

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 293**

51 Int. Cl.:

C04B 35/628 (2006.01) **B29C 67/00** (2007.01)

C04B 35/634 (2006.01)

C09D 177/02 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

B29C 67/04 (2007.01)

B22F 1/02 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

C04B 35/63 (2006.01)

B22F 3/105 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2012 E 12172670 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017 EP 2543457**

54 Título: **Polvo que contiene partículas nucleares revestidas con polímero, que contienen metales, óxidos metálicos, nitruros metálicos o semimetálicos**

30 Prioridad:

06.07.2011 DE 102011078720

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

19.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DIEKMANN, WOLFGANG;
BAUMANN, FRANZ-ERICH;
GREBE, MAIK;
WARNKE, KRISTIANE y
MONSHEIMER, SYLVIA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 625 293 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 que contiene partículas nucleares revestidas con polímero, que contienen metales, óxidos metálicos, nitruros metálicos o semimetálicos

5 La invención se refiere a un polvo a base de cargas revestidas con polímeros, que presenta ventajas respecto a la estabilidad del proceso de obtención y a la densidad, al empleo de este polvo en procedimientos de conformado, así como a cuerpos moldeados obtenidos mediante un procedimiento que funciona por capas, con el que se funden selectivamente zonas de una capa de polvo, bajo empleo de este polvo. Tras enfriamiento y solidificación de las zonas fundidas previamente capa por capa, el cuerpo moldeado se puede extraer del lecho pulverulento. Las piezas moldeadas según la invención muestran además menos tendencia a la deformación que las piezas moldeadas convencionales.

15 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.

20 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.

25 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.

30 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.

35 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.

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.

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, poliacetal, polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato, poli-(N-metilmetacrilimida) (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.

50 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 El documento DE 10 2004 003 485 describe el empleo de partículas con al menos una cavidad para empleo en procedimientos que establecen capas. En este caso, todas las partículas contienen al menos una cavidad, y las partículas contenidas en la cavidad se funden mediante la introducción de energía electromagnética. Las partículas de polvo descritas presentan una capa superficial con espesor reducido.

El documento DE 102 27 224 describe un granulado para la impresión de dispersión 3D, que está constituido por una capa superficial que presenta un área externa apolar. No obstante, la capa superficial de partículas de polvo descritas presenta un espesor reducido.

10 Los polvos descritos anteriormente en el estado de la técnica se mezclan ocasionalmente con otras partículas, como por ejemplo partículas metálicas, partículas de vidrio o partículas de TiO_2 para el refuerzo. A modo de ejemplo, J. Wang et al. (Adv. Mat. Res. Vols. 160-162, 2011, 756) describen partículas núcleo-cubierta. Estas comprenden dióxido de silicio revestido con poliamida. El documento EP-A-1411087 da a conocer polvo que presenta al menos una poliamida y partículas de dióxido de titanio. No obstante, en este caso es desventajoso que se llegue con frecuencia a fenómenos de disgregación en el manejo de tales mezclas de polímeros, de modo que no siempre se da una constancia de las propiedades mecánicas, que se debe obtener con la sustancia de refuerzo. Las zonas en las que la fracción de cargas es demasiado elevada se hacen muy frágiles, y con ello inservibles, las zonas en las que está contenida poca carga son más blandas de lo esperado. La disgregación se basa en la diferente densidad de partículas de polímero y de las cargas, y es más o menos evidente tendencialmente en cada transporte y en el manejo de la mezcla pulverulenta. En especial si se automatiza el manejo del polvo en manufacturado rápido, se producen propiedades divergentes difíciles de controlar en los componentes producidos.

25 El documento WO 2007/051691 describe un procedimiento para la obtención de polvos ultrafinos a base de poliamidas, en el que se precipita poliamidas en presencia de partículas inorgánicas, empleándose una suspensión con partículas inorgánicas suspendidas en medio alcohólico, con un tamaño medio de partículas inorgánicas d_{50} en el intervalo de 0,001 a 0,8 μm . En este caso se obtuvieron polvos finos de poliamida, estando distribuidas las partículas inorgánicas uniformemente en las partículas compuestas, debido a su tamaño reducido. El objetivo de este procedimiento era una coloración del polvo y de la pieza moldeada formada a partir del mismo. Las propiedades mecánicas de la pieza moldeada permanecieron inalteradas por esta medida.

30 La tarea de la presente invención era solucionar el problema del fenómeno de disgregación y obtener una mejora en la constancia de las propiedades mecánicas en el cuerpo moldeado, que se pueden alcanzar con la sustancia de refuerzo.

35 La tarea técnica se solucionó mediante un polvo según la reivindicación 1 para empleo en un procedimiento que funciona por capas para la obtención de cuerpos moldeados, en el que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa de polvo mediante la introducción de energía electromagnética, que contiene partículas compuestas que se representan por medio de por partículas nucleares completa o parcialmente revestidas con un polímero precipitado, presentando las partículas nucleares un diámetro de grano d_{50} de 1 μm o mayor, y ascendiendo la proporción de diámetro de grano medio d_{50} de partículas compuestas respecto al diámetro de grano medio d_{50} de partículas nucleares a 1,15 o a un valor superior. La indicación de diámetro de grano de partículas nucleares se refiere a las partículas que representan el núcleo en la partícula compuesta a formar.

40 En el caso del procedimiento que funciona por capas para la obtención de cuerpos moldeados se trata preferentemente de sinterización por láser selectiva.

45 Debido a la unión sólida entre polímero y carga, el polvo según la presente invención ya no está sujeto a la problemática de la disgregación, lo que conduce a una mejora en la constancia de las propiedades mecánicas en el cuerpo moldeado generado a partir del polvo. Ya que en el polvo según la invención ya no se presenta una disgregación, a partir de este polvo se pueden obtener componentes uniformes en estructura y componentes con calidad uniforme. Debido a la composición, uniforme de modo duradero, a través de la unión sólida de polímero y partícula nuclear, la reciclabilidad del polvo se mejora sensiblemente también a durante varias etapas. El tamaño de partículas nucleares proporciona además ventajas respecto a menor desprendimiento de polvo y menor carga estática en el manejo de partículas nucleares, así como de partículas compuestas en sí. En el proceso de precipitación, la fluidez de la suspensión en el caso de partículas mayores (es decir, en el caso de partículas de 1 μm o mayores) es más elevada en comparación con partículas en el intervalo de nanómetros, debido a la menor superficie de contacto. También en el empleo de polvos según la invención hay ventajas. De este modo, los polvos según la invención se pueden almacenar en unidades de envasado, transportar, y emplear, sin que se pueda producir una disgregación. Por consiguiente, en la puesta en práctica del procedimiento de sinterización por láser se

