

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0901530-2 A2**



* B R P I O 9 0 1 5 3 0 A 2 *

(22) Data de Depósito: 20/05/2009
(43) Data da Publicação: 06/04/2010
(RPI 2048)

(51) *Int.Cl.:*
C08J 3/28 (2010.01)
B29C 67/04 (2010.01)

(54) Título: **SINTERIZAÇÃO SELETIVA DE POLÍMEROS ESTRUTURALMENTE MODIFICADOS**

(30) Prioridade Unionista: 20/05/2008 DE 10 2008 024 281.0, 20/05/2008 DE 10 2008 024 288.8, 14/08/2008 US 61/188,962, 14/08/2008 US 61/188,987, 14/08/2008 US 61/188,962, 20/05/2008 DE 10 2008 024 281.0, 20/05/2008 DE 10 2008 024 288.8, 14/08/2008 US 61/188,962

(73) Titular(es): Eos Gmbh Electro Optical Systems

(72) Inventor(es): Andreas Pfister, Frank Müller, Martin Leuterer

(57) Resumo: SINTERIZAÇÃO SELETIVA DE POLÍMEROS ESTRUTURALMENTE MODIFICADOS. A presente invenção refere-se a um objeto tridimensional que é fabricado por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética, no qual o pó compreende um polímero ou copolímero tendo pelo menos uma das seguintes características estruturais: (i) pelo menos um grupo de ramificação na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero; (ii) modificação de pelo menos um grupo terminal da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero; (iii) pelo menos um grupo de massa dentro da cadeia de estrutura principal do polímero de copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH₂, ou aromáticos ligados a isopropilideno; (iv) pelo menos um grupo aromático não-linearmente ligando a cadeia de estrutura principal.



PI0901530-2

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SINTERIZAÇÃO SELETIVA DE POLÍMEROS ESTRUTURALMENTE MODIFICADOS**".

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um processo para a fabricação de um objeto tridimensional de um pó por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética, no qual o pó compreende um polímero ou copolímero. Além disso, a presente invenção refere-se a um objeto tridimensional fabricado por referido processo, a um aparelho para fabricação de um objeto tridimensional por meio de referido processo, e ao uso de um pó de polímero
10 pré-selecionado no referido processo.

Como, por exemplo, conhecido de DE 44 10 046, um processo para fabricação de um objeto tridimensional por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética, pode ser efetuado em camada por meio de uma fonte para radiação eletromagnética. Em tal processo, um objeto
15 tridimensional é fabricado em camada por aplicação em camadas de pó e ligação destas camadas entre si por solidificação seletiva do pó em posições correspondentes às seções transversais do objeto.

Descrição dos Antecedentes da Técnica

A figura 1 mostra exemplarmente um dispositivo de sinterização a laser por meio do qual um processo para fabricação em camada de um
20 objeto tridimensional pode ser realizado. Conforme é aparente a partir da figura 1, o dispositivo compreende um recipiente 1. Este recipiente é aberto no topo e é limitado no fundo por um suporte 4 para suportar um objeto 3 a ser formado. Pela borda superior 2 do recipiente (ou por suas paredes laterais), um plano de operação 6 é definido. O objeto está localizado no lado do
25 topo do suporte 4, e é formado de uma pluralidade de camadas de um material de construção na forma de pó que é solidificável por meio de radiação eletromagnética, no qual as camadas estão em paralelo ao lado de topo do suporte 4. Desse modo, o suporte é móvel em uma direção vertical, isto é, em paralelo à parede lateral do recipiente 1, via um dispositivo de ajuste de
30 altura. Com isto, a posição do suporte 4 pode ser ajustada relativamente ao plano de operação 6.

Acima do recipiente 1, ou preferivelmente no plano de operação 6, um dispositivo de aplicação 10 é provido para aplicação do material em pó 11 a ser solidificado na superfície de suporte 5, ou uma camada previamente solidificada. Também, um dispositivo de irradiação na forma de um laser 7, que emite um feixe de luz direcionado 8, é disposto acima do plano de operação 6. Este feixe de luz 8 é dirigido como feixe desviado 8' em direção ao plano de operação 6 por um dispositivo de deflexão 9, tal como um espelho giratório. Uma unidade de controle 40 permite controlar o suporte 4, o dispositivo de aplicação 10 e o dispositivo de deflexão 9. Os itens 1 a 6, 10 e 11 estão localizados dentro da estrutura da máquina 100.

Na fabricação do objeto tridimensional 3, o material em pó 11 é aplicado em camada no suporte 4, ou em uma camada previamente solidificada, e é solidificado nas posições de cada camada de pó correspondente ao objeto por meio do feixe de laser 8'. Após cada solidificação seletiva de uma camada, o suporte é abaixado pela espessura da camada de pó a ser subsequentemente aplicada.

Muitas modificações de processos e dispositivos para fabricação de um objeto tridimensional por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética, comparadas ao sistema acima descrito, existem, que podem também serem usadas. Por exemplo, ao invés de usar um laser e/ou um feixe de luz, outros sistemas para distribuir seletivamente radiação eletromagnética podem ser usados, tais como, por exemplo, sistemas de exposição de máscara, ou similares.

Contudo, nos processos anteriores para sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética de pós de polímero, atenção insuficiente foi prestada às propriedades mecânicas do objeto fabricado.

Objetivo da Invenção

Portanto, o objetivo da presente invenção é proporcionar um aperfeiçoamento de um processo para fabricação de um objeto tridimensional por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética de pós de polímero, que resulta em propriedades mecânicas aperfeiçoadas dos objetos fabricados.

Sumário da Invenção

Vários aspectos, características vantajosas e concretizações preferidas da presente invenção, conforme resumidos nos itens seguintes, respectivamente sozinhos ou em combinação, contribuem para solucionar o objetivo da invenção:

- 5 1. um processo para fabricação de um objeto tridimensional de um pó por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética, no qual o pó compreende um polímero ou copolímero que tem pelo menos uma das seguintes características estruturais:
 - 10 (i) pelo menos um grupo de ramificação na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;
 - 15 (ii) modificação de pelo menos um grupo terminal da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;
 - (iii) pelo menos um grupo de massa na cadeia de estrutura principal do polímero de copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH_2^- , ou aromáticos ligados a
20 isopropilideno;
 - (iv) pelo menos um grupo aromático não-linearmente ligando a cadeia de estrutura principal.
- 25 2. O processo de acordo com item (1), no qual camadas sucessivas do objeto a ser formado de material em pó solidificável são subsequentemente solidificadas nas posições correspondentes à seção transversal do objeto.
3. O processo de acordo com item o (1) ou (2), em cujo processo, a radiação eletromagnética é provida por um laser.
- 30 4. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, que compreende uma etapa de resfriamento predefinida e/ou controlada após a etapa de sinterização.
5. O processo de acordo com item (4), que compreende uma

etapa de resfriamento do objeto após completação do objeto de uma temperatura sendo 1-50°C, preferivelmente, 1-30°C, e mais preferivelmente, 1-10°C mais baixa do que T_m do polímero ou copolímero compreendido no pó, para T_G do polímero ou copolímero compreendido no pó, a uma taxa de resfriamento de 0,01-10°C/min, preferivelmente 0,1-5°C/min, e, mais preferivelmente, 1-5°C/min, no qual T_m é o ponto de fusão, e T_G é a temperatura de transição do vidro do polímero ou do copolímero compreendido no pó.

6. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual o pó compreende um polímero ou copolímero tendo um ponto de fusão T_m em uma faixa de 100°C a 450°C, preferivelmente 150°C a 400°C, e, mais preferivelmente, 250°C a 400°C.

7. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual o pó compreende um polímero ou um copolímero, tendo uma temperatura de transição do vidro T_G em uma faixa de 50 a 300°C, preferivelmente 100°C a 300°C, e, mais preferivelmente, 130 a 250°C.

8. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual o polímero ou copolímero tem um número médio M_n de pelo menos 10.000, mais preferivelmente, 15.000 a 200.000 e, em particular, 15.000 a 100.000, ou um peso médio M_w de pelo menos 20.000, e, mais preferivelmente, 30.000 a 500.000 e, em particular, M_w 30.000 a 200.000.

9. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual o polímero ou copolímero tem um grau de polimerização n de 10 a 10.000, mais preferivelmente 20 a 5000 e, em particular, 50 a 1000.

10. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual o polímero ou copolímero contém pelo menos um grupo aromático na cadeia de estrutura principal, preferivelmente na unidade de repetição da cadeia de estrutura principal.

11. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual, de acordo com a modificação (iv), pelo menos um grupo aromático de ligação não-linear está contido na unidade de repetição da cadeia de estrutura principal.

12. O processo de acordo com item 11, no qual, de acordo com

a modificação (iv), os grupos aromáticos de ligação não-lineares são independentemente selecionados a partir do grupo de 1,2- e 1,3-fenileno, 1,3-xilileno, 2,4'- e 3,4'-bifenileno, e 2,3- e 2,7-naftaleno.

5 13. O processo de acordo com item 11 ou 12, no qual, de acordo com a modificação (iv), o polímero ou copolímero contém pelo menos um grupo aromático de ligação não-linear adicional que é diferente do grupo aromático de ligação não-linear e/ou pelo menos um grupo de ramificação, na cadeia de estrutura principal, preferivelmente na unidade de repetição da cadeia de estrutura principal.

10 14. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual os grupos aromáticos, são independentemente entre si, selecionados de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos ou policíclicos não-substituídos ou substituídos.

15 15. O processo de acordo com item 13 ou 14, no qual, de acordo com a modificação (iv), os grupos aromáticos de ligação linear são, independentemente entre si, selecionados a partir do grupo consistindo em 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 4,4'-isopropilaideno difenileno, 4,4'-difenilasulfona, 1,4-, 1,5-, 2,6-naftaleno, 4,4"-p-terfenileno e 2,2-bis-(4-fenilaen)-propano.

20 16. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual, de acordo com a modificação (i), o grupo de ramificação é um hidrocarboneto alifático, um hidrocarboneto aromático, ou um heteroareno que tem pelo menos um substituinte ou uma cadeia lateral, no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero.

25 17. O processo de acordo com item 16, no qual, de acordo com a modificação (i), as cadeias laterais independentemente entre si são selecionadas a partir do grupo consistindo em grupos alquil ou alcóxi C1 a C6 não-ramificados ou ramificados, em forma de cadeia ou de anel, e grupos arila.

30 18. O processo de acordo com item 16 ou 17, no qual, de acordo com a modificação (i), as cadeias laterais independentemente entre si são selecionadas a partir do grupo consistindo em metila, isopropila, terc-butila

ou fenila.

19. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual, de acordo com a modificação (ii), os grupos terminais da cadeia de estrutura principal são modificados por grupos terminais alquila, alcóxi, éster e/ou arila.

20. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual, de acordo com a modificação (iii), o grupo de massa é um grupo aromático ou não-aromático, no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH_2 -, ou aromáticos ligados a isopropilideno.

21. O processo de acordo com item 20, no qual de acordo com a modificação (iii), o grupo de massa é um grupo aromático ou não-aromático policíclico.

22. O processo de acordo com os itens 20 ou 21, no qual, de acordo com a modificação (iii), o grupo de massa é selecionado de fenileno, naftaleno, antraceno, bifenila, fluorenos, terfenila, decalina ou norbornano.

23. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual uma mistura de pelo menos dois polímeros diferentes ou copolímeros é usada, no qual pelo menos um dos componentes de (co-)polímero misturados tem pelo menos uma das características estruturais mencionadas no item 1.

24. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual o polímero ou copolímero é formado na base de poliamida (PA), poliariletercetona (PAEK), poliarilétersulfona (PAES), poliéster, poliéter, poliolefinas, poliestireno, polifenilinosulfeto, polivinilideno fluoreto, polifenileno-óxido, poli-imida, ou um copolímero de bloco que compreende pelo menos um dos polímeros antes mencionados.

25. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual o polímero ou copolímero é formado na base de poliamida (PA), poliariletercetona (PAEK), poliarilaétersulfona (PAES), ou um copolímero de bloco compreendendo pelo menos um dos polímeros antes mencionados.

26. O processo de acordo com item 24 ou 25, no qual o copolí-

mero de bloco é preferivelmente uma poliariletercetona (PAEK)/poliarilaétersulfona (PAES)-dicopolímero de bloco ou a PAEK/PAES/PAEK-tricopolímero de bloco.

27. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual o polímero é uma poliariletercetona (PAEK) formada na base de polieteretercetona (PEEK), polietercetona (PEK), polieteretercetona (PEEKK), polietercetona (PEK), polieteretercetona (PEEKK), polietercetonaetercetona (PEKEKK), poliarilaetereteretercetona (PEEEK), ou um copolímero compreendendo pelo menos um dos polímeros antes mencionados.

28. O processo de acordo com item 27, no qual a poliarilaetercetona (PAEK) é formada na base de um polímero ou copolímero de polietercetona (PEKK).

