

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 142**

51 Int. Cl.:

**C08L 71/08** (2006.01)  
**C08K 3/38** (2006.01)  
**B33Y 10/00** (2015.01)  
**B33Y 70/10** (2010.01)  
**B29C 64/118** (2007.01)  
**B33Y 80/00** (2015.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2019** **PCT/EP2019/059359**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2019** **WO19197587**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2019** **E 19715965 (0)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2024** **EP 3775044**

54 Título: **Método para fabricar un objeto tridimensional usando un nitruro**

30 Prioridad:

**12.04.2018 US 201862656617 P**  
**14.06.2018 EP 18177863**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.11.2024**

73 Titular/es:

**SOLVAY SPECIALTY POLYMERS USA, LLC.**  
**(100.0%)**  
**4500 McGinnis Ferry Road**  
**Alpharetta, GA 30005-3914, US**

72 Inventor/es:

**JEOL, STÉPHANE;**  
**SINGLETARY, NANCY, J.;**  
**EL-HIBRI, MOHAMMAD JAMAL y**  
**GERSCHICK, TANNER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 986 142 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

Método para fabricar un objeto tridimensional usando un nitruro

5 **Campo Técnico**

La presente descripción se refiere a un método para fabricar objetos tridimensionales (3D) usando un sistema de fabricación aditiva, en el que el objeto 3D se imprime a partir de un material de pieza que comprende de 50 a 99 % en peso de un material polimérico que comprende al menos un polímero de poli(aril éter cetona) (PAEK), y opcionalmente al menos un polímero de poli(bifenil éter sulfona) (PPSU) y/o al menos un polímero de poli(éter imida) (PEI), y al menos un nitruro (N), preferiblemente un nitruro de boro (BN). En particular, la presente descripción se refiere a un filamento para su uso en sistemas de fabricación aditiva para imprimir objetos 3D.

15 **Antecedentes de la técnica**

Los sistemas de fabricación aditiva se utilizan para imprimir o construir de otro modo piezas 3D a partir de representaciones digitales de las piezas 3D mediante una o más técnicas de fabricación aditivas. Ejemplos de técnicas de fabricación aditiva disponibles comercialmente incluyen técnicas basadas en extrusión, sinterización por láser selectiva, inyección de polvo/aglutinante, fusión por haz de electrones o procesos estereolitográficos. Para cada una de estas técnicas, la representación digital de la pieza 3D se divide inicialmente en múltiples capas horizontales. Para cada capa cortada se genera entonces una trayectoria de herramienta, que proporciona instrucciones para que el sistema de fabricación aditiva particular imprima la capa dada.

Por ejemplo, en un sistema de fabricación aditiva basado en extrusión, se puede imprimir una pieza 3D a partir de una representación digital de la pieza 3D de un modo capa a capa mediante extrusión y unión de tiras de un material de pieza. El material de pieza se extruye a través de una punta de extrusión portada por un cabezal de impresión del sistema, y se deposita como una secuencia de caminos en una platina en un plano x-y. El material de pieza extrudido se funde con el material de pieza depositado previamente, y se solidifica tras una caída de temperatura. La posición del cabezal de impresión respecto al sustrato se incrementa entonces a lo largo de un eje z (perpendicular al plano x-y) y entonces se repite el proceso para formar una pieza 3D parecida a la representación digital. Un ejemplo de sistema de fabricación aditiva basada en extrusión a partir de filamentos se denomina fabricación de filamentos en fusión (FFF), también conocida como modelado por deposición en fusión (FDM).

El documento D1 (EP 0157466 A1) describe (Ej. 1 a 3) mezclas que contienen PEEK y nitruro de boro, que se extruyen para formar un cordón ("filamento") en el que el diámetro de la matriz es de 5 mm. El cordón se corta entonces en gránulos. Por lo tanto, D1 no describe un filamento para fabricación aditiva. D1 se puso a disposición del público en 1985 en un momento en el que la fabricación aditiva no existía todavía.

El documento D2 (US 5.131.827) se refiere a una composición de resina para piezas de compresor de espiral, y a un método de fabricación de piezas de compresor de espiral. El documento D2 describe (Ej 6) una composición que comprende PEEK y nitruro de boro. D2 se puso a disposición del público en un momento en el que no existía fabricación aditiva.

El documento D3 (WO 2014/096059) se refiere a un fijador que comprende una composición polimérica que comprende: (i) al menos un polímero de PAEK, (ii) al menos un nitruro (NI). Como se describe en los ejemplos, la composición se extruye y se peletiza usando un peletizador. El documento D3 no describe la fabricación de un material de pieza de filamento. No describe un procedimiento para fabricar un objeto 3D usando un sistema de fabricación aditiva.

El documento D4 (US 2017/130060) se refiere a composiciones de revestimiento en polvo. D4 no se refiere generalmente a la fabricación aditiva, y no describe procedimientos o filamentos para uso en tal fabricación aditiva.

El documento D5 (WO 2016/191473) se refiere a un método para imprimir una pieza 3D con un sistema de fabricación aditiva. D5 no enseña el uso de nitruro, por ejemplo nitruro de boro.

Una de las limitaciones fundamentales asociadas a los métodos conocidos de fabricación aditiva se basa en la falta de identificación de un material polimérico que permita obtener una pieza 3D resultante con propiedades mecánicas aceptables.

Por lo tanto, existe la necesidad de que el material polimérico para la pieza se use en sistemas de fabricación aditiva FFF, que haga posible la fabricación de objetos 3D que presenten un conjunto mejorado de propiedades mecánicas (por ejemplo, módulo, propiedades de tracción, ductilidad y capacidad de coloración).

65 **Sumario de la invención**

Un aspecto de la presente invención se refiere a un método para fabricar un objeto tridimensional (3D) con un sistema de fabricación aditiva como se describe en la reivindicación 1.

Según una realización, el método también incluye la extrusión del material de pieza, con un sistema de fabricación aditiva basado en extrusión, también conocido como técnica de fabricación de filamentos fundidos (FFF).

Otro aspecto de la invención se refiere a un material de filamento como se describe en la reivindicación 9, que comprende de 50 a 99 % en peso de un material polimérico que comprende al menos un polímero de poli(aril éter cetona) (PAEK), y opcionalmente al menos un polímero de poli(bifenil éter sulfona) (PPSU), y al menos un nitrúro (N), preferiblemente un nitrúro de boro (BN).

Aún otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del material de pieza descrito aquí, para la fabricación de objetos tridimensionales o para la fabricación de un filamento para uso en la fabricación de objetos tridimensionales.

La solicitante ha encontrado que el uso de nitrúro hace posible la fabricación de objetos 3D que presentan propiedades mecánicas mejoradas (por ejemplo, módulo, ductilidad y resistencia a la tracción).

Los objetos o artículos 3D obtenibles mediante un método de fabricación de este tipo se pueden utilizar en una diversidad de aplicaciones finales. Se pueden mencionar, en particular, dispositivos implantables, prótesis dentales, brackets y piezas de forma compleja en la industria aeroespacial y piezas bajo el capó en la industria automotriz.

#### Descripción de realizaciones

La presente invención se refiere a un método para fabricar un objeto tridimensional (3D) con un sistema de fabricación aditiva, tal como un sistema de fabricación aditiva basado en extrusión (por ejemplo, FFF).

El método de la presente invención comprende una etapa de imprimir capas del objeto tridimensional (3D) a partir de un material de pieza.

El mérito del solicitante ha sido identificar sorprendentemente que la adición de nitrúro, por ejemplo nitrúro de boro, a un componente polimérico, PAEK, opcionalmente en mezclas con PPSU y/o PEI, hace posible la fabricación de objetos 3D que tienen un buen perfil de propiedades mecánicas (es decir, resistencia a la tracción, ductilidad y módulo).

La expresión "polímero" o "copolímero" se utiliza de este modo para designar homopolímeros que contienen sustancialmente 100 % en moles de las mismas unidades recurrentes y copolímeros que comprenden al menos 50 % en moles de las mismas unidades recurrentes, por ejemplo al menos alrededor de 60 % en moles, al menos alrededor de 65 % en moles, al menos alrededor de 70 % en moles, al menos alrededor de 75 % en moles, al menos alrededor de 80 % en moles, al menos alrededor de 85 % en moles, al menos alrededor de 90 % en moles, al menos alrededor de 95 % en moles, o al menos alrededor de 98 % en moles.

La expresión "material de pieza" se refiere con ello a una mezcla de materiales, en particular compuestos poliméricos, destinada a formar al menos una parte del objeto 3D. El material de pieza se usa según la presente invención como materias primas para uso en la fabricación de objetos 3D o pieza de objetos 3D.

En la presente solicitud:

- cualquier descripción, aunque se describa en relación con una realización específica, es aplicable e intercambiable con otras realizaciones de la presente invención;
- cuando se dice que un elemento o componente está incluido en y/o seleccionado a partir de una lista de elementos o componentes enumerados, debe entenderse que, en realizaciones relacionadas explícitamente contempladas aquí, el elemento o el componente también puede ser cualquiera de los elementos o componentes enumerados individualmente, o también se puede seleccionar a partir de un grupo formado por dos o más de los elementos o componentes mencionados; cualquier elemento o componente enumerado en una lista de elementos o componentes puede omitirse de tal lista; y
- cualquier enumeración de intervalos numéricos por puntos finales en esta memoria incluye todos los números subsumados dentro de los intervalos enumerados, así como los puntos finales del intervalo y equivalentes.

De acuerdo con una realización, el material de pieza está en forma de un filamento. La expresión "filamento" se refiere a un objeto similar a un hilo o fibra formada por un material o mezcla de materiales que según la presente invención comprende polímero (P1) y polímero (P2).

El filamento puede tener una geometría cilíndrica o sustancialmente cilíndrica o puede tener una geometría no cilíndrica, tal como una geometría de filamento de cinta; además, el filamento puede tener una geometría hueca o puede tener una geometría de núcleo-cubierta, utilizándose otra composición polimérica para formar el núcleo o la cubierta.

Según una realización de la invención, el método para fabricar un objeto tridimensional con un sistema de fabricación aditiva comprende una etapa que consiste en extruir el material de pieza. Esta etapa puede ocurrir, por ejemplo, al imprimir o depositar tiras o capas de material de pieza. El método para fabricar objetos 3D con un sistema de fabricación aditiva basado en extrusión también se conoce como técnica de fabricación de filamentos fundidos (FFF).

Las impresoras 3D FFF están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Apium, de Hyrel, de Roboze, de NVBots, de AON3D o de Stratasys, Inc. (bajo el nombre comercial Fortus®).

#### **Material de pieza**

El material de pieza empleado en el método de la presente invención comprende:

- de 50 a 99 % en peso de un material polimérico, y
- al menos un nitruro (N), preferiblemente un nitruro de boro (BN),

y el material de pieza comprende al menos 1 % en peso y menos de 10 % en peso de al menos un nitruro (N), estando estas proporciones en % en peso basadas en el peso total del material de pieza.

El material de pieza de la invención puede incluir otros componentes. Por ejemplo, el material de pieza puede comprender al menos un aditivo (A), en particular al menos un aditivo (A) seleccionado del grupo que consiste en cargas, colorantes, lubricantes, plastificantes, estabilizantes, retardantes de la llama, agentes de nucleación, potenciadores del flujo, y combinaciones de los mismos. Cargas en este contexto pueden ser de naturaleza reforzante o no reforzante.

El material de pieza puede comprender, por ejemplo, hasta 45 % en peso de al menos un aditivo (A), basado en el peso total del material de pieza.

En realizaciones que incluyen cargas (F), la concentración de las cargas en el material de pieza oscila de 0,1 % en peso a 45 % en peso, preferentemente de 0,5 a 30 % en peso, incluso más preferentemente de 1 a 20 % en peso con respecto al peso total del material de pieza. Cargas adecuadas incluyen carbonato de calcio, carbonato de magnesio, fibras de vidrio, grafito, negro de carbono, fibras de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, óxido de grafeno, fullerenos, talco, wollastonita, mica, alúmina, sílice, dióxido de titanio, caolín, carburo de silicio, tungstato de circonio, nitruro de boro y combinaciones de los mismos.

El material de pieza de la presente invención comprende:

- de 50 a 99 % en peso de un material polimérico que comprende al menos una PAEK, opcionalmente al menos una PPSU, y
- 1 a 10 % en peso de al menos un nitruro (N), preferiblemente 1 a 10 % en peso de nitruro de boro (BN), por ejemplo de 2 a 9 % en peso o de 3 a 8 % en peso de al menos un nitruro (N), basado en el peso total del material de pieza.

#### **Nitruro (N)**

Como se usa aquí, "al menos un nitruro (N)" denota uno o más de un nitruro (N). Para los fines de la invención, se pueden usar mezclas de nitruros (N).

El nitruro (N) se escoge, por ejemplo, de nitruros de un elemento escogido de los Grupos IIIa, IVa, IVb, Va, Vb, VIa, VIb, VIIb y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, y más preferiblemente de nitruros de un elemento del Grupo IIIa de la Tabla Periódica de los Elementos.

El nitruro (N) preferido en el contexto de la presente invención es nitruro de boro (BN).

