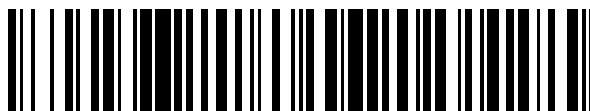


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 938 432**

51 Int. Cl.:

B22F 9/02	(2006.01) B22F 1/065	(2012.01)
C04B 35/622	(2006.01) B22F 1/103	(2012.01)
B33Y 70/00	(2010.01)	
C08K 3/40	(2006.01)	
B22F 1/00	(2012.01)	
C04B 35/626	(2006.01)	
C04B 35/634	(2006.01)	
C08K 3/08	(2006.01)	
C08K 5/00	(2006.01)	
C08K 5/101	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2018** **E 18158288 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2022** **EP 3395476**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un polvo de moldeo termoplástico**

30 Prioridad:

28.04.2017 DE 102017004180

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.04.2023

73 Titular/es:

EMERY OLEOCHEMICALS GMBH (100.0%)
Paul-Thomas-Straße 56
40599 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

JAECKEL, MANFRED

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 938 432 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

Procedimiento para la producción de un polvo de moldeo termoplástico

La presente invención hace referencia a un procedimiento para la producción de un polvo de moldeo termoplástico conforme a la invención.

- 5 Del estado del arte es conocido el proporcionar materias primas a partir de las cuales se obtienen piezas moldeadas en uno o más pasos de procesamiento posteriores. En el contexto de la presente invención, un polvo de moldeo termoplástico debe entenderse en particular como un compuesto de materia prima en polvo a partir del cual se obtiene un cuerpo moldeado en uno o más pasos posteriores, por ejemplo, mediante sinterización.
- 10 De acuerdo con el estado del arte, las masas de materia prima en forma de polvo son accesibles, por ejemplo, mediante la trituración en húmedo o en seco de gránulos producidos por moldeo termoplástico en un proceso de trituración, por ejemplo, mediante un proceso de molienda.
- Los polvos producidos de esta manera presentan una geometría irregular y tamaños de partículas muy diferentes, en su mayoría en el rango de 0,01 mm a 1,0 mm.
- 15 Debido a la geometría fisurada de las partículas, estos polvos o masas de materia prima presentan una densidad aparente relativamente baja y poca fluidez en el rango de partículas por debajo de 0,1 mm.
- Estas dos propiedades del polvo producidas por un proceso de molienda son molestas para ciertas tecnologías de aplicación, especialmente, cuando se desea una alta densidad de empaquetamiento de un polvo a granel o cuando el polvo debe aplicarse de manera muy uniforme en una capa delgada, por ejemplo, con una escobilla de goma.
- 20 Ejemplos de estas tecnologías de aplicación son el así denominado como espumado en polvo de compuestos de moldeo cerámicos o metálicos, como se describe en la solicitud EP 2 295 390 B1, por ejemplo, así como el uso de compuestos de moldeo en polvo como materia prima sinterizable para la fabricación aditiva usando sinterización selectiva por láser (SLS).
- 25 En ambos casos, primero se produce un cuerpo verde sinterizable, que posteriormente es desaglomerado, es decir, en el que se elimina parcial o totalmente el aglutinante, y después se realiza un proceso de sinterización para obtener el cuerpo con la forma deseada.
- En el proceso SLS, una alta densidad verde, es decir, una alta densidad de las partículas del material de moldeo que conforman el compuesto de moldeo en el cuerpo verde es ventajosa para que se obtenga la mayor densidad posible del moldeo en el proceso de sinterización posterior. Aquí es ventajoso que se utilicen partículas de material de moldeo esféricas.
- 30 La forma esférica de las partículas de material de moldeo también resulta ventajosa para obtener una buena fluidez de las partículas de material de moldeo al raspar las capas individuales que se van a tratar con láser.
- Para ambas técnicas de producción, son ventajosas las partículas de material de moldeo en polvo que son esféricas, tienen tamaños de partícula inferiores a los 0,2 mm y también están disponibles en altas densidades aparentes.
- 35 Además, la solicitud KR 2016 0071014 A revela un procedimiento para producir un reemplazo cerámico para el tratamiento dental utilizando una impresora tridimensional (3D). El procedimiento comprende los siguientes pasos: preparación de los materiales de impresión; realización de una impresión 3D usando los materiales de impresión para imprimir un cuerpo moldeado; y hornear el cuerpo moldeado solidificado.
- 40 Además, de la solicitud CN 106 316 388 A se conoce un procedimiento para la sinterización por láser y la impresión 3D de polvo cerámico de titanato de bario. La solicitud WO 96/05038 A1 revela un procedimiento para producir polvo de material de moldeo para la sinterización por láser mediante secado por pulverización.
- Por lo tanto, el objeto de la presente invención consiste en proporcionar compuestos de moldeo en polvo que presenten una o más y preferentemente todas las propiedades mencionadas, es decir, cuyas partículas presentan una geometría esférica, fluyen libremente y están presentes en una alta densidad aparente.
- 45 Este objeto se resuelve mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1. También está previsto que el polvo de moldeo termoplástico que consiste o contiene partículas esféricas de material de moldeo se obtenga a partir de una suspensión de partículas de sustrato cerámico y/o metálico y/o vítreo en un solvente mediante secado por pulverización.

