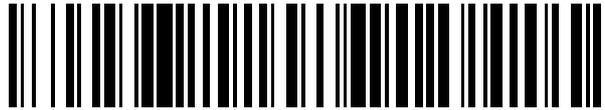


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 381**

51 Int. Cl.:

C08L 77/02 (2006.01)

C08L 77/06 (2006.01)

B29C 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2011 E 11714254 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2556115**

54 Título: **Polvo de polímeros constituido sobre la base de poliamidas, su utilización en un procedimiento de conformación y un cuerpo moldeado, producido a partir de este polvo**

30 Prioridad:

02.12.2010 DE 102010062347

09.04.2010 DE 102010014443

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

19.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BAUMANN, FRANZ-ERICH;
DIEKMANN, WOLFGANG;
KÜTING, BEATRICE;
STEMMER, HEIKE;
GREBE, MAIK;
WARNKE, KRISTIANE;
MONSHEIMER, SYLVIA y
HÄGER, HARALD**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 449 381 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polvo de polímeros constituido sobre la base de poliamidas, su utilización en un procedimiento de conformación y un cuerpo moldeado, producido a partir de este polvo

5 La puesta a disposición rápida de prototipos es una misión establecida frecuentemente en los últimos tiempos. Son especialmente apropiados unos procedimientos, que trabajan sobre la base de materiales pulverulentos, y en los cuales las estructuras deseadas se producen capa por capa mediante fusión selectiva y consolidación. En tal caso se puede prescindir de construcciones de sustentación en el caso de voladizos y destalonados, puesto que el lecho de polvo que rodea a las zonas fundidas ofrece un suficiente efecto de sustentación. Asimismo desaparece el trabajo de repaso para eliminar los soportes. Los procedimientos son también apropiados para la producción de pequeñas series. En el último caso, se establecen en medida creciente nuevas exigencias, en el sentido de que las propiedades mecánicas de las piezas sinterizadas deben de asemejarse lo más que sea posible a las de las piezas moldeadas por inyección; en particular la tenacidad de las piezas sinterizadas a base de unos polvos de acuerdo con el estado de la técnica no satisface todavía plenamente. Se plantean también unos requisitos cada vez más altos a la estabilidad de forma en caliente. Los polvos obtenibles de acuerdo con el documento de patente alemana DE102004020453, constituidos sobre la base de unas poliamidas del tipo ABBB, permiten la producción de unas piezas moldeadas con una estabilidad de forma en caliente más alta, cuya tenacidad, sin embargo, todavía no es plenamente satisfactoria.

20 El invento se refiere a unos polvos de polímeros precipitados concomitantemente, constituidos sobre la base de una poliamida del tipo AABB, que se prepara mediante una policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos con unas poliamidas del tipo AB, preparadas sobre la base de lactamas y/o ácidos aminocarboxílicos, a la utilización de este polvo en procedimientos de conformación, así como a unos cuerpos moldeados, producidos por un procedimiento que trabaja capa por capa, con el que se pueden fundir selectivamente algunas zonas de una capa de polvo mediante la incorporación de energía electromagnética, mediando utilización de este polvo. Después de un enfriamiento y de una consolidación de las zonas previamente fundidas capa por capa, el cuerpo moldeado se puede sacar desde el lecho de polvo.

25 La selectividad de los procedimientos que trabajan capa por capa se puede establecer en tal caso, por ejemplo, por medio de elementos susceptores, agentes inhibidores, máscaras o a través de una incorporación enfocada de la energía, tal como por ejemplo mediante un rayo láser, o a través de fibras de vidrio. La incorporación de energía se consigue a través de una radiación electromagnética.

30 En lo sucesivo se van a describir algunos procedimientos, con los cuales se pueden producir unas piezas moldeadas conformes al invento a partir del polvo de material compuesto conforme al invento, sin que el invento tenga que estar restringido a esto.

35 Un procedimiento que es especialmente bien apropiado para la finalidad de la producción rápida de prototipos (en inglés "Rapid prototyping") es la sinterización selectiva con rayos láser. En el caso de este procedimiento, unos polvos de un material sintético se iluminan en una cámara de manera selectiva brevemente con rayos láser, con lo cual se funden las partículas de polvo, 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 capas que se van aplicando siempre de nuevas, con este procedimiento se pueden producir unos cuerpos tridimensionales de una manera sencilla y rápida.

40 El procedimiento de sinterización con rayos láser (de producción rápida de prototipos) 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 reivindican para este uso un gran número de polímeros y copolímeros, tales como p.ej. los de poliacetato, polipropileno, polietileno, ionómeros y poliamida.

45 Otros procedimientos bien apropiados son el procedimiento SIV, tal como se describe en el documento WO 01/38061, o un procedimiento tal como se describe en el documento de patente europea EP 1 015 214. Ambos procedimientos trabajan con un calentamiento superficial por infrarrojos para la fusión del polvo. La selectividad de la fusión es conseguida en el caso del primero de los procedimientos mediante la aplicación de un agente inhibidor y en el caso del segundo procedimiento mediante una máscara. Otro procedimiento se describe en el documento DE 103 56 193. En el caso de éste, la energía necesaria para efectuar la fusión se incorpora mediante un generador de microondas, y la selectividad se consigue mediante la aplicación de un elemento susceptor.

50 Para los mencionados procedimientos de formación rápida de prototipos o respectivamente de fabricación rápida (procedimientos RP o RM) se pueden emplear unos substratos pulverulentos, en particular unos polímeros, seleccionados preferentemente a partir de los de poliéster, poli(cloruro de vinilo), poliactal, polipropileno, polietileno,

poliestireno, policarbonato, poli-(N-metil-metacrilimida) (PMMI), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), ionómero, poliamida, o unas mezclas de estos polímeros.

En el documento WO 96/30195 se describe un polvo de polímeros apropiado para la sinterización con rayos láser, que al realizar la determinación del comportamiento de fusión mediante una calorimetría por barrido diferencial DSC (acrónimo del inglés Differential Scanning Calorimetry) en el caso de una velocidad de barrido (en inglés "scanning rate") de 10 hasta 20 °C/min no muestra ningún solapamiento de los picos de fusión y de recristalización, presenta un grado de cristalinidad de 10-90 % determinado asimismo por DSC, tiene un valor de la media numérica del peso molecular M_n de 30.000-500.000 y cuyo cociente de M_w/M_n (media ponderada/media numérica) está situado en el intervalo de 1 a 5.

El documento DE 197 47 309 describe la utilización de un polvo de poliamida 12 con un elevado pico de fusión y una elevada entalpía de fusión, que se obtiene mediante reprecipitación de una poliamida previamente producida mediante apertura del anillo y subsiguiente policondensación de la lauro lactama. Se trata en tal caso de una poliamida del tipo AB. La estabilidad de forma en caliente de las piezas moldeadas formadas por un proceso de sinterización no está situada, no obstante, esencialmente por encima de la de las piezas moldeadas por inyección de una PA12. Los polvos obtenibles según el documento DE102004020453, constituidos sobre la base de poliamidas del tipo ABBB, permiten la producción de unas piezas moldeadas con una estabilidad más alta de forma en caliente; su empleo en mezcla con unos polvos producidos por separado constituidos sobre la base de unos polvos de precipitación a base de poliamidas del tipo AB se tropieza por regla general con ciertos problemas, puesto que su diferente temperatura de fusión da lugar a una estructura heterogénea de las piezas sinterizadas y, por lo tanto, por lo tanto, su tenacidad no es totalmente satisfactoria.

Fue una misión del presente invento, por lo tanto, poner a disposición un polvo de polímeros, que haga posible la producción de unos cuerpos moldeados lo más tenaces que sea posible con una elevada estabilidad de forma en caliente, que se puedan emplear en todos los procedimientos de elaboración que trabajan capa por capa.

Sorprendentemente se encontró por fin que mediante la precipitación concomitante de unas poliamidas escogidas adecuadamente, mediante una cristalización por precipitación se pueden producir unos polvos de polímeros, que evitan los mencionados problemas y que tienen unos valores mecánicos característicos tales como los de un polvo de polímeros según el estado de la técnica, por ejemplo, de acuerdo con el documento DE 197 47 309 o también el documento DE 102004020453. Mediante la precipitación concomitante de las poliamidas del tipo AB con 10-12 átomos de carbono en la unidad de monómero y de las poliamidas del tipo AABB constituidas sobre la base de diaminas y ácidos dicarboxílicos que tienen en cada caso 10-14 átomos de carbono en la respectiva unidad de monómero, se consigue producir unos polvos que se funden uniformemente, que pueden ser elaborados para dar unos cuerpos moldeados modificados para ser resistentes a los golpes con una elevada estabilidad de forma en caliente.

Los polvos producidos por una precipitación concomitante tienen además, en comparación con unos polvos del estado de la técnica, una mejor capacidad de corrimiento o respectivamente una mejor aplicabilidad. De esta manera se puede reducir la cantidad necesaria de un agente auxiliar de corrimiento o respectivamente se puede renunciar totalmente a ella. Esto es ventajoso para la elaboración, en particular en el caso de la sinterización con rayos láser. La tendencia al denominado rizamiento (en inglés "curl") es menos pronunciada.

