

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 700**

51 Int. Cl.:

C08G 63/672 (2006.01)

B29C 67/00 (2007.01)

B29C 64/106 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.07.2017 PCT/FR2017/052143**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2018 WO18020192**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.07.2017 E 17765215 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 3491046**

54 Título: **Poliéster termoplástico para la fabricación de objetos de impresión en 3D**

30 Prioridad:

29.07.2016 FR 1657429

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

19.04.2021

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)
1 rue de la Haute Loge
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**AMEDRO, HÉLÈNE y
SAINT-LOUP, RENÉ**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 819 700 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

Poliéster termoplástico para la fabricación de objetos de impresión en 3D

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo de la impresión en 3D y se refiere en particular a la utilización de un poliéster termoplástico para la fabricación de objetos de impresión en 3D, presentando dicho poliéster termoplástico unas propiedades particularmente interesantes para esta aplicación.

Técnica anterior de la invención

10 El campo de la impresión en 3D está en pleno auge durante estos últimos años. En la actualidad, es posible realizar objetos de impresión en 3D en una multitud de materias como, por ejemplo, plástico, cera, metal, yeso de París o también las cerámicas.

A pesar de esta variedad de materias utilizables, la elección de los compuestos a disposición dentro de cada materia es, a veces, limitada.

En lo que se refiere a los objetos de impresión en 3D fabricados de materias plásticas, pueden emplearse pocos polímeros, especialmente para las bobinas de filamento utilizadas en algunas técnicas de impresión en 3D.

15 En la actualidad, los polímeros tales como el ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) y el PLA (ácido poliláctico) son los principales participantes, a los que se añaden unas poliamidas y unas fotorresinas o fotopolímeros.

20 El ABS es un polímero amorfo cuya Tg cambia de 100 a 115°C según su composición y presenta varias limitaciones en su moldeado. En efecto, su utilización requiere unas temperaturas de procedimiento relativamente elevadas de 220 a 240°C, pero sobre todo una temperatura de lecho de 80°C a 110°C, lo que requiere una instrumentación particularmente adecuada. Además, para la obtención de objetos voluminosos, la utilización de ABS lleva, en todos los casos, a rebabas y grietas evidentes en el objeto final a causa de una contracción muy marcada.

25 El PLA, adicionado en general de polihidroalcanoato, es menos exigente a nivel de las temperaturas requeridas, y una de sus características principales reside en su baja contracción en la impresión en 3D, razón por la cual la utilización de bandejas calentadoras no es necesaria durante la impresión en 3D con la técnica FDM (del inglés "Fused Deposition Modeling"). Sin embargo, su principal limitación reside en una baja temperatura de transición vítrea de la mezcla, que es del orden de 60°C.

Así, existe actualmente aún una necesidad de materias primas plásticas alternativas, y especialmente de polímeros termoplásticos, para una utilización en impresión en 3D.

30 La solicitud CN104558557A divulga la utilización de un poliéster termoplástico para la fabricación de objetos de impresión en 3D, comprendiendo dicho poliéster una unidad de ácido tereftálico y una unidad de isosorbida.

Algunos poliésteres aromáticos termoplásticos tienen unas propiedades térmicas que les permiten utilizarse directamente para la fabricación de materiales. Comprenden unas unidades de diol alifático y diácido aromático. Entre estos poliésteres aromáticos, se puede citar el tereftalato de polietileno (PET), que es un poliéster que comprende unas unidades de etilenglicol y ácido tereftálico.

35 Sin embargo, para algunas aplicaciones o en algunas condiciones de uso, es necesario mejorar algunas propiedades y, especialmente, la resistencia al impacto o también la resistencia térmica. Es por eso por lo que se han desarrollado unos PET modificados con glicol (PETg). Son, generalmente, unos poliésteres que comprenden, además de las unidades de etilenglicol y ácido tereftálico, unas unidades de ciclohexanodimetanol (CHDM). La introducción de este diol en el PET le permite adaptar las propiedades a la aplicación considerada, por ejemplo mejorar su resistencia al
40 impacto o sus propiedades ópticas, especialmente cuando el PETg es amorfo. Se han desarrollado también otros PET modificados introduciendo en el poliéster unas unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol, especialmente isosorbida (PEIT). Estos poliésteres modificados presentan unas temperaturas de transición vítrea más elevadas que los PET no modificados o los PETg que comprenden CHDM. Además, los 1,4:3,6-dianhidrohexitoles presentan la ventaja de poder obtenerse a partir de recursos renovables tales como el almidón. Un inconveniente de estos PEIT es que pueden
45 presentar unas propiedades insuficientes de resistencia al impacto. Además, la temperatura de transición vítrea puede ser insuficiente para la fabricación de algunos objetos plásticos.

50 Para mejorar las propiedades de resistencia al impacto de los poliésteres, se conoce por la técnica anterior utilizar unos poliésteres en los que se ha reducido la cristalinidad. En lo que se refiere a los poliésteres a base de isosorbida, se puede citar la solicitud US2012/0177854, que describe unos poliésteres que comprenden unas unidades de ácido tereftálico y unas unidades de dioles que comprenden del 1 al 60% en moles de isosorbida y del 5 al 99% de 1,4-ciclohexanodimetanol, que presentan unas propiedades de resistencia al impacto mejoradas.

Como se indica en la parte de introducción de esta solicitud, se trata de obtener unos polímeros en los que se elimine la cristalinidad mediante la adición de comonomeros y, por lo tanto, en este caso mediante la adición de 1,4-

ciclohexanodimetanol. En la parte de los ejemplos, se describe la fabricación de diferentes tereftalatos de poli(etileno-co-1,4-ciclohexanodimetileno-co-isosorbida) (PECIT) así como también un ejemplo tereftalato de poli(1,4-ciclohexanodimetileno-co-isosorbida) (PCIT).

5 Puede señalarse también que, mientras que los polímeros de tipo PECIT han sido objeto de desarrollos comerciales, este no es el caso de los PCIT. De hecho, su fabricación era hasta el momento considerada como compleja, presentando la isosorbida una baja reactividad como diol secundario. Yoon *et al.* (Synthesis and Characteristics of a Biobased High-Tg Terpolyester of Isosorbide, Ethylene Glycol, and 1,4-Cyclohexane Dimethanol: Effect of Ethylene Glycol as a Chain Linker on Polymerization, *Macromolecules*, 2013, 46, 7219-7231) han mostrado así que la síntesis de PCIT es mucho más difícil de realizar que la de PECIT. Este documento describe el estudio de la influencia del contenido de etilenglicol sobre la cinética de fabricación de PECIT.

