

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 815 248**

51 Int. Cl.:

B29C 64/153	(2007.01) <i>B29K 23/00</i>	(2006.01)
B29B 13/10	(2006.01) <i>B29K 75/00</i>	(2006.01)
B33Y 70/00	(2010.01) <i>B29K 67/00</i>	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01) <i>C08L 75/04</i>	(2006.01)
C08G 18/44	(2006.01)	
C08G 18/48	(2006.01)	
C08G 18/73	(2006.01)	
C08G 18/75	(2006.01)	
C09D 123/06	(2006.01)	
C09D 123/12	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2015** **E 15405060 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020** **EP 3028842**

54 Título: **Composiciones pulverulentas de materiales sintéticos termoplásticos y uso de las composiciones**

30 Prioridad:

02.12.2014 CH 18522014

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

29.03.2021

73 Titular/es:

**AM POLYMERS GMBH (100.0%)
Hanns-Martin-Schleyer-Strasse 9e
47887 Willich, DE**

72 Inventor/es:

TIMUR, ÜNLÜ

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 815 248 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

Composiciones pulverulentas de materiales sintéticos termoplásticos y uso de las composiciones

5 La presente invención se refiere a composiciones pulverulentas a base de materiales sintéticos termoplásticos para la fabricación de cuerpos moldeados tridimensionales en una producción por capas, en particular mediante procedimientos de exposición tales como sinterización por láser o fusión por exposición mediante formulaciones optimizadas por absorción. La invención también se refiere a un procedimiento para fabricar un cuerpo moldeado tridimensional utilizando las composiciones en procedimientos de producción por capas.

10

La provisión rápida y económica de prototipos (prototipado rápido) es un objetivo que recientemente se ha pedido con frecuencia. Son especialmente adecuados los procedimientos que funcionan a base de materiales pulverulentos y en los que las estructuras deseadas se producen por capas mediante fusión selectiva y solidificación. Los procedimientos también son adecuados para la producción de series pequeñas.

15

La sinterización selectiva, como HP Multi Jet Fusion TM, es un procedimiento particularmente adecuado para la creación rápida de prototipos o la fabricación de componentes en series pequeñas. En este procedimiento, los polvos de material sintético se imprimen selectivamente con un absorbente de líquido en una cámara y se exponen brevemente, como resultado de lo cual se funden las partículas de polvo cubiertas con el absorbente. Las partículas fundidas se fusionan y rápidamente se solidifican nuevamente en una masa sólida. Al exponer reiteradamente capas recién aplicadas, se pueden producir con este procedimiento cuerpos tridimensionales de forma rápida y fácil.

20

El polvo de material sintético hecho de poliéster, cloruro de polivinilo, poliacetal, polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, poli (N-metil metacrilimida) (PMMI), polimetil metacrilato (PMMA) y poliamida o mezclas de los mismos se puede utilizar para el procedimiento HP Multi Jet Fusion TM.

25

El uso de polvos de materiales sintéticos termoplásticos para la sinterización selectiva por láser se conoce por el documento DE 10 2010 062 875 y para la fusión por exposición mediante formulaciones de absorción optimizada de los documentos US 2014/0212532 A1 y WO 2014/077848 A1. Los polvos termoplásticos se utilizan en ese caso para la fabricación de componentes de vehículos de motor por sinterización por láser o componentes por fusión por exposición utilizando formulaciones de absorción optimizada.

30

La fabricación de TPU termoplástico se describe, por ejemplo, en los documentos DE 198 00 287 A1, DE 10 2006 021 734 A1 y DE 10 2008 006 004 B3, la fabricación de HDPE termoplástico se describe, por ejemplo, en el documento DE 4241533 C2, la fabricación de termoplásticos CoPA se describe, por ejemplo, en el documento EP 0707027 B1, la fabricación de CoPES termoplástico se describe, por ejemplo, en el documento EP1310516 B1 y la fabricación de PP termoplástico se describe, por ejemplo, en el documento WO 1993005082 A1, a la que se hace referencia. Pueden encontrarse referencias a otros copoliésteres termoplásticos en el documento EP 0 733 690 A2. C. Arpagaus y col., "Short-time plasma surface modified polymer powders - Improved bonding and wettability", 18 de octubre de 2006, páginas 1-6, se refiere a otro polvo de HDPE.

