

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 950 359**

51 Int. Cl.:

B33Y 10/00 (2015.01)
B33Y 80/00 (2015.01)
C08G 69/14 (2006.01)
C08L 77/02 (2006.01)
B29C 64/153 (2007.01)
C08G 69/26 (2006.01)
B33Y 70/10 (2010.01)
B29K 77/00 (2006.01)
B33Y 70/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2017** **E 17192346 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2023** **EP 3301124**

54 Título: **Polvo de poliamida para procedimientos de sinterización selectivos**

30 Prioridad:

30.09.2016 DE 102016219082

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
09.10.2023

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

DIEKMANN, WOLFGANG;
GREBE, MAIK;
BAUMANN, FRANZ-ERICH;
MONSHEIMER, SYLVIA y
KÜTING, BEATRICE

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 950 359 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Polvo de poliamida para procedimientos de sinterización selectivos

- 5 La presente invención se refiere a polvos de poliamida para su empleo en procedimientos de fusión por lecho de polvo y a su empleo. La invención se refiere además a cuerpos moldeados, así como a su producción.

10 Los procedimientos de fabricación generativos, frecuentemente también denominados fabricación aditiva o prototipado rápido, se emplean para poder fabricar objetos tridimensionales de manera rápida y económica. Esta fabricación se efectúa directamente sobre la base de modelos de datos informáticos internos a partir de material amorfo (líquidos, polvo entre otros) o de forma neutra (en forma de banda, alambre) por medio de procesos químicos y/o físicos. Como material amorfo son apropiados en especial polvos poliméricos, como polvos de poliamida.

- 15 La tecnología de fusión por lecho de polvo comprende, entre otros, la sinterización por láser de metal directa (DMLS), la fusión por haz de electrones (EBM), la sinterización por calentamiento selectivo (SHS), la fusión por láser selectiva (SLM), la sinterización por láser selectiva (SLS), la sinterización por absorción selectiva (SAS) y la sinterización por inhibición selectiva (SIS).

20 Mediante el empleo del polvo de poliamida en la producción de cuerpos moldeados, que tiene lugar habitualmente 10 a 20 K por debajo de la temperatura de fusión, se pueden producir fenómenos de envejecimiento. A este respecto, los grupos terminales amina y ácido carboxílico reaccionan entre sí y proporcionan una prolongación de las cadenas de poliamida. Ya no es posible un nuevo procesamiento del polvo, de modo que el polvo no procesado se puede intercambiar.

25 Durante un proceso de construcción, el objeto producido descansa dentro del lecho de polvo que lo rodea, constituido por polvo no solidificado, y se apoya por este. Por este motivo, una vez concluido un proceso de construcción, por regla general se presentan cantidades considerables de polvo no solidificado, de modo que es deseable emplear este denominado polvo usado en la medida de lo posible para un proceso de construcción posterior. Ya que el polvo no consumido durante un proceso de construcción está expuesto a altas temperaturas apenas por debajo de su
30 temperatura de fusión durante largos intervalos de tiempo, existe el problema de que el polvo puede estar sujeto a un proceso de envejecimiento, en el que se deteriora por vía térmica y/o termooxidativa debido a estas condiciones medioambientales. Además, se puede efectuar una prolongación de cadenas y, por consiguiente, un aumento del peso molecular. Esto conduce a que el polvo usado se deba mezclar con polvo nuevo para procesos de construcción posteriores. El documento EP 2368696 A1 (US 2011/237731 A1) describe polvo de poliamida 12, que se puede
35 emplear en procedimientos de fusión por lecho de polvo. El polvo representa una mezcla de dos diferentes poliamidas 12. La primera poliamida 12 presenta un aumento del índice de viscosidad según la norma ISO 307 de menos de 10 %, mientras que la segunda poliamida 12 está caracterizada por un aumento del índice de viscosidad de 15 % o más (respectivamente bajo atmósfera de nitrógeno durante 20 horas; las poliamidas se expusieron respectivamente a una temperatura que se sitúa 10°C por debajo de su temperatura de fusión). A este respecto es preferente que la proporción
40 de la primera poliamida 12 en la mezcla con la segunda poliamida 12 se sitúe entre 10 y 30 por ciento en peso. Los documentos DE10330509 y EP1642923 describen polvos de poliamida 12, que se emplean en procedimientos de fusión por lecho de polvo. Los polvos de poliamida muestran viscosidades de disolución casi constantes.

