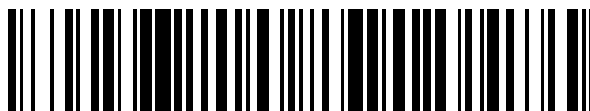


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 856 031**

51 Int. Cl.:

C08J 3/12 (2006.01)
B29C 64/153 (2007.01)
B29C 64/00 (2007.01)
B33Y 70/00 (2010.01)
B29B 9/12 (2006.01)
B29B 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2017 E 17182431 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.01.2021 EP 3272787**

54 Título: **Polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre**

30 Prioridad:

22.07.2016 JP 2016144869
14.03.2017 JP 2017049026
06.06.2017 JP 2017111489
14.07.2017 JP 2017138273

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.09.2021

73 Titular/es:

RICOH COMPANY, LTD. (100.0%)
3-6, Nakamagome 1-chome, Ohta-ku
Tokyo 143-8555, JP

72 Inventor/es:

SAITO, AKIRA;
YAGUCHI, SHIGENORI;
YAMASHITA, YASUYUKI;
KAMODA, KIICHI;
SUZUKI, YASUO;
TAMOTO, NOZOMU;
IWATSUKI, HITOSHI;
HIGUCHI, SHINZO y
IIDA, SOHICHIROH

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

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

ES 2 856 031 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 de resina para la fabricación de sólidos de forma libre

5

Antecedentes

Campo técnico

10 La presente invención se refiere a un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre.

Descripción de la técnica relacionada

15 Los métodos de fusión por lecho de polvo (PBF, *Powder Bed Fusion*) incluyen un método de sinterización selectiva por láser (SLS, *Selective Laser Sintering*) para formar un objeto de fabricación sólido de forma libre mediante irradiación selectiva y un método de sinterización selectiva por máscara (SMS, *Selective Mask Sintering*) de aplicación de rayos láser en forma plana utilizando una máscara.

20 Un dispositivo que emplea el método de PBF irradia selectivamente una capa fina de polvo de metal, cerámica o resina con rayos láser para fundir y unir el polvo entre sí a fin de formar una capa del mismo y repite esta operación para laminar capas a fin de obtener un objeto de fabricación sólido de forma libre (objeto 3D).

25 En el caso de la resina en polvo para el método de PBF, mientras se mantiene baja la tensión interna entre las capas finas y se relaja la tensión, las capas del polvo de resina suministradas a una tinta de suministro se calientan hasta temperaturas cercanas al punto de ablandamiento de la resina. Posteriormente, la capa calentada se irradia selectivamente con rayos láser para elevar la temperatura del polvo de resina hasta el punto de ablandamiento o más, de modo que el polvo de resina se fusiona y se une entre sí para realizar la fabricación de sólidos de forma libre.

30 En la actualidad, las resinas de poliamida se utilizan comúnmente en el método de PBF. En particular, la poliamida 12 se utiliza adecuadamente, porque tiene un punto de fusión relativamente bajo entre las poliamidas, incurre en una menor contracción por calor y tiene poca absorción de agua.

35 La demanda de fabricar no solo prototipos, sino también productos ha ido en aumento, por lo que han aumentado las expectativas de investigación y desarrollo, y el lanzamiento de diversos tipos de resinas adecuadas para los métodos de PBF.

Los documentos US 2013/307196 A1 y US 2011/293918 A1 desvelan, respectivamente, un proceso y un método para fabricar artículos mediante la fusión selectiva de capas de polvo de polímero.

40 El documento JP 2003 246864 A desvela una resina base de partículas de resina de polipropileno que es una resina de polipropileno que tiene un punto de fusión de al menos 158 grados centígrados.

Sumario

45 Según una realización de la presente divulgación, se proporciona un polvo de resina mejorado para la fabricación de sólidos de forma libre que incluye una partícula que tiene forma de pilar, en donde la proporción entre la altura de la partícula y el diámetro o el lado largo de la parte inferior de la partícula es de 0,5 a 2,0, la partícula tiene un 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado de 5 a 200 μm , y la proporción (Mv/Mn) del diámetro de partícula medio en volumen (Mv) con respecto al diámetro de partícula medio en número (Mn) de la partícula es de 2,00 o inferior, en donde el 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado y la Mv/Mn se pueden medir mediante, por ejemplo, un dispositivo de medición de la distribución del tamaño de partícula (microtrac MT3300 EXII, fabricado por MicrotracBEL Corp).

50

Breve descripción de las varias vistas de los dibujos

55

Otros diversos objetos, características y ventajas concomitantes de la presente divulgación se apreciarán más plenamente a medida que la misma se entienda mejor a partir de la descripción detallada cuando se considere en relación con los dibujos adjuntos en los que los mismos caracteres de referencia designan las mismas partes correspondientes a lo largo del presente documento, y en donde:

60

la Figura 1A es un diagrama que ilustra una vista esquemática en perspectiva de un ejemplo de una forma cilíndrica; la Figura 1B es un diagrama que ilustra una vista lateral de la forma cilíndrica ilustrada en la Figura 1A; la Figura 1C es un diagrama que ilustra una vista lateral de un ejemplo de forma cilíndrica sin puntas; y la Figura 2 es un diagrama esquemático que ilustra un ejemplo del dispositivo para fabricar un objeto de fabricación sólido de forma libre (objeto tridimensional) según una realización de la presente invención; la Figura 3A es un diagrama que ilustra la temperatura inicial de fusión (Tf1) del máximo endotérmico; y

65

la Figura 3B es un diagrama que ilustra la temperatura inicial de fusión (Tf2) del máximo endotérmico.

Descripción de las realizaciones

5 Al describirse las realizaciones ilustradas en los dibujos, se emplea una terminología específica en aras de la claridad. Sin embargo, la divulgación de la presente memoria descriptiva no pretende limitarse a la terminología específica así seleccionada y debe entenderse que cada elemento específico incluye todos los equivalentes técnicos que tienen una función similar, que funcionan de manera similar y que logran un resultado similar.

10 Como se usan en el presente documento, las formas en singular "un", "una", "el" y "la" también pretenden incluir las formas en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Además, formación, grabación, impresión, modelización, etc. de imágenes en la presente divulgación representan el mismo significado, a menos que se especifique otra cosa.

15 Polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre

20 El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la presente divulgación incluye una partícula que tiene forma de pilar. La proporción entre la altura de la partícula y el diámetro o el lado largo de la parte inferior de la partícula es de 0,5 a 2,0. También, la partícula tiene un diámetro de partícula en volumen acumulado del 50 por ciento de 5 a 200 μm . Además, la proporción (Mv/Mn) del diámetro de partícula medio en volumen (Mv) con respecto al diámetro de partícula medio en número (Mn) de la partícula es de 2,00 o inferior. El polvo de resina incluye además, opcionalmente, otros componentes. La proporción de la partícula que tiene forma de pilar con respecto al polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre es preferentemente del 30 por ciento en masa o superior, más preferentemente, del 50 por ciento en masa o superior, además, preferentemente, del 70 por ciento en masa o superior, y de manera particularmente preferida, del 90 por ciento en masa o superior.

30 Se prefiere que el punto de fusión del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre, medido de acuerdo con la norma ISO 3146, sea de 100 grados centígrados o superior, porque cubre el intervalo de temperatura de resistencia al calor de los exteriores de los productos, etc. El punto de fusión es más preferentemente de 150 grados centígrados o superior y, de manera particularmente preferida, de 200 grados centígrados o superior.

35 El punto de fusión se puede medir de acuerdo con la norma ISO 3146 (Métodos de prueba para temperaturas de transición de plásticos, JIS K7121) utilizando un calorímetro diferencial de barrido (DSC, *Differential Scanning Calorimeter*). Cuando existe una pluralidad de puntos de fusión, se utiliza el punto de fusión en el lado de temperatura superior.

40 La densidad relativa del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre es preferentemente de 0,8 g/ml o superior. Se prefiere que la densidad relativa sea de 0,8 g/ml o superior, porque se puede evitar la aglomeración secundaria de las partículas durante el recubrimiento. Por el contrario, la densidad relativa es preferentemente de 3,0 g/ml o menor para satisfacer las necesidades de peso ligero como sustituto del metal. La densidad relativa se puede obtener midiendo la densidad relativa verdadera. La densidad relativa verdadera se obtiene midiendo la densidad de una muestra mediante la medición de su masa a partir del volumen de la muestra. El volumen se obtiene cambiando el volumen y la presión del gas (gas He) a una temperatura constante usando un picnómetro de proceso seco (AccuPyc 1330, fabricado por Shimadzu Corporation) utilizando el método de reemplazo de fase gaseosa.

Partícula

50 La partícula tiene una forma de pilar que tiene una proporción entre la altura de la partícula y el diámetro o el lado largo de la parte inferior de la partícula de 0,5 a 2,0, preferentemente, de 0,7 a 2,0 y, más preferentemente, de 0,8 a 1,5.

55 No hay un límite específico para la forma de pilar. Puede seleccionarse adecuadamente para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, se prefieren la forma significativamente cilíndrica y el cuboide. Debido a la forma de pilar, las partículas se pueden empaquetar sin ningún espacio para que se pueda mejorar la resistencia a la tracción de un objeto de fabricación sólido de forma libre obtenido.

60 La forma de pilar tiene preferentemente lados enfrentados entre sí. Los lados enfrentados pueden tener una inclinación. Sin embargo, se prefiere que sean paralelos entre sí sin una inclinación en términos de productividad y estabilidad de la fabricación con láser. La forma de la partícula se puede observar mediante, por ejemplo, microscopio electrónico de barrido (S4200, fabricado por Hitachi Ltd.), analizador del tamaño y de la forma de las partículas del proceso en húmedo (FPIA-3000, fabricado por Sysmex Corporation), etc. Las partículas obtenidas se pueden someter a un tratamiento esferoidizante o a la adición de aditivos externos para mejorar la fluidez del polvo.

65 Forma significativamente cilíndrica

5 No existe un límite específico para la forma significativamente cilíndrica. Puede seleccionarse adecuadamente para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, se prefieren la verdadera forma cilíndrica y la forma de tipo cilíndrico. De estas, se prefiere la verdadera forma cilíndrica. La parte circular de la forma significativamente cilíndrica puede astillarse parcialmente. Además, la forma significativamente cilíndrica (significativamente circular) tiene una proporción del eje mayor con respecto al eje menor de 1 a 10.

La forma significativamente cilíndrica tiene preferentemente planos significativamente circulares enfrentados entre sí.

10 El tamaño de los círculos enfrentados entre sí puede no ser completamente idéntico, pero la proporción del diámetro del círculo grande con respecto al círculo pequeño es preferentemente de 1,5 o menor. Más preferentemente, la proporción es de 1,1 o menor, es decir, si los tamaños son cercanos entre sí, las partículas se pueden empaquetar más densamente.

15 El diámetro de la forma significativamente cilíndrica no tiene un límite particular y puede seleccionarse adecuadamente para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, el diámetro es preferentemente de 5 a 200 μm . Cuando la parte circular de la forma significativamente cilíndrica es una elipse, el diámetro significa el eje mayor.

20 La altura (distancia entre ambos planos) de la forma significativamente cilíndrica no tiene un límite en particular y puede seleccionarse adecuadamente para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, la altura es preferentemente de 5 a 200 μm .

Cuboide

25 El cuboide no tiene un límite específico y se selecciona adecuadamente para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, se pueden utilizar el cuboide y el cubo. De estos, se prefiere el cubo. El cuboide puede astillarse parcialmente. En términos de reducir el grado de dispersión para empaquetar partículas de manera más densa, se prefiere un cubo que tenga la misma longitud de lado.

30 Preferentemente, el cuboide tiene planos cuadrados o rectangulares enfrentados entre sí.

Cada lado de la parte inferior del cuboide no tiene un límite en particular, y puede seleccionarse de manera adecuada para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, cada lado es preferentemente de 5 a 200 μm . El lado largo de cada lado es el lado más largo cuando un plano está configurado para ser la parte inferior de un cuboide. Cuando el cuboide es un cubo, es uno de los lados el que tiene la misma longitud de la parte inferior.

35 La altura del cuboide no tiene un límite en particular, y se puede seleccionar de manera adecuada para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, cada lado es preferentemente de 5 a 200 μm . La altura significa la dirección hacia la parte inferior del cuboide.

40 En la presente divulgación, el lado que forma la altura entre los planos de la forma de pilar incluye un estado aplastado (forma de barril en el caso de forma de pilar) en el que la resina se ablanda al cortar. Sin embargo, aparece un espacio entre partículas que tienen arcos. Por lo tanto, el lado es preferentemente recto en términos de un empaquetamiento más denso del polvo. Como se ha descrito anteriormente, las columnas poligonales que tienen un plano prensado contra el lado del polvo tienen menos espacio en las superficies de contacto, lo cual se prefiere, porque el polvo se puede empaquetar más densamente.

50 Como la altura de la forma de pilar, el 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado es preferentemente de 5 a 200 μm . En particular, la entidad colectiva de polvo que se forma cerca de la mono-dispersión es más preferible, porque tiene una altura uniforme sin desviaciones sobre la forma ni el tamaño.

En el caso de la forma significativamente cilíndrica, se prefiere que la forma tenga un diámetro más cercano a la altura en términos de reproducibilidad. De forma similar, en el caso del cuboide, se prefiere un cubo que tenga la altura y el lado iguales.

