

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 068**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08F 2/60 (2006.01)

B29C 67/00 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2012 PCT/EP2012/060539**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2013 WO13013873**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2012 E 12725451 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2736964**

54 Título: **Polvo polimérico para la producción de objetos tridimensionales**

30 Prioridad:

26.07.2011 DE 102011079812

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

01.03.2018

73 Titular/es:

EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)

Kirschenallee

64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

SCHMIDT, FRIEDRICH GEORG;

HILF, STEFAN;

ZHOU, JIAWEN;

GUIMARD, NATHALIE;

BARNER-KOWOLLIK, CHRISTOPHER y

ÖHLENSCHLÄGER, KIM KLAUS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 657 068 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 polimérico para la producción de objetos tridimensionales

Campo de la invención

5 La invención se refiere al uso de un polvo a base de un polímero, el cual está constituido por dos o más componentes con funcionalidades adecuadas para reacciones de Diels-Alder, o bien de una mezcla de polvos (mezcla seca) a base de polvos de en cada caso al menos uno de los componentes reactivos que juntos pasan a formar parte entre sí de la reacción de Diels-Alder y están capacitados para una retro-reacción de Diels-Alder, en un procedimiento de prototipado rápido.

10 Además, la invención se refiere a cuerpos moldeados que fueron producidos utilizando este polvo polimérico mediante un procedimiento conformador que trabaja por capas, en el que se fusionan selectivamente zonas de una capa de polvo. En este caso, después del enfriamiento y la consolidación de las zonas previamente fusionadas capa por capa, el cuerpo moldeado puede ser retirado del lecho de polvo.

Estado de la técnica

15 La rápida provisión de prototipos es un problema planteado a menudo en los tiempos recientes. Particularmente adecuados son procedimientos de prototipado rápido que trabajan sobre la base de materiales en forma de polvo y en los que las estructuras deseadas se producen por capas mediante fusión selectiva y consolidación. En este caso, se puede renunciar a construcciones de apoyo en el caso de prominencias y escalonamientos, dado que el lecho de polvo que rodea a las zonas fusionadas ofrece un efecto de soporte suficiente. Asimismo, se suprime el tratamiento posterior de retirar los soportes. Los procedimientos son también adecuados para la producción de series pequeñas.

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

25 Un procedimiento que está particularmente bien adecuado para la finalidad del prototipado rápido es la sinterización por láser selectiva (SLS). En el caso de este procedimiento, polvos de material sintético son iluminados en una cámara de forma selectiva brevemente con un rayo láser, con lo que las partículas del polvo que son impactadas por el rayo láser se fusionan. Las partículas fusionadas se agolpan y consolidan rápidamente de nuevo para formar una masa sólida. Mediante la iluminación repetida de capas aplicadas siempre de nuevo se pueden producir con este procedimiento cuerpos tridimensionales de manera sencilla y rápida.

30 El procedimiento de la sinterización por láser (prototipado rápido) para la producción de cuerpos moldeados a partir de polímeros en forma de polvo se describe ampliamente en los documentos de patente US 6 136 948 y WO 96/06881. Para esta aplicación se reivindica una pluralidad de polímeros y copolímeros termoplásticos tales como, p. ej., poliacetato, polipropileno, polietileno, ionómeros y poliamida.

35 Otros procedimientos bien adecuados son el procedimiento SIV tal como se describe en el documento WO 01/38061, o un procedimiento tal como se describe en el documento EP 1 015 214. Ambos procedimientos trabajan con una calefacción infrarroja plana para la fusión del polvo. La selectividad de la fusión se alcanza en el primero de los casos mediante la aplicación de un inhibidor, en el segundo procedimiento mediante una máscara. En el documento DE 103 11 438 se describe otro procedimiento. En éste, la energía requerida para la fusión es introducida a través de un generador de microondas y la selectividad se alcanza mediante la aplicación de un susceptor. Otros procedimientos adecuados son aquellos que trabajan con un absorbedor que está contenido en el polvo o es aplicado a través de procedimientos de chorro de tinta tal como se describe, p. ej., en el documento DE 10 2004 012 682.8.

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

50 El documento DE 197 47 309 describe el uso de un polvo de poliamida-12 con una temperatura de fusión elevada y una entalpía de fusión elevada, el cual se obtiene mediante precipitación de una poliamida preparada previamente mediante apertura del anillo y subsiguiente policondensación de laurilactama. En este caso se trata de una poliamida 12.

En el documento DE 10 2004 010 160 A1 se describe el uso de polvos poliméricos con copolímero en procedimientos de conformación. En este caso se trata de copolímeros estadísticos termoplásticos a base de los

más diversos elementos constituyentes monoméricos, residiendo lo esencial en sistemas basados en laurilactama. Para copoliésteres se mencionan, a modo de ejemplo, monómeros, sin hacer referencia a composiciones especiales. Los copolímeros presentan un valor MFR entre 1 y 10 g/10 min.