45 No obstante, el empleo de una mezcla de polvo constituida por dos poliamidas de diferentes propiedades desfavorable. Mientras que la primera poliamida muestra un ascenso reducido, la segunda poliamida muestra un ascenso muy elevado de la viscosidad. En el transcurso del tiempo, esto conduce a inhomogeneidades extremas, finalmente el ascenso de viscosidad de ambas poliamidas se diferencia claramente. La consecuencia son cuerpos moldeados, producidos mediante procedimientos de fusión por lecho de polvo, que tienen propiedades mecánicas no homogéneas y anisotrópicas. Además, los cuerpos moldeados pueden experimentar una mayor dispersión de los
50 valores característicos mecánicos, en especial el alargamiento de rotura.

Por consiguiente, la tarea consistía en la puesta a disposición de un polvo de poliamida que se pudiera utilizar en el procedimiento de fusión por lecho de polvo, debiendo mostrar propiedades homogéneas el polvo de poliamida y los
55 cuerpos moldeados producidos a partir de esta. Además, el polvo no procesado se debía poder utilizar de nuevo. De este modo se pueden reducir costes y se puede proteger el medio ambiente. Los cuerpos moldeados obtenidos deberán presentar propiedades mecánicas constantes y homogéneas, como alargamiento de rotura, retención de forma, cantos afilados y robustez en el proceso.

60 Por consiguiente, se encontraron polvos de poliamida para procedimientos de fusión por lecho de polvo según las reivindicaciones, que no presentaban los inconvenientes del estado de la técnica. Las poliamidas presentan una viscosidad de disolución según la norma ISO 307 de 1,55 a 1,75. Además, el ascenso de la viscosidad de disolución se sitúa en 10 a 40 %, preferentemente 20 % a 30 %, si el polvo de poliamida se expone a una temperatura que se sitúa 10 °C por debajo de su temperatura de fusión bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 h.

Una temperatura de 10 °C por debajo de la temperatura de fusión bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 h es una condición de prueba que reproduce condiciones reales que dominan en un espacio de construcción para la producción de cuerpos moldeados. De este modo se debe garantizar la comparabilidad de diferentes materiales.

5 La tarea se solucionó mediante un polvo de poliamida que muestra únicamente un ascenso reducido y unitario de la viscosidad de disolución durante el intervalo de tiempo de 24 h. De este modo se puede reutilizar este varias veces. Los cuerpos moldeados resultantes muestran propiedades mecánicas homogéneas, isotrópicas.

10 La viscosidad de disolución se determina en una determinación doble según la norma ISO 307 en base a los siguientes parámetros: Schott AVS Pro, disolvente m-cresol ácido, procedimiento volumétrico, temperatura de disolución 100 °C, tiempo de disolución 2 h, concentración de polímero 5 g/L, temperatura de medición 25 °C.

15 Para la determinación del ascenso de la viscosidad de disolución se expone el polvo a una temperatura que se sitúa 10 °C por debajo de su temperatura de fusión durante 24 h bajo nitrógeno. La viscosidad de disolución del respectivo polvo se calcula a continuación como se cita previamente.

20 La temperatura de fusión se calcula por medio de calorimetría diferencial dinámica (DSC) según la norma DIN 53765. Es decisiva la temperatura de fusión del primer calentamiento. La tasa de calentamiento y enfriamiento asciende respectivamente a 20 K/min. Las mediciones se efectúan por medio de DSC 7 de Perkin Elmar.