29. O processo de acordo com qualquer um dos itens precedentes, no qual o polímero ou copolímero na base de poliariletercetona (PAEK) tem uma viscosidade de fusão de $0,05-1,0 \text{ kN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$, preferivelmente $0,15-0,6 \text{ kN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ e, em particular, de $0,2-0,45 \text{ kN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$.

30. O processo de acordo com qualquer um dos itens 24 a 29, no qual o polímero ou copolímero de poliariletercetona (PAEK) tem um grau de polimerização n de preferivelmente 10 a 1,000, mais preferivelmente 20 a 500, e, em particular, 40 a 250.

31. O processo de acordo com qualquer um dos itens 27 a 30, no qual o polímero ou copolímero de polietercetona (PEKK) compreende 1,4-fenileno como o grupo aromático de ligação não-linear, e 1,3-fenileno como o grupo aromático de ligação não-linear na cadeia de estrutura principal do polímero, preferivelmente na unidade de repetição da cadeia de estrutura principal.

32. O processo de acordo com qualquer um dos itens (27) a 31, no qual a proporção de unidades de repetição compreendendo, respectivamente, pelo menos uma unidade de 1,4-fenileno para unidades de repetição compreendendo, respectivamente, uma unidade de 1,3-fenileno é 90/10-10/90, preferivelmente 70/30-10/90, mais preferivelmente 60/40 a 10/90.

33. Um objeto tridimensional obtido por uma sinterização seletiva

de um polímero, um copolímero ou uma mistura de polímeros na forma de pó por meio de radiação eletromagnética, no qual o polímero ou copolímero usado para o pó tem pelo menos uma das seguintes características estruturais:

5 (i) pelo menos um grupo de ramificação na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, provido que, no caso do uso de poliarilétercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

10 (ii) modificação de pelo menos um grupo terminal da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

15 (iii) pelo menos um grupo de massa na cadeia de estrutura principal do polímero de copolímero, provido que, no caso do uso de poliarilétercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH_2 -, ou aromáticos ligados a isopropilideno;

(iv) pelo menos um grupo aromático não-linearmente ligando a cadeia de estrutura principal.

34. O objeto tridimensional de acordo com o item 33, no qual o polímero ou copolímero é definido conforme denotado nos itens 6 a 32.

20 35. Um aparelho para fabricação de um objeto tridimensional a partir de um pó por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética do pó, no qual referido aparelho compreende um dispositivo de controle de temperatura disposto para ajustar um resfriamento predefinido do objeto após completção da fabricação do objeto.

25 36. O aparelho de acordo com item 35, no qual a taxa de resfriamento ajustada por meio do dispositivo de controle de temperatura depende do tipo de polímero, copolímero ou mistura de polímero compreendidos no pó.

30 37. O aparelho de acordo com o item 35 ou 36, no qual o dispositivo de controle de temperatura é ajustado dependendo do tipo predeterminado de polímero, copolímero ou mistura de polímero.

38. Um sistema de fabricação incluindo um aparelho de acordo

com qualquer um dos itens 35 a 37, e um pó compreendendo pelo menos um polímero ou copolímero conforme definido nos itens 6 a 32.

39. Um uso de um pó de polímero na fabricação de um objeto tridimensional por meio de sinterização de irradiação eletromagnética seletiva, no qual o polímero é pré-selecionado de um polímero ou copolímero tendo pelo menos uma das seguintes características estruturais :

(i) pelo menos um grupo de ramificação na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, provido que, no caso do uso de poliari-
letercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aro-
mática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

(ii) modificação de pelo menos um grupo terminal da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

(iii) pelo menos um grupo de massa na cadeia de estrutura principal do polímero de copolímero, provido que, no caso do uso de poliari-
letercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo con-
sistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH_2 -, ou aromáticos ligados a
isopropilideno;

(iv) pelo menos um grupo aromático não-linearmente ligando a cadeia de estrutura principal.

40. O uso de acordo com item 39, no qual o polímero ou copolí-
mero é definido como nos itens 6 a 32.

Verificou-se surpreendentemente que quando polímeros ou co-
polímeros modificados estruturalmente especiais são aplicados em um pro-
cesso de sinterização seletiva, um aperfeiçoamento marcado de certas pro-
priedades mecânicas muito vantajosas incluindo, mas não limitadas a, alto
endurecimento, alta resistência de compressão, alta resistência à impacto,
alta resistência à tensão e encurvamento máximos, bem como alto alonga-
mento na quebra, e alta temperatura de deflexão de calor, são obtidas nos
objetos tridimensionais fabricados, enquanto, por outro lado, características
opostas, tais como boa resistência química e baixa pós-cristalização são,
não-obstante, bem equilibradas. Além disso, verificou-se surpreendentemen-
te que pelas condições particulares do processo, ou pela observação da taxa

de resfriamento após sinterização, respectivamente, proporciona-se aperfeiçoamentos significantes das propriedades mecânicas antes mencionadas, e um bom equilíbrio com as características opostas. Além disso, uma combinação marcadamente aperfeiçoada de ambas, cristalinidade apropriadamente ajustada e baixa porosidade no objeto tridimensional fabricado, podem ser alcançadas, que contribuem para um aperfeiçoamento adicional das propriedades acima mencionadas. As vantagens da invenção são particularmente praticáveis quando polímeros de poliariletercetona modificados ou copolímeros de poliariletercetona ou polímeros de poliamida ou copolímeros de poliamida respectivamente são usados como material de polímero do pó de polímero. As combinações vantajosas de características realizadas pela presente invenção são principalmente atribuídas ao fato de que nos polímeros e copolímeros modificados estruturalmente especiais, torna-se capaz o ajuste de uma faixa vantajosa de cristalinidade no objeto tridimensional fabricado em baixa porosidade coexistente. Além disso, as vantagens da invenção são também praticáveis para compostos, no qual o valor da cristalinidade relaciona-se com a matriz de polímero do composto. Tais compostos compreendem uma ou mais cargas e/ou aditivos além de uma matriz do respectivo polímero, copolímero, ou mistura de polímero.

Para polímeros em geral, a cristalinidade final no objeto obtido é 80% ou menos, preferivelmente 50% ou menos, mais preferivelmente 5-70%, ainda mais preferivelmente 15-50% e, em particular, 15-35%. Especialmente para poliariletercetonas (PAEK), por exemplo, a cristalinidade final no objeto obtido é 5 a 45%, preferivelmente 10 a 40%, mais preferivelmente 15 a 35%, ainda mais preferivelmente 15 a 30%, e, em particular, 20 a 25%. Especialmente para poliamidas (PA), por exemplo, a cristalinidade final no objeto obtido é 10 a 50%, preferivelmente 15 a 40%, mais preferivelmente 15 a 35% e, em particular, 20 a 30%.

A porosidade para polímeros em geral é menos do que 10%, preferivelmente 5%, mais preferivelmente 3%, e, em particular, menos do que 2%.

Como uma alternativa preferida a tecnologias de processamento

de polímero clássicas envolvendo processamento por pressão de polímeros, similar a, por exemplo, moldagem por injeção, o processo de acordo com a presente invenção pode ser efetuado em camada em um processo aditivo, no qual camadas sucessivas do objeto a ser formado de material em pó solidificável são subseqüentemente solidificadas pela radiação eletromagnética em posições correspondentes à seção transversal do objeto.

Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 mostra exemplarmente um dispositivo de sinterização a laser para uma fabricação em camada de um objeto tridimensional.

10 Descrição de Concretizações Preferidas

A presente invenção é agora descrita em maiores detalhes por referência a concretizações adicionais preferidas e ainda vantajosas e exemplos, que são, contudo, apresentados para proposta ilustrativa somente, e não para serem compreendidas como limitantes ao escopo da presente invenção.

No caso, o material em pó de polímero compreende um polímero ou copolímero tendo pelo menos, opcionalmente uma combinação de condições selecionadas a partir do grupo consistindo em (i) pelo menos um grupo de ramificação na cadeia de estrutura principal, (ii) uma modificação de grupos terminais, (iii) pelo menos um grupo de massa, e (iv) pelo menos um grupo aromático que se liga não-linearmente à cadeia de estrutura principal, isto podendo resultar em um aperfeiçoamento marcado de certas propriedades mecânicas muito vantajosas incluindo alto endurecimento, alta resistência de compressão, alta resistência à impacto, alta resistência à tensão e encurvamento máximos, bem como alto alongamento na quebra, enquanto, por outro lado, propriedades opostas, tais como boa resistência química e baixo pós-encolhimento são, não-obstante, bem equilibradas. Além disso, uma diminuição da porosidade do objeto fabricado pode ser tornada possível, contribuindo adicionalmente com o aperfeiçoamento das propriedades mecânicas do objeto fabricado.

Os objetos fabricados por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética de um pó compreendendo pelo menos um polímero

têm tipicamente um valor de cristalinidade substancialmente mais alto do que os objetos fabricados por tecnologias de processamento de polímero clássicas, similar a, por exemplo, moldagem por injeção. Isto é, em um processo para fabricação de um objeto tridimensional a partir de um pó por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética do pó compreendendo pelo menos um polímero, por exemplo, de um tipo conforme é ilustrado na figura 1, a cristalinidade do objeto fabricado tende a tornar-se alta se o polímero ou copolímero estruturalmente modificado de acordo com a invenção for usado. Especificamente, no processo de construção em camada, uma temperatura de leito de pó alta a cerca de 1-50°C, preferivelmente 1-30°C, ainda mais preferivelmente 1-20°C, e mais preferivelmente 1-10°C, abaixo do ponto de fusão T_m do polímero, é geralmente usada. O objeto é tipicamente exposto a temperaturas de processamento relativamente altas por um período de tempo substancial, e usualmente ainda suporta períodos de resfriamento muito longos. Para prevenir ou minimizar ondulação do objeto durante o processo de construção, a temperatura de processamento deve ser mantida próxima ao ponto de fusão do polímero contido no pó de modo a proporcionar uma boa conexão entre camadas sucessivas, e minimizar a formação de poros devido a uma fusão inadequadamente das partículas de pó. Consequentemente, durante o processo total de construção, a temperatura do leito de pó é mantida acima da temperatura de cristalização T_c do polímero. O próprio objeto formado pode ser exposto por um longo período à temperaturas acima de T_c . No final do processo de construção, quando todas as fontes de aquecimento da máquina de sinterização são desligadas, o resfriamento através de T_c do objeto inicia-se devido a perda de calor natural para o ambiente. Devido a baixa condutividade de calor do pó de polímero e ao grande leito de pó, isto pode levar horas a dias, - dependendo do pó de polímero usado, e das condições de processamento, isto é, sem pré-definição de uma taxa correta de resfriamento - que pode possivelmente adicionalmente aumentar a cristalização do objeto de polímero, eventualmente durante o processo de resfriamento. Sem controle correto, mesmo pós-cristalização do objeto de polímero sinterizado a laser pode ocorrer.

Como uma consequência, cristalinidades relativamente altas e parcialmente extremamente altas são obtidas no objeto fabricado sem a etapa de resfriamento controlada de acordo com a presente invenção. Por sua vez, sem limitar corretamente a cristalinidade, as propriedades mecânicas relevantes do objeto podem ser deterioradas.

Por outro lado, no processo de sinterização seletiva de acordo com a presente invenção, a cristalinidade no objeto fabricado pode ser benéficamente ajustada alta o bastante para também proporcionar influências positivas em alta resistência química, baixo pós encolhimento em temperaturas acima de T_g , ou alto endurecimento do objeto fabricado. Desse modo, um excelente equilíbrio de propriedades pode ser alcançado pela presente invenção.

Quando a cristalinidade do material fabricado a partir do material em pó de polímero é corretamente limitada, e preferivelmente ajustada dentro de uma faixa particular, um aperfeiçoamento marcado de certas propriedades mecânicas muito vantajosas, similar a resistência à tensão, módulo de Young e alongamento na quebra, podem ser alcançado. Meios particularmente eficazes e preferidos de modo a limitar a cristalinidade do objeto fabricado são: 1) Pré-seleção de um tipo adequado de material de polímero, 2) prestar atenção às características estruturais e/ou modificações do polímero compreendido pelo pó pré-selecionado, e/ou 3) prestar atenção a uma etapa de resfriamento predefinida e/ou controlada após conclusão do processo de sinterização do objeto.

Desse modo, de acordo com uma concretização preferida da invenção, uma etapa de resfriamento predefinida e/ou controlada é preferivelmente aplicada ao objeto após conclusão do objeto após a sinterização. A etapa de resfriamento predefinida e/ou controlada pode ser realizada por resfriamento vagaroso predefinido, possivelmente mais baixo do que o resfriamento nativo (passivo), ou por resfriamento ativo de modo a proporcionar resfriamento rápido. Visto que as condições da etapa de resfriamento predefinida e/ou controlada dependem do tipo e especificação do polímero, copolímero ou mistura de polímero, ajustes úteis na referida etapa de resfri-

amento podem ser experimentalmente testados com a condição que a cristalinidade final no objeto fabricado é controlada tal que o objeto fabricado tenha as características mecânicas desejadas.