- pueden realizar también alimentaciones de producto mayores, es decir, en el depósito de reserva de muestras se puede cargar más polvo, o bien el depósito de reserva de muestras puede presentar mayores dimensiones, sin que se influya negativamente sobre la calidad de los componentes obtenidos. Además, tampoco una fluidización en la alimentación conduce a una disgregación, como se observa frecuentemente en sistemas del estado de la técnica.
- 5 Ya que los polvos de la presente invención presentan una envoltura externa de polímero, también la introducción de energía debida al láser es más uniforme. En el caso de polvos del estado de la técnica, el láser incide una vez sobre una partícula de polímero y otra vez sobre una partícula de carga. Según tipo de carga, en el caso extremo se puede efectuar una absorción casi completa hasta una reflexión casi completa de la energía. Esta problemática se evita ventajosamente en el caso de polvos de la presente invención.
- 10 Ahora se descubrió que, mediante el empleo de partículas nucleares con un diámetro medio d_{50} de 1 μm o mayor como sustancia de refuerzo, que están unidas sólidamente con el polímero (partículas compuestas), se pueden producir cuerpos compuestos mediante un procedimiento que funciona por capas (en el que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa de polvo), que presentan ventajas respecto a la densidad y la tendencia a la deformación, y en este caso presentan mejores propiedades respecto a la constancia de elaboración que
- 15 aquellos constituidos por un polvo polímero reforzado del estado de la técnica. El empleo de partículas metálicas, o bien partículas de óxidos metálicos, partículas de nitruros metálicos o partículas de nitruros semimetálicos, aumenta además la conductividad térmica y la conductividad eléctrica.
- Las partículas nucleares a revestir con el polímero precipitado se seleccionan a partir de metal, óxidos metálicos, nitruros metálicos o nitruros semimetálicos. En la partícula compuesta, estas partículas de metal u óxidos metálicos
- 20 constituyen en núcleo. El polvo según la presente invención tiene preferentemente una estructura núcleo-cubierta.
- Las partículas nucleares de metal empleadas para el revestimiento con el polvo precipitado pueden ser elaboradas, a modo de ejemplo, a partir de acero, plata, cobre, aluminio, o por otros metales o aleaciones. Las partículas metálicas pueden ser macizas, o presentarse también, por ejemplo, como bolas huecas o como plaquetas. El empleo de un polvo con un núcleo de metal en un procedimiento que funciona por capas para la obtención de
- 25 cuerpos moldeados proporciona adicionalmente un efecto óptico, además de un refuerzo u otras ventajas citadas anteriormente. Otras ventajas resultan de un aumento de la conductividad térmica, o bien de la conductividad eléctrica. El empleo de un polvo con un núcleo de plata para la obtención de cuerpos moldeados tiene la ventaja de la acción antimicrobiana. El empleo de cobre como núcleo del polvo tiene acción estabilizante. El empleo de un polvo con un núcleo de acero para la obtención de cuerpos moldeados proporciona, además de la acción reforzante, un aspecto metálico, un aumento de la conductividad térmica y una elaboración subsiguiente simplificada de los
- 30 cuerpos moldeados.
- Las partículas nucleares a revestir pueden estar constituidas además por óxidos metálicos o contener éstos, como por ejemplo Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , Bi_2O_3 , CeO_2 , ITO (óxido de indio dopado con óxido de estaño (IV)), ATO (óxido de estaño (IV) dopado con óxido de antimonio), IZO (óxido de indio dopado con óxido de cinc), óxidos mixtos y espinelas, exceptuándose TiO_2 . Son especialmente preferentes partículas nucleares a revestir que contienen, o
- 35 están constituidas por Al_2O_3 . El empleo de un polvo con un núcleo de óxido metálico, en especial Al_2O_3 , en un procedimiento que funciona por capas para la obtención de cuerpos moldeados proporciona, además de la acción reforzante, un aspecto metálico, un aumento de la conductividad térmica y una elaboración subsiguiente simplificada de los cuerpos moldeados.
- 40 Las partículas nucleares a revestir están constituidas además por nitruros metálicos o nitruros semimetálicos, o contienen éstos, como por ejemplo nitruro de boro, nitruro de aluminio. El empleo de un polvo con un núcleo constituido por nitruros metálicos o nitruros semimetálicos, en especial nitruro de boro, nitruro de aluminio, en un procedimiento que funciona por capas para la obtención de cuerpos moldeados, proporciona, además de la acción reforzante, un aumento de la conductividad térmica.
- 45 Las respectivas partículas de óxido metálico, partículas de nitruro metálico o partículas de nitruro semimetálico pueden estar configuradas en las siguientes formas: esférica, forma de plaquitas u oblonga. Además, las respectivas partículas nucleares. Además, las respectivas partículas nucleares pueden presentar cantos afilados, estar redondeadas o ser lisas. En caso dado, las citadas partículas nucleares se pueden revestir adicionalmente con sustancias encolantes antes de la aplicación del polímero a precipitar.
- 50 En el caso del polímero precipitado, o bien precipitable, se trata de un polímero que se puede disolver en un medio líquido que contiene un disolvente, y precipita mediante modificación de determinados parámetros, como por ejemplo temperatura, presión, contenido en disolventes, no disolventes, anti-disolventes, agentes de precipitación, como precipitado completa o parcialmente insoluble en forma de copos, gotitas, o en forma cristalina. El tipo de disolvente y el contenido en disolvente, así como los demás parámetros para disolver o para precipitar el
- 55 correspondientes polímero dependen en este caso del polímero.

El polímero precipitable, o bien precipitado, se selecciona a partir de poliolefinas, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliacetato, poliestireno, poliimidas, polisulfonas, poli-(N-metilmetacrilimidias) (PMMI), metacrilato de polimetilo (PMMA), fluoruro de polivinilideno (PVDF), ionómero, polietercetonas, poliariletercetonas, poliamida, copoliamida, o mezclas de las mismas, en especial mezclas de homo- y copoliamida.

- 5 En otra forma de realización, el polímero precipitable para el revestimiento de partículas nucleares se obtiene mediante precipitación de al menos una poliamida de tipo AABB, o mediante precipitación común de al menos una poliamida de tipo AB y al menos una poliamida de tipo AABB. En este caso son preferentes copoliamidas coprecipitadas, estando contenida al menos poliamida 11 o poliamida 12, y al menos una poliamida a base de PA1010, PA1012, PA1212 o PA1013.
- 10 A modo de ejemplo, se pueden citar los siguientes polímeros precipitables: se pueden disolver poliolefinas y polietileno, a modo de ejemplo, en tolueno, xileno, o bien 1,2,4-triclorobenceno. Se puede disolver polipropileno, a modo de ejemplo, en tolueno, o bien xileno. Se puede disolver cloruro de polivinilo, a modo de ejemplo, en acetona. Se puede disolver poliacetato, a modo de ejemplo, en DMF, DMAc, o bien NMP. Se puede disolver poliestireno, a modo de ejemplo, en tolueno. Se pueden disolver poliimidas, a modo de ejemplo, en NMP. Se pueden disolver polisulfonas, a modo de ejemplo, en sulfolano. Se pueden disolver poli-(N-metilmetacrilimidias) (PMMI), a modo de ejemplo, en DMAc, o bien NMP. Se puede disolver metacrilato de polimetilo (PMMA), a modo de ejemplo, en acetona. Se pueden disolver fluoruros de polivinilideno en N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), o bien ciclohexanona. Se pueden disolver polietercetonas y poliariletercetonas, a modo de ejemplo, en difenilsulfona, o bien en sulfolano. Se pueden disolver poliamidas en un medio alcohólico, preferentemente una mezcla de etanol-agua. como se ha explicado anteriormente, en caso dado también se deben ajustar parámetros, como por ejemplo temperatura y presión, para disolver un polímero dado.

