

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 679**

51 Int. Cl.:

C08J 3/14 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2005** **E 05107778 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014** **EP 1642923**

54 Título: **Polvo con propiedades de reciclaje mejoradas, procedimiento para su producción y uso del polvo en un procedimiento para la fabricación de objetos tridimensionales**

30 Prioridad:

01.10.2004 DE 102004047876

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

28.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MONSHEIMER, SYLVIA;
SIMON, ULRICH;
GREBE, MAIK;
BAUMANN, FRANZ-ERICH, DR.;
CHRISTOPH, WOLFGANG y
ALTKEMPER, STEFAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 463 679 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 con propiedades de reciclaje mejoradas, procedimiento para su producción y uso del polvo en un procedimiento para la fabricación de objetos tridimensionales

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 termoplásticos 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 trabajo posterior de retirar los apoyos. Los procedimientos son también adecuados para la producción de series pequeñas de piezas.

15 La invención se refiere a un procedimiento para uso de un polvo a base de poliamida o copoliamida regulada difuncionalmente, preferiblemente poliamida 12, a un procedimiento para uso de este polvo, así como a cuerpos moldeados fabricados mediante un procedimiento que trabaja por capas, con el cual se funden selectivamente zonas de una capa mediante la incorporación de energía electromagnética, utilizando este polvo. Las zonas fundidas se consolidan durante el enfriamiento y forman con ello el cuerpo moldeado deseado. Se elimina material en polvo en exceso.

20 Un procedimiento que es particularmente bien adecuado para el fin del prototipado rápido y la fabricación rápida es la sinterización por láser. En el caso de este procedimiento, polvo de material sintético es expuesto a la luz 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 exposición repetida a la luz de capas aplicadas cada vez de nuevo, con este procedimiento se pueden producir de manera sencilla y rápida cuerpos tridimensionales.

30 Junto a la sinterización por láser existe, sin embargo, una serie de otros procedimientos adecuados. La selectividad de los procedimientos que trabajan por capas puede en este caso tener lugar mediante la aplicación de susceptores, absorbedores, inhibidores, máscaras o a través de la incorporación enfocada de energía tal como, por ejemplo, mediante un rayo láser o mediante un cable de fibras de vidrio.

35 En lo que sigue se describen algunos procedimientos con los que se pueden fabricar piezas moldeadas de acuerdo con la invención a partir del polvo de acuerdo con la invención, sin que la invención deba limitarse a los mismos.

40 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 11.

45 En el proceso de sinterización por láser se forma un cuerpo a modo de bloque que, por una parte, se compone de las piezas componentes deseadas, por otra parte y la mayoría de las veces predominantemente, de polvo no expuesto a la luz, el denominado polvo de retorno que permanece en este bloque hasta el desmoldeo o desembalaje con las piezas componentes. Tiene un efecto de sustentación sobre las piezas componentes, de modo que con el proceso de sinterización por láser se pueden realizar, sin construcciones de sustentación, saledizos y talonamientos. En función del tipo de polvo utilizado, el polvo no expuesto a la luz puede ser empleado, después del tamizado y de la adición de polvo de reciente aportación, a otro proceso de construcción (reciclaje).

50 En la práctica se ha acreditado en la sinterización por láser ante todo polvo de poliamida 12 para la producción de piezas componentes técnicas. Las piezas hechas a partir de polvo de PA12 satisfacen elevadas solicitudes mecánicas y con ello se aproximan particularmente en sus propiedades a las posteriores piezas en serie mediante colada por inyección o extrusión.

55 En este caso, se ha acreditado particularmente una poliamida 12 con una temperatura de fusión de 185 – 189°C, una entalpía de fusión de 112 ± 17 kJ/mol y una temperatura de consolidación de 138 – 143°C tal como se describe en el documento EP 0 911 142. Preferiblemente, en este caso se emplean polvos con un tamaño medio de granos de 50 a 150 μm tal como se obtienen, por ejemplo, conforme al documento DE 197 08 946 o también el documento DE 44 21 454.

60 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 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 DE 103 11 438. En éste, la energía 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 absorbente, el cual está contenido en el polvo o es aplicado mediante un procedimiento de chorro de tinta tal como se describe en los documentos DE 102004012682.8, DE 102004012683.6 y DE 102004020452.7

Lo desventajoso en el caso del estado conocido de la técnica es que las piezas no expuestas a la luz del polvo de poliamida empleado tienden a una condensación posterior bajo las condiciones dadas en el espacio constructivo de la máquina de sinterización por láser (temperaturas elevadas, humedad muy baja).

Los polvos de poliamida y copoliamida recuperados muestran, tal como han mostrado ensayos propios llevados a cabo por los autores de la invención, una viscosidad en disolución claramente incrementada según la norma ISO 307 y sólo se pueden emplear de forma limitada en el siguiente proceso constructivo.

Con el fin de alcanzar resultados buenos estables durante la elaboración en una instalación de prototipado rápido o fabricación rápida, conforme al estado conocido de la técnica, el polvo recuperado se mezcla siempre con cantidades considerables de polvo de reciente aportación. Las cantidades necesarias de polvo de reciente aportación son considerablemente más elevadas que las cantidades consumidas para las piezas componentes. Por lo tanto, resulta un exceso de polvo de retorno que no puede ser utilizado de nuevo y que debe ser desechado. Precisamente en el caso de piezas componentes con filigranas resultan de este modo cantidades considerables de polvo de retorno que no se pueden ya emplear en otros procesos constructivos.

En el documento DE 103 30 590.4 se describe un polvo con una capacidad de reciclaje mejorada que se basa en el uso de una poliamida regulada con ácido mono- o di-carboxílico. Lo desventajoso en este estado conocido de la técnica es un empeoramiento del alargamiento de rotura en las piezas producidas con ello. En el caso de polvo de reciente aportación, este alargamiento cae también a un valor por debajo de 10%. Esto limita el uso como prototipo funcional o incluso para uso en la fabricación rápida.

En el documento DE 103 305 91.2 se alcanza una mejora de la capacidad de reciclaje mediante la adición de determinados aditivos tales como, por ejemplo, jabones metálicos. Lo desventajoso en este caso es que las piezas componentes fabricadas con ello entregan sus aditivos, en parte, en el contacto con el medio y sólo pueden ser empleados de forma limitada para determinadas aplicaciones, precisamente en el contacto con alimentos o el contacto con la piel.

También, un polvo uniformemente regulado con diaminas conduce a resultados insatisfactorios. Ciertamente, en este caso la viscosidad en disolución se mantiene casi estable en caliente, pero se observa repetidamente la formación de partes insolubles o no válidas en el envejecimiento por calor como consecuencia de reacciones secundarias desconocidas.

Misión de la presente invención era, por lo tanto, para el uso en un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, habilitar un polvo que fuese adecuado para poder ser empleado directamente de nuevo como material de construcción mediante la adición de pequeñas cantidades de polvo de reciente aportación o incluso sin la adición de polvo de reciente aportación y, con ello, reducir la cantidad resultante de polvo de retorno que deba ser desechado. En este caso, las propiedades mecánicas no deben empeorar con respecto al estado conocido de la técnica, y no deben entregarse aditivos en el contacto con el medio.

Sorprendentemente, conforme a las reivindicaciones se encontró entonces que mediante mezcladura de poliamidas o copoliamidas reguladas difuncionalmente de manera opuesta, se pueden preparar polvos con una viscosidad en disolución casi constante, y que el polvo, que presenta una mezcla de estas poliamidas reguladas difuncionalmente de manera opuesta, puede ser empleado, sin la adición de polvo de reciente aportación o con sólo una pequeña adición de polvo de reciente aportación, varias veces en el proceso de prototipado rápido o de fabricación rápida. En la mezcla de polvos de acuerdo con la invención, la formación de partes insolubles o no válidas ya no actúa de manera perturbadora, dado que el componente I que funde por completo (véase más adelante) garantiza un comportamiento constructivo irreprochable.

Por lo tanto, objeto de la presente invención es un polvo de poliamida o copoliamida para uso en un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, el cual se caracteriza por

que presenta una mezcla de polvos de poliamida o copoliamida regulada difuncionalmente de manera opuesta.

Asimismo, es objeto de la presente invención un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados en un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, el cual se caracteriza por que se emplea un polvo polímero que presenta una mezcla de poliamida o copoliamida regulada difuncionalmente de manera opuesta.

Además, son objeto de la presente invención cuerpos moldeados, fabricados mediante un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, los cuales se caracterizan por que presentan una mezcla de poliamida o copoliamida regulada difuncionalmente de manera opuesta.

El polvo de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que, como polvo de retorno, sólo se mezcla con pequeñas cantidades de polvo de reciente aportación, o incluso puede ser empleado directamente de nuevo, sin mezclar, para uso en un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva. En virtud de estas cualidades extraordinarias de reciclaje, ya no es necesaria a menudo una eliminación de los polvos de retorno.