Se adecuan especialmente unos materiales precipitados concomitantemente de una PA11 con una PA1010, de una PA11 con una PA1012, de una PA12 con una PA1012, de una PA12 con una PA1212 y de una PA12 con una PA1013.

Por lo tanto, un objeto del presente invento es un polvo de polímeros para la utilización en un procedimiento que trabaja capa por capa, en el que se funden selectivamente algunas zonas de la respectiva capa de polvo mediante la incorporación de energía electromagnética, que contiene:

por lo menos una poliamida del tipo AB, preparada mediante una polimerización de unas lactamas con 10-12 átomos de carbono en la unidad de monómero o mediante una policondensación de los correspondientes ácidos ω -aminocarboxílicos con 10-12 átomos de carbono en la unidad de monómero, y

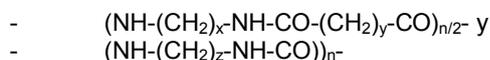
por lo menos una poliamida del tipo AABB, preparada mediante una policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos que tienen en cada caso 10-14 átomos de carbono en las unidades de comonómeros, pudiendo contener la poliamida del tipo AB hasta 20 % en moles de las unidades de comonómeros del tipo AABB, y pudiendo contener la poliamida del tipo AABB hasta 20 % en moles de las unidades de monómeros del tipo AB.

De manera preferida, como una poliamida del tipo AB se emplea una PA11 o PA12 y como una poliamida preferida del tipo AABB se emplea una escogida entre el conjunto formado por una PA1010, una PA1012, una PA1212 y una PA1013. De manera especialmente preferida, se lleva a cabo la precipitación concomitante de una PA11 con una PA1010, la de una PA11 con una PA1012, la de una PA12 con una PA1012, la de una PA12 con una PA1212 y la de una PA12 con una PA1013. La proporción de la poliamida del tipo AABB se sitúa en este caso entre 2 y 98 % en masa, de manera preferida entre 10 y 90 % en masa y de manera especialmente preferida entre 30 y 70 % en

masa. En este caso, el polvo de polímeros precipitados concomitantemente conforme al invento tiene una temperatura de fusión, determinada mediante una DSC, de por lo menos 175 °C, de manera preferida una temperatura de fusión de por lo menos 180 °C así como de manera especialmente preferida una temperatura de fusión de por lo menos 185 °C.

Además, para la precipitación concomitante se adecuan unas copoliámidas del tipo AABB, en las que hasta 20 % en moles de las diaminas y de los ácidos dicarboxílicos equivalentes molares se reemplazan por una lactama o respectivamente un ácido ω-amino-carboxílico con 10-12 átomos de C, así como unas copoliámidas del tipo AB, en las que hasta 20 % en moles de las lactamas o respectivamente de los ácidos ω-aminocarboxílicos con 10-12 átomos de C se reemplazan por unas diaminas y unos ácidos dicarboxílicos equivalentes molares con 10-14 átomos de C. El empleo de estos materiales precipitados mixtos, que contienen unas copoliámidas, es ventajoso cuando se deban de construir unas piezas con una pequeña contracción. De manera preferida, la respectiva proporción de los comonomeros en una o ambas poliamida(s), que se han de precipitar concomitantemente es limitada a 10 % en moles, de manera totalmente preferida, la proporción de los comonomeros se sitúa en como máximo 5 % en moles, en atención a obtener una más alta estabilidad de forma en caliente.

Las poliamidas que se han de emplear conforme al invento se distinguen por el hecho de que el polvo contiene por lo menos una poliamida del tipo AABB y por lo menos una poliamida del tipo AB. En este contexto se trata en cada caso de unos homopolímeros con la fórmula general:



así como de unas copoliámidas, que tienen en cada caso hasta 20 % en moles de los monómeros del respectivo otro tipo.

En este caso, tanto el componente AB como también el componente AABB puede estar estructurado de un modo totalmente lineal, o pueden estar ligeramente ramificados, puede establecerse tanto un exceso, una igualdad o un déficit de los grupos extremos ácidos con respecto a los grupos extremos amínicos. Para esto, en el caso de la policondensación se pueden añadir de acuerdo con el estado de la técnica unos agentes reguladores especiales. Se prefiere especialmente una relación equilibrada entre los grupos extremos ácidos y amínicos de 1,2:1 hasta 5:1. Otro sector preferido es un exceso de los grupos extremos amínicos con una relación de la amina al ácido de 1,2:1 hasta 5:1.

La nomenclatura de las poliamidas se ha regulado en la norma ISO 1874-1. En particular en el anejo A se describen la definición y la caracterización de las poliamidas alifáticas lineales. Las poliamidas del tipo XY, cuya utilización es conforme al invento, se obtienen a partir de una policondensación de diaminas con ácidos dicarboxílicos. Por "x" se entiende el número de los átomos de C en la diamina, y por "y" se entiende el número de los átomos de C en el ácido dicarboxílico. El polvo preferido tiene tanto unas diaminas como también unos ácidos dicarboxílicos de naturaleza alifática (lineal). En este caso, como eslabones monoméricos encuentran utilización, por ejemplo, unas diaminas escogidas entre el siguiente conjunto: decanodiamina, undecanodiamina, 1,12-diaminododecano, unos monómeros para los ácidos dicarboxílicos son, por ejemplo, ácido sebácico (ácido decanodioico, b = 8), ácido dodecanodioico (b = 10), ácido brasílico (b = 11) y ácido tetradecanodioico (b = 12).

Unos adecuados monómeros del tipo AB son, por ejemplo, ácido ω-amino-undecanoico, ácido ω-amino-dodecanoico o ω-lauro lactama.

Asimismo son un objeto del presente invento unos procedimientos para la producción de un polvo de polímeros conforme al invento, llevándose a disolución en común mediante calentamiento los respectivos componentes de poliamidas en el seno de un alcohol con 1-3 átomos de carbono, disminuyéndose la temperatura en una o varias etapas a una temperatura, a la que precipita una poliamida mixta, siendo separada la poliamida mixta con respecto del disolvente y/o siendo secada, e incorporándose y mezclándose en el polvo eventualmente unas sustancias auxiliares o unos materiales de carga.

En una forma de realización, los componentes poliamídicos son llevados a disolución a una temperatura de 130 °C - 180 °C bajo una presión autógena, y a continuación se disminuye la temperatura en una o varias etapas hasta 90 °C - 128 °C.

Los polvos conformes al invento son producidos de manera preferida mediante una reprecipitación en común de las poliamidas de los tipos AB y AABB a partir de una solución alcohólica bajo presión, de acuerdo con el documento de publicación para información de solicitud de patente alemana DE-OS 3510689. De manera preferida, se utiliza etanol como disolvente. Las temperaturas de disolución se mantienen dentro del intervalo de 135 - 175 °C, de manera preferida de 140 - 165 °C, las velocidades de enfriamiento se mantienen dentro del intervalo de 0,1 - 2,0 K/min, de manera preferida en el intervalo de 0,4 - 1,0 K/min. Las temperaturas de precipitación se sitúan en el intervalo de 90 - 130 °C, de manera preferida en el intervalo de 105 - 125 °C. Después de la disolución, la temperatura se mantiene de manera preferida durante desde 10 minutos hasta 3 horas a 110 °C - 128 °C y a continuación se disminuye la temperatura en una o varias etapas hasta 90 °C - 118 °C.

En un caso individual concreto, las condiciones de disolución y precipitación favorables para la respectiva mezcla de poliamidas pueden ser determinadas mediante ensayos manuales. Las concentraciones de las poliamidas, que se han de escoger, son de 5 - 30 % en peso, referidas a la suma de todas las poliamidas empleadas, de manera preferida de 10 - 25 % en peso, de manera especialmente preferida de 13 - 22 % en peso. Las temperaturas de disolución que son necesarias para conseguir una solución ópticamente transparente de poliamidas deben de ser determinadas mediante unos ensayos previos, debiendo de disolverse completamente también la poliamida que tiene la temperatura de fusión en cada caso más alta.

Para la obtención de unos polvos de poliamidas con una distribución más estrecha de tamaños de granos es posible conectar, antes de la precipitación propiamente dicha, una fase de formación de núcleos de acuerdo con el documento DE 19708946, en la que la solución de PA permanezca ópticamente transparente y no se observe ninguna cristalización exotérmica. Para esto, la solución alcohólica se agita isotérmicamente durante el período de tiempo precedentemente mencionado a 2 K hasta 20 K, de manera preferida a 5 K hasta 15 K por encima de la posterior temperatura de precipitación, y luego la temperatura se disminuye con las velocidades de enfriamiento antes mencionadas hasta la temperatura de precipitación que se ha de mantener lo más constante que sea posible. Unos equipos adecuados son unos recipientes con sistema de agitación, de manera preferida unos agitadores de paletas planas, sin embargo, es posible sin problemas llevar a cabo la precipitación en otros aparatos resistentes a la presión y/o en otros órganos de agitación. Para la eliminación de unos monómeros residuales o respectivamente unos oligómeros que eventualmente perturben en el caso de la posterior elaboración, una o varias de las poliamidas, que se han de precipitar, puede(n) ser sometida(s) previamente a una extracción.

