

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 709**

51 Int. Cl.:

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

C08L 33/24 (2006.01)

B29C 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2004 E 04100131 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2012 EP 1460108**

54 Título: **Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados por sinterización selectiva de un polvo que comprende una poliamida y una poli(N-METIL-METACRILIMIDA) y cuerpos moldeados producidos de esta manera**

30 Prioridad:

15.03.2003 DE 10311437

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

25.02.2013

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**PETTER, CHRISTOPH;
GREBE, MAIK;
MONSHEIMER, SYLVIA y
BAUMANN, FRANZ-ERICH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 396 709 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados por sinterización selectiva de un polvo que comprende una poliamida y una poli(N-metil-metacrilimida) y cuerpos moldeados producidos de esta manera

5 El invento se refiere a un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante sinterización selectiva con rayos láser de polvos para sinterización,

que está caracterizado porque

el polvo contiene por lo menos una poliamida y, referido a la suma de los polímeros presentes en el polvo, de 1 hasta 12 % en peso de una poli(N-metil-metacrilimida) (PMMI), teniendo las partículas de poliamida un tamaño medio de partículas de 40 a 100 μm ,

10 así como a unos cuerpos moldeados, producidos por el procedimiento de sinterización selectiva con rayos láser.

15 La puesta a disposición rápida de prototipos es una misión establecida frecuentemente en los últimos tiempos. Un procedimiento, que es especialmente bien apropiado para la finalidad de la producción rápida de prototipos, es la sinterización selectiva con rayos láser. En el caso de este procedimiento, unos polvos de un material sintético se iluminan (irradian) dentro de una cámara, de una manera selectiva, durante breve tiempo, con un rayo láser, con lo que se funden las partículas de polvos que son afectadas por el rayo láser. Las partículas fundidas se fusionan unas dentro de otras y se solidifican rápidamente de nuevo para formar una masa sólida. Por iluminación repetida de unas capas que se van aplicando siempre de nuevas, con este procedimiento se pueden producir de una manera sencilla y rápida cuerpos tridimensionales incluso de geometría complicada.

20 El procedimiento de la sinterización con rayos láser (la producción rápida de prototipos, del inglés Rapid Prototyping) para la producción de cuerpos moldeados a partir de polímeros pulverulentos, se describe detalladamente en los documentos de patente de los EE.UU. US 6.136.948 y de solicitud de patente internacional WO 96/06881 (ambos de DTM Corporation). Se pueden emplear para este uso un gran número de polímeros y copolímeros, tales como p.ej. los de poliacetato, polipropileno, polietileno, ionómeros y poliamida.

25 En la práctica, el caso de la sinterización por rayo láser, se ha acreditado sobre todo un polvo de poliamida 12 (PA 12) para la producción de cuerpos moldeados, en particular de piezas constructivas técnicas. Las piezas producidas a partir de polvos de PA 12 satisfacen los elevados requisitos que se establecen en lo que se refiere a la sollicitación mecánica y por consiguiente se asemejan especialmente, en cuanto a sus propiedades, a las posteriores piezas producidas en serie, que se elaboran por extrusión o moldeo por inyección.

30 El documento de patente europea EP 0 109 145 describe unas mezclas poliméricas compatibles que se componen de 1 a 99 % en peso de un polímero acrílico imidado, que contiene por lo menos 5 % en peso de unidades de glutarimida, y de 99 a 1 % en peso de una poliamida.

El documento EP 0 649 739 se refiere a un tubo de material sintético de múltiples capas, que se compone de una capa externa, de una capa intermedia a base de una poliamida y una poli(glutarimida), así como de una capa interna a base de un poli(fluoruro de vinilideno), que se produce por extrusión.

35 Schmachtenberg y colaboradores describen en "Lasersintern von Polyamid" [Sinterización mediante rayos láser de una poliamida], Kunststoffe [Materiales sintéticos], editorial Carl Hanser, tomo 87, nº 6, páginas 773 y siguientes, el empleo de poliamidas al sinterizar con rayos láser.

40 En este caso, es bien apropiado un polvo de PA 12, con un tamaño medio de granos (d_{50}) de 50 a 150 μm , tal como se obtiene por ejemplo de acuerdo con el documento de patente alemana DE 197 08 946 o también DE 44 21 454. De manera preferida, se emplea en este contexto un polvo de poliamida 12 con una temperatura de fusión de 185 a 189 °C, una entalpía de fusión de 112 ± 17 J/g y una temperatura de solidificación de 138 a 143 °C, tal como se describe en el documento EP 0 911 142.