Las extraordinarias cualidades de reciclaje se basan, entre otros, en que en el caso de una sollicitación térmica no tiene lugar aumento digno de mención alguno de la viscosidad en disolución del polvo no sinterizado. Presumiblemente, esto está relacionado con que la poliamida o copoliamida regulada, presente el polvo de acuerdo con la invención, tiende menos a una condensación posterior que las poliamidas no reguladas. Esto es válido dentro de los distintos granos regulados. El fenómeno de la condensación posterior se cumple, en principio, para todos los polímeros que se han formado por condensación, es decir, poliésteres, poliamidas, etc. PA es particularmente reactivo a este respecto: se comprobó que en el caso de un número casi constante de grupos extremos carboxilo y amino puede manifestarse una condensación posterior y, con ello, aumenta la viscosidad en disolución de la poliamida en el proceso constructivo. Reacciones secundarias incontroladas determinan, además, como se muestra en la titulación de grupos extremos del polvo utilizado, en muchos casos una pérdida supra-estequiométrica de grupos amino con respecto a grupos carboxilo, lo cual se valora como indicio de reacciones de reticulación termo-oxidativas, que continúan perjudicando la capacidad de flujo del polvo utilizado. En virtud de la regulación, se impide ampliamente la condensación posterior dentro de un grano polímero individual. Más allá de los límites de los granos, no puede tener lugar tampoco condensación posterior alguna en la zona no fundida. Por lo tanto, la viscosidad en disolución del polvo se mantiene casi estable también después de la sollicitación térmica que se manifiesta en el prototipado rápido o fabricación rápida y el polvo puede ser utilizado de nuevo en una pasada adicional, sin que resulten mermas en los valores característicos mecánicos o en la calidad de la superficie en las partes fabricadas a partir del mismo. Por el contrario, en las zonas fundidas puede tener lugar, en el caso de utilizar diácidos y diaminas como reguladores, una prolongación de las cadenas de polímeros, dado que los grupos extremos funcionales opuestos de las poliamidas o copoliamidas reguladas difuncionalmente de manera opuesta chocan entonces entre sí en la masa fundida en el caso de una temperatura lo suficientemente elevada. Esto conduce a una buena resistencia mecánica más allá de los límites de las capas y a muy buenas propiedades de las piezas componentes en relación con el módulo de elasticidad y alargamiento de rotura, pero también de la densidad.

Polvos de reciente aportación habituales, empleados para la sinterización por láser, poseen una viscosidad en disolución según la norma ISO 307 de aproximadamente $\eta_{rel} = 1,6$. Mediante la sollicitación térmica y termo-oxidativa (condensación posterior + reticulación) durante la sinterización por láser a lo largo de un tiempo de construcción de varias horas – en casos extremos, de algunos días - el polvo no expuesto a la luz (polvo de retorno) muestra en muchos casos propiedades de flujo peores, y en el caso del empleo directo de este polvo de retorno se manifiestan de manera creciente durante la sinterización por láser puntos defectuosos y poros indeseados en los cuerpos moldeados producidos. Los cuerpos moldeados muestran una superficie áspera y hundida (piel de naranja) y presentan propiedades mecánicas claramente peores en relación con el alargamiento de rotura, resistencia a la tracción y módulo de elasticidad, así como una densidad reducida.

Con el fin de obtener componentes irreprochables y conformes a las especificaciones con una calidad constante, el polvo de retorno debe mezclarse, conforme al estado conocido de la técnica, con cantidades nada insignificantes de polvo de reciente aportación. Habitualmente, el polvo de retorno se utiliza de nuevo en el siguiente proceso constructivo en cantidades de 20 – 70%. Si el polvo de retorno contiene adicionalmente cargas tales como, por ejemplo, esferas de vidrio, se puede emplear habitualmente como máximo el 50% del polvo de retorno. Con el fin de poder excluir con seguridad la piel de naranja arriba mencionada, la razón social EOS, por ejemplo, aconseja en su información del producto (hoja informativa de material "Feinpolyamid PA 2200 für EOSINT P", actualización marzo 2001) una relación de polvo de retorno a polvo de reciente aportación de 1 : 1, como máximo de 2 : 1.

5 El polvo utilizado de acuerdo con la invención es claramente más insensible frente a la sollicitación térmica en uno de los procedimientos descritos al comienzo y, por lo tanto, puede utilizarse como polvo de retorno, directamente o bien con adiciones claramente menores de polvo de reciente aportación, de nuevo en el caso de un procedimiento que trabaja por capas en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva. Esto es válido también para el caso de que el polvo presente cargas u otros aditivos tales como, por ejemplo, ignífugos. En todos estos casos, el polvo de acuerdo con la invención muestra propiedades de reciclaje claramente mejoradas. Una ventaja particular estriba particularmente en que el polvo puede ser retornado por completo.

10 El uso renovado de polvo de acuerdo con la invención, envejecido térmicamente, es también por lo tanto posible, dado que, sorprendentemente, en el caso del envejecimiento térmico del polvo de acuerdo con la invención, no se puede comprobar disminución alguna de la temperatura de recristalización, incluso en muchos casos se observa un aumento de la temperatura de recristalización. Con ello, en el caso del empleo en la construcción de polvo de acuerdo con la invención envejecido se alcanza un comportamiento en la cristalización casi idéntico al del polvo de reciente aportación. Polvo envejecido habitual hasta ahora cristaliza sólo a temperaturas claramente menores que el polvo de reciente aportación, con lo cual durante la reconstitución de polvo viejo aparecen puntos defectuosos.

15 Otra ventaja del polvo utilizado de acuerdo con la invención estriba en que se puede mezclar en cantidades arbitrarias (0 a 100 partes) con un polvo habitual a base de poliamida no regulada, que a menudo se emplea para la sinterización por láser selectiva. La mezcla de polvos obtenida muestra, con respecto al polvo a base de poliamida no regulada, un aumento reducido de la viscosidad en disolución y, con ello, asimismo una capacidad de reciclaje mejorada.

20 Seguidamente se describe el polvo de acuerdo con la invención, así como un procedimiento en el que se emplea este polvo, sin que la invención deba limitarse a los mismos.

25 El polvo de acuerdo con la invención para uso en un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, se distingue por que presenta una mezcla de poliamidas o copoliamidas reguladas difuncionalmente de manera opuesta. Por ello se ha de entender una mezcla de poliamida o copoliamida regulada en diácidos y regulada en diaminas. Puede ser ventajoso que la relación de los grupos extremo amino a grupos extremo carboxilo en la mezcla de acuerdo con la invención se encuentre lo más próxima posible a 1 : 1.

30 El análisis químico de un polvo habitual, por ejemplo solicitado térmicamente en un proceso de sinterización por láser, muestra un aumento claro de la viscosidad en disolución, condicionado por un aumento del peso molecular así como una disminución supra-estequiométrica de los grupos extremos amino en relación con los grupos extremo carboxilo que no han reaccionado. Esto se explica, por una parte, debido a que, bajo las condiciones en una máquina de RM/RP, grupos extremos amino y grupos extremo carboxilo libres en el polvo de poliamida o copoliamida pueden reaccionar entre sí bajo la disociación de agua, la así denominada condensación posterior. La disminución de las funciones amino se basan, en segundo lugar, en la disociación termo-oxidativa de estos grupos con la subsiguiente reticulación.

35 El regulador de ácido dicarboxílico determina en la polimerización del primer componente de mezcla que se reduzca el número de los grupos extremos amino libres. Por lo tanto, en el primer componente de poliamida o copoliamida I a utilizar de acuerdo con la invención se presentan grupos extremo carboxilo en exceso.

40 Por el contrario, en el caso de la polimerización del segundo componente de la mezcla se utiliza como regulador una diamina, el cual conduce a que se reduzca el número de los grupos ácido libres. Por lo tanto, en el segundo componente de poliamida o copoliamida II a utilizar de acuerdo con la invención, se presentan grupos extremos amino en exceso.

45 La mezcladura de los dos componentes en forma de polvo tiene lugar en el DryBlend, por ejemplo en un mezclador de marcha rápida.

50 Preferiblemente, las relaciones cuantitativas se ajustan de manera que el número de los grupos extremos ácido en total corresponda aproximadamente al número de los grupos extremos amino en total a lo largo de los componentes I y II. La relación de grupos extremos ácido a amino o de grupos extremos amino a ácido en la mezcla de polvos utilizada de acuerdo con la invención asciende a menos de 5 : 1, preferiblemente a menos de 3 : 1, y de manera particularmente preferida a 1,5 : 1, y de manera muy particularmente preferida a 1 : 1. Las viscosidades en disolución de los componentes I y II no se apartan, en la medida de lo posible, en más de 0,4

entre sí, preferiblemente en no más de 0,2 y de manera muy particularmente preferida en no más de 0,1. Otro sector preferido consiste en que un componente se desvíe, en relación con la viscosidad en disolución, de manera intencionada del otro en aproximadamente 0,3 a 0,4, con el fin de que el componente que fluye mejor pueda disponerse en torno al que fluye peor tal como una matriz y, de esta forma, puedan producirse piezas componentes exentas de chupones en la medida de lo posible.

La viscosidad en disolución se determina en una disolución de m-cresol al 0,5% según la norma DIN 307.

Mediante el exceso de acuerdo con la invención de grupos extremos carboxilo en la poliamida o copoliamida del primer componente en forma de polvo, o bien mediante el exceso de acuerdo con la invención en grupos extremos amino en la poliamida o copoliamida del segundo componente en forma de polvo pudo reducirse claramente o bien evitarse el aumento de la viscosidad en disolución, así como la pérdida de grupos extremos termo-oxidativa de poliamidas o copoliamidas en el polvo de acuerdo con la invención.

Preferiblemente, el primer componente en forma de polvo de acuerdo con la invención presenta una poliamida o copoliamida que presenta preferiblemente 0,01 partes a 5 partes, preferiblemente 0,1 a 2 partes de un ácido dicarboxílico como regulador.