Contudo, a taxa de resfriamento após completação do objeto
5 pode também afetar a ondulação e, desse modo, a estabilidade dimensional do objeto. Verificou-se surpreendentemente que a taxa de resfriamento pode ser predefinida tal que o objeto tridimensional não tenha somente uma cristalinidade diminuída, proporcionando as propriedades mecânicas vantajosas acima mencionadas, mas também uma alta estabilidade dimensional, isto é,
10 ele não ondula.

Um tipo adequado de material de polímero pode ser selecionado de poliariletercetona (PAEK), poliarilaétersulfona (PAES), poliamidas, poliésteres, poliéteres, poliolefinas, poliestirenos, polifenilenossulfetos, polivinilideno-fluoretos, polifenilenóxidos, poli-imidas e copolímeros compreendendo
15 pelo menos um dos polímeros antes mencionados, no qual a seleção não é, contudo, limitada aos polímeros e copolímeros acima mencionados. Por exemplo, polímeros e copolímeros de PAEK adequados são preferivelmente selecionados de polieteretercetona (PEEK), polietercetona (PEKK), polietercetona (PEK), polieteretercetona (PEEKK), polietercetonaetercetona (PEKEKK), poliarilaetereteretercetona (PEEEK) e copolímeros
20 compreendendo pelo menos um dos polímeros antes mencionados. Polímeros ou copolímeros de poliamida adequados podem ser selecionados a partir do grupo consistindo em poliamida PA6T/6I, poli-m-xililenadipamida (PAMXD6), poliamida 6/6T, elastômeros de poliamida similares a polieterblocoamida, tal como materiais baseados em PEBA[®], poliamida 6, poliamida 66,
25 poliamida 11, poliamida 12, poliamida 612, poliamida 610, poliamida 1010, poliamida 1212, poliamida PA6T/66, PA4T/46, e copolímeros compreendendo pelo menos um dos polímeros antes mencionados. Polímeros ou copolímeros de poliestireno adequados podem ser selecionados a partir do grupo
30 consistindo em polialquilentereftalatos (por exemplo, PET, PBT) e seus copolímeros com ácido isoftálico e/ou 1,4-ciclo-hexanodimetilaole. Polímeros e copolímeros de poliolefina adequados podem ser selecionados a partir do

grupo consistindo em polietileno e polipropileno. Polímeros ou copolímeros de poliestireno adequados podem ser selecionados a partir do grupo consistindo em poliestirenos sindiotáticos e isotáticos. Características estruturais respectivas definidas nas reivindicações em anexo podem ser consideradas por métodos e meios adequados, mudanças estruturais, seleção de componentes adequados dos co(polímeros), e assim por diante.

Um polímero ou copolímero particularmente preferível para o processo de sinterização seletiva, de acordo com a invenção, tem pelo menos uma das seguintes características estruturais e/ou modificações:

(i) pelo menos um grupo de ramificação na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

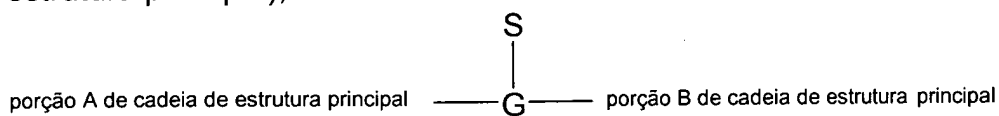
(ii) modificação de pelo menos um grupo terminal da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

(iii) pelo menos um grupo de massa na cadeia de estrutura principal do polímero de copolímero, provido que, no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH_2 -, ou aromáticos ligados a isopropilideno;

(iv) pelo menos um grupo aromático não-linearmente ligando a cadeia de estrutura principal.

As modificações estruturais (i) a (iv) são explanadas em seguida.

Pela característica estrutural (i) "grupo de ramificação", um grupo G é para ser significativo tendo, além das ligações que ligam as porções da cadeia de estrutura principal do polímero (porções A e B da cadeia de estrutura principal), conforme mostrado abaixo



pelo menos uma cadeia lateral e substituinte S respectivamente. Vantajosamente, G é um hidrocarboneto alifático, um hidrocarboneto aromático, ou um heteroareno. As cadeias laterais ou os substituintes "S" respecti-

vamente afetam a mobilidade da cadeia de polímero na fusão e, desse modo, capacita influenciar adequadamente a cristalinidade final do objeto fabricado. Preferivelmente, os substituintes são independentemente entre si selecionados a partir do grupo consistindo em grupos alquil e alcóxi C1 a C6 não-ramificados ou ramificados, em forma de cadeia ou de anel, e grupos arila, no qual metila, isopropila, terc-butila ou fenila são particularmente preferidos. Além disso, cadeias laterais ou substituintes S são preferidos, que respectivamente permitem derivatizações adicionais dos polímeros ou copolímeros obtidos opcionalmente após desproteção, por exemplo, da síntese de copolímeros de enxerto. A ilustração exemplar acima do grupo de ramificação mostra meramente um grupo de ramificação. Contudo, mais grupos de ramificação podem existir no polímero, em particular no caso em que o grupo de ramificação é uma parte da unidade de repetição do polímero. A unidade estrutural (G-S) também pode ser componente simples ou múltiplo das porções acima mostradas A e/ou B da cadeia de estrutura principal. No caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero.

Pela característica estrutural (ii) "modificação de pelo menos um grupo terminal da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero", é para ser significativo, conforme mostrado abaixo, a derivatização de uma extremidade ou ambas extremidades X e Y da cadeia de estrutura principal do polímero por

$(X)_n$ – cadeia de estrutura principal do polímero – $(Y)_m \rightarrow (R_1)_n$ – cadeia de estrutura principal do polímero – $(R_2)_m$

significa dos grupos terminais R_1 e/ou R_2 , no qual n, m são, independentemente entre si, 0, ou um número inteiro, preferivelmente 1, no qual ambos n, m são concorrentemente 0. Conforme denotado por n, m, modificações múltiplas de grupos terminais podem existir. Nesta concretização, é relevante que respectivamente grupos terminais não-modificados X e Y podem servir como cristal de semente e, conseqüentemente, podem estimular uma cristalização excessiva desejada. Portanto, pelo menos um dos

grupos terminais X e Y do polímero de copolímero podem ser derivatizados de modo a interferir com a cristalização e, desse modo, limitando a cristalinidade do objeto fabricado. Preferivelmente, os grupos terminais R_1 e R_2 são independentemente selecionados de grupos alquila, alcóxi, éster e/ou arila.

5 Por exemplo, R_1 e R_2 são independentemente entre si selecionados a partir do grupo consistindo em grupos alquila C1-C6 ramificados ou não-ramificados, preferivelmente, metila, isopropila ou terc-butila; grupos alcóxi C1-C6 ramificados ou não-ramificados, preferivelmente metóxi, isopropilóxi, t-butilóxi; grupos éster alifático C1-C6 substituídos ou não-substituídos, pre-
10 ferivelmente éster de metila, éster de etila, éster de isopropila ou éster de terc-butila; grupos éster aromático substituídos ou não-substituídos, preferivelmente éster benzoico, e grupos arila substituídos ou não-substituídos, preferivelmente fenila, naftila, antracenila. Os grupos terminais podem tam-
15 bém serem selecionados tal que eles resultem em uma extensão de cadeia por uma reação química entre si em temperaturas preferivelmente acima da T_m do polímero, por exemplo, policondensação, substituição eletrofílica ou nucleofílica, ou reação de acoplamento. Isto, por sua vez, faz com que a cristalinidade final dentro do objeto diminua por uma massa molar aumenta-
da.

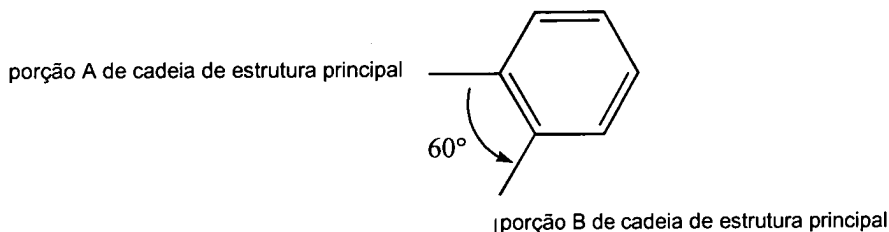
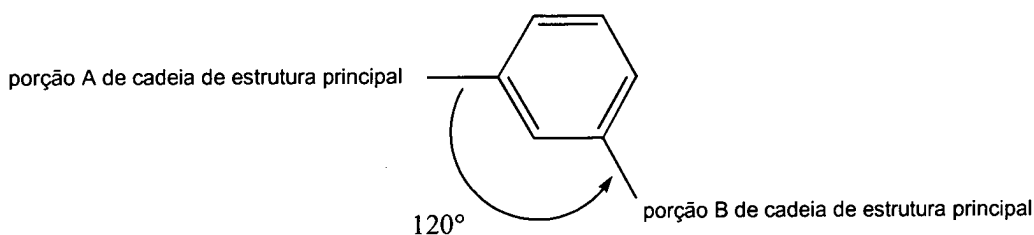
20 Pela característica estrutural (iii) "grupos de massa", por exemplo, cicloalquilas similares a ciclo-hexila ou cicloalquilas policíclicas similares a decalinas ou norbornanos que podem conter heteroátomos dentro de sua estrutura de anel, são significativos. Exemplos adicionais para grupos de massa são aromáticos similares a fenileno ou aromáticos policíclicos con-
25 densados ou heteroaromatos, por exemplo, naftaleno ou antraceno, fluoreno e derivados de fluoreno, ou hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, similares a bifenileno ou terfenileno. Os grupos de massa representam segmentos de haste rígidos dentro da cadeia de polímero, podendo, desse modo, interferir com a cristalização, e contribuir para uma cristalinidade final inferior
30 dentro do objeto fabricado. A seleção do grupo de massa depende do tipo de polímero ou copolímero. Enquanto por exemplo no caso de um polímero alifático, tal como polietileno, já uma unidade de fenileno pode representar um

grupo de massa, o fenileno não pode ser relacionado como um grupo de massa no caso de uma poliariletercetona que, por definição, contém unidades de fenileno. No caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), para a concretização de acordo com a característica estrutural iii), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naf-
5 taleno e CH_2 -, ou aromáticos de ligação de isopropilideno.

Pela característica estrutural (iv) "grupos aromáticos que se ligam não-linearmente", os grupos aromáticos são significativos que ligam porções da cadeia de estrutura principal tal que elas estão posicionadas não-linearmente entre si, isto é, o ângulo entre as porções da cadeia de es-
10 trutura principal é diferente de 180° .

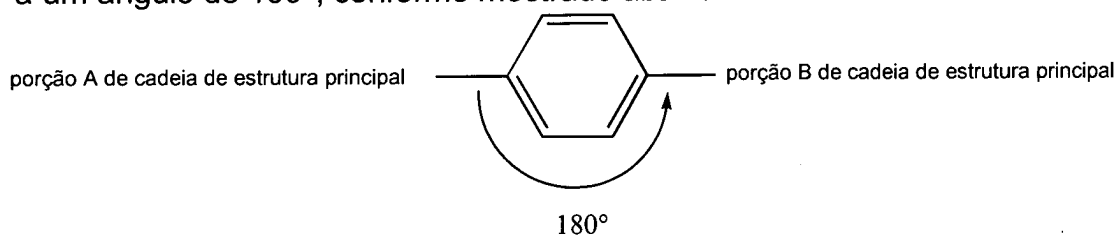
Pela incorporação de grupos aromáticos que se ligam não-linearmente na cadeia de estrutura principal de um polímero, a cristalinidade final do objeto fabricado pode ser diminuída em um modo controlado, pelo que propriedades mecânicas vantajosas similares a módulo de Young, resis-
15 tência à tensão e alongamento na quebra, são obtidas. Em adição, o ponto de fusão do polímero pode ser diminuído pela incorporação dos grupos aromáticos de ligação não-linear tal que ele esteja dentro de uma faixa de temperatura particularmente vantajosa, e a temperatura do vidro pode ser ajus-
20 tada tal que o objeto fabricado tenha uma temperatura de distorção de calor particularmente vantajosa.

Grupos aromáticos que se ligam não-linearmente são, por exemplo, 1,3-fenileno e 1,2-fenileno, visto que eles ligam juntos as porções A e B da cadeia de estrutura principal do polímero, conforme mostrado abaixo



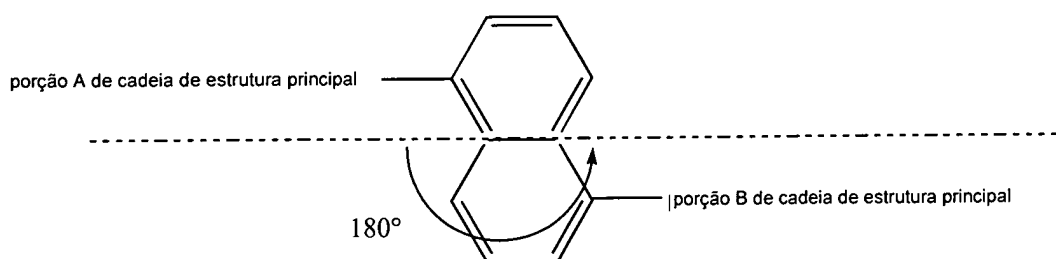
em um ângulo de 120° e 60° , respectivamente. Grupos aromáticos não-lineares adicionalmente preferidos são, por exemplo, 1,3-xilileno, 2,4' e 3,4'-bifenileno, bem como 2,3- e 2,7-naftaleno.

