

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 446 065**

51 Int. Cl.:

B29C 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2006 E 06114341 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 1743759**

54 Título: **Uso de oligómeros cíclicos en un proceso de conformación**

30 Prioridad:

16.07.2005 DE 102005033379

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

06.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MONSHEIMER, SYLVIA y
RICHTER, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 446 065 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

Uso de oligómeros cíclicos en un proceso de conformación

5 La habilitación rápida de prototipos es una misión establecida con frecuencia en los últimos tiempos. Particularmente adecuados son procedimientos que trabajan sobre la base de materiales en forma de polvo y en los que capa por capa, mediante fundición selectiva y consolidación, se producen las estructuras deseadas. En este caso se puede renunciar a construcciones de soporte en el caso de saledizos y de talonamientos, dado que el lecho de polvo que rodea a las zonas fundidas ofrece un efecto de sustentación suficiente. Asimismo, se suprime el
10 trabajo posterior de retirar los apoyos. Los procedimientos son también adecuados para la producción de series pequeñas de piezas.

La invención se refiere a un procedimiento de conformación según la reivindicación 1 utilizando polvo que esencialmente se compone de oligómeros cíclicos, así como a cuerpos moldeados (no reivindicados), producidos
15 mediante un procedimiento que trabaja por capas, con el cual se funden selectivamente zonas de una capa de polvo, utilizando este polvo. Después del enfriamiento y de la consolidación de las zonas previamente fundidas capa por capa, el cuerpo moldeado puede retirarse del lecho de polvo.

La selectividad de los procedimientos que trabajan capa por capa puede en este caso tener lugar, por ejemplo,
20 mediante la aplicación de susceptores, absorbedores, inhibidores o mediante máscaras o bien incorporación enfocada de energía tal como, por ejemplo, mediante un rayo láser, o a través de fibras de vidrio. La incorporación de energía se alcanza a través de irradiación electromagnética.

En lo que sigue se describen algunos procedimientos de acuerdo con la invención con los que, a partir del polvo, que presenta oligómeros cíclicos, se pueden producir piezas moldeadas de acuerdo con la invención, sin que ésta
25 deba limitarse a las mismas. La proporción de oligómeros cíclicos en polvos utilizados para el procedimiento de acuerdo con la invención asciende al menos al 50% (porcentaje en peso), referido a la cantidad total de polvo.

Un procedimiento que es particularmente bien adecuado para el fin del prototipado rápido y la fabricación rápida es la sinterización por láser selectiva. En el caso de este procedimiento, polvo de material sintético es iluminado selectivamente en una cámara brevemente con un rayo láser, con lo que funden las partículas de polvo que son alcanzadas por el rayo láser. Las partículas fundidas se entremezclan y consolidan rápidamente de nuevo para formar una masa sólida. Mediante la iluminación repetida de capas aplicadas cada vez de nuevo, con este
30 procedimiento se pueden producir de manera sencilla y rápida cuerpos tridimensionales.

El proceso de la sinterización por láser (prototipado rápido) para la producción de cuerpos moldeados a partir de polímeros en forma de polvo se describe extensamente en los documentos de patente US 6 136 948 y WO 96/06881 (ambos de DTM Corporation). Para esta aplicación se reivindican una pluralidad de polímeros y copolímeros tales como, p. ej., poliacetato, polipropileno, polietileno, ionómeros y poliamida.
35

Otros procedimientos bien adecuados son el procedimiento SIV tal como se describe en el documento WO 01/38061, o un procedimiento tal como se describe en el documento EP 1 015 214. Ambos procedimientos trabajan con una calefacción infrarroja plana para la fundición del polvo. La selectividad de la fundición se alcanza en el caso del primer procedimiento mediante la aplicación de un inhibidor, en el caso del segundo procedimiento mediante una máscara. Otro procedimiento se describe en el documento EP 1 459 871. En éste, la energía
40 requerida para la fundición es incorporada a través de un generador de microondas, y la selectividad se alcanza mediante la aplicación de un susceptor.

Otros procedimientos adecuados son aquellos que trabajan con un absorbedor que está contenido en el polvo o que es aplicado mediante procesos de inyección con chorro de tinta tal como se describe en los documentos DE 10 2004 012 682.8, DE 10 2004 012 683.6 y DE 10 2004 020 452.7.
50

Para los procesos de prototipado rápido o bien fabricación rápida (procesos RP o RM) mencionados pueden emplearse sustratos en forma de polvo en particular polímeros, preferiblemente elegidos de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliacetal, polipropileno, preferiblemente elegido de poliéster, poli(cloruro de vinilo), polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, poli-(N-metilmecrilimidias) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), ionómero, poliamida o mezclas de los mismos.
55

En el documento US 6.110.411 se describen polvos de copolímeros de bloque especiales para la sinterización por láser que se componen de un segmento duro y de un segmento blando, pudiendo contener el bloque duro un componente poliamida, pero consistiendo el bloque blando en otro componente, a saber a base de unidades éter y éster.

5 En el documento WO 95/11006 se describe un polvo polímero adecuado para la sinterización por láser que, en la determinación del comportamiento en masa fundida mediante calorimetría por barrido diferencial, en el caso de una tasa de barrido de 10 a 20°C/min, no muestra solapamiento de los picos de fusión y de recristalización, presenta un grado de cristalinidad, asimismo determinado mediante DSC, de 10 a 90%, tiene una media numérica del peso molecular Mn de 30.000 a 500.000 y cuyo cociente Mw/Mn se encuentra en el intervalo de 1 a 5.

