

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 638**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/12** (2006.01)

**B29C 67/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2007** **E 07103842 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016** **EP 1840155**

54 Título: **Polvo polímero, procedimiento para la obtención y empleo de tal polvo y cuerpos moldeados a partir del mismo**

30 Prioridad:

**01.04.2006 DE 102006015791**

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

**26.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MONSHEIMER, SYLVIA;  
KOMADA, HAJIME;  
MATSUI, HIDEKI y  
NAKAIE, YOSHIKI**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 619 638 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, procedimiento para la obtención y empleo de tal polvo y cuerpos moldeados a partir del mismo

Campo de la invención

- 5 La rápida puesta a disposición de prototipos es una tarea planteada recientemente con frecuencia. Son especialmente apropiados procedimientos que trabajan a base de materiales pulverulentos, y en los cuales se obtienen las estructuras deseadas por capas mediante fusión selectiva y solidificación. En este caso se puede prescindir de construcciones de apoyo en el caso de prominencias y muescas, ya que el lecho pulverulento que rodea las zonas fundidas ofrece suficiente acción de apoyo. Del mismo modo se suprime el trabajo subsiguiente de eliminar apoyos. Los procedimientos son apropiados también para la obtención de series reducidas.
- 10 La invención se refiere al empleo de un polvo polímero, obtenido a partir de una dispersión, en procedimientos de conformación, así como a cuerpos moldeados, obtenidos mediante un procedimiento que trabaja por capas, con el que se funden selectivamente zonas de una capa pulverulenta, bajo empleo de un polvo. Tras enfriamiento y solidificación de las zonas fundidas previamente capa por capa, el cuerpo moldeado se puede extraer del lecho pulverulento.
- 15 En este caso, la selectividad de los procedimientos que trabajan por capas se puede efectuar, a modo de ejemplo, a través de la aplicación de susceptores, absorbedores, inhibidores, o a través de máscaras o a través de alimentación de energía focalizada, como por ejemplo a través de un rayo láser, o a través de fibras de vidrio, o mediante aplicación selectiva de polvo. La alimentación de energía se consigue a través de radiación electromagnética.
- 20 Un procedimiento que es apropiado de modo especialmente conveniente para el fin de la prototipación rápida es el sinterizado por láser selectivo. En este procedimiento se irradian brevemente polvos de material sintético con un rayo láser de manera selectiva en una cámara, mediante lo cual se funden las partículas de polvo que son alcanzadas por el rayo láser. Las partículas fundidas se mezclan entre sí y solidifican rápidamente de nuevo para dar una masa sólida. Mediante exposición reiterada de capas recientemente aplicadas se pueden obtener cuerpos tridimensionales de manera rápida y sencilla con este procedimiento.
- 25 El procedimiento de sinterización por láser (prototipación rápida) para la producción de cuerpos moldeados a partir de polímeros pulverulentos se describe detalladamente en las solicitudes de patente US 6 136 948 y WO 96/06881 (ambas DTM Corporation). Para esta aplicación se describen una pluralidad de polímeros, como por ejemplo poliacetato, polipropileno, polietileno, ionómeros y poliamida.
- 30 Otros procedimientos convenientemente apropiados son el procedimiento SIV, como se describe en el documento WO 01/38061, o un procedimiento como se describe en el documento EP 1 015 214. Ambos procedimientos trabajan con una calefacción infrarroja de superficie para la fusión del polvo. La selectividad de fusión se obtiene en primer lugar mediante la aplicación de un inhibidor, en el segundo procedimiento a través de una máscara. Se describe otro procedimiento en el documento DE 103 11 438. En éste, la energía requerida para la fusión se introduce mediante un generador de microondas, y la selectividad se obtiene mediante aplicación de un susceptor.
- 35 Otros procedimientos apropiados son aquellos que trabajan con un absorbedor, que está contenido en el polvo, o bien se aplica mediante procedimientos de inyección de tinta, como se describe en los documentos DE 10 2004 012 682.8, DE 10 2004 012 683.6 y DE 10 2004 020 452.7.

Estado de la técnica

- 40 Para los citados procedimientos de prototipación rápida, o bien manufactura rápida (procedimiento RP o RM) se pueden emplear substratos pulverulentos, en especial polímeros, seleccionados preferentemente a partir de poliéster, cloruro de polivinilo, poliactal, polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, poli-(N-metilmacrilimida) (PMMI), metacrilato de polimetilo (PMMA), ionómero, poliamida, o mezclas de los mismos.
- 45 En el documento WO 95/11006 se describe un polvo polímero apropiado para la sinterización por láser que, en la determinación del comportamiento de fusión mediante calorimetría de rastreo diferencial con una tasa de rastreo de 10 a 20°C/min, no muestra una superposición del pico de fusión y recristalización, presenta un grado de cristalinidad de un 10 a un 90 %, determinado igualmente mediante DSC, tiene una media numérica de peso molecular Mn de 30 000 a 500 000, y cuyo cociente Mw/Mn se sitúa en el intervalo de 1 a 5.

El documento DE 197 47 309 describe el empleo de un polvo de poliamida 12 con temperatura de fusión elevada y entalpía de fusión elevada, que se obtiene mediante reprecipitación de una poliamida obtenida previamente mediante apertura de anillo y subsiguiente policondensación de laurilactama. En este caso se trata de poliamida 12.

5 En todos los procedimientos es desventajoso que se deban emplear polvos con forma de grano relativamente esférica. Por este motivo se limita la selección de materiales disponibles. A modo de ejemplo es desfavorable emplear un material obtenido mediante molturación, ya que los cantos agudos de partículas ocasionan malas propiedades de esparcido. Se dificulta un proceso de construcción automatizado, ya que siempre se producen estrías al depositar las capas de polvo, que conducen a la interrupción del proceso de construcción en el peor de los casos, y reducen en cualquier caso la calidad de los componentes producidos de este modo, en especial la densidad y la estructura superficial.