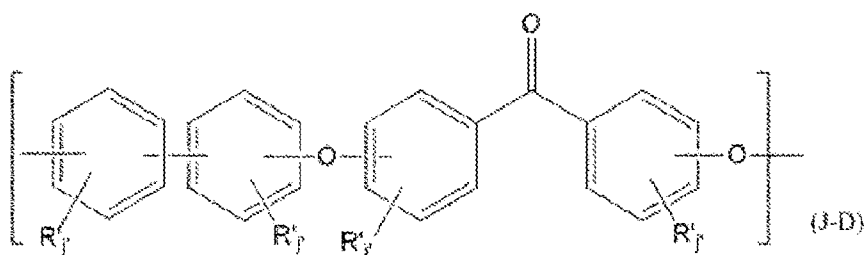
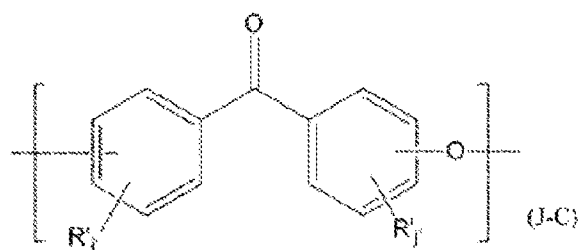
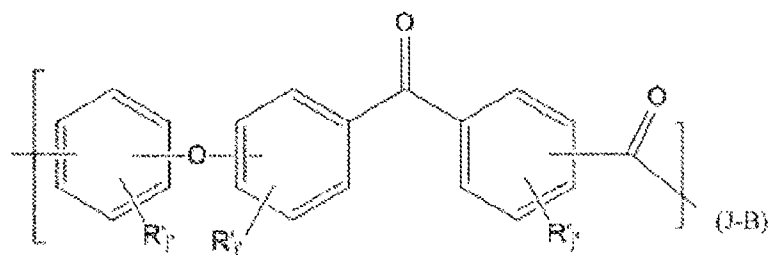
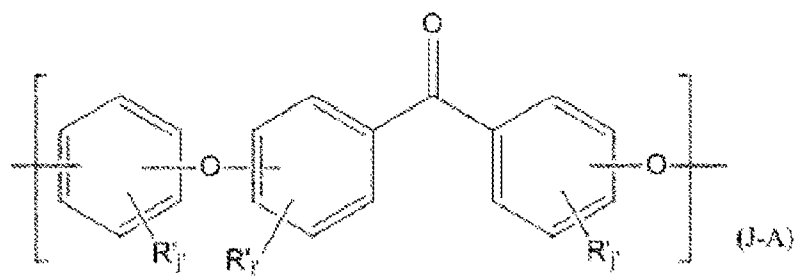
El tamaño medio de partícula del nitruro (N) es ventajosamente igual o inferior a 30 µm, preferiblemente igual o inferior a 20 µm, más preferiblemente igual o inferior a 18 µm, más preferiblemente igual o inferior a 10 µm.

El tamaño medio de partícula del nitruro (N) es preferiblemente igual a o al menos 0,05 µm, igual a o al menos 0,1 µm, más preferiblemente igual a o al menos 0,2 µm, igual a o al menos 1 µm.

El tamaño medio de partícula del nitruro (NI) es preferiblemente de 1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 1,5 a 5  $\mu\text{m}$ .

## 5 **Poli(aril éter cetona) (PAEK)**

Como se usa aquí, una poli(aril éter cetona) (PAEK) denota cualquier polímero que comprende unidades recurrentes ( $R_{\text{PAEK}}$ ) que comprenden un grupo  $\text{Ar}'\text{-C}(=\text{O})\text{-Ar}^*$ , en el que  $\text{Ar}'$  y  $\text{Ar}^*$ , iguales o diferentes entre sí, son grupos aromáticos, basándose el % en moles en el número total de moles de unidades recurrentes en el polímero. Las unidades recurrentes ( $R_{\text{PAEK}}$ ) se seleccionan del grupo que consiste en unidades de fórmulas (J-A) a (J-D) siguientes:



en las que:

- $R'_j$  en cada ubicación, se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo, éter, tioéter, ácido carboxílico, éster, amida, imida, sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, sulfonato de alquilo, fosfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, fosfonato de alquilo, amina y amonio cuaternario; y
- $j'$  es independientemente cero o un número entero que oscila de 1 a 4.

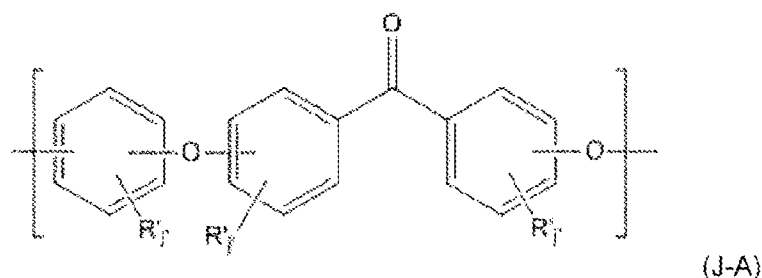
En la unidad recurrente ( $R_{\text{PAEK}}$ ), los respectivos restos fenileno pueden tener independientemente enlaces 1,2, 1,4 o 1,3 a los otros restos diferentes de  $R'$  en la unidad recurrente ( $R_{\text{PAEK}}$ ). Preferiblemente, los restos fenileno tienen enlaces 1,3 o 1,4, más preferiblemente tienen un enlace 1,4.

En unidades repetidas ( $R_{PAEK}$ ),  $j'$  es preferiblemente, en cada ubicación, cero, de modo que los restos fenileno no tengan otros sustituyentes distintos de los que se unen a la cadena principal del polímero.

5 El material de pieza de la invención puede comprender PAEK en una cantidad que oscila de 50 a 99 % en peso o de 55 a 98 % en peso, por ejemplo de 60 a 95 % en peso o de 65 a 90 % en peso, basado en el peso total del material de pieza.

Según una realización, la PAEK es una poli(éter éter cetona) (PEEK).

10 Como se usa aquí, una poli(éter éter cetona) (PEEK) denota cualquier polímero que comprende unidades repetidas ( $R_{PEEK}$ ) de fórmula (J-A), basada en el número total de moles de unidades recurrentes en el polímero:



15 en la que

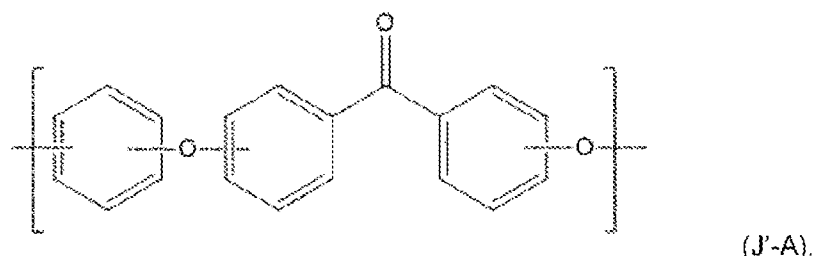
- $R'$ , en cada ubicación, se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alqueno, alquino, arilo, éter, tioéter, ácido carboxílico, éster, amida, imida, sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, sulfonato de alquilo, fosfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, fosfonato de alquilo, amina y amonio cuaternario; y
- $j'$ , para cada  $R'$ , es independientemente cero o un número entero que oscila de 1 a 4 (por ejemplo 1, 2, 3 o 4).

25 Según la fórmula (J-A), cada ciclo aromático de la unidad recurrente ( $R_{PEEK}$ ) puede contener de 1 a 4 grupos radicales  $R'$ . Cuando  $j'$  es 0, el ciclo aromático correspondiente no contiene ningún grupo radical  $R'$ .

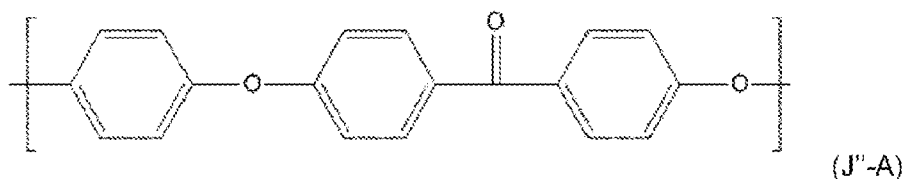
30 Cada resto fenileno de la unidad recurrente ( $R_{PEEK}$ ) pueden tener, independientemente entre sí, un enlace 1,2, 1,3 o 1,4 con los otros restos fenileno. Según una realización, cada resto fenileno de la unidad recurrente ( $R_{PEEK}$ ), independientemente entre sí, tiene un enlace 1,3 o 1,4 con los otros restos fenileno. Según todavía otra realización, cada resto fenileno de la unidad recurrente ( $R_{PEEK}$ ) tiene un enlace 1,4 con los otros restos fenileno.

35 Según una realización,  $R'$  se selecciona independientemente, en cada ubicación en la fórmula (J-A) anterior, del grupo que consiste en un resto de C1-C12, que comprende opcionalmente uno o más de un heteroátomo; grupos ácido sulfónico y sulfonato; grupos ácido fosfónico y fosfonato; grupos amina y amonio cuaternario.

40 Según una realización,  $j'$  es cero para cada  $R'$ . En otras palabras, según esta realización, las unidades recurrentes ( $R_{PEEK}$ ) son según la fórmula (J' - A):



45 Según otra realización de la presente descripción, una poli(éter éter cetona) (PEEK) denota cualquier polímero que comprende al menos 10 % en moles de las unidades recurrentes que son unidades recurrentes ( $R_{PEEK}$ ) de fórmula (J''-A):

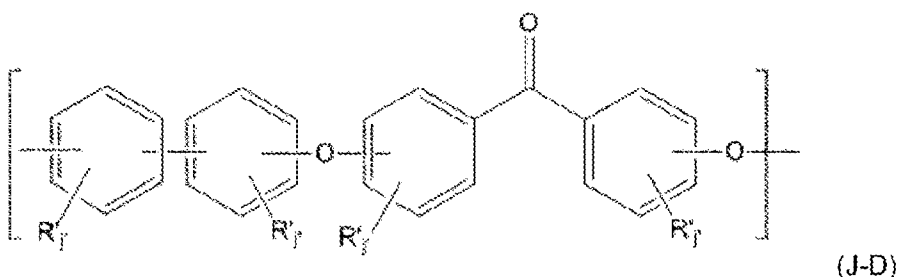


basándose el % en moles en el número total de moles de unidades recurrentes en el polímero.

- 5 Según una realización de la presente descripción, al menos 10 % en moles (basado en el número total de moles de unidades recurrentes en el polímero), al menos 20 % en moles, al menos 30 % en moles, al menos 40 % en moles, al menos 50 % en moles, al menos 60 % en moles, al menos 70 % en moles, al menos 80 % en moles, al menos 90 % en moles, al menos 95 % en moles, al menos 99 % en moles, o todas las unidades recurrentes en la PEEK son unidades recurrentes ( $R_{\text{PEEK}}$ ) de fórmulas (J-A), (J'-A) y/o (J''-A).

10 El polímero de PEEK puede ser por lo tanto un homopolímero o un copolímero. Si el polímero de PEEK es un copolímero, puede ser un copolímero aleatorio, alternativo o de bloques.

- 15 Cuando la PEEK es un copolímero, puede estar hecho de unidades recurrentes ( $R^*_{\text{PEEK}}$ ), diferentes de y además de unidades recurrentes ( $R_{\text{PEEK}}$ ), tales como unidades recurrentes de fórmula (J-D):



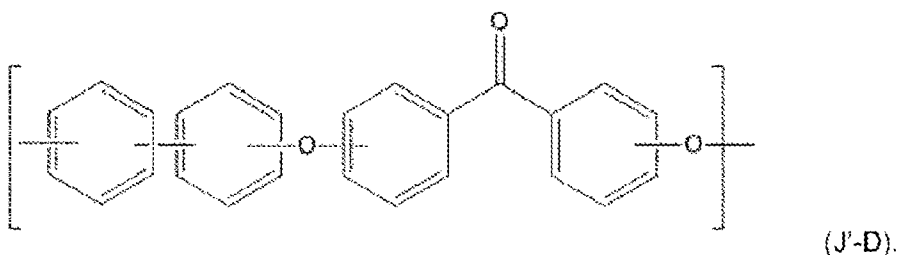
en la que

- 20
- $R'$ , en cada ubicación, se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, alquilo, alquénilo, alquinilo, arilo, éter, tioéter, ácido carboxílico, éster, amida, imida, sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, sulfonato de alquilo, fosfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, fosfonato de alquilo, amina y amonio cuaternario; y
- 25
- $j'$ , para cada  $R'$ , es independientemente cero o un número entero que oscila de 1 a 4.