10 En Yoon *et al.*, se fabrica un PCIT amorfo (que comprende, con respecto a la suma de los dioles, aproximadamente un 29% de isosorbida y un 71% de CHDM), a fin de comparar su síntesis y sus propiedades con las de los polímeros de tipo PECIT. La utilización de temperaturas elevadas durante la síntesis induce a una degradación térmica del polímero formado si se hace referencia al primer párrafo de la parte *Synthesis* de la página 7222, estando esta degradación, especialmente, relacionada con la presencia de dioles alifáticos cíclicos tales como la isosorbida. Así, Yoon *et al.* han utilizado un procedimiento en el que la temperatura de policondensación está limitada a 270°C. Yoon *et al.* han constatado que, incluso aumentando el tiempo de polimerización, el procedimiento no permite tampoco obtener un poliéster que presente una viscosidad suficiente. Por tanto, sin la adición de etilenglicol, la viscosidad del poliéster sigue siendo limitada, y esto a pesar de la utilización de tiempos de síntesis prolongados.

20 Por lo tanto, es mérito de la solicitante haber encontrado que puede alcanzarse esta necesidad de materias primas plásticas alternativas para una utilización en impresión en 3D, frente a todas las expectativas, con un poliéster termoplástico a base de isosorbida que no presenta etilenglicol, mientras se conocía hasta ahora que este último era indispensable para la incorporación de dicha isosorbida.

Resumen de la invención

25 La invención tiene así por objeto la utilización de un poliéster termoplástico para la fabricación de objeto de impresión en 3D, comprendiendo dicho poliéster:

* al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);

* al menos una unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);

* al menos una unidad de ácido tereftálico (C);

30 en el que la relación $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,05 y de máximo 0,75;

estando dicho poliéster exento de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5%, y cuya viscosidad reducida en solución (25°C; fenol (50%*m*): orto-diclorobenceno (50%*m*); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g.

35 Un segundo objeto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de objeto de impresión en 3D a partir de poliéster termoplástico descrito anteriormente.

Finalmente, un tercer objeto se refiere a un objeto de impresión en 3D que comprende el poliéster termoplástico anteriormente descrito.

40 Los poliésteres termoplásticos utilizados según la presente invención ofrecen excelentes propiedades y permiten fabricar unos objetos de impresión en 3D.

La composición de polímero según la invención es particularmente ventajosa y presenta unas propiedades mejoradas. En efecto, la presencia del poliéster termoplástico en la composición permite aportar propiedades suplementarias y ampliar los campos de aplicaciones de otros polímeros.

45 El poliéster termoplástico según la invención presenta así muy buenas propiedades, especialmente mecánicas, y es particularmente adecuado para su utilización en la fabricación de objeto de impresión en 3D.

Descripción detallada de la invención

Un primer objeto de la invención se refiere a la utilización de un poliéster termoplástico para la fabricación de objeto de impresión en 3D, comprendiendo dicho poliéster:

* al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);

50 * al menos una unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);

* al menos una unidad de ácido tereftálico (C);

en el que la relación molar $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,05 y como máximo 0,75, y la viscosidad reducida en solución superior a 50 ml/g.

5 Por "relación molar $(A)/[(A)+(B)]$ " se entiende la relación molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y de las unidades de dioles alicíclicos (B) diferentes de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A).

El poliéster termoplástico está exento de unidades de diol alifático no cíclico o comprende una cantidad reducida.

10 Por "cantidad reducida molar de unidades de diol alifático no cíclico" se entiende especialmente una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico inferior al 5%. Según la invención, esta cantidad molar representa la relación de la suma de las unidades de diol alifático no cíclico, pudiendo ser estas unidades idénticas o diferentes. con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster.

15 Un diol alifático no cíclico puede ser un diol alifático no cíclico lineal o ramificado. Puede también ser un diol alifático no cíclico saturado o insaturado. Además del etilenglicol, el diol alifático no cíclico lineal saturado puede ser, por ejemplo, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,8-octanodiol y/o el 1,10-decanodiol. Como ejemplo de diol alifático no cíclico ramificado saturado se puede citar el 2-metil-1,3-propanodiol, el 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, el 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, el propilenglicol y/o el neopentilglicol. Como ejemplo de diol alifático insaturado, se puede citar, por ejemplo, el cis-2-buten-1,4-diol.

Esta cantidad molar de unidad de diol alifático no cíclico es ventajosamente inferior al 1%. Preferentemente, el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico y más preferiblemente está exento de etilenglicol.

20 A pesar de la pequeña cantidad de diol alifático no cíclico y, por lo tanto, de etilenglicol, utilizada para la síntesis, se obtiene de manera sorprendente un poliéster termoplástico que presenta una viscosidad reducida en solución elevada y en el que la isosorbida se incorpora particularmente bien. Sin estar ligado a ninguna teoría, esto se explicaría por el hecho de que la cinética de reacción del etilenglicol es mucho más elevada que la del 1,4:3,6-dianhidrohexitol, lo que limita en gran medida la integración de este último en el poliéster. Los poliésteres resultantes presentan, por lo tanto, un bajo porcentaje de integración de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y, por lo tanto, una temperatura de transición vítrea relativamente baja.

El monómero (A) es un 1,4:3,6-dianhidrohexitol que puede ser la isosorbida, la isomanida, la isoidida, o una de sus mezclas. Preferentemente, el 1,4:3,6-dianhidrohexitol es la isosorbida.

30 La isosorbida, la isomanida y la isoidida se pueden obtener respectivamente por deshidratación de sorbitol, de manitol y de iditol. En lo que se refiere a la isosorbida, éste se comercializa por la solicitante bajo el nombre de marca de POLYSORB®P.

35 El diol alicíclico (B) se denomina también diol alifático y cíclico. Se trata de un diol que se puede seleccionar, especialmente, entre el 1,4-ciclohexanodimetanol, el 1,2-ciclohexanodimetanol, el 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles. Muy preferiblemente, el diol alicíclico (B) es el 1,4-ciclohexanodimetanol. El diol alicíclico (B) puede estar en la configuración *cis*, en la configuración *trans* o puede ser una mezcla de dioles en configuración *cis* y *trans*.

40 La relación molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y de las unidades de dioles alicíclicos (B) diferentes de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), es decir $(A)/[(A)+(B)]$, es de al menos 0,05 y como máximo 0,75. Cuando la relación molar $(A)/[(A)+(B)]$ es inferior a 0,30, el poliéster termoplástico es semicristalino y se caracteriza por la presencia de una fase cristalina que se traduce por la presencia de líneas de difracción de rayos X y la presencia de un pico de fusión endotérmico en análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC).

45 Por el contrario, cuando la relación molar $(A)/[(A)+(B)]$, es superior a 0,30, el poliéster termoplástico es amorfo y se caracteriza por una ausencia de líneas de difracción a los rayos X y por una ausencia de un pico de fusión endotérmico en análisis calorimétrico diferencial de barrido (DSC).