45 A pesar de las ya buenas propiedades de los polvos poliméricos conocidos, los cuerpos moldeados producidos con tales polvos siguen presentando siempre todavía algunas desventajas. En el caso de los polvos de poliamidas empleados actualmente, son desventajosas en particular unas superficies rugosas en los cuerpos moldeados, que se determinan por el límite entre las partículas fundidas total o incipientemente y las partículas no fundidas, circundantes. Además, es desventajosa la formación de estructuras extensas de cristalitas al enfriar las piezas moldeadas a partir de polvos para sinterización a base de una poliamida, por cuanto que de esta manera se puede observar una contracción aumentada o incluso una deformación de las piezas. En particular unas piezas constructivas grandes o unas piezas constructivas en las que está impedida parcialmente la contracción, tienen tendencia a la deformación. Las superficies muy ásperas exigen un revestimiento, con el fin de obtener unas piezas de aspecto agradable. Además, a causa de la aspereza de la superficie, la resolución de pequeñas estructuras deja bastante que desear, puesto que ellas crecen en común.

50

Una misión del presente invento fue, por lo tanto, poner a disposición un polvo para sinterización por rayos láser, que haga posible una mejor retención de las dimensiones y una mejor calidad superficial en el caso de las piezas producidas mediante una sinterización selectiva por rayos láser.

5 Sorprendentemente, se encontró por fin que mediante la adición de una poli(N-metil-metacrilimida) (PMMI) a unas poliamidas se pueden producir unos polvos para sinterización, a partir de los cuales se pueden producir, mediante una sinterización por rayos láser, unos cuerpos moldeados que retienen manifiestamente más las dimensiones y son más lisos que unos cuerpos moldeados constituidos a base de los polvos para sinterización habituales.

Son objeto del presente invento unos cuerpos moldeados, producidos mediante una sinterización por rayos láser, que están caracterizados porque contienen una PMMI y por lo menos una poliamida.

10 El polvo de sinterización tiene la sorprendente ventaja de que los cuerpos moldeados producidos a partir de él mediante una sinterización por rayos láser tienen una superficie muy lisa. Por consiguiente se abren unos sectores de uso, que hasta ahora no eran posibles a causa de la mala resolución.

15 La muy buena retención de las dimensiones de las piezas constructivas aumenta enormemente la seguridad del procedimiento, puesto que es posible reproducir directamente en la primera etapa las dimensiones deseadas. Esto, con frecuencia en el caso de la utilización de los polvos habituales no sucede, por lo cual las piezas constructivas, al realizar la primera construcción, están deformadas y se debe repetir la sinterización con otros parámetros de elaboración u otra colocación en el recinto de construcción.

20 Por lo demás se pudo comprobar con sorpresa que unos cuerpos moldeados, producidos a partir del polvo para sinterización tienen unas propiedades mecánicas constantemente buenas o incluso mejoradas, en particular en lo que se refiere al módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción y la densidad.

El polvo para sinterización así como un procedimiento para su producción se describen seguidamente, sin que el invento tenga que estar limitado a ellos.

25 El polvo para sinterización destinado a la sinterización selectiva por rayos láser se distingue por el hecho de que el polvo contiene por lo menos una poliamida y por lo menos una PMMI. Como poliamida, el polvo para sinterización conforme al invento contiene preferiblemente una poliamida, que por cada grupo de carboxamida tiene por lo menos 8 átomos de carbono. De manera preferida, el polvo para sinterización conforme al invento contiene por lo menos una poliamida, que tiene 10 o más átomos de carbono por cada grupo de carboxamida. De manera muy especialmente preferida, el polvo de sinterización contiene por lo menos una poliamida, seleccionada entre una poliamida 612 (PA 612), una poliamida 11 (PA 11) y una poliamida 12 (PA 12) o unas copoliamidas que se basan en las poliamidas antes mencionadas. El polvo para sinterización contiene de manera preferida una poliamida no regulada.

35 Para la sinterización por rayos láser es apropiado en particular un polvo para sinterización de una poliamida 12, que tiene una temperatura de fusión de 185 a 189 °C, de manera preferida de 186 a 188 °C, una entalpía de fusión de 112 ± 17 J/g, de manera preferida de 100 a 125 J/g y una temperatura de solidificación de 133 a 148 °C, de manera preferida de 139 a 143 °C. El proceso para la producción de los polvos de poliamidas que constituyen el fundamento de los polvos para sinterización conformes al invento es conocido por lo general y en el caso de una PA 12 puede tomarse p.ej. de los documentos DE 29 06 647, DE 35 10 687, DE 35 10 691 y DE 44 21 454, cuyo contenido debe de pertenecer al contenido de divulgación del presente invento. El necesario granulado de poliamida se puede adquirir de diferentes fabricantes, por ejemplo un granulado de una poliamida 12 es ofrecido por la entidad Degussa AG bajo el nombre comercial VESTAMID.