40

Para la aplicación de polvos de materiales sintéticos termoplásticos adecuados y su enriquecimiento con materiales de relleno (para reducir al mínimo la variación de las propiedades mecánicas de los componentes) o absorbentes (para aumentar significativamente la capacidad de absorción electromagnética) en procedimientos de sinterización por láser o en procedimientos de exposición mediante calefacciones de infrarrojos amplias, se describen en los documentos US 6 136 948, WO 96/06881, DE 10 2004 012 682, DE 10 2004 012 683 y DE 10 2004 020 452.

45

Los polvos de materiales sintéticos termoplásticos utilizados anteriormente para estos procedimientos presentan un alto punto de fusión de más de 150 °C y una viscosidad de fusión relativamente alta. Además, los polvos solo son reciclables de forma limitada. Los componentes fabricados de los polvos de materiales sintéticos termoplásticos conocidos muestran, en efecto, buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, pueden tener defectos superficiales como marcas de hundimiento.

50

A partir del documento US 2013/0177767 A1 se conoce un dispositivo para la producción por capas de objetos tridimensionales, que comprende un espacio de construcción con una plataforma de construcción ajustable en altura, un dispositivo para aplicar una capa de un material solidificable por la acción de radiación electromagnética a la plataforma de construcción, un dispositivo de irradiación con una fuente de radiación que emite radiación electromagnética, una unidad de control y una lente ubicada en la trayectoria del haz de la radiación electromagnética. El dispositivo de aplicación de una capa de material solidificable está realizado como un pasador cuyo borde frente a la capa de material solidificable está realizado como una línea recta no continua y que puede desplazarse perpendicularmente a la dirección de aplicación y paralelamente al plano de la obra. En una de las realizaciones descritas, el material solidificable puede ser un polvo de polipropileno con un punto de fusión de 139 °C.

60

Por tanto, existe una necesidad continua de polvos de material sintético para su utilización en procedimientos de sinterización por láser o en procedimientos de exposición bidimensional, que presentan un consumo de energía bajo en la máquina de sinterización por láser o de chorro de tinta y, al mismo tiempo, logran una alta calidad de los componentes.

Según la invención, este objetivo se resuelve con una composición pulverulenta según la reivindicación 1.

Las composiciones pulverulentas según la invención para su uso en la fabricación de cuerpos moldeados tridimensionales en una producción por capas contienen al menos un polvo de un polipropileno termoplástico (PP), y se caracteriza en que el polvo presenta los siguientes parámetros:

Temperatura de fusión: 125-155 °C

Índice del flujo de fusión (160 °C, 2,16 kg): 2-30 g/10min

Tamaño medio de partícula d50: 40-70 µm

Tamaño de partícula: 0-80 µm.

Otras realizaciones de la invención se especifican en las reivindicaciones secundarias, que opcionalmente pueden combinarse entre sí.

Las composiciones pulverulentas son adecuadas para su uso en la fabricación de cuerpos moldeados tridimensionales en una producción por capas, en particular mediante procedimientos de sinterización selectiva por láser o de exposición mediante radiación electromagnética bidimensional. La baja temperatura de fusión del polvo de material sintético fabricado a partir del polipropileno termoplástico permite reducir aún más la temperatura del proceso de sinterización por láser o la potencia de exposición bidimensional registrada. Por lo tanto, no es necesario calentar el lecho de polvo excesivamente. También se puede reducir la densidad de energía de la entrada electromagnética. De esta manera, los procesos de fabricación de cuerpos moldeados tridimensionales en una producción por capas se pueden llevar a cabo con bajo consumo de energía.

La carga de temperatura más baja de los polvos de materiales sintéticos durante los procesos de fabricación también aumenta la posibilidad de reutilización del material no sinterizado. La composición según la invención no muestra amarilleamiento y puede reutilizarse hasta 6 veces.

Además, la baja temperatura de fusión del polvo de material sintético utilizado en la composición según la invención y su baja viscosidad de fusión significan que los procesos de fabricación se pueden llevar a cabo con una exposición sencilla o un tiempo de exposición más corto del material sinterizable. No es necesario realizar exposiciones múltiples o tiempos de exposición más largos, como es habitual en el estado de la técnica.