Un poliéster termoplástico particularmente adecuado para la fabricación de objeto de impresión en 3D comprende:

* una cantidad molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 2,5 al 54% mol;

* una cantidad molar de unidades de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 5 al 42,5% mol;

50 * una cantidad molar de unidades de ácido tereftálico (C) que va del 45 al 55% mol.

En función de las aplicaciones y de las propiedades buscadas en lo que se refiere al objeto de impresión en 3D, el poliéster termoplástico puede ser un poliéster termoplástico semicristalino o un poliéster termoplástico amorfo.

Por ejemplo, si para algunas aplicaciones se busca obtener un objeto que puede ser opaco y que presente unas propiedades mecánicas incrementadas, el poliéster termoplástico puede ser semicristalino y comprende así:

* una cantidad molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 2,5 al 14% mol;

5 * una cantidad molar de unidades de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 31 al 42,5% mol;

* una cantidad molar de unidades de ácido tereftálico (C) que va del 45 al 55% mol.

De manera ventajosa, cuando el poliéster termoplástico es semicristalino, presenta una proporción molar $(A)/[(A)+(B)]$, de 0,10 a 0,25.

10 Por el contrario, cuando se busca la transparencia del objeto, el poliéster termoplástico puede ser amorfo y comprende así:

* una cantidad molar de unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 16 al 54% mol;

* una cantidad molar de unidades de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) que va del 5 al 30% mol;

* una cantidad molar de unidades de ácido tereftálico (C) que va del 45 al 55% mol.

15 De manera ventajosa, cuando el poliéster termoplástico es amorfo, presenta una proporción molar $(A)/[(A)+(B)]$, de 0,35 a 0,65.

20 El experto en la técnica puede fácilmente encontrar las condiciones de análisis para determinar las cantidades de cada una de las unidades del poliéster termoplástico. Por ejemplo, a partir de un espectro RMN de un tereftalato de poli(1,4-ciclohexanodimetilen-co-isosorbida), los desplazamientos químicos relativos al 1,4-ciclohexanodimetanol están comprendidos entre 0,9 y 2,4 ppm y 4,0 y 4,5 ppm, los desplazamientos químicos relativos al anillo de tereftalato están comprendidos entre 7,8 y 8,4 ppm y los desplazamientos químicos relativos a la isosorbida están comprendidos entre 4,1 y 5,8 ppm. La integración de cada señal permite determinar la cantidad de cada unidad del poliéster.

Los poliésteres termoplásticos presentan una temperatura de transición vítrea que va de 85 a 200°C, por ejemplo de 90 a 115°C, si son semicristalinos y por ejemplo de 116°C a 200°C si son amorfos.

25 Las temperaturas de transición vítrea y de fusión se miden mediante los métodos clásicos, especialmente utilizando la calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El protocolo experimental se detalla en la parte de ejemplos siguiente.

Los poliésteres termoplásticos utilizados según la invención, cuando son semicristalinos, presentan una temperatura de fusión que va de 210 a 295°C, por ejemplo de 240 a 285°C.

30 Ventajosamente, cuando el poliéster termoplástico es semicristalino, éste presenta un calor de fusión superior a 10 J/g, preferentemente superior a 20 J/g, consistiendo la medición de este calor de fusión en someter una muestra de este poliéster a un tratamiento térmico a 170°C durante 16 horas, y después evaluar el calor de fusión por DSC calentando la muestra a 10°C/min.

35 El poliéster termoplástico de la composición de polímero según la invención presenta en particular una luminosidad L^* superior a 40. Ventajosamente, la luminosidad L^* es superior a 55, preferentemente superior a 60, muy preferiblemente superior a 65, por ejemplo superior a 70. El parámetro L^* se puede determinar con la ayuda de un espectrofotómetro, utilizando el modelo CIE Lab.

40 Finalmente, la viscosidad reducida en solución de dicho poliéster termoplástico utilizado según la invención es superior a 50 ml/g y preferentemente inferior a 150 ml/g, pudiendo esta viscosidad medirse con la ayuda de un viscosímetro capilar Ubbelohde a 25°C en una mezcla equimásica de fenol y de orto-diclorobenceno después de la disolución del polímero a 130°C bajo agitación, siendo la concentración de polímero introducido de 5 g/l.

Esta prueba de medición de viscosidad reducida en solución es, debido a la elección de los disolventes y la concentración de los polímeros utilizados, perfectamente adecuada para determinar la viscosidad del polímero viscoso preparado según el procedimiento descrito a continuación.

45 De manera ventajosa, cuando el poliéster termoplástico es semicristalino, posee una viscosidad reducida en solución superior a 70 ml/g e inferior a 150 ml/g y cuando el poliéster termoplástico es amorfo, posee una viscosidad reducida en solución de 55 a 90 ml/g.

50 El carácter semicristalino o amorfo de los poliésteres termoplásticos utilizados según la presente invención se caracteriza, después de un tratamiento térmico de 16 h a 170°C, por la presencia o no de líneas de difracción de rayos X o de un pico de fusión endotérmica en el Análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC). Así, cuando existe la

presencia de líneas de difracción de rayos X y un pico de fusión endotérmico en Análisis Calorimétrico Diferencial de Barrido (DSC), el poliéster termoplástico es semicristalino, en el caso contrario, es amorfo.

Según un modo de realización particular, pueden utilizarse uno o varios polímeros adicionales en mezcla con el poliéster termoplástico para la fabricación de objeto en impresión en 3D.

- 5 Cuando un polímero adicional se utiliza, este último puede, por ejemplo, añadirse en el momento de conformación del poliéster termoplástico para la impresión en 3D o en el momento de la preparación del poliéster termoplástico.

10 El polímero adicional se puede seleccionar entre las poliamidas, las fotoresinas, los poliésteres, los poliésteres diferentes de los poliésteres según la invención, el poliestireno, los copolímeros de estireno, los copolímeros de estireno-acrilonitrilo, los copolímeros de estireno-acrilonitrilo-butadieno, los polimetacrilatos de metilo, los copolímeros acrílicos, las poli(éter-imidas), los polioxido de fenileno tales como el polioxido de (2,6-dimetilfenileno), los polisulfatos de fenileno, los poli(éster carbonatos), los policarbonatos, las polisulfonas, las polisulfonas éteres, las poliéter cetona, y las mezclas de estos polímeros.

15 El polímero adicional puede también ser un polímero que permite mejorar las propiedades al impacto del polímero, especialmente las poliolefinas funcionales tales como los polímeros y copolímeros de etileno o de propileno funcionalizados, unos copolímeros de núcleo-corteza o unos copolímeros de bloque.

Se pueden añadir también uno o varios aditivos al poliéster termoplástico durante la fabricación del objeto en impresión en 3D a fin de conferirle unas propiedades particulares.