55 La partícula (partícula en forma de pilar) de la forma de pilar tiene una forma de pilar que tiene una parte inferior y una parte superior. De estas, se prefieren las formas que no tienen puntas en los extremos. La punta significa una parte terminal que existe en forma de pilar. Por ejemplo, la Figura 1B es una vista lateral de la forma cilíndrica ilustrada en la Figura 1A. En este caso, la forma cilíndrica tiene una forma rectangular con cuatro partes angulares, es decir, puntas. La Figura 1C es un diagrama que ilustra un ejemplo de una forma sin tales puntas. Si una forma de pilar tiene una punta, se confirma mediante una imagen proyectada del plano lateral de la partícula de forma de pilar. Por ejemplo, el lado de una partícula en forma de pilar se observa con un microscopio electrónico de barrido (S4200, fabricado por Hitachi Ltd.), etc. para adquirir una imagen bidimensional. En este caso, la imagen proyectada tiene cuatro lados. Cuando la parte formada por dos lados adyacentes se define como una parte terminal, si la parte terminal solo está formada por dos líneas rectas adyacentes, se forma un ángulo y la partícula tiene una punta. Si la parte terminal es un arco como se ilustra en la Figura 1C, no se forma punta.

La circularidad de tal partícula en forma de pilar que no tiene punta puede aumentarse de modo que se potencie la fluidez y se pueda aumentar más la densidad de empaquetamiento. Esto es extremadamente adecuado para mejorar la resistencia de un objeto de fabricación sólido de forma libre y la precisión de la dimensión.

5 Lo más preferible es que ninguna de las partículas en forma de pilar del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre tenga puntas. Es preferible que la proporción de partículas en forma de pilar que no tienen punta sea alta. Específicamente, la proporción de partículas en forma de pilar que no tienen punta con respecto a todas las partículas en forma de pilar es preferentemente del 30 por ciento o superior, más preferentemente, del 50 por ciento o superior, además, preferentemente, del 75 por ciento o superior, y de manera particularmente preferida, del 90 por ciento o superior. Debido a esto, aumenta la circularidad media del polvo de resina, lo que es preferible para la presente divulgación.

15 Se puede determinar si la partícula en forma de pilar tiene una punta mediante, por ejemplo, como se ha descrito anteriormente, la observación del polvo de resina con un microscopio electrónico de barrido (S4200, fabricado por Hitachi Ltd.), etc. para obtener imágenes bidimensionales y calcular la proporción de las partículas en forma de pilar que no tienen ninguna punta con respecto a todas las partículas en forma de pilar. Por ejemplo, las imágenes bidimensionales de 10 campos de visión se obtienen mediante el método descrito anteriormente para obtener la proporción de las partículas en forma de pilar que no tienen punta con respecto a todas las partículas en forma de pilar y calcular la media.

20 La partícula en forma de pilar que no tiene punta no tiene necesariamente formas claramente cilíndricas o poligonales, pero puede incluir una forma con constricción, una forma que tiene una parte terminal extendida, una forma aplastada, o una forma torcida o curvada en la imagen proyectada del plano lateral.

25 Para hacer que la partícula en forma de pilar del polvo de resina no tenga punta, se puede utilizar cualquier método de redondeo de puntas de partículas en forma de pilar. Por ejemplo, es posible usar dispositivos de tratamiento de esferoidización conocidos que utilizan pulverización mecánica de rotación a alta velocidad, impacto a alta velocidad o fusión de superficie mediante abrasión mecánica.

30 La circularidad media del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre es preferentemente de 0,7 a 0,98 y, más preferentemente, de 0,83 a 0,98 en el intervalo de tamaño de partícula de 0,5 a 200 μm . La circularidad media es un valor aritmético medio de circularidad del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre medida mediante, por ejemplo, un analizador de tamaño y forma de partículas de tipo flujo de proceso en húmedo (FPIA-3000, fabricado por Sysmex Corporation). Por ejemplo, la circularidad media se puede obtener fácilmente mediante la digitalización basada en la medición utilizando un analizador de tamaño y forma de partículas de tipo flujo de proceso en húmedo (FPIA-3000, fabricado por Sysmex Corporation). Este dispositivo toma imágenes de partículas a alta velocidad en una suspensión líquida que fluye en una celda de vidrio mediante un dispositivo de carga acoplada (CCD, *Charge-Coupled Device*) y analiza imágenes de partículas individuales en tiempo real. Este dispositivo es adecuado para obtener la circularidad media de la presente divulgación. El número de recuentos de medición no tiene un límite particular y es preferentemente de 1.000 o superior y, más preferentemente, de 3.000 o superior.

El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre es preferentemente partículas en forma de pilar separadas.

45 Se puede utilizar resina termoplástica para formar la partícula en la presente divulgación. La resina termoplástica se plastifica y se funde cuando se aplica calor. También se puede utilizar resina termoplástica cristalina. La resina cristalina tiene un máximo de fusión medido de acuerdo con la norma ISO 3146 (métodos de prueba para temperaturas de transición de plásticos JIS K7121).

50 La resina termoplástica cristalina está preferentemente controlada por cristales. De estas, la resina termoplástica cristalina que tiene el tamaño de cristal y la alineación de los cristales controlada mediante un método de estímulos externos tales como calor, extensión, material nuclear de cristal, tratamiento ultrasónico es más preferible, porque está libre de errores durante el recubrimiento a altas temperaturas.

55 El método de fabricación de la resina termoplástica cristalina no se limita a uno en particular, pudiéndose seleccionar adecuadamente para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, el polvo de resina se puede calentar hasta la temperatura de transición vítrea o superior y, posteriormente, someterse a un recocido con una adición opcional de agente nucleante de cristales antes del recocido para potenciar la cristalinidad. También son adecuados un método de aplicación de ondas ultrasónicas para potenciar la cristalinidad, un método de disolución en un disolvente y evaporación lenta para potenciar la cristalinidad, un método de aplicación de un campo eléctrico externo para hacer crecer el cristal y un método de procesamiento tal como pulverizar y cortar un artículo altamente alineado y altamente cristalizado obtenido por extensión.

65 En el recocido, la resina se calienta a una temperatura 50 grados superior a la temperatura de transición vítrea de la misma durante tres días y luego se enfría lentamente hasta la temperatura ambiente.

En la extensión, se utiliza una extrusora para extruir y extender una resina fundida para la fabricación de sólidos de forma libre en forma fibrosa mientras se agita a una temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión. La resina fundida para la fabricación de sólidos de forma libre se extiende a aproximadamente 1/1 a aproximadamente 1/10 para obtener fibra. La forma de la sección transversal de la fibra se puede determinar mediante la forma de la boca de la boquilla de la extrusora. En la presente divulgación, cuando la forma de pilar es una forma significativamente cilíndrica, la boca de la boquilla es preferentemente circular. Cuando la forma de pilar es un cuboide, la boca de la boquilla es preferentemente una forma de cuboide o cuadrado. La productividad aumenta en proporción al número de boquillas. La tasa de extensión máxima se puede cambiar dependiendo de la resina y de la viscosidad de la masa fundida.

En la aplicación de ondas ultrasónicas, se añade disolvente de glicerina (grado reactivo, fabricado por Tokyo Chemical Industry Co. Ltd.) a una resina en una cantidad cinco veces superior a la resina, seguido del calentamiento hasta una temperatura 20 grados centígrados superior al punto de fusión. Posteriormente, se aplica una onda ultrasónica mediante un generador ultrasónico (ultrasonicator UP200S, fabricado por Hielscher Ultrasonics GmbH) a una frecuencia de 24 KHz y una amplitud del 60 por ciento durante dos horas. Posteriormente, se aclara el producto con un disolvente de isopropanol a temperatura ambiente, preferentemente, seguido de secado al vacío.

La aplicación del campo eléctrico externo se realiza calentando el polvo a la temperatura de transición vítrea o superior, aplicando un campo eléctrico alternativo (500 Hz) de 600 V/cm al mismo durante una hora, y enfriándolo lentamente.

En el método de fusión por lecho de polvo (PBF), se prefiere una gran diferencia de temperatura (ventana de temperatura) para el cambio de la capa de cristal para evitar deformaciones. Es preferible que el cambio de la capa de cristal sea mayor, porque el polvo de resina que tiene una gran diferencia entre la temperatura inicial de fusión y el punto de recristalización durante el enfriamiento tiene mejores propiedades de fabricación.

Ejemplos específicos de la partícula incluyen, pero sin limitación, polímeros tales como poliolefina, poliamida, poliéster, poliarilcetona, poli(sulfuro de fenileno), un polímero de cristal líquido (LCP, *Liquid Crystal Polymer*), poliacetal (POM, punto de fusión: 175 grados centígrados), poliimida y una resina fluoroquímica. Estos se pueden utilizar solos o en combinación. La resina termoplástica puede incluir aditivos tales como retardantes de llama, plastificantes, agentes termoestabilizadores, agentes nucleantes de cristales y partículas de polímero tales como resinas no cristalinas distintas de los polímeros mencionados anteriormente. Estos se pueden utilizar solos o en combinación. Las partículas de polímero se pueden mezclar. También es posible recubrir la superficie de la partícula de polímero con la partícula de polímero.

Ejemplos específicos de poliolefina incluyen, pero sin limitación, polietileno y polipropileno (PP, punto de fusión: 180 grados centígrados). Estos se pueden utilizar solos o en combinación.

Ejemplos específicos de poliamida incluyen, pero sin limitación, poliamida 410 (PA410), poliamida 6 (PA6), poliamida 66 (PA66, punto de fusión: 265 grados centígrados), poliamida 610 (PA610), poliamida 612 (PA612), poliamida 11 (PA11), poliamida 12 (PA12), poliamida semiaromática 4T (PA4T), poliamida MXD6 (PAMXD6), poliamida 6T (PA6T), poliamida 9T (PA9T, punto de fusión: 300 grados centígrados) y poliamida 10T (PA10T). Estas se pueden utilizar solas o en combinación. PA9T también se denomina polinonametileno-tereftalamida constituida por una diamina que tiene 9 átomos de carbono y un monómero de ácido tereftálico. En general, dado que el lado ácido carbónico es una serie aromática, PA9T se conoce como serie semiaromática. Además, la aramida constituida por p-fenilendiamina y un monómero de ácido tereftálico como serie aromática en la que el lado diamina también es aromático se incluye como poliamida en la presente divulgación.

Ejemplos específicos del poliéster incluyen, pero sin limitación, polietilentereftalato (PET, punto de fusión: 260 grados centígrados), tereftalato de polibutadieno (PBT, punto de fusión: 218 grados centígrados) y ácido poliláctico (PLA). Para impartir resistencia al calor, en la presente divulgación, también se utiliza adecuadamente el poliéster que incluye parcialmente series aromáticas que incluyen ácido tereftálico y ácido isoftálico.

Ejemplos específicos de poliarilcetona incluyen, pero sin limitación, poliéter-étercetona (PEEK, punto de fusión: 343 grados centígrados), poliéter-cetona (PEK), poliéter-cetona-cetona (PEKK), poliariléter-cetona (PAEK), poliéter-éter-cetona-cetona (PEEKK) y poliétercetona-éter-cetona-cetona (PEKEKK). Además de la poliarilcetona mencionada anteriormente, también son adecuados los polímeros cristalinos.

Ejemplos específicos incluyen, pero sin limitación, poliacetal, poliimida y poliétersulfona. También es adecuado utilizar poliamida que tenga dos máximos de fusión, tal como PA9T (es necesario elevar la temperatura de una resina hasta el segundo máximo de fusión o más para fundir la resina por completo).

El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre está preferentemente constituido únicamente por partículas, pero es adecuado para mezclarlo con material pulverizado.

La proporción de la partícula en forma de pilar es preferentemente del 30 por ciento en masa, más preferentemente, del 50 al 100 por ciento en masa, y además preferentemente, del 80 al 100 por ciento en masa, y de manera

particularmente preferida, del 90 al 100 por ciento en masa del contenido total del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Cuando la proporción es del 30 por ciento en masa o superior, es posible empaquetar las partículas más densamente. La proporción de la partícula en forma de pilar se puede obtener mediante, por ejemplo, la recogida de polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre, la observación con un microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*), y el recuento del número de partículas en forma de pilar con respecto al número de todas las partículas de las imágenes del SEM obtenidas.

El 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre es de 5 a 200 μm y, preferentemente, de 20 a 70 μm y, más preferentemente, de 20 a 50 μm en términos de estabilidad dimensional. La proporción (Mv/Mn) del diámetro de partícula medio en volumen con respecto al diámetro de partícula medio en número del polvo es de 2,00 o inferior, preferentemente, de 1,50 o inferior, más preferentemente, de 1,30 o inferior, y de manera particularmente preferida, de 1,20 o inferior en términos de precisión de fabricación. El 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado y la Mv/Mn se pueden medir mediante, por ejemplo, un dispositivo de medición de la distribución del tamaño de partícula (microtrac MT3300 EXII, fabricado por MicrotracBEL Corp).

El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre satisface preferentemente al menos una de las siguientes relaciones (condiciones) (1) a (3).

