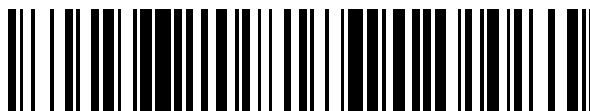


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 504 391**

51 Int. Cl.:

C08J 3/14 (2006.01)

C08L 77/02 (2006.01)

B29C 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2005 E 05717111 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 1745090**

54 Título: **Polvo polímero con poliamida, uso en un procedimiento de moldeo y cuerpos moldeados producidos a partir de este polvo polímero**

30 Prioridad:

14.05.2004 DE 102004024440

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

08.10.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 504 391 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 polímero con poliamida, uso en un procedimiento de moldeo y cuerpos moldeados producidos a partir de este polvo polímero

5

La habilitación rápida de prototipos es una misión establecida con frecuencia en los últimos tiempos. Particularmente adecuados son procedimientos que trabajan sobre la base de materiales en forma de polvo y en los que capa por capa, mediante fundición selectiva y consolidación, se producen las estructuras deseadas. En este caso, se puede renunciar a construcciones de soporte en el caso de saledizos y de talonamientos, dado que el lecho de polvo que rodea 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.

10

La invención se refiere a un polvo polímero a base de una poliamida 11, preferiblemente producido mediante policondensación de ácido ω -aminoundecanoico, al uso de este polvo en procedimientos de moldeo, así como a cuerpos moldeados fabricados mediante un procedimiento que trabaja por capas, con el cual se funden selectivamente zonas de una capa de polvo, utilizando este polvo. Después del enfriamiento y de la consolidación de las zonas fundidas precedentemente capa por capa, el cuerpo moldeado puede ser retirado del lecho de polvo.

15

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

20

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.

25

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

30

El proceso de la sinterización por láser (prototipado rápido) para la producción de cuerpos moldeados a partir de polímeros en forma de polvo se describe extensamente en los documentos de patente US 6.136.948 y WO 96/06881 (ambos de DTM Corporation). Para esta aplicación se reivindican una pluralidad de polímeros y copolímeros tales como, p. ej., poliacetato, polipropileno, polietileno, ionómeros y poliamida.

35

Otros procedimientos bien adecuados son el procedimiento SIV tal como se describe en el documento WO 01/38061, o un procedimiento tal como se describe en el documento EP 1 015 214. Ambos procedimientos trabajan con una calefacción infrarroja plana para la fundición del polvo. La selectividad de la fundición se alcanza en el caso del primer procedimiento mediante la aplicación de un inhibidor, en el caso del segundo procedimiento, mediante una máscara. Otro procedimiento se describe en el documento 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.

45

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

50

En el documento WO 96/06881 se describe un polvo polímero adecuado para la sinterización por láser, el cual, en el caso de la determinación del procedimiento de fundición, mediante calorimetría diferencial de barrido no muestra, en el caso de una tasa de barrido de 10-20 C/min solapamiento alguno de los picos de fusión y de recristalización, presenta un grado de cristalinidad, determinado asimismo mediante DSC, de 10-90%, tiene una media numérica del peso molecular Mn de 30.000 – 500.000 y cuyo cociente Mw/Mn se encuentra en el intervalo de 1 a 5.

55

El documento DE 197 47 309 describe el uso de un polvo de poliamida 12 con una temperatura de fusión elevada y una entalpía de fusión elevada que se obtiene mediante precipitación de una poliamida previamente preparada mediante apertura del anillo y subsiguiente policondensación de lauril-lactama. En este caso, se trata de una poliamida 12. Lo desventajoso de este polvo es la superficie según BET relativamente elevada, la mayoría de las veces por encima de $6 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual conduce, por una parte, a una demanda incrementada de anti-aglomerante, lo cual reduce de nuevo la ventana de tratamiento, es decir, la diferencia de temperaturas a la que ya no aparece ningún efecto de curvado (Curl) en su límite inferior, y en cuyo límite superior no tiene todavía lugar fundición alguna en superficie de la capa de polvo. Por otra parte, debido a la elevada superficie según BET, empeora la capacidad de reutilización del polvo no fundido en el primer paso. Se obtendría una superficie según BET más baja si se produjera un grano más tosco, lo cual, sin embargo, estaría en contra de la solución constructiva alcanzable de los procedimientos basados en polvo.