25 Tras la disolución del respectivo polímero, éste se precipita en presencia de las partículas nucleares para revestir completa o parcialmente las partículas nucleares con el respectivo polímero precipitado. La precipitación del polímero se puede iniciar, o bien acelerar, mediante modificación de la presión, modificación de la temperatura, modificación (reducción) de la concentración de disolvente, y en caso dado adición de un no disolvente, un anti-disolvente, o bien agente de precipitación. En el caso de polímeros amorfos, como poliestireno, polisulfonas, PMMI, PMMA, ionómero, es necesaria la adición de un no disolvente para la precipitación del polímero en cuestión.

30 El polímero precipitable es preferentemente una poliamida, que presenta por grupo carbonamida al menos 8 átomos de carbono. De modo especialmente, el polímero es una poliamida que presenta 10 o más átomos de carbono por grupo carbonamida. De modo muy especialmente preferente, el polímero es una poliamida seleccionada a partir de poliamida 612 (PA 612), poliamida 11 (PA 11) y poliamida 12 (PA 12). El proceso de obtención para las poliamidas empleables en los polvos sinterizados según la invención es conocido generalmente y, para la obtención de PA 12 se puede extraer, por ejemplo, de los documentos DE 29 06 647, DE 35 10 687, DE 35 10 691 y DE 44 21 454. El granulado de poliamida necesario se puede adquirir de diversos fabricantes, a modo de ejemplo se ofrece granulado de poliamida 12 por Evonik Industries AG bajo el nombre comercial VESTAMID.

De modo especialmente preferente, en el caso del polímero precipitado, o bien precipitable, se trata de poliamida 12.

40 Además, se pueden emplear las correspondientes copoliamidas o mezclas de homo- y copoliamidas, que contienen al menos un 70 por ciento en peso de los citados componentes. Como comonómeros se obtiene correspondientemente un 0 a un 30 por ciento en peso de uno o varios comonómeros, como caprolactama, hexametildiamina, 2-metil-pentanodiamina (1,5), octametildiamina (1,8), dodecametildiamina, isofocondiamina, trimetilhexametildiamina, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, diácido dodecanoico, ácido aminoundecanoico. Las citadas homo- y copoliamidas denominadas poliamidas a continuación se emplean como granulados o sémola, que poseen una viscosidad de disolución relativa entre 1,5 y 2,0 (medida en disolución de m-cresol al 0,5 % a 25°C según la norma DIN 53 727), preferentemente entre 1,70 y 1,95. Éstas se pueden obtener mediante policondensación, polimerización aniónica hidrolítica o acidolítica, o bien activada, según procedimientos conocidos. Preferentemente se emplean poliamidas no ordenadas con proporciones de grupos terminales $\text{NH}_2/\text{COOH} = 40/60$ a $60/40$. No obstante, convenientemente se pueden emplear también poliamidas ordenadas, y precisamente, de modo preferente, aquellas en las que se presenta la proporción de grupos terminales $\text{NH}_2/\text{COOH} 90:10$ y $80:20$, o bien $10:90$ y $20:80$.

50 Como se ha explicado ya anteriormente, estas partículas nucleares presentan un diámetro de grano medio d_{50} de 1 μm o mayor.

En una forma de realización, las partículas nucleares presentan un tamaño de 1 μm o mayor en las tres direcciones espaciales.

En otra forma de realización, las partículas nucleares presentan un tamaño de 1 μm o mayor en al menos una dirección espacial, siendo preferente que las partículas nucleares en dos direcciones espaciales sean mayores que en la tercera dirección espacial al menos en el factor 5.

5 En otra forma de realización preferente, las partículas nucleares, que constituyen el núcleo en la partícula compuesta a formar, presentan un diámetro de grano medio d_{50} de 1 a 100 μm , preferentemente de 1 a 80 μm , preferentemente de 1 a 70 μm , de modo más preferente de 1 a 60 μm , además preferentemente de 1 a 50 μm , de modo especialmente preferente de 1 a 40 μm .

10 En otra forma de realización preferente, las partículas nucleares son partículas metálicas, y presentan un diámetro de grano medio d_{50} de 1 a 100 μm , preferentemente de 10 a 80 μm , preferentemente de 10 a 70 μm , de modo más preferente de 10 a 60 μm , además preferentemente de 10 a 50 μm , de modo especialmente preferente de 10 a 40 μm .

15 En otra forma de realización preferente, las partículas nucleares son partículas de óxido metálico, partículas de nitruro metálico o partículas de nitruro semimetálico con un diámetro de grano medio d_{50} de 1 a 100 μm , preferentemente de 1 a 80 μm , preferentemente de 1 a 60 μm , además preferentemente de 1 a 40 μm , además preferentemente de 1 a 20 μm , de modo especialmente preferente de 1 a 15 μm , y de modo muy especialmente preferente de 1 a 10 μm .

20 En una forma de realización alternativa, las partículas nucleares son partículas de óxido metálico, partículas de nitruro metálico o partículas de nitruro semimetálico, y presentan un diámetro de grano medio d_{50} de más de 10 μm , preferentemente de 10 a 80 μm , preferentemente de 10 a 70 μm , de modo más preferente de 10 a 60 μm , además preferentemente de 10 a 50 μm , de modo especialmente preferente de 10 a 40 μm .

Se pueden garantizar distribuciones de tamaños de partícula apropiadas mediante procedimientos conocidos, por ejemplo tamizado, clasificación.

25 Además es preferente que las partículas compuestas presenten un diámetro de grano medio d_{50} de 20 a 150 μm , preferentemente de 20 a 120 μm , preferentemente de 20 a 100 μm , de modo más preferente de 25 a 80 μm y de modo especialmente preferente de 25 a 70 μm .

La proporción referida a peso de polímero respecto a las partículas nucleares, respecto a la totalidad de partículas compuestas, asciende preferentemente de 0,1 a 30, preferentemente de 1,0 a 20,0, y de modo más preferente de 1,3 a 10,0.

30 La proporción de diámetro de grano medio d_{50} de partículas compuestas respecto al diámetro de grano medio d_{50} de las partículas nucleares asciende a 1,15 hasta 30, preferentemente 1,2 a 30, preferentemente de 1,5 a 25; preferentemente 1,5 a 15, además preferentemente 1,5 a 12, y de modo especialmente preferente 1,5 a 10.

En otra forma de realización preferente, la proporción de diámetro de grano medio d_{50} de las partículas compuestas respecto al diámetro de grano medio d_{50} de partículas metálicas de 1,2 a 10, preferentemente de 1,5 a 5, y preferentemente 1,5 a 3.

35 En otra forma de realización preferente, la proporción de diámetro de grano medio d_{50} de las partículas compuestas respecto al diámetro de grano medio d_{50} de partículas de óxido metálico de 2 a 30, preferentemente de 2,5 a 25; preferentemente de 2,5 a 15, de modo más preferente 2,5 a 12, y de modo especialmente preferente 2,5 a 10.

40 En un procedimiento preferente, el revestimiento constituido por el polímero precipitado presenta un grosor de 1,5 μm o más, preferentemente 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 μm o más. El grosor de capa en el caso de partículas compuestas con núcleo metálico se sitúa preferentemente en 2 a 50 μm , de modo preferente en 5 a 35 μm .