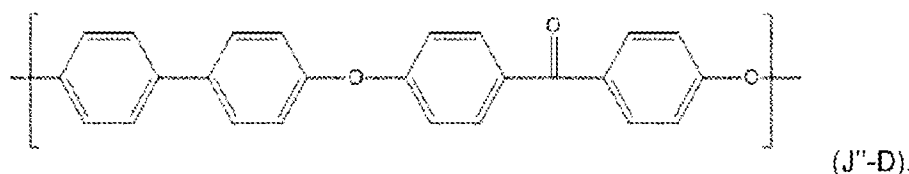
Según la fórmula (J-D), cada ciclo aromático de la unidad recurrente ( $R^*_{\text{PEEK}}$ ) puede contener de 1 a 4 grupos radicales  $R'$ . Cuando  $j'$  es 0, el ciclo aromático correspondiente no contiene ningún grupo radical  $R'$ .

- 30 Según una realización,  $R'$  se selecciona independientemente, en cada ubicación en la fórmula (J-D) anterior, del grupo que consiste en un resto de C1-C12, que comprende opcionalmente uno o más de un heteroátomo; grupos ácido sulfónico y sulfonato; grupos ácido fosfónico y fosfonato; grupos amina y amonio cuaternario.

- 35 Según una realización,  $j'$  es cero para cada  $R'$ . En otras palabras, según esta realización, las unidades recurrentes ( $R^*_{\text{PEEK}}$ ) son según la fórmula (J'-D):



- 40 Según otra realización de la presente descripción, las unidades recurrentes ( $R^*_{\text{PEEK}}$ ) son según la fórmula (J''-D):



Según una realización de la presente descripción, menos del 90 % en moles (basado en el número total de moles de unidades recurrentes en el polímero), menos del 80 % en moles, menos del 70 % en moles, menos del 60 % en moles, menos del 50 % en moles, menos del 40 % en moles, menos del 30 % en moles, menos del 20 % en moles, menos del 10 % en moles, menos del 5 % en moles, menos del 1 % en moles, o todas las unidades recurrentes en la PEEK son unidades recurrentes ( $R^{*}_{PEEK}$ ) de fórmulas (J-D), (J'-D) y/o (J''-D).

Según una realización, el polímero de PEEK es un copolímero de PEEK-PEDEK. Como se usa aquí, un copolímero de PEEK-PEDEK denota un polímero que comprende unidades recurrentes ( $R_{PEEK}$ ) de fórmula (J-A), (J'-A) y/o (J''-A), y unidades recurrentes ( $R^{*}_{PEEK}$ ) de fórmulas (J-D), (J'-D) o (J''-D) (también denominadas por la presente unidades recurrentes ( $R_{PEDEK}$ )). El copolímero de PEEK-PEDEK puede incluir proporciones molares relativas de unidades recurrentes ( $R_{PEEK}/R_{PEDEK}$ ) que oscilan de 95/5 a 5/95, de 90/10 a 10/90, o de 85/15 a 15/85. La suma de unidades recurrentes ( $R_{PEEK}$ ) y ( $R_{PEDEK}$ ) puede representar por ejemplo al menos 60 % en moles, 70 % en moles, 80 % en moles, 90 % en moles, 95 % en moles, 99 % en moles, de unidades recurrentes en el copolímero de PEEK. La suma de unidades recurrentes ( $R_{PEEK}$ ) y ( $R_{PEDEK}$ ) también puede representar 100 % en moles de unidades recurrentes en el copolímero de PEEK.

Los defectos, grupos terminales e impurezas de los monómeros pueden incorporarse en cantidades muy pequeñas en el polímero (PEEK) de la presente descripción, sin que afecten indeseablemente el rendimiento del polímero en la composición polimérica (C1).

PEEK está comercialmente disponible como KetaSpire® PEEK de Solvay Specialty Polymers USA, LLC.

PEEK se puede preparar mediante cualquier método conocido en la técnica. Puede resultar, por ejemplo, de la condensación de 4,4'-difluorobenzofenona e hidroquinona en presencia de una base. La reacción de las unidades monoméricas tiene lugar a través de una sustitución nucleófila aromática. El peso molecular (por ejemplo, el peso molecular medio ponderal  $M_w$ ) se puede controlar ajustando la relación molar de monómeros y midiendo el rendimiento de polimerización (por ejemplo, la medida del par del impulsor que agita la mezcla de reacción).

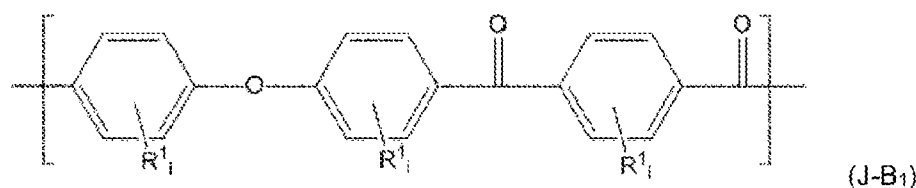
Según una realización de la presente descripción, el polímero de PEEK tiene un peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) que oscila de 65.000 a 105.000 g/mol, por ejemplo de 77.000 a 98.000 g/mol, de 79.000 a 96.000 g/mol, de 81.000 a 95.000 g/mol, o de 85.000 a 94.500 g/mol (según se determina por cromatografía de permeación en gel (GPC) usando fenol y triclorobenceno (1:1) a 160 °C, con patrones de poliestireno).

El material de pieza de la invención puede comprender PEEK en una cantidad que oscila de 50 a 99 % en peso o de 55 a 98 % en peso, por ejemplo de 60 a 95 % en peso o de 65 a 90 % en peso, basado en el peso total del material de pieza.

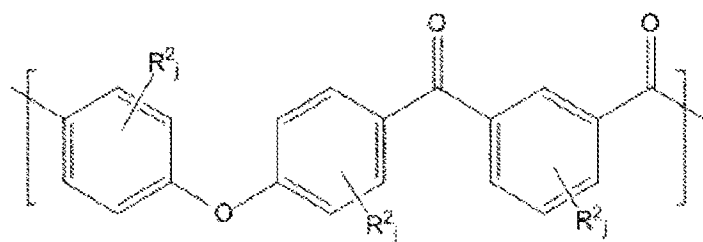
Según la presente invención, el índice de fluidez en fundido o índice de fluidez (a 400 °C bajo un peso de 2,16 kg según ASTM D1238) (MFR o MFI) de PEEK puede ser de 1 a 60 g/10 min, por ejemplo de 2 a 50 g/10 min o de 2 a 40 g/10 min.

En otra realización, la PAEK es una poli(éter cetona cetona) (PEKK).

Como se usa aquí, una poli(éter cetona cetona) (PEKK) denota un polímero que comprende más de 50 % en moles de las unidades recurrentes de fórmulas (J-B<sub>1</sub>) y (J-B<sub>2</sub>), estando el % en moles basado en el número total de moles de unidades recurrentes en el polímero:





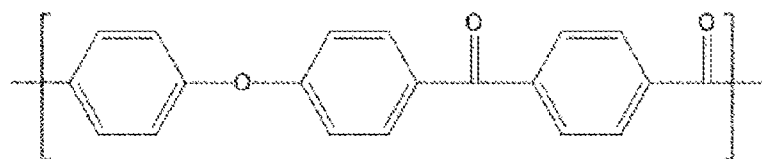
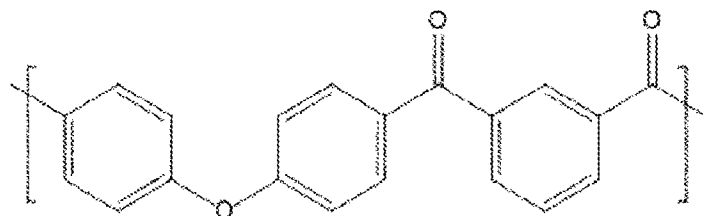
(J-B<sub>2</sub>)

en las que

- 5
- R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, en cada caso, se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un alquilo, un alqueniilo, un alquinilo, un arilo, un éter, un tioéter, un ácido carboxílico, un éster, una amida, una imida, un sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, un sulfonato de alquilo, un sulfonato de metal alcalino o alcalino-térreo, un fosfonato de alquilo, una amina y un amonio cuaternario; e
- 10
- i y j, en cada caso, son un número entero seleccionado independientemente que oscila de 0 a 4.

Según una realización, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente, en cada ubicación en la fórmula (J-B<sub>2</sub>) y (J-B<sub>1</sub>) anterior, del grupo que consiste en un resto de C1-C12, que comprende opcionalmente uno o más de un heteroátomo; grupos ácido sulfónico y sulfonato; grupos ácido fosfónico y fosfonato; grupos amina y amonio cuaternario.

Según otra realización, i y j son cero para cada grupo R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>. Según esta realización, el polímero de PEKK comprende al menos 50 % en moles de las unidades recurrentes de fórmulas (J'-B<sub>1</sub>) y (J'-B<sub>2</sub>), estando el % en moles basado en el número total de moles de unidades recurrentes en el polímero:

(J'-B<sub>1</sub>)(J'-B<sub>2</sub>)

- 25
- Según una realización de la presente descripción, al menos 55 % en moles, al menos 60 en moles, al menos 70 % en moles, al menos 80 % en moles, al menos 90 % en moles, al menos 95 % en moles, % en moles, al menos 99, o todas las unidades recurrentes en la PEEK son unidades recurrentes de fórmulas (J-B<sub>1</sub>) y (J-B<sub>2</sub>).

- 30
- Según una realización de la presente descripción, en el polímero de PEKK, la relación molar de unidades recurrentes (J-B<sub>2</sub>) o/y (J'-B<sub>2</sub>) a unidades recurrentes (J-B<sub>1</sub>) o/y (J'-B<sub>1</sub>) es al menos 1:1 a 5,7:1, por ejemplo al menos 1,2:1 a 4:1, al menos 1,4:1 a 3:1, o al menos 1,4:1 a 1,86:1.

- 35
- El polímero de PEKK tiene preferiblemente una viscosidad inherente de al menos 0,50 decilitros por gramo (dl/g), medida siguiendo la norma ASTM D2857 a 30 °C en disoluciones al 0,5 % en peso/volumen en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (96 % en peso mínimo), por ejemplo al menos 0,60 dl/g o al menos 0,65 dl/g, y por ejemplo como máximo 1,50 dl/g, como máximo 1,40 dl/g, o como máximo 1,30 dl/g.

- 40
- El material de pieza de la invención puede comprender PEKK en una cantidad que oscila de 50 a 99 % en peso o de 55 a 98 % en peso, por ejemplo de 60 a 95 % en peso o de 65 a 90 % en peso, basado en el peso total del material de pieza.

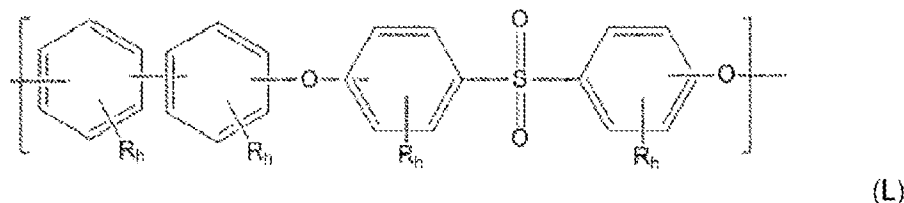
PEKK está comercialmente disponible como NovaSpire® PEKK de Solvay Specialty Polymers USA, LLC

**Poli(bifenil éter sulfona) (PPSU) opcional**

El material de parte de la presente invención puede comprender, además del polímero de PAEK, al menos un polímero de poli(bifenil éter sulfona).

- 5 Un polímero de poli(bifenil éter sulfona) es una poli(aril éter sulfona) (PAES) que comprende un resto bifenilo. La poli(bifenil éter sulfona) también es conocida como polifenil sulfona (PPSU) y resulta, por ejemplo, de la condensación de 4,4'-dihidroxibifenilo (bifenol) y 4,4'-diclorodifenil sulfona.

- 10 Para los fines de la presente invención, un polímero de poli(bifenil éter sulfona) (PPSU) denota cualquier polímero que comprende al menos 50 % en moles de unidades recurrentes ( $R_{PPSU}$ ) de fórmula (L), estando el % en moles basado en el número total de moles en el polímero:

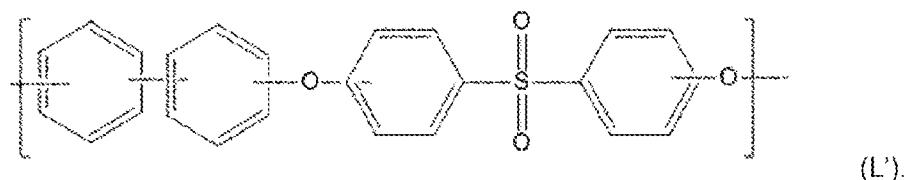


- 15 en la que

- R, en cada ubicación, se selecciona independientemente a partir de un halógeno, un alqueno, un alquino, un arilo, un éter, un tioéter, un ácido carboxílico, un éster, una amida, una imida, un sulfonato de metal alcalino o alcalinotérreo, un sulfonato de alquilo, un fosfonato de metal alcalino o alcalinotérreo, un fosfonato de alquilo, una amina y un amonio cuaternario; y
- h, para cada R, es independientemente cero o un número entero que oscila de 1 a 4 (por ejemplo 1, 2, 3 o 4).