(1): $Tf1 > Tf2$ y $(Tf1 - Tf2) \geq 3$ grados centígrados, donde Tf1 representa una temperatura inicial de fusión de un máximo endotérmico cuando el polvo de resina se calienta hasta una temperatura 30 grados centígrados superior a un punto de fusión del polvo de resina a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto por primera vez y Tf2 representa una temperatura inicial de fusión de un máximo endotérmico cuando el polvo de resina se calienta por primera vez como se ha mencionado anteriormente, se enfría hasta -30 grados centígrados o menos a una velocidad de caída de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto, y se calienta hasta la temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto por segunda vez, y tanto Tf1 como Tf2 se miden en calorimetría diferencial de barrido de acuerdo con la norma ISO 3146. La temperatura inicial de fusión del máximo endotérmico representa una temperatura en un punto -15 mW inferior desde una línea recta paralela al eje X trazada desde un sitio donde la cantidad de calor se vuelve constante después de que la endotermia en el punto de fusión termina hasta el lado de temperatura inferior.

(2): $Cd1 > Cd2$ y $(Cd1 - Cd2) \geq 3$ por ciento, donde Cd1 representa una cristalinidad obtenida de una cantidad de energía del máximo endotérmico cuando el polvo de resina se calienta hasta una temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión del polvo de resina a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto por primera vez y Cd2 representa una cristalinidad obtenida de una cantidad de energía del máximo endotérmico cuando el polvo de resina se calienta por primera vez como se ha mencionado anteriormente, se enfría hasta -30 grados centígrados o menos a una velocidad de caída de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto, y se calienta hasta la temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto por segunda vez, y tanto Cd1 como Cd2 se miden en calorimetría diferencial de barrido de acuerdo con la norma ISO 3146.

(3): $C \times 1 > C \times 2$ y $(C \times 1 - C \times 2) \geq 3$ por ciento, preferentemente, $(C \times 1 - C \times 2) \geq 5$ por ciento, y más preferentemente, $(C \times 1 - C \times 2) \geq 10$ por ciento, donde C x 1 representa la cristalinidad del polvo de resina obtenida mediante medición de difracción de rayos X, y C x 2 representa la cristalinidad obtenida mediante medición de difracción de rayos X cuando el polvo de resina se calienta hasta una temperatura 30 grados centígrados superior a su punto de fusión a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto, posteriormente, se enfría hasta -30 grados centígrados o menos a una velocidad de caída de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto, y luego se calienta hasta la temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto en atmósfera de nitrógeno.

En las relaciones (1) a (3), las propiedades del polvo de resina idéntico para la fabricación de sólidos de forma libre se regulan desde diferentes puntos de vista. Las relaciones (1) a (3) son relevantes entre sí. El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la presente divulgación se puede identificar si el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre satisface al menos una de las relaciones.

Método de medición de la temperatura inicial de fusión de la condición 1 de acuerdo con la medición de calorimetría diferencial de barrido

El método de medición de la temperatura inicial de fusión de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la condición (1) se basa en el método de medición de la norma ISO 3146 (Métodos de prueba para temperaturas de transición de plásticos, JIS K7121). Un calorímetro diferencial de barrido (por ejemplo, DSC-60A, fabricado por Shimadzu Corporation) se utiliza para medir la temperatura inicial de fusión (Tf1) del máximo endotérmico cuando el polvo de resina se calienta hasta la temperatura 30 grados centígrados superior a su punto de fusión por primera vez a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto. Posteriormente, el polvo de resina se enfría hasta -30 grados centígrados o menos a una velocidad de caída de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto (Ciclo 1, FIG. 3A) y se calienta hasta la temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión por

segunda vez a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto para medir la temperatura inicial de fusión (Tf2) del máximo endotérmico (Ciclo 2, Figura 3B). La temperatura inicial de fusión del máximo endotérmico representa una temperatura en un punto -15 mW inferior desde una línea recta paralela al eje X trazada desde un sitio donde la cantidad de calor se vuelve constante después de que la endotermia en el punto de fusión termina hasta el lado de temperatura inferior. Como se ilustra en las Figuras 3A y 3B, la temperatura inicial de fusión del máximo endotérmico es una temperatura (Tf) correspondiente a la intersección del máximo endotérmico y -15 mW inferior desde una línea recta paralela al eje X (eje de temperatura) extraída de un sitio donde la cantidad de calor se vuelve constante después de que la endotermia en el punto de fusión termina hasta el lado de temperatura inferior. Alternativamente, la temperatura inicial de fusión es la intersección entre la línea recta de la línea base sobre el lado de baja temperatura que se extiende hacia el lado de alta temperatura y una tangente de la curva en el lado de baja temperatura del máximo de fusión en el punto donde el gradiente es el máximo.

Método de medición de la cristalinidad de la condición 2 de acuerdo con la medición por calorimetría diferencial de barrido

El método de medición de la cristalinidad de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la condición (2) se basa en el método de medición de acuerdo con la norma ISO 3146 (Métodos de prueba para temperaturas de transición de plásticos, JIS K7121). Se mide la cantidad de energía (cantidad de calor de fusión) de un máximo endotérmico cuando se calienta hasta la temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión de la resina en polvo a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto para obtener la cristalinidad (Cd1) desde la cantidad de calor de fusión hasta la cantidad de calor de la cristalización perfecta. Posteriormente, se enfría el polvo de resina hasta -30 grados centígrados o menos a una velocidad de caída de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto y se calienta hasta la temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto para medir la cantidad de energía del máximo endotérmico para que la cristalinidad (Cd2) pueda obtenerse desde la cantidad de calor de fusión hasta la cantidad de calor de la cristalización perfecta.

Método de medición de la cristalinidad de la condición 3 de acuerdo con el analizador de rayos X

La cristalinidad del polvo de resina de la condición 3 se obtiene mediante, por ejemplo, la medición de la cristalinidad (C x 1) del polvo de resina colocado en una placa de vidrio con un analizador de rayos X que incluye un detector bidimensional (por ejemplo, Discover 8, fabricado por Bruker) en un intervalo de 2θ de 10 a 40 a temperatura ambiente. A continuación, en la DSC, en una atmósfera de nitrógeno, se calienta la resina hasta 30 grados centígrados por encima de su punto de fusión a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto. Se mantiene la temperatura durante 10 minutos y la temperatura de la muestra (polvo de resina) vuelve a la temperatura ambiente tras enfriarse hasta -30 grados centígrados a una velocidad de caída de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto. La cristalinidad (C x 2) se puede medir como C x 1.

El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre puede incluir además, opcionalmente, agente de aumento de la fluidez (fluidificante), agente endurecedor, antioxidante y retardante de llama. La proporción de fluidificante basta con que cubra la superficie de las partículas y, preferentemente, es del 0,1 al 10 por ciento en masa del contenido total de polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. El material inorgánico particulado que tiene un diámetro medio de partícula en volumen inferior a 10 μm puede ser el fluidificante.

No existe un límite específico para el fluidificante y puede seleccionarse adecuadamente para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, se prefieren las partículas inorgánicas esféricas. Los ejemplos específicos incluyen, pero sin limitación, sílice, alúmina, titania, óxido de zinc, óxido de magnesio, óxido de estaño, óxido de hierro, óxido de cobre, sílice hidratada, sílice que tiene una superficie modificada por un agente de acoplamiento de silano y silicato de magnesio. En particular, en términos de efecto, se prefiere sílice, titania, sílice hidratada y sílice que tiene una superficie modificada por un agente de acoplamiento de silano. En términos de coste, es particularmente preferible la sílice que tiene una superficie modificada para tener hidrofobicidad mediante un agente de acoplamiento de silano. Estos se pueden utilizar solos o en combinación.

El agente endurecedor se usa para mejorar la tenacidad, y son ejemplos del mismo las cargas de fibra, cargas de perlas, carga de vidrio, perla de vidrio, fibra de carbono y bola de aluminio desveladas en el documento WO 2008/057844. Estos se pueden utilizar solos o en combinación.

El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la presente divulgación preferentemente se seca de forma adecuada. El uso de un secador de vacío o gel de sílice es adecuado para secar el polvo de resina antes de su uso.

Además, en términos de prevención del deterioro de la resina, se prefiere añadir el antioxidante a la misma. Son ejemplos de antioxidantes los agentes a base de hidrazina como quelato metálico, agentes a base de triadina como absorbente de radiación ultravioleta, agentes a base de fenol impedido como agente de suplemento de radicales y agente a base de fosfato y que contiene azufre como antioxidante. Estos se pueden utilizar solos o en combinación.

No existe un límite específico para la carga de fibra y puede seleccionarse adecuadamente para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, se prefiere la fibra de carbono, la fibra de vidrio inorgánica y la fibra metálica.

5 No existe un límite específico para la carga de perlas y puede seleccionarse adecuadamente para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, se prefiere la perla de carbono, la fibra de vidrio inorgánica y la perla metálica.

10 En general, la precisión de los objetos fabricados tiende a deteriorarse si la carga de fibra o la carga de perlas se mezcla con polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre que no tiene propiedades de fusión definidas. Esto se debe a que, dado que la conductividad térmica de la carga de fibra o la carga de perlas que se añadirá es mayor que la del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre, el calor aplicado a los sitios irradiados se difunde fuera de los sitios irradiados cuando la superficie del polvo se irradia con rayos láser durante la fabricación de SLS, de modo que la temperatura del polvo de resina fuera de la irradiación supera el punto de fusión, lo que conduce a una fabricación excesiva. Por el contrario, la mezcla en polvo del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la presente divulgación (que es la composición de resina termoplástica cristalina que tiene propiedades de fusión definidas), así como la carga de fibra y la carga de perlas, no se funden fácilmente ni siquiera cuando la temperatura de la resina fuera de la radiación láser aumenta debido a la difusión del calor, porque el polvo de resina tiene propiedades de fusión definidas. Por lo tanto, se puede prevenir la fabricación excesiva y se puede mantener una alta precisión de fabricación.

20 Además, la carga de fibra tiene preferentemente un diámetro medio de fibra de 1 a 30 μm y una longitud media de fibra de 30 a 500 μm . Cuando se usa una carga de fibra que tiene un diámetro medio de fibra o una longitud media de fibra en dicho intervalo, se mejora la resistencia de un objeto fabricado, y la rugosidad de la superficie del objeto fabricado se puede mantener al mismo nivel que con un objeto fabricado sin carga de fibra.

25 La carga de perlas tiene preferentemente una circularidad de 0,8 a 1,0 y un diámetro de partícula medio en volumen de 10 a 200 μm . La circularidad se obtiene mediante la siguiente relación, donde S representa un área (número de píxeles) y L representa un perímetro.

$$\text{Circularidad} = 4\pi S/L^2$$

30 El diámetro de partícula medio en volumen se puede medir usando un instrumento de medición de la distribución del tamaño de partícula (Microtrac MT3300EXII, fabricado por MicrotracBEL Corp.).

35 La proporción de la carga de fibra es preferentemente del 5 al 60 por ciento en masa del contenido total del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Cuando la proporción está por debajo de este intervalo, la resistencia no aumenta con esta adición de la carga de fibra. Cuando la proporción está por encima de este intervalo, se dificulta la fabricación.

40 La proporción de la carga de perlas es preferentemente del 5 al 60 por ciento en masa del contenido total del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Cuando la proporción es del 5 por ciento en masa o superior, se potencia la resistencia de un objeto fabricado. Cuando la proporción es del 60 por ciento en masa o menor, se facilita la fabricación.

45 Los retardantes de llama se utilizan adecuadamente para, por ejemplo, material para la construcción, vehículo, armamento de barcos, etc. que requieren protección contra incendios.

50 Los ejemplos son retardantes de llama a base de halógeno, a base de fósforo, a base de compuestos metálicos hidratados inorgánicos, que contienen nitrógeno y que contienen silicón. Estos se pueden utilizar solos o en combinación. Si se utilizan dos o más retardantes de llama en combinación, se prefiere la combinación de retardantes de llama a base de halógeno y a base de compuestos metálicos hidratados inorgánicos para mejorar la piroresistencia.

55 La piroresistencia se puede mejorar añadiendo agentes endurecedores inorgánicos tales como materiales fibrosos inorgánicos tales como fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de aramida y silicato laminado inorgánico tal como talco, mica y montmorillonita. La inclusión de tal material hace posible encontrar un equilibrio entre la propiedad de potenciación y la piroresistencia.

La piroresistencia del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre se puede evaluar mediante, por ejemplo, JIS K6911, JIS L1091 (ISO 6925), JIS C3005 y la prueba de pirógenos (usando un calorímetro de cono).

60 La proporción del retardante de llama es preferentemente del 1 al 50 por ciento en masa del contenido total del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre y, más preferentemente, del 10 al 30 por ciento en masa para mejorar además la piroresistencia. Cuando la proporción es del 1 por ciento en masa o mayor, la piroresistencia está suficientemente garantizada. Además, cuando la proporción es del 50 por ciento en masa o menor, la propiedad de solidificación por fusión del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre no cambia fácilmente, y es posible evitar el deterioro de la precisión y las propiedades de la fabricación.

La proporción de antioxidante es preferentemente del 0,05 al 5 por ciento en masa, más preferentemente, del 0,1 al 3 por ciento en masa y, todavía más preferentemente, del 0,2 al 2 por ciento en masa del contenido total del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Cuando la proporción está dentro del intervalo especificado anteriormente, se puede prevenir el deterioro por calor y se puede reutilizar el polvo de resina utilizado para la fabricación.

Además, se puede prevenir el cambio de color debido al calor.

Además, el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre se puede utilizar en el método de SLS o en el método de SMS, y tiene propiedades que equilibran parámetros tales como el tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula, propiedades de transferencia de calor, viscosidad de fusión, densidad aparente, fluidez, temperatura de fusión y temperatura de recristalización.