10 También el proceso de precipitación, como se describe en el documento DE19747309, ocasiona la solubilidad del polímero en un disolvente y la aptitud para precipitación bajo condiciones apropiadas. Con los métodos descritos no se pueden obtener polímeros, así como copolímeros amorfos, en la forma de un polvo con partículas esféricas. Para polímeros no solubles o apenas solubles, como por ejemplo PBT, son válidas las mismas limitaciones.

15 Otros procesos para la obtención de partículas esféricas están limitados a pocos materiales por los mismos motivos. Como ejemplo cítese la polimerización aniónica, que crea un producto mal definido, y además posibilita la adición de aditivos, como por ejemplo estabilizadores, ya en el proceso de obtención solo en tanto no se interfiera en la polimerización.

20 Otra dificultad consiste en que tengan que estar contenidos aditivos, como por ejemplo agentes ignífugos, en el polvo. Éstos se requieren habitualmente en cantidades por encima de un 1 por ciento en peso en el producto final para obtener la acción deseada; de este modo, por regla general se prohíben procesos como la polimerización aniónica, o un proceso de precipitación. Llevar ambos componentes a la forma de polvo por separado y mezclar los mismos a continuación en la mezcla seca tiene el inconveniente de que no se obtiene un buen entremezclado de los componentes, y no se pueden desarrollar interacciones en principio. De este modo, para una modificación de la resiliencia es ventajoso enlazar el componente tenaz al impacto al polímero básico. Además, en una mezcla seca, en la elaboración en un procedimiento de prototipación rápida o manufactura rápida, como se describe anteriormente, amenaza la disgregación de ambos componentes, especialmente si las partículas presentan una diferente estructura, o una densidad claramente diferente.

30 La obtención de un compuesto, así como la subsiguiente molturación en frío, conduce igualmente a resultados poco satisfactorios, y precisamente por diversos motivos. Por una parte, los polímeros, y también los aditivos, se pueden afectar por la propia composición. Por otra parte, la molturación en frío, según polímero o aditivo, es muy poco eficiente, de modo que se prohíbe una comercialización de un polvo obtenido de tal manera. A modo de ejemplo, en este caso cítese polímeros modificados a tenacidad al impacto, en los que el modificador de tenacidad al impacto, se haya enlazado o no al polímero durante la composición, conduce a un rendimiento muy reducido – valores de menos de un 30 %. Son igualmente poco molturables polímeros que se sitúan en el extremo superior respecto al peso molecular en su clase de polímeros, lo que es ventajoso, no obstante, precisamente para las propiedades mecánicas.

40 Los esfuerzos para obtener polvos con propiedades mejoradas, en especial para la sinterización por láser, son múltiples. A modo de ejemplo, a tal efecto se hacen propuestas en los documentos DE 102 56 097 A1, WO 2004/050746 A1 y WO 2005/090448 A1. Entre otros, en el documento DE 102 56 097 A1 se hace referencia al documento EP 0 863 174, en el que se debe describir un procedimiento para la obtención de un polvo de poliamida mediante precipitación a partir de disolución alcohólica, con las propiedades realizables mediante un procedimiento de precipitación, relevantes para la sinterización por láser.

45 Por el documento EP 1 512 725 A1 son conocidos una dispersión de un componente resínico y un componente auxiliar hidrosoluble, y un procedimiento de obtención para tal dispersión, proponiéndose como componente resínico en especial una resina termoplástica, o una resina insoluble en agua. Como componente auxiliar se propone un oligosacárido, un sacárido o alcoholes sacáricos. Además, por el citado documento son conocidos productos que se obtienen bajo empleo de la dispersión, en especial se describe la obtención de material altamente poroso o partículas altamente porosas.

50 El procedimiento descrito en el documento EP 1 512 725 A1 y la dispersión son empleables oportunamente, no obstante, solo para componentes resínicos que presentan una temperatura de fusión moderadamente elevada. El procedimiento no es apropiado para resinas de punto de fusión más elevado, ya que, a temperaturas superiores a

aproximadamente 230°C, se llega a una solidificación de la mezcla, que ya no es dispersable, debido a reacciones de descomposición en el oligosacárido a emplear como componentes auxiliar.

Descripción de la invención

5 Por lo tanto, la presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición un polvo y un procedimiento de obtención, que posibilitara una aplicación más amplia de procedimientos para la obtención de cuerpos moldeados tridimensionales por capas sin herramienta, tanto en lo que se refiere a la selección de materiales empleables, como también a la rentabilidad.

10 Según la invención, este problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de un polvo, apropiado para el empleo en un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados tridimensionales por capas sin herramienta, en el que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa pulverulenta mediante la alimentación de energía electromagnética, comprendiendo el procedimiento de obtención el mezclado de un polímero o copolímero con al menos un poliol polímero hidrosoluble, la disolución de la mezcla en agua para la formación de una dispersión, la separación de las partículas de polímero o copolímero a partir de la dispersión, el lavado y secado de las partículas de polímero o copolímero separadas, seleccionándose el poliol polímero a partir de un grupo  
15 constituido por polietilenglicol y alcohol polivinílico.

20 Mediante el procedimiento según la invención, de aquí en adelante también es posible elaborar de manera rentable polímeros o copolímeros de punto de fusión elevado para dar un polvo apropiado para el citado procedimiento de conformación, en especial, por ejemplo, poliamidas de punto de fusión elevado. La limitación de la elaborabilidad de polímeros o copolímeros de punto de fusión más elevado, que resulta del procedimiento conocido por el documento EP 1 512 725 A1 debido a la descomposición de componentes auxiliares, se suprime en el procedimiento según la invención.

25 Además, frente al procedimiento conocido por el documento EP 1 512 725 A1 resulta la ventaja de evitar una coloración parduzca del polvo debido a procesos de reacción dentro del componente hidrosoluble. Finalmente se ha puesto de manifiesto que, con el procedimiento según la invención, se puede realizar una elaboración de la sustancia auxiliar hidrosoluble de manera mucho más económica, y también se puede llevar a cabo una eliminación definitiva de manera más ecológica y económica.