Lo desventajoso en el tratamiento por medio de un procedimiento de moldeo arriba descrito el que para evitar el denominado efecto de curvado la temperatura en el recinto constructivo debe ser mantenida lo más uniforme posible a un nivel poco por debajo del punto de fusión del material polímero. Con el término "Curl" se quiere dar a entender una contracción de la zona ya fundida que sobresalga al menos parcialmente del plano constructivo. Con ello, existe el riesgo de que al colocar la siguiente capa de polvo las zonas que sobresalen sean desplazadas o que sean incluso arrancadas por completo. Esto tiene como consecuencia para el proceso que la temperatura del recinto constructivo deba ser mantenida en conjunto a un nivel relativamente elevado. Con el fin de que se dé una nítida separación de las zonas en las que se incorporó la energía electromagnética, que no deben ser fundidas, es deseable una entalpía de fusión lo más elevada posible, que está configurada como pico nítido en la DSC (calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN 53765). También la conducción del calor y la irradiación de calor a partir de la zona fundida, que no puede ser impedida, tiene como consecuencia que el cuerpo moldeado se desvíe con una mayor o menor intensidad del contorno nominal. Una entalpía de fusión lo más elevada posible del polvo impide la sinterización del lecho del polvo en la zona fundida.

El documento EP-A-1 413 595 da a conocer un polvo de poliamida 11 con una temperatura de recristalización entre 150 y 160°C y una entalpía de fusión de 100 a 110 J/g .

Por lo tanto, misión de la presente invención era habilitar un polvo polímero que posibilite la creación de cuerpos moldeados lo más fieles a la forma posibles con una calidad de la superficie lo más elevada posible. En este caso, la ventana de tratamiento es tan grande que no se tiene que trabajar en el límite superior o inferior, con una conservación simultánea de los tamaños de granos de los polvos convencionales actualmente adquiribles en el mercado. El procedimiento de tratamiento es en este caso un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva mediante energía electromagnética y se unen después del enfriamiento para formar el cuerpo moldeado deseado.

Sorprendentemente, se ha encontrado ahora, tal como se describe en las reivindicaciones, que mediante el uso de poliamida 11 se pueden preparar, mediante cristalización por precipitación, polvos polímeros, a partir de los cuales se pueden producir cuerpos moldeados mediante un procedimiento que trabaja por capas, en el que selectivamente se funden zonas de la capa de polvo respectiva, que presentan ventajas en relación con la calidad de la superficie y la fidelidad de forma y, en este caso, presentan mejores propiedades en relación con el tratamiento que a partir de un polvo polímero según el estado conocido de la técnica, por ejemplo según el documento DE 197 47 309.

Por lo tanto, objeto de la presente invención es un polvo polímero para el tratamiento en un procedimiento que trabaja por capas, en el que selectivamente se funden zonas de la capa respectiva, el cual se caracteriza por que el polvo presenta al menos una poliamida 11, preferiblemente una poliamida 11 preparada mediante policondensación de ácido ω -aminoundecanoico. En este caso, el polvo polímero de acuerdo con la invención presenta una entalpía de fusión, determinada mediante DSC, de al menos 125 J/g , así como un pico de recristalización de al menos 148°C , preferiblemente una entalpía de fusión de al menos 130 J/g , así como un pico de recristalización de al menos 150°C , y de manera particularmente preferida una entalpía de fusión de al menos 130 J/g , así como un pico de recristalización de al menos 151°C . La superficie según BET, en el caso del polvo de poliamida 11 de acuerdo con la invención, es menor que $6 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente menor que $5 \text{ m}^2/\text{g}$ y de manera particularmente preferida menor que $4 \text{ m}^2/\text{g}$, encontrándose el diámetro del grano medio preferiblemente entre 40 y $120 \mu\text{m}$, y preferiblemente entre 45 y $100 \mu\text{m}$, y de manera particularmente preferida entre 50 y $70 \mu\text{m}$. La superficie según BET se determina mediante adsorción de gas según el principio de Brunauer, Emmet y Teller; la norma a la que se recurre es la norma DIN/ISO 927766333.

Además, son objeto de la presente invención cuerpos moldeados, producidos mediante un procedimiento que trabaja por capas, el cual funde selectivamente zonas de la capa respectiva, los cuales se caracterizan porque presentan al menos poliamida 11, preferiblemente una poliamida 11 preparada mediante policondensación de ácido ω -aminoundecanoico, y eventualmente otros aditivos tales como, p. ej., estabilizadores, cargas, pigmentos, agentes de igualación y anti-aglomerantes.

El polvo polímero de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que los cuerpos moldeados producidos a partir del mismo mediante un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, tienen una mejor fidelidad de forma y una mejor calidad de la superficie con respecto a cuerpos moldeados a base de polvos de poliamida habituales. En este caso, el polvo de acuerdo con la invención tiene una ventana de tratamiento más amplia y una mejor capacidad de reutilización que los polvos de poliamida habituales.