Además, son un objeto del invento unos polvos precipitados concomitantemente a base de unas poliamidas del tipo AB con 10-12 átomos de carbono en la unidad de monómero y unas poliamidas del tipo AABB constituidas sobre la base de unas diaminas y unos ácidos dicarboxílicos que tienen en cada caso 10-14 átomos de carbono en la respectiva unidad de monómero, así como los antes mencionados materiales precipitados mixtos que se funden uniformemente, que se han precipitado concomitantemente, constituidos sobre la base de una o varias copoliamidas, que contienen hasta 20 % en moles de unos comonómeros del respectivamente otro tipo. Se adecuan especialmente unos materiales precipitados concomitantemente de una PA11 con una PA1010, de una PA11 con una PA1012, de una PA12 con una PA1012, de una PA12 con una PA1212 y de una PA12 con una PA1013.

Además, son objeto del presente invento unos cuerpos moldeados, que se han producido mediante un procedimiento que trabaja capa por capa, que funde selectivamente algunas zonas de la respectiva capa mediante la incorporación de energía electromagnética, los cuales están caracterizados por que los polvos constituyen unos materiales precipitados concomitantemente de las poliamidas del tipo AB con 10-12 átomos de carbono en la unidad de monómero y las poliamidas del tipo AABB constituida sobre la base de unas diaminas y unos ácidos dicarboxílicos que tienen en cada caso 10-14 átomos de carbono así como los antes mencionados materiales precipitados concomitantemente que se funden uniformemente, que se han precipitado concomitantemente, constituidos sobre la base de una o varias copoliamidas, que contienen hasta 20 % en moles de unos comonómeros del respectivamente otro tipo. Se adecuan especialmente unos cuerpos moldeados constituidos sobre la base de unos materiales precipitados concomitantemente de una PA11 con una PA1010, de una PA11 con una PA1012, de una PA12 con una PA1012, de una PA12 con una PA1212 y de una PA12 con una PA1013.

Los polvos de polímeros conformes al invento tienen la ventaja de que a partir de ellos, mediante un procedimiento que trabaja capa por capa, en el que se funden selectivamente algunas zonas de la respectiva capa, se obtienen unos cuerpos moldeados con una elevada estabilidad de forma en caliente, unos valores de tenacidad más altos, una mejor fidelidad de la forma y una mejor calidad de las superficies con respecto a unos cuerpos moldeados a base de los habituales polvos de poliamidas.

Los cuerpos moldeados producidos a partir de los polvos conformes al invento tienen en este caso unas propiedades mecánicas similarmente buenas a las de los cuerpos moldeados producidos a partir de los habituales polvos. También la elaborabilidad del polvo conforme al invento es comparable a la de los habituales polvos de poliamidas.

El polvo de polímeros conforme al invento se describe a continuación, sin que el invento deba de estar restringido a esto.

Un polvo conforme al invento se obtiene, por ejemplo, mediante un procedimiento que se apoya en el documento DE 29 06 647 B1 o en el documento DE 19708946, utilizándose allí como material de partida una poliamida del tipo AB. La mezcla de poliamidas a base de las poliamidas de los tipos AABB y AB se disuelve en etanol y se separa por cristalización en determinadas condiciones. Eventualmente a esto le sigue un tamizado de protección y una ulterior clasificación o molienda en frío. Un experto en la especialidad puede averiguar las condiciones fácilmente mediante unos ensayos previos orientadores.

En este caso, el polvo de polímeros precipitados concomitantemente conforme al invento tiene una temperatura de fusión, determinada mediante una DSC, de por lo menos 175 °C, de manera preferida una temperatura de fusión de

por lo menos 180 °C, así como de manera especialmente preferida una temperatura de fusión de por lo menos 185 °C.

5 El polvo conforme al invento se distingue también por una buena capacidad de corrimiento, o respectivamente por una buena aplicabilidad. La cantidad del agente auxiliar de corrimiento que se ha de emplear puede ser reducida, o respectivamente se puede renunciar totalmente a la utilización de un agente auxiliar de corrimiento.

La viscosidad en solución en una solución al 0,5 % de m-cresol según la norma ISO 307 se sitúa, en el caso de los polvos de poliamidas conformes al invento, de manera preferida en 1,4 hasta 2,1, de manera especialmente preferida en 1,5 hasta 1,9, y de manera muy especialmente preferida entre 1,6 y 1,7.

10 El polvo de polímeros conforme al invento tiene de manera preferida un polvo de una poliamida del tipo AB así como del tipo AABB con un tamaño medio de partículas de 10 a 250 µm, de manera preferida de 45 a 150 µm y de manera muy especialmente preferida de 50 a 125 µm.

15 La relación cuantitativa de la poliamida del tipo AABB a la poliamida del tipo AB es conforme al invento de 1:99 hasta 99:1, de manera preferida de 10:90 hasta 90:10, de manera especialmente preferida de 30:70 hasta 70:30 partes en masa de las respectivas poliamidas. Si se emplean unas copoliamidas, entonces son válidas las mencionadas relaciones másicas para las copoliamidas individuales basadas en los tipos AABB o respectivamente AB; unas proporciones en cada caso idénticas del otro tipo de monómero no son relevantes en este contexto.

20 El polvo de polímeros conforme al invento tiene de manera preferida unas densidades aparentes, medidas según la norma DIN 53468, de entre 300 y 700 g/l, de manera preferida de entre 400 y 600 g/l.

25 Además, el polvo de polímeros conforme al invento tiene de manera preferida unas superficies específicas según BET, medidas con nitrógeno gaseoso según la norma DIN ISO 9277:2003-05 (procedimiento volumétrico), de entre 1 y 15 m²/g, de manera especialmente preferida de entre 2 y 10 m²/g, y de manera muy especialmente preferida de entre 2,5 y 7 m²/g.

30 Los granulados de partida destinados a la elaboración para dar unos polvos conformes al invento son distribuidos comercialmente, por ejemplo, por la entidad Evonik-Degussa, Marl, Alemania (poliamida 12, nombre comercial VESTAMID serie L, poliamida 1010, VESTAMID Terra serie DS, poliamida 1012, VESTAMID Terra serie DD) o por la entidad ARKEMA, Serquigny, Francia (RILSAN B, poliamida 11, RILSAN A, poliamida 12).

35 Un polvo de polímeros conforme al invento puede contener además unas sustancias auxiliares y/o unos materiales de carga y/u otros pigmentos orgánicos o inorgánicos. Tales sustancias auxiliares pueden ser p.ej. unos agentes auxiliares de corrimiento, tales como p.ej. unos ácidos silícicos precipitados y/o pirógenos. Unos ácidos silícicos pirógenos son ofrecidos, por ejemplo, bajo el nombre de producto Aerosil®, con diferentes especificaciones, por la entidad Evonik-Degussa GmbH. De manera preferida, el polvo de polímeros conforme al invento contiene menos que 3 % en peso, de manera preferida desde menos que 0,001 hasta 2 % en peso, y de manera muy especialmente preferida desde menos que 0,05 hasta 1 % en peso, de tales sustancias auxiliares, referido a la suma de los polímeros presentes. Los materiales de carga pueden ser p.ej. unas partículas de vidrio, metal o material cerámico, tales como p.ej. unas bolas de vidrio, unas bolas de acero o una arena gruesa de metal o unos pigmentos ajenos, tales como p.ej. unos óxidos de metales de transición. Los pigmentos pueden ser, por ejemplo, unas partículas de dióxido de titanio basadas en rutilo o anatasa, o unas partículas de negro de carbono.

45 Las partículas del material de carga tienen en este caso de manera preferida un tamaño medio de partículas más pequeño o aproximadamente igual de grande que el de las partículas de las poliamidas. De manera preferida, el tamaño medio de partículas d₅₀ de los materiales de carga no debería sobrepasar al tamaño medio de partículas de las poliamidas en más de un 20 %, de manera preferida en más de un 15 % y de manera muy especialmente preferida en más de un 5 %. El tamaño de partículas está especialmente limitado por la altura constructiva permitida o respectivamente por el espesor de capa permitido en la instalación de producción rápida de prototipos / manufactura rápida.

50 De manera preferida, el polvo de polímeros conforme al invento contiene menos que 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 las poliamidas presentes.

55 En el caso de sobrepasarse los límites máximos indicados para las sustancias auxiliares y/o los materiales de carga, según sea el material de carga o la sustancia auxiliar que se emplee, puede llegarse a unos manifiestos empeoramientos de las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados, que habían sido producidos mediante tales polvos de polímeros.

60 Asimismo es posible mezclar unos polvos de polímeros habituales con los polvos de polímeros conformes al invento. De esta manera se pueden producir unos polvos de polímeros con una combinación adicional de propiedades

superficiales. El procedimiento para la producción de tales mezclas se puede deducir p.ej. del documento DE 34 41 708.