El primer componente en forma de polvo de acuerdo con la invención presenta, de manera particularmente preferida, una poliamida o copoliamida que presenta una relación de grupo extremo carboxilo a grupo extremo amino de 2 : 1 o mayor. El contenido en grupos extremos amino en esta poliamida o copoliamida puede encontrarse por debajo de 40 mmol/kg, preferiblemente por debajo de 20 mmol/kg, y de manera muy particularmente preferida por debajo de 10 mmol/kg. La viscosidad en disolución de la poliamida o copoliamida asciende preferiblemente según la norma ISO 307 a 1,4 hasta 2,0, de manera particularmente preferida a 1,5 hasta 1,8, medida en disolución de m-cresol al 0,5%.

Preferiblemente, el segundo componente en forma de polvo de acuerdo con la invención presenta una poliamida o copoliamida que presenta preferiblemente 0,01 partes a 5 partes, preferiblemente 0,1 a 2 partes de una diamina como regulador.

El segundo componente en forma de polvo de acuerdo con la invención presenta, de manera particularmente preferida, una poliamida o copoliamida que presenta una relación de grupo extremo carboxilo a grupo extremo amino de 1 : 2 o mayor. El contenido en grupos extremos carboxilo en esta poliamida o copoliamida puede encontrarse por debajo de 40 mmol/kg, preferiblemente por debajo de 20 mmol/kg, y de manera muy particularmente preferida por debajo de 10 mmol/kg. La viscosidad en disolución de la poliamida o copoliamida asciende preferiblemente según la norma ISO 307 a 1,4 hasta 2,0, de manera particularmente preferida a 1,5 hasta 1,8, medida en m-cresol.

El polvo puede presentar también una mezcla a base de poliamida o copoliamida regulada y no regulada difuncionalmente de manera opuesta. Preferiblemente, el polvo presenta una mezcla a base de poliamida regulada y no regulada difuncionalmente de manera opuesta, ascendiendo la proporción de poliamida o copoliamida regulada en la mezcla a 0,1 hasta 99,9%, preferiblemente a 5 hasta 95%, y de manera muy particularmente preferida a 10 hasta 90%, siendo otros intervalos preferidos de 30 a 70%, 40 a 60% y 20 a 80%. Debido a que el polvo puede presentar también una mezcla a base de polvo regulado y no regulado difuncionalmente de manera opuesta, un usuario de los polvos tiene la posibilidad de continuar aprovechando, en caso de necesidad, existencias de polvo no regulado o polvo de retorno no regulado.

En principio se pueden emplear en los polvos de acuerdo con la invención todas las poliamidas con una regulación difuncional. Sin embargo, puede ser ventajoso que el polvo presente una poliamida 12 o poliamida 11 regulada. En particular, puede ser ventajoso que el polvo presente poliamida 12 precipitada. La preparación de poliamida 12 precipitada puede deducirse, p. ej., del documento DE 29 06 647. De manera particularmente preferida, el polvo de acuerdo con la invención presenta polvo de precipitación de poliamida 12 con una forma de grano redonda tal como se puede preparar, p. ej., conforme al documento DE 197 08 946 o DE 44 21 454. De manera muy particularmente preferida, los polvos de acuerdo con la invención presentan una poliamida 12 regulada, con una temperatura de fusión de 185 a 189°C, una entalpía de fusión de 112 ± 17 kJ/mol y una temperatura de solidificación de 138 a 143°C, tal como se describe de forma no regulada en el documento EP 0 911 142.

Asimismo, puede ser ventajoso emplear una copoliamida en uno o en los dos componentes del polvo de acuerdo con la invención. Se prefiere una copoliamida que se compone de al menos uno de los componentes del grupo de las lactamas, de las sales de diamina/ácido dicarboxílico y/o de los ácidos aminocarboxílicos. De manera muy

particularmente preferida, los polvos de acuerdo con la invención presentan componentes monómeros del grupo de laurina-lactama, caprolactama, ácido aminoundecanoico, así como cantidades aproximadamente equimolares de los ácidos dicarboxílicos alifáticos con 6-22 átomos de C tales como, por ejemplo, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido octadecanodioico, o de las diaminas alifáticas con 10 a 16 átomos de C tal como, por ejemplo, hexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, 2,2,4- o bien 2,4,4-trimetilhexametildiamina, decametildiamina, dodecametildiamina. Junto a ácidos dicarboxílicos alifáticos, encuentran aplicación ácidos dicarboxílicos aromáticos que, por norma general, cooperan a temperaturas de transición vítreas elevadas tal como, por ejemplo, ácido tereftálico o ácido isoftálico. Junto a diaminas alifáticas, también encuentran aplicación diaminas aromáticas tales como, por ejemplo, isoforondiamina, piperazina, bis-(4-aminociclohexil)-metano. En este caso, también se puede tratar de las correspondientes sales.

En particular, se conocen combinaciones a base de caprolactama, laurina-lactama y sal AH, pero también a base de caprolactama, laurina-lactama y sal DH, o caprolactama y laurina-lactama. Estas copoliamidas se distinguen, en particular, por un bajo punto de fusión.

Comonómeros de baja simetría, en particular trimetilhexametildiamina (TMD, mezcla de isómeros), isoforondiamina (IPD), bis-(4-amino-ciclohexil)-metano (PACM, mezcla de isómeros) reducen, además de ello, la cristalinidad – en casos extremos se forma una copoliamida totalmente amorfa – lo cual conduce a una exactitud de dimensiones mayor y, eventualmente, a una translucidez incrementada de los cuerpos moldeados. Otros comonómeros y reguladores adecuados para su elección son conocidos por el experto en la materia y se describen, por ejemplo, en J. G. Dolden, Polymer (1976, 17), págs. 875-892.

El polvo de acuerdo con la invención, que presenta al menos dos componentes con una regulación difuncional opuesta, presenta preferiblemente poliamida o copoliamida con un tamaño medio de partículas d_{50} de 10 a 250 μm , preferiblemente de 30 a 100 μm y de manera muy particularmente preferida de 40 a 80 μm . La superficie según BET se encuentra preferiblemente por debajo de 15 m^2/g , preferiblemente es menor que 10 m^2/g , y de manera particularmente preferida es menor que 6 m^2/g . La granulometría puede ser estrecha o amplia, o también bimodal.

Para mejorar la capacidad de elaboración 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, coadyuvantes de igualación y de flujo tales como, p. ej., ácidos silícicos pirógenos, así como partículas de carga u otros aditivos. Se pueden mencionar particularmente negros de carbono y dióxido de titanio en calidad de pigmentos. Preferiblemente, referido al peso total de polímeros en el polvo, se puede añadir una cantidad tal de estas sustancias como para se mantengan las concentraciones de cargas y aditivos indicadas para el polvo de acuerdo con la invención.

El polvo de acuerdo con la invención que presenta al menos dos componentes con una regulación difuncional opuesta presenta preferiblemente, después de un envejecimiento térmico del polvo, una temperatura de recristalización (pico de recristalización en la curva de enfriamiento de DSC, medida según la norma ISO 11357 con una tasa de enfriamiento de 20 K/min) y/o una entalpía de cristalización que no se desplaza a valores menores con respecto al polvo de reciente aportación. Por envejecimiento térmico se entiende en este caso una exposición del polvo durante unos pocos minutos hasta varios días a una temperatura en el intervalo de la temperatura de recristalización hasta unos pocos grados por debajo de la temperatura de fusión. Un envejecimiento artificial típico puede tener lugar, p. ej., a una temperatura que corresponde a una desviación de aprox. más/menos 5 K de la temperatura de recristalización durante 5 a 10, preferiblemente durante 7 días. Un envejecimiento durante el empleo en la construcción del polvo tiene lugar típicamente a una temperatura de 1 a 15, preferiblemente de 3 a 10 K por debajo de la temperatura de fusión durante unos pocos minutos hasta dos días, en función del tiempo de construcción para el componente respectivo. El envejecimiento térmico tiene lugar en el caso de los procedimientos RP y RM arriba descritos debido a que el polvo, el cual no se funde durante la constitución por capas del objeto tridimensional, es expuesto durante el proceso de construcción en el recinto constructivo a temperaturas de sólo unos pocos grados por debajo de la temperatura de fusión. Polvo regulado de acuerdo con la invención, preferido, presenta, después del envejecimiento térmico del polvo, una temperatura de recristalización (un pico de recristalización) y/o una entalpía de cristalización que se desplaza hacia valores superiores. Preferiblemente, tanto la temperatura de recristalización como la entalpía de cristalización se desplazan hacia valores superiores. De manera muy particularmente preferida, un polvo de acuerdo con la invención, el cual como polvo de reciente aportación presenta una temperatura de recristalización mayor que 138°C, presenta una temperatura de recristalización como polvo viejo, que se obtuvo mediante envejecimiento durante 7 días a 135°C, que se encuentra de 0 a 3, preferiblemente de 0,1 a 1 K por encima de la temperatura de recristalización del polvo de reciente aportación.

5 El polvo de acuerdo con la invención que presenta al menos dos componentes con una regulación difuncional opuesta puede presentar, junto a al menos el componente de poliamida o copoliamida regulado difuncionalmente de manera opuesta, al menos otra carga o aditivo. Cargas de este tipo pueden ser, p. ej., partículas de vidrio, metal o material cerámico, pero también ignífugos. En particular, el polvo puede presentar como cargas esferas de vidrio, aluminio en polvo, esferas de acero o metal en polvo.