5 El documento US 6.933.361 B2 describe polímeros a base de un dienófilo y de un dieno que se pueden reticular de manera térmicamente reversible mediante reacción de Diels-Alder. La sinterización por láser u otros procedimientos para el prototipado rápido no se mencionan en el documento US 6.933.361 B2.

10 Lo desventajoso en el caso del tratamiento de polímeros termoplásticos es que para evitar la denominada curvatura, la temperatura en el espacio de formación o bien cámara de formación debe mantenerse lo más uniformemente posible a un nivel justo por debajo del punto de fusión del material polimérico. En el caso de polímeros amorfos se quiere dar a entender con ello una temperatura justo por debajo de la temperatura de transición vítrea, en el caso de polímeros parcialmente cristalinos, una temperatura justo por debajo del punto de fusión del cristalito. Con curvatura se quiere dar a entender una deformación de la zona ya fusionada, la cual determina que sobresalga al menos en parte del plano de formación. Con ello, existe el riesgo de que durante la aplicación de la siguiente capa de polvo, por ejemplo mediante una rasqueta o un rodillo, las zonas que sobresalgan sean desplazadas o incluso sean totalmente desgarradas. La consecuencia de ello para el proceso es que la temperatura del recinto de formación debe mantenerse en conjunto a un nivel relativamente elevado y que la variación en volumen condicionada por el enfriamiento y por la cristalización de los cuerpos moldeados producidos con procedimientos de este tipo sea considerable. Sin olvidar que mediante el proceso de enfriamiento se requiere un espacio de tiempo nada desconsiderable para los procedimientos "rápidos".

20 Un inconveniente de materiales termoplásticos, en particular parcialmente cristalinos, es en muchos casos una modificación del volumen durante el enfriamiento. Ciertamente, existe la posibilidad de regular ampliamente la variación del volumen de una capa individual mediante una realización muy compleja y precisa de la temperatura, pero la variación en volumen condicionada por la cristalización de cuerpos moldeados tridimensionales constituidos de forma arbitraria no es uniforme. Por ejemplo, la configuración de estructuras cristalinas depende de la velocidad de enfriamiento del cuerpo moldeado que en diferentes puntos gruesos o en puntos angulosos es distinta que en otros puntos del cuerpo moldeado.

30 Un inconveniente de materiales termoplásticos particularmente amorfos es la elevada viscosidad que posibilita una confluencia sólo de forma clara por encima del punto de fusión o bien de la temperatura de transición vítrea. A menudo, los cuerpos moldeados producidos con materiales termoplásticos amorfos según los procedimientos anteriores son relativamente porosos; se configuran únicamente cuellos de sinterización, y las distintas partículas de polvo todavía se pueden reconocer en el cuerpo moldeado. En el caso de aumentar la introducción de energía para la reducción de la viscosidad se añade a ello, sin embargo, el problema de la fidelidad de forma; por ejemplo, mediante la introducción de calor de las zonas a fusionar a las zonas circundantes, los contornos del cuerpo moldeado se vuelven poco nítidos.

35 Polvos poliméricos duroplásticos o elastómeros no se pueden elaborar a diferencia de los termoplásticos. De nuevo, se desconocen sistemas que se reticulen durante la fusión. Materiales en polvo de este tipo tendrían en particular el inconveniente de que la reticulación tendría lugar de manera predominante dentro de una partícula individual y en menor medida entre las partículas. Esto no conduciría, sin embargo, a una estabilidad reducida del cuerpo moldeado, sino también a la tendencia, ya de por sí presente, de los cuerpos moldeados producidos mediante el prototipado rápido de potenciar una superficie granular. Además de ello, el material reticulado de un cuerpo moldeado de este tipo no sería reciclable.

45 Bajo el concepto general "química clic" se investigan desde hace algunos años, ante todo en el mundo académico, métodos para la constitución de copolímeros de bloque. En este caso, dos homopolímeros diferentes se combinan entre sí con grupos extremos enlazables y se unen entre sí, p. ej., mediante una reacción de Diels-Alder, reacción análoga a Diels-Alder o bien otra cicloadición. El objetivo de esta reacción es constituir cadenas poliméricas térmicamente estables, lineales y eventualmente de elevado peso molecular. En Inglis et al. (Macromolecules 2010, 43, págs. 33-36) se describen, por ejemplo, para esta finalidad polímeros con grupos extremos de ciclopentadienilo que se pueden obtener a partir de polímeros preparados mediante ATRP. Estos grupos de ciclopentadienilo pueden reaccionar muy rápidamente en reacciones de hetero-Diels-Alder con polímeros que portan ditioésteres pobres en electrones como grupos extremos (Inglis et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, págs. 2411-2414).