45 Es asimismo especialmente bien apropiada una poliamida 12, que tiene una temperatura de fusión de 185 a 189 °C, de manera preferida de 186 a 188 °C, una entalpía de fusión de 120 ± 17 J/g, de manera preferida de 110 a 130 J/g y una temperatura de solidificación de 130 a 140 °C, de manera preferida de 135 a 138 °C y de manera también preferida una temperatura de cristalización después de un envejecimiento, de 135 a 140 °C. La determinación de estos valores medidos se efectuó tal como se ha descrito en el documento EP 0 911 142 mediante una DSC (acrónimo de differential scanning calorimetry = calorimetría de barrido diferencial). El envejecimiento se efectuó por almacenamiento en un armario de desecación en vacío VT 5142 EK de la entidad Heraeus durante 7 días a 150 °C. Unos polvos de poliamida 12, que tienen tales propiedades, se han descrito por ejemplo en el documento DE 102 55 793 y contienen preferiblemente jabones metálicos.

50 El polvo para sinterización contiene, referido a la suma de los polímeros presentes en el polvo, de 1 a 12 % en peso de una PMMI. Los intervalos indicados se refieren en este caso al contenido total de PMMI en el polvo, entendiéndose por el concepto de "polvo" la cantidad total que consta de unos componentes. El polvo para sinterización puede contener una mezcla de partículas de una PMMI y de partículas de una poliamida o sino partículas o respectivamente polvos de una poliamida que contienen una PMMI incorporada. En el caso de una proporción de la PMMI situada por debajo de 0,01% en peso, referida a la suma de los polímeros presentes en el polvo, disminuye manifiestamente el deseado efecto de la retención de dimensiones y de la calidad superficial. En el caso de una proporción de la PMMI situada por encima de 30 % en peso, referida a la suma de los polímeros

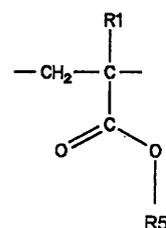
presentes en el polvo, se empeoran las propiedades mecánicas, tales como p.ej. el alargamiento de rotura de los cuerpos moldeados producidos a partir de tal polvo.

5 Si el polvo para sinterización contiene una mezcla de partículas de una poliamida y de partículas de una PMMI, entonces las partículas de la poliamida tienen un tamaño medio de partículas de 40 a 100 μm y de manera especialmente preferida de 45 a 80 μm . Las partículas de PMMI tienen preferiblemente un tamaño de partículas, que queda por encima o respectivamente por debajo en no más de un 20 %, de manera preferida en no más de un 15 % y de manera muy especialmente preferida en no más de un 5 % del tamaño medio de granos d_{50} de las partículas o respectivamente del polvo de poliamida. El tamaño de granos está limitado en particular por la altura constructiva o respectivamente el espesor de capa admisible en el equipo para la sinterización por rayos láser.

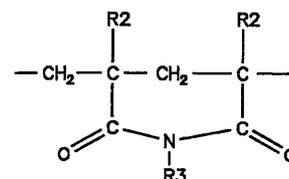
10 Si el polvo para sinterización contiene unas partículas que contienen tanto una poliamida como también por lo menos una PMMI, entonces el tamaño medio de granos d_{50} de las partículas es de manera preferida de 10 a 250 μm , de manera más preferida de 40 a 100 μm y de manera especialmente preferida de 45 a 80 μm .

15 Las poli(N-metil-metacrilimidias) (PMMI) contenidas en el polvo para sinterización son preferiblemente unos copolímeros de PMMI y PMMA, que se preparan mediante una cicloimidación parcial de la PMMA (poli(metacrilato de metilo)). (Una PMMI, que se prepara por imidación parcial de una PMMA, es preparada usualmente de una manera tal que sea imidado como máximo un 83 % de la PMMA empleada. El producto resultante en este caso es designado como una PMMI pero considerado estrictamente es un copolímero de PMMI y PMMA). Una PMMI es obtenible comercialmente, p.ej. bajo el nombre de marca Pleximid de la entidad Röhm. Un copolímero dado a modo ejemplo (el Pleximid 8803) tiene 33 % de unidades de MMI, 54,4 % de unidades de MMA, 2,6 % de unidades de ácido metacrílico y 1,2 % de unidades de anhídrido.