20 Así, a título de ejemplo de aditivo, se pueden citar las cargas o las fibras de naturaleza orgánica o inorgánica, nanométrica o no, funcionalizadas o no. Puede tratarse de sílices, de zeolitas, de fibras o de bolas de vidrio, de arcillas, de mica, de titanatos, de silicatos, de grafito, de carbonato de calcio, de nanotubos de carbono, de fibras de madera, de fibras de carbono, de fibras de polímero, de proteínas, de fibras celulósicas, de fibras ligno-celulósicas y de almidón granular no desestructurado. Estas cargas o fibras pueden permitir mejorar la dureza, la rigidez o el aspecto de superficie de las piezas impresas.

25 El aditivo puede también seleccionarse entre unos agentes opacificantes, unos colorantes y unos pigmentos. Pueden seleccionarse entre el acetato de cobalto y los compuestos siguientes: HS-325 Sandoplast® RED BB (que es un compuesto portador de una función azo también conocido bajo el nombre de Solvent Red 195), HS-510 Sandoplast® Blue 2B que es una antraquinina, Polysynthren® Blue R, y Clariant® RSB Violet.

30 El aditivo puede también ser un agente de resistencia a los UV como, por ejemplo, unas moléculas de tipo benzofenona o benzotriazol, como la gama Tinuvin™ de BASF: tinuvin 326, tinuvin P o el tinuvin 234 por ejemplo o unas aminas impedidas como la gama Chimassorb™ de BASF: Chimassorb 2020, Chimasorb 81 o Chimassorb 944 por ejemplo.

El aditivo puede también ser un agente ignífugo o retardador de llama, como por ejemplo unos derivados halogenados o unos retardadores de llama no halogenados (por ejemplo unos derivados fosforados, tales como Exolit® OP) o como la gama de los cianuratos melaminados (por ejemplo los melapur™: mélapur 200) o también unos hidróxidos de aluminio o de magnesio.

- 35 Finalmente, el aditivo puede también ser un agente antiestático o también un agente anti-bloqueo tales como unos derivados de moléculas hidrófobas por ejemplo los Incroslip™ o Incromol™ de Croda.

El poliéster termoplástico según la invención se utiliza, por lo tanto, para la fabricación de objeto de impresión en 3D.

El objeto de impresión en 3D se puede realizar según las técnicas de impresión en 3D conocidas por el experto en la materia.

- 40 Por ejemplo, la impresión en 3D puede llevarse a cabo mediante depósito de materia fundida (en inglés "Fused Deposition Modeling" o FDM) o por sinterización selectiva por láser. De manera preferida, la impresión en 3D se realiza por depósito de materia fundida.

45 La impresión en 3D por depósito de materia fundida consiste, especialmente, en extruir un hilo de materia de polímero termoplástico sobre una plataforma a través de una boquilla que se desplaza sobre los 3 ejes x, y y z. La plataforma desciende un nivel en cada nueva capa aplicada, hasta que se termina la impresión del objeto.

El experto en la materia podrá así fácilmente adaptar la conformación del poliéster termoplástico según la invención a fin de que este último pueda utilizarse según uno cualquiera de los métodos de impresión en 3D.

- 50 El poliéster termoplástico puede estar en forma de hilo, de filamento, de barra, de granulos, de bolitas o también de polvo. Por ejemplo, para una impresión en 3D por depósito de materia fundida, el poliéster termoplástico puede estar en forma de barra o de hilo, preferiblemente en forma de hilo, antes de enfriarse y después bobinarse. La bobina de hilo así obtenida puede de esa manera utilizarse en una máquina de impresión en 3D para la fabricación de objetos. En otro ejemplo, para una impresión en 3D por sinterización selectiva por láser, el poliéster termoplástico puede estar en forma de polvo.

De manera preferida, cuando la fabricación del objeto según la invención se realiza en impresión en 3D por depósito de materia fundida, las características utilizadas para la impresión en 3D pueden optimizarse en función del carácter semicristalino o amorfo del poliéster termoplástico.

5 Por tanto, durante una impresión en 3D por depósito de materia fundida, cuando el poliéster termoplástico es semicristalino, la temperatura de la boquilla de impresión está preferiblemente comprendida entre 250°C y 270°C, y el lecho posee una temperatura comprendida entre 40°C y 60°C. Cuando el poliéster termoplástico es amorfo, la temperatura de la boquilla de impresión está preferiblemente comprendida entre 170°C y 230°C, y el lecho puede calentarse o no con una temperatura de hasta un máximo de 50°C.

10 Según un modo particular de realización, cuando la fabricación del objeto se realiza por impresión en 3D por depósito de materia fundida a partir de un poliéster termoplástico semicristalino, dicho objeto puede recristalizarse a fin de hacerlo opaco y mejorar las propiedades mecánicas, en especialmente resistencia al impacto.

La recristalización se puede realizar a una temperatura de 130°C a 150°C, preferiblemente de 135°C a 145°C, como por ejemplo 140°C, durante un tiempo de 3h a 5h, preferiblemente de 3h30 a 4h30, como por ejemplo 4h.

15 El poliéster termoplástico tal como se ha definido anteriormente presenta claramente ventajas para la fabricación de objeto de impresión en 3D.

20 En efecto, gracias especialmente, a la proporción de molar unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) / suma de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y de las unidades de dioles alicíclicos (B) diferentes de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) de al menos 0,05 y tiene una viscosidad reducida en solución superior a 50 ml/g y preferiblemente inferior a 150 ml/g, los poliésteres termoplásticos permiten obtener unos objetos de impresión en 3D que no se deforman, que no se agrietan y que presentan buenas propiedades mecánicas, especialmente a nivel de la resistencia al impacto.

Más particularmente, cuando el poliéster termoplástico es un poliéster termoplástico amorfo, presenta una temperatura de transición vítrea más elevada que los polímeros clásicamente utilizados para la fabricación de objetos de impresión en 3D, lo que permite mejorar la resistencia térmica de los objetos obtenidos.

25 Después, cuando el poliéster termoplástico utilizado para la fabricación de objeto de impresión en 3D es un poliéster termoplástico semicristalino, el objeto de impresión en 3D posee bastantes cristales para ser físicamente sólido y estable. El poliéster termoplástico semicristalino presenta entonces ventajosamente, mediante una recristalización por calentamiento posterior, la posibilidad de aumentar su porcentaje de cristalinidad, lo que permite mejorar sus propiedades mecánicas, entre ellas la resistencia al impacto.

30 Finalmente, los poliésteres termoplásticos según la invención son ventajosos ya que permiten, cuando se mezclan con los polímeros habituales utilizados para la fabricación de objeto de impresión en 3D tales como una poliamida, una fotorresina o un fotopolímero, ampliar la gama de las propiedades accesibles a los objetos de impresión en 3D.