5 Para el mejoramiento de la igualación de la masa fundida en el caso de la producción de los cuerpos moldeados, al polvo de poliamida se le puede añadir un agente de igualación tal como, por ejemplo, unos jabones metálicos, de manera preferida unas sales de metales alcalinos o alcalino-térreos de los ácidos alcano-monocarboxílicos o ácidos dímeros, que constituyen su fundamento. Las partículas de jabones metálico pueden ser incorporadas en las partículas del polímero, pero también se pueden presentar unas mezclas de unas partículas finamente divididas de jabones metálicos y de partículas del polímero.

10 Los jabones metálicos se emplean en unas proporciones de 0,01 a 30 % en peso, de manera preferida de 0,5 a 15 % en peso, referidas a la suma de las poliamidas presentes en el polvo. Como jabones metálicos se emplearon de manera preferida las sales de sodio o calcio de los ácidos alcano-monocarboxílicos o ácidos dímeros, que constituyen su fundamento. Ejemplos de unos productos disponibles comercialmente son Licomont NaV 101 o Licomont CaV 102 de la entidad Clariant.

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

25 Son un objeto del presente invento también unos procedimientos para la producción de unos cuerpos moldeados mediante unos procedimientos que trabajan capa por capa, en los que se funden selectivamente algunas zonas mediante la incorporación de energía electromagnética, en los que se utilizan unos polvos de polímeros conformes al invento, obtenidos mediante una reprecipitación en común de por lo menos una poliamida del tipo AB, preparada mediante una polimerización de unas lactamas con 10-12 átomos de carbono en la unidad de monómero o mediante una policondensación de los correspondientes ácidos ω -aminocarboxílicos con 10-12 átomos de carbono en la unidad de monómero, y por lo menos una poliamida del tipo AABB, preparada mediante una policondensación de unas diaminas y unos ácidos dicarboxílicos que tienen en cada caso 10-14 átomos de carbono en la unidad de monómero.

35 Además, son objeto del invento unos procedimientos para la producción de unos cuerpos moldeados mediante unos procedimientos que trabajan capa por capa, en los que se utilizan unas copoliamidas del tipo AABB, en las que hasta 20 % en moles de las diaminas y los ácidos dicarboxílicos equivalentes molares se reemplaza por una lactama o respectivamente por un ácido ω -amino-carboxílico con 10-12 átomos de C, así como unas copoliamidas del tipo AB, en las que hasta 20 % en moles de las lactamas o respectivamente de los ácidos ω -aminocarboxílicos con 10-12 átomos de C se reemplaza por unas diaminas y unos ácidos dicarboxílicos equivalentes molares con 10-14 átomos de C. El empleo de estos materiales precipitados mixtos que contienen unas copoliamidas, es ventajoso, por ejemplo, cuando se deban de construir unas piezas con una pequeña contracción. De manera preferida, la respectiva proporción de comonómeros es restringida a 10 % en moles en una o ambas de las poliamidas que se han de precipitar concomitantemente, de manera totalmente preferida la proporción de los comonómeros se sitúa en como máximo 5 % en moles en atención a obtener una más alta estabilidad de forma en caliente.

50 De manera preferida, en los procedimientos que trabajan capa por capa se emplea un material precipitado mixto a base de una PA11 o una PA12 así como, en calidad de una poliamida del tipo AABB, una escogida entre el conjunto formado por una PA1010, una PA1012, una PA1212 y una PA1013. De manera especialmente preferida, para el procedimiento de conformación que trabaja capa por capa se emplea un polvo obtenido mediante una precipitación concomitante de una PA11 con una PA1010, de una PA11 con una PA1012, de una PA12 con una PA1012, de una PA12 con una PA1212 y de una PA12 con una PA1013. La proporción de la poliamida del tipo AABB se sitúa en este caso entre 2 y 98 % en masa, de manera preferida entre 10 y 90 % en masa y de manera especialmente preferida entre 30 y 70 % en masa. En este caso, el polvo de polímeros precipitados concomitantemente conforme al invento tiene una temperatura de fusión determinada mediante una DSC, de por lo menos 175 °C, de manera preferida una temperatura de fusión de por lo menos 180 °C así como de manera especialmente preferida una temperatura de fusión de por lo menos 185 °C.

60 La energía se incorpora mediante una radiación electromagnética, y la selectividad se incorpora, por ejemplo, mediante máscaras, aplicación de agentes inhibidores, agentes absorbentes, elementos susceptores, o sino mediante un enfoque de la radiación. Después del enfriamiento de todas las capas se puede retirar el cuerpo moldeado conforme al invento.

65 Los Ejemplos siguientes para tales procedimientos sirven para la explicación, sin querer limitar el invento a ellos.

Los procedimientos de sinterización con rayos láser son suficientemente conocidos y se basan en la sinterización selectiva de partículas de polímeros, siendo sometidas algunas capas de las partículas de polímeros brevemente a una luz láser y siendo unidas entre sí de esta manera las partículas de polímeros, que habían sido sometidas a la luz láser. Mediante la sinterización consecutiva de capas de las partículas de polímeros se producen unos objetos tridimensionales. Unos detalles acerca del procedimiento de la sinterización selectiva con rayos láser se pueden tomar p.ej. de los documentos US 6.136.948 y WO 96/06881.

Otros procedimientos bien apropiados son el procedimiento SIV, tal como se ha descrito en el documento WO 01/38061, o un procedimiento tal como se ha descrito en el documento EP 1 015 214. Ambos procedimientos trabajan con una calefacción superficial por infrarrojos para la fusión del polvo. La selectividad de la fusión se consigue, en el caso del primero de ellos, mediante la aplicación de un agente inhibidor y en el caso del segundo procedimiento mediante una máscara. Otro procedimiento se describe en el documento DE 103 11 438. En el caso de éste, la energía requerida para la fusión es incorporada mediante un generador de microondas, y la selectividad se consigue mediante la aplicación de un elemento susceptible.

Los cuerpos moldeados conformes al invento, que se producen mediante un procedimiento que trabaja capa por capa, en el que se funden selectivamente algunas zonas, se distinguen por el hecho de que ellos contienen por lo menos una poliamida del tipo AB, preparada mediante una policondensación de unas diaminas y unos ácidos dicarboxílicos, de manera preferida una poliamida del tipo AB, escogida entre el conjunto formado por unas poliamidas del tipo AB con 10-12 átomos de carbono en la unidad de monómero, y por lo menos una poliamida escogida entre el conjunto formado por las poliamidas del tipo AABB constituidas sobre la base de unas diaminas y unos ácidos dicarboxílicos que tienen en cada caso 10-14 átomos de carbono en la respectiva unidad de monómero. Se prefieren especialmente unos cuerpos moldeados de una PA11 en mezcla con una PA1010, de una PA11 con una PA1012, de una PA12 con una PA1012, de una PA12 con una PA1212 y de una PA12 con una PA1013.

De manera especialmente preferida, los cuerpos moldeados conformes al invento contienen como una poliamida del tipo AABB una PA1010, PA1012, PA1013 o PA1212.

Los cuerpos moldeados pueden contener además unos materiales de carga y/o unas sustancias auxiliares tales como p.ej. unos agentes estabilizadores térmicos, tales como p.ej. unos derivados fenólicos impedidos estéricamente. Los materiales de carga pueden ser p.ej. unas partículas de vidrio o de un material cerámico y también unas partículas metálicas, tales como, por ejemplo una arena gruesa de aluminio, unas bolas de hierro, o respectivamente unas correspondientes bolas huecas. De manera preferida, los cuerpos moldeados conformes al invento contienen unas partículas de vidrio, de manera muy especialmente preferida unas bolas de vidrio. De manera preferida, los cuerpos moldeados conformes al invento contienen menos que 3 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,001 a 2 % en peso y de manera muy especialmente preferida de 0,05 a 1 % en peso de tales sustancias auxiliares, referido a la suma de los polímeros presentes. De manera asimismo preferida, los cuerpos moldeados conformes al invento contienen menos que 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 de polímeros conforme al invento así como su utilización, sin limitar el invento a estos Ejemplos.

Ejemplos:

Los siguientes métodos se utilizaron para la determinación de las magnitudes de medición, pudiéndose emplear los procedimientos de medición tanto para los eductos que se han de emplear, como también para los respectivos productos.

Determinación de los tamaños de partículas

El tamaño medio de partículas y la distribución de tamaños de partículas se determinan mediante difracción de rayos láser. Las mediciones se llevan a cabo con un aparato Malvern Mastersizer 2000. Se trata de una medición en seco. Para la medición se añaden dosificadamente en cada caso 20-40 g de polvo por medio de un aparato dispersador en seco Scirocco. El canal de sacudimiento se hace funcionar con una velocidad de aportación de 70 %. La presión del aire de dispersión es de 3 bares. En el caso de cada medición se efectuó una medición del fondo (10 segundos / 10.000 de mediciones individuales). El período de tiempo de medición de la muestra es de 5 segundos (5.000 mediciones individuales). El índice de refracción, así como el valor de luz azul están establecidos fijamente en 1,52. Para la evaluación se aprovechó la teoría de Mie.