En otra forma de realización preferente, el polvo según la invención presenta una superficie específica según BET en el intervalo de 1 - 60 m^2/g , preferentemente 3 - 15 m^2/g ; de modo especialmente preferente de 5 - 10 m^2/g . Además, el polvo según la invención presenta una densidad aparente SD en el intervalo de 120 a 700 g/l , preferentemente de 220 a 450 g/l .

45 En otra forma de realización preferente, la densidad de las partículas nucleares es mayor, o no mayor que un 20 %, preferentemente no mayor que un 15 %, además preferentemente no más de un 10 %, y de modo especialmente preferente no más de un 5 % menor que la densidad del disolvente empleado para la precipitación del polímero.

- 5 En la precipitación del polímero en presencia de partículas nucleares se emplea de modo especialmente preferente un alcohol (a modo de ejemplo: metanol, etanol, propanol, butanol), preferentemente etanol como disolvente, siendo la densidad de partículas nucleares mayor o igual a un 20 %, preferentemente no más de un 15 %, de modo más preferente no más de un 10 %, y de modo especialmente preferente no más de un 5 % menor que la densidad de alcohol, preferentemente de etanol.
- 10 El polvo puede contener las citadas partículas compuestas por separado o junto con otras cargas y/o sustancias auxiliares mezcladas de manera suelta (mezcla seca). La fracción de partículas compuestas en el polvo asciende al menos a un 50 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso, preferentemente al menos un 90 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 95 % en peso, y de modo muy especialmente preferente al menos un 99 % en peso.
- 15 El polvo según la invención puede contener además sustancias auxiliares y/u otros pigmentos orgánicos o inorgánicos. Tales sustancias auxiliares pueden ser, por ejemplo, agentes auxiliares de esparcido, como por ejemplo ácidos silícicos precipitados y/o pirógenos. Los ácidos silícicos precipitados se ofrecen, por ejemplo, bajo los nombres comerciales AEROSIL® con diferentes especificaciones, por la firma Evonik Industries AG. El polvo según la invención presenta preferentemente menos de un 3 % en peso, preferentemente de un 0,001 a un 2 % en peso, y de modo muy especialmente preferente de un 0,025 a un 1 % en peso de tales sustancias auxiliares, referido a la suma de polímeros presentes. Los pigmentos pueden ser, a modo de ejemplo, partículas de dióxido de titanio basadas en rutilo (preferentemente) o anatasa, o partículas de hollín.
- 20 Para la mejora de la aptitud para elaboración o para la modificación ulterior del polvo según la invención, se pueden 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, agentes auxiliares de nivelado y esparcido, como por ejemplo ácidos silícicos pirógenos. Referido al peso total de polímeros en el polvo polímero, preferentemente se añade a los polímeros una cantidad de sustancia tal que se mantienen las concentraciones de sustancias auxiliares indicadas para el polvo según la invención.
- 25 Se obtienen propiedades óptimas en la elaboración subsiguiente de polvo si el punto de fusión del polímero es mayor en el primer calentamiento que en el segundo calentamiento, medido mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC); y si la entalpía de fusión del polímero en el primer calentamiento es al menos un 50 % mayor que en el segundo calentamiento, medida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Por consiguiente, la fracción de polímero de las partículas compuestas presenta una cristalinidad más elevada en comparación con otros
- 30 polvos que se pueden obtener mediante procedimientos diferentes a coprecipitación de un polímero disuelto con partículas nucleares. Para la sinterización por láser es apropiada en especial una poliamida 12, que presenta una temperatura de fusión de 185 a 189°C, preferentemente de 186 a 188°C, una entalpía de fusión de 112 +/-17 kJ/mol, preferentemente de 100 a 125 kJ/mol, y una temperatura de solidificación de 138 a 143 °C, preferentemente de 140 a 142 °C.
- 35 La invención pone a disposición también un procedimiento para la preparación de los polvos según la invención citados anteriormente, poniéndose en contacto un polímero con un disolvente que contiene un medio, que disuelve el polímero, bajo acción de presión y/o temperatura para la generación de una disolución al menos parcial, en presencia de partículas nucleares, y precipitándose el polímero a continuación a partir de la disolución al menos
- 40 completa o parcialmente con un polímero precipitado, presentando las partículas nucleares un diámetro de grano medio d_{50} de 1 μm o mayor, y ascendiendo la proporción de diámetro de grano medio d_{50} de partículas compuestas respecto al diámetro de grano medio d_{50} de partículas nucleares a 1,15 o a un valor mayor.
- 45 En un procedimiento preferente, las partículas nucleares (núcleo de la partícula compuesta) presentan un diámetro de grano medio d_{50} de 1 a 100 μm , preferentemente de 1 a 80 μm , preferentemente de 1 a 70 μm , de modo más preferente de 1 a 60 μm , además preferentemente de 1 a 50 μm , de modo especialmente preferente de 1 a 40 μm .
- En otro procedimiento preferente, las partículas nucleares (núcleo de la partícula compuesta) son partículas metálicas, y presentan un diámetro de grano medio d_{50} de 1 a 100 μm , preferentemente de 10 a 80 μm , preferentemente de 10 a 70 μm , de modo más preferente de 10 a 60 μm , además preferentemente de 10 a 50 μm , de modo especialmente preferente de 10 a 40 μm .
- 50 En otro procedimiento preferente, las partículas nucleares (núcleo de la partícula compuesta) son partículas de óxido metálico, partículas de nitruro metálico o partículas de nitruro semimetálico, y presentan un diámetro de grano medio d_{50} de 1 a 100 μm , preferentemente de 1 a 80 μm , preferentemente de 1 a 60 μm , de modo más preferente de 1 a 40 μm , además preferentemente de 1 a 20 μm , de modo especialmente preferente de 1 a 15 μm , y de modo muy especialmente preferente de 1 a 10 μm .

5 En este caso es de especial significado el empleo de partículas nucleares metálicas o partículas nucleares constituidas por óxidos metálicos, nitruros metálicos o nitruros semimetálicos, que se presentan en suspensión en el disolvente para el polímero precipitable. En una variante de procedimiento preferente, el procedimiento de la invención está caracterizado por que se emplea una suspensión de partículas nucleares suspendidas en medio alcohólico, presentando las partículas nucleares el tamaño de partícula medio (d_{50}) indicado anteriormente.

Las partículas compuestas generadas mediante el procedimiento de obtención presentan preferentemente un diámetro de grano medio d_{50} de 20 a 150 μm , preferentemente de 20 a 120 μm , preferentemente de 20 a 100 μm , de modo más preferente de 25 a 80 μm , y de modo especialmente preferente de 25 a 70 μm .

10 En el procedimiento, las partículas nucleares a revestir con el polímero precipitado se seleccionan a partir de metal, óxidos metálicos, nitruros metálicos o nitruros semimetálicos. En la partícula compuesta, estas partículas nucleares de metal, óxidos metálicos, nitruros metálicos o nitruros semimetálicos representan el núcleo. El polvo obtenido mediante el procedimiento según la invención presenta preferentemente una estructura núcleo-cubierta.

