



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 901**

51 Int. Cl.:  
**B29C 67/00** (2006.01)  
**B29C 67/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05707863 .6**  
86 Fecha de presentación : **27.01.2005**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1737646**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.01.2007**

54 Título: **Procedimiento para la producción de objetos tridimensionales mediante una tecnología de láser y por aplicación de un absorbente mediante un procedimiento de impresión por chorros de tinta.**

30 Prioridad: **16.03.2004 DE 10 2004 012 682**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.12.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.12.2007**

73 Titular/es: **Evonik Degussa GmbH**  
**Bennigsenplatz 1**  
**40474 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es: **Monsheimer, Sylvia;**  
**Grebe, Maik;**  
**Göring, Rainer y**  
**Baumann, Franz-Erich**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 287 901 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).

# ES 2 287 901 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de objetos tridimensionales mediante una tecnología de láser y por aplicación de un absorbente mediante un procedimiento de impresión por chorros de tinta.

El invento se refiere a un procedimiento para la producción de objetos tridimensionales a partir de un sustrato pulverulento mediante unión, p. ej. por fusión o sinterización, de partes del sustrato, siendo aplicado por capas el sustrato pulverulento, y siendo generada la energía electromagnética necesaria para la fusión del sustrato mediante un sistema láser (amplificación de luz por emisión estimulada de energía) con una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, y siendo introducida en un absorbente y siendo entregada a través de éste a las zonas parciales del sustrato. Estas zonas parciales son de esta manera fundidas capa por capa, y se unen después del enfriamiento para formar el cuerpo moldeado deseado.

La rápida puesta a disposición de prototipos es un problema planteado en los últimos tiempos. En el estado de la técnica se describen, por una parte, el método de la estereolitografía, teniendo éste la desventaja de que se necesitan costosas construcciones de sustentación durante la fabricación del prototipo a partir de un líquido (de una resina) y teniendo los prototipos obtenidos unas propiedades mecánicas relativamente malas, que han de ser atribuidas al número limitado de sustancias empleadas (materias primas).

El otro procedimiento, mencionado frecuentemente en el estado de la técnica, que es bien apropiado para la finalidad de la producción rápida de prototipos (del inglés Rapid Prototyping), es la sinterización selectiva por láser (de SLS, de Selektive Laser-Sintern), que ya ha encontrado una gran propagación. En el caso de este procedimiento, unos polvos de un material sintético, o unas partículas de un metal, de un material cerámico o de arena, revestidas con un material sintético, se irradian (iluminan) de manera selectiva brevemente con un rayo de láser dentro de una cámara, con lo cual se funden las partículas de polvo, que son afectadas por el rayo de láser. Las partículas fundidas confluyen y se entremezclan unas con otras y solidifican con relativamente rapidez de nuevo para dar una masa sólida. Mediante irradiación repetida de capas aplicadas siempre de nuevas, se pueden producir de manera sencilla y rápida con este procedimiento unos cuerpos tridimensionales complejos.

El procedimiento de la sinterización por láser (formación rápida de prototipos) para la producción de cuerpos moldeados a partir de polímeros pulverulentos, se describe detalladamente en el documento de patente de los EE.UU US 6.136.948 y en el documento de solicitud de patente internacional WO 96/06.881 (ambos de DTM Corporation). Los procedimientos de SLS, descritos en el estado de la técnica, tienen la desventaja de que para este procedimiento se necesita una tecnología costosa de láser. Tanto el sistema láser que actúa como fuente de energía, como también las disposiciones ópticas que son necesarias para el acondicionamiento y la dirección del rayo láser, tales como lentes, expansores y espejos de cambio de dirección, son extremadamente caras y sensibles.

Sin embargo, resulta desventajoso en el caso del procedimiento conocido, el hecho de que no se pueden emplear todos los sistemas láser disponibles en el mercado. Con el fin de poder sinterizar polvos de un material sintético o partículas revestidas con un material sintético, se necesita un sistema láser de CO<sub>2</sub>, que es caro en cuanto a su adquisición y costoso en lo que se refiere al cuidado, la manipulación y el mantenimiento. Es característica para el sistema láser de CO<sub>2</sub> la longitud de onda de 10.600 nm; que corresponde a la región del infrarrojo lejano. Así, se debe utilizar un costoso sistema de espejos, con el fin de conducir el rayo láser sobre el plano de construcción; además, el sistema láser debe ser enfriado permanentemente. La utilización de conductores de ondas luminosas no es posible. Por regla general, se debe entrenar previamente para el funcionamiento por regla general un personal propiamente adiestrado. De esta manera, tales sistemas no entran en cuestión para muchos usuarios finales. Unos sistemas láser más baratos, con una longitud de onda en la región del infrarrojo mediano o próximo, en la región de la luz visible o en la región del ultravioleta, no se pueden utilizar, sin embargo, puesto que los materiales sintéticos no se pueden fundir por regla general, o respectivamente no se pueden fundir en un grado necesario para la sinterización por láser.

El documento de patente alemana DE 199.18.981 divulga un procedimiento para la producción de un objeto tridimensional con fusión selectiva de zonas de una capa pulverulenta que contiene un absorbente, mediante incorporación de energía electromagnética por medio de un sistema láser con una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, del que el objeto de la reivindicación 1 conforme al invento se diferencia en el hecho de que el absorbente es aplicado de una manera selectiva sobre las zonas que se han de sinterizar mediante un procedimiento de impresión por chorros de tinta (del inglés inkjet) en una suspensión o como un absorbente líquido.

El documento WO-A-0138061 divulga un procedimiento para la producción de un objeto tridimensional, en el que un agente inhibidor es aplicado de una manera selectiva sobre las zonas que no se han de sinterizar. El problema que se plantea es sin embargo la lentitud del procedimiento.

El documento WO 2005/011959 A, que cae dentro del artículo 54(3) del Convenio sobre la Patente Europea EPÜ, divulga un procedimiento para la producción de un objeto tridimensional, mediante puesta a disposición de una capa de un sustrato pulverulento, efectuándose la fusión de ciertas zonas de la capa pulverulenta mediante una radiación de infrarrojo, y siendo aplicado un absorbente mediante un procedimiento de impresión por chorros de tinta, de una manera selectiva sobre las zonas que se han de sinterizar.

## ES 2 287 901 T3

Fue misión del presente invento desarrollar un procedimiento que haga posible una solución más barata para la producción de prototipos sinterizados por un sistema láser.

De modo sorprendente, se encontró por fin, como se describe en las reivindicaciones, que se pueden producir 5 piezas moldeadas mediante un procedimiento con sistemas láser que tienen una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, cuando se aplica de una manera selectiva sobre las zonas que se han de fundir de la respectiva capa, mediante procedimientos de impresión por chorros de tinta, un absorbente especial, que transfiere el calor que resulta mediante la introducción de energía electromagnética hasta junto a las partículas que se han de sinterizar. El rayo de 10 láser puede ser enfocado de una manera como es usual. Para la aceleración del proceso de construcción, es necesario sin embargo utilizar un sistema láser no enfocado de una manera especial, por ejemplo un láser de diodos, y conseguir la selectividad solamente mediante la aplicación del absorbente. La exactitud que se puede conseguir con ello, así como la rapidez del procedimiento, son iguales o más altas que en el caso de la convencional sinterización por láser con el sistema láser de CO<sub>2</sub>. El procedimiento es manifiestamente más barato y más sencillo y flexible en su manipulación. Existe además la posibilidad de proveer al producto final de otras propiedades mediante el procedimiento de impresión 15 por chorros de tinta o imprimirlas conjuntamente durante el procedimiento de producción, tales como por ejemplo zonas conductoras o colores.

Los sistemas láser utilizados generan una radiación electromagnética con una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, de manera preferida entre 800 y 1.070 nm o entre 1.900 y 2.100 nm, y de manera muy especialmente 20 preferida entre 800 y 1.000 nm (sistema láser de diodos) o 1.064 nm (sistema láser de Nd:YAG). El rayo puede ser o bien pulsante o continuo (continuous wave). Hay que mencionar especialmente, sin limitar el invento a ellos, un sistema láser de argón con una longitud de onda de 488 y 514 nm, un sistema láser de helio y neón con una longitud de onda de 543, 633 o respectivamente 1.150 nm, un sistema láser de nitrógeno con una longitud de onda de 337 nm, un sistema láser de hidrógeno con una longitud de onda de 2.600 a 3.000 nm, un sistema láser de criptón con una longitud 25 de onda de 330 a 360 nm o de 420 a 800 nm, un sistema láser de rubí con una longitud de onda de 694 nm, un sistema láser de KTP (sistema láser de Nd:YAG de frecuencia duplicada) con una longitud de onda de 532 nm, un sistema láser de Nd:YAG de frecuencia triplicada con una longitud de onda de 355 nm o un sistema láser de Nd:YAG de frecuencia cuadruplicada con una longitud de onda de 266 nm, un sistema láser de alejandrita con una longitud de onda de 755 nm, así como sistemas láser de YAG. Los sistemas láser de YAG poseen una barra de cristales de un granate de ítrio 30 y aluminio (en inglés Yttrium Aluminium Garnet) como medio para el láser. La barra está dopada con un metal de las tierras raras, tal como por ejemplo neodimio (Nd:YAG, longitud de onda 1.060 nm), erbio (Er:YAG, longitud de onda 2.940 nm), holmio (Ho:YAG, longitud de onda 2.070 nm) o también tulio (Tm, longitud de onda 2.074 nm) o cromo (Cr), o combinaciones de éstos. Otros ejemplos son sistemas láser de Tm:YLF o de Ho:YLF, que utilizan un medio de láser distinto y asimismo tienen una longitud de onda de aproximadamente 2.000 nm. Además, se pueden 35 emplear sistemas láser de diodos con una alta potencia, que tienen una longitud de onda entre 800 y 1000 nm así como sistemas láser de excímeros con una longitud de onda de 193 nm ó 352 nm. En el caso de los sistemas láser excímeros se han de mencionar en particular un sistema láser excímero F<sub>2</sub> con una longitud de onda de 157 nm, un sistema láser excímero de ArF con una longitud de onda de 193 nm, un sistema láser excímero de KrCl con una longitud de onda de 222 nm, un sistema láser excímero de KrF con una longitud de onda de 248 nm, un sistema láser excímero de XeCl con una longitud de onda de 308 nm y un sistema láser excímero de XeF con una longitud de onda de 351 nm. 40