10 Las partículas de carga o aditivo presentan en este caso preferiblemente un tamaño de partículas medio menor o aproximadamente igual a las partículas de las poliamidas o copoliamidas. Preferiblemente, el tamaño de partículas medio d_{50} de las cargas o aditivos no debería rebasar al tamaño medio de partículas d_{50} de las poliamidas o copoliamidas en más de 20%, preferiblemente en no más de 15%, y de manera muy particularmente preferida en no más de 5%. El tamaño de partículas está particularmente limitado por el grosor de capa admisible en el sistema de aparatos RP o RM respectivo. Un intervalo preferido adicional se encuentra en tamaños de partículas para las cargas o bien aditivos por debajo de 20 μm , preferiblemente por debajo de 15 μm . Preferiblemente, el polvo presenta de acuerdo con la invención 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 40% en peso de cargas o bien aditivos de este tipo, referido a la suma de los polímeros presentes.

20 En el caso de rebasar por arriba los límites máximos indicados para aditivos y/o cargas puede producirse, en función de la carga o aditivo empleado, empeoramientos claros de las propiedades mecánicas de cuerpos moldeados que fueron producidos mediante polvos de copolímeros de este tipo.

25 El polvo de acuerdo con la invención que presenta al menos dos componentes con una regulación difuncional opuesta se produce preferiblemente mediante el procedimiento para la preparación de un polvo que se describe en lo que sigue. En el caso de este procedimiento, se prepara un polvo a base de dos poliamidas o copoliamidas, estando reguladas las poliamidas o copoliamidas de manera difuncional opuesta, es decir, el primer componente presenta un exceso de grupos extremos carboxilo y el segundo componente presenta un exceso de grupos extremos amino. Sorprendentemente, se encontró que se obtiene un polvo totalmente reducible que en sus propiedades constructivas corresponde a aproximadamente un polvo de reciente aportación, si para la producción del polvo de reciente aportación se parte de poliamidas o copoliamidas con dos componentes regulados bifuncionalmente de manera opuesta.

30 El primer componente de poliamida o copoliamida presenta preferiblemente de 0,01 partes a 5 partes, preferiblemente 0,1 a 2 partes de un ácido dicarboxílico en calidad de regulador. Preferiblemente, el primer componente del polvo de acuerdo con la invención presenta una relación de grupo extremo carboxilo a grupo extremo amino de 2 : 1 o mayor, preferiblemente de 5 : 1 a 500 : 1, y de manera particularmente preferida de 10 : 1 a 50 : 1. Puede ser ventajoso que en el primer componente se emplee una poliamida o copoliamida para la producción del polvo de acuerdo con la invención que presente un contenido en grupos extremos amino menor que 40 mmol/kg de poliamida, preferiblemente menor que 20 mmol/kg de poliamida, y de manera muy particularmente preferida menor que 10 mmol/kg de poliamida.

35 El segundo componente de poliamida o copoliamida presenta preferiblemente de 0,01 partes a 5 partes, preferiblemente 0,1 a 2 partes de una diamina en calidad de regulador. También pueden encontrar aplicación triaminas. Preferiblemente, el segundo componente del polvo de acuerdo con la invención presenta una relación de grupo extremo amino a grupo extremo carboxilo de 2 : 1 o mayor, preferiblemente de 5 : 1 a 500 : 1, y de manera particularmente preferida de 10 : 1 a 50 : 1. Puede ser ventajoso que en el segundo componente se emplee una poliamida o copoliamida para la producción del polvo de acuerdo con la invención que presente un contenido en grupos extremos carboxilo menor que 40 mmol/kg de poliamida o copoliamida, preferiblemente menor que 20 mmol/kg de poliamida o copoliamida, y de manera muy particularmente preferida menor que 10 mmol/kg de poliamida o copoliamida.

45 La preparación de las poliamidas reguladas se describe en lo que sigue. Los rasgos básicos de la preparación de los polvos de poliamida regulados se conocen ya de los documentos DE 44 21 454 y DE 197 08 946. En estos documentos se describen estas poliamidas como granulados de empleo para la precipitación para formar polvos de sinterización en lecho fluido.

50 La preparación de copoliamidas se describe, por ejemplo, en el documento DE 32 48 776 y es conocida por el experto en la materia. Los granulados que aparecen en la preparación de copolímeros termoplásticos estadísticos se muelen a continuación a bajas temperaturas, por ejemplo a -30°C , en un molino por rebotamiento o molino de cruceta bajo nitrógeno, con el fin de obtener partículas en forma de polvo. Seguidamente debería llevarse a cabo al

menos un tamizado protector para la eliminación de las partículas muy toscas. La mayoría de las veces es conveniente un fraccionamiento subsiguiente. Los polvos de acuerdo con la invención se encuentran dentro de la banda de granos de 0 – 150 µm preferiblemente 0 – 120 µm. La granulometría permanece en este caso relativamente amplia. Valores típicos para la relación de D90/D10 son 1 : 2 a 1 : 15, preferiblemente 1 : 3 a 1 : 5.

5 Asimismo, puede ser conveniente un tratamiento posterior mecánico, por ejemplo en un mezclador de marcha rápida, para el redondeamiento de las partículas de aristas agudas que resultan durante la molienda y, con ello, para la mejor capacidad de aplicación de capas más delgadas.

10 Como reguladores para el primer componente de poliamida o copoliamida se adecuan, p. ej., ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 – 30 átomos de carbono, lineales, cíclicos y ramificados. Como ejemplos no limitantes de ácidos dicarboxílicos se pueden mencionar ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2,2,4-trimetiladípico, ácido subérico, ácido azelaínico, ácido sebacínico, ácido dodecanodioico, ácido brasílico, ácido tetradecanodioico, ácido pentadecanodioico, ácido octadecanodioico, ácido isoftálico y ácido tereftálico, así como mezclas de ácidos dicarboxílicos correspondientes. Particularmente adecuados son ácidos dicarboxílicos que presentan cadenas de carbono con una longitud de 6 a 30 átomos de carbono. Con el fin de que las poliamidas o bien copoliamidas puedan emplearse sin problemas en los procedimientos RP/RM descritos, como reguladores no se emplean preferiblemente ácidos dicarboxílicos volátiles algunos, en particular ácidos dicarboxílicos con un punto de ebullición menor que 150°C, de manera particularmente preferida menor que 180°C, y de manera muy particularmente preferida menor que 190°C. El empleo de ácidos carboxílicos volátiles puede ser perturbador en el caso de los procedimientos RP/RM, particularmente cuando estos ácidos todavía no están presentes en forma químicamente ligada en el polvo, dado que en el proceso de construcción se volatilizan y mediante la exhalación de vapores perjudican a la óptica del láser – en el caso de la sinterización por láser – y en el peor de los casos pueden deteriorar el aparato.

25 La expresión de ácido dicarboxílico debe comprender en este caso tanto el grupo funcional del ácido carboxílico libre como también todos los derivados funcionales del ácido carboxílico respectivo tales como, por ejemplo, haluros de ácido, funciones éster, funciones amida, anhídridos, nitrilos o las correspondientes sales carboxilato que pueden ser transformadas en cada caso en el ácido carboxílico libre bajo las condiciones de una polimerización/policondensación.

30 En calidad de reguladores para el segundo componente de poliamida o copoliamida se adecuan, p. ej., diaminas orgánicas con 2 – 30 átomos de carbono, lineales, cíclicas y ramificadas. Como ejemplos no limitantes de diaminas se pueden mencionar 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,12-diaminododecano, 1,6-diamino-2,2,4,2,4,4-trimetilhexano y 1,3-bis(aminoetil)-benceno. metilpentadiamina, 2-metilpentametilendiamina, 2,2,4-trimetilhexametilendiamina o bien 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, decametilendiamina, dodecacetilendiamina, isoforondiamina, diamina C10, hexametilendiamina, piperazina, PACM, TMD, así como mezclas de correspondientes diaminas. Particularmente adecuadas son diaminas con 6 a 30 átomos de carbono alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas. Con el fin de que las poliamidas o bien copoliamidas puedan emplearse sin problemas en los procedimientos de RP/RM descritos, como reguladores no se emplean preferiblemente diaminas volátiles algunas, en particular diaminas con un punto de ebullición menor que 150°C, de manera particularmente preferida menor que 180°C y de manera muy particularmente preferida menor que 190°C. El empleo de diaminas volátiles puede ser particularmente perturbador en el caso de los procedimientos de RP/RM descritos cuando éstas no se presentan todavía en forma químicamente ligada en el polvo, dado que durante el proceso de construcción se volatilizan y perjudican mediante la exhalación de vapores la óptica del láser – en el caso de la sinterización por láser – y en el peor de los casos pueden deteriorar el aparato. En el caso de polvos de precipitación se llevará a cabo, por lo tanto, convenientemente antes de la precipitación, una extracción del granulado de partida.

50 El término de diaminas debe comprender en este caso tanto el grupo funcional de las aminas libres como también todos los derivados funcionales de la respectiva amina tales como, por ejemplo, isocianatos que pueden ser transformados en cada caso en la amina libre bajo las condiciones de una polimerización/policondensación.

55 El regulador se incorpora en la poliamida o bien copoliamida ventajosamente ya durante la polimerización. En este caso, la polimerización puede partir de la respectiva lactama, p. ej. laurin-lactama, o del correspondiente ácido ω-aminocarboxílico, p. ej. ácido ω-aminododecanoico, o puede partir de los correspondientes componentes para las copoliamidas. Puede ser ventajoso añadir a la poliamida o copoliamida un catalizador tal como, por ejemplo, ácido hipofosforoso.