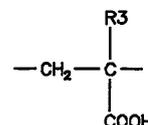
20 Como poli(N-metil-metacrilimidias) se pueden emplear en particular las que tienen por lo menos las siguientes composiciones:



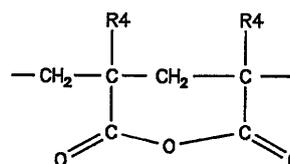
i) de 14 a 85 partes en peso, preferiblemente de 35 a 70 partes en peso, de



ii) de 10 a 75 partes en peso, preferiblemente de 20 a 40 partes en peso, de



iii) de 0 a 15 partes en peso de



iiii) de 1 a 20 partes en peso, preferiblemente de 2 a 12 partes en peso, de

En las fórmulas mencionadas

25 **R1** hasta **R5** significan radicales alifáticos o alicíclicos, iguales o diferentes, con 1 hasta 40 átomos de C, preferiblemente $-\text{CH}_3$.

Los copolímeros se designan como poli(metil-metacrilimidias), algunas veces también como poli(glutarimidias). Se trata en este caso de unos poli((met)acrilatos de metilo) en los cuales dos grupos de carboxil(at)o contiguos se han hecho reaccionar para formar una imida cíclica de ácido. La formación de la imida se lleva a cabo de manera preferida con amoníaco o con aminas primarias tales como p.ej. metilamina. Los productos así como su preparación son conocidos (véanse las citas bibliográficas de Hans R. Kricheldorf, **Handbook of Polymer Synthesis [Manual de síntesis de polímeros]**, parte A, editorial Marcel Dekker Inc. Nueva York - Basilea - Hongkong, paginas 223 y siguientes; y de H. G. Elias, Makromoleküle [Macromoléculas], editorial Hüthig y Wepf Basilea - Heidelberg - Nueva York; y de los documentos de patentes de los EE.UU. US-PSS 2 146 209, 4 246 374).

El polvo para sinterización puede contener materiales auxiliares de corrimiento o también otras materiales auxiliares y/o materiales de carga y/o pigmentos. Tales materiales auxiliares pueden ser p.ej. un dióxido de silicio pirógeno (o también ácidos silícicos precipitados). Un dióxido de silicio pirógeno (unos ácidos silícicos pirógenos) es (son) ofrecido(s) por ejemplo por la entidad Degussa AG bajo el nombre de producto Aerosil®, con diferentes especificaciones. De manera preferida, el polvo para sinterización contiene menos que 3 % en peso, de manera más preferida de 0,001 a 2 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 0,05 a 1 % en peso de tales materiales auxiliares, referido a la suma de los polímeros presentes, es decir a la suma de las poliamidas y de la PMMI. Los materiales de carga pueden ser p.ej. partículas de vidrio, de aluminio, metálicas o cerámicas, tales como p.ej. bolas de vidrio macizas o huecas, bolas de acero o una granalla metálica o también pigmentos cromáticos tales como p.ej. unos óxidos de metales de transición.

Las partículas de materiales de carga tienen en este caso preferiblemente un tamaño medio de granos más pequeño o aproximadamente de igual magnitud que las partículas de las poliamidas. De manera preferida, el tamaño medio de granos d_{50} de los materiales de carga debería quedar por encima en no más de un 20 %, de manera preferida en no más de un 15 % y de manera muy especialmente preferida en no más de un 5 % del tamaño medio de granos d_{50} de las poliamidas. El tamaño de partículas está limitado en particular por la altura constructiva o respectivamente el espesor de capa admisible en el equipo para la sinterización por rayos láser.

Preferiblemente, el polvo para sinterización contiene menos de 70 % en peso, de manera preferida de 0,001 a 60 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,05 a 50 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 0,5 a 25 % en peso de tales materiales de carga, referido a la suma de los polímeros presentes, de manera tal que la proporción en volumen de los polímeros sea en cualquier caso mayor que 50 %.

En el caso de sobrepasarse los límites máximos indicados para materiales auxiliares y/o de carga, dependiendo del material de carga o auxiliar empleado, se puede llegar a manifiestos empeoramientos de las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados que habían sido producidos mediante un tal polvo para sinterización. El sobrepasamiento puede conducir, además de ello, a una perturbación de la absorción propia de la luz láser por el polvo para sinterización, de manera tal que un tal polvo ya no se puede emplear para la sinterización selectiva por rayos láser.