El caso de los sistemas láser se puede tratar de sistemas láser de cuerpo sólido (por ejemplo el sistema láser de rubí o respectivamente el sistema láser de Nd:YAG), un sistema láser de semiconductores o un sistemas láser de gas (por 45 ejemplo el sistema láser de argón, el sistema láser de helio y neón, o el sistema láser de criptón) o puede tratarse de un sistema láser de fibras.

Los sistemas láser utilizados pueden trabajar usualmente con una potencia comprendida entre 1 y 1.200 vatios, de manera preferida entre 10 y 500 vatios, y de manera especialmente preferida entre 12 y 100 vatios. El foco del rayo láser constituye una magnitud importante para la resolución o definición de una pieza componente que se puede 50 conseguir con el procedimiento. Usualmente, éste se encuentra en el radio entre 0,05 y 1 mm, de manera preferida entre 0,1 y 0,4 mm. En el caso de este procedimiento puede ser ventajoso, sin embargo también un foco, o respectivamente una mancha de rayo, más grueso/a, puesto que ciertamente la selectividad ya es establecida por el absorbente. Un foco o respectivamente una mancha de rayo más grueso/a permite un transcurso más rápido de la irradiación de una capa. Son especialmente preferidas las barras conocidas a partir del sistema láser de diodos, es decir que la incorporación 55 de energía se efectúa a través de un área de superficie rectangular de mayor tamaño. Para esto, las barras de diodos individuales se componen para formar los denominados apilamientos. Las dimensiones del área de superficie, sobre la que es incorporada la energía electromagnética, están situadas entonces en la región de los milímetros, o incluso en la región de los centímetros. En este caso, las dimensiones de la superficie rectangular pueden estar situadas por ejemplo entre 0,1 y 100 mm en la anchura. En cuanto la longitud, ésta puede orientarse favorablemente a la profundidad del espacio de construcción del aparato de RP (formación rápida de prototipos) o también ser menor, de manera tal que la superficie de construcción es barrida casi a modo de una línea por el rayo de láser. La velocidad de irradiación está situada usualmente entre 10 y 10.000 mm/s, de manera preferida entre 700 y 5.000 mm/s. Por este concepto se 60 entiende la velocidad con que la radiación de láser se mueve sobre el lecho de polvo; o bien el rayo puede ser movable, por ejemplo a través de espejos o a través de cables flexibles conductores de luz, o por el contrario puede serlo el lecho de polvo. 65

Con el fin de poder fundir capa por capa el polvo polimérico conforme al invento, los parámetros del procedimiento se tienen que escoger de una manera correspondiente. Por ejemplo, desempeñan un cierto cometido el grosor de capa,

## ES 2 287 901 T3

la potencia del láser y la velocidad así como la longitud de onda del láser y el polvo utilizado, y especialmente el absorbente así como la cantidad del absorbente aplicado por unidad de superficie, entre otros parámetros.

5 Es ventajoso adaptar la cantidad de absorbente a las particularidades de las piezas componentes; así, por ejemplo, en el centro de una superficie se puede aplicar menos cantidad de absorbente, cuando ya hay algunas zonas fundidas situadas debajo de ella. Una ventaja adicional se puede conseguir cuando la primera capa de una zona que se ha de fundir está cubierta con un absorbente de una manera distinta que las subsiguientes capas.

10 La absorción es definida como una disminución de la energía de un rayo (de luz, de electrones, etc.) al pasar a través de una materia. La energía entregada es transformada en este caso en otras formas de energía, p. ej. calor. Correspondientemente, un absorbente es un trozo de materia, o respectivamente cuerpo de materia, que debe absorber una radiación (a partir de [www.wissen.de](http://www.wissen.de)). En este texto debe entenderse como absorbente un aditivo que puede absorber total o predominantemente una radiación de láser en comprendida en la región comprendida entre 100 y 3.000 nm; en este caso es suficiente que algunas partes del absorbente cumplan esta función.

15 Es objeto del presente invento, por lo tanto, un procedimiento para la producción de un objeto tridimensional de acuerdo con la reivindicación 1. En una forma preferida de realización, el procedimiento comprende las etapas de

- 20 a) puesta a disposición de una capa de un substrato pulverulento,
- b) atemperamiento del recinto de construcción,
- 25 c) aplicación de un absorbente en una suspensión o de un absorbente líquido mediante un procedimiento de impresión por chorros de tinta de una manera selectiva sobre las zonas que se han de sinterizar,
- d) aplicación de otros líquidos o de otras suspensiones especiales con determinadas propiedades,
- 30 e) fusión selectiva de zonas de la capa pulverulenta mediante incorporación de energía electromagnética mediante un sistema láser con una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, de manera preferida entre 800 y 1.070 nm, y de manera especialmente preferida con un sistema láser de YAG o con un sistema láser de diodos,
- 35 f) enfriamiento de las zonas fundidas y no fundidas a una temperatura, que haga posible una retirada sin destrucción de las piezas moldeadas,
- g) retirada de las piezas moldeadas.

Las etapas a) hasta e) son repetidas en tal caso tantas veces hasta que la deseada pieza moldeada haya sido procesada capa por capa. La etapa b) es dependiente del material y por consiguiente opcional. La etapa d) es asimismo opcional. El grosor de la capa aplicada está situado por ejemplo entre 0,05 y 2 mm, de manera preferida entre 0,08 y 0,2 mm.

45 Un transcurso alternativo consiste en suprimir la etapa e) en la primera capa, y a partir de la segunda capa llevarla a cabo entonces alternativamente después de la etapa a). Esto conduce a un fusionamiento de las partículas pulverulentas exactamente en la interfase entre la capa pulverulenta más superior y la situada debajo de ella, lo cual conduce a una unión especialmente buena y además aumenta el tamaño de la ventana de tratamiento, puesto que de esta manera se evita ampliamente la formación de un alabeo (en inglés curl) (enrollamiento de las aristas o de los extremos de las zonas fundidas).

50 Un transcurso alternativo adicional consiste en no llevar a cabo la etapa e) en cada bucle sino solamente en intervalos, o en un caso extremo incluso solamente una vez inmediatamente antes de las etapas f) y g).

55 De modo sorprendente, se encontró que es posible con relativa sencillez producir, mediante un sistema láser con una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, objetos tridimensionales a partir de substratos pulverulentos, mediante el recurso de que sobre una capa a base de un substrato pulverulento, que no absorbe, o absorbe solamente mal, la energía del sistema láser arriba mencionado, se aplica un material que contiene un absorbente sobre las zonas de la capa que se han de unir, el cual puede absorber la energía del sistema láser y que entrega la energía absorbida en forma de calor al substrato que la rodea, con lo cual el substrato de la capa o respectivamente de manera eventual de una capa situada por debajo o encima de ella en las zonas mencionadas, es unido mediante fusionamiento o sinterización.

60 La aplicación del absorbente y de los eventuales otros aditivos puede efectuarse con una cabeza impresora que tiene una o varias boquillas, que trabajan por ejemplo según el efecto piezoeléctrico o según el principio de impresión por chorros de burbujas (en inglés bubble jet), de una manera similar a la de una impresora por chorros de tinta. La aplicación de energía del sistema láser puede efectuarse o bien de un modo enfocado o por el contrario de un modo no enfocado, lo cual significa una ventaja de rapidez del procedimiento.

65 Un dispositivo para la producción por capas de objetos tridimensionales, de acuerdo con el procedimiento de la reivindicación 1, contiene

## ES 2 287 901 T3

- un dispositivo móvil para la aplicación por capas de un sustrato pulverulento sobre una plataforma de trabajo o sobre una capa, eventualmente ya existente sobre la plataforma de trabajo, de un sustrato pulverulento (2) tratado o sin tratar,
- 5 - un dispositivo (3) móvil en el plano de x,y para la aplicación de un material (4) que contiene un absorbente y eventualmente otros aditivos sobre zonas seleccionadas de la capa a base de un sustrato pulverulento, y
- 10 - un sistema láser con la longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, de manera preferida entre 800 y 1.070 nm o entre 1.900 y 2.100 nm, pudiendo la incorporación de energía realizarse de un modo enfocado o no enfocado, de manera preferida de un modo no enfocado.