10 El documento DE 197 47 309 describe el uso de un polvo de poliamida-12 con una temperatura de fusión elevada y una entalpía de fusión elevada, el cual se obtiene mediante precipitación de una poliamida previamente preparada mediante apertura del anillo y subsiguiente policondensación de laurilactama. En este caso, se trata de una poliamida 12.

15 La preparación de oligómeros de poliéster cíclicos se describe en el documento EP 0 699 701 A2. En el documento EP 1 111 012 A1 se describe un polvo de revestimiento que presenta oligómeros cíclicos. En estructuras de metal revestidas con este polvo en el procedimiento de sinterización por fluidización o procedimiento de electroproyección son ventajosas la dureza y la resistencia al impacto del revestimiento. El oligómero puede ser un poliéster, policarbonato, poliamidas, poliimida o poliamida-imida.

20 Lo desventajoso de piezas componentes procedentes de un procedimiento RP con materiales termoplásticos según el estado conocido de la técnica es el uso limitado a temperaturas elevadas. Dado que las máquinas que actualmente se encuentran en el mercado para los procedimientos listados a modo de ejemplo no pueden ser caldeadas la mayoría de las veces por encima de 200°C, la elección de los materiales que se encuentran a disposición está fuertemente limitada. Solamente pueden utilizarse de manera fiable materiales termoplásticos con una temperatura de fusión de hasta 200°C, en algunos casos también de hasta 220°C. Es necesario el caldeo de las máquinas, dado que en el caso de una temperatura ambiente del espacio de construcción demasiado baja, las zonas fundidas no quedan dispuestas planas en la capa más superior, sino que se curvan hacia arriba en los cantos o también en la superficie; se trata del denominado efecto Curl (efecto de curvado). La siguiente capa de polvo no puede aplicarse sin desprender del lecho de polvo las zonas ya fundidas. La formación por capas de una pieza componente no es posible. El efecto de curvado puede eliminarse mediante calentamiento de todo el recinto constructivo hasta una temperatura un poco por debajo del punto de fusión (punto de fusión del cristalito en el caso de polímeros parcialmente cristalinos). Por lo tanto, actualmente sólo se pueden elaborar polímeros con un punto de fusión de hasta 200°C. De manera correspondiente, las piezas componentes producidas con los mismos no son lo suficientemente estables frente a la temperatura para aplicaciones por encima de 120°C.

30 Particularmente en el caso de empleo en el sector del automóvil, las piezas componentes deben presentar todavía una resistencia mecánica suficiente, también a temperaturas por encima de 120°C con el fin de cumplir su función.

35 Por lo tanto, misión de la presente invención era desarrollar un procedimiento que posibilite la creación de cuerpos moldeados estables frente a temperaturas elevadas con un proceso de elaboración lo mejor reproducible posible en máquinas que se encuentran en el mercado o bien en máquinas de RP/RM con un calentamiento previo limitado, por ejemplo como máximo 200°C. El proceso de elaboración es en este caso un proceso que trabaja capa por capa, en el que selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva se funden por medio de energía electromagnética y se unen después del enfriamiento para formar el cuerpo moldeado deseado.

40 Sorprendentemente, se encontró ahora, tal como se describe en las reivindicaciones, que mediante procesos de conformación y utilizando polvo que esencialmente se compone de oligómeros cíclicos, se pueden producir piezas componentes que muestren una estabilidad frente a la temperatura mejorada con respecto al estado conocido de la técnica. La proporción de oligómeros cíclicos en el polvo utilizado para el procedimiento de acuerdo con la invención asciende al menos a 50% (porcentaje en peso) referido a la cantidad total de polvo. En el caso de calidades de materiales de carga con materiales de carga de mayor densidad que el polvo oligómero, la porción de los oligómeros cíclicos en la composición total puede reducirse a al menos 30 por ciento en peso, igualmente en el caso de que los oligómeros cíclicos aparezcan como envoltura con un núcleo de otro material (arena, metal, material cerámico, vidrio).

Otra ventaja es la reducción del número de los rechupes en las piezas componentes, condicionada por la baja viscosidad del polvo fundido. Para ello, es ventajoso disponer de una porción de al menos el 60% de oligómeros cíclicos referido a la cantidad total de polvo y, preferiblemente, mayor que 70%. Las propiedades mecánicas se orientan en este caso a las propiedades de un polímero colado por inyección correspondiente, en donde en algunas propiedades tales como, por ejemplo, el alargamiento de rotura, tengan que hacerse reducciones. Sin embargo, éste es asimismo el caso en procedimientos según el estado conocido de la técnica, por ejemplo sinterización por láser utilizando material según el documento DE 197 47 309. El proceso de conformación se caracteriza por que se trata de un proceso que trabaja capa por capa, en el que zonas de la capa de polvo respectiva se funden selectivamente. En este caso, la selectividad puede tener lugar mediante incorporación enfocada de la energía tal como, por ejemplo, un rayo láser correspondientemente dirigido, o fibras de vidrio, o a través de la aplicación de inhibidores, susceptores o absorbedores, o bien mediante máscaras. El procedimiento permite una generación automatizada sin herramientas de las piezas componentes. Se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos. En este caso, los oligómeros cíclicos pueden entenderse también como revestimientos sobre partículas con un núcleo a base de un material totalmente distinto, por ejemplo arena, metal o un material sintético. También está de acuerdo con la invención el uso de una mezcla de partículas con oligómero cíclico con otras partículas, por ejemplo a base del polímero correspondiente o de otro polímero o de un material de carga. Eventualmente, el polvo presenta otras sustancias aditivas tales como, p. ej., estabilizadores, materiales de carga, pigmentos, agentes de igualación y coadyuvantes de flujo.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento de conformación con el uso de polvo que presenta oligómeros cíclicos, así como cuerpos moldeados, preparado mediante un procedimiento que trabaja por capas, con el que se pueden fundir selectivamente zonas de una capa de polvo, utilizando este polvo.