60 Sin embargo, en el sentido de la invención es también posible hacer reaccionar el regulador en la masa fundida o en fase sólida o en disolución con una poliamida o copoliamida de elevado peso molecular, con tal que bajo las

condiciones de reacción, los grupos extremos amino en el caso de la preparación del primer componente, o bien los grupos extremos carboxilo en el caso de la preparación del segundo componente se hagan reaccionar en el intervalo descrito. En el caso de que se utilice una poliamida, la reacción de la poliamida con el regulador es básicamente posible también durante la preparación de la poliamida según el proceso de precipitación descrito en el documento DE 29 06 647. En el caso de este proceso de precipitación, poliamida 12 se disuelve en un disolvente, preferiblemente etanol, y se separa por cristalización de esta disolución bajo determinadas condiciones. La adición del regulador puede tener lugar en el caso de este proceso, p. ej., en la disolución de la poliamida 12. Asimismo, puede ser ventajoso añadir a la poliamida o copoliamida en este punto un catalizador tal como, por ejemplo, ácido hipofosforoso.

Si se emplea una poliamida a base de diaminas y ácidos dicarboxílicos, las denominadas poliamidas AABB, la síntesis tiene lugar de manera conocida partiendo de disoluciones de las correspondientes sales de nilón o de masas fundidas de las diaminas y ácidos dicarboxílicos en una relación casi equimolar. Puede ser ventajoso que los ácidos dicarboxílicos líquidos fundidos estén en este caso estabilizados frente a una decoloración mediante la adición de aminas primarias conforme al documento DE 43 171 89.

También en el caso del tipo AABB, de acuerdo con la invención, para el primer componente del polvo de acuerdo con la invención se prepara una poliamida con exceso de grupos extremos carboxilo que presenta 0,01 partes a 5 partes, preferiblemente 0,1 a 2 partes de un ácido dicarboxílico en calidad de regulador. Preferiblemente, la poliamida regulada del tipo AABB presenta una relación de grupo extremo carboxilo a grupo extremo amino de 2 : 1 o mayor, preferiblemente de 5 : 1 a 500 : 1, y de manera particularmente preferida de 10 : 1 a 50 : 1. También en este caso puede ser ventajoso emplear una poliamida del tipo AABB para la preparación del primer componente del polvo de acuerdo con la invención que presenta un contenido en grupos extremos amino menor que 40 mmol/kg de poliamida, preferiblemente menor que 20 mmol/kg de poliamida, y de manera muy particularmente preferida menor que 10 mmol/kg de poliamida. Para la regulación pueden utilizarse de nuevo todos los ácidos dicarboxílicos arriba mencionados, pudiendo emplearse en el caso de la poliamida AABB en el caso más sencillo, un exceso del ácido dicarboxílico en el que se fundamenta la poliamida.

Para el segundo componente del polvo de acuerdo con la invención, en el caso de utilizar poliamidas AABB, se prepara una poliamida con un exceso de grupos extremos carboxilo que presenta 0,01 partes a 5 partes, preferiblemente 0,1 a 2 partes de una diamina en calidad de regulador. Preferiblemente, la poliamida regulada en amina del tipo AABB presenta una relación de grupo extremo amino a grupo extremo carboxilo de 2 : 1 o mayor, preferiblemente de 5 : 1 a 500 : 1, y de manera particularmente preferida de 10 : 1 a 50 : 1. También en este caso puede ser ventajoso emplear una poliamida del tipo AABB para la preparación del segundo componente del polvo de acuerdo con la invención que presenta un contenido en grupos extremos carboxilo menor que 40 mmol/kg de poliamida, preferiblemente menor que 20 mmol/kg de poliamida, y de manera muy particularmente preferida menor que 10 mmol/kg de poliamida. Para la regulación pueden utilizarse de nuevo todas las aminas arriba mencionadas, pudiendo emplearse en el caso de la poliamida AABB en el caso más sencillo, un exceso de la diamina en la que se fundamenta la poliamida.

La poliamida o copoliamida regulada, obtenida, para el primer y el segundo componentes se granula y, a continuación, se muele o – en el caso de una homopoliamida – se elabora ventajosamente para formar un polvo de precipitación, de manera correspondiente a los documentos DE 29 06 647, DE 19 708 946 o DE 4 421 454 (Hüls AG). El polvo de acuerdo con la invención se obtiene por mezclado de los dos componentes en el DryBlend, por ejemplo mediante la adición de los dos componentes en un mezclador de marcha rápida. Puede ser ventajoso añadir a los dos componentes y/o a la mezcla coadyuvante de flujo según el estado conocido de la técnica, por ejemplo dióxido de silicio pirógeno. Cantidades típicas de coadyuvante de flujo oscilan entre 0,01 y 10%, referido a la poliamida o copoliamida contenida en la composición.

Por el tipo de preparación, el polvo de acuerdo con la invención presenta partículas de poliamida o copoliamida que están reguladas en ácidos o en aminas. Por lo tanto, se ha de impedir ampliamente un aumento de la viscosidad o bien una condensación posterior dentro de las partículas individuales, también bajo una sollicitación térmica prolongada tal como se presenta en instalaciones de RP/RM. Por el contrario, en las zonas fundidas, que forman la pieza componente después del enfriamiento, los dos componentes pueden reaccionar entre sí y pueden constituir el aumento de viscosidad o bien la condensación posterior deseado debido a las buenas propiedades mecánicas de las piezas componentes a ajustar con ello. Preferiblemente, las relaciones cuantitativas se ajustan de manera que en el polvo de acuerdo con la invención el número de los grupos extremos ácido en total corresponda aproximadamente al número de los grupos extremos amino en total. La relación grupos extremos ácido a amino o grupos extremos amino a ácido en la mezcla de polvos de acuerdo con la invención asciende a menos de 3 : 1, preferiblemente a menos de 2 : 1, y de manera particularmente preferida a 1,5 : 1, y de manera

muy particularmente preferida a 1 : 1. Las viscosidades en disolución de los dos componentes de partida no se desvían una de otra, en lo posible, en más de 0,4, preferiblemente en no más de 0,2, y de manera muy particularmente preferida en no más de 0,1.

- 5 Los polvos de reciente aportación a base de poliamida o copoliamida, preparados conforme al procedimiento de acuerdo con la invención, para uso en un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados en un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, poseen típicamente una viscosidad en disolución según la norma ISO 307, con m-cresol dotado de ácido fosfórico al 1% como disolvente y 0,5% en peso de poliamida, referida al disolvente, de $\eta_{rel} = 1,4$ a 2,0, preferiblemente una viscosidad en disolución de $\eta_{rel} = 1,5$ a 1,8. En el caso del polvo de acuerdo con la invención, que presenta al menos un componente regulado en amina y un componente regulado en ácido, la viscosidad en disolución y el contenido en grupos extremos amino o bien ácido del polvo de retorno apenas varía con respecto al polvo de reciente aportación, de modo que el polvo de retorno puede ser elaborado de nuevo después de un tamizado protector. Las zonas fundidas que forman la pieza componente muestran, sin embargo, una viscosidad en disolución incrementada y, de resultas de ello, buenas propiedades mecánicas con respecto a un material que se compone de solamente un componente regulado, en particular un alargamiento de rotura mejorado.

20 Para la preparación del polvo puede ser ventajoso crear una mezcla que, junto a polvo de poliamida o copoliamida regulado difuncionalmente de manera opuesta presente como polvo de reciente aportación, también polvo de poliamida o copoliamida regulado en calidad de polvo de retorno. Asimismo, como polvo se puede crear una mezcla que, junto a polvo de poliamida o copoliamida regulado difuncionalmente de manera opuesta, presente también polvo de poliamida o copoliamida no regulado. Además, puede ser ventajoso que como polvo se prepare una mezcla que, junto a poliamida o copoliamida regulada difuncionalmente de manera opuesta, presente también diversas cargas tales como, p. ej., partículas de vidrio, partículas de material cerámico o partículas metálicas u otros aditivos tales como, por ejemplo, ignífugos. Cargas típicas son, p. ej. metales en polvo, por ejemplo aluminio en polvo, o esferas de acero o vidrio.

30 Las partículas de carga presentan en este caso preferiblemente un tamaño de partículas medio menor o aproximadamente de igual magnitud que las partículas de las poliamidas o copoliamidas. Preferiblemente, el tamaño medio de partículas d_{50} de las cargas no debería rebasar al tamaño de partículas medio d_{50} de las poliamidas o bien copoliamidas en más del 20%, preferiblemente en no más del 15%, y de manera muy particularmente preferida en no más del 5%. El tamaño de partículas está particularmente limitado por la altura constructiva o bien grosor de capa permitido en un sistema de aparatos de RP/RM adecuado para los procedimientos arriba descritos (procedimientos de RP/RM). Típicamente, se emplean esferas de vidrio con un diámetro medio de 20 a 80 μm . Otro intervalo preferido se encuentra en tamaños de partículas medios para las cargas o bien aditivos por debajo de 20 μm , preferiblemente por debajo de 15 μm .

40 El polvo de acuerdo con la invención se emplea preferiblemente en un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados en un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, el cual se caracteriza por que se utiliza un polvo que presenta al menos dos componentes de poliamida o copoliamida regulados difuncionalmente de manera opuesta.