55 El uso de polímeros RAFT monofuncionales para el enlace con polímeros monofuncionales, que portan un grupo dihidrotiopirano a través de una reacción de hetero-Diels-Alder se encuentra en Sinnwell et al. (Chem Comm. 2008, 2052-2054). Con este método se pueden realizar copolímeros dibloque de AB. Variantes rápidas de este enlace hetero-Diels-Alder para la síntesis de copolímeros de bloque AB con un grupo ditioéster presente después de una polimerización RAFT y un grupo extremo dienilo se describen en Inglis et al. (Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, págs. 2411-14) y en Inglis et al. (Macromol. Rapid Commun. 2009, 30, págs. 1792-98). La preparación análoga de

polímeros de estrella multibrazos se encuentra en Sinnwell et al. (J. Pol. Sci.: Parte A: Pol. Chem. 2009, 47, págs. 2207-13).

5 En el documento US 6.933.361 se describe un sistema para la producción de cuerpos moldeados transparentes fácilmente reparables. El sistema se compone de dos monómeros multifuncionales que se polimerizan para formar una red muy densa mediante una reacción de Diels-Alder. Con ello, en el caso de una funcionalidad se trata de una imida de ácido maleico y en el caso de la otra funcionalidad se trata de un furano. La conexión térmica de una red muy densa de este tipo sirve para la reparación de la misma. La reticulación tiene lugar a temperaturas por encima de 100°C. La retro-reacción parcial, a temperaturas todavía más elevadas.

Misión

10 Misión de la presente invención era, en relación con el estado de la técnica, proporcionar un material en polvo para el procedimiento de prototipado rápido, en particular para el procedimiento de sinterización por láser que conduzca a cuerpos moldeados con un aspecto de la superficie muy bueno, en particular liso.

Además de ello, el cuerpo moldeado producido mediante prototipado rápido debe disponer de una estabilidad suficiente.

15 Además, el cuerpo moldeado debe poder ser reciclado bajo recuperación del material en polvo. En particular, se pretendía una utilización renovada del material, p. ej., después de la molienda del cuerpo moldeado.

Además de ello, el uso del material en polvo para la producción de cuerpos moldeados mediante procedimientos de sinterización por láser debe presentar una baja viscosidad en estado fundido.

20 Otros problemas no mencionados explícitamente se pueden deducir de la descripción, los ejemplos y las reivindicaciones de la presente invención.

Solución

25 Los problemas se resolvieron mediante la provisión de un material en polvo nuevo, capacitado para una reacción de Diels-Alder o bien hetero-Diels-Alder, así como, tras la realización de esta reacción, capacitado para una reacción de retro-Diels-Alder o bien retro-hetero-Diels-Alder para procedimientos de prototipado rápido, en particular para el procedimiento de sinterización por láser selectivo (SLS).

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se produce un cuerpo moldeado consistente en una estructura reticulada dentro de este cuerpo moldeado. La reticulación tiene lugar en este caso también a través de los límites de los granos de polvo originales.

30 La invención se refiere, en particular, a un polvo polimérico que se compone de oligómeros o bien monómeros enlazados de forma reversible entre sí, determinándose el enlace o bien la reticulación de los polímeros resultantes a través de reacciones de (hetero)-Diels-Alder. Si mediante la introducción de energía electromagnética la temperatura se lleva más allá del límite requerido para una reacción de retro-(hetero)-Diels-Alder, los polvos originalmente reticulados se descomponen de nuevo en los componentes individuales, se vuelven fluidos y forman nuevos puntos de reticulación al enfriar. Con ello se alcanza una buena reticulación también a través de los límites originales de los granos de polvo y se forma un cuerpo moldeado deseado.

35 En detalle, los problemas se resolvieron con un nuevo procedimiento de sinterización por láser. En el caso de este procedimiento se utiliza un material en polvo reticulado. Este material en polvo presenta un componente A con al menos dos dobles enlaces dienófilos y un componente B con al menos dos funcionalidades dieno capacitadas para reacciones de (hetero)-Diels-Alder. En este caso, al menos uno de estos dos componentes A o B tiene más de dos de la funcionalidad respectiva. Este material en polvo se reticula en una primera etapa del procedimiento mediante una reacción de Diels-Alder o una reacción de hetero-Diels-Alder a una temperatura 1, la cual se trata preferiblemente de la temperatura ambiente. En una segunda etapa del procedimiento, el material en polvo reticulado se proporciona en forma de un lecho de polvo y, a continuación, en una tercera etapa del procedimiento, se desencadena de nuevo, en al menos un 50%, la reticulación de este material en polvo de forma selectiva a una temperatura 2 mayor con respecto a la temperatura 1. En particular, el material en polvo se vuelve fluido después de la introducción de la temperatura, preferiblemente líquido.