Para potenciar el grado de sinterización por láser en el método de PBF, la densidad aparente del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre es preferentemente alta cuando varía la densidad de la resina. Por ejemplo, es preferentemente de 0,35 g/ml o superior, más preferentemente, de 0,40 g/ml o superior y, de manera particularmente preferida, de 0,5 g/ml o superior como densidad compactada.

Un objeto fabricado formado mediante sinterización por láser utilizando el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre es liso y tiene una superficie que tiene una resolución suficiente para indicar la mínima piel de naranja o menor. La piel de naranja significa una deficiencia de la superficie, tal como una superficie rugosa inadecuada, huecos o deformaciones en la superficie de un objeto fabricado formado mediante sinterización por láser en el método de PBF en general. Los huecos tienen impactos adversos significativos sobre la resistencia mecánica y cuestiones estéticas.

Además, es preferible que los objetos de fabricación sólidos de forma libre formados mediante sinterización por láser utilizando el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre estén libres de propiedades de proceso inadecuadas tales como deformación y distorsión debido a cambios de fase y formación de humo durante la sinterización hasta que se enfríen después de la sinterización.

El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la presente divulgación tiene una excelente reciclabilidad. También, los objetos de fabricación sólidos de forma libre formados de polvo nuevo mediante el método de PBF están libres de (a) piel de naranja y (b) deterioro significativo en el desempeño mecánico (30 por ciento o más de deterioro en la resistencia a la tracción).

Después de probar el polvo reciclado para su uso en la presente divulgación al menos una vez, preferentemente, cinco veces, más preferentemente, siete veces y, de manera particularmente preferida, al menos diez veces de acuerdo con el método de reciclaje descrito en el método de prueba de acuerdo con la norma ISO 3167 Tipo 1A, se puede fabricar una muestra de prueba similar a un hueso de perro para múltiples fines, que tiene una longitud de 150 mm, libre de (a) y (b) mencionados anteriormente, mediante un dispositivo de fabricación que emplee el método de PBF (AM S5500P, fabricado por Ricoh Company Ltd.).

El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la presente divulgación se puede fabricar mediante un método de fabricación de fibra con forma de pilar y cortando la fibra para obtener directamente una forma significativamente cilíndrica o cuboide, un método para fabricar un cuboide o cubo a partir de una forma de película, o un método para fabricar partículas cuboides y someter las partículas a un procesamiento posterior para obtener una forma significativamente cilíndrica.

La fibra se fabrica extendiendo resina fundida para la fabricación de sólidos de forma libre mediante una extrusora durante la agitación a temperaturas de 30 grados centígrados o más por encima del punto de fusión. La resina fundida para la fabricación de sólidos de forma libre se extiende a aproximadamente 1/1 a aproximadamente 1/10 para obtener fibra. La forma de la sección transversal de la fibra se puede determinar mediante la forma de la boquilla de la extrusora. En la presente divulgación, cuando la sección transversal es circular, la boca de la boquilla es preferentemente circular. Es preferible que la precisión de la dimensión sea superior. La forma circular de una parte plana es al menos del 10 por ciento o menor en el radio. La productividad aumenta a medida que aumenta el número de boquillas.

Para cortar, se puede emplear una máquina cortadora que emplea un método de guillotina en el que tanto el borde superior como el borde inferior son cuchillas, o una máquina cortadora que emplea un método de siega con un borde superior con una tabla dispuesta en el lado inferior en lugar de una cuchilla. La fibra se corta directamente en fragmentos de 0,005 a 0,2 mm mediante un dispositivo de este tipo o láser de CO₂, etc. El polvo de la presente divulgación se puede obtener directamente mediante esos métodos.

El polvo de resina para la fabricación de formas libres sólidas se puede obtener mediante el método típico de pulverización. Por ejemplo, se obtiene el polvo mediante la pulverización de microgránulos, etc. a temperatura ambiente usando un pulverizador. El polvo obtenido se clasifica utilizando un filtro para retirar las partículas que tienen

un diámetro fuera de la diana. El polvo se obtiene preferentemente mediante la pulverización a bajas temperaturas de 0 grados centígrados o menos (no superior a la temperatura de fragilidad de cada resina), más preferentemente, -25 grados centígrados o menos, y de manera particularmente preferida, a temperaturas extremadamente bajas de -100 grados centígrados o menos utilizando la fragilidad de la resina.

5 Es preferible obtener polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre en otra condición adecuada en la que se realiza la sinterización cada vez que se presiona una nueva capa de polvo con un rodillo. En el proceso de sinterización, la parte de la capa de polvo se funde selectivamente. La nueva capa de polvo se forma sobre la capa previamente formada y se funde de nuevo selectivamente. Esta operación se repite hasta que se fabrica un objeto de fabricación sólido de forma libre diana.

15 El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre normalmente se funde mediante irradiación de ondas electromagnéticas. El polvo de resina se funde selectivamente mediante, por ejemplo, retardantes, absorbentes o irradiación de ondas electromagnéticas (por ejemplo, mediante enmascaramiento o rayos láser directos). No existe un límite específico para la selección de fuentes de irradiación de ondas electromagnéticas. Por ejemplo, se pueden utilizar láser de CO₂, fuente de irradiación infrarroja, generadores de microondas, calentadores radiantes, lámparas LED y combinaciones de los mismos.

20 En algunas realizaciones, los objetos de fabricación sólidos de forma libre de la presente divulgación se pueden fabricar utilizando tecnologías de sinterización selectiva por máscara (SMS). El proceso de SMS se describe en, por ejemplo, la Patente de EE. UU. n.º 6.531.086.

25 En el proceso de SMS, se irradian capas de polvo parcial y selectivamente con infrarrojos mientras se protegen selectivamente mediante el uso de una máscara protectora. Cuando se utiliza el proceso de SMS para fabricar un artículo a partir del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la presente divulgación, es preferible que contenga al menos un tipo de material para potenciar la absorción infrarroja del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre puede contener al menos un tipo de material absorbente del calor y/o de color oscuro (tal como fibra de carbono, negro de carbono, nanotubos de carbono y nanofibras de celulosa).

30 Para fabricar un objeto de fabricación sólido de forma libre mediante el método de PBF utilizando el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la presente divulgación, se prefiere laminar múltiples capas que contengan matriz polimérica y capas sinterizadas fijadas. La capa sinterizada tiene preferentemente un espesor adecuado para el proceso de fabricación. El espesor medio de las múltiples capas sinterizadas es preferentemente de 10 µm o superior, más preferentemente, de 50 µm o superior, y de manera particularmente preferida, de 100 µm o superior. El espesor medio de las múltiples capas sinterizadas es preferentemente inferior a 200 µm, más preferentemente, inferior a 150 µm, y de manera particularmente preferida, inferior a 120 µm.

40 El polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la presente divulgación se puede utilizar de forma adecuada para formar artículos utilizados como prototipos de piezas de dispositivos electrónicos, piezas de vehículos y prototipos para pruebas de resistencia, y productos de bajo volumen para uso en herramientas aeroespaciales o de enmascaramientos para la industria automotriz. Se espera que otros métodos distintos del método de PBF fabriquen objetos que tengan una resistencia excelente en comparación con el FDM y la inyección de tinta, de modo que los objetos fabricados mediante tales métodos se puedan utilizar en la práctica. La velocidad de producción no está a la par con la producción en masa del moldeo por inyección, etc. Sin embargo, por ejemplo, es posible obtener la cantidad necesaria de producción fabricando una gran cantidad de piezas pequeñas de forma bidimensional. Además, el método de fabricación de un objeto de fabricación sólido de forma libre mediante el método de PBF para su uso en la presente divulgación evita la necesidad de troqueles a diferencia del moldeo por inyección. Por lo tanto, si se utiliza este método, se logra una abrumadora reducción de costes y un corto tiempo de entrega en el caso de la fabricación de prototipos.

Método de fabricación de objeto de fabricación sólido de forma libre y dispositivo para fabricar un objeto de fabricación sólido de forma libre

55 El método de fabricación de un objeto de fabricación sólido de forma libre de la presente divulgación incluye formar una capa que contenga el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la presente divulgación, aplicar ondas electromagnéticas a la capa formada para curarla, y repetir la formación y aplicación de la película. Además, el método puede incluir opcionalmente otros procesos.

60 El dispositivo para fabricar un objeto de fabricación sólido de forma libre incluye un dispositivo de formación de capas para formar una capa que incluya el polvo de resina para el objeto de fabricación sólido de forma libre de la presente divulgación y un dispositivo de fijación del polvo para fijar el polvo de resina entre sí en un área seleccionada de la capa, y puede incluir además opcionalmente otros dispositivos.

65 El método de fabricación de un objeto de fabricación sólido de forma libre de la presente divulgación se puede ejecutar adecuadamente con el dispositivo para fabricar un objeto de fabricación sólido de forma libre.

Un ejemplo de dispositivo de fijación de polvo es un dispositivo de curado que irradia polvo nivelado con ondas electromagnéticas o rayos láser para fundir y enfriar el polvo de resina para el curado.

- 5 Ejemplos de generador de ondas electromagnéticas para su uso en la irradiación de ondas electromagnéticas son láser de CO₂, fuente de irradiación infrarroja, generadores de microondas, calentadores radiantes, lámparas LED, y se pueden utilizar combinaciones de los mismos.

10 El dispositivo para fabricar un objeto de fabricación sólido de forma libre se describe con referencia a la Figura 2. La Figura 2 es un diagrama esquemático que ilustra un ejemplo del dispositivo para fabricar un objeto de fabricación sólido de forma libre para su uso en el método de fabricación de un objeto de fabricación sólido de forma libre de la presente divulgación. Como se ilustra en la Figura 2, el polvo se almacena en un tanque de suministro 5 para polvo y se suministra a un espacio de barrido por láser 6 utilizando un rodillo 4 dependiendo de la cantidad de uso. Es preferible que la temperatura del tanque de suministro 5 sea controlada por un calentador 3. Se irradia el espacio de barrido por 15 láser 6 con los rayos láser emitidos desde una fuente de irradiación de ondas electromagnéticas 1 utilizando un espejo de reflexión 2. El polvo se sinteriza debido al calor de los rayos láser para obtener un objeto de fabricación sólido de forma libre.

20 La temperatura del tanque de suministro 5 es preferentemente de 10 grados centígrados o más inferior al punto de fusión del polvo.

La temperatura del lecho de la pieza en el espacio de barrido por láser 6 es preferentemente 5 grados centígrados o más inferior al punto de fusión del polvo.

- 25 La potencia del láser no tiene un límite en particular, y puede seleccionarse adecuadamente para adaptarse a una aplicación en particular. Por ejemplo, preferentemente es de 10 a 150 W.

Objeto de fabricación sólido de forma libre

- 30 El objeto de fabricación sólido de forma libre se puede fabricar adecuadamente mediante el método de fabricación de un objeto de fabricación sólido de forma libre de la presente divulgación.

35 Habiendo descrito las realizaciones preferidas de esta divulgación en general, se puede obtener una mayor comprensión haciendo referencia a ciertos ejemplos específicos que se proporcionan en el presente documento únicamente con fines ilustrativos y que no pretenden ser limitantes. En las descripciones de los siguientes ejemplos, los números representan relaciones de peso en partes, a menos que se especifique otra cosa.

Ejemplos

- 40 A continuación, se describen en detalle las realizaciones de la presente divulgación con referencia a los ejemplos, pero sin limitarse a ellos.

45 El punto de fusión, el 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado, el diámetro medio de partícula en volumen (Mv), el diámetro medio de partícula en número (Mn), la circularidad media, la densidad relativa y la densidad compactada para el polvo de resina obtenido para la fabricación de sólidos de forma libre se midieron de la siguiente manera. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Punto de fusión

- 50 El punto de fusión se midió de acuerdo con la norma ISO 3146.

50 por ciento del diámetro de partícula de volumen acumulado, diámetro de partícula medio en volumen (Mv) y diámetro de partícula medio en número (Mn)

55 El 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado, el diámetro de partícula medio en volumen y el diámetro de partícula medio en número se midieron usando un instrumento de medición de la distribución del tamaño de partícula (Microtrac MT3300EXII, fabricado por MicrotracBEL Corp.) empleando un método de proceso de secado (atmósfera) sin utilizar un solvente, utilizando el índice de refracción de partículas por polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Se estableció el índice de refracción de partículas para la resina de tereftalato de polibutileno (PBT) de 1,57, resina de poliamida 66 (PA66) de 1,53, resina de poliamida 9T (PA9T) de 1,53, resina de polipropileno (PP) de 1,48, resina de poliéter-éter-cetona (PEEK) de 1,57 y resina de poliacetal (POM) de 1,48. Se calculó la proporción (Mv/Mn) del diámetro de partícula medio en volumen con respecto al diámetro de partícula medio en número a partir del diámetro de partícula medio en volumen y el diámetro de partícula medio en número así obtenidos.

65

Circularidad media

Utilizando un analizador de tamaño y forma de partículas de tipo flujo de proceso en húmedo (FPIA-3000, fabricado por Sysmex Corporation), se obtuvieron imágenes de las formas de las partículas en un estado en el que el número de partículas de polvo era de 3.000 o superior para obtener la circularidad media de las partículas que tenían un diámetro de partícula de 0,5 a 200 μm . La circularidad se midió dos veces para cada una y se determinó la media de las dos como la circularidad media.