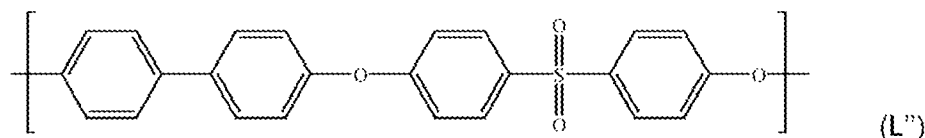
- 25 Según una realización, R, en cada ubicación en la fórmulas (L) anterior, se selecciona independientemente a partir del grupo formado por una fracción C1-C12 que comprende opcionalmente uno o más de un heteroátomo; grupos ácido sulfónico y sulfonato; grupos ácido fosfónico y fosfonato; grupos amina y amonio cuaternario.

- 30 De acuerdo con una realización, h es cero para cada uno de los R. En otras palabras, de acuerdo con esta realización, las unidades recurrentes ( $R_{PPSU}$ ) son unidades de fórmula (L'):



- 35 Según una realización de la presente descripción, al menos 60 % en moles, al menos 70 % en moles, al menos 80 % en moles, al menos 90 % en moles, al menos 95 % en moles, al menos 99 % en moles, o todas las unidades recurrentes en la PPSU son unidades recurrentes ( $R_{PPSU}$ ) de fórmula (L) y/o (L').

- 40 Según otra realización de la presente invención, una poli(bifenil éter sulfona) (PPSU) denota cualquier polímero que comprende al menos 50 % en moles de unidades recurrentes ( $R_{PPSU}$ ) de fórmula (L''):

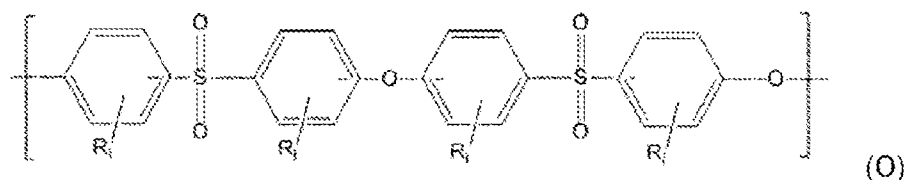
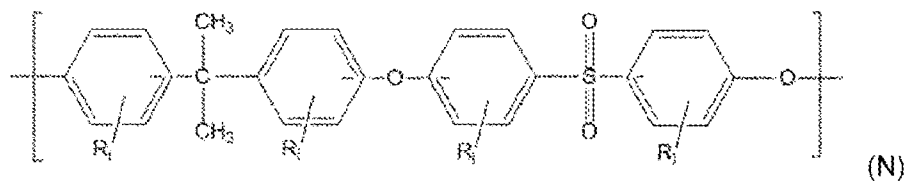
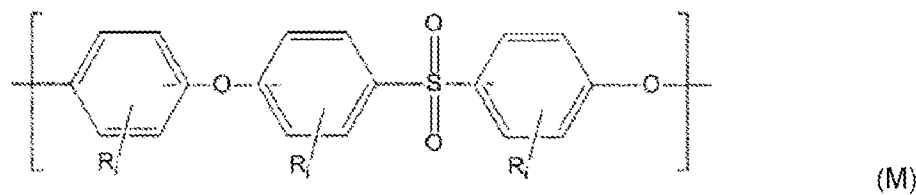


(basándose el % en moles en el número total de moles en el polímero).

- 45 Por consiguiente, el polímero de PPSU de la presente invención puede ser un homopolímero o un copolímero. Si es un copolímero, puede ser un polímero aleatorio, alternante o de bloques.

- 50 Según una realización de la presente invención, al menos 60 % en moles, al menos 70 % en moles, al menos 80 % en moles, al menos 90 % en moles, al menos 95 % en moles, al menos 99 % en moles, o todas las unidades recurrentes en la PPSU son unidades recurrentes ( $R_{PPSU}$ ) de fórmula (L'').

Cuando la poli(bifenil éter sulfona) (PPSU) es un copolímero, puede estar hecho de unidades recurrentes ( $R^{*PPSU}$ ), diferentes de unidades recurrentes ( $R_{PPSU}$ ), tales como unidades recurrentes de fórmula (M), (N) y/u (O):

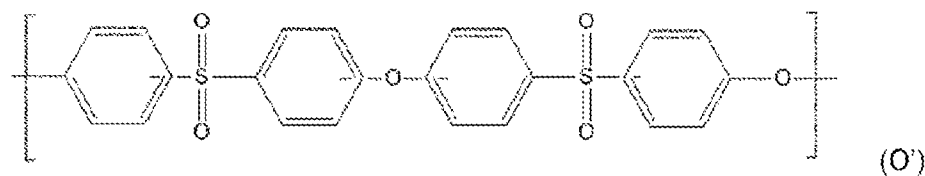
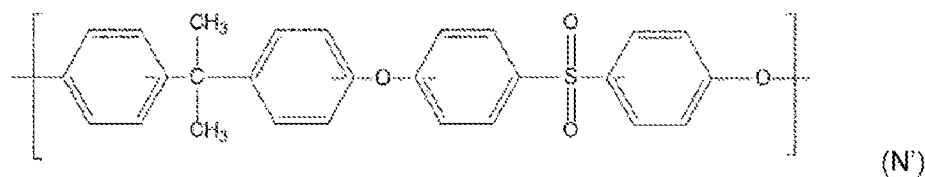
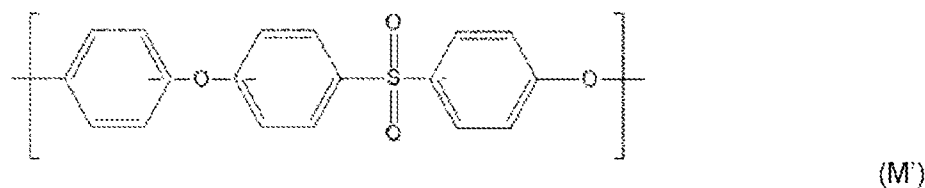


en las que

- $R_i$  en cada ubicación, se selecciona independientemente a partir de un halógeno, un alqueno, un alquino, un arilo, un éter, un tioéter, un ácido carboxílico, un éster, una amida, una imida, un sulfonato de metal alcalino o alcalinotérreo, un sulfonato de alquilo, un fosfonato de metal alcalino o alcalinotérreo, un fosfonato de alquilo, una amina y un amonio cuaternario; y
- $i$ , para cada  $R_i$ , es independientemente cero o un número entero que oscila de 1 a 4 (por ejemplo 1, 2, 3 o 4).

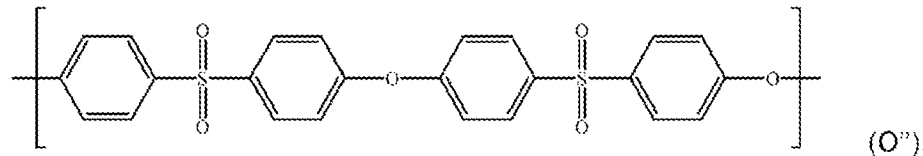
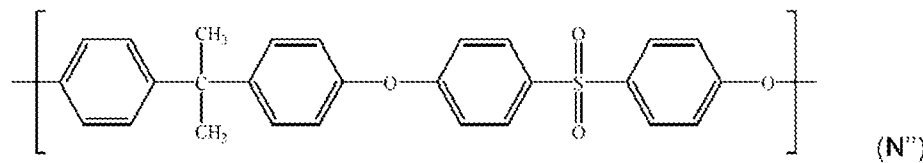
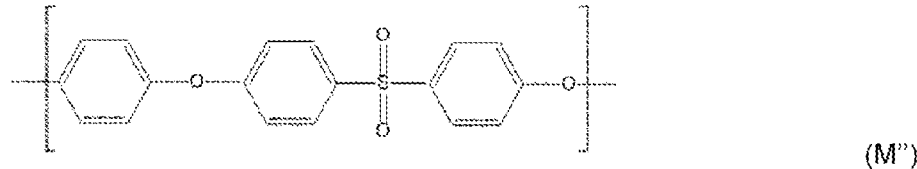
Según una realización,  $R$  se selecciona independientemente, en cada ubicación en las fórmulas (M) a (O) anteriores, del grupo que consiste en un resto de C1-C12, que comprende opcionalmente uno o más de un heteroátomo; grupos ácido sulfónico y sulfonato; grupos ácido fosfónico y fosfonato; grupos amina y amonio cuaternario.

Según una realización,  $i$  es cero para cada  $R$  de fórmulas (M), (N) u (O). En otras palabras, según esta realización, las unidades recurrentes ( $R^{*PPSU}$ ) son unidades de fórmulas (M'), (N') y/u (O'):



Según una realización de la presente descripción, menos del 40 % en moles, menos del 30 % en moles, menos del 20 % en moles, menos del 10 % en moles, menos del 5 % en moles, menos del 1 % en moles, o todas las unidades recurrentes en la PPSU son unidades recurrentes ( $R^{*PPSU}$ ) de fórmulas (M), (N), (O), (M'), (N') y/u (O').

Según otra realización de la presente invención, una poli(bifenil éter sulfona) (PPSU) es un copolímero, y tiene unidades recurrentes ( $R^{*PPSU}$ ), diferentes de unidades recurrentes ( $R_{PPSU}$ ), tales como unidades recurrentes de fórmulas (M''), (N'') y/u (O''):



Según una realización de la presente descripción, menos del 45 % en moles, menos del 40 % en moles, menos del 35 % en moles, menos del 30 % en moles, menos del 20 % en moles, menos del 10 % en moles, menos del 5 % en moles, menos del 1 % en moles, o todas las unidades recurrentes en la PPSU son unidades recurrentes ( $R^{*PPSU}$ ) de fórmulas (M''), (N'') y/u (O'').

Según una realización de la presente invención, el material de pieza comprende de 1 a 50 % en peso de una poli(bifenil éter sulfona) (PPSU), basado en el peso total del material de pieza, por ejemplo de 2 a 40 % en peso o de 5 a 40 % en peso de PPSU.

Según la presente invención, el peso molecular medio ponderal  $M_w$  de la PPSU puede ser de 30.000 a 80.000 g/mol, por ejemplo de 35.000 a 75.000 g/mol, o de 40.000 a 70.000 g/mol.

Según la presente invención, el índice de fluidez en fundido o índice de fluidez (a 365 °C bajo un peso de 5 kg según ASTM D1238) (MFR o MFI) de PPSU puede ser de 1 a 60 g/10 min, por ejemplo de 5 a 50 g/10 min o de 10 a 40 g/10 min.

La poli(bifenil éter sulfona) (PPSU) también puede ser una mezcla de un homopolímero de PPSU y al menos un copolímero de PPSU como se ha descrito anteriormente.

La poli(bifenil éter sulfona) (PPSU) se puede preparar mediante cualquier método conocido en la técnica. Puede resultar, por ejemplo, de la condensación de 4,4'-dihidroxibifenilo (bifenol) y 4,4'-diclorodifenilsulfona. La reacción de las unidades monoméricas tiene lugar mediante sustitución nucleófila aromática, con la eliminación de una unidad de haluro de hidrógeno como grupo saliente. Debe observarse, sin embargo, que la estructura de la poli(bifenil éter sulfona) resultante no depende de la naturaleza del grupo saliente.

Los defectos, grupos terminales e impurezas de los monómeros pueden incorporarse en cantidades muy pequeñas en el (co)polímero (PPSU) de la presente invención, para no afectar ventajosamente negativamente los rendimientos del mismo.

PPSU está comercialmente disponible como Radel® PPSU de Solvay Specialty Polymers USA, LLC.

Según una realización, el material de pieza comprende una relación en peso PAEK/PPSU que oscila de 1,3 a 19, preferiblemente 1,8 a 17, incluso más preferiblemente de 2 a 15, o de 2,5 a 10.

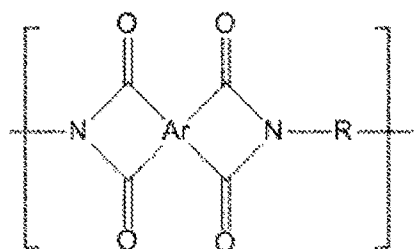
Según una realización, el material de pieza comprende una relación en peso PEEK/PPSU que oscila de 1,3 a 19, preferiblemente 1,8 a 17, incluso más preferiblemente de 2 a 15, o de 2,5 a 10.

**Poli(éter imida) (PEI) opcional**

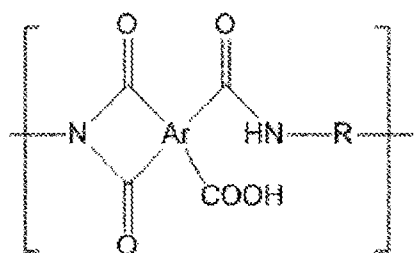
El material de parte de la presente invención puede comprender, además del polímero de PAEK, al menos un polímero de poli(éter imida)(PEI).

Como se usa aquí, una poli(éter imida) (PEI) denota un polímero que comprende más de 50 % en moles, basado en el número total de moles en el polímero, de unidades recurrentes ( $R_{PEI}$ ) que comprenden al menos un anillo aromático, al menos un grupo imida, como tal y/o en su forma ámica ácida, y al menos un grupo éter. Las unidades recurrentes ( $R_{PEI}$ ) pueden comprender además al menos un grupo amida que no está incluido en la forma ámica ácida de un grupo imida.