En este caso, los cuerpos moldeados producidos a partir del polvo de acuerdo con la invención presentan propiedades mecánicas similarmente buenas a las de los cuerpos moldeados producidos a partir de polvos habituales. El polvo polímero de acuerdo con la invención se describe en lo que sigue, sin que la invención deba limitarse al mismo.

El polvo polímero de acuerdo con la invención para el tratamiento en un procedimiento que trabaja por capas en el que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva se distingue por que el polvo presenta al menos poliamida 11.

Polvo de acuerdo con la invención se obtiene, por ejemplo, mediante un procedimiento según el documento DE 29 06 647 B1 o mediante el documento DE 19708146, pero en el que como material de partida se utiliza un granulado de poliamida 11. La poliamida se disuelve en etanol y se separa por cristalización bajo determinadas condiciones. En este caso, a diferencia de los polvos de molienda, se obtiene un polvo con una forma del grano relativamente redonda. Eventualmente, se une a ello un tamizado protector y una clasificación adicional o molienda en frío. El experto en la materia puede encontrar fácilmente las condiciones mediante ensayos previos orientativos.

Sorprendentemente, se comprobó que las propiedades ventajosas del polvo de poliamida, descritas en el documento DE 197 47 309, a saber una elevada entalpía de fusión, se pueden ajustar de una manera mucho más ventajosa cuando se utiliza una poliamida 11. Además, entonces se puede ajustar asimismo ventajosamente una baja superficie según BET con un diámetro del grano medio simultáneamente pequeño.

Asimismo, es ventajosa una elevada temperatura de recristalización, a diferencia del documento DE 197 47 309 A1, ya que, por una parte, se mantiene una amplia ventana de tratamiento debido a la elevada temperatura de fusión del polvo de precipitación del PA 11, pero, por otra parte, se mejora claramente la capacidad de reciclaje del material: polvo que no fue fundido mediante un proceso constructivo puede ser utilizado de nuevo con una tasa de renovación más ventajosa, sin que con ello sufran las propiedades de la superficie cuando la temperatura de recristalización es elevada.

En este caso, el polvo polímero de acuerdo con la invención presenta una entalpía de fusión, determinada mediante DSC, de al menos 125 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 148°C, preferiblemente una entalpía de fusión de al menos 130 J/g, y una temperatura de recristalización de al menos 150°C, y de manera particularmente preferida una entalpía de fusión de al menos 130 J/g, y una temperatura de recristalización de al menos 151°C. La superficie según BET es, en el caso del polvo de poliamida 11 de acuerdo con la invención, menor que 6 m²/g, preferiblemente menor que 5 m²/g y de manera particularmente preferida menor que 4 m²/g, encontrándose el diámetro del grano medio preferiblemente entre 40 y 120 μ m, y preferiblemente entre 45 y 100 μ m, y de manera particularmente preferida entre 50 y 70 μ m.

Los distintos parámetros se determinaron mediante DSC (calorimetría diferencial de barrido) según la norma DIN 53765 o según la norma AN-SAA 0663. Las mediciones se llevaron a cabo con un aparato Perkin Elmer DSC 7 con nitrógeno como gas de arrastre y una tasa de calentamiento así como una tasa de enfriamiento de 20 K/min. El intervalo de medición ascendió a -90 hasta +250°C.

La viscosidad de la disolución en disolución de m-cresol al 0,5% según la norma DIN 53727 asciende, en el caso de los polvos de poliamida de acuerdo con la invención, preferiblemente a 1,4 hasta 2,1, de manera particularmente preferida a 1,5 hasta 1,9, y de manera muy particularmente preferida entre 1,6 y 1,7.

5 La poliamida puede estar no regulada, parcialmente regulada o regulada. La regulación puede iniciarse en el grupo extremo amino o en el grupo extremo ácido y puede ser mono-, di- o poli-funcional. Reguladores adecuados son, por ejemplo, alcoholes, aminas, ésteres o ácidos carboxílicos. Como reguladores se emplean mono-, di- o poli-aminas o ácidos mono-, di- o poli-carboxílicos.

10 Preferiblemente, se utiliza un material no regulado o regulado con aminas, el cual, durante el proceso constructivo, determina una buena igualación de las partículas fundidas, así como buenas propiedades mecánicas en la pieza componente acabada.

15 Los granulados de partida para el tratamiento para formar polvos de acuerdo con la invención son comercializados, por ejemplo, por Elf Atochem, Francia (Rilsan, poliamida 11). Un material de partida adecuado es, p. ej., RILSAN BMNO TL con una viscosidad en disolución relativa de 1,61.