30 En una forma de realización preferente, el lavado del polvo formado por las partículas de polímero o copolímero separadas se efectúa hasta un contenido de un 0,001 % en peso a un 5 % en peso de poliol, referido a las partículas de polímero o copolímero. Los inventores han determinado sorprendentemente que, para el empleo ulterior del polvo, es ventajoso un cierto contenido en polietilenglicol o alcohol polivinílico en el polvo acabado. Mediante este perfeccionamiento del procedimiento según la invención se puede reducir esencialmente el gasto para el lavado de la sustancia auxiliar frente al procedimiento conocido, que reduce por una parte los costes de obtención mediante tiempos de obtención más cortos, pero también conduce especialmente a un consumo de agua claramente menor.

35 En una forma preferente de realización de la invención se ha mostrado conveniente mezclar el polvo separado con una carga pulverulenta, ascendiendo la fracción de carga en la cantidad total de polvo a hasta un 70 % en volumen. De este modo se pueden ajustar determinadas propiedades mecánicas de un cuerpo moldeado obtenido a partir del polvo.

Además, se ha mostrado conveniente que la proporción ponderal de polímero o de copolímero, y de al menos un poliol hidrosoluble, se sitúe entre 1 : 99 y 91 : 9, preferentemente que ascienda de 1 : 5 a 2 : 1.

40 Según la invención, el problema se soluciona además mediante un polvo del tipo mencionado inicialmente, comprendiendo el polvo un polvo polímero o copolímero con un contenido de un 0,001 % en peso a un 5 % en peso de un poliol polímero, seleccionándose el poliol polímero a partir de un grupo constituido por polietilenglicol y alcohol polivinílico.

45 Los inventores han descubierto que tal contenido de polietilenglicol y/o alcohol polivinílico trae consigo sorprendentemente ventajas respecto a las propiedades del polvo, aunque en el estado de la técnica se parte de que las fracciones de componentes hidrosolubles en el polvo son desventajosas para la elaboración, en especial en el caso de sinterización por láser, y conducen a interferencias del proceso de sinterización por láser, o bien a deficiencias en un cuerpo moldeado obtenido de este modo.

50 Los inventores han descubierto de hecho que, mediante el citado contenido en polioles, el polvo adquiere en suma una mayor susceptibilidad de esparcido y, por consiguiente, se puede dosificar de manera fiable también automáticamente. Además, frente a un polvo sin tal fracción, con distribución de tamaños de grano comparable, se

5 puede obtener una densidad aparente más elevada, y con ésta una menor porosidad de un cuerpo moldeado obtenido mediante sinterización por láser. Esto conduce a su vez a propiedades superficiales mejoradas, así como a mejores propiedades mecánicas del cuerpo moldeado obtenido de este modo. Además, en el caso de polvos según el estado de la técnica, este contenido posibilita evitar adyuvantes de esparcido secos añadidos, o reducir la cantidad necesaria de los mismos, que ejercen un efecto desfavorable sobre la ventana de elaboración.

10 Además, los inventores han descubierto que también se da una reutilizabilidad de polvo más elevada para la aplicación en sinterización por láser. En el caso de sinterización por láser u otro de los procedimientos citados inicialmente para la obtención de cuerpos moldeados tridimensionales por capas sin herramienta, este cuerpo moldeado se forma dentro de un lecho agitado de polvo. En este caso, el cuerpo moldeado no se apoya por medio del polvo circundante no reblandecido, o bien no irradiado, durante su elaboración. Tras el acabado del cuerpo moldeado, éste se extrae del lecho pulverulento. El polvo remanente se puede reutilizar en principio para un paso de trabajo siguiente. Se debe completar únicamente la parte de polvo que se ha perdido mediante la formación del cuerpo moldeado. Sin embargo, mediante la introducción de radiación electromagnética en el lecho de polvo, en la práctica se da una interacción también con los componentes pulverulentos no fundidos y elaborados para dar el cuerpo moldeado. En el uso técnico, esto se denomina "envejecimiento". Debido a este "envejecimiento" se desplaza la ventana de elaboración del polvo. Esto conduce a que el intervalo de temperaturas, en el que el componente polímero o copolímero del polvo comienza a fundir, se desplace, o bien se amplíe. De este modo, en las zonas que deben formar la superficie del cuerpo moldeado, debido a la conducción de calor con polvo, que ya no se debe fundir en realidad, ya no se obtienen superficies tan limpias y de contornos tan nítidos, como con polvo fresco. De este modo se reduce la calidad de un cuerpo moldeado obtenido de tal manera. Por lo tanto, según intervalo de aplicación se debe emplear una determinada cantidad de polvo fresco para obtener una calidad de cuerpo moldeado suficiente. Esto se denomina también "factor de renovación" en el estado de la técnica, véase el documento DE 102 56 097 A1. En la práctica, un "factor de renovación" elevado significa que una parte considerable de un polvo aún no empleado en la construcción ya no se puede emplear, y se debe eliminar sin utilizar debido al envejecimiento. Al reducirse esencialmente el envejecimiento con el polvo según la invención, se puede reducir claramente una pérdida de polvo no utilizado, y con ello mejorar claramente la rentabilidad en la obtención de un cuerpo moldeado a partir de este polvo.

30 Para el ajuste de determinadas propiedades mecánicas de un cuerpo moldeado obtenido a partir del polvo según la invención, es conveniente que el polvo contenga una carga pulverulenta, ascendiendo la fracción de carga en la cantidad total de polvo a hasta un 70 % en volumen.

El polvo presenta convenientemente un diámetro de grano medio entre 5  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente entre 8  $\mu\text{m}$  y 80  $\mu\text{m}$ . Con tal diámetro de grano resulta una elaborabilidad especialmente conveniente para la obtención de un cuerpo moldeado mediante sinterización por láser.

35 El polvo presenta una superficie BET, medida según DIN ISO 9277, que es menor o igual a 10  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente menor o igual a 3  $\text{m}^2/\text{g}$ , de modo especialmente preferente menor o igual a 1  $\text{m}^2/\text{g}$ . Esto posibilita la obtención de un cuerpo moldeado especialmente pobre en poros, y con ello una fiabilidad elevada respecto a la consecución de determinados valores de resistencia de un cuerpo moldeado obtenido con este polvo.