40 En una cuarta etapa del procedimiento, el material en polvo se enfría de nuevo después de la introducción de la temperatura 2. Preferiblemente, en este caso se enfría a la temperatura ambiente. Con ello, el material en polvo previamente fluido se consolida para formar un cuerpo moldeado. En una quinta etapa del procedimiento, se retira este cuerpo moldeado y se limpia. La limpieza puede tener lugar mediante aire comprimido, agua o un disolvente.

50

En una forma de realización preferida alternativa de la presente invención, el cuerpo moldeado puede elaborarse mediante molienda de nuevo para formar el material en polvo. El material en polvo nuevo obtenido con ello se puede utilizar de nuevo entonces en el procedimiento precedentemente descrito.

5 La temperatura 2 en la etapa 3 del procedimiento puede introducirse de manera diferente selectivamente en el material en polvo predispuesto. Lo importante es que el aumento de la temperatura sea aplicable a zonas estrechamente delimitadas del material en polvo. En una forma de realización, el aumento de la temperatura tiene lugar mediante radiación electromagnética. En una forma de realización preferida, la energía se introduce en forma de radiación láser para el aumento de la temperatura.

10 En otra variante del procedimiento, el lecho de polvo se atempera durante el procedimiento, en particular después de la disposición en forma de lecho de polvo y antes de la etapa del procedimiento, a una temperatura 3 que se encuentra entre la temperatura 1 y la temperatura 2. De esta manera, se garantiza, por una parte, una fluidez más rápida y selectiva en la etapa 3 del procedimiento. Por otra parte, se obtienen cuerpos moldeados con una estructura superficial más lisa y ópticamente mejor. Preferiblemente, esta temperatura 3 se encuentra entre 5 y 20°C por debajo de la temperatura a la que se vuelve fluido el material en polvo.

15 La temperatura 3 puede tener importancia, además de ello, también después del enfriamiento de la temperatura 2. Dependiendo del par dieno-dienófilo, el lecho de polvo debe ser caldeado después de la etapa 3 del procedimiento con el fin de que la reacción de Diels-Alder pueda tener lugar de nuevo en un tiempo aceptable después de la fusión y los puntos de reticulación sean de nuevo enlazados. Así, p. ej., para el par de reacción de furano-bismaleimida, el lecho de polvo debe mantenerse en aprox. 100°C. Para el par de reacción piridilditioéster/ciclopentadieno no se requieren temperaturas elevadas.

20 La temperatura 2 se encuentra preferiblemente al menos 5°C, de preferencia al menos 10°C y de manera particularmente preferida al menos 25°C por encima de la temperatura a la que se obtiene una fluidez. Por norma general, la temperatura 2 se encuentra al menos 5°C por debajo de la temperatura de descomposición de los componentes del material en polvo utilizado. La temperatura 1 es una temperatura a la que tiene lugar la reacción de Diels-Alder entre los componentes A y B, sin que la retro-reacción tenga lugar en una medida relevante. La temperatura 1 puede oscilar entre 0 y 80°C, preferiblemente, la temperatura 1 es la temperatura ambiente.

25 En el caso de la licuación o bien al alcanzar la fluidez el material en polvo, no sólo la temperatura de la retro-(hetero)-Diels-Alder juega un papel, sino que en el caso del uso de polímeros, también juegan un papel las temperaturas de reblandecimiento de éstos, es decir, las temperaturas de fusión o de transición vítrea de los polímeros utilizados. La temperatura 2 se encuentra obligatoriamente por encima de la temperatura de reblandecimiento de al menos uno, preferiblemente al menos dos, lo mejor de todos los componentes poliméricos utilizados.

30 El material en polvo de acuerdo con la invención se prepara preferiblemente mediante la fusión conjunta de todos los componentes, teniendo lugar la reacción de (hetero)-Diels-Alder, a continuación enfriamiento y molienda, secado por pulverización o atomización. En el caso de la atomización se emplea en este caso la mezcla de reacción todavía caliente y se enfría durante la atomización.

35 El material en polvo utilizado de acuerdo con la invención se compone básicamente de dos componentes, los cuales se pueden tratar en cada caso de uno o varios oligómeros o bien monómeros bifuncionales o multifuncionales. El primer componente A presenta estructuras de dieno adecuadas para reacciones de Diels-Alder, el segundo componente B presenta correspondientes estructuras de dienófilo

40 El componente A y el componente B se diferencian en su relación de funcionalidad en el material en polvo como máximo en un 40%, preferiblemente como máximo en un 20% y de manera particularmente preferida como máximo en un 10%. De manera muy particularmente preferida, ambos componentes se presentan en una relación de 1:1.