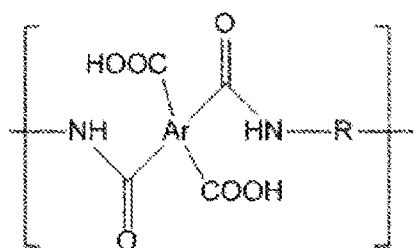
Según una realización, las unidades recurrentes ( $R_{PEI}$ ) se seleccionan a partir del grupo formado por las siguientes Fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V) y mezclas de las mismas:



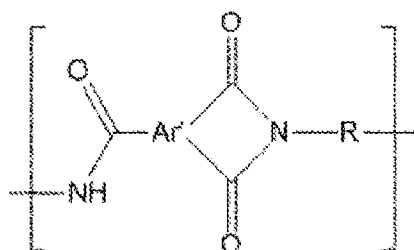
(I)



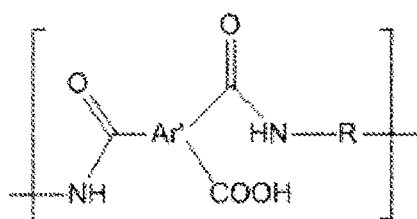
(II)



(III)



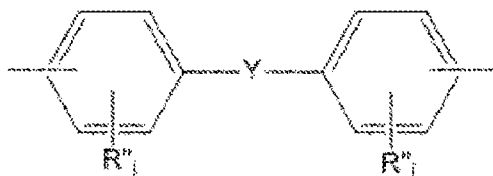
(IV)



(V)

donde

- Ar es un resto aromático tetravalente, y se selecciona del grupo que consiste en un grupo monocíclico y policíclico sustituido o no sustituido, saturado, insaturado o aromático, que tiene 5 a 50 átomos de carbono;
- Ar' es un resto aromático trivalente, y se selecciona a partir del grupo que consiste en un grupo monocíclico sustituido, no sustituido, saturado, insaturado, aromático y un grupo policíclico que tiene 5 a 50 átomos de C; y
- R se selecciona del grupo que consiste en radicales orgánicos divalentes sustituidos y no sustituidos, por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en
  - (a) radicales hidrocarbonados aromáticos que tienen 6 a 20 átomos de carbono y derivados halogenados de los mismos;
  - (b) radicales alquilenos de cadena lineal o ramificada que tienen 2 a 20 átomos de carbono;
  - (c) restos cicloalquilenos que tienen 3 a 20 átomos de carbono, y
  - (d) radicales divalentes de fórmula (VI):

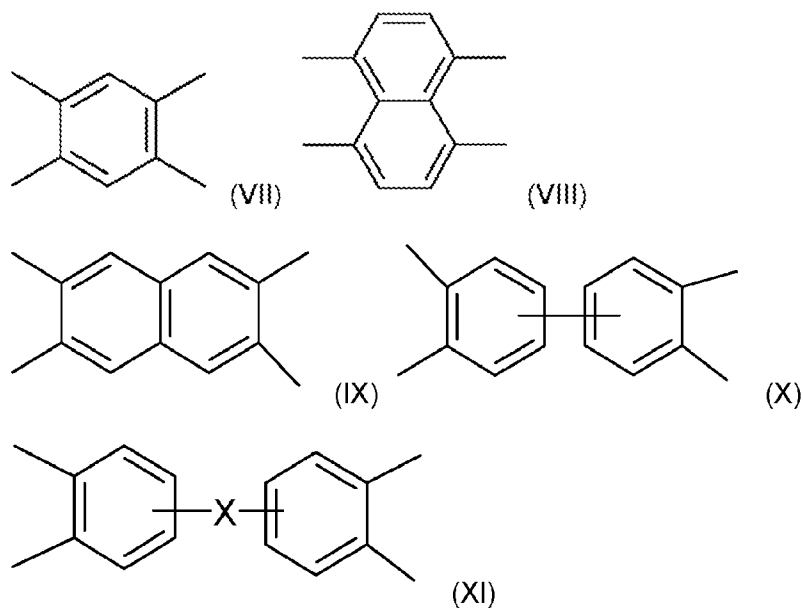


(VI)

en la que

- Y se selecciona del grupo que consiste en alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  y  $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$  (siendo n un número entero de 1 a 6); perfluoroalquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$  y  $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$  (siendo n un número entero de 1 a 6); cicloalquilenos de 4 a 8 átomos de carbono; alquilidenos de 1 a 6 átomos de carbono; cicloalquilidenos de 4 a 8 átomos de carbono;  $-\text{O}-$ ;  $-\text{S}-$ ;  $-\text{C}(\text{O})-$ ;  $-\text{SO}_2-$ ;  $-\text{SO}-$ , y
- R'' se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alqueno, alquino, arilo, éter, tioéter, ácido carboxílico, éster, amida, imida, sulfonato de metal alcalino-térreo, sulfonato de metal alcalino-térreo, sulfonato de alquilo, fosfonato de metal alcalino-térreo, fosfonato de metal alcalino-térreo, fosfonato de alquilo, amina y amonio cuaternario y
- i, para cada R'', es independientemente cero o un número entero que oscila de 1 a 4, con la condición de que al menos uno de Ar, Ar' y R comprenda al menos un grupo éter, y que el grupo éter esté presente en la cadena principal del polímero.

Según una realización, Ar se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas:

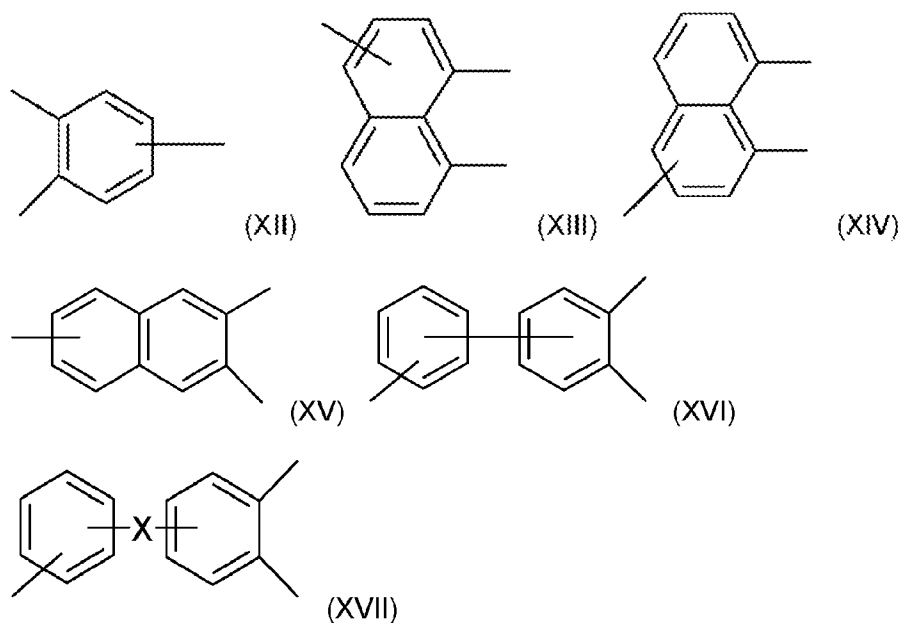


en las que

X es un resto divalente, que tiene enlaces divalentes en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3'' o 4,4', y se selecciona del grupo que consiste en alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  y  $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$  (siendo n un número entero de 1 a 6); perfluoroalquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$  y  $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$  (siendo n un número entero de 1 a 6); cicloalquilenos de 4 a 8 átomos de carbono; alquilidenos de 1 a 6 átomos de carbono; cicloalquilidenos de 4 a 8 átomos de carbono;  $-\text{O}-$ ;  $-\text{S}-$ ;  $-\text{C}(\text{O})-$ ;  $-\text{SO}_2-$ ;  $-\text{SO}-$ ;

o X es un grupo de la fórmula  $-\text{O}-\text{Ar}''-\text{O}-$ , en la que  $\text{Ar}''$  es un resto aromático seleccionado del grupo que consiste en un grupo monocíclico y policíclico, saturado, insaturado o aromático, sustituido o no sustituido, que tiene 5 a 50 átomos de carbono.

Según una realización,  $\text{Ar}'$  se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas:



en las que

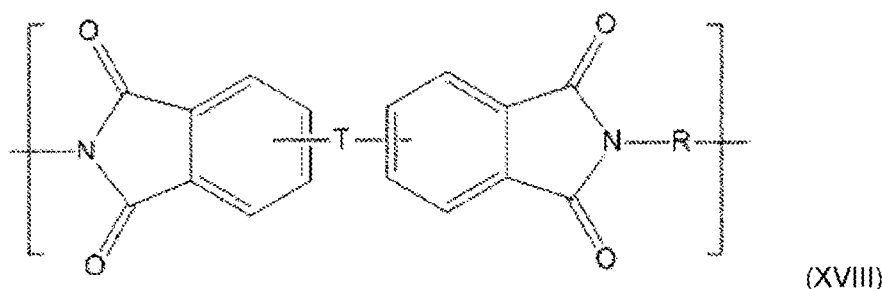
X es un resto divalente, que tiene enlaces divalentes en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3'' o 4,4', y se selecciona del grupo que consiste en alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  y  $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$  (siendo n un número entero de 1 a 6); perfluoroalquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$  y  $-\text{C}_n\text{F}_{2n}-$  (siendo n un número entero de 1 a 6); cicloalquilenos de 4 a 8 átomos de carbono; alquilidenos de 1 a 6 átomos de carbono; cicloalquilidenos de 4 a 8 átomos de carbono;  $-\text{O}-$ ;  $-\text{S}-$ ;  $-\text{C}(\text{O})-$ ;  $-\text{SO}_2-$ ;  $-\text{SO}-$ ;

$C_nF_{2n-}$  (siendo n un número entero de 1 a 6); cicloalquilenos de 4 a 8 átomos de carbono; alquilidenos de 1 a 6 átomos de carbono; cicloalquilidenos de 4 a 8 átomos de carbono; -O-; -S-; -C(O)-; -SO<sub>2</sub>-; -SO-;

o X es un grupo de la fórmula -O-Ar"-O-, en la que Ar" es un resto aromático seleccionado del grupo que consiste en un grupo monocíclico y policíclico, saturado, insaturado o aromático, sustituido o no sustituido, que tiene 5 a 50 átomos de carbono.

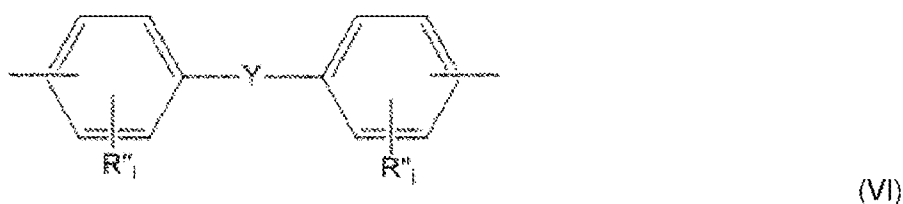
Según una realización de la presente descripción, al menos 50 % en moles, al menos 60 % en moles, al menos 70 % en moles, al menos 80 % en moles, al menos 90 % en moles, al menos 95 % en moles, % en moles, al menos 99 o todas las unidades recurrentes en la PEI son unidades recurrentes (R<sub>PEI</sub>) de fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), y/o sus mezclas, como se ha definido anteriormente.

Según una realización, una poli(éter imida) (PEI) denota cualquier polímero que comprende al menos 50 % en moles, basado en el número total de moles en el polímero, de unidades recurrentes (R<sub>PEI</sub>) de fórmula (VII):



en la que

- R se selecciona del grupo que consiste en radicales orgánicos divalentes sustituidos y no sustituidos, por ejemplo seleccionados del grupo que consiste en
  - (a) radicales hidrocarbonados aromáticos que tienen 6 a 20 átomos de carbono y derivados halogenados de los mismos;
  - (b) radicales alquileo de cadena lineal o ramificada que tienen 2 a 20 átomos de carbono;
  - (c) restos cicloalquileo que tienen 3 a 20 átomos de carbono, y
  - (d) radicales divalentes de fórmula (VI):



en la que

- Y se selecciona del grupo que consiste en alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y -C<sub>n</sub>H<sub>2n-</sub> (siendo n un número entero de 1 a 6); perfluoroalquilenos de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y -C<sub>n</sub>F<sub>2n-</sub> (siendo n un número entero de 1 a 6); cicloalquenos de 4 a 8 átomos de carbono; alquilidenos de 1 a 6 átomos de carbono; cicloalquilidenos de 4 a 8 átomos de carbono; -O-; -S-; -C(O)-; -SO<sub>2</sub>-; -SO-, y
  - R" se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo, alqueno, alquino, arilo, éter, tioéter, ácido carboxílico, éster, amida, imida, sulfonato de metal alcalino-térreo, sulfonato de metal alcalino-térreo, sulfonato de alquilo, fosfonato de metal alcalino-térreo, fosfonato de metal alcalino-térreo, fosfonato de alquilo, amina y amonio cuaternario y



- i, para cada R", es independientemente cero o un número entero que oscila de 1 a 4, con la condición de que al menos uno de Ar, Ar' y R comprenda al menos un grupo éter, y que el grupo éter esté presente en la cadena principal del polímero.