- 5 Em contraste ao grupo de ligação não-linear, um grupo aromático que se liga linearmente liga as porções da cadeia de estrutura principal em um ângulo de 180° . Por exemplo, 1,4-fenileno representa um grupo aromático que se liga linearmente, visto que as porções esquematicamente representadas A e B da cadeia de estrutura principal do polímero estão ligadas a um ângulo de 180° , conforme mostrado abaixo.

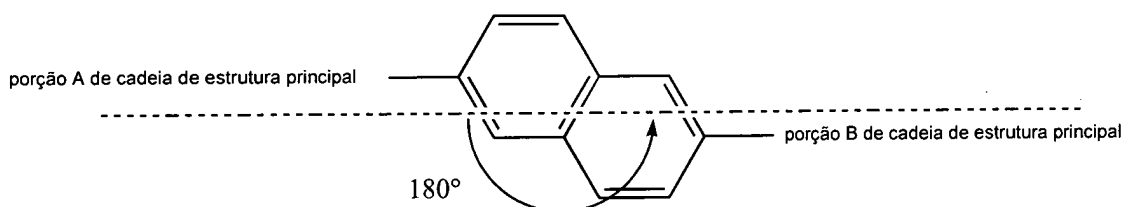


- 10 Um grupo de ligação linear consistindo em um aromático condensado pode ligar linearmente as porções da cadeia de estrutura principal em dois modos diferentes, que é exemplarmente elucidado por meio de naftaleno, mas que é também válido para outros aromáticos condensados tais como, por exemplo, antraceno ou fenantreno. Por exemplo, naftaleno na
- 15 forma de 1,4-naftaleno pode ligar as porções A e B da cadeia de estrutura principal do polímero juntas em um ângulo de 180° . Alternativamente, o naftaleno pode também ligar-se linearmente na forma de 1,5-naftaleno ou 2,6-naftaleno, no qual as porções A e B representadas esquematicamente da cadeia de estrutura principal são, em seguida, dispostas paralelas entre si.

1,5-naftaleno unidade que se liga linearmente: :



2,6-naftaleno unidade que se liga linearmente:



As figuras exemplares acima para respectivamente o grupo aromático de ligação não-linearmente e linearmente mostram meramente respectivamente um grupo aromático de ligação não-linear e linear. Contudo, mais respectivamente grupos de ligação não-linear e linear podem estar presentes no polímero, em particular se o grupo aromático não-linear ou linear é um componente da unidade de repetição do polímero.

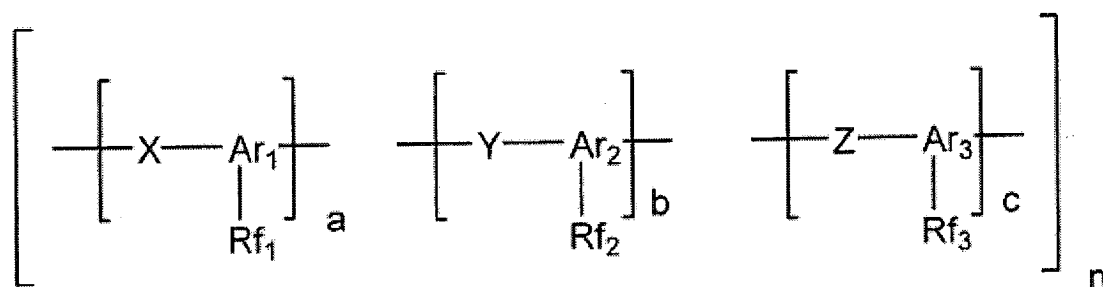
De acordo com característica estrutural (iv), combinações de grupos aromáticos que se ligam não-linearmente e linearmente são possíveis.

Além disso, um peso molecular adequadamente ajustado do polímero contido no pó pode contribuir para uma diminuição significativa da cristalinidade no objeto fabricado, que, por sua vez, resulta em um significativo aperfeiçoamento de certas propriedades mecânicas muito vantajosas no objeto fabricado. Desse modo, o peso molecular M_n (número médio) é preferivelmente ajustado a pelo menos 10.000, mais preferivelmente 15.000 a 200.000 e, em particular, 15.000 a 100.000, ou M_w (média de peso) é preferivelmente ajustada a pelo menos 20.000, e, mais preferivelmente, 30.000 a 500.000, e, em particular, 30.000 a 200.000.

Explicações análogas conforme citadas acima para o peso molecular também aplicam-se a viscosidade de fusão do polímero ou copolíme-

tas por meio de polímeros e copolímeros de PAEK que são adequados para uma pré-seleção aplicável a um processo de sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética. É óbvio para um versado na técnica que as propriedades estruturais ou modificações descritas abaixo podem, do mesmo modo, serem aplicadas a outros tipos de polímeros ou copolímeros.

A fórmula mostrada abaixo mostra uma estrutura geral de polímeros e copolímeros de PAEK ou PAES que são preferidos para manufaturar objetos sinterizados a laser, no qual peculiaridades preferidas sozinhas ou em combinação de modo a obter baixas cristalinidades, serão adicionalmente descritas abaixo:



Ar_1 , Ar_2 e Ar_3 são hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos ou policíclicos não-substituídos ou substituídos que se ligam linearmente ou não-linearmente, no qual independente de Rf_1 , Rf_2 e/ou Rf_3 sendo H, substituintes podem ser opcionalmente selecionados de:

Rf_1 , Rf_2 , Rf_3 independentemente entre si são selecionados a partir do grupo consistindo em grupos alcóxi e alquila cíclica ou ramificada, de cadeia reta C1-C6, e grupos arila, preferivelmente Me, i-Pr, t-Bu, Ph (para Ar_1 , Ar_2 e Ar_3 não-substituída, Rf_1 , Rf_2 , $\text{Rf}_3 = \text{H}$), no qual cada Ar_1 , Ar_2 e Ar_3 podem ter um ou mais substituinte(s) Rf_1 , Rf_2 , Rf_3 respectivamente,

$\text{X} = \text{O}$ e/ou S

$\text{Y} = \text{CO}$ e/ou SO_2

$\text{Z} = \text{SO}_2$, CO , O e/ou S

a é um inteiro baixo que é maior do que 0, preferivelmente menor do que 12, mais preferivelmente 1 a 6 e, em particular 1 a 3,

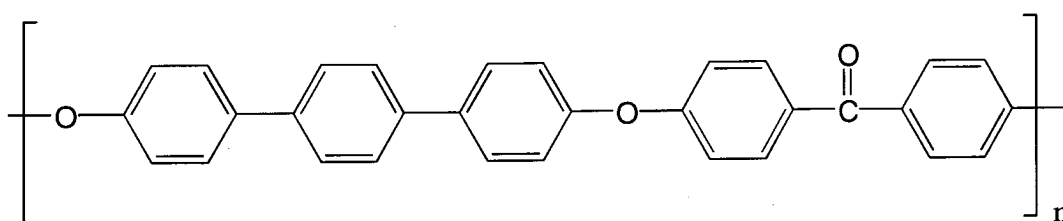
b é um inteiro baixo que é maior do que 0, e preferivelmente mais baixo do que 12, mais preferivelmente 1 a 6, e, em particular 1 a 3,

c é 0 ou um inteiro baixo, preferivelmente mais baixo do que 12, mais preferivelmente 1 a 6 e, em particular, 1 a 3,

n denota o grau de polimerização.

Na fórmula geral acima, os índices a, b e c denotam o número de unidades respectivas na unidade de repetição do polímero, ou as unidades de repetição do copolímero respectivamente, no qual uma ou mais unidade(s) do mesmo tipo, por exemplo, a unidade indexada com a, pode estar localizada entre unidades de um tipo diferente, por exemplo, a unidade indexada com b e/ou c. A localização das unidades respectivas na unidade de repetição pode ser derivada da abreviação do derivado de PAEK.

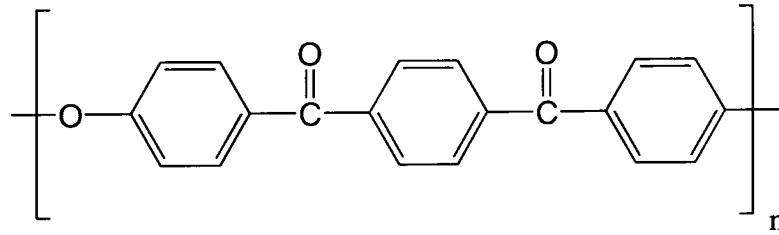
A fórmula geral acima para polímeros ou copolímeros de PAEK- ou PAES deve ser esclarecida por meio dos exemplos seguintes de um polímero de PAEK de acordo com a invenção. Desse modo, em uma concretização de uso de PAEK de acordo com a invenção, Ar₁ é 4,4"-p-terfenileno não-substituído, X = O, e a = 1, Ar₂ é 1,4-fenileno não-substituído, Y é O, e b = 1, e Ar₃ é 1,4-fenileno não-substituído, z é CO, e c = 1, no qual a fórmula estrutural seguinte resulta para esta PAEK



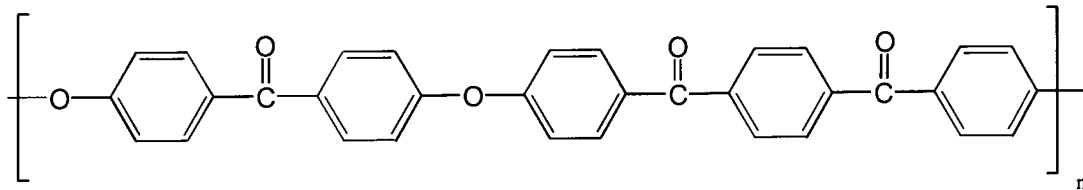
, no qual n denota o grau de polimerização.

Nos polímeros e copolímeros de PAEK, além dos grupos convencionais de 1,4, grupos sendo mais volumoso como aqueles selecionados a partir do grupo consistindo em bifenilenos, naftalenos e CH₂-, ou aromáticos ligados a isopropilideno devem ser selecionados, similar a p-terfenileno.

Os dois exemplos seguintes para a PAEK polímeros PEKK e PEKEKK são exemplos de polímeros de PAEK tendo grupos aromáticos que se ligam linearmente. Desse modo, por exemplo, para PEKK, Ar₁ é um 1,4-fenileno não-substituído, X é O, e a = 1, Ar₂ é um 1,4-fenileno não-substituído, Y é CO, e b = 2 e c = 0, no qual a seguinte fórmula estrutural resulta em PEKK



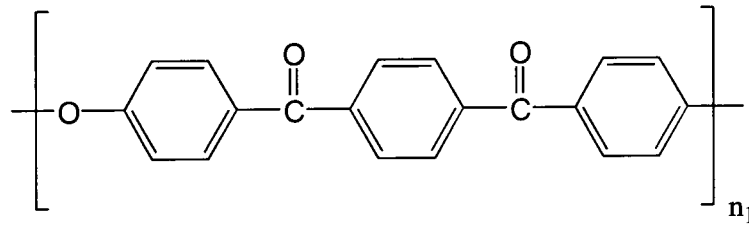
, no qual n denota o grau de polimerização. No Exemplo adicional PEKEKK, Ar_1 é 1,4-fenileno não-substituído, X é O, e $a = 2$, Ar_2 é 1,4-fenileno não-substituído, Y é CO, e $b = 3$ e $c = 0$, no qual a seguinte fórmula estrutural resulta em PEKEKK



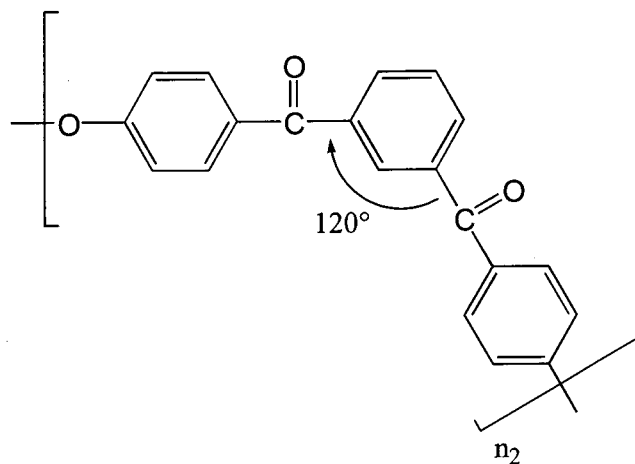
5. , no qual n denota o grau de polimerização.