20 Polvo de poliamida polímero de acuerdo con la invención puede presentar, además, coadyuvantes y/o cargas y/u otros pigmentos orgánicos o inorgánicos. Estos coadyuvantes pueden ser, p. ej., anti-aglomerantes tales como p. ej., ácidos silícicos precipitados y/o pirógenos. Ácidos silícicos precipitados son ofrecidos, por ejemplo, bajo el nombre de producto Aerosil, con diferentes especificaciones, por parte de Degussa AG. Preferiblemente, el polvo polímero de acuerdo con la invención presenta menos de 3% en peso, preferiblemente de 0,001 a 2% en peso y de manera muy particularmente preferida de 0,05 a 1% en peso de dichos coadyuvantes, referido a la suma de los polímeros presentes. Las cargas pueden ser, p. ej., partículas de vidrio, de metal o de material cerámico tales como, p. ej., esferas de vidrio, esferas de acero o granalla de metal o pigmentos extraños tales como, p. ej., óxidos de metales de transición. Los pigmentos pueden ser, por ejemplo, partículas de dióxido de titanio basadas en rutilo (preferiblemente) o anatasa o partículas de negro de carbono.

25 Las partículas de las cargas presentan en este caso preferiblemente un tamaño de partículas medio menor o aproximadamente del mismo tamaño que las partículas de las poliamidas. Preferiblemente, el tamaño medio de partículas d_{50} de las cargas no debería rebasar por encima el tamaño medio de partículas d_{50} de las poliamidas en más de un 20%, preferiblemente no en más de un 15% y de manera muy particularmente preferida no en más de 5%. El tamaño de partículas está especialmente limitado por la altura constructiva admisible o bien el grosor de la capa en la instalación de prototipado rápido/fabricación rápida.

30 Preferiblemente, el polvo polímero de acuerdo con la invención presenta menos de 75% en peso, preferiblemente de 0,001 a 70% en peso, de manera particularmente preferida de 0,05 a 50% en peso, y de manera muy particularmente preferida de 0,5 a 25% de cargas de este tipo, referido a la suma de las poliamidas presentes.

35 En el caso de rebasar por encima el límite máximo indicado para los coadyuvantes y/o cargas, pueden producirse, en función de la carga o coadyuvante empleado, empeoramientos claros de las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados que fueron producidos mediante polvos polímeros de este tipo. Asimismo, es posible mezclar polvos polímeros habituales con polvos polímeros de acuerdo con la invención. De esta manera se pueden producir polvos polímeros con una combinación adicional de propiedades de la superficie. El procedimiento para la preparación de este tipo de mezclas puede deducirse, p. ej., del documento DE 34 41 708.

40 Para la mejora de la igualación de la masa fundida en la producción de los cuerpos moldeados puede añadirse al polvo de poliamida precipitado un agente de igualación tal como, por ejemplo, jabones metálicos, preferiblemente sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de los ácidos alcanomonocarboxílicos o ácidos diméricos en los que se fundamenta. Las partículas de jabón metálico pueden incorporarse en las partículas de polímero, pero también pueden estar presentes mezclas de partículas de jabones metálicos finamente divididas y partículas de polímero.

45 Los jabones metálicos se emplean en cantidades de 0,01 a 30% en peso, preferiblemente de 0,5 a 15% en peso, referido a la suma de las poliamidas presentes en el polvo. Preferiblemente, como jabones metálicos se emplearon las sales de sodio o calcio de los ácidos alcanomonocarboxílicos o ácidos diméricos en los que se fundamentan. Ejemplos de productos comercialmente disponibles son Licomont NaV 101 o Licomont CaV 102 de la razón social Clariant.

50 Para mejorar la capacidad de tratamiento o para la modificación ulterior del polvo polímero pueden añadirse a éste pigmentos extraños inorgánicos tales como, p. ej., óxidos de metales de transición, estabilizadores tales como, p. ej., fenoles, en particular fenoles estéricamente impedidos, agentes de igualación y anti-aglomerantes tales como, p. ej., ácidos silícicos pirógenos, así como partículas de carga. Preferiblemente, referido al peso total de polímeros en el polvo polímero, se añade tal cantidad de estas sustancias a los polímeros que se mantienen las

concentraciones para las cargas y/o coadyuvantes indicadas para el polvo polímero de acuerdo con la invención.

Objeto de la presente invención son también procedimientos para la producción de cuerpos moldeados mediante procedimientos que trabajan por capas en los que se funden selectivamente zonas de la capa respectiva, en los que se producen polvos polímeros de acuerdo con la invención que se caracterizan por que presentan al menos una poliamida 11 que presenta una entalpía de fusión de al menos 125 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 148°C, preferiblemente preparados mediante policondensación de ácido ω -aminoundecanoico.