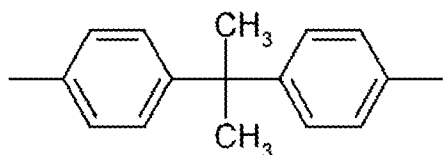
5 • T puede ser

- O- u -O-Ar"-O-

10 en la que los enlaces divalentes del grupo -O- u -O-Ar"-O- están en las posiciones 3,3', 3,4', 4,3' o 4,4',

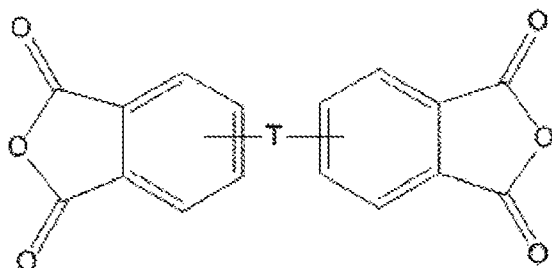
15 en la que Ar" es un resto aromático seleccionado del grupo que consiste en un grupo monocíclico y policíclico, saturado, insaturado o aromático, sustituido o no sustituido, que tiene 5 a 50 átomos de carbono, por ejemplo un fenileno sustituido o no sustituido, un grupo bifenilo sustituido o no sustituido, un grupo naftaleno sustituido o no sustituido, o un resto que comprende dos fenilenos sustituidos o no sustituidos.

Según una realización de la presente descripción, Ar" es de la fórmula general (VI), como se detalla anteriormente; por ejemplo, Ar" es de la fórmula (XIX):



(XIX).

25 Las polieterimidas (PEI) de la presente invención se pueden preparar mediante cualquiera de los procedimientos bien conocidos por los expertos en la técnica, incluyendo la reacción de un compuesto diamínico de la fórmula  $H_2N-R-NH_2$  (XX), en la que R es como se define anteriormente, con cualquier bis(éter anhídrido) aromático de fórmula (XXI):



(XXI)

30 en la que T es como se define anteriormente.

En general, la preparación se puede llevar a cabo en disolventes, por ejemplo o-diclorobenceno, m-cresol/tolueno, N,N-dimetilacetamida, a temperaturas que oscilan de 20 °C a 250 °C.

35 Alternativamente, estas polieterimidas se pueden preparar mediante polimerización en estado fundido de cualquier dianhídrido de fórmula (XXI) con cualquier compuesto diamínico de fórmula (XX) mientras se calienta la mezcla de los ingredientes a temperaturas elevadas con entremezclado simultáneo.

Los bis(éter anhídrido) aromáticos de fórmula (XXI) incluyen, por ejemplo:

40 dianhídrido de 2,2-bis[4-(2,3-dicarboxifenoxi)fenil]propano;

dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenil éter;

45 dianhídrido de 1,3-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benceno;

dianhídrido de sulfuro de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenilo;

dianhídrido de 1,4-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benceno;

50 dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)benzofenona;

dianhídrido de 4,4'-bis(2,3-dicarboxifenoxi)difenil sulfona;

dianhídrido de 2,2-bis[4 (3,4-dicarboxifenoxi)fenil]propano;

dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenil éter;

dianhídrido de sulfuro de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)difenilo;

dianhídrido de 1,3-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benceno;

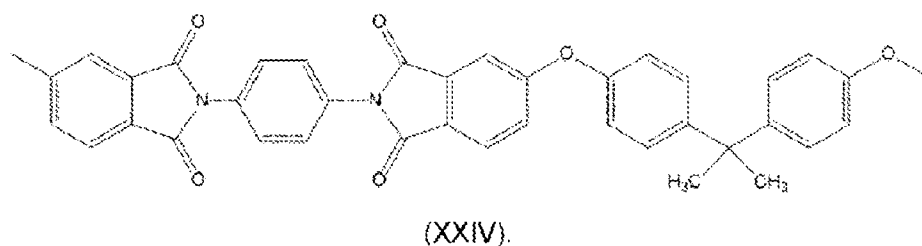
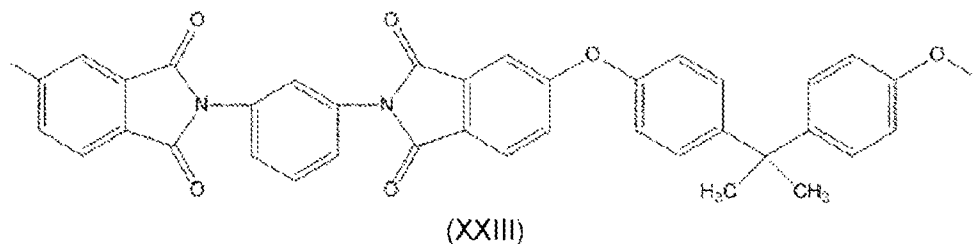
dianhídrido de 1,4-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benceno;

dianhídrido de 4,4'-bis(3,4-dicarboxifenoxi)benzofenona;

dianhídrido de 4-(2,3-dicarboxifenoxi)-4'-(3,4-dicarboxifenoxi)difenil-2,2-propano; y mezclas de tales dianhídridos.

Las diaminas orgánicas de fórmula (XX) se escogen del grupo que consiste en m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 2,2-bis(p-aminofenil)propano, 4,4'-diaminodifenil-metano, sulfuro de 4,4'-diaminodifenilo, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 4,4'-diaminodifenil éter, 1,5-diaminonaftaleno, 3,3'-dimetilbencidina, 3,3'-dimetoxibencidina, y mezclas de las mismas; preferiblemente, las diaminas orgánicas de fórmula (XX) se escogen del grupo que consiste en m-fenilendiamina y p-fenilendiamina y mezclas de las mismas.

Según una realización, una poli(éter imida) (PEI) denota cualquier polímero que comprende al menos 50 % en moles, basado en el número total de moles en el polímero, de unidades recurrentes ( $R_{PEI}$ ) de fórmulas (XXIII) o (XXIV), en formas de imida, o sus correspondientes formas ácida y mezclas de las mismas:



En una realización preferida de la presente descripción, al menos 50 % en moles, al menos 60 % en moles, al menos 70 % en moles, al menos 80 % en moles, al menos 90 % en moles, al menos 95 % en moles, al menos 99 % en moles, o todas las unidades recurrentes en la PEI son unidades recurrentes ( $R_{PEI}$ ) de fórmulas (XXIII) o (XXIV), en formas de imida, o sus correspondientes formas ácida y mezclas de las mismas.

En particular, tales poliimidas aromáticas se encuentran disponibles comercialmente en Sabic Innovative Plastics como ULTEM® polyetherimides.

El material de pieza de la presente invención puede comprender una PEI como polímero adicional. Alternativamente, puede comprender varias PEI, por ejemplo dos, tres, o incluso más de tres PEI, como polímeros adicionales.

En una realización específica, el polímero de PEI tiene un peso molecular medio ponderal ( $M_w$ ) de 10.000 a 150.000 g/mol, medido mediante cromatografía de permeación en gel, usando un patrón de poliestireno.

En una realización específica, el polímero de PEI tiene una viscosidad intrínseca mayor que 0,2 decilitros por gramo (dl/g), ventajosamente 0,35 to 0,7 dl/g medida en m-cresol a 25 °C.

Según la presente invención, la tasa de flujo de fusión o el índice de flujo de fusión (a 337°C bajo un peso de 6,6 kg según el método ASTM D1238) (MFR o MFI) de la PEI puede ser de 0,1 a 40 g/10 min, por ejemplo de 2 a 30 g/10 min o de 3 a 25 g/10 min.

- 5 En una realización específica, el polímero de PEI tiene una Tg que oscila de 160 a 270 °C, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) según ASTM D3418, por ejemplo que oscila de 170 a 260 °C, de 180 a 250 °C.

10 El solicitante ha encontrado que tal material de pieza presenta ventajosamente, cuando se usa para fabricar objetos 3D, un buen perfil de propiedades mecánicas (es decir, resistencia a la tracción, ductilidad y módulo) en comparación con resinas puras.

### Material de pieza

15 El material de pieza de la presente invención se puede fabricar mediante métodos bien conocidos por el experto normal en la técnica. Por ejemplo, métodos de este tipo incluyen, pero no se limitan a procedimientos de mezcla en masa fundida. Los procedimientos de mezcla en masa fundida se realizan normalmente mediante calentamiento de los componentes poliméricos por encima de la temperatura de fusión de los polímeros termoplásticos, formando de este modo una masa fundida de polímeros termoplásticos. En algunas realizaciones, la temperatura de procesamiento oscila de aproximadamente 280-450 °C, preferiblemente de aproximadamente 290-440 °C, de aproximadamente 300-430 °C o de aproximadamente 310-420 °C. Aparatos de mezcla en masa fundida apropiados son, por ejemplo, amasadoras, mezcladores Banbury, extrusoras monohusillo y extrusoras de doble husillo. Preferiblemente, se hace uso de una extrusora equipada con medios para la dosificación de todos los componentes deseados a la extrusora, bien a la entrada de la extrusora o a la masa fundida. En el procedimiento para la preparación del material de pieza, los componentes del material de pieza, es decir, la PAEK y opcionalmente PPSU, PEI y aditivos, se alimentan al aparato de mezcla en estado fundido, y se mezclan en estado fundido en ese aparato. Los componentes pueden alimentarse simultáneamente como una mezcla de polvo o mezcla de gránulos, también conocida como combinación seca, o pueden alimentarse por separado.

30 El orden de combinación de los componentes durante la mezcla en masa fundida no está limitado particularmente. En una realización, el componente puede mezclarse en un único lote, de tal manera que las cantidades deseadas de cada componente se añaden de manera conjunta y se mezclan posteriormente. En otras realizaciones, un primer subconjunto de componentes pueden mezclarse inicialmente de manera conjunta y uno o más de los componentes restantes pueden añadirse a la mezcla para la mezcla posterior. Para mayor claridad, la cantidad deseada total de cada componente no tiene que mezclarse como una única cantidad. Por ejemplo, para uno o más de los componentes, puede añadirse y mezclarse inicialmente una cantidad parcial y posteriormente puede añadirse y mezclarse parte o la totalidad del resto.

### Material de filamento

40 La presente invención también se refiere a un material de filamento que comprende el material de pieza, como se describió anteriormente. Todas las realizaciones descritas anteriormente con respecto al material de pieza se aplican igualmente al material de filamento.

45 El filamento se describe en la reivindicación 9.

50 Según una realización, el componente polimérico del material de filamento también comprende hasta 45 % en peso, basado en el peso total del material de pieza, de al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en cargas, colorantes, lubricantes, plastificantes, retardantes de llama, agentes de nucleación, potenciadores del flujo, y estabilizantes.

El material de filamento es muy adecuado para uso en un método para fabricar un objeto tridimensional.

55 Como ejemplo, el material de filamento de la invención puede incluir otros componentes. Por ejemplo, el material de filamento puede comprender al menos un aditivo, en particular al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en cargas, colorantes, lubricantes, plastificantes, estabilizantes, retardantes de la llama, agentes de nucleación, potenciadores del flujo, y combinaciones de los mismos.

60 El filamento puede tener una geometría cilíndrica o sustancialmente cilíndrica, o puede tener una geometría no cilíndrica, tal como una geometría de filamento de cinta; además, el filamento puede tener una geometría hueca, o puede tener una geometría de núcleo-corteza, usándose el material de soporte de la presente invención para formar el núcleo o la corteza.

65 El filamento tiene una geometría cilíndrica, y su diámetro varía entre 0,5 mm y 5 mm, por ejemplo entre 0,8 y 4 mm, o por ejemplo entre 1 mm y 3,5 mm. El diámetro del filamento se puede escoger para alimentar una impresora

3D de FFF específica. Un ejemplo de diámetro de filamento usado ampliamente en el procedimiento de FFF es un diámetro de 1,75 mm o 2,85 mm.

El filamento tiene una geometría cilíndrica y un diámetro comprendido entre 0,5 y 5 mm  $\pm$  0,2 mm, preferiblemente entre 1 y 3,5 mm  $\pm$  0,15 mm.

Según una realización, el filamento tiene una ovalidad (también denominada redondez) menor que 0,1, por ejemplo menor que 0,08, o menor que 0,06. La ovalidad del filamento se define como la diferencia de los diámetros mayor y menor del filamento dividida entre el promedio de los dos diámetros.

El filamento de la presente invención puede estar hecho del material en piezas mediante métodos que incluyen, entre otros, procesos de mezclado en fusión. Los procedimientos de mezclado en estado fundido se realizan normalmente mediante calentamiento de los componentes poliméricos por encima de la temperatura de fusión y de la temperatura de transición vítrea más altas de los polímeros termoplásticos, formando de este modo una masa fundida de polímeros termoplásticos. En algunas realizaciones, la temperatura de procesamiento varía de aproximadamente 280-450 °C, preferiblemente de aproximadamente 290-440 °C, de aproximadamente 300-430 °C o de aproximadamente 310-420 °C.