Alternativamente, ciertos movimientos del dispositivo o respectivamente del sistema láser o de la plataforma de trabajo relativamente entre sí pueden ser tomados a su cargo por una plataforma de trabajo móvil. También es posible  
15 realizar los movimientos relativos en la dirección "x" mediante la plataforma de trabajo, y realizar los movimientos en la dirección "y" por el respectivo dispositivo, o respectivamente por el sistema láser, o a la inversa.

El procedimiento conforme al invento tiene la ventaja de que es más sencillo, más rápido, más exacto y más favorable que los procedimientos habituales. La acción deliberada de energía en determinados sitios de la capa se  
20 consigue mediante un absorbente apropiado para sistemas láser con un longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, el cual es aplicado sobre las zonas deseadas de la capa.

Mediante el procedimiento conforme al invento se hace posible de una manera sencilla una construcción automática por capas de un objeto tridimensional mediante utilización de sistemas láser con una longitud de onda comprendida  
25 entre 100 y 3.000 nm, en combinación con un absorbente apropiado. Un polvo no tratado con un absorbente se puede utilizar de nuevo en una manera sencilla. Además, se pueden "imprimir conjuntamente" de una manera directa unas propiedades especiales, tales como conductividad eléctrica o colores. A la pieza se le puede proveer conjuntamente de este modo de propiedades selectivamente escogidas.

El principio de la función del presente procedimiento conforme al invento para la producción de objetos tridimensionales, se basa principalmente en el principio utilizado en los casos de todos los otros procedimientos para la  
30 producción rápida de prototipos. El objeto tridimensional es construido por capas. La construcción se realiza mediante el recurso de que algunas partes de las capas de líquido (estereolitografía) o de las capas de polvo (sinterización por láser) son consolidadas unas con otras o con partes de capas situadas debajo de ellas, o respectivamente fundidas,  
35 aportando energía a estas partes de las capas. Las partes de las capas, a las que no se había aportado nada de energía, se siguen presentando como un líquido o como un polvo. Mediante una repetición de la aplicación y de la fusión o respectivamente consolidación del polvo o respectivamente del líquido se obtiene por capas un objeto tridimensional. Después de la retirada del polvo no convertido o respectivamente del líquido no convertido, se obtiene un objeto tridimensional, cuya definición (en lo que se refiere a los contornos) en el caso de la utilización de un polvo es dependiente,  
40 entre otros factores, del grosor de capa y del tamaño de partículas del sustrato pulverulento que se utiliza.

A diferencia de los procedimientos conocidos hasta ahora, la energía no se aporta directamente a los sustratos que se han de unir, sino a través de un absorbente, que absorbe la energía y la entrega en forma de energía de calor al sustrato que la rodea. De esta manera se aumenta manifiestamente la anchura de banda de los sustratos pulverulentos  
45 que se pueden utilizar, en comparación con una habitual sinterización por láser. La energía es aportada al absorbente en el procedimiento conforme al invento en forma de una radiación de láser con una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm; de manera preferida entre 800 y 1.070 o entre 1.900 y 2.100 nm, que es absorbida por el absorbente, transformada en energía de calor, y entregada a los vecinos pulverulentos directos del sustrato, que no están en situación, o no lo están en grado suficiente, de absorber la radiación del sistema láser arriba mencionado.  
50 El concepto "no están en grado suficiente" significa en el presente caso que mediante una absorción de radiación por medio de un sistema láser con la longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, el sustrato pulverulento no puede ser calentada hasta tal grado que pueda pasar a formar parte de una unión por fusionamiento o sinterización con partículas contiguas de sustrato, o respectivamente que el tiempo necesario para ello sea muy largo. El calor entregado por el absorbente es, no obstante, suficiente como para unir por fusionamiento o sinterización el sustrato  
55 pulverulento contiguo al absorbente consigo mismo y también con el absorbente. De esta manera, con el procedimiento conforme al invento se producen objetos tridimensionales mediante fusionamiento o sinterización de un sustrato pulverulento.

La aplicación del absorbente en la etapa c), que usualmente se efectúa de un modo regulado por ordenador mediante utilización de aplicaciones CAD para el cálculo de las áreas de secciones transversales, tiene como consecuencia que  
60 solamente sustratos pulverulentos tratados se funden en una subsiguiente etapa de tratamiento e). El material que contiene un absorbente es aplicado por lo tanto solamente sobre zonas seleccionadas de la capa procedente de a), que pertenecen a la sección transversal del objeto tridimensional que se ha de producir. La aplicación propiamente dicha se puede efectuar p. ej. mediante una cabeza impresora equipada con una o varias boquillas. Después de la  
65 etapa final de tratamiento e) de la última capa, con el procedimiento conforme al invento se obtiene una matriz con material pulverulento unido parcialmente, que después de haber enfriado y retirado el polvo no unido deja libre el objeto tridimensional macizo.

## ES 2 287 901 T3

El procedimiento conforme al invento se describe a modo de ejemplo en lo sucesivo, sin que el invento tenga que estar limitado a él.

En una forma preferida de realización el procedimiento comprende las etapas de

- a) puesta a disposición de una capa de un substrato pulverulento,
- b) atemperamiento del recinto de construcción,
- c) aplicación de un absorbente en una suspensión o de un absorbente líquido mediante un procedimiento de impresión por chorros de tinta de una manera selectiva sobre las zonas que se han de sinterizar,
- d) aplicación de otros líquidos o de otras suspensiones especiales con determinadas propiedades,
- e) fusión selectiva de zonas de la capa pulverulenta mediante incorporación de energía electromagnética mediante un sistema láser con una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, de manera preferida entre 800 y 1.070 nm o entre 1.900 y 2.100 nm, y de manera especialmente preferida con un sistema láser de YAG o con un sistema láser de diodos,
- f) enfriamiento de las zonas fundidas y no fundidas a una temperatura, que haga posible una retirada sin destrucción de las piezas moldeadas,
- g) retirada de las piezas moldeadas.

Las etapas a) hasta e) se repiten en tal caso tantas veces hasta que la deseada pieza moldeada haya sido procesada capa por capa. La etapa b) es dependiente del material y por consiguiente opcional. La etapa d) es asimismo opcional. El grosor de la capa aplicada está situado por ejemplo entre 0,05 y 2 mm, de manera preferida entre 0,08 y 0,2 mm.

Un transcurso alternativo consiste en suprimir la etapa e) en la primera capa, y a partir de la segunda capa llevarla a cabo entonces alternativamente después de la etapa a). Esto conduce a una fusión exactamente en la interfase entre la capa pulverulenta más superior y la situada debajo de ésta, lo cual conduce entonces a una unión especialmente buena y además aumenta el tamaño de la ventana de tratamiento, puesto que de esta manera se evita ampliamente la formación de un alabeo (enrollamiento de las aristas o de los extremos de las zonas fundidas).

La puesta a disposición de la capa pulverulenta puede efectuarse p. ej. mediante aplicación de un material pulverulento como substrato sobre una placa de fondo, o respectivamente, en el caso de que ésta ya esté presente, sobre una capa ya existente tratada de acuerdo con las etapas b) hasta e). La aplicación puede efectuarse mediante aplicación con rasqueta, aplicación con rodillos, aplicación por esparcimiento y subsiguiente retirada, o por procedimientos similares. La única condición previa, que debe cumplir la puesta a disposición de la capa, es que la capa ha de tener una altura uniforme. De manera preferida, la capa puesta a disposición en la etapa a) tiene una altura de menos que 3 mm, de manera preferida de 20 a 2.000  $\mu\text{m}$  y de manera especialmente preferida de 80 a 200  $\mu\text{m}$ . La altura de las capas determina en tal caso la definición, y por consiguiente la lisura, de la estructura externa del objeto tridimensional producido. La placa de fondo, o por el contrario el equipo para la puesta a disposición de la capa, se puede estructurar de un modo movable en la altura, por lo que, después de la realización de una etapa d) o e), o bien la capa obtenida se hace descender por la altura de la capa que se ha de aplicar como siguiente capa, o el equipo puede ser levantado por la altura de la siguiente capa con respecto a la capa precedente.

Un material pulverulento empleado de manera preferida como substrato pulverulento, tiene un tamaño medio de granos ( $d_{50}$ ) de 10 a 150  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida de 20 a 100  $\mu\text{m}$  y de manera muy especialmente preferida de 40 a 70  $\mu\text{m}$ . Según sea la finalidad de utilización, puede ser sin embargo también ventajoso emplear un material pulverulento, que tenga partículas especialmente pequeñas, pero también partículas especialmente grandes. Con el fin de conseguir objetos tridimensionales con una definición lo más alta que sea posible y con una superficie lo más lisa que sea posible, puede ser ventajoso que se empleen unas partículas que tengan un tamaño medio de partículas de 10 a 45  $\mu\text{m}$ , de manera preferida de 10 a 35  $\mu\text{m}$  y de manera muy especialmente preferida de 20 a 30  $\mu\text{m}$ .