45 De manera particularmente preferida, en el caso de al menos uno de los componentes A o B se trata de un polímero. Preferiblemente, en el caso de A y B se trata en cada caso de un polímero. En una forma de realización alternativa un único polímero presenta ambas funciones. En este caso se trata, por lo tanto en el caso de A y B, del mismo compuesto polimérico. En otra forma de realización alternativa, preferida, se reparten las dos funciones diferentes - dieno y dienófilo - en dos componentes A y B separados entre sí.

50 Para el caso de que en el caso de los dos componentes A y B se trate de un polímero, en el caso de estos polímeros se puede tratar de polímeros idénticos o diferentes. En el caso de polímeros idénticos, éstos sólo se pueden diferenciar por la funcionalidad dieno o dienófilo, pero no por la restante composición de los polímeros. En este caso, los pesos moleculares, las polidispersidades y los tamaños de partículas pueden diferenciarse absolutamente entre sí. Preferiblemente, sin embargo estas diferencias se han de mantener pequeñas.

5 En el caso de los polímeros utilizables que están funcionalizados en cada caso como dieno y/o dienófilo, puede tratarse de poliacrilatos, polimetacrilatos, poliestirenos, productos de polimerización mixtos a base de acrilatos, metacrilatos y/o estirenos, poliacrilonitrilo, poliéteres, poliésteres, poliácidos lácticos, poliamidas, poliesteramidas, poliuretanos, policarbonatos, poli- α -olefinas amorfas o parcialmente cristalinas, EPDM, EPM, polibutadienos hidrogenados o no hidrogenados, ABS, SBR, polisiloxanos y/o copolímeros de bloques, en forma de peine y/o de estrella de estos polímeros.

Preferiblemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque los componentes A y B suponen al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 70% en peso de todo el material en polvo.

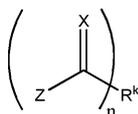
10 En una forma de realización muy especial del procedimiento de acuerdo con la invención, el material en polvo contiene al menos 50% en peso de un componente inorgánico, en particular de un polvo de metal. En esta forma de realización, los componentes A y B sirven para embutir este polvo de metal en una matriz cerrada o bien pegar el polvo de metal. De este modo se obtiene un cuerpo moldeado particularmente estable y de efecto metálico. Una variante de este tipo es particularmente interesante en el caso de la producción de prototipos.

15 En una forma de realización particularmente preferida de la invención, el material en polvo se presenta como una mezcla de al menos dos polvos diferentes. Con ello, en el caso del componente A se trata de al menos un polvo y en el caso del componente B se trata de al menos otro polvo. Un sistema de este tipo se designa también como "mezcla seca". Una mezcla seca de este tipo puede obtenerse simplemente mediante mezclado de los dos componentes.

20 Preferiblemente, una mezcla seca de este tipo presenta una relación de funcionalidad del componente A al componente B de aproximadamente 1:1. Aproximadamente significa a este respecto que el componente presente en menor número se desvía en su cantidad de sustancia de la funcionalidad como máximo en un 20%, preferiblemente como máximo en un 10% y de manera particularmente preferida como máximo en un 5% del componente presente en mayor número.

25 Las temperaturas de reblandecimiento de los componentes individuales en una mezcla seca se desvían preferiblemente no más de 30°C, preferiblemente no más de 20°C y de manera particularmente preferida no más de 10°C. De este modo se garantiza una fusión uniforme y simultánea.

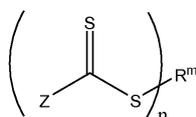
En el caso del componente A se trata de un compuesto, preferiblemente de un polímero con al menos dos grupos dienófilos. En general, el compuesto A presenta la siguiente forma:



30 En el caso de Z se trata de un grupo sustractor de electrones, en el caso de R^k se trata de un grupo orgánico de múltiples enlaces o de un polímero y en el caso de n se trata de un número entre 2 y 20. En el caso de X puede tratarse de oxígeno, azufre, un radical NH o un radical CH_2 , preferiblemente se trata de azufre o de un radical CH_2 . En el caso de un radical CH_2 se lleva a cabo una reacción de Diels-Alder "normal". En el caso de la elección del grupo y del dieno correspondiente sólo es importante que la reacción de Diels-Alder sea activable a una temperatura por debajo de 80°C, en el caso de una reacción a mayor temperatura pueda ser devuelto de nuevo mediante una reacción de retro-Diels-Alder y que esta elevada temperatura se encuentre en la medida de lo posible por debajo de la temperatura de descomposición de los componentes contenidos en el material en polvo.