La producción del polvo para sinterización es posible de una manera sencilla y se efectúa de manera preferida según el procedimiento para la producción de un polvo para sinterización, que se distingue por el hecho de que se mezcla por lo menos una poliamida con por lo menos una PMMI. La mezcladura puede efectuarse en seco o en suspensión. De manera preferida, un polvo de poliamida obtenido p.ej. por reprecipitación y/o molienda, que también puede todavía ser fraccionado a continuación, se mezcla con una PMMI. La poliamida puede ser compuesta, además de ello, con una PMMI para dar un polvo para sinterización y a continuación molida. Asimismo, como otra forma de realización adicional es posible que la poliamida sea suspendida en presencia de un disolvente, en el que la PMMI tiene por lo menos una cierta solubilidad, sea mezclada con una PMMI y el conjunto de agentes dispersantes y disolventes sea a continuación eliminado de nuevo.

Una mezcla finamente dividida se puede preparar en el modo de realización más sencillo del procedimiento, por ejemplo, por mezcladura de un polvo de PMMI finamente pulverizado sobre el polvo seco de poliamida en unos mezcladores mecánicos que se mueven con rapidez o como una mezcla húmeda en unos equipos que se mueven con lentitud - p.ej. unos secadores de paletas o mezcladores de tornillos sinfín giratorios (los denominados mezcladores Nauta) - o por dispersamiento de una PMMI y (un polvo de) una poliamida en un disolvente orgánico y mediante subsiguiente eliminación por destilación del disolvente. Unos disolventes apropiados para esta variante son por ejemplo alcoholes inferiores con 1 hasta 3 átomos de C, de manera preferida se puede emplear el etanol como disolvente.

El polvo de poliamida puede ser, en el caso de una de estas primeras variantes del procedimiento, un polvo de poliamida ya apropiado como un polvo para sinterización por rayos láser, con el que sencillamente se habían mezclado unas partículas de PMMI finamente divididas. Las partículas tienen en tal caso de manera preferida un tamaño medio de granos aproximadamente de igual magnitud que las partículas de las poliamidas. De manera preferida, el tamaño medio de granos d_{50} de las partículas de PMMI no debería quedar por encima o respectivamente por debajo del tamaño medio de granos d_{50} del polvo de poliamida en más de un 20 %, de manera preferida en no más de 15 % y de manera muy especialmente preferida en no más de un 5 %. El tamaño de granos está limitado en particular por la altura constructiva o respectivamente el espesor de capa admisible en el equipo para la sinterización por rayos láser.

Asimismo es posible mezclar unos polvos para sinterización habituales con otros polvos para sinterización. De esta manera se pueden producir unos polvos para sinterización con una óptima combinación de propiedades mecánicas y ópticas. El procedimiento para la preparación de tales mezclas puede tomarse p.ej. del documento DE 34 41 708.

5 En otra variante del procedimiento se mezcla una PMMI con una poliamida, preferiblemente fundida, mediante incorporación durante el proceso de composición, y la poliamida obtenida, que contiene la PMMI, se elabora mediante una molienda (en frío) y eventualmente un fraccionamiento para dar un polvo para la sinterización por rayos láser. Usualmente, al realizar la composición se obtiene un granulado, que a continuación es elaborado para formar un polvo para sinterización, por regla general mediante una molienda en frío. La variante del procedimiento, en la que una PMMI se incorpora durante el proceso de composición, tiene, en comparación con el procedimiento de mezclado pura, la ventaja de que se consigue en el polvo para sinterización una distribución más homogénea de la PMMI.

Eventualmente, con el fin de obtener un mejoramiento del comportamiento de corrimiento, al polvo precipitado o molido en frío se le puede añadir externamente un apropiado agente auxiliar de corrimiento, tal como un óxido de aluminio pirógeno, un dióxido de silicio pirógeno o un dióxido de titanio pirógeno.

15 En otra variante del procedimiento, la PMMI en forma de un polvo se añade y mezcla ya durante el proceso de precipitación a la poliamida, preferiblemente en la suspensión recientemente precipitada. Tal proceso de precipitación se describe por ejemplo en los documentos DE 35 10 687 y DE 29 06 647.

20 Un experto en la especialidad puede usar esta variante del procedimiento en una forma modificada también en otras poliamidas, teniendo que escogerse la poliamida y el disolvente de tal manera que la poliamida se disuelva en el disolvente a una temperatura elevada y que la poliamida se precipite a partir de la solución a una temperatura más baja y/o al eliminar el disolvente. Por adición de una PMMI, de manera preferida en forma de partículas, a esta solución y por subsiguiente desecación se obtienen los correspondientes polvos de poliamidas para sinterización por rayos láser conformes al invento.