15 El tamaño de las partículas nucleares proporciona ventajas respecto a menor desprendimiento de polvo y menor carga estática en el manejo de partículas nucleares, así como de partículas compuestas en sí. En el proceso de precipitación, la fluidez de la suspensión en el caso de partículas mayores (es decir, en el caso de partículas de 1 μm o mayores) es más elevada en comparación con partículas en el intervalo de nanómetros, debido a la menor superficie de contacto. El empleo de partículas metálicas, o bien partículas de óxido metálico, partículas de nitruro metálico o partículas de nitruro semimetálico, aumenta además la conductividad térmica y la conductividad eléctrica.

20 Otra ventaja del procedimiento según la invención resulta también de ahorrar un paso de trabajo en la obtención del polvo, puesto que ya no es necesaria la mezcla de partículas de polímero y partículas auxiliares, o bien de carga, en la mezcla seca.

25 El polímero precipitable se selecciona a partir de poliolefinas, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliacetil, poliestireno, poliimidaz, polisulfonas, poli-(N-metilmetacrilimidaz) (PMMI), metacrilato de polimetilo (PMMA), fluoruros de polivinilideno (PVDF), ionómero, polietercetonas, poliariletercetonas, poliamida, copoliamida, o mezclas de los mismos, en especial mezclas de homo- y copoliamida.

30 En otra forma de realización, el polímero para el revestimiento de partículas nucleares se obtiene mediante precipitación de al menos una poliamida de tipo AABB o mediante precipitación conjunta de al menos una poliamida de tipo AB y al menos una poliamida de tipo AABB. En este caso son preferentes poliamidas coprecipitadas, estando contenida al menos poliamida 11 o poliamida 12, y al menos una poliamida a base de PA1010, PA1012, PA1212 o PA1013.

El tipo de disolvente y el contenido en disolvente, así como los demás parámetros para disolver y precipitar de nuevo el polímero correspondiente dependen en este caso del polímero, y se han explicado ya anteriormente.

35 Las siguientes explicaciones se refieren a polímeros que se pueden disolver en el medio alcohólico, en especial poliamidas. Para el revestimiento de partículas nucleares con polímeros para los que se emplean o se deben emplear otros disolventes, se deben adaptar correspondientemente parámetros y disolvente.

40 En una forma de realización preferente, el procedimiento de la invención se distingue por que se emplea una suspensión, obtenible mediante suspensión de las partículas nucleares en el medio que contiene el disolvente que disuelve el polímero, a modo de ejemplo un medio alcohólico, bajo introducción de una energía de más de 1000 kJ/m^3 . De este modo se producen generalmente suspensiones ya consumidas de partículas nucleares en el medio. La introducción de energía abordada se puede realizar mediante agregados conocidos. Pueden ser agregados apropiados: amasadoras planetarias, máquinas rotor-estator, molinos de bolas de mecanismo agitador, carros de cilindros y similares.

45 Las suspensiones útiles para la invención se generan en un medio que contiene disolventes que precipitan el polímero precipitable, a modo de ejemplo un medio alcohólico. En el caso de un medio alcohólico se puede tratar de un alcohol puro, una mezcla de varios alcoholes, o también de alcoholes con un contenido en agua u otras sustancias que, en lo esencial, no influyan negativamente sobre la reprecipitación de poliamidas deseada. El medio alcohólico de las suspensiones presenta preferentemente un contenido menor de un 50 % en peso de sustancias no alcohólicas (preferentemente agua), de modo especialmente preferente menos de un 10 % en peso, y de modo especialmente preferente menos de un 1 % en peso de sustancias no alcohólicas ajenas. Para la invención entran en consideración generalmente todos los tipos de alcoholes o mezcla de los mismos, que permiten una reprecipitación de polímeros, preferentemente poliamidas, bajo las condiciones deseadas (presión y temperatura). En el caso aislado, para el especialista es posible adaptar el sistema a requisitos especiales sin un

mayor gasto. Para el procedimiento de la invención, como medio alcohólico para la reprecipitación de poliamida y/o la suspensión de partículas nucleares se emplean preferentemente uno o varios alcoholes, que presentan una proporción numérica de átomos de oxígeno respecto a átomos de carbono en el intervalo de 1:1 a 1:5.

5 Los alcoholes típicos para la obtención de la suspensión de partículas nucleares son aquellos con una proporción de oxígeno respecto a carbono de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 y 1:5, preferentemente aquellos con una proporción de oxígeno respecto a carbono de 1:2 y 1:3, de modo especialmente preferente con una proporción de oxígeno respecto a carbono de 1:2. De modo muy especialmente conveniente se emplea etanol en la obtención de una suspensión de partículas nucleares, así como en la reprecipitación de polímero precipitable, preferentemente de poliamidas.

10 Como ya se ha explicado anteriormente, el polímero precipitable se selecciona a partir de poliolefinas, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliacetil, poliestireno, poliimidaz, polisulfonas, poli-(N-metilmetacrilimidaz) (PMMI), metacrilato de polimetilo (PMMA), fluoruro de polivinilideno (PVDF), ionómero, polietercetonas, poliariletercetonas, poliamida, copoliamida, o mezclas de las mismas, en especial mezclas de homo- y copoliamida. La poliamida precipitable se disuelve en un disolvente correspondiente, para precipitarla de nuevo sobre la superficie del mismo para el revestimiento de las partículas nucleares.

15 Como polímero reprecipitable se emplean preferentemente poliamidas. El polímero precipitable es preferentemente una poliamida que presenta al menos 8 átomos de carbono por grupo carbonamida. De modo especialmente preferente, el polímero es una poliamida, que presenta 10 o más átomos de carbono por grupo carbonamida. Poliamidas empleables preferentemente como material de partida para el procedimiento de la invención comprenden, entre otras, poliamida 11, poliamida 12 y poliamidas con más de 12 átomos de carbono unidos
20 mediante enlace alifático por grupo carbonamida, preferentemente poliamida 12. Además se pueden emplear las correspondientes copoliamidas o mezclas de homo- y copoliamidas que contienen al menos un 70 por ciento en peso de los citados componentes. Por consiguiente, éstas pueden contener como comonomero un 0 a un 30 por ciento en peso de uno o varios comonomeros, como caprolactama, hexametildiamina, 2-metilpentanodiamina (1,5), octametildiamina (1,8), dodecametildiamina, isoforondiamina, trimetilhexametildiamina, ácido adípico,
25 ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácido aminoundecanoico. Las citadas homo- y copoliamidas denominadas poliamidas a continuación se emplean como granulados o sémola, que poseen una viscosidad de disolución relativa entre 1,4 y 2,4 (medida en disolución de m-cresol al 0,5 % a 25°C según la norma DIN 53 727), preferentemente entre 1,5 y 2,0, de modo más preferente entre 1,60 y 1,85. Éstas se pueden obtener mediante policondensación, polimerización aniónica hidrolítica o acidolítica, o bien activada, según procedimientos conocidos. Preferentemente se emplean poliamidas no ordenadas con proporciones de grupos terminales
30 $\text{NH}_2/\text{COOH} = 40/60$ a $60/40$. La poliamida de empleo puede contener como máximo un 0,2 por ciento en peso de H_3PO_4 . Preferentemente se emplea poliamida exenta de H_3PO_4 . No obstante, convenientemente se pueden emplear también poliamidas ordenadas, y precisamente, de modo preferente, aquellas en las que se presenta la proporción de grupos terminales $\text{NH}_2/\text{COOH} 90:10$ y $80:20$, o bien $10:90$ y $20:80$.