Densidad relativa

La densidad relativa se obtuvo midiendo la densidad de una muestra. La densidad se obtuvo midiendo la masa de la muestra a partir del volumen de la misma. El volumen se obtuvo cambiando el volumen y la presión del gas (gas He) a una temperatura constante usando un picnómetro de proceso seco (AccuPyc 1330, fabricado por Shimadzu Corporation) utilizando el método de reemplazo de fase gaseosa.

Densidad compactada

La densidad compactada se evaluó de acuerdo con el método basado en la norma ISO 1068.

Se colocaron 100 g de una muestra en un cilindro de medición de vidrio de 250 ml (fabricado por SIBATA SCIENTIFIC TECHNOLOGY LTD.) sin golpear y luego se montó el cilindro de medición en una herramienta de golpeo. Se detuvo el dispositivo tras golpear 1.300 veces para leer el volumen de la muestra. Además, tras golpear otras 1.300 veces hasta que la diferencia de las dos acciones de golpeo no superara los 2 ml, se leyó el volumen menor. Se dividió la masa pesada de la muestra entre el valor del volumen leído para obtener la densidad compactada.

Ejemplo 1

Se añadieron el 0,5 por ciento en masa de antioxidante a base de fenol (AO-80, fabricado por ADEKA CORPORATION) y el 1,0 por ciento en masa de antioxidante a base de fosfato (PEP-36, fabricado por ADEKA CORPORATION) al 98,5 por ciento en masa de resina de tereftalato de polibutileno (PBT) (NOVADURAN® 5020, punto de fusión: 218 grados centígrados, temperatura de transición vítrea: 43 grados centígrados, fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation). Tras agitarlo a 30 grados centígrados por encima del punto de fusión utilizando una extrusora (fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), se extruyó la materia fundida de resina para la fabricación de sólidos de forma libre desde una boquilla circular y se extendió en una forma fibrosa. El número de fibras extruidas desde la boquilla fue de 100. Tras extender la resina hasta aproximadamente 4 veces, se fabricó una fibra que tenía una precisión de -4 a $+4$ μm con un diámetro de fibra de 60 μm , se cortó la fibra con un dispositivo de corte (tipo NJ serie 1200, fabricado por OGINO SEIKI CO., LTD.) empleando un método de siega a 0,08 mm (80 μm) para obtener partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre.

Se observó la sección transversal, después del corte, mediante un microscopio electrónico de barrido (S4200, fabricado por Hitachi, Ltd.) con un poder de aumento de 300 veces. La fibra se cortó limpiamente y las secciones transversales de la misma eran paralelas entre sí. Además, se midió la altura de la forma significativamente cilíndrica. La fibra se cortó con una precisión de 50 a 70 μm . La fibra no se trituró durante el corte, sino que se trituró específicamente aproximadamente 1 de cada 100 partículas. Algunas se hincharon de manera que la dirección de la altura se hinchó contra el plano circular como un barril o se abolló hacia el lado opuesto. Además, la energía de fusión aumentó hasta aproximadamente el doble debido al control del cristal mediante extensión. En la condición de calentamiento de la primera vez de la DSC, el tiempo inicial de fusión (Tf1) fue de 219 grados centígrados. En la condición de calentamiento de la segunda vez, la temperatura inicial de fusión (Tf2) fue de 210 grados centígrados. Tf1-Tf2 = 9 grados centígrados.

Ejemplo 2

Utilizando el material usado en el Ejemplo 1 y la extrusora (fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), tras agitar a una temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión, se extendió una lámina fundida extruida de la boquilla hasta aproximadamente 4 veces utilizando un troquel en T (fabricado por The Japan Steel Works, LTD.) y se puso en contacto con un rodillo de enfriamiento para enfriar y solidificar. Como resultado, se obtuvo una película que tenía un tamaño de 1.000 mm x 1.000 mm con un espesor medio de 80 μm . La película así obtenida se cortó mediante un dispositivo de corte (tipo NJ serie 1200, fabricado por OGINO SEIKI CO., LTD.) empleando el método de siega. La película se cortó para tener un espesor de 60 μm y una anchura de 80 μm . Posteriormente, se giró la película 90 grados y se cortó para que tuviera un espesor de 80 μm y una anchura de 80 μm a fin de obtener una partícula cúbica que tuviera un lado de 80 μm como polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Durante el corte, la partícula fue succionada por una máquina de succión para evitar el doble corte. Se observó la sección transversal, después del corte, mediante un microscopio electrónico de barrido con un poder de aumento de 300 veces. La fibra se cortó limpiamente y las secciones transversales de la misma eran paralelas entre sí. Tampoco se observaron partículas que incurrieran en doble corte. Además, se midió cada lado del cubo. La precisión de corte fue de 70 a 90 μm . Ninguna partícula fue triturada por el corte.

Ejemplo 3

5 Se obtuvo un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la resina de tereftalato de polibutileno (PBT) se cambió por resina de poliamida 66 (PA66) (Leona™ 1300S, punto de fusión: 265 grados centígrados, fabricada por Asahi Kasei Chemicals Corporation).

Ejemplo 4

10 Tras agitar la resina de poliamida 9T (PA9T) (Genestar™ N1000A, punto de fusión: 300 grados centígrados, fabricada por KURARAY CO., LTD.) a una temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión utilizando una extrusora (fabricada por The Japan Steel Works, LTD.), se extruyó una resina fundida para la fabricación de sólidos de forma libre a partir de una boquilla circular y se extendió en forma fibrosa. El número de fibras extruidas desde la boquilla fue de 60. Tras extender la resina hasta aproximadamente 1,2 veces para obtener una fibra con un diámetro de 38 a 42 µm, se cortó la fibra mediante un dispositivo de corte (HP600, fabricado por Tsuji Tekkou) empleando un método de guillotina a 0,04 mm (40 µm) a fin de obtener partículas que tuvieran una forma significativamente cilíndrica como polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre.

20 Se observó la sección transversal, después del corte, mediante un microscopio electrónico de barrido con un poder de aumento de 300 veces. La fibra se cortó limpiamente y las secciones transversales de la misma eran paralelas entre sí. Además, se midió la altura de la forma significativamente cilíndrica. La fibra se cortó con una precisión de 32 a 48 µm. Ninguna partícula fue triturada por el corte.

Ejemplo 5

25 Se obtuvieron partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la resina de tereftalato de polibutileno (PBT) se cambió por resina de polipropileno (PP) (NOVATEC™ MA3, punto de fusión: 180 grados centígrados, temperatura de transición vítrea: 0 grados centígrados, fabricada por JAPAN POLYPROPYLENE CORPORATION).

Ejemplo 6

35 Se obtuvieron partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la resina de tereftalato de polibutileno (PBT) se cambió por resina de poliéter-éter-cetona (PEEK) (HT P22PF, punto de fusión: 343 grados centígrados, temperatura de transición vítrea: 143 grados centígrados, fabricada por VICTREX) y la tasa de extensión se cambió a tres veces.

Ejemplo 7

40 Se obtuvieron partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la resina de tereftalato de polibutileno (PBT) se cambió por resina de poliacetal (POM) (Jupital® F10-01, punto de fusión: 175 grados centígrados, fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation).

Ejemplo comparativo 1

50 Una resina de tereftalato de polibutileno (PBT) (NOVADURAN® 5020, punto de fusión: 218 grados centígrados, temperatura de transición vítrea: 43 grados centígrados, fabricada por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation) se sometió a rotura por congelación a -200 grados centígrados utilizando un sistema de pulverización en frío (Unidad de molienda criogénica, LINREX MILL LX1, fabricada por Hosokawa Micron Corporation) para obtener un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. El polvo de resina así obtenido para la fabricación de sólidos de forma libre se pulverizó hasta que el tamaño varió de 5 a 200 µm. El 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado era de 65 µm.

Ejemplo comparativo 2

60 Se obtuvo un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que la resina de tereftalato de polibutileno (PBT) se cambió por resina de poliamida 66 (PA66) (Leona™ 1300S, punto de fusión: 265 grados centígrados, fabricada por Asahi Kasei Chemicals Corporation). El polvo de resina así obtenido para la fabricación de sólidos de forma libre se pulverizó hasta que el tamaño varió de 5 a 200 µm. El 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado era de 50 µm.

Ejemplo comparativo 3

65 Se obtuvo un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1,

excepto que la resina de tereftalato de polibutileno (PBT) se cambió por resina de poliamida 9T (PA9T) (Genestar™ N1000A, punto de fusión: 300 grados centígrados, fabricada por KURARAY CO., LTD.) y se utilizó una cuchilla que tenía un borde astillado con menor precisión de corte.

5 Ejemplo comparativo 4

Se obtuvo un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la resina de tereftalato de polibutileno (PBT) se cambió por resina de polipropileno (PP) (NOVATEC™ MA3, punto de fusión: 180 grados centígrados, temperatura de transición vítrea: 0 grados centígrados, fabricada por JAPAN POLYPROPYLENE CORPORATION) y se alargó la longitud de corte.

Ejemplo comparativo 5

15 Se obtuvo un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que la resina de tereftalato de polibutileno (PBT) se cambió por resina de poliéter-éter-cetona (PEEK) (HT P22PF, punto de fusión: 343 grados centígrados, temperatura de transición vítrea: 143 grados centígrados, fabricada por VICTREX). El polvo de resina así obtenido para la fabricación de sólidos de forma libre se pulverizó hasta que el tamaño varió de 5 a 200 µm. El 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado era de 10 µm.

20 Ejemplo comparativo 6

Se obtuvo un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la resina de tereftalato de polibutileno (PBT) se cambió por resina de poliacetal (POM) (Jupital® F10-01, punto de fusión: 175 grados centígrados, fabricada por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation) y se cambiaron la longitud de la fibra y la longitud de corte de la fibra.

Se evaluaron la precisión, la propiedad de la piel de naranja, la reciclabilidad y la resistencia a la tracción de los polvos de resina obtenidos para la fabricación de sólidos de forma libre. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

30 Precisión

Se fabricó un objeto de fabricación sólido de forma libre mediante un dispositivo de fabricación del método de SLS (AM S5500P, fabricado por Ricoh Company, Ltd.) utilizando el polvo de resina obtenido para la fabricación de sólidos de forma libre. Las condiciones fueron: espesor medio de capa de 0,1 mm, una salida de láser de 10 a 150 W, un espacio de barrido láser de 0,1 mm y una temperatura del lecho parcial de 3 grados centígrados por debajo del punto de fusión. Basándose en datos tales como CAD de un objeto de fabricación sólido de forma libre cuboide (muestra para dimensión) que tiene un lado de 5 cm y un espesor medio de 0,5 cm, se fabricó la muestra para la dimensión (mm). Se obtuvo la diferencia entre los datos CAD de la muestra para la dimensión y la longitud de cada lado de la muestra fabricada (manufacturada). Se definió la media de las diferencias como el error dimensional para evaluar la precisión.

Propiedad de piel de naranja

45 Se observó la superficie del objeto de fabricación sólido de forma libre obtenido en la evaluación de la precisión para evaluar la propiedad de piel de naranja basándose en los siguientes criterios de evaluación.

Criterios de evaluación

- 50 A: No se observaron defectos superficiales inadecuados tales como superficie rugosa, huecos y deformaciones
B: Se observaron defectos superficiales inadecuados tales como superficie rugosa, huecos y deformaciones

Reciclabilidad y resistencia a la tracción

55 Se cargaron 10 kg de polvo en el lecho de suministro de un dispositivo de fabricación mediante el método de SLS (AM S5500P, fabricado por Ricoh Company, Ltd.) para evaluar la reciclabilidad del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre en el proceso de SLS. Las condiciones del dispositivo de fabricación mediante el método de SLS fueron las mismas que las de la evaluación de la precisión. A partir del polvo, el lado largo de cinco muestras de ensayo de tracción se (a) alineó con la dirección del eje Y y se dispuso un objeto fabricado en el centro de las capas fabricadas.

65 El espacio entre cada capa de fabricación fue de 5 mm. A continuación, (b) se fabricó un cuboide (mm) que tenía un lado de 5 cm y un espesor medio de 0,5 cm. Como muestra de ensayo de tracción, se utilizó una muestra de prueba de uso múltiple con forma de hueso de perro (muestra que tenía una parte central de una longitud de 80 mm, un espesor de 4 mm y una anchura de 10 mm) que tenía una longitud de 150 mm de la norma ISO 3167 Tipo 1A. Se devolvió el polvo utilizado para la fabricación al lecho de suministro, se utilizó para la fabricación como se ha descrito

anteriormente y se devolvió al lecho de suministro. Esta operación de fabricación se repitió 10 veces. Se sometió el objeto de fabricación sólido de forma libre así obtenido a la prueba de tracción de acuerdo con la norma ISO 527 mediante un probador de la tracción (AGS-5kN, fabricado por Shimadzu Corporation) para evaluar la reciclabilidad del objeto de fabricación sólido de forma libre obtenido. Se evaluó la reciclabilidad del polvo de resina según los siguientes criterios de evaluación. La velocidad de prueba en la prueba de tensión fue constante a 50 mm/minuto. Se sometió el objeto de fabricación sólido de forma libre por primera vez a la prueba cinco veces. El valor inicial de la resistencia a la tracción es la media de los cinco valores de medición obtenidos.