Puede ser ventajoso pre-caldear el espacio constructivo de la máquina de RP/RM. El ajuste óptimo puede ser fácilmente averiguado por el experto en la materia mediante ensayos correspondientes. El espesor de capa asciende como máximo a 2 mm, preferiblemente oscila entre 0,03 y 1 mm y, de manera particularmente preferida, entre 0,05 y 0,3 mm. El espesor de capa está limitado hacia arriba por el desprendimiento deseado de la pieza componente y la característica de absorción de las ondas electromagnéticas en el material, hacia abajo, la limitación consiste en el tamaño mínimo posible del grano y en una capacidad de flujo suficiente del polvo.

Valores típicos para las capacidades de flujo del material son tiempos de flujo entre 5 y 10 segundos. La capacidad de flujo se determina según la norma DIN 53492. Valores típicos para la densidad aparente oscilan entre 200 y 700 g/l. Un dato más preciso es apenas posible, dado que la densidad aparente depende fuertemente de los materiales de carga o, en el caso de un revestimiento con el oligómero cíclico, del material del núcleo. La densidad aparente se determina según la norma DIN 53466.

En tal caso, el polvo utilizado, que presenta oligómeros cíclicos, presenta, al menos en parte, un punto de fusión que se encuentra por debajo del de el correspondiente polímero. Preferiblemente, este punto de fusión se encuentra por debajo de 220°C, de manera particularmente preferida por debajo de 200°C. Estos datos se refieren al polvo o bien, en el caso de polvos de varios componentes, a partes del polvo. Las piezas componentes producidas con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan, por el contrario, un punto de fusión que se encuentra claramente por encima del punto de fusión del material de partida o de partes del mismo. Con "claramente" se quiere dar a entender una diferencia de más de 10°C, preferiblemente de más de 20°C y, de manera particularmente preferida, de más de 30°C.

Los distintos parámetros se determinaron mediante DSC (calorimetría por barrido diferencial) según la norma DIN 53765 o bien según AN-SAA 0663. Las mediciones se llevaron a cabo con un aparato Perkin Elmer DSC 7 con nitrógeno como gas de arrastre a una tasa de caldeo así como tasa de enfriamiento de 20 K/min.

La superficie según BET se encuentra en el caso del polvo que presenta oligómeros cíclicos, en menos de 25 m²/g, preferiblemente en menos de 15 m²/g y, de manera particularmente preferida, en menos de 10 m²/g. El diámetro medio del grano oscila preferiblemente entre 25 y 150 µm, de preferencia entre 30 y 120 µm y de manera particularmente preferida entre 40 y 100 µm. La granulometría puede ser en este caso estrecha, amplia o también bimodal. La banda de granos oscila entre 0 y 180 µm, preferiblemente entre 0 y 120 µm y, de manera particularmente preferida, entre 0 y 100 µm.

La superficie según BET se determina mediante la adsorción de gas según el principio de Brunauer, Emmet y Teller; la norma a la que se recurre es la norma DIN ISO 9277.

Los valores de medición de la difracción por láser se obtuvieron en un aparato Malvern Mastersizer S, Ver. 2.18.

5 La viscosidad de fusión en el polvo fundido se encuentra claramente por debajo de la viscosidad en una pieza
componente fundida, medida según la norma DIN 54811 o según ASTM 4440. Los oligómeros cíclicos, en el caso
de condiciones marginales adecuadas y en presencia de un catalizador adecuado, pasan por una reacción de
apertura del anillo con subsiguiente prolongación de la cadena hasta la formación de un polímero. El polímero de
elevado peso molecular formado en el proceso de acuerdo con la invención posee en su mayor parte las
10 propiedades de un polímero convencional, preparado, por ejemplo, mediante policondensación. Las condiciones
marginales adecuadas tales como, por ejemplo, temperatura, tiempo de reacción, incorporación de energía, deben
ser cubiertas por el procedimiento de producción de acuerdo con la invención. La temperatura es ajustada, por una
parte, a través del calentamiento previo del espacio constructivo, por otra, a través de la incorporación de energía
electromagnética que se realiza por capas. Para acortar el tiempo de reacción puede ser ventajoso trabajar a una
15 temperatura del espacio constructivo algo mayor o iluminar por dos veces la capa más superior. Una
manifestación posible del procedimiento de acuerdo con la invención es que la reacción de apertura del anillo y la
subsiguiente prolongación de la cadena tiene lugar, en totalidad o en parte, en una etapa dispuesta a continuación
del proceso de producción, sin herramientas tridimensionales, y basado en polvo.

20 La porción de los oligómeros cíclicos en la pieza componente es claramente menor que en el polvo. La detección
puede tener lugar mediante HPLC.

Además, en la presente solicitud se describen cuerpos moldeados, producidos mediante un procedimiento que
trabaja por capas de acuerdo con la invención, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva
utilizando polvo que presenta oligómeros cíclicos y eventualmente otros aditivos tales como, p. ej., estabilizadores,
25 materiales de carga, pigmentos agentes de igualación y coadyuvantes de flujo. Los cuerpos moldeados presentan
ampliamente las propiedades de cuerpos moldeados a base de un polímero correspondiente al oligómero. En
particular, se debe mencionar la estabilidad de forma al calor y la densidad de las piezas componentes.
Sorprendentemente, son posibles grados de carga particularmente elevados, por ejemplo en esferas de vidrio,
fibras de carbono, partículas de metal o de material cerámico, dado que los oligómeros cíclicos tienen una
30 viscosidad muy baja. Precisamente en el caso del procedimiento de preparación de acuerdo con la invención, en el
que las piezas componente son preparadas sin presión, se manifiesta en este caso una ventaja.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que con el mismo, mediante un procedimiento
que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, los cuerpos moldeados
35 producidos tienen una estabilidad de forma al calor según la norma ISO 75 y densidad incrementadas con respecto
a cuerpos moldeados a base de polvos habituales, p. ej. polvos de poliamida.