En un solvente está disuelto un aglutinante que al menos presenta un polímero termoplástico soluble en el solvente.

Además, el aglutinante comprende un plastificante soluble en el solvente.

Opcionalmente, el aglutinante presenta otros aditivos solubles en el solvente que preferentemente está disueltos molecularmente en el solvente.

- 5 Estos aditivos pueden ser, por ejemplo, una o varias de las sustancias lubricantes, aditivos que conforman al menos un sistema binario con el polímero.

Preferentemente, el aditivo consiste en una sustancia que influye en el comportamiento reológico del polímero.

Según la invención, el polímero es poliamida.

- 10 Durante el secado por pulverización de la suspensión, el solvente pasa completamente a la fase gaseosa y las partículas de sustrato cerámico y/o metálico y/o vítreo conforman aglomerados en forma de partículas esféricas de material de moldeo. La atomización y la evaporación simultánea del solvente de la suspensión dan como resultado la conformación de partículas sólidas de material de moldeo, en gran parte esféricas, a partir de las gotas que contienen las partículas cerámicas y/o metálicas y/o vítreas, cuyas partículas cerámicas y/o metálicas y/o vítreas se mantienen unidas por el aglutinante.

- 15 En este punto se señala que el término "esféricas" también comprende "en gran medida esféricas". Preferentemente, esto significa un cuerpo esférico o un cuerpo que se aproxima a la forma de una esfera.

- Además, se señala que los términos "uno" y "una" no significan necesariamente que esté presente exactamente uno de los elementos en cuestión, aunque ésta también es una posible realización de la invención. El término "uno" o "una" también abarca una pluralidad de los elementos en cuestión. La evaporación se puede promover mediante el suministro de un flujo de gas calentado, como aire, nitrógeno u otro gas. Las partículas esféricas del material de moldeo se obtienen mediante el proceso de secado por pulverización. El proceso de secado por pulverización se caracteriza por el hecho de que las sustancias a obtener se disuelven o se dispersan en un líquido. En el caso del secado por pulverización, se suministra una corriente de aire preferentemente caliente de un gas, como aire o nitrógeno. Debido a la atomización y a la evaporación simultánea del líquido por el suministro del flujo de gas antes mencionado, se conforman partículas sólidas y esféricas del material de moldeo a partir de las gotas, por las que también debe entenderse partículas de material de moldeo en gran medida esféricas.
- 20
- 25

Por lo tanto, una parte esencial del proceso conforme a la invención es el secado por pulverización, mediante el cual se generan partículas esféricas del material de moldeo, es decir, polvo del material de moldeo esférico, es decir, polvo que consisten en partículas esféricas del material de moldeo o que las contienen.

- 30 En una realización de la invención, el aglutinante, como la o las poliamidas solubles en alcohol, se disuelve molecularmente en la suspensión. El aglutinante mantiene unidas las partículas del sustrato cerámico y/o metálico y/o vítreo durante y después del secado por pulverización para que puedan conformar las partículas del material de moldeo. Estos son lo suficientemente estables para someterse a más pasos de procesamiento.