Criterios de evaluación

- A: No se observó deformación para el objeto sólido de fabricación de forma libre fabricado por décima vez, y la tasa de deterioro de la resistencia mecánica fue del 30 por ciento o inferior en comparación con el valor inicial
- B: No se observó deformación para el objeto sólido de fabricación de forma libre fabricado por décima vez, y la tasa de deterioro de la resistencia mecánica fue superior al 30 por ciento en comparación con el valor inicial.

Tabla 1

	Partícula			
	Nombre del material	Forma	Tamaño (forma cilíndrica significativa: diámetro (µm) x altura (µm) (Cuboide: longitud (µm) x anchura (µm) x altura (µm))	Proporción (diámetro o lado largo/altura)
Ejemplo comparativo 1	PBT	Aleatoria (rotura por congelación)	-	-
Ejemplo 1	PBT	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75
Ejemplo 2	PBT	Cuboide (cubo)	80 x 80 x 80	1,00
Ejemplo comparativo 2	PA66	Aleatoria (rotura por congelación)	-	-
Ejemplo 3	PA66	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75
Ejemplo comparativo 3	PA9T	Forma significativamente cilíndrica	40x40	1,00
Ejemplo 4	PA9T	Forma significativamente cilíndrica	40x40	1,00
Ejemplo comparativo 4	PP	Forma significativamente cilíndrica	60 x 180	3,00
Ejemplo 5	PP	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75

(continuación)

	Partícula			
	Nombre del material	Forma	Tamaño (forma cilíndrica significativa: diámetro (µm) x altura (µm) (Cuboide: longitud (µm) x anchura (µm) x altura (µm))	Proporción (diámetro o lado largo/altura)
Ejemplo comparativo 5	PEEK	Aleatoria (rotura por congelación)	-	-
Ejemplo 6	PEEK	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75
Ejemplo comparativo 6	POM	Forma significativamente cilíndrica	200 x 210	0,95
Ejemplo 7	POM	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75

	Polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre					
	Punto de fusión (grados centígrados)	50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado (µm)	Circularidad media	Densidad relativa (g/ml)	Densidad compactada (g/ml)	Mv/Mn
Ejemplo comparativo 1	217	65	0,76	1,32	0,52	1,49
Ejemplo 1		68	0,82	1,35	0,67	1,15
Ejemplo 2		68	0,81	1,36	0,74	1,10
Ejemplo comparativo 2	265	50	0,79	1,07	0,48	1,59
Ejemplo 3		51	0,80	1,09	0,65	1,17
Ejemplo comparativo 3	306	42	0,80	1,37	0,49	4,45
Ejemplo 4		41	0,81	1,7	0,64	1,18

(continuación)

Polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre						
	Punto de fusión (grados centígrados)	50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado (µm)	Circularidad media	Densidad relativa (g/ml)	Densidad compactada (g/ml)	Mv/Mn
Ejemplo comparativo 4	130	32	0,80	0,91	0,39	1,39
Ejemplo 5		32	0,81	0,96	0,53	1,11
Ejemplo comparativo 5	334	10	0,78	1,3	0,5	1,60
Ejemplo 6		12	0,82	1,32	0,66	1,28
Ejemplo comparativo 6	175	210	0,76	1,41	0,56	1,35
Ejemplo 7		23	0,82	1,41	0,67	1,23

Tabla 2

	Resultados de la evaluación			
	Precisión (mm)	Propiedad de piel de naranja	Reciclabilidad	Resistencia a la tracción (valor inicial) (MPa)
Ejemplo comparativo 1	0,20	B	B	44
Ejemplo 1	0,04	A	A	57
Ejemplo 2	0,02	A	A	57
Ejemplo comparativo 2	0,18	B	B	59
Ejemplo 3	0,04	A	A	83
Ejemplo comparativo 3	0,18	B	B	155
Ejemplo 4	0,04	A	A	165
Ejemplo comparativo 4	0,17	B	B	31
Ejemplo 5	0,03	A	A	41
Ejemplo comparativo 5	0,21	B	B	93
Ejemplo 6	0,04	A	A	240
Ejemplo comparativo 6	0,42	B	B	60
Ejemplo 7	0,03	A	A	69

Además, Se añadió retardante de llama en los Ejemplos 1 o 3 como se describe en los Ejemplos 8 a 15 para obtener polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Los resultados se muestran en la Tabla 3. Con fines de comparación, los Ejemplos 1 y 3 se muestran en la Tabla 3.

5 Ejemplo 8

10 Se obtuvieron partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió retardante de llama a base de halógeno (bromo) ("NONNEN"PR-2H, fabricado por Marubishi Oil Chemical Corporation) en una cantidad del 30 por ciento en masa cuando se cargó la resina de PBT en la extrusora.

Ejemplo 9

15 Se obtuvieron partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió retardante de llama a base de fósforo ("NONNEN"75, fabricado por Marubishi Oil Chemical Corporation) en una cantidad del 30 por ciento en masa cuando se cargó la resina de PBT en la extrusora.

20 Ejemplo 10

25 Se obtuvieron partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió retardante de llama a base de halógeno (bromo) ("NONNEN"PR-2H, fabricado por Marubishi Oil Chemical Corporation) en una cantidad del 10 por ciento en masa cuando se cargó la resina de PBT en la extrusora.

Ejemplo 11

30 Se obtuvieron partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió retardante de llama a base de halógeno (bromo) ("NONNEN"PR-2H, fabricado por Marubishi Oil Chemical Corporation) en una cantidad del 0,9 por ciento en masa cuando se cargó la resina de PBT en la extrusora.

35 Ejemplo 12

40 Se obtuvieron partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió retardante de llama a base de halógeno (bromo) ("NONNEN"PR-2H, fabricado por Marubishi Oil Chemical Corporation) en una cantidad del 50 por ciento en masa cuando se cargó la resina de PBT en la extrusora.

Ejemplo 13

45 Se obtuvieron partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron retardante de llama a base de halógeno (bromo) ("NONNEN"PR-2H, fabricado por Marubishi Oil Chemical Corporation) en una cantidad del 10 por ciento en masa y retardante de llama a base de compuesto metálico hidratado inorgánico (trióxido de antimonio) (PATOX-L, fabricado por Nihon Seiko Co., LTD.) en una cantidad del 10 por ciento en masa cuando se cargó la resina de PBT en la extrusora.

50 Ejemplo 14

55 Se obtuvieron partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió retardante de llama a base de halógeno (bromo) ("NONNEN"PR-2H, fabricado por Marubishi Oil Chemical Corporation) en una cantidad del 60 por ciento en masa cuando se cargó la resina de PBT en la extrusora.

Ejemplo 15

60 Se obtuvieron partículas que tenían una forma significativamente cilíndrica como el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 3, excepto que se añadió retardante de llama a base de bromo ("NONNEN"PR-2H, fabricado por Marubishi Oil Chemical Corporation) cuando se cargó la resina PA66 en una cantidad del 30 por ciento en masa en la extrusora.

65 La precisión, la propiedad de la piel de naranja, la reciclabilidad y la resistencia a la tracción para los polvos de resina obtenidos para la fabricación de sólidos de forma libre se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. La piroresistencia se evaluó de la siguiente manera. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Pirorresistencia

5 Se colocaron 5,0 g del polvo de resina obtenido para la fabricación de sólidos de forma libre sobre una malla circular de acero inoxidable (TESTING SIEVE, fabricada por TOKYO SCREEN CO., LTD.) que tenía una abertura de 25 µm y un diámetro de 10 cm, y se calentó directamente desde abajo mediante un quemador. Se evaluó el estado de ignición de acuerdo con los siguientes criterios.

10 Criterios de evaluación

A: Sin ignición tras calentar durante 60 segundos

B: El tiempo transcurrido desde el inicio del calentamiento hasta la ignición fue de 40 a menos de 60 segundos

15 C: El tiempo transcurrido desde el inicio del calentamiento hasta la ignición fue de 20 a menos de 40 segundos

D: El tiempo transcurrido desde el inicio del calentamiento hasta la ignición fue inferior a 20 segundos

Tabla 3

	Polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre			Partícula			Resultados de la evaluación
	Nombre del material	Retardante de llama		Forma	Tamaño (forma cilíndrica significativa: diámetro (µm) x altura (µm) (Cuboide: longitud (µm) x anchura (µm) x altura (µm))	Proporción (diámetro o lado largo/altura)	Pirorresistencia
		Tipo	Cantidad de adición (porcentaje en masa)				
Ejemplo 1	PBT	-	-	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75	D
Ejemplo 8	PBT	"Nonnene" PR-2H	30	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75	A
Ejemplo 9	PBT	"Nonnene" 75	30	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75	A
Ejemplo 10	PBT	"Nonnene" PR-2H	10	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75	B
Ejemplo 11	PBT	"Nonnene" PR-2H	0,9	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75	C
Ejemplo 12	PBT	"Nonnene" PR-2H	50	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75	A
Ejemplo 13	PBT	"Nonnene" PR-2H	10	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75	A
		PATOX-L	10				
Ejemplo 14	PBT	"Nonnene" PR-2H	60	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75	A

(continuación)

	Polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre		Partícula			Resultados de la evaluación	
	Nombre del material	Retardante de llama		Forma	Tamaño (forma cilíndrica significativa: diámetro (µm) x altura (µm) (Cuboide: longitud (µm) x anchura (µm) x altura (µm))	Proporción (diámetro o lado largo/altura)	Pirorresistencia
Ejemplo 3	PA66	-	-	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75	D
Ejemplo 15	PA66	"Nonnene" PR-2H	30	Forma significativamente cilíndrica	60 x 80	0,75	A

Los resultados de la evaluación sobre la precisión, la propiedad de la piel de naranja, la reciclabilidad y la resistencia a la tracción fueron los mismos que los de los Ejemplos 1 y 3.

5 Ejemplo 16

Se añadió el 60 por ciento en masa de fibra de carbono (fibra molida TORAYCA®, fabricada por Toray Industries, Inc.) como agente endurecedor al polvo de resina de PBT que tenía una forma significativamente cilíndrica fabricado en el Ejemplo 1. Se mezcló la mezcla en un proceso seco durante 30 minutos mediante un mezclador de tornillo para obtener una mezcla en polvo para la fabricación de sólidos de forma libre. La fibra de carbono añadida tenía un diámetro medio de fibra de 7 µm y una longitud media de fibra de 130 µm.

Ejemplo 17

Se añadió fibra de carbono (fibra molida TORAYCA®, fabricada por Toray Industries, Inc.) en una cantidad del 30 por ciento en masa como agente endurecedor al polvo de resina de PBT que tenía una forma significativamente cilíndrica fabricada en el Ejemplo 1. Se mezcló la mezcla en un proceso seco durante 30 minutos mediante un mezclador de tornillo para obtener una mezcla en polvo para la fabricación de sólidos de forma libre. La fibra de carbono añadida tenía un diámetro medio de fibra de 7 µm y una longitud media de fibra de 130 µm.

Ejemplo 18

Se añadió fibra de vidrio (fibra molida, fabricada por Nippon Electric Glass Co., Ltd.) en una cantidad del 5 por ciento en masa como agente endurecedor al polvo de resina de PBT que tenía una forma significativamente cilíndrica fabricada en el Ejemplo 1. Se mezcló la mezcla en un proceso seco durante 30 minutos mediante un mezclador de tornillo para obtener una mezcla en polvo para la fabricación de sólidos de forma libre. La fibra de carbono añadida tenía un diámetro medio de fibra de 18 µm y una longitud media de fibra de 150 µm.

Ejemplo comparativo 7

Se añadió fibra de carbono (fibra molida TORAYCA®, fabricada por Toray Industries, Inc.) en una cantidad del 70 por ciento en masa como agente endurecedor al polvo de resina de PBT que tenía una forma significativamente cilíndrica fabricada en el Ejemplo 1. Se mezcló la mezcla en un proceso seco durante 30 minutos mediante un mezclador de tornillo para obtener una mezcla en polvo para la fabricación de sólidos de forma libre. La fibra de carbono añadida tenía un diámetro medio de fibra de 7 µm y una longitud media de fibra de 130 µm.

Ejemplo comparativo 8

Se añadió fibra de carbono (fibra molida TORAYCA®, fabricada por Toray Industries, Inc.) en una cantidad del 30 por ciento en masa como agente endurecedor al polvo de resina de PBT que tenía una forma significativamente cilíndrica fabricada en el Ejemplo 1. Se mezcló la mezcla en un proceso seco durante 30 minutos mediante un mezclador de tornillo para obtener una mezcla en polvo para la fabricación de sólidos de forma libre. La fibra de carbono añadida tenía un diámetro medio de fibra de 18 µm y una longitud media de fibra de 400 µm.

45 Ejemplo 19

5 Se añadió perla de vidrio (polvo de aluminio atomizado n.º 245, fabricado por MINALCO LTD.) en una cantidad del 60 por ciento en masa como agente endurecedor al polvo de resina de PBT que tenía una forma significativamente cilíndrica fabricada en el Ejemplo 1. Se mezcló la mezcla en un proceso seco durante 30 minutos mediante un mezclador de tornillo para obtener una mezcla en polvo para la fabricación de sólidos de forma libre. La perla de vidrio añadida tenía un diámetro de partícula medio en volumen de 20 µm.

Ejemplo 20

10 Se añadió perla de vidrio (polvo de aluminio atomizado n.º 245, fabricado por MINALCO LTD.) en una cantidad del 30 por ciento en masa como agente endurecedor al polvo de resina de PBT que tenía una forma significativamente cilíndrica fabricada en el Ejemplo 1. Se mezcló la mezcla en un proceso seco durante 30 minutos mediante un mezclador de tornillo para obtener una mezcla en polvo para la fabricación de sólidos de forma libre. La perla de vidrio añadida tenía un diámetro de partícula medio en volumen de 150 µm.