En este caso, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una seguridad de proceso equiparable con
respecto a procedimientos habituales. Las condiciones con las que se genera un óptimo de las propiedades de los
40 materiales pueden deducirlas fácilmente el experto en la materia mediante correspondientes ensayos previos.

Los cuerpos moldeados producidos a partir del polvo de acuerdo con la invención presentan en este caso
propiedades mecánicas similarmente buenas a las de los cuerpos moldeados habituales, producidos a partir de
polvo de poliamida 12. Con respecto a estos últimos, presentan una estabilidad de forma al calor claramente
45 mejorada según la norma ISO 75. Además, en la pieza componente están contenidos menos rechupes. Las
propiedades mecánicas corresponden a aproximadamente a las de una pieza componente colada por inyección a
base del polímero correspondiente.

50 Descripción de los oligómeros

Los polvos utilizados para el procedimiento de acuerdo con la invención, que contienen al menos 50 por ciento en
peso de oligómeros cíclicos, pueden componerse de los siguientes materiales, combinaciones o mezclas de
polvos:

- 55 1.) oligómeros cíclicos en forma de polvo con al menos 2 unidades repetitivas en el anillo del oligómero,
derivados de poliésteres o copoliésteres, así como preferiblemente un catalizador con contenido en metal y, de
manera particularmente preferida, un catalizador con contenido en estaño o titanio.
- 2.) Oligómeros cíclicos en forma de polvo con al menos 2 unidades repetitivas en el anillo del oligómero,
derivados de poliamidas o copoliamidas, así como preferiblemente un catalizador de acción ácida bajo las

condiciones del procedimiento y, de manera particularmente preferida, un ácido con contenido en fósforo o una sal de un ácido con contenido en fósforo.

- 3.) Oligómeros cíclicos en forma de polvo con al menos 2 unidades repetitivas en el anillo del oligómero, derivados de polisulfuros, así como preferiblemente un catalizador abridor del anillo bajo las condiciones del procedimiento y acelerador de la polimerización, de manera particularmente preferida un catalizador consistente en un alcoholato de metal alcalino.
- 4.) Oligómeros cíclicos en forma de polvo con al menos 2 unidades repetitivas en el anillo del oligómero, derivados de poliéteres, así como preferiblemente un catalizador abridor del anillo bajo las condiciones del procedimiento y acelerador de la polimerización, de manera particularmente preferida un catalizador consistente en un alcoholato de meta alcalino.
- 5.) Oligómeros cíclicos en forma de polvo con al menos 2 unidades repetitivas en el anillo del oligómero, derivados de poliarién-éter-cetonas, así como preferiblemente un catalizador abridor del anillo bajo las condiciones del procedimiento y acelerador de la polimerización, de manera particularmente preferida un catalizador consistente en un alcoholato de meta alcalino.
- 6.) Oligómeros cíclicos en forma de polvo con al menos 2 unidades repetitivas en el anillo del oligómero, derivados de policarbonatos, así como preferiblemente un catalizador abridor del anillo bajo las condiciones del procedimiento y acelerador de la polimerización, de manera particularmente preferida un catalizador consistente en un alcoholato de meta alcalino.
- 7.) Oligómeros cíclicos en forma de polvo con al menos 2 unidades repetitivas en el anillo del oligómero, derivados de poliimididas, así como preferiblemente un catalizador abridor del anillo bajo las condiciones del procedimiento y acelerador de la polimerización, de manera particularmente preferida un catalizador de acción ácida consistente o derivado de un ácido sulfónico.
- 8.) Oligómeros cíclicos en forma de polvo con al menos 2 unidades repetitivas en el anillo del oligómero, derivados de poliamida-imidas, así como preferiblemente un catalizador abridor del anillo bajo las condiciones del procedimiento y acelerador de la polimerización, de manera particularmente preferida un catalizador de acción ácida consistente o derivado de un ácido sulfónico.
- 9.) Oligómeros cíclicos en forma de polvo con al menos 2 unidades repetitivas en el anillo del oligómero, derivados de polieterimididas, así como preferiblemente un catalizador abridor del anillo bajo las condiciones del procedimiento y acelerador de la polimerización, de manera particularmente preferida un catalizador de acción ácida consistente o derivado de un ácido sulfónico.

El límite para el número superior de unidades repetitivas no puede definirse con claridad, dado que, al igual que en el caso de polímeros, los oligómeros cíclicos son una mezcla a base de diferentes fracciones con distintas masas molares y, con ello, diferente número de unidades repetitivas de los mismos monómeros. Dado que las propiedades de oligómeros cíclicos con número creciente de unidades repetitivas se aproximan cada vez más a las propiedades del polímero propiamente dicho, es necesario ajustar la mezcla de los oligómeros cíclicos de modo que los oligómeros con la masa molar mayor presenten como máximo 50 unidades repetitivas en el anillo, preferiblemente presenten 20 unidades repetitivas en el anillo y, de manera muy particularmente preferida, presenten 10 unidades repetitivas en el anillo.

Oligómeros cíclicos con 2-4 unidades repetitivas en el anillo son particularmente adecuados debido al punto de fusión bajo con respecto al polímero.