O exemplo seguinte mostra um polímero de PAEK aplicado de acordo com a invenção, a saber, um copolímero de PEKK tendo unidades que se ligam não-linearmente. Este copolímero de PEKK tem 2 unidades de repetição diferentes (cf. unidade de repetição A e B na fórmula estrutural abaixo).

unidade de repetição A:



unidade de repetição B:



Na unidade de repetição A, Ar_1 é 1,4-fenileno não-substituído, X é O, e $a = 1$, Ar_2 é 1,4-fenileno não-substituído, Y é CO, $b = 2$ e $c = 0$. Na unidade de repetição B, Ar_1 é 1,4-fenileno não-substituído, X é O, e $a = 1$, Ar_2 é 1,3-fenileno não-substituído, Y é CO, e $b = 1$, e Ar_3 é 1,4-fenileno, Z é CO, e c é 1. Dependendo da síntese, as unidades de repetição A e B podem ser dispostas estritamente alternantes, estatisticamente, ou em bloco na cadeia de estrutura principal do copolímero. O grau de polimerização n deste copolímero de PEKK resulta da soma de n_1 e n_2 .

Na sinterização seletiva dos copolímeros de PEKK acima, foi surpreendentemente verificado que a cristalinidade final do objeto fabricado é a mais baixa quanto mais alto o teor de unidades de 1,3-fenileno é (comparar Exemplo 1 com Exemplo 2). Além disso, foi verificado que o ponto de fusão do copolímero pode ser abaixado pelo aumento do teor de unidades de 1,3-fenileno no copolímero de PEKK. Tal abaixamento do ponto de fusão é uma vantagem para o processamento processual na sinterização a laser. Desse modo, uma temperatura mais baixa da câmara de processo pode ser

selecionada, que capacita um processo de sinterização eficiente de energia. Portanto, a proporção de unidades de 1,4-fenileno Ar_2 na unidade de repetição A para unidades de 1,3 fenileno Ar_2 na unidade de repetição B é preferivelmente 90/10 – 10/90, mais preferivelmente 70/30 – 10/90 e, em particular, 60/40 – 10/90. Tais copolímeros de PEKK podem, por exemplo, serem obtidos por substituição aromática eletrofílica de difeniléter, bem como ácido tereftálico e cloreto ácido, respectivamente, como o monômero tendo unidades de 1,4-fenileno e ácido isoftálico e cloreto ácido, respectivamente, como o monômero tendo unidades de 1,3-fenileno.

Além disso, a proporção entre o número de grupos cetona Y e o número de grupos éter ou tioéter é preferivelmente 1:4 to 4:1. Dentro desta faixa, a cristalinidade final no objeto fabricado pode ser significativamente reduzida.

Quanto maior o espaço requerido dos hidrocarbonetos aromáticos Ar_1 , Ar_2 e Ar_3 , mais os hidrocarbonetos aromáticos comportam-se similar a um segmento de haste rígido, e mais baixa é a cristalinidade final do objeto fabricado. Conseqüentemente, é preferido que os grupos de hidrocarboneto aromático Ar_1 , Ar_2 e Ar_3 sejam respectivamente e independentemente selecionados a partir do grupo consistindo em 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 4,4'-isopropilaidendifenileno, 4,4'-difenilasulfona, 1,4-, 1,5- e 2,6-naftaleno, 4,4"-p-terfenileno e 2,2-bis-(4-fenilaen)-propano para grupo aromáticos que se ligam linearmente, e para grupo aromáticos que se ligam não-linearmente, eles são respectivamente e independentemente selecionados a partir do grupo consistindo em 1,2- e 1,3-fenileno, 1,3-xilileno, 2,4'- e 3,4'-bifenileno e 2,3- e 2,7-naftaleno.

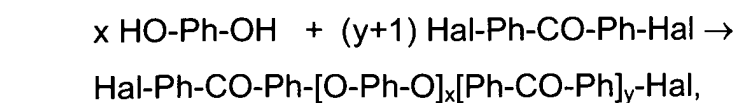
No caso de poliariletercetonas, grupos de ramificação podem ser providos por hidrocarbonetos aromáticos Ar_1 , Ar_2 e Ar_3 tendo substituintes Rf_1 , Rf_2 , Rf_3 , no qual neste caso não é relevante se a ligação no aromático é linear ou não-linear.

Uma possibilidade adicional para produção do polímero tal que as cristalinidades baixas no objeto fabricado sejam alcançadas após o processo de sinterização seletiva é o uso de um copolímero adequado. Para

PAEK, além dos copolímeros de PEKK acima mencionados, copolímeros com poliariletersulfona (PAES) são preferidos, em particular preferivelmente poliariletercetona(PAEK)/poliariletersulfona(PAES)-dicopolímeros de bloco, ou PAEK/PAES/PAEK-tricopolímeros de bloco, mais preferivelmente polie-
 5 tercetona (PEK)/ polietersulfona (PES)-dicopolímeros de bloco, ou PEK/PES/PEK-tricopolímeros de bloco. Verificou-se que a cristalinidade do objeto fabricado é a mais baixa quanto mais alta a quantidade do componen-
 10 te de poliariletersulfona é. Desse modo, a proporção do número de grupos sulfona Z para o número de grupos ceto Y é preferivelmente entre 50:50 e 10:90. Dentro desta faixa de proporção, uma temperatura de transição do vidro (T_g) e um ponto de fusão (T_m) do material de polímero podem ser ajustados que é adequado para processamento do polímero em um aparelho para fabricação de um objeto tridimensional por uma sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética. De modo a proporcionar uma tempe-
 15 ratura de processamento adequada para um processo de sinterização seletiva, referidos copolímeros de PEK/PES preferivelmente têm uma T_g mais alta do que 180°C e uma temperatura de fusão T_m de 300 a 430°C .

Os grupos terminais da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero dependem dos tipos de monômeros usados para síntese, e
 20 do tipo de polimerização. Em seguida, dois tipos diferentes de esquemas de síntese de PAEK resultando em tipos diferentes de PAEKs com grupos terminais diferentes são mostrados.

PAEKs podem ser normalmente sintetizadas em dois tipos, a saber, por substituição aromática eletrofílica (Friedel-Crafts-Acylation), ou
 25 substituição aromática nucleofílica. Por exemplo, na síntese nucleofílica de uma PAEK, um 1,4-bis-hidróxibenzeno é polimerizado com um componente 4,4' benzofenona di-halogenado:

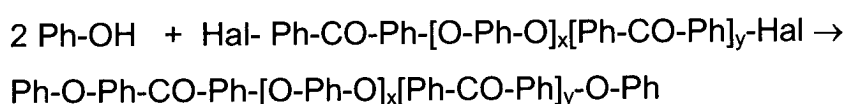


30 no qual Hal é F, Cl, Br e x e y denotam o número de monômeros incorporado no polímero.

Como um resultado, a cadeia de estrutura principal de PAEK, no

exemplo acima, PEEK pode ser terminada com um grupo de halogênio residual após a polimerização, mais adequadamente com flúor, opcionalmente alternativamente com cloro ou bromo, em nenhuma ou uma extremidade (não-mostrada), ou em ambas as extremidades (mostradas) da cadeia de estrutura principal. O mesmo aplica-se para a síntese de PAEK ou copolímeros de polietersulfona (PAES), no qual a unidade de cetona di-halogenada pode ser substituída parcialmente por uma sulfona aromática di-halogenada. O componente aromático bis-hidróxi pode, do mesmo modo, ser parcialmente ou totalmente substituído por um componente de bistirol.

10 Por exemplo, as extremidades substituídas de halogênio do polímero podem ser derivatizadas por uma reação de terminação com fenol:

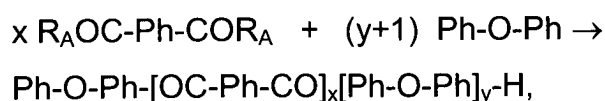


Preferivelmente, Hal nas fórmulas acima é F.

15 O mesmo aplica-se para a síntese de copolímeros de PAEK- ou polietersulfona(PAES), no qual a unidade de cetona di-halogenada é parcialmente substituída por uma unidade de sulfona aromática di-halogenada. O componente aromático bis-hidróxi pode ser substituído parcialmente ou totalmente por um componente bistirol também.

20 No caso de síntese de polímeros ou copolímeros de PAEK por reação de substituição aromática eletrofílica, diacil aromatos, por exemplo, diácidos aromáticos ou, preferivelmente, cloretos diácidos aromáticos ou anidridos diácidos aromáticos, são polimerizados com um componente de bisaromático éter ou tioéter. Por exemplo, para PEKK, isto pode resultar em

25 polímeros ou copolímeros de PEKK com grupos fenila em nenhuma ou uma extremidade (não-mostrada), ou ambas as extremidades (mostradas) da cadeia de estrutura principal:

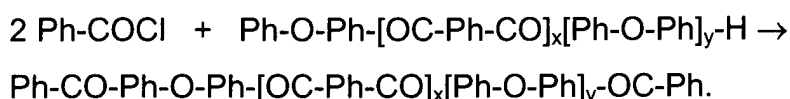


30 no qual R_A é Cl ou $-\text{OH}$, e x e y denotam o número de monômeros incorporado no polímero.

Alternativamente, uma síntese por uma rota de monômero sim-

ples usando, por exemplo, um cloreto monoácido aromático, pode ser aplicada.

Por exemplo, os grupos fenila nas extremidades do polímero podem ser derivatizados por uma reação de terminação com cloreto de ácido benzoico:



Indiferente se uma reação de substituição nucleofílica ou aromática é escolhida, para abaixar a cristalização do polímero, os grupos terminais podem ser preferivelmente substituídos, por exemplo, tal que um polímero de PAEK tenha a seguinte fórmula:



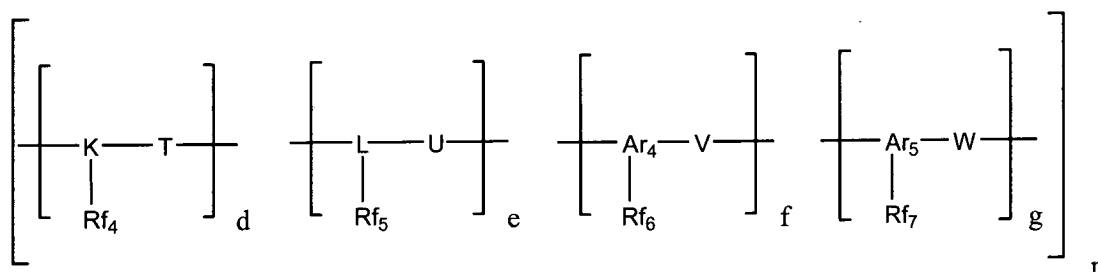
no qual U é uma porção de ligação, por exemplo NH, O, CO, CO-O-, SO, uma ligação simples, $-(\text{CH}_2)_k$ no qual k é 1-6, ou similar; e as porções estruturais esquerda e direita R_T podem ser as mesmas, ou grupos estruturais diferentes, usualmente as porções estruturais R_T são as mesmas. Preferivelmente, R_T é selecionado a partir do grupo de resíduos de hidrocarboneto aromático não-substituídos ou substituídos alifáticos. U pode ser formado por reação direta com as extremidades do polímero ou copolímero, por exemplo, um composto hidróxi monofuncional pode formar O como U, ou pode ser introduzido como um substituinte do reagente de terminação, por exemplo, HO-Ph-COO-terc-butila pode formar COO como U.

Além disso, se é necessário aumentar a taxa de cristalização de modo a ajustar a cristalinidade do objeto fabricado tridimensional apropriadamente, as poliariletercetonas com um grupo terminal halogenado podem ser terminadas com terminais de grupo iônico similares a, por exemplo, sais de fenato similares a $\text{NaOPhSO}_3\text{Na}$ ou $\text{NaOPhCOPhOPhSO}_3\text{Na}$. A acidificação subsequente dos sais de fenato com, por exemplo, HCl, conduz a grupos terminais $-\text{SO}_3\text{H}$ que mostram um efeito de nucleação levemente reduzido.

Além disso, em seguida – novamente exemplarmente – agora por meio de polímeros e copolímeros de PA, características estruturais ou

modificações adicionalmente significantes de um material de polímero ou copolímero são descritas, que são adequadas para uma pré-seleção aplicável a processo de sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética. Para o versado na técnica, é aparente que as características estruturais ou modificações descritas abaixo podem, por sua vez, serem aplicadas a outros tipos de polímeros também.