De acuerdo con la invención, el solvente consiste en uno o varios alcoholes o uno o varios medios alcohólicos.

- 35 Se prefiere cuando el plastificante consiste en un éster de un ácido hidroxibenzoico aromático y preferentemente en un éster de alcohol graso de ácido p-hidroxibenzoico; en donde la longitud de la cadena de carbono del alcohol graso se encuentra preferentemente en el rango de C12 - C26, más preferentemente en el rango de C18 - C22.

- Las partículas de sustrato metálico presentes en la suspensión presentan preferentemente un tamaño medio en el rango de 5 μm a 25 μm , preferentemente, en el rango de 10 μm a 20 μm y de forma especialmente preferente de 15 μm .
- 40

Las partículas de sustrato cerámico presentes en la suspensión presentan preferentemente un tamaño medio en el rango de 0,1 μm a 5 μm .

En el caso de las partículas de sustrato vítreo presentes en la suspensión, éstas presentan preferentemente un tamaño medio en el rango de 1,0 μm a 50 μm .

- 45 Las partículas de material de moldeo que conforman el polvo de material de moldeo termoplástico y que contienen múltiples partículas de sustrato cerámicas y/o metálicas y/o vítreas y el aglutinante presentan preferentemente un

tamaño en el rango de $>0,05$ mm y/o $<0,2$ mm, preferentemente de 0,05 mm a 0,15 mm y de forma especialmente preferida de 0,10 mm.

El tamaño mencionado puede ser la dimensión más grande de las partículas de sustrato cerámico y/o metálico y/o vítreo o de las partículas de material de moldeo y/o su diámetro.

- 5 Preferentemente está previsto que cada una de las partículas del sustrato tenga una dimensión máxima $A_{\max}$ y que al menos para el 80% de las partículas del material de moldeo se aplique lo siguiente: $0,005 \text{ mm} \leq A_{\max} \leq 0,3 \text{ mm}$, en particular $0,008 \text{ mm} \leq A_{\max} \leq 0,2 \text{ mm}$, y en particular $0,01 \text{ mm} \leq A_{\max} \leq 0,1 \text{ mm}$.

- 10 De acuerdo con la invención está previsto que las partículas de material de moldeo tengan cada una, una dimensión mínima $A_{\min}$ y una dimensión máxima $A_{\max}$ y que al menos para el 80 % de las partículas del material de moldeo se aplique lo siguiente: $0,6 \leq A_{\min}/A_{\max} \leq 1$, en particular, $0,7 \leq A_{\min}/A_{\max} \leq 1$, y en particular $0,8 \leq A_{\min}/A_{\max} \leq 1$.

También resulta concebible que cada una de las partículas del sustrato tenga una dimensión máxima $B_{\max}$ y que al menos para el 80% de las partículas del sustrato se aplique lo siguiente: $1 \text{ } \mu\text{m} \leq B_{\max} \leq 50 \text{ } \mu\text{m}$, en particular $5 \text{ } \mu\text{m} \leq B_{\max} \leq 40 \text{ } \mu\text{m}$, y en particular $10 \text{ } \mu\text{m} \leq B_{\max} \leq 30 \text{ } \mu\text{m}$.

- 15 Las partículas de sustrato están compuestas preferentemente de vidrio, cerámica, metales preciosos, metales duros, metales no ferrosos, hierro, titanio o acero, fabricados a partir de una o más de sus aleaciones, superaleaciones o compuestos, o bien contienen una o más de estas sustancias o metales, aleaciones o compuestos. Como se indicó anteriormente, las partículas de sustrato también pueden ser aquellas que consisten en cerámica y/o vidrio o que tienen cerámica y/o vidrio.

- 20 En una realización preferida de la invención, las partículas de sustrato cerámico y/o metálico se introducen primero en un solvente, como una solución alcohólica, que comprende el aglutinante, y después dicha suspensión se atomiza en un sistema de pulverización con evaporación parcial o completa del solvente. Las partículas de sustrato cerámico y/o metálico y/o vítreo conforman aglomerados esféricos en forma de partículas de material de moldeo.