Descripción del catalizador

La misión de los catalizadores en el polvo descrito de acuerdo con la invención es acelerar la apertura de los anillos bajo condiciones comparativamente suaves o incluso poder hacerla posible, con el fin de que varios anillos de este tipo se reúnan para formar una cadena polímera lineal o ligeramente ramificada (constitución de la masa molar). Sólo cuando los anillos se han transpuesto casi por completo para formar cadenas polímeras lineales o escasamente ramificadas (constitución de la masa molar), el material de la pieza componente adquiere las propiedades físicas, mecánicas y químicas típicas del polímero propiamente dicho. En función de la misión impuesta o del tipo de polímero, deben elegirse diferentes catalizadores, que fomenten la apertura del anillo y la constitución de la masa molar subsiguiente. Sistemas de catalizadores conocidos son, p. ej., catalizadores metalorgánicos que, por ejemplo, presentan átomos de estaño o átomos de titanio como centro catalítico en la molécula y están estabilizados mediante diferentes participantes orgánicos en el complejo (ligandos); catalizadores inorgánicos: tales como, por ejemplo, óxidos de metales (por ejemplo TiO_2 finisimamente dividido u óxidos de titanio de carácter básico derivados del anterior) o metales catalíticamente activos y aleaciones, sales de metales (preferiblemente sales de metales con contenido en fósforo de los metales alcalinos y metales alcalinotérreos, de

manera particularmente preferida sales de metales con contenido en fósforo de los metales alcalinos, cuyo átomo de fósforo se encuentra por debajo de la etapa de oxidación 5 típica para el fósforo); ácidos minerales (preferiblemente ácidos minerales con contenido en fósforo, de manera particularmente preferida ácidos minerales con contenido en fósforo, cuyo átomo de fósforo se encuentra por debajo de la etapa de oxidación 5 típica para el fósforo); ácidos orgánicos, bases inorgánicas y orgánicas, ácidos de Lewis y bases de Lewis, así como catalizadores, cuya actividad se desarrolla en interacción con ondas electromagnéticas. En este caso se puede tratar de catalizadores que desarrollen su actividad en el intervalo de longitudes de onda de la radiación electromagnética utilizada en el procedimiento de conformación descrito de acuerdo con la invención, o de catalizadores que desarrollen su actividad en un intervalo de longitudes de onda distinto al utilizado en el procedimiento de conformación descrito de acuerdo con la invención.

En el caso de la elección del catalizador deben tenerse en cuenta varios aspectos fundamentales: 1. polímero a elaborar, 2. procedimiento de polimerización, 3. temperatura del espacio constructivo, 4. duración del proceso.

Con el fin evitar una polimerización descontrolada de los anillos cíclicos antes de la iluminación y en las zonas no iluminadas en el espacio constructivo, el catalizador no debe ser activo a la temperatura del espacio constructivo. Preferiblemente, se utiliza un catalizador cuya actividad catalítica se refuerce claramente por encima de la temperatura del espacio constructivo (es decir, de acuerdo con la invención, al menos 10°C por encima) (es decir, al menos duplicación de la constante de velocidad de la formación del polímero k_p a la temperatura elevada), de manera particularmente preferida se utiliza un catalizador que se vuelve activo sólo claramente por encima de la temperatura del espacio constructivo (es decir, de acuerdo con la invención, al menos 10°C por encima) (es decir, al menos decuplicación de la constante de velocidad de la formación del polímero k_p a la temperatura elevada). En función del polímero debe contarse con tiempos de formación más prolongados si la disociación del anillo y la subsiguiente formación de la cadena avanzan de manera relativamente lenta en comparación con el tiempo de iluminación de una capa. En casos muy especiales, debe iluminarse más de una vez.

En función del tipo del polímero, es posible que durante la fase constructiva, a pesar del uso de un catalizador, apenas se disocie una parte significativa de los anillos y tampoco se pueda generar un polímero lineal o bien parcialmente ramificado. En estos casos, la fase de la constitución de la masa molar sólo puede tener lugar después de la fase constructiva. Para la posterior constitución de la masa molar se emplean preferiblemente procedimientos térmicos y procedimientos con ayuda de radiación electromagnética, de manera particularmente preferida procedimientos térmicos con ayuda de oxígeno (tostado) y procedimientos con ayuda de radiación UV utilizando un catalizador.

Molienda del material:

Polvos para uso en el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen mediante molienda, preferiblemente a bajas temperaturas, de manera particularmente preferida por debajo de 0°C y de manera muy particularmente preferida por debajo de -25°C, utilizándose como material de partida un material que presenta al menos un oligómero cíclico. Para la molienda se adecúan, entre otros, molinos de cruceta, molinos de chorro opuesto en lecho fluido o molinos de disco de impacto.

Preparación del polvo:

También se puede unir un tratamiento posterior en un mezclador con fuerte cizalla, preferiblemente a temperaturas por encima del punto de transición vítrea del polímero, con el fin de redondear al grano y, con ello, mejorar la capacidad de flujo. También un fraccionamiento, por ejemplo mediante tamizado o cribado, puede mejorar las propiedades del polvo. Asimismo se puede unir un equipamiento con coadyuvantes de flujo según el estado conocido de la técnica. Sorprendentemente, con estas medidas se puede crear un polvo bien elaborable, lo cual posibilita un tratamiento seguro y comercialmente aprovechable con un procedimiento de acuerdo con la invención.

Productos adquiribles en el comercio son los productos previos para poli(tereftalato de butileno) de Cyclics Europe GmbH, Alemania, por ejemplo CBT 100 o CBT 200.