La poliamida presenta grupos ácido carboxílico terminales en exceso. El exceso se puede obtener mediante ácidos dicarboxílicos. Además, se pueden añadir asimismo monoaminas o ácidos monocarboxílicos, preferentemente ácidos monocarboxílicos. Referido a la masa del polvo de poliamida, el exceso de grupos ácido carboxílico terminales frente a grupos amina terminales se sitúa en 20 a 60 mmol/kg.

25 El polvo de poliamida absorbe preferentemente 1000 pL a 30000 pL de líquido por g de polvo de poliamida, preferentemente 3000 pL a 25000 pL y preferentemente 5000 pL a 20000 pL.

30 Para obtener una mejor elaborabilidad del polvo de poliamida, puede ser ventajoso añadir aditivos. Tales aditivos pueden ser, por ejemplo, antiaglomerantes. El polvo de poliamida presenta de modo especialmente preferente 0,5 a 5 % en peso, de modo preferente 0,1 a 1 % en peso de aditivos, referido al peso total de polvo de poliamida. Los antiaglomerantes pueden ser, por ejemplo, ácidos silícicos pirógenos, estearatos u otros antiaglomerantes conocidos por la bibliografía, como por ejemplo fosfato tricálcico, silicatos de calcio, Al_2O_3 , MgO, $MgCO_3$ o ZnO. El ácido silícico pirógeno se ofrece, a modo de ejemplo, bajo la marca comercial Aerosil® de Evonik Industries AG.

35 Adicionalmente o en lugar de tales antiaglomerantes en parte inorgánicos u otros aditivos, el polvo de poliamida también puede presentar cuerpos de relleno inorgánicos. El empleo de tales cuerpos de relleno tiene la ventaja de que estos mantienen esencialmente su forma a través del tratamiento en la unión y, por consiguiente, reducen la contracción del cuerpo moldeado. Además, mediante el empleo de cuerpos de relleno es posible, por ejemplo, 40 modificar las propiedades plásticas y físicas de los objetos. De este modo, mediante empleo de material en polvo, que presenta polvo metálico, se puede ajustar tanto la transparencia y el color como también las propiedades magnéticas o eléctricas del objeto. Como materiales, o bien cuerpos de relleno, el material de polvo puede presentar, por ejemplo, partículas de vidrio, partículas de cerámica o partículas metálicas. Los materiales de relleno típicos son, por ejemplo, 45 sémolos metálicos, polvo de aluminio, bolas de acero o vidrio. De modo especialmente preferente se emplean materiales de polvo que presentan bolas de vidrio como cuerpos de relleno. En una variante de realización preferente, el material de polvo según la invención presenta 1 a 70 % en peso, preferentemente 5 a 50 % en peso, y de modo muy especialmente preferente 10 a 40 % en peso de cuerpos de relleno, referido al peso total del polvo de poliamida.

50 Las poliamidas o copoliamidas se seleccionan a partir de poliamida 6, 11, 12, 1013, 1012, 66, 46, 613, 106, 11/1010, 1212 y 12/1012. Una poliamida preferente se selecciona a partir de poliamida 11, 12, 1013, 1012, 66, 613, 11/1010, 1212 y 12/1012, de modo especialmente preferente poliamida 11 o 12 y de modo muy especialmente preferente poliamida 12.