40 El polvo presenta convenientemente una densidad aparente según DIN 53466 entre 300  $\text{g/l}$  y 700  $\text{g/l}$  auf. Una densidad aparente de polvo elevada permite una densidad elevada de un cuerpo moldeado obtenido a partir del mismo, y con ello la obtención de cuerpos moldeados especialmente estables desde el punto de vista mecánico.

Se ha mostrado conveniente, en especial para el empleo en sinterización por láser, que el polvo presente una distribución de tamaños de grano  $d_{90}:d_{10}$  entre 3:1 y 15:1.

45 Además, en tanto sea absolutamente necesario, es conveniente que el polvo contenga agentes auxiliares de esparcido. De modo conveniente, el polvo contiene como carga partículas inorgánicas, en especial son apropiadas a tal efecto partículas de vidrio, metal o cerámica, como por ejemplo esferas de vidrio, esferas de acero o sémola metálica, para la consecución de determinadas propiedades mecánicas, eléctricas o magnéticas deseadas.

Además se pueden añadir pigmentos orgánicos y/o inorgánicos, debiéndose mencionar en especial dióxido de titanio u hollín. De este modo se puede influir también en el comportamiento de absorción del polvo.

50 En tanto en esta solicitud se emplee el concepto "polietilenglicol", con ello se debe indicar todas las formas de polietilenglicol, independientemente del peso molecular. Con el concepto "polietilenglicol" se debe denominar no solo aquellos que se presentan líquidos en condiciones normalizadas, sino también polietilenglicoles sólidos de peso molar más elevado, que también se denominan óxidos de polietileno ocasionalmente, y se abrevian con la

abreviatura PEOX. La abreviatura habitual para polietilenglicol es PEG. La abreviatura para los alcoholes polivinílicos mencionados en esta solicitud es PVA según ASTM, abreviada también como PVAL por lo demás.

5 Según la invención es especialmente ventajoso que el polietilenglicol presente un peso molecular de 2000 a 2000000 g/mol, preferentemente de 7000 a 250000 g/mol, de modo especialmente preferente de 9000 a 100000 g/mol, en especial si el polietilenglicol contiene una mezcla de polietilenglicoles de diferentes pesos moleculares.

10 Los inventores han descubierto además que, mediante el empleo de una mezcla de polietilenglicoles de diferentes pesos moleculares, se puede ajustar la viscosidad de fusión y, además, de este modo el tamaño de partícula del polvo generado es ajustable en dependencia del polvo polímero o copolímero empleado. Esto es especialmente ventajoso, ya que de este modo es obtenible un polvo según la invención en el tamaño de grano deseado, con un rendimiento elevado de manera especialmente rentable.

15 En una forma especialmente preferente de realización del procedimiento y/o del polvo según la invención, el polímero o copolímero contiene una PEEK (polietercetona), una PAEK (poliariletercetona), una PSU (polisulfona), una PPSU (polifenilsulfona), una poliamida, o mezclas de las mismas. La poliamida es preferentemente una poliamida de punto de fusión más elevado, una PA1010, una PA610, una PA6, una PA66, una PA46, un poliéster alifático o aromático, una poliamida alifática, cicloalifática o aromática, una copoliamida, o mezclas de las mismas.

20 Desde el punto de vista económico, la invención se puede aprovechar de modo especialmente razonable mediante el empleo de un polvo según la invención en un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados tridimensionales por capas sin herramienta, en el que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa de polvo mediante la alimentación de energía electromagnética, y en un cuerpo moldeado obtenido de tal manera. Tal cuerpo moldeado puede presentar un contenido de un 0,0005 % en peso a un 5 % en peso de poliol.

#### Descripción de ejemplos de realización de la invención

25 La invención se debe explicar más detalladamente a continuación por medio de algunos ejemplos. El procedimiento de obtención según la invención, el polvo según la invención, así como su empleo según la invención, se describen a continuación sin que la invención se deba limitar a los mismos. El concepto polímero incluye también copolímeros en este caso.

30 El empleo de polvo polímero, obtenido a partir de una dispersión, tiene la ventaja de que, a partir del mismo, mediante un procedimiento que trabaja por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa, se pueden formar cuerpos moldeados obtenidos con polímeros, o bien copolímeros, que hasta el momento se habían cerrado a la elaborabilidad en el procedimiento explicado en el estado de la técnica. Por consiguiente, se pueden explotar propiedades completamente diferentes de lo que era posible hasta el momento. A modo de ejemplo, ahora se pueden emplear copolímeros o polímeros amorfos para la consecución de transparencia o tenacidad al impacto en los cuerpos moldeados en los procedimientos descritos. Esto es válido en especial para aquellos polímeros y copolímeros que presentan un punto de fusión más elevado que 230°C típicamente.

35 Además de los polímeros citados como especialmente preferentes según la invención, también se puede emplear un polímero insoluble en agua diferente, o un polímero termoplástico, o un durómero, o también combinaciones de los mismos. Son ejemplos de polímero termoplástico policondensados, como poliésteres, alifáticos o aromáticos, poliamidas, copoliamidas, poliuretanos, poli-(tio)-éteres, policarbonato, polisulfona, poliimida, pero también polímeros, como poliolefinas, metacrilatos, poliestireno, polímeros basados en vinilo, así como productos que se derivan de sustancias naturales, como por ejemplo derivados de celulosa. Menciónense también los copolímeros.  
40 Son ejemplo del durómero resinas epoxi, poliésteres insaturados, ftalatos de dialilo, así como siliconas. Menciónense especialmente elastómeros termoplásticos, a modo de ejemplo a base de poliamida, poliéster, cloruro de polivinilo, o polímeros fluorados. Menciónense igualmente cloruro de polivinilo, poliacetal, polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, tereftalato de polibutileno, tereftalato de polietileno, polisulfona, poliarilenéter, poliuretano, polilactidas, polioxialquilenos, poli-(N-metilmetacrilimidias) (PMMI), metacrilato de polimetilo (PMMA),  
45 ionómero, polímeros de silicona, terpolímeros, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), o mezclas de los mismos.