40 Si en el caso de Z se trata de un átomo de azufre, se llevan a cabo correspondientes reacciones de hetero-Diels-Alder y retro-hetero-Diels-Alder. Para éstas se cumplen las mismas condiciones que las expuestas anteriormente para los componentes de Diels-Alder.

Por lo tanto, para el caso de que en el caso del dienófilo se trate de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre, el componente A tiene la siguiente estructura:

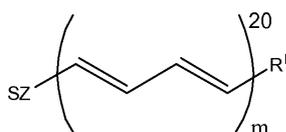


En este caso, Z es un grupo sustractor de electrones, R^m es un grupo orgánico de múltiples enlaces o un polímero y n es un número entre 2 y 20. De manera particularmente preferida, en el caso del dienófilo se trata en este caso de un ditióéster o de un tritiocarbonato.

5 En una forma de realización preferida, el grupo Z es un grupo 2-piridilo, un grupo fosforilo o un grupo sulfonilo. Además, entran en consideración grupos ciano o trifluorometilo, así como cualquier otro grupo Z que reduzca muy intensamente la densidad de electrones del doble enlace C=S y, por consiguiente, permita una rápida reacción de Diels-Alder.

10 Una descripción precisa de los grupos dienófilos para esta forma de realización de una reacción de (retro)-hetero-Diels-Alder se encuentra en la solicitud de patente alemana 102010002987.9 (o bien de la solicitud de patente internacional PCT/EP2011/050043). En este documento se muestra, con ayuda de ejemplos de realización, también la capacidad de realización de la reacción.

En el caso del componente B se trata de un dieno. Este dieno tiene la fórmula general:



15 En este caso, SZ es un grupo desplazador de electrones, pudiendo tratarse simplemente también de hidrógeno o de un simple radical alquilo. R^1 es un grupo orgánico de múltiples enlaces o un polímero y n es un número entre 2 y 20. Los átomos de carbono de los dobles enlaces pueden presentar, además de ello, otros radicales.

Grupos conocidos que son particularmente bien adecuados como dieno son, p. ej., radicales furfurilo, aductos del alcohol sorbínico o radicales de ciclopentadienilo.

20 Si el material en polvo en forma de una mezcla de polvos presenta una mezcla de partículas con contenido en funcionalidad dieno y partículas con contenido en funcionalidad dienófilo, entonces, p. ej., las partículas con contenido en funcionalidad dieno presentan preferiblemente un tamaño de partícula medio de 10 a 250 μm , preferiblemente de 40 a 100 μm y de manera particularmente preferida de 45 a 80 μm . Las partículas con contenido en funcionalidad dienófilo presentan entonces preferiblemente un tamaño de partícula que no rebasa por encima o bien por debajo el tamaño medio de grano d_{50} de las partículas o bien el polvo con contenido en funcionalidad dieno en no más del 20%, preferiblemente en no más del 15% y de manera muy particularmente preferida en no más del 5%.

30 Las relaciones también se pueden ajustar a la inversa: las partículas con contenido en funcionalidad dienófilo presentan, p. ej., preferiblemente un tamaño de partícula medio de 10 a 250 μm , preferiblemente de 40 a 100 μm y de manera particularmente preferida de 45 a 80 μm . Las partículas con contenido en funcionalidad dienófilo presentan entonces preferiblemente un tamaño de partícula que no rebasa por encima o bien por debajo el tamaño medio de grano d_{50} de las partículas o bien el polvo con contenido en funcionalidad dieno en no más del 20%, preferiblemente en no más del 15% y de manera muy particularmente preferida en no más del 5%. El tamaño de grano está particularmente limitado por la altura de formación o bien grosor de capa admisible en el sistema de aparatos de sinterización por láser.

35 Si el material en polvo presenta partículas de un sólo tipo que se prepararon primeramente a partir de los elementos constituyentes de bajo peso molecular u oligómeros/polímeros con contenido en funcionalidad dieno y los elementos constituyentes de bajo peso molecular u oligómeros/polímeros con contenido en funcionalidad dienófilo, puede tener lugar una criba o tamizado, de modo que el tamaño medio de los granos d_{50} de las partículas ascienda preferiblemente a 10 hasta 250 μm , preferiblemente a 40 hasta 100 μm y de manera particularmente preferida a 45 hasta 80 μm . Este tipo de partículas puede obtenerse, después de haber tenido lugar la reacción de Diels-Alder, mediante molienda, secado por pulverización o mediante atomización bajo enfriamiento del producto obtenido directamente a partir de la reacción de Diels-Alder a temperatura elevada.