Debido a la baja viscosidad de fusión (alto flujo de fusión) de los polvos de material sintético en las composiciones según la invención, los componentes fabricados a partir de los mismos finalmente exhiben una alta calidad de superficie y una buena nitidez de los bordes. Por lo tanto, no es necesario un posprocesamiento de manera regular.

Los polipropilenos (PP) adecuados son termoplásticos semicristalinos y pertenecen al grupo de las poliolefinas. La polimerización del monómero de propeno se obtiene con la ayuda de catalizadores. Las unidades de repetición son poli(1-metiletileno). Los radicales del metilo (radicales CH₃) pueden disponerse de manera isotáctica, sindotáctica o atáctica.

La producción de los mencionados polvos de material sintético termoplástico para las composiciones según la invención se lleva a cabo preferentemente mediante procesamiento mecánico, por ejemplo, mediante molienda, en particular mediante molienda criogénica, de un material sintético termoplástico. Por ejemplo, un bloque de poliuretano fundido puede enfriarse con nitrógeno líquido y molerse en un material pulverulento fino mediante un molino. Al tamizar el material pulverulento después de la molienda, se obtiene una fracción de tamiz del polvo de material sintético con la distribución de tamaño de partícula deseada.

La distribución del tamaño de las partículas de los polvos de material sintético va de 0 a 80 µm, preferentemente de 1 a 80 µm, preferentemente de 1 a 65 µm y con particular preferencia de 1 a 55 µm.

El diámetro medio de las partículas de los polvos de material sintético d50 es de 40 a 70 µm, preferentemente entre 60 y 70 µm.

Debido a la distribución del tamaño de las partículas, que es muy limitada, se pueden lograr grosores de capa inferiores a 100 µm en el lecho de polvo. Esto significa que se pueden producir estructuras aún más finas mediante procedimientos de exposición o sinterización láser mediante radiación electromagnética bidimensional.

5

El índice del flujo de fusión del polvo de material sintético utilizado en las composiciones según la invención a 160 °C (2,16 kg) asciende según la invención a 2-30 g/10 min, medido según ISO 1133.

Según la invención, la temperatura de fusión del polvo de material sintético es como máximo de 155 °C. Según con las realizaciones preferidas, la temperatura de fusión es como máximo de 152 °C, más preferentemente como máximo de 148 °C, más preferentemente como máximo de 147 °C y con especial preferencia como máximo de 146 °C.

La densidad aparente del polvo de material sintético en la composición según la invención es preferentemente de al menos 330 g/l, medida según DIN EN ISO 60. Según las realizaciones preferidas, la densidad aparente es de hasta 680 g/l, preferentemente de hasta 670 g/l, más preferentemente de hasta 665 g/l, más preferentemente de hasta 660 g/l, más preferentemente de hasta 655 g/l, y con especial preferencia de hasta 650 g/l.

La alta densidad aparente del polvo de material sintético en la composición según la invención conduce a una mejor dosificación y una mejor fluidez en comparación con los polvos de material sintético conocidos. Cuando el lecho de polvo se aplica por capas, se crean menos puntos de exclusión. Esto mejora aún más la calidad del cuerpo moldeado fabricado por sinterización por láser o por un proceso de exposición mediante radiación electromagnética bidimensional.

Los polvos de material sintético están presentes preferentemente en la composición pulverulenta en una proporción de al menos el 30 % en peso. La proporción es preferentemente de al menos el 50 % en peso, preferiblemente al menos el 70 % en peso, más preferiblemente al menos el 80 % en peso, más preferiblemente al menos el 90 % en peso y con especial preferencia de al menos el 99 % en peso, cada uno basado en el peso total de la composición.

Según otra realización, las composiciones pulverulentas también contienen un agente antibacteriano, preferentemente en una proporción de hasta el 30 % en peso. La proporción del agente antibacteriano es preferentemente de al menos el 0,1 % en peso y hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 10 % en peso, más preferentemente hasta el 8 % en peso, más preferentemente hasta el 4 % en peso y con especial preferencia de hasta un 2 % en peso, referido en cada caso al peso total de la composición.