La viscosidad relativa en solución se obtiene en una solución de m-cresol al 0,5 % en peso según la norma ISO 307.

La superficie específica según BET se determina mediante adsorción de gases de nitrógeno (con una aportación volumétrica continua del gas) según la norma DIN ISO 9277:2003-05 con un aparato de adsorción de gases TriStar 3000 (Software Win 3000, V6.03) de la entidad Micromeritics para la determinación de la superficie específica según el procedimiento de BET. El nitrógeno tiene una pureza de 99,996 % en volumen. Para esto se determinan varios

(siete) puntos de medición a unas presiones relativas p/p_0 comprendidas entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 0,20.

La calibración del volumen muerto (inactivo) se efectúa mediante He (con una pureza de por lo menos 99,996 %).

5 Las muestras se desgasifican en cada caso durante una hora a 25 °C y durante 16 horas a 80 °C bajo vacío. La superficie específica es referida a la muestra desgasificada. La evaluación se efectúa de acuerdo con la norma DIN ISO 9277:2003-05, capítulo 7.2 mediante una determinación de múltiples puntos.

Las densidades aparentes se miden de acuerdo con la norma DIN 53468.

10 El punto de fusión de los cristallitos T_m y la entalpía de fusión se determinan mediante una DSC (en un aparato Perkin Elmer Diamond con una velocidad de calentamiento de 20 K por min), apoyándose en las normas ISO 11357 y DIN 53765.

15 La capacidad de corrimiento se mide apoyándose en la norma DIN EN ISO 6186, procedimiento A. La capacidad de corrimiento es caracterizada por el período de tiempo de corrimiento. Por este concepto se ha de entender el período de tiempo de salida t_R de una cantidad definida de polvo a través de un embudo con unas dimensiones fijamente establecidas.

20 Para el ensayo se utilizan los siguientes aparatos: un vaso de precipitados con una capacidad de 500 ml, una báscula con una precisión de $\pm 0,5$ g, un embudo de ensayo según la norma DIN EN ISO 6186 con unas toberas de 10 mm, 15 mm, 25 mm, y un cronómetro, legible con una precisión de 0,1 segundos.

25 En el vaso de precipitados se pesan inicialmente de manera exacta 150 g de un polvo. Los grumos eventualmente presentes son triturados con precaución. En el caso de la introducción de la muestra en el embudo de salida limpio se mantiene cerrado el orificio de éste. Entonces se determina el período de tiempo que transcurre desde la apertura exenta de sacudimientos del embudo hasta el momento en el que el polvo ha salido completamente. El polvo fino adherido a las paredes del embudo queda sin tomar en cuenta. Por regla general, se escoge la tobera de salida 2 con el diámetro de $15 \pm 0,01$ mm. No obstante, según sea la constitución del polvo, se puede utilizar también la tobera de salida 1 con el diámetro de $10 \pm 0,01$ mm o la tobera de salida 3 con el diámetro de $25 \pm 0,01$ mm.

30 El diámetro de la boquilla de salida se señala como un índice.

t_{R10} , t_{R15} , t_{R25}

35 El período de tiempo de corrimiento t_R se determina mediante una formación del valor medio a partir de 3 mediciones. El período de tiempo se indica en segundos enteros.

40 El módulo E y la resistencia a la tracción se determinan de acuerdo con la norma DIN/EN/ISO 527, las tenacidades a los impactos se determinan según la norma ISO 179/1eA. Las temperaturas de Vicat se miden según la norma ISO 306/2008 en un aceite.

Ejemplo 1:

Para la preparación de una PA 1010, un autoclave con sistema de agitación que tenía una capacidad de 200 l se cargó con las siguientes sustancias empleadas:

45 34,957 kg de 1,10-decanodiamina (como una solución acuosa al 98,5 %),
40,902 kg de ácido sebácico así como
8,6 g de una solución acuosa al 50 % de ácido hipofosforoso (que corresponde a 0,006 % en peso) con
25,3 kg de agua VE (totalmente desionizada)

50 Las sustancias empleadas se fundieron en una atmósfera de nitrógeno y, mediando agitación en un autoclave cerrado, se calentaron a aproximadamente 220 °C, ajustándose una presión interna de aproximadamente 20 bares. Esta presión interna se mantuvo durante 2 horas; después de esto, la masa fundida se calentó ulteriormente a 270 °C mediando una descompresión continua hasta la presión normal y luego se mantuvo a esta temperatura durante 1,5 horas en una corriente de nitrógeno. A continuación, en el transcurso de 3 horas se descomprimió a la presión atmosférica y se condujo nitrógeno durante otras 3 horas a través de la masa fundida, hasta que con ayuda del momento de torsión ya no se indicase ningún aumento ulterior de la viscosidad de la masa fundida. Después de esto, la masa fundida se descargó mediante una bomba de engranajes y se granuló en forma de un cordón. El granulado se secó durante 24 horas bajo nitrógeno a 80 °C.

60 Descarga: 65 kg

El producto tenía los siguientes valores característicos:

Punto de fusión de los cristallitos T_m : 192 °C y 204 °C

Entalpía de fusión: 78 J/g

65 Viscosidad relativa en solución η_{rel} : 1,76

Ejemplo 2: Preparación de una PA1012

Apoyándose en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar unas con otras las siguientes sustancias empleadas:

- 5 34,689 kg de 1,10-decanodiamina (al 98,7 %),
46,289 kg de ácido dodecanodioico así como 9,2 g de una solución acuosa al 50 % de ácido hipofosforoso (que corresponde a 0,006 % en peso) con
20,3 kg de agua VE

La cantidad descargada del producto, 73,6 kg, tenía los siguientes valores característicos:

- 10 Punto de fusión de los cristallitos T_m : 191 °C
Entalpía de fusión: 74 J/g
Viscosidad relativa en solución η_{rel} : 1,72

Ejemplo 3: Preparación de una PA1013

- 15 Apoyándose en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar unas con otras las siguientes sustancias empleadas:

- 33,521 kg de 1,10-decanodiamina (al 98,7 %),
47,384 kg de ácido brasílico así como
20 9,5 g de una solución acuosa al 50 % de ácido hipofosforoso (que corresponde a 0,006 % en peso) con
20,5 kg de agua VE

El producto tenía los siguientes valores característicos:

- 25 Viscosidad relativa en solución η_{rel} : 1,66
Punto de fusión de los cristallitos T_m : 183 °C
Entalpía de fusión: 71 J/g

Ejemplo 4: Preparación de una PA1212

Apoyándose en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar una con otra las siguientes sustancias empleadas:

- 30 33,366 kg de 1,12-dodecanodiamina (como una solución acuosa al 97,5 %),
37,807 kg de ácido dodecanodioico así como
8,1 g de una solución acuosa al 50 % de ácido hipofosforoso (que corresponde a 0,006 % en peso) con
20,5 kg de agua VE

- 35 El producto tenía los siguientes valores característicos:

- Punto de fusión de los cristallitos T_m : 183 °C
Entalpía de fusión: 75 J/g
40 Viscosidad relativa en solución η_{rel} : 1,81

Ejemplo 5: Preparación de una CoPA1012/12 (92:8)

Apoyándose en el Ejemplo 1 se hacen reaccionar una con otra las siguientes sustancias empleadas:

- 45 29,774 kg de 1,10-decanodiamina (como una solución acuosa al 99,3 %),
39,532 kg de ácido dodecanodioico,
5,891 kg de laurólactama así como
7,9 g de una solución acuosa al 50 % de ácido hipofosforoso (que corresponde a 0,006 % en peso) con
25,5 kg de agua VE

- 50 El producto tenía los siguientes valores característicos

- Punto de fusión de los cristallitos T_m : 186 °C
Entalpía de fusión: 75 J/g
Viscosidad relativa en solución η_{rel} : 1,72

- 55 **Ejemplo 6:** Reprecipitación de una poliamida 12 (PA 12) (no es conforme al invento)

- 40 kg de una PA 12 no regulada, preparada mediante una polimerización hidrolítica, con una viscosidad relativa en solución de 1,62 y un contenido de grupos extremos de 75 mmol/kg de COOH o respectivamente 69 mmol/kg de NH₂ se llevan a 145 °C con 2.500 l de etanol, desnaturalizado con 2-butanona y con un contenido de agua de 1 %, en el transcurso de 2,5 horas en un recipiente con sistema de agitación con una capacidad de 800 l y se dejan a esta temperatura durante 1 hora mediando agitación. A continuación, la temperatura de la camisa se reduce a 124 °C y mediando separación por destilación continua del etanol con una velocidad de enfriamiento de 25 K/h, con el mismo número de revoluciones del agitador, la temperatura interna se lleva a 125 °C. A partir de este momento, con la misma velocidad de agitación se mantiene la temperatura de la camisa a 2 K - 3 K por debajo de la temperatura interna. La temperatura interna se lleva a 117 °C con la misma velocidad de enfriamiento y luego se mantiene constante durante 60 minutos. Después de esto, con una velocidad de enfriamiento de 40 K/h, se separa por destilación ulteriormente y de esta manera se lleva la temperatura interna a 111 °C. A esta temperatura comienza la

precipitación, que es reconocible en el desarrollo de calor. La velocidad de destilación se aumenta hasta tal punto que la temperatura interna no sobrepase los 111,3 °C. Después de 25 minutos, la temperatura interna disminuye, lo que indica el final de la precipitación. Mediante una separación por destilación ulterior y un enfriamiento a través de la camisa, la temperatura de la suspensión se lleva a 45 °C y la suspensión se transfiere después de esto a un aparato secador de paletas. El etanol se separa por destilación a 70 °C/400 mbar y el residuo se seca posteriormente a continuación a 20 mbar/86 °C durante 3 horas.