15 Ejemplo 21

20 Se añadió perla de vidrio (polvo de aluminio atomizado n.º 245, fabricado por MINALCO LTD.) en una cantidad del 20 por ciento en masa como agente endurecedor al polvo de resina de PBT que tenía una forma significativamente cilíndrica fabricada en el Ejemplo 1. Se mezcló la mezcla en un proceso seco durante 30 minutos mediante un mezclador de tornillo para obtener una mezcla en polvo para la fabricación de sólidos de forma libre. La perla de vidrio añadida tenía un diámetro de partícula medio en volumen de 60 µm.

25 Ejemplo comparativo 9

30 Se añadió perla de vidrio (polvo de aluminio atomizado n.º 245, fabricado por MINALCO LTD.) en una cantidad del 20 por ciento en masa como agente endurecedor al polvo de resina de PBT que tenía una forma significativamente cilíndrica fabricada en el Ejemplo 1. Se mezcló la mezcla en un proceso seco durante 30 minutos mediante un mezclador de tornillo para obtener una mezcla en polvo para la fabricación de sólidos de forma libre. La perla de vidrio añadida tenía un diámetro de partícula medio en volumen de 400 µm.

Ejemplo comparativo 10

35 Se añadió fibra de carbono (fibra molida TORAYCA®, fabricada por Toray Industries, Inc.) en una cantidad del 30 por ciento en masa como agente endurecedor al polvo de resina de PBT que tenía una forma aleatoria fabricada en el Ejemplo comparativo 1. Se mezcló la mezcla en un proceso seco durante 30 minutos mediante un mezclador de tornillo para obtener una mezcla en polvo para la fabricación de sólidos de forma libre.

40 La fibra de carbono añadida tenía un diámetro medio de fibra de 7 µm y una longitud media de fibra de 130 µm.

Ejemplo comparativo 11

45 Se añadió una perla de vidrio (perla de vidrio GB190M, fabricada por Potters-Ballotini Co., Ltd.) en una cantidad del 30 por ciento en masa como agente endurecedor al polvo de resina de PBT que tenía una forma aleatoria fabricada en el Ejemplo comparativo 1. Se mezcló la mezcla en un proceso seco durante 30 minutos mediante un mezclador de tornillo para obtener una mezcla en polvo para la fabricación de sólidos de forma libre. La perla de vidrio añadida tenía un diámetro de partícula medio en volumen de 60 µm.

50 Se evaluaron la precisión, la propiedad de piel de naranja y la reciclabilidad para aquellos polvos de resina obtenidos para la fabricación de sólidos de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se evaluó la rugosidad de la superficie de la siguiente manera. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

55 La rugosidad de la superficie Ra del plano lateral del cubo sólido fabricado de forma libre se midió de acuerdo con las normas JIS B 0031 y JIS B 0061. El dispositivo de medición fue VR3200, fabricado por KEYENCE CORPORATION. Además, se determinó la media de las cinco mediciones como el valor del experimento.

Tabla 4

	Partícula de resina		Agente endurecedor		Proporción (diámetro o lado)		Resultados de la evaluación	
	Nombre del material	Forma	Tipo	Forma	Cantidad de adición (porcentaje en masa)	largo/altura	Rugosidad superficial (Ra) (µm)	Propiedad de piel de naranja
Ejemplo 1	PBT	Forma significativamente cilíndrica	-	-	-	0,75	38	A
Ejemplo 16	PBT	Forma significativamente cilíndrica	Fibra de carbono	Diámetro medio de la fibra de 7 µm x longitud media de la fibra de 130 µm	60	0,75	42	A
Ejemplo 17	PBT	Forma significativamente cilíndrica	Fibra de carbono	Diámetro medio de la fibra de 7 µm x longitud media de la fibra de 130 µm	30	0,75	36	A
Ejemplo 18	PBT	Forma significativamente cilíndrica	Fibra de vidrio	Diámetro medio de la fibra de 18 µm x longitud media de la fibra de 150 µm	5	0,75	41	A
Ejemplo comparativo 7	PBT	Forma significativamente cilíndrica	Fibra de carbono	Diámetro medio de la fibra de 7 µm x longitud media de la fibra de 130 µm	70	0,75	No se pudo fabricar	
Ejemplo comparativo 8	PBT	Forma significativamente cilíndrica	Fibra de carbono	Diámetro medio de la fibra de 18 µm x longitud media de la fibra de 400 µm	30	0,75	122	B
Ejemplo 19	PBT	Forma significativamente cilíndrica	Perla de vidrio	Diámetro de la perla de 20 µm	60	0,75	31	A

(continuación)

	Partícula de resina		Agente endurecedor		Proporción (diámetro o lado)		Resultados de la evaluación	
	Nombre del material	Forma	Tipo	Forma	Cantidad de adición (porcentaje en masa)	largo/altura	Rugosidad superficial (Ra) (µm)	Propiedad de piel de naranja
Ejemplo 20	PBT	Forma significativamente cilíndrica	Perla de vidrio	Diámetro de la perla de 150 µm	30	0,75	42	A
Ejemplo 21	PBT	Forma significativamente cilíndrica	Perla de vidrio	Diámetro de la perla de 60 µm	20	0,75	39	A
Ejemplo comparativo 9	PBT	Forma significativamente cilíndrica	Perla de vidrio	Diámetro de la perla de 400 µm	20	0,75	94	B
Ejemplo comparativo 10	PBT	Aleatoria (rotura por congelación)	Fibra de carbono	Diámetro medio de la fibra de 7 µm × longitud media de la fibra de 130 µm	30	0,75	88	B
Ejemplo comparativo 11	PBT	Aleatoria (rotura por congelación)	Perla de vidrio	Diámetro de la perla de 60 µm	30	0,75	91	B

Los resultados de la evaluación sobre la precisión y reciclabilidad fueron los mismos que los del Ejemplo 1.

Ejemplo 22

5

Se sometió la partícula que tenía una forma significativamente cilíndrica utilizada en el Ejemplo 1 a tratamiento mediante un dispositivo de esferoidización (mezclador de tipo MP MP5A/1, fabricado por NIPPON COKE & ENGINEERING. CO., LTD.) a una velocidad de agitación de 9.600 rpm durante 20 minutos para obtener un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Se confirmó la existencia de partículas con forma de pilar sin punta en los bordes en el polvo de resina mediante un microscopio electrónico de barrido (S4200, fabricado por Hitachi, Ltd.) con un poder de aumento de 300 veces.

10

Ejemplo 23

15

Se sometió la partícula que tenía una forma significativamente cilíndrica usada en el Ejemplo 2 a un tratamiento de esferoidización de la misma manera que en el Ejemplo 22 para obtener un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Se confirmó la existencia de partículas que tenían forma de pilar sin punta en los bordes en el polvo de resina mediante un microscopio electrónico de barrido con un poder de aumento de 300 veces.

20

Ejemplo 24

Se sometió la partícula que tenía una forma significativamente cilíndrica usada en el Ejemplo 3 a un tratamiento de esferoidización de la misma manera que en el Ejemplo 22 para obtener polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Se confirmó la existencia de partículas que tenían forma de pilar sin punta en los bordes en el polvo de resina mediante un microscopio electrónico de barrido con un poder de aumento de 300 veces.

25

Ejemplo 25

Se sometió la partícula que tenía una forma significativamente cilíndrica usada en el Ejemplo 4 a un tratamiento de esferoidización de la misma manera que en el Ejemplo 22 para obtener un polvo de resina para la fabricación de

30

sólidos de forma libre. Se confirmó la existencia de partículas que tenían forma de pilar sin punta en los bordes en el polvo de resina mediante un microscopio electrónico de barrido con un poder de aumento de 300 veces.

Ejemplo 26

5 Se sometió la partícula que tenía una forma significativamente cilíndrica usada en el Ejemplo 5 a un tratamiento de esferoidización de la misma manera que en el Ejemplo 22 para obtener un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Se confirmó la existencia de partículas que tenían forma de pilar sin punta en los bordes en el polvo de resina mediante un microscopio electrónico de barrido con un poder de aumento de 300 veces.

10 Ejemplo 27

15 Se sometió la partícula que tenía una forma significativamente cilíndrica usada en el Ejemplo 6 a un tratamiento de esferoidización de la misma manera que en el Ejemplo 22 para obtener un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Se confirmó la existencia de partículas que tenían forma de pilar sin punta en los bordes en el polvo de resina mediante un microscopio electrónico de barrido con un poder de aumento de 300 veces.

Ejemplo 28

20 Se sometió la partícula que tenía una forma significativamente cilíndrica usada en el Ejemplo 7 a un tratamiento de esferoidización de la misma manera que en el Ejemplo 22 para obtener un polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre. Se confirmó la existencia de partículas que tenían forma de pilar sin punta en los bordes en el polvo de resina mediante un microscopio electrónico de barrido con un poder de aumento de 300 veces.

25 Tabla 5

	Partícula			
	Nombre del material	Forma	Tamaño (forma cilíndrica significativa: diámetro (µm) x altura (µm) (Cuboide: longitud (µm) x anchura (µm) x altura (µm))	Proporción (diámetro o lado largo/altura)
Ejemplo 22	PBT	Forma significativamente cilíndrica	60x80	0,75
Ejemplo 23	PBT	Cuboide (cubo)	80 x 80 x 80	1,00
Ejemplo 24	PA66	Forma significativamente cilíndrica	60x80	0,75
Ejemplo 25	PA9T	Forma significativamente cilíndrica	40x40	1,00
Ejemplo 26	PP	Forma significativamente cilíndrica	60x80	0,75
Ejemplo 27	PEEK	Forma significativamente cilíndrica	60x80	0,75
Ejemplo 28	POM	Forma significativamente cilíndrica	60x80	0,75

Polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre						
	Punto de fusión (grados centígrados)	50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado (µm)	Circularidad media	Densidad relativa (g/ml)	Densidad compactada (g/ml)	Mv/Mn
Ejemplo 22	217	68	0,87	1,36	0,76	1,16
Ejemplo 23	217	68	0,85	1,36	0,92	1,10
Ejemplo 24	265	51	0,89	1,09	0,71	1,15
Ejemplo 25	306	41	0,86	1,4	0,73	1,20
Ejemplo 26	130	32	0,89	0,96	0,6	1,11
Ejemplo 27	334	12	0,85	1,32	0,75	1,27
Ejemplo 28	175	23	0,88	1,41	0,81	1,23

La precisión, la propiedad de la piel de naranja, la reciclabilidad y la resistencia a la tracción para los polvos de resina obtenidos para la fabricación de sólidos de forma libre se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

5

Tabla 6

	Resultados de la evaluación			
	Precisión (mm)	Propiedad de piel de naranja	Reciclabilidad	Resistencia a la tracción (valor inicial) (MPa)
Ejemplo 22	0,03	A	A	63
Ejemplo 23	0,02	A	A	68
Ejemplo 24	0,01	A	A	86
Ejemplo 25	0,04	A	A	170
Ejemplo 26	0,02	A	A	45
Ejemplo 27	0,03	A	A	245
Ejemplo 28	0,03	A	A	78

Ejemplo 29

- 10 Se mezclaron el polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre obtenido en el Ejemplo 1 en una cantidad del 20 por ciento en masa y el polvo roto por congelación (polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre) en una cantidad del 80 por ciento en masa obtenido en el Ejemplo comparativo 1 con mazemazeman SKH-40, fabricado por Misugi Co., Ltd., durante cinco minutos y se midió la densidad compactada de la mezcla. Usando esta mezcla de polvo, se fabricó un objeto de fabricación sólido de forma libre mediante un dispositivo de fabricación mediante el método de SLS (AM S5500P, fabricado por Ricoh Company Ltd.). Las condiciones del dispositivo de fabricación mediante el método de SLS fueron las mismas que las de precisión. La propiedad de piel de naranja del objeto de fabricación sólido de forma libre obtenido se evaluó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados
- 15

se muestran en la Tabla 7.

Ejemplo 30

5 Se obtuvo un objeto de fabricación sólido de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 29, excepto que el 20 por ciento en masa del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre obtenido en el Ejemplo 1 se cambió por el 40 por ciento en masa y que el 80 por ciento en masa del polvo de rotura por congelación (polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre) obtenido en el Ejemplo comparativo 1 se cambió por el 60 por ciento en masa, y se evaluó la propiedad de piel de naranja de la mezcla de polvo. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

10

Ejemplo 31

15 Se obtuvo un objeto de fabricación sólido de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 29, excepto que el 20 por ciento en masa del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre obtenido en el Ejemplo 1 se cambió por el 60 por ciento en masa y que el 80 por ciento en masa del polvo de rotura por congelación (polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre) obtenido en el Ejemplo comparativo 1 se cambió por el 40 por ciento en masa, y se evaluó la propiedad de piel de naranja de la mezcla de polvo. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

20 Ejemplo 32

25 Se obtuvo un objeto de fabricación sólido de forma libre de la misma manera que en el Ejemplo 29, excepto que el 20 por ciento en masa del polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre obtenido en el Ejemplo 1 se cambió por el 80 por ciento en masa y que el 80 por ciento en masa del polvo de rotura por congelación (polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre) obtenido en el Ejemplo comparativo 1 se cambió por el 20 por ciento en masa, y se evaluó la propiedad de piel de naranja de la mezcla de polvo. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

	Nombre del material	Contenido (porcentaje en masa)		Densidad compactada (g/ml)	Resultados de la evaluación
		Partícula en forma de pilar	Partícula distinta a la de forma de pilar		Propiedad de piel de naranja
Ejemplo 1	PBT	100	0	0,67	A
Ejemplo comparativo 1	PBT	0	100	0,52	B
Ejemplo 29	PBT	20	80	0,55	B
Ejemplo 30	PBT	40	60	0,58	A
Ejemplo 31	PBT	60	40	0,61	A
Ejemplo 32	PBT	80	20	0,64	A

30 De acuerdo con la presente divulgación, se proporciona polvo de resina para la fabricación de sólidos de forma libre que tiene una excelente reciclabilidad, que se puede empaquetar más densamente, que potencia la resistencia a la tracción y la propiedad de la piel de naranja de los objetos de fabricación sólidos de forma libre obtenidos, y que es capaz de fabricar de forma fácil y eficaz objetos de fabricación sólidos de forma libre finos y complejos.