45 Preferiblemente, el polvo empleado en este procedimiento presenta un primer componente a base de una poliamida o copoliamida regulada con ácido con una relación de grupos extremos carboxilo a grupos extremos amino mayor que 2 : 1, con un contenido en grupos extremos amino menor que 40 mmol/kg y una viscosidad en disolución relativa según la norma ISO 307 de 1,4 a 2,0, así como un segundo componente a base de una poliamida o copoliamida regulada con amina con una relación de grupos extremos amino a grupos extremos carboxilo mayor que 2 : 1, con un contenido en grupos extremos carboxilo menor que 40 mmol/kg y una viscosidad en disolución relativa según la norma ISO 307 de 1,4 a 2,0.

50 El polvo puede presentar poliamida 11 y/o poliamida 12.

55 Puede ser ventajoso que en el caso de este procedimiento se emplee un polvo que como primer componente presente una poliamida o copoliamida regulada con ácidos dicarboxílicos o derivados de los mismos, y que como segundo componente presente una poliamida o copoliamida regulada con diaminas o derivados de las mismas. El primer componente puede presentar una poliamida o copoliamida regulada con uno o varios ácidos dicarboxílicos orgánicos o derivados de los mismos con 2 a 30 átomos de carbono, lineales, cíclicos o ramificados. El segundo componente puede presentar una poliamida o copoliamida regulada con una o varias diaminas orgánicas o derivados de las mismas con 2 a 30 átomos de carbono, lineales, cíclicas o ramificadas.

60

Preferiblemente, en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de cuerpos moldeados en un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, se emplea un polvo que presenta un polvo de poliamida o copoliamida con una viscosidad en disolución relativa según la norma ISO 307 de 1,5 – 1,8.

5 Se ha manifestado como particularmente ventajoso que en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplee un primer componente que presente el ácido dicarboxílico utilizado para la regulación con un contenido de 0,01 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso referido a la poliamida o copoliamida empleada, y cuyo contenido en grupos extremos amino sea inferior a 20 mmol/kg, preferiblemente menor que 10 mmol/kg de poliamida o copoliamida, así como un segundo componente que presente la diamina utilizada para la regulación con un contenido de 0,01 a 5% en peso, preferiblemente de 0,1 a 2% en peso referido a la poliamida o copoliamida empleada, y cuyo contenido en grupos extremos carboxilo sea inferior a 20 mmol/kg, preferiblemente menor que 10 mmol/kg de poliamida o copoliamida.

10 El procedimiento puede llevarse a cabo de manera que se emplee un polvo que presente una mezcla a base de polvo de poliamida o copoliamida regulada y no regulada difuncionalmente de manera opuesta, en el que la proporción de polvo regulado asciende a 0,1 a 99,9%, preferiblemente a 5 hasta 95%, de manera particularmente preferida a 25 hasta 75%.

20 El polvo empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención, que presenta poliamida o copoliamida regulada difuncionalmente de manera opuesta puede ser polvo de reciente aportación, polvo de retorno o una mezcla a base de polvo de reciente aportación y polvo de retorno. Puede ser ventajoso que el procedimiento se lleve a cabo de manera que se emplee polvo que presente polvo de retorno o mezclas de polvo de retorno y polvo de reciente aportación, cuya porción de polvo de reciente aportación es menor que 50%, preferiblemente menor que 25% y de manera muy particularmente preferida menor que 10%. De manera particularmente preferida se emplea polvo que presenta al menos 40% en peso de polvo de retorno.

25 El polvo empleado puede presentar, además, cuerpos de relleno, preferiblemente cuerpos de relleno inorgánicos. Como cuerpos de relleno inorgánicos de este tipo pueden emplearse, p. ej., partículas de vidrio, partículas de material cerámico o esferas de vidrio.

30 Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención así como mediante el uso y el empleo del polvo de acuerdo con la invención se puede acceder a cuerpos moldeados, producidos mediante un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados en un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, que presentan poliamida o copoliamida regulada difuncionalmente de manera opuesta. En particular, se puede acceder a cuerpos moldeados que presentan una poliamida 12 regulada difuncionalmente de manera opuesta. Además de ello, se pueden obtener cuerpos moldeados que presentan una mezcla a base de poliamida o copoliamida regulada y no regulada difuncionalmente de manera opuesta, ascendiendo la porción de poliamida o copoliamida regulada en la mezcla de poliamida o copoliamida a 0,1 hasta 100%.

40 Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención pueden producirse particularmente también debido a que se emplea un polvo de acuerdo con la invención como material envejecido (envejecimiento tal como se describe arriba), presentando éste un pico de recristalización y una entalpía de cristalización que en cada caso no son menores que los del material envejecido. Preferiblemente, se emplea un cuerpo moldeado de acuerdo con la invención utilizando un material envejecido que presenta un pico de recristalización y una entalpía de cristalización más elevados que el material no envejecido. Los cuerpos moldeados presentan, a pesar del uso de polvo viejo, casi las mismas propiedades que los cuerpos moldeados producidos a partir de polvo de reciente aportación.

45 Piezas moldeadas que presentan poliamida o copoliamida regulada difuncionalmente de manera opuesta, en particular poliamida 12 regulada difuncionalmente de manera opuesta son esencialmente más ecológicas y económicas en su producción, ya que es posible emplear todo el polvo de retorno para la producción de cuerpos moldeados.

55 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, 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. Artículos de moda de gran valor tales como, por ejemplo, monturas de gafas pueden ser un ejemplo de aplicación. Asimismo, bajo

ellos cae la producción de piezas componentes del mismo tipo, pero individuales, que se fabrican en un gran número de unidades tales como, por ejemplo, audífonos. Ejemplos de sectores a los que van dirigidos las piezas de acuerdo con la invención pueden ser la industria aeronáutica y aeroespacial, la técnica médica, la construcción de máquinas, la construcción de automóviles, la industria deportiva, la industria de los electrodomésticos, la industria eléctrica y el estilo de vida.

Los siguientes ejemplos para el comportamiento frente al envejecimiento del polvo de poliamida o copoliamida deben explicar con mayor detalle la invención, sin limitarla a los Ejemplos.

10 Ejemplo 1: Precipitación de poliamida 12 (PA 12) no regulada conforme al documento DE-OS 19708946, no de acuerdo con la invención

40 kg de PA12 no regulada ($\eta_{rel} = 1,63$, $[COOH] = 71$ mmol/kg; $[NH_2] = 63$ mmol/kg) se llevan a una temperatura de 145°C con 0,2 kg de IRGANOX 1098® (= amida del ácido N,N'-hexametileno-bis-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxi-hidrocínámico) con 350 l de etanol, desnaturalizado con 2-butanona y un contenido en agua de 1%, en el espacio de 5 horas en una caldera de agitación de 0,8 m³ (D = 90 cm, h = 170 cm) y con agitación (agitador de paletas, d = 42 cm, número de revoluciones = 120 rpm) se dejan durante 1 hora a esta temperatura. A continuación, la temperatura de la envolvente se reduce a 120°C y la temperatura interna se lleva a 125°C con una tasa de refrigeración de 45 K/h al mismo número de revoluciones del agitador. Desde ahora, la temperatura de la envolvente de 2K – 3K se mantiene por debajo de la temperatura interna, con una tasa de refrigeración idéntica. La temperatura interna se lleva a 117°C con la misma tasa de refrigeración y luego se mantiene constante durante 60 minutos. Después, la temperatura interna se lleva a 110°C con una tasa de refrigeración de 40 K/h. A esta temperatura se inicia la precipitación, reconocible por el desprendimiento de calor. Al cabo de 20 minutos, la temperatura interna cae con la finalización de la precipitación. Después del enfriamiento de la suspensión hasta 75°C, la suspensión se transfiere a un secador de palas. El etanol se separa por destilación de ello con un mecanismo agitador en funcionamiento a 70°C/400 mbar y el residuo se continúa secando a continuación a 20 mbar/ 85°C durante 3 horas.

30	Análisis de tamizado:	< 32 μ m: 4% en peso
		< 40 μ m: 19% en peso
		< 50 μ m: 44% en peso
		< 63 μ m: 83% en peso
		< 80 μ m: 91% en peso
		< 100 μ m: 100% en peso
35	BET:	6,1 m ² /g
	Densidad a granel:	442 g/l

Ejemplo 2: Precipitación de PA 12 regulada con ácidos dicarboxílicos (Componente I)

40 Se repitió el ensayo del Ejemplo 1 con un granulado de PA 12 que se había obtenido mediante polimerización LL hidrolítica en presencia de 1 parte de ácido dodecanodioico por cada 100 partes de laurin-lactama: $\eta_{rel} = 1,61$, $[COOH] = 122$ mmol/kg, $[NH_2] = 5$ mmol/kg. Con excepción del número de revoluciones del agitador (150 rpm), las condiciones de disolución, precipitación y secado corresponden a las elegidas en el Ejemplo 1. El producto presentaba una densidad aparente de 425 g/l y una BET de 6,6 m²/g.

45 Un análisis por tamizado proporcionó los siguientes valores:

	< 32 μ m: 8% en peso
	< 40 μ m: 27% en peso
	< 50 μ m: 61% en peso
50	< 63 μ m: 97% en peso
	< 90 μ m: 100% en peso

Ejemplo 3: Precipitación de PA 12 regulada con diaminas (Componente II)

55 Se repitió el ensayo del Ejemplo 1 con un granulado de PA 12 que se había obtenido mediante polimerización LL hidrolítica en presencia de 0,8 partes de PACM-50 por cada 100 partes de laurin-lactama: $\eta_{rel} = 1,76$, $[COOH] = 24$ mmol/kg, $[NH_2] = 81$ mmol/kg. Con excepción del número de revoluciones del agitador (150 rpm), las condiciones de disolución, precipitación y secado corresponden a las elegidas en el Ejemplo 1. El producto presentaba una densidad aparente de 405 g/l y una BET de 7,1 m²/g.