50 Como componentes auxiliar soluble se aplica preferentemente un material de matriz hidrosoluble incompatible con el polímero, como un polietilenglicol o un alcohol polivinílico. PEG es muy convenientemente hidrosoluble, y por lo tanto se puede obtener una dispersión con el mismo de manera sencilla y económica, pudiéndose lixiviar el PEG asimismo de manera sencilla y poco contaminante. También sería concebible el empleo de un componente auxiliar soluble en disolventes orgánicos, en especial un compuesto con una poliamida como polímero. No obstante, el empleo de disolventes orgánicos tiene diversos inconvenientes respecto a carga medioambiental y costes de eliminación.

- 5 Si es necesario, la dispersión puede presentar aditivos ulteriores. A modo de ejemplo, cítense cargas, estabilizadores, agentes espesantes, pinturas (pigmentos), agentes deslizantes, adyuvantes de dispersión, agentes antiestáticos, o aditivos ignífugos. Las cargas pueden ser mica, arcilla, talco, o también fibras de rayón, sin pretender limitar la invención a las mismas. Especialmente cítense esferas o fibras de vidrio, fibras de carbono, también molturadas, y partículas metálicas.
- 10 La dispersión se puede obtener amasándose el componente polímero con el componente auxiliar. El proceso de amasado se puede llevar a cabo en una amasadora convencional (a modo de ejemplo en extrusora monohusillo o de husillo doble, o en amasadora o calandra). Puede ser ventajoso llevar el componente polímero y/o el componente auxiliar a una forma similar a polvo ya previamente mediante molturación en frío o amasado previo. La temperatura de amasado o conformación se sitúa preferentemente entre 90 y 400°C, de modo especialmente preferente entre 110 y 260°C, y de modo muy especialmente preferente por encima de 140°C. Por el contrario que en el estado de la técnica, en la presente invención no existe ninguna limitación en el intervalo de 230°C para evitar una descomposición térmica del componente auxiliar, como se presenta en el caso del oligosacárido.
- 15 El sistema disperso (una forma en la que el componente polímero y el componente auxiliar se presentan en forma dispersa), se puede generar mediante refrigeración de una masa fundida (a modo de ejemplo de la amasadora), presentando la mezcla fundida el componente polímero y el componente auxiliar. La temperatura de refrigeración debía situarse al menos 10°C por debajo de la estabilidad termodimensional del componente polímero, o por debajo del punto de fusión o reblandecimiento del componente auxiliar.
- 20 El tiempo de enfriamiento se ajusta al componente polímero y al componente auxiliar, otro factor de influencia es la temperatura de enfriamiento; el tiempo de enfriamiento se puede situar, a modo de ejemplo, en un amplio intervalo entre 30 segundos y 20 horas. Son ejemplos de tiempos preferentes 1,5 a 30 minutos.
- Especialmente en los casos en los que el componente polímero y el componente auxiliar son compatibles entre sí, el sistema disperso se puede obtener utilizándose diferentes estados de tensión superficial y solidificación, a modo de ejemplo mediante cristalización, para formar el sistema disperso durante el enfriamiento.
- 25 En el caso de una partícula, se puede influir sobre el tamaño de poro, o bien el tamaño de partícula medio, mediante ajuste de la compatibilidad entre componente polímero y componente auxiliar, mediante la diferencia de viscosidad entre los componentes, mediante las condiciones de amasado, o bien conformación, así como las condiciones de enfriamiento, de modo que resulta un amplio intervalo para el ajuste de tamaño de poro y distribución de poros, o bien de tamaño de partícula y distribución de tamaños de partícula.
- 30 El sistema disperso se reúne con una disolución, para separar o lixiviar el componente auxiliar del componente polímero. El disolvente preferente es agua, es económica y ecológica. La separación del componente auxiliar se puede llevar a cabo bajo presión ambiental, una presión elevada o bajo vacío. La temperatura en la separación del componente auxiliar depende de los componentes, y se sitúa, a modo de ejemplo, entre 10 y 100°C.
- 35 Las partículas se reúnen, a modo de ejemplo, mediante filtración o fuerza centrífuga. Es ventajoso mantener el contenido en polietilenglicol en el polvo separado y desecado en el intervalo de un 0,001 % en peso a un 5 % en peso, referido a las partículas de polímero o copolímero.
- Las partículas, que se producen mediante separación del componente auxiliar, forman un polvo, preferentemente de forma esférica.
- 40 Para la generación de partículas con un diámetro de grano medio según la invención, preferentemente se trabaja con una proporción ponderal de componente polímero y de componente auxiliar hidrosoluble entre 1 : 99 y 91 : 9. En caso dado sigue un tamizado de protección y una clasificación ulterior del polvo obtenido de este modo. También puede traer ventajas un tratamiento subsiguiente en un mezclador de alta velocidad para el redondeado ulterior de las partículas. En el caso del polvo según la invención, apenas es necesaria la adición de un adyuvante de esparcido separado según el estado de la técnica.
- 45 Mediante ensayos previos orientativos, el especialista puede descubrir fácilmente las condiciones para la elaboración en el procedimiento de obtención basando en polvo sin herramienta según la invención.
- La superficie BET en el polvo obtenido a partir de la dispersión se sitúa en menos de 10 m<sup>2</sup>/g, preferentemente menos de 3 m<sup>2</sup>/g, y de modo especialmente preferente menos de 1 m<sup>2</sup>/g. El diámetro de grano medio d<sub>50</sub> se sitúa preferentemente entre 5µm y 100 µm, de modo especialmente preferente entre 8 µm y 80 µm.