La energía es incorporada mediante irradiación electromagnética, y la selectividad es incorporada, por ejemplo, mediante máscaras, aplicación de inhibidores, absorbedores, susceptores, o bien mediante una focalización de la irradiación, por ejemplo mediante láser. La irradiación electromagnética abarca el intervalo de 100 nm a 10 cm, preferiblemente entre 400 nm y 10600 nm, o entre 800 y 1060 nm. La fuente de irradiación puede ser, por ejemplo, un generador de microondas, un láser adecuado, un irradiador de calor o una lámpara, pero también combinaciones de los mismos. Después del enfriamiento de todas las capas puede retirarse el cuerpo moldeado de acuerdo con la invención.

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

Los procedimientos de sinterización por láser son conocidos desde hace tiempo y se basan en la sinterización selectiva de partículas polímeras, exponiendo capas de partículas polímeras brevemente a una luz y uniendo entre sí de esta forma las partículas polímeras que fueron expuestas a la luz láser. Mediante la sinterización consecutiva de capas de partículas polímeras se producen objetos tridimensionales. Particularidades con respecto al procedimiento de la sinterización por láser selectiva se pueden deducir, por ejemplo, de los documentos US 6.136.948 y WO 96/06881.

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

Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención que se producen mediante un procedimiento que trabaja por capas en el que se funden selectivamente zonas, se distinguen por que presentan al menos una poliamida 11 que presenta una entalpía de fusión de al menos 125 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 148°C, preferiblemente preparados mediante policondensación de ácido ω -aminoundecanoico.

Los cuerpos moldeados pueden presentar, además, cargas y/o coadyuvantes (en este caso, los datos son válidos igual que para el polvo polímero) tales como, p. ej., estabilizadores térmicos tales como, p. ej., derivados de fenol estéricamente impedidos. Las cargas pueden ser, p. ej., partículas de vidrio, de material cerámico también partículas de metal tal como por ejemplo, esferas de hierro o bien correspondientes esferas huecas. Preferiblemente, los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención presentan partículas de vidrio, de manera muy particularmente preferida esferas de vidrio. Preferiblemente, los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención presentan menos de 3% en peso, preferiblemente de 0,001 a 2% en peso, y de manera muy particularmente preferida de 0,05 a 1% en peso de coadyuvantes de este tipo, referido a la suma de los polímeros presentes. Asimismo de manera preferida, los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención presentan menos de 75% en peso, preferiblemente de 0,001 a 70% en peso, de manera particularmente preferida de 0,05 a 50% en peso, y de manera muy particularmente preferida de 0,5 a 25% en peso de cargas de este tipo, referido a la suma de los polímeros presentes.

Los siguientes Ejemplos han de describir el polvo polímero de acuerdo con la invención, así como su uso, sin limitar la invención a los Ejemplos.

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

Ejemplo Comparativo 1: Precipitación de poliamida 12 (PA 12) (no de acuerdo con la invención)

400 kg de PA 12 no regulada, producida mediante polimerización hidrolítica, con una viscosidad en disolución

relativa de 1,62 y un contenido en grupos extremos de 75 mmol/kg de COOH o bien 69 mmol/kg de NH₂ se llevan a 145°C con 2500 l de etanol, desnaturalizado con 2-butanona y un contenido en agua de 1%, en el espacio de 5 horas en una caldera con agitador de 3 m³ (a = 160 cm) y bajo agitación (agitador de paletas x = 80 cm, número de revoluciones = 49 rpm) se dejan a esta temperatura durante 1 hora. A continuación, la temperatura de la envolvente se reduce a 124°C, y bajo separación continua por destilación del etanol se lleva la temperatura interna a 125°C con una tasa de refrigeración de 25 K/h al mismo número de revoluciones del agitador. Desde este momento, la temperatura de la envolvente se mantiene 2K – 3K 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, se continúa separando por destilación a una tasa de refrigeración de 40 K/h y, de esta forma, la temperatura interna se lleva a 111°C. A esta temperatura se inicia la precipitación, reconocible en el desprendimiento de calor. La velocidad de destilación se aumenta hasta que la temperatura interna no ascienda por encima de 111,3°C. Al cabo de 25 minutos cae la temperatura interna, lo cual indica el final de la precipitación. Mediante separación por destilación adicional y refrigeración a través de la envolvente, la temperatura de la suspensión se lleva a 45°C y después la suspensión se transfiere a un secador de paletas. El etanol se separa por destilación a 70°C/400 mbar hasta que la temperatura interna se aproxime a la temperatura de la envolvente, y a continuación el residuo se continúa secando a 20 mbar/86°C durante 3 horas.

Se obtiene una PA 12 precipitada con un diámetro del grano medio de 55 µm. La densidad aparente ascendía a 435 g/l. Análogamente al modo de proceder mostrado en el Ejemplo 1 o según el documento DE 19708146 se prepara polvo a partir de PA 11.