El proceso de preparación del filamento se puede realizar en un aparato de mezcla en estado fundido, para el cual se puede utilizar cualquier aparato de mezcla en estado fundido conocido por los expertos en la materia de preparación de composiciones poliméricas mediante mezclado en masa fundida. Aparatos de mezcla en estado fundido adecuados son, por ejemplo, amasadoras, mezcladores Banbury, extrusoras monohusillo y extrusoras de doble husillo. Preferiblemente, se hace uso de una extrusora equipada con medios para la dosificación de todos los componentes deseados a la extrusora, bien a la entrada de la extrusora o a la masa fundida. En el procedimiento para la preparación del material de filamento, los componentes del material de pieza, es decir, al menos PAEK y opcionalmente PPSU, PEI y aditivos, se alimentan al aparato de mezclado en estado fundido, y se mezclan en estado fundido en ese aparato. Los componentes pueden alimentarse simultáneamente como una mezcla de polvo o mezcla de gránulos, también conocida como combinación seca, o pueden alimentarse por separado.

El orden de combinación de los componentes durante la mezclado en masa fundida no está limitado particularmente. En una realización, el componente puede mezclarse en un único lote, de tal manera que las cantidades deseadas de cada componente se añaden de manera conjunta y se mezclan posteriormente. En otras realizaciones, un primer subconjunto de componentes pueden mezclarse inicialmente de manera conjunta y uno o más de los componentes restantes pueden añadirse a la mezcla para la mezclado posterior. Para mayor claridad, la cantidad deseada total de cada componente no tiene que mezclarse como una única cantidad. Por ejemplo, para uno o más de los componentes, puede añadirse y mezclarse inicialmente una cantidad parcial y posteriormente puede añadirse y mezclarse parte o la totalidad del resto.

El método para la fabricación de filamentos comprende además un paso de extrusión, por ejemplo con un troquel. Para este propósito se puede utilizar cualquier técnica de moldeo estándar; las técnicas de moldeo estándar incluyendo conformación de las composiciones poliméricas en un molde fundido/reblandecido pueden aplicarse ventajosamente, e incluyen en particular moldeo por compresión, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por transferencia y similares. Se prefiere el moldeo por extrusión. Se pueden utilizarse matrices para conformar los artículos, por ejemplo una matriz con un orificio circular si el artículo es un filamento de geometría cilíndrica.

Si es necesario, el método puede comprender varias etapas sucesivas de mezclado en estado fundido o extrusión bajo diferentes condiciones.

El propio proceso, o cada etapa del proceso si es relevante, puede comprender también una etapa que consiste en un enfriamiento de la mezcla fundida.

#### **Material de soporte**

El método de la presente invención puede emplear también otros componente polimérico para soportar el objeto 3D en construcción. Este componente polimérico, de modo similar o diferente al material de la pieza utilizado para construir un objeto 3D, se denomina con ello material de soporte. Es posible que se requiera material de soporte durante la impresión en 3D para proporcionar un soporte vertical y/o lateral en las condiciones operativas más altas requeridas para los materiales de las piezas de alta temperatura (p. ej., PPSU que requiere una temperatura de procesamiento de alrededor de 320-400 °C).

El material de soporte, posiblemente utilizado en el contexto del presente método, posee ventajosamente una temperatura de fusión elevada (es decir, por encima de 260 °C), para resistir aplicaciones de alta temperatura. El material de soporte debe poseer también un comportamiento de absorción de agua o una solubilidad en agua a una temperatura inferior a 110 °C para hincharse o deformarse suficientemente tras exposición a la humedad.

Según una realización de la presente invención, el método para fabricar un objeto tridimensional con un sistema de fabricación aditiva comprende además las etapas de:

- 5           •    imprimir capas de una estructura de soporte a partir del material de soporte, y
- eliminar al menos una porción de la estructura de soporte del objeto tridimensional.

10       Se puede utilizar una variedad de componentes poliméricos como material de soporte. En particular, el material de soporte puede comprender poliamidas o copoliamidas tales como, por ejemplo, las descritas en las solicitudes de patente WO 2017/167691 y WO 2017/167692.

### Aplicaciones

15       La presente invención también se refiere al uso de un material de pieza que comprende un componente polimérico como se describe anteriormente (PAEK, opcionalmente PPSU) para la fabricación de objetos tridimensionales.

20       La presente invención también se refiere al uso de un material de pieza que comprende un componente polimérico como se describe anteriormente para la fabricación de un filamento para uso en la fabricación de objetos tridimensionales.

Todas las realizaciones descritas anteriormente con respecto al material de pieza y el filamento se aplican igualmente a las aplicaciones.

25       La presente invención se refiere también al uso de un material en filamentos que comprende un componente polimérico como se describe anteriormente para la fabricación de objetos tridimensionales.

30       Los objetos 3D o artículos 3D se pueden obtener, al menos en parte, a partir del método de fabricación de la presente invención, usando el material de pieza descrito aquí. Estos objetos 3D o artículos 3D presentan una densidad comparable a la de objetos o artículos moldeados por inyección. Presentan igualmente propiedades mecánicas comparables o mejoradas, en particular rigidez (medida como el módulo de elasticidad), ductilidad (medida como el alargamiento en la rotura) y resistencia a la tracción.

35       Los objetos o artículos 3D obtenibles mediante un método de fabricación de este tipo se pueden utilizar en una diversidad de aplicaciones finales. Se pueden mencionar, en particular, dispositivos implantables, prótesis dentales, brackets y piezas de forma compleja en la industria aeroespacial y piezas bajo el capó en la industria automotriz.

### EJEMPLOS

40       La invención se describirá ahora con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo fin es meramente ilustrativo y no pretende limitar el alcance de la invención.

### Materiales de Partida

45       Se utilizaron los siguientes polímeros para preparar filamentos:

Nitruro de boro, Boronid® S1-SF, con un tamaño de partícula D50 de 2,5 µm, comercialmente disponible de 3M Technical Ceramics, anteriormente ESK Ceramics GmbH & Co KG (CAS # 10043-11-5)

50       Fibras de carbono, Sigrafil® C30 S006 APS, comercialmente disponible de SGL TECHNIC Ltd

Talco, talco en vapor Mistron®, de tamaño de partícula de 1,6 a 2,8 µm, comercialmente disponible de Lintech International

55       Estabilizante: Polvo Hostanox® P-EPQ® (CAS # 119345-01-6), suministrado por Clariant Corporation

60       PEEK #1: - una poli(éter éter cetona) (PEEK) que tiene un Mw de 71.300 g/mol, preparada según el siguiente procedimiento: En un matraz de reacción de 4 bocas de 500 ml, equipado con un agitador, un tubo de entrada de N<sub>2</sub>, un adaptador Claisen con un termopar sumergido en el medio de reacción, y una trampa Dean-Stark con un condensador y una trampa de hielo seco, se introdujeron 128 g de difenilsulfona, 28,6 g de p-hidroquinona, y 57,2 g de 4,4'-difluorobenzofenona. La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta 150°C. A 150°C, a la mezcla de reacción se añadió una mezcla de 28,43 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> seco y 0,18 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> seco a través de un dispensador de polvo durante 30 minutos. Al final de la adición, la mezcla de reacción se calentó hasta 320 °C a 1 °C/minuto. Después de 15 a 30 minutos, cuando el polímero tuvo el Mw esperado, la reacción se detuvo mediante la introducción de 6,82 g de 4,4'-difluorobenzofenona en la mezcla de reacción mientras se mantenía una purga de nitrógeno en el

reactor. Después de 5 minutos, se añadieron 0,44 g de cloruro de litio a la mezcla de reacción. Después de 10 minutos, se añadieron otros 2,27 g de 4,4'-difluorobenzofenona al reactor y la mezcla de reacción se mantuvo a la misma temperatura durante 15 minutos. El contenido del reactor se enfrió entonces. El sólido se rompió y se trituró. El polímero se recuperó por filtración de las sales, se lavó y se secó. El análisis por GPC mostró un peso molecular medio numérico  $M_w = 71.300$  g/mol.

PEEK #2: - una poli(éter éter cetona) (PEEK) que tiene un  $M_w$  de 102.000 g/mol, preparada según el mismo procedimiento que PEEK #1, excepto que la reacción se detuvo más tarde.

PEEK #3: mezcla de 35 % en peso de PEEK #1 y 65 % en peso de PEEK #2, presentando la mezcla un  $M_w$  medido de 91.000 g/mol.

PPSU nº 1: una poli(bifenil éter sulfona) (PPSU) con un  $M_w$  de 45.600 g/mol, preparada según el siguiente procedimiento:

La síntesis de la PPSU se logró mediante la reacción en un matraz de 1 L de 83,8 g de 4,4'-bifenol (0,450 mol), 131,17 g de 4,4'-diclorodifenil sulfona (0,457 mol) disueltos en una mezcla de 400 g de sulfolano con la adición de 66,5 g (0,481 mol) de  $K_2CO_3$  seco.

La mezcla de reacción se calentó hasta 210 °C, y se mantuvo a esta temperatura hasta que el polímero tuvo el  $M_w$  esperado. Luego se añadió a la reacción un exceso de cloruro de metilo.

La mezcla de reacción se diluyó con 600 g de MCB. La poli(bifenil éter sulfona) se recuperó mediante filtración de las sales, coagulación, lavado y secado. El análisis por GPC mostró un peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de 19.100 g/mol, un peso molecular medio ( $M_w$ ) de 45.600 g/mol, y una polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) de 2,39.

**PSU #1:** Udel® P1700, comercialmente disponible de Solvay Specialty Polymers LLC.

### Combinación de compuestos

Cada una de las formulaciones se compuso en estado fundido utilizando un Coperion® ZSK-26 de 26 mm de diámetro, una extrusora co-rotativa de doble husillo parcialmente entrelazada que tiene 12 secciones de cilindro y una relación LID global de 48. Las secciones de cilindro 2 a 12 y la matriz se calentaron para ajustar temperaturas puntuales como sigue:

Cilindros 2-6: 190 a 300 °C

Cilindros 7-12: 300 a 320 °C

Matriz: 330 °C

En cada caso, las mezclas de resinas premezcladas se alimentaron a la sección de barril 1 usando un alimentador gravimétrico a velocidades de rendimiento en el intervalo de 30-35 lb/h. La extrusora se hizo funcionar a velocidades de husillo de alrededor de 165 RPM. Se aplicó vacío en la zona del cilindro 10 con un nivel de vacío de alrededor de 27 pulgadas (685 mm) de mercurio. Se utilizó un troquel de un solo orificio para todos los compuestos para dar a un filamento de aproximadamente 2,6 a 2,7 mm de diámetro y el filamento polimérico saliente se enfrió en agua y se alimentó al granulador para generar gránulos de aproximadamente 2,7 mm de longitud. Los peletes se secaron a 140 °C durante 16 h a vacío antes del procesamiento de filamentos (FFF, según la invención) o moldeo por inyección (IM, ejemplo comparativo).

### Preparación de filamentos

Se prepararon filamentos de 1,75 mm de diámetro para cada mezcla (véanse las Tablas 1 y 2) usando una extrusora Brabender® Intelli-Torque Plasti-Corder® Torque Rheometer equipada con un solo husillo de uso general LID 32 de 0,75", un adaptador de cabezal de filamento, una boquilla de 2,5 mm, y equipo aguas abajo de servicios de extrusión ESI que comprende un tanque de enfriamiento, un extractor de cinta y un Bobinador de Estación Dual. Se utilizó un Beta LaserMike® DataPro 1000 para vigilar las dimensiones del filamento. Las hebras fundidas se enfriaron con aire. Las temperaturas de procesamiento para las diferentes zonas del Brabender® oscilaron de 330 a 360 °C, mientras que la velocidad de extrusión osciló de 30-50 rpm. La velocidad del extractor osciló de 23-37 fpm.

### Barras de Fabricación de Filamentos Fundidos (barras FFF)

Se imprimieron barras de ensayo (es decir, barras ASTM D638 Tipo V) a partir de los filamentos anteriores de 1,75 mm de diámetro en una impresora 3D Hyrel 16A equipada con una boquilla de 0,5 mm de diámetro. La temperatura

de la extrusora fue de 380 °C y la temperatura del lecho fue de 135 °C. Las barras se orientaron en la dirección XY en la plataforma de construcción durante la impresión. Se imprimieron barras de ensayo con un ala de 10 mm de ancho y tres perímetros. La trayectoria de la herramienta era un patrón rayado con un ángulo de 45° con respecto al eje largo de la pieza. La velocidad de la boquilla para la deposición de la primera capa fue 4,5 mm/s; de otro modo, la velocidad osciló de 10 a 25 mm/s. La altura de la primera capa en cada caso fue de 0,4 mm, las capas siguientes se depositaron a una altura de 0,1 mm y una densidad de relleno del 100 %.

#### Barras de IM (comparativa)

También se obtuvieron barras de tipo V según ASTM D638 mediante moldeo por inyección. El Ejemplo 4c se procesó en un molde regulado a 160 °C en un Toyo IMM de 110 toneladas.