25 Como una PMMI se pueden emplear unos productos usuales en el comercio, que se pueden adquirir por ejemplo de la entidad Röhm bajo el nombre comercial Pleximid®, o respectivamente los más arriba descritos.

30 Para el mejoramiento de la capacidad de elaboración o para la modificación adicional del polvo para sinterización, se le pueden añadir a éste unos pigmentos inorgánicos, en particular unos pigmentos cromáticos, tales como p.ej. unos óxidos de metales de transición, unos agentes estabilizadores, tales como p.ej. fenoles, en particular fenoles impedidos estéricamente, unos agentes auxiliares de igualación y de corrimiento tales como p.ej. ácidos silícicos pirógenos así como unas partículas de materiales de carga. De manera preferida, referido al peso total de poliamidas en el polvo para sinterización, se añade a las poliamidas tanta cantidad de estas sustancias que se respeten y mantengan las concentraciones indicadas en el polvo para sinterización para materiales de carga y/o auxiliares.

35 Son objeto del presente invento unos procedimientos de acuerdo con la reivindicación 1, para la producción de cuerpos moldeados mediante una sinterización selectiva por rayos láser, en los cuales se emplean un polvo para sinterización, la poliamida y una PMMI, por lo tanto una PMMA que había sido imitada parcialmente, o unos copolímeros de las mismas preferiblemente en forma de partículas. En particular, es objeto del presente invento un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante una sinterización selectiva por rayos láser de un polvo de precipitación que contiene una PMMI, constituido sobre la base de una poliamida 12, que tiene una temperatura de fusión de 185 a 189 °C, una entalpía de fusión de 112 ± 17 J/g y una temperatura de solidificación de 40 136 a 145 °C, y cuya utilización se describe en el documento US 6.245.281.

45 Los procedimientos de sinterización por rayos láser son sobradamente conocidos y se basan en la sinterización selectiva de partículas poliméricas, siendo sometidas unas capas de partículas poliméricas durante breve tiempo a una luz láser y uniéndose entre sí de esta manera las partículas poliméricas, que habían sido sometidas a la luz láser. Mediante la sinterización consecutiva de capas de partículas poliméricas se producen unos objetos tridimensionales. Detalles acerca del procedimiento de la sinterización selectiva por rayos láser, se pueden tomar p.ej. de los documentos US 6.136.948 y WO 96/06881.

50 Los cuerpos moldeados, que se producen mediante una sinterización selectiva por rayos láser, se distinguen por el hecho de que ellos contienen por lo menos una PMMI y por lo menos una poliamida. De manera preferida, los cuerpos moldeados contienen por lo menos una poliamida, que por cada grupo de carboxamida contiene por lo menos 8 átomos de carbono. De manera muy especialmente preferida, los cuerpos moldeados contienen por lo menos una poliamida 612, una poliamida 11 y/o una poliamida 12 y una PMMI.

55 La PMMI presente en el cuerpo moldeado conforme al invento se basa en una PMMA, que había sido cicloimidada parcialmente. El cuerpo moldeado tiene, referido a la suma de los polímeros presentes en el cuerpo moldeado, de 1 a 12 % en peso de la PMMI.

Los cuerpos moldeados pueden contener también, además de esto, materiales de carga y/o materiales auxiliares y/o pigmentos, tales como p.ej. agentes estabilizadores térmicos y/o agentes estabilizadores frente a la oxidación tales

como p.ej. derivados de fenoles impedidos estéricamente. Los materiales de carga pueden ser p.ej. partículas de vidrio o cerámicas y también partículas metálicas tales como por ejemplo bolas de hierro o respectivamente unas correspondientes bolas huecas. De manera preferida los cuerpos moldeados contienen menos de 3 % en peso, de manera preferida de 0,001 a 2 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 0,05 a 1 % en peso de tales materiales auxiliares, referido a la suma de los polímeros presentes. De manera asimismo preferida, los cuerpos moldeados conformes al invento contienen menos de 75 % en peso, de manera preferida de 0,001 a 70 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,05 a 50 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 0,5 a 25 % en peso de tales materiales de carga, referido a la suma de los polímeros presentes.

Los siguientes Ejemplos deben de describir el polvo para sinterización conforme al invento así como su utilización, sin limitar el invento a estos Ejemplos.

La determinación de la superficie específica según BET, llevada a cabo en los siguiente Ejemplos, se efectuó de acuerdo con la norma DIN 66131. La densidad aparente (a granel) se determinó con un equipo de acuerdo con la norma DIN 53466.