- 25 Preferentemente, está previsto que la introducción de las partículas de sustrato cerámico y/o metálico y/o vítreo al solvente se realice a una temperatura elevada, preferentemente, a una temperatura en el intervalo de $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ a $80 \text{ } ^\circ\text{C}$ y de forma especialmente preferente a $70 \text{ } ^\circ\text{C}$.

De acuerdo con la invención, el proceso de pulverización se realiza a una temperatura de entre $10 \text{ } ^\circ\text{C}$ – $30 \text{ } ^\circ\text{C}$, preferentemente de $20 \text{ } ^\circ\text{C}$, por debajo de la temperatura de cristalización del polímero adicionado.

- 30 Después de introducir el polvo cerámico y/o metálico y/o vítreo o las partículas de sustrato en la solución, esta suspensión se atomiza preferentemente directamente en un sistema de pulverización antideflagrante preferido, en donde la temperatura se selecciona de tal forma que el solvente se evapore total o parcialmente.

En una forma de ejecución concebible, el proceso de pulverización se realiza de tal manera que la suspensión se rocía en un líquido en el cual el aglutinante es insoluble, en donde el líquido consiste preferentemente en agua. Esto ofrece la ventaja de que las partículas de material de moldeo conformadas por el proceso de pulverización, y por lo tanto, también el aglutinante, se enfrían y como resultado obtienen una mejor estabilidad mecánica.

- 35 El aglutinante utilizado en el contexto de la presente invención presenta preferentemente una viscosidad de fundición de $10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a 10^6 , en particular de $10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a $10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y en particular de $10^0 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ a 10^4 a una temperatura de al menos 10°C por encima de una temperatura T_s , en donde la temperatura T_s es una temperatura de transición vítrea o una temperatura de fusión de cristalita del aglutinante y un gradiente de velocidad se selecciona particularmente del grupo $1,00 \text{ s}^{-1}$, $2,50 \text{ s}^{-1}$, $5,00 \text{ s}^{-1}$, $10,0 \text{ s}^{-1}$, $25,0 \text{ s}^{-1}$, $50,0 \text{ s}^{-1}$ y 100 s^{-1} .

- 40 La viscosidad del fundido se determina preferentemente según la norma DIN EN ISO 3219 (estado: octubre de 1994). Los valores de viscosidad de fusión dados se aplican en particular a un gradiente de velocidad de $1,00 \text{ s}^{-1}$. La temperatura T_s es la temperatura de transición vítrea para una estructura amorfa del aglutinante y la temperatura de fusión de cristalita para un aglutinante parcialmente cristalino, en particular, la temperatura máxima de fusión de cristalita para un aglutinante parcialmente cristalino.

- 45 Resulta especialmente ventajoso cuando las partículas del material de moldeo del polvo del material de moldeo presentan un tamaño en el rango de $> 0,05$ mm, preferentemente $< 0,2$ mm, preferentemente de 0,05 mm a 0,15 mm y de forma especialmente preferente a 0,10 mm.

Preferentemente está previsto que cada una de las partículas del sustrato tenga una dimensión máxima $A_{\max}$ y que al menos para el 80% de las partículas del material de moldeo se aplique lo siguiente: $0,005 \text{ mm} \leq A_{\max} \leq 0,3 \text{ mm}$, en particular $0,008 \text{ mm} \leq A_{\max} \leq 0,2 \text{ mm}$, y en particular $0,01 \text{ mm} \leq A_{\max} \leq 0,1 \text{ mm}$.

- 5 De acuerdo con la invención está previsto que las partículas de material de moldeo tengan cada una, una dimensión mínima $A_{\min}$ y una dimensión máxima $A_{\max}$ y que al menos para el 80 % de las partículas del material de moldeo se aplique lo siguiente: $0,6 \leq A_{\min}/A_{\max} \leq 1$, en particular, $0,7 \leq A_{\min}/A_{\max} \leq 1$, y en particular $0,8 \leq A_{\min}/A_{\max} \leq 1$.