Un material fino menor que 20  $\mu\text{m}$ , en particular menor que 10  $\mu\text{m}$ , es escasamente elaborable, puesto que no se corre ni fluye, y la densidad a granel disminuye drásticamente, con lo cual puede resultar un mayor número de espacios huecos. Con el fin de conseguir una manipulación más fácil, puede ser ventajoso que se empleen unas partículas, que tengan un tamaño medio de partículas de 60 a 150  $\mu\text{m}$ , de manera preferida de 70 a 120  $\mu\text{m}$  y de manera muy especialmente preferida de 75 a 100  $\mu\text{m}$ .

Como substrato pulverulento se emplea de manera preferida un material pulverulento del tipo que se produce por molienda, precipitación y/o polimerización aniónica, o por combinaciones de estas etapas. Pueden hacerse seguir un fraccionamiento y/o un acabado subsiguientes con un agente coadyuvante del corrimiento. Un tratamiento mecánico posterior, por ejemplo en un mezclador de movimiento rápido, con el fin de redondear las partículas de aristas agudas resultantes al moler, y por consiguiente con el fin de conseguir una mejor aplicabilidad de capas delgadas, puede ser asimismo conveniente.

## ES 2 287 901 T3

La distribución de tamaños de granos se puede escoger arbitrariamente en los casos de los tamaños medios de granos indicados de los materiales pulverulentos. De manera preferida, se emplean unos materiales pulverulentos que tienen una distribución ancha o estrecha de tamaños de granos, de manera preferida una distribución estrecha de tamaños de granos; también son ventajosas unas distribuciones bimodales de tamaños de granos. Unos materiales pulverulentos preferidos especialmente para la utilización en el procedimiento conforme al invento, tienen una distribución de tamaños de granos, en la que la irregularidad o heterogeneidad, que es definida como la diferencia entre el valor de D90 y el valor de D10, referida al valor de D50, está situada entre 0,05 y 15, de manera preferida entre 0,1 y 10, y de manera especialmente preferida entre 0,5 y 5. La distribución de tamaños de granos es determinada por ejemplo mediante difracción de rayos láser con el aparato Mastersizer S de Malvern. La distribución de tamaños de granos se puede ajustar mediante procedimientos usuales de clasificación, tales como p. ej. una clasificación neumática, etc. Mediante una distribución lo más estrecha que sea posible de los tamaños de granos, se obtienen en el caso del procedimiento conforme al invento unos objetos tridimensionales, que tienen una superficie muy uniforme, y, en el caso de que éstos estén presentes, unos poros muy uniformes.

Por lo menos una parte del substrato pulverulento empleado puede ser amorfa, cristalina o parcialmente cristalina. Además, pueden estar contenidas estructuras aromáticas. Un material pulverulento preferido tiene una estructura lineal o ramificada. Un material pulverulento especialmente preferido, que se utiliza en el procedimiento conforme al invento, tiene por lo menos en parte una temperatura de fusión de 50 a 350°C, de manera preferida de 70 a 200°C.

Como substratos se adecuan en el procedimiento conforme al invento unas sustancias que, en comparación con el absorbente elegido, son calentadas peor por la radiación mediante un sistema láser con la longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm. El substrato pulverulento empleado debería presentar además una suficiente capacidad para fluir en el estado fundido. Como substratos pulverulentos, se pueden emplear además en particular polímeros o copolímeros, seleccionados entre los de poliésteres, poli(cloruro de vinilo), poliacetal, polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de etileno), polisulfona, poli(arilen-éteres), poliuretano, polilactidas, elastómeros termoplásticos, poli(oxalquilenos), poli-(N-metil-metacrilimidias) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), ionómeros, poliamidas, copoliésteres, copoliamidas, polímeros de siliconas, terpolímeros, copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), o mezclas de ellos.

De modo especialmente preferido, en el procedimiento conforme al invento se emplea como substrato pulverulento un material que contiene una poliamida, de manera preferida por lo menos una poliamida 6, poliamida 11 y/o poliamida 12, o un copoliéster o una copoliamida. Por medio de la utilización de poliamidas, se pueden producir cuerpos moldeados tridimensionales especialmente estables en su forma. Es especialmente preferida la utilización de un polvo de una poliamida 12, preferiblemente preparada como se describe en el documento de patente alemana DE 197.08.946 o también en el documento DE 44.21.454, y que de manera especialmente preferida tiene una temperatura de fusión y una entalpía de fusión como se indican en el documento de patente europea EP 0.911.142. Ellas pueden ser reguladas, parcialmente reguladas o no reguladas, de manera preferida no reguladas. Pueden estar constituidas por radicales alifáticos lineales o pueden tener también eslabones aromáticos. Como copoliamidas o copoliésteres preferidas/os se emplean de manera preferida las/los como son obtenibles bajo el nombre de marca VESTAMELT en la entidad Degussa AG. Unas copoliamidas especialmente preferidas tienen una temperatura de fusión, determinada mediante calorimetría de barrido diferencial (del inglés Differential Scanning Calometry, DSC) de 76 a 159°C, de manera preferida de 98 a 139°C y de manera muy especialmente preferida de 110 a 123°C. Las copoliamidas pueden ser preparadas p. ej. por polimerización de mezclas de apropiados monómeros, p. ej. seleccionados entre lauro lactama y/o caprolactama, como componentes bifuncionales, ácido subérico, ácido azelaico, ácido dodecanodioico, ácido adípico y/o ácido sebácico como componentes portadores de funciones ácidas, y 1,6-hexano-diamina, isoforona-diamina y/o metil-pentametilen-diamina como diamina. También se pueden utilizar eslabones aromáticos. Otros comonómeros apropiados, y reglas para su elección, son conocidos/as para un experto en la especialidad, y se describen por ejemplo en la cita de J. G. Dolden, Polymer (1976, 17), páginas 875-892.

Con el fin de poder conseguir una mejor elaborabilidad de los substratos pulverulentos, puede ser ventajoso que se emplee un material pulverulento, que contenga aditivos. Tales aditivos pueden ser p. ej. agentes coadyuvantes del corrimiento. De manera especialmente preferida, el substrato pulverulento empleado contiene de 0,05 a 5% en peso, de manera preferida de 0,1 a 1% en peso, de aditivos. Los agentes coadyuvantes del corrimiento pueden ser p. ej. ácidos silícicos pirógenos, estearatos u otros agentes coadyuvantes del corrimiento conocidos de la bibliografía, tales como p. ej. fosfato de tricalcio, silicatos de calcio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, MgCO<sub>3</sub> ó ZnO. Un ácido silícico pirógeno es ofrecido por ejemplo bajo el nombre de marca Aerosil® por la entidad Degussa AG. Además, puede ser ventajoso que el substrato pulverulento empleado ya contenga absorbentes, pero no en una cantidad que conduzca a la fusión indeseada de zonas no seleccionadas. Unos límites apropiados los puede comprobar un experto en la especialidad fácilmente mediante ensayos orientativos.

Junto a, o en vez de tales agentes coadyuvantes del corrimiento en parte inorgánicos o de otros aditivos, un substrato pulverulento empleado conforme al invento puede contener también cuerpos de relleno inorgánicos. La utilización de tales cuerpos de relleno tiene la ventaja de que éstos conservan en lo esencial su forma mediante el tratamiento al efectuar la unión y por consiguiente disminuyen la contracción del objeto tridimensional. Además, mediante la utilización de cuerpos de relleno es posible p. ej. modificar las propiedades plásticas y físicas de los objetos. Así, mediante utilización de un material pulverulento, que contiene polvos metálicos, se pueden ajustar tanto la transparencia y el color como también las propiedades magnéticas o eléctricas del objeto. Como materiales o respectivamente cuerpos de relleno, el material pulverulento puede tener p. ej. partículas de vidrio, partículas cerámicas o partículas metálicas.

## ES 2 287 901 T3

Típicos materiales de relleno son p. ej. arena metálica, polvos de aluminio, esferas de acero o de vidrio. De manera especialmente preferida, se emplean unos materiales pulverulentos, que como cuerpos de relleno contienen esferas de vidrio. En una variante preferida de realización el material pulverulento conforme al invento contiene de 1 a 70% en peso, de manera preferida de 5 a 50% en peso, y de manera muy especialmente preferida de 10 a 40% en peso, de materiales de relleno.