Los valores medidos de la difracción de rayos láser se obtuvieron en un aparato Malvern Mastersizer S, versión 2.18. La compensación de los rayos se determina de acuerdo con una prescripción interna y es una medida para la reproducción de la exactitud. Cuanto más pequeña sea ésta, con tanta más exactitud se puede reproducir una estructura con el rayo láser. En el caso de este método, con una máquina para la sinterización por rayos láser se construyen unas barras de longitud diversa, que tienen una anchura de 10 mm y un espesor de 3 mm. Las longitudes son de 5, 8, 10, 20, 50 y 100 mm. Para la más fácil manipulación, ellas son unidas entre sí mediante un estrecho puente. Las piezas constructivas están colocadas en las cuatro esquinas de recinto de construcción. En este caso, los conjuntos individuales se hacen girar en cada caso en 90 grados uno con respecto al otro. Las longitudes de las barras se miden con unos pies de rey, en cada caso por los lados y centralmente, los valores medidos de las 4 piezas constructivas se promedian y a continuación los valores nominales y reales se registran gráficamente unos en función de los otros. Después de haber determinado una recta de compensación por medio de estos puntos, se obtiene el valor para la compensación de los rayos (en mm); esto es el punto de corte por el que ha sido desplazada la recta de compensación a partir del punto cero (valor constante de la ecuación de una línea recta).

Ejemplo 1: Ejemplo comparativo (que no es conforme al invento):

40 kg de una PA 12 no regulada, preparada mediante una polimerización hidrolítica, que ha sido preparada apoyándose en el documento DE 35 10 691, Ejemplo 1, con una viscosidad relativa de la solución $\eta_{rel.}$ de 1,61 (en m-cresol acidificado) y con un contenido de grupos extremos de 72 mmol/kg de COOH o respectivamente de 68 mmol/kg de NH₂, se llevan a 145 °C con 0,3 kg de IRGANOX® 1098 en 350 l de etanol desnaturalizado con 2-butanona y con un contenido de agua de 1 %, en el transcurso de 5 horas en un recipiente con sistema de agitación que tiene una capacidad de 0,8 m³ (D = 90 cm, h = 170 cm) y mediando agitación (con un agitador de paletas planas, d = 42 cm, y un número de revoluciones = 91 rpm) se mantienen durante 1 hora a esta temperatura. A continuación, la temperatura de la envoltura es reducida a 120 °C y la temperatura interna se lleva a 120 °C un una velocidad de enfriamiento de 45 °K/h con el mismo número de revoluciones del agitador. Desde este momento, con la misma velocidad de enfriamiento, la temperatura de la envoltura se mantiene en 2 K - 3 K por debajo de la temperatura interna. La temperatura interna es llevada a 117 °C con la misma velocidad de enfriamiento y luego es mantenida constante durante 60 minutos. Después de esto se lleva la temperatura interna a 111 °C con una velocidad de enfriamiento de 40 K/h. A esta temperatura se inicia la precipitación, que es reconocible por un desarrollo de calor. Después de 25 minutos disminuye la temperatura interna, lo que indica el final de la precipitación. Después de haber enfriado la suspensión a 75 °C, la suspensión es transferida a un aparato secador de paletas. El etanol es separado por destilación a partir de ésta, mientras que se está moviendo el mecanismo de agitación, a 70 °C/400 mbar y el residuo, a continuación, es secado posteriormente durante 3 horas a 20 mbar/85 °C.

Análisis granulométrico:

< 32 µm:	7 % en peso
< 40 µm:	16 % en peso
< 50 µm:	44 % en peso
< 63 µm:	85 % en peso
< 80 µm:	92 % en peso
< 100 µm:	100 % en peso

BET: 6,9 m²/g

Densidad a granel: 429 g/l

Difracción de rayos láser: d(10 %): 42 µm, d(50 %): 69 µm, d(90 %): 91 µm

Ejemplo 2: Incorporación de la PMMI Pleximid 8813 por composición y subsiguiente molienda

5 40 kg de una PA 12 regulada, preparada mediante una polimerización hidrolítica, del tipo de Vestamid L1600 de la entidad Degussa AG, se extruden con 0,3 kg de IRGANOX® 245 y 0,8 kg de la PMMI (Pleximid 8813, Röhm GmbH) a 225 °C en una máquina confeccionadora de composiciones de dos árboles (Berstorf ZE25) y se granula como un cordón. El granulado es molido a continuación a muy bajas temperaturas (-40 °C) en un molino de impactos hasta conseguir una distribución de tamaños de granos comprendida entre 0 y 120 µm. A continuación se entremezclaron 40 g (0,1 partes) de Aerosil 200 a la temperatura ambiente y 500 rpm durante 3 minutos.