El uso del polvo de material de moldeo termoplástico se prevé como material de partida para un proceso de fabricación aditivo a base de polvo.

- 10 Otras particularidades y ventajas de la invención se explican detalladamente de acuerdo con un ejemplo de ejecución representado en el dibujo.

Las figuras muestran:

Figura 1: una representación esquemática de una suspensión destinada a alimentar un secador por pulverización.

Figura 2: una representación esquemática de las partículas esféricas de material de moldeo obtenidas mediante secado por pulverización de la suspensión según la figura.

- 15 Figura 3: una representación esquemática de una partícula de material de moldeo obtenida mediante secado por pulverización de una suspensión acuosa.

- 20 La figura 1 muestra, con el símbolo de referencia a, partículas de sustrato metálico, por ejemplo, de acero inoxidable, titanio, etc., que se absorben en una suspensión alcohólica líquida. El medio alcohólico está indicado con el número de referencia c. En este medio, el aglutinante o los componentes aglutinantes b están disueltos molecularmente.

- 25 Cuando la suspensión mostrada en la figura 1 se seca por pulverización al introducir la suspensión directamente en un secador por pulverización a temperatura elevada, el alcohol se evapora y permanece el aglutinante, incluyendo el plastificante y las partículas metálicas. El aglutinante que comprende el plastificante actúa como promotor de la adhesión entre las partículas de sustrato metálico individuales y las mantiene unidas en una estructura esférica, que se muestra en la figura 2.

La figura 2 muestra así una partícula de material de moldeo de la que se compone la materia prima, es decir, el polvo de material de moldeo termoplástico conforme a la invención. Como se puede observar en la figura 2, la partícula de material de moldeo es esférica o esencialmente esférica.

- 30 La misma presenta un diámetro de $<0,2 \text{ mm}$ y se puede fundir a una temperatura igual o superior a $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sin aplicar presión, preferentemente en una masa fundida de baja viscosidad, que después se puede transformar en una pieza moldeada en un proceso de impresión 3D, por ejemplo.

- 35 Las partículas de material de moldeo según la figura 2 presentan una buena fluidez, lo que es especialmente importante para el raspado en un proceso de impresión 3D. Otra ventaja de las partículas de material de moldeo conforme a la invención consiste en que, debido a su propiedad de fundirse a temperaturas comparativamente bajas, requieren una temperatura de funcionamiento correspondientemente baja para la impresora 3D.

Resulta especialmente ventajoso utilizar las partículas de material de moldeo conforme a la invención en un proceso de fabricación aditivo basado en polvo, como en un proceso 3D SLS (por sus siglas del inglés SLS = sinterización selectiva por láser).

- 40 La figura 3 muestra una partícula de material de moldeo que no se obtuvo mediante el procedimiento conforme a la invención. Esta partícula se obtuvo secando por pulverización una suspensión acuosa que comprende partículas de sustrato a recubiertas con aglutinante b depositado sobre la partícula de sustrato por precipitación.

- 45 Mientras que el secado por pulverización de la suspensión acuosa produce aglomerados según la figura 3, que presentan una porosidad comparativamente abierta entre las partículas individuales de sustrato recubiertas de aglutinante, el secado por pulverización de la solución alcohólica según la invención produce una estructura más densa de polvo y aglutinante, como se puede observar en la comparación de las figuras 2 y 3. Esto significa que la densidad verde de las partículas de materia prima obtenidas conforme a la invención es mayor que la de las partículas de materia prima obtenidas a partir de la suspensión acuosa.