REIVINDICACIONES

1. Un polvo de resina para fabricación de sólidos de forma libre, que comprende:

- 5 una partícula que tiene forma de pilar,
caracterizado por que una proporción de una altura de la partícula con respecto a un diámetro o un lado largo de la parte inferior de la partícula es de 0,5 a 2,0,
caracterizado por que la partícula tiene un 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado de 5 a 200 μm y
- 10 **caracterizado por que** una proporción (Mv/Mn) de un diámetro de partícula medio en volumen (Mv) con respecto a un diámetro de partícula medio en número (Mn) de la partícula es de 2,00 o inferior, en donde el 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado y Mv/Mn se miden mediante el método descrito en la descripción.
- 15 2. El polvo de resina de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la partícula es una forma significativamente cilíndrica que tiene una parte inferior que tiene un diámetro de 5 a 200 μm y una altura de 5 a 200 μm o la partícula es un cuboide que tiene cada lado de una parte inferior de 5 a 200 μm y una altura de 5 a 200 μm .
- 20 3. El polvo de resina de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la proporción (Mv/Mn) es de 1,30 o inferior.
4. El polvo de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el polvo de resina tiene una densidad relativa de 0,8 g/ml o superior.
- 25 5. El polvo de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la proporción de la altura con respecto al diámetro o el lado largo es de 0,7 a 2,0.
6. El polvo de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el polvo de resina tiene un punto de fusión de 100 grados centígrados o superior, medido de acuerdo con la norma ISO 3146.
- 30 7. El polvo de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que satisface al menos una de las siguientes relaciones (1) a (3):
- (1): $Tf1 > Tf2$ y $(Tf1 - Tf2) \geq 3$ grados centígrados, donde Tf1 representa una temperatura inicial de fusión de un máximo endotérmico cuando el polvo de resina se calienta hasta una temperatura 30 grados centígrados superior a un punto de fusión del polvo de resina a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto por primera vez y Tf2 representa una temperatura inicial de fusión de un máximo endotérmico cuando el polvo de resina se calienta por primera vez, se enfría hasta -30 grados centígrados o menos a una velocidad de caída de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto, y se calienta hasta la temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto por segunda vez, y tanto Tf1 como Tf2 se miden en calorimetría diferencial de barrido de acuerdo con la norma ISO 3146, en donde la temperatura inicial de fusión del máximo endotérmico representa una temperatura en un punto -15 mW inferior desde una línea recta paralela al eje X trazada desde un sitio donde la cantidad de calor se vuelve constante después de que la endoterminia en el punto de fusión termina hasta un lado de temperatura inferior,
- 45 (2): $Cd1 > Cd2$ y $(Cd1 - Cd2) \geq 3$ por ciento, donde Cd1 representa una cristalinidad obtenida de una cantidad de energía del máximo endotérmico cuando el polvo de resina se calienta hasta una temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión del polvo de resina a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto por primera vez y Cd2 representa una cristalinidad obtenida de una cantidad de energía del máximo endotérmico cuando el polvo de resina se calienta por primera vez, se enfría hasta -30 grados centígrados o menos a una velocidad de caída de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto, y se calienta hasta la temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto por una segunda vez, y tanto Cd1 como Cd2 se miden en calorimetría diferencial de barrido de acuerdo con la norma ISO 3146, y
- 50 (3): $C \times 1 > C \times 2$ y $(C \times 1 - C \times 2) \geq 3$ por ciento, donde C x 1 representa una cristalinidad del polvo de resina obtenida mediante medición de difracción de rayos X, y C x 2 representa una cristalinidad obtenida mediante medición de difracción de rayos X cuando el polvo de resina se calienta hasta la temperatura 30 grados centígrados superior a su punto de fusión a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto, se enfría hasta -30 grados centígrados o menos a una velocidad de caída de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto, y luego se calienta hasta la temperatura 30 grados centígrados superior al punto de fusión a una velocidad de aumento de la temperatura de 10 grados centígrados por minuto en atmósfera de nitrógeno.
- 60 8. El polvo de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el polvo de resina tiene un 50 por ciento del diámetro de partícula en volumen acumulado de 20 a 70 μm .
- 65 9. El polvo de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la partícula comprende al

menos uno de entre poliolefina, poliamida, poliéster, poliarilcetona, poli(sulfuro de fenileno), un polímero de cristal líquido, poliacetal, poliimida y una resina fluoroquímica.

5 10. El polvo de resina de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** la poliamida incluye al menos un miembro seleccionado del grupo que incluye poliamida aromática que consiste en poliamida 410, poliamida 4T, poliamida 6, poliamida 66, poliamida MXD6, poliamida 610, poliamida 6T, poliamida 11, poliamida 12, poliamida 9T, poliamida 10T y aramida.

10 11. El polvo de resina de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado por que** el poliéster incluye al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno y polilactato.

15 12. El polvo de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado por que** la poliarilcetona incluye al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en poliéter-éter-cetona, poliéter-cetona y poliéter-cetona-cetona.

15 13. El polvo de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** el polvo de resina tiene una circularidad media de 0,83 o superior en un intervalo en el que el polvo de resina tiene un diámetro de partícula de 0,5 a 200 µm.

20 14. El polvo de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende además un agente endurecedor.

25 15. El polvo de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende además un retardante de llama.

FIG. 1A

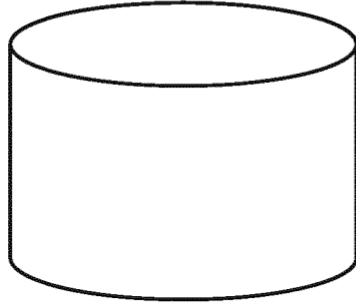


FIG. 1B

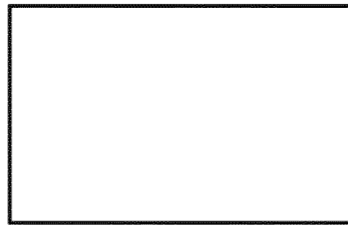


FIG. 1C

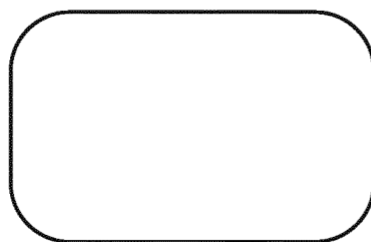


FIG. 2

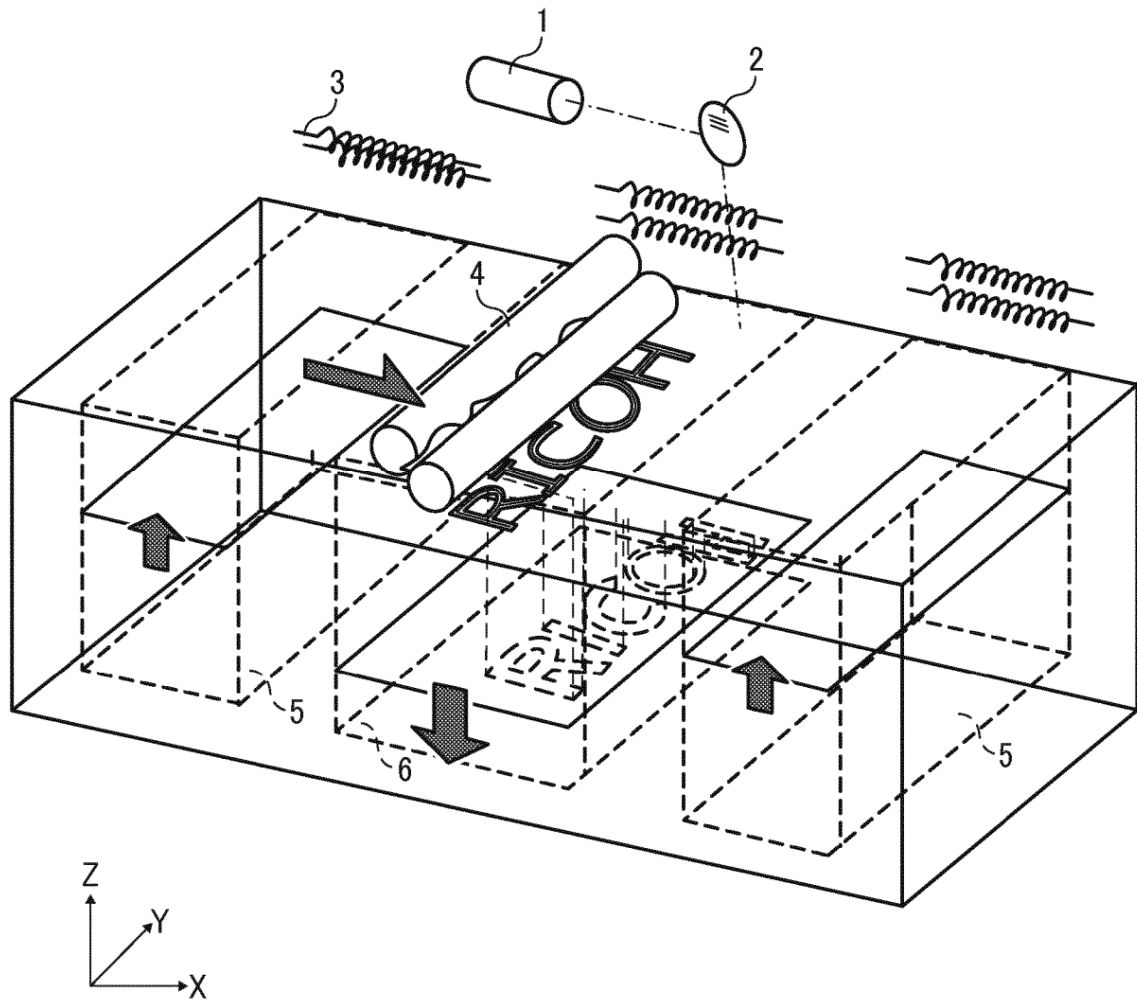


FIG. 3A

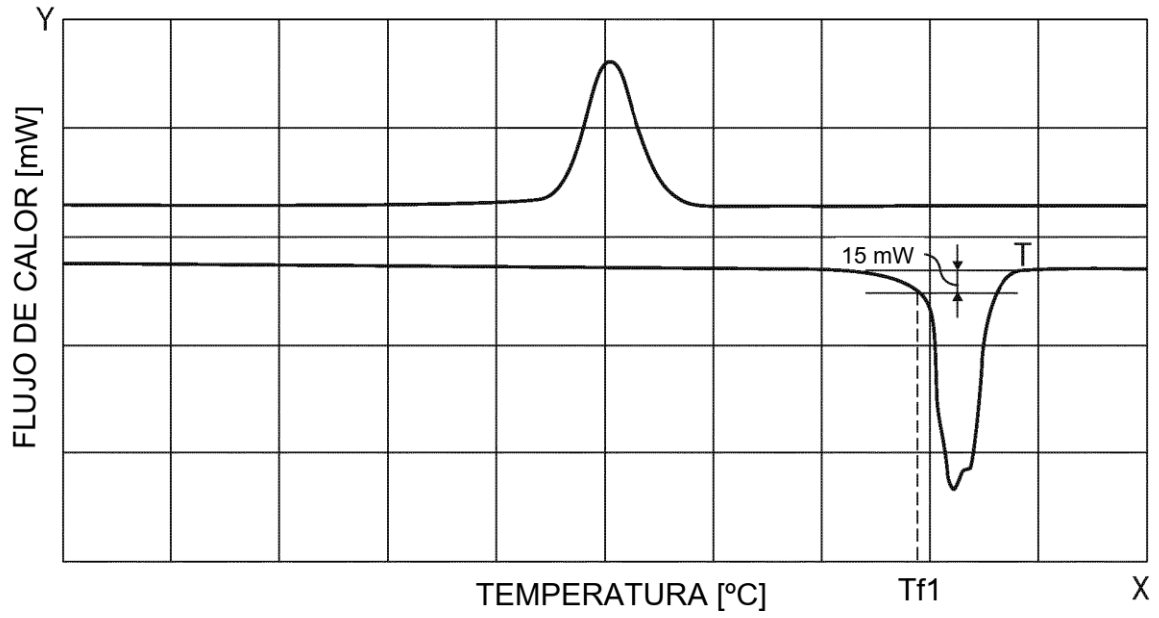


FIG. 3B