A fórmula abaixo mostra uma estrutura geral de polímeros e copolímeros de PA parcialmente aromáticos, que é preferida para fabricar objetos sinterizados a laser, no qual peculiaridades necessárias para obtenção de baixas cristalinidades são adicionalmente descritas aqui em seguida:



K, L = grupos alquila C₂–C₂₀ de cadeias lineares ou cíclicos, não-substituídos ou substituídos,

Ar₄ e Ar₅ são hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos ou policíclicos, não-substituídos ou substituídos, que se ligam linearmente ou não-linearmente, no qual, independente de Rf₄, Rf₅, Rf₆ e/ou Rf₇ sendo H, os substituintes podem ser opcionalmente escolhidos de:

Rf₄, Rf₅, Rf₆, Rf₇ são independentemente entre si selecionados a partir do grupo consistindo em grupos alquila C₁–C₆ cíclicos ou ramificados, de cadeia linear e grupos alcóxi, e grupos arila, preferivelmente selecionados de Me, i-Pr, t-Bu, Ph, no qual cada de K, L, Ar₄ e Ar₅ respectivamente tem um ou mais substituintes Rf₄, Rf₅, Rf₆, Rf₇ (para K, L, Ar₄ e Ar₅ não-substituído, então Rf₄, Rf₅, Rf₆, Rf₇ = H), T, U, V, W = -NH-CO- ou -CO-NH-, d é um número inteiro baixo sendo maior do que 0, e preferivelmente menor do que 12, mais preferivelmente 1 a 6, e em particular, 1 a 3, e, f e g são 0, ou um número inteiro baixo, preferivelmente menor do que 12, mais preferivelmente 1 a 6 e, em particular, 1 a 3, n denota o grau de polimerização.

Na fórmula geral acima, os índices d, e, f e g denotam o número

das respectivas unidades de repetição do polímero e nas respectivas unidades de repetição do copolímero, respectivamente, no qual uma ou mais unidade(s) do mesmo tipo, por exemplo, a unidade indexada com d, pode estar localizada entre as unidades de outro tipo, por exemplo, a unidade indexada com e, f e/ou g.

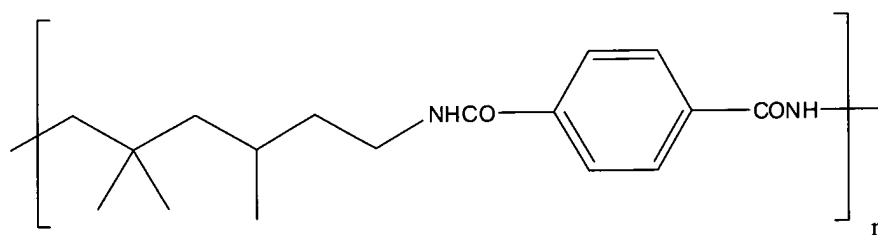
5

O exemplo seguinte para um polímero de poliamida usado de acordo com a invenção deve esclarecer a fórmula geral acima para polímeros de poliamida.

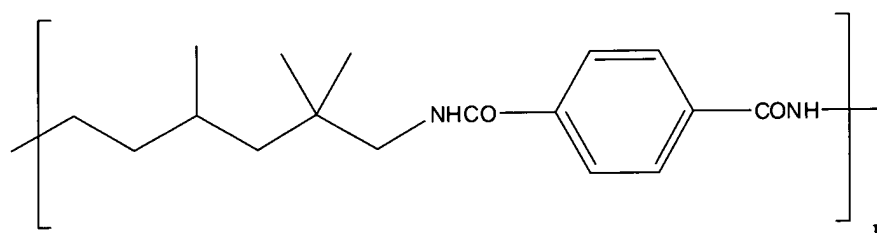
O polímero de poliamida PA6-3-T usado de acordo com a invenção tem as seguintes unidades de repetição:

10

unidade de repetição A:



unidade de repetição B:



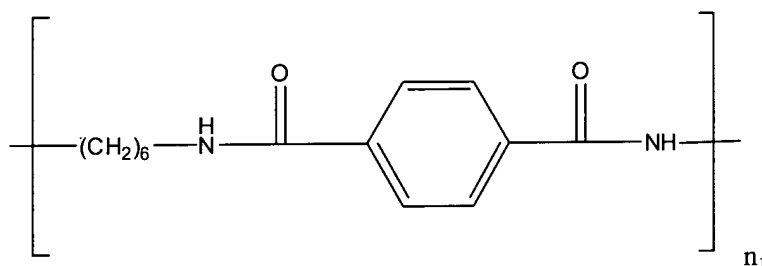
Na unidade de repetição A, K é um n-hexano de cadeia dissustituído na posição 2 e monossustituído na posição 4 com Rf_4 = metila, T é -NH-CO-, e $d = 1$, $e = 0$, Ar_4 é 1,4-fenileno não-sustituído, V é -CO-NH-, e $f = 1$ e $g = 0$. Desde que existem 2 possibilidades do hexano diamina substituído reagir com ácido tereftálico, isto resulta em uma segunda unidade de repetição B. Na unidade de repetição B, K é um n-hexano de cadeia dissustituído na posição 2 e monossustituído na posição 4 com Rf_4 = metila, T é -NH-CO-, e $d = 1$, $e = 0$, Ar_4 é 1,4-fenileno não-sustituído, V é -CO-NH-, e $f = 1$ e $g = 0$.

15

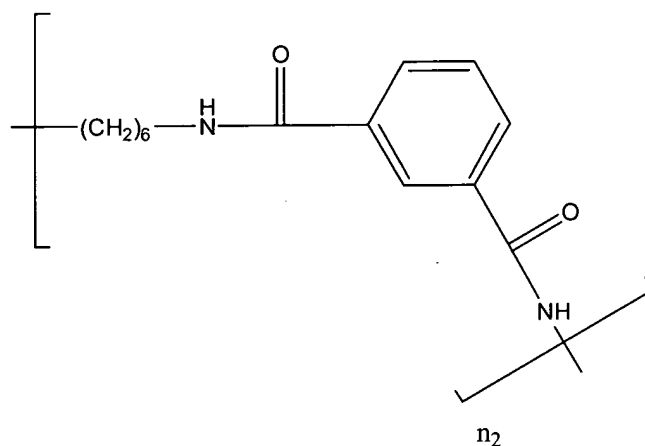
Os dois exemplos seguintes para polímeros de poliamida PA 6T/6I e PA MXD6 aplicados de acordo com a invenção são exemplos para polímeros de poliamida tendo grupos aromáticos que se ligam não-linearmente.

- 5 O copolímero de poliamida PA 6T/6I tem 2 unidades de repetição diferentes (cf. unidade de repetição A e B na fórmula estrutural abaixo).

unidade de repetição A:



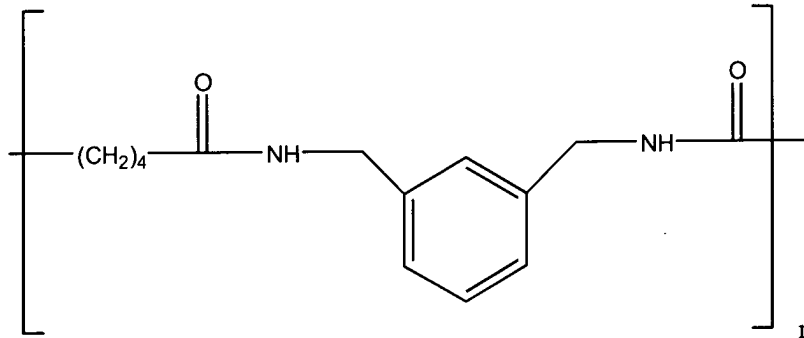
unidade de repetição B:



- 10 Na unidade de repetição A, K é um n-hexano de cadeia não-substituído, T é $-\text{NH}-\text{CO}-$, e $d = 1$, $e = 0$, Ar_4 é 1,4-fenileno não substituído, V é $-\text{CO}-\text{NH}-$, e $f = 1$ e $g = 0$. Na unidade de repetição B, K é um n-hexano de cadeia dissubstituído, T é $-\text{NH}-\text{CO}-$, e $d = 1$, $e = 0$, Ar_4 é 1,3-fenileno não-substituído, V é $-\text{CO}-\text{NH}-$, e $f = 1$ e $g = 0$. O grau de polimerização n deste copolímero de PA resulta da soma de n_1 e n_2 .

- 15 O Exemplo seguinte mostra uma poliamida adicional aplicada de acordo com a invenção, a saber, poli-m-xilileno adipamida (poliamida MXD6) tendo unidades que se ligam não-linearmente na cadeia de estrutura princi-

pal. De acordo com a fórmula geral acima, para poliamida MXD6, K é um n-butano de cadeia não-substituído, T é -CO-NH-, e $d = 1$, $e = 0$, Ar_4 é 1,3-xililen não-substituído, V é -NH-CO-, e $f = 1$ e $g = 0$, no qual a seguinte fórmula estrutural resulta em MXD6



5 , no qual n denota o grau de polimerização.

No caso de poliamidas, grupos de ramificação podem ser providos por resíduos alifáticos K e L e/ou hidrocarbonetos aromáticos Ar_4 e Ar_5 substituídos com um ou mais dos substituintes Rf_4 , Rf_5 , Rf_6 e Rf_7 .

10 No caso de poliamidas, os grupos de massa são selecionados de grupos aromáticos ou não-aromáticos. Em particular, as unidades estruturais selecionadas a partir do grupo consistindo em fenileno, naftaleno, antra-ceno, bifenile, fluorenos, terfenila, decalina ou norbornano têm que ser consideradas.

15 Nos polímeros restantes, considerações análogas aplicam-se aos grupos de massas como dados para as poliamidas.

20 As características estruturais explanadas para polímeros e copolímeros de PAEK, bem como para (co)polímeros de PA, podem também serem aplicados a outros materiais de polímero ou copolímero já exemplarmente mencionados. O versado na técnico apreciará que modificações estruturais correspondentes podem ser feitas com o efeito de reduzir a cristalinidade no objeto tridimensional produzido.

25 Além disso, o pó pode ser um pó composto compreendendo uma ou mais carga(s) e/ou aditivo(s), além de uma matriz dos respectivos polímero, copolímero ou mistura. As cargas podem ser usadas para aperfeiçoar adicionalmente as propriedades mecânicas do objeto fabricado. Por exemplo, fibras de carbono, fibras de vidro, fibras Kevlar, nanotubos de car-

bono, ou cargas, a carga preferivelmente tendo uma baixa proporção de aspecto (gotas de vidro, grão de alumínio, etc.), ou cargas minerais, tal como dióxido de titânio, podem ser incorporadas no pó compreendendo pelo menos um polímero ou copolímero. Além disso, aditivos de processamento que aperfeiçoam a processabilidade do pó, por exemplo, agentes de escoamento livre, tais como aqueles da série Aerosil (por exemplo, Aerosil R974, Aerosil R812, Aerosil 200), ou outros aditivos funcionais, tais como estabilizadores de calor, estabilizadores de oxidação, pigmentos de cor (negro de fumo, grafite, etc), podem ser usados.

10 A partir das descobertas da presente invenção, pode ser inferido que as seguintes características estruturais ou modificações de polímeros ou copolímeros proporcionam uma cristalinidade diminuída no objeto fabricado e, desse modo, são particularmente preferidos quando uma pré-seleção de tipos específicos de polímero ou copolímero é feita, por exemplo, 15 entre poliariletercetonas (PAEK), poliariletersulfonas (PAES), poliamidas, poliésteres, poliéteres, poliolefinas, poliestirenos, sulfetos de polifenileno, fluoretos de polivinilideno, óxidos de polifenileno, poli-imidas e copolímeros compreendendo pelo menos um dos polímeros antes mencionados:

a) Pré-seleção de um polímero ou copolímero tendo pelo menos 20 uma das seguintes características estruturais e/ou modificações:

(i) pelo menos um grupo de ramificação dentro da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

25 (ii) modificação de pelo menos um grupo terminal da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

(iii) pelo menos um grupo de massa na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH_2 -, ou aromáticos ligados a 30 isopropilideno;

(iv) pelo menos um grupo aromático não-linearmente ligando a

cadeia de estrutura principal,

b) usando-se massas moleculares relativamente altas M_n ou M_w ou certas viscosidades de fusão,

5 c) usando-se comprimentos longos de cadeia ou altos graus de polimerização,

d) misturando-se ou combinando-se por mistura de pelo menos dois polímeros ou copolímeros diferentes.

Os exemplos seguintes são meramente ilustrativos da presente invenção, e eles não devem ser considerados como limitando o escopo da
10 invenção de qualquer modo. Os exemplos e modificações, ou outros equivalentes destes, tornar-se-ão aparentes àqueles versados na técnica à luz da presente descrição total.

Exemplos

A densidade do objeto fabricado tridimensional foi medida de acordo com ISO 1183 em uma balança Kern 770-60 com um conjunto de
15 determinação de densidade Satorius YDK 01. A porosidade do objeto pode ser determinada via a densidade no caso da densidade teórica de polímero 100% cristalino, a densidade teórica de polímero amorfo e a cristalinidade do objeto polimérico fabricado são conhecidas. A cristalinidade no objeto fabri-
20 cado pode ser medida por meio de calorimetria diferencial dinâmica (DCC ou DSC) de acordo com DIN 53765.