En el sinterizado por láser, las densidades verdes o a granel más elevadas tienen una importancia esencial para la densidad de sinterización que posteriormente presenta la pieza moldeada sinterizada.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de polvo de moldeo termoplástico, que consiste en o presenta partículas esféricas de material de moldeo, a partir de una suspensión de partículas de sustrato vítreo y/o cerámico y/o metálico en un solvente en el que se disuelve un aglutinante que presenta un polímero termoplástico soluble en el solvente; en donde el aglutinante presenta además un plastificante soluble en el disolvente; en donde el proceso comprende el paso de secado por pulverización de la suspensión; en donde el secado por pulverización se realiza a una temperatura entre los 10 °C y los 30 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea o de cristalización del polímero termoplástico aditivo, de tal manera que el solvente pasa completamente a la fase gaseosa; en donde el solvente consiste en uno o más alcoholes o en uno o más medios alcohólicos y el polímero termoplástico se trata de poliamida; en donde las partículas del material de moldeo tienen cada una, una dimensión mínima A_{min} y una dimensión máxima A_{max} y al menos para el 80 % de las partículas del material de moldeo se aplica lo siguiente: $0,6 \leq A_{min}/A_{max} \leq 1$, en particular, $0,7 \leq A_{min}/A_{max} \leq 1$, y en particular $0,8 \leq A_{min}/A_{max} \leq 1$.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el plastificante consiste en un éster de un ácido hidroxibenzoico y preferentemente en un éster de alcohol graso de ácido p-hidroxibenzoico; en donde la longitud de la cadena de carbono del alcohol graso se encuentra preferentemente en el rango de C12 - C26, más preferentemente en el rango de C18 - C22.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque cada una de las partículas del sustrato tiene una dimensión máxima B_{max} y al menos para el 80% de las partículas del sustrato se aplica lo siguiente: $1 \mu m \leq B_{max} \leq 50 \mu m$, en particular $5 \mu m \leq B_{max} \leq 40 \mu m$, y en particular $10 \mu m \leq B_{max} \leq 30 \mu m$.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas de material de moldeo tienen cada una, una dimensión máxima A_{max} y al menos para el 80% de las partículas del material de moldeo se aplica lo siguiente: $0,005 \text{ mm} \leq A_{max} \leq 0,3 \text{ mm}$, en particular $0,008 \text{ mm} \leq A_{max} \leq 0,2 \text{ mm}$, y en particular $0,01 \text{ mm} \leq A_{max} \leq 0,1 \text{ mm}$.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las partículas de sustrato están compuestas de una o más de las siguientes sustancias: metal precioso, metal duro, vidrio, cerámica, metal no ferroso, hierro, titanio, sus aleaciones y/o compuestos, superaleaciones y acero o bien contienen una o más de estas sustancias o metales, aleaciones o compuestos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque Primero, se introducen las partículas de sustrato cerámico y/o metálico y/o vítreo en el solvente que comprende el aglutinante y a continuación se realiza el secado por pulverización de la suspensión.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque las partículas de sustrato cerámico y/o metálico y/o vítreo se introducen a una temperatura elevada, preferentemente, a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 80 °C y de forma especialmente preferente a 70 °C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el procedimiento se realiza de tal manera que la suspensión se rocía en un líquido en el cual el aglutinante es insoluble, en donde el líquido consiste preferentemente en agua.

Figura 1

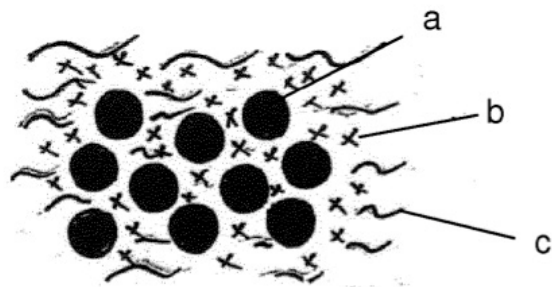


Figura 2

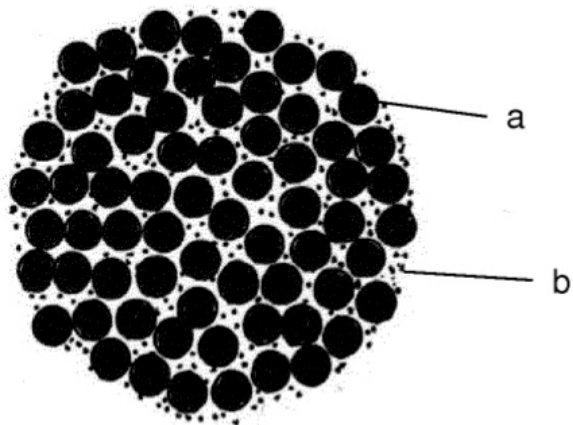


Figura 3