45 El material en polvo de acuerdo con la invención puede presentar coadyuvantes de fluencia o también otros coadyuvantes y/o cargas y/o pigmentos. Coadyuvantes de este tipo pueden ser, p. ej., dióxido de silicio pirógeno o también ácidos silícicos precipitados. Dióxido de silicio pirógeno (ácidos silícicos pirógenos) se ofrece, por ejemplo, bajo el nombre de producto Aerosil[®] con diferentes especificaciones, por parte de Evonik Degussa AG. Preferiblemente, el material en polvo de acuerdo con la invención presenta menos de 3% en peso, preferiblemente de 0,001 a 2% en peso y de manera muy particularmente preferida de 0,05 a 1% en peso de coadyuvantes de este tipo, referido a la suma de los polímeros presentes, es decir, a la suma a base del componente con contenido en

funcionalidad dieno y el componente con contenido en funcionalidad dienófilo. Las cargas pueden ser, p. ej., partículas de vidrio, aluminio, metal o material cerámico tal como, p. ej., esferas de vidrio macizas o huecas, esferas de acero o granalla de metal o también pigmentos de color tales como, p. ej., óxidos de metales de transición.

5 Las partículas de la carga presentan en este caso preferiblemente un tamaño de grano medio menor o aproximadamente igual que las partículas de los polímeros, es decir, la suma del componente con contenido en funcionalidad dieno y el componente con contenido en funcionalidad dienófilo. Preferiblemente, el tamaño medio de los granos d_{50} de las cargas no debería rebasar por encima al tamaño medio de grano d_{50} de las partículas poliméricas, es decir, partículas a base del componente con contenido en funcionalidad dieno y el componente con contenido en funcionalidad dienófilo en más del 20%, preferiblemente en más del 15% y de manera muy particularmente preferida en más del 5%. Lo mismo es válido de manera correspondiente para las relaciones de tamaños de partículas en el caso de emplear una mezcla seca a base de los componentes individuales. El tamaño de partícula está particularmente limitado por la altura constructiva o bien el espesor de capa admisible en el sistema de aparatos de sinterización por láser.

15 Preferiblemente, el material en polvo de acuerdo con la invención o bien el polvo de sinterización presenta menos de 70% en peso, preferiblemente de 0,001 a 60% en peso, de manera particularmente preferida de 0,05 a 50% en peso y de manera muy particularmente preferida de 0,5 a 25% en peso de cargas, referido a la suma de los polímeros presentes, de modo que la proporción en volumen de los polímeros asciende en cada caso a más de 50% en vol.

20 Al rebasar por encima los límites máximos indicados para los coadyuvantes y/o cargas puede producirse, en función de la carga o del coadyuvante empleado, empeoramientos claros de las propiedades mecánicas de los cuerpos moldeados que se prepararon mediante polvos de sinterización de este tipo. El rebase por encima puede conducir, además, a una perturbación de la absorción propia de la luz láser por parte del polvo de sinterización, de modo que un polvo de este tipo ya no pueda ser empleado para la sinterización por láser selectiva.

25 Al mismo tiempo, un cuerpo moldeado obtenible según el procedimiento, que se compone de un material reticulado, es componente de la presente invención. Este cuerpo moldeado se caracteriza porque se formó a partir de un polvo polimérico mediante un procedimiento de sinterización por láser y porque el material en polvo contiene durante la fusión un componente A con al menos dos enlaces dienófilos y un componente B con al menos dos funcionalidades dieno, en donde al menos uno de estos dos componentes A o B presenta más de dos de las funcionalidades mencionadas en cada caso.

30 Los cuerpos moldeados pueden elaborarse posteriormente en otras etapas del proceso, por ejemplo colorearse o imprimirse. Encuentran aplicación, por ejemplo, como prototipos, modelos (de arquitectura), herramientas, regalos publicitarios, piezas brutas para la producción de moldes de colada, en la pequeña producción, p. ej., para la construcción de automóviles o como demostradores.

Ejemplo

Precursor 1

35 a) A 53 equivalentes de mezcla monomérica dispuesta en un matraz de tres bocas de 1 L con agitador magnético, tubería de alimentación de nitrógeno y refrigerador de reflujo, consistente en 49 partes en peso de metacrilato de metilo, 86 partes en peso de acrilato de n-butilo y 15 partes en peso de metacrilato de furfurilo, se añaden 1 equivalente de 1,4-bis(bromoisobutirilo)butano, 0,35 equivalentes óxido de cobre(I) y 0,75 equivalentes de pentametildietilentríamina. Se añade acetona a la mezcla de modo que estén presentes 500 mL de una solución al 50% en vol. El oxígeno presente se retira mediante el paso durante 40 minutos de nitrógeno. Después de ello, la mezcla se calienta bajo nitrógeno en un baño de aceite hasta 60°C. Después de 3 h de polimerización, ésta se interrumpe mediante enfriamiento a la temperatura ambiente y aportación de oxígeno del aire. El catalizador de cobre se retira mediante separación electroquímica sobre polvo de zinc de manera correspondiente al procedimiento tal como se describe en el documento WO 2012/007213. El polímero portador de grupos furfurilo se obtiene mediante evaporación del disolvente. El peso molecular se determina mediante GPC con calibración frente a patrones de PMMA en THF: $M_n = 11000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI = 1,5$.