60

Un análisis por tamizado proporcionó los siguientes valores:

- < 32 μm : 2% en peso
- < 40 μm : 17% en peso
- < 50 μm : 41% en peso
- < 63 μm : 50% en peso
- < 90 μm : 90% en peso
- < 100 μm : 100% en peso

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

El polvo de poliamida regulado con ácidos del Ejemplo 2 se mezcló con el polvo de poliamida regulado con aminas del Ejemplo 3 en la relación 40 : 60. La mezcla se preparó en un mezclador MTI M20 a 400 rpm en un tiempo de mezclado de 3 minutos. La mezcla tiene una $\eta_{\text{rel}} = 1,61$.

Ejemplo 5 (de acuerdo con la invención)

El polvo de poliamida regulado con ácidos del Ejemplo 2 y el polvo de poliamida regulado con aminas del Ejemplo 3 se combinó con esferas de vidrio (40 – 80 μm) en calidad de carga en la relación 6 : 9: 10 y se mezcló. Para ello, los dos componentes del polvo y las esferas de vidrio se añadieron en una etapa al mezclador MTI y se prepararon asimismo a 400 rpm en un tiempo de mezclado de 5 minutos.

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

Para el componente I se preparó un polvo a partir de una copoliamida estadística a base de 60 partes de laurilactama, 25 partes de caprolactama, así como 8,2 partes de ácido adípico y 6,8 partes de hexametildiamina, que se había obtenido por policondensación hidrolítica, mediante molienda en frío y subsiguiente fraccionamiento. El exceso de ácido adípico se elige de manera que el polvo presenta un exceso de grupos extremos carboxilo. Por cada titulación se determinaron 170 mVal/g de grupos carboxilo y 20 mVal de grupos extremos amino. La viscosidad en disolución asciende a 1,41.

Para el componente II se preparó un polvo a partir de una copoliamida estadística a base de 60 partes de laurilactama, 25 partes de caprolactama, así como 7,4 partes de ácido adípico y 7,7 partes de hexametildiamina, que se había obtenido por policondensación hidrolítica, mediante molienda en frío y subsiguiente fraccionamiento. El exceso de hexametildiamina se elige de manera que el polvo presenta un exceso de grupos extremos amino. Por cada titulación se determinaron 5 mVal/g de grupos carboxilo y 165 mVal de grupos extremos amino. La viscosidad en disolución asciende a 1,43.

Los componentes I y II se mezclaron en un mezclador Henschel (1500 rpm, 2 min) en la relación 1:1 y, a continuación, la mezcla fue provista, asimismo en el mezclador Henschel (500 rpm, 1 min), de 0,1 partes de Aerosil 200. La viscosidad en disolución asciende a 1,43. El valor MFR se determinó con 20 g/10 min, a 160°C/2,16 kg. La densidad a granel asciende a 462 g/l. La granulometría se determinó como sigue: $d_{10} = 18 \mu\text{m}$, $d_{50} = 75 \mu\text{m}$, $d_{90} = 112 \mu\text{m}$. Por cada titulación se determinaron 88 mVal/g de grupos carboxilo y 92 mVal de grupos extremos amino.

Ejemplo 7:

Los efectos térmicos en el caso de la sinterización por láser de uno de los procedimientos de RP/PM arriba descritos se simularon mediante ensayos de acondicionamiento en un armario de secado a 160°C en el acelerador. Se emplearon los polvos de los Ejemplos 1 a 5. Para el Ejemplo 6 se ajustó una temperatura en el armario de secado de 110°C. Los valores η_{rel} para la condensación posterior en función de la duración de los ensayos de acondicionamiento están recopilados en la Tabla 1.

Tabla 1: Ensayos de temperatura a 160°C en el armario de secado (Ejemplo 6)

Ejemplo	η_{rel} punto de partida	η_{rel} después de 1 h	η_{rel} después de 4 h	η_{rel} después de 8 h
1 (PA12 no regulada)	1,60	1,82	2,20	2,30
2				

(PA12 regulada con ácidos)	1,55	1,55	1,58	1,62
3 (PA12 regulada con aminas)	1,66	1,72	gelificado	gelificado
mezcla PA12 40:60	1,63	1,68	gelificado	gelificado
Mezcla de copoliamidas 50:50	1,43	1,44	1,44	1,44

5 Con ayuda de los Ejemplos se puede reconocer muy bien que los componentes I y II de acuerdo con la invención conforme a los Ejemplos 2 y 3, que ambos presentan poliamida o copoliamida regulada, presentan un claro aumento menor de la viscosidad en disolución. Dentro de un grano de polvo individual se ha suprimido ampliamente la condensación posterior de la poliamida o copoliamida.

10 Los polvos 4, 5 y 6 de acuerdo con la invención presentan, también después de un tiempo de ensayo de 8 horas, una viscosidad en disolución menor que 2 y, con ello, se podrían emplear como polvos de retorno de nuevo para la sinterización por láser.

Ejemplo 8

15 El siguiente Ejemplo 8 muestra la modificación de la viscosidad en disolución de polvo de poliamida 12 regulada y no regulada en función del tiempo de construcción en la realización de la sinterización por láser. El Ejemplo 9 muestra la variación de la viscosidad en disolución en el caso de un polvo de acuerdo con la invención del Ejemplo 4.

20

Tabla 2: Viscosidades en disolución

Ejemplo	η_{rel} punto de partida (polvo)	η_{rel} en la pieza componente	η_{rel} después de 8 h de condensación posterior en el polvo (Ejemplo 7)
1 (PA12 no regulada)	1,60	2,1	2,3
2 (PA12 regulada con ácidos)	1,55	1,55	1,62
3 (PA12 regulada con aminas)	1,66	gelificado	gelificado
mezcla PA12 40:60	1,61	1,9	gelificado
Mezcla de copoliamidas 50:50	1,43	1,59	1,44

25

Resulta claro que – en la medida en que sea medible - puede tener lugar una condensación posterior en la pieza constructiva, pero no en el polvo empleado en la construcción. Éste se encuentra a disposición, por lo tanto, sin mermas de propiedades para el siguiente proceso de construcción.

Ejemplo 9: (Ensayo de acondicionamiento)

5 Se preparó un polvo conforme a los Ejemplos 1, 3, 4 y 6 y se acondicionó en un armario de secado en vacío VT 5102 de la razón social Heräus durante 5 días a 150°C con el fin de simular la sollicitación térmica que tiene lugar en la máquina de RP/RM. A continuación, el polvo envejecido artificialmente de esta manera se mezcló con 40, 25 y 10 partes de polvo no tratado (regeneración) y se empleó en una instalación de sinterización por láser (EOSINT P 360, razón social EOS GmbH, Krailling). En este caso, se obtuvieron los siguientes resultados:

10

Tabla 3: Resultados del ensayo de acondicionamiento

Uso de polvo del Ejemplo...	Densidad de las piezas componentes [g/l]	Módulo E [N/mm ²]	Alargamiento de rotura [%]	Valoración óptica
1 con 40 partes de regeneración	0,93	1590	20	Superficie áspera, claros puntos de incidencia
1 con 25 partes de regeneración	0,9	1108	14,1	Superficie muy áspera, profundos puntos de incidencia
1 con 10 partes de regeneración	0,8	990	8,4	Superficie muy áspera, profundos puntos de incidencia
3 con 40 partes de regeneración	0,98	1801	21,1	Piezas son amarillentas, ásperas y dobladas
3 con 25 partes de regeneración	0,97	1780	21,5	Piezas son amarillentas, ásperas y dobladas
3 con 10 partes de regeneración	0,95	1407	16,1	Piezas son amarillentas, ásperas y dobladas
4 con 40 partes de regeneración	0,93	1601	18,6	Superficie en orden
4 con 25 partes de regeneración	0,92	1644	17,9	Superficie en orden
4 con 10 partes de regeneración	0,85	1375	15,11	Superficie aceptable, pero en función del parámetro de elaboración, también áspera, ligeros puntos de incidencia
6 con 40 partes de regeneración		800	20,2	Superficie aceptable
6 con 25 partes de regeneración		756	18,0	Superficie aceptable
6 con 10 partes de regeneración		630	16,9	Superficie aceptable, más áspera que con más polvo de reciente aportación

5 Se puede comprobar claramente la ventaja de los polvos de acuerdo con la invención de los Ejemplos 4 a 6: la calidad de las superficies de las piezas componentes producidas con los mismos se encuentran claramente por encima de las construidas a partir de los polvos no de acuerdo con la invención de los Ejemplos 1 y 3. Esto mismo es válido para los valores mecánicos. La diferencia se vuelve mayor cuanto más polvo de acondicionamiento se
 10 utilice. Precisamente en tasas de regeneración de 10 a 25%, que son las que se desean en el mercado, los polvos de acuerdo con la invención son particularmente bien adecuados, pero también de tasas de regeneración 5% conducen a resultados aceptables.