El polvo utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención puede presentar, además, coadyuvantes y/o materiales de carga y/u otros pigmentos orgánicos o inorgánicos. Coadyuvantes de este tipo pueden ser, p. ej., coadyuvantes de flujo tales como, p. ej., ácidos silícicos precipitados y/o pirógenos. Ácidos silícicos precipitados son ofrecidos por parte de Degussa AG, por ejemplo, bajo el nombre de producto Aerosil, con diferentes

5 especificaciones. Preferiblemente, el polvo presenta menos de 3% en peso, preferiblemente de 0,001 a 2% en peso y, de manera muy particularmente preferida, de 0,05 a 1% en peso de coadyuvantes de este tipo, referido a la suma de los polímeros presentes. Los materiales de carga pueden ser, p. ej., partículas de vidrio, metal o material cerámico tales como, p. ej., esferas de vidrio, esferas de acero o grava menuda de metal, o pigmentos extraños
5 tales como, p. ej., óxidos de metales de transición. Los pigmentos pueden ser, por ejemplo, partículas de dióxido de titanio basadas en rutilo (preferiblemente) o anatas, o partículas de negro de carbono.

10 Las partículas de materiales de carga presentan en este caso preferiblemente un tamaño de partícula medio menor o aproximadamente igual que las partículas que presentan oligómeros cíclicos. Preferiblemente, el tamaño medio de partícula d_{50} de los materiales de carga no debería rebasar al tamaño medio de partícula d_{50} de las partículas que presentan oligómeros cíclicos en no más de 20%, preferiblemente en no más de 15% y de manera muy particularmente preferida, en no más de 5%. El tamaño de partícula está particularmente limitado por la altura constructiva o bien grosor de capa admisible en la instalación de prototipado rápido/fabricación rápida.

15 Preferiblemente, el polvo polímero utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención presenta menos de 75% en peso, preferiblemente de 0,001 a 70% en peso, de manera particularmente preferida de 0,05 a 50% en peso, y de manera muy particularmente preferida de 0,5 a 25% en peso de materiales de carga de este tipo, referido a la suma de los oligómeros o bien polímeros cíclicos presentes.

20 Al rebasarse por encima los límites superiores indicados para coadyuvantes y/o materiales de carga pueden producirse, en función del material de carga o coadyuvante empleado, empeoramientos claros de las propiedades mecánicas de cuerpos moldeados que fueron preparados mediante polvos de este tipo.

25 Asimismo, es posible mezclar polvos polímeros habituales con polvos que presenten un oligómero cíclico y utilizarlo en un procedimiento de acuerdo con la invención. De este modo se pueden preparar polvos polímeros con una capacidad de elaboración mejorada en una instalación de RP/RM. El procedimiento para la preparación de mezclas de este tipo puede tomarse, p. ej., del documento DE 34 41 708.

30 Para mejorar la capacidad de tratamiento o para la modificación ulterior del polvo pueden añadirse a éste pigmentos extraños inorgánicos tales como, p. ej., óxidos de metales de transición, estabilizadores tales como, p. ej., fenoles, en particular fenoles estéricamente impedidos, agentes de igualación y coadyuvantes de flujo tales como, p. ej., ácidos silícicos pirógenos, así como partículas de materiales de carga. Preferiblemente, referido al peso total de polímeros o bien oligómeros en el polvo, se añaden tanta cantidad de estas sustancias que se puedan mantener las concentraciones de materiales de carga y/o coadyuvantes indicadas para el polvo a utilizar
35 en el procedimiento de acuerdo con la invención.

Objeto de la presente invención son también procedimientos para la producción de cuerpos moldeados mediante procedimientos que trabajan por capas, en los que selectivamente se fundan zonas de la capa respectiva utilizando polvos que se caracterizan por que se componen esencialmente de oligómeros cíclicos.

40 La energía es incorporada mediante radiación electromagnética, y la selectividad es incorporada, por ejemplo, mediante máscaras, aplicación de inhibidores, absorbedores, susceptores o bien mediante un enfoque de la radiación, por ejemplo mediante láser. La radiación electromagnética comprende el intervalo de 100 nm a 10 cm, preferiblemente entre 400 nm y 10600 nm y, de manera particularmente preferida, de 10600 nm (láser de CO₂) o de 800 a 1060 nm (láser de diodos, láser de Nd:YAG, o correspondientes lámparas y radiadores). La fuente de la radiación puede ser un generador de microondas, un láser adecuado, un radiador calefactor o una lámpara, pero también combinaciones de los mismos. Después del enfriamiento de todas las capas puede retirarse el cuerpo moldeado de acuerdo con la invención. Puede ser ventajoso regular en temperatura el espacio constructivo de la máquina. Las condiciones óptimas de tratamiento para el polvo utilizado pueden ser deducidas fácilmente por el experto en la materia mediante ensayos previos adecuados. La temperatura de pre-calentamiento y la cantidad y tiempo de acción de la energía y longitud de onda de la energía electromagnética se han de ajustar cuidadosamente al oligómero cíclico y al catalizador utilizado.

50 Los siguientes ejemplos para procedimientos de este tipo sirven para la explicación, sin desear limitar la invención a los mismos.

55 Los procedimientos de sinterización por láser son suficientemente conocidos y se basan en la sinterización selectiva de partículas de polímeros, exponiéndose las capas de partículas de polímeros brevemente a una luz

láser y, de esta forma, las partículas de polímeros que fueron expuestas a la luz láser, son unidas entre sí. Mediante la subsiguiente sinterización de capas de partículas polímeras se producen objetos tridimensionales. Particularidades con respecto al procedimiento de la sinterización por láser selectiva se pueden deducir, p. ej., de los documentos US 6 136 948 y WO 96/06881.