Un segundo objeto de la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de objeto de impresión en 3D, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes:

- 35 a) proporcionar un poliéster termoplástico tal como se ha definido anteriormente,
b) conformar el poliéster termoplástico obtenido en la etapa anterior,
c) imprimir en 3D un objeto a partir del poliéster termoplástico conformado,
d) recuperar el objeto de impresión en 3D.

40 la conformación de la etapa b) se adapta por el experto en la materia en función del método de impresión en 3D utilizado en la etapa c).

El poliéster termoplástico puede así conformarse en forma de hilo, filamento, barra, gránulos, bolitas o también polvo. Por ejemplo, si la impresión en 3D se realiza por depósito de materia fundida, la conformación es ventajosamente en forma de hilo y especialmente un hilo enrollado. La bobina de hilo se puede obtener a partir de una extrusión del poliéster termoplástico en forma de hilo, enfriándose dicho hilo después enfriado y enrollándose.

45 La impresión en 3D se puede realizar según las técnicas conocidas por el experto en la materia. Por ejemplo, la etapa de impresión en 3D se puede realizar por depósito de materia fundida.

Según una alternativa, cuando el poliéster proporcionado es un poliéster termoplástico semicristalino, el procedimiento según la invención puede además comprender una etapa e) suplementaria de recristalización. Esta etapa de recristalización permite especialmente hacer el objeto de impresión en 3D opaco y mejorar sus propiedades mecánicas tal como la resistencia al impacto.

50

La etapa de recristalización se puede realizar a una temperatura de 130°C a 150°C, preferiblemente de 135°C a 145°C, como por ejemplo 140°C, durante un tiempo de 3h a 5h, preferiblemente de 3h30 a 4h30, como por ejemplo 4h.

5 Un tercer objeto de la invención se refiere a un objeto de impresión en 3D fabricado a partir del poliéster termoplástico descrito anteriormente. El objeto de impresión en 3D puede también comprender uno o varios polímeros adicionales así como uno o varios aditivos.

El poliéster termoplástico particularmente adecuado para la obtención de la composición polímero se puede preparar mediante un procedimiento de síntesis que comprende:

10 * una etapa de introducción en un reactor de monómeros que comprenden al menos un 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos un diol alicíclico (B) diferentes de los 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) y al menos un ácido tereftálico (C), yendo la relación molar ((A)+(B))/(C) de 1,05 a 1,5, estando dichos monómeros exentos de diol alifático no cíclico o comprendiendo, con respecto a la totalidad de los monómeros introducidos, una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico inferior al 5%;

* una etapa de introducción en el reactor de un sistema catalítico;

* una etapa de polimerización de dichos monómeros para formar el poliéster, consistiendo dicha etapa en:

- 15
- una primera fase de oligomerización durante la cual el medio de reacción se agita bajo atmósfera inerte a una temperatura que va de 265 a 280°C, ventajosamente de 270 a 280°C, por ejemplo 275°C;
 - una segunda fase de condensación de los oligómeros durante la cual los oligómeros formados se agitan al vacío a una temperatura que va de 278 a 300°C a fin de formar el poliéster, ventajosamente de 280 a 290°C, por ejemplo 285°C;

20 * una etapa de recuperación del poliéster termoplástico.

Esta primera fase del procedimiento se lleva a cabo bajo atmósfera inerte, es decir bajo atmósfera de al menos un gas inerte. Este gas inerte puede ser, especialmente, dinitrógeno. Esta primera fase puede llevarse a cabo bajo flujo de gas y puede también llevarse a cabo bajo presión, por ejemplo a una presión comprendida entre 1,05 y 8 bares.

25 Preferentemente, la presión va de 3 a 8 bares, muy particularmente de 5 a 7,5 bares, por ejemplo 6,6 bares. En estas condiciones de presión preferidas, se favorece la reacción del conjunto de los monómeros entre sí limitando la pérdida de monómeros durante esta fase.

30 Previamente a la primera fase de oligomerización, se realiza preferiblemente una etapa de desoxigenación de los monómeros. Puede llevarse a cabo, por ejemplo, una vez se introduzcan los monómeros en el reactor, realizando un vacío e introduciendo un gas inerte tal como el nitrógeno. Este ciclo de introducción de gas inerte en vacío se puede repetir varias veces, por ejemplo de 3 a 5 veces. preferentemente, este ciclo de nitrógeno en vacío se realiza a una temperatura de entre 60 y 80°C a fin de que los reactivos, y especialmente los dioles, se fundan totalmente. Esta etapa de desoxigenación presenta la ventaja de mejorar las propiedades de coloración del poliéster obtenido al final del procedimiento.

35 La segunda fase de condensación de los oligómeros se lleva a cabo al vacío. La presión puede disminuir durante esta segunda fase de manera continua utilizando unos gradientes de disminución de la presión, por niveles, o también utilizando una combinación de gradientes de disminución de la presión y de niveles. Preferentemente, al final de esta segunda fase, la presión es inferior a 10 mbares, muy preferiblemente inferior a 1 mbar.

40 La primera fase de la etapa de polimerización tiene preferentemente una duración que va de 20 minutos a 5 horas. Ventajosamente, la segunda fase tiene una duración que va de 30 minutos hasta 6 horas, consistiendo el comienzo de esta fase en el momento en el que el reactor se coloca al vacío, es decir, a una presión inferior a 1 bar.

El procedimiento comprende además una etapa de introducción en el reactor de un sistema catalítico. Esta etapa puede desarrollarse previamente o durante la etapa de polimerización descrita anteriormente.

Se entiende por sistema catalítico, un catalizador o una mezcla de catalizadores, eventualmente dispersado(s) o fijado(s) sobre un soporte inerte.

45 El catalizador se utiliza en cantidades adecuadas para obtener un polímero de alta viscosidad para la obtención de la composición polimérica.

50 Se utiliza ventajosamente durante la fase de oligomerización un catalizador de esterificación. Este catalizador de esterificación se puede seleccionar entre los derivados de estaño, de titanio, de circonio, de hafnio, de zinc, de manganeso, de calcio, de estroncio, unos catalizadores orgánicos como el ácido para-tolueno sulfónico (APTS), el ácido metano sulfónico (AMS) o una mezcla de estos catalizadores. A título de ejemplo de tales compuestos, se pueden citar los dados en la solicitud US2011282020A1 en los párrafos [0026] a [0029], y en la página 5 de la solicitud WO 2013/062408 A1.

Preferentemente, se utiliza durante la primera fase de transesterificación, un derivado de zinc, o un derivado de manganeso de estaño o de germanio.

A título de ejemplo de cantidades másicas, se pueden utilizar de 10 a 500 ppm de metal contenido en el sistema catalítico durante la fase de oligomerización, con respecto a la cantidad de monómeros introducidos.

- 5 Al final de la transesterificación, el catalizador de la primera etapa puede bloquearse opcionalmente por la adición de ácido fosforoso o de ácido fosfórico, o bien, como en el caso del estaño (IV), reducirse por unos fosfitos tales como el fosfito de trifenilo o los fosfitos de tris(nonylifenilo) o los citados en el párrafo [0034] de la solicitud US2011282020A1.