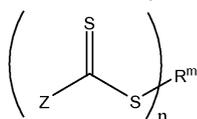
Ejemplo 1:

60 partes en peso del precursor 1 se mezclan con m-xililen-bismaleimida (1,0 equivalentes a grupos furfurilo), 6 partes en peso de tetrahidrofurano y una parte en peso de ZnCl_2 y se agita durante 2 horas a 50°C. Después, la muestra se vierte en una placa de aluminio y se seca en el armario de secado a 50°C (a lo largo de la noche). El sólido obtenido se muele a continuación al tamaño de grano deseado y opcionalmente se tamiza.

Este polvo puede utilizarse conforme a la descripción en una impresora 3D de sinterización por láser.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de sinterización por láser, caracterizado por que en el procedimiento se utiliza un material en polvo reticulado, conteniendo el material en polvo un componente A con al menos dos dobles enlaces dienófilos y un componente B con al menos dos funcionalidades dieno, en donde al menos uno de estos dos componentes A o B tiene más de dos de la funcionalidad respectiva, caracterizado por que este material en polvo se reticula mediante una reacción de Diels-Alder o una reacción de hetero-Diels-Alder a una temperatura 1, se proporciona en forma de un lecho de polvo y, a continuación, se desencadena de nuevo, en al menos un 50%, la reticulación de este material en polvo de forma selectiva a una temperatura 2 mayor con respecto a la temperatura 1.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en el caso de la temperatura 1 se trata de la temperatura ambiente, y por que el material en polvo es fluido tras la introducción de la temperatura 2.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que el material en polvo tras la introducción de la temperatura 2 se enfría de nuevo y, con ello, se consolida para formar un cuerpo moldeado.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que al menos uno de los componentes A o B está presente en forma de polímero.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que en el caso de los componentes A y B se trata en cada caso de un polímero, y por que en el caso de estos polímeros se puede tratar de polímeros iguales o diferentes.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que en el caso del material en polvo se trata de una mezcla de al menos dos polvos diferentes, y por que al menos un polvo representa el componente A y al menos otro polvo representa el componente B.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que en el caso del polímero se trata de poliácridatos, polimetacrilatos, poliestirenos, productos de polimerización mixtos a base de acrilatos, metacrilatos y/o estirenos, poliácridonitrilo, poliéteres, poliésteres, poliácidos lácticos, poliamidas, poliésteramidas, poliuretanos, policarbonatos, poli- α -olefinas amorfas o parcialmente cristalinas, EPDM, EPM, polibutadienos hidrogenados o no hidrogenados, ABS, SBR, polisiloxanos y/o copolímeros de bloques, en forma de peine y/o de estrella de estos polímeros.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los componentes A y B suponen al menos 50% en peso del material en polvo.
9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el material en polvo contiene en al menos un 50% en peso un componente inorgánico.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la temperatura 2 se introduce mediante radiación electromagnética.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la radiación electromagnética se introduce en forma de radiación láser.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el cuerpo moldeado se elabora mediante molienda de nuevo para formar el material en polvo, y este material en polvo recuperado se puede utilizar de nuevo en un procedimiento según la reivindicación 1.
13. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el lecho de polvo se atempera durante el procedimiento a una temperatura 3 que se encuentra entre la temperatura 1 y la temperatura 2.
- 40 14. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en el caso del dienófilo se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que en el caso del componente A se trata de un



compuesto con la estructura $\left(\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{Z}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{S} \end{array} \right)_n \text{R}^m$, en donde en el caso de Z se trata de un grupo sustractor de electrones, en el caso de R^m se trata de un grupo orgánico de múltiples enlaces o de un polímero y en el caso de n se trata de un número entre 2 y 20.

16. Cuerpo moldeado que se compone de un material reticulado, caracterizado por que el cuerpo moldeado se formó a partir de un polvo polimérico mediante un procedimiento de sinterización por láser y por que el material en polvo contiene durante la fusión un componente A con al menos dos dobles enlaces dienófilos y un componente B con al menos dos funcionalidades dieno, en donde al menos uno de estos dos componentes A o B presenta más de dos de las funcionalidades mencionadas en cada caso.
- 5