Se obtiene una PA12 precipitada con un diámetro medio de granos de 55 µm. La densidad aparente fue de 435 g/l.

Ejemplo 7: Reprecipitación de una poliamida 11 (PA11) (no es conforme al invento):

Análogamente al Ejemplo 6 se reprecipitan 40 kg de un granulado comercial de una PA11 (RILSAN® BMNO TL de la entidad ARKEMA) para dar un polvo con los siguientes valores característicos:

Punto de fusión de los cristallitos T_m : 192 °C y 200 °C
 Entalpía de fusión: 128 J/g
 Viscosidad relativa en solución η_{rel} : 1,66
 Densidad aparente 391 g/l. BET: 4,80 m²/g
 D(10 %) = 44 µm D(50 %) = 59 µm D(90 %) = 84 µm

Ejemplo 8: Reprecipitación de una PA 1010 (no es conforme al invento)

Apoyándose en el Ejemplo 6 se reprecipitan 40 kg del modelo de una PA 1010 obtenido en el Ejemplo 1; en este caso, las condiciones de precipitación son modificadas, en comparación con el Ejemplo 10, de la siguiente manera:

Temperatura de disolución: 155 °C, temperatura de formación de núcleos/tiempo: 128 °C/60 min
 temperatura de precipitación: 120 °C, período de tiempo de precipitación: 1 hora, número de revoluciones del agitador: 90 rpm (revoluciones por minuto)

Punto de fusión de los cristallitos T_m : 192 °C y 206 °C
 Entalpía de fusión: 128 J/g
 Viscosidad relativa en solución η_{rel} : 1,69
 Densidad aparente 380 g/l. BET: 6,80 m²/g
 D(10 %) = 44 µm D(50 %) = 69 µm D(90 %) = 103 µm

Ejemplo 9: Reprecipitación de la PA 1012 (no es conforme al invento):

De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan 40 kg del modelo de granulado de PA 1012 obtenido en el Ejemplo 2, siendo modificadas las condiciones de precipitación en comparación con el Ejemplo 6 de la siguiente manera:

Temperatura de disolución: 155 °C, temperatura de formación de núcleos: 141 °C, temperatura de precipitación: 123 °C, período de tiempo de precipitación: 40 minutos, número de revoluciones del agitador: 110 rpm

Punto de fusión de los cristallitos T_m : 191 °C y 202 °C
 Entalpía de fusión: 148 J/g
 Viscosidad relativa en solución η_{rel} : 1,69
 Densidad aparente 430 g/l. BET: 3,90 m²/g
 D(10 %) = 34 µm D(50 %) = 65 µm D(90 %) = 94 µm

Ejemplo 10: Reprecipitación de una PA 1212 (no es conforme al invento):

De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan 40 kg del modelo de granulado de PA 1212 obtenido en el Ejemplo 4, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

Temperatura de disolución: 155 °C, temperatura de formación de núcleos: 123 °C, período de tiempo de formación de núcleos: 60 min, temperatura de precipitación 117 °C, período de tiempo de precipitación: 60 minutos, número de revoluciones del agitador: 110 rpm

Densidad aparente 392 g/l. BET: 5,60 m²/g
 D(10 %) = 33 µm D(50 %) = 75 µm D(90 %) = 114 µm
 Punto de fusión de los cristallitos T_m : 187 °C y 194 °C
 Entalpía de fusión: 143 J/g
 Viscosidad relativa en solución η_{rel} : 1,79

Ejemplo 11: Reprecipitación de una PA 1013 (no es conforme al invento):

ES 2 449 381 T3

De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan 40 kg del modelo de granulado de PA 1013 obtenido en el Ejemplo 3, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

5 Temperatura de disolución: 145 °C, temperatura de formación de núcleos: 113 °C, período de tiempo de formación de núcleos: 60 min, temperatura de precipitación: 102 °C, período de tiempo de precipitación: 60 minutos, número de revoluciones del agitador: 110 rpm

Densidad aparente 452 g/l. BET: 4,40 m²/g
D(10 %) = 25 μm D(50 %) = 59 μm D(90 %) = 94 μm
10 Punto de fusión de los cristallitos T_m: 182 °C y 190 °C
Entalpía de fusión: 143 J/g
Viscosidad relativa en solución η_{rel}: 1,62

Ejemplo 12: Reprecipitación de una PA 1010 en común con una PA11 (conforme al invento):

15 De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan en cada caso 20 kg del modelo de granulado de PA 1010 obtenido en el Ejemplo 1 y de la RILSAN® BMNO TL (de ARKEMA) empleada en el Ejemplo 6, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

20 Temperatura de disolución: 145 °C, temperatura de formación de núcleos: 118 °C, período de tiempo de formación de núcleos: 60 min, temperatura de precipitación: 112 °C, período de tiempo de precipitación: 60 minutos, número de revoluciones del agitador: 110 rpm

Densidad aparente 498 g/l. BET: 1,40 m²/g
25 D(10 %) = 41 μm D(50 %) = 66 μm D(90 %) = 103 μm
Punto de fusión de los cristallitos T_m: 192 °C y 198 °C
Entalpía de fusión: 127 J/g
Viscosidad relativa en solución η_{rel}: 1,72

30 **Ejemplo 13:** Reprecipitación de una PA 1012 en común con una PA11 (conforme al invento):

De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan en cada caso 20 kg del modelo de granulado de PA 1012 obtenido en el Ejemplo 2 y de la RILSAN® BMNO TL (de ARKEMA) empleada en el Ejemplo 7, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

35 Temperatura de disolución: 155 °C, temperatura de formación de núcleos: 118 °C, período de tiempo de formación de núcleos: 60 min, temperatura de precipitación: 108 °C, período de tiempo de precipitación: 60 minutos, número de revoluciones del agitador: 110 rpm

Densidad aparente 438 g/l. BET: 7,40 m²/g
40 D(10 %) = 44 μm D(50 %) = 69 μm D(90 %) = 104 μm
Punto de fusión de los cristallitos T_m: 192 °C y 198 °C
Entalpía de fusión: 127 J/g
Viscosidad relativa en solución η_{rel}: 1,72

45 **Ejemplo 14:** Reprecipitación de una PA 1012 en común con una PA12 (conforme al invento):

De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan en cada caso 20 kg del modelo de granulado de PA 1012 obtenido en el Ejemplo 2 y de la PA12 no regulada empleada en el Ejemplo 5, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

50 Temperatura de disolución: 155 °C, temperatura de formación de núcleos: 118 °C, período de tiempo de formación de núcleos: 60 min, temperatura de precipitación: 111 °C, período de tiempo de precipitación: 60 minutos, número de revoluciones del agitador: 110 rpm

Densidad aparente 425 g/l. BET: 8,10 m²/g
55 D(10 %) = 34 μm D(50 %) = 62 μm D(90 %) = 114 μm
Punto de fusión de los cristallitos T_m: 198 °C
Entalpía de fusión: 137 J/g
60 Viscosidad relativa en solución η_{rel}: 1,64

Ejemplo 15: Reprecipitación de una PA 1013 en común con una PA12 (conforme al invento):

65 De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan en cada caso 20 kg del modelo de granulado de PA 1013 obtenido en el Ejemplo 3 y de una PA 12 no regulada, empleada en el Ejemplo 6, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

Temperatura de disolución: 145 °C, temperatura de formación de núcleos: 114 °C, período de tiempo de formación de núcleos: 60 min, temperatura de precipitación: 101 °C, período de tiempo de precipitación: 60 minutos, número de revoluciones del agitador: 110 rpm

5 Densidad aparente 425 g/l. BET: 7,20 m²/g
 D(10 %) = 23 μm D(50 %) = 46 μm D(90 %) = 78 μm
 Punto de fusión de los cristallitos T_m: 183 °C
 10 Entalpía de fusión: 117 J/g
 Viscosidad relativa en solución η_{rel}: 1,64

Ejemplo 16: Reprecipitación de una PA 1212 en común con una PA12 (conforme al invento):

15 De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan en cada caso 20 kg del modelo de granulado de PA 1212 obtenido en el Ejemplo 4 y de la PA 12 no regulada empleada en el Ejemplo 6, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