5  
10  
15  
20  
25  
30

Junto a o en lugar de agentes coadyuvantes del corrimiento inorgánicos o materiales de relleno inorgánicos, un substrato pulverulento empleado conforme al invento puede contener también pigmentos inorgánicos u orgánicos. Estos pigmentos pueden ser, junto a pigmentos coloreados, que determinan la aparición del color del cuerpo tridimensional que se ha producir, también pigmentos que influyan sobre otras propiedades físicas distintas de los objetos tridimensionales que se han de producir, tales como p. ej. pigmentos magnéticos o pigmentos conductivos, tales como p. ej. dióxido de titanio u óxido de estaño modificado para ser conductor, que modifican el magnetismo o respectivamente la conductividad del objeto. De manera especialmente preferida, el material pulverulento que se ha de emplear contiene no obstante pigmentos coloreados inorgánicos u orgánicos, seleccionados entre greda, ocre, umbra (tierra de sombra), tierra verde, tierra de siena calcinada, grafito, blanco de titanio (dióxido de titanio), blanco de plomo, blanco de zinc, litopón, blanco de antimonio, negro de carbono, negro de óxido de hierro, negro de manganeso, negro de cobalto, negro de antimonio, cromato de plomo, minio, amarillo de zinc, verde de zinc, rojo de cadmio, azul de cobalto, azul de Berlín, azul ultramarino, violeta de manganeso, amarillo de cadmio, verde de Schweinfurt, anaranjado de molibdato, rojo de molibdato, anaranjado de cromo, rojo de cromo, rojo de óxido de hierro, verde de óxido de cromo, amarillo de estroncio, pigmentos con efectos metálicos, pigmentos de brillo nacarado, pigmentos luminiscentes con pigmentos fluorescentes y/o fosforescentes, umbra, goma guta, carbón de huesos, pardo de Kassel, índigo, clorofila, colorantes azoicos, indigoides, pigmentos de dioxazina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de perileno, pigmentos de perinona, pigmentos complejos metálicos, pigmentos de azules de metales alcalinos y dicetopirrolopirrol. Otras informaciones acerca de pigmentos que se pueden emplear, pueden tomarse p. ej. del diccionario Römpp Lexikon Chemie - versión 2.0, Stuttgart/Nueva York: editorial Georg Thieme 1999, así como de la bibliografía allí indicada. La concentración de estos pigmentos en el polvo se debe escoger sin embargo de tal manera que ella conduzca en todo caso a una pequeña absorción de la energía introducida; ella debe de estar situada por debajo del umbral, en el que las partículas pulverulentas se sinterizan mediante el calor transferido a ellas.

35  
40  
45  
50

Como material pulverulento se pueden emplear también unas sustancias, que se pueden considerar como una forma especial de los cuerpos de relleno o pigmentos arriba mencionados. En el caso de este tipo del material pulverulento, el polvo tiene unos granos a base de un primer material con un tamaño, que es menor que las dimensiones arriba mencionadas para el material pulverulento. Los granos están revestidos con una capa de un segundo material, escogiéndose el grosor de la capa de tal manera que el material pulverulento, a base de una combinación de un grano del primer material y de un revestimiento con el segundo material, tenga un tamaño como el que arriba se indica. Los granos del primer material tienen preferiblemente un tamaño que presenta una desviación, con respecto del tamaño del material pulverulento, de menos que 25%, de manera preferida de menos que 10% y de manera especialmente preferida de menos que 5%. El segundo material, que constituye el revestimiento de los granos, es un material que, en comparación con el absorbente escogido, es calentado peor por la radiación mediante el sistema láser con una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm. El segundo material debería presentar además en el estado calentado una suficiente capacidad para fluir y debería poder sinterizarse o fusionarse mediante acción del calor, siendo puesto a disposición el calor por el absorbente. Como material de revestimiento, los substratos pulverulentos (los materiales pulverulentos), en particular los polímeros o copolímeros arriba mencionados, seleccionados preferiblemente entre los de poliésteres, poli(cloruro de vinilo), poliacetato, polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de etileno), polisulfona, poli(arileno-éteres), poliuretano, elastómeros termoplásticos, polilactidas, poli(oxialquilenos), poli-(N-metil-metacrilimidias) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), ionómeros, poliamidas, copoliésteres, copoliamidas, polímeros de siliconas, terpolímeros, copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), o mezclas de ellos, o resinas fenólicas. El primer material de esta forma especial del material pulverulento puede comprender granos p. ej. a base de arena, un material cerámico, un metal y/o aleaciones. Un material pulverulento especialmente preferido de este tipo es una arena revestida con una resina fenólica o con un material sintético termoplástico, la denominada arena para moldes.

55  
60

Cuando el absorbente está en situación de transferir una suficiente cantidad de calor, es posible asimismo emplear como material pulverulento un polvo metálico, en particular un polvo de metales con bajo punto de fusión, tales como p. ej. plomo o estaño, o aleaciones, que contienen p. ej. estaño o plomo. También este material pulverulento tiene preferiblemente las dimensiones arriba mencionadas. En el caso de la utilización de un polvo metálico, hay que comprobar en primer lugar si el metal es apropiado para un tratamiento con un sistema láser que tiene una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, o sí se llega a la formación de chispas u otras perturbaciones. Una comprobación tal es posible mediante sencillos experimentos previos.

65

Con el procedimiento conforme al invento se pueden producir, por lo tanto, objetos tridimensionales. que pueden ser provistos de una o varias capas funcionalizadas. Por ejemplo, una funcionalización, tal como p. ej. el acabado con propiedades conductoras de toda la pieza moldeada, o sino también solamente de determinadas zonas, se puede efectuar mediante aplicación de correspondientes pigmentos o sustancias, de una manera análoga a la del absorbente, o mediante puesta a disposición de una capa a base de una sustancia pulverulenta, que contiene estos pigmentos.

## ES 2 287 901 T3

La aplicación del absorbente puede efectuarse de una manera análoga a la aplicación del agente inhibidor, que se describe en el documento WO 01/38061. De manera preferida, la aplicación del absorbente se efectúa con un dispositivo móvil en el plano de x,y. El dispositivo tiene una posibilidad de entregar absorbentes líquidos y/o pulverulentos en sitios definidos de la capa puesta a disposición de acuerdo con la etapa a), a esta capa. El dispositivo puede ser, por ejemplo, una cabeza impresora con una o varias boquillas, tal como se emplea en una impresora por chorros de tinta. La activación del dispositivo para la colocación de la cabeza impresora puede efectuarse asimismo de igual manera que la activación de la cabeza impresora de una impresora por chorros de tinta. Con este dispositivo, el absorbente es aplicado a los sitios de la capa puesta a disposición de acuerdo con la etapa a), en los cuales el sustrato debe ser unido mediante sinterización o fusión.

En el procedimiento conforme al invento se pueden emplear todos los absorbentes, que son calentados mediante radiación electromagnética de un sistema láser con una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm.

En el caso más sencillo, el absorbente tiene un denominado agente colorante. Por el concepto de un agente colorante se entienden todas las sustancias que emiten un color, de acuerdo con la norma DIN 55944, las cuales se pueden clasificar en agentes colorantes inorgánicos y orgánicos así como en agentes colorantes naturales y sintéticos (véase el diccionario Römpps Chemielexikon, 1981, 8ª edición, página 1.237). De acuerdo con las normas DIN 55943 (de Septiembre de 1984) y DIN 55945 (de Agosto de 1983) un pigmento es un agente colorante prácticamente insoluble, inorgánico u orgánico, multicolor o incoloro. Los colorantes son agentes colorantes solubles, inorgánicos u orgánicos, multicolores o no multicolores, solubles en disolventes y/o agentes aglutinantes.

El absorbente, puede sin embargo obtener también su efecto absorbente mediante el hecho de que contiene sustancias aditivas. Éstas pueden ser por ejemplo agentes ignífugos sobre la base de cianurato de melamina (Melapur de la entidad DSM), o sobre la base de fósforo, preferiblemente fosfatos, fosfitos, fosfonitos o fósforo rojo elemental. Asimismo se adecuan como sustancias aditivas fibras de carbono, preferiblemente molida, esferas de vidrio, también las huecas, o caolín, greda, wollastonita, o grafito.

El absorbente contenido en el polvo conforme al invento contiene preferiblemente un negro de carbono o KHP (hidróxido-fosfato de cobre) o greda, carbón de huesos, fibras de carbono, grafito, agentes ignífugos o pigmentos de interferencia como componentes principales. Son pigmentos de interferencia los denominados pigmentos de brillo nacarado. Sobre la base del mineral natural mica, ellos son envueltos con una delgada capa de óxidos metálicos, por ejemplo de dióxido de titanio y/o un óxido de hierro, y están a disposición con una distribución media de tamaños de granos comprendida entre 1 y 60  $\mu\text{m}$ . Los pigmentos de interferencia son ofrecidos por ejemplo por la entidad Merck bajo el nombre de Iriodin. El abanico de productos Iriodin de Merck abarca pigmentos de brillo nacarado y pigmentos de mica revestidos con óxidos metálicos, así como las siguientes subclases: pigmentos de interferencia, pigmentos con efectos de brillo metálico (revestimiento con óxidos de hierro del núcleo de mica), pigmentos con efectos de blanco argéntico, pigmentos con efectos de brillo dorado (núcleo de mica revestido con dióxido de titanio y un óxido de hierro). Es preferida en especial la utilización de los tipos Iriodin de la serie Iriodin-LS, concretamente Iriodin LS 820, Iriodin LS 825, Iriodin LS 830, Iriodin LS 835 e Iriodin LS 850. Es muy especialmente preferida la utilización de Iriodin LS 820 y de Iriodin LS 825.