Ejemplo 3: Incorporación de la PMMI Pleximid 8813 en forma de una mezcla seca

10 Con 1.900 g (95 partes) de un polvo de poliamida 12, producido de acuerdo con el documento DE 29 06 647, Ejemplo 1, con un diámetro medio de granos d_{50} de 56 µm (según la difracción de rayos láser) y con una densidad aparente según la norma DIN 53466 de 459 g/l, se mezclan 100 g (5 partes) de Pleximid 8813 según el procedimiento de la mezcla seca (Dry-Blend) mediando el uso de un mezclador Henschel FML10/KM23 a 700 rpm a 50 °C en 3 minutos. A continuación se entremezclaron 2 g (0,1 partes) de Aerosil 200 a la temperatura ambiente, y a 500 rpm en 3 minutos.

15 En las mismas condiciones se produjeron otros polvos, que contenían 0, 1, 3, 4 y 10 % de Pleximid 8813.

Elaboración ulterior:

20 Los polvos procedentes del Ejemplo 3 fueron construidos en una máquina para la sinterización por rayos láser con el fin de dar los cuerpos de probeta que se han descrito anteriormente para la determinación de la compensación de rayos y de dar una barra de múltiples finalidades según la norma ISO 3167. Con las últimas piezas constructivas se determinaron los valores mecánicos mediante un ensayo de tracción de acuerdo con la norma EN ISO 527 (Tabla 1). La producción se efectuó en cada caso en una máquina de sinterización por rayos láser EOSINT P360 de la entidad EOS GmbH.

Tabla 1: Muestras del Ejemplo 3

Proporción de PMMI	Compensación de rayos	Módulo E N/mm ²	Alargamiento de rotura %	Espesor de la barra de tracción mm	Anchura de la barra de tracción mm	Resistencia a la tracción N/mm ²
0 %	0,82	1.633	20,7	4,38	10,61	46,6
1 %	0,79	1.646	19,1	4,34	10,60	46,1
3 %	0,77	1.790	16,9	4,21	10,63	49,2
4 %	0,77	1.812	14,6	4,05	10,59	49,4
10 %	0,73	1.839	7,9	4,07	10,51	47,7

25 Se puede reconocer manifiestamente que mediante una adición multiplicada de una PMMI al polvo para sinterización por rayos láser se pueden producir unos cuerpos moldeados que presentan una compensación de rayos manifiestamente más pequeña. Mediante la adición multiplicada de la PMMI se consigue además una elevación del módulo de elasticidad, siendo disminuido al mismo tiempo el alargamiento de rotura. Las dimensiones de los cuerpos moldeados se aproximan, con un contenido creciente de PLEX 8813, cada vez más al valor nominal, siendo de 4 mm el valor nominal para el espesor de la barra de tracción y siendo de 10 mm el valor nominal para la anchura de la barra de tracción.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante sinterización selectiva por rayos láser de un polvo para sinterización, caracterizado porque
- 5 el polvo contiene por lo menos una poliamida y, referido a la suma de los polímeros presentes en el polvo, de 1 a 12 % en peso de una poli(N-metil-metacrilimida) (PMMI), teniendo las partículas de poliamida un tamaño medio de partículas de 40 a 100 µm.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque
- 10 se emplea una poliamida, que por cada grupo de carboxamida tiene por lo menos 8 átomos de carbono.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque
- contiene una poliamida 612, una poliamida 11 o una poliamida 12 o unas copoliamidas que se basan en las poliamidas antes mencionadas.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque
- el polvo contiene la PMMI incorporada en partículas de poliamida.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque
- 20 el polvo contiene adicionalmente materiales auxiliares y/o un material de carga y/o pigmentos.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque
- el polvo contiene una mezcla de un material auxiliar y de un agente auxiliar de corrimiento.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque
- 25 el polvo contiene partículas de vidrio como el material de carga.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque
- el polvo contiene partículas de aluminio como el material de carga.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque
- el polvo de poliamida obtenido por reprecipitación o molienda se disuelve o suspende en un disolvente orgánico o se mezcla en masa con la PMMI.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque
- 35 la PMMI se incorpora por composición en una masa fundida de una poliamida y la mezcla obtenida se elabora por molienda para formar un polvo para sinterización por rayos láser.
11. Cuerpo moldeado, producido mediante una sinterización por rayos láser de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.