35 La disolución de polímeros precipitables, preferentemente de poliamidas, para la reprecipitación, se puede obtener de todas las maneras conocidas. Es ventajosa una disolución lo más completa posible de los polímeros precipitados, preferentemente de poliamida, en medio correspondiente, preferentemente un medio alcohólico, en presencia de las partículas nucleares suspendidas en el mismo. La disolución se puede favorecer mediante empleo de presión y/o temperatura. Convenientemente se procede de modo que se dispone el polímero precipitable, preferentemente la
40 poliamida, en el medio alcohólico, y se disuelve bajo acción de temperatura elevada durante el tiempo necesario. La suspensión de partículas nucleares se puede añadir antes de, durante o tras la disolución del polímero precipitable, preferentemente de poliamida. Convenientemente se dispone la suspensión de partículas nucleares junto con el polímero precipitable, preferentemente con la poliamida. El proceso de disolución se favorece convenientemente mediante el empleo de agregados de agitación adecuados. La precipitación del polímero precipitable,
45 preferentemente de la poliamida, se puede favorecer igualmente mediante aplicación de presión y/o temperatura. De este modo, preferentemente una reducción de la temperatura y/o separación por destilación (preferentemente bajo presión reducida) del disolvente, es decir, del medio alcohólico, conduce a la precipitación del polímero precipitable, preferentemente de la poliamida. No obstante, también es posible favorecer la precipitación mediante adición de un anti-disolvente (agente de precipitación).

50 En otro procedimiento preferente, tras formación de las partículas compuestas se lleva a cabo un tratamiento subsiguiente en un mezclador con fuerte cizallamiento. En este caso, de modo especialmente preferente, la temperatura se sitúa por encima del punto de cristalización del respectivo polímero. Esta medida sirve para redondear el grano y mejorar la susceptibilidad de esparcido.

Los parámetros citados anteriormente se determinan como sigue:

La superficie BET se determinó según DIN ISO 9277: 2003-05 con un aparato de adsorción de gases de la firma Micromeritics para la determinación de la superficie según el procedimiento BET (Micromeritics TriStar 3000 V6.03: V6.03 se refiere a la versión del Software Win3000). La superficie BET se determinó por medio de adsorción de gases de nitrógeno según el procedimiento discontinuo volumétrico (DIN ISO 9277:2003-05, cap. 6.3.1.). A tal efecto se determinaron varios (siete) puntos de medición a presiones relativas P/P0 entre 0,05 y 0,20. El calibrado del volumen muerto se efectuó por medio de He (pureza mínima 4,6 [99,996 %] según instrucciones de trabajo, o bien al menos 4,0 [99,99 %] según la norma; ésta es válida también para N₂). Las muestras se desgasificaron respectivamente 1 hora a temperatura ambiente (21 °C) y 16 horas a 80°C bajo vacío. La superficie específica se refirió a las muestras desgasificadas. La valoración se efectuó por medio de determinación de varios puntos (DIN ISO 9277:2003-05, cap. 7.2). La temperatura durante la medida ascendía a 77 K.

El tamaño de partícula (finura d₅₀) se determinó por medio de difracción de láser. Las medidas se llevaron a cabo con un Malvern Mastersizer 2000. En este caso se trata de una medición en seco. Para la medida se añadieron con dosificación 20-40 g de polvo con ayuda del aparato de dispersión en seco Scirocco. El canal vibratorio se accionó con una tasa de alimentación de un 70 %. La presión de aire dispersado ascendía a 3 bar. En cada medición se efectuó una medida previa (10 segundos/10000 medidas aisladas). El tiempo de medición de la muestra era 5 segundos (5000 medidas aisladas). El índice de refracción, así como el valor azul, se determinaron en 1,52. Para la valoración se recurrió a la teoría de Mie.

La densidad aparente resultó según la norma DIN EN ISO 60.

El contenido en partículas se determinó mediante un cálculo de cenizas/residuo de calcinación según la DIN EN ISO 3451, parte 1 y parte 4.

Se efectuó una determinación de la viscosidad de disolución en meta-cresol al 0,5 % según la norma ISO 307.

También son objeto de la presente invención procedimientos para la obtención de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que funciona por capas, en el que se fuden selectivamente zonas de la respectiva capa de polvo mediante la introducción de energía electromagnética, obteniéndose la selectividad mediante la aplicación de susceptores, inhibidores, absorbedores, o a través de máscaras, empleándose el polvo descrito anteriormente según la invención, en especial un polvo que contiene partículas compuestas, que se representan a través de partículas nucleares revestidas completa o parcialmente con un polímero precipitado, presentando las partículas nucleares un diámetro de grano medio d₅₀ de 1 µm o mayor, seleccionadas a partir de partículas metálicas, partículas de óxido metálico, partículas de nitruro metálico o partículas de nitruro semimetálico, y ascendiendo la proporción de diámetro de grano medio d₅₀ de partículas compuestas respecto al diámetro de grano medio d₅₀ de partículas nucleares a 1,15 o a un valor superior.

También son objeto de la presente invención cuerpos moldeados que se han obtenido a partir del polvo según la invención mediante el procedimiento citado anteriormente. En este caso, el cuerpo moldeado obtenido de este modo contiene en este caso un polímero, o bien polímeros que se seleccionan a partir de poliolefinas, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliacetil, poliestireno, poliimidias, polisulfonas, poli-(N-metilmetacrilimidias) (PMMI), metacrilato de polimetilo (PMMA), fluoruros de polivinilideno (PVDF), ionómero, polietercetonas, poliarietercetonas, poliamida, copoliamida, o mezclas de los mismos, en especial mezclas de homo- y copoliamida. En otra forma de realización, el polímero es al menos una poliamida de tipo AABB o una mezcla de al menos una poliamida de tipo AB y al menos una poliamida de tipo AABB. En este caso son preferentes mezclas de poliamidas, estando contenida al menos poliamida 11 o poliamida 12, y al menos una poliamida a base de PA1010, PA1012, PA1212 o PA1013.

Las ventajas en este procedimiento bajo empleo del polvo según la invención se producen por que el polvo ya no se disgrega, se producen menos huecos en el componente, así como de la mejor reciclabilidad, los componentes presentan una densidad más elevada y una calidad uniforme, así como por que se produce una separación nítida entre zonas fundidas y no fundidas, y por que la deformación de los componentes es reducida. Del aumento de la conductividad térmica, o bien de la conductividad eléctrica, resultan ventajas ulteriores.

La energía se introduce mediante radiación electromagnética, y la selectividad se aporta, a modo de ejemplo, a través de 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 la zona 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 laser apropiado, un láser de fibra, un calefactor o una lámpara, pero también combinaciones de los mismos. Tras el enfriamiento de todas las capas se puede retirar el cuerpo moldeado.

Los siguientes ejemplos para tales procedimientos sirven para la explicación, sin pretender limitar la invención a los mismos.