Ejemplo Comparativo 2: Polvo de molienda en frío a base de PA 11 (no de acuerdo con la invención)

Granulado de PA 11, véase el Ejemplo 1, con una viscosidad en disolución relativa de 1,61 y un contenido en grupos extremos de 125 mmol/kg de COOH o bien de 9 mmol/kg de NH₂ se muele en un molino de cruceta a -35°C para formar un polvo con los siguientes valores característicos:
D(10%) = 34 µm D(50%) = 88 µm D(90%) = 136 µm BET = 0,34 m²/g
densidad aparente 476 g/l

Ejemplo 3: Precipitación de poliamida 11 (PA 11) terminada en carboxilo (de acuerdo con la invención)

4,0 kg de PA 11 terminada en carboxilo, producida mediante policondensación de 50 kg de ácido w-aminoundecanoico en presencia de 450 g de ácido dodecanodioico, con una viscosidad en disolución relativa de 1,61 y un contenido en grupos extremos de 125 mmol/kg de COOH o bien 9 mmol/kg de NH₂ se llevan a 152°C con 20 l de etanol, desnaturalizado con 2-butanona y un contenido en agua de 1%, en el espacio de 5 horas en una caldera con agitador de 40 l (D = 40 cm) y bajo agitación (agitador de paletas, d = 30 cm, número de revoluciones = 89 rpm) se dejan a esta temperatura durante 1 hora. 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 25 K/h al mismo número de revoluciones del agitador. Desde este momento, la temperatura de la envolvente se mantiene 2K – 3K por debajo de la temperatura interna con una tasa de refrigeración idéntica. La temperatura interna se lleva a 112°C con la misma tasa de refrigeración y luego se mantiene constante durante 60 minutos. A esta temperatura se inicia la precipitación, reconocible en el desprendimiento de calor. Al cabo de 25 minutos cae la temperatura interna, lo cual indica el final de la precipitación. Se agita todavía durante 35 min a esta temperatura, a continuación se enfría hasta 75°C y después la suspensión se transfiere a un secador de paletas. El etanol se separa por destilación a 70°C/400 mbar hasta que la temperatura interna se aproxime a la temperatura de la envolvente, y a continuación el residuo se continúa secando a 20 mbar/86°C durante 3 horas.

Densidad aparente 481 g/l BET = 1,63 m²/g
D(10%) = 75 µm D(50%) = 127 µm D(90%) = 200 µm

Ejemplo 4: Precipitación de poliamida 11 (PA 11) terminada en amina (de acuerdo con la invención)

4,0 kg de PA 11 terminada en diamina, producida mediante policondensación de 50 kg de ácido w-aminoundecanoico en presencia de 250 g de 4,4'-diaminociclohexilmetano (PACM, mezcla de isómeros), con una viscosidad en disolución relativa de 1,82 y un contenido en grupos extremos de 15 mmol/kg de COOH o bien 87 mmol/kg de NH₂, se llevan a 152°C con 20 l de etanol, desnaturalizado con 2-butanona y un contenido en agua de 1%, en el espacio de 5 horas en una caldera con agitador de 40 l (D = 40 cm) y bajo agitación (agitador de paletas,

d = 30 cm, número de revoluciones = 89 rpm) se dejan a esta temperatura durante 1 hora. 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 25 K/h al mismo número de revoluciones del agitador. Desde este momento, la temperatura de la envolvente se mantiene 2K – 3K por debajo de la temperatura interna con una tasa de refrigeración idéntica, y la temperatura interna se lleva a 112°C con la misma tasa de refrigeración. Esta temperatura interna se mantiene luego constante durante 60 minutos a $\pm 0,5^\circ\text{C}$. A esta temperatura se inicia la precipitación, reconocible en el desprendimiento de calor. Al cabo de 30 minutos cae la temperatura interna, lo cual indica el final de la precipitación. Se agita todavía durante 30 min a esta temperatura, a continuación se enfría hasta 75°C y después la suspensión se transfiere a un secador de paletas. El etanol se separa por destilación a 70°C/400 mbar y, a continuación, el residuo se continúa secando a 20 mbar/84°C durante 3 horas.

