	11	37	77	47	19
Ej.3*	613	39	132	89	50
Ej.4*	106	39	90	63	44
Ej.5	12	28	80	58	37
Ej.6	11	30	77	48	22
Ej.7	613	32	130	88	50
Ej.8	106	33	91	62	45
Ej.9	12	29	79	57	37
Ej.10	12	31	80	58	38
* no según la invención					

25
30 Todos los polvos de los ejemplos se elaboran respectivamente según la siguiente descripción en un EOSINT P380. Se calienta la cámara de construcción 180 minutos a una temperatura que se sitúa 20°C por debajo del punto de fusión DSC (DIN 53765, DSC 7 véase Perkin Elmer, tasa de calefacción 20 K/min) del polímero. Después se aumenta la temperatura en la cámara de construcción a 10°C por debajo del punto de fusión DSC del polímero. Antes de la primera exposición se aplican 40 capas sin exposición.

5 El componente a exponer se coloca en posición centrada en el campo de construcción. Se funde una superficie cuadrada con una longitud de canto de 50 mm por medio de láser. El aporte de energía del láser asciende a 60 mJ/mm² (potencia de láser 21 W, velocidad de barrido 1170 mm/s, distancia de líneas de exposición 0,3 mm). Después se baja la plataforma de construcción 0,15 mm y se aplica una nueva capa de polvo con una velocidad de 100 mm/s por medio de un revestidor. Estos pasos se repiten hasta que se produce un componente tridimensional de 50 mm de altura. Una vez concluida la exposición se aplican otras 40 capas antes de desconectar los elementos de calefacción del dispositivo y se inicia la fase de enfriamiento. El tiempo que se requiere para una capa respectivamente se sitúa por debajo de 40 s durante el proceso de construcción total.

10 Tras un tiempo de enfriamiento de al menos 12 horas se extrae el componente y se libera de polvo adherido. Se determinan las dimensiones del componente, se pesa la masa del componente y se calcula la densidad a partir de esta. En la Tabla 2 se indican las densidades de componente de los ejemplos. Se puede identificar que los componentes que se han obtenido a partir de los polvos según la invención presentan una densidad más elevada que los polvos comparables no según la invención. Por lo tanto, con los polvos según la invención se pudo obtener una mejor confluencia de la fusión.

15 Tabla 2: densidad de los componentes obtenidos

Tabla 2

Componente	Poliamida	Densidad de componente [g/cm ³]
Ejemplo 1	12	0,93
Ejemplo 2	11	0,98
Ejemplo 3	613	0,99
Ejemplo 4	106	0,99
Ejemplo 5	12	0,97
Ejemplo 6	11	1,01
Ejemplo 7	613	1,02
Ejemplo 8	106	1,02
Ejemplo 9	12	0,96
Ejemplo 10	12	0,95

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Polvo polimérico para empleo en un procedimiento de fusión de lecho de polvo, caracterizado por que el polvo polimérico está revestido con una sustancia hidrofóbica que se selecciona a partir del grupo constituido por alcoholes grasos saturados o insaturados, grasas saturadas e insaturadas, ceras, lactamas, alquenos, alcanos y mezclas de estos.
- 2.- Polvo polimérico según la reivindicación 1, caracterizado por que la sustancia hidrofóbica se selecciona a partir de alcanos, alquenos y mezclas de estos.
- 3.- Polvo polimérico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polímero del polvo polimérico se selecciona a partir de poliamida y copoliamida.
- 10 4.- Polvo polimérico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la esfericidad según Wadell asciende al menos a 0,5.
- 5.- Polvo polimérico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción de sustancia hidrofóbica asciende a 0,15 hasta 20 % en peso, referido al peso total de polvo polimérico y sustancia hidrofóbica.
- 15 6.- Polvo polimérico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la sustancia hidrofóbica presenta un punto de fusión como máximo de 160°C y un punto de ebullición de al menos 190°C.
- 7.- Procedimiento para la producción de un polvo polimérico según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo polimérico se reviste con una sustancia hidrofóbica.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el revestimiento se efectúa a una temperatura como máximo de 100°C.
- 20 9.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que el revestimiento se efectúa en una suspensión.
- 10.- Procedimiento de fusión de lecho de polvo, en el que se emplea un polvo polimérico según una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 25 11.- Cuerpos moldeados obtenibles a partir de un procedimiento según la reivindicación 10, empleándose un polvo polimérico que está revestido con una sustancia hidrofóbica, que se selecciona a partir del grupo constituido por alcoholes grasos saturados o insaturados, grasas saturadas e insaturadas, ceras, lactamas, alquenos y mezclas de estos.