55 Habitualmente se debe emplear un polvo de poliamida que presenta una superficie BET lo menor posible en procedimientos de sinterización. En el estado de la técnica se da a conocer que el valor debe mostrar, a modo de ejemplo, menos de 7 m²/g. El polvo de poliamida según la invención debe presentar una superficie BET, medida según la norma DIN ISO 9277, de al menos 1 m²/g, preferentemente de al menos 2,5 m²/g, de modo especialmente preferente de al menos 5,5 m²/g, de modo muy especialmente preferente de al menos 7 m²/g, y en especial de 7,5 m²/g a 30 m²/g. Pertenecen a una forma de realización especialmente preferente las poliamidas con una superficie BET de al 60 menos 7 m²/g, preferentemente de 7,5 m²/g a 30 m²/g. La medición se efectúa con el aparato Micromeritics TriStar 3000, adsorción de gas, procedimiento discontinuo volumétrico, 7 puntos de medición a presiones relativas P/P₀ entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,20, calibrado del volumen muerto por medio de He (99,996 %), preparación de muestras 1 h a 23 °C + 16 h a 80 °C bajo vacío, superficie específica sobre la muestra desgasificada, la evaluación se efectuó por medio de determinación multipunto.

65

En una forma de realización preferente, el polvo de poliamida presenta una distribución de volumen de poro acumulativa de al menos 0,02 cm³/g y una superficie BET de al menos 2,8 m²/g, preferentemente 0,04 cm³/g y 5,8 m²/g, de modo preferente 0,05 cm³/g y 10 m²/g y de modo especialmente preferente de 0,07 cm³/g y 13 m²/g.

El diámetro de grano promedio en peso d₅₀ del polvo de poliamida, medido por medio de difracción láser, debe ascender preferentemente a no más de 100 µm, preferentemente 10 µm a 80 µm (Malvern Mastersizer 3000; la dispersión en húmedo se efectuó dispersando en húmedo en agua, índice de refracción y valor de luz azul determinado con 1,52; evaluación a través de teoría de Mie; medición en seco, adición con dosificación de 20-40 g de polvo por medio de aparato de dispersión en seco Scirocco; tasa de alimentación canal vibratorio 70 %, presión de aire de dispersión 3 bar; tiempo de medición de la muestra 5 segundos (5000 mediciones individuales)). Los polímeros con tales diámetros se denominan también polvos poliméricos.

Es ventajoso que el polvo de poliamida con un diámetro de partícula de menos de 10,48 µm (partícula ultrafina) esté presente en cantidad reducida. La proporción de partícula ultrafina debía ascender a menos de 3 % en peso, preferentemente menos de 1,5 % en peso y de modo especialmente preferente menos de 0,75 % en peso, referido respectivamente al peso total de polvo de poliamida. De este modo se reduce el desprendimiento de polvo y se posibilita una mejora de la elaborabilidad (procesabilidad). La separación de partículas ultrafinas se puede efectuar, a modo de ejemplo, por medio de clasificación.

Además son preferentes polvos de poliamida cuya densidad aparente, medida según la norma DIN 53466, se sitúa entre 300 g/L y 600 g/L.

Además, representan poliamidas preferentes poliamidas con una energía superficial de no más de 35 mN/m, preferentemente de 25 mN/m a 32 mN/m. La energía superficial se calcula por medio de medición de ángulo de contacto según el método de altura de ascenso en capilar mediante empleo de la ecuación de Washburn y el procedimiento de evaluación según Owens, Wendt, Rabel y Kaelble. Tales polvos de poliamida presentan una fluidez lo más uniforme posible, que resulta en una elevada estabilidad dimensional de los cuerpos moldeados.

El polvo de poliamida y su composición se pueden obtener mediante una molturación del polvo producido o mediante un proceso de precipitación (reprecipitación), siendo preferente el proceso de precipitación.