Densidad aparente 486 g/l BET = 0,31 m²/g
D(10%) = 66 μm D(50%) = 110 μm D(90%) = 162 μm

15 **Ejemplos 5 y 6: Precipitación de poliamida 11 (PA 11) terminada en amina (de acuerdo con la invención)**

Se repite el Ejemplo 3 con un número de revoluciones del agitador de 120 rpm (Ejemplo 5) o bien de 150 rpm (Ejemplo 6) y se obtienen los siguientes polvos de precipitación:

20 **Ejemplo 5:**

Densidad aparente 391 g/l BET = 4,80 m²/g
D(10%) = 44 μm D(50%) = 59 μm D(90%) = 84 μm

25 **Ejemplo 6:**

Densidad aparente 366 g/l BET = 4,70 m²/g
D(10%) = 28 μm D(50%) = 37 μm D(90%) = 51 μm

30 **Ejemplo 7: Precipitación en dos etapas de poliamida 11 terminada en amina (de acuerdo con la invención)**

4,0 kg de PA 11 terminada en diamina del Ejemplo 3, se llevan a 152°C con 20 l de etanol, desnaturizado con 2-butanona y un contenido en agua de 1%, en el espacio de 5 horas en una caldera con agitador de 40 l (D = 40 cm) y bajo agitación (agitador de paletas, d = 30 cm, número de revoluciones = 120 rpm) se dejan a esta temperatura durante 1 hora. 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 25 K/h al mismo número de revoluciones del agitador. La temperatura interna se mantiene ahora constante durante 30 minutos. La temperatura interna se lleva a continuación a 112°C con la misma tasa de refrigeración y luego se mantiene constante durante 60 minutos. A esta temperatura se inicia la precipitación, reconocible en el desprendimiento de calor. Al cabo de 35 minutos cae la temperatura interna, lo cual indica el final de la precipitación. Se agita todavía durante 25 min a esta temperatura, a continuación se enfría hasta 75°C y después la suspensión se transfiere a un secador de paletas. El etanol se separa por destilación a 70°C/400 mbar y, a continuación, el residuo se continúa secando a 20 mbar/85°C durante 3 horas.

45 Densidad aparente 483 g/l BET = 0,28 m²/g
D(10%) = 42 μm D(50%) = 82 μm D(90%) = 127 μm

Ejemplo 8: Precipitación de poliamida 11 (PA 11) no regulada (de acuerdo con la invención)

50 4,0 kg de PA11 no regulada, preparada mediante policondensación de 50 kg de ácido ω -aminoundecanoico en ausencia de un regulador de grupos extremos, con una viscosidad en disolución relativa de 1,59 y un contenido en grupos extremos de 69 mmol/kg de COOH o bien 66 mmol/kg de NH₂ se disuelven con 20 l de etanol, desnaturizado con 2-butanona y un contenido en agua de 1%, bajo las condiciones del Ejemplo 2 a 152°C, y se precipitan a 112,5°C. El etanol se separa por destilación a 70°C/400 mbar y, a continuación, el residuo se continúa secando durante 3 horas a 20 mbar/85°C de la manera descrita.

Densidad aparente 487 g/l BET = 1,51 m²/g
D(10%) = 71 μm D(50%) = 122 μm D(90%) = 191 μm

	Superficie según BET [m ² /g]	Diámetro medio del grano [µm]	Temperatura de fusión °C	Entalpía de fusión [J/g]	Pico de recristalización [°C]
Ejemplo Comparativo 1 No de acuerdo con la invención	6,3	55	186	112	141
Ejemplo Comparativo 2 No de acuerdo con la invención	0,34	88	191	87	157
Ejemplo 3	1,63	127	191	132	150
Ejemplo 4	0,31	110	191	139	154
Ejemplo 5	4,8	59	193	129	151
Ejemplo 6	4,7	37	192	126	151
Ejemplo 7	0,28	82	192	133	152
Ejemplo 8	1,51	122	191	136	152