5 El procedimiento tridimensional basado en polvo, por capas, de acuerdo con la invención, en el que se utiliza un polvo que presenta oligómeros cíclicos, puede utilizarse para la creación de piezas componentes en las que se ajustan distintas propiedades de las piezas componentes de capa a capa o también dentro de una capa. Mediante la temperatura de tratamiento (duración del efecto de la radiación electromagnética, intensidad, y otros), las propiedades de las piezas componentes pueden ser ajustadas en un amplio intervalo. Por ejemplo, de este modo puede resultar un cuerpo moldeado que presente zonas duras y blandas.

10 Otros procedimientos bien adecuados son el procedimiento SIV tal como se describe en el documento WO 01/38061 o un procedimiento tal como se describe en el documento EP 1 015 214. Ambos procedimientos trabajan con una calefacción infrarroja plana para fundir el polvo. La selectividad de la fundición se alcanza en el caso del primer procedimiento mediante la aplicación de un inhibidor, en el caso del segundo procedimiento mediante una máscara. Otro procedimiento se describe en el documento DE 103 11 438. En éste, la energía requerida para la fundición se incorpora mediante un generador de microondas, y la selectividad se alcanza mediante la aplicación de un suscepto.

20 Otros procedimientos adecuados son aquellos que trabajan con un absorbedor que está contenido en el polvo o que es aplicado mediante un procedimiento de inyección de chorro de tinta tal como se describe en los documentos DE 10 2004 012 682.8, DE 10 2004 012 683.6 y DE 10 2004 020 452.7.

25 Con el fin de obtener resultados óptimos, el polvo y el procedimiento deben ajustarse entre sí. Así, para sistemas de aplicación de polvo que hacen uso de la fuerza de la gravedad, puede ser ventajoso aumentar la capacidad de flujo del polvo con medidas adecuadas según el estado conocido de la técnica. Un caldeo previo de la cámara constructiva, o también del polvo, puede ser positivo para la capacidad de tratamiento y la calidad de la pieza componente. Buenos resultados se obtuvieron también debido a que las primeras capas de una pieza componente fueron tratadas con una incorporación de energía distinta, la mayoría de las veces superior a la de las subsiguientes. Las posibilidades de ajuste, por ejemplo en relación con el rendimiento, el tiempo de acción, velocidad de la radiación electromagnética son múltiples y no se recogen aquí por completo; pueden ser, sin embargo, fácilmente deducidas por el experto en la materia en ensayos previos.

35 Los cuerpos moldeados que se producen mediante un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas, se distinguen por que utilizan polvos que presentan al menos un oligómero cíclico.

Los cuerpos moldeados pueden presentar, además, materiales de carga y/o coadyuvantes (en este caso sirven los mismos datos que para el polvo) tales como, p. ej., estabilizadores térmicos tales como, p. ej., derivados de fenol estéricamente impedidos. Materiales de carga pueden ser, p. ej., partículas de vidrio, de material cerámico y también partículas de metales tales como, por ejemplo, esferas de hierro, o bien correspondientes esferas huecas. Preferiblemente, los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención presentan partículas de vidrio, de manera particularmente preferida esferas de vidrio, también microesferas de vidrio huecas. Otras realizaciones preferidas son con polvos o escamas de aluminio o con carbono o bien fibras de carbono, también molidas, o partículas de material cerámico. Preferiblemente, los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención presentan menos de 3% en peso, de manera particularmente preferida de 0,001 a 2% en peso y, de manera muy particularmente preferida, de 0,05 a 1% en peso de coadyuvantes de este tipo, referido a la suma de los polímeros presentes. Asimismo, de manera preferida, los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención presentan menos de 75% en peso, preferiblemente de 0,001 a 70% en peso, de manera particularmente preferida de 0,05 a 50% en peso y, de manera muy particularmente preferida, de 0,5 a 25% en peso de materiales de carga de este tipo, referido a la suma de los polímeros tratados.

55 La estabilidad de forma al calor según la norma ISO 75 de las piezas componentes de acuerdo con la invención se encuentra próxima a la estabilidad de forma al calor de piezas componentes a base del polímero que corresponde al oligómero cíclico. En este caso, las piezas componentes han sido producidas con un procedimiento de fabricación adecuado, preferiblemente mediante colada por inyección. La desviación asciende a menos del 40%, preferiblemente a menos de 25% y de manera particularmente preferida a menos del 10%.

La densidad de las piezas componentes de acuerdo con la invención se encuentra asimismo próxima a la densidad de piezas componentes coladas por inyección o producidas con otro procedimiento de fabricación adecuado, a base del polímero que corresponde al oligómero cíclico. La desviación asciende a menos de 20%, preferiblemente a menos de 10% y de manera particularmente preferida a menos de 8%.

5 Ventajas se pueden encontrar asimismo en el uso de materiales de carga. Debido a la baja viscosidad del polvo fundido mediante la energía electromagnética, los materiales de carga añadidos al polvo en mezcla seca y otras partículas son recorridos de manera extraordinaria. También puede ser ventajoso el uso de partículas de escala nanométrica.

10 La viscosidad según la norma DIN 54811 de las piezas componentes acuerdo con la invención se encuentra también próxima a la viscosidad de piezas componentes a base del polímero que corresponde al oligómero cíclico. En este caso, las piezas componentes han sido producidas con un procedimiento de fabricación adecuado, preferiblemente mediante colada por inyección. La desviación asciende a menos de 40%, preferiblemente a menos de 30% y, de manera particularmente preferida a menos de 20%.