20 Temperatura de disolución: 152 °C, temperatura de formación de núcleos: 118 °C, período de tiempo de formación de núcleos: 60 min, temperatura de precipitación: 111 °C, período de tiempo de precipitación: 60 minutos, número de revoluciones del agitador: 110 rpm

Densidad aparente 408 g/l. BET: 8,1 m²/g
 D(10 %) = 60 μm D(50 %) = 85 μm D(90 %) = 110 μm
 25 Punto de fusión de los cristallitos T_m: 186 °C
 Entalpía de fusión: 137 J/g
 Viscosidad relativa en solución η_{rel}: 1,76

Ejemplo 17: Reprecipitación de una CoPA 1012/12 en común con una PA12 (conforme al invento):

30 De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan en cada caso 20 kg del modelo de granulado de CoPA 1012/12 obtenido en el Ejemplo 5 y de la PA12 no regulada empleada en el Ejemplo 6, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

35 Temperatura de disolución: 145 °C, temperatura de formación de núcleos: 112 °C, período de tiempo de formación de núcleos: 45 min, temperatura de precipitación: 107 °C, período de tiempo de precipitación: 60 minutos, número de revoluciones del agitador: 120 rpm

Densidad aparente 424 g/l. BET: 3,2 m²/g
 D(10 %) = 31 μm D(50 %) = 54 μm D(90 %) = 89 μm
 40 Punto de fusión de los cristallitos T_m: 185 °C
 Entalpía de fusión: 120 J/g
 Viscosidad relativa en solución η_{rel}: 1,65

Ejemplo 18: Reprecipitación de una CoPA 1012/12 en común con una PA12 (conforme al invento):

45 De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan en cada caso 20 kg del modelo de granulado de CoPA 1012/12 obtenido en el Ejemplo 5 y de la PA12 no regulada empleada en el Ejemplo 6, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

50 Temperatura de disolución: 145 °C, temperatura de formación de núcleos: 112 °C, período de tiempo de formación de núcleos: 45 min, temperatura de precipitación: 110 °C, período de tiempo de precipitación: 60 minutos, número de revoluciones del agitador: 120 rpm

Densidad aparente 410 g/l. BET: 4,8 m²/g
 D(10 %) = 29 μm D(50 %) = 52 μm D(90 %) = 91 μm
 55 Punto de fusión de los cristallitos T_m: 185 °C
 Entalpía de fusión: 120 J/g
 Viscosidad relativa en solución η_{rel}: 1,64

60 **Ejemplo 19:** Reprecipitación de una PA 1012 en común con una PA12 (conforme al invento):

De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan 2 kg del modelo de granulado de PA 1012 obtenido en el Ejemplo 2 y 38 kg de la PA12 no regulada, empleada en el Ejemplo 5, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

65

Temperatura de disolución: 142 °C, temperatura de formación de núcleos: ninguna, período de tiempo de formación de núcleos: ninguno, temperatura de precipitación: 107 °C, período de tiempo de precipitación: 120 minutos, número de revoluciones del agitador: 110 rpm

5 Densidad aparente 426 g/l. BET: 5,80 m²/g
 D(10 %) = 40 μm D(50 %) = 62 μm D(90 %) = 96 μm
 Punto de fusión de los cristallitos T_m: 184 °C
 Entalpía de fusión: 119 J/g
 Viscosidad relativa en solución η_{rel}: 1,61

10

Ejemplo 20: Reprecipitación de una PA 1012 en común con una PA12 (conforme al invento):

De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan 2 kg del modelo de granulado de PA 1012 obtenido en el Ejemplo 2 y 38 kg de la PA12 no regulada empleada en el Ejemplo 5, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

15

Temperatura de disolución: 142 °C, temperatura de formación de núcleos: ninguna, período de tiempo de formación de núcleos: ninguno, temperatura de precipitación: 107 °C, período de tiempo de precipitación: 120 minutos, número de revoluciones del agitador: 110 rpm

20

Densidad aparente 409 g/l. BET: 7,50 m²/g
 D(10 %) = 37 μm D(50 %) = 55 μm D(90 %) = 82 μm
 Punto de fusión de los cristallitos T_m: 185 °C
 Entalpía de fusión: 119 J/g
 Viscosidad relativa en solución η_{rel}: 1,61

25

Ejemplo 21: Reprecipitación de una PA 1013 en común con una PA12 (conforme al invento):

De un modo correspondiente al Ejemplo 6 se reprecipitan 6 kg del modelo de granulado de PA 1013 obtenido en el Ejemplo 3 y 34 kg de la PA12 no regulada empleada en el Ejemplo 5, siendo modificadas las condiciones de precipitación de la siguiente manera:

30

Temperatura de disolución: 147 °C, temperatura de formación de núcleos: 113 °C, período de tiempo de formación de núcleos: 30 min, temperatura de precipitación: 109 °C, período de tiempo de precipitación: 120 minutos, número de revoluciones del agitador: 110 rpm

35

Densidad aparente 378 g/l. BET: 8,20 m²/g
 D(10 %) = 28 μm D(50 %) = 51 μm D(90 %) = 83 μm
 Punto de fusión de los cristallitos T_m: 197 °C
 Entalpía de fusión: 124 J/g
 Viscosidad relativa en solución η_{rel}: 1,64

40

El polvo conforme al invento se distingue también por una buena capacidad de corrimiento, o respectivamente por una buena aplicabilidad. La cantidad del agente auxiliar de corrimiento que se ha de emplear puede ser reducida, o respectivamente se puede renunciar completamente a la utilización de un agente auxiliar de corrimiento. La siguiente Tabla muestra los resultados encontrados:

45

Producto	Aplicable a un sistema en 3D SPro 60 HDHS		Período de tiempo de corrimiento t _{R15} en s	
	con un agente auxiliar de corrimiento	sin ningún agente auxiliar de corrimiento	con un agente auxiliar de corrimiento	sin ningún agente auxiliar de corrimiento
Polvo del Ej. 6:	sí	no	25,7	no es capaz de corrimiento
Polvo del Ej. 19:	sí	sí	19	28
Polvo del Ej. 20:	sí	sí	17	24
Polvo del Ej. 21:	sí	sí	32	111 (con golpes)

Ejemplos 22 - 25: Elaboración de los polvos conformes al invento de PA12/PA1013 procedentes del Ejemplo 15 para dar unos cuerpos moldeados en el procedimiento de SLS.

50

Siempre y cuando que no se haya mencionado otra cosa distinta, los siguientes ensayos de elaboración se llevan a cabo en una máquina EOSINT P380 de la entidad EOS, Krailing:

Ejemplo 22:

5

Condiciones de elaboración:

Calefacción de la cámara de proceso: 165 °C

Espesor de capa: 0,15 mm

Potencia del láser: 19 W

10 Velocidad de la iluminación: 1.100 mm/s

Distancia de compuertas: 0,3 mm

Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.800 MPa

15 Resistencia a la tracción: 46,5 MPa

Tenacidad al impacto con entalladura a -30 °C: 5,45 KJ/m²

Ejemplo 23:

20

Condiciones de elaboración:

Calefacción de la cámara de proceso: 164 °C

Espesor de capa: 0,15 mm

Potencia del láser: 19 W

25 Velocidad de la iluminación: 1.100 mm/s

Distancia de compuertas: 0,3 mm

Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.800 MPa

30 Resistencia a la tracción: 48,6 MPa

Tenacidad al impacto con entalladura a -30 °C: 4,14 KJ/m²

Ejemplo 24:

35

Condiciones de elaboración:

Calefacción de la cámara de proceso: 167 °C

Espesor de capa: 0,15 mm

Potencia del láser: 19 W

40 Velocidad de la iluminación: 1.100 mm/s

Distancia de compuertas: 0,3 mm

Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.800 MPa

45 Resistencia a la tracción: 47,7 MPa

Tenacidad al impacto con entalladura a -30 °C: 4,2 KJ/m²

Ejemplo 25

50

Condiciones de elaboración:

Calefacción de la cámara de proceso: 175 °C

Espesor de capa: 0,15 mm

Potencia del láser: 19 W

55 Velocidad de la iluminación: 1.100 mm/s

Distancia de compuertas: 0,3 mm

Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.800 MPa

Resistencia a la tracción: 51,0 MPa

60 Temperatura de Vicat A: 176 °C

Ejemplos 26 - 28: Elaboración del polvo de PA12/PA1012 procedente del Ejemplo 14 para dar unos cuerpos moldeados en el procedimiento SLS.