Junto a éstos, son apropiados asimismo los siguientes: mica o respectivamente pigmentos de mica, dióxido de titanio, caolín, pigmentos coloreados orgánicos e inorgánicos, óxido de antimonio(III), pigmentos metálicos, pigmentos sobre la base de oxocloruro de bismuto (p. ej. la serie Biflair de Merck, pigmento con alto brillo), óxido de indio y estaño (polvo de Nano ITO, de Nanogate Technologies GmbH o AdNano® ITO de Degussa), óxido de zinc AdNano® (de Degussa), hexacloruro de lantano, ClearWeld® (documento WO 0238677), así como agentes ignífugos obtenibles comercialmente, que contienen cianurato de melamina o fósforo, preferiblemente fosfatos, fosfitos, fosfonitos o fósforo (rojo) elemental.

Cuando se debe de evitar una perturbación del color propio del cuerpo moldeado, el absorbente contiene preferiblemente pigmentos de interferencia, de manera especialmente preferida los de la serie Iriodin LS de Merck, o Clearweld®.

La denominación química para el KHP es hidróxido-fosfato de cobre; éste se emplea como un polvo cristalino fino de color verde claro, con un diámetro medio de granos de escasamente 3  $\mu\text{m}$ .

El negro de carbono se puede producir de acuerdo con el procedimiento del negro de carbono de horno, el procedimiento de negro de carbono de gas o el procedimiento de negro de carbono a la llama, de manera preferida de acuerdo con el procedimiento de negro de carbono de horno. El tamaño de partículas primarias está situado entre 10 y 100 nm, de manera preferida entre 20 y 60 nm, la distribución de tamaños de granos puede ser estrecha o ancha. La superficie específica según BET de acuerdo con la norma DIN 53601 está situada entre 10 y 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , de manera preferida entre 70 y 400  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las partículas de negro de carbono pueden haber sido tratadas posteriormente de una manera oxidativa con el fin de ajustar las funcionalidades de la superficie. Ellas se pueden haber ajustado de una manera hidrófoba, por ejemplo Printex 55 o negro de carbono a la llama Flammruß 101 de Degussa) o hidrófila (por ejemplo negro de carbono coloreado Farbruß FW20 o Printex 150 T de Degussa). Ellos pueden estar estructurados en alto grado o estar estructurados en bajo grado; con esto se describe un grado de agregación de las partículas primarias. Por medio de la utilización de negros de carbono conductivos especiales, se puede ajustar la conductividad eléctrica de las piezas

## ES 2 287 901 T3

componentes producidas a partir del polvo conforme al invento. Mediante la utilización de negros de carbono perla-  
dos se puede aprovechar una mejor aptitud para dispersarse tanto en el caso de los procedimientos de mezcladura en  
húmedo como también en los procedimientos de mezcladura en seco. También puede ser ventajosa la utilización de  
dispersiones de negro de carbono.

Un carbón de huesos es un pigmento negro mineral, que contiene carbono elemental. Éste se compone en un 70 a  
90% a base de fosfato de calcio y en un 30 a 10% a base de carbono. La densidad está situada típicamente entre 2,3 y  
2,8 g/ml.

Los absorbentes pueden presentarse por ejemplo en forma de un granulado, o en forma de un polvo o como un  
líquido. Puesto que es ventajoso, para la distribución en una cabeza impresora con una o varias boquillas finas, que las  
partículas sean lo más finas que sea posible, se pueden moler o moler posteriormente las partículas o los granulados  
con un tamaño demasiado grueso, de manera preferida a bajas temperaturas, y eventualmente se pueden clasificar a  
continuación.

Los aditivos, que se utilizan aquí como absorbentes, son obtenibles por ejemplo de la entidad Merck bajo el nombre  
Iriodin®. Con el nombre de negro de carbono se entienden negros de carbono clásicos usuales en el comercio, tal como  
se ofrecen por ejemplo por las entidades Degussa AG, Cabot Corp., o Continental Carbon.

Ejemplos obtenibles comercialmente de apropiados absorbentes en general son Iriodin® LS 820 o Iriodin® LS  
825 o Iriodin® LS 850 de la entidad Merck AG. Como ejemplos para el negro de carbono pueden servir Printex 60,  
Printex A, Printex XE2, o Printex Alpha de la entidad Degussa. Un KHP apropiado es ofrecido asimismo por la entidad  
Degussa bajo el nombre de marca Vestodur FP-LAS.

Con el fin de que pueda ser aplicable en una cabeza impresora de una manera similar a la de una tinta sobre el  
substrato pulverulento, es ventajoso preparar un líquido que contenga los absorbentes. Es posible emplear mezclas de  
absorbentes sólidos, líquidos o bien sólidos y líquidos. Asimismo puede ser ventajoso suspender absorbentes presentes  
como materiales sólidos en líquidos, que no constituyan ningún absorbente, con el fin de conseguir una mejor distribu-  
ción de los absorbentes presentes como material sólido por toda la altura de la capa puesta a disposición. También es  
ventajosa la adición de sustancias aditivas reológicas especiales, que impidan una sedimentación del absorbente sólido  
en el líquido. Una ventaja adicional se puede conseguir cuando, para la mejor mojadura del substrato, el absorbente, en  
particular el absorbente líquido, o la suspensión de un absorbente sólido en un líquido, se provee de agentes tensioac-  
tivos tales como por ejemplo compuestos etoxilados de alquil-fenoles, compuestos etoxilados de alcoholes grasos,  
compuestos etoxilados de ácidos grasos, o compuestos etoxilados de aminas grasas. El líquido - sin querer limitar el  
invento a esto - puede contener agua, preferiblemente destilada, o alcoholes, por ejemplo isopropanol, glicerol o di  
(etilenglicol).

Puede ser especialmente ventajosa la utilización de dispersiones obtenibles comercialmente, por ejemplo a partir  
de la serie Derussol de Degussa.

Es asimismo ventajosa la utilización de un absorbente líquido, por ejemplo el Clearweld®.

En este procedimiento conforme al invento se pueden concebir además muchas combinaciones de absorbentes y  
substratos, siendo importante para el procedimiento una diferencia suficientemente grande entre el absorbente y el  
substrato en cuanto a la capacidad para ser excitados por la radiación del sistema láser con una longitud de onda  
comprendida entre 100 y 3.000 nm, para que al final del procedimiento se obtenga una matriz, con la que se consiga  
un límite nítido entre un substrato fundido (es decir tratado con un absorbente) y un substrato no fundido. Solamente  
de esta manera se asegura que el objeto tridimensional producido tenga un contorno suficientemente liso y se pueda  
soltar de manera sencilla desde el substrato no unido. La exactitud del procedimiento es, por ejemplo, superior a la de  
la sinterización por láser, puesto que la energía se puede incorporar de una manera muchísimo más planificada.

Con el fin de hacer posible una transferencia de calor suficientemente grande y larga desde un absorbente al  
substrato, el punto de ebullición del absorbente o, en el caso de una mezcla de absorbentes, por lo menos de uno  
de los absorbentes, debería ser mayor que el punto de fusión del substrato utilizado. La dosificación del líquido que  
contiene absorbentes, así como las propiedades del polvo y del absorbente, así como del líquido en su totalidad, deben  
ser adaptadas unas a otras, para que el absorbente, en particular en el caso del empleo de un absorbente líquido, no  
se corra a través de las capas, sino que sea recibido exclusivamente por las zonas pulverulentas que se han de mojar.  
La adaptación se puede efectuar p. ej. mediante el ajuste de la viscosidad y de la cantidad utilizada del líquido que  
contiene absorbentes. En este caso, la cantidad del líquido utilizado es dependiente en particular del grosor de capa  
del polvo, de la porosidad del polvo y del tamaño de partículas y de la proporción de absorbente líquido o sólido. Para  
las combinaciones de materiales individuales, se pueden determinar en experimentos previos sencillos la cantidad  
y la viscosidad óptimas. Con el fin de ajustar la viscosidad, se pueden utilizar conocidos agentes conferidores de  
viscosidad, tales como ácidos silícicos pirógenos, pero también agentes orgánicos. Además, es ventajoso que el líquido  
que contiene los absorbentes contenga agentes humectantes y/o biocidas y/o agentes de retención de la humedad.  
El líquido puede contener por ejemplo agua, preferiblemente destilada, o disolventes o alcoholes. El absorbente o  
respectivamente el líquido que contiene los absorbentes puede permanecer en la masa fundida o respectivamente en el  
cuerpo moldeado. Esto puede ser incluso ventajoso en el caso de un refuerzo o en el caso del ajuste de otras propiedades

## ES 2 287 901 T3

mediante los absorbentes (conductividad eléctrica o magnética). El líquido de soporte, caso de que se utilice uno de éstos, o bien permanece asimismo en la pieza componente o se evapora o volatiliza. De manera ventajosa, en los casos de los absorbentes, líquidos y demás sustancias aditivas que se utilizan, se trata de sustancias no tóxicas, que hacen posible una manipulación sin problemas en el entorno de una oficina.

5 La energía necesaria para el calentamiento del absorbente es aportada en forma de una radiación electromagnética situada en la región comprendida entre 100 y 3.000 nm, de manera preferida entre 800 y 1.070 o entre 1.900 y 2.100 nm. Puede ser ventajoso llevar las capas que se han de sinterizar, mediante una aportación de calor, a una temperatura elevada, o mantenerlas a una temperatura elevada, que está situada por debajo de la temperatura de fusión o de sinterización del polímero empleado. De esta manera se puede disminuir la energía electromagnética que es necesaria para la fusión selectiva. Esto presupone la presencia de un campo de construcción atemperado, pero disminuye la probabilidad de la aparición del alabeo (enrollamiento de las esquinas y aristas desde el plano de construcción, lo cual puede hacer imposible una renovada realización de la etapa a)). Asimismo, puede ser ventajoso que el absorbente o respectivamente el líquido que contiene los absorbentes sea calentado previamente.