El agente antibacteriano es, por ejemplo, un polvo metálico como plata, zinc o cobre, o una sal o un complejo de los mismos. Ejemplos de agentes antibacterianos adecuados son piritona de zinc, triclosán, nanoplata y/o zeolita de plata y zinc.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el agente antibacteriano en las composiciones según la invención es estable a las condiciones de los procedimientos de sinterización por láser o exposición mediante radiación electromagnética bidimensional. En particular, no se produce aglomeración de las partículas de polvo durante el proceso de sinterización. La adición del agente antibacteriano permite, por tanto, una producción sencilla y económica de cuerpos moldeados para aplicaciones médicas en las que se desean propiedades antibacterianas.

Además, las composiciones según la invención pueden contener uno o más antiaglomerantes tales como sílices precipitados o pirogénicos y/o silicatos de aluminio. Los antiaglomerantes se pueden usar en una proporción de hasta el 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 8 % en peso, más preferentemente de hasta el 6 % en peso, más preferentemente de hasta el 4 % en peso, más preferentemente de hasta el 3 % en peso, y con especial preferencia se utiliza hasta un 2 % en peso, en cada caso referido al peso total de la composición.

50

Según otras realizaciones, las composiciones pulverulentas pueden contener uno o más agentes antiestáticos tales como óxido de aluminio o hollín. Los agentes antiestáticos están presentes preferentemente en una proporción de hasta el 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 8 % en peso, más preferentemente hasta el 6% en peso, más preferentemente hasta el 4 % en peso, más preferentemente hasta el 2 % en peso, y con especial preferencia de hasta el 1 % en peso de la composición.

55

Además, la composición también puede contener coadyuvantes y materiales de relleno habituales, por ejemplo, pigmentos orgánicos o inorgánicos, como dióxido de titanio, y materiales de relleno, como polvo de vidrio, tal como se conocen en el estado de la técnica.

60

El tamaño de grano de los aditivos, incluido el agente antibacteriano, los antiaglomerantes y los agentes antiestáticos, así como los demás adyuvantes y materiales de relleno, está preferentemente en el intervalo del tamaño de grano del

polvo de material sintético.

Los componentes fabricados con la composición según la invención también muestran buenas propiedades mecánicas. La pérdida de densidad con respecto al material pulverulento utilizado suele ser inferior al 10 %, preferentemente entre el 4 y el 10 %. Por tanto, se conservan en gran medida las propiedades mecánicas ventajosas del polvo de material sintético.

El objeto de la invención también se refiere al proceso para la producción de cuerpos moldeados por sinterización selectiva por láser o procesos de exposición mediante radiación electromagnética bidimensional utilizando las composiciones según la invención.

La invención también está dirigida al uso de polvos termoplásticos de PP en la fabricación de cuerpos moldeados mediante procedimientos de producción por capas como sinterización selectiva por láser o procedimientos de exposición mediante radiación electromagnética bidimensional, donde el polvo de material sintético presenta una composición según las reivindicaciones 1 a 5.

Otras ventajas de la invención resultan de la siguiente descripción de los ejemplos de realización, que, sin embargo, no deben entenderse en un sentido restrictivo.

En cada caso, los polvos de PP se produjeron por separado mediante trituración criogénica de los bloques de PP individuales bajo la acción de nitrógeno líquido y se tamizaron. Los materiales sintéticos termoplásticos utilizados tenían cada uno de las siguientes temperaturas de fusión y velocidades de flujo de fusión:

Polvo PP-1:

Temperatura de fusión 150 ± 5 °C
Índice del flujo de fusión a 160 °C (2,16 kg) de 12 ± 5 g/10min.

Polvo PP-2:

Temperatura de fusión 130 ± 5 °C
Índice del flujo de fusión a 160 °C (2,16 kg) de 3 ± 2 g/10min.

Las fracciones de tamiz utilizadas para la sinterización por láser y el procedimiento de exposición mediante radiación electromagnética bidimensional tenían la siguiente distribución granulométrica (análisis de tamizado según DIN 53734):

Polvo PP-1:

0-32 µm	21,0 %
0 - 50 µm	47,5 %
0-63 µm	72,5 %
0-80 µm	100,0 %

La densidad aparente del polvo PP así obtenido fue de 364 g/l, medida según DIN EN ISO 60.