5 Los procedimientos de sinterización por láser son bastante conocidos, y se basan en la sinterización selectiva de partículas de polímero, exponiéndose capas de partículas de polímero brevemente a una luz láser, y uniéndose entre sí de este modo las partículas de polímero que estaban expuestas a la luz láser. Mediante la sinterización sucesiva de capas de partículas de polímero se obtienen objetos tridimensionales. Se pueden extraer detalles del procedimiento de sinterización por láser selectiva, por ejemplo, de los documentos US 6 136 948 y WO 96/06881.

10 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 funcionan con una calefacción infrarroja plana para la fusión de polvo.

La selectividad de la fusión se consigue mediante la aplicación de un inhibidor en primer lugar, mediante una máscara en segundo lugar. Se describe otro procedimiento en el documento DE 103 11 438. En éste caso, la energía requerida para la fusión se introduce a través de un generador de microondas, y la selectividad se obtiene mediante aplicación de un susceptor.

15 Otros procedimientos apropiados son aquellos que funcionan con un absorbedor, que está contenido en el polvo, o se aplica a través de procedimiento 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.

20 Los cuerpos moldeados que se obtienen mediante un procedimiento que funciona por capas, en el que se funden selectivamente zonas, se distinguen por que presentan al menos un polímero, así como una sustancia de refuerzo, y por que en este caso la densidad del componente del compuesto se reduce frente a un componente obtenido a partir de polvo de compuesto según el estado de la técnica. Además se reduce la tendencia a la deformación y se obtiene una mejora en la reproducibilidad de las propiedades mecánicas en el cuerpo moldeado.

25 Los cuerpos moldeados pueden presentar además sustancias auxiliares (en este caso se aplican los datos como para el polvo polímero), como por ejemplo estabilizadores térmicos, como por ejemplo derivados de fenol con impedimento estérico. Los cuerpos moldeados presentan menos de un 3 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,001 a un 2 % en peso, y de modo muy especialmente preferente de un 0,05 a un 1 % en peso de tales sustancias auxiliares, referido a la suma de polímeros presentes.

30 Campos de aplicación para cuerpos moldeados según la invención se deben considerar tanto la prototipación rápida, como también 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 35 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.

40 La invención se refiere también al empleo del polvo según la invención en un procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que funciona por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa de polvo mediante la introducción de energía electromagnética, obteniéndose la selectividad mediante de susceptores, absorbedores, o a través de máscaras, empleándose al menos un polvo que contiene partículas compuestas, que están revestidas completa o parcialmente con un polvo precipitado, presentando las partículas nucleares un diámetro de grano medio d_{50} de 1 μm o mayor, y ascendiendo la proporción de diámetro de grano medio d_{50} de partículas compuestas respecto al diámetro de grano medio d_{50} de partículas nucleares a 1,15 o 45 a un valor superior.

Los siguientes ejemplos deben describir el polvo según la invención, así como su empleo, sin limitar la invención a los ejemplos. Los valores de medición de densidad aparente se determinaron con una instalación según la norma DIN EN ISO 60.

Ejemplos

50 Ejemplo 1: reprecipitación de poliamida 12 (PA 12) (no según la invención)

5 Se llevan a 145°C 400 kg de PA 12 no ordenada, obtenida mediante polimerización hidrolítica, con una viscosidad de disolución relativa de 1,62 y un contenido en grupos terminales de 75 mmol/kg de COOH, o bien 69 mmol/kg de NH₂, con 2500 l de etanol, desnaturalizado con 2-butanona y un 1 % de contenido en agua, en el intervalo de 5 horas en una caldera de agitación de 3 m³ (a = 160 cm) a 145 °C, y se dejan 1 hora a esta temperatura bajo agitación (agitador de palas, x = 80 cm, índice de revoluciones = 49 rpm). A continuación se redujo la temperatura de la camisa a 124°C y se llevó a la temperatura interna de 125°C bajo destilación continua de etanol con una tasa de refrigeración de 25 K/h al mismo índice de revoluciones. Desde este punto se mantuvo la temperatura de la camisa 2K-3K bajo la temperatura interna con la misma tasa de refrigeración. La temperatura interna se llevó a 117°C con la misma tasa de refrigeración, y después se mantuvo constante 60 minutos. Después se destiló con una tasa de refrigeración de 40 K/h y de este modo se llevó la temperatura interna a 111 °C. A esta temperatura comenzó la precipitación, identificable en el desprendimiento de calor. Se aumentó la velocidad de destilación en tal medida que la temperatura interna no sobrepasaba 111,3 °C. Después de 25 minutos descendió la temperatura interna, lo que indicaba el final de la precipitación. Mediante destilación ulterior y refrigeración a través de la camisa, se llevó la temperatura de la suspensión a 45°C, y a continuación se trasladó la suspensión a un secador de para. Se destiló el etanol a 70 °C/ 400 mbar, y a continuación se secó el residuo de modo subsiguiente a 20 mbar/86 °C durante 3 horas.

Se obtuvo una PA 12 precipitada con un diámetro de grano medio de 55 µm. La densidad aparente ascendía a 435g/l.

20 Análogamente al procedimiento mostrado en el ejemplo 1, o según el documento DE 19708146, se obtuvo un polvo con partículas como núcleo y una envoltura de PA12, PA 10.12, PA10.10, PA6.12, PA6.13, PA10.13, PA6.18, PA12.18.

Ejemplo 2: reprecipitación de una etapa de PA12 con partículas nucleares (según la invención)

25 Se reprecipitó correspondientemente al ejemplo 1 de una PA12 obtenida mediante polimerización hidrolítica, con una viscosidad de disolución relativa (η_{rel}) de 1,62 y un contenido en grupos terminales de 75 mmol/kg COOH, o bien 66 mmol/kg de NH₂ en presencia de partículas nucleares con los datos característicos representados en la tabla 1:

Tabla 1: datos característicos de diversas partículas nucleares empleadas en el ejemplo 2:

Partícula	d ₅₀
Al ₂ O ₃ (Martoxid® MN/Y 216)	>10 µm
Al ₂ O ₃ (Martoxid® DN 206)	5-7 µm
Al ₂ O ₃ (Martoxid® MDLS-6)	3-4 µm
Al ₂ O ₃ (Martoxid® MZS-1)	1,5-1,9 µm
Copos de acero inoxidable (stainless steel flakes)	31 µm
Sémola de aluminio AS081	28 µm

En este ejemplo se modificaron las condiciones de precipitación frente al ejemplo 1 de la siguiente manera:

Temperatura de precipitación: 108°C

30 Tiempo de precipitación: 150 min

Índice de revoluciones de agitador: 39 a 82 rpm.

ES 2 625 293 T3

La caracterización (densidad aparente, diámetro y superficie BET) de los polvos obtenidos según el ejemplo 2 se reúne en la tabla 2. Además, la tabla 2 indica también las cantidades empleadas de poliamida, partículas nucleares y etanol, así como el índice de revoluciones de agitador empleado en el procedimiento.