5 Con ayuda de los Ejemplos se puede reconocer muy bien que los polvos de poliamida de acuerdo con la invención presentan una entalpía de fusión claramente incrementada y también una temperatura de recristalización mayor que los polvos polímeros habituales. De manera correspondiente se pueden fabricar piezas componentes con una elevada calidad de la superficie, dado que en las zonas fundidas se adhiere menos polvo. Además, la superficie según BET es más baja con un diámetro de grano medio fino simultáneo. La capacidad de reciclaje del polvo de acuerdo con la invención se mejora asimismo con ello con respecto a polvos de poliamida habituales.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Polvo polímero para uso en un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, caracterizado por que el polvo presenta al menos una poliamida 11 con una entalpía de fusión de al menos 125 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 148°C, medidas mediante calorimetría diferencial de barrido según la norma DIN 53765.
- 10 2. Polvo polímero según la reivindicación 1, caracterizado por que el polvo presenta al menos una poliamida 11 con una entalpía de fusión de al menos 130 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 150°C.
- 15 3. Polvo polímero según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo presenta al menos una poliamida 11 con una entalpía de fusión de al menos 125 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 148°C, así como una superficie según BET menor que 6 m²/g, medida según la norma DIN/ISO 927766333, y un diámetro del grano medio entre 40 y 120 μm, determinado mediante difracción por láser con el aparato Malvern Mastersizer S.
- 20 4. Polvo polímero según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo presenta al menos una poliamida 11 con una entalpía de fusión de al menos 125 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 148°C, así como una superficie según BET menor que 5 m²/g y un diámetro del grano medio entre 40 y 100 μm.
- 25 5. Polvo polímero según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo presenta al menos una poliamida 11 con una entalpía de fusión de al menos 125 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 148°C, así como una superficie según BET menor que 5 m²/g y un diámetro del grano medio entre 50 y 70 μm.
- 30 6. Polvo polímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el polvo presenta al menos una poliamida 11 y la selectividad se alcanza mediante la aplicación de susceptores, inhibidores, absorbedores o mediante máscaras.
- 35 7. Polvo polímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el polvo presenta al menos una poliamida 11 y la selectividad se alcanza mediante la focalización de un rayo láser.
- 40 8. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el polvo presenta al menos una poliamida 11, preparada mediante policondensación de ácido ω-aminoundecanoico.
- 45 9. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el polvo polímero se obtuvo mediante cristalización por precipitación.
- 50 10. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que presenta poliamida 11 no regulada.
- 55 11. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que presenta poliamida 11 regulada.
12. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que presenta poliamida 11 parcialmente regulada.
13. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que como regulador se utiliza una mono-, di- o poli-amina.
14. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que como regulador se utiliza un ácido mono-, di- o poli-carboxílico.
15. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el polvo de poliamida presenta una viscosidad en disolución entre 1,4 y 2,1, medida en disolución de m-cresol al 0,5% según la norma DIN 53727.

16. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el polvo de poliamida presenta una viscosidad en disolución entre 1,5 y 1,9.
- 5 17. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que el polvo de poliamida presenta una viscosidad en disolución entre 1,6 y 1,7.
18. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que presenta coadyuvantes y/o cargas.
- 10 19. Polvo polímero según la reivindicación 18, caracterizado por que como carga presenta anti-aglomerantes.
20. Polvo polímero según la reivindicación 18, caracterizado por que como carga presenta partículas de vidrio.
- 15 21. Polvo polímero según la reivindicación 18, caracterizado por que como coadyuvante presenta jabones metálicos.
22. Polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado por que presenta pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.
- 20 23. Polvo polímero según la reivindicación 22, caracterizado por que presenta negro de carbono.
24. Polvo polímero según la reivindicación 22, caracterizado por que presenta dióxido de titanio.
- 25 25. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados con un polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones precedentes, mediante un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, caracterizado por que el polvo contiene al menos una poliamida 11 que presenta una entalpía de fusión de al menos 125 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 148°C, y la selectividad se alcanza mediante la aplicación de susceptores, inhibidores, absorbedores o mediante máscaras.
- 30 26. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados con un polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones precedentes, mediante un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la capa de polvo respectiva mediante la incorporación de energía electromagnética, caracterizado por que el polvo contiene al menos una poliamida 11 que presenta una entalpía de fusión de al menos 125 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 148°C, y la selectividad se alcanza mediante la focalización de un rayo láser.
- 35 27. Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados mediante sinterización por láser selectiva de polvo polímero según al menos una de las reivindicaciones 1 a 24.
- 40 28. Cuerpo moldeado, producido mediante uno de los procedimientos de las reivindicaciones 25 a 27, caracterizado por que presenta una poliamida 11 que presenta una entalpía de fusión de al menos 125 J/g y una temperatura de recristalización de al menos 148°C.
- 45 29. Cuerpo moldeado según la reivindicación 28, caracterizado por que presenta al menos poliamida 11, preparada mediante policondensación de ácidos ω -aminoundecanoicos.
- 50 30. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 28 y 29, caracterizado por que presenta polvo de poliamida que se obtuvo mediante cristalización por precipitación.
31. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 28 a 30, caracterizado por que presenta una poliamida 11 con una viscosidad en disolución entre 1,4 y 2,1.
- 55 32. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 28 a 31, caracterizado por que presenta una poliamida 11 con una viscosidad en disolución entre 1,5 y 1,9.
33. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 28 a 32, caracterizado por que presenta una poliamida 11

con una viscosidad en disolución entre 1,6 y 1,7.

- 5 34. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 28 a 33, caracterizado por que presenta coadyuvantes y/o cargas.
35. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 28 a 34, caracterizado por que como coadyuvante presenta anti-aglomerantes.
- 10 36. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 28 a 35, caracterizado por que como cargas presenta partículas de vidrio.
37. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 28 a 36, caracterizado por que como coadyuvante presenta jabones metálicos.
- 15 38. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 28 a 37, caracterizado por que presenta pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.
39. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 28 a 38, caracterizado por que presenta negro de carbono.
- 20 40. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 28 a 39, caracterizado por que presenta dióxido de titanio.