15 La radiación necesaria para el procedimiento conforme al invento es producida mediante un sistema láser, que emite radiación electromagnética en la región comprendida entre 100 y 3.000 nm. Puede tratarse también de sistemas láser como más arriba se han descrito, cuyo rayo es en su mayor parte enfocado, por ejemplo con espejos, lentes y/o fibras conductoras de luz. Sin embargo, puede tratarse también de sistemas láser que no indispensablemente entregan un rayo de láser enfocado, tal como por ejemplo sistema láser de diodos, que mediante composición de barras de diodos en apilamientos pueden irradiar también superficies de mayor tamaño, la mayor parte de las veces rectangulares, en una potencia suficiente.

25 En el caso del presente procedimiento es absolutamente ventajosa sin embargo una incorporación de energía no enfocada o incluso laminar, puesto que la selectividad de la respectiva capa se efectúa ciertamente ya a través de los absorbentes, o respectivamente del líquido que contiene absorbentes, aplicados de una manera selectiva mediante procedimientos de impresión por chorros de tinta. De esta manera, el procedimiento se hace más rápido.

30 Mediante el procedimiento conforme al invento se pueden producir cuerpos moldeados tridimensionales. Estos objetos tridimensionales producidos por capas están situados al final, después de haberse terminado el procedimiento conforme al invento, en una matriz, que está formada por varias capas. A partir de esta matriz, que se compone de un substrato pulverulento unido o unido, así como de absorbentes, el objeto puede ser sacado, mientras que el substrato no unido, eventualmente después de un tratamiento, p. ej. por tamizado, se puede emplear de nuevo. Los cuerpos moldeados conformes al invento pueden contener cuerpos de relleno, seleccionados entre esferas de vidrio, ácidos silícicos o partículas metálicas.

El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo de manera preferida en un dispositivo para la producción por capas de objetos tridimensionales, que tiene

- 40 - un dispositivo móvil para la aplicación en forma de capas de un substrato pulverulento sobre una plataforma de trabajo o sobre una capa, eventualmente ya presente sobre la plataforma de trabajo, de un substrato pulverulento (2) tratado o sin tratar,
- 45 - un dispositivo (3) móvil en el plano de x,y, para la aplicación de un material (4), que contiene absorbentes, y eventualmente de otros aditivos, sobre zonas seleccionadas de la capa a base de un substrato pulverulento, y
- 50 - un sistema de láser con la longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm, de manera preferida entre 800 y 1.070 nm o entre 1.900 y 2.100 nm, pudiendo la incorporación de energía ser enfocada o no enfocada, de manera preferida no enfocada.

55 Alternativamente, los movimientos de los dispositivos o respectivamente del sistema láser y de la plataforma de trabajo relativamente entre ellos pueden ser tomados a su cargo por una plataforma de trabajo móvil. Asimismo es posible realizar los movimientos relativos en la dirección "x" mediante la plataforma de trabajo y los movimientos en la dirección "y" mediante el respectivo dispositivo, o respectivamente el sistema láser, o a la inversa.

60 El dispositivo está equipado preferiblemente con varios recipientes de reserva, a partir de los cuales el substrato pulverulento que se ha de elaborar puede ser aportado al dispositivo para la producción de las capas y el o los absorbentes empleados se puede(n) aportar al dispositivo para la aplicación de un absorbente sobre zonas escogidas de la capa a base de un substrato pulverulento. Mediante utilización de cabezas impresoras con una o varias boquillas y mediante la previsión de un mezclador, se puede conseguir que en determinadas zonas de la capa, p. ej. en zonas especialmente afiligranadas o, p. ej. en el borde del objeto que se ha de producir, se emplee una mezcla de absorbentes distinta que en la zona del núcleo del objeto que se ha de producir. De esta manera se puede producir una diferente aportación de energía en diferentes posiciones de la capa.

65 Un material pulverulento como se ha descrito anteriormente, que es apropiado para el empleo en procedimiento conforme al invento, tiene un tamaño medio de granos de 10 a 150  $\mu\text{m}$  y contiene por lo menos un polímero o copolímero, seleccionado entre los de poliésteres, poli(cloruro de vinilo), poliacetal, polipropileno, polietileno, poliestireno,

## ES 2 287 901 T3

poli(carbonato), poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de etileno), polisulfona, poli(arilen-éteres), poliuretano, elastómeros termoplásticos, polilactidas, poli-(oxialquilenos), poli(N-metil-metacrilimidias) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), ionómeros, poliamidas, copoliésteres, copoliamidas, polímeros de siliconas, terpolímeros, copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), o mezclas de ellos.

5 El procedimiento conforme al invento y el dispositivo para la realización del procedimiento se explican con mayor detalle con ayuda de la Figura 1, sin que el invento tenga que estar limitado a esta forma de realización. La Fig. 1 reproduce esquemáticamente el dispositivo. Sobre un fondo movable (6), un substrato pulverulento (2) sin tratar, que es dispuesto previamente en un recipiente de reserva (1), se constituye para formar una matriz (8). El substrato es  
10 distribuido mediante una rasqueta (2) para formar delgadas capas sobre el fondo movable, o respectivamente sobre las capas previamente aplicadas.

A través de un dispositivo (3) movable en el plano de x,y, el absorbente (4), o respectivamente el líquido que contiene absorbentes, se aplica sobre zonas seleccionadas de la capa a base del substrato pulverulento. Después de  
15 cada tratamiento con un absorbente, se aplica una nueva capa del substrato pulverulento. Mediante incorporación de energía en una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm por medio de un sistema láser o de otra fuente de energía (5) distinta, los sitios del substrato aplicado, que habían sido tratados con el absorbente, son unidos para formar un objeto tridimensional, tal como p. ej. una taza (7). Esta etapa puede efectuarse también antes de la aplicación de la siguiente capa pulverulenta.

20 El procedimiento conforme al invento se explica con mayor detalle con ayuda de los siguientes Ejemplos, sin que el invento tenga que estar limitado a éstos.

### Ejemplo 1

25 *Producción de una plaquita a base de una copoliamida mediante un sistema láser de diodos*

En el dispositivo descrito por medio de la Fig. 1 se produce un modelo de una plaquita con las dimensiones 3\*20\*1 mm<sup>3</sup> a base de un polvo de copoliamida (VESTAMELT 170, Degussa AG, Marl). Como absorbente se utiliza  
30 una suspensión que se basa en KHP (Vestodur FP-LAS de Degussa), que contiene 40% en masa de agua destilada, 40% en masa de KHP y 20% en masa de isopropanol. El dispositivo tiene una temperatura de funcionamiento de aproximadamente 40°C. La longitud de onda del sistema láser de diodos con las dimensiones de la mancha de rayo de 1,5 x 3,5 mm, es de 940 nm. El grosor de capa es de 0,15 mm. Por cada capa, el sistema láser de diodos, con una potencia de 200 vatios, es movido con una velocidad de 700 mm/s por líneas sobre la plataforma de construcción. El  
35 valor de D<sub>50</sub> del polvo es de 60 µm.

### Ejemplo 2

40 *Producción de una plaquita a base de una poliamida 12 mediante un sistema láser de diodos*

En el dispositivo ya descrito se produce una plaquita adicional con las dimensiones de 3\*20\*1 mm<sup>3</sup> con un polvo de poliamida 12 (EOSINT P PA 2200, de EOS GmbH Electro Optical Systems, Krailling, Alemania). Como absorbente  
45 pasa a emplearse el Iriodin® LS 825. El líquido distribuido con el procedimiento de impresión por chorros de tinta, se componía en un 30 por ciento en peso de Iriodin, en un 59% de isopropanol y en un 1% de Pril (de Henkel). El dispositivo tiene una temperatura de funcionamiento de aproximadamente 160°C. La longitud de onda del sistema láser de diodos laminar es de 940 nm y la mancha de rayo es de 1,5 x 3,5 mm. La altura, en la que se habían aplicado las capas de polvo, fue de 0,15 mm. Por cada capa el láser de diodos recorre el plano de construcción a modo de líneas con una potencia de 200 vatios y con una velocidad de 500 mm/s. El polvo utilizado tenía un valor de d<sub>50</sub> de 55 µm.

### Ejemplo 3

*Producción de una plaquita a base de una poliamida 12 mediante un sistema láser de Nd:YAG*

55 Una caja de 10 x 10 cm, abierta por arriba, fue provista de un fondo, que es desplazable a través de un husillo. El fondo fue movido hasta quedar a medio centímetro de la arista superior; el espacio remanente se llenó con un polvo y éste se extendió y alisó con una placa metálica. El equipo fue colocado en el recinto de construcción de un sistema láser de Nd:YAG Star Mark 65 (fabricante Carl Basel Lasertechnik). La abertura de la caja se cubrió en su mitad, y con un atomizador (usual en el comercio, para un perfume) se aplicó el líquido que contenía absorbentes. En este caso hay que prestar atención a obtener una mojadura uniforme así como la evitación de gotas. Después de esto, se retiró la  
60 cubierta y toda la superficie fue barrida con la energía del láser.