Ejemplo 10: (Ensayo en circuito)

15 Polvo del Ejemplo 4 se empleó en una instalación de sinterización por láser (EOSINT P 380, razón social EOS GmbH, Krailling), a saber en 9 pasadas, en donde el polvo utilizado de nuevo, a excepción de la primera pasada, que se inició con 100 partes de polvo de reciente aportación, se regeneró en cada caso con 10 partes de polvo nuevo. Por cada pasada se constituyeron aprox. 2000 capas de en cada caso 0,15 mm de altura. La temperatura
 20 de elaboración se adaptó en cada caso; en el caso de utilizar polvo de la pasada precedente, también mezclado

5 con polvo de reciente aportación, es mayor que en el caso de utilizar exclusivamente polvo de reciente aportación. Las piezas componentes se construyeron con distintos parámetros de elaboración. Conforme a la tendencia, las piezas con una iluminación más rápida, pero con una potencia láser elevada tienen mejor aspecto que las piezas que fueron fabricadas con una velocidad más lenta, pero con una potencia láser más baja. Esto se cumple particularmente a partir de la 8ª pasada. Detalles con respecto a los parámetros de elaboración se pueden deducir de los consejos de los fabricantes de las máquinas.

En este caso se obtuvieron los siguientes resultados:

10 Tabla 4: Ensayo en circuito

Polvo del Ejemplo 4	Densidad de las piezas componentes [g/l]	Módulo E [N/mm ²]	Alargamiento de rotura [%]	Valoración óptica	Viscosidad en disolución en el polvo
1ª pasada	0,9	1690	14,2	Muy buena superficie	1,61
2ª pasada	0,92	1657	18,9	Muy buena superficie	Gelificado
3ª pasada	0,94	1821	41,2	Muy buena superficie	Gelificado
4ª pasada	0,92	1808	16,49	Muy buena superficie	Gelificado
5ª pasada	0,91	1745	24,6	Muy buena superficie	
6ª pasada	0,91	1624	21,4	Muy buena superficie	
7ª pasada	0,91	1661	18,5	Muy buena superficie	
8ª pasada	0,91	1638	38,9	Muy buena superficie en función de los parámetros de elaboración	
9ª pasada	0,89	1624	15,7	Muy buena superficie	Gelificado

15 También después de 9 pasadas se podían construir piezas con buenas propiedades mecánicas y buenas superficies. A pesar de la gelificación, la mezcla de polvos de acuerdo con la invención puede continuar empleándose sin que las piezas componentes pierdan las buenas propiedades mecánicas.

Ejemplo 11: Ensayos de envejecimiento

20 Para un envejecimiento térmico artificial, el polvo del Ejemplo 1 y del Ejemplo 4 se envejeció artificialmente en el armario de secado en vacío durante 7 días a 135°C.

25 Tanto en el polvo producido de acuerdo con la invención como también en las muestras artificialmente envejecidas se llevaron a cabo ensayos de DSC según la norma DIN 53765 con un aparato de DSC (Perkin Elmer DSC 7). Los resultados de estos ensayos están recopilados en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de los ensayos de envejecimiento

	Pico de fusión	Entalpía de fusión	Pico de recristalización	Entalpía de cristalización
	°C	J/g	°C	J/g
Polvo del Ejemplo 4, nuevo	186,3	113	138,4	61,8
Polvo del Ejemplo 4, tras envejecimiento térmico	186,5	112,6	139,5	62,72
Polvo del Ejemplo 1, nuevo	188,4	124,2	138,4	64,9
Polvo del Ejemplo 1, tras envejecimiento térmico	192,2	124,9	133,1	59,0

- 5 Tal como se puede reconocer claramente con ayuda de los resultados en la Tabla 5, el polvo de acuerdo con la invención conforme al Ejemplo 4 presenta, después del proceso de envejecimiento, una temperatura de recristalización (pico de recristalización) que es incluso superior a la temperatura de recristalización del material nuevo. El polvo comparativo no regulado conocido conforme al Ejemplo 1 muestra, por el contrario, una clara disminución de la temperatura de recristalización después de pasar por el proceso de envejecimiento.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento que trabaja por capas, en el cual zonas selectivas de la respectiva capa en forma de polvo se funden y se consolidan después del enfriamiento, caracterizado por que se utiliza una mezcla reutilizable de poliamida y/o copoliamida regulada con diácidos y diaminas, que presenta una relación de grupo extremo carboxilo a grupo extremo amino o de grupo extremo amino a grupo extremo carboxilo menor que 5:1.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza una mezcla de poliamida y/o copoliamida regulada con diácidos y diaminas, cuyo diámetro medio de los granos oscila entre 30 y 100 μm .
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que se utiliza una mezcla de poliamida y/o copoliamida regulada con diácidos y diaminas, cuyo diámetro medio de los granos oscila entre 40 y 80 μm .
- 15 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se utiliza una mezcla de poliamida y/o copoliamida regulada con diácidos y diaminas, que presenta una relación de grupo extremo carboxilo a grupo extremo amino o de grupo extremo amino a grupo extremo carboxilo menor que 3:1.
- 20 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se utiliza una mezcla de poliamida y/o copoliamida regulada con diácidos y diaminas que presenta una relación de grupo extremo carboxilo a grupo extremo amino o de grupo extremo amino a grupo extremo carboxilo menor que 1,5:1.
- 25 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se utiliza una mezcla de poliamida y/o copoliamida regulada con diácidos y diaminas que presenta una relación de grupo extremo carboxilo a grupo extremo amino o de grupo extremo amino a grupo extremo carboxilo menor que 1,2:1.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta una superficie según BET menor que 15 m^2/g .
- 30 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta una superficie según BET menor que 10 m^2/g .
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta una poliamida 12 regulada.
- 35 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta una poliamida 11 regulada.
- 40 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta una copoliamida regulada.
- 45 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta una mezcla a base de poliamida o copoliamida regulada con diácidos y diaminas y no regulada.
13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta una mezcla de poliamida o copoliamida regulada con diácidos y diaminas y no regulada, siendo la proporción de poliamida o copoliamida regulada en la mezcla de 0,1 a 99,9%.
- 50 14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta al menos otra carga o aditivo.
- 55 15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta partículas de vidrio en calidad de carga.
16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta aluminio en polvo en calidad de carga.
- 60 17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta ignífugos en calidad de aditivo.
18. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo

utilizado presenta al menos un coadyuvante de flujo.

- 5 19. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta de 5 a 100% de polvo de retorno, es decir, polvo no fundido de un proceso de RP/RM precedente.
- 10 20. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que después del envejecimiento térmico del polvo utilizado, el pico de recristalización y/o la entalpía de cristalización, medido según la norma ISO 11357 con una tasa de enfriamiento de 20 K/min, del polvo no se desplaza hacia valores menores.
- 15 21. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que después del envejecimiento térmico del polvo utilizado, el pico de recristalización y/o la entalpía de cristalización, medido según la norma ISO 11357 con una tasa de enfriamiento de 20 K/min, se desplaza hacia valores mayores.
- 20 22. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta una viscosidad en disolución según la norma ISO 307 en m-cresol al 0,5% entre 1,4 y 2.
- 25 23. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo utilizado presenta una viscosidad en disolución según la norma ISO 307 en m-cresol al 0,5% entre 1,5 y 1,8.
- 30 24. Cuerpo moldeado, producido en un procedimiento que trabaja por capas según una de las reivindicaciones precedentes, en el que selectivamente se funden zonas de la respectiva capa en forma de polvo y se consolidan después del enfriamiento, caracterizado por que el cuerpo moldeado presenta una mezcla de poliamida o copoliamida regulada con diácidos y diaminas.
- 35 25. Cuerpo moldeado según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el cuerpo moldeado presenta una mezcla de poliamida 12 regulada con diácidos y diaminas.
- 40 26. Cuerpo moldeado según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el cuerpo moldeado presenta una mezcla de poliamida o copoliamida regulada con diácidos y diaminas y no regulada, y por que la proporción de poliamida regulada en la mezcla de poliamida asciende a 0,1 hasta 100%.
- 45 27. Cuerpo moldeado según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el cuerpo moldeado se produce utilizando material envejecido, que presenta un pico de recristalización y una entalpía de cristalización que en cada caso no son menores que los del material no envejecido.
- 50 28. Cuerpo moldeado según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el cuerpo moldeado se produce utilizando material envejecido, que presenta un pico de recristalización y una entalpía de cristalización mayores que los del material no envejecido.
- 55 29. Cuerpo moldeado según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el cuerpo moldeado encuentra aplicación en la industria aeronáutica y aeroespacial, la construcción de máquinas, la técnica médica, la construcción de automóviles, la industria deportiva o la industria eléctrica.
30. Procedimiento para la preparación de polvo que presenta una mezcla de poliamida y/o copoliamida regulada con diácidos y diaminas, caracterizado por que como material base se utiliza una mezcla a base de, por una parte, un polvo de poliamida o copoliamida regulado con diácidos, el cual se obtiene mediante tratamiento de una poliamida o copoliamida no regulada con un ácido dicarboxílico en calidad de regulador, por otra parte, un polvo de poliamida o copoliamida regulado con diaminas, el cual se obtiene mediante tratamiento de una poliamida o copoliamida no regulada con una diamina en calidad de regulador.
31. Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por que el tratamiento tiene lugar mediante reacción de la poliamida no regulada o de la copoliamida durante la polimerización.
32. Procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por que el tratamiento de la poliamida no regulada o de la copoliamida tiene lugar mediante reacción de una poliamida o copoliamida de elevado peso molecular con un regulador en masa fundida, en fase sólida o en disolución.