En el proceso de precipitación, la poliamida se disuelve al menos parcialmente bajo acción de temperatura elevada y a continuación se sedimenta mediante reducción de la temperatura. Son disolventes apropiados para poliamidas, a modo de ejemplo, alcoholes como etanol. El documento US5932687 cita, a modo de ejemplo, condiciones de proceso apropiadas. Para el ajuste de la propiedad deseada es ventajoso dejar la suspensión obtenida tras la sedimentación 10 min a 180 min a una temperatura 2-4 K por encima de la temperatura de precipitación.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción del polvo de poliamida citado anteriormente. Este comprende la polimerización y/o policondensación de monómeros para dar una poliamida (paso a) y la producción de polvo mediante molturación o reprecipitación (paso b). En el paso a se añaden ácidos dicarboxílicos para la consecución de un exceso de grupos ácido carboxílico terminales como regulador. Los ácidos dicarboxílicos se añaden en una proporción tal que un exceso de grupos ácido carboxílico terminales se sitúa en 20 a 60 mmol/kg (referido a la masa de polvo de poliamida). Adicionalmente se pueden emplear monoaminas o ácidos monocarboxílicos.

A modo de ejemplo, son monómeros apropiados monómeros que sean apropiados para la producción de las poliamidas 6, 11, 12, 1013, 1012, 66, 46, 613, 106, 11/1010, 1212 y 12/1012.

Las monoaminas y los ácidos monocarboxílicos apropiados para el ajuste del exceso de grupos terminales presentan preferentemente el mismo número de átomos de carbono que los monómeros de poliamidas. A modo de ejemplo, cítense butilamina, hexilamina, decanamina y dodecanamina, así como ácido caprónico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido tridecanoico.

Las diaminas y los ácidos dicarboxílicos apropiados para el ajuste del exceso en grupos terminales pueden ser iguales o diferentes a los monómeros de las poliamidas. De manera ejemplar cítense tetrametilendiamina, hexametildiamina, decanodiamina, dodecanodiamina, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanoico, ácido bráscico. Es preferente que las diaminas, o bien los ácidos dicarboxílicos, presenten el mismo número de átomos de carbono que los monómeros de poliamidas.

En una forma de realización, la poliamida se puede obtener mediante coprecipitación. A tal efecto, en el paso a) se obtiene al menos una poliamida de tipo AB, producida mediante polimerización de lactamas con 4 a 14 átomos de carbono en la unidad de monómero o mediante policondensación de los correspondientes ácidos w-aminocarboxílicos con 4 a 14 átomos de carbono en la unidad de monómero y al menos una poliamida de tipo AABB, producida mediante policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos respectivamente con 4 a 14 átomos de carbono en las unidades de monómero. A este respecto, el polvo en el paso b) se obtiene mediante precipitación común de la al menos una poliamida de tipo AB y la al menos una poliamida de tipo AABB.

Otro objeto de la invención es el empleo del polvo de poliamida según la invención en procedimientos de fusión por lecho de polvo para la producción de cuerpos moldeados.

Además se forman cuerpos moldeados que se obtienen al menos parcialmente a partir de polvos de poliamida según la invención, un objeto adicional de la invención. Además, son igualmente objeto de la invención procedimientos para la producción de cuerpos moldeados por medio de procedimientos de fusión por lecho de polvo, empleándose el polvo de poliamida según la invención.

Ejemplo

Ejemplo 1

Se produjo una poliamida 12. Además de laurilactama como monómero se empleó ácido dodecanoico para obtener un exceso de grupos ácido dicarboxílico terminales. El polvo se obtuvo por medio de un proceso de precipitación.

Ejemplo 2

Se produjo una poliamida 12. Además de laurilactama como monómero se empleó ácido dodecanoico para obtener un exceso de grupos ácido dicarboxílico terminales. El polvo se obtuvo por medio de un proceso de precipitación.

Se determinaron la temperatura de fusión y la viscosidad de disolución de los polvos obtenidos. A continuación se expuso el polvo durante 24 h bajo nitrógeno a una temperatura que se situaba 10 °C por debajo de su temperatura de fusión y se calculó continuamente la viscosidad de disolución.