- 10 La segunda fase de condensación de los oligómeros puede realizarse opcionalmente con la adición de un catalizador. Este catalizador se selecciona ventajosamente entre los derivados de estaño, preferiblemente de estaño, de titanio, de circonio, de germanio, de antimonio, de bismuto, de hafnio, de magnesio, de cerio, de zinc, de cobalto, de hierro, de manganeso, de calcio, de estroncio, de sodio, de potasio, de aluminio, de litio o de una mezcla de estos catalizadores. Ejemplos de tales compuestos pueden ser, por ejemplo, los dados en la patente EP 1882712 B1 en los párrafos [0090] a [0094].

Preferentemente, el catalizador es un derivado de estaño, de titanio, de germanio, de aluminio o de antimonio.

- 15 A título de ejemplo de cantidades másicas, se pueden utilizar de 10 a 500 ppm de metal contenido en el sistema catalítico durante la fase de condensación de los oligómeros, con respecto a la cantidad de monómeros introducidos.

Muy preferiblemente, se utiliza un sistema catalítico durante la primera fase y la segunda fase de polimerización. Dicho sistema está ventajosamente constituido de un catalizador a base de estaño o de una mezcla de catalizadores a base de estaño, de titanio, de germanio y de aluminio.

- 20 A título de ejemplo, se puede utilizar una cantidad másica de 10 a 500 ppm de metal contenido en el sistema catalítico, con respecto a la cantidad de monómeros introducidos.

- 25 Según el procedimiento de preparación, se utiliza ventajosamente un antioxidante durante la etapa de polimerización de los monómeros. Estos antioxidantes permiten reducir la coloración del poliéster obtenido. Los antioxidantes pueden ser unos antioxidantes primarios y/o secundarios. El antioxidante primario puede ser un fenol impedido estéricamente, tales como los compuestos Hostanox® 0 3, Hostanox® 0 10, Hostanox® 0 16, Ultranox® 210, Ultranox®276, Dovernox® 10, Dovernox® 76, Dovernox® 3114, Irganox® 1010, Irganox® 1076 o un fosfonato tal como Irgamod® 195. El antioxidante secundario puede ser unos compuestos fosforados trivalentes tales como Ultranox® 626, Doverphos® S-9228, Hostanox® P-EPQ, o Irgafos 168.

- 30 Es también posible introducir, como aditivo de polimerización en el reactor, al menos un compuesto susceptible de limitar las reacciones parásitas de eterificación tal como el acetato de sodio, el tetrametilamonio hidróxido o el tetraetilamonio hidróxido.

Finalmente, el procedimiento comprende una etapa de recuperación del poliéster al final de la etapa de polimerización. El poliéster termoplástico así recuperado se puede envasar después en una forma fácilmente manipulable tal como bolitas o gránulos antes de ser conformarse de nuevo para las necesidades de la impresión en 3D.

- 35 Según una variante del procedimiento de síntesis, cuando el poliéster termoplástico es semicristalino, se puede realizar una etapa de aumento de masa molar después de la etapa de recuperación del poliéster termoplástico.

La etapa de aumento de la masa molar se realiza por polimerización posterior, y puede consistir en una etapa de policondensación en estado sólido (PCS) del poliéster termoplástico semicristalino o en una etapa de extrusión reactiva del poliéster termoplástico semicristalino en presencia de al menos un alargador de la cadena.

- 40 Así, según una primera variante del procedimiento de fabricación, la etapa de polimerización posterior se realiza por PCS.

- 45 La PCS se realiza generalmente a una temperatura comprendida entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión del polímero. Así, para realizar la PCS, es necesario que el polímero sea semicristalino. Preferentemente, este último presenta un calor de fusión superior a 10 J/g, preferentemente superior a 20 J/g, consistiendo la medición de este calor de fusión en someter una muestra de este polímero de viscosidad reducida en solución más baja a un tratamiento térmico a 170°C durante 16 horas y después en evaluar el calor de fusión por DSC calentando la muestra a 10 K/min.

- 50 Ventajosamente, la etapa de PCS se realiza a una temperatura que va de 190 a 280°C, preferentemente que va de 200 a 250°C, debiendo realizarse esta etapa imperativamente a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del poliéster termoplástico semicristalino.

La etapa de PCS puede llevarse a cabo en atmósfera inerte, por ejemplo bajo nitrógeno o bajo argón o al vacío.

Según una segunda variante del procedimiento de fabricación, la etapa de polimerización posterior se realiza por extrusión reactiva del poliéster termoplástico semicristalino, en presencia de al menos un alargador de la cadena.

5 El alargador de la cadena es un compuesto que comprende dos funciones susceptibles de reaccionar, en extrusión reactiva, con unas funciones alcohol, ácido carboxílico y/o éster de ácido carboxílico del poliéster termoplástico semicristalino. El alargador de la cadena se puede seleccionar, por ejemplo, entre los compuestos que comprenden dos funciones isocianato, isocianurato, lactama, lactona, carbonato, epoxi, oxazolona e imida, pudiendo dichas funciones ser idénticas o diferentes. El alargamiento de la cadena del poliéster termoplástico se puede efectuar en todos los reactores aptos para mezclar un medio muy viscoso con una agitación suficientemente dispersiva para asegurar una buena interfaz entre la materia fundida y el cielo gaseoso del reactor. Un reactor particularmente adecuado para esta etapa de tratamiento es la extrusión.

La extrusión reactiva se puede realizar en una extrusora de cualquier tipo, especialmente una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo corrotativo o una extrusora de doble contrarrotativo. Sin embargo, se prefiere realizar esta extrusión reactiva utilizando una extrusora corrotativa.

La etapa de extrusión reactiva puede llevarse a cabo:

- 15 * introduciendo el polímero en la extrusora a fin de fundir dicho polímero;
 * introduciendo después en el polímero fundido el alargador de la cadena;
 * haciendo reaccionar después en la extrusora el polímero con el alargador de la cadena;
 * y después recuperando el poliéster termoplástico semicristalino obtenido en la etapa de extrusión.

20 Durante la extrusión, la temperatura en el interior de la extrusora se ajusta para que sea superior a la temperatura de fusión del polímero. La temperatura en el interior de la extrusora puede ir de 150°C a 320°C.

El poliéster termoplástico semicristalino obtenido después de la etapa de aumento de la masa molar se recupera y puede después envasarse en una forma fácilmente manipulable tal como bolitas o gránulos antes de conformarse de nuevo para las necesidades de la impresión en 3D.

25 La invención se entenderá mejor con la ayuda de los ejemplos y las figuras siguientes, que son puramente ilustrativos y no limitan en nada el alcance de la protección.