Polvo PP-2:

0-32 µm	7,5 %
0-50 µm	24,5 %
0-63 µm	54,5 %
0-80 µm	100,0 %

La densidad aparente del polvo PP así obtenido fue de 373 g/l, medida según DIN EN ISO 60.

Procesos de construcción para crear cubos de densidad

Los polvos de material sintético así obtenidos se montaron individualmente en una máquina de sinterización por láser disponible comercialmente a una temperatura del lecho de polvo justo antes de su respectivo punto de fusión, de modo que se llevaron a cabo procesos de construcción individuales para cada una de las composiciones pulverulentas según

la invención. El láser de CO₂ utilizado (longitud de onda de trabajo $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) se hizo funcionar con una potencia de 20 ± 10 vatios.

5 Las respectivas composiciones pulverulentas según la invención se expusieron en el lecho de polvo asociado mediante un radiador de infrarrojos bidimensional (longitud de onda de trabajo $\lambda = 2,0$ a $10,0 \mu\text{m}$) con 1 a 28 vatios/cm². Para inducir una fusión selectiva, se crearon 3 variantes para cada uno de los polvos de material sintético, de manera que estaban presentes y mezcladas una blanquecina, de color natural, una negra con el 6 % en peso de hollín (Orion PRINTEX® A) y una negra con el 6 % en peso de tinta de impresora (HP 940 disponible comercialmente). Las composiciones pulverulentas negras aumentaron así significativamente en su capacidad de absorción, de modo que
 10 las diferencias de temperatura entre las composiciones blanquecinas, de color natural y en polvo negro se midieron en función del tiempo de exposición y la potencia de exposición durante el proceso de exposición bidimensional. Cuanto mayor era la diferencia de temperatura (ΔT) cerca del punto de fusión entre las mezclas de polvo negro y el polvo blanco de color natural, más homogéneos y densos se volvían los cuerpos moldeados tridimensionales obtenidos a partir de las mismas.

15 Las propiedades de los cuerpos moldeados tridimensionales que se crearon a partir de las diferentes composiciones pulverulentas según la invención mediante ambos procedimientos que se indican en las Tablas 1-4 a continuación.

Tabla 1: Polvo PP-1

	Nominal	Sinterizado por láser	Expuesto mediante emisor de infrarrojos
Densidad (ISO 1183)	0,90 g/cm ³	~ 0,84 g/cm ³	~ 0,80 g/cm ³
ΔT	-	-	~ 10 °C

20

Tabla 2: Polvo PP-2

	Nominal	Sinterizado por láser	Expuesto mediante emisor de infrarrojos
Densidad (ISO 1183)	0,895 g/cm ³	~ 0.86 g/cm ³	~ 0.81 g/cm ³
ΔT	-	-	~ 8 °C

REIVINDICACIONES

1. Composiciones pulverulentas para uso en la fabricación de cuerpos moldeados tridimensionales en una producción por capas, donde la composición contiene al menos un polvo de un polipropileno termoplástico (PP), y
5 donde el polvo presenta los siguientes parámetros:
- Temperatura de fusión: 125-155 °C
Índice del flujo de fusión, 160 °C, 2,16 kg: 2-30 g/10 min
Tamaño medio de partícula d50: 40-70 µm
10 Tamaño de partícula: 0-80 µm.
2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polvo de material sintético presenta una densidad aparente de al menos 330 g/l, preferentemente de 350 a 650 g/l.
- 15 3. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polvo de material sintético se fabrica mediante trituración en frío de un material sintético termoplástico formando un polvo molido y el tamizado del polvo molido separando una fracción de tamiz del polvo de material sintético.
4. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polvo de material sintético está
20 presente en la composición en una proporción de al menos el 30 % en peso, preferentemente de hasta el 99 % en peso.
5. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** la composición contiene además un agente antibacteriano seleccionado del grupo que consiste en polvos metálicos de Ag, Zn y Cu, sales y complejos de
25 Ag, Zn y Cu, piritona de zinc, triclosán y zeolita de plata-zinc.
6. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado, que funciona a base de materiales pulverulentos utilizando una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y en el que las estructuras deseadas se fabrican por capas mediante fusión selectiva y solidificación.
30
7. Uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la fabricación de un cuerpo moldeado que se crea por capas por fusión selectiva.