Alternativamente, a cristalinidade pode ser determinada via medições de Difusão de raios X de Ângulo Amplo (WAXS). O procedimento é conhecido pelo técnico no assunto. Se os valores de densidade teórica para
25 o polímero não são conhecidos, a porosidade pode também ser determinada por medições de tomografia de microcomputador. Um dispositivo adequado é, por exemplo, o μ -CT40 fornecido por SCANCO Medical AG, Brüttisellen, Switzerland. O procedimento é conhecido pelo técnico no assunto.

Os exemplos seguintes são meramente para ilustração e não
30 devem ser considerados como limitativos.

Exemplo de Referência

Um pó fabricado de PEEK estruturalmente não modificada

(comprado da companhia Victrex Plc, Thornton Cleveleys, Lancashire FY5 4QD, Great Britain), tendo uma distribuição de tamanho de partícula médio de 48 μm , no qual o polímero de PEEK tem uma massa molecular de $M_n = 23.000$ e $M_w = 65.000$, e uma viscosidade de fusão de $0,15 \text{ kN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$, é termicamente tratado acima da temperatura de transição do vidro em um forno.

O pó de PEEK tendo uma densidade de massa de $0,45 \text{ g}/\text{cm}^3$ foi processado em uma máquina de sinterização a laser do tipo P700, que foi modificada pela companhia EOS para aplicações de alta temperatura. A temperatura da câmara de processo foi 335°C .

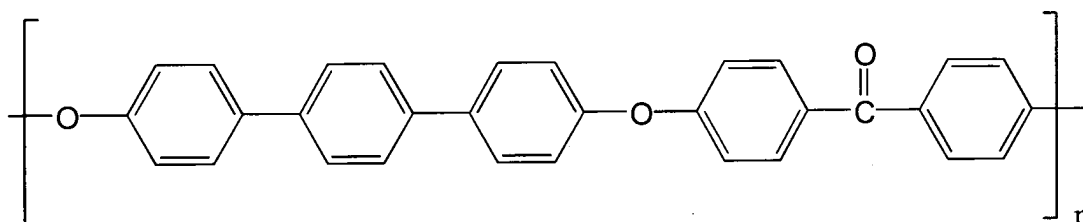
Após o processo de sinterização a laser ser terminado, a taxa de resfriamento foi controlada por pós-aquecimento entre 335°C e T_g de PEEK (145°C). A taxa de resfriamento mostrou uma média máxima de $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$.

As partes tridimensionais fabricadas mostraram as seguintes propriedades:

densidade = $1,316 \text{ g}/\text{cm}^3$
 cristalinidade (por DSC) = 52%
 porosidade (calculada por densidade/cristalinidade) = 1,4%
 Teste de resistência à tensão (ASTM D638, Tipo I):
 Módulo de Young = 4500 MPa
 Resistência à tensão = 44 MPa
 Alongamento em quebra = 1,04%

Exemplo 1 (de acordo com a invenção)

Um pó que pode ser produzido de uma PAEK estruturalmente modificada tendo a fórmula estrutural



que pode ter uma distribuição de tamanho de partícula médio de $<100 \mu\text{m}$, é termicamente tratado acima da temperatura de transição do vidro em um forno.

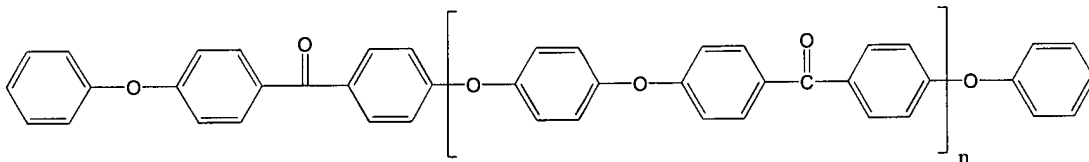
O pó de PAEK é processado em uma máquina de sinterização a

laser do tipo P700, que foi modificada pela companhia EOS para aplicações de alta temperatura. A temperatura da câmara de processo é, por exemplo, 10°C abaixo do ponto de fusão do pó de PAEK.

Após o processo de sinterização a laser tiver acabado, a taxa de resfriamento é controlada por pós-aquecimento entre a temperatura da câmara de processo e Tg do PAEK tal que a taxa de resfriamento mostra uma média máxima de 0,3°C/min.

Exemplo 2 (de acordo com a invenção)

Um pó produzível de uma PEEK estruturalmente modificada tendo a fórmula estrutural



, que tem uma distribuição de tamanho de partícula médio de 50 µm, no qual o polímero de PEEK tem um peso molecular de Mn = 32.000 e Mw = 65.000, é termicamente tratado acima da temperatura de transição do vidro em um forno.

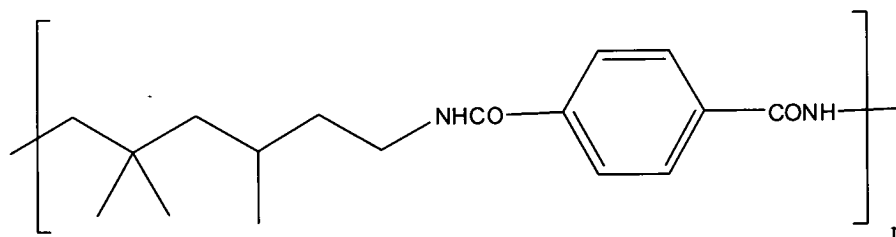
O pó de PEEK é processado em uma máquina de sinterização a laser do tipo P700, que foi modificada pela companhia EOS para aplicações de alta temperatura. A temperatura da câmara de processo é, por exemplo, 335°C.

Após o processo de sinterização a laser ter terminado, a taxa de resfriamento é controlada por pós-aquecimento entre 335°C e Tg da PEEK (cerca de 145°C) tal que a taxa de resfriamento mostra uma média máxima de 0,3°C/min.

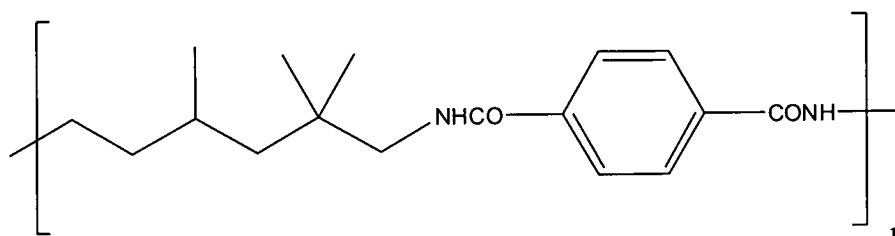
Exemplo 3 (de acordo a invenção)

Um pó produzido de Poliamida PA6-3-T tendo a fórmula estrutural

unidade de repetição A:



unidade de repetição B:



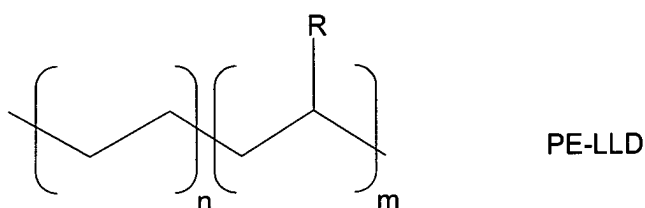
, que pode ter uma distribuição de tamanho de partícula médio de $<100 \mu\text{m}$ é termicamente tratado acima da temperatura de transição do vidro em um forno.

O pó de poliamida é processado em uma máquina de sinterização a laser do tipo P700, que foi modificada pela companhia EOS para aplicações de alta temperatura. A temperatura da câmara de processo é, por exemplo, 5°C abaixo do ponto de fusão da poliamida.

Após o processo de sinterização a laser ter terminado, a taxa de resfriamento é controlada por pós-aquecimento entre a temperatura da câmara de processo e T_g da poliamida tal que a taxa de resfriamento mostra uma média máxima de $0,3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Exemplo 4 (de acordo com a invenção)

Um pó produzível de polietileno estruturalmente modificado PE-LLD (densidade linear baixa) tendo a fórmula estrutural



R= butil, hexil ou octil

N, m = inteiros, tal que existe uma proporção de 15-30 ramificações de cadeia curta por 1000 átomos de C

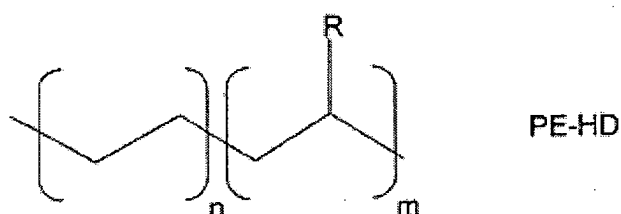
, que pode ter uma distribuição de tamanho de partícula médio de <math><150\ \mu\text{m}</math>.

O pó de PE-LLD é processado em uma máquina de sinterização a laser do tipo P390 da companhia EOS. A temperatura da câmara de processo é, por exemplo, 5°C abaixo do ponto de fusão do pó de PE-LLD.

- 5 Após o processo de sinterização a laser ter terminado, a taxa de resfriamento da câmara de processo a 40°C é controlada tal que a taxa de resfriamento mostra uma média máxima de $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Exemplo 5 (de acordo com a invenção)

- 10 Um pó produzido de polietileno PE-HD estruturalmente modificado (alta densidade) tendo a fórmula estrutural



R = metil

n, m = inteiros, tal que existe uma proporção de 15-30 ramificações de cadeia curta por 1000 átomos de C

, que pode ter uma distribuição de tamanho de partícula médio de <math><150\ \mu\text{m}</math>.

O pó de PE-HD é processado em uma máquina de sinterização a laser do tipo P390 da companhia EOS. A temperatura da câmara de processo é, por exemplo, 5°C abaixo do ponto de fusão do pó de PE-HD.

- 15 Após o processo de sinterização a laser ter terminado, a taxa de resfriamento da câmara de processo a 40°C é controlada tal que a taxa de resfriamento mostra uma média máxima de $0,2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Exemplo 6 (de acordo com a invenção)

Um pó de PEKK termicamente tratado (tipo PEKK-C, comprador da companhia OPM, Enfield, CT, USA) com uma proporção de unidades de repetição respectivamente contendo pelo menos uma unidade de 1,4-fenileno para unidades de repetição contendo respectivamente pelo menos uma unidade de 1,3-fenileno de 80:20, um ponto de fusão de 367°C, bem como um tamanho de partícula médio $d_{50} = 55 \mu\text{m}$ foi processado em uma máquina de sinterização a laser do tipo P700 que foi modificada por EOS para aplicações de alta temperatura. A temperatura da câmara de processo era 343°C. A taxa de resfriamento mostrou uma média máxima de 0,3 K/min.

As partes de sinterização a laser em média têm as seguintes propriedades:

densidade: 1,246 g/cm³
resistência à tensão (ISO 527-2):
módulo de Young: 4200 MPa
resistência à tensão: 39 MPa
alongamento na quebra: 1,0%

Exemplo 7 (de acordo com a invenção)

Um pó de PEKK termicamente tratado (Tipo PEKK-SP, comprado da companhia OPM, Enfield, CT, USA) com uma proporção de unidades de repetição, respectivamente contendo pelo menos uma unidade de 1,4-fenileno para unidades de repetição respectivamente contendo pelo menos uma unidade de 1,3-fenileno de 60:40, um ponto de fusão de 297°C, bem como um tamanho de partícula médio $d_{50} = 60 \mu\text{m}$ foi processado em uma máquina de sinterização a laser do tipo P700 que foi modificada por EOS para aplicações de alta temperatura. A temperatura da câmara de processo era 286°C. A taxa de resfriamento média entre 286-250°C era mais alta do que 0,3 K/min. Entre 250°C e T_g , ela foi definida pela perda de calor natural.

As partes sinterizadas a laser em média tinham as seguintes propriedades:

densidade: 1,285 g/cm³
resistência à tensão (ISO 527-2):

módulo de Young: 3900 MPa
resistência à tensão: 69 MPa
alongamento na quebra: 1.9%

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para fabricação de um objeto tridimensional a partir de um pó por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética, no qual o pó compreende um polímero ou copolímero que tem pelo menos uma
5 das seguintes características estruturais:

(i) pelo menos um grupo de ramificação na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

10 (ii) modificação de pelo menos um grupo terminal da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

(iii) pelo menos um grupo de massa na cadeia de estrutura principal do polímero de copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH_2^- , ou aromáticos ligados a isopropilideno;

(iv) pelo menos um grupo aromático não-linearmente ligando a cadeia de estrutura principal.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, no qual camadas
20 sucessivas do objeto a ser formado de material em pó solidificável são subsequentemente solidificadas em posições correspondentes à seção transversal do objeto; e/ou

em cujo processo a radiação eletromagnética é provida por um laser.