Las siguientes etapas, la rotación del husillo para hacer descender el fondo en 0,1 mm así como la aplicación de la capa pulverulenta, la extensión y el alisamiento, el cubrimiento y la ocupación en su mitad con el absorbente, la retirada del cubrimiento y a continuación una irradiación renovada mediante el sistema láser de Nd:YAG para fundir  
65 el polvo, se repitieron algunas veces.

El polímero utilizado era una poliamida 12 de Degussa, a saber un Vestosint 2157. Como absorbente pasa a emplearse el Printex 60, así mismo de Degussa. En tal caso, 10 partes del Printex 60 se mezclaron con 70 partes de agua

## ES 2 287 901 T3

destilada, 18 partes de isopropanol y 2 partes de Pril (de Henkel). El dispositivo tiene una temperatura de funcionamiento de aproximadamente 165°C. La longitud de onda del sistema láser de Nd:YAG es de 1,064 nm. Por cada capa, el sistema láser de Nd:YAG recorre el plano de construcción selectivamente con una potencia de 30 vatios y una velocidad de 300 m/s. El polvo utilizado tenía un valor de  $d_{50}$  de 55  $\mu\text{m}$ . En el caso de este ensayo se podía producir una plaquita a partir de la zona provista del absorbente. El polvo no mezclado con el absorbente no se fundió. Especialmente, la realización del perfil de temperaturas se podía sin embargo optimizar todavía más, puesto que mediante la manipulación no automática y la aplicación de un absorbente frío apareció un alabeo.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 287 901 T3

## REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la producción de un objeto tridimensional mediante la puesta a disposición de una capa de un substrato pulverulento (2) y el empleo de sistemas láser (5), efectuándose la fusión selectiva de zonas de la capa pulverulenta mediante incorporación de energía electromagnética por medio de un sistema láser (5) con una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm,

**caracterizado** porque

10 un absorbente (4) en una suspensión, o un absorbente líquido, se aplica mediante un procedimiento de impresión por chorros de tinta de una manera selectiva sobre las zonas que se han de sinterizar.

2. Procedimiento para la producción de un objeto tridimensional de acuerdo con la reivindicación 1,

15 **caracterizado** porque

comprende las etapas de

20 a) puesta a disposición de una capa de un substrato(2)pulverulento,

b) atemperamiento del recinto de construcción,

25 c) aplicación de un absorbente (4) en una suspensión o de un absorbente líquido mediante un procedimiento de impresión por chorros de tinta de una manera selectiva sobre las zonas que se han de sinterizar,

d) aplicación de otros líquidos o de otras suspensiones especiales con determinadas propiedades,

30 e) fusión selectiva de zonas de la capa pulverulenta mediante incorporación de energía electromagnética mediante un sistema láser (5) con una longitud de onda comprendida entre 100 y 3.000 nm,

f) enfriamiento de las zonas fundidas y no fundidas a una temperatura, que haga posible una retirada sin destrucción de las piezas moldeadas,

35 g) retirada de las piezas moldeadas.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2,

**caracterizado** porque

40 al comienzo se lleva a cabo una vez la etapa e), después de que se hubieran llevado a cabo una vez las etapas a) hasta d), a continuación la etapa b) y seguidamente todavía una vez la etapa a), y a continuación se llevan a cabo las demás etapas en el orden de sucesión c), d), a), b) y e).

45 4. Procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

el substrato pulverulento empleado tiene un tamaño medio de granos de 10 a 150  $\mu\text{m}$ .

50 5. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones,

**caracterizado** porque

55 se emplea un láser con la longitud de onda comprendida entre 800 y 1.070 nm.

6. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4,

**caracterizado** porque

60 se emplea un sistema láser con una longitud de onda comprendida entre 1.900 y 2.100 nm.

7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4,

65 **caracterizado** porque

se emplea un sistema láser de Nd:YAG.

## ES 2 287 901 T3

8. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4,

**caracterizado** porque

5 se emplea un sistema láser de diodos.

9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4,

**caracterizado** porque

10 se emplea un sistema láser con un rayo alargado o laminar, no enfocado.

10. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones,

15 **caracterizado** porque

el absorbente contiene agentes colorantes.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10,

20 **caracterizado** porque

el absorbente contiene pigmentos.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10,

25 **caracterizado** porque

el absorbente contiene colorantes.

30 13. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 9,

**caracterizado** porque

35 el absorbente contiene negro de carbono, KHP, carbón de huesos, grafito, fibras de carbono, greda o pigmentos de interferencia.

14. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 9,

40 **caracterizado** porque

el absorbente, junto a negro de carbono, KHP, carbón de huesos, grafito, fibras de carbono, greda o pigmentos de interferencia, contiene otros componentes.

45 15. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 9,

**caracterizado** porque

50 el absorbente contiene agentes ignifugantes, que se basan en fósforo, o cianurato de melamina.

16. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 10 a 15,

**caracterizado** porque

55 el absorbente contiene adicionalmente agua destilada, o un alcohol o un disolvente.

17. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 10 a 15,

**caracterizado** porque

60 el absorbente contiene adicionalmente un agente tensioactivo y/o un agente humectante y/o un biocida y/o un agente de retención de la humedad.

18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17,

65 **caracterizado** porque

como substrato pulverulento se emplean polímeros.

## ES 2 287 901 T3

19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17,

**caracterizado** porque

5 como sustrato pulverulento se emplean arena, partículas metálicas o cerámicas, que están revestidas con un material polimérico.

20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18 o 19,

10 **caracterizado** porque como el polímero se emplea un polímero o copolímero, seleccionado preferiblemente entre los de poliésteres, poli(cloruro de vinilo), poliacetal, polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, poli(terefalato de butileno), poli(terefalato de etileno), polisulfona, poli(arilen-éteres), poliuretano, elastómeros termoplásticos, polilactidas, poli-(oxialquilenos), poli(N-metil-metacrilimidias) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), ionó-  
15 meros, poliamidas, copoliésteres, copoliamidas, polímeros de siliconas, terpolímeros, copolímeros de acrilonitrilo, butadieno y estireno (ABS), o mezclas de los mismos.

21. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 a 20,

**caracterizado** porque

20 se emplea un sustrato pulverulento, que contiene de 0,05 a 5% en peso de un agente coadyuvante del corrimiento.

22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 a 21,

25 **caracterizado** porque

se emplea un sustrato pulverulento, que contiene cuerpos de relleno inorgánicos.

23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22,

30 **caracterizado** porque

como cuerpos de relleno se emplean esferas de vidrio.

35 24. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 18 a 23,

**caracterizado** porque

40 se emplea un sustrato pulverulento, que contiene pigmentos inorgánicos u orgánicos.

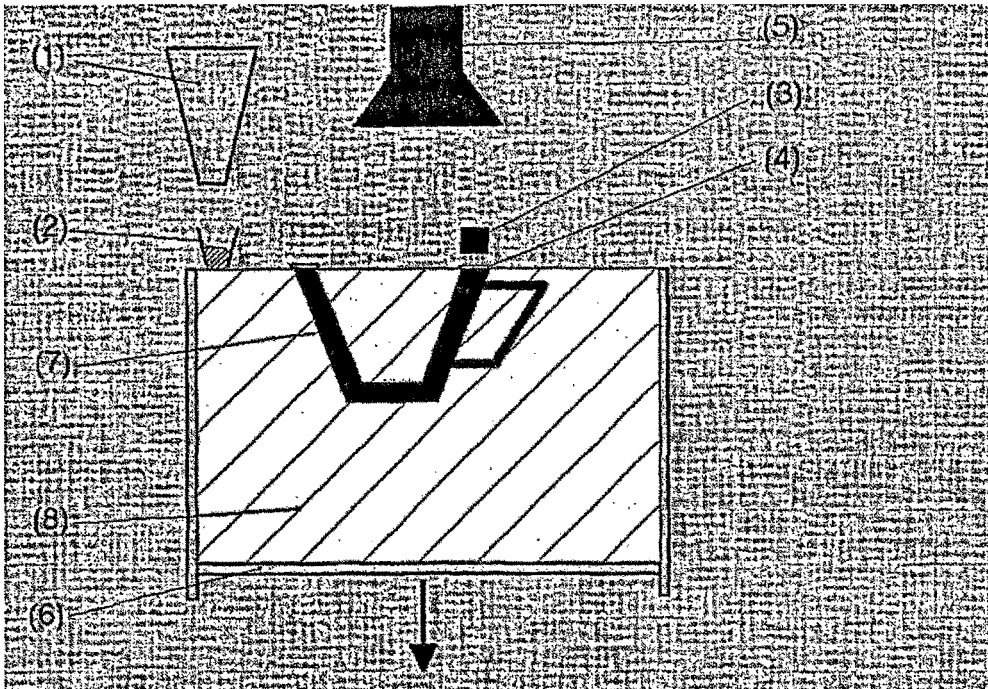
45

50

55

60

65



**Fig. 1**