Ejemplos

Se han estudiado las propiedades de los polímeros con las técnicas siguientes:

Viscosidad reducida en solución

30 La viscosidad reducida en solución se evalúa con la ayuda de un viscosímetro capilar Ubbelohde a 25°C en una mezcla equimásica de fenol y de ortodichlorobenceno después de la disolución del polímero a 130°C bajo agitación, siendo la concentración de polímero introducido de 5 g/l.

DSC

35 Las propiedades térmicas de los poliésteres se han medido por calorimetría diferencial de barrido (DSC): la muestra se calienta en primer lugar bajo atmósfera de nitrógeno en un crisol abierto de 10 a 320°C (10°C.min⁻¹), enfriado a 10°C (10°C.min⁻¹) y después calentado a 320°C en las mismas condiciones que la primera etapa. Las temperaturas de transición vítrea se han tomado en el punto medio (en inglés mid-point) del segundo calentamiento. Las temperaturas de fusión se determinan sobre el pico endotérmico (principio del pico (en inglés onset)) en el primer calentamiento.

Asimismo, la determinación de la entalpía de fusión (área debajo de la curva) se realiza en el primer calentamiento.

40 Para los ejemplos ilustrativos presentados a continuación, se han utilizado los reactivos siguientes:

1,4-ciclohexanodimetanol (pureza al 99%, mezcla de isómeros cis y trans).

Isosorbida (pureza >99,5%) Polysorb® P de Roquette Frères

Ácido tereftálico (pureza 99+%) de Acros

Irganox® 1010 de BASF AG

45 Óxido de dibutylestano (pureza 98%) de Sigma Aldrich

Ejemplo 1: Utilización de un poliéster termoplástico amorfo para la fabricación de un objeto de impresión en 3D.

Se prepara un poliéster termoplástico amorfo P1 para un uso según la invención en impresión en 3D.

A: Polimerización

5 En un reactor de 7,5 l se añaden 859 g (6 moles) de 1,4-ciclohexanodimetanol, 871 g (6 moles) de isosorbida, 1800 g (10,8 moles) de ácido tereftálico, 1,5 g de Irganox 1010 (antioxidante) y 1,23 g de óxido de dibutilestano (catalizador). Para extraer el oxígeno residual de los cristales de isosorbida, se efectúan 4 ciclos de nitrógeno en vacío una vez que la temperatura del medio de reacción esté comprendida entre 60 y 80°C.

10 La mezcla de reacción se calienta después a 275°C (4°C/min) bajo 6,6 bares de presión y bajo agitación constante (150 rpm). El porcentaje de esterificación se estima a partir de la cantidad de destilado recogida. Después, se reduce la presión a 0,7 mbar en 90 minutos según un gradiente logarítmico y la temperatura se lleva a 285°C.

Estas condiciones de vacío y de temperatura se mantuvieron hasta obtener un aumento en el par de 10 Nm con respecto al par inicial.

15 Finalmente, se vierte una barra de polímero por la válvula inferior del reactor, se enfría en una bandeja de agua termostática a 15°C y se corta en forma de gránulos G1 de aproximadamente 15 mg.

La resina así obtenida tiene una viscosidad reducida en solución de 54,9 ml/g.

El análisis por RMN ¹H del poliéster P1 muestra que contiene un 44% en moles de isosorbida con respecto a los dioles.

En lo que se refiere a las propiedades térmicas (aumentadas en el segundo calentamiento), el poliéster P1 presenta una temperatura de transición vítrea de 125°C.

20 B: Extrusión de los gránulos para formar una barra

Los gránulos G1 obtenidos en la etapa anterior se secan al vacío a 110°C a fin de alcanzar unos contenidos de humedad residual inferiores a 300 ppm. Para este ejemplo, el contenido de agua de los gránulos es de 210 ppm.

La extrusión de la barra/hilo se realiza sobre una extrusora Collin equipada con una red de dos orificios de 1,75 mm de diámetro cada uno, el conjunto se completa por un conformador enfriado y un baño de enfriamiento con agua.

25 Los parámetros de extrusión se reúnen en la tabla 1 siguiente:

Tabla 1

Parámetros	Unidades	Valores
Temperatura (alim -> red) :	°C	250/265/275/275/280
Velocidad de rotación del tornillo	rpm	80

30 En la salida de la extrusora, el hilo obtenido presenta un diámetro de 1,75 mm. Se seca después en superficie tras un enfriamiento por flujo de aire caliente a 60°C y después se enrolla.

C: Conformación de un objeto de impresión en 3D por depósito de materia fundida

La bobina se instala en una máquina de impresión en 3D de la compañía Markerbot (Replicator 2).

La temperatura de la boquilla se fija a 185°C y el lecho se calienta a 55°C.

El objeto de impresión obtenido es un poliedro en 3D formado de varios pentaedros planos unidos entre sí por las aristas.

35 La observación visual permite constatar que el objeto realizado no presenta ninguna deformación ni grieta. Además, el objeto obtenido es transparente y presenta también un buen acabado de superficie.

Así, el poliéster termoplástico amorfo según la invención es particularmente adecuado para la fabricación de objeto por impresión.

40 **Ejemplo 2: Utilización de un poliéster termoplástico semicristalino para la fabricación de un objeto de impresión en 3D.**

Se prepara un poliéster termoplástico semicristalino P2 para una utilización según la invención en impresión en 3D.

A: polimerización

5 En un reactor de 7,5 l se añaden 1432 g (9,9 moles) de 1,4-ciclohexanodimetanol, 484 g (3,3 moles) de isosorbida, 2000 g (12,0 moles) de ácido tereftálico, 1,65 g de Irganox 1010 (antioxidante) y 1,39 g de óxido de dibutilestano (catalizador). Para extraer el oxígeno residual de los cristales de isosorbida, se efectúan 4 ciclos de nitrógeno en vacío una vez que la temperatura del medio de reacción esté a 60°C.

La mezcla de reacción se calienta después a 275°C (4°C/min) bajo 6,6 bares de presión y bajo agitación constante (150 rpm) hasta obtener un porcentaje de esterificación del 87% (estimado a partir de la masa de destilado recogido).

Después, la presión se reduce a 0,7 mbares en 90 minutos según un gradiente logarítmico y la temperatura se lleva a 285°C.

10 Estas condiciones de vacío y de temperatura se mantuvieron hasta obtener un aumento de par de 12,1 Nm con respecto al par inicial.

Finalmente, se vierte una barra de polímero por la válvula inferior del reactor, se enfría en una bandeja de agua termostregulada a 15°C y se corta en forma de gránulos de aproximadamente 15 mg.

Así, los gránulos G2 se cristalizan durante 2h en estufa a vacío al 170°C.