Temperatura de fusión de poliamida según el Ejemplo 1: 185 °C

Temperatura de fusión de poliamida según el Ejemplo 2: 185 °C

Temperatura para el retraso del envejecimiento: 175 °C

Tiempo / h	Viscosidad de disolución de poliamida según el Ejemplo 1	Viscosidad de disolución de poliamida según el Ejemplo 2
0	1,64	1,63
1	1,73	1,71
2	1,85	1,77
4	1,94	1,85
8	2,02	1,96
24	2,08	2,07

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polvo de poliamida para procedimientos de fusión por lecho de polvo, seleccionándose la poliamida a partir de poliamida 6, 11, 12, 1013, 1012, 66, 46, 613, 106, 11/1010, 1212 y 12/1012, presentando la poliamida una viscosidad de disolución en m-cresol según la norma ISO 307 de 1,55 a 1,75 y un ascenso de la viscosidad de disolución de 10 % a 40 %, preferentemente 20 % a 30 %, si se expone bajo atmósfera de nitrógeno durante 24 h a una temperatura que se sitúa 10 °C por debajo de su temperatura de fusión, y presentándose grupos ácido carboxílico terminales en exceso en la poliamida, **caracterizado por que** el exceso de grupos ácido carboxílico terminales frente a los grupos amina terminales se sitúa en 20 a 60 mmol/kg
- 10 2. Polvo de poliamida según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el exceso se obtiene mediante ácidos dicarboxílicos.
- 15 3. Polvo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la superficie BET del polvo de poliamida, medida según la norma DIN ISO 9277, presenta al menos 1 m²/g, preferentemente 2,5 m²/g.
- 20 4. Polvo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el diámetro de grano promedio en peso d₅₀ del polvo de poliamida, medido por medio de difracción láser, asciende a no más de 100 µm, preferentemente 10 µm a 80 µm.
- 25 5. Polvo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la densidad aparente, medida según la norma DIN 53466, se sitúa entre 300 g/L y 600 g/L.
6. Polvo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se obtiene mediante un proceso de precipitación.
- 30 7. Polvo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la poliamida se selecciona a partir del grupo 6, 11, 12, 1013, 1012, 66, 46, 613, 106 y 12/1012.
- 35 8. Polvo de poliamida según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la energía superficial de las poliamidas, calculada por medio de medición de ángulo de contacto según el método de altura de ascenso en capilar mediante empleo de la ecuación de Washburn y el procedimiento de evaluación según Owens, Wendt, Rabel y Kaelble, asciende a no más de 35 mN/m, preferentemente 25 mN/m a 32 mN/m.
- 40 9. Procedimiento para la producción de un polvo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende los pasos
a) polimerización y/o policondensación de monómeros para dar una poliamida,
b) producción de polvo mediante molturación o reprecipitación,
- 45 **caracterizado por que** en el paso a) se añaden ácidos dicarboxílicos para la consecución de un exceso de grupos ácido carboxílico terminales como regulador, añadiéndose los ácidos carboxílicos en una proporción para obtener un exceso de 20 a 60 mmol/kg de grupos ácido carboxílico terminales (referido a la masa del polvo de poliamida).
- 50 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** en el paso a) se obtiene al menos una poliamida de tipo AB, producida mediante polimerización de lactamas con 4 a 14 átomos de carbono en la unidad de monómero o mediante policondensación de los correspondientes ácidos w-aminocarboxílicos con 4 a 14 átomos de carbono en la unidad de monómero y al menos una poliamida de tipo AABB, producida mediante policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos respectivamente con 4 a 14 átomos de carbono en las unidades de monómero, obteniéndose el polvo en el paso b) mediante precipitación común de al menos una poliamida de tipo AB y de al menos una poliamida de tipo AABB.
11. Empleo de un polvo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 8 en procedimientos de fusión por lecho de polvo para la producción de cuerpos moldeados.
- 55 12. Cuerpos moldeados que se obtienen al menos parcialmente a partir del polvo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 8.
13. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados por medio de procedimientos de fusión por lecho de polvo, **caracterizado por que** se emplea un polvo de poliamida según una de las reivindicaciones 1 a 8.