La viscosidad del polímero se debe dimensionar de modo que sea convenientemente posible una elaboración en el procedimiento según la invención. En general, es más apropiado un material de viscosidad más bien reducida; pesos moleculares como los habituales en el caso de moldeo por inyección para el respectivo polímero se deben anteponer a los materiales optimizados para la extrusión. En la transformación de una forma pulverulenta con ayuda del procedimiento descrito anteriormente se puede modificar el peso molecular de la sustancia de partida; en este caso se han determinado divergencias tanto superiores, como también inferiores, en los experimentos.

La distribución de grano del polvo obtenido de este modo es relativamente amplia; D90 respecto a D10 se sitúa entre 3 : 1 y 15 : 1, preferentemente entre 4 : 1 y 10 : 1, pero también puede ser limitada o bimodal. La densidad aparente de los polvos según la invención se sitúa preferentemente en el intervalo entre 300 y 700 g/l. La superficie BET se puede determinar mediante adsorción de gas según el principio de Brunauer, Emmet y Teller; la norma a la que se recurre es DIN ISO 9277.

Los polvos según la invención para empleo en un procedimiento según la invención pueden presentar además sustancias auxiliares y/o cargas y/u otros pigmentos orgánicos o inorgánicos. Tales cargas pueden ser, por ejemplo, partículas de vidrio, metal o cerámica, como por ejemplo esferas de vidrio, esferas de acero o sémola metálica, o pigmentos ajenos, como por ejemplo óxidos de metales de transición. Los pigmentos pueden ser, a modo de ejemplo, partículas de dióxido de titanio basadas en rutilo (preferentemente) o anatasa, o partículas de hollín. También la adición de absorbedores, que puede facilitar la elaboración en el procedimiento según la invención, se debe mencionar en este caso. Se ha mostrado especialmente ventajosa la adición de hollín.

En este caso, las partículas de carga presentan preferentemente un tamaño de partícula menor, o aproximadamente igual que las partículas de polvo polímero. El tamaño de partícula medio  $d_{50}$  de las cargas no debía sobrepasar el tamaño de partícula medio  $d_{50}$  del polvo polímero en más de un 20 %, preferentemente en más de un 15 %, y de modo muy especialmente preferente en más de un 5%. El tamaño de partícula está limitado en especial por la altura de construcción, o bien grosor de capa admisible, en la instalación de prototipación rápida/manufactura rápida.

Es igualmente posible mezclar polvo polímero convencional, obtenido con polvos polímeros, en una dispersión como se describe anteriormente. De este modo se pueden obtener polvos polímeros con una combinación ulterior de propiedades superficiales. El procedimiento para la obtención de tales mezclas se puede extraer, por ejemplo, del documento DE 34 41 708. En este caso, de modo especialmente ventajoso, el polvo polímero obtenido por medio de dispersión, que presenta una forma de partícula más bien esférica, se mezcla con un polvo polímero obtenido mediante molidura en frío, cuyas partículas presentan cantos claramente agudos. En este caso, el polvo polímero obtenido mediante la dispersión actúa como un adyuvante de esparcido, de modo que se pueden evitar las dificultades de elaboración, a atribuir al polvo de molidura, mediante el empleo de tal mezcla. Son ventajosas mezclas que presentan al menos un 30 % de polvo polímero, obtenido a partir de una dispersión como se describe anteriormente, son especialmente ventajosas mezclas que presentan al menos un 40 % del mismo, y muy especialmente ventajosas mezclas que presentan al menos un 50 % de tal polvo polímero.

Para la mejora de la elaborabilidad o para la modificación ulterior del polvo polímero, se puede añadir al mismo pigmentos ajenos inorgánicos, como por ejemplo óxidos de metales de transición, estabilizadores, como por ejemplo fenoles, en especial fenoles con impedimento estérico, así como partículas de carga.

También es objeto de la presente invención el empleo de un polvo según la invención en un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados mediante procedimiento que trabaja por capas, en los que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa, bajo empleo de polvos según la invención. En este caso, la energía se alimenta por medio de radiación electromagnética, y la selectividad se produce, a modo de ejemplo, mediante máscaras, aplicación de inhibidores, absorbedores, susceptores, o bien mediante una focalización de la radiación, a modo de ejemplo a través de láser. La radiación electromagnética comprende el intervalo de 100 nm a 10 cm, preferentemente entre 400 nm y 10600 nm, o entre 800 y 1060 nm. La fuente de radiación puede ser, a modo de ejemplo, un generador de microondas, un láser apropiado, un calefactor o una lámpara, o también combinaciones de los mismos. Tras el enfriamiento de todas las capas se puede extraer el cuerpo moldeado según la invención.

Los siguientes ejemplos de tales procedimientos sirven para ilustración, sin pretender limitar la invención a los mismos. Los procedimientos de sinterización por láser son bastante conocidos, y se basan en la sinterización selectiva de partículas de polímero, exponiéndose brevemente capas de partículas de polímero a una luz de láser, y uniéndose entre sí de este modo las partículas de polímero que estaban expuestas a la luz de láser. Mediante la siguiente sinterización de capas de partículas de polímero se obtienen objetos tridimensionales. Se pueden extraer particularidades respecto al procedimiento de sinterización por láser selectiva, por ejemplo, de los documentos US 6 136 948 y WO 96/06881.

Otros procedimientos convenientemente apropiados son el procedimiento SIV, como se describe en el documento WO 01/38061, o un procedimiento como se describe en el documento EP 1 015 214. Ambos procedimientos trabajan con una calefacción infrarroja de superficie para la fusión del polvo. La selectividad de la fusión se obtiene en primer término mediante la aplicación de un inhibidor, en el segundo procedimiento a través de una máscara. En el documento DE 103 11 438 se describe otro procedimiento. En éste, la energía requerida se alimenta por medio de un generador de microondas, y la selectividad se obtiene mediante aplicación de un suscepto.

Otros procedimientos apropiados son aquellos que trabajan con un absorbedor, que está contenido en el polvo, o bien se aplica por medio de procedimientos de inyección de tinta, como se describe en los documentos DE 10 2004 012 682, DE 10 2004 012 683 y DE 10 2004 020 452.