25 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, que compreende uma etapa de resfriamento predefinida e/ou controlada após a etapa de sinterização, no qual preferivelmente a etapa de resfriamento é aplicada ao objeto após completação do objeto de uma temperatura sendo $1-50^\circ\text{C}$ mais baixa do que T_m do polímero ou copolímero compreendido no pó, para
30 T_G do polímero ou copolímero compreendida no pó, a uma taxa de resfriamento de $0,01-10^\circ\text{C}/\text{min}$, no qual T_m é o ponto de fusão, e T_G é a temperatura de transição do vidro do polímero ou do copolímero compreendido no pó.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual o pó compreende um polímero ou copolímero tendo pelo menos uma das características selecionadas a partir do grupo de:

um ponto de fusão T_m em uma faixa de 100°C a 450°C;

5 a temperatura de transição do vidro T_G em uma faixa de 50 a 300°C;

um número médio M_n de pelo menos 10.000 ou uma média de peso M_w de pelo menos 20.000; e

um grau de polimerização n de 10 a 10.000.

10 5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual o polímero ou copolímero contém pelo menos um grupo aromático tendo pelo menos uma das características selecionadas a partir do grupo de:

15 o grupo aromático está na unidade de repetição da cadeia de estrutura principal; e

o grupo aromático é independentemente entre si selecionado de hidrocarbonetos monocíclicos ou policíclicos aromáticos não-substituídos ou substituídos, preferivelmente o grupo aromático é independentemente entre si selecionado a partir do grupo consistindo em 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 20 4,4'-isopropilideno difenileno, 4,4'-difenilsulfona, 1,4-, 1,5-, 2,6-naftaleno, 4,4"-p-terfenileno.

25 6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual de acordo com a modificação (iv), o grupo aromático de ligação não-linear tem pelo menos uma das características selecionadas a partir do grupo de:

30 pelo menos um grupo aromático de ligação não-linear está contido na unidade de repetição da cadeia de estrutura principal, preferivelmente referido grupo aromático de ligação não-linear(es) é/são selecionado(s) a partir do grupo de 1,2- e 1,3-fenileno, 1,3-xilileno, 2,4'- e 3,4'-bifenileno, e 2,3- e 2,7-naftaleno; e

o polímero ou copolímero contém pelo menos um grupo aromático de ligação não-linear adicional, que é diferente do grupo aromático de

ligação não-linear, e/ou pelo menos um grupo de ramificação, na cadeia de estrutura principal, preferivelmente na unidade de repetição da cadeia de estrutura principal, preferivelmente referidos grupos aromáticos de ligação não-linear são independentemente entre si selecionados a partir do grupo consistindo em 1,4-fenileno, 4,4'-bifenileno, 4,4'-isopropilideno difenileno, 4,4'-difenilsulfona, 1,4-, 1,5-, 2,6-naftaleno, 4,4"-p-terfenileno e 2,2-bis-(4-fenilen)-propano.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual de acordo com a modificação (i), o grupo de ramificação é um hidrocarboneto alifático, um hidrocarboneto aromático ou um heteroareno que tem pelo menos um substituinte ou uma cadeia lateral, no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, preferivelmente referidas cadeias laterais são independentemente entre si selecionadas a partir do grupo consistindo em grupos alquil ou alcóxi C1 a C6 não-ramificados ou ramificados, de cadeia ou em forma de anel, e grupos arila, mais preferivelmente referidas cadeias laterais são independentemente entre si selecionadas a partir do grupo consistindo em metila, isopropila, terc-butila ou fenila.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual de acordo com a modificação (ii), os grupos terminais da cadeia de estrutura principal são modificados por grupos terminais alquila, alcóxi, éster e/ou arila.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual de acordo com a modificação (iii), o grupo de massa é um grupo aromático ou não-aromático, no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH₂-, ou aromáticos ligados a isopropilideno, preferivelmente o grupo de massa é um grupo policíclico aromático ou não-aromático, mais preferivelmente o grupo de massa é selecionado a partir de fenileno, naftaleno, antraceno, bifenila, fluorenos, terfenila, decalina ou norbornano.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual o polímero ou copolímero é formado na base de poliamida (PA), poliariletercetona (PAEK), poliarilétersulfona (PAES), poliéster, poliéter, poliolefinas, poliestireno, sulfeto de polifenileno, fluoreto de polivinilideno, óxido de polifenileno, poli-imida, ou um copolímero de bloco que compreende pelo menos um dos polímeros antes mencionados, preferivelmente o polímero ou o copolímero é formado na base de poliamida (PA), poliariletercetona (PAEK), poliariletersulfona (PAES), ou um copolímero de bloco compreendendo pelo menos um dos polímeros antes mencionados, no qual referido copolímero de bloco é preferivelmente um poliariletercetona (PAEK)/poliariletersulfona (PAES)-dicopolímero de bloco, ou a PAEK/PAES/PAEK-tricopolímero de bloco.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual o polímero é um poliariletercetona (PAEK) formado na base de polieteretercetona (PEEK), polietercetona (PEKK), polietercetona (PEK), polieteretercetona (PEEKK), polietercetonaetercetona (PEKEKK), poliariletereteretercetona (PEEEK), ou um copolímero compreendendo pelo menos um dos polímeros antes mencionados, preferivelmente um polímero ou copolímero na base de poliariletercetona (PAEK) tendo uma viscosidade de fusão de $0,05-1,0 \text{ kN}\cdot\text{s}/\text{m}^2$ e/ou grau de polimerização n de preferivelmente 10 a 1.000.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, no qual o polímero ou copolímero de polietercetona (PEKK) compreende 1,4-fenileno como o grupo aromático de ligação linear, e 1,3-fenileno como o grupo aromático de ligação não-linear na cadeia de estrutura principal do polímero, preferivelmente na unidade de repetição da cadeia de estrutura principal; preferivelmente referida proporção de unidades de repetição compreendendo, respectivamente, pelo menos uma unidade de 1,4-fenileno para unidades de repetição compreendendo, respectivamente, uma unidade de 1,3-fenileno é 90/10-10/90, preferivelmente 70/30-10/90, mais preferivelmente 60/40 a 10/90.

13. Objeto tridimensional obtido por uma sinterização seletiva de

um polímero, um copolímero ou uma mistura de polímeros na forma de pó por meio de radiação eletromagnética, no qual o polímero ou copolímero usado para o pó tem pelo menos uma das seguintes características estruturais:

5 (i) pelo menos um grupo de ramificação na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

10 (ii) modificação de pelo menos um grupo terminal da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

(iii) pelo menos um grupo de massa na cadeia de estrutura principal do polímero de copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH_2^- , ou aromáticos ligados a isopropilideno;

15 (iv) pelo menos um grupo aromático não-linearmente ligando a cadeia de estrutura principal.

20 14. Objeto tridimensional, de acordo com a reivindicação 13, no qual o polímero ou copolímero é definido conforme denotado nas reivindicações 4 a 12.

25 15. Aparelho para fabricação de um objeto tridimensional de um pó por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética do pó, no qual referido aparelho compreende um dispositivo de controle de temperatura disposto para ajuste de um resfriamento predefinido do objeto após completação da fabricação do objeto.

30 16. Aparelho, de acordo com a reivindicação 15, no qual a taxa de resfriamento ajustada por meio do dispositivo de controle de temperatura depende do tipo de polímero, copolímero ou mistura de polímero compreendidos no pó; e/ou

no qual o dispositivo de controle de temperatura é ajustado dependendo do tipo predeterminado de polímero, copolímero ou mistura de polímero.

17. Sistema de fabricação incluindo um aparelho como definido na reivindicação 15 ou 16, e um pó compreendendo pelo menos um polímero ou copolímero como definidos nas reivindicações 4 a 12.

5 18. Uso de um pó de polímero na fabricação de um objeto tridimensional por meio de sinterização de irradiação eletromagnética seletiva, no qual o polímero é pré-selecionado de um polímero ou copolímero tendo pelo menos uma das seguintes características estruturais:

(i) pelo menos um grupo de ramificação na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromá-
10 tica na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

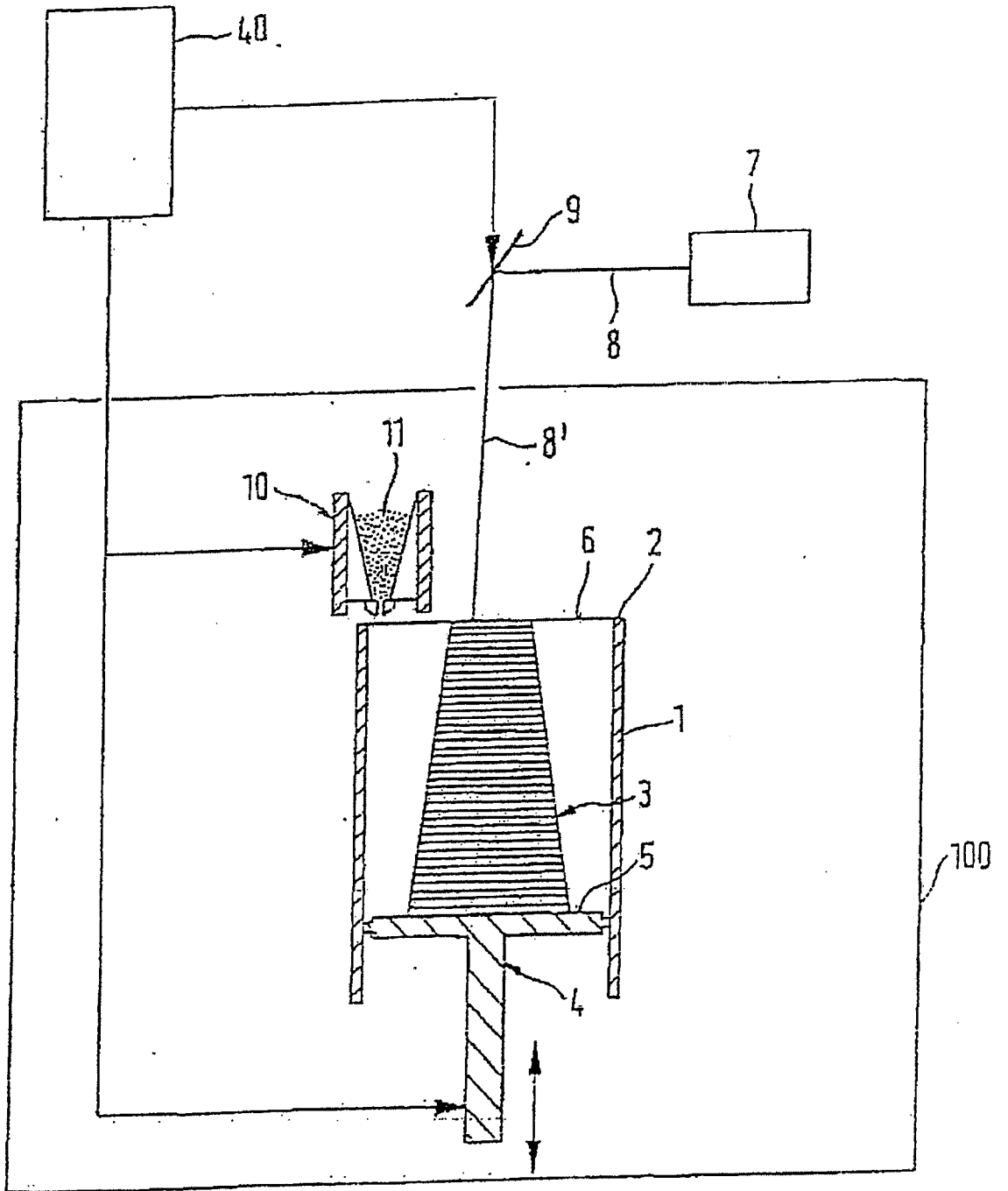
(ii) modificação de pelo menos um grupo terminal da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

(iii) pelo menos um grupo de massa na cadeia de estrutura prin-
15 cipal do polímero de copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH_2 -, ou aromáticos ligados a isopropilideno;

(iv) pelo menos um grupo aromático não-linearmente ligando a
20 cadeia de estrutura principal.

19. Uso, de acordo com a reivindicação 18, no qual o polímero ou copolímero é como definido nas reivindicações 4 a 12.

Fig. 1



RESUMO

Patente de Invenção: "**SINTERIZAÇÃO SELETIVA DE POLÍMEROS ESTRUTURALMENTE MODIFICADOS**".

5 A presente invenção refere-se a um objeto tridimensional que é fabricado por sinterização seletiva por meio de radiação eletromagnética, no qual o pó compreende um polímero ou copolímero tendo pelo menos uma das seguintes características estruturais:

(i) pelo menos um grupo de ramificação na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de ramificação é uma unidade estrutural aromática na cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

10 (ii) modificação de pelo menos um grupo terminal da cadeia de estrutura principal do polímero ou copolímero;

(iii) pelo menos um grupo de massa dentro da cadeia de estrutura principal do polímero de copolímero, provido que no caso do uso de poliariletercetonas (PAEK), o grupo de massa não é selecionado a partir do grupo consistindo em fenileno, bifenileno, naftaleno e CH_2 -, ou aromáticos ligados a isopropilideno;

15 (iv) pelo menos um grupo aromático não-linearmente ligando a
20 cadeia de estrutura principal.