#### Métodos de prueba

#### \* *Peso molecular medio ponderado (Mw) y peso molecular medio numérico (Mn) de los polímeros de PPSU*

El peso molecular se midió mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), usando cloruro de metileno como fase móvil. Para la separación se utilizaron dos columnas D mixtas de 5 µ con columna protectora de Agilent Technologies. Para obtener el cromatograma se utilizó un detector ultravioleta de 254 nm. Se seleccionó un caudal de 1,5 ml/min y un volumen de inyección de 20 µL de una solución al 0,2 % p/v en fase móvil. La calibración se realizó con 12 patrones de poliestireno de peso molecular estrecho (intervalo de peso molecular máximo: 371.000 a 580 g/mol). Se informó el peso molecular medio ponderal (Mw) y el peso molecular medio numérico (Mn).

#### \* *Módulo*

El módulo se determinó según el método de ASTM D638.

#### \* *Resistencia a la tracción*

La resistencia a la tracción y el módulo se determinaron de acuerdo con el método ASTM D638 con barras Tipo V.

Las barras de prueba (según la presente invención o comparativa) y sus propiedades mecánicas se indican en las Tablas 1 y 2 a continuación (5 barras de prueba/valor medio).

**Tabla 1**

	1c	2c	3	4c	5c
C: comparativo	C	C	I	C	C
I: según la descripción					
PEEK #1	90	-	-	-	-
PEEK #3	-	100	95	95	95
Nitruro de boro (BN)	-	-	4,9	4,9	-
Talco	-	-	-	-	4,9
Fibras de carbono	10	-	-	-	-
Estabilizante	-	-	0,1	0,1	0,1
<b>Procedimiento</b>	<b>FFF</b>	<b>FFF</b>	<b>FFF</b>	<b>IM</b>	<b>FFF</b>
<b>Módulo de elasticidad (GPa)</b>	10,7	3,3	4,0	4,7	2,5
<b>Límite elástico nominal en la fluencia (%)</b>	-	6,1	5,3	5,0	-
<b>Deformación nominal a la rotura (%)</b>	1,7	18	13	45	4,3
<b>Densidad / calidad de impresión</b>	1,29	1,28	1,31	1,32	1,27
<b>Velocidad de la prueba (in/min)</b>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

La calidad de impresión se evalúa midiendo la densidad de la pieza.

La pieza de FFF del ejemplo 3 muestra un módulo elástico significativamente mayor que la pieza de FFF sin BN del ejemplo 2c. El alargamiento en la rotura, al 13 %, es menor con BN, pero el valor está todavía en un intervalo dúctil (se observa una fluencia a un alargamiento en la fluencia de alrededor de 5,3 %).

5 El Ejemplo 1c muestra la pérdida completa de ductilidad en la pieza de FFF que contiene 10 % en peso de fibras de carbono. Aunque la presencia de fibra de carbono proporciona un módulo y resistencia elevados, los resultados muestran que el uso de BN promete ventajas en la mejor capacidad de impresión, ductilidad, módulo y coloración (las piezas no son negras, y pueden colorearse usando pigmentos o colorantes) combinados.

10 La composición del ejemplo 3 tiene una reología en estado fundido y una dinámica de solidificación que son especialmente adecuadas para el procedimiento de FFF. La composición de los ejemplos 1c y 2c muestra pequeñas caídas de densidad con el procedimiento de FFF. Además, las superficies de fractura de las barras de impacto obtenidas con la composición del ejemplo 3 no muestran signos de porosidad, en contraste con las otras composiciones que contienen talco o fibras de carbono.

15 El nitruro de boro Boronid® es un mineral laminar de tamaño micrométrico. El talco Mistron® es similar en geometría y tamaño. La pieza de FFF del Ejemplo 5c con talco, sin embargo, tiene malas propiedades mecánicas en comparación con la pieza de FFF del Ejemplo 3 con nitruro de boro: pérdida completa de la ductilidad (no se observa fluencia), con un alargamiento a la rotura muy bajo. Además, el módulo de tracción de la composición 5c es menor que el módulo de tracción de PEEK.

Tabla 2

	6	7c	8c	9c
C: comparativo	I	C	C	C
I: según la divulgación				
PEEK #2	72	72	75	75
PPSU n° 1	23	-	25	-
PSU #1	-	23	-	25
Nitruro de boro (BN)	4,9	4,9	-	-
Estabilizante	0,1	0,1	-	-
<b>Procedimiento</b>	<b>FFF</b>	<b>FFF</b>	<b>FFF</b>	<b>FFF</b>
<b>Módulo de elasticidad (GPa)</b>	3,3	2,9	2,4	2,7
<b>Deformación nominal a la rotura (%)</b>	25	8	10	50
<b>Densidad / calidad de impresión</b>	1,31	1,27	1,27	1,27
<b>Velocidad de la prueba (in/min)</b>	0,05	0,05	0,05	0,05

25 La densidad más elevada obtenida en la Tabla 2 es con la composición del ejemplo 6.

La pieza de FFF del ejemplo 6 muestra un módulo elástico y un alargamiento en la rotura significativamente mayores que la pieza de FFF sin BN del ejemplo 8c.

30 La parte de FFF del ejemplo 6 (mezcla de PEEK/PPSU) muestra también un módulo elástico y un alargamiento en la rotura significativamente mayores que la pieza de FFF del ejemplo 7c (mezcla de PEEK/PSU). Esto es sorprendente debido a que, en ausencia de BN, el procesamiento de FFF de la mezcla de PEEK/PSU proporciona una resistencia de módulo y ductilidad moderadamente mayores que la mezcla de PEEK/PPSU.



# REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un objeto tridimensional (3D) con un sistema de fabricación aditiva, que comprende extruir un material de pieza para imprimir capas del objeto 3D,

en la que el material de pieza comprende:

- de 50 a 99 % en peso de un material polimérico que comprende al menos un polímero de poli(aril éter cetona) (PAEK), y opcionalmente al menos un polímero de poli(bifenil éter sulfona) (PPSU) y/o al menos un polímero de poli(éter imida) (PEI),

- al menos un nitruro (N), preferiblemente un nitruro de boro (BN),

en el que el material de pieza comprende al menos 1 % en peso y menos de 10 % en peso de al menos un nitruro (N),

basándose estas proporciones en % en peso en el peso total del material de pieza.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el material de pieza también comprende hasta 45 % en peso, basado en el peso total del material de pieza, de al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en cargas, colorantes, lubricantes, plastificantes, retardantes de llama, agentes de nucleación, potenciadores del flujo, y estabilizantes.

3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de pieza comprende al menos 80 % en peso, basado en el peso total del material de pieza, del material polimérico seleccionado del grupo que consiste en:

- PAEK,

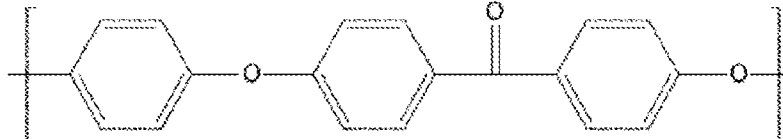
- una mezcla de PAEK y PPSU,

- una mezcla de PAEK y PEI, o

- una mezcla de PAEK, PPSU y PEI.

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la PAEK es una poli(éter éter cetona) (PEEK).

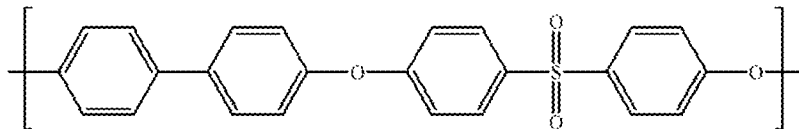
5. El método de la reivindicación 4, en el que todas las unidades recurrentes de la PEEK son unidades recurrentes de fórmula (J''-A):



(J''-A)

6. El método de la reivindicación 4 o 5, en el que el índice de fluidez de la PEEK, medido a 400 °C bajo un peso de 2,16 kg según ASTM D1238, es de 1 a 60 g/10 min.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la PPSU es un polímero en el que al menos 95 % en moles de las unidades recurrentes en la PPSU son unidades recurrentes (R<sub>PPSU</sub>) de fórmula (L''):



(L'')

(basándose el % en moles en el número total de moles en el polímero).

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de pieza está en forma de un filamento que tiene una geometría cilíndrica y un diámetro comprendido entre 0,5 y 5 mm ± 0,2 mm, preferiblemente entre 1 y 3,5 mm ± 0,15 mm.

9. Un material de filamento que tiene una geometría cilíndrica y un diámetro comprendido entre 1 y 3,5 mm ± 0,15 mm, que comprende un material de pieza, en el que el material de pieza comprende:

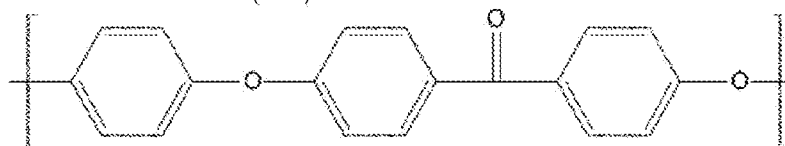
- de 50 a 99 % en peso de al menos un polímero de poli(aril éter cetona) (PAEK), y opcionalmente al menos un polímero de poli(bifenil éter sulfona) (PPSU),

- de 1 a 10 % en peso de al menos un nitruro (N), preferiblemente un nitruro de boro (BN),

basándose estas proporciones en % en peso en el peso total del material de pieza.

10. Filamento según la reivindicación 9, en el que la PAEK es una PEEK.

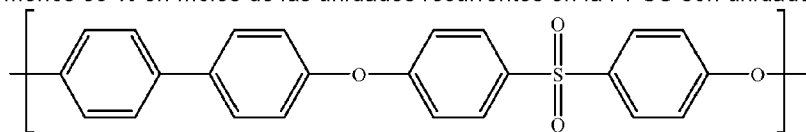
11. Filamento según la reivindicación 10, en el que todas las unidades recurrentes de la PEEK son unidades recurrentes de fórmula (J''-A):



(J''-A)

5 12. Filamento de la reivindicación 10 o 11, en el que el índice de fluidez de la PEEK, medido a 400 °C bajo un peso de 2,16 kg según ASTM D1238, es de 1 a 60 g/10 min.

13. Filamento según una cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en el que la PPSU es un polímero en el que al menos 95 % en moles de las unidades recurrentes en la PPSU son unidades recurrentes (R<sub>PPSU</sub>) de fórmula (L''):



(L'')

(basándose el % en moles en el número total de moles en el polímero).

14. Uso de un material de pieza, que comprende:

- de 50 a 99 % en peso de un material polimérico que comprende al menos un polímero de poli(aril éter cetona) (PAEK), y opcionalmente al menos un polímero de poli(bifenil éter sulfona (PPSU),

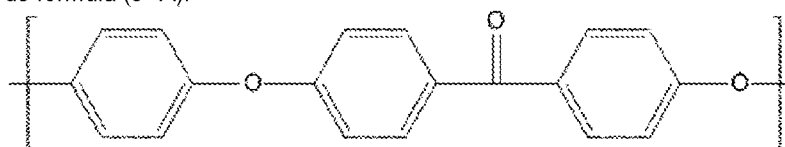
- de 1 a 10 % en peso de al menos un nitruro (N), preferiblemente un nitruro de boro (BN), para la fabricación de objetos tridimensionales,

basándose estas proporciones en % en peso en el peso total del material de pieza,

y en el que el material de pieza está en forma de un filamento, que tiene una geometría cilíndrica y un diámetro comprendido entre 1 y 3,5 mm ± 0,15 mm.

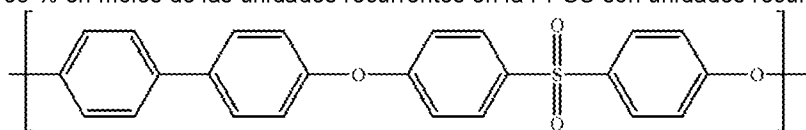
15. Uso según la reivindicación 14, en el que la PAEK es una PEEK.

16. Uso según la reivindicación 15, en el que todas las unidades recurrentes de la PEEK son unidades recurrentes de fórmula (J''-A):



(J''-A)

17. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 14-16, en el que la PPSU es un polímero en el que al menos 95 % en moles de las unidades recurrentes en la PPSU son unidades recurrentes (R<sub>PPSU</sub>) de fórmula (L''):



(L'')

(basándose el % en moles en el número total de moles en el polímero).

18. Uso de un material de pieza, que comprende:

- de 50 a 99 % en peso de un material polimérico que comprende al menos un polímero de poli(aril éter cetona) (PAEK), y opcionalmente al menos un polímero de poli(bifenil éter sulfona (PPSU),

- de 1 a 10 % en peso de al menos un nitruro (N), preferiblemente un nitruro de boro (BN),

basándose estas proporciones en % en peso en el peso total del material de pieza,

para la fabricación de un filamento que tiene una geometría cilíndrica y un diámetro comprendido entre 1 y 3,5 mm ± 0,15 mm, para uso en la fabricación de objetos tridimensionales.