- 10 Campos de aplicación para cuerpos moldeados según la invención se deben encontrar tanto en la prototipación rápida, como también en la manufactura rápida. Con esta última se indica en especial series reducidas, es decir, la obtención de más de una pieza igual, en la que, no obstante, la producción por medio de una herramienta de moldeo por inyección no es rentable, sobre todo si las piezas presentan una configuración muy compleja. Son ejemplos a tal efecto piezas para PKW de valor elevado, automóviles de carreras o rally, que se obtienen solo en números de piezas reducidos, o piezas de recambio para automovilismo, en los que, además de los números de piezas reducidos, también juega un papel el momento de disponibilidad. Los sectores a los que se dirigen las piezas según la invención pueden ser la industria aeronáutica o aeroespacial, la técnica médica, la construcción de máquinas la construcción de automóviles, la industria deportiva, la industria de electrodomésticos, la industria electrónica y estilo de vida.
- 15
- 20 Los puntos de fusión se pueden determinar por medio de DSC (Differential Scanning Calorimetry) según DIN 53765, o bien según AN-SAA 0663. La viscosidad de disolución se puede determinar según DIN EN ISO 307 en disolución de m-cresol al 0,5 %. La densidad aparente se puede determinar con una instalación según DIN 53 466.

Los siguientes ejemplos y resultados de ensayo aclaran las preferencias de la invención.

25 Para los ejemplos y ensayos se emplearon como componente polímero o copolímero diversas masas de moldeo de poliamida según la tabla 1.

Material	Punto de fusión (°C)	Viscosidad en disolución relativa
VA Z	178	1.6
VAE	150	1.9
TG CX	250	1.9

Tabla 1

30 En ésta, VA Z designa un polímero básico de PA12 de baja viscosidad. Tal polímero básico de PA12 se encuentra disponible comercialmente en DEGUSSA AG, Marl, Alemania, bajo la denominación Vestamid L1600. La denominación según ISO 1874-1 es la siguiente: PA12,XN,12-010. Con VA E se designa un elastómero de PA12, como se encuentra disponible comercialmente en DEGUSSA AG, Marl, Alemania, bajo la denominación Vestamid E40. El material denominado TG CX es una poliamida de viscosidad media, apropiada para aplicaciones ópticas, disponible en DEGUSSA AG, Marl, Alemania, bajo la denominación Trogamid CX7323. Vestamid y Trogamid son marcas registradas de DEGUSSA AG.

35 Como componente auxiliar se emplearon polietilenglicoles hidrosolubles según la tabla 2, y mezclas de los citados polietilenglicoles

## ES 2 619 638 T3

Material	Mn	Viscosidad (Pas)	Punto de fusión (°C)
PEG 20M	20000	3	65
PEG LE	65000	430	74
PEG R150	43000	180	65

Tabla 2

5 Con PEG 20M se designa un polietilenglicol de la firma NOF Cooperation, Japón, disponible comercialmente, los polietilenglicoles denominados con PEG LE y PEG R150 se encuentran disponibles comercialmente en la firma Firma Meisei Chemical Works, LTD, Japón.

Se mezclan y se amasan en una extrusora el componente polímero y el componente auxiliar. Como extrusora se empleó una extrusora de husillo doble de tipo JSW TEX30-SST, con un diámetro de husillo de 30 mm. De la tabla 3 se pueden extraer condiciones de temperatura, índice de revoluciones de husillo y corriente másica impuesta.

Material	Temperatura (°C)			Tra. De resina (°C)	Índice de revoluciones de husillo (1/min)	Corriente másica (kg/h)
	Zona de carga	Zona de mezclado	de Tobera			
VA Z	50	190	190	192	239	7
VAE	50	190	190	193	239	7
TG CX	50	270	270	278	239	7

Tabla 3

10 La barra amasada en la extrusora se enfrió tras la salida de la extrusora, y se disolvió en agua. La concentración de la disolución ascendía a un 10 %. Se obtuvo una mezcla de disolución de PEG y polvo dispersado. Se filtró esta dispersión y el polvo filtrado se lavó varias veces con agua, para eliminar en su mayor parte el PEG. El polvo lavado se secó con un secador vibratorio a 80°C durante 6 horas, y se clasificó con un separador.

15 En la tabla 4 se indican las mezclas empleadas y el tamaño de grano medio del polvo obtenido. Los componentes de la respectiva mezcla se indican en partes en peso.

Material (PA)	Matriz			PA	Tamaño de grano (µm)
	PEG LE	PEG 20M	PEG R150		
VA Z	10	90		50	25
VA Z	5	95		50	33
VA Z		100		50	31

## ES 2 619 638 T3

Material (PA)	Matriz			PA	Tamaño de grano (µm)
	PEG LE	PEG 20M	PEG R150		
VA Z		90	10	50	8.6
VA Z	10	90		60	21
VA Z	10	90		90	17
VAE	10	90		50	13
TG CX	20	80		50	60
TG CX	30	70		50	30
TG CX	50	50		50	15
TG CX	30	70		60	28

Tabla 4

Para la mezcla que se indica en la línea nueve de la tabla 4 se midió una densidad aparente de 464 g/l en el polvo obtenido.

5 Los datos en la tabla 4 indican los extraordinarios resultados del procedimiento de obtención según la invención y la especial aptitud de los polvos obtenidos para la sinterización por láser. Además se puede identificar que, con el procedimiento según la invención, se pueden elaborar polímeros de punto de fusión reducido y elevado, en especial poliamidas, para dar polvos según la invención. Lo mismo es válido para poliamidas de diferente viscosidad en disolución relativa.

10 De modo muy impresionante, los datos muestran finalmente que, mediante la mezcla de PEGs de diferentes pesos moleculares, se puede controlar en especial el ajuste de la proporción de mezcla de PEGs de diferentes pesos moleculares y del componente polímero o copolímero, el tamaño de grano medio del polvo obtenido, de manera muy precisa y prácticamente a través de todo el intervalo de tamaños de grano ventajoso para la sinterización por láser.