15 Se ha realizado una etapa de post-condensación en fase sólida sobre 10 kg de estos gránulos durante 20h a 210°C bajo flujo de nitrógeno (1500 l/h) para aumentar la masa molar. La resina después de la condensación en fase sólida presenta una viscosidad reducida en solución de 103,4 mL.g-1.

El análisis por RMN 1H del poliéster muestra que el poliéster P2 contiene un 17,0% en mol de isosorbida con respecto a los dioles.

20 En lo que se refiere a las propiedades térmicas, el poliéster P2 presenta una temperatura de transición vítrea de 96°C y una temperatura de fusión de 253°C con una entalpía de fusión de 23,2 J/g.

B: Extrusión de los gránulos para formar una barra

Los gránulos G2 se secan al vacío a 150°C a fin de alcanzar unos contenidos de humedad residual inferiores a 300 ppm. Para este ejemplo, el contenido de agua de los gránulos es de 110 ppm.

25 La extrusión de la barra/hilo se ha realizado sobre una extrusora Collin equipada de una red de dos orificios de 1,75 mm de diámetro cada uno, el conjunto se complementa por un conformador enfriado y un baño de enfriamiento con agua.

Los parámetros de extrusión se agrupan en la tabla 2 siguiente:

Tabla 2

Parámetros	Unidades	Valores
Temperatura (alim -> red) :	°C	265/275/285/285/290
Velocidad de rotación del tornillo	rpm	80

30 En la salida de la extrusora, el hilo obtenido presenta un diámetro de 1,75 mm. Se seca después en superficie tras un enfriamiento por un flujo de aire caliente a 60°C y después se enrolla.

C: Conformación de un objeto de impresión en 3D por depósito de materia fundida

La bobina se instala en una máquina de impresión en 3D de la compañía Markerbot (Replicator 2).

35 La temperatura de la boquilla se fija a 270°C y el lecho se calienta a 55°C.

El objeto de impresión obtenido es un poliedro en 3D formado de varios pentaedros planos unidos entre sí por las aristas.

La observación visual permite constatar que la pieza realizada no presenta ninguna deformación ni grieta.

40 Una recristalización a 140°C durante 4h permite hacer el objeto opaco y aumentar sus propiedades mecánicas, especialmente a nivel de la resistencia al impacto.

El poliéster termoplástico semicristalino según la invención es, por lo tanto, también particularmente adecuado para la fabricación de objeto de impresión en 3D.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de un poliéster termoplástico para la fabricación de objetos de impresión en 3D, comprendiendo dicho poliéster:
- * al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);
- 5 * al menos una unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);
- * al menos una unidad de ácido tereftálico (C);
- en el que la relación $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,05 y como máximo 0,75;
- estando dicho poliéster exento de unidades de diol alifático no cíclico o que comprende una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5%, y cuya viscosidad reducida en solución (25°C; fenol (50%*m*); orto-diclorobenceno (50%*m*); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g.
- 10
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que el diol alicíclico (B) es un diol seleccionado entre 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles, muy preferiblemente el 1,4-ciclohexanodimetanol.
- 15
3. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) es la isosorbida.
4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico o comprende una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 1%, preferentemente el poliéster está exento de
- 20 unidad de diol alifático no cíclico.
5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la relación molar (unidad de 3,6-dianhidrohexitol (A) + unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A))/(unidad de ácido tereftálico (C)) es de 1,05 a 1,5.
6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el objeto de impresión en 3D comprende uno o varios polímeros adicionales y/o uno o varios aditivos.
- 25
7. Objeto de impresión en 3D que comprende un poliéster termoplástico que comprende:
- * al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);
 - * al menos una unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A);
 - * al menos una unidad de ácido tereftálico (C);
- 30 en el que la relación $(A)/[(A)+(B)]$ es de al menos 0,05 y como máximo 0,75;
- estando dicho poliéster exento de unidades de diol alifático no cíclico o que comprende una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5%, y cuya viscosidad reducida en solución (25°C; fenol (50%*m*); orto-diclorobenceno (50%*m*); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g.
- 35
8. Objeto de impresión en 3D según la reivindicación 7, caracterizado por que el diol alicíclico (B) es un diol seleccionado entre 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles, muy preferiblemente el 1,4-ciclohexanodimetanol.
9. Objeto de impresión en 3D según una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por que el 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) es la isosorbida.
- 40
10. Objeto de impresión en 3D según una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico o comprende una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 1%, preferentemente el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico.
11. Objeto de impresión en 3D según una de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizada por que la relación molar (unidad de 3,6-dianhidrohexitol (A) + unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A))/(unidad de ácido tereftálico (C)) es de 1,05 a 1,5.
- 45
12. Objeto de impresión en 3D según una de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizado por que el objeto de impresión en 3D comprende uno o varios polímeros adicionales y/o uno o varios aditivos.

13. Procedimiento de fabricación de un objeto de impresión en 3D que comprende las etapas siguientes de:
- a) suministro de un poliéster termoplástico que comprende al menos una unidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A), al menos una unidad de ácido tereftálico (C), en el que la proporción $(A)/[(A)+(B)]$ es al menos 0,05 y como máximo 0,75, estando dicho poliéster exento de unidades de diol alifático no cíclico o comprendiendo una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 5%, y cuya viscosidad reducida en solución (25°C; fenol (50%*m*); orto-diclorobenceno (50%*m*); 5 g/l de poliéster) es superior a 50 ml/g,
- b) conformación del poliéster termoplástico obtenido en la etapa anterior,
- 10 c) impresión en 3D de un objeto a partir del poliéster termoplástico conformado,
- d) recuperación del objeto de impresión en 3D.
14. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 13, caracterizado por que en la etapa b) el poliéster termoplástico se conforma en forma de hilo, filamento, barra, gránulos, bolitas o de polvo.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 13 o 14, caracterizado por que la etapa c) de impresión en 3D se realiza mediante la técnica de depósito de materia fundida o mediante la técnica de sinterización selectiva por láser.
16. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado por que el diol alicíclico (B) es un diol seleccionado entre el 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol o una mezcla de estos dioles, muy preferiblemente el 1,4-ciclohexanodimetanol.
17. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado por que el 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A) es la isosorbida.
18. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado por que el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico o comprende una cantidad molar de unidades de diol alifático no cíclico, con respecto a la totalidad de las unidades monoméricas del poliéster, inferior al 1%, preferiblemente el poliéster está exento de unidad de diol alifático no cíclico.
- 25 19. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 13 a 18, caracterizado por que la relación molar (unidad de 3,6-dianhidrohexitol (A) + unidad de diol alicíclico (B) diferente de las unidades de 1,4:3,6-dianhidrohexitol (A))/(unidad de ácido tereftálico (C)) es de 1,05 a 1,5.
20. Procedimiento de fabricación según una de las reivindicaciones 13 a 19, caracterizado por que el objeto de impresión en 3D comprende uno o varios polímeros adicionales y/o uno o varios aditivos.

30