Tabla 2: caracterización de los polvos obtenidos según el ejemplo 2

RD rpm	SD g/L	d50 μm	BET m^2/g	EtOH L	PA kg	Partícula kg
Aeroperl® 300/30						
44	321	54,7	31,6	2500	375	44
44	336	49	32	2500	375	44
39	272	42	30,2	2500	348	35
39	296	26	58,4	2500	348	105
Martoxid® MN/Y 216						
53	411	67	4,5	2500	375	44
53	422	65,2	3,3	2500	375	44
39	371	67	5,1	2500	348	87
39	407	67	5,6	2500	348	174
82	340	37	10	2500	348	232
39	423	55	5,7	2500	348	348
Martoxid® DN 206						
39	370	56	6	2500	348	174
Martoxid® MDLS-6						
39	388	43	8,1	2500	348	174

ES 2 625 293 T3

Martoxid® DN 206						
Martoxid® MZS-1						
39	321	36	10,1	2500	348	174
Acero inoxidable (Stainless Steel Flakes)						
52	312	74	8,3	2500	348	87
52	297	68	8,4	2500	348	150
52	298	63	8,6	2500	348	232
39	327	83	7,3	2500	348	150
65	277	59	10,1	2500	348	150
78	339	66	7,7	2500	348	39
78	352	68	6,4	2500	348	17,5
Sémola de aluminio						
65	381	57	4,6	3480	348	87,5
RD= índice de revoluciones de agitador; SD= densidad aparente						

REIVINDICACIONES

- 1.- Polvo para empleo en un procedimiento que funciona por capas para la obtención de cuerpos moldeados, en el que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa de polvo mediante la introducción de energía electromagnética, que contiene partículas compuestas que se representan por partículas nucleares revestidas completa o parcialmente con un polímero precipitado, presentando las partículas nucleares un diámetro de grano medio d_{50} de 1 μm o mayor, y ascendiendo la proporción de diámetro de grano medio d_{50} de partículas compuestas respecto al diámetro de grano medio d_{50} de partículas nucleares, determinada por medio de difracción de láser, a 1,15 o a un valor superior, seleccionándose las partículas nucleares a partir de metal, óxidos metálicos, exceptuando dióxido de titanio, nitruros metálicos, nitruros semimetálicos, y seleccionándose el polímero precipitable a partir de poliolefina, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliacetil, poliestireno, poliimida, polisulfona, poli-(N-metilmetacrilimida) (PMMA), metacrilato de polimetilo (PMMA), fluoruro de polivinilideno (PVDF), ionómero, polietercetona, poliariletercetona, poliamida, copoliamida, o mezclas de las mismas, en especial mezclas de homo- y copoliamida; preferentemente poliamida, de modo especialmente preferente poliamida 11, poliamida 12 y poliamidas con más de 12 átomos de carbono unidos mediante enlace alifático por grupo carbonamida.
- 2.- El polvo según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas nucleares son partículas metálicas y presentan un diámetro de grano medio d_{50} de 1 a 100 μm , preferentemente de 10 a 80 μm , preferentemente de 10 a 70 μm , de modo más preferente de 10 a 60 μm , además preferentemente de 10 a 50 μm , de modo especialmente preferente de 10 a 40 μm .
- 3.- El polvo según la reivindicación 1, caracterizado por que las partículas nucleares son partículas de óxido metálico, partículas de nitruro metálico o partículas de nitruro semimetálico, y presentan un diámetro de grano medio d_{50} de 1 a 100 μm , preferentemente de 1 a 80 μm , de modo preferente de 1 a 60 μm , de modo más preferente de 1 a 40 μm , además preferentemente de 1 a 20 μm , de modo especialmente preferente de 1 a 15 μm , y de modo muy especialmente preferente de 1 a 10 μm .
- 4.- El polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que las partículas compuestas presentan un diámetro de grano medio d_{50} de 20 a 150 μm , preferentemente de 20 a 120 μm , de modo preferente de 20 a 100 μm , de modo más preferente de 25 a 80 μm , y de modo especialmente preferente de 25 a 70 μm .
- 5.- El polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la proporción referida al peso de polímero respecto a las partículas nucleares respecto a la totalidad de partículas compuestas asciende a 0,1 hasta 30, preferentemente a 1,0 hasta 20,0, y de modo más preferente a 1,3 hasta 10,0.
- 6.- El polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la proporción de diámetro de grano medio d_{50} de partículas compuestas respecto al diámetro de grano medio d_{50} de partículas nucleares asciende a 1,15 hasta 30, preferentemente a 1,2 hasta 30, de modo preferente a 1,5 hasta 25; preferentemente a 1,5 hasta 15, de modo más preferente a 1,5 hasta 12, y de modo especialmente preferente a 1,5 hasta 10.
- 7.- El polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la densidad de partículas nucleares es mayor o no más de un 20 %, preferentemente no más de un 15, de modo más preferente no más de un 10 %, y de modo especialmente preferente no más de un 5 % menor que la densidad del disolvente empleado para la precipitación del polímero.
- 8.- El polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la densidad de las partículas nucleares es mayor o no más de un 20 %, preferentemente no más de un 15 %, de modo más preferente no más de un 10 %, y de modo especialmente preferente no más de un 5 % menor que la densidad de etanol.
- 9.- El polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la fracción de partículas compuestas en el polvo asciende al menos a un 50 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso, preferentemente al menos un 90 % en peso, de modo especialmente preferente al menos un 95 % en peso, y de modo muy especialmente preferente al menos un 99 % en peso.
- 10.- El polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el punto de fusión del polímero en el primer calentamiento es mayor que en el segundo calentamiento, medido mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) con una tasa de barrido de 10 a 20°C/min.
- 11.- El polvo según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que la entalpía de fusión del polímero en el primer calentamiento es al menos un 50 % mayor que en el segundo calentamiento, medida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC) con una tasa de barrido de 10 a 20°C/min.

5 12.- Procedimiento para la obtención de polvos según una de las reivindicaciones 1 a 11, poniéndose en contacto un polímero, bajo acción de presión y/o temperatura para la generación de una disolución al menos parcial, con un medio que contiene disolvente que disuelve el polímero, en presencia de partículas nucleares, y precipitándose a continuación el polímero a partir de la disolución al menos parcial, y obtención de partículas nucleares, que se representan por medio de partículas nucleares revestidas completa o parcialmente con un polímero precipitado, presentando las partículas nucleares un diámetro de grano medio d_{50} de $1\ \mu\text{m}$ o mayor, y ascendiendo la proporción del diámetro de grano medio d_{50} de partículas nucleares a 1,15 o a un valor superior.

10 13.- Procedimiento para la obtención de cuerpos moldeados mediante un procedimiento que funciona por capas, en el que se funden selectivamente zonas de la respectiva capa de polvo mediante la introducción de energía electromagnética, obteniéndose la selectividad mediante la aplicación de susceptores, inhibidores, absorbedores o mediante máscaras, empleándose un polvo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, en especial un polvo que contiene partículas compuestas, que se representan por medio de partículas nucleares completa o parcialmente revestidas con un polímero precipitado, presentando las partículas nucleares un diámetro de grano medio d_{50} de $1\ \mu\text{m}$ o mayor, y ascendiendo la proporción de diámetro de grano medio d_{50} de partículas compuestas respecto al diámetro de grano medio d_{50} de partículas nucleares a 1,15 o a un valor superior.

15 14.- Empleo del polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en un procedimiento según la reivindicación 13.

15.- Cuerpo moldeado que se ha obtenido mediante el procedimiento según la reivindicación 13 bajo empleo del polvo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.