Siempre cuando que no se haya mencionado otra cosa distinta, los siguientes ensayos de elaboración se llevan a cabo en una máquina EOSINT P380 de la entidad EOS, Krailing:

5

Ejemplo 26

Condiciones de elaboración:

Calefacción de la cámara de proceso: 168 °C

10 Espesor de capa: 0,15 mm

Potencia del láser: 19 W

Velocidad de la iluminación: 1.100 mm/s

Distancia de compuertas: 0,3 mm

15 Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.650 MPa

Resistencia a la tracción: 49 MPa

Ejemplo 27:

20

Condiciones de elaboración:

Calefacción de la cámara de proceso: 169 °C

Espesor de capa: 0,15 mm

Potencia del láser: 19 W

25 Velocidad de la iluminación: 1.100 mm/s

Distancia de compuertas: 0,3 mm

Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.600 MPa

30 Resistencia a la tracción: 48 MPa

Ejemplo 28:

Condiciones de elaboración:

35 Elaboración en una máquina de HiQ SLS System

Temperatura de elaboración: 169 °C

Espesor de capa: 0,1 mm

Potencia del láser: 13 W

40 Velocidad de la iluminación: 5 m/s

Distancia de compuertas: 0,3 mm

Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.650 MPa

45 Resistencia a la tracción: 47 MPa

Ejemplo 29: Ejemplo de elaboración con un material procedente del Ejemplo 19

Elaboración en una sistema de 3D SPro 60 HDHS

Temperatura de elaboración: 168 °C

50 Espesor de capa: 0,1 mm

Potencia del láser: 58 W

Velocidad de la iluminación: 12 m/s

Distancia de compuertas: 0,2 mm

55 Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.800 MPa

Resistencia a la tracción: 48 MPa

Ejemplo 30: Ejemplo de elaboración con un material procedente del Ejemplo 20

60

Elaboración en un sistema de 3D SPro 60 HDHS

Temperatura de elaboración: 169 °C

Espesor de capa: 0,1 mm

Potencia del láser: 58 W

65 Velocidad de la iluminación: 12 m/s

Distancia de compuertas: 0,2 mm

Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.850 MPa

Resistencia a la tracción: 48 MPa

5

Ejemplo 31: Ejemplo de elaboración con un material procedente del Ejemplo 21

Elaboración en una sistema de 3D SPro 60 HDHS

Temperatura de elaboración: 166 °C

10 Espesor de capa: 0,1 mm

Potencia del láser: 58 W

Velocidad de la iluminación: 12 m/s

Distancia de compuertas: 0,2 mm

15 Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.750 MPa

Resistencia a la tracción: 40 MPa

20 **Ejemplo 32:** Elaboración del polvo de PA12/PA1212 procedente del Ejemplo 16 para dar unos cuerpos moldeados en el procedimiento SLS. La elaboración se efectuó en una máquina EOSINT P380

Condiciones de elaboración:

Calefacción de la cámara de proceso: 168 °C

25 Espesor de capa: 0,15 mm

Potencia del láser: 19 W

Velocidad de la iluminación: 1.100 mm/s

Distancia de compuertas: 0,3 mm

30 **Ejemplos 33 - 34:** Elaboración del polvo de PA12 procedente del Ejemplo 6 para dar unos cuerpos moldeados, Ejemplos de comparación, no conformes al invento.

Los ensayos de elaboración se llevaron a cabo en una máquina EOSINT P380 de la entidad EOS, Krailing:

Ejemplo 33:

35 Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.750 MPa

Resistencia a la tracción: 50 MPa

40 Tenacidad al impacto con entalladura a -30 °C: 3,09 KJ/m²

Temperatura de Vicat A: 165 °C

Ejemplo 34:

45 Condiciones de elaboración:

Calefacción de la cámara de proceso: 179 °C

Espesor de capa: 0,15 mm

Potencia del láser: 19 W

50 Velocidad de la iluminación: 1.100 mm/s

Distancia de compuertas: 0,3 mm

Resultados del ensayo de tracción:

Módulo E: 1.750 MPa

Resistencia a la tracción: 48 MPa

55 Tenacidad al impacto con entalladura a -30 °C: 3,09 KJ/m²

Temperatura de Vicat A: 165 °C

60 **Ejemplo 35:** Elaboración del polvo de una PA1013 procedente del Ejemplo 11 para dar cuerpos moldeados, Ejemplos de comparación, no conformes al invento.

La elaboración se llevó a cabo en una máquina EOSINT P380 de la entidad EOS, Krailing:

Condiciones de elaboración:

Calefacción de la cámara de proceso: 169 °C

65 Espesor de capa: 0,15 mm

Potencia del láser: 24 W

Velocidad de la iluminación: 1.100 mm/s
Distancia de compuertas: 0,3 mm

Resultados del ensayo de tracción:

5 Módulo E: 1.900 MPa
Resistencia a la tracción: 47 MPa
Tenacidad al impacto con entalladura a -30 °C: 2,92 KJ/m²

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polvo de polímeros para la utilización en un procedimiento que trabaja capa por capa, en el que se funden selectivamente algunas zonas de la respectiva capa de polvo mediante la incorporación de energía electromagnética, que contiene
- 10 por lo menos una poliamida del tipo AB, preparada mediante una polimerización de unas lactamas con 10-12 átomos de carbono en la unidad de monómero o mediante una policondensación de los correspondientes ácidos ω -aminocarboxílicos con 10-12 átomos de carbono en la unidad de monómero, y por lo menos una poliamida del tipo AABB, preparada mediante una policondensación de unas diaminas y unos ácidos dicarboxílicos que tienen en cada caso 10-14 átomos de carbono en las unidades de monómeros, pudiendo contener la poliamida del tipo AB hasta 20 % en moles de las unidades de comonómeros del tipo AABB y la poliamida del tipo AABB hasta 20 % en moles de las unidades de monómeros del tipo AB.
- 15 2. Polvo de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, realizándose que el polvo se obtiene mediante una precipitación en común de la por lo menos una poliamida del tipo AB y de la por lo menos una poliamida del tipo AABB.
- 20 3. Polvo de polímeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, realizándose que el polvo contiene por lo menos una poliamida 11 o una poliamida 12 y por lo menos una homopoliamida constituida sobre la base de una PA1010, PA1012, PA1212 o PA1013.
- 25 4. Polvo de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, realizándose que la poliamida del tipo AB puede contener hasta 10 % en moles, o hasta 5 % en moles de las unidades de comonómeros del tipo AABB, y la poliamida del tipo AABB puede contener hasta 10 % en moles o hasta 5 % en moles de las unidades de monómeros del tipo AB.
- 30 5. Polvo de polímeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, realizándose que el polvo contiene unas poliamidas del tipo AB y unas poliamidas del tipo AABB en la relación másica de 98:2 hasta 2:98, o de 90:10 hasta 10:90, o de 70:30 hasta 30:70.
- 35 6. Polvo de polímeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, realizándose que el polvo tiene una viscosidad relativa en solución, medida en una solución al 0,5 % en peso en m-cresol según la norma ISO 307, situada entre 1,4 y 2,1, o entre 1,5 y 1,9, o entre 1,6 y 1,7.
- 40 7. Polvo de polímeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, realizándose que el polvo tiene un tamaño medio de partículas situado entre 10 y 250 μm o entre 45 y 150 μm , o entre 50 y 125 μm .
- 45 8. Polvo de polímeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, realizándose que el polvo contiene unas sustancias auxiliares, de manera preferida escogidas entre unos agentes auxiliares de corrimiento y unos jabones metálicos, y/o unos materiales de carga, escogidos de manera preferida entre unas partículas de vidrio, unas partículas metálicas y unos pigmentos orgánicos y/o inorgánicos, en particular dióxido de titanio o negro de carbono.
- 50 9. Procedimiento para la producción de un polvo de polímeros de acuerdo con las reivindicaciones 1-8, realizándose que los respectivos componentes poliamídicos se llevan a disolución en común en el seno de un alcohol con 1-3 átomos de carbono mediante calentamiento, la temperatura se disminuye en una o varias etapas hasta llegar a una temperatura, a la que precipita una poliamida mixta, la poliamida mixta se separa con respecto del disolvente y/o se seca, y eventualmente se incorporan y mezclan en el polvo unas sustancias auxiliares o unos materiales de carga.
- 55 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, realizándose que los componentes de poliamidas se llevan a disolución a una temperatura de 130 °C - 180 °C bajo una presión autógena y a continuación se disminuye la temperatura en una o varias etapas hasta 90 °C - 128 °C.
- 60 11. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 9 y 10, realizándose que después de la disolución se mantiene la temperatura durante 10 minutos - 3 horas a 110 °C - 128 °C y a continuación se disminuye la temperatura en una o varias etapas adicionales hasta 90 °C - 118 °C.
- 65 12. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja capa por capa, en el que se funden selectivamente algunas zonas de la respectiva capa de polvo de polímeros mediante la incorporación de energía electromagnética, utilizándose un polvo de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-8.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, realizándose que la selectividad se consigue mediante la aplicación de elementos susceptores, agentes inhibidores, agentes absorbentes, mediante máscaras o mediante el enfoque de un rayo láser.

14. Cuerpo moldeado, que se ha obtenido a partir del polvo de polímeros de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1-8 mediante un procedimiento progresivo directo.

- 5 15. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 14, realizándose que el cuerpo moldeado se produce mediante un procedimiento que trabaja capa por capa, en el que se funden selectivamente algunas zonas de la respectiva capa de polvo de polímeros mediante la incorporación de energía electromagnética, y la selectividad se consigue mediante la aplicación de elementos susceptores, agentes inhibidores, agentes absorbentes, mediante máscaras o mediante el enfoque de un rayo láser.

10