15 Los oligómeros a detectar en la pieza componente producida según el procedimiento acuerdo con la invención se encuentran proporcionalmente por debajo de la porción de oligómeros en el polvo correspondiente que se utiliza en el procedimiento acuerdo con la invención. La porción de los oligómeros o ciclo-oligómeros presentes en la pieza componente acabada se encuentra en el intervalo de <10% en peso, preferiblemente de < 1% en peso, de manera particularmente preferida de < 0,5% en peso.

20 Sectores de aplicación para estos cuerpos moldeados se han de considerar tanto en el prototipado rápido como también en la fabricación rápida. Con esta última se quieren dar a entender absolutamente series pequeñas de piezas, es decir la producción de más de una misma pieza, pero que en la que la producción no es rentable por medio de un útil de colada por inyección. Ejemplos de ello son piezas para automóviles de turismo de alta gama que son fabricados sólo en un número pequeño de unidades, o piezas de recambio para el deporte del motor, en los que, junto a los pequeños números de piezas, también el instante de la disponibilidad juega un papel. Sectores a los que van dirigidos las piezas de acuerdo con la invención pueden ser la industria aeronáutica a aeroespacial, la técnica médica, la construcción de máquinas, la construcción de automóviles, la industria deportiva, la industria de los electrodomésticos, la electroindustria y el estilo de vida.

25 Los siguientes ejemplos deben describir el procedimiento de acuerdo con la invención, sin limitar la invención a estos ejemplos.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja por capas, en el que selectivamente se funden zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, alcanzándose la selectividad mediante la aplicación de susceptores, inhibidores, absorbedores o mediante máscaras o mediante enfoque de un rayo láser, caracterizado por que se utiliza polvo que contiene oligómeros cíclicos.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza polvo que se compone de oligómeros cíclicos en al menos 50 por ciento en peso.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza polvo que se compone de oligómeros cíclicos en al menos 60 por ciento en peso.
- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza polvo que se compone de oligómeros cíclicos en al menos 70 por ciento en peso.
- 20 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza polvo que se compone de oligómeros cíclicos en al menos 30 por ciento en peso y, adicionalmente, de un material de carga con una densidad mayor que el oligómero.
- 25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza polvo que se compone de oligómeros cíclicos en al menos 30 por ciento en peso y, como la envoltura y un núcleo a base de material con una densidad mayor que el oligómero.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza polvo que se compone de oligómeros cíclicos así como de un catalizador adecuado.
- 30 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza polvo que se compone de oligómeros cíclicos así como de un catalizador adecuado y otros aditivos del grupo de los materiales de carga, pigmentos, agentes de igualación, coadyuvantes de flujo, estabilizadores.
- 35 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza polvo que se compone de oligómeros cíclicos así como de un material de carga del grupo de esferas de vidrio, microesferas de vidrio huecas, escamas o grava menuda de aluminio, partículas de material cerámico, fibras de carbono, grava menuda o escamas de metal.
- 40 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el espacio constructivo de la máquina de RP/RM se precalienta hasta una temperatura entre la temperatura ambiente y la temperatura de fusión del polvo oligómero.
- 45 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la máquina de RP/RM trabaja con espesores de capa entre 0,03 y 1 mm.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la máquina de RP/RM trabaja con espesores de capa entre 0,05 y 0,3 mm.
- 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta una densidad aparente entre 200 y 700 g/l según la norma DIN 53466.
- 50 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta una superficie según BET según la norma DIN ISO 9277 menor que 25 m²/g.
- 55 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta una superficie según BET según la norma DIN ISO 9277 menor que 15 m²/g.
- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta una superficie según BET según la norma DIN ISO 9277 menor que 10 m²/g.

- 17.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta un diámetro medio de grano, medido mediante difracción láser, entre 25 y 150 μm .
- 5 18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta un diámetro medio de grano, medido mediante difracción láser, entre 40 y 100 μm .
- 19.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliésteres o co-poliésteres.
- 10 20.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliésteres o co-poliésteres, así como un catalizador con contenido en metal.
- 15 21.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliésteres o co-poliésteres, así como un catalizador con contenido en estaño o titanio.
- 22.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliamidas o co-poliamidas.
- 20 23.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliamidas o co-poliamidas, así como de un catalizador de acción ácida.
- 25 24.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliamidas o co-poliamidas, así como de un ácido con contenido en fósforo o la sal de un ácido con contenido en fósforo.
- 30 25.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de polisulfuros.
- 35 26.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de polisulfuros, así como de un alcoholato de metal alcalino.
- 40 27.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliéteres.
- 28.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliéteres, así como de un alcoholato de metal alcalino.
- 45 29.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliarilén-éter-cetona.
- 50 30.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliarilén-éter-cetona, así como de un alcoholato de metal alcalino.
- 55 31.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de policarbonato.
- 32.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta

oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de policarbonato, así como de un alcoholato de metal alcalino.

5 33.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliimida.

10 34.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliimida, así como de un catalizador que se compone o deriva de un ácido sulfónico.

35.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliamida-imida.

15 36.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de poliamida-imida, así como de un catalizador que se compone o deriva de un ácido sulfónico.

20 37.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de polieterimida.

25 38.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que presenta oligómeros cíclicos a base de al menos dos unidades repetitivas en el anillo del oligómero derivadas de polieterimida, así como de un catalizador que se compone o deriva de un ácido sulfónico.

30 39.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que se compone de oligómeros cíclicos así como de un catalizador adecuado, y por que el catalizador despliega su actividad en el intervalo de longitudes de onda de la radiación electromagnética utilizada en el procedimiento.

35 40.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que se utiliza polvo que se compone de oligómeros cíclicos así como de un catalizador adecuado, y por que el catalizador despliega su actividad en el intervalo de longitudes de onda de la radiación electromagnética de una etapa del proceso dispuesta a continuación.