15 Los ensayos han mostrado además que una cierta fracción de PEG en el polvo polímero acabado trae consigo acciones ventajosas para el empleo en sinterización por láser de cuerpos moldeados y, por el contrario que en la opinión defendida hasta el momento, no es necesario eliminar el componente auxiliar lo más exento posible de residuos a partir del polvo. Tampoco existe el peligro de una coloración parduzca del polvo, debida a reacciones del componente auxiliar no deseadas, iniciadas térmicamente, como se puede observar, por ejemplo, en el caso de empleo conocido de un oligosacárido como integrante del componente auxiliar.

20 Mediante las ventajas de la invención citadas anteriormente, explicadas más arriba, se puede ampliar claramente el intervalo de aplicación, referido a materiales, de los procedimientos conocidos para la obtención por capas sin herramienta de cuerpos moldeados tridimensionales. Además, el procedimiento de obtención según la invención aporta una clara mejora económica. En especial junto con las propiedades ventajosas del polvo según la invención, el intervalo de empleo de tales procedimientos de moldeo, en especial de sinterización por láser, se puede ampliar claramente a cuerpos moldeados, o bien productos de valor menos elevado, en especial también para series reducidas.

25

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de un polvo, apropiado para el empleo en un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados tridimensionales por capas sin herramienta, en el que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa pulverulenta mediante la alimentación de energía electromagnética, comprendiendo el procedimiento de obtención el mezclado de un polímero o copolímero con al menos un poliol polímero hidrosoluble, la disolución de la mezcla en agua para la formación de una dispersión, la separación de las partículas de polímero o copolímero a partir de la dispersión, el lavado y secado de las partículas de polímero o copolímero separadas, seleccionándose el poliol polímero a partir de un grupo constituido por polietilenglicol y alcohol polivinílico.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el paso de lavado se efectúa hasta que el polvo formado a partir de las partículas de polímero o copolímero presenta un contenido de un 0,001 % en peso a un 5 % en peso de poliol, referido a las partículas de polímero o copolímero.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polvo separado se mezcla con una carga pulverulenta, ascendiendo la fracción de carga en la cantidad total de polvo a hasta un 70 % en volumen.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción ponderal de polímero o copolímero, y de al menos un poliol polímero hidrosoluble en la dispersión, se sitúa entre 1 : 99 y 91 : 9 preferentemente entre 1 : 5 y 2 : 1.
- 20 5.- Polvo apropiado para empleo en un procedimiento para la obtención por capas sin herramienta de cuerpos moldeados tridimensionales, conteniendo el polvo al menos un polvo polímero o copolímero, caracterizado por que el polvo polímero o copolímero presenta un contenido de un 0,001 % en peso a un 5 % en peso de un poliol polímero, seleccionándose el poliol polímero a partir de un grupo constituido por polietilenglicol y alcohol polivinílico, caracterizado por que el polvo presenta una superficie BET según DIN ISO 9277 menor o igual a 10 m<sup>2</sup>/g.
- 6.- Polvo según la reivindicación 5, caracterizado por que el polvo contiene al menos una carga pulverulenta, ascendiendo la fracción de carga en la cantidad total de polvo a hasta un 70 % en volumen.
- 25 7.- Polvo según una de las reivindicaciones 5 a 6, caracterizado por que el polvo presenta un diámetro de grano medio entre 5 y 100 µm.
- 8.- Polvo según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el polvo presenta un diámetro de grano medio entre 8 y 80 µm.
- 30 9.- Polvo según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado por que el polvo presenta una superficie BET según DIN ISO 9277 menor o igual a 3 m<sup>2</sup>/g.
- 10.- Polvo según una de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado por que el polvo presenta una superficie BET según DIN ISO 9277 menor o igual a 1 m<sup>2</sup>/g.
- 11.- Polvo según una de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado por que el polvo presenta una densidad aparente según DIN 53466 entre 300 y 700 g/l.
- 35 12.- Polvo según una de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado por que el polvo presenta una distribución de tamaños de grano d90 respecto a d10 entre 3 : 1 y 15 : 1.
- 13.- Polvo según una de las reivindicaciones 5 a 12, caracterizado porque el polvo contiene agentes auxiliares de esparcido.
- 40 14.- Polvo según una de las reivindicaciones 5 a 13, caracterizado por que el polvo contiene partículas inorgánicas como carga.
- 15.- Polvo según una de las reivindicaciones 5 a 14, caracterizado por que el polvo contiene pigmentos orgánicos y/o inorgánicos.
- 16.- Polvo según una de las reivindicaciones 5 a 15, caracterizado por que el polvo contiene hollín y/o dióxido de titanio.

- 17.- Procedimiento o polvo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polietilenglicol presenta un peso molecular de 2000 a 2000000 g/mol, preferentemente de 7000 a 250000 g/mol, de modo especialmente preferente de 9000 a 100000 g/mol.
- 5 18.- Procedimiento o polvo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polietilenglicol contiene una mezcla de polietilenglicoles de diferentes pesos moleculares.
- 19.- Procedimiento o polvo según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polímero o copolímero contiene una PEEK, una PAEK, una PSU, una PPSU, una poliamida, un poliéster alifático o aromático, una poliamida alifática, cicloalifática o aromática, una copoliamida, o mezclas de las mismas.
- 10 20.- Procedimiento o polvo según la reivindicación 19, caracterizado por que la poliamida contiene una poliamida de punto de fusión más elevado, una PA1010, una PA610, una PA6, una PA66, una PA46, o mezclas de las mismas.
- 21.- Empleo de un polvo según una de las reivindicaciones 5 a 20 en un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados tridimensionales por capas sin herramienta, en el que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa pulverulenta mediante la alimentación de energía electromagnética.
- 15 22.- Cuerpos moldeados obtenidos mediante el empleo de un polvo según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 20 en un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados tridimensionales por capas sin herramienta, en el que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa pulverulenta mediante la alimentación de energía electromagnética.
- 23.- Cuerpo moldeado según la reivindicación 22, caracterizados por que el cuerpo moldeado presenta un contenido de un 0,0005 % en peso a un 5 % en peso de poliol.